

R1年度 博士論文

マイクロ波加熱を用いた炭素微粒子のナノ構造化と
特性評価

**Microwave Synthesis and Nanostructuration
of Carbon Particles and their
Characterization**

主査 : 荻 崇 准教授

副査 : 滝 瀧 繁樹 教授

副査 : 塩 野 毅 教授

副査 : 福 井 国博 教授

令和2年1月20日

広島大学大学院工学研究科

化学工学専攻

伊澤 隆文

—目次—

第1章 緒言

1-1 環境・エネルギー分野の材料開発について	5
1-2 CO ₂ 吸着材の現状と課題	6
1-2-1 CO ₂ の分離回収について	6
1-2-2 物理吸着法 PSA の現状と課題	8
1-2-3 膜分離法の現状と課題	8
1-2-4 株式会社クラレにおける CO ₂ 吸着材開発の経緯	8
1-3 リチウムイオン電池用負極材の現状と課題	10
1-3-1 リチウムイオン電池について	10
1-3-2 リチウムイオン電池用負極材の種類と特徴について	12
1-3-3 株式会社クラレにおけるリチウムイオン電池用負極材開発の経緯	14
1-4 ナノ構造化と機能化について	16
1-4-1 ナノ構造化について	16
1-4-2 中空粒子・コンポジット粒子の作製方法に関して	16
1-4-2-1 中空粒子の作製方法	17
1-4-2-2 テンプレートを用いる液相法	18
1-4-2-3 テンプレート法での粒子生成機構詳細	19
1-5 マイクロ波加熱に関して	22
1-6 本論文の目的と構成	23
1-7 参考文献	25

第2章 ヘキサメトキシメチルメラミンからの単分散含窒素中空炭素粒子の作製と CO₂ 吸着特性の評価

2-1 はじめに	28
2-2 実験方法	29
2-2-1 窒化炭素微粒子の作製	29
2-2-2 特性評価	29
2-3 実験結果および考察	30
2-3-1 粒子作製条件の適正化 (PSL 不使用)	30
2-3-2 粒子生成条件の適正化 (PSL 使用)	32
2-3-3 テンプレート PSL サイズ変更検討	34
2-3-4 中空粒子の窒素含有量および結合状態について	34
2-3-5 N ₂ 吸着測定結果	37
2-3-6 CO ₂ 吸着性能測定	37

2-4	まとめ	41
2-5	参考文献	42

第3章 SiO₂/樹脂コンポジット粒子の作製と物性評価

3-1	はじめに	44
3-2	実験方法	45
3-2-1	SiO ₂ /樹脂コンポジット粒子の作製	45
3-2-2	特性評価	46
3-3	実験結果および考察	47
3-3-1	市販のシリカ粒子(180 nm)を用いた確認試験	47
3-3-2	シリカ源にTEOSを用いた場合の粒子生成機構	48
3-3-3	複合化条件の適正化	50
3-3-4	複合粒子中の構成元素の結合形態	56
3-3-5	複合粒子の細孔構造	57
3-4	まとめ	59
3-5	参考文献	60

第4章 SiO_x/炭素コンポジット粒子の作製とリチウムイオン電池用負極材への応用

4-1	はじめに	62
4-2	実験方法	63
4-2-1	SiO ₂ /樹脂コンポジット粒子の作製方法	63
4-2-2	SiO _x /Cコンポジット粒子の作製方法	63
4-2-3	物性評価方法	64
4-2-4	電極作製方法・電池特性評価方法	64
4-2-5	電気化学特性評価方法	64
4-3	SiO _x /Cコンポジット粒子の作製	65
4-3-1	SiO ₂ /樹脂コンポジットの形態調整	65
4-3-2	SiO _x /Cコンポジットの作製と表面形態の観察	67
4-3-3	SiO _x /Cコンポジットの元素分布と含有Si量の確認	67
4-3-4	SiO _x /CコンポジットのSi形態の確認	69
4-3-5	SiO _x /Cコンポジット中の炭素構造の確認	70
4-4	SiO _x /Cコンポジット粒子の電池性能評価	72
4-4-1	初回充放電特性	72
4-4-2	サイクル特性とレート特性	73
4-4-3	充放電時に生じる電気化学反応の解析	75
4-4-4	インピーダンス測定による抵抗成分解析	76
4-5	まとめ	78

4-6 参考文献.....	79
第5章 結言	
CO ₂ 吸着材について.....	80
リチウムイオン電池負極材について.....	80
謝辞.....	82

第1章 緒言

1-1. 環境・エネルギー分野の材料開発について

1-1-1. 環境・エネルギー分野の材料開発の現状

近年、世界人口は増加の一途を辿っており、現在の76億人から、90億人超となることが予想されている。人口増加に伴い、石油需要量やCO₂排出量が増加を続けており、地球温暖化を始めとする、環境破壊に対する不安が高まっている。こうした状況を受けて、人間活動による影響を自然のメカニズムが許容可能なレベルに抑えつつ、持続可能な社会発展・経済成長を目標(SDGs)として、産官学問わず、環境・エネルギー分野における研究開発が活発に進められている。特に、地球温暖化防止に向けCO₂排出量削減を目指し、CO₂の分離回収・貯蔵・固定化や、再生可能エネルギーの利用・貯蔵・運搬(蓄電、蓄熱、圧電変換など)に関する研究開発は活発であり、中でも環境とエネルギーの両方の要素が含まれる車の電動化(EV化)は世界的にも注目度が高い。

筆者が所属する株式会社クラレは、1926年に人工絹の製造会社として創業した。その後初の国産合成繊維としてビニロンを事業化、人工皮革クラリーノの事業化など、日本の繊維産業拡大と共に事業拡大した。近年は、日本繊維産業の縮小に伴い、繊維事業が縮小、代わって、ビニロンの原料であるビニルアセテート事業、イソプレン関連事業およびスチレン-イソプレンまたはスチレン-ブタジエン共重合体等のエラストマー事業を中心とする化学メーカーである。現在のクラレは、樹脂事業を支える高分子技術、成型加工技術、イソプレン関連事業を支える合成技術、活性炭などの炭素技術を支える熱化学技術から成っている。これらの技術を組み合わせて、種々の事業を展開しているが、2011年からは、リチウムイオン電池負極材用のハードカーボン(KURANODE[®])の製品開発に着手し、2018年には世界最大の活性炭メーカーであったカルゴンカーボンを買収するなど^[1]、これまでの主力であったビニルアセテート事業、イソプレン事業に加え、炭素材料事業を第三の柱とすべく、更なる成長を目指している。

以上のような背景を受け、炭素を母体とするCO₂吸着材、リチウムイオン電池用材料に主眼を置き、研究を進めることとした。

1-2. CO₂吸着材の現状と課題

1-2-1. CO₂の分離回収について

CO₂の分離・回収は、燃焼後にCO₂を分離・回収するPost-Combustion、燃焼前にCO₂を分離・回収するPre-Combustion、そして純酸素で燃焼し、燃焼中に分離・回収するOxy-Combustion(Oxy-fuel、酸素燃焼法)の3通りが知られている(Fig. 1-1)。

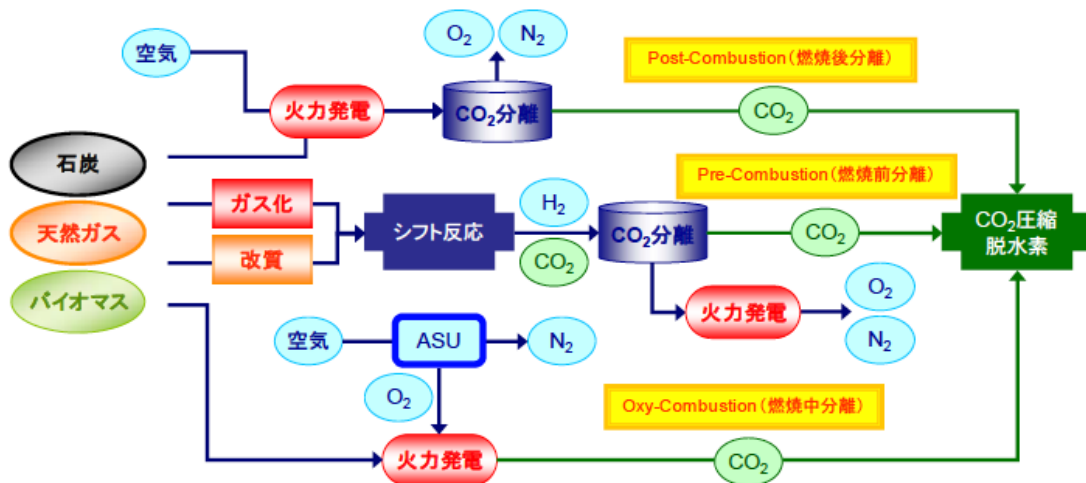


Fig. 1-1 CO₂の分離・回収方式 (環境省の資料より引用)

Post-Combustion では、発電所のボイラー等から発生する燃焼排ガスよりCO₂を分離・回収する。燃焼後排ガスからのCO₂回収技術としては、化学吸収法(アミン等の溶剤を用いて化学的にCO₂を吸収液に吸収させ分離する方法)、物理吸収法(高圧下でCO₂を物理吸収液に吸収させて分離する方法)、膜分離法(CO₂が選択的に透過する膜を用いて分離する方法)、深冷分離法(極低温下で液化し沸点の違いを用いて分離する方法)がある。

Pre-Combustion では、天然ガスの水蒸気改質や、天然ガス、石炭の部分酸化法等により、H₂、CO、CO₂を生成させ、燃焼前の燃料ガスを分離・精製することにより、あらかじめCO₂を回収する。CO₂回収技術としては、物理吸収法、物理吸着法が用いられている。一方、発電分野においては、石炭ガス化複合発電(IGCC)において、ガス化後の燃料ガスからCO₂を回収する技術が検討されている。

Oxy-Combustion(Oxy-fuel、酸素燃焼法)では、空気分離により酸素を製造し、CO₂リッチの排ガスをボイラーへ再循環させながら、燃焼温度を下げて燃焼させる。排ガス中のCO₂濃度は濃縮され95%程度まで上がり、CO₂を90%以上回収することが可能である。

上記のCO₂分離・回収技術について、その原理や特徴をTable 1-1にまとめる。

Table 1-1 各CO₂分離・回収技術の原理と特徴^[2]

方法	原理	起因力	長所	短所
化学吸収法	化学反応	温度差	<ul style="list-style-type: none"> ・低分圧ガスに有利 ・炭化水素への親和力が低い ・大容量に有利 	<ul style="list-style-type: none"> ・吸収液が高価 ・腐食、侵食、泡立ちがある ・適用範囲が限定的 ・再生熱源が必要
物理吸収法	物理吸収	分圧差 (濃度差)	<ul style="list-style-type: none"> ・高分圧ガスに有利 ・適用範囲が広い ・腐食、侵食、泡立ちが少ない ・再生熱源が不要 	<ul style="list-style-type: none"> ・吸収液が高価 ・重炭化水素への親和力が高い
物理吸着法 PSA	吸着	分圧差 (濃度差)	<ul style="list-style-type: none"> ・高純度精製が可能 ・装置が比較的簡易 ・適用範囲が広い 	<ul style="list-style-type: none"> ・再生ガスが必要 ・水との親和性が強い
物理吸着法 TSA	吸着	温度差	<ul style="list-style-type: none"> ・高純度精製が可能 ・適用範囲が広い 	<ul style="list-style-type: none"> ・吸着材量が多く、装置が大型化する ・吸着材費用がかかる ・再生用熱源が必要
膜分離法	透過	分圧差 (濃度差)	<ul style="list-style-type: none"> ・簡便 ・安価 ・小容量向き 	<ul style="list-style-type: none"> ・低純度 ・運転費が高い ・大容量に不向き ・含油脂分ガスに弱い
深冷分離法	液化 ・精留	相変化	<ul style="list-style-type: none"> ・高純度精製が可能 ・大容量向き 	<ul style="list-style-type: none"> ・装置が複雑 ・建設費が高価 ・運転費が高い
酸素燃焼法	空気分離	温度差	<ul style="list-style-type: none"> ・高純度精製が可能 	<ul style="list-style-type: none"> ・設備が大型 ・動力が必要

これらのCO₂の分離・回収技術は、排出源から排出されるCO₂の濃度や圧力

といった物性に依じて最適な手法を選択し実施される。以降では、特に、高性能化に向けて材料面からのアプローチが可能であることから、クラレでも開発を進めてきた、物理吸着法PSAと膜分離法に関して、現状と課題を説明する。

1-2-2. 物理吸着法PSAの現状と課題

PSAは活性炭やゼオライトなどの固体の吸着材にCO₂を吸着させ、減圧によってCO₂を脱離させる回収方法である。固体とCO₂の間に化学反応が起こる場合は固体吸収法と呼ぶ。媒体が固体であるため、媒体が液体の場合とは異なりCO₂の吸収部と再生部間の媒体移動が難しい。このため複数の塔を用意し、媒体を固定して、圧力などの環境条件を変化させるスイング法がよく使用される。圧力をスイングさせるPSA法と温度をスイングさせるTSA法、両者を組み合わせたPTSA法がある。また、媒体自体を移動させる移動床や流動床方式も使用される。

国内では、AISTがセリウムの酸化物を用いて、高いCO₂吸着量を発現する多孔質吸着体を開発した^[3]他、海外では、韓国の実証プロジェクトであるKIERが炭酸ナトリウムや炭酸カリウム系の吸着材の開発が進められている^[4]。

課題は分離回収前の除湿エネルギー消費である。IGCCなどガス化反応のプロセスガスには水蒸気が含まれており、水蒸気が存在によってゼオライトのCO₂の吸着特性が著しく阻害されるため、CO₂の分離回収の前に通常は除湿を行う必要がある。このとき消費される除湿のためのエネルギーはCO₂回収に要する全エネルギーの30%程度である

1-2-3. 膜分離法の現状と課題

膜分離法は高分子膜等を用いて圧力差を駆動力としてCO₂を分離回収する技術である。CO₂を膜で分離できれば、吸収法や吸着法に比べて媒体の移動や再生に対するエネルギー投入が不要になるため、理論的に最も省エネルギーなCO₂分離回収プロセスである。一方で、分離対象のガスにはCO₂よりも小さいH₂やN₂等の成分も含まれていて膜を透過するため、膜によってCO₂を高選択率、高生産性で分離回収することは難易度の高い技術である。この難易度はCO₂を分離する対象のガスの種類によっても異なっている。

膜分離はその難易度の高さから、ラボスケールでの実験が中心であり、未だ実用化レベルには達していない。国内では地球環境産業技術研究機構(RITE)が研究開発に取り組んでいる。

1-2-4. 株式会社クラレにおけるCO₂吸着材開発の経緯

クラレでは、これまでにCO₂吸着材(分離材)に関する研究開発を行なっている。検討例としては、らせん構造を有する有機高分子材料を用いた分離材の開発^[2]、金属錯体を用いた分離材(MOF、Metal Organic Framework)を用い

た分離材の開発^[3]、^[4]、RITEと日東電工との協業によるCO₂分離膜の開発^[5]などが挙げられる。しかし、いずれの例においても、性能不足や、低コスト化が困難である点などが課題となり、探索ステージで開発が止まり、製品化には至らなかった。

1-3. リチウムイオン電池用負極材の現状と課題

1-3-1. リチウムイオン電池について

リチウムイオン二次電池 (LIB) は、正極と負極の間でのリチウムイオンの授受により、充放電を行う電池である。スマートフォン、ノートパソコン、デジタルカメラ、ビデオ、携帯音楽プレーヤーなどを中心に、小型の電子機器に幅広く搭載され、2010年には LIB 市場規模は 1 兆円に到達した^[6]。小型で軽量、電池容量の大きな LIB を搭載することで、ポータブル IT 機器の利便性は大幅に増し、迅速な情報伝達と、それに伴う生産性の向上に繋がるなど、人々の生活に多大な影響を与えている。Fig.1-2 には、各種電力貯蔵システムの性能領域を示す。

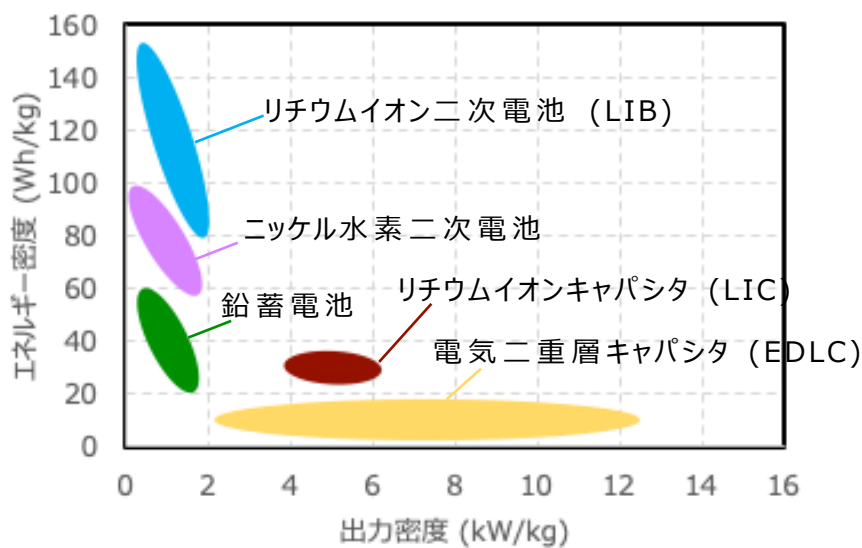


Fig.1-2 電力貯蔵システムの性能領域

LIB は、そのエネルギー密度の高さから、近年電動化が進んでいる自動車への搭載が進んでおり、交通機関の動力源としての実用化が積極的に進められている。特に電気自動車 (EV) の市場拡大は急速であり、更なる性能向上が期待されている (Fig.1-3)。

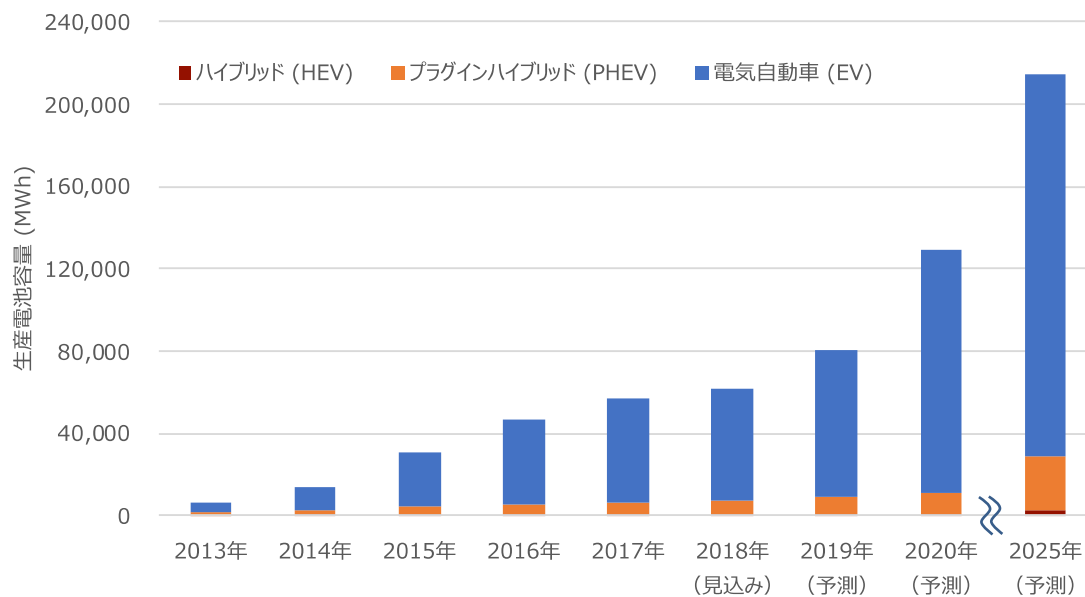


Fig.1-3 xEV タイプ別の車載用 LIB 世界市場推移と予測 [7]

ここで、LIB の構成について Fig.1-4 に示す。LIB は、電解液で満たされたセル内に、セパレーターで隔てられた正極と負極が配置されて構成されている。各部材の役割と一般的な材料に関して以下に説明する。

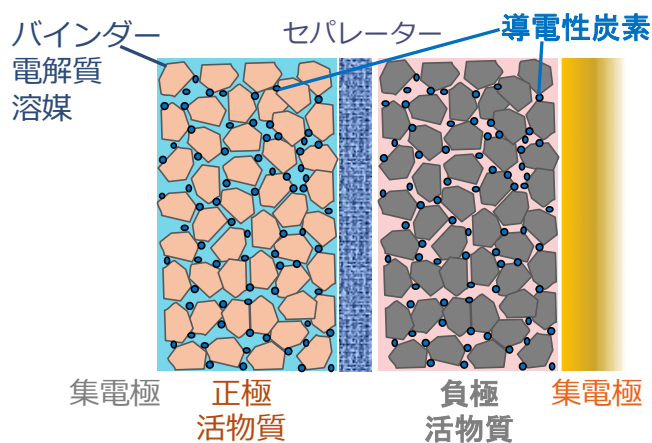


Fig.1-4 LIB の構成

正極には、リチウムイオンを充電時には放出し、放電時には吸蔵出来る材料が用いられる。一般的には、コバルト酸リチウムやマンガン酸リチウムなどのリチウム遷移金属酸化物や、その複合リチウム酸化物が用いられ、現在の主流は、ニッケル-コバルト-マンガンの三成分系リチウム酸化物である。

負極には、リチウムイオンを、充電時には吸蔵し、放電時には放出出来る材料が用いられる。一般的には、長期的な充放電に耐える高い機械的強度と高い

電気伝導度を示す炭素材料が用いられる。

電解液には、充放電時の電位変化により電氣的に分解することがなく、温度上昇または降下により、分解または凝固しないように広い温度範囲で安定な溶液が用いられる。一般的には、高誘電率・高沸点な炭酸エチレンなどの環状炭酸エステルと、炭酸ジメチルや炭酸ジエチルなどの低級鎖状炭酸エステルとの混合溶媒が用いられ、電解質としては、ヘキサフルオロリン酸リチウムなどが用いられる。

セパレーターは、正極と負極とを分離するが、リチウムイオンを透過する必要があるため、電気絶縁性の多孔質膜が用いられる。一般的には、ポリオレフィン膜が用いられる。

LIB においては、これら 4 つの主要部材が複合的に作用することで、電池性能に大きな影響を及ぼす。本研究では、特に負極材料について性能向上を目指した検討を進めている。

1-3-2. リチウムイオン電池用負極材の種類と特徴について

Fig.1-5 には、LIB の負極材に用いられる物質とその容量、および、車載用途で用いた際に適用できる車の種類をまとめた。

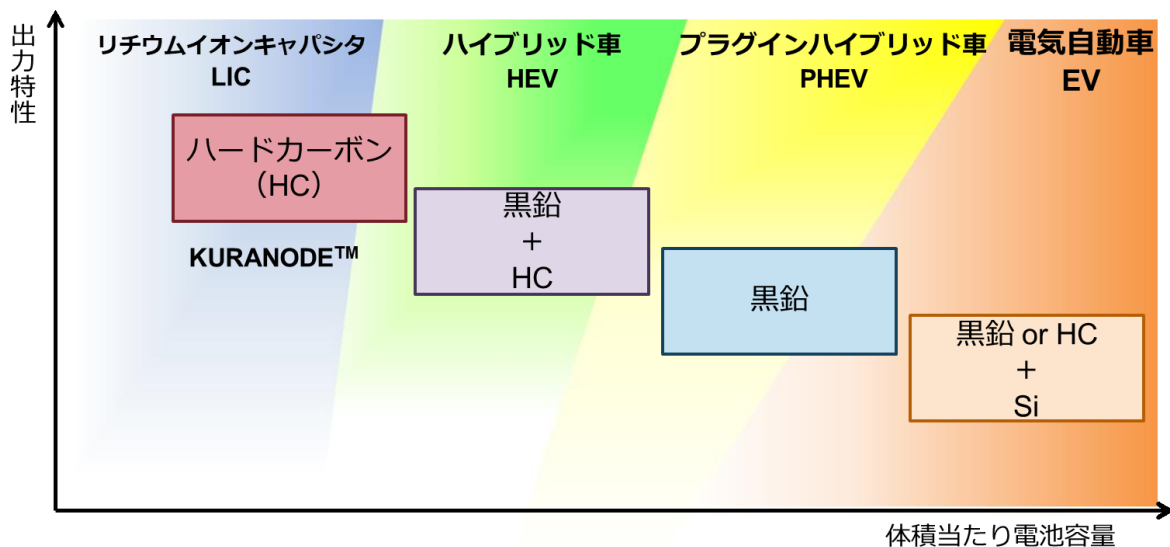


Fig.1-5 LIB 負極材に用いられる物質とその容量、および、用途

負極材としては、炭素材、ケイ素またはケイ素酸化物や、それらの混合物が用いられている。以下に各負極材の特徴についてまとめる。

<炭素材>

LIB 負極材に用いられる炭素材としては、黒鉛とハードカーボンに大別される (Fig.1-6)。

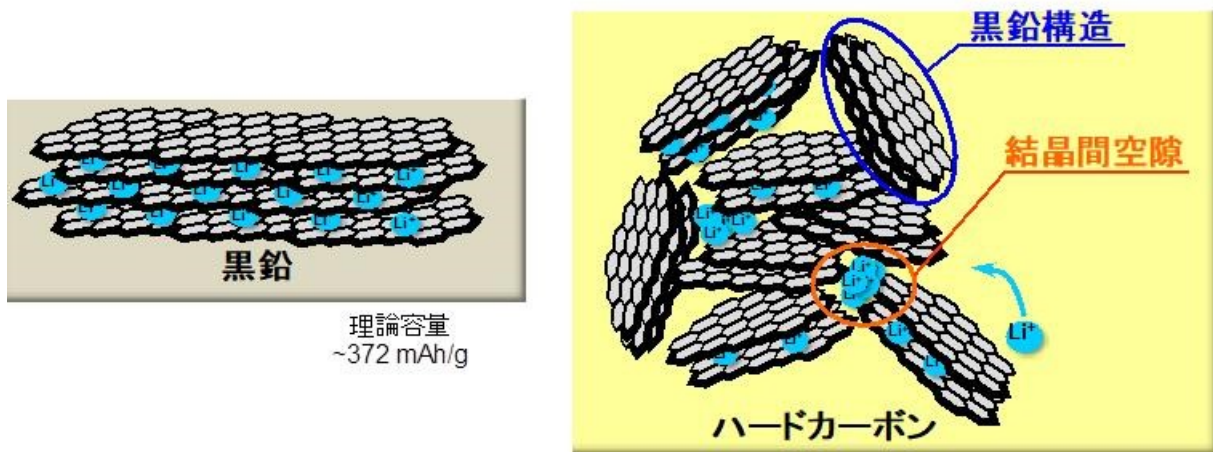


Fig.1-6 黒鉛とハードカーボンの構造の違い

現状では、均一な層状構造を有しており、炭素層間にLiイオンを吸蔵できる黒鉛が負極材の主流となっている。一方で、炭素層間距離が狭いため、Liイオンが移動し難く、急速充放電には不向き(出力特性が悪い)である事と、低温動作時の電池特性が悪い事などが課題となっており、改良が進められている。他方、ハードカーボンは、黒鉛と比べると乱れた構造を有しており、その構造乱れにより形成される結晶間空隙にもクラスター状のLiが吸蔵でき、Liイオンが移動しやすいために急速充放電に向いており(出力特性が良い)、低温動作時の電池特性も良好である。しかし、黒鉛と比較して、体積あたりの容量が低いため、改良が進められている。最近では、これらの相反する特徴を相補的に補うために、黒鉛とハードカーボンを混合して利用する検討も進められている。

