リチウムイオン電池に用いるインターカレーション電極の 相分離条件に関する熱力学的考察

山木 準一*, 江頭 港, 岡田 重人

九州大学機能物質科学研究所 (〒816-8580 春日市春日公園 6-1)

Thermodynamics and Phase Separation of Lithium Intercalation Materials Used in Lithium Ion Cells

Jun-ichi YAMAKI,* Minato EGASHIRA, and Shigeto OKADA

Institute of Advanced Material Study, Kyushu University (6-1 Kasuga Koen, Kasuga 816-8580, Japan)

Received September 28, 2000 ; Accepted March 28, 2001

Lithium intercalation materials are widely used in lithium ion cells as cathode and anode active materials. Lithium intercalation materials show sometimes phase separation as a function of the amount of inserted Li^+ . The thermodynamic criterion of the phase separation of binary mixtures is already known using Gibbs free energy. The criterion of the phase separation was applied to that of lithium intercalation materials. We demonstrated the phase separation condition of the Li cathode for the cases of Gas Model and Coulomb Potential Model. By using Gas Model, the cathode potential is written as $E = E^0 + K_y + (RT/F) \ln [(1-y)/y]$, where E is the cathode potential (V vs. Li), y is Li occupancy. In this case, two phase area is $\exp(-KF/2RT) < y < 1 - \exp(-KF/2RT)$ and the potential is $E^0 + K/2$. We have been considering the contribution of the internal energy change to the cell voltage (E vs. Li/Li^+) assuming that the cathode material was completely ionic and only the Coulomb potential was effective in terms of changing the internal energy. From this model, we calculated $E_0 = 3.879$ V and $K = 1.020$ V for Li_xNiO_2 where $y = 4x$ ($0 < x < 0.25$). In this case, two phase area is $2.396 \times 10^{-9} < y < 1 - 2.396 \times 10^{-9}$ and the potential is 4.384 V.

Key Words : Lithium Ion Cells, Intercalation Materials, Phase Separation, Thermodynamic

1 緒 言

携帯型パソコン, カムコーダ, 携帯電話などの携帯電子機器の小型高性能化とともに, 使用される電池の高エネルギー密度化も急速に進展し, 従来のニカド蓄電池に加えてニッケル/金属水素化物電池やリチウムイオン二次電池¹⁾など新型電池がさかんに使用されるようになった。とりわけリチウムイオン二次電池の普及はめざましいものがある。リチウムイオン二次電池に用いられる正極及び負極活物質には様々なインターカレーション化合物が用いられ, その結晶構造も詳細に検討されている。Li 挿入時の電位についても近年第一原理にもとづく量子力学計算による内部エネルギー計算が盛んに行われた²⁻⁵⁾。特に, Ven ら⁵⁾は電位計算を行う上で問題となる二相平衡の取り扱いに関して, 相の安定性を判断する基準を自由エネルギーより正しく導いている。しかしながら, Li 挿入量に対する Gibbs 自由エネルギー変化を求めるためには, 反応の Gibbs 自由エネルギーを計算で求めた上で, これを積分して求める必要がある。反応の Gibbs 自由エネルギーは簡単な計算により電池電圧に変換出来るので, 二相平衡を考慮せずに計算から求めた見かけの電池電圧から二相平衡を議論する方法について考察するのは意味のある事であろう。このような熱力学による二相平衡の扱いは充分な解明が進んでいるが, 電池の分野での取り扱い例は少な

いので, 本報告では, このような電位計算を行う上で問題となる二相平衡の取り扱いに関して, 見かけの放電電圧の計算値が見かけの充電電圧の計算値より高くなる場合について, 見かけの電池電圧から二相平衡を議論する方法について述べる。

2 電極電位

電極電位はすでに良く知られているように, 熱力学により下式の様に厳密に求まる。

$$E = -\frac{\Delta G_r}{nF} \quad (1)$$

$$\Delta G_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \quad (2)$$

$$G = U + PV - TS \quad (3)$$

ここで E は (V) 電池電圧で, ΔG_r は電池系全体の反応の Gibbs の自由エネルギー (J/mol), ξ は反応量 (mol), n は関与電子数, F は Faraday 定数 (C/equiv.), G は電池系全体の Gibbs 自由エネルギー (J), P は電池系外の圧力 (Pa), T は絶対温度 (K), U は電池系の内部エネルギー (J), V は電池系の体積 (m^3), S はエントロピー (J/K) で

