

リチウムイオン二次電池の高容量負極への もみ殻の有効利用可能性試験

村山正樹*, 山本佳嗣*, 藤原基芳*

Feasibility Study on Rice Husk Derivatives for High-Capacity Anode Active Materials of Lithium-Ion Secondary Batteries

Masaki MURAYAMA, Yoshitsugu YAMAMOTO and Motoyoshi FUJIWARA

In this study, rice husk derivatives (Si-O-C composites) were used as high-capacity anode active materials for lithium-ion secondary batteries. The rice husk carbonized at 600 °C showed more than 500 mAh/g of capacity, which was much higher than that of graphite anode. It was thought that the partially oxidized silicon contributed to the improvement of capacity.

Key words: Lithium-Ion Secondary Batteries (LIBs), High-Capacity, Anode Active Materials, Rice Husk, Si/C Composite

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (Lithium-Ion Battery: 以下 LIB と略す) の一層の高容量化のため, 従来の黒鉛に代わる負極活物質としてケイ素 (Si) が注目されてきている¹⁻³⁾. しかし, Si はその高い容量の反面, Li イオンの吸脱に伴う体積変化が大きく, 電極の破壊につながるため, サイクル特性が悪い.

この課題を改善するため, Si と他の金属元素との合金化やドーピング^{4,5)}, 部分酸化⁶⁾などが考えられ, 研究が進められている. このような改善方法の 1 つとして, Si 活物質をカーボンコートする方法⁷⁾もまた, 有効な手法である. そこで我々は, コメの生産に伴い大量に発生するもみ殻に着目した. もみ殻は, その重量のおよそ 15~20% のシリカ (SiO₂) 分を含む有機物であり, 炭化することにより容易に Si-O-C 複合体になることが予想される. 本研究では, もみ殻炭化物 (Si-O-C 複合体) の高容量活物質としての可能性を検討するため, それを用いた

LIB の特性を評価したので報告する.

2. 実験方法

2. 1 もみ殻の炭化調製

もみ殻 (鈴鹿市産および津市産) を 500 mL ビーカーに 1/4 程度まで入れ, 水洗後, エタノール・アセトン・純水 (2 回) で順に超音波洗浄した. その後, 100 °C で充分乾燥した. また稲わら (津市産) は 1 cm 幅程度に切断後, 同様に洗浄・乾燥を行った.

洗浄・乾燥済みのサンプルを秤量し, 不活性ガス雰囲気中で 600 ~ 900 °C にて炭化した. 窒素ガスフロー方式では, 活性炭賦活装置を使用した. アルミナボートにサンプルを載せて装置に導入し, 窒素を 200 mL/min. 流し, 100 °C で 1 h, 次いで所定の温度 (600 °C, 800 °C, 900 °C) まで 30 分で上げて 1 h 炭化を行った. 冷却は自然放冷とした. アルゴンガス置換方式では, アルミナ容器に入れたサンプルを雰囲気炉に導入し, 内部をガス置換してアルゴンで満たし, 所定の温度 (600 °C, 700 °C)

* プロジェクト研究課

まで2 hで昇温し4 h保持した後、自然放冷とした。

2. 2 炭化物の評価

得られたもみ殻炭化物の比表面積を、比表面積/細孔分布測定装置を用いて BET 3 点吸着法で評価した。またその元素組成は、炭化物粉末をポリプロピレン(PP)フィルム上に直径 10 mm 以上に拡げ、上から PP フィルムをかぶせて密閉した状態で蛍光 X 線分析装置に導入し、簡易分析モードにて測定した。

もみ殻炭化物はカーボン系材料と無機系材料の複合物であると考えられる。このうちのカーボン系材料の比率を求めるため、酸化雰囲気中で燃焼試験を行った。恒量化した小型磁性ろつぽにもみ殻炭化物を入れてまず 110 °C で 30 分乾燥した後、500 °C で 3 h 燃焼させ、前後の重量変化を秤った。

