

Application News

赤外ラマン顕微鏡 AIRsight™

赤外ラマン顕微鏡と密閉セルを用いた リチウムイオン電池部材の劣化評価

川口 淳史¹、丹下 祥之¹、羽村 陽平²
1 島津製作所、2 島津テクノリサーチ

ユーザーベネフィット

- ◆ 密閉セルを用いることで、大気中の成分により変質しやすい試料を、大気に曝露されない状態で赤外、ラマン測定することが可能です。
- ◆ AIRsightは赤外測定とラマン測定を両方行えるため、様々な電池部材の充放電による劣化の進行具合を1台の装置で評価できます。

■はじめに

リチウムイオン電池 (LiB) は高いエネルギー密度や長寿命、大容量などの特長からスマートフォンや電気自動車など多くの製品に用いられています。しかし、充放電を繰り返すと劣化が進み、容量が低下してしまうことが問題となっています。そのため劣化の原因を明らかにし、進行を遅くするための研究開発が進められています。LiBは主に正極活物質、負極活物質、セパレータ、電解液、ケース等から構成されるため、充放電前後でこれらの材料の変化を調べることで原因を調査することができますが、これらの材料の多くは大気中の水分や酸素と反応してしまうため、大気に曝露されない状態で分析する必要があります。また、これらの材料は材質が有機物や無機物等多岐に渡るため、本来は2種類以上の分析装置を組み合わせた評価が必要です。

本稿で紹介する赤外ラマン顕微鏡AIRsight (図1) は赤外顕微鏡内部にラマンユニットを組み込むことにより、これまで別々の装置で行っていた有機物と無機物の分析を1台で行うことが可能な新しい顕微鏡です。試料を移動させることなく同一箇所における赤外・ラマンスペクトルを取得することができるため、微小部における定性精度が格段に向上します。この装置に密閉セル (図2) を組み合わせることで、LiBの正極活物質、負極活物質、セパレータの3種の材料を大気に曝露されない状態で測定し、充放電前後の変化を評価した事例をご紹介します。



図1 IRXross™ (左) + AIRsight™ (右) の外観

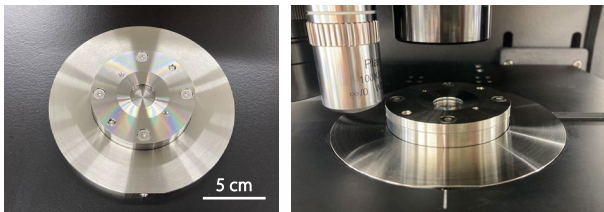


図2 密閉セルの外観 (右図は装置に載った状態)

■分析試料

測定に用いた各試料を表1に示します。

表1 測定に用いた試料

正極活物質	: リン酸鉄リチウム (LiFePO ₄)
負極活物質	: グラファイト
セパレータ	: ポリプロピレン (PP)

表1の材料と電解液を組み合わせることでLiBを作製しました。電解液は、1 mol/Lの六フッ化リン酸リチウムを、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、およびエチルメチルカーボネートを体積比1:1:1で混合した溶媒に溶解して作製しました。作製したLiBに対して充電終止電圧4.8 V、40°Cの条件で100回充放電してサイクル品を作製し、グローブボックス内で解体、洗浄して各材料を密閉セルに封入しました。充放電していない新品のLiBについても同様に各材料を密閉セルに封入し、それぞれ新品とサイクル品を比較評価しました。

■密閉セルについて

グローブボックスなどの不活性雰囲気下で密閉セルに試料を入れることで、試料を大気に曝露することなく、透過法や反射法による赤外測定やラマン測定を行うことができます。密閉環境は2週間保持されるため、期間内であれば密閉した状態での保持や運搬も可能です。なお、窓板はフッ化カルシウムと石英から選択可能です。今回は全ての測定でフッ化カルシウムの窓板を使用し、波数範囲4000 ~ 880 cm⁻¹までの分析を行いました。

■正極活物質LiFePO₄測定

正極活物質LiFePO₄の赤外測定を実施しました。バックグラウンド測定には試料と共に密閉セルに封入したアルミ板を使用しました。測定条件を表2に、クラマース・クロニッヒ解析実施前後の測定結果を図3、図4に示します。

