

【燃料電池・水素（蓄電池）】 電気自動車 多孔質微粒子

仮訳

## ライス大学の研究チームがシリコンベース蓄電池を後押し(米国)

## 「粉々の」多孔質シリコン製アノードが充放電サイクルを飛躍的に改善する

ライス大学の研究者らは、以前から研究していた再充電可能なリチウム蓄電池の現実的な商業化の可能性を有する、大容量、長寿命、低コストのアノード材料を、文字どおり「粉々にする」ことによって、シリコン製のリチウムイオン技術を改善させた。

ライス大学のエンジニア Sibani Lisa Biswal 氏と研究専門科学者 Madhuri Thakur 氏が率いる研究チームは科学雑誌 *Nature* のオープンアクセス版 *Scientific Reports* に、充放電容量 1000mAh/g(1 グラムあたりミリアンペア時)で 600 回の充放電サイクルを容易に達成できる、シリコン製アノード(蓄電池のマイナス極)の製造に関するレポートを発表した。これは、グラファイト製アノードの充放電容量 350mAh/g を超える目覚ましい進歩である。



ライス大学の研究者 Madhuri Thakur 氏(左)と Sibani Lisa Biswal 氏(右)がアノードをテストしている様子。このアノードは集電板の上に塗布でき、既存のリチウムイオン蓄電池に使用されているグラファイト製アノードの 10 倍のリチウム量を保持することのできる多孔質シリコンから成る。耐久充放電サイクルは 600 回超に達する。写真：Jeff Fitlow

この進歩は、電気自動車のコスト削減および適用拡大に向けた次世代蓄電池の技術分野に直接取り入れられる。

協力者らによる蓄電池の研究は 4 年前から開始されており、ライス大学の長期的な Lockheed Martin Advanced Nanotechnology Center of Excellence (ロッキード・マーティン高度ナノ技術中核研究拠点：LANCER)を通じた今回の新たな研究は、次の必然的重要ステップになるとされている。

「私たちは以前、多孔質のシリコン薄膜の製造に関するレポートを発表しています。」と化学・バイオ分子工学(chemical and biomolecular engineering)の准教授 Biswal 氏は言う。「私たちは薄膜の形状を、既存の蓄電池製造プロセスに容易に導入できる別の形状に変えようとしていました。Madhuri が多孔質シリコン薄膜を粉々にして微粒子にしたところ、これが蓄電池製造に容易に受け入れられたのです。」

既存アノードに一般的に用いられているグラファイトに比べ、シリコンは10倍以上のリチウムイオンを保持できる。しかし、そこには問題がある。完全にリチオ化された(リチウムが電極材料に加えられた)状態であれば、シリコンの体積は元の3倍以上となる。この膨張と収縮が繰り返されると、シリコンはすぐに駄目になってしまう。



ライス大学とロッキード・マーティン研究所は、耐久性のあるパワフルなリチウムイオン蓄電池を実現させる、多孔質シリコン微粒子を製造した。右の薬瓶に入った50mgの微粒子は、左の薬瓶に入った同量の粉末シリコンよりも表面積が広い。写真：Jeff Fitlow

多くの研究者たちが、蓄電池用により最適化されたシリコンの製造に取り組んでいる。ライス大学や他機関の研究者たちが体積に対する高い表面比率を持つナノ構造シリコンを製造しており、この構造によってシリコンの体積が大きく拡張する分を収容できる。レポートの主著者 Biswal 氏、共著者であり化学・バイオ分子工学部および化学部の教授である Thakur 氏と Michael Wong 氏の3名は、これと違うアプローチを試みた。つまり、シリコンウェハーに細孔の

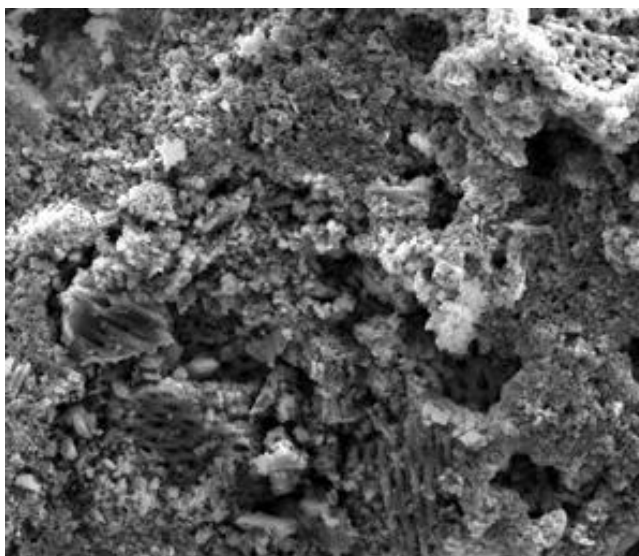
エッチングを施し、材料が拡張できる余裕を持たせた。彼らは今年の前半までで、より見込みのあるスポンジ状シリコン薄膜の製造へと研究を進めている。

