

二次電池の各種解析評価事例のご紹介

はじめに

自動車のEV化の推進によるリチウムイオン電池(LIB)の需要拡大など、二次電池産業が急成長しています。政府の方針として2050年のカーボンニュートラル社会実現が示されたことで、産業用および民生用でも蓄電池の需要増加が見込まれることから、二次電池の研究開発もますます活発化することが予想されます。

日本製鉄グループでは、二次電池の各種材料やシステムの研究開発に取り組んでおり、当社は各種分析業務や研究開発支援を担当しています。長年蓄積してきた鉄の開発技術を活かし、例えば、LIBで用いられる各種素材の物性測定、腐食試験、電気化学評価や、全固体電池で必須となる硫黄の挙動評価など、様々な解析ソリューションを提供しています。今回はLIBに関する当社の解析評価事例をご紹介します。

解析評価事例

(1)電気化学特性評価

電池製品の研究開発には充放電環境を模した条件下での電気化学特性や耐食性の評価が重要です。当社では電気化学評価セル、コインセル、ラミネートセルを用いて各種電池材料の性能解析や充放電サイクル試験にも対応しています。

(2)大気非暴露環境での各種物理分析

LIBに含まれるLiは、大気中の水分と反応して状態が変化してしまいます。そのため、電池内部を評価するには、大気非暴露環境で測定する必要があります。

当社では現在XPS(X線光電子分光)、HAXPES(硬X線光電子分光)、GD-OES(グロー放電分光)、AES(オージェ電子分光)、XAFS(X線吸収端微細構造)、ラマン分光分析などの物理分析機器を用い、大気非暴露環境でLIB内部の評価が可能です。また、充放電サイクル試験や劣化試験を行いながら測定するin-situ分析にも対応しています。

XPS分析事例: Liイオン分析に必須とされるAr-GCIB銃を備え、同時にAES分析も可能なXPS装置(写真1)を用いたLi光電子スペクトルの分析結果を写真2に示します。Li₂O標準サンプル表面の結合状態比率を算出した結果を示しています。Liの状態と存在比率が算出可能なことから、電解液と負極材界面での反応が推定可能となります。



写真1 X線光電子分光(XPS)装置外観

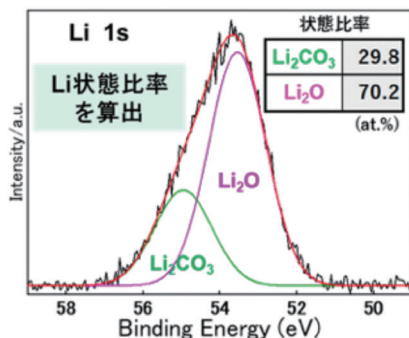


写真2 XPSにおける状態分離結果

ラマン分光分析事例: Al集電箔は、高出力化目的でLi⁺の拡散距離を短くするために多孔箔となっています。また箔の両面には、高容量化のために正極材(LiFePO₄)が塗工されています。

レーザーを用いた多孔の加工工程において発熱による正極材の変質が懸念されましたが、正極材断面のラマンマッピング測定(写真2)により、変質領域は極めて小さいことが明らかになりました。

(3)信頼性試験や安全性試験に関する各種調査

各種電池の信頼性試験前後の内部状態は、X線CTによる非破壊の画像解析や解体で調査することができます。X線CTを用いた非破壊観察事例を写真3に示します。その他、動作中の温度分布や熱流、風量測定、腐食調査、塩素付着量調査など多様なニーズに対応しています。

安全性試験では、釘刺し試験などでLIBに過負荷を掛けると、水素、一酸化炭素、フッ化水素、硫化水素などの有害ガスが発生することがあります。当社では現地での発生ガス捕集の他、発生ガス種の解析や濃度測定などを実施しています。また試験時に発生するガスをリアルタイムで測定しながら、電池セルの温度や電圧の変化を同時に計測することが可能です。上記のガス種以外でも様々な無機および有機化合物成分の高感度測定や微量ガス分析にも対応しています。

