

令和 05 年度 統一テスト

(理数基礎学力到達度テスト)

<問題冊子①> 必答問題

大問 1 (数学①)

試験時間 45 分間

解答開始の合図があるまで問題冊子を開いてはいけません

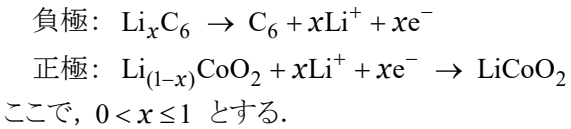
【解答する際の注意】

1. 大問 1 専用の解答用紙 1 枚 (裏面もあり) を用いること.
2. マーク式解答と記述式解答の混合なので注意すること.
3. 解答の仕方に特に指示が無い場合は, 問題文の空欄 **A1**, **A2**, … にあてはまるものを該当する解答群 (選択肢) から選び, 選択肢の番号①, ② … で答えること. 同じ選択肢が複数回あてはまることもある.
4. 空欄の中には通常の式では不要な「1」「-1」「0」が当てはまることがある. その場合も, 式が成り立つために必要なものとして選択し, 解答すること.
5. 問題に関する質問は, 汚損で読めない等以外は原則認めない.

大問1(数学①)必答問題

2次電池(蓄電池)は、電気自動車や小型電子デバイスなど、様々な箇所で使われている。私達が日々使っているスマートフォンやノートパソコンなどの小型電子デバイスでは、リチウムイオン電池が主流である。本問では、リチウムイオン電池内で充放電の際に起こっている現象をモデル化し、その等価回路を考え、微分方程式を解くことで、電池の充電および放電における電池電圧(閉回路電圧) V_{bat} および電池内電流の挙動を調べる。

リチウムイオン電池では、負極にグラファイト系材料、正極にリチウムコバルト酸化物、電解液に有機溶媒電解質リチウム塩が用いられている。放電時の電池内では、次のような酸化還元反応が起こり、充電時は逆方向の反応が起こる。



放電時の電池内反応の模式図を図 1-1 に示す。放電時は、充電により負極に生成した Li_xC_6 のグラファイト層間から Li が電解液内に移動して Li^+ になる。また、電解液内の Li^+ が移動して、正極 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ の層間に入る。充電時は、それらの逆が起こる。これらは、電池内の各部分(負極, 正極, 電解液, 電極/電解液の界面)における酸化還元反応と電荷および物質の移動から成る。

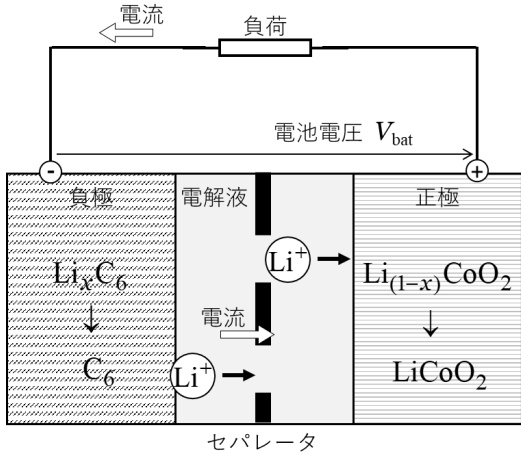


図 1-1 リチウムイオン電池の構成と放電時の電池内反応の模式図

放電時の酸化還元反応では、簡単のために $x=1$ で考えると、負極においてはリチウムの酸化数が A1 から A2 に変化し、正極においてはコバルトの酸化数が A3 から A4 に変化する。

電池の起電力(開回路電圧) V_{bat}° は両極の電位差によって決まる。リチウムイオン電池の場合、 Li^+/Li 電極を基準にすると、負極 $\text{Li}^+/\text{Li}_x\text{C}_6$ の電極電位が $0.1 \sim 0.2$ V, 正極 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2/\text{LiCoO}_2$ の電極電位が $3.7 \sim 4.2$ V なので、 V_{bat}° は A5 ~ A6 V となる。

----- A1 ~ A6 の選択肢 -----

- ① +1 ② +2 ③ +3 ④ +4 ⑤ -1 ⑥ -2 ⑦ -3 ⑧ -4 ⑨ 0
 ⑩ 3.5 ⑪ 3.6 ⑫ 3.7 ⑬ 3.8 ⑭ 3.9 ⑮ 4.0 ⑯ 4.1 ⑰ 4.2 ⑱ 4.3 ⑲ 4.4

1. 電池内の化学種の物質収支を考える.

電池内の微小部分における化学種 i の物質質量(モル量)の収支は次のようになる. 電池内には電場が存在するので, イオン泳動も考慮する必要がある.

物質質量の時間変化

$$= \text{周りを取り囲む面からの「拡散+移流+イオン泳動」による正味の流入量} \\ + \text{正味の発生量}$$

なお, 正味の流入量とは「総流入量」から「総流出量」を差し引いたものであり, 正味の発生量とは「総発生量」から「総消失量」を差し引いたものである.

