

(株)クリアライズでは、お客様の抱える課題を解決するために、各種受託分析試験サービスをご提供させていただきます。

この資料では、当社の持つ「リチウムイオン電池や全固体電池及びその関連部品」にかかわる分析試験技術をご紹介します。

№	タイトル	対象部位例
1	電池材料の結晶構造が知りたい	正極、負極及びその構成材料
2	電極中の元素分布が知りたい	正極材及び正極活物質
3	電解液の組成/反応生成物が知りたい	電解液中の溶媒、電解質、添加剤
4	セパレータ上の異物が知りたい	セパレータ
5	負極材中の元素分布が知りたい	負極材

1.概要

リチウムイオン電池や全固体電池等には、様々な種類の結晶質材料が用いられています。材料中の結晶がどのような状態となっているかを調べるためには、X線回折を用いた評価が非常に有効となります。X線回折では、材料を構成する結晶についての様々な情報を取得することが可能です。

2.特長

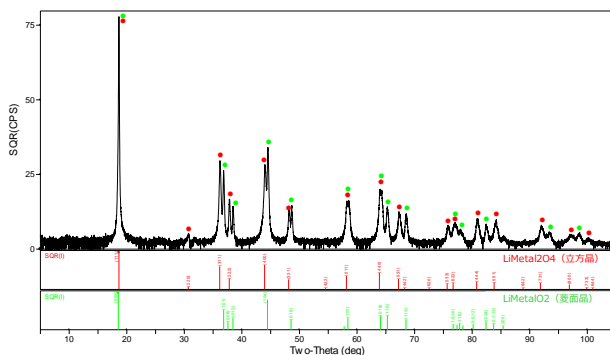
X線回折という分析手法は、得られる情報種が多いのが特徴となります。例えば、どのような化合物が存在するのか、結晶相は単一なのか複数なのか、それぞれの割合はどれくらいなのか、結晶サイズはどれくらいあるのか、粒径サイズはどれくらいとなっているのか、結晶の方向性どうなっているのか、充電・放電状態ではどうなるのか、温度や雰囲気を変えるとどう変化するのか、結晶中の原子に置換や欠損はあるか、といった多様な情報を得ることが可能です。

3.主な用途

- 正極材の結晶相同定・格子定数算出
- 正極原材料の熱処理過程確認
- 負極材の結晶相同定・結晶粒径と結晶化度算出
- 充電状態の負極結晶相確認
- 正極薄膜の結晶相同定・格子定数と結晶子径算出
- 正極薄膜の密度・ラフネス測定
- 高分子フィルムの周期構造評価

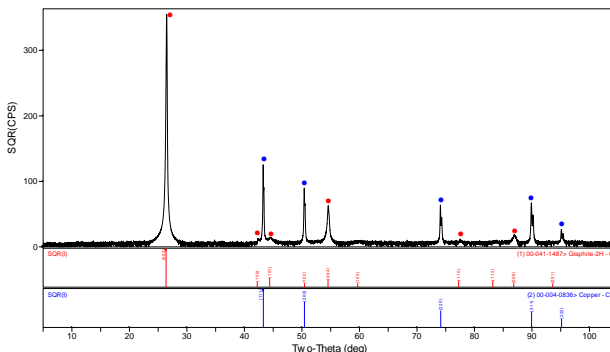
4.事例①

- 正極材を室温大気中で測定
 - ・結晶相は、
立方晶と菱面晶の $\text{Li}_x\text{Metal}_y\text{O}_z$
 - ・格子定数は、
立方晶： $a=0.8236\text{nm}$
菱面晶： $a=0.2857\text{nm}/c=1.4355\text{nm}$



5.事例②

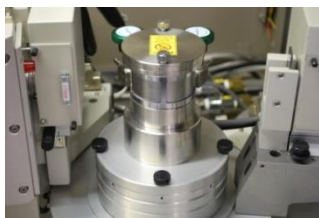
- 負極材(銅板上に塗布)を室温大気中で測定
 - ・結晶相は六方晶のグラファイトのみ
 - ・格子定数： $a=0.2470\text{nm}/c=0.6714\text{nm}$
 - ・結晶子径： 45.1nm



