



コベルコ科研×日本電子
二次電池 in-situ SEM / Windowless EDSセミナー

リチウムイオン電池ソリューションをアシストする FE-SEMおよびアタッチメントのご紹介

2024.04.19

日本電子株式会社

EP事業ユニット EPアプリケーション部
山本康晶

会社概要 ※2023年3月末現在

商 号 : 日本電子株式会社 (JEOL Ltd.)
(Japan Electron Optics Laboratory)

本 社 : 東京都昭島市武蔵野三丁目1-2

代 表 者 : 代表取締役社長兼CEO 大井 泉

設 立 : 1949年5月30日

資 本 金 : 213億9,418万円

従 業 員 数 : 3,351人 (連結)

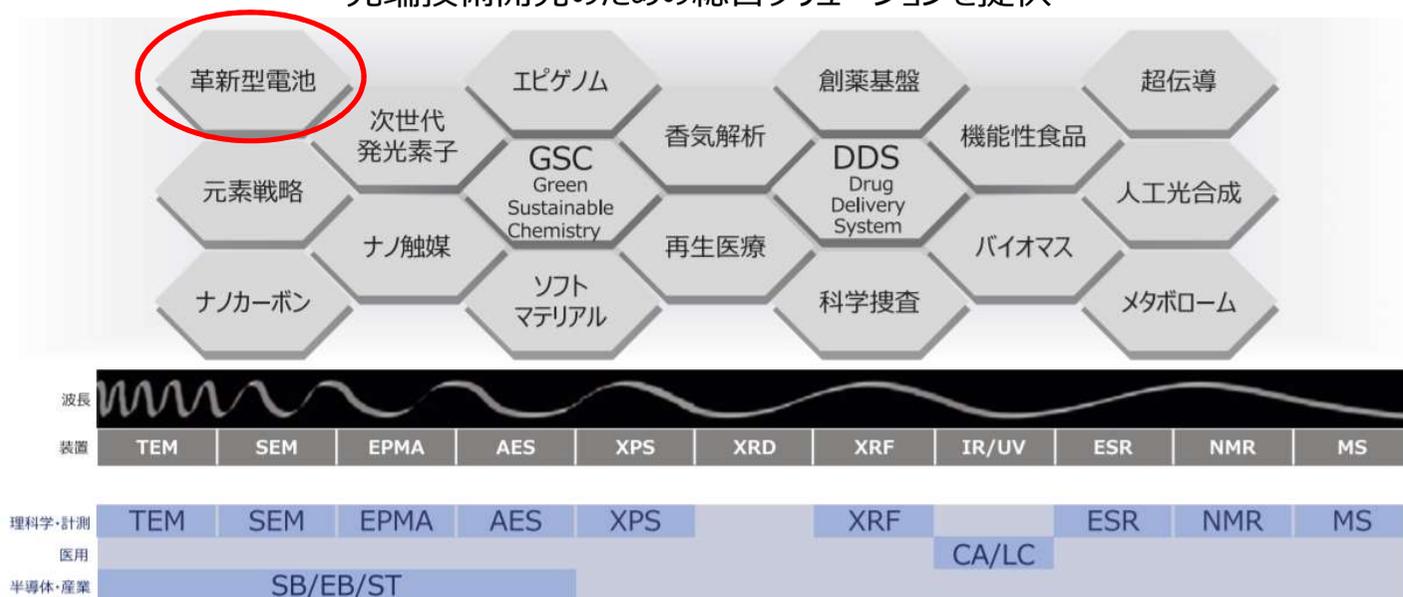


主要製品群

セグメント	製品種別	主要製品群			
理科学・計測機器	透過電子顕微鏡	 透過電子顕微鏡	 走査透過電子顕微鏡	 超高圧電子顕微鏡	
	表面分析装置	 電子プローブマイクロアナライザ	 オージェマイクロプローブ	 光電子分光装置	 エネルギー分散形蛍光X線分析装置
	核磁気共鳴装置	 核磁気共鳴装置		 電子スピン共鳴装置	
	質量分析計	 質量分析計		 ガスクロマトグラフ質量分析計	
	走査電子顕微鏡	 走査電子顕微鏡	 走査電子顕微鏡	 卓上SEM	
産業用機器	産業機器	 高周波誘導熱プラズマ装置	 直進銃	 電子ビーム蒸着用電子銃(偏向銃)	
	半導体機器	 電子ビーム描画装置 (可変成形電子ビーム描画)	 電子ビーム描画装置 (スポットビーム描画)		
医用機器	医用機器	 生化学自動分析装置			

YOKOGUSHI

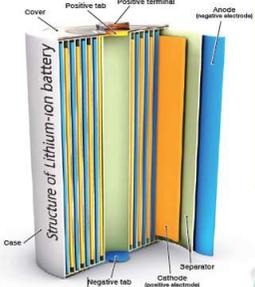
JEOL's Integrated Technology
先端技術開発のための総合ソリューションを提供





Applications note
リチウムイオンバッテリーノート

Solutions for Innovation



Structure of Lithium-ion battery

Labels: Cover, Positive tab, Positive terminal, Anode (negative electrode), Separator, Cathode (positive electrode), Negative tab, Case.

Lithium Ion Battery

LIBnote

試料作製 / 観察装置
CP / Cooling CP / FIB-SEM

観察分析装置とアタッチメント
SEM / EPMA / TEM

表面分析装置
AES / XPS

分光装置 / 検出器
XRF / EDS

質量分析計
MS(GCMS) / TG-MS

核磁気共鳴装置 / 電子スピン共鳴装置
NMR / ESR



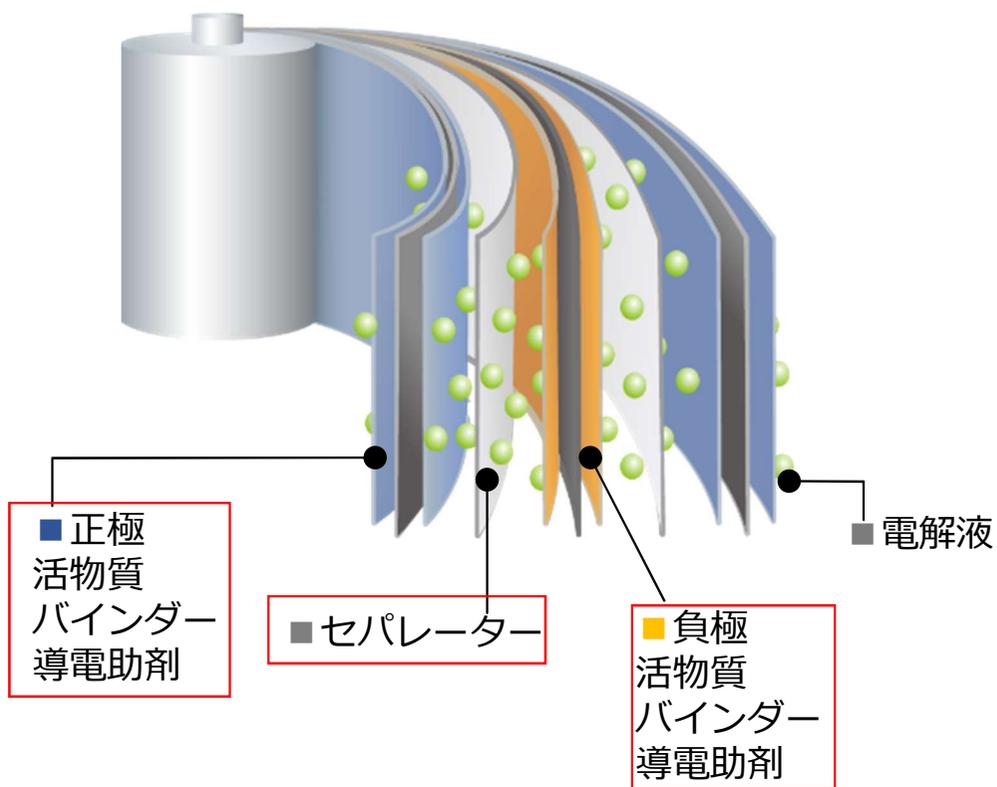
JEOL Ltd.
日本電子株式会社

リチウムイオン二次電池の構造と SEMの観察・分析対象

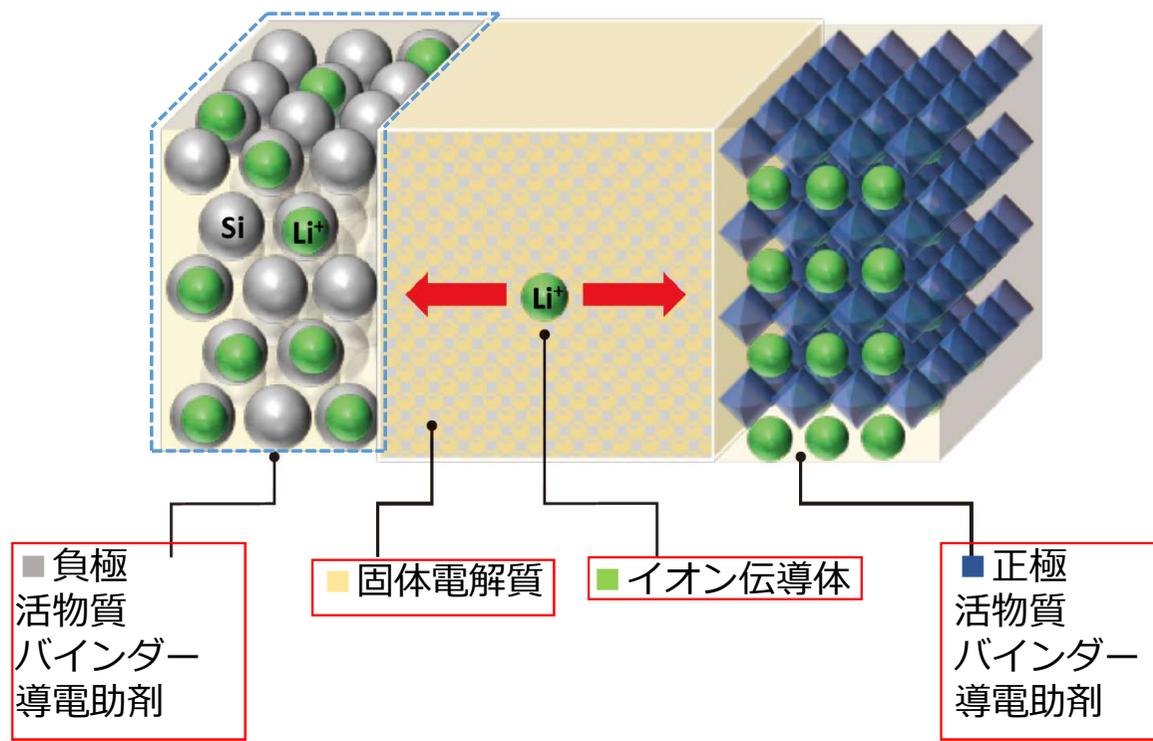


リチウムイオン二次電池の構造とSEMの観察・分析対象

液系リチウムイオン二次電池



全固体電池



SEM 観察分析対象

リチウムイオン二次電池のSEMによる分析活用例

材料(部位)	解析内容	分析手法
正極	分布 活物質/バインダー/導電助剤	SEM-EDS, FIB-SEM(3D)
	結晶性評価, 構造解析 活物質	TEM, Raman, XRD, SEM-EBSD, 3D-EBSD(FIB)
	組成分析 活物質/バインダー/導電助剤	ICP-AES, XRF, EPMA, TEM-EDS, SEM-EDS, FIB-SEM
	表面コーティング 活物質	TOF-SIMS, XPS, AES, SEM-EDS, TEM-EDS, XAFS, FIB-SEM
負極	分布 活物質/バインダー/導電助剤	SEM-EDS, FIB-SEM(3D)
	結晶性評価, 構造解析 活物質	TEM, Raman, XRD, SEM-EDS, SEM-SXES, XAFS, FIB-SEM
	組成分析 活物質/バインダー/導電助剤	ICP-AES, XRF, EPMA, TEM-EDS, SEM-EDS
	Liおよび活物質の状態分析 金属Liの存在解析	XAFS, Solid-Li-NMR, SEM-EDS(Windowless), SEM-SXES, AES, XPS
固体電解質	分布, 形態観察	SEM-EDS,
	組成分析	FT-IR, XRF, ICP-AES, XPS, SEM-EDS, SEM-SXES
	状態分析 金属Liの存在解析	Solid-Li-NMR, SEM-EDS(Windowless), SEM-SXES, AES, XPS, XAFS
セパレーター	形態観察	SEM-EDS, FIB-SEM

FE-SEM			汎用SEM			卓上SEM
JSM-IT800 <SHL/SHLs>	JSM-IT800 <i/is>	JSM-IT800<HL>	JSM-IT710HR	JSM-IT510	JSM-IT210	JCM-7000
						

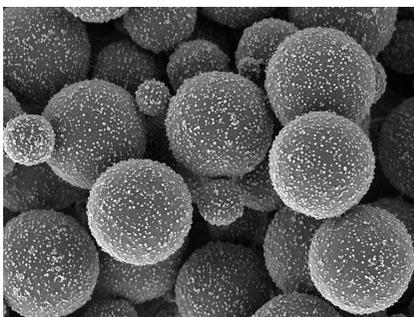
今回は多彩な検出器を有し、豊富なアタッチメントを搭載可能なJSM-IT800SHLを中心に
ご紹介いたします

JSM-IT800SHL各検出器を用いた リチウムイオン二次電池の観察



UHD (上方ハイブリッド検出器)

対物レンズの中に検出器を設置することで、試料から発生した電子の検出効率を向上。

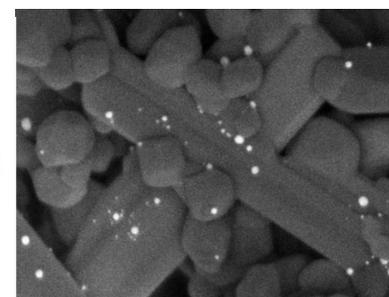


試料：アクリル粒子
入射電圧 0.7 kV
倍率 x35,000

200 nm

UED (上方電子検出器)

高角度に放出された二次電子や反射電子を取得。試料の表面形態や組成像を取得することが可能。



試料：酸化チタン上の銀ナノ粒子
入射電圧 2.0 kV
倍率 x120,000
※高角度の反射電子を取得。

100 nm

SHL (Super Hybrid Lens)

磁場レンズと静電レンズによる電磁場重畳型の対物レンズ。

BDモード (Beam Deceleration: BD)

入射電子を試料直前で減速。低加速電圧で試料最表面の観察、帯電しやすい試料や電子線によるダメージに弱い試料の観察に有効。



- 二次電子
- 高角度反射電子
- 中低角度反射電子
- 極低角度反射電子

BED (反射電子検出器)

組成像・凹凸像・チャンネルリングコントラストを取得。

SED (二次電子検出器)

試料の凹凸情報を取得。

UHD (上方ハイブリッド検出器)

対物レンズの中に検出器を設置することで、試料から発生した電子の検出効率を向上。

※各検出器による情報選択

二次電子

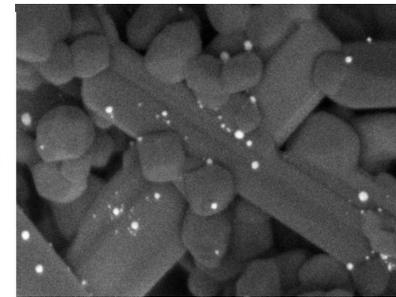
- エネルギーの違い
- 凹凸情報・エッジコントラスト・電位コントラスト

反射電子

- 放出角度の違い
- 組成情報・凹凸情報・チャンネルリングコントラスト

UED (上方電子検出器)

高角度に放出された二次電子や反射電子を取得。試料の表面形態や組成像を取得することが可能。



試料：酸化チタン上の銀ナノ粒子
入射電圧 2.0 kV
倍率 x120,000
※高角度の反射電子を取得。

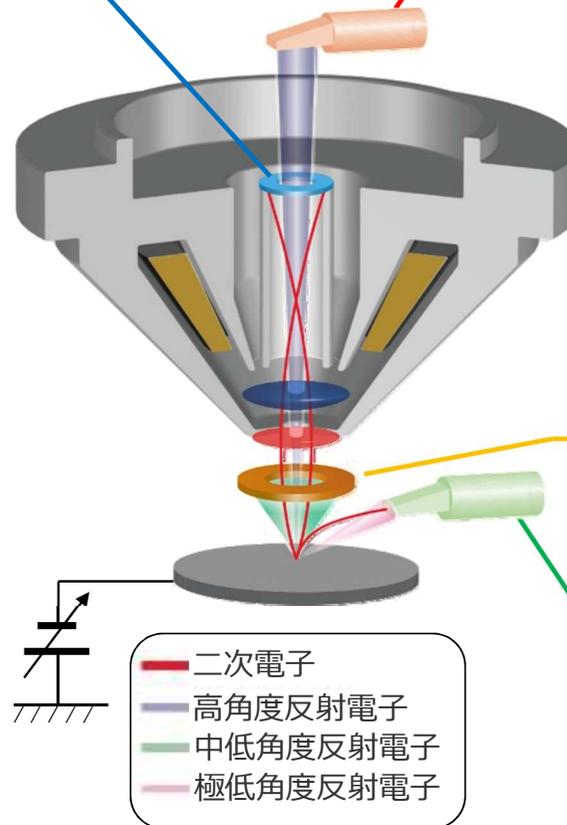
100 nm

BED (反射電子検出器)

組成像・凹凸像・チャンネルリングコントラストを取得。

SED (二次電子検出器)

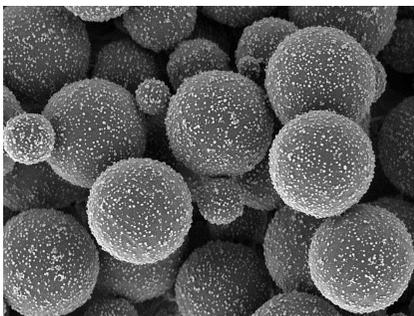
試料の凹凸情報を取得。



- 二次電子
- 高角度反射電子
- 中低角度反射電子
- 極低角度反射電子

UHD (上方ハイブリッド検出器)

対物レンズの中に検出器を設置することで、
試料から発生した電子の検出効率を向上。



試料：アクリル粒子
入射電圧 0.7 kV
倍率 x35,000

200 nm

SHL (Super Hybrid Lens)

磁場レンズと静電レンズによる電磁場重畳型の
対物レンズ。

BDモード (Beam Deceleration: BD)

入射電子を試料直前で減速。低加速電圧で試料最表面の観察、帯電しやすい試料や電子線によるダメージに弱い試料の観察に有効。



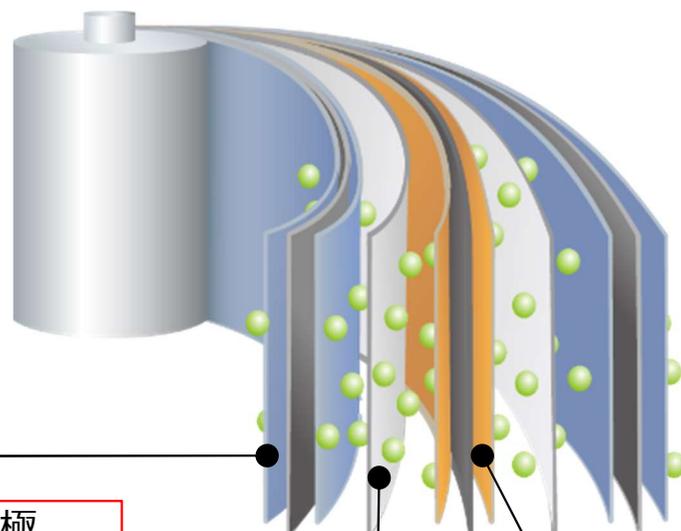
- 二次電子
- 高角度反射電子
- 中低角度反射電子
- 極低角度反射電子

UHD, SHL, BDモードの
組み合わせで実現できること

- 低入射電圧での観察
- 高空間分解能での観察
- 試料最表面の観察
- 帯電しやすい試料の観察
- 磁性材料の観察

IT800SHLを用いたリチウムイオン二次電池の観察事例

液系リチウムイオン二次電池



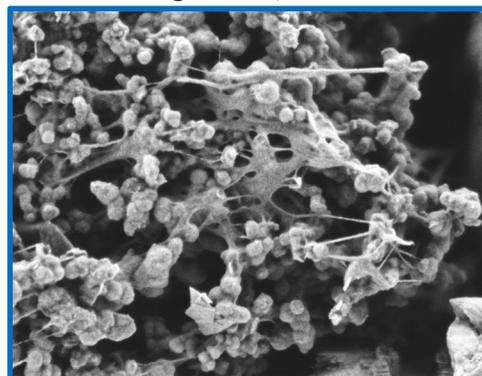
■ 正極
活物質
バインダー
導電助剤

■ セパレーター

■ 負極
活物質
バインダー
導電助剤

UHD

■ NMC上の導電助剤とバインダー
BD 0.3 kV Mag. x100,000



100 nm

UED

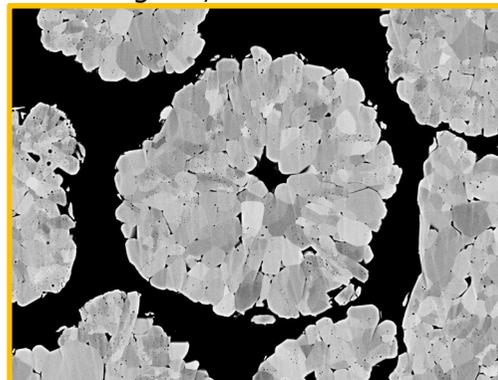
■ 黒鉛上のバインダーおよび導電助剤
1.1 kV Mag. x6,500, 反射電子像



