

EPMAとSPMによるリチウムイオン電池 正極（3元系NCM）の分析

小野 卓男、黒田 古都美

ユーザーベネフィット

- ◆ リチウムイオン電池正極の成分偏在や孤立状態を評価することで、品質向上や製品開発に役立ちます。
- ◆ EPMAとSPMのコラボレーションによる複合分析で、多角的な材料評価ができます。

はじめに

リチウムイオン電池（以下LIB）は、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/放電が生じる蓄電池です。近年、LIB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取り組みられています。その中で、LIB正極の主要成分である活物質、バインダ、導電助剤などの成分の分布状態を評価することは性能向上や品質管理などにおいて重要です。

今回、電子線マイクロアナライザEPMA™（EPMA-8050G）を用いて各元素の分布を測定しました。さらに、EPMAとSPM（走査型プローブ顕微鏡SPM-9700HT）を用いて同視野で得られた各分布像を比較することで、LIB正極の導電性の評価をしました。

LIB正極断面の元素マッピング

近年、LIB正極材料で主流となっている3元系NCM（ニッケルコバルトマンガン酸リチウム（Li(Ni-Co-Mn)O₂）の正極シートの断面を分析しました。図1は広域のマッピング分析結果です。活物質として、O/Mn/Co/Niがほぼ同じ分布を示しています。Cはバインダと導電助剤の分布を、Fはバインダ成分を示していると推測されます。

図2は同じサンプルで活物質に注目した高倍率のマッピング分析結果です。活物質の断面を拡大すると、特にMnやCoのX線像から強度比の違う相がみられることがわかります。また、活物質の周りには導電助剤とバインダの成分であるCやFが取り囲むように分布しており、特にF強度の高い部位はバインダ成分と推測されます。

