ITES

株式会社アイテス

リチウムイオン電池の断面解析

株式会社アイテス　解析技術



http://www.ites.co.jp

信頼性評価から解析・分析まで

信頼性試験 → 非破壊観察 → 故障部位特定 → 電子顕微鏡 物理分析 → 異物分析 材料分析

信頼性評価

温度サイクル試験

温湿度バイアス試験

冷熱衝撃試験

常時モニター

接合部評価

超音波探傷観察

X線透過観察

金属間化合物

素子特性評価

エミッション顕微鏡

IR-OBIRCH解析

機械研磨・FIB加工

SEM観察・TEM観察・EDS分析

接触面評価

表面汚染

FT-IRによる有機異物分析

TOF-SIMSによる汚染評価

内　容

1）リチウムイオン電池の基本構造と動作原理

2）リチウムイオン電池の解析・分析

3）機械研磨による電極の広範囲の観察、EPMAマップ

4）セパレータの断面観察、AFM観察

5）新手法による機械研磨断面観察

6）セパレータの熱による開閉状態観察

7）セパレータ断面のFT-IRによる分析

リチウムイオン電池の解析・分析メニュー

測定部位	目的	使用機器・手法
電池構造	組立て電池の内部構造(広範囲)	機械研磨、断面SEM
	セパレータから電極を含む構造	機械研磨、FIB・ビーム加工、断面SEM
セパレータ	表面状態	SEM、AFM
	開孔状況、層形状	断面SEM、TEM
	有機層構成	イメージングFT－IR
	組成	FT－IR
	有機劣化状態	FT－IR
	異物情報	FIB、EDX、EPMA等
電極材料（活物質）	形態	断面SEM、TEM
	結晶性	断面SEM、TEM－EELS
	硬度	微小硬度計、AFM
電極	形態、劣化状況	断面SEM、FIB、TEM－EELS
	断面結晶性	断面SEM、FIB、TEM－EELS
	組成、元素分布	EDX、EPMA
	汚染状態	TOF－SIMS
電解液	電解液中溶剤成分の組成同定	GC－MS
バインダー	樹脂成分	GC－MS、FT－IR

