

令和 5 年 6 月 29 日現在

機関番号：52301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05094

研究課題名(和文) リチウム合金化が可能な半金属系ナノ粒子/多孔質炭素小球体負極材料の作製

研究課題名(英文) Preparation of lithium-alloyable metalloïd nanoparticles/porous carbon spheres as anode materials

研究代表者

太田 道也(Ota, Michiya)

群馬工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：40168951

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：膨潤多孔質炭素に吸着したB、Si、Al系有機金属化合物の急速熱分解によって金属ナノ粒子担持多孔質炭素の調製を検討した。ジクロロジフェニルシランから調製したSi粒子は直径が100 nm未満で表面にSi-O結合が認められた。調製後に熱分解炭素を被覆すると、8 wt%のSi含有試料で初回放電容量が210 mAh/gを示し、その後の放電容量の低下は抑制された。Bの含有は確認されたが粒子の確認は困難であった。Al粒子はナノからマイクロサイズの粒子が炭素粒子表面に観察され、Al-O結合の生成も認められた。本研究によって熱分解炭素で被覆をしたSiナノ粒子担持多孔質炭素が負極材として適しているとの成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1) 学術的意義：従来のケイ素(Si)含有負極電極では炭素粉末とSiナノ粒子(SiNP)との混合物を使用して放電容量を高くする方法が多かったが、NPサイズのバラツキと表面の酸化被膜の形成が課題であった。本研究では膨潤多孔質炭素の細孔内でSiNPを調製したのち熱分解炭素被覆を行ったことでバラツキ・炭素との密着性・酸化が抑制され、特性低下の抑制が期待される。

2) 社会的意義：従来の黒鉛系負極では最大放電容量が372mAh/gと限界にあるが、リチウム合金を形成するSiNPを内包することで容量と安定性が改善され、急速充電が可能な大型蓄電池としての期待が高まる。

研究成果の概要(英文)：Lithium-alloyable metalloïd nanoparticles-supported porous carbons were prepared. Metalloïd particles were formed by rapidly pyrolysis after adsorption of organometallic compounds containing B, Si, or Al on swollen porous carbon particles. Si particles prepared with dichlorodiphenylsilane were less than 100 nm in diameter, and Si-O bond was observed on the surface. When pyrolytic carbon was directly coated, the sample containing 8 wt% of Si showed an initial discharge capacity of 210 mAh/g, and further decrease in discharge capacity was suppressed. B nanoparticles had difficulty in find on the particle surface, although the existence of B was detected from ash. Nano- to micro-sized Al particles were observed on the surface of the swollen porous carbon particles, but Al-O bonds on the Al particle surface were also detected. These results suggest that the Si nanoparticles supported porous carbons coated with pyrolytic carbon have the possibility as a suitable negative electrode material.

研究分野：工学

キーワード：高分子小球体 膨潤多孔質炭素 有機半金属化合物 金属ナノ粒子 急速熱分解 放電容量 半金属系ナノ粒子/多孔質炭素小球体負極材料 負極電極

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

1.1 国内・国外の研究動向及び位置づけ

黒鉛系負極リチウムイオン二次電池 (LiB) はエネルギー密度や起電力が従来の二次電池の中で高い値を示すことから、電子機器電源からハイブリッド自動車などの動力源にまで広範囲に普及している。しかし、昨今の余剰エネルギーの一時貯蔵や、高機能型装置の電源として大規模エネルギー貯蔵への展開に向けて 372 mAh/g の理論容量を上回る容量と急速充電が不可欠とされている。理論容量の改善の一つに 4200 mAh/g の大きな理論容量を示すケイ素 (Si) といった半金属の利用が検討されているが、導電性が低いことと充放電の繰返し時に体積変化が大きいため微粉化する。対策として半金属微粒子と炭素との複合化が多数研究されている。とりわけ多孔質炭素複合体への期待が大きいが、炭素原料の選定や多孔質化などの製造過程の制御が困難で解決の糸口に至っていない。

