

# XPSによる表面分析の基礎と リチウムイオン電池の分析事例の紹介

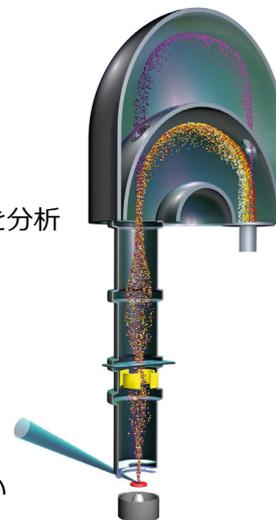
株式会社島津製作所 分析計測事業部

## 目次

- XPSとは
  - XPSの基礎
- LIBのグラファイト負極上のSEI被膜の分析
  - Al K $\alpha$ 線とAg L $\alpha$ 線を用いた非破壊の深さ方向分析
  - Arガスクラスターイオンを用いた深さ方向分析
  - Ar単原子イオンの深さ方向分析だとどうなる？

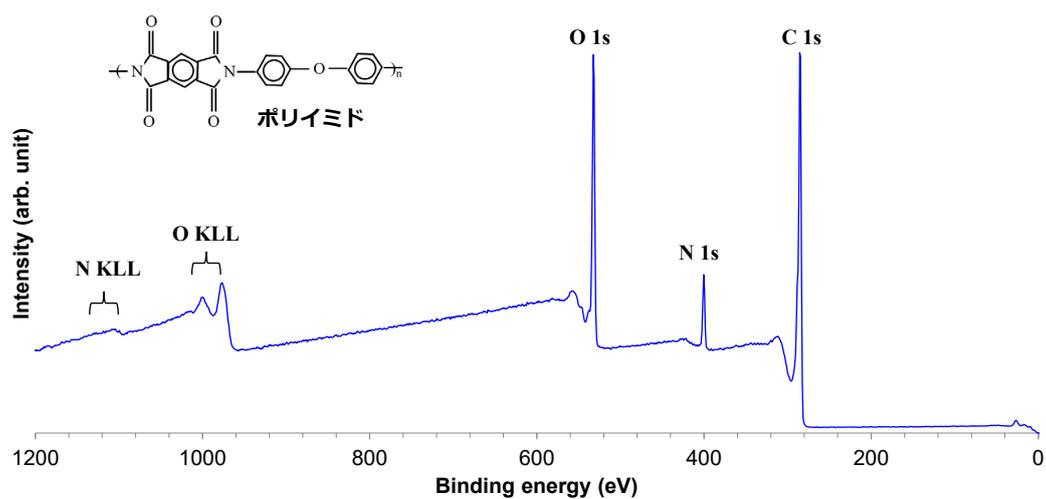
## XPS (X線光電子分光法) とは

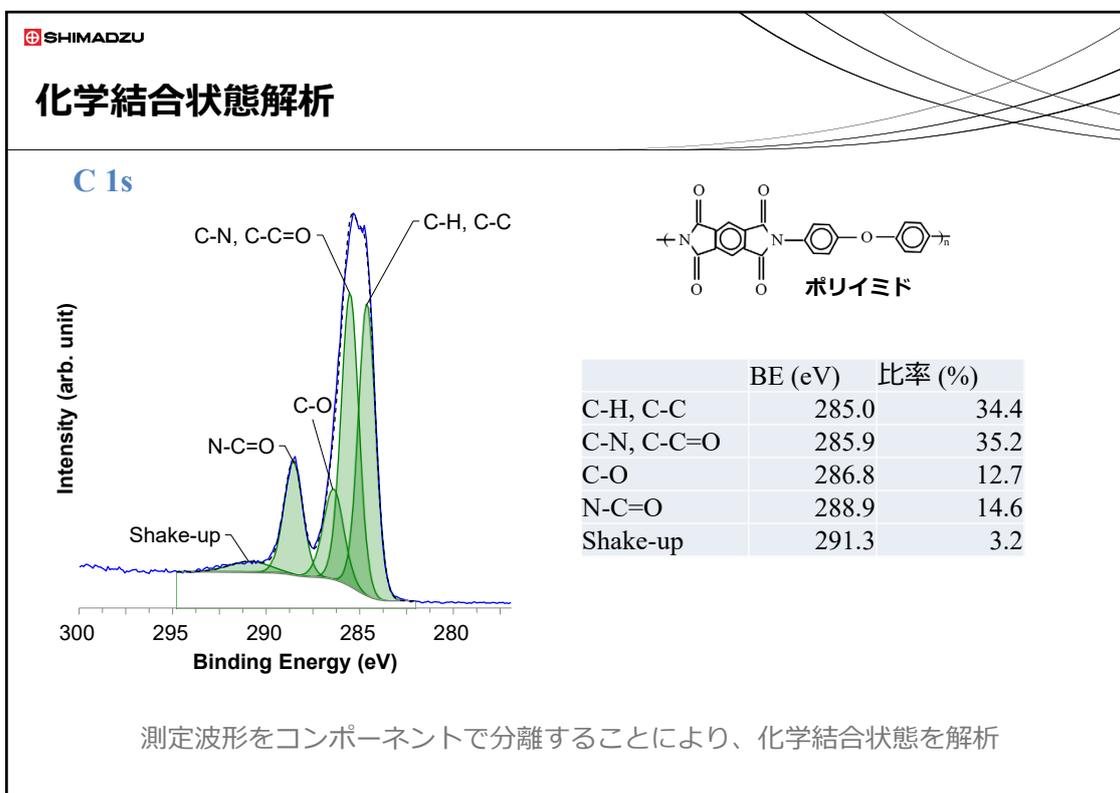
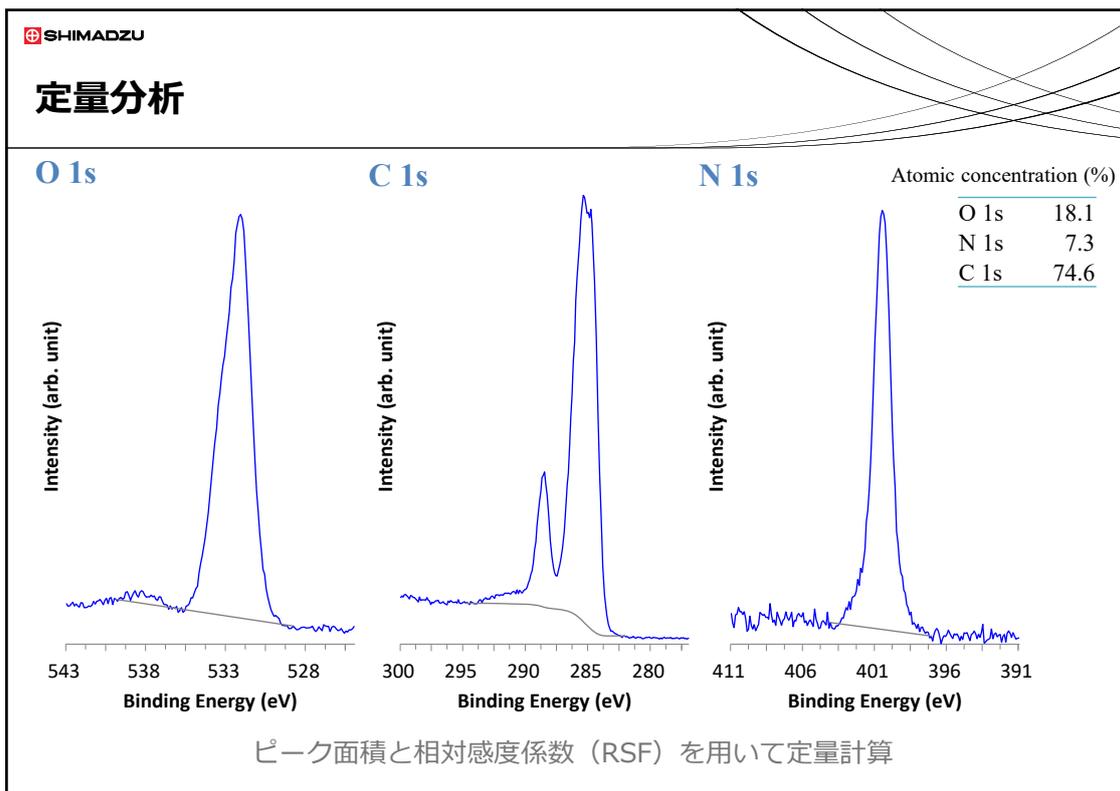
- XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy
- 測定原理  
試料にX線を照射すると、試料表面から光電子が放出される  
光電子の運動エネルギーを測定し、定性定量・化学結合状態を分析
- 分析深さ  
光電子は非弾性散乱によるエネルギーロスを受けるため、  
表面から約10 nmの深さまで
- 測定対象  
無機物、有機物、半導体、リチウムイオン電池材料など  
測定は超高真空中で行うため、液体を分析することはできない  
※真空中で安定なイオン液体は分析可能



