

トピックス

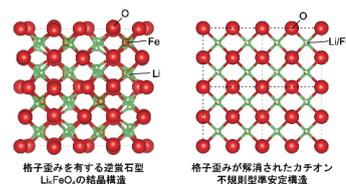
格子歪みを制御し鉄系正極材料の容量を2倍に

東北大学の小林弘明講師らの研究グループは、安価な鉄と酸素のレドックス反応を用いた、レアメタルフリーかつ高容量な逆蛍石型鉄系酸化物正極材料を開発した。

現行のリチウムイオン電池の正極にはコバルトやニッケルなどのレアメタルが使用されており、資源枯渇や世界情勢の変動により価格が高騰するなど、レアメタルサプライチェーンリスクへの不安が増大している。リン酸鉄リチウム (LiFePO₄) は資源リスク回避可能な正極材料として実用化されているが、近年の更なるエネルギー需要の高まりから、より高エネルギー密度を達成できるレアメタルフリー正極材料の開発が求められている。逆蛍

石型リチウム鉄酸化物 (Li₂FeO₄) は、鉄のレドックス反応に加えて酸素のレドックス反応を利用することで LiFePO₄ 正極の2倍以上の理論容量を示すため、近年世界的に注目されているが、充電時に不可逆な構造変化が進行し分解するため、実質的に鉄のレドックス反応しか利用することができなかった。

本研究では、Li₂FeO₄ の不可逆な構造変化は材料の格子歪みに起因することを見出し、メカニカルアロイングを用いることで材料の格子歪みを解消させたカチオン不規則型準安定材料を合成した。本材料を用いることで充放電時の構造変化が可逆となり、鉄と酸素のレドックス両方の反応が進行し、300 mAh g⁻¹ を超える高い可逆容量を達成した。豊富な資源である鉄を利用し、酸素のレドックス反応を有効利用することで、資源リスクを回避したリチウムイオン電池の低コスト化と高エネルギー化が期待できる。



文献: H. Kobayashi, Y. Nakamura, M. Nakayama, S. Kodaki, R. Matsuo, I. Honma, *Advanced Energy Materials*, **13**, 2203441 (2023).

東北大学 多元物質科学研究所 講師 小林弘明
連絡先: 〒 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1
E-mail: h.kobayashi@tohoku.ac.jp
URL: <http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/honma/>

[2023年3月10日]

特異な3次元ナノ構造を有する 高効率光熱変換材料を開発

ナノワイヤーが基板から配向成長した材料は、ナノワイヤーアレイ (NWA) と呼ばれ、ナノテクノロジーの基幹構造のひとつとして研究されている。このような NWA 研究の契機となった成果は、ZnO NWA の水溶液中での低温 (< 100°C) 簡便合成法の開発である (L. Vayssieres, *Adv. Mater.*, **15**, 464 (2003))。その後、TiO₂ NWA の水熱合成法も見出され、太陽電池などの光電気化学を含む幅広い分野で利用されている。しかしながら、これらの材料は可視光を吸収せず、光熱変換という観点からは魅力に乏しい。

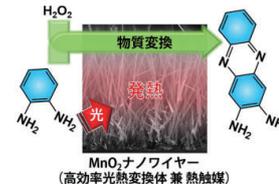
近年、(熱) 触媒研究のトピックスの一つとして、フォトサーマル触媒 (photothermal catalysis) が注目を集めている。これは、触媒に照射された光を熱に変換して高い触媒活性を達成するものである。このような反応系において、触媒粒子を溶液に分散させて光を照射する方法がある。しかしながら、粒子分散系においては、粒子上の熱エネルギーが物質表面から溶液中に速やかに放出されてしまう。

