

Solutions for Innovation

# Solid-State Battery Note

## シリコン負極を観る

CP / FIB / SEM / SXES / EBSD / EDS / TEM / AES

## 固体電解質の物性評価

MS / NMR

## Operando 発生ガス評価

MS



# Solid-State Battery Note

## はじめに

電池は我々の生活において、携帯電話からパーソナルコンピューター、最近では自動車にまで用途が広がり生活に欠かせない動力源となりました。

2050年のカーボンニュートラル「温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする」の実現に向けて電気自動車（EV）へのシフトは世界中で急速に進んでいます。充電により繰り返し使用できる電池は自動車の動力源や大型定置用電源として研究開発が進み、これらの電池における性能・品質向上には各種の高性能な評価装置を連携した解析・評価が必要になっています。

日本電子ではマクロからナノスケールまでの幅広い視点で形態観察、表面分析、構造解析、化学分析に対応できるさまざまな分析装置を揃え、開発・研究、品質向上にお役立ち頂けるよう進めております。

本 Solid-state Battery Note は、豊橋技術科学大学 教授 松田厚範先生（電気・電子情報工学系）より試料提供を頂き、リチウムイオン電池（LIB）から進化する全固体電池の研究・開発へご参考となるようアプリケーションを主体に作成いたしました。皆様の研究・開発へのご参考になれば幸いです。

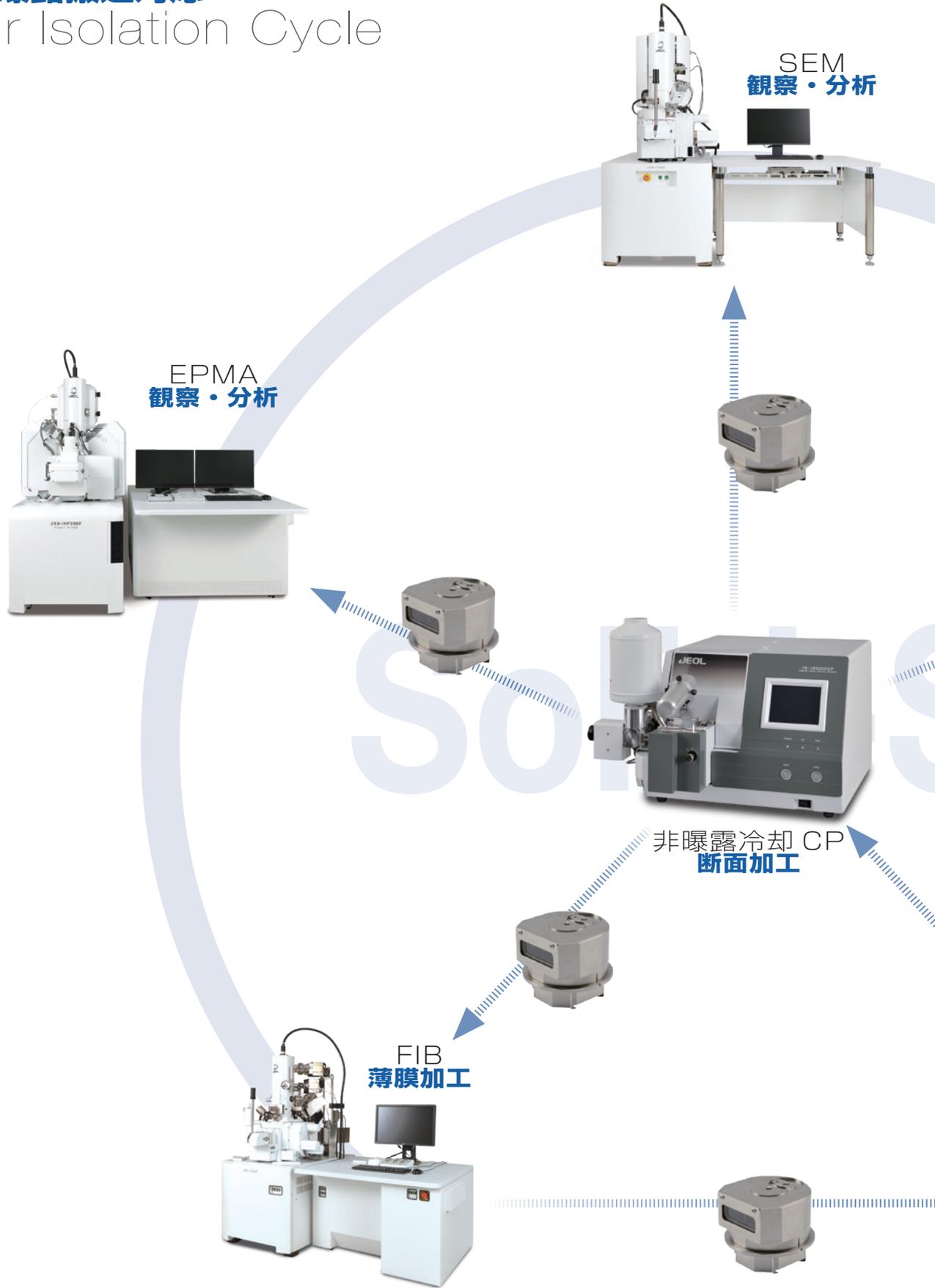
## INDEX

はじめに	P 1
装置の特長紹介	P 2
非曝露搬送対応	P 3-4
全固体電池とは	P 5
シリコン負極と固体電解質	P 6
電池作製プロセスと評価・分析機器	P 7
全固体電池の分析とツール	P 8
<hr/>	
1. シリコン負極を観る	
1-1. 試料作製	
・ CP による非曝露断面試料作製	P 9-10
・ FIB による非曝露薄膜試料作製	P 11-12
1-2. 構造解析	
・ 走査電子顕微鏡によるシリコン負極の構造解析	P 13-14
・ EDS 相分析	P 15-16
・ 透過電子顕微鏡によるシリコン負極の分析	P 17-18
・ 充電状態における負極層中リチウムの状態解析	P 19-22
<hr/>	
2. 固体電解質の物性評価	
2-1. 安全評価	
・ MS による発生ガス評価	P 23-24
2-2. イオンダイナミクス評価	
・ NMR 拡散測定と固体 NMR 緩和時間測定によるリチウムイオンダイナミクス評価	P 25-26
<hr/>	
3. Operando 発生ガス評価	
3-1. 発生ガス評価と安全評価	P 27-28
<hr/>	
おわりに	
全固体電池の分析項目と適応する当社の装置	P 29-30

## 装置の特長紹介

装置	特長・用途
 <p>蛍光 X 線分析装置 (XRF : X-ray Fluorescence Spectrometer)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 簡単な準備で迅速な平均組成評価</li> <li>・ ppm オーダーの高い定量精度</li> <li>・ 正極活物質などの生成物の高精度な組成比評価、不純物評価</li> </ul>
 <p>光電子分光装置 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 最表面の化学状態分析</li> <li>・ X 線照射による試料の低損傷</li> <li>・ 超高真空による酸化影響が極小</li> <li>・ Li の化学状態分析</li> <li>・ 正極・負極・固体電解質のマクロ的な化学状態分析</li> <li>・ 深さ方向分析による表面から内部への化学状態分析</li> </ul>
 <p>オージェマイクロプローブ (AES : Auger Electron Spectroscopy)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 最表面の化学状態分析</li> <li>・ XPS にくらべ局所領域の分析が可</li> <li>・ Li の化学状態分析</li> <li>・ 超高真空による酸化影響が極小</li> <li>・ 正極・負極の微小領域の化学状態分析</li> <li>・ 深さ方向分析による表面から内部への化学状態分析</li> </ul>
 <p>走査電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 形態の高分解能観察</li> <li>・ 多彩なアタッチメントが組み合わせ可 <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 元素分析 エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometer)</li> <li>・ 方位分析 (EBSD: Electron BackScatter Diffraction)</li> <li>・ 軟 X 線分光器 (SXES: Soft X-ray Emission Spectrometer)</li> </ul> </li> <li>・ 低加速電圧観察によりセパレーターなどの非導電性高分子材料の観察が可</li> </ul>
 <p>電子プローブマイクロアナライザー (EPMA : Electron Probe Micro Analyzer)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 形態観察</li> <li>・ 微小領域の微量元素定量分析</li> <li>・ 軟 X 線分光器 (SXES: Soft X-ray Emission Spectrometer)</li> <li>・ 正極活物質内の遷移金属の分析に応用</li> </ul>
 <p>透過電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 微小領域の形態観察</li> <li>・ 原子分解能像観察</li> <li>・ 高空間分解能元素分析</li> <li>・ 電子回折による結晶構造解析</li> <li>・ EELS による構造解析</li> </ul>
 <p>核磁気共鳴装置 (NMR : Nuclear Magnetic Resonance)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 構造解析</li> <li>・ 固体 NMR による正極・負極・固体電解質の構造解析・評価</li> <li>・ リチウム拡散係数評価による材料のイオン伝導率評価</li> </ul>
 <p>質量分析計 (MS : Mass Spectrometry)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 質量分析</li> <li>・ 電池内部からの発生ガス分析</li> <li>・ TG と組み合わせた熱挙動評価</li> <li>・ 充放電中のオペランド分析</li> </ul>
 <p>断面試料作製装置 冷却・非曝露 クロスセクションポリッシャー™ (CP : CROSS SECTION POLISHER™)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 断面試料作製装置</li> <li>・ SEM、EPMA、AES など表面観察・分析に向けた試料作製</li> <li>・ 非曝露に対応したホルダーで各装置との非曝露連携</li> </ul>
 <p>集束イオンビーム加工観察装置 (FIB : Focused Ion Beam)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 断面 SEM 試料、薄膜 TEM 試料の作製</li> <li>・ SIM 像、SEM 像の観察</li> <li>・ トランスファーベッセルを用いた非曝露試料作製</li> </ul>
 <p>エネルギー分散型 X 線分析器 (EDS : Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 半導体検出器により X 線エネルギーを分光する装置</li> <li>・ 簡単・迅速な微小領域・多元素同時の元素分析 (分析可能元素: Be ~ U)</li> <li>・ 観察中の自動元素分析機能 (Live Analysis, Live MAP)</li> <li>・ マップデータの注目データ範囲をタイムシフトで可視化 (プレイバック機能)</li> <li>・ 相分離機能による構造解析</li> <li>・ TEM・SEM・FIB・EPMA など幅広い分析機器に装着可能</li> </ul>

# 非曝露搬送対応 Air Isolation Cycle





AES  
観察・分析



XPS  
観察・分析

# State Battery



TEM  
観察



グローブボックス



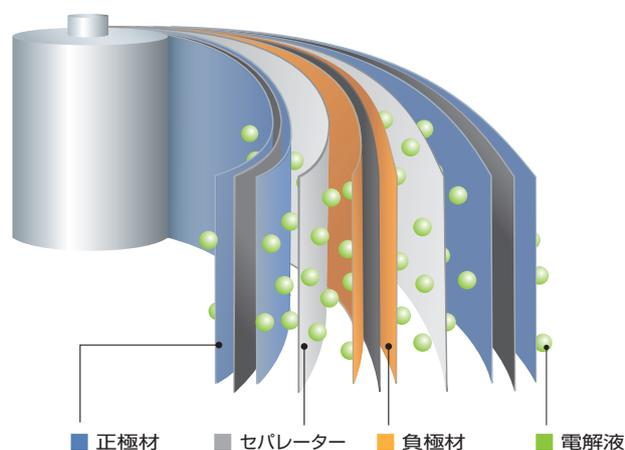
# 全固体電池とは

## 全固体電池とは

現在普及している携帯電話などのモバイルバッテリーにはリチウムイオン電池（LIB）が使用されています。LIBは正極と負極の間でリチウムイオンを往来させて充電・放電を行う電池です。正極と負極の間には短絡を防止する高分子材料のセパレーターがあり、イオンの伝導には有機溶媒の電解液が使用されます。

全固体電池はLIBと同様にリチウムイオンを利用して充電と放電を行います。正極と負極の間に位置するセパレーター・電解液の代わりに固体材料の電解質が使用されています。固体電解質に置き換えられると電解液による発煙・発火のリスクが抑えられ、電気自動車の電源や大型定置用電源としての用途が広がります。近年では電気自動車（EV）の普及によりリチウム系の二次電池が使用されていますが、現行のLIBは利用時の安全性や航続距離、充電時間に課題があります。全固体電池はその安全性とともに高いエネルギー密度を有し、長寿命化も期待されるため次世代電池として期待度は大きく、自動車メーカーや電機メーカーなどで実用化に向けて開発が進められています。

## リチウムイオン電池（LIB）の構成



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。

正極はリチウムを含む酸化物の化合物が活物質として用いられ、導電助剤としてカーボン材料、それらを繋ぐ高分子の結着材とを混練して作製されています。

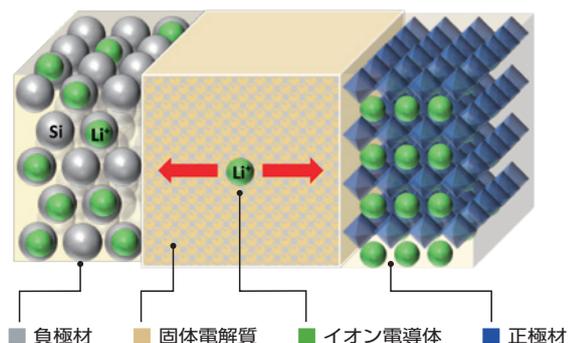
負極にはリチウムをインターカレーションできるグラファイト状のカーボンが用いられ、正極と同様に結着材と混練して作製されています。

セパレーターは細孔を有する多孔質高分子が主に用いられます。発熱により細孔が閉じる機能も有し、正極負極の接触による短絡を防止しています。

電解液はリチウムを含む電解質を有機溶媒で溶解して作製されています。

各材料は大気に曝露すると変質してしまう反応性の高いリチウムを使用しているため、非曝露下での製造が必須となります。また、各材料の分析も非曝露下で前処理・観察・分析が必要になるため、P.3-4 に示しました非曝露が対応できる装置や連携するシステムが有効となります。

