

リチウムイオン電池における アラミドセパレータ(ペルヴィオ) の機能



Function of Aramid Separator (Pervio) in Lithium-ion Battery

住友化学株式会社

エネルギー・機能材料研究所

有 瀬 一 郎*

大 関 朋 彰

京都大学

大学院 工学研究科

物質エネルギー化学専攻

宮 原 雄 人

宮 崎 晃 平

安 部 武 志

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Energy & Functional Materials Research Laboratory

Ichiro ARISE

Tomoaki OZEKI

Kyoto University

Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry

Yuto MIYAHARA

Kohei MIYAZAKI

Takeshi ABE

In recent years, many efforts have been discussed and implemented around the world to achieve the Sustainable Development Goals (SDGs). The widespread use of fossil fuel-free electric vehicles (EVs) is essential for solving energy and climate change issues, which is one of the 17 SDGs. Our product, named Pervio, is an Aramid Coated Separator (ACS) for lithium-ion batteries (LIBs) that is used in EV batteries, and there is a possibility that it may improve safety. In this paper, we report on the functions and features of our ACS in LIBs.

はじめに

近年、世界中で持続可能な開発目標 (SDGs) の達成に向け、多くの取り組みが議論・実施されている。SDGsの17の目標のうち、エネルギーおよび気候変動問題の解決に対しては、化石燃料を用いず走行時にCO₂を排出しない電気自動車 (EV) の普及が必須であり、EV用の電池需要は高まっている。

現在、EVの多くはリチウムイオン二次電池を主な動力源として用いているが、広い温度範囲において高出力と高エネルギー密度を両立させることが重要な課題である¹⁾。しかしながら、高エネルギー密度を有する電池は、内部短絡などの不具合発生時に、発火を引き起こすリスクが高いことが懸念される。

高エネルギー密度化と安全性の確保はトレードオフの関係にあり、安全性を担保するために重要な電池部材の一つがセパレータである。セパレータは正極と負極の間に配置され、正極と負極を絶縁する機能を有する。また、異常な発熱が発生した場合に細孔が発熱によって熔融、閉塞することによりリチウムイオンの流れを遮断する機能も備えている²⁾⁻⁵⁾。セパレータは多孔性のポリオレフィン樹脂から成るが、耐熱性向上のために、セラミックスを含むコーティング層が塗布されたセパレータ (CCS: Ceramic Coated Separator) も広く使用されている。

近年では要求されるエネルギー密度の向上に伴い、正極と負極の容量比率 (AC比) を低減させた設計や、金属リチウム負極の利用が検討されているが、負極側で金属リチウムの樹状結晶 (リチウムデンドライト) の析出が起りやすくなる。金属リチウム負極は、デ

* 現所属：情報電子化学品研究所

ンドライトの問題が古くから知られており、リチウム空気電池やリチウム一次電池にしか使用されていない。

当社製品であるリチウムイオン電池用アラミド塗工セパレータ（ACS：Aramid Coated Separator, 製品名：ペルヴィオ）はアラミド樹脂がコーティング層に含まれ、緻密な細孔構造がリチウムデンドライトの析出形態を制御し、安全性を向上させる可能性があることが判明した。

本稿では当社製ACSの特長やリチウムイオン二次電池における機能などについて報告を行う。

リチウムイオン二次電池について

1. リチウムイオン二次電池の原理および構成

通常、リチウムイオン二次電池は、正極（Cathode）と負極（Anode）の間にセパレータが存在し、それらが電解液に満たされている。一般的なリチウムイオン二次電池の材料は、正極にニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウムなどとリチウムから成る金属酸化物、負極には黒鉛やシリコン、セパレータにはポリオレフィン多孔膜、電解液にはリチウム塩を溶解させた有機電解液が用いられる。これら部材を用いたリチウムイオン二次電池の構成をFig. 1に示す。正負極の反応を以下に示す。

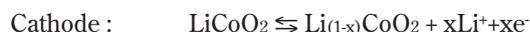


Fig. 1では模式的に示されているが、典型的なリチウムイオン二次電池（正極：コバルト酸リチウム、負極：黒鉛）においては、正負極はいずれも層状の構造を有する。初期状態では正極の層間にリチウムが充填されているが、充電を行うと正極中に含まれるリチウムが脱離し、負極側の層間へ挿入される。

上述の全反応式（Overall）より通常はリチウムイオンが直接電子を授受して溶解、析出することはない。

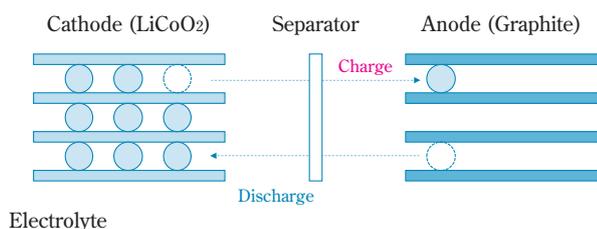


Fig. 1 Structure and principal of lithium-ion batteries

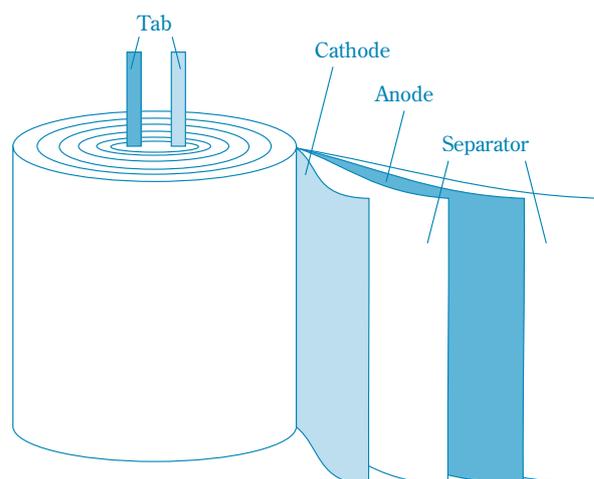


Fig. 2 Jelly roll configuration of commercial batteries

このため、リチウムイオン二次電池は正負極間でリチウムイオンが脱挿入を繰り返すロッキングチェア型の電池と呼ばれている。

電池本体（電池セル）の構成は正極と負極がセパレータを介して配置されることが一般的である。配置の方法は各部材を積層する場合やFig. 2で図示したように一体化して巻回（けんかい）する場合が多い（この巻回体は一般的にジェリーロールと称される）。市販リチウムイオン電池では電極の厚みが片面あたり10～100 μm程度であるのに対し、セパレータの厚みは5～30 μmと非常に薄い場合が多いため、高い強度が求められる。なお、普段我々が目にする電池は、ジェリーロール、または積層体が缶またはラミネートパウチなどに挿入され、電解液注入後に封止されたものである。

