LiSB 電流遮断後の過電圧緩和過程のモデル化

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）

Overvoltage relaxation of lithium ion secondary batteries after current interruption: Theoretical modelling

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)

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。仁科他（2014）では、セパレータ部分の濃度緩和から導出した式が、定電流充放電時の電流遮断に伴う電池全体の過電圧変化を表現できることを報告したが、その原理的な源泉が説明できなかった。また、実際のリチウムイオン二次電池の過渡応答には初期に電位停滞領域が見られるが、これを説明する理由が不明なままであった。本研究では、この点について理論的な考察を進め、電解液のイオン抵抗が支配的な条件において電解液側での活物質に起因する容量成分側の緩和が時間の平方根に比例して過電圧が緩和する源泉であり、セパレータ部分による全体的な過電圧シフト分の緩和が電位停滞領域の原因として妥当なものであると考えられた。

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, 分布定数回路

1. 序論

前報（仁科他，2014）において我々は、リチウムイオン二次電池の定電流充放電時に電流遮断をかけたときの電池の過電圧応答を表現する関数、

$$\eta = \eta_0 \,\mathrm{Flin}(T) \quad \text{where}$$

$$T = \frac{\pi^2 D_S}{4l^2}\,t\,,\ \mathrm{Flin}(T) = \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\exp\left[-T(2n-1)^2\right]}{(2n-1)^2}$$

$$\mathrm{Flin}(T) = 1-\sqrt{\frac{16}{\pi^3}T} \quad \text{for } T:[0, 0.5256] \qquad (1)$$

$$\mathrm{Flin}(T) = \frac{8}{\pi^2}\exp(-T) \quad \text{for } T:[0.5256, \infty)$$

within the maximum error of $-0.166\,\%$

を提示し、電解液側に起因する数10秒の時定数の応答と、活物質側に起因する数100秒の時定数の応答の直列接続によって1mV程度の精度で表現できることを示した。この式は、セパレータ部分のみに対して線形な電解質濃度変化を仮定し、Fickの拡散方程式を解いて導出されたものであり、本来ならばセパレータ部分にしか適用できないはずのものであるが、合材電極部分の過電圧応答まで高精度に表現できたことは驚くべき結果であった。しかしながら、その理論的解釈には無理があることは明白である。

一方、図1に示したように、実際のリチウムイオン二次電池の電流遮断時の過渡応答は、$\sqrt{t} = 2\ \mathrm{s}^{0.5}$程度までの初期において、その後の電位変化よりも傾きが小さい電位停滞領域があるようで、（1）式を用いた解析では初期の残差が大きく、この現象の由来を説明できない。

そこで本稿では、拡散現象と数学的には等価である分布定数回路の概念を活用し、

1. （1）式が実際の電池の過電圧過渡応答を精度よく表現できた理由
2. 初期の電位停滞領域を合理的に説明できる理由

を明らかにするための理論的モデルを構築し、今後の解析に役立てることを目的とした。

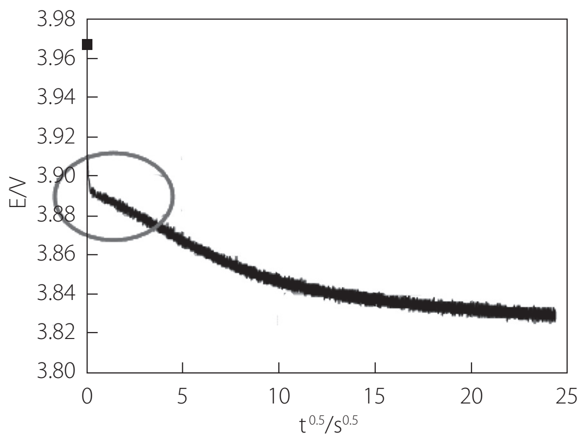
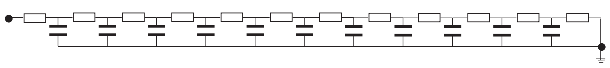


図1：携帯電話用リチウムイオン二次電池（750 mAh）のSOC = 50 %充電時（0.5 Cレート）における電流遮断時の過渡応答

2. 分布定数回路によるリチウムイオン二次電池系のモデル化

本稿で解析に使用するのは、図2に示したRC分布定数回路を基本とする。これは伝送線路モデルとも呼ばれ、同軸ケーブルや平行2線式フィーダー（給電線）での応答を表現するものである。その基礎方程式はFickの拡散方程式と同じ形をしており、化学反応における物質移動過程、特に拡散現象の解析において、数学的には全く等価なものとなる。リチウムイオン二次電池の応答を考える際には、このような回路としてモデル化するほうが、現象をイメージとして捉えやすい。このため、本研究ではこの分布定数回路による表現を活用することとした。ちなみに、RとCはともに単位長さ当たりの抵抗と容量であり、電池系のモデル化においては本質的に有限長さの拡散現象を扱うことになる。



