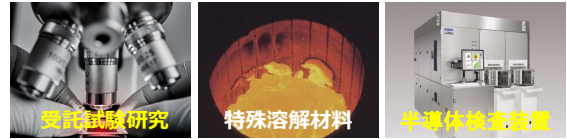


マニピュレータ+SEM複合装置を用いた Li析出In-situ観察とシミュレーション

株式会社コベルコ科研
技術本部 物理解析センター
常石 英雅

1. コベルコ科研 業容紹介
2. リチウムイオン電池の動向
3. コベルコ科研におけるSEM観察評価
 - ① 最新設備（日本電子製 JSM-IT800SHL）のご紹介
 - ② 当社における評価・解析技術のご紹介
4. 最新事例の紹介
マニピュレータ+SEM複合装置を用いたリチウム析出In-situ観察とシミュレーション
 - ① 設備・実験手法の紹介、硫化物系 固体電解質上へのリチウム析出In-situ観察
 - ② リチウム析出の温度依存性、およびリSE成型圧力依存性の評価
 - ③ シミュレーションと連携した要因考察
5. 終わりに



分析・解析・測定から試作・製造まで、最新の設備と技術でお客様の課題解決をサポートいたします。

- ・ 本社：兵庫県神戸市
- ・ 社員：1243名 * 2023年6月現在
(博士号保有者数：52名)
- ・ 業容：**試験研究事業 (試験, 分析, 解析, 試作)** →
電子材料事業 (特殊溶解材料)
電子機器事業 (半導体検査装置)
- ・ 取引社数：約1500社
- * 取引先：神戸製鋼Gr.20% / 外販80%
(自動車, 航空機, 重電, 重工, 半導体, 素材, エン지니어リング等)



1. コベルコ科研 業容紹介
2. **リチウムイオン電池の動向**
3. コベルコ科研におけるSEM観察評価
 - ① 最新設備 (日本電子製 JSM-IT800SHL) のご紹介
 - ② 当社における評価・解析技術のご紹介
4. 最新事例の紹介
マニピュレータ+SEM複合装置を用いたリチウム析出In-situ観察とシミュレーション
 - ① 設備・実験手法の紹介、硫化物系 固体電解質上へのリチウム析出In-situ観察
 - ② リチウム析出の温度依存性、およびリSE成型圧力依存性の評価
 - ③ シミュレーションと連携した要因考察
5. 終わりに

・EVに搭載される電池のエネルギー密度は、走行距離に直結する

・LIBの特徴

- (1) エネルギー密度が大きい
- (2) 重量が小さく、サイクル寿命が長い
- (3) メモリ効果がない

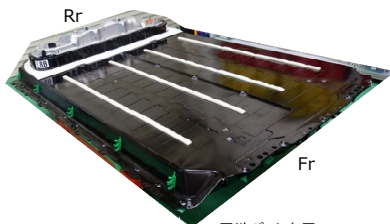
・LIBの課題

- (1) サイクル特性のさらなる向上（長寿命化）
- (2) 入出力特性の向上（急速充電など）
- (3) コストの低減、資源の確保
- (4) 信頼性・安全性の向上

EVベンチマーク：走行テスト、解体調査



Tesla model Y ロングレンジAWD（上海生産）



電池パック容量：216.2 Ah

電池パック内部（アッパーカバー取り外し）



ロングモジュール2本、ショートモジュール2本の直列接続

二次電池の市場動向

蓄電池は2050年カーボンニュートラル実現のカギとして、EV、再生エネ電力の調整用途等での定置用として、市場拡大が見込まれている

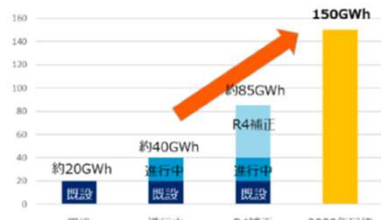


蓄電池の世界市場推移

経済産業省「蓄電池産業戦略(2022年8月31日)」より

政府の蓄電池産業戦略（国内生産拡大、競争力確保）

- 1) 液LiB国内製造基盤確立
 - 蓄電池・材料の国内製造基盤150GWh/年確立
- 2) グローバルプレゼンスの確保
 - グローバルで600GWh/年の製造基盤確保
- 3) 次世代電池市場の獲得
 - 全固体電池本格実用化と技術リーダー地位の維持・確保



国内 電池セル生産能力の伸び

経済産業省「蓄電池産業戦略の関連施策の進捗状況及び当面の進め方について」2023年10月3日より

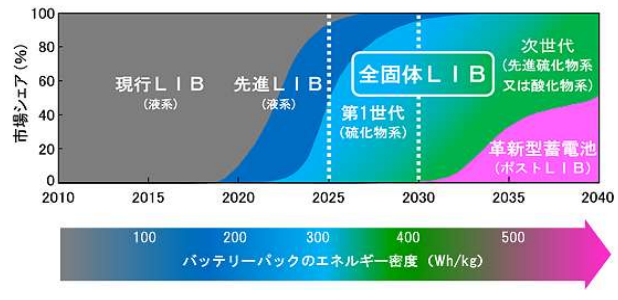
- EVの航続距離を延長させ、EV普及の後押しをするためには**500Wh/kg超級の蓄電池が必要**



500Wh/kg超級のエネルギー密度が達成可能な革新型電池(特に全固体電池)の開発が加速している。

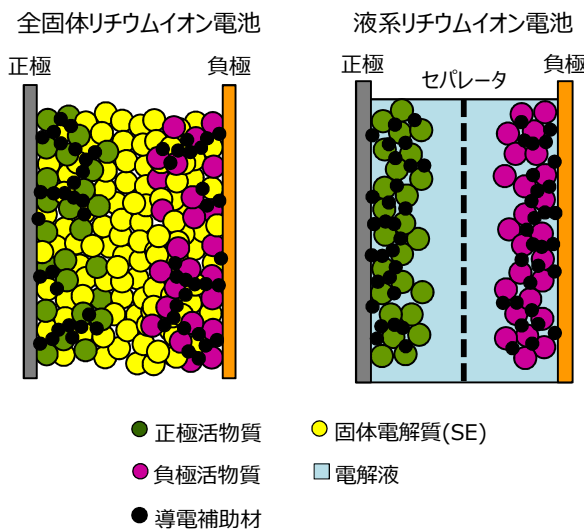


出典: https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100570.html



出典: https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100968.html

・全固体リチウムイオン電池と液系リチウムイオン電池の構造的な違い



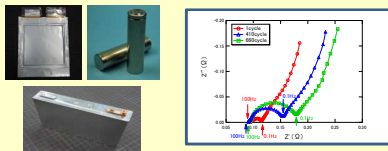
【全固体電池の利点】
固体電解質を用いることにより、高エネルギー密度化への可能性が広がる
...電池・バッテリーシステム的设计柔軟性が上がる
材料選択の幅が増える 等

