

リチウムの電析形態に関する考察

山木, 準一
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/7871>

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 11 (2), pp.95-98, 1997-12-15. 九州大学機能物質科学研
究所
バージョン：
権利関係：

リチウムの電析形態に関する考察

山 木 準 一

A Consideration of the Morphology of Electrochemically Deposited Lithium

Jun-ich YAMAKI

Lithium rechargeable cells with lithium metal anodes are widely considered to have the highest energy density among comparable cells. However the cycle life and thermal stability of these cells must be improved. The poor performance of lithium metal cells is mainly explained by lithium dendrite growth. With a view to overcoming this problem, the lithium deposition mechanism was considered. It is suggested that lithium dendrites may be called whiskers. Because their tip morphology remains unchanged during their growth, they grow from the base in the same way as whiskers of tin from thin films under stress. The deposited lithium under the protective film will be stressed by non-uniform deposition. To release the stress, the protective film will be broken. To support my assumption, the possible morphology of the lithium was calculated with the boundary condition that pressure induced by the surface tension is the same throughout the lithium surface. The calculation indicated three types of shape depending on the value of the surface tension and internal pressure. It was possible that the surface tension may act to maintain the size of the hole in the film during whisker extrusion based on assuming that the whisker has higher creep strength than bulk lithium.

1. 緒 言

リチウム金属負極を用いた電池は、大きなエネルギー密度が期待出来るが、充放電寿命が短く、また安全性に問題もあり実用化には至っていない。例えば、アモルファス V_2O_5 を正極活物質に用いた単三型のリチウム金属電池¹⁾では、600mAの放電電流において充放電寿命150回・熱安定性限界130°Cという許容できそうな値を得ている。しかし、40mAという低い放電電流においては問題で、充放電寿命は50回、熱安定性限界125°Cである。この原因は、低い放電電流においては、充放電で負極上に堆積する「死んだリチウム（負極基盤より切れたリチウム）」がより多く生じることによる^{2)~4)}。そのため、リチウムの

析出機構を考察し、「死んだリチウム」を減少させる可能性について考察した。

2. 電析機構と析出形態

電析したリチウムの形態を観察すると、針状あるいは繊維状をしたリチウムが見られる。この析出リチウムには、枝分かれは見られず、折れ曲がり部分があるため、デンドライト（樹枝状）というよりもウィスカーが適切であろう。事実、ウィスカーの定義は繊維状結晶⁵⁾であり、生成機構を定義に含まないため、この分類は正しいと考えられる。現在までウィスカーについては多くの検討がなされ⁶⁾、成長機構は(i)先端からの成長と(ii)根元からの成長に分けられる。ただし、これらの成長状況は、過飽和溶液からの成長、溶融冷却による成長、応力歪み緩和による成長と必ずしも電析による成長とは状況が異なる

受理日 1997年9月26日

本論文を名誉教授 田代昌士先生に献呈する。

場合があるが非常に参考となる結果を含んでいる。

繊維状リチウムの成長を光学顕微鏡で観察すると、根元付近は析出リチウムが密集して観察できないが、先端部の形状が変化せずに繊維状リチウムが伸びる様子が見られる⁽⁶⁾ため、成長機構は(ii)根元からの成長であると予想される。Franks⁽⁹⁾は、5mm厚の錫薄膜を鋼板の間に設け圧力を鋼板に加えると錫のウィスカー成長が加速されることを見いだしている。また、Tu⁽¹⁰⁾は、銅板上の錫薄膜に発生するウィスカーを検討し、銅と錫の合金が形成されるために応力が錫層に蓄積し、錫表面の酸化皮膜の弱い箇所(穴)から錫が押し出されウィスカーとなると考察している。

同様の機構が、電析で生じる繊維状リチウムにも当てはまると考えられる。

3. リチウムの析出・溶解機構

前章のウィスカー生成機構にしたがうと、リチウムの充放電に伴う析出・溶解機構は、次のようになると考えられる。

(1). リチウムイオンがリチウム極表面の保護膜を通過し負極に堆積する。析出する場所は、保護膜が容易にリチウムイオンを通過させる場所やリチウム基盤の結晶欠陥や粒界⁽¹¹⁾であろう。

