

LiSB 電流遮断後の電解液の濃度変化と電位変化

仁科 辰夫 (山形大学 大学院理工学研究科, nishina@yz.yamagata-u.ac.jp)
 伊藤 智博 (山形大学 大学院理工学研究科, tomohiro@yz.yamagata-u.ac.jp)
 立花 和宏 (山形大学 大学院理工学研究科, h9rbvq3x@yz.yamagata-u.ac.jp)
 川平 孝雄 (IMV 株式会社, kawahira@imv.co.jp)

Analysis on overvoltage relaxation of lithium secondary batteries after current interruption

Tatsuo Nishina (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Tomohiro Ito (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Kazuhiro Tachibana (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Takao Kawahira (IMV Corporation, Japan)

要約

リチウム二次電池は電気自動車用電源として最有力であるが、その寿命評価やバッテリーマネージメントシステム (BMS) では、電池残容量や容量劣化の程度を知るために、電池の過電圧成分の分析が行われる。矢田等はこの目的のために電流休止法を提案しており、定電流充放電時の電流遮断に伴う過電圧変化を測定するものだが、時間に依存して変化する成分を過渡応答として表現する関数を提示していない。本稿では、この電流遮断時の過電圧過渡応答を表現する関数を電解液中のイオンの拡散と泳動を考慮して導出した。また、導出した関数を実際の電池の電流遮断時の応答に適用し、数10秒の時定数を有する電解液部の濃度緩和と数100秒の時定数の活物質由来の2時定数系で高精度に表現できることがわかった。

キーワード

リチウムイオン二次電池, 電流遮断法, 過電圧緩和, 有限拡散, 泳動

1. 序論

リチウム二次電池の寿命評価やバッテリーマネージメントシステム (BMS) では、電池残容量や容量劣化の程度を知るために、電池の過電圧成分の分析が行われる。現在ではこの目的のために、電流休止法 (Yata et al., 2010) や交流インピーダンス (EIS) 法 (Osaka et al., 2012) が検討されているが、ここでは電流休止法に類する方法として、定電流充放電時に電流遮断を行った際の電池電圧の過渡応答をどのように表現するか、について述べる。

これはKRIの矢田等が提案している電流休止法 (Yata et al., 2010) と基本的には同じである。矢田等は電流遮断時の電圧変化を1秒程度までの時間に依存しない成分と、その後の時間に依存する成分の2つに分類し、それぞれが電池の劣化に伴ってどのように変化するかを追いかけるものであるが、時間に依存して変化する成分を過渡応答として表現する関数を提示していない。本稿では、この電圧の過渡応答を表現する関数を求め、その関数が実際の電池の電流遮断時における電圧変化をどこまで再現できるのかを示す。

2. 解析モデルと電解液の濃度変化を表現する関数の導出

著者はリチウムイオン二次電池の定電流充放電時に電解液に生じる濃度分布や電位分布に関して、半定量的な議論を行い、報告してきた (仁科, 2008)。その結果を踏まえた、本稿での解析対象のモデルを図1に示す。これは定電流充放電時の電池反応進行に伴うセパレータ部電解液内のイオン移動、濃度分布、電位分布が準定常状態にある状態を表現している。

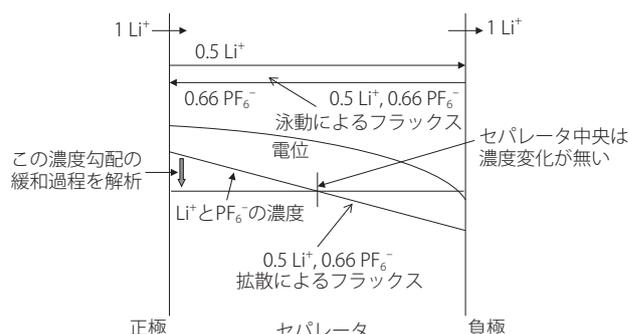


図1: 定電流充放電時を例とした解析対象のモデル

ここでは、定電流充放電時のセパレータ部のみに着目し、電流遮断後の濃度変化を考える。リチウムイオン二次電池の電解液は、電解質であるLiPF₆ (濃度をCとする)を有機溶媒に溶解した1:1型電解液といわれるもので、水溶液系での基礎電気化学反応の研究に使われるような支持電解質は存在しない。このような場合は、純粋な拡散のみで物質移動を扱うことはできず、電解液内には電位勾配が生成し、拡散と泳動による効果を同時に考慮しなければならない。それでもセパレータ中央部は充放電電流の負荷時も電流遮断時の無負荷時でも濃度変化はなく、C^{*}で一定である。基礎方程式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, D_s = \frac{D_+ D_- (z_+ - z_-)}{z_+ D_+ - z_- D_-} = 2D_+ (1 - t_+), z_+ C_+ + z_- C_- = 0 \quad (1)$$

である (外島, 1965)。ここで、C, D, zは電解液中の化学種の濃度、拡散係数、電荷 (酸化数に相当する) であり、電解質は解離してカチオン (Li⁺) とアニオン (PF₆⁻) になっているので、その区別を+と-の添え字で表現している。また、t₊はカチ