2. 3 電池の作製

得られた炭化物を負極活物質として用いた二次電池を作製した。導電助剤にはアセチレンブラックを使用した。またバインダとしては通常 LIB によく用いられるポリフッ化ビニリデン(PVDF)と異なり、ポリイミド(PI)を用いた。これは上述のように体積変化の大きい Si 系負極に対しては、機械的強度の高いエンジニアリングプラスチック、中でも PI が有効であるとされている⁹⁾ためである。その最適量は電極物質全体の 20 wt%程度とされるものの 15 wt%でもほぼ同様の電池性能が出せる⁸⁾こと、活物質量が少ないと実際の電池容量が低下してしまうことから、本研究における電極物質比率を炭化物：導電助剤：バインダ=75:10:15 wt%とした。まず炭化物と導電助剤を乳鉢を用いて混砕し、バインダと溶媒 (NMP : n-メチル-2-ピロリドン) を加えて脱泡混練機にてスラリーを調製した。スラリーは銅箔上に塗布した後 240 °C で 16 h 真空乾燥を行い、試料負極とした。比較対象として SiO₂を活物質に用いた負極も同様の比率で作製し、対照試験に用いた。

負極と対極 (金属 Li 箔) を PP セパレータを介して対向させ、2032 サイズのコイン型セルに電解液とともに封入し電池を作製した。ここで、電解液には 1 M LiPF₆-EC:DEC(1:1 容積比)を用い、封入はアルゴン雰囲気のグローブボックス内で行った。

2. 4 電池試験

作製した電池は負極ハーフセルであるため、負極に Li イオンが入りセル全体の電圧が下がる方向

(=フルセルにした時の充電方向)を充電と定義した上で、充放電試験機を用いて 4 端子で電池試験を行った。セル電圧 0.03 V まで一定電流で充電した後、1.5 V まで一定電流で放電した。充電 ⇄ 放電の切り替え時には 30 分の休止時間を置き、充放電を 20 サイクル繰り返した。

ここで、電流値には、仮に炭化物の重量のうち 4 割 (後述の燃焼法で得られた概算値) が黒鉛 (理論容量 372 mAh/g) であり、残りは Li と反応しないとして求めたセル容量の 0.05 C に相当する値を用いた。

3. 結果と考察

3. 1 もみ殻炭化物の組成

表 1 に、蛍光 X 線分析(XRF)簡易分析により求めたもみ殻炭化物の元素組成を示す。XRF では、試料導入のため PP フィルムを用いていること、および (特に簡易分析では) 軽元素である炭素を高感度で検出してしまうことから、実際より炭素(C)/ケイ素(Si)比が大きくなってしまっていると考えられる。そのため、ここで得られた元素組成の値からカーボン系材料の比率を算出することはやめ、次の燃焼試験の結果を用いることとした。

鈴鹿市産のもみ殻を窒素雰囲気にて 800 °C で炭化した試料を、2.2 節で示した方法で燃焼試験した結果、燃焼後の試料重量は燃焼前の 64 %となった。このことから、もみ殻炭化物中の約 4 割 (重量比) がカーボン系材料であると推定された。

表 1 XRF 簡易分析によるもみ殻炭化物の元素組成

元素	600 °C 炭化物	800 °C 炭化物
C	93.7	93.2
Si	5.9	6.5
K	0.195	0.129
Ca	0.068	0.082
Al	0.031	<0.01
S	0.022	0.016
Mg	0.019	0.024

[wt%]

その一方、図 1 にもみ殻炭化物の炭化時の収率を示す。多少のばらつきはみられるものの、炭化温度および雰囲気（窒素/Ar）に関わらず収率はおよそ 37% とほぼ一定であった。これは、清水ら⁹⁾の報告にある、揮発分を除いた炭分+灰分の値 38% とほぼ一致する。ここで炭化前のもみ殻に含まれる SiO₂ 分を 17% とし¹⁰⁾、この成分は炭化前後で不変であると仮定する。残り 83% が炭素分+揮発分であり、揮発分の（収率の逆の）63% 中には一部炭素分も含まれているとして計算すると、炭化処理後の炭素 : SiO₂ 比は 20:17 となり、カーボン系材料の組成は 54% となる。この値は上述の約 4 割より 10% 以上も大きいことから、仮定のどこかで現実との乖離があったことを示唆している。SiO₂ 分が不変であるという仮定が違う可能性もあり、今後、熱分析等によるより詳しい評価が必要と考えられる。