電池の解析・分析

不具合部の解析、部材の観察・分析

放電処理 ⇒ **解体／加工** ⇒ **観察・分析**

放電器



PC制御

解体ボックス



不活性雰囲気

研磨／ビーム加工



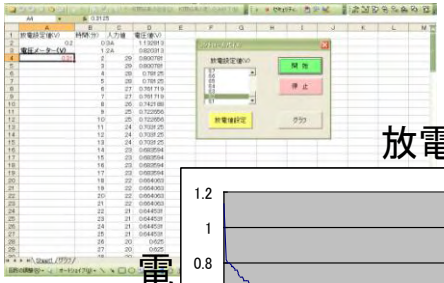
湿式　／　乾式

構造観察/元素分析

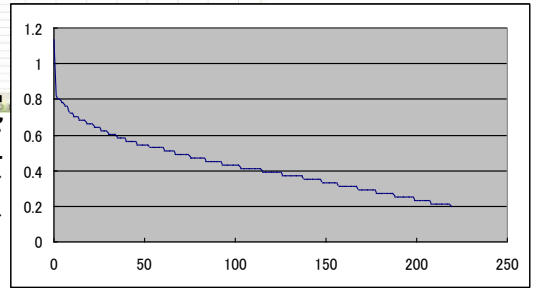


極低加速FESEM

電圧モニター



放電グラフ



加工技術

機械研磨：湿式/乾式

研磨ダメージ

ビーム加工：FIB、CP

ビームダメージ

観察・分析

表面・断面観察：SEM

元素分析：EDX、EPMA

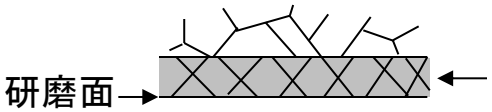
微細観察：TEM、EELS

表面分析：オージェ、XPS

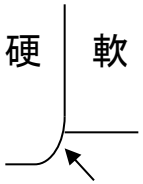
有機分析：FT－IR

加工ダメージ

研磨ダメージ



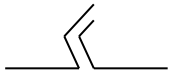
a）加工変質層



b）段差・ダレ



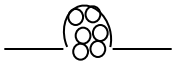
c）キズ・欠け



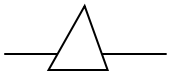
d）割れ



e）剥がれ

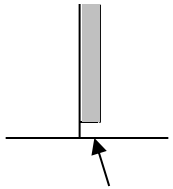


f）埋まりこみ

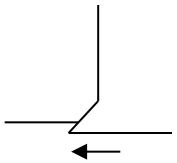


g）ささり

空洞



h）つまり

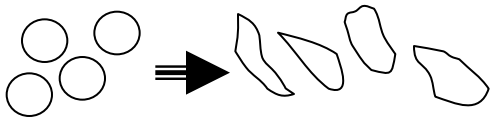


i）伸び・被覆

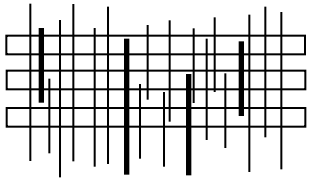


j）付着

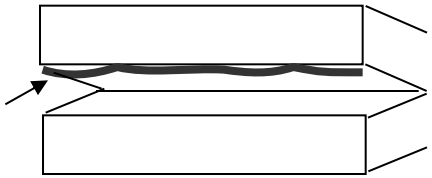
ビームダメージ



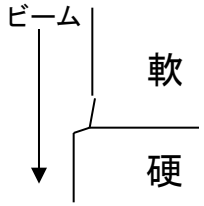
a）熱変質



b）加工スジ