Diffusion Model

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Transmission Line Model

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{1}{RC}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{1}{\tau}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$$

図2：分布定数回路と拡散現象の数学的類似性

これをもとに、実際のリチウムイオン二次電池系の等価回路に関して、前報と同様に正極と負極の特性がセパレータの中央を軸として対称であると仮定し、一方のみを等価回路として表現したのが図3である。ここで、R_{am}とC_{am}は活物質合材電極内部の電子抵抗と活物質の電極反応による等価容量であり、ともに単位長さあたりの値である。R_{el}とC_{el}は電解液側のイオン抵抗と電解液のイオン濃度変化に伴う等価容量であり、ともに単位長さあたりの値である。R_{sp}はセパレータ部分のイオン抵抗であり、厳密には電極部分とセパレータ部分を連続として接続し、偏微分方程式をセパレータ部分にまで拡張して解くべきであるが、ここでは解析を簡単にするために、単にR_{sp}で終端されているとして扱った。

ここで、後の解析における妥当性評価の指針とするため、C_{am}、R_{el}、C_{el}を概算しておく。C_{am}に関しては、2.5 Ahの容量を持つ18650型電池の充放電曲線における電池電圧変化と解体試験における集電体面積（500 cm^2）から、ラフに見積もって集電体の単位面積当たりC_{am} = 200 F/cm^{2}となる。これに対して合材電極の電気二重層容量は経験的にC_d = 50 mF/cm^{2}程度であり、活物質の等価容量よりもはるかに小さいので無視できる。R_{el}とC_{el}は、有限拡散に対するACインピーダンスの低周波側収束値から推算できる。合材電極層の厚さを100 µm、空隙率をφ = 30 %、電解液中のLi$^+$イオン拡散係数を$D_+ = 10^{-6}$ cm^2/s、Li$^+$イオンの輸率を$t_+ = 0.5$として推算すると、

$$R_{el} = \frac{RTl}{F^2 C_+^* D_+ \varphi_{el}} \cong \frac{1.33}{\varphi_{el}} \cong 4.43\ \Omega\mathrm{cm}^2 \tag{2}$$

$$C_{el} = \frac{F^2 C_+^* l \varphi_{el}}{2RT(1-t_+)} \cong 37.6\frac{\varphi_{el}}{2(1-t_+)} = 11.3\ \mathrm{F/cm}^2 \tag{3}$$

となる。R_{sp}については、セパレータ部の空隙率が合材電極層と違わないと仮定すれば、厚さは合材電極層の1/10程度であるから、$R_{sp} \cong R_{el} l_{sp}$ = 0.443 Ωcm^{2}と見積もれる。従って、$C_{am} \geqq 10C_{el}$程度となるのが一般的なリチウムイオン二次電池系の特性であり、電解液部のイオン抵抗よりもセパレータ部のイオン抵抗は小さく、セパレータと合材電極層の密着性を適切に制御できれば内部抵抗へのセパレータの寄与は十分に小さいという判断ができる。この理由により、図3の等価回路では、合材電極層の終端をR_{sp}のみで終端してグラウンドに接続するという扱いを採用している。

では、R_{am}はどのような値になるのだろうか？これについては、製造した電極を直接測るしかない。そこで、高速充放電用として2004年頃に特別に試作していた正極合材電極を、日置電機株式会社が開発した多点式の四端子法に基づいた手法により評価したところ、アルミニウム集電体との接触抵抗が$R_c \cong$ 0.114 Ωcm^2、コンポジット層の抵抗率が$\rho_{am} \cong$ 2.128 Ωcmであった。従って、コンポジット層の厚さ100 µmを考慮して$R_{am} \cong$ 21.28 mΩcm^{2}となる。この電極は30秒充放電に対応する電極として特別に試作したものであり、通常の電極よりも低抵抗となっている点を考慮すれば、通常の電池では、R_{am}とR_{el}は同程度か、R_{el}のほうが大きいような状況であろうと推察され、合材電極の電子抵抗は電解液の抵抗に対して無視できるような状況にはないと考えられる。また、接触抵抗R_cもかなりの大きさを持っており、無視できない。リチウムイオン二次電池系の更なる高性能化に向けては、この接触抵抗の低減に努めることが必要であろう。

3. 定電流充放電過程の定常状態における電池内電位分布の計算

正直なところ、我々は未だに図3に示した等価回路を表現する基礎方程式を見つけられていない。そのため、特殊な条件でどうなるか、問題を単純化して近似解を求めることから進めていくが、その前に定電流充放電過程が定常状態にあるときの電池内電位分布を知る必要がある。何故ならば、この

