

非曝露環境下での リチウムイオン電池のTEM試料作製

2021.02.26

目次

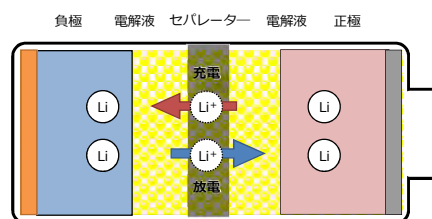
1. 電池の構造とTEM試料作製法
2. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法
3. 実試料例のご紹介
4. まとめ

目次

1. 電池の構造とTEM試料作製法
2. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法
3. 実試料例のご紹介
4. まとめ

1. 電池の構造とTEM試料作製法

リチウムイオン電池の構造と充電/放電の概念図



電荷の運び手 = **Li⁺**



リチウムは、大気中では様々な物質と反応しやすい

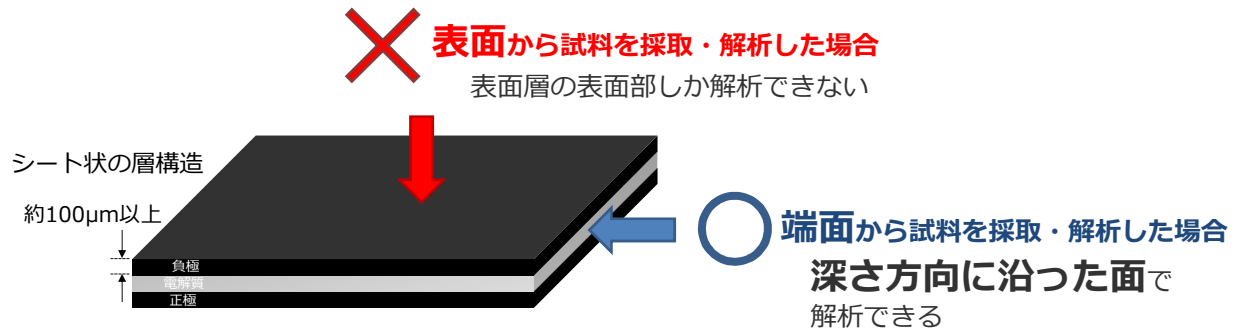
正しい測定を行うには、



大気非曝露による試料作製及び測定が不可欠

1. 電池の構造とTEM試料作製法

【一般的なリチウムイオン電池の断面模式図】



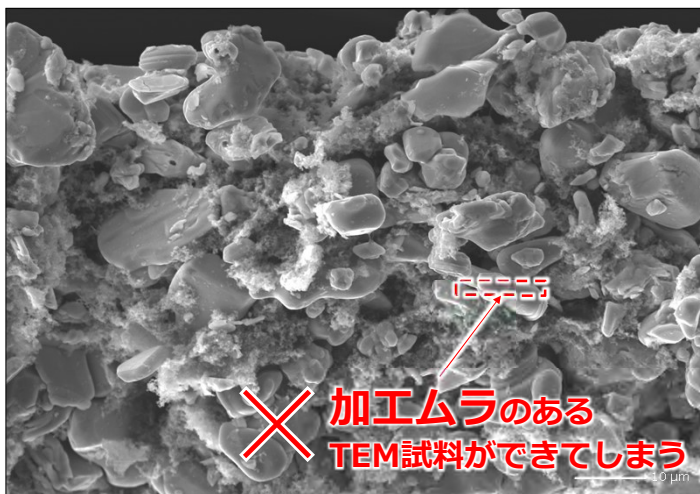
端面から試料作製及び測定を行うと良い

5

Solutions for Innovation JEOL

1. 電池の構造とTEM試料作製法

機械的な割断面



試料：リチウムイオン電池

割断面

- 断面に凹凸がある
- 粒子の形状がそのまま残っている

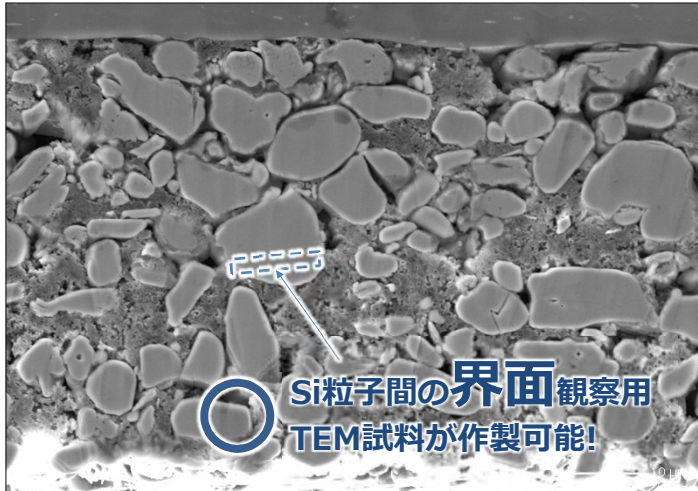


高品質なTEM試料作製が困難！

Solutions for Innovation JEOL

1. 電池の構造とTEM試料作製法

イオンミリングを行った断面



試料：リチウムイオン電池

イオンミリング断面

- 断面が**広範囲**で**平滑**である
- 粒子**内部**が**露出**している



高品質なTEM試料作製が可能！

**Arイオンミリング断面加工装置
(CP)による断面が最適！**



7

1. 電池の構造とTEM試料作製法



8

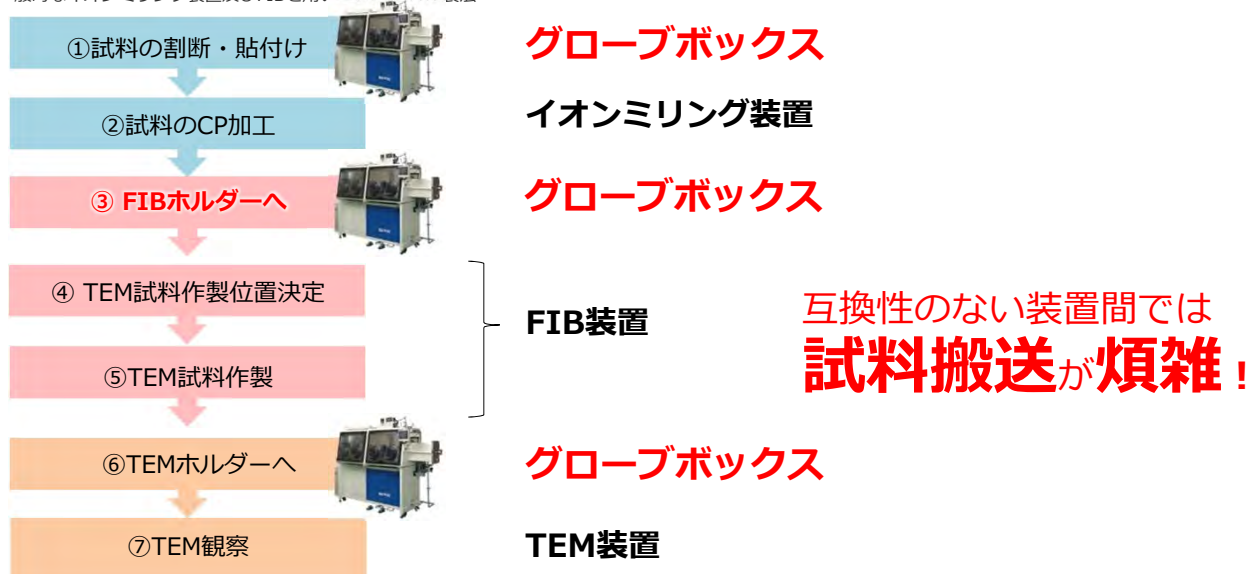
Solutions for Innovation JEOL

目次

1. 電池の構造とTEM試料作製法
2. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法
 1. 使用する加工装置
 2. 大気非曝露TEM試料作製に必要なツール
3. 実試料例のご紹介
4. まとめ

2. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法

一般的なイオンミリング装置及びFIBを用いたTEM試料作製法



2. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法

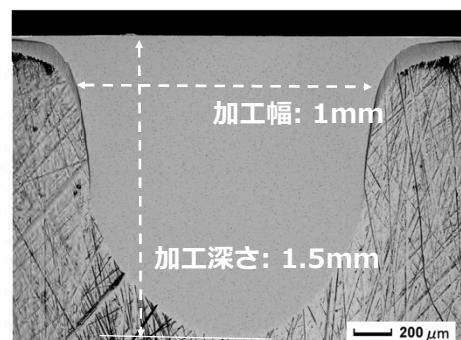
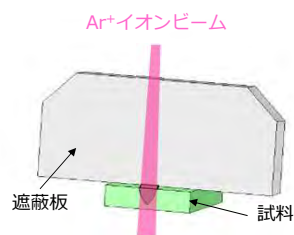


2-1. 使用する加工装置①：大気非曝露クロスセクションポリリッシャ™

【CP加工の原理と加工サイズ】



IB-19520CCP

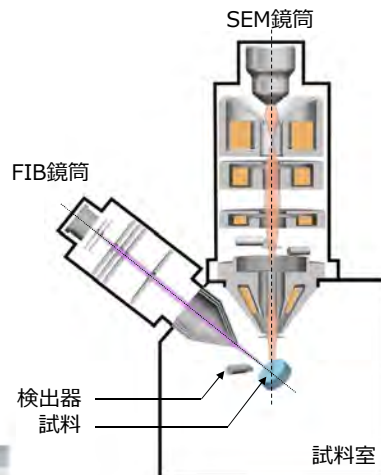
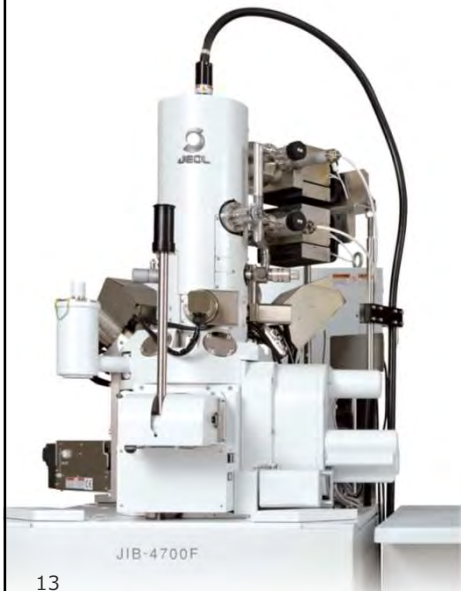


加速電圧 8kV, ミリング時間 8時間 試料: ジルコニア

**約1mm幅の平滑な断面から
TEM試料作製位置を探ることが可能!**

2-1. 使用する加工装置②：JIB-4700F

【JIB-4700Fの概略図】



主な特長

- SEM:
インレンズショットキー型電子銃
 - 像分解能 1.6nm (加速電圧1kV, GBモード)
 - 最大電流 300nA
 - エミッションの寿命が長い 3年以上
- アウトレンズ型対物レンズ
- 磁性試料の高分解能観察が可能
- FIB:
ガリウムイオンソース(LMIS)
 - 像分解能 4.0nm (加速電圧30kV)
 - 最大電流 90nA
 - イオンソースの寿命が長い 1000時間保証

**大気非曝露
TEM試料作製が可能**

Solutions for Innovation JEOL

13

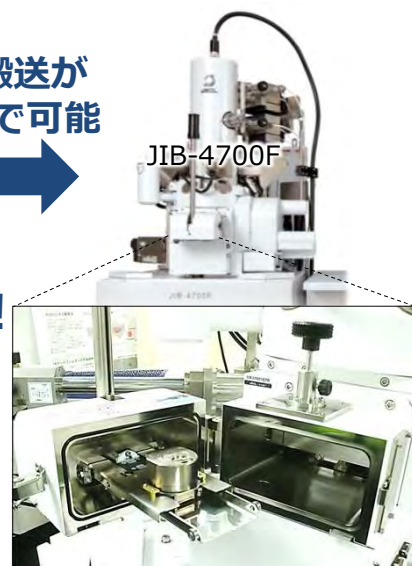
CP-FIB共通トランスファーベッセル



**試料の非曝露搬送が
CP-FIB装置間で可能**



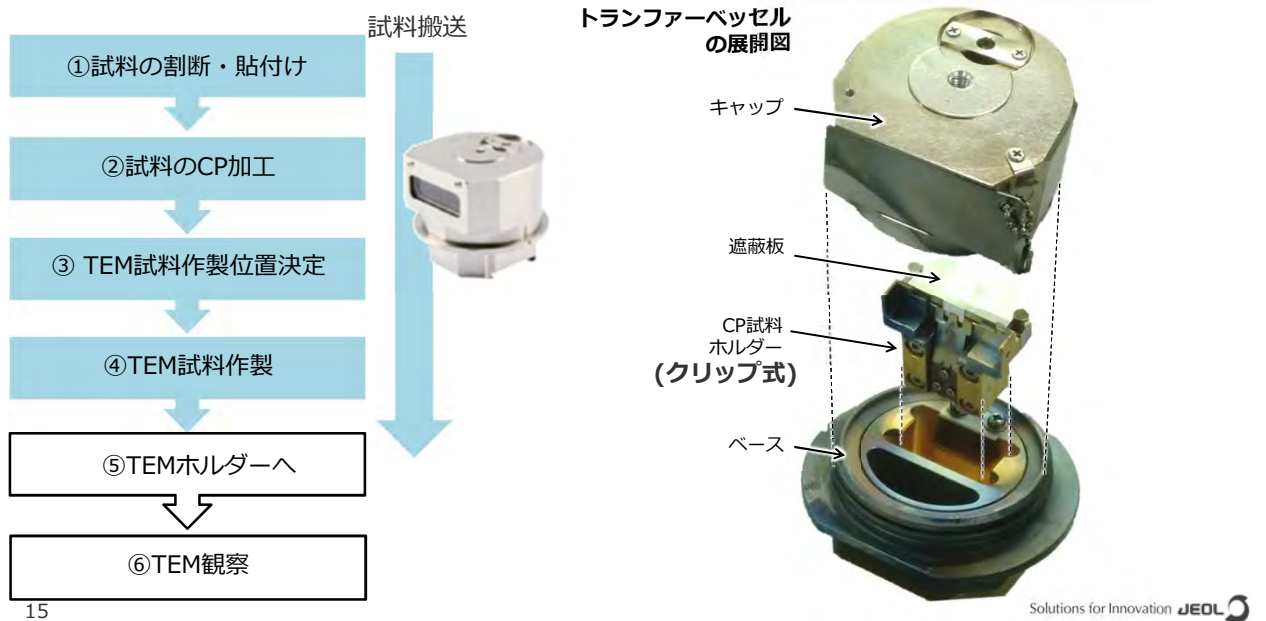
Direct !



