

仁科辰夫*・伊藤智博*・立花和宏*

*山形大学大学院理工学研究科(工学系)

(令和 5 年 2 月 10 日受付、令和 5 年 3 月 7 日受理)

Abstract

Lithium-ion secondary batteries (LIBs) are the most promising power source for electric vehicles (EVs), and electrolyte-solution-based batteries are the mainstream, but the development of all-solid-electrolyte-based batteries is also progressing. In the life evaluation and battery management system (BMS), the overvoltage component of the battery is analyzed in order to know the remaining battery capacity and the degree of capacity deterioration. We proposed a piggyback stacked dual transmission line circuit as a model for analyzing the overvoltage transient response for electrolyte-solution-based LIBs and all-solid-electrolyte-based LIBs when current is interrupted, and succeeded in deriving the basic equations and the analytical solutions for these basic equations. We applied this to the transient response analysis of an electrolyte-solution-based commercially available LIBs, and the excellent fittings within 1 mV accuracy were obtained by using only two time-constant systems, one for the positive electrode and the other for the negative electrode. Only three parameters govern the transient response for each composite electrode. Based on these results, we succeeded in deriving an analytical solution to express the overvoltage transient response at the start of charging/discharging.

Keywords: Lithium-ion secondary batteries (LIB), Piggyback stacked dual transmission line circuit, Current Interrupt Method, Overvoltage relaxation.

1. 序論

著者らは、リチウムイオン二次電池(LIB)の高性能化に資するために、活物質自体は 30 秒で急速充放電できる能力を有していること¹⁾、これは電子伝導性が低い酸化物活物質でも成立し、炭素導電助材との点接触により Li^+ の移動と電子の移動がペアとなって同じ方向に移動することにより活物質内での電位勾配を生成せずに移動するためであること、炭素導電助材がアルミニウム集電体と接触することで不動態皮膜内に空乏層を生成しないために低抵抗で接触できることなどを提唱してきた²⁾。

電池では活物質粉体に炭素導電助材とバインダーを混練した合材電極を用い、本質的に多孔質電極と

なるが、多孔質電極のモデル的な扱いは Levie³⁾によって 1963 年に提唱されている。しかし、現在広く活用されている Newman 等⁴⁻⁸⁾による取り扱いが化学工学的なアプローチで大量のパラメータを扱い、夫々のパラメータの寄与などに関しては少々疑問を持たざるを得ない。このような状況は全固体電池でも同様であり、いまだに固体活物質内部への Li^+ の拡散を議論している⁹⁾。このような状況は AC インピーダンスにより電池特性を解析しようとするアプローチ¹⁰⁾も同様で、モデルに基づいた解析は殆どなく、定相要素を使ってデータのフィッティングに明け暮れているのが実態である。

著者らが電流遮断法による解析を始めたのは、KRI の矢田等による電流休止法¹¹⁾との出会いがきっかけ

かけである。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の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。この時間に依存して変化する成分を確固としたモデルのもとにシンプルな解析解を求めることで、電池内部の動作状態に対する情報を得られそうだとの感触を得たためである。そこで、まずはセパレータ部分の濃度勾配の緩和を求め、報告した¹²⁾。セパレータ部分の濃度変化は基本的には 1 段の単純な分布定数回路として数学的には取扱えるが、電池系を表現するためには、合材電極内に対して、活物質側の分布定数回路と電解液内の Li⁺濃度変化に由来する分布定数回路が 2 段に重なった 2 段分布定数回路(Fig.1)を採用すべきあることはその時点で強く認識できた。高出力形の電解液系 LIB では過渡応答初期に電位滞滯領域を示すものがあり、この現象を単純な分布定数回路では説明できなかったからである。

2 段分布定数回路の基礎式を導出するには思考を深める必要があり、数学的能力の向上も必要であったため、 $R_{am} \gg R_{el}$ の場合と $R_{am} \ll R_{el}$ の場合の極端の場合に単純化して取扱い、基本的な挙動の傾向を把握した¹³⁾。この経験を基に、2 段分布定数回路の基礎式を導出することに成功し、これを解くことにより、電解液系の電流遮断時の過電圧緩和の過渡応答を表現する解析解の導出に成功した¹⁴⁾。この成果を AC インピーダンス特性の解析に展開して成功し¹⁵⁾、全固体電池に対する解析解を求めることにも成功した¹⁶⁾。これらのスキル向上を受けて、電解液系 LIB のサイクル劣化のデータを解析し、 iR ジャンプのコンダクタンスと容量劣化率に強い相関があることを報告した¹⁷⁾。

これらの成果から、LIB の過渡応答は正極と負極に対して夫々 3 つのパラメータ、及び接触抵抗などの直列抵抗成分の計 7 つのパラメータのみで 1mV 以内の精度で表現できることを明らかにしてきた。すなわち、

電池の過渡応答に対しては基本的には電極毎に 3 つのパラメータのみが支配的で、それ以外は過渡応答に対する影響量は検出限界以下となっているほど小さい。

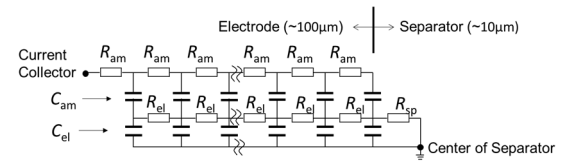


Fig.1 Piggyback-stacked dual transmission line circuit as a model for analyzing the overvoltage transient response of the composite electrode for Lithium-ion secondary batteries (LIBs)

しかしながら、我が国の電池技術者は、大量のパラメータを使う Newman モデルを使い続けている。それは何故だろうか？その理由は基礎方程式の導出や、解析解の導出といった物理モデル構築や数学的能力が不足している可能性が高い。そこで本稿では、我が国の電池技術者・研究者の底上げを図るために、2 段分布定数回路の基礎方程式を求める手法を記述すると共に、電解液系及び全固体系 LIB の充放電開始時の電池電圧過渡応答を表現する解析解を求めた。これにより、電流遮断時、及びその後の充放電開始時の過渡応答をセットで解析することが可能となり、解析精度の向上に有効となろう。

2. 基礎方程式の導出

本稿で解析に使用するのは、Fig.1 に示した RC 分布定数回路が 2 段に重なっている 2 段分布定数回路を基本とする。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。

基礎方程式の導出は、この等価回路において、任意の微小区間における電位、電流、電荷を、キルヒホッフの法則、オームの法則、電荷バランス等を考慮することにより求める。その手法は、Fick の拡散第 2 方程式の導出と同様であり、Fig.2 に示した微小区間をモデルとして導出できる。

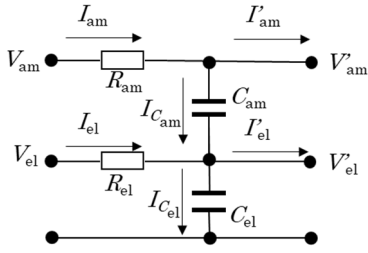


Fig.2 A model to obtain the basic equation for piggyback-stacked dual transmission line circuit.

