

日立高新技术实现的新创新 ～解决锂离子电池的问题～

山冈 武博^{*1}, 关 雄太^{*2}

1. 引言

日立高新技术和日立高新技术科学正在开发，制造和销售支持锂离子电池(LIB)研发的扫描电子显微镜(SEM)，原子力显微镜(AFM)以及承担质量管理的X线异物分析装置等各种分析装置。在此，我们将介绍SEM，AFM和X线异物分析装置在常规液体电解质锂电池表征方面的应用实例，同时讨论这些表征方法在全固态锂电池方面的应用。

2. 采用SEM, AFM, 离子研磨装置进行隔绝空气下的LIB分析

LIB的SEM评估涉及很多方面，但大多通过低电压，高倍率的场发射扫描电镜(FE-SEM)进行，以对样品最外层表面和横截面的微观结构，成分和电位状态的评估为主，也可以通过透射电子显微镜(TEM)的电子能量损失谱(EELS)获得活性材料表面化学键态的信息。关于LIB的内部电阻增加问题，人们则一直在通过AFM中的扫描扩散电阻模式(SSRM)进行评估，包括各种材料在捏合状态下的电阻分布以及充放电循环前后的电阻分布变化等。

图1是将本公司开发的SEM，AFM和离子研磨装置在真空转移条件下连接而成的系统的装置概要和模式图。在该系统中，样品被放在一个带有保护盖的真空转移盒中。当我们需要某一个设备观察或分析样品时，样品通过真空转移盒放入设备，打开保护盖后即可观察。观察结束后，保护盖被关闭，样品通过真空转移盒再转入下一个设备进行分析。日立高新技术也可以将SEM和AFM进行联用，称为SAEMic¹⁾系统。在下文中，我们把图1中真空转移下的SAEMic系统称为AP-SAEMic系统。AP-SAEMic系统可以对样品同一位置的结构，成分，元素分布，3D形状，电阻分布，电位分布等进行相关分析。

