

Solutions for Innovation

Lithium Ion Battery

LIBnote

形態観察・表面分析装置編

XRF / XPS / EPMA / AES / SEM / TEM / CP / FIB

化学分析装置編

GC-MS / NMR

製造装置編

巻取式電子ビーム蒸着装置 / ナノ粒子合成用高周波誘導熱プラズマ装置



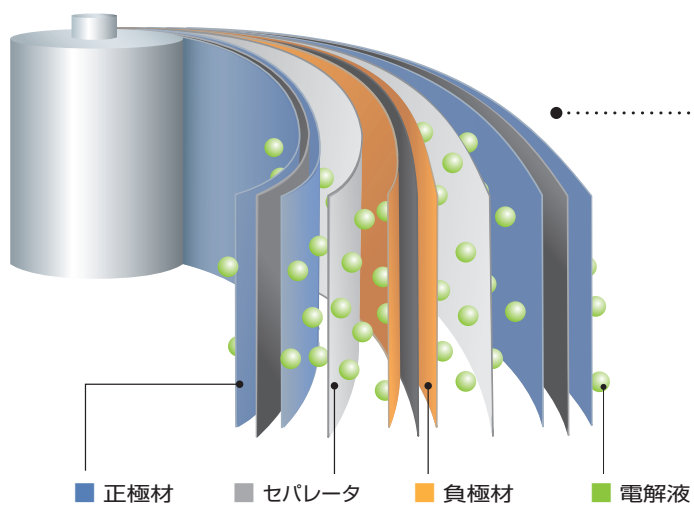
はじめに

リチウムイオンバッテリー（LIB）の用途は携帯やパーソナルコンピュータの電源から自動車の電源へと用途が広がり、より高い性能（出力、安定性・・・）と安全性が求められるようになりました。このLIBの性能、品質向上には各種の高性能な評価装置を連携した解析／評価が必要となります。日本電子ではマクロからナノスケールの幅広い形態観察、表面分析装置、分子レベルで構造解析を行う化学分析装置そして高性能な膜形成や粉体形成を行う製造装置のラインアップを揃えLIBの新技術開発、品質向上を支援しています。本LIBnoteは装置導入を検討されている研究者、技術者の方々へソリューションを提供するものです。

INDEX

はじめに		P01
リチウムイオンバッテリーの基本構造と製造工程		P02
<hr/>		
1. 形態観察・表面分析装置編	1-1. 装置選択のための特徴・紹介	P03
	1-2. エネルギー分散形蛍光X線分析装置 (XRF : X-ray Fluorescence Spectrometer)	P04
	1-3. 光電子分光装置 (XPS : X-ray Photoelectron Spectrometer)	P05
	1-4. 電子線マイクロアナライザ (EPMA : Electron Probe Micro Analyzer)	P07
	1-5. オージェ電子分光装置 (AES : Auger Electron Spectrometer)	P09
	1-6. 走査電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope)	P11
	1-7. 透過電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope)	P17
	1-8. 試料作製装置 (CP : Cross section Polisher, FIB : Focused Ion Beam system)	P18
<hr/>		
2. 化学分析装置編	2-1. ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS)	P20
	2-2. 核磁気共鳴装置 (NMR : Nuclear Magnetic Resonance)	P21
<hr/>		
3. 製造装置編	3-1. 巻取式電子ビーム蒸着装置	P23
	3-2. ナノ粒子合成用高周波誘導熱プラズマ装置	P24
<hr/>		
おわりに	リチウムイオンバッテリーの分析項目と適応する当社の装置	P25

リチウムイオンバッテリーの基本構造と製造工程



LIBの基本構造は左図のような各要素から構成されています。

その形態は粉体、シート、液体など様々であり評価項目もそれぞれの素材評価、アッセンブリ後の評価、充放電の繰り返し動作後評価など様々です。

下図は研究開発レベルでの各素材評価に適した装置、製造段階での各工程における評価に適した装置の一例を示しています。

工程別に日本電子が提供する分析装置ソリューション



1-1

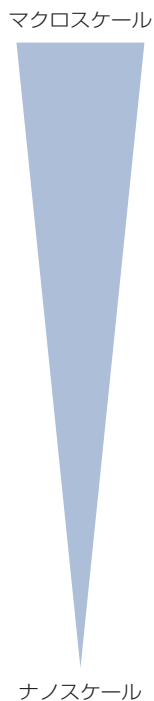
装置選択のための特徴・紹介

材料、評価目的に応じた装置選択の目安となる表を以下に示します。表 1 はそれぞれの装置の特徴、2 ではより具体的な装置の特性比較を表しています。

Liイオンバッテリー開発をサポートする装置の特徴紹介 1

装置	それぞれの装置の特徴
蛍光 X 線分析装置 (XRF : X-ray Fluorescence Spectrometer)	迅速な材料の平均組成分析に適する（結果が出るまでサンプリング、測定時間を合わせても数分）。真空中でも大気圧中でも測定可能。また、試料形態は固体のみでなく液体も可能。正極材の Fe, Co, Ni などの遷移金属のスクリーニングが可能。
光電子分光装置 (XPS : X-ray Photoelectron Spectrometer)	Li を直接検出可能、最表面の化学結合状態分析に最適な装置、深さ方向分析（デブプロファイル）による電極界面の状態分析が可能。
電子線マイクロアナライザ (EPMA : Electron Probe Micro Analyzer)	多チャンネル WDS により高いエネルギー分解能で微小領域元素分析が可能。二次電子像、反射電子像による表面形態観察も併せて可能。
オージェ電子分光装置 (AES : Auger Electron Spectrometer)	Li を直接検出可能、微小領域での最表面元素分析・化学結合状態分析が可能、深さ方向分析（デブプロファイル）が可能、二次電子像、反射電子像による表面形態観察も可能。
走査電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope)	最表面の高分解能形態観察が可能。特に極低加速電圧での最表面観察によりナノレベルの材料の構造解析が可能。アタッチメントとして EDS、WDS を取り付けることにより元素分析が可能。
透過電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope)	原子レベル分解能での構造解析と EDS による元素分析や EELS による化学状態分析が可能（試料の薄膜化が必要）EELS により Li の直接検出可能。

EDS : エネルギー分散形 X 線分光装置 EELS : 電子エネルギー損失分光装置 WDS : 波長分散形 X 線分光装置
 デブプロファイル : Ar イオンにより表面をエッチングしながら分析する機能



Liイオン電池開発をサポートする装置の特徴紹介 2

装置	雰囲気	励起源	主な検出信号	試料形態	分解能の目安	元素分析能力				
						分析深さ	検出元素範囲	エネルギー分解能	検出濃度限界 ^{*3}	
XRF	真空 大気	X 線	蛍光 X 線	バルク 液体	1 ~ 12 mmΦ (分析範囲)	1 mm ^{*3}	Na ~ U	約 150 eV (Mn Kα)	数 ppm ~	
XPS	真空	X 線	光電子	バルク	30 μm 以下 (分析範囲)	6 nm	Li ~ U	約 0.1 eV	約 0.1 % ~	
EPMA	真空	電子線	二次電子 反射電子 特性 X 線	バルク	*1 0.1 ~ 1 μm	1 μm	*2	約 10 eV	数 10 ppm ~	
AES	真空	電子線	オージェ電子 二次電子	バルク	*1 3 nm(二次電子像) 8 nm(オージェ分析)	6 nm	Li ~ U	約 0.1 eV	約 0.1 % ~	
SEM	真空	電子線	二次電子 反射電子 特性 X 線	バルク	*1 1.2 nm ~	1 μm	EDS	B ~ U	約 130 eV	約 0.1 % ~
							WDS	B ~ U	約 10 eV	数 10 ppm ~
TEM	真空	電子線	透過電子 特性 X 線	薄膜	*1 0.1 nm ~	100 nm (試料厚)	BDS	B ~ U	約 130 eV	約 0.1 % ~
							EELS	H ~ U	1.0 eV(Schottky)*4 0.50 eV(Cold-FEG)*4	約 0.1 % ~

*1 : レンズ、電子銃、条件などにより異なります *2 : Be 分光用オプション分光素子を装着した場合 *3 : 試料、条件により異なります *4 : 使用状況により異なります
 詳細は各装置のカタログ、技術資料をご参照ください

1-2 エネルギー分散形蛍光 X 線分析装置 (XRF)

蛍光 X 線分析装置は X 線を試料に照射することにより、放出された蛍光 X 線から元素の種類とその濃度を分析する装置です。おもな活用分野は金属等の鋼種判定、原料成分の管理、RoHS(Cd,Pb,Hg,Cr,Br)、などです。試料処理から結果が出るまでの時間が非常に短く迅速な分析に対応できます。



エネルギー分散形蛍光 X 線分析装置
JSX-1000S "ElementEye"

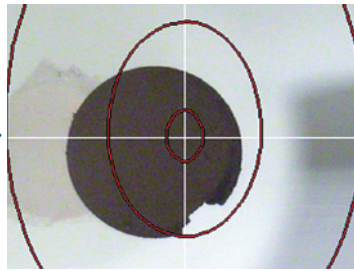
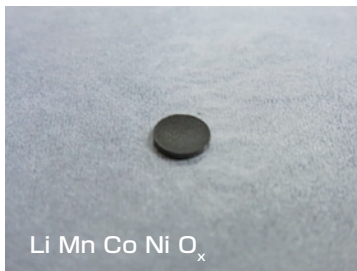
微量金属元素の分析に優れている！

- 特徴
- ・ 分析元素：Na ~ U
 - ・ 分析領域：1 ~ 12 mm φ
 - ・ 試料状態：固体・粉体・液体
 - ・ 非破壊分析
 - ・ 検出下限：数 ppm ~

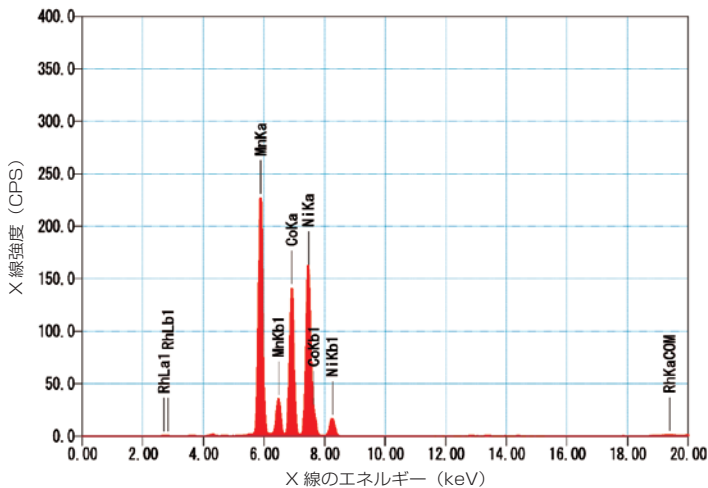
分析例

正極材の分析例（粉末試料を錠剤成形）

リチウムイオンバッテリーに用いられる粉末試料を錠剤成形し、30 秒間測定を行うだけで、元素組成の定量的評価を行うことができました。今回の結果では Mn:Co:Ni を 1:1:1 で混成した試料が想定通りに調合されていることがわかりました。



【測定条件】
管電圧 : 50 kV
コリメータ : 1.0 mm φ
雰囲気 : 大気
測定時間 : 30 秒



成分	質量 %	Atomic %
Mn	16.1	7.3
Co	16.9	7.1
Ni	16.4	7.0
バランス	50.6	78.6

定量結果 Mn : Co : Ni = 1 : 1 : 1

1-3 光電子分光装置 (XPS)

XPS は X 線により励起された光電子を直接観察するため、表面敏感、高エネルギー分解能、全ての固体の分析が可能という特長を持ちます。そのため、LIB 分析において重要な Li の検出や化学結合状態の分析などが可能となります。またデプスプロファイルにより最表面だけでなく、試料内部の分析も可能となります。



光電子分光装置 JPS-9200

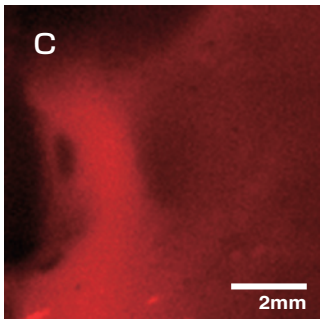
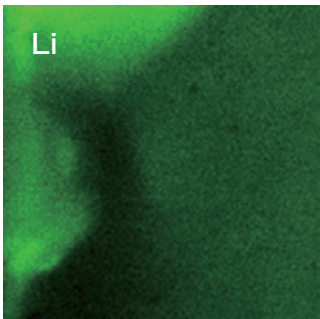
Li を直接検出できる！