1.2 これまでの研究成果を踏まえ本着想に至った経緯

申請者は 2011~2013 年の基盤研究 (C) 23560809 で熱硬化性樹脂とポリエチレングリコール (PEG) から樹脂小球体を経て、粒径が 1-2 μm で比表面積が 524 m^2/g 、平均細孔径 1.8nm の炭素小球体 (CMS) が作製でき、難黒鉛化性炭素類似の電極特性を示すとともに急速充電では黒鉛系よりも高いレート特性を示すことを見出した。ついで、2016~2019 年の基盤研究 (C) 16K06734 では粒径 50 nm の Si ナノ粒子を 2.8 wt% 含有する CMS で 574 mAh/g の高い初回放電容量を得た。また、有機ケイ素含有樹脂小球体から得た CMS では粒径 20-30 nm の Si ナノ粒子の存在が確認されたが、粒子表面には Si-O 結合の生成が認められ Si の酸化が起きていることが分かった。こうした経緯を経て、多孔質炭素の細孔内で Si ナノ粒子を生成する条件と表面の酸化抑制法を見出せば Si ナノ粒子単体を高含有率で調製でき、高放電容量の LiB 負極電極を作製できると着想するに至った。

2. 研究の目的

本研究では簡便な工程で Si ナノ粒子を高濃度で担持する半金属系ナノ粒子/多孔質炭素小球体複合物を図 1 と 2 に示す二種類の多孔質炭素を調製して、その細孔に有機半金属化合物を吸着したのち急速熱分解法で半金属ナノ粒子を作製した。この半金属ナノ粒子担持多孔質炭素を用いて黒鉛系リチウムイオン二次電池 (LiB) を超える高容量で急速充電が可能な二次電池用負極材として評価することを目的とした。

1) 令和 2 年度の課題

多孔質炭素粉体末 (b) を図 1 に示す方法で作製したのち有機シラン吸着体 (c) とし、ついで急速熱分解法によって Si ナノ粒子/多孔質炭素粉末 (d) を作製した。

2) 令和 3 年度の課題

熱硬化性樹脂小球体中の低分子量成分や未反応成分を図 2 に示すように有機溶媒で抽出除去して多孔質化後に加熱炭素化によって多孔質炭素小球体を調製した。ついで、細孔内に有機ケイ素化合物を吸着したのちに急速熱分解法で Si ナノ粒子／多孔質炭素小球体を調製した。

3) 令和 4 年度の課題

二種類の方法で作製した Si ナノ粒子／多孔質炭素について負極電極を作製して LiB の電池特性を評価した。また、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)についても同様のことを検討した。