<ケイ素またはケイ素酸化物>

炭素(黒鉛:372 mAh/g)と比較して、ケイ素(Si:4200 mAh/g)は理論容量が高く、高容量負極材として注目されている。一方で、以下3つの大きな課題を有している^[8]。

- ① リチウムイオンのインタカレーション(挿入)と脱離に伴って起きる大きな体積変化(>300%)で分解が進行し、サイクル寿命が短いこと
- ② 合金化/脱合金化プロセスでのシリコン負極の機械的破砕により、急激で不可逆的な容量減少と低い充放電効率が引き起こされること
- ③ リチウムの脱離によるナノ構造の収縮に伴い固体電解質界面(SEI: Solid Electrolyte Interphase)が破壊されること

これらの課題を解決するための効果的な方法としては、活物質のナノサイズ化、他材料との複合化、ケイ素酸化物SiO_xの利用が挙げられる。

ナノ粒子は、大きな外力に対して亀裂を生じることがなく、また、電子やイオンの輸送距離が短縮される。更に、ナノ粒子の高密度結晶粒界が、リチウムイオンの

高速拡散を可能とし、付加的なリチウム吸蔵サイトとしても機能する^{[9],[10],[11],[12]}。以上のような特徴を活かして、高容量、高サイクル安定性を発言した例として、相互接続した多孔質構造を有する3Dバルクシリコン構造^[13]やシリコンナノワイヤとシリコンナノチューブ^{[14],[15]}などを負極に用いた例が挙げられる。こうした利点がある一方で、ナノ粒子には、比表面積が大きい、製造コストが高い、取扱いが難しい^[16]といった欠点がある。

体積変化を起こさない、または、軽減できるマトリックス材料とケイ素とを複合化させることで、ケイ素の膨張を抑え、電極構造を維持し、安定性を向上できる方法が、他材料との複合化である。その中の一手法として、ケイ素系炭素複合材料があり、電気伝導性の改善と炭素マトリックスの緩衝効果が最大の利点である^{[17],[18],[19],[20]}。報告例としては、炭素シェルとケイ素との間に大きな空隙を導入する方法^[21]や、多孔質のSi-C複合材料を作製する方法^[22]が挙げられ、いずれも高容量化、高サイクル安定性化に繋がっている。

SiO_xはケイ素と比較して体積膨張率が低く(250%^[23])、ケイ素負極よりも優れたサイクル特性を示すことが報告されている^[24]。しかし、SiO_x単独で用いた場合には、初回充放電時に不可逆容量が大きくなることが実用化の課題であった^{[25],[26]}。この課題の解決方法として、2010年に黒鉛とSiO_xを分散混合したハイブリッド黒鉛/SiO_x負極を用いた角型リチウムイオン二次電池が日立マクセルより開発されている^[27]。

以上のような背景を受け、本研究においては、ケイ素酸化物と炭素材料との複合化について検討し、簡便な手法で得られ、高性能な負極材として利用可能な材料の開発を目指した。

1-3-3. 株式会社クラレにおけるリチウムイオン電池用材料開発の経緯

クラレでは、1965年より椰子殻を原料とする活性炭の生産・販売を開始しており、活性炭繊維(クラクティブ[®])やPSA式窒素分離装置(クラセップ[®])を中心に事業を拡大してきた。2007年からは、電気二重層キャパシタ用活性炭(YP)の本格製造を開始しており、蓄電デバイス分野に参入し、以来、高性能な電極材として市場に認知されている。

ハイブリッド自動車(HEV)、プラグインハイブリッド電気自動車(PHEV)、電気自動車(BEV)を中心に、2013年頃から本格化した車載用リチウムイオン電池市場の拡大に備えるために、クラレにおいても2010年頃から電気二重層キャパシタ用活性炭の製造技術と開発ノウハウを応用して、リチウムイオン電池負極材用のハードカーボンの開発に着手しており、現在、事業化を推進している(旧:クラレケミカル株式会社、現:株式会社クラレ炭素材料事業部に於いて)^{[28],[29],[30]}。

リチウムイオン電池には、負極材以外にも、正極材、バインダー、セパレーター等、複数の部材があり、負極材の高性能化、社内保有製品・技術の電池材料へ



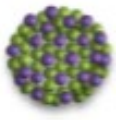
の応用、電池評価系の構築を目的として、2012年にくらしき研究センター内に電池材料研究所が設立され、技術確立、電池材料部材の事業化に向けて、研究開発を進めている^{[31],[32],[33],[34]}。

1-4. ナノ構造化と機能化について

1-4-1. ナノ構造化について

一般的な球形粒子である中実粒子に対して、ナノレベルで構造化されたサブミクロンサイズの微粒子（多孔質微粒子、中空微粒子など。以下、ナノ構造化微粒子）は、同一サイズでも様々な機能付与ができるため、種々の材料開発に活用されている。例えば、空孔を有する多孔質構造、中空構造は、高比表面積、低嵩密度などの特徴から、触媒、ドラッグデリバリー、ガス吸着材、断熱材用途等に用いられ、二成分から構成されるコンポジット構造は、高比表面積、多機能化、均一分散状態の維持などの特徴から、触媒担持材、電極材用途等に用いられる（Table 1-2）。

Table 1-2 ナノ構造化微粒子の特徴と用途

ナノ構造のタイプ	特徴	用途
多孔質体 	<ul style="list-style-type: none"> ・高比表面積 ・低嵩密度 	<ul style="list-style-type: none"> ・触媒 ・ドラッグデリバリー ・断熱材
中空体 	<ul style="list-style-type: none"> ・低嵩密度 ・低屈折率 	<ul style="list-style-type: none"> ・反射防止材 ・触媒 ・ドラッグデリバリー ・蛍光体 ・断熱材
コンポジット体 （ナノ粒子との複合） 	<ul style="list-style-type: none"> ・高比表面積 ・多機能化 ・ナノ粒子の分散・固定化 	<ul style="list-style-type: none"> ・触媒担持 ・電極材料 ・蛍光体

本論文では、前述の環境、エネルギー分野での材料開発に主眼を置き、CO₂排出量削減という観点から、CO₂吸着材と車載用リチウムイオン電池の電極材の作製検討とその特性評価を行った。

1-4-2. 中空粒子・コンポジット粒子の作製方法に関して

前節に記載したナノ構造体の作製方法のうち、特に、中空粒子・コンポジット粒子の作製方法について、詳細に説明する。いずれの粒子の場合でも、作製の初期段階で、2つの異なる成分の複合化を経由する。複合化した粒子の構成成分のうち、片方を除去した場合に中空粒子や多孔質粒子が作製でき、両

成分のうち少量でも残留させるとコンポジット粒子またはコアシェル粒子が作製できる。途中段階まで同様の方法を経るため、以下では、特に中空粒子の作製方法について記載する。

1-4-2-1. 中空粒子の作製方法^[35]

中空粒子の作製方法をFig.1-7にまとめる。

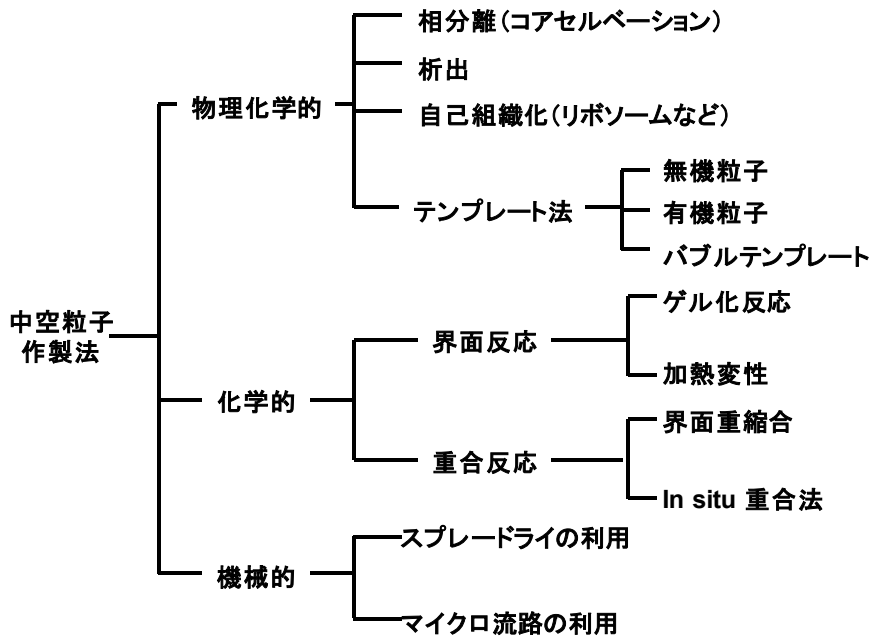


Fig.1-7 中空粒子の作製方法^[35]

中空粒子の作製方法としては、物理化学的、化学的、機械的方法の3種類に大別される。物理化学的な方法とは、高分子の相分離を利用する、析出、沈殿・凝固を利用する、分子の自己配列を利用する、テンプレートを利用する、などであり、本研究では、ナノからマイクロメートルスケールで中空構造のサイズ調整が可能な、テンプレート法を用いて中空粒子を作製している。テンプレート法に関しては、数多くの研究例が報告されており、各テンプレート材料とその除去方法について、Table.1-3にまとめる^[36]。

Table 1-3 テンプレート法に用いるテンプレート材料と除去方法^[36]

テンプレート材料の種類	材料の種類	テンプレート除去方法						
		溶解	焼成					
有機物	スルホン化PS	金属	Ag	0.4 M SDS溶液	500 °C, 3h			
	加工でんぷん		Ag			水性1α-アミラーゼ水溶液		
	蜜ろう		Ag			Ethanol (EtOH), 70 °C		
	PVP	半導体	Cu	Water and CS ₂	500 °C, N ₂ 雰囲気下			
	PS		TiO ₂			550 °C, 2h		
	MF copolymer		CdS			450 °C, 6h		
	SMMA copolymer					1000 °C, 1h		
	CTAB		Ag ₂ S			500 °C, 4h		
	PSAA		ZnS			Toluene		
	PS							
	PAA		酸化物			SiO ₂	Water	540 °C
	Poly (l-lysine)					Ag-TiO ₂ composite		450 °C, 6h
	CTAB							600 °C, 4h
	PS	噴霧熱分解						
	PS-PVP-PEO micelle	600 °C, 6h						
	PEG	550 °C, 2h						
	PSSA	650 °C, 8h						
	PEG	Si/Al composite oxide		650 °C, 8h				
	PNIPAM	有機物	HEMA	純水における透析5 °C, 1ヶ月				
	無機物	SiO ₂	無機-有機 コンポジット	PMMA-Ag	HF			
Ag		金属	Pt	NH ₄ OH				
SiO ₂			Ag-TiO ₂ composite	アルカリ性水溶液				
CTAB-CaCO ₃		酸化物		酸溶液, 8h	550 °C, 2h			
CdSe-ZnS				酸またはアンモニア水溶液 で5日間				
Au			SiO ₂	NaCN溶液				
Ag			SiO ₂	NH ₄ OH				
Carbon			Al ₂ O ₃			300 °C, 3h の後 600 °C		
S		有機半導体	Ag ₂ S	CS ₂				
Au			Polypyrrole	KCN/K ₃ [Fe(CN) ₆]				
SiO ₂			PMMA	HF				
SiO ₂			Polypyrrole	10 wt% HF, 8 h				
SiO ₂ -PS composite			Polypyrrole	THF, 12 h				
SiO ₂			PS	HF				

Abbreviation: HEMA, 2-hydroxyethyl methacrylate; PNIPAM, Poly(N-isopropylacrylamide); SMMA, styrene-methyl-methacrylate; CTAB, cetyltrimmonium bromide; PSAA, poly(styrene-methyl acrylic acid); PEG poly(ethylene glycol); PVP, Polyvinylpyrrolidone; PS-PVP-PEO, polystyrene-Polyvinylpyrrolidone-poly(ethylene-oxide); MF, melamine formaldehyde; PS, polystyrene; PMMA, Polymethyl methacrylate).

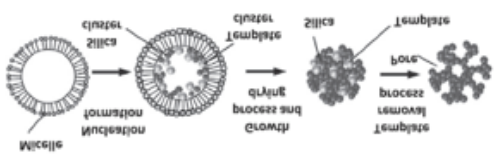
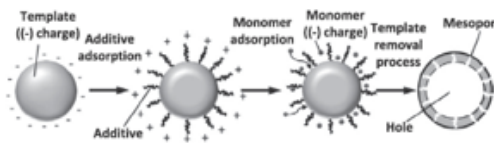
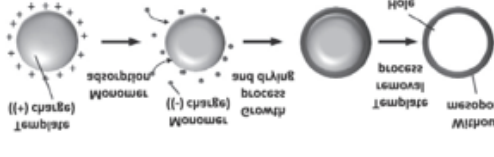
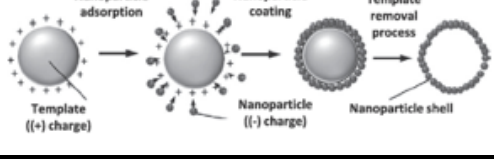
その他の手法としては、重合、ゲル化などの化学反応を利用する、化学的方法、スプレードライやマイクロ流路を利用する、機械的方法が挙げられるが、以降では、本研究でも利用しているテンプレートを用いた液相法について詳細に説明する。

1-4-2-2. テンプレートを用いる液相法^[37-40]

液相法によるナノ構造化微粒子の作製法のうち、形状の揃った粒子が作製し易く、スケールアップも容易な手法として、マイクロエマルション法がある。この手法では、ホストとテンプレートを前駆体として用い、後にテンプレートを除去してナノ構造

化を行う。用いる前駆体により2つのタイプに大別される (Table 1-4)。

Table 1-4 マイクロエマルション法による粒子作製法^[41]

作製法のタイプ	No.	反応機構	生成物
ホスト(モノマー) + テンプレート(モノマー)	1		多孔質粒子
ホスト (モノマー or ナノ粒子) + テンプレート (コロイド状球体)	2		中空粒子 (メソ孔保有)
	3		中空粒子 (平滑表面)
	4		中空粒子 (荒れた表面)

1つ目のタイプは、ホストとテンプレートが共にモノマーであり、界面活性剤を用いることで生じるミセル内でこれら2種のモノマーが自己組織化することにより構造が形成され、続く薬剤処理か、焼成処理によりテンプレートが除去されることで、粒子に空隙が形成され、最終的に多孔質構造を有するナノ粒子が生成する (Table 1-4 No.1)。

2つ目のタイプは、ホストとテンプレートと静電引力を利用して構造形成を行う。反応中に、コロイド状のコアの表面にシェル成分が堆積し、非常に簡単にコアシェル粒子が作製できる。添加剤の使用によるコア部の形態調整や、シェル成分に用いる物質の変更により、シェル部へのメソ孔作製や、シェル表面の形態調整が可能である (Table 1-4 No.2-4)。

1-4-2-3. テンプレート法での粒子生成機構詳細

Table 1-4 No.2-4に示した2つ目のタイプに関して、テンプレートを用いた液相法による中空粒子の生成機構をFig.1-8に示す。この手法では、テンプレート物質と原料物質との電気的相互作用および反応条件調整により、得られる粒子構造を調整できる。Fig.1-8 (a,b)に示すように、電気的引力により、

テンプレート物質に原料物質が引き寄せられると、テンプレート物質が原料物質で覆われたコアシェル構造を形成する。一般的には、高温、高濃度条件下では、液相でナノ粒子が生成する均一核生成が支配的となり、生成したナノ粒子が電氣的引力によってテンプレート物質をコーティングしたコアシェル粒子が生成する。このテンプレート物質を除去することで、中空粒子を作製する事ができる (Fig.1-8(a))。一方、低温、低濃度条件下では、テンプレート物質の表面で原料物質の重合が進み、成長する不均一核生成が支配的となる。不均一核生成により、テンプレート物質表面で成長する構造は、粒子形状を維持せずバルク状となる (Fig.1-8 (b))。

テンプレート物質と原料物質との間に強い電氣的斥力が働いた場合には、コアシェルナノ粒子は合成されず、Fig.1-8(c)に示すように中空粒子は生成しない。しかし、テンプレート物質に電荷調整剤などを添加することで、テンプレートの表面電位が制御でき、コアシェルナノ粒子を作製する事ができる。この場合は、テンプレートを除去する過程で添加剤も共に除去されるため、Fig.1-8(d)に示すようにシェル部に細孔を有する中空粒子が生成する。また、テンプレート粒子と反応物質が共に有機物であり水素結合が生じる場合がある。その場合、Fig.1-8(e)に示すようにテンプレート粒子表面での不均一核生成が支配的となり、コアシェル粒子が合成される。以上のように、液相法によるテンプレート粒子を利用する中空粒子については多くの検討がなされており、中空構造粒子の緻密な制御が可能となっている。

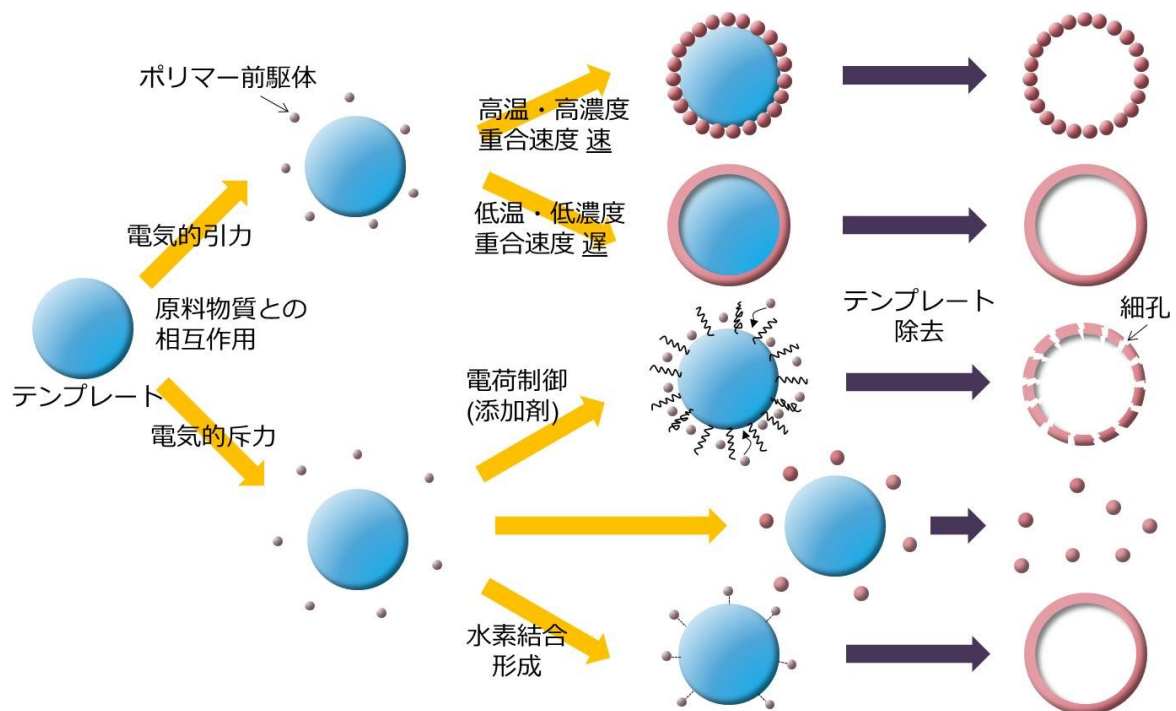


Fig.1-8 液相法によるテンプレート粒子を利用する中空微粒子の合成機構 [36]

以上のように、液相法では、テンプレートを利用することで、比較的簡便な手法でナノ構造化微粒子を作製することができる。一方で、その反応時間は比較的長く、スケールアップ時に均一加熱が難しくなると、形状の揃った粒子を得る事が難しくなる事が予想される。そこで、本論文では、液相法を行う際の加熱方式として、マイクロ波加熱を採用する事で、より効率的な粒子作製を試みた。

1-5. マイクロ波加熱に関して

振動電磁波であるマイクロ波は空間を伝播し、物質に遭遇すれば、その物性に応じた熱エネルギー、すなわち、物質を構成する分子などの振動エネルギーとして緩和し散逸する。これがマイクロ波加熱であり、その結果、ほかの加熱手段とは異なるマイクロ波特有の加熱モード、すなわち、“迅速加熱”、“内部加熱”、“物質選択加熱”が現れる^[42]。上記三種類の加熱モードは、化学、あるいは材料科学、食品加工・処理、その他プロセスにマイクロ波加熱を適用する場合、極めて重要な役割となることが知られている。特に従来のオイルバス・サンドバス・保温庫のような熱転写機器を用いての加熱の場合、熱伝導は遅く、またサンプル間で熱勾配を発生させてしまう。以下にマイクロ波による反応容器内と従来法の温度プロファイルの違いを示す^[43]。

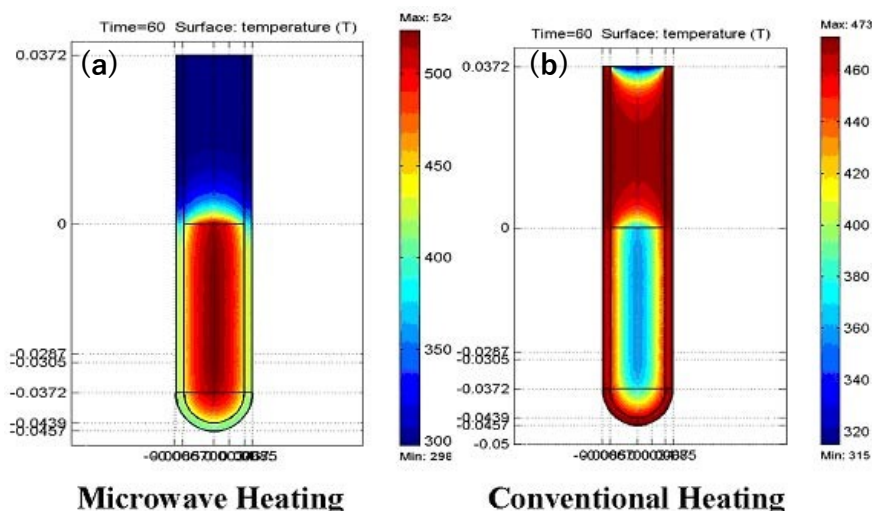


Fig.1-9 マイクロ波 (a)と従来法 (b)による反応容器内の温度プロファイルの違い^[43]

その上、反応容器の表面が加熱されるためサンプルに対して局所的な過熱を引き起こし、反応が長引くことでサンプル中の基質や溶液の分解を起してしまう可能性がある。対照的に、マイクロ波加熱の熱エネルギーは反応容器に間接的に作用し、反応溶液と熱源とが接触することがない。マイクロ波照射は反応容器の壁面を通過し、電磁放射線に熱変換し内容物を直接加熱する。この方式は溶液中の液体や固体の反応性を高めるのに有利であると考えられる。最適にデザインされた反応容器自体はマイクロ波では加熱されず、マイクロ波のエネルギーは直接反応溶液に送られる。その結果、溶液の温度は即時に適切な温度まで上昇するため、副生成物や分解生成物の量を押さえ、収率向上が望める。さらに、サンプル容器と熱源との直接的な接触が減ることで、熱源の補正を行うことなく、反応の最適化、効率化が可能となる。

1-6. 本論文の目的と構成

本研究では、マイクロ波加熱を利用した炭素材料のナノ構造化について検討し、環境・エネルギー分野の機能性材料として応用することを目指した。ナノ構造化された粒子の最大の特徴は、その構造制御・細孔制御により、イオンや分子を選択的に吸脱着できる事である。まずは、ナノ構造化粒子を簡便な方法で作製できる手法について検討した上で、具体的な応用方法として、CO₂吸着材とリチウムイオン電池用負極材への適用性について検証した。本論文の構成は以下の通りである。