## 全固体電池の構成



全固体電池の構造は左図の様に構成されています。

全固体電池は、正極と負極の間に高分子材料のセパレーターとイオン伝導を行う電解液の替りにイオンを伝導する固体電解質を用います。

正極はLIB同様にリチウムを含む酸化物・導電助剤が用いられますが、固体電解質も混練して作製されることがあります。負極はLIBで主に使用されていたカーボン以外に最近ではシリコン材料が注目され、カーボンの10倍近いリチウムの導入が見込まれ研究が進んでいます。

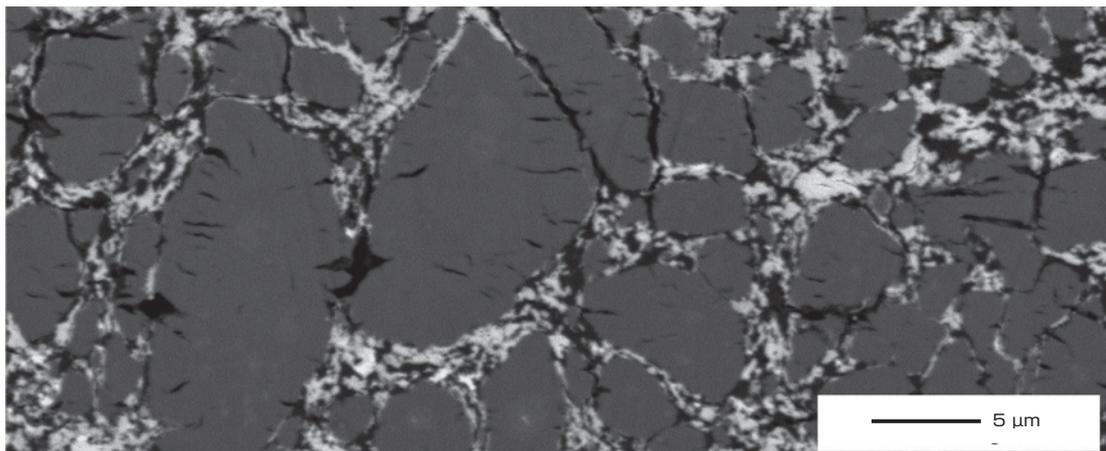
# シリコン負極と固体電解質

## シリコン負極

充放電が行える二次電池では充電によってLiをより多く蓄えることのできる負極材料が望まれます。LIBでは主に炭素材料（黒鉛）を使用しており、その理論容量は372 mAh/gです。シリコン負極は黒鉛と比較して重量比で約10倍の4200mAh/gの理論容量があるため容量増加が期待できます。また、比較的低い動作電位と天然資源が豊富なことから注目されている材料です。

一方で充電時にシリコンの体積が3倍に膨張するため、LIBにおける利用では寿命が短くなる課題があります。理論容量の低下とのトレードオフで炭素材料と複合体として使用する方法などが提案されています。

全固体電池ではナノ粒子シリコンを使用する方法により容量と寿命の向上が検討されています。



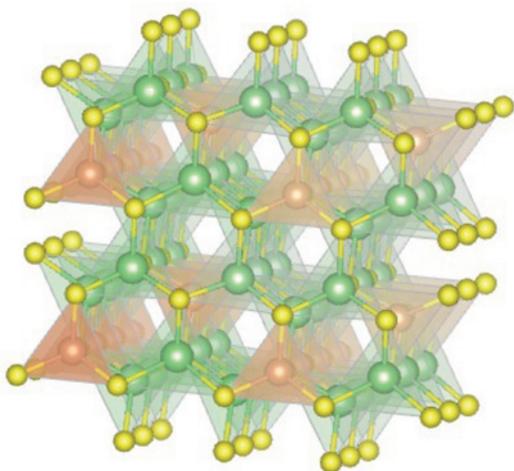
シリコン負極複合体のSEM反射電子像：充電後シリコン粒子（グレー）と固体電解質（白色）およびカーボン（黒色）

## 固体電解質

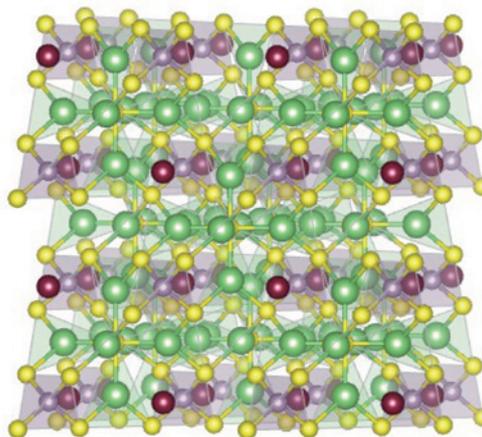
固体電解質は、正極 - 負極間でリチウムイオンを運ぶ電解液と短絡を防止するセパレーターの機能を併せ持ちます。固体でありながら高いイオン伝導率と電気化学的に安定性のある広い電位窓をもつ材料です。また、電解液に比べリチウムイオン以外のアニオンが関与しないため副反応が生じにくく電池の長寿命化も期待されています。現在は酸化物系と硫化物系の2種類の研究が進められています。酸化物系は硫化物系に比べイオン伝導率が低いですが大気に安定な特長があり、硫化物系は硫化水素の発生など有毒ガス発生の懸念を有しますが柔らかく界面抵抗を抑えられる材料のため有望視されています。

硫化物系固体電解質では、リチウムイオン伝導体である酸化物系のLISICON (Lithium Super Ionic Conductor) と呼ばれる物質群の酸素を硫黄に置き換えた Thio-LISICON は一つの応用材料ですが、その他にも様々な物質が検討されています。

本ノートでは高いイオン伝導率を持つ硫化物系の固体電解質にイオン伝導度の向上が期待されるヨウ素を含有させた硫化物系固体電解質  $3\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$  (LPSI) について分析事例を紹介しています。



Thio-LISICON 型固体電解質  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$



アルジロダイト型固体電解質  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

# 電池作製プロセスと評価・分析機器

## 各材料開発・製造

- ・ 正極活物質
- ・ 負極活物質
- ・ 固体電解質
- ・ 結着材
- ・ 導電助剤



## 電極製造

- ・ 正極（複合体）
- ・ 負極（複合体）
- ・ 固体電解質



## 電池作製



## 評価内容

形状・組成・物性・構造

膜厚・材料分散・空隙率

電気特性・構造・安全評価

正極材料 / 負極材料 / 電解質 / 結着材	
● 形態・大きさ	
マイクロ～ミリメートルオーダー	SEM
サブマイクロ～ナノメートル	TEM
3次元による～1ミクロンの評価	XCT, TEM
● 組成	
固体 ppb レベルの測定	XRF, LA-ICP-MS
溶解測定	イオンクロマト, ICP-MS
● 表面分析	
ミリオオーダーで平均評価	XPS
数十ナノメートルの局所評価	オージェマイクロプローブ (AES)
● 構造解析	
結晶構造の確認・結晶性の評価	XRD
温度変化確認	TG-DTA, SEM, TEM, EPMA, ESR
結合状態の評価	Raman, NMR, XPS, TEM-EELS, SEM-SXES, AES, EPMA-SXES
リチウム拡散係数 (各材料)	NMR
化学状態評価	TEM-EELS, SXES, Raman, AES, XPS
結着材 (SBR) 評価	TG-MS (負イオン測定)
● 物性分析	
比表面積	ガス吸着法
ゼータ電位	光散乱
イオン伝導率	交流インピーダンス法
電子伝導率	直流法
電位領域確認	サイクリックボルタンメトリー
固体電解質の発生ガス評価	TG-MS
<b>電極</b>	
膜厚評価	SEM
分散性評価	SEM-EDS, Raman, AFM-IR, XCT
空隙評価	ガス吸着法, 水銀圧入法, XCT
<b>アッセンブル後の電池評価</b>	
充放電容量	電気特性評価
繰り返し特性	電気特性評価
充放電レート特性	電気特性評価
アッセンブル後の形態	SEM, TEM, AES, EPMA, XCT
充放電中の構造変化	XRD, SEM
充放電後の粒界構造・組成	インピーダンス測定法, SEM, TEM, AES, EPMA
混練材料の分散評価	SEM-EDS, Raman, AFM-IR, TEM, AES, EPMA, XCT
リチウム拡散係数	GITT 法, 電流パルス緩和法, 交流インピーダンス法
電位領域確認	サイクリックボルタンメトリー
安全評価・Operand 発生ガス評価	MS

\*EPMA : Electron Probe Micro Analyzer

# 全固体電池の分析とツール

## 全固体電池の観察・分析に必要な事項

正極 / 負極 / 固体電解質のアッセンブル済みの電池は動作前後における構成材料の評価も重要視されています。電子顕微鏡における観察・分析では電池を解体する必要がありますが、多くの材料情報が得られるのが特長です。硫化物系固体電解質を用いた電池はリチウムや硫黄が含有するため、材料変質を抑えるために非曝露下で取り扱う必要があります。観察用の加工や観察まで非曝露で搬送する必要があるため、当社の製品では観察・分析装置と加工装置も含めて非曝露で搬送できるように対応しています。

## 本ノートの実験事例

本ノートでは実験用のコイン型電池を取り出し、シリコン負極・固体電解質の電子顕微鏡観察は非曝露下で断面加工・観察・分析を進めています。NMR における分析はコイン型電池から各層を非曝露下で剥離抽出して行いました。

シリコン負極	加工・観察・分析装置
断面観察用 非曝露断面・薄膜加工	CP, FIB
充電時のシリコン状態・粒子内のリチウム分布評価	SEM-SXES/EDS, TEM-EELS, AES
負極電極の相分離評価	EDS
固体電解質	加工・観察・分析装置
発生ガス評価と安全評価	MS (TG-MS)
リチウムイオンのダイナミクス評価	NMR

## 非曝露搬送システムとツール

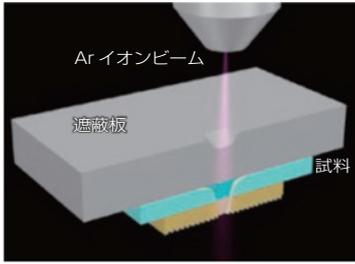
本ノートではシリコン負極・固体電解質をターゲットに分析を行っています。反応性の高いリチウムや硫黄が含まれるため、大気中の酸素や水分との反応を極力抑えて分析する必要があります。日本電子の装置では P.3,4 で示す大気非曝露の環境で加工から観察・分析ができるシステムを構築しています。

P.2 に示す装置の特長から材料の評価目的にあった装置と非曝露ツールを組み合わせることで観察・分析ができます。下図に各装置に用いる非曝露ツールをご紹介します。



## 1-1

### 試料作製 CP による非曝露断面試料作製



#### クロスセクションポリッシャ™ : CP

アルゴンイオンビームを用いた断面試料作製装置です。試料を遮蔽板から突出させ、突出部分にアルゴンイオンビームを照射しエッチングすることで断面が加工できます。対象材料は幅広く、柔らかい材料、硬い材料、複合材料、高分子材料などです。大気非曝露冷却 CP では、大気非曝露環境下での試料搬送や試料を冷却保持して断面加工することも可能です。試料のホルダーセットは、グローブボックス内でも容易に行えます。

#### ■ 割断面と CP 加工断面の比較

Fig.1 は、全固体電池の割断面と CP 加工断面の SEM 像です。割断面は、凹凸のある断面です。それに対して、CP 加工断面は平滑な断面で、シリコン負極と固体電解質の界面やシリコン負極、固体電解質内部の材料由来のコントラスト差が明瞭に観察できます。

