

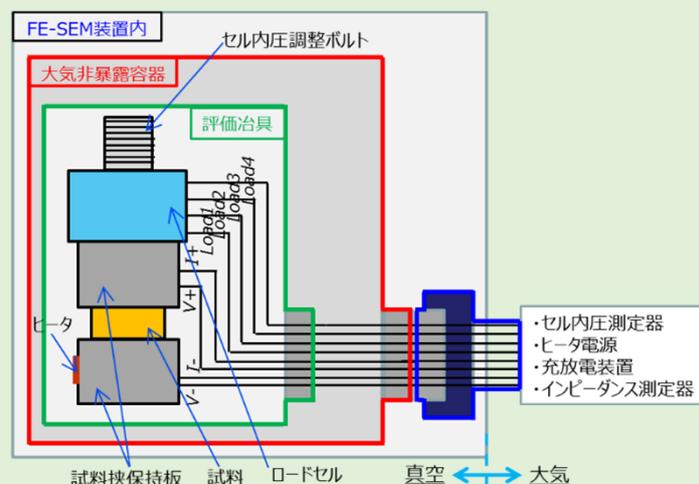
リチウムイオン電池の in-situ SEM観察

KOBELCO

独自開発した試料ホルダを用い、充放電中をその場観察することにより、活物質の膨張収縮や、電極内の亀裂進展・剥離といった電池セル内部の構造変化をリアルタイムで可視化します。（全固体電池にも対応可能です）

◇通電、加熱、セル内圧計測が可能なin-situ SEM観察技術

- in-situ SEM観察までの流れ
(試料は大気非暴露雰囲気にてハンドリング)
- グローブボックス前処理
- 試料断面加工
- グローブボックスにて試料セット + 電池セル内圧調整
- in-situ SEM観察



大気非暴露容器 + 評価治具

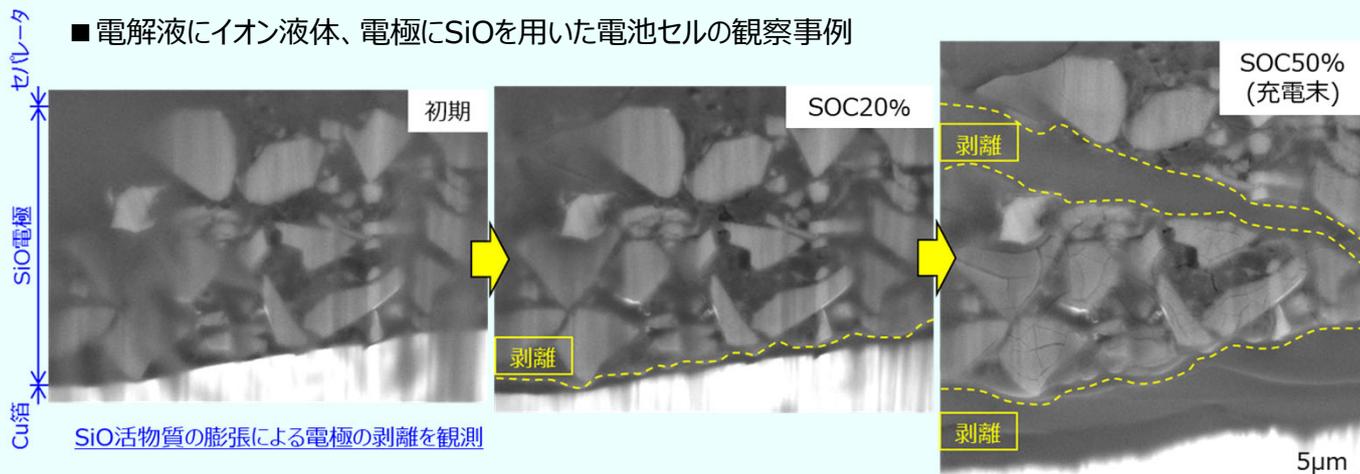
■スペック

- ・電池セル内圧測定 *500N~2kN
- ・加熱 * RT~150℃
- ・充放電試験 * ±10V/4nA~1A
- ・EDX定性・半定量分析 * B~U

in-situ SEM観察システム
概略図

◇リチウムイオン電池の充放電中のin-situ SEM観察事例

- 電解液にイオン液体、電極にSiOを用いた電池セルの観察事例



電極断面のin-situ SEM観察結果

本手法により、電極材料の反応メカニズム解明や電極設計の指針となる動作環境下での挙動解析をサポート致します。

この技術資料に関するお問い合わせは、最寄り営業担当に連絡いただくか、もしくは弊社問合せ窓口までお知らせください。
mailto:inquiry_eigyoo@kki.kobelco.com

