

課題名	中性子準弾性散乱による二次電池電極表面での電解質溶液のダイナミクスの解明 Analysis of dynamics of electrolyte solutions on the electrode interface of secondary batteries by quasi-elastic neutron scattering	
-----	---	--

実験代表者;山口敏男*	所属;福岡大学	*山口教授をコーディネータとした7社共同提案課題
-------------	---------	--------------------------

共同実験機関*;日産アーク、日立化成、トヨタ自動車、AGCセイメイケミカル、豊田中研、住友ベークライト、住ベリサーチ

背景;吸着材あるいは電池電極材は、比有効体積あるいは重量あたりの反応効率を高めるため、高比表面積の材料を必要とする。このような多孔質物質の細孔内の溶媒分子の拡散運動、溶媒和構造は細孔の大きさや形により大きく変化し、電池性能や吸着特性に大きな影響を与えると考えられているが、その挙動は明確には把握されていない。

中性子実験の必要性;中性子準弾性散乱測定(QENS)は溶液の分子拡散、固体表面あるいは細孔内での分子拡散に関する情報を得ることができる。これまでにAnderssonらによって、高分子電解質ゲル中の電解質のダイナミクスを中性子準弾性散乱によって調べられている(J. Chem. Phys 234905 (2005)) が、電池材料への応用例は少ない。そこで、本課題では多孔性炭素材料が電解質のダイナミクスに与える影響をQENSによって調べ、BL02-DNAの電極・電解質開発への応用の可能性を明らかにする。

試料: ① 二次電池陰極用グラファイトカーボン(EC0)、② エチレンカーボネート単体(EC100) および
 ③ エチレンカーボネート20wt% / グラファイトカーボン混合物(EC20)
実験 測定はダイナミクスの全貌を把握するためのElastic Scanと、詳細にダイナミクスを解析するための準弾性散乱測定を行った。Elastic Scanは10~330Kの範囲を1K/minで測定した。準弾性散乱はエネルギー分解能はDNAの高分解モード($E_{Reso}=3.5 \mu\text{eV}$)、約6時間/試料の条件、温度は330Kで測定した。

結果と考察;各試料の平均二乗変位の温度依存性をFigure1 に示した。EC100及びEC20では、エチレンカーボネートの融点に対応して310K付近で平均二乗変位に大きな変化が観測された。しかし、細孔内分子特有の融点以下での温度域での変化は観測されなかった。

330Kで測定した $Q=0.35 \text{ \AA}^{-1}$ におけるEC20の準弾性プロファイルをFigure2に示した。グラファイトカーボン由来と推測される弾性成分と、液体状態のエチレンカーボネートに由来する準弾性散乱が観察された。得られたプロファイルを、デルタ関数、ローレンツ関数、定数バックグラウンドの和とし、装置関数を畳み込んでフィッティングすることができた。しかし、高Q領域では測定エネルギー範囲よりも広い緩和成分となり、フィッティングできなかった。

得られたローレンツ関数の半値半幅(HWHM)を散乱ベクトルの自乗(Q^2)に対してプロットしたFigure3では、低Q領域ではHWHMが Q^2 に比例することが確認された。 $Q^2 < 1 \text{ \AA}^{-2}$ の領域を直線としてフィッティングして得られたエチレンカーボネート分子の拡散係数は、EC20とEC100では差はなかった。このことから、今回実験に用いたグラファイトカーボンの細孔内侵入あるいは表面に吸着したエチレンカーボネート分子の数が少なかったため、それらの挙動が検出できなかったと推測される。

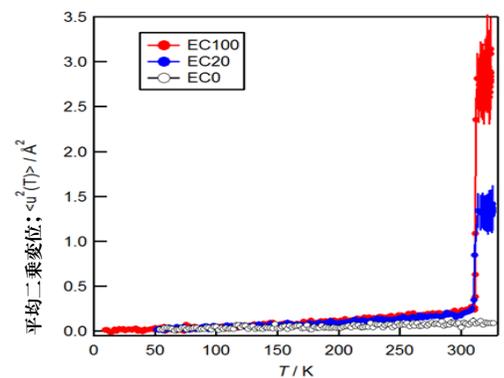


Figure1. 各試料の平均二乗変位の温度依存性

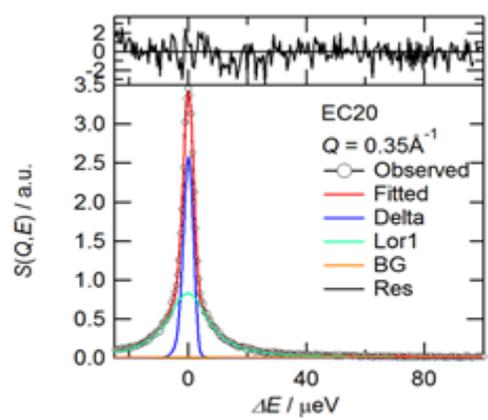


Figure2. EC20の準弾性散乱[S(Q,E)]プロファイル

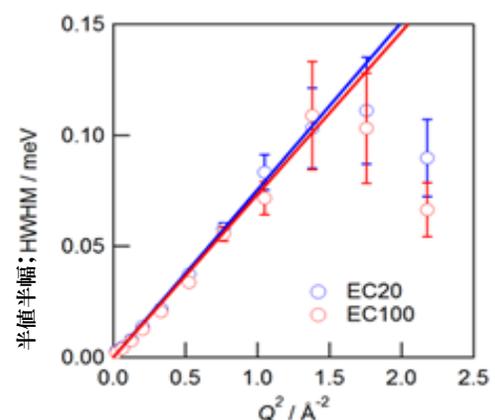


Figure3. EC20, EC100の準弾性散乱プロファイルのローレンツ関数成分の半値半幅の Q^2 依存性