第1章では、環境・エネルギー分野の材料開発についての世の中の状況について説明した上で、本研究で主眼においた材料開発分野であるCO₂吸着材とリチウムイオン電池用負極材について、材料の特徴、現状と課題、株式会社クラレでの検討状況について概説した。そして、これらの分野に応用するために必要な技術である、ナノ構造化粒子とその作製法、課題についてまとめた。簡便な粒子作製法を考案する上での最大の課題は長い反応時間であり、加熱手法としてマイクロ波加熱法を利用する事でこの課題解決に繋がる事を説明した。

第2章では、中空炭素粒子をCO₂吸着材として応用する検討を行なった。メラミンを炭素・窒素源とし、ポリスチレンラテックス粒子(PSL)をテンプレートとし、マイクロ波加熱により複合樹脂を作製した後に、テンプレートを焼き飛ばす中空炭素球の作製方法について検討し、条件適正化により、形状が均一(単分散)でシェル部に細孔を有する中空炭素粒子を作製することに成功した。得られた粒子は構造中にルイス塩基性のピリジン型窒素を多く含んでおり、CO₂を選択的に吸着できるという特徴を有していることを明らかにした。更に、その吸脱着メカニズムは、化学吸着のような強い吸着力ではなく、主に弱いファンデルワールス力による物理吸着が主であることを明らかにし、この特性により良好な繰り返し吸脱着性能が発現すると結論づけた。

第3章では、SiO₂と樹脂との複合体の作製手法について検討した。炭素とケイ素化合物を複合化する手法としては、SiO₂粒子の表面を化学蒸着法などにより炭素被覆する方法が一般的であるが、作製手順が煩雑であることや、炭素比率を上げられないことなどに課題があった。そこで、炭素・窒素源として3-アミノフェノール、ホルムアルデヒドを用い、シリカ源として有機ケイ素であるTEOSを用い、反応中にSiO₂を生成しながら重合を進めることで、一気に複合体を形成する方法を検討した。得られた粒子物性を分析することで、粒子表面にSiO₂が均一分散したSiO₂/樹脂複合体が生成していることを明らかにした。また、反応時の条件を適正化することで、複合体中のSiO₂の粒径を調整できることを明らかにした。

第4章では、第3章の検討で得られたSiO₂/樹脂複合体を用い、その後の焼成条件の調整を通じて、SiO₂が部分的に還元されたSiO_x/炭素複合体の作製検討を行なった。更に、得られた複合体の物性分析や電気化学測定を行っ

た上で、リチウムイオン電池の負極材として用いた際の性能を評価した。その結果、炭素単独で負極材として用いた場合よりも約30%容量を向上できることを明らかにした。

第5章では、本研究で得られた結果を総括した。

1-7. 参考文献

- [1] 2018.06.14.株式会社クラレ、プレスリリース
- [2] エネルギー総合工学研究所、NEDO委託事業(1992)
- [3] 日刊工業新聞、2014年2月24日付
- [4] KEIR報告書、Young Cheol Park et al., 2013
- [2] 特許5147136号
- [3] 特許5328378号
- [4] 特許5523763号
- [5] 日本経済新聞 電子版2011.11.28
- [6] Liイオン電池新時代へ、日経エレクトロニクス2010年1月11日号
- [7] 矢野経済研究所、プレスリリースNo.2019、2018年11月16日
- [8] Material Matters, 2013, 8(4), 10-
- [9] Kim, I. S., Blomgren, G. E., Kumta, P. N., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6, A157.
- [10] Beaulieu, L. Y., Larcher, D., Dunlap, R. A., Dahn, J. R., *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, 147, 3206.
- [11] Todd, A. D. W., Ferguson, P. P., Barker, J. G., Fleischauer, M. D., Dahn, J. R., *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, 156, A1034.
- [12] Yang, J., Winter, M., Besenhard, J. O., *Solid State Ionics*, 1996, 90, 281.
- [13] Kim, H., Han, B., Choo, J., Cho, J., *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47, 10151.
- [14] Chan, C. K., Peng, H., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X. F., Huggins, R. A., Cui, Y., *Nature Nanotechnology*, 2007, 3, 31.
- [15] Park, M. H., Kim, M. G., Joo, J., Kim, K., Kim, J., Ahn, S., Cui, Y., Cho, J., *Nano Letters*, 2009, 9, 3844.
- [16] Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M., Schalkwijk, W. V., *Review Article*, 2005, 4, 366.
- [17] Dimov, N., Kugino, S., Yoshio, M., *Electrochimica Acta*, 2003, 48, 1579.
- [18] Yoshio, M., Wang, H., Fukuda, K., Umeno, T., Dimov, N., Ogumi, Z., *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, 149, A1598.
- [19] Chen, P. C., Xu, J., Chen, H., Zhou, C., *Nano Research*, 2011, 4, 290.
- [20] Li, H., Huang, X. J., Chen, L. Q., Wu, Z. G., Liang, Y., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, 2, 547.

- [21] Luo, J., Zhao, X., Wu, J., Jang, H. D., Kung, H. H., Huang, J., *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3, 1824.
- [22] Magasinski, A., Dixon, P., B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, Yushin, G., *Nature materials*, 2010, 9, 353.
- [23] T. Morita, N. Takami, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A425(2006)
- [24] M. Mamiya, M. Takei, M Kikuchi, C. Ueda, *J. Cryst. Growth*, 229, 157, (2001)
- [25] M. Yamada, A. Inaba, S. Nagayama, K. Matsumoto, A. Ueda, T. Ohzuku, *The 50th battery symposium in Japan*, 2C12, Nov.30 Kyoto, Japan (2009)
- [26] T. Tabuchi, h. Yasuda, M. Ymachi, *J. Power Sources*, 146, 507 (2005)
- [27] シリコンを負極に用いた角型リチウムイオン電池を出荷、日立マクセル株式会社、http://www.maxell.co.jp/news/up_file/news100422.pdf.
- [28] 特許 5619321号
- [29] 特許 5589154号
- [30] 特許 5647377号
- [31] WO2016/067843号
- [32] WO2016/158637
- [33] WO2017/022486
- [34] 特許 6245412号
- [35] 藤 正 督 監 修 ， 福 井 有 香 ， 中 空 微 粒 子 の 合 成 と 応 用 第 1 章 ， CMC出版(2016)
- [36] 藤 正 督 監 修 ， 荻 崇 ， 中 空 微 粒 子 の 合 成 と 応 用 第 3 章 ， CMC出版(2016)
- [37] A.B.D.Nandiyanto, T. Ogi, K. Okuyama, Control of the shell structural properties and cavity diameter of hollow magnesium fluoride particles,, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 4418-4427, (2014).
- [38] L. Ernawati, R. Balgis, T. Ogi , K. Okuyama, Tunable synthesis of mesoporous silica particle with a unique radially oriented pore structures from tetramethyl orthosilicate via oil-water emulsion process, *Langmuir*, 32(1), 338-345 (2016)
- [39] A.B.D., Nandiyanto,Y. Akane,T. Ogi, and K. Okuyama, Mesopore-free hollow silica particles with controllable diameter and shell thickness via an additive-free synthesis, *Langmuir*, 28(23), 8616-8624 (2012).
- [40] A. F. Arif, Y. Kobayashi, R. Balgis, T. Ogi, H. Iwasaki, K.

Okuyama, Rapid microwave-assisted synthesis of nitrogen-functionalized hollow carbon spheres with high monodispersity, *Carbon*, 107, 11–19 (2016)

[41] T. Ogi, A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama, *Advanced Powder Technology*, 25(1), 3-17, (2014)

[42] 吉田 昇 編集委員長, 最新マイクロ波エネルギーと応用技術 第1節, 株式会社産業技術サービスセンター(2014)

[43] バイオターゲット・ジャパン株式会社, マイクロウェーブ合成技術について

第2章 ハキサメトキシメチルメラミンからの単分散含窒素中空炭素粒子の作製とCO₂吸着特性の評価

2-1 はじめに

中空構造^[1]は、微粒子構造化の1つであり、比表面積の増加、シエル透過性、低密度、大きな内部空隙といった利点から非常に注目を集めている。特に、薬物輸送^[2]、触媒材料^[3]、エネルギー変換材料^[4]、蓄電材料、気体貯蔵、気体分離のような応用例が報告されている。これらの材料の報告例としては、金属や金属酸化物のものが多い。炭素材料は高い化学的安定性や機械的強度、電気伝導性を示しているため、吸着剤や蓄電材料の分野で幅広く応用されているが、その構造制御の難しさから、中空の球状構造を有する炭素材料の報告例はそれほど多くはない。新規な報告例としては、中空炭素球(HCS: Hollow carbon sphere)が挙げられ、例えば、CO₂貯蔵や分離などの分野での応用が期待されている^[5]。しかし、これらの用途としては炭素構造のみの調整では性能向上に限界があることから、窒素原子の導入により、解決しようと試みた。

本研究では、炭素骨格中に窒素原子を導入した中空粒子を得るために、窒素含有モノマーの重合を行い、複合体を作製した後に、炭化処理を行うことでプレートを焼き飛ばす手法を検討した。窒素含有モノマーの重合においては、3-アミノフェノールやアニリン系材料を窒素源として利用する事が一般的である^[6]が、メラミン樹脂を利用することによって窒素含有量の高いHCSが作成できる事も報告されている^[7]。この報告例においては、噴霧熱分解法を採用しており、生産効率が悪く、製造コストが高くなるため、スケールアップには不向きな手法である。一方で、水熱合成法での作製例も報告されているが、総じて合成時間は24時間程度と非常に長い^[8]。

そこで、本研究では、内部加熱や急速加熱といった利点からエネルギー効率が良く、短い反応時間で微粒子材料が合成可能な手法である、マイクロ波加熱法を活用し、原料にメチル化メラミンを用いて、1時間と非常に短い反応時間の後に、炭化処理を経て単分散な中空窒化炭素微粒子を作製する手法について検討した。

2-2 実験方法

2-2-1 窒化炭素微粒子の作製

窒化炭素微粒子の作製手順をFig.2-1に示す。まず、本実験では、窒素源および炭素源としてメチル化メラミン（HMMM：Hexamethoxymethyl melamine：1 g, 2.56 mmol）、テンプレート材料として正帯電のPSL粒子（ ζ -potential = 46 mV, 220 nm, 0.9 mL, 1.1 wt%）を、溶媒である超純水（125 mL）に添加した後に、30分間攪拌することで原料溶液を調製した。原料溶液に反応開始剤としてAIBA（2,2'-Azobis(2-methylpropionamide）溶液（0.01 g mL⁻¹, 0.55 mmol, 15 mL）を添加して、再度、30分間攪拌した後にマイクロ波加熱装置（四国計測株式会社 μ Reactor Ex）を用いて、90℃、1時間、500 rpmで反応を行った。反応終了後、得られた溶液に対し、10000 rpm、10 minの条件で遠心操作を2回行い、水で洗浄した後に、40℃で5時間減圧乾燥させることで、PSLとメラミン樹脂のコアシェル粒子（PSL@メラミン樹脂粒子）を得た。得られた粒子を、窒素雰囲気下、横型管状炉で5℃/minの昇温速度で550℃まで昇温し、4時間焼成することで、炭化およびPSLの除去を行い中空窒化炭素微粒子の作製を行った。

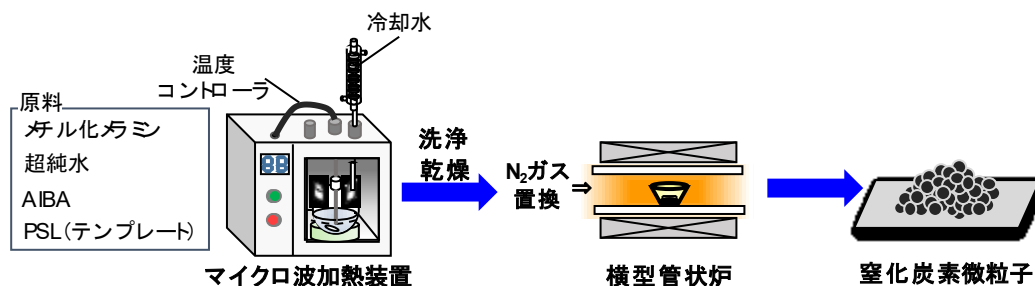


Fig.2-1 窒化炭素微粒子の作製手順

2-2-2 特性評価

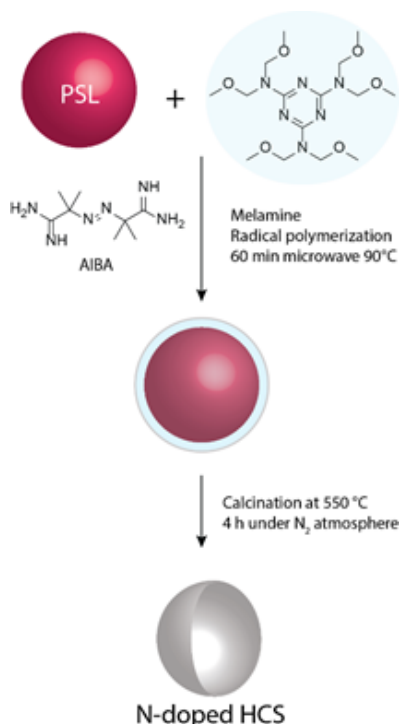
PSL粒子の ζ 電位は ζ 電位測定装置（Zetasizer Nano ZSP, Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK）を用いて測定した。作製した粒子の粒子形態については、走査型電子顕微鏡（SEM; S-5000, 20 kV, Hitachi High-Tech. Corp., Tokyo, Japan）および透過型電子顕微鏡（TEM; JEM-2010, 200 kV, JEOL Ltd. Tokyo, Japan）を用いて観察を行った。元素分析はX線光電子分光装置（PHI Quantera II, Physical Electronics, Chanhassen, MN, USA）を用いて測定した。焼成前後の熱的挙動を観察するために熱重量分析装置（TG; TGA-50/51 Shimadzu Corp., Kyoto, Japan）を使用した。作製した粒子の窒素吸脱着測定はガス吸着測定装置（BELSORP-max, MicrotracBEL Corp., Osaka, Japan）を用い、前処理として、300℃、3時間脱気処理を行った後に窒素吸着測定を行った。窒素吸脱着測定の結果からBrunauer-Emmett-Teller（BET）法を用いて比表面

積を測定した。ガス吸着測定はBET分析と同様の装置および前処理を行い、恒温槽を用いて25℃で測定を行った。

2-3 実験結果および考察

2-3-1 粒子作製条件の適正化 (PSL不使用)

高い窒素含量を有する単分散中空炭素球を得るために、以下の2段階経路での作製を試みた (Scheme 2-1)。第1段階では、マイクロ波加熱により、単分散PSL上にHMMMを90℃で60分間重合させ、メラミン@PSL複合樹脂粒子の作製を行った。その後、熱処理によりPSLの除去および炭化を行い、窒素ドーブHCS粒子を作製した。



Scheme 2-1 粒子生成メカニズム

HMMMは、通常、ヒドロキシル基を有するポリマーのため、硬化剤として使用される^[9]。例えば、高温 (> 150℃) で触媒としてジノニルナフタレンジスルホン酸などの酸触媒を使用してHMMMを縮合させる例が報告されている^[10]。そこで本研究においても、まずは、酸触媒として酢酸を用い、テンプレート粒子不使用の条件下で縮合反応を試みた。反応終了後、100 nm以下の粒子が生成していることを確認したが、得られた粒子を550℃で熱処理したところ、粒子形状が維持できずバルク状の生成物が生成することを確認した (Fig. 2-2)。この結果から、単純な酸触媒の使用では、PSLとHMMMとの架橋反応が効率的には進行せず、高分子量化 (高融点化) しなかったために、その後の熱処理時に融解が生じ、粒子同士が合一化したことが推察される。

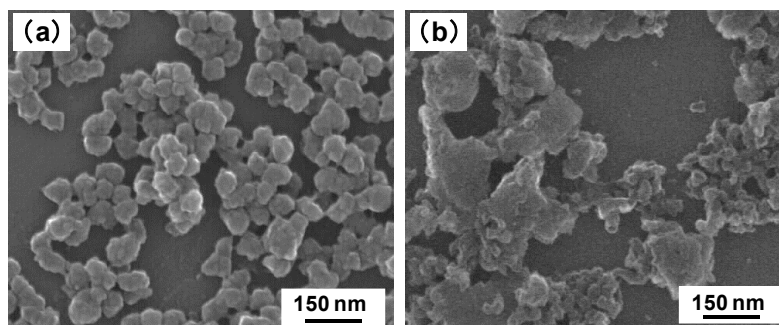


Fig.2-2 酢酸を用いて作製した粒子 (a) 焼成前、(b) 焼成後
 重合条件 HMMM:1 g, 超純水:19 g, 酢酸:0.437 mL, 温度:90°C, 時間:1
 hr
 焼成条件 昇温速度:5°C/min, 焼成温度:550°C, 焼成時間:2 hr

架橋反応が十分に進行しなかった理由として、縮合可能な結合サイト(表面官能基)が十分には生成していなかったことを想定したため、ラジカル誘起酸化反応の文献^{[11],[12]}を参考に、ラジカル重合開始剤であるAIBAを用いて反応を試みた。その結果、均一な形状を有する粒径粒子が得られ、熱処理後もその形状を維持できることが明らかになった(Fig.2-3)。

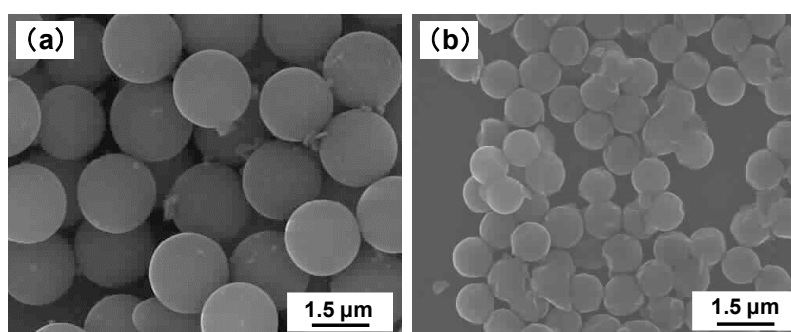


Fig.2-3 AIBAを用いて作製した粒子 (a) 焼成前、(b) 焼成後
 重合条件 HMMM:1 g, 超純水:140 mL, AIBA:0.15 g, 温度:90°C, 時間:1
 hr
 焼成条件 昇温速度:5°C/min, 焼成温度:550°C, 焼成時間:2 hr

得られた粒子のFT-IR測定を行ったところ、 1150cm^{-1} にエーテル結合に帰属されるピークが確認できており、AIBAによりHMMMの縮合反応が進行していることが分かった(Fig.2-4)。

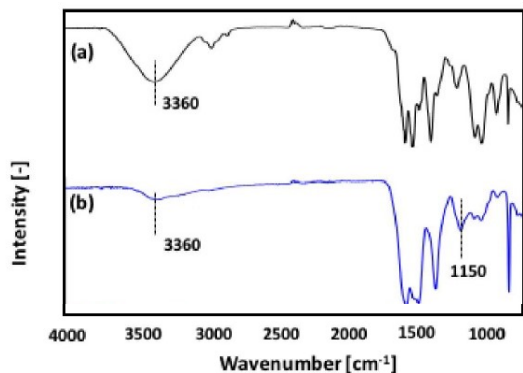


Fig.2-4 FT-IRスペクトル(a) HMMM, (b) 縮合HMMM

2-3-2 粒子生成条件の適正化 (PSL使用)

前節までの検討結果を受けて、AIBA添加条件で、HMMMとPSLの重合反応を試みた。この場合、ラジカル生成のみならず、PSLの酸化反応も進行するために、HMMMとPSLとの反応が進行する (Fig.2-5)。

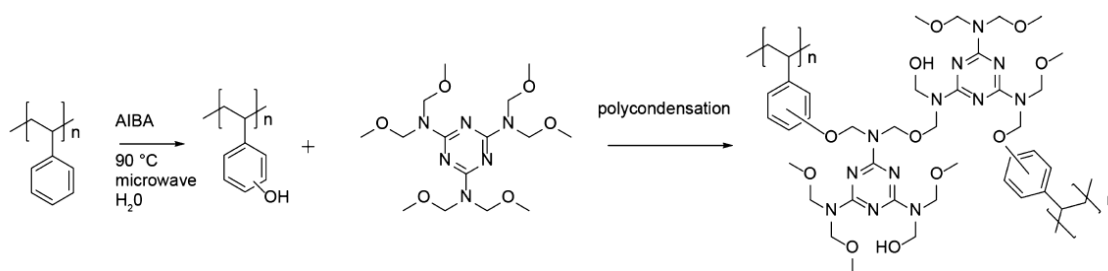


Fig.2-5 HMMMとPSLとの反応

反応条件適正化のため、PSL量は固定し、溶液中のHMMM濃度を変化 (0.5~ 1.0wt%) させることで、PSLとの質量比を変化させた。反応条件をTable 2-1に示す。尚、検討にはPSLの粒径が120 nmのものを用いた。結果、HMMM濃度が1.0, 0.8wt% (Fig. 4 (a)、(b)) の場合では、ネッキングした粒子が生成したが、0.7, 0.6, 0.5wt% (Fig. 4 (c)、(d)、(e)) 場合では球形粒子が生成した (Fig.2-6)。HMMM濃度が高くなり過ぎると、反応時、メラミン樹脂がPSL表面に固定化される前に、近接する複合粒子との融着が進行してしまい、ネッキングが生じたものと考えている。

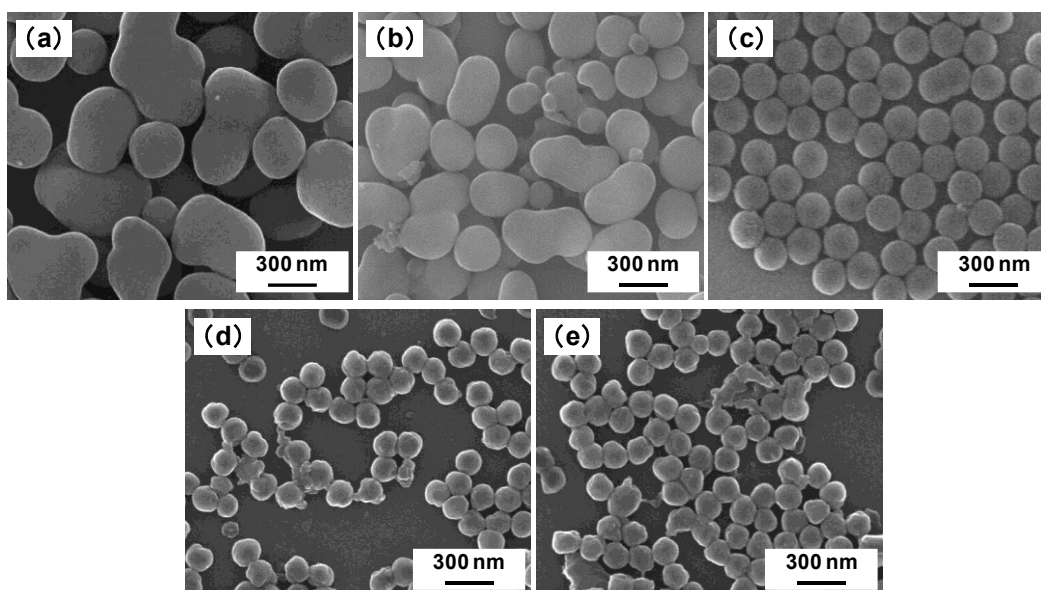


Fig.2-6 各添加量で作製した焼成前粒子
HMMM濃度 =(a) 1.0wt%、(b) 0.8wt%、(c) 0.7wt%、(d) 0.6wt%、(e)
0.5wt%

Table 2-1 重合条件

条件	HMMM	超純水	AIBA	PSL	反応温度	反応時間
	g	mL	g	mL	°C	hr
(a)	1.33	140	0.15	0.9	90	1
(b)	1.17	140	0.15	0.9	90	1
(c)	1.00	140	0.15	0.9	90	1
(d)	0.92	140	0.15	0.9	90	1
(e)	0.84	140	0.15	0.9	90	1

次に、得られた球形粒子を550°Cで熱処理し、得られた炭化物をSEMにて観察した(Fig.2-7)。HMMM濃度が1.0, 0.8wt%の場合、ネッキングした状態を維持したまま炭化が進行した様子が認められ(Fig.2-7(a),(b))、0.6, 0.5wt%の場合では、粒子形状が崩れ、バルク状の炭化物の生成が認められ(Fig.2-7(d),(e))、0.7wt%の場合のみ、単分散かつ球形の炭化物の生成が認められた(Fig.2-7(c))。HMMM濃度が低くなり過ぎると、十分な架橋構造が構築できず、熱処理時にPSL表面を被覆したメラミン樹脂部が融解し、粒子形状を維持できなかったものと考えている。

