



# 遷移金属元素の状態分析に新提案。 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

- 遷移金属の化学状態分析ニーズ
- 状態分析を実現する最新型蛍光X線分析装置
- リチウムイオン電池正極材の分析事例
- 鉄系材料の分析事例
- まとめ

## 目次

- 遷移金属の化学状態分析ニーズ
- 状態分析を実現する最新型蛍光X線分析装置
- リチウムイオン電池正極材の分析事例
- 鉄系材料の分析事例
- まとめ

## カーボンニュートラル実現のために

再生可能エネルギーや電池などの技術開発・品質管理の向上が欠かせない

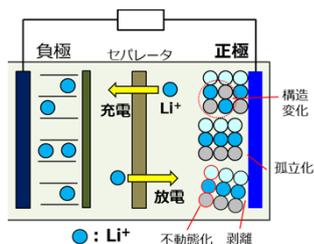


## 遷移元素の化学状態分析のニーズ

素材製造プロセスの大幅な変更や、高性能素材への期待が高まっている

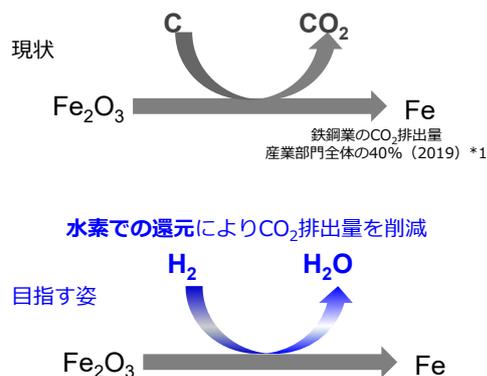
### リチウムイオン電池

高性能電池の実現に向けて  
材料、組合せ、生産技術等に革新



Liの挿入脱離に伴い、正極や負極の**化学状態が変化**

### 製鉄における水素還元



\*1 トランジションファイナンスに関する鉄鋼分野におけるロードマップ  
2021年10月 経済産業省より

技術開発や品質管理において、簡便な化学状態分析が一層求められている

5

## 遷移金属の化学状態分析手法

測定対象や取得したい情報に合わせて、さまざまな分析手法が用いられる

| 分析手法                    | 特長            | 要求される技術 |
|-------------------------|---------------|---------|
| XPS<br>X線光電子分光          | 最表面、微小部、マッピング | 超高真空    |
| EPMA<br>電子プローブマイクロアナライザ | 表面、微小部、マッピング  | 高真空     |
| XRD<br>X線回折             | バルク           | 結晶化     |
| EELS<br>電子エネルギー損失分光法    | 表面            | 超高真空    |
| XAFS<br>X線吸収微細構造        | バルク、表面、       | 高度な解析   |

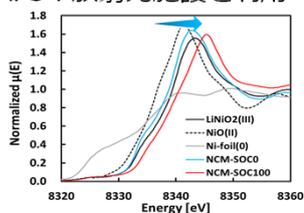
6

## 蛍光X線による状態分析

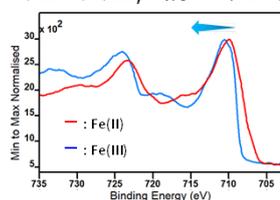
### 蛍光X線スペクトルにも化学状態の違いが表れる

一般的に用いられる状態分析手法

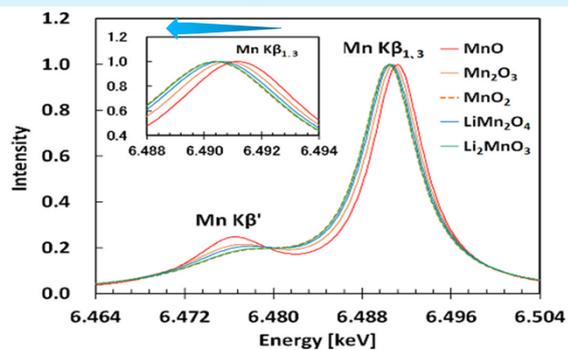
XAFS：放射光施設を利用



XPS：超高真空，情報深度 数nm



蛍光X線：深さ数十 $\mu\text{m}$ のバルク情報を取得  
容易な前処理，中真空環境下



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

↑わずかなピークシフト量を精度よく捉えることが前提になれば活用できる！

7

## 目次

- 遷移金属の化学状態分析ニーズ
- **状態分析を実現する最新型蛍光X線分析装置**
- リチウムイオン電池正極材の分析事例
- 鉄系材料の分析事例
- まとめ