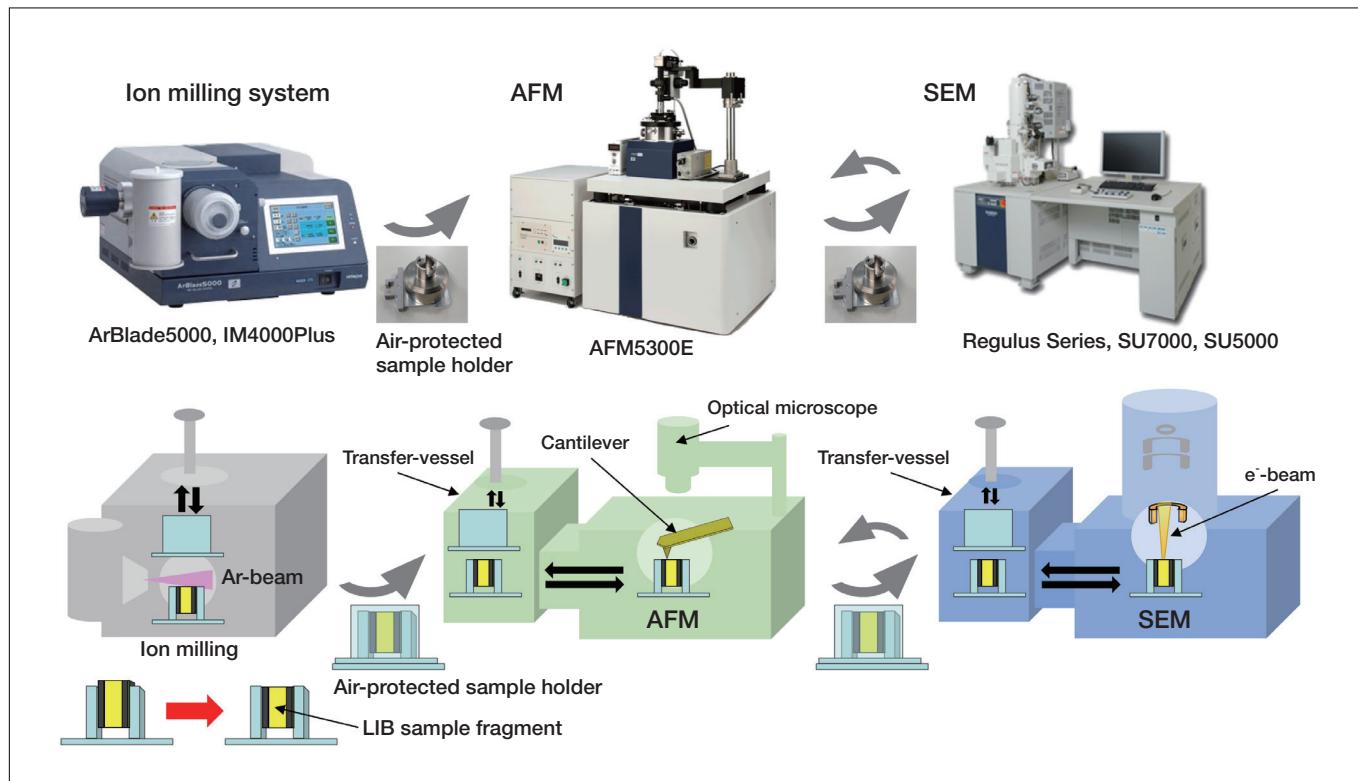


图1 真空转移SEM/AFM/离子研磨系统

图2为充电后锂电池负极的同一截面在大气中暴露前后的SEM观察结果²⁾。图2(a)为在真空转移状态下进行离子研磨截面加工和SEM观察的结果，可以清楚地观察到了作为负极活性材料的石墨颗粒的内部结构。图2(b)为将同一部位暴露在大气中15分钟后的SEM观察结果，样品表面状态发生了剧烈变化。这是由于含有锂离子的高反应性材料的表面与水分和氧气等反应所引起的。正如本事例所示，进行LIB的微观结构解析时，在阻断大气的状态下进行截面加工及观察是必不可少的。