本問では 1 次元で考え, 負極から正極に向かう方向を正として y 軸をとる. 時間 t , 位置(次元:[長さ]) y とおく. 位置 y における静電ポテンシャル(次元:[質量][長さ]²[時間]⁻²)を ϕ , 化学種 i の物質質量濃度(次元:[物質質量][長さ]⁻³)を c_i , 拡散・移流・イオン泳動を合わせた流束(次元:[物質質量][長さ]⁻²[時間]⁻¹)を J_i , 発生量(次元:[物質質量] **A7**)を P_i とおく. ここで, 流束は, 単位時間あたり単位面積を通過する量と定義される.

図 1-2 のように, 位置 $y - \Delta y / 2$ と位置 $y + \Delta y / 2$ に挟まれた微小部分を考える. ただし, 高さおよび奥行(紙面に垂直な方向の長さ)は単位長さとする. 微小部分(体積 Δy)における時間 Δt の間の物質収支式は次のようになる.

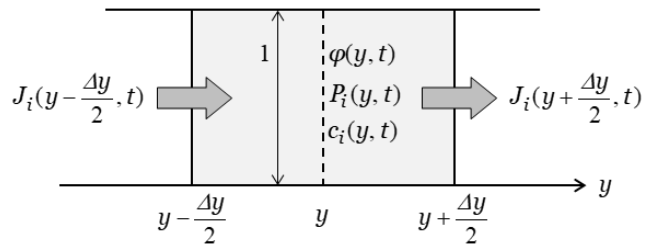


図 1-2 電池内の微小領域

$$\{c_i(y, t + \Delta t) - c_i(y, t)\} \Delta y = \{J_i(\text{A8}, t) - J_i(\text{A9}, t)\} \Delta t + P_i(y, t) [\text{AX}]$$

ここで, $J_i(y - \Delta y / 2, t)$ をテイラー 1 次近似すると次のようになる.

$$J_i(y - \Delta y / 2, t) = J_i(y, t) + \frac{\partial J_i(y, t)}{\partial y} (\text{B1})$$

$c_i(y, t + \Delta t)$ と $J_i(y + \Delta y / 2, t)$ もテイラー 1 次近似すると, 物質収支式は次のように変形される.

$$\frac{\partial c_i(y, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_i(y, t)}{\partial y} + P_i(y, t) \quad (1-1)$$

----- **A7** ~ **B1** の選択肢 -----

- ① $-\Delta y / 2$ ② $\Delta y / 2$ ③ $y - \Delta y / 2$ ④ $y + \Delta y / 2$ ⑤ Δy ⑥ $-\Delta y$ ⑦ $y - \Delta y$ ⑧ $y + \Delta y$
 ⑨ Δt ⑩ $-\Delta t$ ⑪ $\Delta y \Delta t$ ⑫ $-\Delta y \Delta t$ ⑬ y ⑭ $-y$ ⑮ t ⑯ $-t$
 ⑰ $[\text{時間}]^{-1}$ ⑱ $[\text{長さ}]^{-1}[\text{時間}]^{-1}$ ⑲ $[\text{長さ}]^{-2}[\text{時間}]^{-1}$ ⑳ $[\text{長さ}]^{-3}[\text{時間}]^{-1}$

化学種 i の拡散流束 $J_{d,i}$, 移流流束 $J_{f,i}$, 泳動流束 $J_{m,i}$ は, 各々, 次の通りである.

拡散は, 濃度場 (濃度分布を表すスカラー場) c_i の勾配により生じる移動である. 濃度勾配が正の場合, 化学種は y 軸の **B2** に移動する. よって, 化学種 i の物質拡散係数 (次元: [長さ]²[時間]⁻¹) を D_i とおくと, 拡散流束は $J_{d,i} = -D_i (\partial c_i / \partial y)$ である.

移流は, 流体 (本問では電解液) の流れ場 (流速分布を表すベクトル場) u による移動である. 流速が正の場合, 化学種は y 軸の **B3** に移動する. 電解液の単位体積あたり **B4** モルの化学種 i が存在するので, 流速 (次元: [長さ][時間]⁻¹) u であれば移流流束は $J_{f,i} = \text{B4} u$ である.

イオン泳動は, 静電ポテンシャル場 (電位分布を表すスカラー場) φ の勾配により生じる移動である. イオン (荷電粒子) には電場による静電引力と流体の粘性による抵抗力が作用し, イオンはそれらが釣り合う速度で泳動する. 泳動速度を v_i とおくと泳動流束は $J_{m,i} = \text{B4} v_i$ である.

ここで, v_i を次のように求める. 絶対温度を T , ファラデー定数を F , 気体定数を R , 化学種 i のイオンの価数を z_i (陽イオンのときは正, 陰イオンのときは負) とおく. イオンの電荷は $z_i F$ と表せる. ポテンシャル勾配が正の場合, 陽イオンには y 軸の **B5**, 陰イオンには y 軸の **B6** に静電引力が作用する. よって, 静電引力は $-z_i F (\partial \varphi / \partial y)$ である. 一方, 粘性による抵抗力は定数 RT / D_i で速度に比例し, 泳動速度が正の場合には y 軸の **B7** に作用する. よって, 力の釣り合いより, $v_i = -D_i (z_i F / RT) (\partial \varphi / \partial y)$ を得る.