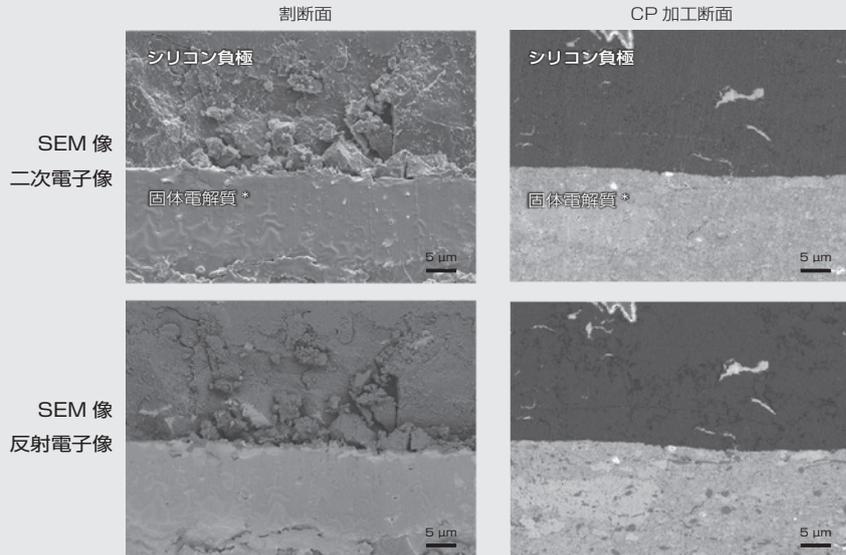


Fig.1 全固体電池シリコン負極材 (充電) の割断面と CP 加工断面

#### ■ 大気非曝露の効果

電池材料では、大気と反応しやすいため、大気から Fig.2 は、CP 加工断面の大気非曝露前後の SEM 像です。大気曝露後では、大気と反応して変質していること

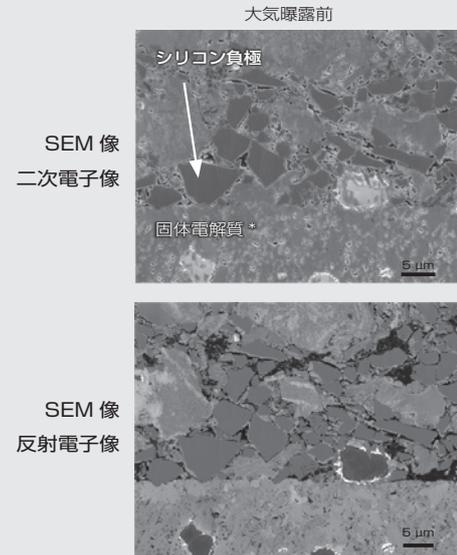


Fig.2 CP 加工断面 全固体電池シリコン負

#### ■ 試料作製フロー

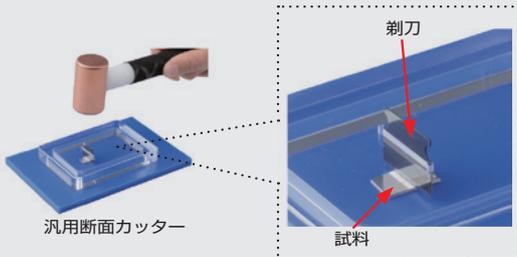


グローブボックス

トランスファーベッセル  
による搬送



##### ① 試料カット

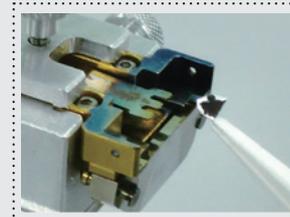


試料は、汎用断面カッターを用いて容易にカットできます。セラミックスナイフにも対応しております。



試料をカットした状態

##### ② 試料のホルダーセット



試料固定は、クリップのような挟み込み式です。

##### ③ ベースとキャップで密閉





### ■ CP 冷却加工の効果

CP では、試料を冷却保持して加工することも可能です。冷却加工することで、加工中に発生する熱を抑制する効果があります。熱に弱い材料や熱によって変質が懸念される材料の加工に有効です。Fig.3 は、冷却加工効果の一例として Sn-Pb はんだの常温加工断面と冷却加工断面の SEM の反射電子像を示します。常温加工では熱ダメージによって Sn と Pb の界面に隙間が確認されます。それに対して冷却加工では、熱ダメージを抑制することで隙間の無い断面が得られています。

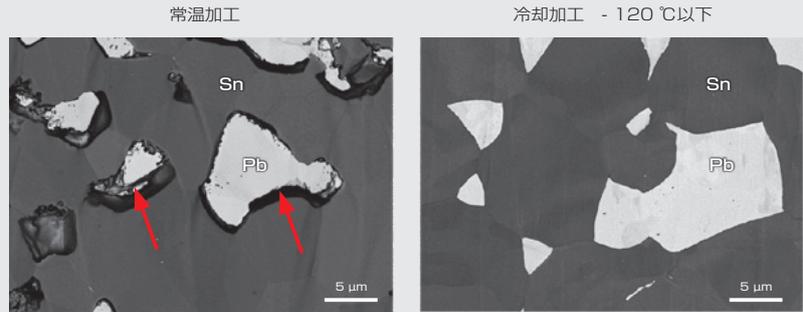


Fig.3 CP 加工断面 Sn-Pb はんだの常温加工と冷却加工

Fig.4 は、大気非曝露環境下で冷却加工した全固体電池の CP 加工断面の SEM の反射電子像です。左の画像からは、数 100 nm サイズのナノシリコン負極材が観察できます。右の画像からは、固体電解質の組成差が確認できます。

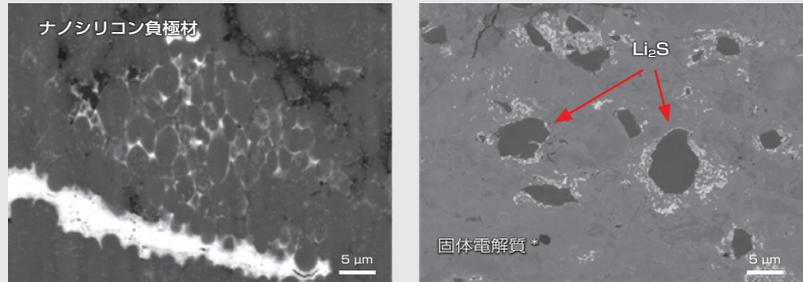


Fig.4 CP 加工断面 全固体電池 (充電) のナノシリコン負極材と固体電解質\*

遮断して試料を搬送する必要があります。  
Fig.2 の試料は、硫化物を含有する Si 負極材です。  
が分かります (画像中の赤丸部分)。

大気曝露後 (曝露時間: 15 秒間)

極材 (未充電) の大気曝露前後

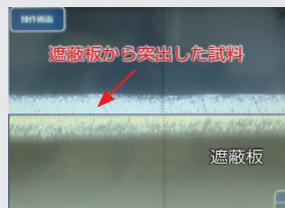
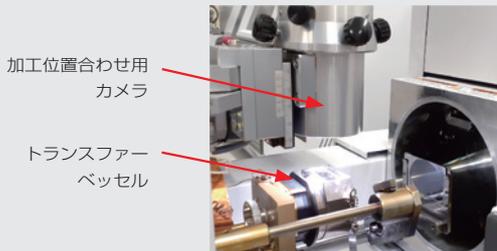
### CP による断面加工

### トランスファーベッセル による搬送

各々の装置へ

#### CP 加工箇所の確認

加工箇所は、キャップの窓から、CP 加工位置合わせ用カメラから確認できます。カメラの画像は CP のモニターに表示されます。



CP モニター上に表示された加工箇所

#### CP 加工断面の確認

CP の内部に挿入されているカメラから加工断面を確認できます。カメラの画像は、CP モニターに表示され、加工中リアルタイムで確認できます。



固体電解質 \*.....硫化物系固体電解質 3Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-LiI (LPSI)

## 1-1

### 試料作製 FIB による非曝露薄膜試料作製

#### ■ 試料作製フロー

電池材料の多くは大気成分と反応しやすいため、試料作製から観察までの一連の作業を大気から遮断して行う必要があります。Fig. 1 に CP 及び FIB-SEM を用いた大気非曝露 TEM 試料作製法のフローを示します。装置間の試料搬送にトランスファーベッセル及びスライドカバーホルダーを使用し、FIB による TEM 試料作製プロセスでは試料室内マニピュレータを使用しています。試料を CP から FIB-SEM へ直接搬

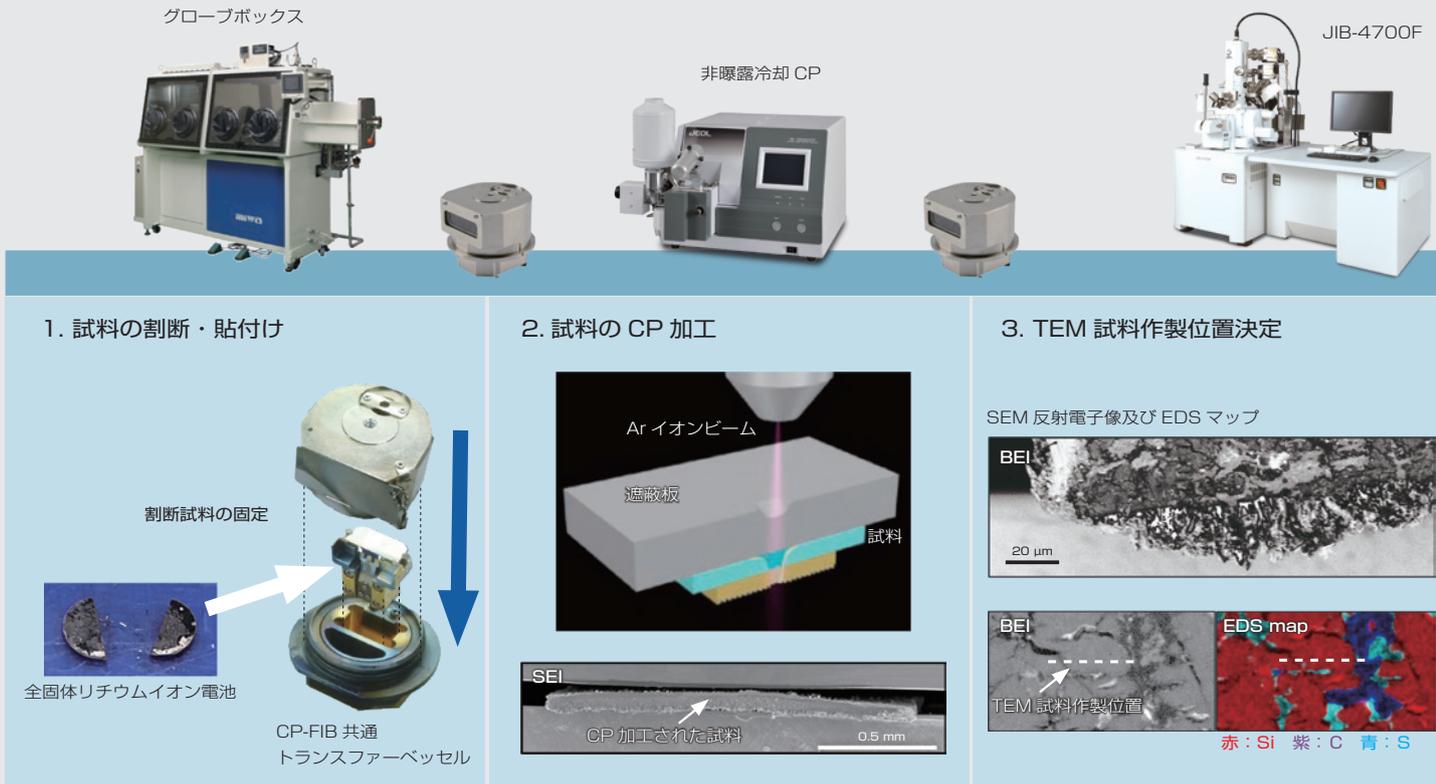


Fig. 1 CP 及び FIB-SEM を用いた大気非曝露 TEM 試料作製法のフロー

#### 使用装置と特長

##### 【使用装置】

FIB-SEM : 複合ビーム加工観察装置 JIB-4700F  
 マニピュレータ: 試料室内マニピュレータ OmniProbe (OXFORD Instruments 社製)  
 EDS : エネルギー分散型 X 線分析装置  
 Ultim Max 170 (OXFORD Instruments 社製)

##### 【特長】

FIB は主に SEM/TEM の試料作製や微細加工に使用されます。FIB は観察と加工が行える装置のため、断面や薄膜を作製したい箇所を高倍率で観察し、目的箇所を正確に狙って加工することができます。

JIB-4700F は一つのチャンパーに SEM 鏡筒と FIB 鏡筒を兼ね備えた FIB-SEM で、FIB で加工した面をステージ動作無しに SEM 観察することができ、FIB 加工中にも SEM で加工の様子をモニタリングすることができます。

さらに JIB-4700F に OmniProbe を取り付けることで、JIB-4700F のチャンパー内で SEM 像及び FIB 像を見ながらのプロービング操作が可能となります。大気に曝すことなく、FIB で作製した試料母材上の試料ブロックを FIB グリッドに載せ替えることができます。

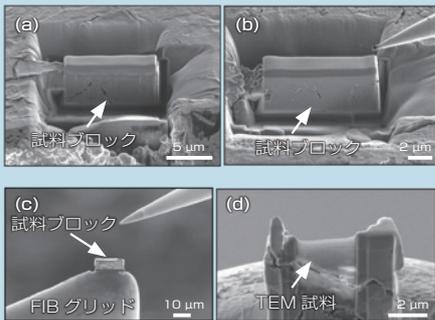


送ができるため試料内部が平滑に露出した CP 断面を非曝露下でスムーズに SEM で詳細に解析することができ、またそのまま SEM 解析した同一領域から TEM 試料を作製することができます。最後に、グローブボックス内で TEM 試料が載った FIB グリッド (半月状の TEM グリッド) を CP-FIB 共通トランスファーベッセルからスライドカバーホルダーに載せ替え、TEM へ搬送し TEM 解析まで一連の作業で行えます。

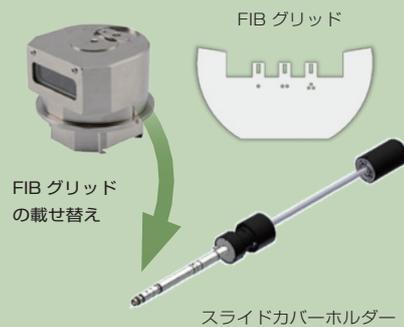


#### 4. TEM 試料作製

試料ブロックの作製 (a)、  
 FIB グリッドへの載せ換え (b)-(c) 及び薄片化加工 (d)

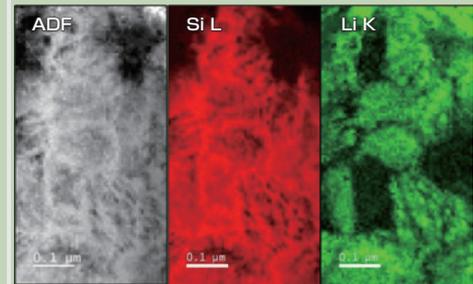


#### 5. TEM ホルダーへ



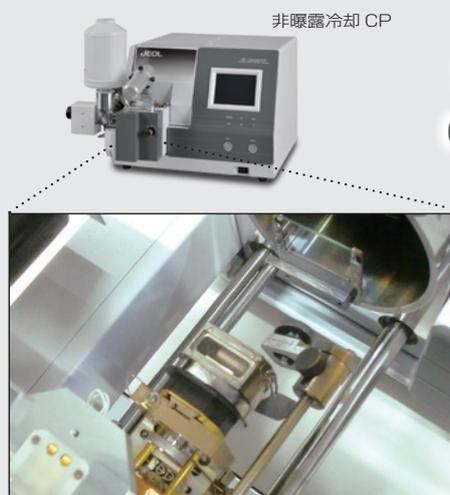
#### 6. TEM 観察

ADF-STEM 像及び EELS マップ



#### ■ 非曝露対応

トランスファーベッセルは、取付け・取外し可能なキャップを持ち、試料を大気に曝露させない機構を持っている試料ホルダーです。CP-FIB 共通トランスファーベッセルは、弊社の非曝露冷却 CP と JIB-4700F と互換性があるので、CP 加工した試料を JIB-4700F へ直接搬送することができます (Fig.2)、大気非曝露下で CP 加工面の SEM 観察及び FIB 加工を行うことができます。



試料の非曝露搬送が  
 CP-FIB 装置間で可能



Direct!

