

二次電池試作と 内部現象の直接観察

ご要望の部材を用い、各種電池の試作から特性評価まで一貫して実施いたします。内部現象の把握に有効な透明電池、各種センサーを取り付けた特殊電池も試作いたします。

各種セルの試作

バルクセル



積層ラミネートセル



角型セル



18650型セル



小型のバルクセルから、積層ラミネートセル、角型セル、18650型セルまで幅広い容量、形状で評価項目に適した電池を試作

全固体電池、金属/空気電池、ナトリウムイオン電池、多価イオン電池等につきましてもご相談下さい。

特殊セルによる内部現象の可視化・直接測定



透明セルによる内部現象を可視化
充放電時の内部状況観察
ガス発生状況の目視観察ならびにガス回収分析



圧力ポート、熱センサーによる
セル内部の直接測定

全固体二次電池の 試作と評価

各種条件下で、硫化物系固体電解質の合成も可能です。
全固体電池の試作から特性評価まで、一貫して実施いたします。

メカニカルアロイ

焼成

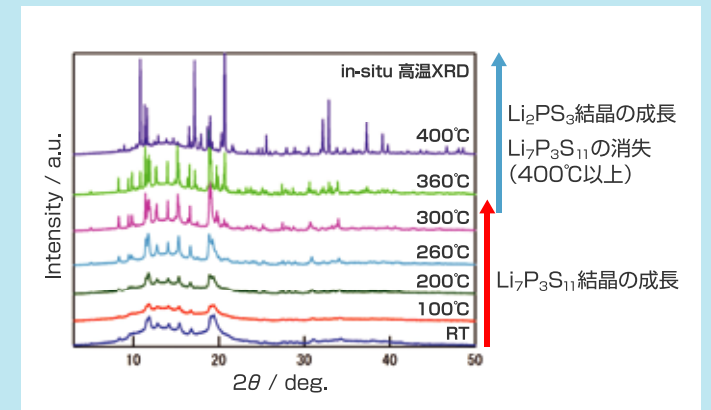
粉碎・整粒

硫化物系固体電解質

メカニカルアロイ、粉碎



硫化物系固体電解質の合成
元素添加、合成条件検討にも対応



固体電解質のイオン伝導度、結晶性の評価
全固体電池の試作・評価が可能

ドライルーム

スペック

- ・供給空気：DP -60°C以下
- ・室内環境：DP -40°C (3名入室時)
- ・ドライルーム寸法：5000×6300×2500 mm

設置設備

- ・ドライベンチ (DP -60 ~ -50°C)
- ・混練装置 ・小型精密塗布装置
- ・油圧式ロールプレス ・超音波溶接機
- ・ナノエンクロージャー (粉体封じ込め装置)
- ・グローブボックス (Ar 雰囲気, DP-76°C以下)

安全対策

- ・ガス検知器
- [①酸素 ②硫化水素 ③可燃性ガス]
- ・設定濃度で緊急排気
- ・排気の無害化処理

外観



室内



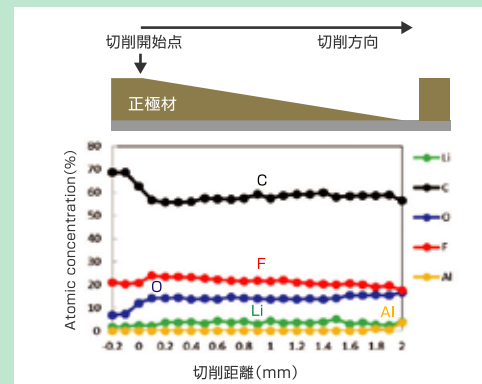
低露点下でリチウムイオン電池(全固体含む)の試作、
特性評価、解体・サンプリング、
曲げ・圧縮試験などの機械特性試験が実施可能

電極材の深さ方向分析

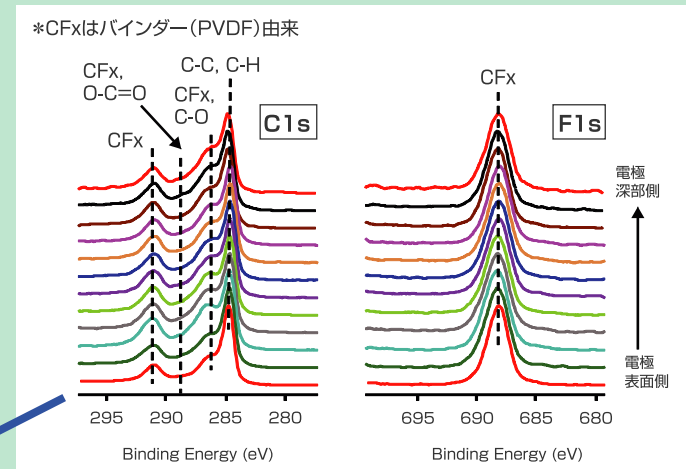
当社独自の斜め切削技術を用い、断面XPSが可能となります。
GD-OESにより、軽元素を含めた深さ方向分布を測定することができます。

