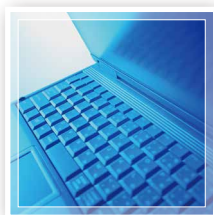
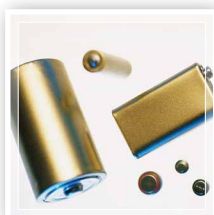


Analysis and Testing of Lithium Ion Battery Materials

# リチウムイオン二次電池材料分析・試験II

— 正極材、電解液、セパレータから固体電解質まで —



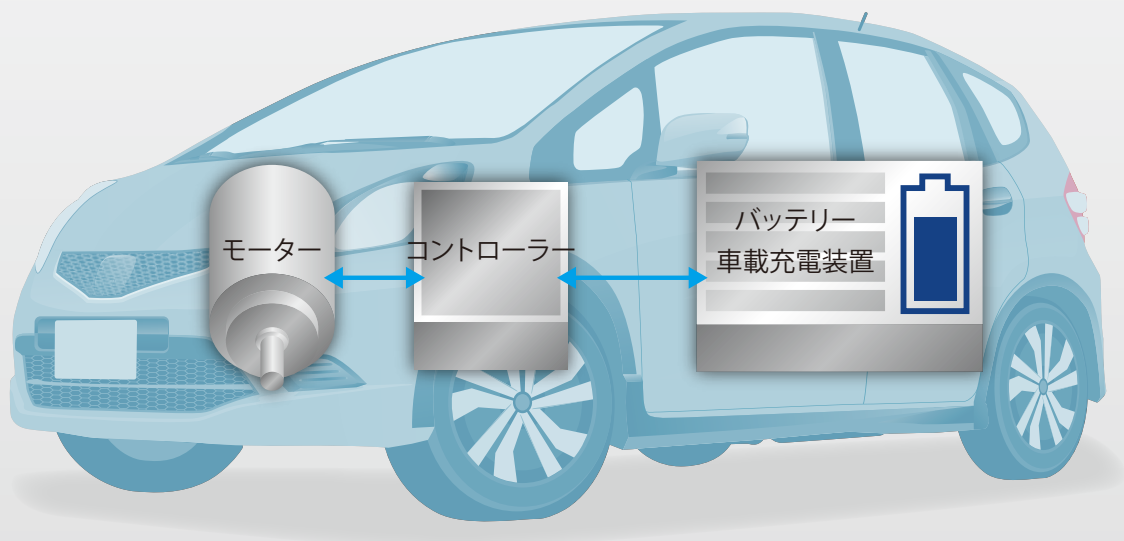
# リチウムイオン二次電池の性能向上や 品質改善に向けた多角的なソリューション

地球温暖化を防ぐ温室効果ガス(CO<sub>2</sub>等)の排出量削減や化石燃料などの限りある資源の有効利用が世界的に推進される中、CO<sub>2</sub>排出量の約2割を占めている輸送機の分野では、モーターだけで走行可能な電気自動車(EV)、ハイブリッド車(HEV、PHEV)に代表される環境負荷の少ない電動車両の普及や拡大が求められています。

一方、電気自動車、ハイブリッド車を広く普及させるためには、車体価格に占める割合が高いリチウムイオン二次電池のコストを下げると同時に、走行距離の延長、充電時間の短縮などさらなる性能

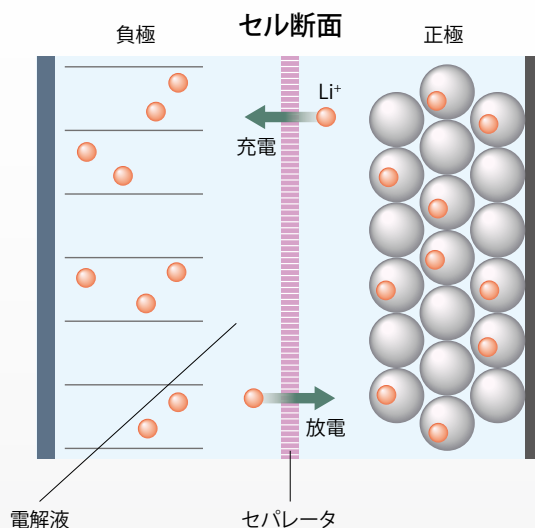
向上が求められています。エネルギー密度の高容量化、長寿命化、安全性の確保などの技術的な課題も多く、世界中の研究機関が総力を挙げて研究開発や実証事業に取り組んでいます。

島津製作所は、リチウムイオン二次電池に対して、その研究開発から素材の特性評価、製品としての品質管理、劣化解析などを目的とした分析・計測機器を提供しています。これらの多角的な分析・計測技術を活かしてリチウムイオン二次電池の研究課題に最適なソリューションを提供し、性能向上や品質改善に取り組んでいきます。



## リチウムイオン二次電池の原理

リチウムイオン電池は正極、負極、電解液、セパレータで構成されます。充電の際は電池を充電器につなぐと、金属酸化物でできた正極からリチウムイオンが抜け出し、電解液を通過して負極に到達し蓄積されます。一方放電時は負極から放出されたリチウムイオンは電解液を経由して今度は正極に移動します。これによって電流を外部にとりだすことができます。



