

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: 2017-10-05 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/2297/42309 |

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



学位論文要旨

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

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

金沢大学自然科学研究科 物質科学専攻
達川 英治

Abstract

Structurally different solid phases can be observed for the discharge/charge process in the lithium intercalation electrodes. The activity correction for the electrochemical reaction and diffusion of lithium in the intercalation electrodes where structurally phase transition occurs during discharge and charge process was examined. The equilibrium potential curves of lithium intercalation electrodes which were obtained by the galvanostatic intermittent titration technique (GITT) were estimated by the Nernst equation with the activity correction. The equilibrium potentials of LiCoO_2 electrode calculated by the phase transition treatment gave a good agreement with the experimental ones over the two-phase region. Thereby, we formulated the particle-scale model by using the activity correction with the heterogeneous treatment for the diffusion of lithium in the intercalated electrodes and the electrochemical reaction on the surface of electrode particles in order to reproduce the discharge/charge voltage profile. It was observed that the activity correction and heterogeneous treatment improved the prediction accuracy for the particle-scale model. Furthermore, we formulated a moving boundary model with the activity correction for the LiCoO_2 electrode. Using the moving boundary model with the activity correction, we obtained improvement in an accurate representation of the discharge/charge process.

1. 緒言

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。本研究では、はじめに、GITT法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した。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た。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。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った。

2. 電極活物質材料の平衡電極電位測定

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. Figure 1 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 1 (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 [1-3]. 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 [3]. 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. 1 (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は困難であるが, 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.

一方で, 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

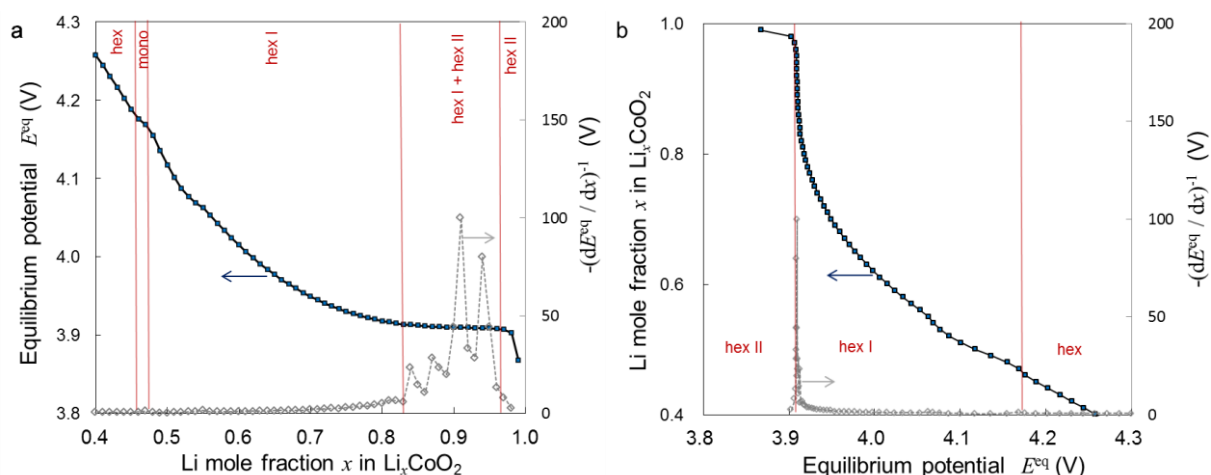


Figure 1 LiCoO₂ 正極 (303.15K) における平衡電極電位 E^{eq} の濃度依存性と結晶構造変化
(a) x vs. E^{eq} , $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$, (b) E^{eq} vs. x , $-(dE^{eq}/dx)^{-1}$.

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.

3. 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

GITT 測定で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, Fig. 2 に示したように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.

4. 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

GITT 測定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い, 構造相転移が生じる活物質内リチウム組成の推算を行った. 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, 平衡電極電位の相関を行い, 構造相転移濃度を推算した. GITT 測定によって得られた LiCoO_2 正極 (303.15K) における平衡電極電位曲線に対して構造相転移を考慮しない均一系ならびに構造相転移を考慮した不均一系の相関モデルを用いた相関結果, 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 Fig. 3 に示す. LiCoO_2 正極における構造相転移ならびに二相共存領域は, $0.75 \leq x_1 \leq 0.9$.