Solutions for Innovation JEOL

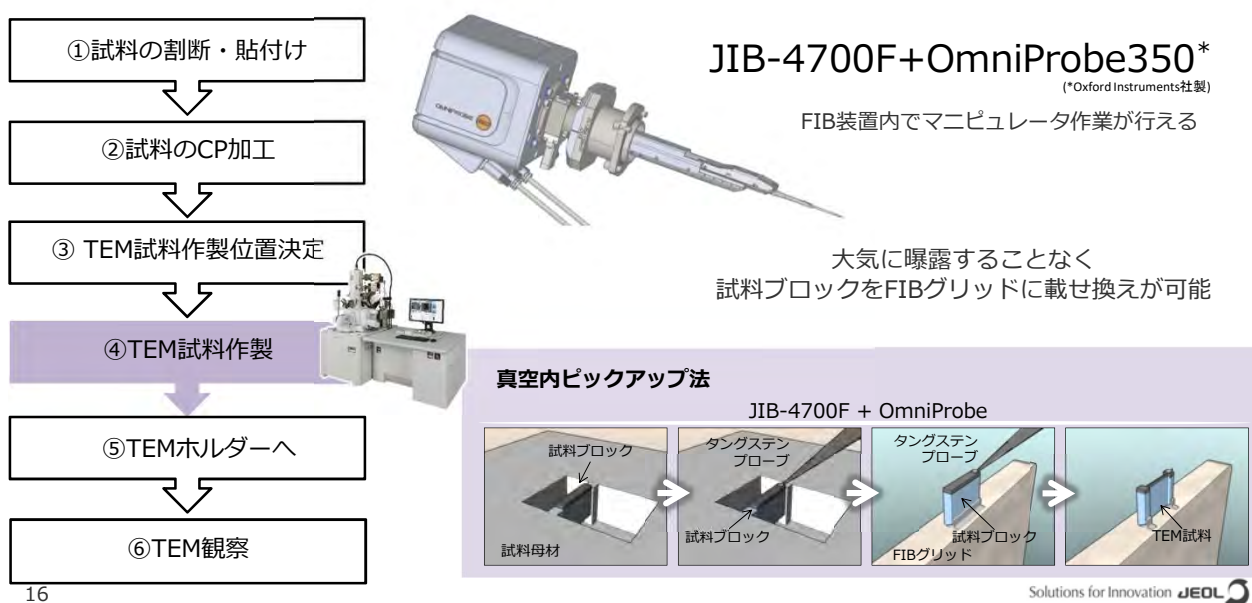
14

2-2. 必要なツール①：トランスファーベッセル



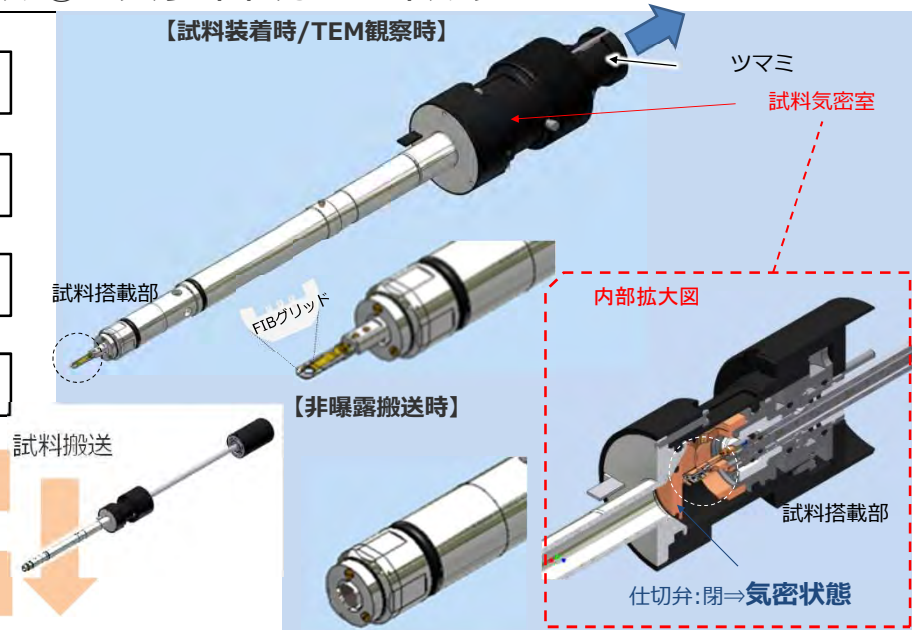
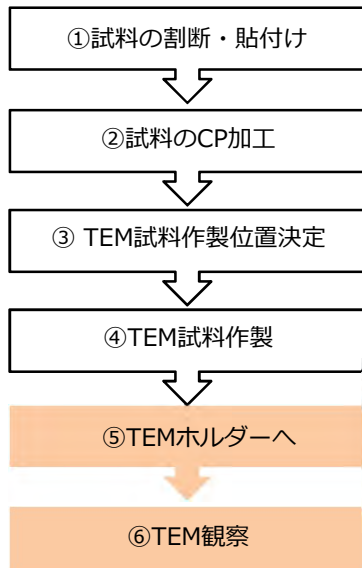
15

2-2. 必要なツール②：試料室内マニピュレータ



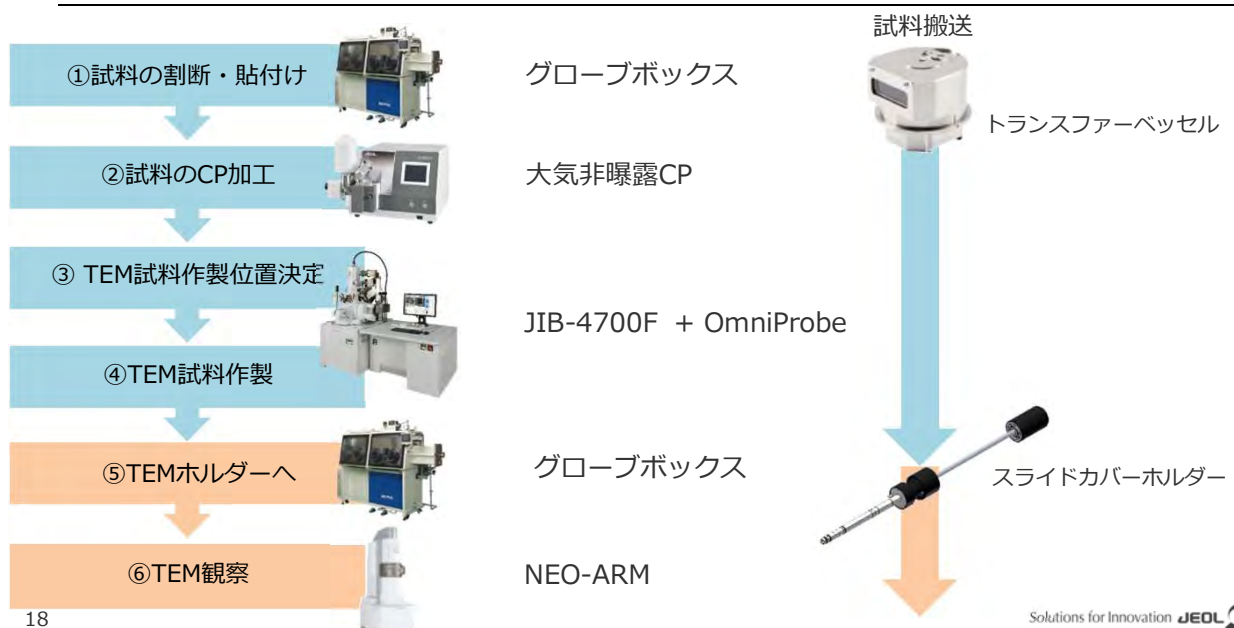
16

2-2. 必要なツール③：スライドカバーホルダー



17

2-3. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法のまとめ



18

目次

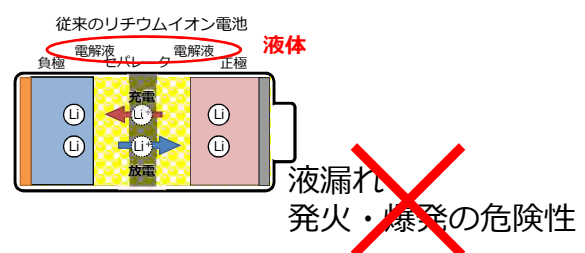
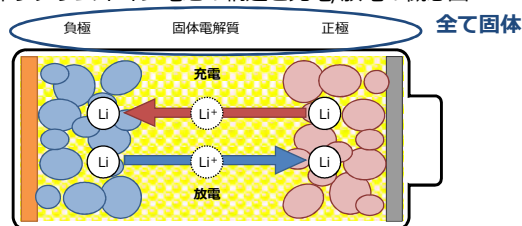
1. 電池の構造とTEM試料作製法
2. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法
3. 実試料例のご紹介
 1. 試料：全固体リチウムイオン電池
 2. 試料作製から観察までの手順
 3. 大気非曝露効果の確認
 4. TEM解析例
4. まとめ