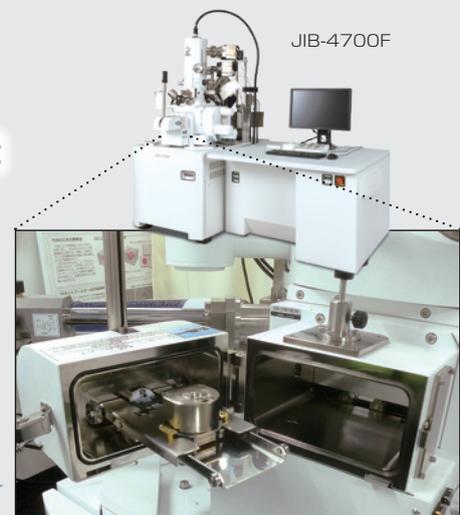


Fig.2 CP-FIB 共通トランスファーベッセルと各装置への搬送例

## 1-2 構造解析 走査電子顕微鏡によるシリコン負極の構造解析

### 目的

全固体電池への応用が期待されているシリコン負極について、走査電子顕微鏡を用いて充電状態における結晶状態や物性評価を行います。

### 内容

全固体電池への応用が期待されているシリコン負極ですが、充電後は Li が導入されているため、非曝露での搬送が必須となります。充電に伴い、Li 導入による結晶状態や、物性がどのように変化したのか SEM 反射電子像観察、EDS、EBSD や SXES などの複数の観察、分析手法を行った結果を紹介します。



### 使用装置と特長

#### 【使用装置】

SEM : JSM-IT800 <HL/SHL>

EDS : JED-2300, Ultim Extreme  
(OXFORD Instruments 社製)

SXES: SS-94000SXES(SXES-LR)

EBSD :Symmetry (OXFORD Instruments 社製)

#### 【特長】

JSM-IT800 は、高分解能観察を実現するための "インレンズショットキー Plus 電界放出形電子銃" と次世代型電子光学制御システム "Neo Engine"、使いやすさを追求した GUI "SEM Center" を共通のプラットフォームとしています。ユーザーの目的に応じて対物レンズを選択でき、HLバージョンとSHLバージョン (SHLsバージョン含む) は、汎用性の高いアウトレンズから発展した電磁場重量型対物レンズを搭載しています。鉄鋼材料からナノ材料までさまざまな試料の高分解能観察が可能です。SXES や EBSD と組み合わせることで化学状態や結晶状態の分析を行うことができます。

### 使用装置による観察、分析手法の紹介

- SEM 試料に照射された電子線により励起された二次電子や反射電子を利用した観察手法です。 → 試料の形状や組成分布、結晶方位によるコントラストの観察等ができます。
- EDS 電子線との相互作用により発生する特性 X 線を検出し、試料の構成元素の分布測定、定性、定量分析を簡便に行う分析方法です。 → 試料中の元素の定性、定量分析に使用します。ウィンドウレス EDS では金属 Li の検出が可能です。
- SXES 電子線との相互作用により発生する軟 X 線領域 (2 keV 以下の極めて低エネルギーの X 線) の特性 X 線を、回折格子によって分光し、化学状態を反映したスペクトルを得る高エネルギー分解能 X 線分光法です。 → 試料中の元素の化学状態の分析に使用します。SXES-LR では金属リチウムの検出とその状態分析が行えます。
- EBSD 水平面に対して大きく傾斜させた (約 70°) バルク結晶試料に電子線を照射し、試料から発生する後方散乱回折パターンから、電子線照射点の結晶方位を測定する分析方法です。 → 試料の結晶方位や結晶粒径の解析等に使用します。

## ■ 充電率 90% シリコン負極層断面の観察および分析

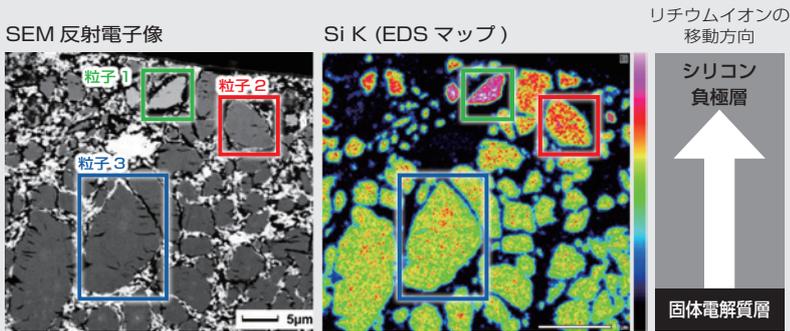


Fig.1. SEM 反射電子像と EDS による Si 元素マップ

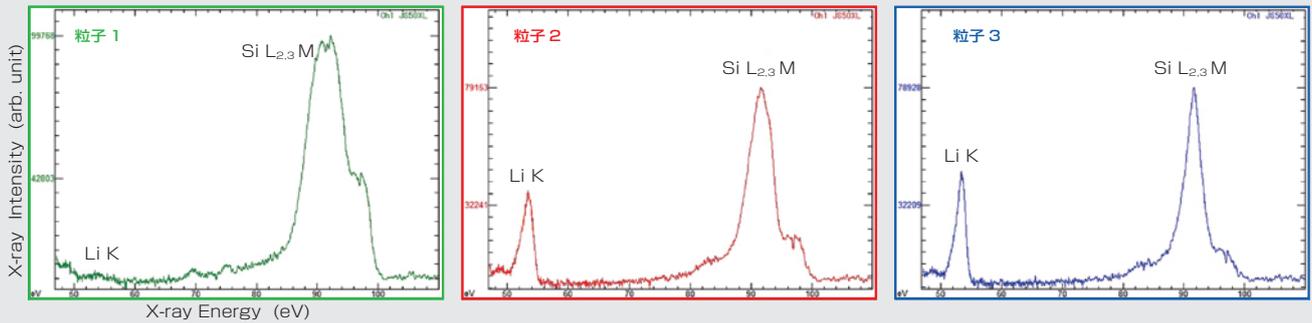


Fig.2. 各粒子で得られた SXES スペクトル

SEM 反射電子像により、Si 粒子間・電極内位置で異なるコントラストが観察され、EDS 元素分析の Si K 強度の分布がコントラスト差に対応しています。

SXES 分析では、Si L 強度が低い粒子ほど、Li K の単位面積あたりの強度が高いため、Li の含有率が高いことがわかりました。またシリコンの化学状態が異なり、粒子 2 および 3 では Li-Si 合金化を示唆するスペクトルが得られています。充電時のリチウムイオンの移動方向に応じたリチウム強度の分布が確認され、またシリコン負極粒子の化学状態が変化していることがわかりました。

## ■ 充電率 90% シリコン負極粒子断面の観察および分析

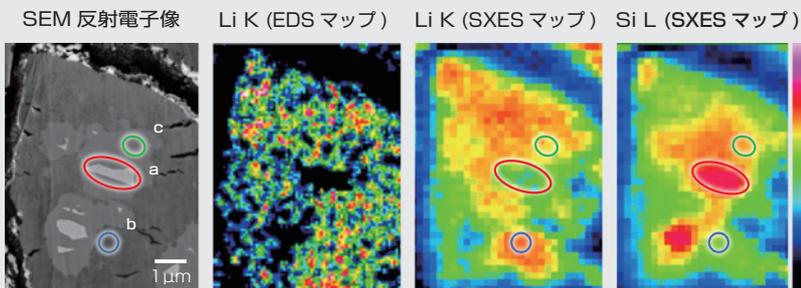


Fig.3. SEM 反射電子像と EDS および SXES による元素マップ

SEM 反射電子像により、Si 粒子内で異なるコントラストの部位、a・b・c が観察され、SXES による元素マップでも、Li K および Si L 強度が異なる様子が確認されています。各点の SXES スペクトルを比較すると、a では結晶 Si と一致するスペクトルが得られ、b では Li-Si 合金化を示唆するスペクトルが得られています。EBSD の結果と併せると、a では結晶 Si が残存し未充電状態であることがわかり、b では Li が挿入され充電状態であり、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  合金として存在していることがわかります。一方 c では SXES 分析において Li が検出されていますが、EBSD パターンは得られず、充電状態であるものの、合金化には至っていない非晶質の状態、あるいは非晶質と Li-Si 合金が混在した状態であることが示唆されました。

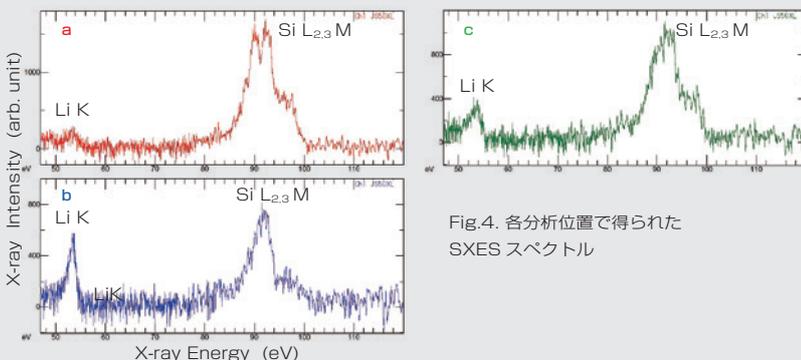


Fig.4. 各分析位置で得られた SXES スペクトル

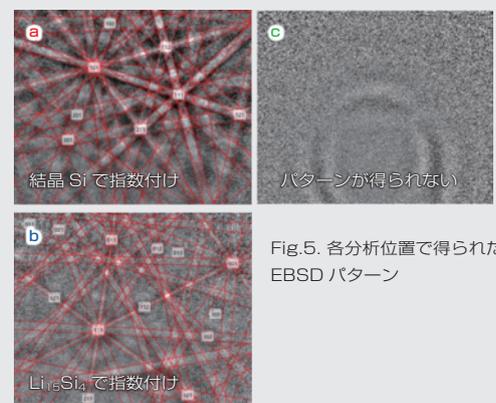


Fig.5. 各分析位置で得られた EBSD パターン

### まとめ

非曝露環境下での走査電子顕微鏡による観察、SEM-SXES 法と EDS 分析、EBSD 分析の組み合わせにより、充電状態におけるシリコン負極の結晶構造や化学状態の情報が得られ、この手法の Li 電池の解析への有効性が示されました。

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

## 1-2 構造解析 EDS 相分析



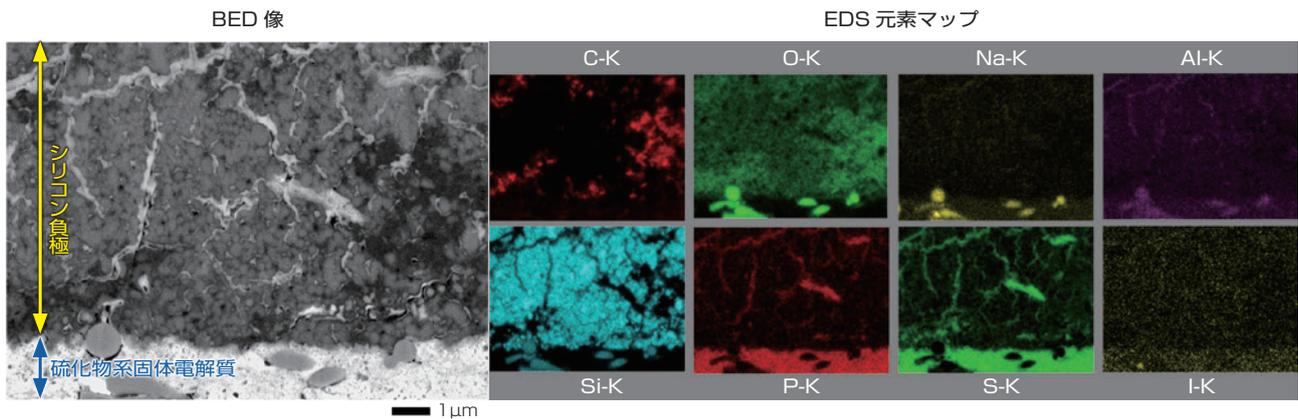
### EDS 相分析

EDS 相分析機能により、複数元素の組み合わせや化合物の分布を解析することが可能です。

従来の EDS 元素マップにおける化合物の識別では、元素ごとに特性 X 線強度や濃度をマッピングして比較・検討していましたが、EDS 相マップでは全点のスペクトルを多変量解析にかけることで特徴的な組成 (=相) を自動で算出し、相ごとにその分布をマッピングします。EDS 相分析により、含有元素の組成比が異なる領域や空隙のような EDS 元素マップでは判断しづらい領域を識別することが可能です。電池材料の解析においては、活物質領域や電解質領域のような特徴的な相を自動識別し、構造解析をアシストします。

### EDS 相分析によるシリコン負極の分析事例

1 回充電を行ったシリコン負極と硫化物系固体電解質  $3\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$  (LPSI) からなる ハーフセルを非曝露下で冷却クロスセクションポリリッシャ™ による断面加工を施し、断面を SEM/EDS で観察・分析しました。

