

リチウムイオン電池正極の分析

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取り組まれています。リチウムイオン電池の主な構成は、正極、負極、セパレータ、電解液に分けられ、なかでも正極は性能向上における重要な要素となっています。正極は、アルミニウム箔の集電体上に活物質、バインダ、導電助剤の混合体を塗布した構造になっており、これらの成分の分布状態を評価することは、電池の性能向上、品質管理、不良解析などにおいて重要となります。

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正極の分析例をご紹介します。
T. Ono

正極の材料

正極活物質は、リチウムイオンを脱離・挿入させても安定に構造が保持される材料が用いられており、市場ではニッケルコバルトマンガン酸リチウム (Li(Ni-Co-Mn)O₂)、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム (Li(Ni-Co-Al)O₂)、スピネル型マンガン酸リチウム (LiMn₂O₄)、オリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO₄) が主流になっています¹⁾。

正極表面の分析

今回の分析対象は、表1で示した材料で製作したリチウムイオン電池のセルを100%充電した状態で解体した正極です。スピネル型マンガン酸リチウム (LiMn₂O₄) を活物質とした正極は、安価で安全性が高く、大容量放電にも適しているためハイブリッド自動車用二次電池などに広く採用されています。

図1は、この正極表面のマッピング分析の結果で、主要元素の分布を示しています。OとMnは活物質を、Fはバインダと電解液支持塩 (LiPF₆) を、Cはバインダと導電助剤を、Pは電解液支持塩の分布を示していることがわかります。

表1 リチウムイオン電池の材料

種類	材料	
正極	活物質	LiMn ₂ O ₄
	集電体	Al
	バインダ	PVDF
	導電助剤	アセチレンブラック
セパレータ		3層微多孔膜
		ガラスフィルタ
電解液	支持塩	LiPF ₆
	溶媒	EC/DEC
	添加剤	VC

(試料ご提供 産業技術総合研究所様)

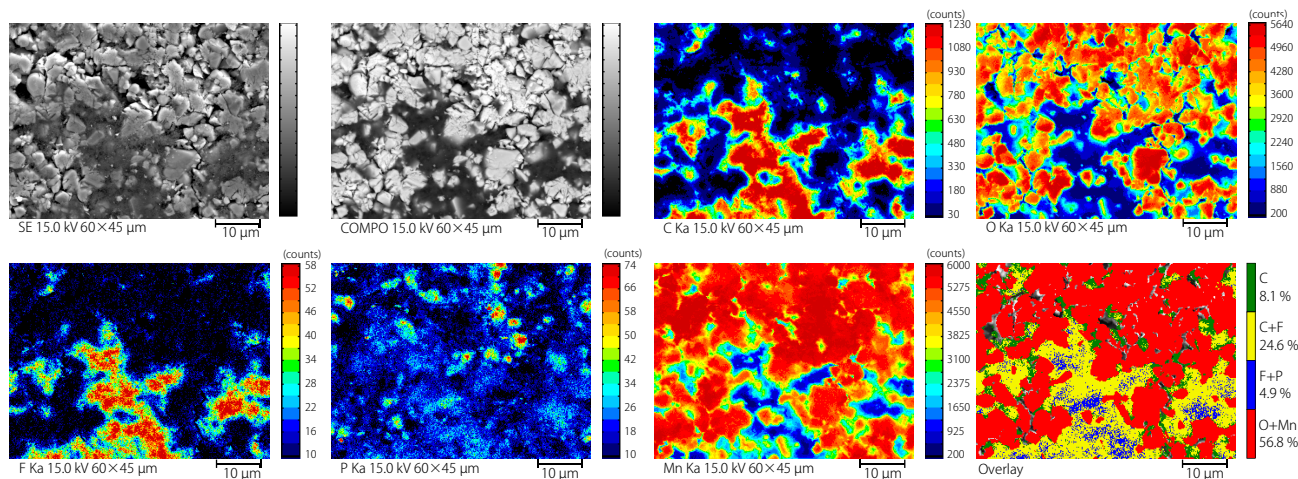


図1 正極表面のマッピング分析

■ 正極断面の分析

次に正極の断面試料を作製して分析しました。図2は正極断面のマッピング分析結果です。各元素分布像の上側は集電体のアルミニウム箔で、下側は活物質を中心とした構成になっています。それぞれの元素の分布を比較すると、CとF、OとMn、FとPが概ね一致していることがわかります。そこで、CとFが重なる部位（バインダ）を黄色、OとMnが重なる部位（活物質）を赤色、FとPが重なる部位（電解液支持塩）を青色、それ以外のCがリッチな部位（導電助剤）を緑色で示したのが図2の重ね合わせ像（Overlay）で、それぞれの成分の面積率を表すことができます。Fはバインダと電解液の両方に含まれていますが、CまたはPとの分布の組合せから識別すると電解液として集電体側に濃縮していることがわかります。Cはバインダと導電助剤の両方に含まれていますが、Fとの分布の組み合わせから識別することができます。

