

# リチウムイオン電池ソリューションガイド



#### Contents

# 目次 - 試験・評価項目別

試験• 評価項目	試験・評価項目 (詳細)	装置	アプリケーション例	
	圧縮試験	微小圧縮試験機 MCT	正極活物質の圧縮試験 固体電解質の圧縮試験 負極活物質の変形強度の比較 セパレータの圧縮率の確認	P6 P7 P8 P9
物性評価	引張強度試験 突き刺し試験 DIC解析	精密万能試験機 オートグラフ AGX-V	セパレータの引張強度試験 セパレータの高温時の機械的強度測定 セパレータの高温時の突き刺し強度測定 セパレータの突き刺し損傷後のひずみ特性評価	P10 P11 P12 P13
熱特性評価	融解性評価	示差走查熱量計 DSC	正極活物質の加熱時の分解特性、熱安定性 セパレータの融解温度・熱量測定	P14 P15
	水分測定	熱重量測定装置 TGA	電極材の加熱時の水分率測定	P16
	熱収縮量測定	熱機械分析装置 TMA	セパレータの加熱時の収縮量測定	P17
	フ 赤 F1 定性分析 内部ガスの成分分析 イ 内部ガスの発生量試算 成分分析 劣化評価 ガ / G	フーリエ変換 赤外分光光度計 FTIR	不活性および大気雰囲気下における 赤外スペクトルの比較 電解液に用いる電解質・溶媒の成分分析	P18 P19
有機・無機 成分評価		イオンクロマトグラフ IC	電解液の劣化評価	P20
		ガスクロマトグラフ /質量分析計 GC/GCMS	電解液に用いる溶媒・添加剤の成分分析 内部発生ガスの一斉分析 劣化に伴う内部発生ガスの組成変化評価	P21 P22 P23

試験・ 評価項目	試験・評価項目 (詳細)	装置	アプリケーション例	
内部構造評価	内部構造観察 非破壊観察 In-situ 観察 (充放電、応力)	マイクロフォーカス X線CTシステム SMX	集電部、電池下部の非破壊観察 充放電サイクル100~1500回の内部観察 爆発したリチウムイオン電池内部構造の非破壊観察 充放電試験前後のリチウムイオン電池内部構造の 非破壊観察 円筒型リチウムイオン電池の断面観察および 円筒展開断面観察 電極間高さ・幅の計測	P24 P25 P26 P27 P27 P28 P29
微小部評価	微小部の形状観察・ 物性評価 In-situ 観察 (液中・加熱)	走査型プローブ顕微鏡 /原子間力顕微鏡 SPM/AFM	表面形状・導電性分布評価 バインダーの電解液中観察・合成評価 電解液中負極近傍の添加剤層の可視化	P32 P34 P36
	微小部の3D観察	3D測定レーザー顕微鏡 OLS	粒子の形状観察および粒子解析	P37
	微小部の観察・ 元素分析・ 化学結合状態評価	電子線マイクロアナライザ EPMA	微小部の観察・ 元素マッピング・化学結合状態分析	P30
化学結合	極表面の 化学結合状態評価	X線光電子分析装置 XPS	Ar <sup>+</sup> クラスター銃を用いた 深さ方向の化学結合状態分析	P38
状態評価	酸化・還元評価	同時多波長分散型 蛍光X線分析装置 Xspecia	正極の遷移金属の酸化の価数評価	P39
	粒子径測定	レーザ回折式粒子径 分布測定装置 SALD	電極材料の粒子径測定	P40
粒子特性 評価	粒子径測定• 画像解析	ダイナミック粒子画像 解析システム DIA	活物質の粒子径測定・画像による形状確認	P41
	比表面積・ 細孔分布測定	自動比表面積/ 細孔分布測定装置 トライスター	電極材料の窒素吸脱着等温線とBET比表面積 電極材料のメソポア細孔分布測定	P42 P43

目次 - 部材別 はこちら >

## Contents 目次 - 部材別

部	材	装置	アプリケーション例	
		微小圧縮試験機 MCT	正極活物質の圧縮試験	P6
		示差走査熱量計 DSC	加熱時の融解温度測定・熱安定性評価	P14
		熱重量測定装置 TGA	加熱時の水分率測定	P16
	活	走査型プローブ顕微鏡/原子間力顕微鏡 SPM/AFM	表面形状・導電性分布評価	P32
	物 質 ・	3D測定レーザー顕微鏡 OLS	形状観察および粒子解析	P37
Ŧ	導電	電子線マイクロアナライザ EPMA	微小部の観察・元素マッピング・化学結合状態分析	P30
<u> 上極</u> 助剤・バイン	朝 ・バイ	X線光電子分析装置 XPS	Ar±クラスター銃を用いた深さ方向の 化学結合状態分析	P38
	シダー	同時多波長分散型蛍光X線分析装置 Xspecia	正極の遷移金属の酸化の価数評価	P39
		レーザ回折式粒子径分布測定装置 SALD	電極材料の粒子径測定	P40
		ダイナミック粒子画像解析システム DIA	電極材料の粒子径測定・画像による形状確認	P41
		自動比表面積/細孔分布測定装置 トライスター	電極材料の窒素吸脱着等温線とBET比表面積	P42
			電極材料のメソポア細孔分布測定	P43
		微小圧縮試験機 MCT	負極活物質の変形強度の比較	P8
		示差走查熱量計 DSC	加熱時の融解温度測定・熱安定性評価	P14
		熱重量測定装置 TGA	加熱時の水分率測定	P16
			表面形状・導電性分布評価	P32
	活物	走査型プローブ顕微鏡/原子間力顕微鏡 SPM/AFM	バインダーの電解液中観察・合成評価	P34
	貝 ・ 導		電解液中負極近傍の添加剤層の可視化	P36
負 極	電 助 刻	3D測定レーザー顕微鏡 OLS	形状観察および粒子解析	P37
	・ バ	電子線マイクロアナライザ EPMA	微小部の観察・元素マッピング・化学結合状態分析	P30
	インダー	X線光電子分析装置 XPS	Ar±クラスター銃を用いた深さ方向の 化学結合状態分析	P38
		レーザ回折式粒子径分布測定装置 SALD	電極材料の粒子径測定	P40
		ダイナミック粒子画像解析システム DIA	電極材料の粒子径測定・画像による形状確認	P41
		白動比表面積/細孔分布測定注置。トライスター	電極材料の窒素吸脱着等温線とBET比表面積	P42
			電極材料のメソポア細孔分布測定	P43