特徴

- ・ 分析元素：Li ~ U
- ・ 表面分析装置（検出深さが約 6 nm）
- ・ 化学結合状態分析が可能
- ・ 検出できる元素は Li から U
- ・ 検出下限は約 0.1 %
- ・ デプスプロファイル可能

分析例

光電子イメージ、化学結合状態分析



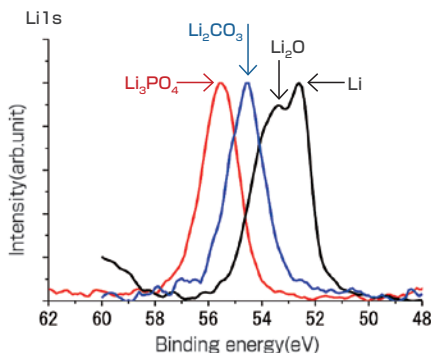
・ Li イオンバッテリー負極の光電子イメージ（左）
 ステージスキャン方式により最大 50 mm×18 mm までの広域イメージを取得することができます。光電子イメージ測定を行うことにより光学情報では判別できない試料汚染や化学結合状態の違いによる濡れ性が異なる場所の特定などに有効な機能です。

・ ピーク位置の違いにより化学結合状態を同定

化学結合状態の変化はピーク位置の違いに現れるため、ピーク位置を読むことにより Li の化学結合状態についても同定することができます。



金属リチウム



化学結合状態	Li 1s
Li	52.6 eV
Li ₂ O	53.5 eV
Li ₂ CO ₃	54.6 eV
Li ₃ PO ₄	55.5 eV

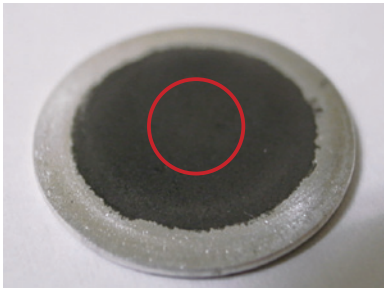
標準試料

分析例

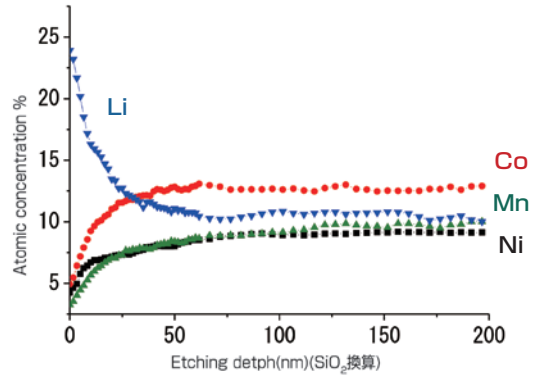
デプスプロファイル、充放電後の負極材分析

・正極材の深さ方向分析の例

写真左はリチウムイオンバッテリー正極の原料となる粉末を、錠剤成形したものです。デプスプロファイル測定を行うと、右のグラフのように表面 30 nm 程度の領域において Li が偏析している様子が観察されました。

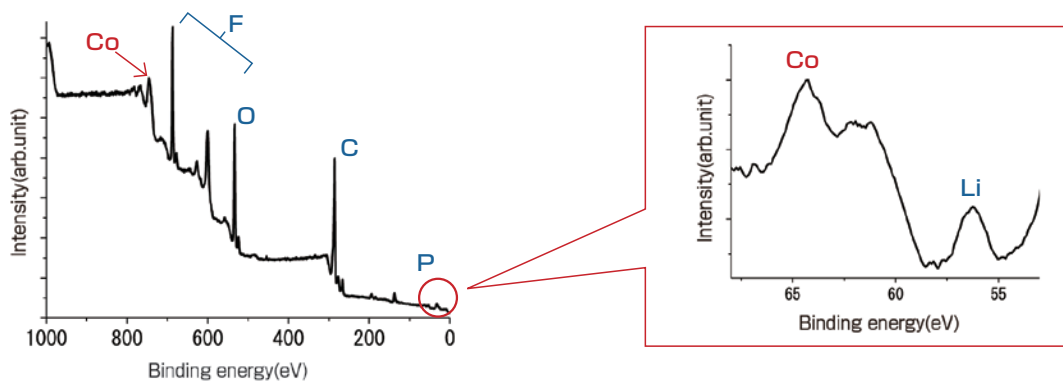


分析径：1 mmφ

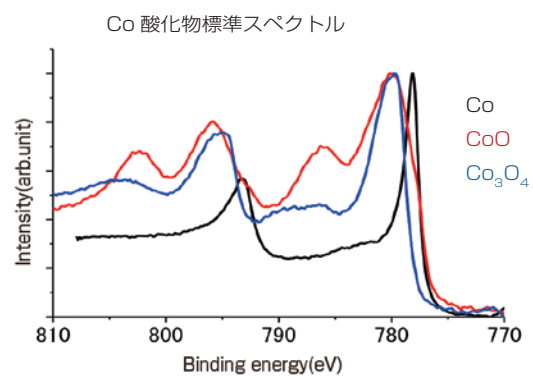
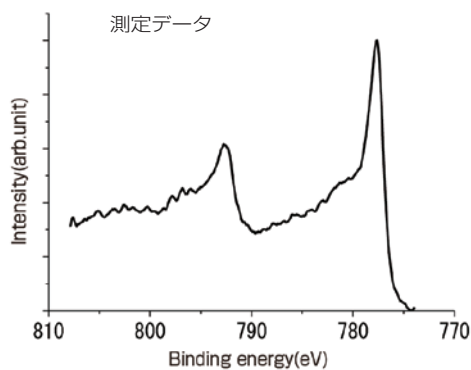


・充放電後の負極材分析

下のグラフは負極材の定性分析結果です。Li が検出されています。また、本来負極に存在しない Co が検出されています。



負極材中の Co スペクトル（下左）と Co 単体や Co 酸化物の標準試料のスペクトル（下右）とを比較すると、スペクトル形状から容易に、負極材中に存在する Co は金属状態として存在していることがわかります。正極の Co がイオン化し、負極へ移動した後に金属 Co として析出したことが推測できます。



1-4 電子線マイクロアナライザ (EPMA)

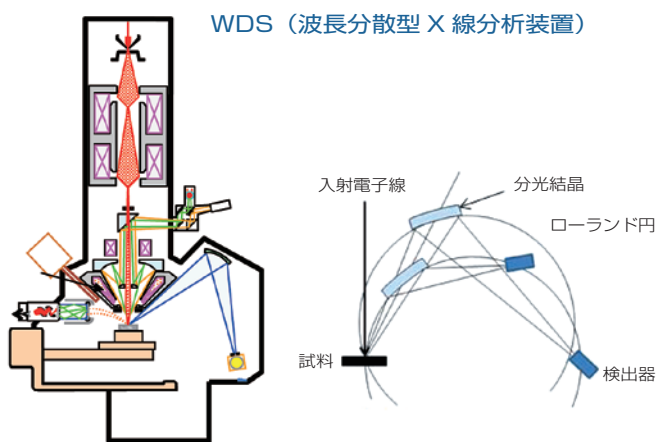
電子線を励起源に用いた EPMA は最大 5 チャンネルの WDS を備え高いエネルギー分解能で微小領域の元素分析が可能です。また、SEM としての能力も高く二次電子像、反射電子像による表面形態観察を併せた分析が可能になります。



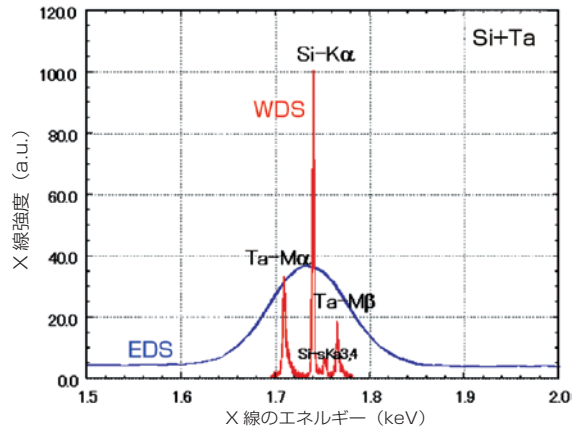
フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ
JXA-8530F

- 特徴
- ・波長分散型分光装置 (WDS)、最大 5 ch
 - ・分析元素：(Be) B ~ U
 - ・分析領域：数 μm ~ 数 cm
 - ・分析深さ： $\sim 1 \mu\text{m}$
 - ・検出下限：数 10 ppm ~

WDS と EDS の比較

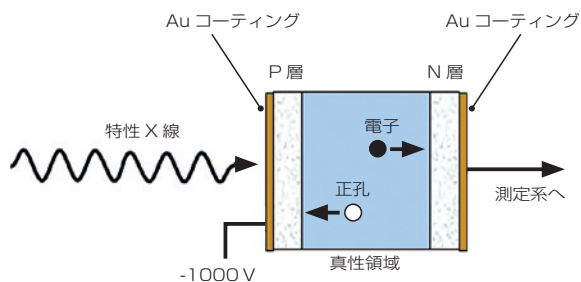


WDS (波長分散型 X 線分光) の原理



WDS-EDS スペクトル比較

EDS (エネルギー分散型 X 線分光装置)



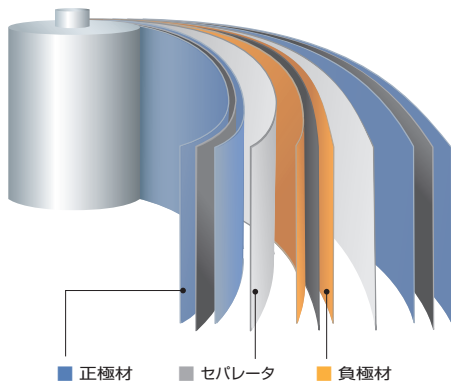
EDS (エネルギー分散型 X 線分光) の原理

WDS と EDS は検出原理や構造が大きく異なります。発生した特性 X 線を同時に検出する EDS(左下)に対して、WDS は分光素子により分析対象元素の特性 X 線のみを検出します。右上図は Si 酸化物、Ta 酸化物の多層膜を EDS、WDS で比較分析した結果を示します。EDS では Si と Ta のピークが重なるのに対して、WDS では Si と Ta のピークが分離されており WDS の方が高いエネルギー分解能で分析が可能であることが分かります。

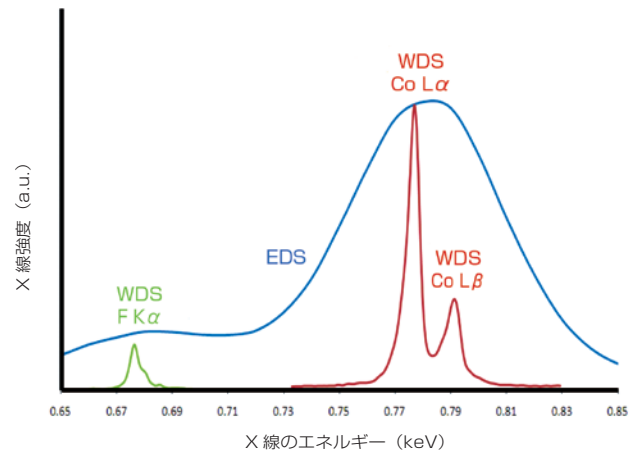
分析例

正極材の定性分析、広領域の分析

右下のスペクトルは充放電後の正極材に含まれる Co と F について定性分析を実施した結果です。EDS では、エネルギー分解能が低くバックグラウンドが高いという点から、F-K α 線が Co の影響を受け、ピークの検出が難しくなっています。WDS では、Co-L α 線の影響を受けることなく、F-K α 線が検出できています。



