

# 利用 EPMA 和 SPM 进行锂离子电池正极 (三元 NCM) 的分析

小野卓男、黑田古都美

## 研究价值

- ◆ 通过评估锂离子电池正极的不均匀组分分布和隔离状态，有助于质量改进和产品开发。
- ◆ 通过结合 EPMA 和 SPM 进行综合分析，可以对材料进行多方面评估。

## 前言

锂离子电池（以下简称为 LIB）是一种通过  $\text{Li}^+$  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，LIB 已得到广泛的应用，同时针对提升容量、延长寿命、降低成本和提高稳定性也在积极地进行研究。其中，评估作为 LIB 正极主要组分的活性物质、粘合剂和导电助剂等的分布状态对于提高性能和质量管理都是很重要的。

本文中使用了电子探针显微分析仪 EPMA™ (EPMA-8050G) 测定了 LIB 正极中各元素的分布，并通过比较使用 EPMA 和 SPM (扫描型探针显微镜 SPM-9700HT) 在相同视场中获得的各分布图像，对 LIB 正极的导电性进行了评估。

## LIB 正极横截面的元素分布像

本次实验中，在 LIB 正极材料中主流的三元 NCM（镍钴锰酸锂  $\text{Li}(\text{Ni-Co-Mn})\text{O}_2$ ）的正极片横截面进行了分析。图 1 所示为大范围的元素分布分析结果。作为活性物质，O/Mn/Co/Ni 显示了几乎相同的分布特征。可以推断 C 表示粘合剂和导电助剂的分布，F 表示粘合剂组分。

图 2 所示为针对相同样品中的活性物质进行高倍率元素面分布分析的结果。在放大后的活性物质横截面，尤其是从 Mn 和 Co 的特征 X 射线分布图像可以观察到强度比不同的相。此外，作为导电助剂和粘合剂组分的 C 和 F 围绕分布在活性物质周围，其中 F 强度高的部位推测为粘合剂组分。

