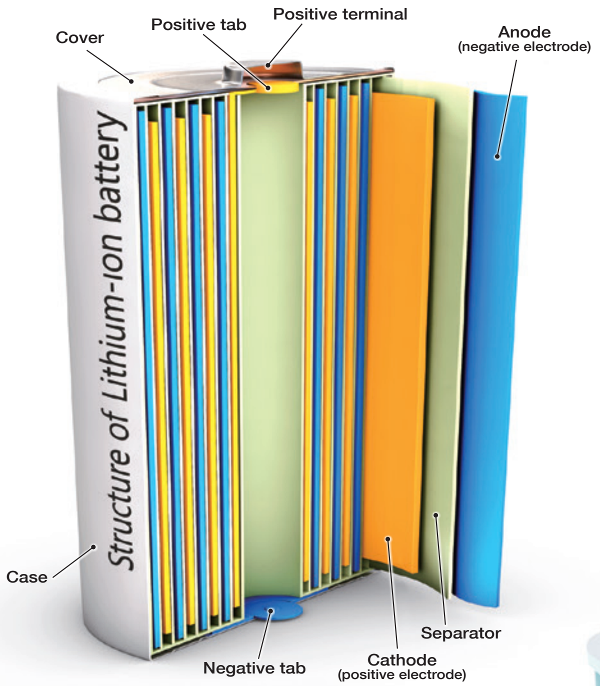
Solutions for Innovation

Lithium Ion Battery

# LIBnote




**試料作製／観察装置**
CP / Cooling CP / FIB-SEM

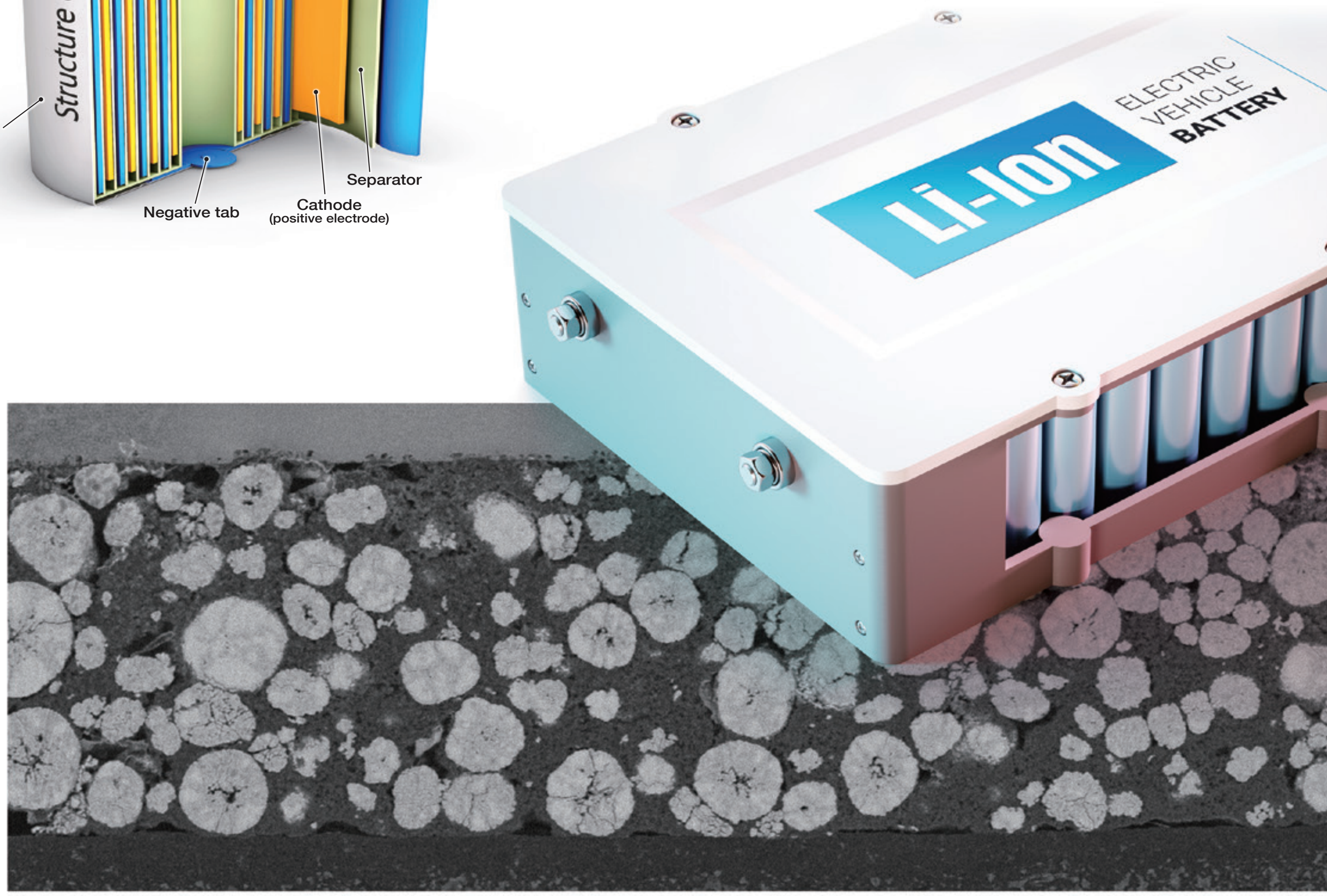
**観察分析装置とアタッチメント**
SEM / EPMA / TEM

**表面分析装置**
AES / XPS

**分光装置／検出器**
XRF / EDS

**質量分析計**
MS(GC-MS) / TG-MS

**核磁気共鳴装置／電子スピン共鳴装置**
NMR / ESR




JEOL Ltd.
日本電子株式会社

# LIBnote リチウムイオンバッテリー

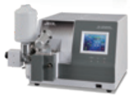
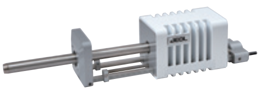
## はじめに

カーボンニュートラル社会、脱炭素社会への実現に向け再生可能エネルギーの導入が加速する中でリチウムイオン電池の役割は高まりました。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」の実現に向けてリチウムイオン電池は携帯電話やパーソナルコンピューターなどの小型製品から電気自動車（xEV）へのシフトが世界中で急速に進み、太陽光・風力発電の蓄電池など大型定置用電源としても重要なテクノロジーとなりました。安全で高性能な電池の研究開発や製造された電池の性能・品質管理には各種の高性能な評価装置が必要であり、日本電子株式会社は開発する様々な理科学機器を通して開発・研究、品質向上にお役に立てられるよう努めております。
本 “LIB Note” は、リチウムイオン電池（LIB）や全固体電池に対応するアプリケーションノートの “Battery Note” や “Solid-state Battery Note” に記載する弊社の装置について、各装置の原理や機能について取り上げ、皆様に少しでも理科学機器の理解が深まるように作成しました。皆様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 |
| LIB と全固体電池 | P 3 |
| リチウムイオン電池材料の分析手法とツール | P 4 |
| 非曝露搬送システム | P 5-6 |
| 1．試料作製／観察装置 | |
| 1-1．断面試料作製装置（CP/Cooling CP） | P 7-10 |
| 1-2．集束イオンビーム加工・観察装置（FIB-SEM） | P 11-14 |
| 2．観察分析装置とアタッチメント | |
| 2-1．走査電子顕微鏡（SEM） | P 15-20 |
| 2-2．電子プローブマイクロアナライザー（EPMA） | P 21-22 |
| 2-3．透過電子顕微鏡（TEM） | P 23-28 |
| 3．表面分析装置 | |
| 3-1．オージェ電子分光装置（AES） | P 29-32 |
| 3-2．光電子分光装置（XPS） | P 33-34 |
| 4．分光装置／検出器 | |
| 4-1．蛍光 X 線分析装置（XRF） | P 35-36 |
| 4-2．エネルギー分散型 X 線分析装置（EDS） | P 37-42 |
| 5．質量分析計 | |
| 5-1．質量分析計（ガスクロマトグラフ質量分析計） MS（GC-MS） | P 43-46 |
| 5-2．熱重量測定装置 - 質量分析計（TG-MS）発生ガス分析 | P 47-48 |
| 6．核磁気共鳴装置／電子スピン共鳴装置 | |
| 6-1．核磁気共鳴装置（NMR） | P 49-52 |
| 6-2．電子スピン共鳴装置（ESR） | P 53-54 |
| おわりに | P 55-56 |

# 装置の特長紹介

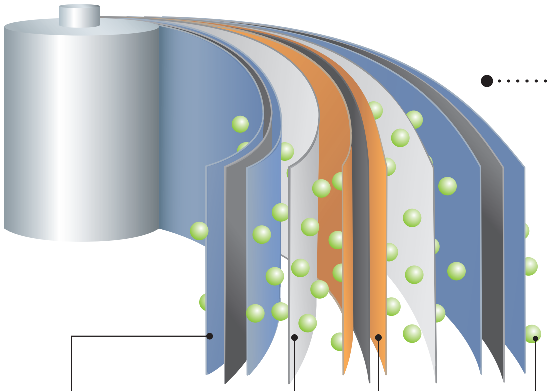
| | 装 置 | 特 長・用 途 |
|---|---|---|
| | 蛍光 X 線分析装置<br>(XRF : X-ray Fluorescence Spectrometer) | ・簡単な準備で迅速な平均組成評価<br>・ppm オーダーの高い定量精度<br>・正極活物質などの生成物の高精度な組成比評価、不純物評価 |
| | 光電子分光装置<br>(XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) | ・最表面の化学状態分析　～ Li の化学状態分析も含む～<br>・X 線照射による試料の低損傷　～固体電解質などの材料にも有効～<br>・超高真空による極少な酸化影響<br>・深さ方向分析による表面から内部への化学状態分析 |
| | オージェ電子分光装置<br>(AES : Auger Electron Spectroscopy) | ・最表面の化学状態分析、XPS にくらべ局所領域が可<br>・Li の化学状態分析<br>・超高真空による極小な酸化影響<br>・深さ方向分析による表面から内部への化学状態分析 |
| | 走査電子顕微鏡<br>(SEM : Scanning Electron Microscope) | ・形態の高分解能観察<br>・多彩なアタッチメントが組み合わせ可<br>　・元素分析 エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometer)<br>　・方位分析（EBSD:Electron BackScatter Diffraction）<br>　・軟 X 線分光器（SXES:Soft X-ray Emission Spectrometer）<br>・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 |
| | 電子プローブマイクロアナライザー<br>(EPMA : Electron Probe Micro Analyzer)<br>*EPMA は Electron Probe Micro Analyzer の略称です。 | ・形態観察<br>・微小領域の微量元素定量分析<br>・軟 X 線分光器（SXES:Soft X-ray Emission Spectrometer）<br>・正極活物質内の遷移金属の分析に応用 |
| | 透過電子顕微鏡<br>(TEM : Transmission Electron Microscope) | ・微小領域の形態観察<br>・原子分解能像観察<br>・高空間分解能元素分析<br>・電子回折による結晶構造解析<br>・EELS による構造解析 |
| | 核磁気共鳴装置<br>(NMR : Nuclear Magnetic Resonance) | ・構造解析<br>・固体 NMR による正極・負極・固体電解質の構造解析・評価<br>・リチウム拡散係数評価による材料のイオン伝導率評価 |
| | 質量分析計<br>(MS : Mass Spectrometry) | ・質量分析<br>・電池内部からの発生ガス分析<br>・TG と組み合わせた熱挙動評価<br>・充放電中のオペランド分析 |
|  | 断面試料作製装置<br>冷却・非曝露　クロスセッションポリッシャ ™<br>(CP : CROSS SECTION POLISHER™) | ・各種装置に対応する断面観察・分析用の断面加工<br>・非曝露に対応したホルダーで各装置との非曝露連携 |
| | 集束イオンビーム加工・観察装置<br>(FIB-SEM: Focused Ion Beam - Scanning Electron Microscope) | ・断面 SEM 試料、TEM 用薄片試料の作製<br>・トランスファーベッセルによる非曝露試料作製<br>・CP-FIB-TEM のリンケージホルダーによる SEM 断面観察・分析から TEM 観察試料作製 |
|  | エネルギー分散型 X 線分析装置<br>(EDS : Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) | ・半導体検出器による X 線エネルギー分光<br>・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）<br>・観察中の自動元素分析機能（Live Analysis, Live MAP）<br>・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）<br>・相分離機能による構造解析<br>・TEM・SEM・FIB・EPMA など幅広い分析機器に装着可能 |
| | 電子スピン共鳴装置<br>（ESR : Electron　Spin Resonance） | ・Mn マーカー同時取得による正確な g 値からの同定<br>・簡単なオペレーションで状態評価<br>・不対電子を持つ元素に対しては NMR より高感度測定 |

# LIB と 全固体電池

## LIB と全固体電池

現在普及しているリチウムイオン電池は“液系リチウムイオン電池（LIB）”と呼ばれ、正極と負極の間でリチウムイオンが電解液中を往来して充電･放電が行われる電池です。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が、正極と負極の間に位置する電解液・セパレーター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安全性が向上するため電気自動車の動力源や大型定置用蓄電池として研究が進んでいます。近年では電気自動車（xEV）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 は電気自動車への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、実用化に向けて開発が進められています。

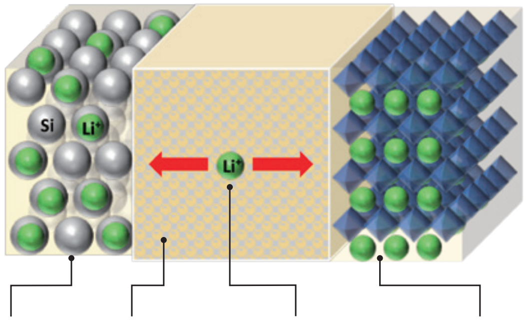
### リチウムイオン電池（LIB）の構成




**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複合酸化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錬して作製されています。
負極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カーボンが主に用いられ、正極と同様に結着材と混錬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シャットダウン機能など、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。
各材料は反応性の高いリチウムを使用するため、大気への曝露で変質してしまいます。そのため、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.5-6 に示しました非曝露に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複合酸化物・導電助剤が用いられますが、固体電解質とも混錬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。

# リチウムイオン電池材料の分析手法とツール

## リチウムイオン電池の観察・分析における装置の選択

リチウムイオン電池の観察・分析には理科学機器を目的に応じて選択する必要があります。しかし、多く種類がある理科学機器から目的を達成できる装置を選択するためには装置の特長を把握している必要があります。さらにリチウムイオン電池は反応性の高いリチウムを取り扱うため、大気に曝露しないように非曝露で取扱う必要があります。このため、観察・分析に向けた前処理も取扱いには注意が必要です。
P.2 では装置毎に特長を紹介しましたが、ここでは特にリチウムが検出できる検出器・装置の紹介と詳細なメカニズムや構造解析に欠かせない TEM の試料作製と観察・分析までの一連の手順を簡単にしたシステムを紹介します。

### リチウムを検出できる検出器と装置

#### 検出器：軟 X 線分光器、Gather-X（EDS）、EELS

軟 X 線分光器（SXES）と Gather-X は多元素を同時に検出する発光分光分析用の検出器で SEM や EPMA などバルク試料の分析に用います。SXES は高いエネルギー分解能により状態分析も行える一方で、元素マッピングなどは時間が掛かります。Gather-X は SXES に比べエネルギー分解能は劣るものの検出感度が高いため、リチウムなどの軽元素を短時間で検出できます。しかし、SXES も Gather-X も、リチウム酸化物は発光効率が極めて低いため、この場合はオージェ電子分光装置（オージェマイクロプローブ）や光電子分光装置（XPS）が有効になります。
一方、EELS は TEM で用いられる分光装置です。空間分解能･エネルギー分解能が共に高く、リチウム酸化物の分析も可能です。

軟 X 線分光器
（SXES）

Gather-X

#### 装置：オージェ電子分光装置（オージェマイクロプローブ）、XPS

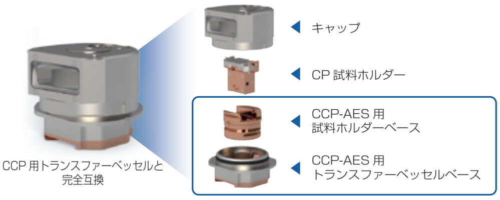
オージェマイクロプローブ（AES）と XPS はどちらも静電半球型アナライザーと検出器によりリチウムなどの元素の化学状態の情報をスペクトルから得ることができます。リチウム酸化物も検出が可能で、サンプルの極表面の分析に特化した分析装置です。AES はサンプルの励起を電子で行い、XPS は X 線で行います。AES は電子線を用いるため十数 nm の範囲から分析が行える一方で、XPS は X 線のため数 mm の広い範囲を分析することができます。
また、AES は REEL 法により表面から少し深い情報も得られる特長があります。

JAMP-9510F

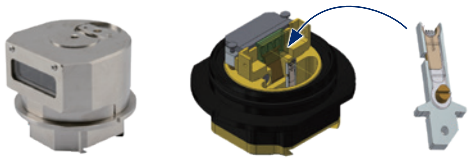
JPS-9030

### 非曝露搬送システムとツール

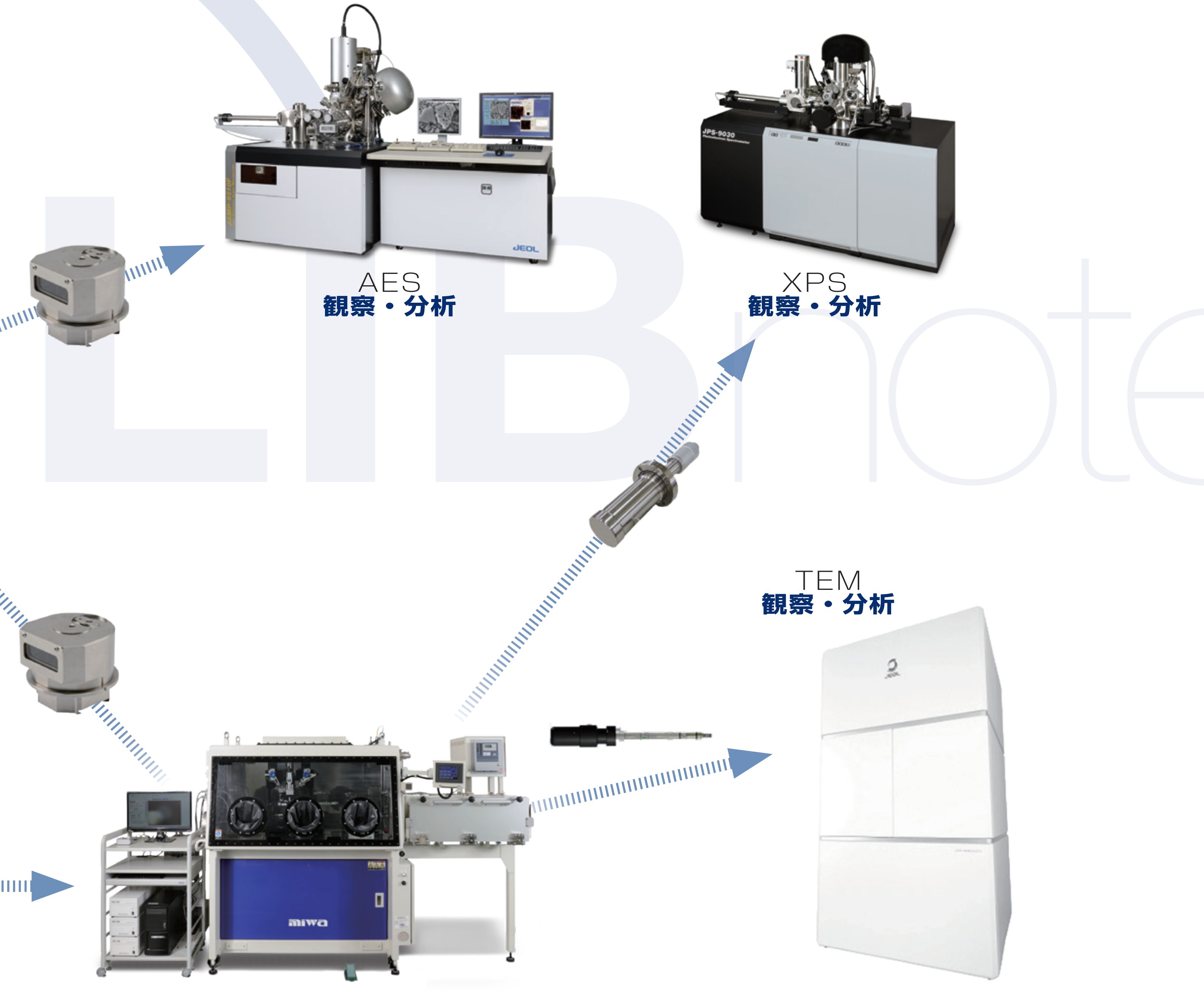
リチウムイオン電池材料の観察・分析には非曝露搬送ツールが欠かせません。弊社では材料を断面に加工する装置から観察・分析する装置へ直接搬送できるツールを提供しています。
SEM/EPMA/FIB で共通化したホルダーに AES も使用できるホルダータイプが加わりました。
また、CP-FIB-TEM をリンクできるホルダーも加わりました。小さな TEM 試料はピンセットを用いる必要がありますが、グローブボックス内では容易ではありません。このホルダーはピンセットを使わずに TEM 試料を TEM ホルダーにセットできます。TEM ホルダーの先端（シャトルリテーナー）が CP ホルダー内に格納されているため、CP で断面加工後に FIB 内ではシャトルリテーナー上で TEM の薄片加工が行えます。TEM ホルダーへのセットはシャトルリテーナーを先端にセットするだけです。



AES 共通トランスファーベッセルホルダー


CP-FIB-TEM リンケージホルダー

# 非曝露搬送システム
Air Isolation Cycle




グローブボックス

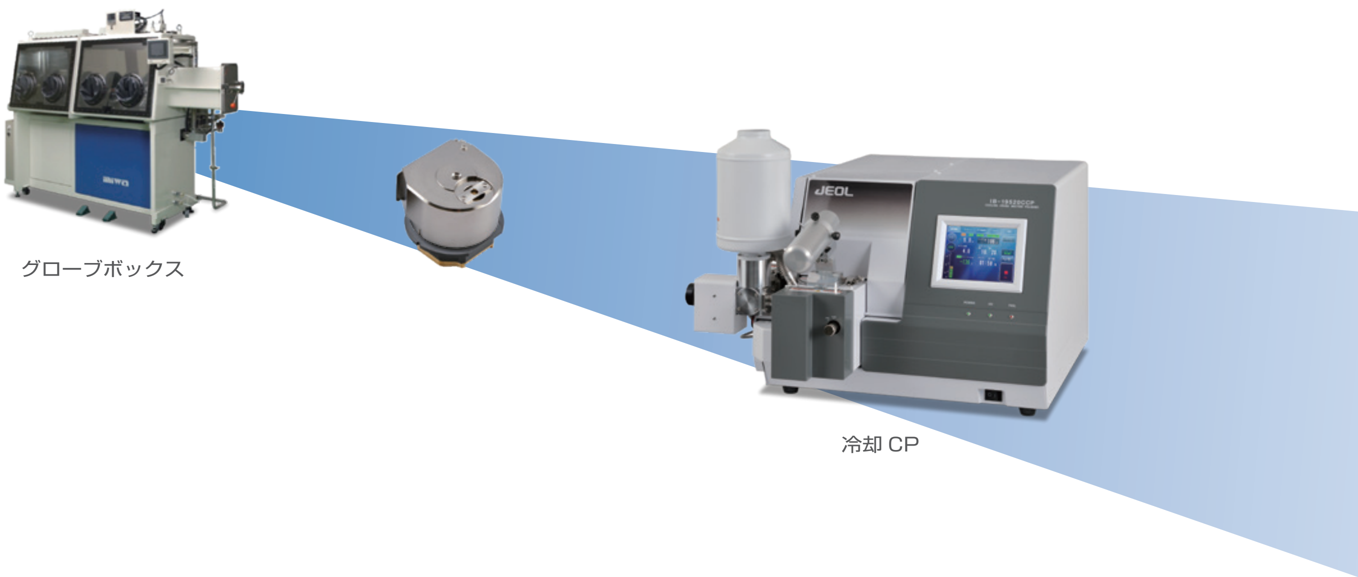
# 1-1 断面試料作製装置 クロスセクションポリッシャ™（CP）冷却クロスセクションポリッシャ™（Cooling CP）

## クロスセクションポリッシャ™（CROSS SECTION POLISHER™ ：CP）

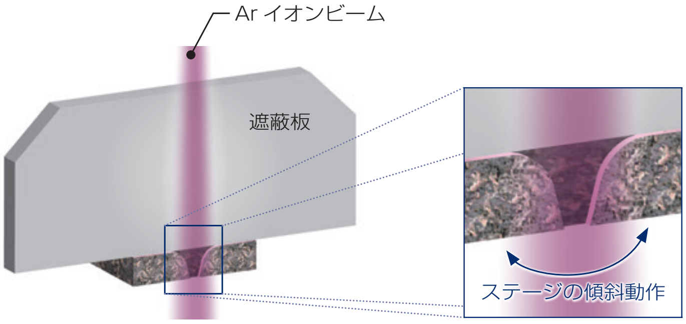
試料内部を観察するには、断面作製が必要です。また、試料内部の構造をより精密に観察や分析するためには、ダメージを抑えた平滑な断面が求められます。クロスセクションポリッシャ™（CP）は、ブロードアルゴンイオンビームを用いた断面試料作製装置であり、平滑で加工歪みの少ない断面を作製できます。
CP は、金属、高分子、複合材料、積層物、脆性材料など様々な試料を加工でき、SEM / FIB / EPMA / AES 等の幅広い解析装置の前処理として使用されています。

冷却 CP（Cooling CP）では、試料を冷却保持して加工することで熱に弱い試料も熱ダメージを抑えて加工ができます。さらに、電池材料のような大気と反応し易い試料にも対応できるように大気非曝露搬送機能もあります。大気非曝露搬送の際には、CP と各解析装置（SEM/FIB/EPMA/AES）の共有ホルダーを用いることで、CP から各解析装置へ直接搬送できます。