斜め切削XPS観察(大気非開放)

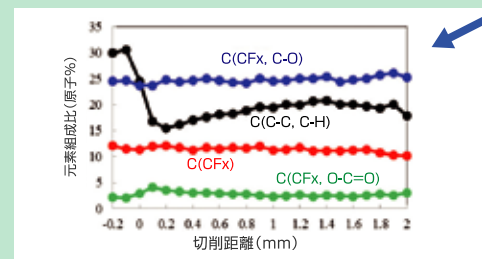
切削方向の元素組成分布(原子%)



切削方向のC1s, F1sスペクトル



Cの状態別切削方向組成分布



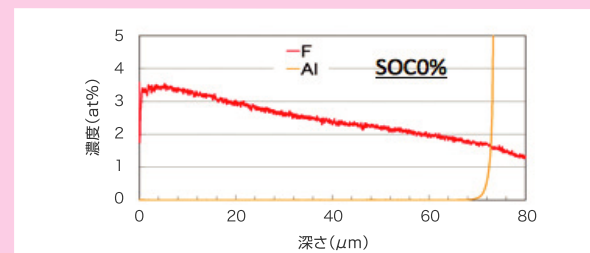
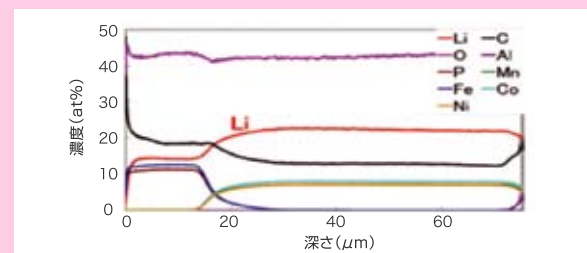
C1s
波形分離

斜め切削+XPS

- 電極材表面から集電体までの組成・結合状態分析
- バインダー等の有機物も変質なく深さ方向分析可能
- 波形分離による結合状態別の切削(深さ)方向分布

GD-OES(大気非開放)

二層の塗工を施した正極試作材の分析結果



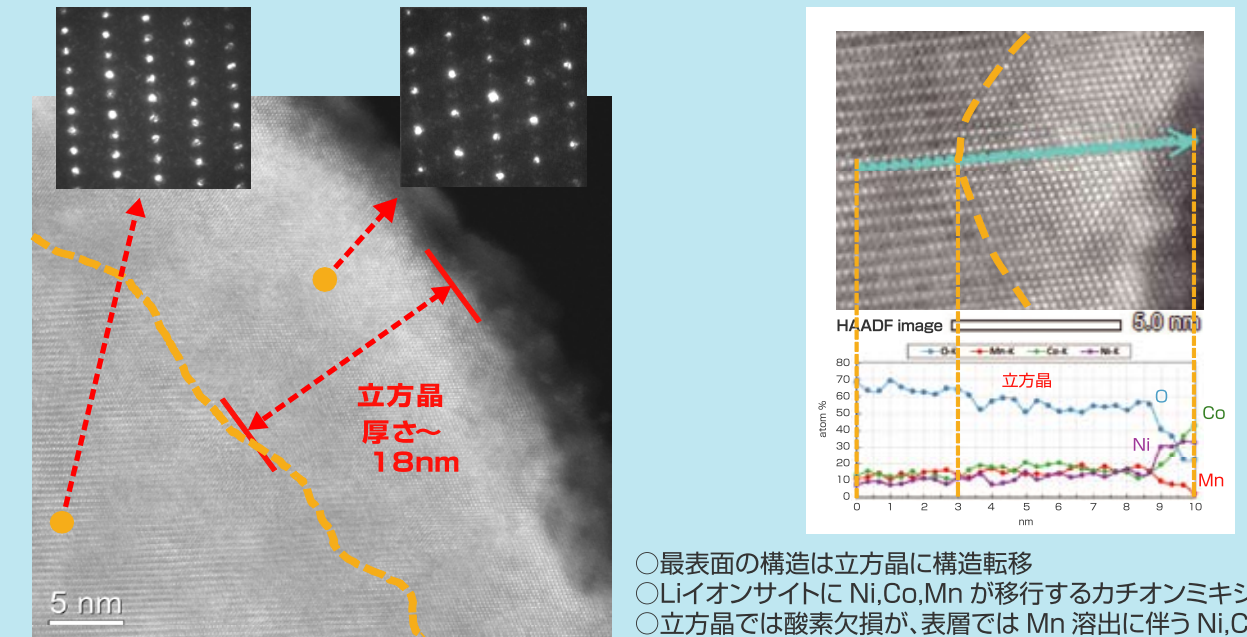
- Liの深さ方向濃度変化を捉えることが可能
<想定値 LFP: 14at.%, 三元系: 25at.%>