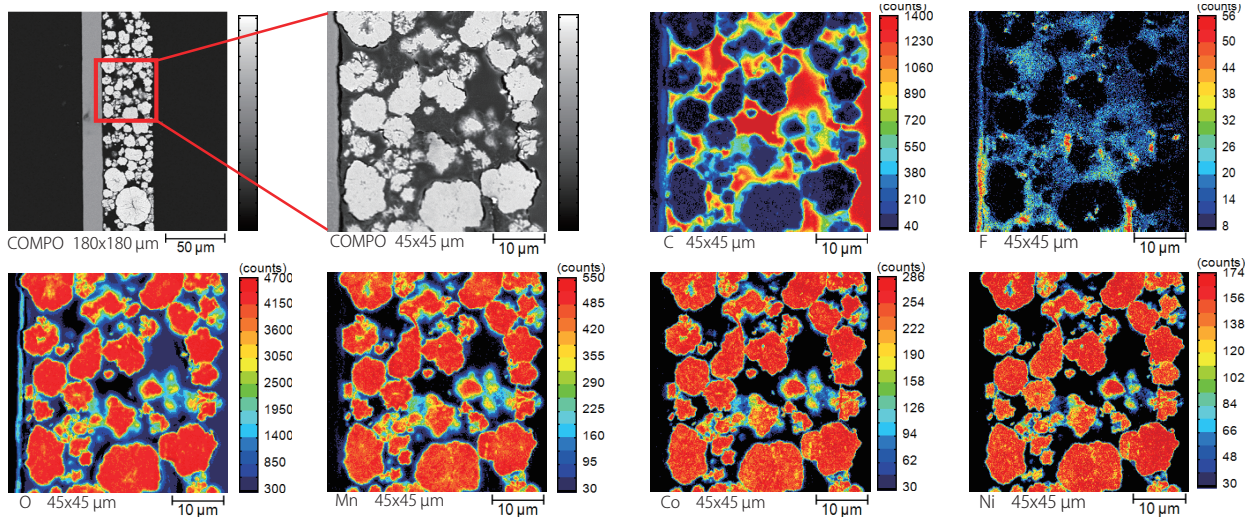


图 1 NCM 正极横截面的大范围元素分布面分析

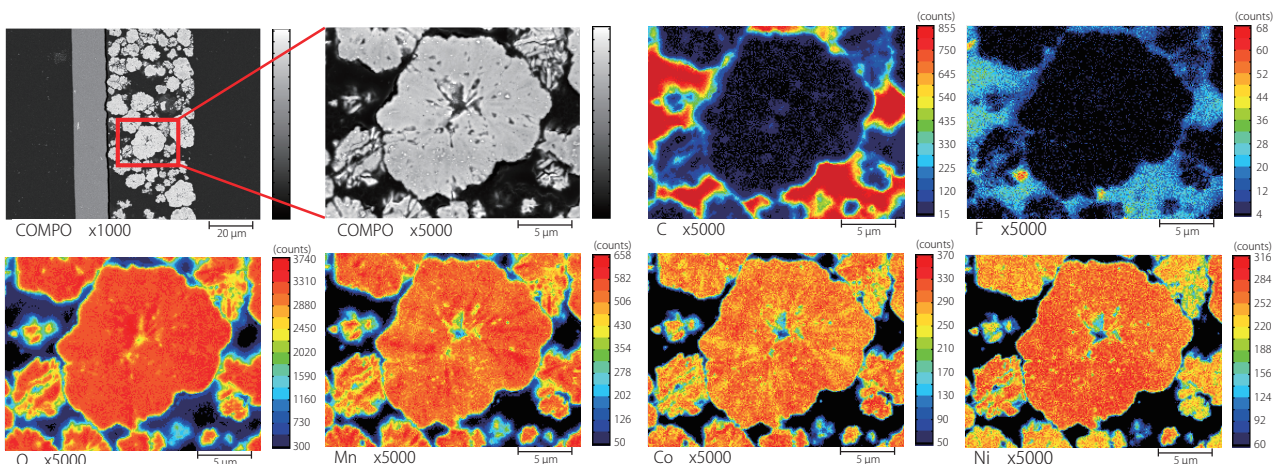


图 2 放大正极横截面活性物质后的元素分布面分析

## ■ 基于 EPMA 和 SPM 的相同视场分布图像

在图 1 的元素面分布分析范围内，比较了使用 EPMA 和 SPM 分析同一视场的结果。图 3 ~ 图 5 为 EPMA 的数据，图 6 ~ 图 8 为 SPM 的数据。图 3 所示为成分图像 (COMPO)，图 4 所示为基于 C 和 F 的面分布分析的叠加图像，图 5 所示为基于 Mn、Co、Ni 和 O 的面分布分析的叠加图像。通过 EPMA 可以观察到元素的分布，可以推测图 4 中 C 和 F 重叠的部位是粘合剂，除此之外富含 C 的部位是导电助剂，图 5 中 Mn、Co、Ni 和 O 重叠的部位是活性物质。另一方面，图 6 所示为 SPM 电流模式下的表面形状图像，图 7 所示为低电流分布图像，图 8 所示为高电流分布图像。利用 SPM 测定最外表面形状的同时，测定探针 - 样品之间的电流，以确定导电性的分布。例如，可以推断出导电助剂分布在图 8 中检测到的电流值较大的部位。

针对活性物质，从图 7 可以看出，活性物质 B 的电流值小于活性物质 A 的电流值。而在活性物质的周围，呈现出活性物质 A 周围电流值大的区域多，活性物质 B 周围电流值大的区域少的趋势。

根据这些数据，观察图 9 中分析面深度方向上的分布示意图。通常，导电助剂和活性物质具有导电性，而粘合剂没有导电性。例如，在图 9 中粉色所示的活性物质中，导电路径通过导电添加剂和其他活性材料与铝集电器连接，电流可以通过。

但是以黄绿色显示的活性物质由于被非导电性粘合剂围绕，或者由于裂纹等原因引起的孔隙呈电气隔离状态，电流难以通过。测试的结果可以反映出内部的状态。

## ■ 总结

通过使用 EPMA 元素面分析，可以评估 LIB 的活性物质、导电助剂和粘合剂各组分的分布特征，通过 SPM 分析可以明确表面形状和导电性的分布。通过采用多个机种测定同一视场，可以多角度地分析材料的状态。使用这种方法评估 LIB 材料组分的不均匀分布和隔离状态，可将其用于质量改进和产品开发。