1 μm

BED

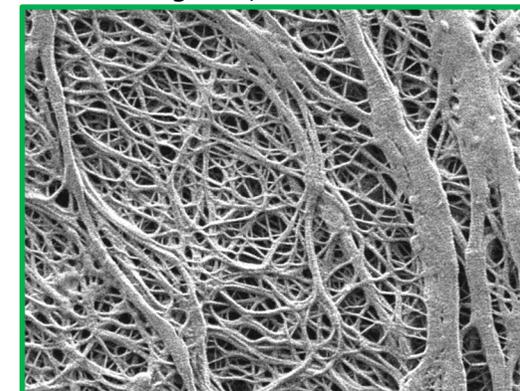
■ NMC断面 (CPによる加工)
5 kV Mag. x7,000



1 μm

SED

■ セパレーター
0.8 kV Mag x20,000

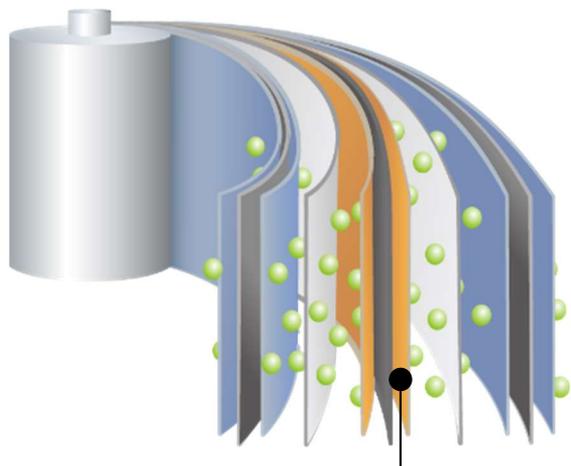


1 μm

エネルギーフィルターを用いたUED観察像

1.1 kV, UED,
SBR: Styrene-Butadiene rubber CB: Carbon Black

液系リチウムイオン二次電池



■ 負極
活物質 (黒鉛)
バインダー (SBR)
導電助剤 (CB)

UEDフィルター電圧を調整することにより、目的とする像取得が可能です。

- UEDフィルター: +500 V
表面電位情報が豊富である為、負極活物質黒鉛上のSBRにおいて帯電している様子が確認できます。
- UEDフィルター: 0 V
黒鉛・CB・SBRが異なるコントラストで観察できるため分布の把握が行えます。セグメンテーションへの応用が期待できます。
- UEDフィルター: -300 V
粒子表面の組成分布が捉えられています。炭素や水素が主成分であるSBRは、炭素が主成分である黒鉛やCBよりも暗いコントラストで観察されています。

0V

Filter bias

-300V

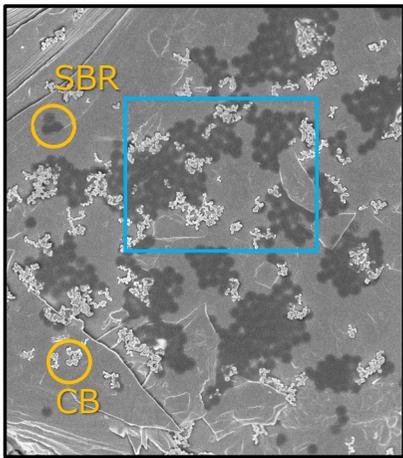
BSE情報リッチ

0V

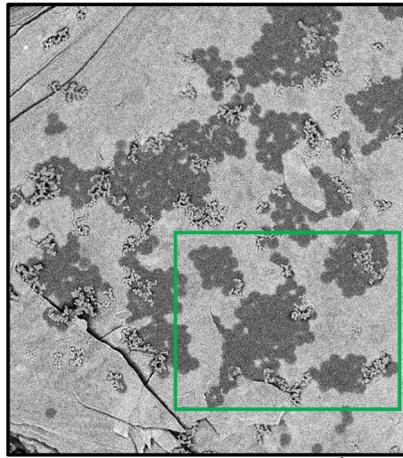
Filter bias

-300V

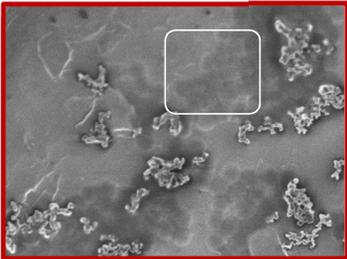
SE情報リッチ



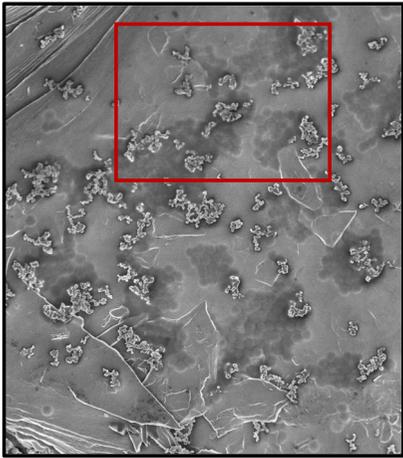
1 μm



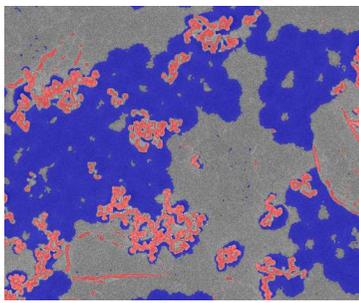
1 μm



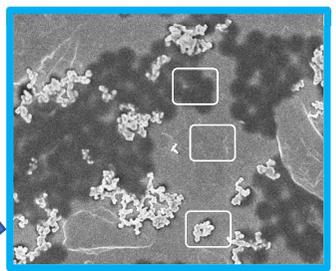
帯電コントラスト



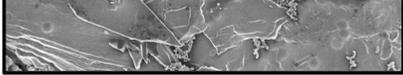
1 μm



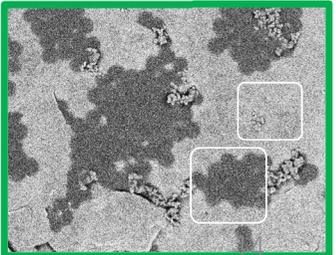
セグメンテーションの結果
(SIF Multi Image Tool)



3種のコントラストの選別



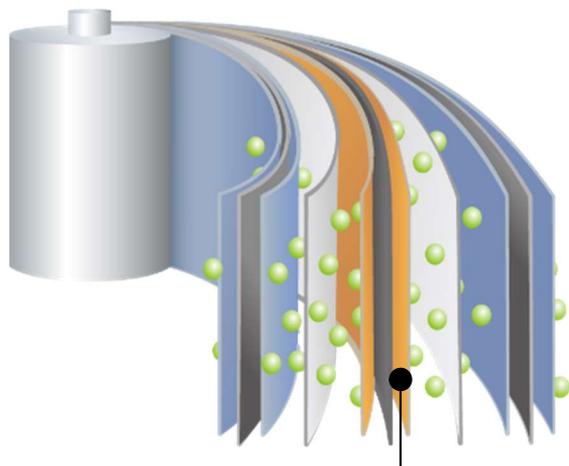
1 μm



組成コントラスト

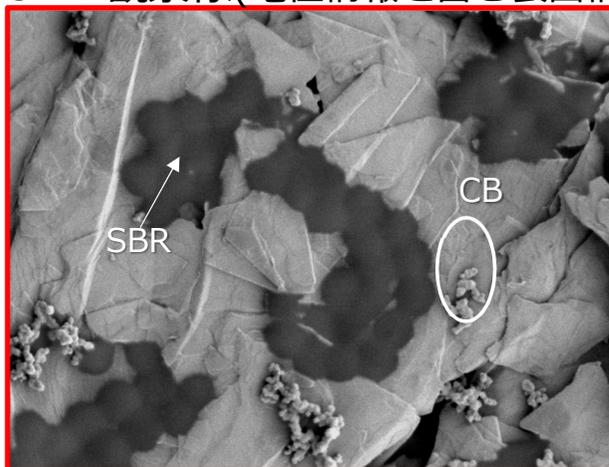
BDモードを用いた低加速観察と信号選別

液系リチウムイオン二次電池



■負極
活物質、バインダー、
導電助剤

UED 観察像(電位情報を含む表面情報)



負極, BD 100 V (試料バイアス-5 kV)

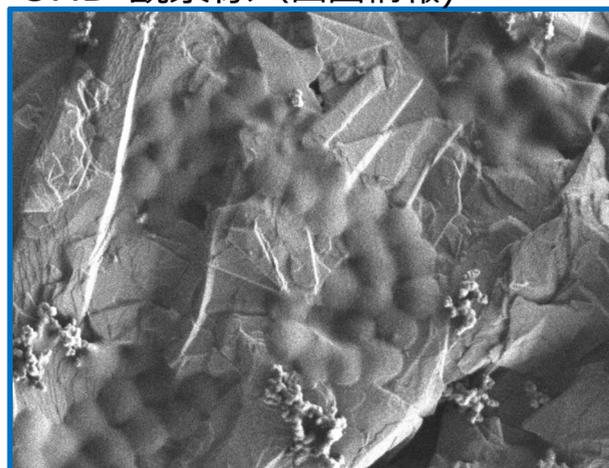
暗いコントラスト: バインダー (SBR)

粒子: 活物質(CB)

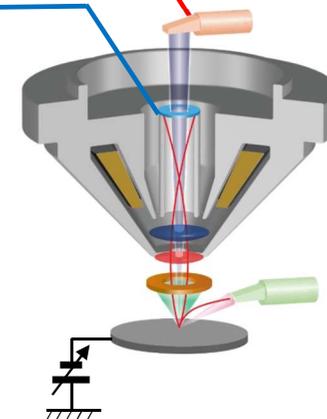
基材: 黒鉛

UED

UHD 観察像 (凹凸情報)



UHD



BDモードによる低加速観察とUHDおよびUEDによる信号選別の組み合わせは、コントラストによるバインダーの分布把握や形態観察を行うのに適しています。

SEMによる分析
- ウィンドウレスEDS Gather-X, SXES -



リチウムイオン二次電池バルク材料のLi分析

		Windowless EDS	SXES	AES	XPS
分光対象		X線	X線 (軟X線領域)	オージェ電子	光電子
エネルギー分解能		約130 eV	約0.3 eV (Al L フェルミ エッジ)	約0.35 eV (Al L)	約1 eV
分析範囲 (像分解能)		◎	○	◎	△
Li検出 (状態分析)	金属	○	○	○	○
	化合物	△ (合金・硫化物 など)	△ (合金・硫化物 など)	○	◎
	酸化物	×	×	○	◎

エネルギー分散型 X 線分析装置

Energy Dispersive X-ray Spectrometer

Gather-X Windowless EDS

ドライ SD™
Gather-X
 Windowless EDS

JSM-IT800/Windowless EDS分析で
 新たな探求を。

※Gather-XはJSM-IT800シリーズに搭載可能です



使いやすさと
 安心操作

- EDSインテグレーション
- 安全系



全エネルギー帯の
 高感度分析

- 大立体角化
- ウィンドウレス化
- 高入射電圧分析

Gather-Xのもつ
 3つの特長



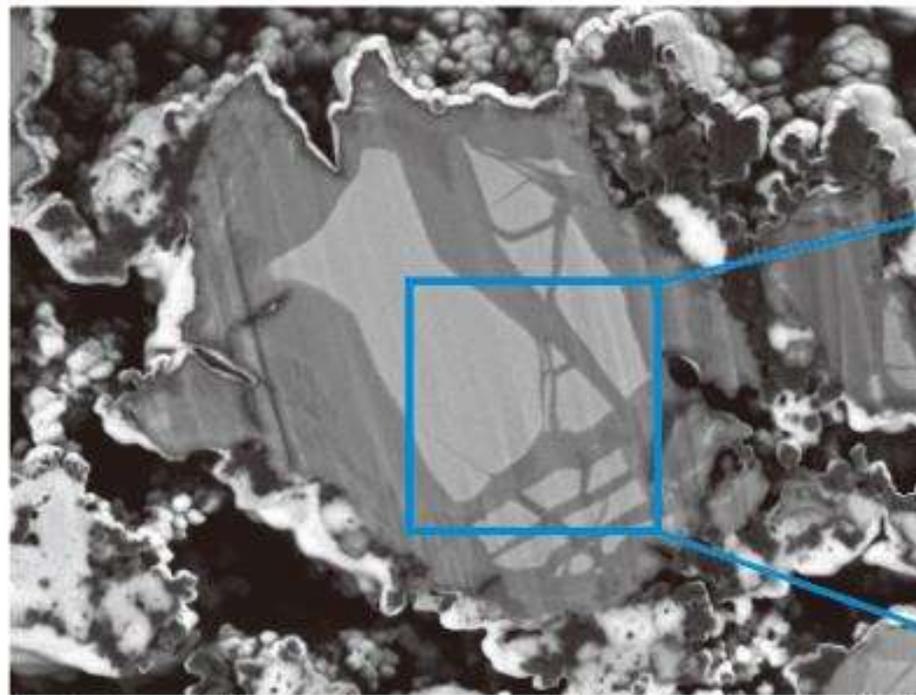
高空間分解能
 MAP

- 短WD/BDモード分析



Gather-Xによる全固体リチウムイオン二次電池負極材の分析

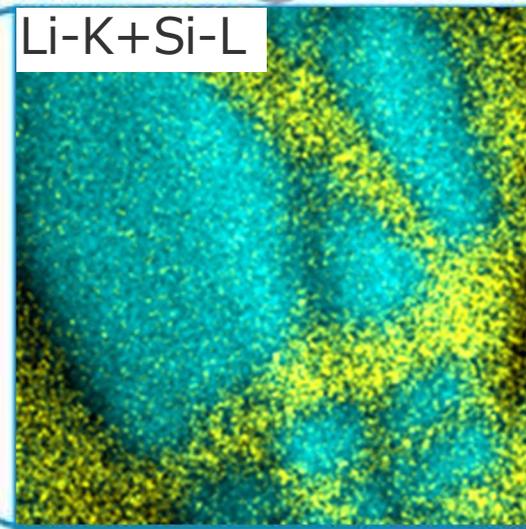
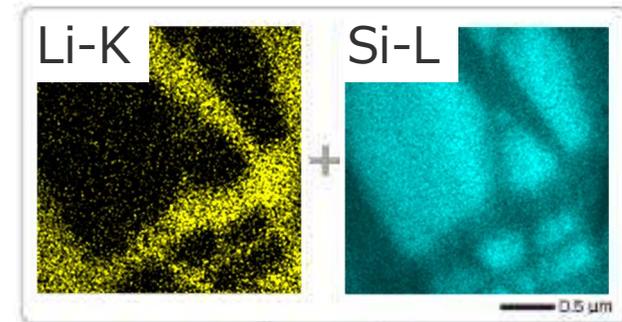
Windowless化により、1 keV以下のエネルギーの特性X線
検出感度が大幅に向上したほか、Li-Kなど100 eV以下の軟
X線領域も検出可能です。



3kV, 取得時間15分

500 nm

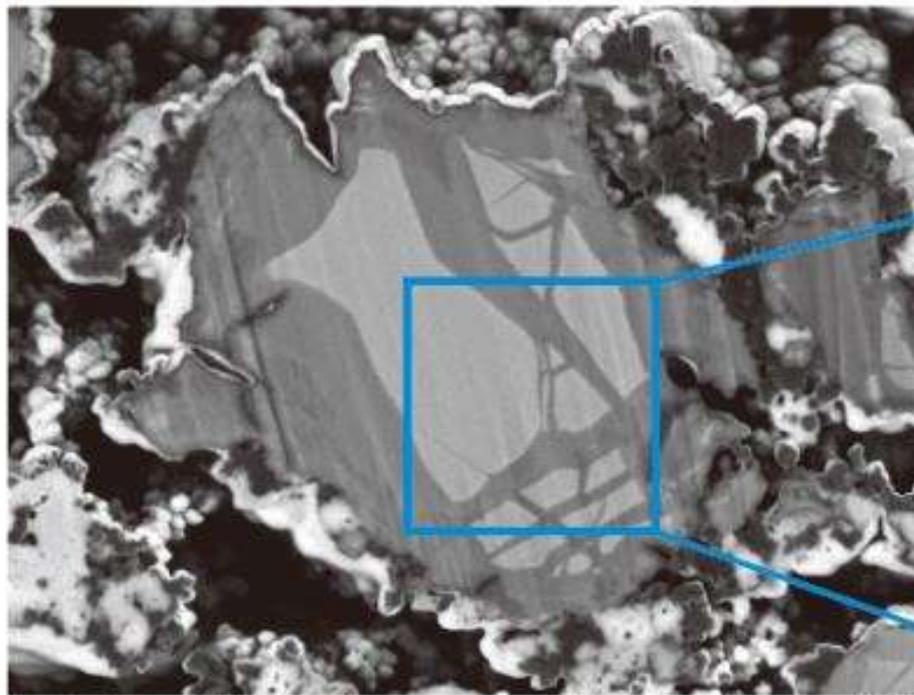
試料提供 : 豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系
教授 松田 厚範 先生



エネルギーの近接する2つのピーク(Li-K: 54 eV, Si-L: 90 eV)を分離してマッピングすることにより、シリコン負極内でのリチウムおよびシリコンの分布が明らかになりました。

Gather-Xによる全固体リチウムイオン二次電池負極材の分析

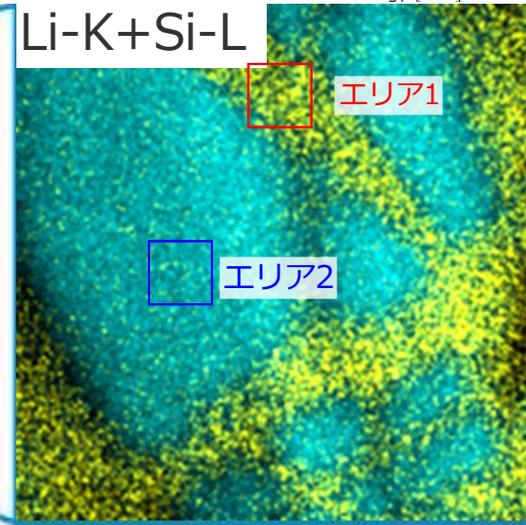
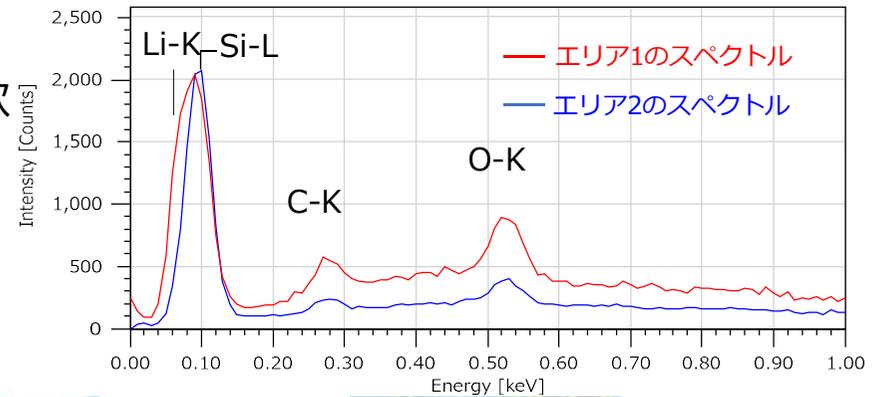
Windowless化により、1 keV以下のエネルギーの特性X線
検出感度が大幅に向上したほか、Li-Kなど100 eV以下の軟
X線領域も検出可能です。



3kV, 取得時間15分

500 nm

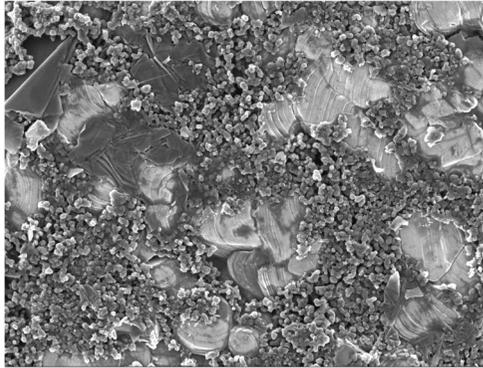
試料提供 : 豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系
教授 松田 厚範 先生



