

リチウムイオン電池の負極材の圧縮試験

大矢 知佳

ユーザーベネフィット

- ◆ 負極材の粒子を一粒ずつ圧縮試験を行い、変形強度を算出できます。
- ◆ 分析者の経験値によらず、粒子単体の物理的特性を正しく解析することに役立ちます。
- ◆ 負極材の新規材料開発に向けた、強度評価の指標の一つとなります。

■はじめに

リチウムイオン電池はリチウムイオン (Li⁺) が活物質の構造内から脱離・挿入することで電池の充電および放電が生じる蓄電池です。近年、リチウムイオン電池の用途は飛躍的に拡大しており、高容量化、長寿命化、低コスト化、安全性向上に向けた研究が盛んに行われています。リチウムイオン電池の主な材料は、正極、負極、セパレータ、電解液に分けられ、なかでも電極の主要構成材料である活物質は性能向上における重要な要素となっています。

近年、負極材にはシリコンや金属酸化物の活用が検討されています。シリコン系負極材は従来の炭素系負極材より理論容量が高く、リチウムイオン電池の高容量化が期待される一方で、充放電に伴い体積膨張が生じやすく、炭素系負極材に比べ電池自体の劣化が早くなるという課題があります。

このように負極材の性能向上には、新たな材料の物性評価が求められます。本報では、物理特性の定量評価の一例として、圧縮試験で変形強度^{*1}を測定した事例を紹介します。微小圧縮試験機MCT-510は微小なサンプルの圧縮試験に適しており、柔軟な試料である負極材にも適用可能です。高精度な変位検出と試験力測定により、変形強度について定量的な評価を実現します。

*1 変形強度

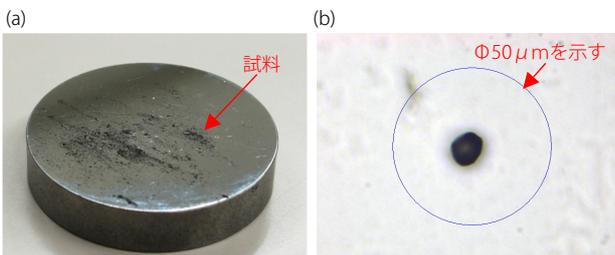
JIS Z 8844(微小粒子の破壊強度及び変形強度の測定方法)で定義されている強度で、本書の式(1)の計算によって求められます。

■ 試料

表1に本試験に使用した試料情報、図1に試料画像を示します。試料台に薬さじで負極材を散布させると、図1(b)のように粒子一粒ずつを装置付属の顕微鏡下で確認できます。

表1 試料情報

装置	: 負極材3種 (負極材a、負極材b、負極材c)
材質	: 炭素 (グラファイト)
粒子径	: 10~15 μm



提供: 株式会社ダイネンマテリアル

図1 試料画像

(a)試料台に散布した様子 (b)400倍の顕微鏡下で確認した粒子

■ 試験条件

図2に装置外観と試験の模式図、表2に試験条件を示します。MCT-510では粒子一粒ずつの圧縮試験を実施でき、サイド観察キットを用いることで圧縮の様子を動画で確認できます。

今回使用した負極材は黒鉛であるためやわらかく、粒子に接触し圧縮試験が開始する点を正しく認識することが困難なサンプルでした。これを解消するため、軟質測定モード^{*2}を用いました。以下に変形強度の算出式を示します。

$$\sigma_{10\%} = \frac{F_{10\%}}{A} \dots (1)$$

$$A = \frac{\pi d^2}{4}$$

$\sigma_{10\%}$: 粒子径の10%の圧縮変位に対する変形強度 [Pa]

$F_{10\%}$: 粒子径の10%の圧縮変位に対する試験力 [N]

A : 代表面積 [m²]

(圧縮前に計測した粒子径によって求めた相当円の面積)

d : 粒子径 [m]