オンの輸率である。ここで考える電解液は1:1型電解質が溶解している電解液であるから、電気的中性の条件から、 $C_+ = C_-$ であり、これを代表して単に C とした。また、この電気的中性の条件から、基礎式中の拡散係数はカチオンとアニオンの双方の影響を受けた実効値 D_s を用いてFickの拡散第2方程式の形で表現できる。これを以下の初期条件、境界条件のもとに解く。ここに、 $x=l$ の点は、セパレータの端面を $x=0$ としたときのセパレータの中央までの距離であり、結果としてセパレータの厚さの半分になる。

at $t=0, 0 \leq x \leq l$

$$C = C_0 + (C^* - C_0) \frac{x}{l}$$

at $t > 0, x = l$

$$C = C^*$$

at $t > 0, x = 0$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$

ここで、 C_0 は $t=0, x=0$ での濃度である。まず、基礎式をラプラス変換する (Bard and Faulkner, 2001)。

$$s\bar{C} - C(t=0) = D_s \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} \quad (2)$$

\bar{C} は C のラプラス変換された関数であり、電気化学における常用表現をそのまま用いている。初期条件を(2)式に代入して整理する。

$$\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} - \frac{s}{D_s} \bar{C} = -\frac{C_0}{D_s} - \frac{C^* - C_0}{D_s} \frac{x}{l} \quad (3)$$

(3)式の特異方程式の根は、

$$\left(\lambda^2 - \frac{s}{D_s} \right) \bar{C} = 0, \therefore \lambda = \pm \sqrt{\frac{s}{D_s}}$$

となり、特別解は

$$f_p = \frac{C_0}{s} + \frac{C^* - C_0}{s} \frac{x}{l}$$

であるから、一般解は、

$$\bar{C} = A_1 \exp\left(x \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right) + A_2 \exp\left(-x \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right) + \frac{C_0}{s} + \frac{C^* - C_0}{s} \frac{x}{l} \quad (4)$$

となる。 $x=l$ の境界条件から、

$$\bar{C} = \frac{C^*}{s} = A_1 \exp\left(l \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right) + A_2 \exp\left(-l \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right) + \frac{C^*}{s}$$

$$\therefore A_1 = -A_2 \exp\left(-2l \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right)$$

$$\bar{C} = A_2 \left\{ \exp\left(-x \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right) - \exp\left[(x-2l) \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right] \right\} + \frac{C_0}{s} + \frac{C^* - C_0}{s} \frac{x}{l} \quad (5)$$

さらに $x=0$ の境界条件から、

$$\frac{d\bar{C}}{dx} = -A_2 \sqrt{\frac{s}{D_s}} \left\{ \exp\left(-x \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right) + \exp\left[(x-2l) \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right] \right\} + \frac{C^* - C_0}{sl}$$

$$\therefore \left. \frac{d\bar{C}}{dx} \right|_{x=0} = -A_2 \sqrt{\frac{s}{D_s}} \left[1 + \exp\left(-2l \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right) \right] + \frac{C^* - C_0}{sl} = 0$$

$$\therefore A_2 = \frac{\frac{C^* - C_0}{sl}}{\sqrt{\frac{s}{D_s}} \left[1 + \exp\left(-2l \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right) \right]}$$

$$\bar{C} = \frac{\frac{C^* - C_0}{sl}}{\sqrt{\frac{s}{D_s}} \left[1 + \exp\left(-2l \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right) \right]} \left\{ \exp\left(-x \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right) - \exp\left[(x-2l) \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right] \right\} + \frac{C_0}{s} + \frac{C^* - C_0}{s} \frac{x}{l} \quad (6)$$

最終的な解を求めるためには $x=0$ での \bar{C} がわかればよいので、(6)式に $x=0$ を代入する。

$$\bar{C} = \frac{C_0}{s} + \frac{C^* - C_0}{sl \sqrt{\frac{s}{D_s}}} \frac{1 - \exp\left(-2l \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right)}{1 + \exp\left(-2l \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right)} =$$

$$\frac{C_0}{s} + \frac{C^* - C_0}{sl \sqrt{\frac{s}{D_s}}} \frac{\exp\left(l \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right) - \exp\left(-l \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right)}{\exp\left(l \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right) + \exp\left(-l \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right)}$$

$$\therefore \bar{C} = \frac{C_0}{s} + \frac{C^* - C_0}{s} \frac{\tanh\left(l \sqrt{\frac{s}{D_s}}\right)}{l \sqrt{\frac{s}{D_s}}} \quad (7)$$

ラプラス空間での解が求めたので、これを逆ラプラス変換すれば、実空間での解が求まるが、(7)式の逆ラプラス変換は単純ではないので、 $\tanh y$ の級数展開式 (森口他, 1957) または部分分数展開式 (森口他, 1957) を利用して逆ラプラス変換を行う。

$$\tanh y = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-2ny} \quad (8)$$

$$\tanh y = 2y \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{y^2 + \frac{\pi^2}{4}(2n-1)^2} \quad (9)$$

