

全固体リチウムイオン電池固体電解質の機械的特性評価

大城 真愛、飯田 栄治、宮本 文司

ユーザーベネフィット

- ◆ ISO規格で規定された評価方法で試料の硬さおよび材料パラメータを測定できます。
- ◆ 押し込み弾性率を実測することができます。
- ◆ 全固体電池の充放電に伴う体積変化の課題に関する検討に役立ちます。

はじめに

カーボンニュートラルやモビリティの電動化を目指す施策により蓄電池のさらなる性能向上が求められています。電解質部分が固体である全固体リチウムイオン電池は、その安全性、高エネルギー密度の可能性、長寿命などの特長から次世代の蓄電池として実用化が進められています。

実用化への課題のなかには、充放電時のリチウムイオンの挿入・脱着による活物質の体積変化があります。

体積変化により、活物質を含む電極合材層では各電極材料の界面が破壊され、電気化学反応場のはく離やイオン・電子伝導経路の断絶、電極層・電解質層間ではく離が生じ、結果として性能劣化につながります(図1)。

これを解決する方法のひとつとして、電極合材層への応力緩和剤の添加があります。電極合材層に応力緩和剤を添加し、機械的特性値を変化させることで、界面における接合状態の維持・改善が期待できます。

本稿では、応力緩和剤を添加した合材層の機械的特性値の定量評価例として、ISO14577-1に規定されているマルテンス硬さや押し込み弾性率を測定した事例を紹介し、ダイナミック超微小硬度計DUHシリーズはISO規格に対応した微小材料の測定が可能です。

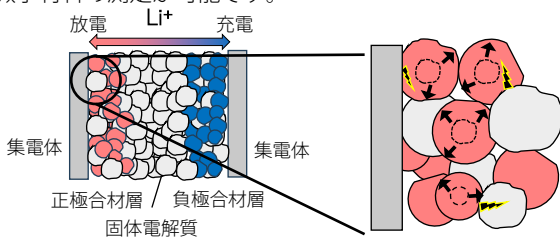


図1 全固体電池内部模式図と放電時の電極合材層劣化の模式図

ISO14577-1について

ISO14577-1は試料に圧子を押し込む際の試験力と押し込み深さをもとに、硬さや機械的特性値を算出するための評価方法に関する規格です¹⁾。図2にISO14577-1による測定の模式図を示します。三角すいなどの形状をした圧子を指定した試験力で試料表面に押し込みます。その時の圧子の押し込み深さを測定します。

測定によって得られる試験力-深さグラフを図3に示します。指定した試験力まで力を加える負荷過程とその試験力を除く除荷過程があります。この規格により規定されるマルテンス硬さ（三角すい圧子の場合HM）は、試験力が負荷された状態で測定される硬さで、最大試験力 F_{max} とその時の押し込み深さ h_{max} より計算されるくぼみの表面積から求めます。弾性変形と塑性変形の両方を含んだ硬さ、と表現することができます。

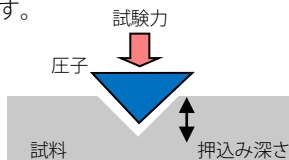


図2 測定模式図

押し込み弾性率(E_T)は除荷過程の接線の傾きなどから求めることができ、ヤング率に相当する、と規定されています。算出には試料のポアソン比を必要とします。その他、この規格では塑性領域の硬さである押し込み硬さ、測定における総仕事に対する弾性部の比を表す押し込み仕事率(η_{IT})、押し込みクリープ(C_{IT})、換算ビッカース硬さなども算出することができます。

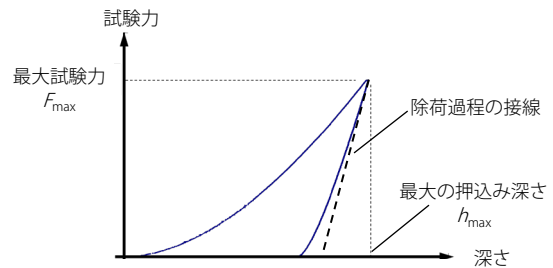


図3 試験力-深さグラフ

測定試料

表1に本測定に使用した試料情報を、図4に試料画像を示します。試料は酸化物系固体電解質 $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ (LLZT)に応力緩和剤として、それぞれホウ酸リチウム(Li_3BO_3)、炭酸リチウム(Li_2CO_3)を添加し、通電焼結にて作製しました。試料表面に水酸化物や炭酸塩などが析出しやすいため、適宜研磨して測定を行いました。

表1 試料情報	
試料	: 酸化物系固体電池電解質3種 応力緩和剤非添加 ホウ酸リチウム添加 炭酸リチウム添加
結晶構造	: ガーネット型
大きさ	: 10 mm程度
厚み	: 1 mm程度

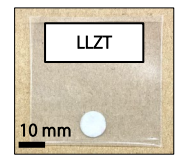


図4 試料画像

測定条件

測定はダイナミック超微小硬度計DUH-210を用いました。表2に測定条件、図5に装置外観を示します。

表2 測定条件	
試験機	: DUH-210
圧子	: バーコピッチ圧子
試験モード	: 負荷・除荷試験
試験力	: 500 mN
負荷速度	: 51.9 mN/sec
測定回数	: 10点



図5 DUH™-210

■測定結果

図6に応力緩和剤非添加試料の試験力-深さグラフ（ばらつきがみられるため、中央値付近5回分）と測定後の試料表面画像（対物レンズ40倍）を示します。同様に、図7にホウ酸リチウム添加試料の測定結果を、図8に炭酸リチウム添加試料の測定結果を示します。得られた結果を表3に示します。押し込み弾性率の算出に必要なポアソン比は0.3としました²⁾。固体電解質に応力緩和剤を添加すると、マルテンズ硬さ、押し込み弾性率共に低下しました。

