

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-229605

(P2015-229605A)

(43) 公開日 平成27年12月21日(2015.12.21)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C O 1 B 33/113 (2006.01) C O 1 B 33/113 A 4 G O 7 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2014-115330 (P2014-115330)
 (22) 出願日 平成26年6月4日(2014.6.4)

(71) 出願人 304021277
 国立大学法人 名古屋工業大学
 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番
 (72) 発明者 藤 正督
 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

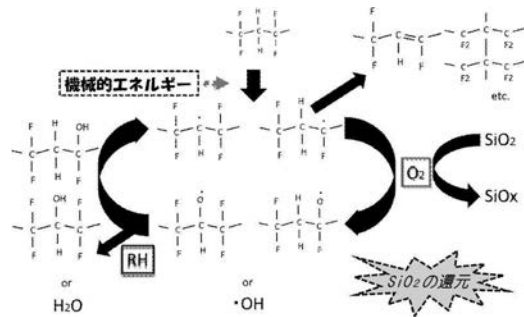
(54) 【発明の名称】 S i O 2 とポリマーとを原料としたS i O 系材料の製造方法、およびS i O 系材料と炭素材料との複合材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 常温・常圧で、簡易な方法により、固相のまま S i O 系材料、及び S i O 系材料と炭素材料との複合材料を得る方法の提供。

【解決手段】 粒径 20 nm ~ 100 μ m の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、ケイ酸塩等の S i O 2 含有微粉体と粒径 100 nm ~ 50 μ m のポリオレフィン系、セルロース系、アクリル系、熱可塑性ポリエステル系等のポリマーとを混合し、粉砕する S i O 系材料、及び S i O 系材料と炭素材料との複合材料の製造方法。

【選択図】 図 1 0



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

S i O₂ 微粉体とポリマーとを混合し、粉砕することによる S i O系材料の製造方法。

【請求項 2】

前記ポリマーがポリオレフィン系である、請求項 1 に記載の S i O系材料の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 の製造方法で得られた S i O系材料と炭素材料との複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【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】

S i O 製造方法の典型的な従来法は、減圧下において加熱して S i O 気体を発生させ、S i O 気体を S i O 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、S i O₂ を S i、C、あるいは S i C 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) 。S i O 薄膜に関しては、S i H₄ と C O₂ と H e 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) 。

20

【0004】

これらの先行技術は、いずれも還元雰囲気中 S i O₂ を含む混合物を高温加熱し、化学的に不安定な S i O の気相から凝縮して S i O を生成するので、生成物の一部に必然的に S i と S i O₂ 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、S i O 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 S i O と炭素源をさらに機械的に攪拌、混合する必要がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】再公特許 WO2006/025194 号公報

【特許文献 2】再公表特許 WO2006/046353 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】

40

【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. Kalashnikova, 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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

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。

【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。 10

【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料。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】SiO₂(原料粉体)、SiO(リファレンス試料)、およびPVDFとSiO₂との混合粉体のメカノケミカル処理後の粉体のXPS(Si2p)測定結果を示す図である。 20

【図2】SiO₂(原料粉体)、SiO(リファレンス試料)、およびPVDFとSiO₂との混合粉体のメカノケミカル処理後の粉体のXPS(O1s)測定結果を示す図である。

【図3】SiO₂(原料粉体)、SiO(リファレンス試料)、およびPVDFとSiO₂との混合粉体のメカノケミカル処理後の粉体のFT-IRスペクトル(1100cm⁻¹付近)を示す図である。

【図4】PVDFとSiO₂との混合粉体のメカノケミカル処理3時間後の粉体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SiO₂との混合粉体のメカノケミカル処理3時間後の粉体のNMR(13C)による構造状態を示す図である。 30

【図6】PVDF等4種のポリマーとSiO₂との混合粉体のメカノケミカル処理3時間後、SiO(リファレンス)、SiO₂(原料粉体)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SiO₂との混合粉体のメカノケミカル処理3時間後、SiO(リファレンス)、SiO₂(原料粉体)のXPS(O1s)のスペクトルを示す図である。

【図8】PVDF等4種ポリマーとSiO₂との混合粉体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SiO₂との混合粉体のメカノケミカル処理3時間後、SiO(リファレンス)、SiO₂(原料粉体)のIRスペクトル(1100cm⁻¹付近)を示す図である。 40

