

Electrochemical-characterization and discharge/charge voltage simulation of lithium intercalation electrode

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2020-03-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/42381

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



博士論文

リチウムイオン電池電極材料の電気化学測定と
充放電シミュレーション

金沢大学大学院 自然科学研究科
物質科学専攻

学 籍 番 号 1223132003

氏 名 達川 英治

主任指導教員 田村 和弘 教授

提 出 年 月 2015 年 1 月 9 日

目次

1章 緒言1
1.1 研究背景1
1.2 リチウムイオン電池の開発動向と課題2
1.2.1 系統連系用二次電池の開発における課題2
1.2.2 車載用二次電池の開発における課題3
1.3 リチウムイオン電池の構造と原理3
1.4 電極活物質材料5
1.4.1 正極活物質材料5
1.4.2 負極活物質材料6
1.5 リチウムイオン電池の性能評価6
1.5.1 電池容量試験7
1.5.2 負荷率試験8
1.5.3 温度特性試験8
1.5.4 寿命試験8
1.5.5 リチウムイオン電池の充放電シミュレーション9
1.6 本研究の目的と論文構成11
2章 電極活物質材料の平衡電極電位測定24
2.1 研究の背景24
2.2 実験方法25
2.2.1 試薬25
2.2.2 試験電極の作成25
2.2.3 測定用電池の組み立て26
2.2.4 GITT 法による平衡電極電位の測定26
2.2.5 準平衡法による平衡電極電位の測定27
2.3 結果と考察27
2.3.1 GITT 法における測定条件の妥当性の検証27
2.3.2 正極活物質の平衡電極電位の濃度依存性と構造相転移28
2.3.3 LiCoO ₂ 正極の平衡電極電位および二相領域の温度依存性30
2.3.4 グラファイト負極における 平衡電極電位の濃度依存性とステージ構造30
2.4 結言31

3章	GITT法に基づいた活物質内リチウムの化学拡散係数の推算45
3.1	研究の背景45
3.2	理論45
3.2.1	球座標系拡散方程式における 級数解に基づいた化学拡散係数推算式45
3.2.2	直交座標系に基づいた化学拡散係数推算式48
3.3	結果と考察49
3.3.1	活物質内におけるリチウム-空孔間化学拡散係数の濃度依存性49
3.3.2	GITT法に基づいた活物質内化学拡散係数の推算式の妥当性50
3.3.3	LiCoO ₂ 正極のリチウム-空孔間化学拡散係数の温度依存性51
3.4	結言51
4章	活物質材料の平衡電極電位に対する熱力学的相関 および構造相転移濃度の推算60
4.1	研究の背景60
4.2	理論61
4.2.1	平衡電極電位の熱力学的相関61
4.2.2	構造相転移濃度と平衡電極電位の熱力学的関係63
4.2.3	活物質内リチウムの化学拡散係数64
4.3	計算方法64
4.4	結果と考察65
4.4.1	LiCoO ₂ 正極の平衡電極電位の相関65
4.4.2	LiFePO ₄ 正極の平衡電極電位の相関66
4.4.3	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂ 正極の平衡電極電位の相関66
4.4.4	グラファイト負極の平衡電極電位の相関67
4.4.5	平衡電極電位曲線から得られた活量係数を用いた 活物質内リチウムの化学拡散係数についての相関67
4.4.6	LiCoO ₂ 正極における平衡電極電位および 化学拡散係数の温度依存性についての相関70
4.4	結言71
5章	単一粒子近似モデルを用いた リチウムイオン電池の充放電シミュレーション91
5.1	研究の背景91
5.2	理論92
5.2.1	活物質内リチウムの拡散92

5.2.2	活物質－電解質溶液界面における電荷移動反応94
5.2.3	単一粒子近似95
5.3	計算方法96
5.4	結果と考察96
5.4.1	平衡電極電位曲線の相関と 化学拡散係数の濃度依存性項の推算96
5.4.2	単一粒子近似モデルを用いた充放電シミュレーション99
5.4.3	LiCoO ₂ 正極の構造相転移を考慮した 単一粒子近似モデルを用いた充放電シミュレーション100
5.5	結言102
6章	移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルと 活量補正の効果119
6.1	研究の背景119
6.2	理論120
6.3	計算方法122
6.4	結果と考察123
6.4.1	移動境界条件を導入した 単一粒子近似モデルにおける活量補正の影響123
6.4.2	単一粒子近似モデルにおける 活物質内構造相転移の影響125
6.5	結言126
7章	総括134

1 章 緒言

1.1 研究背景

電気化学反応を利用して、化学物質の変化に伴って放出される Gibbs エネルギーを直接的に電気エネルギーに変換するためのデバイスを“電池”と呼ぶ。100 年以上前にボルタ電池やダニエル電池が開発され、その後、鉛蓄電池や乾電池が開発された。さらに、ニッケルカドミウム電池やリチウムイオン電池の実用化へと続いている。この中で、乾電池のような使い捨ての電池を一次電池と呼ぶのに対し、充電によって何度も使える電池を二次電池と呼んでいる。我々の身の回りにも、スマートフォン用の電池など、極めて小型の二次電池があり、やや大きなものでは自動車用バッテリーなどがある。さらに、データ管理センター、集中治療室を備えた病院など、電力の途絶が許されない施設においては、停電時の非常用電源として二次電池を備える例が一般的になりつつある[1]。

リチウムイオン電池は 1990 年代初頭に開発されて以降、その販売市場は急激に拡大してきた。リチウムイオン電池の 2013 年の年間販売数量は、二次電池の半数以上を占め、その市場は 3000 億円規模にまで発展している。Figure 1-1 に二次電池販売数量長期推移を示す[2]。他の電池と比較して、1995 年以降、リチウムイオン電池の販売数量の伸びが際立っているのがわかる。また、Fig. 1-2 に 2013 年の国内電池総生産を示す[3]。全電池の生産総数に占める二次電池の割合は 39%と一次電池に比べ少ないが、総生産金額の 91%を占めていることが分かる。次に、Fig. 1-3 に二次電池における体積エネルギー密度および重量エネルギー密度の比較を示す[4]。Figure 1-3 からも分かるように、リチウムイオン電池は現在開発されている二次電池の中でもエネルギー密度が最も高く、さらに高寿命であることから、携帯用電子機器を中心に急激に需要を拡大してきた。また、リチウムイオン電池に関して多くの電極材料、電解質溶液等電池構成材料に関する研究開発が行われているため、用途に応じた材料選択の幅が広い利点もある。そのため、リチウムイオン電池は再生可能エネルギーの貯蔵技術と

しての利用や、車載用の二次電池としてさらに今後も需要がさらに伸びることが予想される。

1.2 リチウムイオン電池の開発動向と課題

平成 18 年に報告された新・国家エネルギー戦略にも謳われているように、省エネルギーの促進、新エネルギーの導入に当り、エネルギー貯蔵技術である二次電池技術は、現在においてもキーテクノロジーの一つと位置づけられている。例えば、風力発電や太陽光発電のように不安定な再生可能エネルギーを効率的に利用し、さらには夜間電力を有効に利用するために、系統連系用二次電池による電力貯蔵が期待されている。一方で、我が国における二酸化炭素排出の約二割を占める運輸部門における省エネルギー・新エネルギー利用は重要な課題である。エネルギーの多様化および省エネの観点から、電気エネルギーを利用する電気自動車やハイブリッド自動車への転換が期待される。しかしながら、再生可能エネルギーと併用する系統連系用二次電池と、車載用の二次電池とでは要求されるエネルギー密度や出力密度、寿命、コストなどが大きく異なり、さらにはそれらの優先順位も異なるため、電池構成材料をそれらに合わせて適切に選択する必要がある。以下に系統連系用二次電池および車載用の二次電池の開発における課題を記す[5]。

1.2.1 系統連系用二次電池の開発における課題

電力系統に連系して運用するには、最低でも、400～600 V 程度の高い電圧が望ましく、設備規模にもよるが、風力発電を効率的に導入・利用するには、電力容量としては 10～100 MWh 出入力を 1～8 時間維持することが必要となる。さらに、エネルギー損失をより低減するためには、充放電効率をより高く、周辺補機での損失を抑えるシステムを構築する必要がある。また、電池電力貯蔵システムの大容量化には、直並列接続から構成される電池システム（組電池）を構築する必要がある。組電池を構成するセル数が増えれば、運用上の制御が複雑になるため、これを簡易化するためには接続数を減らすことが必要となり、単電池の大容量化や高電圧化が望まれる。なお、大容量のシステムを構築する

には、電池本体や周辺機器の低コスト化も進める必要がある。さらに、電池運用管理では、制御技術の高度化や充電状態の管理が容易な電池特性も重要となる。また、過充放電に対して強い電池を採用できれば、組電池システムの制御は容易となる。

1.2.2 車載用二次電池の開発における課題

次世代自動車として考えられているプラグインハイブリッド自動車では、走行始動時は電気のみで EV 走行となるため、走行距離を伸ばすためには、満充電状態からの運用となる。また、充電率 50~30%以下からは、ハイブリッド走行となる。このような運用では、今までのハイブリッド自動車用電池に要求される特性に加えて、高充電状態での劣化抑制と高入力特性、低充電状態での出力特性向上、幅広い充電状態運用での耐久性向上が要求されるため、電極や電解質の材料ベースでの根本的な解決が必要である。

一方、電気自動車への利用では、出入力密度向上も大切であるが、一充電当たりの航続距離を伸ばすことがより重要であり、高エネルギー密度化が優先課題となる。ガソリン自動車並となると、 $500\sim 700\text{ Wh kg}^{-1}$ が必要になる。さらに、ガソリン自動車並みの利便性追及のためには、短時間での充電が必要となり、 $1/10\sim 1/20$ 時間率 (10~20C) での充電が要求され、高入力特性が必要となる。このような電池の開発には、高エネルギー密度化のための電極、電解質材料科学の構築、出入力特性向上に向けた電池反応速度の向上と電池構成技術 (合剤電極構造設計, 薄膜化) が求められている。さらに、車載用においては、移動体であること、限定された空間内での設置が想定されることから、高エネルギー密度と高出力密度が重視される。

1.3 リチウムイオン電池の構造と原理

リチウムイオン電池の利用形態としては、最小構成単位である電池セル、4~10 個の電池セルで構成する 0.2~0.3kW 級の電池モジュール、10~16 モジュールで構成する 3kW 級の電池パックに分類される [6]。主に、車載および再生エネルギー用途では電池パックが、モバイル PC には電池モジュールが、携帯電話

などの小型電子機器には電池セルがそれぞれ用いられている。また、電極の評価試験などの研究・開発用途にはコイン型の電池セルが用いられており、本研究においてもコイン型の電池セルを対象とし、リチウムイオン電池と称している。

リチウムイオン電池の構造を Fig. 1-4 に示す。リチウムイオン電池は正極および負極、イオン伝導性を担う電解質溶液、正極活物質と負極活物質の電気的な接触を防ぐセパレータで構成される。各電極には、電気化学反応面積を大きくし、使用可能な充放電電流値を大きくする目的で電気化学活性を有する活物質微粒子を含んだ多孔質電極を用いることが一般的である。電極活物質として正極にはリチウム含有遷移金属酸化物が、負極には主に炭素粉体が活物質として用いられている。また、多孔質電極は、主に活物質微粒子ならびにカーボンブラックなどの導電補助剤、それらを粘結するポリフッ化ビニリデンなどのバインダーが集電体の表面に塗布されている。

放電過程におけるリチウムイオン電池内の現象の模式図を Fig. 1-5 に示す。リチウムイオン電池の放電過程における動作原理は以下のように説明できる。

- ① 負極活物質－電解質界面において、電荷移動反応によって負極活物質内リチウムがリチウムイオンに電離し、負極に電子が蓄積する。
- ② 電離したリチウムイオンは電解質溶液のバルク相へ拡散する。
- ③ 負極の電子が導線を通り電流が流れる。
- ④ 正極活物質－電解質界面において、電荷移動反応によってリチウムイオンが電子を受け取り酸化され正極活物質に挿入される。
- ⑤ 正極活物質－電解質界面で消費されたりチウムイオンは電解質溶液のバルク相から供給される。

これらの過程が連続して行われ、負極内のリチウムが全て消費される、あるいは正極内の活性部位が全てリチウムで占有されると急激に作動電圧が低下し、放電が終了する。また、充電時においては、外部から高い電圧を印加することで正極の電子が欠乏した状態となり、放電時とは逆の過程で負極活物質へのリチウムの挿入が起こる。各電極における活物質内リチウムの脱離および挿入ともなると、活物質内のリチウム拡散経路を通じた固相内リチウム拡散が生じ

る。一方で、充電および放電過程における正極－負極間の電極電位差が作動電圧となる。一般的なリチウムイオン電池の作動電圧は3～4V以上に達するので、この広い電位範囲にわたって還元反応にも酸化反応にも安定な電位窓を有する電解質溶液が必要とされる。他の二次電池に使用されている水系電解質の酸化還元電位は最大でも1.5V程度であるためリチウムイオン電池には適しておらず、通常はLiPF₆などのリチウム塩を溶解させたカーボネート系の有機系電解質溶液が用いられる。

1.4 電極活物質材料

1.4.1 正極活物質材料

リチウムイオン電池を構成する多孔質電極において、リチウムの挿入・脱離を可逆的に行うことができる電気化学活性を有するのが活物質粒子である。よって、活物質材料の酸化還元電位や電気容量はリチウムイオン電池の性能に大きな影響を及ぼす。1970年代半ばに、層状化合物TiS₂の金属欠陥層に電気化学インターカレーション反応により、リチウムが挿入・脱離し、リチウム二次電池正極と成ることがWhittingham [7]によって提案された。負極に金属リチウムを用い、高電圧に耐える有機電解質液が使用された起電圧が2Vを超える電池であったが、TiS₂の充放電サイクルに対する不安定性などで実用化に至らなかった。1980年になってMizushima *et al* [8]は新たなインターカレーション電極として層状構造を有するLiCoO₂が4Vを超える充放電電位を示し、TiS₂よりも構造の安定性に優れることが分かった。LiCoO₂の結晶構造をFig. 1-6に示す。LiCoO₂は、層状岩塩型構造(α-NaFeO₂構造)を有し、[Co^{III}O₂]⁻層と[Li]⁺層が静電引力で積層した構造を有している。[Co^{III}O₂]⁻層間に存在するリチウムは化学的あるいは電気化学的手段で可逆的に挿入脱離を行うことが可能である。[Co^{III}O₂]⁻層間においてリチウムの濃度勾配が生じると、リチウムの拡散が生じる。一方で、LiCoO₂に含まれるコバルトは希少元素の一つであり、非常に高価なことからその代替材料の開発が行われている。その後、種々の正極活物質材料が検討され、スピネル構造を有するLiMn₂O₄や、Mnの一部を他の金属で置換した部分置換スピネルLiM_xMn_{2-x}O₄、オリビン構造のLiFePO₄などが提案され

ている。現在、研究開発されている正極活物質を Fig. 1-7 に示す[5]。よりエネルギー密度が高い Ni 系の活物質材料が注目され開発が進んでいるおり、高価な LiCoO_2 の欠点と高電流放電下での安定性に乏しい LiNiO_2 の欠点を解決した材料の一つに、 LiCoO_2 と同じ $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ がある。

1.4.2 負極活物質材料

一方、電池の負極は放電電位がより低く、体積当たりに取り出せるエネルギー量が多いことが望まれる。これらの観点から、金属リチウムは標準水素電極に対し -3.045V と低い酸化還元電位を有し、 3860mAhg^{-1} ならびに 2062mAhcm^{-3} と大きな重量ならびに体積密度を有することから、負極材料として最も適している[4]。一次電池の負極材料としてはすでに実用化されているが、二次電池用途では充電時に樹枝状に析出したリチウムが内部短絡の原因となることがあるため、安全性の観点で大きな問題点がある。また、放電時には孤立したリチウムが生成してサイクル特性が低下するなどの問題点も多く、現在までに実用化に至っていない。そのため、現在市販されているリチウムイオン電池の負極としては、リチウム金属の代わりに炭素材料が用いられ、そのリチウムイオン吸蔵放出反応が負極反応として利用されている。炭素には典型的には sp^3 炭素からなるダイヤモンドと、 sp^2 炭素からなるグラファイトがあるが、リチウムイオン電池に用いられるのは後者のグラファイトとその類似体である。炭素材料はリチウム金属と比べ比容量は 372mAhg^{-1} および 855mAhcm^{-3} と劣るが、リチウム金属に匹敵する卑な電位 ($0.07\sim 0.23\text{V vs. Li}^+/\text{Li}$) で充放電反応が進行し、優れたサイクル特性を有する[4]。現在、負極活物質におけるエネルギー密度を比較したものを Fig. 1-8 に示した[5]。近年では、エネルギー密度が高く、サイクル特性に優れた酸化物系負極材料の研究開発も行われている。

1.5 リチウムイオン電池の性能評価

リチウムイオン電池の容量および充放電時の作動電圧の変化（放電特性）、ならびにこれらの電流値依存性を知ることは、製品の評価・比較だけにとどまらず、安全性の観点からも非常に重要である。リチウムイオン電池を誤った使

用方法で正極あるいは負極の容量を超えて充放電を行うと、電解質の分解による一酸化炭素の発生や、金属リチウムの析出による内部短絡、電極活物質構造の破壊などが生じる。現在、市販化されているリチウムイオン電池は有機電解質を用いているため、これらの現象は爆発・火災といった重大な事故を引き起こす可能性がある。そのため、リチウムイオン電池には過放電・過充電を防止するための保護回路の設置や作動状態を監視する必要がある。保護回路設計や作動状態の監視には、電池そのものの性能をあらかじめ把握しておくことが重要である。一方で、ハイブリッド自動車のリチウムイオン電池は安全性および長期運用の観点から充電率 50%を中心に±15~20%程度の幅で運用されている[5]。そのため、積載されているリチウムイオン電池について、幅広い条件下での放電特性などの知見があれば、より高効率での運用が可能となる。また、近年では数値シミュレーションを利用したリチウムイオン電池の性能評価方法も多く開発されており、リチウムイオン電池におけるシミュレーションモデルの構築は、新規電極材料ならびに新規電解質材料の探索、材料の品質ならびに性能の評価、システム設計など非常に幅広い観点から行われている[11-15]。以下に代表的なリチウムイオン電池の特性評価試験方法について概説する[6]。

1.5.1 電池容量試験

最も基本的な試験であり、電池に蓄えられたエネルギーのうち、放電によって外部に有効に取り出せる電気量を測定する方法である。一般には、製作者が推奨する方法で満充電後、定電流、定電圧、定抵抗のいずれかの方法で、定められた放電下限電圧まで放電する。積算放電電流値 (Ah) または積算放電電力量 (Wh) を電池容量とする。ここで、積算放電電流値は実効容量と呼ばれ、試験環境温度や測定条件に依存する。測定電流値は測定される電池が 1 時間で完全放電できる電流値を 1C レートと定め、使用用途に適した C レートを用いて測定する。例えば電気自動車などの高出力用途では 1/3~1C レートを、それ以外の用途では 1/10~1/5C レートが用いられている。試験で得られた積算放電電力量より、エネルギー密度 (Wh kg^{-1})、エネルギー効率が算出できる。

1.5.2 負荷率試験

一般に電池の公称容量や定格容量は、製作メーカーが定めた電流で連続的に放電した場合の容量を基準としており、平均的な値や保証する最低値を意味する。前述したように、電池容量は連続的に放電する電流値（負荷）により値は変化し、放電電流が大きくなるほど低下する。負荷率試験はこの特性を把握する試験で、一般には定電流および定電圧で満充電後、種々の一定電流値により連続した容量を測定し、放電率と放電容量の関係を求める。本研究において対象とした充放電特性試験は、この負荷率試験をモデルとし、1/5～2C レートの充放電電流値で得られた充放電電圧の積算充放電電流値に対してプロットされた曲線を充放電特性曲線としている。

1.5.3 温度特性試験

負荷率試験と同様、電池容量は使用環境温度により変化するため、この依存性を把握する目的で行う試験である。常温作動型の電池の場合、通常 25℃を中心に、使用が予想される温度範囲（例えば-20～55℃）で容量試験を行い環境温度と放電特性の関係を求める。

1.5.4 寿命試験

二次電池の寿命は経済性に直結する重要な評価項目である。リチウムイオン電池の場合、充放電サイクルの繰り返しにより性能低下するサイクル寿命特性と、保存により性能が低下する保存寿命特性があり、実用上の寿命は使用環境に応じたこれらの寿命特性の組み合わせによって決まる。サイクル寿命特性は、サイクル運転条件（充放電率、使用運転電圧範囲、運転温度など）により大きく変化する[9]。このため、組み込まれる機器の使用実態に合わせて測定条件を設定する必要がある。保存寿命特性も保存環境（環境温度、保存充電状態など）により大きく変化する。一般的にリチウムイオン電池の場合、高温環境、高充電状態で劣化が進行しやすくなるため、低温環境下で低い充電状態で保管することが望ましいことが報告されている[10]。

1.5.5 リチウムイオン電池の充放電シミュレーション

リチウムイオン電池におけるシミュレーションモデルの構築は、新規電極材料ならびに新規電解質材料の探索、材料の品質ならびに性能の評価、システム設計など非常に幅広い観点から行われている。多孔質電極、およびセパレータで構成されるリチウムイオン電池の数学モデルはDoyle *et al.* [11]によって初めて考案された。さらに彼らは、このシミュレーションモデルを用いて放電過程における放電電流値に対する作動電圧の変化を解析している[12, 13]。さらに、Ramadass *et al.* [14] によって充放電サイクル中の容量の低下を評価するためにモデルの拡張が行われている。拡張されたモデルでは、充電中に負極活物質表面における電気化学反応を阻害する抵抗膜の形成が充放電サイクル中の容量の低下に関連していると考え、抵抗膜の形成を表す副反応速度式を導入している。抵抗膜の両面で生じる電位降下はFaradayの法則に基づいた抵抗膜の厚みの関数として与えられ、副反応に伴う活物質の消費と過電圧の上昇によって充放電サイクル中の電池容量の低下を表していた。さらに、このモデルはSikha *et al.* [15] によって多孔質電極内における空隙率の時間変化を考慮したモデルへと拡張されている。これらのモデルは全てリチウムイオン電池内部で生じている活物質内のリチウム拡散や電解質溶液内のリチウムイオンの拡散、多孔質電極における多孔質構造の影響などの現象を厳密に扱っている。計算における独立変数は、セパレータ並びに電解質相の厚み方向の距離、活物質粒子の半径方向の距離、時間であり、これら変数に関係する多くの支配方程式を同時に解析する必要がある。また、計算に必要とされる物性値は非常に多く、実験で測定できない物性値はフィッティングパラメータとして取り扱われることが多い。物性値をフィッティングパラメータとした場合、その見積もりには非常に多くの繰り返し計算が必要であり、特に充放電サイクルを含んだ計算は非常に困難である[16]。

多孔質電極で構成されるニッケル水素電池における水素吸蔵合金内水素の拡散係数を算出するために、Haran *et al.* [17] は多孔質電極を単一粒子として取り扱う近似モデルを考案した。その後、単一粒子近似モデルはリチウムイオン電池における充放電特性の予測モデルとして拡張された[18-20]。単一粒子近似

モデルにおいては、正極ならびに負極の多孔質電極内において電解質内リチウムイオン拡散の影響は無視できるものと仮定する。また、多孔質電極の電気伝導率は十分に大きく、電流密度は多孔質電極のどの部分においても一定であると仮定し、さらに、多孔質電極中の全ての活物質はすべて同一の電極電位を持つと仮定している。これらの仮定の下で、多孔質電極の電極電位は、正極ならびに負極共に一つの活物質粒子についての電極電位を求めるだけでよく、他のモデル[11-15]と比較して短時間で解析が可能である[16]。しかしながら、全ての物理現象を含んでいないため、適用できる条件は限定される。一方で、Karthikeyan *et al.* [20] は、 LiCoO_2 正極とMCMBグラファイト負極に固相内リチウム拡散係数の濃度依存性を考慮し、単一粒子近似モデルを用いて放電特性の解析を行った。固相内リチウム拡散係数の濃度依存性が、電極粒子内リチウムの濃度分布および放電特性に大きな影響を及ぼすことが報告されているが、実験値との比較・評価は行われていない。

いずれの充放電シミュレーションモデルにおいても、電極反応に係わる平衡電極電位曲線を活物質内リチウム組成に対する関数として知る必要がある。金属電極を用いた電極反応における平衡電極電位はNernst式に従う。しかしながら、Li挿入電極の平衡電極電位はNernst式とは異なった濃度依存性があることが報告されている[15, 20-28]。従来のNernst式を用いて予測された放電電圧曲線は、特に放電率の高い領域において実験値とよい一致が得られなかった。そこで、予測結果を改善するために、平衡電極電位の実験値に経験式をフィッティングする方法が用いられてきた[15, 25]。近年、活物質内に挿入されたりチウムと空孔間の相互作用を表す活量を用いることでNernst式から逸脱する平衡電位を修正する方法が考案されている。Ali [26] は、 LiMn_2O_4 電極において平衡電位の温度依存性を予測するために1パラメータMargules式を用いてNernst式の修正を行った。さらに、Karthikeyan *et al.* [20] は、 LiCoO_2 電極や $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 電極、MCMBグラファイト電極、ハードカーボン電極の平衡電極電位を予測するために1パラメータMargules式や2パラメータMargules式、van Laar式、Redlich-Kister式といった活量係数モデルを適用させた。この研究報告によれば、5から10個のパラメータを用いたRedlich-Kister式が最も正確に実

験結果を再現することが報告されている。

1.6 本研究の目的と論文構成

リチウムイオン電池における充放電容量および充放電特性の最適化には、最適な電極活物質材料の選択や多孔質電極構造の最適化や電解質組成の調整などが必要であるが、現在の開発の多くは試行錯誤により行われることが一般的である。そのため、数値シミュレーションにより充放電過程における充放電特性を正確に予測できれば、試作回数の低減につながり有用である。本研究の目的は、リチウムイオン電池の充放電過程において電極活物質で生じる結晶構造の変化（構造相転移）と活物質材料が有する電気化学特性との関係を明らかにし、それらの影響を考慮した充放電シミュレーションモデルを提案することにある。

本論文では、はじめに、定電流滴定法（Galvanostatic Intermittent Titration Technique, GITT）を用いた電気化学測定によって、平衡電極電位の組成依存性および活物質内リチウムの化学拡散係数の測定を行い、活物質材料の電気化学特性ならびに輸送特性と構造相転移との関係を明らかにする。また、熱力学的な相関手法を用いて、構造相転移が生ずる活物質内リチウム組成の推算を行い、リチウムイオン電池の充放電シミュレーションに必要な平衡電極電位曲線の相関を得る。そして、活物質内リチウム-空孔間の分子間相互作用ならびに構造相転移現象を考慮したリチウムイオン電池のシミュレーションモデルを構築する。そして、定電流充放電過程における充放電特性のシミュレーションを行い、シミュレーションモデルの妥当性について評価を行う。

本論文の構成を以下に記す。

第2章では、活物質材料として LiCoO_2 および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、グラファイトを用いた多孔質電極の作成、測定用電池の組み立て、GITT法および準平衡法を用いて得られた平衡電極電位の活物質内リチウム組成に対する濃度依存性と活物質材料の結晶構造の変化との関連について調べた。

第3章では、GITTを用いて得られた電位変化曲線より、活物質内リチウムの化学拡散係数の推算を行い、化学拡散係数の活物質内リチウム組成に対する濃

度依存性と活物質材料の結晶構造の変化との関連について調べた。

第 4 章では、GITT を用いて得られた平衡電極電位曲線ならびに化学拡散係数の組成依存性について、活物質内リチウムと空孔間の分子間相互作用を表す活量を利用した熱力学的相関を行った。

第 5 章では、リチウムイオン電池の充放電シミュレーションモデルのひとつである単一粒子近似モデルにおいて、活物質内リチウムの拡散過程ならびに活物質-電解質溶液界面で生じる電荷移動反応過程における支配方程式に、活物質内リチウム-空孔間の分子間相互作用の影響を表す活量を導入した。LiCoO₂ および MCMB グラファイト負極からなるリチウムイオン電池における定電流充放電特性の予測シミュレーションを行い、その効果と影響について調べた。

第 6 章では、単一粒子近似モデルにおいて、活物質の構造相転移で生じる相界面を通じた活物質内リチウムの拡散過程を考慮した、移動境界条件を導入し拡張を行った。さらに、構築したモデルにおいて活物質内リチウムの拡散ならびに活物質-電解質溶液界面で生じる電荷移動反応において活物質内リチウム-空孔間の分子間相互作用を考慮し、その影響について調べた。

第 7 章では、本研究の総括と今後の展開について記す。

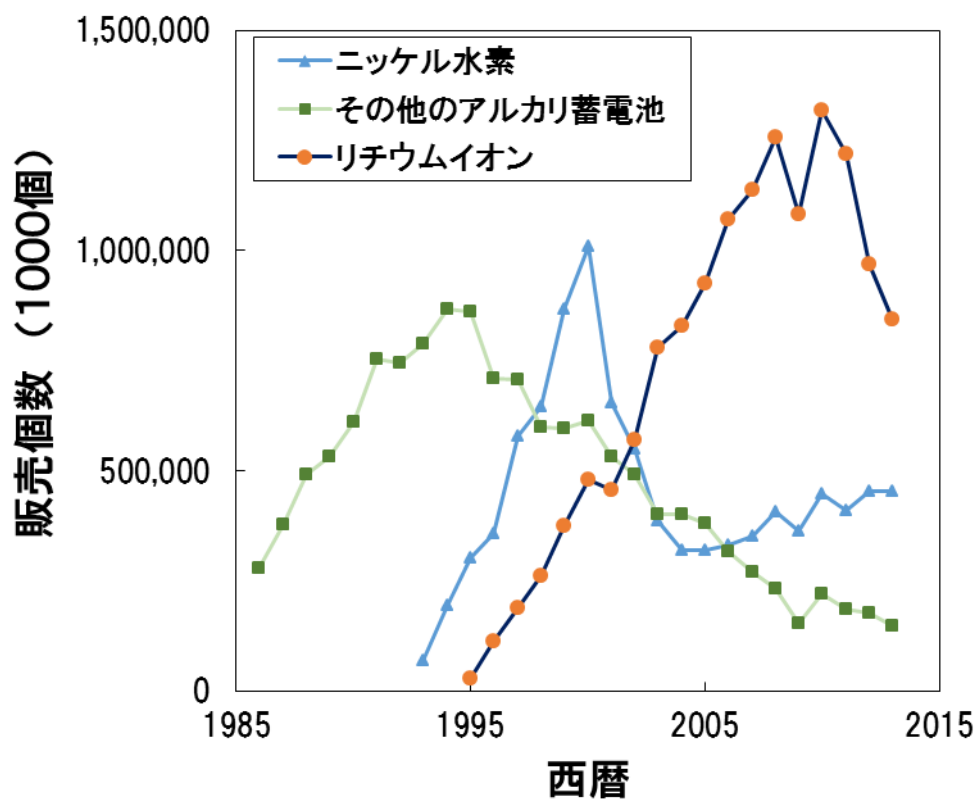


Figure 1-1 各種電池の販売数量の推移. (出典: 経済産業省機械統計)

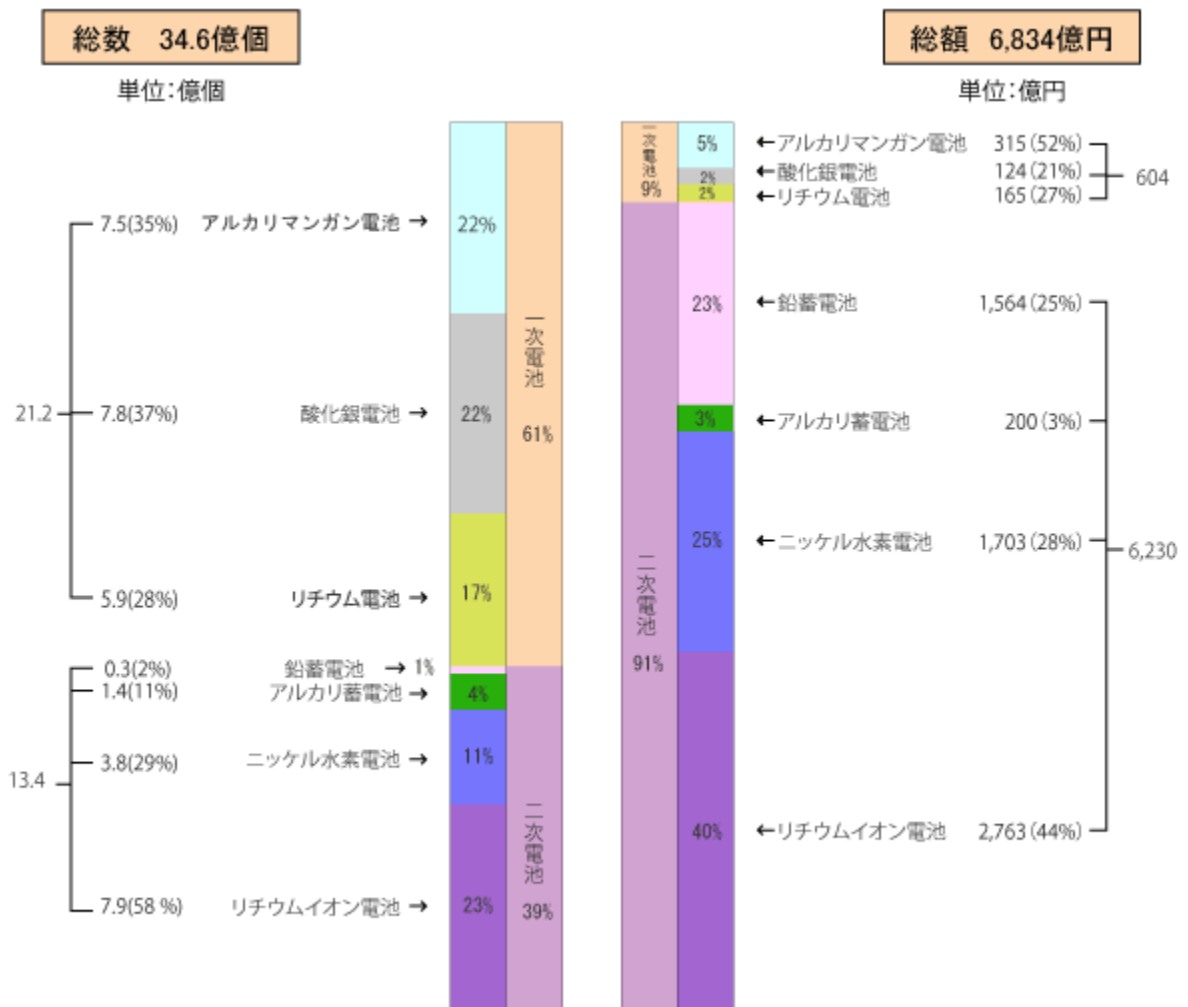


Figure 1-2 2013 年国内電池の総生産. (出典: 電池工業会)

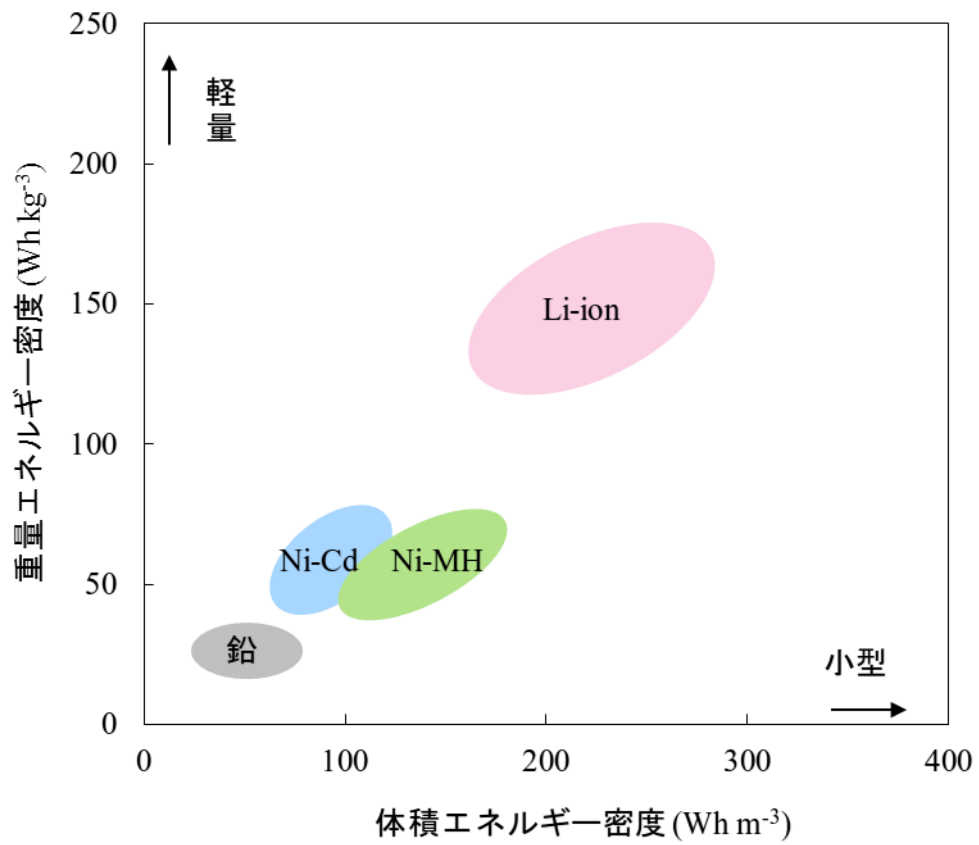


Figure 1-3 各種電池のエネルギー密度の比較.

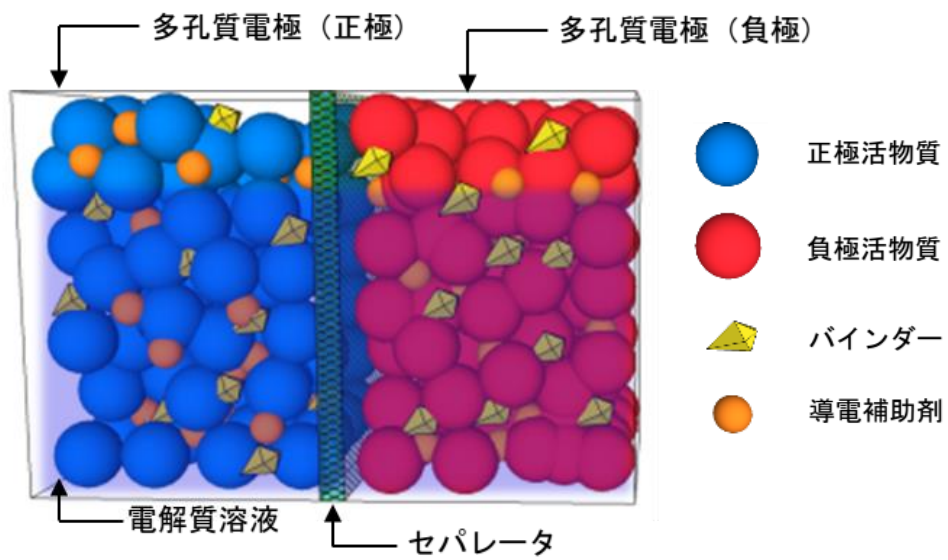


Figure 1-4 リチウムイオン電池の構造の概略図.

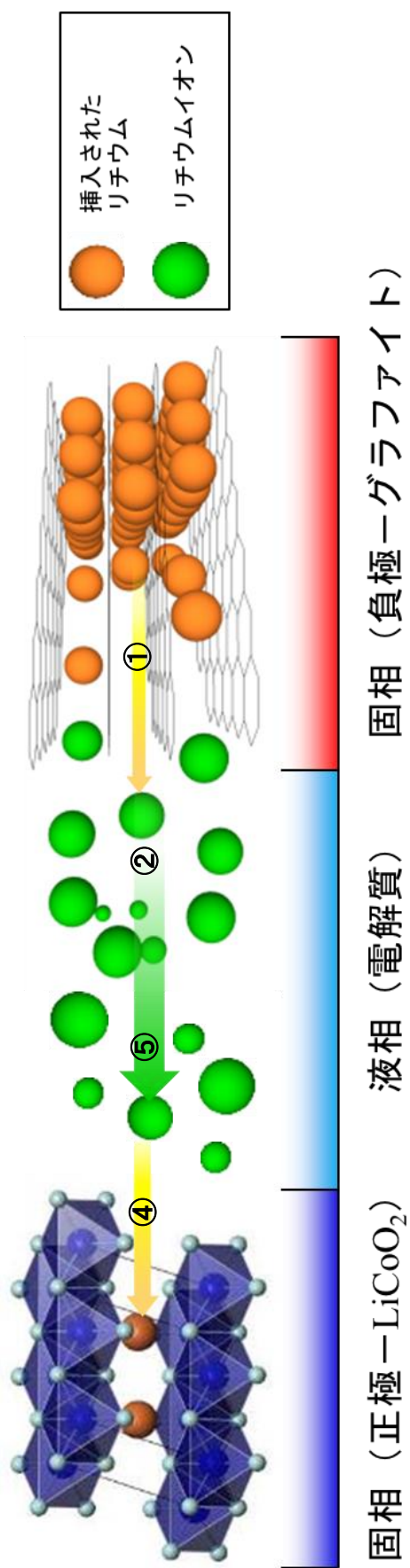


Figure 1-5 放電過程におけるリチウムイオン電池内で生じる現象の概略図.

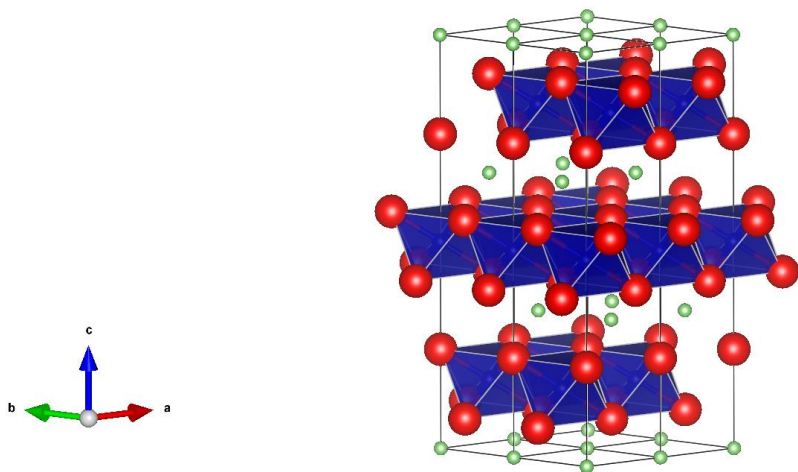


Figure 1-6 LiCoO_2 は、層状岩塩型構造 ($\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造) .

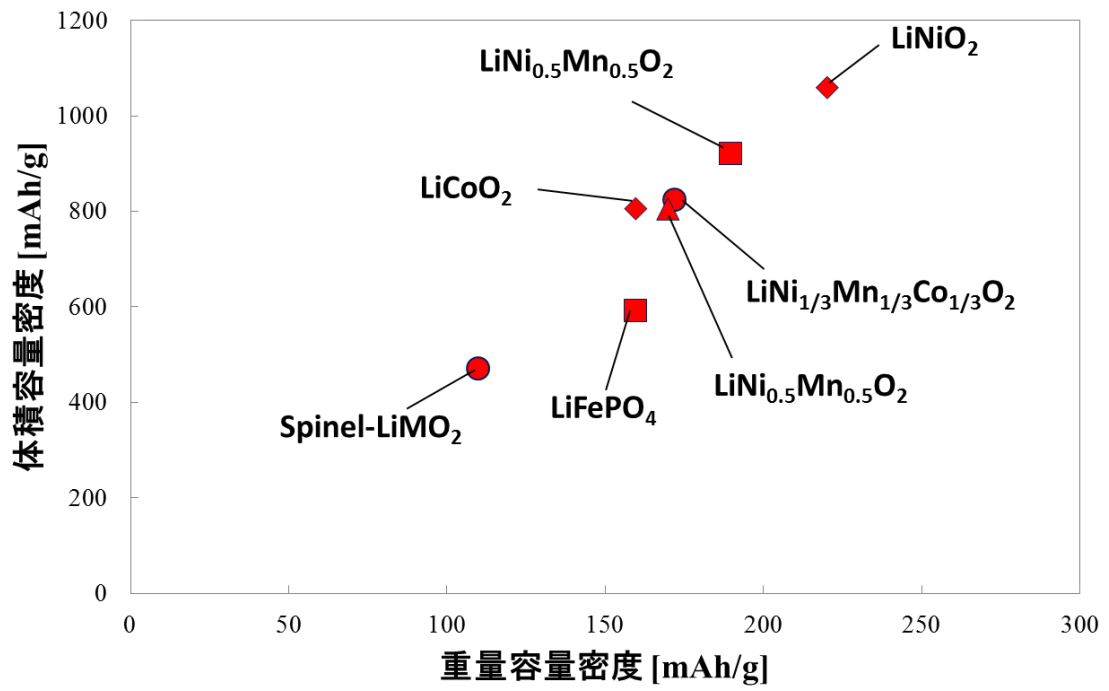


Figure 1-7 正極活物質のエネルギー密度の比較.

