

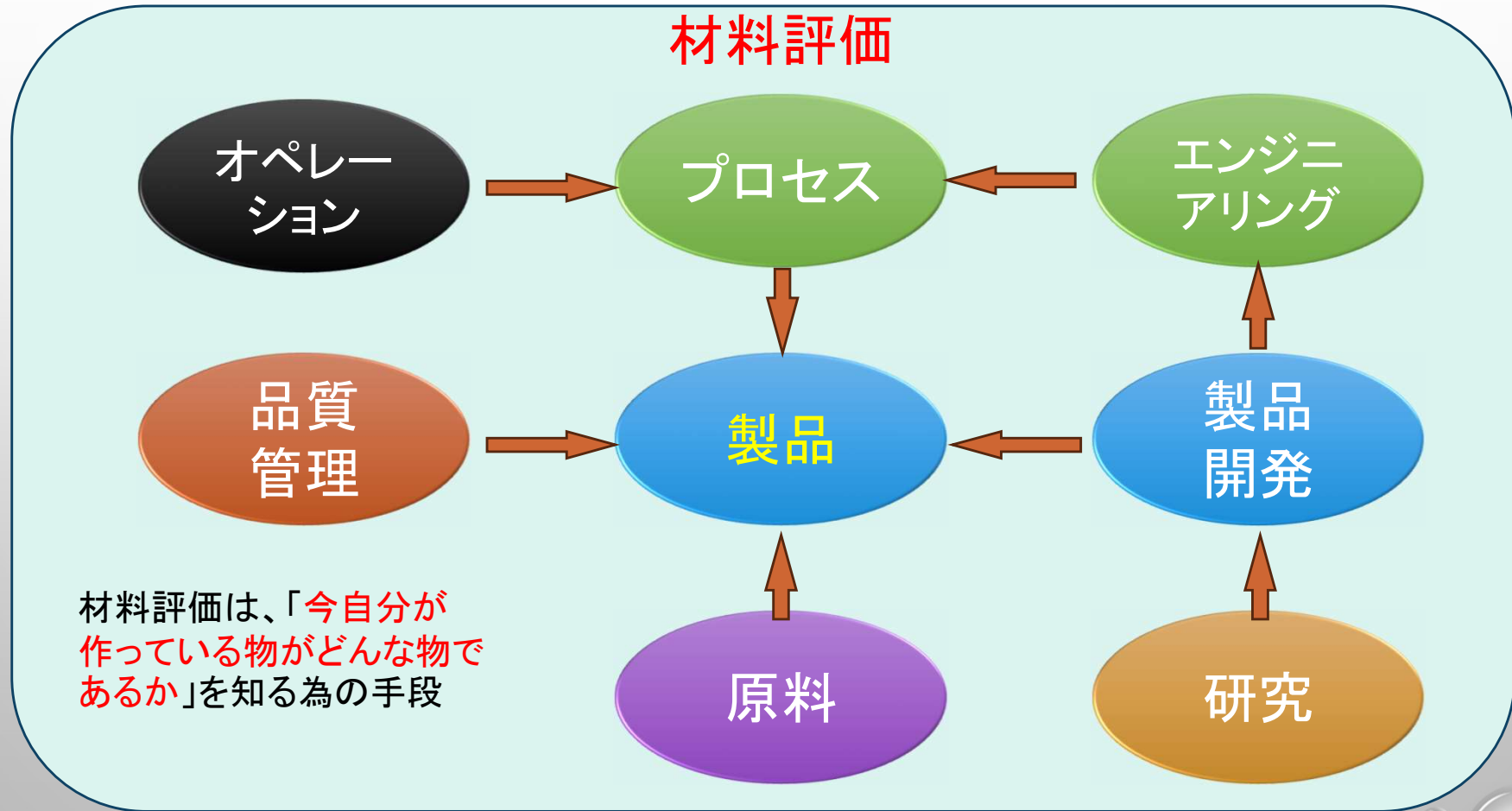
リチウムイオン電池の材料評価 ～粉体と液体、その評価方法～

鈴木孝典／コンサルタント

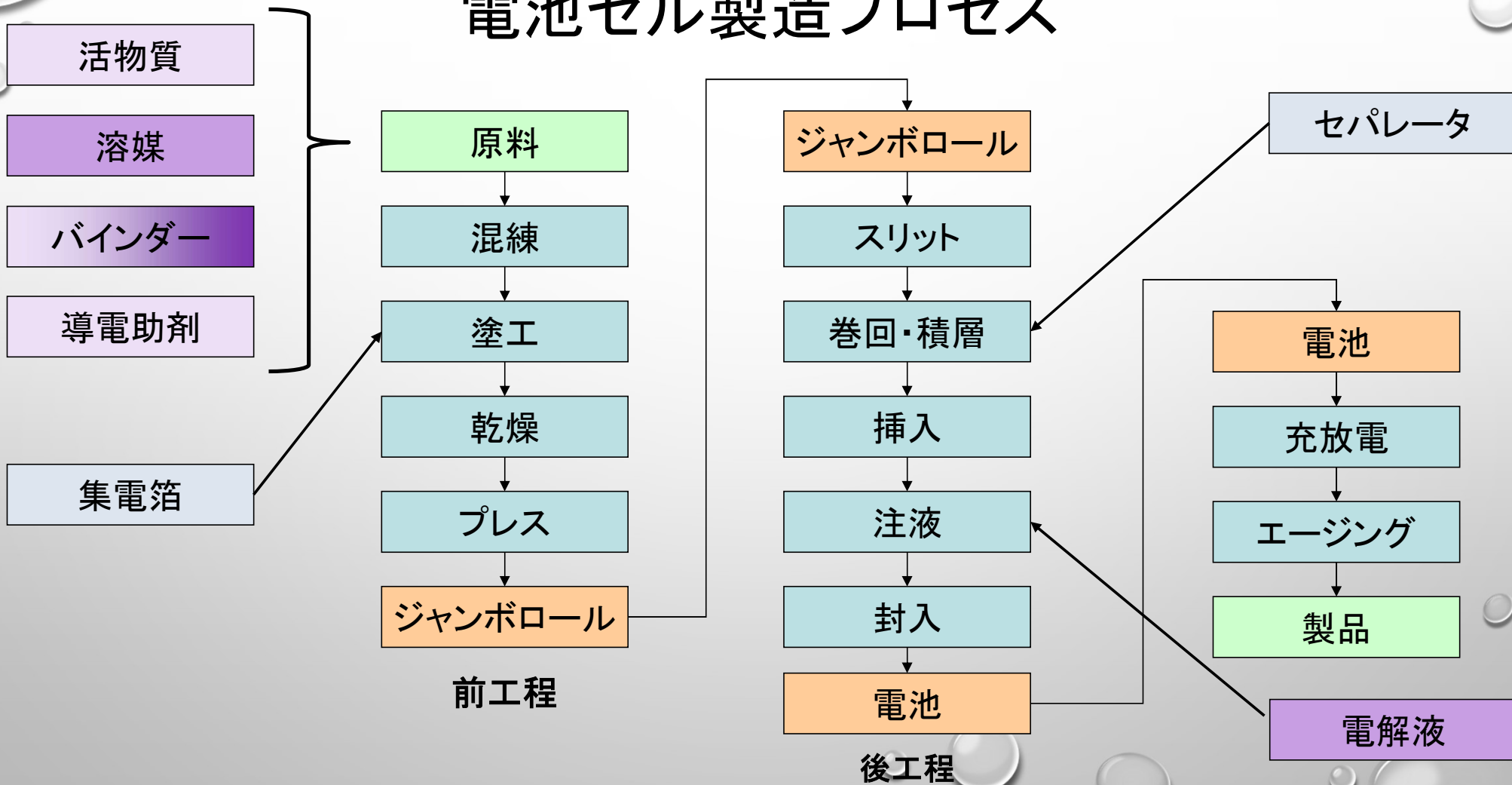
株式会社スズキ・マテリアル・テクノロジー・アンド・コンサルティング

(9, Jun., 2023)