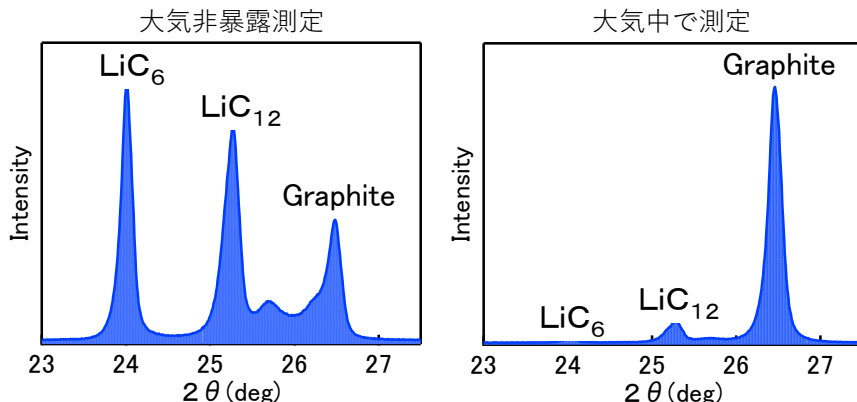
6.事例③

■充電状態の負極を大気非曝露状態(Ar中)で測定

- ・大気非曝露では黒鉛層間化合物(LiC₆, LiC₁₂等)のピークを明確に検出



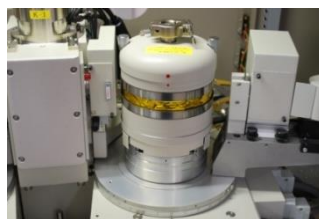
* 気密試料台
Ar又は真空中



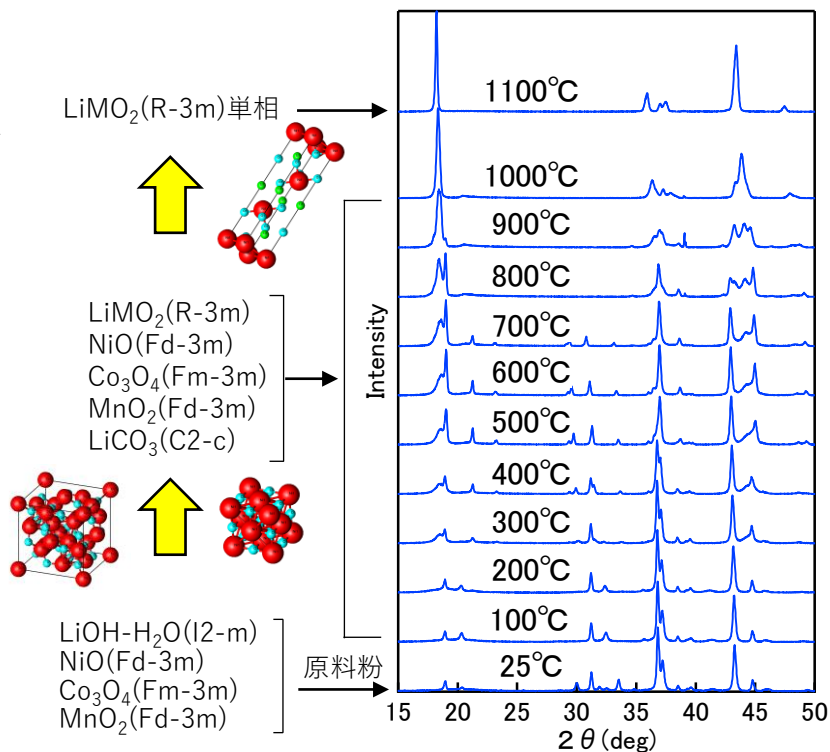
7.事例④

■焼成過程の正極原材料を測定

- ・焼成過程における結晶相の変化を明確に検出



* 高温試料台
大気中：≦1400°C
真空中：≦1300°C
不活性ガス中：≦1200°C



担当者紹介

氏名

川島裕一・石井伸幸・新木翔太

主な担当業務

- ・項目
化合物種同定・結晶構造解析・層構造解析
- ・装置
XRD・XRR・SAXS
- ・これまで取り扱った試料
電池材料・各種薄膜・単結晶・金属・セラミックス・ガラス・触媒・鉱物・磁石・薬剤原料・ナノ粒子など



