



# 電池材料の状態分析の新提案。 蛍光X線分析の最前線！

株式会社島津製作所 分析計測事業部



## 目次

- リチウムイオン電池の状態分析における課題
- 最新型蛍光X線分析装置による状態分析システムの紹介
- リチウムイオン電池正極材の分析例
- まとめ

SHIMADZU

## 目次

- **リチウムイオン電池の状態分析における課題**
- 最新型蛍光X線分析装置による状態分析システムの紹介
- リチウムイオン電池正極材の分析例
- まとめ

3

SHIMADZU

## リチウムイオン電池の開発における分析課題

LIB = Lithium Ion Battery

LIB開発の方向性：高容量，長寿命，低コスト，高安定

**材料開発において材料の状態変化の把握が重要**

リチウムイオンの脱離・挿入に伴い，正極材の状態が変化する。

● : Li<sup>+</sup> 不動態化 剥離

### リチウムイオン電池用正極材の分析手法例

分析手法	分析対象
電子顕微鏡 (SEM)	孤立化, 被膜, 剥離
走査型プローブ顕微鏡 (SPM)	導電性評価
X線回折 (XRD)	結晶構造
X線光電子分光 (XPS)	不動態, 価数
X線吸収微細構造 (XAFS)	価数, 原子間距離

状態分析を行う環境の特殊性や解析の専門性が課題  
 ➔ 簡便な評価システムが望まれている。

4

## 目次

- リチウムイオン電池の状態分析における課題
- **最新型蛍光X線分析装置による状態分析システムの紹介**
- リチウムイオン電池正極材の分析例
- まとめ

5

## 最新型蛍光X線分析装置 Xspecia™

## Xspecia™

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の化学状態変化を蛍光X線で捉える
- 簡単操作で容易に化学状態の変化をつかむことが可能