表2 赤外測定条件

装置	: IRXross、AIRsight
測定モード	: 反射
波数範囲	: 4000 ~ 880 cm ⁻¹
分解	: 8 cm ⁻¹
積算回数	: 100回 (正極活物質)、40回 (セパレータ)
アポダイズ関数	: SqrTriangle
アパーチャサイズ	: 100 μm × 100 μm
検出器	: T2SL

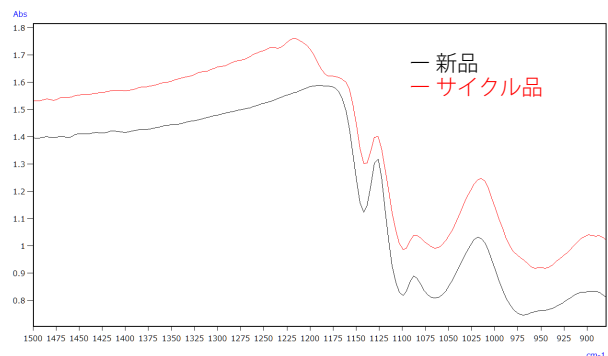


図3 正極活物質LiFePO₄の赤外スペクトル
(クラマース・クロニッヒ解析実施前)
※ 1500 ~ 880 cm⁻¹の範囲を表示しています

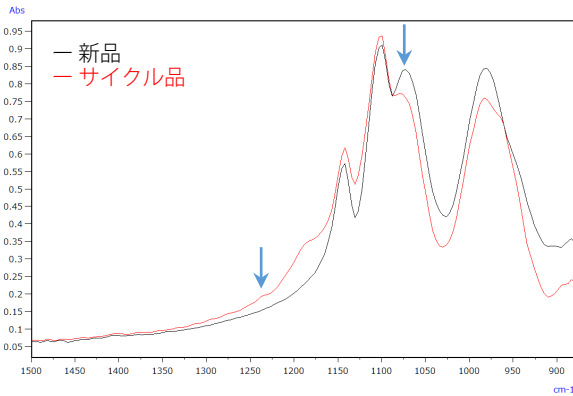


図4 正極活物質LiFePO₄の赤外スペクトル
(クラマース・クローニツヒ解析実施後)
※ 1500 ~ 880 cm⁻¹の範囲を表示しています

図4より、新品とサイクル品でピーク形状に違いが出てることがわかります。1230 cm⁻¹に出現したピークはPO₃基の伸縮振動に由来します。1075 cm⁻¹のピークの高波数側へのシフトとともに、充放電により生じたLiの脱離およびFePO₄の生成の影響によるものと考えられ¹⁾、充放電により劣化が進んでいることがわかります。

■ 負極活物質グラファイト測定

負極活物質グラファイトのラマン測定を実施しました。測定条件を表3に、得られた測定結果の代表例を図5、図6に示します。また、図6の凡例にGバンドに対するDバンドの強度比 (I_D/I_G) を記載しています。

表3 ラマン測定条件

装置	: IRXross, AIRsight
波数範囲	: 4000 ~ 150 cm ⁻¹
積算回数	: 10回
露光時間	: 10秒
対物レンズ	: 50倍
NDフィルター	: 100%
励起波長	: 532 nm
検出器	: CCD

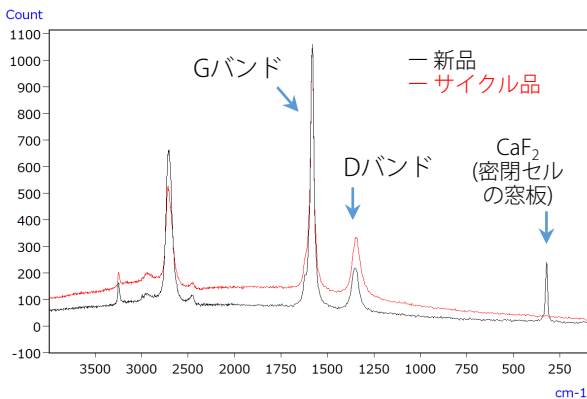


図5 負極活物質グラファイトのラマンスペクトル
※ベースライン補正未実施

炭素材料はラマンスペクトルにおいてGバンドと呼ばれる1580 cm⁻¹のピークとDバンドと呼ばれる1350 cm⁻¹のピークを持ちます。Gバンドはグラファイトのsp²結合、Dバンドは結晶構造の乱れ (Disorder) によるsp³結合に帰属します。グラファイトは平板状の三次元構造をしています。板構造の平面 (ベーサル面) ではGバンドが、側面近傍 (エッジ面) ではDバンドが相対的に強く現れる特徴もあります²⁾。

