

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6372850号
(P6372850)

(45) 発行日 平成30年8月15日(2018.8.15)

(24) 登録日 平成30年7月27日(2018.7.27)

(51) Int.Cl. F I
C O 1 B 33/113 (2006.01) C O 1 B 33/113 A

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2014-115330 (P2014-115330)	(73) 特許権者	304021277
(22) 出願日	平成26年6月4日(2014.6.4)		国立大学法人 名古屋工業大学
(65) 公開番号	特開2015-229605 (P2015-229605A)		愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番
(43) 公開日	平成27年12月21日(2015.12.21)	(72) 発明者	藤 正督
審査請求日	平成29年5月19日(2017.5.19)		愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内
		(72) 発明者	白井 孝
			愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内
		(72) 発明者	長谷川 博紀
			愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 S i O₂ とポリマーとを原料とした S i O 系材料の製造方法、および S i O 系材料と炭素材料との複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

S i O₂ 微粉体とポリオレフィン粉末とを、混合比が質量比で 99.9 : 0.1 ~ 50 : 50 の範囲とした混合粉体を、混合し、粉砕するメカノケミカル処理によって、前記混合粉体は、前記 S i O₂ 微粉体が S i O 微粉体に至るまで前記 S i O₂ 微粉体の酸素の一部が奪われて還元されたものを、さらに含む混合粉体の複合材料の製造方法。

【請求項2】

前記ポリオレフィン粉末はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフッ化エチレン又はポリフッ化ビニリデンである請求項1に記載の混合粉体の複合材料の製造方法。

【請求項3】

前記メカノケミカル処理は30分~10時間で行われる請求項1又は2に記載の混合粉体の複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、S i O を含むナノコンポジット製造に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、二次電池負極材料の候補として、従来の黒鉛等炭素系材料の代替として、資源的に潤沢であり、廉価で、かつ環境負荷の小さい二酸化珪素(S i O₂)を原材料とした S i

Oが大容量化の観点より注目されている。

【0003】

SiO製造方法の典型的な従来法は、減圧下において加熱してSiO気体を発生させ、SiO気体をSiO粉体として析出させる方法である(特許文献1参照)。また、同様な方法に関しては、雰囲気制御の方法などの改良例もある(特許文献2参照)。また、リチウムイオン電池への応用に特化した真空蒸着若しくはスパッタリングによる薄膜製造などの先行技術もある(特許文献3および特許文献4参照)。特許文献1に関連して、SiO₂をSi、C、あるいはSiCなどと混合して加熱する方法が報告されている(非特許文献1および非特許文献2)。SiO薄膜に関しては、SiH₄とCO₂とHeなどの混合気体からの化学気相蒸着法が報告されている(非特許文献3)。

10

【0004】

これらの先行技術は、いずれも還元雰囲気ではSiO₂を含む混合物を高温加熱し、化学的に不安定なSiOの気相から凝縮してSiOを生成するので、生成物の一部に必然的にSiとSiO₂が混入しやすく、生成物の組成の予測や制御が容易ではない。また、高コストで量産性に乏しい。また、SiOを炭素などと複合化するためには、この従来法で得られたSiOと炭素源をさらに機械的に攪拌、混合する必要があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】再公特許W02006/025194号公報

20

【特許文献2】再公表特許W02006/046353号公報

【特許文献3】特開2009-78949号公報

【特許文献4】特開2007-53084号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, M. Kodzuka, H. Yamamura, T. Saito, H. Iba and K. Hono, Scripta Materialia 69 (2013) 92-95

【非特許文献2】B. G. Gribov, K. V. Zinov'ev, O. N. Kalashnik N. N. Gerasimenko, D. I. Smirnov, V. N. Sukhanov, Semiconductors, 46 (2012) 1576-1579

【非特許文献3】Arup Samanta, Debajyoti Das, Solar Energy Mater. Solar Cells, 93 (2009) 588-596

