

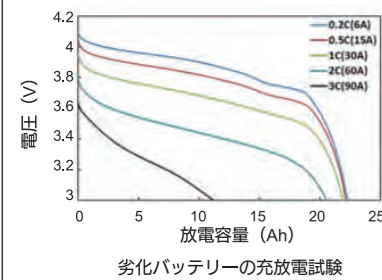
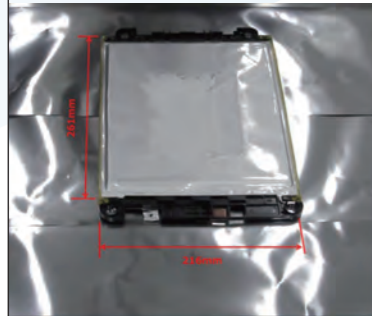
リチウムイオン電池の劣化評価

車載用電池について解説した「日産自動車「リーフ」徹底分解 2019 電池編 監修 日経 BP 総研 クリーンテックラボ、日経 x TECH」に参画した堀場製作所および堀場テクノサービスの取り組みについて紹介する。

充放電試験による劣化評価

中古車（約 7 万 km 走行）の車載劣化電池パックから取り出したラミネート型劣化電池セルを解体した。

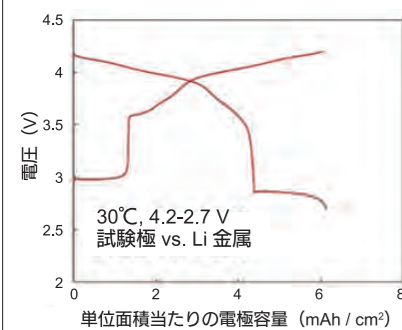
劣化バッテリーと解体した電池セルの正極・負極の充放電曲線



セルを解体する前に行った環境温度 30°C における放電特性試験の結果である。0.2C レート (10A) での放電容量は約 22Ah であった。1C レート (30A) まで放電容量に大きな変化はなく、2C レート (60A) で 20.5Ah にやや低下し、3C レート (90A) で 11.2Ah に半減した。

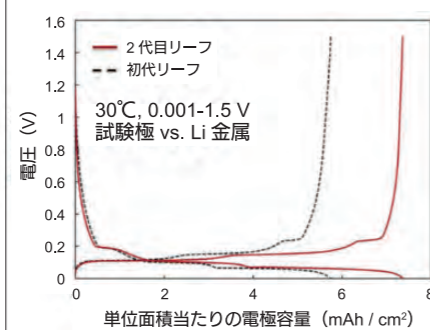
解体した電池セルの正極と負極について、対極に Li 金属を用いたラミネート型ハーフセルを作製し、充放電曲線を測定を行った。

正極の充放電曲線



正極の充放電曲線では、(1)4.2 ~ 3.9 V、(2)3.9 ~ 3.3 V、(3)2.9 ~ 2.7 V の電圧範囲でプラトーを示す領域が観測された。(1)と(3)の電圧領域はスピネルマンガン系材料に由来する可能性が高いが、(2)の電圧領域ではスピネルマンガン系材料は充放電容量を示さないため、3.9 ~ 3.3 V で充放電容量を示す 3 元系材料 NCM などが用いているものと推定された。なお、正極の電気容量は約 6 mAh/cm² (両面) であった。また、ここでは示していないが、正極の充放電曲線において電極容量が初期に対して収縮していることから、正極活物質が失活している可能性がある。今回の電池セルでは、正極にスピネルマンガン系材料が使用されているため、Mn などの遷移金属が溶出していることが推定された。

