

リチウムイオン電池の評価・解析技術 webinar

EPMATMによるLIB正極の 元素マッピングと状態分析

株式会社 島津製作所 分析計測事業部

目次

- **EPMAの概要**
- 弊社EPMAのご紹介
- アプリケーション

EPMAのLIB分析例の概要

LIB正極 三元系NCM

LIB正極 LMO(スピネル系)



EPMAとは？

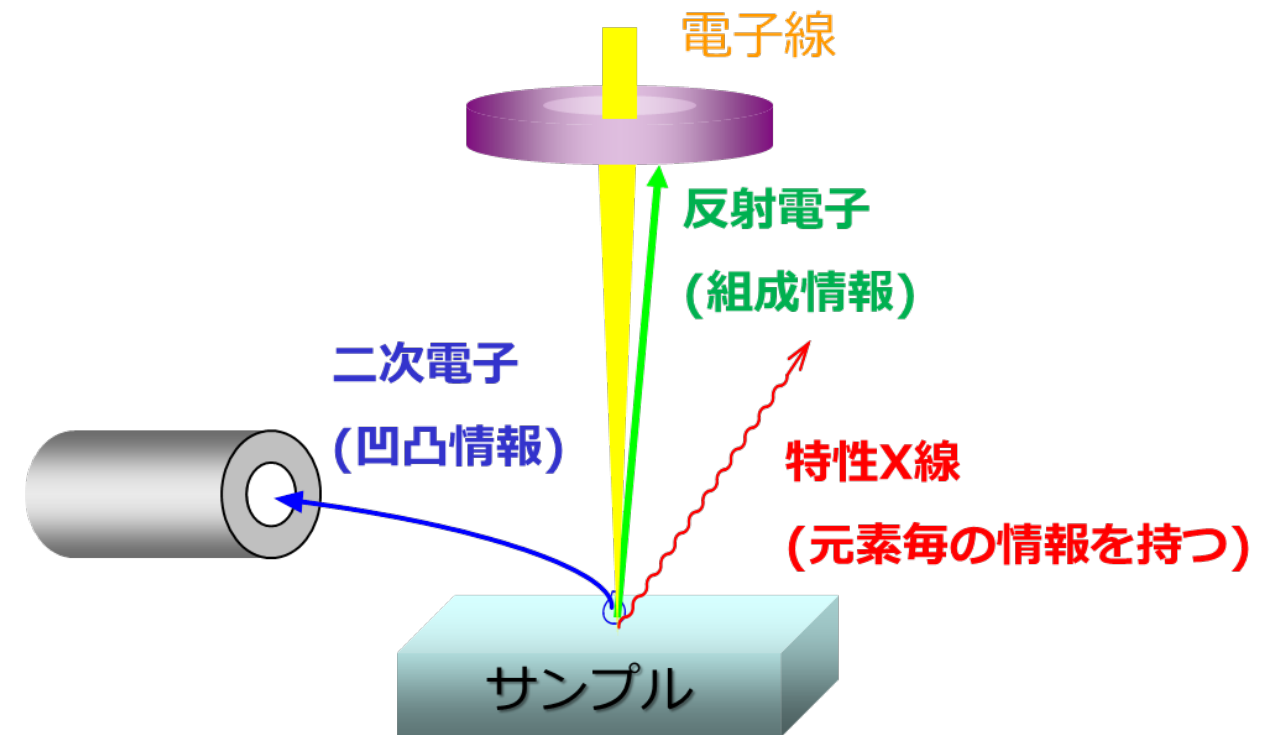
Electron Probe Microanalyzer（電子線マイクロアナライザー）

<原理>

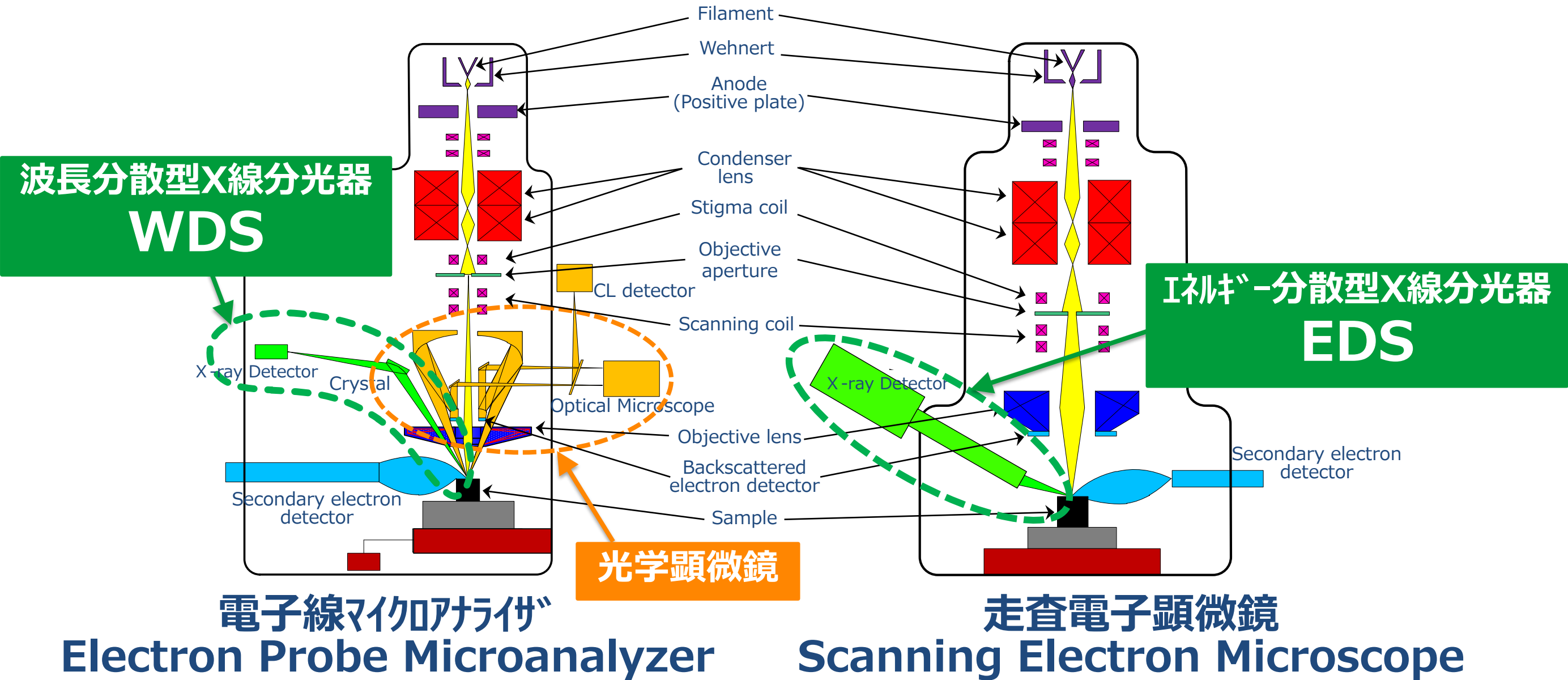
- 電子線を照射し発生する電子を捉えて拡大像を得る（SEM機能）
- 複数搭載した波長分散型X線分光器（WDS）でX線进行分析

<特徴>

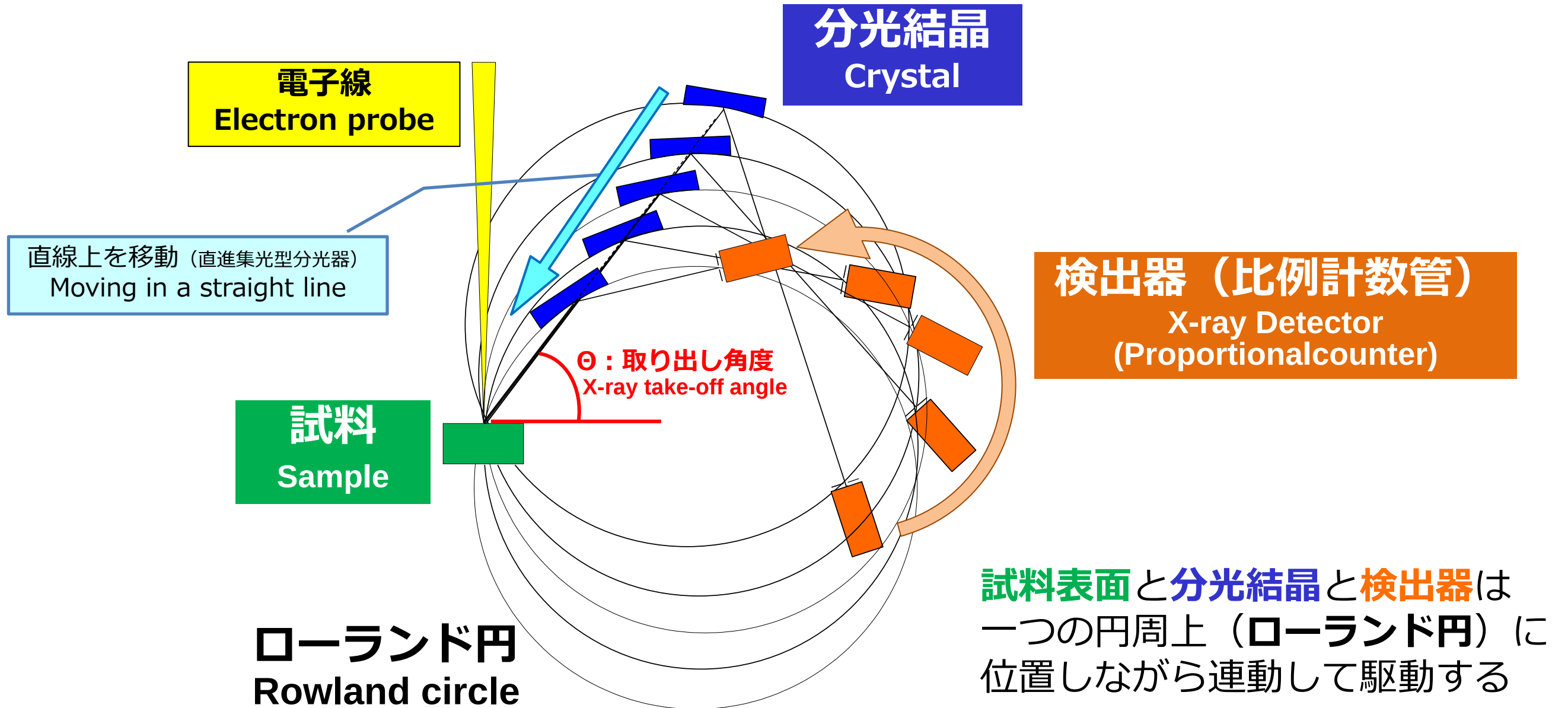
- 真空中に導入した固体試料を分析
- 多彩な観察/分析機能を備えた表面分析装置
SEM観察 / 定性分析 / 定量分析 /
マッピング分析 / 線分析 / 状態分析
- SEM-EDSと比較して分析能力が高い
- 光学顕微鏡搭載
- 最大90mm□のマクロな情報が取得可能
（特別仕様で90×240mmも可能）