弾性定数からのシミュレーション結果では、同様のガーネット型構造を持つLLZTは150 GPa、応力緩和剤であるホウ酸リチウムは100~110 GPa程度、炭酸リチウムは50~80 GPa程度でした³⁾。本測定により、固体電解質に応力緩和剤を添加すると実際に弾性率が低下することを確認できました。

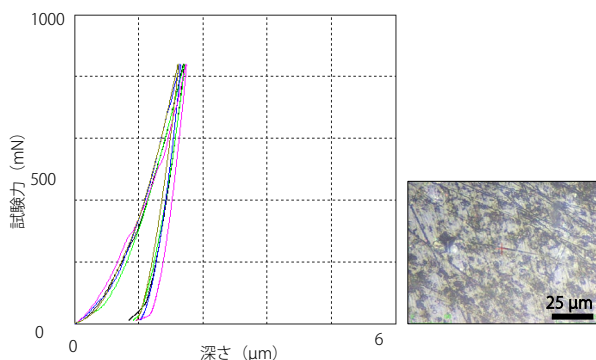


図6 応力緩和剤非添加試料の試験結果
左：試験力-深さグラフ 右：試料表面画像

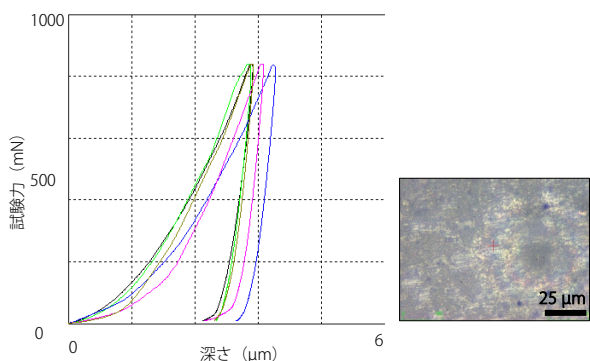


図7 ホウ酸リチウム添加試料の試験結果
左：試験力-深さグラフ 右：試料表面画像

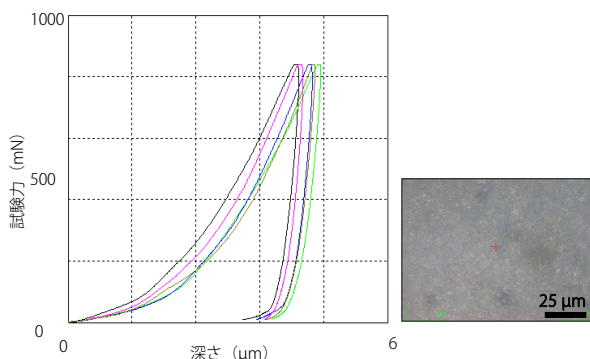


図8 炭酸リチウム添加試料の試験結果
左：試験力-深さグラフ 右：試料表面画像

また、図9にマルテンズ硬さを横軸、押し込み弾性率を縦軸として全10回分の測定結果をプロットしました。押し込み弾性率のみで比較すると、ホウ酸リチウム添加試料と炭酸リチウム添加試料の違いは明確ではありませんが、評価軸にマルテンズ硬さを加えることで、試料間のグループ分けが容易になります。

表3 測定結果（全10回の平均値、ポアソン比は0.3²⁾）

	h_{max} [μm]	HM [N/mm ²]	E_{IT} [GPa]	η_{IT} [%]
応力緩和剤非添加	2.03	4513.8	102.7	43.8
ホウ酸リチウム添加	3.50	1610.1	71.0	20.5
炭酸リチウム添加	4.64	912.7	69.4	16.1

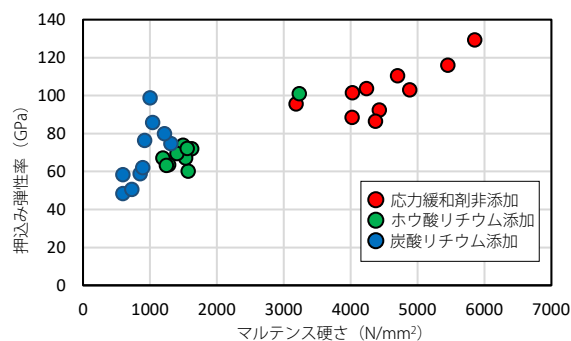


図9 マルテンズ硬さ-押し込み弾性率プロット

■まとめ

応力緩和剤を添加した酸化物系固体電解質をDUHシリーズにて測定し、得られたマルテンズ硬さを含む機械的特性値を評価しました。結果として、応力緩和剤を固体電解質に添加することにより、マルテンズ硬さと押し込み弾性率の両方が低下しました。

固体電解質やそれを含む電極合材層の機械的特性値は、酸化物系、硫化物系に関わらず、充放電時の体積変化による各界面状態の最適化検討に重要な情報です。

本測定は、固体電解質の機械的特性値を簡便に実測定できることから、全固体リチウムイオン電池の実用化に向けた課題の解決につながることを期待されます。

<謝辞>

本稿の作成にあたり、長崎大学山田博俊准教授には、試料のご提供含め多大なるご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。

<参考文献>

- 1) ISO14577-1 Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters — Part 1: Test method Annex A Materials parameters determined from the force/indentation depth data set
- 2) A. Sakuda, A. Hayashi, Y. Takigawa, K.Higashi, M. Tatsumisago, Journal of the Ceramic Society of Japan 121 [11] 946-949 (2013)
- 3) ELATE:Elastic tensor analysis
<https://progs.coudert.name/elate>

DUHは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

▶ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ プラスチック硬さ測定アナライザー (DUH-210)

関連分野

▶ 電気・電子

▶ リチウムイオン電池

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