ここでは、実空間に戻した式が比較的簡単な部分分数展開式である(9)式を用いて逆ラプラス変換を行う。

$$\begin{aligned} \bar{C} &= \frac{C_0}{s} + \frac{C^* - C_0}{s} \frac{\tanh \left(l \sqrt{\frac{s}{D_s}} \right)}{l \sqrt{\frac{s}{D_s}}} = \frac{C_0}{s} + 2 \frac{C^* - C_0}{s} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\frac{l^2}{D_s} s + \frac{\pi^2}{4}(2n-1)^2} \\ &= \frac{C_0}{s} + 2 \frac{D_s}{l^2} (C^* - C_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{s \left(s + \frac{\pi^2 D_s}{4l^2} (2n-1)^2 \right)} \\ &= \frac{C_0}{s} + 2 \frac{D_s}{l^2} (C^* - C_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4l^2}{\pi^2 D_s (2n-1)^2} \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s + \frac{\pi^2 D_s}{4l^2} (2n-1)^2} \right) \\ &= \frac{C_0}{s} + \frac{8}{\pi^2} (C^* - C_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s + \frac{\pi^2 D_s}{4l^2} (2n-1)^2} \right) \end{aligned}$$

これを逆ラプラス変換する (Bard and Faulkner, 2001; 森口他, 1957)。

$$\therefore C = C_0 + \frac{8}{\pi^2} (C^* - C_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\pi^2 D_s}{4l^2} t (2n-1)^2 \right] \right\}$$

ここで、

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} = \frac{\pi^2}{8}$$

であるから(森口, 1957)、

$$C = C^* - \frac{8}{\pi^2} (C^* - C_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp \left[-\frac{\pi^2 D_s}{4l^2} t (2n-1)^2 \right]}{(2n-1)^2} \quad (10)$$

これが解である。この(10)式をさらに簡単にするため、時定数 τ によって無次元化した時間 T を用いて

$$f(T) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-T(2n-1)^2]}{(2n-1)^2}, \text{ where } T = \frac{t}{\tau}, \tau = \frac{4l^2}{\pi^2 D_s} \quad (11)$$

と置くと、

$$C = C^* - (C^* - C_0) f(T) \quad (12)$$

となるので、(11) 式の $f(T)$ が電流遮断後の濃度変化を表現する式となる。この(11)式の級数計算において、最大の項

数を必要とする $T=0$ での打ち切り誤差 ϵ を確保するためには、 $n \geq 1 + 1/\sqrt{4\epsilon}$ の条件を満足する必要がある。

そこで、Excel の VBA マクロを用いて $f(T)$ を計算した結果を図2に示す。縦軸は $f(T)$ の値であり、横軸は \sqrt{T} になっている。図から明らかなように、 $T \cong 0$ では $f(T)$ は \sqrt{T} に比例し、 T が十分に大きいところでは $\exp(-T)$ に比例している。(11) 式から明らかなように、 T が十分に大きいところでは、級数の値は $n=1$ の項に漸近し、(13) 式で表現できるであろうことは容易に推察できる。しかしながら、 $T \cong 0$ で $f(T)$ が \sqrt{T} に比例するということは、(11) 式の級数から推察することは容易ではない。

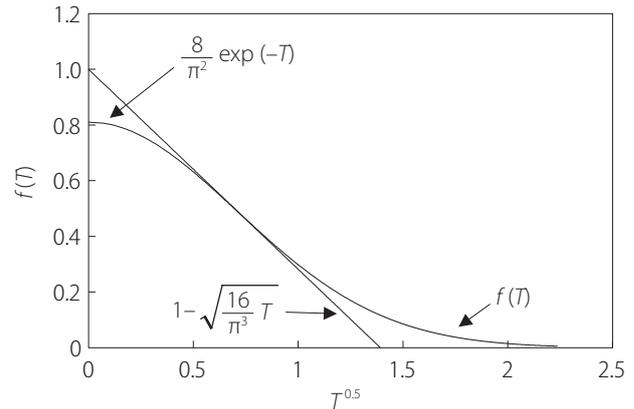


図2：濃度変化を表現する関数 $f(T)$ のグラフ

$$f(T) \cong \frac{8}{\pi^2} e^{-T} \text{ for large } T \quad (13)$$

そこで、 $T \cong 0$ での $f(T)$ の応答を調べるために、(7) 式の逆ラプラス変換で使用する $\tanh y$ の級数展開式として(8)式を採用し、逆ラプラス変換を行う。

$$\tanh y = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-2ny} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \bar{C} &= \frac{C_0}{s} + \frac{C^* - C_0}{s} \frac{\tanh \left(l \sqrt{\frac{s}{D_s}} \right)}{l \sqrt{\frac{s}{D_s}}} \\ &= \frac{C_0}{s} + \frac{C^* - C_0}{s} \left(\frac{1}{l \sqrt{\frac{s}{D_s}}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\exp \left(-2nl \sqrt{\frac{s}{D_s}} \right)}{l \sqrt{\frac{s}{D_s}}} \right) \\ &= \frac{C_0}{s} + \frac{C^* - C_0}{l} \left(\frac{1}{s \sqrt{\frac{s}{D_s}}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\exp \left(-2nl \sqrt{\frac{s}{D_s}} \right)}{s \sqrt{\frac{s}{D_s}}} \right) \end{aligned}$$

