円筒型リチウムイオン電池の材料評価

東山　由樹*・杉山　彩代*・西澤　颯人**・細井　宜伸*・白又　勇士***・高原　晃里*

リチウムイオン電池(LIB)の開発，製造では，エネルギー密度，出力特性，安全性，寿命，生産性など，考慮すべき要素が多く，これらを的確に把握するための評価手法が各工程で求められる．本稿では，LIB材料の多角的な評価を目的として，解体した円筒型LIBから取り出した正極・負極・セパレータを対象に，X線CT分析，蛍光X線分析(XRF)，X線回折分析(XRD)，熱重量分析-示差熱分析(TG-DTA)とガスクロマトグラフィー質量分析(GC/MS)を組み合わせた手法を用いて分析を行った．これにより，電極内部構造，元素組成，結晶構造，セパレータの熱的挙動および発生ガスを評価した．分析の結果，電池AはNCA正極，グラファイト負極およびAl_2O_3コーティングPEセパレータから構成されるのに対し，電池Bは$LiMn_2O_4$正極，グラファイト負極およびPPセパレータから構成されることが確認された．また，電池Bでは負極中のMn, F, Oの増加や高い空隙率が認められ，劣化に伴う副生成物の生成および電極構造変化が示唆された．これらの結果から，多角的な分析手法を組み合わせることでLIB材料の組成，構造，熱的特性，および劣化状態を包括的に評価でき，材料開発，品質管理，さらには劣化解析や故障の原因の究明に有用な評価手法であることを示した．

1.　はじめに

リチウムイオン電池(LIB)は，高電圧・高エネルギー密度・優れたサイクル安定性・軽量性といった特長を有しており，スマートフォンなどの携帯端末から電気自動車に至るまで，幅広い用途で活用されている．近年では，LIBの性能への要求の高度化に伴い，さらなる高容量・高出力化および安全性が求められており，それに応じた材料開発が加速している．また，LIB材料の開発から製造，さらにはリサイクルに至るまでの各工程において，放射光施設等を用いた高度な解析手法からラボスケールで使用可能な簡便な評価手法に至るまで，多様な分析ニーズが高まっている．各工程における評価対象や要求精度は多岐にわたるものの，X線は高い透過能を有し，非破壊で材料内部の情報を取得できることから，電池材料評価において有効である．

本稿では，市販電池を対象として解体を行い，取り出した正極，負極およびセパレータについてX線分析装置および熱分析装置を用いた複合的かつ詳細な材料特性の評価を試みた．正極および負極については，X線CT(Computed Tomography)を用いて活物質粒子の粒径や電極層の空隙率を解析した．蛍光X線(X-ray fluorescence; XRF)では正極，負極およびセパレータの組成分析を行い，X線回折(X-ray Diffraction; XRD)では活物質の結晶構造や結晶子サイズの評価を試みた．セパレータについては，XRFによる表面コート層の組成分析に加え，XRDおよびTG-DTA/GC-MS(Thermogravimetry-Mass Spectrometry)を用いた材質評価も実施した．

*株式会社リガク　プロダクト本部　アプリケーションラボ
**株式会社リガク　プロダクト本部　X線イメージング
***株式会社リガク　プロダクト本部　グローバルプロダクトマーケティング部

2.　実験と方法

2.1.　試料および解体方法

2種類の3.7 V級/3000 mAh級の18650サイズ円筒型電池(以下，電池Aおよび電池B)を試料とした．両電池ともに生産時期および入手前の使用履歴は不明であるが，電池Aは正常な電位を示したのに対し，電池Bは正常な電位を示さず，残容量が0 mAhであった．このことから，電池Bは長期使用または長期保管に起因する劣化状態にあると推定される．

解体に先立ち，解体作業を円滑に進めることを目的として多目的大型3Dマイクロ X線CT装置CT Lab HV(リガク)を用いて電池全体のX線CT撮影を行った．電池Aおよび電池Bの全体を撮影したCT画像を図1に示す．CT画像から，端子位置，電極巻回体の中心空孔径，巻回数などの電池内部構造を把握した．CT画像において，電池Aでは巻回部に顕著な異常が認められなかったのに対し，電池Bでは芯部に向かって電極の巻きずれやセパレータのたるみが確認された．これらの内部構造の所見は，前述の電気化学的特性から推定された電池Bの劣化状態と対応する傾向を示している．

© 2026 Rigaku Corporation.

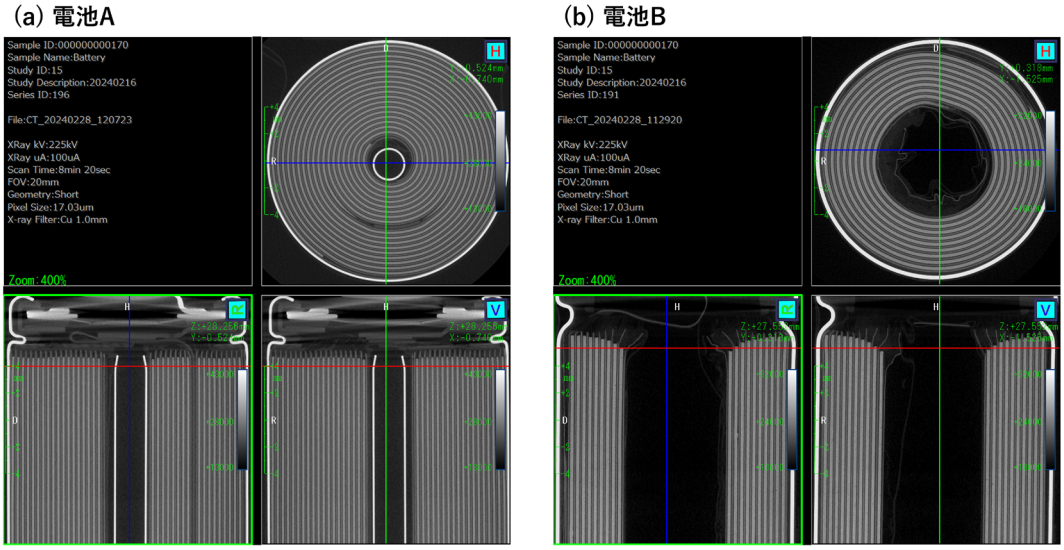


図1.　解体前におけるCT断層画像；(a)電池A，(b)電池B.

