プロジェクト研究報告

「6大学連携 特異構造金属·無機融合高機能材料開発共同研究プロジェクト活動紹介」

環境・エネルギー材料開発分野の活動状況

山浦真一* 関口哲志** 余語利信***

* 東北大学金属材料研究所;特任准教授

** 早稲田大学ナノ理工学研究機構;教授

*** 名古屋大学エコトピア科学研究所;教授(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

Research Progress on Materials for Environmental Protection and Advanced Energy of Environment and Energy Materials Development Group; Shin-ichi Yamaura*, Tetsushi Sekiguchi** and Toshinobu Yogo***(*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Waseda University, Tokyo. ***EcoTopia Science Institute, Nagoya University, Nagoya) Keywords: *fuel cell, metallic glass, energy harvesting material, magnetostriction, nanoporous catalyst, thermoelectric conversion* 2015年1月20日受理[doi:10.2320/materia.54.227]

1. はじめに

6大学連携 特異構造金属・無機融合高機能材料開発共同 研究プロジクト(以下6大学連携プロジェクトと略す)で は,環境・エネルギー材料開発研究を主要3分野のひとつ として連携共同研究を行っている.本稿では,研究所間の共 同研究成果について,燃料電池材料,磁歪を応用した発電材 料,触媒材料を中心に活動状況の一端を報告する.

2. 燃料電池材料の開発

現在固体高分子型燃料電池に使用されているナフィオンに 代表されるパーフルオロスルホン酸ポリマー電解質膜は,高 コスト,白金触媒の被毒などの問題点を有している.燃料電 池の作動温度を現在の約80℃から120~150℃程度の中温域 まで引き上げるにより,これらの問題点が解決できる.白金 触媒は燃料水素ガス中の一酸化炭素により被毒し,活性が低 下する.しかし,電池作動温度を80℃から120℃まで上昇さ せると,燃料水素ガス中の一酸化炭素許容濃度は,10 ppm オーダーから1000 ppm 程度まで増加する.また,低加湿下 での電池作動は,電池システムの小型化や簡素化が可能とな る.しかし,現在主流であるナフィオン膜は80℃付近, 100%加湿下では高い性能を示すが,100℃以上では伝導度 などの特性が低下してしまう.そのため,中温域で使用可能 な電解質膜が必要である.

本プロジェクトでは、名大エコトピア科学研究所と東北大 金研でそれぞれ開発した中温域電解質膜と金属ガラスセパレ ータを用いて、膜電極接合体を作製し、検討している.不飽 和官能基を有するホスホン酸誘導体とアルコキシシラン誘導 体を共重合した後、加水分解しゾル・ゲル反応により、シリ カネットワークを生成させた.このようにして得られた無 機・有機ハイブリッド膜の写真を図1に示す⁽¹⁾.赤外吸収ス ペクトルにより、ハイブリッド膜はホスホン酸基、芳香環を 有し、ゾル・ゲル反応による Si-O 結合を含有していた. さ らに Si NMR 測定により、3次元 Si-O ネットワークが生成 していることが明らかとなった. この膜は、熱重量分析によ ると、室温から180℃まで吸着水分の脱離による数%の重量 減少を示すのみであり、中温域での安定性を有していた. こ れは、膜中の3次元 Si-O ネットワークがハイブリッド膜に 熱安定性を賦与しているためと考えられる.

相対湿度30及び100%下におけるハイブリッド膜の各温度 に対するプロトン伝導度を図2に示す⁽¹⁾. どちらの相対湿度 においても温度の上昇にともなってプロトン伝導度が上昇し ており、相対湿度100%下でも高い耐熱性を示した. これら のハイブリッド膜を電解質膜として、図3(a)に示す Ni₆₅ Cr₁₅P₁₆B₄ 金属ガラス溶射セパレータ⁽²⁾を用いて、膜電極接 合体(図3(b))を組み立てた. この膜電極接合体に定電流1 mA を流した際のセル電圧の時間変化を検討した. 140°C, 30%RH の中温低加湿条件下で50時間作動させてもセル電圧 の降下はほとんど観られなかった. 金属ガラスセパレータを 用いた電池の10から30時間作動後の電池特性を図4に示 す. その電池は、50時間発電後に開回路電圧0.85 V,最大



図1 プロトン伝導性無機・有機ハイブリッド膜.

