

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ェクト(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属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Ni₆₅Cr₁₅P₁₆B₄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℃、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

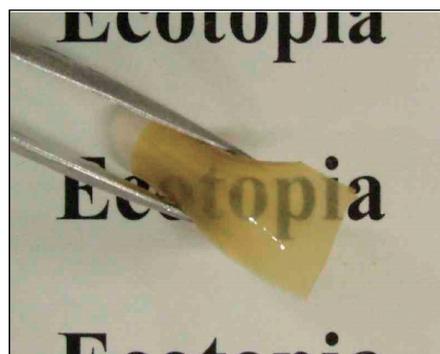


図1 プロトン伝導性無機・有機ハイブリッド膜。

出力密度 5.1 mW/cm^2 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/cm^2 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。

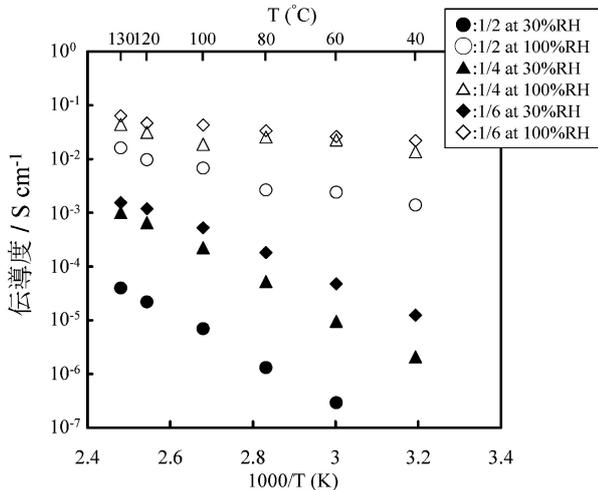


図2 ハイブリッド膜の伝導度の温度依存性。(比は Si/P 組成比を表す)

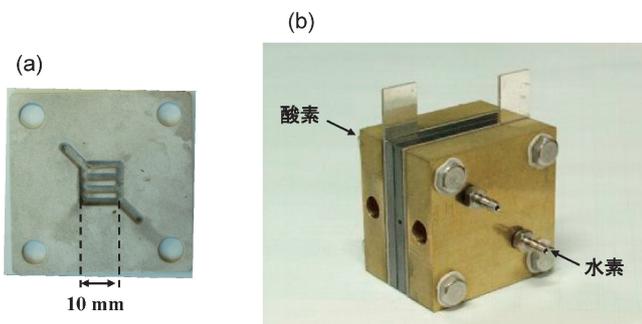


図3 金属ガラスセパレータと膜電極接合体。

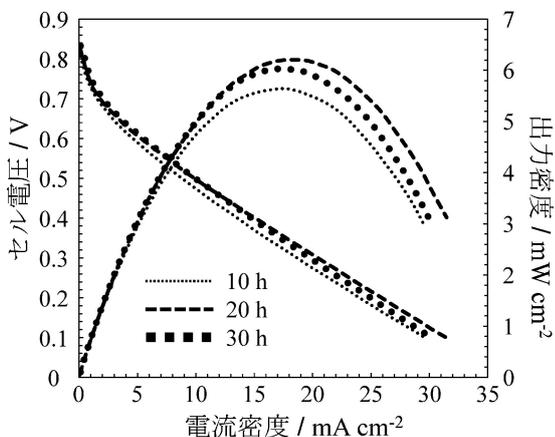


図4 金属ガラスセパレータ使用膜電極接合体で測定したハイブリッド膜の電池特性。

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、自然界の微小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