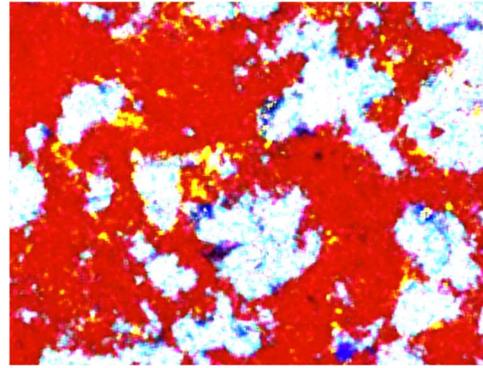
エネルギーの近接する2つのピーク(Li-K: 54 eV, Si-L: 90 eV)を分離してマッピングすることにより、シリコン負極内でのリチウムおよびシリコンの分布が明らかになりました。

Gather-Xによる液系リチウムイオン二次電池正極材の分析

反射電子像



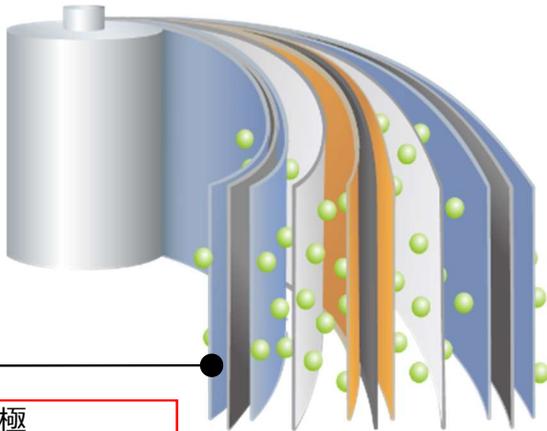
合成マップ



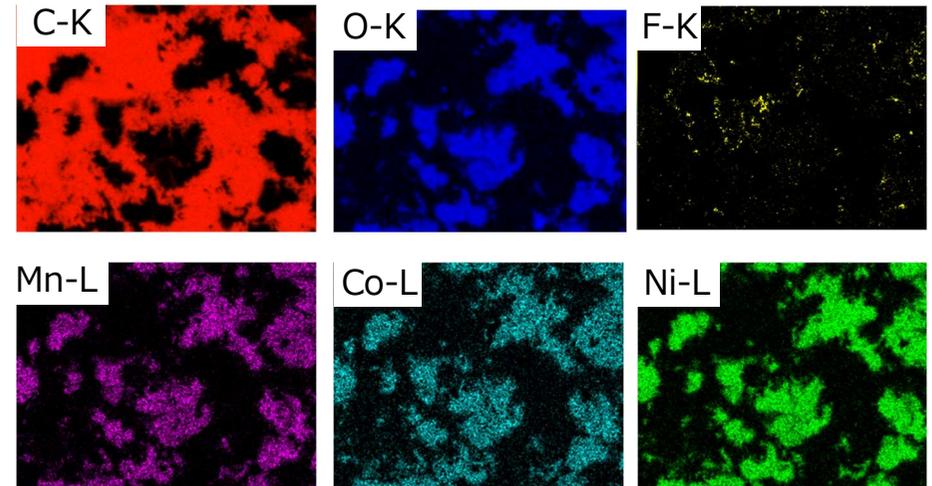
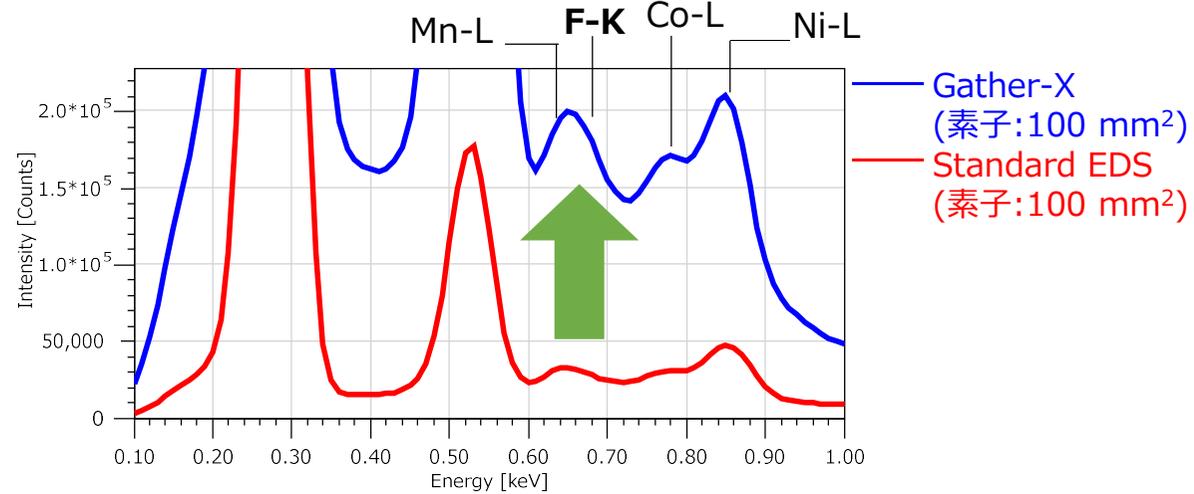
1 μm

■ C-K ■ O-K ■ F-K ■ Mn-L ■ Co-L ■ Ni-L

液系リチウムイオン二次電池



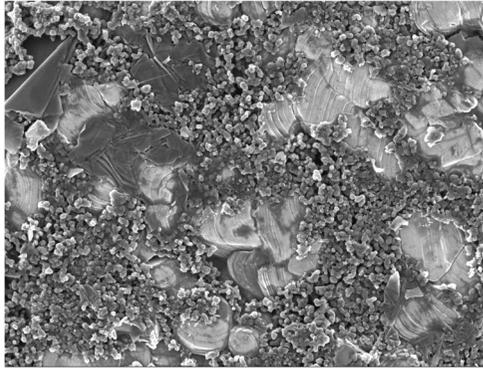
■ 正極
活物質
バインダー
導電助剤



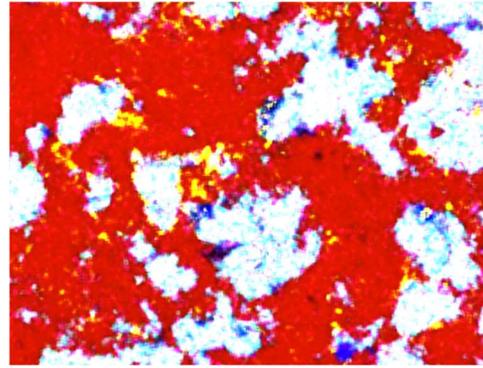
1.5kV(BD-5kV), 取得時間13分

Gather-Xによる液系リチウムイオン二次電池正極材の分析

反射電子像

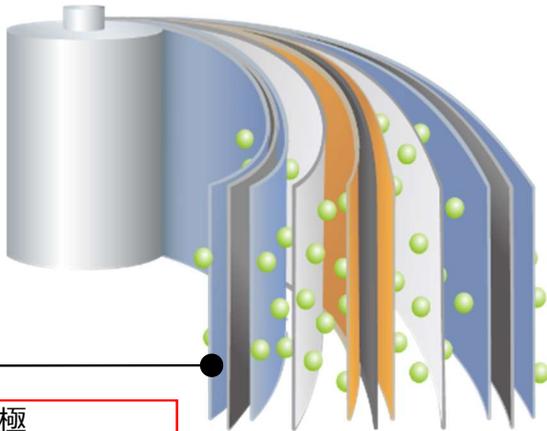


合成マップ



— 1 μm ■ C-K ■ O-K ■ F-K ■ Mn-L ■ Co-L ■ Ni-L

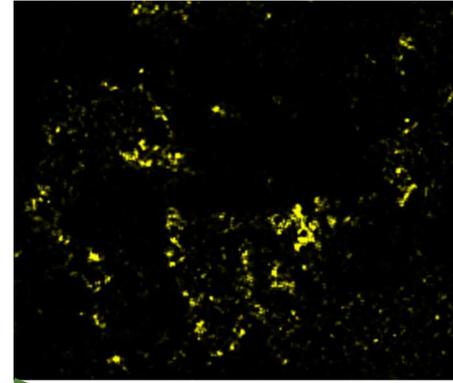
液系リチウムイオン二次電池



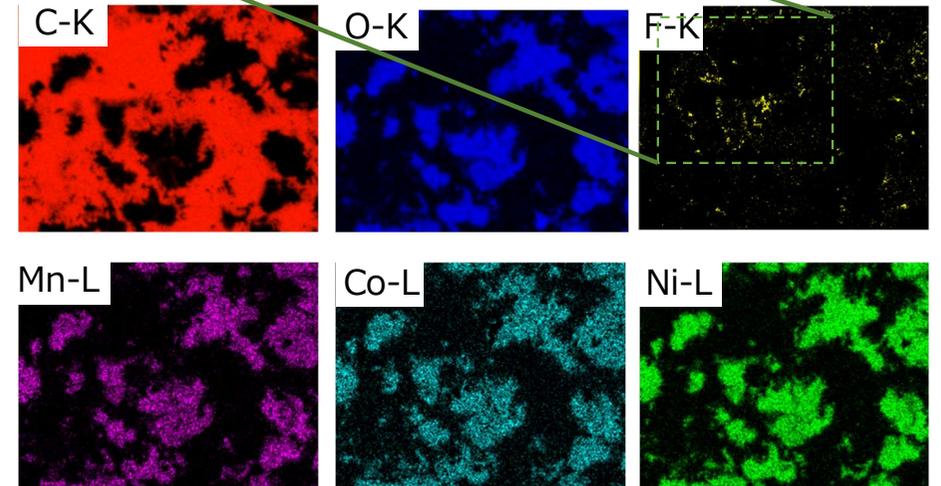
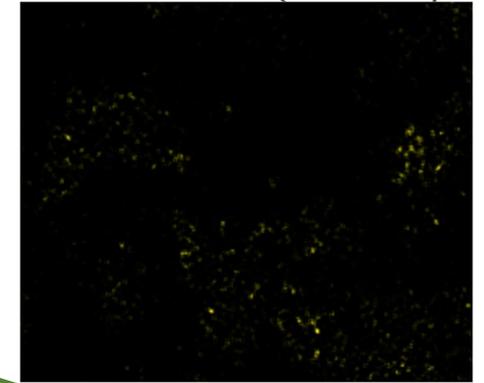
■ 正極
活物質
バインダー
導電助剤

Standard EDS (ドライSD™ 100 mm²)と比較して、X線カウント量が高いため、ピーク分離の精度も向上し、より明瞭・正確なフッ素の分布を取得できました。

Gather-X



Standard EDS (100mm²)



1.5kV(BD-5kV), 取得時間13分

電子線に弱い試料 マルチGather-Xでの分析事例

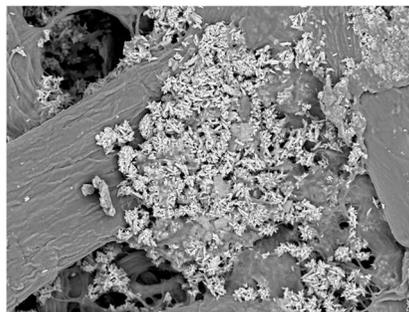
分析条件：入射電圧 6 kV, WD 8 mm, 取得時間 5 分
照射電流 **180 pA** (Gather-X 1本)
照射電流 **60 pA** (Gather-X 3本)
入力計数率10,000cps

無機物を含むセルロースをGather-X 1本でEDS分析した結果、分析後の試料表面に電子線ダメージが入っていることを確認しました。これに対し、Gather-X 3本にすることで1/3の照射電流量で同等のX線入力計数率が得られ、ダメージを抑えた分析が可能となりました。

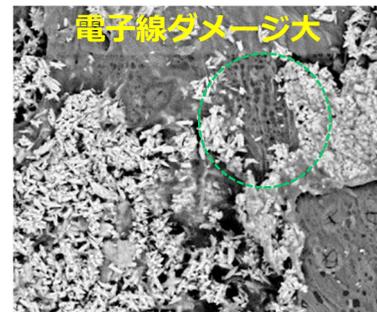
マルチGather-Xでの分析



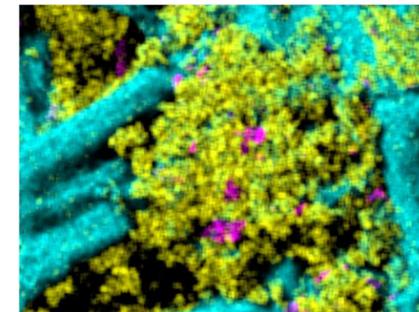
EDSマップ取得前



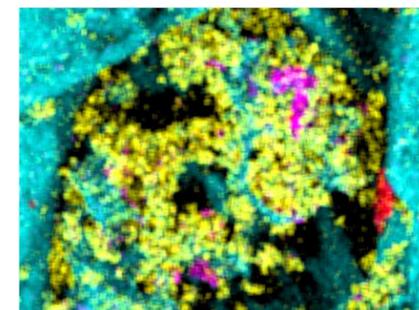
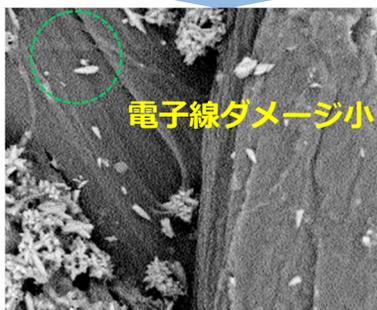
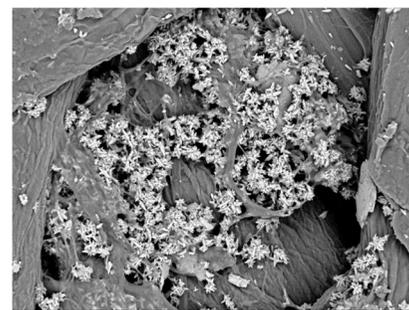
EDSマップ取得後



EDSマップ



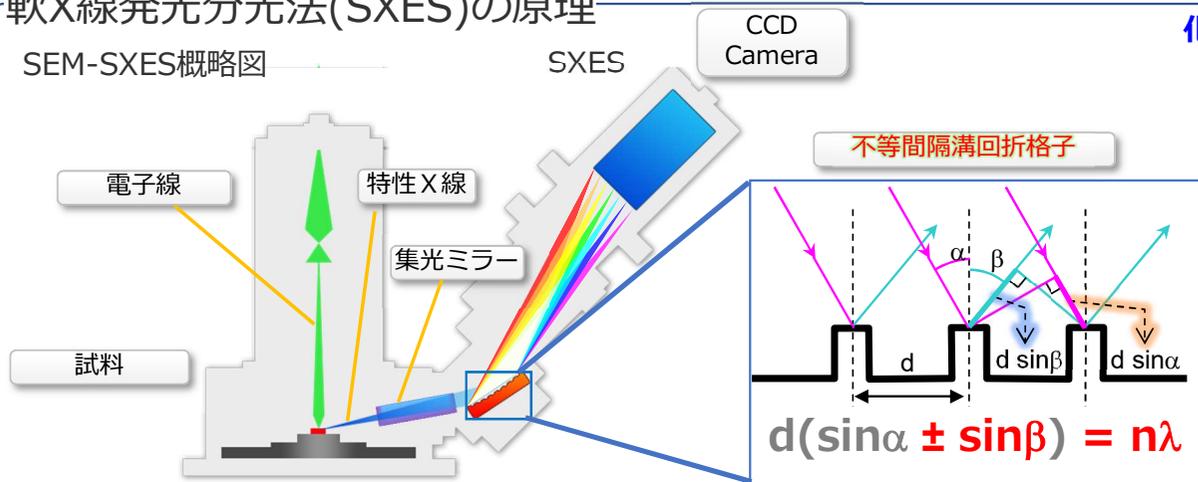
Gather-X 3本化



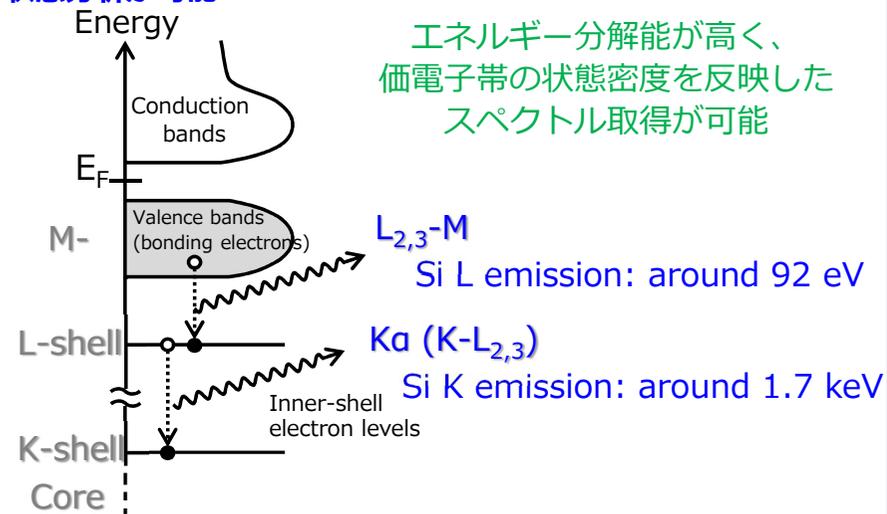
C-K Mg-K Al-K Ca-K

Solutions for Innovation JEOL

軟X線発光分光法(SXES)の原理



化学状態分析が可能

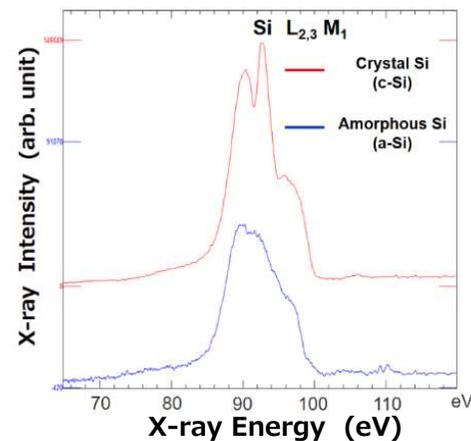
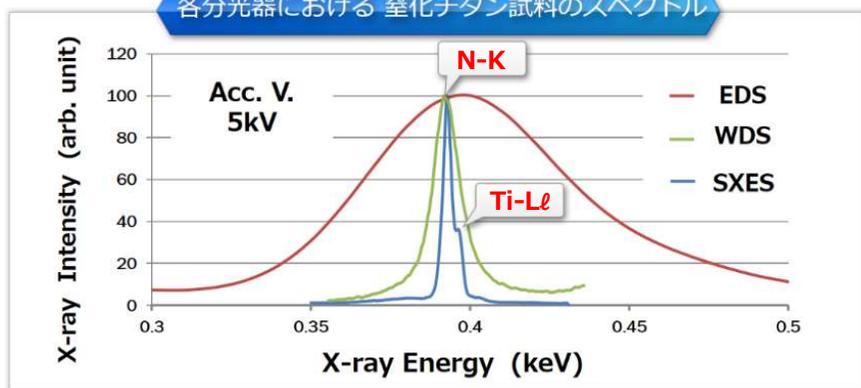


エネルギー分解能が高く、価電子帯の状態密度を反映したスペクトル取得が可能

高いエネルギー分解能&高いP/B (高感度検出)