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、かかる従来技術の不具合を解決すべくなされたものであって、常温・常圧で、簡易な方法により、固相のままSiO系材料、およびSiO系材料と炭素材料との複合材料を得る方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、SiO₂を高分子等有機物と混合粉碎するだけの簡易な方法により、上記課題を解決しうることを見出した。すなわち、本発明によれば、以下のSiO系材料の製造方法、およびSiO系材料と炭素材料とのナノ複合体が提供される。

40

【0009】

[1] SiO₂微粉体とポリマーとを混合し、粉碎することによるSiO系材料の製造方法。

【0010】

[2] 前記ポリマーがポリオレフィン系である、前記[1]に記載のSiO系材料の製造方法。

【0011】

[3] 前記[1]または[2]の製造方法で得られたSiO系材料と炭素材料との複合材

50

料。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】 SiO_2 (原料粉末)、 SiO (リファレンス試料)、およびPVDFと SiO_2 との混合粉末のメカノケミカル処理後の粉末のXPS(Si2p)測定結果を示す図である。

【図2】 SiO_2 (原料粉末)、 SiO (リファレンス試料)、およびPVDFと SiO_2 との混合粉末のメカノケミカル処理後の粉末のXPS(O1s)測定結果を示す図である。

【図3】 SiO_2 (原料粉末)、 SiO (リファレンス試料)、およびPVDFと SiO_2 との混合粉末のメカノケミカル処理後の粉末のFT-IRスペクトル(1100cm^{-1} 付近)を示す図である。

10

【図4】PVDFと SiO_2 との混合粉末のメカノケミカル処理3時間後の粉末のラマンスペクトルによる炭素成分の評価結果を示す図である。

【図5】PVDF、PVDFのメカノケミカル処理3時間後、及びPVDFと SiO_2 との混合粉末のメカノケミカル処理3時間後の粉末のNMR(^{13}C)による構造状態を示す図である。

【図6】PVDF等4種のポリマーと SiO_2 との混合粉末のメカノケミカル処理3時間後、 SiO (リファレンス)、 SiO_2 (原料粉末)のXPS(Si2p)のスペクトルを示す図である。

【図7】PVDF等4種ポリマーと SiO_2 との混合粉末のメカノケミカル処理3時間後、 SiO (リファレンス)、 SiO_2 (原料粉末)のXPS(O1s)のスペクトルを示す図である。

20

【図8】PVDF等4種ポリマーと SiO_2 との混合粉末のメカノケミカル処理3時間後のXPS(C1s)のスペクトルを示す図である。

【図9】PVDF等4種ポリマーと SiO_2 との混合粉末のメカノケミカル処理3時間後、 SiO (リファレンス)、 SiO_2 (原料粉末)のIRスペクトル(1100cm^{-1} 付近)を示す図である。

【図10】本技術における推定される反応メカニズムを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、図面を参照しつつ本発明の実施の形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、変更、修正、改良を加え得るものである。

30

【0014】

本発明における出発物質は、 SiO_2 の微粉末と高分子(ポリマー)の粉末の混合物から成る。 SiO_2 の微粉末としては、アモルファスシリカ、結晶シリカ、石英、砂、珪砂、珪石粉、岩石粉末(シラス、抗火石等)、長石、珪灰石等、ケイ酸及び/又はケイ酸塩が含まれる材料全般が利用できる。粉末粒子径は $20\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ が好ましい。ポリマーとしては、ポリオレフィン系、セルロース系、アクリル系、熱可塑性ポリエステル系が好ましく、ポリオレフィンが特に好ましい。ポリオレフィン系粉末は、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などを含む。ポリオレフィン系粉末の粒子径は $100\text{nm} \sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。 SiO_2 の微粉末とポリオレフィン系粉末の混合比は質量比で $99.9:0.1 \sim 50:50$ の範囲が好ましく、 $95:5 \sim 85:15$ が特に好ましい。