オームの法則(電位差と電流のバランス);

$$V'am - V'am = -I'am R_{am} \delta x, \quad \delta V'am|_x = -I'am R_{am} \delta x, \\ \therefore I'am = -\frac{1}{R_{am}} \frac{\delta V'am}{\delta x} \quad (1)$$

$$V'el - V'el = -I'el R_{el} \delta x, \quad \delta V'el|_x = -I'el R_{el} \delta x, \quad \therefore I'el = \\ -\frac{1}{R_{el}} \frac{\delta V'el}{\delta x} \quad (2)$$

キルヒホッフの法則(電流収支);

$$I'am = I_{cam} + I'am, \quad \therefore I_{cam} = -(I'am - I'am)$$

$$I'el + I_{cam} = I_{cel} + I'el,$$

$$\therefore I_{cel} = -(I'am - I'am) - (I'el - I'el)$$

C_{am} , C_{el} の電荷バランス;

$$Q_{cam} = (V'am - V'el) C_{am} \delta x$$

$$Q_{cel} = V'el C_{el} \delta x$$

過渡応答中の任意の時刻 t_1 における電荷;

$$Q_{cam}(t_1) = (V'am(t_1) - V'el(t_1)) C_{am} \delta x,$$

$$Q_{cel}(t_1) = V'el(t_1) C_{el} \delta x$$

過渡応答中の任意の時刻 t_2 における電荷 ($t_2 > t_1$) における電荷;

$$Q_{cam}(t_2) = (V'am(t_2) - V'el(t_2)) C_{am} \delta x,$$

$$Q_{cel}(t_2) = V'el(t_2) C_{el} \delta x$$

これらの関係から、基礎方程式を求める。まず、時刻 t_1 から t_2 の間に変化した電荷は以下となる。

$$Q_{cam}(t_2) - Q_{cam}(t_1) \\ = [(V'am(t_2) - V'el(t_2)) \\ - (V'am(t_1) - V'el(t_1))] C_{am} \delta x$$

$$Q_{cel}(t_2) - Q_{cel}(t_1) = (V'el(t_2) - V'el(t_1)) C_{el} \delta x$$

電流 I_{cam} , I_{cel} から求めた電荷の変化は以下となる。

$$Q_{cam}(t_2) - Q_{cam}(t_1) = I_{cam}(t_2 - t_1),$$

$$Q_{cel}(t_2) - Q_{cel}(t_1) = I_{cel}(t_2 - t_1)$$

従って、時刻 t_1 から t_2 の間に変化した電荷と、電流 I_{cam} , I_{cel} から求めた電荷の変化から次式の関係が得られる。

$$[(V'am(t_2) - V'el(t_2)) \\ - (V'am(t_1) - V'el(t_1))] C_{am} \delta x \\ = I_{cam}(t_2 - t_1)$$

$$(V'el(t_2) - V'el(t_1)) C_{el} \delta x = I_{cel}(t_2 - t_1)$$

ここで、 $I_{cam} = -(I'am - I'am)$, $I_{cel} = -(I'am - I'am) - (I'el - I'el)$ だから、

$$[(V'am(t_2) - V'el(t_2)) - (V'am(t_1) - \\ V'el(t_1))] C_{am} \delta x = -(I'am - I'am)(t_2 - t_1) \quad (3)$$

$$(V'el(t_2) - V'el(t_1)) C_{el} \delta x = [-(I'am - I'am) - \\ (I'el - I'el)](t_2 - t_1) \quad (4)$$

が得られる。ここで、

$$t_2 - t_1 = \delta t$$

$$V'am(t_2) - V'am(t_1) = \delta V'am$$

$$V'el(t_2) - V'el(t_1) = \delta V'el$$

$$I'am - I'am = \delta I'am$$

$$I'el - I'el = \delta I'el$$

として(3)式、(4)式を整理すると、

$$(\delta V'am - \delta V'el) C_{am} \delta x = -\delta I'am \delta t,$$

$$\therefore \left(\frac{\delta V'am}{\delta t} - \frac{\delta V'el}{\delta t} \right) C_{am} = -\frac{\delta I'am}{\delta x}$$

$$= I_{cam}$$

$$\delta V_{el} C_{el} \delta x = (-\delta I_{am} - \delta I_{el}) \delta t,$$

$$\therefore \frac{\delta V_{el}}{\delta t} C_{el} = -\frac{\delta I_{am}}{\delta x} - \frac{\delta I_{el}}{\delta x} = I_{C_{el}}$$

となる。(1)式, (2)式より $I_{am} = -\frac{1}{R_{am}} \frac{\delta V_{am}}{\delta x}$, $I_{el} = -\frac{1}{R_{el}} \frac{\delta V_{el}}{\delta x}$ だから,

$$\begin{aligned} -\frac{\delta I_{am}}{\delta x} &= \frac{\delta \left(\frac{1}{R_{am}} \frac{\delta V_{am}}{\delta x} \right)}{\delta x} = \frac{1}{R_{am}} \frac{\delta \left(\frac{\delta V_{am}}{\delta x} \right)}{\delta x} \\ &= \frac{1}{R_{am}} \frac{\delta^2 V_{am}}{\delta x^2} \end{aligned}$$

$$-\frac{\delta I_{el}}{\delta x} = \frac{\delta \left(\frac{1}{R_{el}} \frac{\delta V_{el}}{\delta x} \right)}{\delta x} = \frac{1}{R_{el}} \frac{\delta \left(\frac{\delta V_{el}}{\delta x} \right)}{\delta x} = \frac{1}{R_{el}} \frac{\delta^2 V_{el}}{\delta x^2}$$

となるので,

$$\left(\frac{\delta V_{am}}{\delta t} - \frac{\delta V_{el}}{\delta t} \right) = \frac{\delta (V_{am} - V_{el})}{\delta t} = \frac{1}{R_{am} C_{am}} \frac{\delta^2 V_{am}}{\delta x^2}$$

$$\frac{\delta V_{el}}{\delta t} = \frac{1}{R_{am} C_{el}} \frac{\delta^2 V_{am}}{\delta x^2} + \frac{1}{R_{el} C_{el}} \frac{\delta^2 V_{el}}{\delta x^2}$$

