

リチウムイオン電池正極材料向け化学状態解析システム

Xspecia

ご説明資料

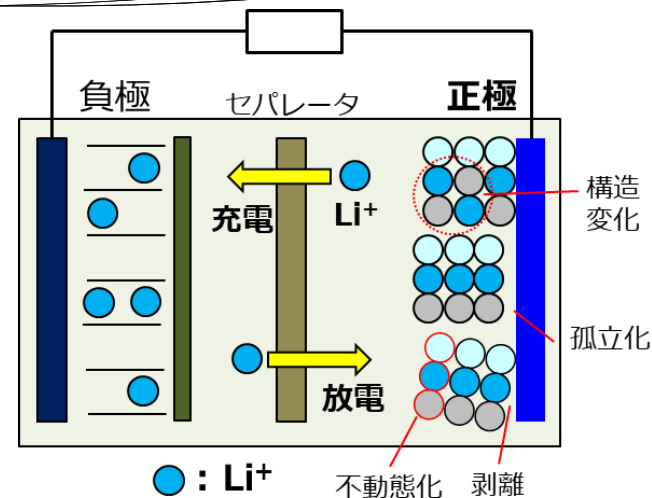
株式会社島津製作所

分析計測事業部 X線/表面ビジネスユニット

リチウムイオン電池（LIB）の研究課題と分析手法

LIBにおける開発課題

- 電池のエネルギー密度向上 → **高容量化**
- サイクル特性の向上 → **長寿命化**
- 材料コストの低減 → **低コスト化**
- 安全性の向上 → **高安定化**



これらの課題解決に向けて正極材の評価が重要！

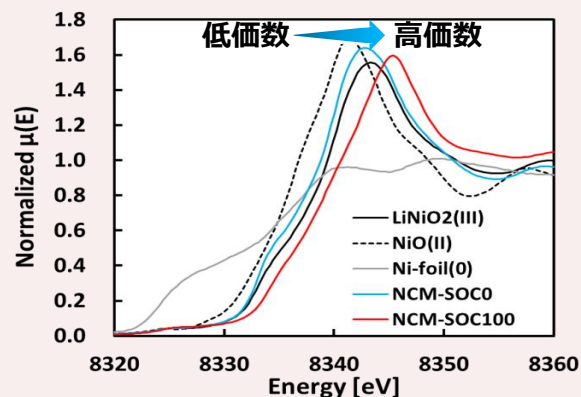
性能阻害要因	分析手法	評価内容
孤立化、被膜、剥離	電子顕微鏡(SEM)	形態変化、表面被膜観察
表面変質	原子間力顕微鏡(AFM)	電極界面観察
結晶相変態	X線回折(XRD)	結晶構造変化
表面不動態化 (Li固定化)	X線光電子分光(XPS)	表面状態変化
内部不動態化 (Li固定化)	X線吸収微細構造(XAFS)	内部状態変化

↑ 増及率
↓ 増及率

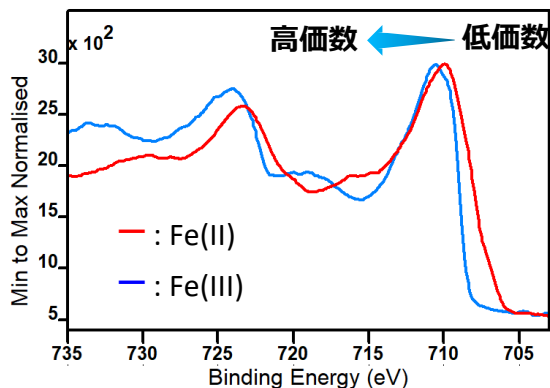
化学状態変化に伴うスペクトル評価の例

いずれの手法もピークシフトが起こる

XAFS (放射光施設でのデータ取得)