8

SHIMADZU

## 最新型蛍光X線分析装置 Xspecia™

Xspecia™

ラボ向けの化学状態分析に特化した分析システム

- 容易な試料の前処理工程
- 化学状態変化を捕捉する容易な解析
- 保護フィルム越しの物質測定も実現



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>

9

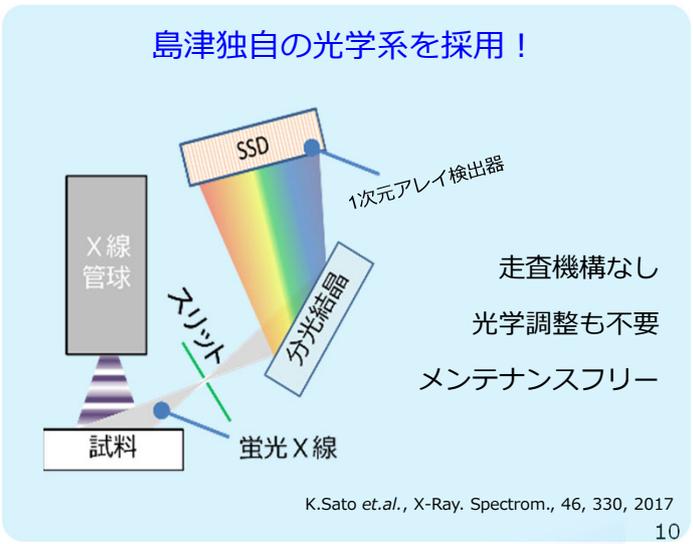
SHIMADZU

## 最新型蛍光X線分析装置 Xspecia ①

高いエネルギー分解能と高い繰返し再現性を両立



島津独自の光学系を採用！



X線管球

試料

スリット

蛍光X線

分光結晶

SSD

1次元アレイ検出器

走査機構なし  
光学調整も不要  
メンテナンスフリー

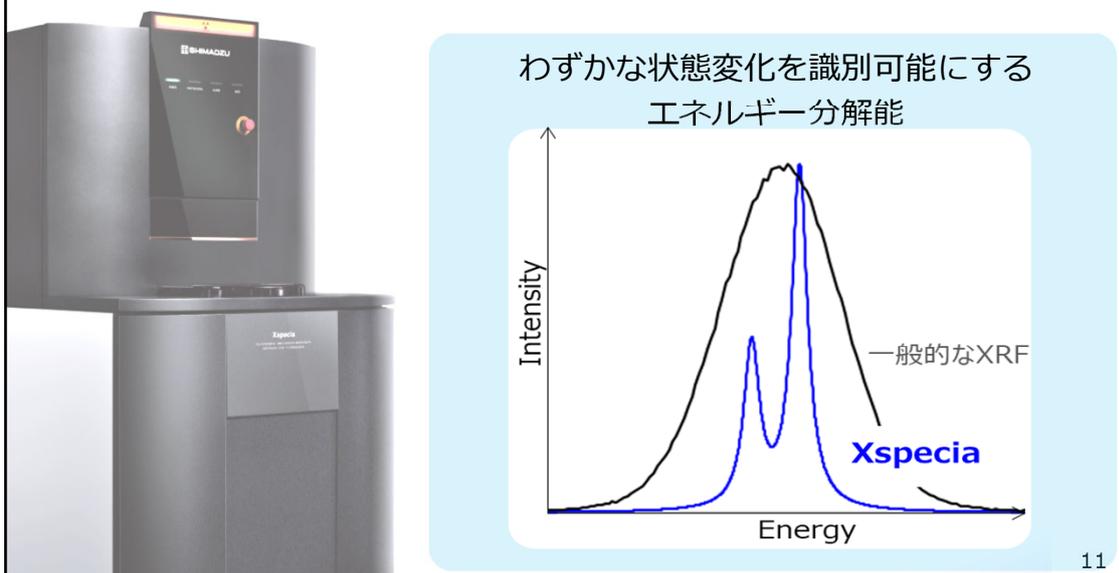
K.Sato et al., X-Ray. Spectrom., 46, 330, 2017

