

## 大気非開放下でのリチウムイオン電池 電極部材の物理解析

リチウムイオン電池の特性向上において、電池の劣化機構の解明、主要構成材料である正極活物質、負極活物質などの劣化構造解析は重要である。しかし、各構成部材はリチウムなど非常に活性な物質を含むため、大気中で取り扱っていると元の状態が変化してしまうという問題がある。できるかぎり電池内部での状態を保持して分析するため、当社では電池の解体から前処理、分析装置への搬送、分析の一連の工程をすべて大気非開放下にて行うシステムを構築した。以下に分析事例を紹介する。



技術本部  
エレクトロニクス事業部  
物理解析センター  
森本 啓之

### F-1 大気非開放分析システム

電池の解体および電極部材の洗浄など前処理は、グローブボックスで行う。雰囲気はアルゴンガスで露点 $-60^{\circ}\text{C}$ 以下、酸素濃度 $10\text{ppm}$ 以下に管理されている。グローブボックス内で電池解体後、電極部材等を各分析装置専用の搬送容器に入れ、アルゴンガスで密封した状態で分析装置へ搬送し、試料挿入部へ搬送容器を取り付けて電極部材を分析装置に挿入する。第1表に大気非開放で分析可能なメニューを示す。

第1表 大気非開放下で分析可能なメニュー

分析メニュー	評価項目
SEM-EDX	電極材、セパレータのミクロン領域における組織、形態観察
TEM-EDX-EELS-ED	電極材活物質ナノ領域における組織観察、組成分析、状態分析、構造解析
XRD	電極材活物質の結晶構造解析
XPS	表面被膜 (SEI膜) の状態分析 電極材表面組成分析
反射EELS	電極材表面の構造解析
HI-RUPE	電極材表面の構造解析 表面被膜 (SEI膜) の状態分析
AES	電極材の微小領域組成分析
GD-OES	電極材表面から深部への元素分布分析 (Li分布ほか)

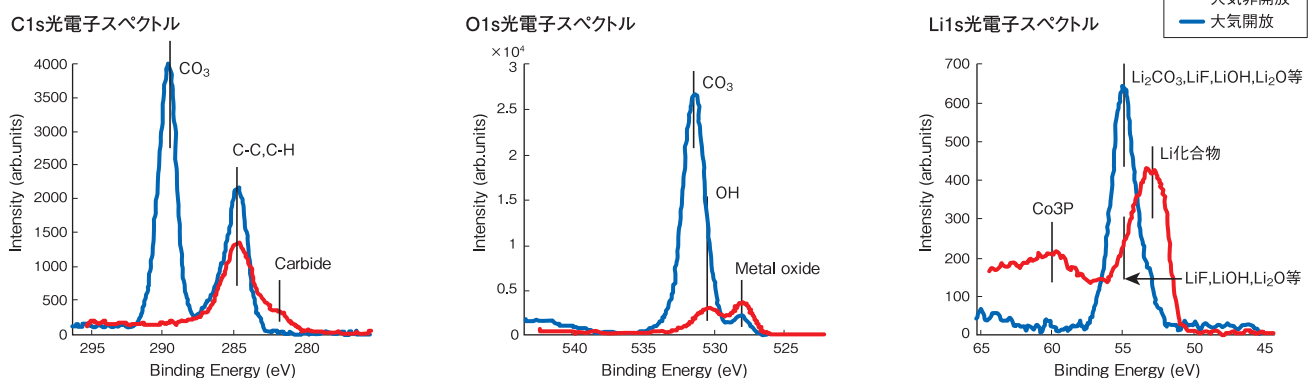
### F-2 表面分析の事例

#### 2-1 XPS(X線光電子分光)分析

劣化した携帯電話用リチウムイオン電池 (本報告ではすべて放電状態の電池) から取り出した負極材のXPS分析結果を第1図に示した。比較のため大気開放材の分析結果もあわせて示した。大気非開放材と大気開放材でLi1s光電子スペクトルのピーク位置が変化しており、Liの化学状態が変化してい

る。C1s、O1s光電子スペクトルもあわせて考えると、Liは大気非開放下では酸化物、水酸化物、フッ化物ほか複合化合物を作っていたが、大気開放により $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 主体に変質したと推定される。このように負極材では大気開放による変質が明らかであり、変質を抑制できる大気非開放下での分析は必須である。