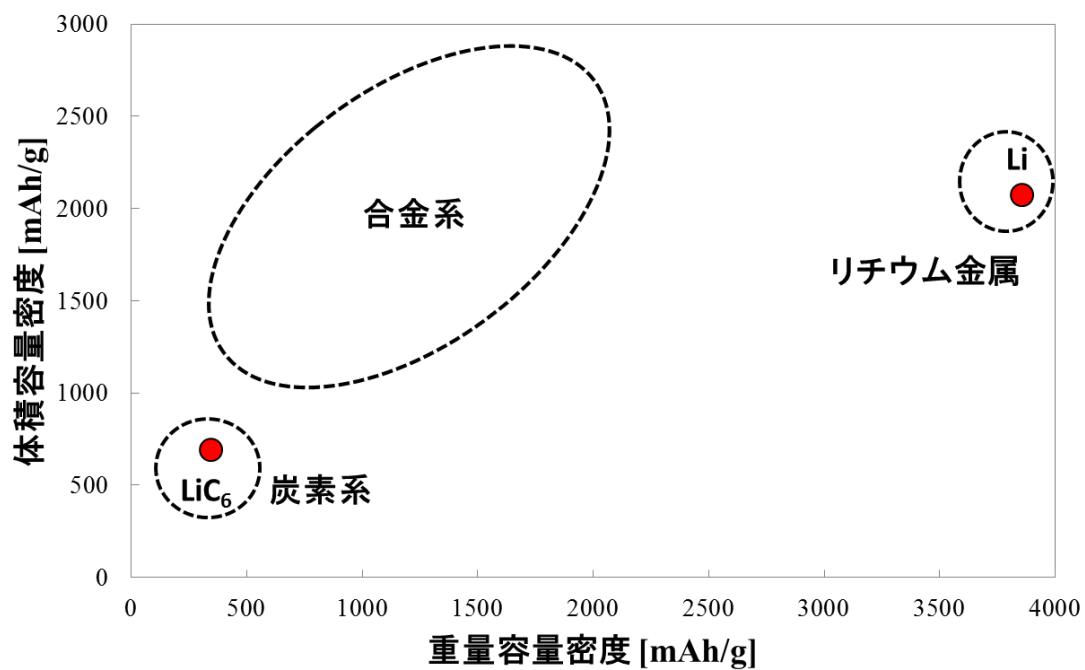


Figure 1-8 負極活物質材料のエネルギー密度の比較.

Reference

- [1] 金村聖志, リチウム二次電池の技術展開, pp. 199-215, シーエムシー出版 (2002)
- [2] 経済産業省機械統計, 二次電池販売数量長期推移 (2014)
- [3] 経済産業省機械統計, 2013年電池の総生産 (2014)
- [4] 小久見善八, リチウム二次電池, pp. 16, オーム社 (2008)
- [5] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, リチウム二次電池構成材料開発の現状と課題 (定置用および車載用二次電池の実用化に向けて) (2007)
- [6] 内籾牧男, 金村聖志, 棟方裕一, 牧野尚男, 電池の未来を拓く粉体技術, pp. 198-208, 日刊工業新聞社 (2010)
- [7] M. S. Whittingham, Electrical energy storage and intercalation chemistry, *Science*, 11 (1976) 1126-1127.
- [8] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.*, 15 (1980) 783-789.
- [9] K. Takeim K. Kumai, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, N. Terada, T. Iwahori, and T. Tanaka, Cycle life estimation of lithium secondary battery by extrapolation method and accelerated aging test, *J. Power Sources*. 97-98 (2001) 697-701
- [10] 竹井庸男, 竹井勝仁, 寺田信之, 電中研研究報告 Q05021 (2006)
- [11] M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newman, Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1526.
- [12] M. Doyle, J. Newman, Modeling the performance of rechargeable lithium-based cells: design correlations for limiting cases, *J. Power Sources* 54 (1995) 46-51.
- [13] M. Doyle, J. Newman, Analysis of capacity-rate data for lithium batteries using simplified models of the discharge process, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 846-856.
- [14] P. Ramadass, B. S. Haran, P. M. Gomadam, R. E. White, B. N. Popov,

- Development of first principles capacity fade model for Li-ion cells, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A196.
- [15] G. Sikha, B. N. Popov, R. E. White, Effect of porosity on the capacity fade of a lithium-ion battery theory, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1104.
- [16] S. Santhanagopalan, Q. Z. Guo, P. Ramadass, R. E. White, Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries, *J. Power Sources* 156 (2006) 620.
- [17] B. S. Haran, B. N. Popov, R. E. White, Determination of the hydrogen diffusion coefficient in metal hydrides by impedance spectroscopy, *J. Power Sources* 75 (1998) 56.
- [18] G. Ning, B. N. Popov, Cycle life modeling of lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1584–A1591.
- [19] S. Santhanagopalan, Q. Z. Guo, R. E. White, Parameter estimation and model discrimination for a lithium-ion cell, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A198–206.
- [20] D. K. Karthikeyan, G. Sikha, R. E. White, Thermodynamic model development for lithium intercalation electrodes, *J. Power Sources* 185 (2008) 1398–1407.
- [21] K. West, T. Jacobsen, S. Atlung, Modeling of porous insertion electrodes with liquid electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1480.
- [22] M. W. Verbrugge, B. J. Koch, Modeling lithium intercalation of single-fiber carbon microelectrodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 600.
- [23] T. Ohzuku, A. Ueda, Phenomenological expression of solid-state redox potentials of LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, and LiNiO_2 insertion electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2780.
- [24] Q. Z. Guo, R. E. White, Cubic spline regression for the open-circuit potential curves of a lithium-ion battery, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A343.
- [25] M. Doyle, J. Newman, A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, J. M. Tarascon, Cubic spline regression for the open-circuit potential curves of a lithium-ion battery, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1890.

- [26] S. A. H. Ali, Thermodynamic analysis of lithium ion cells, *Ionics* 11 (2005) 410.
- [27] R. Yazami, Y. Reynier, Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite, *J. Power Sources* 153 (2006) 312.
- [28] N. Yabuuchi, Y. Makimura, T. Ohzuku, Solid-state chemistry and electrochemistry of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A314.

2 章 電極活物質材料の平衡電極電位測定

2.1 研究の背景

リチウムイオン電池の設計において、電極に用いられる活物質材料の特性を把握することは非常に重要である。ここで活物質材料の特性とは、電池として組み入れた場合の作動電圧の時間変化を表す充放電特性や活物質内リチウムイオン (Li^+) の輸送特性、 Li^+ の挿入・脱離反応の電極電位の組成依存性などがある。特に、電極反応が平衡状態にあるときの電極電位を平衡電極電位あるいは開回路電位 (Open Circuit Potential, OCP) とよび、平衡電極電位は電池の作動電圧に係わる重要な特性であり、最も基礎的な電気化学特性である。一般に、金属電極で生じる電気化学反応において、反応物濃度と平衡電極電位の間に Nernst 式が成り立つことが知られている。しかしながら、 Li^+ の挿入・脱離反応における平衡電極電位と活物質内に挿入された Li^+ 濃度との間には、Nernst 式から偏倚した濃度依存性を持つことが報告されている [1-4]。この特異な平衡電極電位曲線は、活物質内における Li -空孔間の分子間相互作用や活物質材料の結晶構造の変化に伴った二相共存領域の存在と関連づけられている。

平衡電極電位の測定は、電流を止め開回路にした際に試験電極の集電体と参照電極間の電位差を測定することで行われ、開回路の状態では集電体の電位は活物質表面の電位と等しくなるため、参照電極を基準とした活物質材料の平衡電極電位として測定される。間欠的に電流を流すなどして活物質内のリチウム組成を変化させ、安定した際の平衡電極電位を繰り返し測定することで平衡電極電位曲線を得ることができる。また、副反応が無視できれば活物質材料の理論容量と流れた電気量から算出できる。

本章では、 LiCoO_2 正極、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極ならびにグラファイト負極について平衡電極電位の濃度依存性を知るために、試験電極の作成、実験セルの組み立てを行い、間欠的に定電流を印加および緩和過程を繰り返し、測定を行う定電流滴定法 (Galvanostatic Intermittent Titration Technique, GITT) および微小な定電流を用いて擬似的な平衡電極電位を測定する準平衡法 [1, 2] を用いて

測定を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 試薬

電極材料作成に用いた電極活物質は、 LiCoO_2 (CELLSEED C-5H, 日本化学工業株式会社), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (CELLSEED NMC532, 日本化学工業株式会社) ならびに球状化黒鉛粉末 (CGB-10, 日本黒鉛工業株式会社) を使用した。また、電極のバインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF#1100, キシダ化学株式会社) を、導電補助剤としてアセチレンブラック (AB) (HS-100・電気化学工業株式会社), 電極スラリーの溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン (NMP, N-Methyl-2-Pyrrolidone, キシダ化学株式会社, 純度 $\geq 99.5\%$) をそれぞれ用いた。正極の集電体は厚み $20\mu\text{m}$ のAl箔 (タクミ技研) を、負極には厚み $20\mu\text{m}$ のCu箔 (タクミ技研) を用い、参照電極には厚み $100\mu\text{m}$ 以上のLi箔 (タクミ技研) を用いた。セパレータは厚み $25\mu\text{m}$ の多孔性ポリプロピレンフィルムを用いた。また、電解液には1Mの LiPF_6 塩が溶解したエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶液 (EC:DMC = 1:1(wt%), キシダ化学株式会社) を用いた。

2.2.2 試験電極の作成

はじめに電極スラリーの調整を行った。あらかじめ、バインダーであるPVDFを溶媒であるNMPにいれ十分に溶解するまで室温で攪拌し、バインダー溶液を作成した。最終的にスラリーの硬さが均一になるように、電極活物質の種類や目的とする厚みによってPVDFとNMPの混合比を調節した。攪拌容器に電極活物質と導電補助材、バインダー溶液を、正極活物質に対しては活物質:PVDF:AB=85:10:5の質量比に、グラファイト負極に対しては活物質:PVDF=90:10になるように仕込んだ。脱泡攪拌機に攪拌容器を入れ、公転速度400rpm/min, 自転速度180rpm/minで1minの攪拌を3回行った。その後、1minの脱泡を3回行った。

作成したスラリーはMNPが揮発しないよう手早くガラス板の上に敷いたAl箔上に載せ、塗布膜厚5mil ($127\mu\text{m}$) に設定したベーカー式アプリーケーターを用

いて塗布を行った。スラリーが塗布されたAl箔は353Kで2hの乾燥を行った後、393Kで6hの真空乾燥を行った。乾燥を終えたあとポンチを用いて円形に打ち抜きを行った。最後に、打ち抜いた電極をプレス機によって30MPaで5minプレスを行った。作成した各電極の仕様はTable 2-1 に示した。

2.2.3 測定用電池の組み立て

測定用電池にはFig. 1に示した三極セルを用いた。また、三極セルの組み立てはAr（純度99.999%）を充填したグローブボックス内で行った。使用する試験用電極は、あらかじめ393Kで5h真空乾燥を行い十分に乾燥させてからグローブボックス内に入れた。また、Li箔を2種類のポンチを用いて打ち抜き、参照電極と対極を作成した。そして、三極セル本体の対極側に、対極、参照電極、セパレータ、テフロンガイド、電極押さえ、バネ、シリコンOリング、テフロンOリングを組み入れ密閉した後、反対側の正極側にも試験電極等を組み入れ、最後に電解液をテフロンガイドの溝の穴に入れ密閉した。全ての電池の測定実験は、環境温度が±1Kで制御可能な空気恒温槽内で行った。作成した電池の充放電ならびに電気化学測定には電池充放電装置HJ1010SD8（北斗電工株式会社）を用いて行った。

2.2.4 GITT 法による平衡電極電位の測定

GITT法は、定電流の電流を間欠的に印加し、印加後の十分に緩和した時の参照電極－試験電極間の作動電圧を平衡電極電位として読み取る方法である。GITT測定における印加電流と作動電圧の関係を模式的に表した図をFig.2-2に示した。ここで、 I_0 は印加電流値であり、 τ は電流を印加し続けるステップ時間、 $E^{eq}|_{t_0}$ は時間 t_0 における平衡電極電位、 $E^{eq}|_{t_0+\tau}$ は時間 $t_0+\tau$ における平衡電極電位を表している。活物質内Liの組成 x は活物質内の全活性部位に対する挿入されたLiのモル分率であり、理論容量 Q_t および積算された充電電気量 Q を用いて以下の式で算出される。

$$x = x_0 - Q/Q_t \quad (2-1)$$

ここで、 x_0 は充放電過程の活物質内Liの初期組成であるが、本研究ではGITTに

よる測定は充電過程でのみ行ったため $x_0=1$ である。また、 LiCoO_2 正極ならびに $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ は1stサイクルの充電過程でGITT測定を行った。一方で、グラファイト負極においては3サイクルの安定化を行った後、充電過程においてGITT測定を行った。詳しい実験条件は、Table 2-2にまとめた。ここで、1Cとは本来1hで放電が終了する電流値を指すが、GITT測定ならびに準平衡法による測定実験では便宜上、理論容量を1hで放電できる電流値として定義し、用いている。

2.2.5 準平衡法による平衡電極電位の測定

GITT法によって測定される平衡電極電位は離散的となるが、準平衡法を用いることによって連続な平衡電位曲線を得ることができる。準平衡法は、過電圧の影響が無視できるような微少な電流値を用いて数日にわたって充放電を行い測定する方法である[1, 2]。また、微少電流を用いる点以外は通常の定電流を用いた充放電操作と何ら変わりはない。本研究では微少電流として1/100Cの電流値で充電を行い、平衡電極電位曲線を得た。また、GITT法による測定と同様にグラファイト負極に対しては3サイクルの安定化操作後の充電過程において測定を行っている。

2.3 結果と考察

2.3.1 GITT 法における測定条件の妥当性の検証

はじめに、GITT法を用いた平衡電極電位測定において、その妥当性を検討するため準平衡法で得られた平衡電極電位との比較を行った。303.15Kにおける LiCoO_2 正極のGITT法によって得られた時間に対する電位変化をFig.2-3に示した。GITT法において間欠的に電流を印加した後、安定になるまで十分に緩和することが重要となるが、印加電流値および電流を印加するステップ時間、緩和時間といった測定条件は活物質材料の種類や粒径に大きく依存し、既往の論文においても様々な条件によって測定されている。そのため、Table 2-2で示した測定条件の妥当性を検証する必要がある。Figure 2-4に LiCoO_2 正極および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極、グラファイト負極それぞれに対して303.15KにおけるGITT法ならびに準平衡法（1/100C）で得られた平衡電極電位を比較したグラフ

を示した。ここで、横軸の活物質内Liの組成 x は活物質内の全活性部位に対する挿入されたLiのモル分率であり、それぞれの電極に対して安定に充放電可能な濃度範囲を示している。グラフから分かるように、どの電極材料に対してもGITT法によって測定された平衡電極電位は全濃度領域において準平衡法で測定された実験値と一致していた。次に、 LiCoO_2 正極において283.15Kから313.15Kの温度範囲においてもGITT法の測定条件が妥当であるか調べた。Figure 2-5に283.15K, 293.15K, 303.15K, 313.15KにおけるGITT法ならびに準平衡法(1/100C)で得られた LiCoO_2 正極の平衡電極電位を比較したグラフを示す。全ての測定温度において、GITT法によって測定された LiCoO_2 正極の平衡電極電位は全濃度領域で準平衡法を用いて測定された実験値と一致していた。以上の結果から、本研究におけるGITT法の測定条件は妥当であることが確認でき、得られた平衡電極電位の濃度依存性について再現性を得た。

2.3.2 正極活物質の平衡電極電位の濃度依存性と構造相転移

リチウムイオン電池に用いられる電極活物質が示す特異な平衡電極電位曲線は、Li-空孔間の分子間相互作用や活物質材料の結晶構造の変化との関連性が報告されている。本章では、GITT法によって測定された平衡電極電位曲線を用いて、平衡電極電位と活物質内の結晶構造変化との関連性を述べる。構造相転移が生じる活物質材料の充放電過程において、活物質表面におけるリチウムの挿入脱離反応の進行に伴って活物質内リチウム濃度が相転移濃度に達すると新たな結晶構造を持つ相が出現する。活物質内に相界面が存在する二相共存領域において、電荷移動反応が律速過程となれば挿入されたりチウムは相転移プロセスによってほとんどを消費され、活物質粒子表面のリチウム濃度が一定に保たれる。そして、構造相転移を終え相界面が消滅すると、再び活物質内リチウム濃度は挿入脱離反応に伴って変化していく。この構造相転移現象は多くの場合、活物質内リチウムの配位数が変化する濃度ギャップを有している。濃度ギャップの存在により活物質表面のリチウム濃度は不連続な変化を示す。一方で、積算の充放電電気量から換算される組成において、二相共存領域は平衡電極電位の平坦領域として観測されることが分かっている。よって、二相共存領

域では平衡電極電位の傾き $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$ の値が発散するため、平衡電極電位曲線から構造相転移の有無ならびに二相共存領域の有無を知ることができる[4].

Figure 2-6に303.15KにおけるLiCoO₂正極の平衡電極電位 E^{eq} の濃度依存性と平衡電極電位の傾き $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$ の変化を示した. Figure 2-6 (a) よりLiCoO₂正極では, $x=0.5$ 近傍のわずかな濃度領域とおおよそ $0.83 < x < 0.97$ の濃度領域で平衡電極電位の平坦領域とそれに起因する $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$ のピークが観測された. *in situ*-XRD測定によれば, 組成 $x=1$ のLiCoO₂は六方晶(hex I, $a=0.282\text{nm}$, $c=1.406\text{nm}$)の結晶構造をしており, 組成 $x=0.94$ 近傍で c 軸がやや長い第二の六方晶(hex II, $a=0.281\text{nm}$, $c=1.419\text{nm}$)が生じ, 組成が $x=0.75$ となりhex IIの単一相になるまで二相共存領域が生じる[5-7]. また, このhex I – hex IIの構造相転移は半導体–金属転移であることが報告されている[7]. そして, 組成が $x=0.5$ のわずかな濃度領域でのみ結晶構造にゆがみが生じ単斜晶(mono)が出現する. 本来, 二相共存領域では, $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$ の値が発散するはずであるが, 測定された平衡電極電位にはわずかながら負の傾きを持っていた. これは, 電極が多数の活物質粒子からなる多孔質構造のために粒子によって相転移が生じるあるいは相転移が完了する時点にばらつきがあるためだと考えられる. 一方で, 平衡電極電位に対して $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$ をプロットしたFig. 2-6 (b)を見ると構造相転移が生じる平衡電極電位において $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$ のシャープなピークが観測された. これらの結果より, 平衡電極電位曲線から正確な構造相転移濃度を知ることが困難であるが, 構造相転移が生じる平衡電極電位を特定することが可能であることが分かった.

Figure 2-7に303.15KにおけるLiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極の平衡電極電位 E^{eq} の濃度依存性と平衡電極電位の傾き $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$ の変化を示した. Figure 2-7 (a) よりLiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂においては, 平衡電極電位の平坦領域を確認することができなかった. また, Fig, 2-7 (b)においても平衡電極電位に対する $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$ の緩やかな変化のみが確認できる. よって, LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極では, 構造相転移ならびにそれに伴う二相領域は存在しないことが確認できた.

2.3.3 LiCoO₂ 正極の平衡電極電位および二相領域の温度依存性

Figure 2-8 に283.15K, 293.15K, 303.15K, 313.15KにおけるGITT法で測定されたLiCoO₂正極の平衡電極電位 E^{eq} を示した. 活物質内リチウム組成が $x < 0.5$ ならば $x > 0.6$ の濃度領域で温度の上昇に伴って平衡電極電位が低下することが分かった. Figure 2-9に各温度におけるLiCoO₂正極の平衡電極電位の傾き $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$ の変化を示した. Figure 2-9 (a) より低濃度側の構造相転移濃度が温度の上昇に伴って高濃度側へシフトしていることが示唆された. 一方で, Figure 2-6 (b) において, 全ての測定温度において構造相転移に伴う平衡電極電位に対する $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$ のシャープなピークが観測された. また, 温度の上昇に伴って構造相転移が生じる平衡電極電位が低電位側にシフトしていることが確認できた. これらの結果より, LiCoO₂正極の平衡電極電位の温度依存性において構造相転移濃度の温度依存性が大きく影響を及ぼしていることが分かった.

2.3.4 グラファイト負極における平衡電極電位の濃度依存性とステージ構造

グラファイトは, 炭素の同位体の一つであり辺の長さが0.142nmの炭素六員環が連なったグラフェンが, 面と垂直な方向に0.335nm離れて積層した構造となっている. リチウムイオン電池用の電極活物質には, 球状のグラファイトの凝集体である, 無配向性複合粒子が一般的に用いられている. 電荷移動反応に伴う活物質へのリチウムの挿入脱離反応は主にテラスとなっているグラフェンの末端で生じ, 最大の挿入量はLiC₆に相当する量となる. また, 充放電過程において, 挿入されたリチウム量に応じて挿入されるグラフェン層の異なる構造が選択的に生じる. このような構造はステージング構造と呼ばれており [2,8,9], Fig. 2-10 にステージング現象とリチウムの配位数の関係を表した模式図を示した. Figure 2-10 においてStage n と表されている n の値は隣り合ったリチウムで挟まれているグラフェン層の数を示している. Stage 1 から Stage 4 はすべて秩序を持った位置にリチウムが配意されているが, これらとは別に無秩序な構造を持ったStage 1' および Stage 2L が存在する.

Figure 2-11に303.15Kにおけるグラファイト負極の平衡電極電位 E^{eq} の濃度依存性と平衡電極電位の傾き $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$ の変化を示した. Figure 2-11 (a) よりグラ

ファイト負極において、3つの濃度領域で二相共存領域が存在することが分かった。濃度とステージ構造との対応は図中に示した。また、Stage 3 および Stage 4 間の二相領域については未だ報告されていない。活物質内リチウム濃度に対する平衡電極電位の傾き $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$ は、非常にばらついているがこれは二相共存領域による影響だといえる。一方で、Figure 2-7 (b) に平衡電極電位に対する $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$ の変化を示しているが、二相共存領域に対応する3つシャープなピークが確認できた。

2.4 結言

LiCoO₂正極、LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極ならびにグラファイト負極について試験電極の作成、実験セルの組み立てを行い、間欠的に定電流を印加および緩和過程を繰り返し、測定を行う GITT法および微少な定電流を用いて擬似的な平衡電極電位を測定する準平衡法を用いて平衡電極電位の濃度依存性を調べた。はじめに、GITT法と準平衡法で得られた平衡電極電位の濃度依存性について比較を行い GITT法の測定条件の妥当性を確認すると共に、LiCoO₂正極、LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極ならびにグラファイト負極の平衡電極電位の濃度依存性について再現性を得ることができた。そして、平衡電極電位曲線ならびに平衡電極電位の傾き $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$ を用いてそれぞれの電極について結晶構造が変化する構造相転移と関連性を調べた。その結果、LiCoO₂正極の hex I – hex II の構造相転移の存在を確認することができた。また、LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極は全ての濃度領域において単一相で充放電過程が進行することが分かった。一方、グラファイト負極についてはステージ構造と平衡電極電位曲線の関連性を確認することができた。

Table 2-1 活物質材料の物性と作成した電極の仕様

	LiCoO ₂	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	LiC ₆ (Graphite)
Molecular weight M_B (g mol ⁻¹)	97.87	95.8	12
Average diameter d (cm)	6.8×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.2×10^{-3}
Density ρ (g cm ⁻³)	5.06	4.7	2.26
Theoretical capacity (mA g ⁻¹)	274	277	372
Weight of active material w (g)	$2.353 \times 10^{-2} \pm 0.288 \times 10^{-2}$	$1.768 \times 10^{-2} \pm 0.137 \times 10^{-2}$	$9.30 \times 10^{-3} \pm 0.45 \times 10^{-3}$
Thickness of electrode z_0 (cm)	$6.74 \times 10^{-3} \pm 1.12 \times 10^{-3}$	$5.16 \times 10^{-3} \pm 0.30 \times 10^{-3}$	$5.58 \times 10^{-3} \pm 0.45 \times 10^{-3}$
Area of current collector S (cm ²)	2.01		

Table 2-2 GITT 測定実験および準平衡法を用いた測定実験における実験条件

	LiCoO ₂				LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	LiC ₆ (Graphite)
T (K)	283	293	303	313	303	303
<i>For GITT measurement</i>						
I_{app} (mA)	0.273	0.277	0.109	0.496	0.287	0.144
τ (min)	10				20	10
Relaxation time (min)	50					
w (g)	1.950×10^{-2}	1.980×10^{-2}	1.620×10^{-2}	3.550×10^{-2}	2.066×10^{-2}	8.64×10^{-3}
z_0 (cm)	3.90×10^{-2}	3.30×10^{-2}	2.40×10^{-2}	8.10×10^{-2}	6.43×10^{-2}	3.50×10^{-2}
Q_t (mAh)	4.542	4.611	3.773	8.268	5.733	3.214
<i>For open-circuit voltage measurement under 1/100C</i>						
I_{app} (mA)	0.022	0.022	0.050	0.036	0.036	0.025
w (g)	1.540×10^{-2}	1.610×10^{-2}	3.560×10^{-2}	2.600×10^{-2}	3.070×10^{-2}	8.19×10^{-3}
z_0 (cm)	2.70×10^{-2}	3.75×10^{-2}	8.30×10^{-2}	6.06×10^{-2}	7.24×10^{-2}	3.05×10^{-2}
Q_t (mAh)	3.587	3.750	8.291	6.055	7.243	3.0474

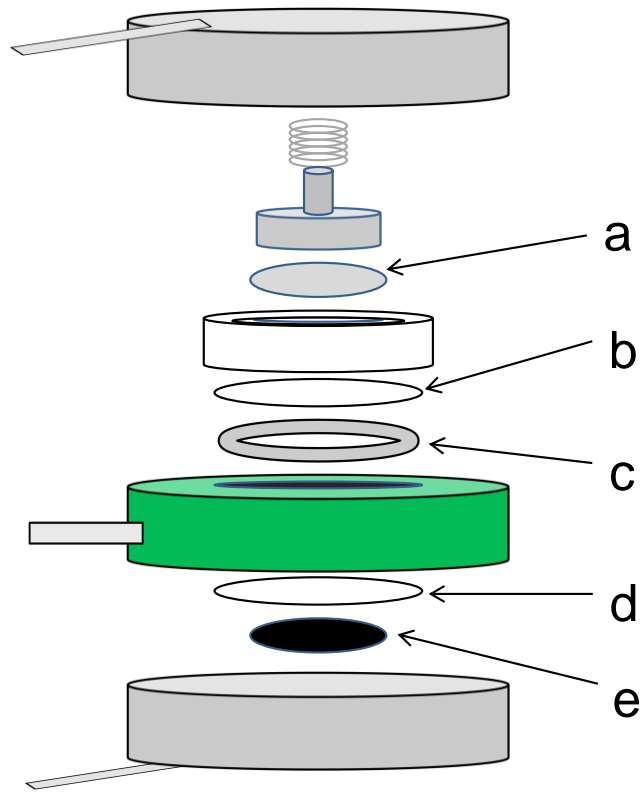


Figure 2-1 三極セルの模式図

(a : Counter electrode, b : Separator, c : Reference electrode, d : Separator,
e : Sample Electrode)

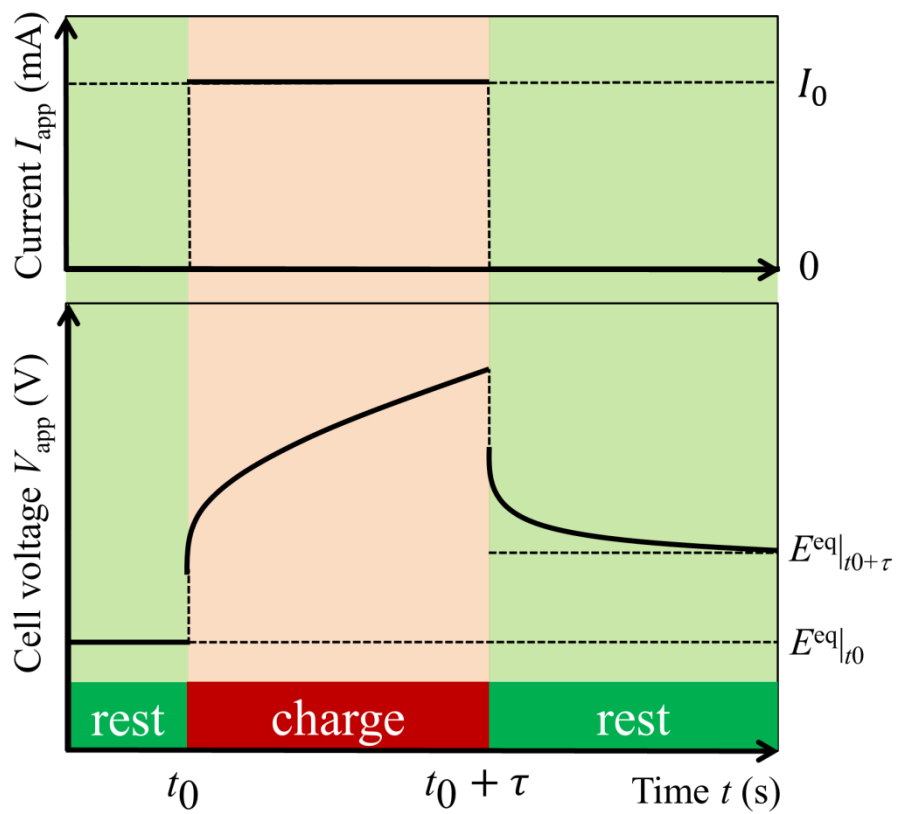


Figure 2-2 GITT法における定電流ステップおよび緩和過程の電位変化

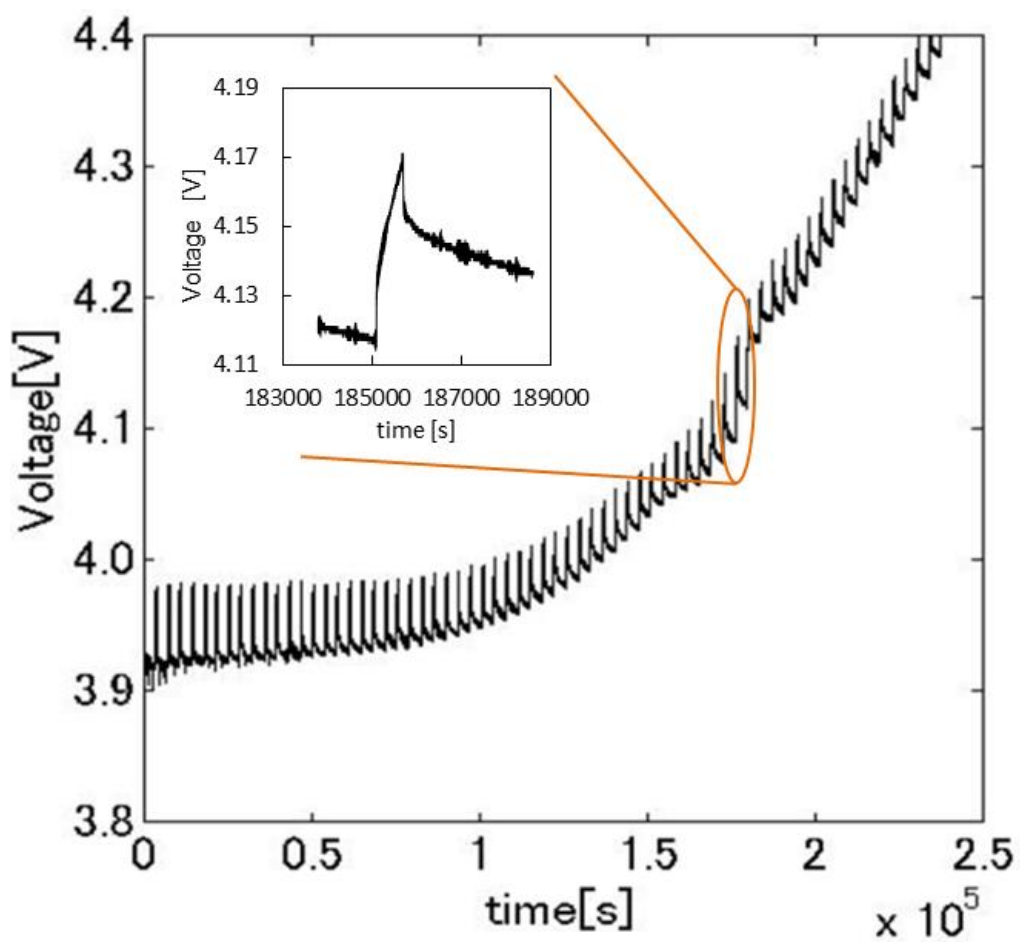


Figure 2-3 GITT法における電位の時間変化

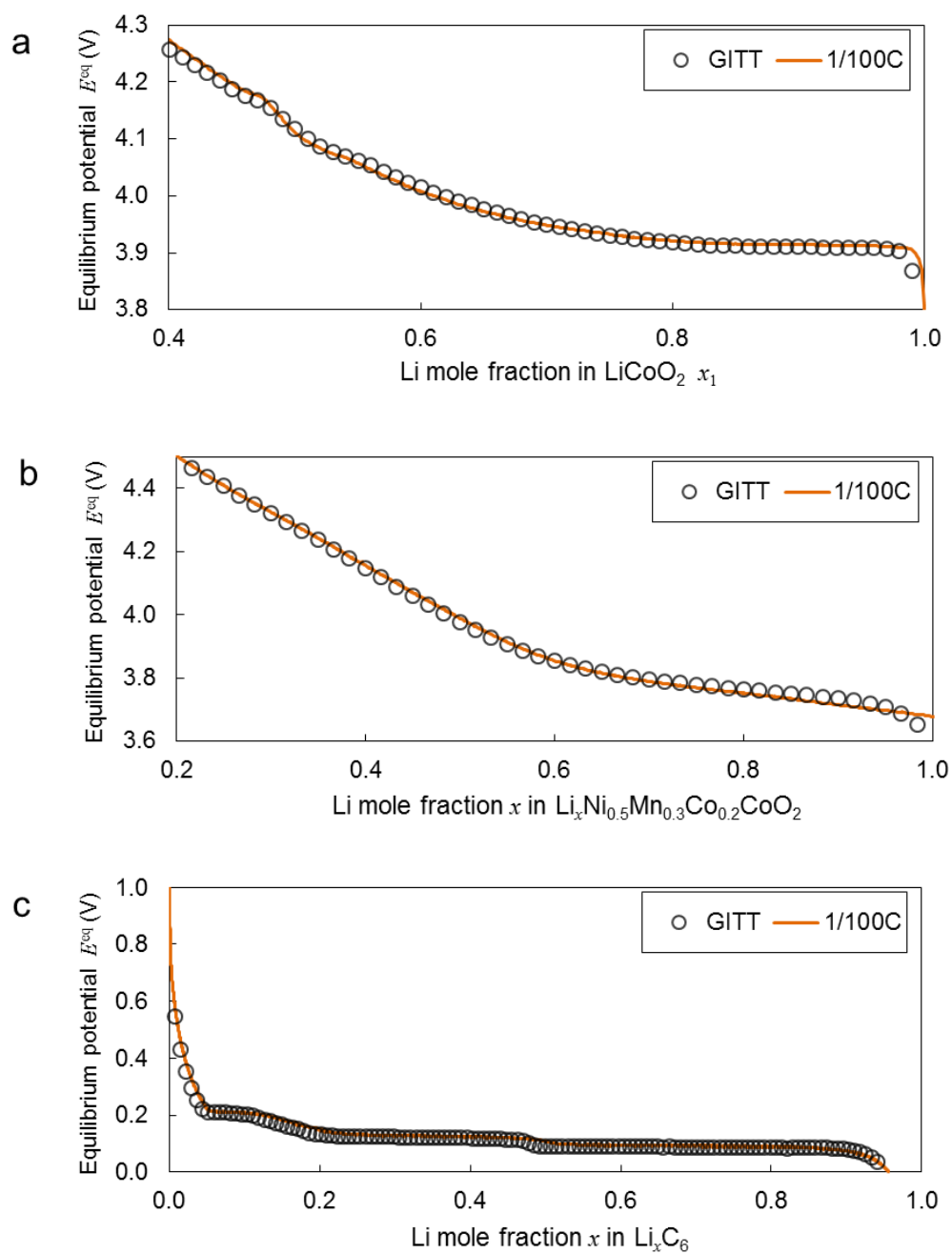


Figure 2-4 303.15KにおけるGITT法ならびに準平衡法（1/100C）で得られた平衡電極電位の比較.

(a) LiCoO₂正極, (b) LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極, (c) グラファイト負極.

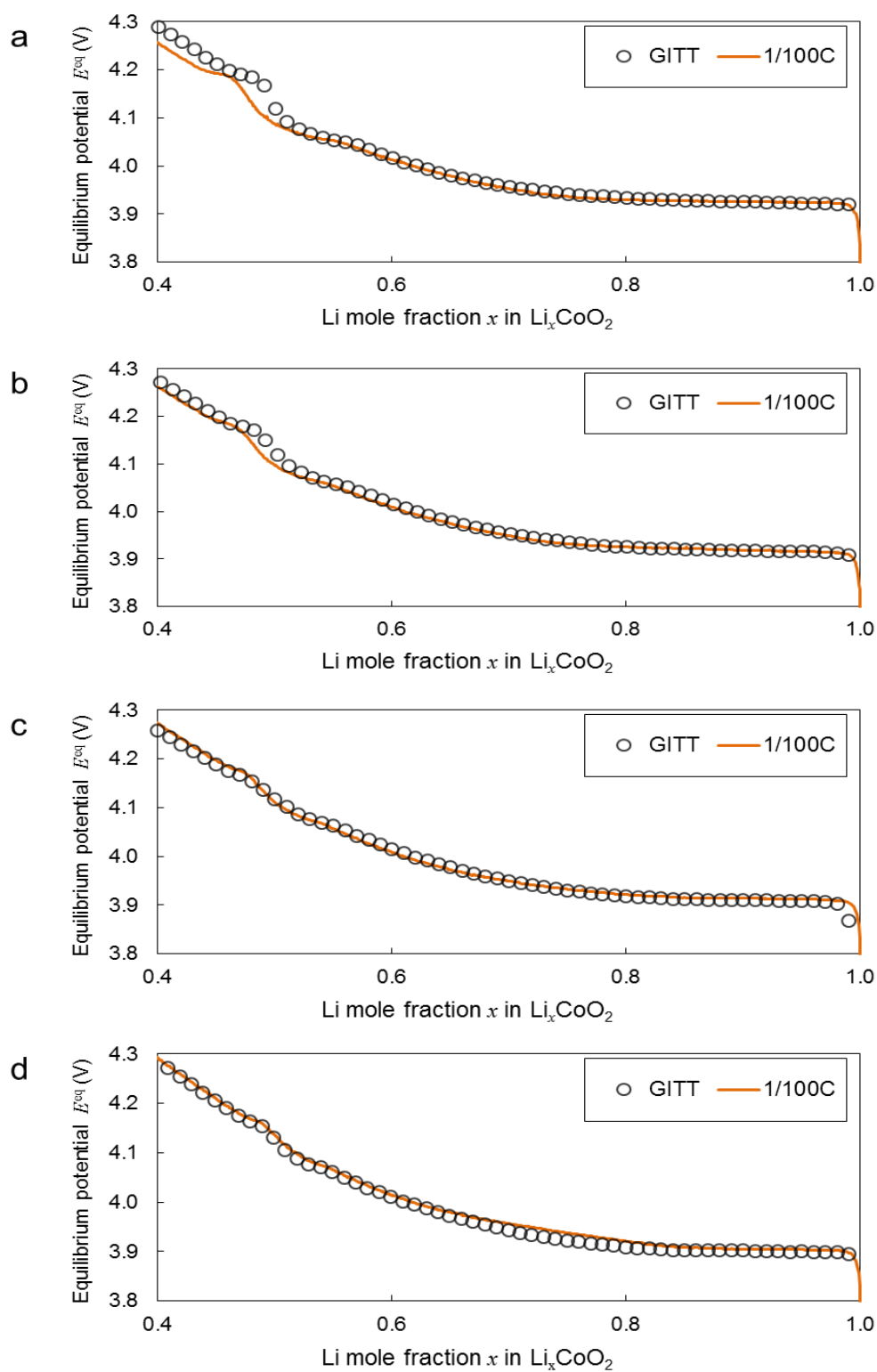


Figure 2-5 LiCoO_2 正極におけるGITT法ならびに準平衡法（1/100C）で得られた平衡電極電位の比較.

(a) 283.15K, (b) 293.15K, (c) 303.15K, (d) 313.15K.

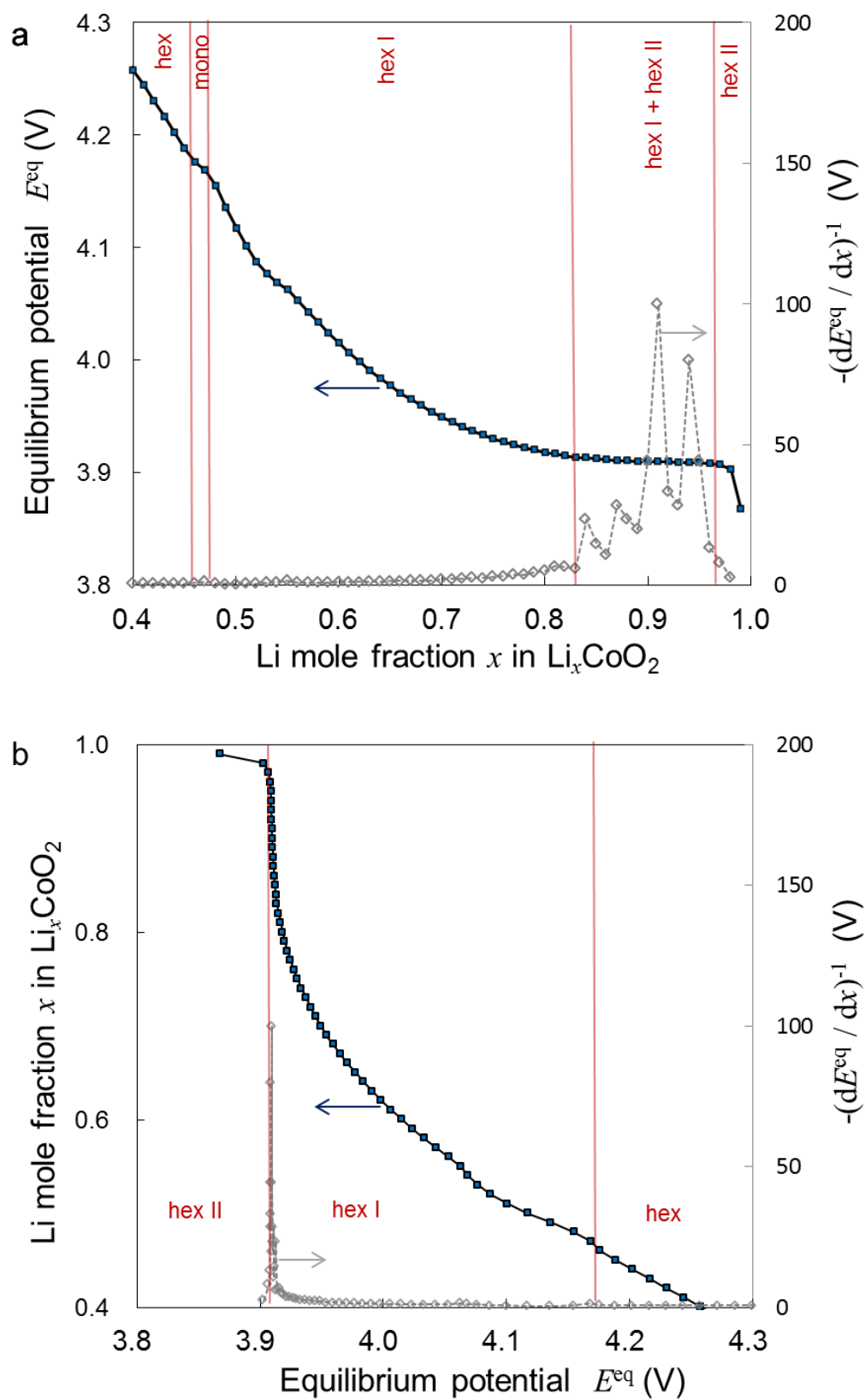


Figure 2-6 LiCoO_2 正極における平衡電極電位 E^{eq} の濃度依存性と結晶構造変化

(a) x vs. E^{eq} , $-(dE^{\text{eq}}/dx)^{-1}$, (b) E^{eq} vs. x , $-(dE^{\text{eq}}/dx)^{-1}$.