負極の充放電曲線

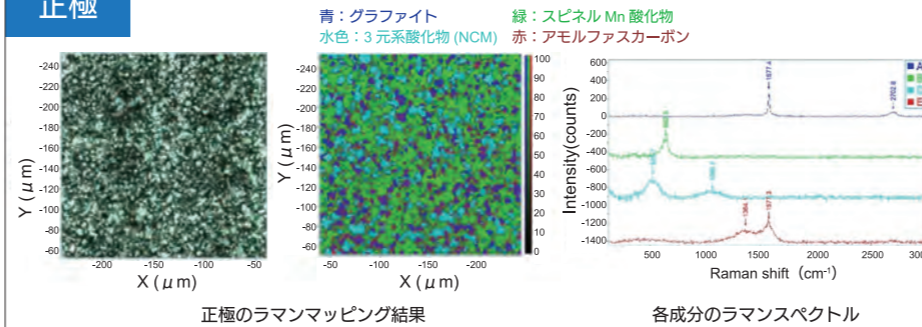


負極の充放電曲線はグラファイト特有の曲線を描いており、負極の電気容量は約 5.7 mAh/cm² (両面) であった。これを新品セルの負極の充放電曲線と比較すると、充放電曲線が新品の負極の電気容量の約 7.4 mAh/cm² から収縮していることがわかり、その原因の一つとして負極中に不可逆 Li が蓄積していることが示唆された。

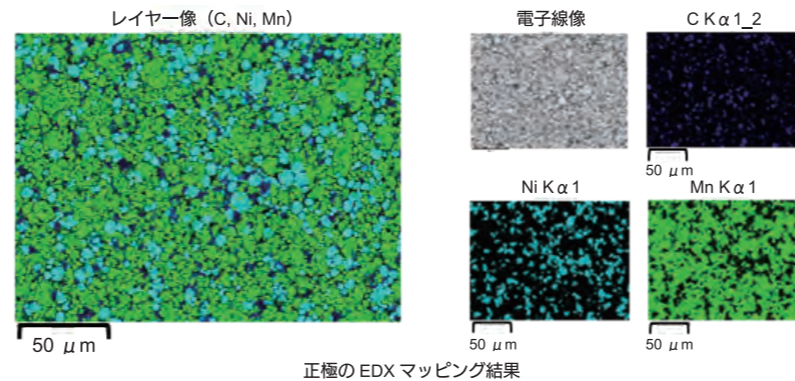
分析結果を活かした開発

劣化現象解析

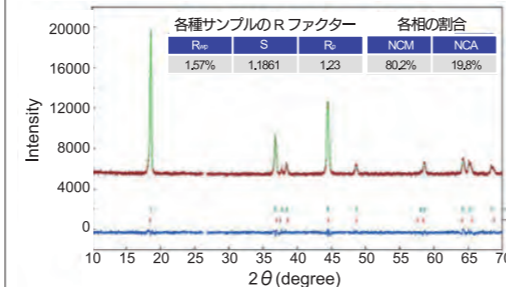
正極



左は正極表面の光学顕微鏡像、右は、顕微レーザーラマン分光測定装置 LabRAM HR Evolution ラマンマッピング測定の結果である。ラマンマッピング像は、それぞれ、青：グラファイト、緑：スピネル Mn 酸化物、水色：3 元系酸化物 (NCM)、赤：アモルファスカーボンに相当する。この結果より、正極には 3 元系材料 NMC (水色) とスピネル Mn 系材料 (緑) の 2 種類の活物質が混合されていることがわかる。導電材料であるカーボンについても、結晶性の高いグラファイトとアモルファスカーボンの少なくとも 2 種類が使用され、アモルファスカーボンがグラファイトの周りに分散していることがわかる。



上記は走査電子顕微鏡 SEM-EDX の元素マッピング結果である。Ni と Mn の元素マッピング像を見ることによって、3 元系材料 NMC (水色) とスピネル Mn 系材料 (緑) の分散状態をラマンマッピング像と同様に確認できたが、導電材料のカーボンについては、グラファイトとアモルファスカーボンのような結晶構造の違いを区別することはできない。



X 線回折リートベルト解析結果からも、スピネル Mn 系材料 (LiMn1.9Al0.1O4) が 60 ~ 70%、3 元系 (NCM523) 材料が 30 ~ 40% 混合されていることが確認されており、ラマン分光分析の結果とも整合する。