19

Solutions for Innovation JEOL

3-1. 試料：全固体リチウムイオン電池

全固体リチウムイオン電池の構造と充電/放電の概念図



リチウムイオン電池の理論容量

黒鉛負極： 約370mAh/g シリコン負極： 約4,200mAh/g
 約10倍以上

シリコン負極の問題点

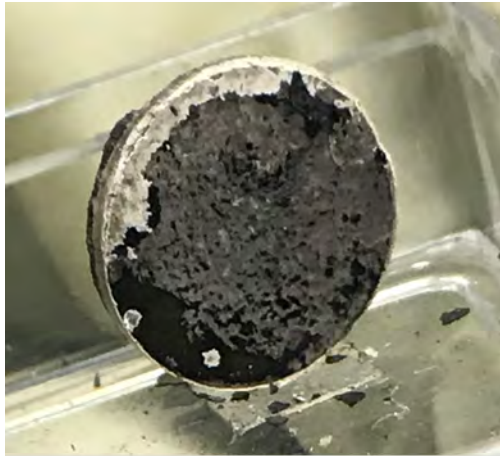
- ・ 充放電に伴うSiの結晶構造変化が大きい
- ・ 充放電に伴う急激かつ不可逆的な容量減少

20

Solutions for Innovation JEOL

3-1. 試料：全固体リチウムイオン電池

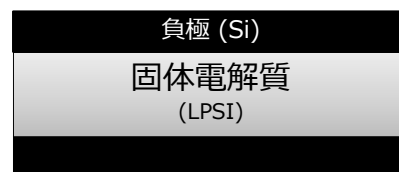
今回の実験に使用した試料と実験の目的



コイン型テストセル(ハーフセル)の外観

サンプル提供 豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系
教授 松田 厚範 先生

本手法を用いて、
90%充電の固体電解質※とシリコン
粒子を混合した負極のシリコン粒子
内部の構造解析を行う
(*液相加振法による $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ (LPSI))