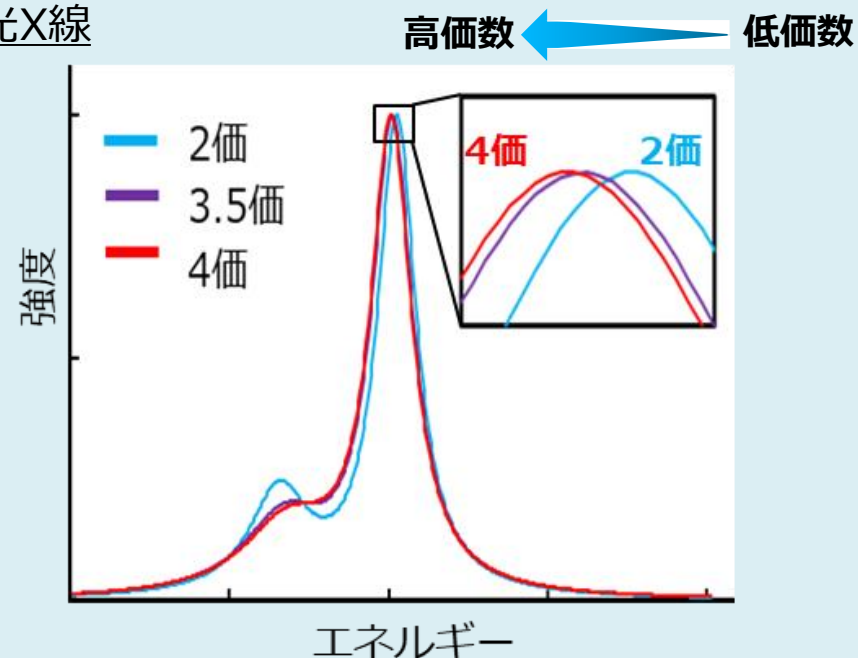


XPS (超高真空下での測定)



➡ 蛍光X線による分析で簡便化を図れないか?

蛍光X線



新製品 Xspecia

Xspecia™

世界初，ラボ内で完結する正極材向け 化学状態解析システム

リチウムイオンの移動に伴う正極材料の化学状態がX線でわかる
簡単操作で誰でも容易に化学状態を定量的につかめる

二代目島津源蔵が1897年日本で蓄電池の生産を始めてから123年経った今・・・
その精神を受け継ぎ，島津製作所はリチウムイオン電池の材料評価で皆様のお役に立ちます。



Xspeciaは、株式会社島津製作所の商標です。

Xspecia による課題解決のご提案

高容量化

リチウム過剰系やハイニッケル系等の材料における容量特性を充放電間の価数変化幅として評価

長寿命化

容量劣化をサイクル回数に伴う価数変化幅の減少として捉えることで評価。また劣化要因としての正極表面の積層被膜や層状構造のスピンネル化等も正極材の価数変化としての評価が期待できる。

低コスト化

Co低減に向けた種々のNCM組成比における価数評価をラボ装置で実現できるため、材料探索の効率化が可能

高安定化

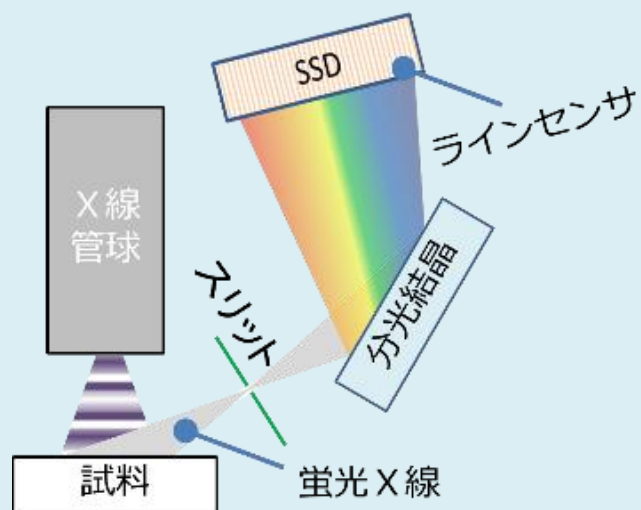
材料の生産品質安定性や電解液との化学変化や酸素の脱離など正極材に与える影響を価数変化で評価