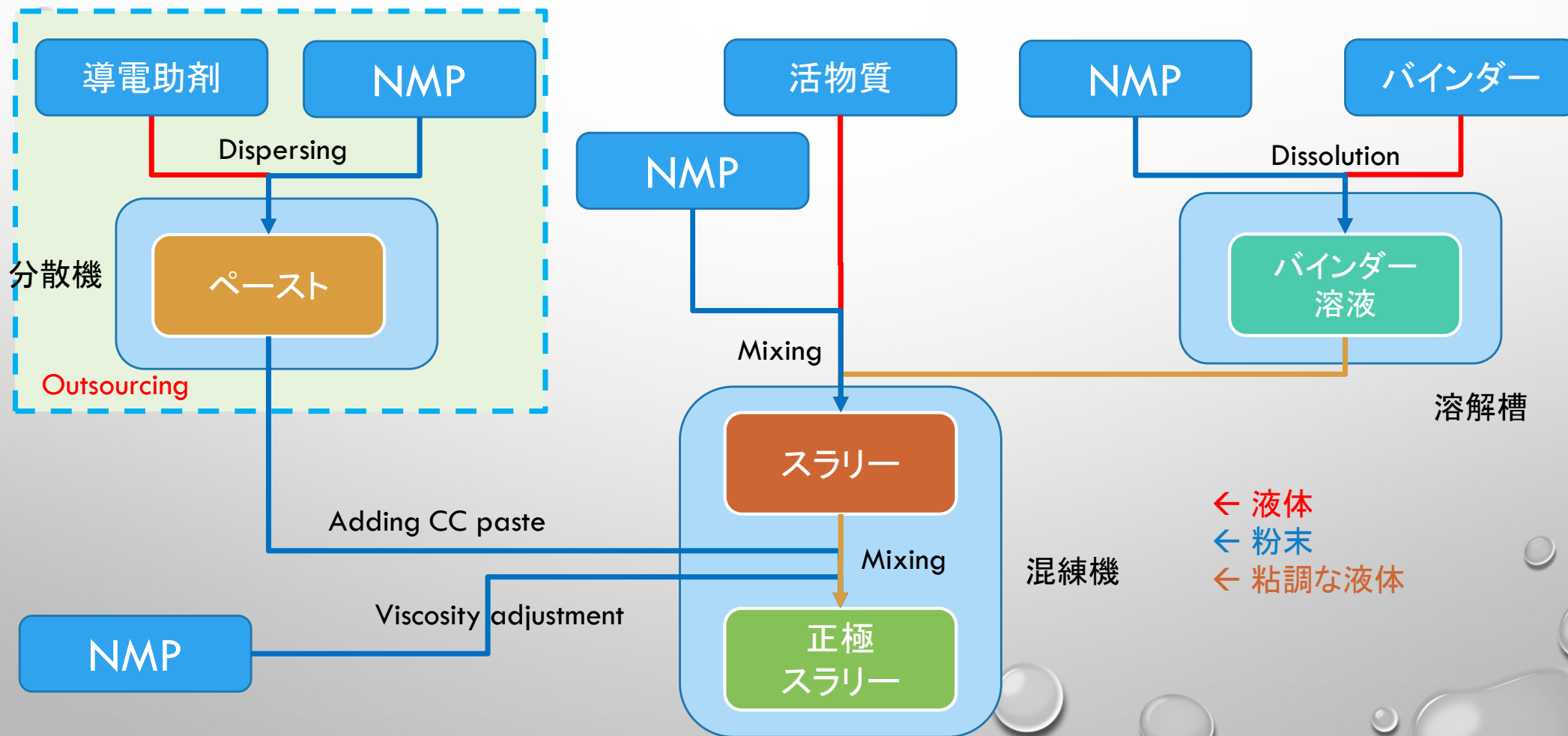
材料評価の位置づけ



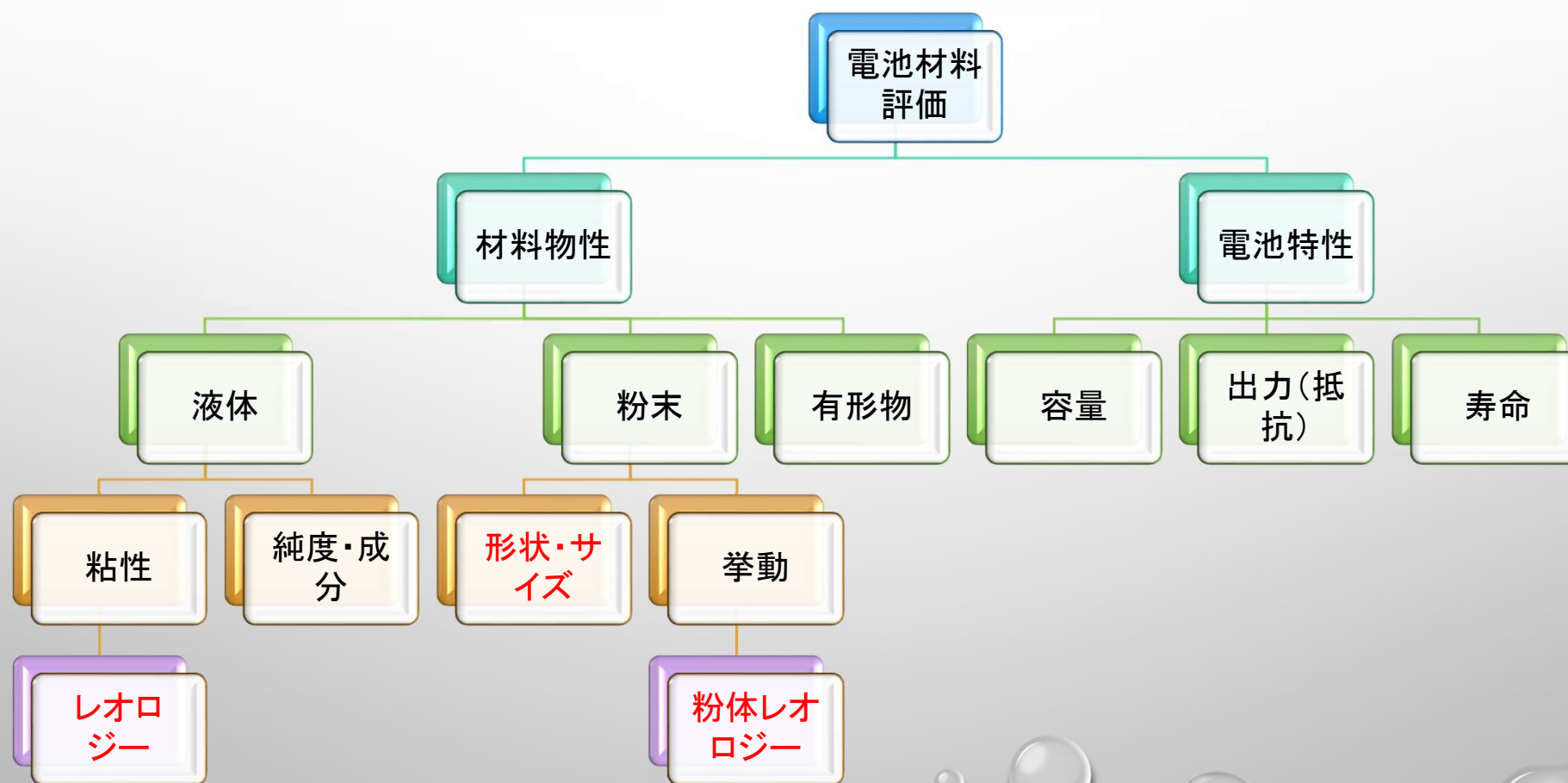
電池セル製造プロセス



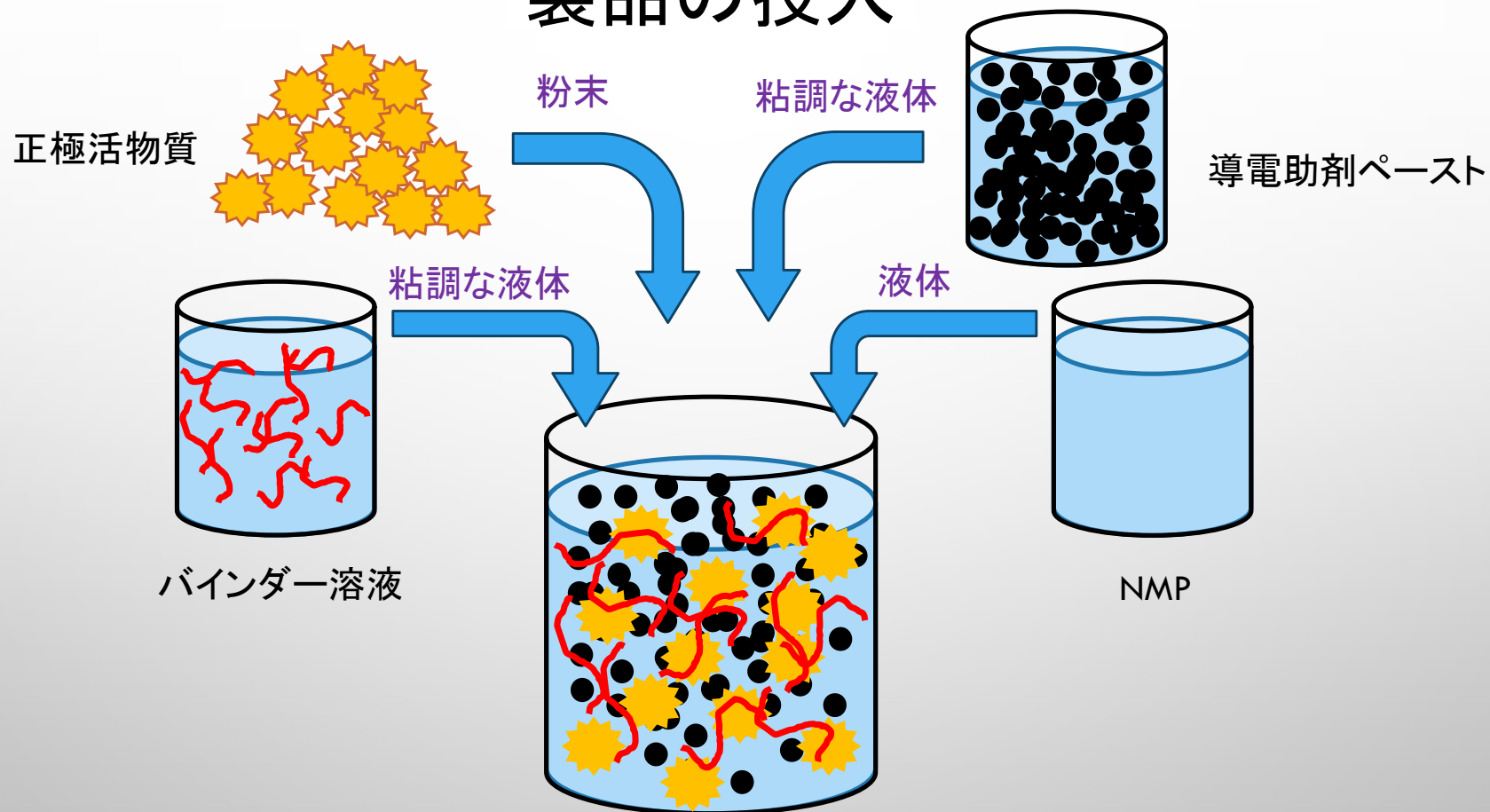
正極スラリーの製造プロセス(ブロック図)



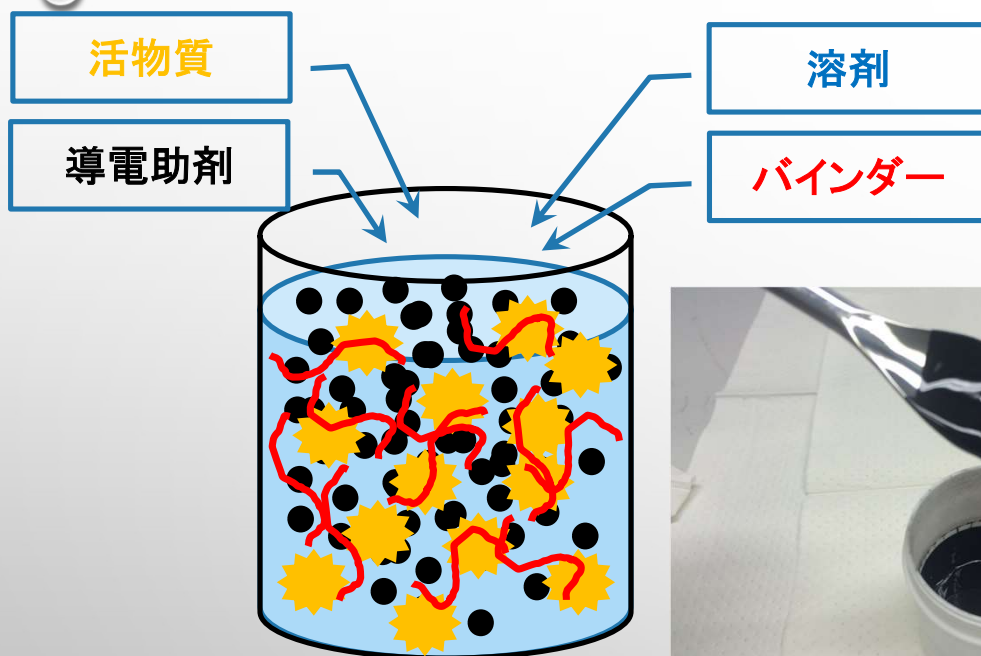
材料評価の種別



製品の投入



混練工程



技術情報協会 鈴木孝典「リチウムイオン電池や全固体電池におけるバインダーの概要、役割について」17, Feb., 2020



プラネタリーミキサー
浅田鉄工所Webサイトより

<http://www.asadatekko.co.jp/products/mixer/planetarymixer.html>



栗本鐵工所社 Webサイトより
<http://www.kurimoto.co.jp/product/item/07pw/580.php>

リチウムイオン電池原料の形態

- **液体** (比較的 low 粘度)
 - 溶剤
 - SBR
- **粘調な液体**
 - 電解液 (溶液)