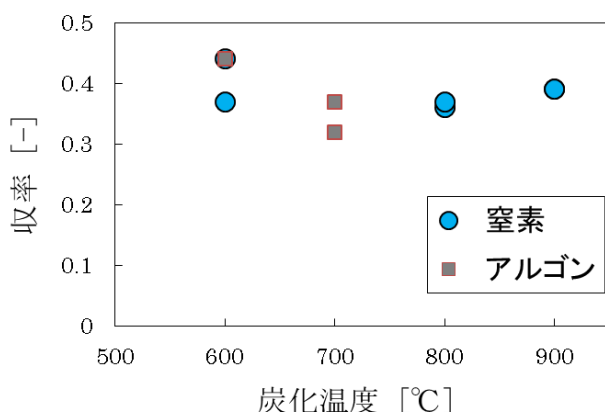
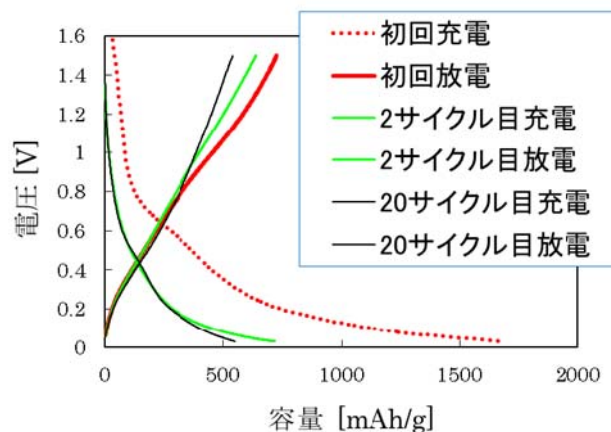


図 1 炭化温度および雰囲気を変えたときの、もみ殻炭化物の収率

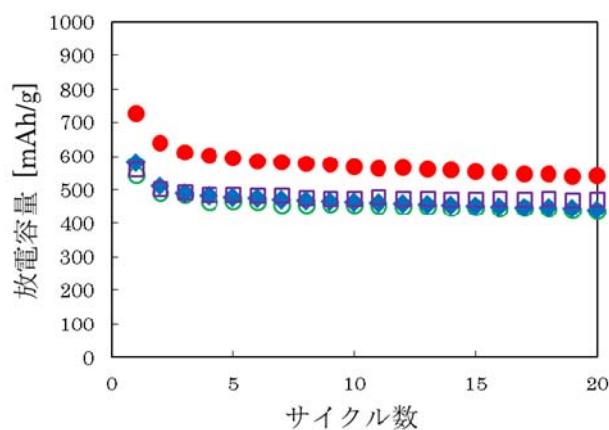
3. 2 もみ殻炭化物の電池容量

3. 2. 1 600 °C 炭化物の電池容量

鈴鹿市産のもみ殻を Ar 雰囲気にて 600 °C で炭化した試料から作製した電池について代表的な充放電特性および、4 セル分を異なる記号で併記したサイクル特性を図 2 に示す。ここで容量は、活物質の (40% ではなく) 全量で規格化した。初回充電-放電間の差である不可逆容量は大きいですが、以降のサイクルでは安定して繰り返し充放電していることが分かる (図 2a)。サイクル特性では当初若干の容量低下がみられるものの、その後は 500 mAh/g 程度で容量が推移した (図 2b)。



a)



b)

図 2 もみ殻 600 °C 炭化物から作製した電池の a) 代表的な充放電特性 (容量-電圧曲線)、および b) 4 セル分のサイクル特性 (サイクル数-放電容量プロット)

このサイクラー容量特性は、炭化時の不活性ガスが窒素の場合でもほとんど変化はみられなかった。

これらの大きな容量は、たとえ活物質が全て黒鉛 (理論容量 372 mAh/g) であったとしても説明できない。本研究で用いたもみ殻炭化物は、上述のようにその重量の約 4 割がカーボン系材料と推察される。これらのことから、この大きな容量の原因は、

i) カーボン系材料以外の部分が大量の Li イオンと吸蔵・脱着反応する

and/or

ii) カーボン系材料が黒鉛以上の容量を示す

ことによると考えられる。このことについては、3.3 節で更に考察を進める。

3. 2. 2 炭化温度による違い

図 3 に、各温度で炭化した試料から作製した電池の 2 サイクル目の放電容量を示す。600 °C 炭化試料の一部は炭化処理時の雰囲気を変えて（窒素 / Ar）おり、また 700 °C 炭化試料は他と異なり津市産かつその中の一部は（もみ殻ではなく）稲わら炭化物を用いたが、それらの違いに関わらず各温度で比較的良好な容量が揃っている（図ではプロットが重なっているためよく見えないが、700 °C で 3 点、800 °C および 900 °C ではそれぞれ 2 点ずつプロットしてある）。