部	材	装置	アプリケーション例	
		微小圧縮試験機 MCT	セパレータの圧縮率の確認	Р9
			セパレータの引張強度試験	P10
-	セ		セパレータの高温時の機械的強度測定	P11
ĺ		有俗力能試験機 オートクラフ AG	セパレータの高温時の突き刺し強度測定	P12
	\$		セパレータの突き刺し損傷後のひずみ特性評価	P13
		示差走查熱量計 DSC	セパレータの融解温度・熱量測定	P15
		熱機械分析装置 TMA	セパレータの加熱時の収縮量測定	P17
	溶媒・	フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR	不活性および大気雰囲気下における 赤外スペクトルの比較	P18
電解	・ フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR 2   電 電 [1] [1]   解 解 [2] [2]   液 (1) (1) (1)		電解液に用いる電解質・溶媒の成分分析	P19
菠	) 質 ・ 添	イオンクロマトグラフ IC	電解液の劣化評価	P20
	加剤	ガスクロマトグラフ/質量分析計 GC/GCMS	電解液に用いる溶媒・添加剤の成分分析	P21
		微小圧縮試験機 MCT	固体電解質の圧縮試験	P7
		走査型プローブ顕微鏡/原子間力顕微鏡 SPM/AFM	表面形状・導電性分布評価	P32
		3D測定レーザー顕微鏡 OLS	固体電解質粒子の形状観察および粒子解析	P37
	3	電子線マイクロアナライザ EPMA	微小部の観察・元素マッピング・化学結合状態分析	P30
	コ本電解	X 線光電子分析装置 XPS	Ar±クラスター銃を用いた深さ方向の 化学結合状態分析	P38
3	₹.	レーザ回折式粒子径分布測定装置 SALD	電池材料の粒子径測定	P40
		ダイナミック粒子画像解析システム DIA	電池材料の粒子径測定・画像による形状確認	P41
		白新山主五建 /伽기 八大測点壮麗 니트 / 7 년	電池材料の窒素吸脱着等温線とBET比表面積	P42
		日勤比衣回惧/袖九刀印刷上表直 トノイスター	電池材料のメソポア細孔分布測定	P43
			集電部、電池下部の非破壊観察	P24
			充放電サイクル100~1500回の内部観察	P25
	モジ		爆発したリチウムイオン電池内部構造の非破壊観察	P26
セル	ゴール・	マイクロフォーカスX線CTシステム SMX	充放電試験前後のリチウムイオン電池内部構造の 非破壊観察	P27
	内部発生		円筒型リチウムイオン電池の断面観察および 円筒展開断面観察	P28
	ゴガス		電極間高さ・幅の計測	P29
			内部発生ガスの一斉分析	P22
		カスクロマトクラノ/質量分析計 GC/GCMS	劣化に伴う内部発生ガスの組成変化評価	P23

## 目次 - 試験・評価項目別 はこちら >

#### リチウムイオン電池を構成する各種材料の圧縮試験およびサイドモニター観察



#### 微小圧縮試験機 MCTシリーズ

- 電池パッケージング、拘束圧力の条件検討
- 製造プロセス条件の検討(加温時の強度変化)
- 250℃までの加熱試験に対応可能

リチウムイオン電池内部の構造材料は、製造工程にて外力を、使用中には圧力を受けているため、品質を保つ上で構造材 料単独での強度の評価は重要です。

ここでは各種材料の圧縮試験およびサイドモニターによる観察事例を紹介します。





(LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

正極活物質の圧縮試験



#### 試験結果

試料名	破壊試験力 [mN]	粒子径 [µm]	強度 [MPa]	
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.67	13.0	7.79	
LiCoO <sub>2</sub>	16.23	13.3	72.75	



粒子径約13µmの正極活物質2種

#### 🚊 結果

縦軸に力、横軸に変位量、変位が水平方向に変化したこの変曲点で破壊が発生しています。破壊強度はマンガン酸リチウ ムLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の7.79MPaに比べ、コバルト酸リチウムLiCoO<sub>2</sub>が72.75MPaと、粒子径は13µmとほぼ同じにもかかわらず、 約10倍高く壊れにくことがわかります。











測定前

粒子の光学顕微鏡像

試験結果					
	試料名	破壊試験力 [mN]	粒子径 [µm]	強度 [MPa]	쥯
	А	1.25	1.765	315	
	В	0.63	4.265	27	

🚊 結果

固定電解質の原料となる粉末の圧縮特性を評価しています。破壊する試験力から破壊強度を測定することで、電解質として 成型しやすしさとの相関を調べることができます。粒子AとBを比較した結果ですが、Bの方が破壊強度が約1/10と弱いこ とがわかります。これにより、成型加工する際に粒子間の密着性がよいことがわかります。

製品ページはこちら 微小圧縮試験機 MCTシリーズ

>



#### 固体電解質の原料粉末2種

破壊後







## 物性評価



負極活物質の変形強度の比較





#### 粒子径10~15µmの負極活物質3種



顕微鏡下で確認した粒子

試料台に散布した様子



試験結果

| ~ データ

試料	負極材a	負極材b	負極材c
平均径(µm)	13.32	12.54	13.11
変形強度 σ <sub>10%</sub> (MPa) 7.29		3.04	13.66





負極材aの圧縮中画像と対応する試験力ー変位グラフ

>

🖹 結果

それぞれの変形強度の順は『負極材 c > 負極材 a > 負極材 b 』となり、各試料間で明確な差が見られました。 負極材cは炭素被覆系、負極材bは未被覆であり、変形強度に差異が見られ、各試料の特徴をとらえています。

製品ページはこちら 微小圧縮試験機 MCTシリーズ

データの詳細はこちら



セパレータの圧縮率の確認



| / データ

試験結果

<del>≣_1</del> ¥1	セパレータ			
<b></b> 武科	1	2	3	
圧縮量(µm)	3.651	3.371	1.038	
圧縮率 (%)	18.3	16.9	10.4	
	3./后7.			