## 大気非曝露環境下での断面試料作製～観察・分析

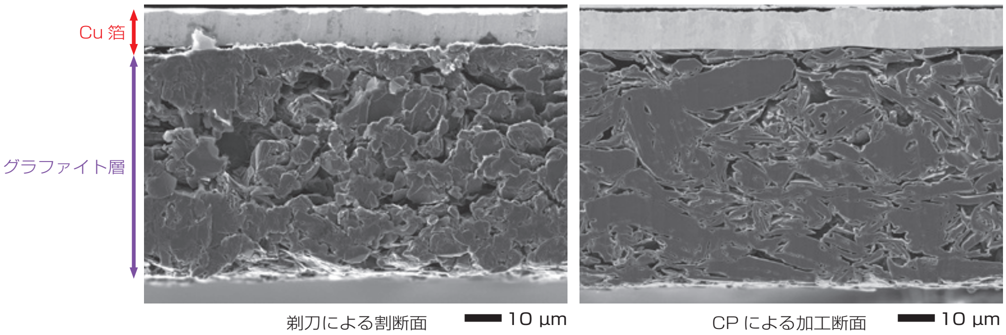



## CP の加工原理




試料の上に遮蔽板をセットし、遮蔽板から突き出した試料部分にブロードアルゴンイオンビームを照射することで遮蔽板のエッジに沿って平滑な断面を加工できます。加工中は、より平滑な面を加工できるように、ステージを傾斜動作しイオンビームの照射方向を変えることで、加工筋を低減します。

## 剃刀による割断面と CP 加工断面の比較




剃刀による割断面　　　CP による加工断面

CP 加工断面では、応力による変形や欠落が抑制され、Cu 箔とグラファイト層の界面やグラファイト層の空隙が明瞭に観察できます。CP ではこのような脆性材料でも、平滑な断面が作製できます。

（試料：リチウムイオン二次電池負極材、 SEM 像：二次電子像）

サンプル提供：東京都立大学 助教 棟方 裕一先生

▶詳細は SEM
（p15-20 参照）

▶詳細は FIB-SEM
（p11-14 参照）

観察・分析装置

▶詳細は EPMA
（p21-22 参照）

▶詳細は AES
（p29-32 参照）

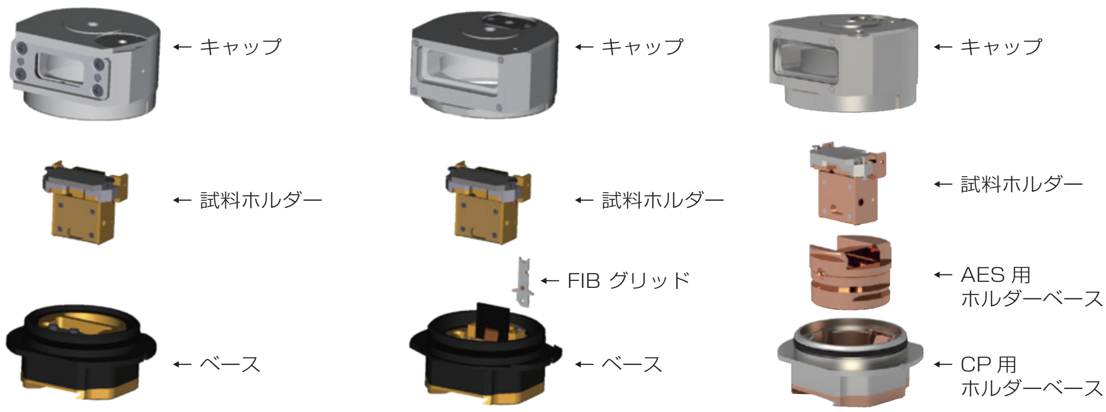
## 各解析装置への直接搬送（トランスファーベッセル）

試料ホルダーは、ベースとキャップで密閉して搬送できます。

CP-SEM 共通 , CP-EPMA 共通
トランスファーベッセル

CP-FIB 共通
トランスファーベッセル

CP-AES 共通
トランスファーベッセル

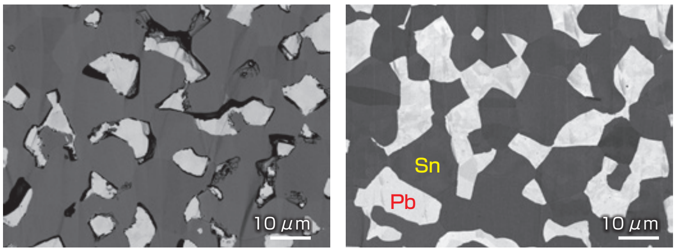



## 冷却機能

### 熱ダメージの抑制効果

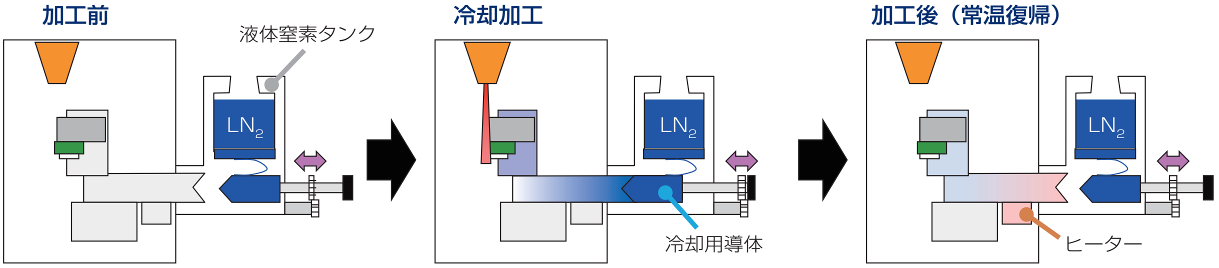
右図は、低融点金属 Sn-Pb はんだの常温加工と冷却加工の SEM 反射電子像です。常温加工では、熱ダメージによって Sn-Pb の界面に空隙が確認されます。一方、冷却加工では熱ダメージを抑制することで空隙の無い断面が得られています。このように、冷却機能によって熱ダメージを抑制した断面が得られます。

常温加工（左）と冷却加工（右）の比較




### ハイスループット冷却システム

冷却加工から常温復帰まで設定すれば、自動で行えます。
冷却保持時間や試料冷却温度を維持できるように、冷媒の液体窒素タンク周りは装置側から真空排気できます。
**ステージ冷却温度設定範囲：** -120 ℃ ～ 0 ℃（1 ℃単位）
**試料冷却保持時間：** 8 時間以上（-120 ℃）




冷却用導体を挿抜して冷却温度を制御するため、液体窒素の消費を抑制できます。

液体窒素を充填した状態でも試料のセットや取り出しが可能です。

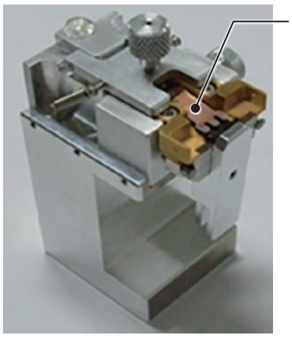
## 簡便な操作性

### 脆い材料にも容易な試料セット

クリップのような挟み込み方式の試料固定で、グローブボックス内でも容易に試料がセットできます。

・試料取り付けツール
　試料を挟み込む部分を開いた状態でも保持可能です。

・突出し量設定ツール
　遮蔽板からの試料の突出し量が設定できます。

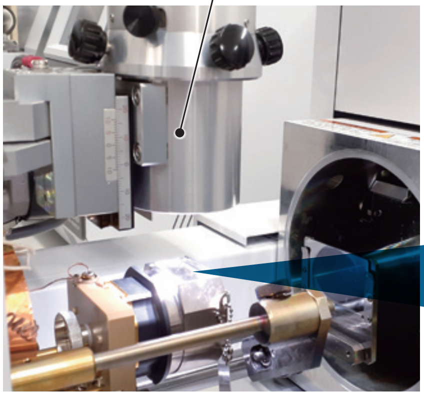



試料取り付けツール

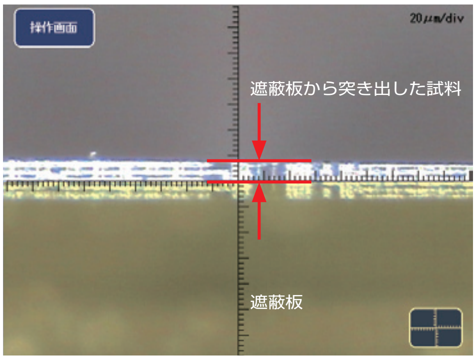
突出し量設定ツール
右：突出し量 50 µm 用
左：突出し量 100 µm 用

### 加工位置の確認

トランスファーベッセルのキャップ観察窓から CP 位置合わせカメラを介して、CP モニター上で加工位置を確認できます。
必要に応じて加工位置を調整できます。



CP モニター（加工位置）

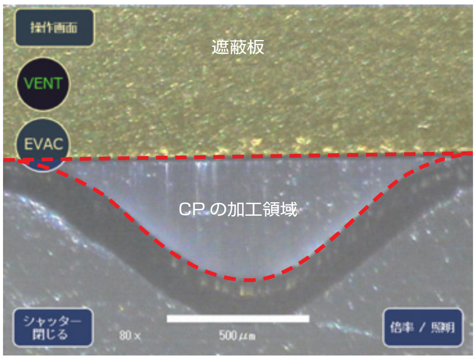



### 加工断面の確認

CP 内臓のカメラを介して CP モニター上でリアルタイムに加工断面を確認できます。必要に応じて加工を停止したり、加工時間を変えることができます。

表示倍率：20 倍、40 倍、60 倍、80 倍、100 倍

CP モニター（加工断面）

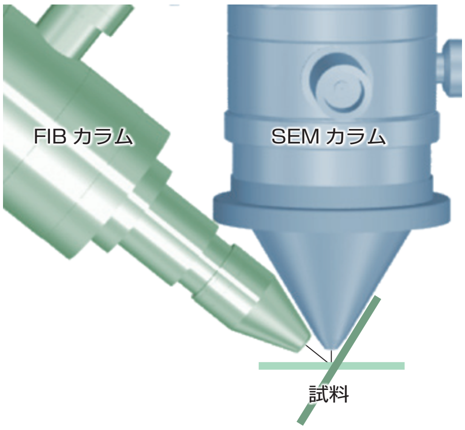


# 1-2 集束イオンビーム加工・観察装置（FIB-SEM）

FIB-SEM（Focused Ion Beam - Scanning Electron Microscope）装置は、イオン源より発生したイオンビームを細く絞り、試料表面に二次元的に走査させることで微小領域をピンポイントで加工および観察を行う装置です。
FIB 装置は加工精度の高さと加工スピードの速さから SEM・TEM 用試料作製、微細加工など幅広く活用されています。また、自動でスライス加工を繰り返し連続スライス断面観察像を収集する三次元観察も行うことができます。三次元の再構築像をコンピューター処理により作成することでより直感的に立体的な解析を行うことができます。

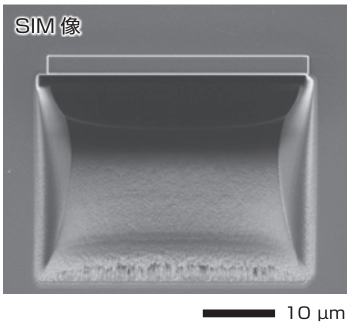
FIB は、一つの試料室に SEM 鏡筒と FIB 鏡筒を兼ね備えた FIB-SEM 装置として幅広く利用されています。FIB-SEM 装置は FIB 加工断面をそのまますぐに SEM で観察・分析することができます。

FIB-SEM のカラム配置図



FIB 装置の外観写真

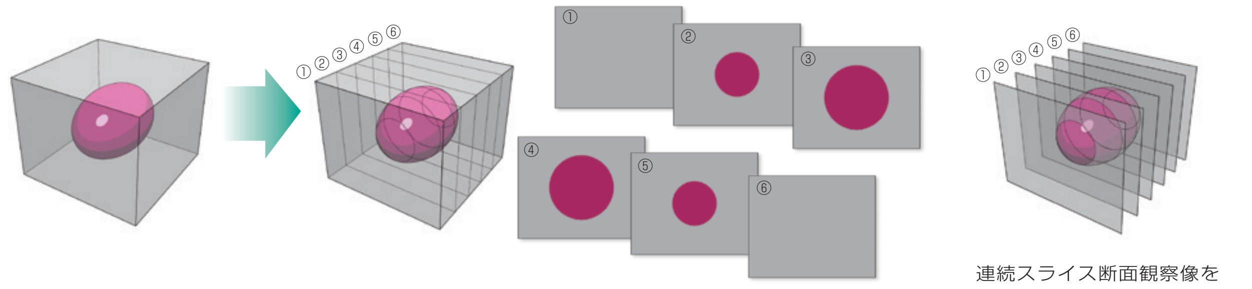
加工直後の FIB 観察像（SIM 像）と SEM による斜め観察例

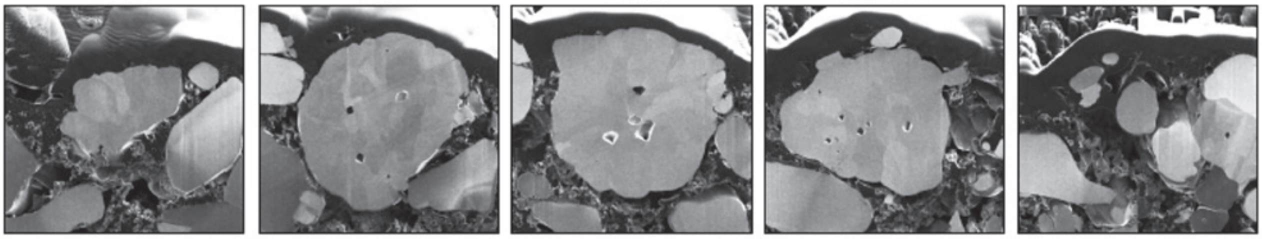


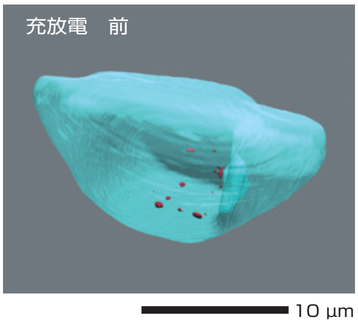
## FIBによる三次元再構築例：正極活物質（コバルト酸リチウム粒子）

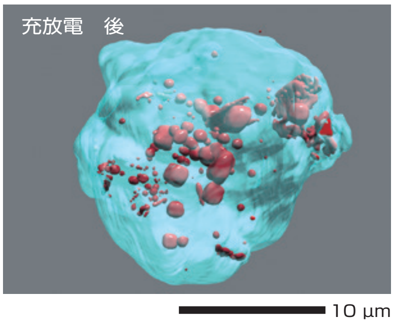
等間隔にスライス加工を繰り返し、それぞれのスライス断面観察像を自動で収集することで三次元観察を行うことができます。コンピューター処理により得られた連続スライス断面観察像を順番に積み重ねることで三次元再構築像を作成できます。

### 三次元観察の原理



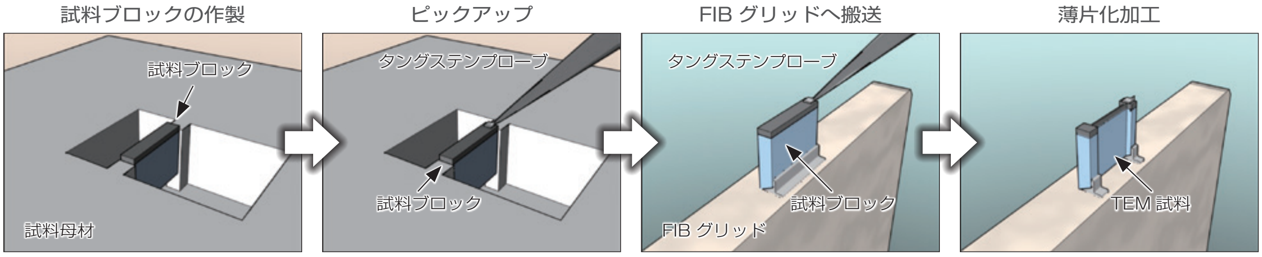

| | 充放電前 | 充放電後 |
|---|---|---|
| 粒子体積（µm³） | 1321.08 | 2298.26 |
| 空隙体積（µm³） | 0.35 | 26.86 |
| 空隙率（%） | 0.03% | 1.17% |

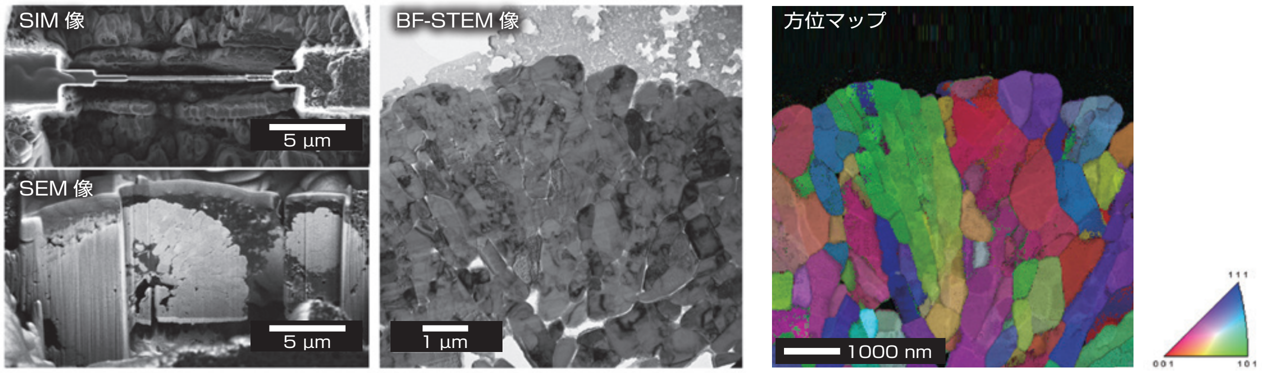
充電前後でコバルト酸リチウム粒子の三次元観察を行いました。
得られた連続スライス断面像（SIM像）の一部を上段に、三次元再構築結果を下段に示します。連続スライス断面像からも空隙を確認できますが、再構築像からはその分布を三次元的に把握することができます。さらに、色分けした三次元データから粒子と空隙の体積を算出し、その比より空隙率を求めました。
三次元再構築像では統計的に評価・分析することもできます。

## FIB による TEM 作製例：正極活物質粒子（コバルト酸リチウム粒子）

FIB による TEM 試料作製手順は次の手順で行います。
TEM 試料を作製したい位置とその周辺を含めた位置に FIB により保護膜を成膜し、その周辺（底部も含む）を削り、試料ブロックを作製します（試料ブロックの作製）。作製した試料ブロックを先端径が数 μｍのタングステンプローブを用いて半月型の TEM グリッド（FIB グリッド）へ載せ替え（ピックアップおよび FIB グリッドへ搬送）、最後に載せ替えた試料ブロックを薄片化し TEM で観察可能な薄さにします（薄片化加工）。

### TEM 試料作製の手順




SIM：Scanning Ion Microscope　　SEM：Scanning Electron Microscope　　BF-STEM：Bright Filed - Scanning Transmission Electron Microscope

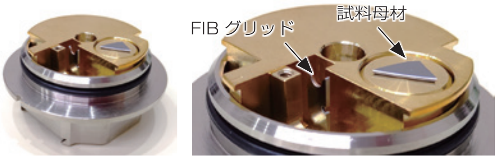
正極活物質であるコバルト酸リチウム粒子を大気非曝露下で TEM 試料作製および TEM 観察しました。
FIB による薄片化加工中の観察像を左図（上段：SIM 像、下段：SEM 像）に示します。コバルト酸リチウム粒子の一部を厚さ約 100 nm 以下になるように FIB で削り TEM 試料を作製しました。
その後試料を大気非曝露下で TEM 装置に搬送し、TEM 解析しました。
中央図に示す STEM 観察像からはコバルト酸リチウム粒子の様子が明瞭に観察されています。
さらに、プリセッション電子回折（PED）により取得した結晶方位マップを右図に示します。コバルト酸リチウム粒子の結晶方位を右下のカラーキーに基づいて色分けしています。右図より直径数十 nm の一次粒子の分布とその結晶方位を一目で確認することができます。
このように TEM による観察像や解析結果から、極微小領域の結晶構造解析を行うことができます。

## 非曝露 TEM 試料作製に有効なアタッチメントの紹介

### ・TEM 試料作製用トランスファーベッセル

気密蓋（キャップ）付き試料ホルダーで、試料を大気非曝露搬送することができます。FIB による TEM 試料作製用トランスファーベッセルには、試料母材と FIB グリッドを取り付けることができます。また、試料母材の前処理の必要に応じて各種トランスファーベッセルをご用意しています。

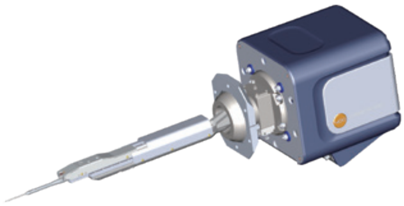
TEM 試料作製用トランスファーベッセル




CP-FIB 共通トランスファーベッセル

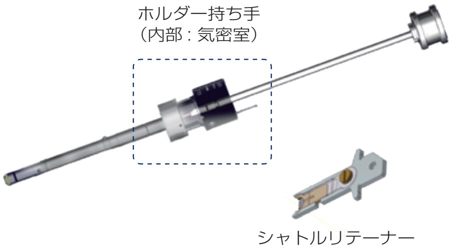
### ・OmniProbe400

ピエゾ駆動方式を採用したナノマニピュレーターで、ナノスケールの位置決め精度があります。
先端に数 µm のタングステンプローブを装着し FIB-SEM の試料室に取り付けることで、SEM 像および FIB 像を見ながらの真空内で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。



### ・スライドカバーホルダー

スライドカバーホルダーは、先端部をスライドさせることでホルダー持ち手内部の気密室内に試料を収納・密封することで外気から保護する機能を兼ね備えてます。
スライドカバーホルダーには、先端部が FIB と TEM を行き来できるシャトルリテーナータイプもあります。
FIB 加工を行う場合はシャトルリテーナーをトランスファーベッセルに装着し FIB 装置へ、そして TEM 観察を行う場合はシャトルリテーナーをスライドカバーホルダーへ載せ替えて TEM 装置へ簡単に搬送することができます。
シャトルリテーナーによる搬送は手作業がし難いグローブボックス内での作業性を向上させます。



# 2-1 走査電子顕微鏡（SEM）

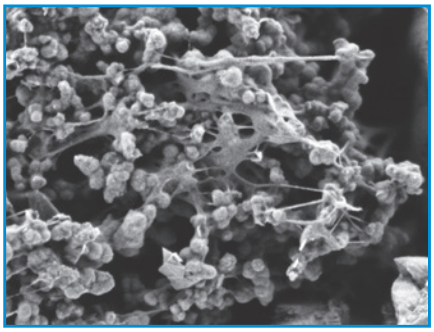
SEM（Scanning Electron Microscope）は、電子源より発生した電子線を細く絞り、バルク試料の表面を走査させることで微小領域の表面近傍の観察を行う装置です。また電子線照射により発生する特性 X 線などの各種信号を検出することで試料表面近傍の分析を行うことも可能です。
高分解能観察と幅広い分析が可能な FE（Field Emission）-SEM では、多彩な検出器による観察や、EDS（Energy Dispersive X-ray Spectrometer）による元素分析、EBSD（Electron Backscattered Diffraction）による結晶方位解析、SXES（Soft X-ray Emission Spectrometer）による状態分析などが行えます。ここではショットキー電界放出形走査電子顕微鏡 JSM-IT800<SHL> および分析事例について紹介します。

JSM-IT800<SHL>

## JSM-IT800 ＜SHL＞の検出系

### UHD（上方ハイブリッド検出器）

対物レンズの中に検出器を設置することで、試料から発生した電子を効率的に検出します。
試料：NMC 上導電助剤およびバインダー
入射電圧 0.3 kV　倍率 x100,000

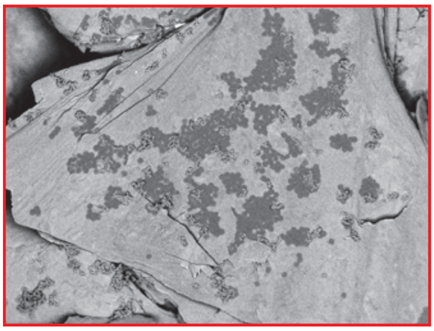


100 nm

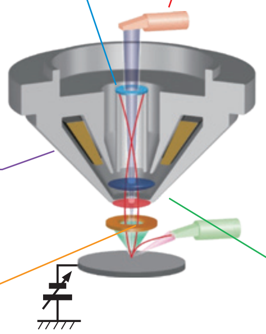
- 二次電子
- 高角度反射電子
- 中低角度反射電子
- 極低角度反射電子

### UED（上方電子検出器）

対物レンズ上に配置され、高角度に放出された二次電子（SE）や反射電子（BSE）を検出します。検出面直下に配置された エネルギーフィルターを利用して試料の表面形態や組成像を取得することが可能です。
試料：黒鉛負極
入射電圧 1.1 kV　倍率 x6,500
※反射電子を取得



1 µm

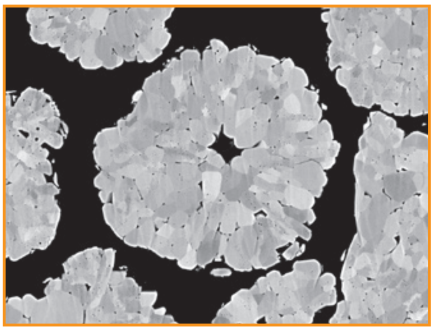


### SHL（Super Hybrid Lens）

磁場レンズと静電レンズによる電磁場重畳型の対物レンズを採用しています。

### BED（反射電子検出器）

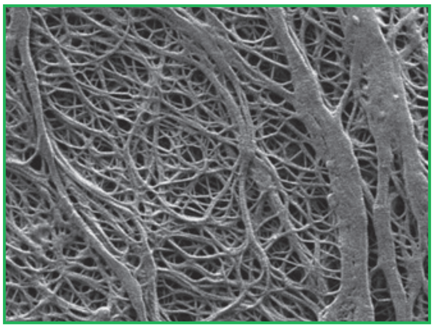
組成像・凹凸像・チャンネリングコントラストを取得可能です。
試料：NMC 粒子断面
入射電圧 5 kV 倍率 x7,000