## リチウムイオン二次電池分析・試験 アプリケーション

### ■ 正極・負極

負極用バインダーの電解液中形状観察／フォースカーブ測定：SPM ..... P.8

### ■ セパレータ

熱特性評価：DSC ..... P.9

突き刺し強度試験：試験機 ..... P.9

### ■ 電解液

電解液およびセルから発生したガスの分析：ガスクロマトグラフ質量分析計 ..... P.6

電解質の分解物（劣化電解液）の分析：陰イオン分析用サプレッサイオンクロマトグラフ ..... P.7

### ■ セル・モジュール

18650型リチウムイオン二次電池の観察：X線CT ..... P.4

車載用リチウムイオン二次電池の観察：X線CT ..... P.5

リチウムポリマー電池の観察：X線CT ..... P.5

### ■ 全固体電池

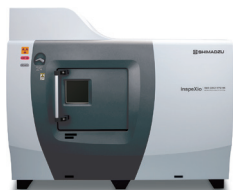
LiPON膜（固体電解質）の深さ方向分析：XPS ..... P.10

原料粉末（固体電解質）の粒子径分布：ダイナミック粒子画像解析システム(DIA) ..... P.11

原料粉末（固体電解質）の圧縮強度：微小圧縮試験機(MCT) ..... P.11

# 電池内部の非破壊観察

## 18650型リチウムイオン二次電池の観察 inspeXio™ SMX™-225CT FPD HR Plus



マイクロフォーカス X 線 CT 装置  
inspeXio™ SMX™-225CT FPD HR Plus

18650型リチウムイオン電池は、円筒形状で直径18mm、長さ65mmが基本寸法とされており、形状を統一することで製造コストの低減を実現しています。現在では車載向けに要求されている高容量化に向け、内部の巻き数を増加させるため、容器の大型化に向けた開発が進められています。

図1では、電池全体を観察しながら、電極の細かい変形箇所がはっきりと観察されており、さらに、図2では観察が難しいとされている正極と負極の間にある樹脂製のセパレータが鮮明に確認できます。