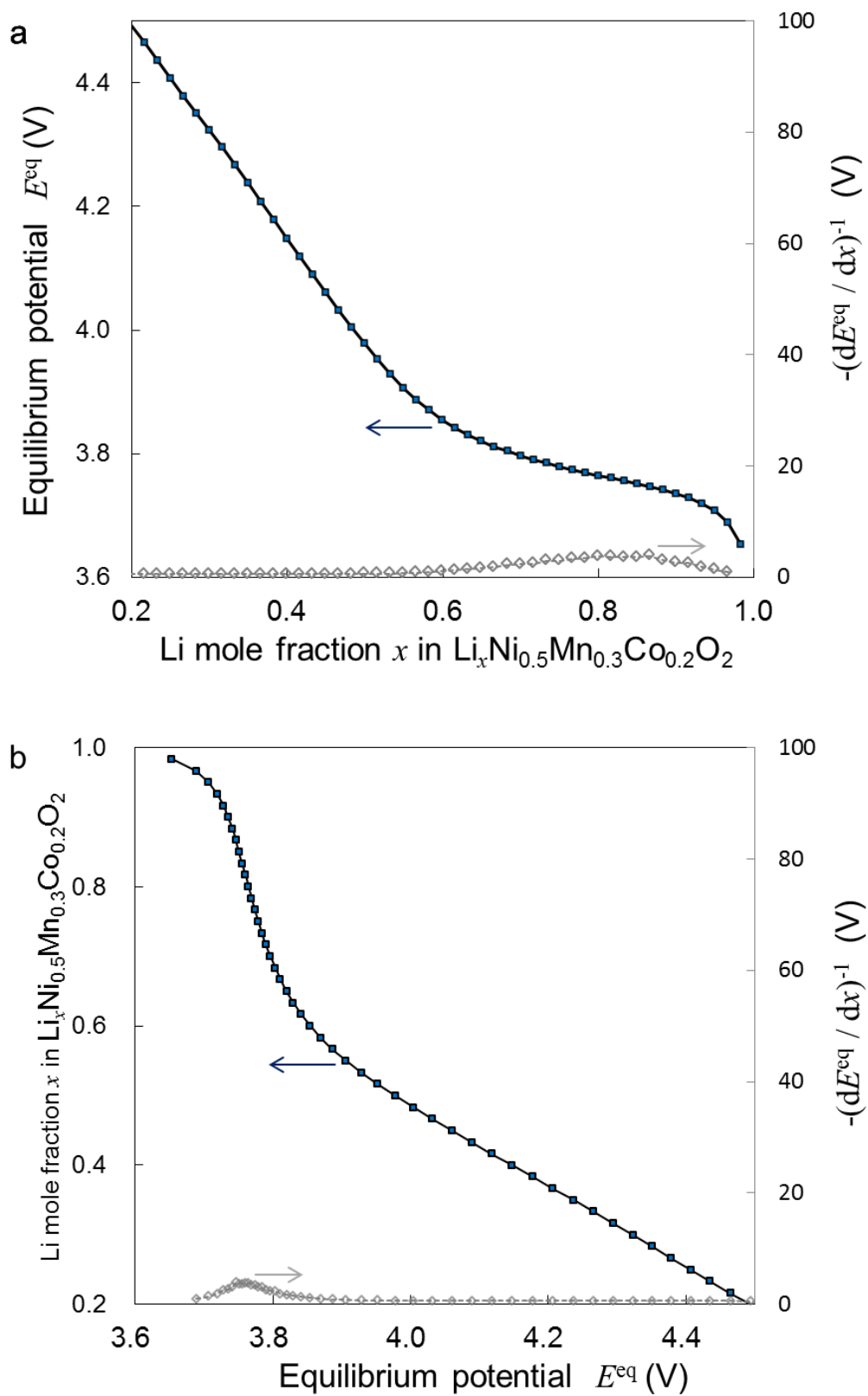


Figure 2-7 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極における平衡電極電位 E^{eq} の濃度依存性

(a) x vs. E^{eq} , $-(dE^{\text{eq}}/dx)^{-1}$, (b) E^{eq} vs. x , $-(dE^{\text{eq}}/dx)^{-1}$.

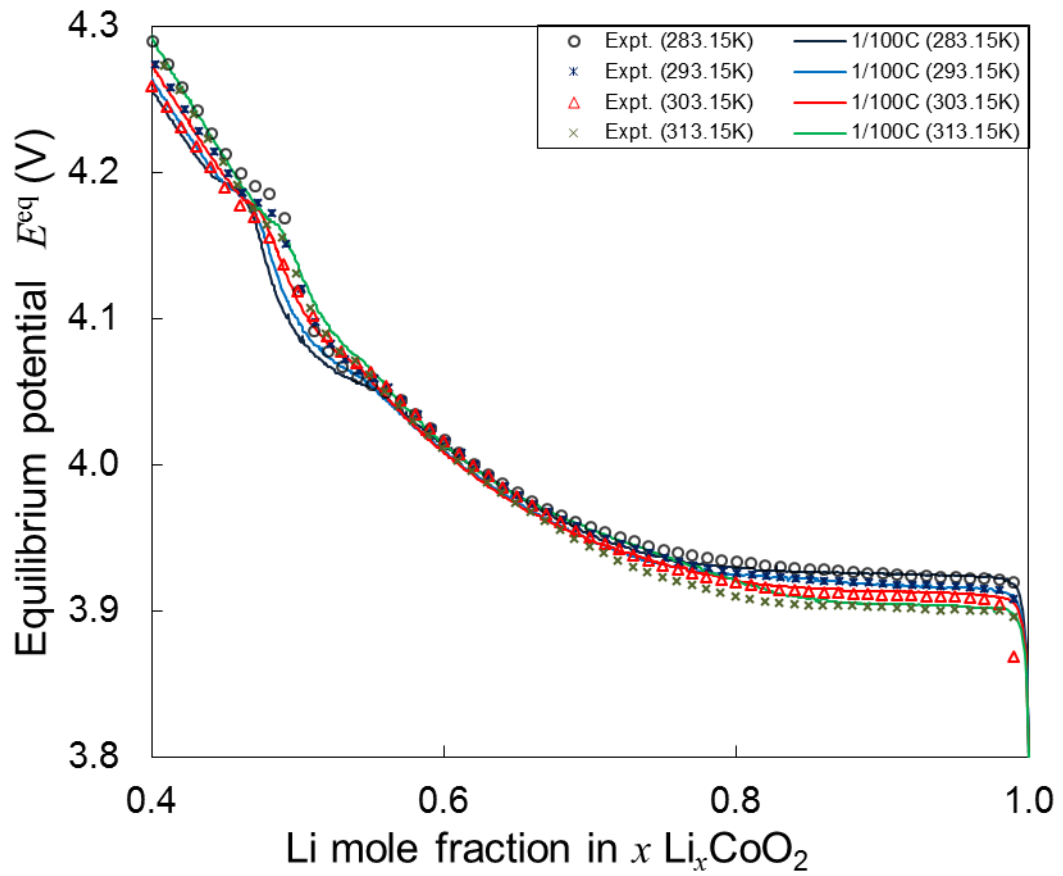


Figure 2-8 LiCoO_2 正極における平衡電極電位 E^{eq} の温度依存性

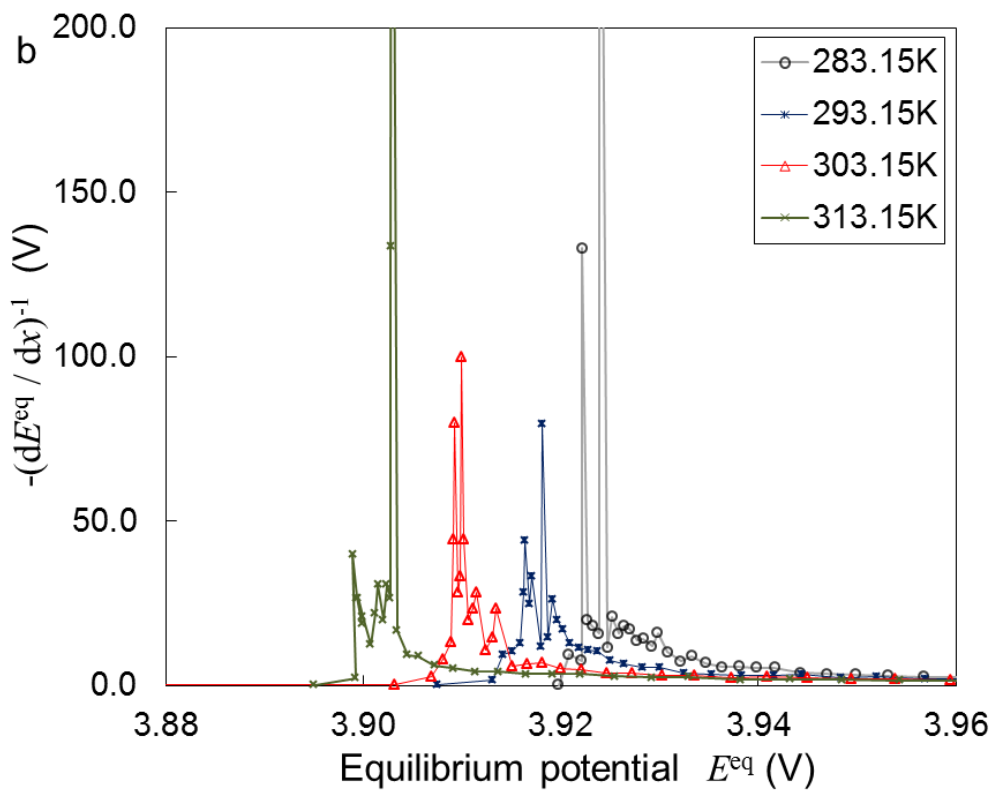
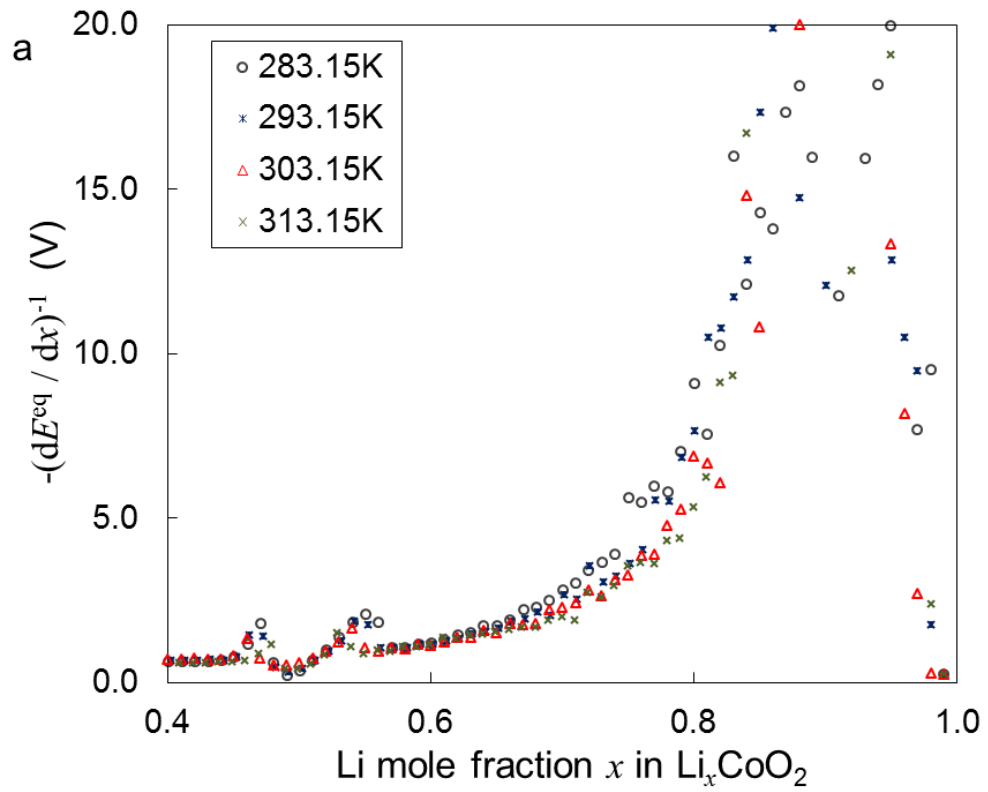


Figure 2-9 各温度における LiCoO_2 正極の $-(dE^{\text{eq}}/dx)^{-1}$ のプロットと構造相転移が生じる平衡電極電位の温度依存性

(a) x vs. $-(dE^{\text{eq}}/dx)^{-1}$, (b) E^{eq} vs. $-(dE^{\text{eq}}/dx)^{-1}$.

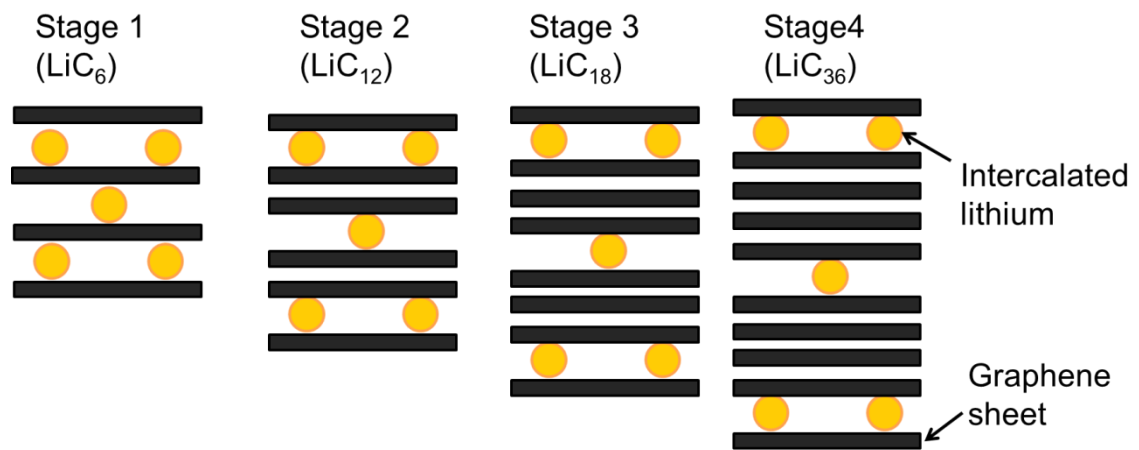


Figure 2-10 グラファイト負極におけるステージ構造とリチウム配位数の変化

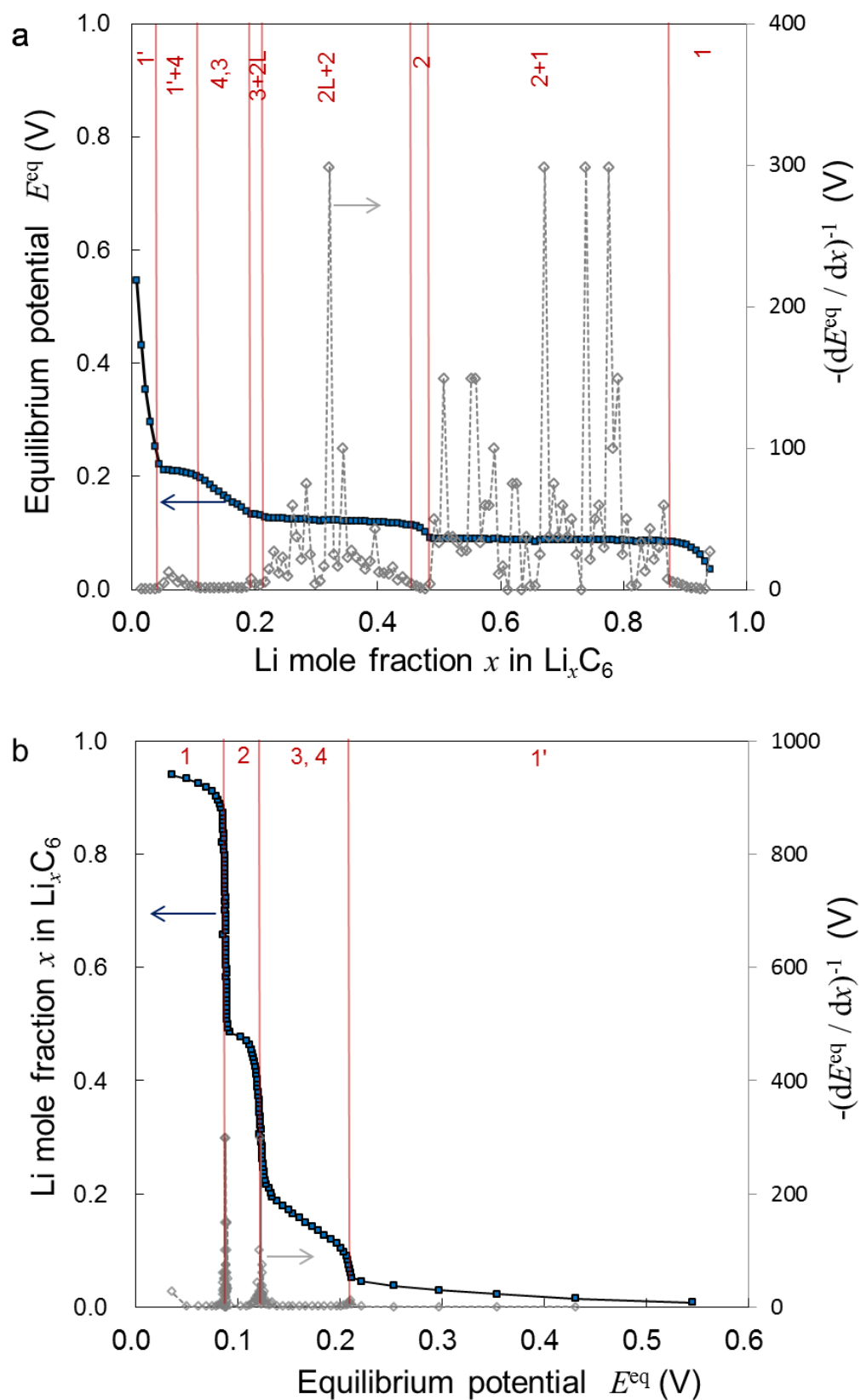


Figure 2-11 グラファイト負極における平衡電極電位 E^{eq} の濃度依存性とステージング現象

(a) x vs. E^{eq} , $-(dE^{\text{eq}}/dx)^{-1}$, (b) E^{eq} vs. x , $-(dE^{\text{eq}}/dx)^{-1}$.

Reference

- [1] M. W. Verbrugge, B. J. Koch, Modeling lithium intercalation of single-fiber carbon microelectrode, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 600.
- [2] D. K. Karthikeyan, G. Sikha, R. E. White, Thermodynamic model development for lithium intercalation electrodes, *J. Power Sources* 185 (2008) 1398.
- [3] G. G. Botte, R. E. White, Modeling lithium intercalation in a porous carbon electrode, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A54.
- [4] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, Formation of lithium-graphite intercalation compounds in nonaqueous electrolytes and their application as a negative electrode for a lithium ion (shuttlecock) cell, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2490.
- [5] J. M. Taarascon, G. Vaughan, Y. Chabre, L. Seguin, M. Anne, P. Strobel, G. Amatucci, *In situ* structural and electrochemical study of $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ metastable oxides prepared by soft chemistry, *J. Solid State Chem.* 147 (1999) 410.
- [6] Z. Chen, Z. Lu, J. R. Dahn, Staging phase transitions in Li_xCoO_2 , *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1604.
- [7] M. Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur, C. Delmas, The insulator-metal transition upon lithium deintercalation from LiCoO_2 : electronic properties and ^7Li NMR. *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1135.
- [8] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, Formation of lithium-graphite intercalation compounds in nonaqueous electrolytes and their application as a negative electrode for a lithium ion (shuttlecock) cell, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2490.
- [9] R. Yazami, Y. Reynier, Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite, *J. Power Sources* 153 (2006) 312.

3 章 GITT 法に基づいた

活物質内リチウムの化学拡散係数の推算

3.1 研究の背景

定電流滴定法（Galvanostatic Intermittent Titration Technique, GITT）によって得られる，定電流ステップを印加した際の電位変化ならびに緩和過程の電位変化を含んだ電位曲線を解析することによって，活物質内リチウムの化学拡散係数を推算できる[1-3]. 本章では，GITT 測定で得られた電位曲線より化学拡散係数の推算方法を示し，活物質材料の構造相転移と関連づけて考察を行った．

活物質内リチウムの化学拡散係数は電極活物質材料の輸送物性のひとつであり，充放電過程における作動電圧や容量の電流値依存性に大きく係わる重要な物性値である．これまでに，様々な電極活物質について GITT 法を含んだ多様な電気化学測定法によって活物質内リチウムの拡散係数が測定されている．しかしながら，GITT 法によって使用されている化学拡散係数の推算式は，直交座標系に基づいたものであり，活物質粒子に適用できるような球座標系に基づいた化学拡散係数の推算式は報告されていない．そこで，本研究では Suvaramanian[4]によって報告されている直交座標系ならびに球座標系における拡散方程式の級数解を用いて化学拡散係数推算式の導出を行った．そして，得られた化学拡散係数推算式を用いて， LiCoO_2 正極および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極，グラファイト負極それぞれについて化学拡散係数の推算を行い，直交座標系の推算式と比較することで推算式の妥当性について検討を行った．さらに， LiCoO_2 正極内リチウムの化学拡散係数について温度依存性を調べた．

3.2 理論

3.2.1 球座標系拡散方程式における級数解に基づいた化学拡散係数推算式

電流を印加しているタイムステップ τ の間，活物質内リチウムの化学拡散係数 D_{12}^{eff} が一定 ($D_{12}^{\text{eff}} = D_{12}$) であると近似できる場合，活物質粒子内リチウム拡散は以下の拡散方程式で表される．

$$\frac{\partial x_1(t, \bar{r})}{\partial t} = \frac{D_{12}}{r_0^2 \bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r}^2 \frac{\partial x_1(t, \bar{r})}{\partial \bar{r}} \right) \quad (3-1)$$

ここで、 $\bar{r} = r/r_0$ は無次元距離であり、 r は球座標、 r_0 は平均の活物質粒子半径である。 $x_1(t, \bar{r}) = c_1(t, \bar{r})/c_1^{\max}$ は電極活物質内リチウムの組成であり、 $c_1(t, \bar{r})$ は活物質内リチウム濃度、 c_1^{\max} は活物質内に挿入されるリチウムの最大濃度をそれぞれ表している。拡散方程式の解析に必要な初期条件は次式で表される。

$$\text{I.C.} \quad x_1(0, \bar{r}) = x_1^0 \quad \text{at } t=0 \quad (3-2)$$

ここで、 x_1^0 は電流印加前の活物質内リチウム組成を表している。また、活物質粒子の中心ならびに活物質-電解質界面における境界条件は次式らを用いて表される。

$$\text{B.C.1} \quad \frac{\partial x_{1,j}(t, 0)}{\partial \bar{r}} = 0 \quad \text{at } \bar{r} = 0, t > 0$$

$$\text{B.C.2} \quad -D_{12}c_1^{\max} \frac{\partial x_1(t, 1)}{\partial \bar{r}} = \frac{\pm I_{\text{app}} r_0}{sF} \quad \text{at } \bar{r} = 1, t > 0 \quad (3-3)$$

ここで、 I_{app} は印加電流値であり充電時において正の値を、放電時において負の値を持つ。また、 F はファラデー定数であり、 s は多孔質電極内活物質粒子の全表面積である。式(3-1)–(3-3)で表される拡散方程式の解については級数項を含んだ近似解が報告されており、活物質-電解質界面における活物質内リチウム濃度変化は以下のように表される[4]。

$$x(t, 1) = x_0 - \frac{\pm I_{\text{app}} r_0}{sF c_1^{\max} D_{12}} \left[\frac{3D_{12}t}{r_0^2} + \frac{1}{5} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\lambda_n^2 D_{12}t}{r_0^2}\right) \frac{1}{\lambda_n^2} \right] \quad (3-4)$$

ここで、 λ_n は $\lambda_n = \tan(\lambda_n)$ の固有値である。

電流を印加するタイムステップ τ における活物質内リチウムの組成変化量 δ について、

$$\delta = c_1^{\max} V_M [x(t, 1) - x_0] = \frac{|I_{\text{app}}| \tau M_B}{Fw} \quad (3-5)$$

と定義することができる。ここで、 V_M は活物質材料のモル体積であり、 M_B は活物質材料の分子量、 w は多孔質電極に含まれる総活物質重量を表している。また、Fig.3-1に示したよう時間 \sqrt{t} に対して電位変化をプロットすると定電流を印加

している間の電位の傾きはほぼ直線的に変化していることがわかる．そのため，電流印加時間 t に対する電位の傾き dE/dt に関して以下の近似が採用できる．

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{2\sqrt{t}} \frac{dE}{d\sqrt{t}} \approx \frac{\Delta E_t}{2\tau} \quad (3-6)$$

さらに，活物質内組成の変化量が十分に小さく平衡電極電位変化を一次関数で近似できると仮定すれば，

$$\frac{dE}{dt} = V_M c_1^{\max} \frac{dx}{dt} \frac{dE}{\delta} \approx V_M c_1^{\max} \frac{dx}{dt} \frac{\Delta E_s}{\delta} \quad (3-7)$$

の関係を導くことができる．電位変化 ΔE_t および ΔE_s についてはFig.3-2に図示した．式(3-6)および式(3-7)から，次式の関係が得られる．

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\delta}{2V_M c_1^{\max} \tau} \frac{\Delta E_t}{\Delta E_s} \quad (3-8)$$

一方で，式(3-4)から導かれる活物質表面におけるLi濃度変化 dx/dt は以下のよう表される．

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{\pm I_{\text{app}} r_0}{s F c_1^{\max} D_{12}} \left[\frac{3D_{12}}{r_0^2} + \frac{2D_{12}}{r_0^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\lambda_n^2 D_{12} t}{r_0^2}\right) \right] \quad (3-9)$$

ここで，右辺第二項目は $Dt/r_0^2 \ll 1$ の場合において，

$$\sum \exp\left(-\frac{\lambda_n^2 D_{12} t}{r_0^2}\right) \approx \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_{12} t}{r_0^2}\right)^{-0.5} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (3-10)$$

と近似できる．さらに，活物質粒子が完全な球体であると仮定した場合，多孔質電極内活物質粒子の全表面 s は次式で近似することができる．

$$s = \frac{3w}{r_0 \rho} \quad (3-11)$$

ここで， ρ は活物質材料の密度である．式(3-8)に式(3-9) - (3-11)を代入し，整理すれば以下の活物質内リチウムの化学拡散係数 D_{12}^{eff} の推算式が導かれる．

$$D_{12}^{\text{eff}} = \frac{r_0^2}{\tau} \left[\frac{2/\sqrt{\pi}}{3(\Delta E_t/\Delta E_s) - 2(3-\sqrt{\pi})} \right]^2 \quad (3-12)$$

球座標系によって推算された活物質内リチウムの化学拡散係数は $D_{\text{eff}}^{\text{Spherical}}$ と定義

した.

3.2.2 直交座標系に基づいた化学拡散係数推算式

活物質粒子を平板電極に見立てた場合、活物質粒子内リチウム拡散は以下の支配方程式で表される.

$$\frac{\partial x_1(t, \bar{L})}{\partial t} = \frac{D_{12}}{L_0^2} \frac{\partial^2 x_1(t, \bar{L})}{\partial \bar{L}^2}$$

I.C. $x_1(0, \bar{r}) = x_1^0$ at $t=0$

B.C.1 $\frac{\partial x_{1,j}(t, 0)}{\partial \bar{r}} = 0$ at $\bar{L}=0, t>0$

B.C.2 $-D_{12}c_1^{\max} \frac{\partial x_1(t, 1)}{\partial \bar{L}} = \frac{\pm I_{\text{app}} L_0}{sF}$ at $\bar{L}=1, t>0$ (3-13)

ここで、 $\bar{L} = L/L_0$ は無次元距離であり、 L は直交座標、 L_0 は電極厚みである. 式(3-11)で表される拡散方程式の解については、誤差関数を用いた解[1,3]と級数項を含んだ近似解[4]が報告されており、活物質-電解質界面における活物質内リチウム濃度変化はそれぞれ以下のように表される.

$$x(t, 1) = x_0 - \frac{\pm 2I_{\text{app}} \sqrt{t}}{sFc_1^{\max} \sqrt{D_{12}}} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \text{ierfc} \left[\frac{nL_0}{\sqrt{D_{12}t}} \right] + \text{ierfc} \left[\frac{(n+1)L_0}{\sqrt{D_{12}t}} \right] \right\} \quad (3-14)$$

$$x(t, 1) = x_0 - \frac{\pm I_{\text{app}} L_0}{sFc_1^{\max} D_{12}} \left[\frac{D_{12}t}{L_0^2} + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{12}t}{L_0^2} \right) \right] \quad (3-15)$$

特に、式(3-15)に対して活物質表面におけるLi濃度変化 dx/dt は

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{\pm I_{\text{app}} L_0}{sFc_1^{\max} D_{12}} \left[\frac{D_{12}}{L_0^2} + \frac{2D_{12}}{L_0^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{12}t}{L_0^2} \right) \right] \quad (3-16)$$

で表され、右辺第二項目は $Dt/r_0^2 \ll 1$ の場合において、

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{12}t}{L_0^2} \right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{\pi^2}{L_0^2} D_{12}t \right)^{-0.5} - \frac{1}{2} \quad (3-17)$$

と近似できる. また、平板電極における表面積 s は、(3-11)式で表される多孔質電極内活物質粒子の全表面を用いなければならない. 一方で、拡散距離 L_0 に関しては、近似的に r_0 に置き換える. 式(3-17)で表される近似を適用した場合、

式 (3-14) および (3-15) それぞれに対して 式 (3-8) - (3-11) の関係を用いて整理すれば、次式で表される同一の活物質内リチウムの化学拡散係数の推算式が得られる。

$$D_{12}^{\text{eff}} = \frac{4r_0^2}{9\pi\tau} \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (3-18)$$

ここで、直交座標型に基づいた推算式(3-17)によって推算された活物質内リチウムの化学拡散係数を $D_{\text{eff}}^{\text{Cartesian}}$ と定義した。

3.3 結果と考察

3.3.1 活物質内におけるリチウム-空孔間化学拡散係数の濃度依存性

化学拡散係数の推算では、2章で測定を行ったGITT測定で得た電位曲線を用いている。実験操作ならびに実験条件は全て2章で述べられた方法に基づいている。実験条件ならびに拡散係数の推算で必要となる活物質材料の物性値については、Table 2-1 および Table 2-2 にまとめられている。

はじめに、303.15KにおけるLiCoO₂正極およびLiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極、グラファイト負極について活物質内リチウムの化学拡散係数の濃度依存性について調べた。Figure3-3 に直交座標系ならびに球座標系の拡散方程式から導出された化学拡散係数の推算結果をそれぞれの電極について比較したグラフを示す。どの電極においても、球座標系の推算式によって求めた化学拡散係数は、直交座標系の推算式のものに比べて若干ながら大きな値を示していることが分かった。LiCoO₂正極内リチウムの化学拡散係数は、活物質内リチウム組成 $x=0.9$ 付近に極小点を持った活物質内リチウムに対する濃度依存性を有しており、約 $10^{-11}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ から約 $10^{-14}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ の間で大きく変化していることが分かった。一方で、LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極内リチウムの化学拡散係数の濃度依存性は、LiCoO₂正極に比べ小さく、 $x=0.9$ 付近に極小点を持っているものの、約 $10^{-11}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ から約 $10^{-12}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ の間で緩やかに変化していた。グラファイト負極内リチウムの化学拡散係数は、リチウム組成によって非常にばらつきが大きく約 $10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ から約 $10^{-15}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ の値が得られているが、活物質内リチウム組成に対する明確な相関が得られなかった。

次に、303.15KにおけるLiCoO₂正極およびLiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極、グラファイト負極について活物質内リチウムの化学拡散係数を平衡電極電位に対してプロットし、構造相転移と化学拡散係数の関係について調べた。Figure3-4 にそれぞれの支配方程式を用いて得られた化学拡散係数の推算結果を平衡電極電位に対してプロットし比較したグラフを示す。LiCoO₂正極では、2章において求めた二相共存領域の平衡電極電位において活物質内リチウムの化学拡散係数は急激に低下していた。一方で、構造相転移が生じないLiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極においては、平衡電極電位によらず緩やかな変化を示していた。電極内においてひとつの活物質粒子にのみ着目した場合、二相共存領域において理論的には平衡電極電位は一定の値を示すはずである。そのため、ステップ電流の印加前後の平衡電極電位差は0となり、推算式で求められる化学拡散係数の値は0あるいは発散するはずである。それにもかかわらず、推算式で求められる化学拡散係数はある値を有しているが、この推算値には構造相転移の影響が含まれており正確ではない。しかしながら、LiCoO₂正極において二相共存領域に近づくにつれ活物質内リチウムの化学拡散係数が低下する傾向が得られた。同様に、グラファイト負極についてもステージング構造の変化に伴う、3つの二相共存領域における平衡電極電位において、活物質内リチウムの化学拡散係数が急激に低下することが分かった。これらの知見は既往の研究報告からも明らかである[5, 6].

3.3.2 GITT 法に基づいた活物質内化学拡散係数の推算式の妥当性

本研究で導出した球座標系の拡散方程式から導出された化学拡散係数の推算式についてその妥当性を検討した。それぞれの電極活物質における直交座標系における級数を用いた推算式で得られた活物質内リチウムの化学拡散係数 $D_{\text{eff}}^{\text{Cartesian}}$ と球座標系で推算された相互拡散係 $D_{\text{eff}}^{\text{Spherical}}$ についての比較をFig. 3-5 に示した。LiCoO₂正極およびLiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極、そしてグラファイト負極の低電位領域 $E^{\text{eq}} < 0.2$ で $D_{\text{eff}}^{\text{Spherical}} / D_{\text{eff}}^{\text{Cartesian}}$ の値はほぼ1.0から3.0の値を示していた。一方で、グラファイト負極の高電位領域 $E^{\text{eq}} > 0.2$ では、 $D_{\text{eff}}^{\text{Spherical}} / D_{\text{eff}}^{\text{Cartesian}}$ の値はほぼ3.0以上の値を示しており直交座標系の推算式から大きく偏倚していた。以上の結果から、従来の直交座標系を用いた推算式では実際の有効化学拡散係数

より低い値が見積もられており、電極活物質粒子に対して球座標系から導いた化学拡散係数の推算式を用いることが必要だと言える。

3.3.3 LiCoO₂ 正極のリチウム-空孔間化学拡散係数の温度依存性

球座標系に基づいた推算式を用いて得られた、LiCoO₂ 正極の 283.15K, 293.15K, 303.15K, 313.15Kにおける活物質内リチウムの化学拡散係数 D_{12}^{eff} を Fig. 3-6 に示した。活物質内リチウム組成 x に対してプロットした Fig. 3-6 (a) を見ると温度の上昇に伴って化学拡散係数 D_{12}^{eff} が増大することが分かった。平衡電極電位に対する化学拡散係数のプロットを Fig. 3-6 (b) に示した。どの温度条件においても、二相共存領域に対応する平衡電極電位に近づくにつれ活物質内リチウムの化学拡散係数が低下する傾向が得られた。以上の結果から、構造相転移によって生じる二相共存領域の存在は、活物質内リチウムの化学拡散係数を低下させる原因となり、高電流条件下におけるリチウムイオン電池の容量の低下ならびに作動電圧の低下が生じる一因となることが示唆された。

3.4 結言

LiCoO₂ 正極および LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 正極、グラファイト負極それぞれについて GITT 測定で得られた電位曲線より活物質内リチウムの化学拡散係数の推算を行った。直交座標系と球座標系の拡散方程式から導かれた化学拡散係数には明確な偏倚があり、直交座標系に基づいた推算式は実際の化学拡散係数を過小に見積もっていることが分かった。活物質微粒子を含んだ多孔質電極の GITT 測定においては、本研究で導出を行った球座標系に基づいた化学拡散係数の推算式を用いることが妥当だと言える。さらに、LiCoO₂ 正極内リチウムの化学拡散係数について温度依存性を調べた。その結果、温度上昇に伴って化学拡散係数 D_{12}^{eff} が増大することが分かった。また、どの温度条件においても、二相共存領域に対応する平衡電極電位に近づくにつれ活物質内リチウムの化学拡散係数が低下することが分かった。以上の結果から、構造相転移によって生じる二相共存領域の有無は平衡電極電位だけによらず、輸送物性である活物質内リチウムの化学拡散係数においても大きな影響を及ぼしていることが明らかに

なった。

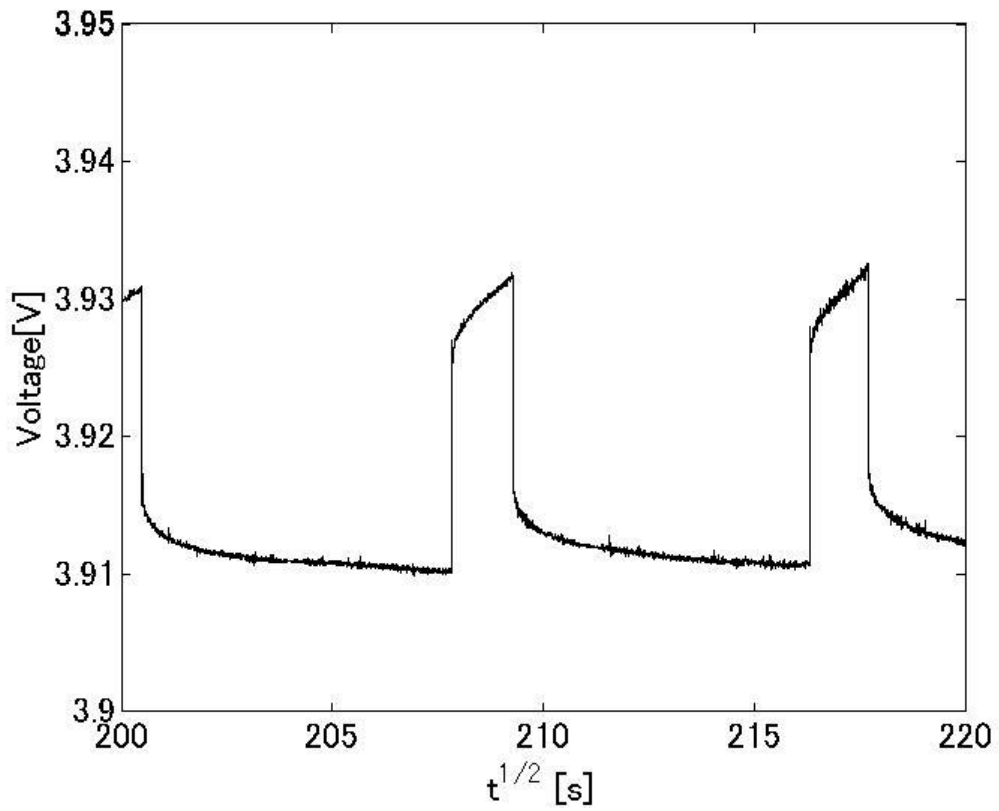


Figure 3-1 GITT法における電位の時間 \sqrt{t} に対するプロット

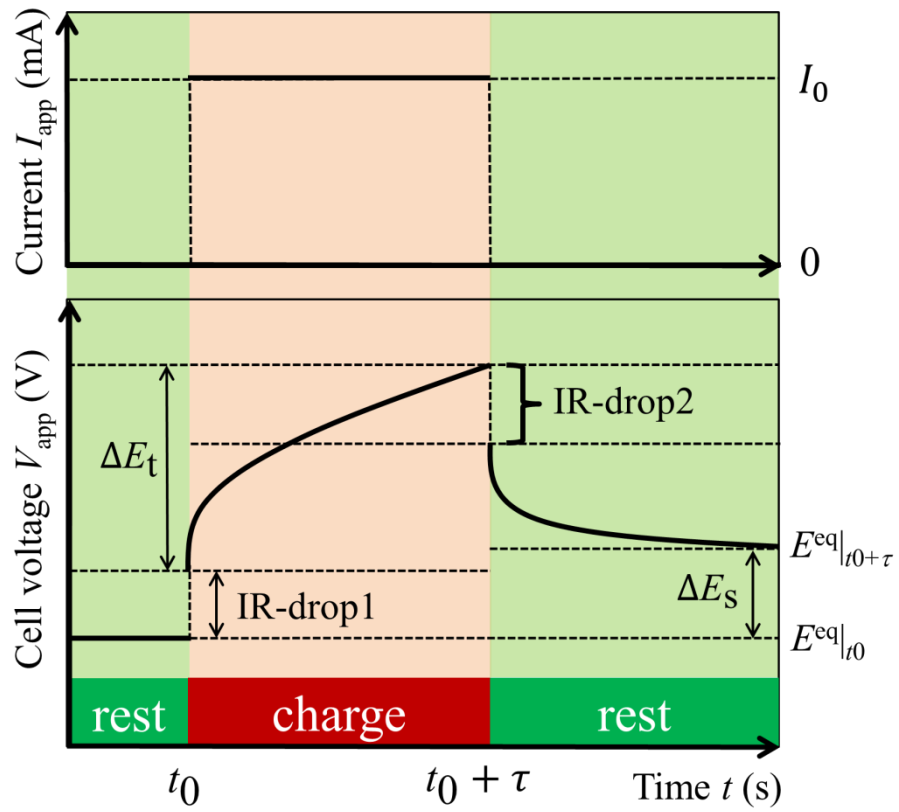


Figure 3-2 GITT法における定電流ステップおよび拡散係数の推算に用いる電位変化

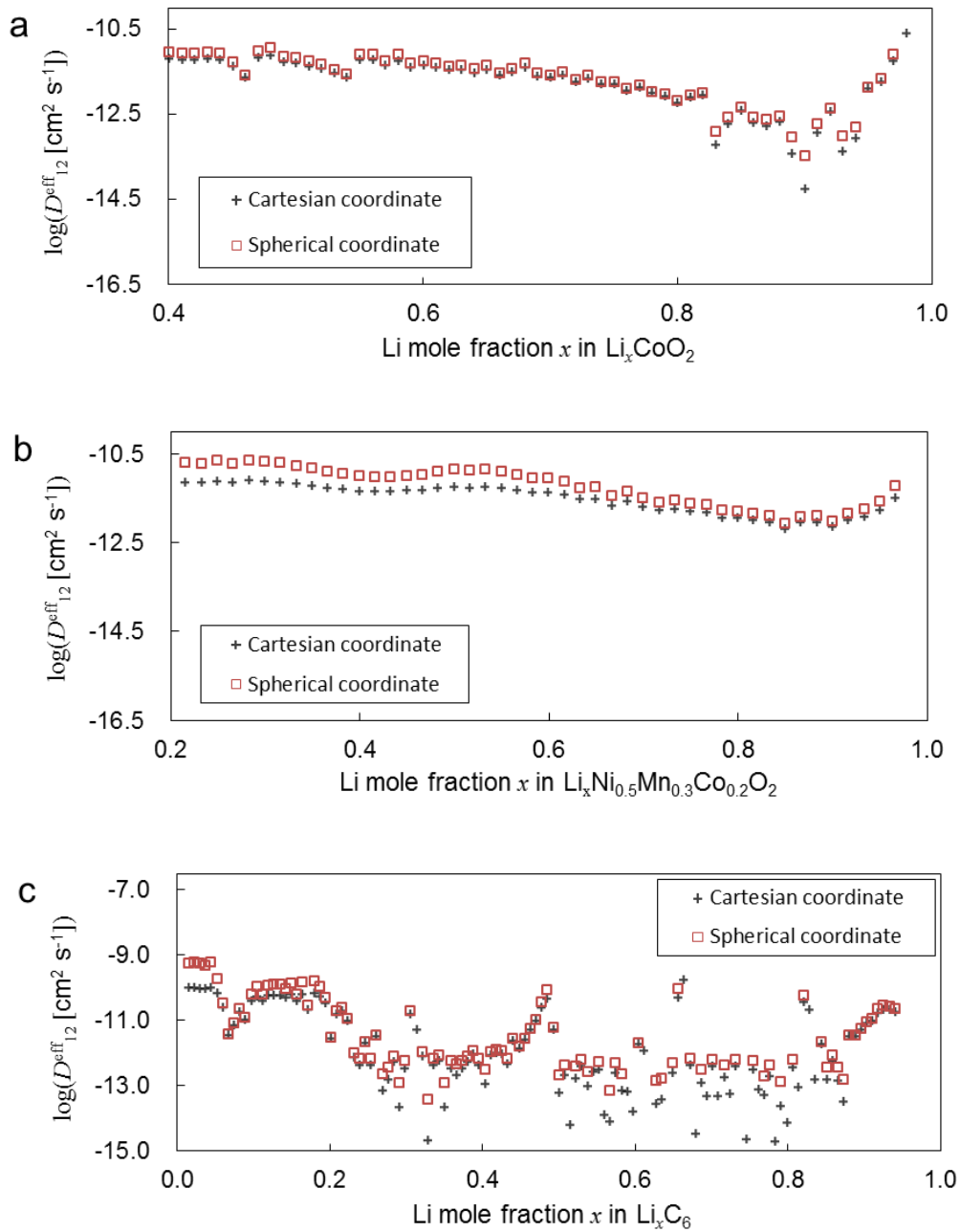


Figure 3-3 GITT測定で得られた活物質内リチウムの化学拡散係数の濃度依存性と推算式の比較 (303.15K) .

