

锂离子电池正极的分析

■ 前言

锂离子电池是一种通过锂离子 (Li⁺) 在活性物质结构内脱离、嵌入，对电池进行充电及放电的蓄电池。近年来，锂离子电池的应用已经大幅扩展，并且针对提升容量、延长寿命、降低成本和提高稳定性的研究正在积极地进行。锂离子电池的主要结构分为正极、负极、隔板、电解液，其中正极是提升性能的重要要素。正极的结构是在铝箔的集电器上涂抹活性物质、粘合剂、导电助剂的混合物，评价这些组分的分布状态在提高电池性能、质量管理、缺陷分析等方面十分重要。

此次，将向您介绍使用电子探针显微分析仪 EPMA™ (EPMA-8050G) 分析正极锂离子电池的示例。

T. Ono

■ 正极的材料

正极活性物质采用脱离、嵌入锂离子后仍然保持结构稳定的材料，市场的主流为镍钴锰酸锂 (Li(Ni-Co-Mn)O₂)、铝酸镍钴锂 (Li(Ni-Co-Al)O₂)、尖晶石型锰酸锂 (LiMn₂O₄)、橄榄石型磷酸铁锂 (LiFePO₄)¹⁾。

■ 正极表面的分析

本次分析对象是在充满电的状态下解体表 1 所示材料制造的锂离子电池元件的正极。以尖晶石型锰酸锂 (LiMn₂O₄) 为活性物质的正价格低廉，安全性高，同时适用于大容量放电，因此广泛应用于混合动力汽车的充电电池等。

图 1 所示为该正极表面的元素面分析结果，以及主要元素的分布。可以看出，O 和 Mn 表示活性材料，F 表示粘合剂和电解质支持盐 (LiPF₆)，C 表示粘合剂和导电助剂，P 表示电解质支持盐的分布。

表 1 锂离子电池的材料

种类	材料	
正极	活性物质	LiMn ₂ O ₄
	集电器	Al
	粘合剂	PVDF
	导电助剂	乙炔炭黑
隔板	3 层微多孔膜	
	玻璃滤器	
电解液	支撑盐	LiPF ₆
	溶媒	EC/DEC
	添加剂	VC

(资料来源：产业技术综合研究所)

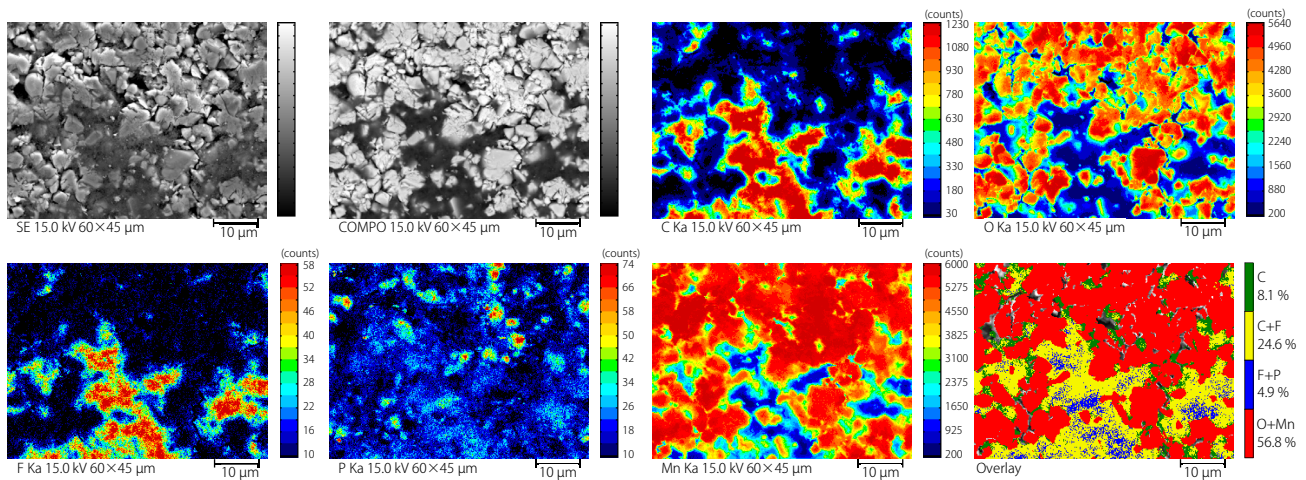


图 1 正极表面的元素面分析

■ 正极截面的分析

下面制备并分析了正极的截面试样。图 2 所示为正极截面的元素面分析结果。各元素分布图像的上侧是集电器的铝箔，下侧是以活性物质为中心的结构。比较各自的元素分布可以看出，C 和 F、O 和 Mn、F 和 P 大体一致。于是，以 C 和 F 重叠的部分（粘合剂）为黄色，O 和 Mn 重叠的部分（活性物质）为红色，F 和 P 重叠的部分（电解液支撑盐）为蓝色，其他有较多 C 的部分（导电助剂）为绿色，所得到的即为图 2 重叠图像（Overlay），可表示各自组分的面积率。虽然 F 同时包含于粘合剂和电解液，但是通过与 C 或 P 的分布组合加以识别，可以看出其是作为电解液浓缩于集电器一侧。C 同时包含于粘合剂和导电助剂，可通过与 F 的分布组合加以识别。

图 3 为将图 2 COMPO 图像的黄绿框放大 1 万倍的元素面分析结果。不仅有数 μm 的粗大粒子，还可以看出不足 $1\ \mu\text{m}$ 的微小粒子和界限形态、元素分布。

