

全固体電池における反応分布抑制に向けた制御理論 の構築

大谷, 和史

<https://hdl.handle.net/2324/7396214>

出版情報 : Kyushu University, 2025, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 :大谷 和史

論 文 名 :全固体電池における反応分布抑制に向けた制御理論の構築

区 分 :甲

論 文 内 容 の 要 旨

リチウムイオン電池はエネルギー密度が高いことから大きな普及を遂げたが、引火性のある有機電解質を用いているため安全性が低い。そこで、不燃性の固体電解質を用いた全固体電池が期待されている。本論文では、全固体電池における反応分布の抑制に向けた制御理論の構築を目的とした。全固体電池は電解質が固体粒子で構成されているため、電解質粒子間および活物質との界面形成が不十分となり、均一なイオン伝導経路の確保が困難となる。そのため電極内の反応分布が生じやすい。そこで、反応分布に着目して制御理論を構築する必要がある。反応分布抑制に必要な要素として、①反応点までのイオン伝導の均一性の確保、ならびに②反応点までのイオン伝導経路(反応面積)の形成に焦点を当てて検討を進めた。

第1章では背景として、全固体電池の合剤電極設計および金属電極の研究をまとめた。

第2章ではイオン伝導の均一性確保を狙いとした、厚み方向の制御理論構築を検討した。厚み方向の反応分布を抑制するために、合剤電極の有効イオン伝導度が重要となる。従来の活物質の影響だけでなく、空隙についても考慮できる有効イオン伝導度の理論式を新たに構築し、実験検証を行った。本研究では経路の分離合成モデルを提案した。本モデルは複合的な影響を考慮するために、活物質による伝導阻害をマクロな経路、空隙による伝導阻害をミクロな経路に分離する手法を提案した。経路を分離することで、それぞれの経路抵抗係数を求めることができる。さらに、それぞれの経路抵抗係数を掛け合わせることで電極全体の経路抵抗係数になることを示した。本手法を検証するために、活物質比率および空隙率を変化させた電極の有効イオン伝導度を取得した。固体電解質の経路が保持される条件において、本理論式が有効であることを示した。本結果より、合剤電極中の有効イオン伝導度を推定する理論式を提案した。

第3章ではイオン伝導経路と反応界面の形成を対象とし、固体電解質粒子の凝集状態が反応面積および空隙率に与える影響について検討した。分散性の定量評価は個別要素法 (DEM: Discrete Element Method)を用いた。固体電解質の凝集数を制御することで分散状態を調整し、加圧時における空隙率と反応面積の変化を解析した。その結果、凝集数が多いほど加圧後の空隙率が高くなることが確認された。応力分布を解析した結果、固体電解質粒子の凝集が活物質粒子によって構成される構造骨格の形成を促進し、電極内部に空隙が残存することが明らかになった。また、固体電解質の凝集により反応面積が低下することを確認した。固体電解質の分散性の

低下は、有効イオン伝導度の低下を引き起こすだけでなく、反応面積の減少を通じて面内方向の反応分布の不均一性にもつながることを明らかにした。そして凝集数に対する反応面積の相関式を新たに提案し、その有効性を確認した。本結果より、合剤電極中の反応面積を推定する理論式を提案した。

第4章ではリチウム金属負極を用いた電池を対象に、固体電解質層のイオン伝導分布と、それに伴う金属負極の反応分布について、シミュレーションおよび実験検証を行った。特に固体電解質層端部、および固体電解質内の支持体の影響に着目し、支持体を模擬した絶縁層を挿入した電解質層、および非対向部を設けたハーフセルを作製し、Li 析出評価、および断面観察を行った。その結果、端部、および支持体を挿入した箇所において、反応分布が生じていることをリチウム金属の厚さ分布より確認した。また本実験結果とシミュレーション結果が一致し妥当性が確認された。そしてシミュレーションを活用し、支持体部はイオン電流を分散させる制御が有効であり、端部はイオン電流の分散を抑制する制御が有効となることを明らかにした。そして反応分布の制御理論となる支持体部と端部のイオン電流分布の推算式を提案した。

第5章では得られた電極層内の各種理論式を総括し、さらに実際にそれらの式を活用し相関関係を検討した。本研究で提案した理論式を用いることで、新たにイオン伝導度とエネルギー密度の相関関係、支持体の設計パラメータと反応分布の関係が得られることを示した。本研究で得られた制御理論は全固体電池のセル設計における基盤として機能し、全固体電池の性能最適化に向けた指針を提供することを示した。

第6章は結論であり、本研究の総括と今後の展望を述べた。