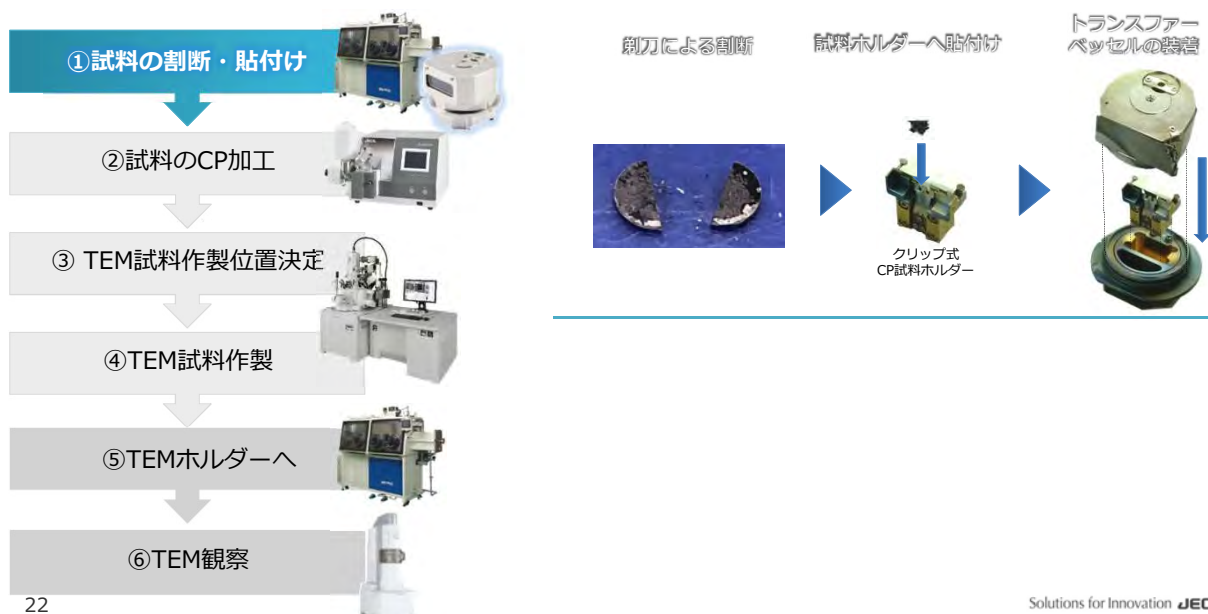


断面模式図

21

Solutions for Innovation JEOL

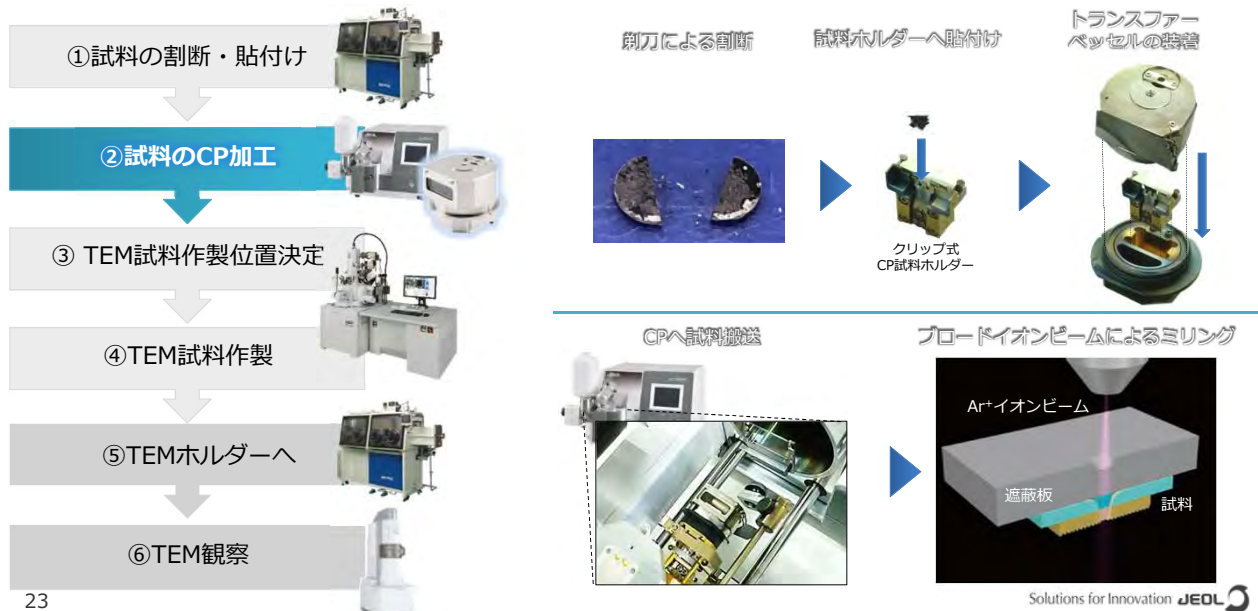
3-2. 試料作製から観察までの手順



22

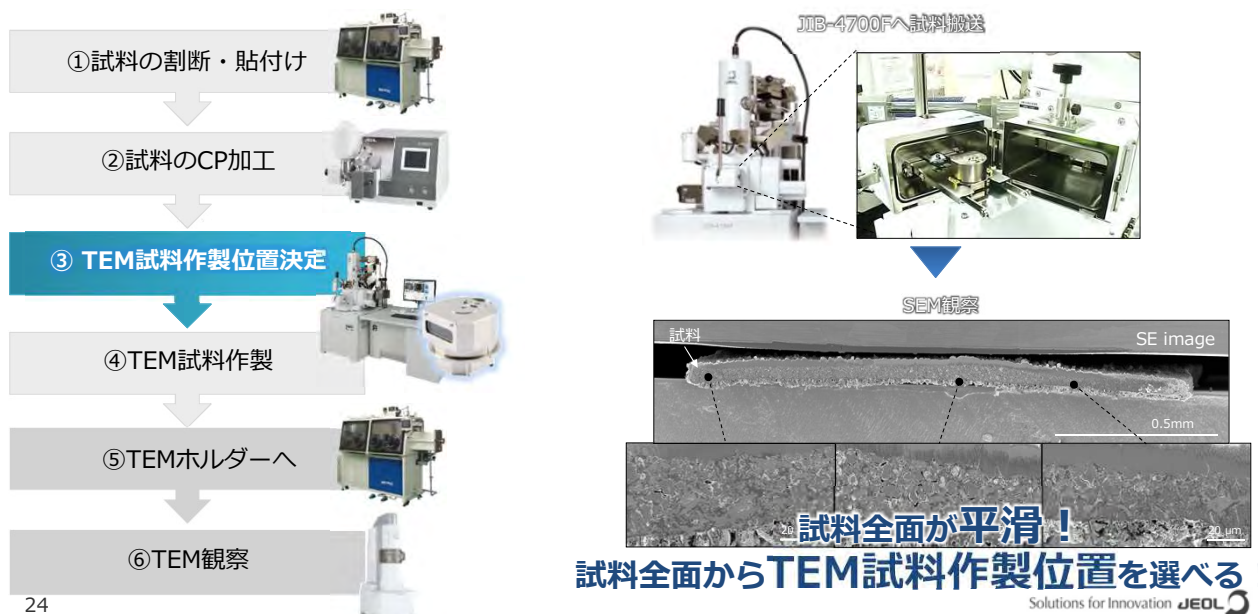
Solutions for Innovation JEOL

3-2. 試料作製から観察までの手順



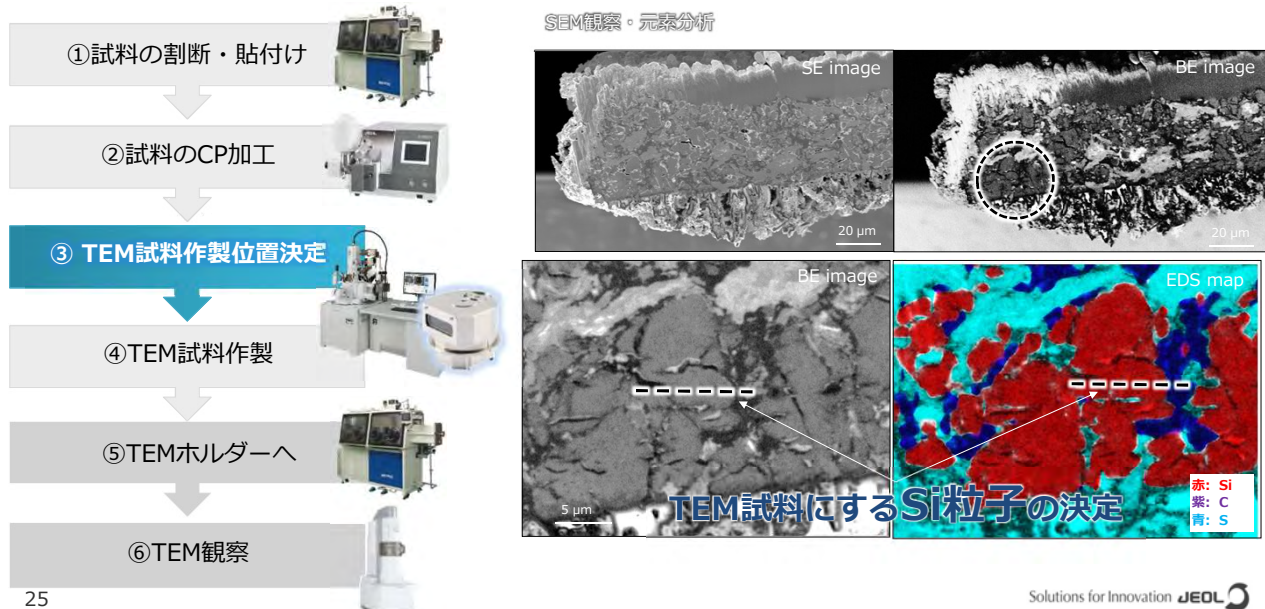
23

3-2. 試料作製から観察までの手順

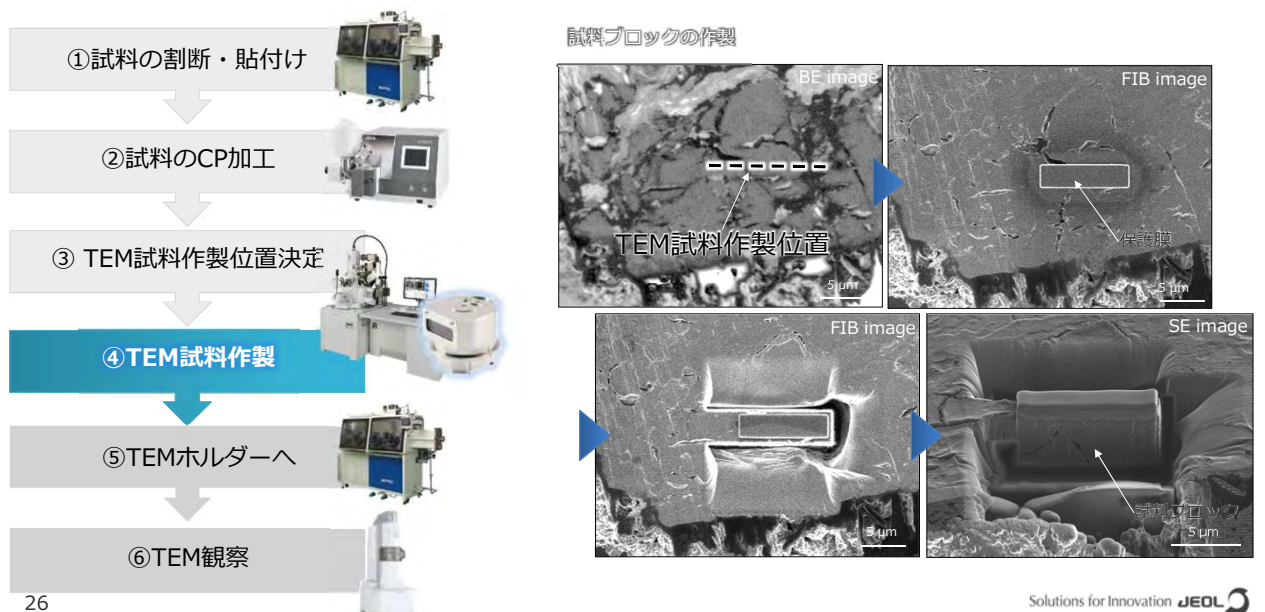


24