10

SHIMADZU  
最新型蛍光X線分析装置 Xspecia ②

高いエネルギー分解能と高い繰返し再現性を両立

わずかな状態変化を識別可能にする  
エネルギー分解能



Intensity

Energy

一般的なXRF

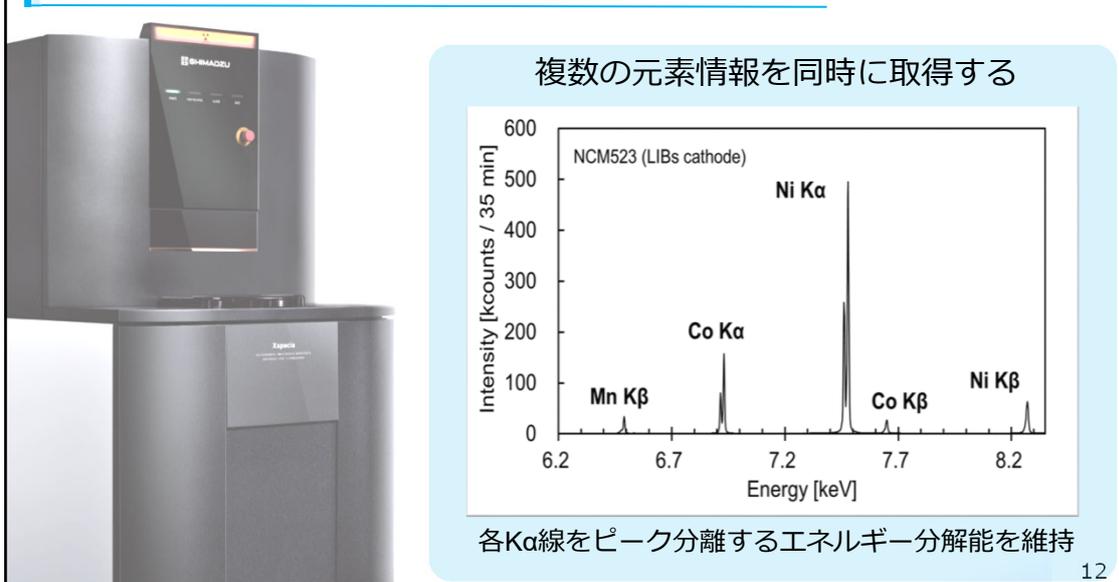
Xspecia

11

SHIMADZU  
最新型蛍光X線分析装置 Xspecia ③

高いエネルギー分解能と高い繰返し再現性を両立

複数の元素情報を同時に取得する



Intensity [kcounts / 35 min]

Energy [keV]

NCM523 (LIBs cathode)

Mn K $\beta$

Co K $\alpha$

Ni K $\alpha$

Co K $\beta$

Ni K $\beta$

各K $\alpha$ 線をピーク分離するエネルギー分解能を維持

12

**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がある

Xspeciaは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

ピークエネルギーから化学状態を推測できる

K.Sato et al., Analytical Chemistry, 92, 758-765, 2020 13

**SHIMADZU**

## Xspecia によるバルク分析①

### XPSよりも深いバルク領域をXspeciaで評価できる

**Xspecia : 分析深さ ~数十 μm**

処理不要で、バルクの情報を識別できる

**XPS : 分析深さ ~1 nm**

表面クリーニング前  
そのまま分析しても各試料に差は出ない

表面クリーニング後  
試料間の差が出る

14

## Xspecia によるバルク分析②

### Xspecia はフィルムの上からでも測定できる

|           | Xspecia          | XPS  | EPMA              |
|-----------|------------------|--|-------------------|
| 分析深さ      | 数十 $\mu\text{m}$ | 数 nm (数十 $\text{\AA}$ )<br>~<br>イオンエッチング併用 | 数 $\mu\text{m}$   |
| 測定室内部の真空度 | $\sim 10$ Pa     | $\sim 10^{-7}$ Pa                          | $\sim 10^{-3}$ Pa |