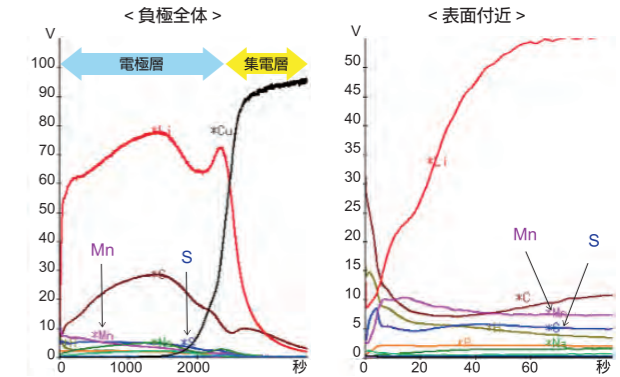
正極の X 線回折リートベルト解析

● データご提供：大阪産業技術研究所様、山形大学様

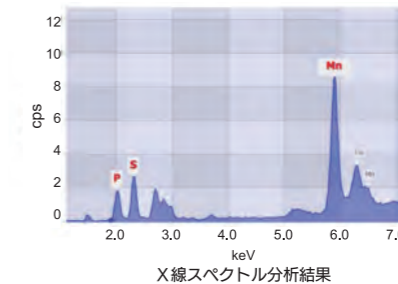
HORIBA の分析装置による電池の劣化現象解析

セルを構成する正極、負極、セパレータ等の各部材に分け分析を行った。

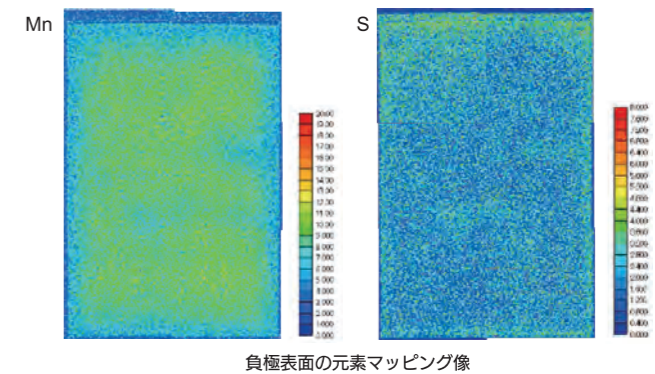
負極



グロー放電発光表面分析装置 GD-Profiler2 を用いて、負極の深さ方向の元素分析を実施した。左は、表面から集電箔までの全体のプロファイル、右は表面付近の拡大プロファイルである。負極表面には SEI の主成分である C や Li の他に、正極から溶出したと推定される Mn や添加剤が分解付着したと考えられる S が多量に検出された。



微小部 X 線分析装置 XGT-9000 を用いた X 線スペクトル分析結果からも、負極表面において、正極から溶出したと考えられる Mn と添加剤の分解成分と考えられる S が検出された。