出力密度 5.1 mW/cm² を示した.一方,カーボンセパレー タを用いた電池の50時間発電後の開回路電圧は 0.59 V,最 大出力密度は 2.6 mW/cm² であり,金属ガラスセパレータ を使用した場合の方が電池性能が優れていた.





図3 金属ガラスセパレータと膜電極接合体.



図4 金属ガラスセパレータ使用膜電極接合体で測定 したハイブリッド膜の電池特性.

3. 鉄基磁歪合金を用いた新規振動発電デバイスの創製

最近,電力供給を原発のみに頼らない脱原発 · 創エネルギ ーの流れの中で、自然界の微少なエネルギーを回収し利用す る"エネルギーハーベスト"技術が脚光を浴びている.エネ ルギーハーベストは、今までならば捨ててしまっていたよう な自然界の僅かなエネルギーを電力に変換し、利用する. こ のうち、風力、太陽光、地熱は大規模発電技術が確立され系 統電源に接続可能であることから、エネルギーハーベストか らは除外されることが多い. 我々は環境発電の中で、微小な 振動を電力に換える振動発電技術に着目し、研究を行ってい る. 振動発電機構も逆磁歪発電,磁石の運動による電磁誘導 発電,静電気によるエレクトレット発電,強誘電体発電等, 数多く提案されているが,我々は磁歪材料の逆磁歪効果によ って誘導起電力を得る方法を採用した.図5には磁歪合金の 逆磁歪効果を利用した発電機構を簡単に示す⁽³⁾.中央の磁歪 合金棒に衝撃を与えると、それに応じて瞬間的に周囲に磁場 が発生し、合金棒に巻いたコイルで誘導起電力を得ることが 出来る. 合金棒には磁石が接触している. 先行研究⁽⁴⁾でも述 べられているが、磁石を近傍に設置すると効果が大きいよう である.磁石を設置するのであれば、磁歪材料を用いずと も、磁化の大きい純鉄等を使用して同様のことが行えるので はないかと思われるかもしれないが、意外にも磁歪材料を使 う効果は大きく、単に純鉄芯を用いるだけでは十分な発電は 得られないことは、我々の予備実験でも分かってきており、 興味深い点である.

次に、本研究で使用する磁歪合金について述べる.現在、 Terfenol-D(Tb-Dy-Fe 合金)や Galfenol(Fe-Ga)が優れた 磁歪材料として知られている.Terfenol-D, Galfenol はそれ ぞれ約2000 ppm、300 ppmの極めて大きな磁歪量を示す が、やや脆いこと、どちらも米国海軍主導で研究開発されて きたことから、日本国内での利用は限られていたようであ る.そこで我々は安価で使いやすい新しい磁歪材料候補とし てFe-Co 合金に着目し、研究を進めてきた.Fe₄₉Co₄₉V₂合 金は優れた軟磁性材料としてパーメンジュールの名称で市販 されているが、Co リッチ側組成で磁歪量が上昇することも 知られている⁽⁵⁾.図6にFe-Co二元合金のCo リッチ側組



図5 磁歪合金の逆磁歪効果を利用した発電原理.





成における(a)磁歪量,(b)飽和磁化を示す⁽⁶⁾.図6の最上 部に示した状態図に見られる通り,bcc単相領域とbcc+fcc 混相領域の相境界付近で磁歪は最大値を示すことが分かる.

我々の研究では $Fe_{25}Co_{75}$ 合金鍛造材で 100 ppm を超える 磁歪量が得られた.本合金は,冷間圧延を施すことによって 磁歪量は 140 ppm まで達することが国内外の研究で明らか にされており⁽⁶⁾⁽⁷⁾,さらに $Fe_{34}Co_{66}$ 合金薄膜で 260 ppm の 大磁歪が報告されており⁽⁸⁾,今後さらなる研究の進展が期待 できる.一方,本合金の磁化は図 6(b)に示す通り,Co量が 増えると共に単純に減少しており,相組織にほとんど依存し ないことが分かる.このように我々は比較的容易に作製可能 である Fe-Co 合金系を使用し,振動発電体の創製に着手し た.