40

【0015】

SiO_2 とポリオレフィン等ポリマーとは、各種ボールミルによって混合されることが好ましい。反応を促進させるには、衝撃、摩擦、圧縮、せん断等の各種力を複合的に作用させることが効果的である。そのための装置としては、ボールミル、振動ミル、遊星ミル、媒体攪拌型ミル等の混合装置、ボール媒体ミル、ローラーミル、乳鉢などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0016】

50

以下、本発明を実施例に基づいてさらに説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0017】

(実施例1)

SiO₂は日本アエロジル社製(型番:Aerogil200、アモルファスシリカ、一次平均粒子径12nm)を用いた。PVDFはAldrich社製(型番:182702、粒子径5μm)を用いた。またリファレンス試料としてSiO系粉末は大阪チタニウム製(粒子径5μm)を用いた。

【0018】

SiO₂微粉末とPVDFを、重量比90:10として、遊星型ボールミル(Fritsch製、PULVERISETTE5classicline P-5)を用いてメカノケミカル処理を行った。メカノケミカル処理時間は30min、1h、3h、5h、10hとした。

【0019】

SiO₂の微粉末の酸化状態、結合状態の評価のため、XPS(ULVAC-Phi社製 PHI5000 VersaProbe)を使用して測定を行った。Si(2p)、O(1s)の分析をした。X線(単色化したAlK線、1486.6eV、25W)を直径100μmで試料に照射した。

【0020】

図1にメカノケミカル処理をしていないSiO₂(原料粉体)とSiO(リファレンス試料)、さらにPVDFとSiO₂とを混合して3時間のメカノケミカル処理後(以後、「PVDF+SiO₂-3h」という)のXPS(Si2p)のスペクトルを示す。SiOの低エネルギー側のピークはSiO中に含まれるSiのピークであり、高エネルギー側にピークはSiO_xのピークである。SiO₂とPVDFとをメカノケミカル処理することにより、ピークがSiO₂と比べて、結合エネルギーの低い方にシフトする。PVDF+SiO₂-3h、SiO₂、SiO、以上3種類の試料のピーク位置の比較から、SiO₂は還元されたと考えられる。

【0021】

図2にSiO₂(原料粉体)、SiO(リファレンス試料)、PVDF+SiO₂-3hのXPS(O1s)スペクトルを示す。SiO₂とPVDFと混合粉体をメカノケミカル処理することによりピークが結合エネルギーの低い方にシフトする。XPS(Si2p)スペクトルと同様にSiO₂、SiOとの比較から、メカノケミカル処理によりSiO₂は還元されたと考えられる。

【0022】

結合状態の評価のため、フーリエ変換赤外分光光度計(FT/IR-6200、Jasco製)を使用して分析を行った。窒素雰囲気下でKBr希釈法により測定した。分解能4.0 cm⁻¹、積算回数128回、バックグラウンド測定にはKBrを用いた。

【0023】

図3にPVDFとSiO₂の混合粉末の30min、1h、3h、5h、10hでメカノケミカル処理したもの、SiO₂、SiOのIRスペクトルを示す。PVDFとSiO₂の混合粉末をメカノケミカル処理したもののピーク位置は、SiO₂より低波数側へシフトした。SiO₂に比べて、SiO_xのXの数が少なくなるほど、Si-O伸縮振動のピークは低波数側にシフトするため、SiO₂が還元された可能性が示唆された。

【0024】

合成物に含まれる炭素成分の評価のためレーザーラマン分光光度計(日本分光株式会社製、NRS-3100)を用いてラマンスペクトルを測定した。対物レンズには倍率100倍のレンズ、励起レーザーには波長532.0nmの緑色レーザー光を用い、露光時間5秒、レーザー出力4-6 W、積算回数8回の測定条件で行った。

【0025】

図4にPVDF+SiO₂-3hのラマンスペクトルを示す。1600cm⁻¹付近に炭素の環状構造に起因するピークがみられる。このことより、PVDF+SiO₂-3hは、カーボンでみられるような環状構造になっている部分があると考えられる。