新発売 Xspecia の特長①

- ① 駆動部を持たない光学系がもたらす高いエネルギー分解能と精度
- ② 専門知識不要の価数評価
- ③ Mn, Co, Niの高精度同時測定

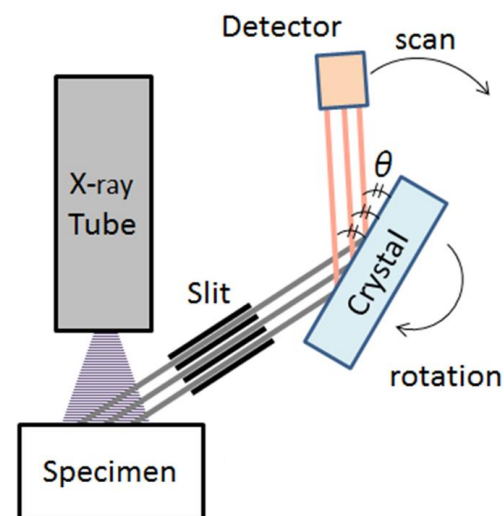


精確な分析結果が得られる
駆動部を持たない測定方式



分光結晶によりエネルギーごとに分離

【Conventional WDXRF】

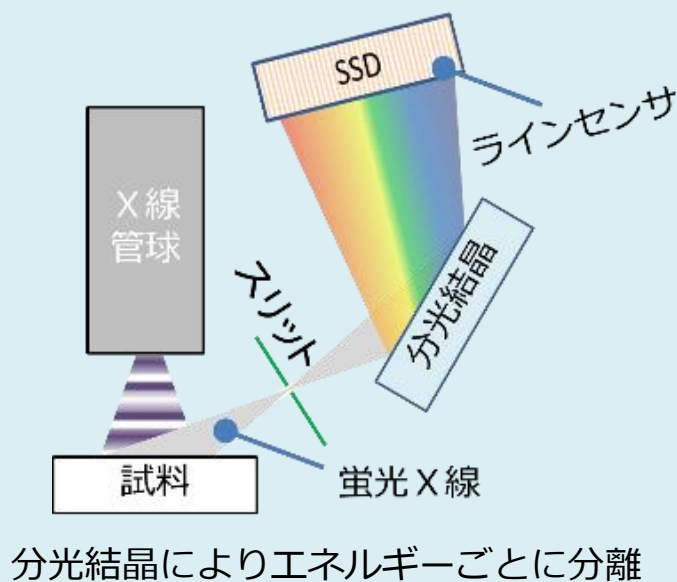


新発売 Xspecia の特長①

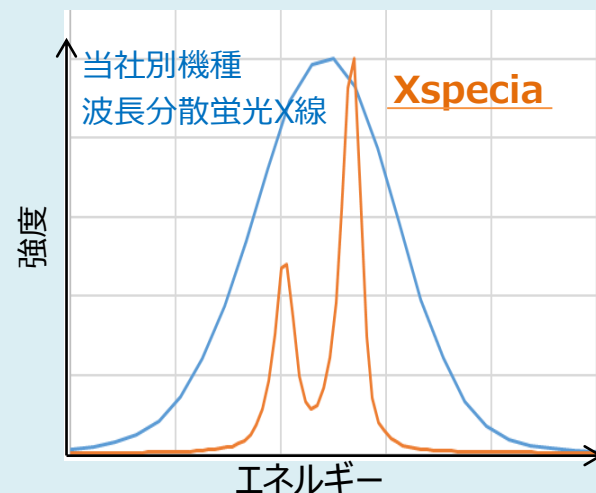
- ① 駆動部を持たない光学系がもたらす高いエネルギー分解能と精度
- ② 専門知識不要の価数評価
- ③ Mn, Co, Niの高精度同時測定