(a) LiCoO_2 正極, (b) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極, (c) グラファイト負極.

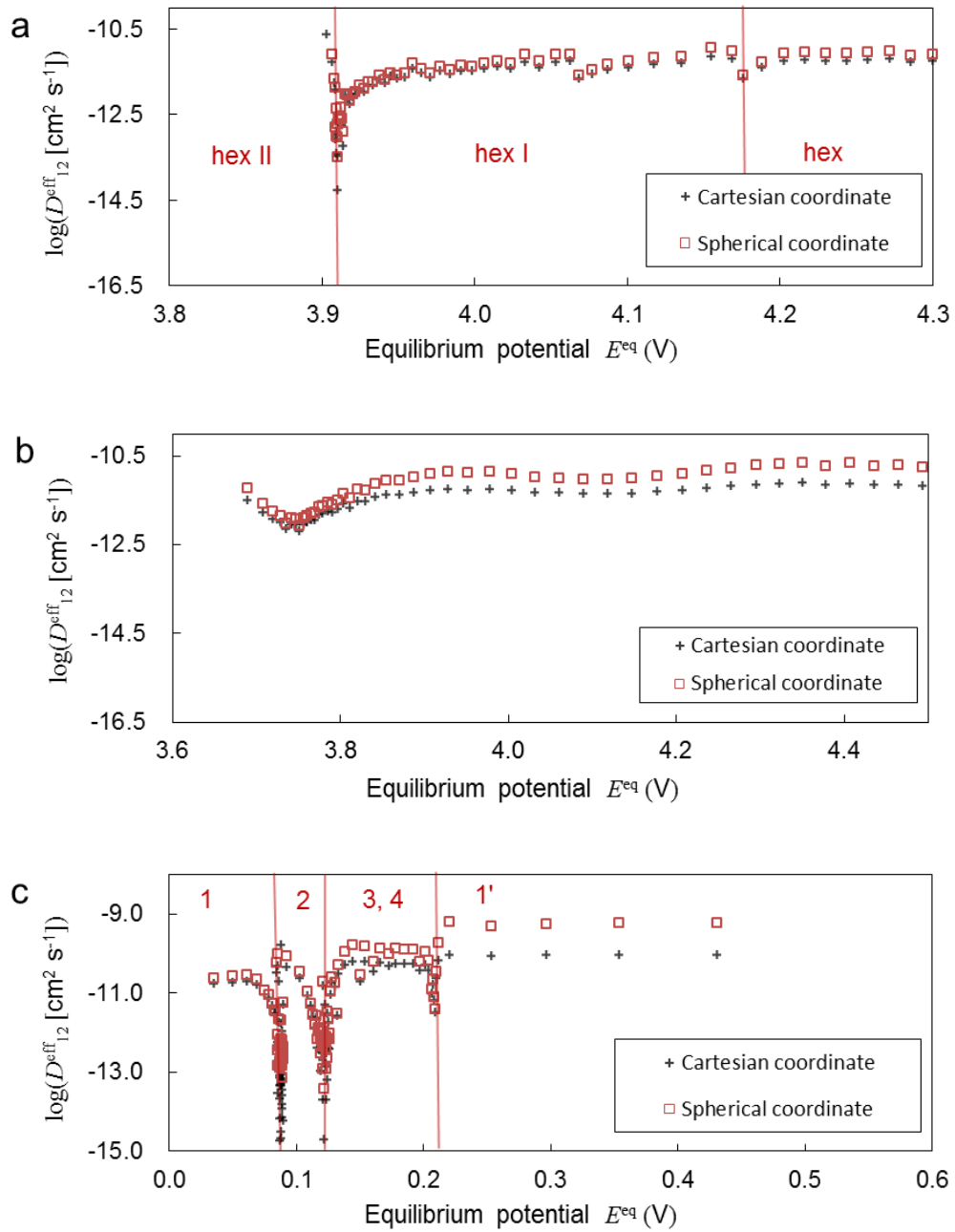


Figure 3-4 各推算式で得られた活物質内リチウムの化学拡散係数の平衡電極電位に対する変化と構造相転移との関係 (303.15K) .

(a) LiCoO₂正極, (b) LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極, (c) グラファイト負極.

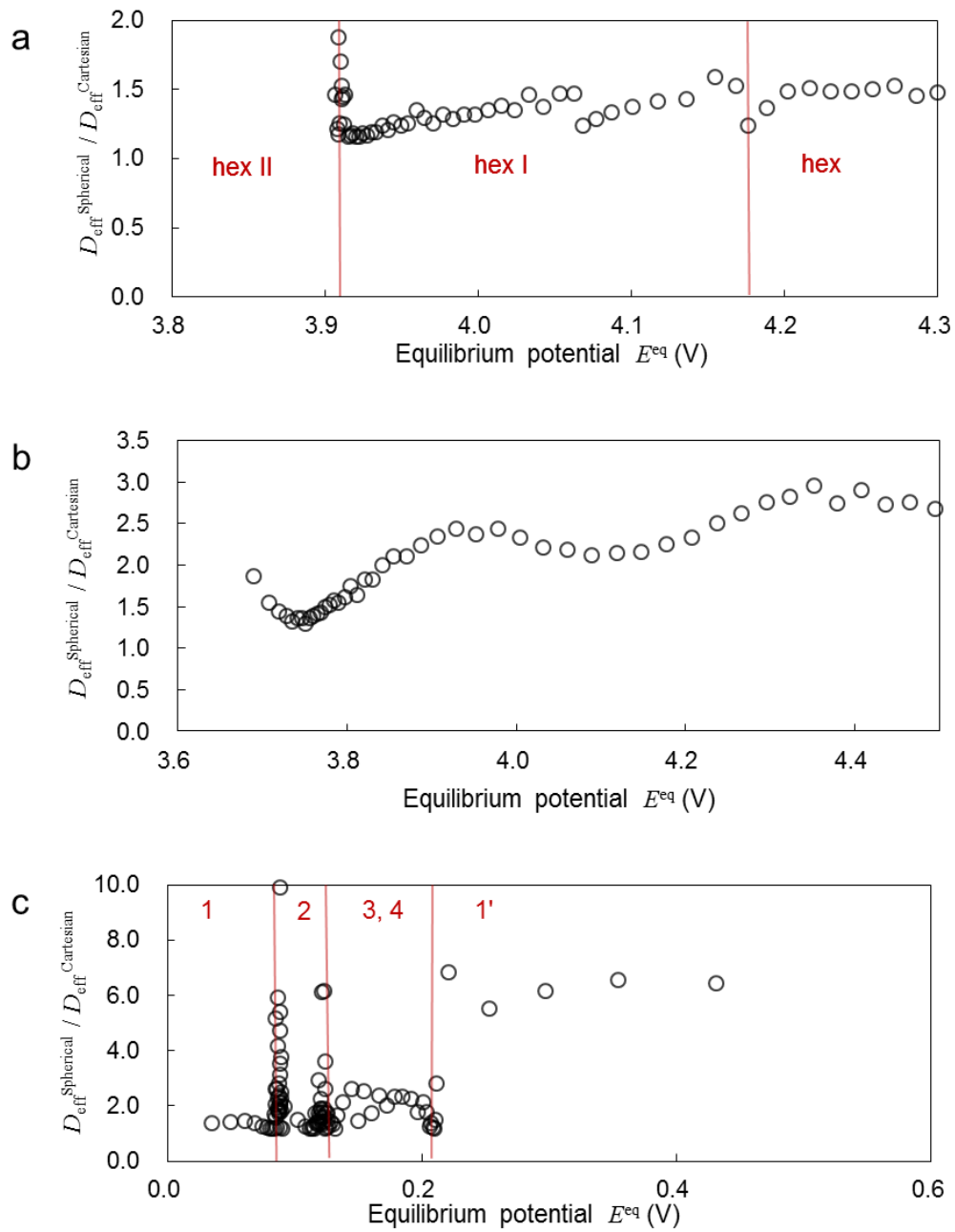


Figure 3-5 直交座標系に基づいた推算式で得られた化学拡散係数 $D_{\text{eff}}^{\text{Cartesian}}$ と球座標系に基づいた化学拡散係数 $D_{\text{eff}}^{\text{Spherical}}$ の比較 (303.15K) .

(a) LiCoO₂正極, (b) LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極, (c) グラファイト負極.

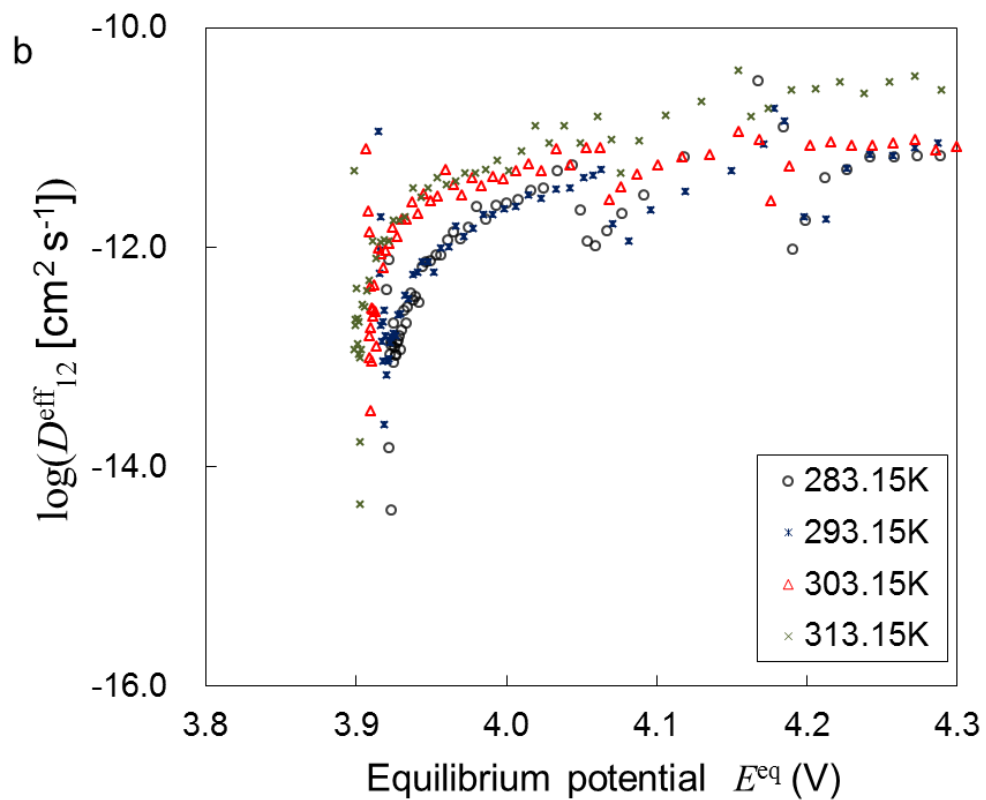
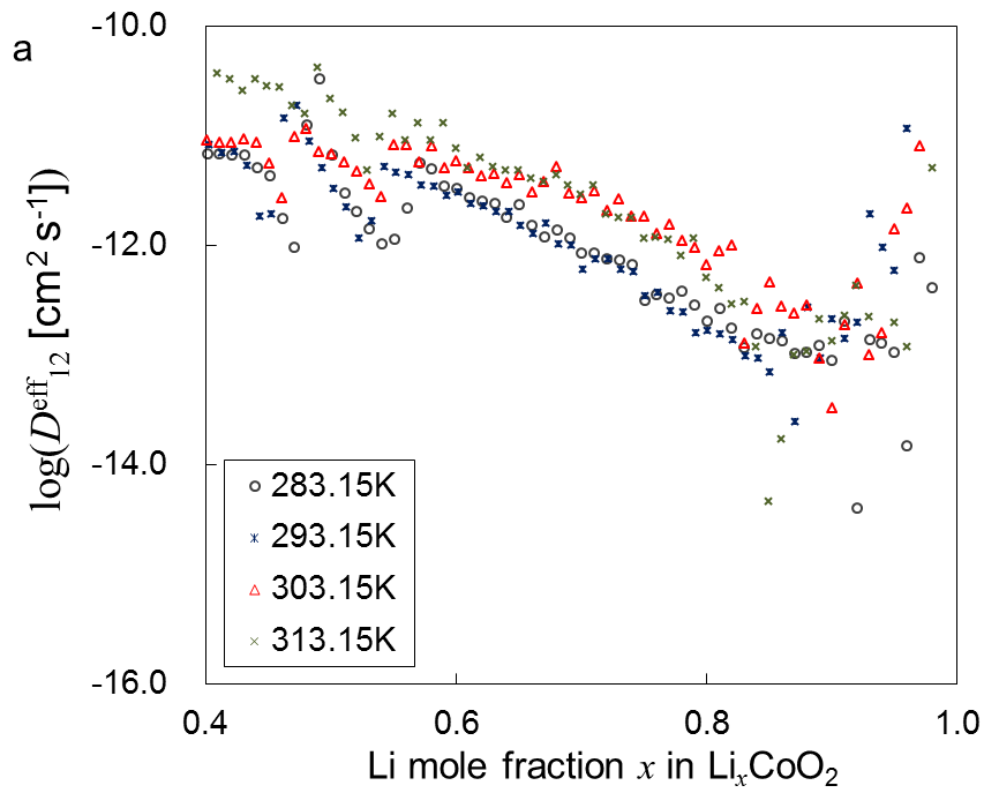


Figure 3-6 LiCoO_2 正極における相互拡散係数温度依存性の温度依存性

Reference

- [1] W. Weppner, R. A. Huggins, Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li_3Sb , *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1569.
- [2] H. Xia, L. Lu, Texture effect on the electrochemical properties of LiCoO_2 thin films prepared by PLD, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7014.
- [3] K. Gao, C. S. Dai, J. Lv, X. M. Feng, Effect of carbon contents on morphology and electrical properties of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ prepared by a vacuum solid-state method, *Russian J. Electrochem.* (2013) 1023.
- [4] V. R. Subramanian, R. E. White, New separation of variables method for composite electrodes with galvanostatic boundary conditions, *J. Power. Sources.* 96 (2001) 385.
- [5] J. Xie, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO_2 thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Solid State Ionics.* 179 (2008) 362–370.
- [6] E. Markevich, M. D. Levi, D. Aurbach, Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrode, *Electroanal. Chem.* 580 (2005) 231.

4章 活物質材料の平衡電極電位に対する熱力学的相関 および構造相転移濃度の推算

4.1 研究の背景

本章では、GITT測定実験によって得られた平衡電位曲線および活物質リチウムの化学拡散係数について熱力学的な方法論に基づいて相関を行った。また、平衡電極電位曲線を用いた構造相転移濃度の推算方法についても述べる。活物質に挿入されたリチウム組成に対する平衡電極電位の相関は充放電特性シミュレーションにおいて必要不可欠である。また、充放電シミュレーションに用いるには平衡電極電位式が挿入されたリチウム組成によって表されていないだけでなく、現在までに多くの経験式や半理論式が報告されている[1-5]。一部では、活物質内リチウムと空孔完の分子間相互作用を考慮した活量を導入したNernst式による相関が行われており、Ali [4] は過剰Gibbsエネルギーに1パラメータMargules式を用いて LiMn_2O_4 正極における平衡電極電位の相関について報告している。一方で、Karthikeyan *et al.* [5]は、 LiCoO_2 正極の平衡電極電位について7つのパラメータを用いたRedlich-Kister活量係数式で相関をおこなっている。これらの相関結果は、相関精度が非常によい物であったが、構造相転移現象については未だに考察がなされていない。

本研究では、平衡電極電位の相関によって得られた活量によって算出される混合Gibbsエネルギー曲線から構造相転移濃度の推算を行った。平衡電極電位の相関には、non-random two-liquid (NRTL) モデル[6] をによって算出される活量係数を導入したNernst式によって行った。構造相転移濃度の推算の妥当性については、GITT法で測定を行った LiCoO_2 正極の平衡電極電位曲線と LiFePO_4 正極の平衡電極電位曲線の文献値[7]との相関によって検討を行った。一方で、NRTLモデルの妥当性については、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極ならびにグラファイト負極についてのGITT法で得られた平衡電極電位曲線との相関によっても検討を行った。そして、Nernst式ならびにNRTLモデルに温度関数を導入し拡張を行い、 LiCoO_2 正極の平衡電極電位ならびに構造相転移濃度の温度依存性につい

ても相関を行った。さらに，平衡電極電位曲線との相関で得られた活量係数を用いて，GITT測定によって得られた活物質内リチウムの化学拡散係数に対しても相関を行った。

4.2 理論

4.2.1 平衡電極電位の熱力学的相関

電解質溶液－活物質界面で生じる電荷移動反応に伴った電極活物質材料へのリチウムイオンの挿入脱離反応は以下のように表される。[8, 9]



ここで， $\text{Li}^{\text{I}}(\text{b})$ は活性部位が挿入されたリチウムで占有された活物質を表し，本論文中では下付の成分番号1に対応する。また， $\text{Li}^{\text{V}}(\text{b})$ は空孔を有する活物質であり下付の成分番号2に対応する。一方で， $\text{Li}^+(\text{e})$ は電解質溶液中のリチウムイオンを表している。電荷移動反応が平衡状態にあるとき，反応に係わる全Gibbsエネルギー変化は0となり，次式が導かれる。

$$\mu_1^\circ + RT \ln a_1 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2 + \mu_{\text{Li}^+(\text{e})}^\circ + RT \ln a_{\text{Li}^+(\text{e})} + F\phi_e + \mu_{\text{e}^-(\text{b})}^\circ + RT \ln a_{\text{e}^-(\text{b})} - F\phi_b \quad (4-2)$$

ここで μ_i° は化学種*i*の標準化学ポテンシャルであり， $\mu_{\text{Li}^+(\text{e})}^\circ$ は $\text{Li}^+(\text{e})$ の標準化学ポテンシャル， $\mu_{\text{e}^-(\text{b})}^\circ$ は固相内の電子の標準化学ポテンシャルである。 a_i は化学種*i*の活量を表しており， $a_{\text{Li}^+(\text{e})}$ は $\text{Li}^+(\text{e})$ の活量， $a_{\text{e}^-(\text{b})}$ は固相内の電子の活量， F はファラデー定数を表している。活物質の平衡電極電位 E^{eq} は，電解質溶液－活物質界面における固相の電極電位 ϕ_b と溶液相の溶液電位 ϕ_e との電位差で表され，固相内電子の化学ポテンシャルを0としたとき次式のように導かれる。

$$E^{\text{eq}} = \phi_b - \phi_e = \frac{\mu_2^\circ + \mu_{\text{Li}^+(\text{e})}^\circ - \mu_1^\circ}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_2 a_{\text{Li}^+(\text{e})}}{a_1} \right) \quad (4-3)$$

溶液相の溶液電位を実験的に測定することは困難である。そのため，リチウムイオン電池の活物質材料の平衡電極電位は，リチウム金属電極に対する電位として測定されることが一般的である。リチウム金属電極における電荷移動反応は以下のように表される。



電荷移動反応が平衡状態にあるとき全体のGibbsエネルギー変化は0となる。ま

た，リチウム金属の活量は無視でき，以下の関係が得られる．

$$\mu_{\text{Li}}^{\circ} = \mu_{\text{Li}^{+}(\text{e})}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Li}^{+}(\text{e})} + F\phi_{\text{e}} - F\phi_{\text{ref}} \quad (4-5)$$

(4-5) 式を (4-3) 式に代入すれば，以下のリチウム参照電極に対する電極活物質材料の平衡電極電位式を得ることができる．

$$\begin{aligned} E^{\text{eq}} = \phi_{\text{b}} - \phi_{\text{ref}} &= \frac{\mu_{\text{Li}}^{\circ} + \mu_2^{\circ} - \mu_1^{\circ}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_2}{a_1} \right) \\ &= E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_2}{a_1} \right) \end{aligned} \quad (4-6)$$

ここで， E° は電荷移動反応の標準酸化還元電位であり， a_1 および a_2 はそれぞれリチウムが挿入された活物質と空孔を有する活物質の活量である．活物質内が理想混合状態にあるとき， a_1 および a_2 はモル分率 x_1 および x_2 に置き換えることができ，このときの平衡電極電位式はNernst式として広く知られている．リチウムイオン電池に用いられる電極活物質材料は挿入されたリチウム濃度に対してNernst式と偏倚した濃度依存性を示すため，従来のNernst式をそのまま適用することはできない．[1-5] 本研究では，電極活物質材料の平衡電極電位の濃度依存性を相関するために活量係数の導入を行った．(4-6) 式で表される平衡電極電位式について，活量係数 γ_i を用いて表せば以下のようなになる．

$$E^{\text{eq}} = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{x_2}{x_1} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right) \quad (4-7)$$

特に，活量係数式としてnon-random two-liquid (NRTL) モデル [6] の適用について検討を行った．NRTLモデルは，Renon and Prausnitz [6] によって考案された二成分混合溶液に対する相互作用モデルであり，局所組成理論に基づいている．NRTLモデルにおいて，二成分混合溶液の過剰モルGibbsエネルギー g^E は次式で表される．

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (4-8)$$

ここで，二成分相互作用パラメータ τ_{ij} および G_{ij} はそれぞれ次式で定義される．

$$\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}, \quad \tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT} \quad (4-9)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}), \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}) \quad (4-10)$$

Δg_{12} および Δg_{21} は化学種1ならびに2の異種分子間相互作用パラメータである。また、 α_{12} は混合状態の非ランダム性をあらわすパラメータである。 $\alpha_{12}=0$ の時、完全混合状態を意味する。本研究では、 α_{12} についてフィッティングパラメータとして取り扱った。NRTLモデルの活量係数式は次式で表される。

$$\begin{aligned} \ln\gamma_1 &= x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right], \\ \ln\gamma_2 &= x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \end{aligned} \quad (4-11)$$

4.2.2 構造相転移濃度と平衡電極電位の熱力学的関係

二相共存領域の濃度域が平衡電極電位の平坦領域と対応していることは、2章で既に述べた通りである。Figure 4-1 に構造相転移が生じる系における平衡電極電位と混合ギブスエネルギー g^M 曲線の間を関係を図示した。本研究において、活物質材料によらず低濃度側に生じる相を α 相と記し、高濃度側に生じる相を β 相と記す。構造相転移が生じる活物質内の組成 x_1^α ならびに x_1^β は、挿入されたりチウムと空孔の活量を用いて以下のように定義される。

$$a_1(x_1^\alpha) = a_1(x_1^\beta) \quad \text{and} \quad a_2(x_2^\alpha) = a_2(x_2^\beta) \quad (4-12)$$

一方で、混合モルGibbsエネルギーを用いれば以下のように定義される。

$$\left. \frac{dg^M}{dx_1} \right|_{x_1=x_1^\alpha} = \left. \frac{dg^M}{dx_1} \right|_{x_1=x_1^\beta} \quad \text{and} \quad \frac{d^2 g^M}{dx_1^2} \geq 0 \quad (4-13)$$

混合モルGibbsエネルギーは、活量係数を用いて次式で表される

$$g^M = RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) \quad (4-14)$$

ここで、式 (4-13) を 式 (4-7) に代入すれば、平衡電極電位と混合モルGibbsエネルギーについて以下の関係が得られ、二相共存領域において平衡電極電位が一定となることが導かれる。

$$\frac{dg^M}{dx_1} = -F(E^{eq} - E^\circ) \quad (4-15)$$

4.2.3 活物質内リチウムの化学拡散係数

活物質内リチウムの拡散過程において、リチウム拡散流束の駆動力は化学ポテンシャルを用いて定義できる [7-9]. 活物質内のリチウムの拡散流束 J_1^D ならびに空孔の拡散流束 J_2^D はそれぞれ次式で定義できる.

$$\begin{aligned} J_1^D &= -D_1 \frac{c_1^{\max}}{RT} \nabla \mu_1 \\ J_2^D &= -D_2 \frac{c_2^{\max}}{RT} \nabla \mu_2 \end{aligned} \quad (4-16)$$

ここで、 D_i は成分 i の自己拡散係数であり、 μ_i は成分 i の化学ポテンシャル、 c_1^{\max} および c_2^{\max} は活物質内のリチウムおよび空孔の最大濃度であり、 $x_1 + x_2 = 1$ の関係から $c_1^{\max} = c_2^{\max}$ である. 式 (4-16) を展開すれば、以下の式が得られる.

$$\begin{aligned} J_1^D &= -D_1 \frac{c_1^{\max}}{RT} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln x_1} \right) \nabla x_1 \\ J_2^D &= -D_2 \frac{c_1^{\max}}{RT} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_2}{d \ln x_2} \right) \nabla x_2 \end{aligned} \quad (4-17)$$

ここで、 $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ の関係より、

$$\left(1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln x_1} \right) = \left(1 + \frac{d \ln \gamma_2}{d \ln x_2} \right) \quad (4-18)$$

が成り立つ. 以上の関係から、仮に活物質内リチウムの化学拡散係数がリチウム-空孔間の相互拡散係数によって定義できるのであれば、Darkrnの式[10]によって表すことができる.

$$D^{\text{eff}} = (x_2 D_1 + x_1 D_2) \left(1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln x_1} \right) \quad (4-19)$$

4.3 計算方法

式 (4-7) による平衡電極電位 E^{eq} の相関において、標準酸化還元電位 E° および過剰ギブスエネルギーモデルの二成分パラメータを実験値にフィッティングすることで決定した. 構造相転移が生じる系では、相転移濃度 x_1^a および x_1^b はフィッティングパラメータの相関と共に式(4-13)を解析することによって決定し

た．構造相転移を考慮したモデルは不均一系（Heterogeneous）モデルと呼称する．また，構造相転移を考慮しないモデルを均一系（Homogeneous）モデルと呼称し，平衡電極電位の傾き dE^{eq}/dx_1 が常に負の値を持つ制約の下で相関を行った．また，化学拡散係数における相関は活物質内リチウムと空孔の自己拡散係数 D_i を実験値との相関によって決定した．

実験値との相関において，実験値と計算値間の残差を目的関数として，Nelder-Mead法 [11] を用いて目的関数の値を最小化した．本研究では，最小化される目的関数 F_{obj} には以下の根二乗平均誤差（RMS）を採用した．

$$F_{obj} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (|Y_{exp,k} - Y_{calc,k}| / Y_{exp,k})^2}{N}} \quad (4-20)$$

ここで， $Y_{exp,k}$ および $Y_{calc,k}$ は実験値と計算値であり， N は実験で得られた平衡電極電位曲線のデータ点の数である．

4.4 結果と考察

4.4.1 LiCoO₂ 正極の平衡電極電位の相関

GITT測定によって得られたLiCoO₂正極（303.15K）における平衡電極電位曲線に対して均一系ならびに不均一系の相関モデルを用いて相関を行った．LiCoO₂正極における構造相転移ならびに二相共存領域は， $0.75 \leq x_1 \leq 0.9$ 近傍で生じるhex I – hex II の構造相転移現象のみ取り扱っている．Figure 4-2 にそれぞれの相関モデルを用いた平衡電極電位の相関結果，ならびに相関で得られた活量を用いて算出される混合Gibbsエネルギー g^M の比較を示す．ここで，プロットが303.15KにおけるGITT測定で得られた平衡電極電位の実験値を表しており，破線が均一系モデルを用いた相関結果を，実線が不均一系モデルを用いた相関結果を表している．また，相関で得られた標準酸化還元電位とNRTLモデルの相互作用パラメータはTable 4-1 に示した．均一系ならびに不均一系モデルともに比較的良い精度で平衡電極電位曲線の相関が得られた．また，不均一系モデルを用いた場合，混合Gibbs曲線に対する共通接線が存在し，二相共存領域は濃度領域 $0.798 \leq x_1 \leq 0.969$ で生じていることを定量的に決定できた．式(4-20)から算出されるRMS誤差は，均一系ならびに不均一系の相関モデルと共に1%

以下の値を示し、良好な相関結果を示しているが、不均一系モデルは若干であるが相関精度の低下が見られた。不均一系モデルの妥当性については次節において、 LiFePO_4 正極における平衡電極電位曲線の文献値に対する相関を行い、確認を行った。

4.4.2 LiFePO_4 正極の平衡電極電位の相関

不均一系モデルの妥当性を確認するために、 LiFePO_4 正極における平衡電極電位曲線の文献値に対して均一系ならびに不均一系の相関モデルを用いて相関を行った。 LiFePO_4 正極における構造相転移ならびに二相共存領域は、低濃度から高濃度の幅広い組成で生じることが分かっており、活物質内のFeの価数の変化に係わっていることが報告されている。Figure 4-3 にそれぞれの相関モデルを用いた平衡電極電位の相関結果、ならびに混合Gibbsエネルギー g^M 曲線の比較を示す。ここで、プロットが298.15Kにおける平衡電極電位の文献値[7]であり、破線が均一系モデルを用いた相関結果を、実線が不均一系モデルを用いた相関結果を表している。また、相関で得られた標準酸化還元電位とNRTLモデルの相互作用パラメータはTable 4-1 に示した。均一系に比べ不均一系モデルが、明らかに良い精度で平衡電極電位曲線を相関していることが分かった。また、不均一系モデルを用いた場合、混合Gibbs曲線に大きな偏倚が生じており、混合Gibbs曲線の共通接線すなわち二相共存領域は $0.03 \leq x_1 \leq 0.5$ の濃度領域で生じていることを定量的に決定できた。相関で得られたRMS誤差を見ると、均一系モデルに比べ不均一系モデルの相関結果において相関誤差の低下が見られ、不均一系モデルの妥当性を確認することができた。

4.4.3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極の平衡電極電位の相関

二相共存領域を持たない $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極についても均一系モデルを用いて平衡電極電位曲線の相関を行った。Figure 4-4 に均一系モデルを用いた平衡電極電位の相関結果ならびに混合Gibbsエネルギー g^M 曲線を示す。ここで、プロットが303.15KにおけるGITT測定で得られた平衡電極電位の実験値を表しており、実線が均一系モデルを用いた相関結果を表している。また、相関で得

られた標準酸化還元電位とNRTLモデルの相互作用パラメータはTable 4-1 に示した。LiCoO₂正極やLiFePO₄正極に共通接線を持たないなめらかな混合Gibbsエネルギー g^M 曲線が得られた。相関によって得られたRMS誤差は、0.2%と非常に精度の良い相関が得られており、NRTLモデルを導入したNernst式の妥当性が確認できた。

4.4.4 グラファイト負極の平衡電極電位の相関

グラファイト負極において活物質内リチウム組成の変化に伴って、活性部位に対するリチウムの配位数が変化するStage構造の変化については2章で既に述べている。Stage構造の変化によって生じる、複数の平坦領域を有した複雑な平衡電極電位曲線を理論的に扱うことは非常に困難である。本研究では、Stage構造の変化による影響を無視し、均一系のモデルによってグラファイト負極の平衡電極電位曲線について相関を行った。Figure 4-5 に均一系モデルを用いたグラファイト負極における平衡電極電位の相関結果ならびに混合Gibbsエネルギー g^M 曲線を示す。ここで、プロットが303.15KにおけるGITT測定で得られた平衡電極電位の実験値を表しており、実線が均一系モデルを用いた相関結果を表している。また、相関で得られた標準酸化還元電位とNRTLモデルの相互作用パラメータはTable 4-1 に示した。LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極と同様に共通接線を持たないなめらかな混合Gibbsエネルギー g^M 曲線が得られた。平衡電極電位曲線の相関結果を見ると比較的良い相関が得られたように見えるが、相関によって得られたRMS誤差は、34.6%と他の電極の相関結果に比べ相関精度に劣っていることが分かる。しかしながら、RMS誤差の絶対値を調べてみると、0.015V程度と十分に小さく、充放電シミュレーションにおいて実用上問題にはならない。

4.4.5 平衡電極電位曲線から得られた活量係数を用いた活物質内リチウムの化学拡散係数についての相関

3章においてGITT測定で得られた活物質内リチウムの化学拡散係数について、平衡電極電位曲線の相関から得られた活量係数を用いて相関を行った。相関に

用いた化学拡散係数式は、式(4-19)に基づいた3つのモデル式を仮定した。相関に用いた化学拡散係数式をTable 4-2にまとめた。ここで、Model Iは、化学拡散係数において活物質内リチウムと空孔の自己拡散係数($D_1 = D_2$)が等しく、活物質内が理想混合状態($1 + d \ln \gamma_1 / d \ln x_1 = 1$)であると仮定した場合の化学拡散係数式である。Model IIは、化学拡散係数において活物質内リチウムと空孔の自己拡散係数($D_1 = D_2$)が等しく、活物質内のリチウム-空孔間の分子間相互作用を考慮した化学拡散係数式であり、Model IIIは式(4-19)に示したDarkrnの式である。

Figure 4-6に、 LiCoO_2 正極および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極、グラファイト負極の平衡電極電位曲線との相関から得られた化学拡散係数の活量補正項($1 + d \ln \gamma_1 / d \ln x_1$)の濃度依存性を示す。 LiCoO_2 正極では、二相共存領域内において化学拡散係数の活量補正項が負の値を示しており、構造相転移によって生じるエネルギー障壁の存在が示唆された。また、均一系の仮定の下で算出された $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極やグラファイト負極の活量補正項に比べ、構造相転移が考慮された LiCoO_2 正極の活量補正項は、活物質内の組成変化に伴って活量補正項の値が大きく変化していた。これは、活物質内リチウム-空孔間の相互作用の影響が非常に大きいためだと考えられる。一方で、均一系の仮定の下で算出された $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極の活量補正項の値は LiCoO_2 正極と同程度であったが、活物質内リチウム組成の変化に伴った活量補正項の変化は比較的緩やかなものであった。また、グラファイト負極の活量補正項は活物質リチウム組成が小さい領域を除けば、ほぼ一定の値を示しており活物質内リチウム-空孔間の相互作用の影響が小さいことが示唆されていた。

Table 4-2に示した化学拡散係数式を用いて、303.15KにおけるGITT測定で得られた LiCoO_2 正極内リチウムの化学拡散係数に対して相関を行った結果をFig. 4-7に示す。 LiCoO_2 正極において、二相共存領域内で得られた相互拡散係数は構造相転移の影響が含まれているため、信頼性に乏しい。また、活物質内リチウム組成が高濃度側で生じる β 相において相関に必要な実験値が不足している。そこで、 LiCoO_2 正極における活物質内リチウムの化学拡散係数の相関は、Fig. 4-7 (a)に示されたように平衡電極電位曲線の相関で得られた構造相転移濃度を用いて α 相で均一な濃度領域でのみ行った。平衡電極電位に対して化学拡散係

数をプロットした, Fig. 4-7 (b) からも分かるように, 活物質内リチウム-空孔間の相互作用を考慮した Model II および Model III の相関結果は構造相転移が生じる平衡電極電位に近づくほど低下する化学拡散係数の傾向を良く再現していた. 相関によって得られた自己拡散係数の相関値と相関誤差は Table 4-3 にまとめられた. 実験値と計算値間の RMS 誤差は, Model III が最も小さく 1.27% であった. また, 相関から得られた活物質内リチウムならびに空孔の自己拡散係数は 10^{-12} - 10^{-14} 程度の値を示していた.

303.15K における GITT 測定で得られた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極内リチウムの化学拡散係数に対して相関を行った結果を Fig. 4-8 に示す. 活物質内リチウムの化学拡散係数に関して, 組成に対するプロット Fig. 4-8 (a) および平衡電極電位に対するプロット Fig. 4-8 (b) として示された Model II および Model III の相関結果は, 活物質内リチウム-空孔間の相互作用を考慮することで活物質内リチウムの化学拡散係数の組成依存性を定量的に表すことができることを示していた. また, Table 4-3 に示されている相関で得られた活物質内リチウムの自己拡散係数は 10^{-12} 程度と LiCoO_2 正極における相関結果に比べ 10 倍程度大きな値を示していた.

GITT 測定で得られたグラファイト負極内リチウムの化学拡散係数に対して相関を行った結果を Fig. 4-9 に示す. グラファイト負極においては, 複雑なステージ構造の変化に伴った複数の二相領域が存在するため, 活物質内リチウムの化学拡散は Fig. 4-9 (a) に示されたように非常に偏倚した組成依存性が得られている. 活量による補正を用いた相関では, 複雑なステージ構造の変化を表すことができないため, 単一相と考えられる平衡電極電位領域に対してのみ相関を行った. 平衡電極電位に対するグラファイト負極内リチウムの化学拡散係数の相関結果をプロットしたグラフを Fig. 4-9 (b) に示した. 正極活物質と同様に活物質内リチウム-空孔間の相互作用を考慮することで相関精度が向上することが確認できた. また, Table 4-3 に示されている活物質内リチウムの自己拡散係数モデルによらず 10^{-11} - 10^{-10} 程度と比較的一致した値が得られていた. しかしながら, これらの結果にはステージング構造変化の影響は考慮されておらず, あくまで単一相と見なせる組成領域における化学拡散係数の組成依存性の相関

結果であることは注意しなければならない。

4.4.6 LiCoO₂ 正極における平衡電極電位および化学拡散係数の温度依存性についての相関

LiCoO₂正極において、均一系ならびに不均一系モデルは303.15Kだけでなく幅広い温度域において平衡電極電位曲線を精度良く相関できることが分かっている。そこで、標準酸化還元電位とNRTLモデルの相互作用パラメータに関して温度関数を導入し、拡張を行った。標準酸化還元電位 E° ならびにNRTLモデルの相互作用パラメータ Δg_{ij} には以下の温度関数をそれぞれ用いている。

$$E^\circ = E_1^\circ (1/T) + E_2^\circ \quad (4-21)$$

$$\Delta g_{ij} = \Delta g_{1,ij} T + \Delta g_{2,ij} \quad (4-22)$$

ここで、 E_1° ならびに E_2° 、 $\Delta g_{1,ij}$ ならびに $\Delta g_{2,ij}$ はそれぞれの温度関数の係数である。また、混合状態の非ランダム性をあらわすパラメータ α_{12} は温度に依らず一定の値を持つ定数として相関し決定した。

Figure 4-10 に温度関数によって拡張を行った均一系ならびに不均一系、それぞれの相関モデルを用いた平衡電極電位の相関結果を示した。ここで、各プロットが283.15K, 293.15K, 303.15K, 313.15KにおけるGITT測定で得られた平衡電極電位の実験値を表しており、実線が相関で得られた計算値を示している。どちらのモデルも温度にかかわらず比較的良い相関を示している。また、相関で得られた相関パラメータをTable 4-4 に、不均一モデルとの相関で得られた構造相転移濃度の推算値ならびに各モデルの相関におけるRMS誤差を温度毎にTable 4-5 に示した。不均一系モデルは均一系モデルに比べどの温度条件においても良い相関精度が得られることが分かった。Figure 4-11に相関で得られたNRTLモデルの相互作用パラメータを用いて作成した、LiCoO₂正極の構造相転移濃度の温度依存性を表す相図を示した。ここで、実線が実験結果に内挿された温度領域の構造相転移濃度を示し、破線が外挿された温度領域の構造相転移濃度を示す。外挿された構造相転移濃度-温度の関係について、その信頼性について議論の余地はあるものの、温度が上昇するにつれて二相共存領域が狭まることが定量的に再現できた。

一方で、化学拡散係数の温度依存性についてはTable 4-2に示した化学拡散係数式中の自己拡散係数 D_i について以下のArrhenius式で拡張を行った。

$$D_i = D_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) \quad (4-23)$$

ここで、 $D_{0,i}$ は成分 i の頻度因子を表し、 $E_{a,i}$ は成分 i の活性化エネルギーを表す。Arrhenius式を用いて拡張したModel IおよびModel II, Model IIIの相関式を用いて化学拡散係数の温度依存性を測定した実験値と相関を行い頻度因子および活性化エネルギーを決定した。

Figure 4-12 にArrhenius式によって拡張を行った化学拡散係数式を用いた化学拡散係数の相関結果を示した。ここで、それぞれのグラフが(a) 283.15K, (b) 293.15K, (c) 303.15K, (d) 313.15Kにおける化学拡散係数の組成依存性の温度条件に対応している。それぞれの化学拡散係数式で得られた相関結果について比較すると、活物質内リチウムと空孔間の相互作用を表す活量補正項を導入することによって相関精度が向上していることが分かった。相関で得られた頻度因子および活性化エネルギーはTable 4-6 に、各モデルの相関におけるRMS誤差を示した。活物質内リチウムの化学拡散係数式について比較すると、Model IIが最も相関精度がよいことが分かった。そのため、活物質内リチウムの化学拡散について活物質内リチウムと空孔の自己拡散係数($D_1 = D_2$)が等しいとの近似は妥当であり、活物質内のリチウム-空孔間の分子間相互作用を考慮することが必要不可欠であると言える。Figure 4-13にArrhenius式によって拡張を行ったModel IIの化学拡散係数式を用いたLiCoO₂正極における化学拡散係数の温度依存性についての相関結果を示した。温度の上昇に伴って、活物質内リチウムの化学拡散係数の値が上昇することを確認できた。

4.4 結言

Non-random two-liquid (NRTL) モデルによって算出される活量係数を導入したNernst式を用いて、平衡電極電位の相関を行い、構造相転移濃度の推算を行った。構造相転移濃度の推算の妥当性については、GITT法で測定を行った

LiCoO₂正極の平衡電極電位曲線とLiFePO₄正極の平衡電極電位曲線の文献値[7]との相関によって確認できた。また、LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極ならびにグラファイト負極についても均一系モデルを用いて相関を行ったところ、NRTLモデルを導入したNernst式について良好な相関精度を得ることができた。さらに、標準酸化還元電位ならびにNRTLモデルの相互作用パラメータに温度関数を導入し拡張を行ったところ、LiCoO₂正極の平衡電極電位ならびに構造相転移濃度の温度依存性について精度の良い相関結果が得られ、LiCoO₂正極の構造相転移濃度の温度依存性について相図を作成することができた。また、活物質内リチウムの化学拡散係数の相関においては、活物質内リチウム-空孔間の相互作用を考慮するために平衡電極電位曲線の相関から得られた活量補正項を導入することで相関精度が向上することが分かった。また、化学拡散係数式中の自己拡散係数についてArrhenius式で拡張を行い、LiCoO₂正極における化学拡散係数の温度依存性についての実験結果と相関を行ったところ、単一相領域の化学拡散係数の温度依存性について精度よく相関できることが分かった。

本研究で考案した、活量係数を導入したNernst式ならびに熱力学的な構造相転移の取り扱いは非常に相関精度が高く、簡便であることから、リチウムイオン電池の充放電シミュレーションにおける平衡電極電位の取り扱いに非常に有用であるといえる。

Table 4-1 LiCoO₂正極およびLiFePO₄正極[7], LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂正極, グラファイト負極における標準酸化還元電位とNRTLモデルの相互作用パラメータの推算値