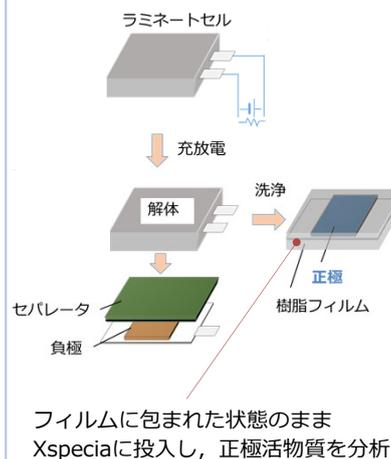
#### Xspecia

ラミネートフィルムに包まれた正極材料をラミネートの上から測定できる。

#### XPSとEPMA

ラミネートフィルムに包まれた正極材料を測定すると、ラミネートフィルムを評価することになる。

#### Xspeciaで分析試料の準備の例



15

## 目次

- 遷移金属の化学状態分析ニーズ
- 状態分析を実現する最新型蛍光X線分析装置
- リチウムイオン電池正極材の分析事例
- 鉄系材料の分析事例
- まとめ

16

**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

### Xspecia で正極材料側の元素の電荷の変化を捉える！

● : Li<sup>+</sup> 不動態化 剥離

蛍光X線で検出可能な無機元素で構成される

Liイオンの出入りにより状態が変化する

#### 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   |

17

**SHIMADZU**

## 試料準備：LIB正極材

### 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

Xspeciaで分析試料の準備の例

ラミネートセル

充電

解体

洗浄

正極

樹脂フィルム

セパレータ

負極

フィルムに包まれた状態のまま Xspeciaに投入し，正極活物質を分析

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

励起X線

蛍光X線

ラミネート

正極

塗布面

Al集電体

測定条件：20kV, 100mA, Wターゲット

測定対象領域：30mmφ

18

**SHIMADZU**

### 分析例① 充放電状態の異なる正極材LMO

LMO : Lithium manganese oxides (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

#### 充放電にともない 蛍光X線ピークがシフト

負極 セパレーター 正極

充電 放電

Li<sup>+</sup> 不動感化 剥離

構造変化 孤立化

蛍光X線で検出可能な無機元素で構成される

Liイオンの出入りにより状態が変化する

Peak Energy of Mn Kβ<sub>1,3</sub>

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

charge discharge

SOC0 SOC50 SOC100 DOD50 DOD100

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

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

価数とエネルギーの相関関係

(a)

MnO(II) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(III) LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(III,IV) MnO<sub>2</sub>(IV)

Peak energy of Mn Kβ<sub>1,3</sub> [eV]

Valence number

T. Yoneda et al., Denver X-ray Conference, 2018 19

**SHIMADZU**

### 分析例① 充放電状態の異なる正極材LMO

LMO : Lithium manganese oxides (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