【0026】

構造状態の分析のためにNMR(超伝導固体核磁気共鳴装置、VARIAN INOVA-400plus)にて

10

20

30

40

50

測定を行った。 ^{13}C の分析をした。リファレンスには、PDMS (ポリジメチルシラン) -34.4 4ppmを使用した。サンプル回転数を3,000 Hz、積算回数 1,024 回で測定をした。

【 0 0 2 7 】

図 5 にPVDF、PVDFのみで3時間メカノケミカル処理したもの、 $\text{SiO}_2 + \text{PVDF-3h}$ のNMR(^{13}C)のスペクトルを示す。PVDFの原料の40ppm付近のピークは CH_2 に起因するピークである。120 付近のピークは CF_2 に起因するピークである。PVDF-3hでは、ピークの位置に変化はなかったが、 $\text{SiO}_2 + \text{PVDF-3h}$ では、ピークが非常にブロードになった。二重結合をもつ sp^2 炭素では200ppmほどの幅を持ったブロードなピークが見られることが知られており、 $\text{SiO}_2 + \text{PVDF-3h}$ は部分的に、 sp^2 結合をもつ炭素のような構造を有しているのではないかと考えられる。

10

【 0 0 2 8 】

(実施例 2)

実施例 1 との比較実験として、PVDFの代わりにポリマーとして、PTFE、PP、PEを用いて、 SiO_2 に対する還元効果をPVDFと比較する。

【 0 0 2 9 】

実施例 1 と同じアモルファスシリカ (Aerogel 200日本アエロジル社製 一次粒子径12nm) を用い、ポリマーとしてPTFE (関東化学社製、素材研究用、 $5\mu\text{m}$)、PP (セイシン企業社製、PPW-5、 $5\mu\text{m}$)、PE (セイシン企業社製、SK-PE-20L、 $5\mu\text{m}$)を用いた。なお、実施例 1 と同じ遊星型ボールミル (Fritsch製、PULVERISSETTE 5 classic line P-5)を用いてメカノケミカル処理を行った。メカノケミカル処理時間は30min、1h、3h、5h、10hとした。

20

【 0 0 3 0 】

図 6 に各ポリマーと SiO_2 との混合粉体のメカノケミカル処理3時間後のピークと SiO (リファレンス)、 SiO_2 (原料粉体)のXPS ($\text{Si}2\text{p}$)のスペクトルを示す。ピーク位置を結合エネルギーの順に並べると、PTFE+ SiO_2-3h とPVDF+ SiO_2-3h がほぼ同位置にあり、PE+ SiO_2-3h 、PP+ SiO_2-3h の順に小さくなっていることがわかる。

【 0 0 3 1 】

図 7 に各ポリマーと SiO_2 のメカノケミカル処理3時間後のピークと SiO (リファレンス)、 SiO_2 (原料粉体)のXPS ($\text{O}1\text{s}$)のスペクトルを示す。ピーク位置を結合エネルギー順に並べると、酸化状態は $\text{Si}2\text{p}$ の時と同じ傾向がみられ、ポリマーごとにPTFE+ SiO_2-3h とPVDF+ SiO_2-3h がほぼ同位置にあり、PE+ SiO_2-3h 、PP+ SiO_2-3h の順になっている。PP+ SiO_2-3h は SiO のピークとほぼ同位置にまでシフトしている。図 6 の結果と合わせて考えると、PPが最も還元効果が大きく、PP+ SiO_2-3h 、PE+ SiO_2-3h 、PTFE+ SiO_2-3h 、PVDF+ SiO_2-3h の順であった。