1 µm

### SED（二次電子検出器）

試料の凹凸情報を取得します。
試料：セパレーター
入射電圧 0.8 kV 倍率 x20,000
※ Pt コート 2 nm

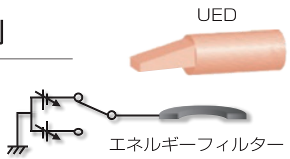


1 µm

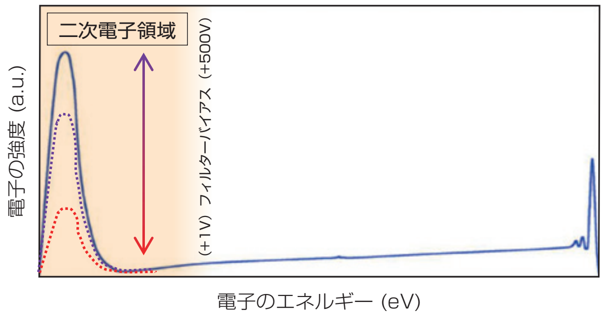
### BD モード（Beam Deceleration）

試料ステージにバイアス電圧を印加し、入射電子を試料直前で減速します。このため低入射電圧においても高分解能が得られます。

## JSM-IT800 ＜SHL＞　UED エネルギーフィルターによる信号選別

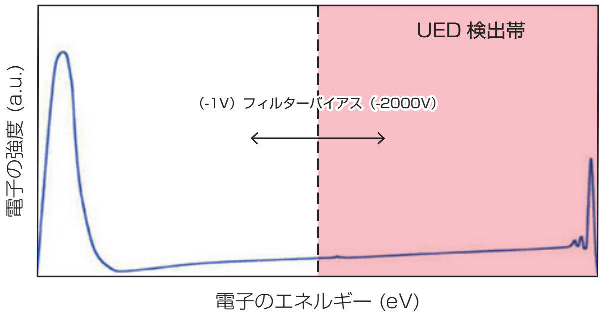



### UED エネルギーフィルターに正電圧を印加した場合




フィルターバイアス（+1 ～ +500 V）により、主に二次電子エネルギー帯域（特に数 eV の低エネルギー）の検出電子数をコントロールします。電圧を高く設定することで、より多くの二次電子を検出できます。この条件では反射電子エネルギー領域の電子も同時に検出されますが、二次電子情報が支配的となります。

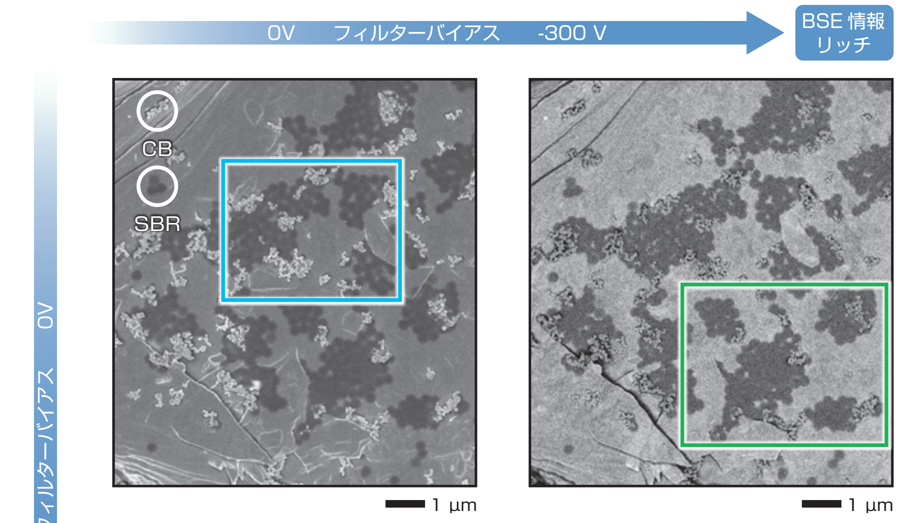
### UED エネルギーフィルターに負電圧を印加した場合

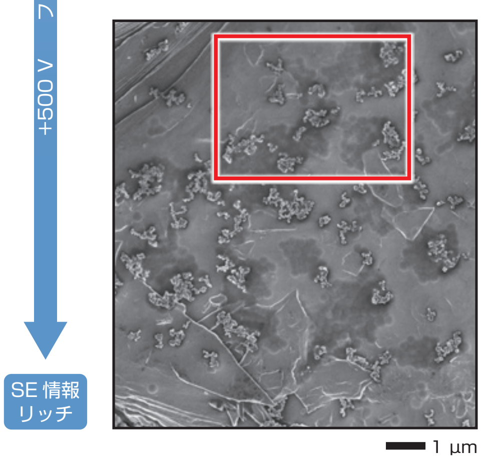



フィルターバイアス（-1 ～ -2000 V）により、UED で検出される電子のエネルギーのしきい値を調整可能です。UED フィルターバイアスよりも高いエネルギーを持つ電子が UED で検出されます。- 数 100 V 以上の電圧印加時では組成情報が多い反射電子像を得ることが可能です。

### 電池材料への応用事例

**試料**：LIB 負極シート　**観察条件**：1.1 kV、UED、同一視野観察　**SBR**：Styrene-Butadiene rubber　**CB**：Carbon Black



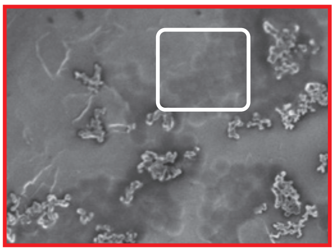

UED フィルター電圧を調整することにより、目的とする像取得が可能です。

□ UED フィルター：+500 V
表面電位情報が豊富であるため、負極活物質黒鉛上のバインダー成分（SBR）において帯電している様子が見られ、電気的な特性が確認できます。

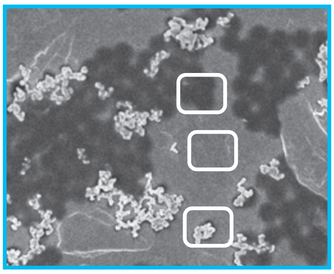
□ UED フィルター：0 V
帯電の影響が抑えられており、黒鉛・CB・SBR が異なるコントラストで観察できるため分布の把握が行えます。セグメンテーションへの応用が期待できます。

□ UED フィルター：-300 V
SE 情報を除外し、粒子表面の組成分布が捉えられています。炭素や水素が主成分である SBR は、炭素が主成分である黒鉛や CB よりも暗いコントラストで観察されています。また黒鉛表面の組成ムラも観察されています。

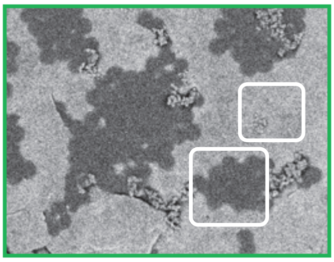
帯電コントラスト確認



３種のコントラストに分別



組成差の確認



## JSM-IT800<SHL> に搭載可能な主な分析機器

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。

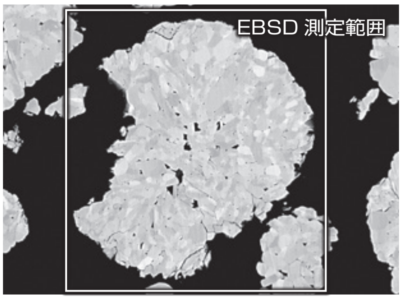
SXES：電子線との相互作用により発生する軟 X 線 領域（0.1 ～ 2 keV の極めて低エネルギーの X 線）の特性 X 線を、回折格子によって分光し、化学状態を反映したスペクトルを得る高エネルギー分解能 X 線分光法です。試料中の元素の化学状態の分析に使用します。SS-94000SXES（SXES-LR）では主に金属リチウムの検出とその状態分析が行えます。

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。試料の結晶方位や粒子径の解析等に使用します。

## JSM-IT800 を用いた分析例 EDS/EBSD

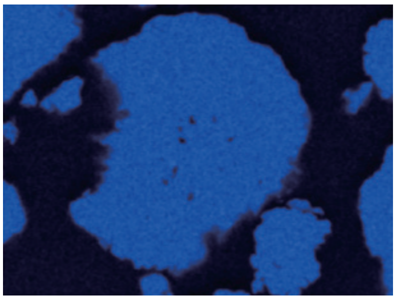
三元系（ニッケル・マンガン・コバルト）正極材の断面に対して EDS および EBSD 分析を行いました。EBSD 測定や EDS での元素分析により正極材の品質評価やサイクル試験後の劣化具合の評価などが行えます。

**SEM 反射電子像**



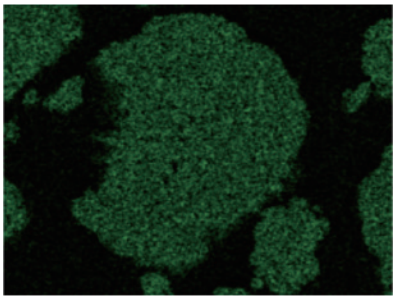

**EDS 元素マップ**

OK



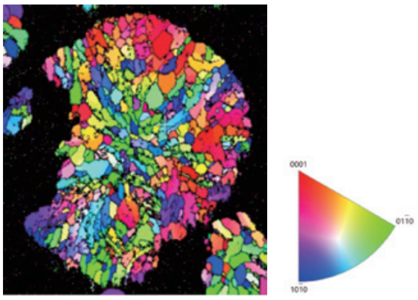
10 µm

Mn L



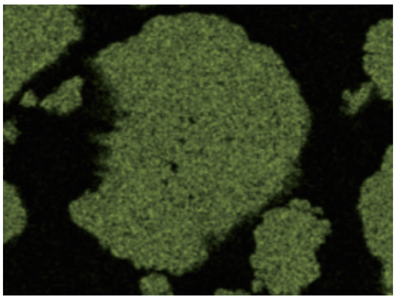
10 µm

**EBSD IPF マップ（Z）+結晶粒界マップ**



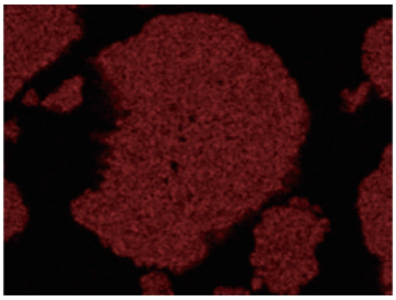
10 µm

Co L



10 µm

Mn L



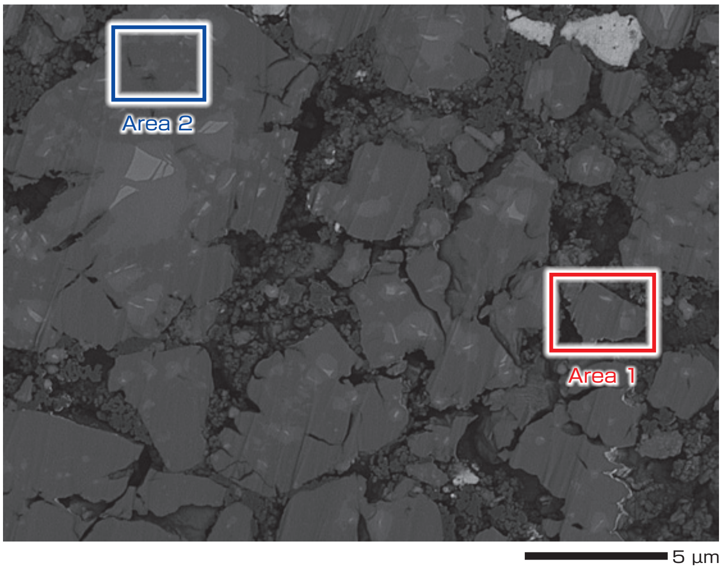
10 µm

**試料**：NMC 粒子断面　**観察条件**：5 kV(EDS), 15 kV(EBSD)　**EDS/EBSD:** OXFORD 社製 Ultim Max/Symmetry

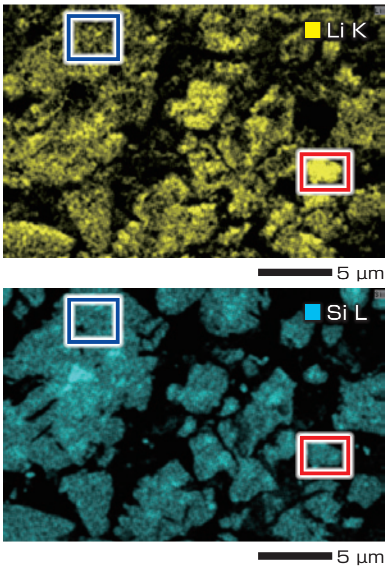
## JSM-IT800 を用いた分析例 ウィンドウレス EDS/SXES

全固体電池内のシリコン負極断面に対して分析を行いました。低エネルギー特性Ｘ線を効率的に検出するウィンドウレス EDS では、短時間でシリコン負極層におけるリチウム分布の大まかな把握が可能です。Li 強度の異なるエリア 1、2 の粒子について SXES 分析を行った結果では、Li K 発光スペクトルのピーク位置（≒ 53.4 eV）が金属 Li（≒ 54 eV）と異なることが分かります。また Si L 発光スペクトル形状の違いから、充電による Li-Si 合金化の進行度が異なる粒子が存在していることが分かります。ウィンドウレス EDS と SXES を組み合わせることで、負極層のリチウム分布や負極活物質の化学状態の解析が簡便に行えます。

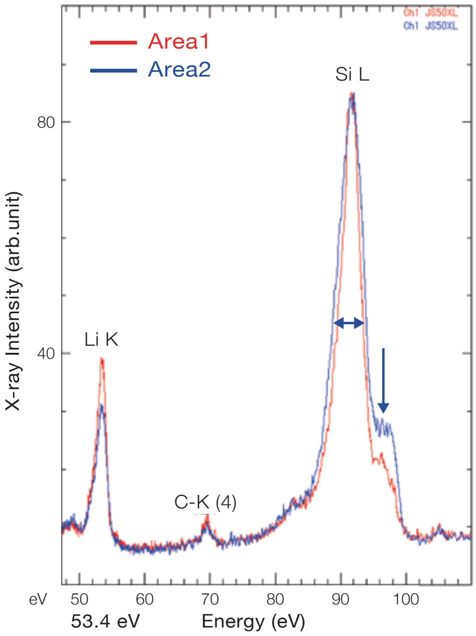
SEM 反射電子像




EDS 元素マップ




SXES スペクトル



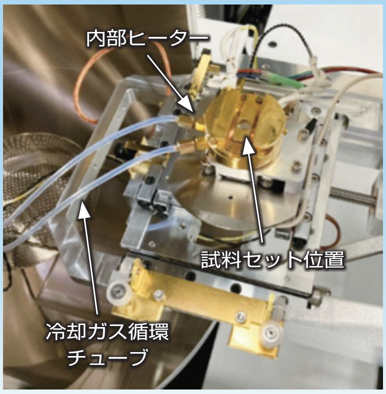

**試料**：全固体電池シリコン負極材（充電率 80%）断面　**観察条件**：3 kV　**EDS/SXES:** DrySD™ Gather-X(JEOL) /SS-94000SXES(JEOL)
**サンプル提供**：豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 教授 松田 厚範 先生

## 冷却・非曝露アタッチメント

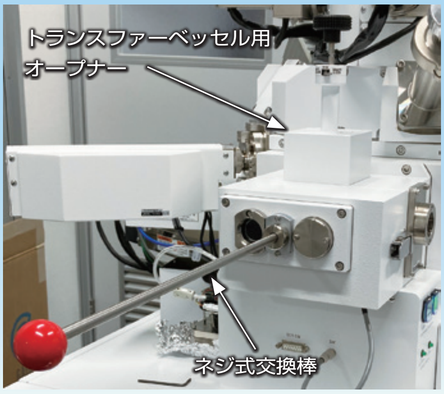
冷却された窒素ガス循環による試料冷却を行いながら観察・分析が行えるため、電子線照射による試料の状態変化の低減や、試料温度変化に対するその場（In-situ）観察および分析が可能です。また大気非曝露用の特殊交換棒（交換室）を構成することで、大気との反応をしやすい試料にも対応しています。

JSM-IT800
冷却ステージユニット取付時

冷却加熱ステージ
（Gatan 社製 C1003）




冷却ステージ用
大気非曝露試料交換室



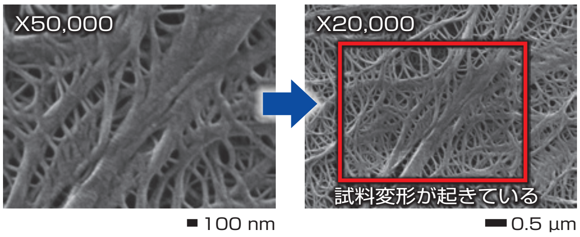

## 冷却ステージを用いた観察例

液系 LIB に用いられるセパレーターに対して冷却ステージを用いて観察を行いました。800 V という低入射電圧であっても、室温下では高倍率観察中に電子線照射による試料変形が起きています。一方で -100 ℃で試料冷却を行うと、高倍率観察においても試料変形が確認されません。試料冷却を行うことで電子線照射による試料の変形を低減することができます。

試料：セパレーター 入射電圧 0.8 kV ※ Pt コート 2 nm

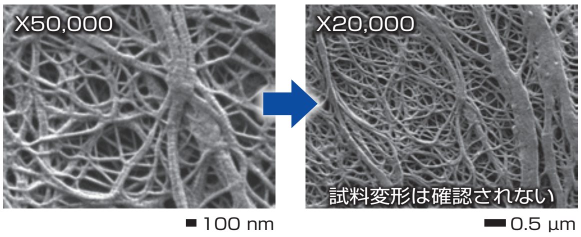
室温

SEM 二次電子像




-100℃冷却

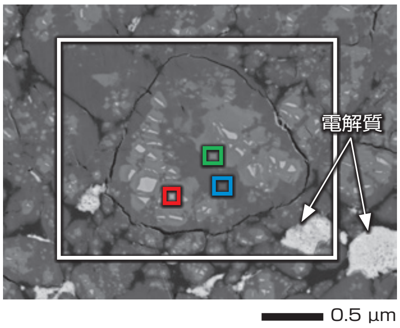
SEM 二次電子像



## 冷却ステージを用いた分析例　SXES

全固体電池内のシリコン負極断面に対して冷却ステージを用いて SXES 分析（マッピング）を行いました。大照射電流を要する SXES 分析では、固体電解質の変質などが生じやすく、室温での分析ではドリフトや変形が起きていることが分かります。-120 ℃の試料冷却時には電子線照射による変質を低減し、安定した分析が行え、固体電解質部分の元素の分布の様子も捉えられています。得られたマッピング結果からスペクトル抽出を行うと、A・B・C の各エリアで Li 強度や Si の化学状態が異なり、Si 粒子内部での充電状態の違いが分かります。

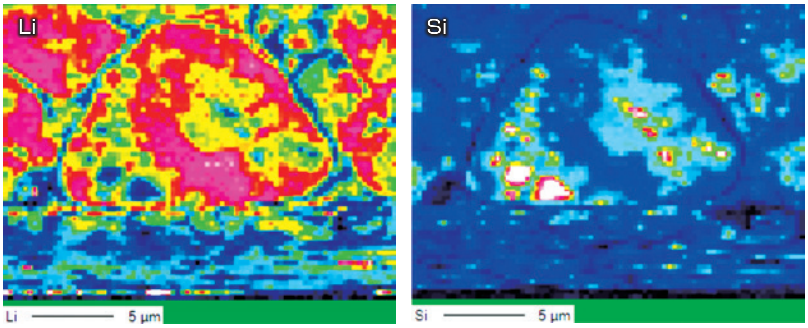
### SEM 反射電子像



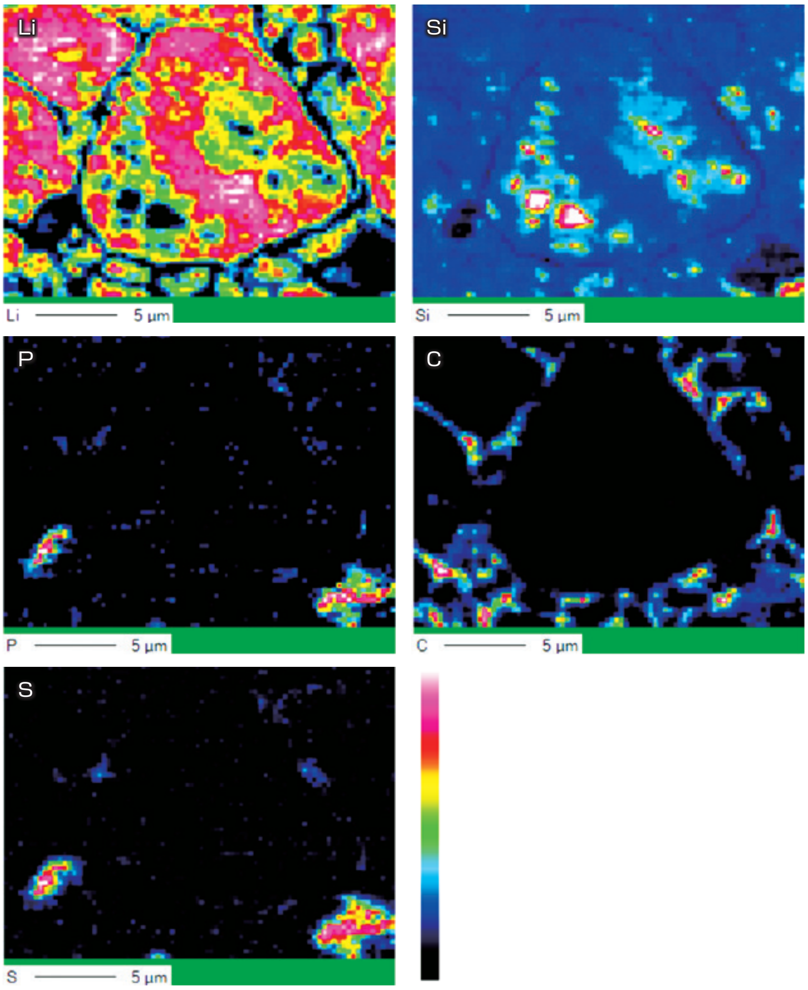

**試料**：全固体電池シリコン負極材断面（充電率 50%）
**観察条件**：5 kV, 50 nA, -120 ℃冷却
**SXES**：SS-94000SXES(JEOL)
**サンプル提供**：
豊橋技術科学大学　電気・電子情報工学系
教授　松田 厚範 先生

### SXES 元素マップ

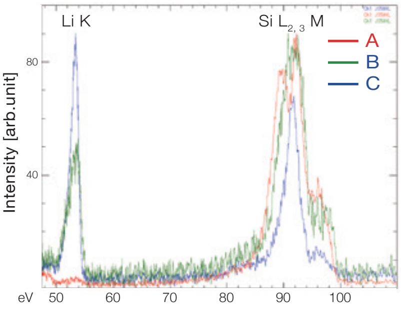
室温




-120℃冷却

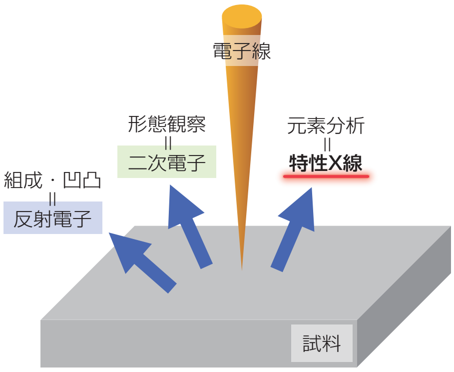


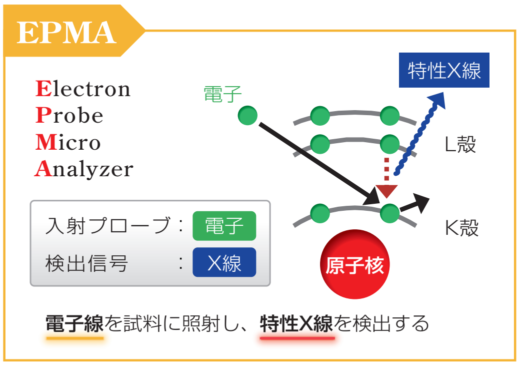

### SXES スペクトルの比較 (-120 ℃冷却)



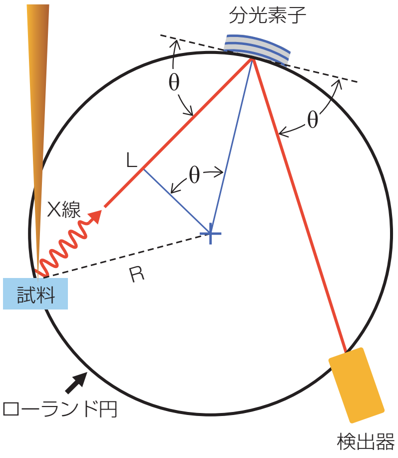
# 2-2 電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）

EPMA は試料に電子線を照射し、発生した X 線を検出して元素分析を行う装置です。高いエネルギー分解能を有する WDS（波長分散型 X 線分光器 , Wavelength Dispersive X-ray spectrometer, WDS）を搭載し、細く絞った電子線でミクロンからサブミクロンオーダーの微小領域かつ微量元素分析が可能です。また、二次電子像、反射電子像による形態観察、組織観察も可能です。




## 波長分散型 X 線分光器（WDS）



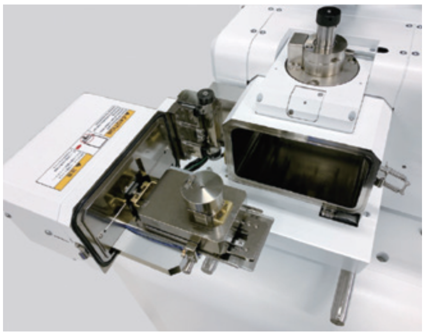

**特長**

- 波長分散型 X 線分析装置（WDS）
- 分析元素：（Be）B ～ U
- 分析領域：数 μm（点分析）～数 cm（線、面分析）
- 分析深さ：～ 1 μm
- 検出下限：数 10 ppm ～

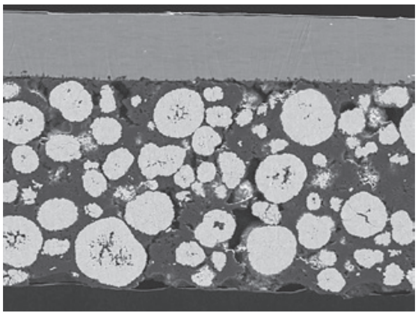
WDS は試料、分光素子、検出器が同一円（ローランド円）周上になるように設計されており、Bragg の回折条件を満たした波長のX線のみを検出します。
元素マッピングにおいては、１元素につき１つの分光器を用います。