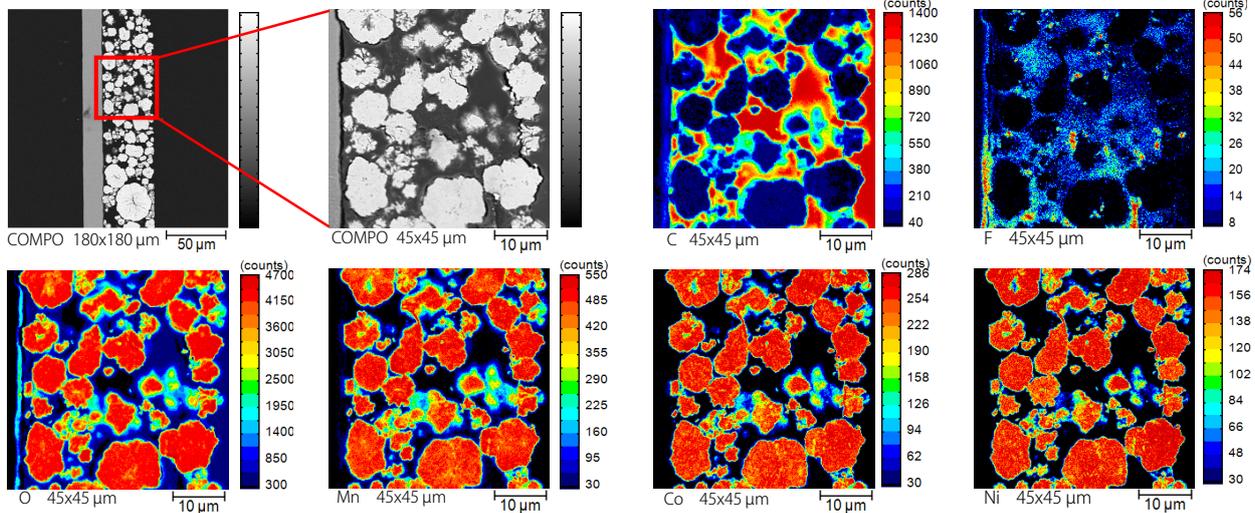


図1 NCM正極断面の広域マッピング分析

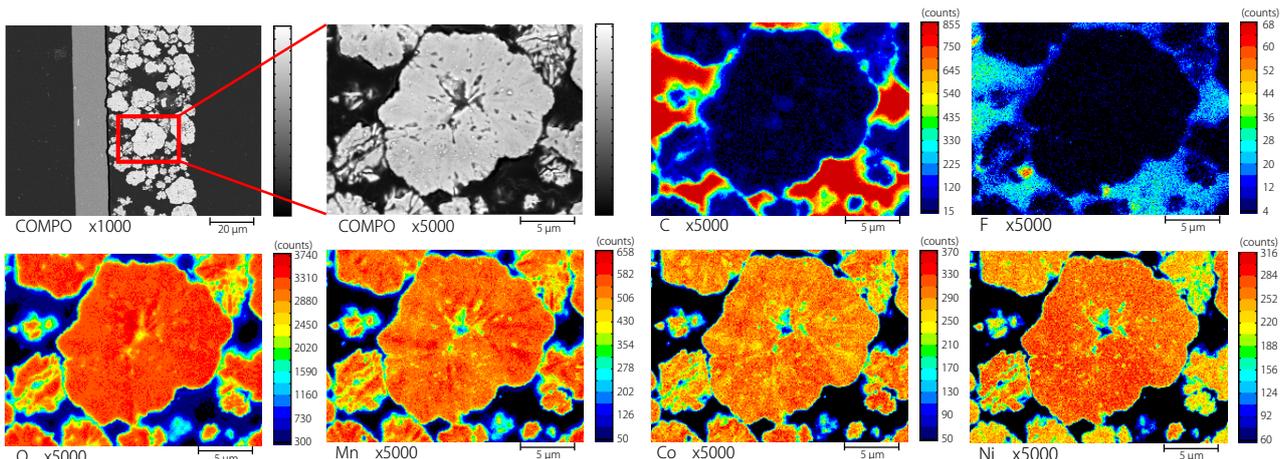


図2 NCM正極断面の活物質を拡大したマッピング分析

■ EPMAとSPMによる同視野分布像

図1のマッピング範囲内で、EPMAとSPMで同視野を分析した結果を比較しました。図3～図5はEPMA、図6～図8はSPMのデータです。図3は組成像 (COMPO)、図4はC、Fのマッピング分析による重ね合わせ像、図5はMn、Co、Ni、Oのマッピング分析による重ね合わせ像を示します。EPMAでは元素の分布がわかり、図4のCとFを重ね合わせた部位がバインダ、それ以外のCがリッチな部位が導電助剤、図5のMn、Co、Ni、Oを重ね合わせた部位は活物質と推測できます。一方、図6はSPMの電流モードによる表面形状像、図7は低レンジの電流像、図8は高レンジの電流像です。SPMでは最表面の形状と共に、探針-試料間に流れる電流を測定することにより導電性の分布がわかります。例えば、図8で検出されている電流値が大きい部位は導電助剤が分布していると推測できます。

次に活物質に注目すると、図7から活物質Aに比べて活物質Bは電流値が小さくなっていることがわかります。さらに活物質の周りに注目すると、活物質Aの周りには電流値が大きいエリアが多く、活物質Bの周りには電流値が大きいエリアが比較的少ない傾向がみられます。

これらのデータから、図9の分析面の深さ方向の分布のイメージ図で考察します。一般に導電助剤や活物質は導電性があり、バインダは導電性がありません。例えば、図9のピンク色で示した活物質は、導電助剤や他の活物質を介してアルミニウム集電体との導電パスが繋がっており電流が流れますが、黄緑色で示した活物質は、導電性の無いバインダに取り囲まれていたり、割れ等による空隙があるために電氣的に孤立し、電流が流れにくくなります。こうした内部状態を反映した結果が現れていると推測できます。

■ まとめ

EPMAのマッピング分析で元素分布を測定することによりLIBの活物質、導電助剤、バインダの各成分の分布評価ができます。また、SPMの分析により表面形状と導電性の分布がわかります。また、これらの複数機種で同視野を測定することにより多角的に材料の状態を解析することができます。このように、LIB材料成分の偏在や孤立状態を評価することによって品質向上や製品開発に活用できます。

