

アプリケーションノート：バッテリー

定電位間欠滴定法 (PITT)

キーワード

バッテリー; 拡散係数、Li-ionバッテリー; メトロームオートラボ、ピット、定電位、滴定

概要

Li-ionバッテリーは、その比較的高エネルギーと電力性能のため、最も研究されているエネルギー貯蔵装置の1つであります。Li-ionバッテリーの充放電中に、Liイオンは一方の電極から電解質を経由して他方の電極に輸送されます。ここで、バルク材料中へのLiイオン拡散が起こります。この点において、電極中に存在する活物質の拡散係数はバッテリー性能に直接的に関与します。したがって、電極材料の化学拡散係数を知ることが極めて重要です。定電位間欠滴定法 (PITT) は、電極の活性物質の拡散係数に関する洞察を検索するために最もよく使われる技術の1つである定電流式対応物GITと一緒になっています。

1-3

このアプリケーションノートでは、PITT法の構築方法と使用方法、およびその結果から拡散係数を計算する方法について説明します。

PITT手順

開回路電位 (OCP) を記録して試験を開始しました。次に、OCPで15分間の電位印加を行い、続いて、15分間の緩和を行い、セルのスイッチを切ります。次に、20 mVの正の電位増分をOCP上に印加し、シグナルを15分間記録し、次いで、15分間の緩和時間を記録します。同じ電位増分が連続的に印加され、前のステップの電圧から始まり、信号が15分間記録されます。ポテンシャル上限に達するまで、ポテンシャルパルスが印加されます。各電位パルスの後に15分間の緩和時間を置きます。その後、前のステップから-20mVの負の電位増分が電圧に連続して印加され、信号が15分間記録されます。電位パルスは、電位下限に達するまで繰り返されます。各電位パルスの後に15分間の緩和時間を置きます。

正の電位パルスの間、Liイオンは正極からデインターカレーションし、負極にインターカレーションします。逆は負の電位パルスの間に起こり、そこでLiイオンは負からデインターカレーションします。

電極とデインターカレーションします。どちらの場合も、インターカレーションとデインターカレーションのプロセスは、式1で説明したように、現行の発展をもたらします。

$$i = \frac{2FS(C_s - C_0)D}{L} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{4L^2}\right) \quad 1$$

ここで、 F はファラデーの定数 (96485 C/mol) は、 S は電極の表面積 (cm^2)、 $(C_s - C_0)$ (mol/cm^3) は、電位パルス ($t = 0$) の時点および開始時点における表面のLi-イオンの濃度差であり、 D (cm^2/s) は拡散係数であり、 L (cm) は、極活性材料の特徴的な長さです。一方の電極に存在する活物質の拡散係数は、定電圧パルスから式2.4、5を通して展開される電流に関係しています。

$$D = \frac{d \ln(i/A)}{dt} \frac{4L^2}{\pi^2} \quad 2$$

実験装置

Autolab PGSTAT302Nを採用しました。公称電圧3.75 V、公称エネルギー8.25 WhのEnix Energy社の2.2 AhのLiイオンバッテリーである被試験バッテリーを調査しました。

結果と考察

図1は、PITT実験から得られた電位 (青線) と電流 (赤線) 対時間のプロットを示しています。

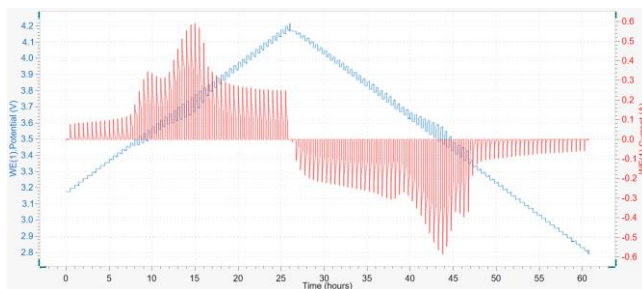


図1. PITT 実験の結果生じる電位 (青線) と電流 (赤線) 対時間

プロットは、充電の間、各20 mVパルスの後、緩和ステップの間、電位信号が減少することを示します。反対の部分は放電中に成り立ち、ここでは電位が-20 mV電位パルス毎に後わずかに増加します。

図1は、ピット試験中の関連する電流挙動も示しています。この振る舞いは、現行のプロファイル（赤線）と共に、4.2 Vの上限の周りの電位（青線）が時間に対してプロットされるの図2に、より明確に描かれています。