3

## 定性分析

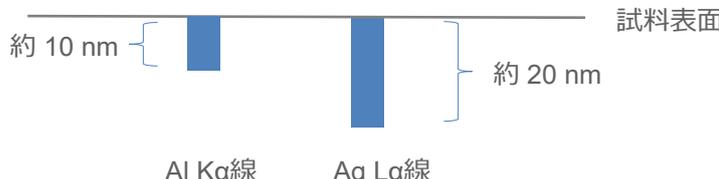




SHIMADZU

## 目次

- XPSとは
  - XPSの基礎
- LIBのグラファイト負極上のSEI被膜の分析
  - Al K $\alpha$ 線とAg L $\alpha$ 線を用いた非破壊の深さ方向分析
  - Arガスクラスターイオンを用いた深さ方向分析
  - Ar単原子イオンの深さ方向分析だとどうなる？



試料表面

約 10 nm

約 20 nm

Al K $\alpha$ 線

Ag L $\alpha$ 線

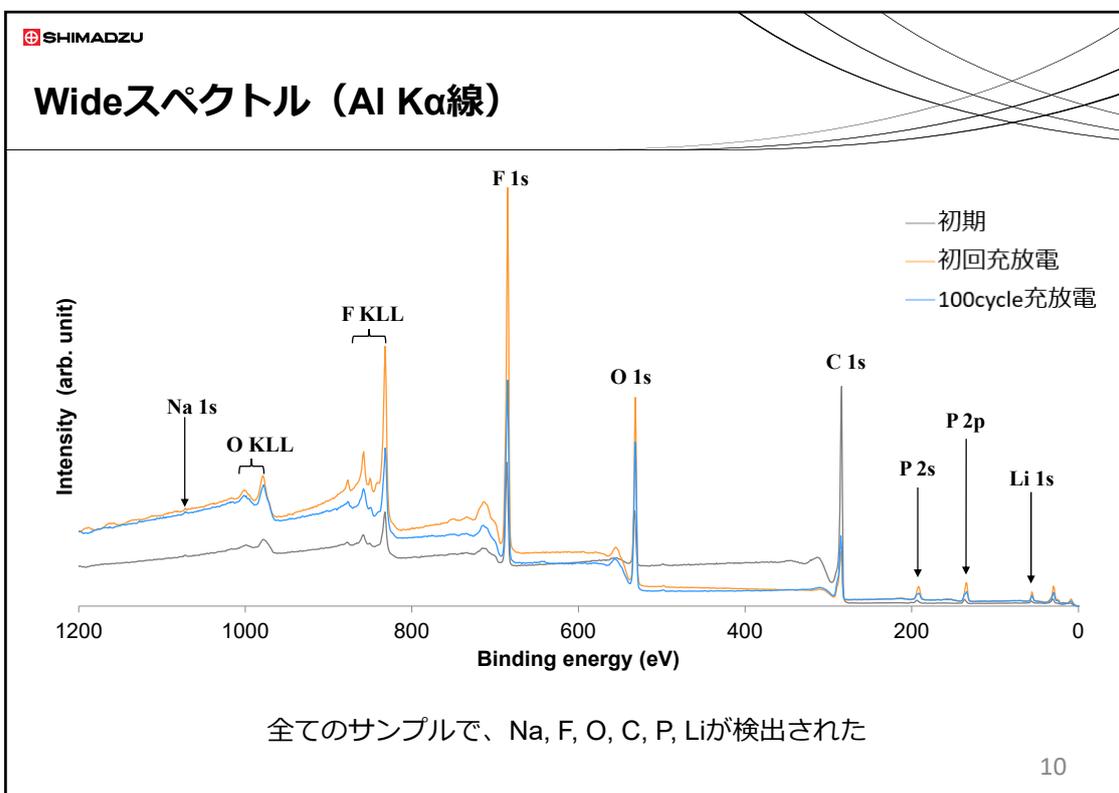
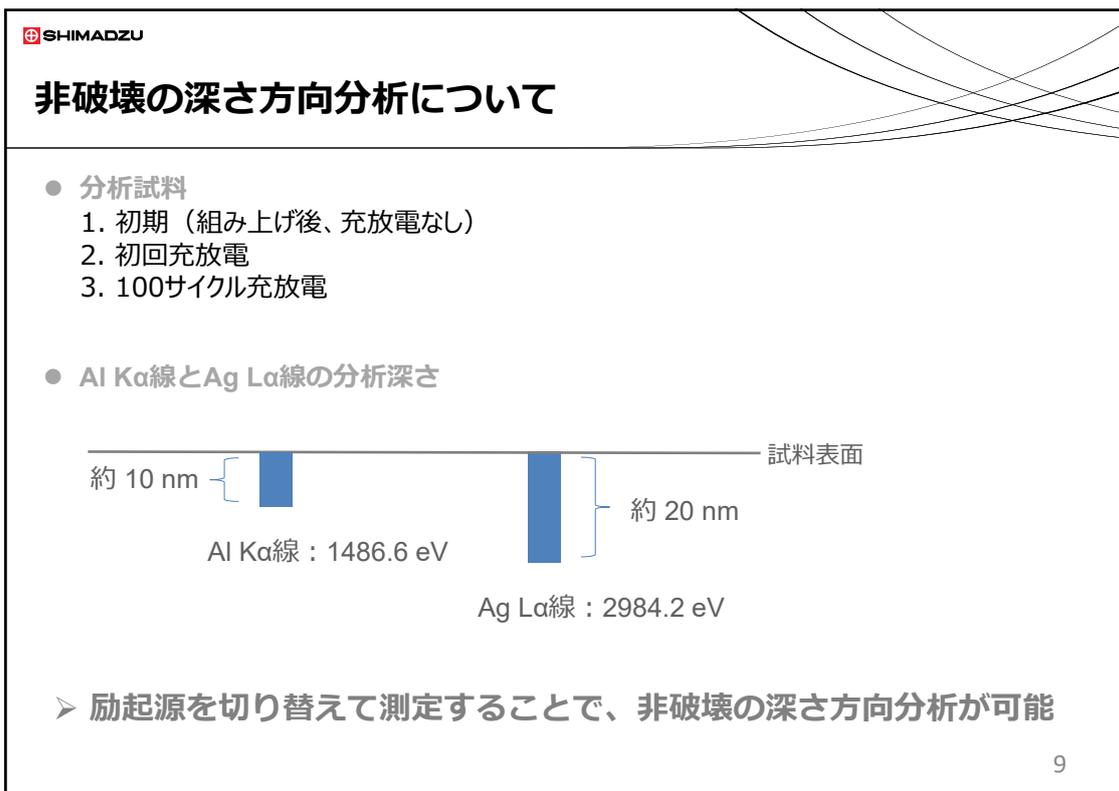
7

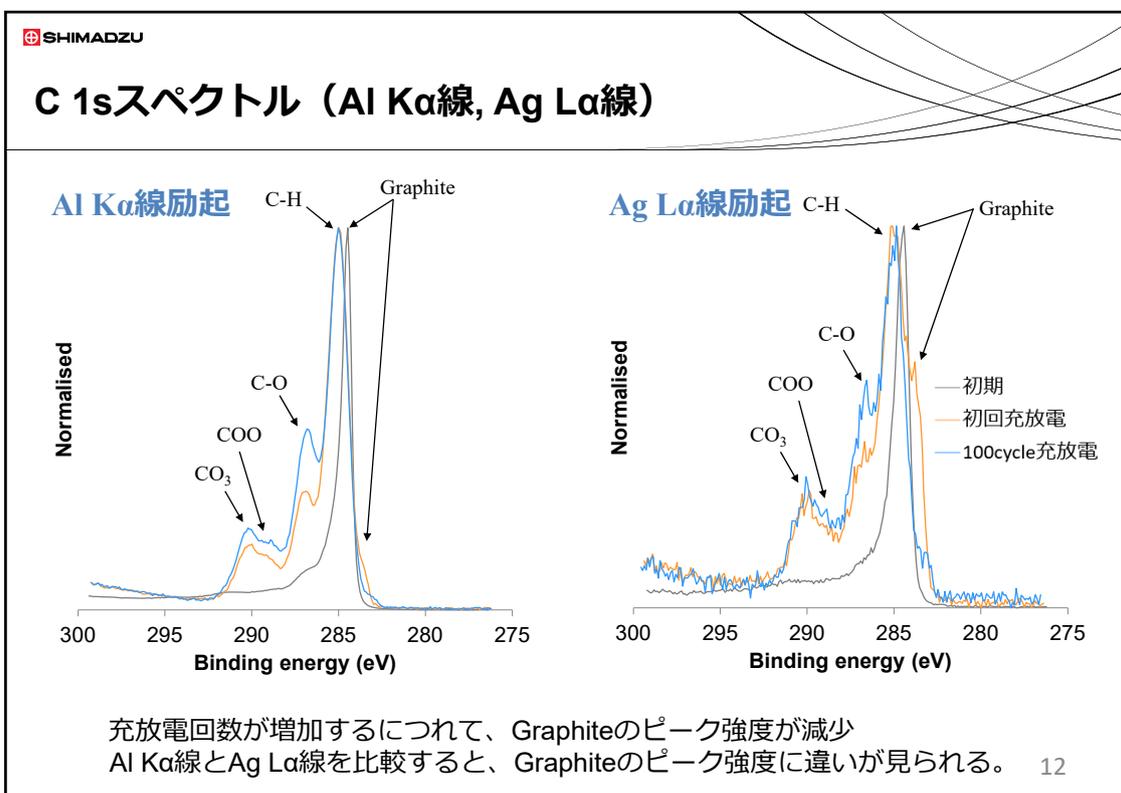
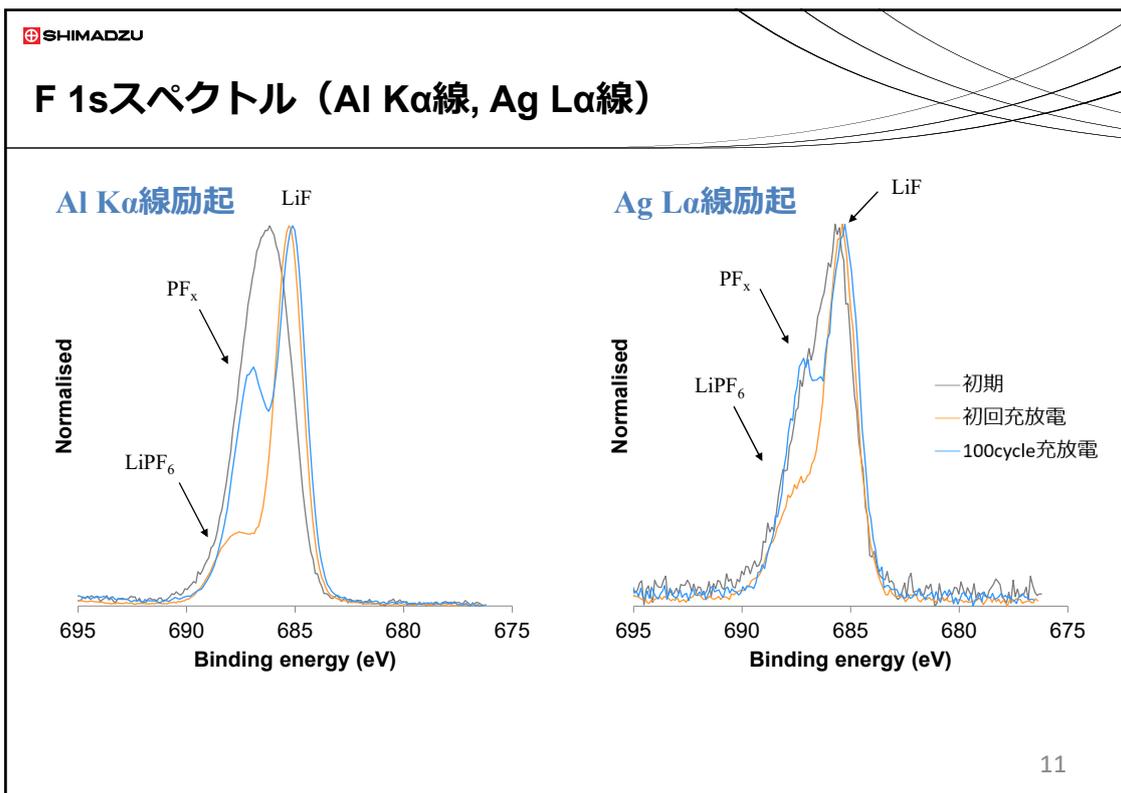
SHIMADZU