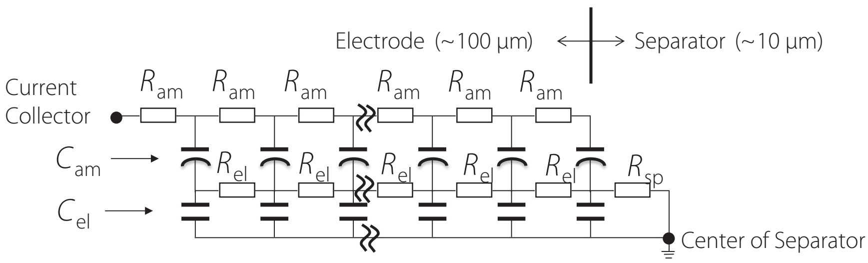


図3：リチウムイオン二次電池の等価回路

電位分布が、電流遮断後の過電圧過渡応答を計算するための初期条件として必要不可欠だからである。もちろん、定電流充放電中では、C_{am}に電荷が蓄積され続けるから、C_{am}の端子間電圧は時間とともに変化し続けるため、「状態が時間とともに変化しない」という意味での「定常状態」は存在しない。そこで、ここでは「定電流充放電過程が定常状態にある」ということを以下のように定義する。

「定電流充放電過程が定常状態にある」とは以下の状態を言う。

定電流充放電過程が定常状態にあるときは、活物質側や電解液側の厚さ方向の電位分布に関して、その平均値を中心とした変化量は時間とともに変化しない。

この点に着目すれば、以下の点が容易に類推でき、基礎方程式が不明であっても定常状態の電位分布を知ることができる（図4参照）。

（1）電解液側は終端抵抗R_{sp}によってグラウンドに接続されているから、電解液側の電位分布はある分布に収束し、その後変化はない。従って、定常状態にあるときはC_{el}に流れ込む電流はゼロでなければならない。
（2）活物質側は、その平均電圧は充電電流によって変化するが厚さ方向の電位分布の変化量は時間とともに変化しない。
（3）（2）の条件より、各微小区間のC_{am}の端子間電圧の充電電流による変化量は、厚さ方向に対して同じでなければならないから、各微小区間のC_{am}に流れこむ電流値も厚さ方向で一定でなければならない。

以上より、R_{am}側に流れる電流は、厚さ方向に対して線形に減少していき、$x = l$でゼロになる。逆にR_{el}側に流れる電流は厚さ方向に対して線形に増加していき、$x = l$で電池に流れ込む充電電流I^0となって終端抵抗R_{sp}に流れ込む。従って、$\frac{dV}{dx} = -IR = -axR$ となり、電位分布は二次関数になる。$x = 0$と$x = l$での境界条件から、この電位分布は図5に示したように

$$V^{el} = \frac{I^0 R_{el} l}{2}\left(1 - \frac{x^2}{l^2}\right) + I^0 R_{el} l_{sp} \quad (4)$$

$$V^{am} = \frac{I^0 t}{C_{am} l} + \frac{I^0 R_{am} l}{2}\left(\frac{(x-l)^2}{l^2} - \frac{1}{3}\right) + I^0 R_{el} l \frac{2}{3}\left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{3}\right) + I^0 R_{el} l_{sp} \quad (5)$$

となる。（4）式は電解液側の電位分布であり、右辺第1項は電極内部の電位分布、第2項はセパレータ部分でのイオン抵抗による電位シフト分である。（5）式は活物質側の電位分布であり、右辺第1項は活物質に蓄電された電荷によるC_{am}端子間の平均電圧、第2項はC_{am}端子間の平均電圧を基準とした電位分布、第3項は第2項がゼロとなる位置（平均電圧の位置に相当する）における電解液側の電位分布による電位シフト分、第4項はセパレータ部分でのイオン抵抗による電位シフト分である。これらを初期条件として電流遮断時の過電圧応答を解くことが必要となる。図5におけるV^{am}側の値は、平均電圧V_{av}^{am}を中心とした電位分布のみを抽出して表記している点に注意してほしい。すなわち、（5）式右辺の第3項、第4項を含めない形でV^{am}側の電位分布を表現している。

4. 電流遮断時の過渡応答―電解液側のイオン抵抗が活物質側の電子抵抗よりも無視できるほど小さい場合―

以後、電流遮断後の過電圧緩和の解析に話を進めるが、著者等は未だに図3に示したリチウムイオン二次電池系の等価回路を表現する基礎方程式を得ていない。しかし、電解液側のイオン抵抗が活物質側の電子抵抗よりもはるかに小さい場合（$R_{el} \ll R_{am}$）では、電解液側に生成する電位分布は活物質側に生成する電位分布よりもはるかに小さくなり、（5）式右辺第3項と第4項を無視できる条件となる。このため、等価回路はR_{am}とC_{am}を構成要素とする図2に示した単純な分布定数回路で表現できる。ちなみに、$R_{el} \ll R_{am}$の条件が成立する電池というのは受け入れることができる充放電電流が小さい電池ということであり、存在価値が無いように思われるかもしれないが、微小電流で長時間動き続けることを要求される腕時計用等の小型ボタン電池などに必要な特性である。勿論、高出力型の用途には向かない。