EPMAとSEM-EDSの構造の比較



WDSの構造



WDSとEDSの比較

	WDS (on EPMA)	EDS (on SEM)
元素分析範囲	${}^4\text{Be}\sim{}_{92}\text{U}$	${}^5\text{B}\sim{}_{92}\text{U}$
検出方法	分光結晶によって波長分散し 比例計数管によって検出する方式	半導体検出器 (SDD) により エネルギーを検出する方式
試料照射電流	多い ($10^{-6}\sim 10^{-9}\text{ A}$)	少ない ($10^{-8}\sim 10^{-10}\text{ A}$)
エネルギー分解能	高い (10eV前後)	低い (130eV前後)
分析検出限界	高い (50~100ppm)	低い (1500~2000ppm) 軽元素では数%以上
定量分析精度	高い (1%以下、Be~U)	低い (2~3%、Na~U)
定性分析時間	比較的速い (数分、分光結晶数による)	速い (1~3分)
何がわかるか(分析能力)	元素の種類、量、分布、化学結合状態	元素の種類、量、分布
X線取り出し角度	高い (40~52.5°)	低い (20~35°)
焦点深度／範囲	やや浅い	深い
試料傾斜	可能 (ただし制限あり)	可能 (自由度高い)

目次

- EPMAの概要
- **弊社EPMAのご紹介**
- アプリケーション

EPMAのLIB分析例の概要

LIB正極 三元系NCM

LIB正極 LMO(スピネル系)



弊社EPMAの歴史



EPMA-8050G
(FE-EPMA)

2014

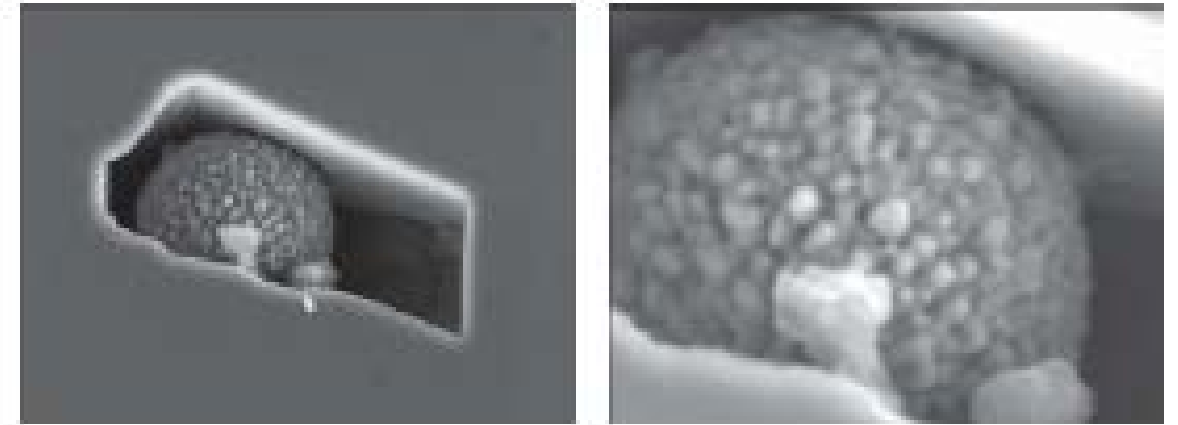
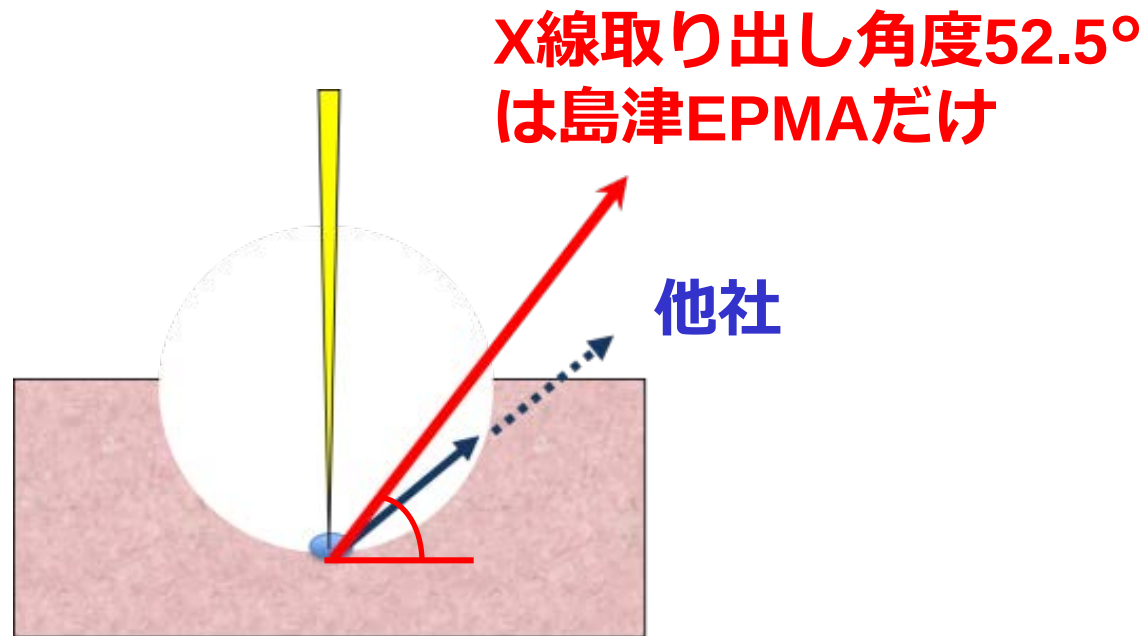
2009

EPMA-1720H
(W or CeB6)

