

リチウムイオン電池部材の技術動向

リチウムイオン電池の分析・評価

(株)三井化学分析センター Nakaura Makoto
中浦 誠

営業統括部営業企画室 担当部長
〒104-0031 東京都中央区京橋3-7-5
☎03-5524-3853
e-mail Makoto.Nakaura@mitsuichemicals.com

はじめに

グローバルなEV化の流れの中、自動車メーカー、電池メーカー、電池部材メーカーが高容量化、高出力化、サイクル特性、安全性などで高機能化の開発に力を入れているのは周知の通りである。三井化学分析センターでも、電池分析ニーズに応えるべく、種々、分析技術を開発しているが、本稿では、特に電池分析のポイントとなる部材分析、劣化解析を中心に、最近の分析事例を紹介する。

表 1 各部材の分析ニーズと評価項目

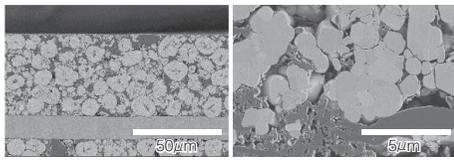
部材	分析ニーズ	評価項目
セル	・劣化解析 ・非破壊分析	形状、構成、異物
電極	・合材のスラリー中での新和性、分散性 ・スラリー粘度 ・活物質、導電助剤、バインダーの分散状態 ・合材と集電箔の密着性 ・劣化解析 SEI(Solid Electrolyte Interphase)解析 被膜(堆積物)解析 抵抗上昇、容量低下 不可逆Liの状態解析 活物質表面の状態解析	組成、構造(結晶性など)、形態・分布、材料サイズ、不純物、変性物、物性など
電解液	・劣化解析 保存/サイクル安定性 劣化後発生ガス組成 添加剤の消費量	組成、添加剤、変性物
セパレータ	・材料物性 ・細孔形状/通気度 ・劣化解析 樹脂の劣化 細孔内の変性物の有無	材質、形態・構成、不純物

リチウムイオン二次電池の部材の分析ニーズと評価項目

リチウムイオン二次電池は有機溶媒系、ポリマー電池、全固体電池など複数種存在するが、自動

表 2 各部材の評価項目と分析機器

部材	評価項目	分析機器
セル	形状・構成	X線CT
	元素組成比	高周波プラズマ発光分析(ICP-AES)、蛍光X線(XRF)
	結晶構造	ラマン分光、X線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)
	形態観察	透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)
	状態分析	X線光電子分光(XPS)、透過型電子顕微鏡電子エネルギー損失分光(STEM-EELS)
	SEI解析	X線光電子分光(XPS)、高感度EDS 飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)、 液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析(LC/MS/MS)、核磁気共鳴(NMR)
バインダー	物性	比表面積、細孔分布、表面電気抵抗(SSRM)
	分布	走査型電子顕微鏡(SEM)
	定性、添加量	熱分解GC/MS、TG-DTA
導電助剤	結晶性、分布	ラマン分光
セパレータ	形態観察	走査電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)
	組成	FT-IR、DSC(融点測定)、分子量分布、アウトガス
	物性	比表面積、通気度、圧縮クリーブ、引裂き試験
電解液	組成(定性・定量)	核磁気共鳴(NMR)、ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)、ガスクロマトグラフ(GC)、イオンクロマトグラフ(IC)
	添加剤などの微量成分	ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)、ガスクロマトグラフ(GC)
	電解質などのイオン成分	イオンクロマトグラフ(IC)、核磁気共鳴(NMR)
	変性成分	核磁気共鳴(NMR)、ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)、液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析(LC/MS/MS)
	電極溶出無機成分	高周波プラズマ発光分析(ICP-AES)、融合結合プラズマ質量分析(ICP-MS)
	発生ガス	ガスクロマトグラフ・バリア放電イオン化検出器(GC-BID)、GC/MS



(a)全体像 (b)拡大像

図1 正極断面SEM像

車用途において現行は有機溶媒系が採用されている。同電池は、電極(活物質、導電助剤、バインダー、集電箔)、セパレータ、電解液(Li塩、溶媒、添加剤)で構成されている。各部材に求められる分析ニーズと評価項目を表1に示す。