Fの深さ方向分布によりバインダーの偏りがわかる

劣化部位の評価

各種の断面作製技術を用い、大気非開放観察により劣化原因を幅広く追究できます。

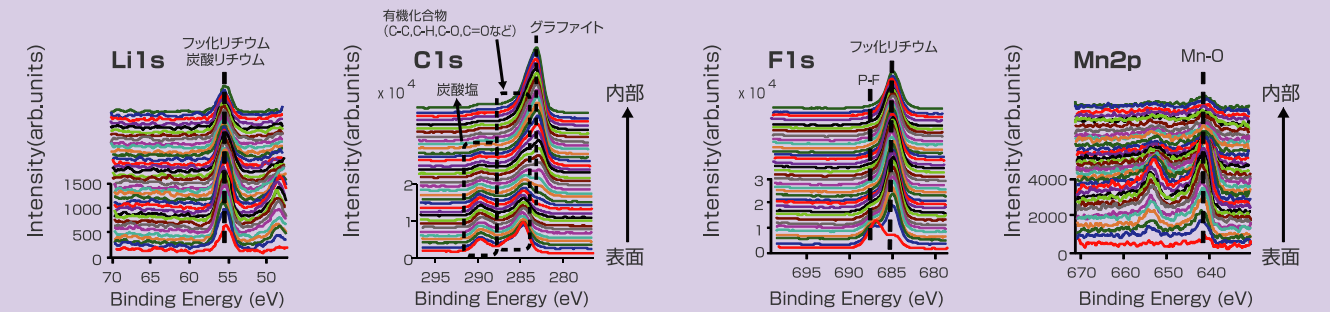
正極材断面(S)TEM観察(大気非開放)



- 最表面の構造は立方晶に構造転移
- LiイオンサイトにNi, Co, Mnが移行するカチオンミキシング
- 立方晶では酸素欠損が、表層ではMn溶出に伴うNi, Coの濃化

負極材断面XPS観察(大気非開放)

有機系皮膜やLiFやLi₂CO₃などの無機系皮膜の評価
正極活物質から溶出したMnの分布

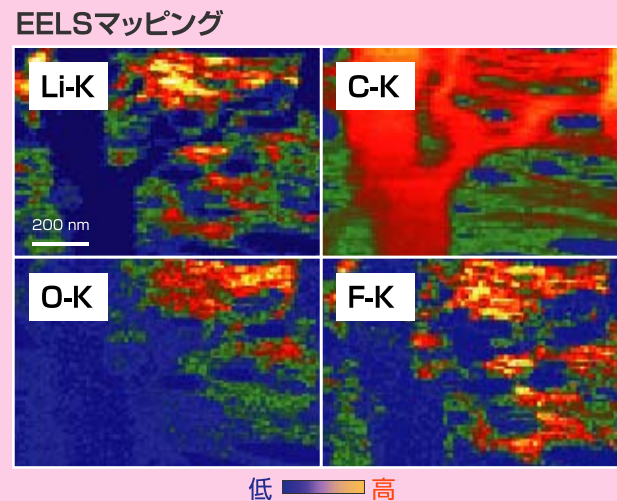
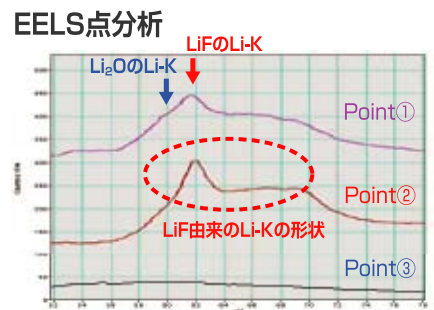
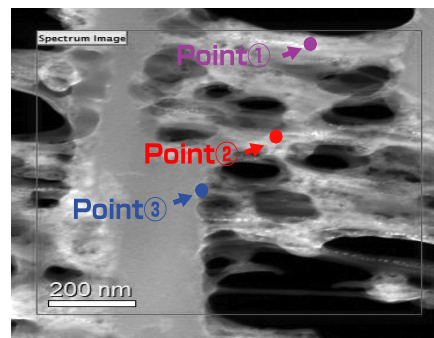
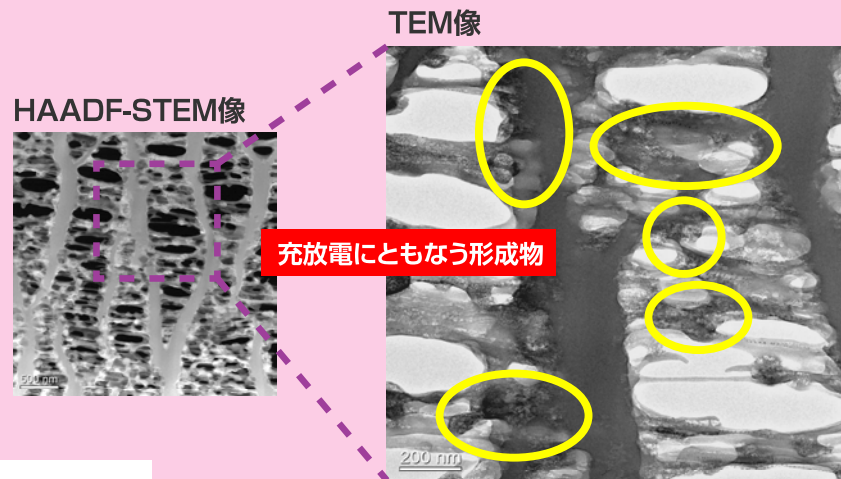
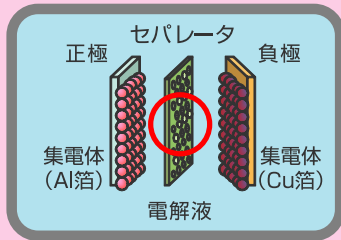