	LiCoO ₂ (303.15K)		LiFePO ₄ (298.15K) [7]		LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	LiC ₆
	Homogeneous	Heterogeneous	Homogeneous	Heterogeneous	(303.15K)	(303.15K)
E° (V)	4.3645	4.348	3.337	3.358	4.766	0.1216
Δg_{12} (J mol ⁻¹)	2.216×10 ⁵	1.134×10 ⁵	-7.825×10 ⁴	-1.182×10 ⁵	2.030×10 ⁵	7.586 ⁴
Δg_{21} (J mol ⁻¹)	-4.322×10 ⁵	-1.501×10 ⁵	-2.357×10 ⁵	3.598×10 ⁴	-8.399×10 ⁶	-6.277×10 ⁴
α_{12}	-3.025×10 ⁻³	-4.171×10 ⁻⁴	-6.871×10 ⁻²	-2.450×10 ⁻²	-6.871×10 ⁻³	-1.555×10 ⁻¹
x_1^{α}	N/A	0.798	N/A	0.030	N/A	N/A
x_1^{β}	N/A	0.969	N/A	0.565	N/A	N/A
RMS ^a (V / %)	0.007 / 0.16	0.009 / 0.21	0.049 / 1.48	0.049 / 1.40	0.20 / 1.70	0.015 / 34.6

^a Root mean square / Relative root mean square deviation

$$\text{Root mean square dev. (V)} : \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (|V_{\text{exp},k} - V_{\text{calc},k}|)^2}{N}}$$

$$\text{Relative root mean square dev. (\%)} : \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (|V_{\text{exp},k} - V_{\text{calc},k}|/V_{\text{exp},k})^2}{N}} \times 100$$

Table 4-2 相関に用いた活物質内リチウムの化学拡散係数相関式

Model I	$D_{\text{eff}} = D_1 (= D_2)$
Model II	$D_{\text{eff}} = D_1 (1 + d \ln \gamma_1 / d \ln x_1)$ ($D_1 = D_2$)
Model III	$D_{\text{eff}} = [D_1 (1 - x_1) + D_2 x_1] (1 + d \ln \gamma_1 / d \ln x_1)$

Table 4-3 303.15Kにおける活物質内リチウムの化学拡散係数相関式で用いた自己拡散係数と相関誤差

		LiCoO ₂	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	LiC ₆
<i>Model I</i>				
$D_1 (=D_2)$	(cm ² s ⁻¹)	3.423×10 ⁻¹²	5.608×10 ⁻¹²	8.296×10 ⁻¹¹
RMS	(%)	2.53	3.95	6.44
<i>Model II</i>				
$D_1 (=D_2)$	(cm ² s ⁻¹)	6.009×10 ⁻¹³	1.032×10 ⁻¹²	5.946×10 ⁻¹¹
RMS	(%)	1.54	1.50	4.51
<i>Model III</i>				
D_1	(cm ² s ⁻¹)	4.062×10 ⁻¹⁴	1.036×10 ⁻¹²	8.571×10 ⁻¹¹
D_2	(cm ² s ⁻¹)	9.423×10 ⁻¹³	9.381×10 ⁻¹³	2.537×10 ⁻¹¹
RMS	(%)	1.27	1.48	4.15

^a Relative root mean square deviation

$$\text{Relative root mean square dev. (\%)} : \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (|D_{\text{eff},k} - D_{\text{eff},k}| / D_{\text{exp},k})^2}{N}} \times 100$$

Table 4-4 LiCoO₂正極における温度関数を導入したNRTLモデルにおける相関パラメータの推算値

	Homogeneous model	Heterogeneous model
E_1° (V K)	6.373×10 ¹	1.417×10 ²
E_1° (V)	4.119	3.880
$g_{1,12}$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	3.277×10 ²	1.391×10 ³
$g_{2,12}$ (J mol ⁻¹)	3.728×10 ⁵	6.356×10 ⁵
$g_{1,21}$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	2.954×10 ²	-7.119×10 ²
$g_{2,21}$ (J mol ⁻¹)	-7.954×10 ⁵	-1.186×10 ⁶
α_{12}	-1.196×10 ⁻³	-4.525×10 ⁻⁴

Table 4-5 LiCoO₂正極における温度関数を導入したNRTLモデルにおける相転移濃度の試算値と平衡電極電位曲線の相関誤差の比較

<i>T</i> (K)	283.15K	293.15K	303.15K	313.15K
<i>Homogeneous model</i>				
RMS (V / %)	0.017 / 0.43	0.010 / 0.25	0.010 / 0.25	0.016 / 0.40
<i>Heterogeneous model</i>				
x_1^{α}	0.785	0.815	0.846	0.900
x_1^{β}	0.976	0.961	0.925	0.905
RMS (V / %)	0.009 / 0.23	0.008 / 0.18	0.009 / 0.20	0.007 / 0.21

^a Root mean square / Relative root mean square deviation

$$\text{Root mean square dev. (V)} : \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^{N_k} (|V_{\text{exp},k,l} - V_{\text{calc},k,l}|)^2}{\sum_{k=1}^n N_k}}$$

$$\text{Relative root mean square dev. (\%)} : \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^{N_k} (|V_{\text{exp},k,l} - V_{\text{calc},k,l}| / V_{\text{exp},k,l})^2}{\sum_{k=1}^n N_k}} \times 100$$

Table 4-6 LiCoO₂正極における化学拡散係数の温度依存性の相関に用いた活性化エネルギーならびに頻度因子，実験値との相対誤差

	Model I	Model II	Model III
$E_{a,1}$ (J mol ⁻¹)	1.071×10 ⁴	2.396×10 ⁴	9.207×10 ³
$E_{a,2}$ (J mol ⁻¹)	N/A	N/A	3.686×10 ⁴
$D_{0,1}$ (cm ² s ⁻¹)	1.921×10 ⁻¹⁰	8.150×10 ⁻⁸	3.592×10 ⁻¹¹
$D_{0,2}$ (cm ² s ⁻¹)	N/A	N/A	8.805×10 ⁻⁷
RMS (%)			
283.15K	6.38	3.29	3.12
293.15K	9.14	3.25	2.69
303.15K	6.34	1.53	2.06
313.15K	8.30	3.54	3.62
mean	7.54	2.90	2.87

^a Relative root mean square deviation

$$\text{Relative root mean square dev. (\%)} : \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (|D_{\text{eff},k} - D_{\text{exp},k}| / D_{\text{exp},k})^2}{N}} \times 100$$

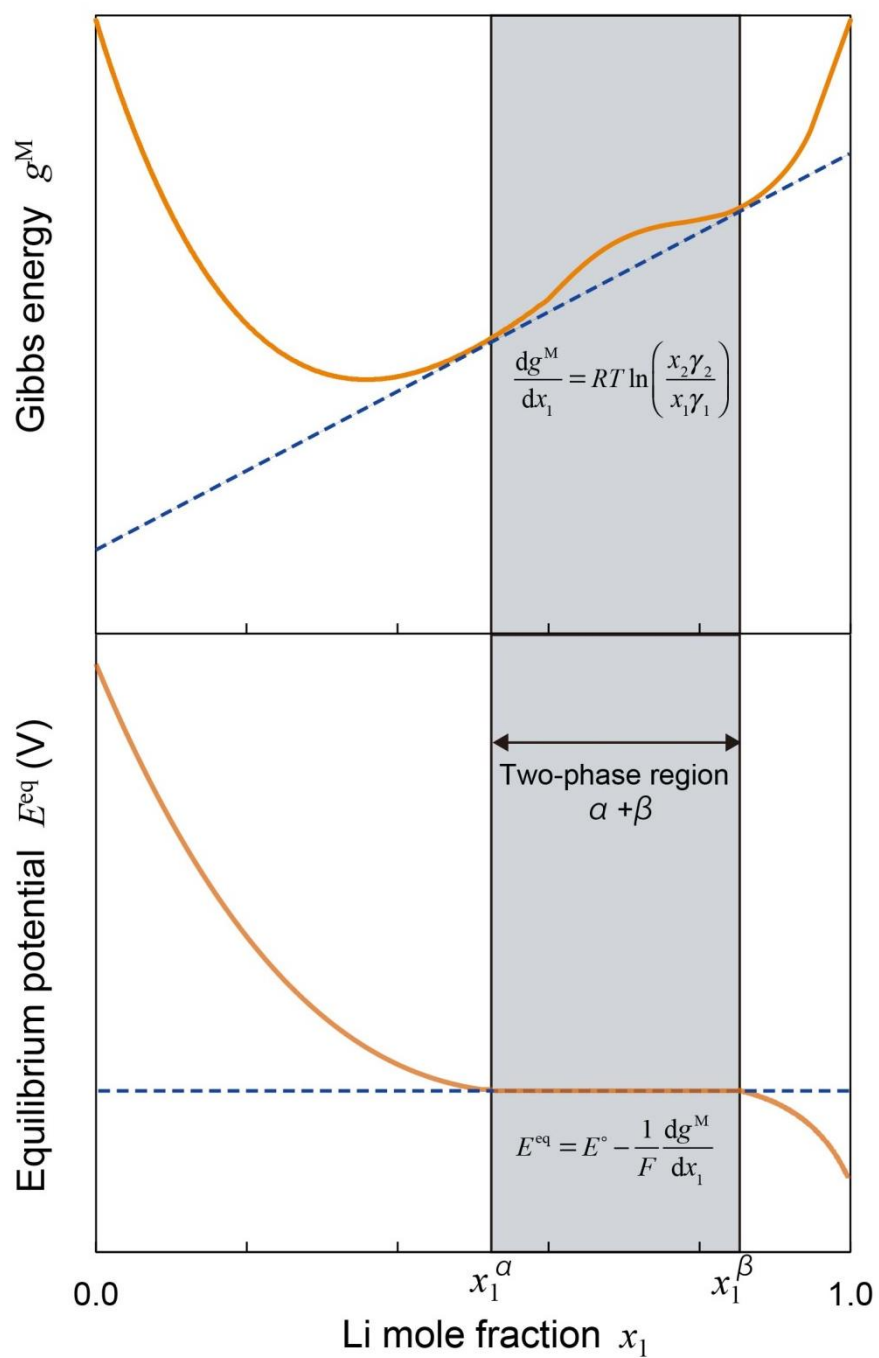


Figure 4-1 構造相転移が生じる系における平衡電極電位曲線と混合Gibbsエネルギー曲線の関係を表した模式図

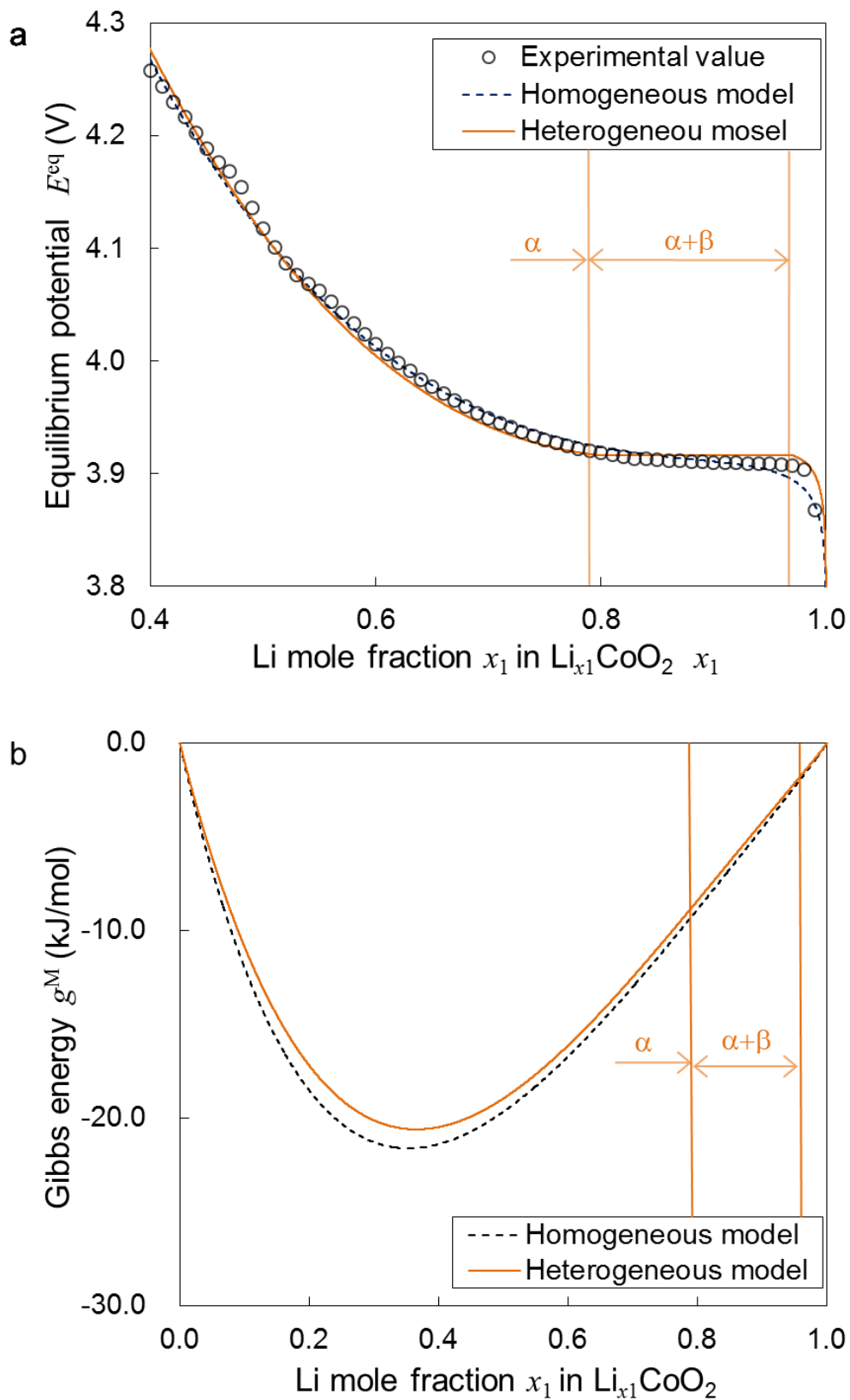


Figure 4-2 (a) LiCoO_2 正極 (303.15K) における均一系ならびに不均一系の相関モデルを用いた平衡電極電位の相関結果の比較. (b) 均一系ならびに不均一系の相関モデルを用いて得られた混合Gibbsエネルギー.

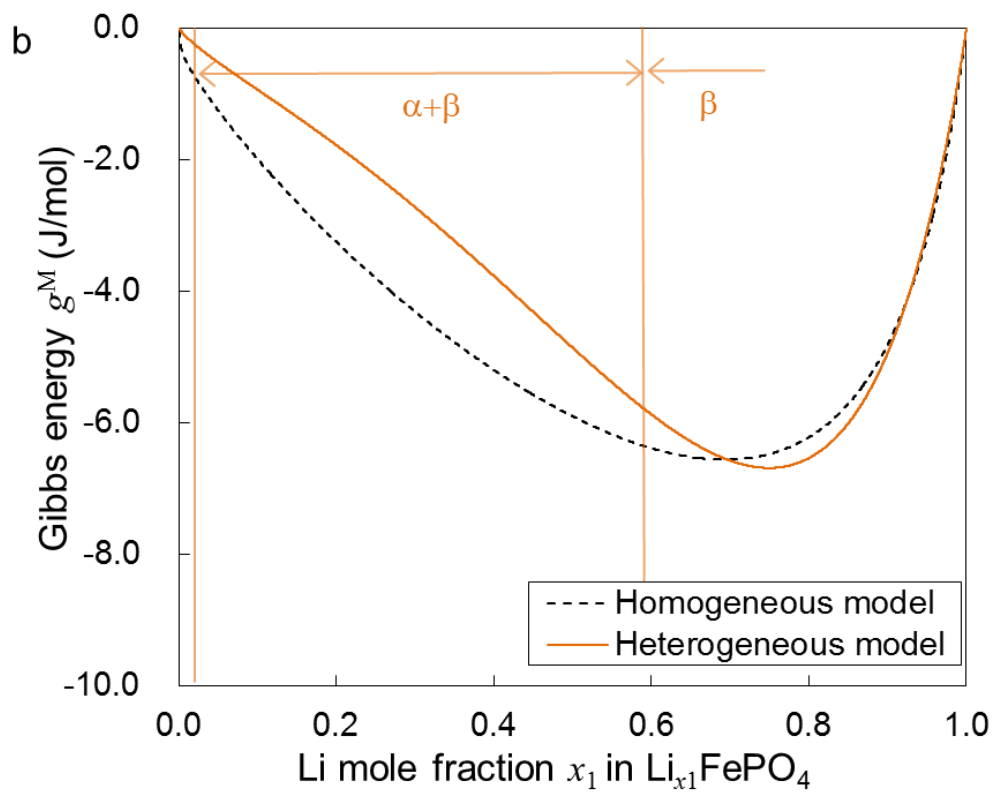
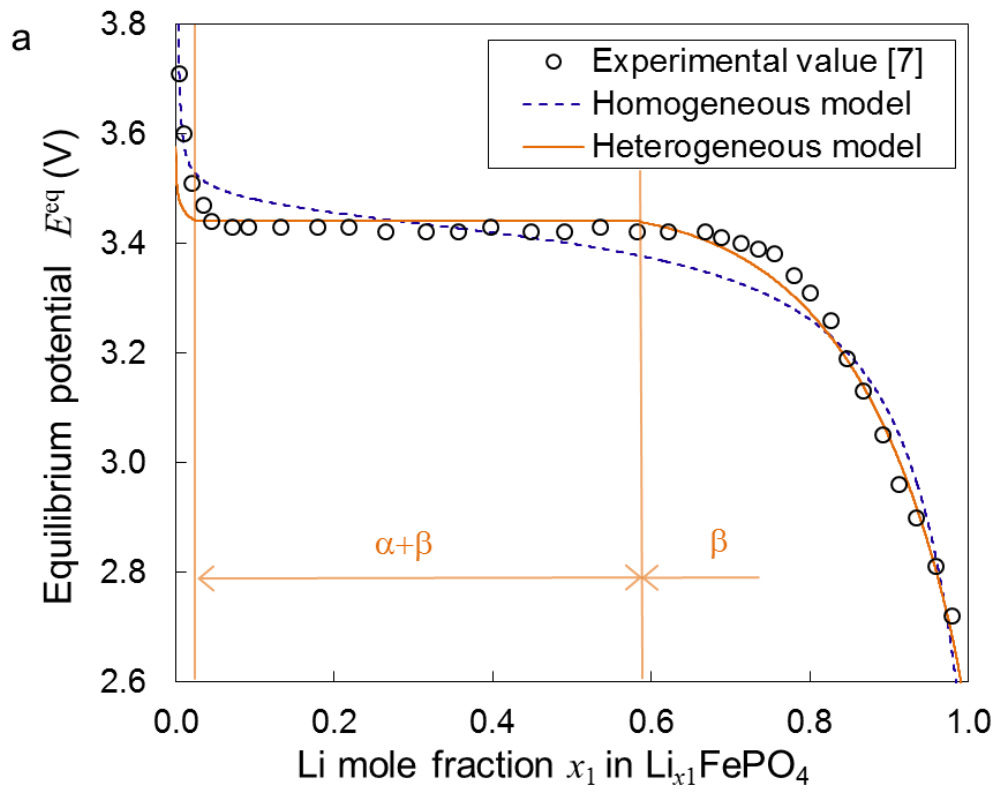


Figure 4-3 (a) LiFePO_4 正極 (298.15K) [7]における均一系ならびに不均一系の相関モデルを用いた平衡電極電位の相関結果の比較. (b) 均一系ならびに不均一系の相関モデルを用いて得られた混合Gibbsエネルギー.

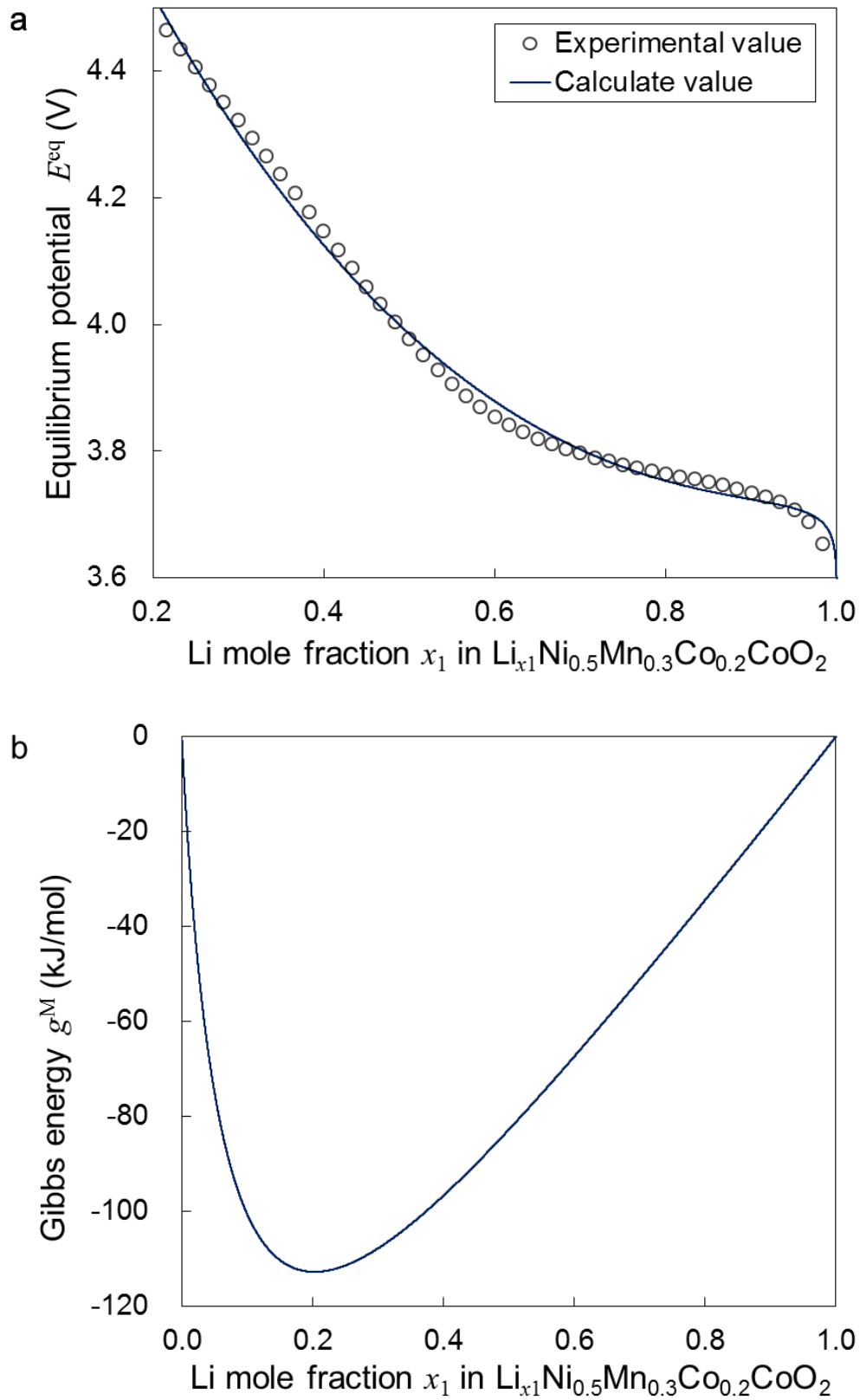


Figure 4-4 (a) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極 (303.15K) における均一系の相関モデルを用いた平衡電極電位の相関結果. (b) 相関で得られた混合Gibbsエネルギー.

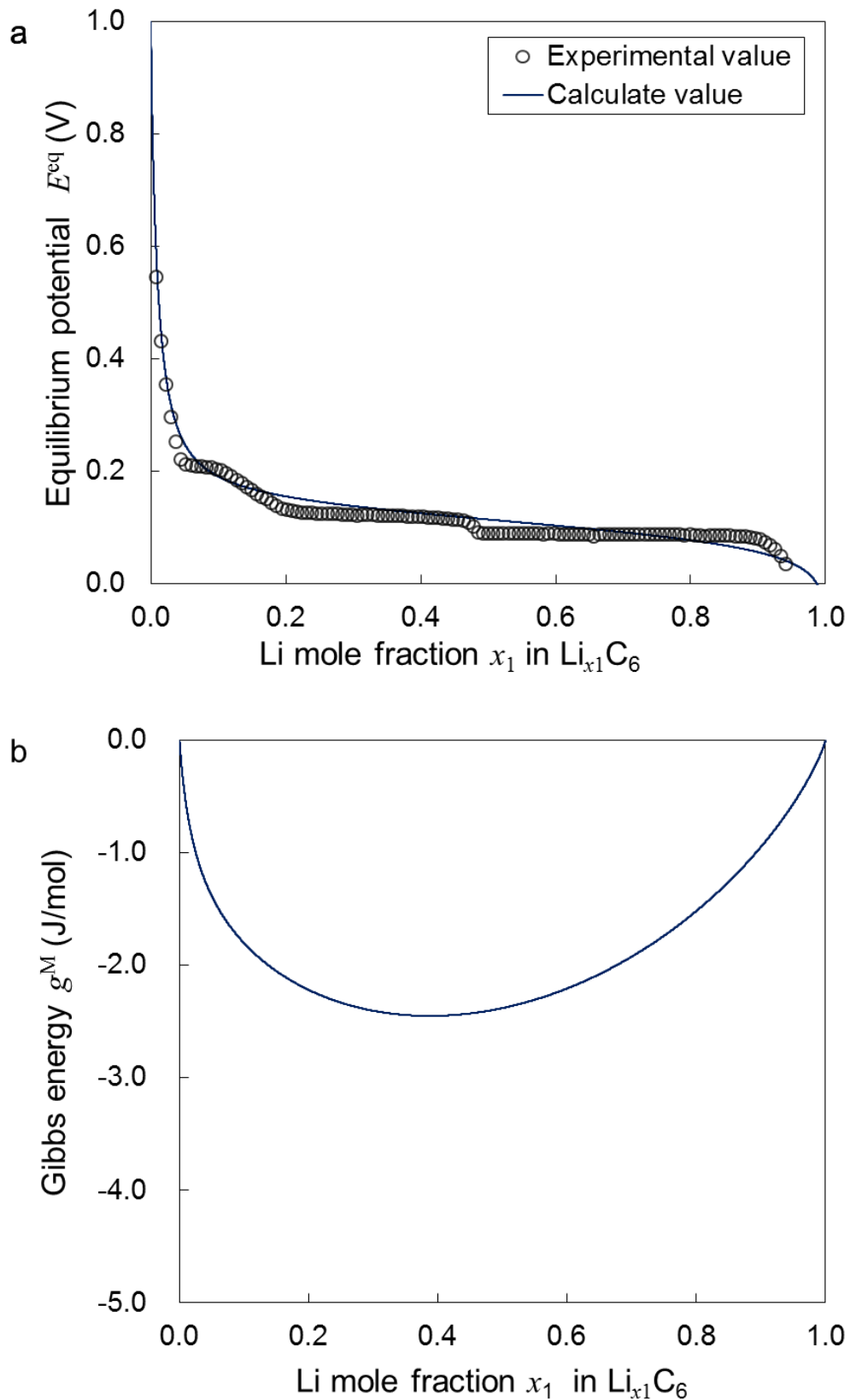


Figure 4-5 (a) グラファイト負極 (303.15K) おける均一系の相関モデルを用いた平衡電極電位の相関結果. (b) 相関で得られた混合 Gibbs エネルギー.

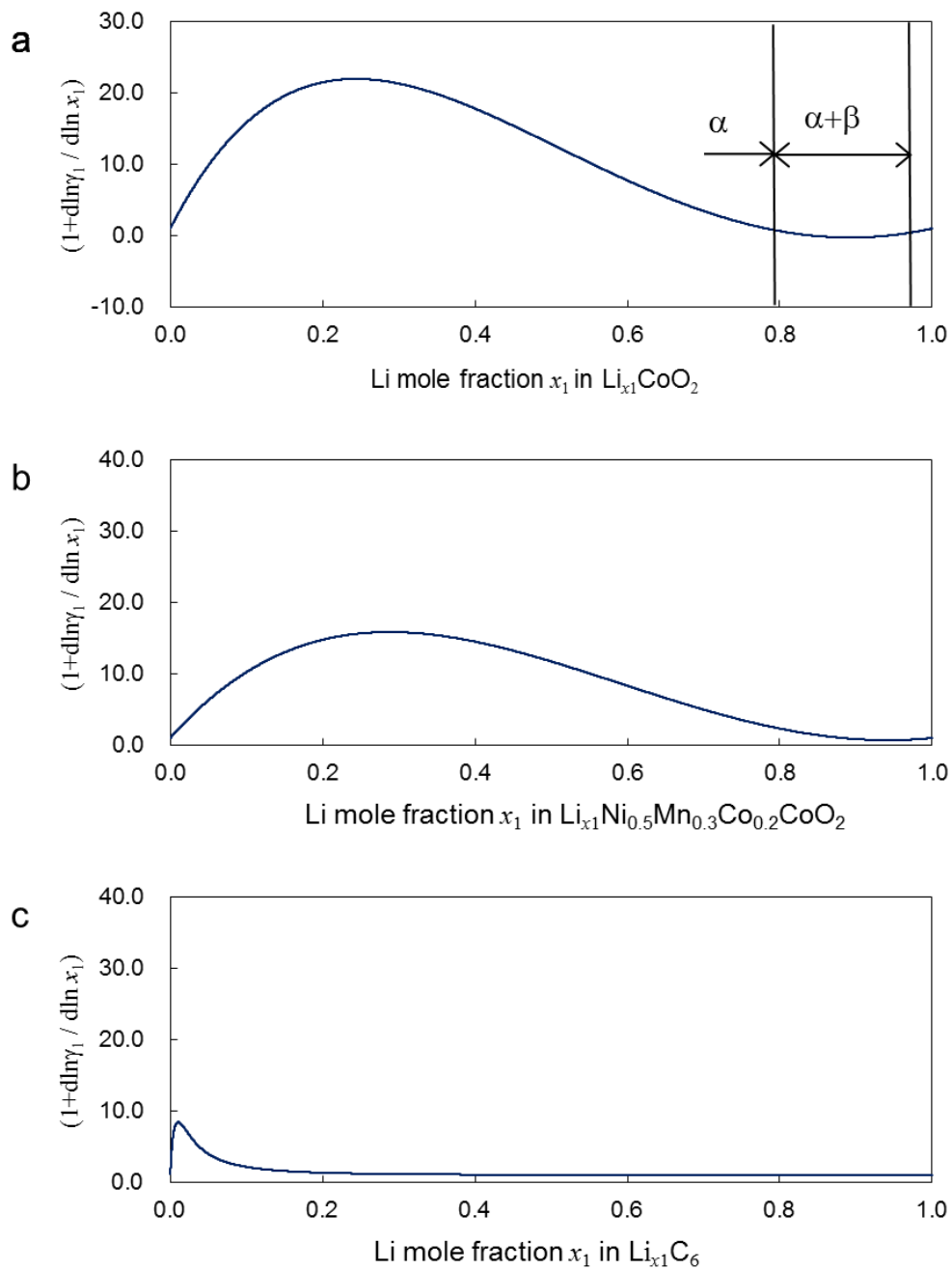


Figure 4-6 NRTL モデルを用いた平衡電極電位曲線の相関 (303.15K) から得られた活物質内リチウムの化学拡散係数の活量補正項. (a) LiCoO_2 正極, (b) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極, (c) グラファイト負極

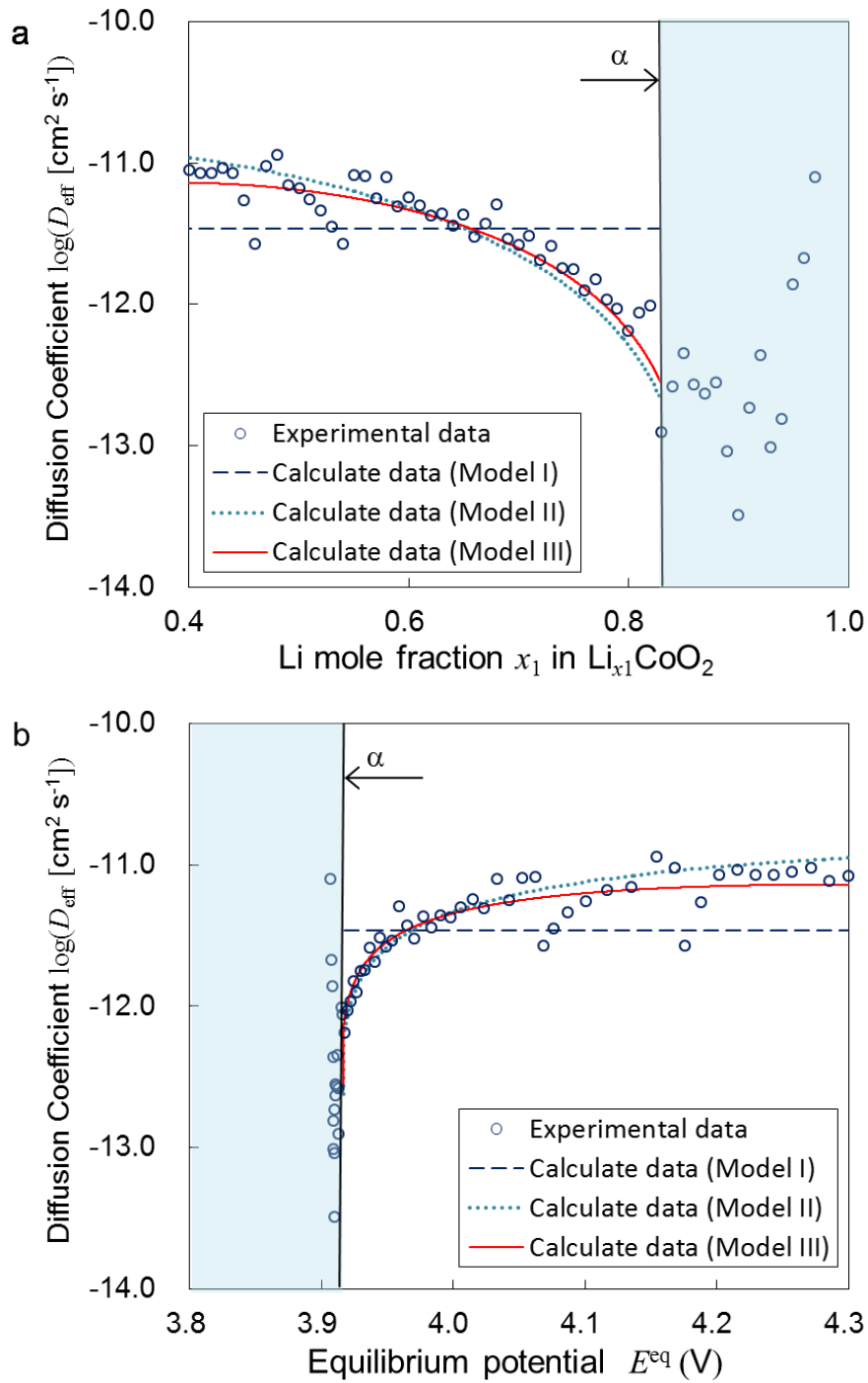


Figure 4-7 (a) NRTL モデルより得られた活量補正項を用いた化学拡散係数式によって計算された LiCoO_2 正極内 Li の化学拡散係数の濃度依存性 (303.15K) . (b) 平衡電極電位に対する活物質内リチウム化学拡散係数の相関結果のプロット.

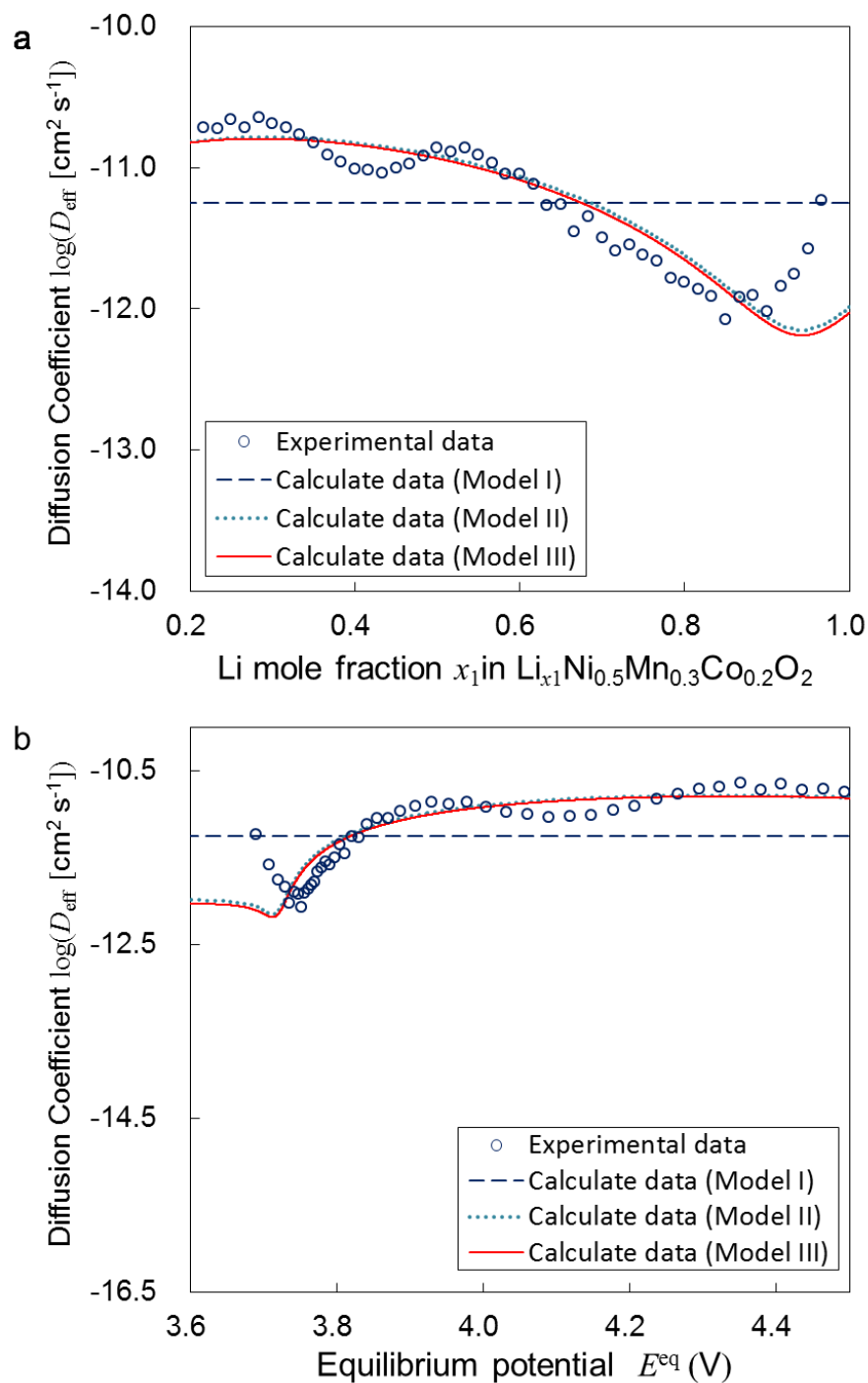


Figure 4-8 (a) NRTL モデルより得られた活量補正項を用いた化学拡散係数式によって計算された $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極内 Li の化学拡散係数の濃度依存性 (303.15K). (b) 平衡電極電位に対する活物質内リチウム化学拡散係数の相関結果のプロット.

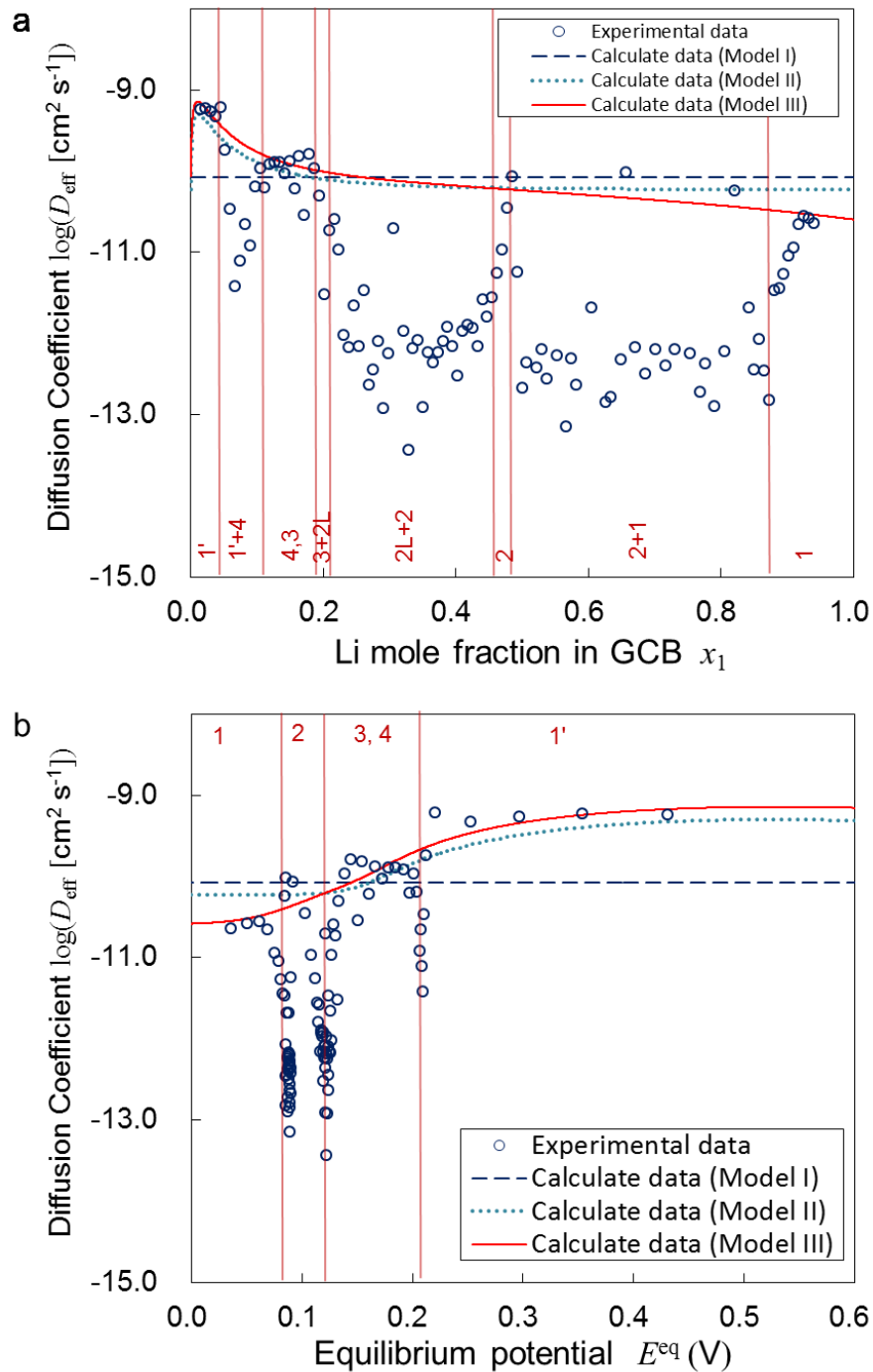


Figure 4-9 (a) NRTL モデルより得られた活量補正項を用いた化学拡散係数式によって計算されたグラファイト負極内 Li の化学拡散係数の濃度依存性 (303.15K) . (b) 平衡電極電位に対する活物質内リチウム化学拡散係数の相関結果のプロット.