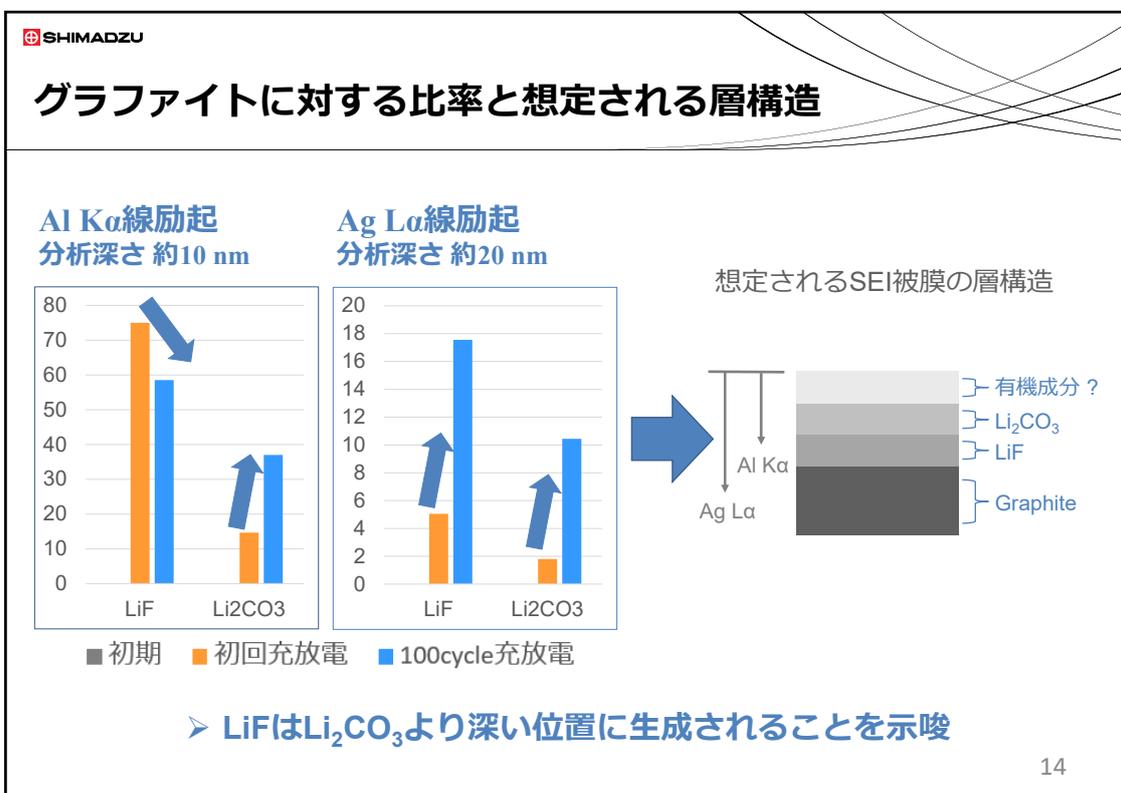
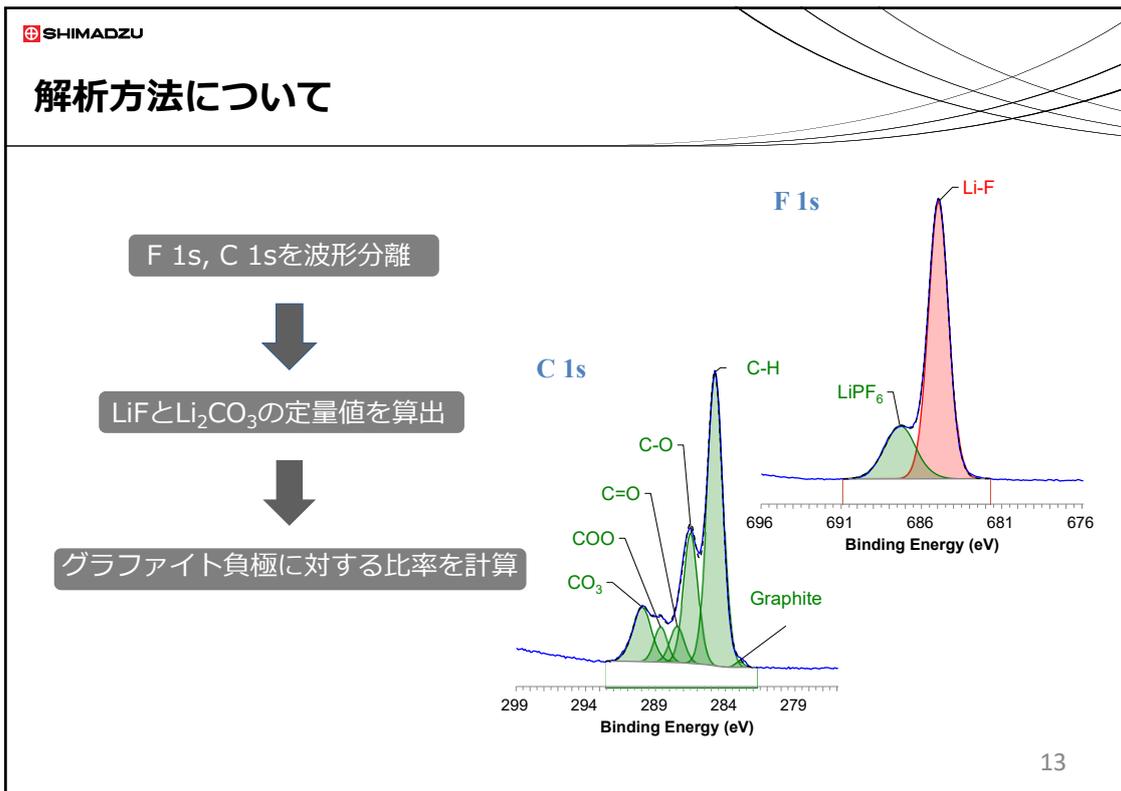
## LIBサンプルの作製について