分析・試験受託サービスのお問い合わせは、

株式会社クリアライズ 技術営業部

312-0034茨城県ひたちなか市堀口832-2

☎0120-283-150 URL <https://www.clearize.co.jp/>



1.概要

リチウムイオン電池は、正極活物質として金属酸化物が用いられています。正極活物質の主要成分や微量成分の組成分析を行うことで、正極材の品質管理が可能です。

また、電極材断面構造の元素マッピングや顕微鏡観察を行うことで、電池の性能評価が可能です。

2.特長

正極活物質の組成分析は蛍光X線分析(XRF)を用います。XRFは、BからUまでのほぼ全元素が検出可能であり、また検出下限値も10ppm程度であることから、不純物解析の微量成分分析もできます。電極材断面構造の顕微鏡観察と元素マッピングは走査電子顕微鏡(SEM)とエネルギー分散型X線分析(EDX)を用います。SEMは二次電子及び反射電子信号を組み合わせ、目的に合った高分解能画像が観察できます。EDXはBからUまでの元素が検出可能であり、マッピングやライン分析が可能です。さらに高空間分解能で分析可能なのがオージェ電子分光分析(AES)です。AESは電子線を細く絞ることで数十nmレベルの分析が可能です。

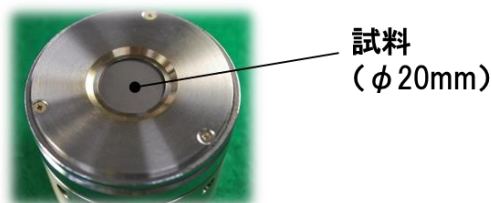
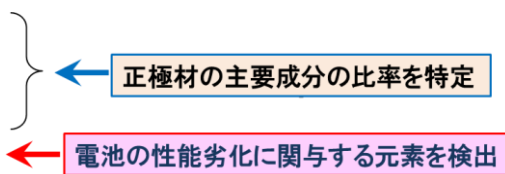
3.主な用途

- 正極活物質の品質管理
- 正極材の不純物調査
- 正極活物質の粒径分布調査
- 正極活物質の空隙率調査
- 正極活物質と導電助剤の分散具合調査

4.事例①

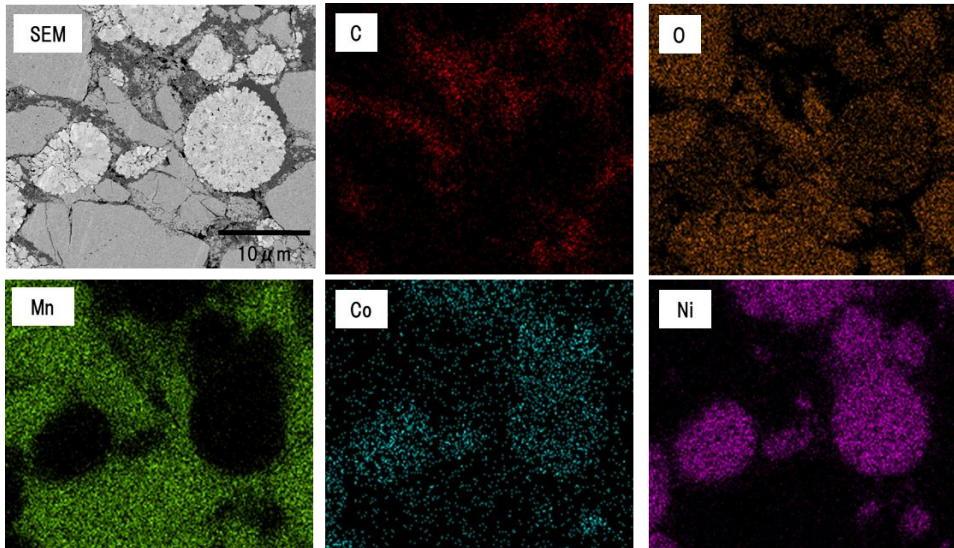
- 解体した電池から取り出した正極材の蛍光X線分析測定

検出元素	組成比率(wt%)
O	28.9572
Co	10.6805
Ni	57.3523
Fe	0.0205
F	1.8646
Al	1.0306
合計	100.0000



