

リチウムイオン電池材料の スタンダードレスFP蛍光X線分析

高原 晃里*, 小林 弘典**

はじめに

スタンダードレスFP蛍光X線分析法は、ファンダメンタルパラメーター（FP）法と呼ばれる物理定数を用いた理論X線強度計算を利用して、定量分析を行う方法である。検量線法のように多くの標準試料を準備することなく、測定強度から試料組成を求めることができるため、電子材料や石油製品など広く利用されている。スタンダードレス分析は簡便である反面、測定条件、試料状態、計算に用いる装置感度や試料モデルなど様々な事象が誤差要因となりうる。本稿ではセメントや地質の認証標準物質を用いて、金属酸化物に関するスタンダードレスFP分析の妥当性を評価した。またリチウムイオン電池電極材料であるNi系およびNi, Co, Mn三元系の正極材料やSiO₂負極材料について、スタンダードレスFP分析を行った結果を報告する。

1. リチウムイオン電池電極材料の蛍光X線分析

リチウムイオン電池はモバイル機器等に広く用いられており、日常生活になくてはならない。近年では環境負荷を下げる地球規模の取り組みとして、電気自動車に向けた技術開発が急務となっている。車載用電池の電極材料には、Ni系正極やSi系とグラファイトのコンポジット負極などが用いられており、さらに高エネルギー密度、均質性、安全性、長寿命など性能面での高い要求に応えるため、活物質組成や添加元素など材料開発が行われている。また微量の不純物も性能に影響を与えるため、主成分や微量元素の定量分析は重要である。

元素定量法の一つである蛍光X線分析法は、一次X線を照射したときに試料から発生する元素固有の蛍光X線を分光することにより、定性・定量分析を行う。一般的な波長分散型の蛍光X線分析装置ではB～U分析、エネルギー分散型ではNa～Uの多元素分析が可

能であり、検出下限はppmレベルである。同等の感度のICP発光分析と比較すると、蛍光X線分析法は粉体を固体のまま分析できるため、溶解液を分析する湿式法に比べ試料調製が簡便である。また蛍光X線分析法はLiの分析はできないが、C, N, Oなどの軽元素やF, Clなどのハロゲン分析が可能である。走査型顕微鏡に付属の蛍光X線分析（SEM-EDX）と比較すると、電子線プローブのSEM-EDXは μm オーダーの微小部領域における表層数nmの表面分析である。それに対し、X線プローブの蛍光X線分析法はサブmm～数10mmの広面積の平均情報が得られ、深さ方向に関しては μm ～サブmm程度バルク分析と言える。また電子線プローブで妨害となるチャージアップがないため、ポリマーやセラミックなどの絶縁物でも金属と同様に分析できることも特長である。Fig. 1に電極材料におけるC, O, Na, Mg, Siの軽元素、遷移元素およびNbやZrの重元素の分析深さの概念図を示す。分析深さは試料マトリックスと分析元素の関係で決まり、分析元素が蛍光X線エネルギーの低い軽元素のときは数 μm と浅く、エネルギーの高い重元素のときは数100 μm と深くなる。また試料マトリックスが重元素からなるリチウム遷移元素酸化物（ LiMO_2 ; M=Ni, Co, Mnなど）のような正極材料では分析深さが浅くなり、SiやCなどを主成分とする負極材料では深くなる。

2. スタンダードレスFP蛍光X線分析法

蛍光X線分析の定量方法には、検量線法とスタンダードレスFP法（リファレンスフリー、FP法ともいわれる）がある。検量線法は濃度既知の標準試料を用いて濃度と測定強度の関係式を作成し、未知試料の強度を濃度へ換算する。蛍光X線分析では、蛍光X線強度はその元素自身の濃度だけでなく、共存元素による吸収・励起の影響（マトリックス効果）を受ける。例えば同じ濃度のFeでも共存元素とその濃度によってFeの強度は変化するため、検量線法を用いる場合は分析試料と類似組成の標準試料を複数準備する必要がある。

*株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

**産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門 蓄電デバイス研究グループ

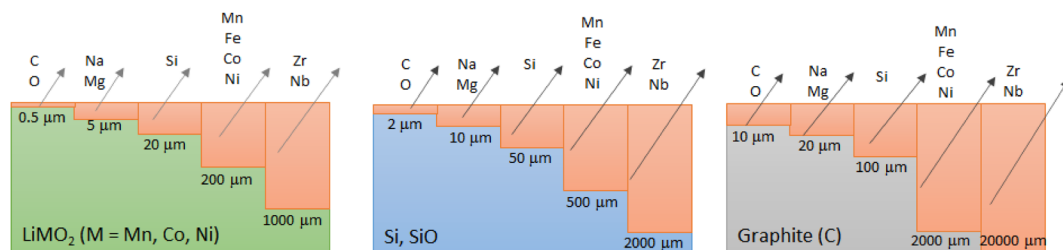


Fig. 1. 電極材料における各元素の分析深さの目安. (a) LiMO_2 ($M = \text{Mn, Co, Ni}$), (b) Si, SiO , (c) グラファイト.