以上より, 3 つの流束の和を式(1-1)に代入し, D_i , u , T を定数とおくと, 次の偏微分方程式を得る.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i [\text{B8}] + u [\text{B9}] + D_i \frac{z_i F}{RT} [\text{BX}] + P_i \quad (1-2)$$

このままでは非常に複雑なので, 模擬したい状況に応じて無視できる項を削除することで式を単純化する. 例えば, 電解液が流れないと見なせれば, 右辺第 2 項を 0 とできる. このような数理モデルは, より高精度な数値シミュレーションをする際に用いられる. 本問では, 単純化するために電池の等価回路を考えることにする.

---- **B2** ~ **BX** の選択肢 -----

- ① c_i ② $-c_i$ ③ $\frac{\partial c_i}{\partial y}$ ④ $-\frac{\partial c_i}{\partial y}$ ⑤ $\frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2}$ ⑥ $-\frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2}$ ⑦ φ ⑧ $-\varphi$ ⑨ $\frac{\partial \varphi}{\partial y}$ ⑩ $-\frac{\partial \varphi}{\partial y}$
- ⑪ $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}$ ⑫ $-\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}$ ⑬ $c_i \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}$ ⑭ $-c_i \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}$ ⑮ $\frac{\partial^2 (c_i \varphi)}{\partial y^2}$ ⑯ $-\frac{\partial^2 (c_i \varphi)}{\partial y^2}$
- ⑰ $\frac{\partial}{\partial y} \left(c_i \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)$ ⑱ $-\frac{\partial}{\partial y} \left(c_i \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)$ ⑲ 正方向 ⑳ 負方向

2. 電池の等価回路から微分方程式を立てる.

本問では電池を、電池内で起こる現象(電荷と物質の移動, 酸化還元反応)による電圧・電流特性と同等の特性を持つ電気回路に置き換える. この回路を等価回路と呼ぶ. 電池に対しては, 1つの抵抗と複数の RC 並列回路を直列につないだ等価回路が用いられる. 本問では, 図 1-3 の点線内のように 2 つの RC 並列回路を含む等価回路を用いる. ここで, R_1, R_2, R_S は抵抗の抵抗値, C_1, C_2 はキャパシタ(コンデンサ)の静電容量であり, これらは定数である. また, 各電圧は次の通りである.

V_{bat} : 電池電圧, 電池の閉回路電圧(通電しているときの負極に対する正極の電位).

V_{bat}° : 電池の開回路電圧(通電していないときの負極に対する正極の電位), 本問では定数.

V_{IR} : 溶液抵抗 R_S (電極間の電解液の抵抗に対応)の両端に印加する電圧.

V_{P1}, V_{P2} : 各 RC 並列回路(電極における反応抵抗と電極/電解液の界面における静電容量に対応)の両端に印加する電圧, 拡散分極電圧.

充電時でも放電時でも, 電池電圧はこれらの和で表される.

$$V_{bat} = V_{bat}^{\circ} + V_{IR} + V_{P1} + V_{P2} \quad (1-3)$$

図 1-3 において, 充電器は電圧も電流も変えられる可変電源であり, 負荷はデバイス使用時の負荷を表す. なお, 問 2 以降の変数および定数の定義は共通とする.

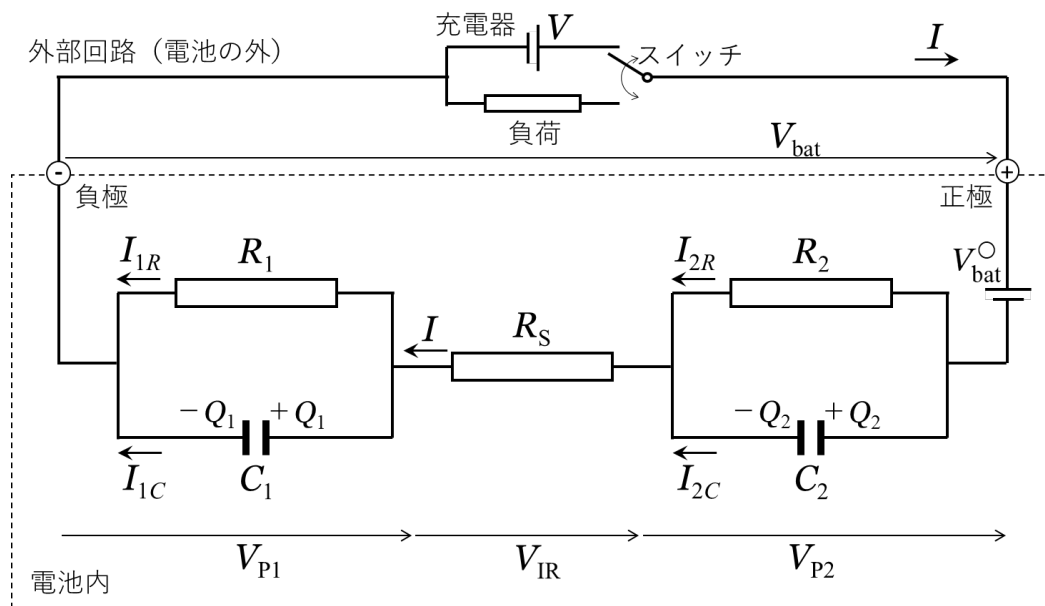


図 1-3 電池の等価回路と外部回路
(充電時: 充電器に接続, 放電時: 負荷に接続)

(1) 電池電圧および電池内電流を支配する微分方程式を立てる.