 - PVDF 溶液、(CMC 溶液)
 - 導電ペースト
- **粉末**
 - 正負極活物質
 - 導電助剤
 - PVDF、CMC
- **その他 (有形物)**
 - フィルム
 - 箔

各材料の供給形態と評価項目

材料名	材質(例)	形状	電池性能以外でプロセス上重要な性状項目
正極活物質	LCO, NCM,	粉末	粒子形状、粒度分布、平均粒径、安息角、流動性、かさ比重、SSA
負極活物質	黒鉛、HC、LTO、Si	粉末	粒子形状、粒度分布、平均粒径、安息角、流動性、かさ比重、SSA
溶剤	NMP、水	液体	粘度、比重、純度
導電助剤	AB、VGCF、CNT	粉末	粒子形状、粒度分布、平均粒径、安息角、流動性、かさ比重
	導電助剤＋溶剤	分散液	粘度、比重、剪断速度依存性
正極バインダー	PVDF	粉末	粒子形状、粒度分布、平均粒径、安息角、流動性、かさ比重
	PVDF＋溶剤	溶液	粘度、比重、剪断速度依存性
負極バインダー	SBR	分散液	粘度、比重
	CMC	粉末	粒子形状、粒度分布、平均粒径、安息角、流動性、かさ比重
集電箔	Al、Cu	箔	引っ張り強さ、平滑性、厚さ
セパレータ	PO	フィルム	引っ張り強さ、厚さ
電解液	溶剤＋塩	溶液	粘度、比重、水分