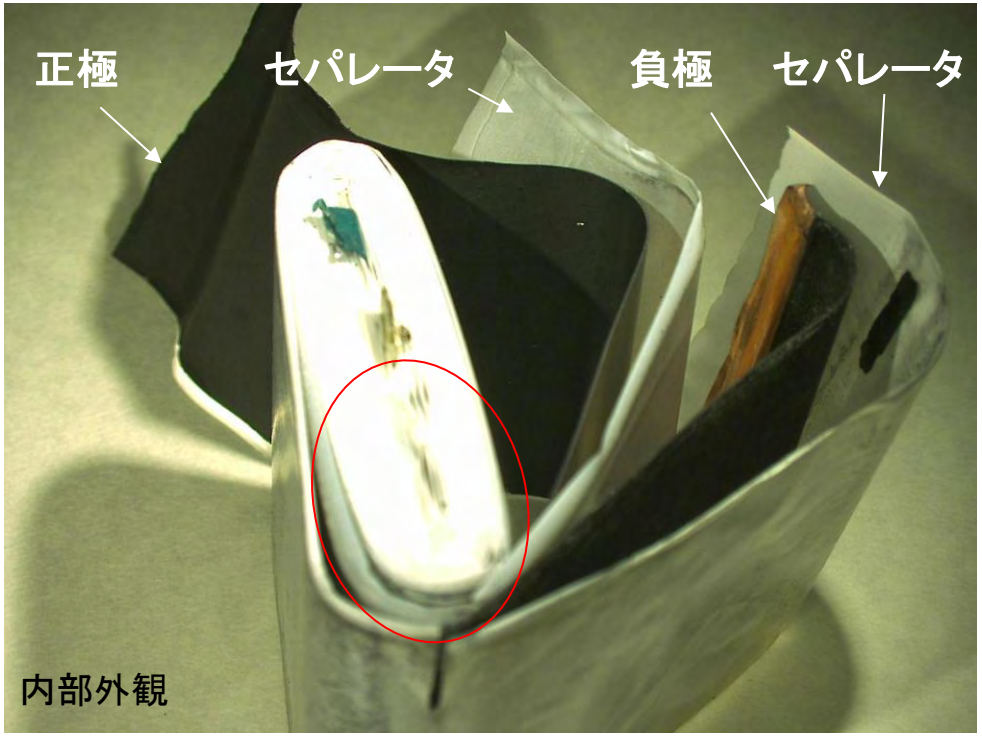
c）再付着



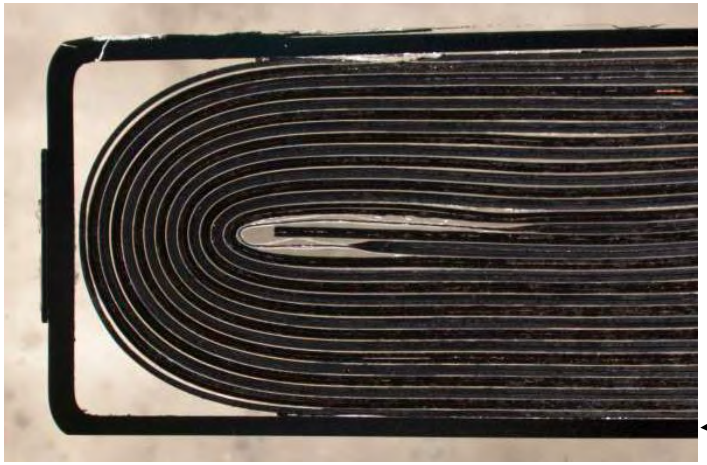
d）段差

最適条件

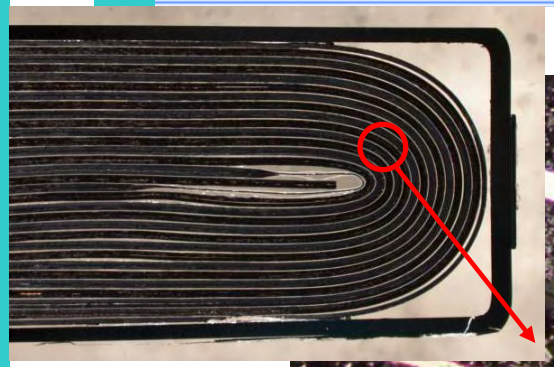
機械研磨による電極の広範囲の観察



丸枠部断面



リチウムイオン電池の断面構造（光学像）





正極

セパレータ

負極

セパレータ

正極

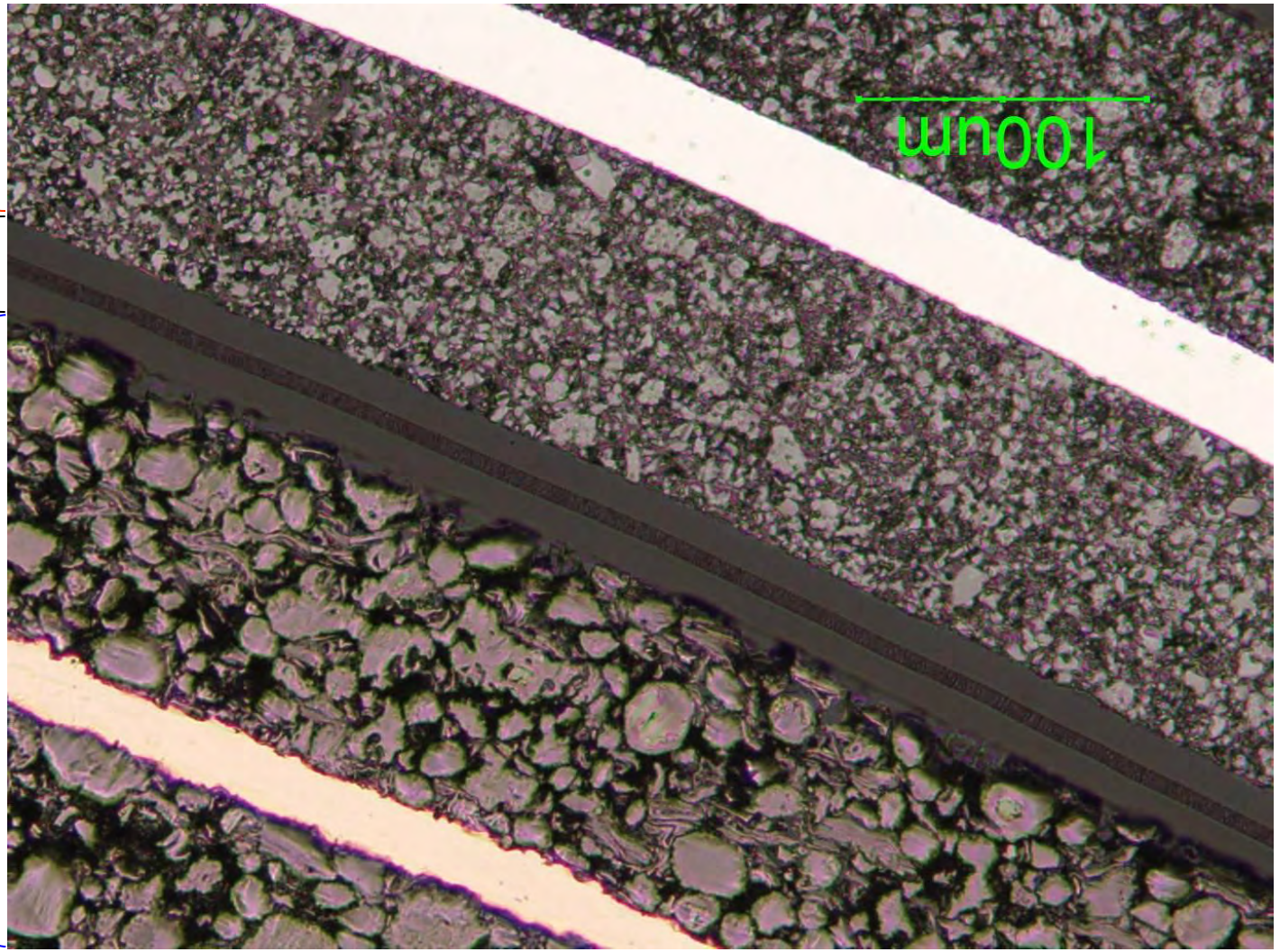
各電極積層構造

リチウムイオン電池の断面構造（光学像拡大）

正極

3層タイプ
セパレータ

負極

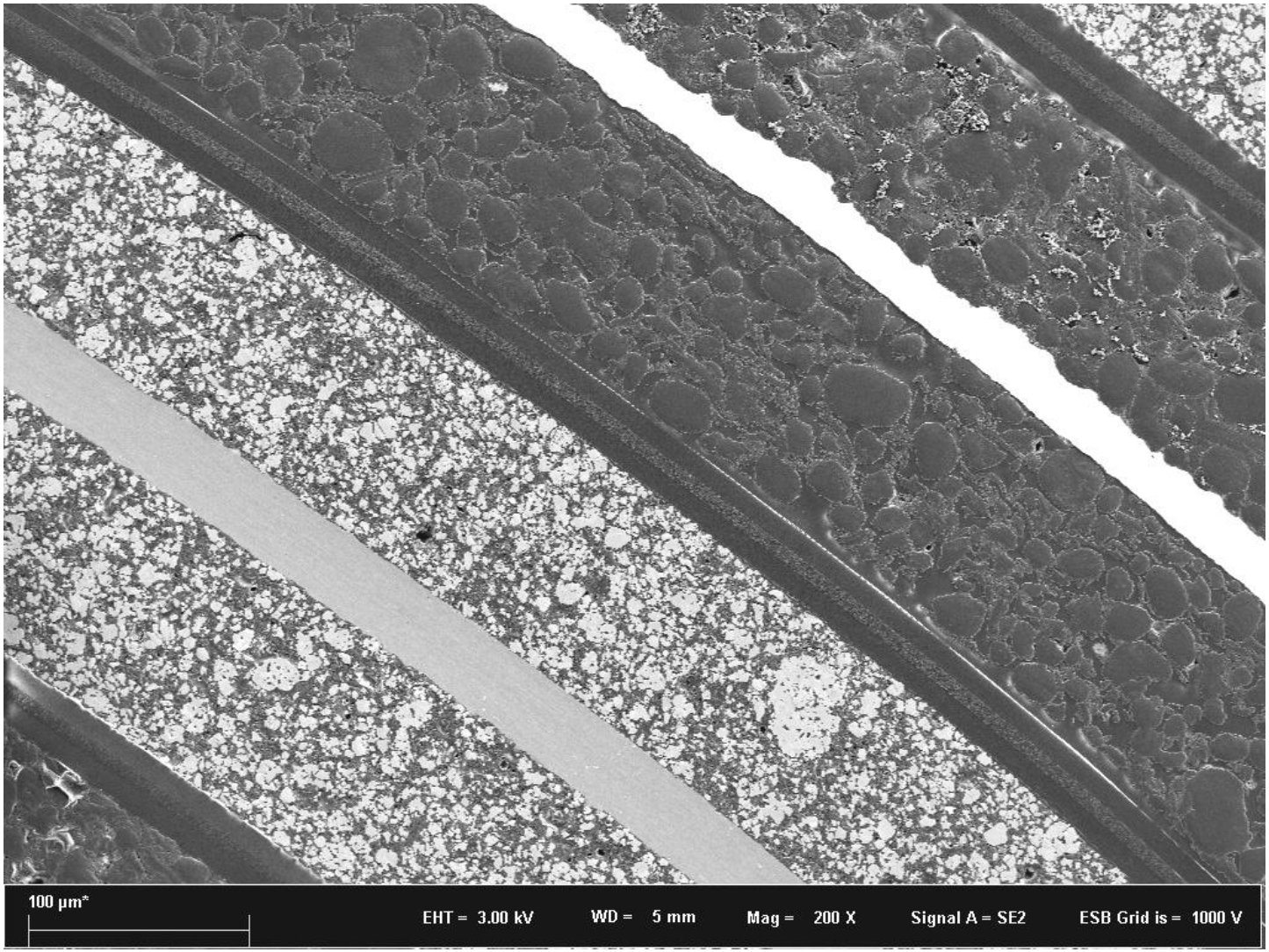


リチウムイオン電池の断面SEM像

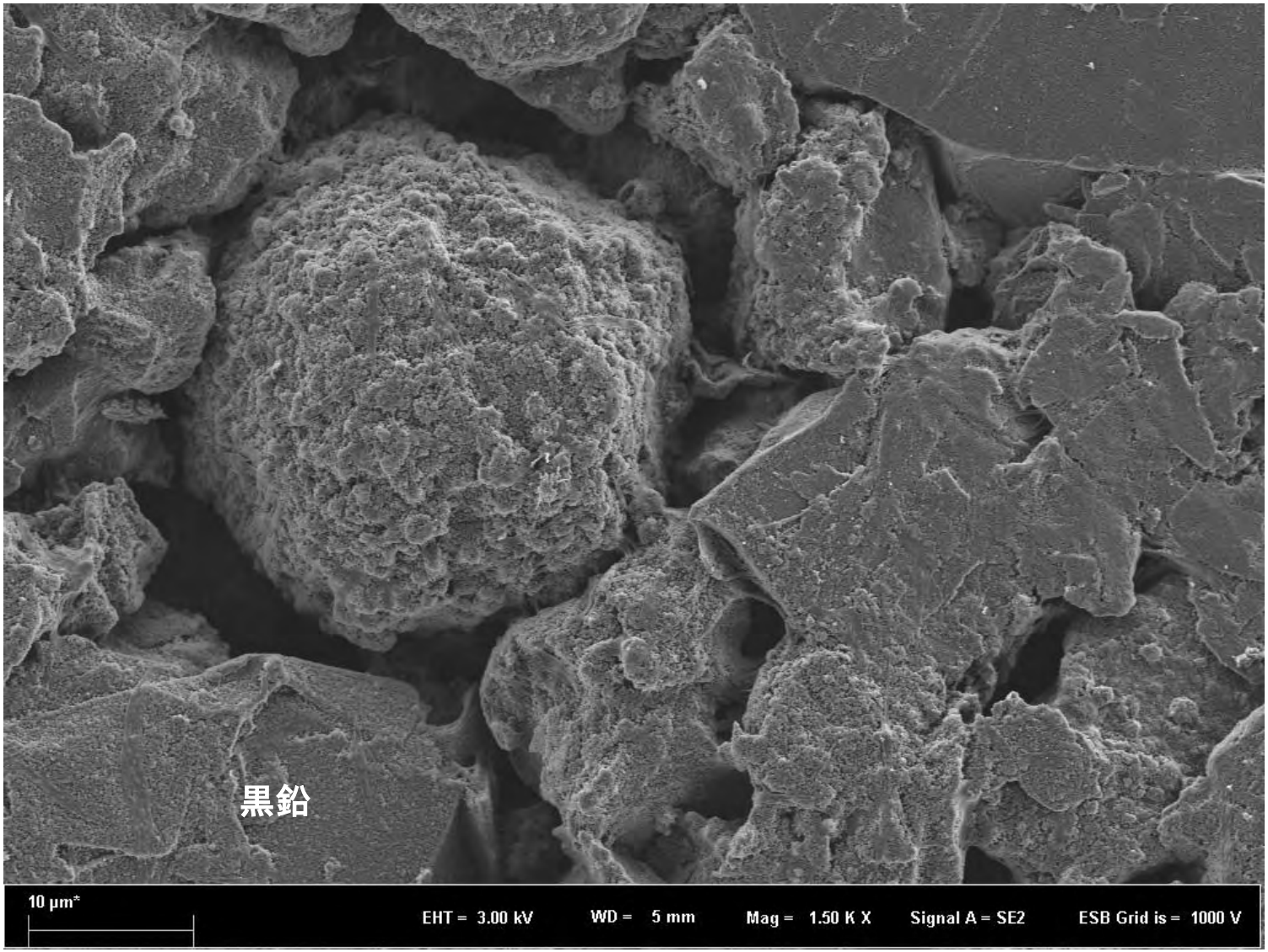
負極

セパレータ

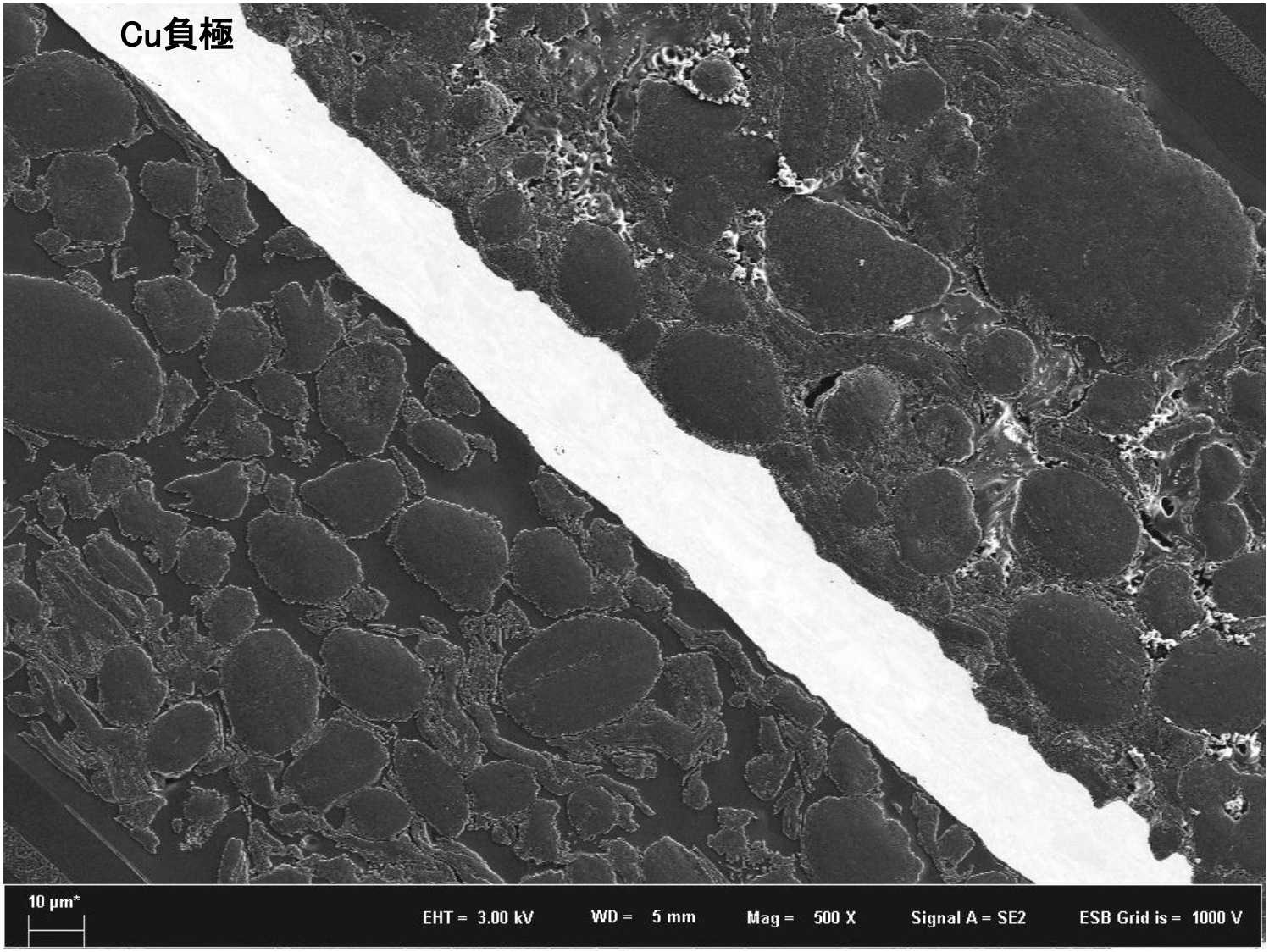
正極



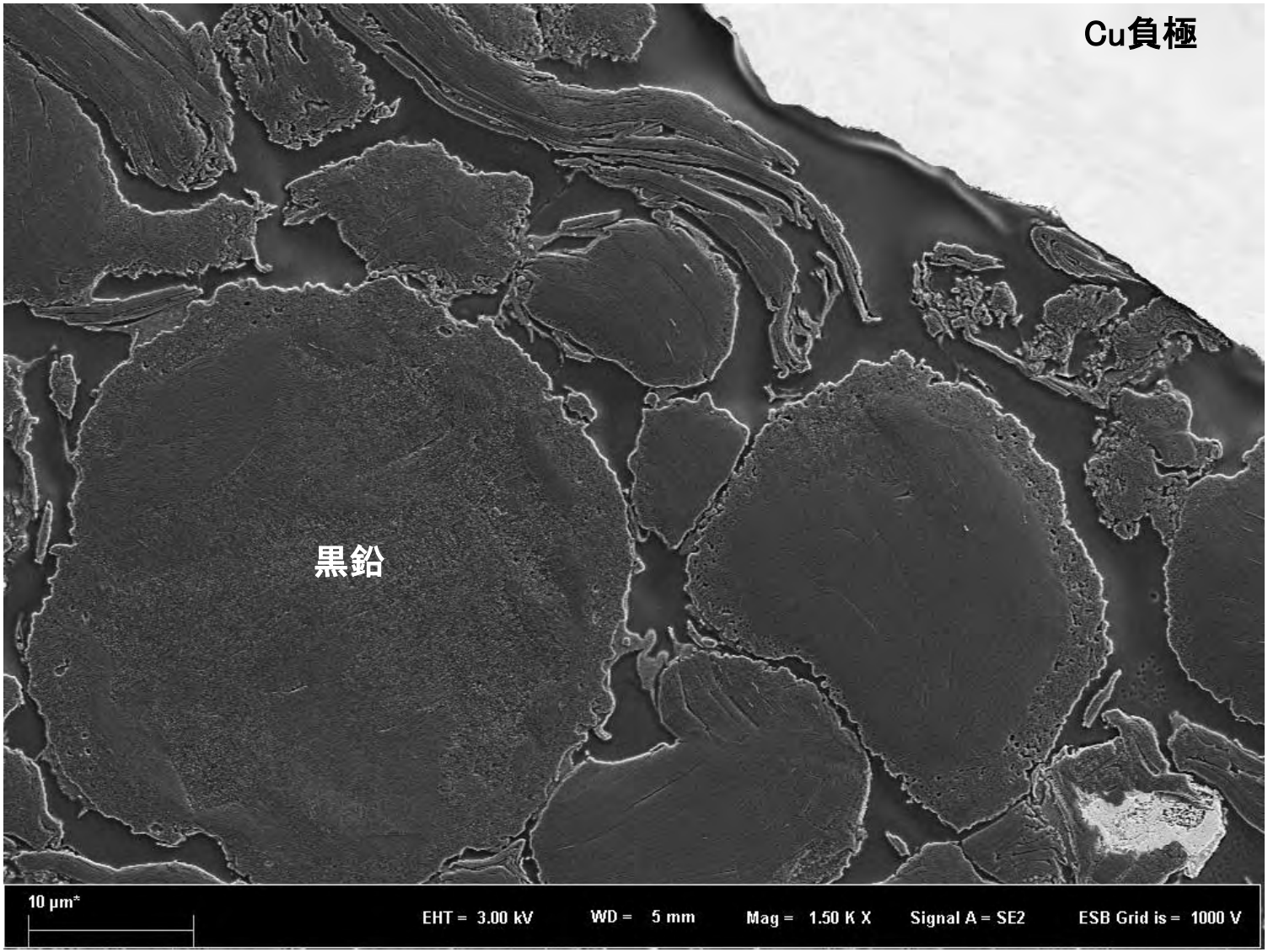
負極表面のSEM像


黒鉛
10 µm*
EHT = 3.00 kV
WD = 5 mm
Mag = 1.50 K X
Signal A = SE2
ESB Grid is = 1000 V

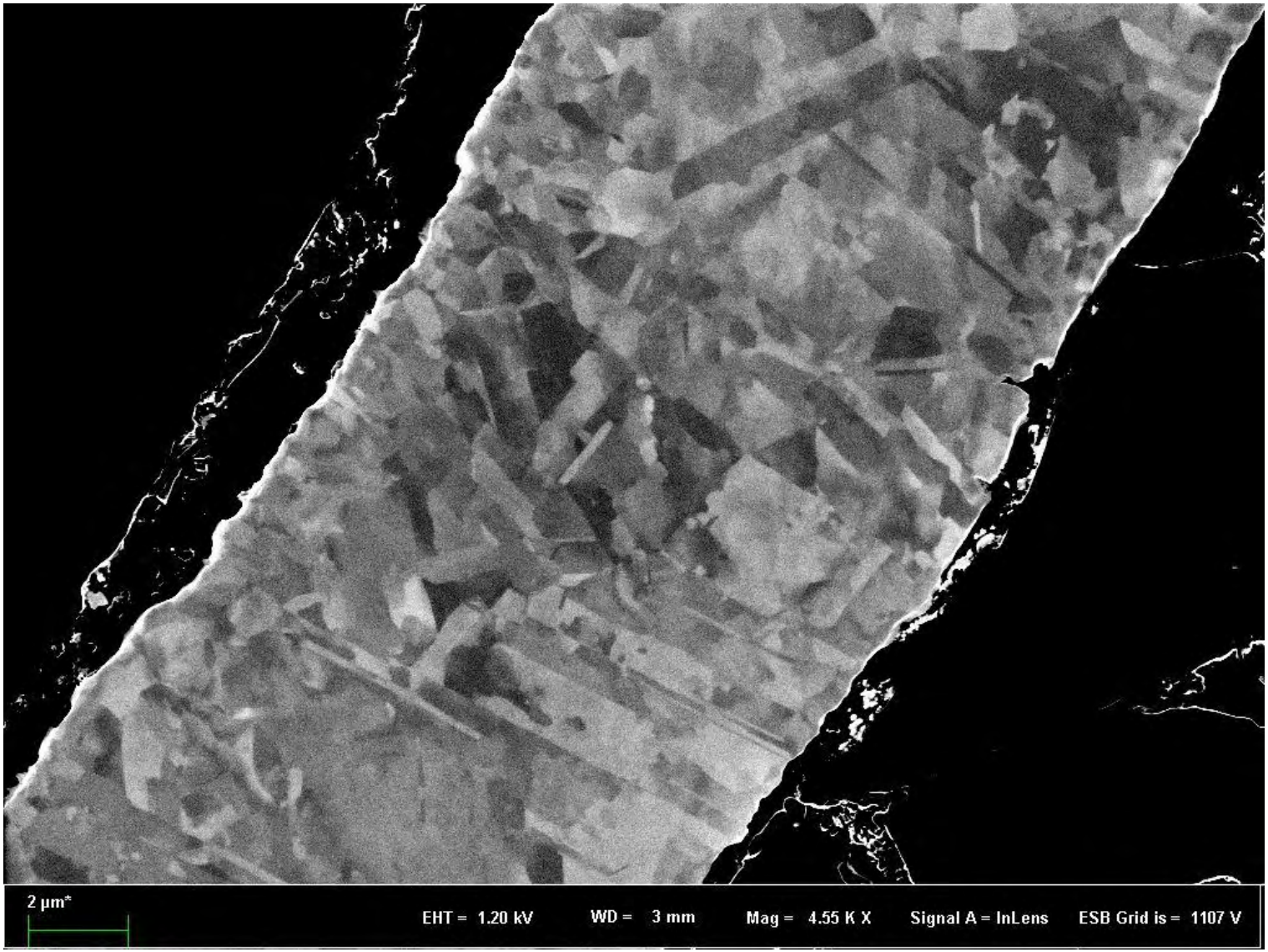
負極断面のSEM像


Cu負極
10 µm*
EHT = 3.00 kV
WD = 5 mm
Mag = 500 X
Signal A = SE2
ESB Grid is = 1000 V

負極断面のSEM像（拡大）



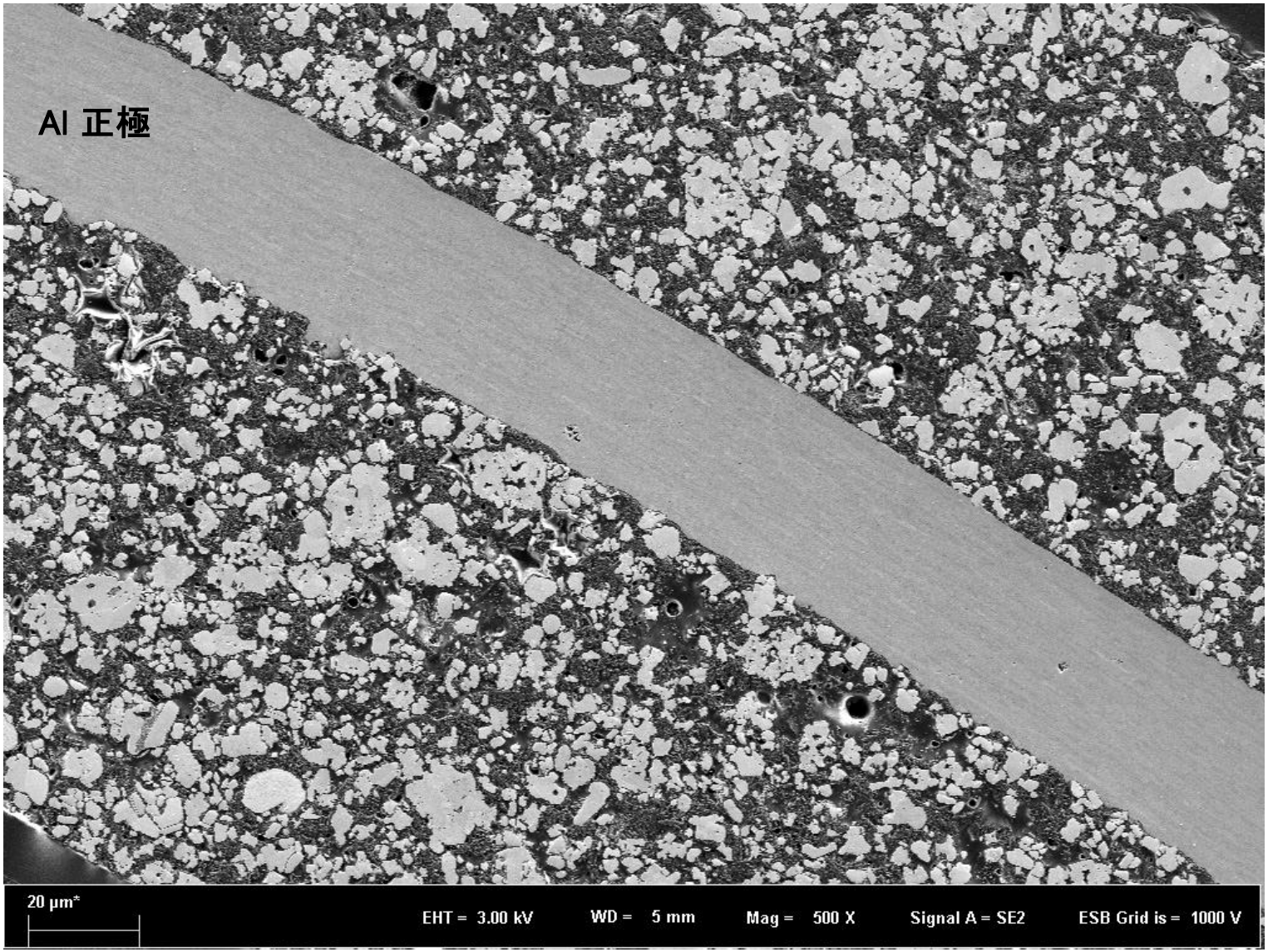
負極断面のSEM像（結晶粒）



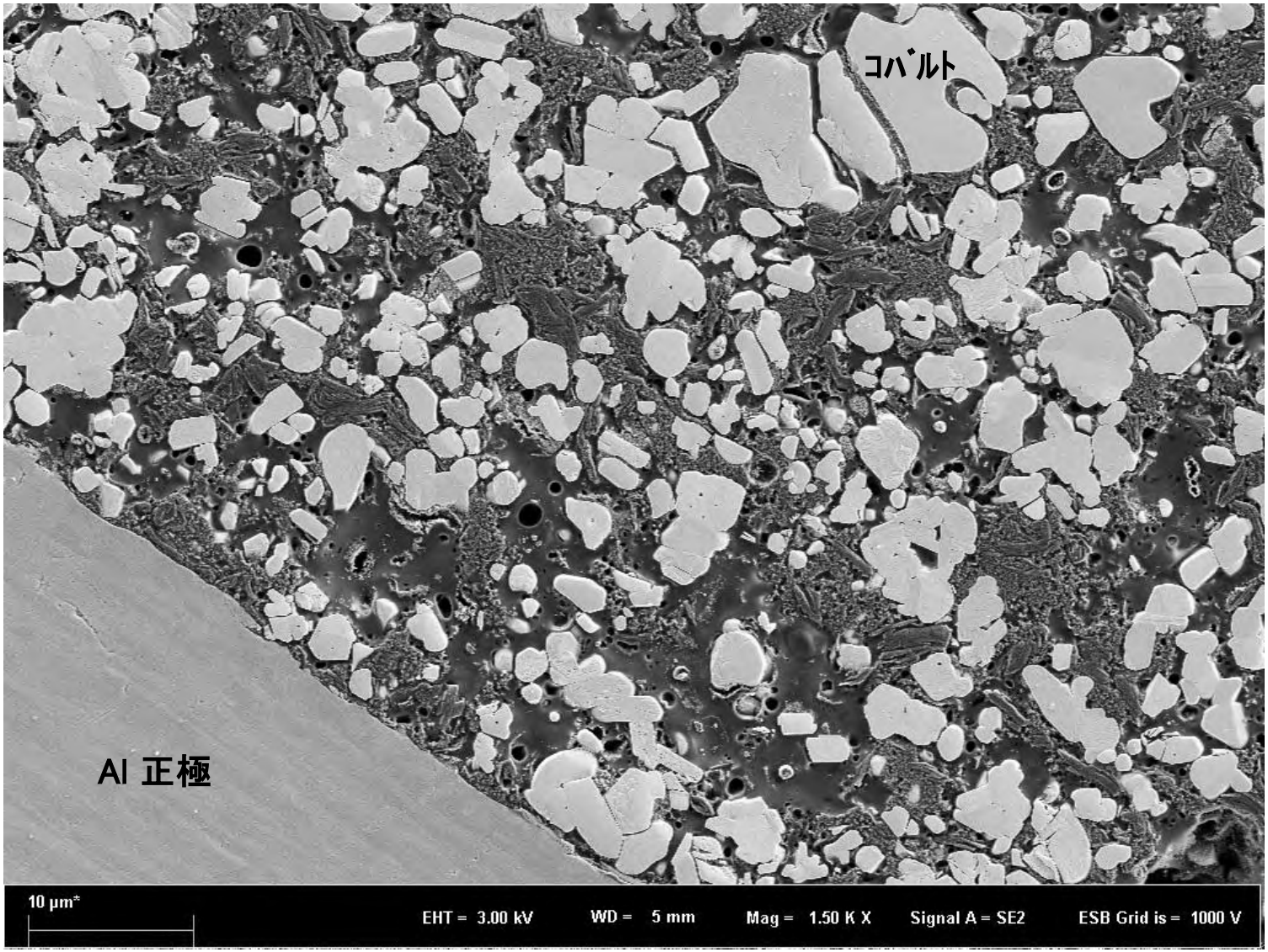
正極表面のSEM像


コバルト
2 µm*
EHT = 3.00 kV
WD = 5 mm
Mag = 10.00 K X
Signal A = SE2
ESB Grid is = 1000 V