となり, δ を ∂ に書き換えることで,

$$\begin{cases} \frac{\partial (V_{am} - V_{el})}{\partial t} = \frac{1}{R_{am} C_{am}} \frac{\partial^2 V_{am}}{\partial x^2} \\ \frac{\partial V_{el}}{\partial t} = \frac{1}{R_{am} C_{el}} \frac{\partial^2 V_{am}}{\partial x^2} + \frac{1}{R_{el} C_{el}} \frac{\partial^2 V_{el}}{\partial x^2} \end{cases} \quad (5)$$

が得られる。(5)式の連立偏微分方程式は, 著者, 及び著者の同僚である山形大学工学部電気電子工学科の奥山澄雄准教授, 数式処理システムの MAPLE が同じ答えを出しているため間違いはないだろう。しかしながら, このままでは上段と下段の式にそれぞれ V_{am} と V_{el} が入り組んでいるために解析的に解くのは難しく, 数値計算による収束過程が必要で煩雑になり, かつ長時間を要する。

幸いにも, 既報¹⁴⁾でも議論したように, 電池というのは活物質側の擬似容量が非常に大きいデバイスであり, $C_{am} \gg C_{el}$ であるから $\frac{C_{el}}{C_{am} + C_{el}} \cong 0$ が成立する。この条件を使って(5)式を整理すると(6)式が得られる。

$$\begin{cases} \frac{\partial (V_{am} - V_{el})}{\partial t} = \frac{1}{(R_{am} + R_{el}) C_{am} + R_{el} C_{el}} \frac{\partial^2 (V_{am} - V_{el})}{\partial x^2} \\ \frac{\partial V_{el}}{\partial t} = \frac{1}{R_{el} (C_{am} + C_{el})} \frac{\partial^2 V_{el}}{\partial x^2} \end{cases} \quad (6)$$

この式では, 上段は活物質側と電解液側との電位差, 下段は電解液側の電位となっており, その連立偏微分方程式となっているが, 通常の Fick の拡散第 2 方程式と変わりはないので解析的に解くことができる。解析解の導出にあたってコピーミス等を防止するため,

$$(R_{am} + R_{el}) C_{am} + R_{el} C_{el} = \tau_{ae}$$

$$R_{el} (C_{am} + C_{el}) = \tau_{el}$$

$$V_{am} - V_{el} = V_{ae}$$

と置き換えて整理すると(7)式が得られる。

$$\begin{cases} \frac{\partial V_{ae}}{\partial t} = \frac{1}{\tau_{ae}} \frac{\partial^2 V_{ae}}{\partial x^2} \\ \frac{\partial V_{el}}{\partial t} = \frac{1}{\tau_{el}} \frac{\partial^2 V_{el}}{\partial x^2} \end{cases} \quad (7)$$

連立偏微分方程式ながら, $\frac{C_{el}}{C_{am} + C_{el}} \cong 0$ の仮定を入れてだけで単純な Fick の拡散第 2 方程式の連立方程式となり, 素性はそれほど悪くはなく, 適切な初期条件と境界条件を設定すれば, 内部情報を引き出す解が得られるものと期待できる。これは電流遮断時の過電圧過渡応答だけでなく, AC インピーダンス法における EIS 応答を求めるための基礎式として成立するものである。

解析解導出の手順は以下のように, 常法そのものである。

- i) $\frac{\partial f}{\partial t}$ をラプラス変換し, 整理する。この時に初期条件が取り込まれる。
- ii) 整理された式は x を変数とする定数係数の 2 階線形微分方程式になるので, 記号的解法等を用いて一般解を求める。この時に未定係数が V_{ae} , V_{el} に対して, それぞれ 2 個ずつ, 計 4 個出る。
- iii) $x = 0$ と $x = l$ の境界条件を用いて未定係数を決定する。
- iv) 外部に観察される物理量は $x = 0$ での $V_{am} = V_{ae} + V_{el}$ なので, $V_{am}(x = 0)$ に対応するラプラス空間での関数を求め, 逆ラプラス変換する。

過渡応答を求める際に面倒なのは, 定数係数 2 階線形微分方程式の解が双曲線関数になるため, その逆ラプラス変換をどのように実現するかという点にある。こ

れに関しては、以下に示した双曲線関数の部分分数展開級数¹⁸⁾を活用することで実現する。実空間に戻した際に級数で解を得ることになり、お世辞にも美しいとは言えないが、解が全くないよりはマシである。この辺りの式変形等の取り扱い例は著者の報文¹²⁻¹⁶⁾を参照してほしい。

$$\tanh y = 2y \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{y^2 + \frac{\pi^2}{4}(2n-1)^2} \quad (8)$$

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

$$\operatorname{sech} y = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n+1)\pi}{y^2 + \left[(2n+1)\frac{\pi}{2}\right]^2} \quad (10)$$

$$\operatorname{cosech} y = \frac{1}{y} + 2y \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{y^2 + (n\pi)^2} \quad (11)$$

$$\sec y = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n-1)\pi}{y^2 - \left[(2n-1)\frac{\pi}{2}\right]^2} \quad (12)$$

$$\operatorname{cosec} y = \frac{1}{y} + 2y \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{y^2 - (n\pi)^2} \quad (13)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6} \quad (14)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} = \frac{\pi^2}{12} \quad (15)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} = \frac{\pi}{4} \quad (16)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^3} = \frac{\pi^3}{32} \quad (17)$$

なお、双曲線関数の部分分数展開級数を活用する関係上、分数同士の乗算の形が多く出てくる。これを部分分数で展開することで、逆ラプラス変換を可能とすることが一般的に行われる。例えば、

$$\frac{1}{s(s+a)}$$

という形の場合は、

$$\frac{A}{s} + \frac{B}{s+a} = \frac{(A+B)s + Aa}{s(s+a)} = \frac{1}{s(s+a)}$$

として

$$B = -A, \quad Aa = 1, \quad \therefore A = \frac{1}{a}, \quad B = -\frac{1}{a}$$

$$\therefore \frac{1}{s(s+a)} = \frac{1}{a} \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s+a} \right)$$

が得られるので、これを逆ラプラス変換して

$$L^{-1} \left(\frac{1}{s(s+a)} \right) = \frac{1}{a} (1 - e^{-at})$$

となる。Table 1 に電気化学系に関連した関数のラプラス変換表を示す。

Table 1 List of original functions and its Laplace transforms related to the electrochemistry.