精確な分析結果が得られる
駆動部を持たない測定方式



微小なケミカルシフトを
観測できる優れた分解能



分離された蛍光X線ピークから
より詳細な情報が得られる

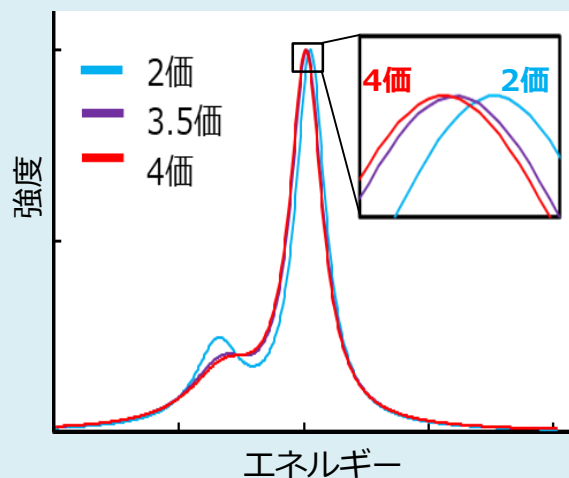
➡ 従来の蛍光X線では得られなかった情報を捉えることが可能

新製品 Xspecia の特長②

- ① 駆動部を持たない光学系がもたらす高いエネルギー分解能と精確性
- ② 専門知識不要の価数評価
- ③ Mn, Co, Niの高精度同時測定

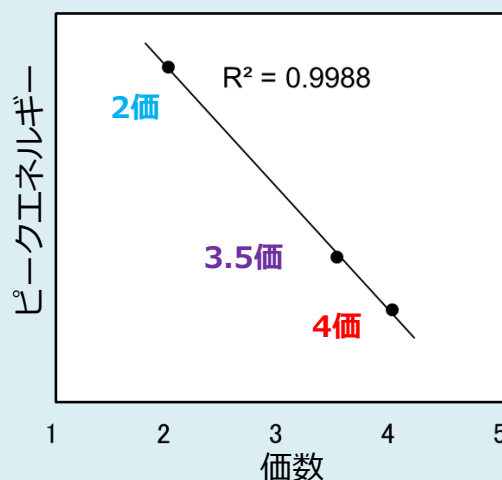


化学状態の違いを『価数』としてスペクトルから判別可能



化学状態の違いが蛍光X線エネルギーに影響を与える

価数とピークシフトの関係から実試料の価数情報を判別



蛍光X線エネルギーと価数との高い相関関係

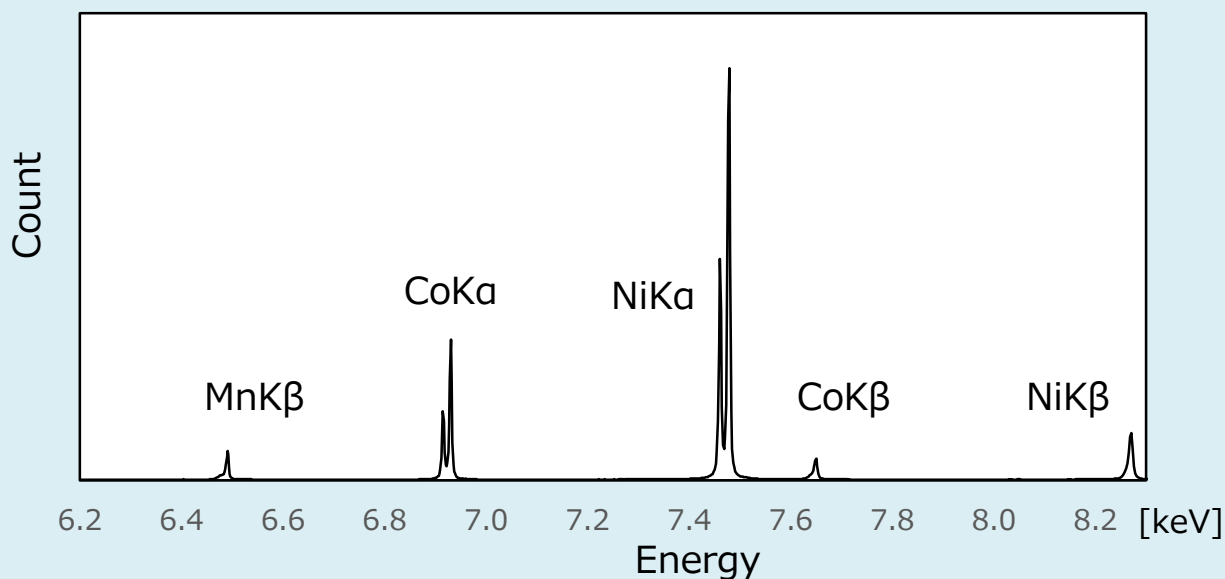
➡ ピークエネルギーから未知試料の価数を推定

新製品 Xspecia の特長③

- ①駆動部を持たない光学系がもたらす高いエネルギー分解能と精確性
- ②専門知識不要の価数評価
- ③Mn, Co, Niの高精度同時測定



Mn, Co, Ni 3元素同時の高分解能測定を実現

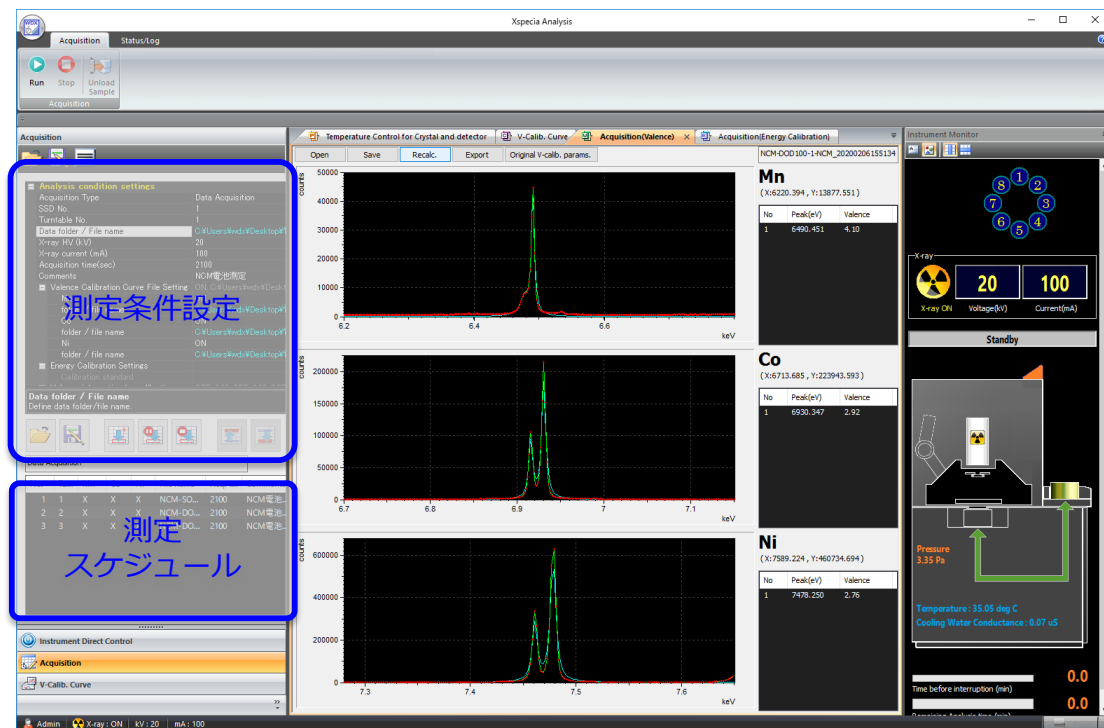