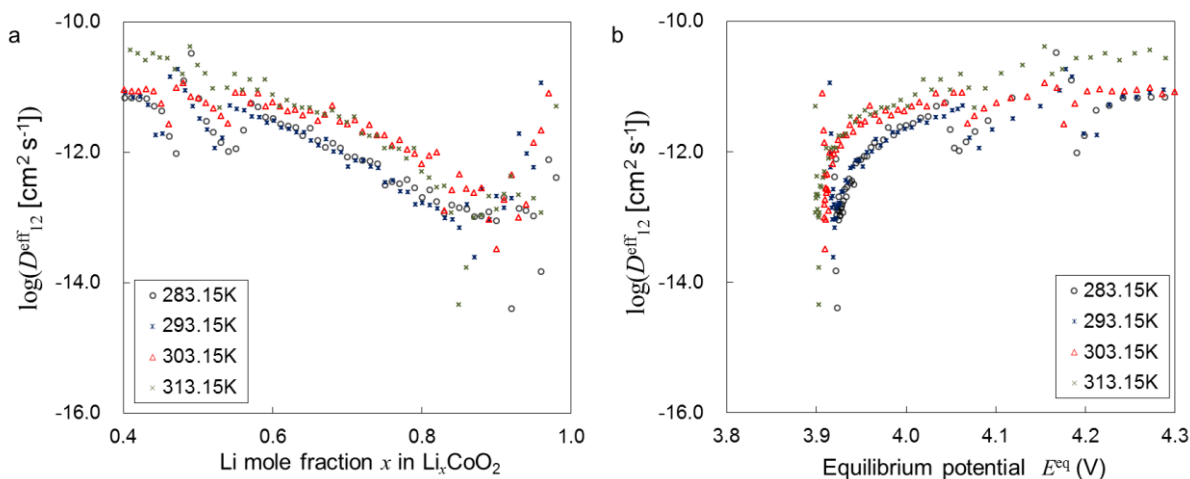


Figure 2 LiCoO_2 正極における相互拡散係数の温度依存性

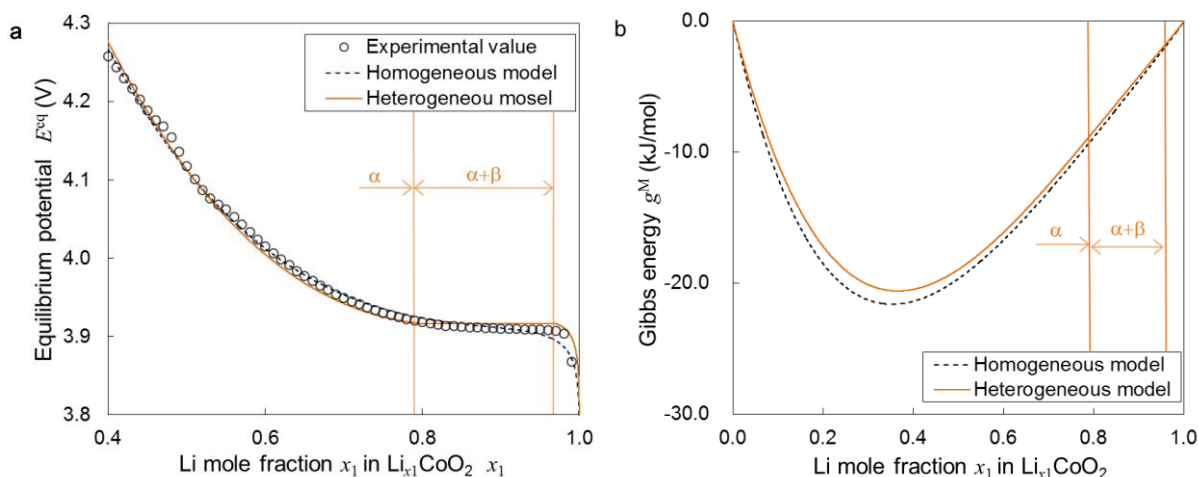


Figure 3 (a) LiCoO_2 正極 (303.15K) における均一系ならびに不均一系の相関モデルを用いた平衡電極電位の相関結果の比較. (b) 均一系ならびに不均一系の相関モデルを用いて得られた混合 Gibbs エネルギー.