$f(t)$	$L\{f(t)\} = \bar{f}(s)$
$\frac{\partial f(t)}{\partial t}$	$s\bar{f}(s) - f(0)$
$\frac{\partial f(x,t)}{\partial x}$	$\frac{\partial \bar{f}(x,s)}{\partial x}$
$\frac{\partial^2 f(x,t)}{\partial x^2}$	$\frac{\partial^2 \bar{f}(x,s)}{\partial x^2}$
$\int_0^t f(t-\tau)g(\tau)d\tau$	$\bar{f}(s)\bar{g}(s)$
$\int_0^t f(x)dx$	$\frac{\bar{f}(s)}{s}$
$\sin bt$	$\frac{b}{s^2 + b^2}$
$\cos at$	$\frac{s}{s^2 + a^2}$
e^{-at}	$\frac{1}{s+a}$
$A(\text{constant})$	$\frac{A}{s}$
$\sqrt{\frac{1}{\pi t}}$	$\frac{1}{\sqrt{s}}$
$e^{at}f(t)$	$\bar{f}(s-a)$
$\sinh at$	$\frac{a}{s^2 - a^2}$
$\cosh at$	$\frac{s}{s^2 - a^2}$
$e^{at} \sin bt$	$\frac{b}{(s-a)^2 + b^2}$
t	$\frac{1}{s^2}$
$2\sqrt{\frac{t}{\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{s^3}}$
$\frac{x}{2\sqrt{\pi kt^3}} e^{-\frac{x^2}{4kt}}$	$e^{-x\sqrt{\frac{s}{k}}}$
$\sqrt{\frac{k}{\pi t}} e^{-\frac{x^2}{4kt}}$	$\frac{e^{-x\sqrt{\frac{s}{k}}}}{\sqrt{\frac{s}{k}}}$
$\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right)$	$\frac{e^{-x\sqrt{\frac{s}{k}}}}{s}$
$2\sqrt{\frac{kt}{\pi}} \exp^{-\frac{x^2}{4kt}} - x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right)$	$\frac{e^{-x\sqrt{\frac{s}{k}}}}{s\sqrt{\frac{s}{k}}}$
$\exp(a^2t) \operatorname{erfc}(a\sqrt{t})$	$\frac{1}{\sqrt{s}(\sqrt{s}+a)}$
$\frac{t^{n-1}}{(n-1)!}$	$\frac{1}{s^n}$

3. 全固体電池の過渡応答

全固体電池の場合は、固体電解質内のアニオンの空間配置が固定されており、 Li^+ イオンの濃度変化は無い。したがって、Fig.1の2段分布定数回路では C_{el} は存在せず、イオン伝導側は R_{el} のみが C_{am} に接続されている1段の分布定数回路となるが、(6)式、(7)式の基礎方程式は電解液系と比べてより厳密に成立する。また、セパレータ部分も Li^+ イオンの濃度変化が無いため、純粋なイオン抵抗成分のみとなり、集電体との接触抵抗等の直列抵抗成分との切り分けができない。このため、電解液系電池の場合とは過渡応答の挙動に違いが表れる。特にセパレータ側($x = l$)の境界条件が明確に異なる。

1段の分布定数回路では R_{am} と R_{el} をまとめて一つの抵抗要素として解を求めるのが通常であるが、電位分布や電流分布などは、 R_{am} と R_{el} の比によって異なるため、ここでは2段分布定数回路の基礎式を用いて解析解を求める。

3.1 全固体電池の電流遮断時の過渡応答

これは、既報にて報告済み¹⁶⁾であるので、導出の詳細については割愛し、結果のみを記述する。

初期条件:

$$V_{el} = \frac{I^0 R_{el} l}{2} \left(1 - \frac{x^2}{l^2} \right)$$

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

$$V_{ae} = \frac{I^0 l}{2} \left[(R_{am} + R_{el}) \frac{x^2}{l^2} - 2R_{am} \frac{x}{l} + \frac{2R_{am} - R_{el}}{3} \right]$$

集電体側($x = 0$)での境界条件:

$$\frac{\partial V_{ae}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$$

全固体電池でのセパレータ側($x = l$)の境界条件:

$$\frac{\partial V_{ae}}{\partial x} \Big|_{x=l} = \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \Big|_{x=l} = 0, \quad V_{el}(x=l) = 0$$

この点に注意して既報³⁾と同様に解析関数を求めたのが次式である。

$$\begin{aligned} V_{am}(x=0) &= I^0 R_{am} l \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{l^2 \tau_{ae}}\right) \\ &+ I^0 R_{el} l \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{l^2 \tau_{el}}\right) \\ &+ I^0 R_{el} l \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \left[\exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{l^2 \tau_{ae}}\right) \right. \\ &\left. - \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{l^2 \tau_{ae}}\right) \right] \end{aligned} \quad (18)$$

$$F_{SETML} = \frac{V_{am}}{I^0 R_{el} l} \quad (19)$$

$$\tau_{el} = R_{el} C_{am} \quad (20)$$

$$\tau_{ae} = (R_{am} + R_{el}) C_{am} \quad (21)$$

$$\frac{\tau_{ae}}{\tau_{el}} = \frac{(R_{am} + R_{el}) C_{am}}{R_{el} C_{am}} = 1 + \frac{R_{am}}{R_{el}} \quad (22)$$

$$T = \frac{t}{\tau_{el}} \quad (23)$$

3.2 全固体電池の充電開始時の過渡応答

初期条件が電流遮断時とは異なり、分布がないという条件になる。また、 $C_{el} = 0$ となるので、集電体側から流れ込んだ電流は、すべて同じ大ききでセパレータ側に流れ出ていく。この点に注意して初期条件、境界条件を設定して解く。

初期条件:

$$V_{el} = 0$$

$$V_{am} = 0$$

$$V_{ae} = 0$$

集電体側($x = 0$)での境界条件:

$$\frac{\partial V_{am}}{\partial x} \Big|_{x=0} = -I^0 R_{am}, \quad \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0,$$

$$\therefore \frac{\partial V_{ae}}{\partial x} \Big|_{x=0} = -I^0 R_{am}$$

全固体電池でのセパレータ側($x = l$)の境界条件:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{am}}{\partial x} \Big|_{x=l} &= 0, & \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \Big|_{x=l} &= -I^0 R_{el}, \\ V_{el}(x=l) &= 0, \\ \therefore \frac{\partial V_{ae}}{\partial x} \Big|_{x=l} &= I^0 R_{el} \end{aligned}$$