図 3 から明らかなように、600 °C 炭化物から作製した電池の容量が最も大きく、800 °C 炭化物から作製した場合が最も小さかった。図 4 に、800 °C 炭化物から作製した電池の充放電特性を示す。600 °C 炭化物から作製した電池のそれ（図 2a）と比べると、容量は小さいものの全体的な充放電曲線の形状は似ている。ただし後者で 0.5 V 付近にみられたショルダー部分は前者では見られないため、両者で充放電反応のメカニズムが異なっている可能性がある。なお、図示しないが 0.5 V 付近のショルダーは 700 °C および 900 °C でも表れており、最も容量が小さい 800 °C 炭化物のみ見られなかった。このことは、800 °C の場合のみ充放電機構が異なることを示唆している。

もみ殻炭化物に関しては、800 °C という熱処理温度を用いている研究も多い。ウヌボルドらは、もみ殻を窒素中 800 °C で 1 h 熱処理した試料から LIB を作製し、同様にショルダーがなく容量も黒

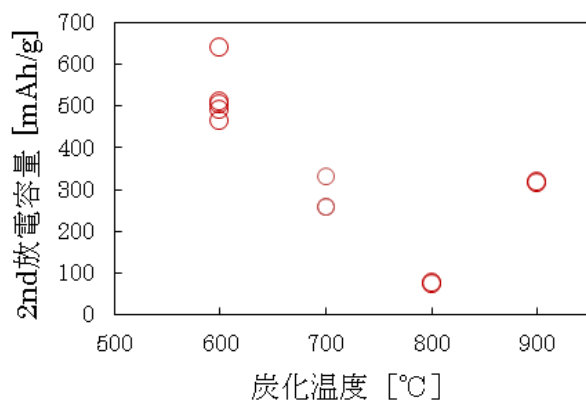


図 3 炭化温度を変えた試料から作製した電池の、2 サイクル目の放電容量

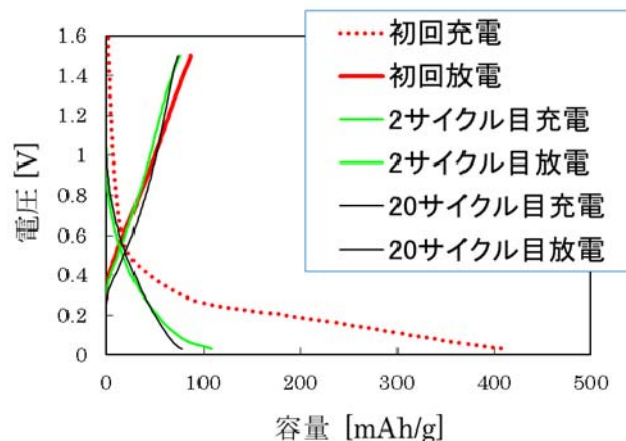


図 4 もみ殻 800 °C 炭化物から作製した電池の代表的な充放電特性（容量－電圧曲線）

鉛未満の充放電曲線を報告している¹¹⁾。稲わらと同じく 800 °C で炭化後、KOH で賦活することによりマクロ孔～ミクロ孔の階層的な多孔質構造を得ている Zhang らの研究¹²⁾ では、比表面積が > 1,000 m²/g と大きくなることに関係してか初期の容量は大きいですが、13 サイクル後の充放電曲線にはやはりショルダーがみられず、容量も黒鉛未満に低下している。

このように最も容量の小さい 800 °C 炭化物を除いて、もみ殻（稲わらも含む）炭化物は 250 mAh/g を超える LIB 容量を示し、またサイクル特性も良好であった。上述のように炭化物はカーボン系材料と無機系材料の複合化物になっており、その複合化物である活物質全量で規格化した容量が 250 mAh/g を超えることは、複合化物中に約 4 割しか含まれないカーボン系材料が全て黒鉛であったとしても説明できない。