優れた分離能のスペクトルデータが走査なく一気に取得

➡ 3元素のデータを精確に同時取得可能

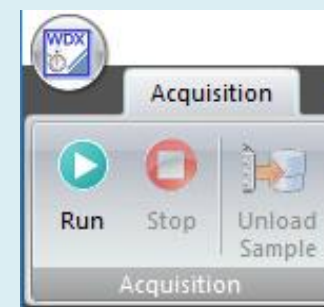
Xspeciaの統合UIソフト測定画面

「RUN」ボタンひとつで、サンプルのロード～測定～価数算出まで



特長① 一覧性の高い画面表示

特長② ボタン一つで測定開始



特長③ データ解析を大幅に軽減

No	Peak(eV)	Valence
1	6930.347	2.92

Xspeciaと他手法とのすみわけ

XAFS, XPS, Xspeciaとそれぞれの長所を組み合わせた分析が可能になる。

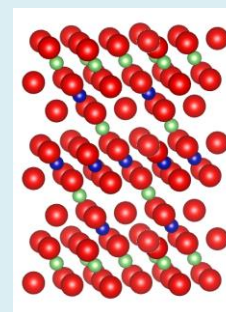
手法	特長	Xspeciaの活用例
XAFS	汎用 放射光線源であるためデータの質はかなり良い。 価数以外の情報を多角的に得る場合には有効。	専用 多数試料の価数測定や企業ノウハウ要素の高い試料測定で使用。 放射光施設での測定前の良好試料探索のスクリーニングに有効。 XAFS結果とのクロスチェックに有効。
XPS	最表面分析（数nm領域） 正極材表面の影響を確認する場合に最適。 イオンエッチングを用いた深さ方向分析ができる。	内部分析（数十μm領域） 正極材内部の影響を確認する場合に最適。 XPSと合わせると広い領域での価数評価が実験室で実現できる。

