

アルミニウム空気二次電池

リチウムイオン二次電池は現在最も優れた二次電池であるが、今後の電気自動車用の蓄電池、スマートグリッドに対応することが可能になるにはどうしても更なる蓄電池の大容量化が必要となってくる。最近研究開発が進んできているマグネシウム、カルシウムなどをを用いた多価イオン電池や金属-空気電池、金属硫黄電池がその次世代電池の有力候補とならざるを得ないが、その二次電池化には解決すべき課題が山積みしている。例えば金属-空気電池の場合、負極に用いられる金属には亜鉛、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、リチウム、鉄などが検討されているが、負極において酸化された金属が還元されて元の金属に戻る反応は非常に化学的に困難であるし、また反応によって生じる副産物が電池内に蓄積されていき、円滑な電気化学的充放電反応の妨げになってしまうなど問題点が山積みしている。

新規な骨格構造を持つゼオライトの合成に成功

横浜国立大学の窪田好浩教授らの研究グループ（大学院生の中澤直人、稲垣怜史准教授）は、全く新しい構造のゼオライト（「YNU-5」と命名）の合成に成功し、産業技術総合研究所の池田拓史主任研究員らは、粉末X線回折法、透過走査型電子顕微鏡法、固体核磁気共鳴法を駆使してYNU-5の骨格構造を解明した（図）。

工業的に用いられる主な固体触媒として、石油精製やファインケミカルズ合成などに有効な大細孔ゼオライト、天然ガス利用の化学や現代的石炭化学、自動車排ガスの低減などで注目度を増している小細孔ゼオライトがあるが、これらの長所を併せ持つ新規な骨格構造のゼオライトの合成が望まれていた。

本研究グループは、従来複雑であった細孔の鋳型となる分子の構造を単純化するとともに、水熱合成で用いる水の量を大胆に減らすなど、合成条件を工夫することにより、これまでに

筆者らは以上の観点から金属-空気電池の材料の中でも最も材料として扱いやすく、安全で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8100 Wh/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。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。

当社においては、2年ほど前までは水系の電解液を用いて電極と電解質の間にさまざまな酸化物質や炭素系の材料から構成される緩衝層のようなものを位置させることにより、電解質を補充すると電池容量が回復するアルミニウム準二次空気電池たるものを作成していた^{1)~6)}。その後、電解質を用いるイオン液体系のものに変更し検討を進めてきた。結果、イオン液体系の電解液を用いるとアルミニウム負極上において副生成物が生成されずに電気化学反応を進めさせることができた。さらに空気極をペロブスカイト型セラミックス材料や窒素含有炭素系材料、そして金属有機構造体（MOF）を用いることにより、さまざまな空気極の材料による影響を検討

した⁷⁾⁸⁾。当社の研究においても、国内外の他の研究機関においても空気極においては必ず副生成物が生成して、これが長期間にわたる電池の安定性を阻害する可能性があった。しかしながら、空気極に窒化物（TiN）や炭化物（TiC）を用いることにより、これらの副生成物の空気極上においての生成を抑制できることを見いだした。これによりアルミニウム空気電池全体において、水酸化アルミニウムや酸化アルミニウムの生成を抑制することに成功した⁹⁾。アルミニウム空気電池全体において、副生成物の生成を抑制した成果は世界初であると思われる。このおかげで、より完全なアルミニウム空気電池の二次電池を作れる可能性が高まった。

- 文献
- 1) R. Mori, *RSC Adv.*, **3**, 11547-11551 (2013).
 - 2) R. Mori, *RSC Adv.*, **4**, 1982-1987 (2014).
 - 3) R. Mori, *RSC Adv.*, **4**, 30346-30351 (2014).
 - 4) R. Mori, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A288-A294 (2015).
 - 5) R. Mori, *J. Appl. Electrochem.*, **45**, 821-829 (2015).
 - 6) R. Mori, *J. Electron. Materials.*, **45**, 3375-3382 (2016).
 - 7) R. Mori, submitted to *ECSS Transaction*.
 - 8) R. Mori, *RSC Advances*, **7**, 6389-6395 (2017).
 - 9) R. Mori, *Sustainable Energy & Fuels*, **1**, 1082-1089 (2017).