## 大気非曝露分析

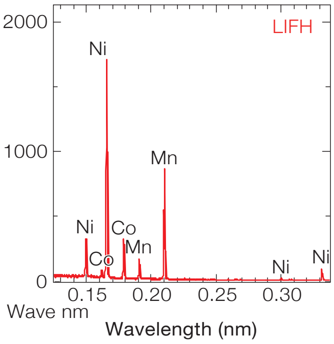
大気に接すると急速に変質するような電池試料は大気曝露することなく分析することが必要です。サンプルを不活性ガス中でサンプリングした後、トランスファーベッセルによって大気曝露することなく EPMA の試料交換室に搬送することができます。また、大気非曝露 CP（クロスセクションポリッシャ™）と併用することにより、試料断面サンプリングから分析まで、大気に曝すことなく分析可能です。



専用ホルダーアダプターに装着された
トランスファーベッセル



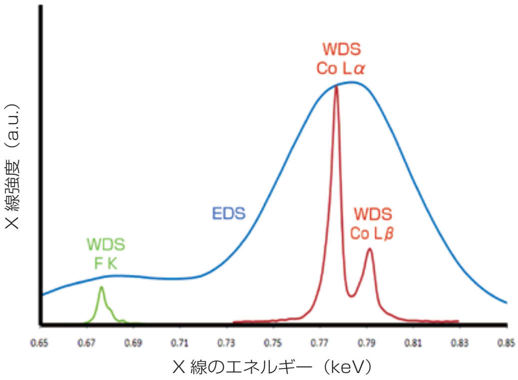

非曝露＋冷却 CP 法で加工した
充放電後試料の正極断面

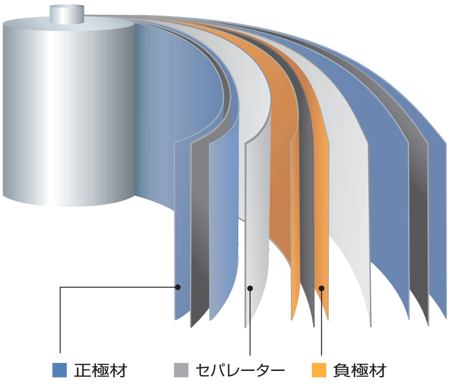



正極活物質断面のスペクトル

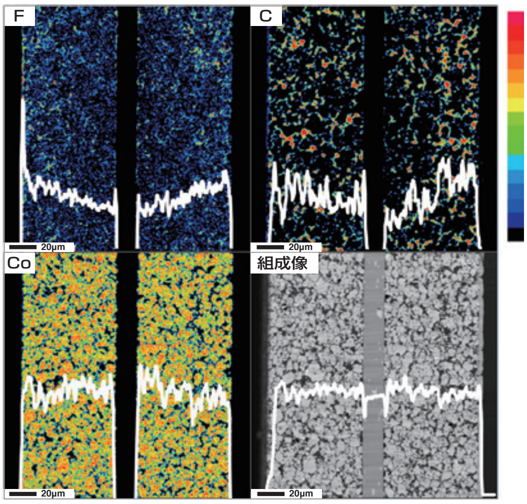
## 正極材の定性分析、広域分析

右図のスペクトルは充放電後の正極材に含まれる活物質の Co と電解質の 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 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 , β 線の影響を受けることなく、F K 線が検出できます。




正極材：$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiFePO_4$ など
負極材：C、Si、$SnO_2$ など
電解質：$LiPF_6$、$LiClO_4$ など




右図は、充放電を繰り返した Li イオンバッテリー正極材断面について 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 の代表的な特長の一つです。
分析領域は 180 µm x 180 µm です。

# 2-3 透過電子顕微鏡（TEM）

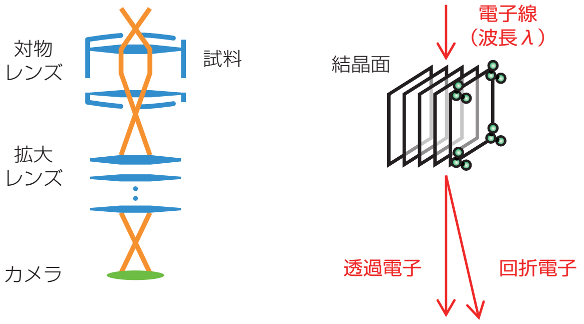
TEM は、電子線を薄い試料（100 nm 以下など）に対して照射し、試料を透過、散乱した電子をレンズにより拡大，結像して拡大像や電子回折パターンを観察できます。昨今の TEM は STEM 機能と球面収差補正器により原子まで観察できる顕微鏡となっています。さらに、入射電子と試料との相互作用より発生する特性 X 線により、原子分解能で元素分析も可能となっています。その他、二次電子を捉えた像を取得することも可能です。
LIB の分析においては、Li を直接観察できる装置のひとつであり、非曝露搬送によって実際の電池状態を維持しながら、正極、負極、電解質の観察や分析、化学状態、結晶情報、結合状態など様々な情報を同時に得ることができます。

JEM-F200

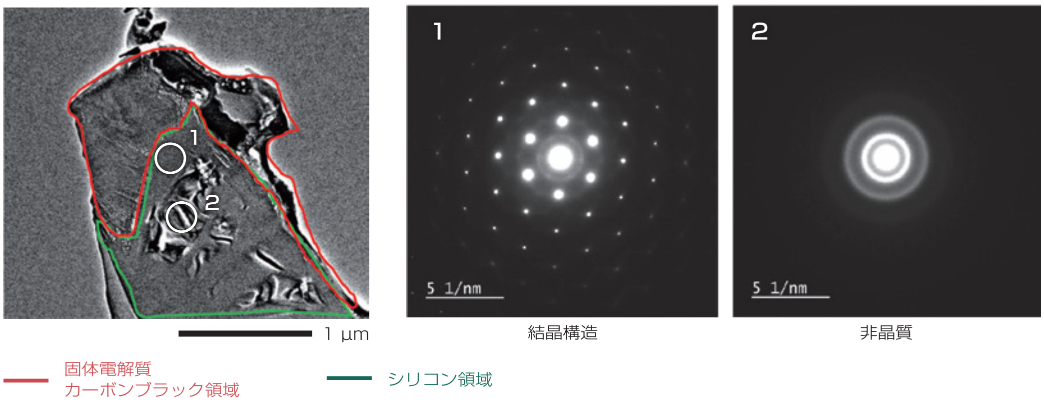
JEM-ARM300F2
GRAND ARM™ 2

## 透過電子像（TEM 像）と電子回折（ED）

TEM 像は電子源から出された電子線が試料を透過し、対物レンズで結像され、拡大レンズで拡大された像です。数ミリから原子オーダーでの形態観察が可能です。構成する試料の密度や構成元素、結晶情報などが結像へ寄与して構造の違いをコントラストで観察できます。
電子回折は電子線が試料を透過する際に起こす回折現象により、散乱した電子が対物レンズの後焦点面に集束した回折点を拡大しています。電子回折パターンから試料の結晶情報などを得ることができます。




### 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




上図はシリコン負極中のシリコン粒子の一部です。図中緑色枠内は同一材料のシリコンですが、構造の違いにより見え方が異なっています。
電子回折では、各位置の結晶構造の情報や結晶方向のほか結晶状態が得られます。
図中 1 の位置では回折スポットが強く観察され、2 の位置ではハローパターンと呼ばれる特徴的な回折パターンが得られています。 1 の位置は結晶性が高く、2 の位置では非晶質であることが分かります。

## 走査透過電子像（STEM 像）

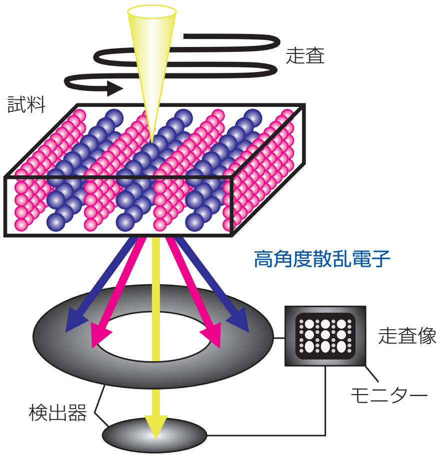
STEM（Scanning TEM）は、レンズによって収束させた電子プローブを試料上で走査し、透過・散乱電子を検出して試料の走査像を得る観察手法です。STEM 像は取得する検出器により STEM-BF と ADF の 2 つに大別されます。

STEM-BF 像の特徴

BF；Bright Field
- 透過 / 低角度散乱電子による走査像
- TEM 像に近い干渉像
- フォーカス / 試料厚みによりコントラストが反転する

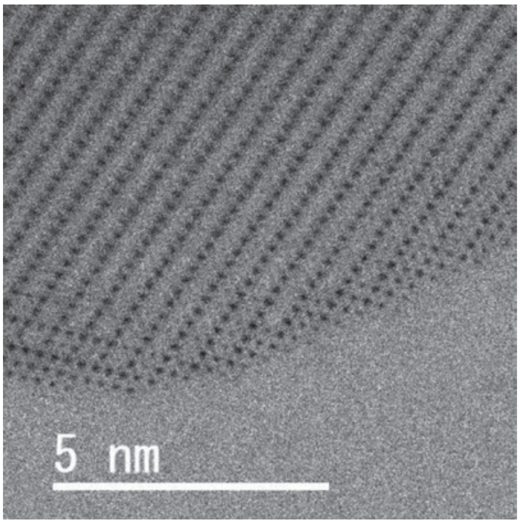
STEM-ADF 像の特徴

ADF；Annular Dark Field
- 高角度散乱電子による走査像
- 組成像（Z コントラスト）：輝度は原子番号のおよそ二乗に比例
- 非干渉像
- フォーカス / 試料厚みによるコントラストの反転がない

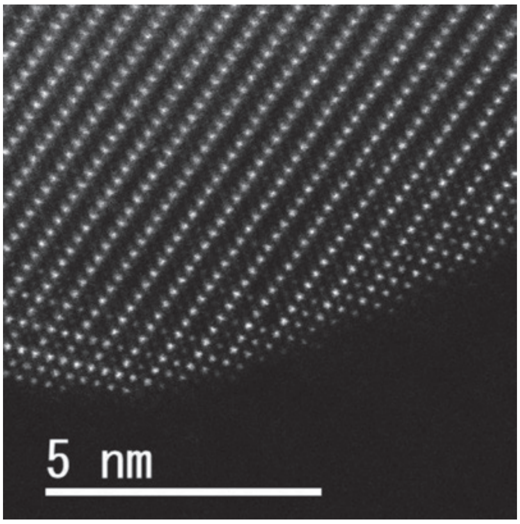



## STEM による三元系正極材の観察例

STEM-BF 像



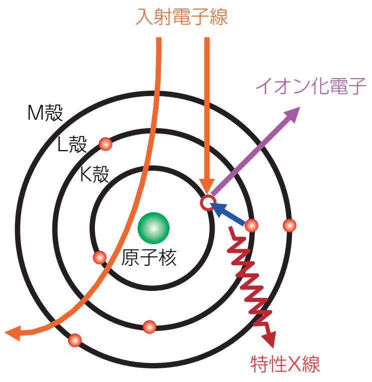

STEM-ADF 像



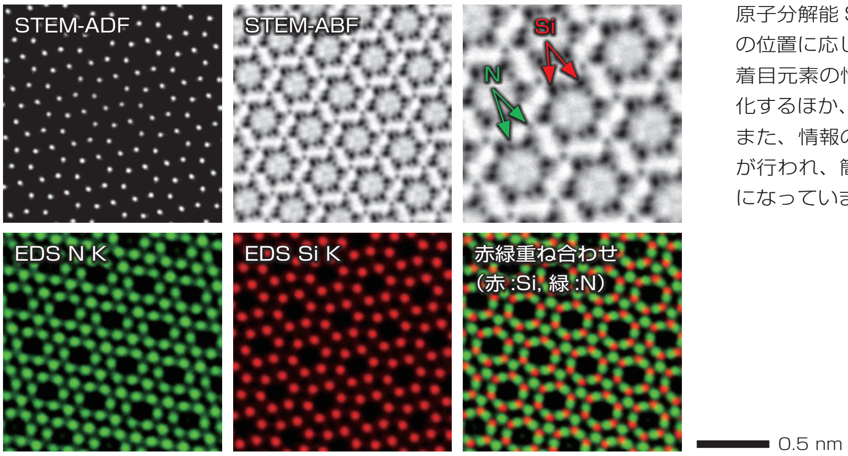

STEM-ADF 法は高角散乱した電子から結像する手法です。フォーカスによる明暗の反転がなくコントラストは原子番号 Z のおよそ二乗に比例するため、構成元素の違いなど像解釈しやすい手法です。
上図の STEM-ADF 像で高い輝度が得られている点は、Ni, Mn, Co で構成されている原子位置です。Li や O は低角散乱のため検出される情報がほとんどなく、遷移金属などの位置を調べるのに分かりやすい手法です。
また、粒子の表面側では内部と異なる原子位置の規則性が現れています。試料の表面付近の数原子層は本来の Li サイトに上記の遷移金属が混入したため、検出された原子が増えています。
Li サイトに遷移金属が混入することで Li の移動が妨げられ電池の劣化につながるカチオンミキシングが起こっている様子が観察されています。

## エネルギー分散型 X 線分光法（EDS）

入射した電子によって原子の内殻電子が励起されると基底状態へ緩和するため外殻軌道の電子が内殻の空いた位置に移動（遷移）します。
この時、高いエネルギーを持った外殻電子が内殻の低いエネルギー準位に移る際に余ったエネルギーを X 線として放出します。
この X 線は特性 X 線と呼ばれ元素の種類やエネルギー準位差で固有のエネルギーを持つため、定性分析や定量分析が行えます。

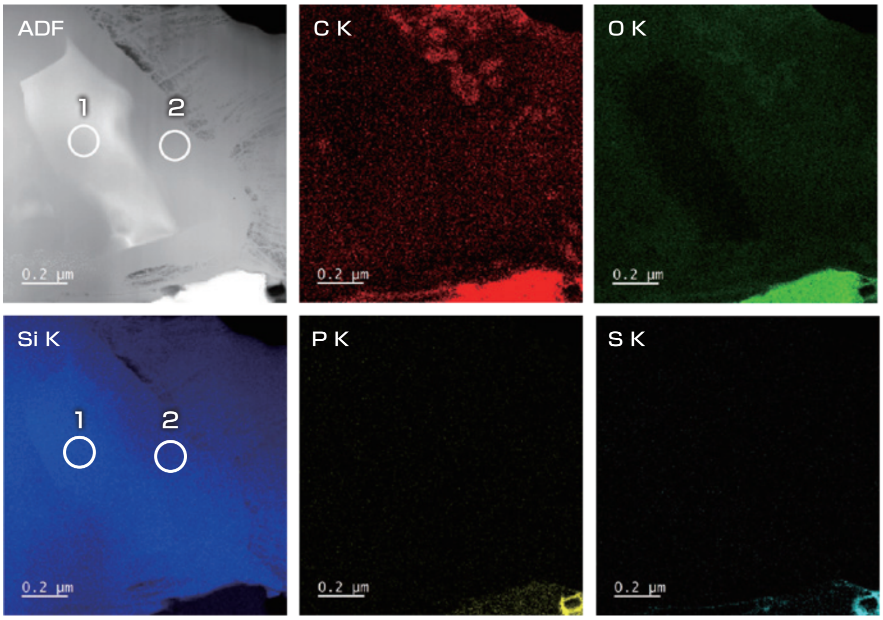



### STEM による原子分解能 EDS-mapping




原子分解能 STEM と EDS との組み合わせにより各原子の位置に応じた元素情報が得られます。
着目元素の情報を得られたスペクトルから選択して可視化するほか、重ね合わせ表示ができます。
また、情報の積算はスキャンごとに試料のドリフト補正が行われ、簡単に原子分解能マッピングが得られるようになっています。

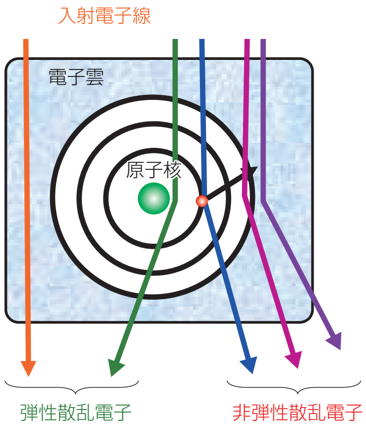
### STEM-ADF 像および EDS によるシリコン負極の観察および分析




STEM-ADF 像の 1 と 2 の位置では異なる輝度が得られています。EDS 分析の結果では、2 の位置が 1 の位置より若干シリコンの X 線カウントが低い結果が得られました。他の元素の含有の情報はなく Si の密度が低下していることが分かりました。
また、電子回折の結果より 1 の位置は結晶、2 の位置は非晶質です。それらの情報から非晶質シリコン層は密度が小さくなっていることが考えられます。

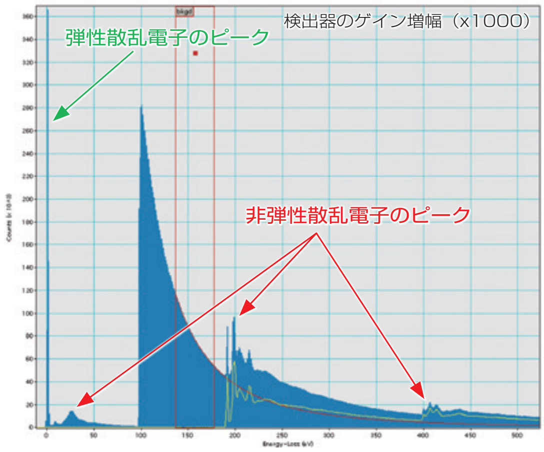
## 電子エネルギー損失分光法（EELS）

電子が試料に入射すると、干渉せずに透過する透過電子とエネルギーを損失せずに散乱する弾性散乱電子の他にプラズモンや内殻電子を励起することでエネルギーを損失する非弾性散乱電子の三種類の電子が透過します。
EELS は非弾性散乱電子に着目し、失われたエネルギー量に応じたスペクトルから分析する手法です。エネルギー帯からマッピングを得ることや定性や定量および、化学結合状態分析も行うことができます。

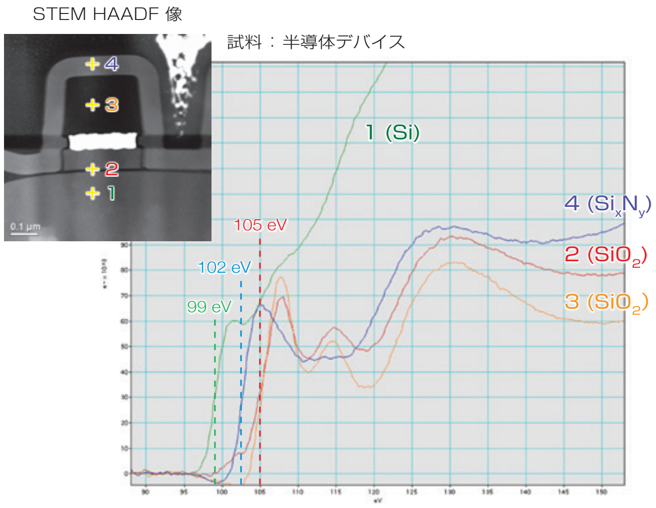



### EELS の特長

EELS のピークは EDS 同様に元素ごと、殻軌道に応じた損失エネルギーの固有値があり、伝導帯への励起情報を有します。
一方で、原子の結合によりピーク位置はエネルギー値の変化に表れ、価数の変化を EELS によってとらえることも可能です。
また、結晶 / 非晶質問わず厚み情報が見積もれます。価電子励起スペクトルのゼロロスピーク強度とそれ以外のスペクトル全強度から厚みが測定できます。

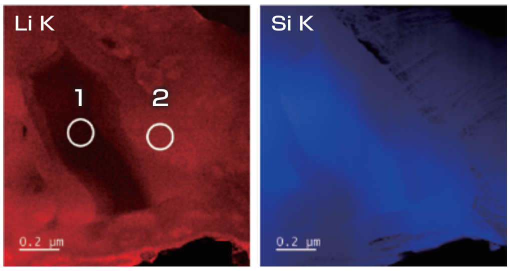


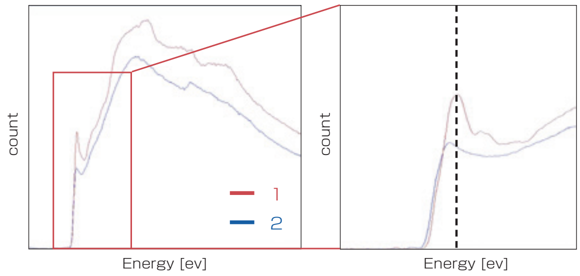

窒化ボロンのスペクトル




結合状態の違いによるスペクトルの変化

### STEM-EELS によるシリコン負極の分析例




上図はシリコン負極の充電状態のシリコン内部を STEM-EELS によって分析した事例です。STEM-EELS マップにより、Li と Si について情報を取得しています。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ました。また、電子回折では充電により 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。一方で、EELS では、Si への Li の導入より Si $L_{2,3}$ edge ピークシフトが観測され、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電子回折の結果を裏付けしています。

# 固体電解質の物性評価

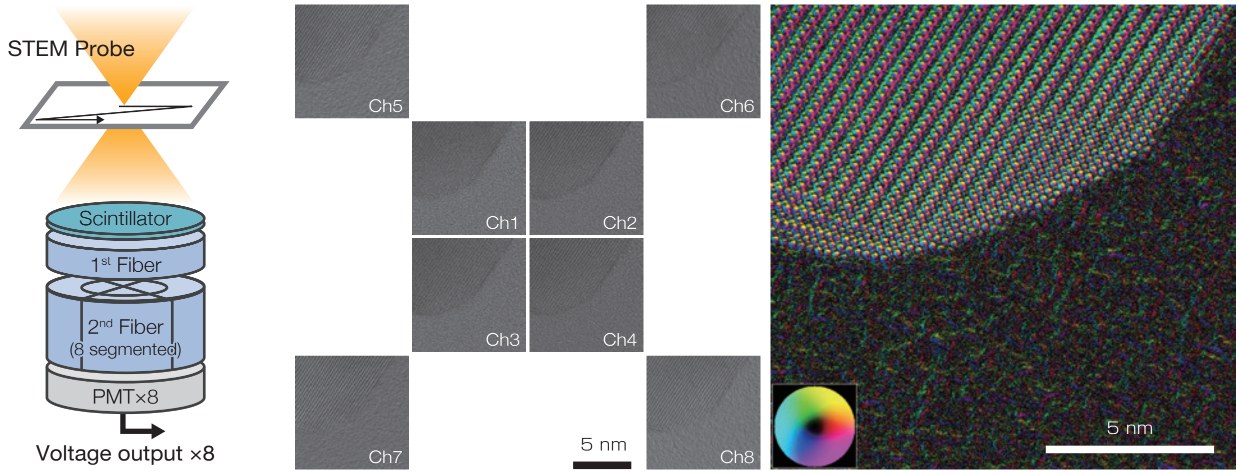
## 分割型 STEM 検出器（SAAF）

従来の STEM 検出器は円盤、ドーナツ状であり、透過電子を中心に 360° の情報を積算します。そのため試料の詳細情報の集約情報でした。SAAF は多分割検出器を用いることで角度情報や電子線の移動量などが得られるため、試料内の電場や磁場の観察が行え、さらに球面収差補正器付きの TEM を用いると原子分解能での電磁場観察が可能になります。

### SAAF による三元系電池材料観察例

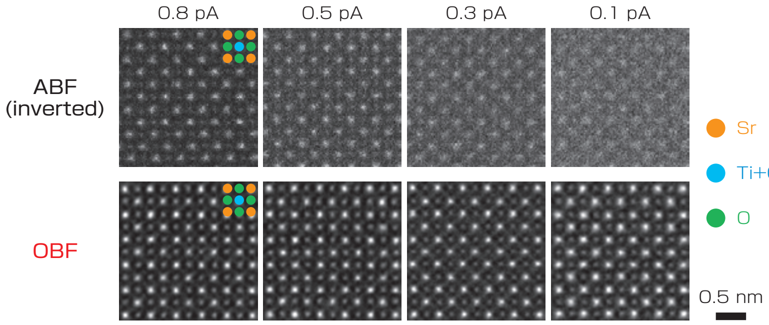
SAAF により、８個の STEM 像を得ることができ、それぞれ異なるコントラストを持っていることがわかります。この８個の STEM 像より、角度情報と試料内の電磁場による電子線の移動量を計算すると各原子からの電磁場情報を可視化することができます。

試料：NMC




## Optimum Bright Field STEM (OBF STEM)

OBF STEM は、分割型 STEM 検出器で得られた各セグメント像を位相像再生の元データとして使用し、専用のフーリエフィルターを用いて画像の S/N 比を最大化する新しいイメージング手法です。重元素と軽元素の両方に対し、極めて低い電子線量で高いコントラストを実現します。標準的な環状暗視野、環状明視野 STEM 法では電子線に弱い観察が困難な物質に対しても、高いコントラストを維持しつつ、幅広い倍率で解析することができます。

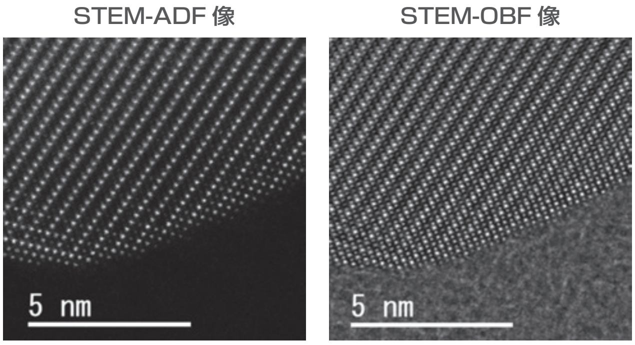



試料：$SrTiO_3$

### OBF 法による三元系正極材の Li 直接観察例

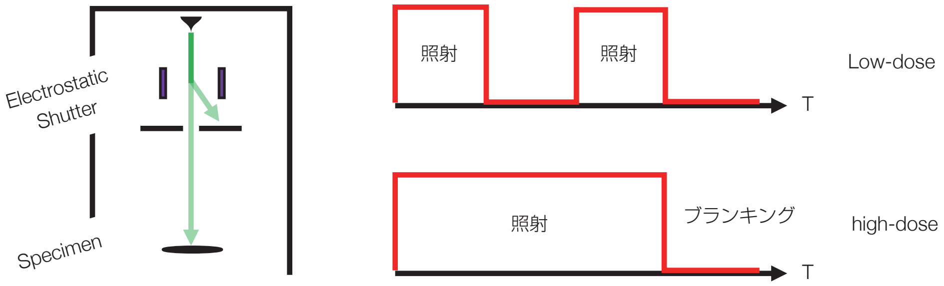
OBF 法では STEM-ADF では観察できなかった、O や Li などの軽元素を明瞭に確認できています。一般的に電池材料は電子線照射により容易にダメージが導入されてしまいますが、数 pA といった低い電子線量でもこのように高コントラストで観察ができます。ダメージを抑える必要がある電池材料の観察に OBF は適した手法となっています。