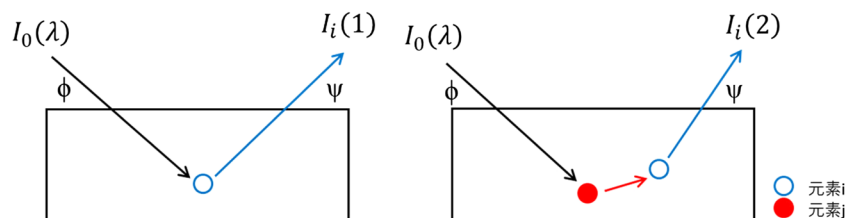


Fig. 2. FP 法による理論 X 線強度計算の概念図⁽¹⁾.

- (a) 一次励起：一次 X 線 ($I_0(\lambda)$) の照射により元素 i から発生した蛍光 X 線 ($I_i(1)$) は、試料内元素の吸収により減衰する。
 (b) 二次励起：試料 j の一次励起による蛍光 X 線により元素 i が励起される。 ϕ および ψ はそれぞれ照射 X 線の入射角と検出 X 線の取り出し角を示し、理論 X 線強度計算に必要なパラメータである。

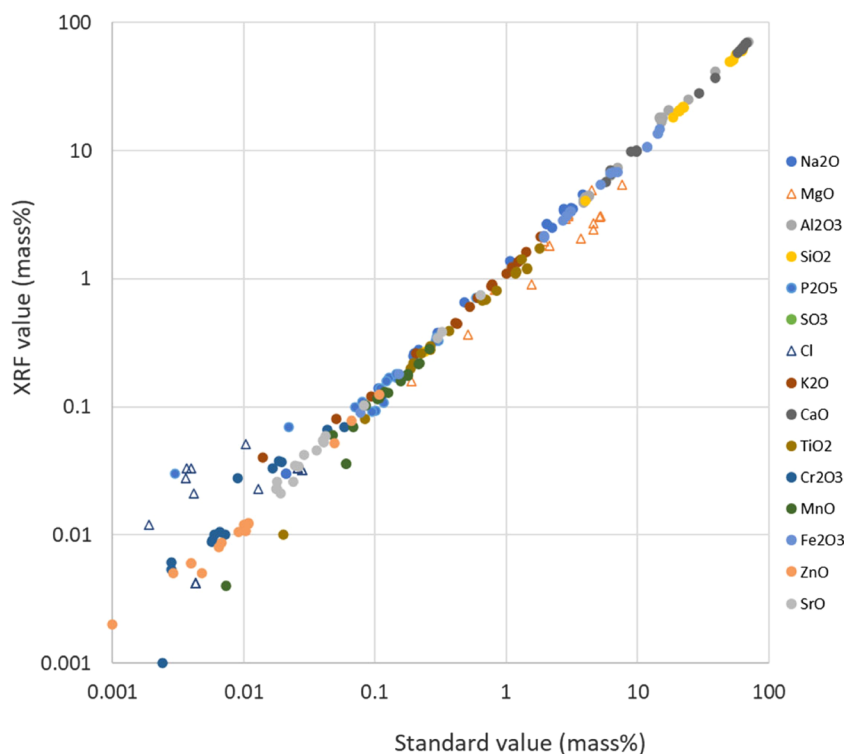


Fig. 3. セメントおよび地質認証標準物質におけるスタンダードレス FP 分析結果と標準値の相関.