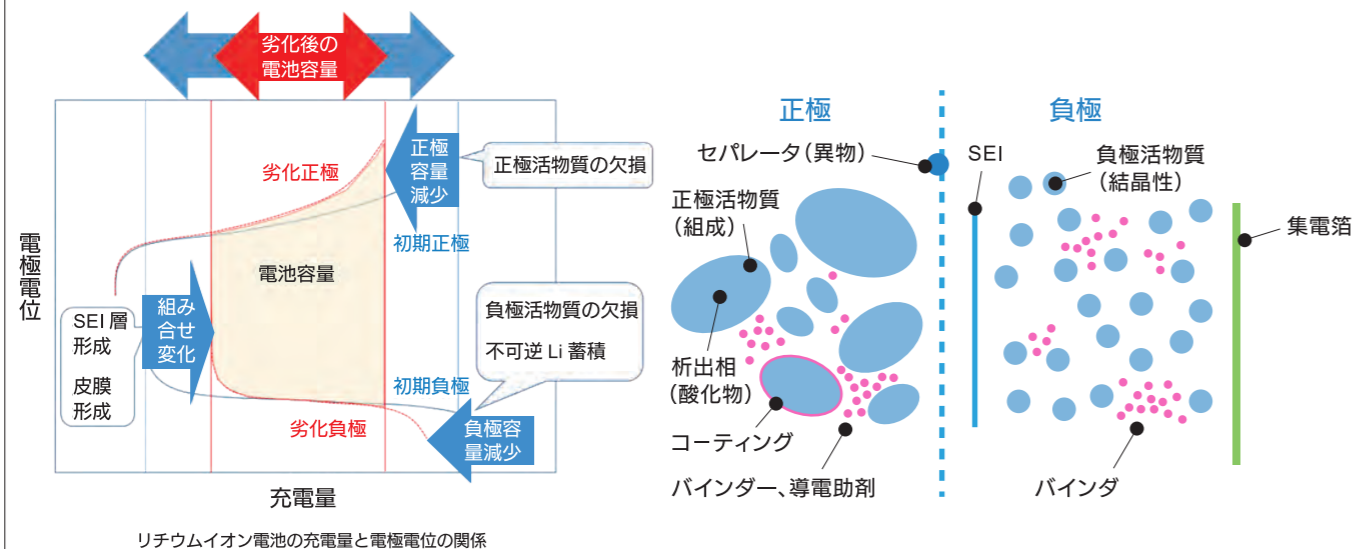


負極全面の元素マッピング分析を行った。左の元素マッピング像では、Mn は負極全体に付着しており、電池の使用に伴う劣化により正極の活物質が溶出したものと考えられる。また、右の元素マッピング像では、S は添加剤成分が分解して付着したものと考えられ、比較的高温になる電極端子部とエッジ部に偏在していることがわかった。

分析結果

実際の中古電気自動車の車載電池パックから取り出した劣化電池セルを解体し、充放電試験とその電極の材料分析を実施することによって、正極、負極の各充放電曲線から推定された電極の構成材料や劣化現象を材料分析の視点から検証することができた。単極の充放電曲線から推定されたとおり、正極では、活物質としてマンガンスピネル系材料と 3 元系材料が使用されていること、また、これら活物質と導電材料の分散状態をラマン分光分析で評価することができた。更に、ラマンスペクトルをより詳しく解析することによって、活物質の結晶構造が劣化により変化する様子も解析可能である。負極では、負極中の不可逆 Li の蓄積や正極活物質の遷移金属分解による Mn の溶出などの劣化現象をグロー放電発光分析や微小部 X 線分析を用いて検証することができた。電気自動車にも用いられているリチウムイオン電池は走行や経年によって劣化するが、その原因は電池内部の化学反応に基づく材料レベルの変化である。電池特性評価と材料レベルの分析評価を関連付けて行うことは、電池の劣化現象の解明には不可欠であり、弊社の分析技術も大きく貢献できるものと考えている。

電池の劣化原因について



リチウムイオン電池の充電量と電極電位の関係

リチウムイオン電池の正極、負極の活物質が Li を蓄えるときの電位は、その結晶構造や元素組成などによって決まっており、各電極の開回路電位 (OCV : Open Circuit Voltage) と充電量の関係は、左図に示すような固有の電位曲線を持つ。左図において、上側に示す曲線が正極の電位曲線、下側が負極の電位曲線を示し、リチウムイオン電池においては、この正極と負極の電位曲線の電位差によって電圧を生じ充放電が可能となる。ここで、電池が劣化すると主に下記の3つ原因で正極と負極の電位関係に変化を生じることが知られている。

- ① 負極表面の SEI 層形成による Li 欠損
- ② 正極活物質の欠損、遷移金属の分解
- ③ 負極活物質の欠損

実際の劣化では複数の事象が同時に起こり、容量低下を引き起こすものと考えられている。

分析に使用した HORIBA 製品

堀場製作所および堀場テクノサービスでは、これらの電池内部で起こる材料レベルの劣化現象を解析するための分析装置や分析解析アプリケーションの開発を行っており、正極の欠損を引き起こす活物質の構造解析には分光装置、負極表面の SEI 層形成や皮膜成分分析には高周波グロー放電発光表面分析装置や微小部 X 線分析装置が、負極中に蓄積された不可逆 Li の評価には高周波グロー放電発光表面分析装置や ICP 発光分光装置などが使用されています。



マーカー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
- パ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



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・非破壊で簡単元素分析
- 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

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

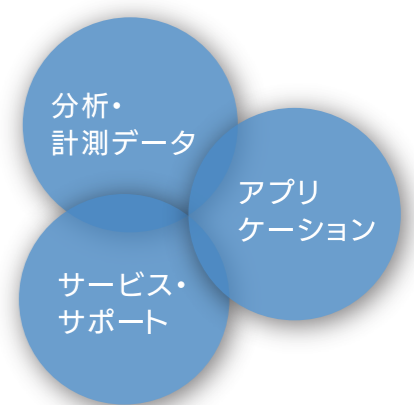
事前の打合わせを元にお客様の試料をお預かりして測定、分析、解析を行います。

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。



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。