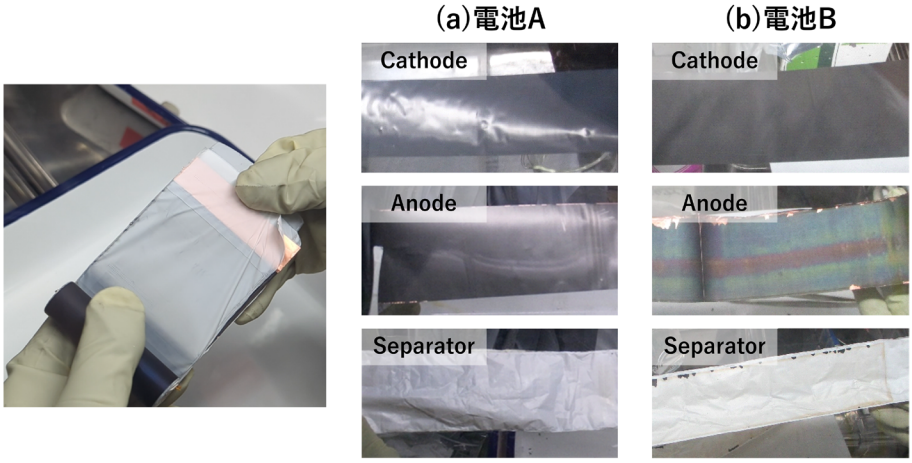


図2.　解体直後の正極・負極・セパレータの様子；(a)電池A，(b)電池B.

解体はAr充填グローブボックス内で実施した．各電池から，正極シート，負極シート，セパレータを取り出し，DEC(ジエチルカーボネート)で洗浄し，乾燥した．その後，各シートの中腹付近を切り出し，分析試料とした．解体の様子と回収した各シートを図2に示す．電池Aの正極試料(正極A)，負極試料(負極A)には特に異常はなく，セパレータ(セパレータA)にわずかに着色がみられる程度であった．一方，電池Bの正極試料(正極B)には色むらがあり，負極試料(負極B)には電極幅方向の中央部に帯状の顕著な変色が認められた．また，セパレータ(セパレータB)には着色が認められた．

後述する分析結果との比較のため，一般的な形態評価手法である走査電子顕微鏡(SEM)を用いて事前検討を行った．正極および負極の平面および断面SEM観察像を図3に示す．試料表面のSEM観察像から，正極Aは数100 nm程度の一次粒子が凝集した直径約10 μmの球状二次粒子から構成されており，片側の電極厚みはおおよそ80 μmであった．一方，正極Bは約5 μmの不定形粒子から構成されており，片側の電極厚みはおおよそ125 μmであった．また，巻内側の表面では，粒子間の結着が弱くなっている様子も観察された．SEM付属のEDXによる元素分析では，正極AからNi, Co, Alが検出され，正極BからMnが検出された．このことから，正極AはNCA系，BはMn系の酸化物正極と推察された．負極については，電池A, Bともに炭素Cが主成分として検出され，平板状の形態を示すことから，グラファイトであると考えられた．負極の片側の電極厚みは，それぞれ約80 μmおよび約100 μmであった．表1に，電池AおよびBの仕様，解体後の試料観察の様子，X線CTおよびSEM-EDX観察結果をまとめた．

2.2.　分析手法および使用装置・測定条件

2.2.1.　X線CT

X線CTは，試料を回転させながら取得したX線透視画像(レントゲン画像)をPCで再構成し，内部の3次元データを取得する分析手法である．FIB-SEMなどと異なり，断面加工せずに着目対象の内部構造を観

© 2026 Rigaku Corporation.

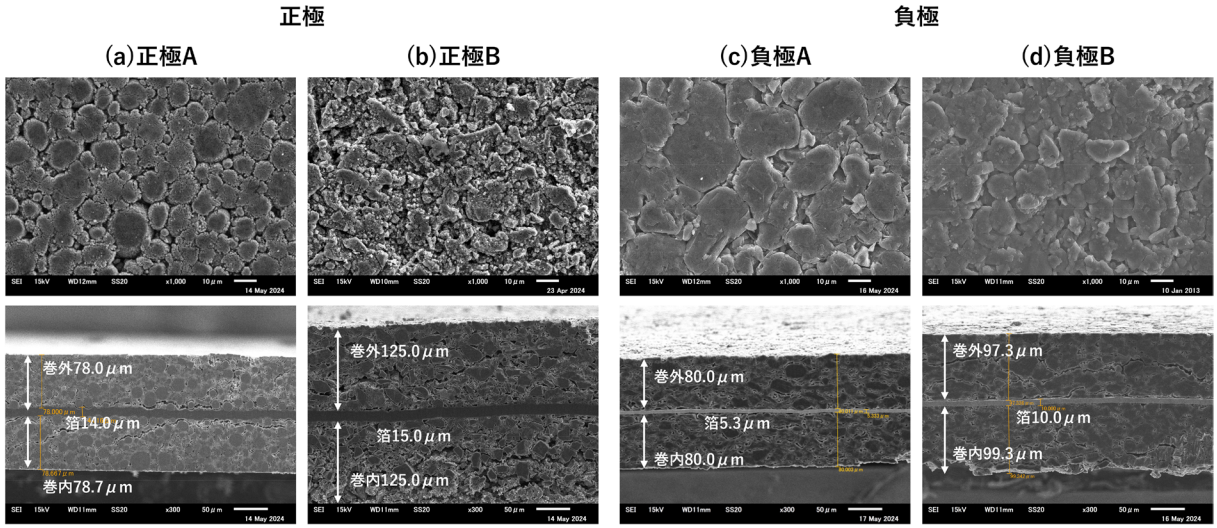


図3. SEMによる電池A, Bの断面観察；(a)正極A，(b)正極b，(c)負極A，(d)負極B.