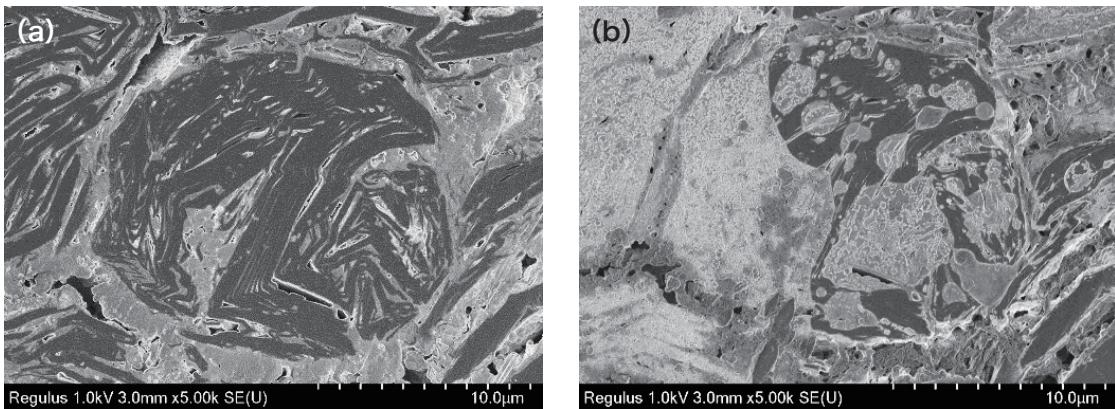


图2 LIB负极(已充电)截面的SEM观察结果 (a)在阻断大气的状态下, (b)在大气中暴露后

通过充放电循环试验分析劣化原因对于LIB的性能提高和寿命延长是必不可少的。图3显示了AP-SAEMic系统对硅和石墨混合负极充放电循环前后的分析结果³⁾。在循环试验前(a)，常温循环后(b)及高温循环后(c)，通过SEM-EDX对结构和元素分布信息进行相关分析，通过SSRM对同一位置的电阻分布信息进行相关分析。在充放电循环前的SSRM图像中，石墨基活性材料边界附近的大部分电阻较低，而在常温循环后及高温循环后的SSRM图像中，活性物质的边界电阻较高。图像中蓝色线段区域的电阻分布分别显示在各自的SSRM图像下方。循环前，石墨基活性材料边界处电阻相比循环后低将近一个数量级，而常温循环后石墨基活性材料边界附近的电阻增加了2~3个数量级。而且，可以看到在高温循环后，石墨基活性材料之间的高电阻区域变得更大。在循环试验后，石墨基活性材料和硅基活性材料的界面处(SEI, Solid Electrolyte Interface)氟元素(F)的含量增加，这可能是电阻增加的主要原因。作为集流体的铜箔的电阻测量结果最低。

从SEM-EDX的元素分布结果也能看出，图3 (b) 的 (A) 所示的常温循环后的石墨基活性材料与其他活性材料相同，但电阻比其他活性材料大一个数量级，可以认为这是导致内部电阻增加的原因之一。在图3 (c) (B) 所示的高温循环后的硅基活性材料区域中，可以清楚地看到沿着轮廓分布着比石墨基活性材料更集中的氟元素。此外，在硅基活性材料的整个区域中观察到了大电阻。此外，尽管图3中未显示，但高温循环后通过EDX进行的元素分析确认有P(磷)分布，特别是在硅基活性材料的边界及内部。这里的磷原本不包含在负极的电极材料中，可以认为其来源于电解质，充放电循环导致电解液与硅发生反应，电解质被侵蚀。如此处所示，通过AP-SAEMic对同一位置进行的SEM-EDX和SSRM分析可以获得许多发现。