また、これまでの報告のほとんどは可視光の利用に限られていた。

今回、近畿大学の副島哲朗准教授・多田弘明教授らの研究グループは、マンガン酸化物 (γ-MnOOH) NWA の低温簡便水相合成法を開発した。さらに、これを焼成することで、NWA 構造を維持したまま β-MnO₂ に変換できた。分光学的な測定の結果、β-MnO₂ NWA は可視域のみならず近赤外域にわたる広範囲な光を吸収することがわかった。市販の β-MnO₂ ナノ粒子と NWA について、660 nm 以上のソーラーシミュレーターの光を照射してフォトサーマル触媒活性評価を行ったところ、暗所下での熱触媒活性と比較して、ナノ粒子は1.1倍程度の増加にとどまる一方、NWA では2.5倍と大幅な増加が達成された。これは、NWA 構造において、特徴的な3次元構造内で多重散乱されることによる効果的な光吸収と、周囲の反応場内に熱が閉じ込められることで、効率的な光熱変換特性が達成できたためと考えられる。今回の成果は、高活性フォトサーマル触媒の新たな設計指針を示すだけでなく、電池をはじめとして様々な利用が期待できるマンガン酸化物 NWA のきわ

めて簡便な合成法を見出した点で非常に重要といえる。

本研究成果は、英国王立化学会が発行する「*Chemical Communications*」に掲載され (T. Soejima, H. Inoue, K. Egashira, Y. Yan, H. Tada, *Chem. Commun.*, **59**, 1449 (2023))、同雑誌の2023年11号発刊物の Inside front cover image に選出された。



近畿大学 理工学部 応用化学科
准教授 副島哲朗
連絡先: 〒 577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1
E-mail: soejima@apch.kindai.ac.jp
URL: <https://researchmap.jp/read0133166>

[2023年3月10日]

非鉛圧電セラミックスの 新規特性発現メカニズムを提唱

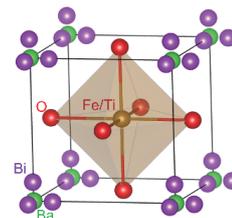
広島大学のキム・サンウク助教、黒岩芳弘教授、九州大学の佐藤幸生准教授、山梨大学の藤井一郎准教授、上野慎太郎准教授、和田智志教授らからなる共同研究グループ (以下、グループ) は、優れた強誘電性と圧電性を示す非鉛系圧電セラミックス (BiFeO₃-BaTiO₃ (BF-BT)) の結晶・微構造解析の結果から、新しい圧電特性メカニズムの提唱を行った。

圧電材料は、アクチュエータやソナー、センサーなどの電子部品に用いられるが、現在、実用に供されている高性能材料は環境や人体に有害とされる鉛を含むため、非鉛系の代替材料が求められている。グループは、BF-BT が優れた圧電特性を示すことを報告していたが、特性発現のメカニズムは未解明であった。グループが行った放射光 X線回折実験 (SR-XRD) ならびに高分解能走査透視型電子顕微鏡 (STEM) 観察の結果から、BF-BT の結晶構造

において、Bi イオンだけが単位格子の頂点からずれた位置に存在していること (図参照)、Bi イオンがずれている方向は数ナノメートルサイズの領域 (ナノドメイン) の中で揃っていること、従来、特性発現のメカニズムと考えられてきた「単位格子の伸び縮みの寄与 (内因性の寄与)」は圧電効果の約90%であることが明らかとなった。これらの結果から、残りの約10%は「ナノドメインの再配列」による寄与であるという新規メカニズムの提唱に至った。

上述のナノドメインは他の強誘電体・圧電体セラミックスでも形成されることが知られており、今回、提唱されたメカニズムは BF-BT だけでなく他の多くの圧電材料においても、特性向上に繋がる可能性がある。

本研究の成果は、*Advanced Materials* 誌に掲載された (DOI:10.1002/adma.202208717)。



広島大学大学院先進理工系科学研究科
助教 キム・サンウク
連絡先: 〒 739-8526 東広島市鏡山 1-3-1
E-mail: sangwook@hiroshima-u.ac.jp

熊本大学半導体・デジタル研究教育機構
教授 佐藤幸生
連絡先: 〒 860-0862 熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1
E-mail: sato-yukio@kumamoto-u.ac.jp

[2023年3月15日]