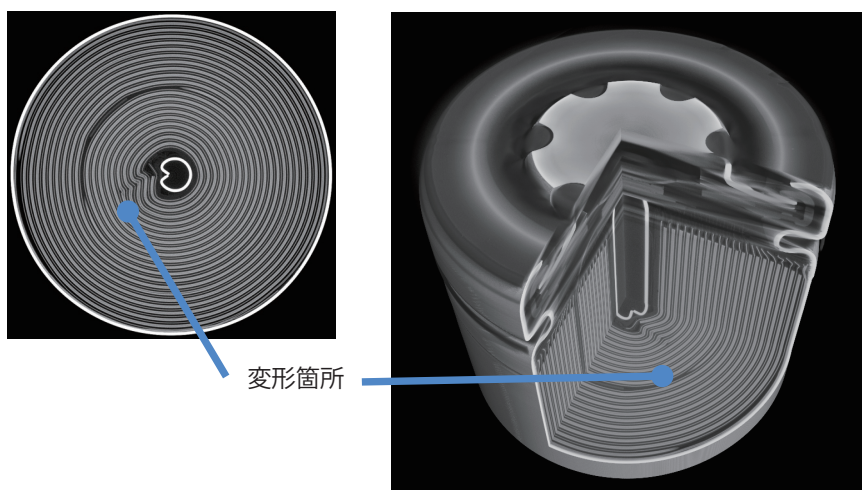


図1 18650型リチウムイオン電池

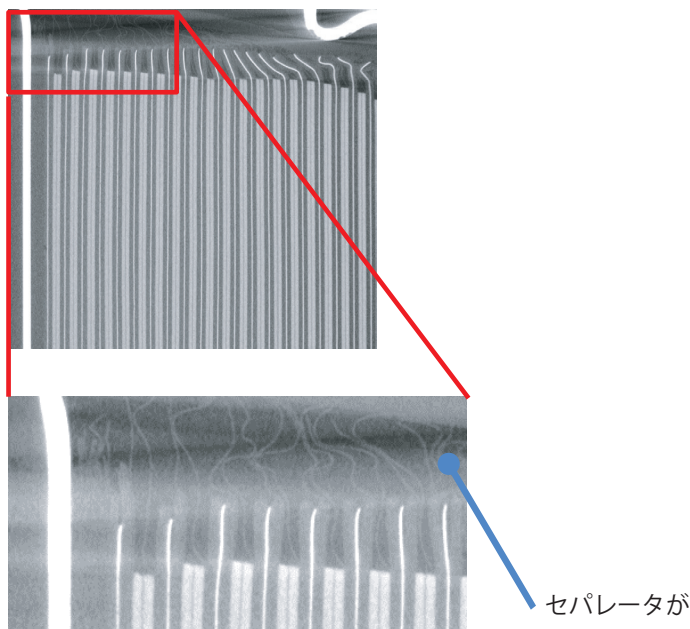


図2 18650型リチウムイオン電池

## 車載用リチウムイオン二次電池の観察

inspeXio SMX-225CT FPD HR Plus

車載用に開発された大型角形電池の内部構造を観察しました。内部を観察するとケース挿入時に変形した負極が確認できます。接続端子の構造も確認できます。

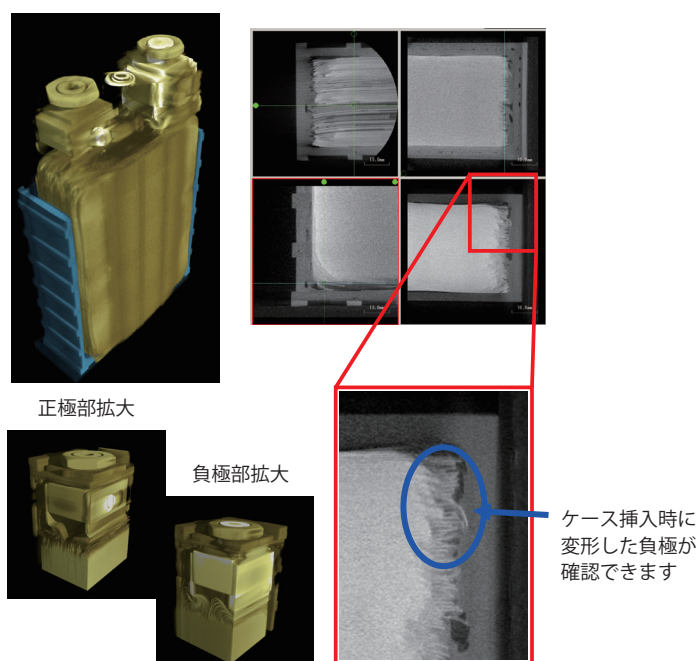


図3 車載用リチウムイオン電池

## リチウムポリマー電池の観察

inspeXio SMX-225CT FPD HR Plus

モバイル用充電器として市販されているリチウムポリマー電池の内部を観察した例です。上部の電子機器は充電状態の検知と過充電時の熱暴走による発火を未然に防ぐための電子回路です。TAB電極部はセルの膨張収縮時に破損しないよう屈曲形状となっているのが確認されています。

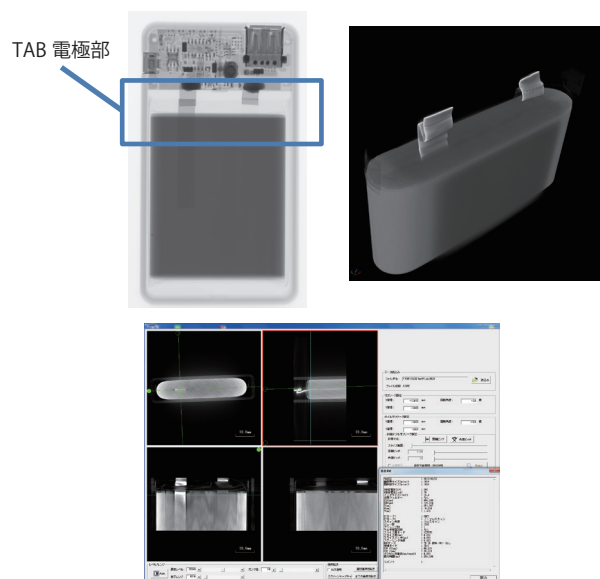


図4 リチウムポリマー電池

# 電池内部発生ガスの分析

## 電解液およびセルから発生したガスの分析

GCMS-QP™ 2020 NX



ガスクロマトグラフ質量分析計  
GCMS-QP™ 2020 NX

リチウムイオン二次電池の電解液は、有機溶媒（おもにカーボネート系）、電解質および添加剤から構成されます。電解液の分析および充放電による電解液の劣化状態を解析することは、リチウムイオン二次電池を開発する上で重要な評価項目です。ガスクロマトグラフ質量分析計GCMS-QP2020 NXは、電解液の組成分析、あるいは充放電による電解液の変性成分の分析に有用です。ここでは、GCMSを用いたリチウムイオン二次電池の電解液および高温保持したセルから発生したガスの分析例を紹介します。

### 電解液の分析結果

リチウムイオン二次電池の電解液を測定して得られた結果を以下に示します。溶媒として使用されるジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびエチレンカーボネートがライブラリ検索結果から確認できます。また、添加剤として使用されるビニレンカーボネートが同様に同定できました(図1)。

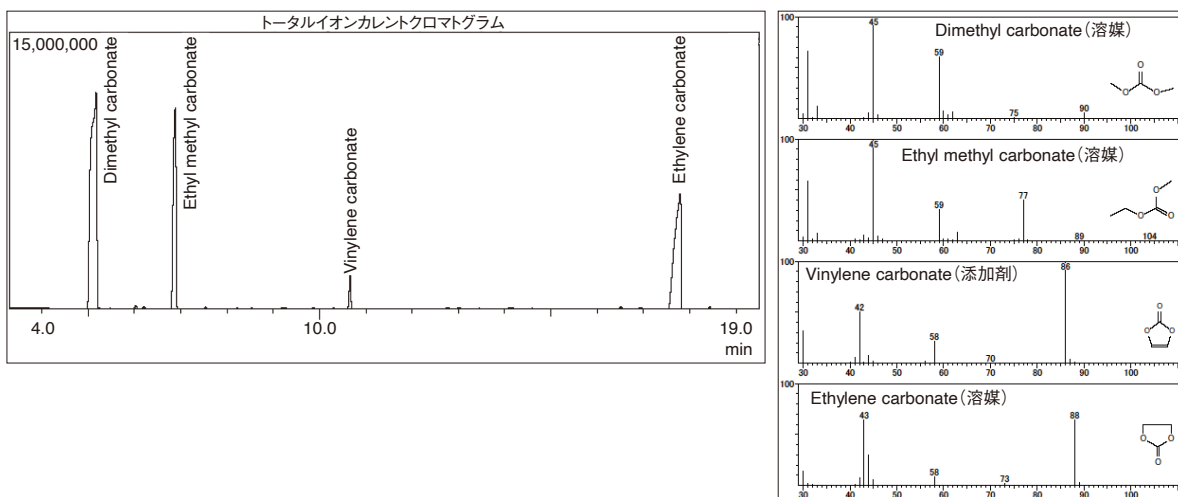


図1 電解液のトータルイオンカレントクロマトグラム (TIC) および各成分のマススペクトル

### セルから発生したガスの分析結果

アルミラミネート型のリチウムイオン二次電池を80℃で5日間保管した後、発生したガスをガスタイトシリンジで直接採取し、GCMSを用いて定性分析した結果を以下に示します。溶媒や添加剤が変性して発生した成分や電解液由来の成分が多数同定できました。また、電解質由来のフッ素化合物もライブラリ検索から確認できました(図2)。