※圧縮率=変形量/厚み

試験力[mN]



50mN負荷したときの圧縮率の順序は①が大きく、続いて②③の順となりました。 試料サンプルは3種のうち厚みが20µmのものと10µmのものがありますので、厚みに対する変形量に換算した値を表示し ています。

以上のことから変形しにくいセパレータは③であることがわかります。またグラフ上のカーブの挙動がそれぞれ異なっており、 特性の変化が示されています。

製品ページはこちら 微小圧縮試験機 MCTシリーズ

>

リチウムイオン電池を構成する各種材料の圧縮試験およびサイドモニター観察



セパレータ3種

試験結果

= <del>_1</del> ⊭X1	セパレータ				
武科	1	2	3		
厚さ	20µm	20µm	10µm		







## 物性評価

#### セパレータの高温時の強度測定およびひずみ特性評価



セパレータは正極と負極に接触する形で設置され、充電の際などに温度上昇を伴うことから、ある程度の温度でも機械的強 度を保っている必要があります。セパレータの引張試験と突き刺し試験における強度が、温度変化に対してどのように変化 するかを測定した事例、また突き刺し損傷後のひずみ特性評価事例を紹介します。





セパレータ3種

試料

厚さ

セパレータの引張強度試験

-			
1			
(		データ	
(	· ·	1-2	

#### 試験結果

<del>≣_1</del> ¥1	セパレータ			
<u>田</u> 八十	1	2	3	
弾性率 (MPa)	902	1856	1376	
引張強度 (MPa)	165	118	101	
破断ひずみ (%)	27.6	31.7	29.1	



20µm

セパレータ

20µm

10µm

#### 📋 結果

測定結果より、引張強度の高いセパレータは①であることがわかります。

製品ページはこちら 精密万能試験機 オートグラフ AGX-V

データの詳細はこちら



高温時のセパレータの機械的強度測定 (温度環境:25℃、60℃、90℃)



セパレータ2種×方向2種 (長辺方向(MD)と短辺方向(TD))



#### 試料①および②の短辺方向と長辺方向の機械的特性値

	25	°C	60	°C	90	°C
試料	引張強度 (MPa)	破断ひずみ (%)	引張強度 (MPa)	破断ひずみ (%)	引張強度 (MPa)	破断ひずみ (%)
①短辺方向	36.9	471.4	35.4	898.8	19.3	1044.0
①長辺方向	175.6	26.8	162.5	57.0	129.9	76.7
②短辺方向	78.2	138.5	68.8	347.6	33.8	427.9
②長辺方向	129.5	34.1	118.3	105.3	58.7	367.2



▲ 結果

各サンプルにおいて、短辺方向(TD)の方が長辺方向(MD)よりも引張強度は低く、伸びが大きいことがわかります。 また、各温度25℃と60℃でのひずみと引張強度を比べると、60℃における破断ひずみの値は2倍程度大きくなっているに もかかわらず、引張強度の低下はわずかなことがわかります。60℃と90℃での特性値を比較すると、破断ひずみは値が大 きくりますが、引張強は値が著しく低下していることがわかります。このことから、60℃において伸び特性が挙がるにもかか わらず、優れた機械的強度を維持していることがわかります。

製品ページはこちら 精密万能試験機 オートグラフ AGX-V











## 物性評価



高温時のセパレータの突き刺し強度測定 (温度環境:25℃、60℃、90℃)



セパレータ

評価試料

| 📈 データ

試験温度に対する最大試験力と最大変位

試験温度(℃)	最大試験力(N)	最大変位 (mm)
25	3.85	4.45
60	4.07	6.63
90	2.13	6.68













引張負荷時のひずみ分布

🚊 結果

25℃と60℃を比較すると、最大試験力は同等ですが、最大変位の値は60℃の方が増大していることがわかります。次に60 ℃と90℃における特性値を比較すると、90℃で最大試験力の低下が見られますが、最大変位については同様の値となって います。

本試験に用いたセパレータは、60℃において伸び特性が上がるとともに、強度は低下しないことがわかります。



セパレータが損傷を受けた場合、突き刺し損傷後のセパレータがどのようなひずみ特性を示すのかを、引張試験で評価しま した。中央の損傷部にひずみが集中していることが視覚的にわかります。 ランダムパターンの好きな点の距離で変位を測定できるので、どのあたりで大きく変位しているかの評価が行えます。

製品ページはこちら 精密万能試験機 オートグラフ AGX-V

データの詳細はこちら



セパレータの高温時の強度測定およびひずみ特性評価



突き刺し試験後のセパレータ







# 熱特性評価

#### 電池材料の加熱時の分解特性、熱安定性を評価



リチウムイオン電池は過充電などにより、場合によって異常発熱を生じ、発火などのトラブルの恐れがあります。電池の安 全性の検討のため、各部材の加熱時の挙動の評価が必要です。



🚊 結果

充電により熱的に不安定になり、200 ~ 250℃付近に分解による大きな発熱ピークが観察できています。290℃付近の発熱 ピークは電解液由来と考えられます。

製品ページはこちら 示差走査熱量計 DSC-60 Plus

データの詳細はこちら







セパレータの DSC 測定

![](_page_7_Picture_13.jpeg)

100℃~140℃付近に生じた吸熱ピークは、ポリエチレンの融解と予想されます。 セパレータは、高温にさらされると融解温度付近で収縮がおこり、絶縁に影響します。このため、安全上、収縮温度の把握 が必要であり、DSCによる融解温度測定が収縮温度の指標となります。

製品ページはこちら 示差走査熱量計 DSC-60 Plus

![](_page_7_Figure_18.jpeg)

![](_page_7_Figure_19.jpeg)

データの詳細はこちら

![](_page_7_Picture_21.jpeg)

## 熱物性評価

#### 電極活物質の加熱時の水分評価

#### セパレータの加熱時の収縮量評価

![](_page_8_Picture_3.jpeg)

リチウムイオン電池中の水分はその寿命に影響することから、製造段階で部材の水分率の管理が必要です。 ここでは、TGA (熱重量測定装置)を用いて、電極活物質の黒鉛とLiFePO4の水分率を求めた事例を紹介します。

![](_page_8_Figure_5.jpeg)

![](_page_8_Picture_6.jpeg)