直接評価と代替指標

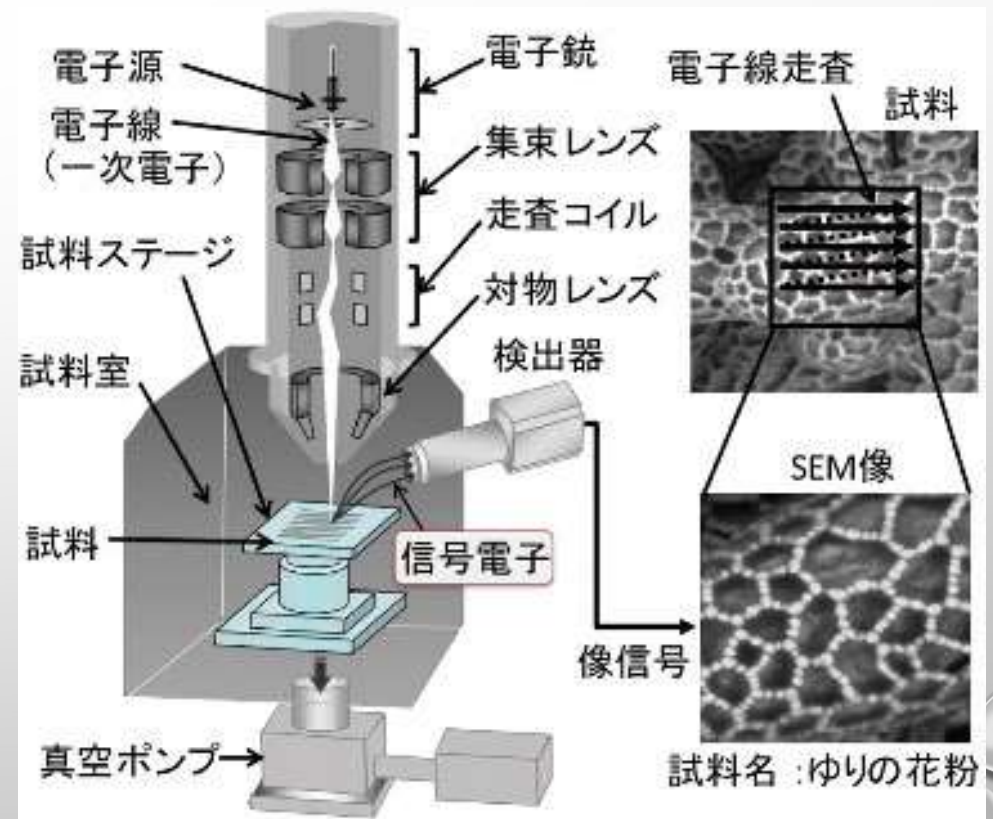
ターゲット	直接測定	代替指標		
粒子形状	SEM観察	流動性	かさ密度	球形度
粒度分布、サイズ	粒度分布	かさ密度	タップ密度	
粒子の挙動	—	安息角	粒度分布	流動性
粒子内部構造	細孔径分布	吸油量	比表面積	比重
比表面積	比表面積	吸油量		
純度、不純物	ガスクロ	比重	水分量	イオンクロマト
比重	比重	組成比	水分量	
粘度	粘度	レオロジー (Flow)	沈降速度	
分子量	分子量 (GPC)	溶液粘度	融点	溶融粘度
強度	強度 (引張、曲げ)	分子量	溶融粘度	
寸法	寸法	強度		
分散状態	光学的観察?	レオロジー	インピーダンス	電極抵抗など

粉末の材料評価

- 粒子形状
- 平均粒径・粒度分布
- 安息角
- 粉体の流動性(レオロジー)
- かさ比重
- タップ密度
- 比表面積
- 吸油量

粒子形状観察

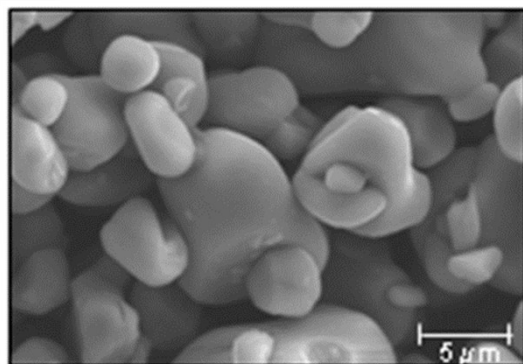
- 装置：走査電子顕微鏡 SEM (Scanning electron microscope)
- 電子線を試料に当てて表面を観察する装置
- 最近では画像処理ソフトと共に使用され球形度などの形状因子も測定できる



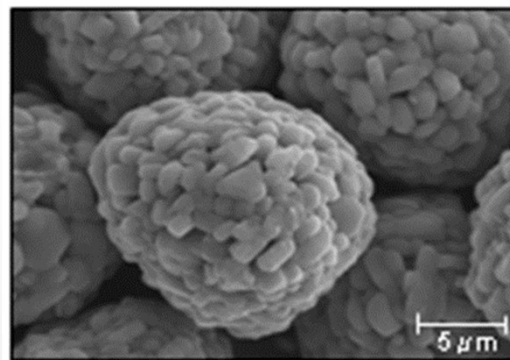
JAIMA「走査電子顕微鏡(SEM)の原理と応用」
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/em/sem/>

正極材料のSEM写真

LCO (コバルト系)



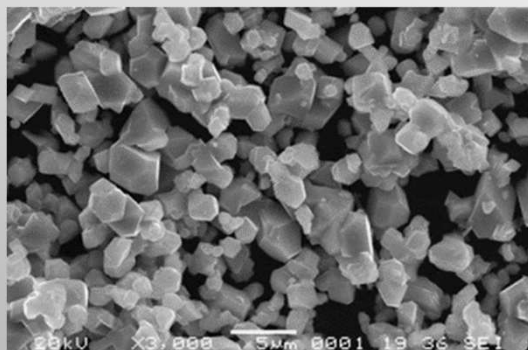
NCM (三元系)



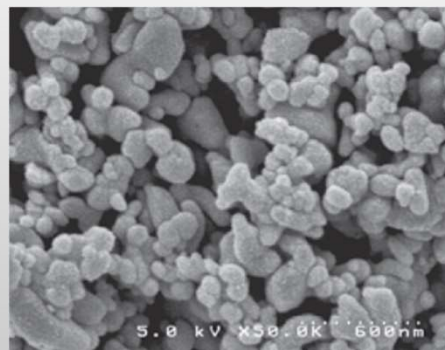
NCA (NCA系)



LMO (スピネルマンガン系)

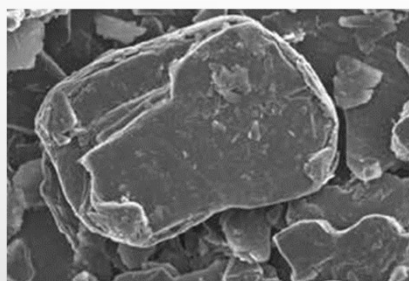


LFP (鉄オリビン系)



負極材料のSEM写真

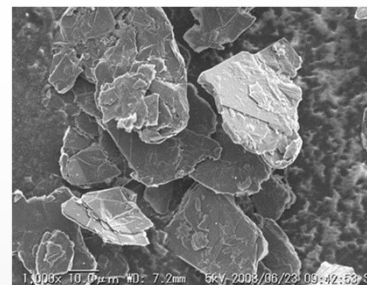
グラファイト (人造黒鉛系)



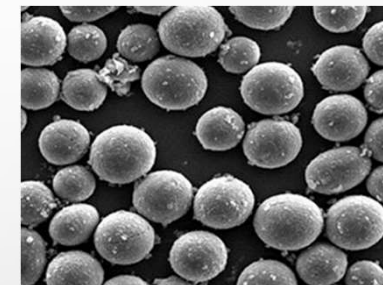
グラファイト (球状天然黒鉛)



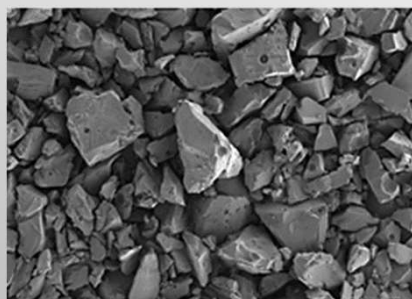
(鱗片状天然黒鉛)



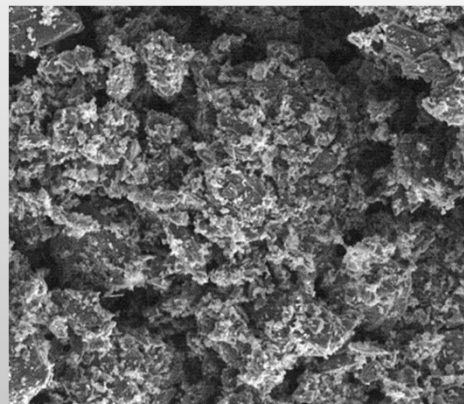
MCMB (メソフェーズカーボン)



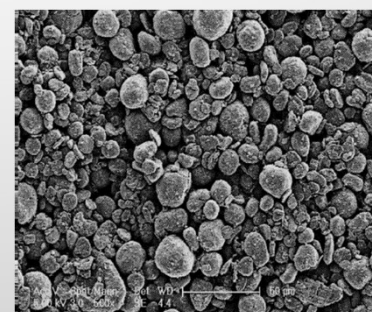
HC (ハードカーボン)