(2). 上記のように、リチウムは均一に析出しないので、保護膜下のリチウム基盤に応力が発生する。応力によりリチウムは、おそらく粒界に沿って移動する。つまり、リチウム基盤が変形することで、応力が緩和される。リチウムの移動は、表面が曲率を持つことで生じる表面張力による力や、結晶欠陥・粒界のずれなどに影響されると思われる。

(3). このような変形が続くと、保護膜の或箇所が破れ、その穴からリチウムが押し出される。つまり、リチウムのウィスカーが生成する。

(4). リチウムウィスカーは結晶性が良いため、リチウム電析の核とはなりにくく、リチウム基板にもつばら電析が生じる。しかし、更に電析を続けると、負極上にリチウムウィスカーが密集し、リチウムイオンのリチウム基板上への移動が阻害されだす。すると、リチウムウィスカーの結晶性の悪い箇所、つまり先端部および折れ曲がり部に無定形リチウムが析出した。これが、既報⁽⁹⁾

のキノコ状析出形態でSEMで観察できる。

(5) 次に、電流を逆にし、リチウムの溶出を行わせると、逆の過程をたどり、無定形リチウムが最初に溶出する。次に基板のリチウムが溶出するが、この段階は非可逆でリチウムウィスカーが短くなっていく事はなく、根元のリチウムが溶出しリチウムウィスカーがリチウム基板から剥離し、死んだリチウムとなる。基板リチウムの溶出が始まるかどうかの決定条件は、基板からリチウムイオンが容易に移動できるかどうかにかかっており、大電流放電では基板からのリチウム溶出が起こりにくく、死んだリチウムが生成しにくいことが説明できる。

4. 界面張力の効果

リチウムウィスカーの生成機構は結晶欠陥に沿った螺旋転移などの結晶構造に基づいた考察をしなければならぬが、リチウムが非常に変形しやすい金属であることから、界面張力(表面張力)による応力の影響的をしばって考察してみたい。

リチウム極と電解液界面のある点における直交する界面の曲率半径を R_1 および R_2 とすれば、界面張力(γ)により界面に垂直な方向に力(ΔP)が生じ、つぎの関係を満たす。

$$\Delta P = \gamma (1/R_1 + 1/R_2) \quad (1)$$

重力および浮力の影響は、微細な析出形態を議論しているため ΔP に比べ充分小さいので無視した。

x軸に対して軸対象となる表面形状を考えると、表面形状は $y=f(x)$ で表わせる。ここで y はx軸から流動体表面までの距離である。 R_1 を $y=f(x)$ の曲率半径とすると、次式が成り立つ⁽¹²⁾。

$$d^2y/dx^2 = -(\Delta P/\gamma) [1+(dy/dx)^2]^{3/2} + [1+(dy/dx)^2]/y \quad (2)$$

(2)式より、リチウムの表面形状は、相似な形状が出現し、x,y軸がそれぞれ $1/n$ に縮小された形状の圧力差 ΔP は、もとの形状の n 倍であることが分かる。

これは、 $x=na, y=nb$ という変換で(a,b)座標系を調べると証明できる。つまり、この変換で(2)式は次式となる。

$$d^2b/da^2 = -(n \Delta P/\gamma) [1+(db/da)^2]^{3/2} + [1+(db/da)^2]/b \quad (3)$$

定数 $\Delta P/\gamma$ (単位は $[L]^{-1}$)および、境界条件として $x=0$ のときの y および y' を決めると、(2)式より $y=f(x)$ がもたまる。解はMacintosh上でMathematica(Wolfram Research

Inc.製、プログラム名NDSolve)を動かし、数値解を求めた。境界条件は $y(0)=5\ \mu\text{m}$ 、 $y'(0)=-1$ である。図1に解を示す。

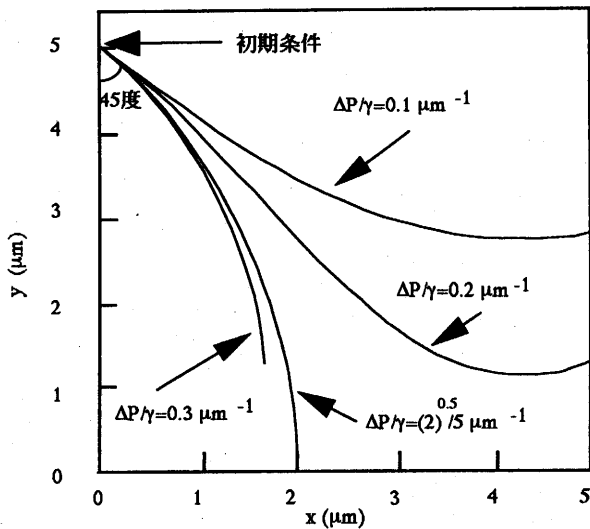


図1 表面形状の数値解

(x 軸を回転軸とした3次元形状となる。)