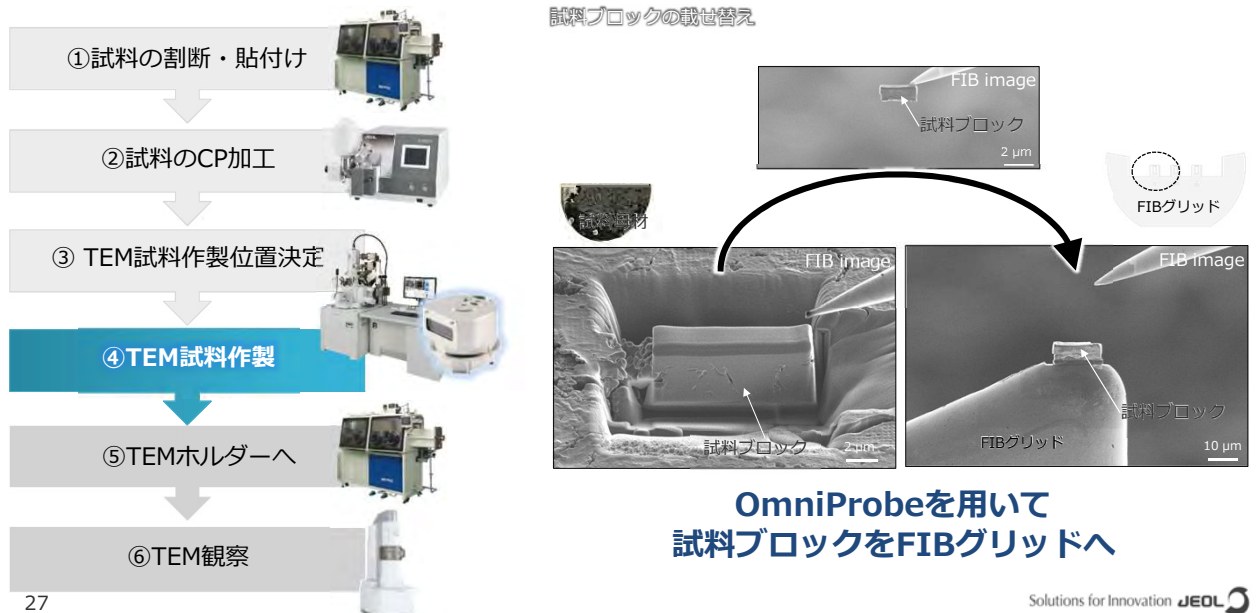
3-2. 試料作製から観察までの手順



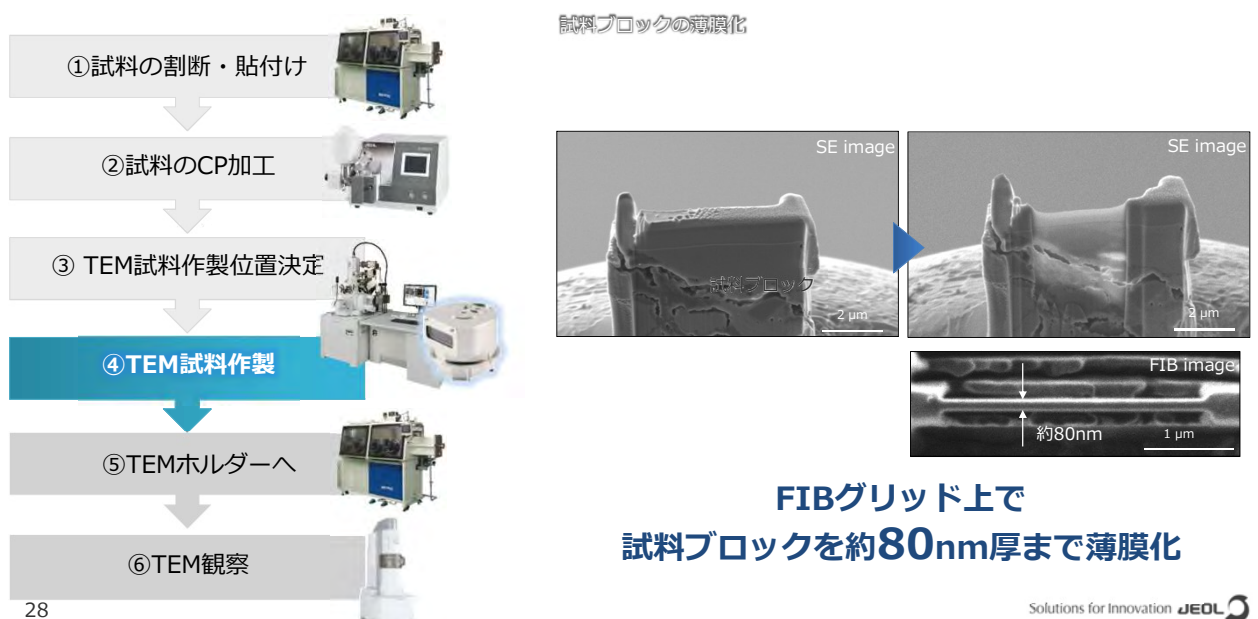
3-2. 試料作製から観察までの手順



3-2. 試料作製から観察までの手順



3-2. 試料作製から観察までの手順



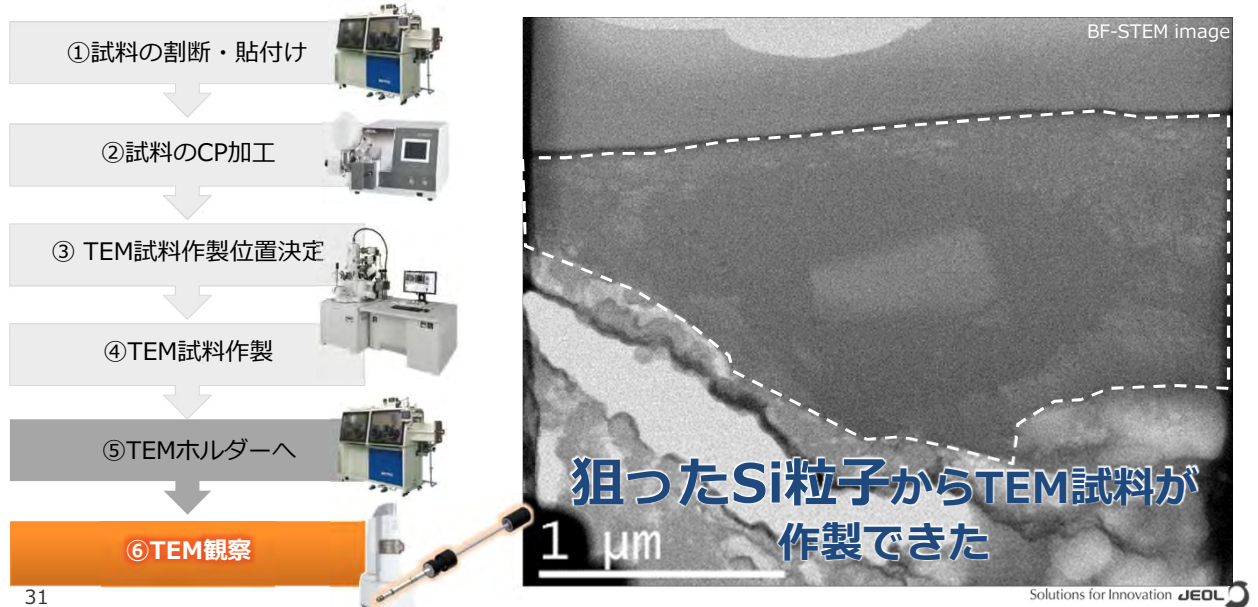
3-2. 試料作製から観察までの手順



3-2. 試料作製から観察までの手順

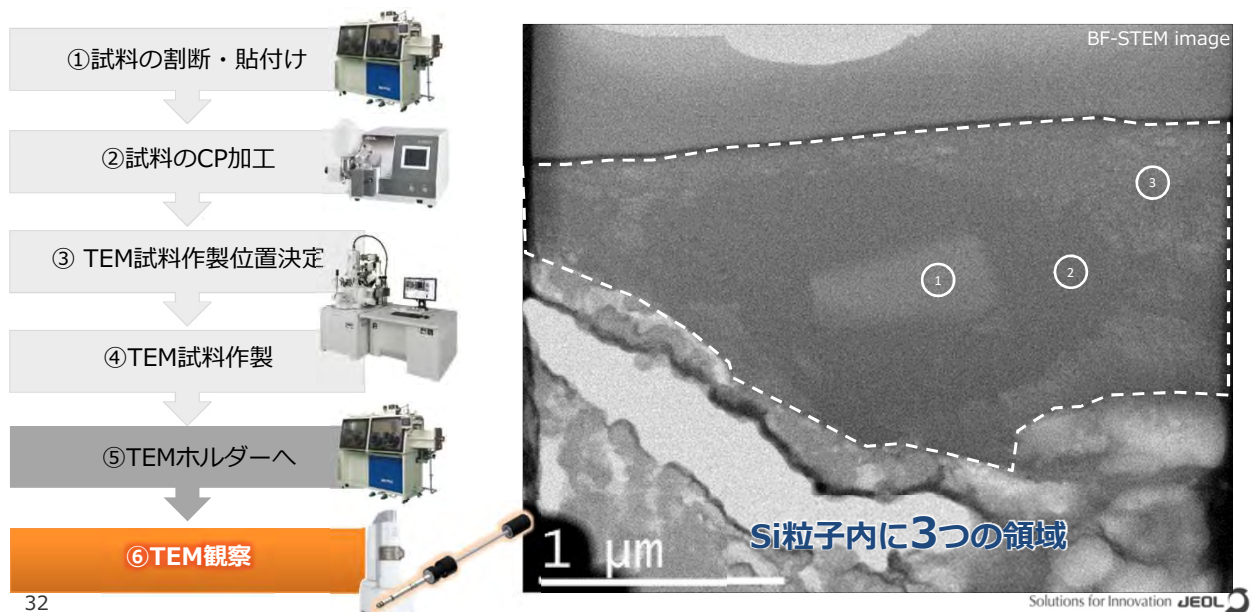


3-2. 試料作製から観察までの手順



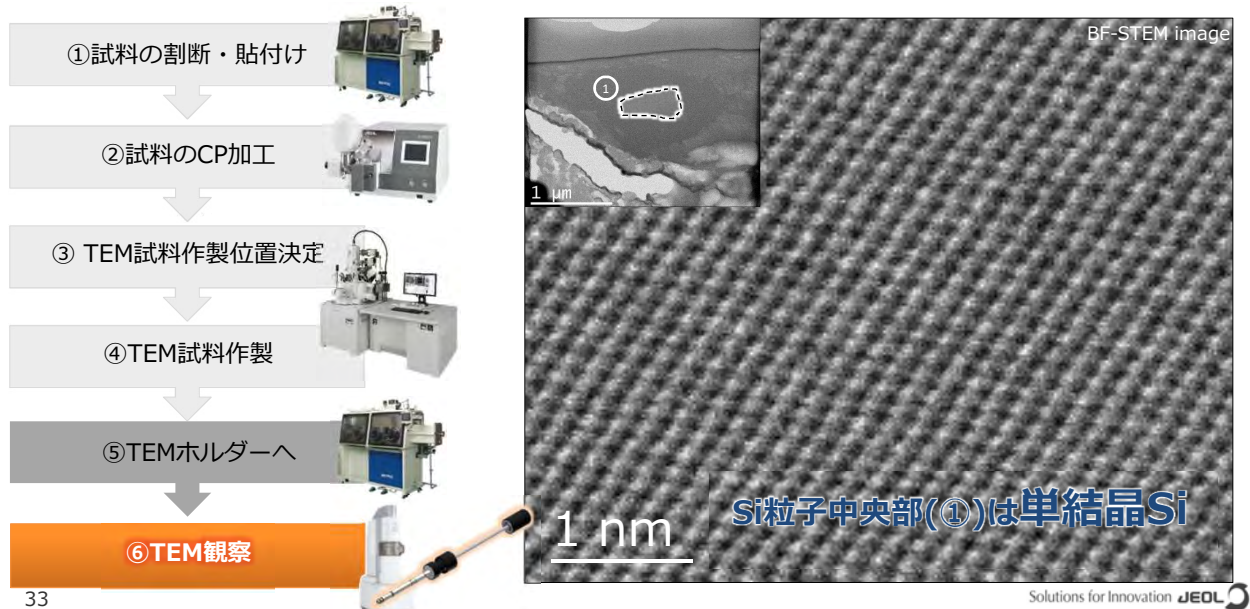
31

3-2. 試料作製から観察までの手順