Si系



LTO

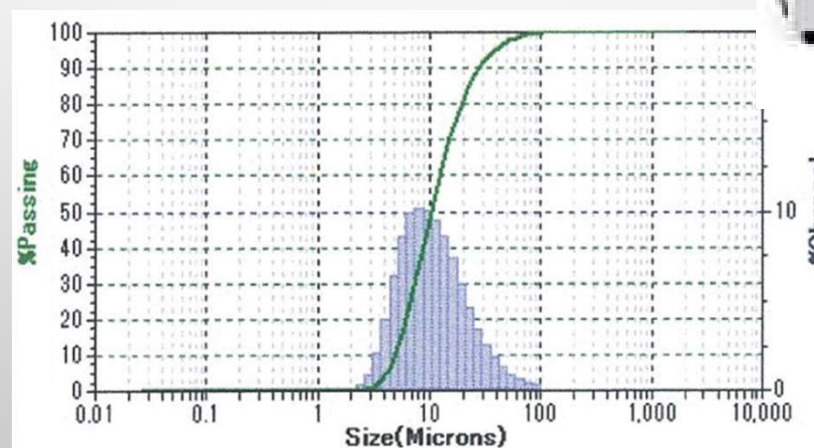


平均粒径・粒度分布

- 装置: レーザー回折/散乱 粒径分布測定機

Laser diffraction/scattering type “particle size distribution analyzer”

- ◆ 平均粒径 (D50)
- ◆ 粒度分布
- ◆ 粗粒子含有率
- ◆ 微粒子含有率



Second particle distribution of Homo-polymer
From ARKEMA technical data sheet

島津製作所 SALD-2300
<https://www.an.shimadzu.co.jp/products/particle-size-analysis/particle-size-analyzer/sald-2300/index.html>

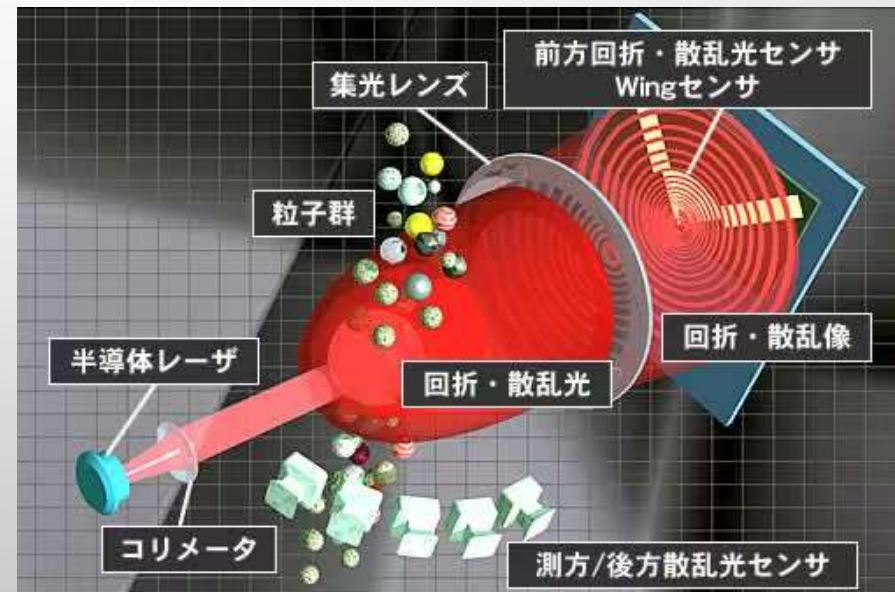
粒度分布測定原理

レーザー回折・散乱式

- レーザー光照射による回折・散乱光分布パターンによる粒度測定
- 径の異なる粒子のレーザー回折・光散乱がそのサイズによって変化する事を利用
- 比較的容易に粒度分布を測定出来る

島津製作所HP「レーザー回折・散乱光による
粒度分布測定」より

<https://www.an.shimadzu.co.jp/service-support/technical-support/analysis-basics/powder/lecture/middle/m01-2/index.html>

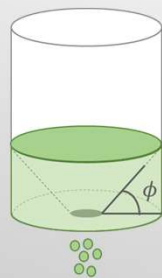


安息角

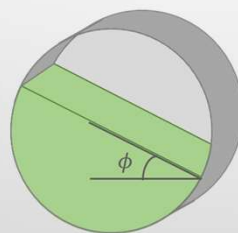
- 装置: 安息角測定装置
 - ✓ 注入法
 - ✓ 排出法
 - ✓ 傾斜法
- 粉体の流動性を示す指標として使用される