■ 结论

使用 EPMA，对锂离子电池中以尖晶石型锰酸锂 (LiMn_2O_4) 为活性物质的正极表面和截面进行了元素面分析。掌握了活性物质、粘合剂、导电助剂及电解液的分布，以高倍率评价了微细颗粒和界限。因此，在锂离子电池各种材料的研发、制造工序的质量管理、不良品解析等方面，EPMA 是一款有效的工具。

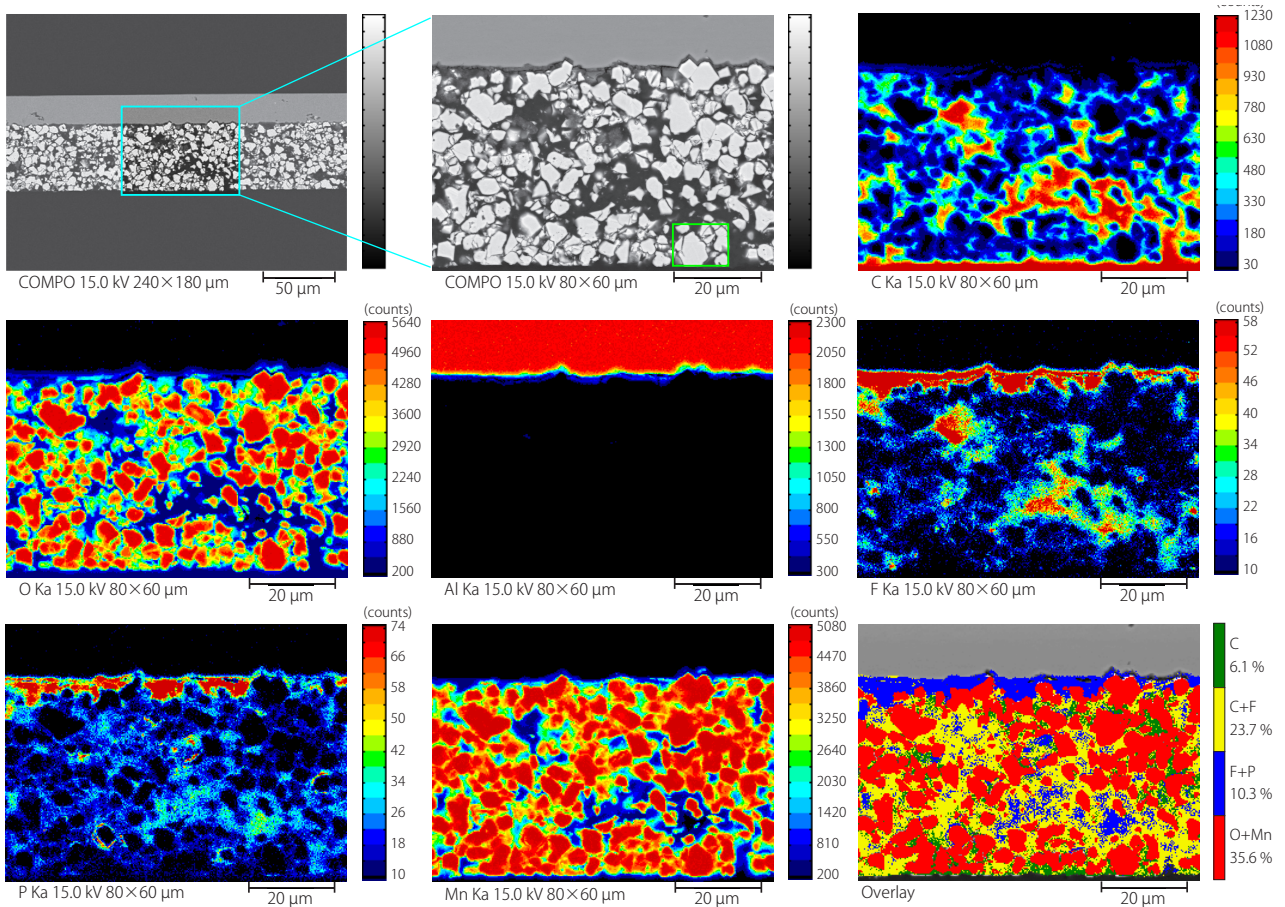


图 2 正极截面整体的元素面分析

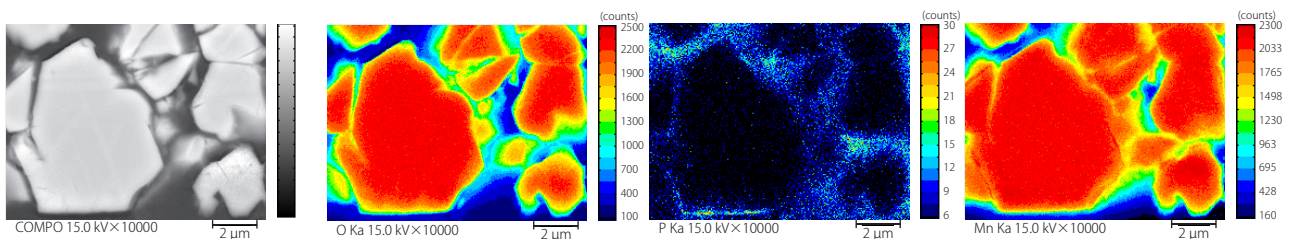


图 3 正极截面放大后活性物质的元素面分析

< 参考文献 >

- 1) 小山升、幸琢宽、锂离子充电电池的性能评价 (2019) EPMA 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。

岛津应用云



岛津企业管理 (中国) 有限公司
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2020 年 8 月