これらに加え、ベンチマークとして市場品の調査で各部材を分析するニーズや、発火、破裂、短絡などの市場でのトラブル解析なども電池分析の大きなニーズといえる。電池を分析するにあたり各部材を評価する分析機器を表2に示す。

▼部材分析

ここでは電極の分析事例を紹介する。合材層厚みはエネルギー密度のパラメータであり、これも評価項目となる。導電助剤は電子伝導性を付与し、バインダーは活物質・導電助剤・集電箔を結着させる役割がある。よって、活物質に加え、これらも分布が均一であることが重要であり、断面観察からこれらを確認することができる。

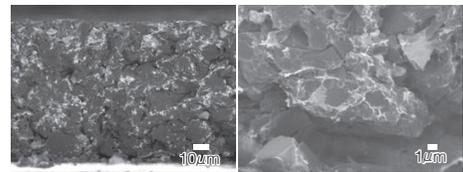
1. 正極活物質、導電助剤の分散性観察

図1は正極をイオンミリングにて断面を作製し、SEM観察した断面像である。活物質に注目すると、大きな活物質粒子間を埋めるように小さな活物質粒子が分布している様子が観察される。また、拡大像から活物質と導電助剤の分布についても確認できる。

2. 負極のバインダー分布解析

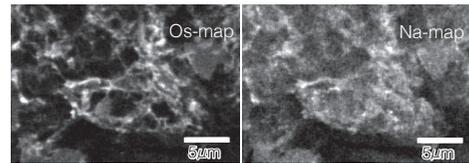
負極のバインダーにはSBR、CMC-Naなどが使用されているが、活物質と同じ炭素系材料であることと、微量添加のため各々の識別が困難となる。しかし、染色法およびSEM-高感度EDSにてこれらを確認できる。

図2は負極の断面像である。白く観察されている箇所は、染色剤(OsO_4)でSBRを染めた箇所となる。この拡大像に対し、高感度EDSにてSBRは染



(a)全体像 (b)拡大像

図2 負極断面SEM像



(a)Os-map (b)Na-map

図3 負極の元素マッピング像

色剤由来のOs、CMC-NaはNaで元素マッピングした像を図3に示す。各々が個別に、また重なるようにして分布している様子が観察された。なお、従来のEDSではシグナル強度を稼ぐために加速電圧を高くするが、試料中での電子線拡散領域が広くなり空間分解能が $1\mu\text{m}$ 程度であった。

本測定では低い加速電圧での検出が可能な高感度EDSを用い、試料内での電子線拡散を抑制することで空間分解能は数十nmとなり、SBRやCMC-Naの分布をSEM像レベルで可視化するに至った。

バインダー分布では可視化に加え、分布の数値化のニーズもある。EDSの機能には指定エリアで特定元素の全検出強度算出が可能である。バインダーを例とすると電極上部と下部各々でOsの全検出強度を算出することで、バインダーの電極厚み方向での均一性評価を数値化できる。

▼劣化解析

電池の高性能化が進む中、どの部材に劣化要因があるかを突き止めることは電池開発の上では非常に重要である。ここでは各部材の組成、形状、状態、変性物などについて解析した事例を紹介する。