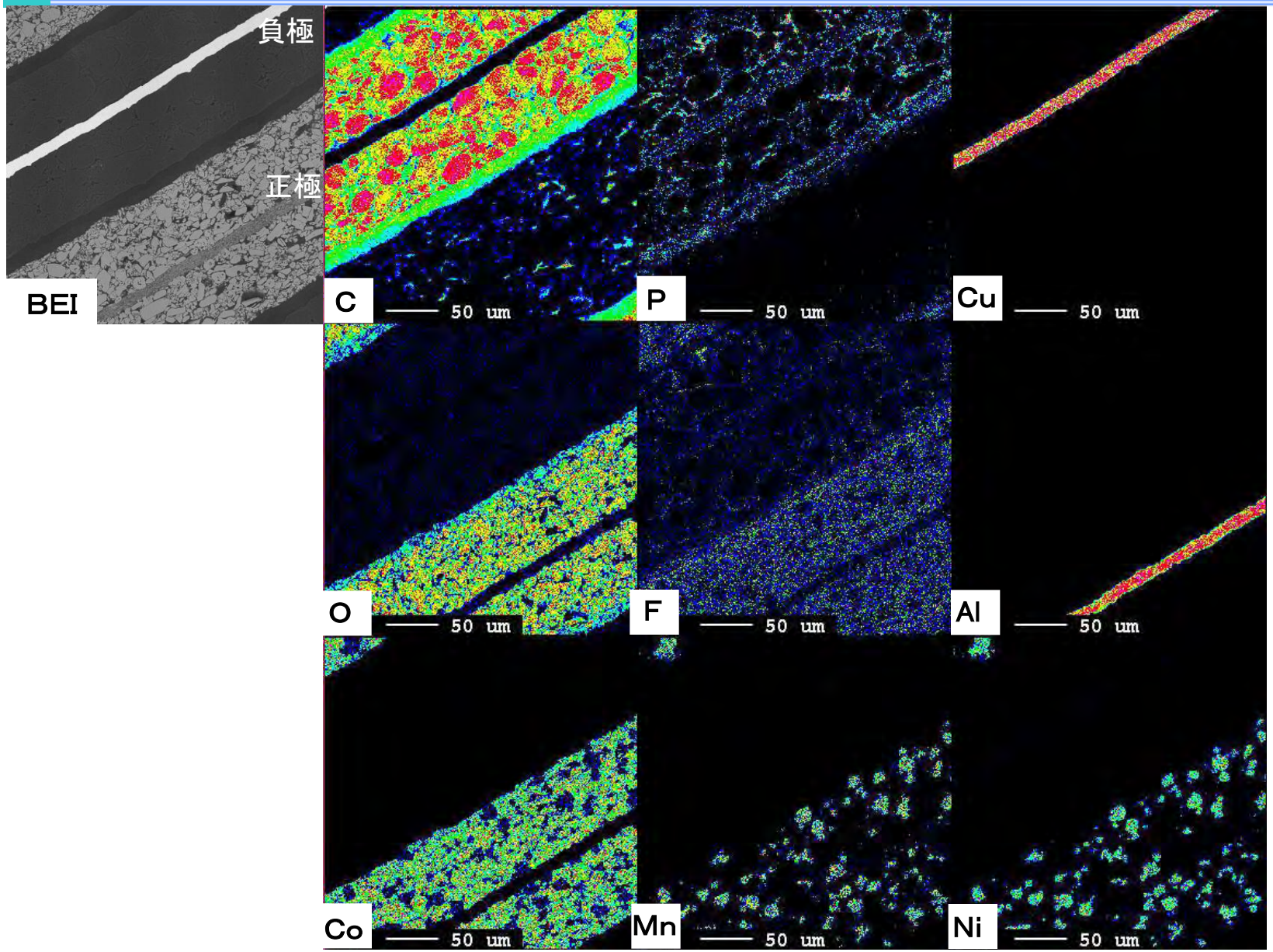
正極断面のSEM像


Al 正極
20 µm*
EHT = 3.00 kV
WD = 5 mm
Mag = 500 X
Signal A = SE2
ESB Grid is = 1000 V

正極断面のSEM像（拡大）



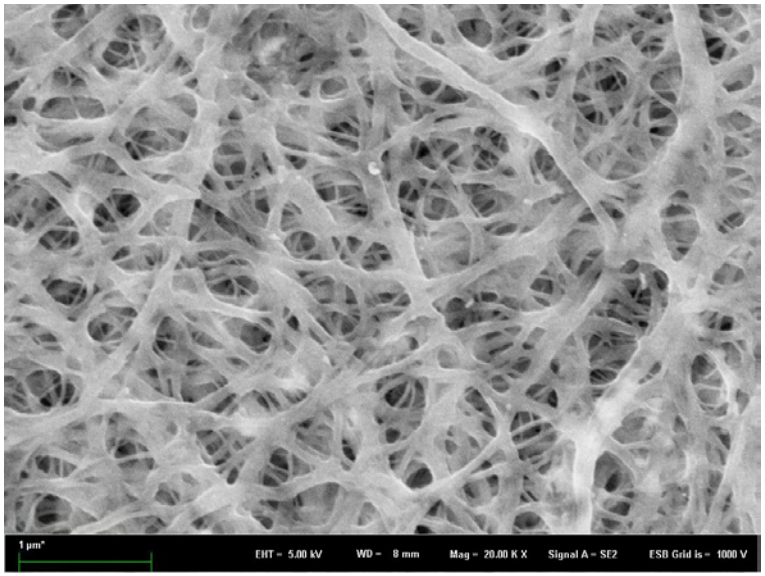
電極断面のEPMAマップ



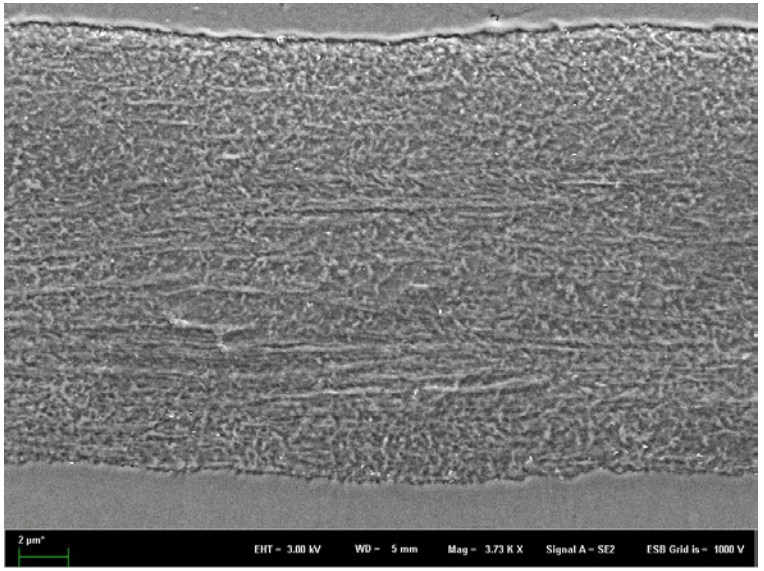
セパレータの断面観察

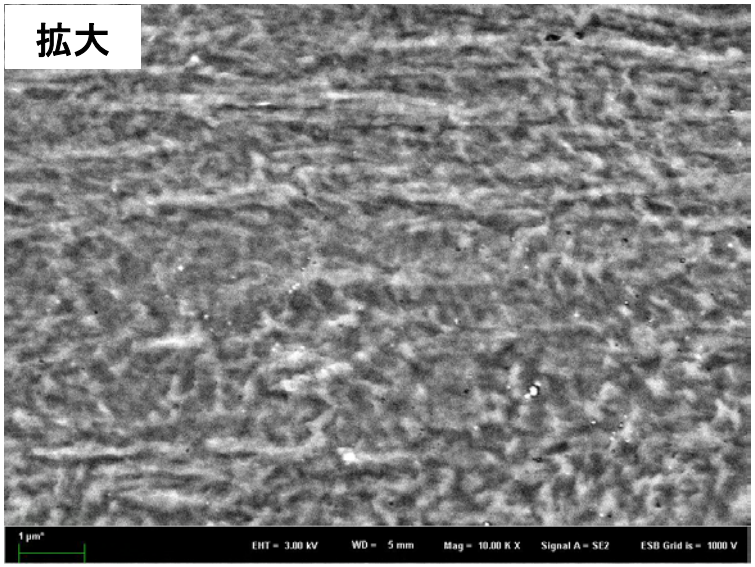
セパレータの構造と役割

1. 正極と負極の隔離（内部短絡の防止）
2. 電解液の保持。電極間のイオン導電性を保つ（保液性、開孔面積）
3. 電池の異常反応時には微孔をとじて反応を抑止する（シャットダウン機能）



