

メカノケミカル/マイクロ波還元法による SiO/C 複合粒子の合成

(名工大、セラ研) ○野田啓尊・藤正督・白井孝

【諸言】 従来のリチウムイオン二次電池の負極材料は主として黒鉛系炭素材料が用いられてきたが、これまでの研究開発により黒鉛の理論放電容量密度である 372mAh/g に近い値の負極が開発されている。そこで現在、高容量化を図るための新たな負極材料として SiO が注目されている。SiO は、理論放電容量密度が 2007 mAh/g とグラファイト系材料の約 5.4 倍であり、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・長寿命化につながる材料として期待されている。従来の SiO の合成方法は高エネルギー、高コストであるが、これらの問題を解決するために有機化合物を還元剤として用いて、SiO₂ と有機化合物とのメカノケミカル還元法による SiO の合成を試みた。さらにメカノケミカル（以降 MC）処理後の試料にマイクロ波加熱を施すことで SiO を酸化させることなく、低エネルギーで未分解の有機化合物を除去する事を試みた。

【実験方法】 SiO₂ と各種有機物の粉体を 9:1、8:2 (wt%) の比で ZrO₂ 製ボールと ZrO₂ 製容器を用いて遊星ボールミルによる MC 処理を行った。有機物は、高分子化合物であるポリプロピレン (PP) とポリフッ化ビニリデン (PVDF) を用いた。またこれらの MC 処理後の試料をマイクロ波加熱装置を用いて不活性雰囲気下で各有機化合物の熱分解温度まで加熱した。これらの試料を X 線光電子分光装置 (XPS)、ラマン分光光度計 (Raman)、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) 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】 XPS の測定結果から、MC 処理により原料粉体のピークから低エネルギー側へシフトし SiO (リファレンス試料) のピーク位置に近づいた。このことから SiO₂ が還元されたと考えられる。図 1 に示した Raman の測定結果から、MC 処理後の試料において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。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ことが原因として考えられる。また、質量比によって試料のマイクロ波加熱挙動に違いが生じた。この違いは MC 処理によって原料の有機化合物が炭化したものが加熱源となっているため MC 処理条件によって炭素構造に差があり MW の吸収特性が異なることが原因であると考えられる。SiO₂+PP 9:1 (wt%) の MC 処理後、電気炉加熱後、MW 過熱後の FTIR の測定結果を図 2 に示す。図 2 より、電気炉加熱後の試料と比べ MW 加熱後の試料の Si-O 結合のピークに変動がないことから MW 加熱では SiO の構造に変化を与えないことが分かった。

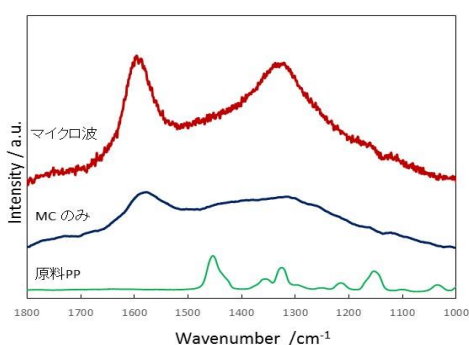


図 1 SiO₂+PP 9:1 の Raman 測定結果

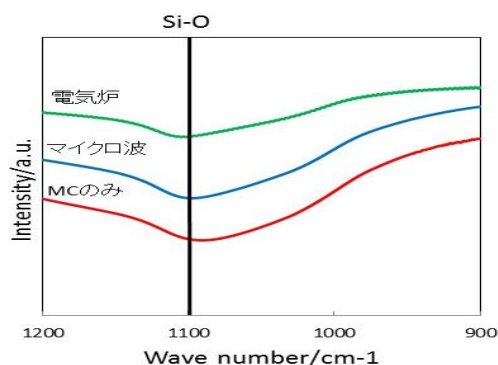


図 2 SiO₂+PP 9:1 の FTIR 測定結果