

リチウムイオン電池における正極活物質の状態分析

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。

今回、電子線マイクロアナライザ EPMA™ (EPMA-8050G) を使用したリチウムイオン電池の正極活物質の化学結合状態を評価した分析例をご紹介します。

T. Ono

正極表面の分析

分析対象はスピネル型マンガン酸リチウム (LiMn₂O₄) を活物質とした正極です。セルに組み立てる前、すなわち充放電を行う前の“初期状態”と、リチウムイオン電池のセルを製作し 100% 充電した状態で解体した“充電状態”のそれぞれの電極シートに対し、セパレータ側の表面を分析しました。

図 1 は、初期状態と充電状態のそれぞれの正極表面の O と Mn の濃淡分布を示したマッピング分析結果です。左列が初期状態、右列が充電状態を示します。

初期状態の活物質の組成は LiMn₂O₄ ですが、充電反応により Li が脱離するとスピネル型の λ-MnO₂ に変化することが知られています¹⁾。そこで、化学結合状態を調べるため、初期状態の活物質 A と、充電状態の活物質 B を対象に O と Mn

の状態分析をした結果が図 2 と図 3 です。A と B のスペクトルを比較すると、ピーク波長の位置がシフトしています。また、これに LiMn₂O₄ と MnO₂ の標準試料 (STD) のスペクトルを重ねて比較すると、初期状態は LiMn₂O₄、充電状態は MnO₂ のスペクトルのピーク波長の位置に近いことがわかります。

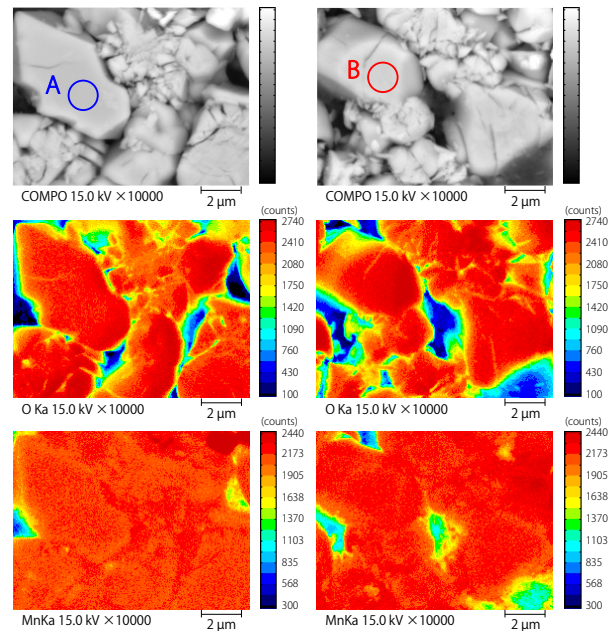


図 1 正極表面のマッピング分析 (左列: 初期状態、右列: 充電状態)

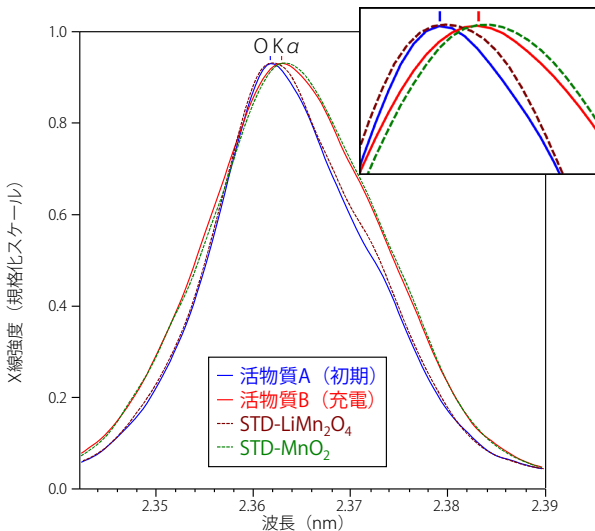


図 2 正極表面の O スペクトルとピークトップの拡大図

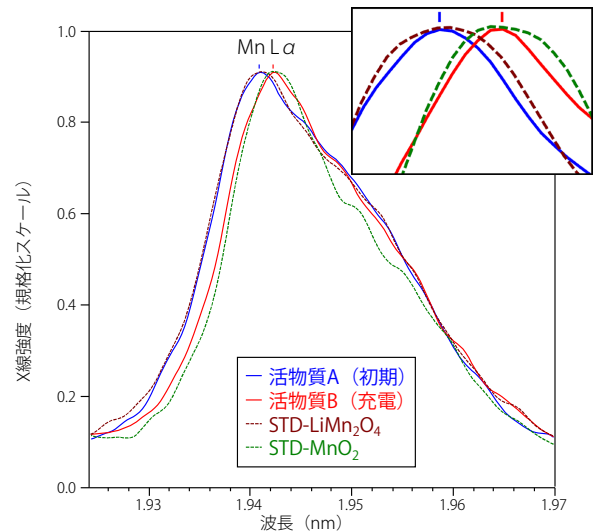


図 3 正極表面の Mn スペクトルとピークトップの拡大図

■ 正極断面の分析

次に、充電状態の正極の断面を分析しました。図4は、活物質を拡大したマッピング分析結果です。ここでは、X線発生領域を小さくして微小部を狙うため、加速電圧を5kVにし、MnはLa線で測定しています。図4のCOMPO像は、主に平均原子番号の違いでコントラストの差が現れますが、同一の活物質粒子にも関わらず、aやbが含まれる左上の領域と、cやdが含まれる右下の領域でコントラストの違いが現れています。これに合わせて、OとMnの元素分布像もそれぞれ強度値に差があることを示しています。また、COMPO像では筋状の細かい模様も確認され、微細な組織の違いが現れている可能性があります。