【実用に向けた対応】
電解質が固体となり液のように流動しないため、製造時の**綿密な界面の形成**、および電池駆動時の**接合界面の耐性**への対応策が必要となっている。

・評価分析会社の基盤である物理解析・化学分析、安全性試験に、
電池試作、特性評価、計算科学を組み合わせた、トータルソリューションが特徴です

試作・特性評価

・LIB、全固体電池試作/電池特性評価



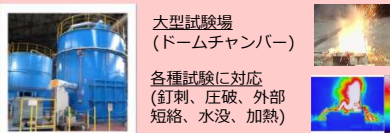
解析 (物理解析/表面分析/化学分析)

・環境制御下での評価、劣化解析



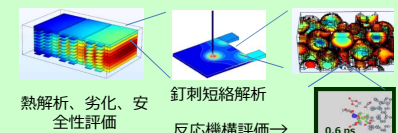
安全性試験 (規格/限界性試験)

・単セル〜大型電池の規格/限界性試験、
発生ガス分析などの評価分析



CAE (モデリング・シミュレーション)

・マイクロ〜マクロにわたる広範囲の
現象解析、設計開発



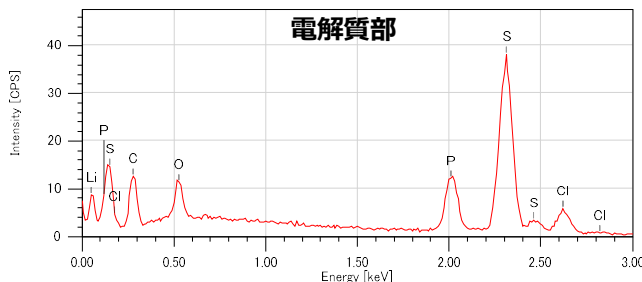
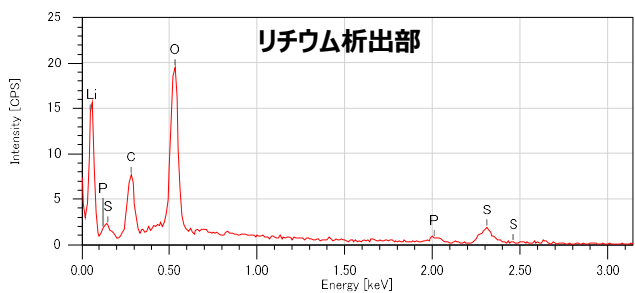
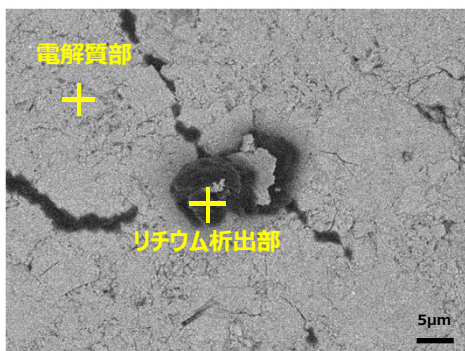
1. コベルコ科研 業容紹介
2. リチウムイオン電池の動向
3. コベルコ科研におけるSEM観察評価
 - ① 最新設備 (日本電子製 JSM-IT800SHL) のご紹介
 - ② 当社における評価・解析技術のご紹介
4. 最新事例の紹介
マニピュレータ+SEM複合装置を用いたリチウム析出In-situ観察とシミュレーション
 - ① 設備・実験手法の紹介、硫化物系 固体電解質上へのリチウム析出In-situ観察
 - ② リチウム析出の温度依存性、およびリSE成型圧力依存性の評価
 - ③ シミュレーションと連携した要因考察
5. 終わりに

設備スペック概要	
導入機種	日本電子製 JSM-IT800<SHL>
主な特徴	高輝度電子銃 照射電流100nA (5kV)
	電磁場重畳型レンズ 分解能0.7nm (1kV)
	上方ハイブリッド検出器 (二次電子, 反射電子)
	シンチレーター反射電子検出器 高速反射電子像観察
	Gather-X (ウインドウレスEDS) 検出可能元素 Li~U
拡張機能	大気非暴露ベッセルによる不活性評価
	モニター機能 (自動観察+画像合成) による高解像度データ取得
	二次電池の充放電In-situ SEM観察 (圧力制御+温度制御)
	マイクロコンピュータ複合化による局所通電評価
	小型万能試験機複合化による引張・圧縮In-situ SEM観察

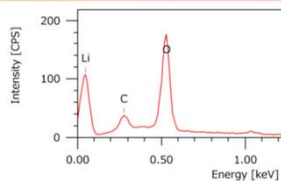
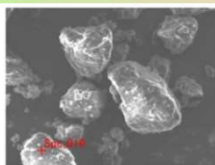


拡張性の高い最新設備を用い、ご要望の内容に応じたIn-situ観察など、高品質かつ独自性の高い評価方案をご提案します。

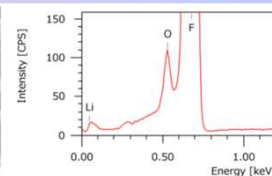
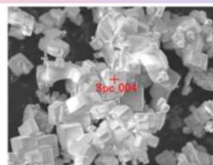
ウインドウレスEDS (日本電子製Gather-X) により、これまで検出困難であった **リチウムを含んだ成分分析が可能**



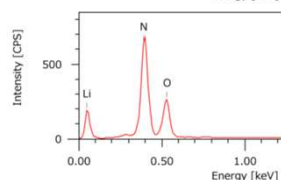
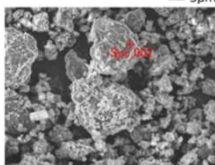
LiH



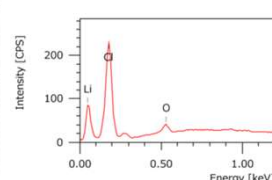
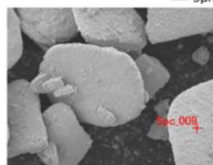
LiF