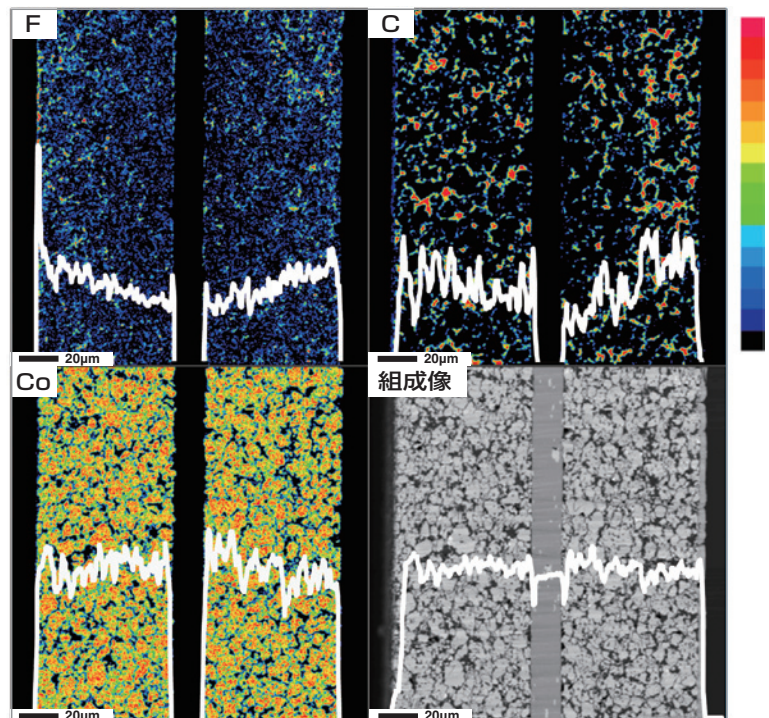
正極材： LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄ など
 負極材： C、Si、SnO₂ など
 電解質： LiPF₆、LiClO₄ など



右図は、多くの充放電を繰り返した Li イオンバッテリー正極材断面の WDS による元素マップ例を示しています。中心部分の集電体 (Al) から離れるにつれ、F、C の信号強度が高くなっています。

元素マップ中のプロファイルは、縦方向の信号強度を平均化したものです。本来、均一であるはずの元素分布に偏りがみられることが、電池性能劣化の原因の一つと考えられます。

元素分布の僅かな変化を確認できることが EPMA の代表的な特徴の一つです。分析領域は 180 μ m x 180 μ m です。



1-5 オージェ電子分光装置 (AES)

オージェ電子分光法は XPS と同様に、Li を直接検出することができる分析法の一つです。オージェ電子分光法では電子線を励起源に用いていることから高い空間分解能も兼ね備えています。正極材 1 粒子中の Li の分布もとらえることができます。



フィールドエミッションオージェマイクロプローブ
JAMP-9510F

Li を直接検出できる！

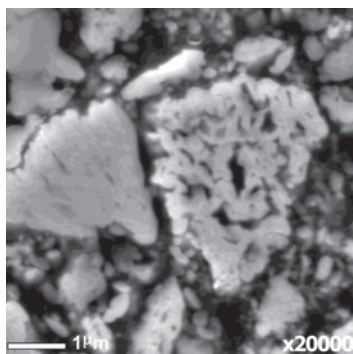
- 特徴
- ・ オージェ分析の空間分解能：8 nm
 - ・ エネルギー分解能：0.05 % ~ 0.6 % で可変
 - ・ 分析範囲：大形試料ステージにより最大 95 mm φ
 - ・ 中和銃と試料傾斜法で絶縁物分析が可能
 - ・ 豊富なオプション (BEI、EBSD など)
 - ・ デプスプロファイル可能

Li の感度

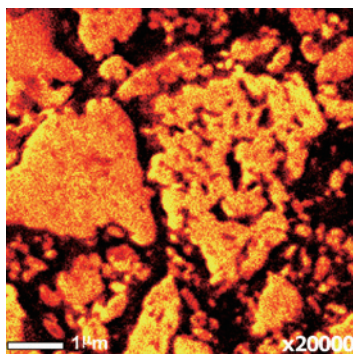
JAMP-9510F は静電半球形アナライザを採用しているため、Li のような低エネルギー領域にあるピークも高精度・高感度かつ、高エネルギー分解能で取得することができます。右図は Li、Li₂O、Li₂CO₃ の各標準試料を JAMP-9510F で測定した結果です。それぞれの化学結合状態ごとに、ピーク位置、ピーク形状がともに変化している様子が見られます。

・ 正極材粒子中の Li オージェマップ

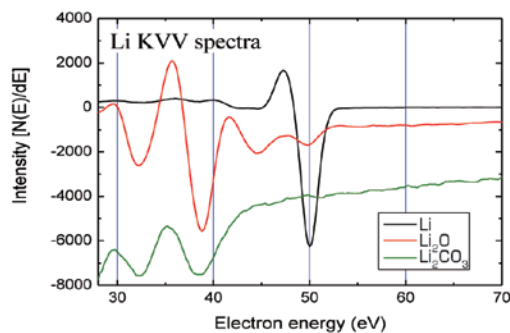
オージェ電子分光装置は電子線を励起源として用いているため、二次電子像や反射電子像に対応した微小領域での元素マッピングを得ることができます。



SEI



Li



他の分析法との比較 (Li の感度、定量)

・ Li の感度

オージェ電子分光法 (AES) における Li の感度は、X 線光電子分光法 (XPS) に比べて高くなります。AES と XPS とで、C の感度が同程度だと仮定し、C のピーク強度を基準に金属 Li のピーク強度の大きさを比較すると、**AES の方が XPS よりも 70 倍程度高いピーク**が得られます。

XPS における Li と C のイオン化断面積 (Al-K α) の比較

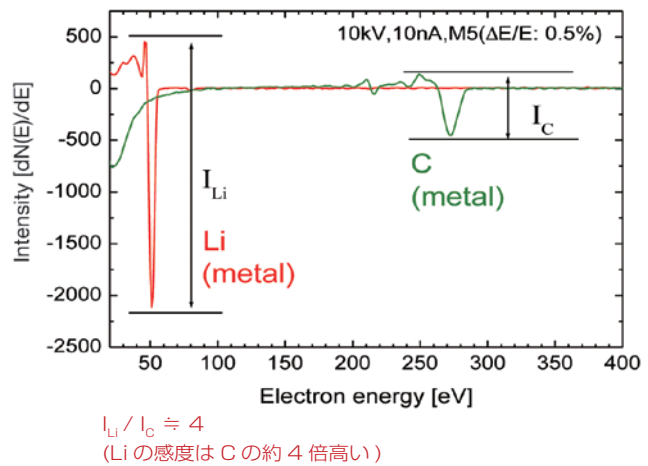
X線源: Al K α (1487 eV)

Z	1s1/2	
H	1	0.0002
He	2	0.0082
Li	3	0.0568
Be	4	0.1947
B	5	0.486
C	6	1.000
N	7	1.80
O	8	2.93
F	9	4.43
Ne	10	6.30

(参考文献: J. Electron Spec., Relat. Phenom. 8, 129 (1976))

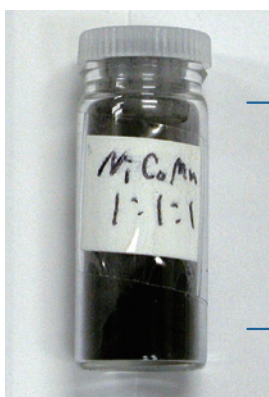
$I_{Li} / I_C \approx 1/18$
(Li の感度は C の約 1/18 倍)

AES における同条件で測定した Li と C のピーク強度の比較

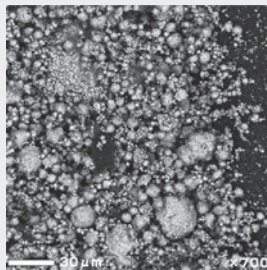


・ 他の分析法との定量値比較

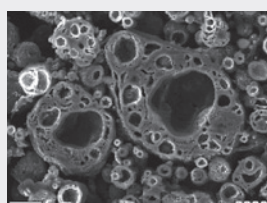
Li を含む正極材粒子 (NMC 粒子) を使って、各種分析法における定量分析結果を下表に示します。表面から分析しても、CP 断面での分析をしても、AES における絶対強度定量の値は他の分析法と比べても、その差は数 % 程度であり、遜色ない定量精度が得られます。



実験に用いた NMC 粒子
(Mn : Co : Ni = 1 : 1 : 1)



表面分析	炭素を除く、原子濃度を規格化				
	Li	O	Mn	Co	Ni
AES (50 μm ϕ の平均)	19.6	55.0	8.5	8.5	8.4
XPS (3mm ϕ の平均)	14.8	60.5	7.4	8.1	9.2



バルク分析	炭素を除く、原子濃度を規格化				
	Li	O	Mn	Co	Ni
AES	5.1	53.8	13.6	14.4	13.1
SEM-EDS	-	64.8	11.0	12.1	12.1
XRF	-	59.8	13.1	13.7	13.4

1-6 走査電子顕微鏡 (SEM)

SEM は試料最表面の微細構造観察に優れた装置です。素材観察や充放電を繰り返した電極材料の微細構造変化を捉える装置として威力を発揮します。SEM は電子銃やレンズの方式により分解能などの機能が大幅に異なります。ここでは最新の SEM である JSM-7800F の基本技術、応用について紹介します。JSM-7800F は電磁場重畳型のスーパーハイブリッドレンズ (SHL) を採用しており、レンズ磁場の影響がほとんどないアウトレンズ感覚で使える高分解能 SEM です。各種検出器そして試料バイアスを印加することにより高い分解能を得ることができるジェントルビームモードなど最新の技術が盛り込まれたショットキー形電子銃搭載の FE-SEM です。



ショットキー電界放出形走査電子顕微鏡
JSM-7800F

- 特徴
- ・ インレンズショットキー電子銃
 - ・ スーパーハイブリッドレンズと TTL 検出器
 - ・ 試料バイアス (ジェントルビーム : GB)
 - ・ 豊富なオプション (EDS、WDS、EBSD など)

各種検出器の配置

・ 各種検出器

下図に JSM-7800F に構成される検出器の配置を示します。SHL とこれらの検出器を組み合わせることにより試料から発生するさまざまな情報を選別して検出できるようになります。

UED (Upper Electron Detector)

低エネルギーの二次電子から高エネルギーの反射電子まで幅広く検出できます。UED 下部の電極グリッドに印加する電圧を調整することで二次電子主体の像や反射電子主体の像まで信号選別ができます。

USD (Upper Secondary Electron Detector)

UED 下部のグリッド電圧で排除された二次電子を検出します。UED で反射電子像、USD で二次電子像の 2 種類の情報を同時に取得することができます。

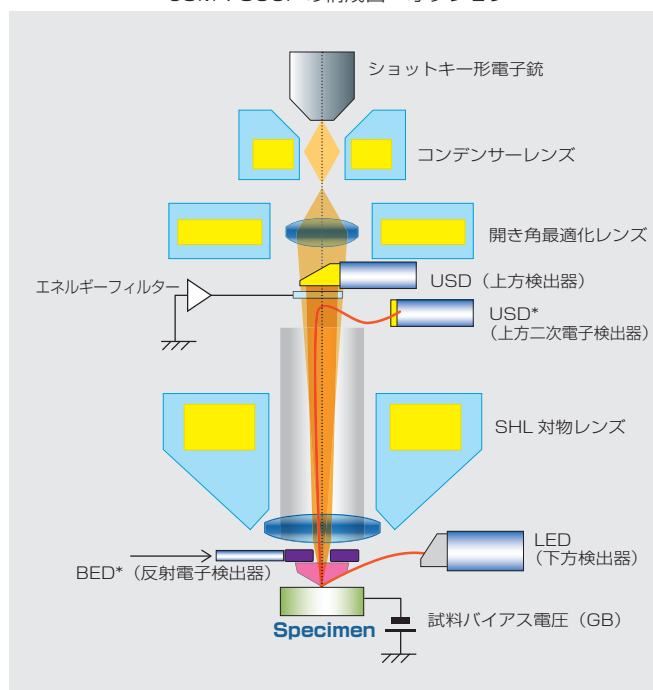
LED (Lower Electron Detector)

幅広く SEM で使われている E-T 検出器で UED、USD とは違い長いワーキングディスタンスで使うことができます。低角度に出射された反射電子を多く検出するため試料の凹凸形状を反映した SEM 像になります。

BED (Retractable Backscattered Electron Detector)