(i) $\Delta P/\gamma=(2)^{1/2}/5\ \mu\text{m}^{-1}$

(一般解は $2/\{y(0)[1+y'(0)^2]^{1/2}\}$ の場合

解は球の一部で、その半径は $5(2)^{1/2}\ \mu\text{m}$ である。(1)式からも容易に $2\gamma/\Delta P$ が半径の球が解であることが分かる。

(ii) $\Delta P/\gamma > (2)^{1/2}/5\ \mu\text{m}^{-1}$ の場合

図13に $\Delta P/\gamma=0.3\ \mu\text{m}^{-1}$ の場合を示した。 $y=0$ 付近には解がない。

(iii) $\Delta P/\gamma < (2)^{1/2}/5\ \mu\text{m}^{-1}$ の場合

図1に $\Delta P/\gamma=0.1\ \mu\text{m}^{-1}$ と $\Delta P/\gamma=0.2\ \mu\text{m}^{-1}$ の場合を示した。 $y=0$ 付近には解がない。 $\Delta P/\gamma=0$ の場合には数値解⁽¹³⁾が存在し、 $y=A\cosh[(x+B)/A]$ (A, B は定数) である。

すでに述べたように、 $1/n$ に縮小された相似な形状では、 ΔP は、もとの形状の n 倍であるから、これら3種類の解に相似な形状を組み合わせることで様々なリチウム表面形状を $\Delta P/\gamma$ —一定の条件を満足しながら得ることが出来る。しかしながらこのような形状は、ちがった解が交わる点(実際には曲線)を空間に固定しないと出現しない。固定しない場合はすべて球の一部となる。リチ

ウムの析出形態は球ばかりではないので、固定点が存在するはずである。

5. リチウム金属のクリープ強度

いままで液体のように取り扱って来たが、リチウム金属は固体であり、これを変形するにはクリープ強度以上の応力を加える必要がある。リチウムのクリープ強度は $4.1 \times 10^5\ \text{Nm}^{-2}$ との報告⁽¹⁴⁾がある。従って ΔP が $4.1 \times 10^5\ \text{Nm}^{-2}$ より小さくなるとリチウムは変形せず、固定点となるであろう。

さらにリチウムの結晶化も考慮する必要がある。前述のリチウムのウィスカーのように結晶性が大きくなると、クリープ強度も大きくなり変形しにくくなる。結晶性の高いリチウムのクリープ強度を σ_c とする ($\sigma_c > 4.1 \times 10^5\ \text{Nm}^{-2}$)。結晶化によっても固定点が発生する。

図1の $\Delta P/\gamma=0.2\ \mu\text{m}^{-1}$ の場合を例にとりてウィスカーの発生を説明してみる。この場合リチウムは x 軸に沿って右方向に流れるものとする。リチウムは $x=4\ \mu\text{m}$ 付近のくびれ部を通過する際に細くなり、結晶性が高まるため、通過後もその形を変形せず円筒状の形状になると思われる。くびれ部は、界面張力による圧力 ΔP のために変形しない、つまり穴が大きくなると考えられる。

$\Delta P/\gamma=0.2\ \mu\text{m}^{-1}$ の関係から、 ΔP がクリープ強度以上であるには、

$$\gamma > 2.05\ \text{Nm}^{-1} \quad (4)$$

である必要がある。常温でのリチウムの界面張力は文献値がないが、 1000°C では $0.22\ \text{Nm}^{-1}$ が報告⁽¹⁵⁾されている。リチウムの表面は Li_2O や Li_2CO_3 、 LiOH 等の保護膜で覆われているのでこれらの多層の界面張力が寄与し、見かけの界面張力が大きくなる可能性があり、上記式を満足するものと思われる。また、電解液とリチウムの反応で保護膜が生成する場合に体積減少を伴う場合は、見かけの界面張力の増加に寄与する可能性がある。

