

技術解説

次世代電池材料の評価解析

Advanced Battery Materials Analysis

永田辰夫*
Tatsuo NAGATA

抄 錄

カーボンニュートラル社会を実現するために二次電池は不可欠なデバイスであり、電動車向けに大きく需要を伸ばしている。電池高容量化やリサイクル性向上を目指した次世代電池開発が加速している。日鉄テクノロジー(株)では電池材料の組成・構造解析だけでなく電池試作、電池評価、安全性評価を組み合わせたワンストップソリューション体制を整え次世代電池材料の評価・解析に取り組んでおり、その内容を概説した。

Abstract

Secondary batteries are essential devices for achieving a carbon-neutral society, and demand for them is growing significantly for electric vehicles. Development of next-generation batteries aimed at increasing battery capacity and improving recyclability is accelerating. Nippon Steel Technology Co., Ltd. has established a one-stop solution system combining battery material composition and structural analysis with battery prototyping, battery evaluation, and safety testing.

1. 緒 言

1.1 背景

2050年にカーボンニュートラル社会の実現を目指し国内外で様々な取り組みが進められており、化石燃料の使用量削減および再生可能エネルギーの有効活用のため蓄電デバイスとして二次電池を利用したシステムが検討されている。そこで利用される二次電池は有機液体電解液を使用したりチウムイオン電池(液LIB)が現在主流となっているが、安全性の観点から硫化物固体電解質を使用した全固体リチウムイオン電池(全固体LIB)も活発に研究開発されている。更に将来の電池としてナトリウムイオン電池やリチウム硫黄電池等も研究されている。これらの二次電池を高性能化するためには使用される電池材料の化学組成や結晶構造を厳しく管理しなければならず、新品原料から製造された電池材料だけでなくリサイクル原料から製造された再生電池材料の分析・解析も重要となっており¹⁾、材料～電池性能までを一気通貫で評価することが求められている。

1.2 日鉄テクノロジー(株)における電池材料評価解析への取り組み

図1は電池材料評価と電池性能および安全性試験を組み合わせた評価フローを示しており、素材から製品評価まで一貫して取り組むワンストップソリューションに向けた体制作りを目指している。これにより素材メーカー、電池メーカー、電池ユーザーという幅広い顧客からのニーズに応え、既存電池の劣化調査から次世代電池の研究開発支援まで幅広く対応できる体制作りを進めている。

2. 事例紹介

2.1 分析・解析技術のメニュー

表1に電池材料および部材を対象とした評価項目を示す。従来の鉄鋼材料分析・解析技術を応用し各種電池材料の評価に取り組んでいる。二次電池には大気中の水分および酸素に対して活性なリチウムやナトリウムが用いられているため、大気非曝露環境下でのハンドリングが必要となる場合がある。Ar グローブボックス(露点<-90°C)およびドライブース(露点<-60°C)の内部で観察対象を取り出し、ransfer vesselを介して各種分析装置へ組み

* 日鉄テクノロジー(株) 研究試験事業所 エレクトロニクス材料ソリューション部 電池・エレクトロニクス材料評価室 上席主幹
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891

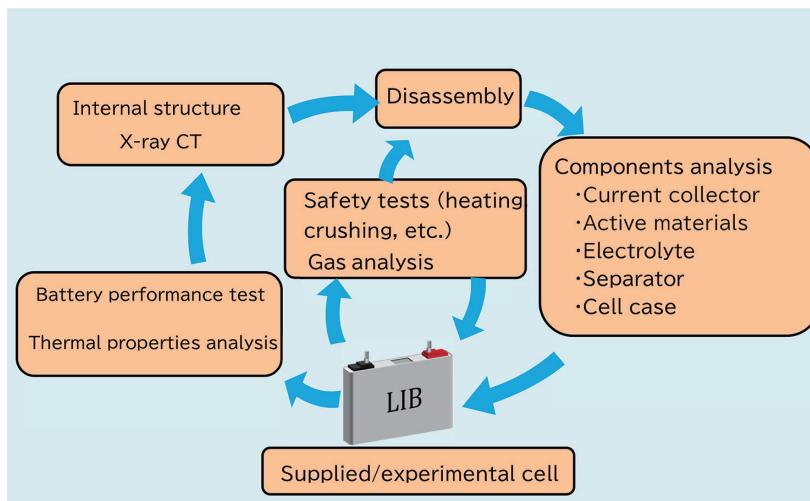


図1 電池性能および電池材料の評価から解析までのフロー
Test flowchart from material evaluation to battery performance analysis

