

A. リチウムイオン電池の定電流充放電試験法

東京工業大学 池澤 篤憲

この度はご質問をいただきまして誠にありがとうございました。

下記の通りご回答差し上げます。

- ・コインセルを組み立てる際、正極を電解液に浸していましたが、コインセル内で上からキャストではなく、浸漬が必要でしょうか？真空含侵の必要性も含め、正極内部への電解液の導入は、それほど難しいものなのでしょうか？

全ての系で必要というわけではございませんが、特に空隙率の小さな電極や粘度の高い電解液を用いる際は真空含侵が必要な場合もございます。

(電極の持つ性能を正確に評価するために、実施可能なら念の為行っておくのが良いと思っております。)

- ・同じくコインセル組み立て時、ガスケットを正極、セパレーターの上から載せていましたが、それが普通なのでしょうか？私が習った方法、あるいは別動画で横国大上野先生が組み立てている方法では、ガスケットをケース内に置き、内側に正極、セパレーターを載せていくという形もあると思うのですが。

どちらの方法でも問題ないと思います。ただ、上記の方法の方がガスケットに正極やセパレーターが噛まないように確実に組めるのでより安全かと思われます。

- ・LiFePO₄ のレート試験結果で、レートが増大すると放電曲線の形が変化し段ができていますが、これはなぜでしょうか。

NCM 正極の単極評価でも放電曲線の形状が変わることがあり、同じ要因によるものなのか気になっています。宜しくお願い致します。

一般論になってしまいますがご了承頂ければと存じます。

高レートでは合剤電極内の抵抗(細孔内イオン輸送抵抗や電子抵抗)による電位勾配により、電極にかかる過電圧が局所的に変化します。この影響で、電極内に反応に十分な過電圧がかかる領域とそうでない領域が共存し、電圧の平坦部が無くなる、電圧の平坦部が複数になる、電圧の平坦部が短くなるという事象がよく認められます。(抵抗の大きい領域では反応に必要な過電圧が他の領域よりも高くなるので、その領域が反応するためには電池電圧が変化する必要があります(充電時は高くなり、放電時は低くなります)。)これに加えて、LiFePO₄ではハイレートでの作動時に中間相 Li_xFePO₄ が現れることが知られており、この影響も考える必要があります。

Orikasa, Y.; Maeda, T.; Koyama, Y.; Murayama, H.; Fukuda, K.; Tanida, H.; Arai, H.; Matsubara, E.; Uchimoto, Y.; Ogumi, Z. Direct observation of a metastable crystal phase of Li_xFePO₄ under electrochemical phase transition. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (15), 5497-500, DOI:10.1021/ja312527x.

まとめますと、高レートでの電圧プロファイルを考える際は、合剤電極内の抵抗の影響と高

A. リチウムイオン電池の定電流充放電試験法

東京工業大学 池澤 篤憲

レートで生じる特有の反応の影響を考える必要があります。ただ、後者の影響が出る系はそれほど多くはございません。

東京工業大学

池澤篤憲