これを逆ラプラス変換すると (Bard and Faulkner, 2001; 森口他, 1957)、

$$\begin{aligned}
C &= C_0 + \frac{C^* - C_0}{I} \left(2\sqrt{\frac{D_5 t}{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left[2\sqrt{\frac{D_5 t}{\pi}} \exp\left(-\frac{n^2 l^2}{D_5 t}\right) - 2nl \operatorname{erfc}\left(\frac{nl}{\sqrt{D_5 t}}\right) \right] \right) \\
&= C_0 + \frac{C^* - C_0}{I} \left\{ 2\sqrt{\frac{D_5 t}{\pi}} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 l^2}{D_5 t}\right) \right] - 4l \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{nl}{\sqrt{D_5 t}}\right) \right\}
\end{aligned} \tag{14}$$

が得られる。(14)式において、 $t \cong 0$ では、

$$\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 l^2}{D_5 t}\right) \cong 0, \quad \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{nl}{\sqrt{D_5 t}}\right) \cong 0 \text{ for } t \cong 0$$

となるから、 $T = \frac{\pi^2 D_5}{4l^2} t$ として(14)式を整理すると、

$$C \cong C_0 + 2 \frac{C^* - C_0}{I} \sqrt{\frac{D_5 t}{\pi}} = C^* - (C^* - C_0) \left(1 - \sqrt{\frac{16}{\pi^3} T} \right) \text{ for small } T \tag{15}$$

が得られ、 $T \cong 0$ では確かに \sqrt{T} に比例することが理解できる。

図2には、この(15)式と(13)式の計算結果も示している。これから、以下の特徴的な点が見られる。

- (11)式の $f(T)$ は、 T が0~0.5程度で \sqrt{T} に比例し、(15)式と良い一致を示す。
- (11)式の $f(T)$ は、 T が0.5以上では(13)式と良い一致を示す。
- (11)式の $f(T)$ は、 T が0.5程度では(13)式、(15)式の双方にほぼ一致している。

以上から、(11)式の $f(T)$ は、(13)式と(15)式という単純な式で高精度に表現できる可能性が高い。(13)式と(15)式は(11)式の $f(T)$ よりも大きくなることはないので、 $f(T)$ を(13)式と(15)式で近似した場合の最大誤差は(13)式と(15)式の交点になると考えられる。そこで、Excelのソルバー機能を用いて(13)式と(15)式の交点を求めたところ、 $T = 0.5256$ が(13)式と(15)式の交点であり、その時の(11)式の $f(T)$ との相対誤差は-0.166%と十分に高精度であることがわかった。

以上より、 $f(T)$ は以下のように計算すれば良いと結論される。

$$\begin{aligned}
C &= C^* - (C^* - C_0) f(T) \text{ where} \\
f(T) &= 1 - \sqrt{\frac{16}{\pi^3} T} \text{ for } T: [0, 0.5256] \\
f(T) &= \frac{8}{\pi^2} \exp(-T) \text{ for } T: [0.5256, \infty] \\
&\text{within the maximum error of } -0.166\%
\end{aligned} \tag{16}$$

3. LiSBの電流遮断時の電位応答

図3に、携帯電話用リチウムイオン二次電池の0.5Cレートにおける充放電曲線を示す。ノイズや電圧測定精度の問題で±10 mV程度の誤差は入ってしまう点を考慮すれば、充放電曲線はほぼ一致していると見るべきであり、今回の一連の試

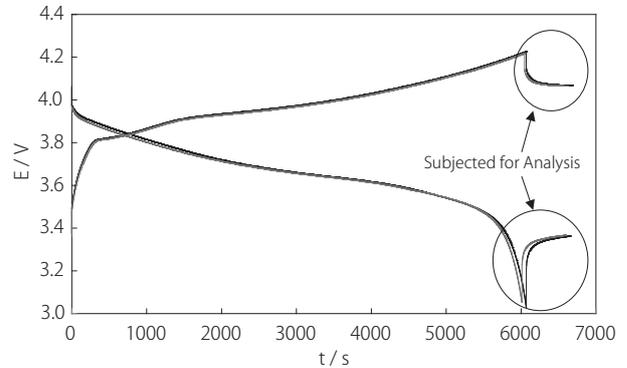


図3：携帯電話用LiSBの0.5Cレートでの充放電曲線

験による電池劣化は微小であると考えられる。本稿のこれまでの解析は、図3において○で囲った部分、すなわち充放電電流を遮断した後の電位応答が対象である。

図4、図5に電流遮断後の電位応答を示す。横軸は時間の平方根をとっている。ノイズにより不規則な帯状に広がっているものが計測結果であり、いずれも初期は時間の平方根に比例し、その後指数関数的な変化を示している。そこで、この電位応答に(16)式の関数を適用し、時間の平方根に比例している領域を最小二乗法で当てはめた結果のみを用い、以下の(17)式

$$\begin{aligned}
E &= E_{\infty} - (E_{\infty} - E_0) f(T) = E_0 + (E_{\infty} - E_0) - (E_{\infty} - E_0) f(T) \\
&= E_0 + \Delta E_0 [1 - f(T)]
\end{aligned} \tag{17}$$

