

Feature Article

アプリケーション

リチウムイオン電池の研究開発・製造プロセスにおける分析評価

Analytical Evaluation for Research & Development and Manufacturing process of Lithium ion battery

廣瀬 潤

Jun HIROSE

リチウムイオン電池の高出力・高容量化や安全性を高めるためには、様々な要因で劣化すると言われている電池構成部材の特性評価が必要であり、分析技術の果たす役割は大きい。本稿では、リチウムイオン電池の研究開発・製造プロセスにおいて、劣化要因の解明に有用な分析手法とそのアプリケーションを紹介する。

To promote the performance or security of Lithium ion battery, it is very important to evaluate the property of its parts using analysis methods. In this paper, I introduce the useful analytical methods to solve the deterioration mechanism for Research & Development · Manufacturing process of Lithium ion battery and their applications.

はじめに

リチウムイオン電池は、高エネルギー密度、高サイクル特性という利点を活かして、これまで、ノートパソコン、携帯電話に代表される情報通信機器のモバイル用電源として大きく発展してきた。近年、省エネルギーの促進・環境負荷の低減などの目的から、ハイブリッド自動車(HV)、プラグイン・ハイブリッド自動車(PHV)、電気自動車(EV)など電気自動車用蓄電池、再生可能エネルギー発電用蓄電池、家庭用蓄電池への用途が拡大している。このため、高出力かつ高容量のリチウムイオン電池の開発と導入が緊急の課題となっている。

リチウムイオン電池の高出力・高容量化、また安全性を高めるためには、様々な要因で劣化すると言われている電池構成部材の特性評価が必要であり、分析技術の果たす役割は大きい。本稿では、リチウムイオン電池の研究開発・製造プロセスにおいて、劣化要因の解明に有用な分析手法とそのアプリケーションを(1)電極板・セパレータの元素分布、(2)電極板の結晶性評価・化合物分布の観点から紹介する。

リチウムイオン電池の原理

リチウムイオン電池は、一般的に正極にはリチウム金属酸化物系材料、負極にはグラファイトなどLiイオンを取りこむことができる層状炭素系材料を用いており、充放電に伴い層状炭素系材料の隙間へのLiイオンの挿入・脱離(インターカレーション)が起こる。このグラファイト負極材料とコバルト酸リチウム(LiCoO₂)正極材料との組み合わせで、平均電圧約3.6 Vのリチウムイオン電池が実用化されている。一般的な負極材料と正極材料の構成におけるリチウムイオン電池の充放電メカニズムをFigure 1に示す。負極材料(還元剤)と正極材料(酸化剤)との電位の差が電池の起電力となり、起電力を発生させる物質が活

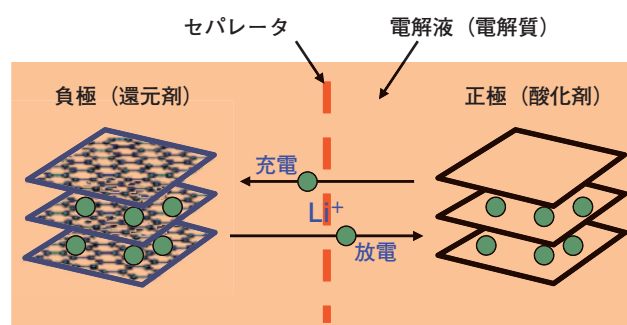


Figure 1 Charge-discharge mechanism of lithium ion battery

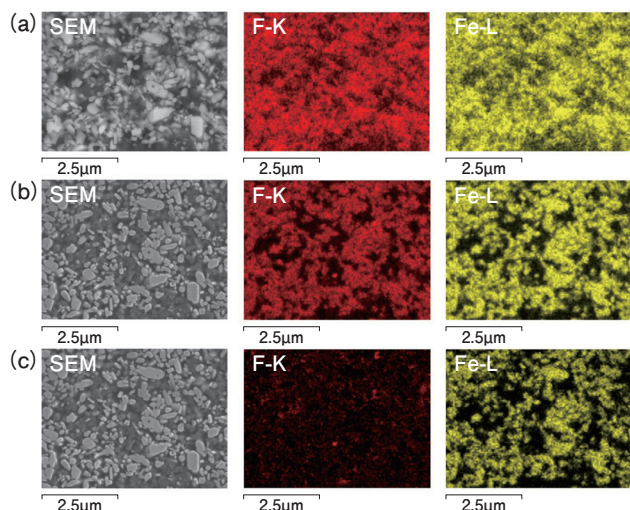


Figure 2 Cross-sectional SEM and element mapping images of LiFePO₄ system positive active material.(F-K, Fe-L)
(a)SEM and normal element mapping images at 10 kV, (b)SEM and normal element mapping images at 3 kV, (c)SEM and element mapping images by TruMap at 3 kV.