本条件において、定電流充放電が定常状態にあるときに電流遮断を行った時の電池過電圧の過渡応答を求める。ここでは、式の変形を単純化するため、過電圧成分をC_{am}の平均電圧を中心として表現する。これにより、（5）式の右辺第1項、第3項、第4項を無視でき、右辺第2項のみを初期条件とできる。基礎式は、過電圧をη_{am}として、

$$\frac{\partial \eta_{am}}{\partial_t} = \frac{1}{\tau_{am}} \frac{\partial^2 \eta_{am}}{\partial x^2}, \ \tau_{am} = R_{am} C_{am} \quad (6)$$

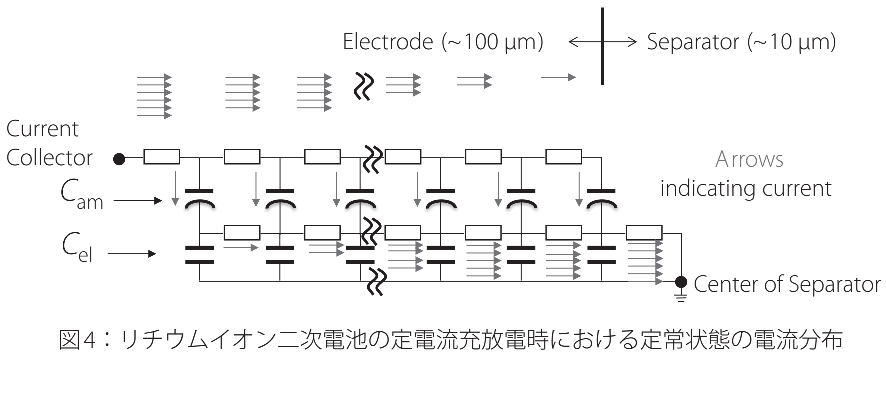


図4：リチウムイオン二次電池の定電流充放電時における定常状態の電流分布

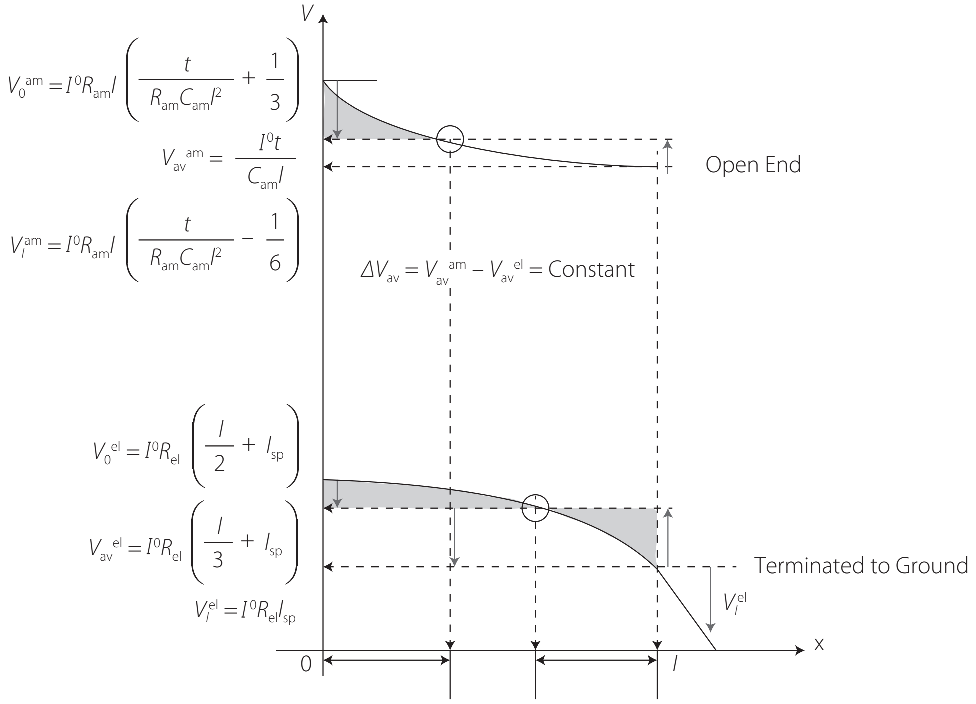


図5：リチウムイオン二次電池の定電流充放電時における定常状態の電位分布と電流遮断時の電位変化の方向

となる。初期条件、境界条件は以下となる。

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

$$\eta_{am} = \frac{I^0 R_{am} l}{2}\left[\frac{(x-l)^2}{l^2} - \frac{1}{3}\right]$$

at $t>0,\ x=l$

$$\left.\frac{d\eta_{am}}{dx}\right|_{x=l} = 0,\ \left.\frac{dI_{am}}{dx}\right|_{x=l} = 0 \qquad (7)$$

at $t>0,\ x=0$

$$\left.\frac{d\eta_{am}}{dx}\right|_{x=0} = 0,\ \left.\frac{dI_{am}}{dx}\right|_{x=0} = 0$$