熱機械分析装置 **TMA-60** 

● 温度毎の収縮量、収縮応力測定が可能 • 1台で引張測定、膨張測定、針入測定が可能

セパレータは融解温度付近で収縮すると考えられ、リチウムイオン電池が異常発熱した際、高温で収縮するほうがより安全 と予想されます。

ここでは、加熱による寸法変化をTMA (熱機械分析) で測定した結果を紹介します。

![](_page_8_Figure_11.jpeg)

セパレータには電池の正極と負極の短絡防止の役割があり、一般的に収縮温度が高く、収縮量が小さい方がより安全とされ ます。本試料の測定では、80℃付近から徐々に収縮し、TD方向に比べてMD方向の収縮量が大きいことが確認できました。

製品ページはこちら 熱機械分析装置 TMA-60

## 

データの詳細はこちら

製品ページはこちら

熱重量測定装置 TGA-51

● 温度あるいは時間に対する試料の寸法変化をµmオーダーで連続的に記録

セパレータ2種×方向2種 (長辺方向(MD)と短辺方向(TD))

![](_page_8_Picture_20.jpeg)

![](_page_8_Picture_21.jpeg)

# 有機・無機成分評価

#### 不活性雰囲気下における電解液の評価

![](_page_9_Picture_2.jpeg)

電池構成要素のハンドリングやキャラクタリゼーションは、水蒸気や酸素の影響を受けない不活性雰囲気下で行うことが好 ましいと考えられます。

コンパクトなFTIRであるIRSpiritは、グローブボックス内に設置することができ、低露点・低酸素濃度の高純度アルゴン雰 囲気下での電池構成要素の評価を可能にします。

0 評価目的

![](_page_9_Picture_6.jpeg)

アルゴン雰囲気および大気雰囲気下で 取得したスペクトルの比較

1M LiPF。を含むEC + DEC (3:7) 電解液 1M LiPF<sub>6</sub>: 六フッ化リン酸リチウム EC:エチレンカーボネート DEC:ジエチルカーボネート

![](_page_9_Figure_9.jpeg)

1 結果

アルゴンと大気の光学特性は大きく異なりますが、左図を見ると両雰囲気下で取得した赤外スペクトルはほぼ同じであり、 その影響は受けていないと思われます。

また右図を見ると、大気雰囲気下では、3,400~3,700 cm<sup>-1</sup>に水分子由来のOH対称伸縮振動とOH逆対称伸縮振動のブロー ドな吸収が見られます。一方、アルゴン雰囲気下での赤外スペクトルはその影響はごくわずかであることもわかります。

製品ページはこちら フーリエ変換 赤外分光光度計 IRSpirit

データの詳細はこちら

![](_page_9_Picture_15.jpeg)

掲載データは、東北大学学際科学フロンティア研究所 伊藤隆准教授よりご提供いただきました。 <u>島津 FTIR TALK LETTER Vol.35の記事</u>もあわせてご覧ください。

製品ページはこちら フーリエ変換 赤外分光光度計 IRSpirit

![](_page_9_Picture_20.jpeg)

![](_page_9_Picture_25.jpeg)

![](_page_9_Picture_26.jpeg)

#### 電解液の新品と劣化品との成分比較評価

#### 電解液に用いられる溶媒や微量添加剤の定性分析

![](_page_10_Figure_3.jpeg)

リチウムイオン電池の電解液は、有機溶媒(おもにカーボネート系)、電解質および添加剤から構成されます。GCMSは、 電解液の組成分析、あるいは充放電による電解液の変性成分の分析に有用であり、劣化状態の解析に一役買います。

ふっ化物イオンは電池性能に影響を与えるため、品質管理工程においては分解物の分析が重要となります。

0 評価目的

![](_page_10_Picture_7.jpeg)

電解液中の六ふっ化りん酸リチウム分解物の 評価

電解液 (新品、劣化品:加速劣化試験)

| √ データ

![](_page_10_Figure_11.jpeg)

![](_page_10_Picture_12.jpeg)

1.5-US/c

1.3-

1.0-

電解液(新品)のクロマトグラム

![](_page_10_Picture_14.jpeg)

電解液(劣化品)のクロマトグラム

#### 🧾 結果

新品の電解液では検出されず、劣化品の電解液のみに検出されるピークが確認されました。

製品ページはこちら 陰イオンクロマトグラフ HIC-ESP

データの詳細はこちら

Peaks 1. F 2. PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

![](_page_10_Picture_20.jpeg)

電解液に用いられる溶媒・添加剤の成分分析

![](_page_10_Figure_22.jpeg)

🚊 結果

溶媒として使用されるジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびエチレンカーボネートがライブラリ検索結 果から確認できました。また、添加剤に使用されるビニレンカーボネートが同定できました。

0.50

製品ページはこちら ガスクロマトグラフ 質量分析計 GCMS-QP2020NX

#### ガスクロマトグラフ 質量分析計 GCMS-OP2020NX

 劣化に伴い生じる反応生成物を評価 ● 保持時間の情報だけでは特定できない未知成分を定性

	評価	試料	)
電解液	Ī		
00 (x10.000) 45 75 50 50		, <sup>°</sup>	

![](_page_10_Figure_31.jpeg)

![](_page_10_Picture_32.jpeg)

![](_page_10_Picture_33.jpeg)

#### 内部発生ガスの成分分析および充放電に伴う劣化評価

![](_page_11_Picture_2.jpeg)

#### リチウムイオンニ次電池 内部ガス分析システム

● 無機ガス、炭化水素を一度で検出

● 当社独自の BID (バリア放電イオン化検出器) は TCDより高感度であり、FIDで検出できない物も対応可能

リチウムイオン電池の劣化評価においては、内部に発生したガスの分析が必要です。当社独自のBID検出器を搭載した分 析システムを用いて、リチウムイオン電池内部の発生ガスを一斉分析した事例を紹介します。 従来必要だったキャリアガス切り替えや複数装置の併用が不要となり、より簡単かつ迅速な測定を実現します。

![](_page_11_Picture_7.jpeg)

![](_page_11_Picture_8.jpeg)

内部発生ガスの一斉分析

内部発生ガス

| データ

![](_page_11_Figure_12.jpeg)

リチウムイオン電池内部の発生ガスの一斉分析結果

結果

GC-BIDを用いることで、電池内部の無機ガス成分(H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>)と低級炭化水素成分(CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)の一斉分析が可能です。