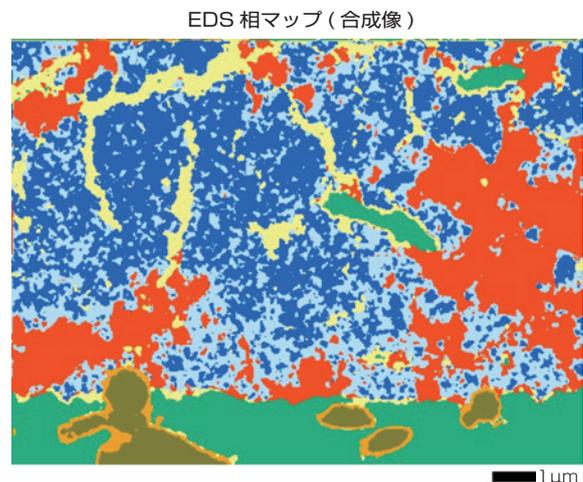


シリコン負極と固体電解質の断面に含まれる元素を SEM/EDS により検出し可視化した EDS 元素マップを上図に示します。通常の EDS 元素マップでは C-K のマップからシリコン負極中に導電助剤が局在していること、P-K, S-K のマップからシリコン負極中に固体電解質が局在していることがわかります。

### EDS 相マップ

EDS 元素マップ測定で得られた全点のスペクトルを多変量解析にかけて、EDS 相マップを作成しました。シリコン負極と固体電解質の断面を自動で 7 相に分離し、色分けして表示しています (右図)。各相は EDS 相スペクトルを分析して得られた結果からラベリングしています。

- シリコン負極相
- Si プア相 (対シリコン負極相)
- 導電助剤相
- 固体電解質相
- P, S プア, Si リッチ相 (対固体電解質相)
- 添加剤相
- P, S リッチ相 (対添加剤相)



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



冷却クロスセクションポリッシャ™  
 IB-19520CCP

走査電子顕微鏡  
 JSM-IT800<SHL>

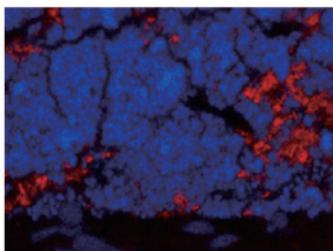
エネルギー分散形 X 線分析装置  
 EX-74720U1L5Q

下図は通常の EDS 元素マップの重畳像と、EDS 相マップの注目している相の重畳像および相スペクトルです。  
 EDS 元素マップでは、Si 元素の分布が構造の異なるシリコン負極粒子と固体電解質の添加剤の両方に表示されます。一方で、EDS 相マップでは含有元素・組成比の違いからシリコン負極粒子と固体電解質の添加剤を別の相として判断し分離しているため、構造物の違いを識別し易くなっています。  
 また、シリコン負極中の Si プア相（水色）や、固体電解質の P,S プア相（黄色）など、構成元素の強度が微妙に異なる領域も確認することができます。各相の構成元素の種類と強度比の違いは EDS 相スペクトルから知ることができます。

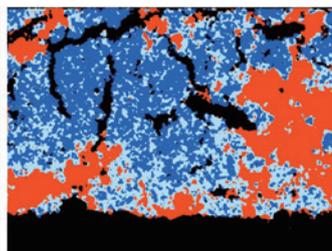
EDS 元素マップ（重畳像）

EDS 相マップ（注目相）

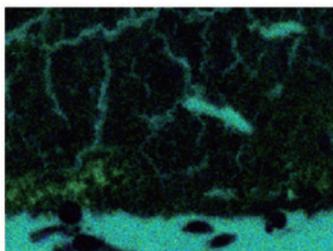
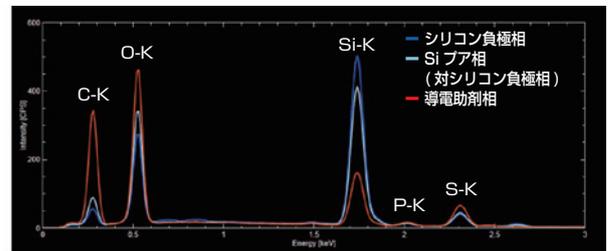
EDS 相スペクトル（注目相）



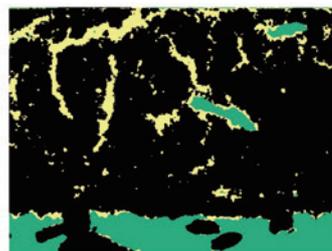
■ C-K ■ Si-K



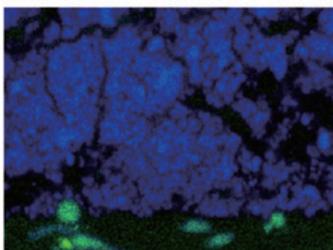
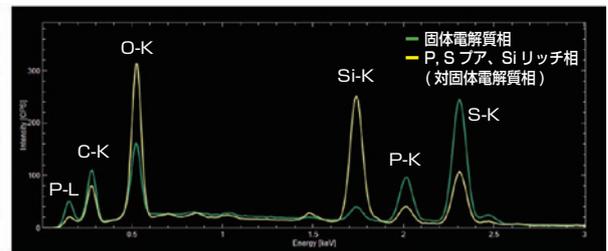
■ シリコン負極相 ■ Si プア相 (対シリコン負極相) ■ 導電助剤相



■ P-K ■ S-K



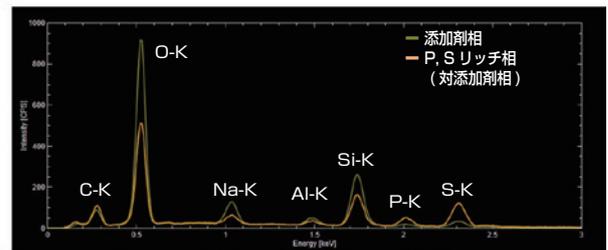
■ 固体電解質相 ■ P, S プア、Si リッチ相 (対固体電解質相)



■ Na-K ■ Si-K



■ 添加剤相 ■ P, S リッチ相 (対添加剤相)



## 1-2 物性評価 透過電子顕微鏡によるシリコン負極の分析

### 目的

全固体電池への応用が期待されているシリコン負極について充電状態を透過電子顕微鏡で、結晶状態や物性評価を行います。

### 内容

全固体電池への応用が期待されているシリコン負極ですが、充電後は Li が導入されているため、非曝露での搬送が必須となります。また、充電に伴い、Li 導入による結晶状態や、物性がどのように変化したのか TEM、電子回折、STEM、EDS や EELS などの複数の観察、分析手法を行った結果を紹介します。

### 使用装置と特長

#### 【使用装置】

TEM : JEM-ARM300F2 (GRAND ARM™2)

EDS : JED-2300

EELS : ContinuumER (GATAN 社製)

#### 【特長】

JEM-ARM300F2 (GRAND ARM™2) は、自社開発の収差補正装置を組み込んだ最高加速電圧 300kV の原子分解能電子顕微鏡です。世界最高レベルの分解能による観察能力を有しているだけでなく、EDS や EELS を組み合わせることで原子分解能での分析も可能になっています。また、試料への電子線ダメージが懸念される場合、最低加速電圧 40kV まで加速を下げることで電子線ダメージを抑えての観察や分析にも対応しております。

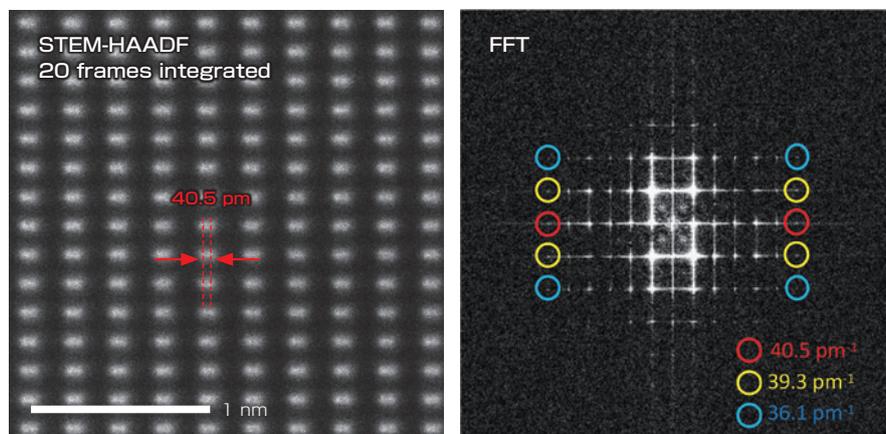


Fig. 1 STEM-HAADF 像とそのFFTパターン。世界最高レベルのSTEM分解能を有しています。加速電圧は 300kV、試料は GaN[212]。

### 使用装置による観察、分析手法の紹介

- ・ TEM 試料を透過した電子により結像した拡大像です。……………▶ 原子レベルの構造まで観察することができます。
- ・ 電子回折 結晶面で特定方向に弾性散乱される回折パターンです。……………▶ 結晶性などの評価が可能です。
- ・ STEM 微小電子プローブで試料上を走査し、照射点から出てくる透過波 ……………▶ 試料のたまかな組成などの確認に使用します。  
(または回折波)の強度をプロットして得られる像です。  
STEM-HAADF 像では原子番号に依存した Z コントラストが得られます。
- ・ EDS 電子線との相互作用により発生する特性 X 線を検出し、……………▶ 試料中の元素の定性、定量分析に使用します。  
試料の構成元素の分布測定、定性、定量分析を簡便に行う分析方法です。
- ・ EELS 電子が物質を透過する際、物質中の電子や原子核とのクーロン相互作用 ……▶ 構成元素の結合状態や、定性、定量分析に使用します。  
によって散乱した電子の損失エネルギーを分光する手法です。



— 固体電解質  
 — カーボンブラック  
 — シリコン

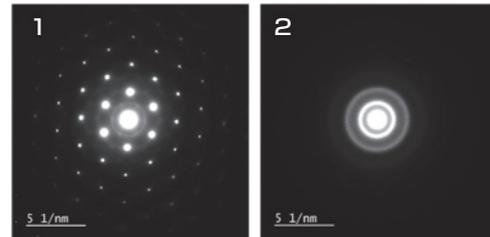


Fig. 2 TEM 像およびそれぞれの位置で取得した回折パターン。

### TEM 像および電子回折によるシリコン負極の観察および分析

TEM 像により、1 と 2 の位置で同じシリコンでもコントラストが違うことが観察され、それぞれの位置から回折パターンを取得してみると 1 の位置では回折スポットが強く観察されたため、結晶性が高く、2 の位置では非晶質であることが確認され、同じシリコン負極でも違う結晶状態で存在していることがわかりました。

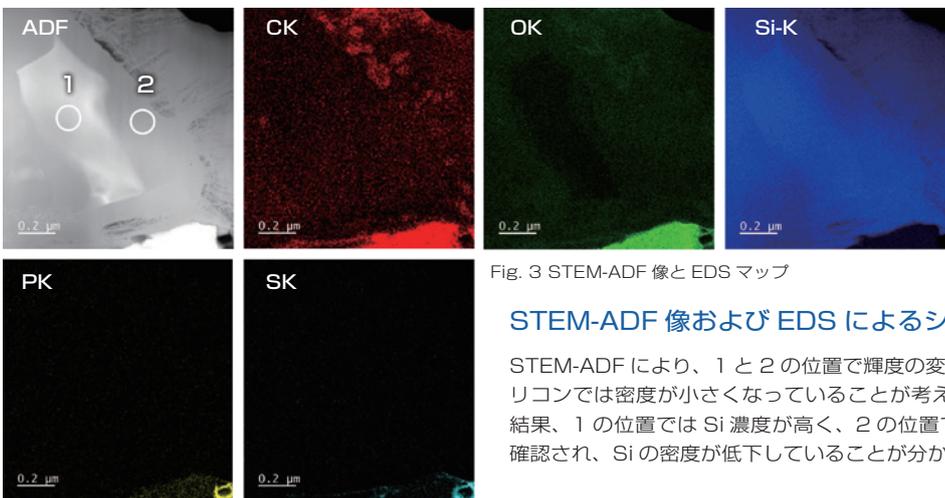


Fig. 3 STEM-ADF 像と EDS マップ

### STEM-ADF 像および EDS によるシリコン負極の観察および分析

STEM-ADF により、1 と 2 の位置で輝度の変化が確認され、2 の位置での非晶質シリコンでは密度が小さくなっていることが考えられます。また、EDS 分析を行った結果、1 の位置では Si 濃度が高く、2 の位置では若干濃度が低くなっていることが確認され、Si の密度が低下していることがわかりました。

### STEM-EELS によるシリコン負極の分析

STEM-EELS マップにより、1 の位置では Li 濃度が低く、2 の位置では Li 濃度が高いことが確認され、充電により Li が導入されることで、非晶質化されると推測されました。また、EELS では、Li が導入されたことにより Si  $L_{2,3}$  edge ピークがシフトしていることが観測され、Si 結晶に Li が充電により挿入され、結晶から非晶質になるとともに結合状態も変化していることがわかりました。

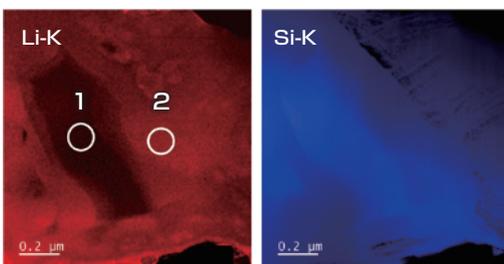


Fig. 4 STEM-EELS による Li と Si の EELS マップ。

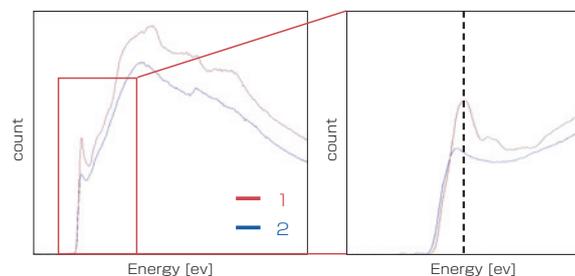


Fig. 5 1 と 2 の位置から得られた EELS。

### まとめ

非曝露環境下での透過電子顕微鏡の多角的な観察、分析手法により充電後のシリコン負極の変化が捉えられ、透過電子顕微鏡による Li 電池の解析への有効性が示されました。

