

補助事業番号 2024M-368

補助事業名 2024年度 ナノポーラス半導体材料を用いた
リチウムイオン電池の負極の開発 補助事業

補助事業者名 九州工業大学 山田駿介

1 研究の概要

本研究は、シリコン(Si)とマグネシウム(Mg)を合金化した Mg_2Si を前駆体とし、熱処理および選択的エッチングを経てナノポーラスSi(NP-Si)を合成し、その構造特性および電池材料としての有用性を評価することを目的とするものである。本研究では、まず Mg_2Si を合成し、大気中でのアニーリング処理によりMgを酸化・相分離させた後、HCl水溶液を用いた化学的エッチングによりMgOを除去し、ナノポーラスSiを得た。得られたNP-Siの構造は、SEM、XRD、EDX、TEMなどを用いて詳細に評価され、その多孔構造の形成およびMg除去の過程が明らかとなった。

2 研究の目的と背景

Siは理論容量約 4200 mAh g^{-1} と、従来のグラファイト負極材料(約 370 mAh g^{-1})を大きく上回る高容量を有することから、次世代リチウムイオン電池(LIB)負極材料として注目されている。しかしながら、充放電サイクルに伴う約300%に及ぶ体積膨張とそれに起因する粒子の粉砕、集電体からの剥離、電極内の導電ネットワークの破壊といった問題により、著しい容量低下および寿命劣化が発生し、実用化には依然として大きな障壁が存在する。これらの課題に対して、ナノ構造制御による応力緩和と構造安定化が有効であることが多くの研究で示唆されており、特にNP-Siは、高比表面積を有しつつ、体積膨張を内部に吸収できる構造として有望視されている。一方で、NP-Siの合成には複雑なプロセスや高コストのテンプレート材料が必要とされる場合が多く、簡便かつスケラブルな製造手法の確立が喫緊の課題となっている。本研究の目的は、MgとSiの合金である Mg_2Si を前駆体とし、大気中アニーリングおよび酸による選択的エッチングを用いた簡便かつ低コストなプロセスにより、ナノポーラスSiを合成する方法を確立することである。さらに、合成されたNP-Siの形態、結晶構造、組成を詳細に評価し、リチウムイオン電池への応用に向けた電気化学特性を明らかにすることを通じて、本材料が次世代エネルギーデバイスに資する有望な構成要素となる可能性を実証する。本研究は、ナノ構造設計と機能性の両立を実現する新規Si材料の創製を目指すものであり、蓄電デバイスの高性能化と環境調和型社会の実現に貢献することを目的とする。

3 研究内容

(1) NP-Siの大きさ、形状制御に関する研究

<https://yamada-lab-japan.com/research/nanomaterials/>

本研究では、ナノポーラスSi(NP-Si)を簡便かつ安価なプロセスで作製することを目的とし、Mgと

Siを合金化して得られる Mg_2Si を前駆体とした合成手法を構築した。まず、合成した Mg_2Si パウダーをアルミナ製の乳鉢により微粉碎し、大気中で $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、20時間のアニーリング処理を施した。この熱処理により、Mgが酸化されて MgO とSiへと相分離し、後続のエッチングに適した構造が形成された。続いて、得られた試料を1 M塩酸(HCl)水溶液により選択的にエッチングすることで、 MgO を除去しナノポーラスSiを得た。構造評価としてSEM観察を行い、市販Si粉末と比較したところ、NP-Siでは数十～数百nmの細孔が均一に分布する典型的なナノポーラス構造が形成されていることが確認された(図1)。加熱処理による粒子の微細化およびMgの酸化とSiの分離、さらにエッチングによるMg成分の選択的除去が、NP-Si形成において重要な役割を果たしていることが明らかとなった。以上より、合金化・加熱・エッチングという一連の工程により、Siに対して安定かつ制御性の高いナノポーラス構造を導入することが可能であることが実証された。本手法は、エネルギーデバイスをはじめとするナノ構造Si材料の応用に対して有望な合成技術であると考えられる。

(2) NP-Siの特性評価とそのカーボン電極とそのLiイオン電池応用

本研究では、合成した Mg_2Si およびそれに熱処理・エッチング処理を施した試料に対して、EDXおよびXRDによる構造・組成評価を行い、ナノポーラスSi(NP-Si)の形成過程を検証した。EDXスペクトルにより、アニーリングに伴うMgの酸化と MgO 生成、ならびにエッチングによるMgの選択的除去とSiの残存が確認された。マッピング分析では、エッチング後の試料においてMgの空間分布が大きく減少し、Siが均一に分布していることが示された。さらに、XRD測定では、合成直後の Mg_2Si には

