

Material Matters™

Vol. 3, No. 4



代替エネルギー

Generation and Storage



Alternative Energy—the way to go

生体から発想を得た
光駆動型水素生成

固体高分子形燃料電池

ポリマー系プリンテッド
エレクトロニクス用材料

高性能
リチウムイオン電池

SIGMA-ALDRICH®

はじめに

2008年第4号の **Material Matters™** では「代替エネルギー」特集をお届けいたします。

代替エネルギーを大まかに定義すると、天然資源を枯渇させたり環境に悪影響を与えたりしない方法で生成されるエネルギーであるといえます。代替エネルギーは、石炭、石油、天然ガスなどの化石燃料や他の再生不能エネルギー源（いわゆる「枯渇性エネルギー」）の「代替品」として使用されます。化石燃料を使用することが、二酸化炭素の排出による地球温暖化を引き起こすだけでなく、空気、水、および土壌を汚染することは周知の事実です。さらに、化石エネルギー資源は無尽蔵に利用できるものではありません。すなわち、世界のエネルギー需要が増加し続ける一方、地球上にある石炭、石油、および天然ガスの埋蔵量は減少し続けています。現在、世界のエネルギー消費量は年間40京BTU* (4.2×10^{20} J) を超えています。米国だけで世界のエネルギー生産量の約1/4を使用し、EU、日本、および韓国で29%を消費しています。米国は、現在のエネルギー需要を満たすために、毎日2000万バレルの石油、600億立方フィートの天然ガス、および300万トンの石炭を必要とします。

増大するエネルギー需要を満たすために現在探求されている方法の1つは、太陽エネルギーを電力に変換することです。変換されたエネルギーは、直ちにさまざまな機器や装置の動力として使用できます。このエネルギーは、水素化物など水素が豊富な化学物質中に化学的な形で貯蔵したり、リチウムイオン電池を利用して貯蔵することもできます。前者のアプローチ、すなわち太陽エネルギーを石油や天然ガスなどの水素含有率が高い物質に変換する方法は、そもそも化石燃料が自然の中で作り出された方法であり、いうまでもなくそのプロセスには何百万、何千万年もの年月がかかりました。

本号は、代替エネルギーの異なる側面を取り上げた4編の論文を特集しています。ペンシルベニア州立大学の研究者は、生体から発想を得た電気化学プロセスを使用した、太陽エネルギーと水から水素への変換をテーマとしています。そのようにして製造された水素は、後でPEM燃料電池に使用して電気を発生させることができます。次にPEM燃料電池に関する材料の問題について、米国エネルギー省 (US DOE) とアルゴンヌ国立研究所の科学者によって解説していただきます。また、Plextronics社の研究者は、効率の高い太陽光発電と光化学的に発生させたエネルギーによる照明を実現する方法を論じています。最後に、米国エネルギー省の自動車技術プログラムに参加している科学者が、高性能リチウムイオン電池を研究する上での材料の課題について説明します。

Material Matters™ では、各記事の後に代替エネルギー研究に役立つ弊社製品の紹介が掲載されています。材料科学研究用の材料をお探しであれば、sigma-aldrich.co.jp/aldrich/ms/ をご覧ください。**Material Matters™** に関するご意見やご質問、製品のご提案については sialjpts@sial.com までご連絡ください。

*BTU: British thermal unitの略で英国熱量単位のこと。ヤード・ポンド法でのエネルギーの単位。重量1ポンド (=約453.6g) の水を1°F昇温させるのに必要な熱量。
1BTU = 1.05506kJ = 252cal。



Viktor Balema, Ph.D.
Materials Science
Sigma-Aldrich Corporation

Material Matters™ Vol. 3 No. 4

目次

代替エネルギー

はじめに	2
表紙について	2
“Your Materials Matter.”	3
生体から発想を得た光駆動型水素生成のための電気化学半電池	4
固体高分子形燃料電池における材料の問題	11
ポリマー系プリンテッドエレクトロニクス用材料：高効率の太陽光発電と照明の実現へ	18
色素太陽電池用ルテニウム系色素	25
米国エネルギー省における高性能リチウムイオン電池用材料の研究	26

容量と価格は sigma-aldrich.com をご覧ください

表紙について

私たちの星である「太陽」のエネルギーは自然界に豊富に存在し、事実上无尽蔵です。この太陽エネルギーを電気に変換することによって、その電気を直接使用することも、電池や水素などの高エネルギー物質に貯蔵することも可能になるため、現在および将来のエネルギー問題のほとんどを解決するための最適な手段が得られます。生体から発想を得た光化学系I(表紙に示した1,6-ヘキサジチオール分子)と金または白金ナノ粒子を組み合わせた系は、太陽エネルギーを取り込んで水素に変換(78ページを参照)してから燃料電池を使用(85ページを参照)して家庭、オフィスおよび、さまざまな電気器具、電子機器に給電できる可能性のある方法の1つです。

本カタログに掲載の製品及び情報は2009年2月現在の内容であり、収載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。製品のご注文に際し、価格、在庫の確認は裏表紙に記載の弊社カスタマーサービスまでお問合せください。なお、米国Webサイト(sigma-aldrich.com)の製品検索でも日本円と在庫状況をご確認いただけます。

"Your Materials Matter."



Joe Porwoll

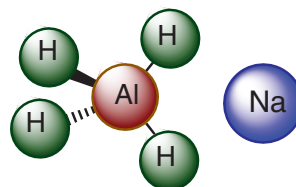
Joe Porwoll, President
Aldrich Chemical Co., Inc.

材料科学研究に有用な化合物の情報を募集しております。「こんな物質を探している」、「こんな製品があればいいのに」といったご意見がございましたら、sialjpts@sial.comまでご連絡ください。

サバンナリバー国立研究所のRagaiy Zidan博士から、代替エネルギー用の材料¹として、テトラヒドロフラン中の水素化アルミニウムナトリウム1M溶液の製品化のご提案をいただきました。THF中のNaAlH₄溶液は、先進的なエネルギー貯蔵システムの基礎材料です。溶液の電気分解²によって、水素含有率が重量で10%、水素放出温度が約100℃の水素化アルミニウム(AlH₃)が生成されます。これによって、水素輸送に関して熱力学的にも速度論的にも条件を満たした低コストの水素貯蔵システムの開発が可能になります³。

References:

(1) Balema, V.P. *Material Matters* **2007**, vol 2, issue 2, 2. (2) Zidan, R. Electrochemical Reversible Formation of Alane. http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review08/stp_19_zidan.pdf (accessed Oct 24, 2008). Patent application filed. (3) Read, C.; Thomas, G.; Ordaz, G.; Satyapal, S. *Material Matters* **2007**, vol 2, issue 2, 3.



Sodium aluminum hydride solution

[13770-96-2] NaAlH₄ FW 54.00

F: 10

► 1 M in tetrahydrofuran

density.....0.905 g/mL, 25 °C

698865-1L

1 L

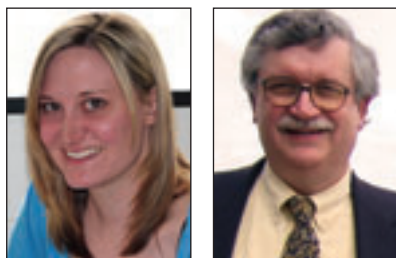
本号で特集する代替エネルギー製品

材料カテゴリー	内容	ページ
官能基化ナノ粒子	金および銀の官能基化ナノ粒子	8
自己組織化単分子層(SAM)用二官能性材料	ジチオール、カルボン酸、およびその他のSAM用二官能性材料	8
代替エネルギー用途向けナノ粒子	代替エネルギー用途向け金属および金属酸化物ナノ粒子	9
固体高分子形燃料電池用触媒材料	炭素担体、非炭素担体の白金族金属担持触媒、および非担持白金族金属触媒	14
固体高分子形燃料電池用膜材料	燃料電池用途向け膜、溶液、分散溶液、およびその他の膜材料	15
固体酸化物形燃料電池(SOFC)用電極材料	固体酸化物形燃料電池に使用されるアノードおよびカソード材料	16
固体酸化物形燃料電池(SOFC)用電解質材料	固体酸化物形燃料電池の電解質として使用される酸化物材料	16
有機電子材料:Plexcore® 製品	電子グレードの半導体ポリマーおよび導電性インク	22
有機光起電材料:発光体、ドーパント、および電子受容体	電子受容体および昇華グレード有機発光体およびドーパント	23
有機光起電材料:ITO(酸化インジウムスズ)/酸化インジウム	ITO透明導電性ガラス、PETシート、およびITO粉末、分散溶液	24
電池研究で使用されている材料	高性能リチウム電池用電極材料、電解質材料、および溶媒	29

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

生体から発想を得た光駆動型水素生成のための電気化学半電池



Rebecca A. Grimme¹ and John H. Golbeck^{*1,2}

¹Department of Chemistry, The Pennsylvania State University
University Park, PA 16802

²Department of Biochemistry and Molecular Biology,
The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802

*E-mail: jhg5@psu.edu

はじめに

水素経済は、将来の持続可能なエネルギー社会への最も有望な方策の1つとして長年にわたって期待されてきました。水素ガス (H_2) は、水素を利用する燃料電池に効果的に使用できる特にクリーンなエネルギー源です。エネルギー変換の生成物は H_2O であるため、水素ガスを使用しても地球規模の気候変動の主要因である CO_2 の蓄積という既存の問題が深刻化することはありません。水素ガスはこのような優れた性質を備えていますが、天然には存在しないため、他のエネルギー源を使用して生成する方法を採らなければなりません。

現在商用化されている水素の製造法は高価です。その一つに、水の電気分解とメタンの水蒸気改質があります。水の電気分解では、水素が電解槽の中で生成されます。電解槽内では、塩橋を介して接続された別々の容器に入ったカソードとアノードに電源が接続されています。負に帯電した電極で電子と水素イオン (プロトン, H^+) が結合して、水素が生成されます。水の電気分解では、電解槽に投入された電力全部が水素の化学結合エネルギーに変換されるわけではないため、他の方法より多くのエネルギー投入が必要です¹。メタンの水蒸気改質の場合は水の電気分解より安価なため、工業的な製造に適しています。ニッケル触媒の下で水蒸気とメタンを高温に加熱すると、 H_2 と CO が生成されます。 H_2O と CO がさらに反応して H_2 と CO_2 が生成されます。ところが、この反応の副生成物である CO_2 によって気候変動の問題が深刻化します。また、当然ながら、メタンから水素への変換にはエネルギーが必要であり、極めて優れた1つの燃料から別の燃料を生成することにはほとんど意味がありません。

現在使用されている水素製造方法に関連するあらゆる欠点を考慮して、研究者は必要なエネルギーを供給する手段として太陽光に一層の期待を寄せています。太陽光は豊富で広範囲に降り注ぎ、事実上無尽蔵です。地表に到達する1時間あたりの太陽エネルギーの量は、地球全体の1年間のエネルギー需要を満たして余りあるほどです²。したがって、光触媒による水素生成が再生可能なエネルギー源製造のための手段として浮上してきました。

新たな技術

これまで多くの研究が、 TiO_2 (アルドリッチ製品番号 248576、232033、637254) などの半導体粉末表面上に担持された、金 (Au) または白金 (Pt) ナノ粒子を使用した系による水素生成に焦点が当てられてきました。これらの半導体系は、フォトン吸収して電子 - 正孔対を生成することによって機能します。電子は、半導体表面上にある Au または Pt のナノ粒子に移動し、これらナノ粒子が水素生成触媒になります。このタイプの系が持つ主な欠点は、 TiO_2 半導体のバンドギャップが大きいため、電子 - 正孔対を生成させるのに十分なエネルギーを持つフォトンが紫外線 (UV) にしか存在しないことです⁶。波長が 200 ~ 400 nm の範囲の光である紫外線は、地表に到達する太陽放射の中でわずかな割合しか占めていません。バンドギャップによる制限をなくすために、これらの半導体系に有機色素を導入して太陽光を多く吸収させることが可能です³⁻⁵。このような色素は太陽光の可視光部分のフォトン吸収するため、半導体材料の伝導帯に電子を注入することができます^{4,5}。電子は、伝導帯に注入されると表面の Au または Pt ナノ粒子に移動するため、水素生成が可能になります。このような色素増感系は、水素生成に必要な電荷分離状態を維持できる有効な光の波長範囲が広がりますが、有機色素は光照射と水分によって劣化するために、耐久性の向上が課題となっています。

光駆動型水素製造のための生物系およびバイオハイブリッド系

色素増感および担持型半導体ナノ粒子系は優れた材料システムですが、その一方で、生物系とバイオハイブリッド設計の両方を使用した光触媒による水素生成に焦点を当てた新しい研究が行われています。一般に、太陽光から「有効な燃料」を生成する光触媒系には、(1) 太陽光を電流に変換する要素、(2) プロトンを水素に還元する触媒となる要素、および (3) これら要素間の電子移動を促進するリンカー要素、という3つの構成要素が必要であると考えられています。

そのような系の1つに、天然に存在する集光性複合体である光化学系 I (Photosystem I: PS I) を水素発生触媒と結合したものが 있습니다。PS I をエネルギー変換モジュールとして利用した場合の利点について、以下に詳しく説明します。光合成生物を使用した *in vivo* 実験で、酵素であるニトロゲナーゼ (N_2ase) およびヒドロゲナーゼ (H_2ase) によって水素を発生できることが示されました^{7,8}。水素はニトロゲナーゼによる窒素固定の副生成物として生成され、また、電子供与体が存在する場合のヒドロゲナーゼの生成物です⁷。PS I からの還元当量をヒドロゲナーゼまたはニトロゲナーゼが受け取ることで (この場合のリンカー要素は酸化還元タンパク質)、シアノバクテリアと微細藻類が水素を発生します⁸。この *in vivo* 系の主な欠点は、太陽エネルギーが生体の成長と代謝を維持するのに使用されるために、常に水素生成効率が制限されることです。もう1つの欠点は、ニトロゲナーゼとヒドロゲナーゼが酸素の影響を受けやすいため、酸素発生型光合成が並存すると水素生成に問題が発生することです。

ハイブリッドアプローチによって水素生成する初めての試みとして、生物学的および／または非生物学的構成要素を新規な方法で組み合わせた in vitro 系があります。この in vitro 系では、単離したタンパク質または葉緑体中のタンパク質を金属堆積物および／または天然に存在するヒドロゲナーゼと組み合わせ利用します。PS I - ヒドロゲナーゼ構成体は、*Ralstonia eutropha* H16 由来の [NiFe]- ヒドロゲナーゼ酵素遺伝子と PsaE (PS I のストロマ側) タンパク質がコードされた遺伝子とを融合させることで作製されました。ヒドロゲナーゼ/PsaE 融合生成物が PS I の PsaE 欠変異体と再結合すると、低活性 ($0.2 \mu\text{mol H}_2 \text{ mg Chl}^{-1} \text{ h}^{-1}$) ではありますが水素が発生します⁹。一方、水素発生光触媒に PS I / 金属ナノ粒子構成体を使用した先駆者である Greenbaum とその共同研究者によって行われた研究では、単離した PS I タンパク質でも、ホウレンソウ葉緑体中に含まれる PS I でも、共にストロマ側で Pt やその他の金属が直接光沈殿されました^{10,11}。この白金担持した葉緑体と PS I タンパク質に光を照射すると水素生成が可能になりますが、速度はの場合も $0.2 \sim 2.0 \mu\text{mol H}_2 \text{ mg Chl}^{-1} \text{ h}^{-1}$ という低いものです。最近の研究で、天然に存在する電子供与体であるプラストシアニンの架橋によって、水素生成速度が白金担持した PS I の場合の 2 倍になることが示されました¹²。