表1. 電池Aおよび電池Bの仕様および観察結果.

		観察対象	電池A	電池B
仕様	電位(V)	—	3.7	3.7
	電池容量(mAh)	—	3180	3800
残容量	放電容量(mAh)	—	790	0
X線CT撮影	中心空孔径(mm)	—	2	3.5
	巻回数(回)	—	18	8
解体時観察	目視観察	正極	異常なし	色むら
		負極	異常なし	電極幅方向中央部に帯状の顕著な変色
		セパレータ	わずかな着色	着色
	全長(mm)	正極	610	390
		負極	680	430
SEM-EDX観察	粒子形態	正極	二次粒子，球状	不定形
		負極	平板	平板
	厚み(μm)	正極	78	125
		負極	100	80
	含有元素	正極	Ni Co Mn O	Mn
		負極	C O	C O

察できるほか，広範囲を短時間かつ簡便に観察でき，粒子や空隙の定量解析にも活用できる.

測定に際し，電池Aおよび電池Bの正極，負極シートをそれぞれ1 mm角に切り出した．正極の撮影にはナノフォーカス管を搭載したナノスケールX線顕微鏡CT Lab HR160(リガク)を用いた．一方で，負極の撮影にはリガク独自の高輝度X線源と高分解能X線カメラを組み合わせた高分解能3D X線顕微鏡nano3DX(リガク)を用いた[(1)].両装置ともサブミクロンの空間分解能を有するが，CT Lab HR160は最大管電圧160 kVの連続X線を使用できるため，正極のような中密度-高密度材料の撮影に適している．一方で，nano3DXは低エネルギーかつ高出力の特性X線を使用できるため，負極のような低密度材料を撮影するのに適している．今回，各装置の特長を活かして測定を行ったが，正極・負極ともに両装置で観察可能である.

解析に際し，正極に対しては粒子径解析，負極に対しては空隙率の算出を行った．得られたCT画像のセグメンテーション，粒子径(同等直径)解析および空隙率の算出には，VGSTUDIO MAX(Hexagon Manufacturing

© 2026 Rigaku Corporation.

Intelligence)のペイント＆セグメント機能とフォーム／パウダー解析機能を使用した.

2.2.2. 蛍光X線分析

XRFは，一次X線を照射したときに試料から発生する元素固有の蛍光X線を分光することにより，定性・定量分析を行う．B～Uの多元素分析が可能であり，検出下限はppmレベルである．また，走査電子顕微鏡に付属のSEM-EDXではμmオーダーの微小部領域，表層数nmの表面分析であるのに対し，XRFはmmオーダーの広い面積領域で，数μmの分析深さがある．例えば，正極材料中の軽元素はサブ～数十μm，遷移元素は数百μmの分析深さであり，負極材料とセパレータ中の軽元素は数十～数百μm, 遷移元素は数千μmの分析深さとなる．このため，XRFはSEM-EDXと比較しバルクの平均組成を精度よく分析できる手法である．また電子線プローブで妨害となるチャージアップがないため，ポリマーやセラミックなどの絶縁物でも分析できることも特長である.

本研究では，波長分散型蛍光X線分析装置ZSX Primus IV(リガク)を用いて，真空雰囲気にて測定径30 mmで測定を行った．正極と負極は巻外側を測定面とし，セパレータは正極側，負極側両面を測定面とした．各試料において，F～Cmまでの定性分析を行い，得られた結果からスタンダードレスFP法を用いて元素比率を算出した[2]．正極には酸化物バルクモデル，負極およびセパレータには金属，薄膜モデルを用いて解析を行った.

2.2.3. X線回折

XRDは，試料にX線を照射した際に生じる回折X線を測定することで，試料固有の回折パターンを取得する分析手法である．得られた回折パターンからは，結晶相の同定，含有結晶相の割合，結晶子サイズおよびそのサイズ分布，結晶構造，残留応力，配向性など，多岐にわたる情報を抽出できる.

測定には全自動多目的X線回折装置SmartLab(リガク)を使用した．試料の測定にあたり，正極および負極は平面多層膜ミラー(CBO-α)を用いた集中法光学系による反射法で行い，セパレータは楕円面多層膜ミラー(CBO-E)を用いた集光光学系による透過法で実施した．また，検出器にはシームレス多次元ピクセル検出器XSPA-400 ERを用いた.

多層膜ミラーは単色化されたX線ビームを用いた測定を可能とし，XRDパターンにおけるバックグラウンドの低減に貢献する[3]．また，XSPA-400 ERは高いエネルギー分解能を有し，Ni, Co, Mnなどの遷移金属由来の蛍光X線の影響を低減し，高PB(Peak-to-Background)比のデータ取得を可能にする[4].

電池Aおよび電池Bの正極，負極，セパレータをそれぞれ20 mm角に切り出し，XRD測定を実施した.