第1図 リチウムイオン電池負極材劣化品の大気開放/非開放でのXPS分析結果比較(C1s, O1s, Li1s光電子スペクトル)



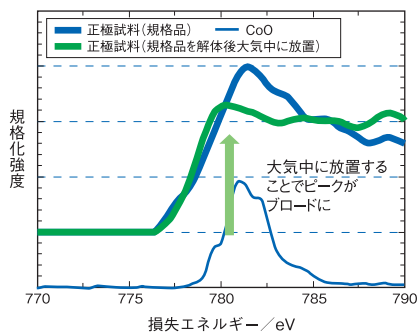
## 2-2 反射EELS (電子エネルギー損失分光)分析

反射EELSは、電子線を試料に入射して放出される光電子を測定することにより、試料表面の特定元素の酸化状態や結合状態などの細かな変化を知ることができる。当社はこの測定に最適化した独自設計装置を保有している。

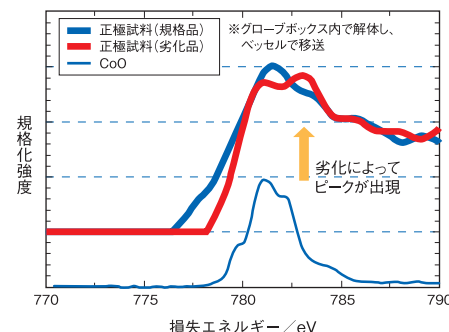
リチウムイオン電池正極材 $\text{LiCoO}_2$ のCoにおけるコアロススペクトル（内殻励起損失スペクトル）を

大気非開放材と開放材で比較して第2図に示した。大気開放材でCoのピーク全体がブロードになっており、試料表面が水や $\text{CO}_2$ 等と反応して様々な状態が混在したものになっていると推定される。第3図は正常電池と劣化電池から取り出した正極材のスペクトルを比較したもので、劣化によって高エネルギー側にCoの新たなピークが出現している。このスペクトル変化はCoの価数増加の可能性を示しており、劣化材ではLiが抜けてCo酸化物の状態が増加するという一般的な見解と矛盾しない。