表1 電池材料の評価項目と使用される装置・手法
Evaluation equipment/methods for battery materials

Components	Objects	Evaluation items	Evaluation equipment/methods
Electrode (Anode/Cathode)	Active material	Chemical composition, crystal structure, morphology	XPS, TEM, AES, SEM, XAFS Raman, TG-DTA, DSC, SPM, ESR
	Conductive additive	Crystal structure	XRD, TEM, Raman, SPM
	Binder	Chemical species, content	FT-IR, GC-MS, XPS, SPM
	SEI	Chemical species, molecular structure, morphology	XPS, AES, HAXPES, SPM, TOF-SIMS, TEM, SEM, GD-OES
Separator	Material	Pore morphology/distribution, thermal properties	SEM, FT-IR, GC-MS, SPM, mercury porosimeter, TG-DTA, DSC, TMA
Current collector	Foils	Corrosion resistance, electric conductivity	Electrochemical test, XPS, AES, GD-OES
Tab lead	Sheet/foil	Strength, corrosion resistance, weldability	Tensile test, corrosion test, welding test
Electrolyte	Solvent Electrolyte	Chemical species, composition	GC-MS, NMR, FT-IR, ICP
Case	Cell	Mechanical strength, corrosion resistance	Static/dynamic strength test, crush test, corrosion test
	Pack		
Battery/Module	Internal structure	Physical structure	X-ray CT, disassembly

込むことで材料変質を回避し分析・解析する。

表2に各種物性評価項目と測定装置を示す。電池動作時は電気を通電し熱が発生するため電気特性や熱特性が重要な物性値となり、シミュレーションによる電池パック設計に必要な基本情報となっている。電池材料単体あるいは組み合わせ状態でこれら物性値を得ることができる。

2.2 電池材料の化学分析

正極材料はNi, Mn, Coを含有しその原子比率により蓄電容量が大きく変化し、リサイクル時に正確に組成比を分析する必要がある。表3は正極材料の粉末サンプルとその粉末を使用し試作した正極から採取した正極合剤サンプルを分析した結果を示す。組成比を正確に測定できており、リサイクル原料を利用した正極材料の品質確認が可能である²⁾。正極材料の結晶構造はX線回折法(XRD)により解析できる。また、正極材料に不純物として含まれるLi₂CO₃, LiOHを電位差滴定法で定量できる。

負極材料ならびに粉末間導電性を高める導電助剤には炭素材料が使用されている。日鉄テクノロジーは原子力分野や半導体分野で使用される高純度黒鉛の分析で培われた技術があり、表4は各種電池用炭素材料を分析した結果を示す。このように炭素材に含有される不純物元素種と量を精密に測定することができる長期寿命に優れた電池の開発に活用できる。

2.3 電池試作および充放電性能評価

各種電池材料を組み合わせ電池試作し性能評価することにより材料物性と電池性能の相関を解明できる。LIBは大気に対して活性なLiを含むためグローブボックス(図2)あるいはドライブース(図3)で電池作製する。特に全固体LIBは硫化物固体電解質が水分と反応しやすいため、液LIBよりも低露点環境が必要であるため全固体LIB専用のグローブボックスを用意して電池試作する体制を整えている。そして、これらのグローブボックスは材料分析・解析