この点に注意して既報¹⁶⁾と同様に解析関数を求めたのが次式である。

$$\begin{aligned} V_{am}(x=0) &= \frac{I^0 t}{C_{am} l} + I^0 R_{am} l \left[\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{l^2 \tau_{ae}}\right) \right] \\ &+ I^0 R_{el} l \left[\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{l^2 \tau_{el}}\right) \right] \\ &+ I^0 R_{el} l \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \left[\exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{l^2 \tau_{el}}\right) \right. \\ &\left. - \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{l^2 \tau_{ae}}\right) \right] \end{aligned} \quad (24)$$

この(24)式を電流遮断時の(18)式と比べると、 $\frac{I^0 t}{C_{am} l}$ が新たに出てくる。これは、 $C_{am} l$ に充電された平均電圧の変化を表しており、時間に比例して大きくなるという当然の結果となった。また、 $\frac{I^0 R_{am} l}{3}$ と $\frac{I^0 R_{el} l}{3}$ は平均電圧に対して厚さ方向に生成する電位分布による増加分($\sum \frac{1}{n^2} f$ の項)である。 $\frac{I^0 R_{am} l}{6}$ と $\frac{I^0 R_{el} l}{6}$ の緩和は、電子抵抗とイオン抵抗による電位分布の平均電圧の位置が厚さ方向にずれていること、及び時定数 τ_{ae} と τ_{el} の違いによる緩和分に対応したもので、(24)式右辺第4項($\sum \frac{(-1)^n}{n^2} f$ の項)である。 $\sum \frac{(-1)^n}{n^2} f$ の項は $t=0$ と $t=\infty$ では0になる。これらが電流遮断によって緩和していく過程を観測するのが電流遮断法である。この点に関しては既に報告済みであるが、理解を助けるためにFig.3に再掲載した。

すなわち、全固体電池では電流遮断時の過渡応答関数は充電時でも変わらず、定電流充電による $C_{am} l$ の平均電圧の変化が加算されるのみである。

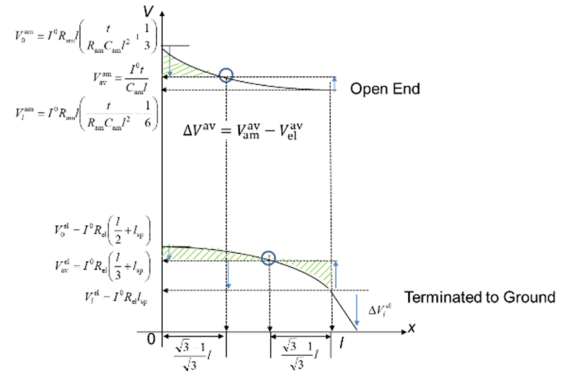


Fig.3 Potential distributions inside the composite electrode during the steady-state charging/discharging and the direction of relaxation after current interruption for LISBs.

4. 電解液系電池の過渡応答

全固体電池の場合、 $C_{el} = 0$ となるので、集電体側から流れ込んだ電流は、すべて同じ大ききでセパレータ側に流れ出ていく。しかし、電解液系電池では、電解質側は充電電流によって濃度変化があり、セパレータ側($x=l$)での境界条件が全固体電池とは異なる。この違いが解析解に大きな違いをもたらす。

4.1 電解液系電池の電流遮断時の過渡応答

既報¹⁴⁾では、電極合材層の厚さ l とセパレータの厚さ l_{sp} の比 $\alpha = l/l_{sp}$ をパラメータに含めて求めた。これは、高出力型電池で過渡応答の初期に見られる電位停滞領域を表現できる候補として、及び電池の劣化に伴って電極層に皺が発生する現象が α の変化として検出できるのではないかと期待していたからである。しかし、 α は過渡応答に対しては寄与が小さく、電子抵抗 R_{am} とイオン抵抗 R_{el} の比が支配的な因子であることが示唆されたので、ここでは $\alpha \gg 10$ として簡略化した解を示した。

初期条件:

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

$$V_{am} = \frac{I^0 R_{am} l}{2} \left[\frac{(x-l)^2}{l^2} - \frac{1}{3} \right] + \frac{2I^0 R_{el} l}{3} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{3} \right) + I^0 R_{el} l_{sp}$$

$$V_{ae} = \frac{I^0 l}{2} \left[(R_{am} + R_{el}) \frac{x^2}{l^2} - 2R_{am} \frac{x}{l} + \frac{2R_{am} - R_{el}}{3} \right]$$

集電体側($x = 0$)での境界条件:

$$\left. \frac{\partial V_{ae}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$

セパレータ側($x = l$)での境界条件:

$$\left. \frac{\partial V_{am}}{\partial x} \right|_{x=l} = 0, \quad \left. \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \right|_{x=l} = -\frac{V_{el}}{l_{sp}}$$

$$\left. \frac{\partial V_{ae}}{\partial x} \right|_{x=l} = \left. \frac{\partial V_{am}}{\partial x} \right|_{x=l} - \left. \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \right|_{x=l} = \frac{V_{el}}{l_{sp}}$$

解析解:

$$V_{am}(x=0)$$

$$= I^0 R_{am} l \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{l^2 \tau_{ae}}\right)$$

$$+ I^0 R_{el} l \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{l^2 \tau_{ae}}\right)$$

$$+ I^0 R_{el} l \frac{16}{\pi^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{(2n-1)^3} \exp\left[-(2n-1)^2 \frac{\pi^2 t}{4l^2 \tau_{el}}\right]$$
(25)

$$F_{DTMLS} = \frac{V_{am}(x=0)}{I^0 R_{el} l} \quad (26)$$

$$\tau_{el} = R_{el}(C_{am} + C_{el}) \quad (27)$$

$$\tau_{ae} = (R_{am} + R_{el})C_{am} + R_{el}C_{el} = \tau_{el} + R_{am}C_{am} \quad (28)$$

$$\frac{\tau_{ae}}{\tau_{el}} = \frac{(R_{am} + R_{el})C_{am} + R_{el}C_{el}}{R_{el}C_{am} + R_{el}C_{el}} = 1 + \frac{R_{am}}{R_{el}} \frac{C_{am}}{C_{am} + C_{el}} \cong 1 + \frac{R_{am}}{R_{el}} \quad (29)$$

この簡略化した(25)式を用いた高出力型電解液系 LIB の電流遮断時の過渡応答解析結果を Fig.4~ Fig.7, 及び Table 2 に示した. Fig.4 は過電圧緩和の実測値とフィッティングによる計算値を示しており, 縦軸は過電圧緩和量, 横軸は \sqrt{t} である. フィッティングでは, 正極系(パラメータは 3 つ)と負極系(パラメータは 3 つ)の 2 つの電極系を想定し, その直列接続として過電圧緩和を表現している. 接触抵抗などの直列

接続の純抵抗成分による*iR*ジャンプが 53 mV ほどあり, 電流遮断後 10 ms 以内で終了している. 実測値では $\sqrt{t} = 2 [\sqrt{s}]$ までは \sqrt{t} に比例して緩やかに緩和し, その後過電圧緩和の変化率が大きくなり $\sqrt{t} = 5 [\sqrt{s}]$ あたりで変化率が極大値を持ち, その後緩やかに過電圧緩和の変化率が小さくなっていく. (25)式を用いたフィッティング結果は良好で, 10 分間の過電圧緩和を高精度に表現できている.