【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。

【0014】

本発明における出発物質は、SiO₂の微粉末と高分子(ポリマー)の粉末の混合物から 50

成る。SiO₂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20nm~100μm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）、ポリテトラフッ化エチレン（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100nm~50μmが好ましい。SiO₂の微粉末とポリオレフィン系粉末の混合比は質量比で99.9:0.1~50:50の範囲が好ましく、95:5~85:15が特に好ましい。

【0015】

SiO₂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】

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、PULVERISSETTE5classicline 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_α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（原料粉末）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（原料粉末）、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と混合粉末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】

10

20

30

40

50

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。

10

【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）にて測定を行った。13Cの分析をした。リファレンスには、PDMS（ポリジメチルシラン）-34.44ppm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。

【0027】

図5にPVDF、PVDFのみで3時間メカノケミカル処理したもの、SiO₂+PVDF-3hのNMR(13C)のスペクトルを示す。PVDFの原料の40ppm付近のピークはCH₂に起因するピークである。120付近のピークはCF₂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、SiO₂+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sp²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、SiO₂+PVDF-3hは部分的に、sp²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。

20

【0028】

（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、SiO₂に対する還元効果をPVDFと比較する。

30

【0029】

実施例1と同じアモルファスシリカ（Aerogel200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、5μm）、PP（セイシン企業社製、PPW-5、5μm）、PE（セイシン企業社製、SK-PE-20L、5μm）を用いた。なお、実施例1と同じ遊星型ボールミル（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。

【0030】

図6に各ポリマーとSiO₂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）、SiO₂（原料粉体）のXPS（Si2p）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+SiO₂-3hとPVDF+SiO₂-3hがほぼ同位置にあり、PE+SiO₂-3h、PP+SiO₂-3hの順に小さくなっていることがわかる。

40

【0031】

図7に各ポリマーとSiO₂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）、SiO₂（原料粉体）のXPS（O1s）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Si2pの時と同じ傾向がみられ、ポリマーごとにPTFE+SiO₂-3hとPVDF+SiO₂-3hがほぼ同位置にあり、PE+SiO₂-3h、PP+SiO₂-3hの順になっている。PP+SiO₂-3h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+SiO₂-3h、PE+SiO₂-3h、PTFE+SiO₂-3h、PVDF+SiO₂-3hの順であった。

50

【0032】

図8に各ポリマーとSiO₂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)、SiO₂(原料粉体)のXPS(C1s)のスペクトルを示す。PP+SiO₂-3h、PE+SiO₂-3h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、sp²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sp³結合の割合が増えるとsp²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+SiO₂-3h、PE+SiO₂-3hのC同士のsp³結合に起因をしているのではないかと考えられる。

【0033】

図9に下から各ポリマーとSiO₂の後のメカノケミカル処理3時間後、SiO₂、SiOのFT-IRスペクトルを示す。PVDF+SiO₂-3h、PTFE+SiO₂-3h、PE+SiO₂-3h、PP+SiO₂-3hの順に低波数側にシフトしていることがわかる。PP+SiO₂-3hは、SiOのピークとほぼ同位置までシフトしている。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+SiO₂-3h、PE+SiO₂-3h、PTFE+SiO₂-3h、PVDF+SiO₂-3hの順にSiO₂が還元されたと考えられる。

10

【0034】

以上の結果より、SiO₂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、SiO₂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SiO₂から奪うことで、SiO₂の還元が起こったと考えられる。その結果、SiO₂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。