表面、一フはこうう リチウムイオン二次電池内部ガス分析システム
------------------------------------

データの詳細はこちら

![](_page_11_Picture_18.jpeg)

充放電を繰り返して容量維持率が低下した 内部発生ガスの組成変化の確認

![](_page_11_Figure_20.jpeg)

![](_page_11_Figure_21.jpeg)

劣化に伴うリチウムイオン電池発生ガスの組成変化(n=3平均値)

![](_page_11_Picture_23.jpeg)

容量維持率が低下するに伴って水素の比率が低下し、炭化水素類の比率が増加していることが確認できています。

製品ページはこちら リチウムイオンニ次電池 内部ガス分析システム

![](_page_11_Picture_28.jpeg)

異なる容量維持率の内部発生ガス4種

データの詳細はこちら

![](_page_11_Picture_31.jpeg)

セル内部構造の非破壊観察および充放電後の劣化評価

![](_page_12_Picture_2.jpeg)

X線CT装置は非破壊で内部構造を観察できるため、不良品の解析、良品/不良品の比較、充放電前後の比較、サイクル 試験における内部構造の観察に使われ、多くの場合、電池完成品を対象に利用されています。また、部材など微小部の三 次元構造観察にも活用されています。

♀ 評価目的

![](_page_12_Picture_5.jpeg)

充放電サイクル100~1500回の内部観察

![](_page_12_Picture_7.jpeg)

![](_page_12_Picture_8.jpeg)

0 評価目的

集電部、電池下部の非破壊観察

![](_page_12_Picture_11.jpeg)

![](_page_12_Picture_12.jpeg)

車載用大型リチウムイオン電池 W114mm × D48mm × H184mm

Will will by

![](_page_12_Picture_14.jpeg)

充放電サイクル100~1500回の小容量リチウムイオン電池の断面画像

🚊 結果

充放電を繰り返し行い、100回、500回、1000回、1500回でX線CT撮影を行ったデータです。非破壊で内部を観察でき るため、サイクル試験時に同一のワークの状態変化、経時変化を追うことが可能です。

車載用リチウムイオン二次電池のCT撮影データ

🧾 結果

緑枠は正極集電部、赤枠は負極集電部、青枠は電池下部のX線CT画像です。 負極の折れ曲がっている様子が、詳細に確認できます。

製品ページはこちら マイクロフォーカスX線CTシステム inspeXio SMX-225CTシリーズ

データの詳細はこちら

製品ページはこちら マイクロフォーカスX線CTシステム inspeXio SMX-225CTシリーズ

![](_page_12_Picture_26.jpeg)

サイクル試験を行なった小容量リチウムイオン 電池

![](_page_12_Picture_28.jpeg)

データの詳細はこちら

![](_page_12_Picture_31.jpeg)

## 内部構造評価

![](_page_13_Picture_2.jpeg)

|\_\_\_\_ データ

爆発したリチウムイオン電池内部構造の非破 壊観察

![](_page_13_Picture_4.jpeg)

過充電を行い加熱し、 爆発させた18650型リチウムイオン電池

![](_page_13_Picture_6.jpeg)

| ~ データ

![](_page_13_Picture_7.jpeg)

充放電試験前後のリチウムイオン電池内部構 18650型リチウムイオン電池 造の非破壊観察

![](_page_13_Picture_9.jpeg)

⊠ 8 inspeXio<sup>™</sup>SMX<sup>™</sup>-225CT FPD HR Plus 充放電装置付属システム(イメージ)

![](_page_13_Picture_11.jpeg)

断面画像

![](_page_13_Picture_13.jpeg)

3D画像 (動画)

![](_page_13_Picture_15.jpeg)

![](_page_13_Picture_16.jpeg)

図9 充放電試験前後の18650型リチウムイオン電池の断面画像 -A 試験前 -B 試験後

![](_page_13_Picture_18.jpeg)

爆発によって内部が大きく変形していることがわかります。X線CTであれば、状態を壊すことなく観察が可能であるため負 荷試験によってどのような変形をしたのか、正確にとらえることができます。

製品ページはこちら マイクロフォーカスX線CTシステム inspeXio SMX-225CTシリーズ

データの詳細はこちら

![](_page_13_Picture_22.jpeg)

充放電試験前後の18650型リチウムイオン電池の断面画像を図9に示します。試験後のリチウムイオン電池断面画像では赤 枠で示す箇所に電極の変形が見られます。外観上は問題ない電池であってもX線CTシステムを使用すれば内部の電極の変 形具合を観察することが可能です。

製品ページはこちら マイクロフォーカス X線 CTシステム inspeXio SMX-225CTシリーズ

セル内部構造の非破壊観察および充放電後の劣化評価

![](_page_13_Picture_28.jpeg)

![](_page_13_Picture_30.jpeg)

![](_page_13_Picture_32.jpeg)

![](_page_13_Picture_33.jpeg)

#### 内部構造評価

#### 0 評価目的

円筒型リチウムイオン電池の断面観察および 円筒展開断面観察

![](_page_14_Picture_4.jpeg)

21700型リチウムイオン電池

![](_page_14_Picture_6.jpeg)

![](_page_14_Picture_7.jpeg)

![](_page_14_Picture_8.jpeg)

断面画像における電極間高さ・幅の距離計測結果

電極間高さ・幅の距離計測結果				
測定場所	距離 (mm)			
正極間高さ	0.24801			
負極間高さ	0.29289			
正極負極間高さ	0.80827			
正極間幅	0.35634			
負極間幅	0.34841			

![](_page_14_Picture_12.jpeg)

断面画像から電極間高さを計測すること以外にも、輝度値のラインプロファイルを利用して正極・負極の幅をより正確に測 定することもできます。

製品ページはこちら マイクロフォーカス X線 CTシステム inspeXio SMX-225CTシリーズ

![](_page_14_Picture_15.jpeg)

![](_page_14_Picture_16.jpeg)

21700型リチウムイオン電池の断面画像

![](_page_14_Picture_18.jpeg)

21700型リチウムイオン電池の三次元表示画像

![](_page_14_Picture_20.jpeg)