#### 酸化数変化の傾向が充放電の反応式と一致

Mn Kβ<sub>1,3</sub> のピークシフト

Peak Energy of Mn Kβ<sub>1,3</sub>

charge discharge

SOC0 SOC50 SOC100 DOD50 DOD100

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

Mn の酸化数変化

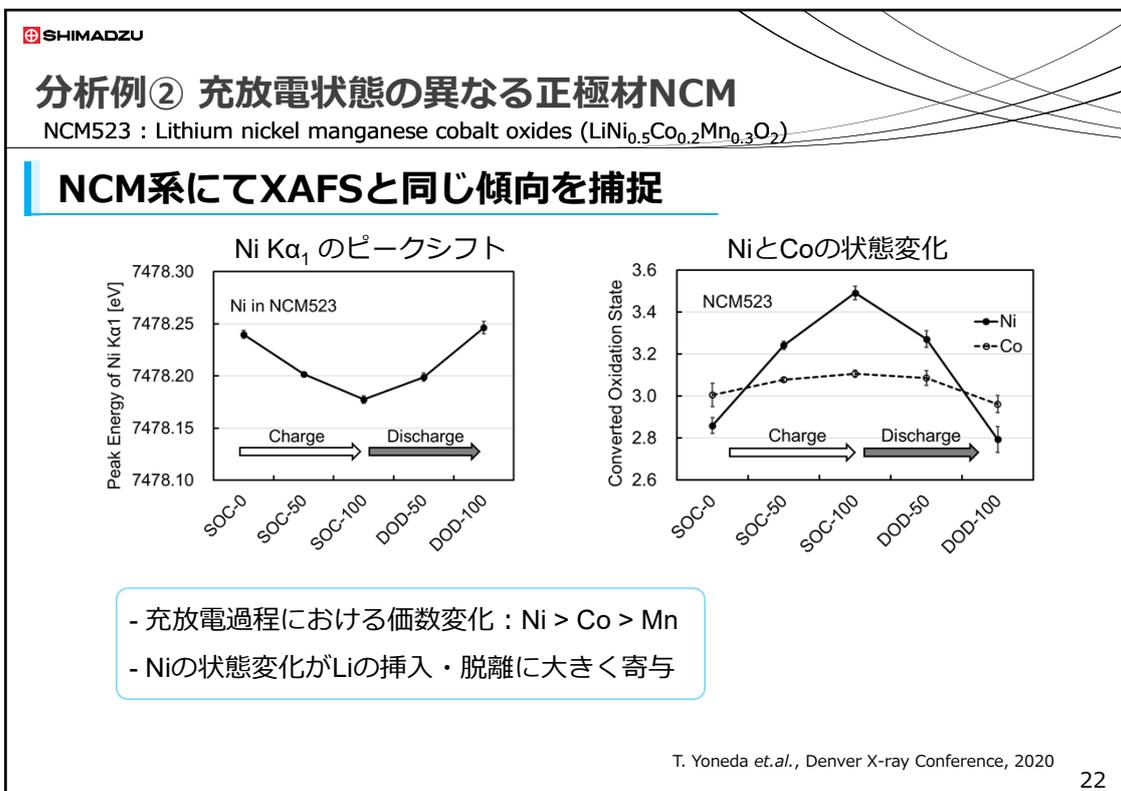
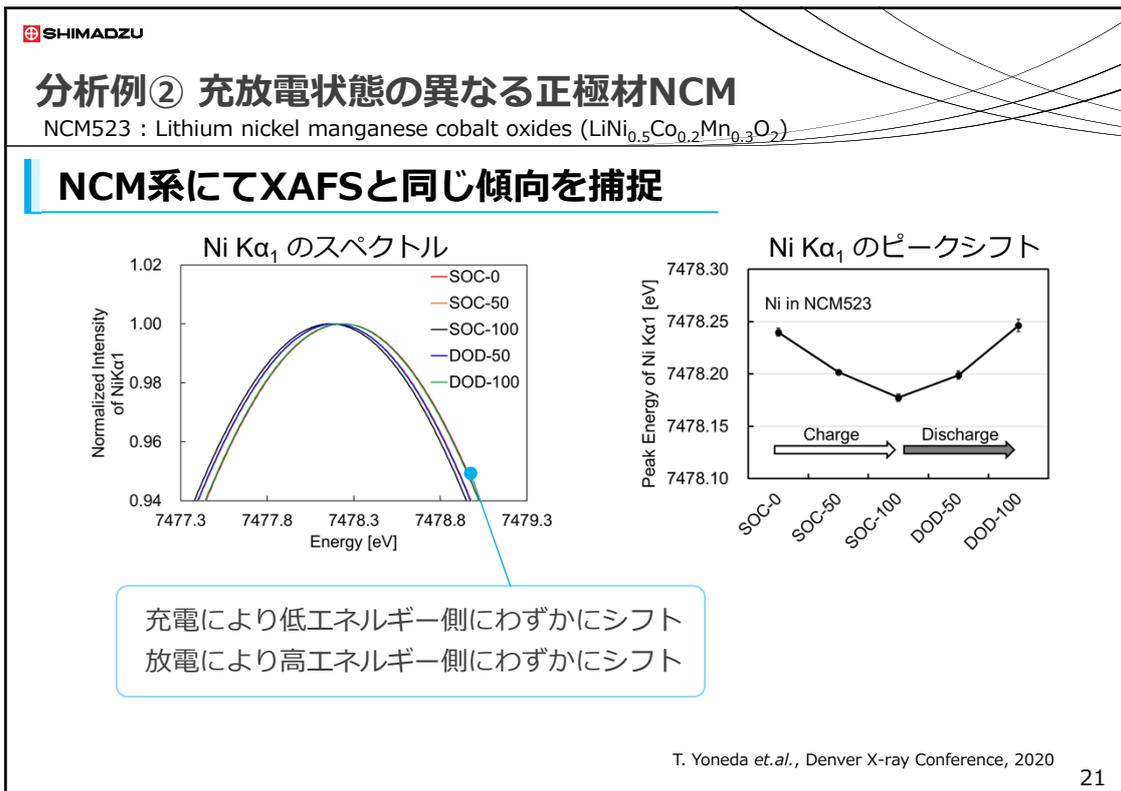
Oxidation State of Mn