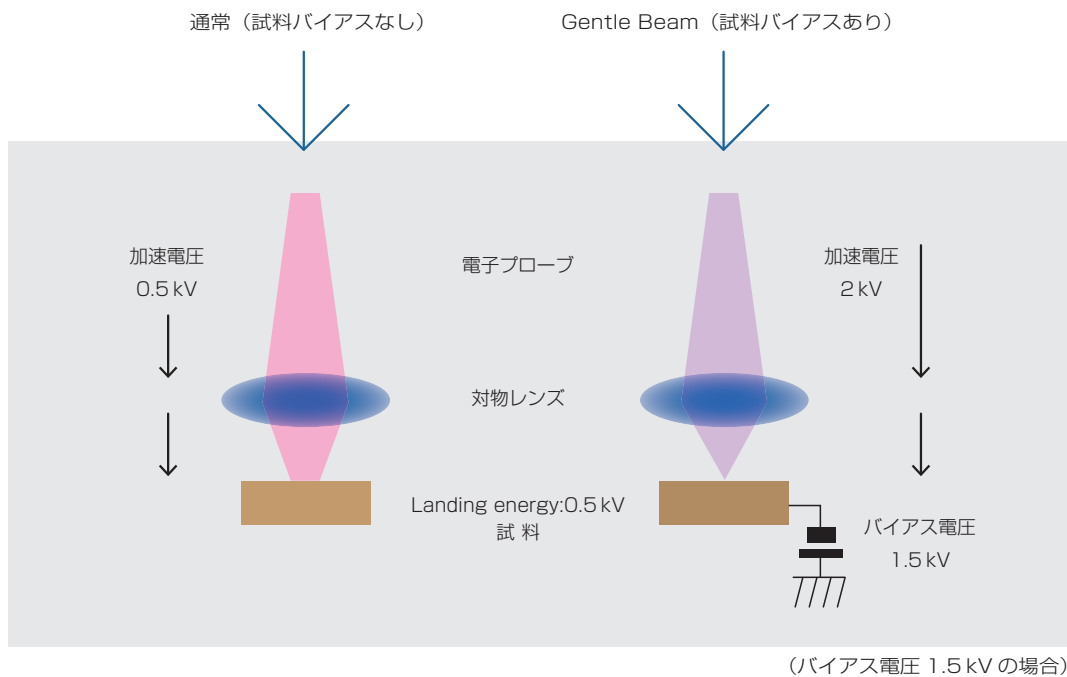
半導体検出器でもおもに反射電子像を得るための検出器です。

JSM-7800F の構成図 * オプション

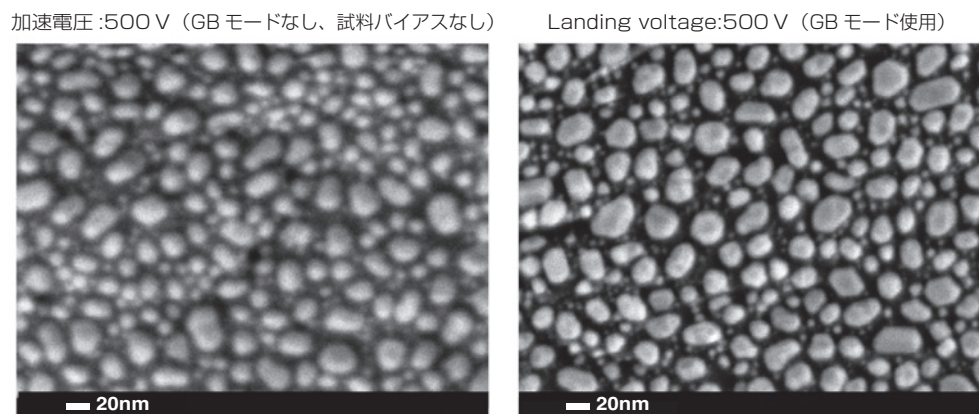


ジェントルビーム (Gentle Beam:GB) モードの原理

Gentle Beam(GB) モードは、試料にバイアスを印加することにより電子プローブが高い加速電圧で対物レンズを通過した後、試料到達時に減速されるモードです。極低加速電圧で高い分解能を得るために有効な手法です。



通常の試料バイアスなしの場合 (左) と GB モードの場合 (右) の低加速電圧の分解能の比較をしています。試料は、カーボン上の金粒子です。左が試料バイアスなしで加速電圧 500 V で金粒子を観察した像です。右の GB モードの方が、明らかに像がシャープで細かい粒子がはっきりとみえていることがわかります。



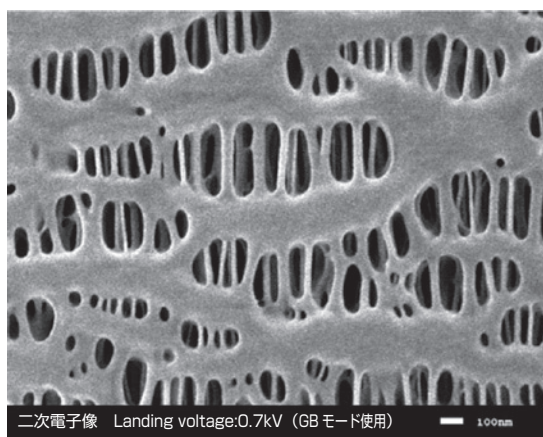
試料：カーボン上の金粒子

1-6 走査電子顕微鏡 (SEM)

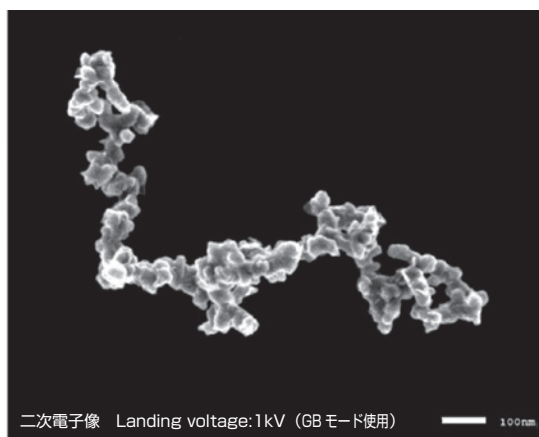
観察例

電池材料の観察例

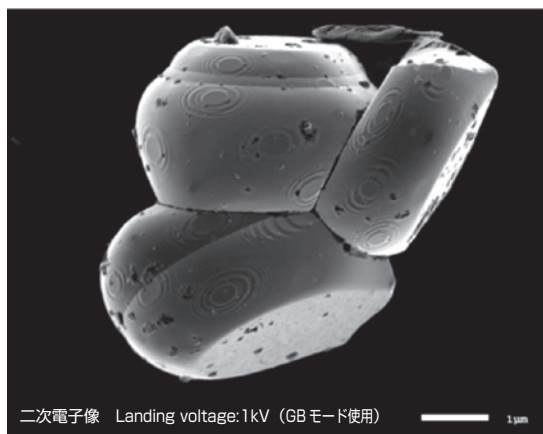
SEMは様々なバッテリー材料の形態観察に適しています。いくつかの例を紹介します。



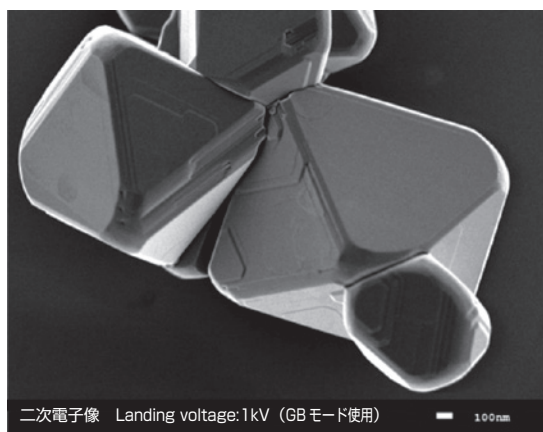
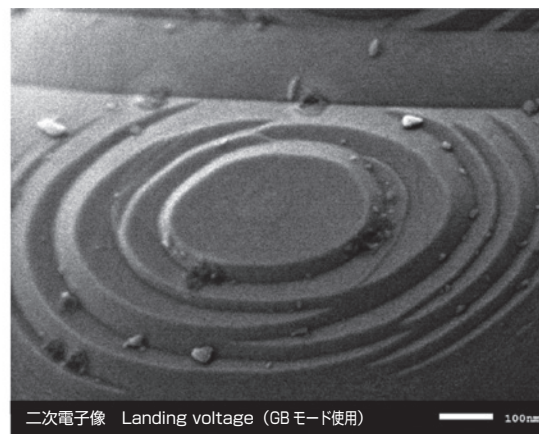
セパレータ (ポリエチレン)



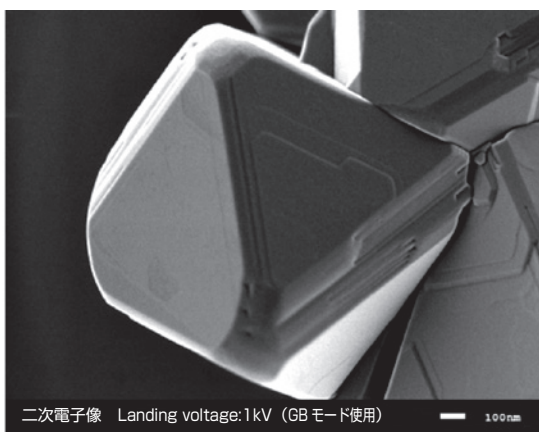
導電助剤 (アセチレンブラック)



正極活物質 : LiCoO_2



正極活物質 : LiMn_2O_4 (Spinel)

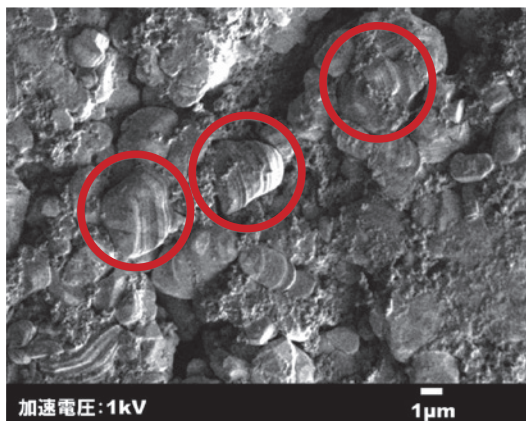


観察例

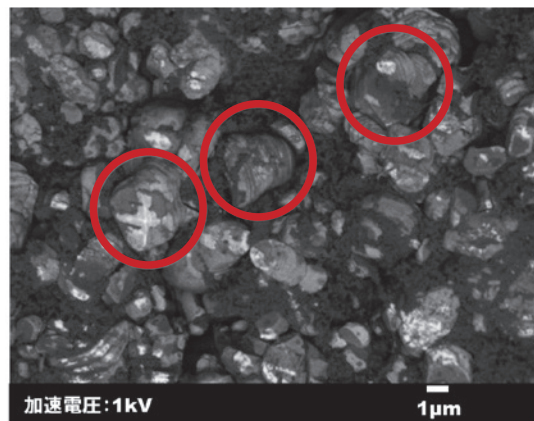
検出器の違い、極低加速電圧での EDS 分析

・ Li イオンバッテリー正極材 (低加速電圧での表面凹凸と組成情報の同時取得)

最新 SEM の JSM-7800F は各種検出器を使い分けることにより試料最表面の色々な情報を得ることができます。下の 2 枚の写真はリチウムイオンバッテリー正極を USD (左) と UED (右) で同時観察した例です。USD ではおもに試料表面の凹凸情報が得られており、UED では試料の組成情報が得られています。



USD: 表面情報 (主に凹凸情報)