（富士色素（株） 連絡先：〒666-0015 兵庫県川西市小花2-23-2）

【2017年8月16日】

知られていない新規な骨格のゼオライトを簡単な方法で合成した。骨格は、二次元方向に交差した大細孔の側面に双子の小細孔が存在するという特徴をもつ構造である。また、これらとは独立した小細孔チャンネルの存在が、新しい特徴である。

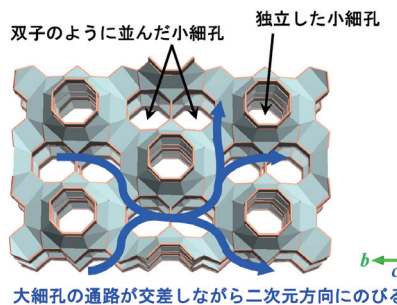


図 YNU-5の骨格構造

高い熱安定性と耐久性を備えており、非石油資源由来のジメチルエーテルからオレフィン類への転換反応の1つである DTO 反応に対して、優れた触媒性能を示すことが確認されている。近年、国内外で報告される新規なゼオライトのほとんどは、煩雑な合成操作が必要のため触媒開発や社会実装の障害になっていたが、今回開発されたゼオライトは、合成操作が簡単で合成コストも比較的低いため、今後新規触媒開発が加速されることが期待される。

この研究は、科学技術振興機構からの研究費により執り行われた。

（横浜国立大学大学院工学研究院 窪田好浩 連絡先：〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5, E-mail: kubota@ynu.ac.jp）

URL <http://www.kubota.ynu.ac.jp>
（産業技術総合研究所東北センター 池田拓史 連絡先：〒983-8551 仙台市宮城野区苦竹4-2-1, E-mail: takuji-ikeda@aist.go.jp）

URL http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr/2017/pr20170607/pr20170607.html

【2017年8月17日】

1400度でも使用可能な超高温耐熱材料を開発

大阪大学大学院工学研究科の萩原幸准教授、中野貴由教授らの研究グループは、1400℃以上の超高温での使用に耐えるタービンブレード用材料として開発中の、遷移金属とシリコンを組み合わせたC40型 NbSi₂とC11₀型 MoSi₂の二相からなる複相シリサイド合金について、実用化における大きな問題点であった室温靱性と高温強度（クリープ強度）の同時向上を、CrとIrの微量添加により実現した。

近年エネルギー問題や地球温暖化抑制に向けたCO₂排出量低減のために、発電所等にて1400℃以上での高温使用に耐え得る超高温構造材料の開発が早急に求められている。国内で排出するCO₂の約30%以上が火力発電所に由来することを考慮すれば、発電用タービンエンジンなど燃焼システムの熱効率を1%向上させるだけでも、温室効果ガスの排出削減に対して非常に大きな効果が得られることは明らかである。

この実現のため、筆者らは、軽量、高融点を有する遷移金属シリサイドであるNbSi₂とMoSi₂を組み合わせた「複相シリサイド合金」を2000年初頭に開発し、更なる特性向上に向けた研究を進めている。これまでに開発した複相シリサイド合金は、C40相とC11₀相が板状

にそれぞれ交互に並んだラメラ組織を有していた。この複相合金は優れた力学特性を示すものの、例えば各板状結晶粒が45度傾いた方向から荷重が負荷された際にはその界面に平行に変形が生じることにより高温での強度（クリープ強度）が大きく低下し、また界面に平行に割れが生じた際には即座に破壊に至るというような、実用化に向けた問題点を有していた。

今回、この複相シリサイド合金に対しCrとIrの2元素をそれぞれ0.5at%という微量同時添加することにより、これまでのラメラ組織に加え、さらにその平滑界面に垂直方向にロッド状のC11₀相が貫通して伸びたような、特徴的な「格子ラメラ組織」を発達させることに世界で初めて成功した。この格子ラメラ複相シリサイドの力学特性を評価したところ、従来のラメラ合金で見られた優れた力学特性を保持しつつ、かつ特定方向への強度・靱性低下を同時に抑制可能であることを初めて見いだした。

本材料は、1400℃という超高温まで高強度を維持する極めて優れた特性を有する新材料であり、飛行機ジェットエンジンのタービンブレード等にて現在使用されている耐熱合金であるNi基超合金（耐温度～1100℃）と置き換えることにより、大幅な熱効率の上昇を通じ環境へのCO₂排出量の大幅削減へとつながることが期待される。

本研究は、科学技術振興機構（JST）「先端的

低炭素化技術開発（ALCA）」における「界面機能化に基づくMoSi₂基Brittle/Brittle複相単結晶超耐熱材料の開発」プロジェクト、ならびに国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）SIPプロジェクト「革新的設計生産技術」の支援のもとで実施された。