電解液では、有機成分、無機成分、密度、電気伝導度、粘度、塩分濃度、有機Fイオン、含有水分などの各種物性測定、化学分析が可能。劣化原因をより詳細に追及できます。

冷却加工および冷却観察システムによる解析

冷却システムにより加工時の発生熱ならびに観察時の電子衝撃による影響を低減します。熱的に不安定なセパレータ、固体電解質も低ダメージで加工・観察できます。

セパレータの大気非開放冷却FIB, TEM, STEM解析



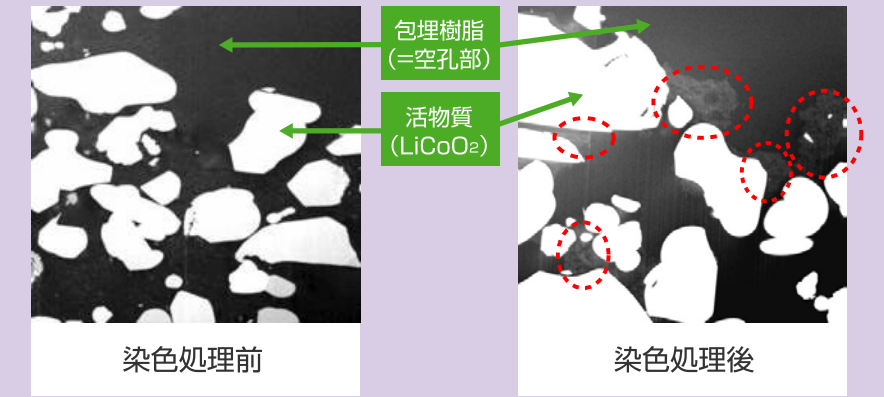
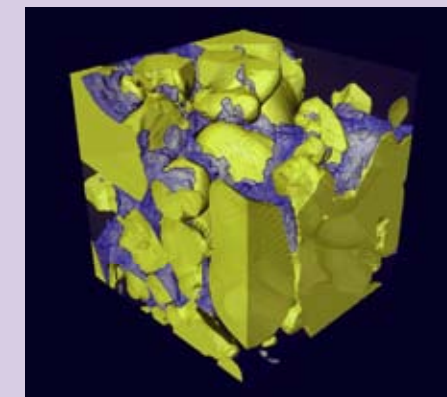
セパレーター中の貫通孔の周囲にLiF + Li₂Oの集合体形成を観察

染色スライス法を用いた画像解析と実凝集モデルによる有効電気伝導度解析

染色法と3D-SEMを組み合わせることで、バインダー分布を含む実凝集構造が再現できます。実凝集構造はそのまま各種シミュレーション(モデル構造ではない)に活用できます。

■ : 活物質 ■ : バインダー+導電助剤

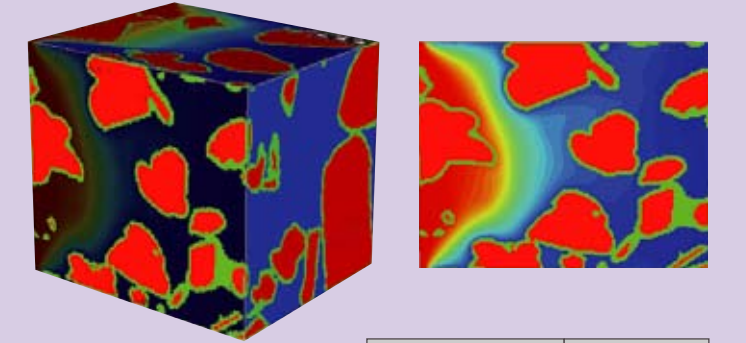
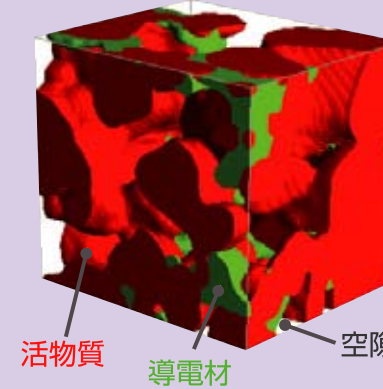
○ : バインダー+導電助剤



染色処理前後の正極材断面SEM像

実凝集構造のモデル化 (およそ2000万ボクセル)