表面

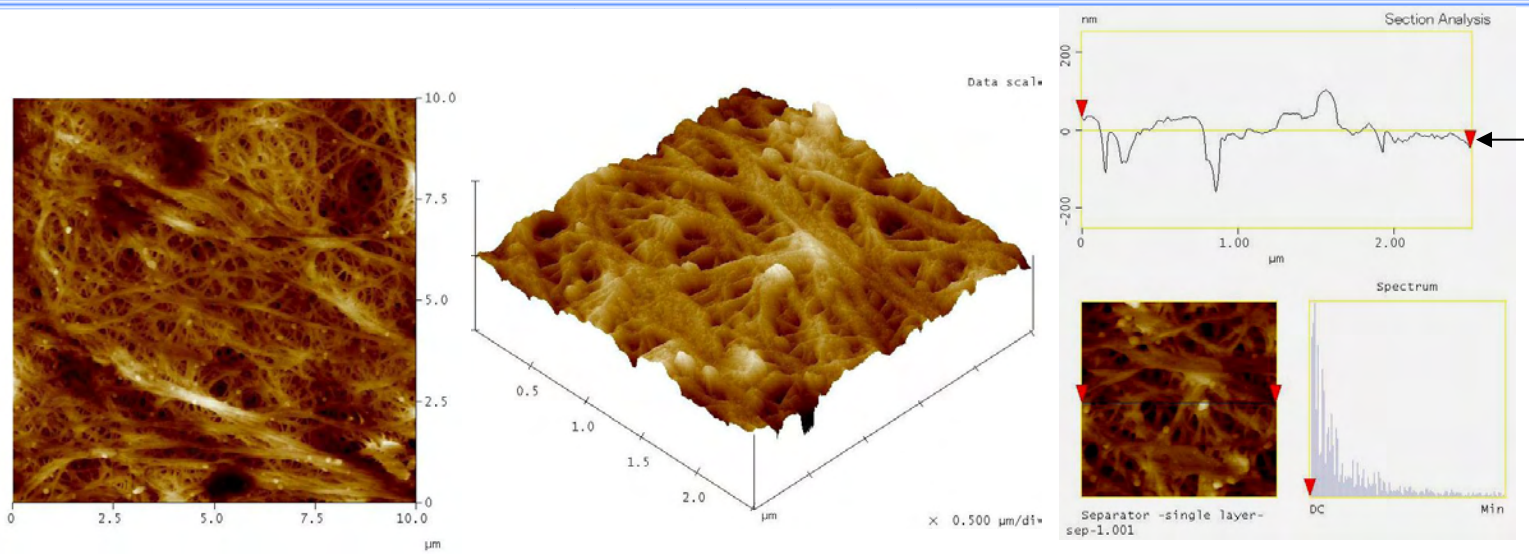




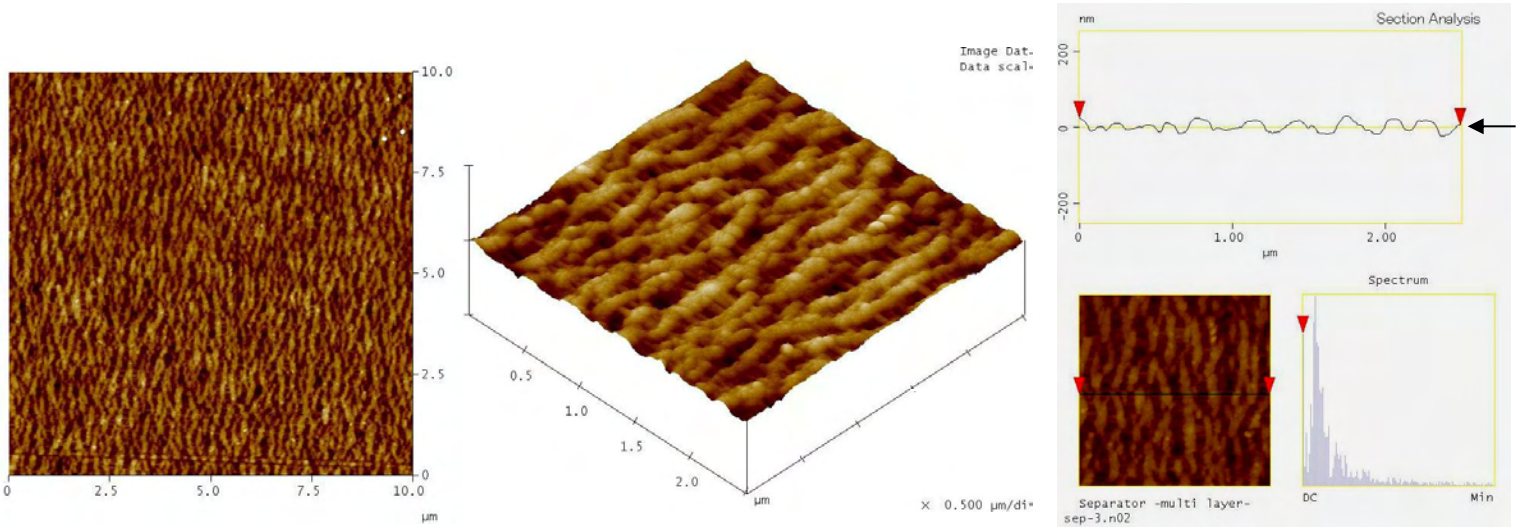
断面（機械研磨）

セパレータのAFM観察

1層タイプ
セパレータ

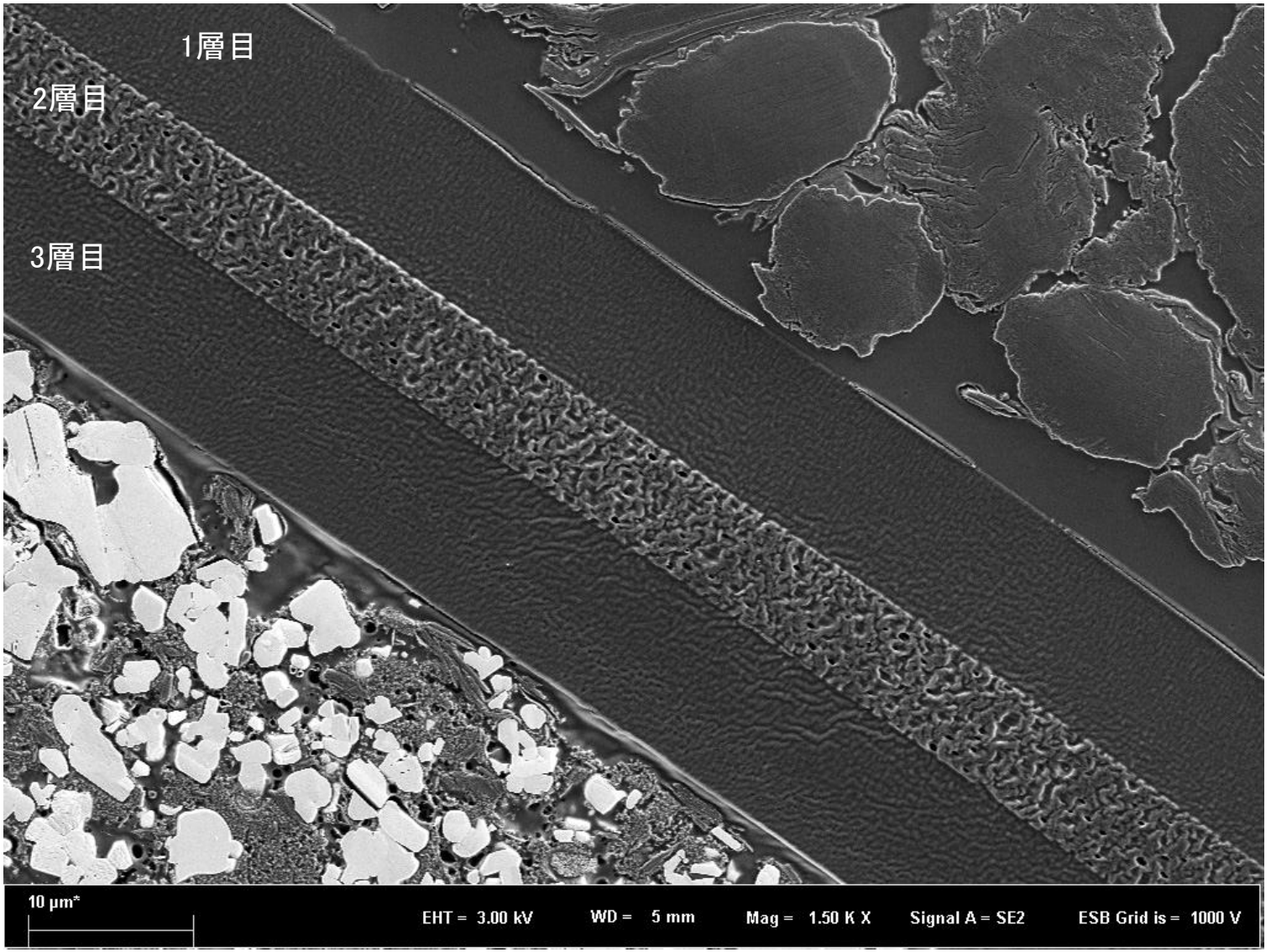


3層タイプ
セパレータ

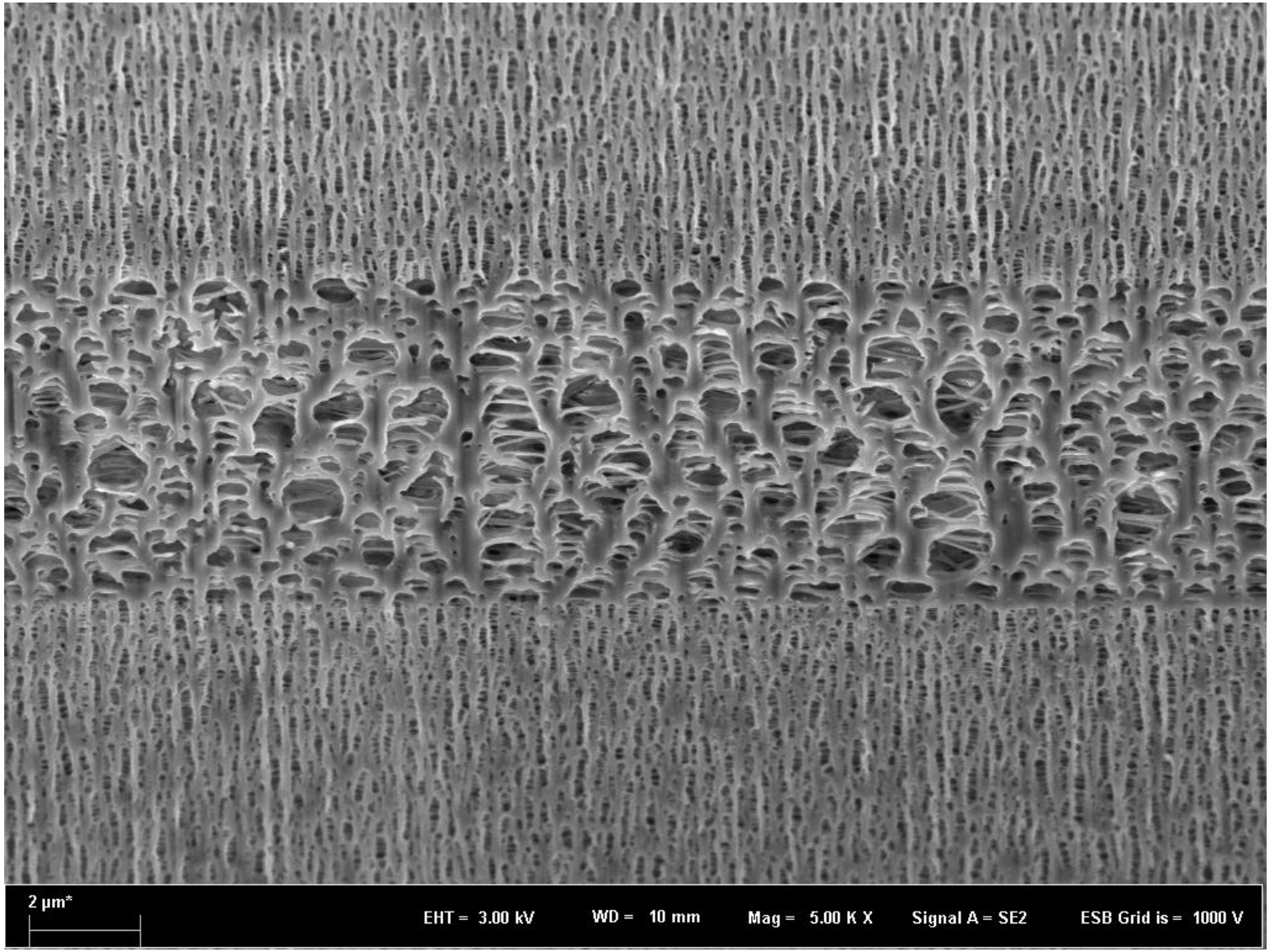


凹凸像　　3D表面形状　　断面形状

セパレータ断面のSEM像

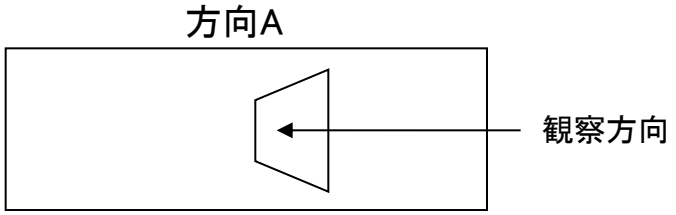


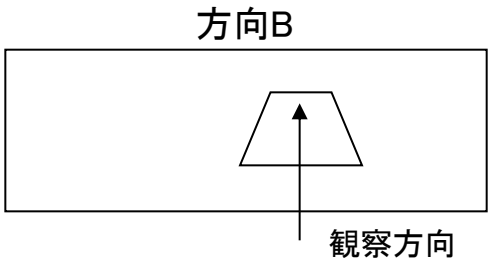
セパレータの断面構造（3層タイプ）

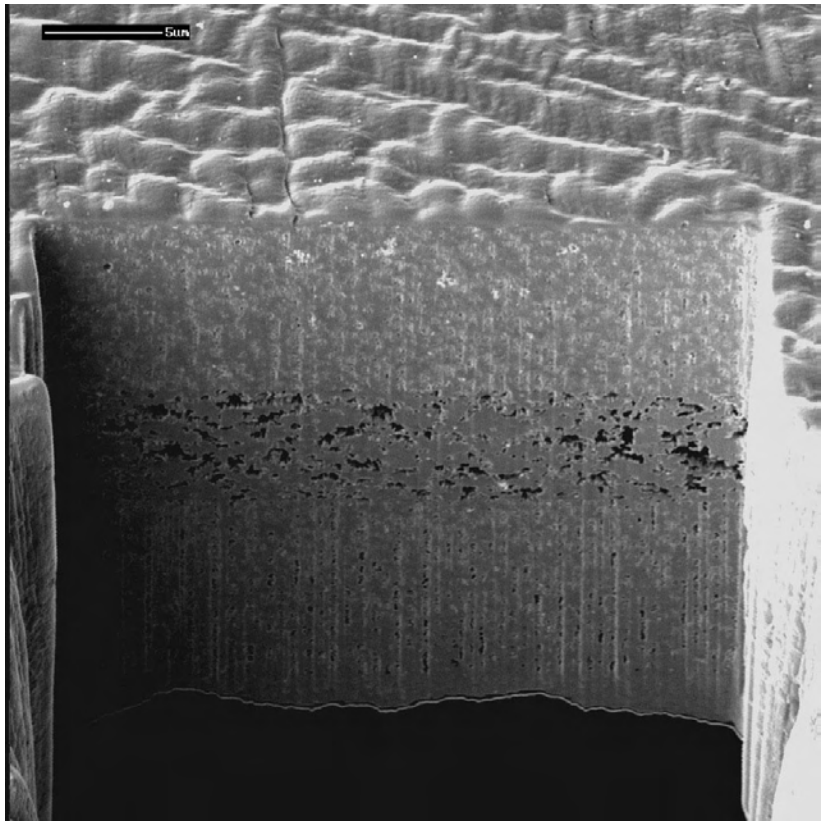


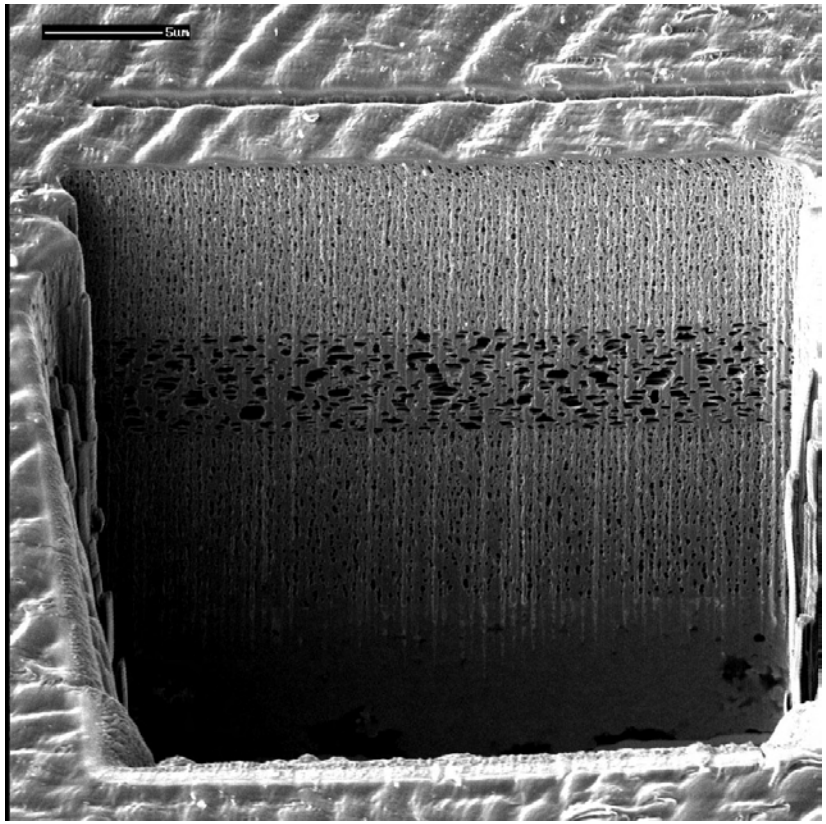
FIB加工

セパレータの断面作製方向による見え方の違い







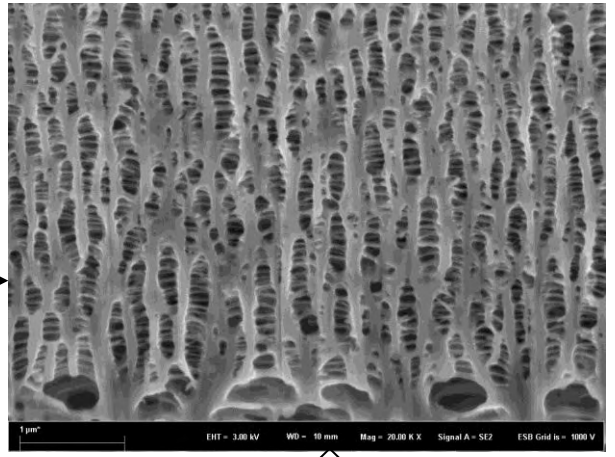


セパレータの特性上、断面作製方向により見え方が異なり、
方向によっては微小孔形状が確認できない