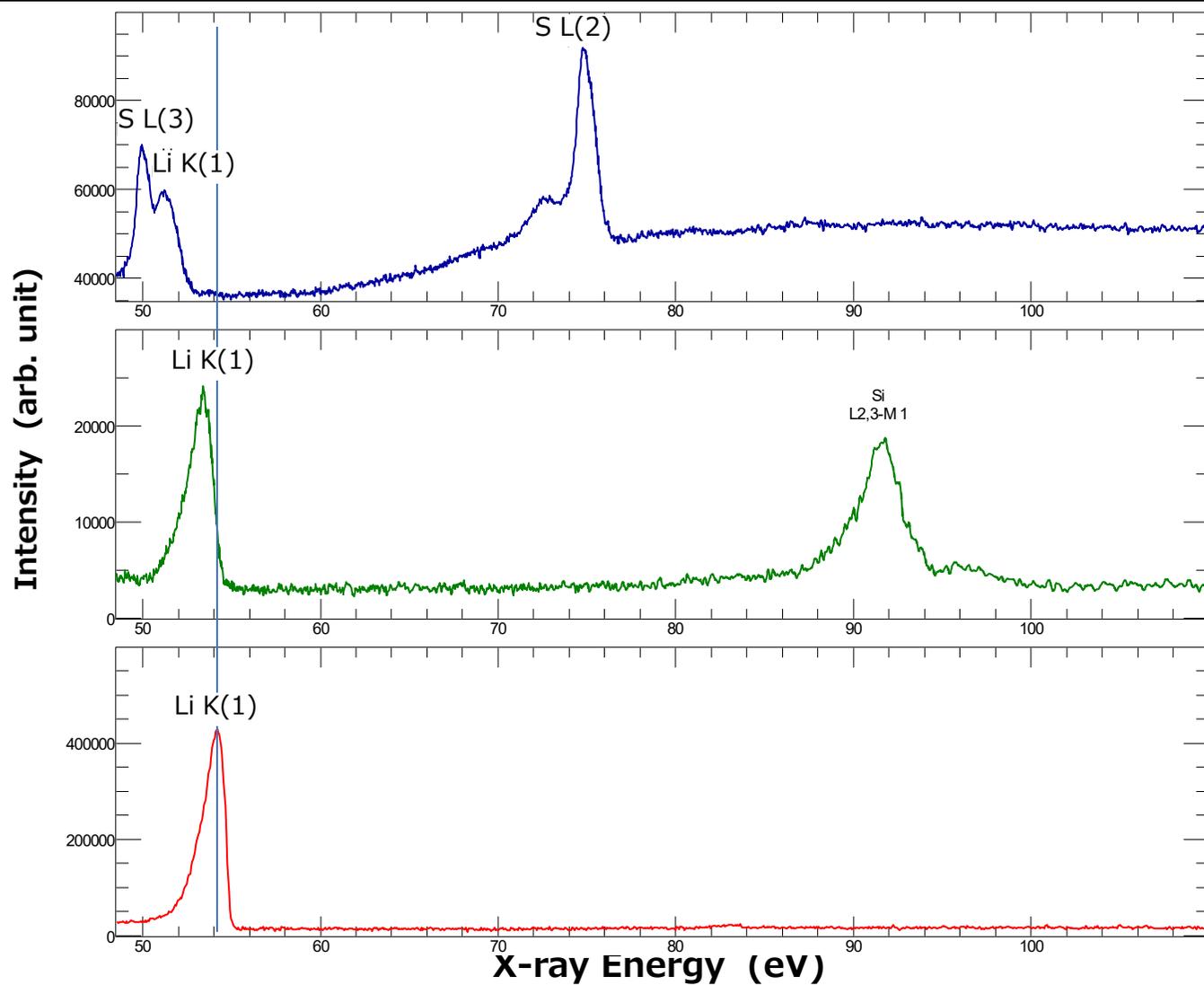
ピーク分離が可能かつP/Bが高く、高い信号強度を得られるバルク試料で分析可能

各分光器における窒化チタン試料のスペクトル



化学状態 (化合物, 結晶の違い) が発光スペクトル形状に反映される。

Liの化学状態分析事例 Li K発光の低エネルギー側へのピークシフトとスペクトル形状の違い



Li_2S (試薬)

Li-Si alloy
(充電状態のSi負極)

金属 Li

ウィンドウレスEDS Gather-XとSXESの強みと弱み

	SXES	Gather-X
ピーク分離 (エネルギー分解能)	高い	低い
検出エネルギー範囲	50~2300 eV (回折格子/機種による)	50 eV~20 keV
元素分析-微量検出 (Bの場合)	100 ppm	5000 ppm程度
元素分析-簡易定量機能	なし	有
化学状態分析	可能	不可
スペクトル測定時間	長い	短い
マッピング(分解能)	~サブミクロン	~数10 nm
マッピング(測定時間)	長い	短い
試料ダメージ (照射電流量の影響)	大きい	小さい



Gather-X : 多元素の検出とマッピングに特長がある。測定時間が短い。

SXES : 高いエネルギー分解能を利用したピーク分離や化学状態分析に特長がある。

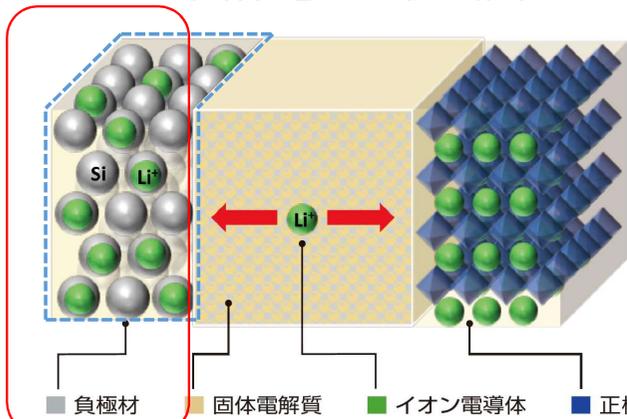


それぞれの特長は相互補完の関係にあり、うまく連携させることで両検出器を活かした分析手法とできる。
短時間で測定できるGather-Xをスクリーニングに、測定時間は長いが詳細分析が可能なSXESを最終判定に用いる。

全固体リチウムイオン二次電池 Si負極層の分析事例

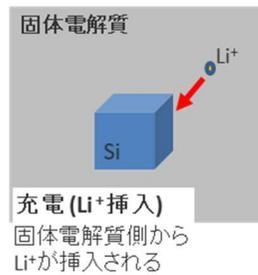
サンプル提供
豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系
教授 松田 厚範 先生

全固体電池の模式図

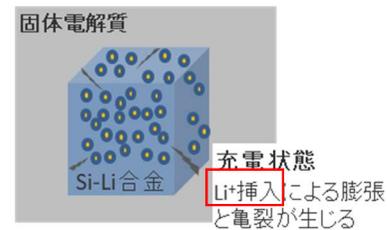


シリコン(Si)の理論容量
およそ4,200 mAh/g

炭素系の10倍以上
の理論容量を持つ



問題点:
充放電に伴うSiの構造変化
が大きく、容量低下しや
すい



分析フロー

前処理

(大気非曝露冷却CP)



SEM観察 (JSM-IT800)

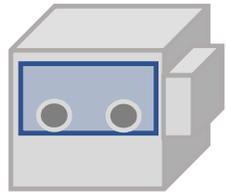


EDS分析 (Gather-X)



SXES分析 (SXES-LR)

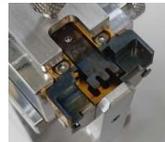
試料加工手順（非曝露雰囲気下）



グローブボックス



試料切断



試料セット



Ar封入

グローブボックス内で試料セット



トランスファーベッセルで搬送



CCP

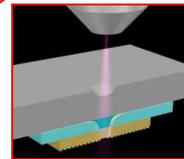


位置調整



真空排気

排気完了
↓
キャップ開放



断面加工

Arガス
充填



封入

Arガス雰囲気下で加工位置調整、真空雰囲気下で断面加工



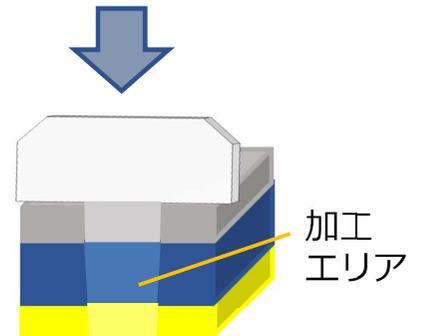
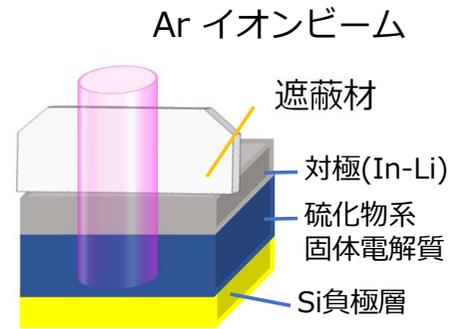
Arガス雰囲気下で
SEMへ搬送



SEM-SXES

真空排気
↓
キャップ開放

トランスファーベッセルを介し、大気との反応を極力抑えてCPへ試料搬送。断面加工後は再びAr封入し、トランスファーベッセルで直接SEMへ試料搬送。

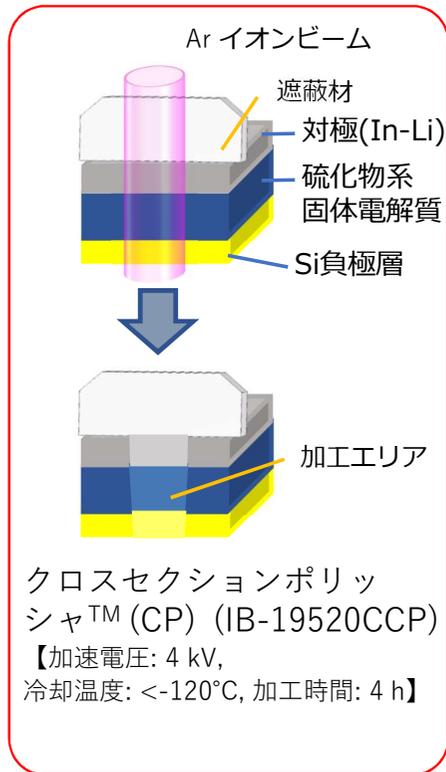


クロスセクションポリリッシャ™ (CP) (JEOL, IB-19520CCP)
試料冷却を行いながら断面加工が可能

全固体リチウムイオン二次電池 Si負極層の分析事例 CP試料作製

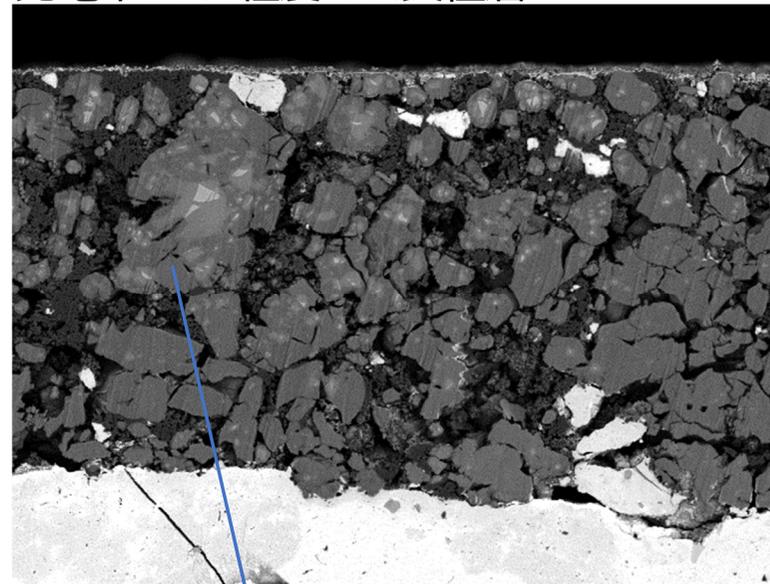


CPによる断面作製



3 kV 反射電子像

充電率80%程度のSi負極層



Si負極層
(Si粒子、
導電助剤、
固体電解質
の混合)

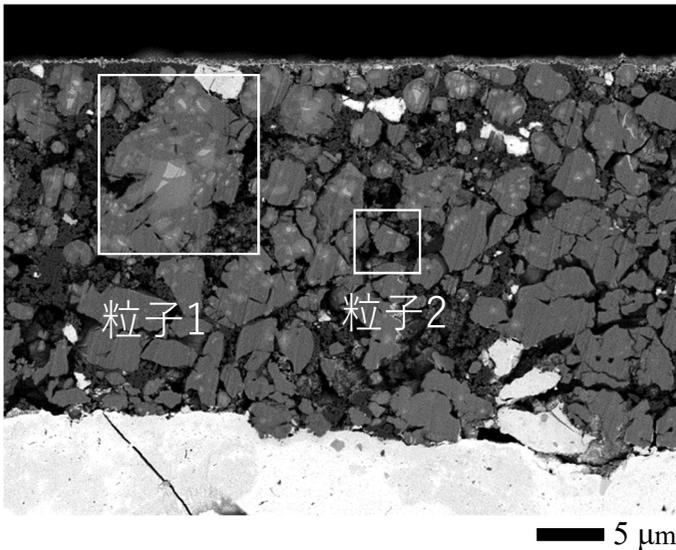
硫化物系
固体電解質

Si粒子

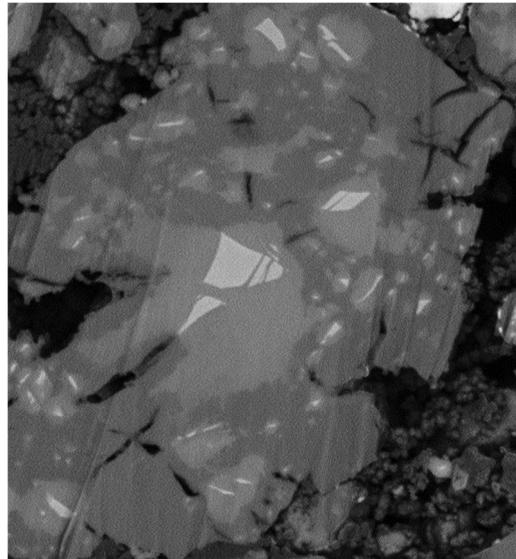
5 μm

全固体リチウムイオン二次電池 Si負極層の分析事例 SEM観察

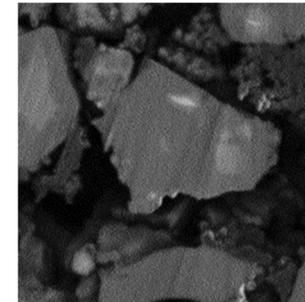
反射電子像 3 kV



粒子1



粒子2



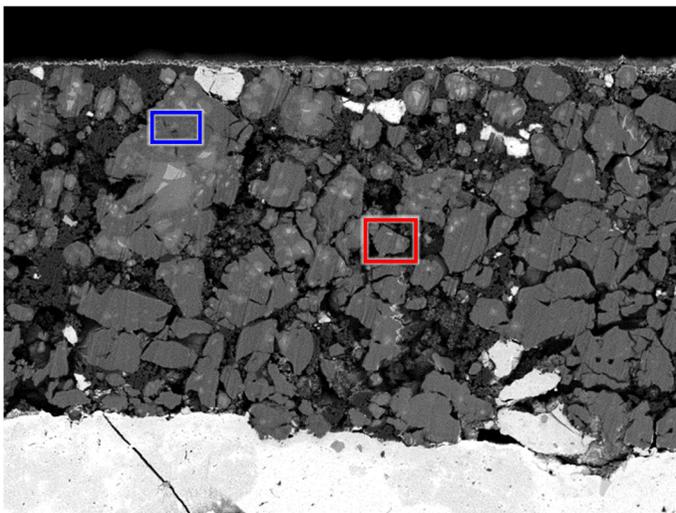
初期状態ではSi結晶(粒子)にLiが吸蔵(=充電)されていくと Li_xSi となる。
このため結晶Siに比べて反射電子像コントラストは弱くなり暗くなる。
暗い粒子(粒子内の箇所)は充電状態が進んでいると判断できる。

粒子内のコントラスト差は判別しやすいが、粒子間は比較が困難。

全固体リチウムイオン二次電池 Si負極層の分析事例 EDS分析

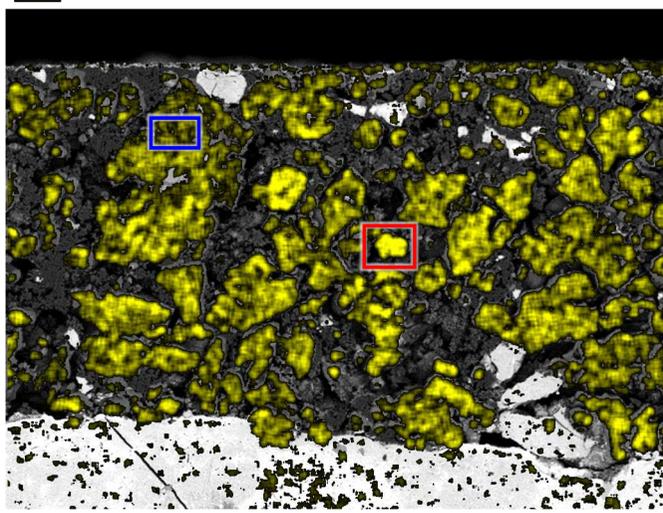
Gather-XによるEDS MAP(波形分離)

反射電子像 3 kV



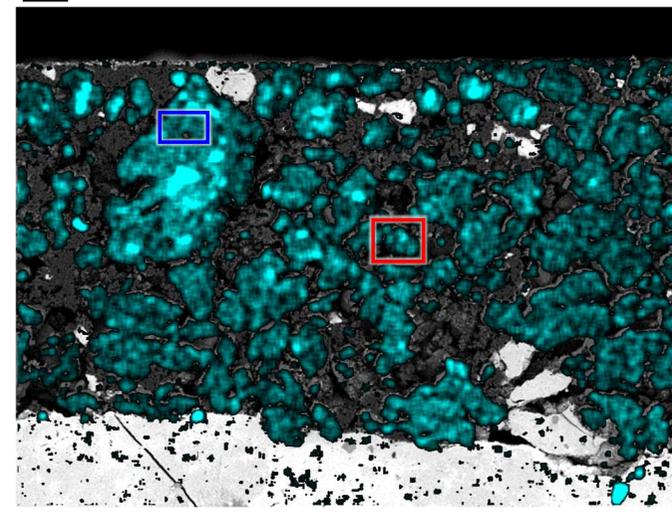
5 μm

Li K



5 μm

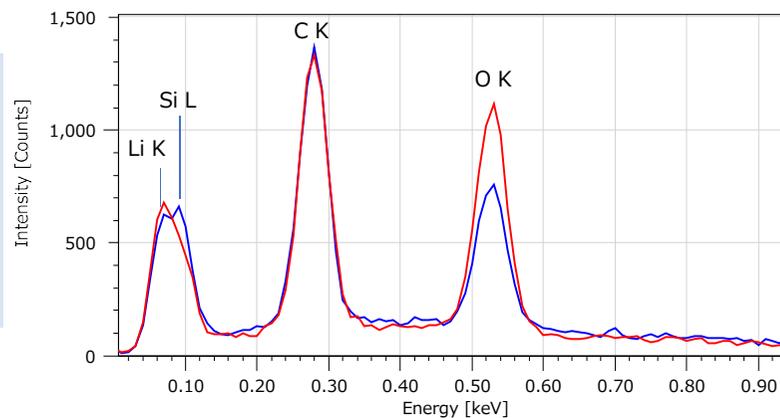
Si L



5 μm

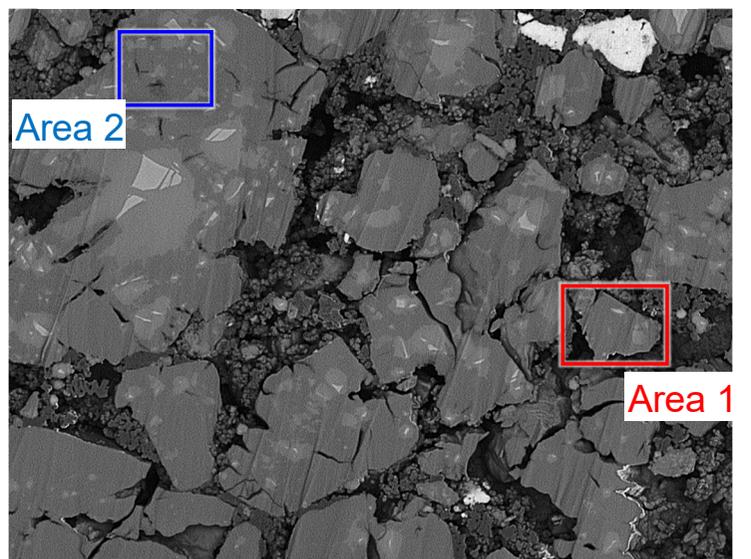
反射電子像において、粒子間のコントラストが比較しにくいものも、EDS元素マップではLi強度およびSi強度で差別化でき、充電状態の差が可視化できる。