均質分散モデル(Bruggeman式)にはない導電材の分布を考慮



ポテンシャル勾配を印加し、有効電気伝導率を計算

評価モデル	電気伝導率 [S/m]
Bruggeman式	2.2e-2
実凝集解析	2.59

リチウムイオン電池の劣化シミュレーション

実凝集モデルを用い、各種のメカニズムを考慮した劣化モデル解析が可能です。

各種メカニズムを考慮した劣化特性の総合評価

負極SEI成長モデル

溶媒の分解により、負極表面に不動態SEI膜が生成

副反応 $J_s = -i_{0s} a \exp\left[-\frac{0.5nF\eta_s}{RT}\right]$

過電圧 $\eta = \Phi - U - \frac{\delta}{\sigma_{sub}} i_{tot}$

SEI膜厚成長 $\frac{\partial \delta}{\partial t} = -\frac{J_s M}{a \rho F}$

容量低下 $Q = \int_0^t i_s dt = \int_0^L \int_0^L J_s dx dt$

電極粒子割れ・剥離モデル

充放電に伴う活物質の膨脹収縮

亀裂長さ

サイクルと共に亀裂が進展

正極構造転移モデル

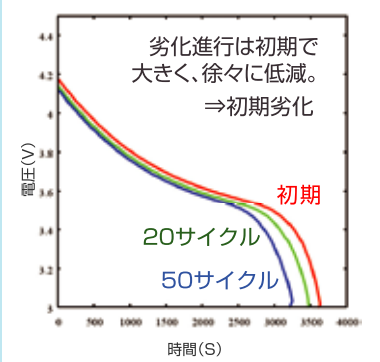
層状岩塩構造の場合、活物質表面構造転移により立方晶が生成

表面のCubic相

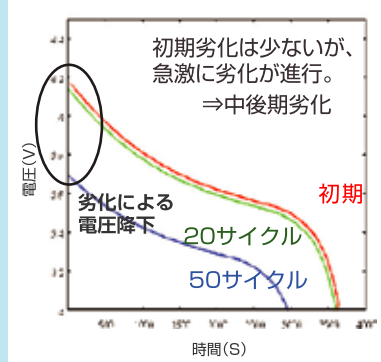
正極活物質 (Co, Ni, Mn, O)

微小突起部 / Li高濃度・歪大 ⇒ 割れの起点の可能性

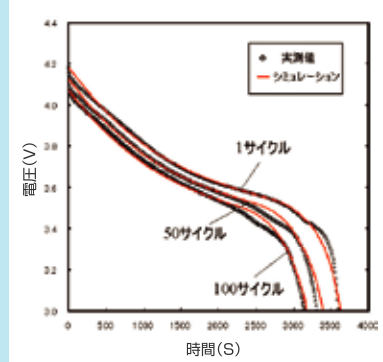
SEI成長モデル



電極粒子割れモデル



放電特性実測値と総合評価シミュレーション結果との比較



放射光を用いた材料評価

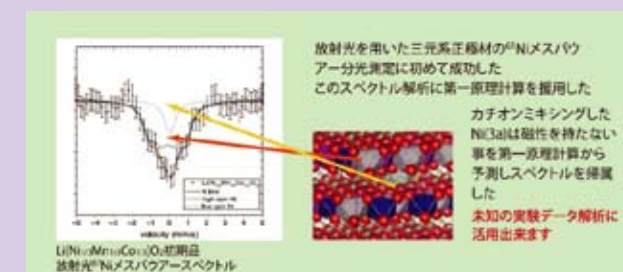
各種の大型量子ビーム施設を活用することで、より詳細な電池の解析が可能です。

メスバウアー

スーパーコンピュータ「京」との連携による実験データの解析

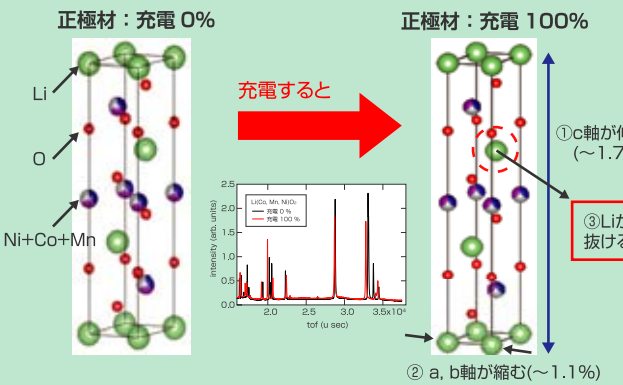
第一原理計算によるスピンの数 () は空間群R-3mのサイト

カチオンミキシング	有り	無し
Co(3b)	0.0	0.0
Ni(3a)	0.0	-
Ni(3b)	1.3	1.4
Mn(3b)	2.7	2.7



ND(中性子回折)