スイッチを充電器に接続して、電池を充電することを考える. このとき流れる電流 $I, I_{1C}, I_{1R}, I_{2C}, I_{2R}$ およびキャパシタの電荷 Q_1, Q_2 を図 1-3 のようにおく. ループに沿った各素子の両端に印加する電圧の和が電源電圧 V に等しい. また, 電流の分岐点においては流れ込む電流の和と流れ出す電流の和が等しい. よって, 次の関係を得る.

$$V = V_{\text{bat}}^{\circ} + V_{\text{IR}} + V_{\text{P1}} + V_{\text{P2}} \quad (1-4), \quad I = I_{1R} + I_{1C} = I_{2R} + I_{2C} \quad (1-5)$$

ここで各電圧は, 次のように表される. RC 並列回路では, 抵抗の両端に印加する電圧とキャパシタの両端に印加する電圧が等しい.

$$V_{\text{IR}} = R_S I \quad (1-6)$$

$$V_{\text{P1}} = \frac{Q_1}{C_1} = R_1 I_{1R} \quad (1-7a), \quad V_{\text{P2}} = \frac{Q_2}{C_2} = R_2 I_{2R} \quad (1-7b)$$

また, $\boxed{\text{C1}}$ の時間変化が $\boxed{\text{C2}}$ なので, キャパシタにおいては次の通りである.

$$I_{1C} = \frac{dQ_1}{dt} \quad (1-8a), \quad I_{2C} = \frac{dQ_2}{dt} \quad (1-8b)$$

式(1-7a,b)と式(1-8a,b)より, I_{1R} と I_{1C} の関係および I_{2R} と I_{2C} の関係を次のように得る.

$$\frac{d}{dt} I_{1R} = \frac{1}{C_1 R_1} I_{1C} \quad (1-9a), \quad \frac{d}{dt} I_{2R} = \frac{1}{C_2 R_2} I_{2C} \quad (1-9b)$$

ここで, 式(1-5)を微分して式(1-9a,b)の関係を代入し, dI/dt を I_{1C}, I_{2C} で各々表す.

$$\frac{dI}{dt} = \frac{I_{1C}}{C_1 R_1} + \frac{dI_{1C}}{dt} \quad (1-10a), \quad \frac{dI}{dt} = \frac{I_{2C}}{C_2 R_2} + \frac{dI_{2C}}{dt} \quad (1-10b)$$

また, 式(1-6)と式(1-7a,b)を式(1-4)に代入すると, 電圧と各箇所電流の関係を得る.

$$V = V_{\text{bat}}^{\circ} + (R_S + R_1) I_{1R} + R_S I_{1C} + R_2 I_{2R} \quad (1-11a)$$

$$V = V_{\text{bat}}^{\circ} + R_1 I_{1R} + (R_S + R_2) I_{2R} + R_S I_{2C} \quad (1-11b)$$

ここで, 式(1-11a, b)を微分して式(1-9a,b)の関係を代入し, dV/dt を I_{1C}, I_{2C} で各々表す.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{R_S + R_1}{C_1 R_1} I_{1C} + R_S \frac{dI_{1C}}{dt} + \frac{1}{C_2} I_{2C} \quad (1-12a)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{C_1} I_{1C} + \frac{R_S + R_2}{C_2 R_2} I_{2C} + R_S \frac{dI_{2C}}{dt} \quad (1-12b)$$

(2) 2つの RC 並列回路の抵抗値 R_1, R_2 と静電容量 C_1, C_2 の関係を考える.

等価回路全体としては同じ電流 I が流れることから, 両極における反応速度は等しいので, 時定数は $R_1 C_1 = R_2 C_2$ である. よって, 実数 $k > 0$ を用いて $R_2 = k R_1, C_2 = (1/k) C_1$ とおく. 等価回路全体としての抵抗を R_0 とおくと $R_0 = R_S + (k+1) R_1$ の関係が成り立つ.

----- $\boxed{\text{C1}} \sim \boxed{\text{C2}}$ の選択肢 -----

①電圧 ②電流 ③電荷 ④電力 ⑤電力量

3. 微分方程式を解く.

本問では, 次のような充放電 1 サイクルを考える. 充電開始時を $t = 0$ とし, このとき, 電池の充電率は 0%(完全放電状態)であるとする. まず $I(t) = I_0$ (一定) で充電し, $V(t) = V_0$ に達した時間を $t = t_1$ とする. $t = t_1$ から $V(t) = V_0$ (一定) で充電し, 充電率 100%(満充電状態)になった時間を $t = t_2$ とする. $t = t_2$ から $I(t) = I'_0$ (一定) で放電し, 放電が終了した時間を $t = t_3$ とする. なお, 式(1-3),(1-4)より, 充電中は常に $V_{\text{bat}}(t) = V(t)$ である.