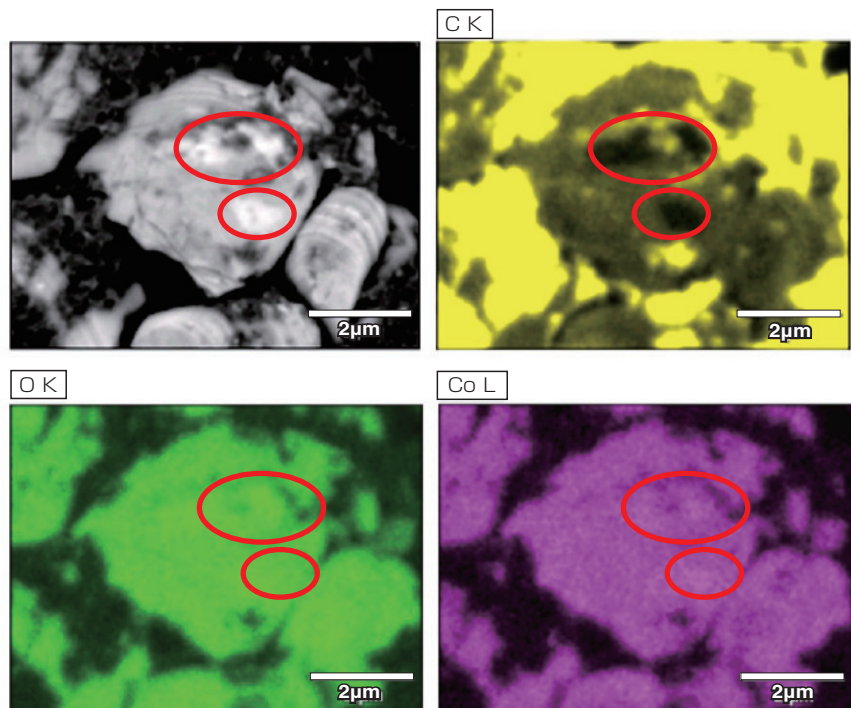


UED: 組成情報

・ 低加速電圧での EDS 分析

右の写真は加速電圧 1kV という低い電圧で Li イオンバッテリー正極材表面の EDS 分析を行った例です。通常の場合では検出することのできない最表面の極薄いカーボンの分布を捉えることができます。

JSM-7800F は加速電圧 1kV においても EDS 分析に十分な照射電流 (15 nA) を得ることができます。像観察のみならず EDS 分析でも威力を発揮します。



試料: Li イオンバッテリーの正極材 (加速電圧: 1kV 照射電流: 15 nA)

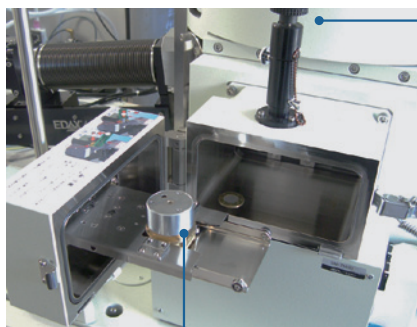
1-6 走査電子顕微鏡 (SEM)

トランスファーベッセル

トランスファーベッセルは、グローブボックスのような装置を使って不活性ガス中で試料を作製した後、それを大気にさらすことなく試料交換室に移動し、FE-SEMで観察できるようにするものです。大気に接すると急速に変質するような試料の観察/分析に有効です。



グローブボックス



トランスファーベッセル

気密蓋着脱ツマミ

はじめに、ベッセルをグローブボックスから取り出し、SEMの試料交換室に移動します。試料交換室で真空排気を開始すると、気密蓋に埋め込まれている真空弁が開き、中に閉じこめられている不活性ガスが排気されます。

この真空弁は、ベッセルの外側も内側も大気圧の時には、組み込まれているバネの力によって気密性が保持されていますが、外側が減圧されると内側からの圧力によって開く仕組みになっています。

試料交換室の上部には Fig.1 に示すように「気密蓋着脱ツマミ」が取り付けられています。真空排気が終了したら、このツマミの先端にあるネジを気密蓋のタップにねじ込んでから引き上げます。Fig.2、3はこの時の状態を表しています。

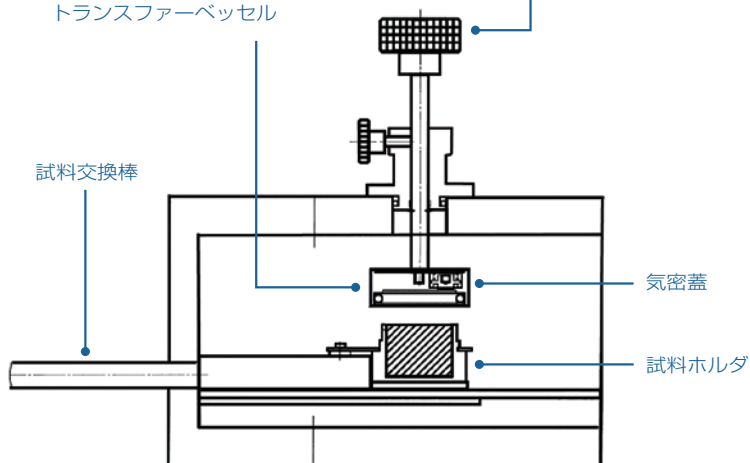
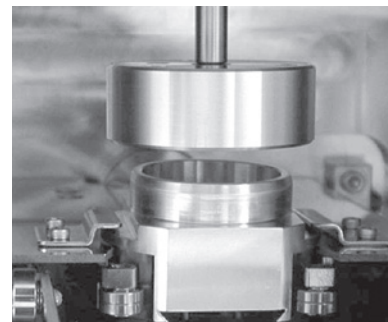
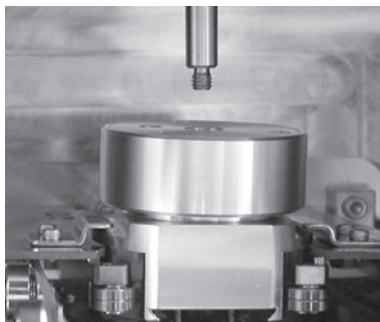


Fig.1 トランスファーベッセルを装着した 試料交換室の断面図

Fig.2 気密蓋を閉めた状態

Fig.3 気密蓋を開いた状態



試料サイズ：Φ25.4mm × 20 mmh

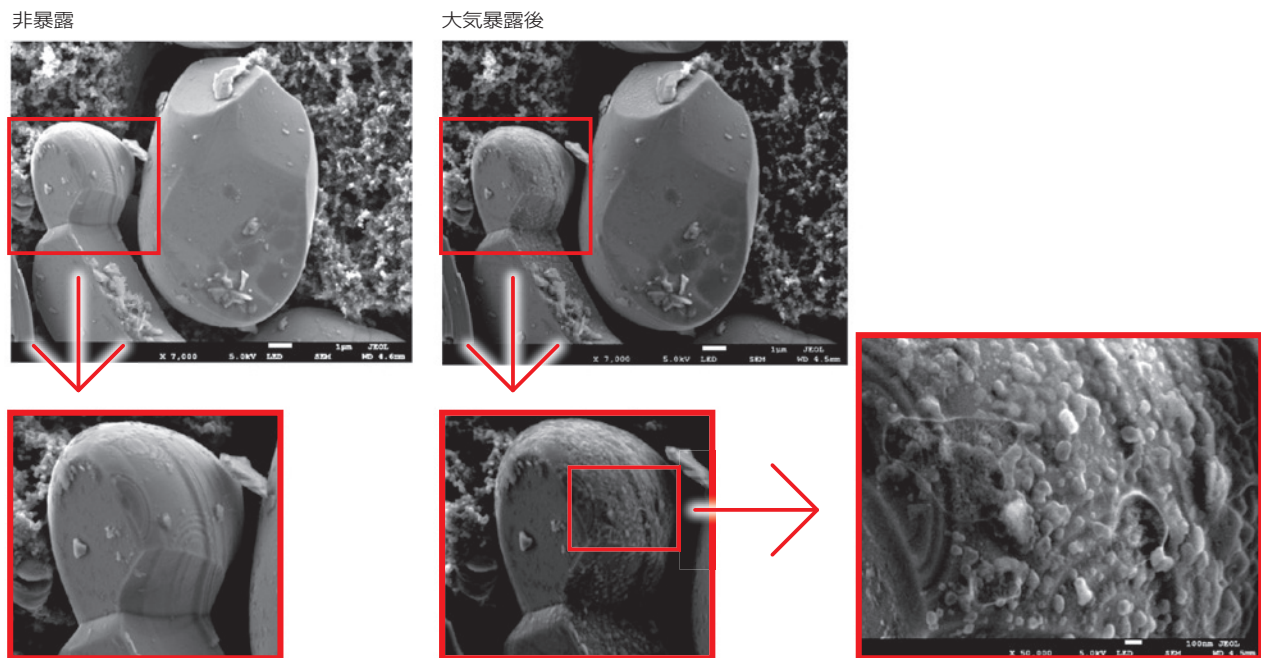
トランスファーベッセルによる非暴露効果

大気と反応するリチウムイオンバッテリー材料の評価には非暴露技術が不可欠です。トランスファーベッセルの効果を示すデータを以下にご紹介します。

リチウムイオンバッテリーの LiCoO_2 を含む正極材料を非暴露観察後に大気暴露し、同じ場所の形態比較を行った例です。充放電なしの試料と充放電を 5 回行った試料の比較を行いました。非暴露観察では析出物など見られませんが暴露後に同じ場所を観察すると析出物が見られます。このことからトランスファーベッセルによる非暴露効果が確認できます。

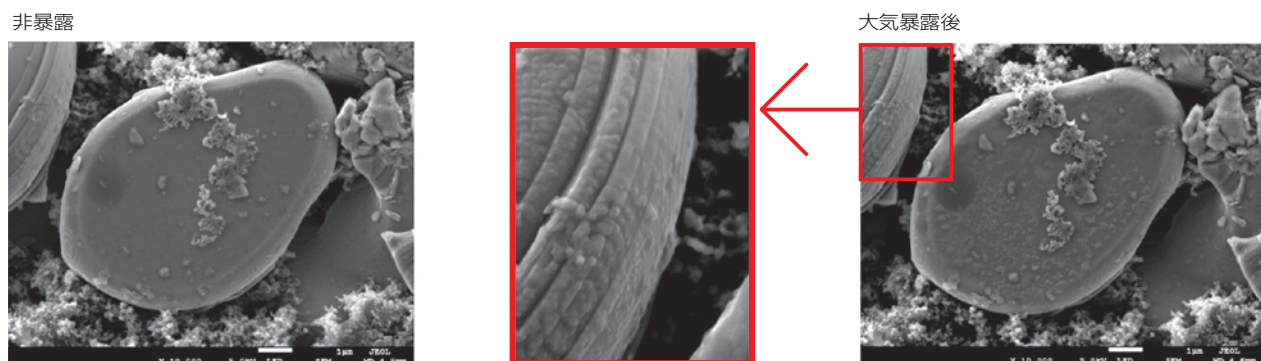
・充電を一回もしていない電池

LiCoO_2 粒子に非暴露では見られなかった析出物が大気暴露後に部分的に現れた。



・充放電を 5 回行った電池

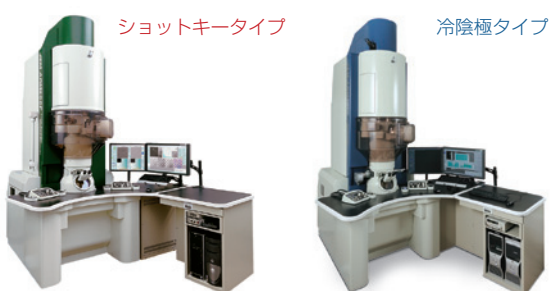
一回も充電しなかった電池とは異なり大気暴露後に LiCoO_2 粒子全体に析出物が現れた。



1-7 透過電子顕微鏡 (TEM)

リチウムイオンバッテリーの充放電に伴う原子レベルの変化を捉えようとする場合、透過電子顕微鏡 (TEM) が必須となります。本観察方法では試料を薄膜にする必要がありますが、形態観察の他に EDS や EELS による元素分析が可能です。特に、EELS では状態分析と Li の直接分析が可能です。

また、細く絞った電子線を面走査して透過像を得る STEM 機能の付いた装置では、試料での散乱角度の違う電子を捉えることで BF (明視野)、ABF (環状明視野)、HAADF (環状暗視野) など、種々の像を得ることができます。リチウムや酸素などの軽元素の原子カラム位置を直接観察するには ABF が有効です。球面収差補正装置を搭載した JEM-ARM200F を用いることでリチウムイオンバッテリーのより詳細なメカニズムの解明が期待されています。JEM-ARM200F の主な性能を表に示します。

