

2 段分布定数回路による全固体電池の Li 析出抑制法の考察

仁科 辰夫 (山形大学 大学院理工学研究科, nishina@yz.yamagata-u.ac.jp)
 伊藤 智博 (山形大学 大学院理工学研究科, tomohiro@yz.yamagata-u.ac.jp)
 立花 和宏 (山形大学 大学院理工学研究科, h9rbvq3x@yz.yamagata-u.ac.jp)

Analytical solution of piggyback stacked dual transmission line model as an equivalent circuit of electrode for solid-electrolyte lithium ion secondary batteries:

Application to reduce the Li metal deposition

Tatsuo Nishina (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Tomohiro Ito (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Kazuhiro Tachibana (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)

要約

現在、ポストリチウム電池として全固体電池が注目されている。全固体電池は引火性の強い有機溶媒を使用しないため安全性が高く、急速充電が可能であると喧伝されている。しかし、現在の全固体電池では急速充電時の負極へ金属リチウムが析出し、正極とのマイクロショートが問題となっている。液系LiBに対する電極モデルとしての2段分布定数回路の手法を全固体電池にも応用し、その解析関数の導出に成功した。この解析関数を活用して、合材電極内の電流分布を短時間で均一化する条件を探索した。その結果、電子抵抗をイオン抵抗の40%程度とすることで、充放電速度を犠牲にすることなく電流分布の均一化が期待でき、金属リチウム析出の抑制が期待できることが分かった。具体的にはSiなどの電子抵抗の大きな活物質材料との混合使用により、容量を犠牲にせずに電子抵抗の調整をはかることが有望であろう。

Abstract

Solid-electrolyte batteries are attracting attention as post-lithium batteries. It is expected that solid-electrolyte batteries are highly safe because they do not use highly flammable organic solvents and can be charged quickly. However, in the current solid-electrolyte battery, metallic lithium is deposited on the negative electrode during quick charging, and a micro short circuit with the positive electrode has become a problem. We applied the method of piggyback stacked dual transmission line as an equivalent circuit of electrode for liquid-based LiB to solid-electrolyte battery, and succeeded in deriving its analytic function. Utilizing this, we searched for conditions to make the uniform current distribution in a short time, and found that the electron resistance to about 40 % of the ion resistance will be the best choice to prevent metallic lithium deposition.

キーワード

リチウムイオン二次電池, 全固体電池, 電流遮断法, 過電圧緩和, 2段分布定数回路

1. 序論

現在、ポストリチウム電池として全固体電池が注目されている。全固体電池の特徴として注目すべきは、引火性の強い有機溶媒を使用しないため安全性が高いこと、急速充電が可能であることが喧伝されている。しかし、現在の全固体電池では、負極にグラファイトを用いたものが主流となっており、急速充放電時に負極に金属リチウムが析出し、正極とのマイクロショートが発生することが問題となっている。これに対して、有機電解液を用いる電解液系のリチウムイオン電池(液系LiBと呼ばれている)では、全固体電池ほどは急速充電での金属Li析出は問題になっていないようである。この違いはどこにあるのか、合材電極モデルとして2段分布定数回路を活用し、考察した結果を報告する。

2. 現状把握

まず、全固体電池での金属リチウム析出の状況を以下にま

とめる。

- ① 充電速度が3Cレートあたりから金属リチウム析出によるマイクロショートがみられ、6CレートではSOC = 50 %程度から金属リチウム析出によるマイクロショートが顕著に観察される。
- ② 充放電試験後の電池解体試験では、金属リチウム析出は合材電極と固体電解質セパレータの界面付近に集中している。
- ③ 全固体電池では、固体電解質のイオン抵抗を抑え、活物質と固体電解質との接触を向上させるために高い圧力が印加されている。このため、負極活物質のグラファイトは粒子が潰れるほどの圧力となっており、液系LiBに比べて電子抵抗は格段に低い。
- ④ ③の理由により、負極合材電極の抵抗成分は、合材電極内の固体電解質のイオン抵抗がほぼ支配しており、電子抵抗は無視できるほど小さい。

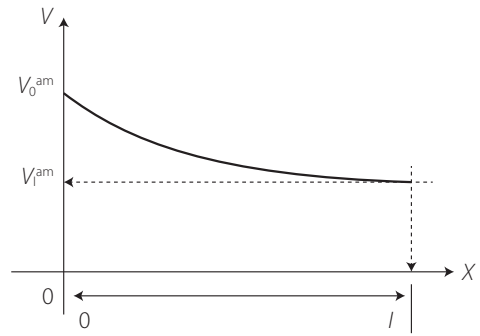
このような金属リチウム析出現象が全固体電池で顕著に発生する原因を考えると、ポイントは電解質側のイオン抵抗よ