20

【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。

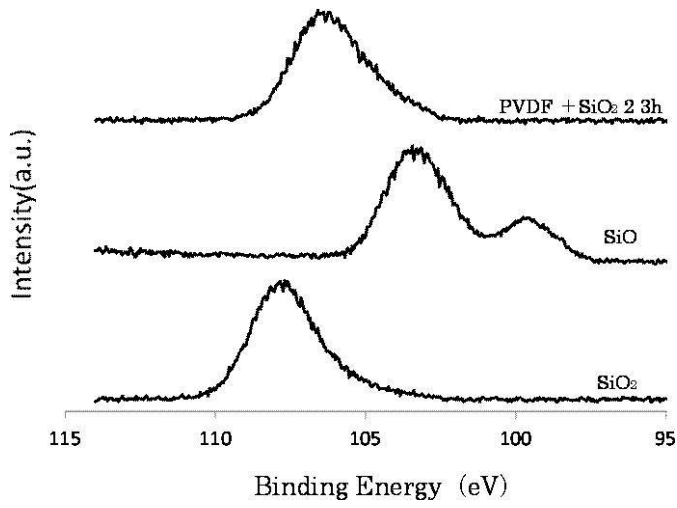
【産業上の利用可能性】

【0036】

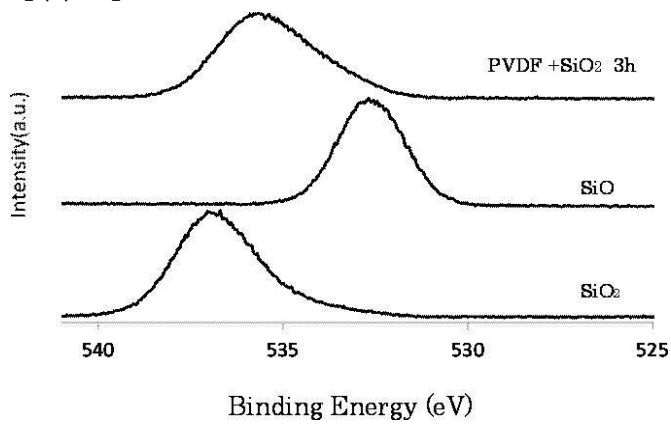
本発明は、リチウムイオン二次電池等の負極材料、あるいはキャパシターの電極に利用することができる。