charge discharge

SOC0 SOC50 SOC100 DOD50 DOD100

充放電に伴い 3.5~3.9 を推移

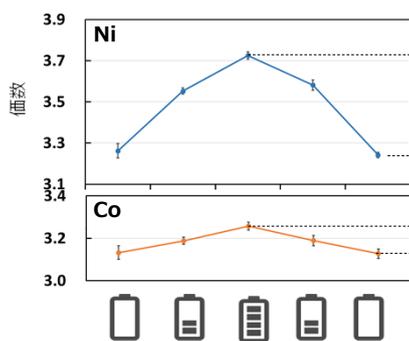
20



### 分析例③ 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

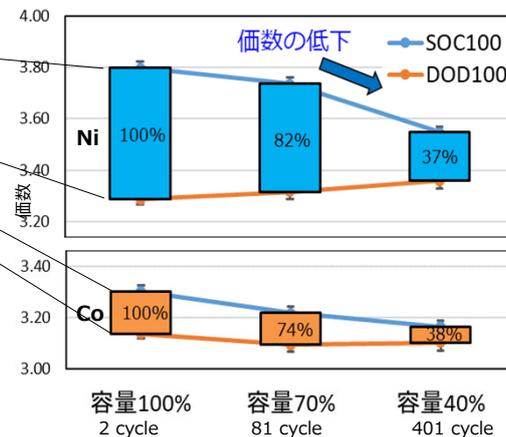
充放電サイクルにおける価数変化



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。

(大森ら 第60回電池討論会, 2019) 19

## 目次

- 遷移金属の化学状態分析ニーズ
- 状態分析を実現する最新型蛍光X線分析装置
- リチウムイオン電池正極材の分析事例
- 鉄系材料の分析事例
- まとめ

**SHIMADZU**

## 鉄系材料の分析ニーズ

素材製造プロセスの大幅な変更や、高性能素材への期待が高まっている。

**製鉄における水素還元**

現状

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe

炭素(C)が還元剤として用いられ、CO<sub>2</sub>が排出される。

目指す姿

水素での還元によりCO<sub>2</sub>排出量を削減

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe

水素(H<sub>2</sub>)が還元剤として用いられ、H<sub>2</sub>Oが生成される。

両者を併用しながら少しずつ排出CO<sub>2</sub>を減らすことも進められている

鉄の還元度をモニタする必要がある

**Memo** 出来栄評価に、簡便かつマクロなバルク状態分析が求められる

25

**SHIMADZU**

## 鉄系材料の分析事例①

### 鉄の酸化数の違いを識別

ピークシフト

Kβ<sub>1,3</sub>

形状変化

Fe Kβ'