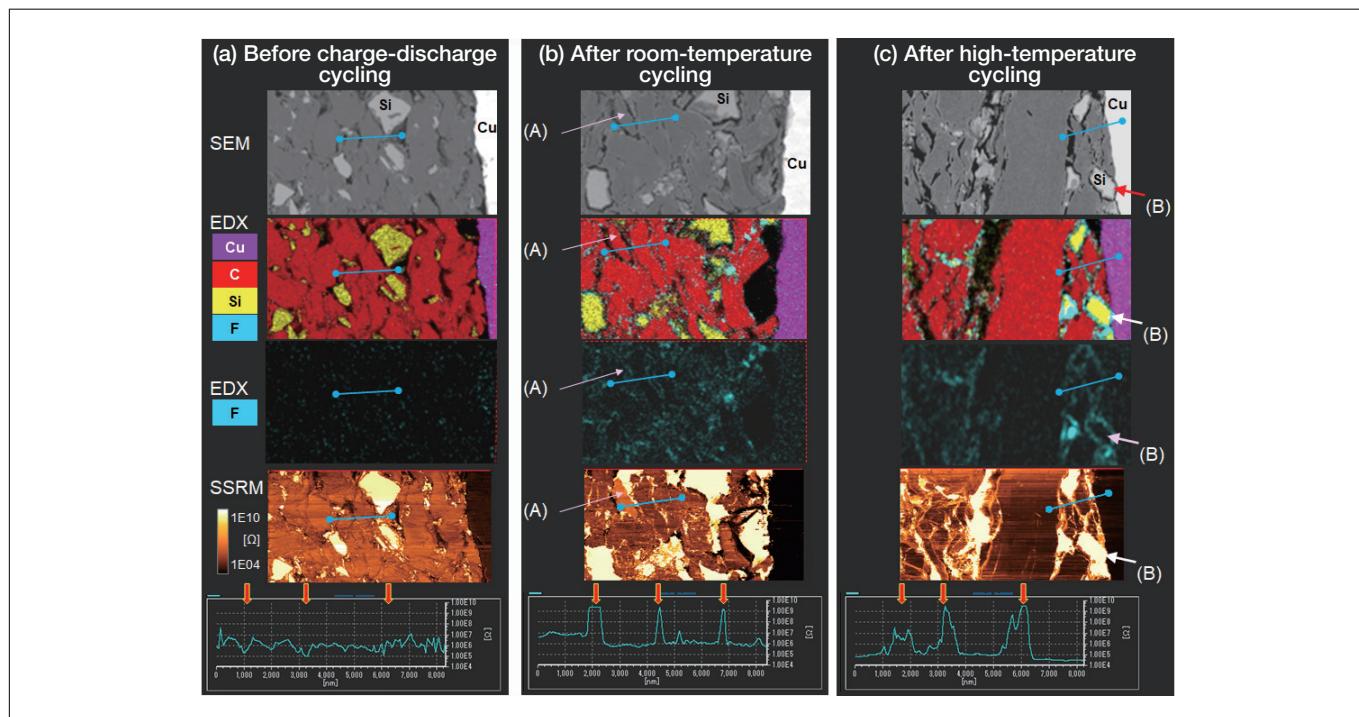


图3 充放电循环前后的石墨基活性材料区域的SSRM信号曲线(箭头表示石墨基活性材料边界处的电阻)

(来源：从日立高新技术 应用数据表HTD-AFM-035修改引用)

3. 通过提高分级预处理效率检查正极材料中的微小金属异物

图4是将透射X线成像和荧光X线分析组合后的X线异物分析装置EA8000A的检测原理和装置外观。该装置可以从 $250 \times 200\text{mm}$ 的大范围内快速检测出 $20\mu\text{m}$ 以上的金属异物，并能连续进行快速成分分析，已成为LIB质量管理中必不可少的工具。在检测金属异物的透射X线成像系统中，成像传感器和X线管分别放置在样品的上方和下方。透射X线成像系统检测到的异物粒子位置坐标被传送到荧光X线分析系统，通过荧光X线对该坐标进行映射分析，从而识别元素。在荧光X线分析系统中，通过多毛细管将从X线管产生的一次X线聚焦，然后将高密度X线照射到微小区域，从而能够在短时间内识别出埋入样品内的约 $20\mu\text{m}$ 的金属异物粒子元素。

LIB原材料中混入的金属异物在后续工序中无法去除，这已成为造成产品缺陷的原因之一。因此，在原材料阶段检查金属异物非常重要。但是，原材料的属性使其容易受到X射线的损伤，在原材料形态下X线异物分析会受到干扰。因此需要进行磁选去除，振动式筛分等预处理。但是，磁选去除法存在漏掉非磁性异物的问题，而振动式筛分法存在处理大量原料时耗费时间长，效率低下的问题。