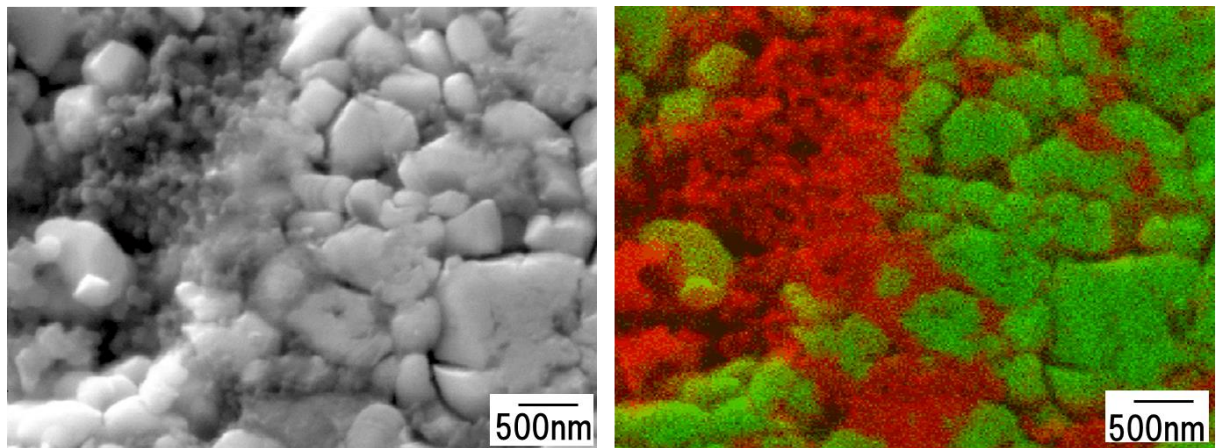
5.事例②

■解体した電池から取り出した正極材断面のSEM-EDX分析結果(マッピング)



6.事例③

■解体した電池から取り出した正極材表面のAES分析結果(マッピング)



形状像(SEM像)

元素分布像(赤:炭素、緑:ニッケル)

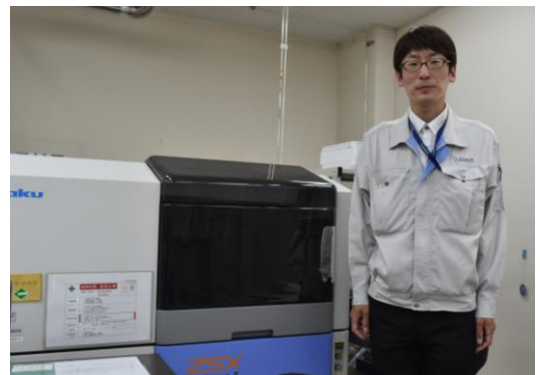
担当者紹介

氏名

石井伸幸

主な担当業務

- ・項目
元素分析、結晶解析、物質同定解析
- ・装置
XRF、XRD
- ・これまで取り扱った試料
電池材料、各種薄膜、単結晶、金属、セラミックス
ガラス、触媒、鉱物、磁石、薬剤原料など



分析・試験受託サービスのお問い合わせは、

株式会社クリアライズ 技術営業部

312-0034茨城県ひたちなか市堀口832-2

☎0120-283-150 URL <https://www.clearize.co.jp/>



1.概要

リチウムイオン電池において、電解液は複数の溶媒と電解質、微量添加剤などから構成されており、充放電を繰り返すことにより、成分の変性や反応生成物が発生するため、劣化の要因を解明する上で非常に重要なパラメーターである。

電池の長寿命化などを確立させるために、それら成分の構造や反応機構等を解明する必要があるが、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）、液体クロマトグラフ質量分析計（LC/MS）、核磁気共鳴装置（NMR）や高周波誘導結合プラズマ法（ICP/AES, ICP/MS）などが有効である。

2.特長

- ・充放電前後の有機成分及び無機成分の組成変化を分析することが可能
- ・充放電することによって、発生した内部ガスを分析することが可能
- ・電解質イオン（Li）の拡散係数を分析することが可能
- ・大気非曝露（グローブボックス内）での電池の解体することにより、実機での評価が可能



ICP/MS分析装置



GC/MS分析装置

3.主な用途

- ・リチウムイオン電池の性能・劣化評価
- ・過充放電による熱暴走時の安全性評価

4.事例

事例① 電解液の温度/イオン拡散係数
イオンの動きやすさの指標である拡散係数を
NMRを用いて算出します。

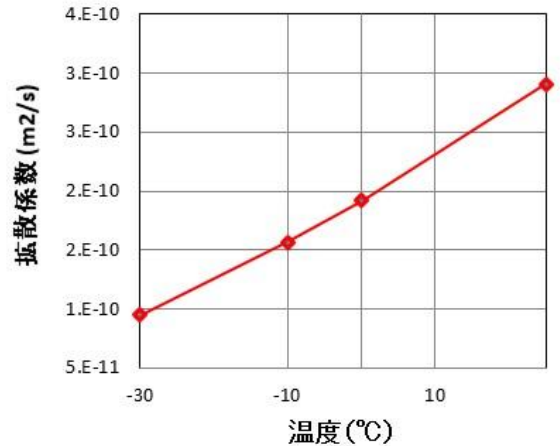
【パルス磁場勾配核磁気共鳴装置 (PFG-NMR)】

電解液の組成

電解質：LiPF₆ (1mol/L)

