

リチウムイオン二次電池用負極炭素材の構造解析-II Structure analysis of the anode carbon materials for lithium ion batteries-II

阪下 晋平^a, 妹尾 政宣^a, 権藤 聡^b
Shinpei Sakashita^a, Kazunobu Seno^a, Satoshi Gondo^b

^a住友ベークライト(株) ^b住ベリサーチ(株)
^aSUMITOMO BAKELITE CO.,LTD. ^bS.B.RESEARCH CO.,LTD.

リチウムイオン二次電池用負極炭素材である難黒鉛の構造と電池特性との相関を得るべく、BL19B2にて粉末 X 線回折測定および小角散乱回折測定を行った。難黒鉛の微小炭素ユニットの構造差と電池特性との相関は得られず、電池特性に与える影響が小さいことを示唆する結果となった。また、小角 X 線散乱の測定結果より、ナノオーダーの構造はサンプルによって明確に異なることが確認された。

キーワード： 粉末 X 線回折、小角散乱、アモルファス、炭素材

背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池の性能を決定付ける部材として負極材が挙げられるが、ハイブリッド自動車や電気自動車に代表される大電力用途において、現行黒鉛の代替材料として難黒鉛が注目されている。難黒鉛は、黒鉛よりも重量あたりの理論容量やサイクル、レート特性等に優れているとされているが、充放電効率は劣っており、黒鉛との構造の違いが電池特性すなわち Li イオンの吸蔵・放出に影響を及ぼすと考えられている。難黒鉛の構造に関しては様々なモデルが提唱されているが(図 1)、構造と電池特性との関係性については明確になっていない。

我々は課題番号 2009B1868 において、粉末 X 線回折測定を実施し、難黒鉛の作製条件と近接原子間距離との間に一部依存性があることを確認したが、近接原子間距離のみでは電池特性との相関を説明するには至らなかった。また、粉末 X 線回折の小角側のデータより難黒鉛のナノオーダーの状態が異なることが示唆されたため、今回、粉末 X 線回折および小角 X 線散乱により、Å オーダー構造とナノオーダー構造の解析を行い、電池特性に有利な構造を探索することを目的とした。

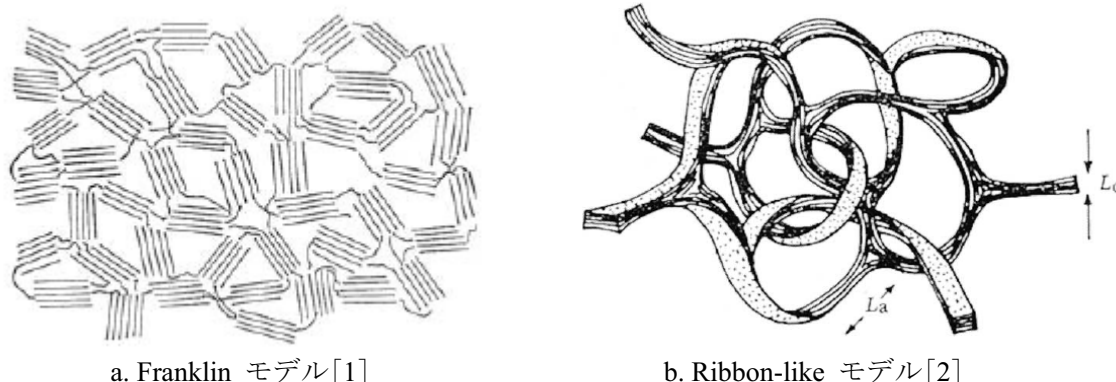


図 1. 難黒鉛の構造モデル

実験：

課題番号 2009B1868 では、同一原料を用い難黒鉛の作製条件を変えたサンプルを測定したが、今回は、難黒鉛の作製条件を同一条件とし、樹脂作製条件を変えることにより電池特性の異なるサンプルを作製し(サンプル a~e)、ビームライン BL19B2にて以下の測定を行った。