2. リチウムイオン二次電池の不良原因

リチウムイオン二次電池が発売されて30年近くが経過しているが、現在に至っても発熱、発火の問題が起こっている。リチウムイオン二次電池の電解液は可燃性有機溶媒が用いられているため、異常発熱があれば容易に気化して電池の内圧を上昇させ、電池の破裂・発火につながるケースが多いと推測される。

発火原因の一つに、正極と負極が短絡することによって大電流が流れて生じたジュール熱による電池の異常発熱がある。短絡の原因についてはさまざまであるが、金属粉などの異物を製造工程で噛みこんでしまう場合や、外部からの衝撃によって電極が変形してセパレータを貫通して短絡する場合もある。また、そういった物理的異常が無い場合であっても、大電流で充放電を行った場合や、低温環境下での使用、AC比の低下または電池の劣化によって負極側でリチウムイオンが還元されて析出し、リチウムデン

ドライトを形成し正負極を短絡させる場合がある。

このリチウムデンドライトは負極側から成長するが、やがてセパレータを貫通し、正極に接触した時点で短絡が起こる。上記の通り、何らかの要因で正負極間を隔てるセパレータがその機能を喪失して大きな短絡が発生し、電池の異常発熱などにつながるケースが多いと考えられる。そのためセパレータが電池の安全性に寄与する役割は非常に大きい。

リチウムイオン二次電池用セパレータについて

1. セパレータの役割・機能

リチウムイオン電池のセパレータに求められる機能は正負極の絶縁とリチウムイオンの透過性である。リチウムイオン電池の基礎技術が確立されて以来、セパレータは延伸によって製造されたポリオレフィン（ポリプロピレンまたはポリエチレン）の多孔膜が主に使用されてきた。前記多孔膜は絶縁体かつ緻密な孔構造を持つことから、セパレータとして適切な機能を有している。

また、ポリオレフィン樹脂を用いたセパレータはおおむね130℃以上の高温で融解し、孔が閉じる現象（シャットダウン）が発生する。電池の熱暴走が起こった場合にポリオレフィンが融融、無孔化することでリチウムイオンの移動を遮り、電池としての機能を止める。このシャットダウン機能はリチウムイオン電池の基本的な安全機構の一つであるが、さらに高温になった場合にポリオレフィン基材は完全に融融（メルトダウン）するか、元の寸法を保てないほどに収縮することで、正負極の短絡を引き起こすと考えられる。

そのような課題を解決するためACSやCCSといった耐熱セパレータが開発され、リチウムイオン二次電池への適用が進んでいる。これらはポリオレフィン基材に塗布されたアラミド樹脂などが耐熱性を付与し、

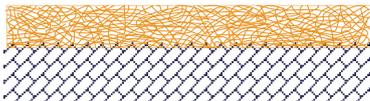
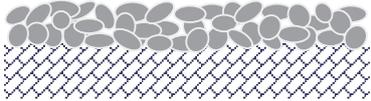
シャットダウン後も形状を維持できる機能を有する。

2. ACSとCCSの比較

当社のACSは、溶剤とアラミド樹脂を混合した塗工液をポリオレフィン基材に塗布して得られた製品である。アラミド樹脂は、非常に細く、複雑に絡み合った構造を形成することから、基材上のコーティング層は非常に緻密な孔構造を持っている。アラミド樹脂の熱分解温度は400℃以上であるため、高温雰囲気下でも熱収縮や分解が起こりにくい特長があり、電池が異常発熱した場合の短絡発生防止に効果的であると考えられる。また、空隙率も基材より高く、電解液の保液性も優れる。

一方、CCSはアルミナなどのセラミックスを水系または溶剤系のバインダーとともに分散し、ポリオレフィン基材に塗工して得られたものである。多くの場合、セラミックスとバインダーの比は9:1以下であることから、コーティング層の構造を決めるのはセラミックスの粒子径である。あまりに粒径が細かいセラミックスは基材への塗布が難しいため、比較的大きなサイズの粒子（ $> 0.1 \mu\text{m}$ ）が一般に使用される。この値はポリオレフィン基材の孔径（ $< 0.1 \mu\text{m}$ ）と比較しても大きいため、CCSのコーティング層は非常に粗な構造を持っている。また、バインダーの多くはSBR（スチレン・ブタジエンゴム）またはPVdF（ポリフッ化ビニリデン）などの有機樹脂であり、熱分解温度はアラミドよりも低い。CCSについてはセラミックスの耐熱温度は非常に高いものの、バインダーの分解温度は比較的低温であることから、250℃以上の温度に晒されると破膜してしまう場合がある。上記ACSとCCSの差異をTable 1に示した。コーティング層の構造的にはACSの方が孔径が小さく緻密であり、また表面も平滑であるためリチウムイオンが均一に流れると推測される。

Table 1 Comparison of Aramid Coated Separator and Ceramic Coated Separator

	Aramid Coated Separator (ACS)	Ceramic Coated Separator (CCS)
Layer structure		
Heat resistance	High	Low
Materials of coating layer	Aramid (Main component)	Ceramics + Binder (≤several%)
Structure of coating layer	Fine	Coarse

アラミドセパレータ（ペルヴィオ）の機能

1. 耐熱性について

前述の通り当社ACSは400℃付近まで安定であるが、そこに至るまでの温度領域でも優れた耐熱性を示すことが明らかになっている。セパレータの耐熱性は、150℃における加熱形状維持率で確認することが可能であり、同一厚み設計（基材：9μm、コーティング層：3μm）のACSとCCSについて比較を行った。150℃加熱形状維持率は、セパレータを正方形に切り出し、150℃のオープンの中で1時間放置した後、加熱前後の寸法変化率で評価した。また、測定はセパレータ製造時の機械流れ方向（Machine Direction, MD）およびその垂直方向（Traverse Direction, TD）で行った。

結果はTable 2に示す通りであるが、ACSに関してはMDおよびTD方向の加熱形状維持率が95%超であったのに対し、同一厚み設計のCCSについては70%以下であった。高温に晒されるとポリエチレン基材は収縮するが、ACSのコーティング層は基材の収縮に耐える力があると推測される。一方でCCSは、その収縮応力にコーティング層が負けてしまい、セパレータ全体が収縮するものと考えられる。CCSもコーティング層をより厚く塗布することで改善が可能であるが、膜厚が増加するデメリットがある。上記の通り、当社のACSは薄さと耐熱性を両立できるセパレータであると言える。