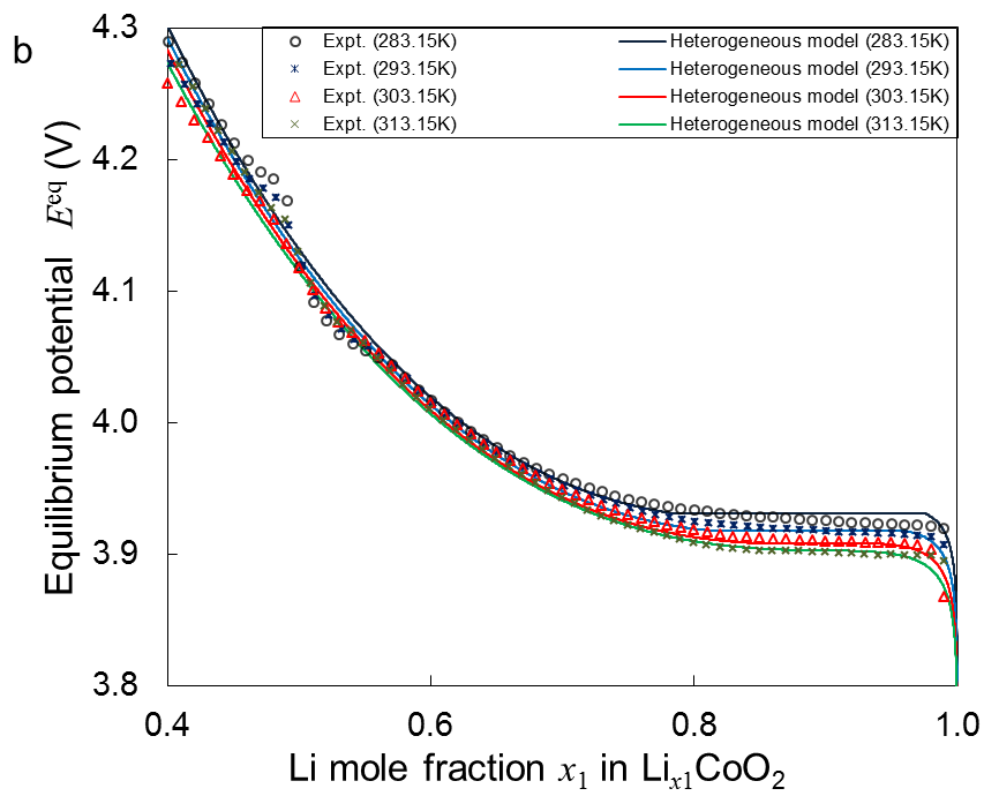
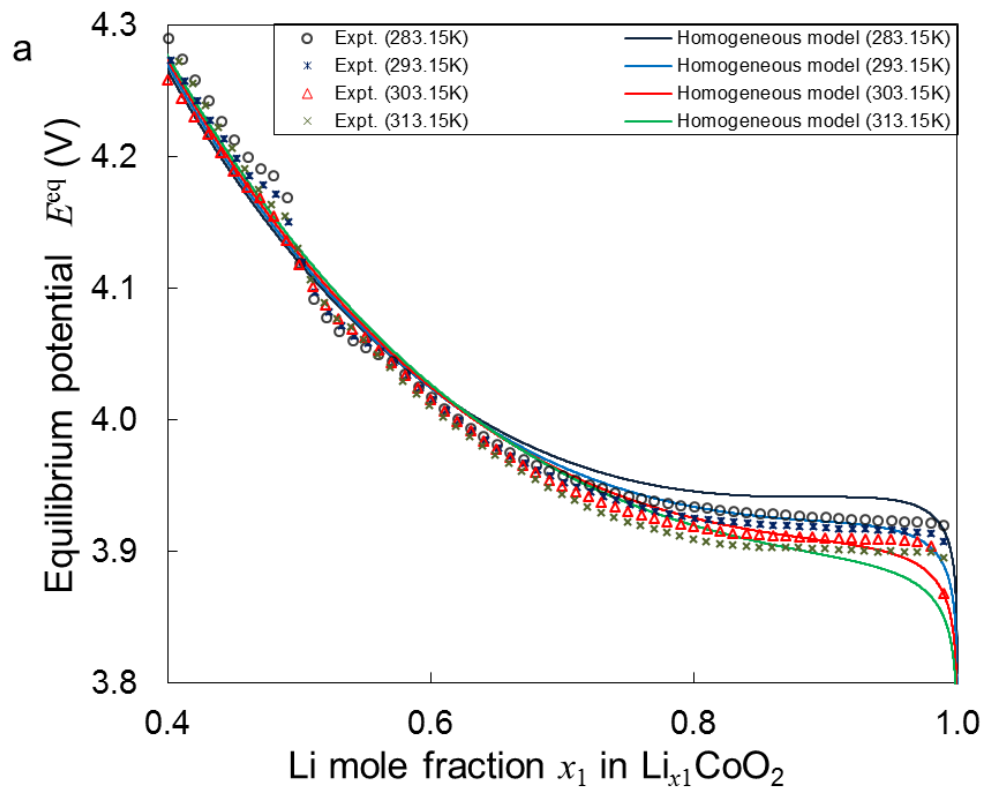


Figure 4-10 (a) 均一系の相関モデルを用いた LiCoO_2 正極における平衡電極電位の温度依存性についての相関. (b) 不均一系の相関モデルを用いた LiCoO_2 正極における平衡電極電位の温度依存性についての相関.

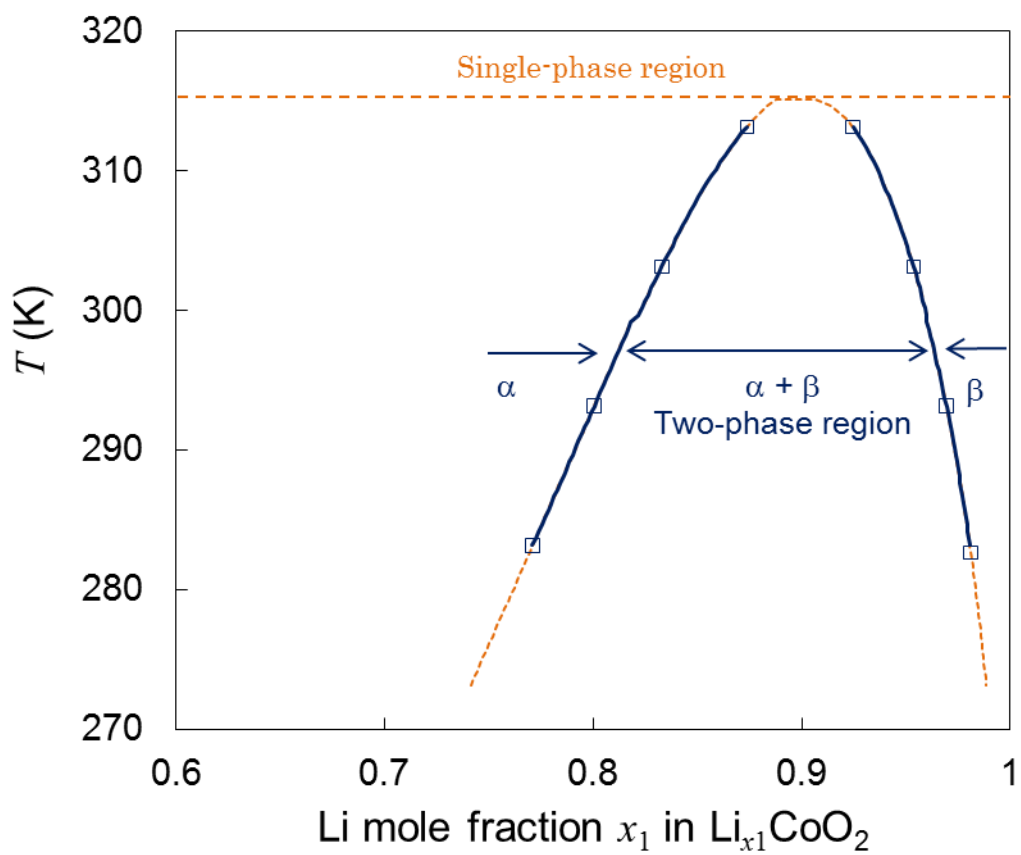


Figure 4-11 相関結果より作成した LiCoO_2 正極の構造相転移濃度の温度依存性を表す相図. (実線 : 内挿された温度領域, 破線 : 外挿された温度領域)

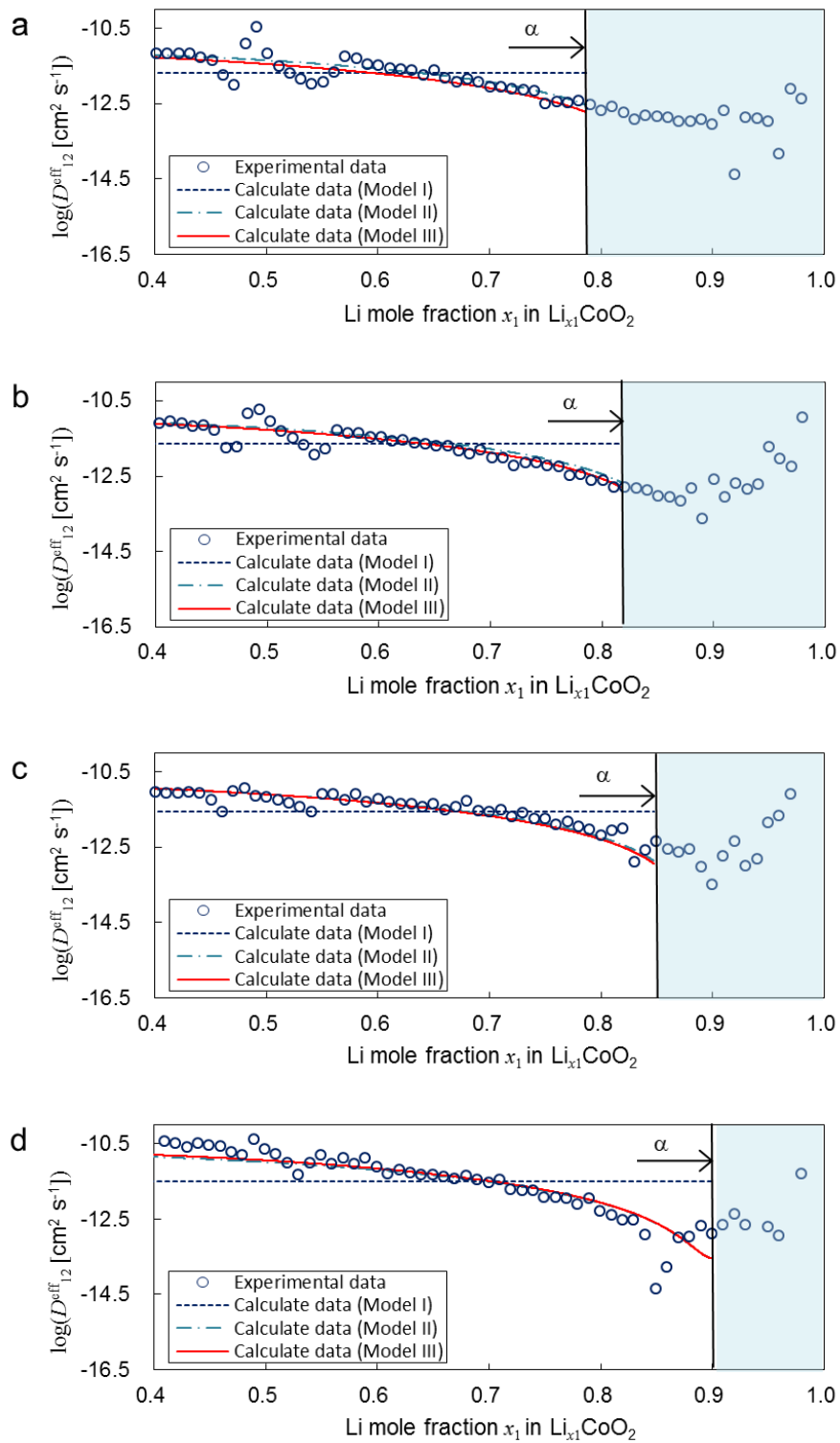


Figure 4-12 NRTLモデルより得られた活量補正項およびArrhenius型に拡張した活物質内リチウムの化学拡散係数式によって計算された化学拡散係数の温度依存性. (a) 283.15K, (b) 293.15K, (c) 303.15K, (d) 313.15K.

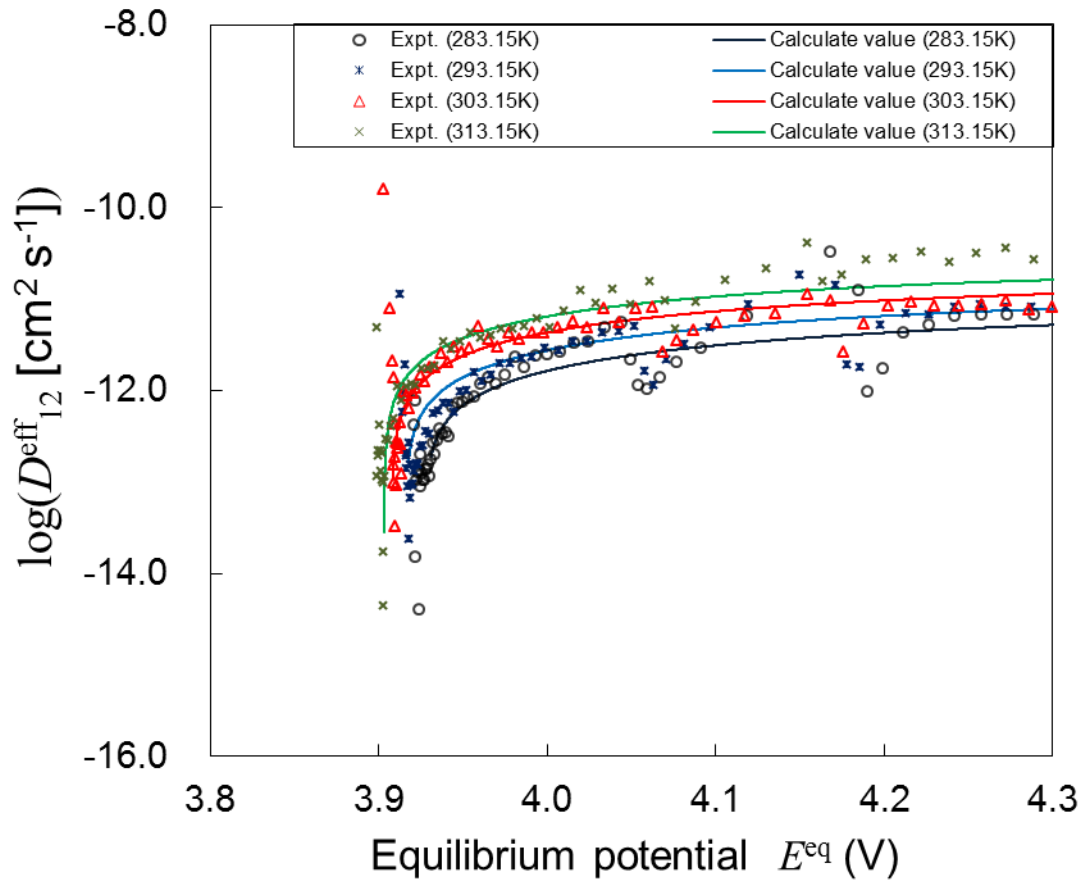


Figure 4-13 平衡電極電位に対してプロットされた Arrhenius 型に拡張した活物質内リチウムの化学拡散係数式 (Model II) によって計算された化学拡散係数の温度依存性.

References

- [1] C. Y. Wang, W. B. Gu, B. Y. Liaw, Micro-macroscopic coupled modeling of batteries and fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3407.
- [2] V. R. Subramanian, J. A. Ritter, R. E. White, Approximate solution for galvanostatic discharge of spherical particle, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) E444.
- [3] V. R. Subramanian, D. Tapriyal, R. E. White, A boundary condition for porous electrodes, *Electrochem. Sol. State Lett.* 7 (2004) A259.
- [4] S.A.H. Ali, *Ionics* 11 (2005) 410.
- [5] D. K. Karthikeyan, G. Sikha, R. E. White, Thermodynamic model development for lithium intercalation electrodes, *J. Power Sources* 185 (2008) 1398.
- [6] H. Renon, J. M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *A.I.Ch.E. J.* 14 (1968) 135.
- [7] Y. Zhu and C. Wang, Galvanostatic Intermittent titration technique for phase-transformation electrodes, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2830
- [8] M. W. Verbrugge, B. J. Koch, Modeling lithium intercalation of single-fiber carbon microelectrode, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 600.
- [9] J. Christensen, J. Newman, Stress generation and fracture in lithium insertion materials, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 293.
- [10] L. S. Darken, Diffusion, mobility and their interpretation through free energy in binary metallic systems, *Trans. AIME* 175 (1948) 184.
- [11] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, and P.E. Wright, Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions, *SIAM J. Optim* 9 (1998) 112.

5章 単一粒子近似モデルを用いた

リチウムイオン電池の充放電シミュレーション

5.1 研究の背景

本章では、リチウムイオン電池の充放電シミュレーションモデルのひとつである単一粒子近似モデルを用いて、リチウムイオン電池の充放電過程における作動電圧の電流値依存性（充放電特性）のシミュレーションを行った。単一粒子近似モデルは、本来、水素吸蔵電極内における水素の拡散係数を決定するためにHaran *et al.* [1]によって考案されたモデルであるが、活物質内リチウムの挿入および脱離プロセスを伴った、定電流充放電過程の計算に用いることができる。単一粒子近似は、多孔質電極中の活物質粒子について多孔質電極中の全活物質の電解質溶液－活物質界面と同等の表面積を有した単一の代表粒子として取り扱う方法である。さらに、溶液内のリチウムイオンの拡散を無視することで、正極ならびに負極についてそれぞれひとつの粒子について解析することで電池全体の性能を評価することができる[1-5]。本研究では、リチウムイオン電池の充放電シミュレーションにおいて最も単純な近似モデルである単一粒子近似モデルを用いて、その予測精度について評価を行った。さらに、平衡電極電位の相関で得られた活量を用いて、単一粒子近似モデルの活物質内リチウム拡散方程式ならびにリチウム挿入脱離反応に係わる電荷移動反応式に活量による補正の導入を行った。そして、拡散過程ならびに電荷移動反応過程に、活物質内リチウム－空孔間の分子間相互作用を考慮することの有用性について評価を行った。本研究では、シミュレーションモデルの妥当性を確認するために、単一粒子近似モデルの適用性が報告されているLiCoO₂正極－MCMBグラファイト負極からなるリチウムイオン電池にける充放電特性について文献値[4]を用いて計算を行った。そして、単一粒子近似モデルならびに活量を導入した単一近似モデルによる計算結果の比較を行い、活量による補正の効果を調べた。

5.2 理論

5.2.1 活物質内リチウムの拡散

活物質内リチウムの拡散過程において，リチウム拡散流束の駆動力は化学ポテンシャルを用いて定義できる [5,6]. 本研究では，活量を用いてLiCoO₂正極およびMCMBグラファイト負極内に挿入されたリチウムの拡散流束を定義し，その有効性について評価した．活物質内リチウムの自己拡散係数 $D_{12, j}$ ならびに空孔の自己拡散係数 $D_{21, j}$ が等しいとの仮定の下で，活物質内リチウムの自己拡散係数 D_{1j} ($=D_{12, j}= D_{21, j}$) として再定義すれば，活物質内リチウムの拡散流束 J_j^D は活物質内に挿入されたリチウムの活量 $a_{1,j}$ を用いて次式で定義することができる．

$$J_j^D = -D_{1,j} \frac{c_{1,j}(t, \bar{r})}{r_{0,j}} \frac{\partial \ln a_{1,j}(t, \bar{r})}{\partial \bar{r}} \quad (5-1)$$

ここで， $\bar{r} = r_j / r_{0,j}$ は無次元距離であり， r_j は極座標， $r_{0,j}$ は電極活物質粒子の平均半径， $x_{1,j}(t, \bar{r}) = c_{1,j}(t, \bar{r}) / c_{1,j}^{\max}$ は活物質内に挿入されたリチウムの空孔に対するモル分率， $c_{1, j}$ は活物質内のリチウム濃度， $c_{1,j}^{\max}$ は活物質内に挿入可能なりチウムの最大濃度である．また，下付の j は正極 ($j = p$) ならびに負極 ($j = n$) を表す．活物質内リチウムの化学拡散係数について，活物質内リチウムの自己拡散係数 $D_{1, j}$ を用いて次式のように拡散係数の濃度依存性を考慮した化学拡散係数 $D_{\text{eff}, j}$ を定義できる．

$$D_{\text{eff}, j} = D_{1,j} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{1,j}}{d \ln x_{1,j}} \right) \quad (5-2)$$

活量補正項 ($1 + d \ln \gamma_{1,j} / d \ln x_{1,j}$) は，活物質内リチウムと空孔間の分子間相互作用を考慮した拡散係数の濃度依存性を表しており，活物質内が理想混合状態と見なせるとき1の値を示す．化学拡散係数 $D_{\text{eff}, j}$ を用いて式の活物質内リチウムの拡散流束 J_j^D は以下のように書き直すことができる．

$$J_j^D = -D_{\text{eff}, j} \frac{c_{1,j}^{\max}}{r_{0,j}} \frac{\partial x_{1,j}(t, \bar{r})}{\partial \bar{r}} \quad (5-3)$$

Fickの第二法則に基づけば，以下のように活物質粒子内リチウムの拡散方程式が導かれる．

$$\frac{\partial x_{1,j}(t,\bar{r})}{\partial t} = \frac{1}{r_{0,j}^2 \bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(D_{\text{eff},j} \bar{r}^2 \frac{\partial x_{1,j}(t,\bar{r})}{\partial \bar{r}} \right) \quad (5-4)$$

充放電開始前の初期条件 $x_{1,j}(0,\bar{r})$ は次式となる.

$$\text{I. C.} \quad x_{1,j}(0,\bar{r}) = x_{1,j}^0 \quad \text{at } t=0 \quad (5-5)$$

ここで, $x_{1,j}^0$ は電極 j における充放電開始前の活物質内リチウム初期組成を表している. 活物質内リチウム初期組成 $x_{1,j}^0$ の正確な値を知ることは困難なため, 本研究ではフィッティングパラメータの一つとして取り扱っている.

一方で, 活物質-電解質溶液界面における電荷移動反応においてリチウムの挿入ならびに脱離反応以外の副反応の影響がないと仮定すれば, $x_{1,j}(t,\bar{r})$ についての境界条件は次式で表される.

$$\begin{aligned} \text{B.C.1} \quad \frac{\partial x_{1,j}(t,0)}{\partial \bar{r}} &= 0 & \text{at } \bar{r}=0, t>0, \\ \text{B.C.2} \quad -D_{\text{eff},j} \frac{c_{1,j}^{\text{max}}}{r_{0,j}} \frac{\partial x_{1,j}(t,1)}{\partial \bar{r}} &= J_j^R & \text{at } \bar{r}=1, t>0 \end{aligned} \quad (5-6)$$

ここで, J_j^R は活物質-電解質溶液界面における単位面積当たりの電荷移動反応速度である.

相分離が生じる系において, 二相共存領域における系全体の Gibbs エネルギーは各々の相の Gibbs エネルギーを結んだ一次関数で表されることが知られている. 複数の粒子を一つの代表粒子として取り扱う単一粒子近似では, 系をマクロ的に取り扱う熱力学手法を用いることができると考えられる. そのため, 構造相転移が生じる LiCoO_2 正極の二相共存領域において, 活物質内リチウムの拡散過程が律速であると仮定すれば, 以下のように一次関数近似される化学拡散係数を用いた拡散方程式(5-4) - (5-6)を解析することで, 活物質内リチウムの輸送現象を近似的に取り扱うことができる.

$$D_{\text{eff},j} = D_{\text{eff},j}^{\alpha} + \frac{D_j^{\beta} - D_j^{\alpha}}{x_1^{\beta} - x_1^{\alpha}} [x_{1,j}(t,\bar{r}) - x_1^{\alpha}] \quad (5-7)$$

ここで, $D_{\text{eff},j}^{\alpha}$ および $D_{\text{eff},j}^{\beta}$ は各相における式(5-2)で表される活物質内リチウムの濃度依存性を考慮した化学拡散係数であり, 低濃度側で生じる α 相のリチウム組成を x_1^{α} , 高濃度側で生じる β 相のリチウム組成を x_1^{β} と表している. 本研究で

は、LiCoO₂正極における構造相転移ならびに二相共存領域は、 $0.75 \leq x_1 \leq 0.9$ 近傍で生じるhex I (α 相) – hex II (β 相) の構造相転移現象のみ取り扱っている。

5.2.2 活物質－電解質溶液界面における電荷移動反応

活物質－電解質溶液界面における電荷移動反応に伴ったリチウムの挿入脱離反応は以下のように表される [6].



ここで、 $\text{Li}^{\text{I}}(\text{b})$ は活性部位が挿入されたりチウムで占有された活物質を表し、本論文中では下付の成分番号1に対応する。また、 $\text{Li}^{\text{V}}(\text{b})$ は空孔を有する活物質であり下付の成分番号2に対応する。一方で、 $\text{Li}^+(\text{e})$ は電解質溶液中のリチウムイオンを表している。活物質－電解質溶液界面の単位表面積当たりの電荷移動反応速度 J_j^{R} は、以下に示したButler-Volmer式 [5] で表される。

$$J_j^{\text{R}} = \frac{i_0}{F} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_j\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta_j\right) \right] \quad (5-9)$$

ここで、 i_0 は交換電流密度を表し、 $\alpha_a (=1-\alpha_c)$ は電位変化にしめる還元反応の割合を表す対称性因子、 $\alpha_c (=1-\alpha_a)$ は電位変化にしめる酸化反応の割合を表す対称性因子を表している。本研究では、対称性因子 α_a および α_c に関しては0.5と定義した。活物質－電解質溶液界面における電荷移動反応速度について、活物質内リチウムならびに空孔の活量を用いて定義すれば、交換電流密度 i_0 は次式で定義される。

$$i_0 = k_j F c_{1,j}^{\text{max}} (a_{1,j}^{\text{s}})^{\alpha_a} (a_{2,j}^{\text{s}} c_e)^{\alpha_c} \quad (5-10)$$

ここで、 k_j は電荷移動反応速度定数であり、 c_e は活物質－電解質溶液界面における電解質溶液内リチウムイオン濃度である。また、 $a_{1,j}^{\text{s}}$ は $a_{1,j}^{\text{s}} = \gamma_{1,j} x_{1,j}(t,1)$ で表される活物質－電解質溶液界面における活物質に挿入されたりチウムの活量であり、 $a_{2,j}^{\text{s}}$ は $a_{2,j}^{\text{s}} = \gamma_{2,j} x_{2,j}(t,1)$ で表される活物質－電解質溶液界面における活物質内の空孔の活量である。構造相転移が生じるLiCoO₂正極の二相共存領域において、各相における反応速度定数 k_p^{α} および k_p^{β} は等しいと仮定した ($k_p^{\alpha} = k_p^{\beta} = k_p$)。また、二相共存領域が生じる条件 $a_{i,j}^{\text{s},\alpha} = a_{i,j}^{\text{s},\beta}$ より、二相共存領域において電荷移動反応速度 J_j^{R} は連続となることが導かれる。

5.2.3 単一粒子近似

単一粒子近似モデルにおいて、以下の近似が適用される。

- ・ 多孔質電極の多孔質構造は考慮せず、多孔質電極内の電流分布についても考慮しない
- ・ 多孔質電極内の活物質粒子は、多孔質電極内に含まれる活物質粒子の総表面積を有した単一の代表粒子として取り扱う
- ・ 活物質－電解質溶液界面における電荷移動反応においてリチウムの挿入脱離反応以外の副反応は生じない。
- ・ 電解質溶液相におけるリチウムイオン拡散の影響は無視し、溶液電位変化についても考慮しない。

これらの仮定の下で、定電流充放電下における活物質－電解質溶液界面における電荷移動反応速度 J_j^R は印加電流値 I_{app} を用いて次式で表される。

$$J_j^R = \frac{\pm I_{app}}{s_j F} \quad (5-11)$$

単一粒子近似モデルにおける活物質内リチウム拡散と電荷移動反応速度の関係の模式図をFig. 5-1に示した。放電過程において、印加電流値 I_{app} はの符号は正極 ($j=p$) において負になり、多孔質電極内に含まれる活物質粒子の総表面積 s_j は次式で定義される。

$$s_j = \frac{3w_j}{R_j \rho_j} \quad (5-12)$$

ここで、 w_j および ρ_j は、多孔質電極中の活物質の質量と活物質材料の密度をそれぞれ表している。

活物質－電解質溶液界面における過電圧 η_j は、溶液電位を無視することで以下のように定義される。

$$\eta_j = \phi_j - E_j^{eq} \quad (5-13)$$

ここで、 ϕ_j は電極 j の電極電位を表しており、 E_j^{eq} は活物質－電解質溶液界面における活物質内リチウム濃度 $x_{i,j}^s$ から算出される平衡電極電位である。単一粒子近似モデルにおいて、作動電圧 V は次式のように正極－負極間の電極電位差で表される。

$$V = \phi_p - \phi_n \quad (5-14)$$

5.3 計算方法

充放電過程における，活物質内リチウム組成変化を計算するためには拡散方程式(5-4)を有限差分法のような離散化手法を用いて解析する必要がある．本研究では，風上差分スキーム[7]を用いて次式のように極座標系の離散点 m に対して離散化を行った，

$$\frac{\partial x_{1,j}^m}{\partial t} = \frac{1}{R_j^2} \left[\frac{1}{2}(\lambda + |\lambda|) \frac{x_{1,j}^m - x_{1,j}^{m-1}}{\Delta \bar{r}} + \frac{1}{2}(\lambda - |\lambda|) \frac{x_{1,j}^{m+1} - x_{1,j}^m}{\Delta \bar{r}} + D_{\text{eff},j}^m \frac{x_{1,j}^{m+1} - 2x_{1,j}^m + x_{1,j}^{m-1}}{\Delta \bar{r}^2} \right] \quad (5-15)$$

$$\lambda = \frac{2}{\bar{r}} D_{\text{eff},j}^m + \frac{D_{\text{eff},j}^{m+1/2} - D_{\text{eff},j}^{m-1/2}}{\Delta \bar{r}} \quad (5-16)$$

さらに，Crank-Nicolson法[8]を用いて，タイムステップ毎の活物質内リチウム組成を算出した．また，離散化された差分式の解析にはLevenberg-Marquardt法[9]を用いた．充放電特性の計算においては，活物質内リチウムの初期組成 $x_{1,j}^s$ および各電極内における活物質内リチウムの自己拡散係数 $D_{1,j}$ ，活物質－電解質溶液界面における電荷移動反応速度定数 k_j をパラメータとし，実験値との相関を行った．ここで，相関において最小化される目的関数 F_{obj} は次式で計算される．

$$F_{\text{obj}} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^{N_k} (|V_{\text{exp},k,l} - V_{\text{calc},k,l}| / V_{\text{exp},k,l})^2}{\sum_{k=1}^n N_k}} \quad (5-17)$$

ここで， N_k は k 番目の充放電曲線における実験値の総数であり， n は充放電極線の数を表している．パラメータの最適化にはNelder-Mead法[10]を用いた．

5.4 結果と考察

5.4.1 平衡電極電位曲線の相関と化学拡散係数の濃度依存性項の推算

リチウムイオン電池における充放電特性の計算において，電極活物質材料の平衡電極電位の組成依存性についての相関は必要不可欠である．また，活物質

内の分子間相互作用を考慮した活量を導入したNernst式を用いた相関によって、式(5-7)中の拡散係数の濃度依存性項や、構造相転移が生じる活物質材料における構造相転移濃度など重要なパラメータの推算が可能である。以下に示した、活量係数 γ_i を導入したNernst式を用いて、文献[8]に記載されているLiCoO₂正極およびMCMBグラファイト負極の平衡電極電位曲線の相関を行った。

$$E^{\text{eq}} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{x_2}{x_1} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right) \quad (5-18)$$

ここで、 E° は電荷移動反応の標準酸化還元電位であり相関に用いるパラメータの一つである。特に、活量係数式としてnon-random two-liquid (NRTL) モデル[11] およびRedlich-Kister式[12]の適用について検討を行った。NRTLモデルにおいて、活量係数 γ_i は次式で表される。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right], \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \end{aligned} \quad (5-19)$$

ここで、各相互作用パラメータは以下のように定義される。

$$\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}, \quad \tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT} \quad (5-20)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}), \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (5-21)$$

Δg_{12} および Δg_{21} , α_{12} は相関によって決定される。一方で、Redlich-Kister式は経験的な多項式型の活量係数式であり、活量係数 γ_i は次式で定義される。

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_1 &= x_2^2 \sum_{m=1}^{NP} A_m (x_1 - x_2)^{m-2} (2mx_1 - 1), \\ RT \ln \gamma_2 &= x_1^2 \sum_{m=1}^{NP} A_m (x_1 - x_2)^{m-2} (1 - 2mx_2) \end{aligned} \quad (5-22)$$

ここで、 A_m は相関に用いるフィッティングパラメータであり、 NP は相関に用いるパラメータ数を表している。相関式の詳細および構造相転移濃度の決定方法については既に4章で詳しく述べている。

Figure 5-2にLiCoO₂正極における平衡電極電位の文献値[4]に対する相関結果

を示す。相関には、NRTLモデルおよびパラメータ数3 ($NP=3$) のRedlich-Kister式を用いて行い、どちらにおいても構造相転移が生じないとの仮定に基づいた均一系モデルおよび構造相転移を考慮した不均一系モデルを用いてそれぞれ相関を行った。Figure 5-2において、各プロットが平衡電極電位の文献値[8]を表しており、実線が不均一系モデルを用いた場合の相関結果、破線が均一系モデルを用いた場合の相関結果をそれぞれ表している。構造相転移が生じない均一系の仮定では、Fig. 5-2 (a) に示された様にNRTLモデルを用いた相関結果が比較的良く文献値と一致していたが、Fig. 5-2 (b) に示されたパラメータ数3 ($NP=3$) のRedlich-Kister式はあまり良好な相関精度を得ることはできなかった。一方で、構造相転移を考慮した不均一系の仮定では、どちらの活量係数式を用いた場合においても精度良く構造相転移による二相共存領域を含んだ平衡電極電位曲線を相関することができた。相関によって得られたパラメータおよび構造相転移が生じる活物質内リチウム組成 x_1^a ならびに x_1^b は、文献値と相関結果の相関誤差と共にTables 5-1 および 5-2 にまとめた。

Figure 5-3にMCMBグラファイト負極における平衡電極電位の文献値[4]に対するNRTLモデルおよびパラメータ数3 ($NP=3$) のRedlich-Kister式を用いて得られた相関結果を示す。グラファイト負極において、活物質内リチウムの組成変化に伴ってステージング構造の変化が生じることが報告されている[22-24]。文献値においも、ステージング構造の変化に伴った複数の平衡電極電位の平坦領域が確認できるが、活量を導入したNernst式の相関ではこのような複雑な平衡電極電位曲線を表すことはできない。そこで、どちらにおいても転移構造相が生じないとの仮定に基づいた均一系モデルを用いてそれぞれ相関を行った。Figure 5-3において、各プロットが平衡電極電位の文献値[8]を表しており、実線がNRTLモデルを用いた場合の相関結果、破線がパラメータ数9 ($NP=9$) のRedlich-Kister式を用いた場合の相関結果をそれぞれ表している。均一系の仮定においても、比較的良好的な相関結果を得ることができた。しかしながら、Redlich-Kister式を用いて平衡電極電位曲線を再現するために9つのフィッティングパラメータが必要だった。相関によって得られたパラメータは、文献値と相関結果の相関誤差と共にTables 5-1 および 5-2 にまとめた。文献値と相関結

果の相対RMS誤差は10%と比較的大きな値を示していたが，絶対RMS誤差はLiCoO₂正極のものと同程度であり，充放電特性の計算には影響を及ぼさない程度であるといえる．

LiCoO₂正極およびMCMBグラファイト負極の平衡電極電位の相関から活物質内リチウムの化学拡散係数における濃度依存性を表す活量補正項が得られる．均一系の仮定の下でNRTLモデルならびにRedlich-Kister式から得られた，各電極における化学拡散係数の活量補正項をFig. 5-4に示した．Fig. 4 (a) から分かるように，LiCoO₂正極における活物質内リチウムの化学拡散係数の活量補正項は，挿入されたりチウム濃度の増加と共に低下していき，Fig.1における平衡電極電位の平坦領域に対応する二相共存領域において極小点を持つことが分かった．一方で，Redlich-Kister式から得られたLiCoO₂正極における化学拡散係数の活量補正項は，NRTLモデルから得られた値と非常に偏倚していたが，これは均一系の仮定の下で平衡電極電位の相関精度に乏しいことが関係していると考えられる．一方で，Fig. 5-4 (b) に示したMCMBグラファイト負極におけるNRTLモデルから得られた化学拡散係数の活量補正項は，LiCoO₂正極に比べて活物質内リチウム濃度が低い領域以外は，化学拡散係数の濃度依存性が小さいことが分かった．それに対して，Redlich-Kister式から得られた化学拡散係数の活量補正項は活物質内リチウム濃度に対して激しい変化を示しているが，これは多数のフィッティングパラメータを使用した影響である．

5.4.2 単一粒子近似モデルを用いた充放電シミュレーション

単一粒子近似を用いたLiCoO₂正極およびMCMBグラファイト負極から成るリチウムイオン電池の定電流充放電シミュレーションにおいて，均一系の仮定の下で得られた活量による補正の効果を調べた．Table 3にシミュレーションに用いたリチウムイオン電池を構成する電極および電解質の物性値をまとめた．全ての物性値は，計算に用いたリチウムイオン電池に基づいた値であり，文献から引用している [4, 13]．本研究では，活物質内リチウムの初期組成 $x_{i,j}^s$ および各電極内における活物質内リチウムの自己拡散係数 $D_{1,j}$ ，活物質－電解質溶液界面における電荷移動反応速度定数 k_j をパラメータとし実験値との相関を行

った。これらの値は、活量による補正を導入した場合と導入しなかった場合の計算結果を文献[4]中の1/5Cおよび1/2C, 1C, 2Cレート(1C=1.656A)における定電流充放電における充放電特性の実験値と相関をおこないそれぞれの場合について決定した。

Figure 5-5に均一系の仮定の下でNRTLモデルによって得られた活量による補正を導入した場合と導入しなかった場合の放電過程 (a) および充電過程 (b) における充放電特性のシミュレーション結果を示した。グラフ中の実線が活量による補正を導入した場合の計算値で、破線が活量による補正を行わなかった場合の計算値、プロットが実験値[4]をそれぞれ表している。活量による補正を導入することで、高電流放電下における作動電圧変化のシミュレーション精度が向上することが分かった。一方で、均一系の仮定の下でRedlich-Kister式によって得られた活量による補正を導入した場合と導入しなかった場合の放電過程 (a) および充電過程 (b) における充放電特性のシミュレーション結果をFig. 5-6に示した。NRTLモデルにおけるシミュレーション結果と同様に、活量による補正を導入することで、シミュレーション精度が向上していた。しかしながら、均一系の仮定の下では、 LiCoO_2 正極の平衡電極電位曲線を正確に相関できず、充放電特性のシミュレーション結果もNRTLモデルに比べてシミュレーション精度に乏しい結果だった。

5.4.3 LiCoO_2 正極の構造相転移を考慮した単一粒子近似モデルを用いた充放電シミュレーション

LiCoO_2 正極における構造相転移を考慮した不均一系の仮定においては、推算された二相共存領域内の活量補正項は式(5-7) で示した一次関数近似を用いて近似的に表すことができる。Figure 5-7に不均一系の仮定における LiCoO_2 正極内リチウムの化学拡散係数の濃度依存性項を示した。Fig. 5-7(a) 中の実線が直線で近似された活量補正項を表し、破線が実際の活量補正項の値を示している。二相共存領域内において、実際の活量補正項は負の値を示しており、 LiCoO_2 活物質粒子内の相界面を横切ってリチウムが拡散しないことを意味している。実際に、構造相転移に伴う相界面でのリチウムの輸送は構造相転移に伴うリチウ

ムの再配位に伴って生じており、これらの知見は妥当だといえる。しかしながら、拡散現象による相界面へのリチウム供給速度に比べて、構造相転移速度が十分に大きければ活物質内のリチウムの輸送現象は拡散過程が律速となる。そのため、見かけ上の二相共存領域内のリチウムの輸送現象は各相の拡散係数と各相が占める割合によって特徴付けられる化学拡散係数の一次関数近似値を用いた拡散方程式によって記述できる。これらの仮定の下で、NRTLモデルならびにRedlich-Kister式から得られた化学拡散係数の活量補正項をFig. 5-7 (b)に示した。どちらの活量係数式においても、算出された活量補正項は全ての濃度域で正の値を持つことが確認でき、非常に似た傾向を示していることが分かった。

Figure 5-8にLiCoO₂正極の構造相転移を考慮した不均一系の仮定の下でNRTLモデルによって得られた活量による補正を導入した場合と均一系の仮定の下で得られた活量を導入した場合の放電過程 (a) および充電過程 (b) における充放電特性のシミュレーション結果を示した。グラフ中の実線がLiCoO₂正極の構造相転移を考慮した不均一系の仮定の下で得られた活量による補正を導入した場合の計算値で、破線が均一系の仮定の下で得られた活量による補正を導入した場合の計算値、プロットが実験値[4]をそれぞれ表している。また、不均一系の仮定の下でRedlich-Kister式によって得られた活量による補正を導入した充放電特性のシミュレーション結果をFig. 5-9に示した。どちらの場合においても、LiCoO₂正極の構造相転移を考慮することでシミュレーション精度が向上することが分かった。

Table 5-4に実験値[4]とシミュレーション結果の比較で得られた根二乗平均誤差 (RMS) と求められた活物質内リチウムの自己拡散係数、活物質-電解質界面で生ずる電荷移動反応速度定数、充放電過程における活物質内リチウムの初期組成をまとめた。正極ならびに負極共に、得られた活物質内リチウムの初期組成は同じような値を示していた。一方で、活物質内リチウムの自己拡散係数および活物質-電解質界面で生ずる電荷移動反応速度定数は活量による補正を導入することで全く異なった値を示していた。3章や4章で示した活物質内リチウムの化学拡散係数の実験値や自己拡散係数の相関値と比較すると、MCMB

グラファイト負極内におけるリチウムの自己拡散係数は比較的妥当な値を示していたが、 LiCoO_2 正極においては大きく偏倚した値を示していた。シミュレーションから得られた LiCoO_2 正極内リチウムの自己拡散係数に単一粒子近似モデルでは考慮されていない、多孔質構造の影響や電解質溶液内リチウムイオンの拡散の影響などが含まれているためだと考えられる。一方で、活物質-電解質界面で生ずる電荷移動反応速度定数は、活量を導入することで非常に大きな値を示している。この結果より、活物質-電解質界面で生ずる電極反応は、電荷移動反応過程に比べて活物質への挿入脱離過程が律速となって反応の進行を規制している可能性が示唆される。Table 4に示されたRMS誤差を比較してみると、NRTLモデルおよびRedlich-Kister式どちら場合も、単一粒子近似モデルに活量補正項を導入することによって、充放電特性の予測精度が湖上することが分かった。しかしながら、Redlich-Kister式は LiCoO_2 正極ならびにMCMBグラファイト負極の平衡電極電位曲線の相関において、NRTLモデルの相関精度以上の良い相関精度を有していたにもかかわらず、充放電特性のシミュレーション精度は劣っていた。これは、MCMBグラファイト負極の平衡電極電位曲線の相関において多くのパラメータを必要とすることが、得られた活量補正項に大きな偏倚をもたらす原因となり、充放電特性のシミュレーション結果に影響をもたらすためだと考えられる。以上の結果より、 LiCoO_2 正極の構造相転移を考慮した不均一系の仮定の下でのNRTLモデルを用いて得られた活量による補正を導入した単一粒子近似モデルが、 LiCoO_2 正極およびMCMBグラファイト負極からなるリチウムイオン電池の充放電特性を最もよく再現していることが分かった。

5.5 結言

本章では、最も単純なりチウムイオン電池の充放電シミュレーションモデルである単一粒子近似モデルを用いて、活物質内リチウムと空孔間の分子間相互作用を表す活量による活物質内リチウム拡散方程式と電荷移動反応速度式の補正を行った。用いた活量補正項は、 LiCoO_2 正極およびMCMBグラファイト負極の平衡電極電位曲線とNRTLモデルおよびRedlich-Kister式それぞれについて相

関を行うことで計算した。ここで、 LiCoO_2 正極における構造相転移を考慮した不均一系の仮定ならびに考慮しない均一系の仮定の下でそれぞれ相関を行った。NRTLモデルおよびRedlich-Kister式どちらにおいても、 LiCoO_2 正極の平衡電極電位曲線の相関精度が向上することを確認できた。そして、 LiCoO_2 正極-MCMBグラファイト負極からなるリチウムイオン電池にける充放電特性について単一粒子近似モデルならびに活量を導入した単一近似モデルによる計算結果の比較を行った。そして、単一粒子近似モデルに活量補正項を導入することによって、その予測精度が向上することが分かった。特に、 LiCoO_2 正極の構造相転移を考慮した不均一系の仮定の下で計算された活量補正項の導入、 LiCoO_2 正極およびMCMBグラファイト負極からなるリチウムイオン電池の充放電特性を最もよく再現していることを確認できた。以上の結果から、リチウムイオン電池の充放電過程のシミュレーションにおいて、活物質内リチウム-空孔間の分子間相互作用を考慮することならびに活物質内で生じる構造相転移現象を考慮することが非常に重要であることが分かった。

Table 5-1 LiCoO₂ 正極および MCMB グラファイト負極における NRTL モデルを用いた平衡電極電位曲線 (308.15K) [4]の相関で得られたパラメータと RMS 誤差