2.2.4. 熱分析

熱分析は，温度変化に伴う試料の物理的・化学的変化を測定し，熱安定性，相転移，融解，結晶化，熱分解などの熱的特性を評価する手法である．本研究では，熱分解後の成分も評価するため，熱重量測定(TG)と質量分析計(MS)を結合したTG-MS(Thermogravimetry-Mass Spectrometry)を用いた．TG-MSはTGで発生したガスをリアルタイムでイオン化し，その質量電荷比(m/z)を分析することで，発生ガスの化学種を同定できる．これにより，TG単独では特定が困難な揮発，分解成分を特定し，材料の詳細なキャラクタリゼーションが可能になる．特に，近年ではリチウムイオン電池の安全性向上の観点から，セパレータにおけるポリマー材料の選択やセラミックコーティングの有無は重要な設計因子となっている．したがって，基材ポリマー種および構造上の違いを明らかにすることは，耐熱性や高温時の形状保持性を評価する上で不可欠である.

TG-MS測定にはTG-DTA8122(リガク)とGCMS-QP2020 NX(島津製作所)を組み合わせたTG-DTA/GC-MSを使用した．試料を白金製試料容器に約0.2 mg採取してTG加熱炉に導入し，不活性なHe雰囲気にて昇温速度20℃/minで室温から600℃まで加熱した．加熱に伴い発生したガスはキャピラリーチューブを介して質量分析計へ導入し，電子イオン化(EI)法によりイオン化・検出した.

3. 結果

3.1. XRDおよびXRFによる正極・負極の組成分析

電池Aおよび電池Bの正極(正極A, B)，負極(負極A，B)について得られたXRDパターンの相同定結果およびXRFスタンダードレスFP分析結果を図4-1および図4-2にそれぞれ示す.

正極の分析結果(図4-1)において，XRF分析より，正極AからはNi, Co, Alが検出されており，スタンダードレスFP法から算出されたモル比率はNi : Co : Al = 86 : 10 : 4であった．また，XRDパターンから層状岩塩型構造と同定されたことから試料はNCA系(典型組成：$LiNi_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}O_2$ ICDD #01-086-5904)と考えられる．一方，正極BではXRDパターンはスピネル型構造に同定され，XRF分析より金属元素としてMnのみが検出されたことから，Mnスピネル系(典型組成：$LiMn_2O_4$ ICDD #01-089-8321)であることが示された.

XRF分析において，正極A, Bいずれからも正極活物質の主成分である金属元素や酸素Oに加え，炭素Cやフッ素Fも併せて検出された．金属元素およびFの重量比から，正極Aの活物質を$LiNi_{0.86}Co_{0.10}Al_{0.04}O_2$，バインダーをPVdF($C_2H_2F_2$)と仮定して電極組成を算出したところ，活物質：PVdF：導電助剤＝92 : 3 : 5と見積もられた．なお，導電助剤量はCの分析値から

© 2026 Rigaku Corporation.

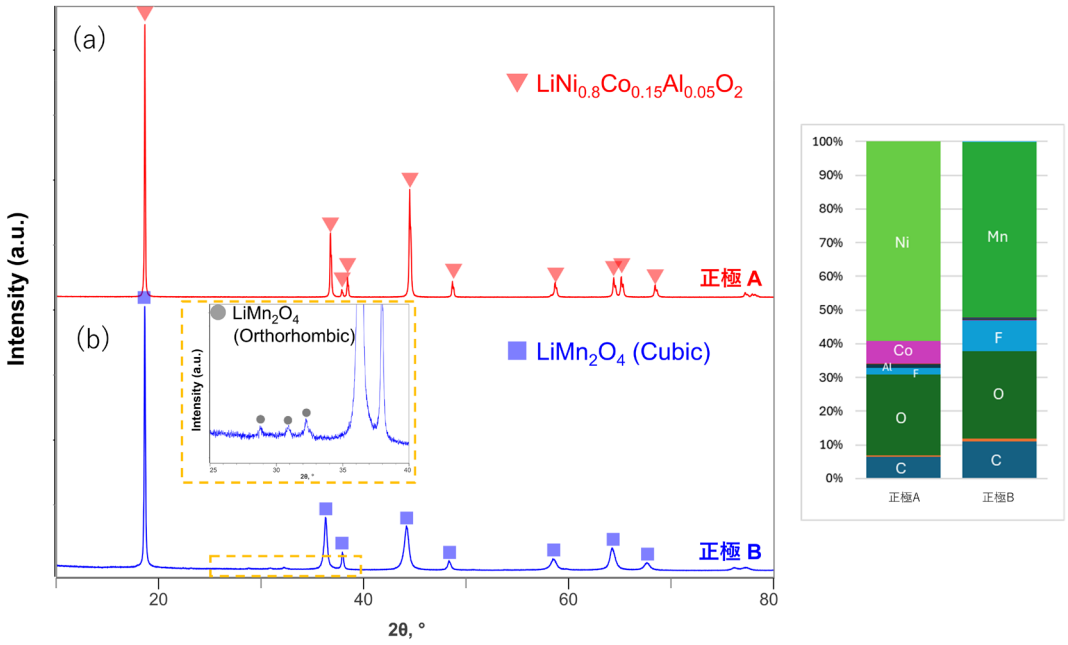


図 4-1.　正極における XRD パターンおよび XRF 分析結果；(a) 正極 A，(b) 正極 B.