1. 使用済みセルの非破壊分析

市場トラブルでは異物混入、電極不具合の確認など非破壊分析で不具合箇所を同定できる場合もある。ここではX線CTによる内部構造観察事例を紹介する。

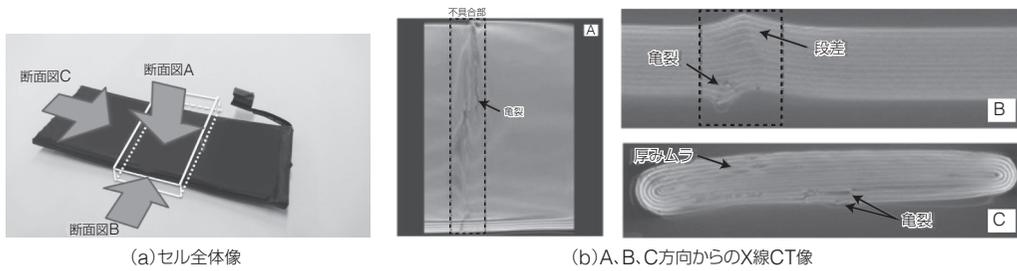


図 4 使用済みセルの内部観察

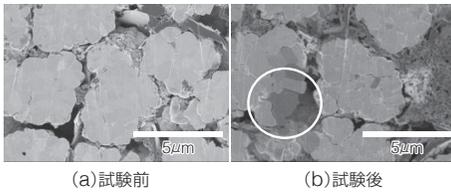


図 5 正極断面SEM像

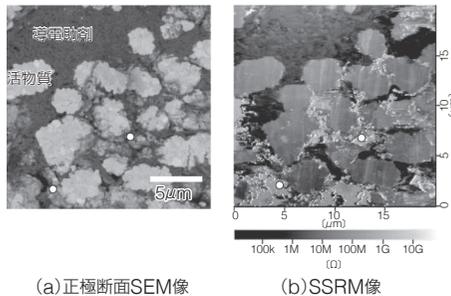


図 6 電極内の抵抗分布の測定

図 4 は、長期に使用したセルの内部の観察である。図 4 (a) のセル全体像中の A、B、C 方向からの CT 像を図 4 (b) に示す。その結果、電極の段差や亀裂、厚みムラなどが確認された。長年の充放電による電極の膨張収縮の結果、応力集中とその開放により各種現象が生じたと推測される。なお、同装置はベンチマークを目的として、内部構造(巻回体もしくは積層体、電極接合状態など)の確認や、安全に電池を解体するための構造確認にも有効である。

2. 容量低下

容量低下の要因として電子伝導パスの欠落やイオン伝導パスの欠落が推定される。具体的には、活物質の割れ・剥離、構造変化や集電箔からの合材剥離などが要因となる。また、正極活物質からの Li および遷移金属の溶出等の不可逆相の形成も

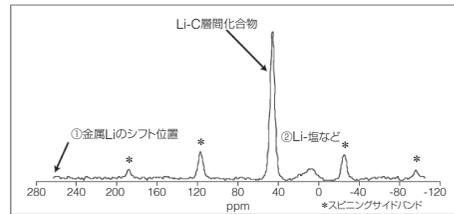


図 7 固体高分解能 ${}^7\text{Li}$ -NMR

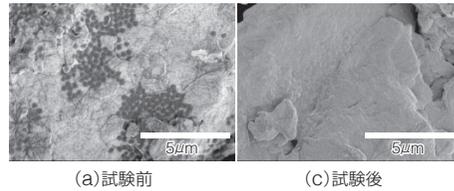


図 8 負極表面のSEM像

要因となる。

(1) 活物質の割れ観察

図 5 はサイクル試験前後での NMC 系活物質の断面 SEM 像である。試験後では活物質一次粒子間のクラックが増加する傾向にあった。また、図 5 (b) の○部ではコントラストが低下しており導電パスの欠落が示唆された。なお、より微細なクラックの確認には TEM 観察もあるが、局所での観察のため確認困難な場合がある。微細なクラックの確認には XRD による結晶子サイズの算出も評価手段に挙げられる。