<無断転用・転載厳禁>

株式会社 **コベルコ** 科研

©2023 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

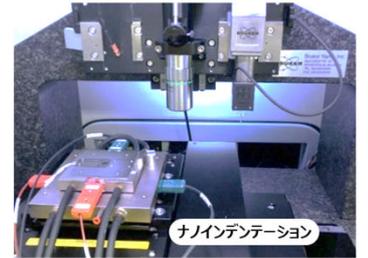
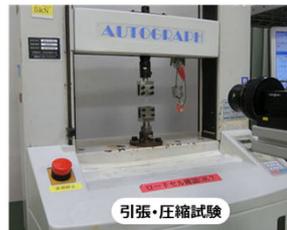
全固体電池電池部材向け 雰囲気制御を兼ね備えた マルチスケール機械物性評価技術

KOBELCO

グローブボックスやドライルームといった雰囲気制御設備と、各種の物性評価設備を連携させ、活性な材料でも変質させず物性値を取得することができます。

雰囲気制御

物性評価

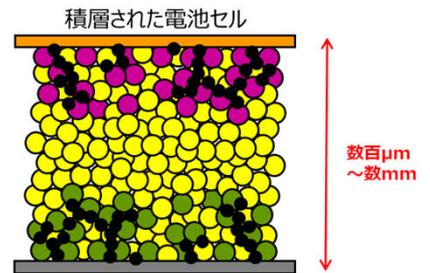
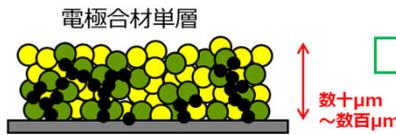


- 微小部 硬さ・ヤング率評価
- 層界面 密着性評価
- 引張・圧縮試験
- 熱物性評価
- 電気特性評価 等…

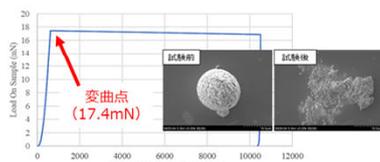
様々な評価技術と
雰囲気制御技術の組み合わせにより、反応性の高い材料の各種物性が評価できます

数十nm～数mmと、マルチスケールを網羅した評価技術をラインナップしており、
素材単体、電極、電池セルと用途に応じた評価スケールが提案できます

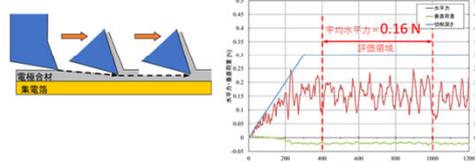
- 活物質粒子
 - 固体電解質粒子
- 数十nm～数μm



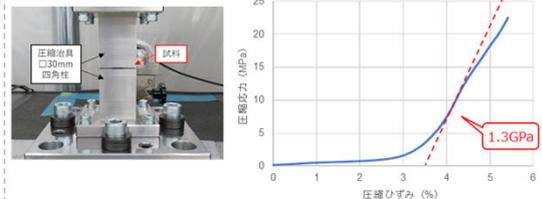
ナノインデンテーションによる粒子圧壊強度評価



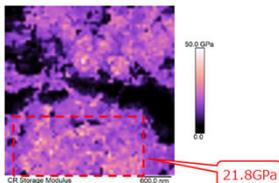
SAICASによる電極単層内のせん断力評価



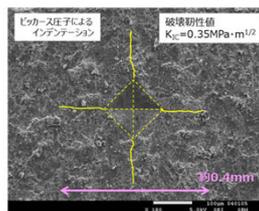
万能試験機による厚膜試料・積層体の弾性率評価



SPMによる固体電解質 素材単体の弾性率評価



インデンテーションによるSE単層の破壊靱性評価



評価温度や電解液含侵など
着目点に合わせて環境制御し評価

この技術資料に関するお問い合わせは、最寄り営業担当に連絡いただくか、もしくは弊社問合せ窓口までお知らせください。
mailto:inquiry_eigyo@kki.kobelco.com