（大阪大学大学院工学研究科 萩原幸司・中野貴由 連絡先：〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1, haghara@ams.eng.osaka-u.ac.jp, nakano@mat.eng.osaka-u.ac.jp）

URL <http://www.hfs.ams.eng.osaka-u.ac.jp>, <http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/misp6/nakano>

【2017年8月17日】

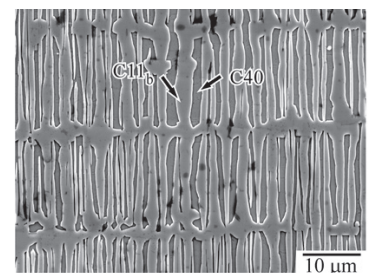


図 (Mo_{0.85}Nb_{0.15})_{0.97}Cr_{0.15}Ir_{0.15}Si₂合金中に発達した「格子ラメラ組織」

SiC ウェハを高精度に、素早く研磨

三井金属鉱業（株）は、パワーデバイス用 SiC 単結晶ウェハを結晶へのダメージなく高精度に素早く研磨できる研磨材「NANOBITMシリーズ」を開発した。2液系（砥粒+酸化剤）の CMP スラリーとして販売を開始している。

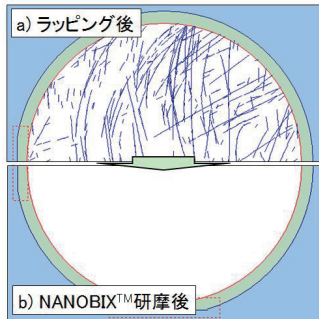


図 SICA による 4 インチウェハ観察画像

近年、情報通信、新エネルギー、自動車関連用途を中心に、パワーデバイスの市場拡大が見込まれている。その中で、従来のシリコンに代わり、SiC が次世代パワーデバイス用材料として注目されている。現在、SiC 単結晶ウェハは 4 インチが主流であるが、デバイスの普及とともに生産性向上・コストダウンを目的として 6 インチ以上のサイズアップが進みつつある。サイズアップに伴い、より効率良く加工する必要が生じるため、現状よりも高速・低ダメージでの仕上げ加工技術が求められる。

SiC 単結晶ウェハは高硬度であり、シリコンウェハ用として主流のシリカ系研磨材では仕上げ精度は良好なもの、研磨速度に限界がある。一方、研磨速度を向上させるために高硬度砥粒および強酸性の薬液を用いると、結晶へのダメージが増大し、エピタキシャル成長時の欠陥発生、ひいてはデバイスの歩留り悪化につながる。当社はマンガン系をベースとした研磨材を開発することにより上記の課題をクリアした。

本シリーズは過マンガン酸、酸化マンガンからなる弱酸～弱アルカリ性の研磨材であり、強酸性・強アルカリ性スラリーに比べ周辺部材・ハンドリング面への負担をかけずに研磨が可能である。また、洗浄性は良好であり HF フリー

の薬液で洗浄できる。研磨速度はシリカをベースとした同社品の数十倍となることを確認している。また、結晶へダメージを与えず分子レベルで平滑にすることができ ($R_a < 0.1\text{nm}$ 、スクラッチフリー)、エピ成膜後の歩留りを大幅に改善できる。レーザテック社製ウェハ検査装置 SICA による 4 インチウェハ（開発材で研磨後の撮像を図に示す。ラッピング後の SiC ウェハを本材料のみで仕上げ研磨（1 段）しウェハ全面を観察したところ、スクラッチ・微細傷ともに確認されず、仕上げ精度の高さが実証された。コロイダルシリカに代わる高速仕上げ研磨材としての活用が期待される。

※各社の SiC 加工プロセスに応じたアレンジも可能です。本材料にご興味のある方は下記連絡先へお問い合わせください。

（三井金属鉱業（株）機能材料事業本部 機能粉事業部 営業部（担当 大徳）連絡先：E-mail：a_daitoku@mitsui-kinzoku.co.jp）

URL <http://www.mitsui-kinzoku.co.jp/project/kinoufun/new-products/sic/>

[2017 年 8 月 21 日]

次世代パワー半導体材料として

酸化ガリウムが急浮上

先行する炭化ケイ素 (SiC) や窒化ガリウム (GaN) より低損失で生産コストも抑えられること、コランダム構造 (α 構造) の酸化ガリウム (Ga_2O_3) が急速に注目を集めている。