AIRsight、IRXrossは、株式会社島津製作所またはその関係会社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
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

01-00997-JP

初版発行：2025年9月

図6より、サイクル品の方がGバンドに対してDバンドが強く現れています。このことから、充放電を繰り返すことでグラファイトの結晶構造や三次元的な配置に変化が生じたことが考えられます。なお、図5の310 cm⁻¹付近のピークはCaF₂窓板に由来します。密閉セルは不純物の少ないラマングレードのCaF₂窓板を採用しています。そのため、半値幅の狭いピークが一本現れるのみであり、グラファイト由来のラマンスペクトルの解析には影響しません。

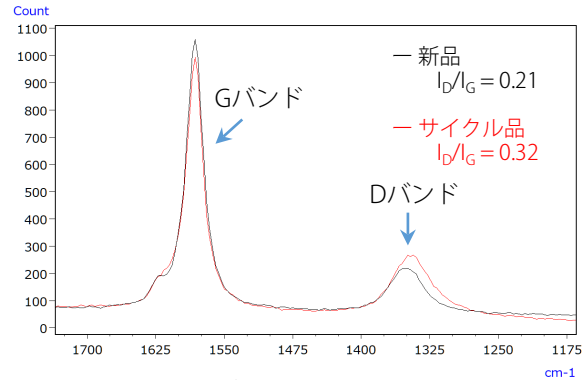


図6 負極活物質グラファイトのラマンスペクトル
※ベースライン補正を実施

■ セパレータPP測定

セパレータPPの赤外測定を実施しました。バックグラウンド測定には試料と共に密閉セルに封入したアルミ板を使用しました。測定条件を表2に、測定結果を図7に示します。

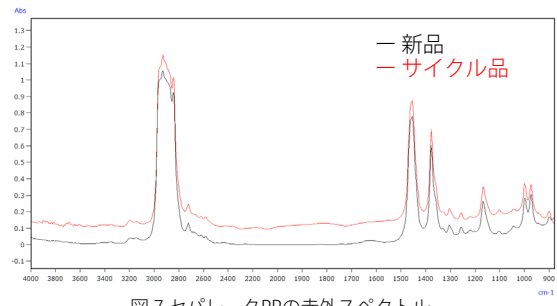


図7 セパレータPPの赤外スペクトル
(クラマース・クローニツヒ解析実施なし)

図7より、セパレータPPは新品とサイクル品で違いは出ず、今回の充放電条件ではPPの劣化を示すスペクトル変化は確認できませんでした。

■ まとめ

AIRsightを用いた赤外測定とラマン測定により、充放電を行ったLiBから得られた正極活物質LiFePO₄、負極活物質グラファイト、セパレータPPをそれぞれ新品と比較し、劣化評価を行いました。密閉セルを用いることで、大気に曝露されない状態で各部材の測定ができ、正極活物質LiFePO₄と負極活物質グラファイトは充放電により構造の変化が生じていることがわかりました。AIRsightは一台で赤外測定とラマン測定を両方行えるため、密閉セルと組み合わせることで様々なLiB部材を不活性な状態で評価することができます。

<参考文献>

- 1) A. Ait Salah, P. Jozwiak, K. Zaghbi, J. Garbarczyk, F. Gendron, A. Mauger, C. M. Julien, "FTIR features of lithium-iron phosphates as electrode materials for rechargeable lithium batteries. Spectrochimica Acta Part A 65, 1007–1013, 18 January 2006.
- 2) 片桐 元, 「炭素材料のラマンスペクトルおよびその新しい応用」、炭素、No.175、304-313、1996

▶ 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

▶ クリーンエネルギー

▶ リチウムイオン電池

▶ 自動車

▶ 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