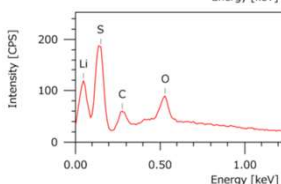
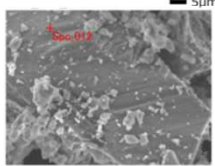
Li₃N



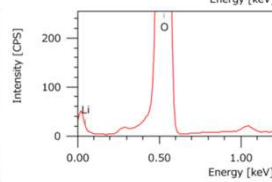
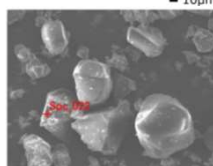
LiCl



Li₂S

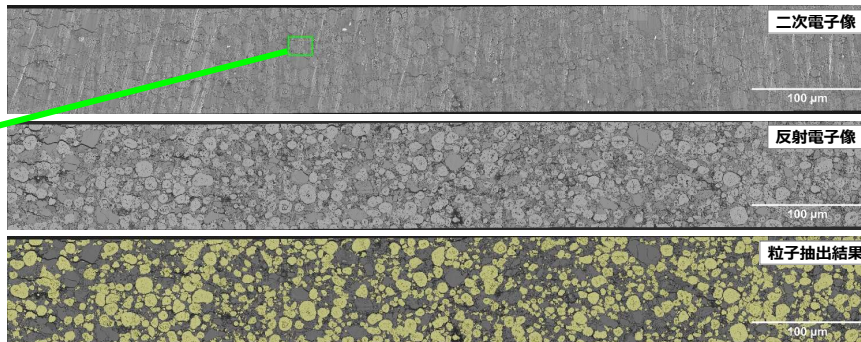
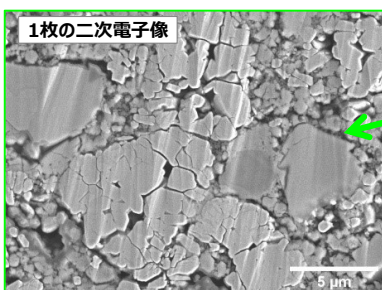


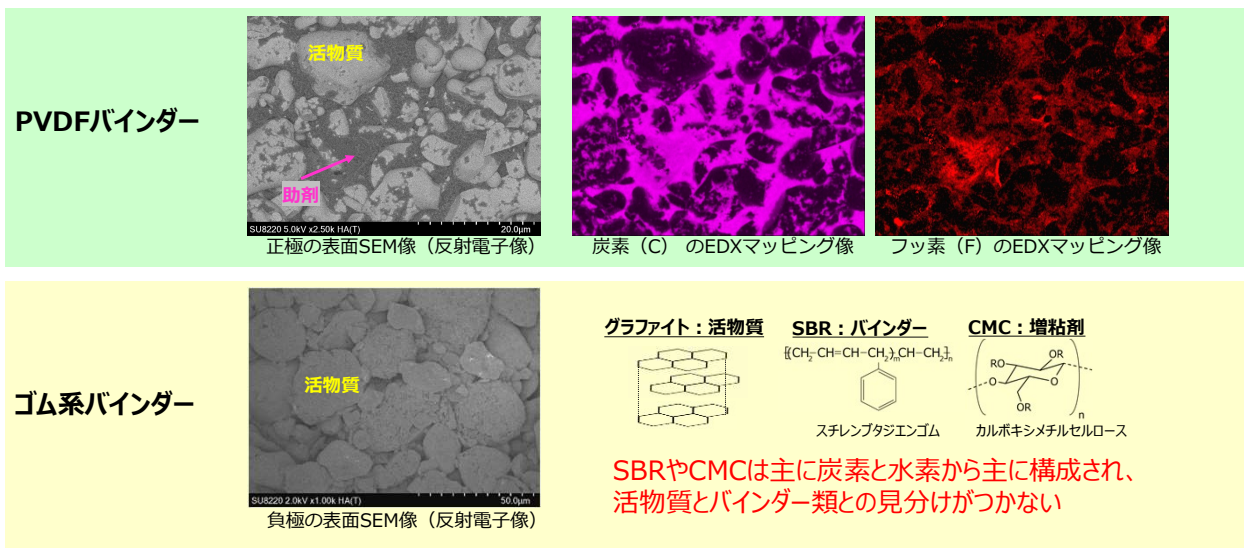
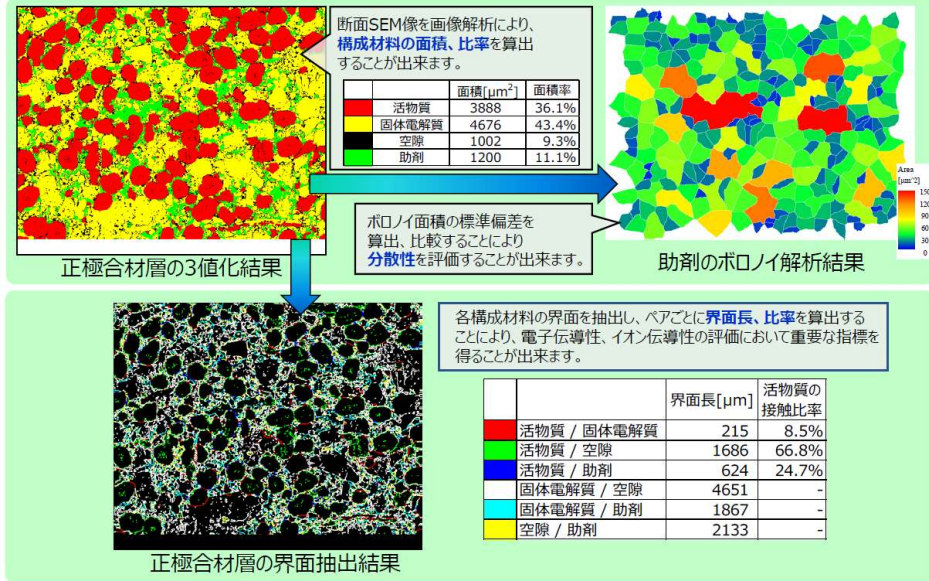
Li₂O