ある。また、電池系全体とは、正極・負極・電解液からなる系のことである。 ΔG_r は G と混同しやすいが、(2)式からわかるように、 G を ξ で微分したものが ΔG_r である。

リチウム金属を対極とし、ホストマトリックス〈HOST〉にリチウムが挿入される電池系においては、 ΔG_r は次式の反応における G の変化量を $d\xi$ で割ることで得られる。ここにおいて、ホストマトリックス〈HOST〉は正極でも負極でもよい。また、本報告では、リチウム金属の電位を基準として対極の電位を定義するので、電池電圧は対極の電位とみなせる。

(1)式から (3)式の関係より、次式が求まる。

$$E = -\frac{1}{nF} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{P,T} + P \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{P,T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{P,T} \right] \quad (5)$$

通常の圧力では、(5)式の括弧中の第2項は小さいので無視できる。第3項 (E_{ent}) はエントロピー項で、マトリックス中のリチウムサイトへのリチウムの並び方が幾通りあるかで決まる。リチウムサイト全数を N 、挿入されたリチウム数を a とし、リチウムの異なる配置の数を Ω_p とすれば、 N 個の異なる物から a 個をとる組み合わせの数は $N!/[a!(N-a)!]$ である。従ってサイトによるリチウムの存在しやすさに違いがないと仮定すれば、 Ω_p は $N!/[a!(N-a)!]$ であるから、 $S = k \ln \Omega_p$ を用いて次式が求まる。

$$\begin{aligned} E_{\text{ent}} &\equiv \frac{kT}{nF} \left(\frac{\partial \ln \Omega_p}{\partial \xi} \right)_{P,T} \\ &= \frac{kTN_A}{nF} \left\{ \ln \left[\frac{N!}{(N-a-1)!(a+1)!} \right] - \ln \left[\frac{N!}{(N-a)!a!} \right] \right\} \\ &= \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{N-a}{a+1} \right] \approx \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1-y}{y} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 N_A はAvogadro数、 $y = a/N$ である。しかしながら、リチウム間の相互作用が大きければ、サイトによるリチウムの存在しやすさに違いがないと仮定する事はできない。この場合の扱いは工藤らの論文⁶⁾を参照されたい。

(5)式の第1項 (E_{int}) は内部エネルギー項で、 U_a をリチウム1原子がホストマトリックスに挿入された場合の内部エネルギー変化とすれば、次式が成立する。

$$E_{\text{int}} \equiv -\frac{1}{nF} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{P,T} = -\frac{U_a}{ne} \quad (7)$$

(5)式の圧力項を無視すると、 $E = E_{\text{int}} + E_{\text{ent}}$ の関係が得られる。このようにして求めた電位 (E) は、Li挿入量の違う二相に相分離する状況を考慮せず、Liが均一にマトリックス中に分散していると言う仮定のもとに計算されている。つまり、前述のみかけの電位であり、相分離する場合には実験値と比較する事は出来ない。

3 相分離の基本

相平衡を議論するには、系のGibbs自由エネルギーを導く必要がある。(6)式を積分しエントロピーを求め、(3)式よりGibbs自由エネルギーを求めると以下となる。ここでは、 U が y の関数であるため $U(y)$ と表記した。圧力項を無視しているのでHelmholtz自由エネルギーを求めたのと同じである。