りも電子抵抗が無視できるほど小さいことが主因であり、本質的な現象であるように思える。これを合材電極のモデルとして2段分布定数回路を用いて考察する。

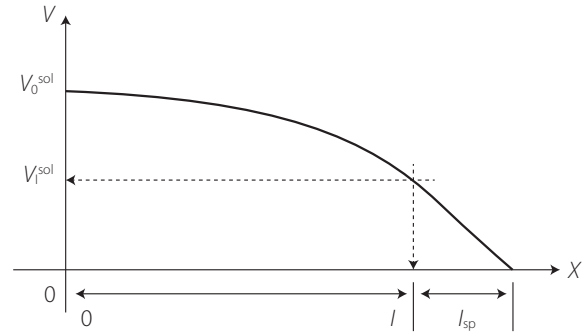
図1は液系LiBの合材電極モデルとして著者が提唱している2段分布定数回路である(仁科他, 2014; 2016; 2019a; 2019b)。全固体電池では固体電解質のアニオン空間配置が固定されており、電解質の濃度変化に起因する擬似容量 C_{el} はゼロと考えてよい。このため、 C_{el} に蓄えられるエネルギーはゼロとなる。この C_{el} の有無が液系LiBと全固体電池との過渡応答の違いの主因となる。このため、セパレータ側の境界条件が異なり、全固体電池の応答は、液系LiBの2段分布定数回路の応答に対して $C_{el} = 0$ の極限と単純に考えることはできないが、解析関数を求める手順は液系LiBでの手法を応用することができる。

そこで、この2段分布定数回路が定常充放電状態にあるときの合材電極内の電位分布を考える。図2に合材電極内の電子抵抗 R_{am} による電位分布と電解質側イオン抵抗 R_{el} による電位分布の模式図を示す。 $x = 0$ が集電体側で、 $x = l$ がセパレータ側である。液系LiBでは電子抵抗とイオン抵抗が同程度か電子抵抗が大きい場合、図2(a)の電子抵抗側の電位分布が無視できない。これに対して全固体電池の負極では電子抵抗はイオン抵抗よりも無視できるほど小さいため、図2(a)の電位分布はゼロである。このため、図2(b)のイオン抵抗側の電位分布のみを考えればよいことになる。

図2に示した電位分布は定常充放電状態の電位分布であるが、充放電の負荷をかけずに静置された状態では電位分布はない。この状態から全固体電池の負極への充電が開始された瞬間を考える。電子抵抗は無視できるから電子抵抗側の電位分布は充電が開始されても電位分布は生成しない。電解質側イオン抵抗の電位分布も生成しないまま充電電流が流れ、セパレータ側には充電電流に対応した電位分布が瞬時に生成する。この電位分布の変化が大きい部分に電流が流れるからセパレータ側に電流が集中し、時間の経過とともに集電体側へ電位分布と電流分布が成長していく。Cレートが十分に小さい場合では、時定数 $\tau_{el} = R_{el} C_{am}$ よりも十分に長時間が充電に必要であり、充電初期のセパレータ側での電流集中でも電流値が小さいため、セパレータ側に金属Liが析出することはない。しかし、Cレートが大きく、電極容量の充電に必要な理論充電時間が $\tau_{el} = R_{el} C_{am}$ よりも短い場合では、電解液側の電位分布が十分に成長できず、電流はセパレータ側に集中することになる。これが高Cレートで金属リチウム析出が起こる原因となる。すなわち、全固体電池における高Cレートでの



(a) 電子抵抗側の電位分布



(b) 電解質側イオン抵抗の電位分布

図2：定常充放電状態における合材電極内の電位分布

金属リチウム析出は本質的な現象であり、時定数とCレートの関係を理解できていないことが根本原因であると考えられる。

3. 解決策の検討

全固体電池における高Cレートでの金属リチウム析出は本質的な現象であり、時定数 $\tau_{el} = R_{el} C_{am}$ とCレートの関係を理解できていないため、電池に無理を押し付けていることが原因と考えられる。この考察結果をもとに、改善の方針を検討する。すなわち、本質的な原因の逆を考えれば良いので、以下の2点が改善方針となる。

- ① $\tau_{el} < 1/C$ レート [hr] とする(最大Cレートを小さくする)。
- ② セパレータ側への電流集中を抑える工夫を導入する。

①の方針ではCレートはユーザー側からの設定値と言える

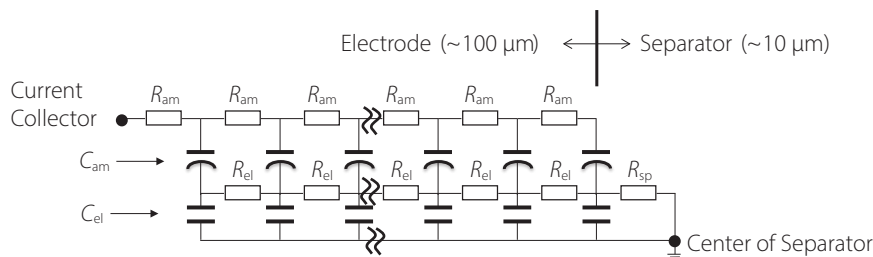


図1：リチウムイオン二次電池の過電圧応答を表現する2段分布定数形等価回路
出典：仁科辰夫他(2016)．科学・技術研究, Vol. 5, No. 2, 217-223.