ある。工業製品の品質管理などの特定試料のルーチン分析では、検量線を準備すれば定常的に正確な分析値が得られる検量線法が適している。一方、研究開発や故障解析など組成が複雑な試料、多種の試料、未知試料などの分析にはスタンダードレス FP 法が有用である。

スタンダードレス FP 法では、物理定数を用いた理論 X 線強度計算を定量分析に利用する⁽¹⁾。試料から発

生した蛍光 X 線が、共存元素に受ける吸収・励起の影響は質量吸収係数や蛍光収率などの物理定数から計算できる (Fig. 2)。入射 X 線と検出 X 線の角度などで決まる幾何学的因子も理論 X 線強度計算に用いる。定量演算では、測定強度スケールに換算した理論 X 線強度が測定強度と一致するように、試料中の全元素濃度を逐次計算する。このとき元素ごとの測定 X 線強度と理

Table 1. 実験に用いた市販のリチウムイオン電池電極材料.

(a) 正極用粉末試料		
略記	組成	
A	NCA (0.85/0.10/0.05)	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
B	NCM (0.85/0.10/0.05)	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$
C	NCM (0.82/0.15/0.03)	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$
D/E/F	NCM (0.5/0.2/0.3)	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$
G/H/I	NCM (0.33/0.33/0.33)	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$
J	NCM (0.36/0.34/0.3)	$\text{LiNi}_{0.36}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$
(b) 負極用粉末試料		
略記		
K	SiO	カーボンコートなし
L	c-SiO	カーボンコートあり

論X線強度の相関が必要となるため、予め登録した装置感度を用いる。スタンダードレスFP分析は簡便、容易に定量結果が得られる反面、様々な事が分析誤差の要因となりうる。理論X線強度は試料モデルに基づいて計算されるため、バルクか薄膜の試料情報、有機成分など非測定成分に関する試料情報や、試料調製にバインダーを用いた場合や分析窓に高分子フィルムを用いた場合はその情報を試料モデルに追加することで、正確な分析値に近づけることができる。実試料に近い既知濃度の標準試料があれば、それを測定し装置感度を登録することも有効である。実試料に近い認証標準物質を用いて、試料モデル、試料調製、装置感度などの分析条件の妥当性を評価することも重要である。

3. 実験

Table 1に用いた市販のリチウムイオン電池正極用粉末10種および負極用粉末2種の一覧を示す。妥当性評価用試料にはセメント認証標準物質（NIST ポルトランドセメント，1881a～1889a）および地質認証標準物質（GSJ, JA-1, JA-2, JA-3, JB-2, JB-2a, JB-3, JB-3a）を用いた。Si試薬およびアモルファス SiO_2 （a- SiO_2 ）試薬（高純度化学）を比較試料に用いた。正極用粉末、セメントおよび地質認証標準物質は32 mm径のアルミリングを用いて100～130 kNの圧力で加圧成形を行った。なお正極粉末には試料の10 mass%の割合でバインダー（Chemplex SpectroBlend）を混合し加圧成形を行った。負極用SiO粉末，Si試薬，a- SiO_2 試薬は，14 mm径，80 kNの圧力でシリンダー型ダイスを用いて加圧成形を行った。

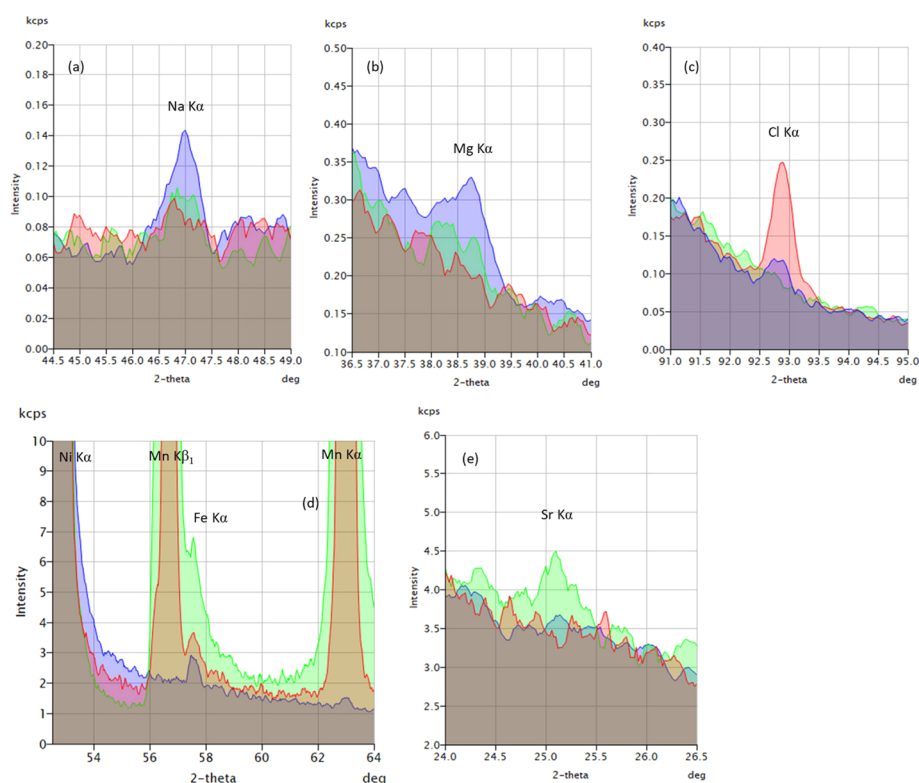
蛍光X線分析装置には波長分散型蛍光X線分析装置ZSX Primus IV（リガク製）を用いた。RhターゲットX線管を用い，真空雰囲気中で測定を行った。装置付属のソフトウェアにおける標準測定条件でのスタンダー