$$G = U(y) + RT[y \ln y + (1-y) \ln (1-y)] \quad (8)$$

(8)式は二元混合物の自由エネルギーと同じとなり、エントロピー項は良く知られた混合のエントロピーの式と同一である⁷⁾。二元混合物について復習すると⁷⁾、2つの物質が均質な混合物をつくるか、不均質な混合物をつくるかは、「一定温度のもとで任意に系は、最小の自由エネルギーをもつ配置をとる」という原理から理解することができる。つまり、分離して並んだ2つの相の自由エネルギーの和が、均質な混合物の自由エネルギーよりも低いときには、2つの物質は不均質な混合物を形成する。この扱いは、二元合金や結晶性混合物、溶液、液体混合物などに適用され、相分離をうまく説明している。ここで2つの物質をリチウムおよびマトリックス(インターカレーション電極)とすれば、Li挿入にともなう電極の相分離が自由エネルギーを用いて議論できる。Fig. 1に示すように、自由エネルギーに対して、下方に接線が引ける場合は、接点 y_1 と y_2 の間で二相混合物(y_1 と y_2)が安定に存在する。Venら⁵⁾は第一原理量子力学から求めた正極活物質の自由エネルギーより、Liオーダーリングや結晶形の違う正極活物質の自由エネルギーを求め、接線を引くことで二相共存の可能性を議論している。また、工藤ら⁶⁾も自由エネルギーから厳密に電位の考察を行っている。本報告では、(8)式のように表した自由エネルギーを用いて、議論を進める。

エントロピー項が存在するため自由エネルギーは組成領域の両端で傾きが垂直になり、また、両端近傍以外ではエントロピー項の寄与は非常に小さいから、 $U(y)$ が上に凸の場合には下方に接線が引ける。電位の傾きは $-(d^2G/dy^2)/nF$ であるから、 G が上に凸の部分($d^2G/dy^2 < 0$)で、放電とともに電位が上昇する。しかし、このような場合は、さきに述べたように接線が引け、二相分離が生じるため、現実には放電とともに電位が上昇する事はなく、二相分離が生じる区間で電位は一定となる。

Fig. 1 Phase separation and free energy.

(9)式にガスモデル^{6,8)}として古くから良く知られているインターカレーション電極の電位の式を示す。このモデルでは、(5)式の内部エネルギーとして、 $U = -E^s a + J N_{AA}$ を用いており、(5)式の第2項は小さいので無視している。 a はインターカレーション電極中の存在する Li^+ イオンの個数である。 E^s (eV) は Li サイトのエネルギーと説明される場合が多いが、正確には Li 金属1原子が Li^+ と電子にイオン化し、イオン化した Li^+ が Li サイトに挿入され、電子がマトリックスの空軌道に挿入されると言う過程のエネルギー変化である。 E^s は a によらず一定であると仮定している。 N_{AA} は最近接の $\text{Li}^+ - \text{Li}^+$ の数であり、その相互作用エネルギーを J (eV) としている。つまり $J N_{AA}$ は a の変化による U の変化の補正項である。 $J < 0$ で引力を $J > 0$ で斥力をあらわす。インターカレーション電極には Li^+ の他に、同時に電子も挿入され、挿入された電子は同時に挿入された Li^+ の近傍の金属に存在すると予想できる。正の電荷を有する Li^+ 間の相互作用に引力が出現する理由は、この電子の寄与が原因と考えられる。ある Li サイトの周りの最近接 Li サイトの数を C とすれば、このサイトの周りに存在する最近接の $\text{Li}^+ - \text{Li}^+$ の数は $C(a/N)$ となる。ここで、 N は全 Li サイト数、 a/N はサイトに Li が存在する確率である。 Li は a 個存在するので、 $aC(a/N)$ が N_{AA} であるように思われるが、これでは同じ最近接の $\text{Li}^+ - \text{Li}^+$ を2回カウントしているので、 $N_{AA} = aC(a/N)/2$ となる。従って、 $U = -E^s a + JC(a^2/N)/2 = N(-E^s x + JCx^2/2)$ が得られる。ここで、 $x = a/N$ の関係を用いている。(7)式より E_{int} を求めると、 $E_{\text{int}} = E^s/e - JCx/e$ を得る。 E^0 (V) $= E^s/e$ 、 K (V) $= -JC/e$ とすれば、 $E_{\text{int}} = E^0 + Kx$ が得られる。 $E = E_{\text{int}} + E_{\text{ent}}$ の関係を用いると(9)式が求まる。

$$E = E^0 + Ky + \frac{RT}{F} \ln \frac{1-y}{y} \quad (9)$$

E^0 および K は実験値として求まる開回路電圧に合わせて決定するパラメータである。 $E_{\text{int}} = K$ は挿入された Li 間の相互作用パラメータで、 $K > 0$ で引力を $K < 0$ で斥力をあらわす。 $K > 0$ では、 Li の挿入量が多い方が電位が大きくなり、二相分離が出現すると言われている。この現象を自由エネルギーを用いて詳細に検討してみよう。