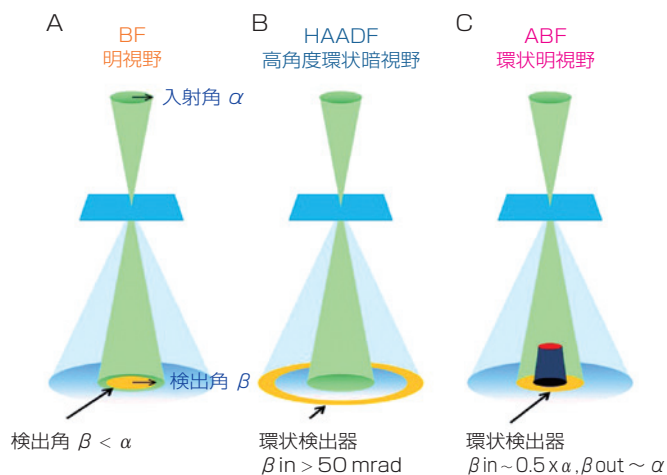


原子分解能分析電子顕微鏡
JEM-ARM200F

ポールピースタイプ	URP	HRP
保証分解能：		
STEM-HAADF 像	82 pm	100 pm
TEM 像 (粒子像)	78 pm (冷陰極)	100 pm (冷陰極)
結像系収差補正器搭載時	110 pm	120 pm
	100 pm (冷陰極)	120 pm (冷陰極)
立体角 (EDS)	0.8 sr	0.98 sr
(*100 mm ² SDD 装着時)		

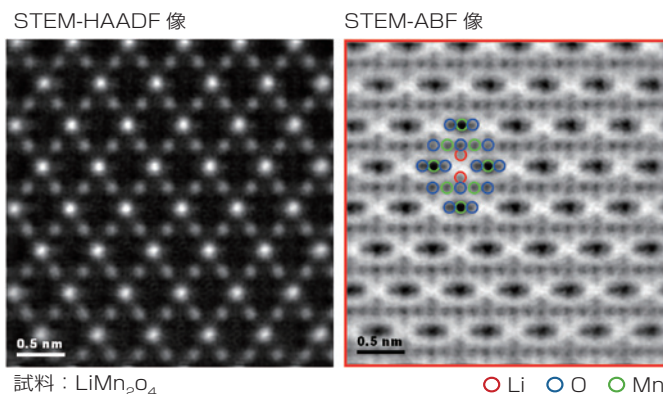
観察例

ABF 法による Li カラムの観察



収差補正された STEM 装置では試料に 20 ~ 25 mrad の入射角で電子線が入射します。STEM 検出器は試料を透過した電子と試料で散乱した電子を検出します。A 図のように入射角以下の電子を検出すると、BF 像が得られます。B 図のように、入射角より大きな 50 mrad 以上の散乱電子を環状型の検出器で検出すると、HAADF 像が得られます。C 図のように、約 10 mrad ~ 25 mrad までの電子をビームストッパーを利用して検出器で検出すると、ABF 像が得られます。

図は JEM-ARM200F によって得られたリチウムイオンバッテリーの正極材の LiMn_2O_4 の高分解能 STEM 像です。左に示した HAADF 像では、Mn のみが見えているのに対し、右の ABF 像では酸素やリチウムなどの軽元素のカラム位置を直接観察することができます。リチウムイオンバッテリー材料の原子レベルでの評価が期待されています。



試料： LiMn_2O_4

○ Li ○ O ○ Mn

1-8 試料作製装置 非暴露冷却クロスセクションポリッシャ

試料冷却、大気非暴露機能を付加した断面加工装置（モデル名：IB-19510CP クロスセクションポリッシャ）を紹介いたします。加工中の熱により変形しやすいハンダなどの低融点金属、樹脂などの低ガラス転移点材料や大気と反応する電池材料のSEM用断面加工に最適な装置です。



非暴露冷却クロスセクションポリッシャ
IB-19510CP



専用のトランスファーベッセル

特徴

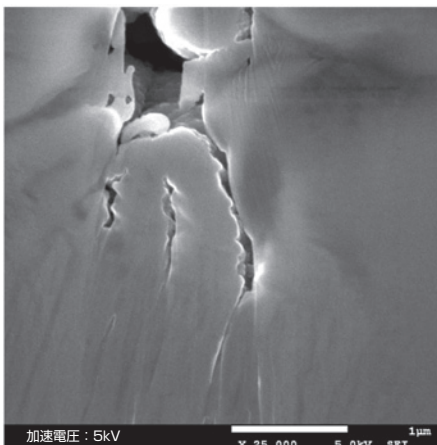
- ・専用のトランスファーベッセルでグローブボックス、CP、SEM間を大気非暴露で搬送可能です
- ・試料の冷却加工により熱ダメージを防ぐことができます
- ・間欠加工を組み合わせることにより熱ダメージを防ぐことができます

観察例

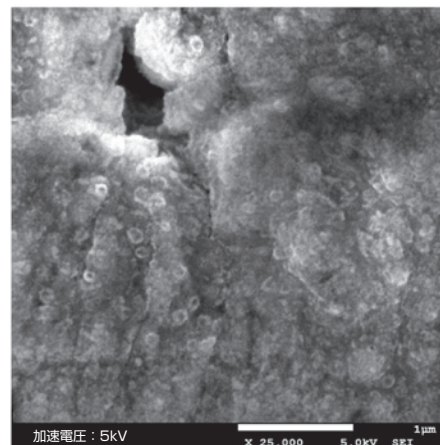
金属リチウムの加工、観察

非暴露加工、観察の効果

下左は大気非暴露状態で加工した金属リチウム断面のSEM像を示しています。一方、右は同一試料を2分間大気に暴いた後に再度同じ場所をSEM観察した例です。大気との反応生成物で試料全体が覆われているのが見られます。これによっても非暴露搬送の有効性が確認できます。



大気非暴露機能で加工した結果



空気にさらして2分後に観察した結果

1-8 試料作製装置 FIB(集束イオンビーム装置)

FIB とはイオン化された Ga を静電レンズ系で集束し、試料上を面走査する装置です。Ga のスパッタリング効果によるボックス状の加工や、Ga 照射により発生した二次電子による画像 (SIM 像: Scanning Ion Microscope 像) 観察、さらに有機金属ガス照射によるカーボン、タングステン、白金などの成膜機能を有しています。最近では同一チャンバに FIB 鏡筒と SEM 鏡筒を備えたマルチビームシステムが普及しています。マルチビームシステムでは FIB で加工した面を即 SEM 観察や EDS 分析できる装置です。また、微細加工、TEM 試料作製や一定間隔で FIB 加工 /SEM 像取得を自動で繰り返し試料の立体情報を取得する三次元構造解析など幅広く利用されています。アタッチメントとして試料冷却やトランスファーベッセル機構の取り付けも可能です。



複合ビーム加工観察装置
JIB-4601F

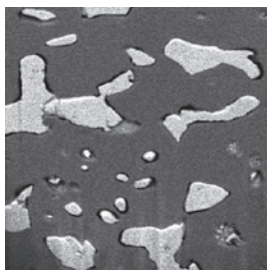
- マルチビーム装置の特徴
- ・ SEM はショットキータイプ (JIB-4601F) の電子銃と LaB₆ (JIB-4501) があります
 - ・ 三次元解析は形状のみでなく、EBSD (結晶方位解析) や EDS (元素分析) も可能です

観察例

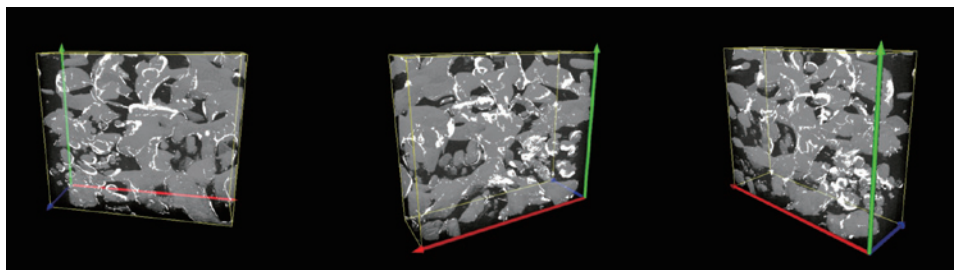
ハンダの冷却加工、三次元解析

冷却ステージを用い、鉛ハンダの加工を行った例を紹介します。上段左は 25℃ (室温) で断面加工した鉛ハンダの例で、界面に空隙が生じているのがわかります。さらに三次元解析により再構成された像を見ると空隙がほぼ均一に分布していることがわかります。一方、-50℃ で加工した断面には空隙は見られません (下段左)。さらに三次元再構成像を確認すると空隙のコントラストを確認することはできません。これらの結果、室温で加工した鉛ハンダに見られる界面の空隙は加工による熱ダメージであることがわかります。

SIM 像

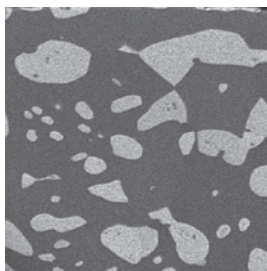


三次元再構成像

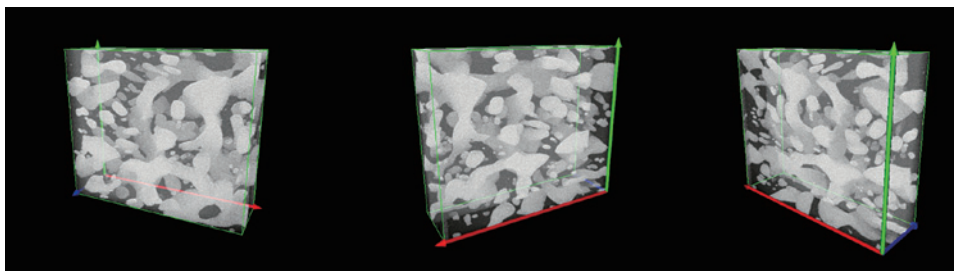


加工温度 25℃ (鉛の部分グレー、隙間の部分を白に色分け)

SIM 像



三次元再構成像



加工温度 -50℃ (隙間が見られない)

2-1 ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS)

ガスクロマトグラフ (GC) と質量分析計 (MS) を組み合わせた GC-MS は、GC 内に設置したキャピラリーカラムによって成分分離した有機成分を順次 MS に導入、そして熱電子により生成したイオンを質量分析する装置です。多成分が混合した揮発性有機化合物の分析に適した装置であり、定性分析および定量分析に広く用いられています。



ガスクロマトグラフ質量分析計
JMS-Q1500GC

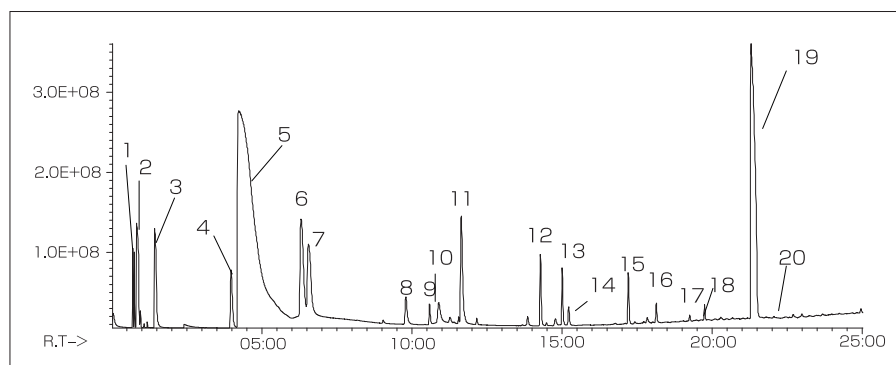
特徴

- ・ 気体、液体、固体の測定が可能
- ・ 様々なイオン化法を使用可能 (EI, CI, PI)
- ・ 前処理装置との結合による適用範囲の拡大
 - 熱分析 : 熱分解装置、TG/DTA
 - 揮発性成分分析 : ヘッドスペース
 - 異臭分析 : スニッフング

分析例

過放電条件下でリチウムイオンバッテリー内に発生したガス

リチウムイオンバッテリーを過放電状態にしたときに発生するガス成分を、ガスクロマトグラフ四重極質量分析計で測定した例を示します。広く電解質溶媒として用いられている炭酸ジエチル (DEC, Peak No.19) や炭酸エチレン (EC, Peak No.20) が検出されたほか、低級炭化水素、フッ素化合物、シリコン化合物など、多くの成分が検出されました。



過放電条件下で Li バッテリー内に発生したガスの TIC クロマトグラム

Peak No.	成分名	Peak No.	成分名	Peak No.	成分名
1	窒素	8	2-フルオロプロパン	15	酢酸エチル
2	メタン	9	ギ酸メチル	16	ヘキサン
3	二酸化炭素	10	ジフルオロジメチルシラン	17	炭酸エチルメチル
4	フルオロエタン	11	ブタン	18	プロピオン酸エチル
5	トリフルオロメチルシラン	12	ギ酸エチル	19	炭酸ジエチル (DEC)
6	プロパン	13	エチルエーテル	20	炭酸エチレン (EC)
7	シクロプロパン	14	ペンタン		