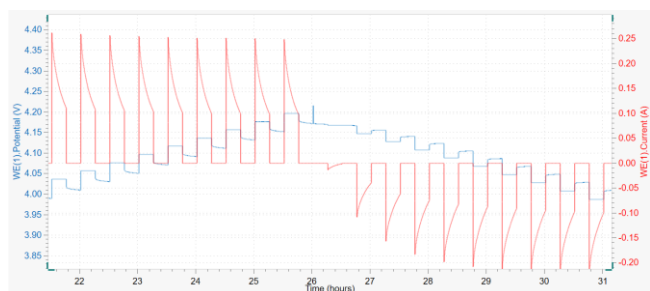


図2. 電位（青線）と電流（赤線）vs. 時間、周囲4.2 V

各充電パルスの開始時に、電流信号のピークが観測されます。その後、電位が保持されている間、電流シグナルは指数関数的に低下します（式1を参照）。次いで、緩和時間の間、電池はスイッチオフされ、電位は緩和されます。放電電位パルスの間、電流は突然負のピークを有し、その後、指数関数的な方法で増加します。

図3では、電流の対数（赤線）が時間に対して電位（青線）とともにプロットされていることを示します。

このプロットから、各ポテンシャルパルスに対する拡散係数を計算することができます。

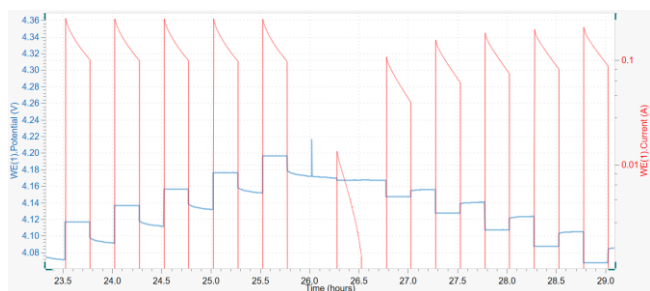


図3 - 4.2 V付近の電位（青線）と電流の対数（赤線）対時間

拡散係数は、図3の(/)曲線の傾きに比例します。このような情報は、図4に示すように、NOVAに存在する回帰ツールで取得できます。

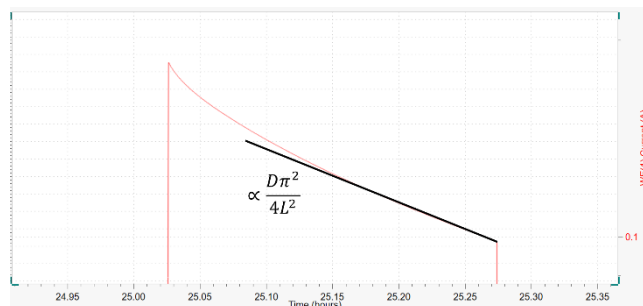


図4 - PITT 充電パルスの電流対時間の対数。信号が線形になるところでは、線形回帰ツールによって拡散係数の計算が可能になります。

結論

このアプリケーションノートでは、市販のLi-ionバッテリーをオートラボとノヴァの助けを借りてPITT 計測する方法を示します。ここで、ポテンシostat充電パルスが印加され、それぞれに続いて緩和時間が、電位の上限に達するまで続きます。その後、放電パルスが印加され、その後、電位下限に達するまで緩和時間が続きます。電流対時間プロットの対数から、拡散係数を計算する重要な情報を得ることができます。

参考文献

- [1] C.J. Wen, B.A. Boukamp and R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc. Vol. 126, No. 12, 2258 (1979)
- [2] J. Li, F. Yang, X. Xiao, M.W. Verbrugge and Y.-T. Cheng, Electrochim. Acta Vol. 75, 56 (2012)
- [3] A.V. Churikov Li, A.V. Ivanishchev, I.A. Ivanishecheva, V.O. Sycheva, N.R. Khasanova and E.V. Antipov, Electrochim. Acta Vol. 55, 2939 (2010)
- [4] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda and O. Yamamoto Electrochim. Acta Vol. 54, 4631, (209)
- [5] Y. Zhu and C. Wang, J. Phys. Chem. Vol. 114, No. 6, 2830, (2010)

Date

November 2018

AN-BAT-004

For more information

Additional information about this application note and the associated NOVA software procedure is available from your local **Metrohm distributor**. Additional instrument specification information can be found at www.metrohm.com/electrochemistry.