Table 2. 正極用粉末のスタンダードレスFP分析結果：主成分。分析値はスタンダードレスFP分析で得られた元素濃度をモル比に換算し， LiM_xO_2 の x 値で示す。ICP分析値，および分析値とICPの相対誤差を示す。

試料A			
	Al	Co	Ni
分析値	0.04 ₂	0.15 ₆	0.80 ₃
ICP	0.05	0.15	0.80
相対誤差 (%)	-16.8	3.88	0.32
試料B			
	Mn	Co	Ni
分析値	0.05 ₆	0.09 ₈	0.84 ₆
ICP	0.05	0.10	0.85
相対誤差 (%)	12.7	-2.09	-0.50
試料C			
	Mn	Co	Ni
分析値	0.03 ₆	0.15 ₂	0.81 ₂
ICP	0.03	0.15	0.82
相対誤差 (%)	19.0	1.30	-0.93
試料D			
	Mn	Co	Ni
分析値	0.30 ₉	0.20 ₁	0.49 ₀
ICP	0.30	0.20	0.50
相対誤差 (%)	3.03	0.43	-1.99
試料E			
	Mn	Co	Ni
分析値	0.30 ₁	0.20 ₄	0.49 ₃
ICP	0.30	0.20	0.50
相対誤差 (%)	1.00	2.11	-1.44
試料F			
	Mn	Co	Ni
分析値	0.30 ₄	0.19 ₇	0.49 ₉
ICP	0.30	0.20	0.50
相対誤差 (%)	1.30	-1.34	-0.25
試料G			
	Mn	Co	Ni
分析値	0.34 ₂	0.32 ₆	0.33 ₂
ICP	0.33	0.33	0.33
相対誤差 (%)	3.65	-1.24	0.61
試料H			
	Mn	Co	Ni
分析値	0.34 ₁	0.32 ₇	0.33 ₁
ICP	0.33	0.33	0.33
相対誤差 (%)	3.40	-0.78	0.41
試料I			
	Mn	Co	Ni
分析値	0.34 ₃	0.32 ₆	0.33 ₁
ICP	0.33	0.33	0.33
相対誤差 (%)	3.88	-1.15	0.29
試料J			
	Mn	Co	Ni
分析値	0.29 ₂	0.33 ₆	0.37 ₀
ICP	0.30	0.34	0.36
相対誤差 (%)	-1.83	-1.30	2.75

Table 3. 正極用粉末のスタンダードレス FP 分析結果：微量成分。() は参考値.

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Sr	Zr	W
													(ppm)
A	201	152	14915	291	(20)	832	(23)	ND	ND	(66)	ND	ND	ND
B	(61)	ND	(40)	339	(19)	619	(92)	ND	ND	(80)	ND	ND	ND
C	(61)	(17)	(31)	115	(15)	1117	ND	ND	ND	(87)	ND	(16)	ND
D	160	(44)	(50)	258	(28)	1050	ND	(56)	(54)	145	(30)	ND	ND
E	227	(79)	164	381	(36)	1073	ND	(59)	(44)	(21)	103	ND	ND
F	655	(30)	1119	256	(24)	1521	(41)	ND	(11)	104	ND	1269	2149
G	152	(72)	(57)	361	(29)	661	ND	ND	(86)	112	ND	ND	ND
H	300	(68)	(43)	246	(27)	682	(19)	ND	118	118	ND	ND	ND
I	330	(75)	(51)	428	(21)	1450	(16)	ND	(43)	(24)	ND	ND	ND
J	256	(63)	(36)	454	(37)	798	ND	ND	(97)	(97)	ND	(43)	ND


Fig. 4. 正極用粉末試料A (青), B (赤), D (緑) の蛍光X線スペクトル：(a) Na, (b) Mg, (c) Cl, (d) Fe, (e) Sr.