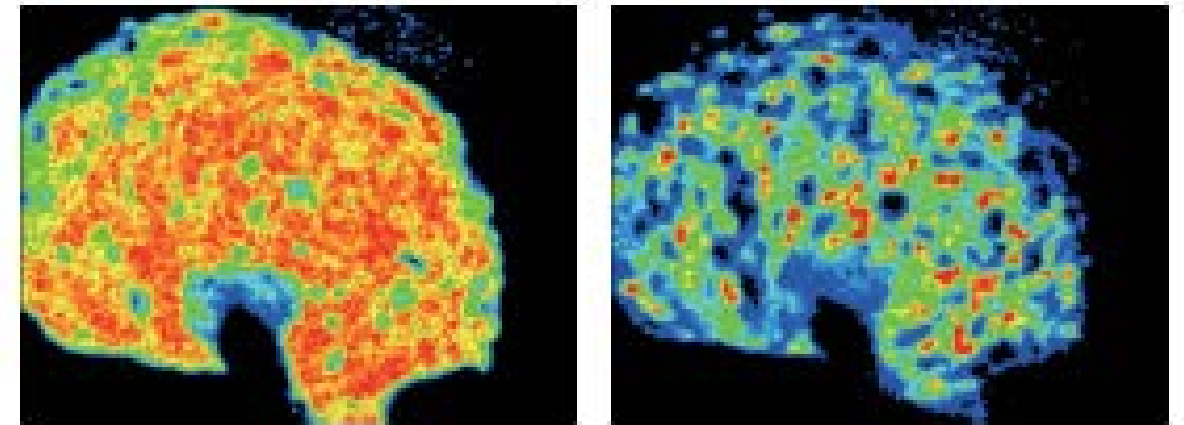
現行の島津EPMA™ラインナップ

高いX線取り出し角度

取り出し角度が高いほど、深く開いた穴の底や、穴の中の分析の際にも吸収の影響が小さくなります



反射電子像

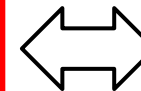
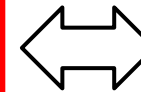
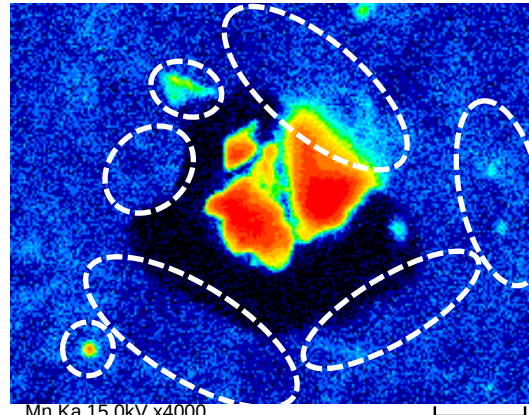
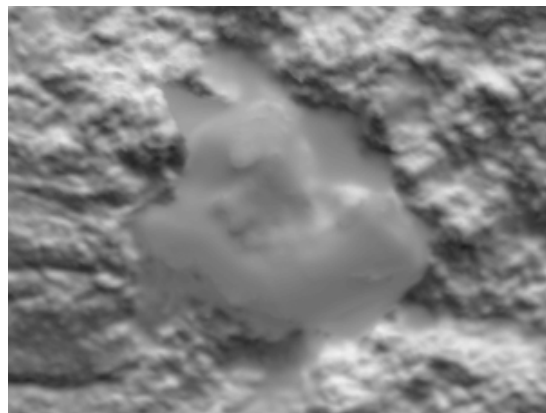
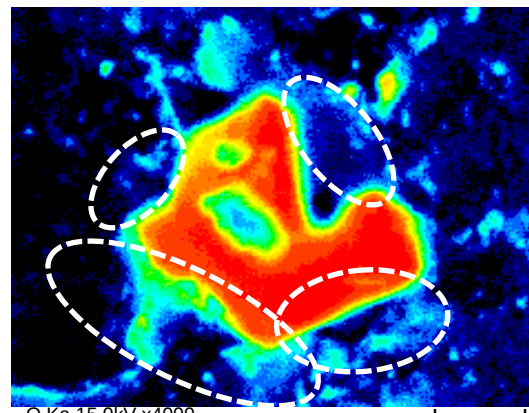
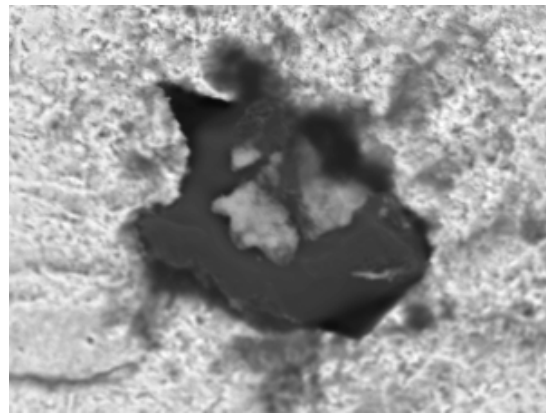


Fe Ti
ピットの穴の中の異物

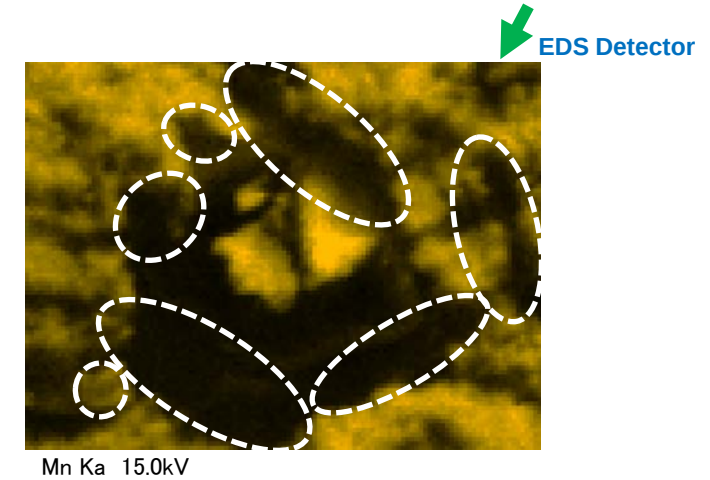
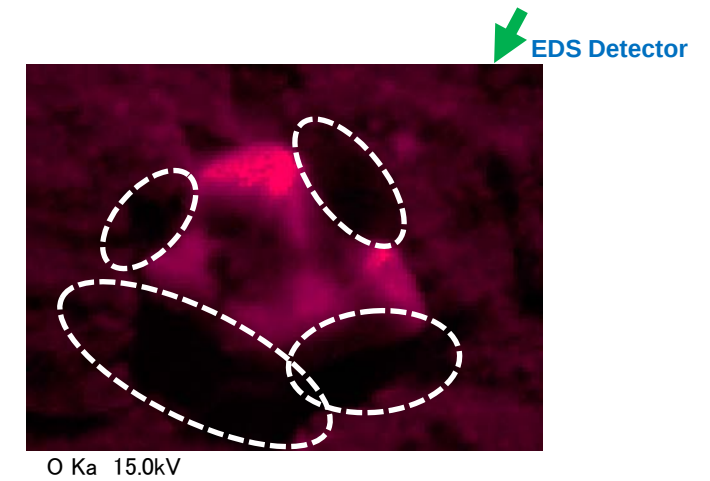
高い取り出し角度により鉄(Fe)とチタニウム(Ti)の分布が
明瞭に確認できています。

高いX線取り出し角度（金属破断面）

EPMA Take-off angle : High



SEM-EDS Take-off angle : Low



電子銃による像の比較

EPMA-8050G

EPMA-1720HT

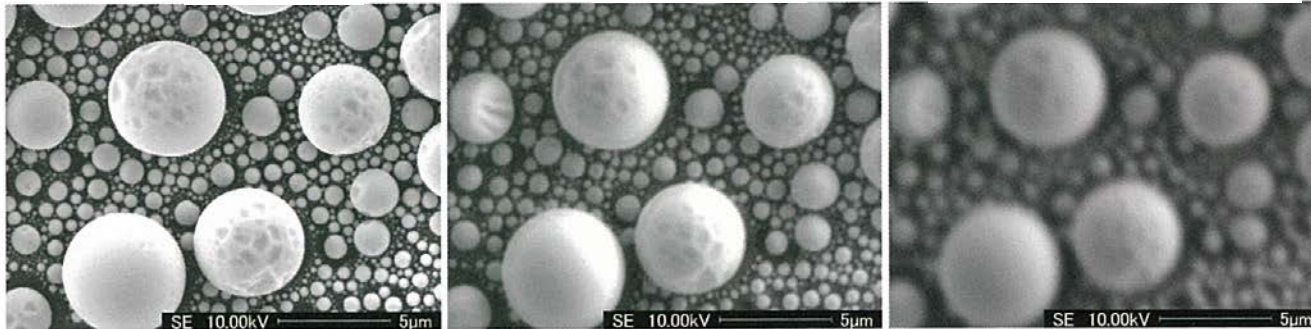
EPMA-1720T

FE

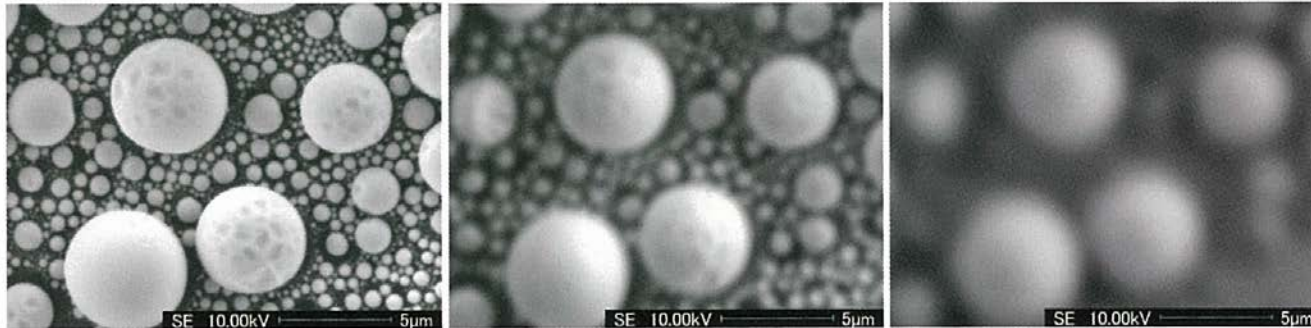
CeB6

タングステン

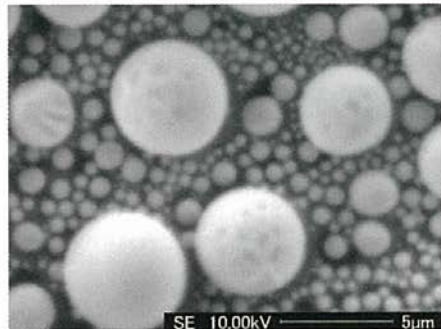
10 nA



100 nA



1000 nA
(1μA)



電流設定不可

電流設定不可

各電子銃のビーム特性比較 (加速電圧:10kV)

大電流照射時の二次電子分解能

20nm (10nA・10kV)

50nm (100nA・10kV)

150nm (1μA・10kV)

EPMA-8050Gは
分析条件である
大電流照射時でも
電子プローブを絞る
ことができます



目次

- EPMAの概要
- 弊社EPMAのご紹介
- **アプリケーション**

EPMAによるLIB分析例の概要

LIB正極 三元系NCM

LIB正極 LMO(スピネル系)



EPMAによるLIB分析例の概要

目的：研究開発、製造技術、品質評価、不良解析

課題：高容量化、長寿命化、低コスト化、安全性向上
歩留まり向上、品質の向上

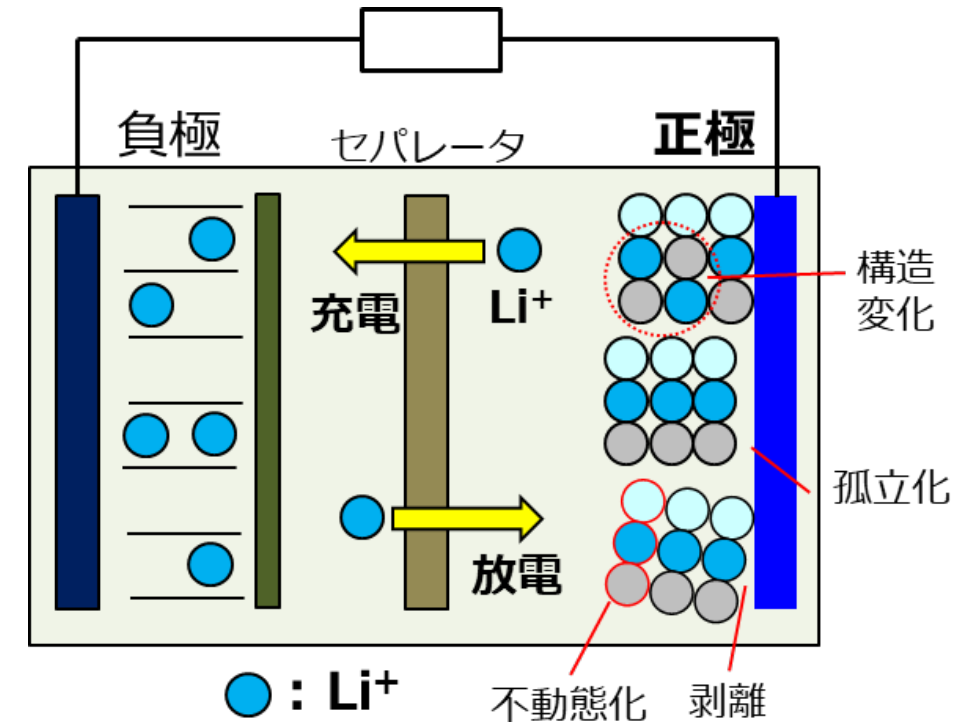
対象：正極 / 負極（活物質 / バインダ / 導電助剤 / 電解液）
セパレータ、電解液など

