


実験報告書様式(一般利用課題・成果公開利用)

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

	承認日 Date of Approval 2015/9/15 承認者 Approver Jun-ichi Suzuki 提出日 Date of Report 2015/5/18
課題番号 Project No. 2014B0172 実験課題名 Title of experiment コントラスト変調小角中性子散乱法によるリチウムイオン二次電池用負極炭素材の構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 和泉 篤士 所属 Affiliation 住友ベークライト株式会社	装置責任者 Name of Instrument scientist 鈴木 淳市 装置名 Name of Instrument/(BL No.) TAIKAN/(BL15) 実施日 Date of Experiment 2015/03/13~17

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
負極炭素材 : フェノール樹脂製ハードカーボン粉末(carbon-01, carbon-02) 電解液 : 炭酸エチレン/炭酸ジエチル = 2/7 (v/v)混合液 (EC-h ₄ /DEC-h ₁₀ および EC-h ₄ /DEC-h ₁₀) 試料セル : 蓋付き角型石英セル(光路長 2 mm × 幅 22 mm × 高さ 45 mm, 水戸理化ガラス製)

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p>ハードカーボンの高次構造と電池特性の相関解明のためには、ハードカーボンに対して電解液が浸透可能な表層構造および浸透不可能な内部構造の把握も重要である。その構造解析手法としては、炭素と散乱長密度が一致する溶媒を用いたコントラスト変調 SANS が有効であり、これまでも先行研究が報告されている(例えば M.J.Caro et al., <i>Colloids. Surf. A</i>, 2001, 187/188, 219.)。本検討では、フェノール樹脂を炭化させて得たハードカーボンについて、カーボンと散乱長密度を一致させた電解液を用い、電解液が浸透可能なカーボン表層構造および浸透不可能なカーボン内部構造について解析を行った。</p> <p>Fig.1 に空気中での炭素材乾燥粉末に関する中性子透過率測定結果を示す。波長 4 Å 以上の長波長側の見かけの透過率が大きく減少する結果となった。これは、炭素材によって生じた強い小角散乱によって、透過中性子の一部がビームモニターにから外れたためと推定される。そこで、波長 0.7-7.9 Å における中性子透過率の波長依存性の定式化では、波長 0.7-3.5 Å の透過率観測値について single-exponential 関数を用いてフィッティングを行った。</p> <p>Fig.2 に EC-h₄/DEC-h₁₀ および EC-d₄/DEC-d₁₀ の混合溶媒(EC/DEC-h/d)を用いたハードカーボン(試料コード:carbon-01)のコントラスト変調 SANS 結果を示す。EC/DEC-h/d の h/d 比(v/v)は 0/100, 5/95, 10/90 とした。空気中での測定結果(dry)と比較し、小角側の散乱強度($q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$)が h/d 比増加に伴い減少することより、carbon-01 と EC/DEC-h/d のマッチングポイントは h/d 比 10/90 またはそれ以下と推定される。一方、h/d 比上昇は非干渉性中性子散乱によるバックグラウンドの増加も伴い、$q > 2 \text{ nm}^{-1}$ 付近の散乱</p>

2. 実験方法及び結果（つづき） Experimental method and results (continued)

関数の解析に影響が出ることとを考慮し、d 体のみで構成される EC-d₄/DEC-d₁₀ をマッチング溶媒として解析を行った。Fig.3 に(i)空気中の SANS、(ii)EC-d₄/DEC-d₁₀ 中の SANS、(iii)両者の差を示す。なお、EC-d₄/DEC-d₁₀ 中の SANS は溶媒散乱補正後のものである。電解液とカーボンの散乱長密度がほぼ一致していることより、(i)(ii)(iii)はそれぞれカーボン全体の構造、電解液が浸透不可能なカーボン内部構造、電解液が浸透可能なカーボン表層構造に由来する散乱を示すと考えられる。一般に、ハードカーボン粒子の SANS はフラクタル界面由来の散乱、squared-Lorentzian 関数で示される Å-nm オーダーの空孔構造に由来する散乱、Gaussian 関数で表現される炭素-炭素短距離相関(アモルファスハロー)の和で説明される。これに非干渉性散乱(I_{incoh})を加えた次式(1)を用いて解析を行った。

$$I(q) = A \cdot q^{-(6-D_s)} + \frac{B}{(1 + \xi^2 q^2)^2} + C \cdot \exp\left(-\frac{(q - q_0)^2}{w^2}\right) + I_{\text{incoh}} \quad (1)$$