## 1-2 構造解析 充電状態における負極層中リチウムの状態解析



### はじめに

リチウムイオン電池において、キー元素となるリチウムの分析は重要視されています。オージェ電子分光装置はリチウムが検出でき、定性・定量に加え、面分析や化学状態分析も可能とする装置です。リチウムイオン電池の開発から不良解析と幅広い用途で用いられています。今回は充電状態毎に変化するシリコン負極粒子中のリチウムの定量と、固体電解質との複合層における状態別のリチウムの可視化を行ったオージェ分析事例を紹介します。

### トランスファーベッセルを用いた非曝露搬送

大気成分と反応しやすいリチウムを取り扱う場合、試料の作製および搬送など一連の作業を大気と遮断して行う必要があります。既存するクロスセクションポリッシャ™ (CP) から SEM, EPMA, FIB への非曝露搬送システムに加えて、オージェマイクロプローブ (AES) と CP を直接つなぐトランスファーベッセルが新たなラインナップとして加わりました。グローブボックス内での煩雑な作業が必要無く、スムーズな装置間搬送が可能になります。

### 試料準備



グローブボックス  
(美和製作所製)

### 断面作製

冷却クロスセクションポリッシャ™  
(IB-19520CCP)



### 測定

オージェマイクロプローブ  
(JAMP-9510F)



### トランスファーベッセル対応 AES-CP 互換ホルダー

試料をホルダーにセットした後は、一度も試料を取り外す事無く断面作製から AES 装置まで非曝露環境下での搬送が可能。



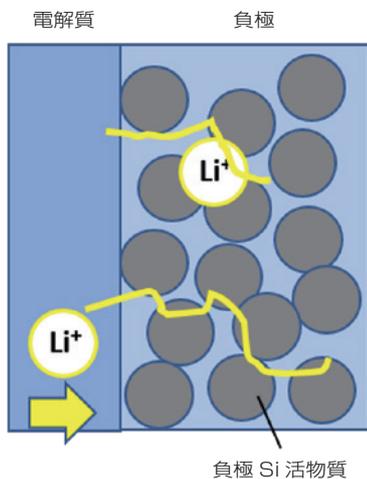
Fig. 1 グローブボックス-CP-AES 非曝露搬送システムの模式図

## 1. 充電状態における負極活物質中のリチウム定量分析

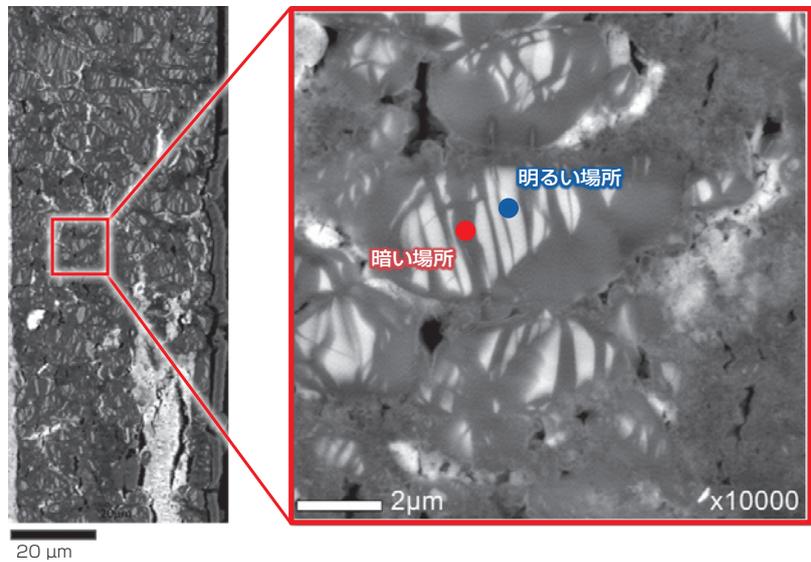
充電率 38% の負極材の CP 断面について反射電子像観察を行った結果、Si 活物質内で輝度が異なる縦縞模様が確認されました。粒子内の明るい場所と暗い場所に対して AES による定量分析を行った結果、両者で Li と Si に有意な濃度差が確認されませんでした。反射電子像で得られたコントラストは、結晶性の違いや密度差など構造に起因していることが推定されます。なお、今回は定量値を相対感度係数法を用いて算出していますが、参照スペクトルを用いた化学状態定量法<sup>1)</sup>を行うことで定量精度の向上が期待されます。

1) K. Tsutsumi, 表面科学 Vol.33, No.8, pp.431-436, 2012

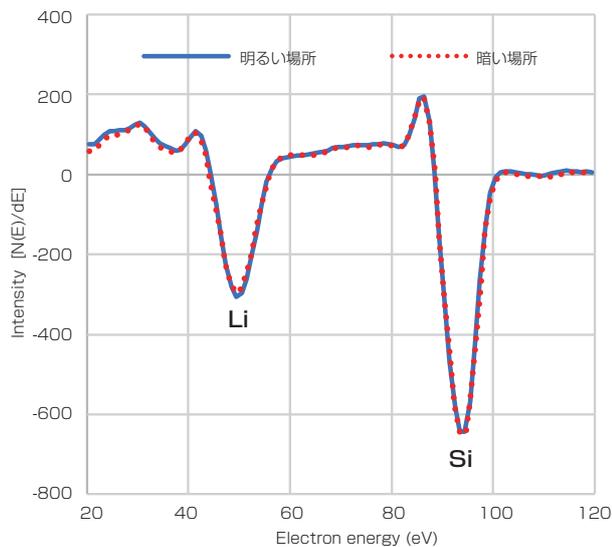
【負極】液相加振法による硫化物系固体電解質  $3\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ (LPSI) とシリコン粒子を混合



(a) 模式図



(b) 充電率 38% の負極材の CP 断面の反射電子組成像



(c) Si 活物質中の AES 定量分析 (相対感度係数法による定量)

	(atm%)	
	Li	Si
明るい場所	56.5	43.5
暗い場所	56.9	43.1

Fig.2 全固体リチウムイオン電池負極断面図

# 1. シリコン負極をみる

## 異なる充電率の負極材におけるリチウム挿入量の評価

充電率 38% と 66% の負極材 (Fig.3) に対して、Si 活物質中に挿入される Li 量の粒子間比較を行いました。Fig.4 に示すように 38% と 66% の粒子間にはシリコン中のリチウム量の違いが見られます。また、正負極間をセパレートする固体電解質からの距離によりリチウム量に差がある傾向がうかがえます。

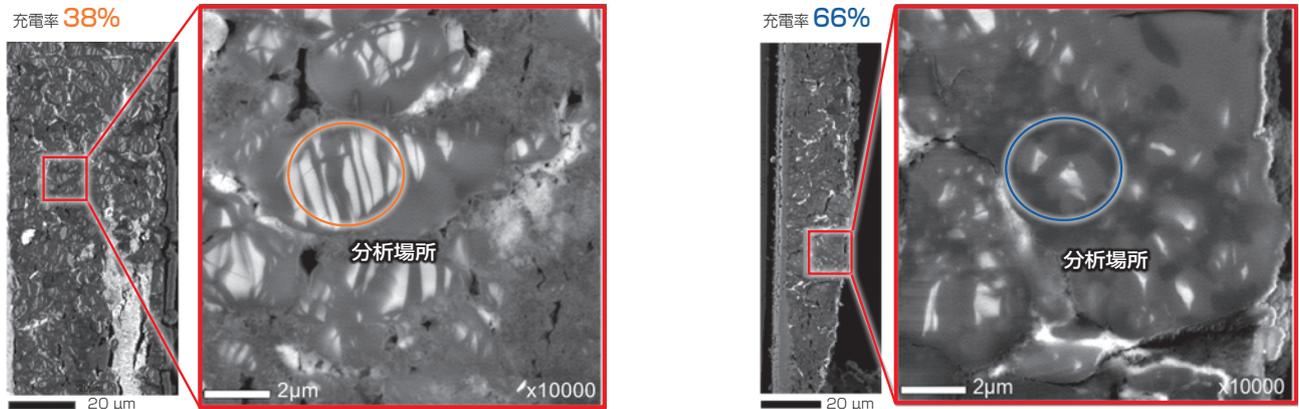


Fig.3 充電率が異なる負極材断面の反射電子組成像

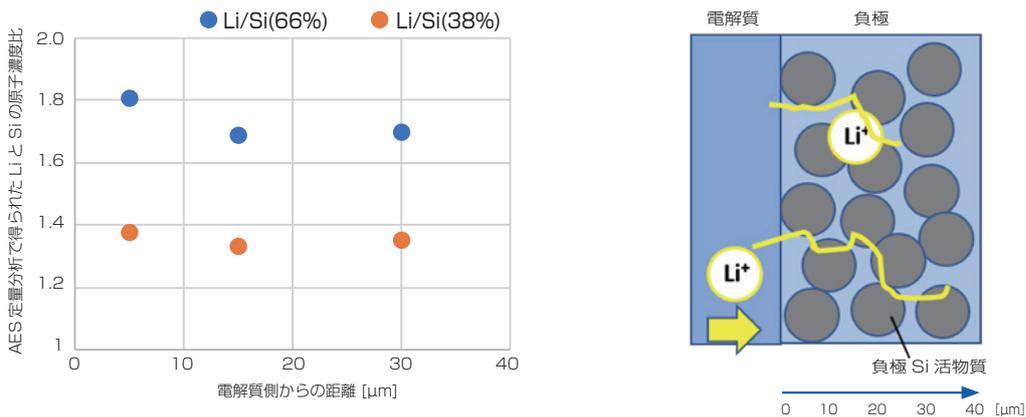


Fig.4 電解質からの距離と Si 活物質中 Li 量の関係 (相対感度因子法による定量)

## 2. AES-Spectrum imaging 法とマップ測定

AES-Spectrum imaging 法とは、ピクセル毎に高エネルギー分解能スペクトルが格納したキュービックデータを取得する方法です (Fig.5)。従来の AES マップ法と比べ設定の簡易化や取得時間が短縮され、データ取得後の解析の拡張性を実現しています。元素別の可視化だけでなくケミカルシフト差を利用した化学状態別の可視化に加え、二次電子や反射電子など様々なエネルギー帯を選択したエネルギーフィルター SEM 像の構築も可能となります。

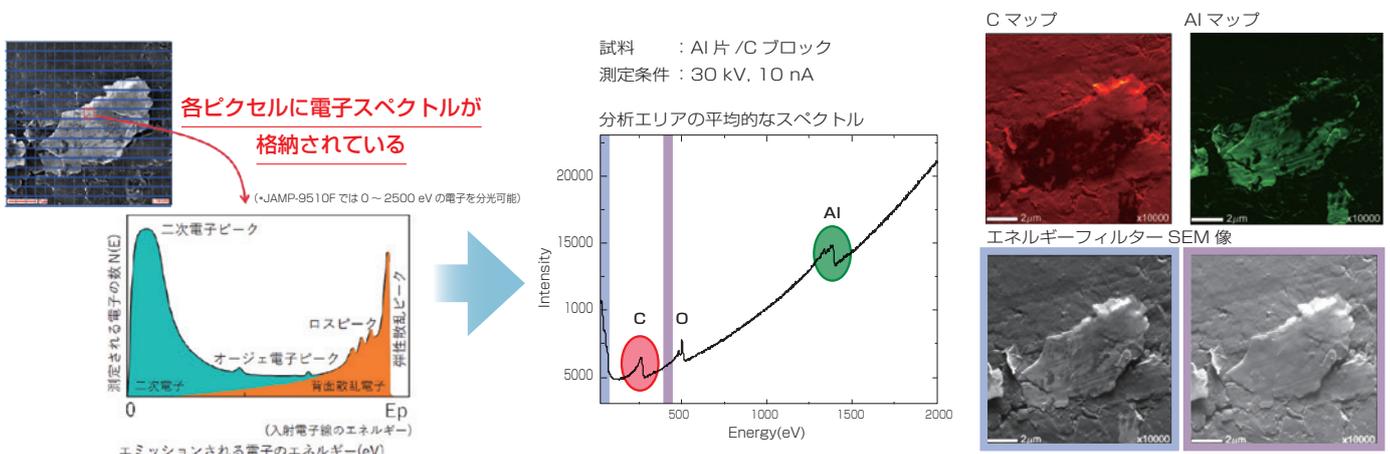
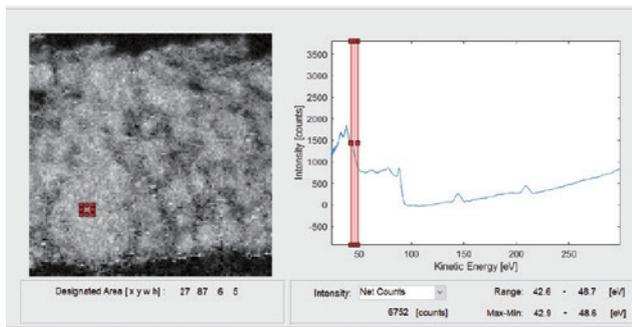
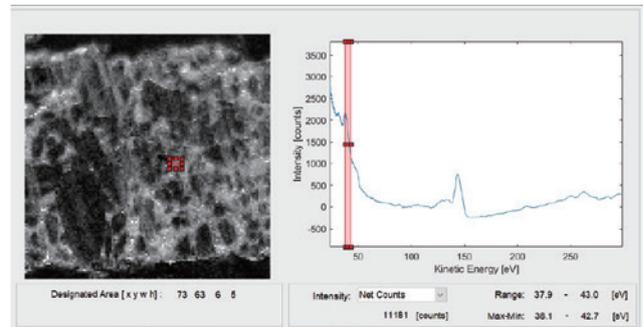


