

メカノケミカル還元法を用いた SiO₂ 及び有機化合物からの SiO/C 複合体の合成

(名工大、セラ研) ○星野 聡志、長谷川 博紀、白井 孝、仙名 保、藤 正督

【諸言】

従来のリチウムイオン二次電池の負極は黒鉛系炭素材料が主に使われてきたが、理論容量が 372mAh/g と低く高容量化が求められている。そこで SiO は、理論容量 2007 mAh/g と高く、充放電時の体積変化が比較的小さいため、リチウムイオン二次電池の高容量化・長寿命化が期待されている。しかし、現在の SiO の生成方法は高エネルギー、高コストであり、その上 SiO 自体は導電性が低い。これを解決するために還元剤として有機物を用いて、SiO₂ と有機物とのメカノケミカル (MC) 還元法による SiO の生成を試みた。また、還元剤として高分子化合物と低分子化合物を用いて比較した。

【実験方法】

SiO₂ (1.62 g) と各種有機物 (0.36 g) の粉体を、ZrO₂ 製ボールφ15 mm, 5 mm 各 6 個ずつ入れた 80 ml の ZrO₂ 製容器で回転速度 300 rpm で遊星ボールミルによる MC 処理を行った。有機物は、高分子化合物として PP、低分子化合物としてパラフィンワックス、1-ヘキサデカノールを用いた。これらを X 線光電子分光装置 (XPS)、超伝導固体核磁気共鳴装置 (NMR)、ラマン分光光度計 (Raman) を用いて酸化還元状態、炭素成

分の結合状態を評価した。

【結果と考察】

Fig. 1 に XPS (Si2p) のスペクトルを示す。各種有機物との MC 処理によりピークが低エネルギー側にシフトした。このことから、SiO₂ が還元されたと考えられる。XPS 測定結果のピークシフト量から、パラフィンワックス、PP、1-ヘキサデカノールの順に高い還元性を示した。よって、低分子化合物でも高分子化合物と同様に還元性を示すことが分かった。還元性に差が出た原因として、アルコールでは水酸基の酸素原子が還元を妨げたと考えられる。Fig. 2 に示した Raman の結果から、MC 処理後、原料の有機物には存在しない炭素間の sp² 結合を示すピークが現れた。したがって、MC 処理により有機物の構造が破壊され、再結合することで黒鉛構造が形成されたと考えられる。このことから、有機物の分子鎖が短くても SiO₂ との MC 処理によって構造破壊されることが分かった。また、有機物の構造破壊の際に生じた結合の切れた部分が SiO₂ から酸素原子を奪って酸化還元反応が起こったと考えられる。

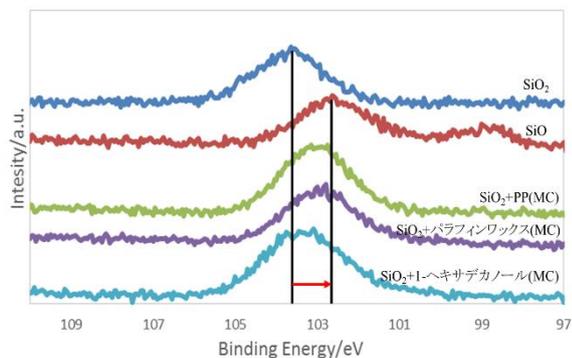


Fig.1. XPS(Si2p)測定結果

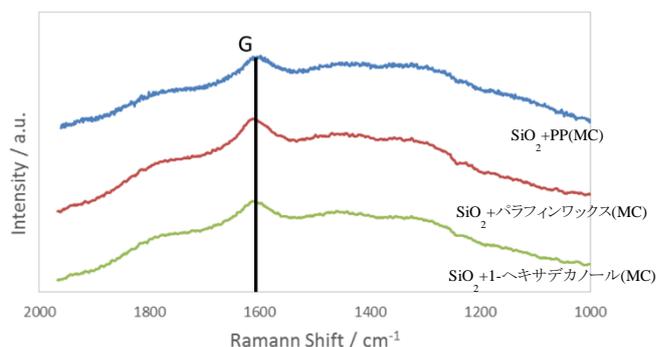


Fig.2. Raman 測定結果