分析例：微小領域の**形態観察**

各成分の偏在や孤立などの**分布確認**

異物混入時の元素特定、不良品や性能劣化品の**状態確認** / **原因調査**

充放電サイクル試験などによる活物質の**化学状態変化の評価**

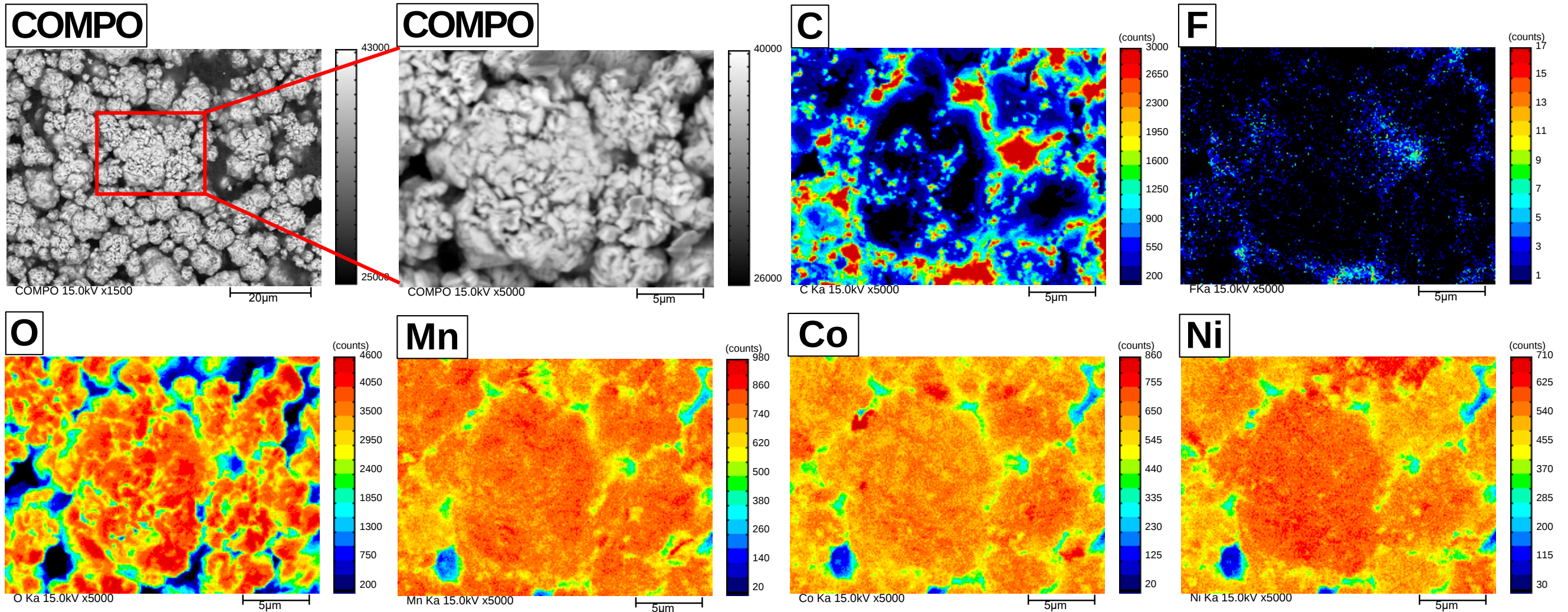


➡ EPMAによる **形態観察**、**定性分析**、**元素マッピング**、**状態分析** が有効

LIB正極 表面 (NCM)

元素マッピング (×5,000)

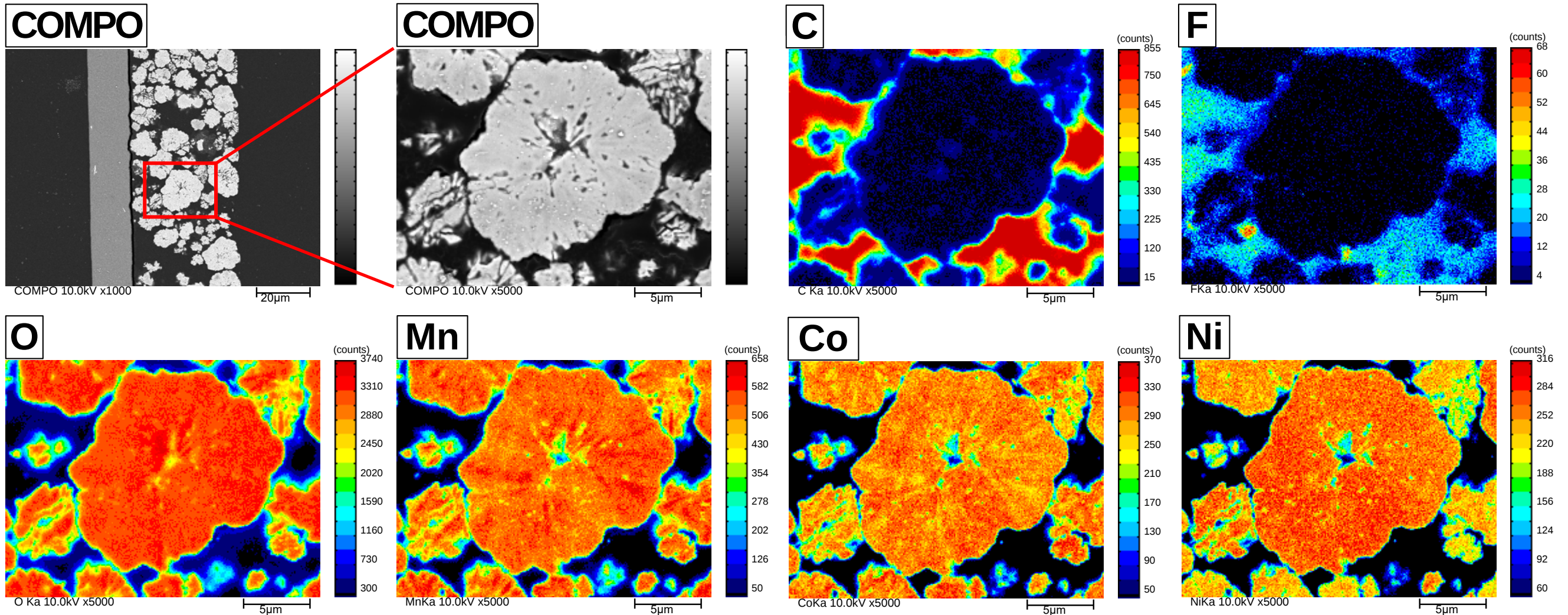
凹凸のある表面ながらもX線取り出し角度が高いため影の無い分布が得られます。



LIB正極 断面 (NCM活物質)

元素マッピング (×5,000)

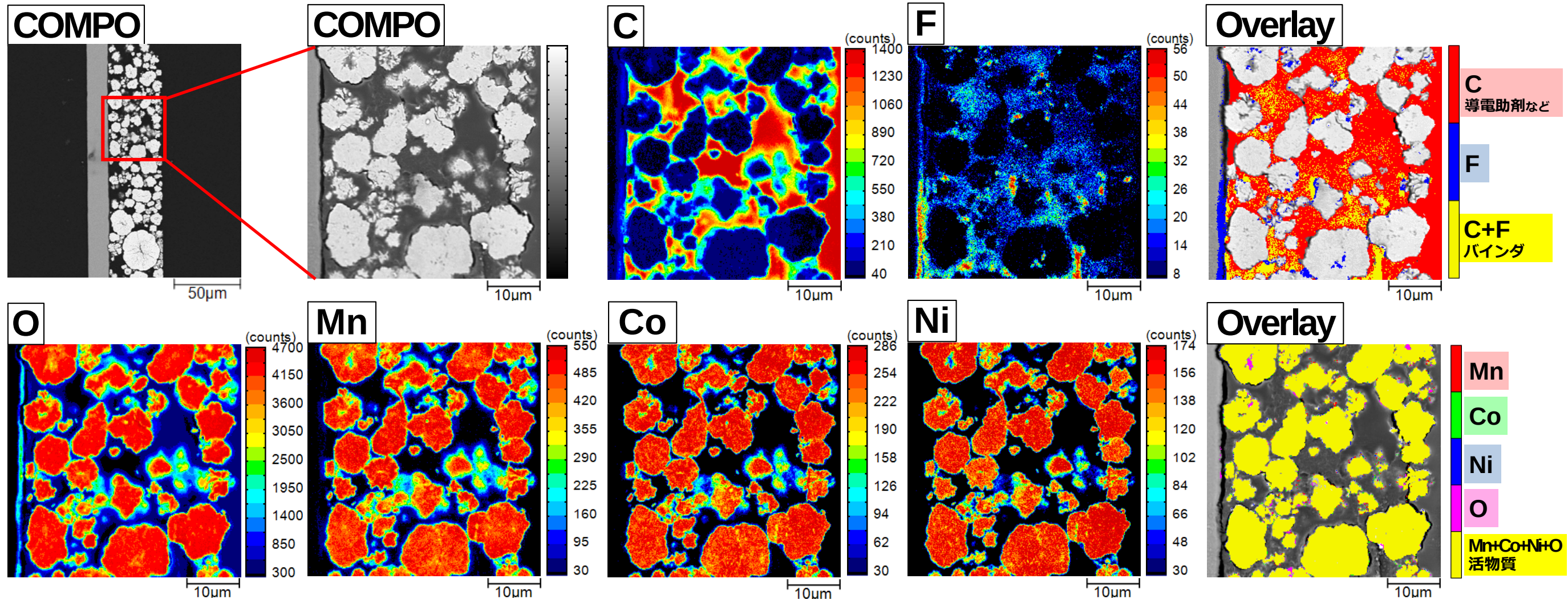
活物質の分布が明瞭にわかります。
相の違いがわかります。



LIB正極 断面 (NCM活物質/導電助剤/バインダ)