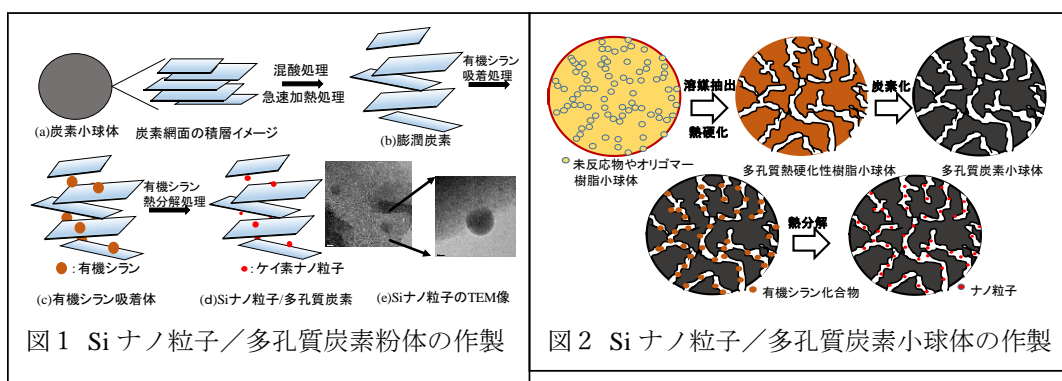


図 1 Si ナノ粒子／多孔質炭素粉体の作製

図 2 Si ナノ粒子／多孔質炭素小球体の作製

3. 研究の方法

1) 令和 2 年度の研究は以下のようにして遂行した。まず初めに図 1 にしたがって膨潤操作に適した炭素前駆体小球体の作製条件と急速加熱処理条件の検討によって、有機シラン化合物を適切に吸着できる細孔を有する多孔質炭素粉体の調製条件を決定した。合わせて、吸着量の高い有機シラン化合物を選定した。ついで、有機シラン化合物の熱分解処理条件を決定し、Si 単体ナノ粒子の粒径や粒子表面の酸化反応の抑制のため TEM 像などで Si ナノ粒子を観察しながら熱分解炭素の被覆最適条件を決定した。生成物は X 線回折装置により結晶性を調べ、元素組成や表面形状、内部細孔組織については蛍光 X 線分析、SEM、TEM/EDX や STEM などの電子顕微鏡で解析した。細孔分布は窒素ガス吸着測定によって解析した。

2) 令和 3 年度の研究は図 2 にある Si ナノ粒子／多孔質炭素小球体の作製を中心に、熱硬化した樹脂小球体から有機溶媒で低分子量成分が除去できるような熱硬化処理条件を決定し、細孔構造を調べながら、有機シランが高濃度で吸着できる最適細孔構造であることを調べた。ついで、多孔質樹脂小球体の加熱処理条件と結晶性を調べて実際に有機シラン化合物が高濃度で吸着できるかどうかを調べると同時に、粒子径が 10 nm 未満になる Si ナノ粒子の生成条件を熱分解処理条件の決定によって検討した。生成物の結晶性や表面形状、細孔構造、内部組織、元素組成などについては令和 2 年度と同様の装置によって調べた。

3) 令和4年度の研究では図1と2で得られた条件に合わせてアルミニウム(A1)、ホウ素(B)についても同様の試料作製を検討した。得られた試料について図3に示すコイン型セルを組立てて電池特性を調べるとともに電池特性を調べることで、LiBの放電容量、急速充電特性について評価した。

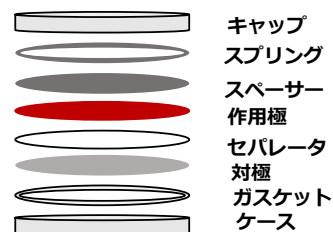
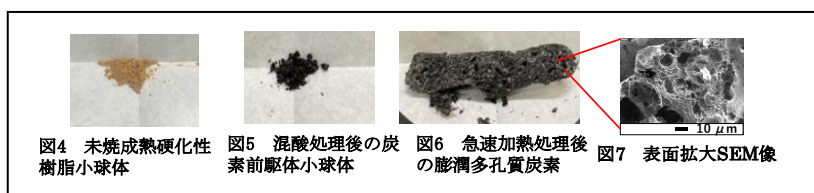


図3 コイン型セルの構造

4. 研究成果

1) 令和2年度の成果

まず、熱硬化性樹脂小球体を500 °Cで加熱処理して炭素前駆体小球体を調製したのち、混酸浴中約80 °Cで12時間の還流処理後、1000 °Cで急速加熱処理することで膨張多孔質炭素が得られた。急速加熱は1000°Cの電气管状炉に、混酸処理した炭素前駆体小球体を入れてアルゴンガス気流でガス置換した石英試験管を挿入することとした。その結果、図4から6までに示したように試料は大きく膨潤し、図7に示すように細孔に富む膨潤多孔体構造であった。窒素ガス吸着測定からは2 nmと30 nm付近に極大を持つ多孔質炭素であることがわかった。



ついで、Siナノ粒子担持多孔質炭素粉末の調製については、膨潤によって調整した多孔質炭素に有機ケイ素化合物を吸着させる条件と、その熱分解によるケイ素単体ナノ粒子 (Si-Np) の調製条件を検討した。その結果、ヘキサフェニルジシランを使用した際に透過型電子顕微鏡で多孔質炭素の細孔内に20 nm前後のSiナノ粒子の生成が観察された。X線分光法ではSiと周辺の炭素以外の元素はほぼ検出されなかった。多孔質炭素内でSiは4 wt%程度が確認された。ジクロロジフェニルシランでは図8に示すように粒径が100 nm前後で大きくなる傾向があったが、Siナノ粒子表面には図9に示すようにSi-O結合に由来するピークが検出され、酸化抑制法の検討が必要であることがわかった。