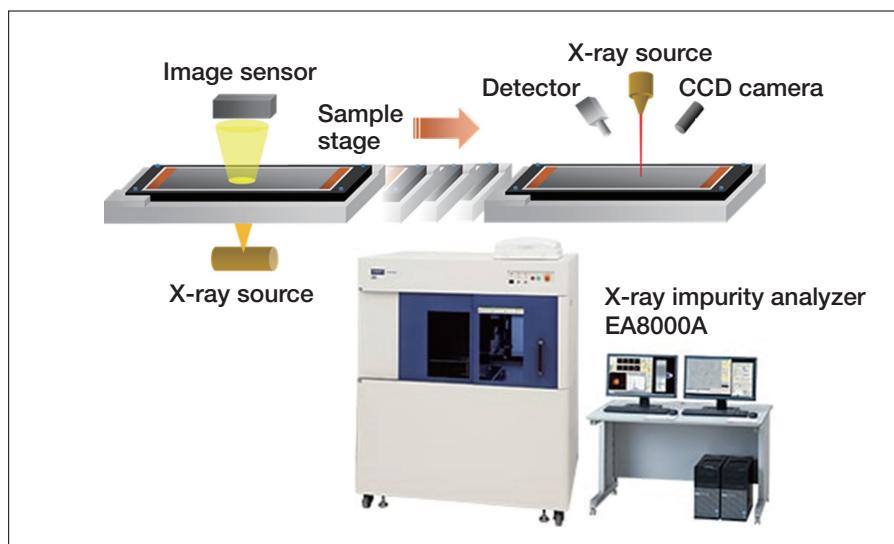


图4 X线异物分析装置EA8000A的概要

而旋流式筛分法（SEISHIN 株式会社制造）能够提取非磁性异物，并且可以处理大量正极活性物质原材料。因此，我们将通过旋流式筛分法进行的分级预处理与通过EA8000A进行的高速异物检测相结合，由此实现了正极活性物质原材料中的金属异物高吞吐量检测。图5显示了该流程的基本操作过程。分级处理后的筛选残留物由EA8000A专用的粘贴膜回收，不需要复杂的采样作业。该方法解决了以往未能有效检测正极活性物质中的金属异物检测问题，实现了极高效率的检测，对原材料出厂检查及验收检查很有效。