析出したリチウムウィスカーが安定に存在するためには、界面張力の大きさに制限がつく。界面張力が大きすぎるとリチウムウィスカーは変形し、球状になるだろう。リチウムウィスカーの ΔP は、ウィスカーの半径 R を用いて下記の関係式を満たす。

$$\Delta P/\gamma=1/R \quad (5)$$

従って、ウィスカーが安定に存在出来る条件は、

$$\gamma < R \alpha_c \quad (6)$$

である。直径が0.3 μm 程度以下のリチウムウイスカーを観測したことがないことから、直径が0.3 μm 以下ではリチウムがクリープ変形し安定に存在しないと仮定すると、

$$\alpha_c > 6.8 \times 10^6 \text{Nm}^{-2} \quad (7)$$

となる。

界面張力を大きくすると、 $\Delta P/\gamma$ がゼロに近づくが、図1に示した解より、析出形態は平面ではない。つまり、いくら界面張力を大きくしても、平滑なリチウムの析出は実現できない。また、同様に、界面張力を小さくしても、析出形態は平面ではない。リチウム表面は凹凸や粒界・保護膜の種類などにより均一ではない。リチウム表面の均一性を増し、不均一な析出を防止するのが平滑なリチウムの析出に効果的であろう。

ここまで、析出形態についていろいろ議論してきたが、基本的にリチウムの析出を停止し長時間が経過し、内部応力がなくなった平衡状態についてのみ成立する議論である。リチウムが流動している場合には、内圧差により流動するので、 ΔP は一定値ではない。今後さらに厳密な考察が必要である。

6. 結 言

リチウムの電析形態について界面張力の影響に的を絞って考察を行った。結晶化度によってクリープ強度が変化するという効果を導入することで、リチウムウイスカーの生成を説明することが出来た。また、界面張力が非常に大きい場合には、析出形状は粒子状となることが予想された。

本研究の一部は、NTT 入出力システム研究所で行ったものであり、関係各位に感謝致します。

文 献

- (1) Y. Sakurai, S. Sugihara, M. Shibata and J. Yamaki, *NTT REVIEW*, **7** (1995) 60.
- (2) I. Yoshimatsu, T. Hirai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 2422.
- (3) M. Arakawa, S. Tobishima, Y. Nemoto, M. Ichimura and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **43-44** (1993) 27.
- (4) K. Saito, M. Arakawa, S. Tobishima and J. Yamaki, *DENKI KAGAKU*, **62** (1994) 888.
- (5) M. Arakawa, Y. Nemoto, S. Tobishima, M. Ichimura and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **43-44** (1993) 517.
- (6) J. Yamaki, K. Hayashi, K. Saito, T. Shodai, M. Arakawa, and S. Tobishima, *Extended Abstracts of the Electrochem. Soc.*, **95-2**, Abstract No. 84, Chicago, IL, Oct. 8-13 (1995) 139.
- (7) F. R. N. Nabarro and P. J. Jackson, *Growth and Perfection of Crystals*, (Proceedings of an International Conference on Crystal Growth) held at Cooperstown, NY, on August 27-29 (1958) 13.
- (8) R. H. Doremus, B. W. Roberts and D. Turnbull (Ed.), *Growth and Perfection of Crystals*, (Proceedings of an International Conference on Crystal Growth) held at Cooperstown, New York on August 27-29 (1958).
- (9) J. Franks, *Acta Metallurgica*, **6** (1958) 103.
- (10) K. N. Tu, *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 2030.
- (11) K. Morigaki, N. Kabuto, K. Yoshino and A. Ohta, *Proceedings of the 35th Battery Symposium in Japan*, **3B09**, (1994) 83.
- (12) J. Yamaki and Y. Katayama, *J. Appl. Polym. Soc.*, **19** (1975) 2897.
- (13) H. Margenau and G. M. Murphy, *The Mathematics of Physics and Chemistry*, D. Van Nostrand Company, Inc. Chap. 2.2.i (1943).
- (14) D. P. Wilkinson, H. Blom and K. Brandt, *Proceedings of the 5th International Meeting on Lithium Batteries*, Beijing, China, May 27-June 1 (1990) 145.
- (15) 日本化学会編、化学便覧、改訂3版、基礎編II、丸善、第7章 (1984) II-81.