近傍で生じる hex I – hex II (半導体 – 金属) の構造相転移現象のみ取り扱っている. ここで, プロットが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. 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. 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単一相領域の化学拡散係数を精度よく相関できることが分かった.

5. 単一粒子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

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. 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活量を導入した Nernst 式を用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。Figure 6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。Figure 7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をそれぞれ表している。Figure 7から分かるように、LiCoO₂正極の構造相転移を考慮した活量補正項を導入することでシミュレーション精度がさらに向上することが分かった。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。

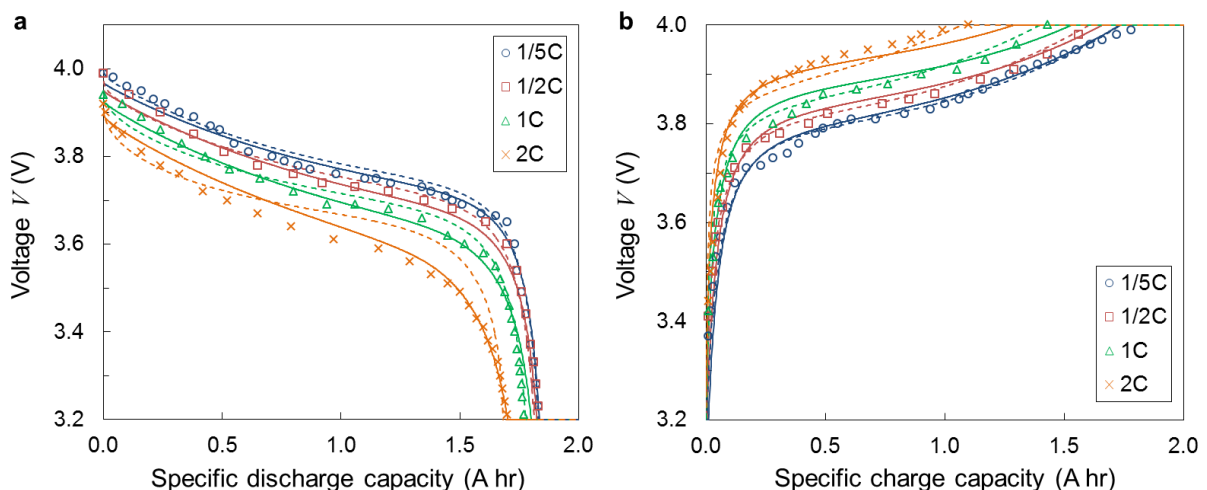


Figure 6 単一粒子近似モデルにおける充放電特性 (放電過程 a / 充電過程 b) の計算結果と均一系の仮定の下における活量補正項の影響。実線：活量補正項 (均一系) あり，破線：活量補正項なし，プロット：実験値 [4]。