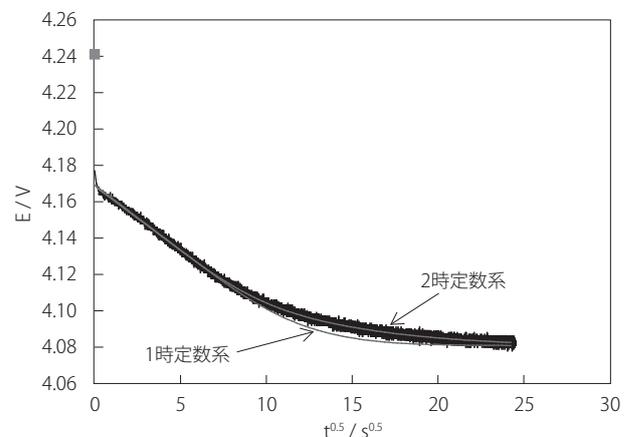


図4：SOC = 100%までCC充電した際の電流遮断時の電位応答

注：シミュレーション計算のパラメータ：
1時定数系； $\tau = 79.19 \text{ s}$, Slope = $-7.13 \times 10^{-3} \text{ V s}^{-0.5}$
2時定数系； $\tau_1 = 209.8 \text{ s}$, Slope₁ = $-1.715 \times 10^{-3} \text{ V s}^{-0.5}$
 $\tau_2 = 50.87 \text{ s}$, Slope₂ = $-5.332 \times 10^{-3} \text{ V s}^{-0.5}$

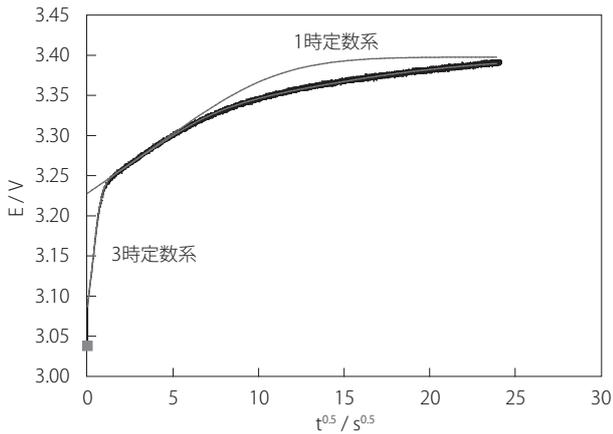


図5：SOC = 0%までCC放電した際の電流遮断時の電位応答

注：シミュレーション計算のパラメータ：
 1時定数系； $\tau = 73.3 \text{ s}$, $\text{Slope} = 1.428 \times 10^{-2} \text{ Vs}^{-0.5}$
 3時定数系； $\tau_1 = 260.4 \text{ s}$, $\text{Slope}_1 = 3.945 \times 10^{-3} \text{ Vs}^{-0.5}$
 $\tau_2 = 30.50 \text{ s}$, $\text{Slope}_2 = 10.44 \times 10^{-3} \text{ Vs}^{-0.5}$
 $\tau_3 = 0.3564 \text{ s}$, $\text{Slope}_3 = 170.8 \times 10^{-3} \text{ Vs}^{-0.5}$

$$\Delta E_0 = E_\infty - E_0 \quad (18)$$

の成立を仮定して計算した結果が1時定数系であり、さらに時定数系を追加してパラメータフィッティングをした結果を2時定数系や3時定数系と示した。ここで E_0 は電流遮断直後の電位であり、 E_∞ は $t \rightarrow \infty$ における電位平衡値である。あくまでも(17)式が成立すると仮定した上での議論になるが、 $f(T)$ は初期には時間の平方根に比例するので、その傾きは(16)式から、

$$E = E_0 + \Delta E_0 [1 - f(T)] = E_0 + \underbrace{\Delta E_0 \sqrt{\frac{4D_s}{\pi l^2}}}_{\text{Slope}} \sqrt{t} \quad (19)$$

であることがわかる。また無次元化時間 T は、時定数 τ との間に、

$$T = \frac{\pi^2 D_s}{4l^2} t = \frac{t}{\frac{4l^2}{\pi^2 D_s}} = \frac{t}{\tau}, \therefore \tau = \frac{4l^2}{\pi^2 D_s} \quad (20)$$

の関係があり、これと(19)式を組み合わせると、

$$\Delta E_0 = \text{Slope} \sqrt{\frac{\pi^3 \tau}{16}} \quad (21)$$

が求まる。 ΔE_0 は測定結果から E_∞ と E_0 を読み取ることにより(18)式から直接求めることができるので、(21)式から時定数 τ を決定できる。図4に示したように、SOC = 100%まで充電した後の電流遮断時の電位応答は、(17)式から(21)式の関係を用いてデータから直接計算した1時定数系でもかなりの精度で測定値を再現しており、(16)式の有用性が伺える。これに時定数系をもう一つ追加したフィッティング結果は、全領域の電位応答を再現できている。