- LIBの構成
  - 電池の形状：コインセル
  - 負極：グラファイト
  - 正極：NCM523 (LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>)
  - 電解液：LiPF<sub>6</sub>, DMC
  - セパレーター：CELGARD 2500
- 解体時環境
  - Ar雰囲気グローブボックス
  - O<sub>2</sub> : 0.28ppm、DP : -86.8℃
- LIBの充放電条件
  1. 初期（組み上げ後、充放電なし）
  2. 初回充放電
  3. 100サイクル充放電
- サンプル提供
  - 株式会社ダイネンマテリアル

8

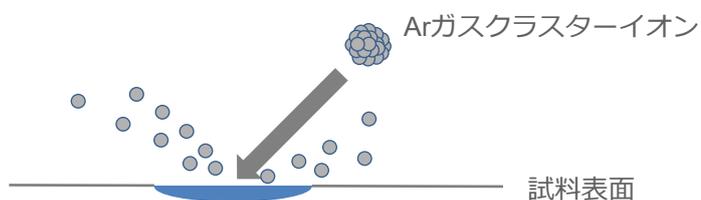






## 目次

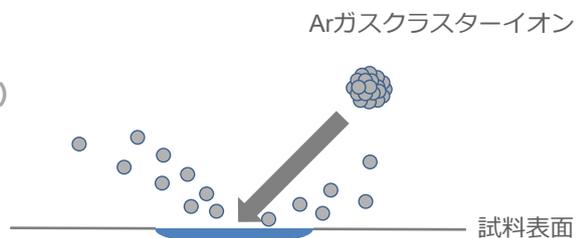
- XPSとは
  - XPSの基礎
- LIBのグラファイト負極上のSEI被膜の分析
  - Al K $\alpha$ 線とAg L $\alpha$ 線を用いた非破壊の深さ方向分析
  - Arガスクラスターイオンを用いた深さ方向分析
  - Ar単原子イオンの深さ方向分析だとどうなる？