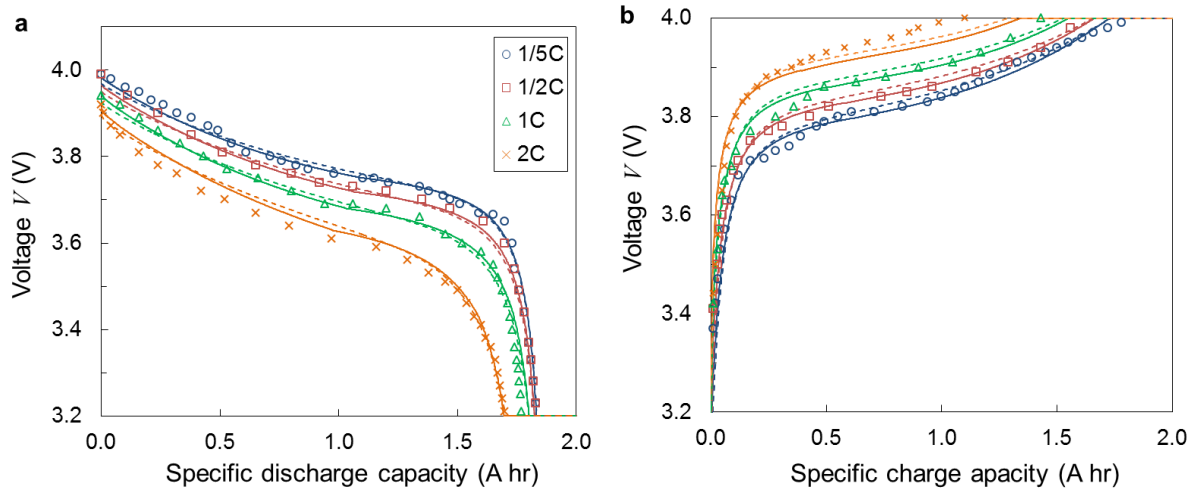


Figure 7 活物質内構造相転移を考慮した活量補正項を導入した単一粒子近似モデルを用いた放電過程(a) / 充電過程(b) の計算結果. 実線:活量補正項(不均一系)あり, 破線:活量補正項(均一系)あり, プロット:実験値[4].

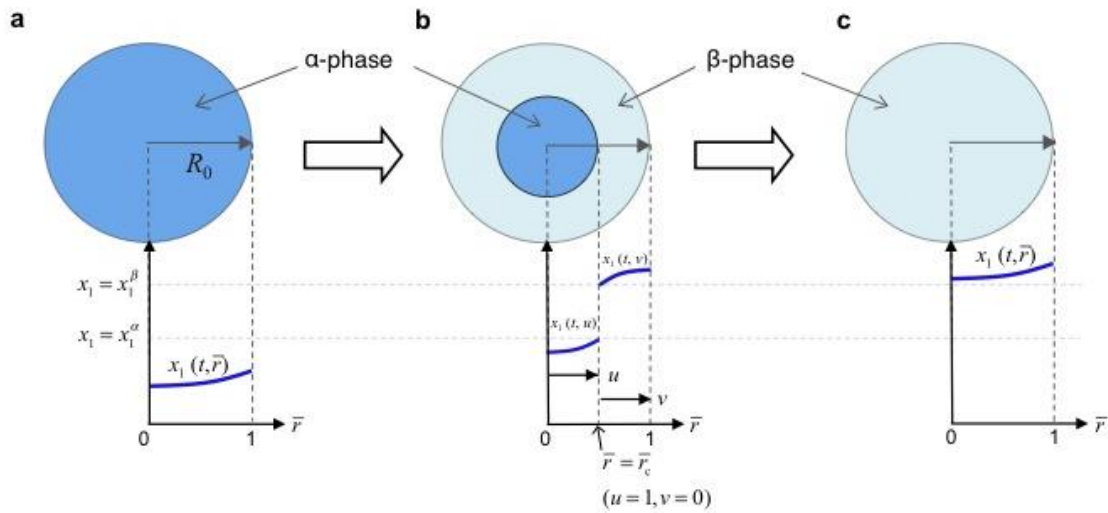


Figure 8 放電過程におけるLiCoO₂活物質粒子内リチウムの濃度変化を表した模式図 (a) 単一相 (α相), (b) 二相共存領域 (α+β), (c) 単一相 (β相)

6. 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

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, 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. Figure 8 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, $0.75 \leq x_1 \leq 0.9$ 近傍で生じる hex I – hex II (半導体 – 金属) の構造相転移現象のみ取り扱っており, 便宜上, 低濃度側

