



電解液の補充により電圧が回復する 新規な構造を有する アルミニウム-空気電池

近年の電気自動車の蓄電池、スマートグリッドに対応することが可能になるにはリチウムイオン電池などの既存の蓄電池以上の大容量化が必要となってくる。マグネシウム、カルシウムなどを用いた多価イオン電池やナトリウム、リチウムを用いた金属-空気電池がその最有力候補となるが、それらの二次電池化には安全性、材料の安定性などの課題を含め解決すべき課題が山積みしている。

筆者らは金属-空気電池の材料の中でも最も材料として扱いやすく、安価で資源の面からも安心なアルミニウムに注目して研究を鋭意進めてきた。アルミニウム-空気電池の理論容量は8100Wh/Kgであり二次電池の中では2番目の

理論容量を持っている(1番であるリチウム-空気電池の理論容量は11400Wh/Kg)。しかしながら、従来のアルミニウム-空気電池においては電極上で酸化アルミニウムや水酸化アルミニウムなどが副生成物として生成して、もはや電気を発生しないという大きな実用化への問題点があった。

金属アルミニウムの負極側、正極の空気極側と電解液との間に安定な酸化物からなるアルミニウムイオン伝導体(タングステン酸アルミニウム)を位置させるという発想を基にしている。固体電解質を挟む構造にすれば、電極上に直接副生成物が生成することを抑制し電池反応を維持することができるかと想定した。電解質には非常に安価な水酸化ナトリウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液(塩水)を用いることができ、実際電池を作成すると最長1ヶ月の充放電を示した。また初期放電容量は約5.3mAh/cm²で15回目の放電容量も約4.4mAh/cm²となり、放電容量が8割以上維持されていた。この電池においては空気極側の固体電解質の材料の多孔性のため電解液が蒸発する。つまり、この結果は

それぞれの測定の間電解液が補充されている条件下である。ただ従来の型のアルミニウム-空気電池は電解液を補充しても充放電特性、電圧の両方とも劣化していくが、この型のものはほとんど劣化しない。つまり二次電池として機能することができることが証明されたのは世界初である。この成果により金属-空気電池の二次電池化としての実用化へ大きく前進した。

本研究は、2013年8月、2014年1月に英国王立化学会の学術誌 *RSC Advances* にオンライン掲載された。

Ryohei Mori, *RSC Advances*, 3, 11547-11551 (2013).

Ryohei Mori, *RSC Advances*, 4, 1982-1987 (2014).

(富士色素(株) 研究部 森 良平 連絡先:
〒666-0015 兵庫県川西市小花2-23-2,
E-mail: moriryohiei@fuji-pigment.co.jp)

URL: <http://www.fuji-pigment.co.jp/>

[2014年2月17日原稿受付]

スズリン酸ガラスがナトリウム電池 負極として良好に機能

長岡技術科学大学の小松高行教授と本間 剛准教授の研究グループは日本電気硝子(株)、産業技術総合研究所と共同でスズリン酸系の酸化物ガラスがナトリウムイオン電池の負極活性物質として良好に機能することを明らかにした。近年、大容量のリチウムイオン電池の需要の高まりを受けて、リチウム、コバルト等の原材料の高騰が懸念されている。そこでこれらレアメタルに依存しない次世代電池の一つとして、ナトリウムイオン電池が注目されている。

長岡技術科学大学の研究グループでは、前駆体ガラスの結晶化による二次電池材料の低コスト合成プロセスを提案しており、2012年にリン酸鉄ナトリウムからなる新正極活性物質を見いだした。リン酸系材料の特徴として化学耐久性

と安全性に優位性がある。ナトリウムイオン電池の材料開発においては正極のみならず有望な負極開発が重要なことから、同研究グループでは、リチウムイオン電池の負極活性物質として研究を進めていたスズリン酸系ガラスに注目し、ナトリウムイオン電池における負極活性物質としての可能性を模索していた。

作製した電極合材をナトリウム金属負極に対して充放電試験を行ったところ、カットオフ電圧0~1Vの範囲で、25サイクル後で300mAhを超える可逆容量を示し、ハードカーボン系負極の容量に匹敵することが明らかとなった。電子顕微鏡により形態を観察したところ、10nm程のスズ合金が、酸化物ガラスに取り囲まれた構造が特徴的で、合金粒子は初回の充電過程で形成する。

スズ合金系の負極はリチウム電池において体積変化に伴う機械的劣化が課題となっているが、

ナトリウム電池ではリチウム電池よりも体積変化が顕著となる。今回良好な可逆容量とサイクル特性が発現した要因としては金属粒子が10nm程度と微小であること、粒子全体をガラス層で取り囲むことで、電解液との反応が抑制でき、ガラス層の存在は機械的劣化の抑制にも効果があると考えられる。

既に開発が進められているリン酸鉄系正極と組み合わせた電池の創製を進めながら、組成、プロセスの最適化により更なる可逆容量、サイクル特性の改善が期待される。

(長岡技術科学大学 物質・材料系 教授 小松高行・准教授 本間 剛 連絡先: 〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1)

URL: <http://mst.nagaokaut.ac.jp/amorph>

[2014年2月24日原稿受付]

新しい高温対応コンデンサ用材料

現在、車載用や発電所、製鉄所などの高温環境用電子機器に対応したコンデンサ用材料の開発が求められている。470℃という高い強誘電転移温度をもつBaTi₂O₅はその候補の一つであるが、原料粉末を混合して焼結する一般的な手法では、元素置換することが難しく、特性制御の点で問題があった。

東京大学の増野敦信助教、溝口照康准教授、広島大学の森吉千佳子准教授、黒岩芳弘教授、九州シンクロトン光研究センターの岡島敏浩主任研究員らは、ガラスを加熱して結晶化させるという簡便な手法を用いることで、一般的な手法を用いた場合よりもCaの最大置換量を4倍以上にした強誘電体Ba_{1-x}Ca_xTi₂O₅の合成に成功した。また、Ca濃度を調整することで、

強誘電転移温度を470℃から220℃まで幅広く制御できた。

結晶構造解析の結果、単位格子内の2つのBaサイトのうち、0≤x≤0.07の安定相ではCaは一方のBaサイトのみを置換するのに対して、0.10≤x<0.40の準安定相では両方のBaサイトを置換することを見いだした。一般的な焼結法ではCaが片方のBaサイトにのみに優先的に置換して大きな局所歪みが生じ、結晶状態を保てない。一方でガラスという熱力学的に非平衡な状態から結晶化することにより、両方のBaサイトにCaが置換し、局所歪みの増大が抑制される。結果として準安定相では結晶を保ちつつ多くのCaで置換できる。

高濃度Ca置換体は準安定相に分類されるが、500℃程度では分解しないため、BaTiO₃ベースのコンデンサが使えない高温環境での利用が可

能である。BaTi₂O₅の高濃度元素置換につながる準安定相安定化のメカニズムを、原子レベルで明らかにした本研究の成果は、更なる特性制御を目指した組成設計に活かされると期待されている。

文 献

"Stabilization of metastable ferroelectric Ba_{1-x}Ca_xTi₂O₅ by breaking Ca-site selectivity via crystallization from glass", A. Masuno *et al.*, *Scientific Reports*, 3, 3010 (2013).

(東京大学生産技術研究所 増野敦信 連絡先: 〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1, E-mail: masuno@iis.u-tokyo.ac.jp)

URL: <http://www.vitreous.iis.u-tokyo.ac.jp/>

[2014年2月24日原稿受付]