注意) 電子線照射によるLi析出の可能性もある。

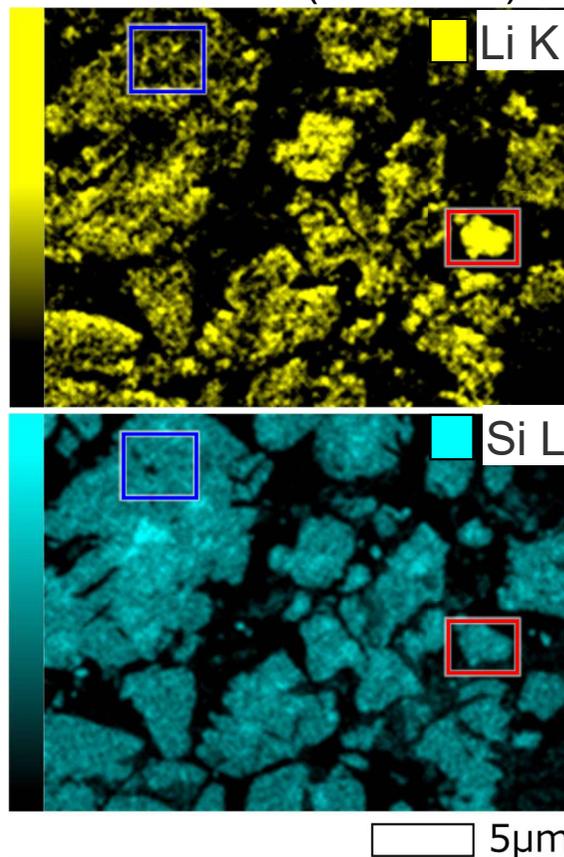


全固体リチウムイオン二次電池 Si負極層の分析事例 EDS-SXES分析

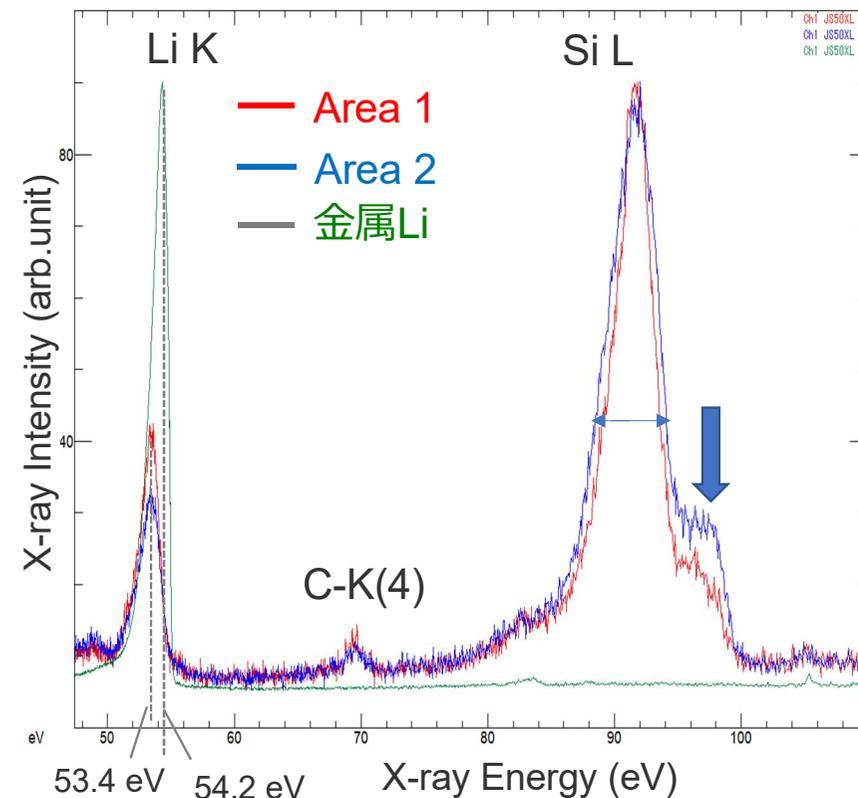
反射電子像



EDSマップ(波形分離)



SXESスペクトル

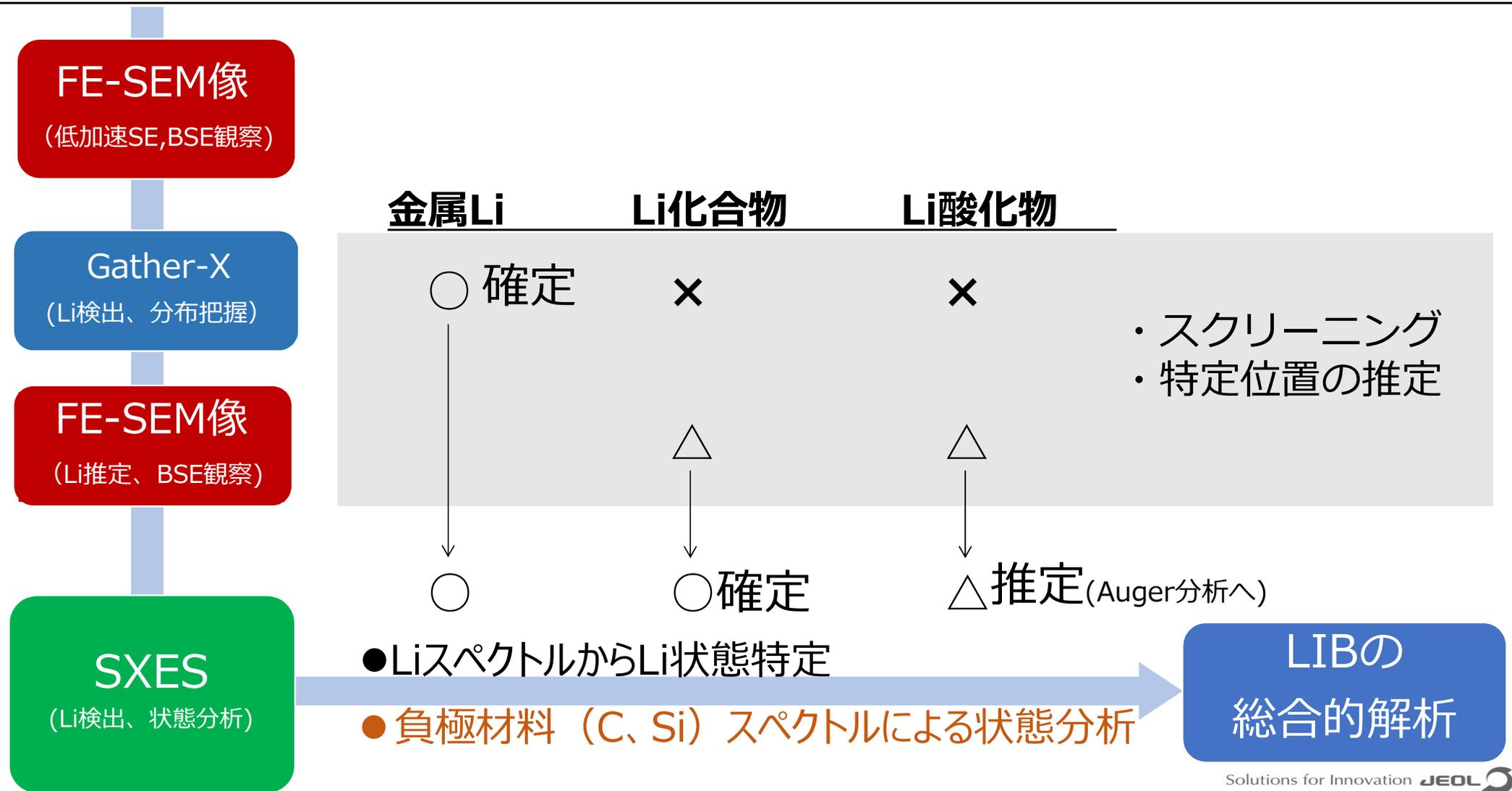


加速電圧 : 3 kV

分析機器	照射電流 (nA)	測定時間 (min)
EDS(map)	2	20
SXES(spectra)	20	5

EDS元素マップにおいてLi強度が異なる粒子(箇所)についてSXESで分析を行うと、ともにLi K発光スペクトル形状およびピーク位置(≒53.4 eV)は金属Li(≒54 eV)と異なることが分かり、粒子間でLi Kの強度が異なることが分かる。また、Si L発光スペクトル形状もそれぞれの粒子(箇所)で異なっており、化学状態が異なる = 充電により合金化が進んでいる粒子があることが分かる。

SEM-Gather-X-SXESを用いた電池解析：LIB(負極、固体電解質など)



SEMによる分析 - Raman-



特長 1

同じ領域のSEM観察、EDS分析、Raman分析が可能。

特長 2

機能

SEM-EDS

Raman

観察

高空間分解能SEM像

光学像

分析

元素分析



化合物形態（酸化物、高分子）

結晶化度

配向性

応力・歪み

特長 3

真空雰囲気での測定（非曝露環境）

SEM-EDS-Ramanを相関させ、相互補完した材料解析を実現

➤ **SEM** : JSM-IT800シリーズ

➤ **Raman** : inLux (Renishaw社製)

RISE (Oxford Instruments plc社製)

Raman
inLuX



Raman
RISE



	inLux (Renishaw)	RISE (Oxford)
励起レーザー波長	532 nm, 785 nm	532nm, 785 nm
グレーティング	2400 line mm ⁻¹ , 1200 line mm ⁻¹	1800 line mm ⁻¹ , 600 line mm ⁻¹
空間分解能 (横向)	<500 nm	<400 nm
波数分解能	532 nm : 1.5 cm ⁻¹ @2400 line mm ⁻¹ 785 nm : 1.0 cm ⁻¹ @1200 line mm ⁻¹	532 nm : 1.0 cm ⁻¹ @1800 line mm ⁻¹ , 785 nm : 1.0 cm ⁻¹ @1800 line mm ⁻¹ ,

Renishaw inLux Probe移動式

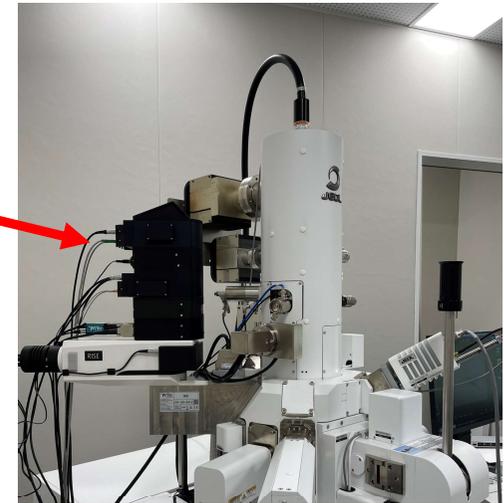
Raman
inLuX



ProbeをSEMの対物レンズの真下に挿入できるため、試料ステージを移動する必要はなし。同軸上でSEM観察とRaman測定が可能。

OXFORD(WITec) RISE ステージ移動式

Raman
RISE



試料ステージをRamanの対物レンズの真下までに移動。Ramanの対物レンズはスキャニング機構を搭載。

SEM-Ramanによる分析事例 Oxford(WITec) RISE

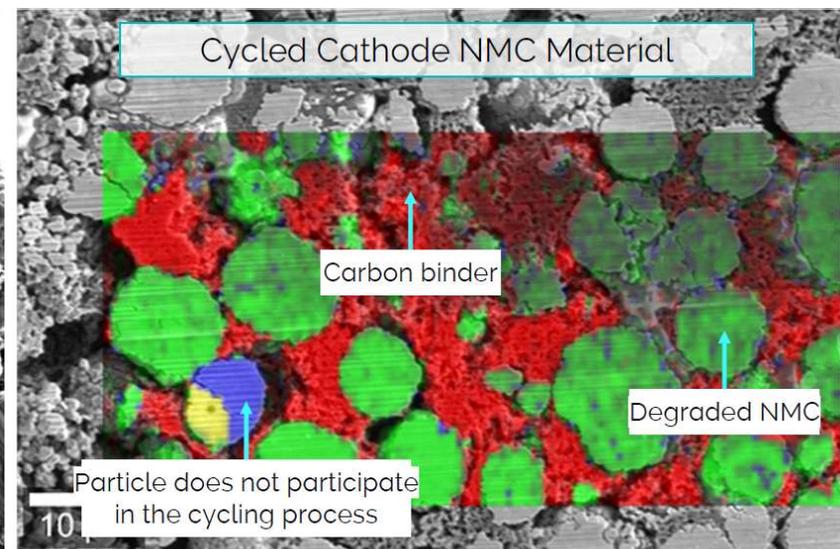
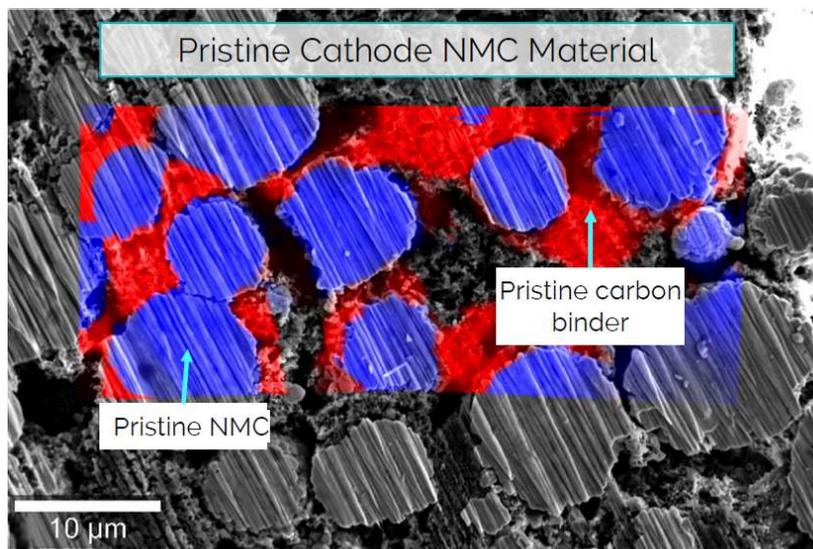
液系リチウムイオン二次電池正極活物質 (NMC) 充放電サイクル前後の劣化評価

Oxford社より御提供

RISE investigation on LIB cathodes



初期状態（サイクル前）ではNMC粒子間での状態の違いは確認されず、一様であることが分かる。400サイクル後では充放電に伴いNMC各粒子が劣化していることが分かる。また劣化が見られない粒子も存在しており、導電経路の問題など充放電プロセスに寄与しない状況であることが示唆される。SEM観察像との組み合わせにより、各分布の可視化がより詳細に行えていることが分かる。

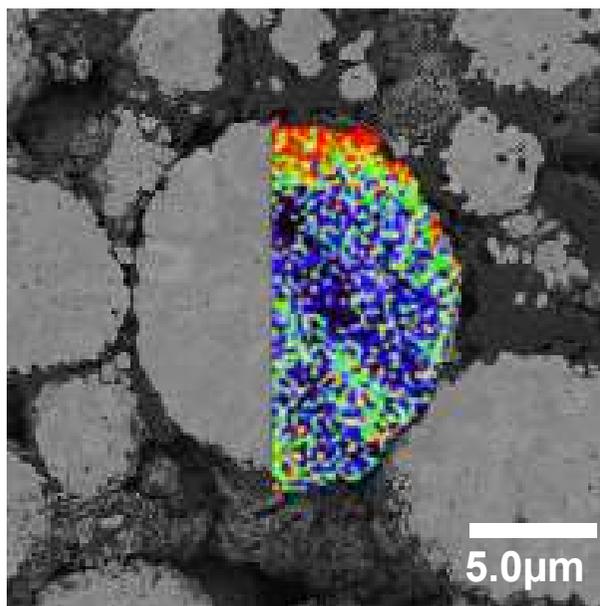


Cycling induces chemical degradation observed in changes in the Raman spectra if material participates in the process

SEM-Ramanによる分析事例 Renishaw inLux

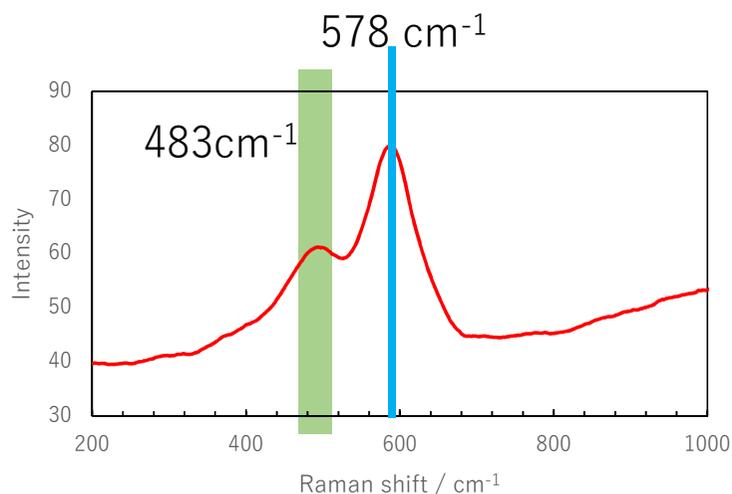
液系リチウムイオン二次電池正極活物質（NMC）粒子の評価

NMCの結晶性イメージング



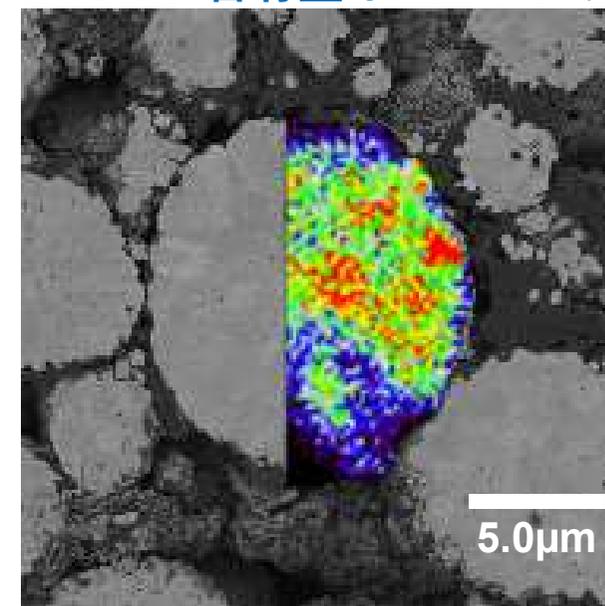
High  Low
Crystallinity

Raman spectrum



Excitation wavelength : 532 nm,
Grating : 2400 line mm⁻¹
Raman system : inLux

NMCのLi含有量イメージング



Low  High
Li content

Li含有量が高い領域と結晶化度が高い領域が一致しており、この領域では正極材料として機能する状態にあることが示唆される。

試料変質やダメージの低減
-冷却ステージ-

電池材料分析時に起こりうる問題

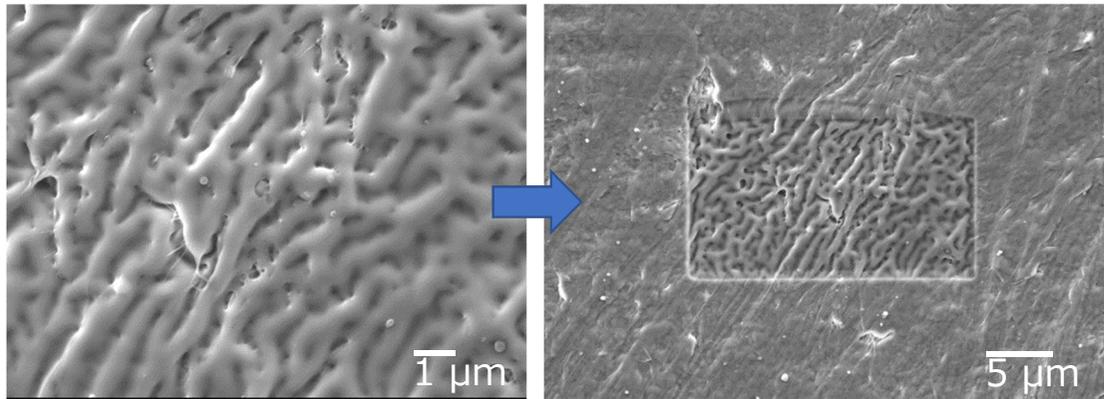
電子線照射による試料の変化

試料：PTFE(Ptコート1.5 nm) 加速電圧:3 kV

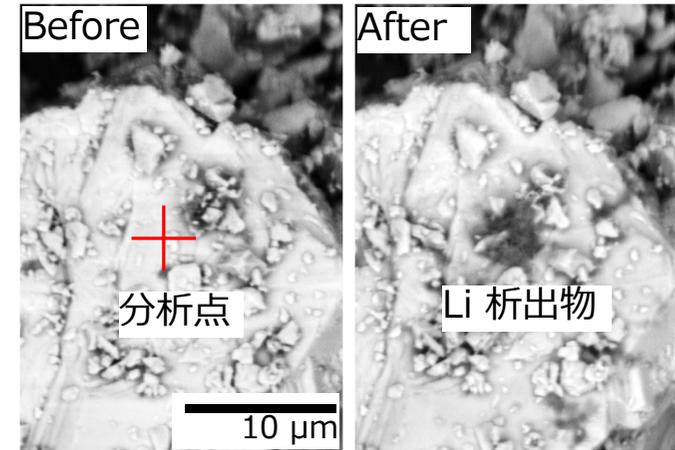
試料：硫化リチウム(Li₂S)粉末 加速電圧:5 kV

X10,000

X3,000



二次電子像



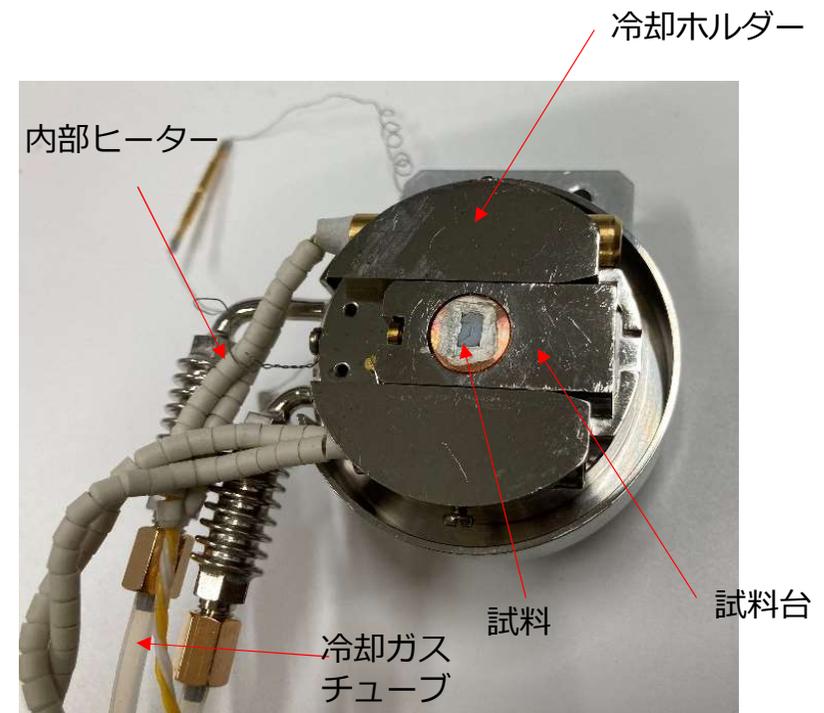
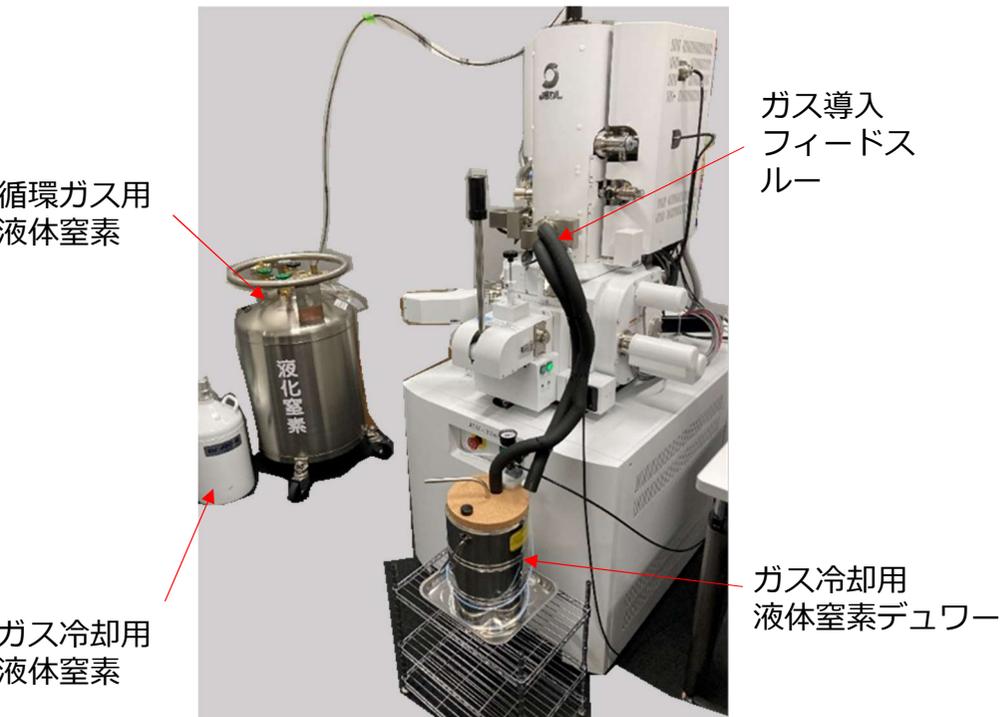
反射電子像