試料：NMC
Probe currents：8 pA



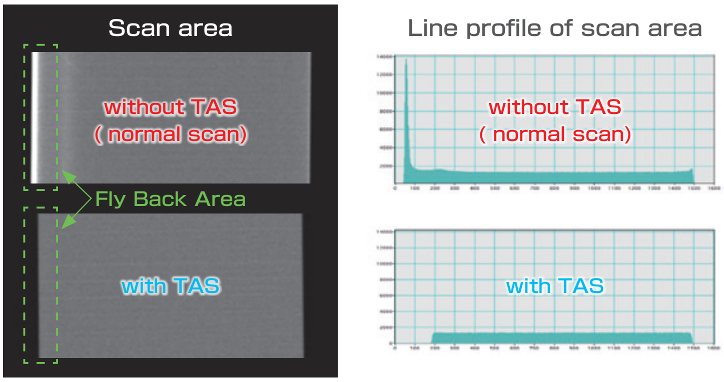
## Electrostatic dose modulator (EDM)

EDM は、電子ビームを静電シャッターにより高速でブランキングを切り替える機能です。最小パルス幅は 100 ns 以下、最大周波数は 1 MHz で電子線のパルス照射制御が可能です。照射系の調整をせずパルス幅の変更のみで顕微鏡のドーズ量を簡単かつ直感的に変更できます。また、パルス照射によって試料への電子線ダメージの低減も期待できます。



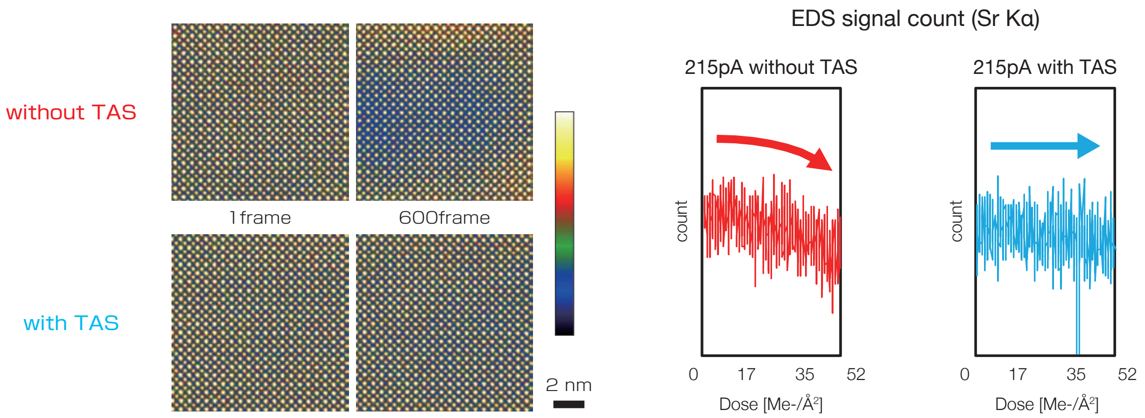

### True Area Scan（TAS）機能

実際の STEM の電子線の走査はスキャン中にフライバックエリアと呼ばれる電子線が停滞する領域が左端にあります。この領域は信号として処理していませんが多くの電子線が照射されるため、観察や分析中に試料が壊れてしまうこともあります。このフライバックエリアに電子線が照射されるタイミングと EDM によるブランキングを同期して電子線による試料へのダメージを抑える電子線走査方法の True Area Scan(TAS) も電子線に脆弱な材料に有効です。




### TAS による電子線損傷低減例

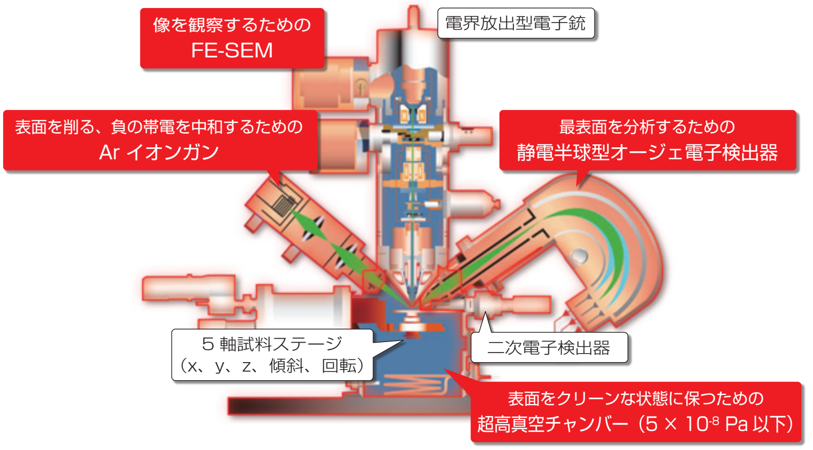
TAS 機能の有無による結果をサンプル，照射条件などを同一条件で比較しました。下図は STEM 像と原子分解能 EDS マッピングによる元素の検出量の結果です。TAS 機能の有無で STEM 像の中央付近は強度が異なり、試料へのダメージが抑えられているのがわかります。また、EDS による Sr Kα 線カウント量は試料へのドーズ量（時間）の増加にともない TAS 機能を使用しない条件ではカウントが減少していきます。電子線に脆弱な試料は電子線により削られる電子線ドリリングと呼ばれるダメージが入るため、TAS 機能の照射方法が有効になります。



# 3-1 オージェ電子分光装置（AES）

## オージェ電子分光装置の構成

オージェ電子分光装置とは、走査電子顕微鏡（SEM）にオージェ電子分光器を追加した装置構成となり、SEM 像により精度良く分析位置を決めながらオージェ分析することができます。

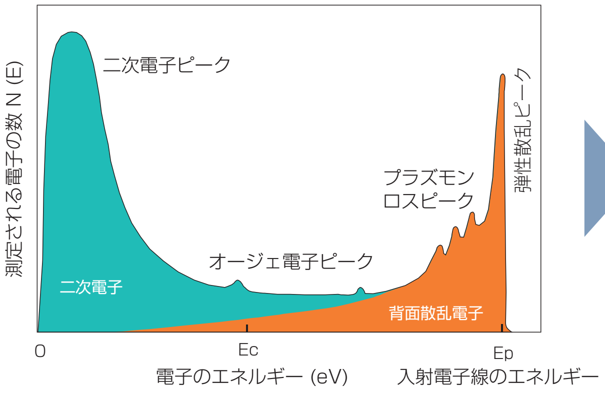



| 装置構成 | 用途 |
|---|---|
| 電界放出型電子銃 | SEM 像観察による分析位置決め |
| 超高真空チャンバー | 試料表面を清浄に保持 |
| Ar イオンガン | 表面クリーニング、デプスプロファイル測定、帯電中和 |
| 静電半球型オージェ電子検出器 | オージェスペクトル取得による定性、定量、化学結合状態分析 |

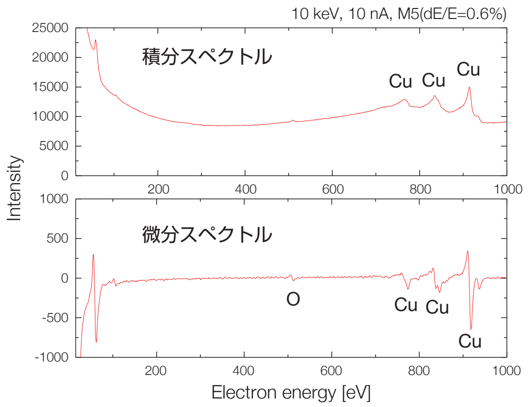
AES の装置構成とその用途

## オージェ電子分光で得られるスペクトル

オージェ電子分光器では、電子照射によって試料表面から発生した電子のエネルギー分布（オージェスペクトル）を得ることができます。
オージェスペクトルでは、二次電子や反射電子で構成される大きなバックグラウンドの上に、小さなオージェピークとして元素毎に特有なエネルギーが検出されます。
このバックグラウンドを簡易的に除去するため、微分したスペクトルを用いて定性や定量が行われます。



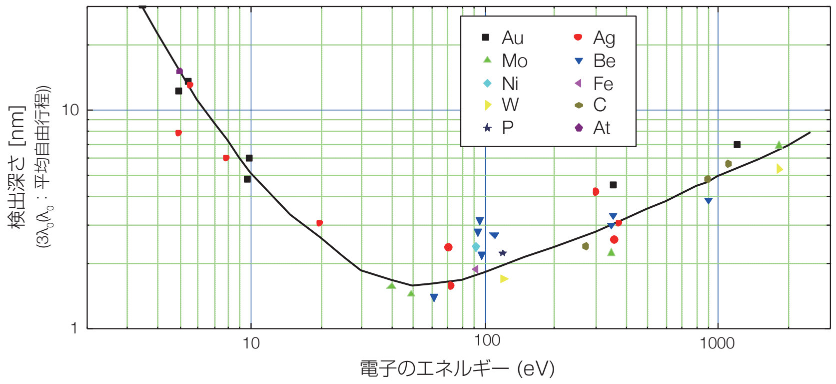

オージェスペクトルの概略図




実測した Cu のオージェスペクトル
（上段：積分形、下段：微分形）

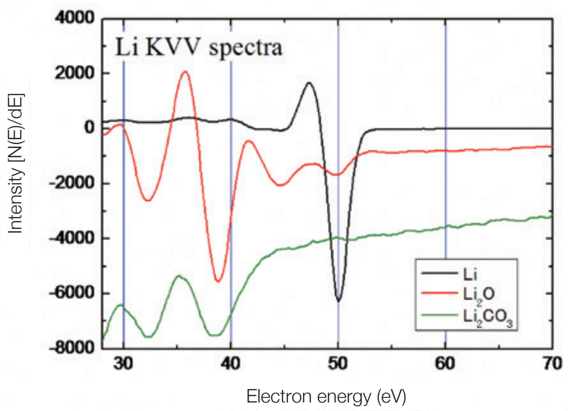
## オージェ分析の特長①　『表面 6 nm の極表面の分析』

下図に電子のエネルギーと検出深さの関係を示します。検出可能な全元素のオージェピークは約 2000 eV 以下に出現するため、このエネルギー範囲に注目したところ、電子の検出深さは 6 nm 以下となることが分かります。つまり、オージェ分析では、6 nm 以下といった極表面のみの情報を検出することが可能となります。




## オージェ分析の特長②　『酸化リチウムの検出が可能』

EDS ではリチウムの検出が可能とされていますが、酸素と結合し酸化リチウム化合物を形成すると、外殻電子は電子供与となるために、Li-K の発光収率が小さくなってしまいます。一方、AES では隣接原子に存在する電子も励起に関与するため、酸化リチウムのピークを感度よく検出することができます。

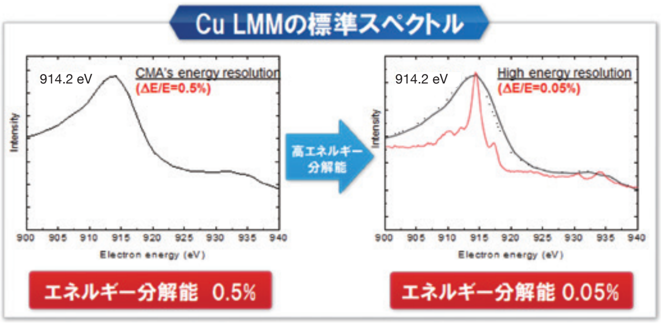


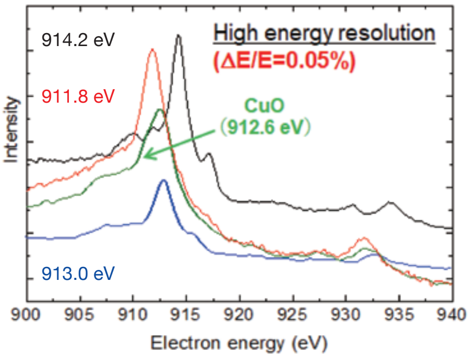

| 分析手法 | 検出信号 | Li 金属の検出 | Li 酸化物の検出 |
|---|---|---|---|
| AES | Li-KVV（オージェ電子） | ◎ | ○ |
| EDS、SXES | Li-K（特性 X 線） | ◎ | △ |

## オージェ分析の特長③　『化学結合状態分析とその定量』

高エネルギー分解能測定を行うことで非常にシャープなスペクトルを得ることができ、化学結合状態分析に応じたピーク位置・形状の違いを検出することが可能となります。複数の化学結合状態が混在した多元系では、あらかじめ取得された各化合物の標準スペクトルを用いた波形分離計算により分離解析を行います。

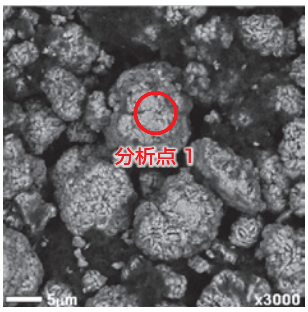
### 静電半球型オージェ電子検出器による高エネルギー分解能測定

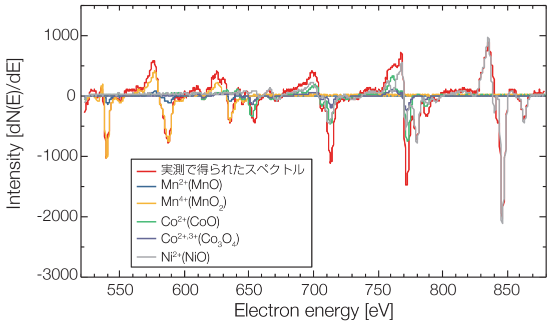



化学結合状態分析の波形分離計算で得られた個々の化学状態スペクトルに分離された後の微分ピーク強度と、同じ条件で測定された場合の標準スペクトルの微分ピーク強度との比を求めて原子濃度に変換することで、化学状態別の定量値を得ることが可能となります（AES化学状態定量法）。

活物質材料



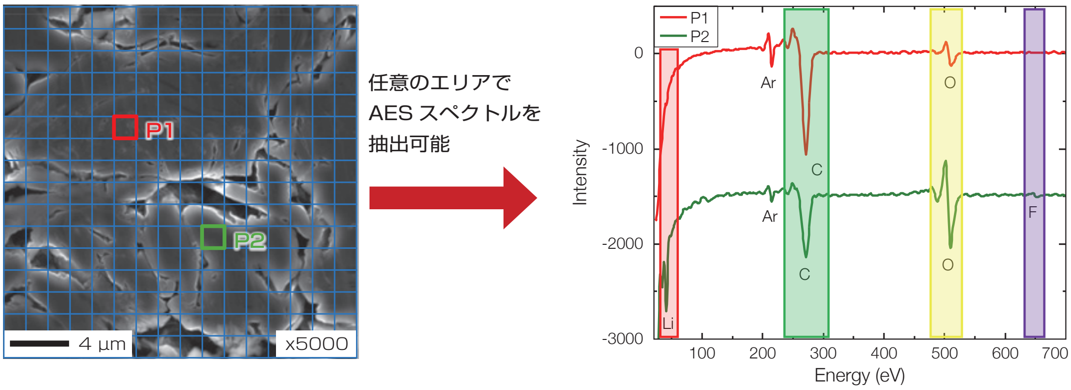




波形分離後、AES化学状態定量法により、各化学状態の定量値を算出

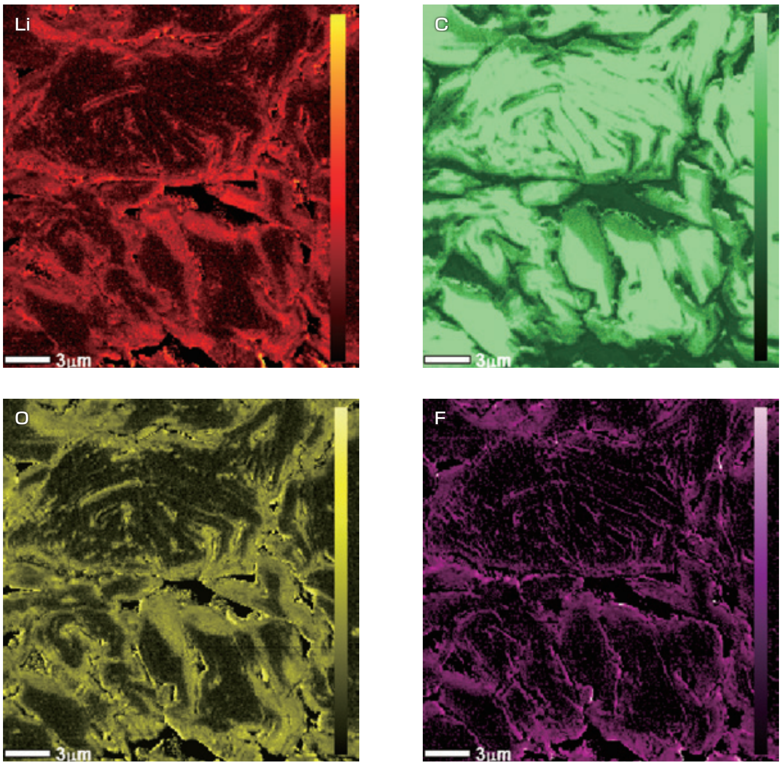
| | Mn | | Co | | Ni | 合計 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | MnO | $MnO_2$ | CoO | $Co_3O_4$ | NiO | |
| 表面 | 28% | | 25% | | 47% | 100% |
| | 7% | 21% | 18% | 7% | 47% | 100% |

## 新機能 AES-Spectrum imaging 法と負極材中 Li 酸化物の元素マップ測定

新機能 AES-Spectrum imaging 法では、各ピクセルに電子スペクトルが格納されたデータ構造をしており、測定後に任意位置で測定スペクトルを抽出でき、スペクトル中のピークを選択することで元素マップが取得可能です。これよりピーク重畳しやすい Li の元素マップも容易に抽出できます。



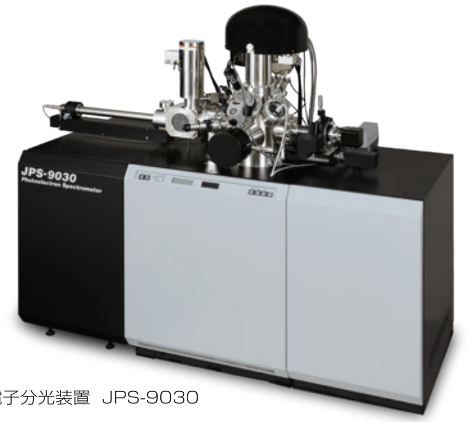

抽出スペクトルでピーク選択により
各元素マップに変換可能




負極（LIB）の CP 断面の元素マップ（10 kV, 10 nA）

# 3-2 光電子分光装置（XPS）

XPS は X 線によって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、すべ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-9030

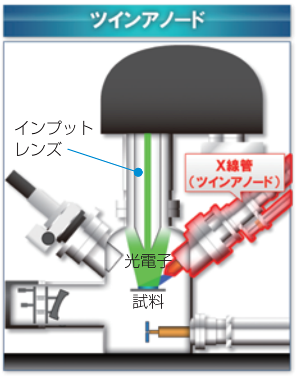
### Li を直接検出できる！

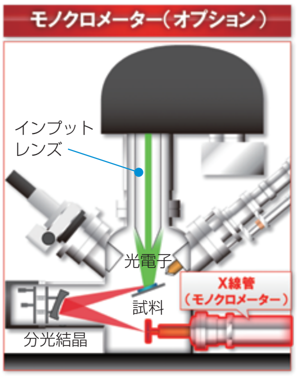
特長

- 分析元素：Li ～ U
- 表面分析装置（検出深さ 約 6 nm）
- 化学結合状態分析
- 検出下限 約 0.1%
- デプスプロファイル

## 光学系

JPS-9030 は、モノクロメーター（オプション）およびツインアノードの X 線管を備えられるため、分析目的や測定するサンプルに応じた使い分けができます。
さらに光電子を収集するためのインプットレンズの電子光学系も、広い面積を深い焦点深度で検出できるように設計されているため、Li イオン電池の原料である粉末試料や不均一な充放電試験後の電極などを再現性良く高精度で分析することができます。

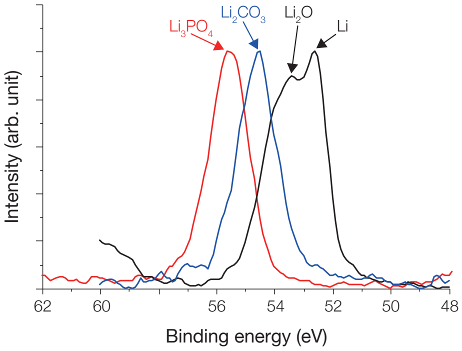



## 化学結合状態分析

### ピーク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 の化学結合状態も同定できます。



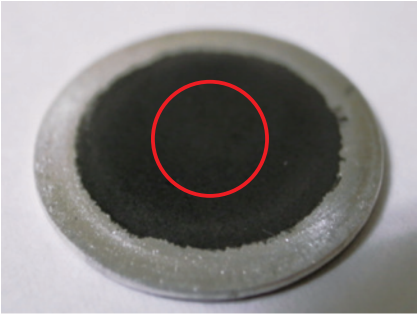

| 化学結合状態 | Li1s |
|---|---|
| Li | 52.6 eV |
| $Li_2O$ | 53.5 eV |
| $Li_2CO_3$ | 54.6 eV |
| $Li_3PO_4$ | 55.5 eV |

標準試料

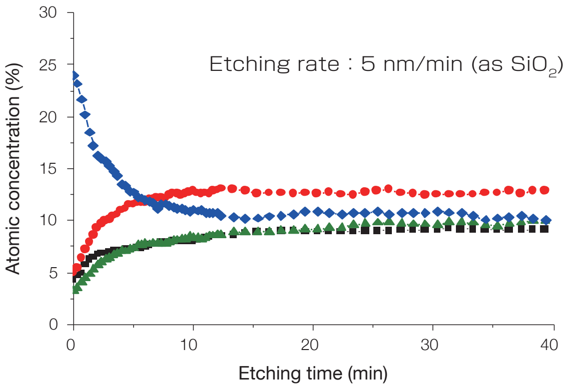
## 分析例　デプスプロファイル：充放電後の負極材分析

### 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、錠剤成型したものです。デプスプロファイル測定を行い、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。

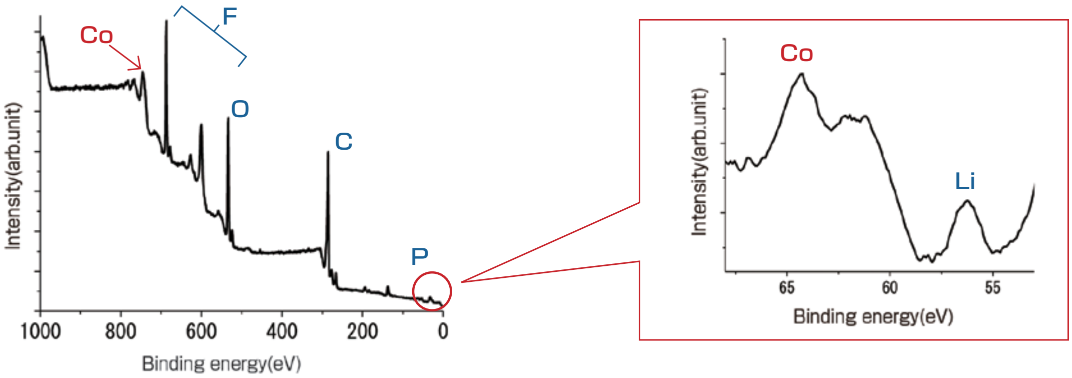


分析径： 1 mm φ

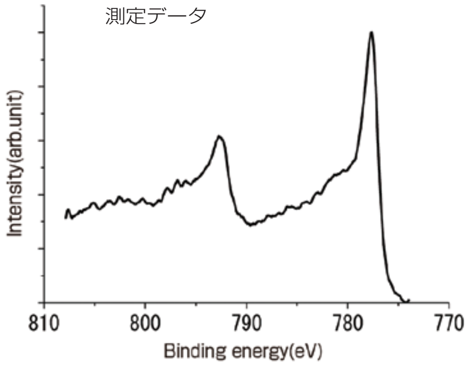


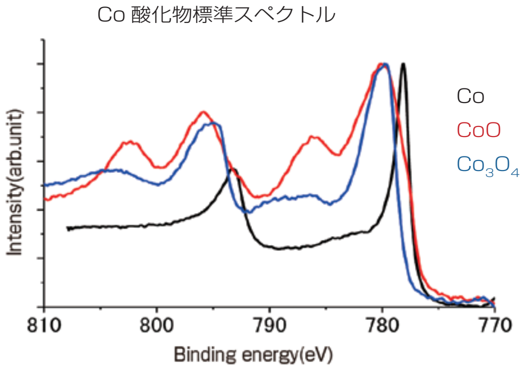

### 充放電後の負極材分析

下のグラフは負極材の定性分析結果です。インターカレーションされた Li の他に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（左下）と Co 単体や Co 酸化物の標準スペクトル（右下）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。



# 4-1 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組成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 規制スクリーニング（Cd、Pb、Hg、Cr、Br）などです。試料調製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。

JSX-1000S“Element Eye™”

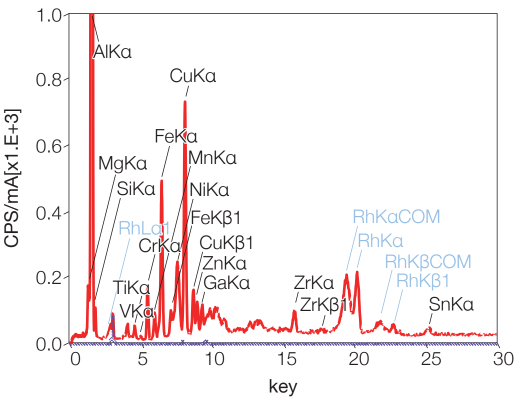
- 分析元素　　：C ～ U
- コリメータ径：0.9, 2.0, 9.0 mm
- 試料形態　　：固体、粉体、液体
- 非破壊分析
- 各種一次フィルターを用いた微量元素検出
- 検出下限　　：数 ppm ～