ドレス FP 分析 (SQX 分析) を行った。標準測定条件ではゴニオメータを走査して広い元素範囲の測定を行う。微量元素の分析精度を向上させるために、元素を指定し固定角度の積算時間を追加することができる (定角測定)。正極用粉末、セメントおよび地質認証標準物質については F～U の元素範囲を選択し、測定径 30 mm で測定を行った。負極用 SiO₂ 粉末、Si 試薬および a-SiO₂ 試薬は C～U の元素範囲を選択し、測定径 10 mm で測定を行った。0.1 mass% 未満の標準値を含む元素についてはピーク測定時間 20 s、バックグラウンド測定時間 10 s の定角測定を追加した。トータルの測定時間は 20 分～25 分であった。

4. 結果

セメント⁽²⁾ および地質標準物質のスタンダードレス FP 分析結果を Fig. 3 に示す。標準値が 0.1 mass% 以上の成分について分析値は標準値によく一致し、K, Ca や重元素は大部分が 10% 以内の分析誤差 (相対誤差; 分析値と標準値の差の百分率) に収まった。粉体の蛍光 X 線分析では試料の粒度、鉍物効果、偏析が誤差要因となり、その影響は蛍光 X 線のエネルギーが低い軽元素で大きい。そのため軽元素の Na, Al で 20～30% と分析誤差が大きくなったと考えられる。また Mg では地質試料のみで系統的に低い分析値が得られた。地質試料の Mg は鉍物種に起因する分析誤差が報告されてお

Table 4. SiO 負極材のスタンダードレス FP 分析結果：Si/O 物質質量比. スタンダードレス FP 分析で得られた Si および O の元素濃度をモル比に換算し、 SiO_x における x 値で示す.

Si/O 物質質量比 (SiO_x における x 値)	
	x
SiO	1.05
c-coated SiO	1.04
Si	0.03
a-SiO ₂	2.04

Table 5. 負極用 SiO 粉末のスタンダードレス FP 分析結果：C コート量および微量成分. (a) C コートなし (b) C コートあり. () は参考値. ICP 分析値および BET 比表面積法分析値をあわせて示す.

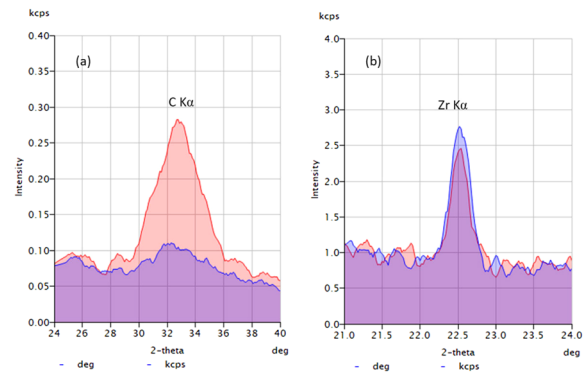
(a) カーボンコートなし (ppm)			
	Al	Fe	Zr
分析値	(39)	(80)	174
ICP	11	14	129

(b) カーボンコートあり (mass%)			
C			
分析値	2.1		
BET	1.6		

(ppm)			
	Al	Fe	Zr
分析値	(40)	134	146
ICP	16	23	175

り⁽³⁾、本結果における Mg の分析誤差も鉱物効果によると考えた。標準値が 100 ppm (0.01 mass%) ~ 0.1 mass% の微量成分は、どの元素も分析誤差が 20 ~ 30% となった。さらに 10 ppm (0.001%) のレベルでは、標準値の数倍の外れ値になる場合が増え、セメント試料中の Cl のように系統的な誤差が生じる場合もあった。

セメント試料や地質試料の主成分は CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ であり、遷移元素が主成分である正極材料とは異なる。しかしどちらも同じ金属酸化物であるため、上述の分析結果を参考にできると考え、主成分に関しては 10% 程度、100 ppm 以上の微量元素に関しては 30% 程度の分析誤差を許容とし、10 ppm レベルは参考値として取り扱うこととした。Ni 系および Ni, Mn, Co 三元系 (NCM 系) の正極試料において、スタンダードレス FP 分析から得られた主成分の組成を Table 2 に示す。スタンダードレス FP 分析で得られた元素濃度をモル比に換算し、 LiM_xO_2 の x 値を分析値とし