これに対して図5に示したように、SOC = 0%まで放電した後の電流遮断時の電位応答は、図4には見られない新たな

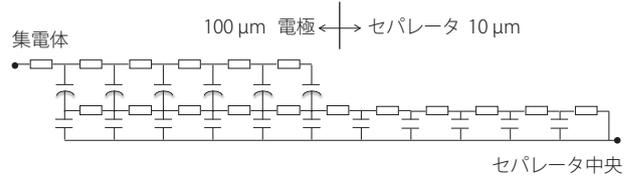


図6：リチウムイオン二次電池系の等価回路

時定数系が初期に観察された。この初期の電位応答も時間の平方根に比例していた。そこで、これを表現するために時定数系を更に一つ追加して3時定数系にしてフィッティングした結果は良好で、全領域の電位応答を再現できている。この新たな時定数系は、SOC = 0%では充放電に伴う熱力学的な平衡電位の変化が激しい負極側の応答に関連していると考えられる。おそらく、電池の劣化に伴い、この新たな時定数系の応答に変化が現れるのではないかと推察している。これは、EIS応答から私が考えているリチウム電池系の等価回路からも誘導される(図6)。

すなわち、活物質の応答は抵抗成分と、電位に依存して変化する容量成分との分布定数回路で表現でき、これが電解液の物質移動に起因するRCの分布定数回路に接続されている。セパレータの部分も電解液の物質移動に起因するRCの分布定数回路で表現できる。これを元に、電流遮断時の電位応答に関して考察する。

- SOC = 0%では活物質の容量成分が小さくなり、コンポジット電極内の活物質部も電位分布が大きくなると考えるのが妥当であろう。
- このSOC = 0%での活物質部の電位変化は、正極よりも負極のほうが熱力学的な平衡電位の変化も大きく、さらに負極では出荷前の電池エージング時に安定なSEI層の生成が必要のため、正極側は完全放電状態には至らないので、SOC = 0%での応答は負極のほうが支配的と考えられる。
- 電流遮断の直前までは電池は定電流充放電であり、その電流値は一定である。この点でいえば、セパレータ部の電解液の濃度分布は、SOC = 0% ~ 100%で同じであるから、セパレータ部のインピーダンスがSOCに依存して変化するとは考えられない。
- SOC = 100%では、負極活物質は Li^+ 挿入量に対する熱力学的な平衡電位の変化は非常に小さく、見かけの活物質の容量成分は電解液部の容量成分よりもはるかに大きくなる。このため、コンポジット電極部の活物質側の電位分布は電極厚さ方向に対してほぼ一定であり、変化は少ない。すなわち、SOC = 100%での電流遮断時の応答はほぼ電解液側の挙動が支配的と考えて良いだろう。
- 図3の充放電曲線を見る限り、SOC = 100%近傍での正極側の熱力学的な平衡電位の変化はSOC = 50%の状態よりも大きい。従って、SOC = 0%での負極側の応答に比べればはるかに小さい。従って、SOC = 100%では正極側の活物質の影響は小さいと考えてよいだろう。すなわち、この部分の応答は電解液側の濃度分布の緩和が支配的と考えられる。この条件ではセパレータ部もコンポジット電極も、その

多孔度はおよそ30%程度とほぼ同じため、セパレータ部の電解液の物質移動に起因するRC成分の分布定数回路と、コンポジット電極内の電解液の物質移動に起因するRC成分の分布定数回路のパラメータが基本的にほぼ一致するため、セパレータ部の応答が分離できないと考えられる。

- 上記の活物質の熱力学的な平衡電位のSOC依存性を考慮すれば、図3の充放電曲線においてSOC = 50%付近の電位変化が小さい領域が、電解液側の濃度分布の緩和が一番支配的な挙動となると推察される。
- 以上の点を考慮すれば、SOC = 0%において観察された新たな時定数系の応答は、負極コンポジット電極の活物質側の電位分布の緩和に起因し、熱力学的な電位変化が大きいため活物質側の容量成分がコンポジット電極内部の電解液部の容量成分よりも小さく、時定数も小さくなると考えるのが妥当であろう。このコンポジット電極内部の活物質層側の緩和はコンポジット電極内部のみであるため、物質移動の濃度分布緩和の際に考慮しなければならない厚さはコンポジット電極の厚さの半分になる。このため、時定数はより小さくなると考えられる。
- SOC = 0%でも100%でも、フィッティングから得られた時定数 τ を用い、 $D_s = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ として(20)式から電極厚さ l を求めると、 τ_1 からは約200 μm 、 τ_2 からは約100 μm となり、実際の電極厚さと近い値が得られる。実際、電極部やセパレータは多孔質構造になっており、行路長比(幾何学的な見かけの厚さに対する実際のイオン等の移動距離の比でtortuosityと称される)が2程度の値を持つことは一般的であるから、十分に合理的な数値が得られていると考えて良い。

以上の考察から、電池劣化に関する情報は、

- 負極側の劣化の情報はSOC = 0%での挙動に集約される。
- 正極側の劣化は電解液側の挙動との分離は難しいかもしれないが、SOC = 100%での挙動に集約されるだろう。
- 電解液側の劣化や電極コンポジットの剥がれはSOCの全領域に渡って影響するが、SOC = 50%付近の挙動は活物質側の影響が小さくなる領域なので、この領域の変化に情報が集約されるだろう。

と結論できる。この考察によれば、今後、電流遮断時の緩和応答を測定する場所は、充放電曲線に注目して最低でも三箇所(SOC = 0, 50, 100%)が必要で、できれば5箇所(SOC = 0, 25, 50, 75, 100%)が望ましいと考えられる。

