

研究成果報告書

研 究 題 目		次世代電池材料に向けたカーボン/SiO _x ナノコンポジット微粒子の開発	実 施 年 度
			2019-2020 年度
代 表 研 究 者	所 属	広島大学・大学院先進理工系科学研究科・化学工学プログラム	
	氏 名	荻 崇 印	
1. 研究の目的・背景			
リチウムイオン電池に用いられている現行の炭素負極材料は、長いサイクル寿命と低コストの利点を有するが、リチウム貯蔵容量(理論比容量：372 mAh/g)の向上が求められている。そこで、炭素より高い理論比容量(4200 mAh/g)を有しているシリコンベースの材料が、新規負極材料として注目されている。しかし、シリコンは高いリチウム貯蔵量ゆえに、充放電時の体積変化が激しく、粒子破壊などが生じ、サイクル安定性や充電容量低下を引き起こす。そこで、シリコンベースの材料として、SiO₂が一部還元した SiO_xとカーボンを複合化させることで、カーボンが体積変化の緩衝材となり、カーボンよりも高い電気容量を持つ次世代の負極材の実現が期待できる。これまで、カーボンと SiO₂を複合化する研究は、負極材の性能を向上させる魅力的なアイディアとして、国内外で研究が進んでいる。しかし、カーボンと SiO_xのコンポジット化に関する研究は極めて少ない。わずかに存在する既往の研究では、あらかじめ合成された SiO_x粒子をボールミルで粉碎し、それにカーボンをコーティングする手法(ブレイクダウン法)を利用しており、粒子径や組成の制御が困難である。そこで、本研究では、申請者らが長年研究を続けてきた微粒子の構造化技術を活用し、高寿命を持つ次世代の新規負極材の開発を目指して、カーボン/SiO_xナノコンポジット微粒子の合成と粒子生成機構の解明を検討した。すなわち、本研究では、新規負極材の開発として、SiO_xとカーボンをナノレベルで構造化した、『カーボン/SiO_xナノコンポジット微粒子の合成と電極特性の評価』を目的とした。本目的を達成するために、以下の研究項目を段階的に進めた。 1)カーボン/SiO_xナノコンポジット微粒子の合成と生成機構の解明 (1年目) 原料溶液には、カーボン源として 3-アミノフェノール、触媒にアンモニア、溶媒に水とエタノール、重合開始剤としてホルムアルデヒド、シリカ源としてオルトケイ酸テトラエチル (TEOS)を用いて、マイクロ波加熱を行うことでシリカ/フェノール樹脂 (SiO₂/樹脂)コンポジット粒子を合成し、その後、炭化・還元処理し SiO_x/カーボン (SiO_x/C)コンポジット粒子を得た。操作条件が粒子生成機構に及ぼす影響を評価するために、原料溶液から生成物への反応過程でのゼータ電位、粒子径等をゼータサイザーにより評価した。 2)カーボン/SiO_xナノコンポジット微粒子の構造制御と電池性能評価 (2年目) 各種の構造や酸化数を制御して合成した SiO_x/Cコンポジット微粒子を用いて、コインセルを作製し、サイクリックボルタンメトリ等を用いて電池特性 (充放電サイクル特性、インピーダンスなど)を評価した。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

図1に SiO_x/C コンポジット粒子の合成法を示す。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 $\text{SiO}_x/\text{樹脂}$ の簡便作製法を活用し、処理条件を調整する事で、炭素で均一に被覆され、 SiO_2 が均一に分散した SiO_2/C コンポジット粒子を得た。本手法によって得られた典型的な粒子の電子顕微鏡写真を図2に示す。焼成の過程で、炭素部分の収縮が生じるため、 SiO_2 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 $1\mu\text{m}$ から 700nm 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。空気下での質量分析装置により、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。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。XPS測定にて $\text{Si } 2p$ スペクトルを観測し、 Si の状態について確認した結果、 $\text{Si } 2p$ スペクトルのピークトップは 102.4 eV であった。これは、 SiO_2 (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、還元が進行していることが示唆された。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（図3）。結果、 SiO_x/C コンポジット粒子の初回の充電容量は 885 mAh/g 、放電容量は 383 mAh/g であり、充放電効率率は44%であった。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、 SiO_2/C コンポジット粒子よりも低かった。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。