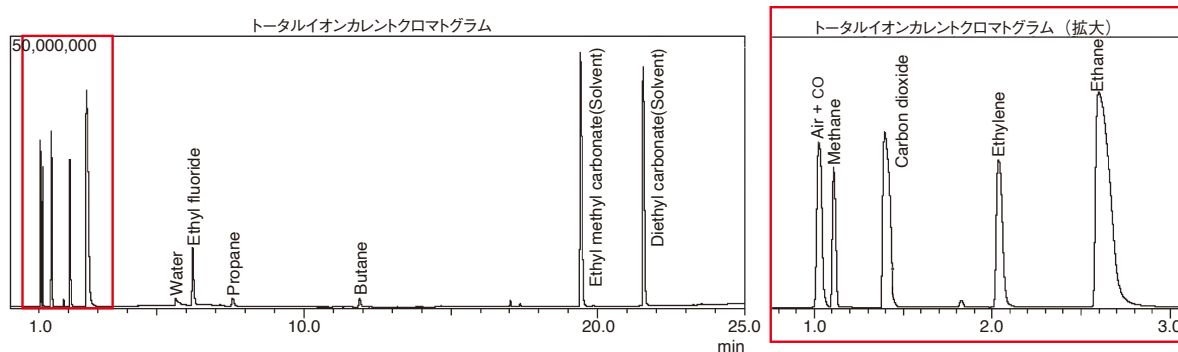


図2 セルから発生したガスのトータルイオンカレントクロマトグラム (TIC)

# 電解液の分析

## 電解質の分解物(劣化電解液)の分析

HIC-ESP



陰イオン分析用サブレッサイオンクロマトグラフ  
HIC-ESP

リチウムイオン二次電池用電解液に用いられる六ふつ化りん酸リチウムは、電解液中に含まれる微量水分により加水分解され、ふつ化物イオンなどを生成することが知られています。この分解により生成するふつ化物イオンは電池性能に影響を与えるため、品質管理工程においては分解物の分析が重要となります。ここでは、陰イオン分析用サブレッサイオンクロマトグラフを用いた、新品電解液と加速劣化試験を行った電池より取り出した劣化電解液を分析した例を紹介します。

図1、2に加速劣化試験条件とサイクル特性を示します。図3、4は新品電解液と加速劣化試験を行った電池より取り出した劣化電解液を分析したクロマトグラムです。各試料は精製水で100倍希釈し、メンブランフィルターでろ過後、分析に用いました。分析した結果、劣化電解液にはふつ化物イオン(F)とジフルオロりん酸イオン(PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)が検出されました。

## 電解液の分析結果

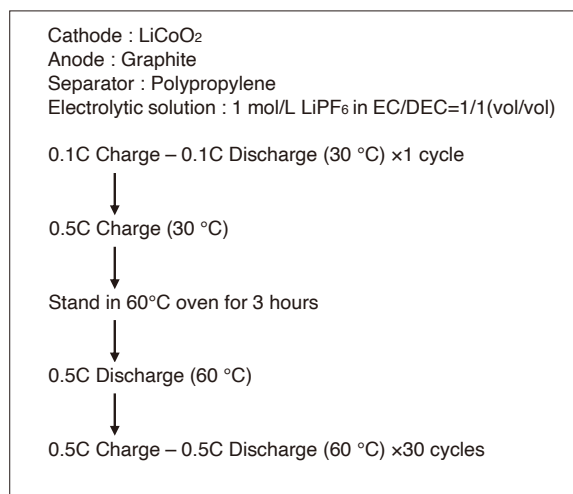


図1 加速劣化試験条件

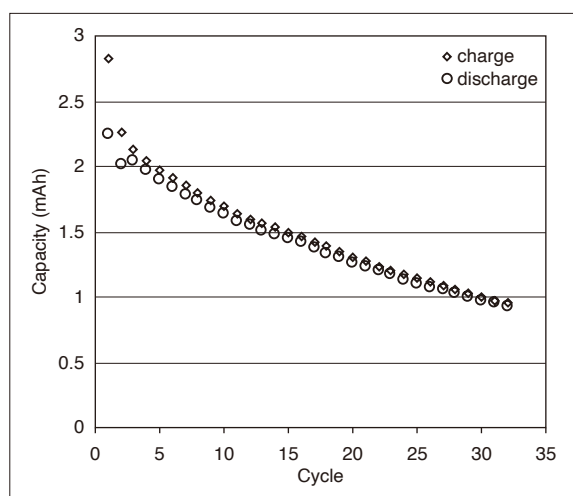


図2 加速劣化試験におけるサイクル特性

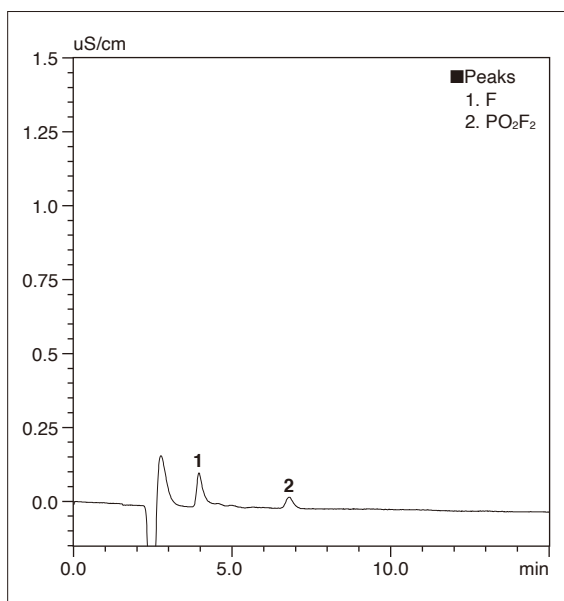


図3 電解液のクロマトグラム(新品)