物質である。電池を構成するには、電極の他にも負極と正極の間でイオンを運ぶ電解質、正極と負極が直接接触することを防ぐセパレータが必要となる。負極材料(還元剤)と正極材料(酸化剤)は、それぞれの化学種に基づく酸化還元電位を有しており、電位の低い材料は還元力が強く、電位の高い材料は酸化力が強いので、二つの電極を組み合わせると電池を構成することができる。電池を充電する際は、放電とは反対に、負極上では還元反応が、正極上では酸化反応が行われる^[1, 2]。

劣化要因と分析装置

リチウムイオン電池は、様々な要因で劣化しサイクル特性や安全性に影響すると言われている。その原因を究明し、よりいっそうの高出力・高容量化、また安全性を高めるためには、リチウムイオン電池構成部材の分析解析技術を用いた特性評価が必要である。電極評価としては、サイクル特性に影響を与える活物質やバインダーの偏在はエネルギー分散型X線分析装置(EDX)、微小部蛍光X線分析装置(μ -XRF)、グロー放電発光分光装置を用いることができる。Liイオンの挿入脱離による結晶性や結晶構造変化は顕微ラマン分光装置を用いて評価できる。安全性の観点では、発火につながるセパレーター上の金属異物を微小部蛍光X線分析装置(μ -XRF)を用いて分析できる。今回は紹介していないが、リチウムイオン電池の高容量化には製造プロセスにおけるリチウム金属酸化物の粒子径分布管理が重要であり、粒子径分布測定装置を用いて管理できる。また、電極材料の高温状況下での酸

素放出特性を酸素・窒素・水素分析装置を用いて測定できる。

電極板・セパレータの元素分布

EDXによるバインダー成分の分布確認

LiMPO₄(M: 金属元素)の組成式で表されるオリビン系材料の中でも、リン酸鉄リチウム(LiFePO₄)は、安価で化学的にも安全で安定性が高いため、電気自動車(EV)用リチウムイオン電池の正極材料として開発が進められている。高速充放電を可能にするため、数10 nmの粒径まで微細化したLiFePO₄正極材料により電極表面および内部へのLiイオンの拡散速度と電子導電性を向上させることで充放電速度を改善している^[3]。今回、このLiFePO₄系正極活物質断面の元素マッピング分析をEDXを用いて行った。EDXは電子顕微鏡(SEM)に装着して、電子線を照射した領域から発生する特性X線のエネルギーを検出して微小領域の元素分析を行う装置である。近年、EDXの分野では大面積のシリコンドリフト検出器(SDD)を用いた低加速照射条件により、高空間能分析がトレンドになっている。Figure 2(a), (b)は、それぞれ加速電圧10 kVと3 kVで分析したときの電子顕微鏡像と元素マップ像である。加速電圧3 kVでは、試料内部での電子線拡散領域が小さくなるため、空間分解能が向上し明瞭に元素分布を確認できる。しかし、低加速照射条件での分析では、特性X線ピークのオーバーラップにより、元素定性が難しくなる問題がある。LiFePO₄系正極活物質を加速電圧3 kVで分析する場合、Feの特性X線(Fe-L α)とバインダー成分であるFの特性X線(F-K α)のピークがオーバーラップするため、通常の元素マップ像では、FeとFの