(2) 活物質の剥離評価

SPM の一種で微小領域において電気抵抗を測定する分析法が SSRM (走査型拡がり抵抗顕微鏡) である。

図 6 に同装置で電極内の抵抗分布を測定した事例と同一箇所での SEM 像を示す。SSRM 像については明るい箇所ほど抵抗が高く、暗い箇所で

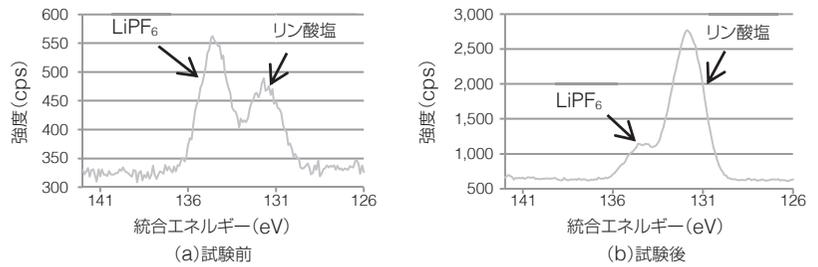


図9 XPSによるP2pの結合エネルギーの状態分析

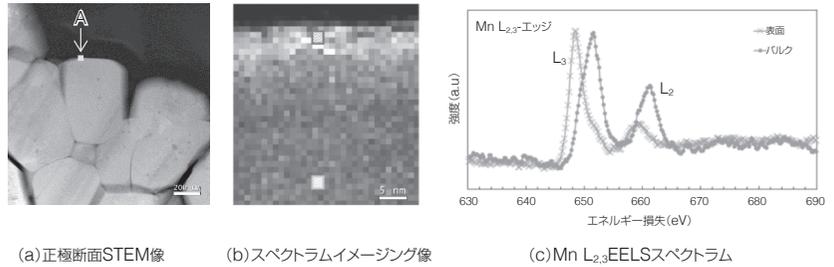


図10 NMC系正極のSTEM-EELSによる状態分析

抵抗が低い。SEM像から活物質、導電助剤と大別され、SSRM像では前者と後者が各々抵抗値の違いで識別されている。さらに、○で示した箇所では活物質よりも高抵抗な領域が存在する。SEM像では、この箇所は空隙領域であり、ここに露出したバインダー（活物質と導電助剤よりも高抵抗）もしくは周囲と絶縁された領域の可能性が考えられる。劣化試料を計測することで導電パスを可視化できる可能性がある。

(3) 不可逆Liの状態解析

容量低下の要因として、正極活物質由来の金属の負極への溶出や、負極中での不可逆Li量の生成も挙げられる。前者であれば、ICP-AESやICP-MSで負極中の正極活物質由来の金属定量が有効である。一方、後者については、固体高分解能⁷Li-NMRで不可逆的なLi塩やLiデンドライトを解析できる。

図7は負極の測定例で、Li塩は0ppm付近に観測される。これは劣化により増大する。また、Liデンドライトが存在すると260ppm付近に観測される。低温環境下での使用履歴のあるセルではここにシグナルが観測されることがある。これらの割合の算出から劣化の度合いを評価することができる。

3. 抵抗上昇

抵抗の上昇要因としては、活物質表面での被膜形成（堆積物付着）、活物質表面の構造変化、電解

液の導電性低下などが挙げられる。

(1) 活物質表面の被膜解析

ここでは高温保存試験（満充電80℃ 2日）前後で負極表面をSEMおよびXPSで評価した。

図8に試験前後での負極表面のSEM像を示す。加速電圧を1kV以下とすることで試料内部への電子線侵入領域を浅くすることができ、極表面の形態情報を抽出できる。試験前では黒色の粒状物が凝集している様子が観察され、これらはバインダーと推察される。一方、試験後ではこれらが観察されず、電解液が分解して負極表面に堆積したと考えられる。負極表面の被膜(SEI、劣化層)を精密に解析するためにはXPSが有効である。同装置では試料表面から数nmの元素組成および結合エネルギーに関する情報を得ることができる。

図9は試験前後でのP2pの状態分析である。試験前ではLi塩であるLiPF₆由来のピークが主であるが、試験後ではLi塩が変性したリン酸塩(LiPF_xO_yやPO_xなど)の強度が強くなった。XPSでは電解液を構成する元素、活物質を構成する元素を対象に各々の状態解析を実施することで、電解液および活物質の劣化状態を推定することが可能となる。

本件は劣化解析の一例だが、添加剤が活物質上でどのような状態で存在しているかもXPSによる結合エネルギーの状態分析で可能となる。本装

	LiPF ₆	PO ₂ F ₂	EC	EMC	DEC	VC	FEC	PS	Dioxane	ADN
試験前	14	0.01	33	26	26	0.84	0.12	0.42	2.3	4.5
試験後	12	0.07	33	27	27	0.27	0.10	0.27	0.44	2.4