30

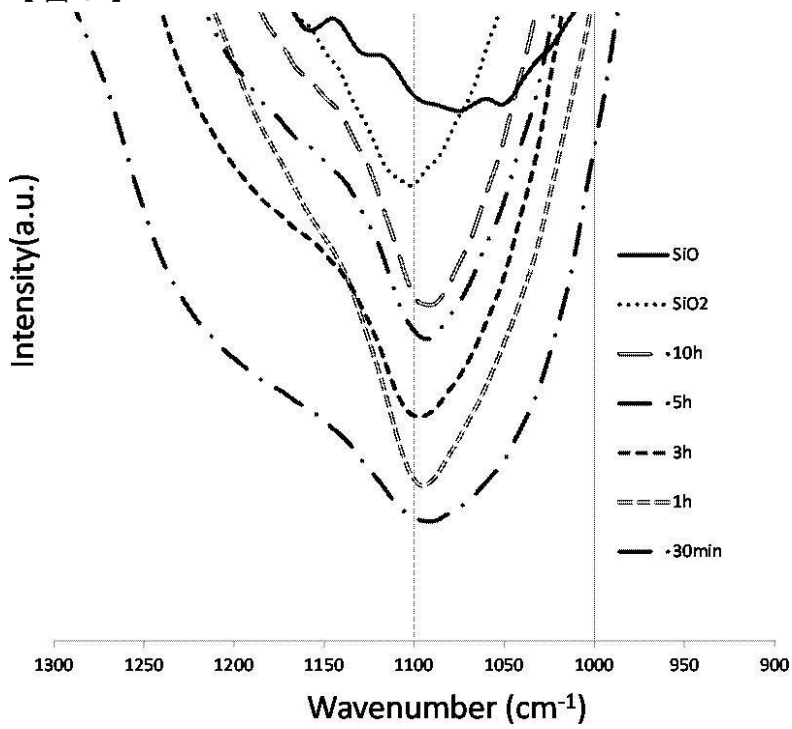
【 図 1 】



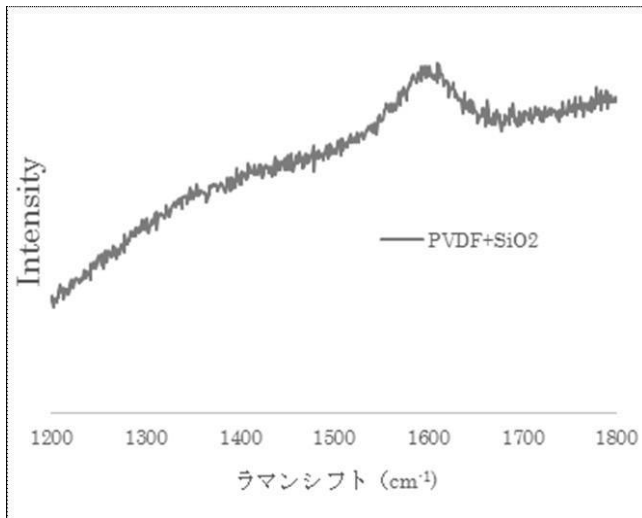
【 図 2 】



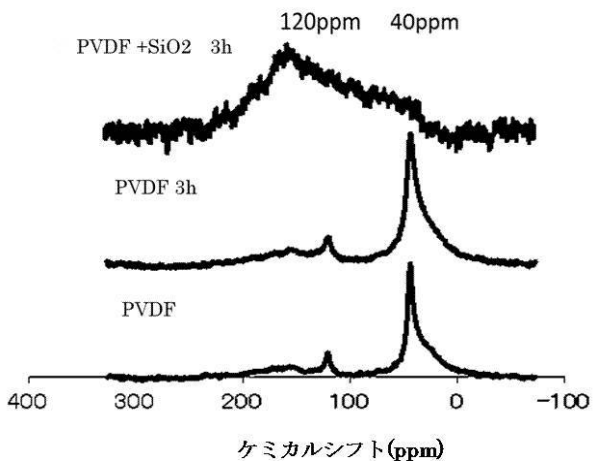
【 図 3 】



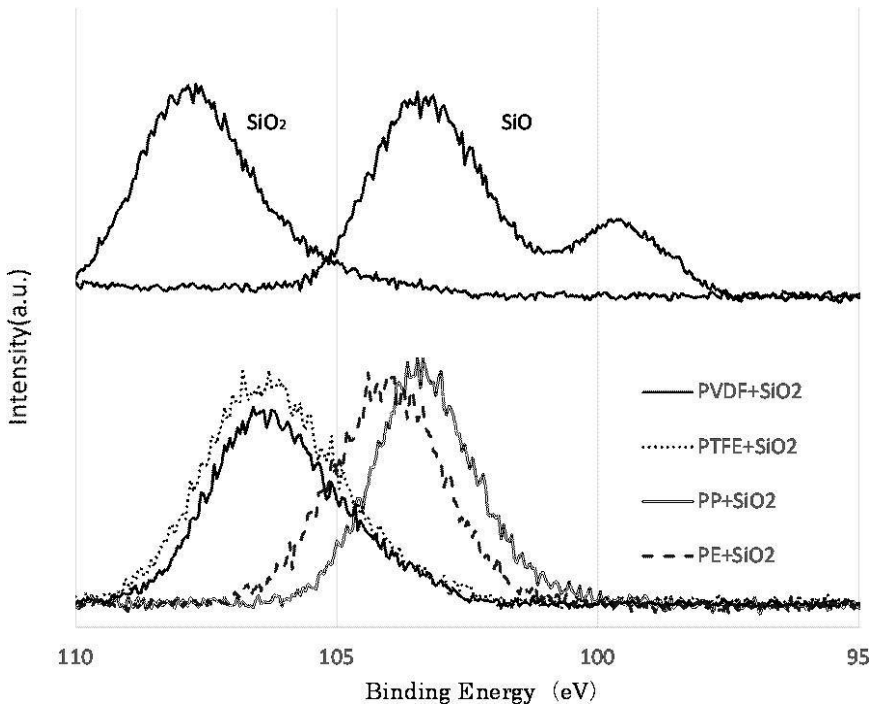
