 茨城県 IBARAKI Prefectural Government <h2 style="text-align: center;">MLF Experimental Report</h2>	提出日(Date of Report) 平成30年2月27日
課題番号(Project No.) 2017 A M0024 実験課題名(Title of experiment) 中性子小角散乱による窒素添加カーボンナノチューブの構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 太田 慶新 所属(Affiliation) 株式会社マイクロフェーズ	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) 茨城県材料構造解析装置 (BL20) 実施日(Date of Experiment) 平成29年11月7日

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

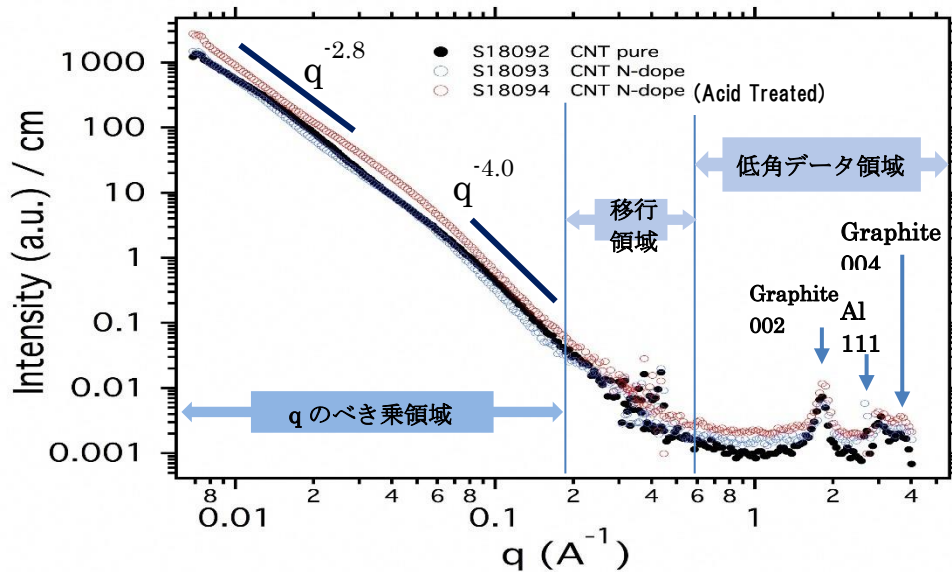
Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>弊社はCVD法によってカーボンナノチューブの製造、次に窒素を添加したカーボンナノチューブの開発、さらに触媒金属残留物を除去するために酸処理したカーボンナノチューブの製造に成功した。窒素添加カーボンナノチューブは TEM 写真より筒状構造に炭素膜の節が入っており、節と節の間の筒は中央部が膨れた和太鼓状となることが多いと考えている。そこで、BL20(1MATERIA)を利用することによって、中性子小角散乱を用いてチューブ径を反映する散乱ピークが観測されるか、三製造過程でナノ構造はどのように変化するかを明らかにして、今後の製造に資する。</p>
2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s))
<p>測定した試料は、①CVD法によって製造したカーボンナノチューブ(CNT)素材、②窒素を添加したチューブ(n-doped CNT)、③酸処理されたチューブ(Acid treated n-doped CNT)の合計三種類である。</p>
2.2 実験方法(Experimental procedure)
<p>試料をそれぞれ iMATERIA 小角散乱用試料ホルダーに格納し、円盤型試料面に垂直方向から中性子ビームを入射させ、前方の小角散乱検出器と低角散乱検出器を用いて散乱強度を測定し、その波数依存性を導出した。小角散乱データの解析では主にべき乗依存性の変化を調べ、低角散乱データの解析では主にブラッグピークの同定とバックグラウンドレベルの検討を行った。なお、中性子散乱実験に先だってSEM写真と SAXS データを取得し、構造解析に役立てた。</p>
<p>陽子ビーム出力は 300kW、実験時間は各試料1時間合計3時間であった。</p>

3. 実験結果及び考察（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 results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

- BL20(1MATERIA)を用いて得られた3試料の単位厚み当たりの中性子小角散乱強度と低角散乱強度の波数依存性を下図に示す。3試料にそれぞれ1時間の実験時間を当てた。3試料とも管径(5~20nm)を反映する散乱ピークは観測されなかった。小角になるにつれ、概ね CNT 平滑平面を示す q^{-4} 領域から多くの CNT が曲がりながら混在している3dマスマフラクタルを示す $q^{-2.8}$ 領域へと移行するが、CNT素材と窒素添加CNTでは Al 触媒残留物の構造を反映したべき乗領域が挿入されるなど、3製造工程によってべき乗依存性とその存在領域が明らかに異なる結果を得た。窒素添加CNTに酸処理を施すと Al 触媒が完全に除去されることが、低角データ領域の Al 回折ピークの消滅やべき乗領域の単純化(2領域化)などから読み取れる。低角データ領域のバックグランドレベルの変化は、窒素添加、酸処理によって水素化物や水素イオンの非干渉性散乱が増加したものであると思われるので、電池性能との関連で興味を持たれる。Graphite 002,004 回折ピーク幅が大きいことは、多層 CNT の存在と層間距離の分布の大きさを示している。なお、SAXS データのべき乗依存性は SANS データと異なる部分があり現在検討中である。
- 事前取得したSEM写真から、窒素添加CNT表面が和太鼓型に波打っている様子、Al 触媒と思われる残留物の存在、CNT が曲がりながら混在している状態などが読み取れる。



4. 結論(Conclusions)

- 弊社のCNTは多層であり、チューブ径のばらつきが大きいため管径を反映する散乱ピークは観測されなかった。
- 小角散乱領域では概ね CNT 平滑平面を示す q^{-4} 領域から多くの CNT が曲がりながら混在している3dマスマフラクタルを示す $q^{-2.8}$ 領域へと移行するが、3製造工程によってそれらの存在領域が明らかに異なる結果を得た。
- 酸処理が施されていないCNT素材、窒素添加CNT表面には Al 触媒残留物が存在することが回折ピークに現れ、その大きさを反映するべき乗依存性が平滑平面領域に次いで現れる結果を得た。