PS I による効率的なフォトンの捕捉とエネルギー変換

PS I は、植物とシアノバクテリア（光合成活性バクテリアの一種で藍色細菌とも呼ばれ、酸素を発生する光合成が可能）の光合成膜中に存在する集光性複合体です。PS I の主な目的は、光のエネルギーを使って電子を高電位（すなわち低エネルギー）の酸化還元タンパク質から膜を通して低電位（すなわち高エネルギー）の酸化還元タンパク質に輸送することです¹³。図 1 は、PS I タンパク質の膜内での配置を示します。PS I は 13 個のサブユニットタンパク質で構成されていますが、本稿で対象とするのは PsaA、PsaB、および PsaC のみです。PsaA と PsaB は、PS I の反応中心近傍の電子移動補因子を支持する膜内タンパク質ですが、PsaC は膜の外にあって、電子を膜内と可溶性の低電位電子受容タンパク質との間を往復させる橋渡しとして作用します。図 2 は、PS I の組織をさらに詳しく示しています。膜内タンパク質が PsaA/PsaB ヘテロ二量体を囲んで、集光活性を持つ約 100 個のアンテナクロロフィル分子を支持しています¹⁴。シアノバクテリア PS I 内のこれらのアンテナ色素は、700 nm より短い波長のフォトン吸収できるクロロフィル a (Chl a) 分子です。この化合物の吸収波長の範囲は、地表に到達する全太陽放射の 43 ~ 46% に相当します¹⁵。Chl a 分子が光子を吸収すると励起状態が生じて、エネルギーは共鳴エネルギー移動によって最終的に PS I の一次電子供与体 (P700 と呼ばれる Chl a スペシャルペア) に移動します。図 3 は、PS I 内反応中心近傍の電子伝達補因子の配置を示します。励起子が P700 に到達すると、P700 と一次電子受容体 A_0 (もう 1 つの Chl a 分子) の間に電荷分離状態が生じます。最終的に、電子は他の電子伝達補因子を通して F_B (PS I 内の末端補因子) に移動します。 F_B クラスターの中間電位は約 -580 mV ですが、これはプロトン水を水素に還元するのに十分な値です¹³。PS I の量子収量は 1 に近い値ですが、これは PS I が吸収するフォトンのほぼすべてが電荷分離状態 $P700^+F_B^-$ に変換されることを意味します。

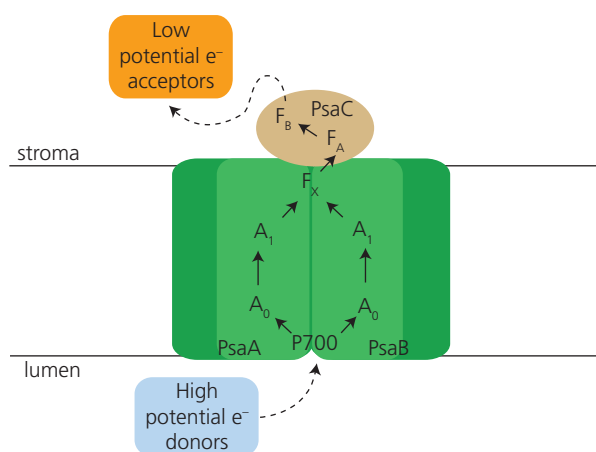


図 1. チラコイド膜内の光化学系 I の模式図
PsaA と PsaB (薄緑色) は、PS I 内の反応中心近傍の電子伝達補因子 P700、 A_0 、 A_1 、および F_x を含む膜内タンパク質ヘテロ二量体です。PsaC は膜外の PS I ストロマ側において、電子伝達補因子 F_x と F_y を包み込むように支持しています。周辺部の膜内タンパク質 (濃緑色) が、集光を受け持つアンテナクロロフィル分子を支える形をとります。高電位 (低エネルギー) 電子を供与するタンパク質 (プラストシアニンまたはシクロロム C_6) が P700 に電子を供給します。膜を介した電子移動は、アンテナクロロフィル分子が吸収したフォトンによって作動します。電子は最終的に F_B で PS I のストロマ側に到達した後、可溶性の低電位 (高エネルギー) 電子受容タンパク質 (フェレドキシンまたはフラボドキシン) に輸送されます。

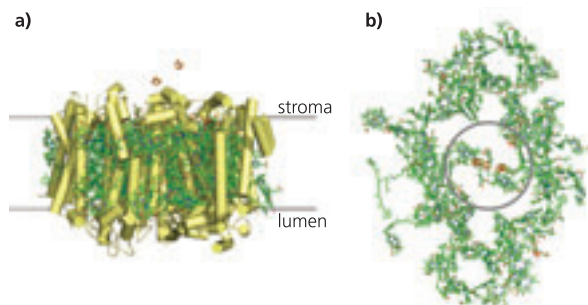


図 2. a) PS I の膜内 α -らせん (黄色の管) は、アンテナ Chl a 分子 (緑色) と反応中心近傍の電子伝達補因子に対する骨格として機能します。[4Fe-4S] クラスター (F_A と F_B) がストロマ側に見えています。b) 図 a) を 180° 回転してタンパク質骨格を取り除いてストロマ側から見ると、反応中心近傍の電子伝達補因子 (グレーの円内) の周囲にあるアンテナ Chl a 分子の組織を見ることができます。

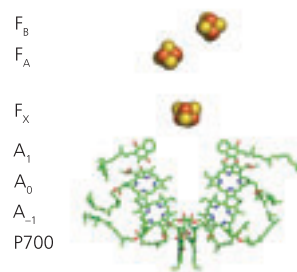


図 3. 反応中心近傍の電子伝達補因子は、光誘起により電子が P700 から補因子を通して F_B に高速に移動するように配置されています。まず、P700 と A_0 の間に電荷分離状態が確立されます。次に、電子が A_1 (結合フィロキノン分子) に、続いて 3 つの [4Fe-4S] クラスターに移動します。3 つのうち、最初のクラスターであるポリペプチド間 [4Fe-4S] クラスター (F_x) は、PsaA と PsaB の両方が供給するシステイン残基とライゲート (ligate) しています。ストロマ側の PsaC タンパク質は、2 つの末端 [4Fe-4S] クラスター (F_A と F_B) を支持しています。

後続の各補因子の中間電位は前のものより高いため、PS I 受容体側の電子移動は熱力学的に有利となります。図 4 は、電子伝達補因子の電位を P700 からの距離の関数として示しました。さらに、矢印で電子移動の方向、数字は電荷再結合時間を示しています。P700 から F_B への電子移動は非常に速く（約 200 ns）、電荷分離状態 $P700^+/F_B^-$ の寿命は長くなっています（約 65 ms）¹⁶。この寿命時間内に F_B クラスターから離れる方向に電子が移動すると、電荷再結合が起こらないので電子の利用が可能です。通常的光合成の場合、フェレドキシンまたはフラボドキシンの還元（およびそれに続く NADPH 生成）に使用されますが、電子を F_B で直接取り出せば、プロトンを水素に還元することができます。

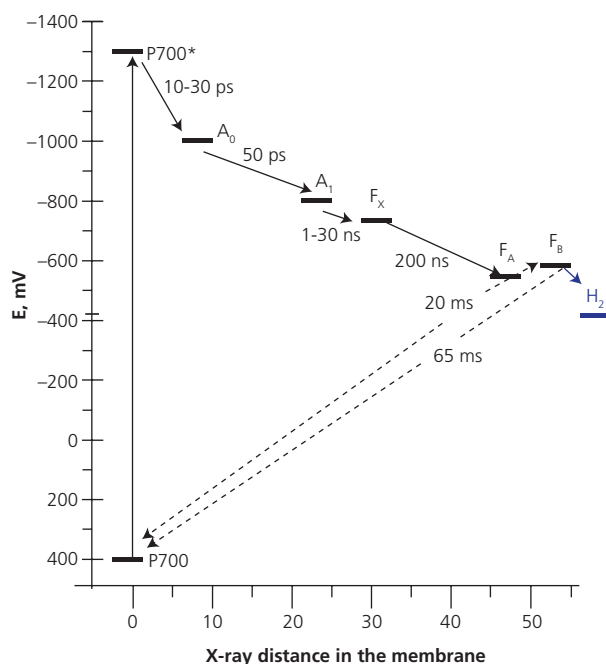


図 4. 電子が P700 から離れるにつれて補因子の電位が高くなるため、熱力学的に有利になります。水素発生の酸化還元電位は F_B クラスターより高い電位のため、 F_B^- から H_2 発生部位（Pt ナノ粒子またはヒドロゲナーゼ酵素）へのさらなる電子移動も熱力学的に有利です。

Pt ナノ粒子による水素触媒作用

半導体系の場合と同様に、Pt ナノ粒子を水素生成触媒として使用できます。 H^+ イオンは Pt 表面に吸着し、電子と結合して H 原子を形成します。吸着した 2 つの H 原子間の触媒反応によって共有結合が形成され、 H_2 が発生します。その後、 H_2 は Pt 表面から脱離します。pH 7.0 では、中間電位が -420 mV のときにこのプロセスが発生しますが、電子が PS I の F_B クラスター由来であれば、この反応を引き起こす約 160 mV の熱力学的駆動力が存在します。これは平衡定数が 10^2 を超えていることを意味し、この反応が熱力学的に非常に有利な反応であることを示します。

実際、PS I と Pt ナノ粒子を溶液中に懸濁させた系を構成することはできますが、拡散が遅いためにナノ粒子と PS I の間の相互作用が制御され、水素発生量はおそらく少なくなると考えられます。拡散速度は移動物体が大きくなるにつれて低下するので、この場合、いずれも大きな構成要素である PS I と Pt ナノ粒子は拡散するのが遅く、 $P700^+$ と F_B^- の間に電荷再結合が起こる前に電子を F_B^- からナノ粒子表面に移動させることはできないと考えられます。この本質的に避けられないエネルギー損失を回避するには、PS I と Pt ナノ粒子間を直接的に結合することが必要です。

分子ワイヤーによる共有結合経路の形成

拡散による電子移動の制限を解決するために、脂肪族または芳香族炭化水素鎖の形をした分子ワイヤー作成して、PS I を Pt ナノ粒子に接続します。分子ワイヤーの長さは、タンパク質の変性を防ぐためにタンパク質とナノ粒子表面の距離を十分とる必要がある一方、2 つのモジュール間でエネルギーが効率的に移動できる程度に短くしなければなりません。 $P700^+/F_B^-$ の電荷分離状態は約 65 ms にわたって安定であるため、 F_B から離れる方向へ効率的に電子移動が 1 ms 程度で行われなければなりません。電子の移動速度を補因子間の距離（さらに、Gibbs の自由エネルギー、再配向エネルギー、および温度）と関係付ける Marcus 理論によって、電子が最適に移動するための PS I と Pt ナノ粒子の間の最大距離が決まります。理想的な条件で電子がマイクロ秒のタイムスケールで移動するには、補因子間の距離を 2.0 nm より短くする必要があります。チオール基を持つ短い脂肪族および芳香族炭化水素は、Pt ナノ粒子表面へ容易に結合可能です。なお残念ながら、手を加えていないネイティブ PS I には結合を直接作成することはできません。そこで、次節のように PS I への処理が必要になります。

PS I の操作

分子ワイヤーを結合するには、 F_B クラスターのネイティブなシステイン配位子をグリシン残基で置き換えた PsaC サブユニットの変異体を作成しなければなりません。グリシンには側鎖がないために Fe 原子をライゲート (ligate) できませんが、このグリシンを使用することで分子ワイヤーを結合できる部位を導入することができます。鉄を含まない PsaC 変異体は大腸菌の中に発現させ、2-メルカプトエタノール（シグマ製品番号 M7522）によって結合された無機 [4Fe-4S] クラスターを使用して、この変異体に F_A および F_B クラスターを挿入することができます。そして、先に調製された PsaC サブユニットを含まない PS I コアに PsaC 変異体を再結合できます。各種分析によって、 F_B のシステイン配位子の 1 つが存在しないにもかかわらず、2 個の [4Fe-4S] クラスターがタンパク質の中に挿入されていることが分かります。この現象は、2-メルカプトエタノール配位子がタンパク質システイン配位子によって置き換えられる配位子交換メカニズムによって、[4Fe-4S] クラスターが *in vitro* でタンパク質に挿入されることで説明されています。2-メルカプトエタノールはグリシンの位置に保持されて、そこで F_B クラスターに対するいわゆるレス

キュー配位子 (rescue ligand) として機能します。ちなみに、挿入プロセスで7個の2-メルカプトエタノール分子が溶液内に放出されるときに得られるエントロピーが駆動力となり、この挿入プロセスが進みます。硫黄-鉄交換反応によって1個の2-メルカプトエタノール配位子が分子ワイヤーのチオール官能基に容易に置き換わります^{17,18}。

バイオコンジュゲートを使用した、触媒による水素製造

PsaC のグリシン変異体、1,6-ヘキサンジチオール(アルドリッチ製品番号 H12005) 分子ワイヤー、および 3 nm Pt ナノ粒子で再構築された PS I を用いたバイオコンジュゲートが作成されました。これを図 5 に示します。アスコルビン酸ナトリウム(シグマ製品番号 A7631) は、ジクロロフェニリンドフェノール (DCPIP) (シグマアルドリッチ製品番号 119814) に対する犠牲剤(電子供与体)として機能して、電子を P700⁺ に直接的に供与します。この系に光を照射すると、24 時間にわたって水素が 9.6 $\mu\text{mol H}_2 \text{ mg Chl}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (0.23 $\text{mol H}_2 \text{ mol PS I}^{-1} \text{ s}^{-1}$) の速度で生成されます。P700⁺ に対する優れた電子供与体であるシトクロム c₆ を添加すると、49.3 $\mu\text{mol H}_2 \text{ mg Chl}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (1.17 $\text{mol H}_2 \text{ mol PS I}^{-1} \text{ s}^{-1}$) の速度で水素が生成されます¹⁹。

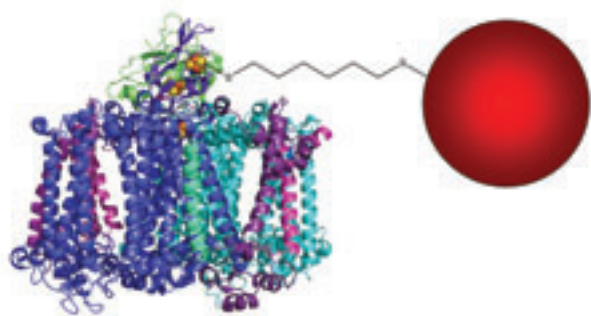


図 5. このバイオコンジュゲートは、組み換え技術によって発現した C13G/C33S 変異体 PsaC、PsaD、および P700/Fx コア、1,6-ヘキサンジチオール分子ワイヤー、および Au または Pt ナノ粒子から再構築された光化学系 I で構成されます。分子ワイヤーは、PS I とナノ粒子間の共有結合として機能するだけでなく、電子が移動する“経路”としても作用します。電子供与体であるシトクロム c₆ はここでは省略しました。

この系で最初に得られた水素生成速度は今後に期待できる結果でしたが、溶液の pH とイオン強度の変更、分子ワイヤーの長さや芳香族性の検討、および再構築した PS I へのシトクロム c₆ の架橋によって、PS I / 分子ワイヤー / Pt ナノ粒子 バイオコンジュゲートによる水素生成速度が向上する可能性があります。これまで最高の水素生成速度は、pH 7.0 の 10 mM の MgCl₂ および 10 mM の NaCl にて PS I に化学的に架橋させたシトクロム c₆ を使用して得られています。

まとめ

クリーンな水素燃料を光触媒によって生成することが可能になれば、世界的な要望である貯蔵可能なエネルギー源の製造方法のひとつとなり、高コストでしかも環境を破壊する現在の水素製造方法に比べても有用性を持っています。現在、PS I を Pt ナノ粒子と結合させてフォトン吸収の手段および電子を還元するために使用するという、生体から発想を得たシステムで光から水素を生成する方法を用いて、有望な結果が得られつつあります。

References:

- (1) Rosen, M.A., Scott, D.S., *Int. J. Hydrogen Energy*, **1998**, 23, 653. (2) United Nations Development Program, *World Energy Assessment Report: Energy and the Challenge of Sustainability*, **2003**, United Nations, New York. (3) Mizukoshi, Y., Makise, Y., Shuto, T., Hu, J., Tominaga, A., Shironita, S., Tanabe, S., *Ultrasonics Sonochem.*, **2007**, 14, 387. (4) Gurusathian, K., Maruthamuthu, P., Sastri, M.V.C., *Int. J. Hydrogen Energy*, **1997**, 22, 57. (5) Dhanalakshmi, K.B., Latha, S., Anandan, S., Maruthamuthu, P., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2001**, 26, 669. (6) Tang, H., Berger, H., Schmid, P.E., Levy, F., *Solid State Commun.*, **1994**, 92, 267. (7) Melis, A., Zhang, L., Forestier, M., Ghirardi, M.L., Seibert, M., *Plant Physiol.*, **2000**, 122, 515. (8) Schutz, K., Happe, T., Troshina, O., Lindblad, P., Leitao, E., Oliveira, P., Tamagnini, P., *Planta*, **2004**, 218, 350. (9) Ihara, M., Nishihara, H., Yoon, K.S., Lenz, O., Friedrich, B., Nakamoto, H., Kojima, K., Honma, D., Kamachi, T., Okura, I., *Photochem. Photobiol.*, **2006**, 82, 676. (10) Lee, J.W., Tevault, C.V., Blankinship, S.L., Collins, R.T., Greenbaum, E., *Energy & Fuels*, **1994**, 8, 770. (11) Millsaps, J.F., Bruce, B.D., Lee, J.W., Greenbaum, E., *Photochem. Photobiol.*, **2001**, 73, 630. (12) Evans, B.R., O'Neill, H.M., Hutcheson, S.A., Bruce, B.D., Greenbaum, E., *Nano Lett.*, **2004**, 4, 1815. (13) Brettel, K., *Biochim. Biophys. Acta*, **1997**, 1318, 322. (14) Jordan, P., Fromme, P., Witt, H.T., Klukas, O., Saenger, W., Krauss, N., *Nature*, **2001**, 411, 909. (15) Gibbs, M., Hlaender, A., Kok, B., Kramnitz, L.O., San Pietro, A., A report on a workshop held September 5-6, 1973, at Bethesda, MD, supported by NSF under RANN Grant GI 40253 to Indiana University. (16) Shinkarev, V.P., Vassiliev, I.R., Golbeck, J.H., *Biophys. J.*, **2000**, 78, 363. (17) Antonkine, M.L., Maes, E.M., Czernuszewicz, R.S., Breitenstein, C., Bill, E., Falzone, C.J., Balasubramanian, R., Lubner, C.E., Bryant, D.A., Golbeck, J.H., *Biochim. Biophys. Acta*, **2007**, 1767, 712. (18) Que, L. Jr., Bobrik, M.A., Ibers, J.A., Holm, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 4168. (19) Grimme, R.A., Lubner, C.E., Bryant, D.A., Golbeck, J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6308.