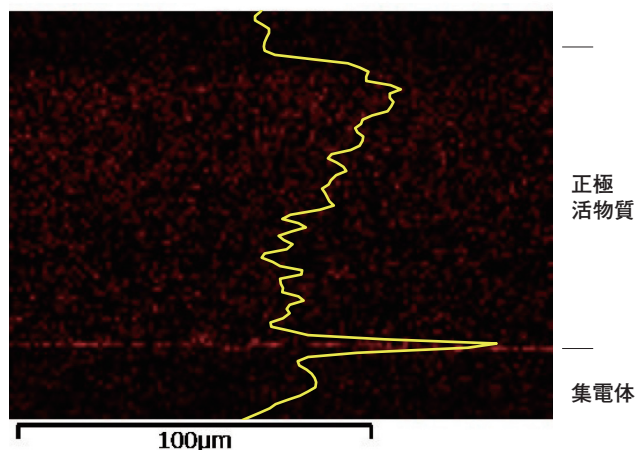


Figure 3 Depth profile and cross-sectional element mapping image of fluorine(F-K) on LiFePO₄ system positive active material.

分布が同じように見えてしまう。この問題に対して最近のソフトウェアでは、スペクトルのバックグラウンド減算処理、ピーク分離処理を行うことによって、オーバーラップしているピークでも正しくその元素の分布が反映された元素マップ像を得られるようになっている。株式会社 堀場製作所製 EDX (EMAX)の最新ソフトウェアでも、分析中でもリアルタイムでスペクトルのバックグラウンド減算、ピーク分離処理を行う機能がありTruMapと呼んでいる。Figure 2(c)に示すように、TruMapによる元素マップでは、バインダー成分であるFの分布を正確に反映していることがわかる。Figure 3は、LiFePO₄系正極活物質断面の元素マッピングデータ(F-K a)の縦方向ピクセルを列ごとに積算して得られたFのライン分析結果である。集電体と活物質の密着性を保つためにバインダー成分のFが集電体付近に偏在していることが確認できる。また、Fは電極の表面付近にも偏在していることがわかる。

X線分析顕微鏡(XGT)によるセパレータ上の金属異物分析

リチウムイオン電池の製造工程において、電極材料やセパレータに金属粉が混入すると、充電時に金属がイオンとして負極側に到達して析出し、セパレータを貫通して内部ショートを引き起こす。最悪の場合には、熱暴走して発火することもあるため、製造工程管理では、効率的

に微小金属異物を見つけ出して分析することが求められている。ここでは、μ-XRFの一種であるXGTを用いてセパレータ上の微小金属異物分析を行った事例を紹介する。XGTは、モノキャピラリーのX線ガイドチューブによって全反射させながらX線強度の減衰を最小限に抑えて、X線を最小10 μmのビーム径に集光できるため、微小金属異物の元素組成分析や元素マッピングが可能である。一般的なリチウムイオン電池のセパレータの厚みは約25 μmであるので、セパレータ上の金属異物分析では約25 μm以上の大きさの粒子が対象とする場合が多い。Figure 4は、セパレータ上の約35 μmの大きさのFeの金属粉(a)をXGTを用いて分析した事例で、約50 mm角の大面積領域の元素マッピング(b)から異物候補を探し出し、異物周辺の拡大元素マッピング(c)、異物のスペクトル測定(d)までを1台の装置で全て行なうことができる。

XGTによる電極表面の付着元素分布

XGTは、リチウムイオン電池の電極表面の大面積元素マッピングにも有効である。Figure 5は、充放電サイクル後のラミネート型リチウムイオン電池の負極表面の元素マッピング結果である。約100 mm角の負極板表面に付着している元素の分布状態を明瞭に確認でき、表面の染みがある領域から、正極からの溶出成分と考えられるMnや電解質成分のPが検出された。