要求項目であり、電池開発側で自由にできるものではない。従って $\tau_{el} = R_{el} C_{am}$ を小さくすることが開発側としての対象となる。 C_{am} は電池容量に直結するものであり、ユーザー側は際限なく高容量を要求してくるだろうから、 C_{am} を小さくして τ_{el} を小さくすることは許されないだろう。だとすれば、 R_{el} を小さくすることが唯一の選択肢となる。これは材料開発が必要ということであり、電池製造側での改善で対応できるものではない。

②の方針では、セパレータ側への電流集中を抑え、合材電極の厚さ方向の電流分布均一化をはかることと言い変えることができる。これは2つの方針に分けることができ、一つは充電初期は低Cレートとし、電流分布の均一化が進行するとともにCレートを大きくするという可変充電Cレートを採用するというものであり、もう一つは充電初期から集電体側にも電流が流れる電極構造とすることである。可変Cレートは魅力的な解決策に見えるが、活物質の配合比といったレシピや材料の変更ごとに最適化が必要になると考えられ、充電設備側への負担が大きく、高コスト化につながるものと考えられる。また、ユーザーサイドの理解不足により、事故を引き起こす確率が高くなるだろう。

残るは充電初期から集電体側にも電流が流れる電極構造とすることになる。これを実現するためには、電解質側イオン抵抗よりも電子抵抗が無視できるほど小さいという条件下では原理的に不可能であり、十分な電子抵抗を与え、集電体側にも電流を流すことが必須となる。しかし、電子抵抗を大きくするという事は電極としての過電圧を大きくするという事であり、さらには時定数も大きくなってしまいうので、最適な設定値を決める原理的な方針が必要となる。

4. 電流分布均一化の最適化

そこで、電流遮断法における過電圧緩和過程が最短時間となる条件が最適値としての方針になりうると推定できる。これを確認するために、電子抵抗とイオン抵抗の比によって緩和時間がどう変化するかを2段分布定数回路の過電圧緩和に対する解析解を用いて計算した。液系LiB用の解析関数は著者が求め、すでに論文(仁科他, 2019a)として発表しているが、全固体電池では電解質側のLi⁺濃度変化は起こらないため、

セパレータ側の境界条件が液系LiBとは異なる。

液系LiBでのセパレータ側($x=l$)の境界条件:

$$\frac{\partial V_{ae}}{\partial x} \Big|_{x=l} = - \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \Big|_{x=l} = \frac{V_{el}}{l_{sp}}$$

全固体電池でのセパレータ側($x=l$)の境界条件:

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

この点に注意して既報(仁科他, 2019a)と同様に解析関数を求めたのが次式である。

$$V_{am} = \rho R_{am} l \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{\rho \tau_{ae}}\right) + \rho R_{el} \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{\rho \tau_{el}}\right) + \rho R_{el} \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \left[\exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{\rho \tau_{el}}\right) - \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{\rho \tau_{ae}}\right) \right] \quad (1)$$