金および銀の官能基化ナノ粒子

Name	Structure	Concentration	Particle Size	Cat. No.
Octanethiol functionalized gold nanoparticles		2 % (w/v) in toluene	2 - 4 nm (DLS)	660426-5ML
Dodecanethiol functionalized gold nanoparticles		2 % (w/v) in toluene	2 - 4 nm (DLS)	660434-5ML
(1-Mercaptoundec-11-yl)tetra(ethylene glycol) functionalized gold nanoparticles		2 % (w/v) in H ₂ O	3.5 - 5.5 nm (TEM)	687863-5ML
1-Mercapto-(triethylene glycol) methyl ether functionalized gold nanoparticles		2 % (w/v) in absolute ethanol	3.5 - 5.5 nm (TEM)	694169-5ML
Decanethiol functionalized silver nanoparticles		0.1 % (w/v) in hexane	3 - 7 nm (DLS)	673633-25ML
Dodecanethiol functionalized silver nanoparticles		0.25 % (w/v) in hexane	5 - 15 nm (DLS)	667838-25ML

自己組織化単分子層 (SAM) 用二官能性材料

自己組織化単分子層材料の最新リストは sigma-aldrich.co.jp/aldrich/micronano をご覧ください。

Name	Structure	Purity	Cat. No.
4-Cyano-1-butanethiol		97%	692581-500MG
Biphenyl-4,4'-dithiol		95%	673099-1G
4,4'-Dimercaptostilbene		>96%	701696-100MG
2,2'-(Ethyleneedioxy)diethanethiol		95%	465178-100ML 465178-500ML
6-Mercaptohexanoic acid		90%	674974-1G
8-Mercaptooctanoic acid		95%	675075-1G
3-Mercapto-1-propanol		95%	405736-1G 405736-5G
6-Mercapto-1-hexanol		97%	451088-5ML 451088-25ML
9-Mercapto-1-nonanol		96%	698768-1G
1,6-Hexanedithiol		96%	H12005-5G H12005-25G
1,8-Octanedithiol		≥97%	O3605-1G O3605-5G
NanoThinks™ THIO8		-	662615-100ML
1,9-Nonanedithiol		95%	N29805-5G N29805-25G
p-Terphenyl-4,4''-dicarboxylic acid		-	704717-1G

代替エネルギー用途向けナノ粒子

ナノ粒子製品の最新リストは sigma-aldrich.co.jp/aldrich/nano をご覧ください。

Name	Particle Size	Surface Area	Purity/Concentration	Cat. No.
Silver	<150 nm	-	99% trace metals basis	484059-5G
Silver	<100 nm	surface area 5.0 m ² /g	99.5% trace metals basis	576832-5G
Silver, dispersion	<100 nm (TEM)	-	10 wt. % in ethylene glycol	658804-5G 658804-25G
Silver, dispersion	~157 nm	-	0.25 mM in H ₂ O	675318-5ML
Gold	<100 nm	-	99.9+ % trace metals basis	636347-1G
Platinum	<50 nm (BET)	-	99.9+ %	685453-500MG
Titanium(IV) oxide, anatase	<25 nm	spec. surface 200-220 m ² /g	99.7% trace metals basis	637254-50G 637254-100G 637254-500G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	<100 nm (BET) <50 nm (XRD)	spec. surface 15 m ² /g	99.9% trace metals basis	634662-25G 634662-100G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	~21 nm (average particle size of starting nanopowder) <250 nm (DLS)	BET surf. area 50(±18) m ² /g (BET surface area of starting nanopowder)	99.9% trace metals basis, 53-57 wt. % in diethylene glycol monobutyl ether/ethylene glycol	700355-25G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	<150 nm (DLS) ~21 nm (average particle size of starting nanopowder)	-	99.9% trace metals basis, 33-37 wt. % in H ₂ O	700347-25G 700347-100G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	~15 nm <150 nm (DLS)	BET surf. area 102 m ² /g (BET surface area of starting nanopowder)	99.9% trace metals basis, 43-47 wt. % in xylene	700339-100G
Titanium(IV) oxide, rutile	<100 nm	spec. surface 130-190 m ² /g	99.5% trace metals basis	637262-25G 637262-100G 637262-500G
Zinc oxide	<100 nm	surface area 15-25 m ² /g	-	544906-10G 544906-50G
Zinc oxide	<50 nm (BET)	>10.8 m ² /g	>97%	677450-5G

生体から発想を得た
光駆動型水素生成



Aldrich® Materials Science Catalog

Your Materials Matter

材料科学研究に必須の 4,000 品目を掲載

- 代替エネルギー
- マイクロ/ナノエレクトロニクス
- 有機エレクトロニクス/フォトンクス
- 書籍、実験器具

- 金属及びセラミックス科学
- ナノ材料
- 高分子化学



カタログのご請求は下記アドレス、もしくは sialjpts@sial.com まで。
無料でお送りいたします！ www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/mscatalog

SIGMA-ALDRICH®

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

水素貯蔵材料 —新製品—

水素化物、有機または無機物質、および有機金属構造体をはじめとする「固体」に水素を貯蔵することで、さまざまな要件が求められる燃料電池の燃料として、安全に貯蔵・輸送が可能になると期待されています。アルドリッチの水素貯蔵用製品にはロットごとに、純度、水素含有率、金属不純物分析、XRD が付属していますので、安心して研究にご使用いただけます。

水素貯蔵材料製品の最新リストは sigma-aldrich.co.jp/aldrich/alternative をご覧ください。

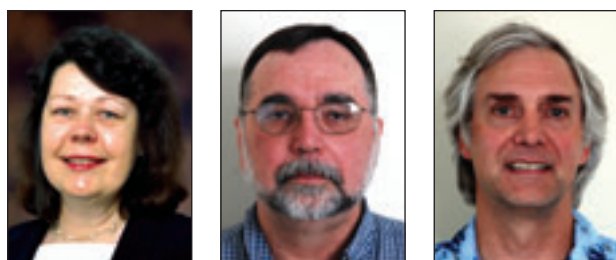
有機金属構造体（MOF）向け有機水素貯蔵材料・リンカー

Product Name	Prod. No.
1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzene ≥98%, ≤20 wt. % solvent	686859
Hexadecahydropyrene 95%	691704

水素貯蔵合金

Product Name	Prod. No.
Zirconium-Iron alloy	693812
Zirconium-Scandium-Iron alloy	693804
Lanthanum-Nickel alloy	685933
Lanthanum-Nickel-Cobalt alloy	685968
Mischmetal-Nickel alloy	685976
Titanium-Manganese alloy TiMn ₂ , alloy 5800	685941
Hydrides	
Borane-ammonia complex 97%	682098
Calcium borohydride	695254
Lithium borodeuteride ≥95%	685917
Magnesium hydride hydrogen-storage grade	683043

固体高分子形燃料電池における材料の問題



Nancy L. Garland^{*1}, Thomas G. Benjamin² and John P. Kopasz²

¹U.S. Department of Energy, 1000 Independence Avenue, S.W., Washington, D.C. 20585-0121

²Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Lemont, IL 60439

*E-mail: Nancy.Garland@ee.doe.gov

はじめに

燃料電池はエネルギー変換効率が高く、再生可能な資源をもとに製造した「水素」を燃料とするため、広く実用化すれば、国内のエネルギー使用量を削減し、輸入による石油への依存度を低くすることが可能となります。米国エネルギー省 (the US Department of Energy: US DOE) の燃料電池サブプログラムは、高分子電解質膜 (polymer electrolyte membrane: PEM) 燃料電池²¹を軽量自動車の内燃機関 (いわゆるエンジン) に対する代替品として使用することで、輸送分野での石油消費量削減という目標の達成を支援することを目標としています。PEM 燃料電池は素早い起動が可能であり、高い動作効率が実証され、しかも低温で動作できるため、軽量自動車用として注目されています。

このプログラムは、定置型、携帯型、および補助電源用途向けの燃料電池も対象としており、市場に早期参入することで燃料電池の製造・供給業者をサポートする目的を持っています。燃料電池システムのコストと耐久性に関して掲げられた目標を達成できるように、技術的な重点は材料とコンポーネントの開発に置かれています。

輸送用途の場合、燃料電池の市場に幅広く浸透して十分な石油消費量の削減を達成するには、燃料電池自動車の性能とコストが今日のガソリン自動車と同等か、優れていなければなりません。エネルギー省では、自動車の性能要件を燃料電池システムのニーズに置き換えて、2010年と2015年の技術目標を設定しました。これらの目標は、現在のエンジン自動車の性能とコストに基づきながら、2.5～3倍の効率改善を達成するものです。システムの全体目標は、ピーク効率が60%で耐久性のある移動用直接水素動作型燃料電池発電システムを2010年までに45ドル/kW、2015年までに30ドル/kWで実現することです。

これらの技術目標とコスト目標を達成するために、エネルギー省は既存材料の改善と新材料の探索を行っています。

燃料電池の概要

燃料電池は、バッテリーに類似した方法で、電極触媒作用によって電気を作り出します。ただし、燃料電池の電極は消耗しませんが、その代わりにアノードで燃料 (PEM 燃料電池の場合は水素) を消費して、カソードで空気中の酸素を消費します。

アノードでは、触媒を利用して水素のプロトンと電子が分離します。プロトンが電解質膜を通してカソードに達するのに対して、電子は外部回路を経由してカソードに達し、そこで電子はプロトンとカソード触媒上の酸素と結合し水を生成することで燃料電池サイクルが完結します。また、各電極は触媒層 (白金などの金属微粒子を担持した炭素材料と電解質物質) とガス拡散層 (カーボン膜) で構成されています。アノード/電解質膜/カソードの組み合わせは膜電極接合体 (membrane electrode assembly: MEA) と呼ばれます。

単セルを機能させるために、MEAは通常、反応ガスを供給する溝が設けられたセパレーターの間に挟みます。個々の単セルから発生する電圧は1ボルトより低いいため、数十から数百枚の多数の単セルを直列に「積み重ね」て実用的なレベルの電圧を作り出します。

現在の PEM 燃料電池材料

従来のアノードとカソードは、図1に示すように多孔質炭素上に担持された白金 (Pt) 触媒の微粒子 (2～5 nm) (アルドリッチ製品番号 205923) で構成されています^{1,2}。このような電極は、特に自動車の負荷サイクル下での Pt 粒子の安定性、炭素担体の腐食、Pt 担持量の削減 (Pt 触媒活性の向上) など、多くの問題に直面しています。

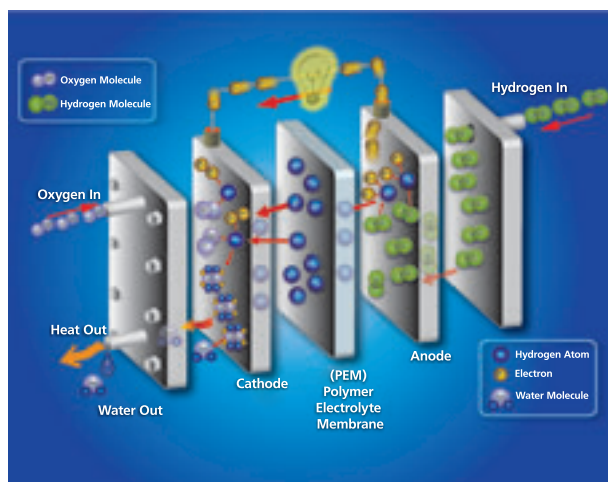


図1. 水素燃料と空気中の酸素で動作する高分子電解質膜燃料電池の模式図

現在、PEM 電池用触媒に関する研究では、そのほとんどがカソードに重点が置かれています。一般的な目的は、Pt 含有率 (したがってコスト) の低減、標準的な炭素担体白金触媒より高い触媒活性を得ること、および触媒/担体系の耐久性の向上 (特に過渡運転と停止/起動サイクルでの耐久性) です³。

最新の膜材料はパーフルオロスルホン酸をベースにしたものですが、これはプロトンを輸送させるために膜中に水を必要とします。この材料の主な欠点には、100℃を超える温度や湿度が低い場合の導電性の低下、低温 (-20℃) での導電率の不足、機械的信頼性の不足、湿度サイクル中の膨潤と収縮の発生、および化学的不安定性があります。エネルギー省の膜研究は、ほとんどが 100℃を超える温度での耐久性と動作に重点を置いています。物理的な強化とイオノマーの化学的性質、構造、およびその末端基に対する調整によって、それぞれ機械的な耐久性と化学的な耐久性の両方の向上に取り組んでいます。

燃料電池の目標

前述した高い水準の目標を達成するため、エネルギー省では個々の PEM 燃料電池構成材に対する目標も設定しています。電極触媒、電解質膜、および膜電極接合体に対する目標を、それぞれ表 1、2、および 3 に示します。先進的な構成材の作成には、これらすべての目標を同時に達成する必要があります。PEM 燃料電池システム、スタックおよび構成材に対するエネルギー省の技術目標とコスト目標はすべて、エネルギー省のエネルギー効率・再生可能エネルギー局 (Office of Energy Efficiency and Renewable Energy) の「水素、燃料電池、およびインフラストラクチャー技術プログラム複数年研究、開発、および実証計画 (Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan)」に記載されています⁴。

表 1 は、特に電極触媒と担体に対するエネルギー省の目標を示しています。重要な目標は、コスト (Pt 含有量) と各種サイクルに対する耐久性に関係しています。一般ユーザーへの商用化に必要とされる 5,000 時間の耐用寿命 (約 15 万マイル = 24 万 km) に達するまで自動車を使用すると、約 17,000 回の始動/停止サイクル、1,650 回の凍結サイクル、および 120 万回の負荷サイクルが発生すると推定されます⁵。

特に 17,000 回の始動/停止サイクルに対する耐久性は、通常は水素で満たされているアノードへ、停止中に空気 (酸素) が侵入する可能性があるために重要となります。その結果、アノードに混成電位、カソードに高電位が発生して腐食の原因となります³。

自動車使用中の 120 万回におよぶ負荷 (電圧) サイクルによって、電極の Pt が溶出して Pt 粒子径が増大することで触媒有効表面積が減少し、性能が低下する可能性があります。

表 1. 電極触媒の目標

項目	単位	目標値	
		2010	2015
白金族金属全含有量 (両電極)	g/kW (rated)	0.3	0.2
白金族金属 (PGM) 全担持量 ^a	mg PGM/cm ² electrode area	0.3	0.2
コスト	\$/kW	5 ^b	3 ^b
サイクル耐久性 ^c			
動作温度 ≤ 80°C	h	5,000	5,000
動作温度 > 80°C	h	2,000	5,000
電気化学的面積損失 ^d	%	<40	<40
電極触媒担体損失 ^d	mV after 100 hours @ 1.2 V	<30	<30
質量活性 ^e	A/mg Pt @ 900 mV _{IR-free}	0.44	0.44
比活性 ^e	μA/cm ² @ 900 mV _{IR-free}	720	720
触媒全体積あたりの非Pt触媒活性 (体積あたり)	A/cm ³ @ 800 mV _{IR-free}	>130	300

^a参考文献2の表3.4.14に規定された定格電力目標における性能データから算出。PGM: platinum group metal.

