

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

【2B. リチウムイオン電池】

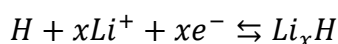
16 ホスト・ゲスト系（リチウムイオン電池系）電極反応の組成 - 電位曲線（OCV 曲線）は、ゲスト間相互作用や構造相転移などが起こらない場合（ホスト材料へのリチウムイオン 1 個の挿入エネルギーをある値に仮定し、充放電進行にともなう貯蔵サイトの占有率の変化（配置エントロピー）を考慮する）、ネルンストの式と等価な式となります。この理論式を導出してください。

作成日： 2018 年 12 月 17 日

担当者： 松下

以下、ホスト（グラファイト等）を H と表記する。これに対してホストとリチウムイオンの複合体を組成を x として Li_xH ($0 \leq x \leq 1$) とする。また、「ゲスト間相互作用や構造相転移が起こらないこと」とは、ホスト内外でのリチウムイオン同士の相互作用やホストの相転移を無視することである。

ホストとリチウムイオンの反応については以下のようなになる。



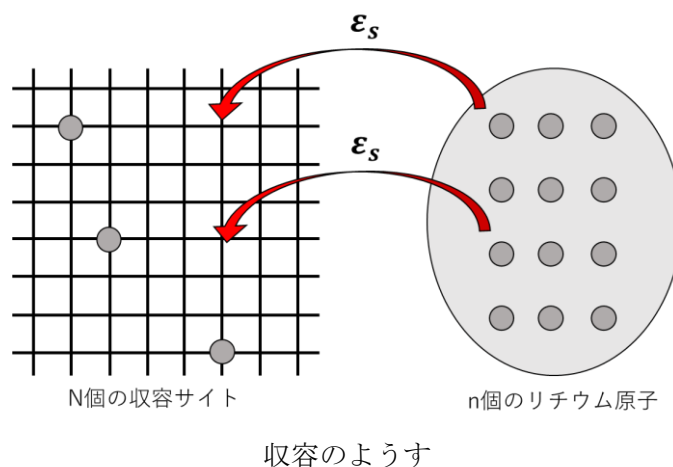
起電力は両極間の電位差であり、一般にリチウム金属の化学ポテンシャルを基準とすると起電力 E は、

$$E = -\frac{\mu_{Li}(x)}{F}$$

($\mu_{Li}(x)$) は Li_xH 中のリチウムの化学ポテンシャル)

と表せる。したがって $\mu_{Li}(x)$ を求めることができれば組成 x に対する電位曲線、すなわち OCV 曲線を求めることができる。

まずリチウムイオン 1 個を格子点に収容できるようなサイトを N 個もつ格子状のホストを考える。このとき $x = n/N$ である。このような格子にリチウムイオン 1 個を外部の系から挿入するのに必要なエネルギーを ϵ_s とする。このとき n 個のリチウムイオンを収容するとき必要なエネルギーは $\Delta H = n\epsilon_s$ となる。 ϵ_s はホスト中のリチウム原子のポテンシャルとリチウム金属中のリチウム原子の化学ポテンシャルの差である。



この収容過程で、エントロピー S は以下の式で表せる。

$$S = k_B \ln W$$

ここで W は同じエネルギー状態にある格子の数である。いまはすべての格子で同じエネルギー ε_s だけリチウムが安定化されることを仮定しているので、同じエネルギー状態の格子の数は ${}_N C_n$ 通りである。したがってリチウムの挿入に伴うエントロピーの変化は

$$\Delta S = k_B \ln \frac{N!}{n! (N-n)!}$$

したがってギブスエネルギーの変化量 ΔG は

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = n\varepsilon_s - k_B T \ln \frac{N!}{n! (N-n)!}$$

ホスト自体の自由エネルギーを G_0 とすれば組成 x のホストのギブスエネルギーは

$$G = G_0 + n\varepsilon_s - k_B T \ln \frac{N!}{n! (N-n)!}$$

これを n で微分することで、

$$\mu_{Li}(x) = \frac{\partial G}{\partial n} = \varepsilon_s + k_B T \ln \frac{N}{N-n} = \varepsilon_s + k_B T \ln \frac{x}{1-x}$$

(ただし $x = n/N$)

リチウム原子一個あたりに直して、

$$E = -\frac{N_A \varepsilon_s}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{1-x}$$

ここで標準ポテンシャルを第一項、酸化体と還元体の活量比を $x/(1-x)$ とみればネルンストの式と等価であることがわかる。

【参考文献】

リチウムイオン電池の科学 ホスト・ゲスト系電極の物理化学からナノテク材料まで
工藤徹一 日比野光弘 本間格 著