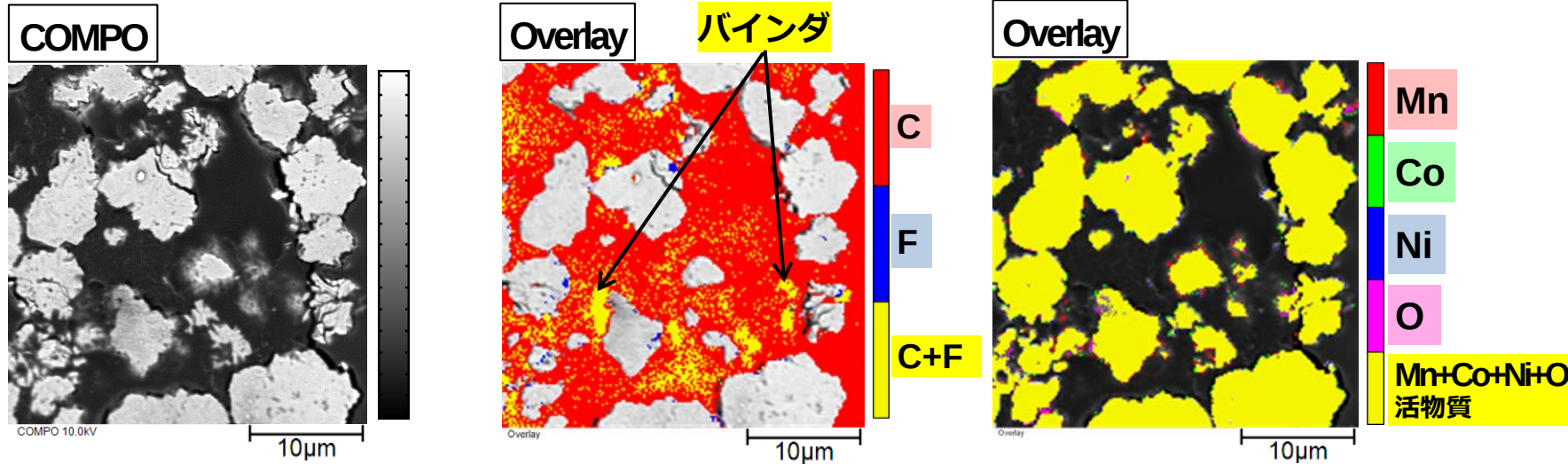
元素マッピング (10kV, 45×45μm)

活物質/導電助剤/バインダの分布により偏在や孤立等の評価ができます。



LIB正極 断面をEPMAとSPMでデータ比較

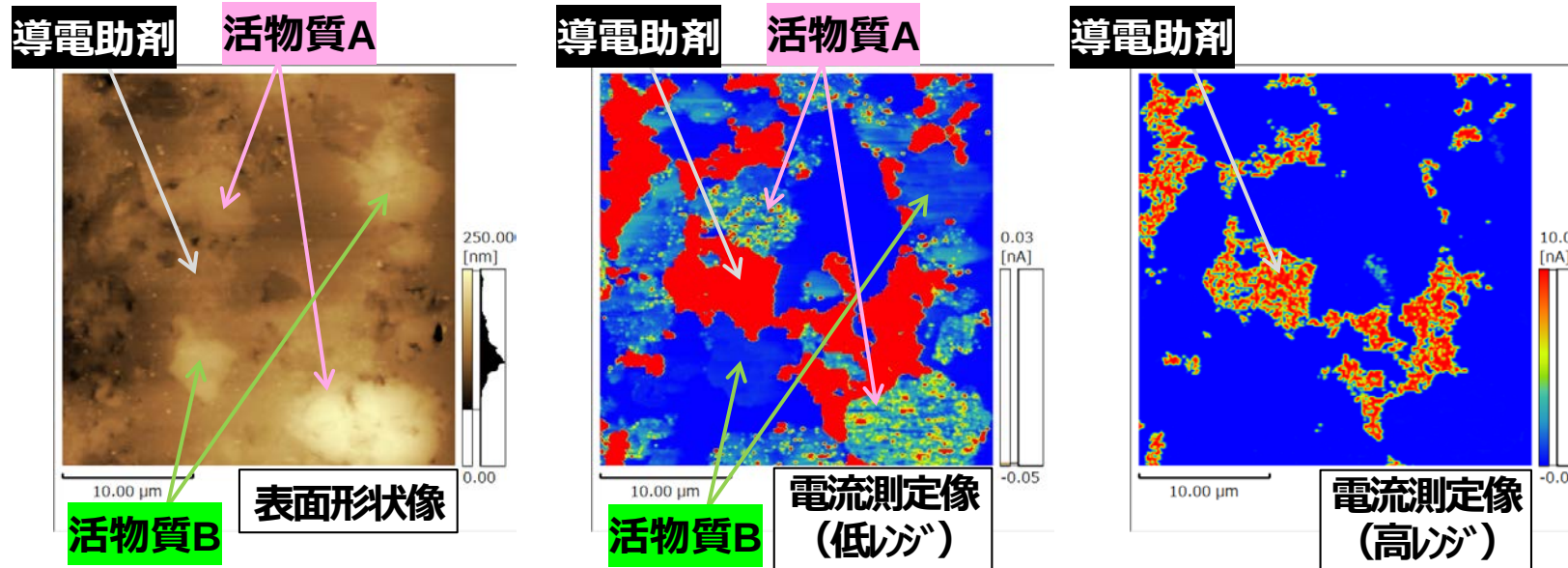
EPMA
データ



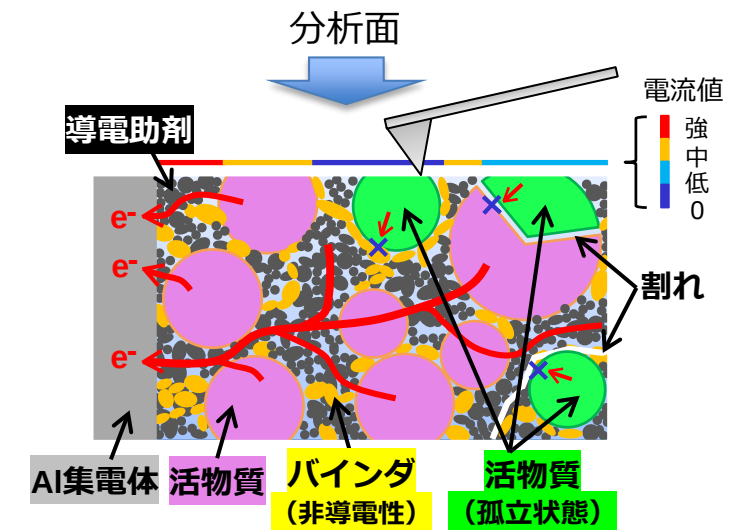
EPMAで元素分布が
わかります

SPMで表面の導電性が
わかり、導電パスの
状態が推測できます

SPM
データ



印加電圧-2.7V印加



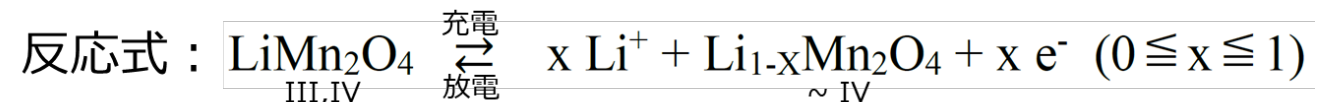
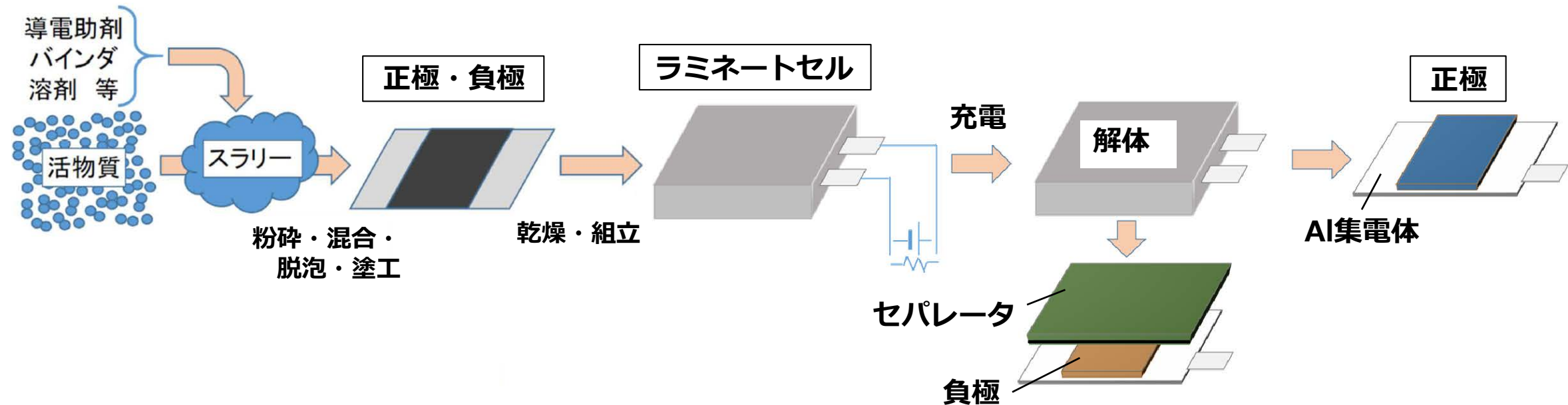
分析面の深さ方向の分布のイメージ図