^b2002年のドル、白金価格450ドル/トロイオンス = 15ドル/g、担持量<0.2 g/kWe、および大量生産 (年間50万スタック) を想定した場合に基づく。

^c代表的な運転サイクルを含む。

^dGM (ゼネラルモーターズ) プロトコルにより試験。(Mathias, M.F., et al., Interface (Electrochemical Society), Fall 2005, p. 24)

^e次の条件で試験。80°C/120°C H₂/O₂: 総出口圧力150 kPaで完全に加湿; アノード化学量論2; カソード化学量論9.5

表 2 は、電解質膜に対する目標を示します。ここでは、あらゆる自動車使用条件にわたって動作する耐久性を持つ膜の開発指針が示されており、その条件は、氷点下から沸点までの温度と 0 ~ 100% の相対湿度の範囲に及びます。導電性を得るために水を必要とする電解質膜の場合、水が凍結または沸騰する条件では明らかに問題が生じます。

表2. 電解質膜の目標

項目 ^a	単位	2010	2015
酸素クロスオーバー ^b	mA/cm ²	2	2
水素クロスオーバー ^b	mA/cm ²	2	2
面積比抵抗			
最高動作温度で水蒸気分圧が40~80 kPa	ohm cm ²	0.02	0.02
80°Cの水で水蒸気分圧が25~45 kPa	ohm cm ²	0.02	0.02
30°Cの水で水蒸気分圧が最大4 kPa	ohm cm ²	0.03	0.03
-20°C	ohm cm ²	0.2	0.2
最高動作温度	°C	120	120
コスト ^c	\$/m ²	20	20
機械的サイクル耐久性 ^d	Cycles w/<10 sccm crossover	20,000	20,000
化学的サイクル耐久性 ^d	H ₂ crossover mA/cm ₂	200	20

^a代替膜については追加試験が必要になる場合がある。

^b公称スタック動作温度で1気圧の酸素または水素を用いたMEAで試験。

^c2002年のドルに基づいて、大量生産 (年間50万スタック) を想定。

^d代表的な運転サイクルを含む。

表 3 は、膜電極接合体に対する目標を示します。MEA の場合、電極触媒と電解質膜に関する耐久性とコストの目標の他に、性能に関する目標が付随します。性能は電池の単位面積あたり電力 (ワット) で測定され、これは電力 1 ワットあたりの Pt 量に変換できます。Pt の使用量とコストが重要な課題です。

表3. 膜電極接合体の目標

項目	単位	2010	2015
動作温度	°C	<120	<120
入口の水蒸気分圧	kPa	<1.5	<1.5
コスト ^a	\$/kW	10	5
サイクル耐久性 ^b			
動作温度 ≤ 80°C の場合	hours	5,000	5,000
動作温度 > 80°C の場合	hours	2,000	5,000
低温からの単独始動	°C	-40	-40
1/4電力 (0.8 V) での性能	mA/cm ²	300	300
	mW/cm ²	250	250
定格電力での性能	mW/cm ²	1,000	1,000
寿命期間中の性能 (電力密度) ^c 劣化限度 ^c	%	10	5
凝縮水がある場合の熱サイクル耐性		Yes	Yes

^a2002年のドルと大量生産 (年間50万スタック) を想定したコストに基づく。

^b該当する試験プロトコルに基づく。

^c劣化限度の目標は、供給している燃料および空気中の不純物に対するMEAの耐性を因子として含む。すべての電流密度で、電池電圧の低下率 (パーセント値) が5%を超えないことを目標とする。

技術開発へのアプローチと状況

電極触媒および担体の研究 (図 2)

この分野の研究では、主にカソードの活性と耐久性の向上に取り組んでいます。次にあげる 4 つの方法、つまり (1) 触媒粒子の形態と結晶構造による白金族金属 (PGM) 含有量の低減、(2) Co、Mn、Ni、その他のより安価な卑金属と Pt との合金、(3) 非炭素担体や代替炭素構造体などの新しい担体、および (4) 非 PGM 触媒が検討されています⁶。

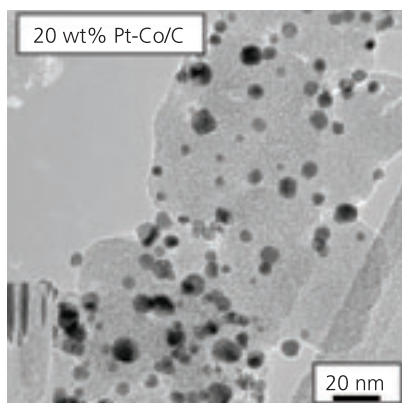


図 2. Pt/C 電極の TEM 画像。小さな黒い粒子は Pt 触媒、大きな球形の粒子は炭素担体です。触媒と担体を囲むイオノマーがプロトンの移動経路になります。

非炭素触媒担体の例には、3M 社のナノ構造薄膜高分子ウイスカ⁷のほか、酸化チタンやタングステンカーバイドがあります^{8,9}。

非 PGM 触媒は、金属ポルフィリンやその他の金属-C-N 複素環配位子錯体、金属を含まない C-N 複素環系、窒素ドーピング炭素ナノ構造とその複合体、および金属カルコゲニドに基づくものです¹⁰⁻¹²。

近年、電極触媒と担体の分野で大きな進歩がありました。何人かの研究者によって、単独の Pt と比較して性能と耐久性が大幅に向上した Pt 合金配合物が発表されました^{10,13,14}。電圧サイクルを含めた 7300 時間を超えて動作する総 Pt 担持量が 0.4 mg Pt/cm² である電池が示されましたが、これは 2015 年の耐久性目標を超えています¹⁴。今後も目標達成に必要な高活性と耐久性を持つ触媒の開発が望まれます。

電解質膜の研究

主な重点分野は、自動車の使用条件を満たす全範囲における耐久性と性能の 2 つです。従来のパーフルオロスルホン酸 (perfluorosulfonic acid: PFSA) 高分子膜では、スルホン酸基の濃度が高くなると導電率も高くなりますが、膨潤が進むために膜の安定性は低下します。最近、膜の安定性に関して大きな進歩が見られています。ポリマー内のカルボン酸末端基の数を少なくすることによって化学的安定性が向上する一方、PTFE (アルドリッチ製品番号 430935、430943、468096、468118、182478)、ポリスルホン (アルドリッチ製品番号 428302、182443)、またはポリイミドなどの不活性担体材料を使用することによって、機械的安定性が向上し

ました¹⁵⁻¹⁷。強化された膜のヤング率は、強化されない膜が約 200 MPa であるのに比べて、25℃、30%RH で 500 MPa を超える値を示しました。同様に、強化された膜では、あらゆる温度と湿度レベルで比例限度応力 (proportional limit stress) と破壊応力 (break stress) が増大し、膨潤による寸法変化が減少したことも観察されました¹⁶。この安定化された MEA を持つ単セルが、電圧と湿度のサイクル試験でほぼ 5,000 時間 (2015 年の目標) にわたって動作することが確認されました¹⁸。一方、機械的に安定化した膜と Pt 合金カソード触媒を持つ単セルでは、電圧サイクルと湿度サイクル試験で 7,300 時間を超える安定動作を達成しました¹⁴。

高温・低相対湿度の使用条件での電解質膜の性能向上に取り組むプロジェクトでは、次に示す方法が採用されています。1 つの高分子鎖の中に疎水性官能基と親水性官能性を持つ別々のブロックを組み込むか、もしくは機械的強度を発揮するポリマーとプロトン伝導するポリマーの複合体を作成することによって、機械的強度を保ちながら伝導性を有する相分離した電解質膜を作成する方法です。一方、無機酸化物、ヘテロポリ酸、イオン液体などの非水系プロトン伝導体を用いることで、100℃を超える温度で燃料電池が動作できるようになります。また、より高い温度でも水の含有率と伝導率を維持するような親水性添加物も検討されています¹⁹。何人かの研究者が、30℃、相対湿度 80% で 70 mS/cm というエネルギー省の暫定伝導率目標を達成しています²⁰。

まとめ

燃料電池システムは、試作自動車、家庭用電子機器、運搬機、家庭用発電、バックアップ電源、およびその他の定置型用途ですでに実用化されつつあります。燃料電池システムの性能は、自動車用エンジンか、分散発電用ディーゼル発電設備か、家庭用電子機器に給電するリチウムイオン電池であるかにかかわらず、最終的にあらゆる点で現行技術に匹敵するものでなければなりません。過去 2 年間に多くの有望な新技術が開発されてきましたが、近づきつつある 2010 年とプログラム最終年である 2015 年のシステム目標を達成するには、まだ解決すべき技術課題が残されています。

References:

- (1) More, K. 2008 DOE Hydrogen Program Review, Washington, D.C., June 9-13, 2008.
- (2) More, K. 2007 DOE Hydrogen Program Review, Washington, D.C., May 14-19, 2007.
- (3) Yu, P.T., Kocha, S., Paine, L., Gu, W., Wagner, F., AlChE Spring National Meeting: Conference Proceedings, April 25-29, 2004. Publication: New York, NY: American Institute of Chemical Engineers, - Standard No: ISBN: 0816909423 (CD-ROM).
- (4) US Department of Energy. Information Resources. <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp> (accessed Oct 24, 2008).
- (5) Motupally, S., International Workshop on Degradation Issues of Fuel Cells, September 2007, Crete, Greece.
- (6) Payne, T.L., Benjamin, T.G., Garland, N.L., Kopasz, J.P. *ECS Trans.*, **2008**, 16, in press.
- (7) Debe, M. 2007 DOE Hydrogen Program Review, Washington, D.C., May 14-18, 2007.
- (8) Viswanathan, V. 2008 DOE Hydrogen Program Review, Washington, D.C., June 9-13, 2008.
- (9) Merzougui, B., Carpenter, M.K., Swathirajan, S., U.S. Patent 20060257719, 2006.
- (10) Protsailo, L. in DOE Hydrogen Program 2005 Annual Progress Report, p. 739, U.S. Department of Energy, Washington D.C., 2005.
- (11) Shao, Y., Sui, J., Yin, G., and Gao, Y., *Appl. Catal. B-Environ.*, **2008**, 79, 89.
- (12) Zhang, L., Zhang, J., Wilkinson, D.P., Wang, H., *J. Power Sources*, **2006**, 156, 171.
- (13) Zelenay, P. 2008 DOE Hydrogen Program Review, Washington, D.C., June 9-13, 2008.
- (14) Debe, M. 2008 DOE Hydrogen Program Review, Washington, D.C., June 9-13, 2008.
- (15) Schwiebert, K.E., Raiford, K.G., Escobedo, G., Nagarajan, G., *ECS Trans.*, **2006**, 1, 303.
- (16) Tang, Y., Kusoglu, A., Karlsson, A.M., Santare, M.H., Clegghorn, S., Johnson, W. B., *J. Power Sources*, **2008**, 175, 817.
- (17) Mittelsteadt, C. 2008 DOE Hydrogen Program Review, Washington, D.C., June 9-13, 2008.
- (18) Escobedo, G., Barton, K., Choudhury, B., Curtin, D., Perry, R. 2007 Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio, TX, p. 20, 2007.
- (19) Martin, K.E., Garland, N.L., Kopasz, J.P., McMurphy, K.W. 236th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, August 17-21, 2008.
- (20) Fenton, J. 2008 DOE Hydrogen Program Review, Washington, D.C., June 9-13, 2008.
- (21) 日本では「固体高分子燃料電池」と呼びますが、本稿では原文をそのまま訳して「高分子電解質膜燃料電池、PEM燃料電池」としました。

固体高分子形燃料電池用触媒材料

燃料電池用触媒材料の最新リストは sigma-aldrich.co.jp/aldrich/alternative をご覧ください。

炭素担体の白金族金属担持触媒

Name	Metal Loading	Matrix	Cat. No.
Palladium on carbon	loading 5 wt. %	carbon powder, wet support	520845-10G 520845-50G
	loading 5 wt. % (dry basis)	carbon, wet support	520837-10G
	loading 3 wt. %	activated carbon support	237515-10G 237515-50G
	loading 1 wt. %	activated carbon support	205672-25G 205672-100G
Platinum on activated charcoal	10% Pt basis (based on dry substance)	activated charcoal support, moistened with water (H ₂ O ~50%)	80983-1G 80983-5G
	10% Pt basis	activated charcoal support	80980-1G 80980-5G
	5% Pt basis	activated charcoal support	80982-5G 80982-25G
Platinum on carbon	loading 1 wt. %	activated carbon support	205923-5G 205923-25G
Ruthenium on carbon	loading 5 wt. %	carbon support	206180-25G 206180-100G

非炭素担体の白金族金属担持触媒

Name	Metal Loading	Description	Cat. No.
Palladium on alumina	loading 1 wt. %	powder	205702-25G
Palladium on barium carbonate	loading 5 wt. %	reduced	237523-10G
Palladium on calcium carbonate	loading 5 wt. %	unreduced	214353-10G 214353-50G
Platinum on alumina	loading 5 wt. %	powder	205974-10G 205974-50G
	loading 1 wt. %	powder	205966-25G 205966-100G

非担持白金族金属触媒

Name	Purity	Description	Cat. No.
Platinum black	99.9+%	powder, surface area ~25 m ² /g	205915-250MG 205915-1G 205915-5G
	99.9+% trace metals basis, fuel cell grade	powder, surface area 25-34 m ² /g	520780-1G 520780-5G
	99.9+%	powder, surface area 20-25 m ² /g	520802-1G 520802-5G
	99.9+% trace metals basis	powder, surface area 27-36 m ² /g	520799-1G 520799-5G
Ruthenium black	≥98%	powder, surface area 17-26 m ² /g	326712-1G

日本国内での価格と在庫状況をご覧になるには

- 1) まず sigma-aldrich.com にアクセスして下さい。
- 2) 左上の「My Profile」をクリックして ① Web language = Japanese、② MSDS language = English、③ Country = Japan の3つを選択し、Submit して下さい。
- 3) Top ページ等の右上にある **Product Name or No.** で検索して下さい。

固体高分子形燃料電池用膜材料

電解質膜材料の最新リストは sigma-aldrich.co.jp/aldrich/alternative をご覧ください。

電解質膜

Name	Equivalent Weight	Dimensions	Cat. No.
Nafion® 350, perfluorinated membrane, reinforced with PTFE	-	L x W 8 x 10 in. thickness 0.01 in.	454737-1EA
Nafion perfluorinated membrane	eq. wt. 1,100	L x W 12 x 12 in. thickness 0.005 in.	541346-1EA
Nafion perfluorinated membrane	eq. wt. 1,100	L x W 8 x 10 in. thickness 0.007 in.	274674-1EA
Nafion perfluorinated membrane	eq. wt. 1,100	L x W 12 x 12 in. thickness 0.007 in.	292567-1EA
Nafion perfluorinated membrane, reinforced with poly(tetrafluoroethylene) fiber	A 'bimembrane' with one layer having equivalent weight 1,500 and thickness 0.001in., and the other layer having equivalent weight 1,000 and thickness 0.005in.	L x W 12 x 12 in. thickness 0.006 in.	565067-1EA
Nafion perfluorinated membrane, reinforced with poly(tetrafluoroethylene) fiber	eq. wt. 1,100	L x W 12 x 12 in. thickness 0.007 in.	563994-1EA
Nafion perfluorinated membrane, reinforced with poly(tetrafluoroethylene) fiber	eq. wt. 1,050	L x W 12 x 12 in. thickness 0.005 in.	564664-1EA
Nafion perfluorinated membrane	eq. wt. 1,100	L x W 12 x 12 in. thickness 0.002 in.	676470-1EA

溶液、分散溶液

Name	Concentration	Equivalent Weight	Cat. No.
Nafion 117	~ 5% in a mixture of lower aliphatic alcohols and water	-	70160-25ML 70160-100ML
Nafion perfluorinated resin	5 wt. % in mixture of lower aliphatic alcohols and water, water 45%	eq. wt. 1,000	527084-25ML 527084-100ML
Nafion perfluorinated resin	5 wt. % in mixture of lower aliphatic alcohols and water, water 45%	eq. wt. 1,100	510211-25ML 510211-100ML
Nafion perfluorinated resin	20 wt. % in lower aliphatic alcohols and water, water 34%	-	663492-25ML 663492-100ML
Nafion perfluorinated resin	20 wt. % in mixture of lower aliphatic alcohols and water, water 20%	eq. wt. 1,100	527122-25ML 527122-100ML
Nafion perfluorinated resin	5 wt. % in lower aliphatic alcohols and water, water 15-20%	eq. wt. 1,100	274704-25ML 274704-100ML 274704-500ML
Nafion perfluorinated resin, aqueous dispersion	10 wt. % in H ₂ O	eq. wt. 1,000	527114-25ML 527114-100ML
Nafion perfluorinated resin, aqueous dispersion	10 wt. % in H ₂ O	eq. wt. 1,100	527106-25ML 527106-100ML
Poly(styrene- <i>ran</i> -ethylene), sulfonated, cross-linkable	5 wt. % in 1-propanol	-	659401-25ML 659401-100ML
Polystyrene- <i>block</i> -poly(ethylene- <i>ran</i> -butylene)- <i>block</i> -polystyrene, sulfonated	5 wt. % in 1-propanol and dichloroethane	-	448885-25ML 448885-100ML
Polystyrene- <i>block</i> -poly(ethylene- <i>ran</i> -butylene)- <i>block</i> -polystyrene, sulfonated, cross-linkable	5 wt. % in 1-propanol and dichloroethane	-	659444-25ML 659444-100ML