<無断転用・転載厳禁>

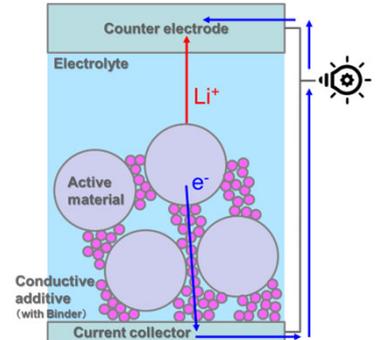
株式会社コベルコ科研

©2023 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

走査型広がり抵抗顕微鏡法(SSRM)を用いた電極内の導電パス解析

LIB電極ではリチウムイオンの伝導経路も重要ですが、イオンの対となる電子の伝導経路 (= 導電パス) も必要となります。

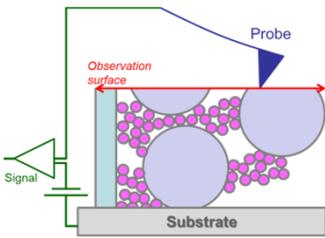
SSRMでは電子伝導のみに着目した解析が可能となり、どちらの伝導経路に問題が生じたか切り分けた解釈に繋げることができます。



SSRMを用いた正極シート断面の導電パス接続状況評価

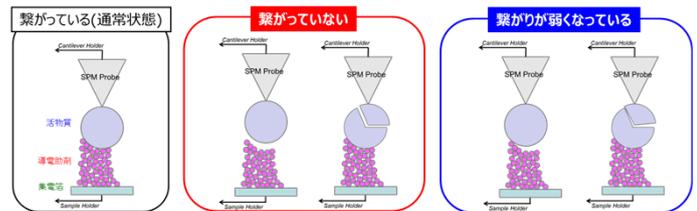
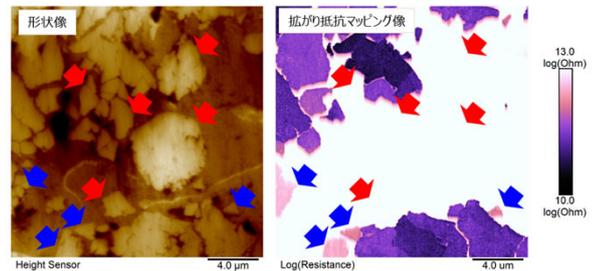
測定方法

断面加工の後、走査型広がり抵抗顕微鏡法 (SSRM) で測定



単一組成の活物質の電気抵抗に変化が観察された。

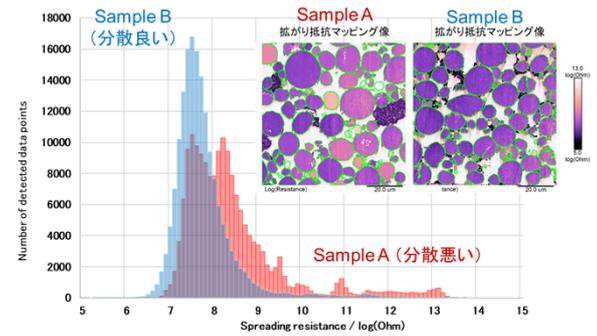
↓
活物質に接続されている導電パスの良否が可視化されていると推察される



電極設計条件による導電ネットワーク分布の変化と、導電パス接続状況の変化

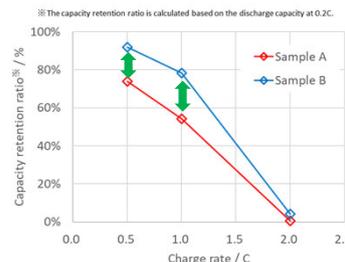
反射電子像と拡がり抵抗マッピング像を組合せ、導電性カーボン (導電ネットワーク) が存在する位置を抽出