Xspeciaは、株式会社島津製作所の商標です。

<https://www.an.shimadzu.co.jp/surface/xrf/edx/xspecia/index.htm>

6

SHIMADZU

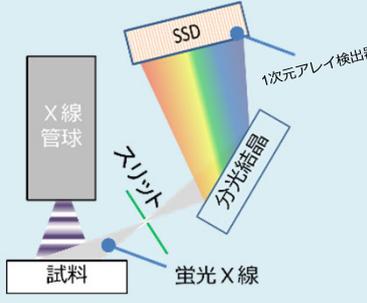
## Xspecia™ の構成

### 駆動部を持たない光学系により高い精度を実現



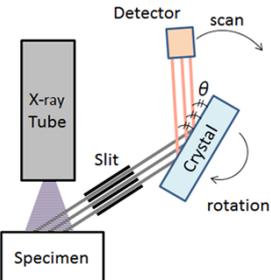
同時多波長分散型  
蛍光X線分析装置  
**Xspecia™**

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】



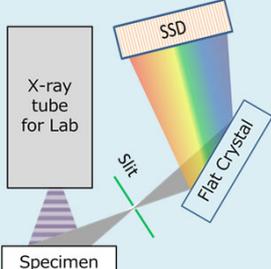
7

SHIMADZU

## 扱いやすさと高エネルギー分解能を両立

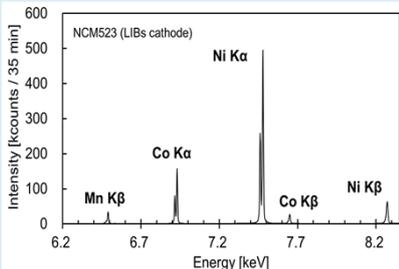
### 分離ピークから従来装置では得られない情報を捉える

① 調整不要



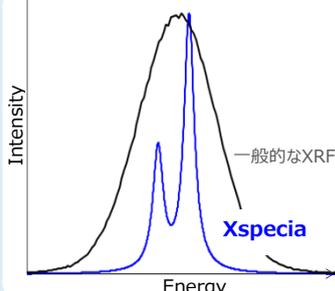
駆動部を持たない光学系  
高い繰り返し再現性を実現

② 複数元素同時測定



SSDの搭載により一定波長領域の同時測定  
エネルギー範囲：6.2 ~ 8.3 keV

③ 高エネルギー分解能



微小なケミカルシフトを  
捉える優れた分解能

8

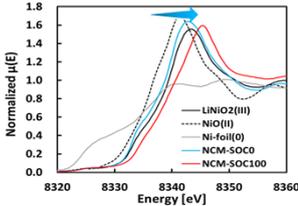
**SHIMADZU**

## 蛍光X線による状態分析

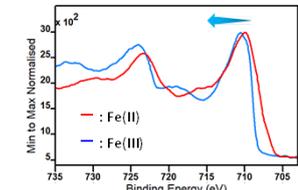
### 蛍光X線スペクトルにも化学状態の違いが表れる

一般的に用いられる状態分析手法

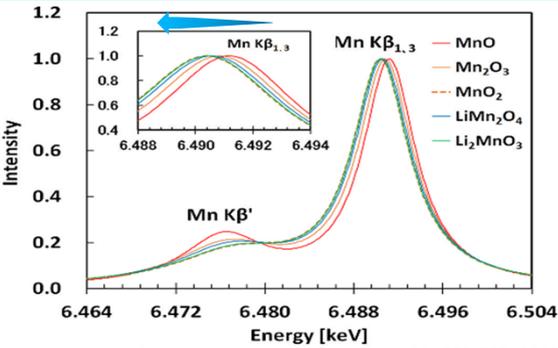
**XAFS: 放射光施設を利用**



**XPS: 超高真空, 情報深度 数nm**



**蛍光X線: 深さ数十μmのバルク情報を取得**



K.Sato et al., Analytical Chemistry, 92, 758-765, 2020

**Memo** 蛍光X線のピークシフト  
ある元素の近くに、何がどれだけあるか、に影響を受ける。

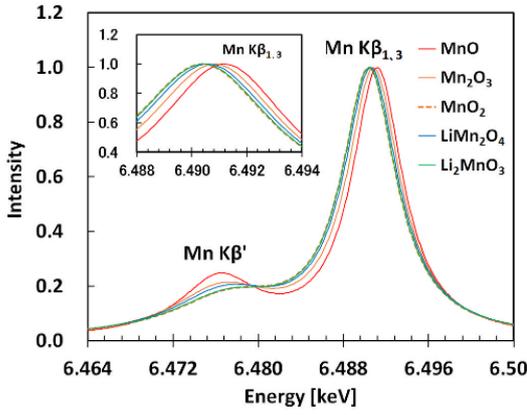
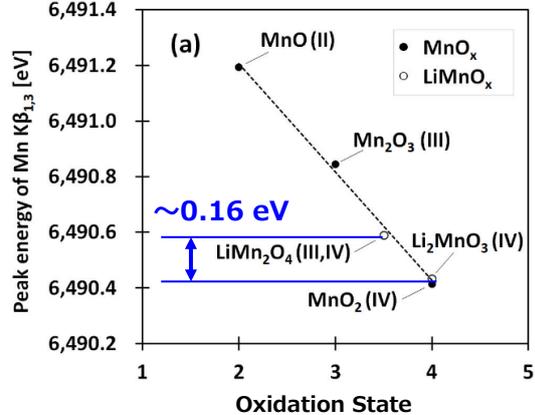
9

**SHIMADZU**

## 蛍光X線と化学状態の関係例

### 酸化数とピークエネルギーの高い相関

Xspeciaはこのわずかなエネルギーシフトを確実にとらえる装置安定性を有する

(a)

Peak energy of Mn  $K\beta_{1,3}$  [eV]