2. リチウムデンドライトの抑制効果

ACSの大きな特長の一つが前述の耐熱性であり、もう一つの特長が緻密なコーティング層の構造である。それは充放電を行う際にリチウムイオンを均一に供給し、電極表面での反応分布を均一にする効果があると推測される。反応の均一性については、電池の不良を引き起こすリチウムデンドライトの形成に影響を及ぼす可能性があり、以下の検討を実施した。

(1) 高配向性熱分解黒鉛（Highly Oriented Pyrolytic Graphite : HOPG）上での金属リチウムデンドライト析出挙動

まずは一般的な負極材料である黒鉛を用いてリチウムデンドライト発生挙動の評価を行った。黒鉛は

Table 2 Shape retention ratio of ACS and CCS after 150℃, 1 h

ACS		CCS	
MD	TD	MD	TD
95% <	95% <	70%	30%

層状構造をとり、その層間にリチウムイオンを吸蔵することはFig. 1でも示した通りであるが、より詳細な構造をFig. 3に記載する。

黒鉛の六角網目平面はベーサル面（Basal plane）と呼ばれ、これらが重なってできた層の端部がエッジ面（Edge plane）と呼ばれる。充電する際、リチウムイオンは黒鉛負極の層間にエッジ面から挿入されるが、満充電状態になった際はそれ以上リチウムイオンが黒鉛層間に入ることはできなくなる。満充電状態で負極の電位を0V以下にした場合、リチウムイオンが電子を受け取って金属として析出する。しかし金属リチウムの析出が黒鉛のベーサル面とそのエッジ面のどちらから起こるかという点については分かっていないのが現状である。

評価はFig. 4に示す構成の電気化学セルを用いており、作用極（Working Electrode : W.E.）にはHOPGを使用した。HOPGは配向性が非常に高く、かつ純度の高い黒鉛であり、モデル的な評価を行う際に良く用いられる材料である。対極（Counter Electrode : C.E.）および参照極（Reference Electrode : R.E.）には金属リチウムを使用した。電解質は1 M LiClO₄ エチレンカーボネート（EC）/ジエチルカーボネート（DEC）（1/1 = vol/vol）を使用した。この検討においては黒鉛上のリチウムデンドライト析出挙動を確認することが目的であるので、セパレータは使用していない。また、本セルの組み立ては、露点-70℃のアルゴングローブボックス中で実施した。

初回サイクルではセルの電圧を3Vから0.005Vの間で0.1 mV/sの速度で掃引し、固体電解質界面（Solid

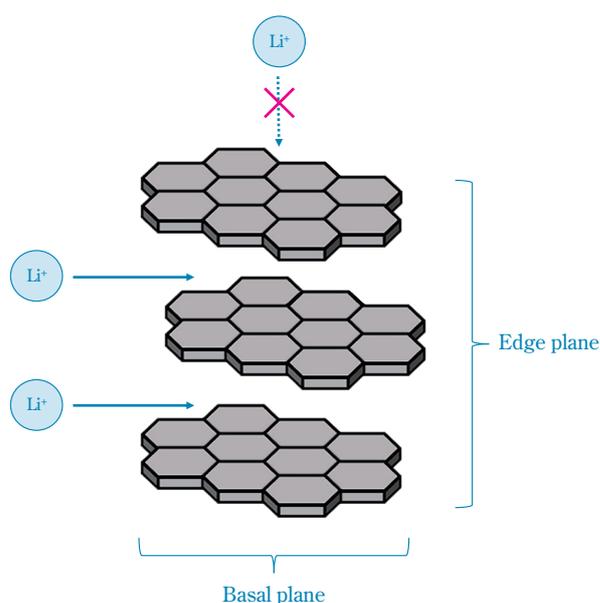


Fig. 3 Structure of graphite and lithium intercalation

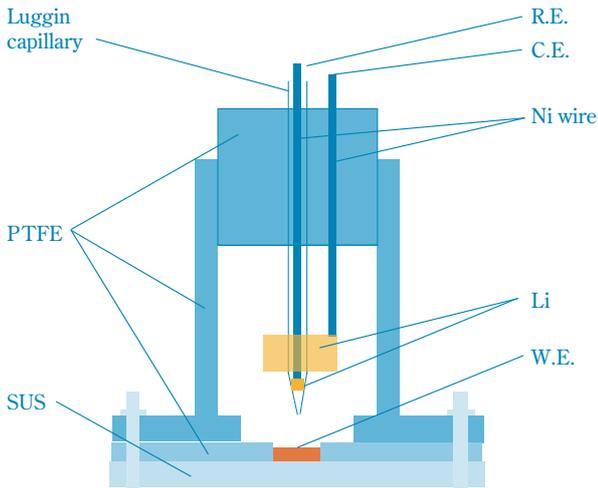


Fig. 4 Schematic diagram of three-electrode electrochemical cell

Electrolyte Interphase : SEI) を形成した。2回目のサイクルでは電圧を0.1 mV/sの速度で0.005 Vまで掃引し、0.005 Vの定電圧で8日間保持して、満充電状態とした。その後0 V未満 (-0.01 V, 電気量0.05 C) まで充電を行ったところ、金属リチウムの析出が発生した。試験後の黒鉛電極をセルから取り出した後、アルゴンを封入した不活性セルで試料を移動させ、真空中でSEMによる観察を行ったところ、**Fig. 5**に示す結果が得られた。

(a)はエッジ面と近傍のベーサル面、(b)はベーサル面（エッジ面より離れた部分）の観察結果である。(a)と(b)を比較した場合、(a)の方が(b)よりも多量のリチウム析出物が堆積していることが分かる。この結果より、リチウムの析出はHOPGのエッジ面から優先的に発生していると推測された。

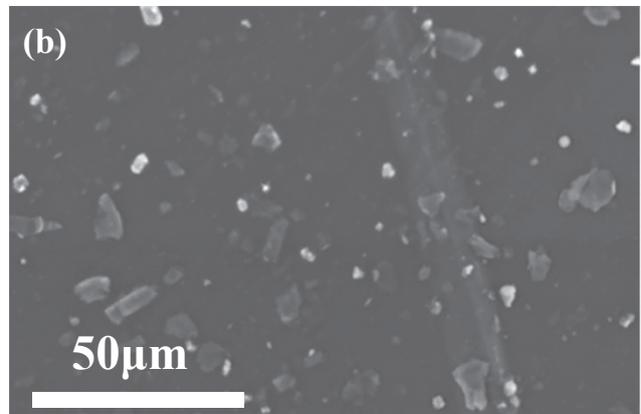
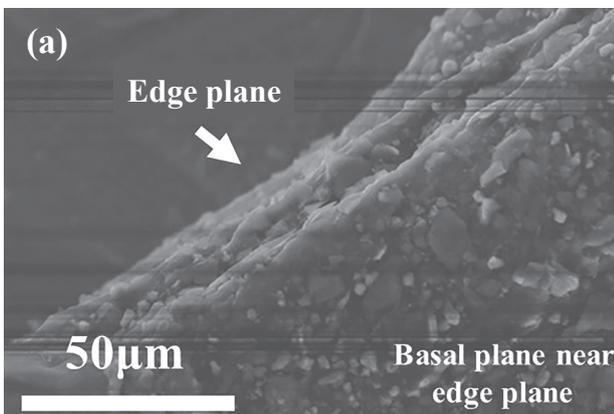