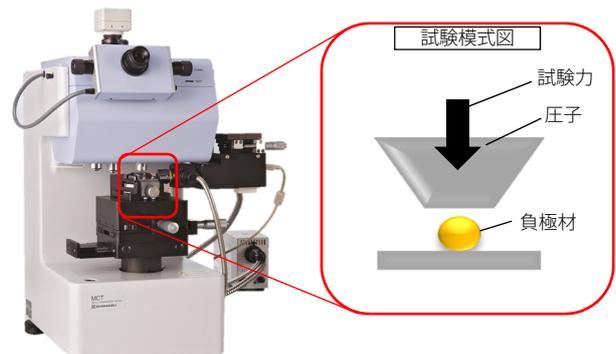


図2 装置外観と試験の模式図

表2 試験条件

試験機	微小圧縮試験機MCT-510、 サイド観察キット、測長キット
上部加圧圧子 (μm)	Φ50
試験モード	軟質測定モード
試験力 (mN)	10
負荷速度 (mN/sec)	0.2231
測定回数 (回)	10

*2 軟質測定モード

標準の測定モードでは圧子がサンプルと接触した点を自動的に認識し圧縮試験が開始され測定ができますが、軟質なサンプルでは接触した点を正しく認識することが困難です。軟質測定モードでは試料に接触する前から設定試験力へ到達するまですべての変位-試験力データを収集するため、圧縮を開始した時点が不明瞭な場合でも、試験中の変位-試験力データを正確に得ることが可能です。

■試験結果

表3に試験結果(平均値)、図3試験結果(変形強度各5点)、図4に試験力-変位グラフを示します。本試験ではより球形な粒子を選び、10回ずつ測定後、中央値に近い5点で評価しました。図4より明確な破壊点が見出されなかったため、粒子径の10%変形時の試験力から変形強度 $\sigma_{10\%}$ を算出し、比較の基準としました。それぞれの変形強度の順は以下の通りとなり、各試料間で明確な差が見られました。

負極材c > 負極材a > 負極材b

各試料は表面状態が異なり、負極材cは炭素被覆系、負極材bは未被覆であり、変形強度に差異が見られ、各試料の特徴をとらえています。

図5に負極材aの圧縮中画像と対応する試験力-変位グラフを示します。サイド観察キットを用いると、試験力-変位グラフで示す各点の動きと圧縮試験中の動画を対応させることができます。各図は試験中にサイド観察キットを用いて撮影した動画から抜粋した画像で、試験力-変位グラフ中の赤点は各図における試験力と変位を示しています。(1)から(4)は粒子が圧縮されている様子を時系列順に示しており、約0.84~3.62Nで粒子が大きく変形していることがわかります。

表3 試験結果(平均値)

サンプル	負極材a	負極材b	負極材c
平均径 [μm]	13.32	12.54	13.11
変形強度 $\sigma_{10\%}$ [MPa]	7.29	3.04	13.66

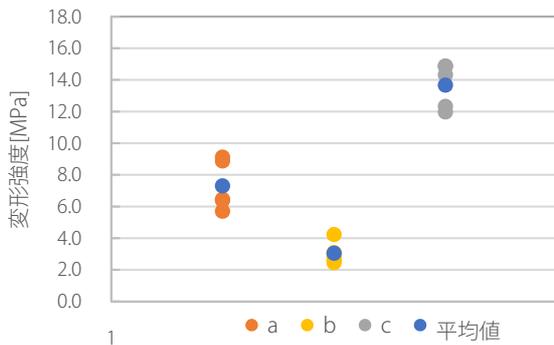


図3 試験結果(変形強度各5点)

■まとめ

本報は、力学的評価の一つである変形強度を利用し負極材の定量的な評価例を紹介しました。粉体粒子の圧縮試験として、ある一定量を容器に入れ全量を圧縮する方法もありますが、本試験方法では一粒ずつ粒子を圧縮するため、粒子ごとの強度差が明確になります。今回MCT-510を使用して圧縮試験を実施することで、負極材の材質による強度の差異を粒子1粒の単位で検出でき、今後負極材の品質向上への応用が期待できます。微小圧縮試験機MCT-510は負極材のみならず正極材などの微小粒子の評価に有用な試験機です。