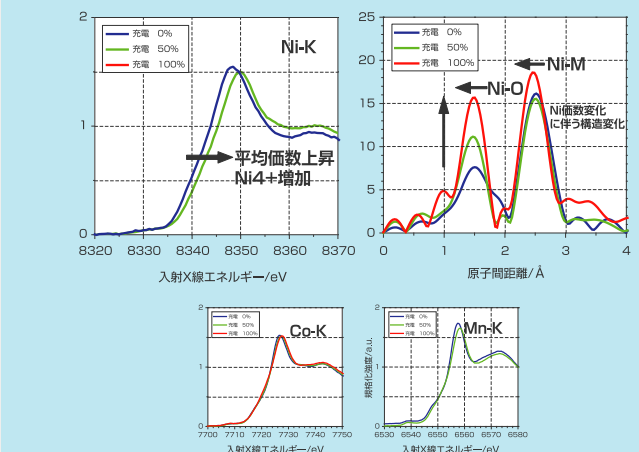
○X線では評価困難なLiの挙動を追跡



Li充填率の評価

XAFS

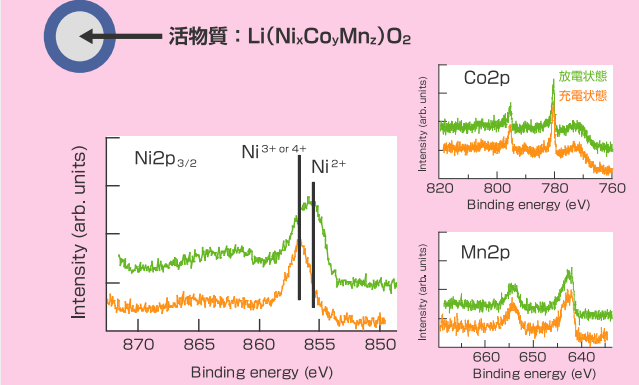
○局所構造、存在状態を元素選択的に解析



充放電によりNiの価数と周辺構造が変化

HAXPES

○バルク(内部)の状態を元素ごとに評価



充放電に伴い、Niのみが価数変化

スーパーコンピュータ「京」の活用 第一原理計算による正極活物質の 劣化メカニズム解析

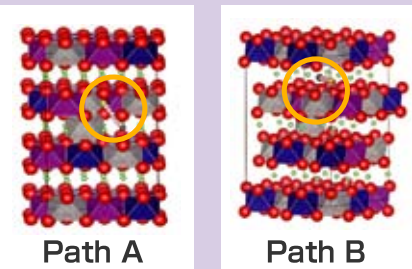
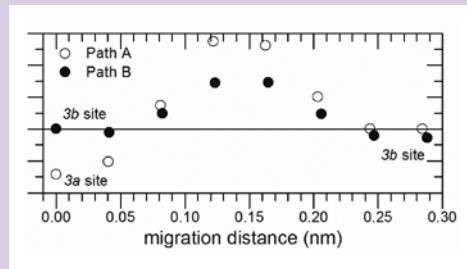
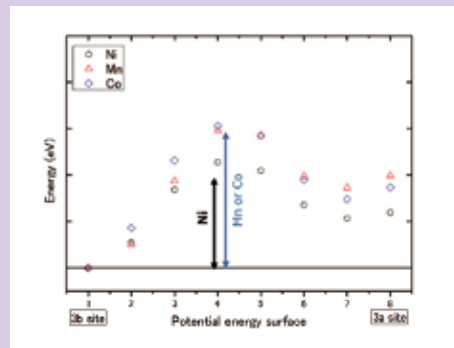
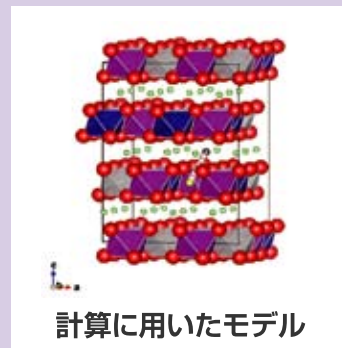
「京」を用いることにより、高度な理論計算が可能です。



遷移金属元素が3bサイトから3aサイトへ遷移する時のNEB計算結果。Ni<Co<Mnの順で活性化エネルギーは増大。

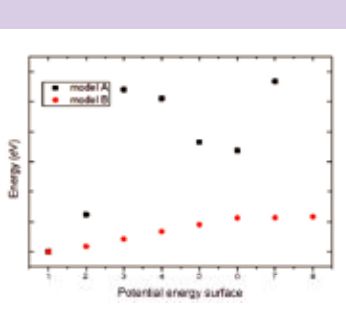
第一原理計算例

- カチオンミキシングにおける遷移金属種による動き易さの評価
- カチオンミキシングによる内部抵抗への影響
- 結晶構造変化におけるLi移動抵抗への影響



3bサイトにLiが遷移する経路Aは、通常の経路Bと比べ2~3倍の活性化エネルギー。

Ni最近接近傍へ酸素欠陥を導入
Model A 未導入
Model B 導入



立方晶への構造転移相

酸素欠陥を介してLiが相内を拡散すると予想される。
経路Bと比べ活性化エネルギーは1.2倍程度高く抵抗要因の可能性を示唆する。

電池部材の機械試験

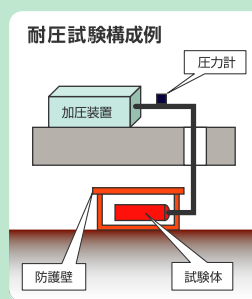
電池部材 / 加工法 / 成形技術等の選定に必須な各種機械的特性の測定ができます。