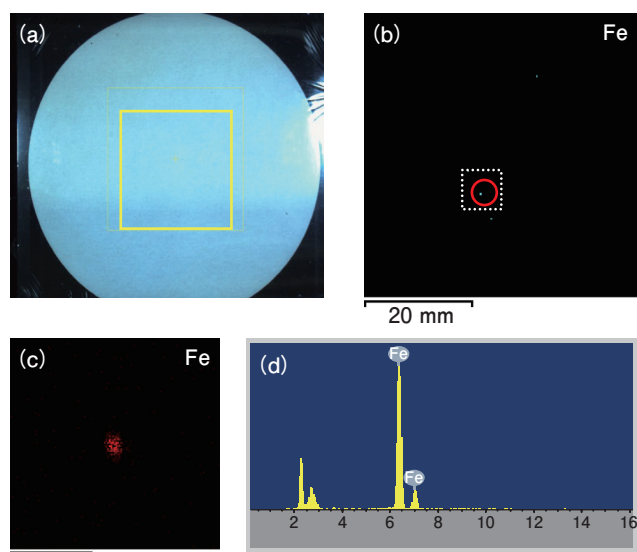


Figure 4 Analysis result of foreign material (Iron powder in 35μm size) on separator using XGT
 (a) Optical image of separator, (b) Element mapping image in 50 mm square (100μm beam / measurement time: 30 min), (c) Focused element mapping image (10μm beam / measurement time: 10 min), (d) Spectrum (measurement time: 10 sec)

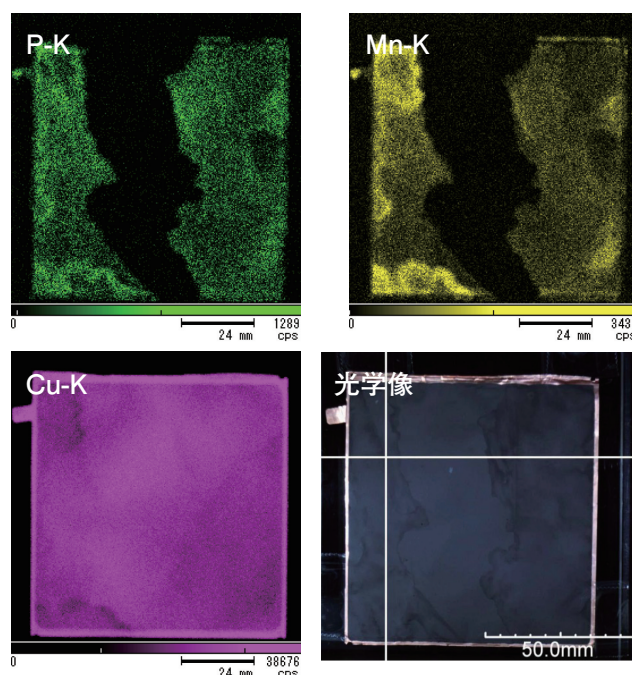


Figure 5 Elemental mapping image of laminated lithium ion battery negative electrode after charge-discharge cycle using XGT

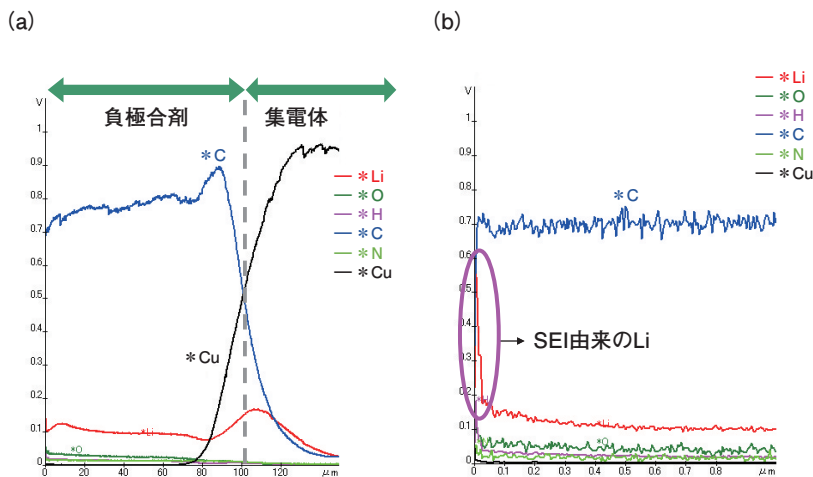


Figure 6 Depth profile of LiCoO₂ system lithium ion battery negative electrode after charge-discharge cycle using GDS
(a)Depth profile from surface of negative electrode to collector electrode,
(b)Depth profile around surface of negative electrode

