



炭化ケイ素の レーザー直接造形技術を開発

ファインセラミックスセンター (JFCC) と九州大学の研究グループは、シリコン (Si) と炭素 (C) の混合粉末にレーザーを照射することにより、短時間で炭化ケイ素 (SiC) が得られることを明らかにした。今後、SiC の付加製造 (3D プリンティング) への応用を進める。

SiC は、高比剛性かつ耐熱性や耐酸性等に優れた代表的な構造材料である。しかし、常圧で融点を持たない難焼結材料であることから、部材製造には過剰の C を含む低密度 SiC に溶融 Si を含浸させる反応焼結が用いられている。反応焼結前後での寸法変化が小さいため、ニアネットシェイプで大型部材を作製できる利点がある。一般に反応焼結 SiC 部材は数〜数 10 体積パーセントの遊離 Si を含むため、化学的安定性や高温での機械的特性が低下することが知られている。

研究グループでは、内閣府 SIP 「革新的設計生産技術」の一環として、セラミックスのレーザー焼結プロセスの開発を進めてきた¹⁾。化学量論組成の Si と C の混合粉に高強度レーザーを照射すると、主に C が加熱され、C からの伝熱によって溶融した Si との固液反応によって SiC が生成し、遊離 Si を含まない SiC 層が形成される。図に示すように、比較的粗大な原料粉 (Si: 平均粒径 40 μm, C: 5 μm) を用いた場合でも、粒径 1〜2 μm 程度の β-SiC が緻密に生成する。Si と C からの SiC 生成には 30% 程度の体積減少が伴うため、あらかじめ SiC を原料粉に添加することで体積減少を抑制できる。さらに、数十秒のレーザー照射によって厚み数ミクロン程度の SiC 層が形成できることから、新たな SiC コーティングの製造方法としても期待できる。

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) 「革新的設計生産技術」(管理法人: NEDO) によって実施した。

文献

1) http://www.jfcc.or.jp/25_press/press20170703_laser.pdf

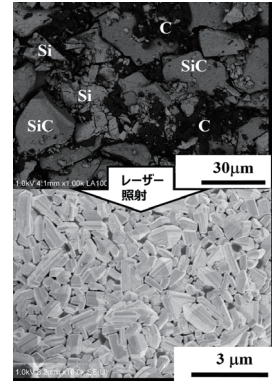


図 レーザー照射前後の Si-C-SiC 混合粉末圧粉成形体の表面 SEM 像

((一財) ファインセラミックスセンター材料技術研究所 木村 慎一・末廣 智
連絡先: 〒456-8587 名古屋市中熱田区六野 2-4-1,
E-mail: t_kimura@jfcc.or.jp
URL <http://www.jfcc.or.jp/>

[2018年1月12日]

Li イオン 2 次電池の大幅な容量向上を もたらす新型負極バインダー

北陸先端科学技術大学院大学の松見紀佳教授らの研究グループ (ラーマン ヴェーダラー・ジャン助教 (当時)、大学院生のサイゴウラン パトナイク) は Li イオン 2 次電池の大幅な容量向上をもたらす新型負極バインダーを開発した。

新型バインダー材料の設計においては、電極活物質との良好な混和性、集電体へのフィルム形成能・接着性、電極活物質との低い界面抵抗、電気化学的安定性、良好な固体電解質界面 (SEI) の形成の補助等の機能に着目した。

今回、新たにバインダー材料としてビスイミノアセナフテンキノン (BIAN) 構造を有する π-共役系高分子を合成した (図)。本ポリマーはグラファイトとの π-π スタッキングによる相互作用に有利な芳香族素環構造や、NMP 等への溶解性をもたらす側鎖、集電体との相互作用に寄与するジイミン部位を有しており、合理的な分子デザインとなっている。本ポリマーは BIAN 骨格を有するジハライド化合物とジエチルフルオレン誘導体との Sonogashira カップリング重合により得られた。

従来の PVDF は典型的な電解液に含まれるエチレンカーボネートよりも LUMO が高く、結果的にエチレンカーボネートが先に電気化学的に分解し、厚みを有した SEI の形成につながっていた。一方 BIAN 骨格はエチレンカーボネートよりも低い LUMO を有しており、PVDF 系のような顕著な電解液の分解と SEI 形成にはつながらないことが期待された。さらに共役系高分子である BIAN が充放電中に電気化学的にドーブされることにより、いっそうの電極-電解質界面抵抗の低減につながると予想された。