Fig. 5 SEM images of lithium deposition on (a) the edge plane and (b) basal plane surfaces of HOPG

© The Electrochemical Society, Inc. 2022. All rights reserved. Except as provided under U.S. copyright law, this work may not be reproduced, resold, distributed, or modified without the express permission of The Electrochemical Society (ECS). The archival version of this work was published in J. Electrochem. Soc., 169, 010536 (2022).

その一方で、(a)のエッジ面近傍にあるベーサル面においてもリチウム析出が起こることが明らかになった。以上のことから、黒鉛へのリチウム析出のしやすさは、エッジ面>エッジ面付近のベーサル面>ベーサル面であることが判明した。この結果については、小林らの第一原理計算の結果とも合致する⁶⁾。黒鉛上のリチウム析出形態をさらに調査するためには、エッジ面とベーサル面の反応比率を実験的に測定することが重要であると考えられる。

(2) エッジ面とベーサル面の反応比率の測定

一般的に、黒鉛のエッジ面の定量化は困難である⁷⁾。山田らの黒鉛エッジ面の数が反応サイトの数に対応するという観点から、黒鉛表面に吸着されるイオンの数が反応サイトの数と相関すると仮定して、電気二重層容量を測定した⁸⁾。

評価用の黒鉛には人造黒鉛 (MCMB)、天然黒鉛 (SNO)、炭素被覆天然黒鉛を使用した。前記黒鉛材料とPVdFを9 : 1で混練し、ドクターブレードで銅箔上に塗布したものを電極とした (厚さ60 µm、目付5 mg/cm² (黒鉛換算))。

評価は同じ目付と厚さの黒鉛電極を2枚用いた2032型コインセルで実施した。セパレータの影響を極力排除するため、セパレータにはアルミナ粒子間の空隙^{くうげき}が大きいCCSを使用した。電池作製後に12時間放置し、電流密度を30 µA/cm²、電圧範囲を0~0.4 Vで充放電を行った後、以下の式で静電容量の計算を実施した。

$$C = I \times t / (w \times \Delta V)$$

C : 電気二重層静電容量(F/g)、I : 電流(A)、t : 時間(s)、w : 黒鉛重量(g)、ΔV : 電位差

エッジ面の相対量を求めるため、初回充放電効率と二重層容量の評価を実施した。初回充放電効率は電解液と黒鉛電極が反応した電気量と相関が有り、特にエッジ面近傍でこの反応が発生するため、二重層容量とも相関が有ると考えられる。ただし、初回充放電効率と二重層容量はいずれもエッジ面の絶対数を表しているのではなく、エッジ面との相関のある相対値であることに注意が必要である。

Fig. 6(a)に、初回充放電効率と黒鉛複合電極の二重層容量の関係を示す。充放電効率が低いほど、エッジ面近傍で電解液が分解していると考えられ、また静電容量が大きくなるほど、リチウムイオンの吸着が起こっていると考えられる。これらが相関することから、静電容量はグラファイト表面のエッジの数と相関するパラメーターであると考えられる。上記よりエッジ面数の順序は、天然黒鉛 (SNO-15) > 炭素被覆天然黒鉛 > 人造黒鉛 (MCMB) と判明した。さらにエッジの数がリチウムデンドライトの形態と相関するかどうかを検証するため、電極にLiと黒鉛を使用したコインセルを作製し、各黒鉛電極表面上にリチウムデンドライトを堆積させてSEM観察を行った。Fig. 6(b)から(d)の通り、エッジ面の数が最も多いと考えられる天然黒鉛に繊維状にリチウムデンドライトが堆積し、炭素被覆天然黒鉛上には粒状に堆積し、MCMBでは粒状のものがまばらに堆積することが観察された。この結果より、エッジ面の数が多いほど、リチウムデンドライトは繊維状に堆積しやすくなると考えられる。以上のことから、黒鉛のエッジ面の数によってリチウムの堆積形態が変化すると判明した。

(3) 黒鉛電極上でのリチウムデンドライト析出形態

次に、実電池に近い負極材料で検討を行うため、HOPGではなく炭素被覆天然黒鉛の電極を用いて金属リチウムの析出挙動を確認した。また、本評価においては、セパレータ間の差を確認するため、ACSおよびCCSを使用した。

リチウム析出は2032型コインセルで実施され、組み立てから4時間放置後、初回サイクルで電圧が約3 Vから0.005 Vとなるまで0.1 mA/cm²の電流密度で充電し、2サイクル目も0.005 Vまで0.2 mA/cm²で充電した。その後、6 mA/cm²で125秒（電気量：1.5 C）および333秒（電気量：4.0 C）で過充電を行い、黒鉛電極上にリチウムデンドライトを堆積させた。この過充電の充放電曲線をFig. 7に示す。点A（電気量：1.5 C）および点B（電気量：4.0 C）でSEMによる観察を真空中で行った。

Fig. 8(a)および(b)はFig. 7における点AのSEM像である。(a)はACSをセパレータとして用いた場合の結果であり、リチウムデンドライトの多くが塊状に析出していた。それに対して、(b)のCCSを用いた場合はリチウムデンドライトが細長い繊維状に析出した。Fig. 8(c)および(d)は、Fig. 7における点BのSEM像である。点Bの方が点Aより反応電気量が大きく、点Bにおいては堆積物の量が増加していた。堆積物の増加は特に(d)のCCSを使用時に顕著であり、繊維状のリチウムデンドライトが多量に発生していた。それに比較して(c)のACSを使った場合は繊維状のリチウムデンドライトの顕著な発生は見られなかった。さらに、1 mA/cm²で84秒（電気量：1.0 C）の電流密度