【 図 4 】



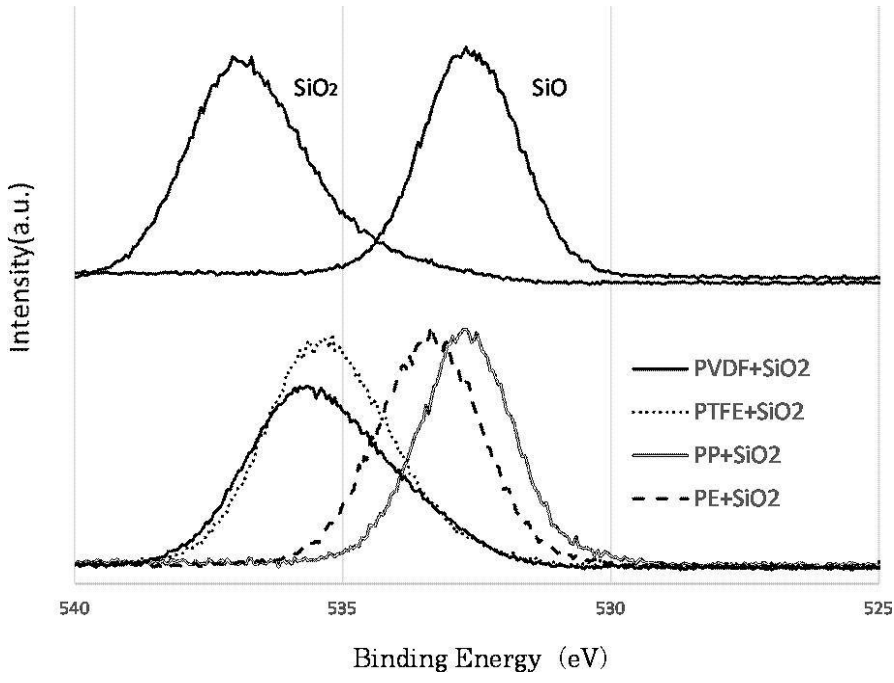
【 図 5 】



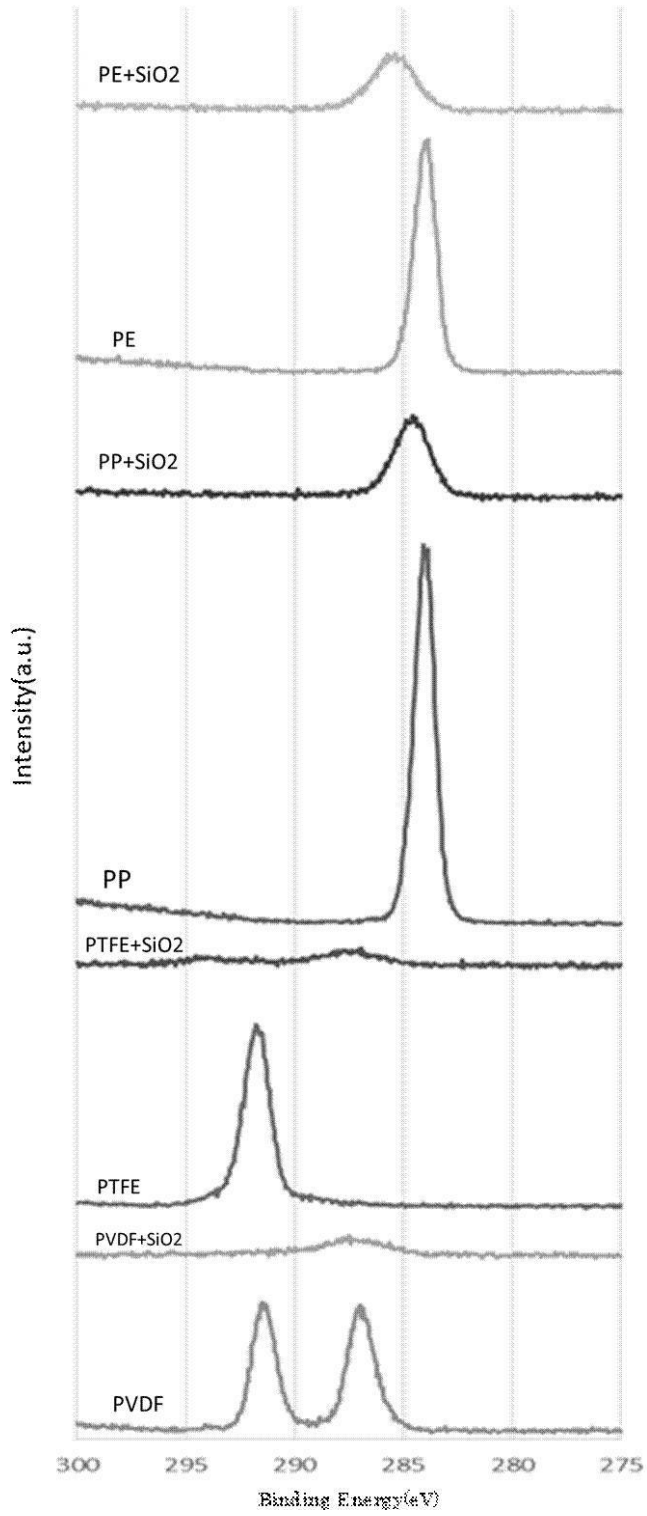
【 図 6 】

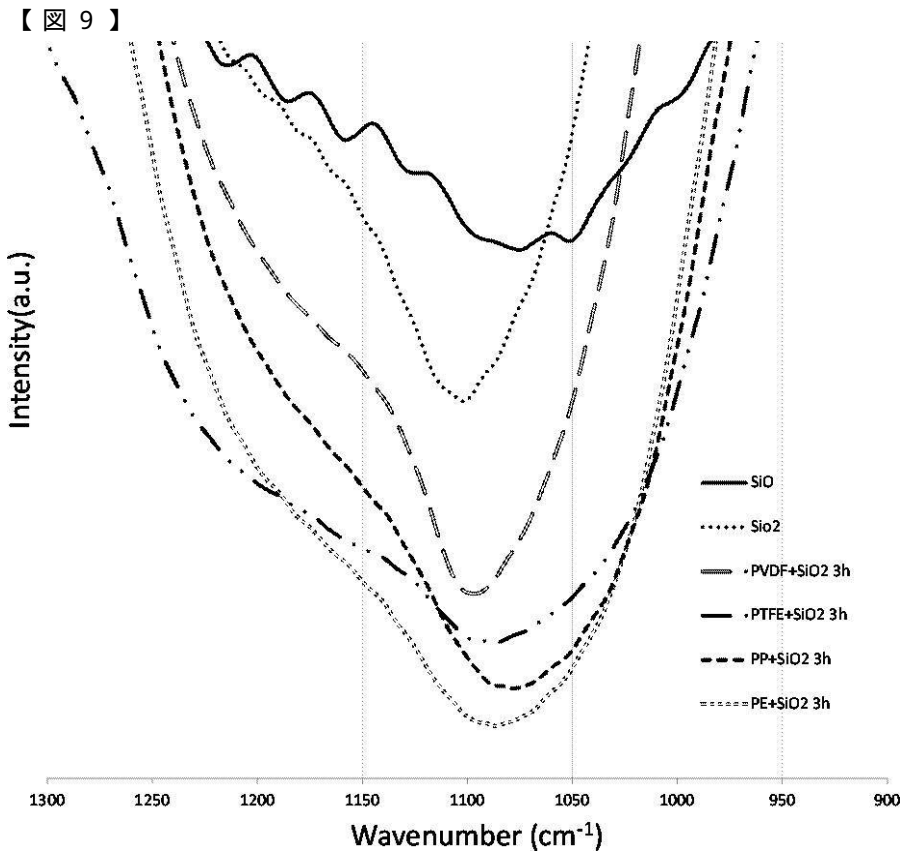


【 図 7 】