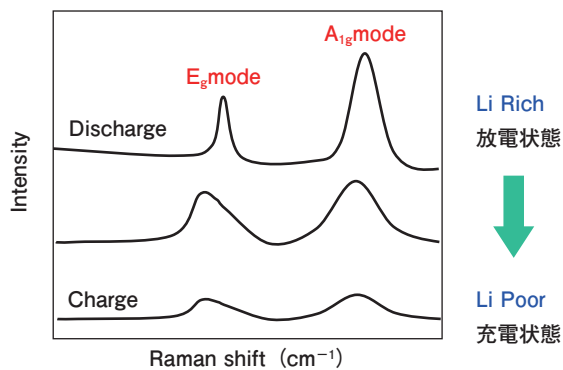


Figure 7 Raman spectrum changes of LiCoO₂ system positive active material with charge-discharge cycle

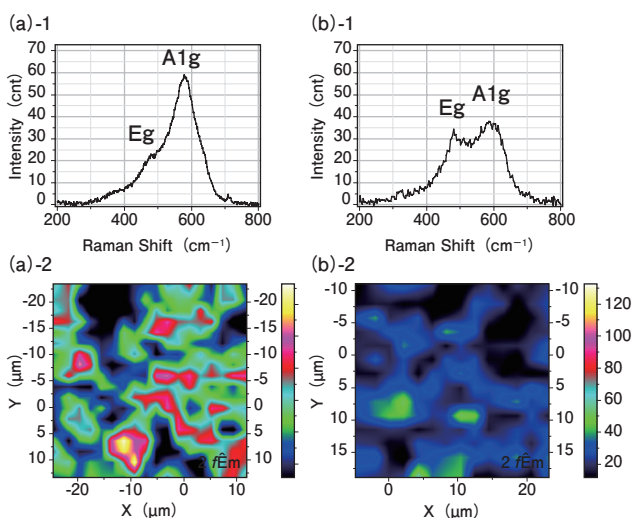


Figure 8 Cross-sectional Raman image and Spectrum of Li(Co,Mn,Ni)O₂ system lithium ion battery positive active material
(a)-1 Raman spectrum before charge-discharge cycle test,
(a)-2 Raman image based on A1g peak intensity before charge-discharge cycle test,
(b)-1 Raman spectrum after charge-discharge cycle test,
(b)-2 Raman image based on A1g peak intensity after charge-discharge cycle test

GDSによる電極の 最表面・深さ方向分析

EDXやXGTを用いて、リチウムイオン電池電極の深さ方向の元素分析を行うためには、電極の断面試料を作成する必要がある。これに対して、GDSは、試料の表面から、深さ方向の元素分析を行うことができる表面分析・深さ方向元素分析装置で、Arプラズマにより試料をスパッタリングさせ、スパッタされた原子を原子発光させることで元素分析を行う。二次イオン質量分析装置(SIMS)など他の深さ方向分析装置に比べ、スパッタリングレートが速く、現実的な時間で電極板の最表面から集電体

界面までを分析できることやリチウムを高感度に検出できるため、リチウムイオン電池の電極板への適用が試みられている。

Figure 6は、LiCoO₂系リチウムイオン電池の充放電サイクル後の負極板の深さ方向分析結果で、負極表面に電極表面皮膜(SEI)が存在しているか調べたものである。SEIは、主に電解液の還元分解によって負極上に形成される膜で、イオン伝導性を持つ一方で、電子伝導性を持たないことで、Liイオンの挿入脱離を可能にするとともに電解液の過剰分解を抑制する。ただし、このSEIにLiが固定化されるため、SEIの膜厚が厚くなると容量低下を起し、また内部抵抗の上昇により出力特性も低下する。このため、SEIの成分と被膜量を調べることは、性能低下要因の解明に重要な情報となる。GDSによる深さ方向分析の結果から、負極最表面にSEI由来のLiが数10 nm程度存在していることが示唆された。

電極板の結晶性評価・化合物分布

ラマン分光による正極断面の 活物質の結晶性評価

ラマン分光では、物質を構成する分子の振動モードから分子構造に関する情報を得られ、分子の微細構造変化を非常に敏感に検出できる。すなわち、特定波長のレーザー光を試料に照射すると、ラマン散乱という非弾性衝突を経て、その分子構造固有のスペクトルが得られる。リチウ