表2 電池材料の物性評価
Physical property evaluation techniques for battery materials

Properties	Analysis items	Measurement method	Measurement range	
Thermal properties	Thermal conductivity	Laser flush analysis	-100~1400°C	
		Thermal gradient method	-30~700°C	
		Hot wire method	RT~1300°C	
	Specific heat capacity	Drop calorimeter for high-temperature	600~1500°C	
		Adiabatic specific heat measurement	100~800°C	
		DSC (differential scanning calorimetry)	100~1400°C	
		DSC (differential scanning calorimetry)	-100~500°C	
	Thermal analysis	TG-DTA (-MS) (Thermogravimetric-Differential thermal analysis (-mass spectroscopy))	RT~1600°C	
		Push-rod dilatometer	RT~1700°C	
	Thermal expansion	High-precision thermal dilatometer	-180~500°C	
Powder properties	Modulus	Resonance method	-170~1200°C	
	Young's modulus	JIS method	RT~1100°C	
	Mechanical properties	Powder size distribution analysis	0.02~1000 μm	
Mechanical properties		Specific surface area measurement	0.001~500 m ² /g	
		Pore size distribution	6 nm~400 μm	
		Bulk density/true density	min 0.1 cc	
Electrical properties	Electrical resistance	Four-terminal sensing	RT~1000°C vac	
		High resistance with low current test	RT~1000°C air	
	Breakdown voltage	Dielectric breakdown test	Max 10 kV	
	AC impedance	LCR meter using frequency sweep	20 Hz~2 MHz	

表3 正極材料の分析事例
Cathode material analysis

Specimen	Unit	Ni	Mn	Co	C
Active material	mass%	30.3	17.1	12.2	0.03
	atomic ratio	5.00	3.00	2.00	***
Electrode mixture*	mass%	28.3	15.8	11.4	4.63
	atomic ratio	5.00	3.00	2.00	***
*Electrode mixture ratio					
NMC532:AB:PvDF = 93:3:4 (mass%)					

表4 負極材料の不純物分析
Anode materials analysis

Specimen		ppm (mg/kg)							
		Li	Na	Al	Ni	Mn	Co	Fe	Cr
Conductive additive (Acetylene black)	Standard purity	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.9	<0.1
	High purity	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	<0.1
Anode material (Graphite)	Natural	<0.1	4.9	3.5	0.5	0.5	<0.1	14.5	1.9
	Artificial	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

時にも活用されている。ここで作製された電池は恒温槽内で充放電試験等により表5に示す電池性能を評価する。

2.4 電極の物理特性評価

電池電極は粉末状の電極材料を有機バインダーを用いて金属箔上に固定し作製される。その接着強度は電池寿命に影響を与えるため、物理的に接着強度を測定するために図4(a)に示すSAICAS (Surface And Interfacial Cutting Analysis System)を使用する。この技術は塗装鋼板上の樹脂被膜調査等にも使用されているが、電池評価専用にドラ



図2 グローブボックス (露点<-90°C)
Globe box for LIB prototyping (DP < -90°C)



図3 ドライボース (露点<-60°C)
Dry booth for LIB materials analysis (DP < -60°C)

イブース内に新規導入し大気非曝露下 (露点<-60°C) で測定可能である。図4(b)に密着性の電極間比較例を示す。

表 5 電池特性の評価内容と試験方法
Evaluation Items and test methods for battery characteristics

Battery characteristics	Test method	Evaluation items
Electrical capacity	Charge and discharge test	Cell capacity Electrical efficiency High-current performance Temperature dependence
Cycle lifetime	Cycle test and Degraded cell disassembly	Capacity decay Electrode expansion Cell expansion
Corrosion resistance	Linear-scan voltammetry potentiostatic test	Reaction voltage Dissolution amount
Electrical impedance/resistance (Surface reaction products formation)	AC impedance DCR measurement X-ray CT	Internal resistance (AC/DC) Analysis of surface products Internal structure