セパレータ断面のFIBによる検証

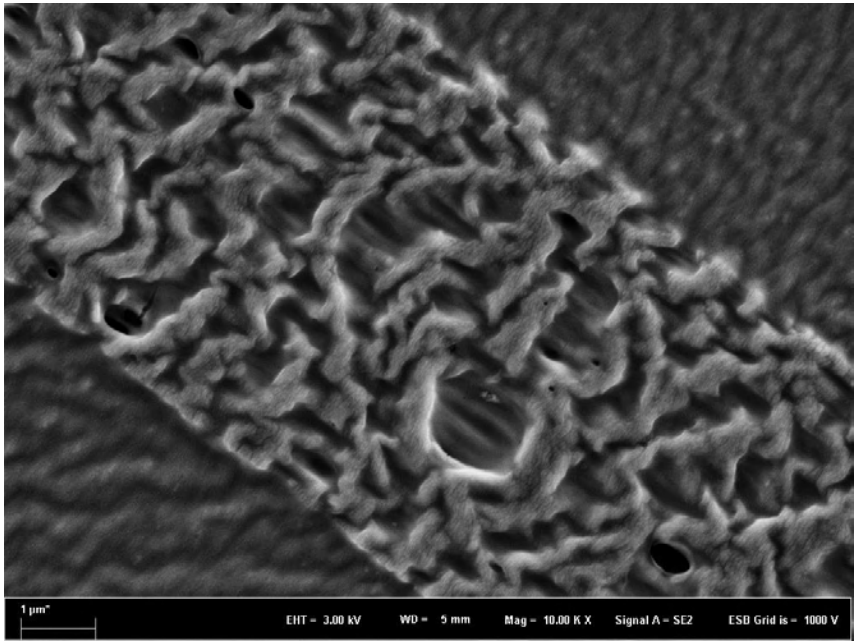
【3層タイプセパレータの断面比較】

FIB加工ではセパレータの微小孔形状が観察できる →

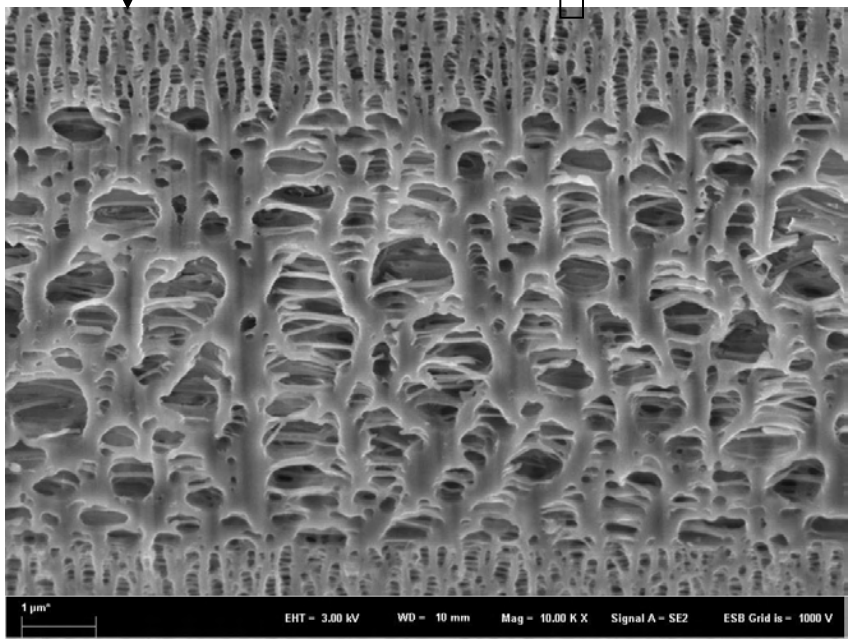


微小孔拡大

通常の樹脂埋め込み・機械研磨ではセパレータの微小孔形状の観察は難しい ↓



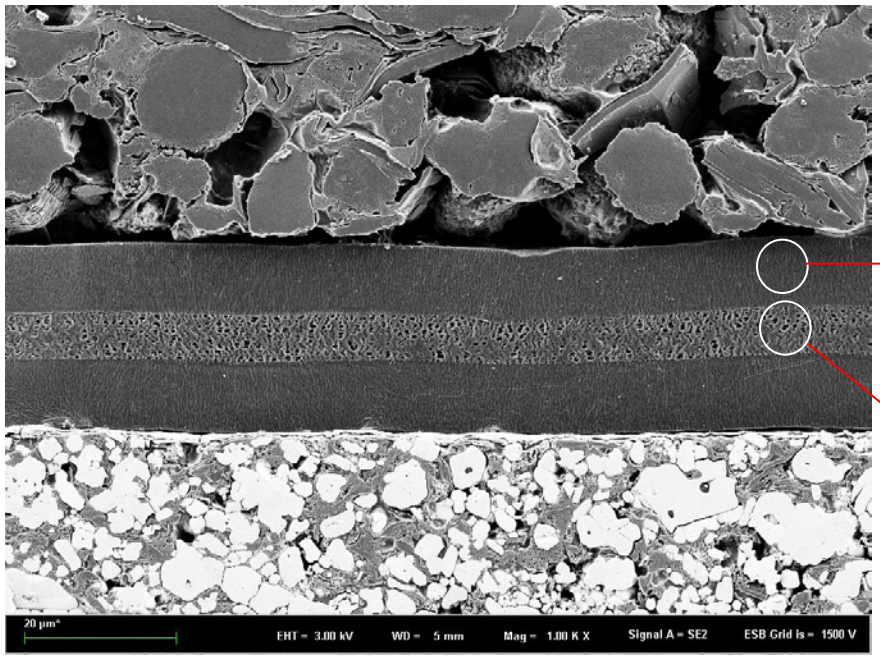
機械研磨断面



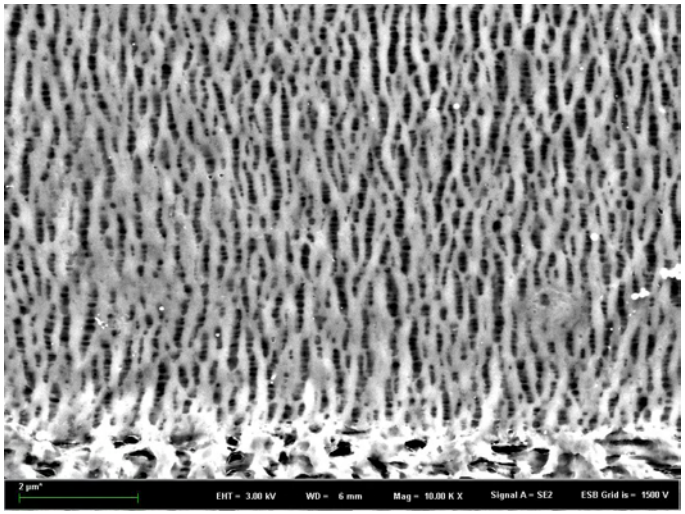
FIB断面

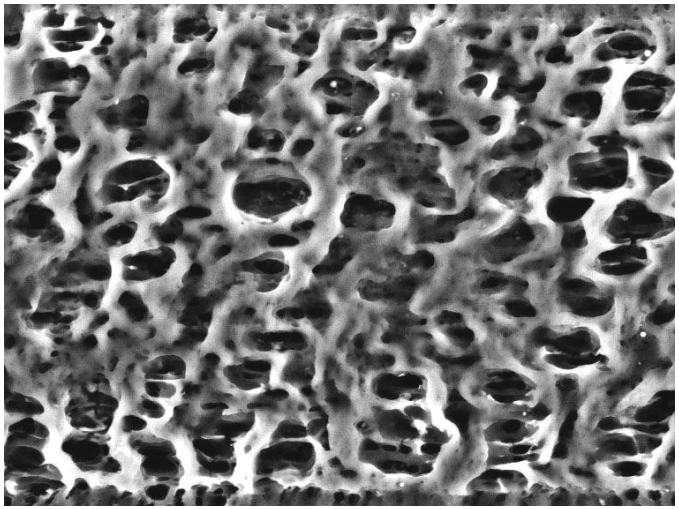
新手法による機械研磨

3層タイプセパレータ



拡大

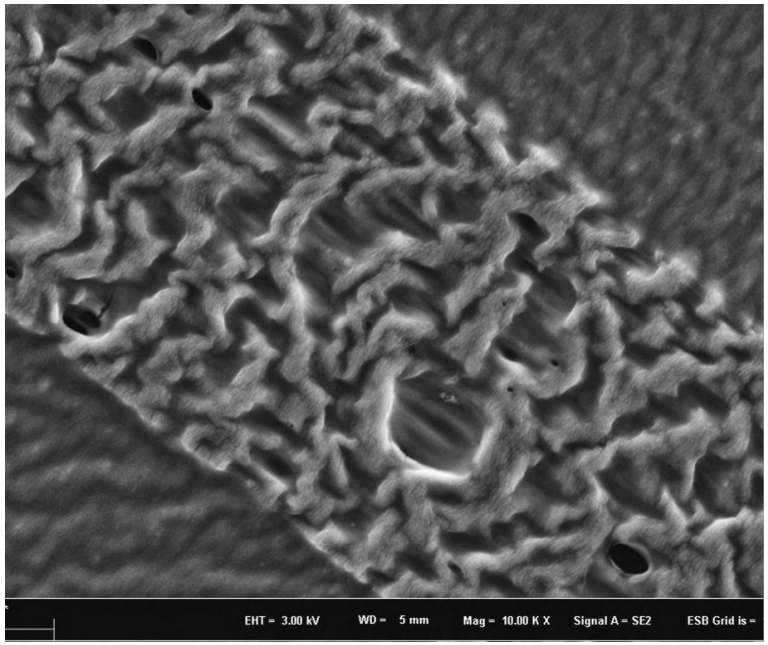




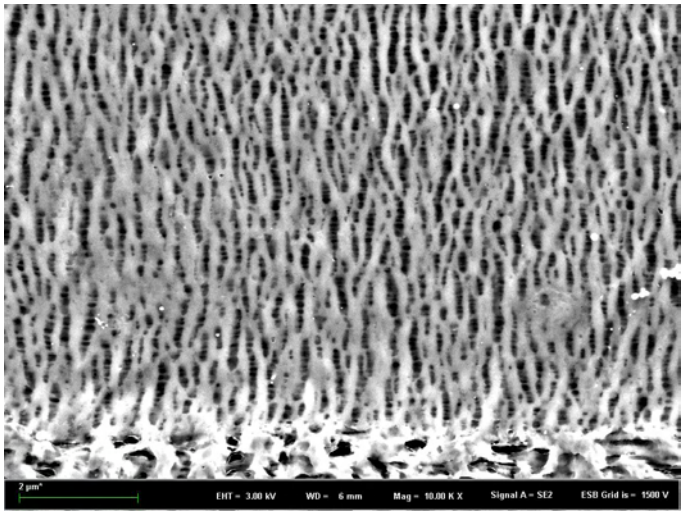
従来の樹脂埋め込み・機械研磨法では、セパレータの微小孔が樹脂で埋まることにより、本来の開孔状態の把握が困難であった。新手法による機械研磨では、FIBなどのビーム加工では局所的であったセパレータの断面観察が微小孔の形状を維持した状態で行え、しかも広範囲での観察が可能となった。