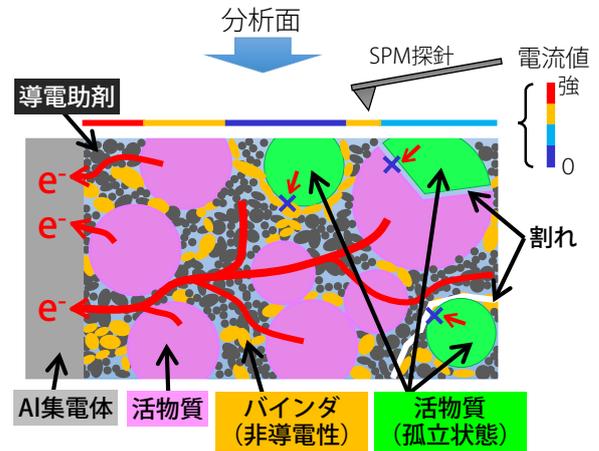


図9 LIB正極の分布イメージ図

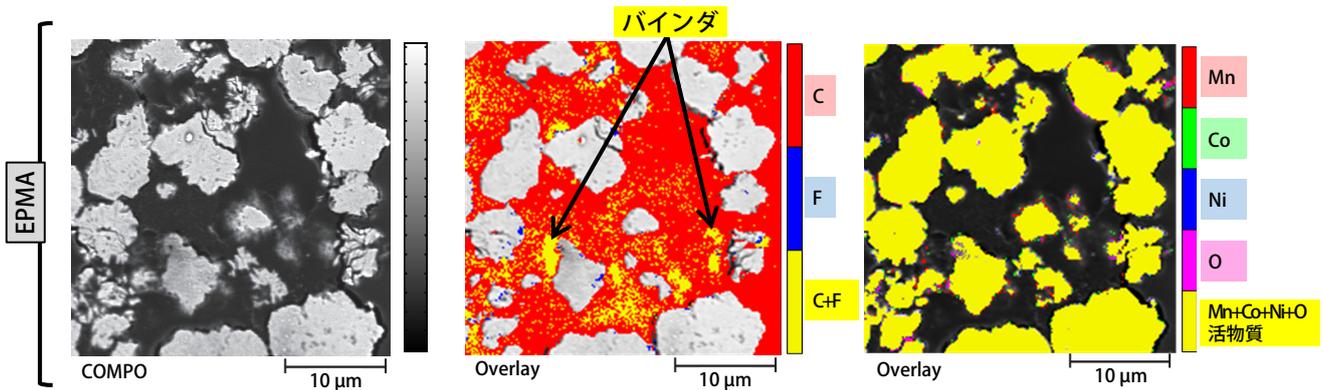


図3 NCM正極断面の組成像

図4 NCM正極断面の重ね合わせ像 (C、F)

図5 NCM正極断面の重ね合わせ像 (Mn、Co、Ni、O)

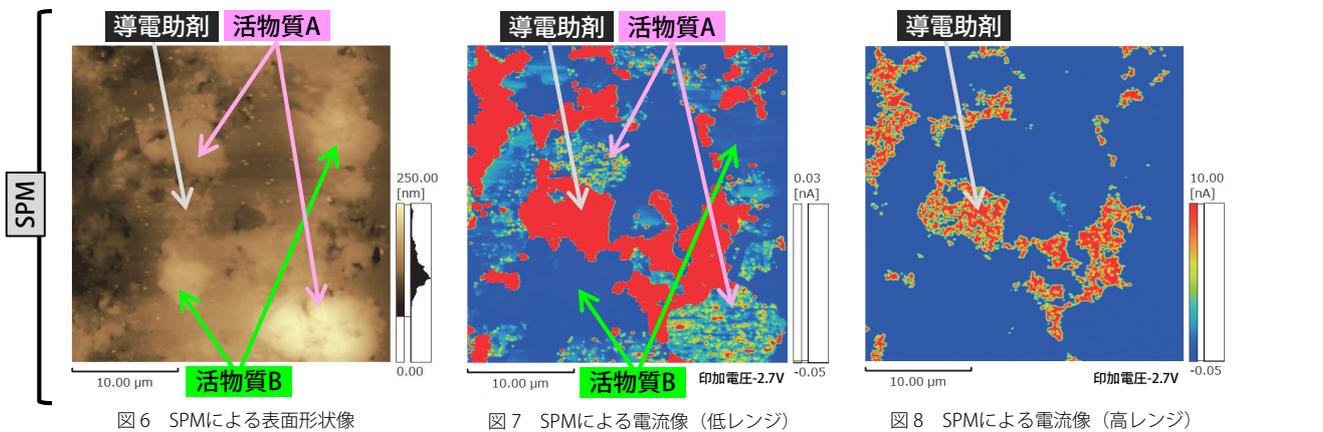


図6 SPMによる表面形状像

図7 SPMによる電流像 (低レンジ)

図8 SPMによる電流像 (高レンジ)

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。

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：2021年1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 にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

© Shimadzu Corporation, 2021

› 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。



› EPMA-8050G

電子線マイクロアナライザ(Electron Probe Microanalyzer)



› SPM-9700HT

走査型プローブ顕微鏡



› SPM-9700HT Plus

走査型プローブ顕微鏡

関連分野

› 石油・化学工業

› 電気・電子

› 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