酸化物を除く多くの化合物でLiの検出が可能

約300枚のSEM像を自動観察+画像連結し、
高解像度の1データとして一括解析することにより、
微小・低密度な内部構造についても高い統計精度で解析可能

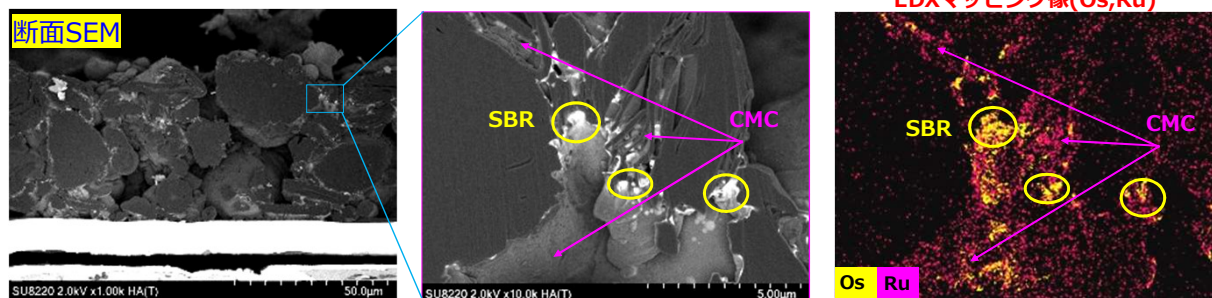




重金属をポリマー類に反応させ、SEMの反射電子像やEDXマッピングにより、視認可能とする手法（電子染色法）

四酸化オスmium (OsO₄) によりSBRを染色⇒**二重結合 (CH=CH)に選択的に反応、結合**

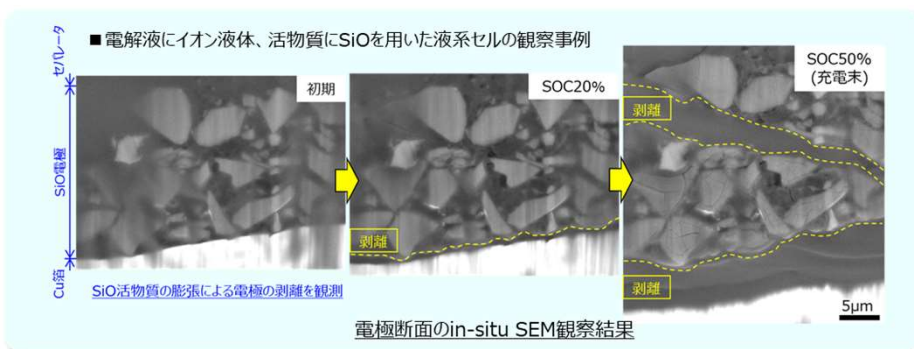
四酸化ルテニウム (RuO₄) によりCMCを染色⇒**高分子中の飽和炭化水素と反応**



CMCは活物質表面に比較的、均一に存在。SBRは局所的に存在し、活物質間を結着
それぞれの金属元素を分布をEDXマッピングにより把握することで、SBR,CMCの分布を可視化することが可能

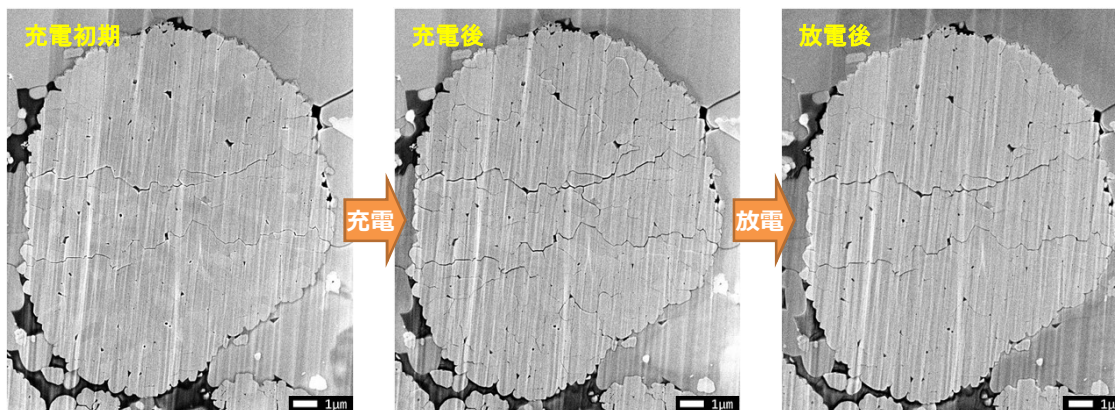
独自のホルダー開発により、従来より**多機能なIn-situ SEM**を提供

- 自由度の高いセル形態を導入（単層セル、MLCC型固体電池 等）
- セル温度の精密制御（RT~150℃）
- セル内圧検出+拘束圧制御
- 全固体電池 or 液LIB の何れも対応



大気非暴露ベッセル+充放電ホルダー

■ 酸化物系全固体電池の60℃充放電中におけるNMC正極活物質の膨張・収縮挙動観察例



一次粒子の膨張・収縮に伴う空隙の開閉挙動が観察された。

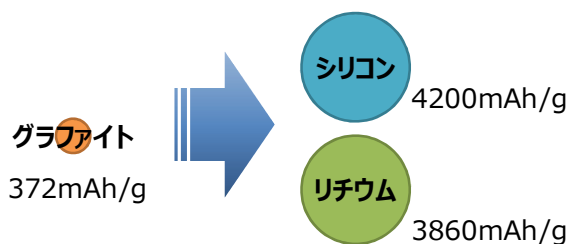
試料提供：産業技術総合研究所

イオン伝導率の低い先端材料であっても、温度付与することによってin-situ観察することが可能

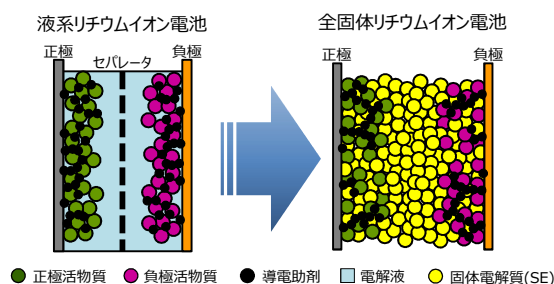
1. コベルコ科研 業容紹介
2. リチウムイオン電池の動向
3. コベルコ科研におけるSEM観察評価
 - ① 最新設備（日本電子製 JSM-IT800SHL）のご紹介
 - ② 当社における評価・解析技術のご紹介
4. 最新事例の紹介
マニピュレータ+SEM複合装置を用いたリチウム析出In-situ観察とシミュレーション
 - ① 設備・実験手法の紹介、硫化物系 固体電解質上へのリチウム析出In-situ観察
 - ② リチウム析出の温度依存性、およびリSE成型圧力依存性の評価
 - ③ シミュレーションと連携した要因考察
5. 終わりに