その他の膜材料

Name	Form	Mol. Wt./ Eq. Wt	Cat. No.
Nafion NR50	pellets	eq. wt. ≤1250	309389-10G 309389-25G
Nafion perfluorinated resin, powder	powder	eq. wt. 1,100	495786-500MG
Nafion SAC-13	fluorosulfonic acid Nafion® polymer on amorphous silica 10-20% (porous nanocomposite)	-	474541-10G 474541-25G
Poly(vinylphosphonic acid)	powder	-	661740-1G
Poly(2-vinylpyridine-co-styrene)	granular	average M _n ~130,000 average M _w ~220,000 by LS	184608-25G 184608-50G

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

固体酸化物形燃料電池（SOFC）用電極材料

電極材料の最新リストは sigma-aldrich.co.jp/aldrich/alternative をご覧ください。

アノード材料

Name	Description	Composition	Cat. No.
Nickel oxide - Cerium samarium oxide	NiO/SDC for coatings	Cerium Samarium Oxide 40 wt. % Nickel Oxide 60 wt. %	704210-10G
Nickel oxide - Yttria-stabilized zirconia	NiO/YSZ for coatings	Nickel Oxide 66 wt. % Yttria-Stabilized Zirconia 34 wt. %	704202-10G
Nickel oxide - Yttria-stabilized zirconia	NiO/YSZ general applications	Nickel Oxide 60 wt. % Yttria-Stabilized Zirconia 40 wt. %	704229-10G

カソード材料

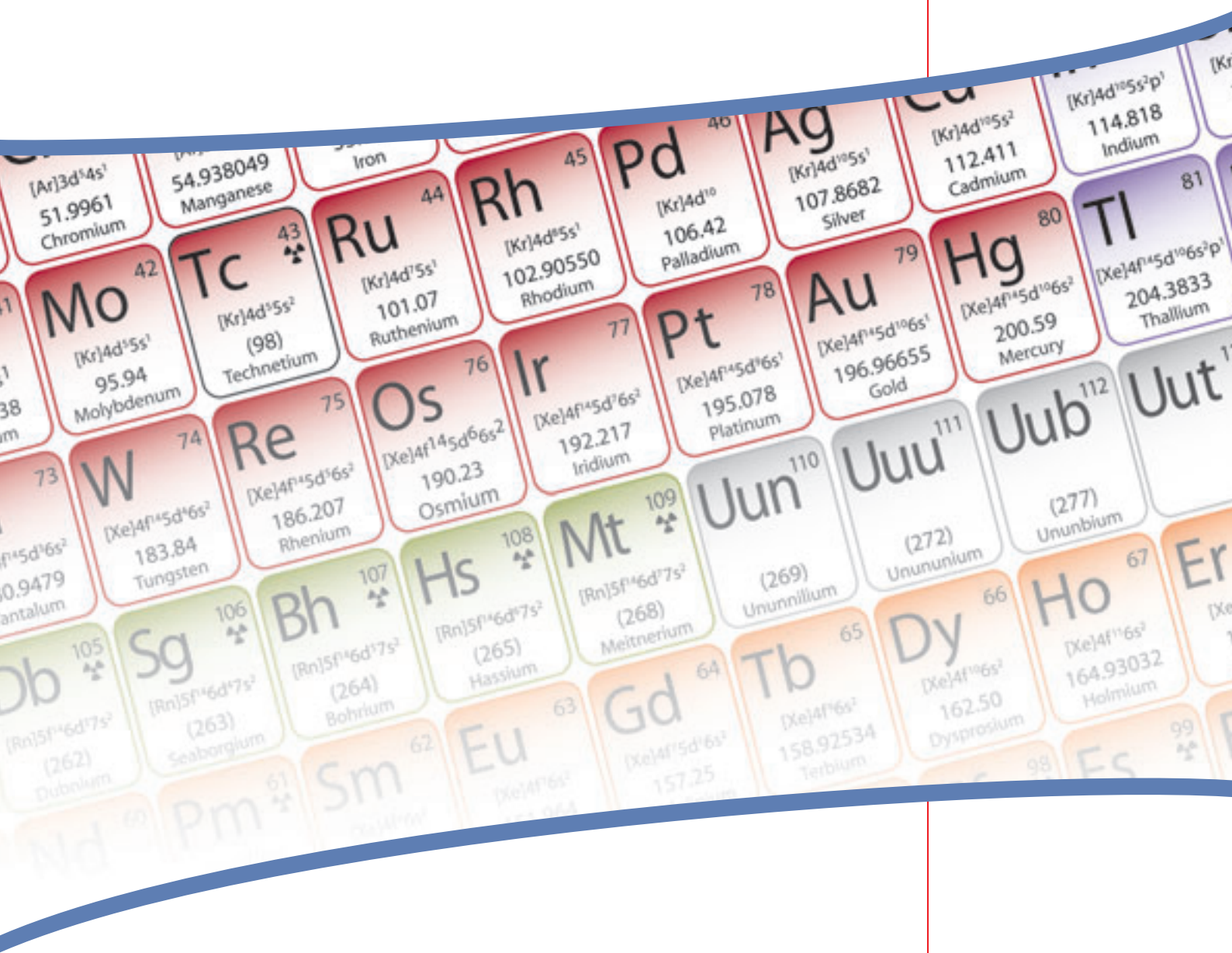
Name	Description	Composition	Cat. No.
Lanthanum strontium cobalt ferrite	LSCF 6428	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	704288-10G
Lanthanum strontium cobalt ferrite	LSCF/GDC composite cathode powder	$(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{1.95}$ 50% $(\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40})(\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80})\text{O}_3$ 50%	704253-10G
Lanthanum strontium manganite	LSM-20/YSZ composite cathode powder	$(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$ 50% $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$ 50%	704245-10G
Lanthanum strontium manganite	LSM-35	$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	704261-10G
Lanthanum strontium manganite	LSM-20	$(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{1.95}$ 50% $(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})\text{MnO}_3$ 50%	704296-10G
Lanthanum strontium manganite	LSM20-GDC10	$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$	704237-10G

固体酸化物形燃料電池（SOFC）用電解質材料

電解質材料の最新リストは sigma-aldrich.co.jp/aldrich/alternative をご覧ください。

Name	Additives	Particle Size	Surface Area	Cat. No.
Cerium(IV) oxide-calcium doped	calcium 10 mol % as dopant	<100 nm	surface area 100-120 m ² /g	572403-25G
Cerium(IV) oxide-gadolinium doped	gadolinium 20 mol % as dopant	<100 nm	surface area >100 m ² /g	572357-25G
	gadolinium 10 mol % as dopant	<100 nm	surface area >100 m ² /g	572330-25G
Cerium(IV) oxide-samarium doped	samarium 15 mol % as dopant	<100 nm	surface area 100-120 m ² /g	572365-25G
Cerium(IV) oxide-yttria doped	yttria 15 mol % as dopant	<100 nm	surface area 100-120 m ² /g	572381-25G
Cerium(IV)-zirconium(IV) oxide	-	<50 nm (BET)	-	634174-25G
				634174-100G
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	Y ₂ O ₃ 0-10% as stabilizer	<100 nm (BET)	BET surf. area 40-60 m ² /g	544779-5G
				544779-25G
	yttria 8% as stabilizer	≤100 nm	surface area >100 m ² /g	572349-25G
	yttria ~8% as stabilizer	~700 nm	surface area 5.5 m ² /g	464228-100G
				464228-500G
	yttria ~5.3% as stabilizer	~500 nm	surface area 6.9 m ² /g	464201-100G
				464201-500G
	yttria 3% as stabilizer	≤100 nm	surface area 100-120 m ² /g	572322-25G

Interactive Periodic Table



無機・有機金属化合物製品を「周期表」で検索が可能です！

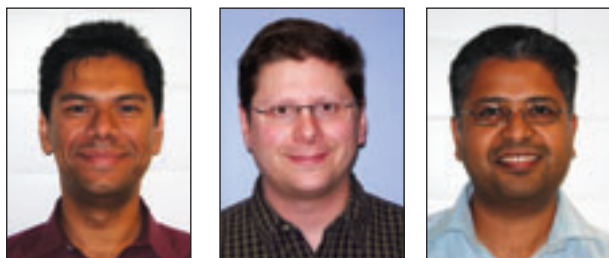
これらの製品を周期表の元素をクリックすることで簡単に検索できるようになりました。

- 純金属
- 金属塩類
- 金属酸化物
- ナノマテリアル
- ゾルーゲル法用有機金属・無機塩類
- 蒸着用有機金属前駆体

シグマアルドリッチでは、61の金属元素に関する製品を取り扱っております。

www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/metalceramic からお試しください

ポリマー系プリンテッドエレクトロニクス用材料： 高効率の太陽光発電と照明の実現へ



Ritesh Tipnis*, Darin Laird and Mathew Mathai
Plextronics, Inc.

2180 William Pitt Way
Pittsburgh, PA 15238

*Email: rtipnis@plextronics.com

はじめに

世界のエネルギー需要の急増によって、コスト競争力がありしかも環境に負担をかけない新エネルギー源の獲得が急務になっています。太陽発電やエネルギー効率の高い固体照明 (solid-state lighting: SSL) などの再生可能エネルギー技術が、この緊急の課題を解決する 1 つの方法であると考えられます。ただし、今日のシリコンをベースにした技術による太陽発電では、そのコストが要因となり、主に大規模な送電システムの中に組み込まれることが多いため、広く一般に使用されてはいません。同様に、現在の固体照明技術は複雑で高価なプロセスを必要とするため、幅広く採用されるには至っていません。

プリンテッドエレクトロニクス (printed electronics: PE) が、今日の太陽発電技術と固体照明技術が直面している問題に対処できる、低コストで拡張性をもつ解決法となりうるものと期待されています。PE は、従来の気相成長法に関連する製造コストの何分の 1 かで、大きな面積の基板上に有機物質を溶液処理によって塗布することが可能です。したがって、照明、電力、および電気回路への低コストでの応用が可能となり、PE 業界を現状の 10 億ドルから今後 20 年間に 3,000 億ドルまで成長させる原動力になると期待されます¹。

Plextronics 社は、有機太陽電池 (organic photovoltaic devices: OPV devices) や有機 EL (organic light emitting diodes: OLED) に応用される新規材料を開発しています。

有機 EL (有機発光ダイオード)

2001 年に米国で建物の屋内照明に消費されたエネルギーは、8.2 クワド (1 クワド = 1.055×10^{18} J) でしたが、これは全エネルギー消費量の 22% に相当します²。照明の効率化によって、2025 年までに 3.5 クワドの電力消費を削減できると予測されており、これは、1000 MW の発電所 41 カ所に匹敵するため、経済面と環境面で極めて大きなメリットが生まれます。有機 EL 技術によって実現可能となる固体白色照明は、一般照明用蛍光灯光源からエネルギー効率の高い製品への置き換えによるエネルギー消費量の削減に貢献し、フレキシブル性、色調和性、低エネルギー消費が要求される拡散照明用途への利用にも大きな可能性を持っています。

ディスプレイ業界では、携帯電話、MP3 プレーヤー、さらに最近ではテレビなどの用途に有機 EL 材料を採用し始めています³。しかし、今後市場にさらに大きく浸透していくには、デバイスの効率、寿命、動作電圧などの性能パラメーターをさらに最適化する必要があります。さらに、現在は各色ごとに一連の真空蒸着プロセスを使用して製造するために、その製造プロセスの変更には巨額の設備投資が必要です。そこで、溶液処理に基づいた製造プロセスを使用することによって、費用効率を高めながら材料の利用効率も大幅に向上させてエネルギー消費量を削減できます。また、溶液処理の可能な優れた正孔注入層 (hole injection layer: HIL) を使用すると、デバイスの全体の性能を直接改善することができます。正孔注入層によって電極と半導体層の間のエネルギー障壁が小さくなり、電極とそれに隣接する発光/輸送層の間で効率的に正孔を注入できるようになります⁴。正孔注入が改善されるとデバイス内の電荷バランスを調節できることから、デバイスの寿命が伸びます。さらに、界面のエネルギー障壁が効果的に低下することによって有機 EL 素子の動作電圧が下がり、優れた発光性能も得られます⁵。正孔注入層は、これらの機能の他にアノード表面を平坦化して短絡を防止したり、電子が発光層から流出して再結合せずにアノードに流入するのを阻止したりする役割があります⁶。これらの要素のすべてが有機 EL 素子の性能改善に寄与して、商業的に実現可能な技術につながります。

有機太陽光発電 (有機光起電力) 技術

米国の代表的な石炭火力発電所は、GWh あたり約 1000 トンの CO₂、8 トンの SO₂、3 トンの NO_x、および 0.4 トンの粒子状物質を排出します⁷。当然ながら、環境に対する懸念が生じていますが、太陽エネルギーのような再生可能エネルギーによって軽減することが可能です。しかし、今日の太陽エネルギー技術には、急増する需要を満たすだけの能力が不足しており、それと同時に、シリコンを用いた太陽発電は、原材料コストだけでなくインフラストラクチャー整備のコストも高いために、費用対効果がはたして高いかどうかははっきりしていません。現在の太陽発電設備による均等化発電原価 (levelized cost of power) は、設備の規模と地理的な立地条件に応じて、送電システムで供給される電力のコストの 10 倍にもなります。また、アモルファスシリコン、テルル化カドミウム (CdTe)、または二セレン化銅インジウムガリウム (copper indium gallium diselenide: CIGS) の薄膜に基づく第 2 世代の太陽光発電装置は、シリコンを用いた太陽発電と比較すると安価ですが、それでも既存の電力価格とは価格競争力がないために、広く採用されるには至っていません。

ポリマー系有機太陽電池は、実際の発電プロセスで無公害エネルギー源として重要な役割を果たす可能性を秘めています。しかし、幅広く一般に商用化するには、低コストで大規模生産が可能である必要があります。現在主流のシリコン系太陽電池より原料コストが低く製造が簡単であることは大きな利点ですが、有機太陽電池を商用化するにはエネルギー効率の改善が必要です。ポリマー-フラーレン pn 接合 (p-n junction: PNJ) 太陽電池は、電池性能改善の有望な手段の一つです。

プリントエレクトロニクス用材料

ポリマー半導体

Plextronics 社の Plexcore[®] 技術は、プリントエレクトロニクスデバイスの効率、寿命、および安定性を最大化するように設計された半導体ポリマーと溶液処理が可能な導電性インクで構成されています。特に Plexcore[®] OS は、優れた分光特性と電子特性を持つ半結晶の半導体ポリマーである、regioregular 性ポリ 3-ヘキシルチオフェン (RR-P3HT、図 1) をベースとした p 型有機半導体です。この物質は、Plextronics 社の共同創立者である Richard D. McCullough 博士が開発した方法で容易に合成することができます⁸⁻¹¹。Plexcore[®] OS 2100 (アルドリッチ製品番号 698997) は有機太陽電池専用に設計されており、以下の特性を示します。

- 電子グレードの純度 (金属含有量 < 15 ppm) と高い regioregular 性によって、高効率の集光性と正孔輸送特性をもつ高性能有機太陽電池の作成が可能。
- 様々なエレクトロニクス用途の仕様に合わせて材料特性が調整されたプリンタブルインクに容易に配合可能。
- 大規模生産による安定した材料供給によって、デバイスと処理のばらつきを最小化。

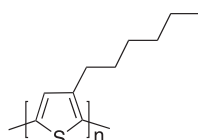


図 1. ポリ 3-ヘキシルチオフェンの構造

Plexcore[®] OS 2100 は、バッチ間で安定した材料特性を示しています。その例として、図 2 および図 3 に、バッチ間の分子量 (MW) と分子量分散度 (polydispersity index: PDI) および金属含有率データをそれぞれ示します。効率の高い有機太陽電池デバイス性能を実現する上で重要な要素である高い電荷担体移動度を実現するには、適切なナノ構造を持つ RR-P3HT 薄膜が必要です。regioregular 性、MW、および PDI は、すべて薄膜の構造に影響を与えることが知られており、一般的に MW が高く PDI が低いと高い性能が得られます。制御された製造プロセスの中でこれらの材料特性を維持することで、再現性のある材料処理とデバイス作製が可能となり、研究者はデバイス構造など他の項目に開発の重点を置くことができますようになります。