注入法



排出法



傾斜法

構造計画研究所【粉体】Vol. 6 安息角

https://www.sbd.jp/column/powder_vol6_angle_of_repose.html



セイシン企業 動的安息角測定装置「DAR-100」

<https://www.betterseishin.co.jp/product/measurement/dar-100/>

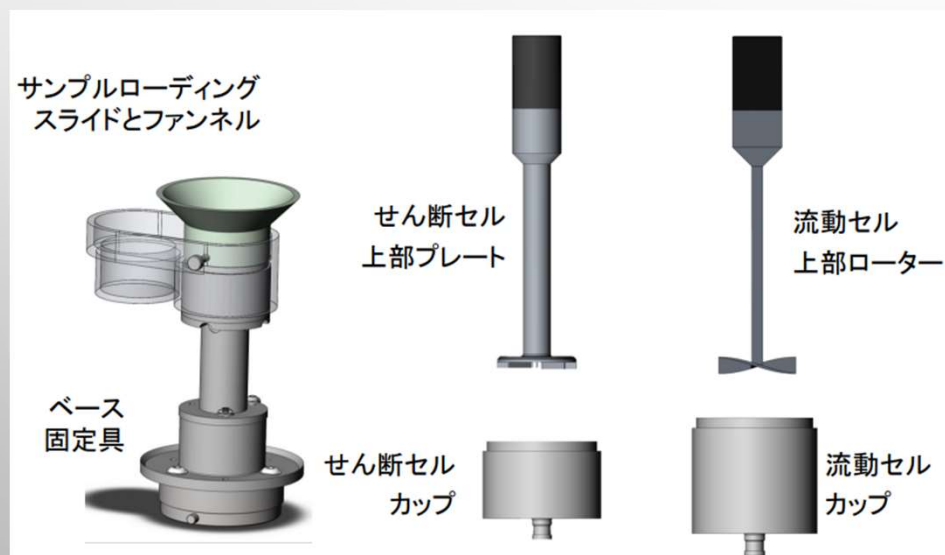


マツボー 動的安息角自動評価装置

<https://www.matsubo.co.jp/product/granuheap/>

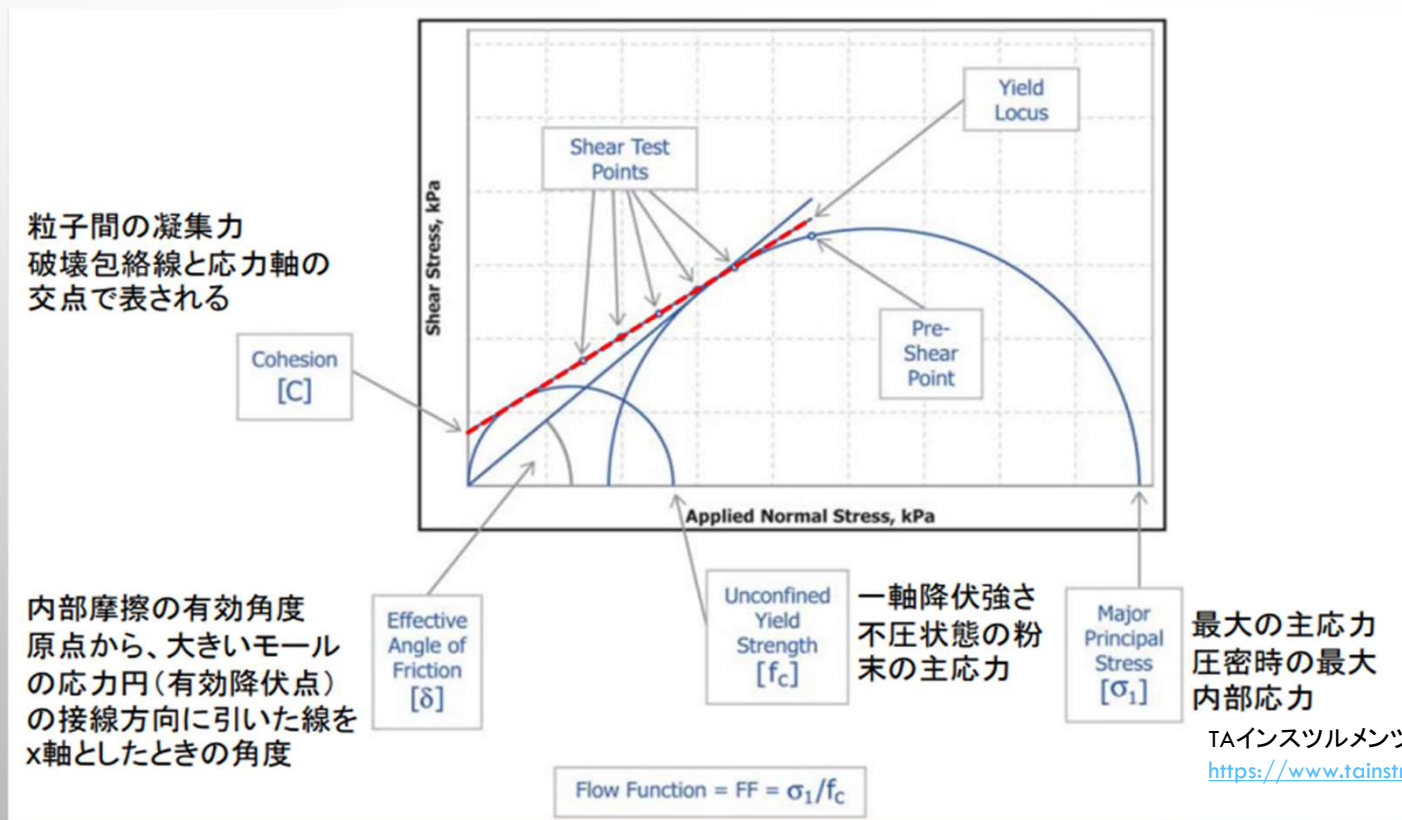
粉体の流動性

- 装置:レオメータ(パウダーレオロジーアクセサリ付き)
- 粉体の状態でレオロジーを観測し、粉体の流動性を動的に判断する



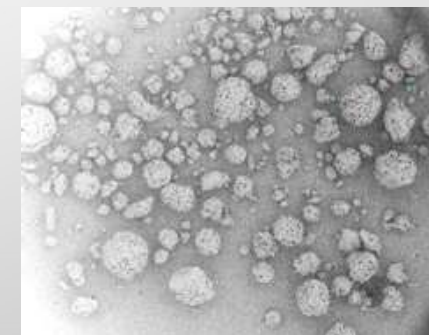
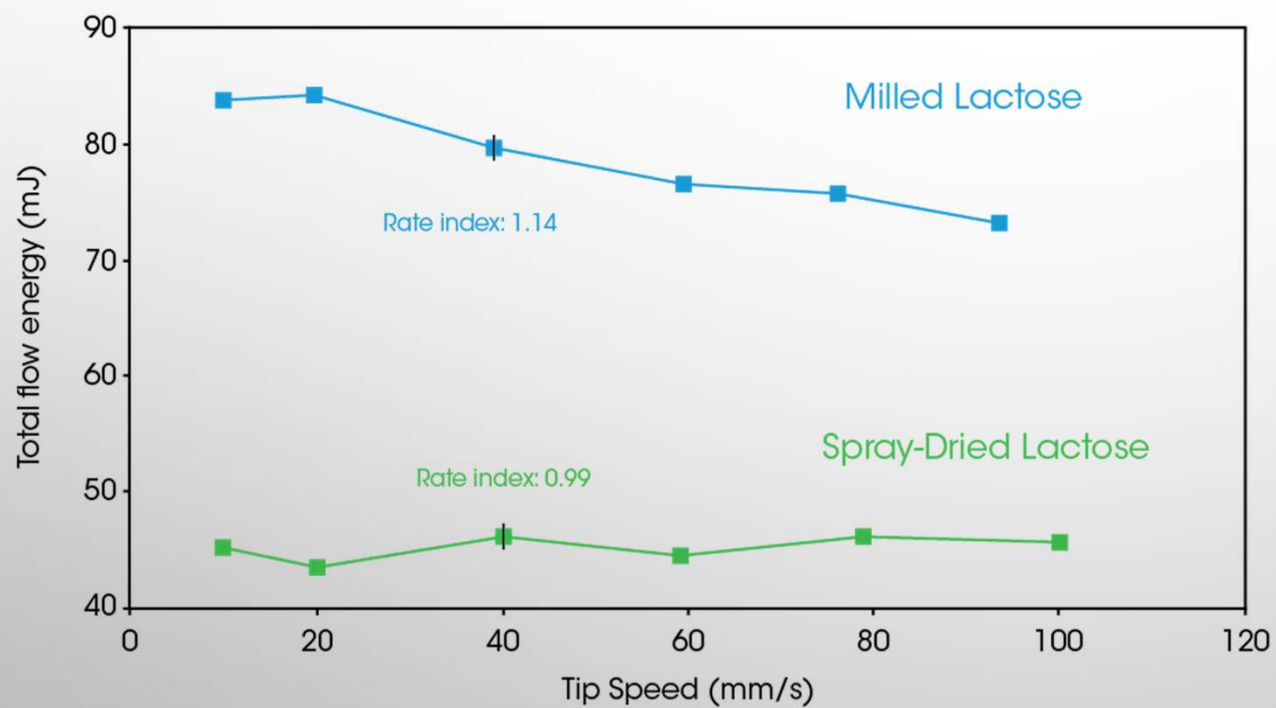
TAインスツルメンツ社HP「粉体レオロジー」
<https://www.tainstruments.com/powder-rheology/?lang=ja>

モールの応力円



- 圧縮された粉体の動的流動性やせん断特性を定量的に測定

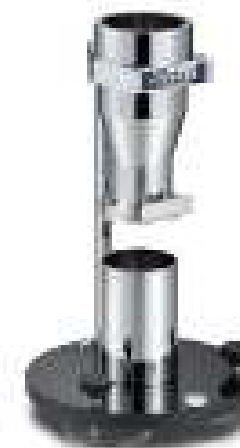
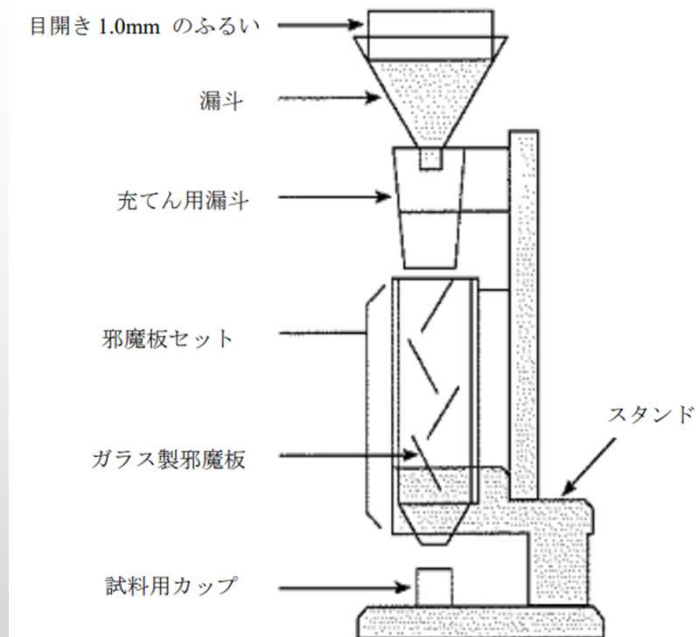
Flow Energy



TAインスツルメンツ社HP「粉体レオロジー」
<https://www.tainstruments.com/powder-rheology/?lang=ja>

かさ比重

- 装置 : かさ比重測定器 (Tap density meter)
- JIS-K-7365、JIS-K-6722 準拠
- 粉体をカップに注ぎ、すり切り
いっぱいの重量から算出する



筒井理化学機械「JISかさ比重測定器
(プラスチック試験法)」

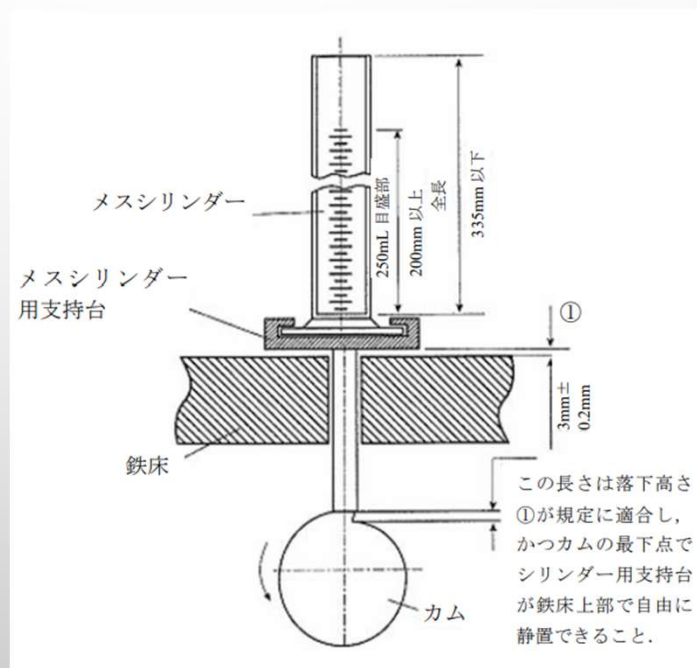
<https://www.sanyo-si.com/products/detail/ty/>