(9)式より、反応の Gibbs 自由エネルギーを求めると以下のようになる。

$$\Delta G_r(y) = F \left\{ -E^0 - Ky + \frac{RT}{F} \ln \frac{y}{1-y} \right\} \quad (10)$$

(10)式および(2)式より、自由エネルギーを求めると以下のようになる。

$$G(y) = F \left\{ -E^0 y - \frac{Ky^2}{2} + \frac{RT}{F} [y \ln y + (1-y) \ln(1-y)] \right\} + C \quad (11)$$

ここで、 C (J) はある定数である。問題は、 $K > 0$ の場合(11)式が Fig. 1 のような接線を持つかどうかである。

(11)式が $y = y_1$ および $y = y_2$ で Fig. 1 のような接線を持つ

と仮定すると以下の式を満たす必要がある。

$$G(y_1) - \Delta G_r(y_1)(y_2 - y_1) = G(y_2) \quad (12)$$

$$\Delta G_r(y_1) = \Delta G_r(y_2) \quad (13)$$

(11)式の混合のエントロピー項の寄与は組成領域の両端近傍のみであるから、 y_1 はほとんどゼロに近い微量で y_2 はほとんど1に近い値である。従って(12)(13)式より、 $y_1 = \exp(-KF/2RT)$ および $y_2 = 1 - \exp(-KF/2RT)$ が求まる。そこで、 $\Delta G_r(y_1) = \Delta G_r(y_2) = -F(E^0 + K/2)$ が成立し、二相平衡の電位 E_e は $E_e = -1/F[-\Delta G_r(y_1)] = E^0 + K/2 = (E^0 + E^0 + K)/2 = [E_{\text{int}}(\text{at } y=0) + E_{\text{int}}(\text{at } y=1)]/2$ となる。つまり、二相平衡の電位は不安定領域における最低電位ではなく、両端の電位の平均値となり、不安定領域の中央を通る事になる。

$d^2G/dy^2 = 0$ となる変曲点はスピノーダル分離を論じる上で重要である。変曲点の y は

$$y = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{RT}{FK}} \quad (14)$$

である。 $1/2\sqrt{1/4 - RT/FK} < y < 1/2 - \sqrt{1/4 + RT/FK}$ で $d^2G/dy^2 < 0$ となり二相に容易に分解するが、 $0 < y < 1/2 - \sqrt{1/4 + RT/FK}$ 、 $1/2\sqrt{1/4 - RT/FK} < y < 1$ では $d^2G/dy^2 > 0$ となり、二相に分解しにくい。しかし、実験的にこの現象に起因する電位異常は観測されておらず、このような現象が発生するかどうかは明確ではない。おそらく、正極活物質が欠陥等を持つため、 $0 < y < 1/2 - \sqrt{1/4 + RT/FK}$ 、 $1/2 - \sqrt{1/4 + RT/FK} < y < 1$ でも、二相に分解するのではないかと考えられる。

以上は、 K が正の場合の議論であるが、 K が負の場合は、 $d^2G/dy^2 > 0$ が y の全領域で成立し G が y に対して下に凸の曲線となるため、接線は存在しない。つまり、 K が負の場合は電位が放電につれて低下する場合で、二相分離は生じない。

次に、以上述べた事を分かりやすく視覚的に理解するため、 E^0 と K に確からしい数値をいれて計算してみる事にする。我々は、 Li 単原子の脱挿入に伴う内部エネルギー変化を正極活物質が形成する静電場より求めている⁹⁾ (Fig. 2)。まず、 Li 金属と正極が真空中におかれた系を考える。電解液の状態は放電により変化しないので、系に含めない。リチウム金属から Li^+ イオンと電子を1個づつ取り出すのに必要なエネルギーはリチウム金属のイオン化ポテンシャル (I_{Li} : -71076 eV) より、 $-I_{\text{Li}}$ となる。次に、真空中に無限大の距離をへだてて存在する Li^+ イオンと電子を正極中に挿入する。まず、 Li^+ イオンを挿入する。 Li^+ イオンの挿入サイト

Fig. 2 Internal energy change during discharge.

