

## 無加湿で動く燃料電池

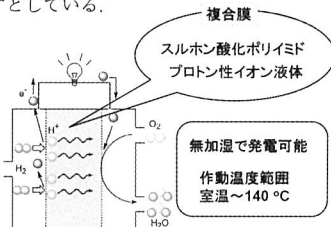
今回、横浜国立大学大学院の渡邊正義教授らの研究グループ（安田友洋博士研究員、大学院生の李 承烈）はイオン液体と高分子からなる複合膜を用いて、無加湿で燃料電池発電を行うことに成功した。

燃料電池は水素および酸素から電気を取り出す装置で、水のみを排出し、エネルギーの利用効率が高いことが特徴である。そのため車のエンジンなどの内燃機関の代替技術として大きな注目を集めている。

この燃料電池を普及させるための大きな課題の一つはコストである。燃料電池では電極触媒として白金が用いられるが車載用の燃料電池では1台あたり約100グラムにもなる。また、高分子電解質膜は水を含まないと働かず、加湿装置を必要とする。

イオン液体は塩の一種だが食塩のような固体ではなく液体状態である。イオン液体は水がなくても電気を通す性質を持ち、さらに、液体であるにもかかわらず蒸発せず燃えないことから、リチウムイオン電池やアクチュエーター、色素増感太陽電池などの電解質としての応用が期待されている。これまでに渡邊教授らのグループは、Bronsted酸およびBronsted塩基の中和反応で生成するイオン液体（プロトン性イオン液体）中では、水がなくても白金を触媒として反応ガスから電気を継続して取り出すことが可能なことを見いだしていた。

今回エンジニアリングプラスチックとして知られるポリイミドにイオン液体と親和性の高い部位を付加したスルホン酸化ポリイミドを用いると、高分子に対して重量で最大4倍量のイオン液体を含ませても柔軟でかつ強靱な膜を得ることができることを発見した。さらに、得られた膜を用いて燃料電池を作製し、加湿をせずに発電させることに成功した。実験では室温から水の沸点を大きく超える140℃までの非常に広い温度範囲で運転が可能であった。今後、電極構造の最適化を急ぎ、さらなる特性の向上を目指すとしている。



（横浜国立大学 教授 渡邊正義 連絡先：  
〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤79-5、  
E-mail：mwatanab@ynu.ac.jp  
URL：http://mwatalab.xsrv.jp/

[2009年10月15日原稿受付]

## アルコールから水素への高選択性・高反応性 Ni 担持中空 BN 触媒の作製

北海道大学の嶋田志郎教授らのグループ（大学院生の大橋利正）は、内部はアモルファスで表面のみを結晶化させた a- コア/c- シェル BN 球から内部アモルファスだけを選択的に溶解除去すると同時に、ギ酸ニッケルを使用してナノサイズ Ni 粒子を中空 BN 球表面に担持した全く新しい Ni 担持中空 BN 球 (Ni-HBNS) の作製法を開発し、これがメタノールからの水素生成反応に対して高い選択性・反応性を有する触媒となることを明らかにした。

ボレインから合成したアモルファス BN 球をアンモニア中、1300℃で熱処理することで、a- コア/c- シェル BN 球を得て、このコア-シェル BN 球をギ酸ニッケル水溶液中に分散させた結果、内部のアモルファスだけが溶解し中空となると同時に、BN 球表面に水酸化ニッケル薄膜が効率的にコーティングされた。この試料を水素/Ar 中で還元することでナノサイズの Ni 粒子が担持された Ni-HBNS (図1) を作製できた。