30

【 0 0 3 2 】

図 8 に各ポリマーと SiO_2 のメカノケミカル処理3時間後のピークと SiO (リファレンス)、 SiO_2 (原料粉体)のXPS ($\text{C}1\text{s}$)のスペクトルを示す。PP+ SiO_2-3h 、PE+ SiO_2-3h のピークがPP、PEに比べて高エネルギー側にシフトしている。PE、PP、 sp^2 結合のグラファイト等のピークは同位置にみられることが分かっているが、アモルファスカーボンや水素の付加したアモルファスカーボンでは sp^3 結合の割合が増えると sp^2 結合のグラファイトより高エネルギー側にシフトすることが知られている。このことより、高エネルギー側へのシフトはPP+ SiO_2-3h 、PE+ SiO_2-3h のC同士の sp^3 結合に起因をしているのではないかと考えられる。

40

【 0 0 3 3 】

図 9 に下から各ポリマーと SiO_2 の後のメカノケミカル処理3時間後、 SiO_2 、 SiO のFT-IRスペクトルを示す。PVDF+ SiO_2-3h 、PTFE+ SiO_2-3h 、PE+ SiO_2-3h 、PP+ SiO_2-3h の順に低波数側にシフトしていることがわかる。PP+ SiO_2-3h は、 SiO のピークとほぼ同位置までシフトしている。 SiO_2 に比べて、 SiO_x のXの数が少なくなるほど、 Si-O 伸縮振動のピークは低波数側になるという結果も報告されているため、PPが最も還元効果が大きく、PP+ SiO_2-3h 、PE+ SiO_2-3h 、PTFE+ SiO_2-3h 、PVDF+ SiO_2-3h の順に SiO_2 が還元されたと考えられる。

【 0 0 3 4 】

50

以上の結果より、 SiO_2 微粉末をポリオレフィン系ポリマーと混合してメカノケミカル処理という簡易な処理をすることにより、 SiO_2 が還元処理されることが分かった。図10に本発明の技術における反応メカニズムを示す。すなわち、機械的エネルギーを加えることによって、ポリオレフィン系ポリマーの構造は変化し、C-F結合、C-H結合が切断され、ラジカルが生成したと考えられる。その際、ポリマーの分解反応も起こり、ポリオレフィン系ポリマーの酸化分解反応に必要な酸素の一部を SiO_2 から奪うことで、 SiO_2 の還元が起こったと考えられる。その結果、 SiO_2 が還元された SiO 系材料のみならず、 SiO 系材料と炭素材料との複合材料も生成されたと考えられる。

【0035】

本発明の還元処理された SiO 系材料、あるいは SiO 系材料と炭素系材料と混合した材料を負極に用いることにより、大容量かつ充放電サイクル特性の優れた二次電池を作製することができる。

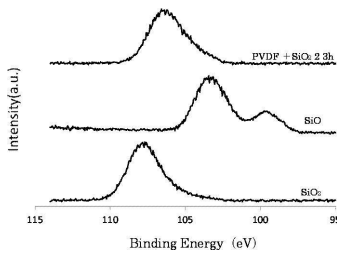
【産業上の利用可能性】

【0036】

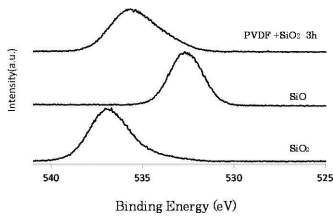
本発明は、リチウムイオン二次電池等の負極材料、あるいはキャパシターの電極に利用することができる。