の静電ポテンシャルを Φ_{Li} (eV) とすれば、挿入に必要なエネルギーは Φ_{Li} となる。次に、電子を挿入する。Li⁺イオンが挿入される前の電子挿入サイトの静電ポテンシャルを Φ_M (eV) とする。また、電子挿入サイトの金属の、結晶の静電ポテンシャルが無い場合の最低空分子軌道 (LUMO) エネルギーを I_M (eV) とする。静電ポテンシャル Φ_M の影響を受けた場合の最低空分子軌道 (LUMO) エネルギーは近似的に $-\Phi_M + I_M$ となるので、電子の挿入に必要なエネルギーは、 $-\Phi_M + I_M$ となる。また、 Φ_M は Li⁺イオンが挿入される前の静電ポテンシャルであるため、挿入された電子と Li⁺イオンの相互作用を考慮する必要がある。電子と Li⁺イオンは最短距離のサイトに挿入されるとし、その距離を R_{Li-M} とすれば、無限大の距離だけ離れていた電子と Li⁺イオンを R_{Li-M} まで接近させるために必要な静電エネルギーとして、 $-14.399/R_{Li-M}$ が (R_{Li-M} の単位: Å, エネルギーの単位: eV) が求まる。

以上の考察より、 e を電子素量とすれば、以下の式が求まる。

$$(1/F)(\partial U/\partial \xi)_{P,T} = (1/e)(\Phi_{Li} - \Phi_M + I_M - I_{Li} - 14.399/R_{Li-M}) \quad (15)$$

$$E = -(1/e)(\Phi_{Li} - \Phi_M + I_M - I_{Li} - 14.399/R_{Li-M}) + (RT/F) \ln[(1-y)/y] \quad (16)$$

このモデルでは、(5)式の第1項である内部エネルギーとして、 $(1/F)(\partial U/\partial \xi)_{P,T} = (1/e)(\Phi_{Li} - \Phi_M + I_M - I_{Li} - 14.399/R_{Li-M})$ を用いており、(5)式の第2項は小さいので無視している。

あるサイトの静電ポテンシャル Φ_k (eV) は、正極を構成するそれぞれの原子 (i) の中心に形式電荷 Z_i が存在し、あるサイトから原子 (i) までの距離を $r_{i,j}$ (Å) とすれば、次式で求まる。

$$\Phi_k = 14.399 \sum (Z_i/r_{i,j}) \quad (17)$$

実際の計算は Basic により卓上コンピューターを用いて行った。

例えば、Li_xNiO₂ の電位を計算したところ、 $0 < x < 0.25$ の範囲で (9)式のパラメータとして $E^0 = 3.879$ V, $K = 1.020$ V ($y = 4x$, $0 < x < 0.25$) が導かれた⁹⁾。この計算では、 $0 < x < 0.25$ で Fig. 3 の Li 占有サイトにのみ Li が挿入されるとし、 $y = 0$ で $E_{int} = 3.879$ (V vs. Li), $y = 1$ で $E_{int} = 4.889$ (V vs. Li) を得た。Fig. 3 の Li 占有サイトにのみ Li が挿入されとした場合の G が、ランダムに Li が挿入されとした場合の G よりも小さいもので、このような Li オーダリングを用いている。各サイトでの Li の存在確率が同じであると仮定し、先に Li サイトの電荷を存在確立で平均化すると、Li サイトの電荷は y となる。これより、 $E_{int} = 3.879 + (4.889 - 3.879)y$ となり (9)式が導かれる。(11)式より求めた G は Fig. 4(a) に示すように、ほとんど直線となる。直線からのずれをみるため、Fig. 4(a) に示す曲線の両端を通る直線 $-4.389y$ からの差分を Fig. 4(b) に示す。 G は上に凸の曲線であることがわかるが、 $y = 0$ および $y = 1$ の状態は微少すぎて Fig. 4(b) からでも良く分からない。エントロピー項の影響で両端で曲線は上に向いていることは確かであるが、接点 y_1 および y_2

Fig. 3 In-plane position of Li.

