



セラミックス もろさ改善

東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR) の陳明偉主任研究者と東京工業大学の篠田助教らの研究グループは、米国陸軍省研究所の Singh 博士らと共に、従来セラミックスに脆さをもたらすとされてきた多孔性や界面相が、炭化ホウ素セラミックス中に導入されると、機械特性が改善されることを明らかにした。

炭化ホウ素 (B_4C) は、低密度、非常に高い硬さ、そして良好な電気伝導性のため、重要なセラミックス材料として注目されている。しかし、広く構造材料や機能材料として使用するためには、靱性が低く、壊れやすい点を改善することが課題となっている。

今回、炭化ホウ素の作製には、熱間等方圧加圧法が用いられた。従来の温度・圧力の条件では、作製された炭化ホウ素の粒径は $3\sim 20\mu m$ 程度と大きく、これが壊れやすい原因の一つであった。しかし本研究では、粒径を小さくするために比較的低温にし、さらに柔らかい粒界を作るために B_4C 粉末に少量の炭素を加えた条件を用いた。その結果、従来よりも粒径が $1\sim 2$ 桁小さいナノ結晶炭化ホウ素を作製することに成功し、作製したナノ結晶炭化ホウ素の応力-歪み曲線を測定したところ、非常に大きな弾性歪みと高い応力における塑性歪みが観測された。特に、圧縮強度は従来の炭化ホウ素材と比較して $2\sim 4$ 倍程度に増加していることが明らかとなった。

このような優れた機械特性を示す要因をさぐるため、炭化ホウ素材の微細組織を透過電子顕微鏡で調べた。変形前後の組織を比べた結果、変形後では、粒界のすべりによってナノ孔が

ぶれていることが明らかとなった。また、粒界の構造 (原子配列) と化学組成を詳しく調べたところ、軟らかいアモルファス炭素およびアモルファス炭化ホウ素であることが見いだされた。これらのことから、ナノ孔と軟らかい粒界構造がクッションのような役割を果たし、圧縮強度、塑性、および靱性が大きく改善されていると思われる。

本研究では、予想に反し、セラミックスにナノ孔と軟らかい粒界を導入することで、弱点である脆さを大幅に低減することに成功した。この成果により、従来からある材料の優れた特性に対し、ナノ構造の果たす役割の重要性を示すことができた。今後、靱性、塑性、および強度を改善したセラミックスをデザインする上で、ナノ構造を活用した新しい材料開発が期待される。

[2012年11月26日原稿受付]

電析によるリチウム二次電池用シリコン系負極の開発

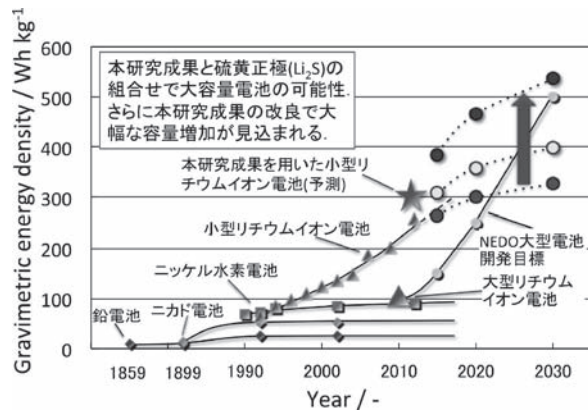
早稲田大学の逢坂哲彌教授らの研究グループ (門間聰之准教授、横島時彦主任研究員、奈良洋希次席研究員) は超サイクル寿命を示すリチウム二次電池用シリコン系負極を電析により開発した。

これまでのリチウム二次電池は負極にカーボンへのリチウム挿入脱離反応 (理論容量 370mAh/g) が用いられてきたが、高性能正極が開発されはじめ、その高くなった正極の容量を活かすべく、負極に対しても容量をさらに大きくする必要が出てきた。その背景の下、従来のカーボン系負極に代わりシリコンの合金化・脱合金化反応 (理論容量 4200mAh/g) が注目されてきた。このシリコンの反応を利用することで、リチウム二次電池負極として、 1000mAh/g 以上の容量を示すことは報告されてきたが、充放電サイクル寿命はせいぜい 100 回程度が限界だった。この負極の寿命が短い原因は、充電時にシリコンとリチウムが合金化すると元の体積の約 4 倍になり、放電すると再び負極の体積が小さくなることに起因している。この体積変化を繰り返すと電極が崩壊・剥離し、寿命を伸ばすことが困難だった。

この問題を筆者らは解決し、 7000 回以上の充放電サイクルが可能なシリコン材料を報告し

た。この材料は単純な有機電解液中の電解によってシリコン前駆体からシリコンへの還元と同時に進行する電解液の還元分解生成物が電極上に析出することで合成される。その析出物はシリコンと酸素とカーボンの各元素を含むアモルファス状態であることを見いだした。また、これら元素はおよそ 3nm の単位で均一に分散していることを確認している。

この成果は、次のリチウム蓄電池負極材料としてブレークスルーを与える開発であり、さらにより大きな容量を持つ正極材料が開発されることで電池全体としてのエネルギー密度を上げることのできる負極材料を開発したことになる。この新たな負極材料に対して、新規正極材料を



適用することで、次世代大容量リチウム二次電池の開発を目指す。

文献

T. Momma, S. Aoki, H. Nara, T. Yokoshima and T. Osaka, *Electrochem. Commun.*, **13**, 969-972 (2011)
H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma and T. Osaka, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6500-6505 (2012).
(早稲田大学 教授 逢坂哲彌 連絡先: 〒169-8555 新宿区大久保3-4-1)
URL: <http://www.ec.appchem.waseda.ac.jp/INDEX.JHTML>

[2012年12月21日原稿受付]