ここで、I^0は電池への充放電電流である。まず、基礎式をラプラス変換する。

$$s\bar{\eta}_{am} - \eta_{am}(t=0) = \frac{1}{\tau_{am}}\frac{d^2\bar{\eta}_{am}}{dx^2} \qquad (8)$$

$\bar{\eta}_{am}$はη_{am}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(8)式に代入して整理すると、

$$\frac{d^2\bar{\eta}_{am}}{dx^2} - s\tau_{am}\bar{\eta}_{am} = -\tau_{am}\eta_{am}(t=0) = -\tau_{am} I^0 R_{am}\left[\frac{(x-l)^2}{2l} - \frac{l}{6}\right] \qquad (9)$$

(9)式の特性方程式の根は、

$$(\lambda^2 - s\tau_{am})\bar{\eta}_{am} = 0, \therefore \lambda = \pm\sqrt{s\tau_{am}}$$

となり、特別解は

$$f_p = \frac{I^0 R_{am}}{s}\left[\frac{(x-l)^2}{2l} - \frac{l}{6} + \frac{1}{l\tau_{am} s}\right]$$

であるから、一般解は、

$$\bar{\eta}_{am} = A_1 \exp(x\sqrt{s\tau_{am}}) + A_2 \exp(-x\sqrt{s\tau_{am}}) + \frac{I^0 R_{am}}{s}\left[\frac{(x-l)^2}{2l} - \frac{l}{6} + \frac{1}{l\tau_{am} s}\right] \qquad (10)$$

となる。$x=l$の境界条件から、

$$\left.\frac{d\bar{\eta}_{am}}{dx}\right|_{x=l} = A_1\sqrt{s\tau_{am}}\exp(l\sqrt{s\tau_{am}}) - A_2\sqrt{s\tau_{am}}\exp(-l\sqrt{s\tau_{am}}) = 0$$

$$\therefore A_2 = A_1 \exp(2l\sqrt{s\tau_{am}})$$

さらに$x=0$の境界条件から、

$$\left.\frac{d\bar{\eta}_{am}}{dx}\right|_{x=0} = A_1\sqrt{s\tau_{am}} - A_2\sqrt{s\tau_{am}} - \frac{I^0 R_{am}}{s} = 0$$

$$\therefore A_1\sqrt{s\tau_{am}}\,[1 - \exp(2l\sqrt{s\tau_{am}})] = \frac{I^0 R_{am}}{s}$$

$$\therefore A_1 = \frac{I^0 R_{am}}{s\sqrt{s\tau_{am}}} \cdot \frac{1}{1 - \exp(2l\sqrt{s\tau_{am}})},$$

$$A_2 = \frac{I^0 R_{am}}{s\sqrt{s\tau_{am}}} \cdot \frac{\exp(2l\sqrt{s\tau_{am}})}{1 - \exp(2l\sqrt{s\tau_{am}})}$$

外部に観測される過電圧は$x=0$での電圧なので、$x=0$の場合について解く。

$$\bar{\eta}_{am}(x=0)=\frac{I^0R_{am}}{s\sqrt{s\tau_{am}}}\cdot\frac{1+\exp(2l\sqrt{s\tau_{am}})}{1-\exp(2l\sqrt{s\tau_{am}})}+\frac{I^0R_{am}}{s}\left(\frac{l}{3}+\frac{1}{ls\tau_{am}}\right)$$

$$=\frac{I^0R_{am}}{s}\left(\frac{l}{3}+\frac{1}{ls\tau_{am}}\right)-\frac{I^0R_{am}}{s\sqrt{s\tau_{am}}}\cdot\frac{\cosh(l\sqrt{s\tau_{am}})}{\sinh(l\sqrt{s\tau_{am}})} \tag{11}$$

$$=\frac{I^0R_{am}}{s}\left[\frac{l}{3}+\frac{1}{ls\tau_{am}}-\frac{\coth(l\sqrt{s\tau_{am}})}{\sqrt{s\tau_{am}}}\right]$$

$$=I^0R_{am}\,l\,\frac{2}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\cdot\frac{1}{s+\frac{n^2\pi^2}{l^2\tau_{am}}}$$

ここで、$\coth(y)=\frac{1}{y}+2y\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{y^2+(n\pi)^2}$を用いた。これを逆ラプラス変換することにより解を得る。

$$\eta_{am}(x=0)=\frac{I^0R_{am}l}{3}\cdot\frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\exp\left(-n^2\frac{\pi^2t}{l^2\tau_{am}}\right)}{n^2} \tag{12}$$

$$=\frac{I^0R_{am}l}{3}\mathrm{Fcoth}(T),\ T=\frac{\pi^2t}{l^2\tau_{am}}$$

$T\cong0$の近傍では、$\coth(y)=1+2\sum_{n=1}^{\infty}\exp(-2ny)$を使うことにより、以下の(13)式を得る。

$$\eta_{am}(x=0)=\frac{I^0R_{am}l}{3}\left[1+\frac{3}{\pi\sqrt{\pi}}\sqrt{T}(\sqrt{T}-2)\right]\ \text{for}\ T\cong0 \tag{13}$$