①粉末 X 線回折

X 線波長：1.3 Å（露光時間：5min）および 1.7 Å（露光時間：45min）

サンプルはヒルゲンベルグ社製のリンデマンガラスキャピラリー（内径：0.3mm）に詰めて測定を行った。

②小角 X 線散乱

カメラ長：1170mm

X 線波長：0.52 Å（露光時間：5min）

サンプルは厚さ 0.8mm になるようカプトンフィルムで挟んだ状態で測定を行った。

結果および考察：

①粉末 X 線回折

全てのサンプルにおいてアモルファス構造を示すブロードな回折パターンとなった。得られたデータから動径分布関数を導出し近接原子間距離の比較を行ったところ、課題番号 2009B1868 と同様に、難黒鉛を形成する微小炭素ユニット構造は特定の原子間距離のみ変化する結果となった。今回測定したサンプルに関しても、原子間距離と電池特性との相関は得られなかった。（図 2）

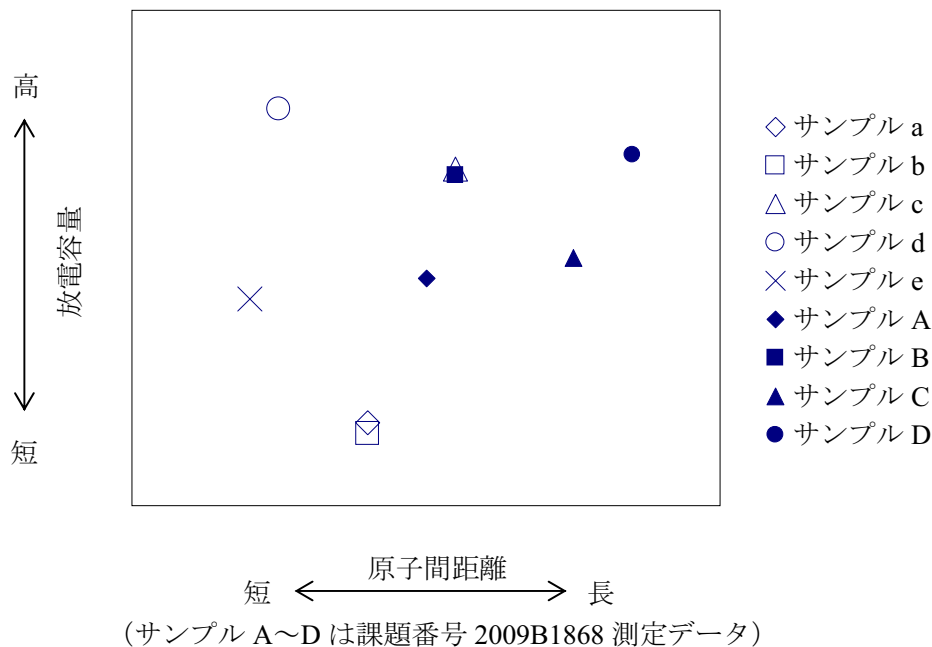


図 2. 原子間距離-放電容量グラフ

②小角 X 線散乱

全てのサンプルにおいてナノスケールの散乱ピークが検出され、サンプルによって明確に異なるピークとなることが確認された。現在、解析途中であるが、散乱プロファイルは不定形な二層構造の散乱を表す Debye-Bueche plot を組み込んだモデルで良好な fitting 結果が得られることを確認しており、このモデルをベースに解析を行っていく。

今後の課題：

小角 X 線散乱の測定結果に関して、debye-bueche の式を組み込んだモデルで妥当性を含めた、より定量的な解析を行い、粉末 X 線回折の測定結果を組み合わせることで、難黒鉛の構造形成メカニズムを把握し、電池特性に有利な構造を探索していく。

参考文献：

[1] R.E.Franklin, *Proc. Roy. Soc.*, 196, A209 (1951).

[2] G. M. Jenkins and K. Kawamura, *Nature*, Vol. 231, p175 (1971).