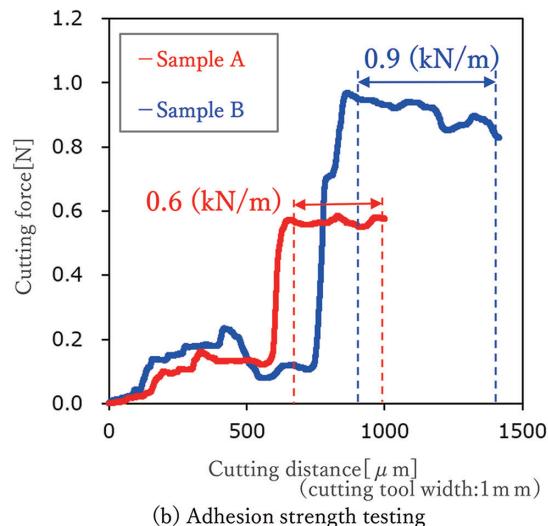
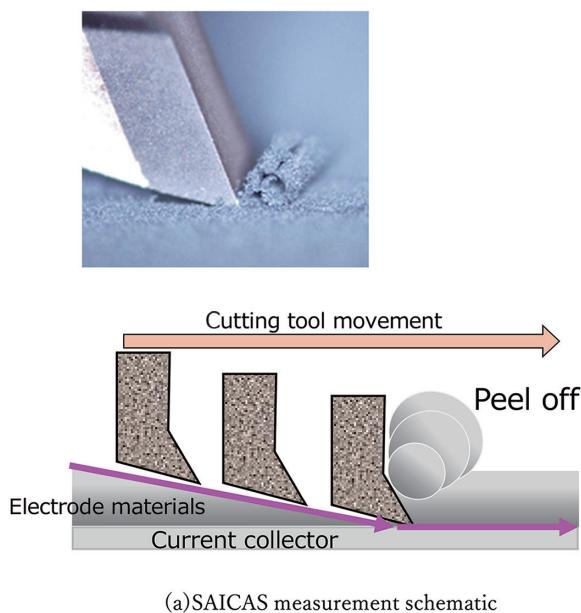


図 4 SAICAS による電極塗布物の密着性評価
SAICAS for battery electrode adhesion test

密着性の差異を水平切削力の差異として定量評価できる³⁾。それ以外の電極物性として比表面積や細孔径分布を測定できる。これらの電極物性値と電池充放電試験結果を比較して電極構造が電池性能に与える影響を検討できる。

2.5 電池の熱物性評価

電池使用時は過昇温や温度低下を防ぐために温度制御が必要であり熱物性測定が必要である。表 6 に熱伝導率測定方法を示し、電池材料および電池セルの熱物性測定は図 5 に示す温度傾斜法により測定可能である⁴⁾。このような手法で得られた熱物性値は電池セルや電池パックの伝熱シミュレーションに用いられ放熱・加熱性能に優れた電池パック開発に使用されている。

2.6 負極へ析出した金属 Li 定量分析

充放電試験中に LIB 負極上へ析出した金属 Li は電池容

量低下や内部短絡による安全性低下の原因となる。大気非曝露状態で劣化後の負極を取り出し、電子スピン共鳴装置 (ESR) により金属 Li 析出量を定量することができる⁵⁾。Li 析出は電極面内で均一には生じず、电解液枯れや電極間距離変化 (面圧変化) が生じた局所に生じる。小面積サンプルで測定可能な ESR はこのような Li 析出を定量できることに特長がある。急速充放電により劣化させた液 LIB から大気非曝露環境で採取したサンプルの ESR 測定結果を図 6 および表 7 に示す。白色部には多くの金属 Li が析出していることが確認され、その量を定量化することができる。

2.7 安全性試験

(1) 電池類焼試験

複数個の電池セルを組み込んだ電池パック内でセル発火が生じた場合に隣接したセルへ類焼していくと電池パック全体が燃焼する危険な状態となる。図 7 にトリガーセルを

表6 熱伝導率測定方法
Thermal conductivity test method

Test method	Thermal conductivity W/(m · K)	Target materials
Hot-wire	1000	Carbon (ex. Carbon nano tube)
temperature gradient	100	Semiconductor, metal, alloy (ex. SiC, Si, Ag, Cu, Au, brass, Fe)
Laser flash	10	Nonmetallic, amorphous (ex. Ceramics, Glass, Concrete)
	1	Liquid (ex. Water, Oil)
	0.1	Thermal insulation (ex. Cotton, Cork)
	0.0	Gas (ex. Air, Steam, Ammonia)

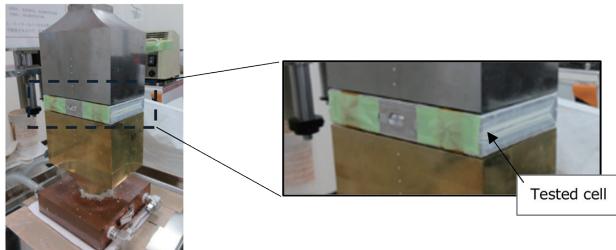


図5 温度傾斜法による電池の熱伝導率測定
Measurement of battery thermal conductivity using the temperature gradient method