15

## 深さ方向分析について

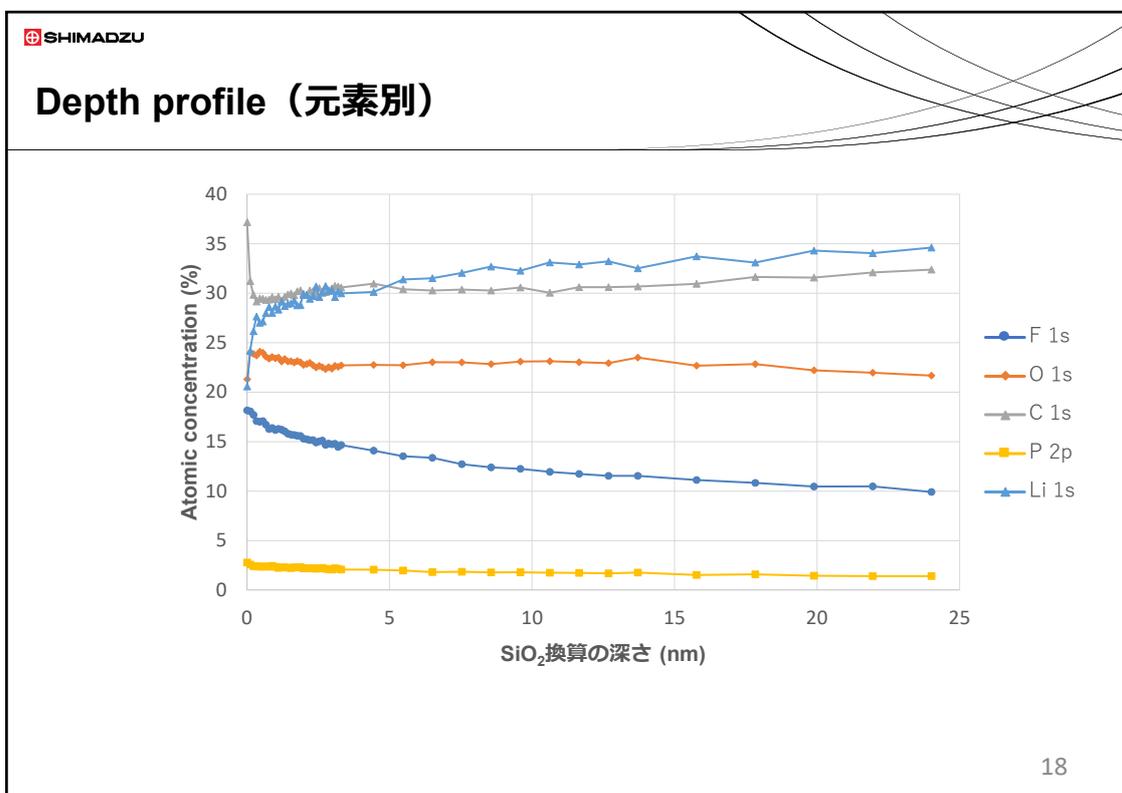
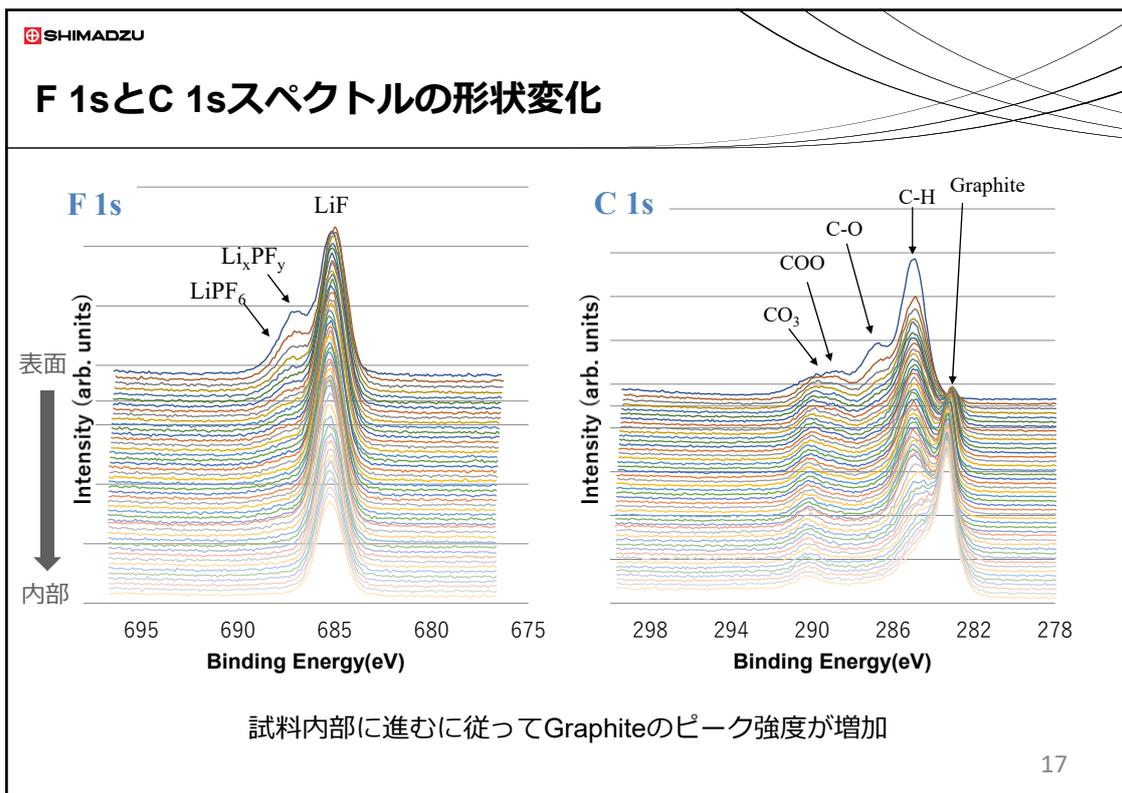
- 分析試料
  - 100サイクル充放電後のグラファイト負極
- Arガスクラスターの条件
  - 加速電圧：10 kV
  - クラスターサイズ：500
- スパッタエッチングの間隔（SiO<sub>2</sub>換算）
  - 約0.1 nm × 30回
  - 約1.0 nm × 10回
  - 約2.0 nm × 5回