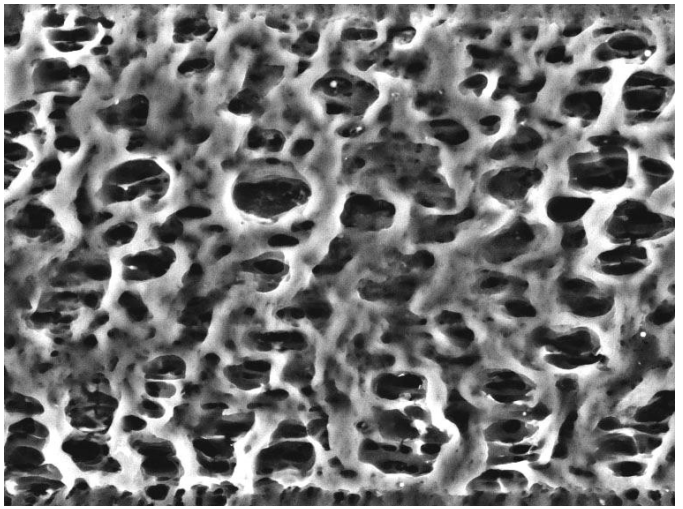
新手法による機械研磨（従来法との比較）

3層タイプセパレータ



従来の機械研磨断面

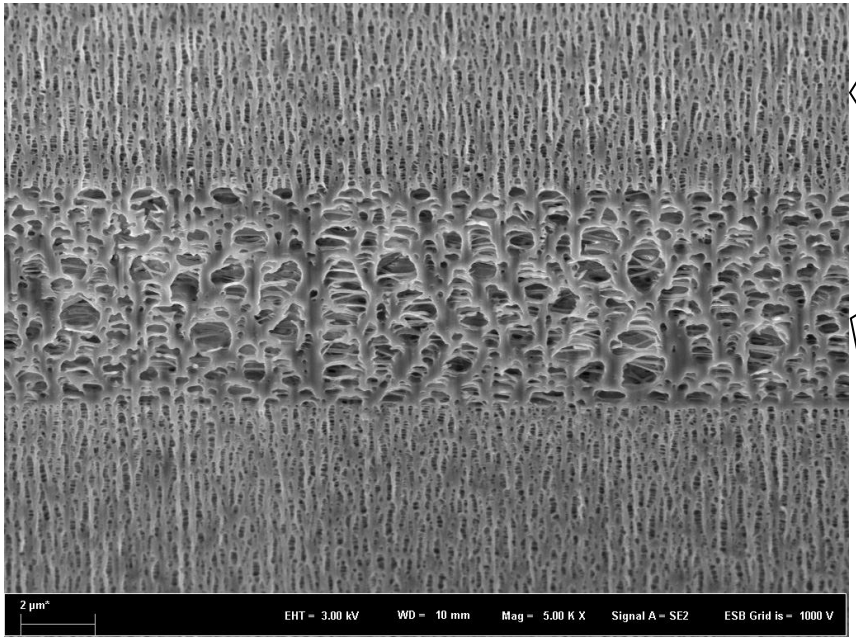




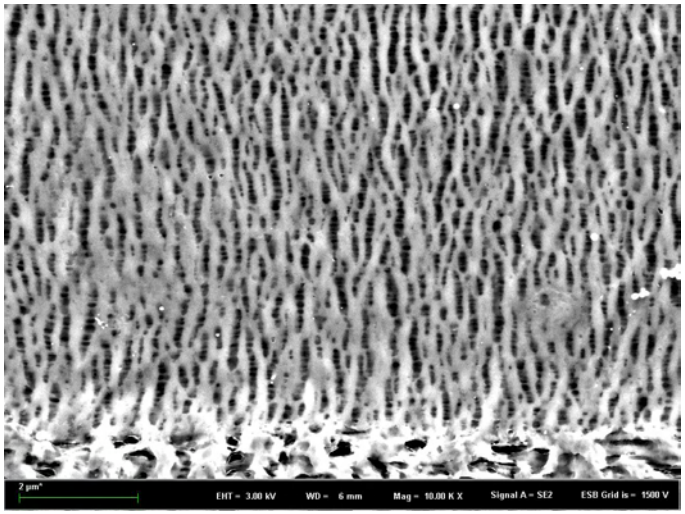
従来の樹脂埋め込み・機械研磨法では、セパレータの微小孔が樹脂で埋まることにより、本来の開孔状態の把握が困難であった。新手法による機械研磨では、微小孔の形状を維持した状態で観察可能となった。

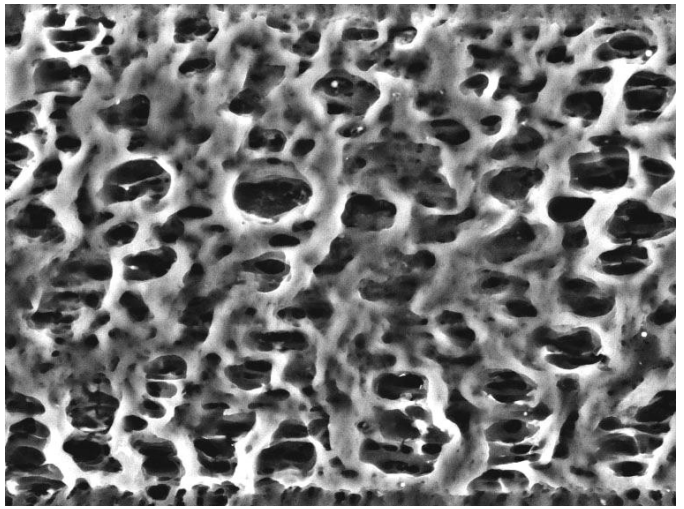
新手法による機械研磨（FIB法との比較）

3層タイプセパレータ



FIB加工断面



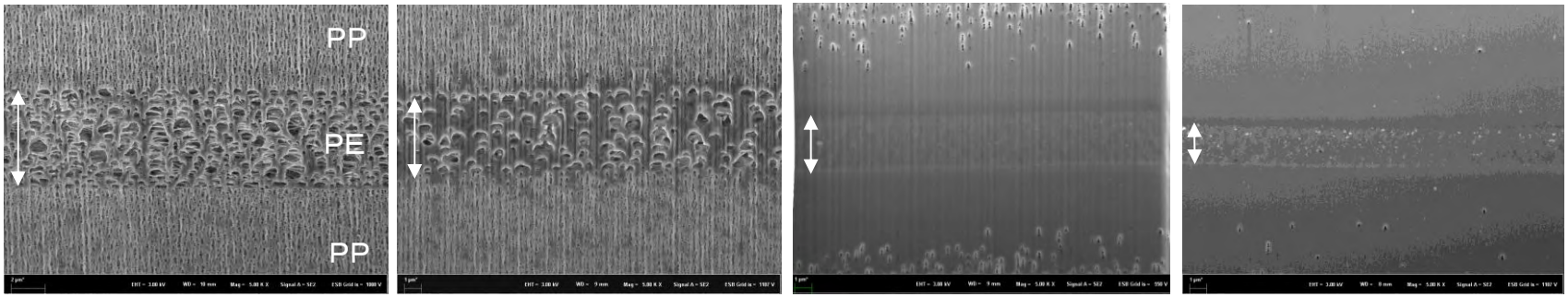


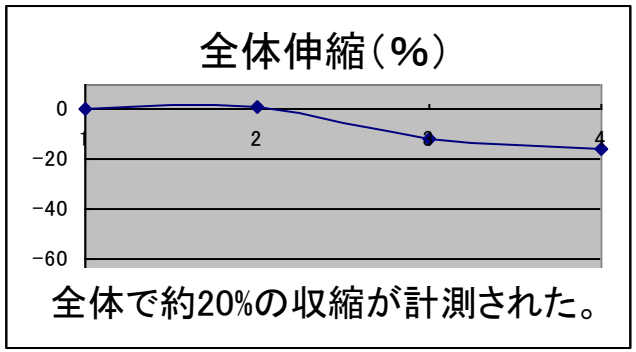
新手法による機械研磨断面

新手法による機械研磨では、FIBなどのビーム加工と同程度の微小孔の観察が可能であり、しかも、広範囲での観察が可能となった。

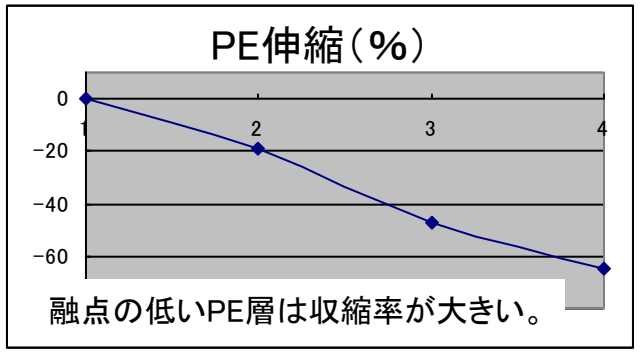
セパレータの熱による開閉状態の変化

135℃でセパレータを加熱、加熱時間が長くなるにつれて微小孔が閉じてくる

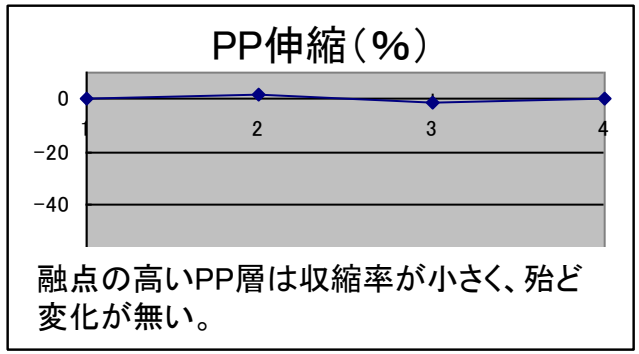




全体で約20%の収縮が計測された。



融点の低いPE層は収縮率が大きい。

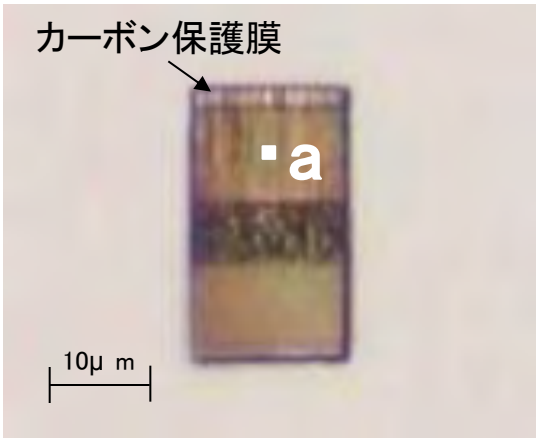


融点の高いPP層は収縮率が小さく、殆ど変化が無い。

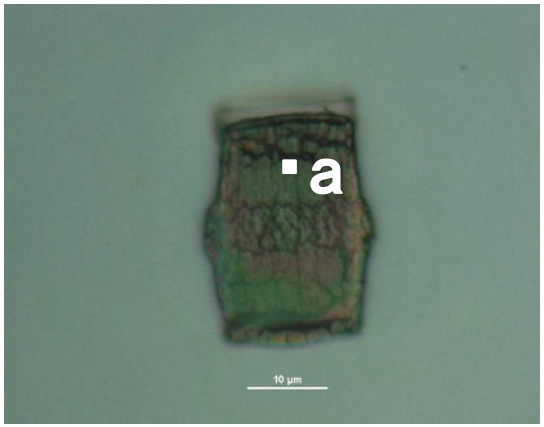
【セパレータのシャットダウン機能】

セパレータのシャットダウン機能はLi-ion電池の安全性に関わり、セパレータが担う重要な機能の一つである。電池が異常に高温になるとセパレータの材質が溶融し、微孔が塞がれる事により電流が流れにくくなり、異常反応が抑制される。今回、セパレータを高温にさらした際の微小孔の形状観察を行った。

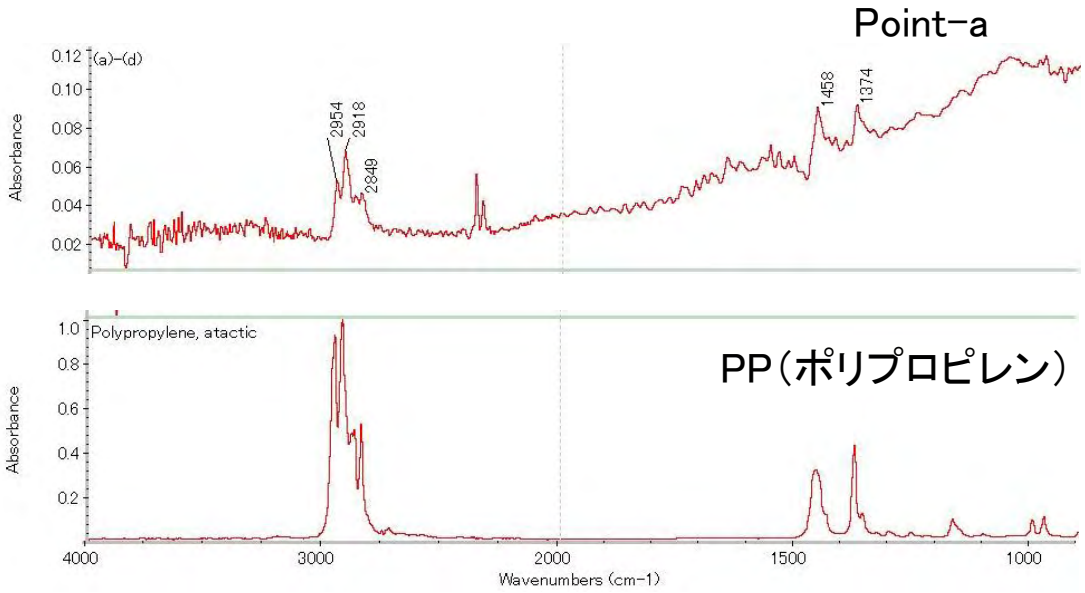
セパレータのFT-IRによる分析(1層目)



