

1B02

^{129}Xe NMR によるハードカーボンの細孔の観測

岡山大院自然科学¹, 阪大博物館², 阪大院理³, (株)クレハ⁴

○後藤和馬¹, 石田祐之¹, 上田貴洋^{2,3}, 江口太郎^{2,3}, 尾身洋典^{2,3}, 永井愛作⁴

《序論》

アモルファスカーボンの一種である難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）は、リチウムイオン二次電池の負極材料としても利用されており、黒鉛よりも高容量をもつカーボンであることから注目されている。ハードカーボンの平均比重は $1.4\sim 1.7\text{ g cm}^{-3}$ であり黒鉛の 2.26 g cm^{-3} より小さいことから炭素内に隙間のある構造が示唆されており、電池の充電時にはこの隙間にもリチウムが入ることによって容量が向上していると考えられている。しかしながらこの空間は窒素ガスの吸着測定や電子顕微鏡（TEM）観察等でははっきりと観測できず、X線回折や散乱測定の結果から構造の推定も行われているが、いまだ内部細孔の構造には不明な点が多い。本研究において、Xe ガスを吸蔵させたハードカーボンの ^{129}Xe NMR 測定を行ったところ、内部細孔に吸蔵された Xe 原子に帰属できるピークを観測し、ハードカーボンにおける内部細孔の存在を確認することができたので報告する。

《実験》

ハードカーボンサンプルには (株)クレハ製「カーボトロン PS(F)」を用いた。 ^{129}Xe NMR は Bruker MSL200 分光器を用い、高圧および常圧での測定を行った。高圧測定は専用のプローブ（大阪大）を用い、(a) 試料を室温で一時間真空吸引したもの、および (b) 673 K で3日間真空吸引したものについて所定の圧力で Xe ガスを導入し測定した。(a)については 4.0 MPa の圧力で、(b)については 0.5~4.0 MPa の範囲で圧力を変化させて測定した。常圧での測定には 773 K で真空吸引した試料に 773 K で Xe ガスを常圧で 1~7 日間導入し、そのままガラス管に封入した試料を用いた。測定にはシングルパルス系列を用い、1気圧での Xe ガスのシグナルを 0 ppm 標準とした。サンプル加熱および真空吸引操作の前後で炭素の構造に変化が無いことを XRD および DTA で確認した。

《結果および考察》

1) 高圧測定

(a)試料を室温で一時間真空吸引 ($\approx 0.1\text{ Pa}$) したもの、および(b) 673 K で3日間真空吸引したものに Xe ガスを 4.0 MPa で導入したサンプルの ^{129}Xe NMR スペクトルを図1に示す。どちらにも 27 ppm 付近にフリーの Xe に帰属できるシグナル、34 ppm 付近にカーボン粒子内のマクロ孔（~数百 nm）に帰属できるシグナル、および非常に弱いながらも 220 ppm 付近にマイクロ孔（~2 nm）に吸着していると考えられる Xe のシグナルを得た。シグナル強度が極めて弱いため（積算 30000~50000 回）、これらの試料では炭素の粒子表面近くの細孔にごくわずかの量の Xe 原子が吸蔵されており、内部には拡散していないと考えられる。

2) 常圧測定

773 K で 1 日間真空吸引したサンプルに 7 日間 773 K、常圧で Xe ガスを導入したサンプルについて ^{129}Xe NMR 測定を行ったが、マイクロ孔に帰属できるシグナルを観測することはできなかった。そこで 773 K で 7 日間真空吸引したサンプルについて、1 日間 773 K、常圧で Xe ガスを導入したサンプルを作成し測定を行ったところ、図 2 のようなスペクトルを得た。報告されているフリーキセノンおよび吸着キセノンのシフト変化の圧力依存との比較*)から、115 ppm 付近のシグナルは 4.0 MPa での測定の 220 ppm のシグナルに対応する細孔内 Xe の信号であると考えられる。

ハードカーボンの内部細孔空間には焼成時の不活性ガス (N_2 など) が含まれていると考えられるが、1 日程度の真空吸引ではこのガスは脱着しないため前者では Xe が吸着しなかったものと考えられる。また、時間をかけて内部ガスを脱着させてからでないで Xe ガスが吸着せず、Xe と内部ガスの窒素分子の置換もほとんど起きていないと考えられる結果であるため、ハードカーボン内の内部細孔間の Xe 原子や窒素分子の拡散は非常に遅く、容易でないことが推測された。

一方、773 K での Xe ガスの導入時間を 2 日間以上にしたところ、スペクトルの変化が観測された。4 日以上を導入を行ったサンプルではマイクロ孔のピーク (115 ppm) とマクロ孔のピーク (28 ppm) が一つのシグナルとなった (図 3)。このシグナルは徐々に高磁場側にシフトし、18 日間まで導入時間を延ばしたところ約 50 ppm で一定となった。このことから、773 K で Xe の導入時間を長くすることによって、カーボンの基本構造は変化しないもののマイクロ孔の形状変化、マクロ孔との拡散パスの開通などの変化が起きていることが示唆された。

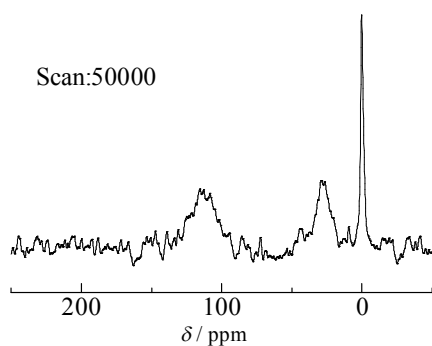


図 2 常圧 ^{129}Xe NMR スペクトル
Xe ガス 773 K、1 日間導入

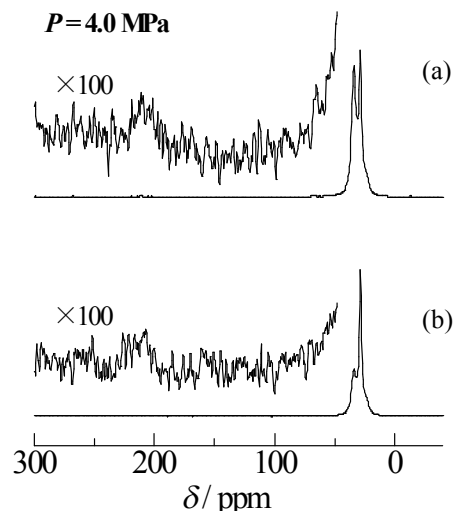


図 1 4.0 MPa における ^{129}Xe NMR
スペクトルと拡大図

(a) 室温で一時間真空吸引,
(b) 673 K で 3 日間真空吸引

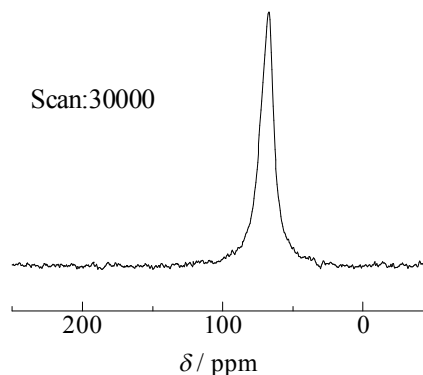


図 3 常圧 ^{129}Xe NMR スペクトル
Xe ガス 773 K、4 日間導入

*) T. Ueda et al., *Bul. Chem. Soc. Jpn.* (2006) **79**, 237-246.