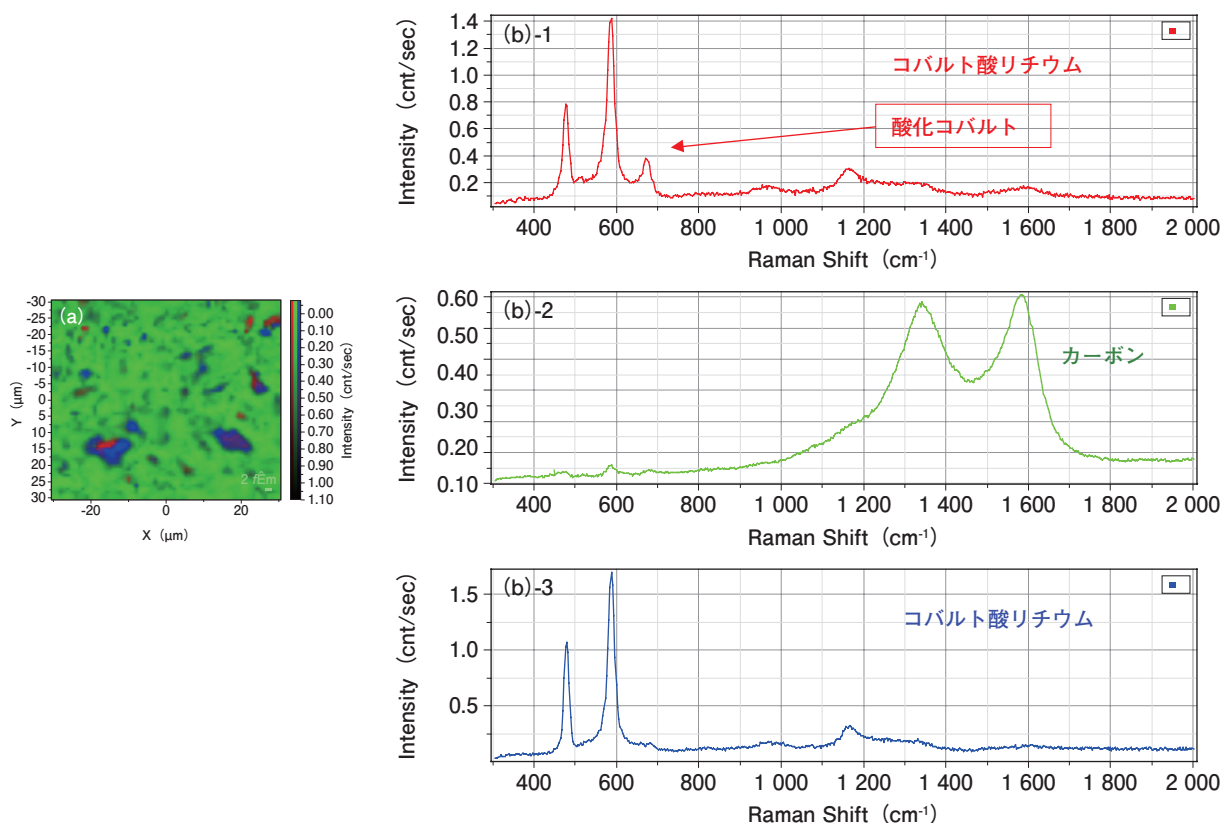


Figure 9 Surfacial Raman image and spectrum of LiCoO₂ system lithium ion battery positive electrode after charge-discharge cycle
(a) Raman image, (b)-1 Raman spectrum in red (Lithium cobalt oxide including Cobalt oxide), (b)-2 Raman spectrum in green (Carbon), (b)-3 Raman spectrum in red (Lithium cobalt oxide),

ムイオン電池の場合にも、正極活物質の分子構造によってラマンスペクトルが異なるため、スペクトルデータを利用することにより、充放電過程に伴う結晶構造の変化に関する情報を得ることができる。Figure 7は、充放電に伴うLiCoO₂系正極活物質のラマンスペクトル変化を示したものである。充電(Liイオンの脱離)により、六方晶系構造のA_{1g}振動モード、E_g振動モードが変化し、強度低下・波数位置のシフト・半値幅が増大することがわかる。