内圧試験

○内圧試験・耐圧試験による耐久性・疲労強度の評価

標準仕様(オプションは都度ご相談)

加圧媒体	圧力分類 (MPa)	試験分類	
		耐圧試験	疲労試験
液圧 (油・水 etc)	0~70	○	○ (~30Hz)
	70~200	○	○ (~1Hz ~150MPa)
	200~600	水:○ 油:X	X (開発中)
ガス圧	0~10(N ₂) 0~50(Ar)	○	○ (N ₂)

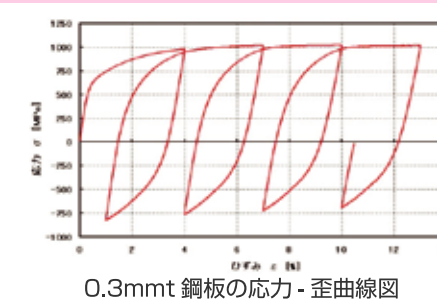
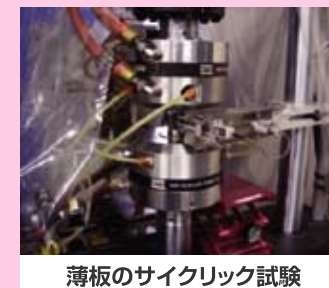


二次電池関係の内圧試験実績

- ・評価対象：ケース、安全弁等
- ・耐圧強度試験：破壊する圧力を求める試験
- ・内圧疲労試験：繰り返し圧力による疲労強度試験
- ・リーク試験：液圧またはガス圧によるリーク試験
ヘリウムリークディテクターを用いたヘリウムリーク試験

疲労試験

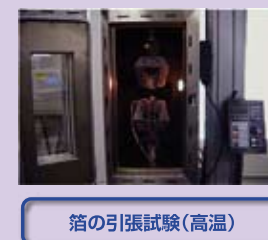
外装缶材料のサイクリック試験、金属箔や樹脂のHCF(高サイクル疲労)試験等実施



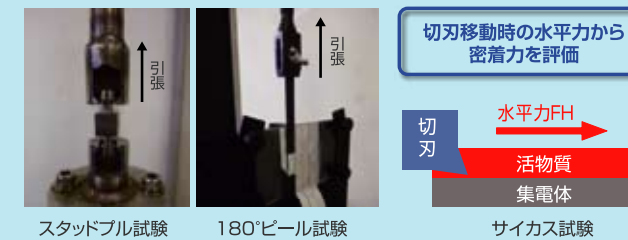
微小部材の高精度引張試験

○微小部材の機械特性評価

装置	対象品	調査例
マイクロチャック	微小部品	引張強度評価 寸法：50μm□×L (ベース付サンプル)
	電子関連部材	ボンディングワイヤの接合強度、引張強度 チップ部品のはんだの接合力評価 マイクロスプリングの機械的特性評価
	線材(金属)	極細線材
エアーチャック	金属箔	天然繊維、化学繊維の引張強度評価
	非金属箔	銅箔の機械特性評価 (温度依存性の調査) 紙、樹脂類の引張強度評価
CCD伸び計	金属、非金属薄膜材	薄膜の機械特性評価 (歪量の正確な測定が可能)
	大変形材	ゴム、高延性プラスチック、樹脂類の機械特性評価
	電子部品等	コネクタの挿入力測定



活物質の密着力評価法比較



	スタッドプル	ピール試験 (90°, 180°)	サイカス試験
評価する物理量	剥離強度 (MPa)	剥離強度 (N/m)	剥離強度 (kN/m)
特徴	最も弱い界面の剥離を評価	集電体/活物質界面での剥離が主体	狙った深さで切削可能
	狙った界面での剥離は困難	集電体が弱いと試験中に破断する	試験力に切刃と膜の摩擦力、膜の変形力が含まれる
評価エリア(標準)	10mm角など	W10×L50mm	W0.5×2mm
サンプル量 (n=3)	30×20mm	90°: 50×100mm 180°: 50×150mm	20×20mm

大型セル／組電池の安全性評価

単セルから組電池まで、イベント発生にも対応できる設備により、各種法規対応の試験が可能です。

小型実験棟

キュービックチャンバ 3m×3m×3m ※特開2011-85415



大型実験棟

ドームチャンバ
内径:6m
高さ:7m
※特公5276089



試験規格、法規

UN test, UL test
Freedom CAR
(US ABC)
SAE, SBA
中国法規
UN ECE R100 etc.