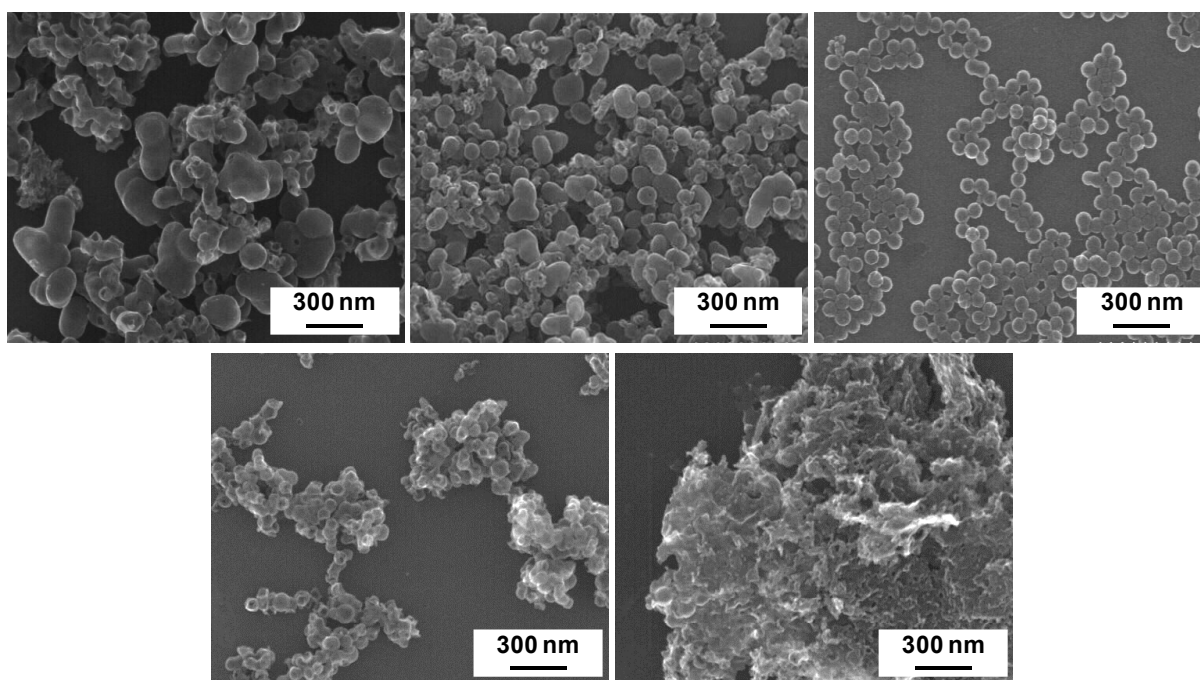


Fig.2-7 各添加量で作製した焼成後粒子

HMMM濃度 = (a) 1.0wt%、(b) 0.8wt%、(c) 0.7wt%、
(d) 0.6wt%、(e) 0.5wt%

焼成条件 昇温速度 : 5°C/min, 焼成温度 : 550°C, 焼成時間 : 2 hr

2-3-3 テンプレートPSLサイズ変更検討

ここまでの検討においては、粒径が120 nmのPSLを用いてきており、SEM観察の結果からは、粒子形状を維持したまま炭化物が得られることが分かっていた。一方で、本研究で目的とする粒子は中空粒子であり、所望の粒子が得られているかを確認するためにTEM観察を行った(Fig.2-8(a))。その結果、粒径が120 nmのPSLを用いた場合では、中空粒子と中実粒子が混在している様子が認められた。HMMM被覆PSLは熱処理時、400°C付近でPSLの分解が生じ、粒子内に空洞を形成し、同時にHMMM由来樹脂は、炭化しながら収縮する。SEM測定結果より、熱処理前後での粒径を比較すると、約60%収縮していることが分かり、収縮により粒子内の空洞が潰れたために、中空粒子が一部しか残らなかったものと考えている。

以上の結果を受けて、中空構造を維持するために、粒径が220 nmのPSLをテンプレートに使い、同様の条件で複合樹脂の作製と続く熱処理を行い、SEM、TEM観察を行った(Fig.2-8(b))。焼成前の樹脂粒子のSEM観察結果より、球状粒子が得られていることが分かり、熱処理後の粒子のTEM観察結果より、中空構造が維持できていることが分かった。以上の検討結果より、初めてHMMMから単分散の窒素ドーピングHCSの作製に成功した。

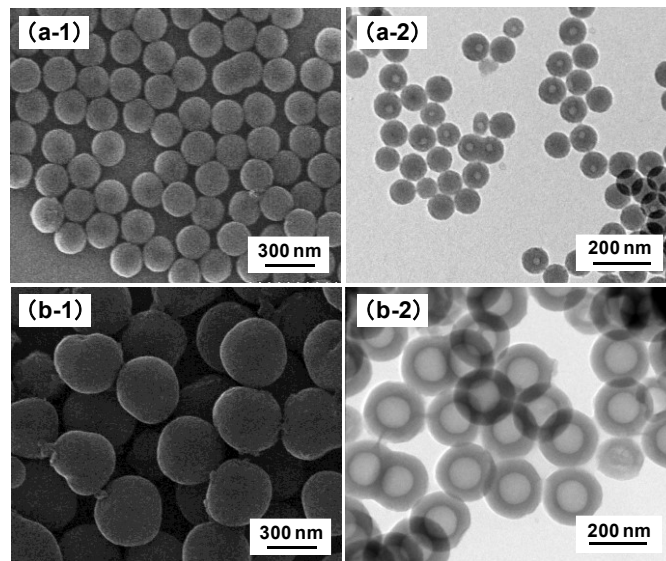


Fig.2-8 PSLサイズを変化させて作製した粒子
 PSL=120 nm、(a-1)焼成前 (a-2)焼成後
 PSL=220 nm、(a-1)焼成前 (a-2)焼成後
 焼成条件 昇温速度:5°C/min, 焼成温度:550°C, 焼成時間:2 hr

Table 2-2 重合条件

条件	HMMM	超純水	AIBA	PSL	反応温度	反応時間
	g	mL	g	mL	°C	hr
(a)	1.00	140	0.15	0.90	90	1
(b)	1.00	140	0.15	0.55	90	1

複合樹脂の熱処理時の反応について詳細に考察するために、TG測定を行った(Fig.2-9)。尚、測定に用いた複合樹脂は、粒径120 nmのPSLをテンプレートに用いたものである。

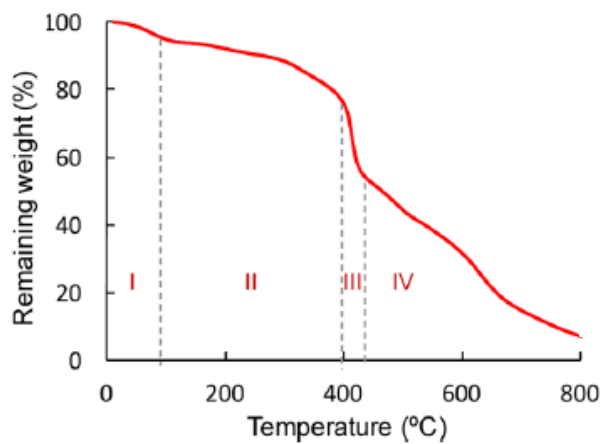


Fig.2-9 メラミン樹脂 @ PSL樹脂粒子のTG測定結果

100℃までの領域では物理吸着水の脱水に伴う重量現象が認められ(stage I)、続く400℃までの領域では-OH基などの表面官能基の脱離や、脱水縮合反応、炭素-窒素結合の開裂に伴う重量減少が認められた(stage II)。その後、400~450℃の大きな重量減少はPSLの熱分解・揮発に伴うものであり(stage III)、この分解の際にシェル部にマイクロ孔やメソ孔が形成することが推察される。最後に450℃以上の領域では、継続的な炭素化に伴う更なる熱分解の進行による重量減少が認められた(stage IV)。

2-3-4 中空粒子の窒素含有量および結合状態について

高い窒素含有量は、炭素表面の塩基性サイトの数を増加させ、ルイス酸を示すCO₂の吸着を可能にするため、CO₂吸着の重要な要素の一つである。HMMMを窒素源(HMMMの窒素含有量:21.5%)として作製して得られるHCSの特徴は高い窒素含有量である。本研究で作製したHCSと既報の研究^[6a]である3-アミノフェノールを用いてHCSを作製した時のXPS定量分析の比較をTable 1に示す。この結果から、本研究で作製されたHCSの窒素含有量は既報の研究の約4.5倍であり、また他の窒素含有炭素粒子の論文^[13]と比較しても高い値を示している。

Table 2-3 XPS定量分析の比較(測定サンプルFig.2-8(b-2))

Type of HSC	C atom	N atom	O atom
HMMM (550℃ heated)	61.4	37.1	1.6
3-aminophenol (550℃ heated)	86.9	8.3	4.8

*unit:atomic%

更に、CO₂吸着においては、単に窒素含有量が高いだけではなく、炭素骨格中に取り込まれた窒素の結合状態が重要であるため、XPSスペクトルのピーク分離により、本研究で作製したHCSの詳細な窒素結合状態の分析を行った(Fig. 7)。結果、作製したHCS中に含まれる窒素の結合状態は、ピリジン型が22.1%、ピロールおよびアミノ型が11.8%、グラファイト型が2.9%のであることが明らかになった。

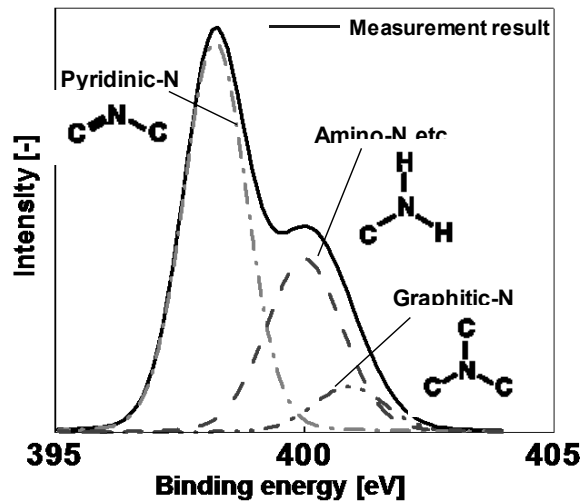


Fig. 2-10 窒素結合状態の分析 (測定サンプルFig. 2-8(b-2))

Fig.2-11に窒素基の模式図を示しており、各々の結合状態のpKa値が報告されている^[14]。グラフェン上における単一のピリジン型窒素(N0)はpKa=4.74、ピリジン型窒素(N2)はpKa=28.57、ピロール型窒素(N3)はpKa=17.93を示しており、ルイス塩基である。一方、グラファイト型窒素(N1)はpKa=-29.64であり、ルイス酸である。従って、今回作製したHCSは、ピリジン型窒素が多く、グラファイト型窒素が少ないことから、ルイス酸であるCO₂(pKa=3.6)を選択的に吸着できることが推察された。

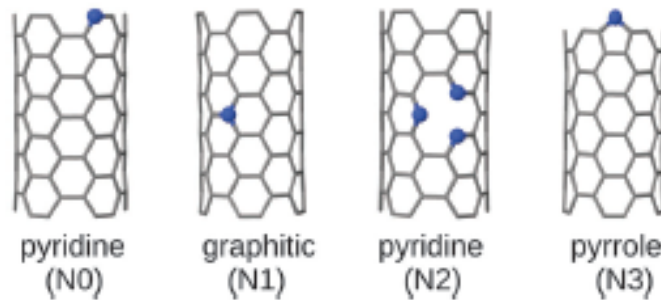


Fig.2-11 4つの異なる窒素結合状態の模式図

2-3-5 N₂吸着測定結果

CO₂吸着においては、吸着剤との親和性だけでなく、高い表面積のもう一つの重要な因子である。そこで、作製したHCSを用いて、N₂吸着測定による細孔構造の分析を行った。吸着等温線を確認すると、 $p/p_0 = 0.05$ 以下の領域でミクロ孔への吸着が生じ、その後 $p/p_0 = 0.05 \sim 1.0$ の間では線形の等温線となっているので、IV型等温線であると言える(Fig.2-12(a))。脱着時には、HIV型ヒステリシスが生じており、 $p/p_0 = 0.5$ 付近ではっきりと吸着量が低減する。これは、メソポーラスシェルを有する中空構造の典型的な等温線挙動である^[15]。また、この吸着等温線を基にBrunauer-Emmett-Teller(BET)法による解析を行ったと

ころ、比表面積は323 m²/gであった

続いて、NL-DFT法での解析により、細孔径分布を確認した(Fig.2-12(b))。その結果、大部分の細孔は2 nm未満の領域に分布しており、ミクロ細孔範囲にあることが分かった。既報の文献では、CO₂吸着の性能は、構造中に存在する細孔の量に大きく依存することが示されている^[16]。

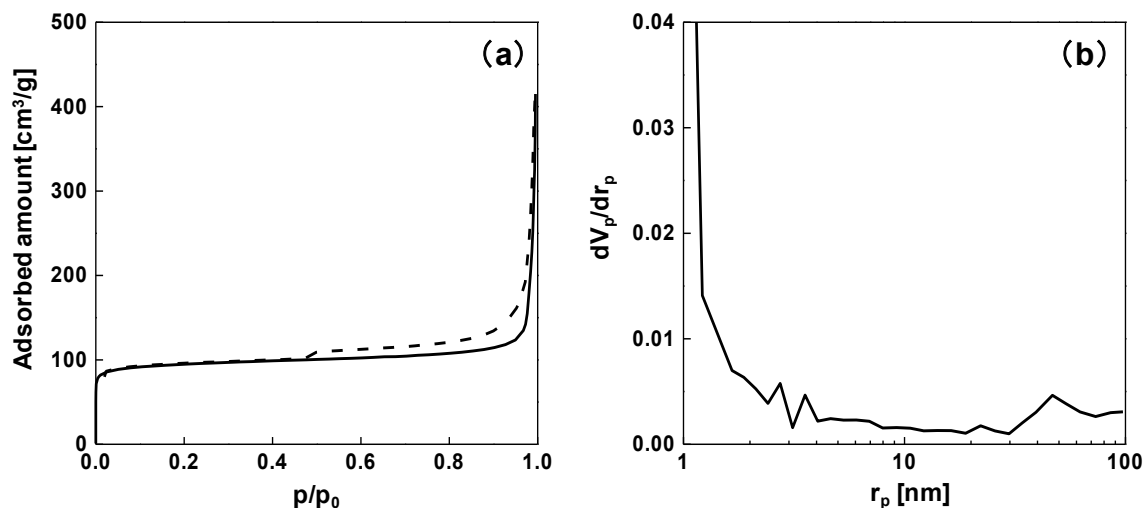


Fig.2-12 BET測定結果

(a) N₂吸脱着測定結果、(b)細孔分布(測定サンプルFig.2-8(b-2))

2-3-6 CO₂吸着性能測定

作製したHCSのCO₂吸着能力の測定を室温(25℃)で行った結果をFig.2-13に示す。室温および1 barにおいて1.56 mmol/gのCO₂吸着能力が得られた。これは既報の文献と比較して平均的な値であり^[17]、作製したHCSの高い窒素含有量がCO₂吸着に活かされていないことが推察された。前述の窒素含有量はXPS測定により求めた値であるが、XPS測定では、粒子表面からわずか4 nmの深さまでの情報しか得られず、窒素吸着サイトへの分子の近づきやすさが反映されていないことが懸念された。そこで、CO₂吸着の結果をもとにLangmuirプロットを行い、吸着熱エンタルピーの計算を行ったところ、作製したHCSにおけるCO₂の吸着エンタルピーは31.5 kJ/molであることが分かった。この値は、活性炭およびアミン修飾された炭素材料に関して報告された値よりも低く^[18]、作製したHCSが化学吸着ではなく、ファンデルワールス力による典型的な物理吸着によりCO₂を吸着していることが明らかになった。作製したHCSのFT-IR測定結果からは、1670 cm⁻¹付近にC=O結合に由来する強いピークが確認されており、この結合の存在により、CO₂分子に対する窒素原子の親和性を弱めていることが推察された。(Fig.2-13)。

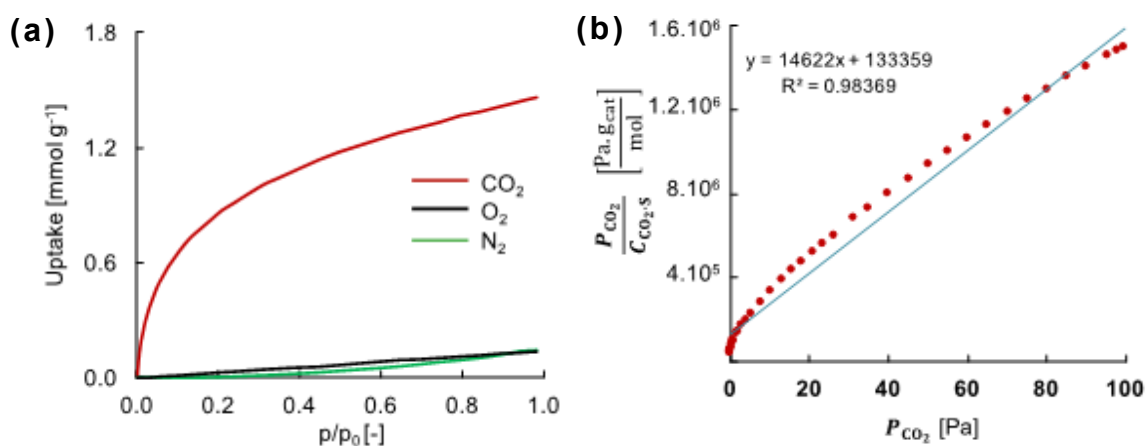


Fig.2-12 (a)HCSの25℃における異なるガスの吸着等温線、(b)CO₂吸着量を元にしたLangmuirプロット(測定サンプルFig.2-8(b-2))

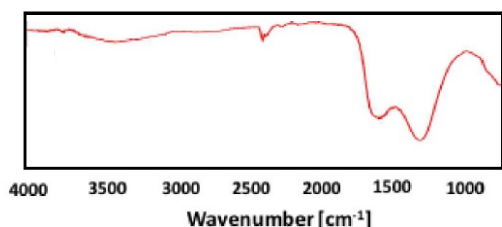


Fig.2-13 作製したHCSのFT-IRスペクトル

CO₂吸着量が平均的な値であった一方で、NL-DFT法による細孔分布の解析を行うと平均細孔径は1.9 nmであり、既報の研究でCO₂吸着には1 nm未満の微細孔が必要であるとされてきた説とは異なる結果であることは注目に値する。更には、O₂またはN₂に対するCO₂の選択性が顕著に表れていることも特徴的である。室温および1 barでのN₂およびO₂の吸着容量は、僅か0.14 mmol/gおよび0.13 mmol/gであった(Fig.2-12(a))これは、前述の通り、ピリジン型窒素が酸性のCO₂を選択的に吸着した結果であると言える。

続いて、CO₂吸着のサイクル特性を確認するため、吸脱着実験を同条件で6回連続して行った(Fig.2-13(a), (b))。サイクル全体を通して同じ吸着挙動を示しており、4回目、5回目にCO₂吸着量のわずかな増加がみられるが、全体的なCO₂吸着量は6サイクルで比較的一定であった。作製したHCSは低い吸着エネルギーを有しており、CO₂吸脱着が容易であるため、HCSの良好なサイクル特性に繋がったと考えられる。

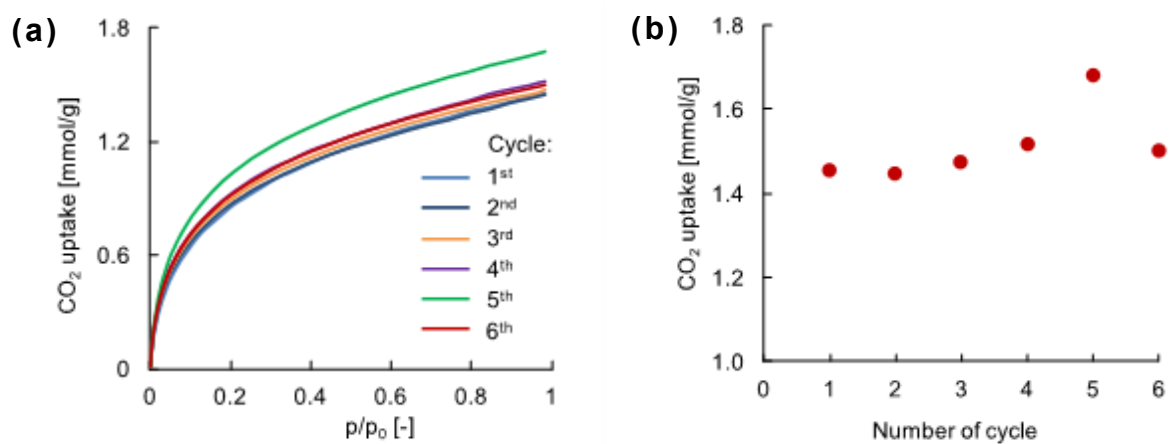


Fig. 11 (a) 複数回行ったCO₂吸着等温線
 (b) CO₂吸着量のサイクル特性 (測定サンプルFig.2-8(b-2))

2-4 まとめ

本章では、原料に炭素・窒素源として機能するHMMMを用いて、窒素含有HCSを作製する方法について報告した。マイクロ波加熱を活用することで、1時間と非常に短い反応時間で、テンプレートPSLの表面にHMMM重合物を均一に固定化することができ、その後の炭化処理により、単分散な中空窒化炭素微粒子を作製できることを見出した。XPS測定により、得られたHCSの窒素含有量は550℃炭化物において37.1%と非常に高い値であり、その内の大部分の窒素はルイス塩基であるピリジン型で存在していることが明らかになった。こうした特徴を有することが、高いCO₂吸着性能(1.56mmol/g)と、O₂、N₂と比較して高い吸着選択性に繋がり、更には、高い吸脱着安定性を有することも見出した。一方、CO₂吸着量には更なる改善の余地があり、構造中に含まれる窒素原子を吸着サイトとして有効活用するために、HCSのシェル細孔構造を適正化することが重要であると考えている。

2-5 参考文献

- [1] F. Caruso, *Chemistry – A European Journal*, **2000**, *6*, 413-419.
- [2] J. Yang, J. Lee, J. Kang, K. Lee, J.-S. Suh, H.-G. Yoon, Y.-M. Huh, S. Haam, *Langmuir*, **2008**, *24*, 3417-3421.
- [3] R. Liu, S. M. Mahurin, C. Li, R. R. Unocic, J. C. Idrobo, H. Gao, S. J. Pennycook, S. Dai, *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, *50*, 6799-6802.
- [4] X. Lai, J. E. Halpert, D. Wang, *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 5604-5618.
- [5] C. J. Hofer, R. N. Grass, M. Zeltner, C. A. Mora, F. Krumeich, W. J. Stark, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 8761-8765.
- [6] (a) A. F. Arif, Y. Kobayashi, R. Balgis, T. Ogi, H. Iwasaki, K. Okuyama, *Carbon* **2016**, *107*, 11-19;
(b) F. P. Hu, Z. Wang, Y. Li, C. Li, X. Zhang, P. K. Shen, *J. Power Sources* **2008**, *177*, 61-66.
- [7] A. F. Arif, Y. Chikuchi, R. Balgis, T. Ogi, K. Okuyama, *RSC Advances* **2016**, *6*, 83421-83428.
- [8] (a) A. Chen, Y. Yu, Y. Zhang, W. Zang, Y. Yu, Y. Zhang, S. Shen, J. Zhang, *Carbon* **2014**, *80*, 19-27;
(b) S. Feng, W. Li, Q. Shi, Y. Li, J. Chen, Y. Ling, A. M. Asiri, D. Zhao, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 329-331; c) J. Yu, M. Guo, F. Muhammad, A. Wang, G. Yu, H. Ma, G. Zhu, *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *190*, 117-127.
- [9] (a) L. Fogelström, E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2*, 1679-1684;
(b) G. Tillet, B. Boutevin, B. Ameduri, *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 191-217.
- [10] R. P. Subrayan, F. N. Jones, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 3506-3512.
- [11] Weir, N. A. Reactions of hydroxyl radicals with polystyrene. *Eur. Polym. J.* **1978**, *14*, 9-14.
- [12] Krishnamachari, V., Levine, I. H., Pare, P.W. Flavonoid Oxidation by the Radical Generator AIBN: A Unified Mechanism for Quercetin Radical Scavenging. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 4357-4363.
- [13] (a) N. P. Wickramaratne, J. Xu, M. Wang, L. Zhu, L. Dai, M. Jaroniec, *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 2820-2828;

(b)F. Ma, H. Zhao, L. Sun, Q. Li, L. Huo, T. Xia, S. Gao, G. Pang, Z. Shi, S. Feng, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 13464-13468.

[14] B. Li, X. Sun, D. Su, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 6691-6694.

[15] Z. Lei, Z. Chen, X. S. Zhao, *The Journal of Physical Chemistry* **2010**, *114*, 19867-19874.

[16] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 1765-1771.

[17] (a)S. Feng, W. Li, Q. Shi, Y. Li, J. Chen, Y. Ling, A. M. Asiri and D. Zhao, *Chemical Communications*, **2014**, *50*, 329-331.;

(b) N. P. Wickramaratne, J. Xu, M. Wang, L. Zhu, L. Dai and M. Jaroniec, *Chemistry of Materials*, **2014**, *26*, 2820-2828.

[18] (a)M. Sevilla and A. B. Fuertes, *Energy & Environmental Science*, **2011**, *4*, 1765-1771. ;

(b)V. Presser, J. McDonough, S.-H. Yeon and Y. Gogotsi, *Energy & Environmental Science*, **2011**, *4*, 3059-3066.