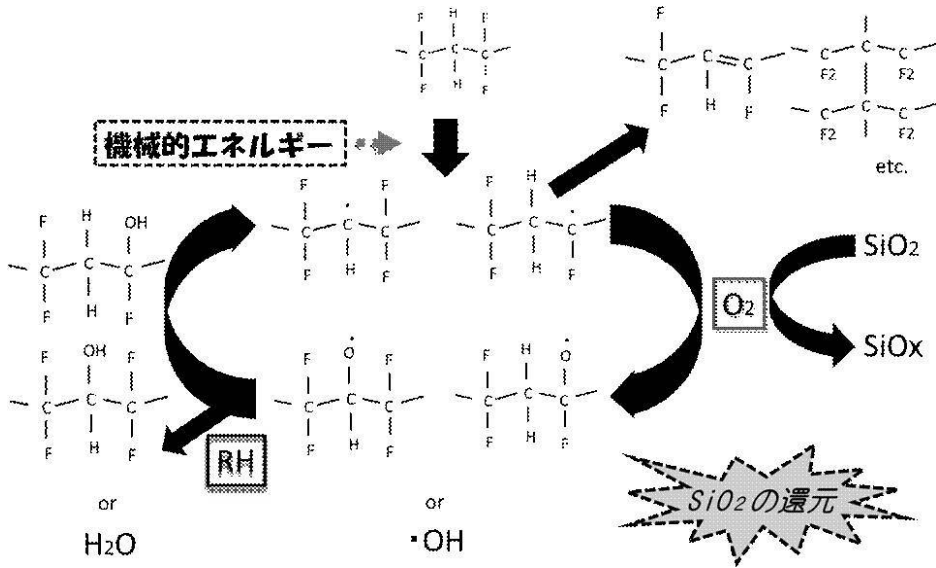


【 図 8 】





【 図 1 0 】



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 2 9 番 国立大学法人名古屋工業大学内

Fターム(参考) 4G072 AA24 GG02 GG03 HH17 JJ47 MM26 RR04 RR13 RR30 UU30