ここで、（12）式では過渡応答をFcoth(T)とまとめたが、これはラプラス空間での解にcoth(y)が出てくるためである。ちなみに、$x=l$について同様に解くと、

$$\bar{\eta}_{am}(x=l)=\frac{I^0R_{am}}{s}\left[\frac{1}{ls\tau_{am}}-\frac{l}{6}-\frac{\mathrm{cosech}(l\sqrt{s\tau_{am}})}{\sqrt{s\tau_{am}}}\right]$$

となり、$\mathrm{cosech}(y)=\frac{1}{y}+2y\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{y^2+(n\pi)^2}=2\sum_{n=0}^{\infty}\exp[-(2n+1)y]$を用いて逆ラプラス変換することにより(14)式、(15)式を得る。

$$\eta_{am}(x=l)=\frac{I^0R_{am}l}{6}\cdot\frac{12}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n\exp(-n^2T)}{n^2} \tag{14}$$

$$=-\frac{I^0R_{am}l}{6}\mathrm{Fcosech}(T),\ T=\frac{\pi^2t}{l^2\tau_{am}}$$

$$\eta_{am}(x=l)=\frac{I^0R_{am}l}{6}\left(\frac{6}{\pi^2}T-1\right)\ \text{for}\ T\cong0 \tag{15}$$

（14）式でも（12）式と同様に過渡応答をFcosech(T)とまとめたが、$x=l$では平均電圧よりも低いので$\eta_{am}(x=l)\leqq0$となるため、係数の前に負号をおき、Fcosech(T) ≧ 0となるように表現している。

以上の導出により求めた過電圧緩和を表現する関数Fcoth(T)とFcosech(T)を図6に示した。図6には（1）式のFlin(T)も示している。Fcosech(T)は初期に過電圧変化の停滞領域が見られるため、図1に示した実際のリチウムイオン二次電池の過電圧緩和初期の電位停滞領域を説明できるかと期待を持つ方がおられるかもしれないが、残念ながらNoと言わざるを得ない。それは、本条件では外部に観察される過電圧変化はFcoth(T)のほうであり、電位停滞領域は存在しないばかりか、実際のリチウムイオン二次電池の過電圧緩和が表現できたFlin(T)よりも傾斜が急であり、$\sqrt{T}$に対する直線領域は存在しない。一方、$\eta_{am}(x=0)$と$\eta_{am}(x=l)$を合わせた全体の過電圧緩和を計算すると、

$$\eta_{am}=\eta_{am}(x=0)-\eta_{am}(x=l)=\frac{I^0R_{am}l}{2}\cdot\frac{2\,\mathrm{Fcoth}(T)+\mathrm{Fcosech}(T)}{3} \tag{16}$$

となるので、$\frac{2\,\mathrm{Fcoth}(T)+\mathrm{Fcosech}(T)}{3}$を計算した結果も図6に示しているが、驚いたことに計算結果は見事にFlin(T)に一致した。前報においてFlin(T)を用いてリチウムイオン二次電池の過電圧緩和が表現できた理由はどうもこの点に関係しそうであり、本質的なものとも言えそうである。そのような条件を求め、次章で解析を試みる。

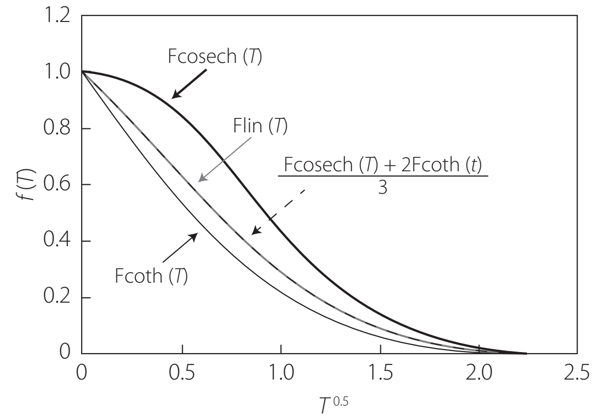


図6：電流遮断時の過電圧緩和関数

5. 電流遮断時の過渡応答―活物質側の電子抵抗が電解液側のイオン抵抗よりも無視できるほど小さい場合―

活物質側の電子抵抗が電解液側のイオン抵抗よりもはるかに小さい場合（R_{el}〉〉R_{am}）では（図3と図5を参照）、活物質側に生成する電位分布は電解液側に生成する電位分布よりもはるかに小さくなり、$R_{am}=0$として導線で短絡されている場合に相当し、活物質側に電位分布は生成しない。このため、電解液側で（4）式の電位分布が生成しているのみという条件になる。このとき、厚さ方向の微小区間において、C_{am}とC_{el}双方に端子間の電圧分布が生成しており、この電位分布は電流遮断によりR_{el}を介して緩和していく。著者等は、この現象を表