表 3 保存試験前後での組成変化

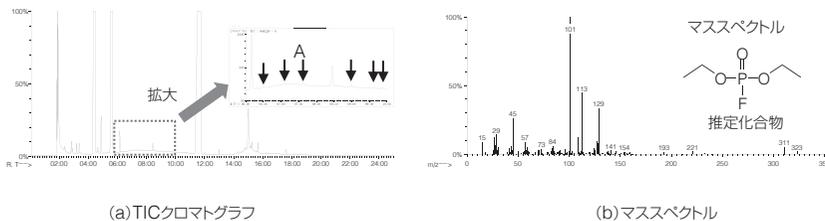


図 11 GC/MSによる変性物推定

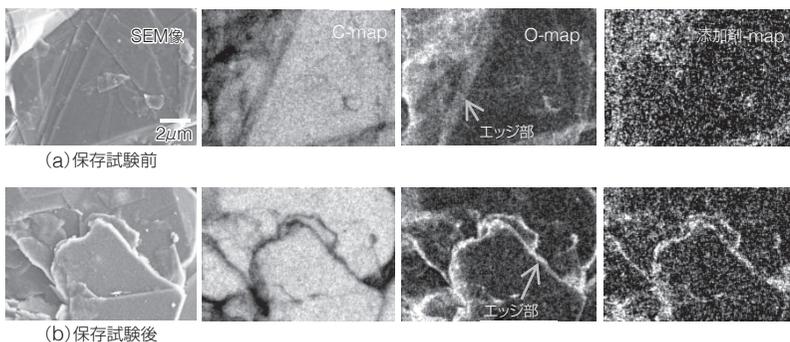


図 12 保存試験前後での負極表面のSEM-EDS分析

置はエッチング機能もあり、深さ方向での元素組成の情報を得ることができる。これにより、被膜の厚さや厚み方向での化合物の存在位置を推定できる場合もある。

(2) 正極活物質表面の状態解析

活物質表面の構造崩壊も抵抗上昇要因となる。ここではサイクル試験により容量維持率が低下したセルのNMC系正極を、収束イオンビーム(FIB)にて断面作製した検体をSTEM-EELSにて状態分析した。

図10(a)は正極断面像である。Aで示す活物質最表面近傍でMnの状態分析を実施した。図10(b)はEELSスペクトラムイメージング像となる。図中最表面部と粒子内部のEELSスペクトルを抽出したものが図10(c)となる(L₃強度で規格化)。最表面ではMn L_{2,3}吸収端の低エネルギー側へのシフト、およびL₃/L₂強度比の増加が確認された。いずれもMnの低価数化の特徴であり、粒子最表面ではMnが4価から2価へ低価数化したと推測さ

れた。なお、図10(b)はL₃強度のマッピング像であり、低価数領域は最表面から5nmに存在していた。その他の遷移金属Co、Niについても同様に状態分析を実施したが、低価数化の傾向はMn>Coとなり、Niでは顕著な変化は得られなかった。

(3) 電解液の保存安定性

電解液の分解・変性も抵抗上昇要因となる。ここでは市販18650型電池の高温保存試験(満充電80℃ 2日)前後で電解液組成の比較を行った。Li塩であるLiPF₆およびその変性物であるPO₂F₂は¹⁹F-NMR、溶媒および添加剤はGCにて定量を実施した。

結果を表3に示す。変性物であるPO₂F₂については試験後で増加が認められた。一方、GCで測定した添加剤については試験後でいずれも減少傾向にあった。

その他変性物についてはGC/MSにより推定した事例を示す。図11のTICクロマトグラムから

拡大部に矢印で示す複数の微小ピークが検出された。このうちのAに関しMSスペクトルを解析した結果、Li塩および溶媒との変性物と思われるフルオロホスホン酸ジエチルと推定された。これらの分析はSEI形成後や各種試験後のセルに対し、添加剤消費量の確認や劣化成分同定による劣化メカニズム解明を目的として分析ニーズがある。