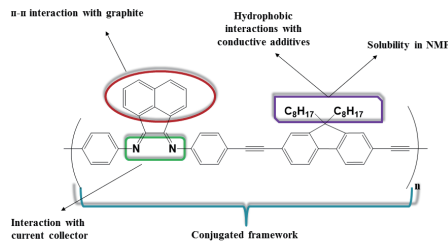


図 BIAN 型高分子バインダーの設計概念

Li/electrolyte (エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート)/C 型ハーフセルを構築し、1C の充放電レートで充放電試験を行ったところ、PVDF を採用した系の放電容量は 165 mAh^g であった一方、BIAN 型バインダーを採用した系では 250 mAh^g を超える放電容量が観測された。

また、それぞれのハーフセルのサイクリックボルタンメトリーを測定したところ、PVDF 系では初期のサイクルにおいて不可逆的な電解液の分解ピークが観測される一方、BIAN 型バインダーを採用した系では観測されなかったことから、前述の分子設計コンセプトの正当性を裏付ける結果となった。

さらに、ハーフセルの充放電後 (10 サイクル) のインピーダンス測定を行い、BIAN 型バインダーを用いた系において著しく低い界面抵抗を観測した。電解液の分解の抑制とバインダーの電気化学的ドーブによる伝導度の向上が相乗的に作用した結果と考えられる。

((北陸先端科学技術大学院大学 教授 松見紀佳
連絡先: 〒923-1292 石川県能美市旭台 1-1)
URL <http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/matsumi/>

[2018年1月15日]

電気化学プロセスにもとづく ナノポーラスセラミック

無機系素材からなる多孔質膜は、分離膜、触媒担体をはじめさまざまな分野に応用されている。通常、無機系多孔質膜としては、アルミナやジルコニアをはじめとする酸化物粉末の焼結体が広く用いられているが、作製法の制約から細孔形状は網目状であり、細孔径の均一性や形状制御にも限界がある。他方、電気化学的に無機多孔質膜の作製を行う手法としてアノード酸化法が知られている。Al や Ti 等の金属材料に酸性浴中でアノード酸化を施すと、その表面に多孔質の酸化皮膜を形成することができる。このようにして形成される多孔質構造は、サイズの均一なナノスケールの細孔が膜面に直行したホールアレー構造を有しており、細孔周期や細孔径、細孔深さを作製条件により制御可能であるという特徴を有する。加えて、アノード酸化条件の最適化によって、自己組織的に細孔が規則配列したホールアレー構造の作製も可能

である (図)。アノード酸化による多孔性酸化皮膜は、いわば、電気化学プロセスにもとづくナノポーラスセラミックともいえる材料であるが、形成されたポーラス皮膜は、Al 素地より剥離すればスルーホールメンブレンとして利用することもできる。最近の検討において、効率的に高規則性アルミナスルーホールメンブレンが形成可能な手法として、高濃度硫酸浴を用いた二層アノード酸化法が見いだされている。本手法では、高規則性ポーラスアルミナを形成した後、電解液を高濃度硫酸浴に替え引き続きアノード酸化を行い、皮膜底部に溶解性の高いアルミナ層の形成を行う。その後、エッチング処理により、底部のアルミナ層を選択的に溶解除去すれば、アルミナメンブレンの剥離とスルーホールを同時に達成することができる。加えて、残存 Al に再度アノード酸化を行えば、表面から細孔が規則配列したポーラスアルミナが得られることから、本手法を繰り返すことで、既存の手法では困難であった高規則性アルミナスルーホールメンブレンの高スルーポット形成を実現することができる。

本手法で得られたポーラスアルミナメンブレンは、精密ろ過膜等さまざまな応用が期待できる。

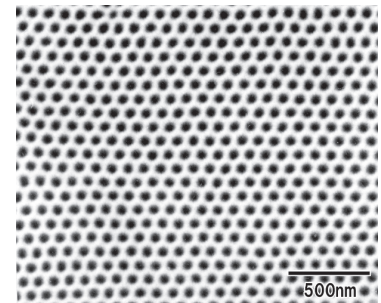


図 高規則性ポーラスアルミナの表面 SEM 像

(首都大学東京 柳下 崇・近藤敏彰・益田秀樹
連絡先: 〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1
E-mail: yanagish@tmu.ac.jp

[2018年1月15日]