こうした薄膜であっても、製造面で問題を抱えていると Thakur 氏は言う。「扱いは簡単ではないし、スケールアップも難しいです。」しかし、スポンジ状のシリコンを多孔質の粒に砕くことで、材料にリチウムイオンを吸収させるための表面積をさらに広く持たせることができる。

Biswal 氏が手に持つ 2 つの薬瓶のうち、片方には 50mg の粉碎されたシリコンが、もう片方には 50mg の多孔質シリコン微粒子が入っている。双方の違いは明らかである。「私たちの作った材料の表面積はグラムあたり  $46\text{m}^2$  です。」と彼女は言う。「粉碎されたシリコンはグラムあたり  $0.71\text{m}^2$  です。つまり私たちが作った(多孔質のシリコン微)粒子の表面積は 50 倍超であり、これがリチオ化のための広い表面積と、拡張分を収容する大きい空きスペースになるのです。」多孔質シリコン微粒子は、熱分解されたポリアクリロニトリル(pyrolyzed polyacrylonitrile: PAN)という結合材と混ぜ合わされる。この結合材によって電導性と構造維持力が与えられる。

「微粒子なら、産業における大規模 roll-to-roll プロセスに使用できます。」と Thakur 氏は言う。「この材料は合成方法がとてもシンプルで、コスト効率も良く、多数の充放電サイクルに渡って高いエネルギー容量を与えます。」

「この研究により、内部の細孔と外部のシリコン粒子サイズを調整できることが、いかに重要で有益であるかが明示されています。」と Wong 氏は言う。



熱分解されたポリアクリロニトリルと混ぜ合わされた多孔質シリコン微粒子が、耐久性のあるリチウムイオン蓄電池用のアノードの基礎となる。ライス大学にて微粒子を使って開発されたアノードは、ラボ試験で 600 回超の充放電サイクルに達した。

最近の研究で、Thakur 氏は対電極としてリチウム金属を用いた蓄電池の半電池を考案し、アノードの(充放電)容量を  $1,000\text{mAh/g}$  に調整した。これは理論容量のわずか約  $1/3$  であるが、現行の蓄電池より 3 倍優れた性能である。当該アノードは充電レート  $C/2$ (充電 2 時間、放電 2 時間)下で、600 回の充放電サイクルに耐久性を示した。また別のアノードを充電レート  $C/5$ (充電 5 時間、放電 5 時間)下で同サイクルを続けた場合、 $1,000\text{mAh/g}$  で 700 回超のサイクルに耐えると見込まれている。

「今回のライス大学と ロッキード・マーティン社 Mission Systems and Sensors 部門の間での試みによってシリコンアノード材料の安価な製造技術が開発されたことで、蓄電池技術に重要な改善がもたらされるでしょう。」と同社 LANCER で研究を行う特別研究員 Steven Sinsabaugh 氏は言う。彼は当該研究に関するレポートを、ロッキード・マーティン社の研究者 Mark Isaacson 氏と共著している。「今回のブレイクスルー

は本当に喜ばしいもので、この技術が商業市場へと推移していくのを楽しみにしています。」

「次のステップは、この多孔質シリコン微粒子を完全な蓄電池のアノードとしてテストすることです。」と Biswal 氏は言う。「カソード材料に酸化コバルトを使用したテストの暫定結果は非常に見込みのあるもので、今後研究していきたい新たなカソード材料もあります。」

翻訳：NEDO（担当 総務企画部 望月 麻衣）

出典：本資料は、米国ライス大学の以下の記事を翻訳したものである。

“Rice team boosts silicon-based batteries”

<http://news.rice.edu/2012/11/01/rice-team-boosts-silicon-based-batteries-2/>

(Used with permission of the Rice University)