高倍率の観察中に**試料変形**

分析中に**析出物が発生**

高分子や、電池材料などでは、電子線照射による形状変化がおきやすい

JSM-IT800への冷却ステージ（Gatan社製 液体窒素冷却ステージC1003 動作温度-185℃～400℃）装着



試料冷却により電子線照射による試料の状態変化が軽減できる。
試料冷却を行いながら測定が行えるため、試料の温度変化に対するその場(In-situ)観察分析が行える。

特長

- **ドロアウトによる容易なステージ取付**
- **冷却ステージ対応の専用試料交換室**
- **豊富なアタッチメントによる分析**



ガス導入
フィードス
ルー

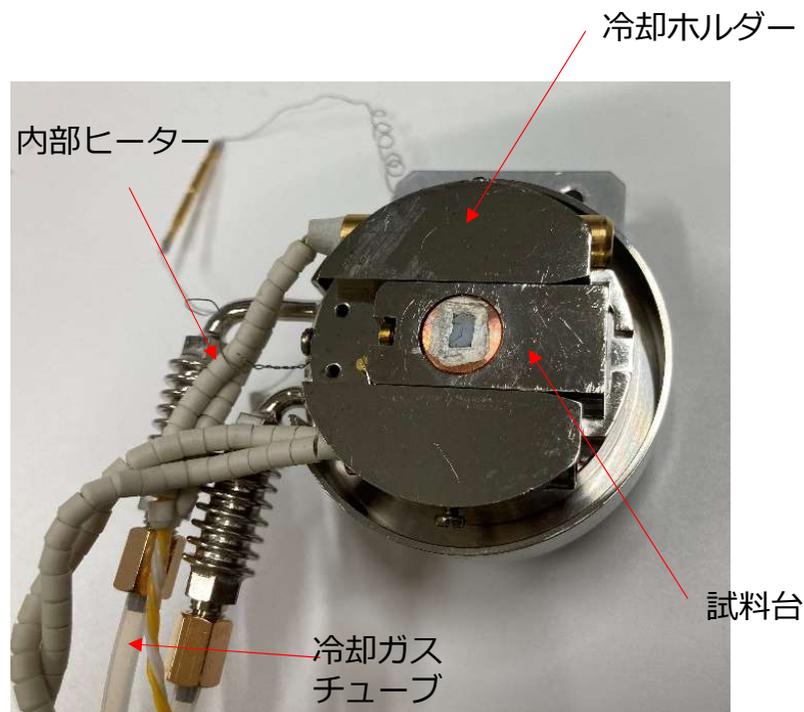
ガス冷却用
液体窒素デューワー

循環ガス用
液体窒素

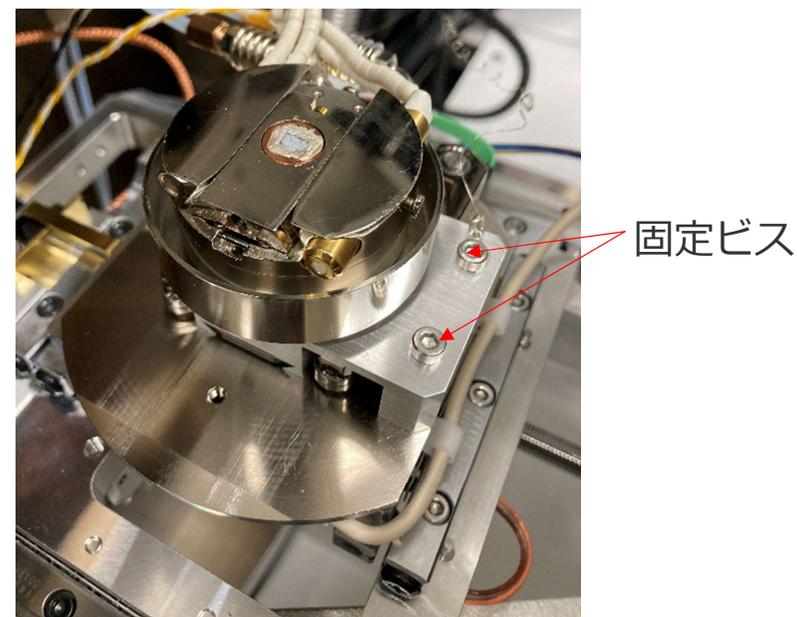
ガス冷却用
液体窒素

JSM-IT800<HL>
+ C1003冷却ステージ

・ ドローアウトによる容易なステージ取付



ドローアウトシステムにより、冷却ステージの容易な取り外しが可能。
装置を冷却ステージ専用機化せず、汎用性高く使用可能です。



JSM-IT800標準ステージへ
冷却ステージホルダーをそのまま取付可能。

・冷却ステージ対応試料交換室

標準タイプ

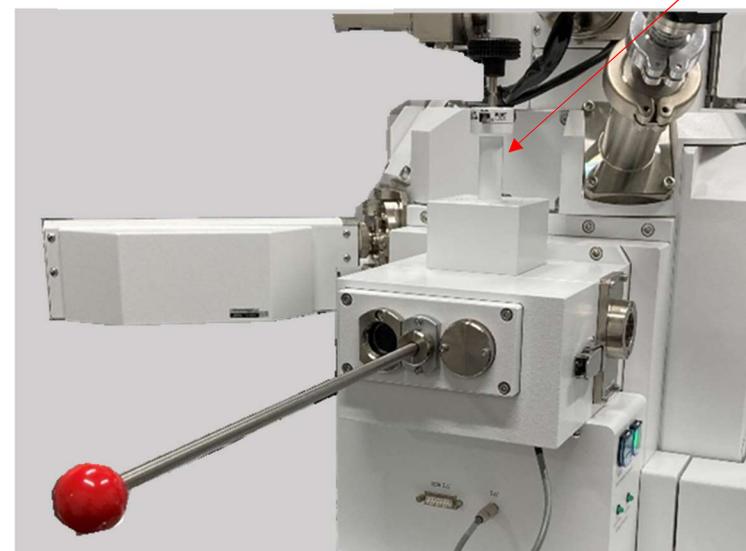
試料交換時



高分子などの大気で安定的な試料

非曝露タイプ

トランスファーベッセル用オープナー



大気反応しやすい試料（電池材料など）

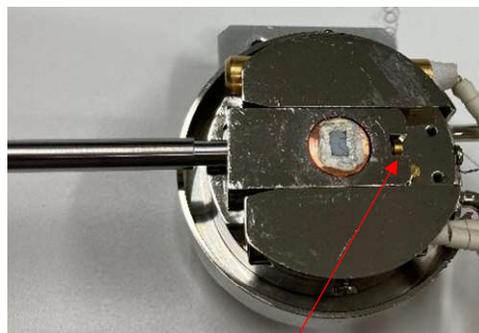
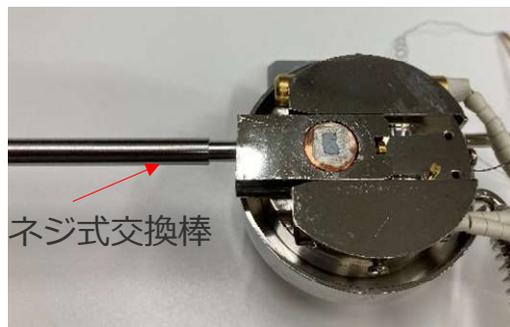
試料交換手順

標準タイプ

非曝露タイプ

①冷却ステージへ挿入

②最挿入位置



③交換棒の離脱



トランスファーベッセル

非曝露タイプ



交換棒のセット

冷却ステージ対応試料交換室の脱着

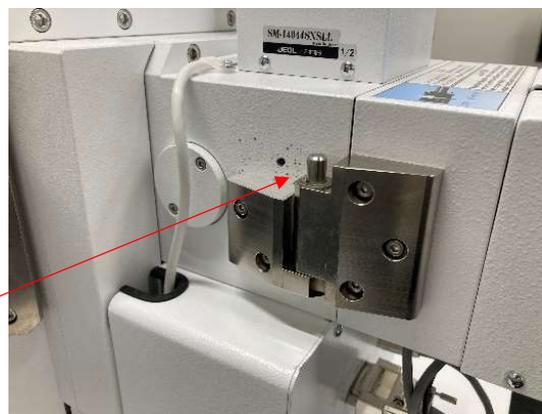
標準タイプ

非曝露タイプ

①試料交換室固定ネジおよび接続ケーブルの取り外し

②通常交換室の取り外し

④専用交換室の取り付け、
ケーブル接続

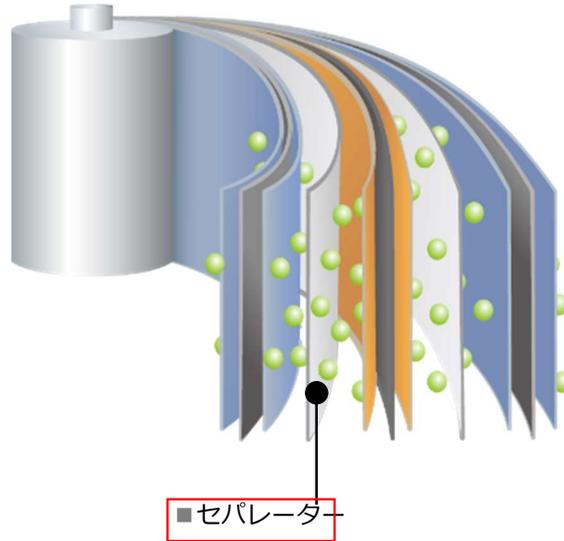


固定ネジを外す

通常ステージ用試料交換室との付け替えが容易に行えるよう、
設計されています。

冷却ステージの観察応用例

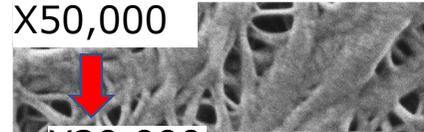
液系リチウムイオン二次電池



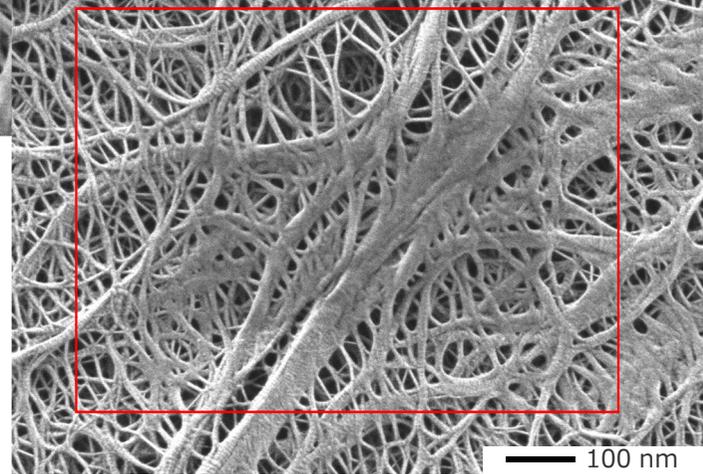
セパレーター (ポリオレフィン),
0.8 kV, SED, Ptコート

室温

X50,000



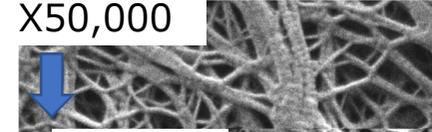
X20,000



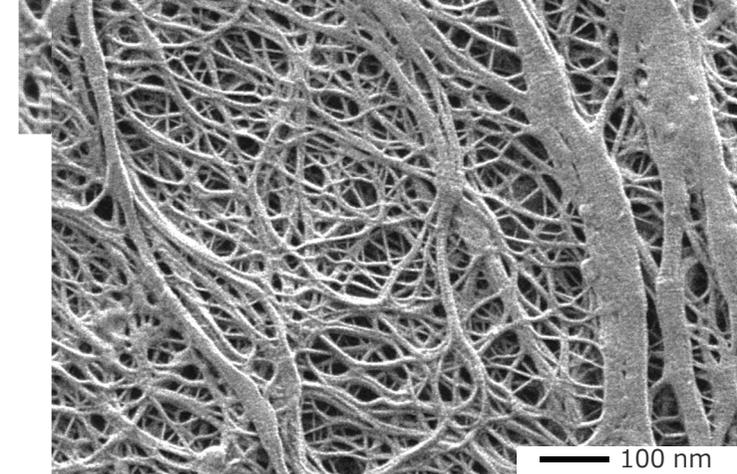
高倍率観察時に試料の変形が起きている

-100℃ 冷却

X50,000



X20,000



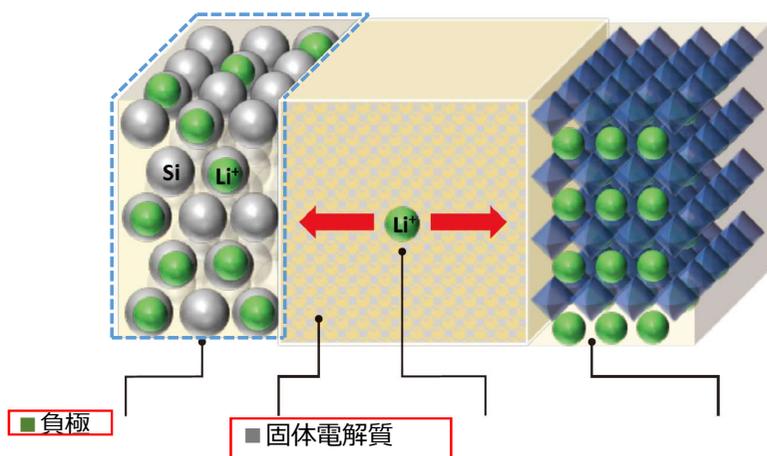
試料変形は起きない

試料冷却を行う事で電子線照射時の試料変形を軽減可能。

冷却ステージの分析応用例 (SXES)

サンプル提供
豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系
教授 松田 厚範 先生

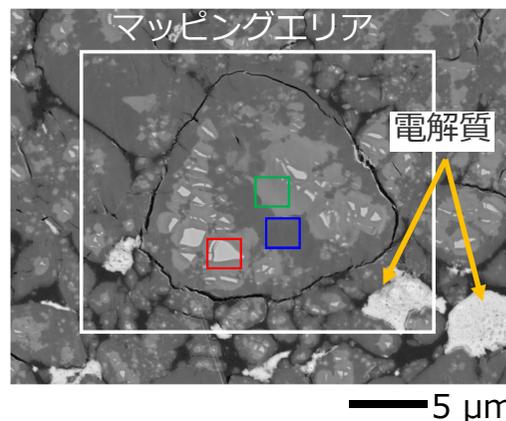
全固体電池



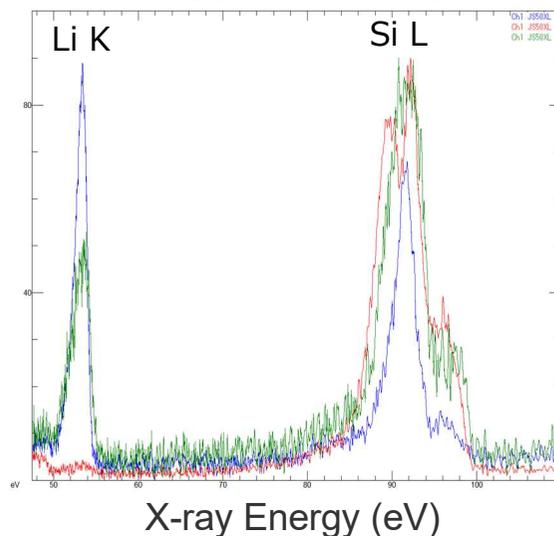
室温での分析では、特に固体電解質部分の変化が大きく、分析中に試料が損傷・劣化してしまう。一部をトリミングして解析する必要がある。

一方で、試料冷却時では試料を損傷・劣化させることなくマッピングが行える。粒内のLi強度分布から充電状態の違い、スペクトル抽出によりSiの化学状態の違いが確認できた。

反射電子像

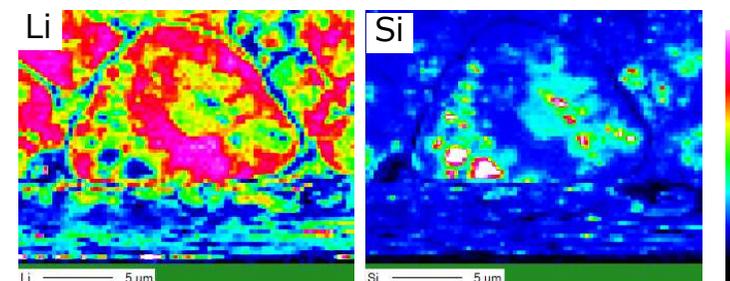


マップから抽出したスペクトル

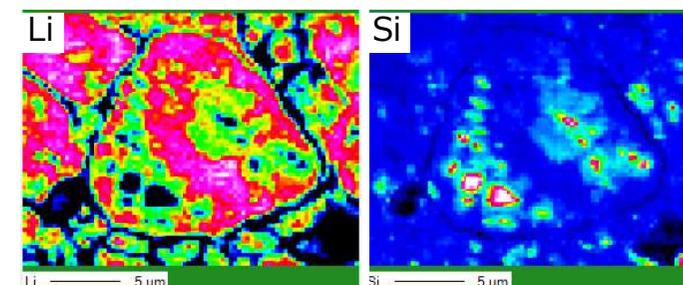


SXES元素マップ

室温



-120°C 冷却



全固体電池中Si負極(SOC50%)
クロスセクションポリリッチャ™ (CP)
(IB-19520CCP) による断面作製

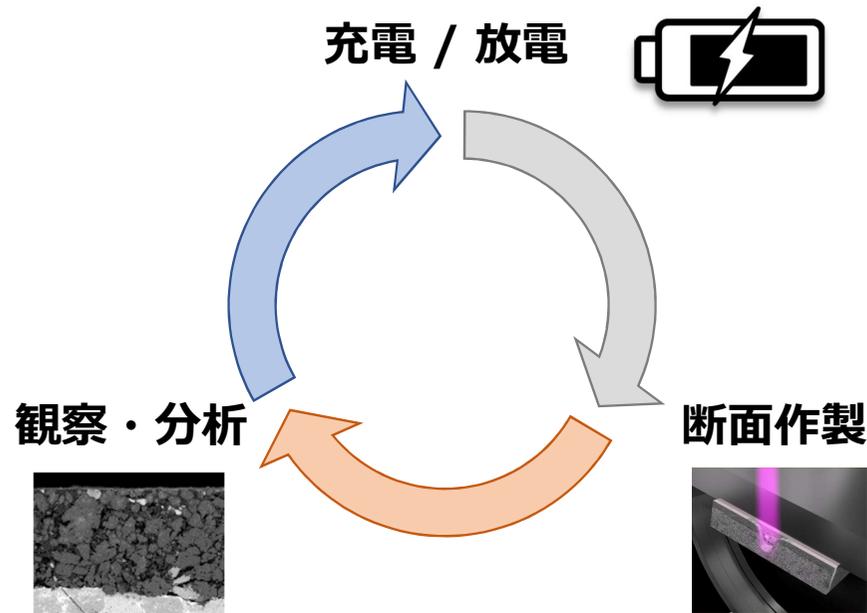
分析条件 : 5 kV, 50nA, -120°C冷却
取得時間 : 2 h
SXES : SS-9400SXES