	LiCoO ₂		MCMB
	Homogeneous	Heterogeneous	
E° (V)	4.407	4.435	0.1333
Δg_{12} (J mol ⁻¹)	4.799×10 ⁵	6.421×10 ⁵	-2.513×10 ²
Δg_{21} (J mol ⁻¹)	-7.638×10 ⁵	-9.752×10 ⁵	-9.790×10 ⁴
α_{12}	-1.304×10 ⁻³	-9.426×10 ⁻⁴	-9.662×10 ⁻²
x_1^a	N/A	0.789	N/A
x_1^b	N/A	0.972	N/A
RMS ^a (V) / (%)	0.011 / 0.28	0.009 / 0.22	0.014 / 10.6

^a Root mean square / Relative root mean square deviation

$$\text{Absolute root mean square dev. (V)} : \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N |E_{\text{exp},k}^{\text{eq}} - E_{\text{calc},k}^{\text{eq}}|^2}{N}}$$

$$\text{Relative root mean square dev. (%) } : \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (|E_{\text{exp},k}^{\text{eq}} - E_{\text{calc},k}^{\text{eq}}| / E_{\text{exp},k}^{\text{eq}})^2}{N}} \times 100$$

Table 5-2 LiCoO₂ 正極および MCMB グラファイト負極における Redlich-Kister 式を用いた平衡電極電位曲線 (308.15K) [4]の相関で得られたパラメータと RMS 誤差

	LiCoO ₂		MCMB
	Homogeneous	Heterogeneous	
E° (V)	4.116	4.378	0.1261
A_0 (J mol ⁻¹)	-1.868×10 ⁴	-7.350×10 ⁴	-3.861×10 ³
A_1 (J mol ⁻¹)	-3.380×10 ³	4.696×10 ⁴	3.528×10 ³
A_2 (J mol ⁻¹)	8.790×10 ³	-7.058×10 ³	-2.901×10 ³
A_3 (J mol ⁻¹)	N/A	N/A	-1.473×10 ²
A_4 (J mol ⁻¹)	N/A	N/A	-3.172×10 ³
A_5 (J mol ⁻¹)	N/A	N/A	1.016×10 ⁴
A_6 (J mol ⁻¹)	N/A	N/A	-1.436×10 ⁴
A_7 (J mol ⁻¹)	N/A	N/A	-1.219×10 ³
A_8 (J mol ⁻¹)	N/A	N/A	-7.346×10 ²
x_1^α	N/A	0.790	N/A
x_1^β	N/A	0.974	N/A
RMS ^a (V) / (%)	0.046 / 1.12	0.008 / 0.20	0.011 / 5.21

^a Root mean square / Relative root mean square deviation

$$\text{Absolute root mean square dev. (V)} : \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N |E_{\text{exp},k}^{\text{eq}} - E_{\text{calc},k}^{\text{eq}}|^2}{N}}$$

$$\text{Relative root mean square dev. (\%)} : \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (|E_{\text{exp},k}^{\text{eq}} - E_{\text{calc},k}^{\text{eq}}| / E_{\text{exp},k}^{\text{eq}})^2}{N}} \times 100$$

Table 5-3 充放電特性シミュレーションで用いた物性値

	LiCoO ₂ (Cathode, $j = p$)	MCMB (Anode, $j = n$)	Reference
$c_{1,j}^{\max}$ (mol cm ⁻³)	5.155×10^{-2}	3.055×10^{-2}	[13]
R_j (cm)	1.10×10^{-3}	1.25×10^{-3}	[4]
w_j (g cell ⁻¹)	15.92	7.472	[4]
ρ_j (g cm ⁻³)	5.01	2.26	[4]
c_e (mol cm ⁻³)		1.0×10^{-3}	[4]
T (K)		308.15	[4]

Table 5-4 充放電特性シミュレーションで得られたパラメータと実験値[4]と計算値間の RMS 誤差

		Homogeneous				Heterogeneous	
		Without the activity correction		With the activity correction		With the activity correction	
		NRTL	R-K	NRTL	R-K	NRTL	R-K
LiCoO₂ (Cathode, $j = p$)							
D_j (cm ² s ⁻¹)		3.861×10 ⁻⁹	3.550×10 ⁻¹⁰	7.980×10 ⁻¹⁰	1.195×10 ⁻⁹	3.706×10 ⁻¹⁰	4.055×10 ⁻¹⁰
k_j (cm ^{2.5} mol ^{-0.5} s ⁻¹)		1.052×10 ⁻⁴	6.754×10 ⁻⁷	1.256×10 ⁻³	8.079×10 ⁻⁶	3.861×10 ⁻³	1.253×10 ⁻³
$\chi_1^{0,Discharge}$		0.5378	0.5718	0.5583	0.5839	0.5378	0.5416
$\chi_1^{0,Charge}$		0.9333	0.9868	0.9423	0.9963	0.9332	0.9286
MCMB (Anode, $j = n$)							
D_j (cm ² s ⁻¹)		9.604×10 ⁻¹⁰	1.375×10 ⁻⁹	1.572×10 ⁻¹⁰	1.619×10 ⁻¹⁰	1.481×10 ⁻¹⁰	1.811×10 ⁻¹⁰
k_j (cm ^{2.5} mol ^{-0.5} s ⁻¹)		8.817×10 ⁻⁵	2.661×10 ⁻⁴	1.222	1.261	4.661	1.228
$\chi_1^{0,Discharge}$		0.6918	0.7061	0.6909	0.7178	0.6892	0.6862
$\chi_1^{0,Charge}$		0.0078	0.0072	0.0060	0.0001	0.0083	0.0001
RMS^a	1/5C	0.021 / 0.60	0.040 / 1.18	0.032 / 0.93	0.032 / 0.89	0.022 / 0.65	0.029 / 0.82
	1/2C	0.026 / 0.75	0.051 / 1.53	0.030 / 0.87	0.037 / 1.04	0.020 / 0.57	0.033 / 0.92
	1C	0.025 / 0.70	0.047 / 1.41	0.029 / 0.87	0.039 / 1.12	0.032 / 0.96	0.034 / 1.01
	2C	0.055 / 1.57	0.063 / 1.87	0.031 / 0.87	0.043 / 1.22	0.033 / 0.92	0.031 / 0.88
	mean	0.032 / 0.91	0.050 / 1.50	0.031 / 0.89	0.038 / 1.07	0.027 / 0.78	0.032 / 0.91

^a Root mean square / Relative root mean square deviation

$$\text{Root mean square dev. (V)} : \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^{N_k} (|V_{\text{exp},k,l} - V_{\text{calc},k,l}|)^2}{\sum_{k=1}^n N_k}}$$

$$\text{Relative root mean square dev. (\%)} : \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^{N_k} (|V_{\text{exp},k,l} - V_{\text{calc},k,l}| / V_{\text{exp},k,l})^2}{\sum_{k=1}^n N_k}} \times 100$$

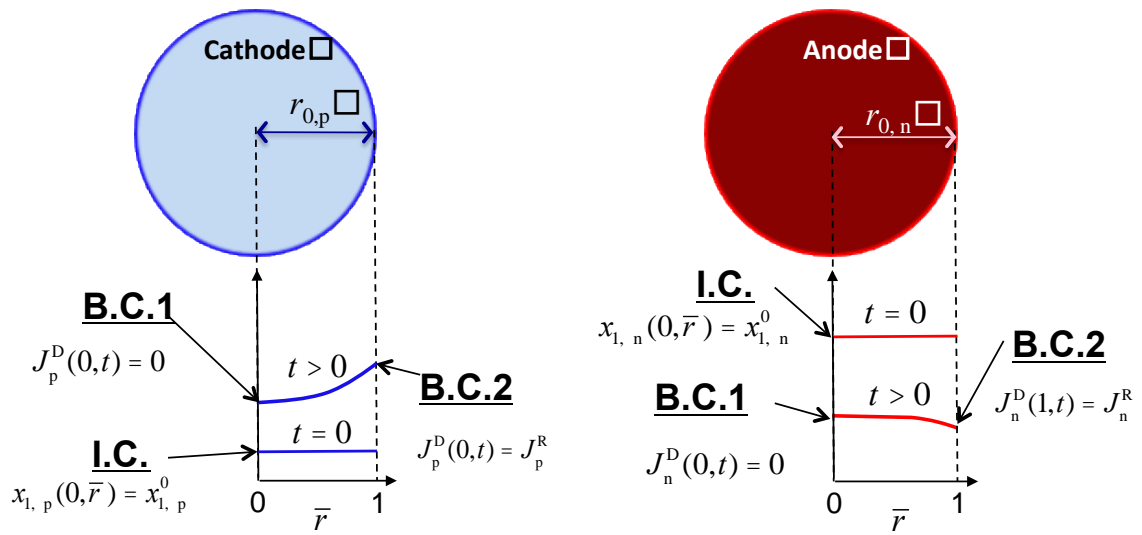


Figure 5-1 単一粒子近似モデルの模式図.

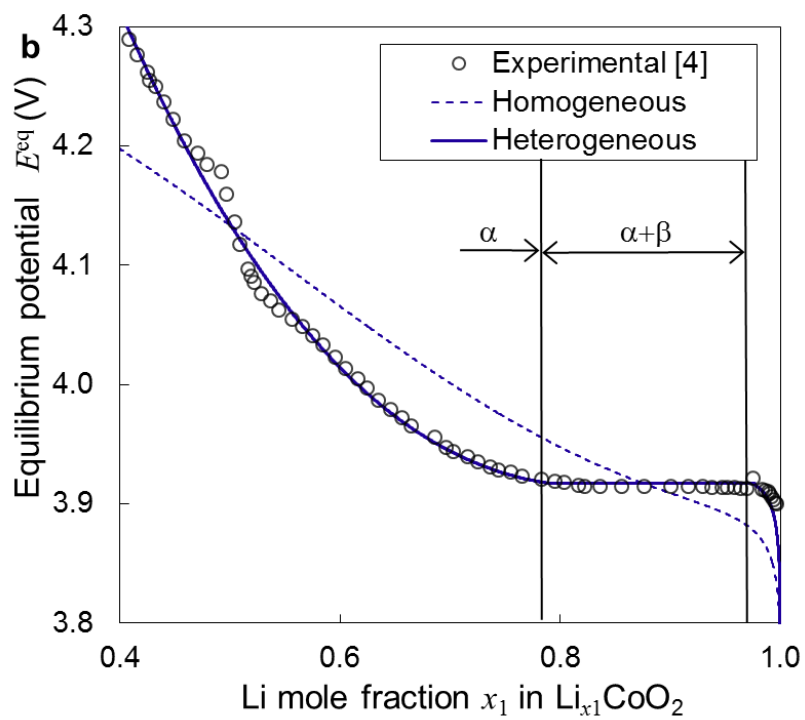
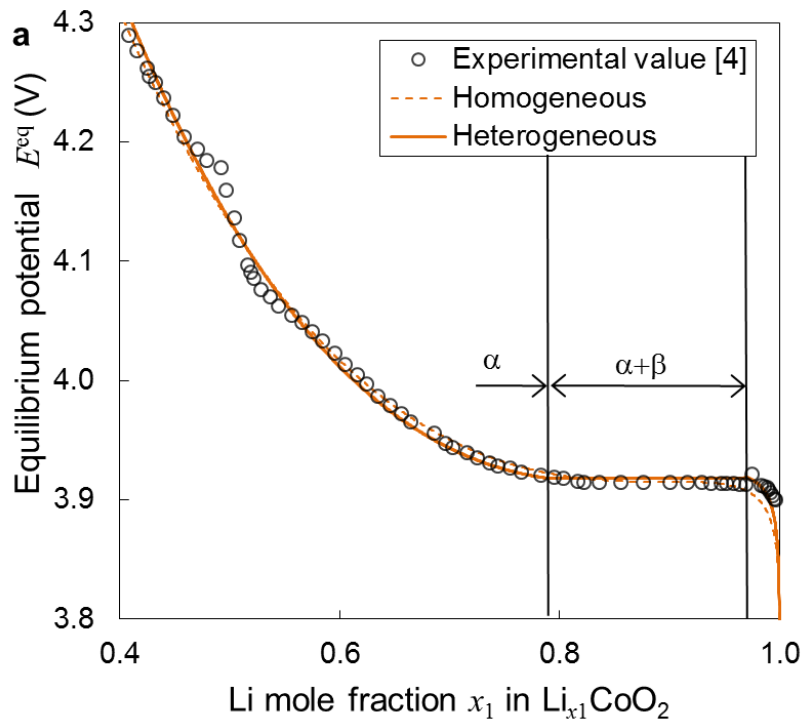


Figure 5-2 LiCoO_2 正極 (308.15K) における平衡電極電位曲線[4]の相関における構造相転移の影響. (a) NRTL モデル, (b) Redlich-Kister 式.

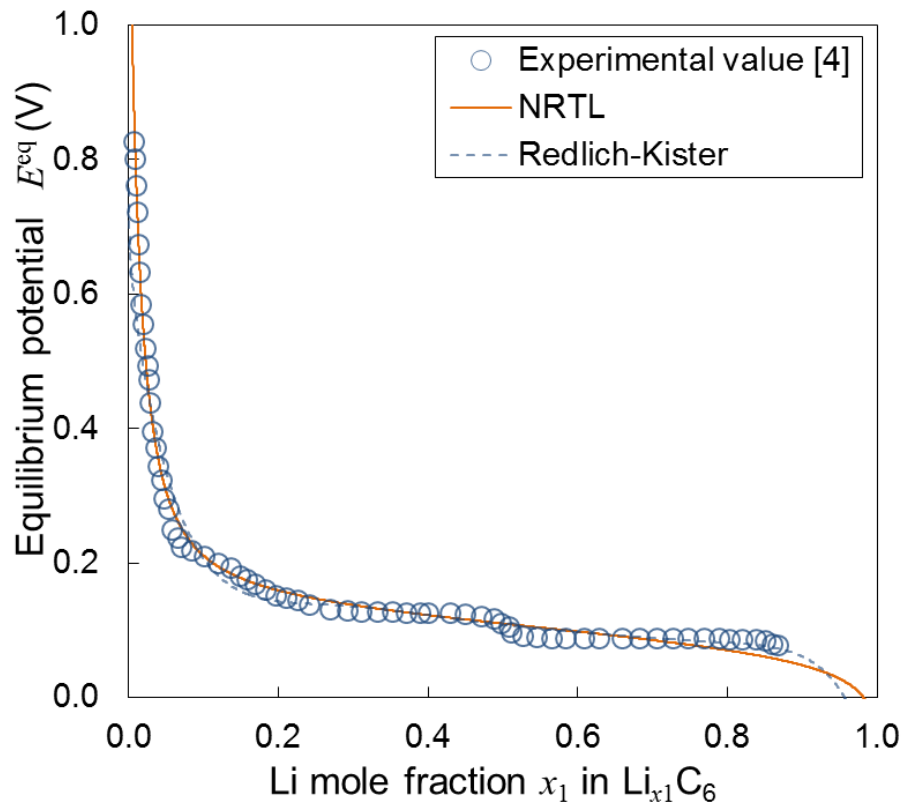


Figure 5-3 MCMB グラファイト負極における平衡電極電位曲線[4]の相関.

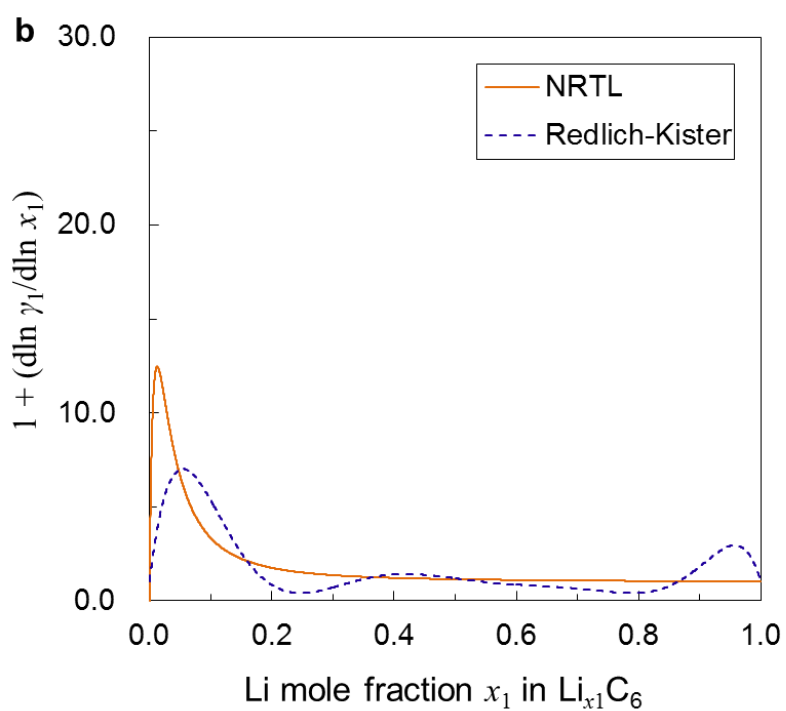
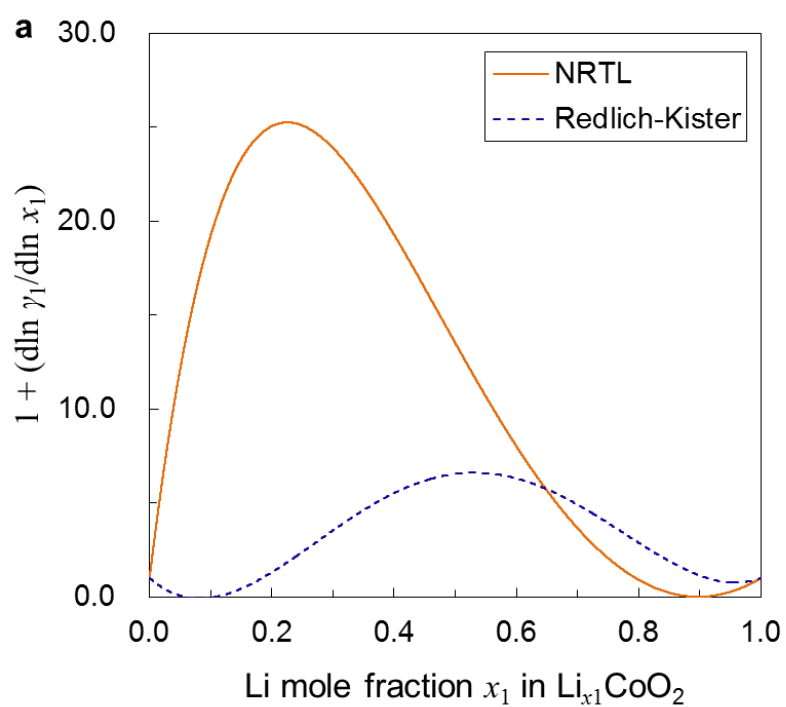


Figure 5-4 均一系の仮定の下で NRTL モデルおよび Redlich-Kister 式より得られた化学拡散係数の活量補正項. (a) LiCoO_2 electrode (b) MCMB electrode.

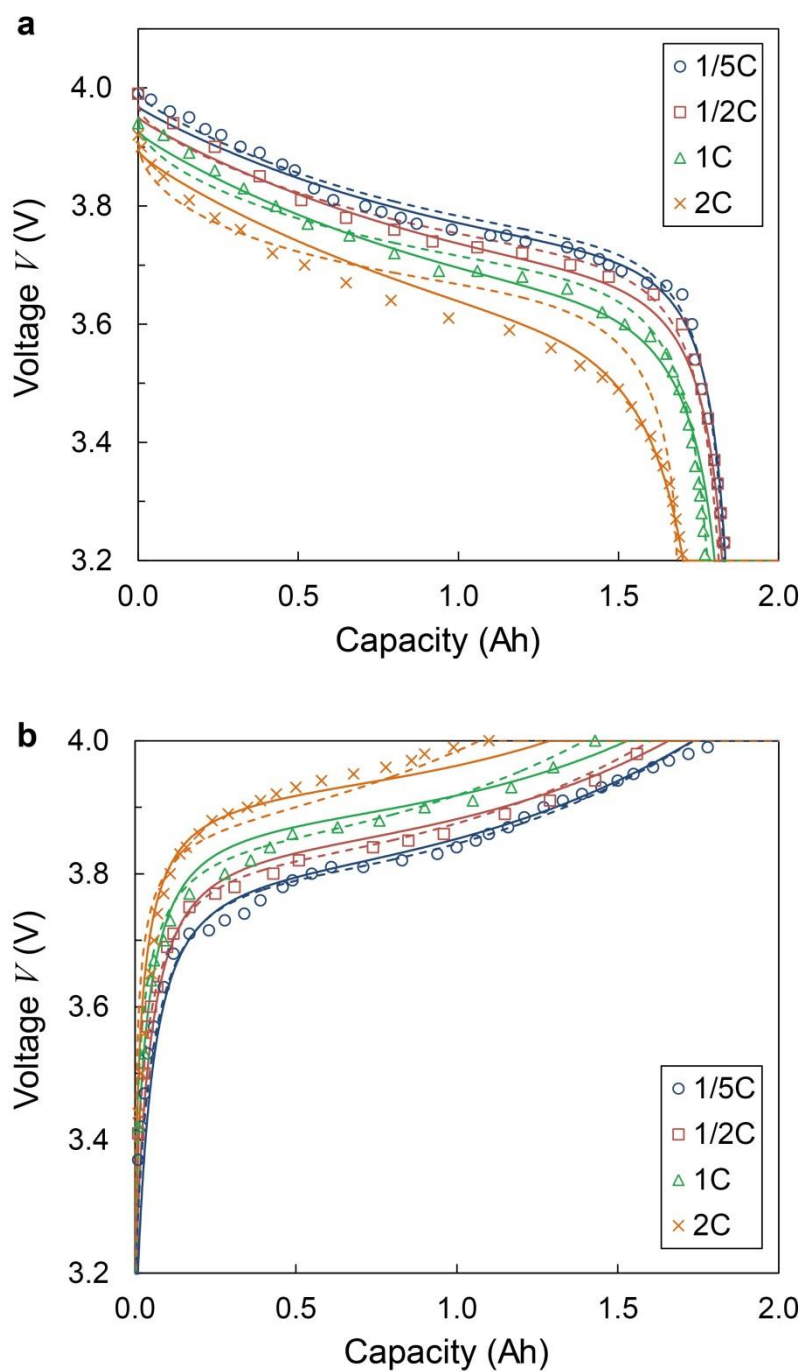


Figure 5-5 単一粒子近似モデルにおける充放電特性 (放電過程 a / 充電過程 b) の計算結果と均一系の仮定の下で NRTL モデルより求めた活量補正項の影響. 実線: 活量補正項 (均一系) あり, 破線: 活量補正項なし, プロット: 実験値[4].

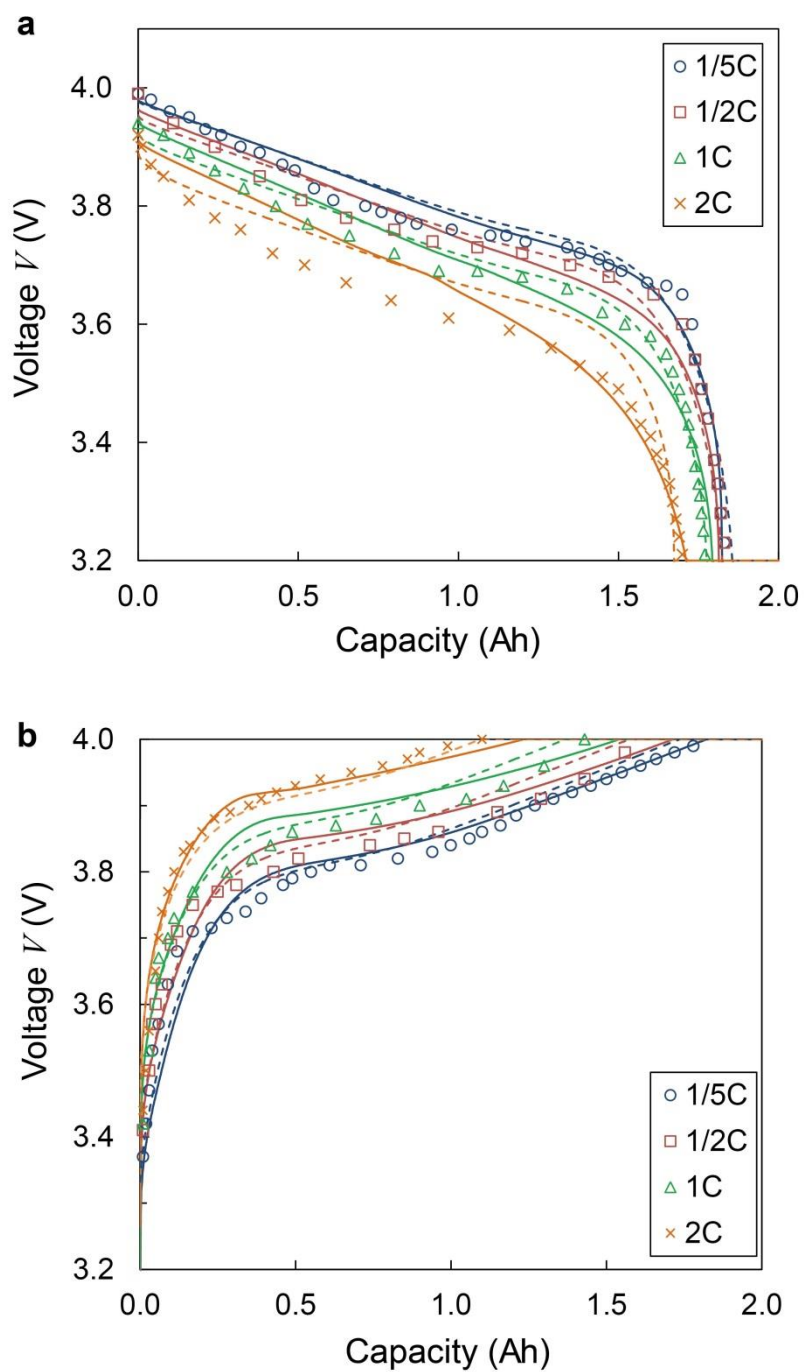


Figure 5-6 単一粒子近似モデルにおける充放電特性 (放電過程 a / 充電過程 b) の計算結果と均一系の仮定の下で Redlich-Kister 式より求めた活量補正項の影響. 実線: 活量補正項 (均一系) あり, 破線: 活量補正項なし, プロット: 実験値[4].

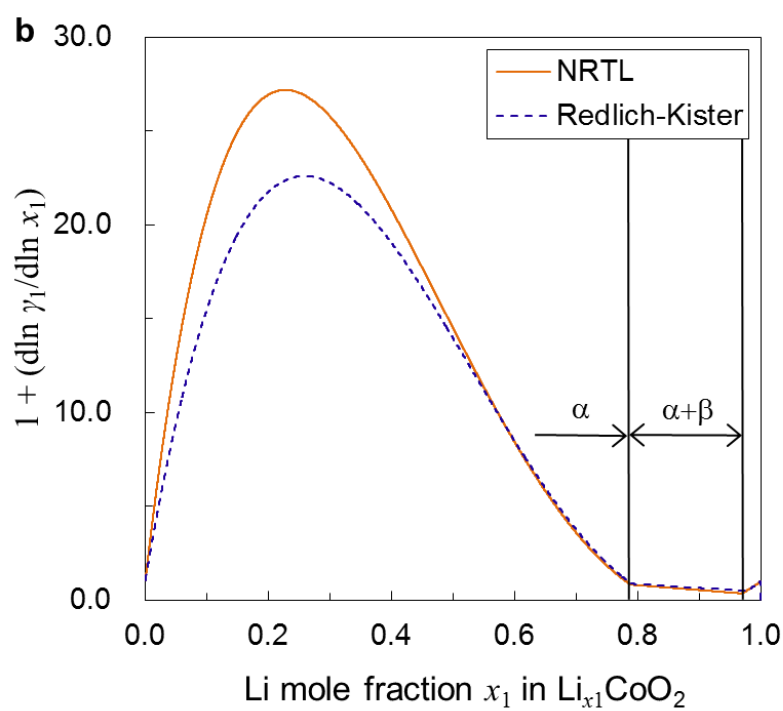
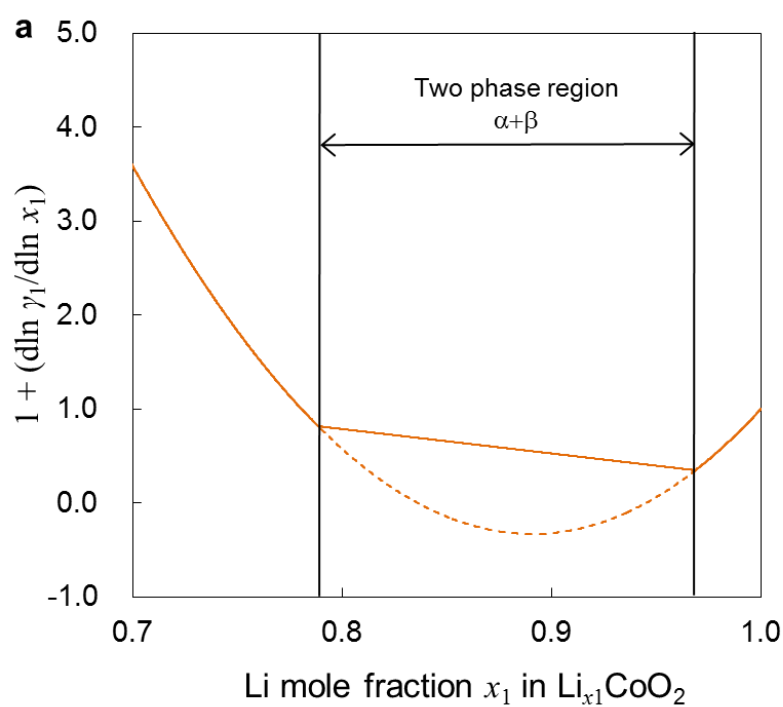


Figure 5-7 (a) LiCoO_2 正極の二相共存領域と活物質内リチウムの NRTL モデルより得られた化学拡散係数の活量補正項. (b) NRTL モデルおよび Redlich-Kister 式より求めた活物質内構造相転移を考慮した化学拡散係数の活量補正項.

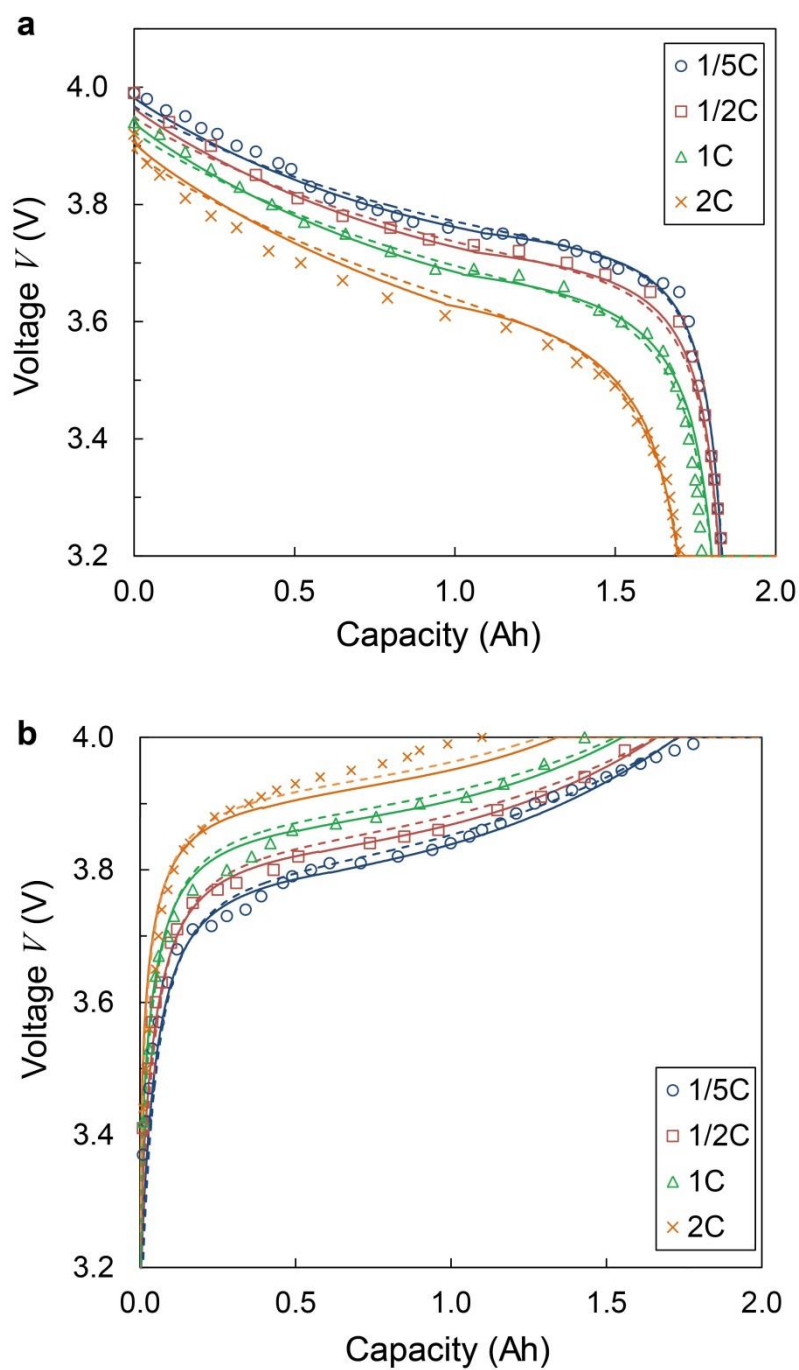


Figure 5-8 活物質内構造相転移を考慮した NRTL モデルより求めた活量補正項を導入した単一粒子近似モデルを用いた放電過程(a) / 充電過程(b) の計算結果の比較. 実線 : 活量補正項 (不均一系) あり, 破線 : 活量補正項なし, プロット : 実験値[4].

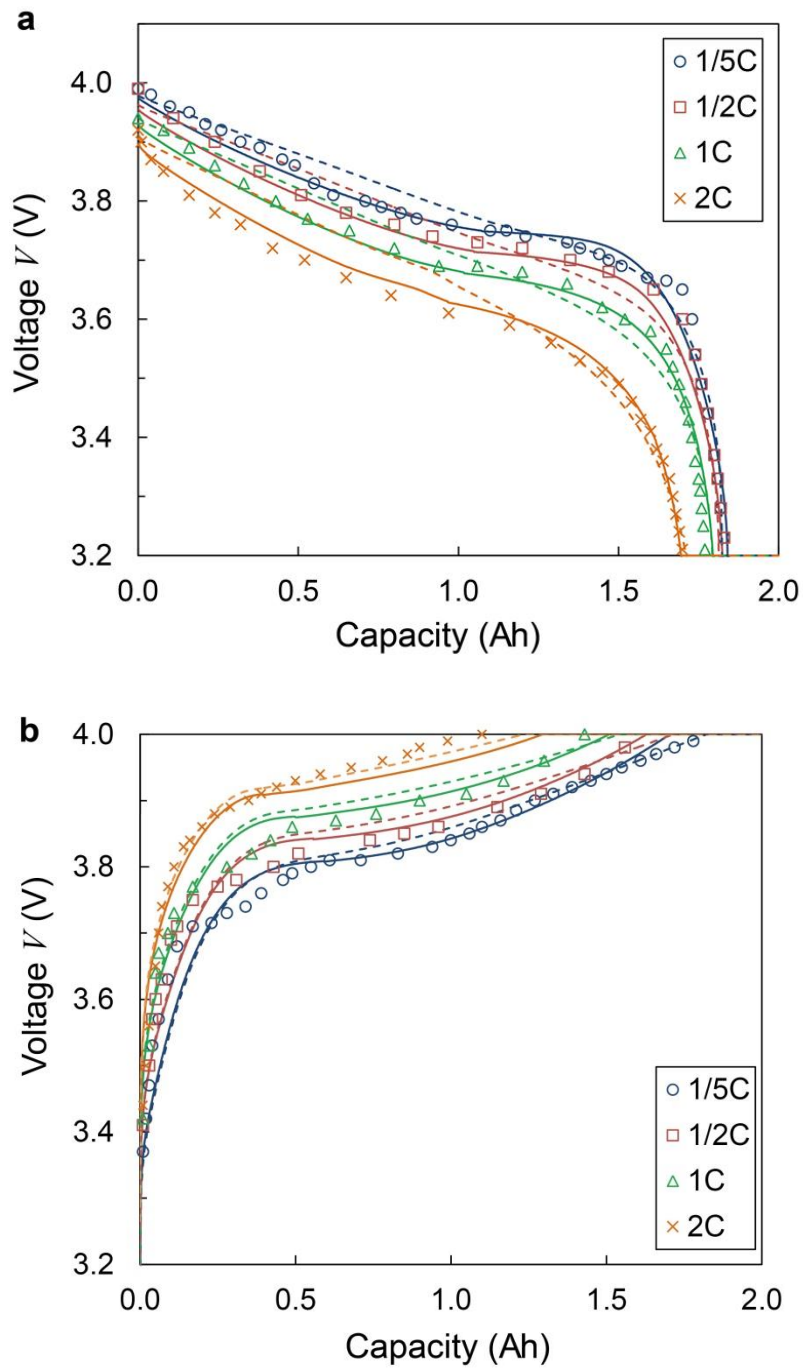


Figure 5-9 活物質内構造相転移を考慮した Redlich-Kister 式より求めた活量補正項を導入した単一粒子近似モデルを用いた放電過程(a) / 充電過程(b) の計算結果の比較. 実線:活量補正項(不均一系)あり, 破線:活量補正項なし, プロット: 実験値[4].

References

- [1] B. S. Haran, B. N. Popov, R. E. White, Determination of the hydrogen diffusion coefficient in metal hydrides by impedance spectroscopy, *J. Power Sources* 75 (1998) 56.
- [2] S. Santhanagopalan, Q. Guo, P. Ramadass, R. E. White, Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries, *J. Power Sources* 156 (2006) 620.
- [3] G. Ning, B. N. Popov, Cycle life modeling of lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1584.
- [4] S. Santhanagopalan, Q. Guo, R. E. White, Parameter estimation and model discrimination for a lithium-ion cell, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A198
- [5] D.K. Karthikeyan, G. Sikha, R.E. White, Thermodynamic model development for lithium intercalation electrodes, *J. Power Sources* 185 (2008) 1398.
- [6] G. G. Botte, R. E. White, Modeling lithium intercalation in a porous carbon electrode, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A54.
- [7] R. Courant, E. Isaacson, M. Rees, On the solution of nonlinear hyperbolic differential equations by finite differences, *Comm. Pure Appl. Math.* 5 (1952) 243–255.
- [8] J. Crank, P. Nicolson, A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equation of the heat-conduction type, *Adv. Comput. Math.* 6 (1996) 207.
- [9] P. E. Gill and W. Murray, Algorithms for the solution of the nonlinear least-squares problems, *SIAM J. Numer. Anal.* 15 (1978) 977.
- [10] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, and P. E. Wright, Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions, *SIAM J. Optim* 9 (1998) 112.
- [11] H. Renon, J. M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *A.I.Ch.E. J.* 14 (1968) 135.
- [12] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. de Azevedo, *Molecular*

Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice Hall, NJ, 1986.

- [13] G. Sikha, B. N. Popov, R. E. White, Effect of porosity on the capacity fade of a lithium-ion battery theory, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1104.