図7には、現在試作している新しい振動発電体のプロトタ イプ、出力波形、適用例を示した.基本的には図5に示し た、Fe-Co合金芯材に振動による衝撃を加え、その歪み速 度に応じて誘導起電力を取り出す構造であるが、効率よく芯 材を打突し、さらに振動が長く継続することによって、より 多くの電力が取り出せるように工夫した.一般的に、振動発



図7 本開発逆磁歪発電デバイスの発電特性.



図8 PVDF 誘電膜を用いた発電デバイスの試作.左 上:床発電,右上:MEMS 試作,下:気流によ る振動を利用した発電.

電は素材の共振を利用すると効率が最大化されると考えられ ているが、自然界にはランダムな振動が多く、共振設計出来 るような一定周波数の振動は限られている.本研究では1 回の衝撃によるトータルの起電力は、波形を積分して約250 μJであった.簡単な適用例を図7の下側に示す.基本的に は振動があればどこでも適用可能であるが、単発の振動では 得られる効果は小さいので、蓄電回路を併用し、数回の振動 による発電を蓄積し、溜まった電気エネルギーを使用して省 電力機器を動かし、目的に応じて仕事をさせるのがエネルギ ーハーベスト機器の応用先になるであろう.

自立的に周囲の環境から電力を得て外部環境を計測し,無 線でデータ送信を行う自然・災害監視用モニタリングポス ト,橋梁・高層建築の健全性を常時監視するセンサシステム 等,応用例の構想には枚挙にいとまがない.

図8には、東北大・早大で試作を行っているもう一種類の 振動発電体について紹介する.これは強誘電体であるポリフ ッ化ビニリデン(PolyVinylidene DiFuluoride, PVDF)膜に引 っ張り応力を加えた時に膜の表裏に生じる電位差を電気エネ ルギーとして利用する.高い電圧が得られるが, PVDF 膜 が高抵抗であるため、電流が小さいという欠点がある.これ を克服するためには薄膜化して抵抗値を下げることが有効で あり、これによって電圧は下がる一方で、電流は取り出しや すくなる.この試みにも早大ナノ理工の得意とする MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)技術を活用し、PVDF 薄膜型振動発電体の創製を試みている(図8右上).比較的 柔軟な素材であるので、踏力(図8左上)、風力(図8下)や 水力、着用して人の動き等を利用できるため、アイデア次第 で用途が大きく広がるものと期待できる.

4. ナノポーラス触媒開発

パラジウムは様々なカップリング反応に用いられる触媒の 一つであり、一般に Pd(PPh)4のようなパラジウム分子とし て用いられる.最近では、幾つかのパラジウム原子からなる 小さなパラジウム粒子が触媒として開発されているが、これ らは容易に凝集してしまい、活性が低下してしまう.

東北大金研で作製した金属ガラスは、電気化学エッチング や化学エッチングによりナノポーラス金属材料にすることが できる.金属ガラスから電気化学的手法などにより調製した Pd ナノポーラス金属を用いて、触媒反応を検討した.

ナノポーラス Pd をホモカップリング反応であるグレーサ ー反応の触媒として用い,温和な条件下(50℃)での反応を 行った. 図9に触媒として使用した Pd ナノポーラス金属の SEM 写真を示す⁽⁹⁾. Pd 金属は,孔径が10から 20 nm のナ ノポーラス構造を有していることがわかる. この Pd ナノポ ーラス金属を用いて,フェニルアセチレンのカップリング反



図9 ナノポーラス Pd の微構造.