Fig. 4 Free energy of Li cell which voltage is $3.879 + 1.020y + (RT/F) \ln[(1-y)/y]$ at 25°C.

は計算によると 25°C では、 $y_1 = 2.396 \times 10^{-9}$, $y_2 = 1 - 2.396 \times 10^{-9}$ となり、 y_1 および y_2 はほぼ 0 および 1 であるから、Fig. 4(b) から識別出来ない事が理解できる。また変曲点は、25°C で $y = 0.025$ と $y = 0.974$ である。 $0.025 < y < 0.974$ で $d^2G/dy^2 < 0$ となり二相に容易に分解するが、 $0 < y < 0.025$, $0.974 < y < 1$ では $d^2G/dy^2 > 0$ となり、二相に分解しにくい。しかし、すでに述べたように、実験的に $0 < y < 0.025$, $0.974 < y < 1$ での電位異常は観測されておらず、このような現象が発生するかどうかは明確ではない。

Fig. 5 に電圧を太線で示す。二相平衡の電位 E_e はさきに述べたように $E_e = [E_{int}(\text{at } y=0) + E_{int}(\text{at } y=1)]/2$ であるから、4.384 V である。みかけの電圧は点 H で点対称となっているから、後で述べる「図形 EBH の面積と図形 HAF の面積が等しくなる」という二相平衡の電位の求め方をも満足している。

4 電位より判断する相分離の条件

同様の議論をみかけの開回路電位曲線より相分離条件が判断できないかという見方で考えてみる。一般性を持たせる為に、みかけの開回路電位曲線は (9) 式ではなく、(8) 式の $U(y)$ が上に凸の場合を考える。電位の傾きは $-(d^2G/dy^2)/nF$ であるから、Fig. 6(a) に示す様に G が上に凸の部分 ($d^2G/dy^2 < 0$) で、放電とともに電位が上昇する。Fig. 6(b), (c) に Fig. 6(a) の開回路電位 (E) に対応する ΔG_r , G の関係を示す。 ΔG_r は (1) 式より E の符号を逆にした形であり、Fig. 6(a) の電池電圧 = 0 V の線に対して線対称となる。従って ΔG_r は電池電圧が正である限り負である。 ΔG_r は Li 挿入にともなう G の変化量であるから、電池電圧が正である限り Li 挿入が自発変化である事を示す。 ΔG_r は Fig. 6(b) において BA の区間では傾きが負で、A および B で 0, AD および BC で正であるから、 G は BA 区間で上に凸、AD および BC 区間で下に凸、A および B は変曲点となる [Fig. 6(c)].

ちなみに、みかけの開回路電位曲線が放電につれて減少する場合は、自由エネルギーの Li 挿入量に対する 2 階微分が正となるので、Fig. 1 のように自由エネルギー曲線を書くときに下に凸となり、二相分離は生じない。みかけの開回路電位曲線が放電につれて増加する個所がある場合が、二相分離の生じる条件である。エントロピー項を考慮したみかけの開回路電位曲線では、 $y=0$ で電位は無限大に、 $y=1$ で電位はマイナス無限大になるので、これから考察する Fig. 6(a) に示す曲線は、二相分離の生じる最も基本的な場合である。上述のように Fig. 6(a) の曲線の傾きは C から B までは負で B から A までは正、A から D までは負であるから、Fig. 6(c) に示すように自由エネルギーは C から B までは下に凸で B から A までは上に凸、A から D までは下に凸となる。従って共通接線の接点は C から B と A から D の範囲に存在する。したがって二相平衡の低濃度 Li 相は C から B に、高濃度 Li 相は A から D に存在する。

Fig. 6(a) に示した二相共存状態の電位 E_c を簡単に求める事ができる。Fig. 6(b) において、直線 EHF を y について積分しても、曲線 EBHAF を y について積分しても、Fig. 6(c) の F 点の G という同じ値になる必要がある。従って、Fig. 6(b) の EBH と HAF の面積は同じである。この関係は Fig. 6(a) においても成立するので、二相共存状態の電位 E_c は EBH と HAF の面積を等しくする電位となる。

Fig. 5 Voltage of $3.879 + 1.020 y + (RT/F) \ln [(1-y)/y]$ at 25°C.