(1) 電流一定で充電および放電する場合

この条件では $\boxed{\text{C3}} = 0$ なので, 式(1-10a)は I_{1C} に関する斉次の常微分方程式となる. これを解くと, a_1, a_2 を定数として, 負極に対応する RC 並列回路の各々を流れる電流の一般解を得る.

$$I_{1C}(t) = a_1 \exp\left(-\frac{1}{R_1 C_1} t\right), \quad I_{1R}(t) = -a_1 \exp\left(-\frac{1}{R_1 C_1} t\right) + a_2 \quad (1-13)$$

正極に対応する RC 並列回路の I_{2C}, I_{2R} も同じ一般解となり, 式(1-5)の関係があることから, $I_{2C} = I_{1C}, I_{2R} = I_{1R}$ である.

まず, $t = 0$ から一定電流 $I = I_0$ で充電するときを考える. 最初はキャパシタに電荷が無いので, 充電開始直後は, キャパシタは単なる導線と同じである. つまり, RC 並列回路においては $\boxed{\text{C4}}$ のみに電流が流れて, $\boxed{\text{C5}}$ には電流が流れない. これが初期条件であり, $\boxed{\text{C6}}$ かつ $\boxed{\text{C7}}$ と表式される. これより, $a_1 = a_2 = I_0$ と決まる. よって, 電池電圧を次式で得る.

$$V_{\text{bat}}(t) = V_{\text{bat}}^{\circ} + R_S I_0 + (R_0 - R_S) I_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{1}{R_1 C_1} t\right) \right\} \quad (1-14)$$

どちらの RC 回路においても十分に時間が経つと, $\boxed{\text{C4}}$ には電流が流れなくなって, $\boxed{\text{C5}}$ のみに電流が流れる. つまり, $\boxed{\text{C8}}$ かつ $\boxed{\text{C9}}$ となる.

次に, $t = t_2$ から一定電流 $I = I'_0$ で放電(図 1-3 のスイッチを負荷に接続)するときを考える. 実際には, デバイスの使用状態によって外部負荷が変化し, 電流は大きく変動するが, ここでは一定とする. 式(1-13)において, a_1, a_2 を定数 a'_1, a'_2 に置き換え, t を $t - t_2$ に置き換える. 放電に切り替えたとき $V_{\text{bat}}(t_2) = V_0 + R_S I'_0$ である. これらより, $a'_1 = I'_0 - (V_0 - V_{\text{bat}}^{\circ}) / (R_0 - R_S)$, $a'_2 = I'_0$ と求められる. よって, 電池電圧を次式で得る.

$$V_{\text{bat}}(t) = V_{\text{bat}}^{\circ} + R_0 I'_0 - \{(R_0 - R_S) I'_0 - (V_0 - V_{\text{bat}}^{\circ})\} \exp\left(-\frac{1}{R_1 C_1} (t - t_2)\right) \quad (1-15)$$

----- $\boxed{\text{C3}} \sim \boxed{\text{C9}}$ の選択肢 -----

- ① $I_{1C}(0) = 0$ ② $I_{1C}(0) = I_0$ ③ $I_{1R}(0) = 0$ ④ $I_{1R}(0) = I_0$ ⑤ $I_{1C}(\infty) = 0$ ⑥ $I_{1C}(\infty) = I_0$
 ⑦ $I_{1R}(\infty) = 0$ ⑧ $I_{1R}(\infty) = I_0$ ⑨ I_{1C} ⑩ I_{1R} ⑪ I ⑫ dI_{1C}/dt ⑬ dI_{1R}/dt ⑭ dI/dt
 ⑮ dV_{P1}/dt ⑯ $d(V_{P1} + V_{P2})/dt$ ⑰ dV_{1R}/dt ⑱ dV/dt ⑲ 抵抗 ⑳ キャパシタ

(2) 電圧一定で充電する場合

この条件では $\boxed{CX} = 0$ なので、式(1-12a,b)は I_{1C} と I_{2C} に関する連立常微分方程式となる。これらを列ベクトルと行列を用いて表すと次式となる。

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} I_{1C} \\ I_{2C} \end{bmatrix} = -\frac{1}{C_1 R_1 R_S} \begin{bmatrix} R_S + R_1 & kR_1 \\ R_1 & R_S + kR_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_{1C} \\ I_{2C} \end{bmatrix} \quad (1-16)$$

式(1-16)中の行列 $A = \begin{bmatrix} R_S + R_1 & kR_1 \\ R_1 & R_S + kR_1 \end{bmatrix}$ の固有値は、 $\lambda_1 = \boxed{D1}$ および $\lambda_2 = \boxed{D2}$

($\lambda_1 > \lambda_2$) と求められる。よって、固有値 $\lambda_1 = \boxed{D1}$ に対応する固有ベクトルは、例えば $\begin{bmatrix} \boxed{D3} \\ 1 \end{bmatrix}$ であり、固有値 $\lambda_2 = \boxed{D2}$ に対応する固有ベクトルは、例えば $\begin{bmatrix} \boxed{D4} \\ 1 \end{bmatrix}$ となる。

これらの固有ベクトルを列ベクトルとする行列 $X = \begin{bmatrix} \boxed{D3} & \boxed{D4} \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$ をつくと、その逆行列は

$$X^{-1} = \frac{1}{\boxed{D5}} \begin{bmatrix} 1 & -(\boxed{D4}) \\ -1 & \boxed{D3} \end{bmatrix} \text{ となる。よって、行列 } X \text{ を変換行列として行列 } A \text{ を対角化する}$$