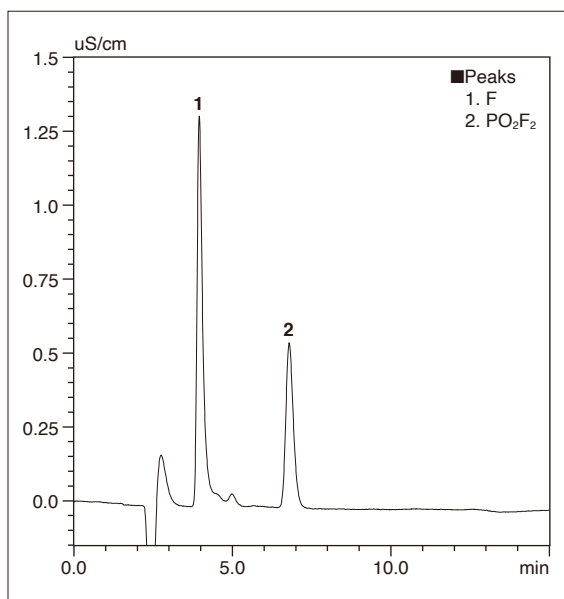


図4 電解液のクロマトグラム(劣化品)

# 負極の分析

## 負極用バインダーの電解液中形状観察／フォースカーブ測定

SPM

SPM(走査型プローブ顕微鏡)は、試料表面を微小なプローブ(探針)で走査し、試料の三次元形状や局所的物性を高倍率で観察する顕微鏡で、電子顕微鏡とは異なり真空を必要とせず観察できることが特長です。

今回は3種類のポリアクリル酸系バインダーを実際に電池が作動する電解液中、および参照用にN<sub>2</sub>ガス中でSPM形状観察を行いました。また、電解液中で物性測定(フォースカーブ測定)を実施してSi系負極活物質に適したバインダーの検討を行いました。

### 電解液中形状観察

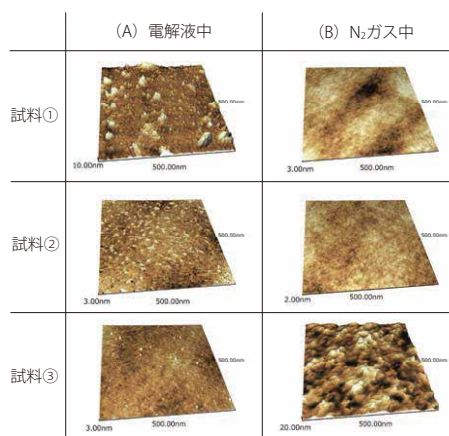
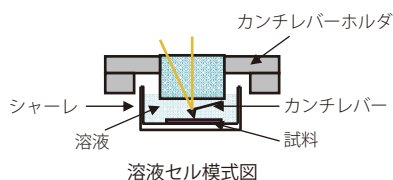


図1 電解液中とN<sub>2</sub>ガス中での形状(観察倍率25万倍)

(A) 電解液中で試料①は10nm程度の突起が見られるのに対し、試料②、③は平坦な形状をしていることがわかります。これは、試料②、③のバインダーが電解液中で均一にゲル化していることを示唆しています。

(B) N<sub>2</sub>ガス中では、試料①、②が平坦な形状で、試料③には20nmの突起が認められます。この結果は(A)電解液中での観察結果と異なり、試料を実環境下で観察することの重要性を示しています。

### フォースカーブ測定

フォースカーブ測定のプロセスを図2に示します。探針(カンチレバー)と試料との距離を変えながら探針に働く力を測定し、グラフ表示することでフォースカーブが得られます。探針を試料に押し込んだときの変形量や傾きからは試料の剛性の比較やその定量化が可能となります。

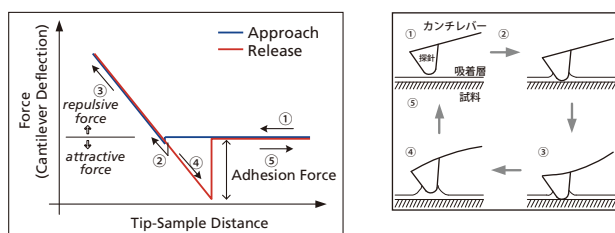


図2 フォースカーブ測定概念図

試料①、②、③の電解液中におけるフォースカーブ測定結果を図3~5に示します。▼-▼間では探針を試料に約15nm押し込んだときのカンチレバーのたわみ量を測定しています。『押し込み量』と『たわみ量』の差からバインダーの変形量が得られます(表1)。バインダーの変形量から、試料②がもっとも柔らかく、③が剛性が高いことがわかります。

形状観察とフォースカーブ測定結果から、Si系負極活物質に対して適しているバインダーは、電解液中で形状が均一で、剛性が高く変形量の少ない試料③であることがわかります。