Fig.5 は Fig.4 に示した高出力型電解液系 LIB の電流遮断による過渡応答の残差プロットを示しており, 残差は \sqrt{t} 軸上で周期性を示しているが, 残差は概ね 0.5 mV 以内に収まっており, データロガーの電圧測定分解能からすれば, 合理的にフィッティングできていると考えてよい. Fig.6 に示した残差のヒストグラムは概ね釣り鐘型の正規分布になっているようである.

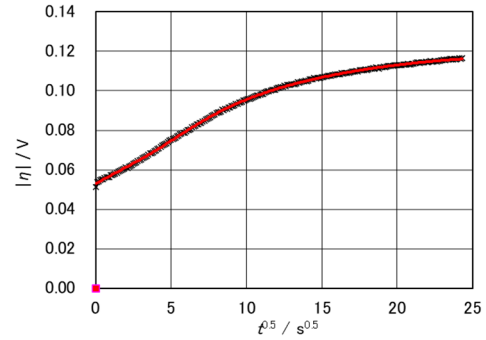


Fig.4 Transient response of high-power type electrolyte-solution-based LIB after the current interruption. ×; measured, smooth line; fitted.

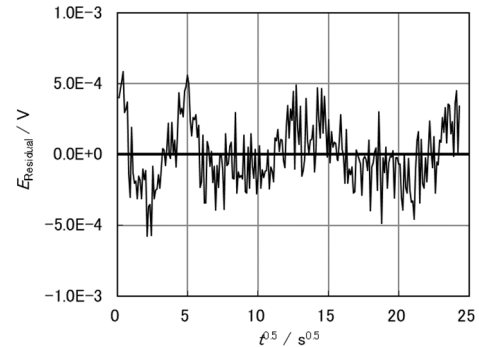


Fig.5 Residual error of fitting to the transient response of high-power type electrolyte-solution-based LIB after the current interruption as shown in Fig.4.

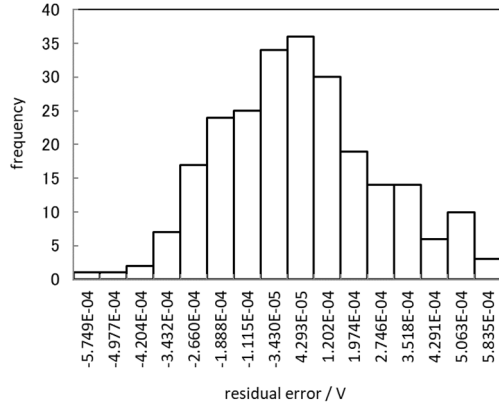


Fig.6 Histogram of residual error of fitting to the transient response of high-power type electrolyte-solution-based LIB after the current interruption as shown in Fig.5

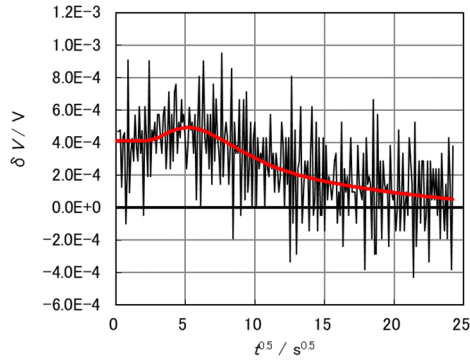


Fig.7 Variation of the transient response of high-power type electrolyte-solution-based LIB after the current interruption. vertical axis δV were variation of the transient response taken at the each $\delta\sqrt{t} = 0.1 [\sqrt{s}]$, Horizontal axis were \sqrt{t} .

Table 2 Obtained parameters from the fitting of the transient response of high-power type electrolyte-solution-based LIB after the current interruption.

$\hat{r} \tau_{ae} / s$	τ_{ae} / τ_{el}	η_0 / V	FDTMLS(0)	R_{el} / Ω	R_{am} / Ω	C_{el} / F	l_0 / cm
1.871E+02	1.321E+01	5.422E-02	4.405E+00	1.231E-02	1.504E-01	1.520E+04	1.368E-02
9.119E+01	1.234E+00	1.157E-02	4.112E-01	2.814E-02	6.572E-03	3.240E+03	9.550E-03
Current / A	$\Sigma E_{residual}^2$	\hat{R} / V	R_{outfit} / Ω	$D_s / cm^2 \cdot s^{-1}$	$2 \eta_0 / V$		
1.000E+00	1.239E-05	5.301E-02	5.301E-02	1.000E-06	6.580E-02		

Fig.7は、Fig.4に示した高出力型電解液系 LIB の電流遮断による過電圧変化率を示しており、横軸は \sqrt{t} であり、縦軸は $\delta\sqrt{t} = 0.1 [\sqrt{s}]$ 毎の過電圧変化量 δV としたプロットである。すなわち、縦軸は Fig.4 の過電圧変化の微分量に相当する。この変分量のプロットにより、 $\sqrt{t} = 5 [\sqrt{s}]$ あたりで変化率が極大値を持つという高出力型電池の特性が Fig.4 よりも明確に読み取れる。

また、過電圧変化率も電流遮断後の全領域にわたって、見事に表現できている。このような過電圧変化率の極大値を持つ挙動は $R_{am} < R_{el}$ の場合に見られるもので、負極活物質に電子伝導性が高いグラファイトを使っている場合に相当するだろう。正極活物質は電子伝導性に乏しい酸化物が使われており、 $R_{am} > 10R_{el}$ の条件となるのが一般的であり、このような過電圧変化率の極大値を示さない。