第3章 SiO₂/樹脂コンポジット粒子の作製と物性評価

3-1 はじめに

炭素とケイ素化合物とを複合化する手法としては、多くの報告例がある。例えば、①ケイ素化合物の周囲をカーボン被膜で被覆した粒子^[1]、②シリコン粒子の内部に炭素が原子の状態分散されている粒子^[2]などが挙げられる。①の粒子は、複合体化した後に、化学蒸着(CVD)による処理が必要であり、②の粒子は、無機鑄型を使用するため除去工程が必要であること等、作製手順が煩雑である上に、複合体中の炭素比率を上げられない特徴を有していた。簡便な作製手法としては、有機ケイ素ポリマーを原料とする手法が報告されているが^[3]、粒子形状の制御が不完全で、綺麗な球状体が得られないといった課題を有している。

そこで、本研究では、より簡便な方法で、粒子形状が制御されたシリカ(SiO_x)/炭素コンポジット粒子を作製し、電池材料へと応用することを目的とした。電池材料に適したSiO_x/炭素コンポジット粒子形状の詳細については、第4章で述べるが、SiO_xの課題である、充放電時の電極崩壊と低い電気伝導度を改善するために、SiO_xが炭素で覆われ、炭素部分に窒素を導入した構造を作製することを目指した。ここで、SiO_xが炭素で覆われていると、炭素が機械的緩衝層として機能する事ができるため、SiO_xの崩壊を防ぐ事ができ、更に、炭素構造中に窒素原子を導入することにより、電子伝導性を高める事ができるという報告例^[4,5]に基づき、コンポジット粒子全体の電気伝導性を向上させる事ができる。

以上のことから、本章では炭素・窒素源として3-アミノフェノールとホルムアルデヒド、シリカ源としてTEOS(Tetraethyl orthosilicate)を用いて、in-situでSiO₂を生成させながら、窒素含有フェノール樹脂の重合を進める事で、SiO₂/樹脂複合体を作製し、得られた粒子を加熱処理する事で、SiO₂の熱還元と樹脂部の炭化を同時に進め、簡便にコンポジット粒子を作製する手法について検討した。尚、反応時間短縮の観点から、最初の複合化工程においては、マイクロ波加熱法を活用し、検討を進めた。

3-2 実験方法

3-2-1 SiO₂/樹脂コンポジット粒子の作製

SiO₂/樹脂コンポジット粒子の作製手順をFig.1に示す。3-アミノフェノール (Sigma-aldrich Co., St. Louis, MO)と、アンモニア水 (Kanto Chemical Co. Inc., Tokyo, Japan)と、超純水を混合し、透明な溶液が得られるまで室温で攪拌した。次に、CTAB^[6] (Cetrimonium bromide: Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)をエタノールに溶解し、得られた溶液を、反応溶液に添加し、15分攪拌した。その後、TEOS (99.9%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)とホルムアルデヒド溶液 (Kanto Chemical Co. Inc., Tokyo, Japan)を同時に加え、すぐにマイクロ波加熱装置 (μReactor Ex, 1000 W、Shikokukeisokogyo, Kagawa, Japan)に入れ、40℃で15分加熱した。15分後、80℃まで昇温し、この温度で60分間保持した。反応終了後、得られた反応溶液を10000 rpm、15 minの条件で2回遠心分離を行い、水で洗浄した後に、40℃で5時間減圧乾燥させた。得られたシリカ/樹脂コンポジット粒子を、窒素雰囲気下 (0.5 L/min)、横型管状炉で5℃/minの昇温速度で 550℃で、3時間焼成することで、炭化を行いSiO_x/炭素コンポジット粒子の作製を行った。

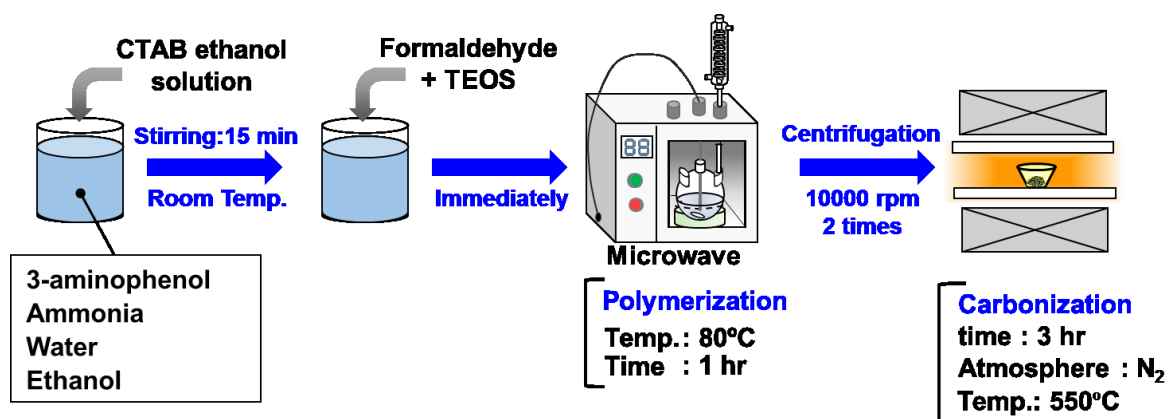


Fig. 3-1 SiO_x/炭素コンポジット粒子の作製手順

本章に記載した複合粒子の作製条件と対応する図をTable.3-1にまとめる。

Table 3-1 粒子作製条件と対応する図まとめ

No.	Ethanol / mL	CTAB / g	3-aminophenol / g	Water / mL	Ammonia / mL	TEOS / mL	Formaldehyde / mL	Fig.
1	50	0	0.266	47.4	2.32	0.134	0.368	3-6(a)
2	50	0.250	0.266	47.4	2.32	0.134	0.368	3-6(b)
3	50	1.000	0.266	47.4	2.32	0.134	0.368	3-6(d)
4	50	0.500	0.266	47.4	2.32	0.134	0.368	3-6(c),3-8(b) 3-8(f),3-11(a) 3-11(d)
5	50	0.500	0.133	47.4	2.32	0.134	0.368	3-8(a),3-8(e)
6	50	0.500	0.399	47.4	2.32	0.134	0.368	3-8(c),3-8(g)
7	50	0.500	0.532	47.4	2.32	0.134	0.368	3-8(d),3-8(h)
8	50	0.500	0.266	47.4	2.32	0.260	0.368	3-11(b), 3-11(e)
9	50	0.500	0.266	47.4	2.32	0.530	0.368	3-11(c), 3-11(f)

3-2-2 特性評価

溶液およびCTABの ζ 電位は ζ 電位測定装置 (Zetasizer Nano ZSP, Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK)を用いて測定した。作製した粒子の粒子形態については、走査型電子顕微鏡 (SEM; S-5000, 20 kV, Hitachi High-Tech. Corp., Tokyo, Japan)および透過型電子顕微鏡 (TEM; JEM-2010, 200 kV, JEOL Ltd. Tokyo, Japan)を用いて観察を行った。元素分析はX線光電子分光装置 (XPS; PHI Quantera II, Physical Electronics, Chanhassen, MN, USA)を用いて測定した。焼成前後の熱的挙動を観察するために熱重量分析装置 (TG; TGA-50/51 Shimadzu Corp., Kyoto, Japan)を使用した。作製した粒子の窒素吸脱着測定はガス吸着測定装置 (BELSORP-max, MicrotracBEL Corp., Osaka, Japan)を用い、前処理として、300°C、3時間脱気処理を行った後に窒素吸着測定を行った。窒素吸脱着測定の結果からBrunauer-Emmett-Teller (BET)法を用いて比表面積を測定した。

3-3 実験結果および考察

3-3-1 市販のシリカ粒子（180 nm）を用いた確認試験

始めに、コンポジット粒子作製の確認試験として、市販のシリカ粒子（扶桑化学工業 PL7 180 nm）と共に反応を行った。反応条件をTable. 3-2に、粒子作製結果をFig. 3-2に示す。シリカ粒子のSEM画像をFig. 3-2(a)に示している。CTABを添加しない場合（Fig. 3-2(b)）、シリカ粒子と窒化炭素粒子が別々に生成し、コンポジット化はしなかった。CTABを添加した場合（Fig. 3-2(c)）、シリカ粒子の外側を窒化炭素がバルク状に覆っており、SiO₂/樹脂コンポジット粒子の生成が確認できた。以上の結果より、本反応条件で目的とするコンポジット粒子が作製できる感触を得たことから、以降はTEOSをシリカ原料として作製を行うこととした。

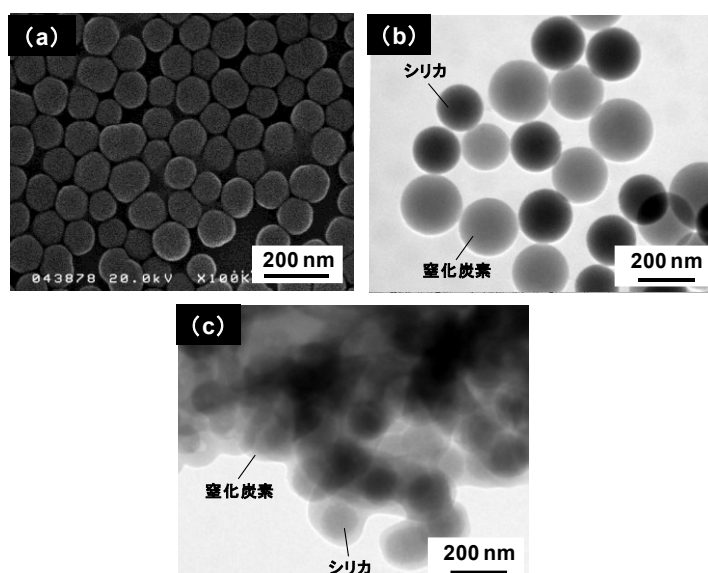


Fig. 3-2 市販のシリカ粒子を用いた粒子作製

(a)市販シリカ粒子（180 nm）(b)CTAB添加なし、(c)CTAB添加あり

Table 3-2 確認試験での粒子作製条件まとめ

No.	Ethanol / mL	CTAB / g	3-aminophenol / g	Water / mL	Ammonia / mL	SiO ₂ / g	Formaldehyde / mL
(b)	50	0	0.266	50	2.33	0.266	0.367
(c)	50	0.266	0.266	50	2.33	0.266	0.367

* 反応温度：80℃，反応時間：1 hr

* 焼成条件 昇温速度：5℃/min，焼成温度：550℃，焼成時間：3 hr，窒素雰囲気

3-3-2 シリカ源にTEOSを用いた場合の粒子生成機構

前節に記載した様なシリカ粒子を用いる場合とは異なり、TEOSをシリカ源とする場合には、反応系中でアミノフェノールとホルムアルデヒドの重合とTEOSの加水分解によるシリカの生成が同時に起こるため、非常に複雑な反応となることが予想された。そこで、マイクロ波照射下での反応中の、粒子形状や表面形態を確認することで、粒子生成機構を詳細に考察することとした。具体的には、反応途中の4つの段階（Ⅰ段階目：40℃，7 min、Ⅱ段階目：40℃，15 min、Ⅲ段階目：80℃，10 min、Ⅳ段階目：80℃，30 min）において、溶液を一部サンプリングし、生成した粒子の様子をSEMにて観察した（Fig. 3-3）。

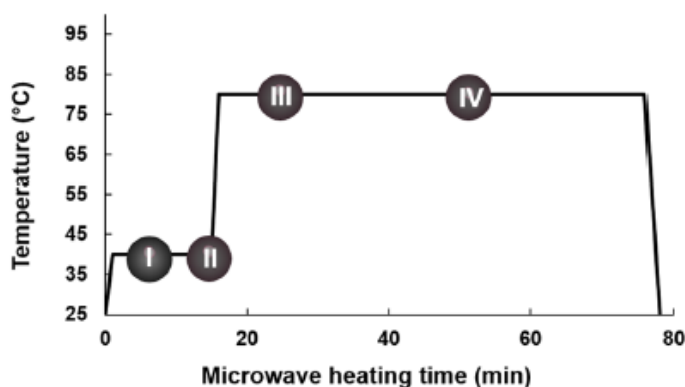


Fig. 3-3 マイクロ波加熱の温度プロフィールとサンプリングした4つの段階

3-アミノフェノールは反応器に添加した時点で均一に核形成していることが過去の研究からわかっている^[7]、それと同時に添加されるCTABは疎水基を内部に有するミセル構造を形成し、EtOHを引きつける。その混合溶液に、ホルムアルデヒドとTEOSを同時に添加することで、3-アミノフェノールとホルムアルデヒドとの縮合が開始し、TEOSはCTABミセル内で安定化される。TEOSの加水分解は3-アミノフェノールとホルムアルデヒドの重合よりも反応速度が遅いので、TEOSは3-アミノフェノールの重合開始時には反応しない。Fig. 3-4に示した通り、この反応においては、重合初期では3-アミノフェノールが有するアミノ基の影響で、ゼータ電位は正の値を示し、縮合が進むにつれて負の値に変化する。CTABはカチオン性の界面活性剤であるため、CTABミセルのゼータ電位(25mV)も正であり、重合初期においては、3-アミノフェノールとCTABミセルは互いに反発して独立して存在していることが推察される。

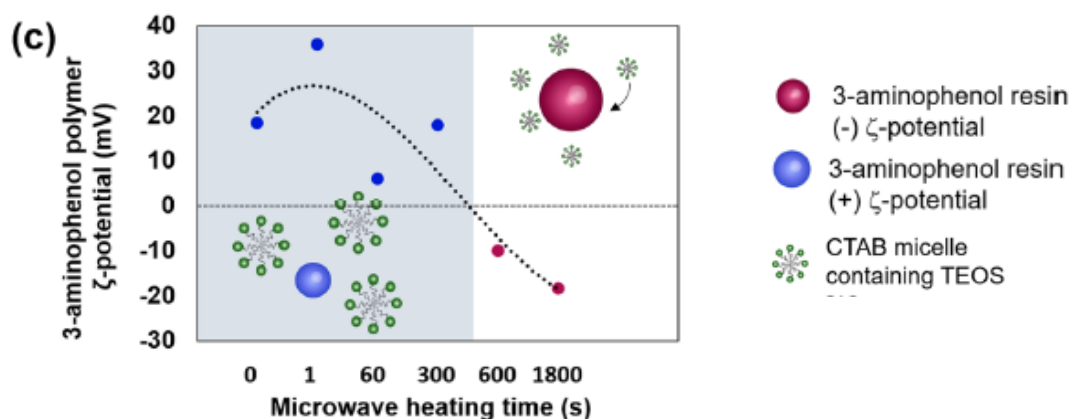


Fig. 3-4 マイクロ波加熱時のゼータ電位の変化

ポリマー表面にOH基が生成する事で、次第にゼータ電位が負に変わり始める^[7]、これは、マイクロ波加熱が40℃で7min経過した時点 (Fig. 3-3, I段階目)であり、これ以降は、正の電位を持つCTABミセルが3-アミノフェノールポリマーに電氣的に引きつけられ、ポリマー表面に堆積し始める。これはI段階目のSEM観察で、ポリマー上に極少量のSiO₂が生成していることとも相関している (Fig. 3-5, IのSEM像)。SiO₂の生成は、この段階でTEOSの加水分解が進行していることも示唆している。

更にマイクロ波照射を続けると、ポリマーの表面にSiO₂が堆積、成長していく (II段階目)。この成長と同時に3-アミノフェノールの重合も進行するので、ポリマーに取り込まれながらSiO₂粒子が成長していくため、III段階目では粒子平面がやや平滑になっているように見える (Fig. 3-5, II、IIIのSEM像)。また、過去の研究により^[7]、3-アミノフェノールはある段階までは体積が増加するが、重合の後期では収縮を始める。III段階目に対して、IV段階目の方が、SiO₂が表面に偏積しているのはそのためである (Fig. 3-5, IVのSEM像)。

最後に、得られたポリマーを炭化したところ、更に収縮し、粒子サイズは1025nmから715nmになった。これは、炭素部分の収縮によるもので、炭素部の体積が減少しながら、SiO₂は凝集したことで、粒子サイズが65nmとなった。ここまでの結果から、得られた複合粒子中のSiO₂はDLS測定により確認されたCTABミセルのサイズ (約120nm)よりも小さいことがわかる。3-アミノフェノールもホルムアルデヒドも使用せずに反応を行った場合では、得られるSiO₂粒子はミセルのサイズと同等であった。本反応系では、3-アミノフェノールとCTABの静電的な反発が起こることと、前述の通り、重合時の置換基変化により、3-アミノフェノール重合体のゼータ電位は変化し、ミセルが不安定化するために、ミセルサイズが小さくなり、ポリマー表面に従来のCTABミセルよりも小さな凝集体を形成したものと考えている。Fig. 3-5には、以上の結果から想定される粒子生成機構を図示した。

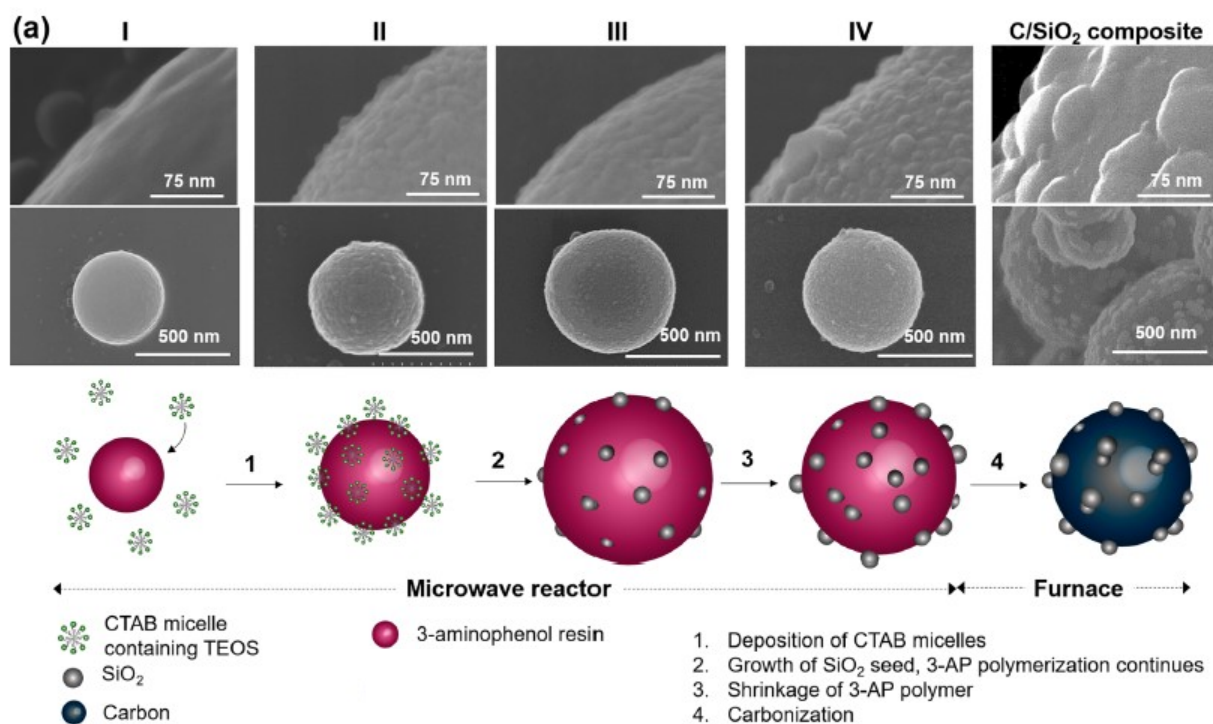


Fig. 3-5 各段階でのSEM観察結果と粒子生成機構

(I段階目: 40°C, 7 min、II段階目: 40°C, 15 min、III段階目: 80°C, 10 min、IV段階目: 80°C, 30 min)

3-3-3 複合化条件の適正化

<CTAB量の影響確認>

コンポジット形成における、CTAB濃度の影響を確認した。CTAB量を変えた時に得られる粒子の様子をSEMで確認したところ、CTABを添加しなかった場合、複合樹脂上にSiO₂ナノ粒子は生成しなかった(Fig. 3-6 (a))。次にCTAB量を0.25 gまで増加させて同様の反応を行ったところ、得られた複合樹脂上に少数のSiO₂ナノ粒子が認められた(Fig. 3-6 (b))。更にCTAB量を増加させていくと、更に多くのSiO₂ナノ粒子が複合樹脂上に生成したが、それぞれの粒子サイズには大きな差異は認められなかった(Fig. 3-6 (c),(d))。これは、CATB量の増加に伴い、反応溶液中のミセルの数が増加したことを示唆している。

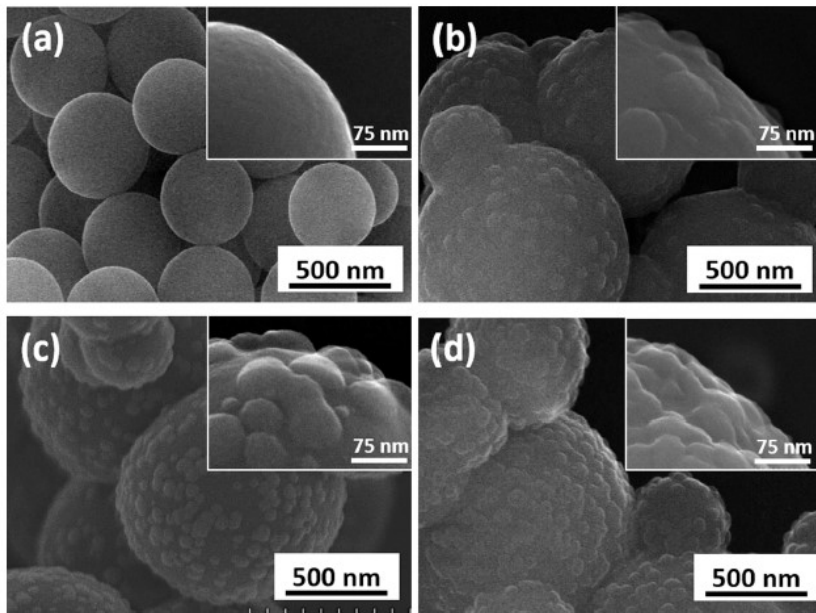


Fig. 3-6 粒子のSEM観察結果 (CTAB量 (a) 0 g, (b) 0.25 g, (c) 0.5 g, (d) 1.0 g)

また、CTABを添加しなかった場合では、 SiO_2 ナノ粒子は、複合樹脂上のみならず、反応溶液中にも生成していなかった。この結果に基づき、CTABだけでなく、3-アミノフェノールとホルムアルデヒドも添加しない条件で反応を行ったところ、 SiO_2 ナノ粒子の生成は認められなかった。以上の結果から、CTABは SiO_2 ナノ粒子が3-アミノフェノール樹脂上に堆積するのを補助するだけでなく、ミセル内にTEOSを濃縮し、 SiO_2 ナノ粒子の生成を促す役割も有していることが示唆された。CTABを添加しなかった場合では、TEOSが溶液中に分散するため濃度が低くなり、 SiO_2 ナノ粒子が生成しなかったものと考えている。

<3-アミノフェノール量の影響確認>

前述の通り、CTABミセルサイズは、3-アミノフェノールとの静電的な反発により小さくなっていることが示唆されていた。この結果を受けて、3-アミノフェノール量を変化させることで、CTABミセルサイズが変化し、最終的に得られる SiO_2 ナノ粒子も変化させることができると考えた。まず、エタノール-水溶液中にCTABを添加し、3-アミノフェノールの濃度を変化させた際の、CTABミセルの大きさをDLS測定により評価した (Fig. 3-7)。結果、3-アミノフェノールの濃度が高くなるにつれて、CTABミセルのサイズが小さくなることが明らかになった。

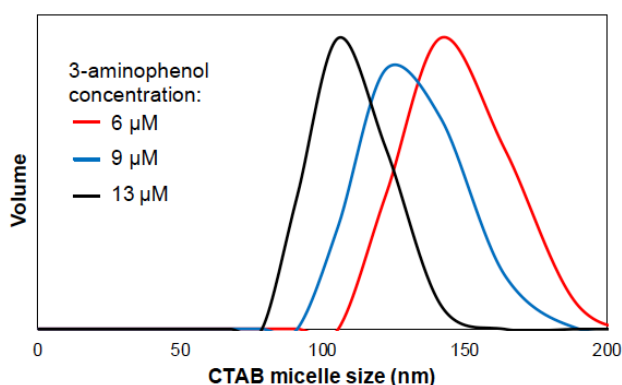


Fig. 3-7 3-アミノフェノール濃度を変化させた際のCTABミセルのDLS測定結果

この結果を受けて、CTAB量を0.5 gに固定し、3-アミノフェノールの濃度を12, 24, 36, 48 μM と変化させ、複合樹脂の作製と続く炭化処理を行い、得られた粒子のSEM観察を行った(Fig. 3-8)。

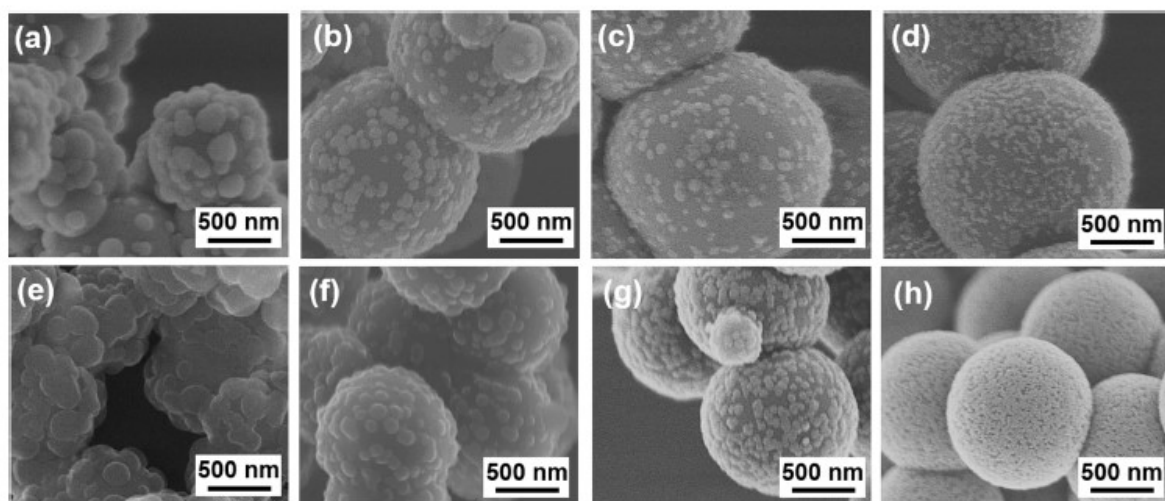


Fig. 3-8 3-アミノフェノール濃度を変化させた際の粒子形態の変化
((a)~(d)複合樹脂、(e)~(h)炭化物、アミノフェノール濃度:(a,e) 12 μM , (b,f) 24 μM , (c,g) 36 μM , (d,h) 48 μM)

