



高温でも強く繰り返し熱衝撃にも劣化しない窒化ケイ素系セラミックス材料を開発

(独)産業技術総合研究所は、三井金属鉱業(株)と共同で、従来品に比べて耐熱衝撃性と高温での強度を飛躍的に高めた窒化ケイ素(Si₃N₄)系セラミックスを開発した。

本材料は、窒化ケイ素をベースとして、高い熱伝導をもつ粒界相を形成させるとともに、そこに非晶質に近い窒化ホウ素(BN)のナノメートルオーダーの微粒子を分散させることで、高温強度と耐熱衝撃性を飛躍的に向上させることに成功した。

通常、窒化ケイ素セラミックスの粒界相は非晶質であり、熱伝導率を低下させる要因の一つとなっていたが、粒界相の主成分を構成する焼結助剤として、結晶化すると耐熱性の高い粒界相を形成する酸化イットルビウム(Yb₂O₃)を用いている。さらに、その量および焼成方法を制御し、焼結時に粒界相を結晶化させ、Yb₂Si₂N₂O₇という特定の結晶相を形成させることで熱伝導率もまた比較的高い値を有していた。また、第二相として添加する窒化ホウ素微粒子の量を制御して、弾性率を低減するとともに、熱衝撃時に生じる応力を窒化ホウ素粒子部で緩和し、生じた微細亀裂がその後の熱衝撃においても進展しないような材料設計の結果、本手法で作製された窒化ケイ素系セラミックス材料は従来の窒化ケイ素が1000℃の温度差で強度が低下するのに対して、今回の開発材は、電気炉で1400℃に加熱した後水中に投下することを10回繰り返してもほとんど強度が劣化しない。また、この開発材について大気中1200℃で高温曲げ試験を行ったところ、高温で軟化しにくい結晶性のYb₂Si₂N₂O₇粒界相で形成されているため、室温と同程度の強度を保持する。

さらに、セラミックスでは大型化すると小試験片では得られた特性が得られず、実用化を進める上での課題になることが多いが、この開発材では、焼結条件を適正化することによって、直径82mm長さ370mmの比較的大型の部品でも、試験片と同様の組織、物性が得られた。また、実際の製品形状に近い部品の焼成も可能となり、複雑形状を有する部品も提供可能となり、金属溶湯に接触する部品として、鋳造等の産業部品への展開が期待される。

[2011年2月15日原稿受付]

ラットリング原子の振動観察：熱電変換効率化へのヒント

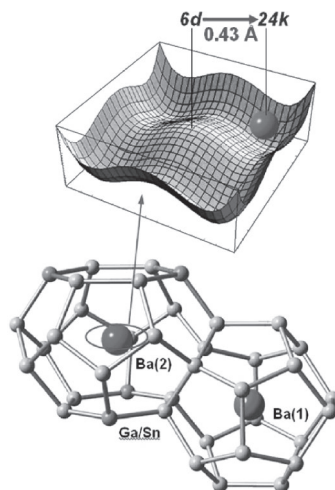
熱電変換物質は、電気はよく流れるが熱を伝えにくいという性質をもつことが必要であるが、熱の伝導を抑える機構としてカゴ状物質中の原

子のラットリング振動が最近注目されている。今回、東北大学大学院理学研究科の豊田直樹教授のグループは広島大学大学院先端物質科学研究科の高島敏郎教授のグループとの共同研究により、クラスレート化合物Ba₃Ga₁₆Sn₃₀のカゴに内包されているバリウム原子のラットリング運動をテラヘルツ光で撮影することに成功した。(T. Mori et al, *Phys. Rev. Lett.* 106, 015501 (2011))

この物質では、ガリウムとスズがつくる14面体カゴの4つの非中心サイト間を1個のバリウム原子がラットリング振動している。(図参照)今回の実験は、試料を透過したテラヘルツ光の電場ベクトル(振幅と位相の両方)の時間波形を測定して、そのラットリング振動のスペクトルをフェムト秒オーダーで超高速撮影したものである。温度を下げると、スペクトルピークが分裂し、幅が広がる様子が見えたと映った。ピークの分裂自体は複数の非中心安定点を持つことにより説明されるが、低温でのピーク幅の増大はきわめて異常なことである。一般的に熱エネルギーが小さい低温では、エネルギー励起が抑制され相互作用は弱くなりスペクトル幅はより狭くなるのが通常の振る舞いである。今回のバリウムイオンの周りには、3次的にネットワークを形成するカゴ上を伝播する音響型振動の波と比較的自由に動ける電子群が存在している。それぞれが熱や電気を運ぶ主役であり、熱電変換効率を決定している。非中心サイト間を大きく揺れ動いているゲストのラットリング運動は、これらの主役のどちらか(あるいは双方)と強く相互作用しているはずである。今回の成果は、ラットリング振動現象の異常性を明らかにしたことに意義がある。今後は、より効率の高い熱電変換物質の開発への一助となるためにも、この問題の物理学的理由を究明する必要がある。

(東北大学大学院理学研究科 豊田直樹 連絡先: E-mail: toyota-n@ldp.phys.tohoku.ac.jp) <http://www.gcoe.imr.edu/research/award/2011/media110107.html>
(広島大学大学院先端物質科学研究科 高島敏郎 E-mail: takaba@hiroshima-u.ac.jp)

[2011年2月19日原稿受付]



全固体薄膜リチウム電池を常温形成

(独)産業技術総合研究所 明渡 純 首席研究員らのグループとトヨタ自動車(株)電池生技開発部の研究グループは、常温プロセスで酸化物系固体電解質の薄膜化に成功し、世界で初めてリチウム(Li)イオン電池としての動作を確認した。電池構造の薄膜化により、高エネルギー密度化が可能になり、また、酸化物系材料を使用しているため高い安定性や電池構造の簡略化が期待される。

低炭素社会実現に向け、プラグインハイブリッド車や電気自動車などの鍵を握る電池に関し、現状の液系リチウムイオン電池の性能を超える革新的な次世代電池の開発が重要な課題となっている。その候補の一つである全固体型リチウムイオン電池は、不燃性で流動性のない固体電解質を用いるため、1つのケース中に複数の単電池を直列接続で入れるなど制御システムを簡素化でき、高エネルギー密度の電池バックが実現できると期待されている。

今回は、同所が開発したセラミックス材料の高速コーティングプロセスであるエアロゾルデポジション(AD)法を用いて、常温で酸化物系の正極材料、負極材料、固体電解質材料を薄膜・積層化して、アルミ基板上に3層構造(トータル厚み6μm)の全固体薄膜リチウムイオン電池を試作(図)、蓄電池としての充放電特性を世界で初めて確認した。正極材料はLiCoO₂やLiMn₂O₄、負極材料はLi₄Ti₅O₁₂など良く知られる電極材料で、酸化物系固体電解質層のイオン伝導率は、3~5×10⁻⁶S/cmであった。試作した全固体型リチウムイオン電池はまだ初期段階で、その性能はまだ実用レベルに達していないが、AD法が蓄電池を実現する有力な作製法の一つであることを確認できた。従来型の薄膜技術とは異なり、AD法を用いると基板の加熱が不要で、また、薄膜化も容易であるため、成膜時間が大幅に短縮でき、蓄電池の生産性向上やプロセスコストの大幅な低減が期待される。今後はAD法を用いた本格的な全固体電池の共同開発を進めていく。

((独)産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 明渡 純 連絡先: 〒305-8564 茨城県つくば市並木1-2-1, E-mail: akedo-j@aist.go.jp)

URL: http://www.aist.go.jp/index_j.html

[2011年3月3日原稿受付]