ここで、 D_s , ξ , q_0 , w はそれぞれ表面フラクタル次元、空孔構造の相関長、Gaussian 関数形で表現されるアモルファスハロー(炭素-炭素短距離相関)のピークトップおよびその拡がり、 A , B , C はスケーリングファクターを示す。(i)カーボン全体の構造を示す空気中で測定した SANS のフィッティングパラメータとして $\xi = 0.38 \text{ nm}$ が得られた。(ii)電解液が浸透不可能なカーボン内部構造を示す EC-d₄/DEC-d₁₀ 中の SANS のうち、 $q = 1\text{--}10 \text{ nm}^{-1}$ に観察される空孔構造に由来する散乱は、空気中で測定した SANS のものとほぼ一致した。このことより、SANS で観察される空孔構造の大半は電解液が浸透不可能な内部構造に存在していると推定される。(iii)電解液が浸透可能なカーボン表層構造に由来する散乱においては、 $q < 0.5 \text{ nm}^{-1}$ に観察されるフラクタル表面由来の散乱は空気中で測定した SANS のものとほぼ一致した。このことより、界面フラクタル由来の散乱はカーボン粒子表面の散乱が主体であることが確認された。また、Fig.4 に carbon-01 と異なる製造方法で得られた carbon-02 に関するコントラスト変調 SANS の解析結果を示す。こちらでは、電解液が浸透可能な表層構造を由来する散乱において、 $q = 2 \text{ nm}^{-1}$ に散乱ピークが観察されたため、表層において特徴的な周期構造が存在することが示唆される。

以上より、ハードカーボンと散乱長密度を一致させた電解液を用いることで、カーボンの内部と表層構造を電解液が浸透可能/不可能な領域として解析可能となることが明らかとなった。今後、構造パラメータと電池特性の相関について更なる解析を行う予定である。

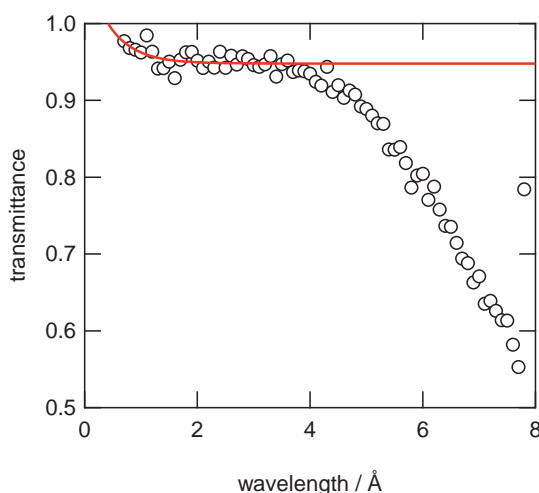


Fig.1 Transmittance: Circle, observed; Solid line, calculated.

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

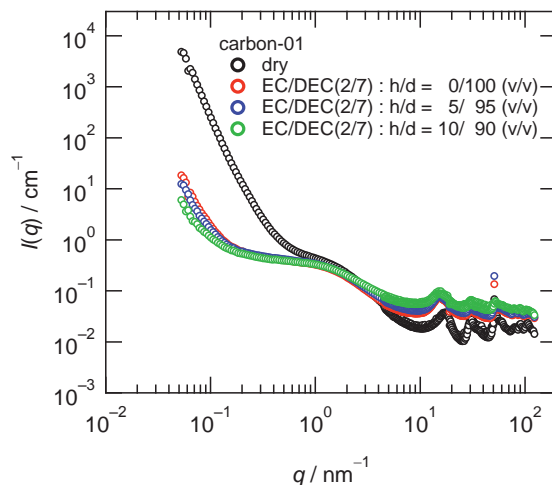


Fig.2 Contrast variation SANS of carbon-01 using EC- h_4 /DEC- $h_{10} = 2/7$ and EC- d_4 /DEC- $d_{10} = 2/7$ (v/v).

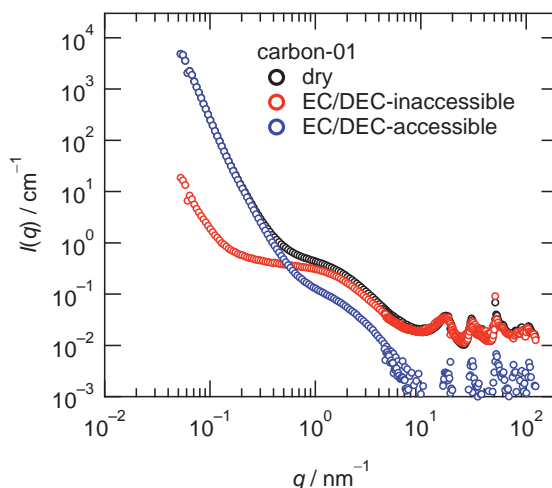


Fig.3 Contrast-matching SANS of carbon-01 using EC- d_4 /DEC- $d_{10} (=2/7)$ (v/v).

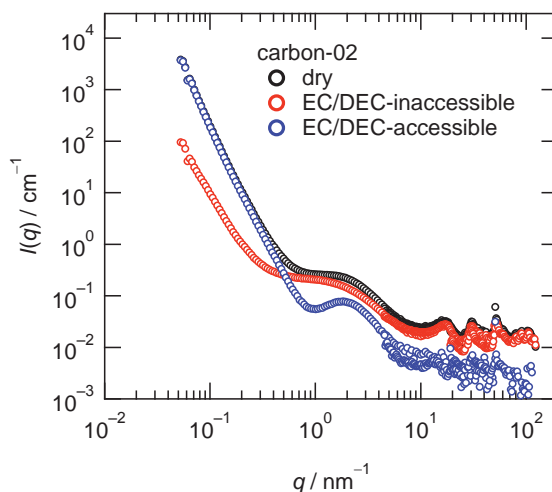


Fig.4 Contrast-matching SANS of carbon-02 using EC- d_4 /DEC- $d_{10} (=2/7)$ (v/v).