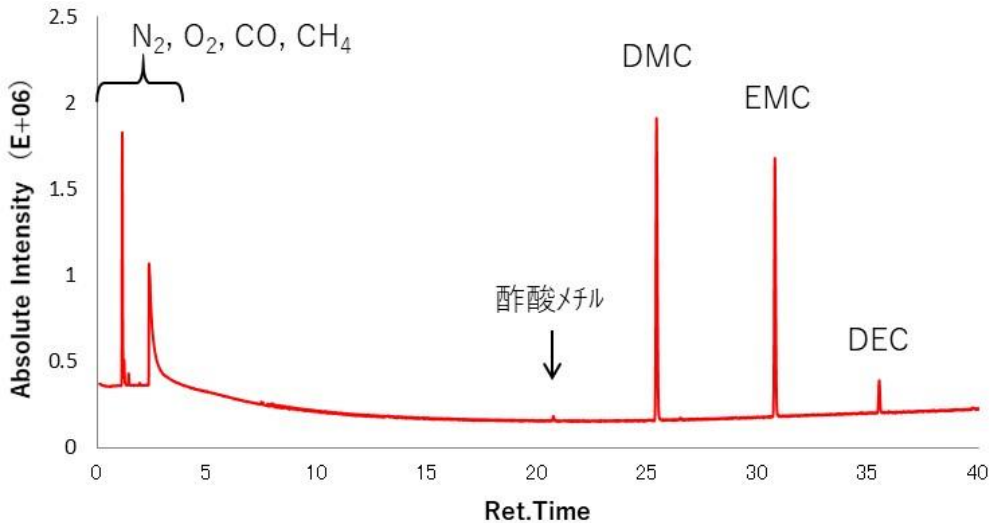
溶媒：EC+EMC

添加剤：VC

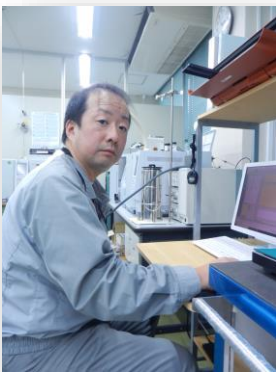


事例② 充放電時の内部ガス成分分析

充放電を繰り返し、電池内部に発生したガスを、専用治具で直結したGC/MS装置を用いて、
ガス成分分析を行います。



担当者紹介



氏名
加藤 秀樹
主な担当業務
・項目
ガス分析
・装置
GC、GC/MS
・これまで取り扱った試料
リチウムイオン二次電池
樹脂材料 等



氏名
吉田 忠英
主な担当業務
・項目
無機元素分析
・装置
ICP/AES, ICP/MS
・これまで取り扱った試料
電池材料全般
(無機, 有機, 複合材)

分析・試験受託サービスのお問い合わせは、
株式会社クリアライズ 技術営業部
312-0034茨城県ひたちなか市堀口832-2
☎0120-283-150 URL <https://www.clearize.co.jp/>



1.概要

電池材料の生産工程においてセパレータや電極材料に異物が混入すると、短絡等による不具合発生の原因となります。生産工程を管理する上で、異物の成分特定および発生原因調査は不可欠となっております。

2.特長

異物は生産中の様々な工程に存在しており、発生する異物の種類や大きさは様々です。複数の分析手法を組み合わせることにより、あらゆる異物の成分を特定することが可能です。

(1) SEM-EDX分析

異物の構成元素がわかります。数 μm 程度の微小異物の測定が可能です。

(2) FT-IR分析：元素分析により異物が有機物と判断された場合

有機物の化学構造がわかります。得られたスペクトルと既知物質のデータベースを照合することで異物の成分を特定します。約 $20\mu\text{m}$ 程度の異物の測定が可能です。

(3) XRD分析：元素分析により異物が無機物と判断された場合

結晶構造を有する物質（主に無機物）の化学構造がわかります。得られたXRDパターンと既知物質のデータベースを照合することで異物の成分を特定します。約 $100\mu\text{m}$ 程度の異物の測定が可能です。