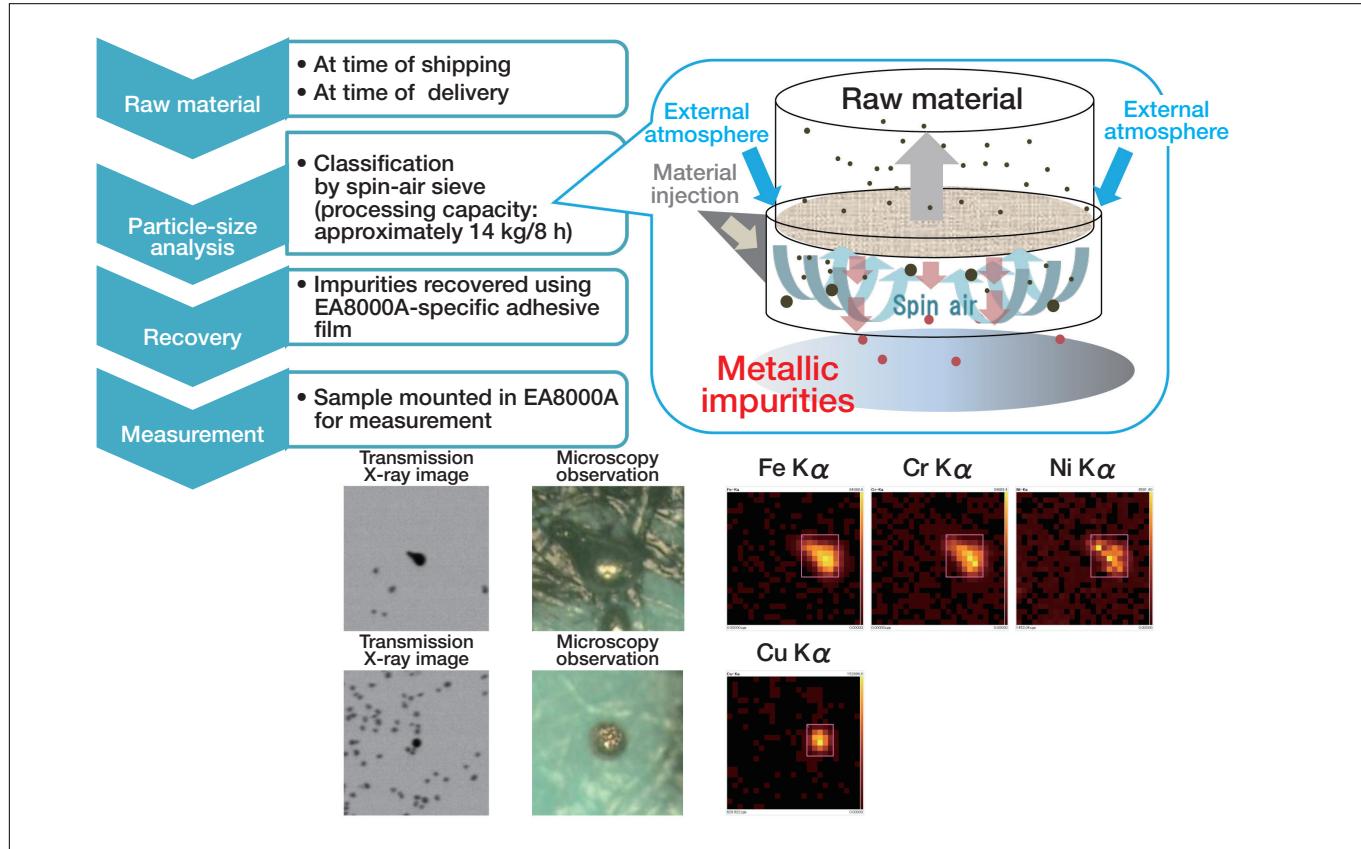


图5 通过旋流式筛分法和分级预处理快速检测微小金属异物的操作流程

4. 硫化物基全固态LIB的AP-SAEMic分析及未来展望

近年来，以无机固体电解质代替有机液体电解质的全固态LIB备受业界期待。在全固态LIB中，固体-固体接触界面和界面反应层作为离子/电子传导的屏障，增加了内部电阻，因此迫切需要通过确立界面控制技术来降低界面电阻并开发对其进行分析的技术。

图6显示了利用AP-SAEMic对与全固态LIB（固体电极材料为 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ （LPS）⁴⁾）进行分析的结果。我们对正极复合层截面的同一位置进行了微观结构、表面电位及电阻分布分析，它们之间的详细相关关系请参见参考文献⁵⁾。在SSRM图像中，固体电极材料具有较高的电阻，在其中分布者一系列阻值不同的NMC颗粒，这些颗粒负责调节电子的传导。然而，箭头所示的NMC粒子比其他NMC粒子的电阻更大，导致内部电阻增加，被认为是降低电池性能的原因之一。通过对充电前后的样品进行AP-SAEMic分析，也可以对充电反应伴随的电阻和表面电位的变化进行相关性调查⁵⁾。

除了本次介绍的内容，我们也在通过使用TEM对固态电池进行原位分析，比如硫化物固态电池与环境气氛反应导致其性能的下降，固态电极晶体结构受热处理的影响⁶⁾等。此外，除了本文介绍的利用X线异物分析装置来对LIB进行异物分析外，我们也可以将白光干涉仪（快速、高精度3D成像技术）和SEM-EDX相结合对同一位置进行异物分析。这种方法特别适用于测定LIB中的杂质成分和控制单个组成颗粒的大小。未来，本公司将继续致力于通过结合各种观察和分析方法为LIB分析提供整体解决方案。