A 21700型リチウムイオン電池における展開位置確認画像 B 21700型リチウムイオン電池の円筒展開断面画像と負極集電板の拡大画像

: 結果

垂直・水平方向の断面観察以外にも円筒面に沿った展開もできるため、円筒型に巻く前の状態を断面として観察できます。 ここでは負極集電板を観察しており、拡大することで集電板のカシメ状態が観察できます。

製品ページはこちら マイクロフォーカスX線CTシステム inspeXio SMX-225CTシリーズ

データの詳細はこちら

![](_page_14_Picture_26.jpeg)

セル内部構造の非破壊観察および充放電後の劣化評価

![](_page_14_Picture_29.jpeg)

21700型リチウムイオン電池

![](_page_14_Picture_32.jpeg)

A 線分Aのラインプロファイル B 線分Bのラインプロファイル

![](_page_14_Picture_34.jpeg)

![](_page_14_Picture_35.jpeg)

#### 正極の微小領域の観察・元素分析および化学結合状態分析

![](_page_15_Picture_2.jpeg)

電子線マイクロ アナライザ EPMA-8050G

- 優れた電子プローブ特性により、 高感度と高空間分解能を両立
- 狙った微小部での化学結合状態分析
- ステージスキャンによる広域マッピング

正極は、アルミニウム箔の集電体上に活物質、バインダ、導電助剤の混合体を塗布した構造になっており、これらの成分の 分布状態を評価することは、電池の性能向上、品質管理、不良解析などにおいて重要となります。 ここでは、EPMAを用いた正極の微小部観察・分析事例を紹介します。

![](_page_15_Picture_8.jpeg)

🚊 結果

数 µm の粗大な粒子だけでなく、1µm 未満の微細な粒子や境界の形態や元素分布を確認できました。

製品ページはこちら 電子線マイクロ*アナ*ライザ EPMA-8050G

データの詳細はこちら

![](_page_15_Picture_13.jpeg)

![](_page_15_Picture_15.jpeg)

初期状態・充電状態の正極活物質の 化学結合状態分析

![](_page_15_Picture_17.jpeg)

![](_page_15_Picture_18.jpeg)

\*上図は正極材料の評価事例ですが、負極材料/固体電解質材料にも活用可能です

![](_page_15_Picture_20.jpeg)

スペクトル形状を標準試料と比較することで、化学結合状態を評価することができます。 初期状態はLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に、充電状態はMnO<sub>2</sub>に、それぞれピーク波長が近いことを確認することができました。

製品ページはこちら 電子線マイクロアナライザ EPMA-8050G

![](_page_15_Picture_25.jpeg)

初期状態と充電状態の正極活物質

正極活物質のMnスペクトルと ピークトップの拡大図

![](_page_15_Picture_28.jpeg)

![](_page_15_Picture_29.jpeg)

#### 微小部評価

#### 各種部材の微小領域の形状観察および導電性分布測定

![](_page_16_Picture_2.jpeg)

正極・負極では、活物質同士の導電性を向上させるために導電助剤が付加されており、それぞれをバインダーによって結着・ 保持しています。正極内でこれらがどのように分布しており、導電パスがどうなっているのかを評価することはリチウムイオ ン電池の性能向上に関わる重要なポイントになります。ここでは、正極に電圧を印加しながら導電性カンチレバーに流れる 微小な電流量を測定し、表面形状と電流分布を観察した事例を紹介します。

![](_page_16_Figure_4.jpeg)

📋 結果

正極に電圧を印加しながら導電性カンチレバーに流れる微小な電流量を測定することで、表面形状と電流分布を観察しまし た。表面形状像では、導電助剤、活物質、バインダーがどこに該当するかが判断できませんが、電流像では、導電性が大 きい方から順に赤色、黄緑色、青色の3つの領域が確認できます。赤色の領域は導電助剤、黄緑色の領域は活物質、青色 の領域はバインダーであると推定できます。

製品ページはこちら データの詳細はこちら 走査型プローブ顕微鏡 SPM-Nanoa

![](_page_16_Picture_8.jpeg)

同一視野での元素分布・導電性分布評価

![](_page_16_Picture_10.jpeg)

活物質に3元系NCMを用いた正極

| √ データ

![](_page_16_Picture_13.jpeg)

\*上図は正極材料の評価事例ですが、負極材料/固体電解質材料にも活用可能です

🚊 結果

上が EPMA、下が SPM で取得したデータであり、ほぼ同じエリアで比較しています。 EPMAでは元素の分布がわかり、SPMでは最表面の形状と共に電流測定により導電性の分布がわかります。複数機種で多 角的に材料の状態を解析することで、リチウムイオン電池材料成分の偏在や孤立状態を評価することができ、品質向上や製 品開発への活用が期待できます。

製品ページはこちら 走査型プローブ顕微鏡 SPM-Nanoa

![](_page_16_Picture_20.jpeg)

#### データの詳細はこちら

![](_page_16_Figure_23.jpeg)

## 微小部評価

0 評価目的

電解液中/N,ガス中の表面形状観察

![](_page_17_Picture_4.jpeg)

**負極用バインダー**(ポリアクリル酸系)

![](_page_17_Figure_6.jpeg)

![](_page_17_Picture_7.jpeg)

![](_page_17_Picture_8.jpeg)

![](_page_17_Picture_9.jpeg)

負極用バインダー(ポリアクリル酸系)

![](_page_17_Figure_11.jpeg)

試料ご提供:東京理科大学 駒場研究室様

## 🚊 結果

バインダー②③は電解液中で平坦な形状となっており、均一にゲル化していることが示唆されます。電解液中とN,ガス中と で観察結果が異なり、実環境下で観察することの重要性が示されました。

製品ページはこちら 走査型プローブ顕微鏡 SPM-Nanoa

データの詳細はこちら

![](_page_17_Figure_17.jpeg)

![](_page_17_Figure_18.jpeg)

🚊 結果

探針を試料に約15nm押込んだときのカンチレバーのたわみ量を測定し、フォースカーブを得ました。フォースカーブ上の 地点Bは押込み開始点を示し、地点Aは地点Bから15nm押し込んだ状態を示します。地点Bから地点Aに至るまでの押込 み量とたわみ量の差からバインダーの変形量が得られます。バインダーの変形量から②が最も剛性が低く、③が最も剛性が 高いことがわかりました。

製品ページはこちら 走査型プローブ顕微鏡 SPM-Nanoa

![](_page_17_Figure_25.jpeg)