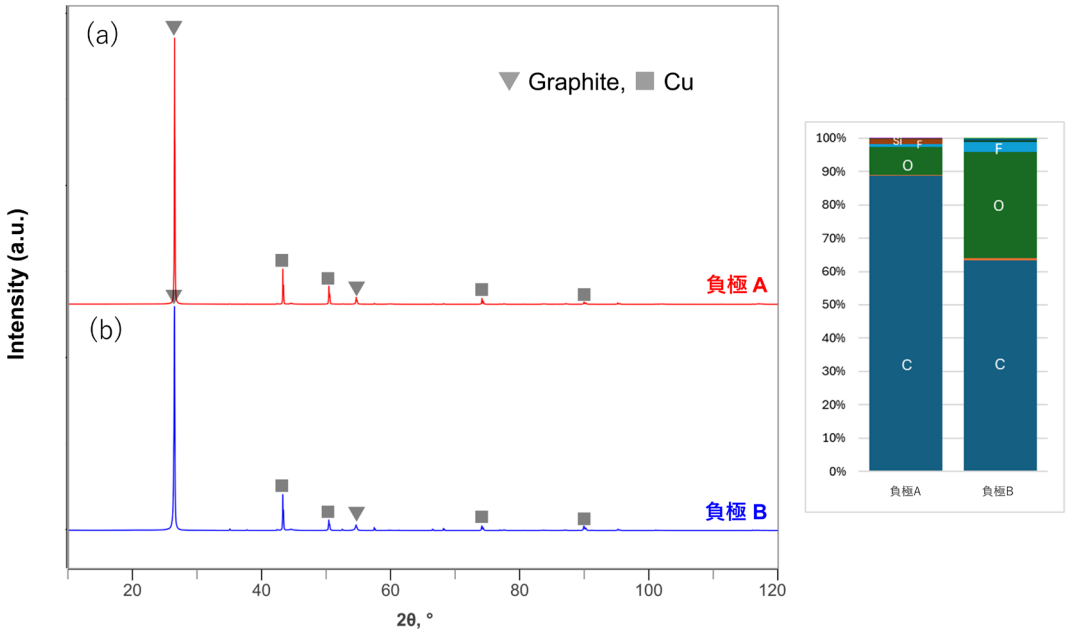


図 4-2.　負極における XRD パターンおよび XRF 分析結果；(a) 負極 A，(b) 負極 B.

PVdF に由来する C 量を差し引いて求めた．同様に，正極 B の活物質を $LiMn_2O_4$ と仮定し，電極組成を算出したところ，活物質：PVdF：導電助剤＝80 : 15 : 5 であった．この結果から電極 B は電極 A と比較してバインダー量が多い電極構成であることが示唆された．

負極試料の分析結果（図 4-2）においては，負極 A, B ともに XRD パターンからグラファイトと同定された．同時に検出されている Cu の回折線は集電体箔に由来する．XRF 分析結果においても C が主成分として検出された．さらに負極 A では微量の Si が検出され，添加剤の存在が示唆された． 負極 A, B ともに検出されている O と F は表面堆積物（SEI）に由来する可能性が考えられる．特に，負極 B では O および F の含有量が多く，SEI 形成がより進行していると推察され，解体時に観測された電池 B の劣化と関連する可能性が考えられる．また，負極 B で検出された Mn は 42 mg/m^2 と定量されており，Mn 系正極で問題となる正極からの Mn の溶解析出に起因する可能性が示唆された．

3.2.　X 線 CT および XRD による正極・負極の電極内部構造観察・粒径解析

正極の CT 断層画像を図 5 に示す．粒子および空隙を明瞭に確認できた．X 線 CT では，金属のように密度が高い成分ほど白く，有機物のように密度が低い成分ほど黒く表示される．正極 A と正極 B では粒子形状

© 2026 Rigaku Corporation.

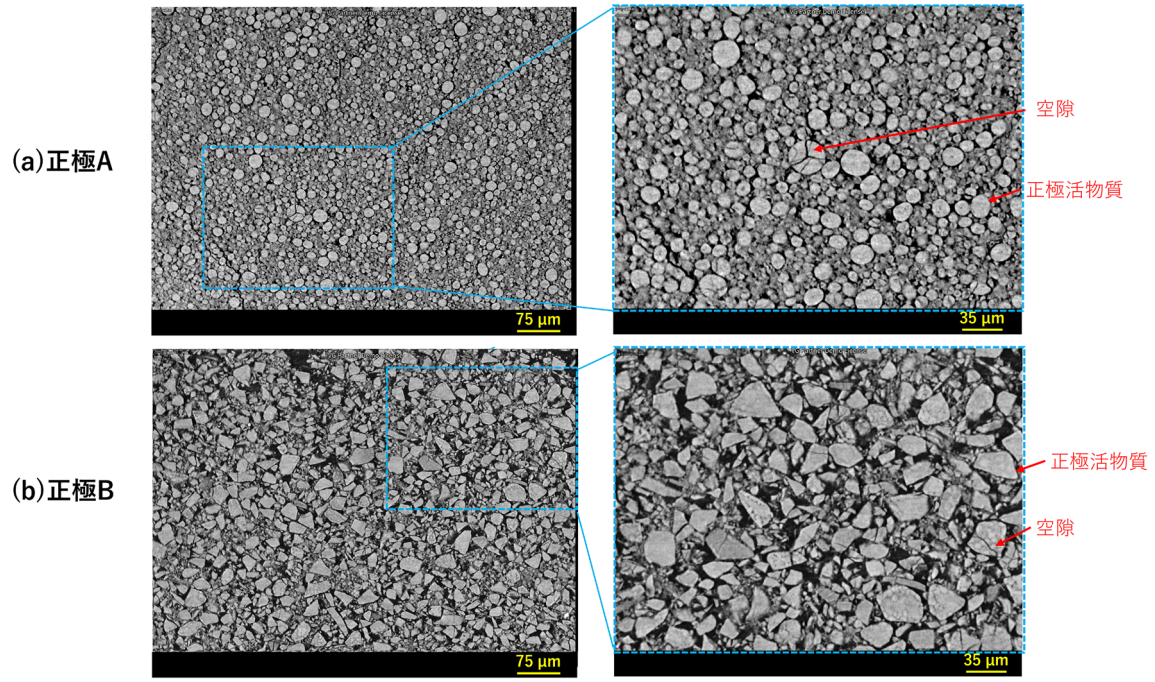


図5.　正極のCT断層画像(画素サイズ：0.36 μm)；(a)正極A，(b)正極B.