リアルタイムでの挙動解析
-*In-situ* 充放電観察分析システム



Ex-SituでのSEM観察・分析における課題

Ex-situ の場合



充電/放電毎に断面作製、試料の乗せ換え

- ・ 試料の個体差
- ・ 試料の状態変化や破損リスク
- ・ 断面作製の手間

- ・ ある充電状態（率）における負極層内Si粒子の構造の違いのみを把握。
- ・ 特定のSiの構造変化を追いかけることができない
- ・ 試料個体差は考慮できない。

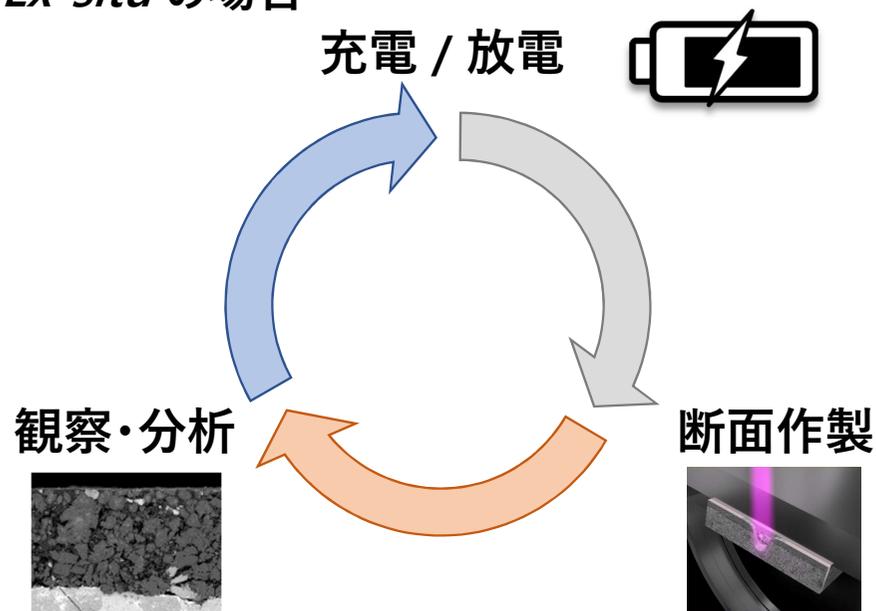


Si負極層（Si粒子）に対し、
SEM内での充放電を行い、**充放電による連続的な構造変化の解析**を行うことが必要

In-SituでのSEM観察・分析のメリット

◆ 全固体電池でのシリコンの充放電挙動の解析

Ex-situ の場合

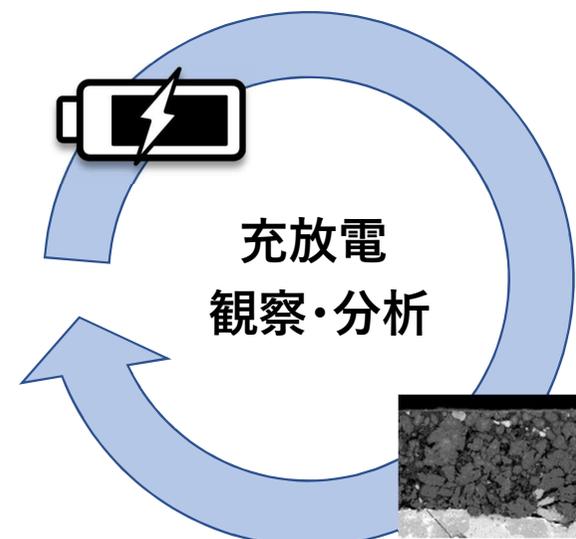
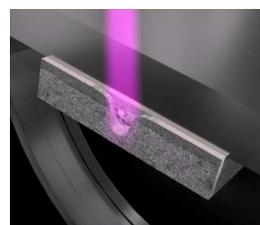


充電/放電毎に断面作製、試料の乗せ換え

- 試料の個体差
- 試料の状態変化や破損リスク
- 断面作製の手間

In-situ の場合

断面作製



断面作製は充放電前の1回のみ

- 試料の個体差低減
- 試料の状態変化や破損のリスク低減
- 試料作製や搬送の手間削減



拘束式充放電ホルダー

✓ 拘束圧を維持した状態でCP断面作製とSEM観察が可能

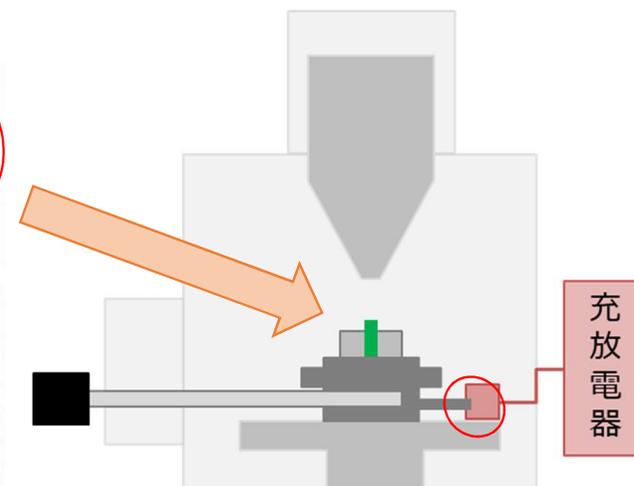
5 mm × 5 mmの試料に最大50MPaの拘束圧印加
→ 膨張率の高いシリコン負極の解析に有効



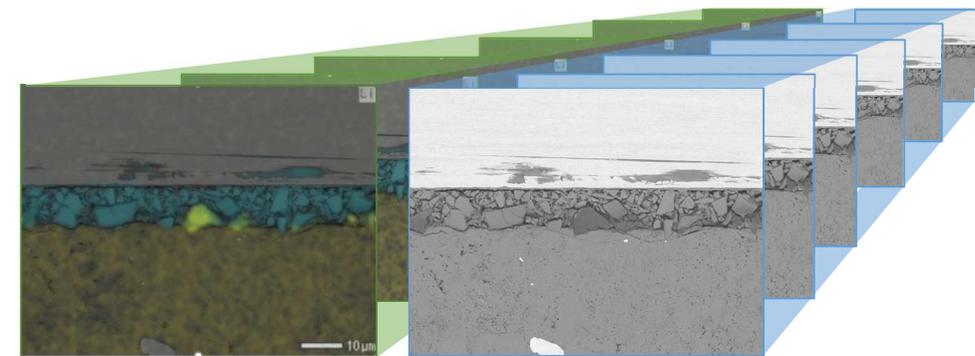
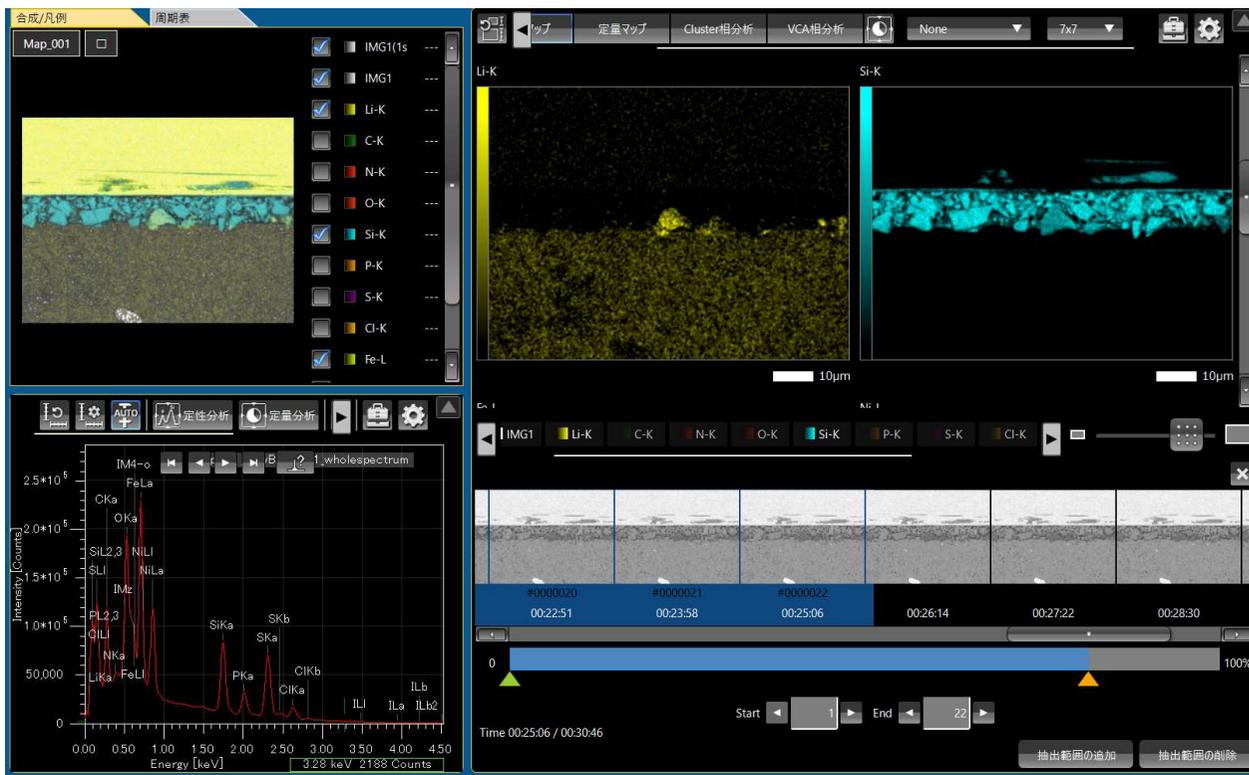
Arイオン



SEMステージ側の
充放電コネクタへ接続



EDS プレイバック機能



1フレーム毎のEDSマッピングデータをデータキューブとして保存、測定後にデータをリプレイして時間ごとの解析が可能。
In-situ充放電など時間的変化のあるSEM-EDS分析に有効。

In-situ 充放電 SEM-EDS-SXES観察および条件

<試料>※

※サンプル提供
豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系
教授 松田 厚範 先生

負極： Si塗布膜

電解質： アルジロナイト型硫化物固体電解質

正極： NMC

10mmφのコインセルを4.8mm角に打ち抜き
(野上技研製 高脆性材精密打ち抜き治具)

<CP加工条件> IB-19520CCP

加速電圧：5.0 kV

冷却温度：-120℃

加工時間：5 時間

<SEM観察条件> JSM-IT800

加速電圧：4.0 kV

検出器：反射電子検出器、二次電子検出器

<EDS面分析条件> ウィンドウレスEDS Gather-X

加速電圧：4.0 kV 照射電流400 pA

検出器：反射電子検出器、二次電子検出器

<SXESエリア分析条件> SS-94000SXES

加速電圧：3.0 kV 照射電流15 nA

30 s x 10回積算して取得

<充放電条件>

充放電器：北斗電工 Hz-Pro

充電レート：0.2C※ (※レート：5時間で満充電)



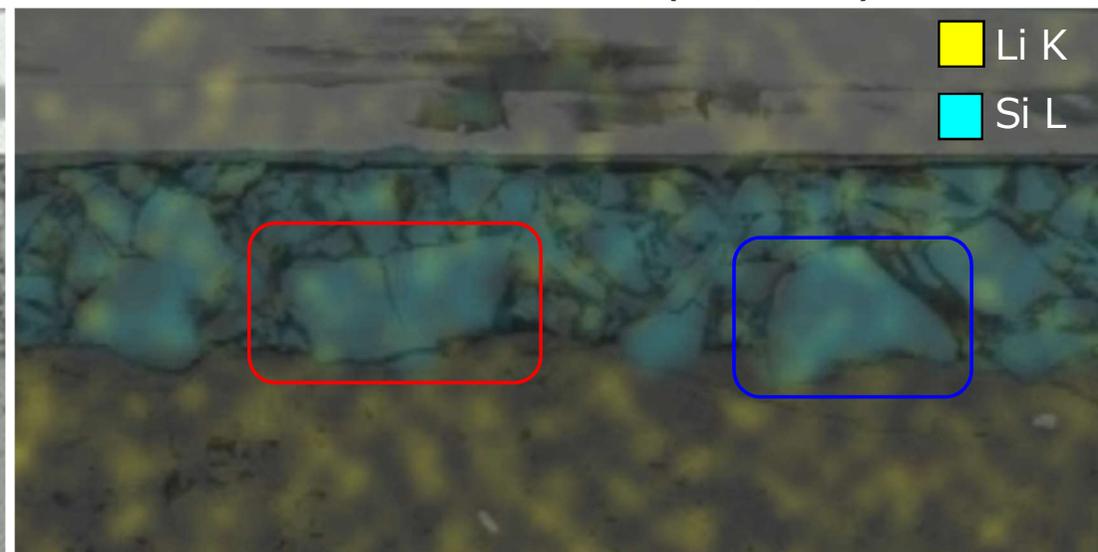
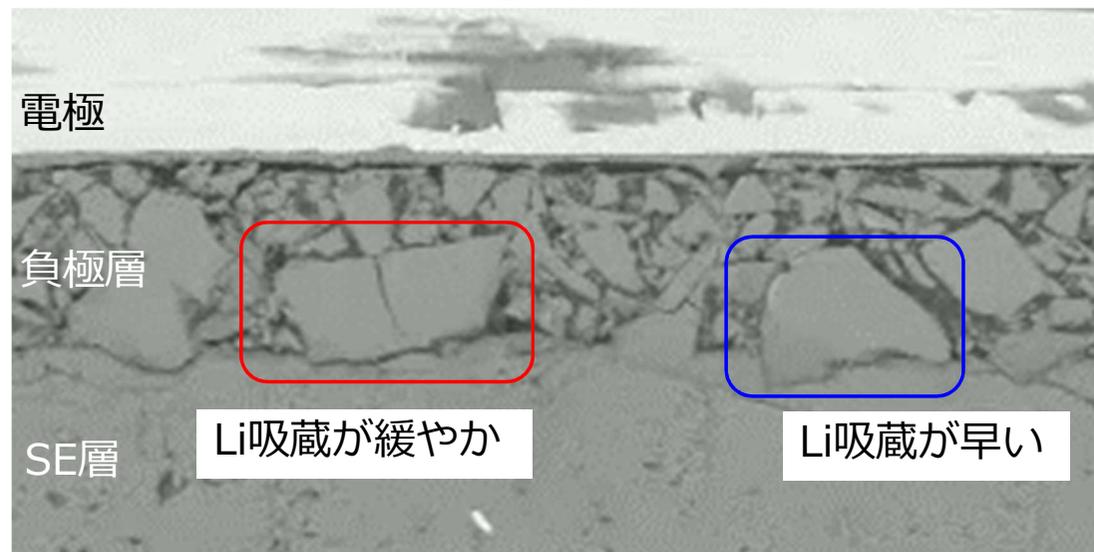
In-situ SEM-EDS分析結果 解析対象粒子の決定

- ・ 充電することで徐々にSi粒子が膨張し、Si負極の固体電解質との界面側から徐々にLiが挿入される
- ・ 固体電解質界面に接するSi粒子のうち、電解質とのコンタクトが良いSi粒子からLiが挿入されていく。

➡ 0→10%の充電過程で反射電子像コントラスト・EDSマップの変化が少ないSi粒子に注目し、さらなる充電および放電を行い解析対象とした

反射電子像

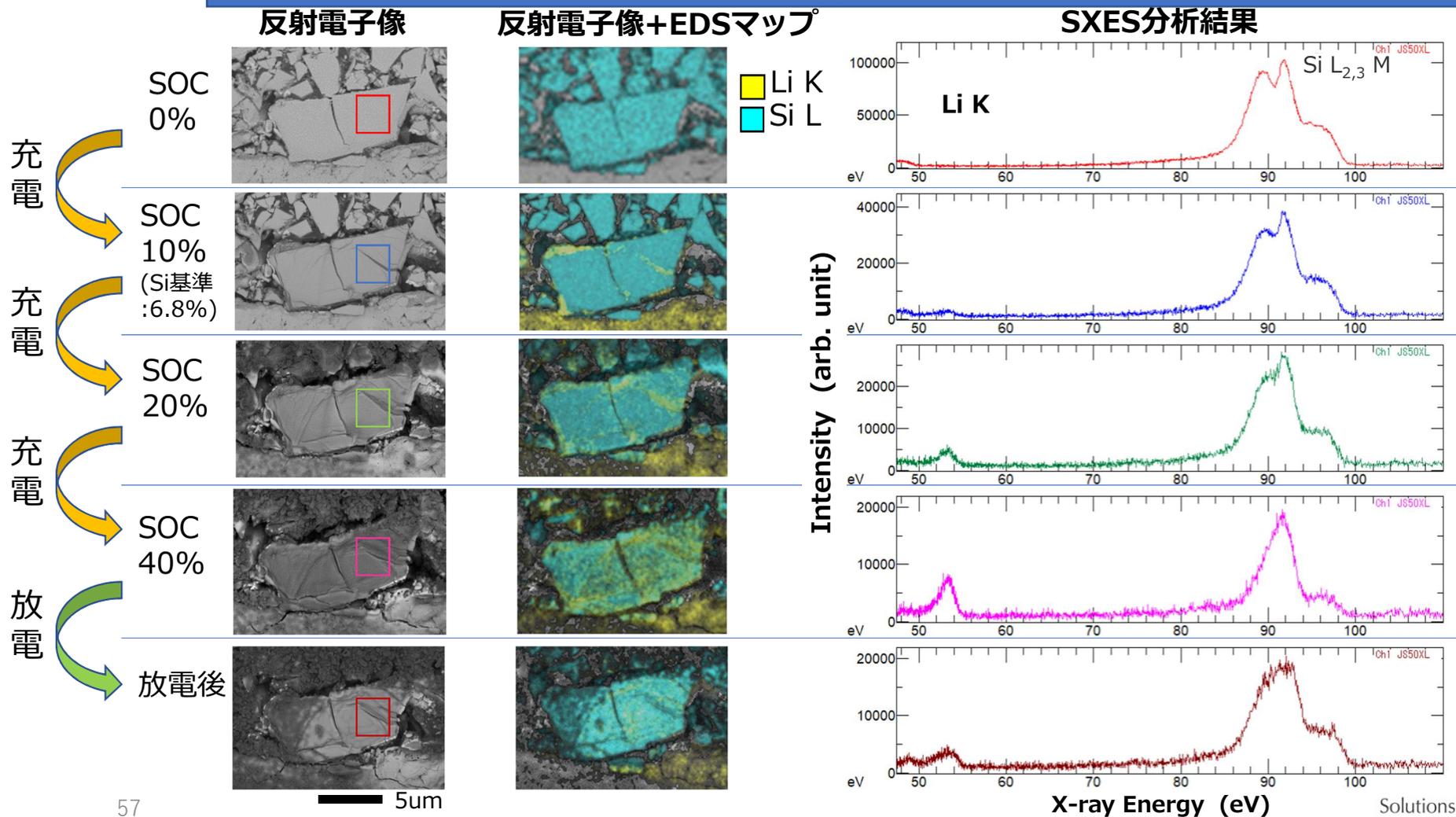
反射電子像+EDSマップ(Li K, Si L)



充電率 : 0→10% (NMC基準)