「かさ密度及びタップ密度測定法」

<https://www.pmda.go.jp/files/000163172.pdf>

タップ密度

- 装置 : タップ密度計 Tap density meter
- ISO 3953:2011 準拠
- 一定重量のサンプル粉体をメスシリンダーに投入し、振動を与えた後に読み取った体積から算出する。



「かさ密度及びタップ密度測定法」

<https://www.pmda.go.jp/files/000163172.pdf>



Sanyo Trading Co., Ltd. "Tap density meter"

<https://www.sanyo-si.com/products/detail/jv/>

比表面積 (SSA)

- 装置 : 比表面積測定装置
- 粉体粒子表面に吸着占有面積の判った分子を液体窒素の温度で吸着させ、その量から試料の比表面積を求める方法。比表面積分析で、最も良く利用されるのが、不活性気体の低温低湿物理吸着によるBET法。

(https://keytech.ntt-at.co.jp/material/prd_5001.html)



BETの式：一定温度で吸着平衡状態であるとき、
吸着平衡圧Pと、その圧力での吸着量Vの関係

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

但し、
 P_0 : 飽和蒸気圧
 V_m : 単分子層吸着量、気体分子が固定表面で単分子層を形成した時の吸着量
 C : 吸着熱などに関するパラメータ > 0

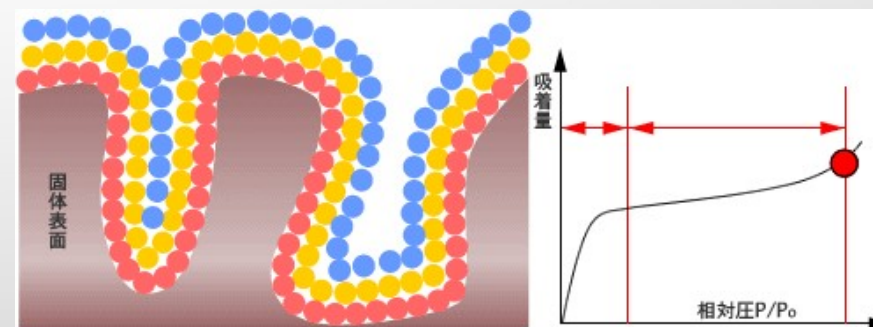
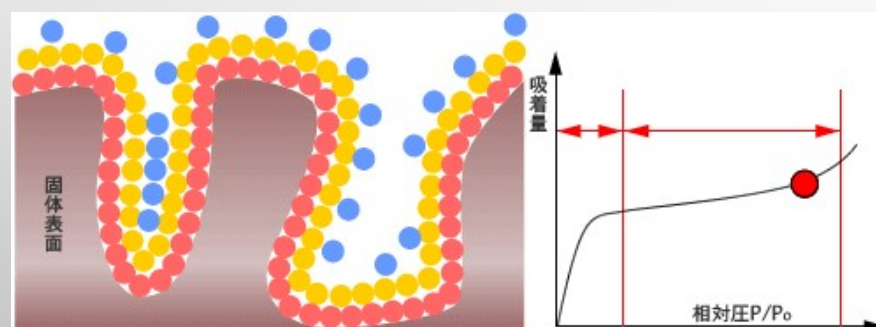
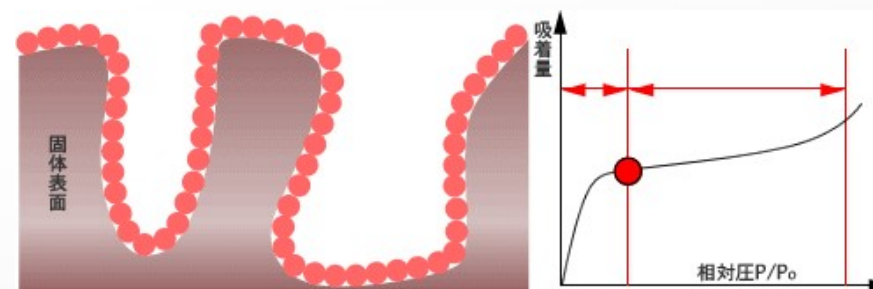
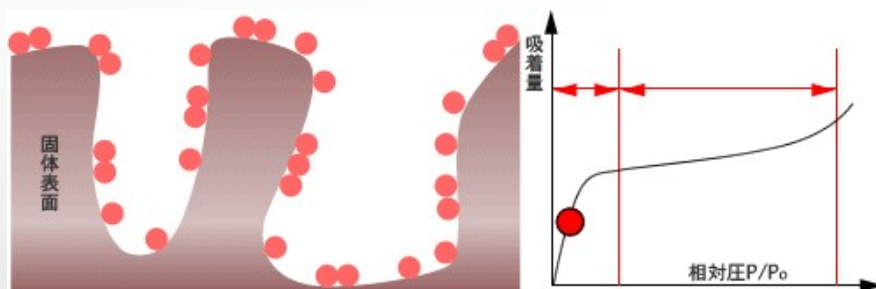
この関係式は $P/P_0 : 0.05 \sim 0.35$ の範囲でよく成立する

「3Flex」島津製作所

<https://www.an.shimadzu.co.jp/products/particle-size-analysis/02/3flex/index.html>

島津製作所HPより

比表面積の測定原理

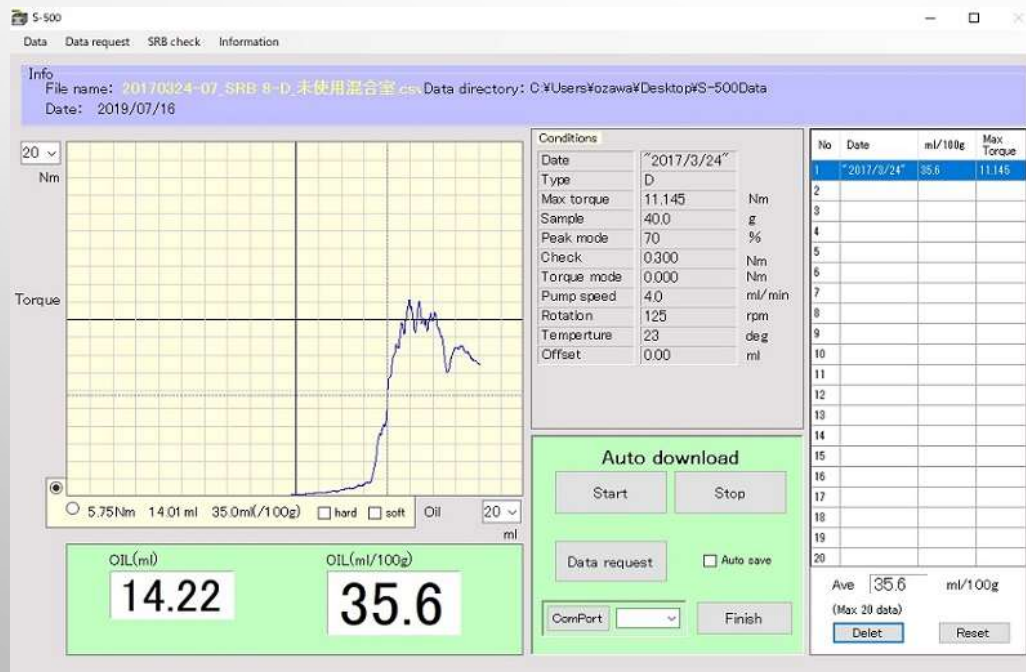


「ガス吸着法による比表面積/細孔分布測定」島津製作所HP

<https://www.an.shimadzu.co.jp/service-support/technical-support/analysis-basics/powder/lecture/middle/m02/index.html>

吸油量

- 一定量の試料にあまに(亜麻仁)油を滴下し、パレットナイフで練りこみながら、終点(ペースト状)に達した時のあまに油滴下量を吸油量として算出する。
- 測定自体は自動化された装置「吸油量測定機」を使用



「S-500 吸油量測定装置 (吸油量測定装置)」

あさひ総研HPより

<https://www.asahime.com/s500.html>

液体の材料評価

- 純度
- 粘度
- レオロジー

純度(不純物測定)