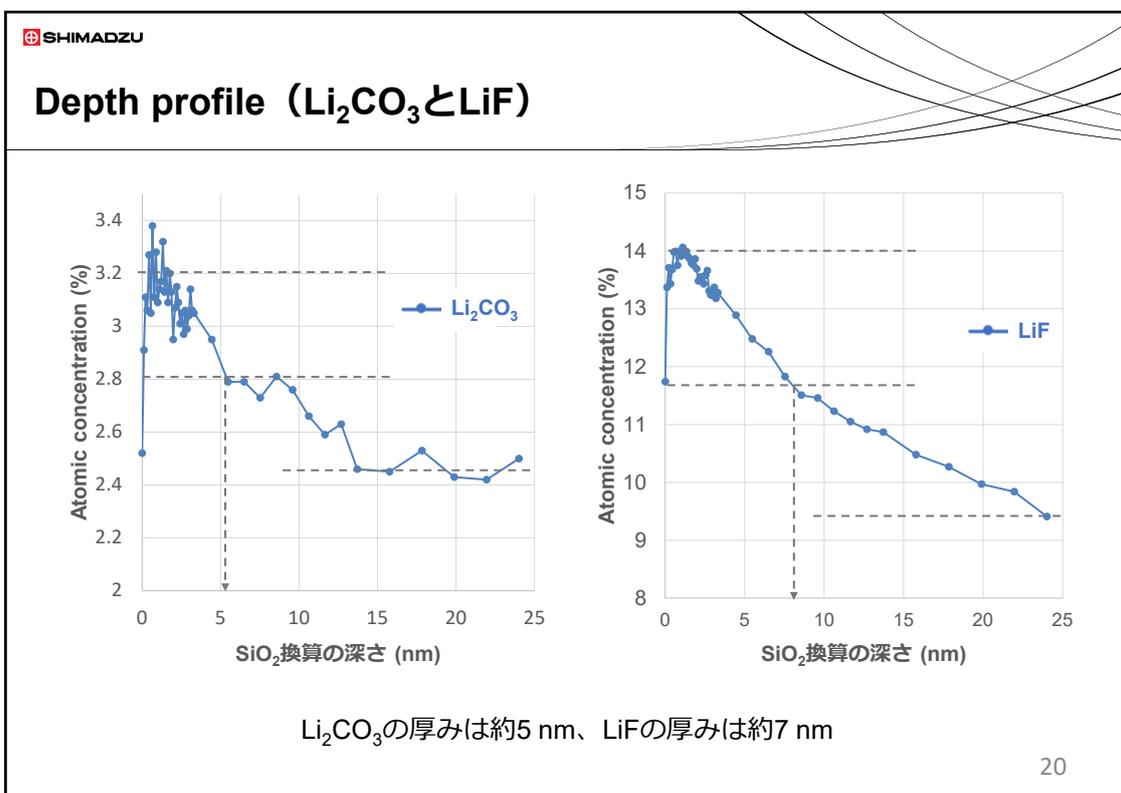
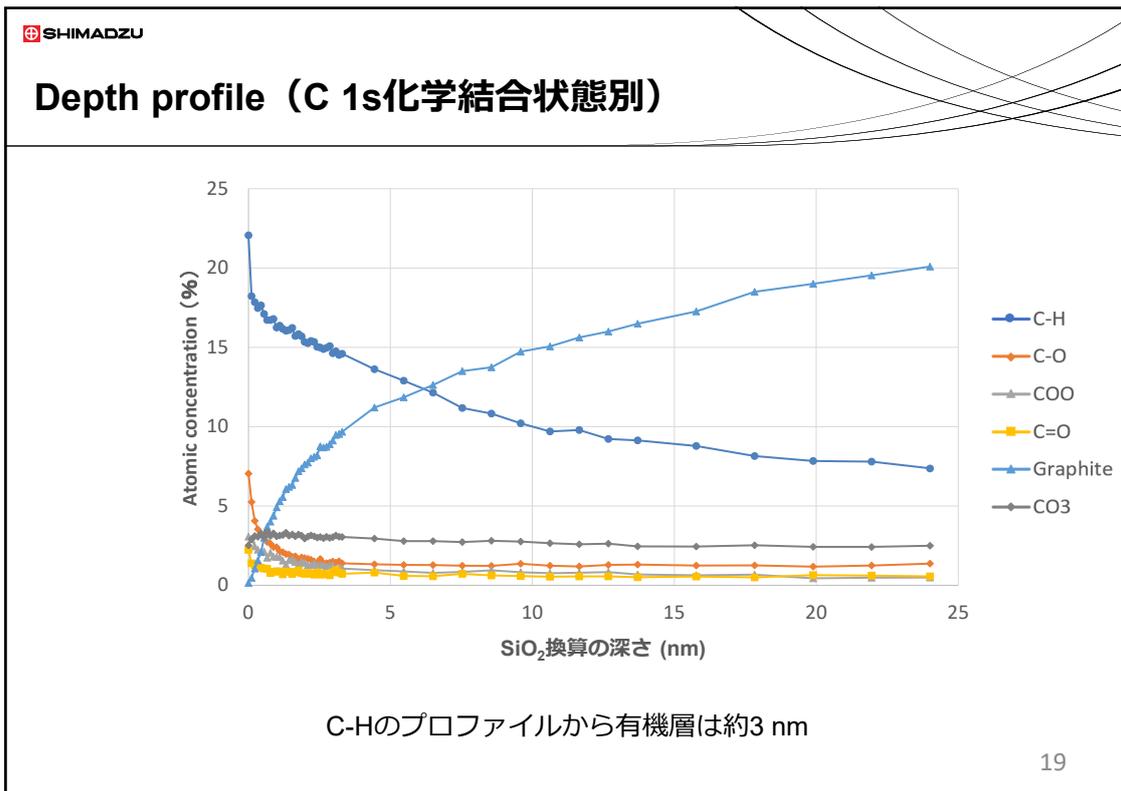


XPS測定とスパッタエッチングを繰り返し、分析深さよりも深い場所の情報を取得

➤ Depth profileから層構造や厚みを推定

16





SHIMADZU

## Depth profileから想定される層構造と厚み

グラファイト負極上のSEI被膜 (100cycle充放電)



有機成分	表面～約3 nm
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	表面～約5 nm
LiF	表面～約7 nm
Graphite	

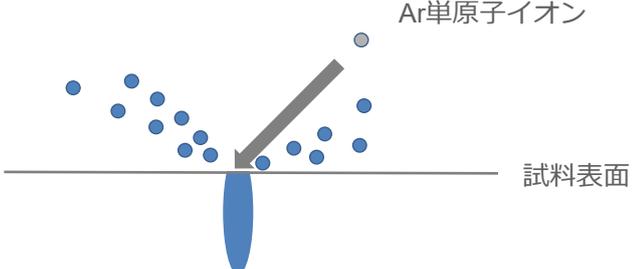
➡ グラファイト上のSEI被膜は層構造をもち、厚みはそれぞれ数 nmと推定

21

SHIMADZU

## 目次

- XPSとは
  - XPSの基礎
- LIBのグラファイト負極上のSEI被膜の分析
  - Al K $\alpha$ 線とAg L $\alpha$ 線を用いた非破壊の深さ方向分析
  - Arガスクラスターイオンを用いた深さ方向分析
  - Ar単原子イオンの深さ方向分析だとどうなる？