京都大学発ベンチャーの (株) FLOSFIA (京都市西京区、人羅俊実社長) は、同社のコア技術である「ミストドライTM法」(疑似的なガス状態になった霧 (ミスト) を用いて基板に成膜する方法) で α - Ga_2O_3 単結晶を成長、2015 年 10 月にはショットキーバリアダイオード (SBD) の試作で世界最小の特性オン抵抗 $0.1\text{m}\Omega\text{cm}^2$ (耐圧 531V) を実証した。その後、2016 年 10 月にはチップサイズを大きくして金属支持基板上に薄膜の Ga_2O_3 を貼り合わせ、標準的

な TO220 パッケージに実装して高速スイッチング特性の実証やコンバータ実装評価を実施。酸化物ということで懸念されていた熱抵抗は $13.9^\circ\text{C}/\text{W}$ と市販の SiC-SBD ($12.5^\circ\text{C}/\text{W}$) と同等であることを示した。また、ノーマリオフ型 MOSFET に道を拓く p 型材料として α - Ir_2O_3 の開発に京都大学と共同で世界で初めて成功している。同社の製造方法は、非真空のミスト CVD 法で安価なサファイア基板上に Ga_2O_3 を成膜するという方法で、生産コストを抑えることが可能である。耐圧 600V の SBD を月 30 万個規模から量産する計画で、2018 年の量産を目指して準備を進めている。

((株) FLOSFIA 取締役 CTO 四戸孝 連絡先：〒 615-8245 京都市西京区御陵大原 1-36 京大桂ベンチャープラザ北館)

URL <http://flosfia.com/>

[2017 年 8 月 21 日]

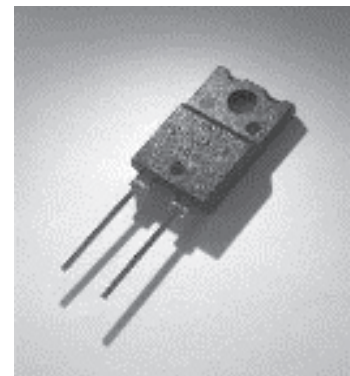


図 酸化ガリウム SBD のサンプル

高温でも形状を維持できる強靱で安全性の

高い O リングを開発

国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノチューブ実用化研究センターの畠賢治らの研究グループ (小松正明特定集中研究専門員、阿多誠介研究員ら) は、カーボンナノチューブ (CNT) を用いて、高温・高圧耐性に優れ、高温でも形状を維持できる安全性の高い O リングを開発した。

CNT は、ナノメートルオーダーの細い直径と高いアスペクト比を有する繊維状ナノ炭素材料である。特に、スーパープロセス法で合成された単層 CNT (SGCNT) は、高純度で繊維長が長く、補強性を目的とした機能性フィラーとして広く検討されている。

今回開発した SGCNT とフッ素ゴムの複合材は、SGCNT による補強効果で耐熱性と耐圧性を向上させることができた。繊維状フィラーである CNT をゴムと複合化させると、ゴムの変形に対する復元力 (弾性回復力) が低下し、圧縮永久ひずみと呼ばれるシール耐久性の代用

特性が悪化するが、圧縮永久ひずみ悪化のメカニズム解明を行い、CNT の分散制御や架橋制御などを行うことで大幅に改善し、開発品は 230°C で 500 時間以上のシール性を保持することを確認した。

ゴムの熱劣化時の形状維持特性



温度： 420°C

時間：3時間

(不活性ガス雰囲気)



開発品

市販品

(SGCNT 配合) (カーボンブラック配合)

図 開発した O リング

SGCNT の細くて長いナノ繊維は、SGCNT を複合したゴム中で適度なネットワーク構造を形成するため、フッ素ゴムが熱劣化・分解する 400°C を超える高温環境下でも形状を維持し、熱暴走反応など一時的に想定以上の温度になるような場合でも重大な事故を防げる可能性があることを見いだした。ゴム材料の選択によって、必要な低温特性も満たすことができるため広い温度範囲で使用できる。

自動車をはじめ高温・高圧耐性が必要な化学プラントや発電用途、長期耐久性が必要とされる石油掘削やガスケット代替などの過酷環境下におけるシール用途への応用が期待される。

(国立研究開発法人 産業技術総合研究所ナノチューブ実用化研究センター 特定集中研究専門員 小松正明 連絡先：〒 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1, E-mail: komatsu-aistais@aist.go.jp)

URL <http://www.nanocarbon.jp/>

[2017 年 8 月 28 日]