結果は同じであるが、詳細に検討すると以下ようになる。Fig. 6(b) に示すように CB 区間にある点 1 と AD 区間にある点 2 の二相共存状態の ΔG_r が微小量 g だけ変化して点 3 と点 4 の二相共存状態 ($\Delta G_r + g$) になったとする。この場合の G の変化を考察する。点 1, 点 2, 点 3, 点 4 の x をそれぞれ y_1, y_2, y_3, y_4 とする。また、〈HOST〉が n_a モル存在するとし、その中に含まれる全 Li 量が $n_a y_a$ モルであるとする。相が分離し、点 1 点 2 上で n_1 と n_2 モルとなり、点 3 点 4 上で n_3 と n_4 モルとなったとする。Li 量のバランスより次の関係が成立する。

$$n_a y_a = n_1 y_1 + n_2 y_2 \quad (18)$$

$$n_a y_a = n_3 y_3 + n_4 y_4 \quad (19)$$

〈HOST〉の量のバランスより次式が求まる。

$$n_a = n_1 + n_2 \quad (20)$$

$$n_a = n_3 + n_4 \quad (21)$$

(18) - (21) 式より、 $n_1 = n_a(y_2 - y_a)/(y_2 - y_1)$, $n_2 = n_a(y_a - y_1)/(y_2 - y_1)$, $n_3 = n_a(y_4 - y_a)/(y_4 - y_3)$ および $n_4 = n_a(y_a - y_3)/(y_4 - y_3)$ が成立する。

Fig. 6(b) で示したように、 g は微小量であるから点 1 及び点 2 の傾きを m_1 および m_2 とすれば、 $y_3 = y_1 + g/m_1$ および $y_4 = y_2 + g/m_2$ が成立する。点 1, 点 2, 点 3, 点 4 の G

Fig. 6 Schematic figure of cell voltage, reaction Gibbs function and Gibbs function.

をそれぞれ G_1, G_2, G_3, G_4 とする. 点 1, 点 2 の ΔG_r を μ とすれば $G_3 = G_1 - \mu(y_1 - y_3)$ および $G_4 = G_2 + \mu(y_4 - y_2)$ が成立する.

点 3, 点 4 の G の合計から点 1, 点 2 の G の合計を引いた値を ΔG_s し, 相分離に対する Gibbs 自由エネルギーの変化傾向を ΔG_s とすれば, (22) 式となる. この式で, $(G_2 - G_1)/(y_2 - y_1)$ は y が y_1 から y_2 までの範囲における G の傾きの平均値である. また, μ は負の値であり, y_1 および y_2 での G の傾きである.

$$\begin{aligned}\Delta G_s &= \lim_{g \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{g} = \lim_{g \rightarrow 0} \frac{(n_3 G_3 + n_4 G_4) - (n_1 G_1 + n_2 G_2)}{g} \\ &= \frac{n_a}{y_2 - y_1} \left(-\mu + \frac{G_2 - G_1}{y_2 - y_1} \right) \left(\frac{y_2 - y_a}{m_1} + \frac{y_a - y_1}{m_2} \right) \\ &= \frac{n_a}{(y_2 - y_1)^2} \left(\frac{y_2 - y_a}{m_1} + \frac{y_a - y_1}{m_2} \right) \int_{y_1}^{y_2} (\Delta G_1 - \mu) dx \quad (22)\end{aligned}$$

定義より, ΔG_s が正であれば電圧が低下する方向に相分離が自発変化し, 負であれば電圧が上昇する方向に相分離が自発変化する.