表1	ナノポ-	ーラス Pd	を用い	るカッ	プリ	ング	ブ反応と収率.
----	------	--------	-----	-----	----	----	---------

$2C_6H_5 - C \equiv C - H \longrightarrow$	$C_6H_5 - C \equiv C - C \equiv C - C_6H_5$
出発原料	生成物

番号	触媒使用回数	生成物の収率(%)		
1	0	98		
2	2	90		
3	3	85		
4	7	79		

応を検討したところ,反応の主生成物として1,4-ジフェニ ルブタジインが高い収率で得られた(表1).しかし,再使用 回数が増えると反応収率は減少した.また,表面還元された Pd ナノポーラス触媒を用いた場合,収率は減少した.そこ で,Pd ナノポーラス触媒の表面を XPS により分析した. 1% H₂/Ar ガス中,500℃で1時間の還元処理を行う前後の Pd ナノポーラス触媒の Pd_{3d}の XPS スペクトルを比較した ところ,還元後では,PdO に起因するスペクトルが消失し ていた.したがって,Pd ナノポーラス触媒表面に吸着され た酸素がカップリング反応に影響していることが考えられる.

触媒粒子の凝集による反応性の低下を抑制するために安定 剤などが用いられた場合,反応溶液から触媒を取り出す際に 複雑な操作を必要とする.しかし,今回用いた Pd ナノポー ラス触媒は比較的大きく,さらに安定剤を必要としないた め,反応後の取り出しが容易である.加えて,メタノールに よる洗浄のみで再び用いることが出来,今回のグレーサー反 応では4回の使用にわたって高い収率で1,4-ジフェニルブ タジインが得られた.

希少な資源である貴金属 Pd を用いても,合成反応後の生 成物から Pd ポーラス金属の分離・回収・再利用が極めて容 易であり,新規反応の開発により,省資源循環型社会に貢献 するところが大きい.また,金属ガラス由来のポーラス構造 を利用した特異的な反応も期待できる.現在,他のナノポー ラス金属を用いた触媒反応についても精力的に共同研究を進 めている.

5. 環境調和型高性能熱電材料の開発

莫大なエネルギー量を有するにも拘わらず利用されていな い200℃以下の低温廃熱から有効的に電力を回収するために は,(1)200℃~室温付近の低温領域において性能が高く,(2) 安価であり,さらに,(3)素子を構成する材料が環境に害を与 えない熱電発電素子が必要である.現状において室温付近で 利用されている熱電素子には,有害で稀少な Te 化合物が利 用されており,200℃以下の低温で動作する新規熱電材料の 開発研究は,元素戦略の観点からも重要である.名大エコト ピア研と阪大接合研では,熱電材料の設計,開発とプラズマ 溶射法を用いて,汎用型熱電素子を作製する研究を進めてい る.

第一原理計算を駆使することで,安価で環境に優しい Al-Mn-Si 系で得られる C54相(Si₂Ti 構造)が熱電材料として適 した電子構造を有していることを見いだした⁽¹⁰⁾.実際に試 料を作製し,その物性を測定した結果,Al₃₂Mn₃₄Si₃₄ および Al₃₃Mn₃₄Si₃₃の組成で得られた C54 相単相試料でゼーベッ ク係数の絶対値が最大で 300 μ V/K を上回り,かつ,金属 的な電気伝導を示すことを確認した⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.室温付近で実用 化材料として利用されている(Bi,Sb)₂Te₃系材料のゼーベッ ク係数の絶対値が 200 μ V/K 程度であることを考慮すると, Al-Mn-Si 系 C54 相が熱電材料として有望であることが理解 される.熱電素子の性能を示す指標である無次元性能指数



図10 Al_{37.0}Mn_{26.0}Ru_{3.0}Re_{3.0}Fe_{1.0}Si_{30.0}C54 相のZTの温 度依存性.

ZT として得られた値は、(Bi, Sb)₂Te₃系材料が示す値ZT ~1よりも遥かに小さく、Al₃₂Mn₃₄Si₃₄において0.07(500 K)、Al₃₃Mn₃₄Si₃₃において0.02(400 K)であった.不純物準 位をフェルミ準位近傍に形成しない、Re と Ru(いずれも Mn サイトを置換)を選択し、また、Mn を Fe あるいは Cr で部分置換することで、キャリア濃度の調整を行い、重元素 部分置換により、Al-Mn-Si 系 C54 相の電子物性に影響を与 えずに、格子熱伝導のみを低下させることに成功した.