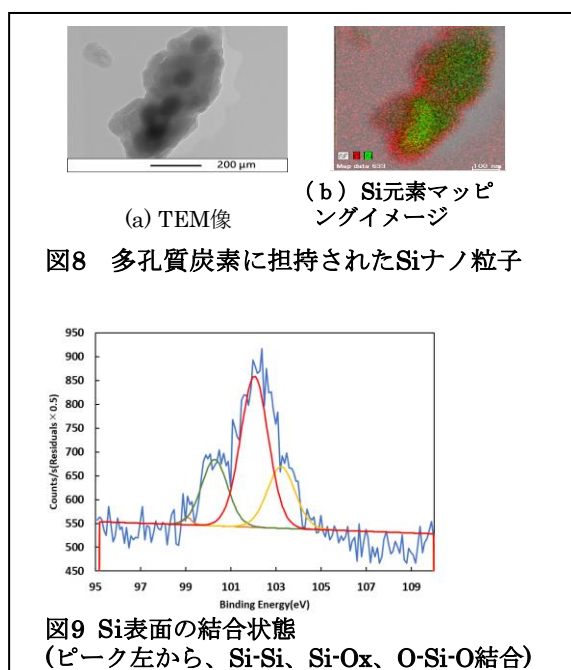
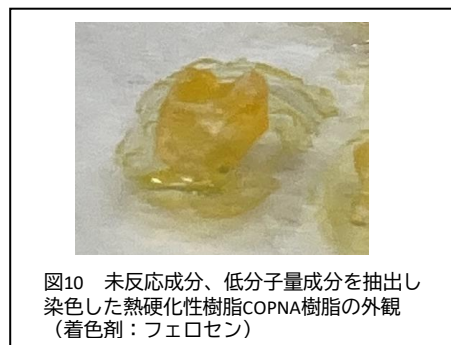


図8 多孔質炭素に担持されたSiナノ粒子

図9 Si表面の結合状態 (ピーク左から、Si-Si、Si-Ox、O-Si-O結合)

2) 令和3年度の成果

令和3年度では、図10に示すように熱硬化性樹脂小球体中のオリゴマーや未反応の低分子量成分を有機溶媒で抽出したことでフェロセンがその細孔内に侵入し多孔質化したことが分かった。その後に加熱炭素化して得られた多孔質炭素小球体は表面に亀裂や凹凸が見られたものの、粒子径が5-7 μm のものが比較的多くみられ、Siナノ粒子担持炭素小球体を電極としたところ銅集電極への塗布の段階で粒子径

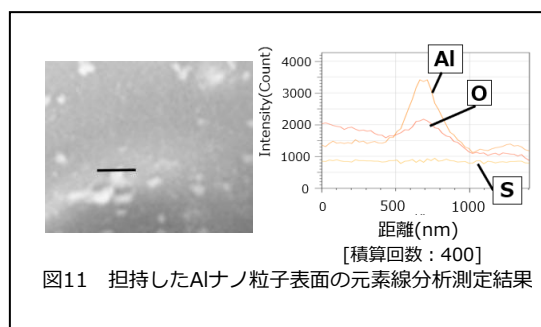


のバラツキが原因となり電極剥離の原因となった。また、有機ケイ素化合物として棒状構造に近いジクロロジフェニルシランを用いると担持量は昨年度に比べて2倍以上高くなることがわかった。しかしながら、個々の粒子中の細孔にバラツキがあるように粒子によってSiナノ粒子の密集化がEDS分析から観察された。集電極からの剥離を抑制するために試料を凝集させるために使用するバインダーを検討したところ二種類のバインダーを混合することで接着強度が増加することが分かった。これらの結果からSiナノ粒子担持負極材としては図1に示した膨潤多孔質炭素を使用する方が適していると判断した。令和4年度に向けて膨潤炭素についてはさらに細孔を発達させるべく薬品賦活処理を行ったところ、BET法で求めた比表面積は560 m^2/g から980 m^2/g まで向上し、ジクロロジフェニルシランの吸着量が増加した。