さらに、化学結合状態を調べるため、図4のCOMPO像の微小部a~dを対象に状態分析をしました。OとMnのそれぞれのスペクトルが図5と図6です。LiMn₂O₄とMnO₂の標準試料のスペクトルを重ねてピーク波長の位置を比較すると、aとbはLiMn₂O₄、cとdはMnO₂にそれぞれ近い位置にあります。さらに、図6のcのMnスペクトルは、aやbに近似したピーク波長と、MnO₂に近似したピーク波長を重

ね合わせたようなスペクトル形状になっています。これは、充電反応によりLiが脱離していく過程において、複数の化学結合状態が混在する状況であることを示しています。このように、EPMAにより特定のX線スペクトルから化学結合状態に関する情報を得ることができます。また、同一の活物質粒子内でも微小部の化学結合状態の違いを調べることができます。

■ まとめ

EPMAを利用して、スピネル型マンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)を活物質とするリチウムイオン電池の正極シートの表面と断面のマッピング分析と状態分析を行いました。活物質粒子に対して行った高倍率のマッピング分析により、成分の濃淡や組織における差異があることがわかりました。また、活物質粒子の表面(外側)及び断面(内部)の微小部を狙っての化学結合状態の分析により、充電に伴う成分元素の状態変化をとらえることができました。このように、リチウムイオン電池の各材料の研究開発、製造工程上の品質管理、不良解析などにおいてEPMAは有効なツールとなります。

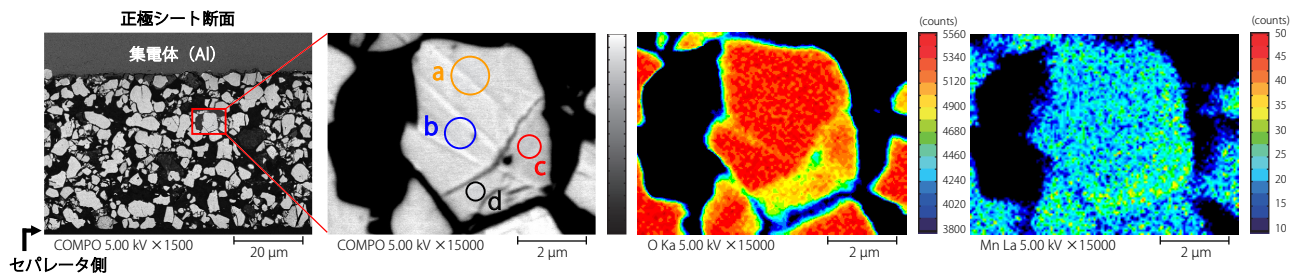


図4 充電状態の正極断面のマッピング分析

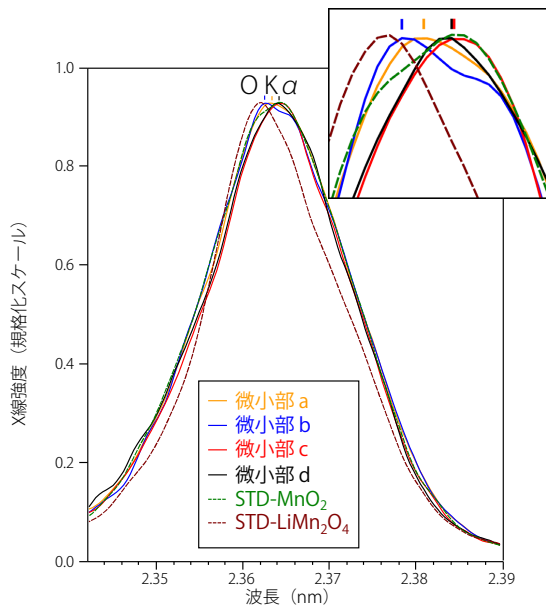


図5 正極断面のOスペクトルとピークトップの拡大図

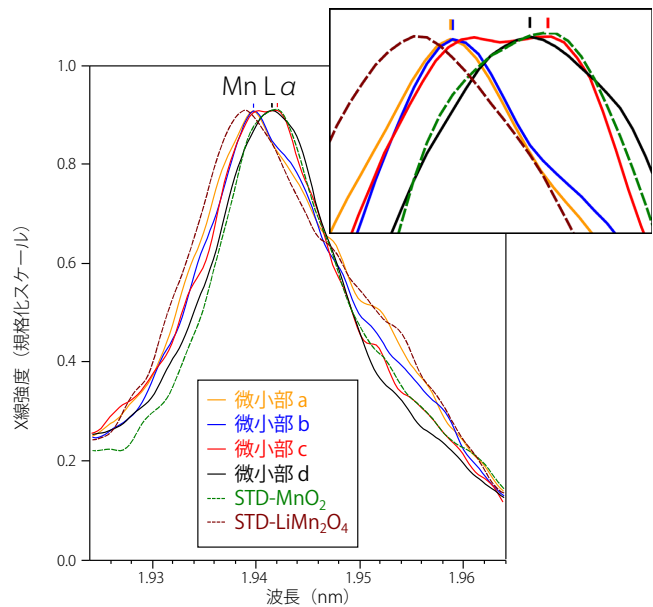


図6 正極断面のMnスペクトルとピークトップの拡大図

<参考文献>

- 1) 金村聖志、ハイブリッド自動車用リチウムイオン電池 (2015)

EPMA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。

(試料ご提供 産業技術総合研究所様)

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

初版発行：2020年9月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※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。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。