10

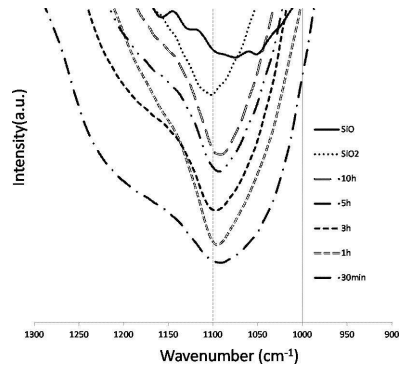
【図1】



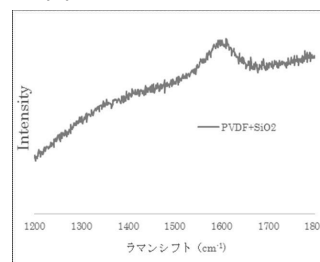
【図2】



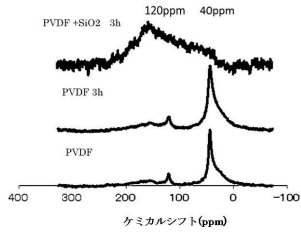
【図3】



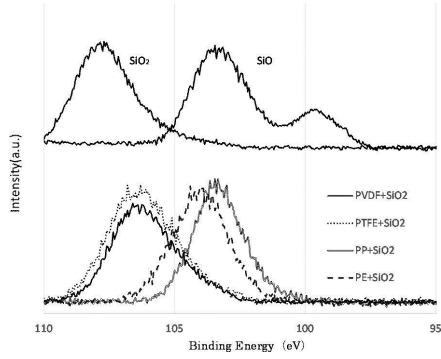
【図4】



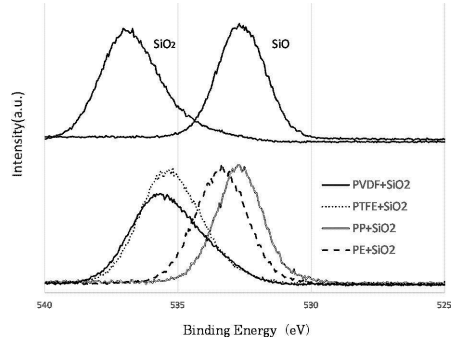
【 図 5 】



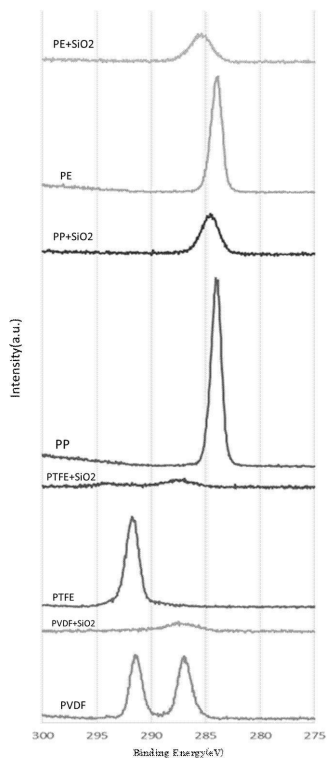
【 図 6 】



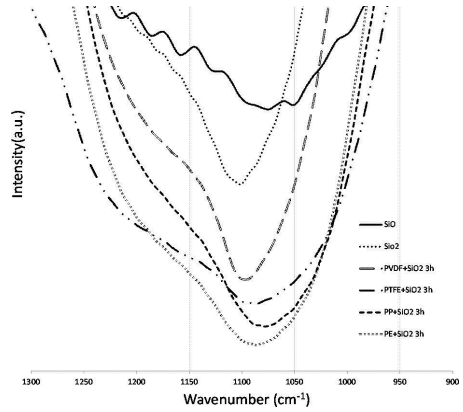
【 図 7 】



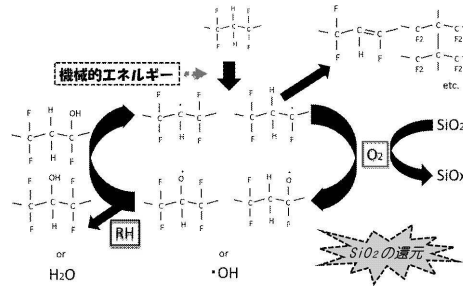
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

(72)発明者 仙名 保

愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開平02-014807(JP,A)
特開2007-220411(JP,A)
特開2013-030405(JP,A)
特開2004-335195(JP,A)
特開2000-243396(JP,A)
特開2011-168412(JP,A)
特開2003-012311(JP,A)
特開平10-012217(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00-33/193
H01B 4/00-4/62
JSTPlus(JDreamIII)
JST7580(JDreamIII)
JSTChina(JDreamIII)