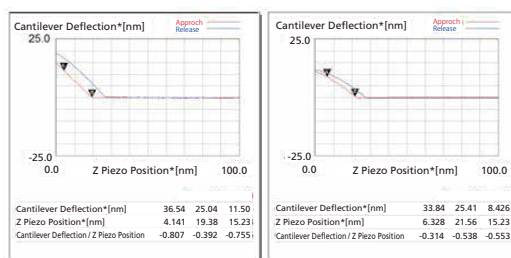


図3 試料①測定結果

図4 試料②測定結果

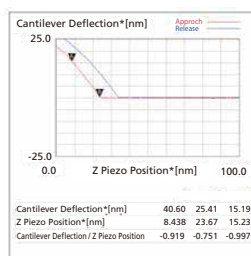


図5 試料③測定結果

表1 変形量の測定結果

	①	②	③
変形量 (nm)	3.7	6.8	0

試料の変形量=押し込み量-カンチレバーたわみ量  
本試料は、東京理科大学駒場研究室よりご提供いただきました。



# セパレータの分析

## セパレータの熱特性評価

DSC-60Plus



示差走査熱量計  
DSC-60 Plus

### DSCによるセパレータの融解測定

異なる3種類のセパレータにおいて100~150℃にかけてポリエチレンの融解と考えられる吸熱ピークが測定されました。融解温度、結晶化度(融解熱量)に差が見られました。

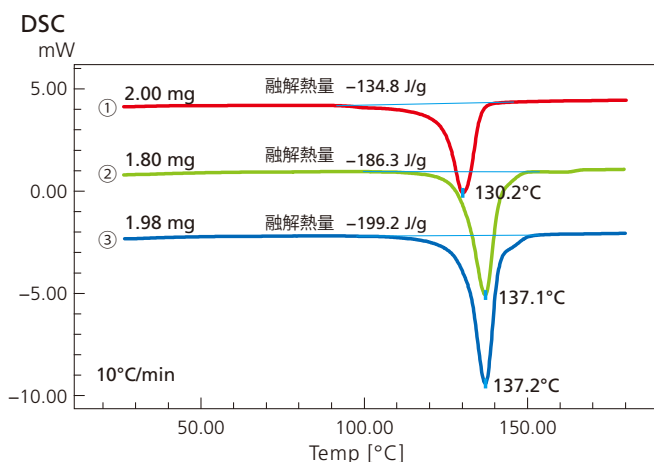


図1 DSC測定結果

## 異なる温度でのセパレータの突き刺し強度

AGX™-V2

セパレータはリチウムイオンが正極・負極間で円滑に移動できる伝導性を確保しつつ、正極と負極が直接接触するのを防ぐ絶縁の役割を果たしています。とくに充電の際などは高温となることから、高温時の機械的強度は安全面で必要な特性です。ここでは高温時の機械的強度を評価するために突き刺し試験を行った例を示します。



精密万能試験機  
AGX™-V2シリーズ



恒温槽内写真

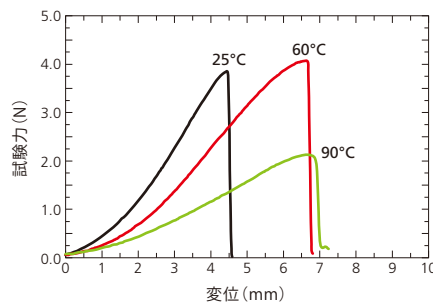


図1 試験力-変位曲線

図1と表1より25℃と60℃の試験結果を比較すると、最大試験力は同等ですが、最大変位は60℃の方が大きいことがわかります。60℃と90℃の比較では、最大変位は同等ですが、90℃では最大試験力が大幅に下がっています。以上より本試験に用いたセパレータは、60℃の温度環境では伸びが大きく強度の低下の見られない、耐熱性の良いセパレータであることがわかりました。

表1 試験温度に対する最大試験力と最大変位

試験温度	最大試験力(N)	最大変位(mm)
25℃	3.85	4.45
60℃	4.07	6.63
90℃	2.13	6.68

## LiPON膜(固体電解質)の深さ方向分析

XPS

XPS(X線光電子分光法)は、物質表面約10 nmに存在する元素の定性・定量分析に加え、化学結合状態の分析が可能な表面分析手法です。

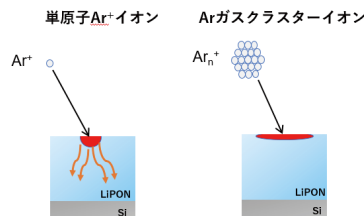
XPSでは、試料表面にイオンを照射してスパッタエッチングを行うことで、コンタミ除去や多層膜の深さ方向分析を行うことができます。ここでは、原子層堆積法(ALD)によって形成されたLiPON膜の表面、および深さ方向の分析を単原子ArイオンとArガスクラスターイオンでそれぞれ行った例を紹介します。



KRATOS Nova



KRATOS ULTRA 2



Arガスクラスターイオンでは500~3000個のAr原子をクラスターにした後、1価のプラスに帯電させており、1原子あたりのエネルギーは数10 eV以下と小さくなっています。一方、単原子Arイオンは1原子あたり数keVのエネルギーで試料に照射されます。

単原子Arイオンの深さ方向分析では、内部に進むにつれてリチウム濃度は減少し、約25.5%で安定しました。またLiPON / Siの界面付近では、リチウム濃度は大きく増加し、最大44%となりました。一方、Arガスクラスターイオンでの深さ方向分析では、約31%で安定していることがわかりました。これらより、LiPONの深さ方向分析では、試料に照射するイオン種によって結果が異なることがわかりました(図1、2)。