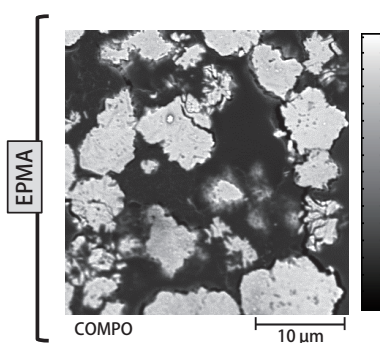
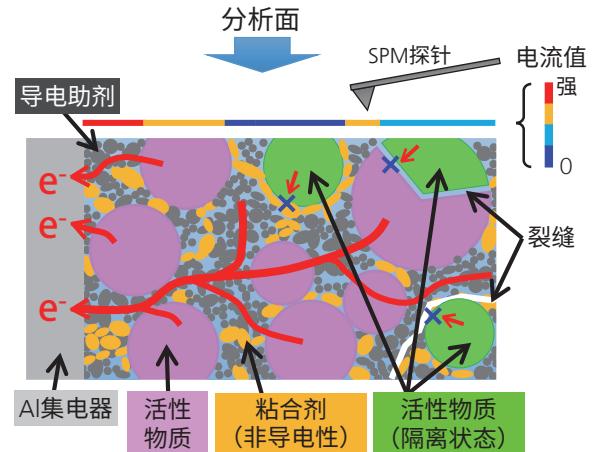


图 3 NCM 正极横截面的成分图像

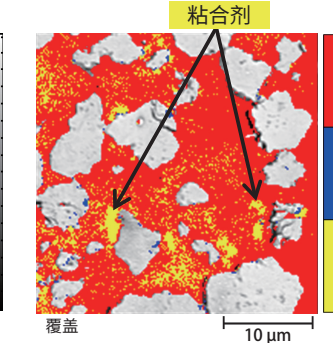


图 4 NCM 正极横截面的叠加图像 (C、F)

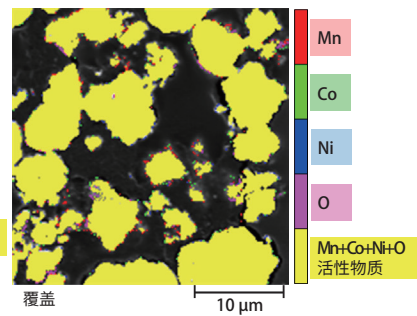


图 5 NCM 正极横截面的叠加图像 (Mn、Co、Ni、O)

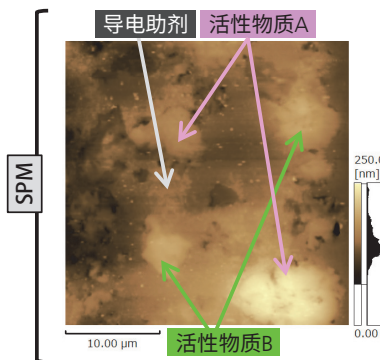


图 6 基于 SPM 的表面形状图像

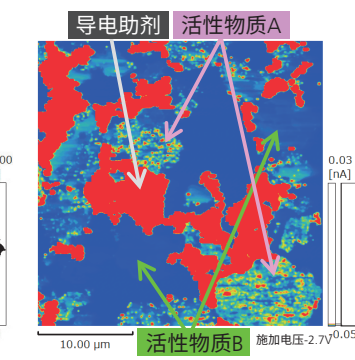


图 7 基于 SPM 的电流图像 (低范围)

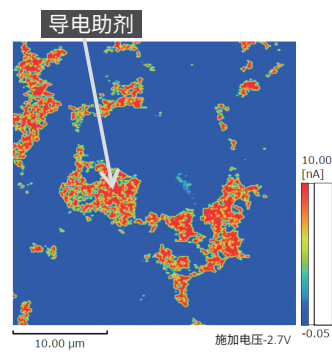


图 8 基于 SPM 的电流图像 (高范围)

岛津应用云



EPMA 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。



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: 2021 年 1 月