本分析ではNMRおよびGC、GC/MSにて分析を行った。しかし、添加剤の種類も多様化し、Li塩系添加剤なども用いられており、必要に応じLC/MSやICを併用し解析を実施している。

(4)SEI解析

添加剤の機能は、電解液分解抑制、過充電防止、安全性などが挙げられる。電解液分解の抑制は、添加剤による電極表面へのSEI層形成によりなされる。これにより電解液と活物質の接触による電解液分解および高抵抗被膜の形成が抑制される。ここではSEIの形成状態や、活物質上での存在状態の解析事例を紹介する。

保存試験前後での負極表面における添加剤の挙動をSEM観察および高感度EDSによる元素マッピングで確認した(図12)。試験前では負極活物質のエッジ部に酸素や添加剤由来の元素のわずかな偏在が確認できる。試験後においてはエッジ部に酸素や添加剤由来の元素の偏在が確認され、反応活性の高いエッジ部に添加剤がブロックする電解液分解抑制メカニズムが示唆された。なお、添加剤がない場合は負極表面の全面で酸素が検出されることを確認している。これは溶媒由来の酸素と考えられ、電解液分解促進による負極への堆積と考えている。

負極表面のSEI層中の有機成分を解析した事例を以下に示す。

入手した電池(新品)を解体し、負極を溶媒にて洗浄してSEI層に含まれる成分を抽出した。この抽出液をQ-ToF型質量分析計によるLC/MS、LC/MS/MS測定に供し、添加剤の種類(骨格)の推定を行った。図13(a)は負極抽出液のLC/MS TICクロマトグラムであり、ピークaおよびピークbについてLC/MS/MS測定した結果(図13(b)、(c))、得られたプロダクトイオン($m/z=114.9838$)は図13(d)に示す 代表的なホウ素系添加剤である

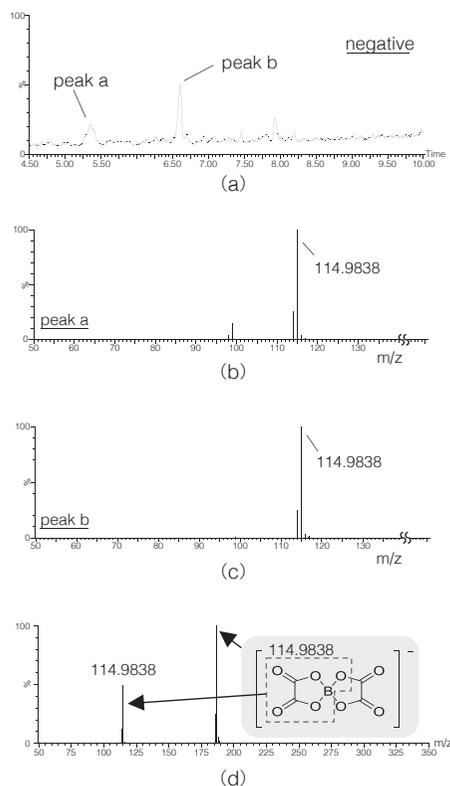


図 13 SEI層の有機成分の解析

LiBOB標準品のプロダクトイオンと1ppm誤差内で一致した。これよりSEI層抽出液から検出されたピークaおよびピークbは(d)の破線枠の構造を部分骨格とした成分であると推定された。

このように負極の溶媒抽出液をLC/MS/MS分析することで溶媒や添加剤由来の有機成分の分析が可能となる。

▼おわりに

当社では、長年培った高分子材料、有機合成品などの分析技術を電池材料に展開し、活物質等の無機材料も含めた総合的な電池の部材分析・劣化解析に取り組んでいる。豊富な分析実績によるデータベースをもとに、ユーザー個別の課題に対し、最適な分析設計から解析結果のディスカッションまでを分析サービスとして提供をしている。また、高分子を中心とした次世代電池となる全固体電池の分析ニーズやEV化に伴う電池の長期使用による部材の耐久性評価も実施している。