Ar単原子イオン

試料表面

22

SHIMADZU

## Ar単原子イオンではどうなる？

試料にダメージがあるかも？  
なんとなくクラスターで分析したほうがよさそう

↓

なぜいけないのかよくわかってない

Ar単原子での深さ方向分析だとどうなるのか？  
同じサンプルを用いて検証

23

SHIMADZU

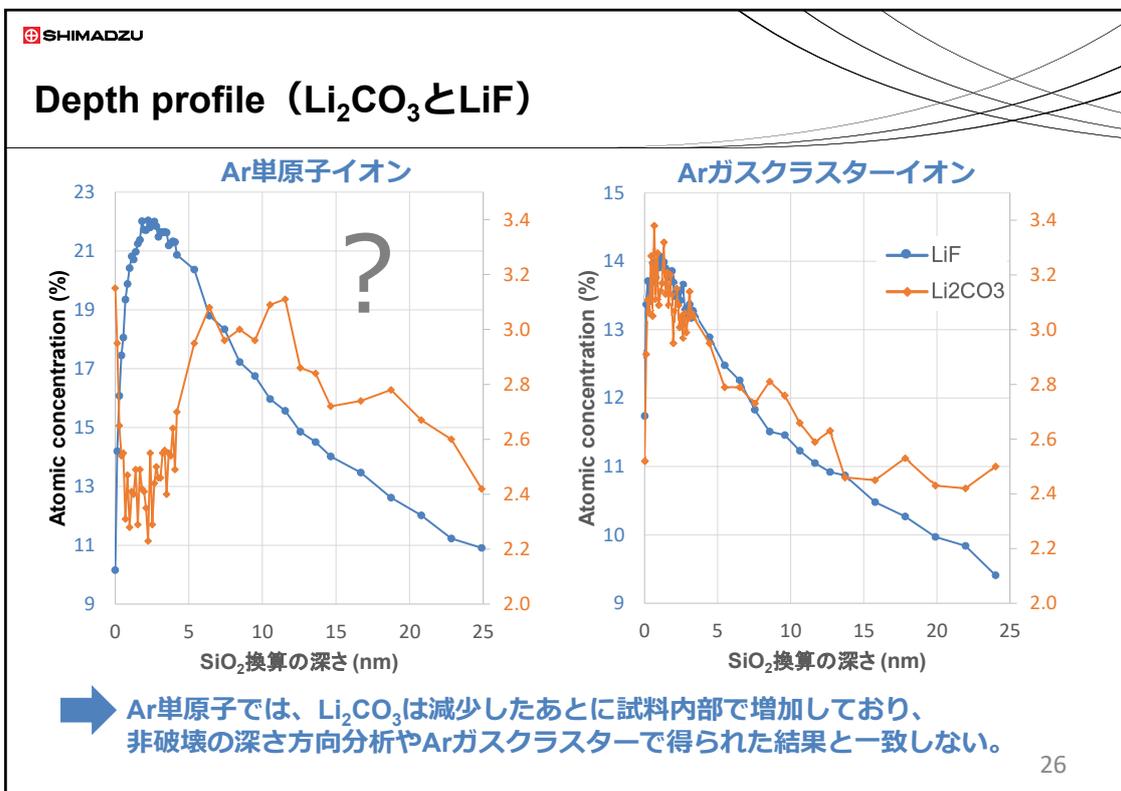
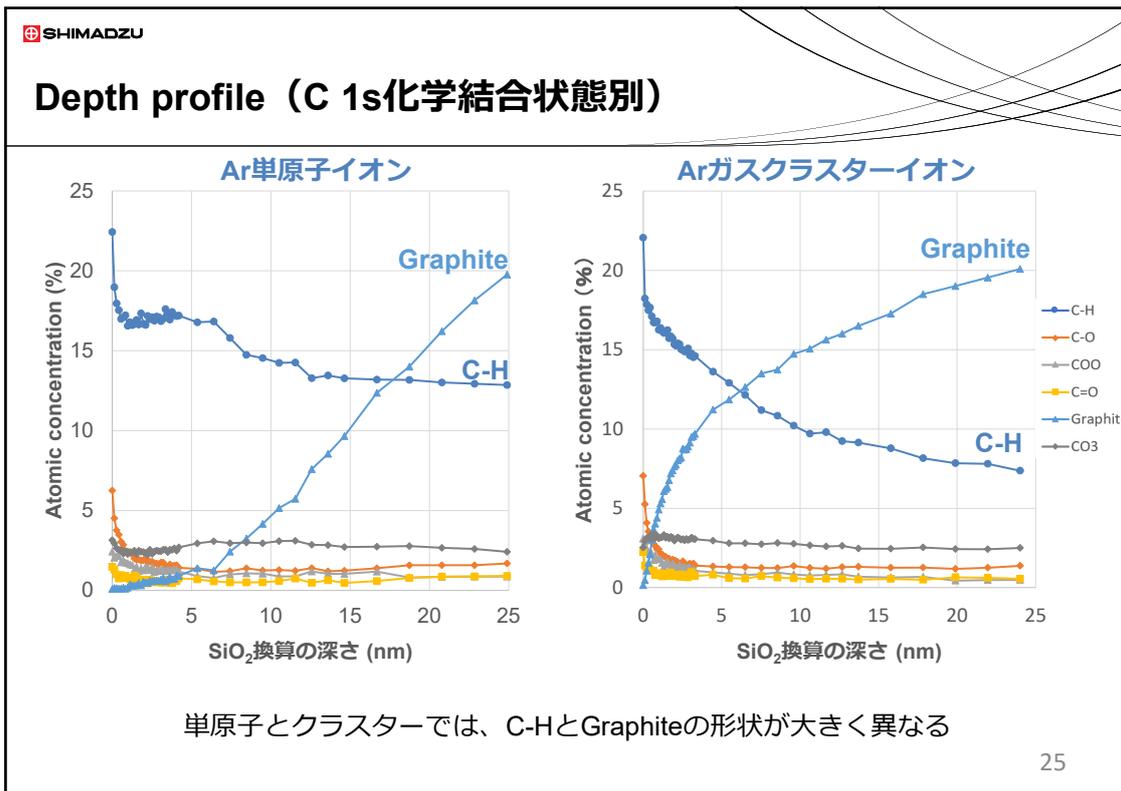
## Depth profile (元素別)

**Ar単原子イオン**

**Arガスクラスターイオン**

単原子とクラスターでは、F, O, Cの形状が大きく異なる

24



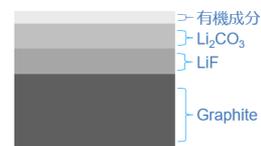
SHIMADZU

## まとめ

### ● Al K $\alpha$ 線とAg L $\alpha$ 線を用いた非破壊の深さ方向分析

初回充放電／100cycle充放電：

- ・ SEI被膜由来の有機成分とLiF, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の生成を示唆。
- ・ 充放電を繰り返すにつれて、グラファイト上のSEI被膜の成分が増加。
- ・ SEI被膜は、有機物 / Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / LiF / Graphiteの層構造を持つと推定。



### ● Arガスクラスターイオンを用いた深さ方向分析

- ・ Depth Profileから示唆される層構造は、非破壊分析の結果とよく一致。
- ・ 各層の厚みは有機物が約3 nm, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が約5 nm, LiFが約7 nmであると推定。

SEI被膜は充放電 1 回で負極上に生成され、  
充放電を繰り返すと、厚みが増す。  
SEI被膜は、数 nmの層構造をもっている。

SHIMADZU

## 測定に使用した装置



さらに詳しい情報は

**Kratos Analytical**  
**[www.kratos.com](http://www.kratos.com)**

本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。  
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

28