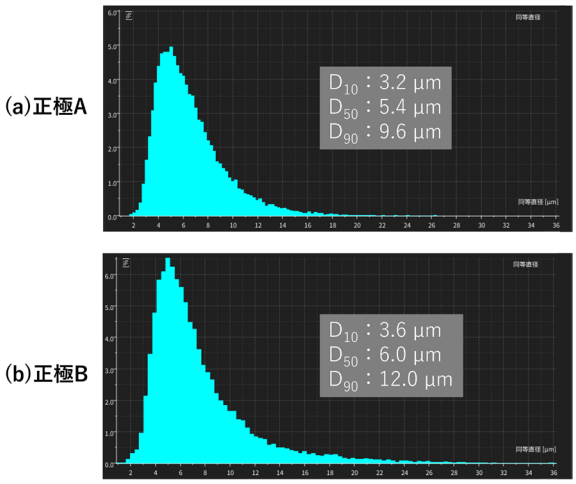


図6.　正極のフォーム／パウダー解析結果ヒストグラム(縦軸：個数割合，横軸：同等直径)；(a)正極A，(b)正極B.

に違いが認められ，正極Aは球形に近い形状であるのに対し，正極Bは角張った不規則形状であることが分かった．粒子径解析を行ったところ，正極Aの平均直径は6.5 μm，最大直径は26.4 μmであるのに対し，正極Bでは平均直径が7.5 μm，最大直径が36.4 μmであった．解析した粒子と同じ体積を有する真球の直径を同等直径として算出した．図6に同等直径のヒストグラムおよびD_{10}, D_{50}, D_{90}を示す．正極Bは正極Aよりも粒径の大きい粒子が多く，粒径分布も広いことが確認された．

さらに粒子内部の結晶性や結晶子スケールの差異を把握するため，図4-1に示したXRDパターンを用いて結晶子サイズを評価した．Pawley法によるフィッティングから平均結晶子サイズを算出したところ，正極Aの結晶子サイズが193 nmであるのに対し，正極Bでは132 nmとなった．このことからX線CTにより解析された数μmの粒子は，どちらも100 nmオーダーの結晶子からなることがわかった．なお，必ずしも結晶子サイズと粒子径は相関しないため，注意されたい．

負極のCT断層画像を図7に示す．負極粒子および空隙を明瞭に確認できた．負極Aにおいて確認される中密度(薄いグレー)の異物は試料調製の際に洗い残した塩と考えられる．負極Aではグラファイト粒子が均等に高密度に押圧されており，負極Bでは密度が低いことが分かる．負極活物質粒子を青色，空隙を黄色にセグメンテーションした結果を図7に合わせて示す．画像から粒子および粒子間の空隙のみでなく，粒子内の空隙も明瞭に抽出できていることが分かる．算出した空隙率は負極Aで18.8%，負極Bで39.3%であり，負極Bの方が高い値を示した．負極Bはもともと低密度だった可能性に加え，劣化が進行していることから，充放電を繰り返した際の負極の体積膨張/収縮や，それに伴う粒子間および粒子内の空隙の拡大が生じている可能性が考えられる．

3.3.　XRD, XRF, TG-DTA+GC/MSによるセパレータ材料の分析

電池Aおよび電池Bのセパレータについて得られたXRDパターンの相同定結果およびXRFスタンダードレスFP分析結果を図8に示す．XRDパターンより，セパレータAはポリエチレン，セパレータBはポリプロピレンに帰属された．また，セパレータAでは主成分以外にAl_2O_3と正極からの付着物であると考えられるNCAに由来する回折線も確認された．XRF分析結

© 2026 Rigaku Corporation.

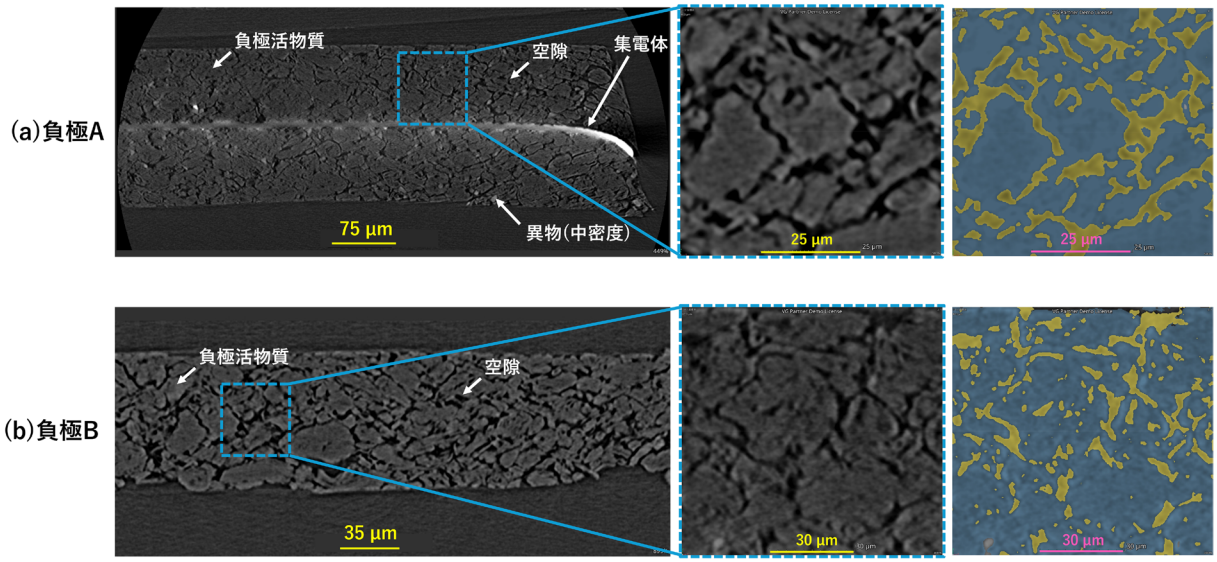


図7. 負極のCT断層画像(画素サイズ：0.33 μm)とセグメンテーション結果(空気：黄色，活物質：青色)；(a)負極A，(b)負極B.