容易な前処理と簡便な解析

鉄の平均価数(n)

Fe Kβ<sub>1,3</sub>ピークエネルギー(eV)

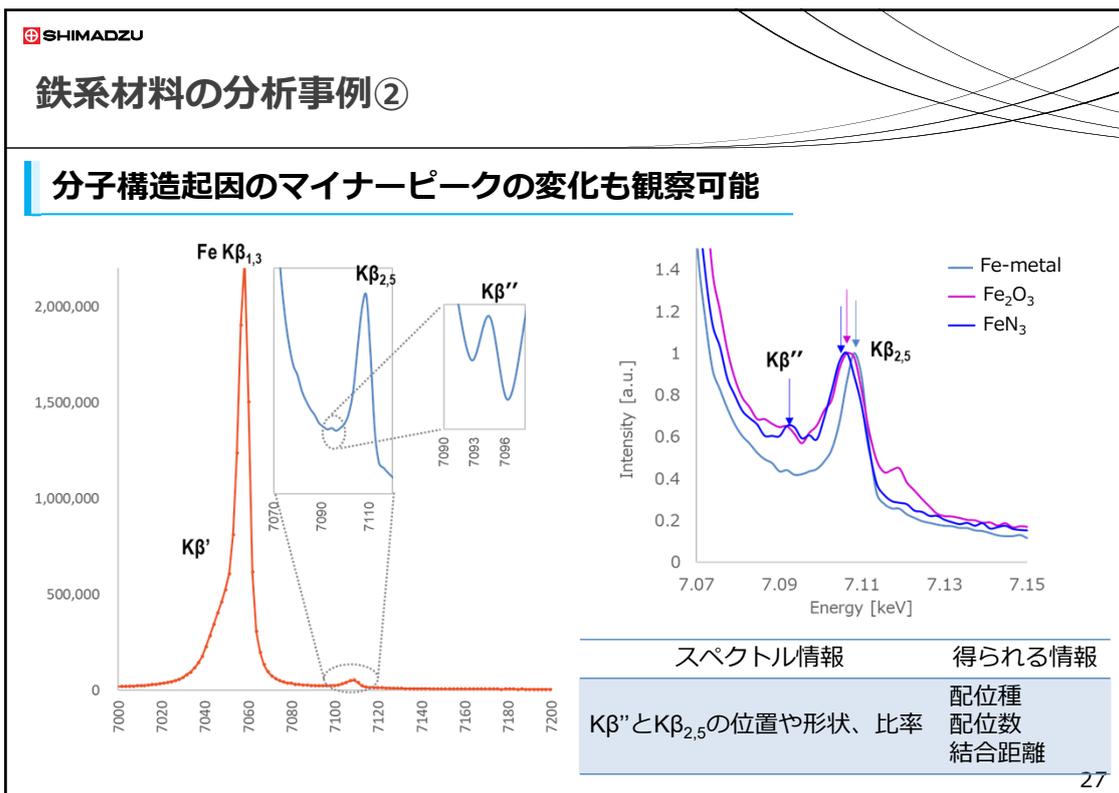
鉄のKβピーク位置と平均価数の関係 (全く未処理のサンプルを測定)

バルクとしての評価  
表面状態の影響を受けることなく  
ピーク位置と平均価数に相関関係あり

| スペクトル情報                      | 得られる情報 |
|------------------------------|--------|
| Kβ'とKβ <sub>1,3</sub> の形状や比率 | 酸化物形態  |
| Kβ'強度や差分                     | スピン情報  |

ピーク位置から平均価数を推定することで、複雑な解析なく簡易的な還元度をモニタの可能性を示している。

26



SHIMADZU

## まとめ

- 最新型蛍光X線分析装置 Xspecia™ の状態分析の実例をご紹介します。
- 鉄の酸化数分析の可能性を提示
- 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

### ぜひ、Xspecia™ の状態分析をお試しく下さい！

- 容易な試料前処理
- 微弱な信号も安定に取得
- 品質管理の新たな指標に

SHIMADZU  
Excellence in Science

Xspecia™

製品紹介動画はこちらから

23