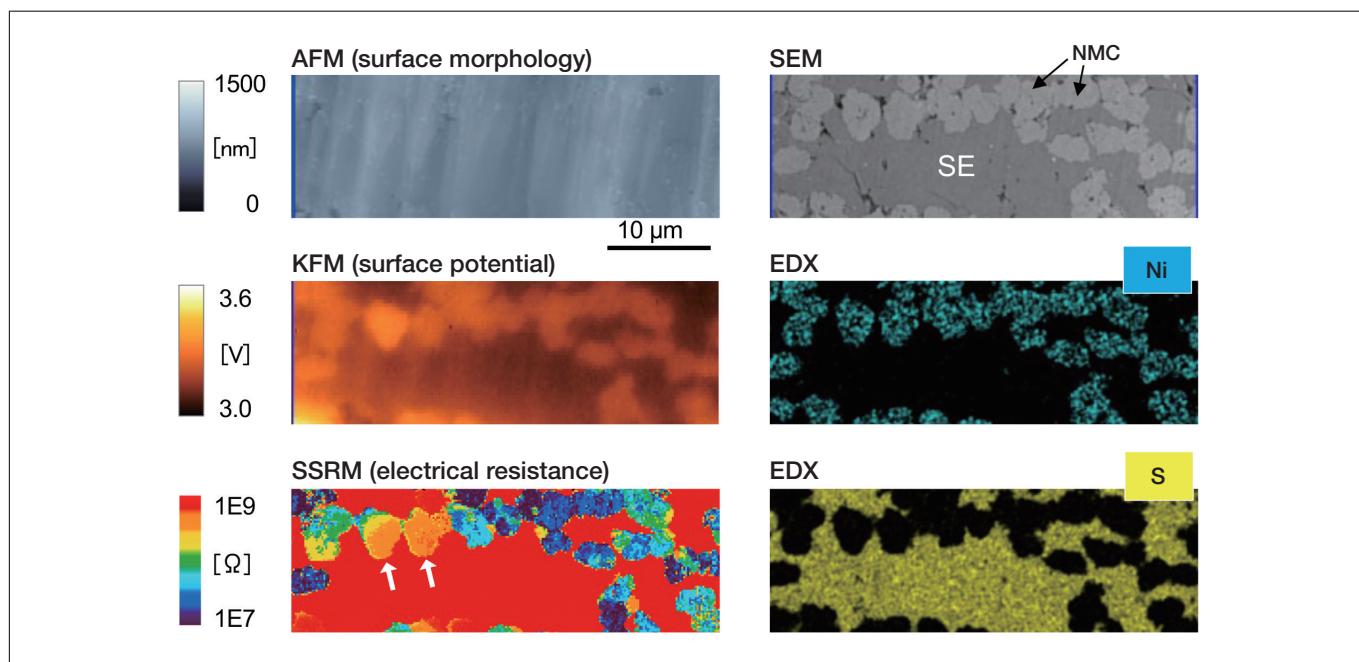


图6 硫化物基全固态LIB的正极复合层AP-SAEMic分析事例
(来源：从日立高新技术 应用数据表HTD-AFM-041修改引用)

致谢

我们要感谢SEISHIN株式会社在正极活性材料的旋流式筛分分级处理方面提供的帮助。此外，还要感谢大阪府立大学的已山美纱惠博士（现就职于产业技术综合研究所），作田敦准教授和林晃敏教授提供了全固态电池样品并就AP-SAEMic实验进行了非常有意义的相关讨论。

参考文献

- 1) <https://www.hitachi-hightech.com/jp/science/products/microscopes/afm/saemic/> (日立高新技术网站应用资料)
- 2) 日立高新技术会员制网站 S.I.navi, 应用数据表 HTD-SEM-124
- 3) 日立高新技术会员制网站 S.I.navi, 应用数据表 HTD-AFM-035
- 4) 日立高新技术会员制网站 S.I.navi, 应用数据表 HTD-AFM-041
- 5) M. Otoyama et al., J. Phys. Chem. C (, 2021) published online. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10148>
- 6) 五十嵐啓介等, 第61次电池讨论会予稿集, 1F12 (2020).

来源

发表于月刊《Engineering Materials》2021年4月号

作者简介

*¹ 山冈 武博
(株) 日立高新技术 纳米技术解决方案事业部统括本部 分析解决方案开发部
*² 关 雄太
(株) 日立高新技术科学 应用开发中心

相关产品类别

X-ray Particle Contaminant Analyzer EA8000A

https://www.hitachi-hightech.com/global/product_detail/?pn=ana-ea8000

离子研磨仪 ArBlade 5000

https://www.hitachi-hightech.com/cn/product_detail/?pn=em-arblade5000&version=

环境型原子力显微镜 AFM5300E

https://www.hitachi-hightech.com/cn/product_detail/?pn=em-afm5300e&version=

场发射扫描电子显微镜 Regulus 系列

https://www.hitachi-hightech.com/cn/product_detail/?pn=em-regulus&version=

扫描电子显微镜 SU3800/SU3900

https://www.hitachi-hightech.com/cn/product_detail/?pn=em-su3800_su3900&version=

相关文章

Nanoscale Structure Analysis of Sulfide-Based Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Ion Secondary Batteries

https://www.hitachi-hightech.com/global/sinews/technical_explanation/130313/

Rapid X-ray imaging technology ensures high-quality fuel cells for electric vehicles

https://www.hitachi-hightech.com/global/sinews/featured_article/nature/01/

Developing an inline X-ray contaminant tester

https://www.hitachi-hightech.com/global/sinews/featured_article/fs/01/