LIB正極（LMO）の試料作製

試料の種類：LMO（スピネル系マンガン酸リチウム）

作製試料：①**初期状態**（セル組立前の正極シート）

②**充電状態**（充電後の試料を解体し正極を取り出した正極シート）

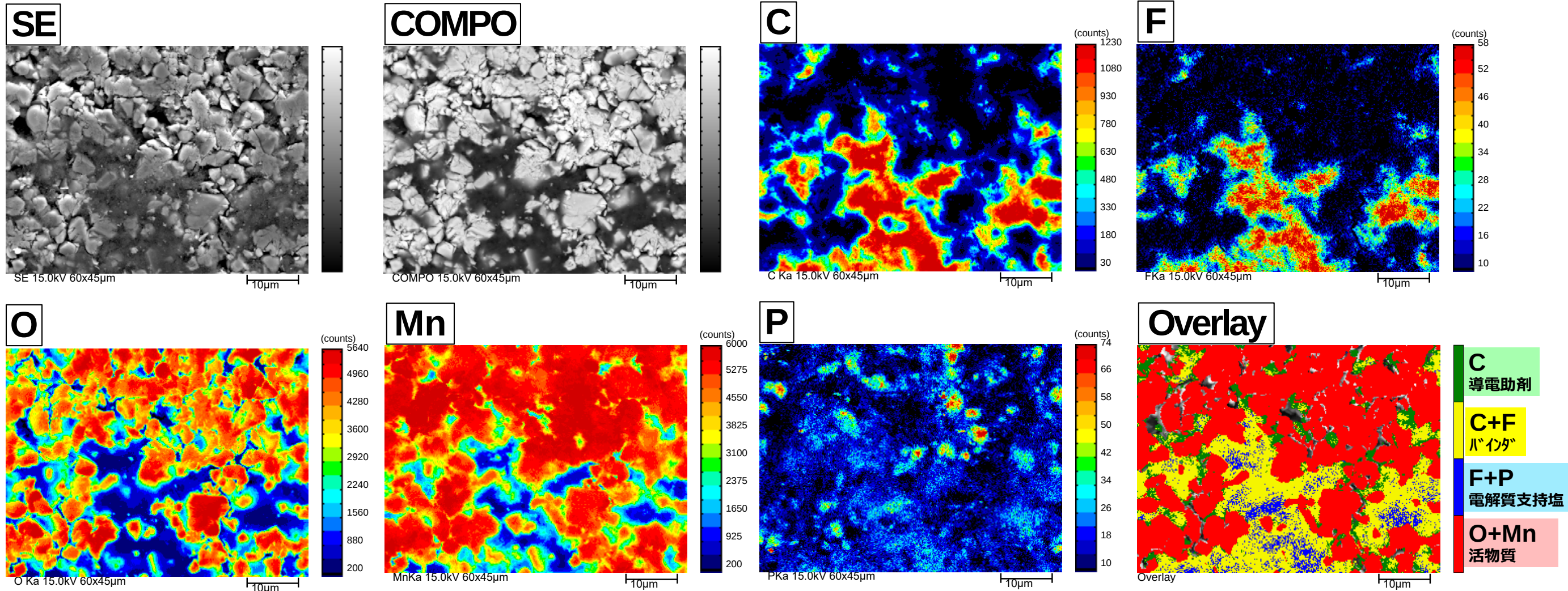


（試料ご提供 国立研究開発法人 産業技術総合研究所様）

LIB正極 表面（スピネル系LMO 充電状態）

元素マッピング（×2,000）

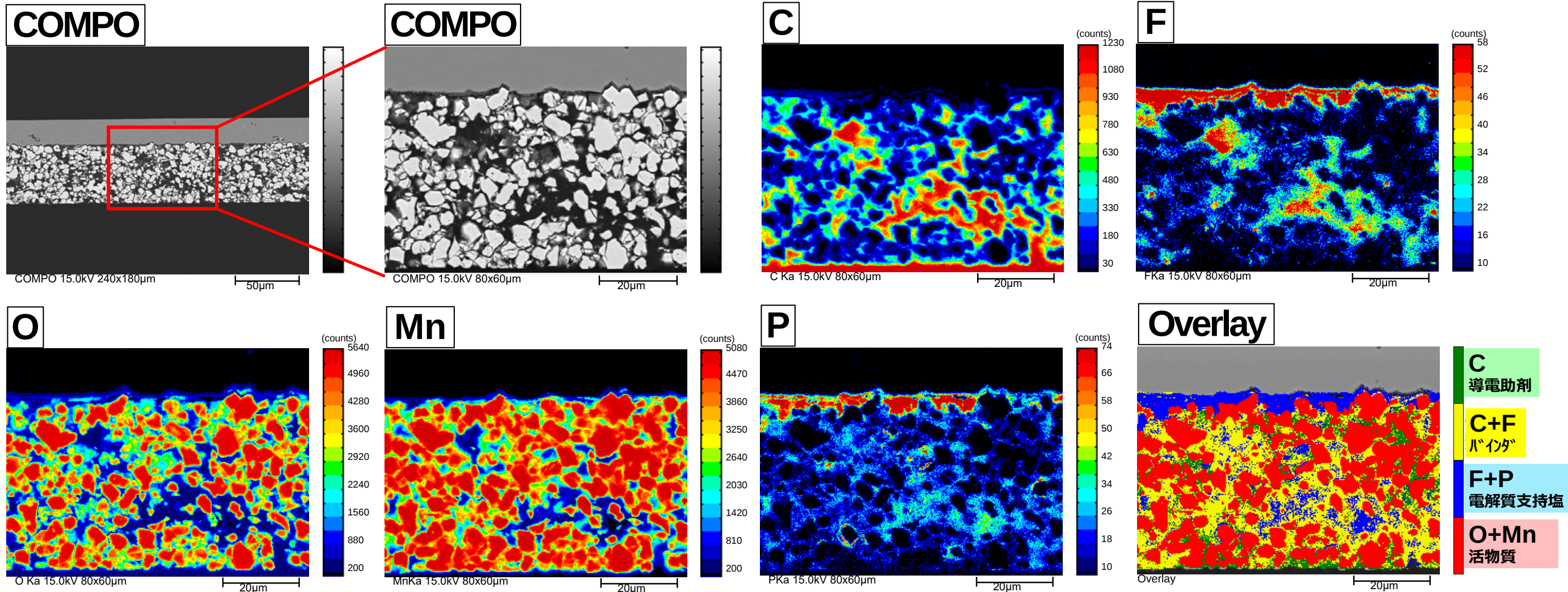
各成分（活物質/導電助剤/バインダ/電解質支持塩）の偏在などの分布評価ができます。



LIB正極 断面（スピネル系LMO 充電状態）

元素マッピング（×1,500）

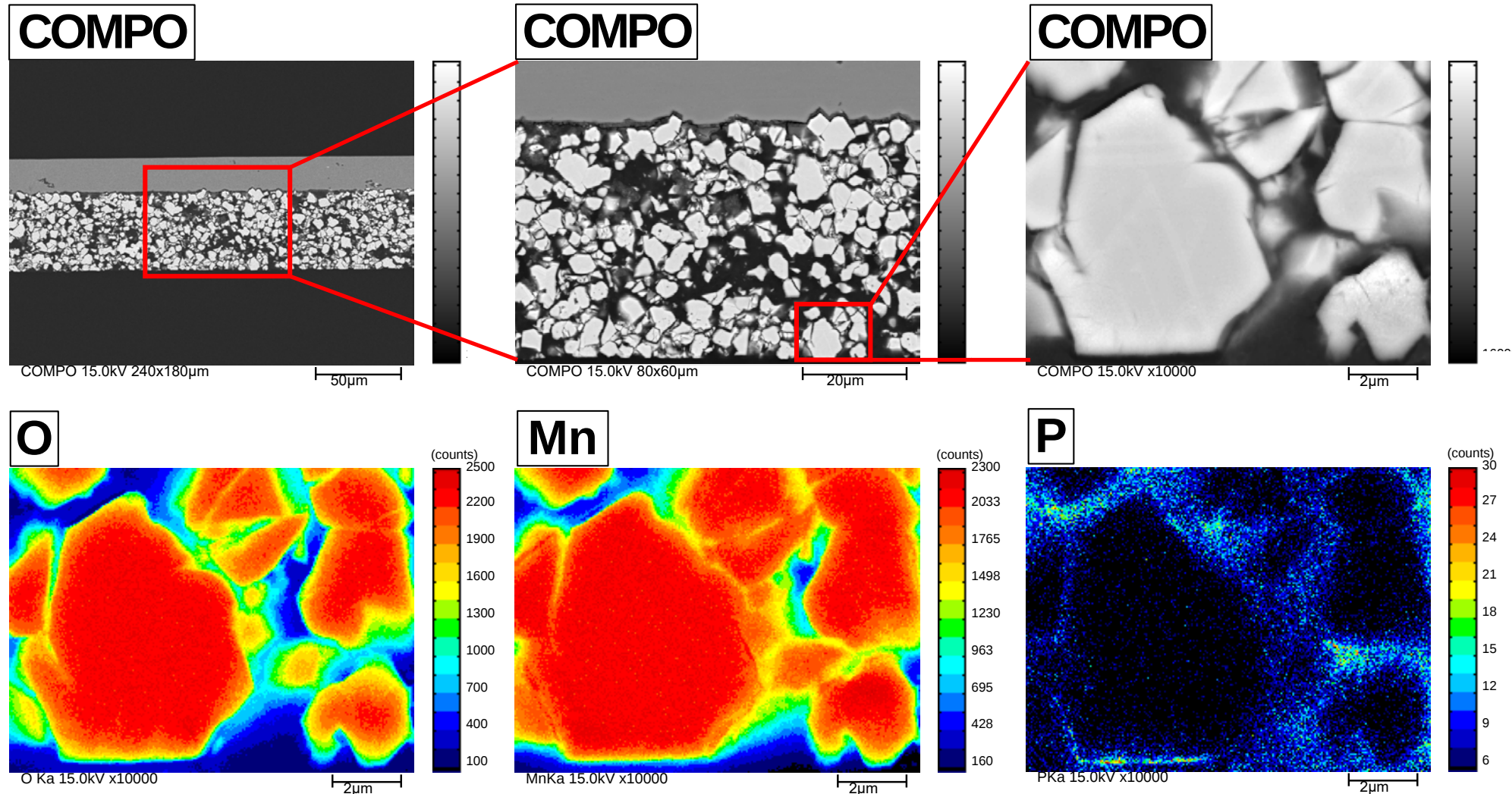
各成分（活物質/導電助剤/バインダ/電解質支持塩）の偏在などの分布評価ができます。