世界的な高性能EVニーズにより、主要パーツである二次電池は高エネルギー密度化が求められている。

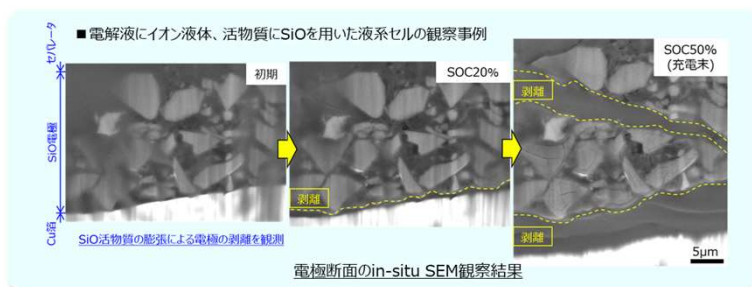
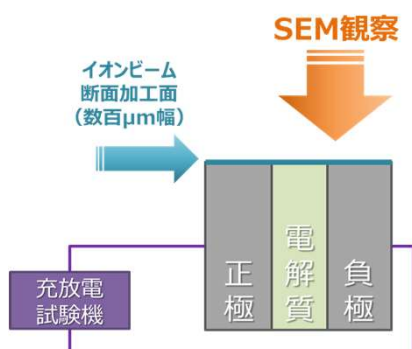
◇高性能 負極活物質の採用



◇固体化による新構造への可能性拡大



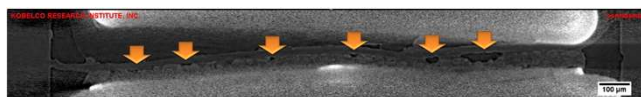
今回、固体電解質 (SE) への金属リチウムの析出形態の詳細解析を題材として評価ツール、およびその応用方法を検討した結果を報告する。



SEMによってサブミクロンスケールの挙動変化が観察可能

一方、リチウム析出は局在化する傾向がありSEMの狭い視野で捉えるには運が必要

オペランドX線CTによるLi析出のIn-situ観察



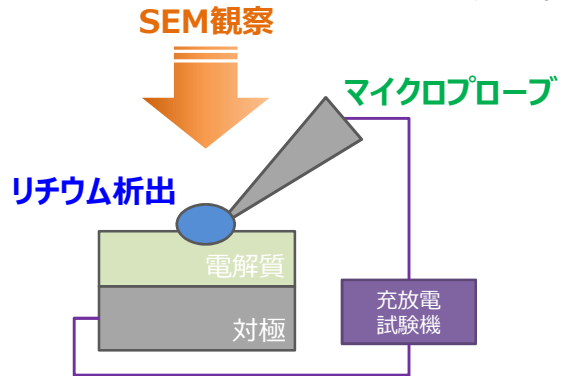
X線CT
⇒ 広い領域観察できるものの、
分解能不足により詳細観察が困難

SEM
⇒ 高分解能で詳細観察できるものの、
領域が狭くLi析出を捉えることが困難

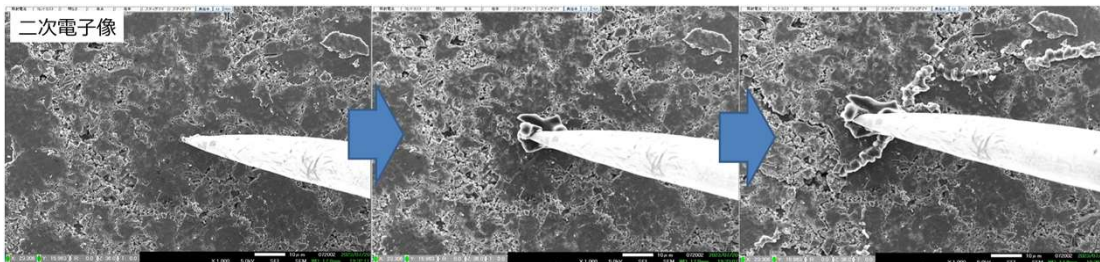
高分解能観察、かつ
狙った箇所にリチウムを析出させる手法
が必要



マイクロマニピュレータ（マイクロプローブ）
とSEMを複合化した評価設備を用い、
ピンポイントでリチウムを析出させて
その析出形態をIn-situ観察する

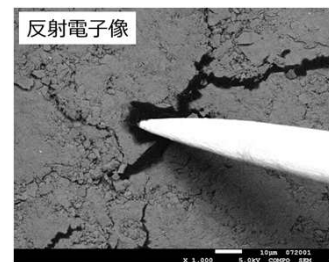
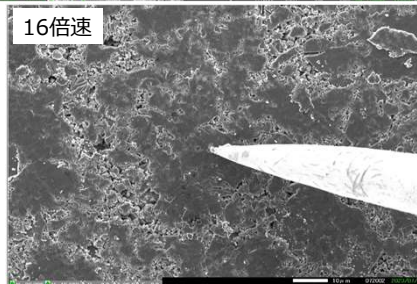


◇ 実験条件：硫化物系固体電解質+金属Li対極、CIP1000MPa成型品、室温、-5mV/sec. (80mA上限)



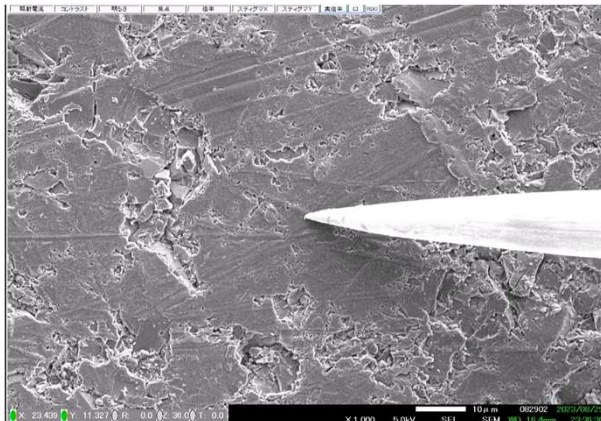
以下の3ステップの
形態変化が観察された。

- ① プローブ直下の析出
- ② SEへ亀裂進展
- ③ 亀裂内部より析出

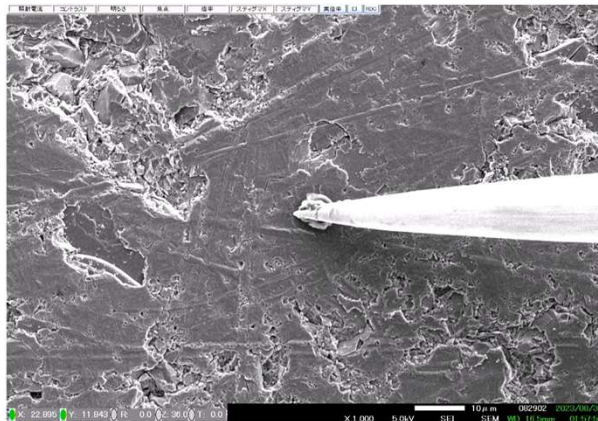


◇ 実験条件： CIP1000MPa成型品、室温 + 80℃、 -0.5mV/sec. (200μA上限)