3) 令和4年度の成果

令和3年度までにSiナノ粒子担持膨潤化多孔質炭素の方がSiナノ粒子担持量が多くなることと、一方で、Siナノ粒子表面に酸化によるSi-O結合が検出されたことから、令和4年度には膨潤化多孔質炭素について、有機半金属化合物の吸着量の増加を図るために薬品賦活を行ったのち、有機ケイ素化合物、有機ホウ素化合物、有機アルミニウム化合物を吸着後に熱分解処理を行い多孔質炭素細孔内に半金属または金属ナノ粒子を調製した。得られた試料についてコイン型セルを作製して充放電特性を調べた。Siナノ粒子系では吸着した有機ケイ素化合物の熱分解処理直後にシクロヘキサンを用いて熱分解炭素を被覆処理したところ、8 wt%のSi含有試料で初回放電容量が210 mAh/gを示し、その後の放電容量の低下は抑制された。Bの含有は確認されたが粒子の確認は困難であった。図11に示すように、Al粒子はナノからミクロンサイズの粒子が炭素粒子表面に観察され、Al-O結合の生成も認められた。

本研究によって熱分解炭素で被覆をしたSiナノ粒子担持多孔質炭素が負極材として適しているとの成果を得た。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 白崎圭祐, 江澤喜朗, 公家玲亜, 工藤翔慈, 齊藤信雄, 太田道也
2. 発表標題 球状フェノール樹脂の膨潤化を利用した多孔質炭素の作製
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今井啓太, 齊藤信雄, 藤野 正家, 工藤 翔慈, 太田道也
2. 発表標題 太陽光熱発電材料用Ag-GCNT / 樹脂複合体の作製と熱電変換特性
3. 学会等名 第11回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今井 啓太, 齊藤 信雄, 太田 道也
2. 発表標題 Ag-GCNT/樹脂複合体を用いた熱発電材料の作製
3. 学会等名 令和3年度 長岡技科大-群馬高専ジョイントセミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 都丸大晟, 工藤翔慈, 太田道也
2. 発表標題 金属固定カーボンナノチューブを用いた熱発電材料の作製
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松田らめ、都丸大晟、工藤翔慈、太田道也
2. 発表標題 銀ナノ粒子付着CNTを用いた熱電発電材料の作製
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 諸田有希奈、太田道也、工藤翔慈
2. 発表標題 冷却晶析でのスケール形成への懸濁結晶の粒径および形状と懸濁量の影響
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会(長野)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古田島 勝・都丸 大晟・太田 道也
2. 発表標題 熱電材料としてのNiナノ粒子担持カーボンナノチューブシートの作製
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ(タワーホール船堀)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋 慧起・今井 啓太・都丸 大晟・太田 道也
2. 発表標題 銀ナノ粒子付着カーボンナノチューブシートの作製
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ(タワーホール船堀)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 白崎 圭祐・江澤 喜朗・太田 道也
2. 発表標題 フェノール樹脂球の膨潤及びKOH賦活を利用したAI/C複合体の作製
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ(タワーホール船堀)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古田島 勝, 都丸 大晟, 今井 啓太, 高橋 慧起, 太田 道也
2. 発表標題 Niナノ粒子担持カーボンナノチューブシートの電磁波吸収材としての可能性
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会(姫路市市民会館中ホール)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋 慧起, 今井 啓太, 都丸 大晟, 古田島 勝, 太田 道也
2. 発表標題 カーボンナノチューブ表面改質と銀ナノ粒子付着の関係
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会(姫路市市民会館中ホール)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 白崎 圭祐・江澤 喜朗・太田 道也
2. 発表標題 フェノール樹脂の膨潤およびアルカリ賦活を利用したAI/C複合体の作製
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会(姫路市市民会館中ホール)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本 怜, 江澤 喜朗, 太田 道也
2. 発表標題 Si ナノ粒子を担持するための極小空間を有する多孔質炭素の作製
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会(姫路市市民会館中ホール)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 諸田有希奈, 太田道也, 工藤翔慈
2. 発表標題 懸濁型冷却晶析でのスケール形成抑制のための種晶条件の検討
3. 学会等名 日本海水学会若手会第14回学生研究発表会(沖縄県宮古島市)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------