ことができ、 $\boxed{D6} = \begin{bmatrix} \boxed{D1} & 0 \\ 0 & \boxed{D2} \end{bmatrix}$ となる。未知関数の列ベクトル $\begin{bmatrix} I_{1C} \\ I_{2C} \end{bmatrix}$ を、別の未知

関数 $\begin{bmatrix} h_{1C} \\ h_{2C} \end{bmatrix}$ が行列 X により変換されたものと考え、次式で表される。

$$\begin{bmatrix} I_{1C} \\ I_{2C} \end{bmatrix} = X \begin{bmatrix} h_{1C} \\ h_{2C} \end{bmatrix} \quad (1-17)$$

式(1-17)を式(1-16)に代入すると次式となる。

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} h_{1C} \\ h_{2C} \end{bmatrix} = -\frac{1}{C_1 R_1 R_S} \boxed{D6} \begin{bmatrix} h_{1C} \\ h_{2C} \end{bmatrix}$$

----- \boxed{CX} の選択肢 -----

- ① I_{1C} ② I_{1R} ③ I ④ dI_{1C}/dt ⑤ dI_{1R}/dt ⑥ dI/dt ⑦ V_{P1} ⑧ $V_{P1} + V_{P2}$
 ⑨ V_{IR} ⑩ V ⑪ dV_{P1}/dt ⑫ $d(V_{P1} + V_{P2})/dt$ ⑬ dV_{IR}/dt ⑭ dV/dt

----- $\boxed{D1} \sim \boxed{D6}$ の選択肢 -----

- ① 1 ② 2 ③ $k-1$ ④ k ⑤ $k+1$ ⑥ -1 ⑦ -2 ⑧ $-(k-1)$ ⑨ $-k$ ⑩ $-(k+1)$
 ⑪ R_1 ⑫ R_S ⑬ kR_1 ⑭ $(k+1)R_1$ ⑮ $R_S + kR_1$ ⑯ $R_S + (k+1)R_1$
 ⑰ AXA^{-1} ⑱ XAX^{-1} ⑲ $A^{-1}XA$ ⑳ $X^{-1}AX$

これは、次のように2つの斉次の常微分方程式に分離される。

$$\frac{dh_{1C}}{dt} = -\frac{\boxed{D1}}{C_1 R_1 R_S} h_{1C}, \quad \frac{dh_{2C}}{dt} = -\frac{\boxed{D2}}{C_1 R_1 R_S} h_{2C} \quad (1-18)$$

したがって、 a_3, a_4 を定数として式(1-18)の一般解を得る。ただし、 t を $t-t_1$ に置き換える。

$$h_{1C} = a_3 \exp\left[-\frac{\boxed{D1}}{C_1 R_1 R_S}(t-t_1)\right], \quad h_{2C} = a_4 \exp\left[-\frac{\boxed{D2}}{C_1 R_1 R_S}(t-t_1)\right] \quad (1-19)$$

これらを式(1-17)に代入すると、 I_{1C} と I_{2C} の一般解を得る。さらに式(1-9a,b)を用いると、 a_5, a_6 を積分定数として I_{1R}, I_{2R} の式を得る。ただし、前述したように、 $R_0 = R_S + (k+1)R_1$ と表記する。

$$\begin{aligned} I_{1C} &= h_{1C} + (\boxed{D3})h_{2C}, & I_{2C} &= h_{1C} + (\boxed{D4})h_{2C} \\ I_{1R} &= -\frac{R_S}{R_0}h_{1C} - (\boxed{D3})h_{2C} + a_5, & I_{2R} &= -\frac{R_S}{R_0}h_{1C} - (\boxed{D4})h_{2C} + a_6 \end{aligned}$$

これらを式(1-5)に代入すると $a_5 = a_6$ であることがわかり、 $I(t)$ は次のように表される。

$$I(t) = \boxed{D7} h_{1C} + \boxed{D8} h_{2C} + a_5$$

抵抗とキャパシタを流れる電流を表す式も得られるので、これら電流の式を(1-11a,b)に代入すると、充電器の電圧 $V(t)$ は次のように表される。

$$V(t) = V_{\text{bat}}^{\circ} + (R_0 - R_S)kh_{2C} + R_0 a_5$$

時間 $t=t_1$ で電流一定から電圧一定に切り替える際、電流が連続であるとする、境界条件は $I(t_1) = I_0$ である。また、一定電圧は $V(t) = V_0$ である。これらより、定数が次のように決まる。

$$a_3 = \frac{R_0 I_0 - (V_0 - V_{\text{bat}}^{\circ})}{R_0 - R_S}, \quad a_4 = \boxed{D9}, \quad a_5 = a_6 = \boxed{DX}$$

よって、 $I_{2C} = I_{1C}$ 、 $I_{2R} = I_{1R}$ となり、電流を次のように得る。

$$I = \boxed{DX} + \frac{R_0 I_0 - (V_0 - V_{\text{bat}}^{\circ})}{R_0} \exp\left[-\frac{1}{C_1 R_1 \boxed{E1}}(t-t_1)\right] \quad (1-20)$$