室温での金属リチウム析出

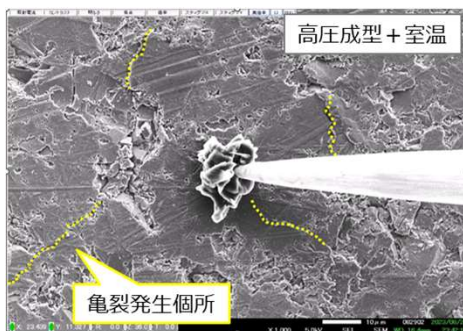


80℃での金属リチウム析出



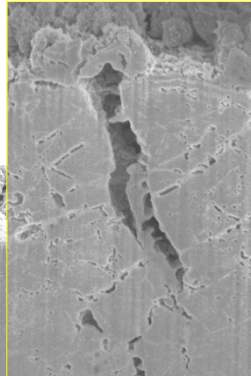
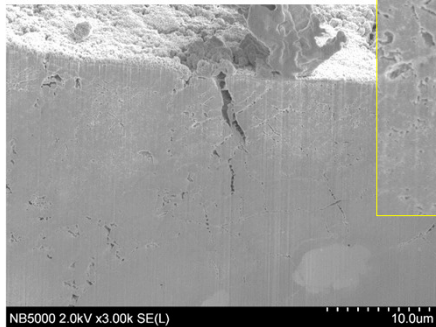
※何れの動画も32倍速

電圧値	室温	80℃
-0.10V		プローブ直下に析出開始
-0.15V	プローブ直下に析出開始	同上
-0.17V	亀裂が生じ、その 内部に析出 (上限200μA到達)	同上
-0.30V	—	プローブ直下 周囲より析出
-0.50V	—	最大30μAで上限0.5V到達



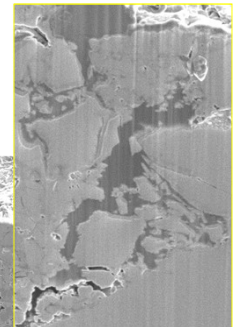
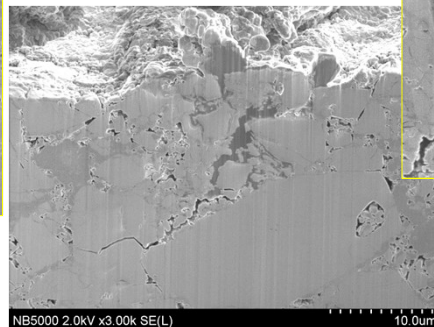
室温での金属リチウム析出 (FIB断面)

破面より粒状析出が散見され、核生成が多数生じているものと推察される。



80℃での金属リチウム析出 (FIB断面)

亀裂内部に侵入するように析出が進行しており、核成長が生じていると推察される。

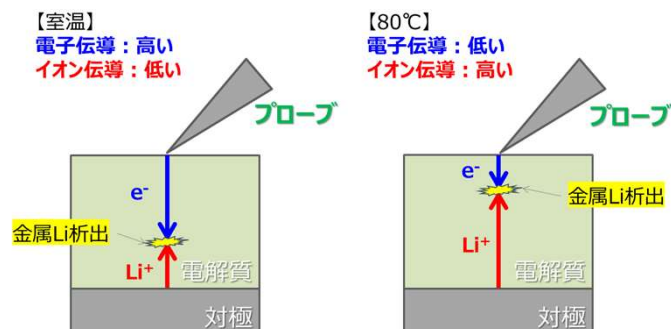


※ 80℃は0, 25, 50, 70℃の値の近似曲線より算出

測定方法	物性値	単位	RT	80℃	変化率
交流インピーダンス	イオン伝導率	S/cm	2.42×10^{-3}	2.22×10^{-2} ※	920%
高抵抗測定	電気伝導率	S/cm	1.86×10^{-7}	6.07×10^{-8}	33%
ナノインデンテーション	インデンテーション硬さ	GPa	0.60	0.41	68%
	ヤング率	GPa	13.2	10.9	83%

電子・イオンの伝導性、および機械物性値を調査した結果、**電子・イオンの伝導性の変化率が顕著に高いことが分かった。**

これらの物性値の変化により、**高温ほど表面近傍での析出が優先的に生じたものと推察される。**

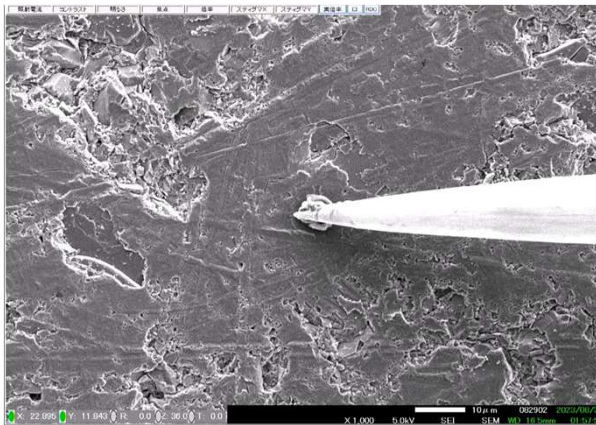


◇ 実験条件：一軸プレス600MPa成型品+CIP1000MPa成型品、80℃、-0.5mV/sec. (200μA上限)

600MPa 一軸プレス (80℃)



1000MPa CIP (80℃)



※何れの動画も32倍速

©2024 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

株式会社コベルコ科研

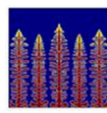
SEM中のプロービングによるリチウム析出を対象とし、固体電解質の断面SEM像に基づく電流・リチウム析出・応力連成モデルを構築する。様々な条件におけるLi析出挙動を評価し、そのメカニズムを考察する。

従来型の析出シミュレーション例:

- ・固体電解質粒子を球体として模擬
- ・イオン伝導の計算
- ・モンテカルロ法/フェーズフィールド法によるLi析出計算



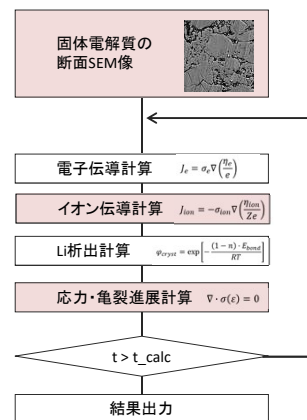
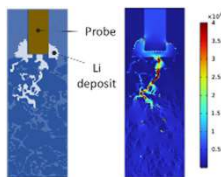
高橋ほか, Denki Kagaku Vol.89, p.140-144 (2021).