図7 類焼試験後の電池外観
Appearances of lithium-ion batteries after thermal runaway propagation test

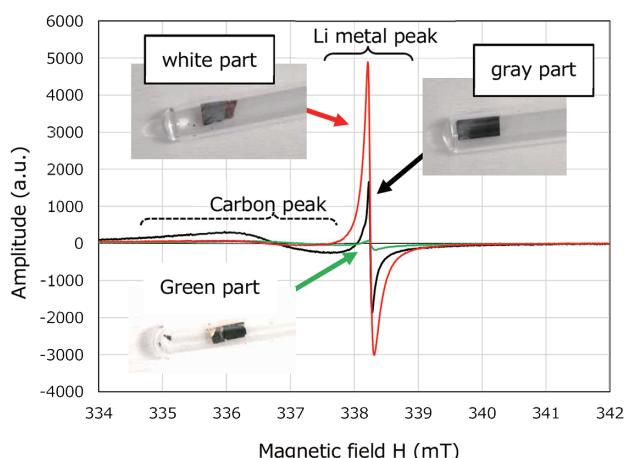


図6 サイクル劣化した LIB 負極の金属 Li 析出量分析
Analysis of metallic-Li deposition on degraded LIB anode

表7 金属 Li の定量計算結果
Quantitative calculation result

Sample	Li metal	
	(ng)	(ng/mm ²)
White	30.08*	1.97*
Gray	5.35	0.28
Green	1.09	0.08

* Quantitative values were underestimated due to the skin effect.

熱暴走させ隣接セルへ類焼させたセルの外観を示す。低融点な Al に代えて高融点な鋼をセルケースとして使用すると電池類焼時間を 2 倍長くできることが確認された⁶。試験後の Al セルケース側壁は溶融しており隣接セルへ直接高温燃焼ガスが到達した可能性があるが、鋼製セルケースは溶融しておらず安全弁からのみ高温燃焼ガス / 固形物が排出された。鋼製セルケースを使用する場合に安全弁から排出された燃焼ガス / 固形物の流れを制御し類焼を避けられる可能性があり、鋼製セルケースを使用することによって電池パック安全性を高める効果が期待できる。

(2) 電池圧壊試験および発生ガス連続分析

防爆試験槽内に持ち込み可能な圧壊試験機を用いて満充電状態の電池パックを圧壊し、発生した有機ガス成分を真空紫外-1 光子イオン化-飛行時間型質量分析計 (VUV-SPI-TOFMS) によりリアルタイム分析した⁷。本技術も鉄鋼分野での評価技術を活用している⁸。図8に満充電状態で圧壊し燃焼した電池パックから発生したガスの測定結果を示す。電池圧壊により発火および発煙が生じるとともに電池パック内部温度は約 900°C まで上昇し、昇温と同時に一酸化炭素、ベンゼンおよびトルエン等が発生し、その後にナフタレン、更に遅れてフェノール類のガス発生が測定さ