FIB加工による薄片化後

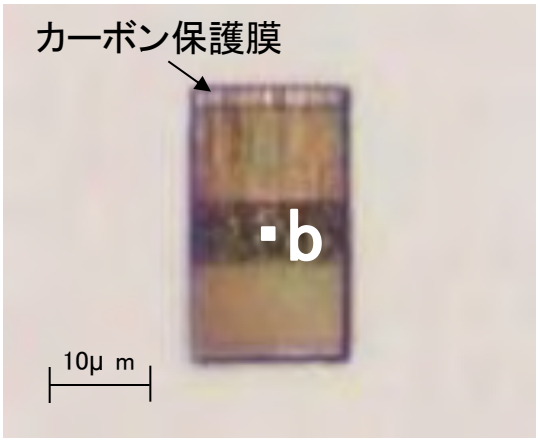


FT-IR(ATR法)分析後

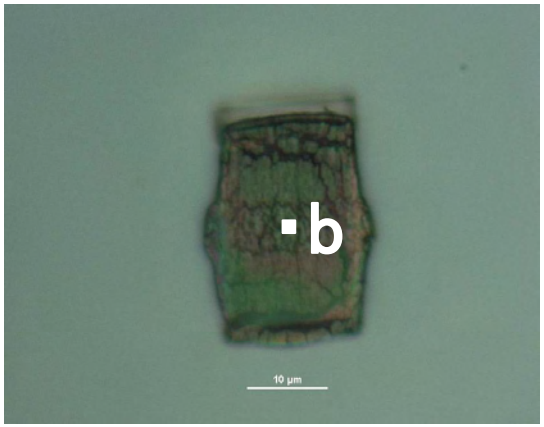


Point-a で計測されたFT-IRスペクトルと、ライブラリ内のPP(ポリプロピレン)のピークが一致した事から、Point-a はPPであると解釈される。

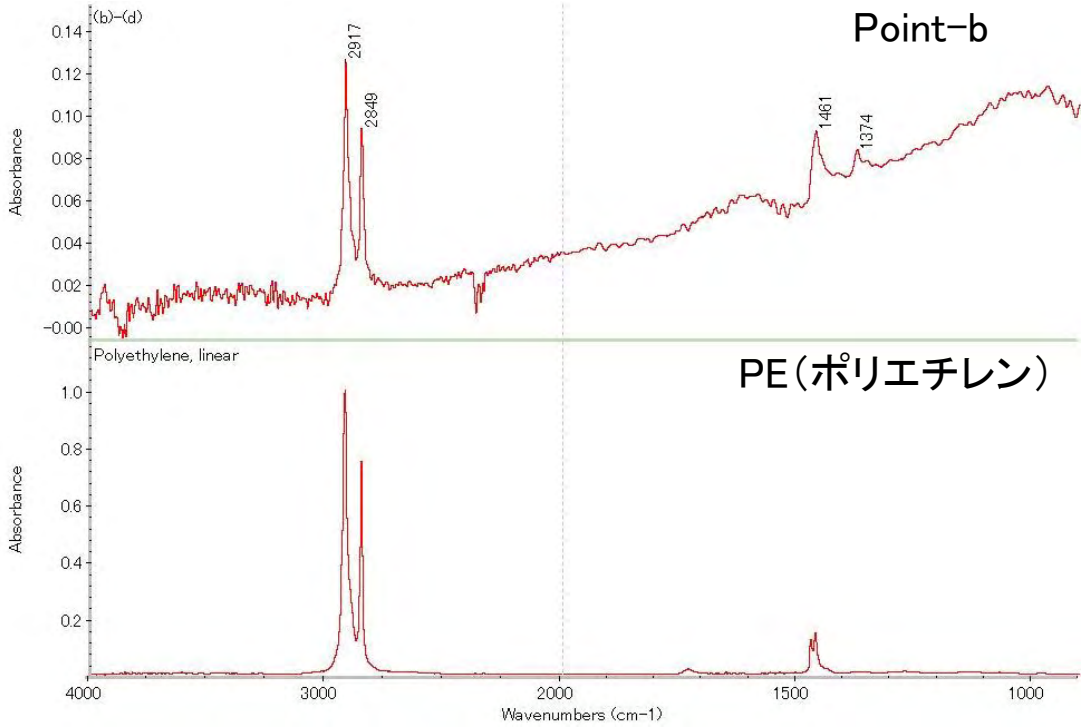
セパレータのFT-IRによる分析(2層目)



FIB加工による薄片化後

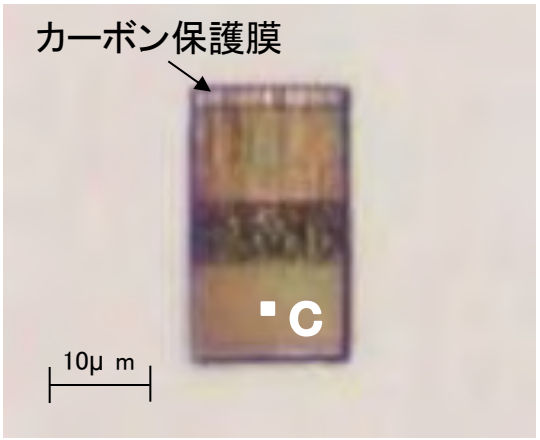


FT-IR(ATR法)分析後

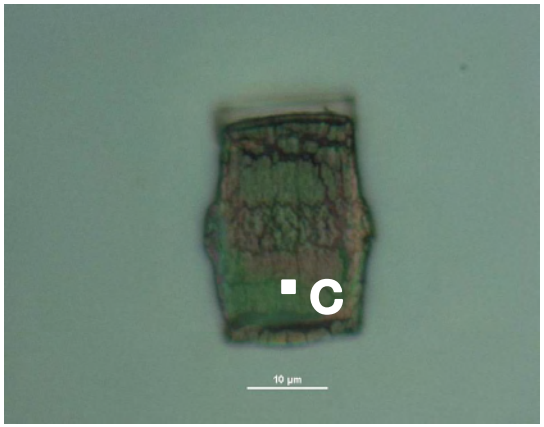


Point-b で計測されたFT-IRスペクトルと、ライブラリ内のPE(ポリエチレン)のピークが一致した事から、Point-b はPEであると解釈される。

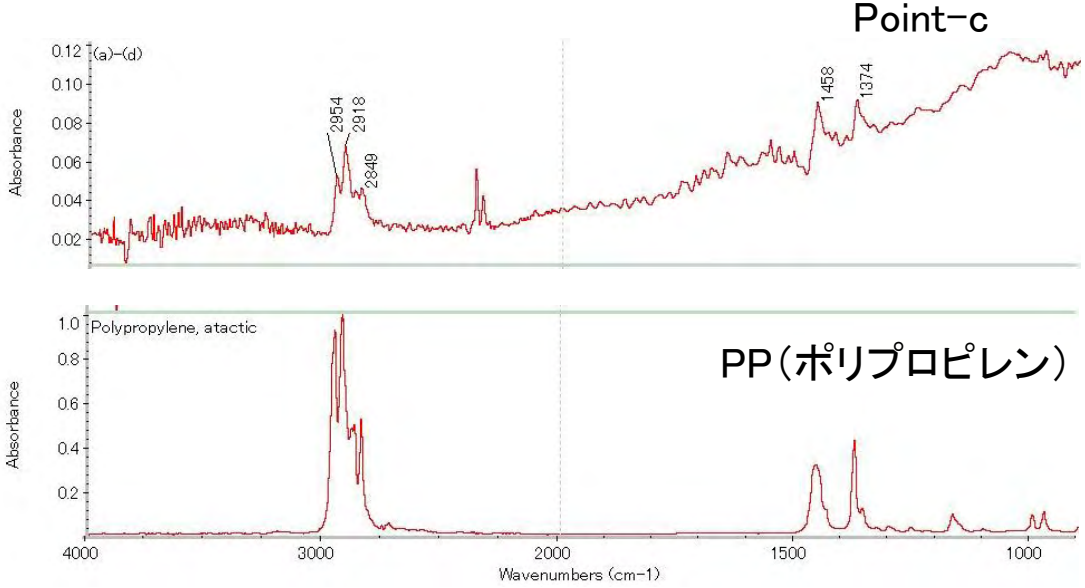
セパレータのFT-IRによる分析(3層目)



FIB加工による薄片化後

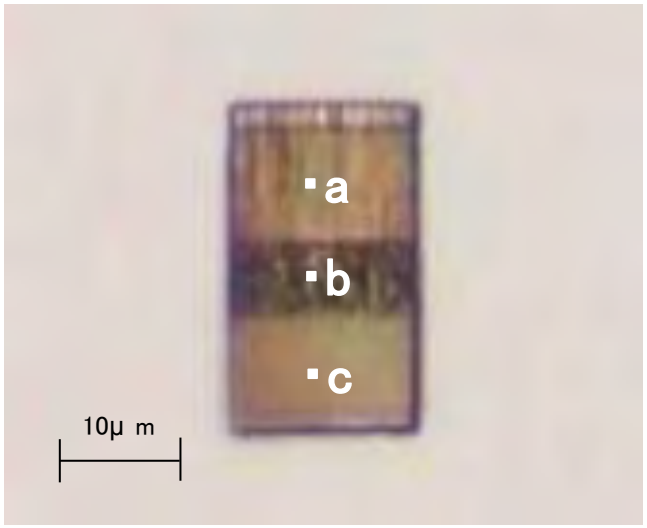


FT-IR(ATR法)分析後



Point-c で計測されたFT-IRスペクトルと、ライブラリ内のPP(ポリプロピレン)のピークが一致した事から、Point-c はPPであると解釈される。

セパレータのFT-IRによるイメージマップ

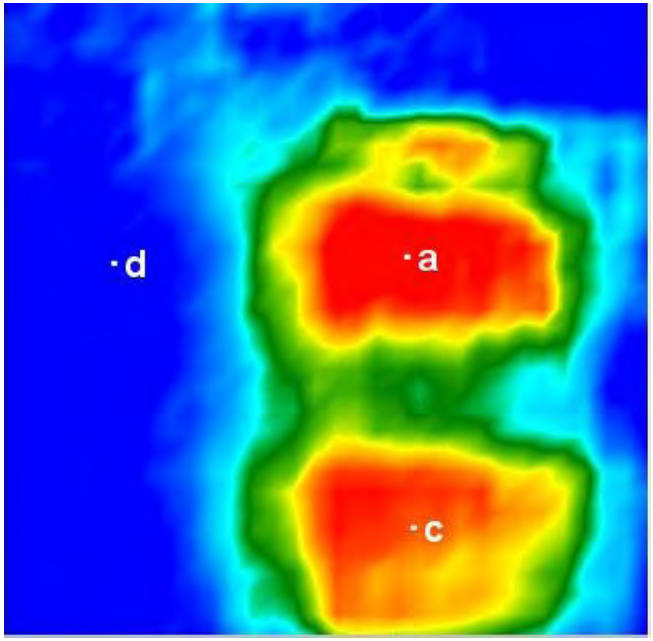


FT-IRのIRイメージングデータからPP（ポリプロピレン）とPE（ポリエチレン）の分布状態が確認できる。

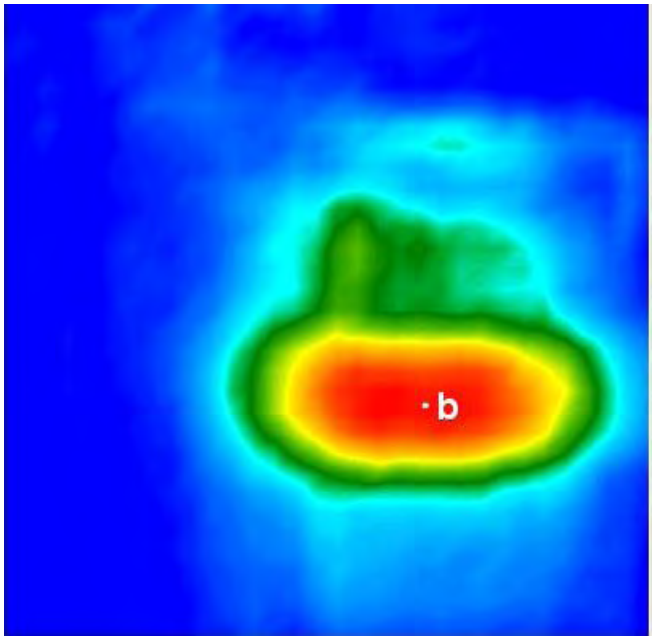
Point-a と Point-c はPP（ポリプロピレン）

Point-b はPE（ポリエチレン）

Point-d は試料ステージのSi（シリコン）



PPのイメージマップ



PEのイメージマップ

International Test & Engineering Services Co., Ltd

ITES

SOLUTION
PROVIDER

www/ites.co.jp