この簡略化の妥当性を、フィッティング計算により得られたパラメータ(Table 2 に示した)から確認する。

$\frac{\tau_{ae}}{\tau_{el}} \cong 1 + \frac{R_{am}}{R_{el}}$ であり、正極系と思われる上段の結果では $\frac{\tau_{ae}}{\tau_{el}} = 13.21$ となっていて、電子抵抗 R_{am} がイオン抵抗 R_{el} よりも 12 倍ほど大きい。これに対して負極系と思われる下段の結果では $\frac{\tau_{ae}}{\tau_{el}} = 1.234$ となっていて、 R_{am} が R_{el} の 23%程度と小さくなっている。イオン抵抗 $R_{el}l$ は正極側が 12 m Ω 、負極側が 28 m Ω となり、正極と負極で大差無い結果となっており、妥当な値が得られていると考えてよい。電解質の有効拡散係数 D_s は $10^{-6} [cm^2/s]$ ¹⁹⁻²¹⁾として合材電極層の厚さ l_0 を計算すると、0.1 mm 程度の厚さとなっているが、合材電極層のイオン伝導に対する曲率率は 2 程度となるのが通常であり、妥当な値が得られている。

以上より、簡略化した(25)式によって電解液系 LIB の電流遮断時の過渡応答を十分に表現できたと結論できた。

4.2 電解液系電池の充電開始時の過渡応答

全固体電池の場合には、 $C_{el} = 0$ となるので、集電体側から流れ込んだ電流は、すべて同じ大ききでセパレータ側に流れ出ていく。しかし、電解液系電池では、電解質側は充電電流によって濃度変化があり、セパレータ側($x = l$)での境界条件が全固体電池とは異なる。この違いが解析解に大きな違いをもたらす。本系はラプラス変換による解析解の導出が比較的単純なので、導出過程も記載する。

初期条件:

$$\begin{aligned} V_{el} &= 0 \\ V_{am} &= 0 \\ V_{ae} &= 0 \end{aligned}$$

集電体側($x = 0$)での境界条件:

$$\left. \frac{\partial V_{am}}{\partial x} \right|_{x=0} = -I^0 R_{am}, \quad \left. \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0,$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial V_{ae}}{\partial x} \right|_{x=0} &= \left. \frac{\partial V_{am}}{\partial x} \right|_{x=0} - \left. \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \right|_{x=0} \\ &= -I^0 R_{am} \end{aligned}$$

セパレータ側($x = l$)での境界条件:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial V_{am}}{\partial x} \right|_{x=l} &= 0, \quad \left. \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \right|_{x=l} = -\frac{V_{el}}{l_{sp}}, \\ \left. \frac{\partial V_{ae}}{\partial x} \right|_{x=l} &= \left. \frac{\partial V_{am}}{\partial x} \right|_{x=l} - \left. \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \right|_{x=l} = \frac{V_{el}}{l_{sp}} \end{aligned}$$

解析解:

$$\begin{aligned} V_{am}(x=0) &= I^0 R_{am} l \left[\frac{t}{\tau_{ae} l^2} + \frac{1}{3} - \right. \\ &\left. \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{\tau_{ae} l^2}\right) \right) \right] \end{aligned} \quad (30)$$

導出過程:

(7)式をラプラス変換する.

$$\begin{aligned} &\begin{cases} \frac{d^2 \bar{V}_{ae}}{dx^2} - s\tau_{ae} \bar{V}_{ae} = -\tau_{ae} V_{ae}(t=0) = 0 \\ \frac{d^2 \bar{V}_{el}}{dx^2} - s\tau_{el} \bar{V}_{el} = -\tau_{el} V_{el}(t=0) = 0 \end{cases} \\ &\therefore \begin{cases} \bar{V}_{ae} = C_1 \exp(x\sqrt{s\tau_{ae}}) + C_2 \exp(-x\sqrt{s\tau_{ae}}) \\ \bar{V}_{el} = C_3 \exp(x\sqrt{s\tau_{el}}) + C_4 \exp(-x\sqrt{s\tau_{el}}) \end{cases} \\ &\therefore \begin{cases} \frac{d\bar{V}_{ae}}{dx} = \sqrt{s\tau_{ae}} [C_1 \exp(x\sqrt{s\tau_{ae}}) - C_2 \exp(-x\sqrt{s\tau_{ae}})] \\ \frac{d\bar{V}_{el}}{dx} = \sqrt{s\tau_{el}} [C_3 \exp(x\sqrt{s\tau_{el}}) - C_4 \exp(-x\sqrt{s\tau_{el}})] \end{cases} \end{aligned}$$

$x = 0$ での境界条件より,

$$\bar{V}_{ae} = C_2 [\exp(x\sqrt{s\tau_{ae}}) + \exp(-x\sqrt{s\tau_{ae}})] - \frac{I^0 R_{am}}{s\sqrt{s\tau_{ae}}} \exp(x\sqrt{s\tau_{ae}})$$

$$\bar{V}_{el} = C_3 [\exp(x\sqrt{s\tau_{el}}) + \exp(-x\sqrt{s\tau_{el}})]$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{V}_{ae}}{dx} &= C_2 \sqrt{s\tau_{ae}} [\exp(x\sqrt{s\tau_{ae}}) - \exp(-x\sqrt{s\tau_{ae}})] \\ &\quad - \frac{I^0 R_{am}}{s} \exp(x\sqrt{s\tau_{ae}}) \end{aligned}$$

$$\frac{d\bar{V}_{el}}{dx} = C_3 \sqrt{s\tau_{el}} [\exp(x\sqrt{s\tau_{el}}) - \exp(-x\sqrt{s\tau_{el}})]$$

$x = l$ での境界条件より

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{V}_{ae}}{dx} &= C_2 \sqrt{s\tau_{ae}} [\exp(l\sqrt{s\tau_{ae}}) - \exp(-l\sqrt{s\tau_{ae}})] \\ &\quad - \frac{I^0 R_{am}}{s} \exp(l\sqrt{s\tau_{ae}}) \\ &= \frac{C_3 [\exp(x\sqrt{s\tau_{el}}) + \exp(-x\sqrt{s\tau_{el}})]}{l_{sp}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{V}_{el}}{dx} &= C_3 \sqrt{s\tau_{el}} [\exp(l\sqrt{s\tau_{el}}) - \exp(-l\sqrt{s\tau_{el}})] \\ &= -\frac{C_3 [\exp(x\sqrt{s\tau_{el}}) + \exp(-x\sqrt{s\tau_{el}})]}{l_{sp}} \end{aligned}$$

$$\therefore C_3 = 0,$$

$$C_2 = \frac{I^0 R_{am}}{s\sqrt{s\tau_{ae}}} \frac{\exp(l\sqrt{s\tau_{ae}})}{[\exp(l\sqrt{s\tau_{ae}}) - \exp(-l\sqrt{s\tau_{ae}})]}$$

ここで, $\bar{V}_{am}(x=0) = \bar{V}_{ae}(x=0) + \bar{V}_{el}(x=0)$ だから,

$$\bar{V}_{am}(x=0) = 2(C_2 + C_3) - \frac{I^0 R_{am}}{s\sqrt{s\tau_{ae}}}$$

となる.

$$\therefore \bar{V}_{am}(x=0) = \frac{I^0 R_{am}}{s\sqrt{s\tau_{ae}}} \coth(l\sqrt{s\tau_{ae}})$$

(9)式と(14)式, 及び部分分数展開を利用して,

$$\begin{aligned} \therefore \bar{V}_{am}(x=0) &= I^0 R_{am} l \left[\frac{1}{\tau_{ae} l^2} \cdot \frac{1}{s^2} + \frac{1}{3s} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \cdot \frac{1}{\left(s + \frac{(n\pi)^2}{\tau_{ae} l^2}\right)} \right) \right] \end{aligned}$$

が得られる. これを逆ラプラス変換して, (30)式が得られる.