m_1 と m_2 はともに正であるから, $(y_2 - y_a)/m_1 + (y_a - y_1)/m_2 > 0$ である. (22) 式の積分項が 0 となる μ を μ_0 とし, この時の電圧を E_e とする. μ_0 は Fig. 6(b) において, 図形 EBH の面積と図形 HAF の面積が等しくなる場合である. ΔG_r が μ_0 より大では, 積分項は負となり, ΔG_r が μ_0 より小では, 積分項は正となる. 従って, $\Delta G_r > \mu_0$ で $\Delta G_s > 0$, $\Delta G_r = \mu_0$ で $\Delta G_s = 0$, $\Delta G_r < \mu_0$ で $\Delta G_s < 0$ が成立し, 平衡状態での ΔG_r は μ_0 である. また, (22) 式より, $\mu_0 = (G_2 - G_1)/(y_2 - y_1)$ になりたつので, μ_0 となる y 点で Fig. 6(c) の共通接線になる事も分かる. この平衡状態の条件は Fig. 6(a) の電圧の図で言えば, 図形 EBH の面積と図形 HAF の面積が等しくなる場合が二相平衡状態の E_e であるということになる.

5 まとめ

インターカレーション電極の Li 挿入にともなう相分離は, 自由エネルギー G により決定され, G の下方に接線がひけるかどうかは相分離出現の判断基準であり, その際, 組成領域両端におけるエントロピー項の寄与が重要な役割を示す事を述べた. この扱いは, G さえ正しく導ければ全く仮定を含まない正しい判断基準であり, 二元混合物の相分離に対してすでに良く知られている条件である. みかけの開回路電位曲線を一般化し, $U(y)$ が上に凸の場合を考えると, 平衡電位 E_e は Fig. 6(a) の電圧の図において, 図形 EBH の面積と図形 HAF の面積が等しくなる場合である. また, インター

カレーション電極の相分離への適用に対して, 一例としてガスマデルや電極の静電場を用いたモデルについて相分離状況を示した. ガスマデルはパラメータ理論であり, 物理的説明のあいまいなモデルである. つまり, 最近接の Li-Li 間相互作用という概念のみを導入し, 同時に挿入される電子の寄与を無視している点である. われわれの提案している静電場を用いたモデルはこのあいまいさを解消しており, 改良型のガスマデルと位置づけられる. 二元混合物の相分離をインターカレーション電極の相分離へ適用するに当たって問題となるのは, インターカレーション電極つまりマトリックスの Li 挿入にともなう G の変化である. 静電場を用いたモデルにおいては, Li^+ イオンおよび電子の挿入による静電場の変化のみをマトリックスの G の変化として扱っている. しかし実際には, 以下のファクターも考慮する必要がある.

- 1) Li 挿入にともなう原子間距離の変化
- 2) 原子の有する電荷の実際とのずれ
- 3) Li 挿入にともなう共有結合エネルギー変化
- 4) Li 挿入に伴う正極の変形に付随する仕事
- 5) ヤーンテラー効果などにみられる電子配置やスピン状態の変化

しかしながら, このような効果は無視しても相分離を説明出来る事は, 混合のエントロピーが相分離に大きく影響していることを示唆している.

文 献

- 1) Y. Nishi, in *Lithium Ion Batteries*, Edited By M. Wakihara and O. Yamamoto, Chap. 8, KODANSHA and WILEY-VCH, Tokyo (Japan) and Weinheim (Federal Republic of Germany), (1998).
- 2) E. Deiss, A. Wokaun, J. -L. Barras, C. Daul, and P. Dufek, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3877 (1997).
- 3) M. K. Aydinol, A. F. Kohan, and G. Ceder, *J. Power Sources*, 68, 664 (1997).
- 4) C. Wolverton and A. Zunger, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2424 (1998).
- 5) Anton Van der Ven, Mehmet K. Aydinol, and Gerbrand Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2149 (1998).
- 6) T. Kudo and M. Hibino, *Electrochim. Acta*, 43, 781 (1997).
- 7) キッテル, 山下次郎 福地 充, 共訳, “熱物理学”, 丸善 (1983).
- 8) M. B. Armand, “*Intercalation Electrode*” in *Materials for Advanced Batteries*, Edited by D. W. Murphy, J. Broadhead, and B. C. H. Steele, NATO CONFERENCE SERIES, Series VI: Material Science, Plenum Press, New York and London, p.145 (1980).
- 9) J. Yamaki, M. Egashira, and S. Okada, *J. Power Sources*, 90, 116 (2000).