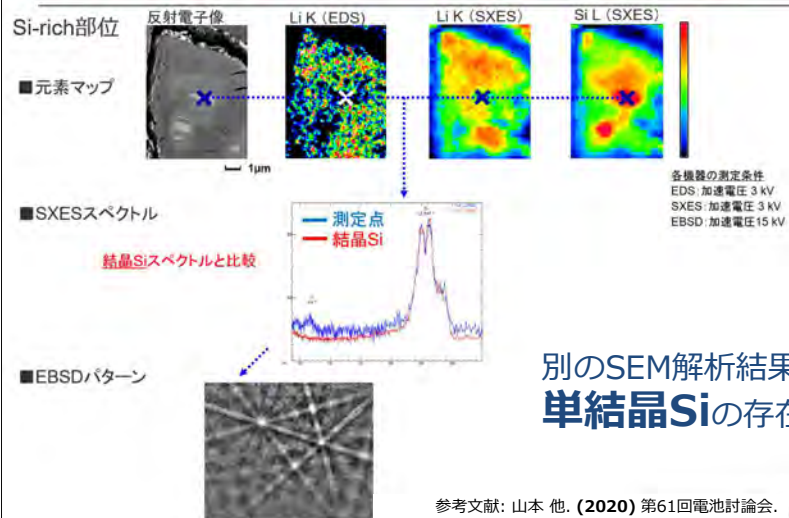
32

3-2. 試料作製から観察までの手順



33

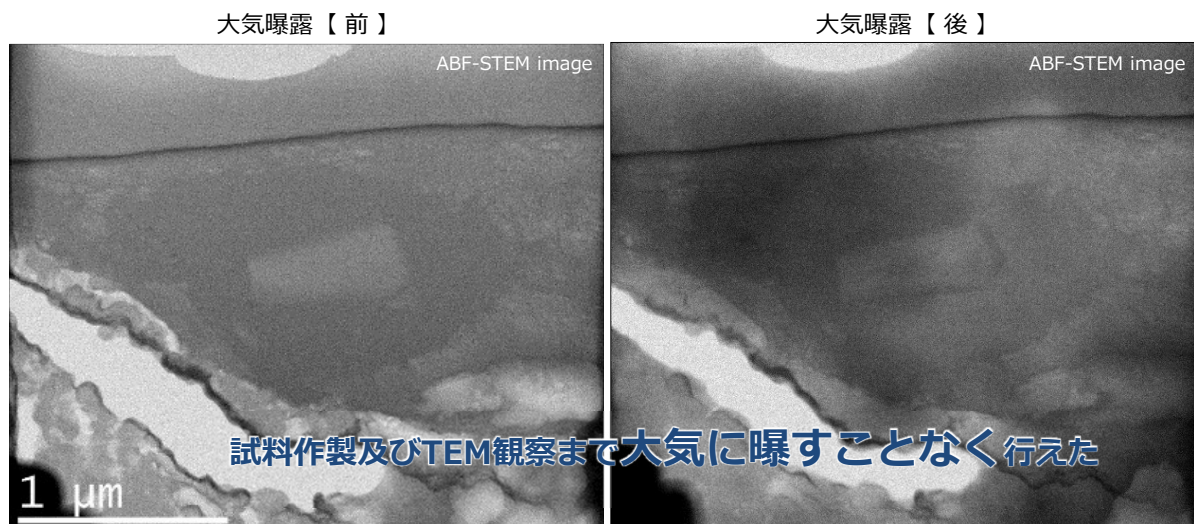
異なる明るさの領域を持つSi粒子断面 SXES分析結果



34

Solutions for Innovation JEOL

3-3. 大気非曝露効果の確認

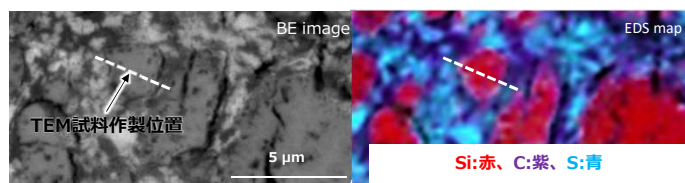


35

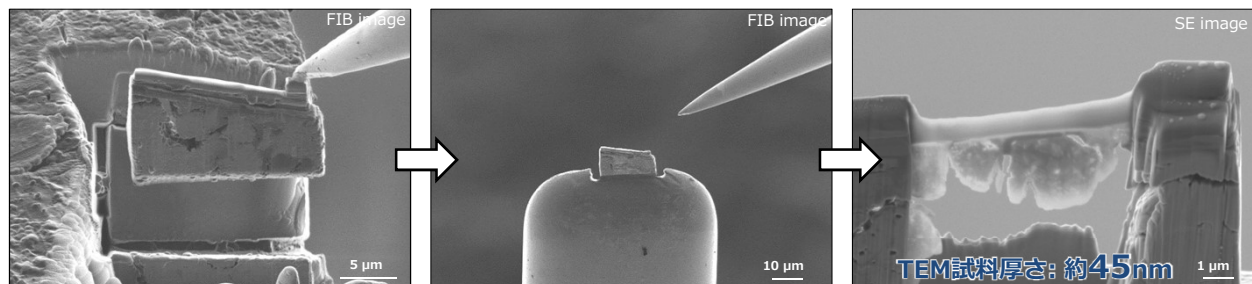
Solutions for Innovation JEOL

3-4. TEM解析例：高分解能STEM観察・EELS分析

TEM試料作製位置決定(CP加工断面)