3. 3 高容量の原因の考察

3. 3. 1 不純物の影響

もみ殻炭化物には、表 1 のような元素が含まれている。上述のように軽元素である炭素が実際より高濃度に検出されるが、炭素(C)、ケイ素(Si)以外の微量成分間の比率にはそれほど偏りはなく、カリウム(K)が主で以下炭化温度により多少の前後はあるもののカルシウム(Ca)、硫黄(S)、マグネシウム(Mg)までが 0.01 % 以上検出されている。これらの元素は負極電位でリチウムと反応せず、電池特性に与える影響はほとんどないと考えられる。アルミニウム(Al)が 600 °C での炭化時のみ検出さ

れたが、その濃度はやはり 0.01 % のオーダーと低く、電池容量に影響はないものと思われる。

また、イネはカドミウム(Cd)を濃集することが知られているが、その玄米中の濃度は悪条件下でもせいぜい 1 ~ 5 ppm 程度であり^{13,14)}、XRFでの検出限界以下で実際検出されておらず、やはり電池容量への影響はないものと考えられる。

3. 3. 2 SiO₂系活物質の容量

以上のように、炭化温度条件によっては黒鉛の理論値を超える容量が観測された。それでは、この大きな容量はどこから来るのであろうか？上述のようにもみ殻にはケイ酸分が含まれ、その形態はアモルファスな SiO₂ と考えられる。XRD (図示せず) でみたところ炭化処理により Si や SiC 結晶が析出している様子はなく、アモルファスのままでせいぜい SiO_{2-x} の形になっている程度であると思われる。そこで次に、SiO₂ が Li を可逆的に挿入/脱離する容量を見積もった。

図 5a に、結晶性の SiO₂ 試薬を負極活物質として用いて作製したセルの代表的な充放電特性を示す。初回の放電容量が 50 mAh/g 程度、20 サイクル後の容量が 20 mAh/g と小さい。従って、もみ殻中の SiO₂ 成分が 500 mAh/g を超える大きな容量に寄与しているとは考えられない。

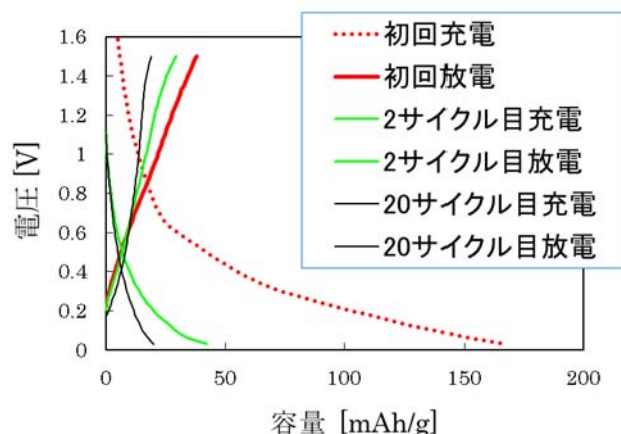
しかしここで、もみ殻に含まれる SiO₂ はアモルファスであったことを再考してみる。SiO₂ 負極活物質において、そのアモルファス性が高容量・高サイクル特性に効いているという報告がある⁶⁾。SiO₂ においても、上で用いた結晶性のものではなくアモルファスであればより多くの Li イオンを挿入/脱離する可能性が考えられる。そこで新たにアモルファス SiO₂ を用いてセルを作製し、評価した。しかし、その容量は結晶性 SiO₂ と殆ど変わらないものであった (図 5b)。