L. Cheng et al., J. Power Sources 300, 376 (2015).

本研究における析出シミュレーション:

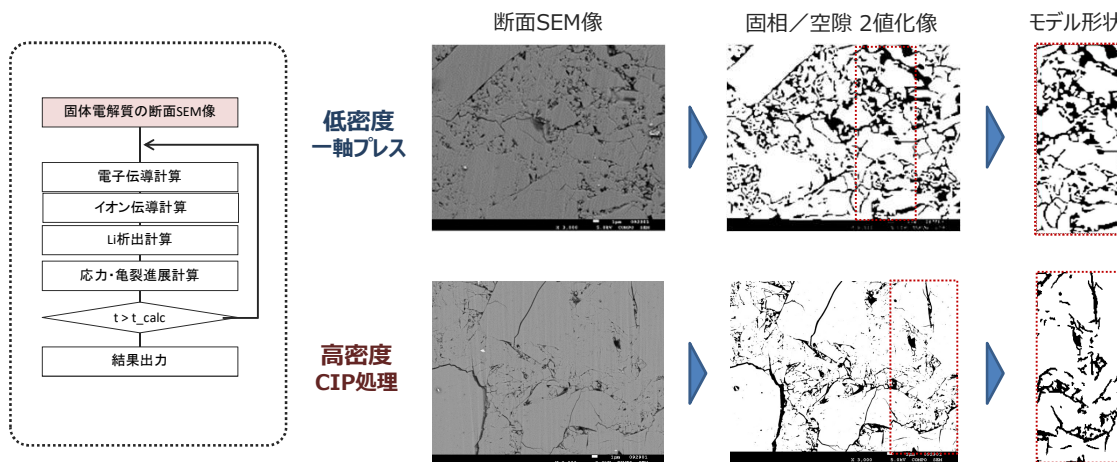
- ・固体電解質の実構造 (断面SEM画像) ベース (一軸プレス/CIP処理)
- ・電子、イオン伝導の計算 (温度依存性を考慮)
- ・モンテカルロ法によるLi析出計算
- ・応力、亀裂進展計算および形状更新



©2024 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

株式会社コベルコ科研

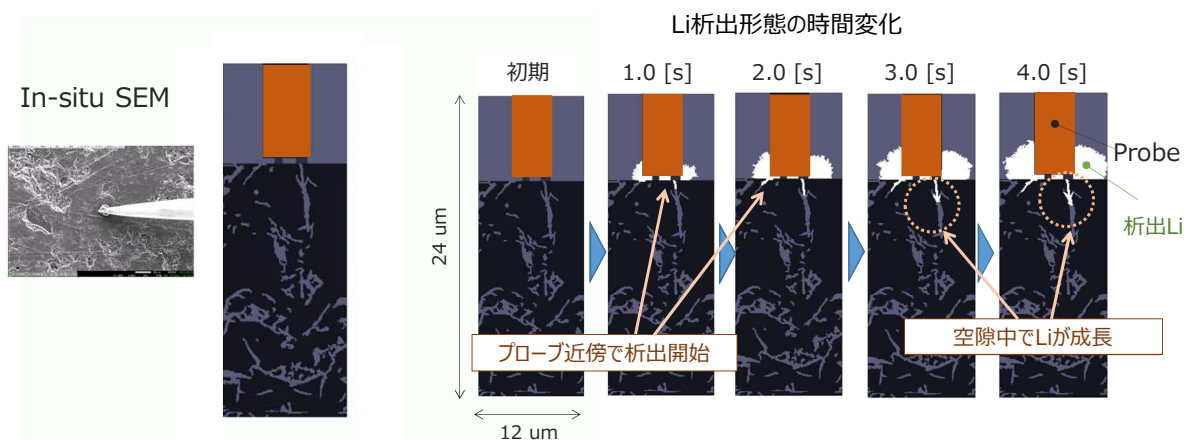
硫化物系固体電解質Li金属箔上に積層・プレスして電極を試作した上で断面SEM像を取得した。次に、 $24 \times 12 \mu\text{m}^2$ の画像領域を切り出し、固体電解質/空隙の2値化像へ変換した。



©2024 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

株式会社コベルコ科研

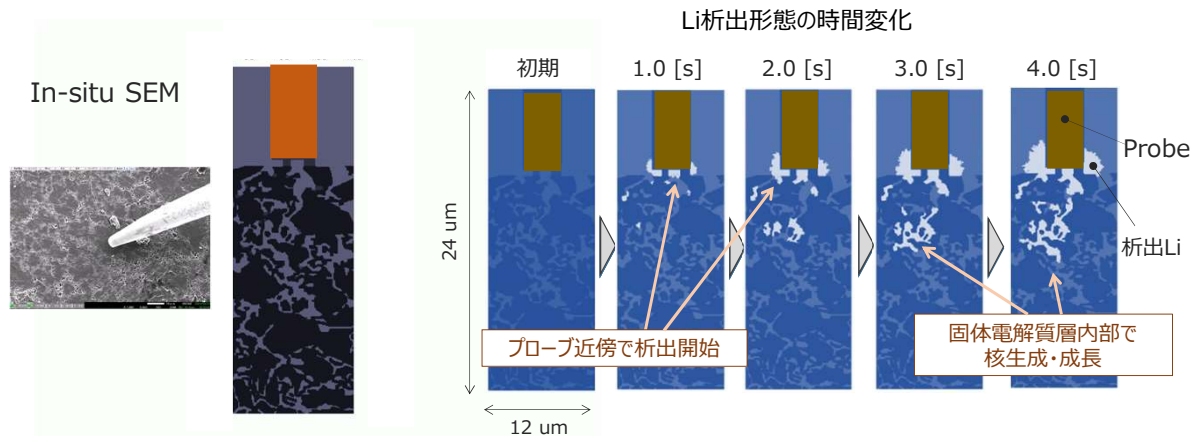
プローブを想定した電流印加に伴うLi析出形態の変化を以下に示す。プローブ近傍から析出が始まり、両側の領域で成長する様子が分かる。また、一部は固体電解質層の内部へ向かってLiが成長している。