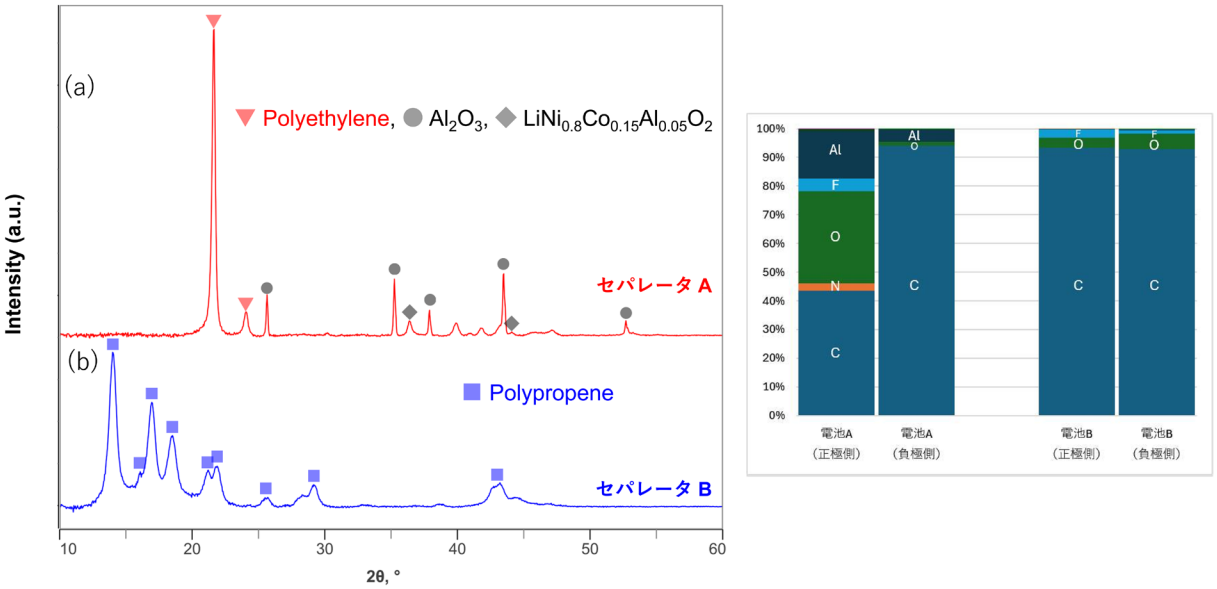


図8. セパレータにおけるXRDパターンおよびXRF分析結果；(a)セパレータA，(b)セパレータB.

果においても，セパレータAにはAlやOが検出され，特に正極側ではAlやOが多く検出されたことから，正極側にAl_2O_3系の表面処理が施されていることが示唆される．分析値から見積もった付着量は1.9 g/m^2 (Al_2O_3の密度を3.8 g/cm^{3}と仮定した時の膜厚換算で0.5 μm)であった．一方，セパレータBのXRF分析結果では，正極側，負極側ともに，わずかなOのみが検出され，一般的なポリマーに類似した組成であった．また，電池A, Bともに正極側でFが多い傾向も認められた．電池中のF源としては正極バインダーや電解液中の塩が考えられ，それらに由来する堆積物である可能性がある．

以上の結果から，セパレータAにはポリマー基材に加えて無機成分(Al_2O_3系コーティング)が含まれ，セパレータBはポリマー主体である可能性が示された．これらの推定を熱的挙動の観点から検証し，加熱時に発生する分解ガスを同定する目的で，TG-MS(TG-DTA/GC-MS)による熱分析を実施した．図9にセパレータAのTG-MS測定結果を示す．加熱に伴い300℃付近から質量減少が始まり，最終的な減量は約75%であった．高温域において約25%の残渣が確認されており，本セパレータにはポリマー基材に加えて無機成分が含まれていることが示唆される．実際に，前述のXRFおよびXRD分析ではAl_2O_3が検出されており，TG-MSの残渣量とも良好に一致する結果である．TIC(Total Ion Chromatogram)のピークトップ温度である482℃におけるマススペクトルでは，m/z 43, 55, 57が主に観測され，ポリエチレン(PE)の熱分解に由来する$C_nH^+_{2n+1}$および$C_nH^+_{2n-1}$系列のフラグメントと一致した．以上より，電池Aのセパレータはポリエチレン

© 2026 Rigaku Corporation.