単原子Arイオンの深さ方向分析において、リチウム濃度が低くなっている原因としては、図3のように照射されたAr<sup>+</sup>により、電荷の反発が生じ、リチウムイオンがLiPON内部に押し込まれていることが考えられます。Arガスクラスターイオンにおいて、この現象が表れないのは、照射されるAr原子の個数に対して正電荷が少ないことが原因であると思われます。また、LiPON / Si界面でリチウム濃度が高くなっている原因としては、押し込まれたリチウムイオンはSi自然酸化膜中には移動することができないので、LiPON / Si界面に堆積した結果であると考えられます。

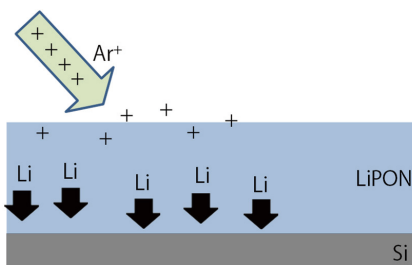


図3 単原子 Ar イオンの照射によるリチウムイオンの移動イメージ

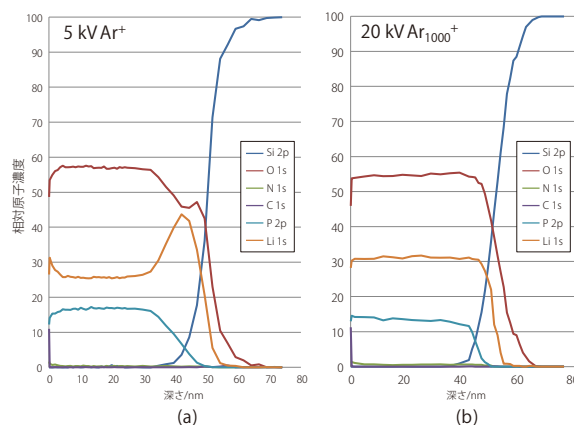


図1 厚さ 50 nm の LiPON 薄膜のデプスプロファイル、  
(a) 単原子 Ar イオン (5 kV Ar<sup>+</sup>) 使用時  
(b) Ar クラスターイオン (20 kV Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>) 使用時

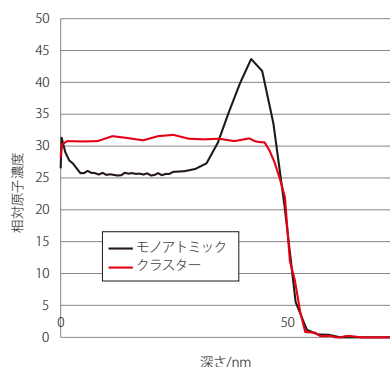


図2 図1(a)、(b)より、リチウムイオン濃度のみ抽出して比較  
モノアトミックプロファイル(黒)とクラスタープロファイル(赤)

以上の結果より、Arガスクラスターイオンでの深さ方向分析の方が化学量論的に正しい値に近く、LiPONなどのLiを含有する電池材料の深さ方向分析には、Arガスクラスターイオンが適していると思われます。

# 全固体電池 — 固体電解質の原料粉末の形状と強度 —

## 原料粉末(固体電解質)の粒子径分布

iSpect™ DIA-10

安全性、高エネルギー密度、長寿命を兼ね備えた次世代電池として注目を集めている全固体電池ですが、実現のためには高いイオン伝導性を示す固体電解質の開発がポイントとされています。そのためには原料である粉末の特性を把握することが求められています。

酸化物系固体電解質に使用される微小な原料粉末の粒子径や形状を測定し、粒度の分布を測定した事例を紹介します。



ダイナミック粒子画像解析システム  
iSpect™ DIA-10

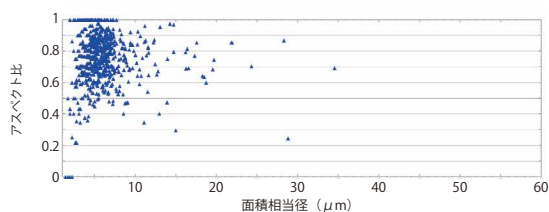
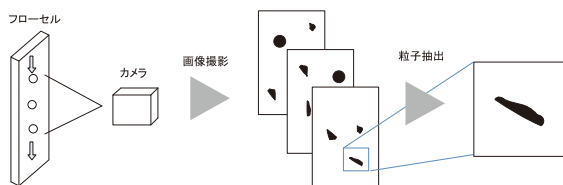


図1 スキャッタグラム (散布図)



流れる粒子を撮影し、画像解析により粒子1つ1つの大きさや形状を測定し、個々の粒子画像を保存することができます。

今回測定した固体電解質用原料粉末には、直径5μm程度の粒子が多く存在し、形状は安定していることが分かります。

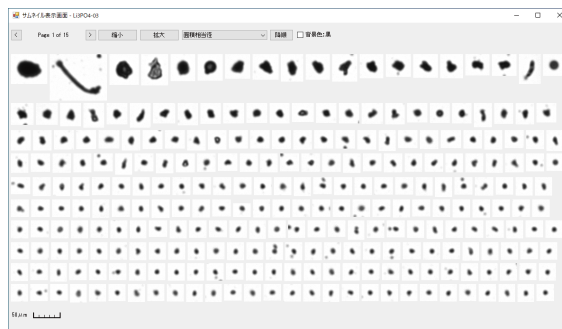


図2 粒子撮影画像

## 原料粉末(固体電解質)の圧縮強度

MCT™-510

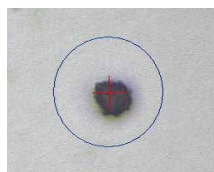
固体電解質を製造する際、粒子の物性の違いによって成型性に差が出ることがあります。固体電解質の原料となる粉末を圧縮し、破壊した試験力から破壊強度を測定することで、成型しやすさとの相関を調べることが可能です。