©2024 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

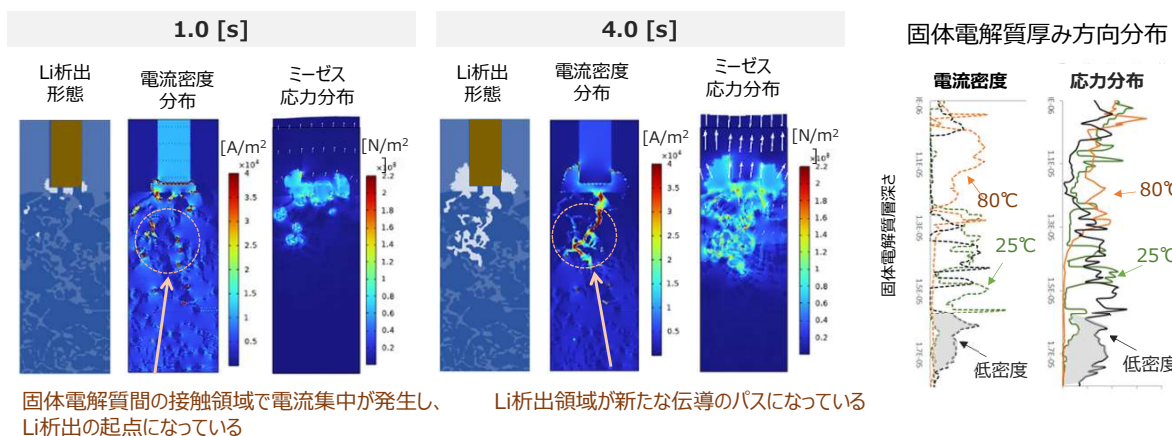
株式会社コベルコ科研

プローブを想定した電流印加に伴うLi析出形態の変化を以下に示す。プローブ近傍だけでなく、固体電解質層の内部においてLiが核生成しており、時間とともに成長する様子が確認される。これは、実際のIn-situ観察結果の挙動に近い。



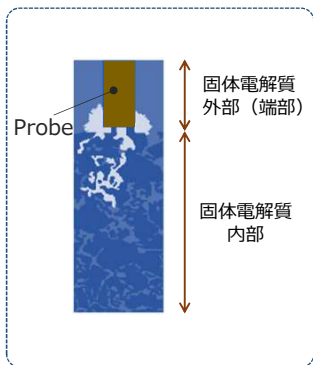
低密度な固体電解質層の内部では電流密度の高い領域が散見され、プローブ直下より離れた位置でのリチウム析出の要因となっているものと推察される。

600MPa 一軸プレス (80℃) のシミュレーション

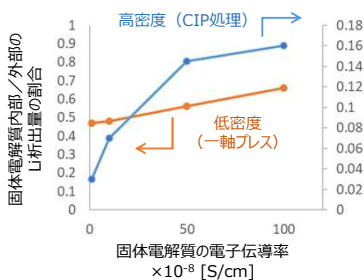


固体電解質端部（外部）、内部それぞれに析出するLi量について、電流レートおよび空隙率依存性を調べた。

固体電解質内部（端部）／外部のLi析出量の割合



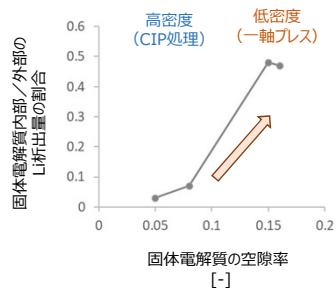
固体電解質 電子伝導率



固体電解質の電子伝導率が高いほど内部に析出する割合が増加する

➡ 電子供給が増加し、核生成が促進される

固体電解質 空隙率



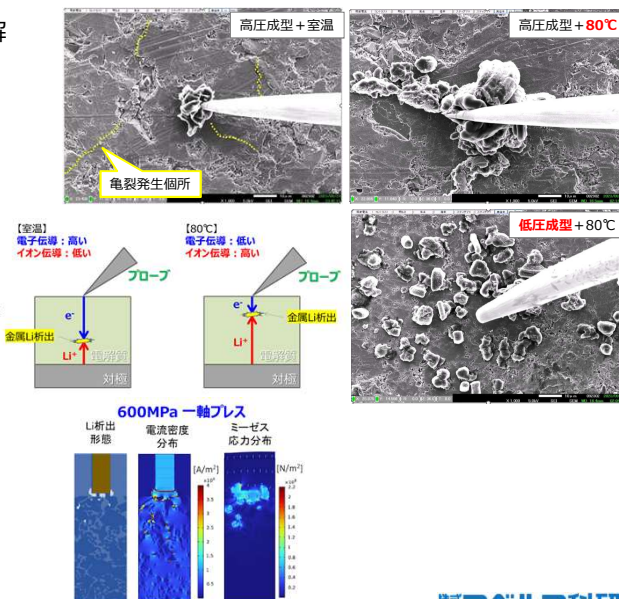
固体電解質の空隙率が高いほど内部に析出する割合が増加する

➡ 固体電解質内の電流集中により、Li核生成が促進される

高容量化が期待できる金属リチウム負極の析出形態の詳細理解を目的とし、マニピュレータとSEMの複合装置を用いて硫化物系SE上への金属リチウム析出形態の詳細観察を行った。

- 高温ほど表層近傍でリチウムが析出する傾向が観察された。
大気非暴露の物性評価、シミュレーションモデル構築によるパラメータ解析を組み合わせることにより、電子伝導性が主要因であると考えられる。
- 低圧成型ほど多くの位置で析出が発生する傾向が観察された。
断面SEMに基づくシミュレーションモデル構築によるパラメータ解析を組み合わせることにより、低密度な構造に由来する電流集中が主要因であると考えられる。

In-situ観察により新しい諸現象の観察が可能となる。シミュレーションや物性評価と連携し要因を推察することにより、新たな材料設計指針が得られるものと考えられる。



今回紹介させて頂いた最新設備・独自技術を始めとする物理解析・化学分析に、
 電池試作・特性評価、計算科学、安全性試験を組み合わせ、トータルソリューションを提供致します。