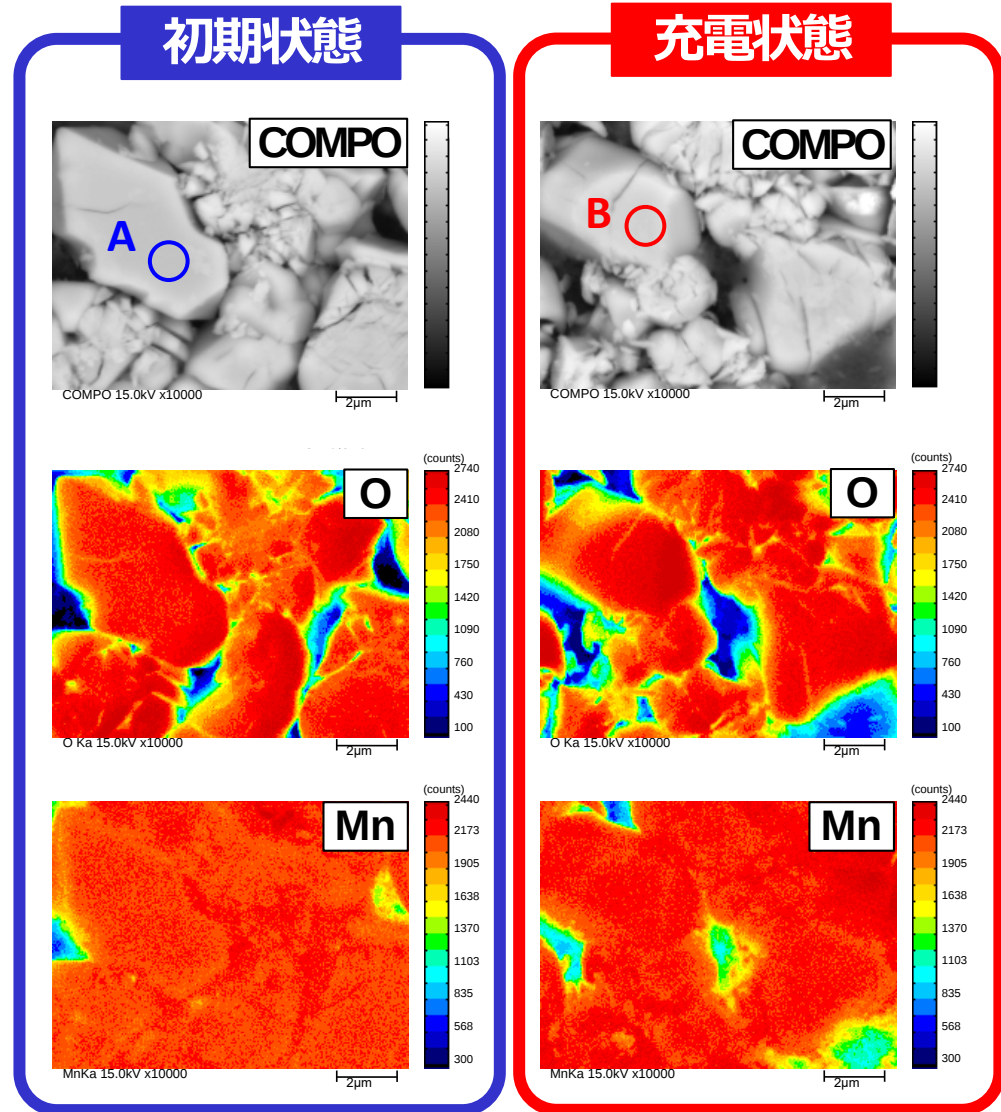
LIB正極 断面（スピネル系LMO 充電状態）

元素マッピング（×10,000）

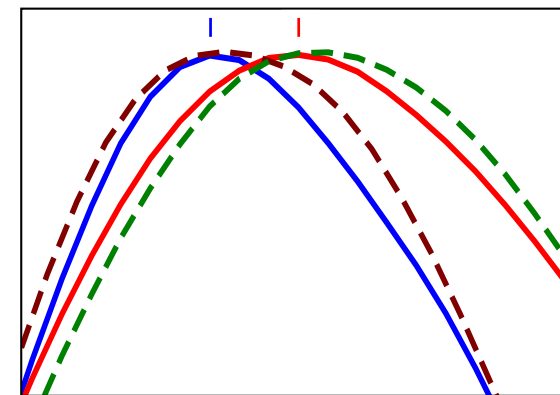
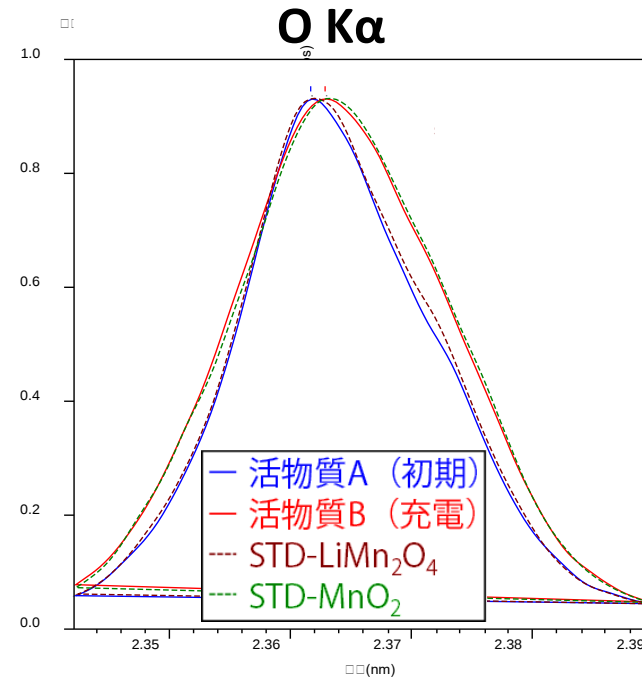
高倍率の元素分布がわかります。
材料界面の薄膜層がわかります。



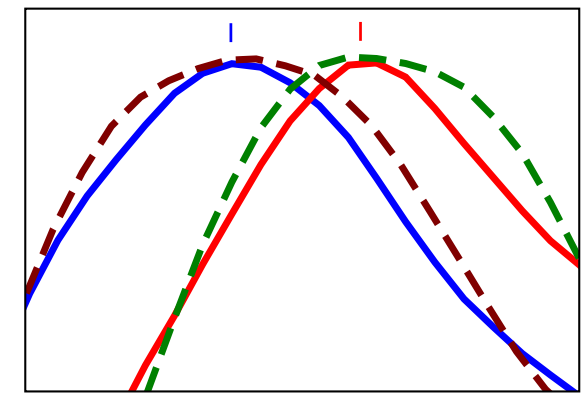
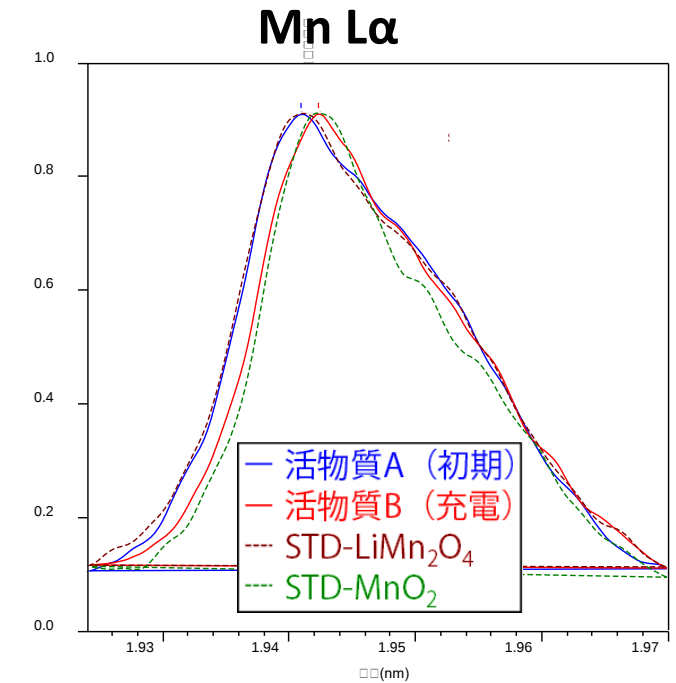
LIB正極 表面（スピネル系LMO 状態分析）