- 方法 : 全量灰化→溶解→ICP分析
- 装置 : イオンクロマトグラフ
- 分析イオン種
 - Na K Mg Al Si S Ca Ti Fe Cr Ni Cu Zn 等
- 固形粒子状異物が見つかった場合
 - SEM-EDX等による分析を行う事もある

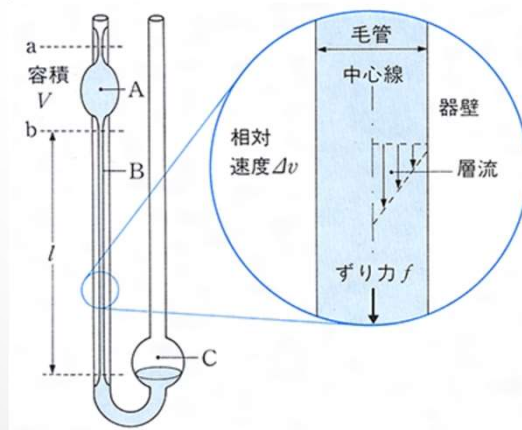


京都市産業技術研究所HP

<http://tc-kyoto.or.jp/equipment/bunri/01.html>

粘度

- 毛管粘度計
- 落球粘度計
- 回転粘度計



日本大百科全書「粘度計」

<https://kotobank.jp/word/%E7%B2%98%E5%BA%A6%E8%A8%88-111715>



TAインストルメンツ「DHR-X0シリーズ」

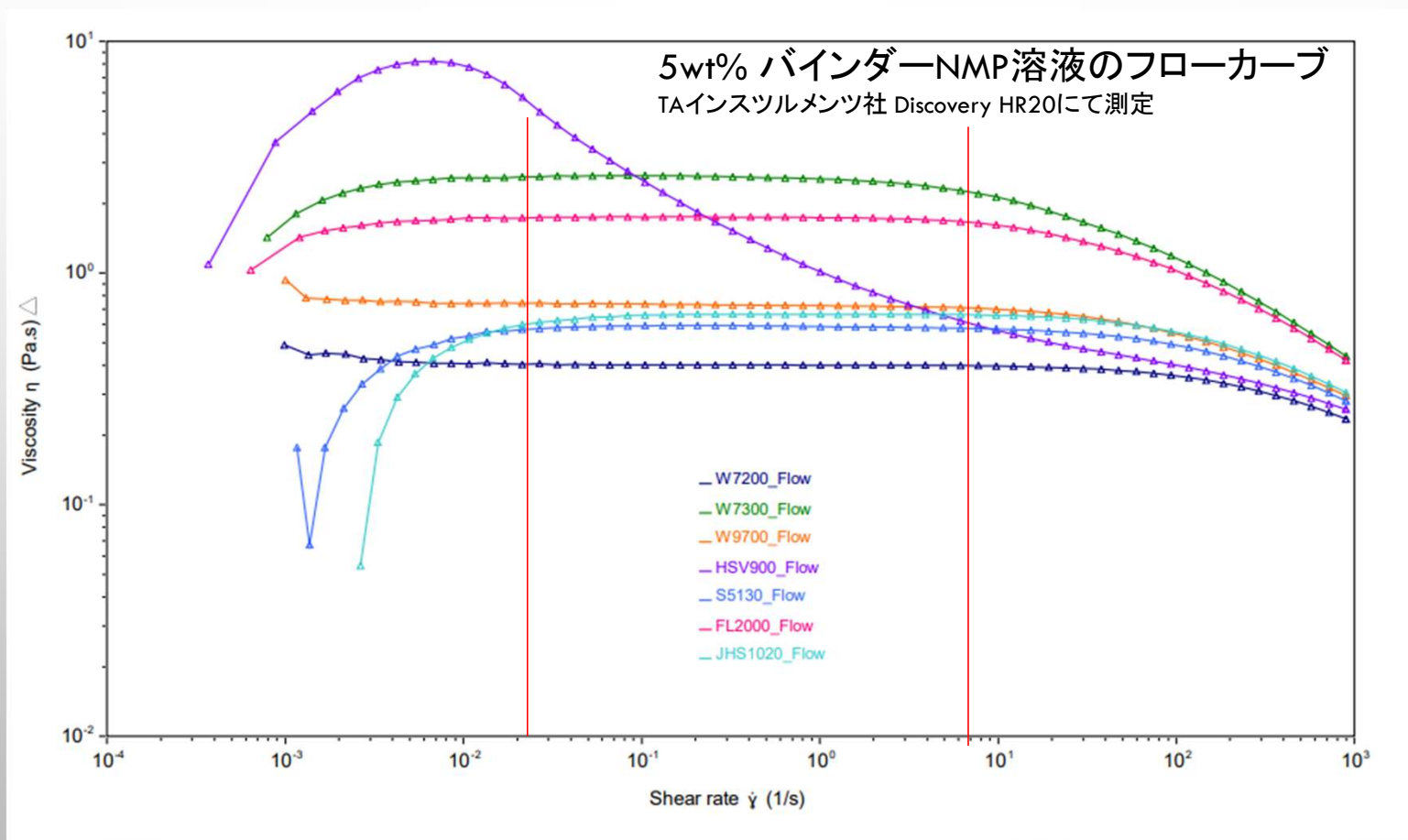
https://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/13_DHRX0.pdf



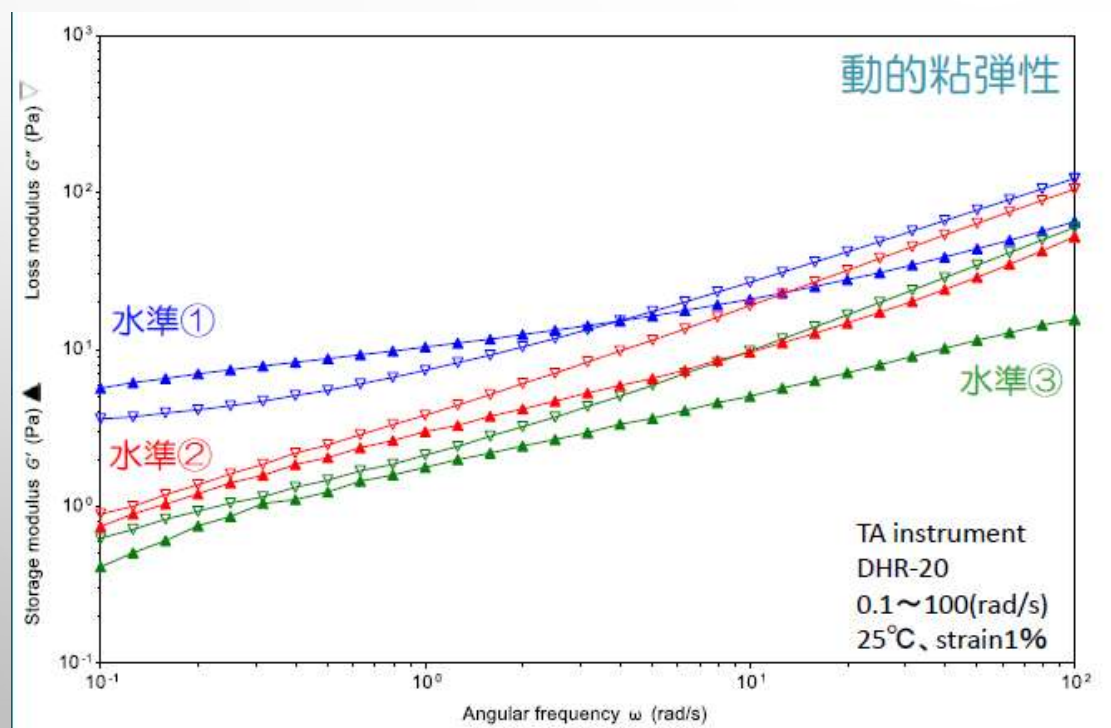
ThermoFisher「C型落球式粘度計」

<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/jp/ta/3560001>

粘度



正極スラリーの粘弾性測定



奥井一 「TAインスツルメント ウェブセミナー『レオロジー』 2020/09/04 ダイネンマテリアル

- 水準① 導電助剤(適正分散)液添加
- 水準② 導電助剤(過剰分散)液添加
- 水準③ 活物質+導電助剤一括投入

NCM523/carbon/Binder = 96.5 : 2 : 1.5
Carbon:SuperC65、Binder : HSV900





SMTC

Suzuki Material Technology and Consulting

Mail : takszk0603@ybb.ne.jp