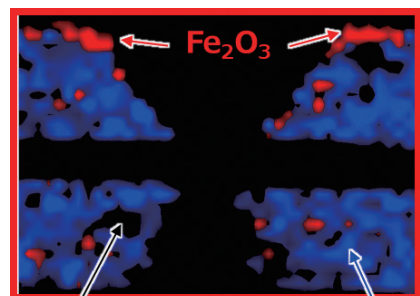
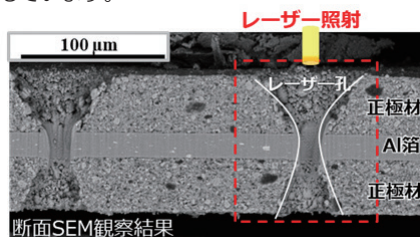


写真2 正極材断面のラマンマッピング結果(神奈川大学ご提供試料)

正極材中の一部でレーザー加工による酸化鉄の存在が確認された⇒変質が少ないことを確認

写真2 正極材断面のラマンマッピング結果(神奈川大学ご提供試料)

(4)電池の各素材の物性値測定

電池に使用される各素材の様々な物性値(熱伝導率、熱容量、熱分析、電気抵抗、弾性率等)や、正極材や負極材の原料粉末の物性値(比表面積、細孔径分布、粒度等)の測定、微量不純物の分析、電解液中の有機物の分析に対応しています。昇温によるポリプロピレン製セパレータ材の構造変化をFE-SEMで観察した結果、微細孔が温度上昇とともに閉塞し、シャットダウン機能が働いている様子が観測されました(写真4)。

おわりに

当社では、今回ご紹介したLIB以外にも、燃料電池や太陽電池、Ni水素電池、次世代電池など様々な電池について解析や各種試験を実施します。以下、当社 HP (<https://www.nstec.nipponsteel.com/>)にも主な評価事例を紹介していますので、ご参照ください。お困りのことがございましたら、お気軽にお問い合わせください。

お問い合わせ先

尼崎事業所
解析技術部 電子材料解析室
速水 弘子
TEL:06-7670-4169 FAX:06-6489-5981
hayamizu.hiroko.h4c@nstec.nipponsteel.com

300kV高出力X線使用により大型試料にも対応



非破壊で、内部の変質や構造の変化の有無が観察可能。また観察結果から、詳細に調査分析すべき箇所特定が可能

断面図中央部拡大

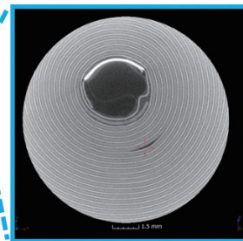
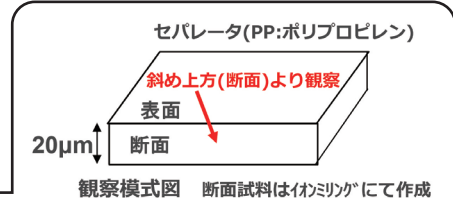


写真3 26650型円筒電池X線CT結果



観察模式図 断面試料はイタリタにて作成

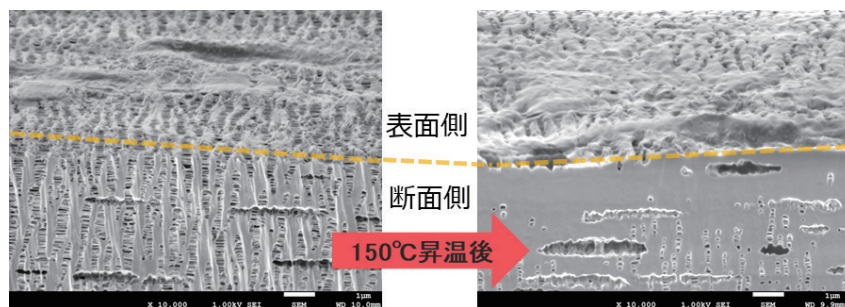


写真4 昇温によるセパレータFE-SEM観察結果 微細孔が温度上昇とともに閉塞していく様子を観察