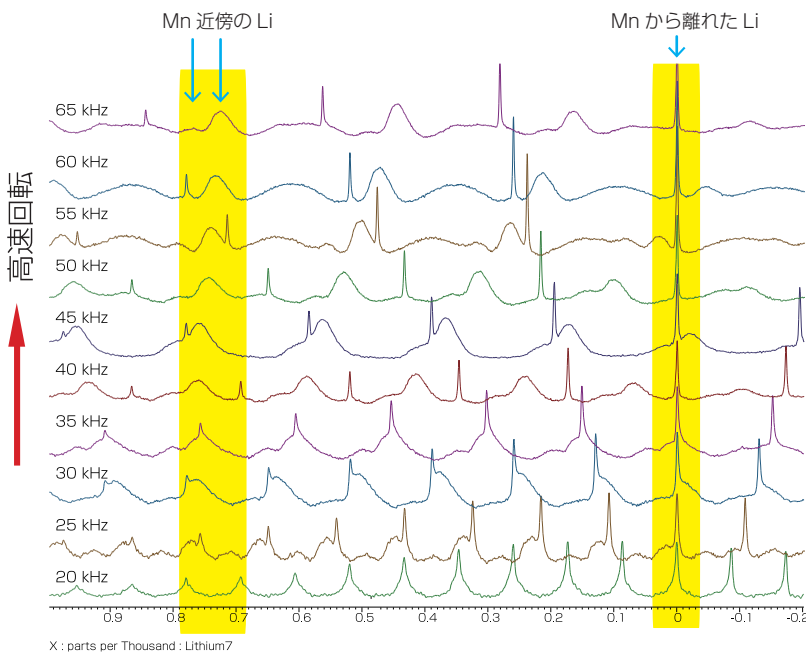
2-2 核磁気共鳴装置 (NMR)

NMR は、物質中の特定の元素に注目し、その周りの構造や環境を調べることができる手法です。特に LIB の分析においては、Li 核を直接観測できる数少ない手法であり、正極、負極、電解質と場所を問わず、材料中の Li の量、化学状態、運動性など、様々な情報を得ることが出来ます。

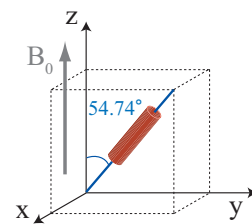


分析例 超高速 MAS 測定による正極材料分析

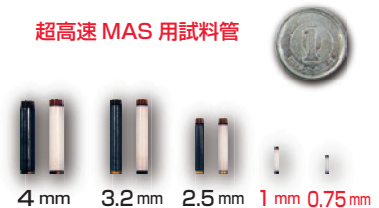
固体 NMR は、化学状態の異なる核 (イオン) を異なる信号として観測できるため、固体材料の構造や物性分析の強力なツールとなります。固体 NMR では、高分解能スペクトルを得るために、試料を外部磁場に対してマジック角 (54.74°) 傾けて高速回転させ (Magic Angle Spinning、以下 MAS) 測定を行います。しかしながら、LIB の電極では常磁性イオンの影響で観測範囲に数多くのスピニングサイドバンド (SSB) が生じてしまい、解析が困難になります。このような試料でも 1 mm や 0.75 mm MAS プローブを用いて超高速 (~ 110 kHz) で回転させることで、SSB を真のピークから遠ざけることができ、埋もれていた真のピークの判別が可能になります。下図に示した二酸化マンガンリチウムバッテリーの正極材の ⁷Li スペクトルでは Mn 近傍の Li が 800 ppm 付近に 2 種類、Mn から離れた Li が 0 ppm に 1 種類存在することが分かりました。



Magic Angle Spining



超高速 MAS 用試料管

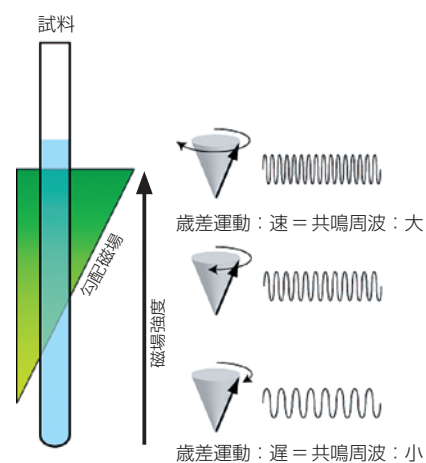


二酸化マンガンリチウムバッテリー正極材の ⁷Li スペクトル

2-2 核磁気共鳴装置 (NMR)

NMR による自己拡散係数測定

NMR は、磁場中の核スピんに生じるエネルギー差に相当する電磁波の吸収・放出過程を見る装置であり、その共鳴周波数（核スピンの歳差運動周波数）は磁場強度や核種（核磁気回転比）に依存します。このため、勾配磁場パルスを用いることで試料中における原子の位置情報を得ることができ、（分子やイオンの）自己拡散係数を求めることができます。電解質中のイオンの自己拡散係数値はイオン伝導度との相関が強いため、電解質の評価に用いることが出来ます。また、カチオンとアニオンそれぞれの拡散係数を別々に求めることができるため、イオン伝導メカニズムに関する情報も得ることができます。



試料位置に対する勾配磁場パルス印加時の効果

分析例

固体電解質中の ${}^7\text{Li}$ 核拡散係数解析

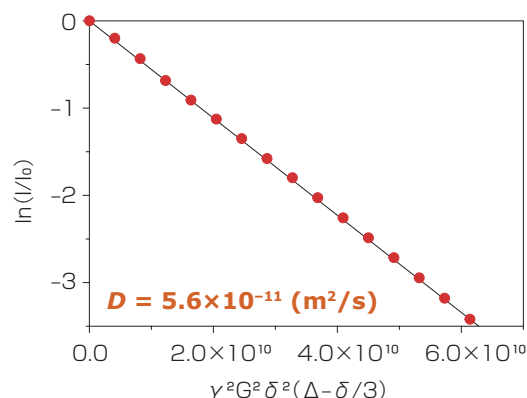
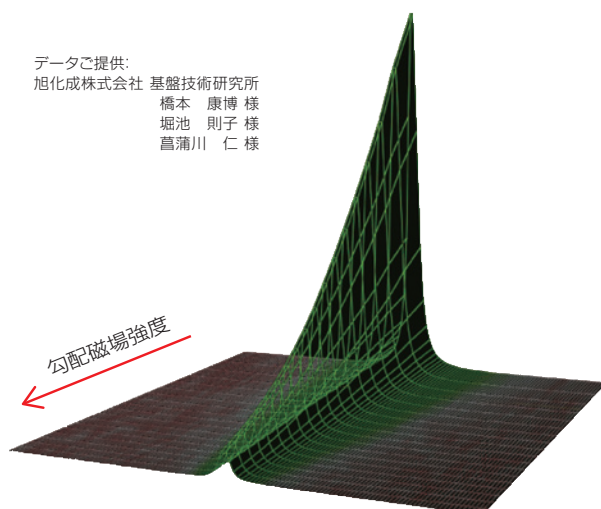
固体電解質中の Li イオンの自己拡散係数を求めた例を紹介します。印加する勾配磁場の強度を変化させると、Li イオンから得られる信号強度は以下の式に従って減衰します（データは下左図）。

したがって、得られた信号強度をプロットすることで（下右図）、電解質中のカチオンである Li イオンの自己拡散係数値 ($D = 5.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) がイオン伝導度の目安として得られました。

$$I_G / I_0 = \exp[-(\gamma \cdot G \cdot \delta)^2 D (\Delta - \delta/3)]$$

I : 信号強度	γ : 核磁気回転比
G : 磁場勾配強度	δ : 磁場勾配パルス幅
Δ : 拡散時間	D : 自己拡散係数

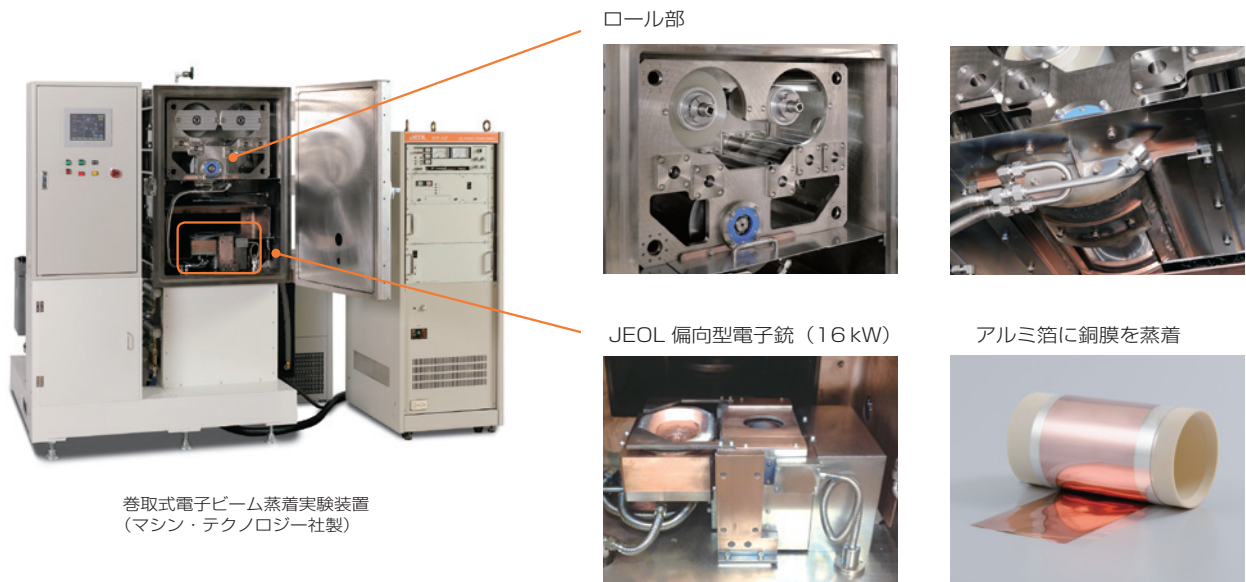
* 自己拡散係数の小さい電解質や、磁気回転比の小さい核種を測定する場合には大きな勾配磁場を印加できるシステムが必要になります。



3-1 巻取式電子ビーム蒸着装置

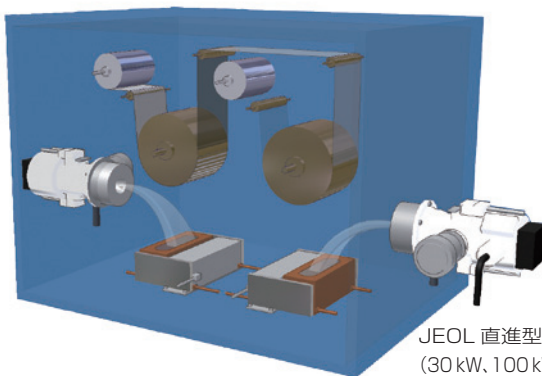
幅広の金属箔やフィルムを真空中で走行させながら、電子ビーム蒸着により薄膜を形成することができる装置です。金属、酸化物を問わず様々な無機材料を電子ビーム加熱により蒸着が可能。リチウムイオンバッテリーの電極膜形成にも利用できます。

- 特徴
- ・ 電子ビームを高速でスキャンさせ、蒸着材料の一定の範囲に電子ビーム照射・加熱ができます
 - ・ 高速で出力制御できるため、精密に膜厚や蒸着レートを制御することが可能です
 - ・ スパッタリング法やCVD法と比較し、1桁以上蒸着レートを高めることができます
 - ・ 専用コントローラを用いて2元または3元の同時蒸着も対応可能です



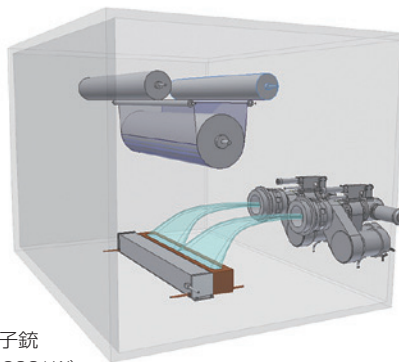
巻取式電子ビーム蒸着実験装置
(マシン・テクノロジー社製)

両面蒸着仕様例



JEOL 直進型電子銃
(30 kW, 100 kW, 300 kW)

電子銃並列設置例



JEOL 直進型電子銃
(100 kW)