	反射電子像 (組成)	拡がり抵抗マッピング像	導電ネットワーク
Sample A			
Sample B			



活物質領域の抵抗値を抽出しヒストグラム化
Sample A で高抵抗側のシフトが観察された

➡ **導電ネットワークのムラにより導電パスが不足した活物質が生じていると推察される**



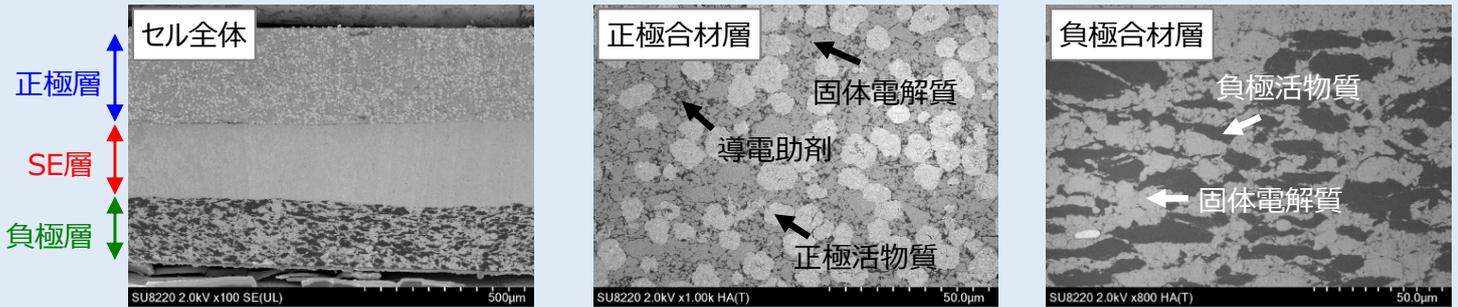
電池特性では特に低レート (~1.0C) でSample間の特性差が大きい様子が見られる。今回の試料では、導電パス不良は特に低レート域での特性維持に影響していると考えられる。

この技術資料に関するお問い合わせは、最寄り営業担当に連絡いただくか、もしくは弊社問合せ窓口までお知らせください。
mailto:inquiry_eigy@kki.kobelco.com