3.主な用途

異物の元素特定，化学構造（成分）特定

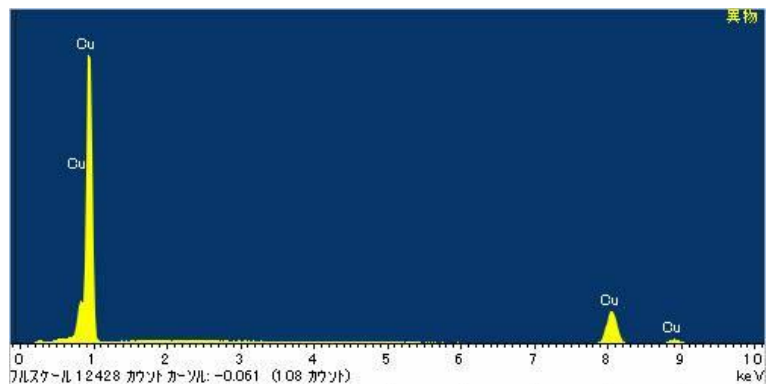
4.事例①

【セパレータ上に認められた光沢異物の分析】

異物を顕微鏡により外観観察すると、光沢を有する物質であることが確認されました。SEM-EDX分析の結果、異物は金属Cuであることがわかりました。



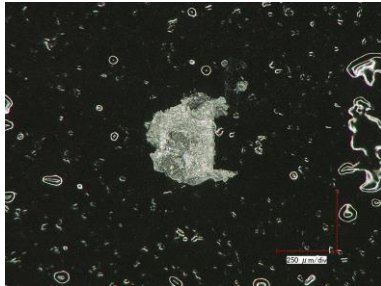
異物の外観写真



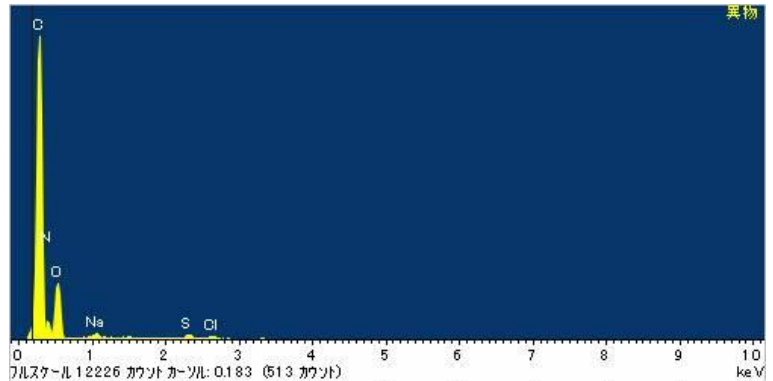
4.事例②

【セパレータ上に認められた半透明異物の分析】

異物をマイクロスコープにより外観観察すると、半透明の物質であることが確認されました。SEM-EDX分析の結果、異物はC, O, Nで構成される有機物であると推定されました。