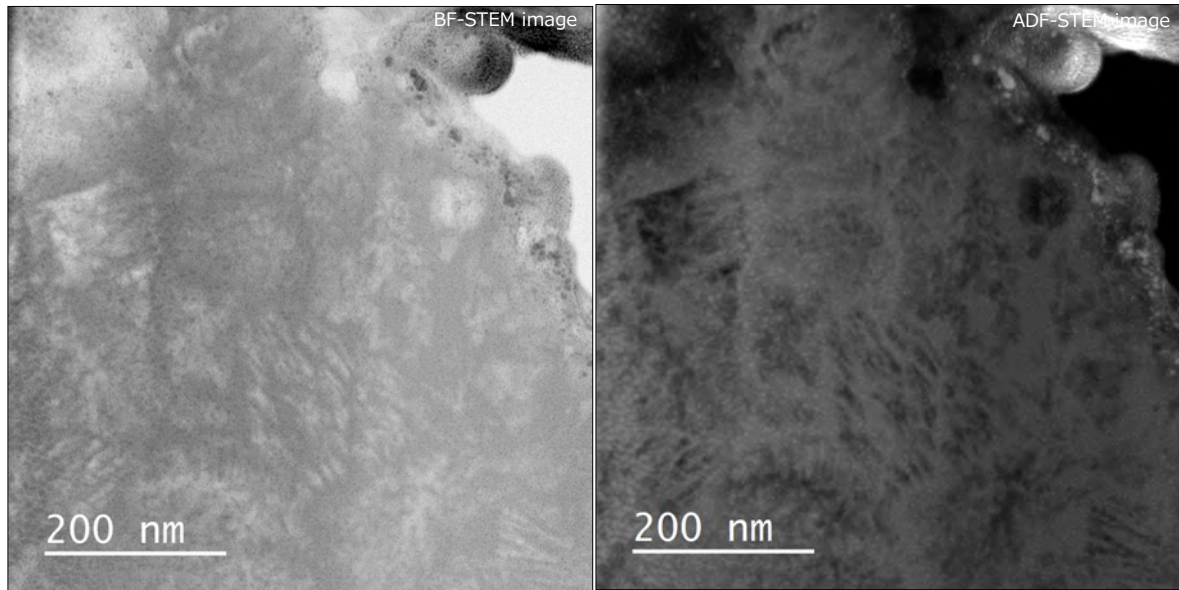
FIBによるTEM試料作製



36

Solutions for Innovation JEOL

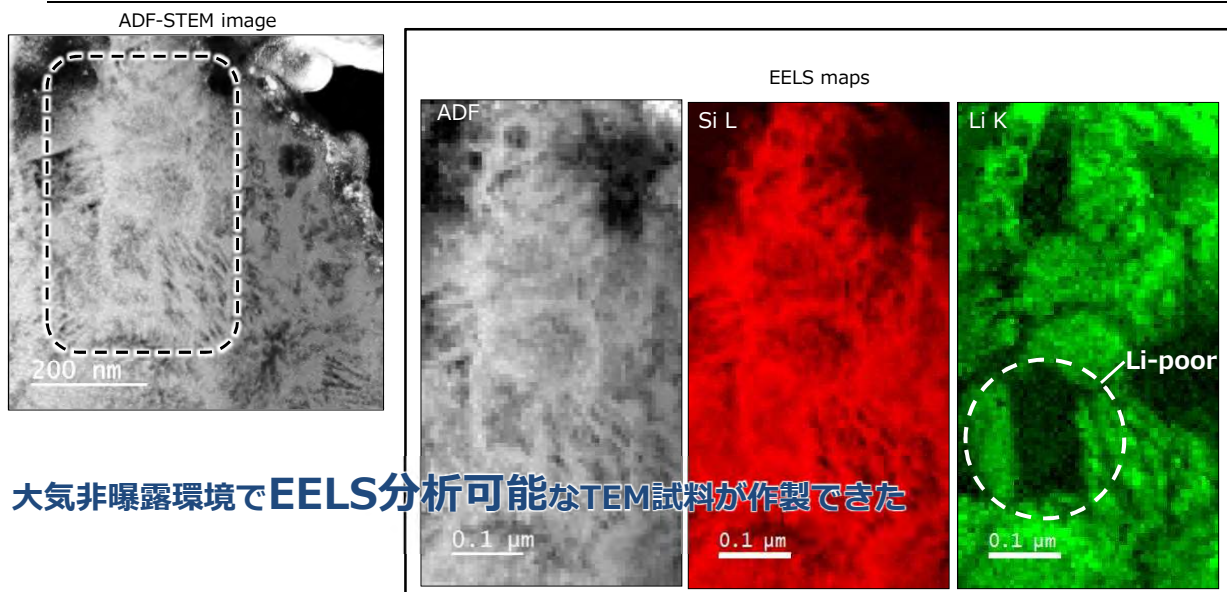
3-4. TEM解析例：高分解能STEM観察・EELS分析



37

Solutions for Innovation JEOL

3-4. TEM解析例：高分解能STEM観察・EELS分析



大気非曝露環境でEELS分析可能なTEM試料が作製できた

38

Solutions for Innovation JEOL

目次

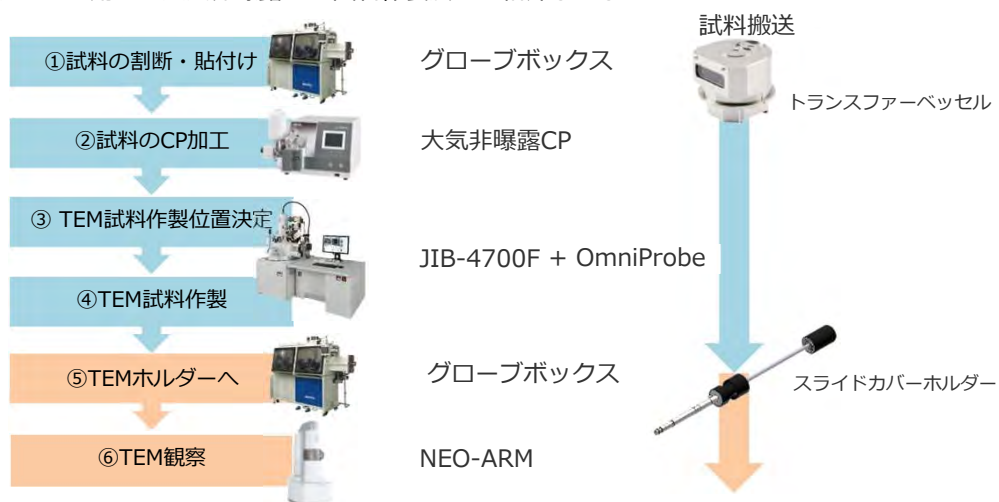
1. 電池の構造とTEM試料作製法
2. 電池材料のためのFIBによる高品質なTEM試料作製法
3. 実試料例のご紹介
4. まとめ

39

Solutions for Innovation JEOL

4. まとめ

- CP及びFIBを用いた大気非曝露TEM試料作製法をご紹介しました。



- CP加工面からTEM試料を作製することによりスムーズな試料搬送で、試料内部の特定箇所から高品質なTEM試料を作製することができます。

40

Solutions for Innovation JEOL