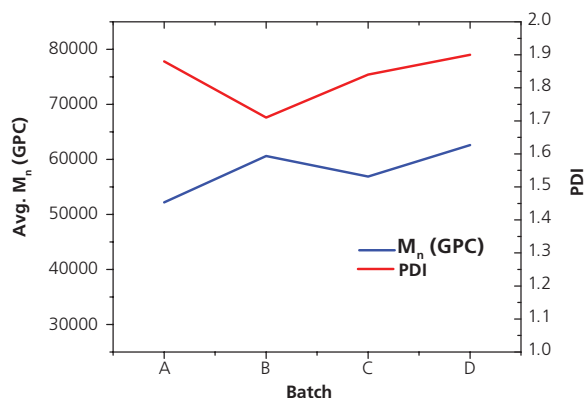


図 2. Plexcore[®] OS 2100 の分子量と分子量分散度に関するバッチ間データ

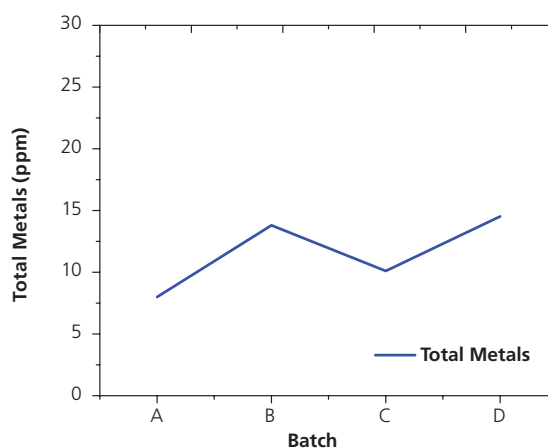


図 3. Plexcore[®] OS 2100 の金属含有量に関するバッチ間データ

有機物質中の金属含有率が有機太陽電池の性能に与える影響について、まだ包括的な研究は行われていません。一般に、金属が含まれていると劣化が生じてデバイスの効率と寿命が低下することが知られていますが、この原因として、金属含有率が高くなると薄膜中の電荷トラップが増えることで、電荷担体移動度が低下するためデバイス性能が悪化すると推測されています。したがって Plextronics 社は、金属不純物含有量を抑えた高純度の材料を供給して、金属純度に起因する潜在的に有害な劣化メカニズムを最小化し、取り除くことに注力しています。以上の特性により、さまざまなバッチの Plexcore[®] OS 2100 を用いた有機太陽電池デバイスで安定した性能を示すことが可能になります。(図 4 参照)

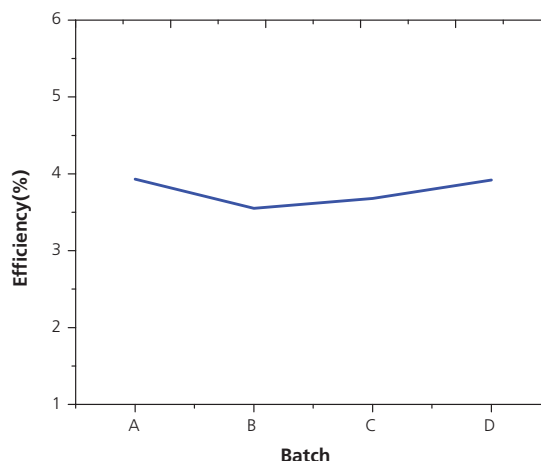


図 4. Plexcore[®] OS 2100 を用いて作製した P3HT:PCBM 系有機太陽電池の効率に関するバッチ間データ

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

pn 接合太陽電池は、p 型（電子供与）集光性ポリマーと n 型（電子受容）半導体との複合体である活性層で構成されています。図 5 は、光活性層を含む有機太陽電池の基本的なデバイス構造を示します。Plexcore® OS 2100 (P3HT) と [6,6] フェニル C₆₁ 酪酸メチルエステル (PCBM) の混合物をベースとした光活性層が有機正孔輸送層 (hole transport layer: HTL) 上に塗布されています。正孔輸送層は透明アノード表面を平坦化するとともに、集光層からの正電荷担体（正孔）を容易に収集できるようにします。これらの光生成電荷は、密に交錯した相互浸透ネットワークを通して集電極まで移動します。最高の性能を示したポリマー有機太陽電池の例は、P3HT:PCBM 接合に基づいたものです¹²⁻¹⁵。この系は、複合体の p 型および n 型各成分が、電荷輸送と励起子解離に有利な別々のネットワーク構造のドメインに相分離したものとして特徴付けられます。図 6 の電流 - 電圧曲線は、国立再生可能エネルギー研究所 (the National Renewable Energy Laboratory: NREL) によって認定された、3.39% の効率の P3HT:PCBM 系単接合型有機太陽電池の代表的なデータです。

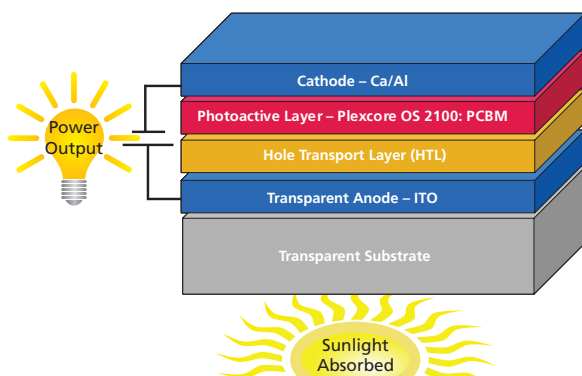


図 5. 有機太陽電池のデバイス構造

ITO: Indium Tin Oxide
PCBM: [6,6] phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester
Ca/Al: Calcium/Aluminium

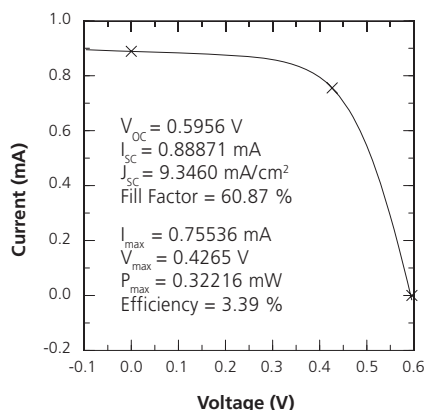


図 6. NREL が認定した Plexcore® OS 2100:PCBM 有機太陽電池の電流 - 電圧曲線。(デバイス温度: 27.0 ± 3.0°C、デバイス面積: 0.095 cm²、放射照度: 1000.0 W/m²)

表 1 に示すように、いくつかの材料パラメーターが有機太陽電池デバイスの短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF)、および最終的に変換効率 (η) に直接影響を及ぼします。 V_{oc} はセル電位の尺度であり、一般に、n 型半導体の最低空軌道 (LUMO) と p 型半導体の最高被占軌道 (HOMO) の

の差です。 J_{sc} は、1 つのセルが実際に発電できる最大電流密度の尺度です。これは、主に有機太陽電池デバイス中の集光性有機物質のバンドギャップの影響を受けます。一般に、照射光による入力エネルギー (Power In) は 1 sun (サン) (AM 1.5G) と等価である 1000 W/m² として定義されます。共役ポリマーは広範囲で強い光吸収を示し、そのほとんどが様々なバンドギャップ値を持つ半導体物質です。FF は、 J_{sc} と V_{oc} の積で定義される理想電力に対してセルが出力する電力の大きさを示す性能指数です。薄膜のナノ構造や電子と正孔の電荷担体移動度など、多くの材料特性が有機太陽電池内部の光物理プロセスに影響します。このプロセスが最適化されると、電荷の分離と抽出の効率が向上します。FF は、これらのプロセスすべてが寄与している複合パラメーターです。7% を超えるセル効率を達成するには、これらすべての特性を組み合わせ合わせて調整する必要があります。さらに、パッケージ技術、デバイス構造、および電極材料の進歩が、商用有機太陽電池の最高性能を引き出すことに貢献します。Plextronics 社では、有機太陽電池の効率を向上させるための開発を積極的に推進しています。材料と薄膜構造の改善によって、5% を超える NREL 認定効率がすでに達成されています¹⁶。

$$\eta = V_{oc} * J_{sc} * FF / \text{Power In}$$

表 1. 有機太陽電池の効率に影響を与えるさまざまな要素

Drivers of Efficiency	Material and Ink Properties
$V_{oc}(V)$ Open Circuit Voltage	- Molecular Energies - LUMO_{n-type}-HOMO_{p-type}
$J_{sc}(mA/cm^2)$ Short Circuit Current Density	E_g (Band gap) α (Absorption coefficient) - Charge Extraction
FF Fill Factor	- p/n charge carrier mobility balance - Bulk Heterojunction Morphology

ポリマー導電体

P3HT の合成に使用される位置選択的重合法によってポリマー材料の絶対構造を微調整することができるため、ポリマー設計をより幅広く柔軟に行うことが可能になります¹⁷。たとえば、Plextronics 社で開発されたポリ (チオフェン-3-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-2,5-ジイル) のスルホン化溶液 (図 7 参照) を溶媒系内でマトリックスポリマーおよび他の添加物と組み合わせることで、有機 EL デバイスの効果的な正孔注入層として¹⁸、および有機太陽電池デバイスの正孔輸送層として機能します。Plextronics 社は、正孔注入層用途向けに 2% 濃度の溶液である Plexcore® OC 1100 (アルドリッチ製品番号 699799) と Plexcore® OC 1200 (アルドリッチ製品番号 699780) を提供しています。

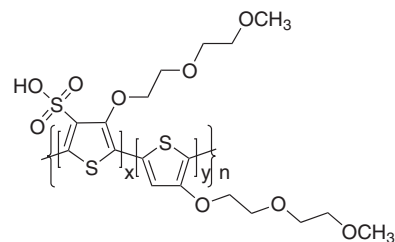


図 7. スルホン化ポリ (チオフェン-3-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-2,5-ジイル) の構造

Plexcore® OC の正孔注入層としての特性には、以下のものがあります。

- 酸性度を低減してアノードの劣化を防止し、デバイスの寿命を改善
- 仕事関数、抵抗率、表面エネルギー、粘性などの特性を調整可能なため、デバイス性能の最適化が容易
- 複数の溶媒系および水溶液との適合性により、各種処理法での利用が可能

この正孔注入層は溶液処理が可能のため、幅広い材料選択、分子設計の柔軟性、少ない材料消費量、室温と大気圧での処理が可能など、さまざまな利点があります。Plexcore® OC 導電性インクのユニークな特長の 1 つは、たとえば特定のデバイス構造やアプリケーションにあわせて、仕事関数、抵抗率、および粘性の調整が可能なこと。この柔軟性によって、新しい固体照明装置の開発が容易になります。

図 8 は、代表的な燐光有機 EL (Phosphorescent LED: PHOLED) のデバイス構造を示しています。ここでは、Plexcore® OC 1100 や 1200 などの正孔注入層がスパインコーティングによってアノード上に塗布されています。図 9 は、Plexcore® OC を使用して作成した緑色燐光有機 EL の代表的な性能データを示しています。グラフのようにデバイスの立ち上がり電圧はエミッターのバンドギャップとほぼ同じなので、界面のエネルギー障壁が低いことを示しており、これは効率的な正孔注入によるものと考えられます。その結果、この燐光有機 EL デバイス構造で 14 ~ 15 cd/A という高い効率が得られた上、電流密度の増加に伴う効率低下が緩やかなデバイスが作成できます。

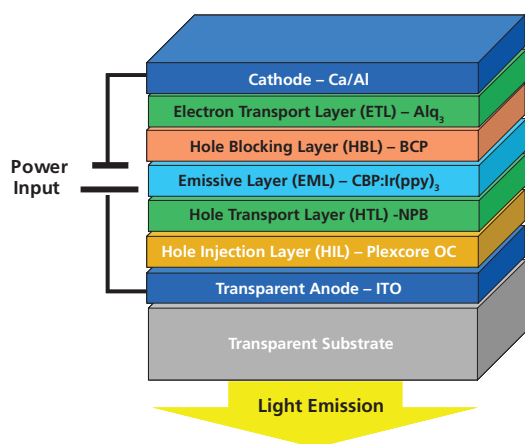


図 8. 有機 EL デバイス構造

ITO: Indium Tin Oxide (98 ページを参照)

NPB: *N,N'*-Bis(naphthalen-1-yl)-*N,N'*-bis(phenyl)benzidine

(アルドリッチ製品番号 556696)

CBP: 4,4'-*N,N'*-dicarbazole-biphenyl (アルドリッチ製品番号 699195)

Ir(ppy)₃: *tris*-[2-phenylpyridinato-C₂,N]iridium(III) (アルドリッチ製品番号 694924)

BCP: 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (bathocuproine) (アルドリッチ製品番号 699152)

Alq₃: *tris*-8-hydroxyquinoline aluminium (アルドリッチ製品番号 697737)

Ca/Al: Calcium/Aluminium

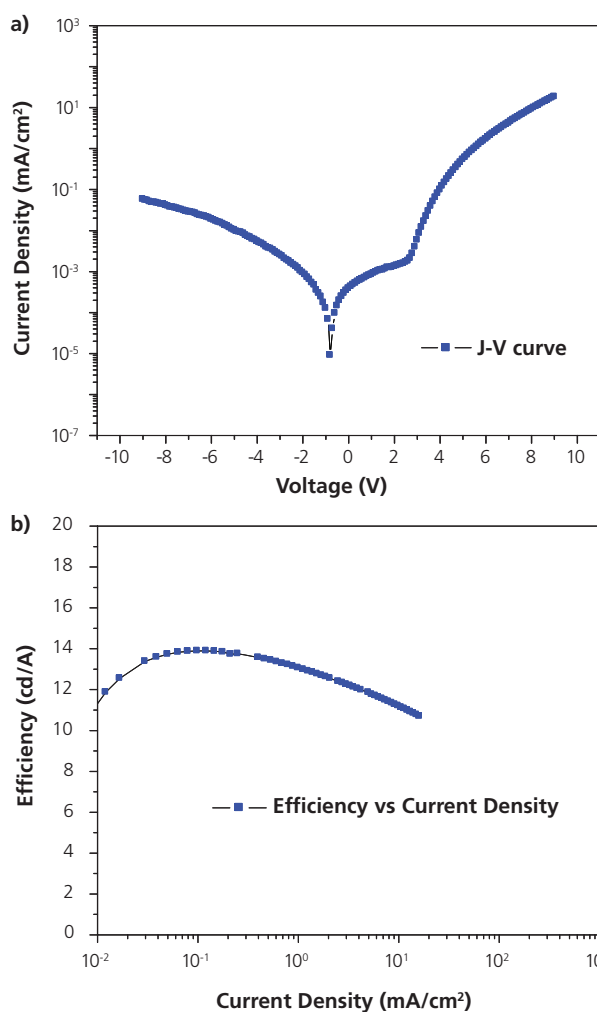


図 9. 図 8 の構造を持った緑色燐光有機 EL の (a) J-V 特性 (b) 電流効率 - 電流密度のグラフ

固体照明装置の重要な側面の1つは、低い動作電圧で高い輝度が得られることです。図10は、前ページに示したデバイスの発光効率を輝度の関数として示したものです。正孔注入層があるために注入障壁が減少した結果、動作電圧が低下すると同時に高輝度での発光効率（電力効率、ルーメン/ワット）が改善されます。高輝度で高い発光効率が維持されるため、低コストで高い発光出力が得られます。Plexcore® OC が実現する固体照明製品が、今後エネルギー効率の高い照明の実現に役立つことが期待されます。

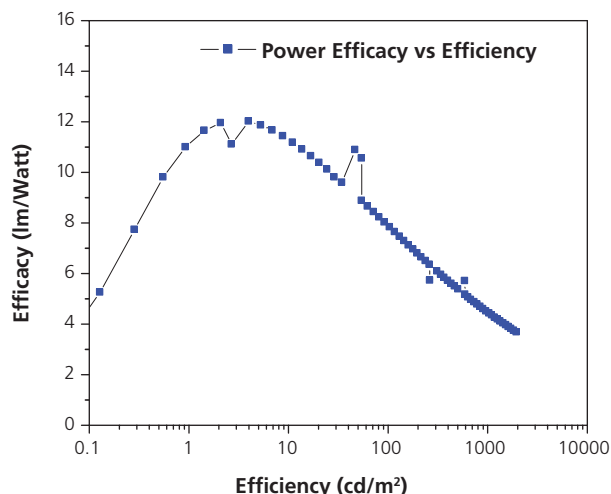


図10. Plexcore® OC を正孔注入層として使用した燐光有機 EL 素子の発光効率。図に見られるとおり、発光効率のロスは輝度が 1000cd/m² まで最小限に抑えられています。

結論

プリントエレクトロニクスは、有機太陽電池や有機 EL デバイスを太陽電池モジュールや固体照明装置などのさまざまな用途に展開することによって、エレクトロニクス業界とエネルギー業界の未来を決定付ける可能性を持っています。さらに、光と電力を統合するアプリケーションによって、経済的で環境にやさしい製品の新たな市場が作られる可能性もあります。Plexcore® OS など、Plextronics 社のポリマー製品は再生可能エネルギー市場の発展に貢献する高効率有機太陽電池デバイスを生み出す可能性を備えています。また、有機 EL デバイスで際立った性能がすでに実証された Plexcore® OC 導電性インクによって固体照明製品が実現し、照明市場での低エネルギー消費型製品のニーズを満たすのに役立てることでできると考えています。

References:

- (1) Nanomarkets, *Organic Electronics: A Market & Technology Assessment*. **2007**
- (2) Navigant, DOE, *Lighting Research & Development Report* **2006**. (3) Sony Corporation. www.sonystyle.com (accessed Oct 24, 2008).
- (4) Gong, X. M. D., Moses, D., Heeger, A. J., Liu, S., Jen, K. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 183. (5) Chen, S., Wang, C. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *85*, 765. (6) Kraft, A., Grimsdale, A. C., Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402. (7) Fthenakis, V. M. In *European Materials Research Society Spring Meeting*, Nice, France, May 29-June 2. **2006**. (8) McCullough, R. D., Lowe, R. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 70. (9) McCullough, R. D., Lowe, R. S., Jayaraman, M., Anderson, D. L. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 904. (10) McCullough, R. D., Lowe, R. S., Jayaraman, M., Ewbank, P. C., Anderson, D. L., Tristram-Nagle, S. *Synth. Met.* **1993**, *55*, 1198. (11) McCullough, R. D., Williams, S. P., Tristram-Nagle, S., Jayaraman, M., Ewbank, P. C., Miller, L. *Synth. Met.* **1995**, *67*, 279. (12) Kazmerski, L. L. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2006**, *150*, 105. (13) Li, G., Shrotriya, V., Huang, J., Yao, Y.; Moriarty, T., Emery, K., Yang, Y. *Nature Materials* **2005**, *4*, 864. (14) Ma, W., Yang, C., Gong, X., Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617. (15) Reyes-Reyes, M., Kim, K., Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 083506. (16) Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2008**, *16*, 435. (17) Lowe, R. S., Khersonsky, S. M., McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 250. (18) Shao, Y., Sui, J., Yin, G., and Gao, Y., *Appl. Catal. B-Environ.*, **2008**, *79*, 89.