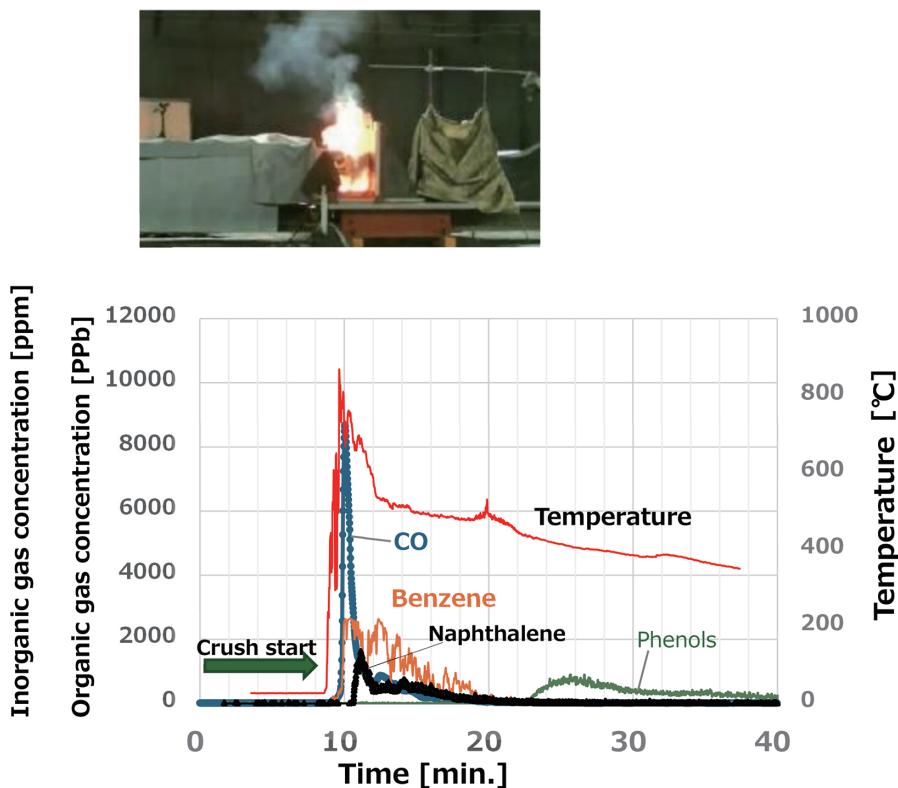


図8 電池パック圧壊試験時の発生ガスのリアルタイム分析
Battery pack compression failure test and real-time gas analysis

れた。このように本装置を使用することでリアルタイムガス分析が測定可能であり、電池燃焼機構の解明に役立つ試験データである。また、この測定器は小型軽量の車載可搬タイプであり、試験場へ移動し測定可能である。

3. 結 言

日鉄テクノロジーでは鉄鋼分野で活用してきた様々な分析解析技術へ電池試作、電池評価、安全性試験の技術を組み合わせ、電池材料を様々な視点から評価する体制を構築している。電池高容量化やリサイクル性向上を目指す次世代電池開発が加速しており、本報告の評価技術が顧客ニーズに対応できるワンストップソリューションを提供することを目指している。紹介した事例の詳細内容は以下の参考文献を参照して頂きたい。

参考文献

- 1) 速水弘子：リチウムイオン電池リサイクル技術、第3章第2節リサイクルにおける分析評価技術、初版、東京、(株)情報機構、2025、p.151-162
- 2) 日鉄テクノロジー：テクニカルレポート、電極材料の化学分析【リチウムイオン電池】、RSM2305、<https://www.nstec.nipponsteel.com/download/technical/files/rsm-2305.pdf>
- 3) 日鉄テクノロジー：テクニカルレポート、ドライ環境中SAICASによる電極材の密着性評価・剥離回収、RSM-2301、<https://www.nstec.nipponsteel.com/download/technical/files/rsm-2301.pdf>

2301.pdf

- 4) 日鉄テクノロジー：テクニカルレポート、温度傾斜法を用いた熱伝導率および界面熱抵抗の測定事例、AMM-1902、<https://www.nstec.nipponsteel.com/download/technical/files/ammm-1902.pdf>
- 5) 日鉄テクノロジー：テクニカルレポート、電子スピン共鳴装置(ESR)によるLIB負極内金属Liの定量分析、RSM2302、<https://www.nstec.nipponsteel.com/download/technical/files/rsm-2302.pdf>
- 6) 白神聰 ほか：日本製鉄技報、(425)、46-53 (2025)
- 7) 日鉄テクノロジー：テクニカルレポート、リチウムイオン電池や全固体電池など電池安全性試験における有機ガス成分リアルタイム測定、KNM-2501、<https://www.nstec.nipponsteel.com/download/technical/files/KNM-2501.pdf>
- 8) 辻典宏 ほか：新日鉄住金技報、(408)、82-88 (2017)



永田辰夫 Tatsuo NAGATA
日鉄テクノロジー(株) 研究試験事業所
エレクトロニクス材料ソリューション部
電池・エレクトロニクス材料評価室
上席主幹
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891