

レーザー顕微鏡による全固体リチウムイオン電池 材料リン酸リチウム (Li_3PO_4) 粉末の粒子解析

全固体リチウムイオン電池は、不燃性の固体からできていることから、安全性が高く、また容量の大型化も期待される次世代型電池です。この中で、バルク型全固体電池は、正極活物質、固体電解質、負極活物質が原材料粒子を加工した微粒子から成るため、原材料粒子や加工微粒子の大きさや形状評価は重要です。さらに、これらの粒子の評価は水分の影響を少なくした状態で行うことが望まれますが、レーザー顕微鏡 (LSM) は、粉体の分散のために水や有機溶媒を使用しなくても粒子の観察と形状評価ができます。今回、3D 測定レーザー顕微鏡 OLS5000 による全固体リチウムイオン電池材料リン酸リチウム (Li_3PO_4) 粉末の粒子径と最大高さについて粒子解析を行った結果を報告します。

T. Fujii

■ 3D 測定レーザー顕微鏡 OLS5000

図 1 に 3D 測定レーザー顕微鏡 OLS5000 の外観を示します。この装置は波長 405 nm のレーザー光を採用した高分解能な LSM です。視野全体に焦点が合った LSM 像と 3D 画像を高速かつ簡単に取得し、形状や寸法などの計測ができます。さらに粉末試料の高分解能 LSM 像と 3D 画像から粒子径や高さなどの粒子の特徴量を求める粒子解析が可能です。



図 1 3D 測定レーザー顕微鏡 OLS5000

■ Li_3PO_4 粉末の LSM 観察

Li_3PO_4 粉末は、全固体リチウムイオン電池の固体電解質の材料のひとつです。図 2 に Li_3PO_4 粉末を示します。清浄なガラス基板上に Li_3PO_4 粉末をまばらに置き、LSM 観察を行いました。

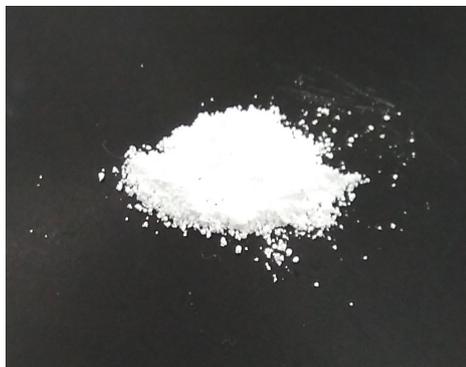


図 2 Li_3PO_4 粉末試料

図 3 に LSM 観察像を示します。視野の大きさは、86 μm 四方です。図 3 では、直径 1 μm 以下～6 μm 程度の粒子が確認できます。

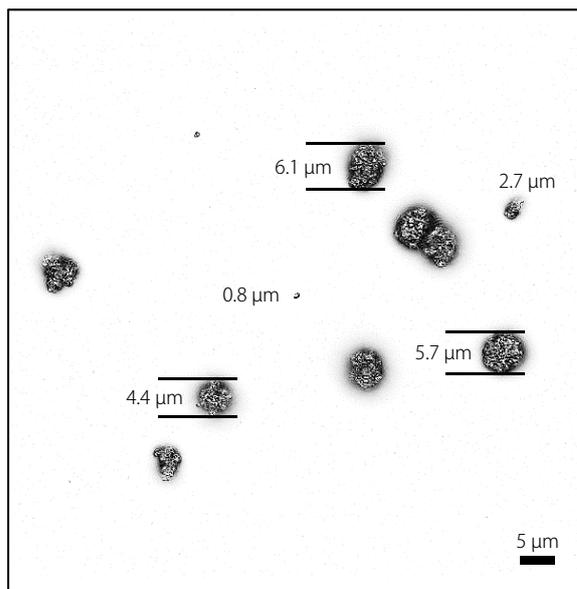


図 3 LSM 観察像 (観察倍率 $\times 3500$)

■ 粒子解析

図3のLSM観察像における粒子数はわずかです。粒子の特徴量の統計的な解析を行うため、粒子数を多くした観察を行いました。図4に高さ像を示します。視野の大きさは、1.2mm四方です。図4では多くの粒子が観察できています。この高さ像を粒子解析することで粒子の特徴量の統計的な解析が可能になります。