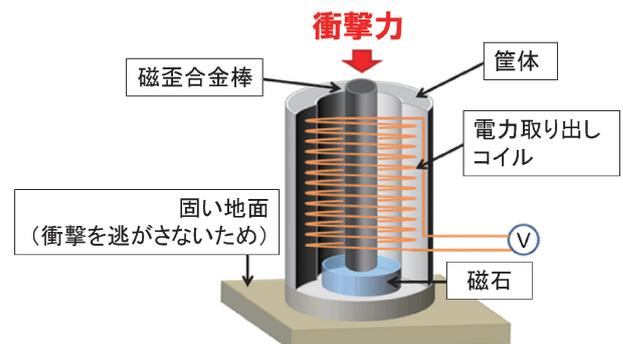


図5 磁歪合金の逆磁歪効果を利用した発電原理。

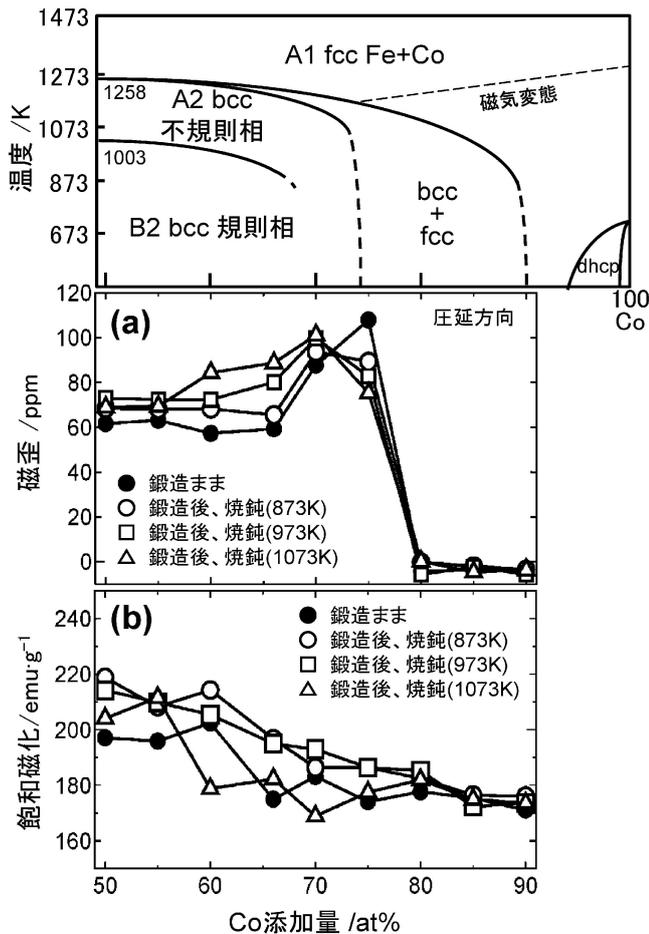


図6 Fe-Co合金鍛造材の(a)磁歪, (b)磁化特性(磁場1.2 Tでの飽和値)⁽⁶⁾.
S. Yamaura et al.: Mater. Sci. Eng. B, **193**(2015), 121-129.

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Fe₂₅Co₇₅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Fe₃₄Co₆₆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

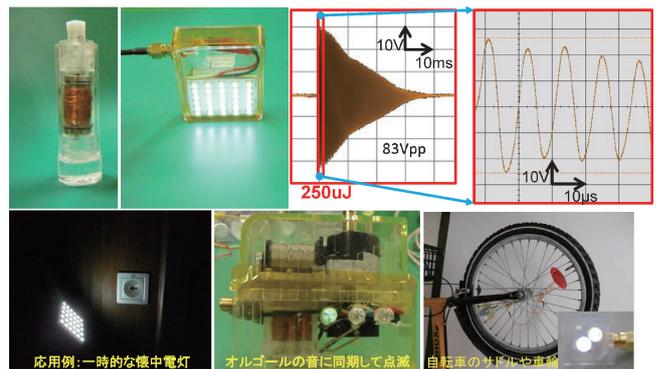


図7 本開発逆磁歪発電デバイスの発電特性。

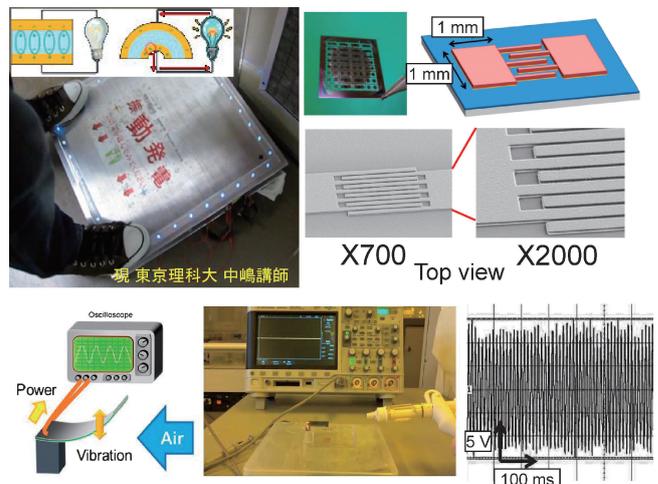


図8 PVDF誘電膜を用いた発電デバイスの試作。左上: 床発電, 右上: MEMS試作, 下: 気流による振動を利用した発電。

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, 適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 Difluoride, 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