第2図 リチウムイオン電池正極材の大気開放/非開放での反射EELS分析結果(Coコアロススペクトル)比較



第3図 リチウムイオン電池正極材の規格品と劣化品の反射EELS分析結果(Coコアロススペクトル)比較



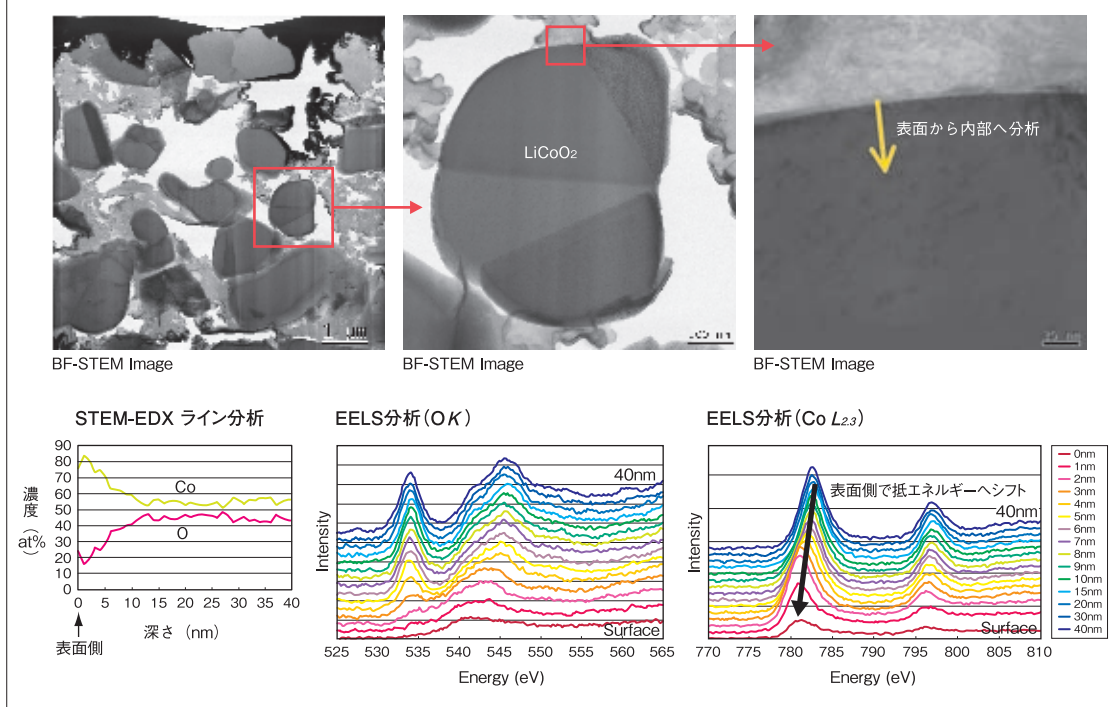
## F-3 TEM(透過型電子顕微鏡)ナノ組織構造解析

正極材、負極材をTEM観察する場合、FIB（集束イオンビーム加工装置）を用いて観察用の薄膜試料を作製する。一連の試料作製工程を大気非開放下で行えるように、FIB装置試料挿入部を改造するとともに密封型の試料ホルダーを揃えた。

正極材活物質 $\text{LiCoO}_2$ の表面近傍のTEM解析結果

を第4図に示す。EDX定量ライン分析により活物質表面においてO濃度の低下が認められた。また、EELS分析におけるCo-L殻吸収端のシフトより活物質の表面側でCoの価数が減少していることが確認できる。

第4図 リチウムイオン電池の正極材活物質のTEM解析結果

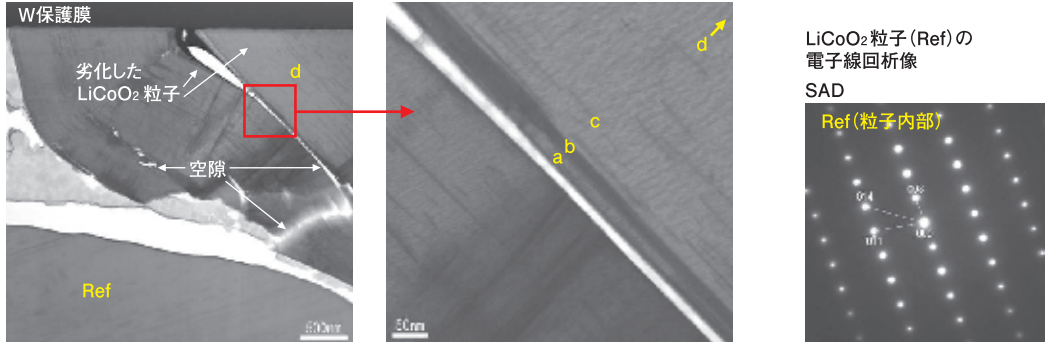


第5図は劣化電池から取り出した正極活物質  $\text{LiCoO}_2$  粒子のTEM解析結果で、電子線回折像を解析すると  $\text{LiCoO}_2$  は六方晶であった。劣化により六方晶C面に沿って空隙が生じており、空隙表面近傍では電子線回折像でC面方向にストリークが見られることから結晶欠陥が存在している。

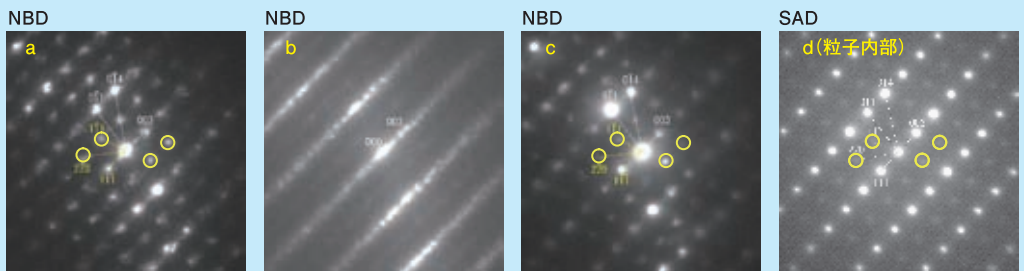
劣化電池の負極材のTEM解析結果を第6図に示す。負極グラファイトに空隙が生じていることが確認でき、反応生成物と思われる層をEDXマッピングにより捉えている。さらにEELS分析によりLiの存在状態を把握でき、EDX分析と組み合わせることでLiFとして存在していることがわかった。