結果、3-アミノフェノールの濃度が高くなるにつれて、炭素源が多くなるため複合粒子の粒径が大きくなっていった。この傾向は、過去の研究^[7]の結果とも合致している。更に、3-アミノフェノールの濃度が高くなると、複合粒子の粒径が大きくなるとともに、 SiO_2 ナノ粒子の粒径が小さくなっていることがわかる(Fig. 3-9)。

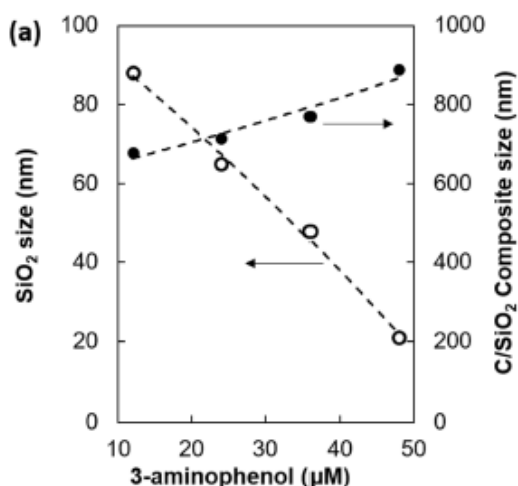


Fig. 3-9 複合粒子とSiO₂粒子の粒径と3-アミノフェノール濃度との関係

DLS測定の結果からは、3-アミノフェノールの濃度が高くなってもゼータ電位は変わらないことが報告されており^[8]、ゼータ電位が低減して負になることで、ミセル構造を壊し小さな凝集体を形成するが、最終的に得られるSiO₂粒子の粒径を決めることはないと言える。過去の研究例では、例えば、塩の添加により、イオン活性が増加し、ミセルの形状やサイズに影響を与えるとされている^[9]。3-アミノフェノールの系でも、これと同様の現象が生じ、3-アミノフェノールの濃度変化に伴い、SiO₂の粒径が変化したと考えている。また、同時に3-アミノフェノール樹脂の粒径も増加しており、結果として、SiO₂粒子が堆積できる表面が増え、均一に分散しやすくなったものと考えている。

続いて、TEM観察により、複合粒子内部のSiO₂の分散状態を確認したが、SiO₂が複合粒子の表面に存在しているか、内部に分散しているかを判別するのは困難であった(Fig. 3-10)。

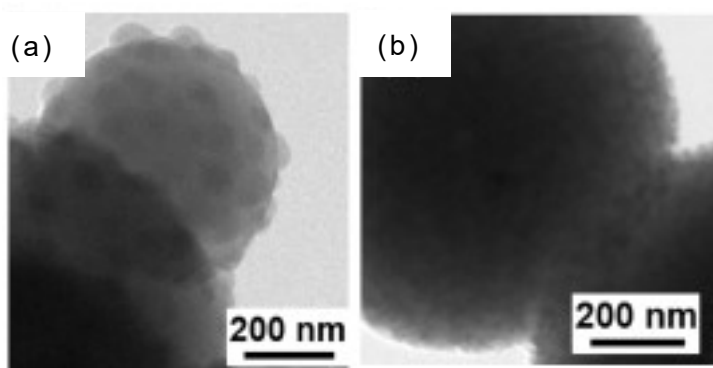


Fig. 3-10 得られた複合粒子のTEM観察結果(3-アミノフェノール濃度：(a)24 μM, (b)48 μM)

そこで、得られた複合粒子を空気下700℃で加熱し、炭素部分を焼き飛ばして、残留したSiO₂の形態を確認した。この際、SiO₂の分散状態の観察を行うた

めに、反応時のTEOS濃度を変化させたサンプルも調製し試験に用いた。空気下加熱処理の結果、 SiO_2 粒子の融着（塊状化）はほとんど生じておらず、処理の間、 SiO_2 はほとんど移動せずに状態を維持したまま炭素の除去ができたものと考えている。得られた処理物のSEM、TEM観察結果をFig. 3-11に示す。

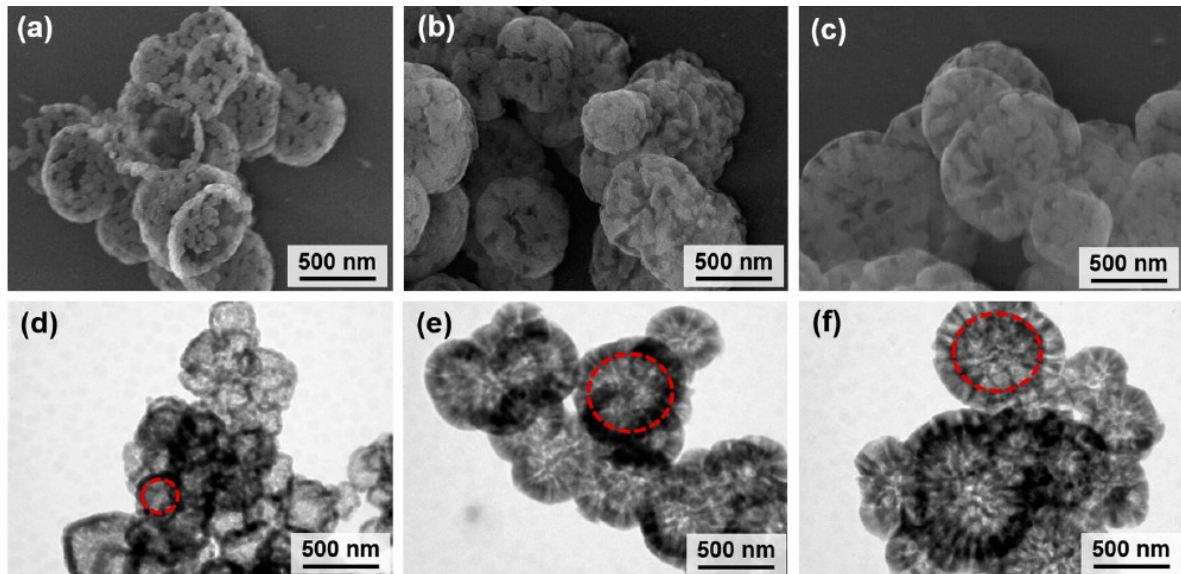


Fig. 3-11 空気下加熱処理後のSEM像 ((a)~(c))とTEM像 ((d)~(f)) (3-アミノフェノール/TEOS比 : (a,d) 1 / 0.25, (b,e) 1 / 0.5, (c, f) 1 / 1)

結果、 SiO_2 は表面付近に均一に分散している一方で、中心部にはほとんど存在しておらず、多孔性の中空 SiO_2 粒子を形成している様子であった (Fig. 3-11の赤点線部分)。中空粒子が形成した様子から、本系で得られる複合粒子のコア部分の主成分は炭素であることが示唆され、想定した粒子生成機構の通り、反応初期に3-アミノフェノール樹脂が一部形成した後に、CTABミセル内に含まれた SiO_2 の種結晶を引きつけ、複合体が形成されることを支持している (Fig. 3-5)。

この結果をより詳細に確認するために、断面SEM観察を行った (Fig. 3-12)。その結果、上記の考察結果の通り、 SiO_x が表面部分に偏積し、炭素分が中心部に存在するような様子が確認できた。

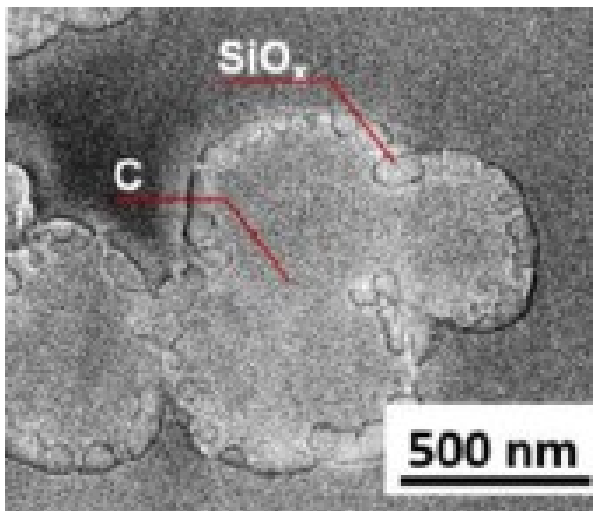


Fig. 3-12 断面図SEM観察結果

また、SEM、TEM観察の結果からは、TEOS濃度の増加に伴い、SiO₂シェル部が薄膜化した様子が認められており、薄膜化によりシェル部のSiO₂の高密度化に繋がっている。この結果から、本研究の粒子作製方法と、空気下加熱処理による炭素部の焼き飛ばしを組み合わせることで、シェル部にメソ孔を有する中空SiO₂粒子を作製可能であることが期待できる。

以上の検討結果に基づき、CTABと3-アミノフェノール濃度変化による、粒子生成機構の違いをFig.3-13にまとめる。

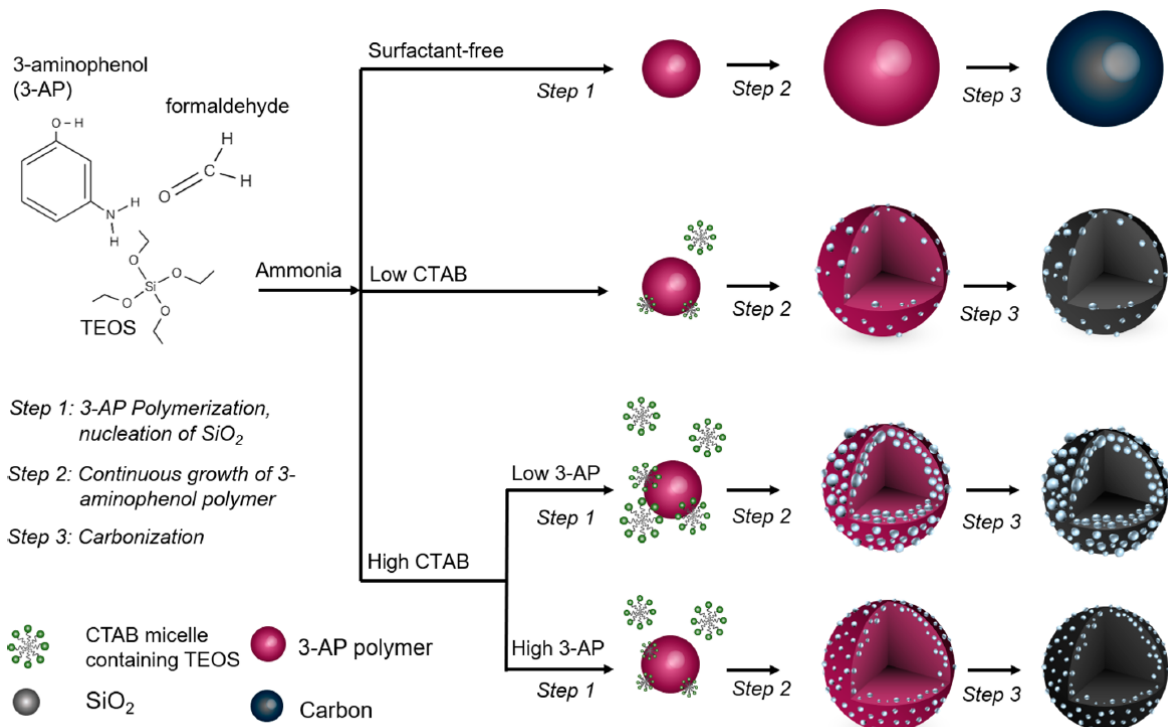


Fig. 3-13 粒子生成機構のまとめ

3-3-4 複合粒子中の構成元素の結合形態

作製した複合粒子中の構成元素の状態や結合形態を確認するために、XPS測定を行った。尚、測定には、3-アミノフェノール濃度を24 μ Mとした場合に得られたC/SiO₂コンポジット粒子を用いた。まずは、Si 2pスペクトルからSiの状態を確認した(Fig. 3-14)。

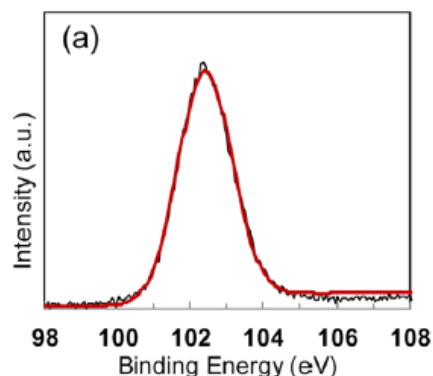


Fig. 3-14 XPSスペクトル(Si 2p)

得られたスペクトルをGaussian関数でフィッティングし、ピークトップを確認すると結合エネルギーは102.35 eVと見積もられた。SiO₂として存在する場合の結合エネルギーは103.8 eVであるが、得られたコンポジット粒子の結合エネルギーはむしろシロキサン結合(102.30 eV)や、還元された酸化ケイ素(例えば、SiO_{1.24}(1.24 eV^[10]))に近い値であった。ここで、今回作製したコンポジット粒子は、比較的温和な熱処理条件(窒素雰囲気下、550°C処理)で作製しており、酸化ケイ素の還元が進行するとは考え難い^{[11], [12]}。そのため、コンポジット粒子中に含まれるSi成分の多くは、TEOSの急速な加水分解と縮合により生成するシロキサンの状態で存在しているものと考えている。この結果は、本研究の方法で得られるSiO₂は大部分が非晶質成分であることを示唆している。

続いて、窒素についても同様にXPS分析を行った。前述の通り、本研究の方法でコンポジット粒子を作製すると、3-アミノフェノールを炭素・窒素源として用いているため、重合と炭素化により窒素ドーピング炭素構造が形成される。Table 3-3に示した通り、元素分析の結果、作製した複合粒子には窒素分が含まれており、炭化を行った後でも、5.34%の窒素分が残留していた。

Table 3-3 炭素化前後でのコンポジット粒子の元素分析結果

状態	元素量 (atm%)			
	C	N	O	Si
炭化前	69.4	6.76	18.6	5.31
炭化後	67.4	5.34	19.2	8.00

また、N 1sスペクトルのピーク分離結果からは、ピリジン型窒素が74%、ピロールまたはアミノ基型窒素が26%の割合で含まれることがわかった(Fig. 3-15)。窒素含有量が高く、ピリジン型窒素が多いことは、窒素原子上の自由電子を活用できるため、特に電子・電気材料として用いる場合に有益である。尚、Table 3-3に示したO量には、複合粒子の構成成分であるアモルファスカーボン由来のOも含まれることから、この測定結果から、O/Si比を算出することは困難である。

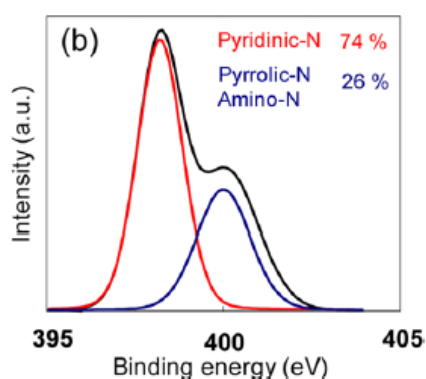


Fig. 3-15 N 1sスペクトル測定結果

3-3-5 複合粒子の細孔構造

本研究において作製した複合粒子の炭素部分は、窒素置換基のアンカーとして働くだけでなく、多孔質構造も有している。この細孔は主に、熱処理前駆体の熱分解により発生するガスにより形成される^[13]。この細孔構造とマイクロ孔構造に関して確認するため、窒素吸脱着測定を行い、BET法とBarrett-Joyner-Halenda(BJH)法により解析し、比表面積とマイクロ孔の容積・孔径を算出した(Fig. 3-16)。結果、比表面積は375 m²/g、マイクロ孔容積は0.18 cm³/g、マイクロ孔の平均径は1.22 nmであり、マイクロ孔を有する典型的な多孔質構造を有することが明らかになった。

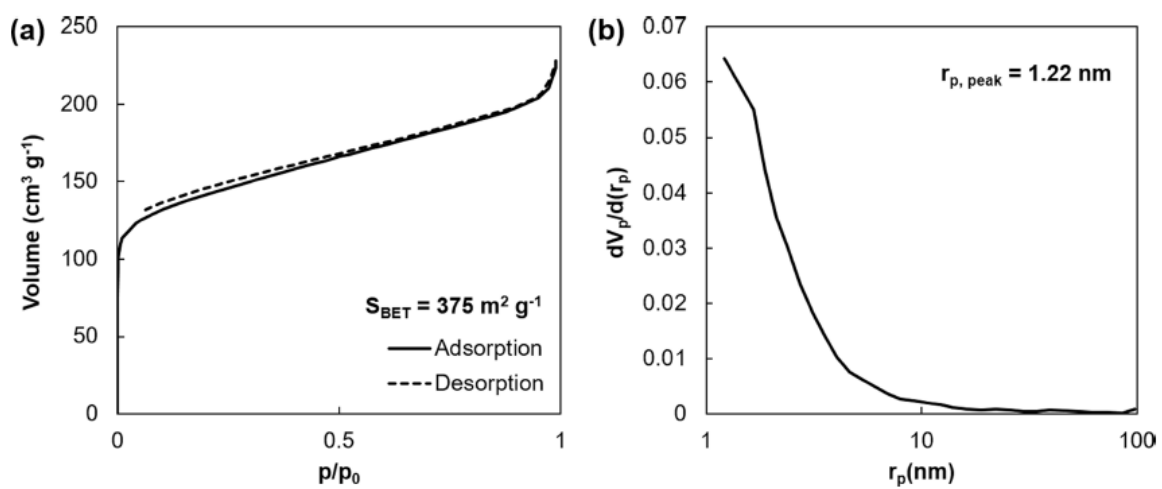


Fig. 3-16 窒素級脱着測定結果 ((a)吸着等温線、(b)細孔分布 [BJH法での解析結果])

3-4 まとめ

本章では、窒素・炭素源に3-アミノフェノール、シリカ源にTEOSを用いることでSiO₂/樹脂コンポジット粒子の簡便な作製手法について記載した。シリカ源にSiO₂ナノ粒子を用いた場合と比較して、SiO₂の粒子形状やサイズをよく制御することができ、条件調整により所望の特性を発現できる可能性を見出した。

また、本反応における反応機構を明らかにし、条件適正化を行った。その結果、カチオン性界面活性剤であるCTABはコンポジット粒子形成だけではなく、TEOSの加水分解と縮合においても重要な役割を有していることを明らかにした。更には、3-アミノフェノールの重合と、TEOSの加水分解・縮合は同時に起こり、マイクロ波照射により、これらの反応を促進していることも明らかにした。

本研究により得られるコンポジット粒子は種々のアプリケーションに活用できるものと期待しており、特に電極材を始めとする、電子・電気材料として活用できるものと考えている。特に、リチウムイオン電池用負極材としての応用検討について、後章に記載する。

3-5 参考文献

- [1] 特開 2013-258032号
- [2] 特開 2015-527969号
- [3] 特開 2016-18695号
- [4] A. F. Arif, Y. Kobayashi, R. Balgis, T. Ogi, H. Iwasaki, K. Okuyama, Rapid microwave-assisted synthesis of nitrogen-functionalized hollow carbon spheres with high monodispersity, *Carbon*, **2016**, 107, 11-19
- [5] A. F. Arif, Y. Chikuchi, R. Balgis, T. Ogi, K. Okuyama, Synthesis of nitrogen-functionalized macroporous carbon particles via spray pyrolysis of melamine-resin, *RSC Advances*, **2016**, 6, 83421-83428
- [6] C.J. Zhang, L. Gu, N. Kaskhedikar, G.L. Cui, J. Maier, Preparation of silicon@silicon Oxide core-shell nanowires from a silica precursor toward a high energy density Li-Ion battery anode, *ACS Appl.*, **2013**, 5, 12340-12345.
- [7] Arif, A. F., Kobayashi, Y., Balgis, R., Ogi, T., Iwasaki, H., Okuyama, K., Rapid microwave-assisted synthesis of nitrogen-functionalized hollow carbon spheres with high monodispersity. *Carbon*, **2016**, 107, 11-19.
- [8] Zhao, J., Luque, R., Qi, W., Lai, J., Gao, W., Gilani, M. R. H. S., Xu, G., Facile surfactant-free synthesis and characterization of Fe₃O₄@ 3-aminophenol-formaldehyde core-shell magnetic microspheres, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 519-524.
- [9] Cates, M., Candau, S. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, 2, 6869.
- [10] Alfonsetti, R., Lozzi, L., Passacantando, M., Picozzi, P., Santucci, S. XPS studies on SiO_x thin films. *Appl. Surf. Sci.* **1993**, 70-71, 222-225.
- [11] Cui, J., Cui, Y., Li, S., Sun, H., Wen, Z., Sun, J., Microsized Porous SiO_x@C Composites Synthesized through Aluminothermic Reduction from Rice Husks and Used as Anode for Lithium-ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 30239-30247.
- [12] Shi, L., Wang, W., Wang, A., Yuan, K., Jin, Z., Yang, Y. Scalable synthesis of core-shell structured SiO_x / nitrogen-doped carbon composite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2016**, 318, 184-191.
- [13] Arif, A. F., Balgis, R., Ogi, T., Mori, T., Okuyama, K.

Experimental and theoretical approach to evaluation of nanostructured carbon particles derived from phenolic resin via spray pyrolysis. *Chem. Eng. J.* **2015**, 271, 79-86.