## 簡単・迅速な測定

蛍光 X 線分析装置は誰でも簡単・迅速に測定を行うことができる装置です。固体試料をそのまま分析位置に置いて、わずか数十秒の測定で ppm オーダーの元素分析と定量が可能です。

**試料セット**

**スペクトル取得**

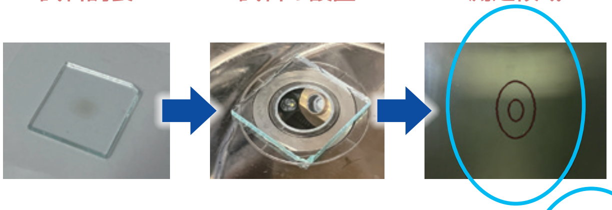



**定量分析（FP 法）**

| 化学式 | 認証値 | 定量値 | |
|---|---|---|---|
| | mass% | mass% | 3σ |
| Mg | 0.95 | **1.09** | 0.059 |
| Al | 97.28 | **97.48** | 0.097 |
| Si | 0.67 | **0.42** | 0.034 |
| Ti | 0.053 | **0.058** | 0.004 |
| V | 0.01 | **0.01** | 0.002 |
| Cr | 0.177 | **0.159** | 0.005 |
| Mn | 0.049 | **0.049** | 0.003 |
| Fe | 0.32 | **0.29** | 0.005 |
| Ni | 0.04 | **0.03** | 0.002 |
| Cu | 0.28 | **0.30** | 0.004 |
| Zn | 0.053 | **0.047** | 0.002 |
| Ga | 0.027 | **0.026** | 0.001 |
| Zr | 0.012 | **0.014** | 0.001 |
| Sn | 0.023 | **0.020** | 0.002 |

**試料調製**　**試料の設置**　**測定領域**

ガラス



液体

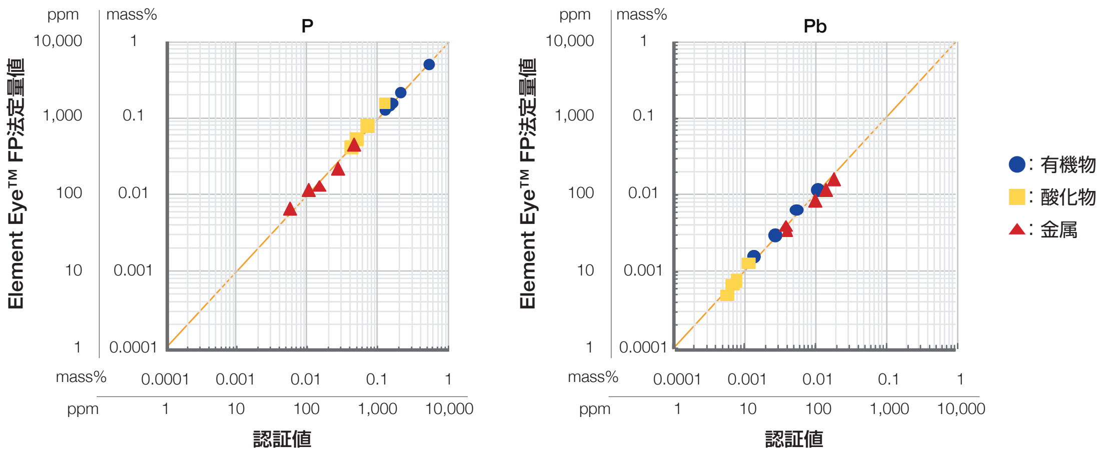
異物

蛍光 X 線分析装置では導電性を持つ金属から高分子やガラスのような絶縁材料まで前処理無しで測定できます。バルク・粉末・液体など各種状態の試料も測定可能です。また、分析箇所をカラーカメラで確認して分析領域を設定できるため、異物などの微小試料の分析にも有効です。

## FP 法による定量分析

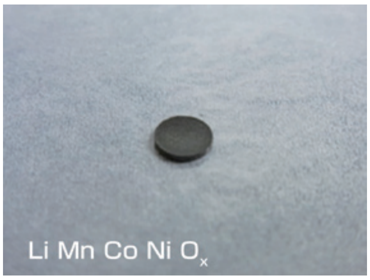
蛍光X線分析装置では、FP法(Fundamental Parameter法)を用いた定量分析が可能です。FP法では検量線を用いずに定量分析が行え、RoHS 規制をはじめとするスクリーニング分析を迅速に行えます。
下図に、各種認証物質の認証値と FP 法定量分析値の相関関係を示します。JSX-1000S は、FP 法による定量分析精度が高いことから試料を選ばずにスクリーニングが可能です。

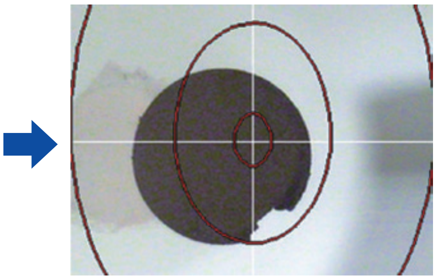
**FP法を用いた定量分析の精度**



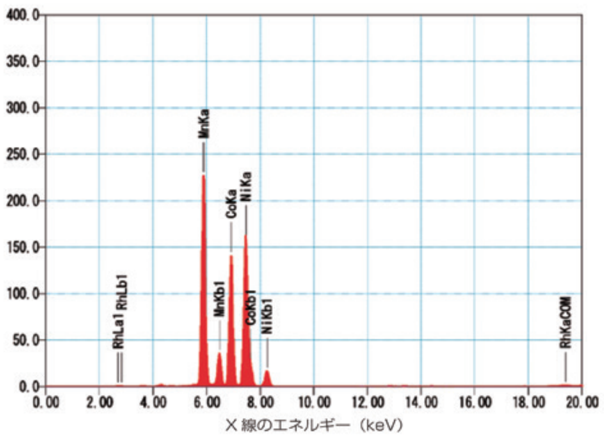

## 正極材の分析例（粉末試料を錠剤成型）

リチウムイオンバッテリーに用いられる正極活物質の結果では、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。粉末試料を錠剤成型し、30 秒間測定を行うのみで元素組成の定量評価が行えます。



【測定条件】
管電圧：50 kV
コリメーター径：0.9 mm
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

バランス：定性・定量した元素から表記元素以外の成分
* 組成比の合計を 100% としたときの表記元素以外を算出します。
* 算出には XRF で検出できない Li や、C、H、O 成分の仮定が含まれます。

# 4-2 エネルギー分散型 X 線分析装置（EDS）

EDS（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）は、電子線を試料に照射して発生した特性 X 線から、元素の種類とその濃度を分析する装置です。TEM・SEM・FIB・EPMA・XRF など幅広い分析機器に搭載されます。

## EDS による元素分析の紹介

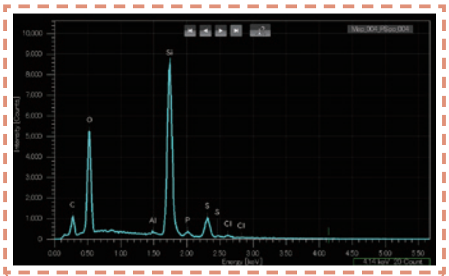
### EDS インテグレーション＆ライブ機能

ストレスフリーかつ高スループット

JEOL の EDS 分析は電子顕微鏡本体と EDS のソフトウェアを統合することで、観察データと分析データの一元管理と、分析の壁を感じさせない操作性を実現しました。観察しながら同時に元素分析を行うライブ機能では、目的の元素や異物を効率的に発見できます。

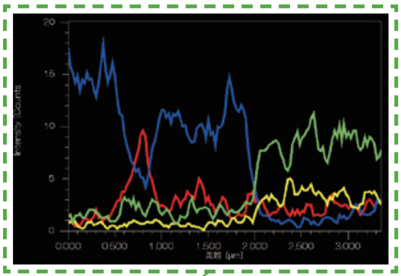
**スペクトル分析** 標準搭載　ライブ機能あり

検出された特性 X 線のエネルギー値とその強度を分析して、観察視野全体や指定したエリアに含まれる元素の種類（定性）とその濃度（定量）がわかります。



**ライン分析** 標準搭載

指定したライン上で元素の一次元分布を表示します。構造の境界における元素分布の変化を分析する際に有効です。



入射電圧 5 kV, WD10 mm

**マップ分析** 標準搭載　ライブ機能あり

指定したエリアの元素を二次元分布で表示します。標準搭載のネットカウントマップ機能を利用することで、近接するピークを分離して表示することも可能です。

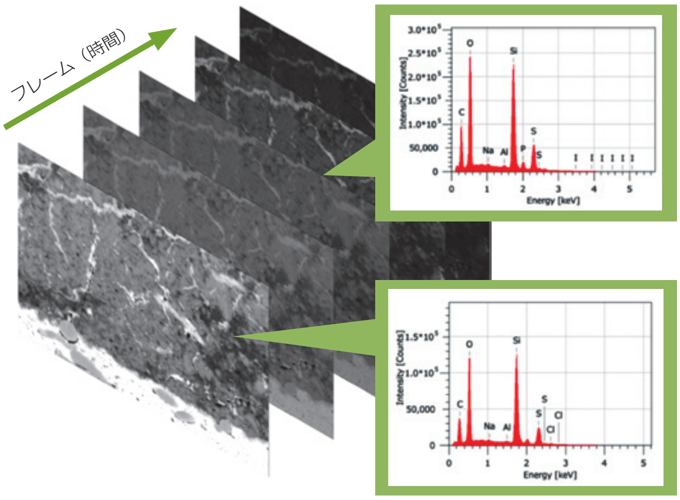
**試料**：全固体電池　　**サンプル提供**：豊橋技術科学大学　電気・電子情報工学系　教授 松田 厚範 先生

## 応用分析機能

### プレイバック機能

標準搭載

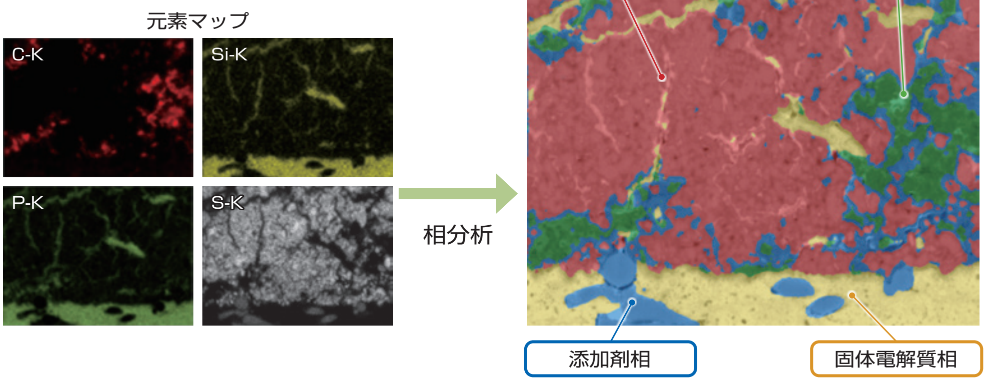
JEOL のマップ分析では測定後にデータのリプレイができ、時系列による試料の変化を観測することができます。試料の加熱や化学反応による状態変化を動的に解析することに役立ちます。また、Li が析出する様子も時系列ごとに捉えることができます。




### 相分析

オプション

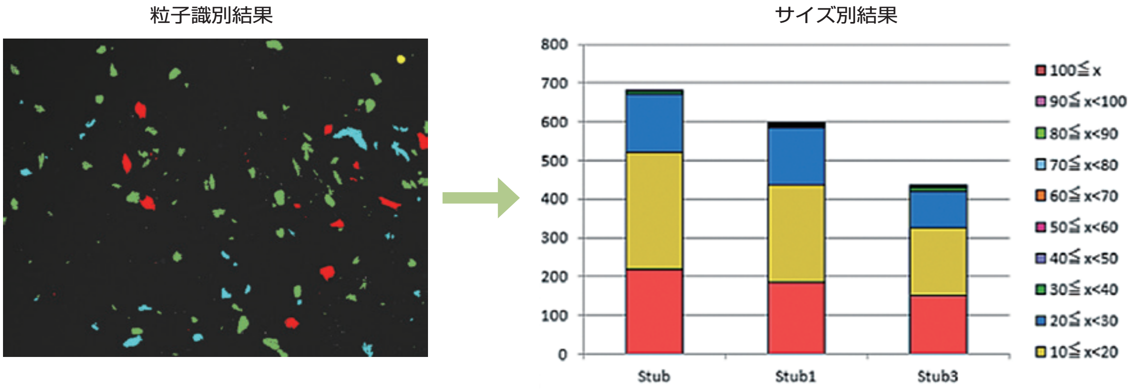
指定したエリアを組成（相）ごとに色分けして表示します。化合物の分布や組成の異なる領域を見やすく示すことができ、電池材料に含まれる介在物や境界の識別に役立ちます。



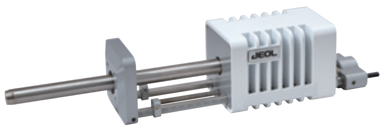

### 粒子解析

オプション

SEM 像の輝度差から粒子や異物を識別し、組成を同定します。個数や形状の統計処理への応用で、品質管理や環境調査に役立ちます。



## EDS 検出器の紹介

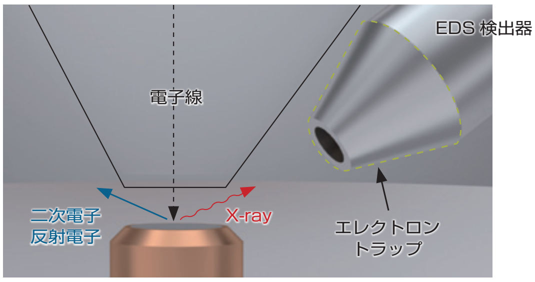
| SEM・FIB・EPMA 用 | FE-SEM 専用 | TEM 用 |
|---|---|---|
| ドライ SD™ 30、60、100 検出器 | ドライ SD™ Gather-X | ドライ SD™ 100 検出器 |
|  | | |
| スタンダードタイプ | ウィンドウレスタイプ | ウィンドウレスタイプ |

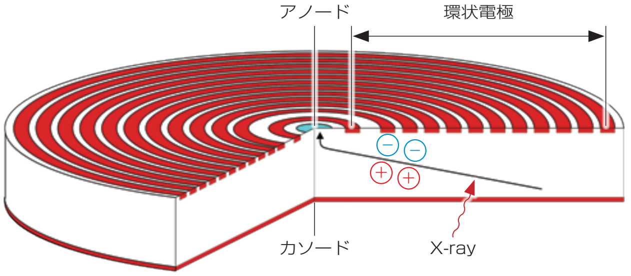
・微小領域分析
SEM ではマイクロからナノメートルオーダー、TEM ではピコメートルオーダーまでの微小領域の元素分析が可能です。
・多元素同時分析
発生した全ての X 線を同時に観測でき、一般的に Be ～ U まで検出可能ですが、ウィンドウレスタイプは Li から検出可能です。
・迅速分析
波長分散型 X 線分光 (WDS) に比べて短時間で分析でき、一般的に数分レベルで十分な信号を得ることができます。

## EDS 検出器の原理

EDS の X 線検出素子として SDD（Silicon Drift Detector）を採用しており、従来のシリコン・リチウム (Si(Li)) 素子と比較して高速かつ高い S/N 比で X 線を検出できるため、高計数率・高エネルギー分解能での元素分析が可能です。

### SDD による X 線検出



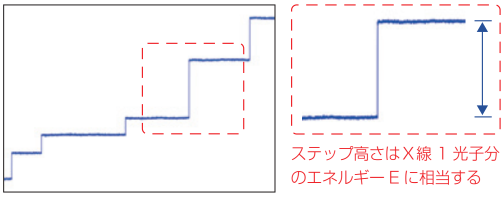



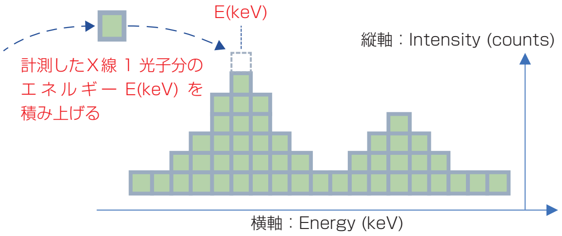
SDD(Silicon Drift Detector)

電子線照射により試料から発生した X 線を、SDD で検出します。エレクトロントラップは二次電子や反射電子などの試料から発生する X 線以外の信号が SDD へ入射することを防いでいます。

SDD に X 線が入射すると、その X 線のエネルギーに比例した数の電子 - 正孔対が発生します。SDD の環状に配置された電極で作られるすり鉢状の電場によって、発生した電子はアノードに収集され、電気信号に変換されます。

### X 線スペクトルの生成




SDD は上図のような階段状の信号を出力します。その出力信号の個々のステップの高さは X 線 1 光子分のエネルギーに相当します。

計測した X 線エネルギー情報を積算してスペクトルを作ります。スペクトルの横軸のエネルギーから元素 ( ピーク ) の同定、縦軸の強度から濃度を算出することができます。

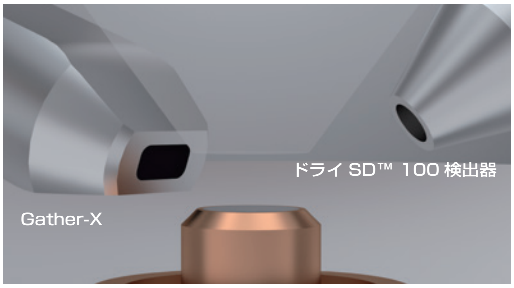
電界放出型走査電子顕微鏡専用のウィンドウレスタイプの EDS 検出器
“Gather-X” の特長と電池分野への応用事例の紹介。

Gather-X

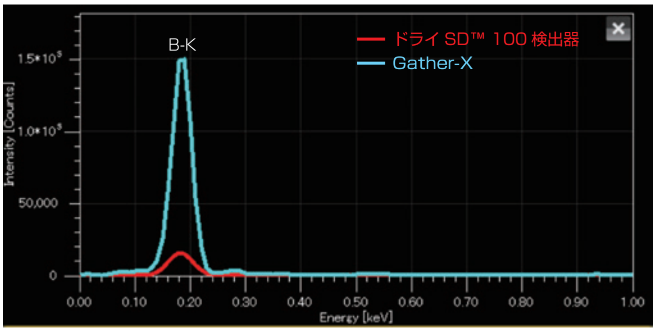
## Gather-X の特長

Gather-X は以下の 3 つの特長を備えたウィンドウレスタイプの EDS 検出器です。

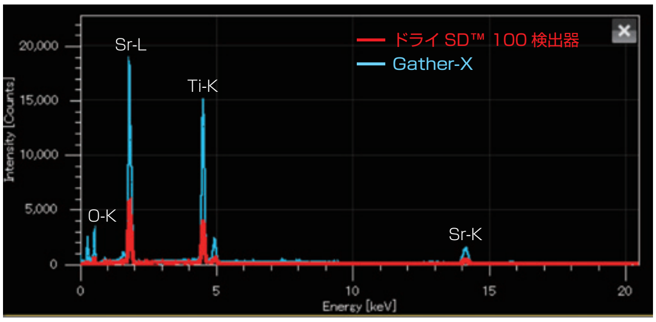
### 全エネルギー帯の高感度分析




X 線検出素子の形状を楕円形とすることで試料までの距離を短くし、大立体角化を実現。ウィンドウレスタイプのため軽元素の検出効率が高く、かつ、入射電圧 30 kV まで対応したエレクトロントラップを搭載しているため、Li から U まで検出することができます。

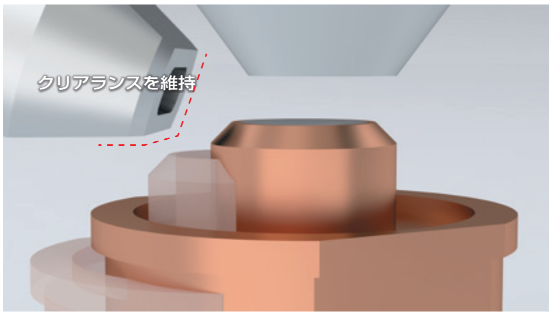



ホウ素での比較
入射電圧：7 kV ／照射電流：100 pA ／ Live Time：100 sec.



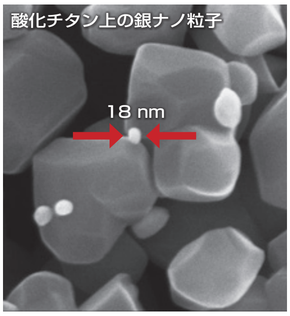

チタン酸ストロンチウムでの比較
入射電圧：30 kV ／照射電流：30 pA ／ Live time：100 sec.

### 使いやすさと安心操作

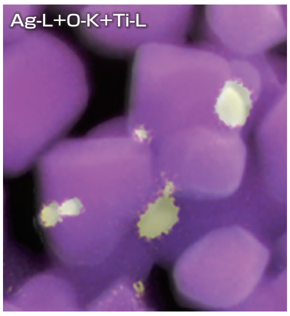



SEM と EDS の制御ソフトを統合した SEM Center により、観察と分析をシームレスに実行可能。SEM 本体と連動した安全機能により、安心して操作することができます。

### 高空間分解能 MAP




0.1 µm




0.1 µm

JSM-IT800〈SHL〉／入射電圧 5 kV ／（試料バイアス -5 kV）、WD 4 mm　クリーム色：Ag-L　紫色：O-K+Ti-L

標準 WD よりも短い WD、試料ステージバイアスを印可する BD モード、低入射電圧を組み合わせて、高空間分解能 EDS MAP を取得することができます。

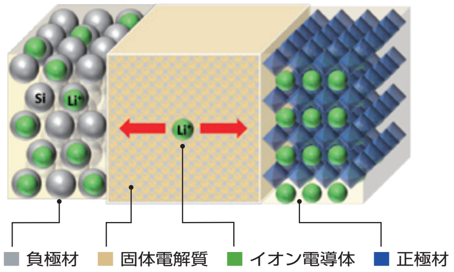
**スタンダードタイプとウィンドウレスタイプの違い**

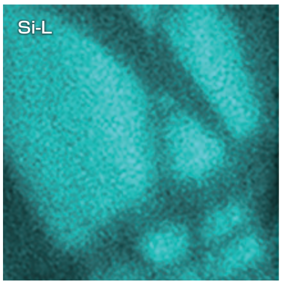
一般的なスタンダードタイプの EDS では、X 線透過用のウィンドウを備えたカプセル内に X 線検出素子を真空封止しています。これにより、X 線検出素子冷却時の汚染を受けない機構となっている他、低真空モードでも使用できることや、光や熱の影響を受けにくいというメリットがあります。ただし、1 keV 以上の X 線はウィンドウを透過しますが、1 keV 以下の X 線はウィンドウに一部吸収されてしまい、検出効率が低下します。
一方でウィンドウレスタイプは、ウィンドウによる検出効率の低下がないため、電池に欠かせない Li などの軽元素の元素分析を得意とします。また、SEM 本体の真空度情報と連動することで X 線検出素子を保護します。

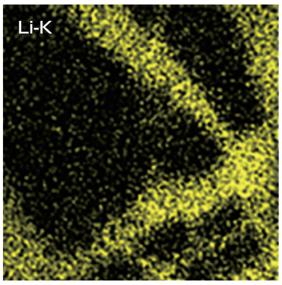
## Gather-X による電池分野への応用事例（全固体 LIB 電池）

CP（クロスセクションポリッシャ™）で断面加工し、非曝露搬送した全固体 LIB 電池の負極材を、JSM-IT800<SHL>/Gather-X で観察・分析した事例です。Gather-X はウィンドウレスタイプのため、Li-K(54 eV) や Si-L(90 eV) などの近接した低エネルギー X 線も検出・識別可能となります。

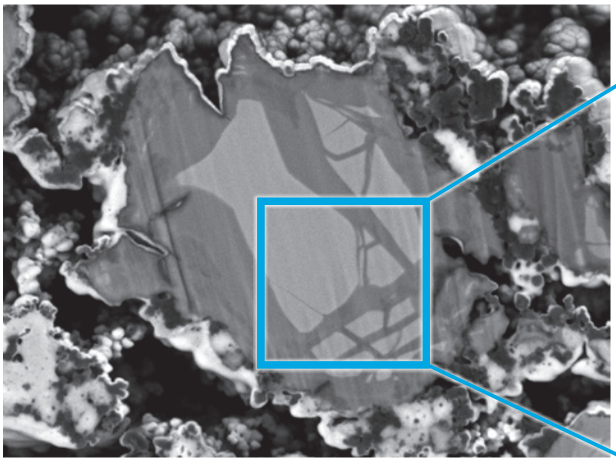
**全固体リチウムイオン電池は正極と負極の間に固体電荷質を用いた次世代電池です。**



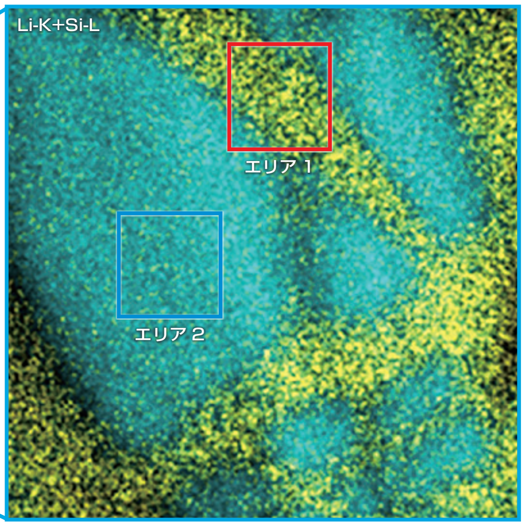



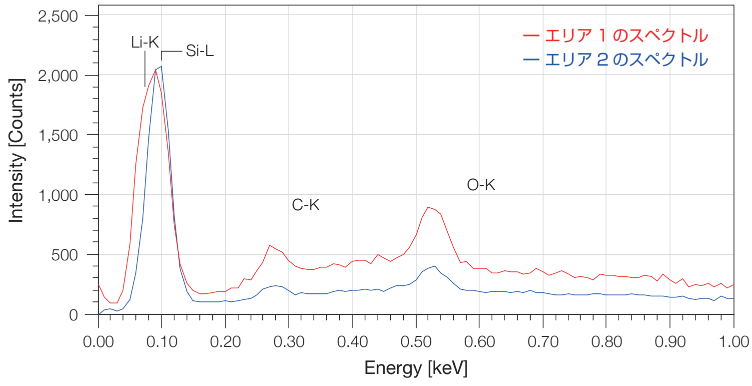




**JSM-IT800<SHL> 入射電圧 3 kV, WD 7 mm**



JSM-IT800<SHL> 0.5 µm
入射電圧 3 kV、WD 7 mm、照射電流 0.6 nA、取得時間 15 分
**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