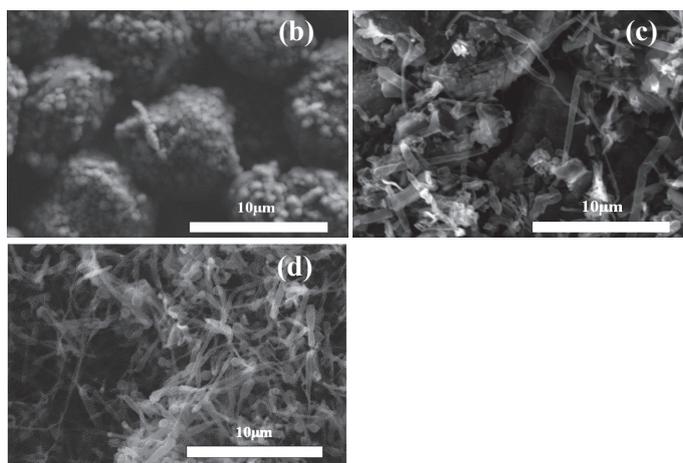
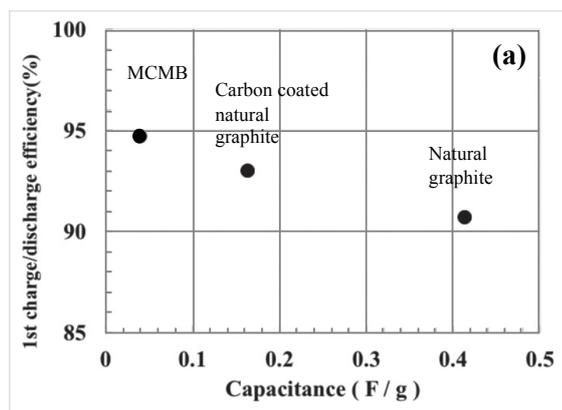


Fig. 6

(a) Relationship between 1st cycle charge-discharge efficiency and the capacitance of different types of graphite. SEM images of lithium deposited graphite, namely, (b) MCMB, (c) carbon coated natural graphite and (d) natural graphite.

© The Electrochemical Society, Inc. 2022. All rights reserved. Except as provided under U.S. copyright law, this work may not be reproduced, resold, distributed, or modified without the express permission of The Electrochemical Society (ECS). The archival version of this work was published in J. Electrochem. Soc., 169, 010536 (2022).

で過充電を行ってリチウムデンドライトの成長挙動を確認した結果をFig. 9に示す。

Fig. 9(a)および(b)はACSをセパレータとして用いた場合の結果である。(a)において発生した繊維状のリチウムデンドライトの先端が成長する間にACSに接触し、塊状に変形してゆく過程が確認された。また(b)において、発生したリチウムデンドライトはACSの表面で押しつぶされたように横方向に成長、変形していた。これらは成長するリチウムデンドライトがACSに接触した際、アラミド樹脂表面の持つ平滑性や剛性によって座屈した可能性があることを示している。

一方、CCSにおいては、Fig. 9(c)に示す通り生成されたリチウムデンドライトは粒子状になりにくく繊維状の形態を保っており、ACSを用いたときより長い（アスペクト比が大きい）ことが明らかになった。繊維状にリチウムデンドライトが伸びる場合、析出反応が進行するとセパレータを突き破って短絡する恐れがあ

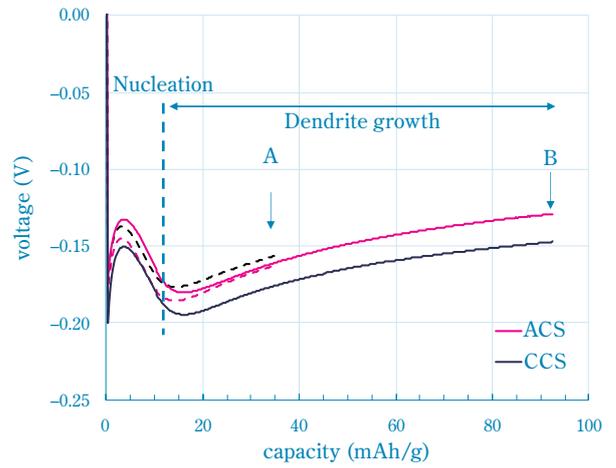


Fig. 7 Example of a charging curve with lithium deposition. Points A and B are SEM observation points. The weight represented on the x-axis is that of graphite. The x-axis represents overcharge capacity. Created using data from cited reference 9).