第 4 章 SiO_x /炭素コンポジット粒子の作製とリチウムイオン電池用負極材への応用

4-1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) は、充放電容量が高く、高出力化が可能な二次電池である。現在 LIB は、主に携帯電子機器用の電源として用いられており、更に、ハイブリッド電気自動車 (HEV)、プラグインハイブリッド電気自動車 (PHEV)、電気自動車 (EV) などの電源としての実用化も急速に進んでおり、市場は拡大の一途をたどっている。車載用電源としては、更に高容量の LIB が望まれており、各 LIB 構成部材の改良に依る高性能化が図られている。

LIB 構成部材の一つである負極材としては、繰り返し充放電に耐え、安全に使用できることから、主に炭素材料が用いられているが、この炭素材料の理論容量 (372 mAh/g) を大きく上回る充放電容量を持つ金属 (例えば、Sn、Si など) の活用検討もなされている。中でも、ケイ素系材料は、リチウムと合金化することで、1000 mAh/g 以上の高容量を発現する事が可能であり、炭素系材料に代わる負極材料として注目されている^{[1],[2]}。しかし、ケイ素系材料を負極材として用いると、LIB の充放電サイクルにおける Li^+ の吸蔵および放出に伴って、膨張と収縮が生じ、最終的には電極が崩壊してしまうという課題を有している。この課題を解決するために、ケイ素系材料と炭素系材料とを複合化する手法が種々検討されている^{[3],[4]}。これらの手法は、炭素部分を機械的緩衝層として用いる事で、充放電時に生じる SiO_x の膨張収縮を抑制し、サイクル特性改善につなげている。

そこで、本章では、第 3 章で見出した、炭素・窒素源として 3-アミノフェノールとホルムアルデヒド、ケイ素源として TEOS を用いてマイクロ波加熱処理を行う SiO_x /樹脂の簡便作製法を活用し、処理条件を調整する事で、窒化炭素で均一に被覆され、 SiO_2 が均一に分散した SiO_2 /樹脂コンポジット粒子を得た。更に、後の焼成条件 (温度、雰囲気) を調整する事で、得られる SiO_x /炭素コンポジット粒子の物性を制御し、得られた粒子の電気化学的特性を評価する事で、LIB 負極材としてのポテンシャルを確認した。

4-2. 実験方法

4-2-1. SiO₂/樹脂コンポジット粒子の作製方法

カーボン源として 3-アミノフェノール (Sigma-aldrich Co., Tokyo, Japan, 0.266 g, 2.4 mmol)、触媒であるアンモニア水 (Kanto Chemical Co., Tokyo, Japan, 0.1 M, 2.32 ml) を溶媒である超純水とエタノール溶液に添加し溶解するまで常温で充分攪拌した。エタノールは TEOS の反応速度を低下させ、コンポジット化を促進させるため、また、CTAB の溶解を促進させるために添加している。その後、反応開始剤であるホルムアルデヒド溶液 (Kanto Chemical Co., Tokyo, Japan, 0.367 ml) と SiO₂ 源である TEOS を添加してすぐにマイクロ波加熱装置 (四国計測株式会社 μ Reactor Ex, 1000 W) を用いて 40°C, 15 min、加熱した後に、80°C、60 min、500 rpm 加熱した。反応終了後、得られた溶液を 8000 rpm、10 min の条件で 4 回遠心分離を行い、水とエタノールで洗浄した後に、常温で一晩減圧乾燥させたことで SiO₂/樹脂コンポジット粒子を得た。

4-2-2. SiO_x/Cコンポジット粒子の作製方法

得られた SiO₂/樹脂コンポジット粒子の炭化と SiO₂ の還元を進めるために、管状炉を用いて、1000°Cでの焼成処理を行った。この際、焼成時の雰囲気と加熱方法を、①H₂/ N₂ (5/95[vol%/vol%]) 混合ガスの雰囲気下で 1000°Cまで昇温後 3 hr 保持、②N₂ 雰囲気下で 1000°Cまで昇温後 3 hr 保持、③N₂ 雰囲気下で 1000°Cまで昇温後 3 hr 保持後、H₂/ Ar (5/95[vol%/vol%]) 混合ガスの雰囲気下に切り替えて更に 3 hr 保持、の3通りに変化させ、試験を行った。また、炭素化の様子を確認するため、①の条件では、焼成温度を 1000, 1100, 1200°Cの 3 点変化させた

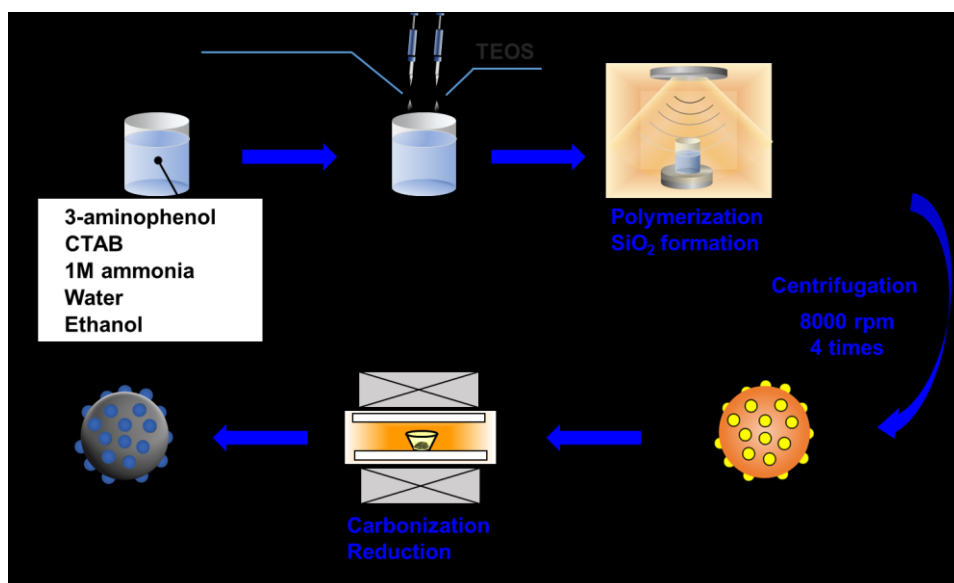


Fig. 4-1 SiO_x/C コンポジット粒子の合成手順

4-2-3. 物性評価方法

合成した粒子の粒子形態については、走査型電子顕微鏡 (SEM; S-5000, 20 kV, Hitachi High-Tech. Corp., Tokyo, Japan) および透過型電子顕微鏡 (TEM; JEM-2010, 200 kV, JEOL Ltd. Tokyo, Japan) を用いて観察を行った。元素分析は X 線光電子分光装置 (XPS; PHI Quantera II, Physical Electronics, Chanhassen, MN, USA) を用いて測定した。焼成前後の熱的挙動を観察するために熱重量分析装置 (TG; TGA-50/51 Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) を使用した。

4-2-4. 電極作製方法・電池特性評価方法

作製した SiO_x/C コンポジット粒子を負極活物質 (96wt%) として用い、ポリビニリデンフルオライド (PVDF, 4wt%) の NMP 溶液と混合し、遊星攪拌器にて混練することでスラリーを得た。得られたスラリーを銅箔状に塗布し、80°C で 30 min 一次乾燥させた後に、ロールプレスで 2 回圧延した。圧延した電極を減圧下 120°C で 3 hr 乾燥した後に、直径 14 mm の円形に打ち抜くことで、電極を作製した。

対極に Li 箔を用い、電解液にリチウムヘキサフルオロホスフェイト (LiPF_6 , 1M) のエチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC) の 1:1:1 (vol%) 混合溶液を用いて、Ar 雰囲気グローブボックス内で組み立てることで、2032 コイン型 ハーフセルを作製した。作製したハーフセルは、TOSCAT-3100 (Toyo System Co., Ltd.) を用いて、充放電レート 0.2C で、0.01-1.5V (vs Li/Li^+) の条件で測定し、電池特性を確認した。

4-2-5. 電気化学特性評価方法

[CV 測定方法]

前述の方法で作製したコイン型 ハーフセルを使用し、マルチインピーダンス測定装置 VMP3 (Bio-Logic Co., Ltd) を用いて CV 測定を行なった。初期電圧を 1.5 V とし、0.1 mV/sec の掃引速度で 0 V まで電圧を変化させ、電流値を計測した。0V 到達後は、再度、0 V から 1.5 V まで 0.1 mV/sec の掃引速度で電圧を変化させ電流値を計測した。この一連の操作を 1 サイクルとして、複数回測定を行い、電圧に対して電流値をプロットする事で、サイクリックボルタンモグラムを得た。

[インピーダンス測定方法]

前述の方法で作製したコイン型 ハーフセルを使用し、マルチインピーダンス測定装置 VMP3 (Bio-Logic Co., Ltd) を用いてインピーダンス測定を行なった。振幅を 10 mV とし、周波数を 1MHz から 0.01Hz まで変化させ交流抵抗値を計測した。

4-3. SiO_x/Cコンポジット粒子の作製

4-3-1. SiO₂/樹脂コンポジットの形態調整

リチウムイオン電池用負極材として用いる場合、SiO_x成分による容量発現に加えて、カーボンが緩衝材となることで、高容量・高サイクル安定性を達成することができる。そこで、所望の構造体を得るために、第3章に記載した検討結果に加えて、3-アミノフェノール添加量を変化させた試験を実施し、得られる粒子の形態調整を行なった。試験条件は、Table 4-1 に示した通りで、他の試薬量は変化させず、3-アミノフェノール量のみ変えてコンポジット粒子を作製し、得られた粒子のSEM観察を行った(Fig. 4-2)。

Table 4-1 粒子作製条件と対応する図まとめ

No.	Ethanol / mL	CTAB / g	3-aminophenol / g	Water / mL	Ammonia / mL	TEOS / mL	Formaldehyde / mL	Fig.
1	50	0.500	0	47.4	2.32	0.134	0.368	(a)
2	50	0.500	0.067	47.4	2.32	0.134	0.368	(b)
3	50	0.500	0.133	47.4	2.32	0.134	0.368	(c)
4	50	0.500	0.200	47.4	2.32	0.134	0.368	(d)
5	50	0.500	0.266	47.4	2.32	0.134	0.368	(e)
6	50	0.500	0.333	47.4	2.32	0.134	0.368	(f)
7	50	0.500	0.399	47.4	2.32	0.134	0.368	(g)
8	50	0.500	0.532	47.4	2.32	0.134	0.368	(h)
9	50	0.500	0.798	47.4	2.32	0.134	0.368	(i)

* 反応温度 : 40°C, 反応時間 : 15 min → 80°C, 反応時間 : 60 min

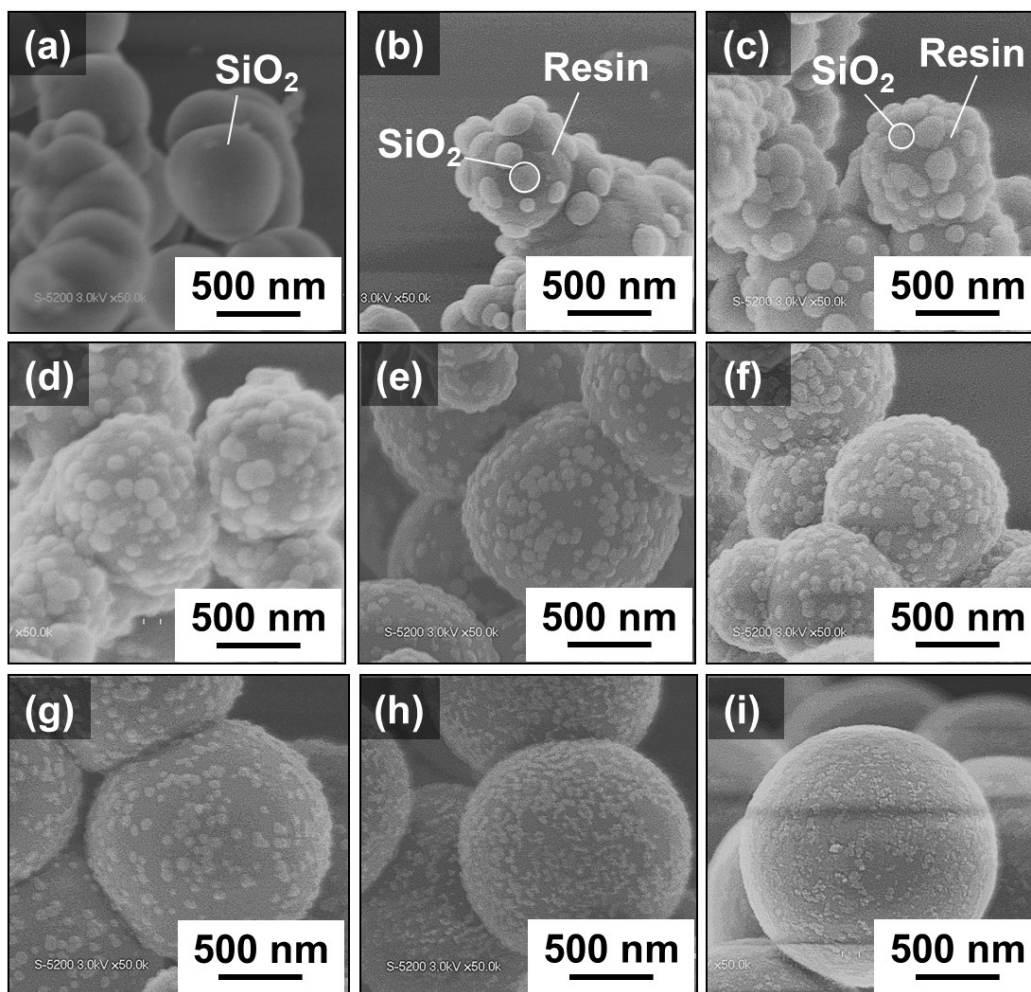


Fig. 4-2 SEM 観察結果

(3-アミノフェノール添加量 : (a)0 g, (b)0.067 g, (c)0.133 g, (d)0.200 g, (e)0.266 g, (f)0.333 g, (g)0.399 g, (h)0.532 g, (i)0.798 g)

SEM 観察の結果、3-アミノフェノールを 0 g から 0.798 g まで変化させることで、樹脂及び SiO₂ の粒子径は変化することがわかり、Fig. 4-3 に示したような相関であった。この結果から、樹脂粒子のサイズを 500~1700 nm で、シリカの粒子のサイズを 30~170 nm で制御できることがわかった。また、3-アミノフェノール量が 0.200 g 以下の場合、生成する SiO₂ 粒子が大きく、ネッキングした様子が認められており、リチウムイオン電池用負極材として用いた場合、炭素部分が緩衝材となり難いことが予想された。また、3-アミノフェノール量が 0.399 g 以上の場合では、SiO₂ 粒子が小さく、コンポジット中の Si 含有量も少なかったことから、負極材として用いた場合に高い容量を発現し難いことが予想された。以上の結果から、SiO₂/樹脂コンポジット作製の適正条件は、3-アミノフェノール量が 0.266 g であると考へ、この条件で作製したコンポジットを用いて、以降の焼成試験を行った。

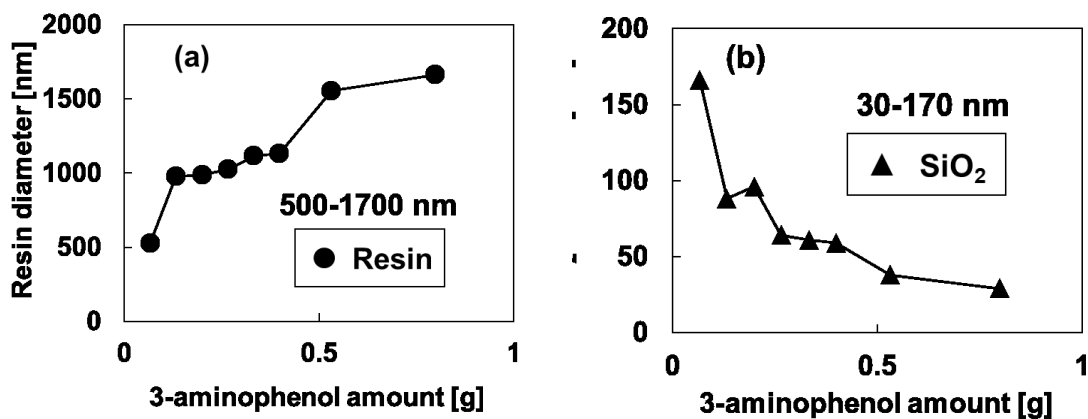


Fig. 4-3 3-アミノフェノール添加量変化時の(a)樹脂 (b)SiO₂の平均粒子径

4-3-2. SiO_x/C コンポジットの作製と表面形態の観察

前述の方法で得られた SiO₂/樹脂コンポジット粒子を用いて、H₂/N₂ (5/95[vol%/vol%])混合ガスの雰囲気下、1000℃での焼成処理を行った。焼成前後の粒子のSEM観察結果をFig. 4-4に示す。

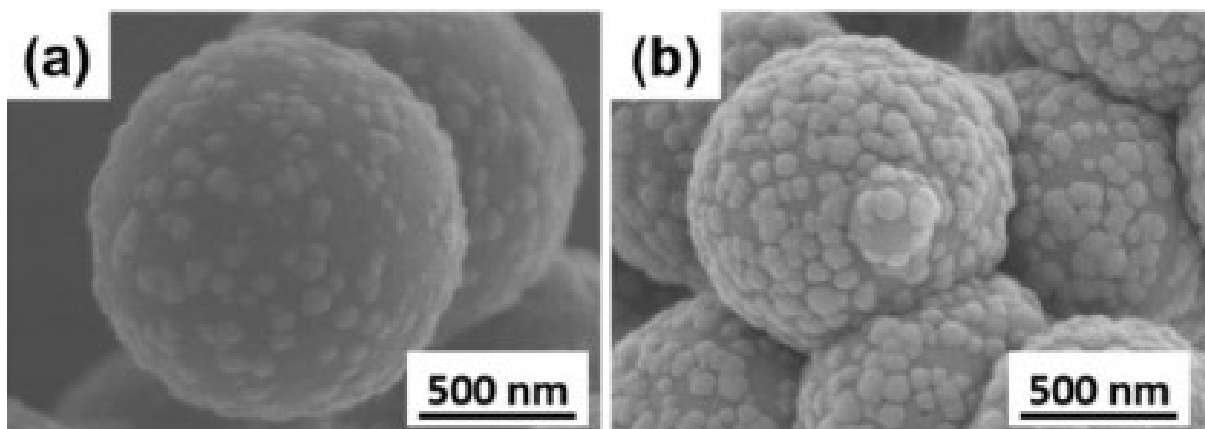


Fig. 4-4 SEM 観察結果 ((a) SiO₂/樹脂[焼成前], (b) SiO_x/C[焼成後])

焼成の過程で、炭素部分の収縮が生じるため、SiO₂粒子間の距離が近くなっている様子が認められた。コンポジットの粒子サイズは焼成前後で約 1 μm から 700 nm 程度まで収縮したが、SiO_x粒子サイズには大きな差異は認められなかった。

4-3-3. SiO_x/C コンポジットの元素分布と含有 Si 量の確認

得られた SiO_x/C コンポジット粒子の構成元素について、詳細に確認するために、エネルギー分散スペクトル(EDS)測定を行った(Fig. 4-5)。結果、C、O、Siはいずれもコンポジット粒子に均一に分布していることが明らかになった。

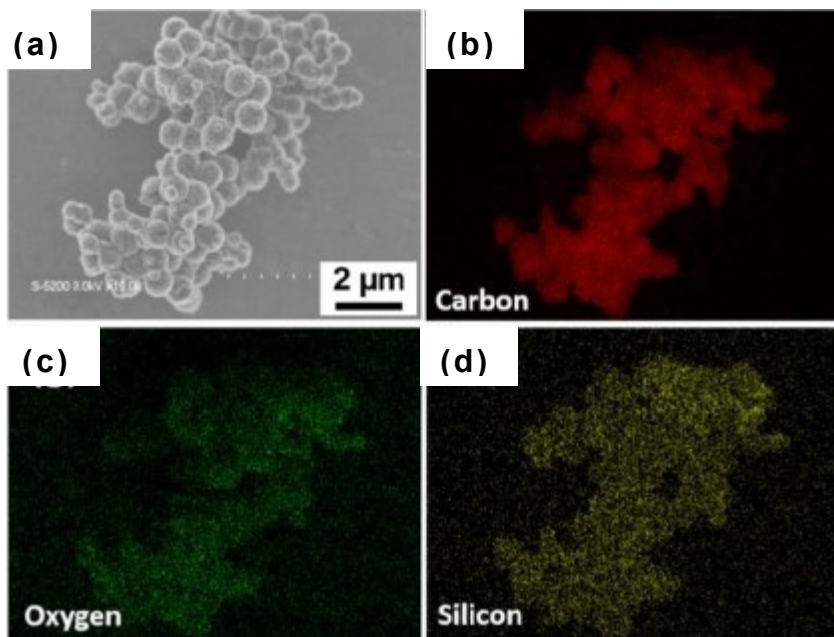


Fig.4-5 EDS 測定結果 ((a)SEM 像, (b)C の分布, (c)O の分布, (d)Si の分布)

続いて、空気下での TG 測定により、コンポジット粒子中の炭素部分を焼き飛ばすことで、残留する SiO_x 量を確認し、コンポジット粒子中の Si 量を見積もった (Fig. 4-6)。その結果、シリカ源である TEOS を添加せずに作製した粒子では、全量燃焼したのに対して、コンポジット粒子では約 85%の重量減少が認められ、このことからコンポジット粒子内には約 15wt%の SiO_x 分が含まれていることがわかった。

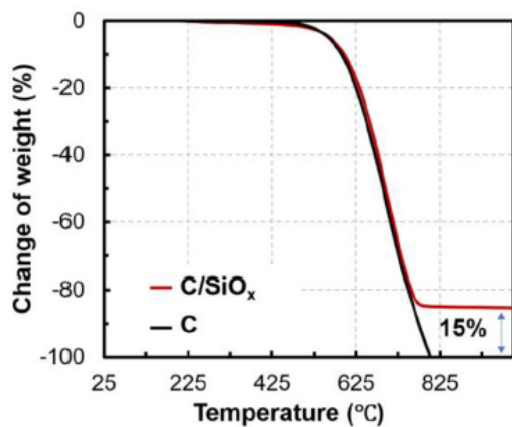


Fig. 4-6 空気下での TG 測定結果

4-3-4. SiO_x/C コンポジットの Si 形態の確認

リチウムイオン電池の負極材として用いる場合、焼成前の SiO₂ の状態からどの程度還元されているかが、容量発現の重要な因子となる。そこで、焼成条件を変更して作製した 3 種の SiO_x/C コンポジットに関して、XPS 測定にて Si 2p スペクトルを観測し、Si の状態について確認した。尚、各コンポジットの作製条件（焼成条件）については Table 4-2 に示した通りである。

Table 4-2 コンポジット粒子の焼成条件

条件	サンプル	焼成温度	焼成雰囲気・時間
①	P1	1000℃	H ₂ / N ₂ (5/95[vol%/vol%]) 混合ガス・3 hr 保持
②	P2	1000℃	N ₂ ガス・3 hr 保持
③	P3	1000℃	(1) N ₂ 3 hr 保持 (2) H ₂ / Ar (5/95[vol%/vol%]) 混合ガス・3 hr 保持

炭素化と還元を同時に行った条件①で得られた SiO_x/C コンポジット(P1)の Si 2p スペクトルのピークトップは 102.4 eV であった(Fig. 4-7(a))。このピーク位置は条件②で得られた SiO_x/C コンポジット(P2、Fig. 4-7(b)、102.75 eV)、条件③で得られた SiO_x/C コンポジット(P3、Fig. 4-7(c)、102.9 eV)の順に高くなっていた。いずれのコンポジット粒子の結合エネルギーも、SiO₂(103.5 eV)と比較して低く、Si(99.4 eV)と比較して高かったことから、コンポジット粒子中の SiO_x の x の値は 0<x<2 となっており、いずれの条件でも還元が進行していることが示唆された。

続いて、各サンプルの Si 2p スペクトルを Gaussian 関数でフィッティングし、2 成分の SiO_x(0<x<2)由来の Si²⁺と Si³⁺、および SiO₂ 由来の Si⁴⁺とにピーク分離した^[5]。その結果、P1 が Si⁴⁺を含む結合が最も少ないことが明らかになった(Fig. 4-7(a))。また、強度は弱いものの、P1 では Si²⁺由来のピークが検出されたのは興味深い。このピークは P2 や P3 では検出されておらず(Fig. 4-7(b),(c))、P1 が高い還元度合いとなっていることを示唆している。尚、P1 の結合エネルギーは SiO_{1.24}と同等の値であった^[6]。

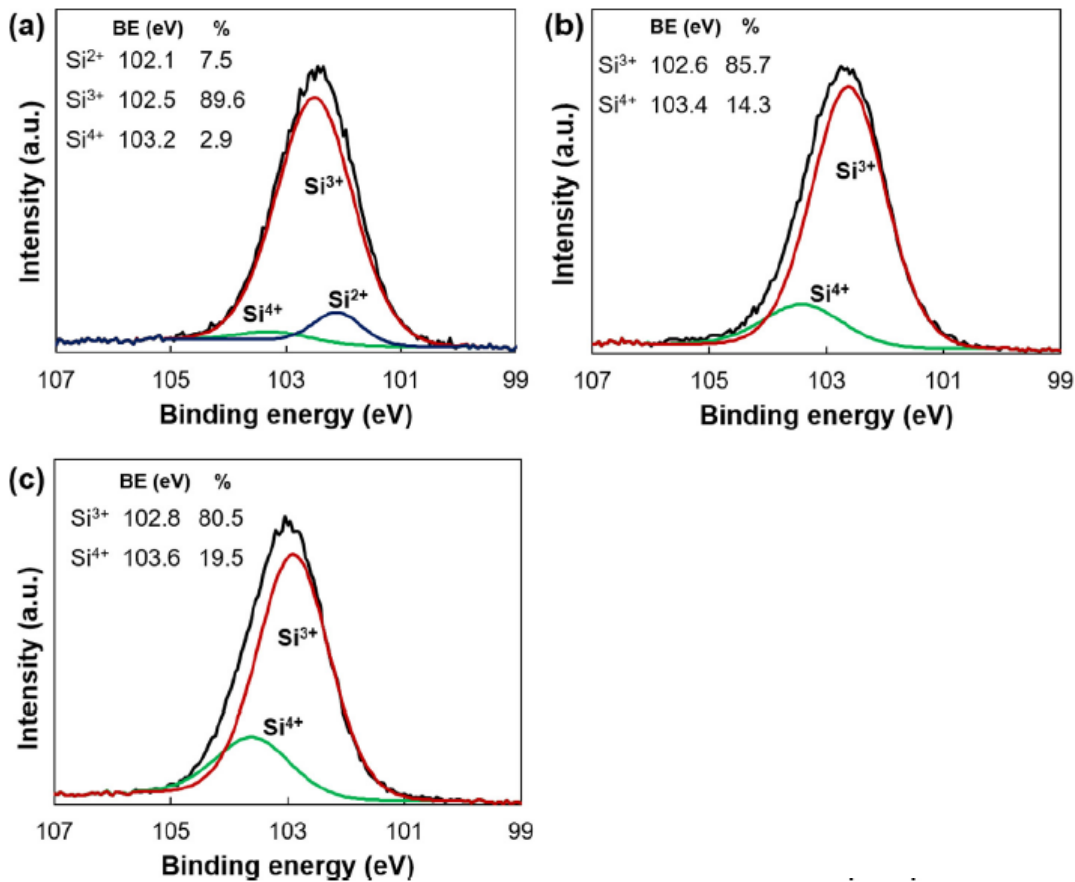


Fig. 4-7 XPS(Si 2p)測定結果 ((a) P1, (b)P2, (c)P3)

以上の結果より、条件①で作製したP1が、今回検討した3条件の中で最も効果的なSiO₂の還元方法であることがわかった。最も高い還元度を示した条件①は、H₂を含む雰囲気下で焼成を行っており、炭素化と同時にSiO₂の還元が進行する点で効果的であったと考えている。一方で、同様にH₂を含む雰囲気下で焼成を行って得られるP3ではH₂がSiO₂の還元には有効に働かなかった。これは、H₂雰囲気下で焼成を行う前に、N₂雰囲気下で炭化を行っており、この際により安定な結晶性のSiO₂に変化したことが要因であると考えている。これは、他のサンプルよりもSi⁴⁺のピーク強度が強いことも関連している。

4-3-5. SiO_x/C コンポジット中の炭素構造の確認

SiO_x/C コンポジット中の炭素成分の炭素化度について確認するために、Raman測定を行った(Fig. 4-8)。Ramanスペクトルはグラファイト由来のピーク(G-band)と乱れた炭素構造由来のピーク(D-band)を示しており、アモルファス性の炭素構造を有していることがわかった。また、グラファイト由来のピーク強度(I_G)と乱れた炭素構造由来のピーク(I_D)との比で表されるI_G/I_D比は、値が小さいほど黒鉛化が進行していることを意味するが、今回作製したコンポジットでは、焼成

温度が高くなるにつれて、値が高くなっていることが明らかになった。N₂ などの不活性雰囲気下での焼成では、焼成温度が高くなるにつれて、黒鉛化度は上がる傾向にあるが、本研究の手法は、H₂ 存在下での焼成であるために、炭素構造の破壊と再結合を繰り返しながら構造が形成されるために、乱れ成分が多く残留したままとなったものと考えている。還元条件の適正化による炭素構造の調整は、電池性能の向上に影響を与える可能性が高く、今後も改善の余地がある。