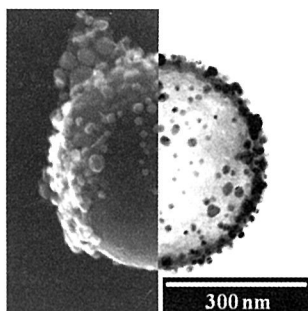


図1 SEM (a) and TEM (b) images of Ni-HBNS

この Ni-HBNS をメチルアルコールからの水素生成に対して用い、 $\gamma$ - $Al_2O_3$  にニッケルを担持した Ni- $Al_2O_3$  触媒と比較した。Ni- $Al_2O_3$  を用いると主生成物である水素、メタンに加えてかなりの副生成物ジメチルエーテル (DME) が生成したが、Ni-HBNS を用いると DME は全く生成せず、350℃で高収率で水素が発生し (75%)、この Ni-HBNS 触媒がアルコールからの水素生成に対して高い選択性・反応性を示すことを明らかにした。さらに、350℃で長時間 (>5時間) にわたるアルコール分解反応を行っても、水素生成量は全く変化せず触媒能の低下は認められなかった。以上、Ni-HBNS はメタノールからの水素生成に対して高い選択性と反応性を有することから、新しい水素製造用触媒として期待され、さらに、この Ni-HBNS 触媒はメタノールのみならず天然ガスからの水素製造用触媒としても大いに有望である。

（北海道大学 教授 嶋田志郎 連絡先：  
〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目、  
E-mail：shimashi@eng.hokudai.ac.jp  
URL：http://kotai4-mc.eng.hokudai.ac.jp/kotai/engindex.html

[2009年10月21日原稿受付]

## プラズマを利用した省貴金属触媒の合成

熊本大学の町田正人教授らの研究グループは、アークプラズマ法によって貴金属地金 (Rh, Pt, Pd) からセラミックス担体粉末上へ触媒ナノ粒子を直接析出させることに成功し、従来の湿式合成法に比べて高い触媒性能を達成した。

自動車排気浄化技術として三元触媒が1970年代に世界で初めてわが国で実用化されて以来、ガソリン車の排気に含まれる炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、および窒素酸化物 (NOx) の浄化に必須の活性成分として貴金属が用いられてきた。主な触媒成分である Pt, Pd および Rh の需要は、1990 年台以降急激に増加しており、現在では Pt および Pd がそれぞれ全需要の 50% 以上、Rh は 80% 以上にも達している。このような背景から自動車触媒の貴金属削減が世界的に注目されるようになった。その手法として CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などのセラミックス粉末に貴金属ナノ粒子を分散・固定化する革新的手法の確立が求められている。

町田教授らは貴金属削減のための合成法としてアークプラズマ法に注目した。本法では貴金属地金から放電によって貴金属をプラズマ化し、担体上にナノ粒子を直接析出させる。従来の触媒製造法では、貴金属地金を粉砕、酸で溶解した上で化合物化して、再度水に溶解、担体に担持するという多段階プロセスが必要でエネルギー消費も環境負荷も大きいという問題があった。地金から直接、ナノ粒子を析出できればメリットは非常に大きい。また、CeO<sub>2</sub> など酸化還元特性を有するセラミックス担体と貴金属の界面には特異な金属-担体相互作用が発現するため、その制御法としての利用価値も高い。さらに、プラズマから生成するナノ粒子は反応性が高く、微量でも優れた浄化性能を発現するため、貴金属削減効果が期待できる。

今回開発したのは Pt, Pd および Rh の貴金属を CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlPO<sub>4</sub> などのセラミックス粉末上へナノ粒子として析出させた触媒である。特に NOx 浄化の活性成分であり、最も高価な Rh については世界で初めての成功例である。得られた貴金属ナノ粒子/セラミックス複合触媒のナノ構造を高分解能電子顕微鏡、X線吸収微細構造などの手法で解析し、高分散状態および担体との化学的相互作用を明らかにした。さらに従来の湿式合成による触媒と比較して、CO酸化など自動車触媒反応に対しきわめて高い活性を示すことを実証した。本成果は、アークプラズマ法の次世代自動車触媒調製法としての優位性を示唆するもので、貴金属削減につながる基礎として期待される。