断面SEM観察を用いた 全固体電池電極の構造解析

大気非暴露・冷却システム加工・観察システムにより、水分・酸素・熱に敏感な全固体電池の電極構造を可視化・定量します。

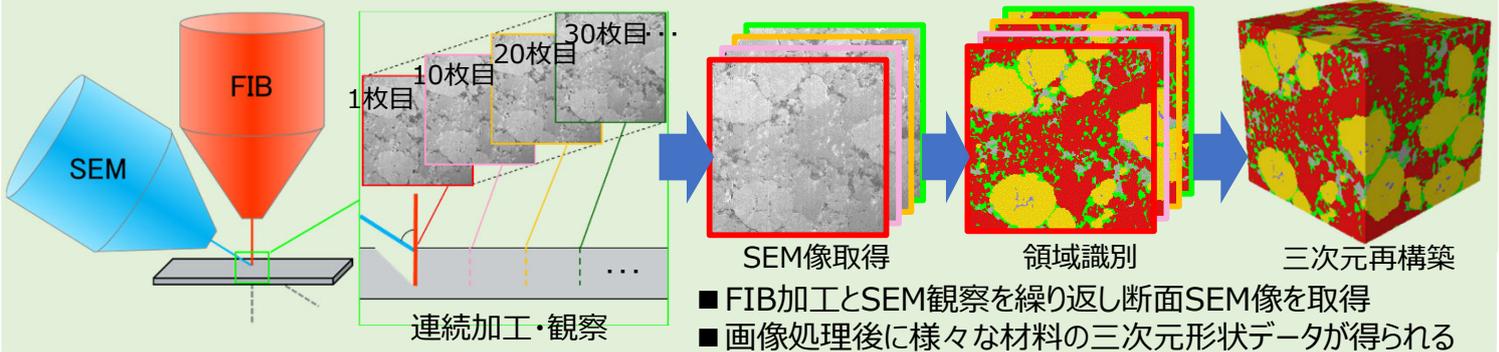
◇低ダメージ電極構造観察技術



全固体電池においても、低ダメージ加工・観察により詳細な構造を観察可能です。

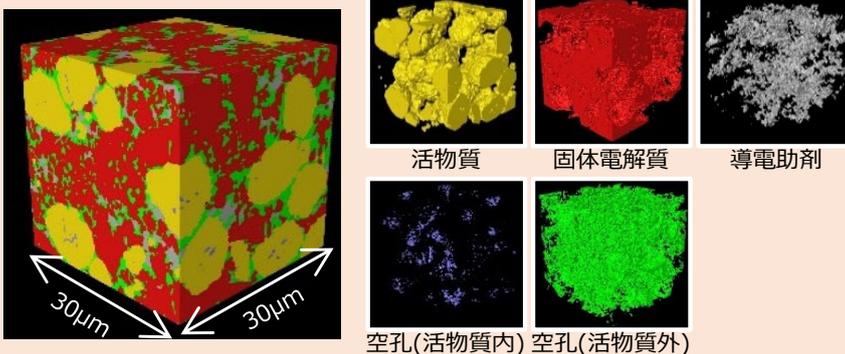
◇三次元構造解析技術

■三次元構造解析までの流れ



◇三次元構造解析を用いた評価

全固体電池・正極の体積率評価結果



	体積[μm^3]	体積率[%]
活物質粒子	10311.9	38.2
固体電解質	11045.3	40.9
導電助剤	1482.2	5.5
空孔 (活物質内)	154.1	0.6
空孔 (活物質外)	3986.9	14.8

- 体積比、異種材料間の接触面積率評価を算出
 - 活物質/導電助剤⇒電子伝導
 - 活物質/固体電解質⇒イオン伝導
 - ⇒配合比と実構造との相関確認が可能
- 解析結果を用いた電子・イオン伝導シミュレーションへの活用可能
 - ⇒シミュレーションと複合した三次元構造解析により、詳細な電池内部の挙動を考察することが可能

本手法により、二次電池の電池特性を左右する活物質、導電助剤、空孔等の立体構造の評価をサポート致します。

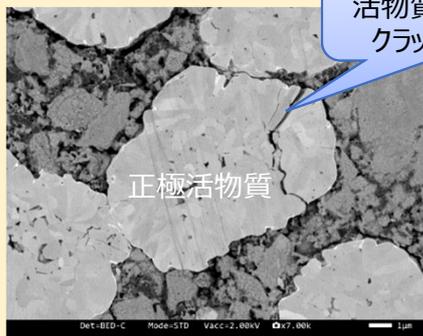
この技術資料に関するお問い合わせは、最寄り営業担当に連絡いただくか、もしくは弊社問合せ窓口までお知らせください。
mailto:inquiry_eigyo@kki.kobelco.com

断面SEM観察を用いた 全固体電池電極の構造解析

通常の断面SEM観察だけでなく、画像解析による電極構造の定量化や電子線後方散乱回折(EBSD)での結晶方位解析を用いることで、全固体電池電極の構造解析・劣化解析を行うことが可能です。

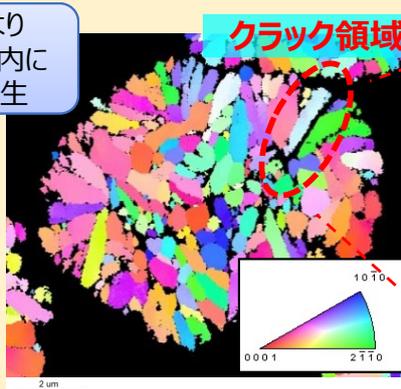
EBSDによる正極活物質粒子の結晶方位解析

サイクル試験後の正極

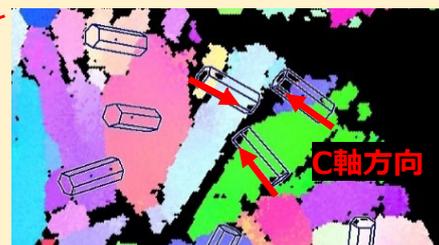


断面SEM像 (反射電子像)