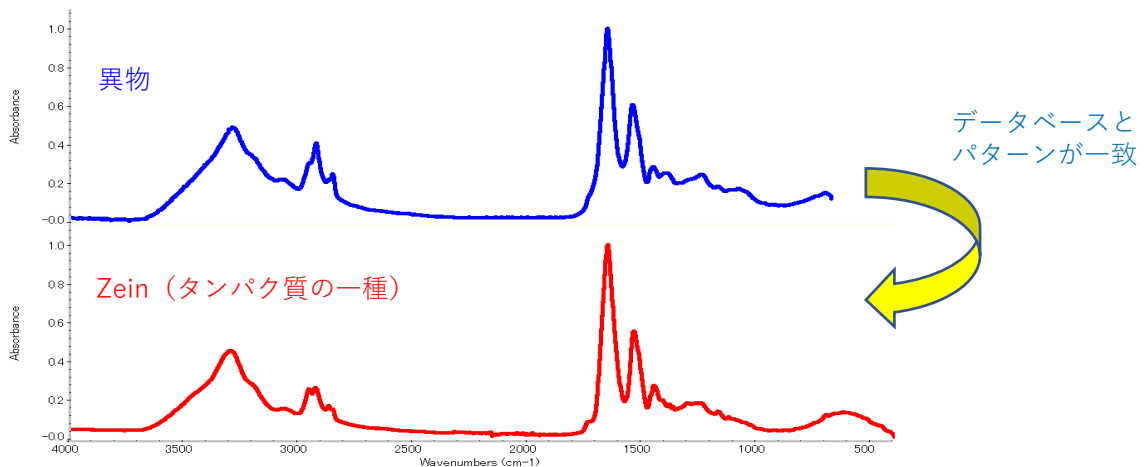


異物の外観写真



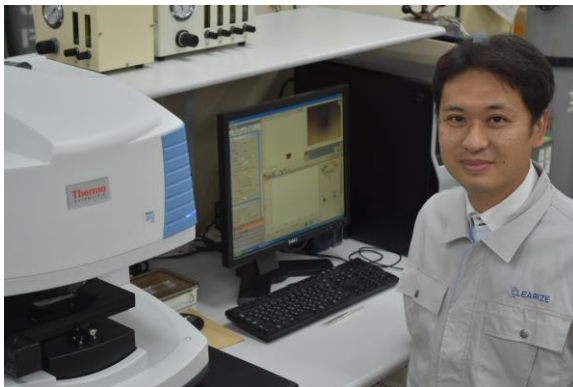
EDXスペクトル

次に、異物の化学構造を特定するためFT-IR分析を行いました。得られたFT-IRスペクトルを既知のデータベースと照合すると、Zein（タンパク質の一種）のパターンとの類似が確認されました。異物はタンパク質であり、人体由来の皮膚片であると推定されます。



FT-IRスペクトル

担当者紹介



氏名

新美 忍

主な担当業務

- ・項目
有機材料分析
- ・装置
FT-IR・NMR・UV
- ・これまで取り扱った試料
樹脂、ゴム、油種、鉱物、
電池材料、合成物質など

分析・試験受託サービスのお問い合わせは、

株式会社クリアライズ 技術営業部

312-0034茨城県ひたちなか市堀口832-2

☎0120-283-150 URL <https://www.clearize.co.jp/>



1.概要

カーボン材料で構成されたリチウムイオン電池の負極材は、充放電により様々な反応物が生成されます。特にカーボン活物質表面の局所的な構造変化を捉えることは、電池性能を大きく左右する重要課題とされています。弊社では、大気中で変質してしまう負極材について、大気非暴露の状態での解体⇒FIBによる薄膜試料作製⇒STEM分析に対応しています。また、電子線照射に弱いリチウムやカーボン材料も、低加速電圧STEMと高エネルギー分解能EELS分析の組み合わせで、ナノメートルオーダーのリチウム化合物の分布が可視化出来ます。

2.特長

- ・大気非暴露状態での、負極材の解体、FIBによる薄膜試料作製及びSTEM分析
- ・低加速電圧STEM分析で試料への電子線ダメージを低減
- ・高エネルギー分解能EELS分析による、ナノメートルオーダーの相マッピング分析

3.主な用途

リチウムイオン電池負極材

4.分析事例

大気中では変質してしまう負極材を大気非暴露で分析することが可能です。負極材の解体を行うグローブボックス、活物質の薄膜試料を作製するFIB装置、そしてSTEM装置への搬送は、専用の雰囲気遮断試料ケースや雰囲気遮断ホルダで大気非暴露の状態を保ちます。[図1]



グローブボックス内で解体

雰囲気遮断
試料ケース



FIBによる試料作製

雰囲気遮断
ホルダ



STEM分析

図1 雰囲気遮断システムによるSTEM分析

負極活物質に生成されるリチウム化合物の分析は、電子線照射によるダメージも課題となっています。低加速電圧STEMでは、試料へのダメージを低減したSTEM像の取得や分析をすることができます。[図2] 更に高エネルギー分解能EELS分析では、局所的なEELSスペクトルからリチウム化合物を同定することができます。これらの技術を用いることでナノメートルオーダーのEELS相マッピング分析が可能です。[図3~5]