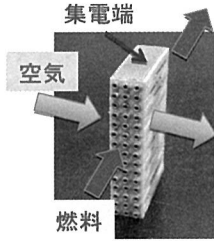
本研究は文部科学省「元素戦略プロジェクト」によって行われた。  
（熊本大学大学院自然科学研究科 町田正人 連絡先：〒860-8555 熊本市黒髪2-39-1、  
E-mail：machida@kumamoto-u.ac.jp  
URL：http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/lab0/machida/index.htm

[2009年10月24日原稿受付]

## マイクロチューブ型 SOFC 高集積モジュールを開発

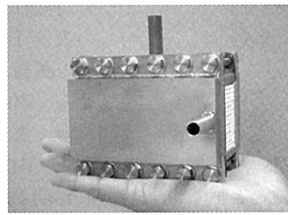
(独)産業技術総合研究所、ファインセラミックス技術研究組合・日本特殊陶業(株)、東邦ガス(株)は、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の多用途展開を可能とする高性能なマイクロチューブ型 SOFC 高集積モジュールを開発した。SOFC は通常 800℃ 以上の高温にて運転されるため、適用分野が限られており、従来では困難であった低温作動や急速運転 (起動・停止) が可能な SOFC モジュールの実現が望まれていた。

### マイクロチューブ型 SOFC 集積ユニット



8個集積

### 200 W級プロトタイプモジュール



今回、マイクロチューブ型 SOFC を用いて、さまざまなシステム仕様に対応できる数 10 ～ 数 100W クラスを想定した高集積発電モジュールを作製し、ガスマニホールドの接続、集電方法の確認と特性把握を行うため、モジュールの発電試験を行った。マイクロチューブ型 SOFC 集積ユニットを 2 個搭載したモジュール (セル数 90 本) は、2W/cm<sup>3</sup> レベルの高い体積発電

密度を確認しながら、40%以上の発電効率と 50W 以上の出力を得た。さらに集積ユニット 8 個を搭載した 200W 級モジュールの開発に成功し、数 100W クラスモジュールの基本的な作製、評価技術を確立した (図)。

今後、200W 級モジュールを用いて、自動車用補助電源 (APU)、小型コージェネレーションなどへの適用性を評価していく。

(本研究成果は、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構プロジェクト「セラミックリアクター開発」によるものである。)

(独)産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 機能モジュール化研究グループ、グループ長、藤代芳伸 連絡先: 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98, E-mail: y-fujishiro@aist.go.jp)

関連 URL: [http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2009/pr20090910\\_2/pr20090910\\_2.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2009/pr20090910_2/pr20090910_2.html)

[2009年10月26日原稿受付]

## 高温超伝導体でも $T_c$ が低い原因

高温超伝導体は、化学組成や結晶構造は多様で複雑に見えるものの、共通して銅-酸素の 2 次元正方格子ネットワーク (CuO<sub>2</sub> 面) を持つ層状化合物であって、その CuO<sub>2</sub> 面において電荷キャリアがクーパー対を組むことによって超伝導が生じている点においては、意外に単純な物質系とも言える。単純でないのは、同じ CuO<sub>2</sub> 面の超伝導にもかかわらず、超伝導転移温度  $T_c$  が物質に大きく依存している理由である。これは、層状銅酸化物で「なぜ  $T_c$  は高いのか?」「どうしたら  $T_c$  をさらに向上できるのか?」という、高温超伝導メカニズムの核心に触れる問い掛けと表裏一体であり、現在も完全には解明されていない。

最近、東京工業大学とスタンフォード大学などの日米共同研究チームによって、この謎に迫る有力な実験結果が相次いで報告された<sup>1)</sup>。電子の運動方向と運動エネルギーの関係を直接観察できる「角度分解光電子分光法」と呼ばれる最先端技術を駆使して、CuO<sub>2</sub> 面の電子状態を詳しく調べることにより、運動量空間において、①どの場所にクーパー対の密度が多いか、②どの場所にいるクーパー対の結合力が強いのか、の 2 点を明らかにした。