充放電により
活物質粒子内に
クラックが発生

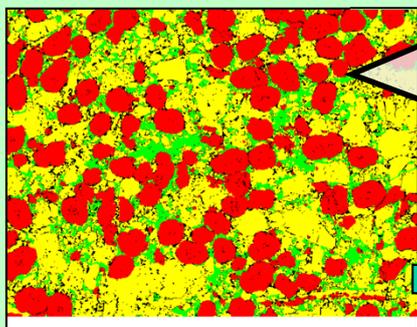


EBSD IPF map(結晶方位マップ) ND方向



クラック発生部は充放電による格子変化の大きいC軸が配向している。

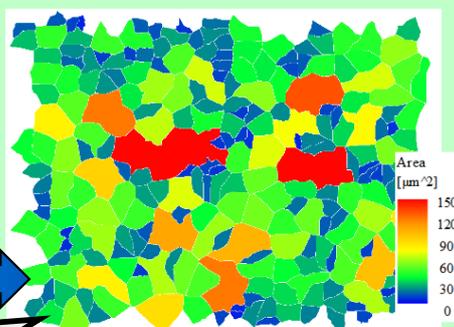
断面SEM画像の画像解析例 (面積比、分散状態、界面長)



正極合材層の3値化結果

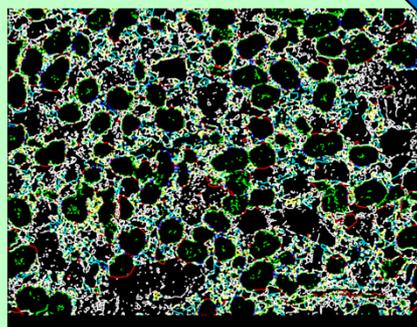
断面SEM像を画像解析により、**構成材料の面積、比率**を算出することが可能です。

	面積[μm^2]	面積率
活物質	3888	36.1%
固体電解質	4676	43.4%
空隙	1002	9.3%
助剤	1200	11.1%



助剤のポロノイ解析結果

ポロノイ面積の標準偏差を算出、比較することにより**分散性**を評価することが可能です。



正極合材層の界面抽出結果

	界面長[μm]	活物質の接触比率
活物質 / 固体電解質	215	8.5%
活物質 / 空隙	1686	66.8%
活物質 / 助剤	624	24.7%
固体電解質 / 空隙	4651	-
固体電解質 / 助剤	1867	-
空隙 / 助剤	2133	-

各構成材料の界面を抽出し、ペアごとに**界面長、比率**を算出することにより、電子伝導性、イオン伝導性の評価において重要な指標を得ることが可能です。

この技術資料に関するお問い合わせは、最寄り営業担当に連絡いただくか、もしくは弊社問合せ窓口までお知らせください。
mailto:inquiry_eigy@kki.kobelco.com

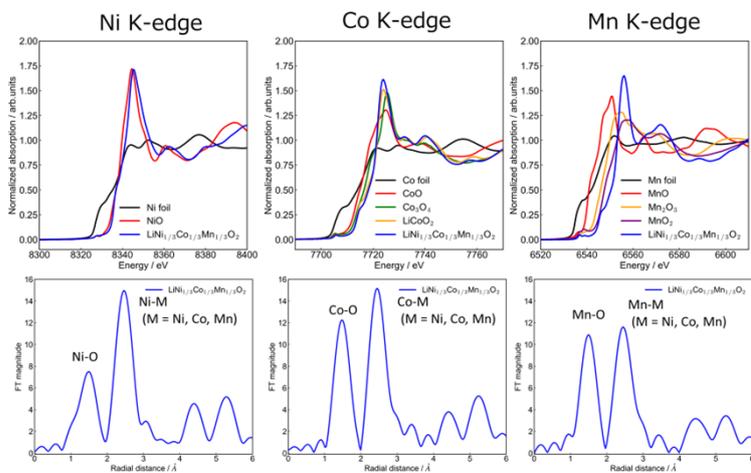
放射光X線を用いた 二次電池の分析技術

放射光利用によるXAFS, XRD, X線イメージング, HAXPESの測定を行います。
その他、単純な測定のみでなく、電池セル、専用セルでの充放電その場測定、材料の加熱過程の
その場測定、位置分解能を持たせた測定など様々な測定手法のご提案をいたします。

放射光利用分析手法の例

X線吸収微細構造(XAFS)