**Fig. 5.** 負極用 SiO 試料のコートなし (青) およびコートあり (赤) の蛍光 X 線スペクトル: (a) C, (b) Zr.

て示した。試料 A ~ C における少量添加されている $x = 0.03 \sim 0.05$ の Al や Mn では 20% に近い誤差があったが、その他の $x \geq 0.1$ の成分については分析誤差 5% 以内で ICP 分析値と一致した。また 10 ppm ~ 0.1 mass% の Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Sr, Zr, W が微量の不純物として検出された (Table 3)。試料 F は 0.1 ~ 0.2 mass% の高濃度の Al, Zr, W が検出された。Fig. 4 に試料 A, B, D の Na, Mg, Cl, Fe, Sr のスペクトルを例示した。NCM 系試料では Mn K β_1 線と Fe K α 線とのピークエネルギーが近いため、エネルギー分散型の蛍光 X 線分析装置では微量の Fe 分析が困難である。本稿で用いた波長分散型は、エネルギー分解能が高いため Mn K β_1 線と Fe K α 線とのピークが分離でき、微量の Fe 不純物の検出が可能であった。また 10 ~ 100 ppm の微量 Na, Mg の高感度分析も波長分散型の特長である。

SiO 負極材のスタンダードレス FP 分析結果を Table 4 および Table 5 に示す。SiO における Si/O の物質質量比 (SiO_x における x 値) やカーボンコート品の C 量の分析も試みるため、C や O もスタンダードレス FP 分析の元素範囲に加えた。Si/O の物質質量比は SiO で $x = 1.0$ が得られ、またリファレンスとした Si 試薬で $x = 0.0$, a-SiO₂ 試薬で 2.0 となり、O 濃度分析の可能性が示唆された。Fig. 5 (a) にカーボンコートあり、なしの SiO 試料の C K α 線スペクトルを示す。一般に C K α 線はスペクトルのバックグラウンド高く、C を含まない試料でもピークを示すことがある。カーボンコートなしの SiO 試料にもわずかな C K α ピークが現れたため、このスペクトルをブランク試料として不純物補正に用いた。その結果カーボンコート SiO の C 量は 2.1% となり、BET 比表面積法による分析値 1.6% に近い値が得られた。微量の不純物分析では、数 10 ppm レベルの Al, Fe が検出された。また 100 ~ 200 ppm の Zr が検出され (Fig. 5 (b)), ICP 分析値と近い値が得られた。

おわりに

セメントや地質の認証標準物質を用いた、金属酸化

物に関するスタンダードレスFP分析の妥当性評価では、標準値が0.1 mass%以上の分析誤差(相対誤差)は、K, Caや重元素で10%程度, Na, Alの軽元素では20~30%であった。100 ppm~0.1 mass%の微量成分の分析誤差はどの元素も20~30%に収まった。100 ppm未満では標準値の数倍の外れ値になる場合が増え、参考値としての取り扱いが必要である。市販のNi系およびNi, Co, Mn三元系の正極材料のスタンダードレスFP分析では、Ni/Co/Al比やNi/Co/Mn比はICP分析値と良い一致が得られた。また微量の不純物として10 ppm~0.1 mass%のNa, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Sr, Zr, Wが検出された。SiO₂負極ではCやOを分析元素範囲に含め、Si/Oの物質質量比やCコート量の定量を試みた。スタンダードレスFP蛍光X線分析法はFP法による演

算により、主成分から微量不純物の定量分析を簡便に行うことができる。本稿に示した有用性や妥当性評価を参考に、リチウムイオン電池分野にさらに活用されることを期待する。

参考文献

- (1) 高原晃里, 第3章蛍光X線分析法, 3.2 定量分析, X線分析法, 辻幸一, 村松康司著・編, 講談社サイエンティフィック (2018), 79-99.
- (2) 山田康治郎, 第3章リファレンスフリー蛍光X線分析の注意事項・事例, 3.1 高い信頼性を得るための注意事項, リファレンスフリー蛍光X線分析入門, 桜井健次著・編, 講談社サイエンティフィック (2019), 147-173.
- (3) 中野和彦, 伊藤拓馬, 大淵敦司, 薛自求, X線分析の進歩, **48**, 417-428 (2017)