正極表面のマッピング分析（左列：初期状態、右列：充電状態）



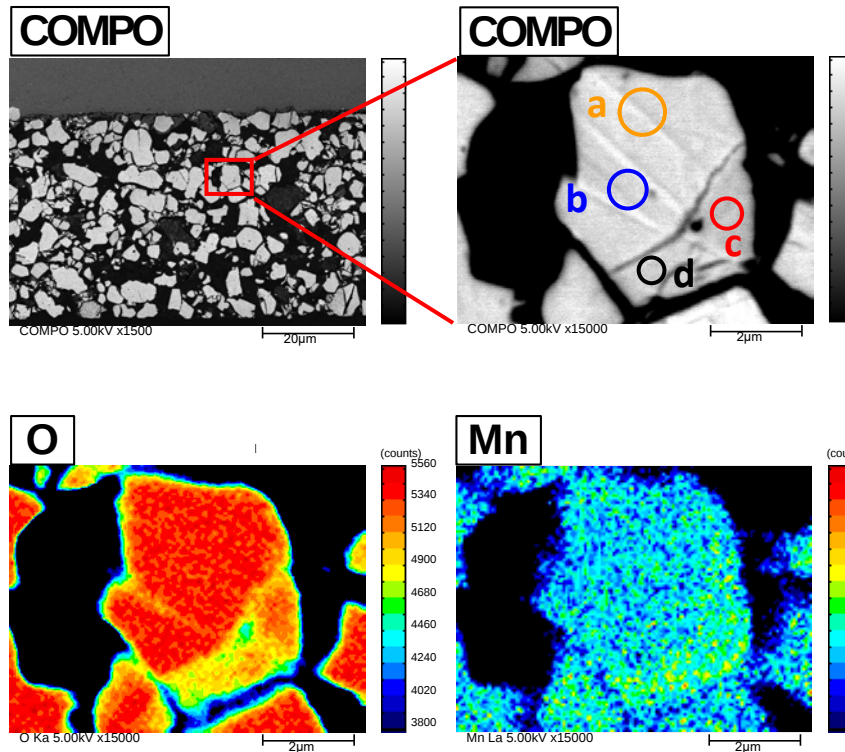
正極表面のOスペクトルとピークトップの拡大図



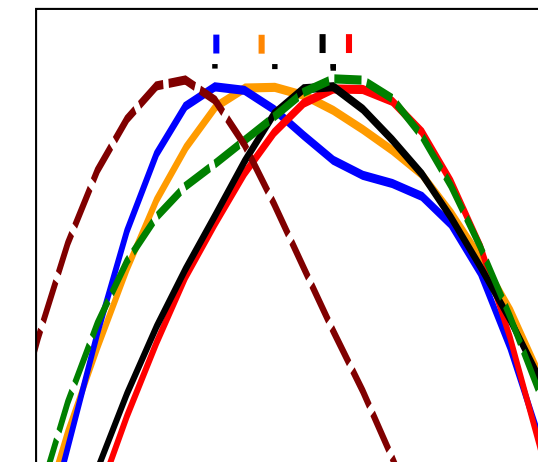
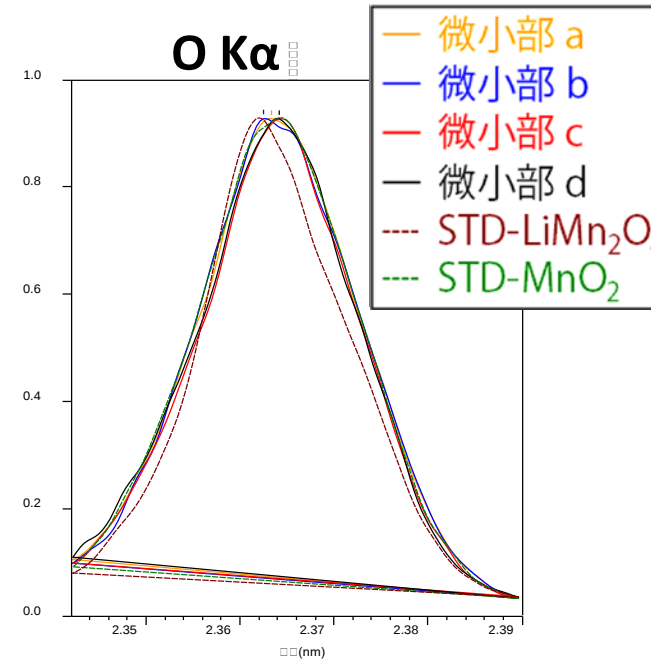
正極表面のMnスペクトルとピークトップの拡大図

LIB正極 断面（スピネル系LMO 状態分析）

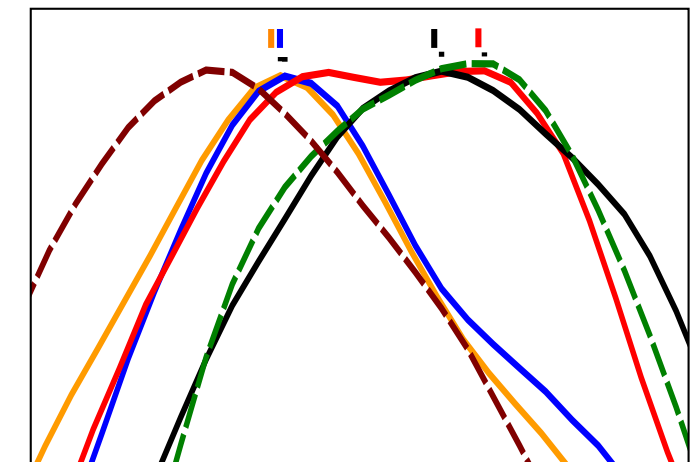
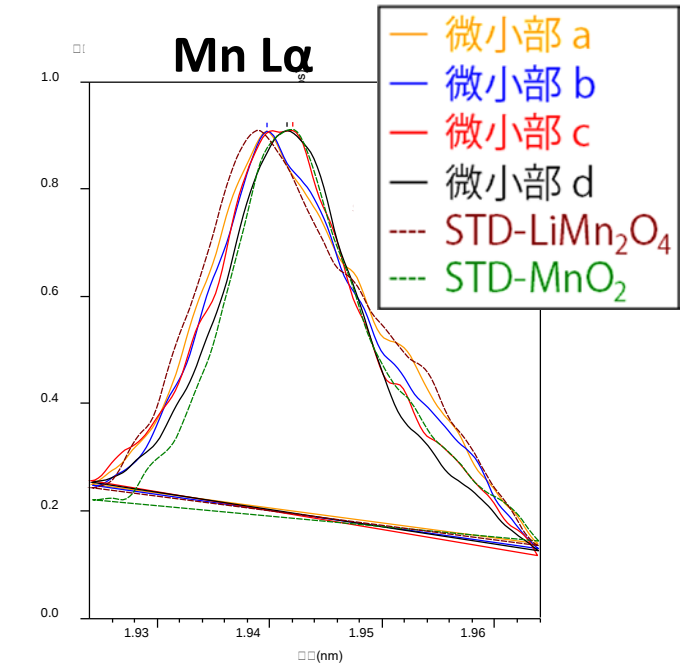
充電状態



充電状態の正極断面のマッピング分析



正極断面のOスペクトルとピークトップの拡大図



正極断面のMnスペクトルとピークトップの拡大図

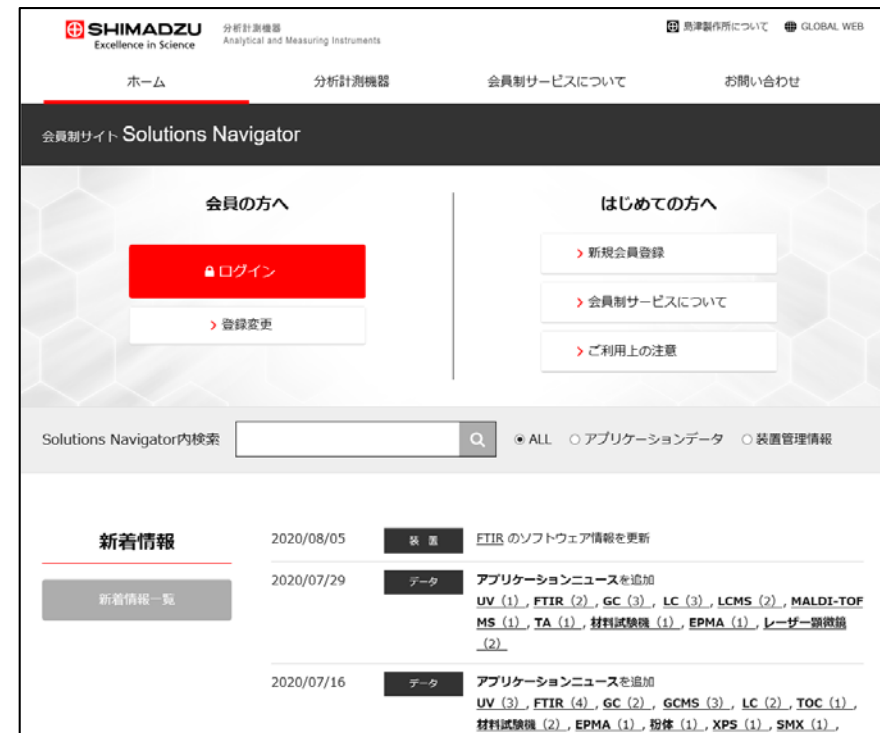
まとめ

1. EPMAによる形態観察や元素マッピングにより、LIB正極の**各成分の分布評価が可能**である。
2. EPMAは応用機能として状態分析が可能。特に、LIB状態分析を得意とするXPSやXspecia™（最新型蛍光X線分析装置）では困難な**微小部を狙った状態分析**ができるのが特長。
3. 島津EPMAは**X線取り出し角度が高い**ことからLIB材料の表面などの**凹凸のある試料**に対してもより精度の高い分析が可能である。
4. EPMAは、LIBの研究開発、製造技術、品質管理、不良解析などの評価において有効な、オールラウンドな分析装置である。

最後に

島津製作所会員制サイト「Solutions Navigator」 続々とアプリケーションを紹介しています。この機会に是非ご覧ください。

会員制サイト「Solutions Navigator」 → <https://solutions.shimadzu.co.jp/>
EPMA製品紹介 → <https://www.an.shimadzu.co.jp/surface/epma/epma/index.htm>



EPMAおよびXspeciaは、株式会社島津製作所の商標です。