第5図 リチウムイオン電池の劣化正極材活物質のTEM解析結果

BF-STEM Image

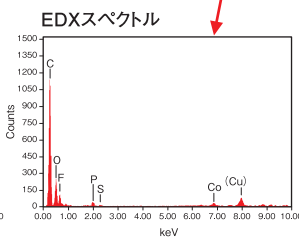
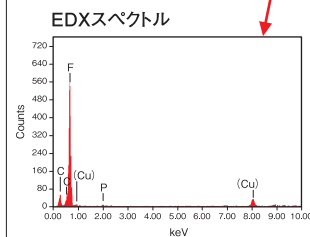
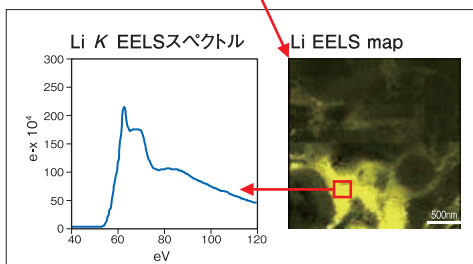
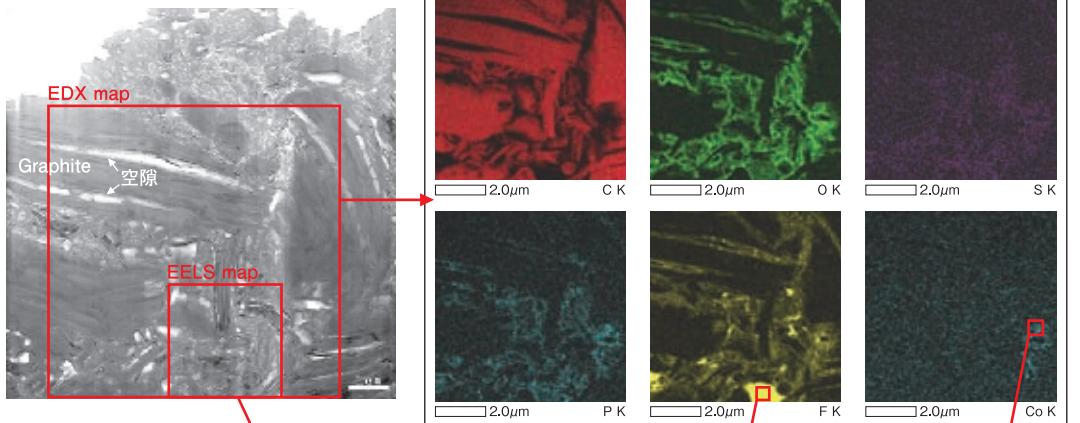