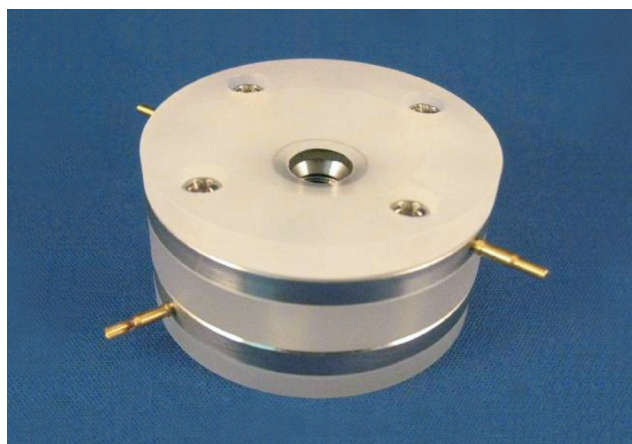


Figure 10 In-situ cell for Raman analysis

Figure 8は、充放電サイクル試験前後の三元系リチウムイオン電池断面の正極活物質Li(Co, Mn, Ni)O₂のラマンスペクトルとラマンイメージングである。充放電サイクル劣化に伴い、A_{1g}振動モードのピーク強度が低下し、E_g振動モードのピーク強度が相対的に増加していることがラマンスペクトルより確認できる。また、このA_{1g}振動モードのピーク強度をプロットしたラマンイメージングにより、サイクル劣化した活物質の分布を可視化することも可能である。更に、ラマン分光は、リチウムイオン電池の負極の解析においても非常に有用で、負極活物質のカーボンの構造や結晶性の違いを敏感に検出することができる。カーボン材料の1590 cm⁻¹付近と1350 cm⁻¹付近に検出される振動モードは、それぞれGバンド、Dバンドと呼ばれているが、このGバンド/Dバンドのピーク強度比や半値幅を比較することにより、カーボン材料の結晶性や配向などを評価できる。同じカーボンでも結晶構造が異なるグラファイトとアモルファスカーボンのラマンスペクトルは異なるため、導電助剤と活物質を識別してイメージングすることも可能である。

ラマン分光によるサイクル後正極表面の化合物分布

Figure 9は、充放電サイクル後のLiCoO₂系リチウムイオン電池の正極表面をラマン分光分析した結果で、マッピングのスペクトルデータを多変量解析して分類した三つの相、すなわち、活物質であるコバルト酸リチウム(LiCoO₂)、導電助剤であるアモルファスカーボンおよび酸化コバルト(Co₃O₄)を含むコバルト酸リチウムのラマンイメージングとラマンスペクトルをそれぞれ青、緑、赤で示している。青のスペクトルには、コバルト酸リチウム由来の二本のピーク(約480 cm⁻¹, 約590 cm⁻¹)、緑のスペクトルには、カーボン由来の二つのピーク(約1350 cm⁻¹, 約1590 cm⁻¹)が確認できる。また、サイクル劣化に伴い、コバルト酸リチウム(青)とアモルファスカーボン(緑)に加えて、コバルト酸リチウムが変質して生成したと考えられる酸化コバルト由来の二本のピーク(約520 cm⁻¹, 約690 cm⁻¹)を確認できる。Figure 10は、in-situラマン分析用のセルである。このセルは大気非暴露測定だけではなく、密閉した状態で充放電をしながら電極のラマン分光分析が可能である。

まとめ

本稿では、リチウムイオン電池の研究開発・製造プロセスにおける劣化要因の解明に有用な分析手法について、電極板やセパレータの元素分布、結晶性評価、化合物分布などの観点からそのアプリケーションを交えて紹介した。モバイル用途以外にも電気自動車用蓄電池や再生可能エネルギー発電用蓄電池などへの用途が拡大している今、リチウムイオン電池構成部材の性能評価、劣化解析において分析技術への期待は益々大きくなっている。今後も、我々が持つ様々な分析技術を駆使して、リチウムイオン電池の研究開発や品質管理に役立つ新しい分析アプリケーションの開発を目指したい。

参考文献

- [1] 小久見善八編書,「リチウム二次電池」, (株)オーム社, (2008)
- [2] 吉野 彰,「二次電池材料の開発」, シーエムシー出版, (2008)
- [3] B. Kang and G. Ceder, "Battery materials for ultrafast charging and discharging" *Nature*, **458**, p.190-193(2009)



廣瀬 潤

Jun HIROSE

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部 マネージャー
博士 (医学)