現する基礎式を得ることができずにいるが、定性的な解析は可能である。実際のリチウムイオン二次電池系は$C_{am} \geqq 10C_{el}$であることから、合材電極層内部の過電圧緩和は$\tau_{amel} = R_{el}C_{am}$が支配的であると考えるのが妥当であろう。この$\tau_{amel}$を時定数とする緩和は、電位基準が$x = l$に対するものであることから、$C_{am}$側の平均電圧に対する扱いとして、（16）式の関係が成立する。すなわち、前章で述べたように、電流遮断時の支配的な過渡応答は、結果としてFlin(T)で表現できると考えられる。前報において、リチウムイオン二次電池の電流遮断時の過渡応答が、結果としてFlin(T)で精度よく表現できた根拠はこの点にあると考えられる。

さて、本条件における過渡応答では、（4）の電解液自体の電位分布（C_{el}の端子間電圧の分布）の緩和を考えなければならない。著者等は本条件を厳密に表現する基礎式を得ることができずにいるが、電解液自体の電位分布の応答を、活物質側の存在を無視して電解液側だけの仮想状態が単独に存在するとし、基礎式としてFickの拡散方程式を適用して解析を行った。このような解析は無意味と思われるかもしれないが、その挙動を調べておくことは、今後の厳密な扱いに向けた重要な指針となるだろう。また、本研究ではラプラス逆変換を可能とするために、ラプラス空間での解に対して部分分数展開を活用して導出を進めてきたが、ラプラス空間で部分分数に展開できるということは、展開した分数項毎の独立した要素に分解でき、全体の応答は個々の要素の応答の単純な和として表現できるということであり、等価回路で言えば、個々の要素の直列接続で表現できるということを意味している。（4）式では、初期条件にはセパレータ部分の過電圧分が全体の電解液側の過電圧を等しくシフトさせていることを示しており、これが実電池の応答における初期の電位停滞領域に関係しているのではないかと期待できる。ここでは、解析の基礎式と初期条件、境界条件と導出された結果のみを示す。

$$\frac{\partial \eta_{el}}{\partial t} = \frac{1}{\tau_{el}} \frac{\partial^2 \eta_{el}}{\partial x^2}, \quad \tau_{el} = R_{el} C_{el} \tag{17}$$

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

$$\eta_{el} = \frac{I^0 R_{el}\, l}{2}\left(1 - \frac{x^2}{l^2}\right) + I^0 R_{el}\, l_{sp}$$

at $t > 0,\ x = l$

$$\eta_{el}(x = l) = -l_{sp} \left.\frac{d\eta_{el}}{dx}\right|_{x=l} \tag{18}$$

at $t > 0,\ x = 0$

$$\left.\frac{d\eta_{el}}{dx}\right|_{x=0} = 0$$

$$\bar{\eta}_{el}(x) = \frac{I^0 R_{el}}{l\tau_{el} s^2} \frac{\mathrm{sech}(l\sqrt{s\tau_{el}})\cosh(x\sqrt{s\tau_{el}})}{1 + l_{sp}\sqrt{s\tau_{el}}\tanh(l\sqrt{s\tau_{el}})} + \frac{I^0 R_{el}}{s}\left(\frac{l}{2} + l_{sp} - \frac{x^2}{2l}\right) - \frac{I^0 R_{el}}{l\tau_{el} s^2} \tag{19}$$

$$\bar{\eta}_{el}(x = 0) = \frac{I^0 R_{el}}{l\tau_{el} s^2} \frac{\mathrm{sech}(l\sqrt{s\tau_{el}})}{1 + l_{sp}\sqrt{s\tau_{el}}\tanh(l\sqrt{s\tau_{el}})} + \frac{I^0 R_{el}}{s}\left(\frac{l}{2} + l_{sp}\right) - \frac{I^0 R_{el}}{l\tau_{el} s^2} \tag{20}$$

$$\begin{aligned}\bar{\eta}_{el}(x = l) &= \frac{I^0 R_{el}}{l\tau_{el} s^2} \frac{1}{1 + l_{sp}\sqrt{s\tau_{el}}\tanh(l\sqrt{s\tau_{el}})} + \frac{I^0 R_{el} l_{sp}}{s} - \frac{I^0 R_{el}}{l\tau_{el} s^2} \\ &\cong \frac{I^0 R_{el}}{l\tau_{el} s^2} \frac{1}{1 + l_{sp}\, l\sqrt{s\tau_{el}}} + \frac{I^0 R_{el} l_{sp}}{s} - \frac{I^0 R_{el}}{l\tau_{el} s^2} = \frac{I^0 R_{el}\, l_{sp}}{s + \dfrac{1}{l_{sp}\, l\,\tau_{el}}}\end{aligned} \tag{21}$$