劣化した  $\text{LiCoO}_2$  粒子の電子線回折像



第6図 リチウムイオン電池の劣化負極材のTEM解析結果

BF-STEM Image

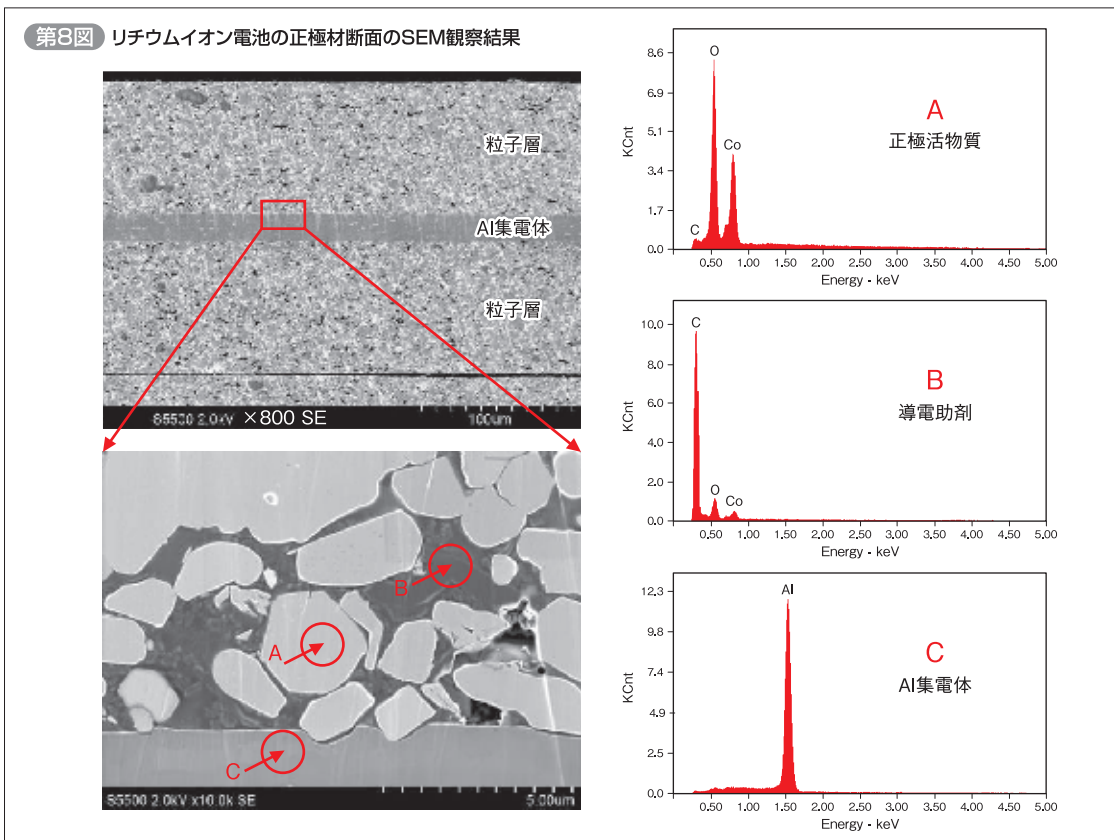
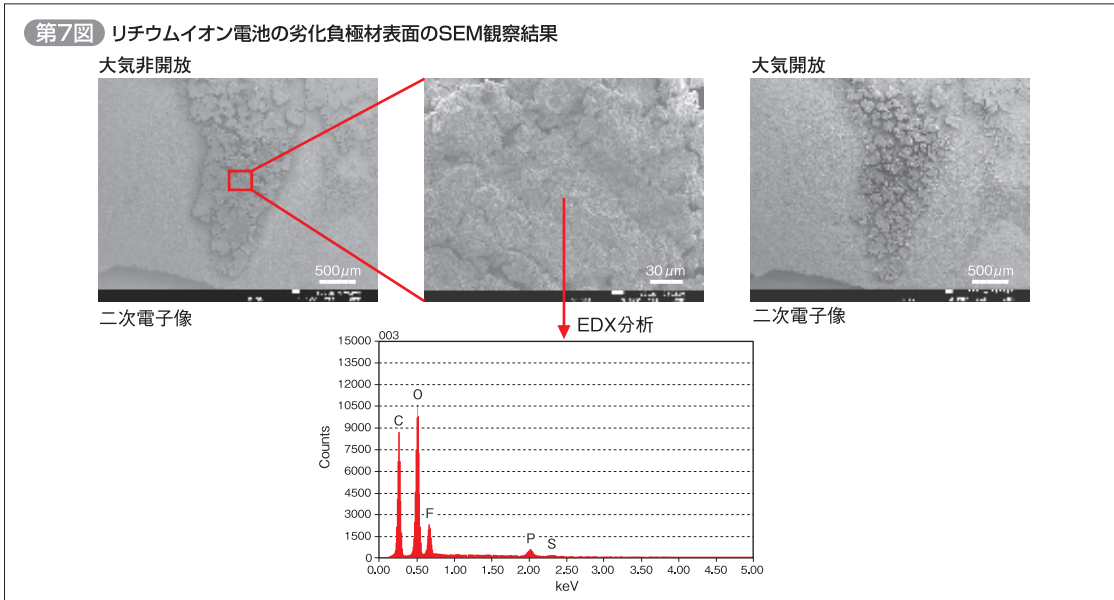


## F-4 SEM (走査型電子顕微鏡) 解析

第7図に劣化電池の負極材表面のSEM観察結果を示す。負極表面には析出物が存在しており、これを大気開放するとひび割れが進み、EDX分析で酸化の進行が認められた。

大気開放下ではあるが、正極材の断面をクロス

セクションポリシャーにて試料調整し、SEM観察した結果を第8図に示す。正極活物質や導電助剤の形態および分布の評価が可能である。セパレータの目詰まりや変形などの評価にもこの手法を活用している。



当社ではここで紹介した事例以外にAES (オージェ電子分光)、GD-OES (グロー放電発光分光) 等についても大気非開放分析が可能である。また、斜め切削による断面出しと表面分析との組み合わせ技術も開発中である。特徴ある大気非開放

下での分析解析が、リチウムイオン電池の劣化解析、高性能電池開発などにお役に立てれば幸いである。その他、様々な表面活性試料、たとえば有機発光デバイスや触媒などの分析解析へも本技術を活用展開していきたい。