Fig.5 AES-Spectrum imaging 法で得られる情報

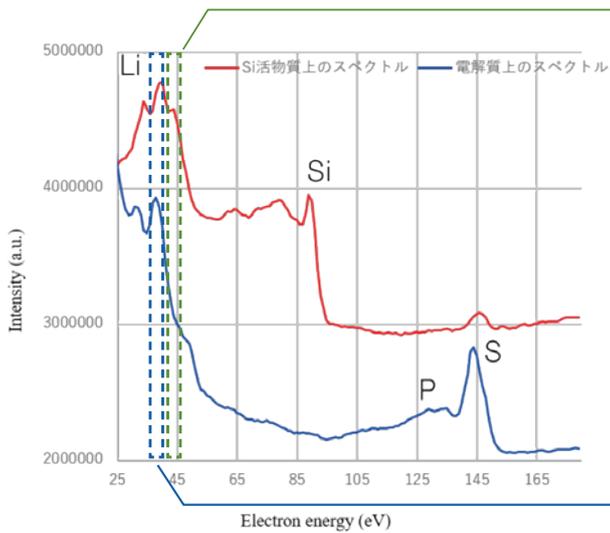
CP を用いて断面作製を行った満充電状態の全固体リチウムイオン電池負極材に対して、AES-Spectrum imaging 法によるマップ測定を実施しました。その結果、マップ測定後に抽出されたスペクトルより、シリコン粒子と電解質で異なる化学状態で存在するリチウムの化学状態別マップ像が得られました。化学シフトによる僅かなエネルギー差でも再構築することができています (Fig.6)。



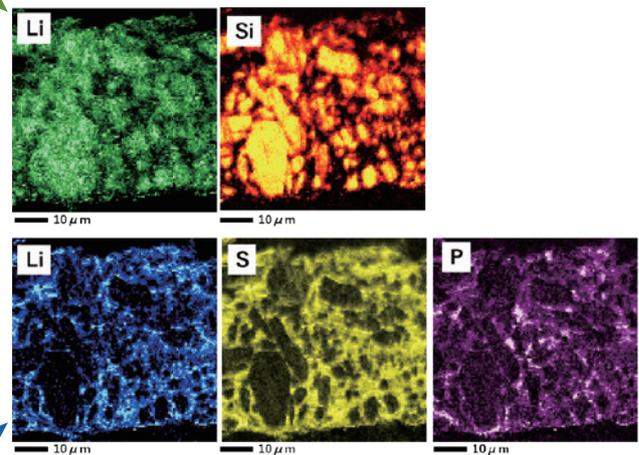
(a) Si 活物質上のスペクトルを抽出



(b) 電解質上のスペクトルを抽出



(c) 抽出したスペクトルの比較表示



(d) 再構築したマップ像

Fig.6 Spectrum imaging 法で得られた各エリアのスペクトル、およびマップ像



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

## 使用装置と特長

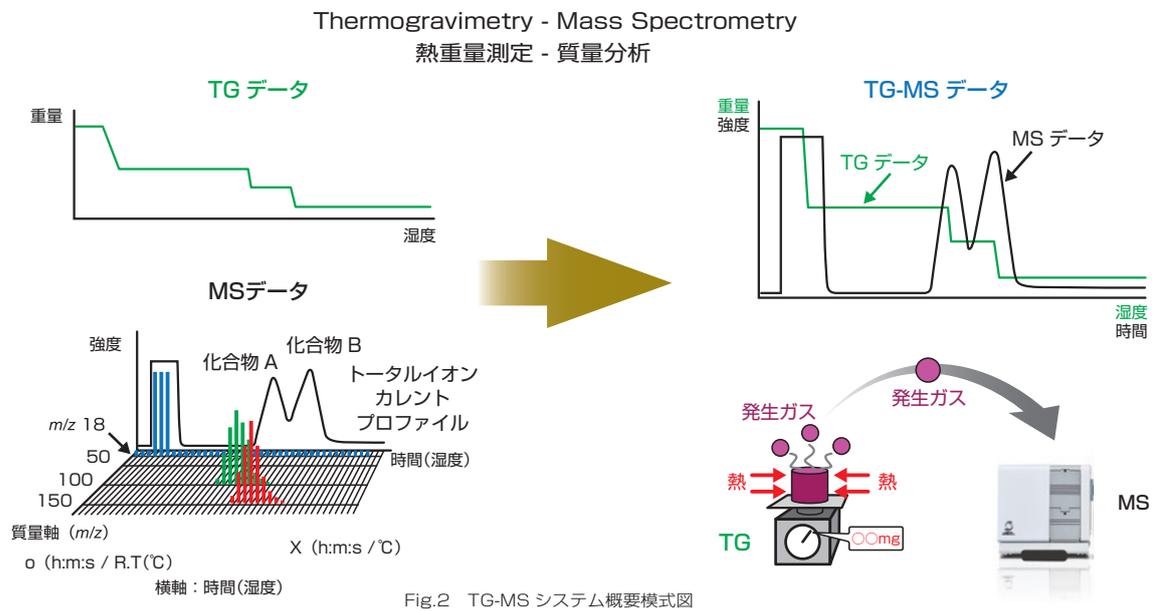
### 【使用装置】

TG : 熱重量 / 示差熱同時測定装置  
 STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH 社製)  
 MS : 質量分析装置  
 JMS-Q1500GC (JEOL 製)



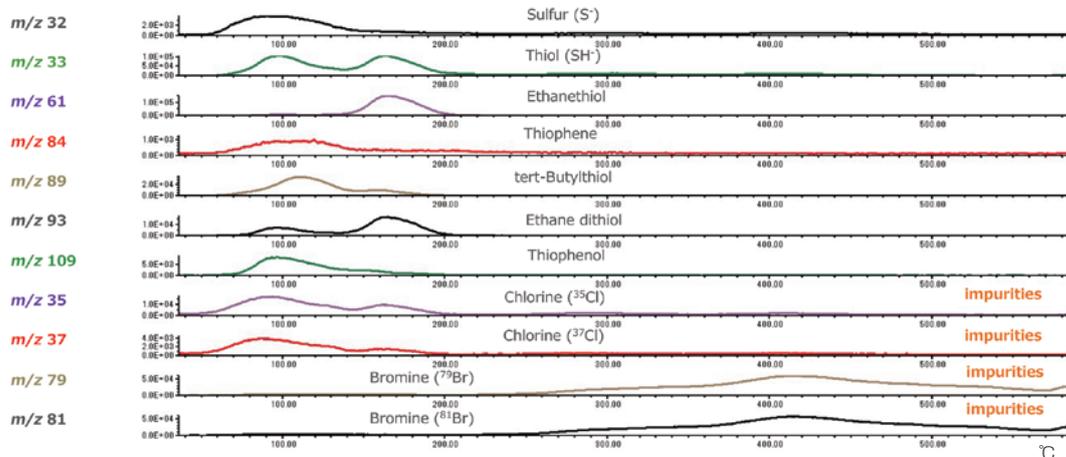
### 【特長】

TG-MS は熱重量測定装置 (TG) と質量分析計 (MS) を直接つないだ TG-MS システムです。  
 TG の炉内で加熱された試料が重量減少と同時に発生するガス成分をリアルタイムに MS で分析するシステムです。  
 TG-MS システムでのデータ解析では、横軸に質量や温度 (時間)、縦軸に強度を示し、時間ごとに発生するガス成分を解析できます (Fig.2)。



### 負イオンプロファイル (各質量で最大強度表示)

サンプル :  $3\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$  (LPSI) 固体電解質



\* 質量分解能が低く、推定組成による組成決定ができないため、表示上の物質名は主含有物質名を記載

TG-MS システムを利用すると温度による発生ガス成分が確認でき、また発生するガス種の予測が可能になります。  
 特に硫化物系固体電解質は硫化水素など、有毒ガスの発生する可能性がありハロゲンも利用されることから、安全性評価と品質管理に有効な手法になることを期待しています。

# 2-2

## イオンダイナミクス評価 NMR 拡散測定と固体 NMR 緩和時間測定によるリチウムイオンダイナミクス評価

### 目的

固体電解質中のリチウムイオンのダイナミクスを拡散 NMR 法と固体 NMR 緩和時間法により解析する。

### 内容

核磁気共鳴 (NMR) 法はリチウムの状態を直接観測できる数少ない分析手法です。固体電解質の構造解析だけでなく、導電性に大きく寄与するイオンダイナミクスを評価することができます。NMR では材料そのもののイオンダイナミクスを観測するため、デバイスの導電率測定結果と比較することで、導電率の違いが材料そのものの特性なのか、電極界面などその他のファクターによるものなのかを切り分けることができます。ここでは代表的なイオンダイナミクスの解析手法である拡散 NMR 法と固体 NMR 緩和時間法の解析例をご紹介します。

### 分析手法

#### 拡散 NMR 法：

分子やイオンの並進運動(自己拡散)の速さの指標となる自己拡散係数を求める測定法です。磁場勾配パルスによって位置をコーディングし、一定時間中に拡散する分子やイオンを信号強度の減衰として観測します。

#### 固体 NMR 緩和時間法：

分子やイオンの運動に影響を受ける緩和時間をプローブにして、それらの運動状態を解析する方法です。磁場強度や測定法を変えることで、数 kHz ~ 数 100 MHz の幅広い範囲の運動を解析できます。MHz オーダーの運動に敏感な  $T_1$  測定や kHz オーダーの運動に敏感な  $T_{1\rho}$  測定があります。

### 使用装置と特長

#### 【使用装置】

NMR 分光計：JNM-ECZ-500R

拡散測定：拡散プローブ

固体緩和時間測定：AUTOMAS プローブ

#### 【特長】

##### ・ 拡散プローブ

新世代拡散プローブは、自己拡散測定に特化した大きな磁場勾配が印加可能なプローブです。コイル周りのデザインを改良することにより、磁場勾配パルス後のリカバリー時間が従来機に比べ大幅に短縮されました。拡散係数の小さな高分子溶液や、磁気回転比の小さな核種、固体電解質中のイオンのダイナミクス解析に最適です。50 A の磁場勾配電源を用いることで 2000 G/cm の磁場勾配が印加でき、 $10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s オーダーの小さな拡散係数の測定が可能です。

##### ・ AUTOMAS プローブ

AUTOMAS プローブは ROTORCARRIER™ を介することで、溶液 NMR と共通のオートサンプルチェンジャー、オートチューンユニットを用いて、固体 NMR の測定 (サンプルの出し入れ、チューニング、マジックアングルスピンニング (MAS) 周波数や温度の設定) を全て自動で行うことができます。正極、負極、電解質等、様々な固体電池材料の構造解析やイオンダイナミクス解析が可能です。



## 拡散測定による無機酸化物固体電解質のリチウムイオンダイナミクス解析

NMR 拡散測定は分子やイオンの並進運動（自己拡散）を観測する測定法です。磁場勾配パルスによって位置をコーディングし、一定時間中に拡散する分子やイオンを信号強度の減衰として観測します。磁場勾配強度  $g$  を大きくしていくと信号強度  $I$  が減衰します。これを以下の Stejskal-Tanner 式でフィッティングし、拡散係数  $D$  を得ます。

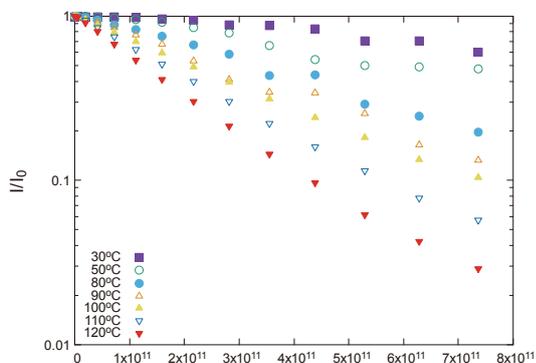
$$I(g, \delta, \Delta) = I_0 \exp(-D(\gamma g \delta)^2 (\Delta - \delta/3))$$

$D$ : 拡散係数、 $\gamma$ : 磁気回転比、 $g$ : 磁場勾配強度  
 $\delta$ : 磁場勾配パルス照射時間、 $\Delta$ : 拡散時間

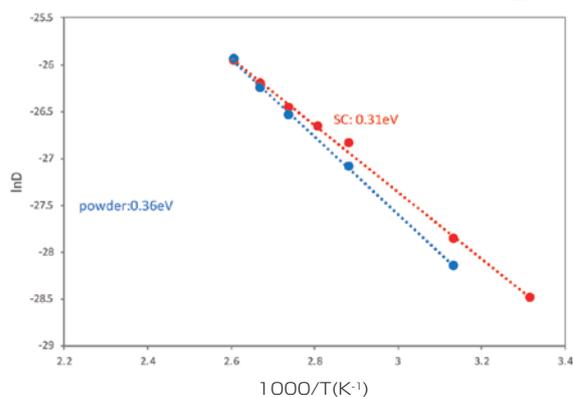
酸化物固体電解質 LLTZO の拡散プロットの温度依存性 (左下図) から各温度での拡散係数を算出します。これをアレニウスプロット (右下図) すると拡散運動の活性化エネルギーを算出できます。単結晶 (SC) と粉末試料 (Powder) を比較すると、SC の方が拡散係数が大きく、活性化エネルギーが小さいことがわかります。

測定法:  $^7\text{Li}$  Stimulated Echo LED  
 試料: LLTZO (単結晶、粉末)

サンプル提供  
 桑田直明博士 (NIMS)  
 秋本順二博士 (AIST)