クーパー対の結合力は、銅-酸素の結合方向と同じ方向に運動する電子間が最大で、銅-酸素結合方向から角度を増すにつれて減少し、45 度方向ではゼロになる。一方で、クーパー対の密度は、45 度～15 度の範囲ではクーパー対の結合力に比例して増大するものの、15 度～0 度の範囲では物質に大きく依存し、 $T_c$  が低い物質においては大幅に減少していることがわかった。

クーパー対の減少は、電荷キャリアが 2 つずつペアを組む状態よりも、さらに安定で別な秩序状態を形成することに原因があると考えられる。これを効果的に阻止できれば最適な  $T_c$  を実現できるはずであり、その 1 つの試みとして、さまざまな方向から高温超伝導体に圧力をかける実験が進行中である。

1) *Nature Physics*, 5, 718 (2009), and *Nature Physics*, 5, 119 (2009).

(東京工業大学応用セラミックス研究所 准教授 笹川崇男 連絡先: 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259, E-mail: sasagawa@msl.titech.ac.jp)

URL: <http://www.msl.titech.ac.jp/~sasagawa/>

[2009年10月28日原稿受付]

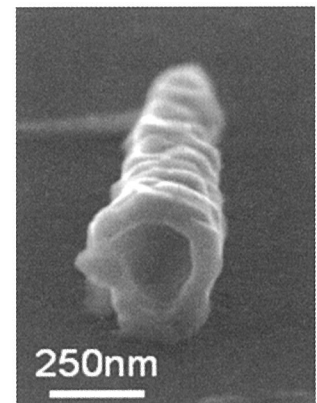
## 強誘電体ナノロッド、ナノチューブの形成

現在、強誘電体デバイスの高密度化・高性能化・低環境負荷化に向けての関心が高まっているが、兵庫県立大学の清水 勝教授らの研究グループと(株)富士通研究所は、MOCVD 法を利用し強誘電体 PbTiO<sub>3</sub> および PZT のナノロッドやナノチューブを形成することに成功した。

形成にはすべて MOCVD 法を用い、従来のアルコキシド分解法やゾル-ゲル法は用いていない。この研究では、まず成長速度の方位異方性が強く基板上にナノロッドが成長しやすい ZnO をシリコンやサファイヤ基板に成長させる。それを凸型テンプレートとし、PbTiO<sub>3</sub> や PZT を被覆し、コアシェルヘテロナノロッドを形成した。圧電応答顕微鏡法により、この構造において PbTiO<sub>3</sub> や PZT が圧電性や強誘電性を示すことが確認されている。コア部分の ZnO はドーピングにより導電性制御が可能であり、電極、半導体、圧電体としての機能を持たせることができるため、強誘電体との機能融合が期待できる。

コアシェル構造のナノロッドを基板から剥離し酸性溶液中で処理すると、コア部分の ZnO のみが選択エッチされナノチューブが形成される (下図)。得られたナノチューブは圧電・強誘電性を示すが、中空のチューブでは形状に起因する特有の機能が期待できるものと考えられる。

今回開発されたナノロッドやナノチューブの詳細な物性については現在研究中であるが、将来、超高集積強誘電体メモリ用のナノロッドスタック型キャパシタ、ナノトランジスタ、圧電振動発電素子、医療用血流センサなどへの幅広い展開をもたらすものと期待される。



(兵庫県立大学大学院工学研究科 教授 清水勝 連絡先: 〒671-2280 姫路市書写 2167, E-mail: mshimizu@eng.u-hyogo.ac.jp)

URL: [http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/eecs/eecs7/index\\_j.html](http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/eecs/eecs7/index_j.html)

[2009年10月29日原稿受付]