



LIB 用炭素系活物質表層の局所構造解析

渡部孝¹, 牟田幸浩¹, Chayanaphat Chokradjaroen¹, 八名拓実¹, 渡辺義夫²

1 名古屋大学, 2 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が多いので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⁺イオン伝導メカニズムを明らかにする技術構築のため、課題番号 201906062 の実験で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様に外殻を剥がし SP による深さ方向のダメージが問題にならないことを確認した。また、前回(202004034)はセルのサイクル試験時に通常より早期劣化したセルについて負極材の正常部（均一な色の部位）と異常部（斑点部）について全電子収量法 XAFS (TEY-XAFS) と X 線光電子分光法(XPS) により構造解析を行った。早期劣化原因（寿命減少）はセパレータの皺発生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が明らかになった。

今回の実験では SEI が付着している劣化済みの炭素系活物質について、SP 技術により純水中の SEI 付着活物質表層から皮むきの様に外殻を剥がし、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情報を取得する。

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+LiPF₆)を恒温槽内 45°C、1C(5A)で充放電を施した 400 サイクル品の負極材料（黒鉛活物質）について異常部（多量に SEI が付着した活物質）を純水 100mL+EMIM(1-Ethyl-3-methylimidazolium)50 μL 中で SP 処理 (0 分、60 分、120 分、180 分) して再表面から段階的に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 測定を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 の↑a, b 部のピークは電解液との反応で C 系活物質表面に生成した反応生成物 (SEI) 起因のピークである。SP 処理を行うと消失する。さらに SP 処理を進めると 286~290eV、295~305eV 領域のスペクトル形状が顕著に変化して違いを反映していると思われ、深さ方向の構造変化を解析できる可能性を示している。今後 WIEN2K による NEXAFS シミュレーションを併用して表層側の構造決定の技術確立を図る。

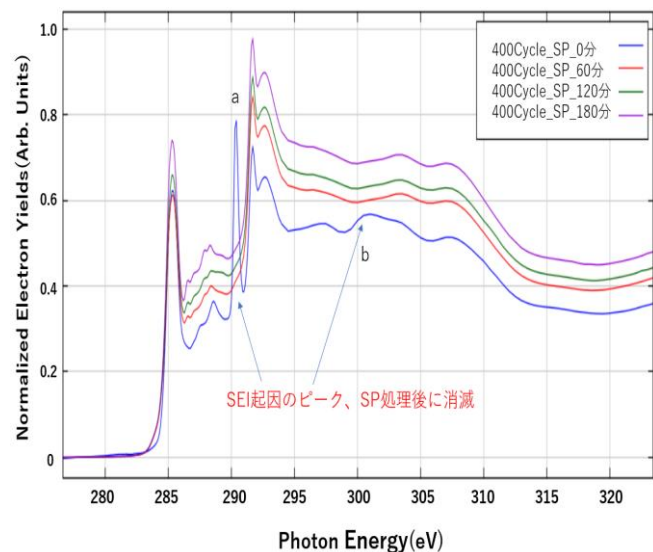


Fig.1 400 サイクル品の負極材 C 系活物質 C Kedge