

交互積層法による SiO₂-針形カーボン材料の複合粒子作製

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター

LEE JEONGBIN、藤正督、白井孝

[緒言]

現在、リチウムイオン二次電池はさらなる高容量化が要求されており、その高容量化のために多様な研究が行われている。特に、負極材料として主に用いられている黒鉛系材料は、現代の技術でほぼ限界の容量(372mAh/g)に達しているため、更なる高容量化のためには代替材料の要求が高まっている。その中で SiO₂ は高い理論容量(2007mAh/g)、安価、環境親和性、充放電時の体積変化がないといったメリットから新しい負極材料として注目されている。

SiO₂ を負極材料として用いるためには、SiO₂ を薄膜形状のバルク体にしなければならない。しかし、SiO₂ は熱処理をすると不均化反応が起こってしまい、容量低下の原因となる。この問題に対してメカノケミカル処理と電気泳動法により薄膜形状の無焼成 SiO₂ バルク体を作製することで改善できた¹⁾。しかし、導電性を持たない SiO₂ バルク体に導電性を持たせるため導電助剤として針形のナノカーボン材料を添加したが、カーボンが均一に存在せず、導電パスを作ることは出来なかった¹⁾。

その原因は三つ挙げられ、一つ目は針形カーボンが SiO₂ 粉体の粒径より長い、二つ目は針形カーボン材料固有の強いファンデルワールス力による高い凝集性、三つ目は針形カーボンと SiO₂ が異なる泳動速度を持つことが挙げられる。そこで本研究では交互積層法による SiO₂-針形カーボン複合粒子の作製について検討を行った。

1) 池内大道、名古屋工業大学、H26年度卒業論文、2015

[実験方法]

まずは、針形カーボン材料の長さを調整するため、ボールミリング処理を行うことで針形カーボン材料の長さの影響を観察した。針形カーボンに遊星ボールミル処理をし、ボール径と時間を変えながら長さの挙動を SEM で観察した。その後、原料針形カーボン材料とボールミリング処理した針形カーボンを用いて、酸処理による分散性向上の実験を行った。硫酸と硝酸の混酸で針形カーボン表面を酸化させることで、針形カーボンの表面に官能基を導入させ、官能基同士の電気的反発力による分散性の向上を試した。FT-IR により官能基の導入を観察し、ゼータ電位測定により分散性を評価した。最後に、SiO₂ と針形カーボンの泳動速度を合わせるため、SiO₂ と針形カーボンの複合粒子の作製を試した。複合化は交互積層法(Layer by Layer Self Assembly)に着目し、SiO₂ 表面での針形カーボンの吸着挙動を観察した。

[結果・考察]

針形カーボンにボールミリングを処理を行うことで、約 1~2 μm の短い針形カーボンの存在が確認できた。しかし、ミリングが過剰になるとボールにより針形カーボンが潰され、アモルファスカーボンの凝集体になってしまうことが SEM から確認できた。酸処理の実験では、針形カーボンの表面にカルボキシル基の導入が FT-IR により確認でき、その官能基により針形カーボンの表面電荷が大きくなり、水溶媒中における分散性の向上が確認できた。交互積層法によりポリマーと針形カーボンが積層することによって SiO₂ 表面電荷が変化し、SEM で SiO₂ の表面に針形カーボンが吸着されていることが観察できた。(Fig1)

[結論]

ボールミリングと酸処理により良分散の短い針形カーボンが用意でき、交互積層法により SiO₂ と針形カーボンの複合粒子を作製することに成功した。

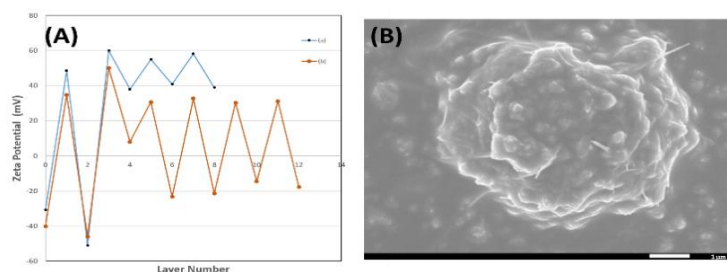


Fig1. (A) 積層回数によるゼータ電位の変化 (B) SiO₂-VGCF複合粒子