In-situ SEM-EDS-SXES観察分析サイクル

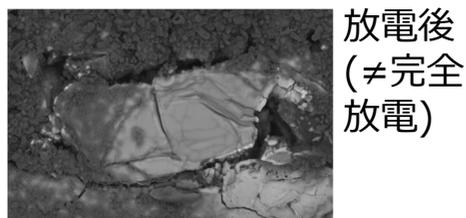
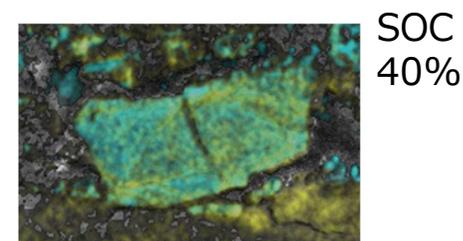
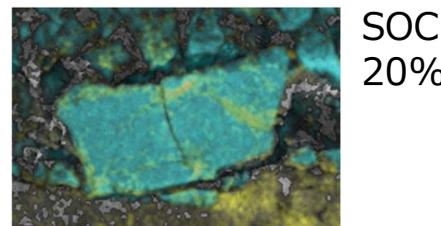
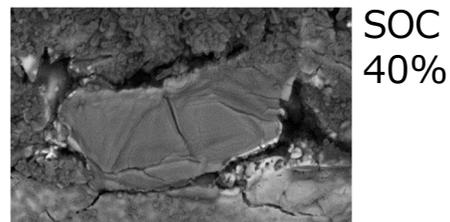
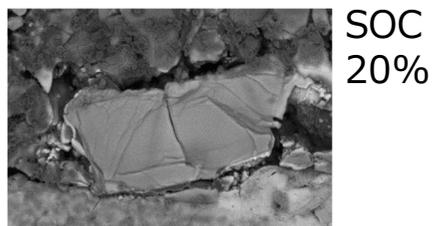
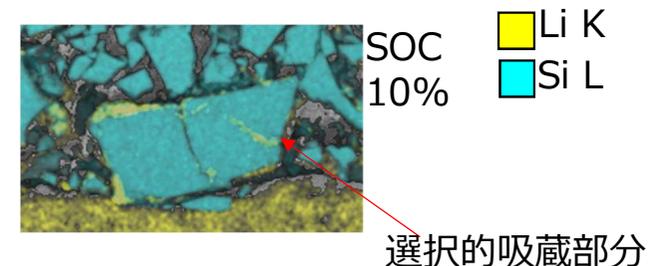
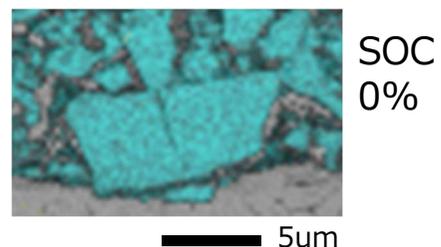
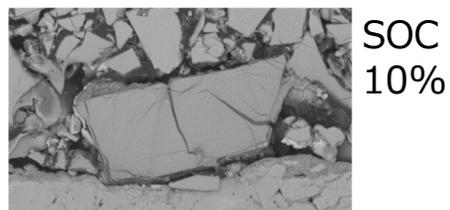
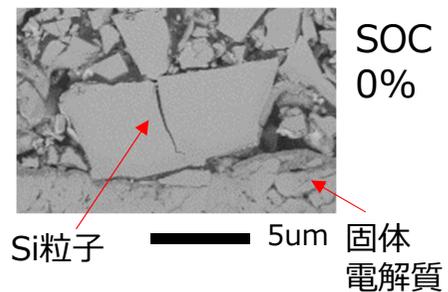
観察・分析サイクル



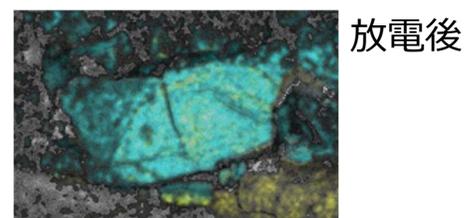
In-situ SEM-EDS分析結果 充電率による違い

反射電子像

反射電子像+EDSマップ(Li K, Si L)



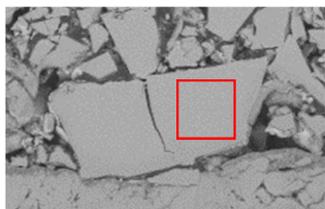
充電に伴い、Si粒子へLiが吸蔵されるため、電解質とのコントラスト差（平均原子番号差による）が生じる。放電後はコントラスト差が少なくなっている。



特定部分からLi強度が高くなり、徐々に全体へLiが吸蔵されていく様子が分かる。放電後もLiはやや残存している様子が見られる。

In-situ SEM-SXES分析結果 充電率による違い

反射電子像



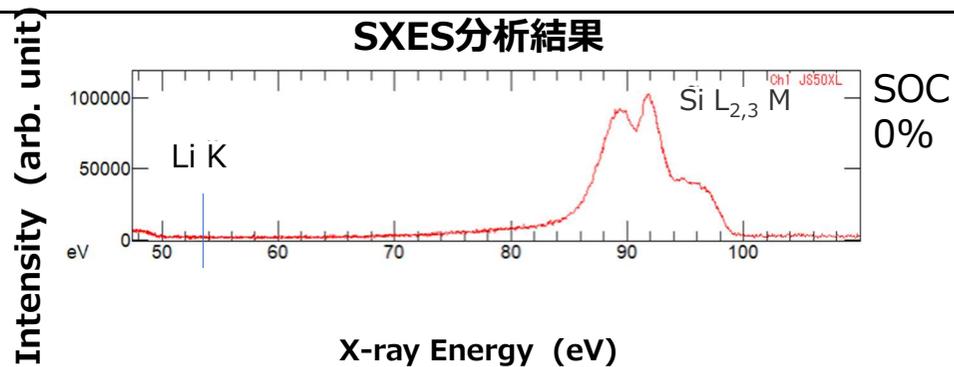
5um

SOC
0%

□ SXESスペクトル取得範囲

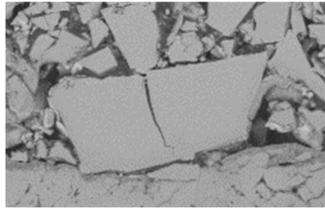
SOC0%においてSi Lのピーク形状は結晶シリコンの性質を示した。

SXES分析結果

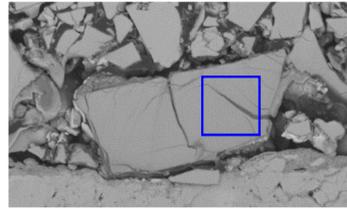


In-situ SEM-SXES分析結果 充電率による違い

反射電子像



SOC
0%

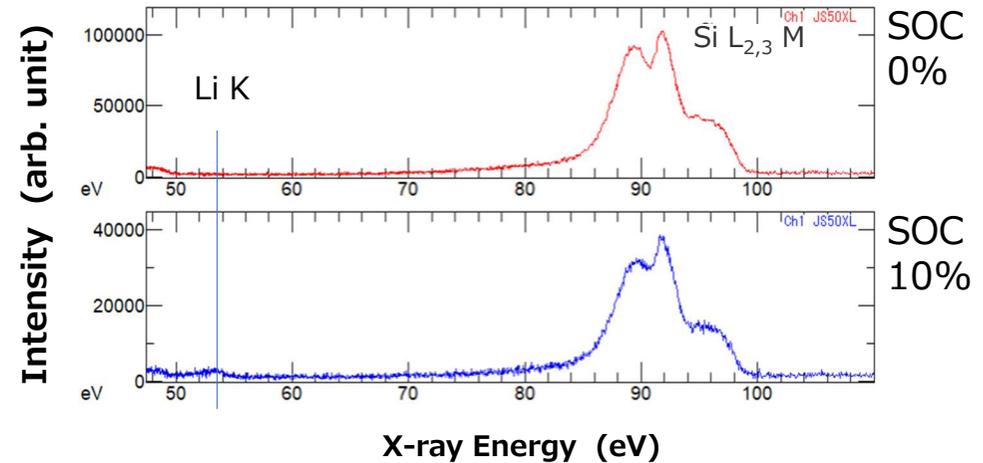


SOC
10%

□ SXESスペクトル取得範囲

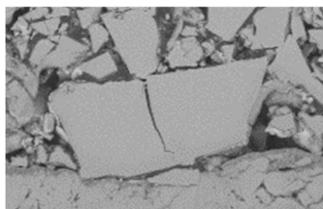
SOC10%ではSi Lのピーク形状はやや変化し、Li Kの微小なピークが検出されている。Si粒子内にLiが吸蔵されはじめ、それに伴いSi結晶状態がやや変化していることが示唆される。

SXES分析結果

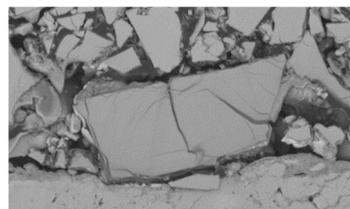


In-situ SEM-SXES分析結果 充電率による違い

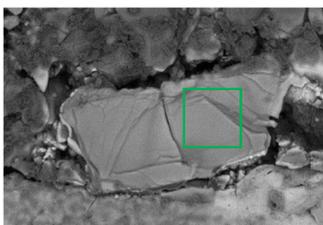
反射電子像



SOC
0%



SOC
10%

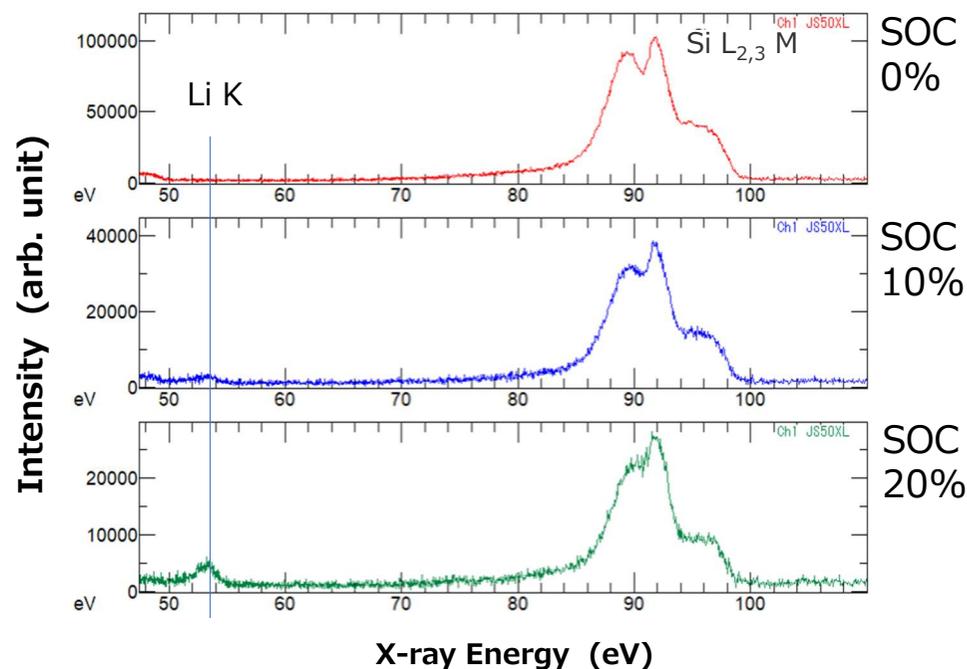


SOC
20%

□ SXESスペクトル取得範囲

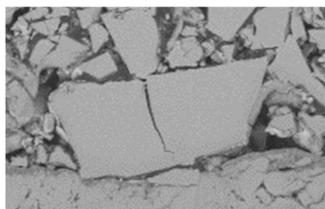
SOCが20%に達するとSi Lのピーク形状はさらに変化し、Li Kのピーク強度も高くなる。

SXES分析結果

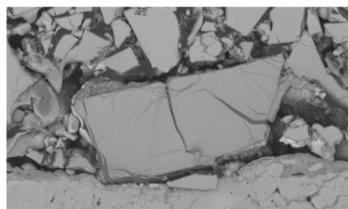


In-situ SEM-SXES分析結果 充電率による違い

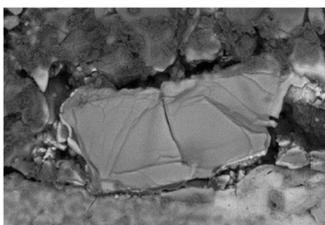
反射電子像



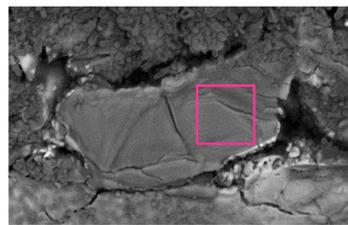
SOC
0%



SOC
10%



SOC
20%



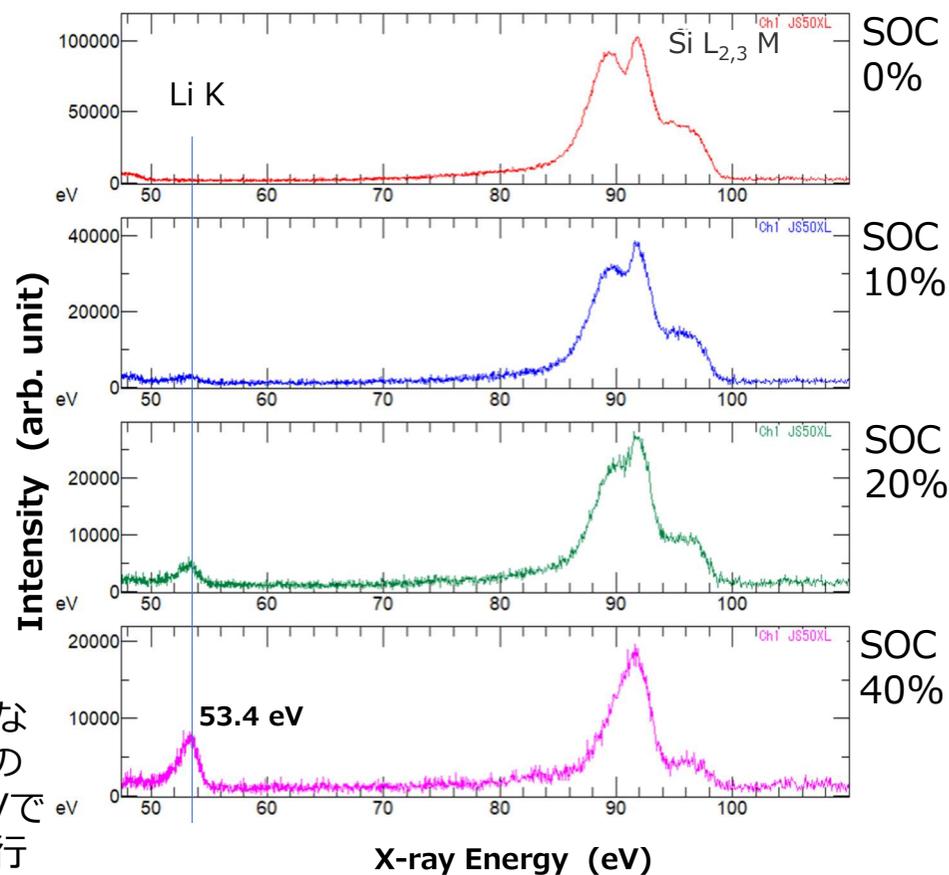
SOC
40%

5um

□ SXESスペクトル取得範囲

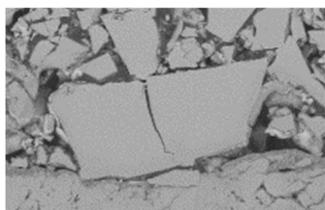
SOC40%では、Si Lのシャープなピーク形状が得られている。この時Li Kのピーク位置は約53.4 eVであることから、Li-Si合金化が進行していることが示唆される。

SXES分析結果

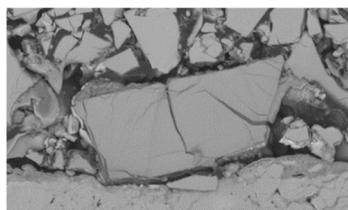


In-situ SEM-SXES分析結果 充電率による違い

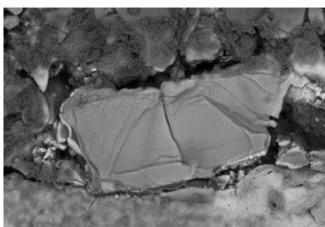
反射電子像



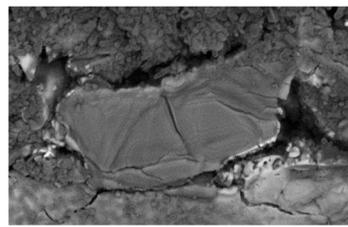
SOC
0%



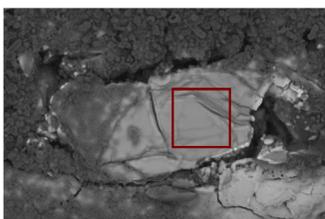
SOC
10%



SOC
20%



SOC
40%

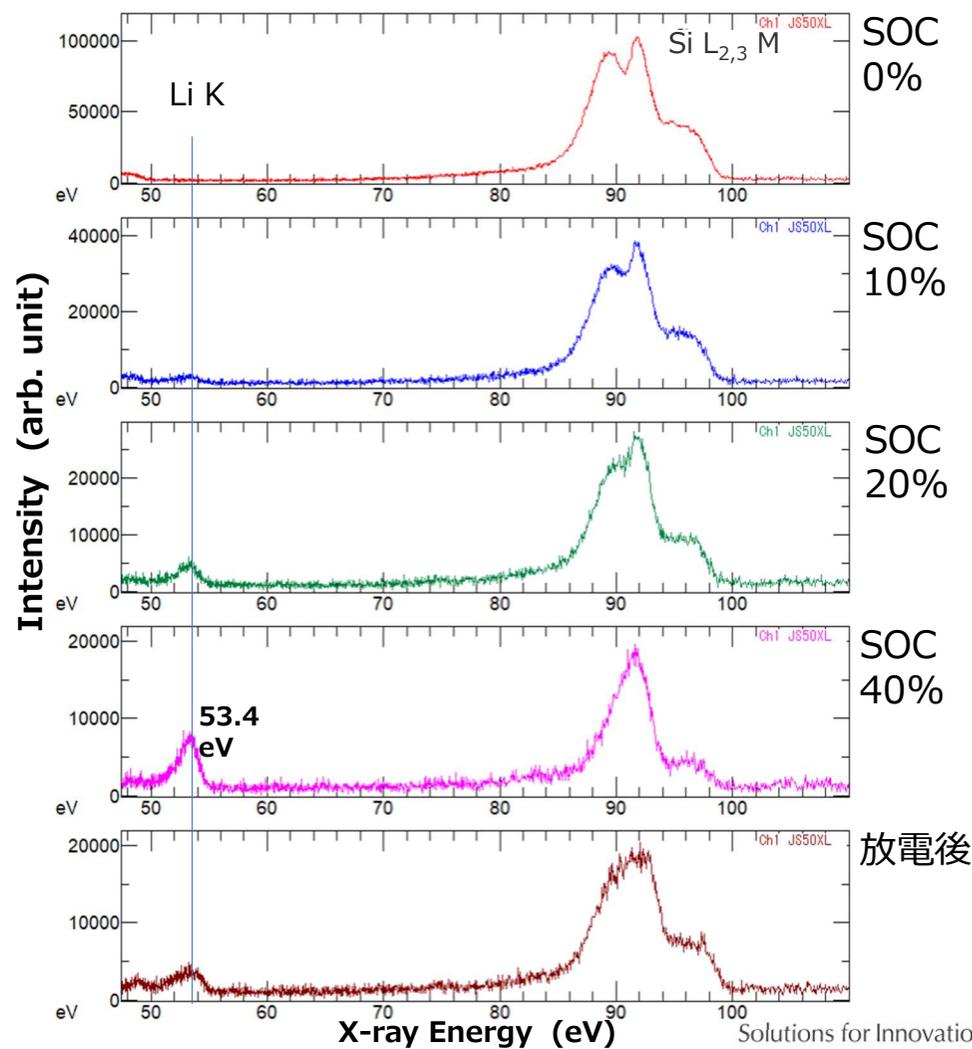


放電後
(≠完全
放電)

□ SXESスペクトル取得範囲

SOC40%の状態から放電を行うと、Li Kのピーク強度が低くなり、アモルファスシリコンに類似したSi Lのピーク形状を示している。Liの脱離によりSi粒子の化学状態が変化していることが分かる。また完全放電ではないことから、Liが残存しているものと推測される。

SXES分析結果



まとめ JSM-IT800SHLを用いた電池解析

JSM-IT800SHLによる観察

- ①多彩な検出器により、さまざまな情報の取得が可能
- ②低加速観察による信号選別が可能

Gather-X/SXES/Ramanによる分析

- ①EDS：広い領域での金属Li分布について、スクリーニング可能
- ②SXES：EDSで得られた情報の確定（Liの状態確認）や負極材料の状態の確認が可能
- ③Raman：正極材の劣化解析など、SEMと組み合わせた特定箇所の状態分析が可能

試料冷却を用いた観察・分析

- ①試料冷却により電子線照射による試料変形やLi析出などの試料変質を軽減し、観察・分析が可能
- ②CPにて断面作製、SEM-EDSでマッピング・スクリーニング、SEM-SXESで詳細な解析を行った後に、同一箇所をFIBでTEM試料作製、TEMでの解析を行うという総合的な解析フローを期待。

In-situ充放電システム

- ①拘束式充放電ホルダーを用いて、CP加工からSEMでの充放電観察・分析が可能。
- ②Liの吸蔵/脱離に伴う連続的なSi粒子形状の変化、それに伴うLiの吸蔵の様子、化学状態変化が確認可能。

謝辞：電池試料作製には豊橋技術科学大学教授 松田厚範先生にご協力いただきました。
また一部には甲南大学教授 町田信也先生にご協力いただきました。ここに感謝申し上げます。