6 章 移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルと活量補正の効果

6.1 研究の背景

本章では、定電流充放電過程におけるリチウムイオン電池の単一粒子近似モデルを用いた充放電シミュレーションにおいて、活物質内の構造相転移に伴って生じる二相共存領域内のリチウム拡散について移動境界条件と相界面の移動方程式の適応を試みた。リチウムイオン電池の充放電過程における作動電圧の電流値依存性（充放電特性）のシミュレーションを行った。現在までに、構造相転移現象を伴った活物質内リチウム拡散ならびに充放電シミュレーションについていくつかの研究が報告されている [1–4]。Srinivasan と Newman [1] は、shrinking coreモデルを用いてLiFePO₄正極について放電シミュレーションを行っている。彼らのモデルは、低濃度側の相を中心として周りに形成された高濃度側の相が覆い、放電の進行とともに相界面が粒子の中心に移動していくというものであったが、二相領域が生じる前の単一相領域については言及されておらず、粒子の中心に存在する低濃度側の相内におけるリチウム拡散についても考慮されていなかった。このモデルは、活物質内リチウム組成の広い領域で二相共存領域が存在するLiFePO₄正極には適用できるが、比較的狭い範囲の二相共存領域を有するLiCoO₂正極には適用できない。Shin *et al.* [2,3] は移動境界条件を用いたモデルを用いて、LiCoO₂正極について定電位条件におけるリチウムイオン電池の電流変化について解析を行っていた。しかしながら、電荷移動反応過程についての考察はなされていない。一方で、Zhang と White [4] は、多孔質電極モデルにおいて移動境界条件を導入し、LiCoO₂正極の定電流条件下における充放電特性について解析を行っている。彼らが示したシミュレーションモデルは、1C以下の低い電流値でLiCoO₂正極の放電電圧変化を精度よく再現していた。

本研究では、単一粒子近似モデルに移動境界条件を適用し、LiCoO₂正極の二相共存領域におけるリチウムの拡散現象について拡張を行った。さらに、活物

質内リチウム拡散過程ならびに電荷移動反応過程に対し，活物質内のリチウム—空孔間の分子間相互作用を表す活量補正項の導入を行った．そして，LiCoO₂正極—MCMBグラファイト負極からなるリチウムイオン電池にける充放電過程の充放電特性について文献値を用いてシミュレーションを行い，移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルならびに活量補正項の導入の効果について検討を行った．

6.2 理論

Figure 6-1に放電過程におけるLiCoO₂正極内リチウム濃度分布変化と二相共存領域を表した模式図を示す．本研究では，LiCoO₂正極における構造相転移ならびに二相共存領域は， $0.75 \leq x_1 \leq 0.94$ 近傍で生じるhex I—hex IIの構造相転移現象のみ取り扱っており，便宜上，低濃度側に生じる相を α 相と記し，高濃度側に生じる相を β 相と記す．Figure 6-1 a や c の状態は，活物質粒子内は単一相であり，単一相における活物質内リチウムの拡散現象は5章に示した活物質内リチウムの拡散過程に従う．ここでは，Fig. 6-1 b に示された二相共存領域における活物質内リチウム拡散について述べる．二相領域内において， α 相および β 相内に挿入されたリチウムの拡散流束 J_p^α および J_p^β は次式らで定義される．

$$J_p^\alpha = -D_{\text{eff},p}^\alpha \frac{c_{1,p}^{\text{max}}}{r_{0,p}} \frac{\partial x_{1,p}(t, \bar{r})}{\partial \bar{r}}$$

$$J_p^\beta = -D_{\text{eff},p}^\beta \frac{c_{1,p}^{\text{max}}}{r_{0,p}} \frac{\partial x_{1,p}(t, \bar{r})}{\partial \bar{r}} \quad (6-1)$$

ここで， $D_{\text{eff},p}^\alpha$ および $D_{\text{eff},p}^\beta$ は α 相および β 相内リチウムの化学拡散係数をそれぞれ表している． α 相および β 相の相界面において，構造相転移現象において拡散過程が律速であるとするれば，相界面の位置 $\bar{r}_c (= r_c / r_{0,p})$ は各相における拡散流束 $J_p \Big|_{\bar{r}=\bar{r}_c}$ の差から計算できる．

$$\frac{d\bar{r}_c}{dt} = \frac{J_p^\beta \Big|_{\bar{r}=\bar{r}_c} - J_p^\alpha \Big|_{\bar{r}=\bar{r}_c}}{r_{0,p} c_{1,p}^{\text{max}} (x_1^\beta - x_1^\alpha)} \quad (6-2)$$

ここで， x_1^α および x_1^β は構造相転移が生じる活物質内リチウム組成である．二相共存領域内のリチウム拡散の解析および相界面位置の決定においても，数値解

析手法を用いて解析することが必要となるが、各相における拡散方程式と相界面の移動方程式を連立させた偏微分方程式は強い非線形性を有しておりそのままの形式で解析することは非常に困難である。そこで、ZhangとWhite [4] が用いたLandau変換によって、Fig. 6-1 b に示したように各相に新たな座標 u および v を定義し、座標変換し解析を行った。粒子の中心に存在する α 相において、新たな極座標系 $u = \bar{r}/\bar{r}_c$ が定義され、粒子の中心から相界面において $0 \leq u \leq 1$ の値を有する。 α 相の外側に存在する β 相においては、極座標系 $v = (\bar{r} - \bar{r}_c)/(1 - \bar{r}_c)$ が定義され、相界面から粒子の表面において $0 \leq v \leq 1$ の値を有する。これらの座標系を用いて相界面の移動方程式 (6-2) を展開すれば次式が得られる。

$$\frac{d\bar{r}_c}{dt} = \frac{1}{R_p^2 c_{1,p}^{\max} (x_1^\beta - x_1^\alpha)} \left[\frac{D_{\text{eff},p}^\alpha}{\bar{r}_c} \frac{\partial x_{1,p}(t,u)}{\partial u} \Big|_{u=1} - \frac{D_{\text{eff},p}^\beta}{(1-\bar{r}_c)} \frac{\partial x_{1,p}(t,v)}{\partial v} \Big|_{v=0} \right] \quad (6-3)$$

α 相内に存在するリチウムの拡散方程式と境界条件は、座標 u を用いて以下のよう表される。

$$\frac{\partial x_{1,p}(t,u)}{\partial t} = \frac{1}{r_{0,p}^2 (u\bar{r}_c)^2} \frac{\partial}{\partial u} \left[D_{\text{eff},p}^\alpha \frac{(u\bar{r}_c)^2}{\bar{r}_c^2} \frac{\partial x_{1,p}(t,u)}{\partial u} \right] + \frac{u}{\bar{r}_c} \frac{d\bar{r}_c}{dt} \frac{\partial x_{1,p}(t,u)}{\partial u}$$

B.C.1 $\frac{\partial x_{1,p}(t,0)}{\partial u} = 0$ at $u = 0, t > 0,$

B.C.2 $x_{1,p}(t,1) = x_1^\alpha$ at $u = 1, t > 0$ (6-4)

一方で、 β 相内に存在するリチウムの拡散方程式と境界条件は、座標 v を用いて次式で表される。

$$\frac{\partial x_{1,p}(t,v)}{\partial t} = \frac{1}{r_{0,p}^2 [v(1-\bar{r}_c) + \bar{r}_c]^2} \frac{\partial}{\partial v} \left[D_{\text{eff},p}^\beta \frac{[v(1-\bar{r}_c) + \bar{r}_c]^2}{(1-\bar{r}_c)^2} \frac{\partial x_{1,p}(t,v)}{\partial v} \right] + \frac{1-v}{1-\bar{r}_c} \frac{d\bar{r}_c}{dt} \frac{\partial x_{1,p}(t,v)}{\partial v}$$

B.C.1 $\frac{\partial x_{1,p}(t,0)}{\partial v} = 0$ at $v = 0, t > 0,$

B.C.2 $-D_{\text{eff},p}^\beta \frac{c_{1,p}^{\max}}{r_{0,p}(1-\bar{r}_c)} \frac{\partial x_{1,p}(t,1)}{\partial v} = J_p^R$ at $v = 1, t > 0$ (6-5)

充電過程においては、 α 相と β 相の位置関係が反対になるので、式 (6-3) - (6-5) に用いられている α 相および β 相の変数に関してそれぞれを置き換えた式で表すことができる。

6.3 計算方法

移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルにおいて，LiCoO₂正極の解析は充放電開始時点から活物質粒子表面のリチウム組成が構造相転移濃度に達するまでの単一相領域，活物質粒子表面のリチウム組成が構造相転移濃度に到達した時点から相界面が存在する間の二相共存領域，相界面が粒子の中心に達した時点から充放電が終了するまでの単一相領域の三つの時間領域に場合分けされる．単一相領域において，活物質内リチウム拡散の支配方程式ならびに解析手法は5章で述べたものに準ずることができる．一方，二相共存領域における活物質内リチウム組成変化の解析手法について以下に記した．

各相における拡散方程式 (6-4) および (6-5) は，風上差分スキーム[5] を用いて以下のように離散化を行うことができる．

$$\begin{aligned}\frac{\partial x_{1,p}^m}{\partial t} &= \frac{1}{r_{0,p}^2 \bar{r}_c^2} \left[\frac{1}{2} (\lambda^\alpha + |\lambda^\alpha|) \frac{x_{1,p}^m - x_{1,p}^{m-1}}{\Delta u} + \frac{1}{2} (\lambda^\alpha - |\lambda^\alpha|) \frac{x_{1,p}^{m+1} - x_{1,p}^m}{\Delta u} + D_{\text{eff},p}^{\alpha,m} \frac{x_{1,p}^{m+1} - 2x_{1,p}^m + x_{1,p}^{m-1}}{\Delta u^2} \right] \\ \frac{\partial x_{1,p}^m}{\partial t} &= \frac{1}{r_{0,p}^2 (1-\bar{r}_c)^2} \left[\frac{1}{2} (\lambda^\beta + |\lambda^\beta|) \frac{x_{1,p}^m - x_{1,p}^{m-1}}{\Delta v} + \frac{1}{2} (\lambda^\beta - |\lambda^\beta|) \frac{x_{1,p}^{m+1} - x_{1,p}^m}{\Delta v} + D_{\text{eff},p}^{\beta,m} \frac{x_{1,p}^{m+1} - 2x_{1,p}^m + x_{1,p}^{m-1}}{\Delta v^2} \right] \quad (6-8)\end{aligned}$$

ここで， λ^α および λ^β はそれぞれ次式で表される．

$$\begin{aligned}\lambda^\alpha &= \frac{2}{u} D_{\text{eff},p}^{\alpha,m} + \frac{D_{\text{eff},p}^{\alpha,m+1/2} - D_{\text{eff},p}^{\alpha,m-1/2}}{\Delta u} + r_{0,p}^2 u \bar{r}_c \frac{d\bar{r}_c}{dt} \\ \lambda^\beta &= \frac{2(1-\bar{r}_c)}{v(1-\bar{r}_c) + \bar{r}_c} D_{\text{eff},p}^{\beta,m} + \frac{D_{\text{eff},p}^{\beta,m+1/2} - D_{\text{eff},p}^{\beta,m-1/2}}{\Delta v} + r_{0,p}^2 (1-v)(1-\bar{r}_c) \frac{d\bar{r}_c}{dt} \quad (6-9)\end{aligned}$$

また，離散点 m は極座標系 u および v 上では固定されているが，実際の座標系 \bar{r} では時間変化による海面の移動に伴って移動する．さらに，均一相領域と同様にCrank-Nicolson法[6] を用いて，式 (6-3) および (6-6) をタイムステップ毎に離散化を行った．二相領域の解析において式 (6-3) および (6-6) は， $\bar{r}_c = 0$ あるいは $\bar{r}_c = 1$ の条件で発散する性質がある．そのため，二相共存領域における式 (6-3) の初期値を $\bar{r}_c = 0.995$ とし， $\bar{r}_c = 0.005$ で二相共存領域から単一相領域へ移行するものとした．また，離散化された差分式の解析にはLevenberg-Marquardt法[7]を用いた．

充放電過程の計算は，単一相領域および二相共存領域によらず5章に示した

Butler-Volmer式を用いて解析し、正極および負極の電極電位差より作動電圧を計算できる。また、充放電特性の計算においては、活物質内リチウムの初期組成 $x_{i,j}^0$ および各電極内における活物質内リチウムの自己拡散係数 $D_{i,j}$ 、活物質-電解質溶液界面における電荷移動反応速度定数 k_j をパラメータとしている。LiCoO₂正極に関しては、各相における活物質内リチウムの自己拡散係数をそれぞれパラメータとし、電荷移動反応速度定数に関しては相変化によらず同一の値を持つと仮定し、実験値との相関を行った。実験値との相関におけるパラメータの最適化にはNelder-Mead法[8]を用いた。

6.4 結果と考察

6.4.1 移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルにおける活量補正の影響

移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルを用いてLiCoO₂正極およびMCMBグラファイト負極から成るリチウムイオン電池の定電流充放電シミュレーションを行い、活量による補正の効果を調べた。計算で得られた充放電特性は、5章と同様に文献[9]中の1/5Cおよび1/2C, 1C, 2Cレート(1C=1.656A)における定電流条件下における充放電特性の実験値と相関を行った。シミュレーションに用いたリチウムイオン電池を構成する電極および電解質の物性値はすべてTable 5-3に記した値を用いており、平衡電極電位曲線ならびに活量補正項はTable 5-1に記されている値を用いた不均一系の仮定の下におけるNRTLモデルによって算出した。また、移動境界条件ならびに活量補正を導入した単一粒子近似モデルは、活量補正のみを導入した単一粒子近似モデルの相関結果と比較することでその妥当性について検討を行った。

Figure 6-2に放電過程 (a) ならびに充電過程 (b) における活量補正項を導入した場合および導入しなかった場合の移動境界条件を考慮した単一粒子近似モデルを用いた充放電特性のシミュレーション結果を示す。ここで、実線が活量補正項を導入した場合の計算結果を表し、破線が活量補正項を導入しなかった場合の計算結果、プロットが実験値[9]を表している。活量補正項を導入しなかった場合、移動境界条件を考慮した単一粒子近似モデルによって計算される放電電圧曲線は全ての放電電流値においてFig.6-2 (a) にみられるような不連続

な変化が見られた。一方で、充電過程における作動電圧変化は活量補正項を導入しなかった場合においても連続な曲線が得られた。これらの結果は、 LiCoO_2 正極の構造相転移に伴う過電圧差が原因であると考えられる。充電過程において活物質内リチウムの初期組成は構造相転移濃度に非常に近い値を有することから、充電開始直後に速やかに二相共存領域に移行する。そのため、充電過程においては見かけ上、不連続点が現れず、放電過程にのみ不連続点が現れたと考えられる。活量による補正を導入した場合、放電電圧曲線の不連続点が解消され連続な充放電特性が得られた。また、5章に述べた単一粒子近似モデルと同様に、活量補正項を導入することによってシミュレーション精度の向上が確認できた。

実験値[9]との相関で得られた充放電過程の活物質内リチウム組成および活物質内リチウムの自己拡散係数、活物質—電解質溶液界面における電荷移動反応速度定数はすべてTable 6-1にまとめた。Figure 6-3 に活量補正を考慮した場合としなかった場合の移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルから得られた LiCoO_2 正極における活物質内リチウムの相互拡散係数と電荷移動反応速度にかかわる交換電流密度を平衡電極電位に対してプロットしたグラフを示す。活量による補正項を導入した場合、 LiCoO_2 正極内リチウムの相互拡散係数はFig.6-3 (a) から分かるように、二相共存領域の平衡電極電位 $E^{\text{eq}} = E^\circ - (1/F)(dg^M/dx_1)$ において極小点を示していた。3章や4章で示した活物質内リチウムの相互拡散係数の実験値や自己拡散係数の相関値と比較すると、単一近似モデルの結果と同様に実験値から大きく偏倚した値を示していた。これらの結果は、電極活物質に関する現象以外の影響が含まれているためだと考えられる。しかしながら、平衡電極電位に対してプロットされた相互拡散係数の濃度依存性は、実験値と非常に似た挙動を示していることが確認された。Figure 6-3 (b) に、活量補正項を導入した場合と導入しなかった場合の移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルの相関によって得られた、 LiCoO_2 正極における交換電流密度を平衡電極電位に対してプロットしたグラフを示す。Table 6-1から分かるように活量補正項を導入して得られた電荷移動反応速度定数は、活量を導入しなかった場合に比べて非常に大きな値を示していた。一方で、電荷移

動反応速度定数を用いて算出される交換電流密度は、活量補正を導入した場合でもしなかった場合でも非常に似た値を有していた。しかしながら、活量補正項を導入しなかった場合では交換電流密度は構造相転移が生じる平衡電極電位 $E^{\text{eq}} = E^{\circ} - (1/F)(dg^M/dx_1)$ において不連続になっているのに対し、活量補正項を導入した場合には連続な交換電流密度が得られている。このような、構造相転移によって生じる交換電流密度の不連続性が、活量による補正を導入しなかった場合の移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルにおける不連続な放電電圧変化として現れていると考えられる。

6.4.2 単一粒子近似モデルにおける活物質内構造相転移の影響

Figure 6-4に放電過程 (a) ならびに充電過程 (b) におけるそれぞれに活量補正項を導入した場合の単一粒子近似モデルと移動境界条件を考慮した単一粒子近似モデルを用いた充放電特性のシミュレーション結果を示す。ここで、実線が移動境界条件を考慮した場合の計算結果を表し、破線が移動境界条件を考慮しない場合の計算結果、プロットが実験値[9] を表している。放電過程においては、どちらのモデルにおいても全て電流値で精度のよい放電電圧曲線を得ることができた。Table 3に1/5Cおよび1/2C, 1C, 2Cの充放電電流値における充放電特性の実験値[9] と計算値間の根二乗平均 (RMS) 誤差をまとめた。移動境界条件を考慮した単一粒子近似モデルに活量補正項を導入することによって定電流放電過程における放電特性の予測精度が向上していることが確認できた。定電流充電過程においては、単一粒子近似モデルに比べて移動境界条件を考慮した単一粒子近似モデルは予測精度に乏しいことが分かった。これは、移動境界条件を考慮した単一粒子近似モデルにおいて、 LiCoO_2 正極における充電過程の活物質内リチウム初期組成は構造相転移濃度より大きな値を持たなければならない。つまり、計算に用いるリチウムイオン電池の充電特性の測定は、放電過程において多孔質電極内の全ての活物質粒子が単一相になるまで十分に放電を行った電池を用いる必要がある。以上のことから、充電過程における移動境界条件を考慮した単一粒子近似モデルの適用は測定に用いる電池の処方や充放電の測定条件に大きく依存することを示唆して

いる.

6.5 結言

本研究では、単一粒子近似モデルに移動境界条件を適用し、 LiCoO_2 正極の二相共存領域におけるリチウムの拡散現象について拡張を行った。さらに、NRTLモデルを用いて得られる活量補正項を活物質内リチウム拡散過程ならびに電荷移動反応過程に導入した。移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルを用いて LiCoO_2 正極およびMCMBグラファイト負極から成るリチウムイオン電池の定電流充放電シミュレーションを行った結果、活量による補正を導入することで不連続な放電電圧変化を改善することができ、充放電特性の予測精度が向上することが分かった。特に移動境界条件を考慮した単一粒子近似モデルに活量補正項を導入して得られた定電流放電過程における放電特性は、実験値に対して最も良好な予測精度が得られた。しかしながら、定電流充電過程における充放電特性については予測精度が向上しなかった。拡散流束差から相界面の移動の解析を行う移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルは二相共存領域に対し比較的厳密な取り扱いに基づいている。一方で、活物質内構造相転移を考慮した活量補正項を導入した単一粒子モデルは、二相共存領域に対し経験的な近似方法を用いているにもかかわらず、定電流条件下における充放電特性に対して優れた計算精度を有していることが確認できた。

Table 6-1 移動境界条件を導入した単一粒子モデルならびに単一粒子モデルにおける実験値[9]との相関で得られたパラメータ

	Moving boundary model without the activity correction	Moving boundary model with the activity correction	Single particle model with the activity correction
LiCoO ₂ (Cathode, $j = p$)			
D_j^a (cm ² s ⁻¹)	5.734×10^{-9}	1.408×10^{-9}	$D_j = D_j^a = D_j^b$
D_j^b (cm ² s ⁻¹)	1.151×10^{-9}	2.160×10^{-9}	$= 3.706 \times 10^{-10}$
k_j (cm ^{2.5} mol ^{-0.5} s ⁻¹)	5.688×10^{-7}	3.469×10^{-3}	3.861×10^{-3}
$x_1^{0, \text{Discharge}}$	0.5322	0.5363	0.5378
$x_1^{0, \text{Charge}}$	0.9788	0.9771	0.9332
MCMB (Anode, $j = n$)			
D_j (cm ² s ⁻¹)	1.240×10^{-9}	1.657×10^{-10}	1.481×10^{-10}
k_j (cm ^{2.5} mol ^{-0.5} s ⁻¹)	1.150×10^{-4}	6.532	4.661
$x_1^{0, \text{Discharge}}$	0.6924	0.6882	0.6892
$x_1^{0, \text{Charge}}$	0.0075	0.0080	0.0083

Table 6-2 移動境界条件を導入した単一粒子モデルならびに単一粒子モデルにおける実験値[9]との相関で得られた RMS 誤差 ^a

	Moving boundary model without the activity correction	Moving boundary model with the activity correction	Single particle model with the activity correction
Discharge process			
1/5C	0.022 / 0.62	0.017 / 0.48	0.018 / 0.51
1/2C	0.051 / 1.46	0.030 / 0.86	0.021 / 0.60
1C	0.030 / 0.85	0.040 / 1.22	0.046 / 1.40
2C	0.027 / 0.74	0.016 / 0.43	0.020 / 0.55
mean	0.032 / 0.92	0.026 / 0.75	0.026 / 0.76
Charge process			
1/5C	0.027 / 0.74	0.036 / 0.98	0.027 / 0.78
1/2C	0.015 / 0.40	0.025 / 0.68	0.019 / 0.53
1C	0.030 / 0.86	0.024 / 0.64	0.019 / 0.53
2C	0.059 / 1.64	0.044 / 1.24	0.046 / 1.30
mean	0.033 / 0.91	0.032 / 0.89	0.027 / 0.79

^a Root mean square / Relative root mean square deviation

$$\text{Root mean square dev. (V)} : F_{\text{obj}} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^{N_k} (|V_{\text{exp},k,l} - V_{\text{calc},k,l}|^2)}{\sum_{k=1}^n N_k}}$$

$$\text{Relative root mean square dev. (\%)} : \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^{N_k} (|V_{\text{exp},k,l} - V_{\text{calc},k,l}| / |V_{\text{exp},k,l}|)^2}{\sum_{k=1}^n N_k}} \times 100$$

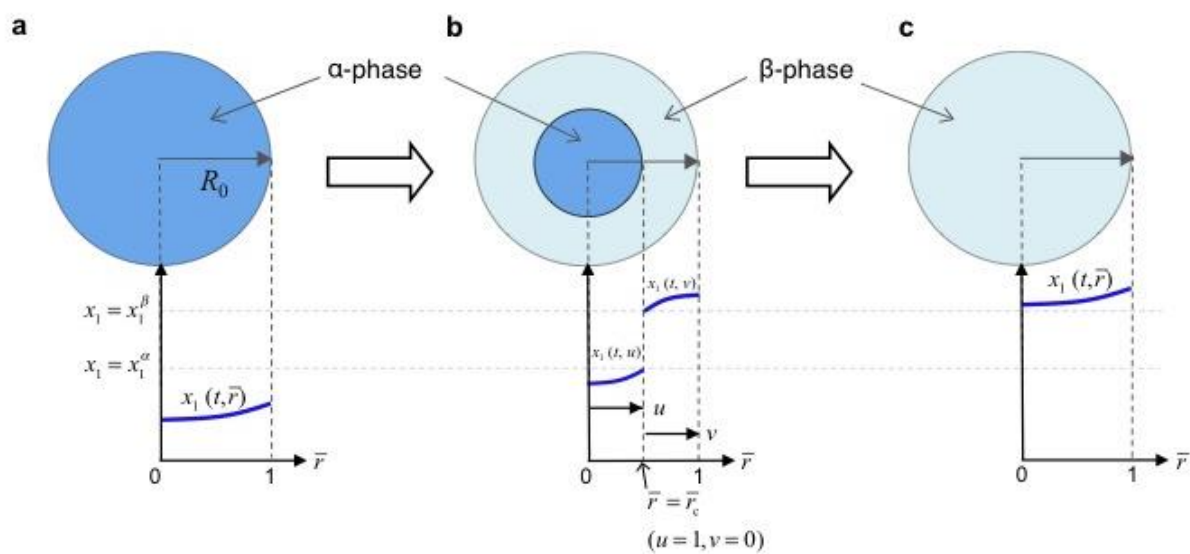


Figure 6-1 放電過程における LiCoO_2 活物質粒子内リチウムの濃度変化を表した模式図 (a) 単一相 (α 相), (b) 二相共存領域 ($\alpha + \beta$), (c) 単一相 (β 相)

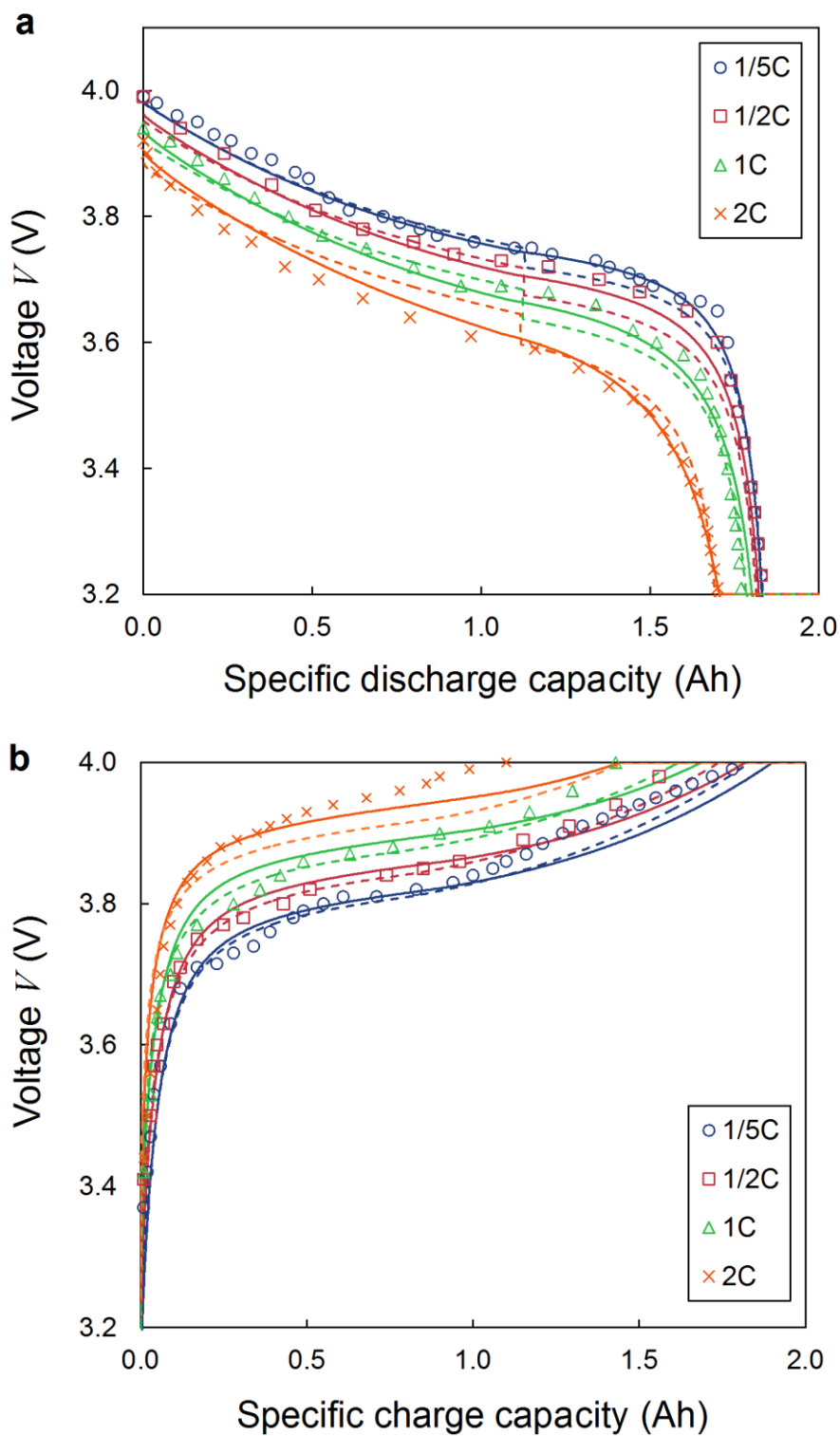


Figure 6-2 移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルを用いた放電過程(a) / 充電過程(b) の計算結果. 実線: 活量補正項あり, 破線: 活量補正項なし, プロット: 実験値[9].

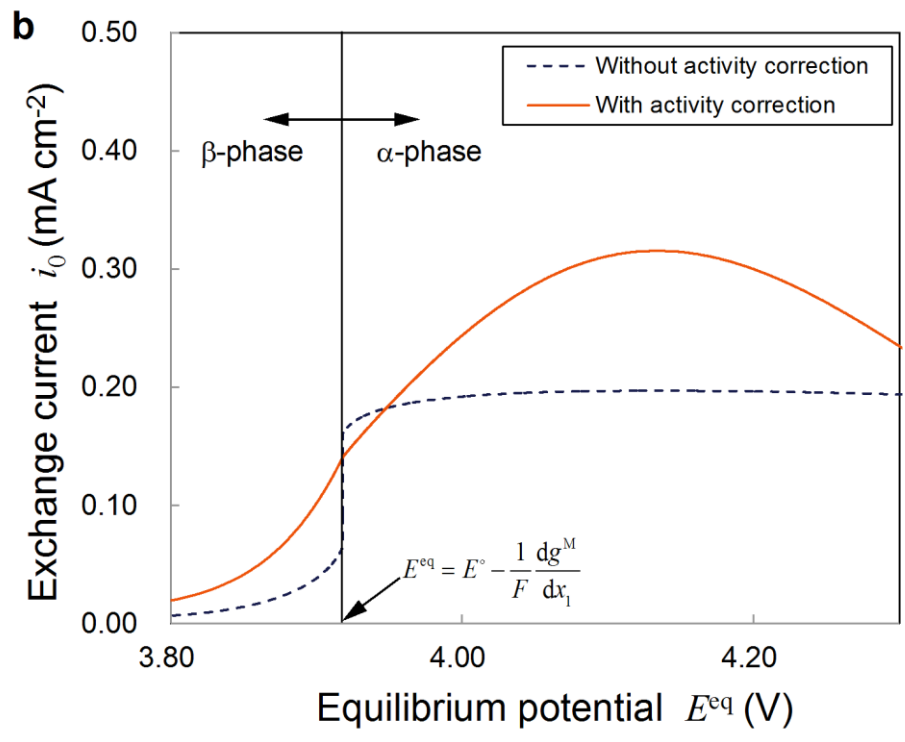
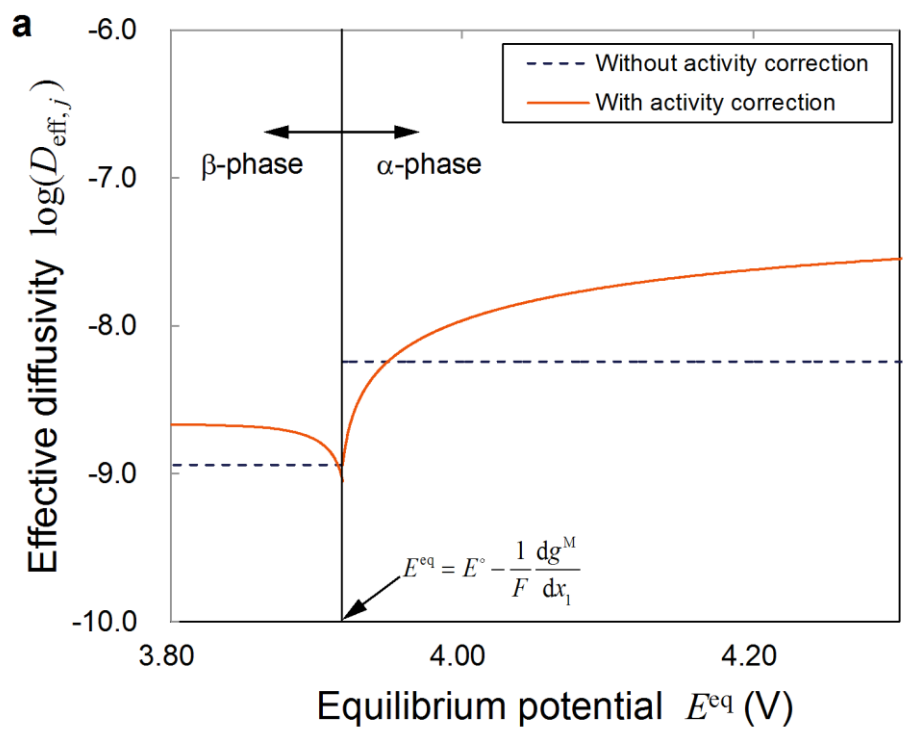


Figure 6-3 (a) 平衡電極電位に対する相互拡散係数のプロット (b) 平衡電極電位に対する交換電流密度のプロット

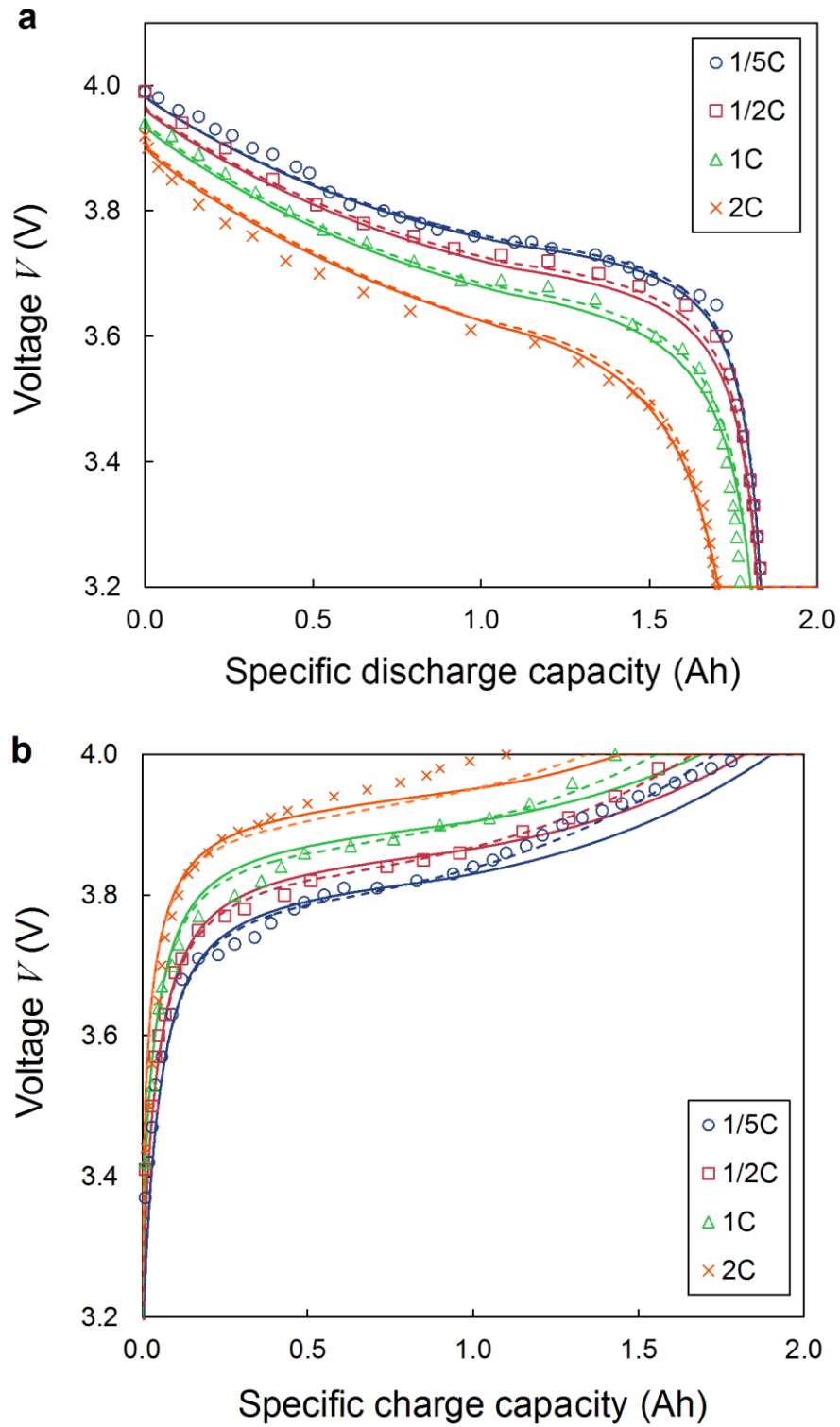


Figure 6-4 単一粒子近似モデルと移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルを用いた放電過程(a) / 充電過程(b) の計算結果の比較. 実線: 移動境界条件, 破線: 単一粒子近似モデル, プロット: 実験値[9].

References

- [1] V. Srinivasan, J. Newman, Discharge model for the lithium iron-phosphate electrode. *J. Electrochem. Soc.* 151 (2014) A1517.
- [2] H. Shin, S. Pyun, An investigation of the electrochemical intercalation of lithium into a $\text{Li}_{1-\theta}\text{CoO}_2$ electrode based upon numerical analysis of potentiostatic current transients. *Electrochimica. Acta.* 44 (1999) 2235.
- [3] H. Shin, S. Pyun, The kinetics of lithium transport through $\text{Li}_{1-\theta}\text{CoO}_2$ by theoretical analysis of current transient. *Electrochimica. Acta.* 45 (1999) 489.
- [4] Q. Zhang, R. E. White, Moving boundary model for the discharge of a LiCoO_2 electrode. *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A587.
- [5] R. Courant, E. Isaacson, M. Rees, On the solution of nonlinear hyperbolic differential equations by finite differences, *Comm. Pure Appl. Math.* 5 (1952) 243.
- [6] J. Crank, P. Nicolson, A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equation of the heat-conduction type, *Adv. Comput. Math.* 6 (1996) 207.
- [7] P.E. Gill and W. Murray, Algorithms for the solution of nonlinear least-squares problems, *SIAM J. Numer. Anal.* 15 (1978) 977.
- [8] J.C. Lagarias, J. A. Reeds, M.H. Wright, and P.E. Wright, Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions, *SIAM J. Optim* 9 (1998) 112.
- [9] S. Santhanagopalan, Q. Guo, R.E. White, Parameter estimation and model discrimination for a lithium-ion cell, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A198.

7 章 総括

本研究では、リチウムイオン電池の充放電過程において電極活物質で生じる結晶構造の変化（構造相転移）と活物質材料が有する電気化学特性との関係を明らかにし、それらの影響を考慮した充放電シミュレーションモデルの構築を目的とした。

第 2 章では、 LiCoO_2 正極、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極ならびにグラファイト負極について平衡電極電位の濃度依存性を知るために、試験電極の作成、実験セルの組み立てを行い、GITT 法および準平衡法を用いて平衡電極電位の測定を行った。また、平衡電極電位曲線ならびに平衡電極電位の傾きを用いてそれぞれの電極について結晶構造が変化する構造相転移と関連性を調べた。その結果、 LiCoO_2 正極における hex I – hex II 構造相転移の存在を確認することができた。また、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極は全ての濃度領域において単一相で充放電過程が進行することが分かった。一方、グラファイト負極についてはステージ構造と平衡電極電位曲線の関連性を確認できた。

第 3 章では、GITT を用いて得られた電位変化より、 LiCoO_2 正極および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正極、グラファイト負極それぞれについて活物質内リチウムの化学拡散係数の推算を行い、化学拡散係数の活物質内リチウム組成に対する依存性を調べた。直交座標系と球座標系の拡散方程式から導かれた化学拡散係数には明確な偏倚があり、直交座標系に基づいた推算式は実際の化学拡散係数を過小に見積もっていることが分かった。さらに、 LiCoO_2 正極内リチウムの化学拡散係数について温度依存性を調べた。結果、温度上昇に伴って化学拡散係数が増大することが分かった。また、どの温度条件においても、二相共存領域に対応する平衡電極電位に近づくにつれ活物質内リチウムの化学拡散係数が低下することが分かった。

第 4 章では、平衡電位曲線および活物質リチウムの化学拡散係数について熱力学的な方法論に基づいて相関を行った。本研究では、Non-random two-liquid (NRTL) モデルによって算出される活量係数を導入した Nernst 式を用いて、平

平衡電極電位の相関を行い、構造相転移濃度を推算した。さらに、標準酸化還元電位ならびに NRTL モデルの相互作用パラメータに温度関数を導入し拡張を行ったところ、 LiCoO_2 正極の平衡電極電位ならびに構造相転移濃度の温度依存性について精度の良い相関結果が得られた。また、活物質内リチウム-空孔間の相互作用を考慮するために平衡電極電位曲線の相関から得られた活量補正項を導入した活物質内リチウムの化学拡散係数の相関式を用いて精度よく単一相領域の化学拡散係数を相関できることが分かった。

第5章では、リチウムイオン電池の充放電シミュレーションモデルのひとつである単一粒子近似モデルにおいて、活物質内リチウムの拡散過程ならびに活物質-電解質溶液界面で生じる電荷移動反応過程における支配方程式に、活物質内リチウム-空孔間の分子間相互作用の影響を表す活量を導入した。また、 LiCoO_2 および MCMB グラファイト負極からなるリチウムイオン電池における定電流充放電特性の予測シミュレーションを行い、その効果と影響について調べた。 LiCoO_2 正極の構造相転移を考慮した不均一系の仮定の下で計算された活量補正項を導入したシミュレーションモデルでは、 LiCoO_2 正極および MCMB グラファイト負極からなるリチウムイオン電池の充放電特性を精度よく再現していることが確認できた。

第6章では、単一粒子近似モデルに移動境界条件を適用し、 LiCoO_2 正極の二相共存領域におけるリチウムの拡散現象について拡張を行った。さらに、NRTL モデルを用いて得られる活量補正項を活物質内リチウム拡散過程ならびに電荷移動反応過程に導入した。移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルを用いて LiCoO_2 正極および MCMB グラファイト負極から成るリチウムイオン電池の定電流充放電シミュレーションを行った結果、活量による補正を導入することで不連続な放電電圧変化を改善することができ、充放電特性の予測精度が向上することが分かった。

本研究において、構造相転移によって生じる二相共存領域の有無は平衡電極電位だけによらず、輸送物性である活物質内リチウムの化学拡散係数においても大きな影響を及ぼしていることが明らかになった。本研究で考案した、活量係数を導入した Nernst 式ならびに熱力学的な構造相転移の取り扱い是非常に相

関精度が高く，簡便であることから，リチウムイオン電池の充放電シミュレーションにおける平衡電極電位の取り扱いに非常に有用であるといえる．活物質内構造相転移を考慮した活量補正項を導入した単一粒子モデルは，二相共存領域に対し経験的な近似方法を用いているにもかかわらず，定電流充放電過程のレート特性に対して優れた計算精度を有していることが確認できた．以上の結果から，リチウムイオン電池の充放電過程のシミュレーションにおいて，活物質内リチウム—空孔間の分子間相互作用を考慮することならびに活物質内で生じる構造相転移現象を考慮することが非常に重要であることが分かった．

Nomenclature

- a_i : activity
- A_m : binary parameter in the Redlich-Kister equation (J mol^{-1})
- $c_{1,j}^{\max}$: maximum concentration of lithium (mol m^{-3})
- c_e : concentration of electrolyte (mol cm^{-3})
- d : diameter of active material (cm)
- $D_{1,j}$: diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- $D_{\text{eff},j}$: effective diffusivity ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- E° : standard equilibrium potential (V)
- E_1° : coefficient for temperature function of standard equilibrium potential (V K)
- E_2° : coefficient for temperature function of standard equilibrium potential (V)
- E^{eq} : equilibrium potential (V)
- ΔE_t : transient voltage change (V)
- ΔE_s : steady-state voltage change (V)
- E_j : solid phase potential (V)
- F : Faraday constant (96485 C mol^{-1})
- F_{obj} : objective function
- g : molar Gibbs energy (J mol^{-1})
- g^E : excess molar Gibbs energy (J mol^{-1})
- G_{ij} : parameter in NRTL model
- g^M : molar Gibbs energy of mixing (J mol^{-1})
- Δg_{ij} : energy parameter in NRTL model (J mol^{-1})
- $\Delta g_{1,ij}$: coefficient for temperature function of energy parameter in NRTL model
(J mol^{-1})
- $\Delta g_{2,ij}$: coefficient for temperature function of energy parameter in NRTL model
($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- I_0 : step-current in GITT (A)
- I_{app} : applied current (A)

J^D	: flux of diffusion ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
J^R	: electro-charge reaction rate ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
k_j	: rate constant for electrochemical reaction ($\text{m}^{2.5} \text{mol}^{-0.5} \text{s}^{-1}$)
\bar{L}	: dimensionless length
N	: number of data points
N_k	: number of data points in the k -th curve
M_B	: molecular weight (g mol^{-1})
Q	: cumulative quantity of electricity in charge/discharge process (Ah)
Q_t	: theoretical capacity of electrode (Ah)
R	: ideal gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
$r_{0,j}$: average radius of electrode particle (m)
r_c	: interface position in two-phase region
r_j	: radial coordinate (m)
\bar{r}	: normalized dimensionless coordinate
S	: Surface area of current collector (cm^2)
s_j	: electro-active surface area (m^2)
t	: time (s)
T	: temperature (K)
u	: normalized dimensionless coordinate of inner phase
v	: normalized dimensionless coordinate of outer phase
V	: voltage (V)
V_{app}	: cell voltage (V)
V_M	: molar volume ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
w	: weight of active material (g)
w_j	: weight of active material inside electrode (kg)
x	: lithium mole fraction in active material
x_0	: initial lithium mole fraction
$x_{1,j}^0$: initial lithium mole fraction in electrode
x_i	: mole fraction

z_0 : thickness of electrode (cm)

Greek letters

α_{12} : non-randomness parameter in NRTL model

α_a : symmetry factor of anodic reaction

α_c : symmetry factor of cathodic reaction

γ_i : activity coefficient

η_j : over potential (V)

λ : discretized parameter of diffusion equation ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

μ° : standard equilibrium potential (J mol^{-1})

μ_i : chemical potential (J mol^{-1})

ρ_j : density of the active material (g cm^{-3})

τ : step-time (s)

τ_{ij} : parameter of NRTL model

ϕ_b : potential in solid phase (V)

ϕ_e : potential in electrolyte phase (V)

ϕ_i : electric-potential (V)

Subscript

1 : intercalated lithium

2 : lithium vacancy

$e^-(b)$: electron inside bulk electrode phase

i : intercalated lithium or lithium vacancy

j : anode or cathode

$\text{Li}^+(e)$: lithium ion within the electrolyte phase

n : anode

p : cathode

ref : reference electrode

Superscript

α : lithium-poor phase
 β : lithium-rich phase
 α : α -phase
 β : β -phase
 m : space discretization point
 n : time discretization point

謝辞

主任指導教員として一から丁寧にご指導，ご鞭撻して下さいました金沢大学 田村和弘 教授に深く感謝の意を表します．本論文の査読と有益なご意見を賜りました金沢大学 瀬戸章文 教授，金沢大学 瀧健太郎准教授，金沢大学 山口孝浩 准教授，金沢大学 小林史尚 准教授に厚く感謝いたします．また，研究に関するアドバイスや発表資料の作成など研究室での日々をサポートして下さいました金沢大学 多田薫 助教 に感謝致します．

本研究の遂行にあたり，実験・解析の手助けをしていただいた池田智秀，油井孝夫，中野亮，河村行俊，田島岳の各氏にお礼申し上げます．また，長い学生生活の中，たくさんの方々にご迷惑をおかけしたことをお詫びすると共に，皆様に深く感謝致します．

最後になりましたが，大学院に入学してから現在に至る五年間，寛大なる心で包み込み，厳しくそして暖かく見守ってくださった両親に深く感謝いたします．

2015 年 1 月
達川 英治

実績

論文

- [1] E.Tatsukawa, T. Ikeda, K. Tamura, Application of Gibbs energy model to equilibrium potential for structural phase transition in lithium intercalation process, *Fluid Phase Equilibria* 357 (2013) 19-23.
- [2] E.Tatsukawa, T. Ikeda, K. Tamura, Activity correction on electrochemical reaction and diffusion in lithium electrodes for discharge/charge simulation by single particle model, *Electrochim. Acta.*, 115 (2014) 75-85.

学会発表

国際会議

- ① E. Tatsukawa, K. Shimizu, K. Tamura, Improvement of galvanostatic discharge characteristics simulated by particle-scale diffusion model with Li concentration dependence, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niigata, Japan. (2011. 9)
- ② E.Tatsukawa, T. Ikeda, K. Tamura, Application of Gibbs energy model for structurally phase transition in lithium intercalation electrode, 6th International Symposium of Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS2012), Hiroshima, Japan. (2012. 9)

国内会議

- ① 達川英治, 清水耕平, 田村和弘, 電極内拡散係数の濃度依存性を考慮した定電流放電のシミュレーション, 電気化学会秋季大会. (2011. 3)
- ② 達川英治, 田村和弘, リチウムイオン電池における動力学モデルの構築と放電シミュレーション, 化学工学会 3 支部合同福井大会. (2011. 12)
- ③ 達川英治, 池田智秀, 田村和弘, リチウムイオン電池における活物質内拡散過程が充放電特性に及ぼす影響, 化学工学会秋季大会. (2012. 9)
- ④ 池田智秀, 達川英治, 田村和弘, リチウムイオン電池用正極活物質における相転移を考慮した平衡電極電位の解析, 化学工学会年会. (2013. 3)