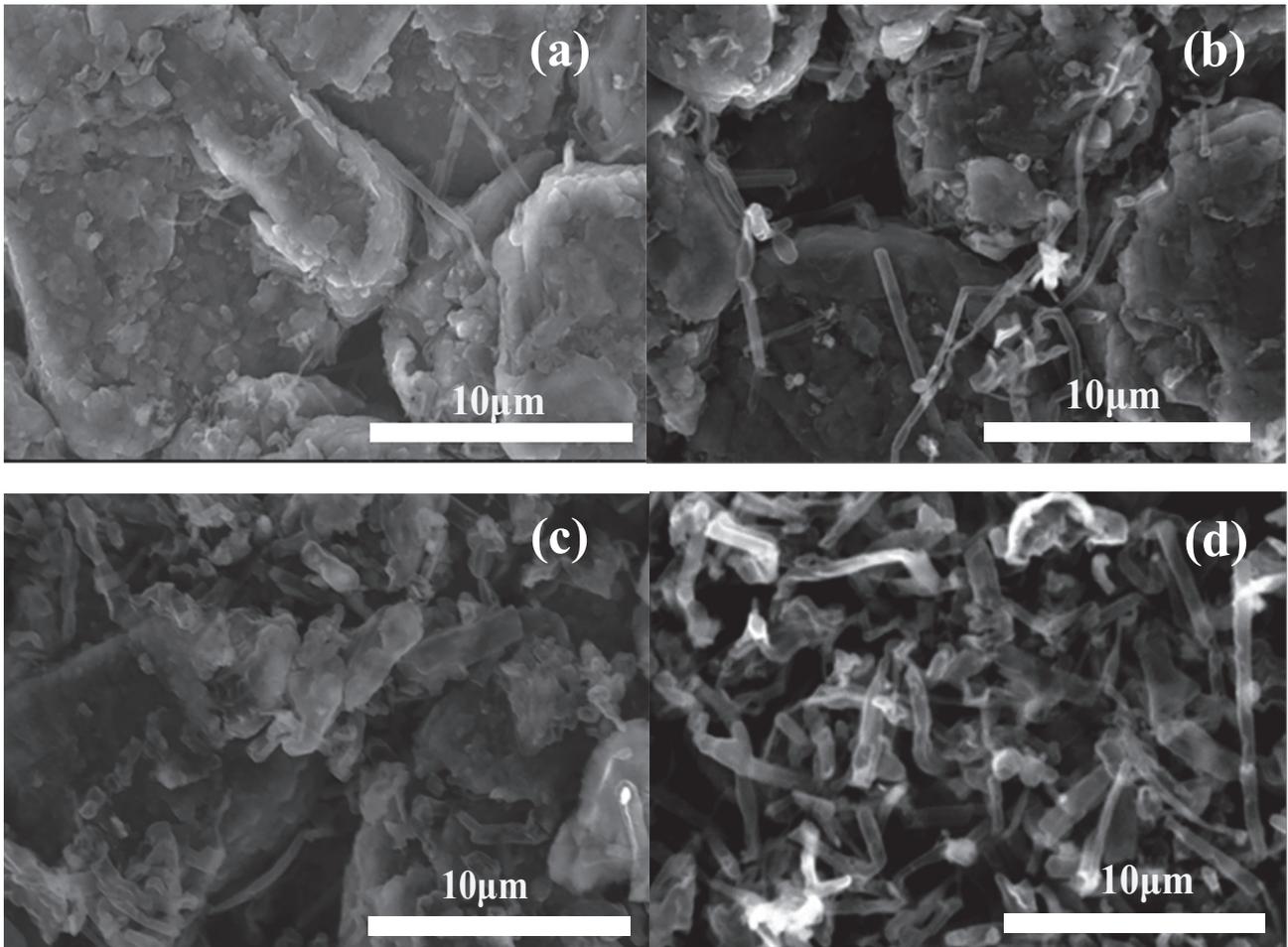


Fig. 8 SEM images of 1.5 coulombs of lithium deposited through the (a) ACS and (b) CCS and 4 coulombs of lithium deposited through the (c) ACS and (d) CCS
 © The Electrochemical Society, Inc. 2022. All rights reserved. Except as provided under U.S. copyright law, this work may not be reproduced, resold, distributed, or modified without the express permission of The Electrochemical Society (ECS). The archival version of this work was published in J. Electrochem. Soc., 169, 010536 (2022).

り、危険である。さらに画像分析ソフトウェア (Image J) を使用して、反応電気量と生成したリチウムデンドライトのアスペクト比の関係性を求めた。アスペクト比の決定はFig. 9(d)で示した通り、長辺と短辺の長さの比で行った。Fig. 9(e)と(f)は、それぞれACSとCCSを用いた場合に黒鉛負極上に発生したリチウムデンドライトのアスペクト比を示したものである。どちらの場合も反応電気量が増えると、セパレータ表面に接触する頻度が増えてリチウムデンドライトが曲がり、アスペクト比が減少していく挙動を取ったと考えられる。

アスペクト比に関してはACS < CCSという序列になったが、この原因はセパレータの孔構造にあると考えられる。ACSは細孔が小さいためアラミド表面にリチウムデンドライトが接触しても内部の細孔に侵入しにくいと推測される。同じ反応電気量で比較した場合、CCSのコーティング層には大きなボイドがあるため、生成したリチウムデンドライトがコーティング層の空隙内部で繊維状を保ったまま成長しやすいと推測される。これらの現象および分析結果から、ACSがリチウムデンドライトの成長抑制に関してCCSよりも優れた機能があると考えられる。

(4) リチウムデンドライト析出挙動の観察

前述の通り、ACS使用時はCCS使用時と比較してリチウムデンドライトの発生状態が異なることが明

らかになった。その状況を詳細に観察するため、リチウムデンドライト析出後の電極表面状態についても評価を実施した。評価用セルはFig. 4と同様であるが、作用電極には銅箔を使用し、さらに銅箔にコーティング層が接するようセパレータを設置した。初回サイクルの後、1 mA/cm²の電流密度で16.5分間充電して銅箔上にリチウムデンドライトを析出させた。その後、アルゴングローブボックス内でセルを解体し、不活性セルを用いて光学顕微鏡による像観察および表面粗さ計による評価を実施した。

Fig. 10(a)はACSを用いた系、(b)はCCSを用いた系の光学顕微鏡観察像である。いずれも繊維状の先端は互いに接触していたが、CCSを用いた系では大部分のリチウムデンドライトが繊維状の形を維持したままであった。Fig. 10(c), (d)は表面粗さ計測定の結果であり、リチウムデンドライトがACSを介して析出した場合は滑らかな表面が形成される一方、CCSを介して堆積されると凹凸の大きな表面を形成することが分かった。ACSを使用した系でより均一な析出が起こっていたことから、電極上の析出反応が均一に起こったと推測されるが、アラミド樹脂による細孔の均一性を考えれば妥当な結果であると考えられる。

(5) サイクル試験における効果

次に、リチウムデンドライトの生成挙動が電池のサイクル特性に対してどのような影響を及ぼすかとい

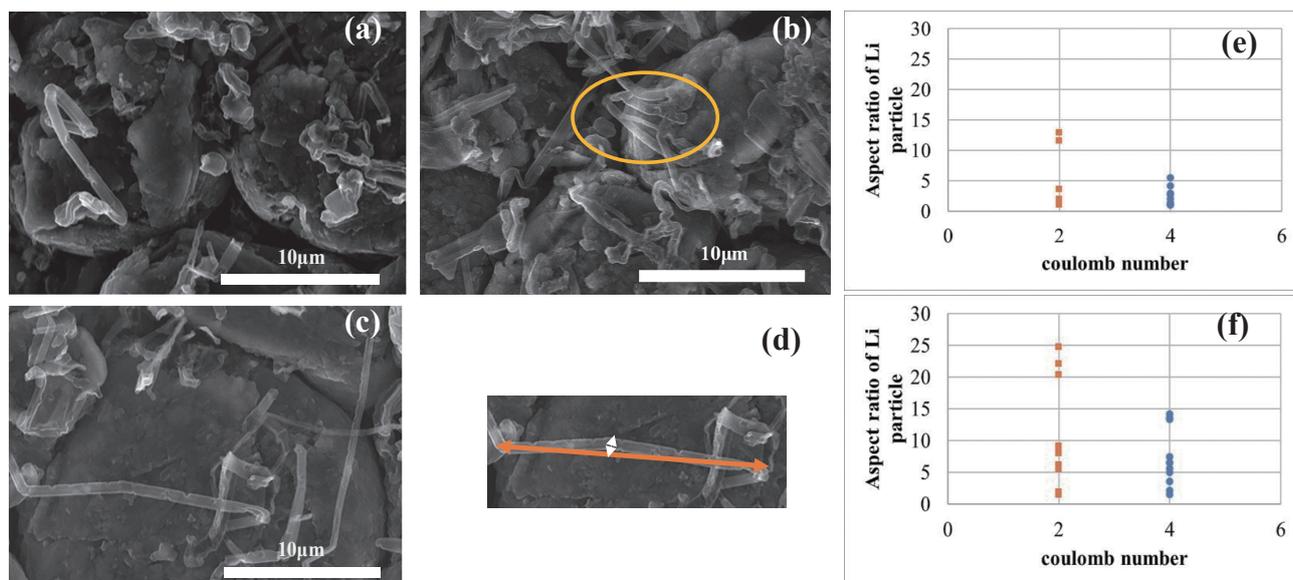


Fig. 9 SEM images of (a) when ACS was used, partially bent dendrites; (b) when ACS was used, dendrites were squashed; (c) when CCS was used, the dendrites remained fibrous and became long. (d) Example of the aspect ratio of a dendrite. Aspect ratios of dendrites on graphite when (e) ACS and (f) CCS were used.