無次元性能指数は、n型である $Al_{37}Mn_{26}Ru_{3}Re_{3}Fe_{1}Si_{30}$ に おいて $ZT\sim0.41$ (T=580 K)に、p型である $Al_{37}Mn_{25}Ru_{3}$ $Re_{3}Cr_{2}Si_{30}$ において $ZT\sim0.12$ (T=540 K)にまで増大し た⁽¹³⁾.特に、図10に示すようにn型材料で得られた無次元 性能指数の値からは、低温排熱領域でAl-Mn-Si系 C54 相 が極めて有望な次世代熱電材料であることがわかる.さらに 薄膜化技術を利用して、体温から発電する素子や特定の気体 を検出するセンサー素子を開発する研究を進めている.

6. おわりに

6研プロジェクトの環境・エネルギー材料開発分野では, 以上に述べた共同研究の他にも,様々な共同研究を進めている.

例えば、名大エコトピア研ではソリューションプラズマを 用いた複合触媒システムの開発を行っている.ソリューショ ンプラズマを用いて、メソポーラスシリカを合成し、メソポ ーラス内部にカーボン、単体金属、合金ナノ粒子を担持する 手法を検討し、カーボン担持メソポーラスシリカの酸素還元 活性などを明らかにしている.高い環境触媒性能を目指した セリア・ジルコニア系酸化物や3次元構造を制御した酸化 物燃料電池の開発も行っている.これらは、阪大接合研や東 工大応セラ研との共同研究であり、環境・エネルギー材料分 野では、さらに多くの成果が得られると期待している.

文 献

- (1) T. Hoshino, M. Hattori, M. Moriya, W. Sakamoto and T. Yogo: Proceedings of the 3rd Internal. Sym. Adv. Mater. Develop. Integ. Novel Struc. Matal. Inorg. Mater., (AMDI-3), (2012), 7–60.
- (2) S. Yamaura, K. Katsumata, M. Hattori and T. Yogo: Mater. Trans., 54(2013), 1324–1329.
- (3) 瀧口 徹ら:第31回センサシンポジウム講演概要集(2014年10 月21日,くにびきメッセ,松江),21pm3-PS022.
- (4)上野敏幸:環境発電ハンドブック,エス・ティー・エス社 刊,(2012),138-145.
- (5) Y. Masiyama: The Science Reports of the Tohoku Imperial University, 1st series, 21 (1932), 394–410.
- (6) S. Yamaura et al.: Mater. Sci. Eng. B, **193**(2015), 121–129.
- (7) R. Bozorth: Ferromagnetism IEEE Press Chapter, 13(1993), 595-712.
- (8) D. Hunter *et al.*: Nature Commun., **2**(2011), 518.
- (9) M. Hattori, W. Sakamoto, T. Yogo, W. Zhang and S. Yamaura: Proceedings of AMDI-3, (2012), 7-63.
- (10) T. Takeuchi, Y. Toyama and A. Yamamoto: Mater. Trans., 51 (2010), 1127–1136.
- (11) Y. Toyama, H. Hamaza, R. Asahi and T. Takeuchi: J. Elec. Mater., 40(2011), 1052–1056.
- (12) A.Yamamoto and T. Takeuchi: J. Elec. Mater., **41**(2012), 1743–1748.
- (13) A. Yamamoto, H. Miyazaki and T. Takeuchi: J. Appl. Phys., 115(2014), 023708.

1999年 東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了 2000年 東北大学金属材料研究所新素材設計開発施設助手 2008年10月 東北大学金属材料研究所 NEDO 特別講座准教授 2012年3月-現職

専門分野:非晶質材料工学,粒界工学

◎非晶質合金を用いた環境・エネルギー機能材料開発とその応用に従事.最 近は結晶質合金の粒界工学的手法を用いた特性改善にも興味がある.







関口哲志



山浦真一

余語利信