有機電子材料：Plexcore® 製品

Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)-Electronic Grade

Application	Structure	Purity	Description	Cat. No.
High molecular weight; ultra-high purity P3HT optimized for use in organic photovoltaics (OPV) research and devices.		99.995% trace metals basis, >98% head-to-tail regioregular (HNMR) regioregular	average M_n 45,000-65,000	698997-250MG 698997-1G
High purity P3HT for organic electronics research. Material optimized for use in active layers of OFETs and other devices.		99.995% trace metals basis, >95% head-to-tail regioregular (HNMR) regioregular	average M_n 25,000-35,000	698989-250MG 698989-1G

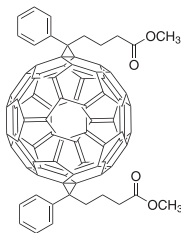
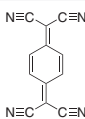
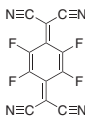
Poly(thiophene-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,5-diyl), sulfonated solution-Electronic Grade

Plexcore® OC 1100 (**699799**) と 1200 (**699780**) はスピンコート処理が可能な有機導電性インクで、有機電子デバイスの正孔注入層として利用できます。

Structure	Purity	Description	Cat. No.
	≥99.99% trace metals basis	2% in ethylene glycol monobutyl ether/water, 3:2	699780-25ML
	≥99.99% trace metals basis	2% in 1,2-propanediol/isopropanol	699799-25ML

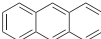
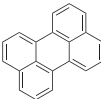
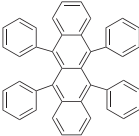
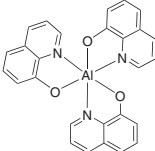
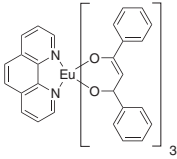
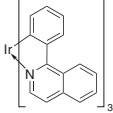
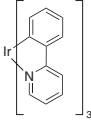
電子受容体

電子受容体や PCBM 化合物の最新リストは sigma-aldrich.co.jp/aldrich/org-electronic をご覧ください。

Name	Structure	Purity	Cat. No.
[6.6] Diphenyl C ₆₂ bis(butyric acid methyl ester)(mixture of isomers)		99.5%	704326-100MG
7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane		98%	157635-1G 157635-5G 157635-10G
2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane		97%	376779-5MG 376779-25MG

有機光起電力材料：昇華グレード有機発光体およびドーパント*

発光体およびドーパントの最新リストは sigma-aldrich.co.jp/aldrich/org-electronic をご覧ください。

Name	Structure	Purity	Absorption/ Fluorescence (λ _{ex} /λ _{em})	Cat. No.
Anthracene, sublimed grade		≥99%	-	694959-5G 694959-25G
Perylene, sublimed grade		≥99.5%	-	394475-1G 394475-5G
Rubrene, sublimed grade		-	λ _{max} 299 nm	551112-100MG 551112-500MG
Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum, sublimed grade		99.995% trace metals basis	390 / 519 nm	697737-1G
Tris(dibenzoylmethane) mono(1,10-phenanthroline)europium(III), sublimed grade		-	λ _{max} 228 nm, 355 / 615 nm in tetrahydrofuran	538965-250MG
Tris[1-phenylisoquinoline-C ² ,N]iridium(III), sublimed grade		99%	324 / 615 nm in tetrahydrofuran	688118-250MG
Tris[2-phenylpyridinato-C ² ,N]iridium(III), sublimed grade		-	305 / 507 nm in chloroform	694924-250MG

*TGA/DSC Lot specific traces available upon request

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

有機光起電材料：ITO（酸化インジウムスズ）／酸化インジウム

ITO 関連製品の最新リストは sigma-aldrich.co.jp/aldrich/org-electronic をご覧ください。

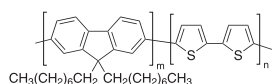
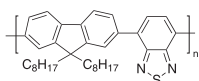
ITO／酸化インジウム透明導電性ガラス、PET シート

Product Description	Surface Resistivity	Cat. No.
Indium tin oxide coated glass slide	8-12 Ω/sq	703192-10PAK
Indium tin oxide coated glass slide	30-60 Ω/sq	703184-10PAK
Indium tin oxide coated glass slide	70-100 Ω/sq	703176-10PAK
Indium tin oxide coated aluminosilicate glass slide	5-15 Ω/sq	576360-10PAK 576360-25PAK
Indium tin oxide coated glass slide	8-12 Ω/sq	578274-10PAK 578274-25PAK
Indium tin oxide coated glass slide	15-25 Ω/sq	636916-10PAK 636916-25PAK
Indium tin oxide coated glass slide	30-60 Ω/sq	636908-10PAK 636908-25PAK
Indium tin oxide coated glass slide	70-100 Ω/sq	576352-10PAK 576352-25PAK
Indium oxide coated PET	≤10 Ω/sq	700177-5PAK 700177-10PAK
Indium oxide coated PET	60-100 Ω/sq	702811-5PAK 702811-10PAK
Indium tin oxide coated PET	35 Ω/sq	639311-1EA 639311-5EA
Indium tin oxide coated PET	45 Ω/sq	668559-1EA 668559-5EA
Indium tin oxide coated PET	60 Ω/sq	639303-1EA 639303-5EA
Indium tin oxide coated PET	100 Ω/sq	639281-1EA 639281-5EA

ITO／酸化インジウム粉末、分散溶液

Name	Particle Size	Description	Cat. No.
Indium(III) oxide	particle size <100 nm (BET)	99.9% trace metals basis	632317-5G 632317-25G
Indium tin oxide	-325 mesh	99.99+% trace metals basis	494682-25G 494682-100G
Indium tin oxide	particle size <50 nm	-	544876-5G 544876-25G
Indium tin oxide, dispersion	particle size <100 nm (DLS)	30 wt. % in isopropanol	700460-25G 700460-100G

発光ポリマー (Light-Emitting Polymers)

F8T2 (Aldrich Prod. No. 685070)
 λ_{em} 497 nm in chloroformF8BT (Aldrich Prod. No. 698687)
 λ_{em} 515-535 nm in chloroform

Sigma-Aldrichでは有機発光素子用材料を幅広く取り揃えております。

- 電子輸送材料
- 正孔輸送材料
- 正孔注入材料
- 発光ポリマー
- 高分子正孔輸送材料

最新リストは sigma-aldrich.co.jp/aldrich/org-electronic をご覧ください。

SIGMA-ALDRICH®

色素太陽電池用ルテニウム系色素



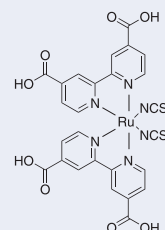
色素太陽電池 (Dye solar cells: DSC) は、効率の高さと製造コストの低さを兼ね備えることが期待される第3世代の太陽電池です。今日の色素太陽電池の光・電気変換効率は最大11%ですが、材料の最適化と新規セル・モジュール構造による大幅な改善が今後見込まれます。

色素増感太陽電池において高い電力変換効率を得るための重要な要素の1つは色素です。ここ数年で、システム性能を向上させる新たな色素が開発されています。

特に注目されているのは先駆的なルテニウム系 N-3 色素の両親媒性類似化合物、たとえば Z-907 (アルドリッチ製品番号 **703168**) です。これら両親媒性色素は、N-3 色素よりいくつかの優れた特徴を持っています。

- 1) 結合部分の基底状態における pK_a が高いため、低 pH 値で TiO_2 表面への静電結合が増加する
- 2) 色素上の電荷が減少するため、吸着した色素ユニット間の静電反発力が低下して、色素充填量が増加する
- 3) 水が原因で起こる色素脱離に関して、太陽電池の安定性が増大する
- 4) これらの錯体の酸化電位は N-3 増感剤と比べてカソード側にシフトしているため、ルテニウム III/II 対の可逆性が向上して安定性が改善される

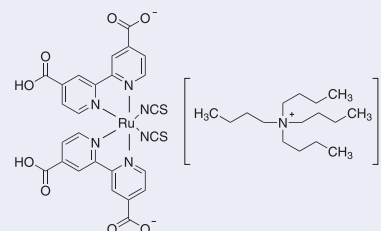
Ruthenium Dyes



Aldrich Prod. No. 703206*

N-3: Basic dye for use in DSC. It efficiently sensitizes wide band gap oxide semiconductors such as titanium oxide up to wavelengths of 700nm.

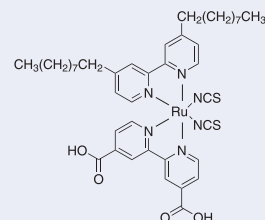
Molecular Formula: $C_{26}H_{16}N_6O_8RuS_2$,
Formula Weight: 705.64



Aldrich Prod. No. 703214*

N-719 dye: Modification of N-3 to increase cell voltage and is the most common high performance dye.

Molecular Formula: $C_{58}H_{86}N_8O_8RuS_2$,
Formula Weight: 1188.55



Aldrich Prod. No. 703168*

Z-907 dyes: Hydrophobic dye, very efficiently sensitizes wide band-gap titanium oxide up to 750 nm.

Molecular Formula: $C_{42}H_{52}N_6O_4RuS_2$,
Formula Weight: 870.10

*Products of Dyesol™, exclusive supplier of Sun2 products under license from EPFL.

米国エネルギー省における 高性能リチウムイオン電池用材料の研究



David Howell^{1*}, Tien Duong¹, John B. Deppe², Irwin Weinstock³

¹U.S. Department of Energy, Vehicle Technologies Program,
1000 Independence Avenue

Washington DC 20585

²Deppe Consulting, Washington D.C., 20585

³Sentech, Inc. 7475 Wisconsin Ave., Suite 900,
Bethesda, MD 20814

* E-mail: David.Howell@ee.doe.gov

はじめに

燃料コストの上昇と温室効果ガス排出に対する懸念から、バッテリーパックを搭載して内燃機関（internal combustion engine: ICE）の性能を補完するハイブリッド自動車（hybrid electric vehicles: HEV）の売上増加に拍車がかかっています。次世代のハイブリッド電気自動車であるプラグイン式ハイブリッド電気自動車（plug-in hybrid electric vehicles: PHEV）は、標準の電気コンセントからバッテリーに再充電する機能を備えています。PHEVの重要な点は、貯蔵した電気エネルギーを使用して、都市での運転ニーズである10～40マイル（16～64 km）を事実上ガソリンを使用せずに自動車を走らせることを目標とするため、従来の内燃機関による石油消費を削減できることです。ただし、今日の動力補助式ハイブリッド自動車は、このような先進的な自動車の要件を満たすのに十分な容量のバッテリーを備えていません。米国エネルギー省は、米国先進バッテリーコンソーシアム（the U.S. Advanced Battery Consortium: USABC、米国の3大自動車メーカーが参加して、燃料電池、ハイブリッド、および電気自動車用の電気化学的エネルギー貯蔵技術を開発するために結成されたパートナーシップ）と協力して、数年間にわたってリチウム二次電池技術を開発してきました。この取り組みの結果、自動車用バッテリーの性能、寿命、および事故防止・誤用対策に関して大きな改善が得られています。

開発目標とアプローチ

エネルギー省は、電池メーカーからUSABCへ提案があった場合や、さまざまな開発プログラムの進捗を評価する場合に用いる電池性能要件を設定するために、エネルギー省の国立研究所において自動車に関するさまざまな解析と電池の研究を行ってきました¹。これらの解析から、PHEVのバッテリーに要求される条件は、さまざまな運転サイクルでの自動車の性能、ハイブリッド構成、運用方針、および電力のみでの運転での走行能力すなわちバッテリーで運転できる総距離数などの自動車プラットフォームによって決まることを示しました。電力のみでの走行距離が10マイル（16 km）および40マイル（64 km）の自動車（PHEV 10およびPHEV 40）に対する電池の性能要件を表1にまとめて示します。

表1. PHEV 10およびPHEV 40に対する電池出力
およびエネルギーの要件（30℃）

Characteristics at EOL (End of Life)		2012 目標値	2016 目標値
電力のみでの走行距離	miles	10	40
ピークパルス放電電力、2秒間	kW	50	46
ピークパルス放電電力、10秒間	kW	45	38
ピーク再生パルス電力、10秒間	kW	30	25
充電消耗 (Charge-depleting) モード ^(b) で 10 kWにおいて利用可能なエネルギー	kWh	3.4	11.6
最大システム重量	kg	60	120
最大システム容積	liter	40	80
システム再充電速度（30℃、120V）	kW	1.4	1.4
寿命	Deep Cycles ^(a)	3,000-5,000	
寿命	Years	10-15	

(a) 放電深度（定格容量に対する放電量の比率）が70～80%

(b) 電池を優先させながら電池とエンジンと併用するモード。充電エネルギーが減るにしたがってエンジン使用量が増える

エネルギー省における自動車関連の電池研究は、エネルギー省自動車技術プログラム（the DOE's Vehicle Technologies Program: VT）のElectrochemical Energy Storage チームによって管理されています。この包括的な研究開発への取り組みは、次の3つの主な活動から成り立っています。(1) 電池技術開発：電池メーカーと費用を分担して、先進的な自動車用の高性能リチウム電池技術を開発および評価しているUSABCと共同で実施します。(2) 電池応用研究：エネルギー省の6つの国立研究所がそれぞれの専門知識を持ち寄って、寿命、事故防止・誤用対策、低温性能、およびコストという電池の重要な課題を解決します。(3) 長期的電池研究：国立研究所、大学、および電池材料メーカーが実施して、システムが故障する原因についての理解を深め、システムの故障を予測してシステムの最適化を可能にするモデルを作成し、新しい有望材料を探索します。

材料関連研究の主な目標は、エネルギー密度を高めたセル材料を開発することです。そのような新材料は、セル数、活物質、支持材料、セル用および電池用ハードウェアが少ない、軽量、小型、そして当然ながら低コストの電池を実現します。図1は、今日のリチウムイオン電池から、次世代のPHEV向けエネルギー貯蔵プログラムでの開発予定物質を用いた電池に至るまでの計画目標を示しています。これらの活動について以下のセクションで説明します。