Oxidation State

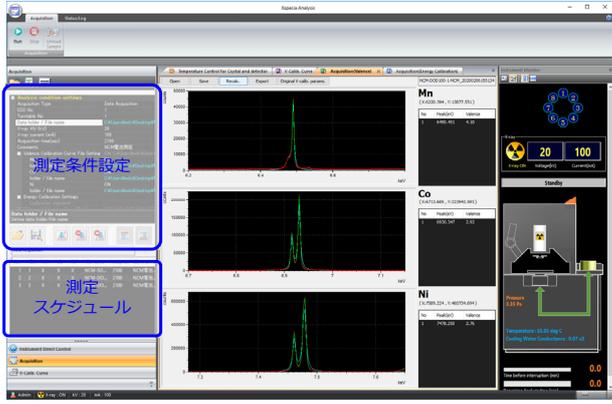
~0.16 eV

K.Sato et al., Analytical Chemistry, 92, 758-765, 2020 10

SHIMADZU

## 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

11

SHIMADZU

## 目次

- リチウムイオン電池の状態分析における課題
- 最新型蛍光X線分析装置による状態分析システムの紹介
- **リチウムイオン電池正極材の分析例**
- まとめ

12

**SHIMADZU**

## リチウムイオン電池用正極材の評価への応用

**蛍光X線で正極材料側の元素の電荷の変化を捉える！**

**LIB業界の目指す目標**

- 電池のエネルギー密度向上  
→ Liイオンのサイトを増やす
- サイクル特性の向上  
→ Liイオンの出入りを促進

● : Li<sup>+</sup> 不動態化 剥離

Liイオンの出入りにより状態が変化する

13

**SHIMADZU**

## 充放電状態の異なる正極材試料の準備

### ラミネートフィルムの上から正極活物質の化学状態を観察

充放電終了後の試料を解体・洗浄し、正極を取り出して塗布面から測定

ラミネートセル

充放電

解体

洗浄

正極

樹脂フィルム

セパレータ

負極

測定条件  
20kV, 100mA, Wターゲット

測定対象領域  
30mmφ

ラミネート

正極

ラミネート

塗布面

Al集電体

14

**SHIMADZU**

### 分析例① 充放電状態の異なる正極材LMO

LMO : Lithium manganese oxides ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )

#### 充放電にともない 蛍光X線ピークがシフト

Peak Energy of  $\text{MnK}\beta_{1,3}$

SOC: State of Charge (充電率)  
DOD: Depth of Discharge (放電深度)

charge discharge

SOC0 SOC50 SOC100 DOD50 DOD100

負極 セパレータ 正極

充電 放電

構造変化 孤立化

不動感化 剥離

● :  $\text{Li}^+$

蛍光X線で検出可能な無機元素で構成される

$\text{Li}^+$ の出入りにより状態が変化する

価数とエネルギーの相関関係

(a)

Peak energy of  $\text{MnK}\beta_{1,3}$  [eV]

Valence number

●  $\text{MnO}_2$   
○  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

$\text{MnO(II)}$   
 $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{III})$   
 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(\text{III,IV})$   
 $\text{Li}_2\text{MnO}_4(\text{IV})$   
 $\text{MnO}_2(\text{IV})$

反応式：
$$\text{LiMn}_2\text{O}_4 \xrightleftharpoons[\text{放電}]{\text{充電}} x \text{Li}^+ + \text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4 + x \text{e}^- \quad (0 \leq x \leq 1)$$

試料：充放電終了後のLIB試料を解体・洗浄し、正極を取り出して塗布面から測定

T. Yoneda et al., Denver X-ray Conference, 2018 15

**SHIMADZU**

### 分析例① 充放電状態の異なる正極材LMO

LMO : Lithium manganese oxides ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )

#### 酸化数変化の傾向が充放電の反応式と一致

Mn  $\text{K}\beta_{1,3}$  のピークシフト

Peak Energy of  $\text{MnK}\beta_{1,3}$

charge discharge

SOC0 SOC50 SOC100 DOD50 DOD100

Mn の酸化数変化

Oxidation State of Mn

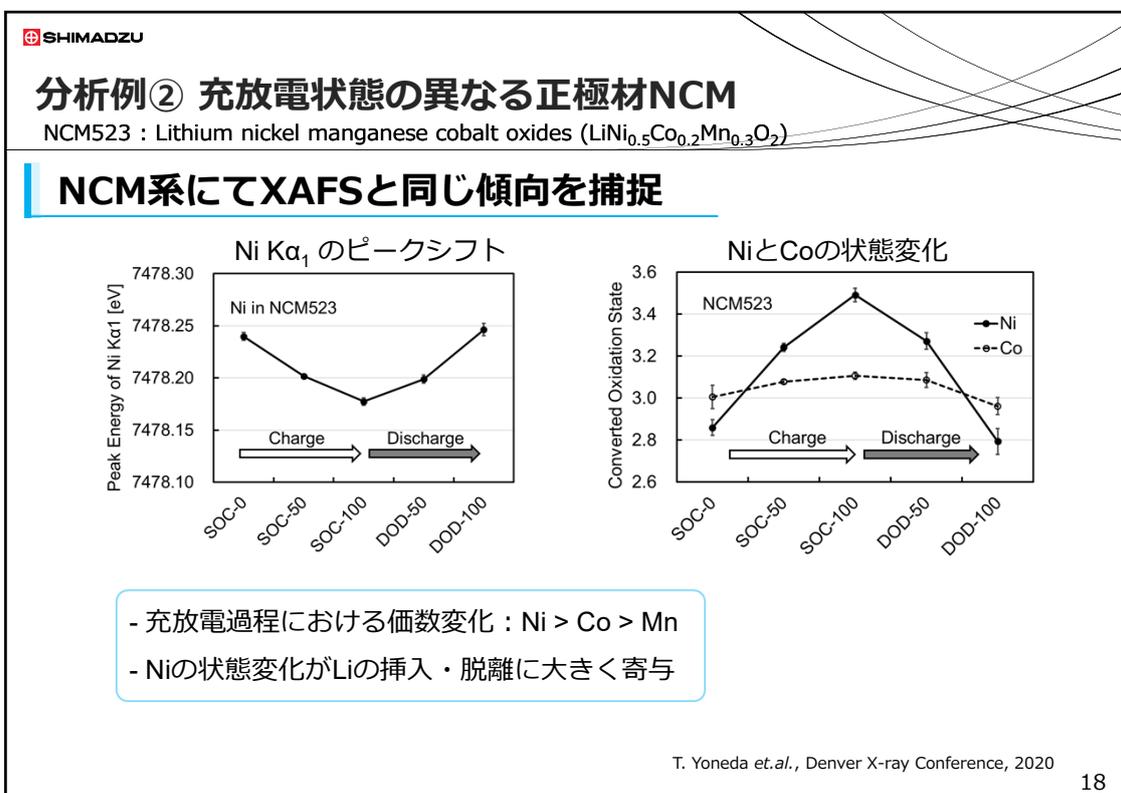
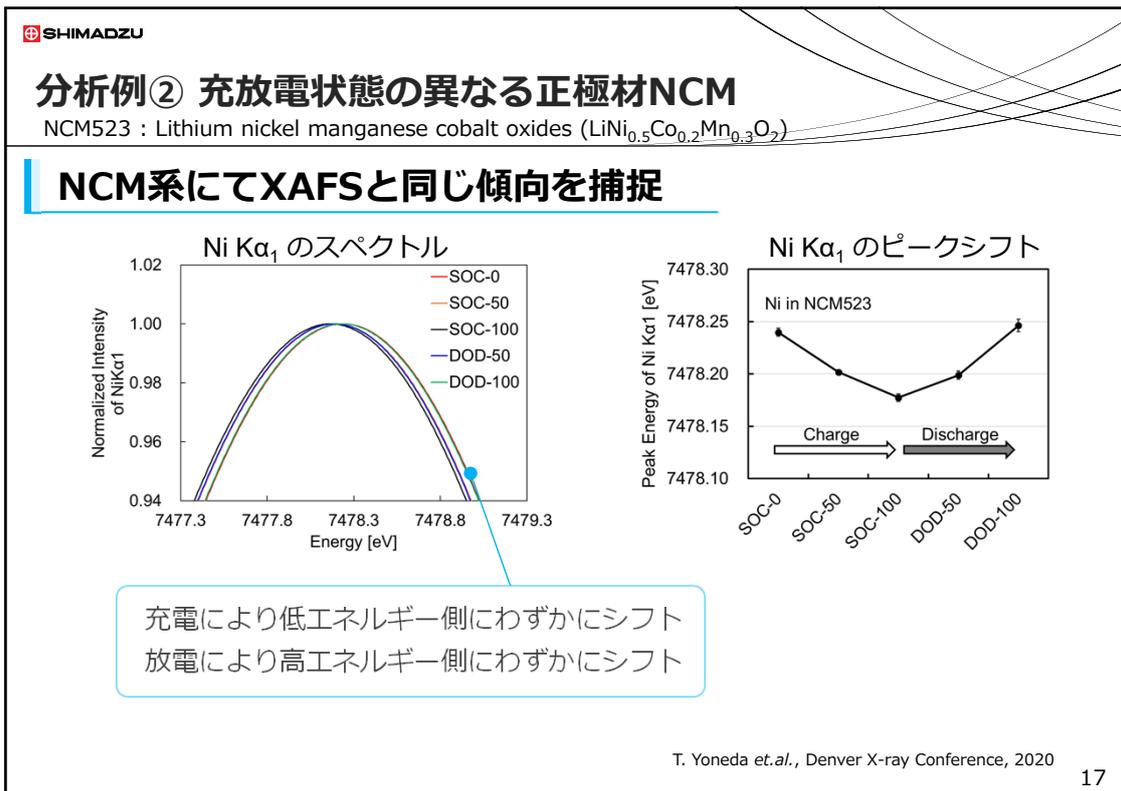
charge discharge