© The Electrochemical Society, Inc. 2022. All rights reserved. Except as provided under U.S. copyright law, this work may not be reproduced, resold, distributed, or modified without the express permission of The Electrochemical Society (ECS). The archival version of this work was published in J. Electrochem. Soc., 169, 010536 (2022).

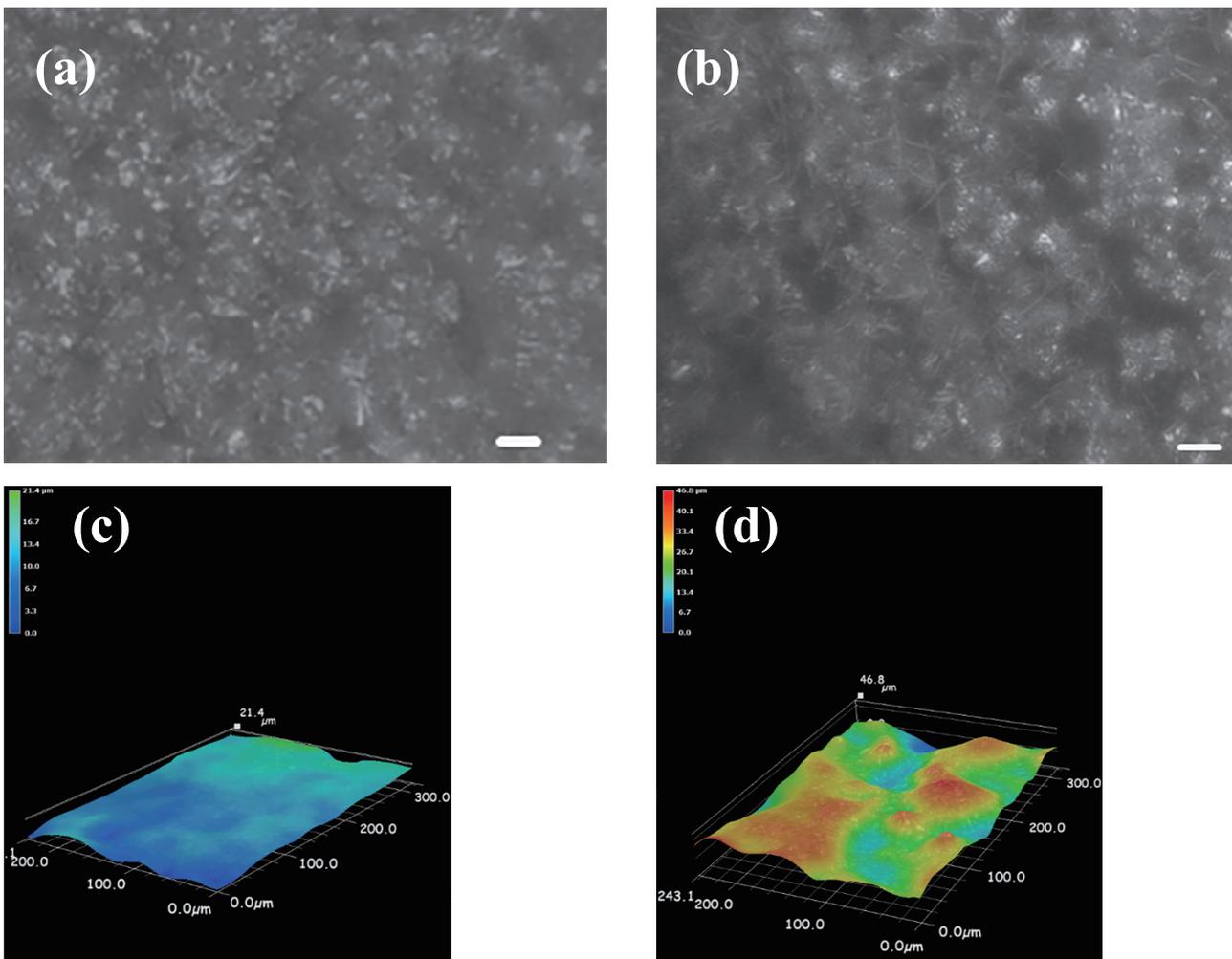


Fig. 10 Optical microscope images of dendrite deposition at a current density of 1 mA/cm² for 16.5 min through (a) ACS and (b) CCS. Focus stacked images for when (c) ACS and (d) CCS were used.

© The Electrochemical Society, Inc. 2022. All rights reserved. Except as provided under U.S. copyright law, this work may not be reproduced, resold, distributed, or modified without the express permission of The Electrochemical Society (ECS). The archival version of this work was published in J. Electrochem. Soc., 169, 020546 (2022).

う点について検討を実施した。評価は銅箔上でリチウム dendrait の溶解、析出を繰り返す試験（パルスサイクル試験）にて実施した。評価用セルは 2032 型コインセルを用い、電極には銅箔および金属リチウム箔、セパレータには ACS および CCS を使用した。試験はコインセル組み立てから 4 時間放置後、電流密度 1 mA/cm² で 5000 秒間充電してリチウムを析出させた後、電流密度 2 mA/cm²、カットオフ電圧 ±0.5 V、パルス幅 250 秒の条件で実施した。

Fig. 11 はパルスサイクル試験の結果である。溶解析出反応のカットオフ電圧（±0.5 V）に到達するまでの時間は ACS で 7.1 時間、CCS では 6 時間であり、CCS の方が早くカットオフ電圧に到達することが明らかになった。本パルスサイクル試験ではリチウム dendrait の溶解、析出を何度も繰り返しているが、析出したリチウム dendrait の一部は導通を維持することができず、反応に寄与しないリチウム（デッドリ

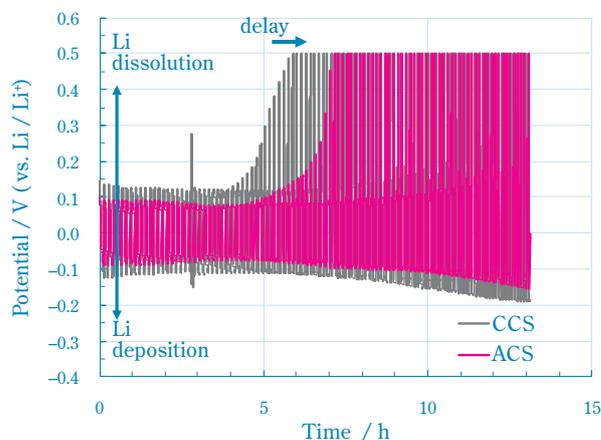


Fig. 11 The voltage behavior during pulse cycling with each separator
Created using data from cited reference 9).