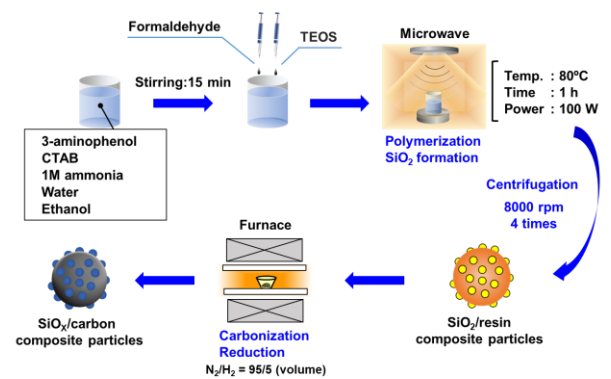


図1 SiO_x/C コンポジット粒子の合成手順

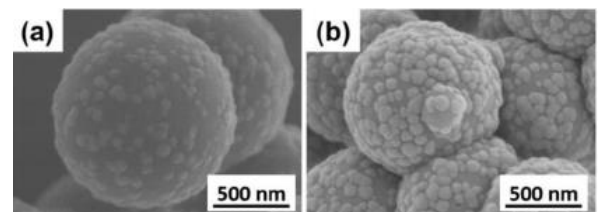


図2 SEM 結果 (a) $\text{SiO}_2/\text{樹脂}$ [焼成前], (b) SiO_x/C [焼成後]

焼成処理: 1000°C

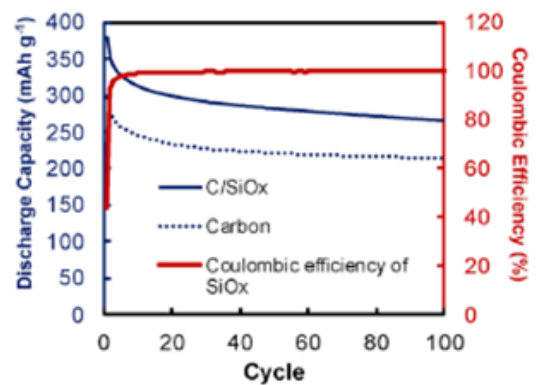


図3 放電容量と効率の推移

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

経費は、会計報告書に記載しているが、2019年度は80万を使用し、2020年度は50万の合計130万を予定通り使用させていただいた。ただし、本研究に関連する他機関の助成額の状況に応じて、使途は一部変更をした。申請時の計画に対する実績は以下の通りである。

消耗品費については、試薬（金属化合物試薬、溶媒など）、反応ガス、炭化加熱反応管として50万を計上し、83.4万を使用した。

借料損料については、共通機器使用料として20万を予定し、20万を使用した。

旅費については、広島大阪2泊3日2回と広島東京2泊3日1回として20万を予定し、13万を使用した。

謝礼金については、研究補助（1,000円×50時間×2人）として20万を予定し、13万を使用した。

その他については、論文英文校閲、出版費として20万を予定し、0.6万を使用した。

上記の変更は、研究を進めていく過程で、粒子合成実験の効率化のため粒子捕集装置が必要となったことに起因する。すわなち、粒子合成実験ための消耗品が予定以上に必要になったため、他項目で計上していた予算を消耗品に回したことによる。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では、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/炭素コンポジット粒子が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SiO₂の還元を進めること、コンポ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。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学術誌への投稿

1. T. Izawa, A. F. Arif, S. Taniguchi, K. Kamikubo, H. Iwasaki, T. Ogi*, Improving the performance of Li-ion battery carbon anodes by in-situ immobilization of SiO_x nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, 112, 16-21, (2019).
2. K. L. A. Cao, A. F. Arif, K. Kamikubo, T. Izawa, H. Iwasaki, T. Ogi*, Controllable synthesis of carbon coated SiO_x particles through a simultaneous reaction between the hydrolysis-condensation of tetramethyl orthosilicate and the polymerization of 3-aminophenol, *Langmuir*, 35(42), 13681-13692, (2019).

学会発表

3. 上久保 一希, 荻 崇: 液相法による微粒子のナノ構造化とその特性、広島大学若手研究者による研究シーズ発表会 (2019/7/31 広島)
4. Kiet Le Anh Cao, Takashi Ogi: Controllable synthesis of carbon coated SiO_x particles through a simultaneous reaction between hydrolysis-condensation of tetramethyl orthosilicate and polymerization of 3-aminophenol, 2019 年度 秋季研究発表会, 粉体工学会 (2019/10/15-16 大阪)
5. Kiet Le Anh Cao, Takashi Ogi: Facile Synthesis of $\text{SiO}_x@\text{C}$ Core-Shell Particles as the Anode Material for Lithium Ion Batteries, National Central University-Hiroshima University Joint Symposium on Materials Chemistry and Physics (2019/11/1 NCU, Taiwan) (Award)
6. 上久保一希, Cao Le Kiet Anh, 荻 崇: マイクロ波加熱を利用した SiO_x /カーボンコアシェル粒子の制御合成と電池性能評価, 第 57 回粉体に関する討論会 (2019/11/26 広島)
7. Kiet Le Anh Cao, Takafumi Izawa, Takashi Ogi: Facile and Efficient Synthesis of $\text{SiO}_x@\text{C}$ Core-Shell Particles as an Anode Material for Lithium Ion Batteries, SCEJ 85th Annual Meeting and IChES 2020, (2020/03/17 Osaka, Japan)