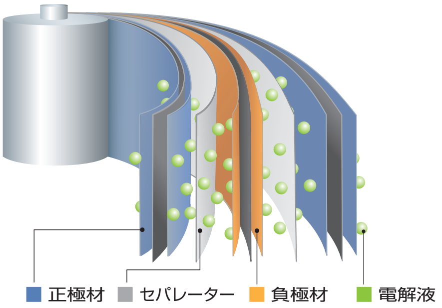



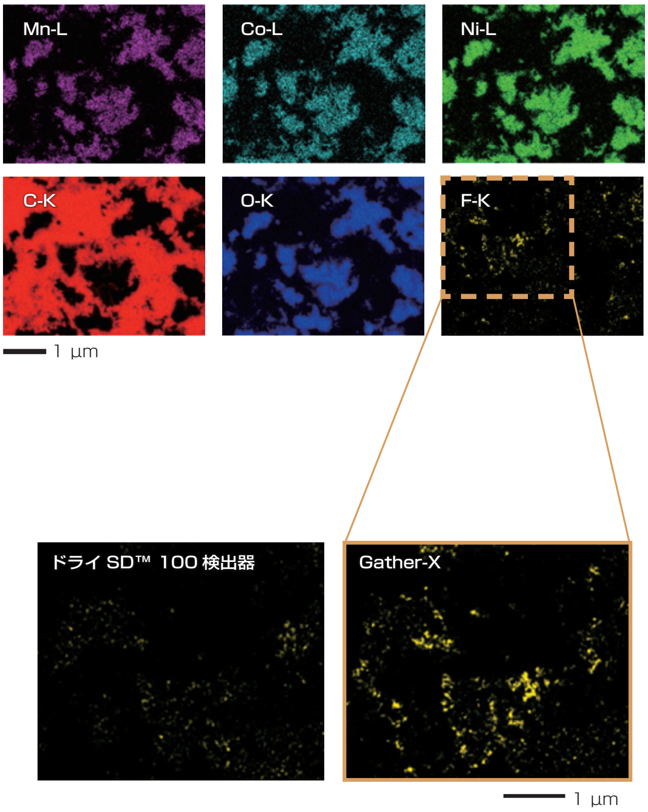

エネルギーの近接する 2 つのピークが分離可能なため、シリコン負極内でのリチウムとシリコンの分布が明らかになりました。

## Gather-X による電池分野への応用事例（液系 LIB 電池）

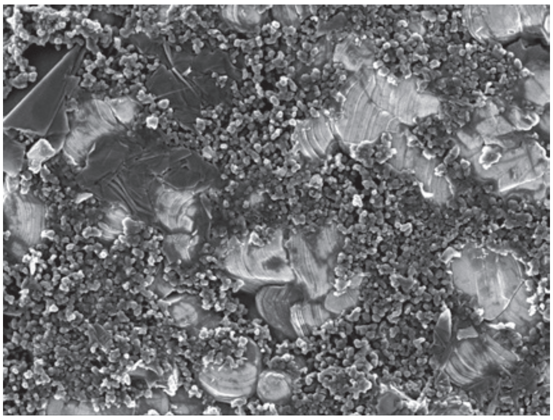
液系 LIB 電池の正極材を分析した事例です。表面に分布している電子線ダメージに弱い構成物を分析するため、低入射電圧（1.5 kV）にて分析しました。その結果、活物質元素であるマンガン、コバルト、ニッケル、酸素、導電助剤であるカーボンの他、結着材の成分として含まれるフッ素の分布を可視化できました。

**リチウムイオン電池（LIB）の構成**

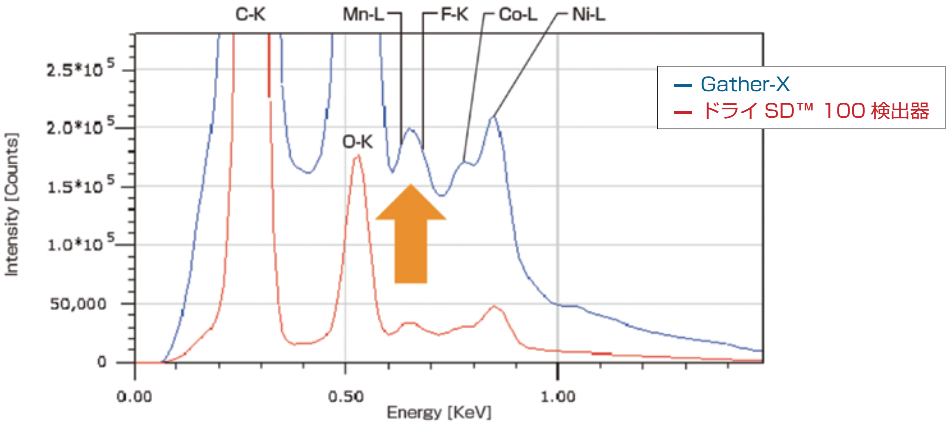



**試料：リチウムイオン二次電池の正極材**



JSM-IT800<SHL> 0.5 µm
加速電圧 1.5 kV ( 試料バイアス -5 kV), WD 7 mm、
照射電流 4.8 nA、取得時間 13 分
**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



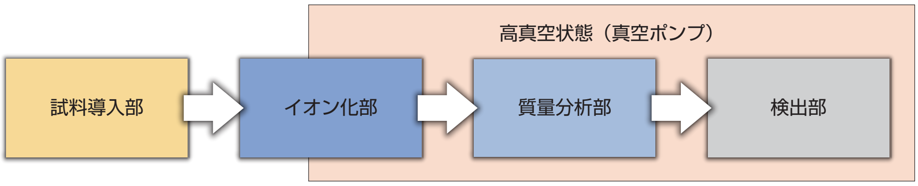

ドライ SD™ 100 検出器と比較して X 線カウント量が高いため、ピーク分離の精度が向上し、フッ素の分布をより明瞭・正確に取得できます。

# 5-1 質量分析計（ガスクロマトグラフ質量分析計）MS（GC-MS）

## 質量分析計の原理

MS（質量分析計）は、物質を構成している個々の化合物の質量（重さ）を正確に測定し、その重さからその化合物が何で、どれ位あるのかを調べる装置です。

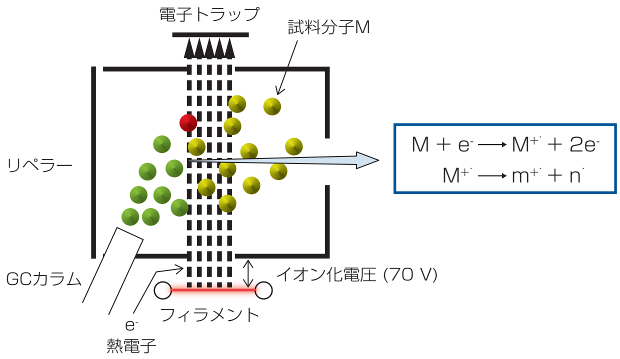
MS（質量分析計）の基本原理は、イオン（電気を帯びた原子、分子）を質量電荷比（*m/z*）で分離して（質量分析部）、各々の *m/z* のイオン量を測定（検出部）することでどのような化合物であるかがわかり（定性）、その量（定量）を知ることができます。




## イオン化

### 電子イオン化（EI）法

フィラメントから放出される熱電子を加速し、気体状の試料分子に照射してイオンを生成する方法です。
イオン化するためには試料分子をガス状にする必要があるため、熱不安定物質や難揮発性物質には適しません。




## 質量分析部

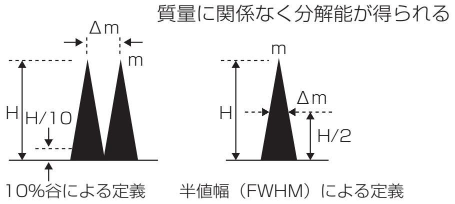
### 主な質量分析計とその質量分離法

- 二重収束質量分析計 (Double - focusing mass spectrometer)　質量 (m) ∝ 磁場強度 ($B^2$)　質量 (m) ∝ $^{-1}$ 電場電圧 (E)
- 四重極質量分析計 (Quadrupole mass spectrometer)　質量 (m) ∝ 高周波電圧 (V)
- イオントラップ質量分析計 (Ion trap mass spectrometer)　質量 (m) ∝ 高周波電圧 (V)
- 飛行時間質量分析計 (Time-of-flight mass spectrometer)　質量 (m) ∝ 飛行時間 ($t^2$)
- FT-ICR 質量分析計 (Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry )　質量 (m) ∝ $^{-1}$ 周波数 (f)

## 質量分解能の定義

### 互いに異なる質量のイオンのピークを分離するための装置の性能のこと。

磁場型MS、TOFMSなど → 質量分解能　R=m／Δm
質量に関係なく分解能が得られる




QMS → 質量分解度　R=kM（k:分離度、M:質量）
質量に応じて得られる分解能は変わる

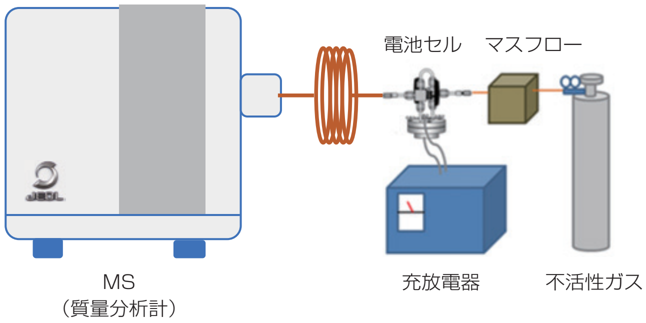
例　k=1.5の場合
質量1000では分解能1500
質量 300では分解能 450

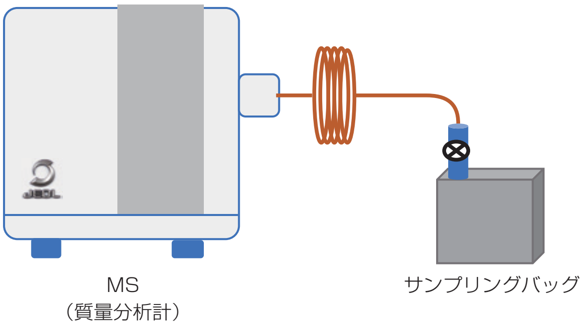
## 直接導入（ガス分析）MS とは

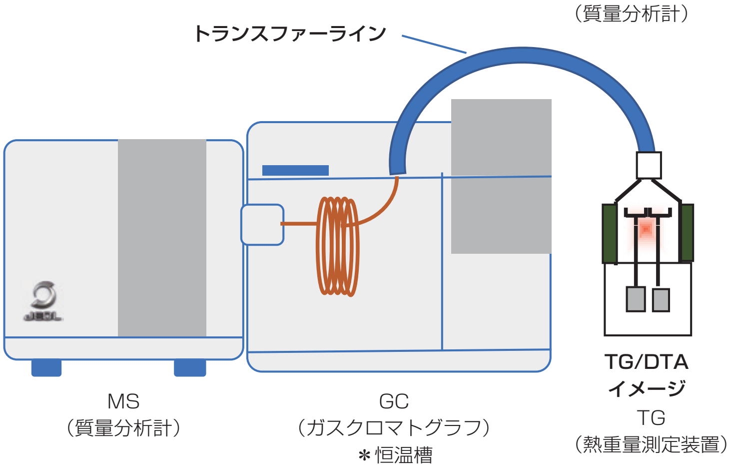
ガス成分をフューズドシリカキャピラリーチューブ（不活性処理チューブ）など細管を通して、ガス化されている分析対象物を、MS（質量分析計）の真空能力により吸引させ分析する手法です。クロマトによる分離分析ではなく、基本的に全量を MS（質量分析計）に導入、分析します。電池の分野においては、In-situ 分析である充放電時の発生ガス分析など、電池内で発生するガス成分をリアルタイム形式で分析する形になります。
また、クロマトを介さない TG-MS もこれに該当します。

## 直接導入（ガス分析）MS で得られる情報

容器に貯蔵、もしくは含有されている成分分析、微小物分析（サンプリングバッグなどでの搬送含む）リアルタイム（オペランド）分析は、発生成分を時間差なく、リアルタイムで取り込むため、成分ごとの分離分析でなく、一括導入の形となります。横軸が時間になり、発生条件の検討と共に現象確認に利用できます。
また、一括で MS（質量分析計）に成分が導入されるため、混合された成分分析となる場合が多く、解析が困難な場合があります。
TG が接続された場合、横軸は温度になり、温度による重量変化を測定し、蒸発、分解、酸化、還元、吸着などの重量変化を伴う化学的、物理的変化の測定と共に発生したガス成分を MS（質量分析計）で測定することになります。

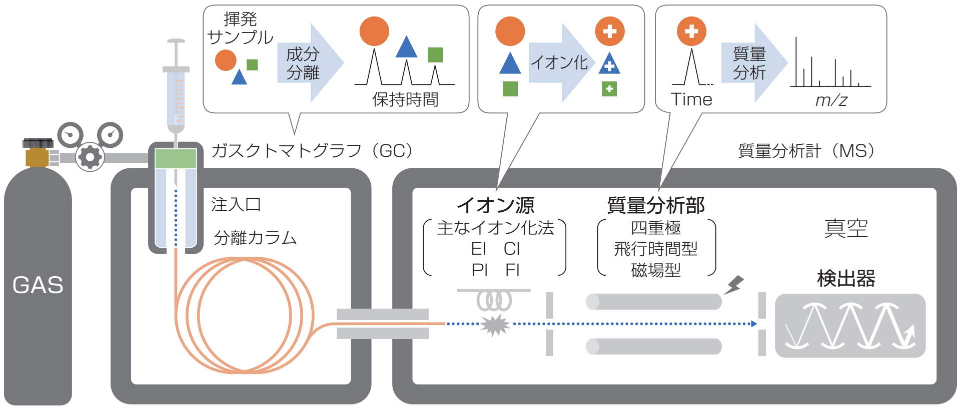


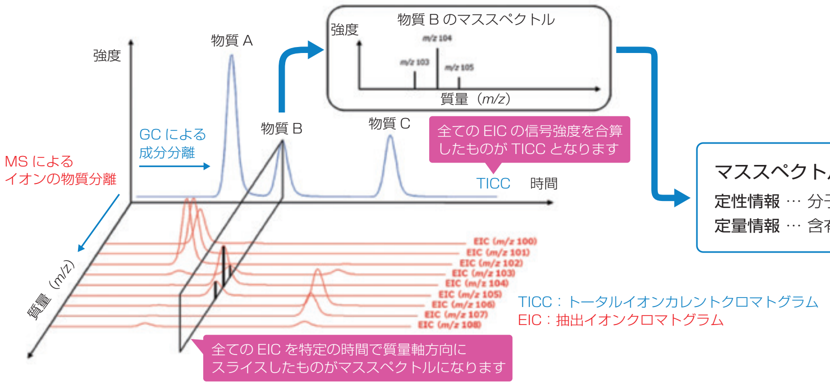
## GC-MS とは

ガスクロマトグラフ質量分析計（Gas Chromatograph-Mass Spectrometer; GC-MS）は、ガスクロマトグラフ（GC）と質量分析計（MS）を連結した複合分析装置です。GC では気化した混合成分を分配クロマトグラフィーの原理に基づき分離し、MS では GC から溶出した成分をイオン化し、イオンの質量に応じて分離・検出することで、微量成分の定性・定量分析が可能です。LIB の分析においては、熱分析装置と組み合わせることで、LIB 材料（正極・負極・電解質）からの発生ガス分析が行える他、電解液中の微量不純物の分析に利用できます。




## GC-MS で得られる情報

GC で混合した成分を分離することでクロマトグラムが得られます。全イオン電流値を保持時間に対してプロットしたクロマトグラムはトータルイオンカレントクロマトグラム（TICC）と呼ばれます。 GC で分離した成分を MS でイオン化し、その質量（*m/z*）を測定することでマススペクトルが得られます。マススペクトルからは対象成分の分子量、構造情報等の定性的な情報が得られる他、イオンの量からは対象成分の含有量といった定量的な情報が得られます。




**マススペクトルから得られる情報**

**定性情報** … 分子量・組成式・構造式
**定量情報** … 含有量

## GC-MS の種類と特長

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

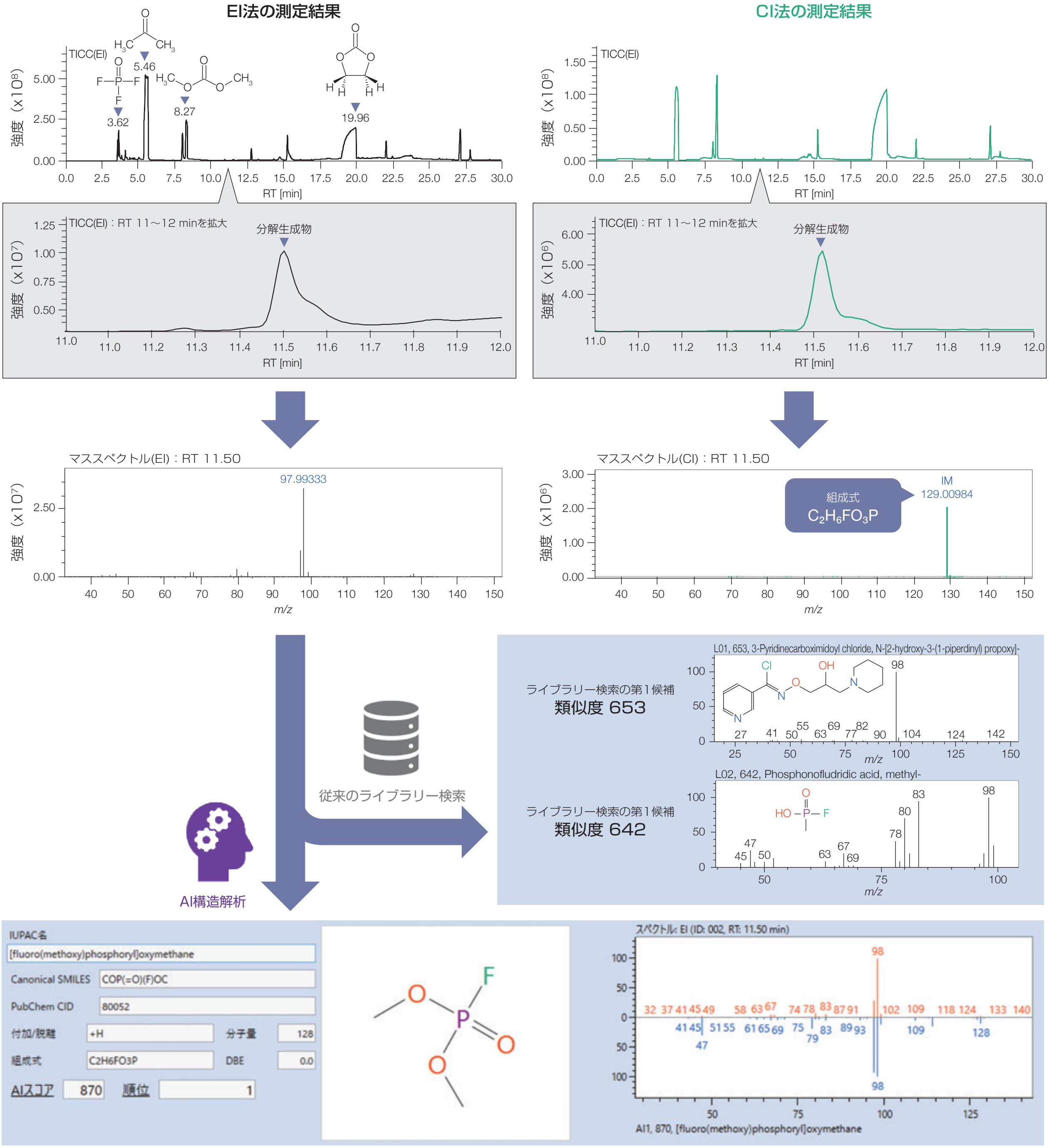
- 定性向きの装置
- 高質量分解能による安定した精密質量測定が可能
- ソフトイオン化と AI 構造解析を組み合わせた未知物質の解析が可能

**JMS-Q1600GC UltraQuad ™ SQ-Zeta**
**ガスクロマトグラフ四重極質量分析計**

- 定量向きの装置
- Single Ion Monitoring（SIM）モードによる高感度検出が可能
- 24H を超える長時間測定に対応可能

## AI 構造解析を利用した電解液の劣化解析

充放電後の液体 LIB から、アセトンを利用して抽出した電解液・電解質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 で測定した結果を以下に示します。測定はハードイオン化法の EI 法とソフトイオン化法である CI 法で行いました。測定結果からは主成分として抽出溶媒（アセトン）および電解液・電解質由来の成分が検出されている一方、微量成分として電解液・電解質の分解生成物が検出されています。一例として、TICC 上の保持時間 11.50 min の分解生成物について、未知物質構造解析ソフトウェア msFineAnalysis AI を利用した AI 構造解析を行いました。該当成分の組成式については、ソフトイオン化である CI を利用した測定結果より、$C_2H_6FO_3P$ と推定されました。一方、構造式については、既存のデータベースを利用した従来のライブラリー検索では、類似性の低い結果しか得られませんでした。msFineAnalysis AI の AI 構造解析を利用すると、マススペクトルの類似性が 800 以上の候補として、[fluoro(methoxy)phospohoryl] oxymethane が推定されました。



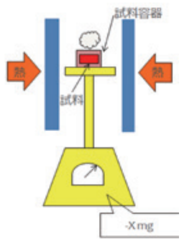
# 5-2 熱重量測定装置 - 質量分析計（TG-MS）発生ガス分析

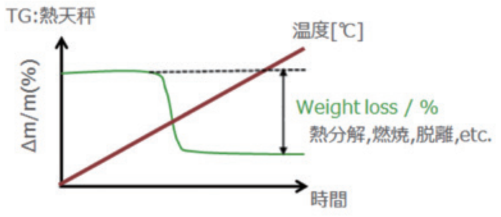
熱重量測定装置（TG）と質量分析計（MS）を結合した装置が TG-MS です。
TG-MS は TG において試料温度を変化させ、それに伴う重量変化と吸熱・発熱反応とを同時に観測するとともに、試料から脱離または生成した気体成分を質量分析計に導入して、気体成分を同定します。

## TG について

### TG（Thermogravimetry、熱重量測定装置）

試料を一定のプログラムに従って変化または保持させながら、試料の質量（g）を温度または時間の関数として測定する手法です。




得られる情報：ある温度・時間で
どのくらい試料の減量があるか

- ☑ **熱分析・燃焼・脱離温度の確認**
- ☑ **材料の熱安定性評価（1％、5％分解温度）**
- ☑ **どんな成分が減量**

## MS について

### MS（Mass Spectrometer、質量分析計）

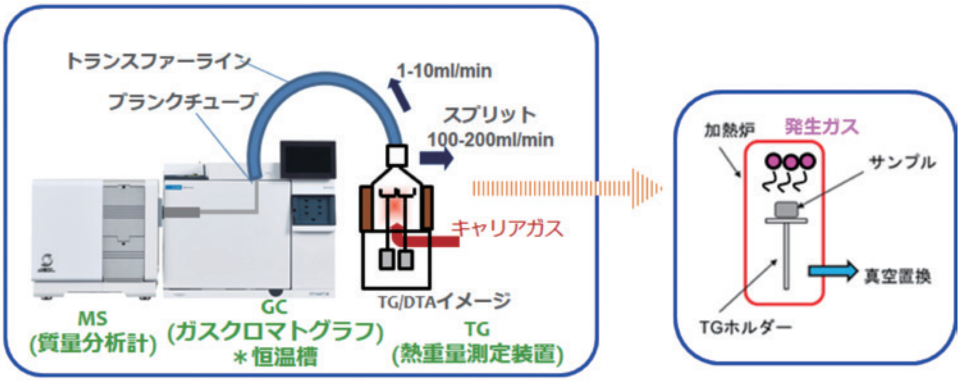
原子、分子等の化学物質をイオン化し、生成したイオンをその質量によって分離、測定する装置です。

## TG-MS について

TG-MS は熱重量測定装置（TG）と質量分析計（MS）を結合した装置です。
TG に試料を入れ、炉内を加熱、試料温度を変化させ、それに伴う重量変化と吸熱・発熱反応とを同時に観測するとともに、試料から脱離または生成した気体成分を、ほぼ、リアルタイムに MS で分析するシステムです。TG-MS でのデータ解析では、横軸に質量、縦軸に強度を示すことで、時間ごとに発生する気体成分を解析できます。また、横軸を温度にすることで、任意の質量の発生時間がわかります。

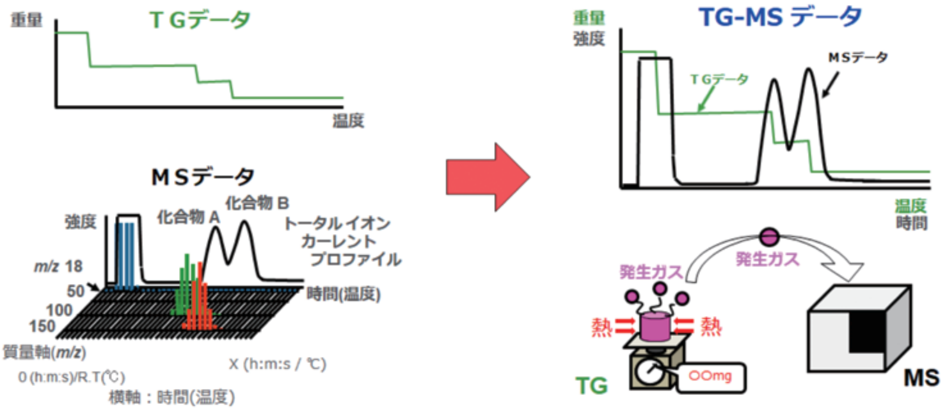
長所：試料の吸熱発熱情報、重量情報、発生ガスの挙動が同時に確認できる
短所：多成分ガスが同時に発生してきた場合、定性解析が非常に困難