試料ご提供:東京理科大学 駒場研究室様

![](_page_17_Picture_27.jpeg)

![](_page_17_Picture_28.jpeg)

## 微小部評価

#### 電解液中負極近傍の添加剤層の可視化

#### 固体電解質の大気中での形状観察および粒子解析

![](_page_18_Picture_3.jpeg)

高分解能 走査型プローブ顕微鏡 SPM-8100FM

- 周波数変調方式(FM)の採用により従来のAFMを 凌駕する微小変化量を検出可能
- ●電気化学溶液セルを用いた電解液中での 断面イメージング

二次電池の充放電性や耐久性等の性能は、電解質に添加剤を加えることで向上が行われています。しかし、これまで添加 剤がどのように電池性能の向上に寄与しているか未だ明らかになっておらず、そのためには電解液中の負極近傍での界面 状態を観察することが重要です。ここでは、SPM-8100FM と電気化学溶液セルを用いた鉛蓄電池負極鉛近傍の断面イメー ジング事例を紹介します。

![](_page_18_Picture_8.jpeg)

バルク型全固体電池は、正極活物質、固体電解質、負極活物質が原材料粒子を加工した微粒子から成るため、原材料粒子や加工微粒子の大きさや形状評価は重要です。レーザー顕微鏡は、粉体の分散のために水や有機溶媒を使用せずとも粒子の観察と形状評価ができます。ここでは、リチウムリン酸粉末の粒子径と最大高さについて粒子解析を行った事例を紹介します。

![](_page_18_Picture_10.jpeg)

電解液中負極近傍の添加剤層の可視化

![](_page_18_Picture_12.jpeg)

負極鉛+希硫酸+リグニン (有/無)

![](_page_18_Figure_14.jpeg)

![](_page_18_Picture_15.jpeg)

500 nm 図4 希硫酸+リグニン 負極 (Pb) 近傍の断面イメージング像

初期還元反応時後のPb 表面に、50 nm から100 nm の厚みを持ったリグニン-Pb 層が可視化できています。電解液中での 断面イメージングによる解析は、金属の腐食防食過程の解析への応用も期待できます。

![](_page_18_Picture_19.jpeg)

![](_page_18_Picture_20.jpeg)

大気中での粉末の形状観察および粒子解析

![](_page_18_Figure_22.jpeg)

	円相当直径(µm)	最大高さ (µm)
最小	0.4	0.73
最大	17.53	19.49
平均	3.45	3.73
標準偏差	2.83	2.83

![](_page_18_Picture_24.jpeg)

リン酸リチウム粉末の粒子解析を行った結果、円相当直径が 3.45 ± 2.83 µm、最大高さが 3.74 ± 2.83 µm であることがわ かりました。 OLSは短時間で粉体の形状観察や粒子解析が行え、粉体の分散のために水や有機溶媒を使用せずとも、粉末試料の観察・

OLSは短時間で粉体の形状観察や粒子解析が行え、粉体の分散の 評価が可能です。

製品ページはこちら 3D 測定レーザー顕微鏡 OLS5100

#### 3D測定レーザー顕微鏡 OLS5100

- 微粒子の三次元形状観察や粒子解析
- 大気中で迅速かつ短時間で画像取得可能

リン酸リチウム粉末

![](_page_18_Picture_34.jpeg)

![](_page_18_Picture_35.jpeg)

![](_page_18_Picture_36.jpeg)

# 化学結合状態評価

#### 固体電解質の深さ方向の化学結合状態分析

# 

イメージング X線光電子分析装置 **KRATOS ULTRA2** 

- ●物質表層の約10 nmに存在する元素分析および 化学結合状態分析
- Ar ガスクラスターと単原子 Ar イオンの使い分けにより 様々な試料をスパッタリング可能

LiPON はその電子伝導率の低さ、より高いサイクル耐久性、準備のしやすさから、全固体電池に広く用いられています。し かしながら、LiPONの普及にも関わらず、窒素結合とリチウムの可動性についてはまだよく解明されていません。 ここでは、LiPON 膜の表面および深さ方向の化学結合状態分析を行った事例を紹介します。

![](_page_19_Picture_7.jpeg)

正極材料の化学状態評価は、電池の性能向上や性能改善に役立ちます。 ここでは、3元系正極材料中のNiおよびCoの状態変化をXspeciaでとらえた事例を紹介します。初期状態(充電前)から 50% 充電状態、100% 充電状態、50% 放電状態を経て100% 放電状態(再初期状態)へと変化する過程を観察しました。

0 評価目的

![](_page_19_Picture_10.jpeg)

固体電解質の深さ方向の化学結合状態分析

![](_page_19_Picture_12.jpeg)

![](_page_19_Picture_13.jpeg)

![](_page_19_Figure_14.jpeg)

結果

Arクラスターイオンを使用することで、LiPON 薄膜の深さ方向の組成定量情報がより正確に得ることができました。

製品ページはこちら イメージング X線光電子分析装置 KRATOS ULTRA2 データの詳細はこちら

![](_page_19_Picture_19.jpeg)

![](_page_19_Figure_21.jpeg)

![](_page_19_Figure_22.jpeg)

![](_page_19_Picture_23.jpeg)

正極材以外を新たに入れ替えて再セル化した場合も、容量は低下したままであることが確認できました。

製品ページはこちら 同時多波長分散型 蛍光 X 線分析装置 Xspecia

#### リチウムイオン電池正極の化学状態をラボ内で簡便に評価

#### 同時多波長分散型

#### 蛍光X線分析装置

● 駆動部を持たない光学系による高いエネルギー分解能 ● 従来の蛍光 X線では見ることができなかった微小な ケミカルシフトを検出

![](_page_19_Picture_33.jpeg)

NCA系正極材

![](_page_19_Picture_36.jpeg)

![](_page_19_Picture_37.jpeg)

#### カーボンブラックの粒子径や分散/凝集評価

#### 活物質粒子の粒子径分布測定および形状確認

![](_page_20_Picture_3.jpeg)

レーザ回折式粒子径分布測定装置 SALD-2300

- 光を吸収しやすい黒色サンプルも検出可能
- スラリー状態を保って分析
- 凝集、分散状態のモニタリング

カーボンブラックの粒子径および粒子径分布は電極特性や最終製品の品質および歩留まりに大きく影響します。SALD-2300 は、散乱光の高感度測定を実現しており、分散処理後の一次粒子からの弱い散乱光であっても信頼性の高い測定を行うこ とができます。