全固体電池では, 電流遮断時の過渡応答関数はそのまま充電時にも表れ, これに $C_{am}l$ への充電に伴う平均電圧の変化(時間 t に対して比例)を加算したものになるが, 電解液系の電池では電流遮断時と充電時の過渡応答変化の関数は異なるものとなった. これは

$x = l$ での境界条件の違いに起因しており、電解質イオンの濃度変化により電流分布の急激な変化を吸収する効果がある電解液系の特徴と言える。ちなみに、高出力電池では電流遮断時初期に電位停滞領域が見られ、解析解の(25)式はこれを表現できたが、充電時の \coth 関数系(実空間上では $\sum \frac{1}{n^2} f$ の項)はこのような電位停滞領域は示さないで、高出力電池用の電極設計になっているかどうかを充電時の過渡応答から知ることは不可能である。この点において、電流遮断法による解析のほうが優れていると言えよう。充電時の過渡応答解析からは時間に比例する成分から $C_{am}l$ を単独に知ることができるので、この両者の組み合わせから、解析の精度を上げるという使い方が良いだろう。

5. 結論

電解液系及び全固体系 LIB の電流遮断時における過電圧過渡応答を解析するためのモデルとして2段分布定数回路を提案し、その基礎方程式の導出、並びに解析関数の導出に成功した。これを実電池の過渡応答解析に適用し、正極側と負極側の2つの時定数系のみで1 mV以内の精度でフィッティングできることを明らかにした。

充放電開始時の過電圧変化は電解液系と全固体電池とは異なる。全固体電池では、電流遮断時の過渡応答関数はそのまま充電時にも表れ、これに $C_{am}l$ への充電に伴う平均電圧の変化(時間 t に対して比例)を加算したものになるが、電解液系の電池では電流遮断時と充電時の過渡応答変化の関数は異なるものとなった。これは $x = l$ での境界条件の違いに起因しており、電解質イオンの濃度変化により電流分布の急激な変化を吸収する効果がある電解液系の特徴と言える。電解液系では、高出力電池において電流遮断時初期に電位停滞領域が見られるが、充電時の \coth 関数系(実空間上では $\sum \frac{1}{n^2} f$ の項)はこのような電位停滞領域は示さないで、高出力電池用の電極設計になっているかどうかを充電時の過渡応答から知ることは不可能である。

いずれの電池系でも、充電時には $C_{am}l$ への充電に伴う平均電圧の変化(時間 t に対して比例)がみられるから、電流遮断時と充放電開始時の結果を組み合わせると $C_{am}l$ の高精度な評価が可能となり、解析精度向上に寄与する。

以上、実用電池系の過渡応答解析には2段分布定数回路をモデルとすることが妥当であり、その有効性を確認することができた。

6. 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。

参考文献

- 1) Kazuhiro TACHIBANA, Tomonori SUZUKI, Chihiro KANNO, Takashi ENDO, Tateaki OGATA, Tatsuo SHIMIZU, Satoshi KOHARA, and Tatsuo NISHINA, *Electrochemistry*, **71(12)**, 1226-1230 (2003)
- 2) 仁科辰夫, *FBテクニカルニュース*, **64**, 3-18 (2008)
- 3) R. de Levie, *Electrochim. Acta*, **8**, 751-780 (1963)
- 4) M. Doyle, T. F. Fuller, and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1526-1533 (1993).
- 5) T. F. Fuller, M. Doyle, and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1-10 (1994).
- 6) J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 97-101 (1995).
- 7) M. Doyle and J. Newman, *J. Power Sources*, **54**, 46-51 (1995).
- 8) Doyle, J. Newman, A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1890-1903 (1996).
- 9) 長谷川源, 桑田直明, *電気化学*, **90(4)**, 346-350 (2022)
- 10) 例えば, T. Osaka, T. Momma, D. Mukoyama, and H. Nara, *J. Power Sources*, **205**, 483-486 (2012)

- 11) S. Yata, H. Satake, M. Kuriyama, T. Endo, and H. Kinoshita, *Electrochemistry*, 78(5), 400-402 (2010)
- 12) 仁科辰夫, 伊藤智博, 立花和宏, 川平孝雄, *科学・技術研究*, 3(2), 137-144 (2014)
- 13) 仁科辰夫, 伊藤智博, 立花和宏, *科学・技術研究*, 5(2), 217-223 (2016)
- 14) 仁科辰夫, 伊藤智博, 立花和宏, *科学・技術研究*, 8(1), 53-59 (2019)
- 15) 仁科辰夫, 伊藤智博, 立花和宏, *科学・技術研究*, 8(2), 119-122 (2019)
- 16) 仁科辰夫, 伊藤智博, 立花和宏, *科学・技術研究*, 10(1), 57-60 (2021)
- 17) 仁科辰夫, 伊藤智博, 立花和宏, *科学・技術研究*, 11(2), 101-108 (2022)
- 18) 森口繁一, 宇田川銚久, 一松 信, *数学公式II—級数・フーリエ解析—*, 岩波全書229, p.39-41, p.68, p.73, p.205, p.223, p.226, p.284-290 (1957)
- 19) 早水紀久子, *Electrochemistry*, 81(12), 995–1000 (2013)
- 20) 早水紀久子, リチウム電池用電解液の自己拡散係数と関連するデータ集リチウム電池用有機電解液, <https://www.jeol.co.jp/solutions/applications/details/NM131015.html>, Jan. 31st, 2023
- 21) 早水紀久子, リチウム電池用電解液の自己拡散係数と関連するデータ集, リチウム電池用有機電解液, <https://www.j-resonance.com/corporate/images/application/nmr/nm131015.pdf>, Jan. 31st, 2023