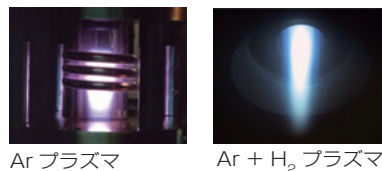
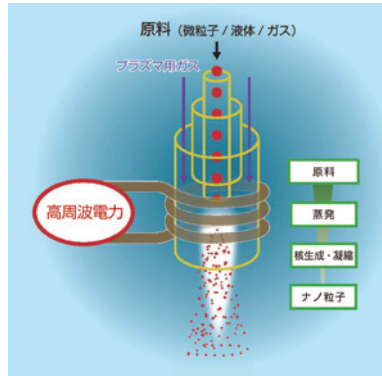
- * 1台で500～1,000 mm幅へ蒸着ができます。(電子銃仕様やレイアウトにより異なります)
- * 複数台の直進型電子銃を並列させることにより、1 m幅以上のフィルムにも対応できます。

3-2 ナノ粒子合成用高周波誘導熱プラズマ装置

高周波誘導熱プラズマは、アルゴンなどの不活性ガスに高周波電力を与え、電磁誘導により約 1 万度の超高温プラズマ状態にしたものです。この高周波誘導熱プラズマ中に原料（粉体 / 液体 / ガス）を導入し、瞬時に溶融や蒸発、反応や分解など、急速加熱から急冷による材料プロセッシングが可能です。リチウムイオン電池の電極微粒子の改質やナノ粒子化、複合化などに期待できます。



TP-40020NPS
(6 kW 実験装置)

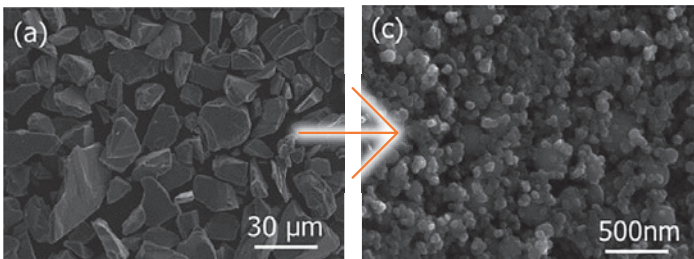


Ar プラズマ Ar + H₂ プラズマ

- 特徴
- ・プラズマは空間に浮いている状態で、原料成分のまま蒸発または溶融することができます。高純度の材料合成が可能です。
 - ・超高温のため沸点のことなる異種原料でも瞬間的にその場でフラッシュ蒸発させることができます。
 - ・様々なガスをプラズマ化することができ、高ラジカルな反応場で酸化、還元、窒化、炭化などの化学反応や改質が可能です。
 - ・プラズマの先端部に基材や基板を設置し、成膜（プラズマ溶射）を行う事もできます。

応用例 負極材料向けシリコン系ナノ粒子

Fig.1



《利点・特徴》

- ・冶金級金属シリコン（～ 99.5 %）を使用可
- ・高スループット（～ 360 g/h）
- ・高次複合構造
（数 10 nm の一次粒子から構成される高次ナノ複合体）
- ・コアシェルや但持などの複合粒子が合成可

Fig.2

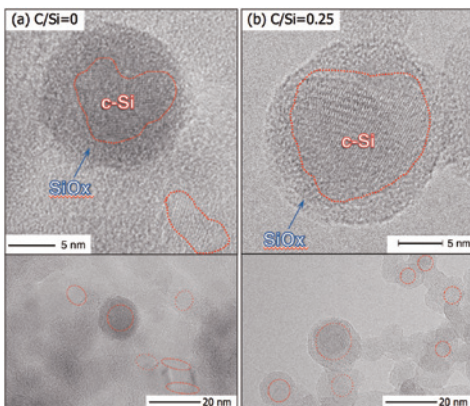
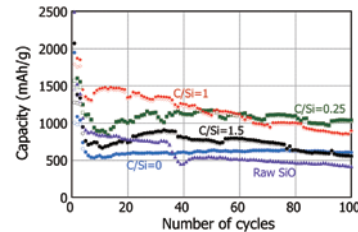
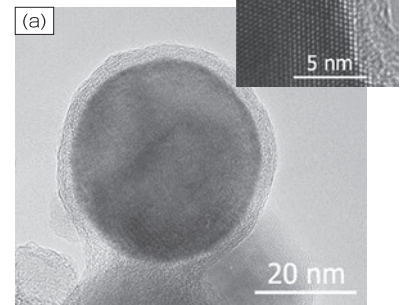


Fig.3



CH₄ 添加濃度による充放電
エネルギー密度変化

Fig.4



コア = シリコン、シェル = カーボンの
コアシェルナノ粒子

データご提供：東京大学 大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 神原研究室
Fig. 1, 4 : Reproduced with permission from J. Appl. Phys. 115, 143302 (2014).
Copyright 2014, AIP Publishing LLC.
Fig.2, 3 : Sci. Technol. Adv. Mater. 15 (2014) 025006

LIBnote

リチウムイオンバッテリー

おわりに



透過型電子顕微鏡



走査型電子顕微鏡



オージェ電子分光装置

部 材	分析項目	TEM	SEM	AES
正極材	形態観察	○	○	○
	元素組成分析	○	○	○
	元素分布分析	○	○	○
	結晶構造分析	○	○	
	活物質原子価特定	○		○
	集電体不動態膜分析	○		○
	化学状態分析	○		○
	バインダー定性分析			
	不純物評価			
負極材	形態観察	○	○	
	元素組成分析	○	○	○
	元素分布分析	○	○	○
	炭素結晶状態分析	○		
セパレータ	形態観察	○	○	○
	元素組成分析	○	○	○
	化学構造分析			
	熱劣化メカニズム			
電解液	成分・不純物分析			
	拡散係数評価			
製造雰囲気ガス	ガス組成分析			
	成分連続モニター			
全体	欠陥不良解析	○	○	○

リチウムイオンバッテリーの分析項目と適応する当社の装置

これまで LIB の分析・評価に関して、代表的な JEOL 装置ラインナップとその特徴、および応用例を紹介してきました。本 LIBnote では紹介できなかった目的に応じた適用装置の目安を下表に示します。さらに詳細な用途に関してはそれぞれの装置のカタログ、仕様書などの技術資料をご参照いただくか、弊社窓口へお問い合わせください。



電子プローブマイクロアナライザ



X線光電子分光装置



蛍光 X線分析装置



核磁気共鳴分析装置

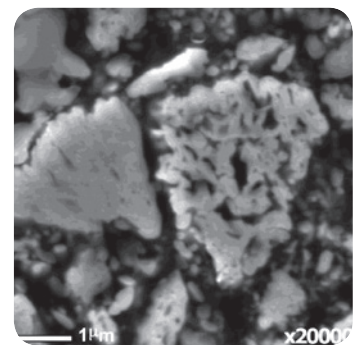
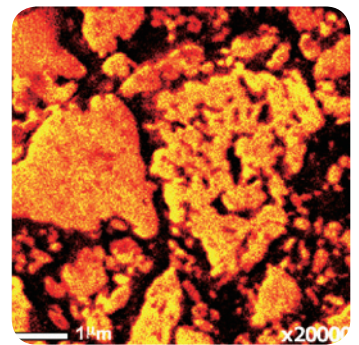
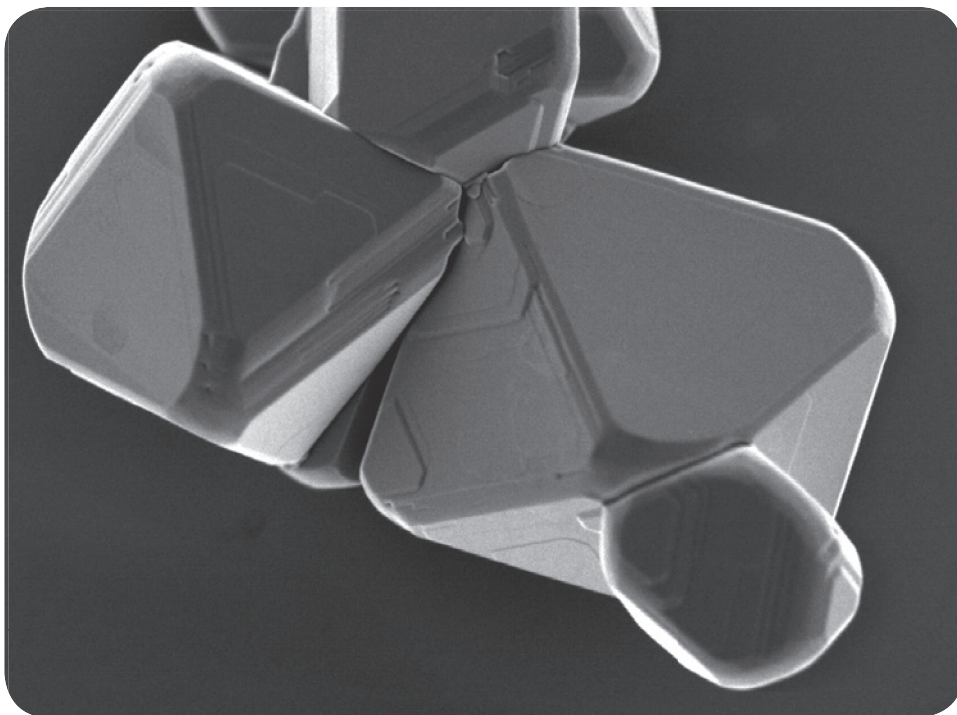


電子スピン共鳴装置



ガスクロマトグラフ質量分析装置

EPMA	XPS	XRF	NMR	ESR	MS
○					
○	○	○			
○	○				
				○	
○	○				
	○				
○	○		○		
			○		
				○	
○	○				
○	○				
○	○			○	
○					
	○				
			○		
				○	
		○	○		○
			○		
					○
					○
○					



このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせ下さい。

JEOL 日本電子株式会社

本社・昭島製作所
 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL : (042) 543-1111(大代表) FAX : (042) 546-3353
 www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

- | | |
|---|---|
| <p>東京事務所 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル13階
 営業企画室 TEL : 03-6262-3560 FAX : 03-6262-3577
 電子光学機器営業推進室 TEL : 03-6262-3567 分析機器営業推進室 TEL : 03-6262-3568
 産業機器営業部 TEL : 03-6262-3570 医用機器ソリューション販促室 TEL : 03-6262-3571</p> <p>東京支店 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル18階 TEL : 03-6262-3580 FAX : 03-6262-3588
 電子光学機器営業グループ TEL : 03-6262-3581 分析機器営業グループ TEL : 03-6262-3582
 医用機器営業グループ TEL : 03-6262-3583</p> <p>東京第二事務所 〒190-0012 東京都立川市曙町2丁目8番3号 新鈴倉ビル9階
 半導体機器営業室 TEL : 042-528-3491 ソリューションビジネス部 TEL : 042-526-5098</p> <p>横浜事務所 〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目6番4号 新横浜千歳観光ビル6階 TEL : 045-474-2181 FAX : 045-474-2180</p> <p>海外事業所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか</p> | <p>札幌支店 〒060-0809 北海道札幌市北区北9条西3丁目19番地 ノルテプラザ5階 TEL : 011-726-9680 FAX : 011-717-7305
 仙台支店 〒980-0021 宮城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 仙台三菱ビル6階 TEL : 022-222-3324 FAX : 022-265-0202
 筑波支店 〒305-0033 茨城県つくば市東新井18番1号 TEL : 029-856-3220 FAX : 029-856-1639
 名古屋支店 〒450-0001 愛知県名古屋市中村区那古野1丁目47番1号 名古屋国際センタービル14階 TEL : 052-581-1406 FAX : 052-581-2887
 大阪支店 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階 TEL : 06-6304-3941 FAX : 06-6304-7377</p> <p>西日本ソリューションセンター
 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル1階 TEL : 06-6305-0121 FAX : 06-6305-0105
 広島支店 〒730-0015 広島県広島市中区橋本町10番6号 広島NSビル5階 TEL : 082-221-2500 FAX : 082-221-3611
 高松支店 〒760-0023 香川県高松市寿町1-1-12 パシフィックシティ高松5階 TEL : 087-821-0053 FAX : 087-822-0709
 福岡支店 〒812-0011 福岡市博多区博多駅前2丁目1番1号 福岡朝日ビル5階 TEL : 092-411-2381 FAX : 092-473-1649</p> |
|---|---|