分析例①：各充放電状態での価数評価（三元系LIB）

三元系正極材料の充放電過程によるNi, Coの価数変化

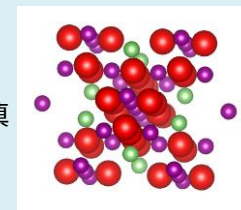
3元系は層状構造のためMn系のスピネル構造に比べLi充填性が向上し高容量化が可能。

➡ 車載用途に注目

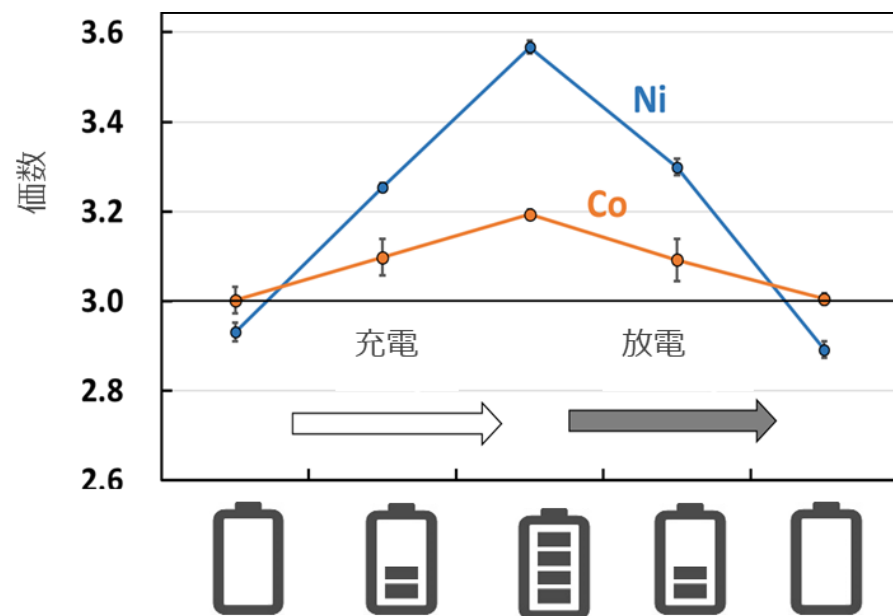


層状構造

● リチウム
リチウム充填
性向上



スピネル構造



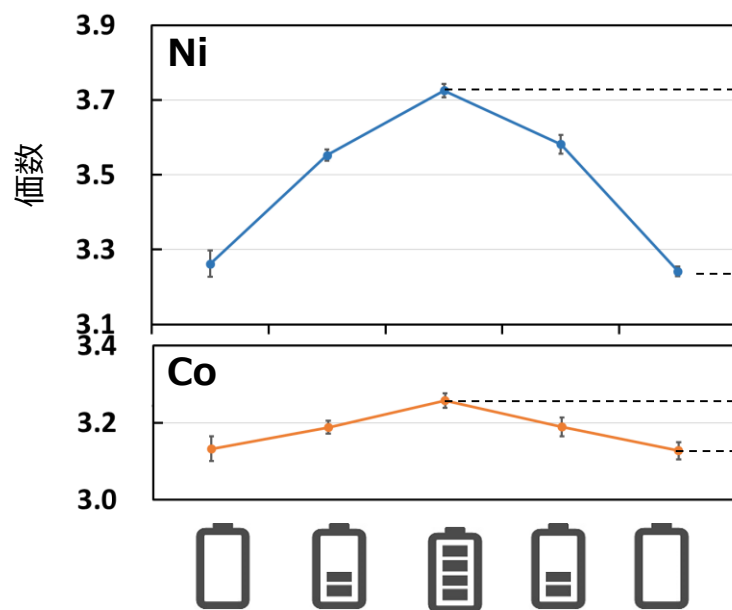
- Niの状態変化がLiの挿入・脱離に大きく寄与
- Mnはほとんど変化しない
- XAFS等の先行研究と同じ傾向