水平圧壊試験器 (500kN)



水平釘刺し試験器 (200kN)



落下試験装置 (100kg, 5m)



外部短絡試験装置



充放電試験による劣化解析

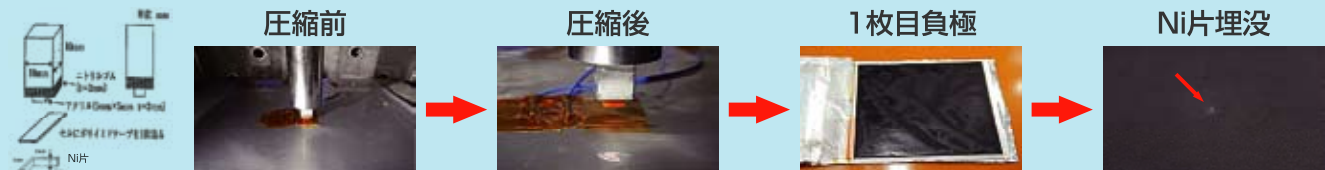


内部短絡試験
● 圧壊試験
● 釘刺し試験
外部短絡試験
● 過充電試験
● 火災試験
● 落下試験
● 水没試験
● 充放電試験 など

安全性試験時のガス分析



耐内部短絡試験



発生ガス分析による電池内部反応の差異解析

発生ガスの詳細解析から、ガス放出時の電池内部で起きた反応の違いを検討することが可能です。

不活性雰囲気 (Ar)

金属製試験容器

Arガス



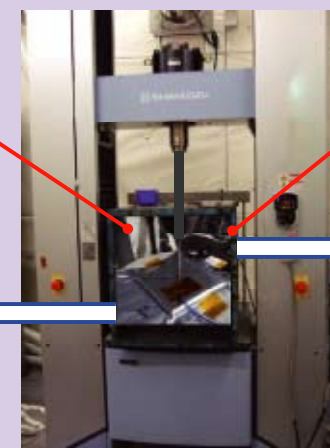
ガス成分・全ガス量計測

試験時の計測

- ビデオカメラによる観察
- 電圧、温度計測
- 加熱
- セル厚さ測定、荷重測定

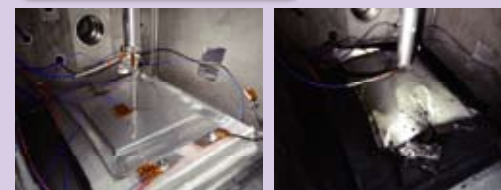
発生ガスの分析

- ガス成分分析
- ガス量分析
- 液体成分分析



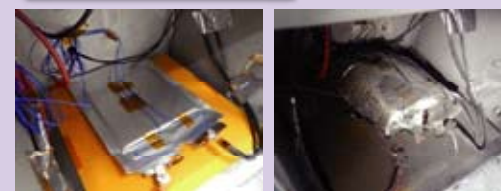
内部短絡試験 (釘刺し試験) 設備 ※特開2009-148003

釘刺し試験



発生ガスおよび電池内液体を回収分析
発生ガス量42LN

過充電試験



試験後の容器内には液なし
発生ガス量55LN

容器内の液体を分析

試験容器内液体なし

分析項目	成分名	濃度 (mg/ml)
GC-MS	ジエチルカーボネート	2.02
	メタン	0.70
	エタン	0.23
	プロパン	0.14
	ブタン	0.11
	ヘキサン	0.08
	オクタノール	0.05

分析項目	成分名	濃度 (wt %)	ガス量 (L)	成分量 (g)
GC-MS	メタン (CH4)	0.70	0.17	0.012
	エタン (C2H6)	0.23	0.056	0.004
	プロパン (C3H8)	0.14	0.034	0.002
	ブタン (C4H10)	0.11	0.027	0.002
	ヘキサン (C6H14)	0.08	0.019	0.001
	オクタノール (C8H18O)	0.05	0.012	0.0008
	ジエチルカーボネート	2.02	0.49	0.034
	水	0.00	0.00	0.00
	酸素	0.00	0.00	0.00
	窒素	0.00	0.00	0.00

分析項目	成分名	濃度 (wt %)	ガス量 (L)	成分量 (g)
GC-ECD	二酸化炭素 (CO2)	0.19	0.046	0.003
	酸素 (O2)	0.19	0.046	0.003
	窒素 (N2)	0.19	0.046	0.003
	メタン (CH4)	0.17	0.041	0.002
	エタン (C2H6)	0.23	0.056	0.004
	プロパン (C3H8)	0.14	0.034	0.002
	ブタン (C4H10)	0.11	0.027	0.002
	ヘキサン (C6H14)	0.08	0.019	0.001
	オクタノール (C8H18O)	0.05	0.012	0.0008
	ジエチルカーボネート	2.02	0.49	0.034

釘刺し試験と過充電試験のガス分析結果で、電解液成分であるカーボネイトに特徴的な差が認められた (黄色)。釘刺し試験では液成分としてカーボネイト類が検出され、過充電試験ではカーボネイトがガス成分もしくはそれらが分解された成分として検出されている。