



## LIB 用炭素系活物質の局所構造解析

渡部孝<sup>1</sup>, 牟田幸浩<sup>1</sup>, Chayanaphat Chokradjaroen<sup>1</sup>, 八名拓実<sup>1</sup>, 渡辺義夫<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>名古屋大学, <sup>2</sup>あいちシンクロトロン光センター

キーワード：ソリューションプラズマ, カーボンブラック, 負極材, 全電子収量法, NEXAFS

### 1. 背景と研究目的

炭素材料は二次電池の負極材料として利用されているが、その粒表層の微細構造（数オングストローム～数 nm）は透過電子顕微鏡をはじめとする様々な観察・分析手法を駆使しても特定が困難である。また、不規則系構造が混在する場合はさらに解析を困難にしている。LIB 負極材炭素系活物質の Li<sup>+</sup>イオン伝導メカニズムを明らかにする技術構築のため、前回(201906062) はソリューションプラズマ(SP)技術を用いて純水中のカーボンブラック活物質粒(未サイクル)の表層から皮むきの外的に外殻を剥がし、遠心分離による回収を繰り返すことで再表層から深さ方向への構造解析を行った。SP による深さ方向のダメージが問題にならないことを、全電子収量法(TEY)による XAFS 解析を行い確認した。今回の実験では LIB サイクル試験後に異常に早期劣化したセルの負極から正常部（均一な色の部位）と異常部（斑点部）についてサンプリングした同活物質の劣化品について劣化原因（寿命減少）の究明を行う。

本研究は知の拠点あいち・III期・I2 研究テーマ「2次電池の材料開発/寿命評価用データベース構築と AI/IoT 応用」の一環で進めている。

### 2. 実験内容

異常に早期劣化した Mn 系 LIB (5Ah, 電解液:炭酸ジエチル+炭酸エチレン+LiPF<sub>6</sub>) の無サイクル(初期充放電のみ)品と恒温槽内 45°C、1C(5A)で充放電を施した 100 サイクル品、400 サイクル品を解体し、負極材料（黒鉛活物質）について異常部と正常部を各々サンプリングした。また、SP により市販カーボンブラック粒を純水 100mL+EMIM(1-Ethyl-3-methylimidazolium)50μL 中で 30 分 SP 処理して安定な内部の構造を表面へ露出させた活物質試料を調製し、あいちシンクロトロン光センターBL7U にて TEY-XAFS 測定と XPS 測定を行った。

### 3. 結果および考察

Fig.1 の C K 端では負極異常部の活物質表面には電解液との反応生成物である SEI 起因と考えられる a, b のピークが観測された。これは Fig.2 の C1s XPS スペクトルにおいても異常部では SEI 起因と考えられる 286eV 付近と 291eV 付近のピークが顕著に出現することからも明らかである。異常な早期劣化の原因はセパレータの皺部に電解液が溜まりやすくなり、早期サイクル時から SEI の堆積が異常に多くなることで抵抗が増大したことによるものと推定された。

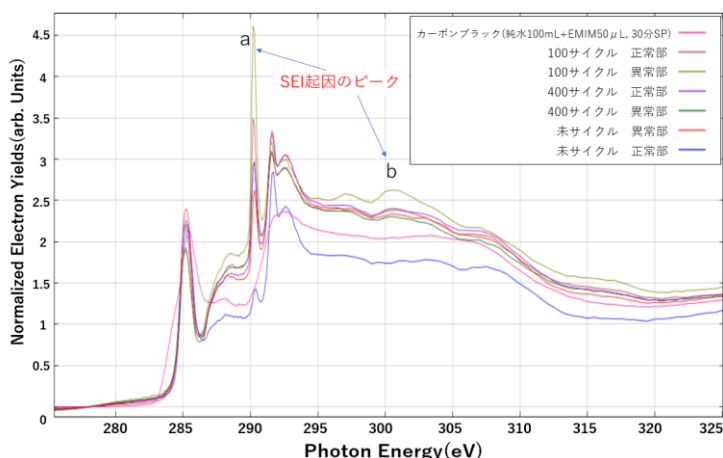


Fig.1 負極材正常部と異常部の C 系活物質 C Kedge NEXAFS

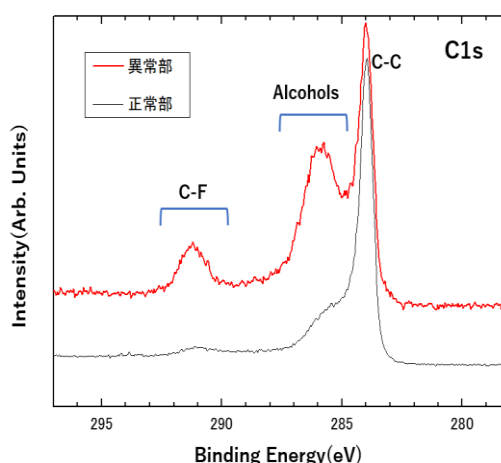


Fig.2 XPS による負極材正常部と異常部の C1s