$$\begin{aligned}\eta_{el}(x = 0) &= \frac{I^0 R_{el}\, l}{2}\mathrm{Fsech}(T) \\ &+ I^0 R_{el} l_{sp}\left[\mathrm{Fsechsp}(T) + \sec(\sqrt{\alpha})\exp\left(-\frac{\alpha t}{l^2 \tau_{el}}\right) - \mathrm{Fsechsps}(T)\right]\end{aligned} \tag{22}$$

$$\eta_{el}(x = l) \cong I^0 R_{el}\, l_{sp} \exp\left(-\frac{\alpha t}{l^2 \tau_{el}}\right) \tag{23}$$

この（22）式が解である。ここで、

$$\begin{aligned} T &= \frac{\pi^2 t}{4 l^2 \tau_{el}}, \quad \alpha = \frac{l}{l_{sp}} \\ \mathrm{Fsech}(T) &= \frac{32}{\pi^3}\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^3}\exp[-(2n+1)^2 T] \\ \mathrm{Fsechsp}(T) &= \frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)}\exp[-(2n+1)^2 T] \\ \mathrm{Fsechsps}(T) &= \frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n+1)}{(2n+1)^2 - \dfrac{4\alpha}{\pi^2}}\exp[-(2n+1)^2 T]\end{aligned} \tag{24}$$

とまとめた。

驚いたことに、（21）式からは、$\eta_{el}(x = l)$はほぼセパレータ部分による全体的な過電圧シフト分のみに支配されており、合材電極層の電解液側の電位分布の影響はほとんど考えなくて良いことを示しており、実空間では（23）式の単純な指数関数で近似的に表現されている。

一方、（22）式の$\eta_{el}(x = 0)$では、右辺第1項が合材電極層の電解液側の初期電位分布の緩和に関する項で、ほぼ$\frac{32}{\pi^3}\exp(-T)$で表現できるから、初期の電位停滞領域を表現する候補として考えうるものだが、この部分の応答は実際にはC_{am}が支配していること、および電位停滞を示す領域は無次元時間に対して比較的短く、セパレータの厚さの影響を

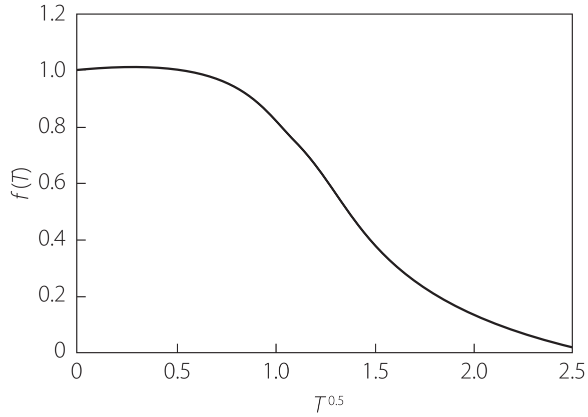


図7：（22）式右辺第2項の関数部分の計算結果

受けないこと、等を考えれば、その影響は少ないのではと推測できる。残りの右辺第2項がセパレータ部分による全体的な過電圧シフト分の緩和を示しており、$\alpha = 10$として関数部を計算した結果を図7に示す。この結果から、無次元時間$\sqrt{T} = 0.5$までほとんど電位が変化せず、時間遅れ要素として機能しているように見える。これは、合材電極層の厚さとセパレータ層の厚さの比に大きく依存しており、電池構造の影響を直接受けるものであることから、電位停滞領域の原因として妥当なものであろうと考えられる。

いずれにしても、電解液側の挙動が、実電池の応答における電位停滞領域やFlin(*T*)で表現できる理由の源泉であることは間違いあるまい。これらの成果を指針として、さらに厳密な解析を進め、電池の内部状態の把握とBMSへの応用に生かしていきたい。

6. 結論

実電池の応答における電位停滞領域やFlin(*T*)で表現できる理由を求め、電池系の過渡応答を表現する理論的モデルを提案した。これを表現する厳密な基礎式を得るまでは至っていないが、系が$R_{el} \geqq R_{am}$の条件における電解液側でのC_{am}の緩和がFlin(*T*)で表現できる源泉であり、セパレータ部分による全体的な過電圧シフト分の緩和が電位停滞領域の原因として妥当なものであると考えられる。

謝辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金基盤研究（C）課題番号15K06681、「電流遮断法によるリチウムイオン二次電池の劣化早期診断システムの開発」の補助により実施されたものであり、関係各位に謝意を表する。

引用文献

仁科辰夫・伊藤智博・立花和宏・川平孝雄（2014）．LiSB電流遮断後の電解液の濃度変化と電位変化．科学・技術研究，Vol. 3，No. 2，137-144.

（受稿：2016年11月24日　受理：2016年12月13日）