ここで題意より、 $\boxed{E1}$ は常に 1 より $\boxed{E2}$ 。したがって、式(1-20)の指数関数項の変化の速さは、式(1-14)、(1-15)の指数関数項の変化の速さより $\boxed{E3}$ 。

----- $\boxed{D7} \sim \boxed{E3}$ の選択肢 -----

- ① $\frac{R_S}{R_0}$ ② $\frac{R_0}{R_S}$ ③ $\frac{R_0 - R_S}{R_0}$ ④ $\frac{R_0}{R_0 - R_S}$ ⑤ $\frac{R_0 - R_S}{R_S}$ ⑥ $\frac{R_S}{R_0 - R_S}$ ⑦ $\frac{V_0}{R_0}$ ⑧ $\frac{V_0}{R_0 - R_S}$
 ⑨ $\frac{V_0 - V_{\text{bat}}^{\circ}}{R_0}$ ⑩ $\frac{V_0 - V_{\text{bat}}^{\circ}}{R_S}$ ⑪ $\frac{V_0 - V_{\text{bat}}^{\circ}}{R_0 - R_S}$ ⑫ 0 ⑬ 大きい ⑭ 小さい

4. 具体的な数値を用いて電圧および電流のグラフを描き、その挙動を考察する。

あるスマートフォンは、そのリチウムイオン電池の出力電圧 3.8 V、電池容量 4600 mAh (16560 C) である。これは、3.8 V で 4600 mA を 1 h 出力、つまり、17.48 Wh (62928 J) のエネルギーを出力できる能力を示している。このスマートフォンの充放電 1 サイクルに伴う電圧 V_{bat} 、電流 I 、充電率の変化を測定した。その結果を図 1-4 に示す。

測定結果に基づいて、切替時間、一定電圧、一定電流、等価回路の各定数の値を見積もり、それらを問 3 で得た関数に代入すると、充放電に伴う電圧と電流の式を以下のように得る。

$$\text{電流一定充電: } V_{\text{bat}}(t) = 3.952 + 4.788 \exp\left(-\frac{t}{8.128}\right), \quad I(t) = 3.6 \quad (0 \leq t \leq 0.80)$$

$$\text{電圧一定充電: } V_{\text{bat}}(t) = 4.4, \quad I(t) = 0.500 + 3.100 \exp\left(-\frac{t-0.80}{0.406}\right) \quad (0.80 \leq t \leq 1.78)$$

$$\text{電流一定放電: } V_{\text{bat}}(t) = 3.168 + 1.205 \exp\left(-\frac{t-1.78}{8.128}\right), \quad I(t) = -0.38 \quad (1.78 \leq t \leq 15.18)$$

ただし、ここでは時間の単位を時間(h)とする。なお、 $t_1 = 0.80$ 、 $t_2 = 1.78$ 、 $t_3 = 15.18$ と見積もられた。

(1) 電池の電圧および電流のグラフを描く。

図 1-4 は、等価回路に基づくグラフも示している。なお、充電率の計算では、放電直前の蓄積エネルギーを 100 とする。

解答用紙裏面の記述欄 1 に図 1-4(b)が印刷されているので、図中に、上式に基づいて I のグラフに必要な電流値とともに描きなさい。さらに、どのグラフが等価回路の I_{1C} 、 I_{1R} であるかを図中に書き示しなさい。

計算では、概数値として、 $\frac{t_1}{8.128} \approx 0.1$ 、 $\frac{t_2 - t_1}{0.406} \approx 2.4$ 、 $\frac{t_3 - t_2}{8.128} \approx 1.6$ 、および指数関数の概数値として、 $e^{-0.1} = 0.90$ 、 $e^{-0.2} = 0.82$ 、 $e^{-0.4} = 0.67$ 、 $e^{-0.6} = 0.55$ 、 $e^{-1} = 0.37$ 、 $e^{-2} = 0.14$ 、 $e^{-3} = 0.05$ 、 $e^{-4} = 0.02$ 、 $e^{-5} = 0.01$ を用いてよい。

(2) リチウムイオン電池の特徴をグラフから確認する。

電池の開回路電圧 V_{bat}° は、実際には充電率 0%のときは 0 V で、充電率とともに上昇する。リチウムイオン電池では、充電率 0~数%の間では急激に変化するが、それ以外の充電率では変化が小さく、ほぼ一定と見なすことができる。その特徴が、図 1-4(a)(d)の電圧変化(測定プロット)に表れている。この特徴は、負極のグラファイトも正極のリチウムコバルト酸化物も、 Li^+ が層間に入っても結晶構造が安定であることに起因する。