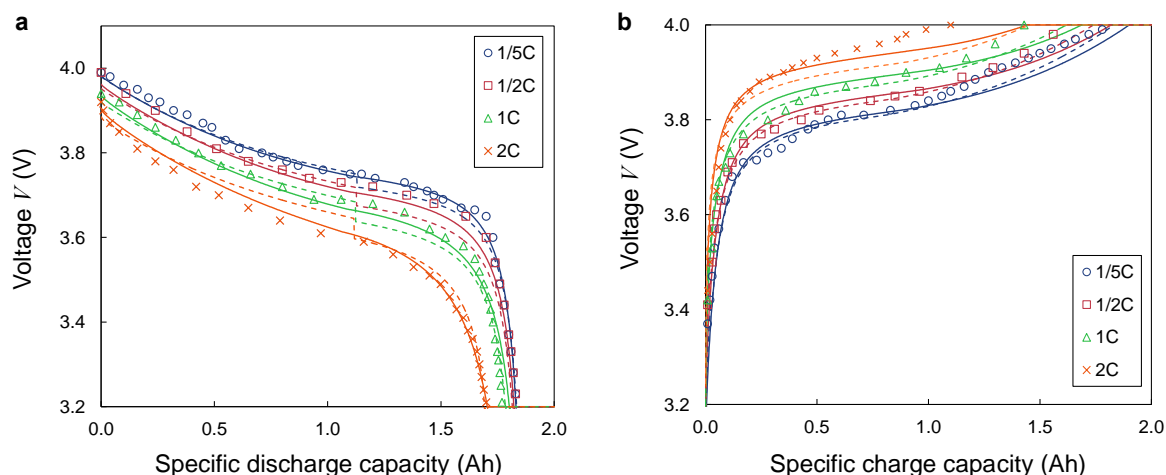


Figure 9 移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルを用いた放電過程(a) / 充電過程(b)の計算結果. 実線: 活量補正項あり, 破線: 活量補正項なし, プロット: 実験値[4].

に生じる hex I 相を α 相と記し, 高濃度側に生じる hex II 相を β 相と記す. Figure 8 a や c の状態は, 活物質粒子内は単一相であり, 通常の活物質内リチウムの拡散過程に従う. Figure 8 b に示された二相共存領域では, 移動境界条件を用いた α 相および β 相それぞれの活物質内リチウム拡散方程式, 二相界面の移動方程式を同時に解析することで活物質内リチウム濃度を計算した. 移動境界条件を導入した単一粒子近似モデルを用いて 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った結果を Fig. 9 に示す. 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.

7. 結言

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でなく, 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に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. 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

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。

References

- [1] J. M. Taarascon, G. Vaughan, Y. Chabre, L. Segauin, 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.
- [2] Z. Chen, Z. Lu, J. R. Dahn, Staging phase transitions in Li_xCoO_2 , *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1604.
- [3] 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.
- [4] S. Santhanagopalan, Q. Guo, R. E. White, Parameter estimation and model discrimination for a lithium-ion cell, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A198.

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

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

2. 論文提出者 (1) 所 属 物質科学専攻

(2) 氏 名 ^{ふり} ^{がな} 達川 英治

3. 審査結果の要旨（600～650 字）

提出された学位論文に対し、各審査員による個別審査と指導を行うとともに、平成 27 年 1 月 27 日開催の口頭発表の結果をふまえ、同日開催の論文審査委員会にて協議し、以下のとおり判定した。

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）を考慮した充放電シミュレーションモデルにより、 LiCoO_2 正極およびグラファイト MCMB 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を行い、以下のことを明らかにした。①平衡電極電位に活量補正を導入した熱力学モデルにより、構造相転移による二相共存領域での平衡電極電位を正確に表すことができた。②電極活物質内でのリチウムの拡散に関して、構造相転移現象ならびに活物質内リチウム-空孔間の分子間相互作用を考慮した単一粒子近似に基づくリチウムイオン電池のシミュレーションモデルを考案した。その結果、拡散係数に活量補正をすることで、高電流放電下での作動電圧の推算が可能になった。③ LiCoO_2 正極における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、 LiCoO_2 の構造相転移が活物質内リチウムの拡散に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。以上の成果はリチウムイオン電池開発における充放電特性を把握する手法として新たな知見を与えるものであり、本論文は博士（工学）の学位に値するものと判定した。

4. 審査結果 (1) 判 定 (いずれかに○印) 合 格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博 士 (工学)