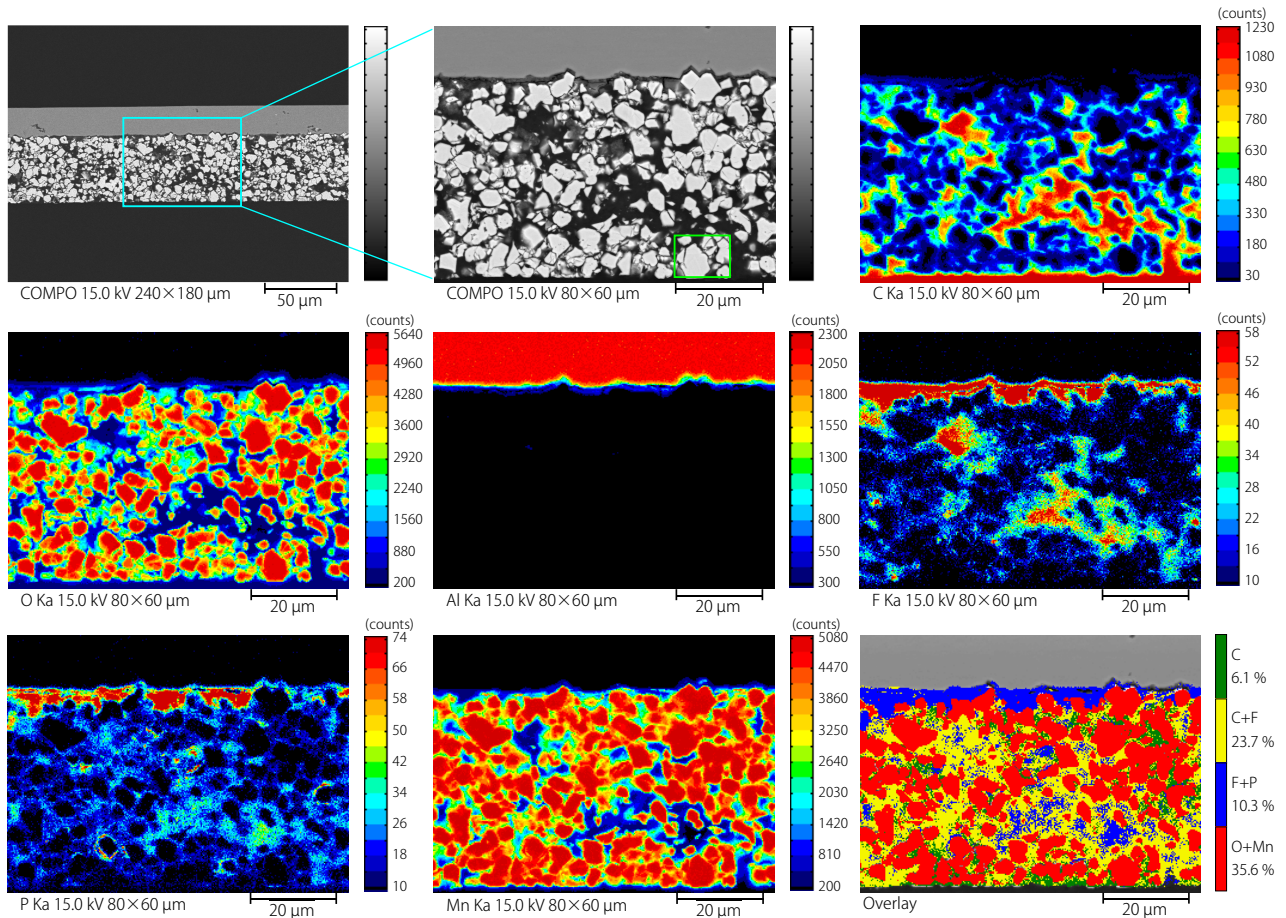


図2 正極断面全体のマッピング分析

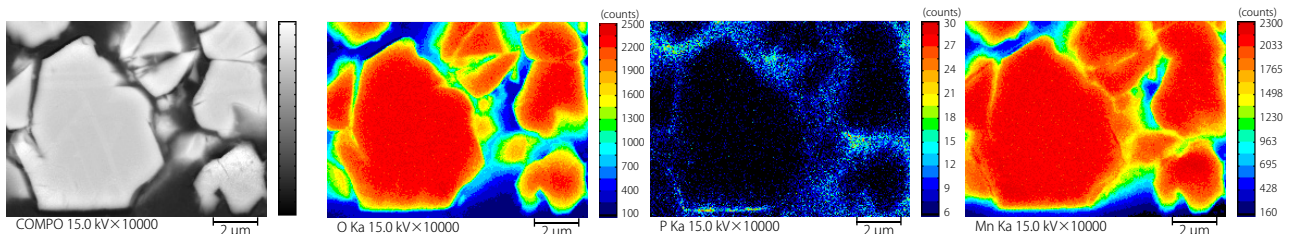


図3 正極断面の表面側の活物質を拡大したマッピング分析

<参考文献>

1) 小山昇、幸塚寛、リチウムイオン二次電池の性能評価（2019）

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：2020年8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>

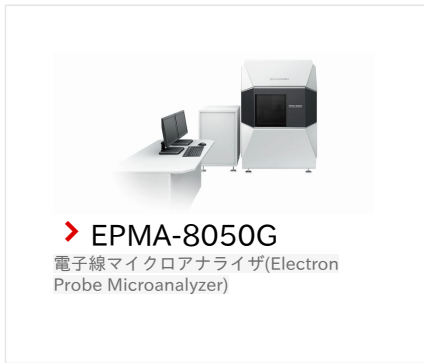
会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<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。

▶ 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。



関連分野

▶ 新エネルギー

▶ 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