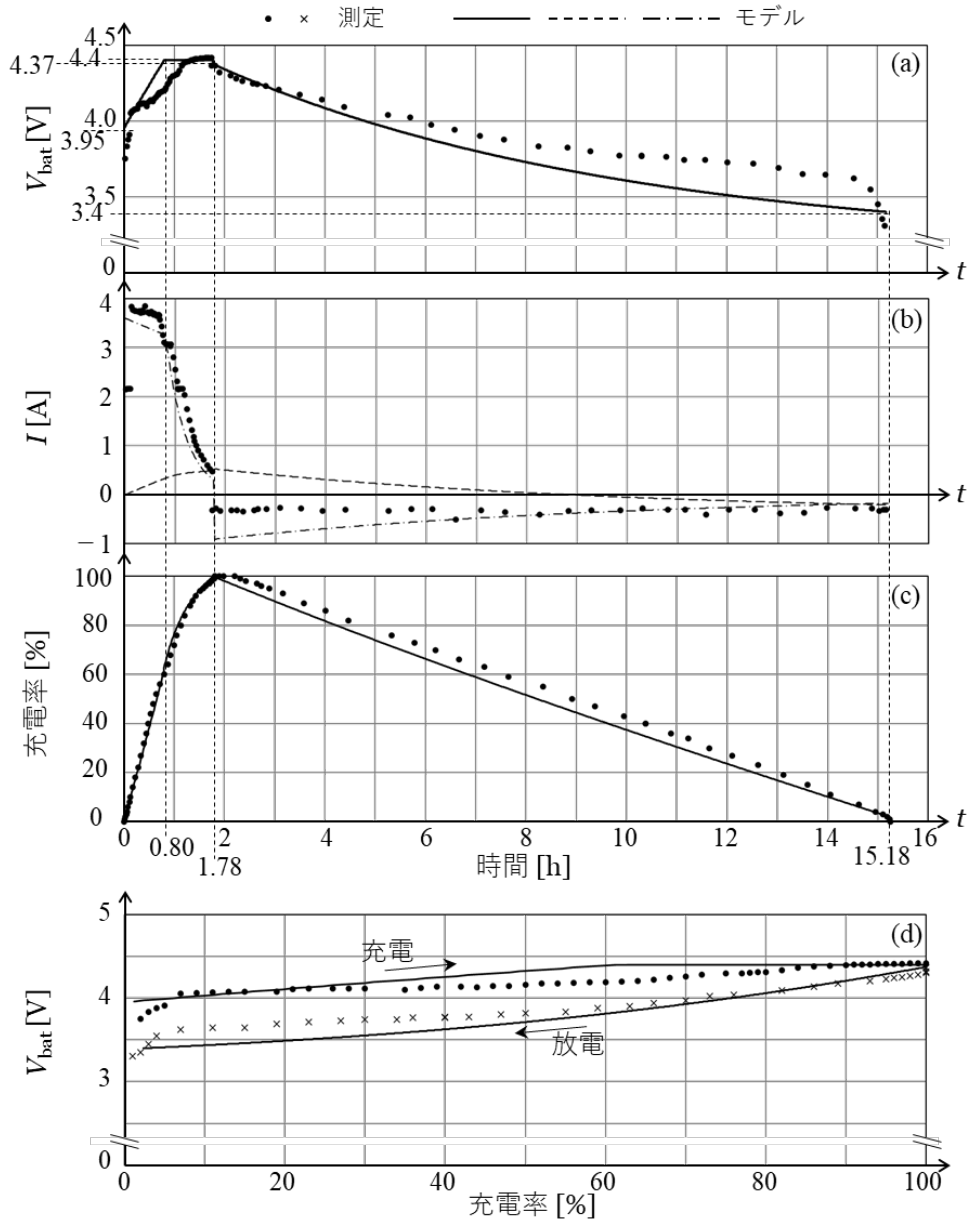


図 1-4 スマートフォンの電池 (3.8 V, 4600 mAh) の充放電における電圧・電流・充電率の測定結果
 (充電時:アダプティブ充電機能を OFF, 放電時:画面表示を常時 ON)
 および等価回路モデルから得たそれらのグラフ
 (a) 電圧, (b) 電流 (I_{1C}, I_{1R} 併記), (c) 充電率, (d) 充放電曲線

(参考資料) 本問で用いた数値データおよび留意事項を示しておく。

$$R_0 = 1.40 \Omega, R_s = 0.07 \Omega, R_1 = 0.74 \Omega, R_2 = 0.59 \Omega, k = 0.8, V_{\text{bat}}^{\circ} = 3.7 \text{ V}.$$

注:理想的な電池では出力電圧が一定なので静電容量は ∞ である。一方,一般的にキャパシタの静電容量は mF, μF のオーダーである。本問では電池の等価回路を考えているので,通常のキャパシタではあり得ない非常に大きな静電容量を仮想的に用いる。

<学生のみなさんへ>

統一テストの大問1は工学的総合問題です。みなさんは、大学に入ってからすぐに学科の専門科目を学びたいのだと思いますが、専門科目を学ぶためには高校までに学ぶ内容に加えて、さらに高度な数学・物理学・化学が必要です。大問1の工学的総合問題は、大学で学ぶ理数系基礎科目の内容が工学の中でどのように使われるのかを、簡単な例を用いて段階的に示しています。式が具体的に何を表わしているかを、是非意識するようにしましょう。

*統一テストの内容に関する意見を工学教育院の問合せメールアドレスにお寄せください。

工学教育院 HP <http://www.iee.eng.tohoku.ac.jp/>

問合せメールアドレス eng-edu@grp.tohoku.ac.jp