$$F_{SETML} = \frac{V_{am}}{\rho R_{el} l} \quad (2)$$

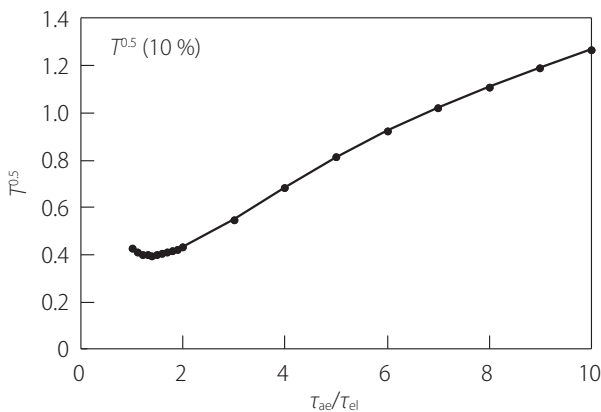
$$\tau_{el} = R_{el} C_{am} \quad (3)$$

$$\tau_{ae} = (R_{am} + R_{el}) C_{am} \quad (4)$$

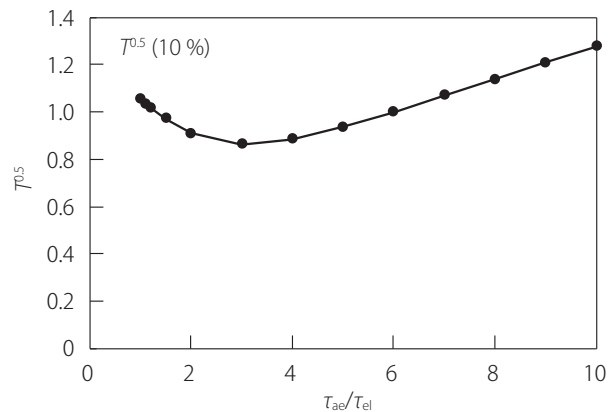
$$\frac{\tau_{ae}}{\tau_{el}} = \frac{(R_{am} + R_{el}) C_{am}}{R_{el} C_{am}} = 1 + \frac{R_{am}}{R_{el}} \quad (5)$$

$$T = \frac{t}{\tau_{el}} \quad (6)$$

この F_{SETML} から、電流遮断直後の $F_{SETML}(0)$ と電流遮断後 T 経過時の $F_{SETML}(T)$ の比、 $F_{SETML}(T) / F_{SETML}(0)$ が10%となる時間 T を計算した結果を図3に示す。横軸は(5)式であり、縦軸は(6)式の平方根としている。すなわち、電解質側の時定数で正規



(a) 全固体電池の場合



(b) 液系LiBの場合

Figure 3: 電流遮断後の過電圧関数が10%に減少する時間と時定数比の関係

化した無次元化時間が縦軸なので、この値が小さいほど短時間で過電圧が緩和する。

図3(a)は全固体電池の場合で、 $\tau_{ae}/\tau_{el} = 1.4$ の場合、すなわち $R_{am} = 0.4R_{el}$ の場合に過電圧が10%まで落ちる時間が最短になることが分かった。これは、電子抵抗をイオン抵抗の40%程度にすることで緩和時間が最短になるということであり、集電体側への電流分布が短時間でできることを示している。

図3(b)は液系LiBの場合であり、こちらは時定数比に対する緩和時間の変化がブロードになっており、最短になるのが $\tau_{ae}/\tau_{el} = 3$ 程度の場合、すなわち $R_{am} = 2R_{el}$ の場合であることがわかる。液系LiBにおけるこのブロードな特性は、電解液の濃度変化による擬似容量 C_{el} が急激な電流変化を吸収し、電流分布の均一化に貢献しているためである。このため、液系LiBは少々製造誤差があったとしてもほぼ同一な特性の電池特性となり、全固体電池よりも実用化が容易だったと考えられる。

5. 結論

液系LiBに対する電極モデルとしての2段分布定数回路の手法を全固体電池にも応用し、その解析関数の導出に成功した。この解析関数を活用して、合材電極内の電流分布を短時間で均一化する条件を探索した。その結果、以下の結論を得た。

全固体電池では電子抵抗をイオン抵抗の40%程度とすることで、充放電速度を犠牲にすることなく電流分布の均一化が期待できることは明白であり、活物質などの材料変更にも製造技術で最適化できるものと考えられる。金属リチウム析出に対する耐性向上を優先する場合には、イオン抵抗と同程度($\tau_{ae}/\tau_{el} = 2$)が良いと考えられる。具体的にはSiなどの電子抵抗の大きな活物質材料との混合使用により、容量を犠牲にせずに電子抵抗の調整をはかることが有望であろう。

液系LiBでは電解液の濃度変化による擬似容量 C_{el} が急激な電流変化を吸収し、電流分布の均一化に貢献するため、時定数比に対する緩和時間の変化がブロードであり、 $\tau_{ae}/\tau_{el} = 3$ 程度の場合に最短になる。このため、液系LiBは少々製造誤差があったとしてもほぼ同一な特性の電池特性となり、全固体電池よりも実用化が容易だったと考えられる。

引用文献

- 仁科辰夫・伊藤智博・立花和宏・川平孝雄(2014)．LiSB電流遮断後の電解液の濃度変化と電位変化．科学・技術研究, Vol. 3, No. 2, 137-144.
- 仁科辰夫・伊藤智博・立花和宏(2016)．LiSB電流遮断後の過電圧緩和過程のモデル化．科学・技術研究, Vol. 5, No. 2, 217-223.
- 仁科辰夫・伊藤智博・立花和宏(2019a)．LiSB電流遮断後の過電圧緩和過程—2段分布定数回路の解析関数の導出と実電池への応用—．科学・技術研究, Vol. 8, No. 1, 53-59.
- 仁科辰夫・伊藤智博・立花和宏(2019b)．LiSB系のACインピーダンス応答—2段分布定数回路による解析関数の導出—．科学・技術研究, Vol. 8, No. 2, 119-122.

(受稿：2021年3月30日 受理：2021年6月15日)