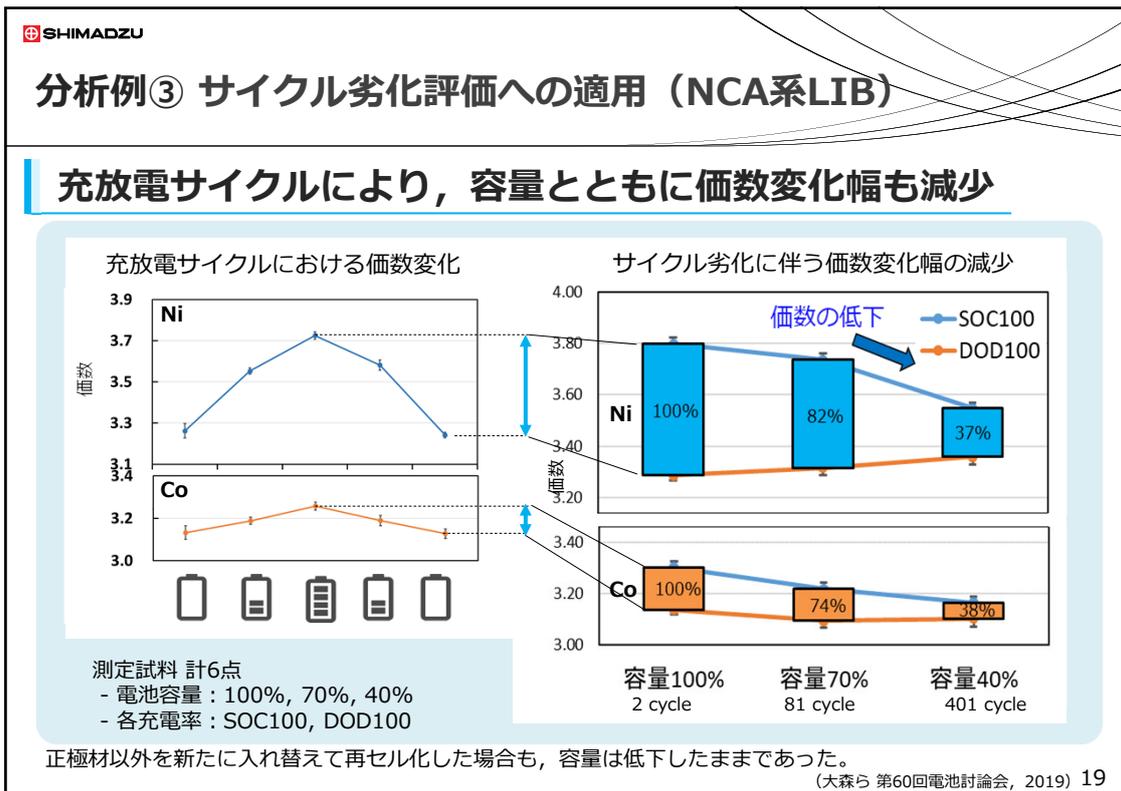
SOC0 SOC50 SOC100 DOD50 DOD100

反応式：
$$\text{LiMn}_2\text{O}_4 \xrightleftharpoons[\text{放電}]{\text{充電}} x \text{Li}^+ + \text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4 + x \text{e}^- \quad (0 \leq x \leq 1)$$

充放電に伴い 3.5~3.9 を推移

16





SHIMADZU

### まとめ

- 最新型蛍光X線分析装置 Xspecia™ により，状態分析を実現。
- リチウムイオン電池の充放電に伴う正極材の状態変化を適切に捕捉。
- リチウムイオン電池のサイクル劣化の解析にも応用可能。

### ぜひ，Xspecia™ の状態分析をお試ください！

- 容易な試料前処理
- 品質管理の新たな指標に

**電池部材以外の評価にもご活用いただけます。**

SHIMADZU  
Excellence in Science

Xspecia™

製品紹介動画はこちらから

20