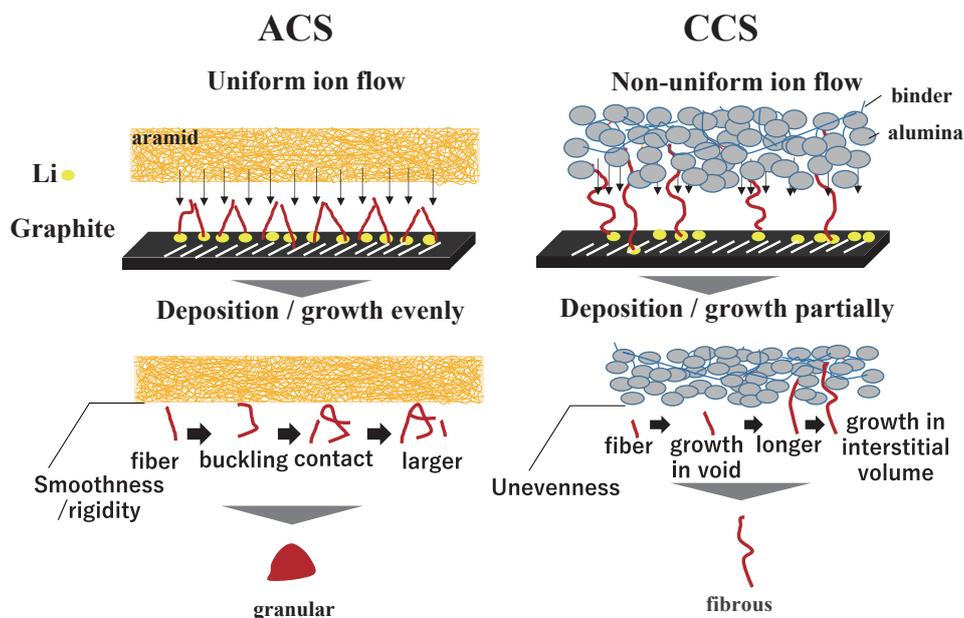


Fig. 12 Schematic diagram of estimated lithium dendrite deposition mechanism through ACS and CCS

© The Electrochemical Society, Inc. 2022. All rights reserved. Except as provided under U.S. copyright law, this work may not be reproduced, resold, distributed, or modified without the express permission of The Electrochemical Society (ECS). The archival version of this work was published in J. Electrochem. Soc., 169, 010536 (2022).

チウム) となり、抵抗上昇や容量低下の原因となる。CCSの場合はコーティング層の空隙が大きい^{くうげき}ため、空隙の間に繊維状の金属リチウムが発生しやすい^{くうげき}と考えられる。繊維状に発生したリチウムデンドライトは根元の部分から反応するため、折れてデッドリチウムとなりやすい可能性がある。ACSの場合はリチウムデンドライトが塊状に形成するため、先端が折れるようなことが起こりづらく、デッドリチウムを形成しづらいと考えられる。そのため充放電時の溶解、析出がスムーズに行われたことでパルスサイクル試験の結果が良くなったと推測される。このような機能は黒鉛負極でも有効であるが、リチウム金属を負極に用いた場合も有効であると考えられる。

リチウムデンドライト抑制におけるアラミドセパレータの機能

今回の検討によって、ACSはCCSと比較してリチウムデンドライトの析出形態が異なる点が多くなった。その機能はコーティング層の構造に由来すると考えられ、推定機構をFig. 12に示した。

ACSはコーティング層が非常に緻密で均一な構造を持っていることから、イオンが均一に通過し、面内のリチウムデンドライト析出反応が均一に起こると推測される。また、リチウムデンドライトが成長した場合でも、それらは緻密で平滑なアラミド層を通り抜けることができず、折れ曲がって黒鉛上に塊状のリチウムデンドライトを形成したと考えられる。

一方、CCSのコーティング層は非常に粗な構造を持っており、イオンの流れが不均一であるため局所的に反応が進みやすいと考えられる。それに加えてコーティング層の空隙が大きい^{くうげき}ことから、コーティング層の内部でもリチウムデンドライトの成長が起こりやすいと推測される。

リチウムデンドライトの問題は正負極を短絡させることにあるので、セパレータの厚み方向に繊維状にリチウムデンドライトが成長しやすいCCSよりも、塊状になってリチウムデンドライトの成長を抑制できるACSの方が、短絡防止の観点で高い機能があると推測される。

謝辞

本研究において多くのご支援を頂いた安部研究室の皆さま、ならびに物質エネルギー化学専攻の先生方に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) M. Armand *et al.*, J. Power Sources, 479, 228708 (2020).
- 2) J. Jang *et al.*, Materials, 13, 4625 (2020).
- 3) Y. Xiang *et al.*, ChemSusChem, 9, 3023 (2016).
- 4) H. Lee *et al.*, Energy Environ. Sci., 7, 3857 (2014).
- 5) P. V. Chombo and Y. Laonual, J. Power Sources, 478, 228649 (2020).

6) K. Kobayashi, Phys. Rev. B 48, 1757 (1993).

7) T. Ishii *et al.*, Carbon, 125, 146 (2017).

8) Y. Yamada *et al.*, Langmuir, 26(18), 1499 (2010).

9) I. Arise *et al.*, J. Electrochem. Soc., 169, 010536 (2022).

PROFILE



有瀬 一郎
Ichiro ARISE

住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
主任研究員 博士（工学）
（現所属：情報電子化学品研究所）



宮崎 晃平
Kohei MIYAZAKI

京都大学
大学院 工学研究科
物質エネルギー化学専攻
准教授 博士（工学）



大関 朋彰
Tomoaki OZEKI

住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
主任研究員



安部 武志
Takeshi ABE

京都大学
大学院 工学研究科
物質エネルギー化学専攻
教授 博士（工学）



宮原 雄人
Yuto MIYAHARA

京都大学
大学院 工学研究科
物質エネルギー化学専攻
助教 博士（工学）