- 1) フォトンファクトリー産業利用報告
http://pfwww.kek.jp/innovationPF/10_PUBLICATION_ARCHIVE/2013FY_USER_REPORT/2013I007.pdf
- 2) 佐賀県ビームライン利用報告
http://www.saga-ls.jp/site_files/file/Publication/Experiment%20Report/H27/S/1510088S_Okada.pdf
- 3) 分析会社様報告
http://www.nissan-arc.co.jp/service/053_LIB-20.html

分析例②：サイクル劣化評価への適用（NCA系LIB）

充放電サイクルにより，容量とともに価数変化幅も減少することが確認できる。

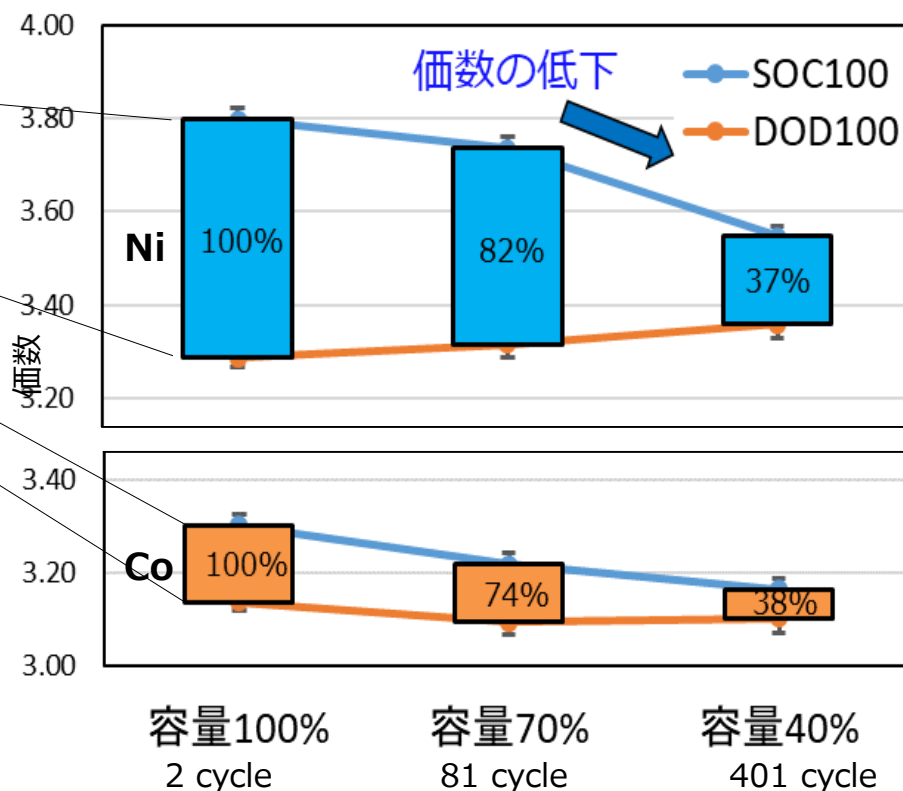
充放電サイクルにおける価数変化



測定試料 計6点

- 電池容量：100%，70%，40%
- 各充電率：SOC100，DOD100

サイクル劣化に伴う価数変化幅の減少



正極材以外を新たに入れ替えて再セル化した場合も，容量は低下したままであった。

まとめ

- 蛍光X線を用いた化学状態評価システムとして『**Xspecia**』をご紹介します。
島津だけが実現した実験室レベルでの簡便な価数判定システムとして
リチウムイオン電池正極材料の評価に最適。
- **Xspecia** の3つの特長をご紹介します
 - 1) 駆動部のない光学系による高いエネルギー分解能と精確性
 - 2) 専用ソフトウェアによる専門知識不要の価数評価
 - 3) Mn, Co, Ni の高精度同時測定
- **Xspecia** を より手軽な価数評価としてご活用ください。
 - 開発の効率化に貢献
 - 別手法による価数評価結果との相互補完可能
 - 特別施設での測定用試料探索のためのスクリーニングに有効