

論文の要旨

題 目 マイクロ波加熱を用いた炭素微粒子のナノ構造化と特性評価

(Microwave Synthesis and Nanostructuration of Carbon Particles and their Characterization)

氏 名 伊澤 隆文

本研究では、マイクロ波加熱の特徴である直接加熱性と温度制御性を活かしたナノ構造化樹脂粒子の作製とその後の焼成による炭素化によりナノ構造化炭素微粒子の作製について検討し、環境・エネルギー分野の機能性材料として応用することを目指した。ナノ構造化された粒子の最大の特徴は、その構造制御・細孔制御により、イオンや分子を選択的に吸脱着できる事である。まずは、ナノ構造化粒子を簡便な方法で作製できる手法について検討した上で反応条件調整により構造適正化を行い、具体的な応用方法として、CO₂ 吸着材とリチウムイオン電池用負極材への適用性について検証した。本論文の構成は以下の通りである。

第 1 章では、環境・エネルギー分野の材料開発についての世の中の状況について説明した上で、本研究で主眼においた材料開発分野である CO₂ 吸着材とリチウムイオン電池用負極材について、材料の特徴、現状と課題、株式会社クラレでの検討状況について概説した。そして、これらの分野に応用するために必要な技術である、ナノ構造化粒子とその作製法、課題についてまとめた。簡便な粒子作製法を考案する上での最大の課題は長い反応時間であり、加熱手法としてマイクロ波加熱法を利用する事でこの課題解決に繋がる事を説明した。

第 2 章では、中空炭素粒子を CO₂ 吸着材として応用する検討を行なった。メラミンを炭素・窒素源とし、ポリスチレンラテックス粒子 (PSL) をテンプレートとし、マイクロ波加熱により複合樹脂を作製した後に、テンプレートを焼き飛ばす中空炭素球の作製方法について検討し、条件適正化により、形状が均一 (単分散) でシェル部に細孔を有する中空炭素粒子を作製することに成功した。得られた粒子は構造中にルイス塩基性のピリジン型窒素を多く含んでおり、CO₂ を選択的に吸着できるという特徴を有していることを明らかにした。更に、その吸脱着メカニズムは、主に弱い化学吸着が主であることを明らかにし、この特性により良好な繰り返し吸脱着性能が発現すると結論づけた。一方で、CO₂ 吸着量には更なる改善の余地があり、構造中に含まれる窒素原子を吸着サイトとして有効活用するためにシェル細孔構造の適正化が残課題であることを確認した。

第 3 章では、SiO₂ と樹脂との複合体の作製手法について検討した。炭素とケイ素化合物を複合化する手法としては、SiO₂ 粒子の表面を化学蒸着法などにより炭素被覆する方法が一般的であるが、作製手順が煩雑であることや、炭素比率を上げられないことなどに課題があった。そこで、炭素・窒素源として 3-アミノフェノール、ホルムアルデヒドを用い、シリカ源として有機ケイ素である TEOS(Tetraethyl orthosilicate)を用い、界面活性剤である CTAB(Cetyltrimethylammonium bromide)を添加することで反応中に SiO₂ を生成しながら重合が進行し、一気に複合体を形成する方法を検討した。得られた粒子物性を分析することで、粒子表面に SiO₂ が均一に分散した SiO₂/樹脂複合体が生成していることを明らかにした。この複合体粒子は、① CTAB が形成するミセル内で TEOS の加水分解により SiO₂ が生成し、同時に 3-アミノフェノールとホルムアルデヒドとの重合反応により樹脂が生成する、② 生成した樹脂 (負のゼータ電位) に CTAB ミセル (正のゼータ電位) が引き付けられ複合化する、③ SiO₂ 粒子と樹脂粒子がそれぞれ成長

し、 SiO_2 /樹脂複合体が生成する、という機構で生成することを明らかにした。得られた複合体の断面 SEM 観察の結果、 SiO_2 が表面に偏析した複合体を形成していることがわかり、前述の反応機構を支持する結果と言える。更には、 SiO_2 生成の反応場を形成する CTAB 量を調整することで複合体中の SiO_2 量を、3-アミノフェノール量を調整することで複合体中の SiO_2 の粒子径と複合体の粒子径を調整できることを明らかにした。

第 4 章では、リチウムイオン電池用負極材として活用するため、第 3 章の検討で得られた SiO_2 /樹脂複合体の構造適正化と炭素化・還元処理を行うことで、 SiO_x /炭素複合体粒子の作製検討を行った。構造適正化においては、電池容量向上と良好なサイクル特性発現を指向し、複合体中での SiO_2 の粒子径と分散性を制御した。炭素化・還元処理においては、水素/窒素混合(5/95 vol%)気流下での熱処理により、 $\text{SiO}_x(1 \leq x < 2)$ への還元と樹脂部の炭素化を 1 段階の処理で進行させることに成功した。得られた複合体の電池評価の結果、炭素単独で負極材として用いた場合よりも約 30% 容量を向上できることを明らかにした。一方で、初回の充放電効率が低いことが課題であり、サイクリックボルタンメトリによる充放電時の反応解析を通じて、電極表面に形成する SEI(Solid electrolyte interphase)が原因であることを明らかにした。SEI 形成抑制のためには、還元条件の適正化や複合体の表面処理により比表面積を低減させることが有効であると考えており、更なる性能向上に向けた今後の残課題である。

第 5 章では、本研究で得られた結果を総括した。