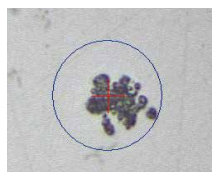
微小圧縮試験機  
MCT™シリーズ



リアルタイムで破壊の様子を確認することができます



測定前



破壊後

粒子AとBを比べると、粒子Bの方は破壊強度が約1/10となっており、比較的軟らかいため、固体電解質に成型加工しやすいことがわかります。

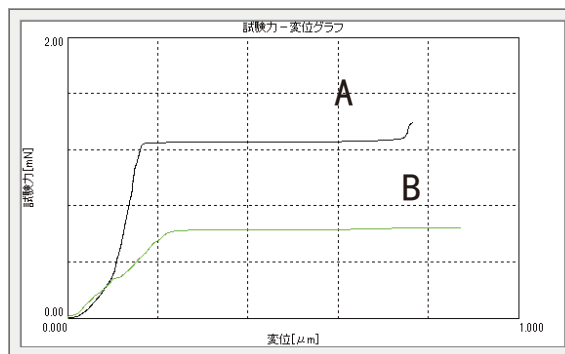


図1 試験力-変位グラフ

表1 試験結果

試料名	破壊試験力 [mN]	粒子径 [μm]	強度 [MPa]
A	1.25	1.765	315
B	0.63	4.265	27

## 島津製作所のリチウムイオン二次電池分析・評価技術

当社は本カタログに掲載されたアプリケーション以外にもリチウムイオン二次電池に対して分析・評価のソリューションを提供しています。

部材	部位	よく用いられる成分	評価項目(分析装置)
正極	活物質	LiCoO <sub>2</sub> (コバルト酸リチウム) LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (マンガン酸リチウム) LiNi <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> Co <sub>z</sub> O <sub>2</sub> Co(三元系)	組成(ICP, XRF) 結晶(XRD, ラマン) 粒径(粒度分布、粒子画像解析システム) 電子状態(XPS) 比表面積/細孔分布(ガス吸着)
	バインダー	フッ化ビニリデン(ポリビニリデンフロライド;PVDF)	分子量分布(GPC) 表面形状(SPM) 組成(FTIR)
	導電助剤	炭素(カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト他)	結晶(XRD, ラマン) 比表面積/細孔分布(ガス吸着)
負極	活物質	カーボン、グラファイト	結晶(XRD, ラマン) 粒径(粒度分布、粒子画像解析システム) 比表面積/細孔分布(ガス吸着) 圧縮強度(微小圧縮試験機)
	微量添加物質	Li, P, Cu, Na, Co, Ca, K等	組成(ICP)
	バインダー	SBR(スチレンブタジエン系ラテックス)、 CMC(カルボキシメチルセルロース)、 ポリアクリル酸系、PVDF	表面形状(SPM) 構造(FTIR) 接着力(試験機)
セパレータ		ポリオレフィン系(高密度ポリエチレン)	構造(FTIR) 表面形状(SPM) 熱特性(DSC, TG) 引張強度(試験機) 突き刺し強度(試験機)
電解液	溶媒	エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等	組成(GC-MS, GC, LC)
	電解質	LiPF <sub>6</sub> , LiBF <sub>4</sub>	組成(イオンクロマトシステム, LC, ICP)
	添加剤	ビニレンカーボネート等	組成(GC-MS, ICP)
セル	単体 モジュール	—	圧縮強度(万能試験機) 釘差し強度(万能試験機) 内部観察(X線CT装置)

inspeXio, SMX, GCMS-QP, AGX, iSpectおよびMCTIは株式会社島津製作所の商標です。

本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。

なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本製品は、医薬品医療機器法に基づく医療機器として承認・認証等を受けておりません。

治療診断目的およびその手続き上での使用はできません。

トラブル解消のため補修用部品・消耗品は純正部品をご採用ください。

外観および仕様は、改良のため予告なく変更することがありますのでご了承ください。

製品情報 価格お問合せ



# 株式会社 島津製作所

分析計測事業部

604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

東京支社 (官公庁担当) (03) 3219-5631  
(大学担当) (03) 3219-5616  
(会社担当) (03) 3219-5622

関西支社 (06) 4797-7230  
札幌支店 (011) 700-6605  
東北支店 (022) 221-6231  
郡山営業所 (024) 939-3790

つくば支店 (官公庁・大学担当) (029) 851-8511  
(会社担当) (029) 851-8515  
北関東支店 (官公庁・大学担当) (048) 646-0095  
(会社担当) (048) 646-0081

横浜支店 (官公庁・大学担当) (045) 311-4106  
(会社担当) (045) 311-4615  
静岡支店 (054) 285-0124

名古屋支店 (官公庁・大学担当) (052) 565-7521  
(会社担当) (052) 565-7531  
京都支店 (官公庁・大学担当) (075) 823-1604  
(会社担当) (075) 823-1603

神戸支店 (078) 331-9665  
岡山営業所 (086) 221-2511  
四国支店 (087) 823-6623

広島支店 (082) 236-9652  
九州支店 (官公庁・大学担当) (092) 283-3332  
(会社担当) (092) 283-3334

島津コールセンター ☎ 0120-131691  
(操作・分析に関する相談窓口) IP電話等:(075) 813-1691