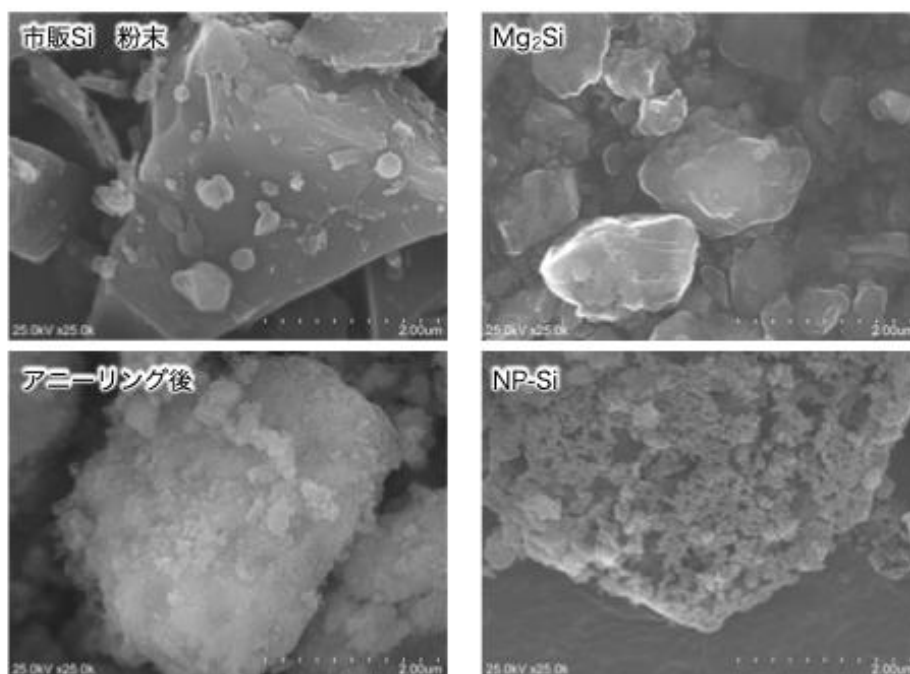


図1 各種Si粉末のSEM写真

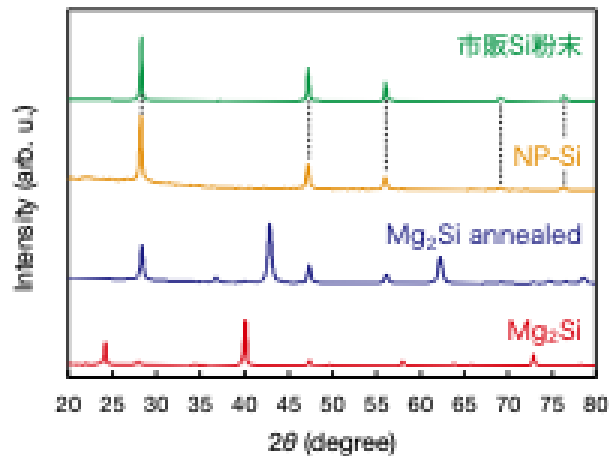


図2 各種 Si 粉末の XRD パターン

明瞭な回折ピークが観察されたが、アニーリング後にはMgOおよびSiのピークが現れ、最終的にNP-SiではSiピークのみが検出された。これらの結果は、Mg₂SiからNP-Siへの構造変化およびMg成分の高効率除去を定性的・定量的に裏付けるものであり、熱処理とエッチングを組み合わせた本手法の有効性を示している。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究で合成したナノポーラスSi (NP-Si)は、その高比表面積構造および三次元的なナノ細孔ネットワークにより、次世代リチウムイオン電池(Li-ion battery)の高性能化に貢献し得る材料である。特に、Siは理論容量がグラファイトの約10倍(～4200 mAh g⁻¹)に達する優れた負極材料であるが、充放電時の大幅な体積膨張(約300%)により電極構造が破壊され、急速な性能劣化が生じるという本質的課題を抱えている。本研究で得られたNP-Siは、その多孔構造により体積変化を内部空間で吸収・緩和する能力を有しており、繰り返しの充放電においても構造安定性を維持することが期待される。加えて、細孔内への電解液の浸透性が向上することで、イオン輸送経路の短縮および反応表面積の増大が図られ、高出力特性およびレート性能の向上にも寄与する。さらに、本研究では合金化→熱処理→エッチングという簡便かつスケラブルなプロセスによりNP-Siを合成しており、将来的には産業スケールでの量産や、既存の電池製造プロセスとの整合性を持った材料供給も可能となる。このような特性を活かすことで、NP-Siは長寿命かつ高エネルギー密度を実現する次世代リチウムイオン電池の実用化に資する中核材料として期待され、再生可能エネルギーの効率的な貯蔵、電気自動車(EV)の航続距離延伸、さらにはIoT社会における低環境負荷な分散型電源の構築など、持続可能な社会の実現に向けた重要な役割を担うものと考えられる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本研究は、これまで申請者が一貫して取り組んできた「生分解性材料を基盤とした環境調和型エネルギーデバイスの開発」という研究テーマの延長線上に位置づけられる。申請者はこれまで、イ

オン液体やMXeneを用いた生分解性電池やキャパシタの開発に取り組み、Society 5.0時代における電子廃棄物削減と環境負荷低減に資するデバイス設計の実現を目指してきた。特に、無機材料におけるナノ構造制御を通じた機能性向上に関する研究成果を蓄積している。本研究では、生分解性金属に注目した新たなナノ材料の合成方法を検討して、「ナノポーラスSi(NP-Si)」という多孔質構造を有するSi材料の合成と応用に技術の確立を目指した。これにより、無機ナノ構造体の高機能化と環境適合性との両立を可能とした。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

該当なし

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

該当なし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

該当なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名：九州工業大学 大学院工学研究院(キュウシュウコウギョウダイガク ダイガクインコウガクケンキュウイン)

住 所：〒804-8550(半角)

福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号

教育研究5号棟3階313室

担 当 者：山田駿介 助教(ヤマダシュンスケ ジョキョウ)

担 当 部 署：電気電子工学研究系(デンキデンシコウガクケンキュウケイ)

E - m a i l: yamada@ele.kyutech.ac.jp

U R L: <https://yamada-lab-japan.com/>