$^7\text{Li}$  拡散プロットの温度依存性

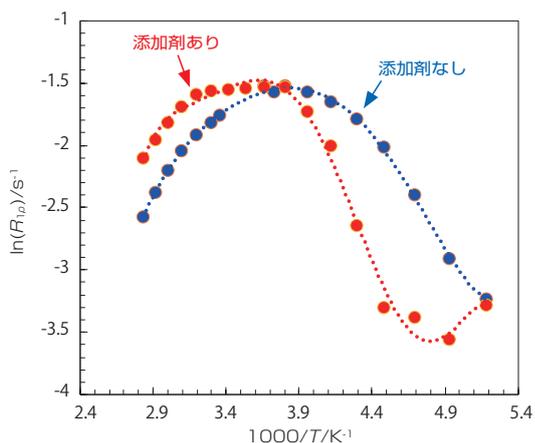


Li イオンの拡散運動の活性化エネルギー  
 (拡散係数のアレニウスプロット)

## 固体 NMR 緩和時間測定による硫化物固体電解質のリチウムイオンダイナミクス解析

NMR の緩和は、分子やイオンの運動によって核スピンの受ける種々の相互作用が時間変動することでおこるため、緩和時間を観測することで間接的に運動の様子がわかります。緩和時間は分子やイオンの運動の速さを表す指標となる相関時間と関連付けられ、アレニウスプロットすることでホッピング運動の相関時間や活性化エネルギーが求められます。ここでは数 10kHz オーダーの運動に敏感な回転系の緩和時間  $T_{1\rho}$  測定 (スピンロック法) の結果をご紹介します。

測定法: スピンロック法 ( $^7\text{Li}$   $T_{1\rho}$  測定)、スピンロック周波数: 50 kHz  
 試料: 硫化物系固体電解質  $3\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$  (LPSI) 添加材なし  
 硫化物系固体電解質  $3\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$  (LPSI) 添加材あり



$^7\text{Li}$  の緩和速度 ( $R_{1\rho} = 1/T_{1\rho}$ ) を温度に対しアレニウスプロットすると、極値からイオンのホッピング運動の相関時間を、勾配から活性化エネルギーを算出できます。極値はその温度でホッピング運動がスピンロック周波数 (本測定では 50 kHz) に達したことを意味し、それが右側 (低温側) に行くほど、その材料のイオンホッピングが相対的に速いことを意味します。【添加剤なし】が【添加剤あり】に比べて右側に極値を示したことから、添加剤を加えることにより、ホッピング運動が阻害されていることがわかります。

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

## 3-1 Operando 発生ガス評価 発生ガス評価と安全評価

### 目的

硫化物系固体電解質を使用した全固体リチウムイオン電池の初回充放電時におけるセル内部の発生ガス分析

### 内容

二次電池を使用した際に内部で発生するガスの把握は、性能維持・品質管理の面で検討が進んでいます。内部で発生したガスを取り出せる実験用電池を用いると電池の実作動環境である閉鎖空間とは異なりますが、発生するガス種の同定や発生量の変化を見積もることができます。本内容は全固体電池の充放電中に発生するガスに注目して質量分析計を用いた分析事例を紹介いたします。

### 使用装置

セルからの発生ガスについて、ガス種の同定を高性能ガスクロマトグラフ飛行時間質量分析計 JMS-T2000GC AccuTOF™ GC-Alpha を用いて行い、ガス量の変化をガスクロマトグラフ質量分析計 JMS-Q1600GC UltraQuad™ SQ-Zeta を用いて測定しました。

### 分析手法

ガス供給と発生ガスの取出しが可能な実験用セルに質量分析計を接続し、充放電後及び充放電中の発生ガスについて測定しました。実験用セルと質量分析計の接続イメージを下記に示します。

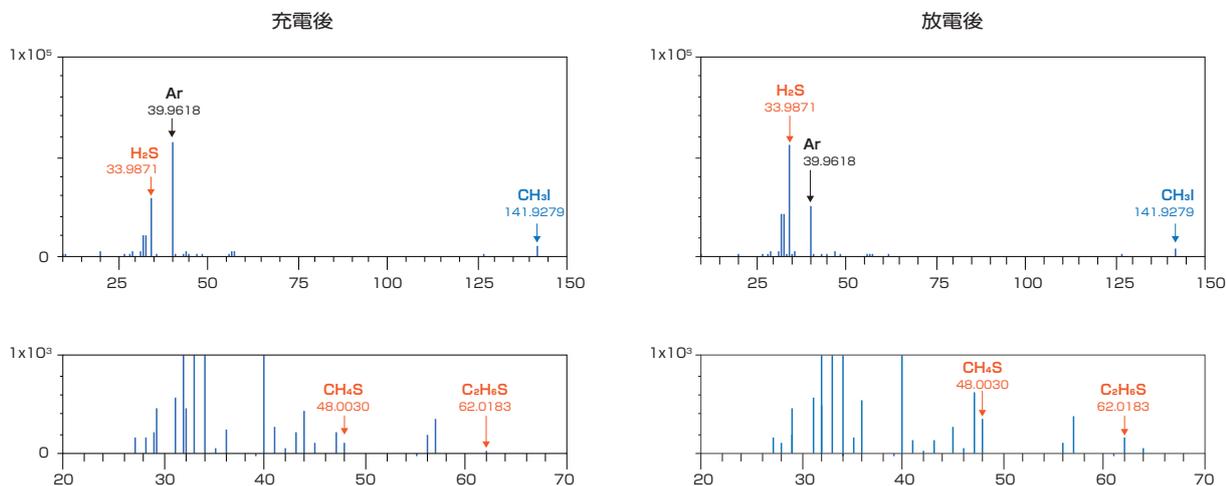


高性能ガスクロマトグラフ飛行時間質量分析計  
JMS-T2000GC AccuTOF™ GC-Alpha



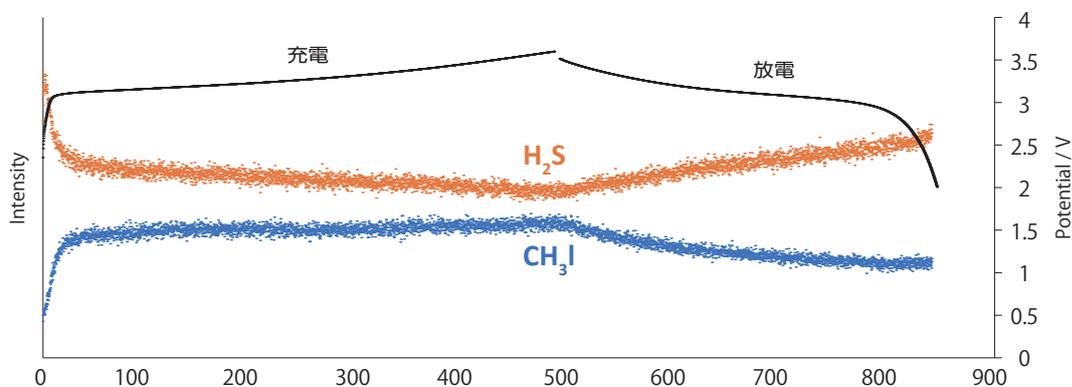
### 充放電後にセル内部で発生したガス種の同定

セル内部で発生したガスを高質量分解能で測定し、抽出したマススペクトルと主要なピークについて、精密質量による組成演算を行った結果を下記に示します。充放電後のガスからは固体電解質由来と思われる各種硫化物 ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ ) の他、ヨードメタン ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) 等が検出されました。検出成分のうち硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) については、放電後の発生量の増加が確認出来ました。



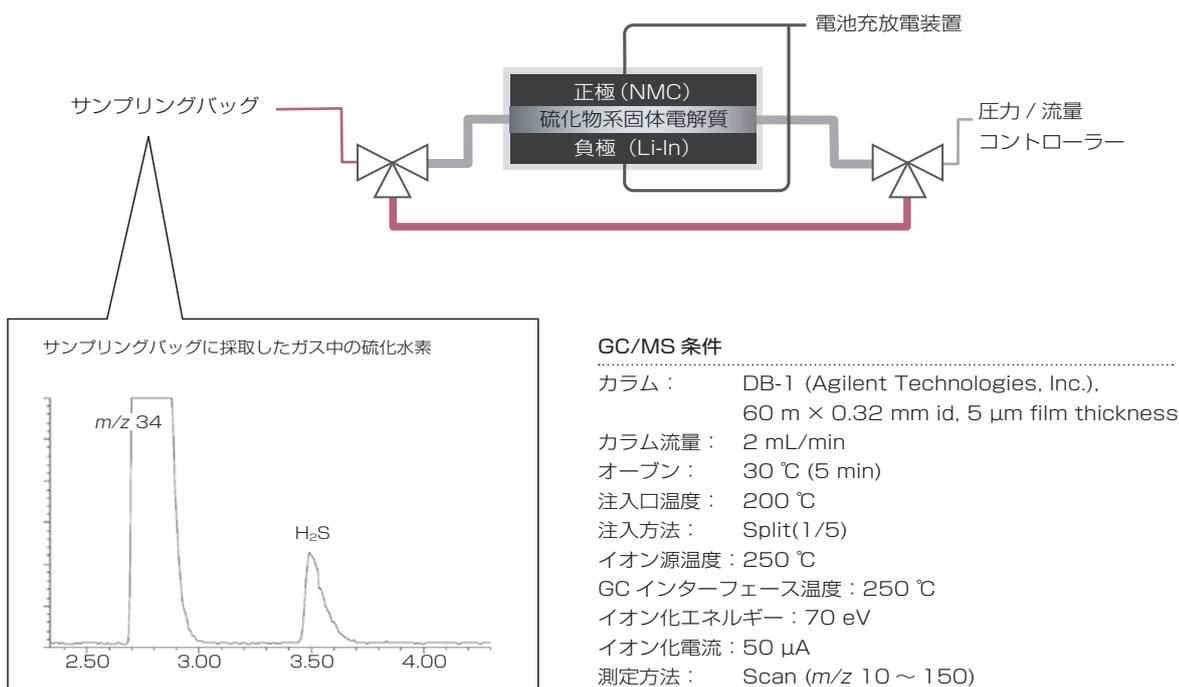
### 充放電中のセル内部で発生したガス量の確認

電池を充放電しながら内部で発生したガスをリアルタイムに測定した結果を下記に示します。グラフでは、セル内部で発生した硫化水素とヨードメタンの発生量の変化を示します。硫化水素については、充電開始直後に大きく減少し、その後は緩やかに減少しつつ、放電に切り替わったタイミングで上昇に転じています。ヨードメタンについては、充電開始直後に大きく上昇し、その後は緩やかに上昇しつつ、放電に切り替わったタイミングで減少に転じています。本実験では特に硫化水素とヨードメタンの挙動が見られています。



### セル内部の硫化水素濃度の定量

セル内部で発生したガスは、サンプリングバッグに採取することで GC/MS による定量も可能です。



# Solid State Battery Note

ソリッドステート バッテリーノート

おわりに



透過電子顕微鏡



走査電子顕微鏡



オージェ電子分光装置

部 材	分析項目	TEM	SEM	AES
正極材料 負極材料 固体電解質 結着材	● 形態観察			
	マイクロ～ミリメートルオーダー		○	○
	マイクロ～サブマイクロ～ナノメートル	○	○	○
	サブマイクロ～ナノメートル	○		
	3次元で～1ミクロンの評価	○		
	● 組成			
	固体 ppb レベルの測定			
	溶解測定			
	● 表面分析			
	ミリオーダーで平均評価			
	数十ナノメートルの局所評価			○
	● 構造解析			
	結晶構造の確認・結晶性の評価	○	○	
	温度変化確認	○	○	
	結合状態の評価	○		○
	リチウム拡散係数（各材料）			
	化学状態評価		○	○
結着材（SBR）評価			○	
残留ガス評価				
アッセンブル後の 電池評価	充放電容量			
	繰り返し特性			
	充放電レート特性			
	電位領域確認			
	アッセンブル後の形態	○	○	○
	充放電中の構造変化		○	
	充放電後の粒界構造・組成	○	○	○
	混錬材料の分散評価	○	○	○
リチウム拡散係数				
オペランド発生ガス分析				

## 全固体電池の分析項目と適応する当社の装置

本 Solid-State Battery ノートでは、全固体電池の分析・評価に関して代表的な当社の装置とその特長および応用例を紹介しました。

下記の表では評価項目について紹介しきれていない適用装置の目安を示します。

さらに詳細な用途に関しては、それぞれの装置カタログ・仕様書などの技術資料をご参照頂くか、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ー

光電子分光装置

蛍光 X 線分析装置

核磁気共鳴装置

電子スピン共鳴装置

ガスクロマトグラフ  
質量分析計

X 線 CT 微細構造  
解析装置

EPMA	XPS	XRF	NMR	ESR	MS	XCT
○						
○						
						○
		○				
	○					
			○	○		
○			○	○		
○ SXES	○					
○	○		○			
					○	
					○	
○						○
○						○
○						○
			○			
					○	

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ください。



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

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

業務統括センター TEL: 03-6262-3564 FAX: 03-6262-3589

デマンド推進本部 TEL: 03-6262-3560 FAX: 03-6262-3577

SI営業本部 SI販売室 TEL: 03-6262-3567 FAX: 03-6262-3577

セミコンダクタ・ソリューションセールス部 TEL: 03-6262-3567 産業機器営業部 TEL: 03-6262-3570

MEソリューション販売室 TEL: 03-6262-3571

SE事業戦略本部 SE営業グループ TEL: 042-542-2383 (本社・昭島製作所)

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 TEL: 03-6262-3580(代表) FAX: 03-6262-3588

東京 SI1グループ TEL: 03-6262-3581 東京 SI2グループ TEL: 03-6262-5586

ME営業グループ TEL: 03-6262-3583

東京第二事務所 〒190-0012 東京都立川市曙町2丁目8番3号 新鈴巻ビル

ソリューション推進室 TEL: 042-595-6886 FAX: 042-595-9227

ソリューションビジネス部 (保守更新) TEL: 042-526-5098 FAX: 042-526-5099

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

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

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1階

TEL: 06-6304-3941 FAX: 06-6304-7377

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 パンフィックスシティ高松5階

TEL: 087-821-0053 FAX: 087-822-0709

福岡支店 〒812-0011 福岡県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

海外事業所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか