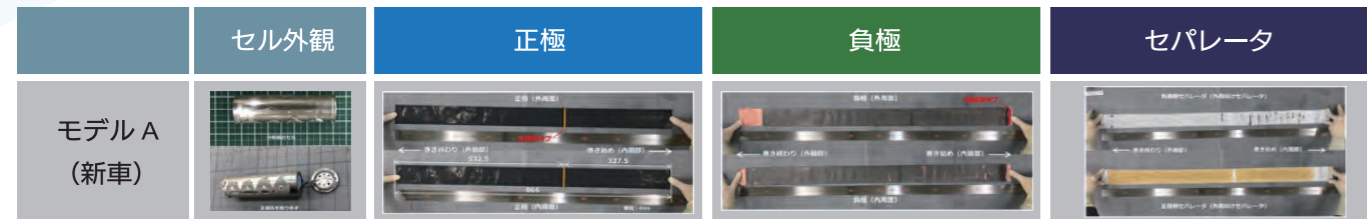


# 電池材料の進化を分析

電気自動車メーカー（以降 X 社）のモデルA（新車）、モデルB（新車）、モデルB（中古車）の電池セルを解体し、正極、負極、セパレータを取り出した。各セルの正極、負極、セパレータについて、（株）堀場製作所の蛍光X線分析装置（MESA-50）、微小部X線分析装置（XGT-9000）、マークス型高周波グロー放電発光表面分析装置（GD-Profiler2）、レーザーラマン分光分析装置（LabRAM HR Evolution）を使って分析を実施した。

## 電池セル解体写真 モデルA（新車）の例

電池セルを解体し正極、負極、セパレータなどの各部材を分析した。

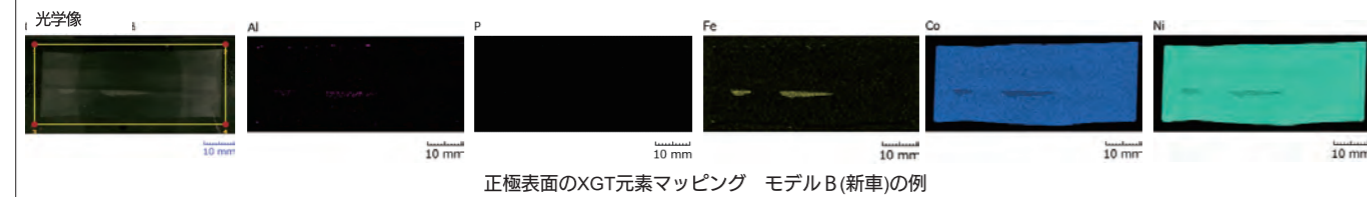


### 正極

蛍光X線分析装置(MESA-50)にて、各セルの正極活物質層の元素組成比を求めた。Niに着目すると、モデルA（新車）>モデルB（新車）>モデルB（中古車）の順で含有量が多く、製造時期によってセルの品種が変わり、ハイニッケル化が進んでいることが示唆された。

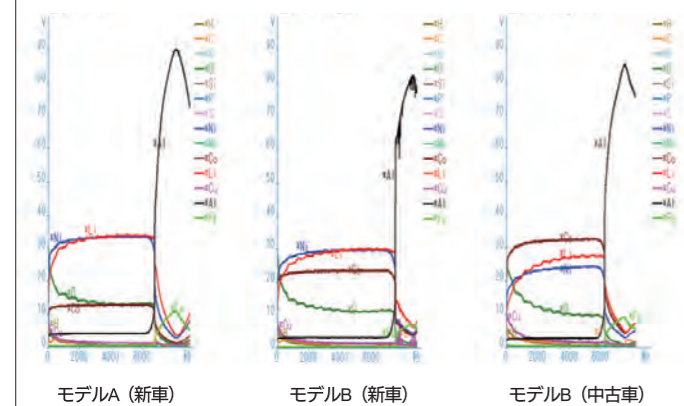
元素	モデルA（新車）		モデルB（新車）		モデルB（中古車）	
	重量%	モル比	重量%	モル比	重量%	モル比
Ni	92.532	91.07	88.835	87.69	88.735	81.8

微小部X線分析装置(XGT-9000)を用いて、各セルの正極表面の元素マッピング分析を行い、CoやNiの分布に“まだら”がないことを確認した。またセパレータのセラミック層が転写されたと思われるAlが微量に検出されたほか、剥離した場所(正極集電体がむき出しになっている場所)からはAlとFeが検出された。



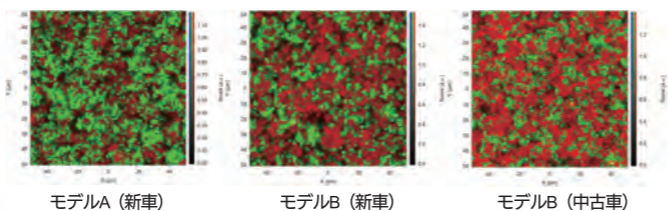
正極表面のXGT元素マッピング モデルB（新車）の例

高周波グロー放電発光表面分析装置(GD-Profiler2)を用いて、各セルの正極活物質層の深さ方向の元素分析を実施した。正極表面から分析していき最終的には集電体のAlが検出された。正極塗布層では、モデルA（新車）>モデルB（新車）>モデルB（中古車）の順で、Ni/Co比が大きくなっている。また、集電体にはFeを含んでいることがわかった。



各セルの正極活物質層の深さ方向元素分析

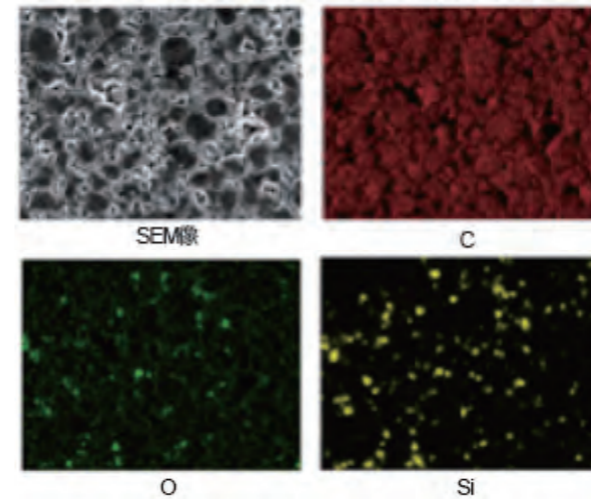
レーザーラマン分光分析装置(LabRAM HR Evolution)を用いて、各セルの正極活物質層表面の成分分析とマッピング分析を行い、多変量解析CLS (Classical least square) によって成分分布を測定した。セルによって活物質とバインダ、導電助剤の配合量や種類が異なっていることがわかった。バインダまたは導電助剤は、モデルA（新車）>モデルB（新車）>モデルB（中古車）の順で含有量が多く、正極活物質のハイニッケル化に伴って増加させていることが示唆された。



各セルの正極表面のラマンマッピング (赤：活物質, 緑：バインダまたは導電剤)

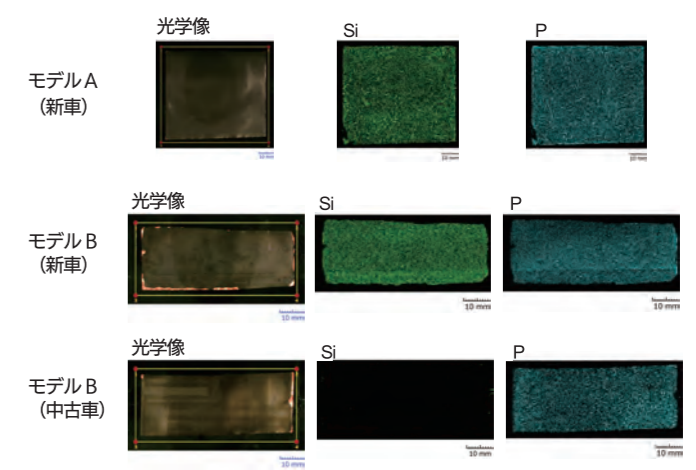
### 負極

走査電子顕微鏡(SEM/EDX)を用いて、各セルの負極表面の観察及び元素マッピング分析を実施した。モデルA（新車）とモデルB（新車）では粒径約20 μmと約5 μmの粒子が確認され、少なくとも2種の材料で構成されている。また、SiとOの検出位置がほぼ同じであることから、SiO添加の可能性が高いことがわかった。



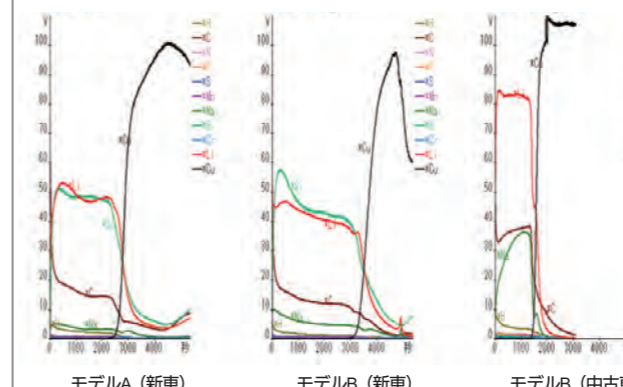
負極表面のSEM/EDX元素マッピング モデルA（新車）の例

微小部X線分析装置(XGT-9000)を用いて、負極表面の元素マッピング分析とスペクトル分析を実施した。モデルA（新車）とモデルB（新車）からは、SiとPの存在が確認されたが、モデルB（中古車）ではSiが含まれていないことがわかった。また、いずれのセルからも遷移金属は確認されず劣化による正極からの遷移金属の溶出はないことが示唆された。



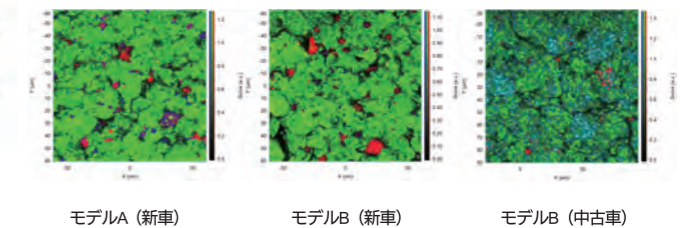
各セルの負極表面のXGT元素マッピング(左から光学像、Si、P)

高周波グロー放電発光表面分析装置(GD-Profiler2)を用いて、各セルの負極活物質層の深さ方向元素分析を実施した。負極表面から分析していき、最終的には集電体のCuが検出された。モデルA（新車）とモデルB（新車）の負極塗布層にはSiが多く含まれていた。一方、モデルB（中古車）の負極塗布層にはSiは含んでいないことがわかった。



各セルの負極活物質層の深さ方向元素分析

レーザーラマン分光分析装置(LabRAM HR Evolution)を用いて、各セルの負極活物質層表面の成分分析とラマンマッピング分析を行い、多変量解析CLS(Classical least square)によって成分分布を測定した。モデルA（新車）とモデルB（新車）は、グラファイトの隙間にSiとアモルファスカーボンが介在していることがわかった。また、アモルファスカーボンとSiはほぼ同じ場所に存在していることから、負極中のSi系材料はアモルファスカーボンと複合化が示唆された。

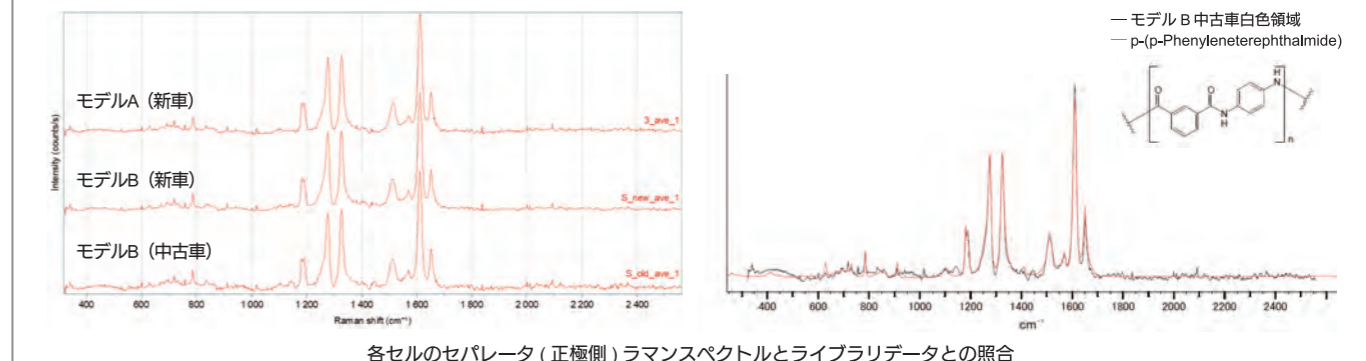


各セルの負極表面のラマンマッピング

(赤：アモルファスカーボン, 緑：グラファイト, 水色：結晶性の低いグラファイト, 青：Si, ピンク：結晶性の高いSi)

### セパレータ

レーザーラマン分光分析装置(LabRAM HR Evolution)を用いて、各セルのセパレータの正極側、負極側からスペクトルをそれぞれ測定した。負極側表面はポリエチレン(PE)とスペクトルが一致したことから、セパレータの基材はPEと想定された。正極側表面は、芳香族ポリアミド(アミド樹脂)の「p-(p-Phenyleneterephthamide)」のスペクトルと一致する材料が含まれていることがわかった。セパレータは、正極側にはセラミック層の上にアミド樹脂であるp-(p-Phenyleneterephthamide)のナノ不織布が設けられていると考えられた。



各セルのセパレータ（正極側）ラマンスペクトルとライブラリデータとの照合

# HORIBA のバッテリー・燃料電池向けソリューション

## バッテリー・燃料電池の分析評価

### 受託分析

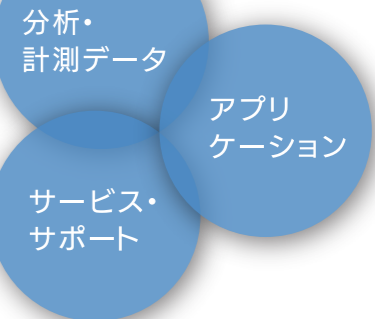
事前の打合わせを元にお客様の試料をお預かりして測定、分析、解析を行います。

### 立ち会い分析

受託分析に際して、お客様にHORIBAはかるLAB(京都・東京)にご来社いただき、測定・分析に立ち会いいただけます。また、音声通話機能(WEBなど)を利用することにより、遠隔から測定に立ち会いいただくことも可能です。これにより、リアルタイムに分析条件や結果を確認いただけます。

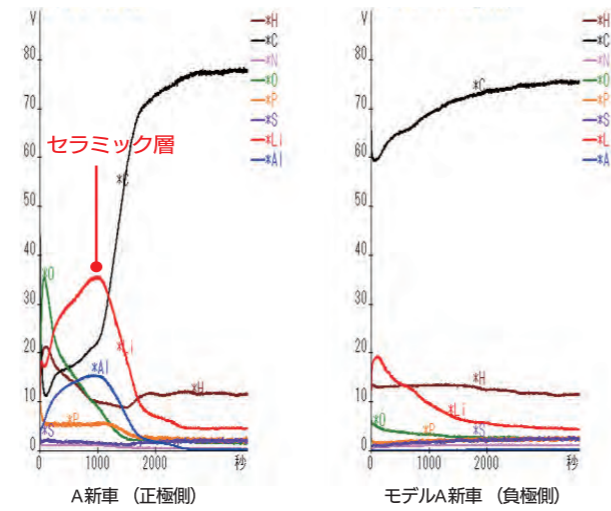
### 機器開放

お客様にラボ(京都・東京)にご来社いただき、装置を半日(3時間)または、1日(10:00~17:00の6時間)ご使用いただくサービスです。分析技術者がお客様の希望に沿って一緒に測定、分析を行います。もちろんご希望があればお客様自身で測定いただくことも可能です。時間内であれば試料数に制限はありません。機器開放の対象となっている製品については、別途お問い合わせください。



高周波グロー放電発光表面分析装置(GD-Profiler2)を用いて、各セルのセパレータの深さ方向元素分析を実施した。正極側はセラミック層(アルミナ)がコートされ、さらにその表面にO, H, Nを含む異なる層があることがわかった。負極側は基材であるポリオレフィンのCとHが確認され、セラミック層に該当する元素(AIなど)は認められなかった。

セパレータの深さ方向分析 モデルA(新車)の例 →



## 分析結果

正極	いずれもNCA系だったが、世代とともにNiの比率を高めている。
負極	モデルB(中古車)ではグラファイトを用いていたが、モデルB(新車)とモデルA(新車)では、新たにSiOを混合している。
セパレータ	いずれも正極側にアルミナとポリアミド繊維の層をコーティングしたものが採用されている。

※以上の内容は、日経BP「テスラ『モデル3/モデルS』徹底分解【電池編】」で調査協力したデータを元に作成。

## 分析に使用した HORIBA 製品

蛍光X線分析装置  
**MESA-50**

- 簡便・迅速な分析が可能
- SDD(シリコンドリフト検出器)搭載、液体窒素不要
- 一人でも持ち運び可能なA4サイズのコンパクト設計

微小部X線分析装置  
**XGT-9000**

- 多彩な画像解析ソフト
- 前処理不要・非破壊で単元素分析
- 微小な領域も高精細な光学観察で測定ポイントに迅速アクセス

顕微レーザーラマン分光測定装置  
**LabRAM HR Evolution**

- 紫外から近赤外まで広い測定波長域 (200nm~2100nm)
- 焦点距離 800mm
- 自動光軸調整機構

マーカス型高周波グロー放電発光表面分析装置  
**GD-Profiler2**

- 迅速表面分析が可能、多検体の分析や成膜プロセスの管理に最適
- 非導電率材料の表面分析も可能
- バルススパッタリング(特許)により低ダメージ・高分解能測定が可能

ご相談をお受けします

**0120-37-6045**

■受付時間/9:00~12:00、13:00~17:00 (祝祭日を除く月曜日~金曜日)

※フリーダイヤルは、エヌ・ティ・ティ・コミュニケーションズ株式会社の登録商標です。



ONE STOP SERVICE で、世界中の分析・計測ニーズに対応します。



HORIBA ホームページ → <http://www.horiba.co.jp>

より詳しい製品情報はHORIBAのホームページで入手できます。ほかにもオンライン分析センターや展示会/セミナー/新技術情報を紹介するコーナーなど幅広い分析情報を提供します。お気軽にご利用ください。