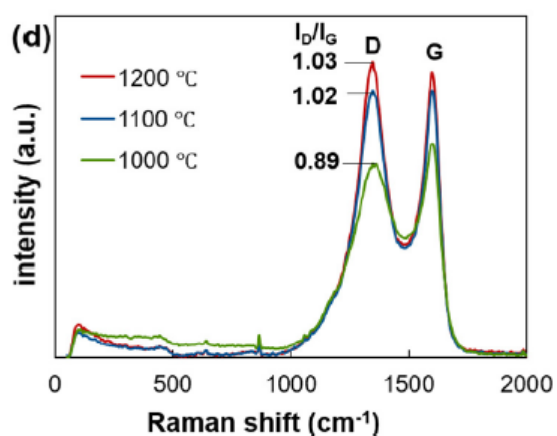


Fig. 4-8 Raman 測定結果

4-4. SiO_x/C コンポジット粒子の電池性能評価

4-4-1. 初回充放電特性

作製した SiO_x/C コンポジット粒子 (P1) を用いて、銅箔状に電極を塗工し、リチウムを対極とするコイン型 ハーフセルを作製し、初回充放電測定を行った (Table 4-3、Fig. 4-9)。比較対照として、TEOS を用いずに作製したカーボン粒子の測定結果を併記した。

Table 4-3 初回充放電測定結果

サンプル	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	不可逆容量 mAh/g	効率 %	直流抵抗 Ω
SiO _x /C	877	383	494	43.7	955
C	712	299	414	41.9	924

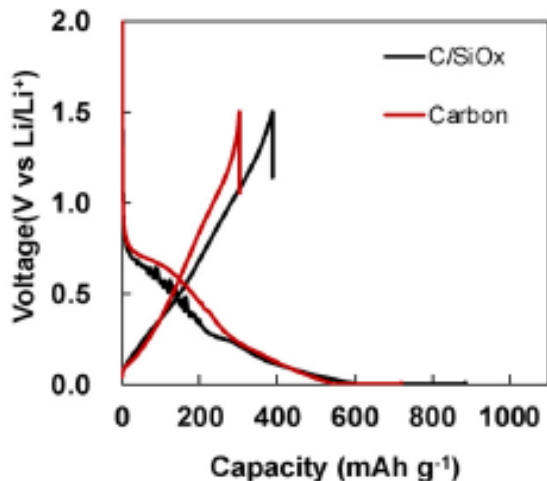
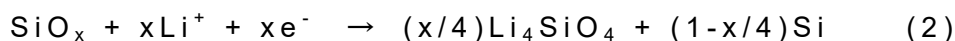


Fig. 4-9 初回充放電曲線

結果、初回の充電容量は 885 mAh/g、放電容量は 383 mAh/g であり、充放電効率は 44% であった。充電曲線において、0.7V 以下の領域に認められる変曲点は、下式で表される Li₂O と Li₄SiO₄ の生成によるものである^[7]。



一方で、TEOS を用いずに作製したカーボン粒子を用いた場合では、放電容量は 298 mAh/g を示し、P1 を用いた場合よりも低かった。この結果から、コンポジット化した SiO_x 成分が容量発現に寄与している事が示唆された。

4-4-2. サイクル特性とレート特性

続いて、作製したハーフセルを用いて、100 サイクルまでの繰り返し充放電測定を行った。10 サイクル目の充放電曲線は、初回の充放電曲線とは異なる形状となっており、特に、0.7 V 以下の領域に認められた変曲点は認められなくなっていた (Fig. 4-10(a))。これは、可逆的な Si と Li の合金化とその逆反応 ($\text{Si} + y\text{Li}^+ + ye^- \leftrightarrow \square\text{Li}_y\text{Si}$) とが支配的になった結果であると考えているが、この反応が起こる際に発生する充放電曲線の平坦領域が認められていない。これは、電極近傍で生じる Si の酸化 (合金化) の状態が不十分であり、早い反応速度が達成できなかったためであると考えている。

また、10 サイクルの充放電測定を行った後では、充放電効率は 99% を超えており、この時点で放電容量は 313 mAh/g を示した (Fig. 4-10(b))。この放電容量の降下は、前述した Li_2O と Li_4SiO_4 などのリチウム化合物の生成と、それと同時に起こる固体電解質界面 (Solid-electrolyte interface [SEI]) の形成によるものと考えており、Si を含む電極を用いたリチウムイオン電池ではよく見られる特徴である^{[7], [8]}。

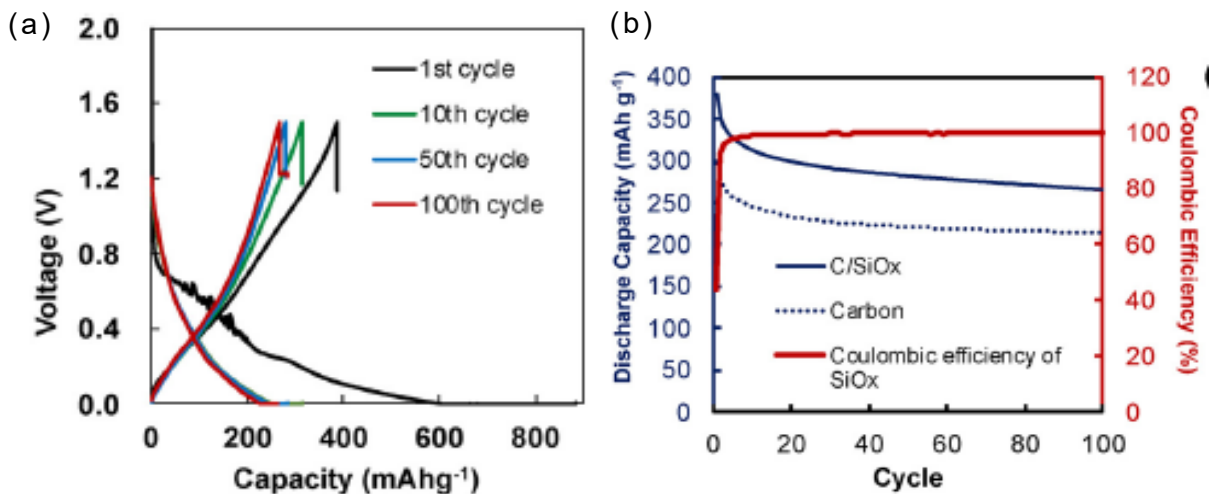


Fig. 4-10 100 サイクルまでのサイクル特性 ((a)充放電曲線、右:放電容量と効率の推移)

充放電測定結果から、容量を電圧で微分した dQ/dV 解析を行うと、初回充電時に 0.23 V と 0.68 V にスパイク状のピークが認められており、それぞれ Li_2O と Li_4SiO_4 の生成に起因している (Fig. 4-11)。一方で、放電時には、これに対応するピークは認められず、不可逆反応であることを示している。更に、10 サイクル充放電を行った後では、 Li_2O と Li_4SiO_4 の生成に由来するピークは認められず、可逆的に充放電が進行している事がわかる。

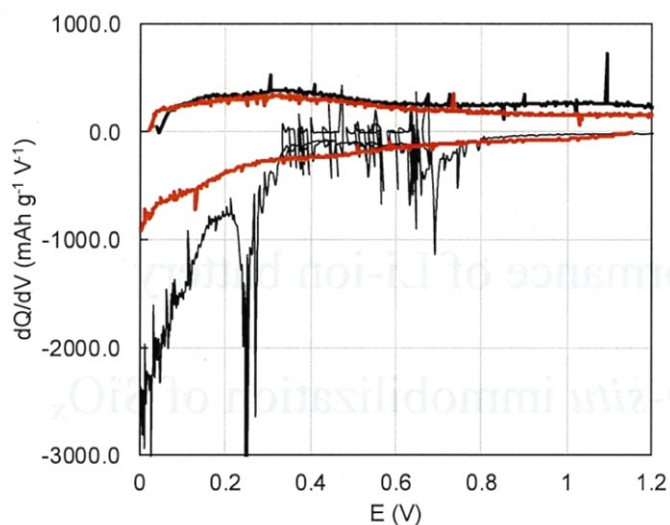


Fig. 4-11 dQ/dV 解析結果（黒線：初回サイクル時、赤線：10 サイクル時）

この SEI 形成に関して、観察を行うために、充放電前後の電極の SEM、TEM 観察を行った (Fig. 4-12)。SEM 観察の結果、充放電前の状態では、粒子が独立している様子が認められたが、充放電後では、表面に堆積物が認められ、粒子が合一化した様子が認められた。充放電後の電極の TEM 観察結果からは、炭素成分はアモルファス状態を維持しており、コンポジット構造も破壊されずに維持している事が明らかになった。

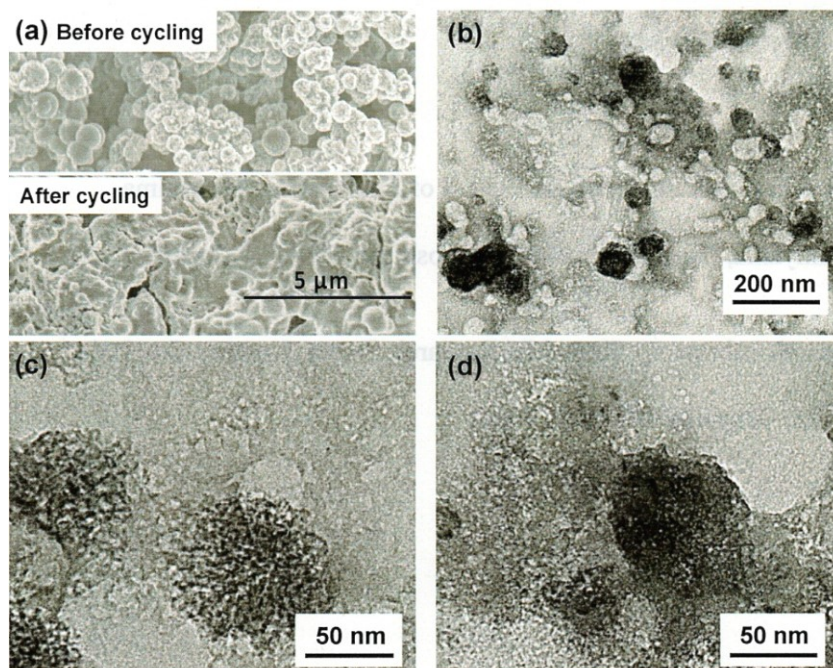


Fig. 4-12 SEM、TEM 観察結果

((a)充放電前後の SEM 観察結果、(b)~(d)充放電後の TEM 観察結果)

続いて、レート特性（出力応答性）を確認するために、充放電時の電流値を変化させて、充放電測定を行った（Fig. 4-13）。結果、200 mA/g の電流密度で充放電を行った場合に、290 mAh/g の放電容量を維持できる事がわかり、最も低い電流密度（20 mA/g）で充放電を行った場合と比較しても、6%程度放電容量が下がるだけであった。尚、200 mA/g という電流値は、30分で完全充電・完全放電ができる充放電レート（0.5C）であり、コイン型セルを用いた初期試験としては良好な結果である。

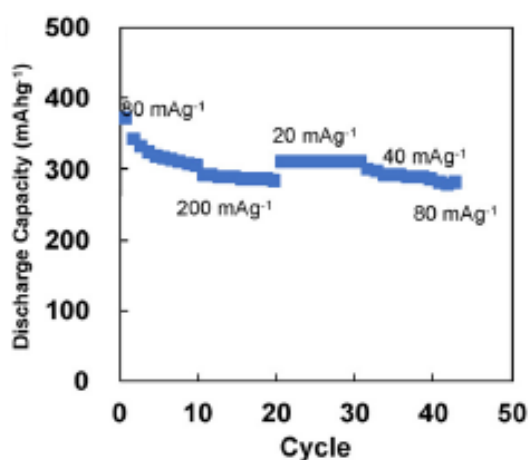


Fig. 4-13 レート特性試験結果

4-4-3. 充放電時に生じる電気化学反応の解析

SEI 形成後の充放電時に生じる電気化学反応を解析するために、CV 測定を行った（Fig. 4-14）。測定には、2 サイクル充放電測定を行った後のコイン型ハーフセルを用いた。CV 測定の結果、充電反応時（酸化反応時 [1.5V→0V]）に、0.15 V と 0.48 V に電流値が 0.9 A ($I_{pc, 1}$) と 0.4 A ($I_{pc, 2}$) の 2 段階の反応が認められた。これは、Si の Li 化が起こり、 Li_xSi が生成した結果である^[9]。この逆反応である脱 Li 化は、放電反応時（還元反応時 [0V→1.5V]）に、0.53 V と 0.32 V に認められ、電流値は 0.5 A ($I_{pa, 1}$) と 0.6 A ($I_{pa, 2}$) であった。この $I_{pa, 1}/I_{pc, 1}$ 比と $I_{pa, 2}/I_{pc, 2}$ 比の値は 1 にはなっておらず、充放電時に生じる Li 化反応が完全には可逆ではないことを意味している。この電気化学反応の不可逆性が SiO_x/C コンポジット負極の充放電時の容量低下に繋がったと考えている。

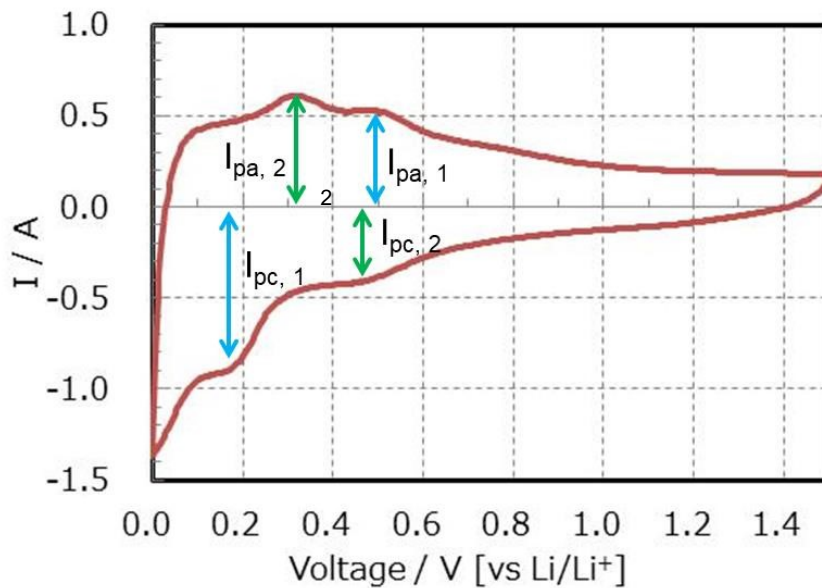


Fig. 4-14 CV 測定結果 (2 サイクル充放電後のハーフセルを使用)

4-4-4. インピーダンス測定による抵抗成分解析

SiO_x/C コンポジット粒子 (P1) の抵抗成分に関して考察を深めるために、作製したコイン型ハーフセルを用いて、インピーダンス測定を行った。測定の結果得られたナイキストプロットを Fig. 4-15 に示す。尚、用いたハーフセルは 100 サイクルの充放電試験を実施した後のものであり、Fig. 4-15 中には文献を参考に等価回路モデルも併記した^[10]。ナイキストプロットの円弧の立ち上がり部分のインピーダンスの実数値 (Z') は電極の直流抵抗 (オーミック抵抗、 R_{Ω}) を表す。SiO_x/C コンポジットの電極の R_{Ω} は 4.2 Ω であり、TEOS を用いずに作製したカーボンだけの電極の R_{Ω} (4.0 Ω) と比較してわずかに高かった。これは、電極構造中に半導体様の性質を示す SiO_x が含まれているためであると考えている。ナイキストプロットの円弧は、綺麗な半円状ではなく、2 つの円弧が重なった様子であった。1 つ目の円弧 (Fig. 4-15 中、左側) は高周波数領域 (1MHz~1kHz) の抵抗成分であり、活物質粒子内の電子移動や電解液中の電子移動に由来するものである ($R_{ct, 1}$)。2 つ目の円弧 (Fig. 4-15 中、右側) は低周波数領域 (1kHz~0.01Hz) の抵抗成分であり、粒子間や粒子と電解液との間の電子移動に由来するものである ($R_{ct, 2}$)。 $R_{ct, 1}$ は、SiO_x/C コンポジット粒子 (8.8 Ω) とカーボン粒子 (7.5 Ω) とでほぼ同等の値であった一方で、 $R_{ct, 2}$ は、SiO_x/C コンポジット粒子 (16 Ω) とカーボン粒子 (12.6 Ω) とで大きな差異が認められた。SiO_x/C コンポジット粒子は、サイクル充放電中の構造変化が大きく、粒子と電解液との界面が多くなった事が一因であると考えている。サイクル充放電中の構造変化に関しては、前述の SEI 形成も大きく影響を与えるため、①活物質の比表面積を低減する、②SEI を形成し難い電解液を使用する、等が有効な対策となると考えている。

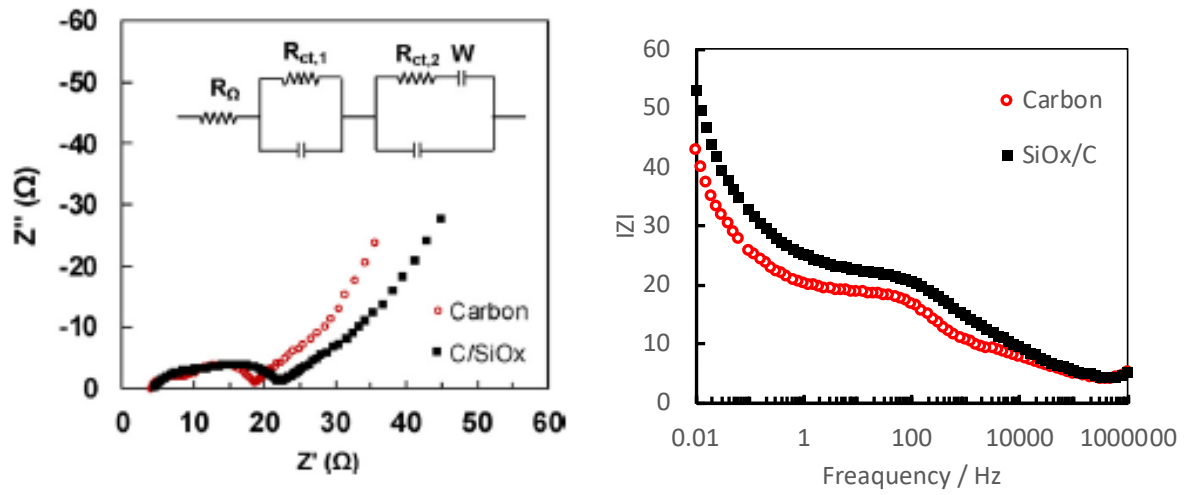


Fig.4-15 インピーダンス測定結果（左：ナイキストプロット、右：ボード線図）

4-5. まとめ

マイクロ波加熱を活用した簡便な合成法により、3-アミノフェノールと TEOS から作製した SiO_x/C コンポジット粒子の構成成分、粒子構造を明らかにし、リチウムイオン電池負極材用活物質に適用した際の電気化学的な特性について考察した。その結果、Si 成分とのコンポジット化により、可逆的な放電容量が 383 mAh/g まで向上し、カーボン単独粒子を用いた場合よりも 30% 性能が改善することを見出した。粒子作製条件の適正化により、コンポジット中に SiO_x を均一分散させること、炭素化・還元条件の適正化により、炭素構造を過度に破壊せずに SiO_2 の還元を進めること、炭素被覆などの表面処理によりコンポジット粒子の比表面積を低減すること、などが残課題であり、これらの検討により、更に高性能な電池材料として機能するものと考えている。

4-6. 参考文献

- [1] J.B. Goodenough et al., *Chem. Mater.*, **22**, 587-603., (2010)
- [2] N. Liu et al., *Nano Lett.*, **12**, 3315-3321., (2012)
- [3] 特開 2013-258032 号
- [4] 特開 2015-527969 号
- [5] A. Mehonic, M. Buckwell, I., Garnett, S. Hudziak, S. Feara, T. Chater, D. McPhail, A. J. Kenyon. Structural changes and conductance thresholds in metal-free intrinsic SiO_x resistive random access memory. *J. Appl. Phys.* **2015**, 117, 124505.
- [6] R. Alfonsetti, I. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi, S. Santucci. XPS studies on SiO_x thin films, *Appl. Sug. Sci.* **1993**, 70, 222.
- [7] P. Lu, H. Zhao, C. Gao, T. Zhang, X. Liu, Highly efficient and scalable synthesis of SiO_x/C composite with core-shell nanostructure as high-performance anode material for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, 152, 345.
- [8] T. Chen, J. Hu, I. Zhang, J. Pan, Y. Liu, Y. T. Cheng, High performance binder-free SiO_x/C composite LIB electrode made of SiO_x and lignin. *J. Power Sources* **2017**, 362, 236.
- [9] Y. Yao, M. T. McDowell, L. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W. D. Nix, Y. Cui, Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life. *Nano Lett.* **2011**, 11, 2949.
- [10] N. Zhai, M. Li, W. Wang, D. Zhang, D. Xu, The application of the EIS in Li-ion batteries measurement. *J. Phys. Conf. Ser.* (IOP Publishing 2006), **2018**, 1157.

第5章 結言

マイクロ波加熱を用いた炭素微粒子のナノ構造化について

マイクロ波加熱の特徴である直接加熱・温度制御性により反応時間を短縮することができ、特異な構造を有する炭素微粒子（中空粒子と複合体）の簡便作製を達成した。得られた炭素微粒子はCO₂吸着材、電池用負極材として活用できることを見出した。

CO₂吸着材について

炭素・窒素源としてヘキサメトキシメチルメラミン(HMMM)を、テンプレートにポリスチレン(PSL)を用いて、マイクロ波加熱を行う事で、PSL粒子の表面にメラミン樹脂が固定化されたコアシェル粒子を作製し、その後炭化工程においてPSL部を熱分解させる事で、単分散な中空窒化炭素粒子を作製できることを見出した。得られた中空窒化炭素粒子のガス吸着特性を確認したところ、CO₂を選択的に吸着でき、良好なサイクル安定性を発現することを確認した。粒子の組成・構造分析を行なった結果、得られた中空窒化炭素粒子は37.1%と高い窒素量を有しており、その内の大部分がルイス塩基であるピリジン型で存在していることを確認し、その吸着機構は主に弱いファンデルワールス力による物理吸着であることを確認した。こうした構造的特徴が、高いCO₂選択性と、良好なサイクル安定性に繋がったものと考えている。残課題はCO₂吸着量の改善であり、構造中の窒素原子を吸着サイトとして有効利用するために、熱処理条件を適正化し、細孔構造を調整する必要があると考えている。

リチウムイオン電池負極材について

炭素・窒素源として3-アミノフェノールとホルムアルデヒドを、シリカ源にテトラエトキシシラン(TEOS)を用い、マイクロ波加熱を行う事で、窒化炭素樹脂の表面にSiO₂粒子が堆積したSiO₂粒子/窒化炭素コンポジット粒子を作製できることを見出した。更に、反応機構を明らかにした事で、条件調整により、コンポジット粒子やSiO₂粒子の粒径を制御できることを見出した。この反応では、in-situで樹脂合成とSiO₂生成を同時に行い、コンポジット粒子を得るため、従来の作製法と比較して、簡便で短時間での粒子作製が可能である。

更に得られたコンポジット粒子を用いて、還元雰囲気下での熱処理を行う事で、SiO₂の還元と窒化炭素樹脂の炭化を同時に進行させ、SiO_x/Cコンポジット粒子が作製出来ることを見出した。得られたコンポジット粒子を用いて、リチウムイオン電池の負極材として応用したところ、同様の方法で作製した炭素粒子を用いた場合よりも可逆的な放電容量が約30%程度向上し、黒鉛の理論容量(372 mAh/g)と比較しても高い容量(383 mAh/g)を発現することを確認した。一方で、更なる容量向上と、サイクル特性の改善は残課題であり、粒子作製

条件の適正化により、 SiO_x を均一分散させることと、炭素化・還元条件の適正化により SiO_2 の還元を進めること、コンジット粒子表面を炭素で被覆するなどして比表面積を低減すること、等の対策により、更に高性能な電池材料として機能するものと考えている。

謝辞

本研究の機会を与えて下さり、更には研究を進めるにあたり御指導と御支援をいただきました、広島大学大学院工学研究科の荻准教授に心から御礼を申し上げます。また、仮説立案・試験検証に関して、多くの議論を実施頂き、様々なご助言を頂きました、熱流体材料研究室の Aditya F. Arif 博士、小林祐馬修士、谷口愁斗修士、上久保一希研究員、Kiet Cao 研究員ならびに同研究室の皆様に深く感謝致します。

更に、本研究を進めるにあたり、多大な御支援とご配慮を頂きました株式会社クラレ ぐらしき研究センター 藤原直樹 前センター長、佐々木繁 センター長、電池材料研究所 岩崎秀治 所長を始めとするぐらしき研究センターの皆様に御礼申し上げます。特に、電池特性評価や電気化学特性分析において、電池作製にご助力頂いた電池材料研究所の皆様、XPS 測定において多大なご協力を頂いた構造・物性研究所の皆様には深く御礼申し上げます。

最後に、会社員として働きながら、博士号取得に挑戦することを、理解し、協力してくれた私の妻と二人の娘に感謝しています。

本研究は、以上の方々の温かいご支援により成し遂げることが出来たものであることをここに記し、今一度、皆様に深く感謝を申し上げます。