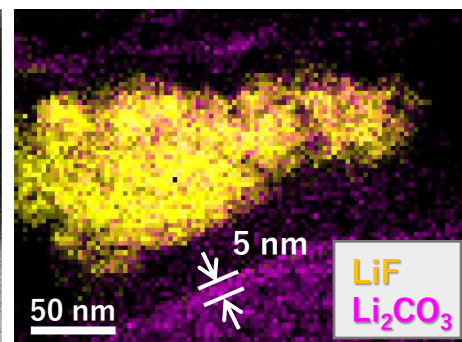
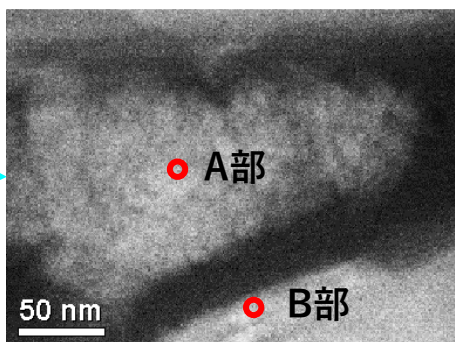
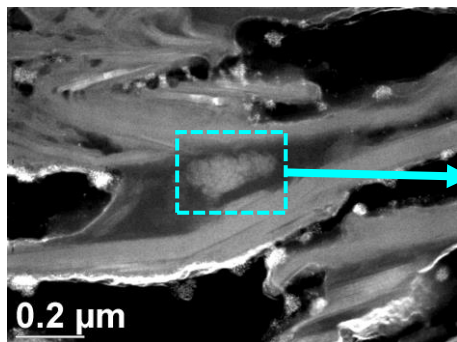


図2 環状暗視野STEM像

図3 EELS相マッピング分析結果

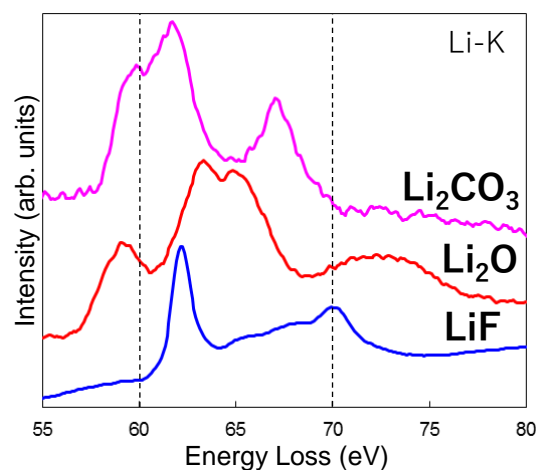
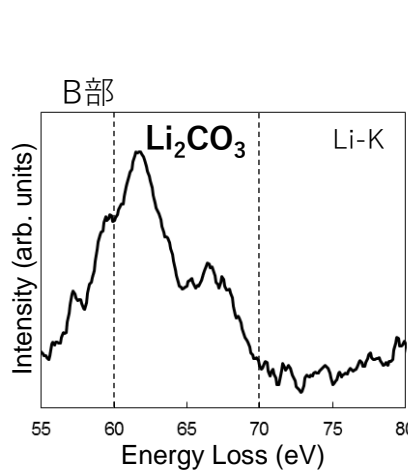
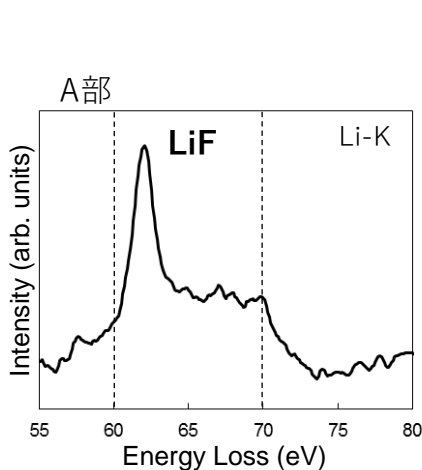


図4 EELSスペクトル

図5 Li化合物標準試料のEELSスペクトル

担当者紹介



氏名
 大津 喜宏
 主な担当業務
 ・項目
 微細構造分析
 ・装置
 STEM、EDX、EELS
 ・これまで取り扱った試料
 半導体、金属、電池、等

分析・試験受託サービスのお問い合わせは、
 株式会社クリアライズ 技術営業部
 312-0034茨城県ひたちなか市堀口832-2
 ☎0120-283-150 URL <https://www.clearize.co.jp/>



分析・試験受託サービスのお問い合わせは、

☎ 0120-283-150

URL <https://www.clearize.co.jp/>



株式会社クリアライズ

本社	312-0034茨城県ひたちなか市堀口832-2	029-276-9802
技術営業部	(同上)	029-276-5740
東京営業所	101-0033東京都千代田区神田岩本町1-23 VORT秋葉原Ⅲ 13階	03-3258-7595

- ・製品の仕様は、改良のため変更する場合があります。
 - ・本資料の一部または全部について株式会社クリアライズから文書による承諾を得ずに無断で複写、複製することをお断りいたします。
 - ・本資料記載のサービスの提供は、分析評価業務契約約款に基づきます。分析評価業務契約約款は、当社ホームページに記載しております。
- URL:<https://www.clearize.co.jp/>