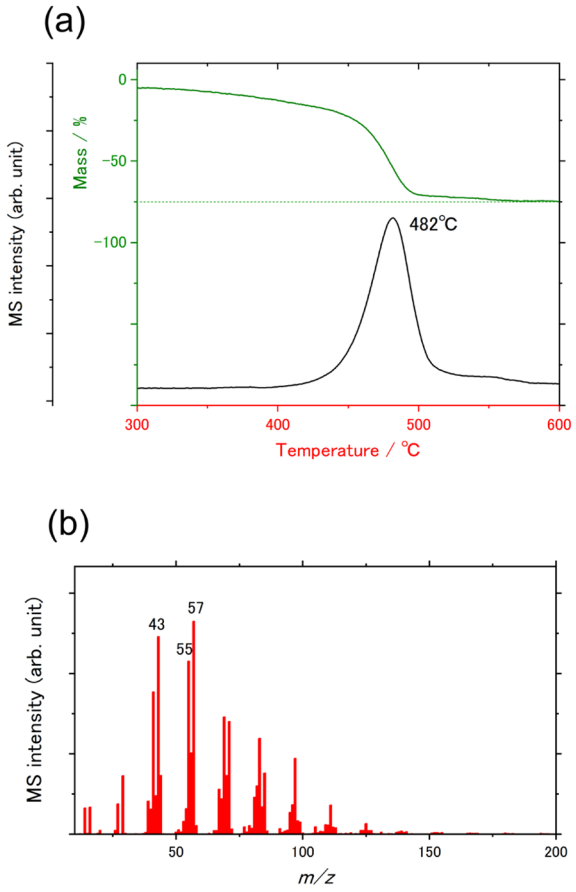


図9. (a)電池Aのセパレータの TG 及び TIC，(b)TIC ピークトップ温度(482℃)のマススペクトル．

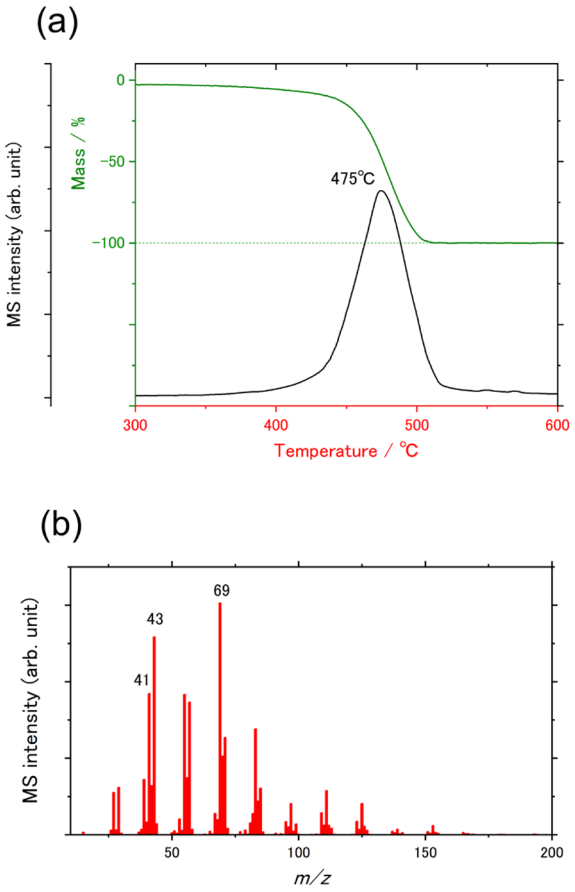


図10. (a)電池Bのセパレータの TG 及び TIC，(b)TIC ピークトップ温度(475℃)のマススペクトル．

基材にセラミックコーティングを施した構成であると推察された．

一方，セパレータBでは400℃付近から急激な質量減少が開始し，最終的にほぼ100%の減量が確認された(図10)．このことから，本セパレータは無機成分をほとんど含まない有機ポリマー主体の材料であると考えられる．質量減少に対応して TIC に明瞭なピークが観測され，ピークトップ温度である475℃のマススペクトルでは *m/z* 41, 43, 69 などのイオンが強く検出された．これらのフラグメント分布は，ポリプロピレン(PP)の熱分解時に典型的に見られるパターンと一致しており，特に *m/z* 69 はメチル基が分岐した PP の繰り返し構造を反映した特徴的なピークである．以上より，セパレータBの基材ポリマーはポリプロピレンであると推察された．以上の熱分析結果は XRD および XRF に基づくセパレータ材料の推定を補佐し，その妥当性を裏付ける結果が得られた．

4. おわりに

本稿では，解体した円筒型電池について X 線 CT，XRF，XRD，TG-DTA+GC/MS を組み合わせた多角的な分析を行い，正極・負極・セパレータの材料特性と構造の違いを調査した．

電池Aは層状岩塩型構造である NCA ($LiNi_{0.86}Co_{0.10}Al_{0.04}O_2$) 正極とグラファイト負極の構成であり，セパレータは正極側に Al_2O_3 コーティングが施された PE 基材であった．一方，正極Bはスピネル型構造の $LiMn_2O_4$ 正極とグラファイト負極の構成であり，セパレータは PP 基材であった．また，電池Bの負極では正極からの溶出と考えられる Mn や，SEI に起因すると考えられる F および O が多く検出され，劣化に伴う副生成物の形成が示唆された．

さらに電池Aと電池Bでは正極活物質の粒径分布や電極構成(バインダー量)にも違いが認められた．電池Bの正極は電池Aと比較して粒度分布が広く，低密度であった．また電池Bの負極は空隙率が高く，劣化状態であることが示唆された．これは，充放電に伴う体積膨張/収縮の影響を受けていると考えられる．

以上のように，本稿で用いた多角的な分析手法は，電池材料の組成，構造，劣化状態を把握するうえで有効な手法であることが示された．本稿で示した分析事例は，電池の開発・製造における品質改善や不具合解析に活用できる一例である．

© 2026 Rigaku Corporation.

参 考 文 献

（1） 国島直樹：X線顕微鏡nano3DXの生体アプリケーション，リガクジャーナル，**50**(2019)，No. 2, 17–20.
（2） 高原晃里，小林弘典：リチウムイオン電池材料のスタンダードレスFP蛍光X線分析，リガクジャーナル，**52**(2021), No. 1, 6–11.
（3） 大森雅志：粉末X線回折法　基礎講座，リガクジャーナル，**51**(2020), No. 2, 18–25.
（4） リガクジャーナル，**54**(2023), No. 1, 17–20.

© 2026 Rigaku Corporation.