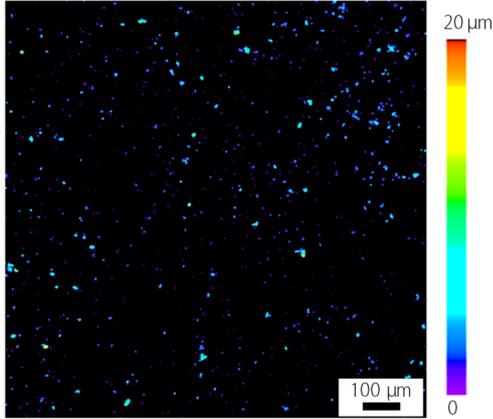


図4 高さ像（観察倍率 ×230）

粒子解析はオプション画像解析ソフト OLYMPUS Stream を使用しました。粒子解析は、画像中の粒子を二値化することから行います。図4に高さの閾値を設定して粒子のみを二値化しました。図5に二値化画像を示します。さらに二値化画像中の連結した粒子については自動分割処理を行い、粒子解析では1154個の粒子の粒子径（円相当直径）と最大高さの解析ができました。

円相当直径：算出した粒子面積と等しい面積となる円の直径

最大高さ：粒子のガラス面からの高さの最大値

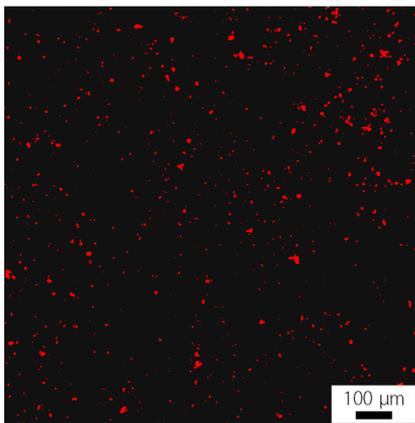


図5 二値化画像

図6に粒子解析から得られた円相当直径のヒストグラムを示します。図7に最大高さのヒストグラムを示します。表1に円相当直径と最大高さの統計結果を示します。

粒子解析の結果から、 Li_3PO_4 粒子の円相当直径が $3.45 \pm 2.83 \mu\text{m}$ 、最大高さが $3.74 \pm 2.83 \mu\text{m}$ であることがわかりました。直径と最大高さはほぼ同じ値です。

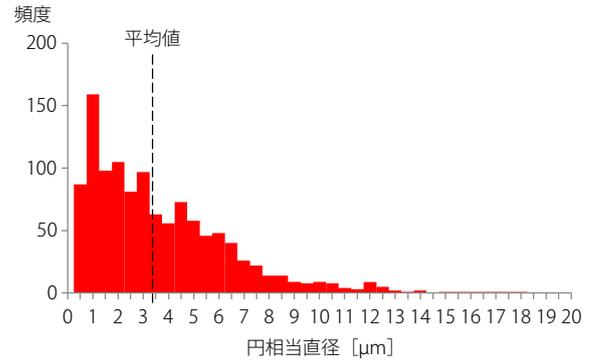


図6 円相当直径のヒストグラム

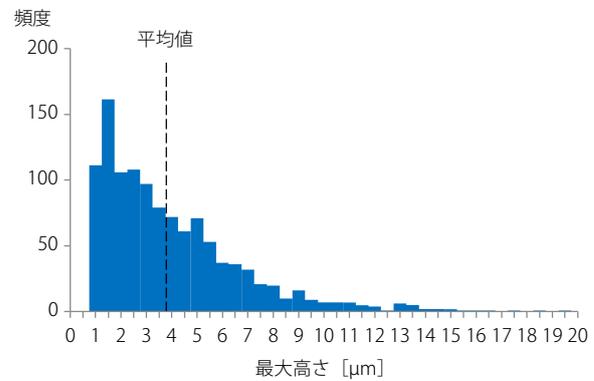


図7 最大高さのヒストグラム

表1 円相当直径と最大高さの統計結果

| | 円相当直径 [μm] | 最大高さ [μm] |
|------|------------|-----------|
| 最小 | 0.4 | 0.73 |
| 最大 | 17.53 | 19.49 |
| 平均 | 3.45 | 3.74 |
| 標準偏差 | 2.83 | 2.83 |

粒子数 1154個

■ まとめ

LSMによる全固体リチウムイオン電池材料 Li_3PO_4 粉末の粒子解析を行った結果、本試料粒子の円相当直径が $3.45 \pm 2.83 \mu\text{m}$ 、最大高さが $3.74 \pm 2.83 \mu\text{m}$ であることがわかりました。

粉体の分散のために水や有機溶媒を使用しなくても粉末試料の観察と評価ができる LSM は全固体リチウムイオン電池材料の評価に有用な機器です。

OLS および OLYMPUS Stream は、オリンパス株式会社またはそのグループ会社の商標または登録商標です。

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

初版発行：2020年3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。