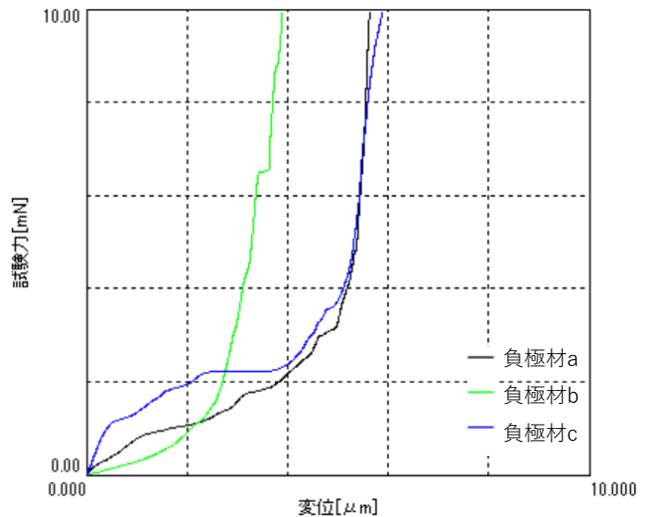
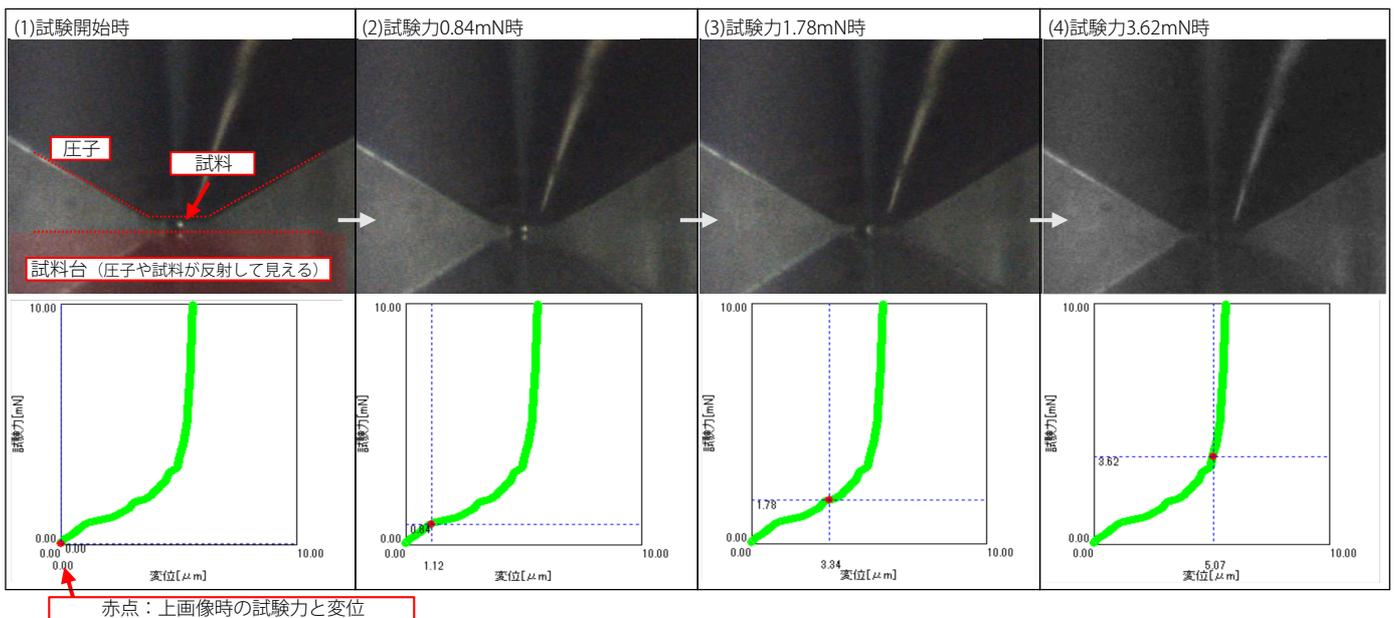


図4 試験力-変位グラフ



赤点：上画像時の試験力と変位

図5 負極材aの圧縮中画像と対応する試験力-変位グラフ

MCTは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00142-JP 初版発行：2021年3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>
閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club に登録してください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

© Shimadzu Corporation, 2021