![](_page_20_Picture_9.jpeg)

![](_page_20_Picture_10.jpeg)

分散状態の異なる粒子の粒子径分布測定

導電性カーボンブラック

| ∧ データ

![](_page_20_Figure_14.jpeg)

分散の異なるカーボンブラック粒子の測定例

#### 結果

超音波ホモジナイザーの分散処理により、10µm前後の凝集体がサブミクロン領域の微粒子に分散していることがわかりま す。適切な評価のためには、対象試料の分散・凝集状態を知ることが重要であり、SALD-2300は信頼性の高い測定が行え ます。

製品ページはこちら データの詳細はこちら レーザ回折式粒子径分布測定装置 SALD-2300

![](_page_20_Picture_19.jpeg)

DIAは微量の粗大粒子の検出が可能です。正極材粉末材料中の粗大粒子を検出することで、リチウムイオン電池の性能お よび安全性の低下を防ぐことができます。

![](_page_20_Figure_21.jpeg)

製品ページはこちら ダイナミック粒子画像解析システム iSpect DIA-10

#### ダイナミック粒子画像解析システム **iSpect DIA-10**

- 異常な粒子 (異物、凝集)を検出
- 粒子個別の画像を取得し形状確認
- 統計解析により傾向、異常値を検出

![](_page_20_Picture_34.jpeg)

## 粒子特性評価

#### ガス吸着法による電極材料の比表面積/細孔分布測定

![](_page_21_Picture_2.jpeg)

自動比表面積/細孔分布測定装置 トライスター II Plus 3030

- 材料粉末から電極組立品にいたるまで表面構造を 簡単に比較評価可能
- 密度が既知であれば分散が困難なナノ粒子の 粒子径評価にも活用可能

ガス吸着法による比表面積/細孔分布測定は、材料粉末から電極組立品にいたるまで、その表面の構造を簡単に比較でき る有効な手法です。ここでは、電極材料の比表面積/細孔分布測定を行った事例を紹介します。

0 評価目的

![](_page_21_Picture_8.jpeg)

チタン酸リチウム、酸化チタン(負極材)

導電性カーボンブラック(導電助剤)

電極材料の窒素吸脱着等温線と BET比表面積の比較

| ~ データ

![](_page_21_Figure_11.jpeg)

🗐 結果

窒素ガスの吸着脱着等温線および測定データから得たBET比表面積に差異が見られました。 試料によっては窒素ガスではなく、炭酸ガスやクリプトンなども用いることも可能です。

製品ページはこちら 自動比表面積/細孔分布測定装置 トライスター Il Plus 3030

データの詳細はこちら

![](_page_21_Picture_16.jpeg)

電極材料のBJH法脱着側メソポア細孔分布の

比較

![](_page_21_Figure_20.jpeg)

![](_page_21_Figure_21.jpeg)

🚊 結果

前頁のデータの内脱離側の等温線データから計算された細孔分布です。 試料ごとにナノサイズの細孔分布の違いが確認できました。

製品ページはこちら 自動比表面積/細孔分布測定装置トライスター II Plus 3030

![](_page_21_Picture_27.jpeg)

チタン酸リチウム、酸化チタン (負極材) **導電性カーボンブラック**(導電助剤)

![](_page_21_Picture_30.jpeg)

![](_page_21_Picture_31.jpeg)

本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。 なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。 本製品は、医薬品医療機器には基づく医療機器として承認・認証等を受けておりません。 治療診断目的およびその手続き上での使用はできません。 トラブル解消のため補修用部品・消耗品は純正部品をご採用ください。 外観および仕様は、改良のため予告なく変更することがありますのでご了承ください。

## 株式会社 島津製作所

#### 分析計測事業部 604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

東京支社 101-8448 東京都千代田区神田錦町1丁目3 (03) 3219-(官公庁担当)5631•(大学担当)5616•(会社担当)5622 関西支社 530-0012 大阪市北区芝田1丁目1-4 阪急ターミナルビル14階 (06) 6373-(官公庁·大学担当)6541·(会社担当)6556 札幌支店 060-0807 札幌市北区北七条西2丁目8-1 札幌北ビル9階 (011)700-6605 東北支店 980-0021 仙台市青葉区中央2丁目9-27 プライムスクエア広瀬通12階 (022)221-6231 郡山営業所 963-8877 郡山市堂前町6-7 郡山フコク生命ビル2階 (024)939-3790 つくば支店 305-0031 つ く ば 市 吾 妻 3 丁 目 17 - 1 (029)851-(官公庁·大学担当)8511·(会社担当)8515 北関東支店 330-0843 さいたま市大宮区吉敷町1-41 明治安田生命大宮吉敷町ビル8階 (048)646-(官公庁·大学担当)0095·(会社担当)0081 横浜支店 220-0004 横浜市西区北幸2丁目8-29 東武横浜第3ビル7階 (045)311-(官公庁·大学担当)4106·(会社担当)4615 静岡支店 422-8062 静岡市駿河区稲川2丁目1-1 伊伝静岡駅南ビル2階(054)285-0124 名古屋支店 450-0001 名古屋市中村区那古野1丁目47-1 名古屋国際センタービル19階 (052)565-(官公庁·大学担当)7521·(会社担当)7531 京都支店 604-8445 京都市中京区西ノ京徳大寺町1 (075)823-(官公庁·大学担当)1604·(会社担当)1603 神戸支店 650-0033 神戸市中央区江戸町93 栄光ビル9階 (078) 331-9665 岡山営業所 700-0826 岡山市北区磨屋町3-10 岡山ニューシティビル6階 (086)221-2511 四国支店 760-0017 高松市番町1丁目6-1 高松NKビル9階 (087)823-6623 広島支店 732-0057 広島市東区二葉の里3丁目5-7 GRANODE広島5階 (082)236-9652 九州支店 812-0039 福岡市博多区冷泉町4-20 島津博多ビル4階 (092)283-(官公庁·大学担当)3332·(会社担当)3334 0120-131691 島津コールセンター(操作・分析に関する電話相談窓口) IP電話等: (075) 813-1691

https://www.an.shimadzu.co.jp/