活物質の電子構造、価数、局所構造



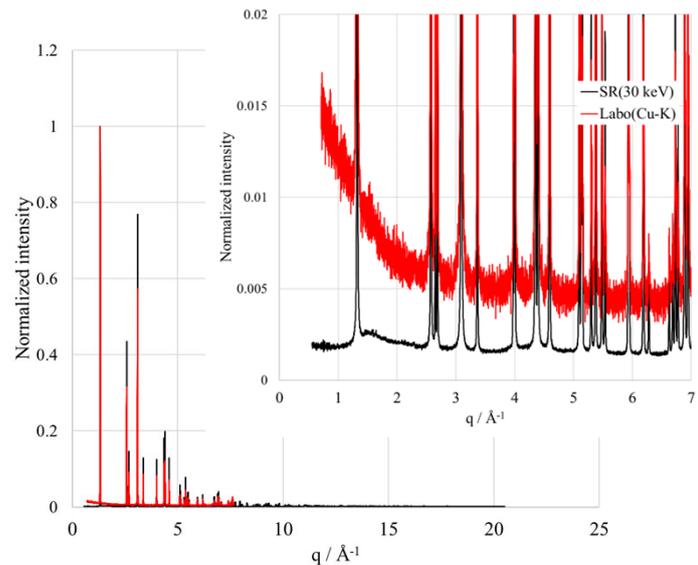
活物質の価数の定性分析、固溶元素の局所構造

SPring-8 BL08B2での測定

計測例：LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂

X線回折(XRD)

活物質の結晶構造



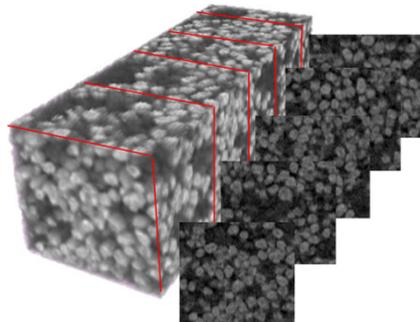
短時間・少量試料で高品質データ取得可能

SPring-8 BL19B2での測定

X線イメージング Computed tomography(CT)

非破壊3次元構造解析

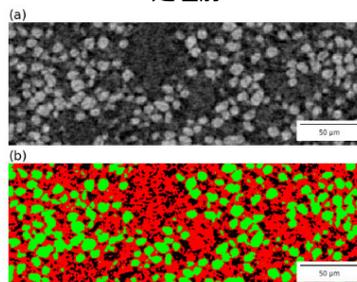
計測例*：全固体電池電極の構造解析



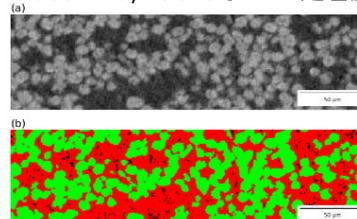
視野1.3mm, ボクセル分解能 約0.65 μm
試料内の成分を3値化し体積比を解析

*林 他 第63回電池討論会 3E09 (2022)

処理前

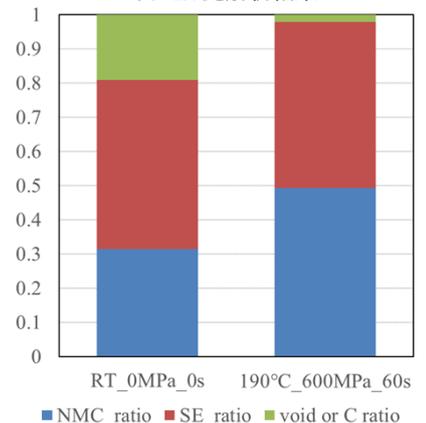


600 MPa, 190°CでのWIP処理後



SPring-8 BL16B2での測定

ボクセル比解析結果



緑：活物質(NMC)
赤：固体電解質(SE)
黒：空隙および炭素

本手法により、ラボ装置のみでの対応でなく、外部施設も利用することで二次電池評価をトータルでサポート致します。

この技術資料に関するお問い合わせは、最寄り営業担当に連絡いただくか、もしくは弊社問合せ窓口までお知らせください。
mailto:inquiry_eigyo@kki.kobelco.com