### 加熱時に脱離、生成した気体分析（EGA）



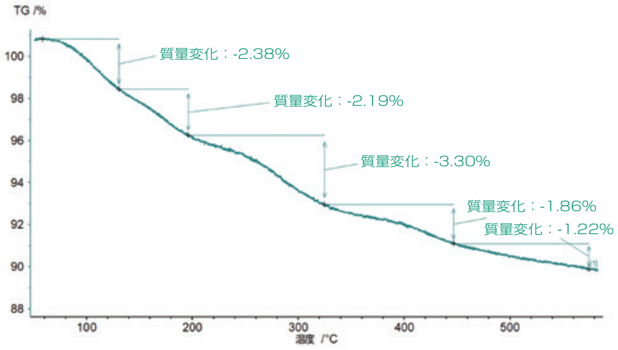
## MS におけるデータ解析

Thermogravimetry – Mass spectrometry
熱重量測定 – 質量分析

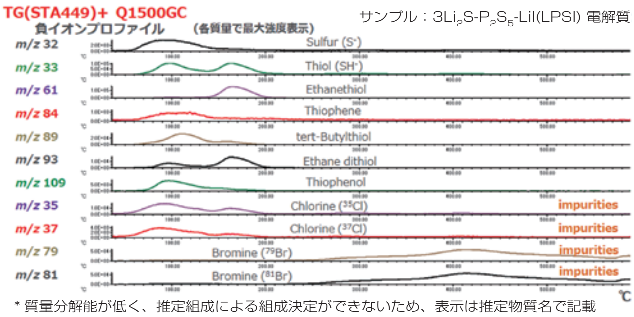



## 測定事例（硫化物系固体電解質）

TG （重量変化）

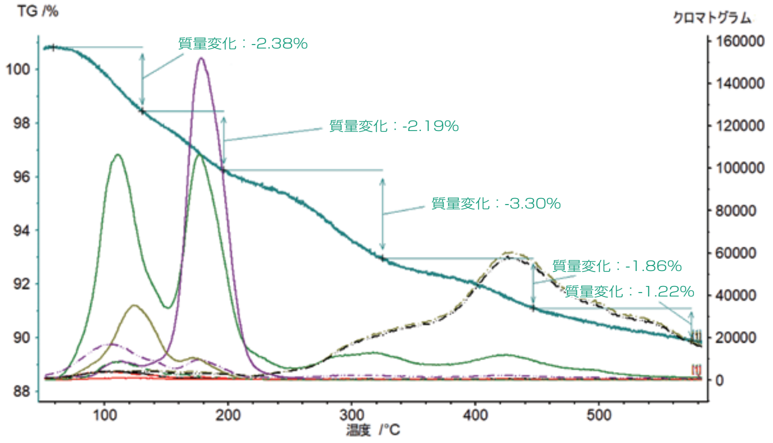



MS（EIC：抽出イオンクロマト）




＊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、表示は推定物質名で記載

TG-MS 処理データ（重量変化グラフに EIC の上書き）




サンプル提供：豊橋技術科学大電気・電子情報工学系教授　松田 厚範 先生

使用装置
TG：NETZSCH 社製
　　熱重量 / 示差熱同時測定装置
　　STA 449 F1 *Jupiter*
MS：JEOL 製
　　質量分析装置
　　JMS-Q1600GC

測定試料
硫化物系固体電解質
　　$3Li_2S$-$P_2S_5$-LiI（LPSI）電解質
　　液相合成添加溶媒　EP：プロピオン酸エチル

# 6-1 核磁気共鳴装置（NMR）

NMR は、核スピンをもつ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。試料を強磁場中に挿入して核スピンのエネルギー分極を起こし、ラジオ波を照射して NMR 現象を観測します。観測核の電子環境や運動性を反映したスペクトルが得られ、化学構造、固体構造、ダイナミクスなどの解析が可能です。
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、イオンダイナミクスなど、様々な情報を得ることができます。

JNM-ECZL シリーズ

## NMR の装置構成

- **超伝導磁石**　試料中の核スピンを分極させるための強力な磁石です。一般的に磁場が大きいほど感度や分解能が向上します。
- **分光計**　ラジオ波の送受信を行い、NMR スペクトルを得る NMR 装置の心臓部です。
- **プローブ**　磁石に挿入し、試料の NMR 現象を検出する部分です。試料の形状や目的の測定法に応じてプローブを使い分けます。大きく分別すると溶液試料を測定し試料の化学構造を解析する溶液 NMR プローブと、固体試料を測定し固体構造を解析する固体 NMR プローブがあります。

## NMRの特長とLIB材料のNMRアプリケーション

- Liの直接観測が可能（局所構造、ダイナミクス）
- 構造に関係なく観測可能（結晶、非晶、溶液）
- 定量的
- LIBによく用いられるLi以外の核も観測可能（$^{1}$H、$^{19}$F、$^{31}$P、$^{11}$B、$^{23}$Na、$^{29}$Si…）
- 正極、負極、電解質、各部材ごとにアプリケーションあり

| 正極 | 負極 | 電解質 |
|---|---|---|
| ・Liを通してみる構造、劣化解析<br>（固体NMR　高速MASプローブ）<br><br>XRDやTEMと相補的な解析 | ・Liを通してみる構造解析<br>・金属Li検出<br>・Siからみる構造解析<br>（固体NMR、In-situ測定） | ・液系電解質の化学構造、劣化解析<br>（溶液NMR　$^{7}$Li、$^{31}$P、$^{11}$B、$^{19}$F等）<br>・固体電解質の構造解析、劣化解析、非晶質の解析も可能<br>（固体NMR　$^{7}$Li、$^{31}$P、$^{11}$B、$^{19}$F等）<br>・イオンダイナミクス解析<br>（拡散NMR、固体NMR緩和＆交換測定） |

## LIB解析に用いられる代表的なプローブ

- GRプローブ

自己拡散係数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。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$^{2}$/sオーダーの小さな拡散係数の測定が可能です。

- 3.2 mm AUTOMASプローブ

最も一般的に用いられる試料管外径3.2 mmの固体NMRプローブです。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。

拡散プローブ

50 A磁場勾配電源

AUTOMASプローブ

ROTORCARRIER™

# 固体電解質の物性評価

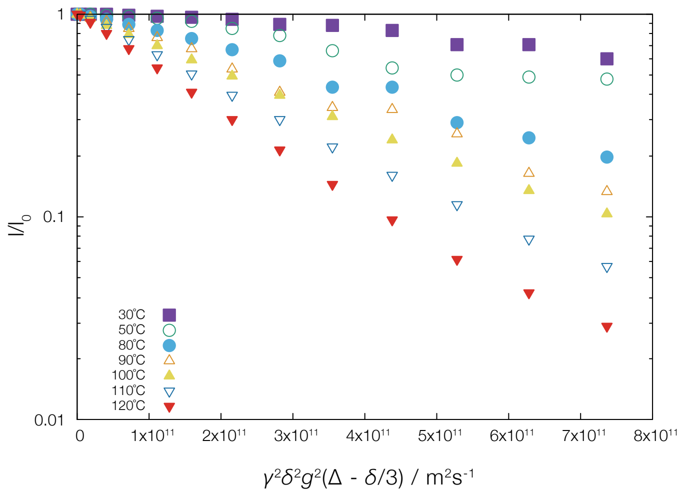
## 拡散測定による固体電解質のリチウムイオンダイナミクス解析

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。

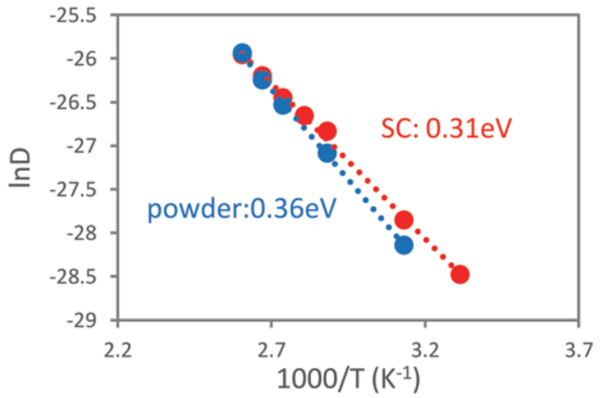
$$I(g,\delta,\Delta) = I_0 \exp(-D(\gamma g\delta)^2(\Delta - \delta/3))$$

$D$: 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（上段）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（下段）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。




$^7$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）

分 光 計：JNM-ECZL500G
プローブ：GR probe
測 定 法：$^7$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）

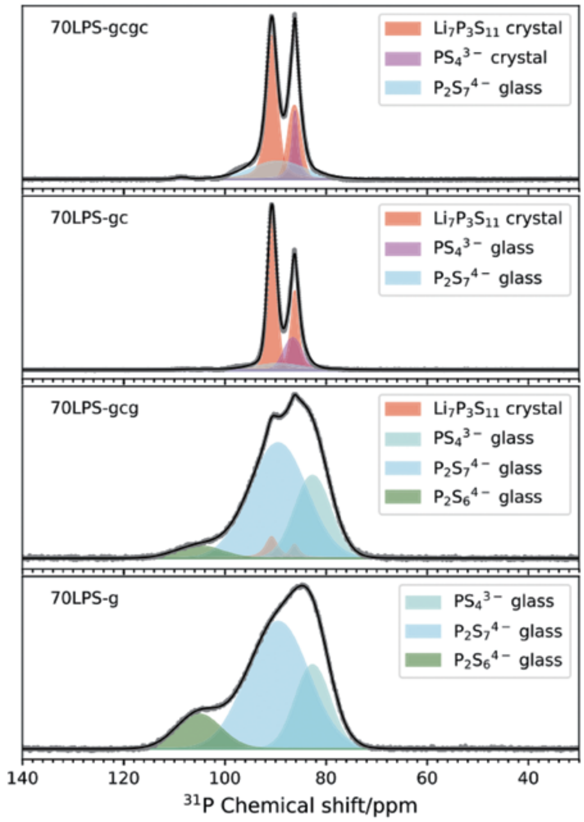
## $^{31}P$ 固体 NMR による硫化物系固体電解質の化学構造解析

$^{31}P$ 固体 NMR は結晶性や二次相の含有比を定量的に算出できる強力な測定手法です。ここでは調整法の違いによる硫化物系固体電解質 LPS の構造変化を $^{31}P$ 固体 NMR で解析した例を紹介します。

以下の 4 種類の構造を持つチオリン酸リチウム（$70Li_2S - 30P_2S_5$）を作成しました。

**70LPS-g** ：$Li_2S$ と $P_2S_5$ を 7:3 で混合し、ボールミル法によって得た。ガラス状態。
**70LPS-gc** ：70LPS-g を高温でアニールし、結晶化させたもの。
**70LPS-gcg** ：70LPS-gc を再度ボールミル法で処理し、ガラス化したもの。
**70LPS-gcgc**：70LPS-gcg を再度高温でアニールし、結晶化させたもの。

4 試料の $^{31}P$ 固体 NMR スペクトルを下図に示します。まず結晶性試料とガラス試料で大きくスペクトルの線幅が異なることがわかります。結晶は結合長や角度は均一なため、線幅が細く Lorentz 型の線形を示しますが、ガラスはこれらが分布しているため、線幅が太くなり、Gauss 型の線形になります。
70LPS-g のスペクトルをみてみると、3 種の Gauss 成分に分離でき、化学シフトの範囲から $PS_4^{3-}$、$P_2S_7^{4-}$、$P_2S_6^{4-}$ の 3 つのユニットからなっていることがわかります。一方、一度結晶化させた後、もう一度ガラス化させた 70LPS-gcg では線幅の細い $Li_7P_3S_{11}$ 結晶成分がわずかに現れ、また 3 つのユニットの面積比が変化していることがわかります。このように固体 NMR は、同じガラス状態でも構造の違いがあることを明らかにしてくれます。
さらに 70LPS-gc および gcgc を比較すると、70LPS-gcgc は明らかに $PS_4^{3-}$ 成分が多く、また線幅も細い Lorentz 型の信号になっており、$Li_7P_3S_{11}$ 結晶だけでなく、$PS_4^{3}$ ユニット単体の結晶が形成していることがわかります。70LPS-gcgc は gc に比べ、イオン伝導率は 1.7 倍高い値を示しており、新しく発現した $PS_4^{3-}$ ユニットがあらたなイオン伝導パスを形成していることが示唆されました。

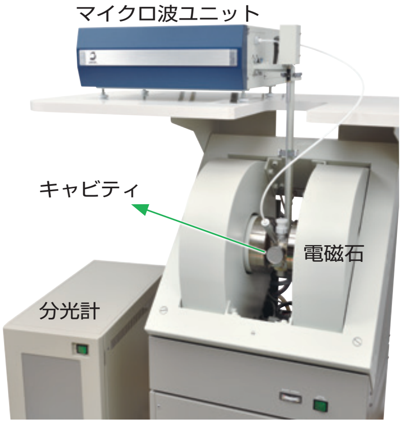



分 光 計：JNM-ECZL500G
プローブ：AUTOMAS プローブ

引用文献：K. Uchida, T. Ohkubo, F. Utsuno, K. Yazawa, ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021, 13(31), 37071-37081

# 6-2 電子スピン共鳴装置（ESR）

ESR（Electron Spin Resonance）は、電子スピンを持つ物質を観測し、その周りの構造やダイナミクスなどの情報を調べることができる手法です。NMR と同様の原理で、試料を静磁場に挿入して電子スピンのエネルギー分極を起こし、マイクロ波を照射して ESR 現象を観測します。電子スピンは不対電子のみが持つ特性で、NMR よりはるかに高感度な測定が可能です。ESR では一定の周波数のマイクロ波を照射し、磁場掃引して測定を行います。不対電子を持つ物質の環境や運動性を反映したスペクトルが得られます。
LIB の分析においては、金属 Li の状態で直接観測できる数少ない手法であり、材料中の金属 Li の量や状態に関する情報を得ることができます。更に、不対電子を持つ他の材料の評価も可能です。



JES-X310

## ESR の装置構成

- キャビティ　専用の試料管に入れた試料をセットする部分です。
  試料の性質や評価目的により、試料管やアタッチメントを選択して使用します。
- 電磁石　試料に磁場をかけ、試料に含まれている電子スピンを励起します。
- マイクロ波ユニット　励起された電子スピンにマイクロ波を照射します。
- 分光計　得られたマイクロ波の吸収スペクトルを微分波形に変換します。

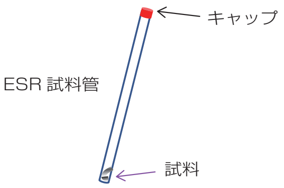
マイクロ波の吸収は、対象とする電子スピンの特性が右の式を満足する磁場で起きます。これにより同定に必要な g 値を求めることができます。

$$h\nu = g\mu_B H_0$$

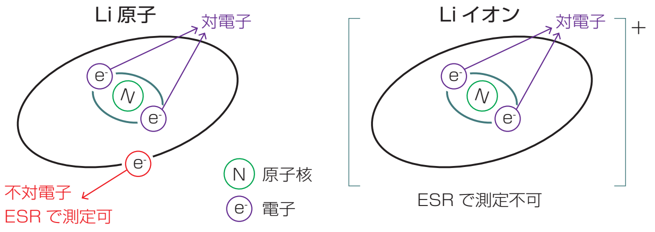
h : プランク定数
$\nu$ : 共鳴周波数
$\mu_B$ : ボーア磁子
$H_0$ : 共鳴磁場
g : 電子スピンの固有値

## ESR の特長と LIB 材料の ESR アプリケーション

- 内径 4 mm の石英セルに試料を挿入し（右図）キャビティにセットするだけの簡単な測定準備
- 形態に関係なく観測可能（固体、液体、気体）
- 定量的
- 金属 Li の直接観測が可能
- Li 以外の LIB 材料も観測可能（グラファイト、電解質、金属酸化物）




ESR で観測する電子スピンは、右図のように様々な試料に存在する可能性があり、ESR 観測対象となります。下図に示したように金属リチウムは 2s1 の電子状態で不対電子を持ち、この電子スピンが ESR で測定可能です。一方、リチウムイオンは 1s2 となり不対電子を持たないため測定できません。



金属はイオン価数により不対電子の有無が決定されます。
有機物は紫外線や放射線照射、ラジカル反応により不対電子を持つラジカルになります。シリコン等の固体試料では、製造過程や劣化により生じる欠陥が不対電子を持ち測定対象となります。

# 電池関連物質の評価

## 正確な g 値測定を実現する Mn マーカー

固体試料では、同種の試料でも大きさや形状により共鳴周波数が変化し、それに伴い共鳴磁場が変化するために信号の同定は、g 値で行うことが重要です（前ページの式を参照）。特に、Li をはじめとした軽元素は g 値が近いので正確な測定と解析が必要です。JEOL の ESR 装置では Mn マーカーを標準搭載しており、下図のように正確な g 値の決定が可能です。

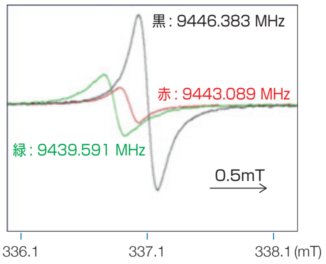


図 1 異なる形状の炭素材料の ESR スペクトル

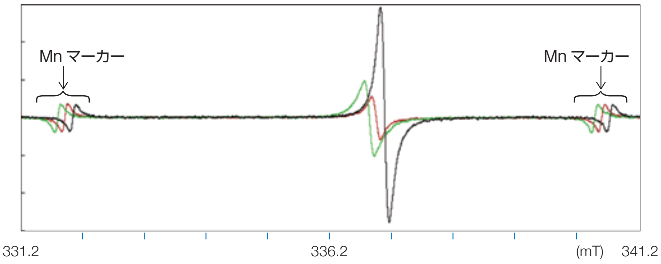


図 2 Mn マーカーと同時測定したスペクトル

形状が異なる炭素材料 3 種を測定して得られたスペクトルを、一つのスペクトルの横軸に合わせて図 1 に示しました。図内の数字は測定ごとの共鳴周波数を示します。こうした単純な比較では、これらは異なるラジカルと判断されます。しかし Mn マーカーと同時測定すると、磁場がずれていることが分かります（図 2）。図 3 のようにマーカー位置を合わせた結果、全て共通の磁場に信号が得られ、g=2.0024 を与えること、線幅も同等なことから同一の炭素ラジカルであることが示されました。

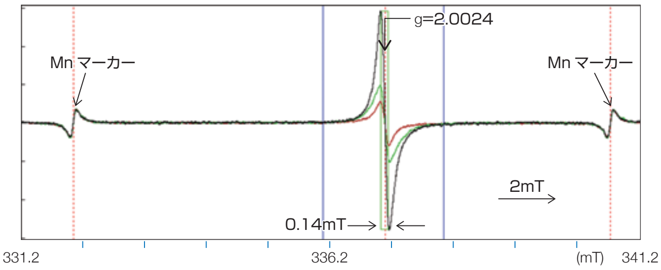


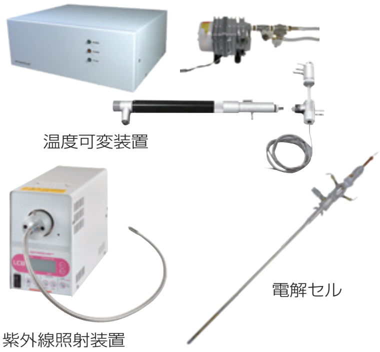
図 3 Mn マーカーによる補正後のスペクトル

## ESR 測定に用いられる代表的なアタッチメント

・温度可変装置（ES-13060DVT5）
　液体窒素を使用する温度可変装置です。低温で測定することにより ESR 信号を感度よく測定することが可能です。

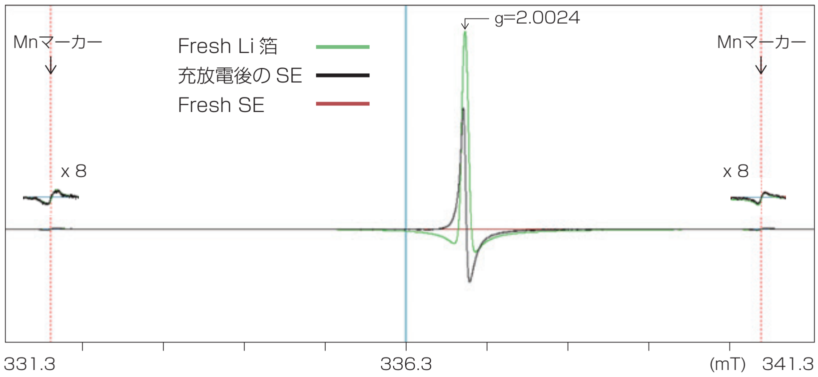
・紫外線照射装置（ES-13080UV2A）
　試料に光照射しながら、ESR 測定を行うことができます。キャビティ前面に設けられた光照射窓から効率の良い光の導入が可能です。

・電解セル（ES-EL30）
　電解液等の電気分解を in-situ で測定できる特殊セルです。排気口を設けていますので、試料の脱酸素処理も可能です。




## LIB 材料の ESR アプリケーション　ー全固体電池材料（固体電解質）の測定ー

電池の原材料である Fresh な Li 箔および固体電解質 (SE) と、充放電の際に短絡した電池試料から採取した SE を ESR 測定し、得られたスペクトルを下図に比較しました。Fresh な SE では、ほとんど信号は観測されませんでした。これに対し短絡した SE からは、Fresh な L i 箔から得られた信号と重なる、g=2.0024（信号の最大値で算出）のシャープなダイソニアン型スペクトルが得られたことから、SE 中に Li が析出している可能性が示唆されました。



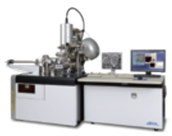

サンプル提供：
豊橋技術科学大学
電気・電子情報工学系
教授　松田 厚範 先生

# LIBnote リチウムイオンバッテリー

## 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 | 形態観察 | ○ | ○ | ○ |
| | 元素組成分析 | ○ | ○ | ○ |
| | 元素分布分析 | ○ | ○ | ○ |
| | 結晶構造分析 | ○ | ○ EBSD | |
| | 活物質原子価数評価 | ○ | ○ SXES | ○ |
| | コーティング被膜観察 | ○ | ○ | ○ |
| | コーティング被膜分析 | ○ | ○ EDS | ○ |
| | CEI 分析 | ○ | | ○ |
| | 集電体不動態膜分析 | ○ | | ○ |
| | 化学状態分析 | ○ | ○ SXES | ○ |
| | バインダー定性分析 | ○ | | |
| | 不純物評価 | ○ | ○自動ソフト | ○ |
| | リチウム検出 | ○ EELS | | ○ |
| 負極材 | 形態観察 | ○ | ○ | ○ |
| | 元素組成分析 | ○ | ○ | ○ |
| | 元素分布分析 | ○ | ○ | ○ |
| | 結晶構造分析 | ○ | ○ | |
| | 化学状態分析 | ○ | ○ SXES | ○ |
| | SEI 評価 | ○ | | ○ |
| | リチウム検出 | ○ EELS | ○ EDS | ○ |
| セパレーター | 形態観察 | ○ | ○ | ○ |
| | 元素組成分析 | ○ | ○ | ○ |
| | 化学構造分析 | | | |
| | 劣化評価 | | | |
| 電解液 | 成分・不純物分析 | | | |
| | 劣化評価 | | | |
| | 拡散係数評価 | | | |
| 固体電解質 | 形態観察 | △ | ○ | ○ |
| | 元素分布分析 | | ○ | ○ |
| | 元素組成分析 | | | |
| | 劣化評価 | | | |
| | 発生ガス分析 | | | |
| | Li 拡散係数評価（導電性評価） | | | |
| | 導電性評価 | | | |
| オペランド | 充放電時の形態観察・元素分析 | | ○ | |
| | 充放電時の発生ガス分析 | | | |

# 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

本 LIBnote では 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長、および応用例を紹介しました。下記の表は目的に応じた適用装置の目安を示します。
アプリケーションについては Battery note、Solid-state Battey note をご参考にしてください。
また、装置の詳細説明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もございます。
お気軽に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 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ○ | | | | | | ○ |
| ○ | ○ | ○ | | | △ TG-MS | |
| ○ | ○ | | | | | |
| | | | | | | |
| ○ SXES | ○ | | | ○ | | |
| ○ | | | | | | |
| | ○ | | | | △ TG-MS | |
| | ○ | | | | | |
| | ○ | | | | | |
| ○ SXES | ○ | | ○ | | △ TG-MS | |
| | | | ○ | | | |
| ○ | ○ | ○ | | | △ TG-MS | |
| | ○ | | ○ | ○ (Metal) | | |
| ○ | | | | | | ○ |
| ○ | ○ | | | | △ TG-MS | |
| ○ | ○ | | | | | |
| | | | | | | |
| ○ SXES | ○ | | ○ | | △ TG-MS | |
| | ○ | | | | | |
| ○ SXES | ○ | | ○ | ○ (Metal) | | |
| ○ | | | | | | ○ |
| ○ | ○ | | | | ○ | |
| | | | ○ | | ○ | |
| | | | ○ | ○ | △ | |
| | | ○ | ○ | | ○ | |
| | | | ○ | | ○ | |
| | | | ○ | | | |
| ○ | | | | | | ○ |
| ○ | ○ | | | | | |
| | ○ | | | | △ TG-MS | |
| | ○ | | ○ | Li 析出 | ○ | |
| | | | | | ○ | |
| | | | ○ | | | |
| | | | | ○ | | |
| | | | | | | |
| | | | | | ○ | |

▼ お問い合わせ

＊外観・仕様は改良のため予告なく変更することがあります。

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。


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ー1ー2　TEL：(042) 543ー1111(大代表)　FAX：(042) 546ー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販促室　TEL : 03-6262-3567　FAX : 03-6262-3577
バイオ・セールスプロモーション　TEL : 03-6262-3567　セミコンダクタ・ソリューションセールス部　TEL : 03-6262-3567
NMR・ソリューションセールス部　TEL : 03-6262-3575
**SIグローバル本部**　欧米部　TEL : 03-6262-3561　中国部　TEL : 03-6262-3562　AP部　TEL : 03-6262-3563
**産業機器営業部**　TEL : 03-6262-3570　**MEソリューション販促室**　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　新鈴春ビル
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
**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丁目1番12号　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



*No.0201J308C(Bn)*