なお、(16)式はセパレータ部の電解液の濃度変化に対して解いた式であり、電位に対してのものではない。それでも(16)式で電位応答が高精度に表現できる点は驚嘆すべき結果である。一般的に濃度と電位の関係はネルンスト式によって表現される熱力学的な平衡電位、

$$\Delta E_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C^*} \quad \text{or} \quad \frac{C}{C^*} = \exp \left(\frac{nF}{RT} \Delta E_c \right) \quad (22)$$

の関係が成立する。これをTaylor展開し、1次の項で近似す

ると、

$$\Delta E_c \cong \frac{RT}{nF} \left(\frac{C}{C^*} - 1 \right) \quad (23)$$

の関係が得られるので、 ΔE_c は濃度比が小さいところでは濃度に比例すると言える。しかし、実測値は100 mV以上の電位差になっており、この近似が成立する範囲を超えているように思える。しかしながら、電池系の電解液が支持電解質の無い1:1型電解質であり、泳動の効果と拡散の効果は切り離せず、電解液側にも(22)式と同程度の泳動電位差が生じている。この泳動電位差は熱力学的な平衡電位差とは別の現象であり、泳動電位差が(22)式の熱力学的な平衡電位差に加算されることになる。また、電池系は正極と負極にそれぞれ過電圧を持つものであり、両極の過電圧の加算値が電池としての出力電圧の過渡応答に観測される。すなわち、100 mV程度の電位差は、実際の電解液の濃度変化としては1/4の25 mV程度の値に相当するものであり、十分に(23)式の近似が成立する範囲にある。

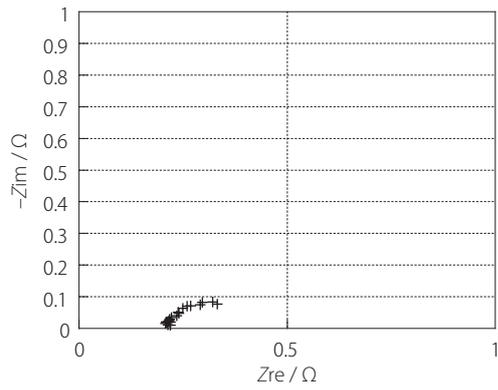
電池系はコンポジット電極もセパレータも有限の厚さを持っており、電解液側の物質移動も有限拡散になることは、電池の構造からの必然である。すなわち、(16)式の関数形によって電流遮断時の電位の過渡応答が精度よく表現できるということは、必然の結果と言える。(23)式の ΔE_c を電流 i で除した値は抵抗 R となるが、電池系はコンポジット電極もセパレータも有限の厚さを持っていることから、これは交流インピーダンス法における有限拡散の場合に相当し、時定数と組み合わせて以下の式で表現できる。

$$\tau = RC_F, \quad R = \frac{\Delta E_c}{i} = \frac{RTl}{F^2 C_+ D_+ \rho}, \quad C_F = \frac{F^2 C_+ l \rho}{2RT(1-t_+)} \quad (24)$$

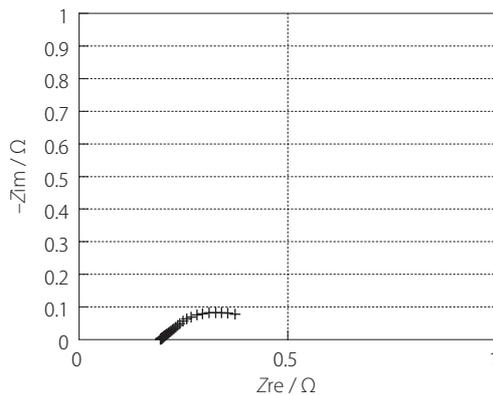
ここで、 C_F は有限拡散における容量成分、 ρ は多孔率、 t_+ はカチオンの輸率である。実際の電池の電極厚さなどが既知であれば、行路長比や活物質などの状態、またその劣化状況など、さらに深い解析を行えると期待できるが、これは本稿の範囲を超えるので、その詳細は続報にて議論したい。

4. 電流遮断時の電位応答から交流インピーダンスへの変換

原理と計算方法についての議論は続報に譲るが、(16)式を利用したフィッティング結果から、電流遮断時の電位の過渡応答を数値積分してラプラス空間に変換し、インピーダンスとして表現したもの(私はこれをラプラスインピーダンスと呼んでいる)(Bard and Faulkner, 2001)が図7、図8である。フィッティングしていない生データを用いた場合にはノイズの影響によってインピーダンス挙動のばらつきが大きい、フィッティング結果を使うことによりインピーダンス軌跡のばらつきが小さく抑えられている。また、そのインピーダンス軌跡は電池系のインピーダンス計測結果と同様な応答になっている。すなわち、電流遮断法における本解析式の精度は、交流インピーダンス法の精度に勝るとも劣らない精度を有している。特に長時間領域の特性に対しては、交流インピー

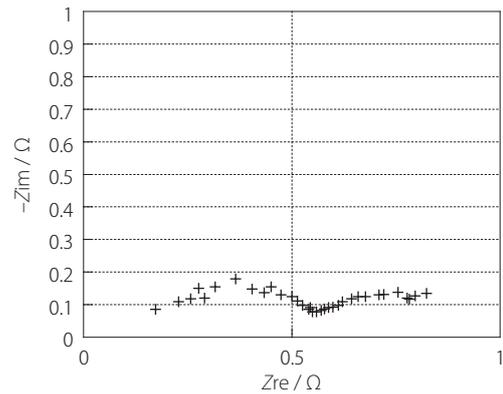


(a) 計測データから直接計算

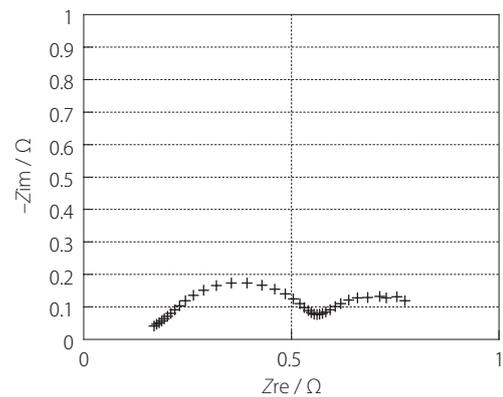


(b) 計測データのフィッティング結果から計算

図7：SOC = 100%まで0.5 C定電流充電した際の電流遮断時の電位応答から計算したラプラスインピーダンス(10 Hz ~ 2 mHz)



(a) 計測データから直接計算



(b) 計測データのフィッティング結果から計算

図8：SOC = 0%まで0.5 C定電流放電した際の電流遮断時の電位応答から計算したラプラスインピーダンス(10 Hz ~ 2 mHz)

ダンス法を凌ぐ精度を持っていると考えて良い。

近年では交流インピーダンス (EIS) 法の測定ではFRAを用いて計測が行われる。設定した周波数毎(たとえば対数軸で1桁の周波数変化を10等分した周波数毎)にその周波数を基本波としたフーリエ変換によりインピーダンス応答を求め、周波数をスキャンしていき、インピーダンスのスペクトルという形でデータを取得していく。解析は系をモデル化した等価回路を設定し、その等価回路に対してインピーダンススペクトルをフィッティングするというのが常法になっている。しかし、最近のリチウム電池に関連した分野では、定相要素(Constant Phase Element, CPE)を適用してフィッティング精度のみに注意が向き、系を表現する等価回路の妥当性や各回路要素の数値から電池の状態を如何に解析するかに対する理解度が欠落しているように思えてならない。それは、等価回路の物理化学的意味を知らなくても、市販のFRAに付属してくるフィッティングソフトによりデータのフィッティングが簡単に半自動できてしまうからではないかと推察している。ましてや、最近の電子機器の性能向上に伴い、100 kHz以上での計測が日常的に行われているが、そのような高周波ではイオン雰囲気生成速度の遅れに起因する緩和効果あるいは非対称効果(外島・佐々木, 1976)によるイオン伝導率の低下や、さらに数MHz以上の高周波ではデバイ・ファルケンハーゲン効果によるイオン伝導率の増加(外島・佐々木,

1976) が関係してくるが、そのような視点での議論はほとんど見られない。

FRAで利用されているフーリエ変換は、ラプラス変換の特殊な場合に相当し、ラプラス変換は本質的に時間軸の応答を周波数軸の応答に写像するという機能を有している。それを実際に計算する手法がラプラスインピーダンスである。すなわち、本稿で検討した電流遮断法による解析も交流インピーダンス法も得られる情報は本質的に同じである。しかしながら、電流遮断法での解析は半自動で行えるような市販のものはないため、本来の物理化学的意味を真剣に考察することになる。私がリチウム電池系の解析に電流遮断法の適用を検討し始めたのは、昨今の交流インピーダンス法の現状に対するアンチテーゼ的な意味合いからである。

では、利便性という視点では、交流インピーダンス法と電流遮断法のどちらが優れているのか? この点については、ラプラスインピーダンス法の適用に関する続報としてその詳細を議論したい。ここで強調しておきたいのは、電池の過電圧応答の大部分を占める電解液の応答は数10秒から数100秒の長時間領域であることを考えれば、電流遮断法での過渡応答を計測するほうが、 1.7τ 程度では \sqrt{t} からのずれが大きくなる(図2参照)ことから、計測時間が短縮でき、より現実的な手法としてもっと注目されてしかるべきだという点である。

引用文献

- Bard, A. J. and Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons.
- 森口繁一・宇田川銚久・一松信 (1957). 数学公式II—級数・フーリエ解析—. 岩波全書.
- 仁科辰夫 (2008). FBテクニカルニュース, Vol. 64, 3-18.
- Osaka, T., Momma, T., Mukoyama, D. and Nara, H. (2012). Proposal of novel equivalent circuit for electrochemical impedance analysis of commercially available lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, Vol. 205, 483-486.
- 外島忍 (1965). 基礎電気化学. 朝倉書店.
- 外島忍・佐々木秀夫 (1976). 電気学会大学講座 電気化学 改訂版. 電気学会.
- Yata, S., Satake, H., Kuriyama, M., Endo, T. and Kinoshita, H. (2010). Evaluation of positive electrode resistance by "current-rest-method" using "four-electrode cell" (Co-, Ni- and Mn-based cathode materials). *Electrochemistry*, Vol. 78, No. 5, 400-402.

(受稿：2014年10月8日 受理：2014年12月8日)