以上のことから、SiO₂ 成分がもみ殻炭化物の大きな容量に寄与している可能性は否定された。

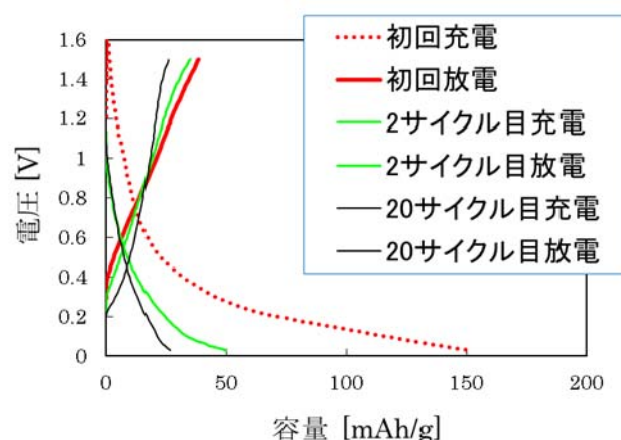
3. 3. 3 電気二重層キャパシタの容量

もみ殻炭化物の高容量の原因が黒鉛でもなく SiO₂ でもないとすれば、いったい何か。我々は次に、もみ殻炭化物 (C/SiO₂ 複合物) の大きな表面積が表面に電気二重層を形成することによる、キャパシタ容量である可能性に着目した。

表 2 に、窒素雰囲気下で温度を変えて炭化した



a)



b)

図 5 a) 結晶性および、b) アモルファス SiO₂ を負極活物質として用いた電池の代表的な充放電特性 (容量-電圧曲線)

もみ殻炭化物の比表面積と、電池にした時の 2 サイクル目放電容量の平均値を示す。最も比表面積の大きい 800 °C での炭化物が最も小さい容量を示すことから、比表面積と容量の間には正の相関がみられないことが分かる。

表 2 もみ殻炭化物の炭化温度、比表面積および 2 サイクル目の放電容量 (平均値)

炭化温度 [°C]	比表面積 [m ² /g]	2 サイクル目放電容量 [mAh/g]
600	186	485
800	267	74
900	125	317

より定量的に考察を進める。炭素材料学会での発表を調査したところ、電気二重層キャパシタ (EDLC) において電極材料の比表面積とその容量の間の比例係数は、炭素質材料でせいぜい $6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 程度^{15,16)}、金属材料を用いても $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 程度¹⁶⁾であることが分かった。ここで、もみ殻炭化物の比表面積の最大値 $267 \text{ m}^2/\text{g}$ (800°C 炭化物) に上記係数 $6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ をかけ、充放電の電圧差 $\Delta V = 1.5 [\text{V}]$ より算出される容量は、わずか 6.7 mAh/g である。もし仮にもみ殻炭化物の EDLC 容量係数が $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ あったとしても、その容量は 11 mAh/g にとどまる。そもそも LIB は EDLC よりはるかに大きな容量を持つことがその特長であり、本研究で示された 500 mAh/g もの容量をキャパシタで説明するのは困難である。

3. 3. 4 カーボン系材料の容量

これまでに考察した各活物質の容量を、図 6 に比較する。もみ殻炭化物は黒鉛の理論容量を超える大きな容量を示す。

もみ殻炭化物の蓄電デバイス応用としては、上述の 800°C 付近の熱処理に特化したものの他にも炭化物の炭素分に注目したものが多く^{17,18)}、Si 分については邪魔なものとしてあえて除去している研究¹⁹⁾まである。しかしその一方、Si 分にも注目している研究もある²⁰⁾。

アルカリ処理により Si 分を除去した系では、サイクル容量として $100 \sim 300 \text{ mAh/g}$ 程度の値が報告されている¹⁹⁾。Si 分に注目している研究では、Si はケイ酸塩とは限らないものの ^{29}Si MAS NMR スペクトルによると $\text{Si}(\text{O})_4$ の状態で存在するとされ、上述の SiO_{2-x} の形になっているとの考察と整合的である。サイクル容量は $1,100^\circ\text{C}$ 処理のサンプルで最高値を示すとされ、レートによって $200 \sim 600 \text{ mAh/g}$ 程度の値となっている²⁰⁾。

これだけを見ると Si 分が残っていた方が高容量に資するとも考えられるが、上で考察したように SiO_{2-x} の形ではその結晶性に関わらず容量への寄与は非常に小さい。そこで、黒鉛に結晶化していないカーボン質材料の寄与が考えられる。

Liu らによると、黒鉛の各層を形成するグラフェンシートが剥離してバラバラに配向したような単層ハードカーボンにおいて、グラフェンシートの両面に Li イオンが電気化学的に反応することによって黒鉛の 2 倍の Li_2C_6 までの化合物ができるとされ

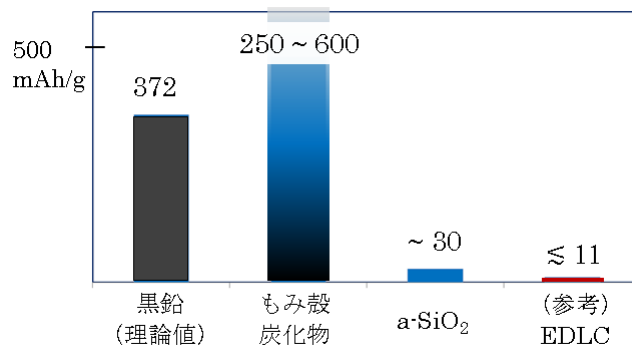


図 6 活物質の容量比較. 黒鉛は理論容量, EDLC は比表面積からの計算値, 他は実測値

る²¹⁾。このときの理論容量は 744 mAh/g と計算できる。しかし、本研究で得られた値はこれを超えるものであり (活物質全量で規格化して $500 \sim 600 \text{ mAh/g} \rightarrow$ 約 4 割のカーボン系材料のみで規格化し直すと $1,250 \sim 1,500 \text{ mAh/g}$)、両面反応のメカニズムだけでは説明できない。そもそも 700°C 程度の低温で調製したハードカーボンの容量は 500 mAh/g 程度であり、これを超えるものは $<0.1 \text{ V}$ に大きなプラトーがみられること²²⁾から、本研究で調製した炭化物とは充放電挙動が異なる。

Dahn らは炭素系材料の処理温度と LIB 容量を系統的にまとめており、それによると 700°C 前後での低温焼成カーボンでは $1,000 \text{ mAh/g}$ 近い値を示すものもあり、残存する水素の影響等が考えられる²³⁾。しかし本研究における 600°C 炭化の試料はその値も超えており、また 900°C 炭化した試料も彼らの示す処理温度-容量曲線より高容量側に位置する。そもそも、低温焼成カーボン (低結晶性炭素) は $0.5 \sim 1 \text{ V}$ に大きな容量を示すショルダーをもち、サイクル特性が悪いため実用化に至らなかった²⁴⁾とされるものであり、これらの挙動は図 2 に示すもみ殻炭化物由来の電池とは異なる。

以上のように、黒鉛、ハードカーボン、および低温焼成カーボンのモデルでは、本研究の炭化物の高容量を説明できない。

3. 3. 5 ケイ素成分の再考察

ここまでみてきたが、活物質中に約 4 割しか含まれないカーボン系材料のみでこの高容量を説明することには無理がある。もう一度、もみ殻炭化物において大部分を占めるケイ素成分の寄与について考えてみる。

もみ殻に含まれるケイ酸分は SiO_2 が中心で、数

百度・不活性ガス中での炭化では強還元されず、せいぜい SiO_{2-x} にしかになっていないと思われた。

3.3.2 項において Si や SiC は検出されなかったことからこのことが示唆される。しかし、負極活物質が SiO_2 ではなく SiO の形であればリチウムイオンを繰り返し充放電できることが分かっている⁶⁾。イネは水溶態の形でケイ酸分を吸い上げた後、少なくともその一部は例えば芳香環の-OH 基などと-O-Si-O-R の形で結合しリグニン多糖複合体になっていると考えられていること²⁵⁾から、炭化処理により C/SiO_x の形になりやすいのかもしれない。

4. おわりに

もみ殻類を不活性ガス雰囲気下、600 °C ~ 900 °C で炭化した Si-O-C 複合化物を負極活物質に用いたリチウムイオン二次電池（ハーフセル）の特性を評価した。その結果、特に 600 °C の試料で 500 mAh/g を超える大きなサイクル容量を示した。またそのサイクル特性は良好であった。

これらの大きな容量については、 SiO_{2-x} 成分や高比表面積によるキャパシタ的な容量の寄与は小さいことは分かったが、そのメカニズムは未だ不明な点が残る、今後の研究が待たれる。

今回、特別な添加剤等を何も用いないシンプルな電池系でこれほどの高容量が得られたことは、特筆に値する。その詳しいメカニズムは未だ不明であるものの、実用化に向けてレート特性・長期サイクル寿命等の応用研究が進むことも期待したい。

参考文献

- 1) S. D. Beattie et al.: "Si electrodes for Li-ion batteries". J. Electrochem. Soc., 155(2), A158-163 (2008)
- 2) J. Li et al.: "Effect of heat treatment on Si electrodes using polyvinylidene fluoride binder". J. Electrochem. Soc., 155(3), A234-238 (2008)
- 3) 荻原航ほか: "Si 負極を用いたリチウムイオン二次電池の電気化学特性評価と材料設計". 第 49 回電池討論会 講演要旨集, p351 (2008)
- 4) S. Komaba et al.: "Improvement of electrochemical capability of sputtered silicon film anode for rechargeable lithium batteries". Bull. Chem. Soc. Jpn., 79(1), p154-162 (2006)
- 5) J. R. Dahn et al.: "The impact of the addition rare earth element to $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ negative electrode materials for Li-ion batteries". J. Electrochem. Soc., 153(6), A1211-1220 (2006)
- 6) J. Yang et al.: " SiO_x -based anodes for secondary lithium batteries". Solid State Ionics, 152-153, p125-129 (2002)
- 7) T. Okubo et al.: "Carbon coating of Si thin flakes and negative electrode properties in lithium-ion batteries". Electrochemistry, 80, p720-724 (2012)
- 8) 源寄晃司ほか: "高容量なシリコン系負極用バインダの特性評価". 三重県工業研究所研究報告, 36, p5-8 (2012)
- 9) 清水浩ほか: "燃料としてのもみがらの物性研究". 農業機械学会誌, 39(4), p477-481 (1977-1978)
- 10) 芹田利文ほか: "リン酸処理による籾殻のイオン吸着材としての検討". 近畿大学工学部研究報告, 42, p1-5 (2008)
- 11) エルデネバット ウヌボルドほか: "もみ殻由来炭素系材料のリチウムイオンの挿入脱離特性 II". 平成 26 年度電気関係学会東北支部連合大会要旨集, 1B06 (2014)
- 12) F. Zhang et al.: "Hierarchical porous carbon derived from rice straw for lithium ion batteries with high-rate performance". Electrochem. Comm, 11, p130-133 (2009)
- 13) 伊藤秀文ほか: "土壌の酸化還元状態の変化と水稻のカドミウム吸収応答". 日本土壌肥料学会誌, 46(3), p82-88 (1975)
- 14) 稲原誠ほか: "生育後期の湛水管理による水稻のカドミウム吸収抑制". 日本土壌肥料学会誌, 78(2), p149-155 (2007)
- 15) 三木俊宏ほか: " $\text{Ia}\bar{3}d$ 構造を有するメソポーラスカーボンの金属触媒を用いた調製と電気二重層容量の向上". 第 40 回炭素材料学会年会 要旨集, p5 (2013)
- 16) 佐久本孟朗ほか: "新規多孔質金属材料を用いた電気二重層キャパシタ". 第 40 回炭素材料学会年会 要旨集, p8 (2013)
- 17) G. T. -K. Fey et al.: "High-capacity carbons for lithium-ion batteries prepared from rice

- husk”. *J. Power Sources*, 97-98, p47-51 (2001)
- 18) 山田心一郎ほか：“非水電解液二次電池用負極材料の製造方法”．特開 2008-124034 (2008)
- 19) G. T. -K. Fey et al.: “Pyrolytic carbons from acid/base-treated rice husk as lithium-insertion anode materials”. *Pure Appl. Chem.*, 82(11), p2157-2165 (2010)
- 20) 中川宏樹ほか：“籾殻を前駆体としたリチウムイオン二次電池負極用 Si/C/O 化合物の作製”．第 36 回炭素材料学会年会 要旨集, p112-113 (2009)
- 21) Y. Liu et al.: “Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins”. *Carbon*, 34(2), p193-200 (1996)
- 22) 田村秀夫 監修：“電子とイオンの機能化学シリーズ Vol.3 次世代型リチウム二次電池”．エヌ・ティー・エス. p52 (2003)
- 23) J. R. Dahn et al.: “Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials”. *Science*, 270, p590-593 (1995)
- 24) 電気化学会 電池技術委員会編：“電池ハンドブック”．オーム社. p386 (2010)
- 25) S. Inanaga et al.: “Does silicon exist in association with organic compounds in rice plant?”. *Soil. Sci. Plant Ntr.*, 41(1), p111-117 (1995)
- (本研究は、法人県民税の超過課税を財源としています。)