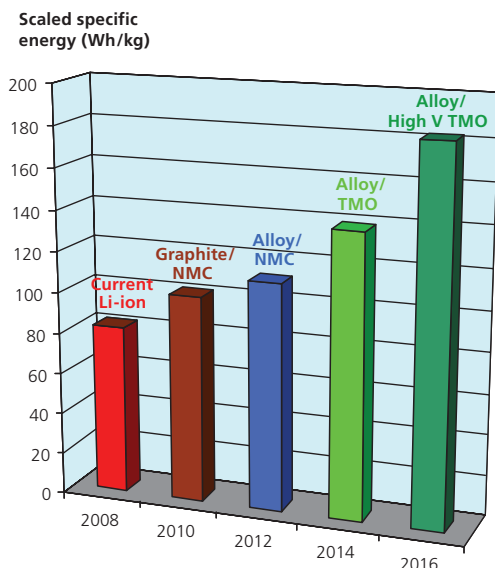


図 1. エネルギー密度の計画目標

材料研究

背景

リチウム金属は、軽量、高電圧、単位重量あたりの電気化学容量の高さ、および優れた導電性を備えているために、魅力的な電池材料です。リチウムをアノードとして使用した高エネルギー一次電池(再充電不可)の開発は 1960 年代に始まり、1970 年代に軍事用途に初めて使用されました。今日、この電池は、電卓、時計、カメラ、メモリーバックアップ回路などのさまざまな用途に使用されています。

リチウム金属アノードを使用した充電式電池の開発は、1980 年代初頭に始まりました。多くの充電式電池用化学物質が開発されましたが、寿命と安全性の問題の解決が困難だったために、いずれも商業的には成功しませんでした。この問題は、リチウムが電解質と反応しやすいこと、および再充電したときにコケ状の、また場合によっては樹枝状のリチウム金属が析出しやすい傾向があることに起因しています。この樹枝状結晶がセパレーターに侵入して内部短絡を起こすことでセルの故障を引き起こします。

この問題は、1990 年代初頭にリチウムイオン電池が発表されたことによって回避されました。リチウムイオン電池は、図 2 に示すように金属リチウムを含まない代わりにアノード(負極)とカソード(正極)の間をリチウムイオンが移動することを利用します。セルに充電するとリチウムイオンがアノードの原子層間の格子間に挿入(インターカレート)され、放電中はリチウムがアノードから引き出されてカソードに挿入されます²。リチウムイオンは、非プロトン性有機溶媒に溶解したリチウム塩からなる電解質の中で電極間を輸送されます。エネルギー省のプログラムで広く使用されている代表的な電解質は、炭酸エチレン(EC、アルドリッチ製品番号 676802)と炭酸エチルメチル(EMC)の混合物に溶解した LiPF_6 (アルドリッチ製品番号 450227) で構成されています。通常、Celgard® 2500 (25 μm のポリプロピレン膜)などのマイクロ多孔質ポリオレフィン膜であるセパレーター層を電極間に配置して、イオン電流が流れるようにしながら電氣的短絡を防いでいます。

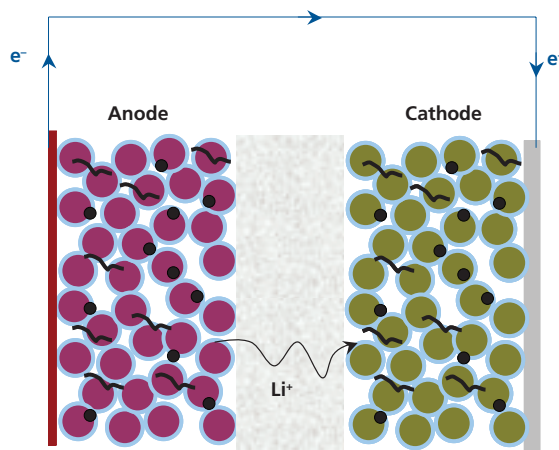


図 2. リチウムイオン電池反応の模式図

アノード

アノード中でリチウムのホストとして最もよく使用される材料は、通常、集電体である銅の上に塗布される黒鉛系炭素です。ソフトカーボンやハードカーボンなど、その他の炭素も使用されましたが、可逆容量とサイクル寿命の最良のバランスが得られるのは黒鉛系炭素です。完全充電すると、どの炭素材料もリチウムの可逆電位の 50 mV 以内に近づきます。

エネルギー省は、グラファイトの代替品として Li-Si、Li-Sn、Li-Sb 系を含むリチウム合金や CuSn 、 Cu_6Sn_6 、 CoCu_5Sn_5 などの金属間化合物からなる電極を検討しています。これらの材料で、金属リチウムの電気化学ポテンシャルをわずか数百 mV しか超えない電気化学ポテンシャルと、少なくとも 400 mAh/g (> 1500 mAh/ml) の容量を得ることができます³。ただし、リチウムと金属および/または金属間化合物との合金は、充電中(合金化)および放電中(脱合金化)に激しく体積が膨張/収縮します。これら金属間化合物をリチウムイオン電池の電極に使用すると、この大きな体積変化によって機械的な粒状化、粒子間の電子的接触の喪失、およびサイクル特性不良が生じます。この問題を軽減するアプローチには、ナノサイズ粒子の使用および/またはマトリックス相内に合金金属粒子を含めることで、体積変化を緩和する方法があります。このようなアプローチによって、いくつかの電池性能改善が見られます。

チタン酸リチウム(アルドリッチ製品番号 400939)などの金属酸化物は、これまでカソード材料として検討されてきましたが、最近ではアノードとして注目を集めています。エネルギー省プログラムでは $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ スピネル⁴の電気化学的および熱的特性が研究されてきましたが、今では LiTiO_2 に焦点が当てられています。これらの材料は、一般に可逆容量が大きく(最大 600 mAh/g)リチウムの拡散速度も速いのですが、リチウムに対する電位は 1.0 ~ 1.5V 程度です。そのため、同じカソードと電解質を持つ炭素質のアノードを使用したセルと比べて、セル電圧とエネルギーが低下します。しかし、これらの材料は極めて安定しているため、他のリチウムイオン電池と比べて本質的に信頼性と安全性が高い電池システムが得られる可能性があります。セルのエネルギー密度を向上させ、より効率的な工業プロセスを実現する、安定したナノサイズのチタン酸リチウムが新しく開発されました。

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

カソード

今日市販されている大多数のリチウムイオン電池は、カソード材料としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2 、**アルドリッチ製品番号 442704**) を使用しています。 LiCoO_2 は電気的性能に優れて容易に調製でき、プロセスのばらつきや湿気による影響を比較的受けません。ただし、自動車用途としての長寿命、事故防止・誤用対策、およびコスト目標を満たすのに必要なバランスのよい特性を持ったバッテリーの作製には至っていません。したがって、エネルギー省では、 LiCoO_2 より優れたいくつかのリチウム系金属酸化物カソード材料の候補を評価中です。

酸化マンガンは安価で環境を破壊せず、優れた安全特性と本質的に高効率の性能を備えているため、高性能カソードの理想的な候補です。現在、電気化学的性能に影響する要因を科学的に深く追求し、Mn 系電極の性能向上と組成改善に関する研究開発が進行中です。検討されている 1 つの方法は、カチオンおよびアニオン置換、たとえば Mn を Li、Ni、および / または Co に、O を F に置換するものです。たとえば、置換スピネル $\text{LiMn}_{1.8}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ には、従来の LiMn_2O_4 (**アルドリッチ製品番号 482277**) カソードと比べて電気化学的性能の改善が見られました。もう 1 つのアプローチとしては、2 つのコンポーネントを一体化した構造、たとえば、「層構造-層構造」 $\text{xLi}_2\text{M}'\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ や「層構造-スピネル」 $\text{xLi}_2\text{M}'\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}_2\text{O}_4$ 電極 (主に M' は Mn であり、M は Mn、Ni、Co) を持つ高電圧大容量電極の開発が挙げられます。このような複合体構造では、1 つの層が電気化学的に活性で、もう 1 つの層は不活性であるためにコンポーネントが安定します。

エネルギー省は、 LiFePO_4 カソードの性能を改善する方法も検討中です。この取り組みは、電気化学的に活性なポリマーを含む複合体カソードの開発に主眼を置いています。その目的は、バインダーや導電性炭素などの電気化学的に不活性なカソードコンポーネントを、セルのエネルギー貯蔵容量増加に寄与する電気活性材料で置き換えることです。たとえば、炭素被覆 LiFePO_4 / ポリマー複合体カソードの作成と評価があります。複合体カソードには、(1) ポリピロール (PPy、脱イオン水中で *p*-トルエンスルホン酸ナトリウムドーパント、および酸化剤として $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (**アルドリッチ製品番号 215589**) を使用してピロールモノマーから重合したもの)、(2) ポリアニリン (PAn、水中で酸化剤として $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を使用してアニリンから合成したもの)、および (3) ポリトリフェニルアミン (PTPA、 CHCl_3 溶液中で酸化剤として FeCl_3 (**アルドリッチ製品番号 236489**) を使用してトリフェニルアミンモノマーの重合によって得られたもの) などがあります。これらの複合体カソードを作製するために、 LiFePO_4 とポリマーとの直接混合や、前駆体溶液中での PPy または PAn と LiFePO_4 との同時化学重合など、さまざまな方法が使用されています。

電解質および固体電解質界面相 (SEI)

実用的な電解質溶媒のほとんどが、低電圧の負極で熱力学的に安定ではなく、最初の充電中に溶媒の分解生成物の層が炭素質アノード電極の表面に自然発生的に形成されます。この固体電解質界面相 (Solid Electrolyte Interphase: SEI) 層はイオン伝導性を持ち、 Li^+ イオンを通過させながら電解質がさらに分解しないように保護するため、電池性能の安定化に重要な役割を果たします。SEI 層の中の主な化学種は、炭酸アルキルリチウム (ROCO_2Li) とリチウムアルコキシド (ROLi)

であると同定されており、シュウ酸リチウム、Li 炭酸エチレン、および Li 炭酸エチレンを含んでいます。SEI 層の特性と、その特性がセルの作製および生成条件によって受ける影響について、さらに研究が進んでいます。

電極と電解質の高速化と安定化を実現するために、 Li^+ 輸送の基本特性を理解するための研究も進められています。第一原理量子化学計算を使用して原子間力場を明らかにし、次にこれを分子動力学シミュレーションに使用して、電荷輸送、バルク、および界面抵抗の研究が行われています。とりわけ、予想された電荷移動抵抗は、温度を室温から 0°C 未満に下げたときに 1 桁以上大きくなることが実験で観測されました。さらに、抵抗の増加の原因には主に Li^+ の脱溶媒に関連する平均自由エネルギーが寄与していることも分かりました。

また、既知のあらゆる形態のリチウムの中で理論的に最大のエネルギー密度が得られるのは金属リチウムであるため、金属リチウムをアノードとして使用可能にする電解質を見つけるための研究も続けられています。1 つの方法として、セルを短絡する可能性のある樹枝状成長を抑える複合体ポリマー電解質 (樹枝状結晶を抑制する硬質の非導電性部分と、導電性の高い部分から構成) の開発です。図 3 に示すこの概念によって、現在のリチウムイオン電池の 2 ~ 3 倍のエネルギー密度を持つ充電式リチウム電池の実現が期待されます。

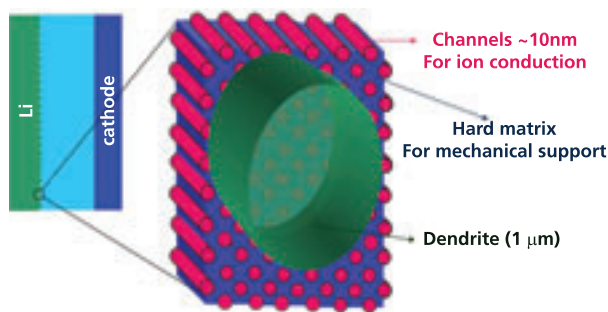


図 3. 新規複合体電解質を用いた電池の模式図

まとめ

上述したような材料の研究開発活動は、プラグイン式ハイブリッド電気自動車の商用化に必要な高性能電池を開発するエネルギー省の包括的な取り組みの一部です。この研究の目的は、電池メーカーがセルや電池を開発する際に、さまざまなアノード、カソード、および電解質材料についての豊富な選択肢を提供することです。エネルギー省が USABC と協力して資金を提供している現状の電池研究開発活動は 4 つの事業者によって進められています。そして、本プログラムの目標を達成するための十分な性能と寿命を備えたコスト競争力のある電池を 2016 年までに商用化するために、PHEV 用電池のコストと寿命に関する重要な問題に対処すべく、本稿でご紹介した材料や技術について幅広い研究が行われています。

References:

- (1) Ahmad A. Pesaran, et al, "Battery Requirements for Plug-In Hybrid Electric Vehicles - Analysis and Rationale," Electric Vehicle Symposium 23, Anaheim CA., December 2-5, **2007**.
- (2) Linden, David and Thomas B. Reddy, *Handbook of Batteries, Third Edition*, McGraw Hill, New York, **2002**.
- (3) FY2007 Annual Progress Report for the DOE Energy Storage Research and Development Program, January **2008**, available at http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/resources/fcvt_reports.html.
- (4) FY2005 Annual Progress Report for the DOE Energy Storage Research and Development Program, January **2006**, available at http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/resources/fcvt_reports.html

電池研究で使用されている材料

電池関連研究で使用されている材料の最新リストは sigma-aldrich.co.jp/aldrich/alternative をご覧ください。

電極材料

Name	Description	Cat. No.
Graphite, flakes	-	332461-2.5KG 332461-12KG
Graphite	O.D. × I.D. × L 80-200 nm × 0.5-10 nm × 0.5-20 μm	636398-2G 636398-10G 636398-50G
Graphite, rod	99.999%, L 150 mm diam. 6 mm	496553-180.7G
	99.999% trace metals basis, L 150 mm diam. 3 mm	496537-43.5G
Graphite, powder	99.99+% trace metals basis	496588-113.4G
	99.99+%	496596-113.4G
Graphite	99%, W × L 50-250 nm × 0.5-5 μm	698830-1G
Lithium, granular	≥99%	62360-10G-F 62360-50G-F
Lithium, granular	99.9+%, metals basis	499811-25G 499811-100G
Lithium, ingot	99.9% trace metals basis, diam. 5.7 cm	265977-115G 265977-460G
Lithium, ribbon	99.9% trace metals basis, thickness × W 1.5 × 100 mm	266000-25G 266000-100G
	99.9% trace metals basis, thickness × W 0.75 × 45 mm	265993-25G 265993-100G
	99.9% trace metals basis, thickness × W 0.75 × 19 mm	320080-25G 320080-100G
	99.9% trace metals basis, thickness × W 0.38 × 23 mm	265985-25G 265985-100G
Lithium, rod	99.9% trace metals basis, diam. 12.7 mm	265969-50G 265969-250G
Lithium, wire (in mineral oil)	99.9% trace metals basis, diam. 3.2 mm	220914-25G 220914-100G
Lithium cobalt(III) oxide	99.8% trace metals basis	442704-25G-A 442704-100G-A
Lithium iron(III) oxide	95%	442712-100G-A
Lithium manganese(III,IV) oxide	-	482277-25G
Lithium molybdate	99.9% trace metals basis	400904-250G
Lithium titanate	-	400939-100G 400939-500G
Manganese(II,III) oxide, powder	97%	377473-100G 377473-500G
Manganese(II) oxide, powder and chunks	99.99+% trace metals basis	431761-1G 431761-10G
Manganese(II) oxide, powder	99%	377201-500G
Manganese(IV) oxide, powder and chunks	99.99+%	529664-5G 529664-25G
Manganese(IV) oxide, solid	99.99% trace metals basis	203750-5G 203750-25G
Manganese(IV) oxide	≥99%	243442-5G 243442-100G 243442-500G

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

電解質材料

Name	Formula	Form	Purity	Cat. No.
Lithium hexafluoroarsenate(V)	LiAsF ₆	-	98%	308315-10G
Lithium hexafluorophosphate	LiPF ₆	powder	≥99.99% trace metals basis, battery grade	450227-5G 450227-25G
	LiPF ₆	powder	98%	201146-5G 201146-25G 201146-100G
Lithium perchlorate	LiClO ₄	granular	99.99% trace metals basis	431567-50G 431567-250G
	LiClO ₄	powder and chunks	99.99% trace metals basis	634565-10G 634565-100G
	LiClO ₄	granular	≥95.0%, ACS reagent	205281-5G 205281-100G 205281-500G
Lithium tetrachloroaluminate	-	beads	99.99% trace metals basis, anhydrous	451142-5G
Lithium tetrafluoroborate	LiBF ₄	powder	99.998% trace metals basis, anhydrous	451622-5G 451622-25G
	LiBF ₄	powder	98%	244767-10G 244767-50G
	LiBF ₄	liquid, 1.0 M in acetonitrile	-	255815-100ML



Aldrich® Materials Science Catalog

Your Materials Matter

材料科学研究に必須の 4,000 品目を掲載

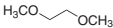
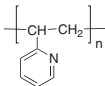
- 代替エネルギー
- 金属及びセラミックス科学
- マイクロ／ナノエレクトロニクス
- ナノ材料
- 有機エレクトロニクス／フォトンクス
- 高分子化学
- 書籍、実験器具



カタログのご請求は下記アドレス、もしくは sialjpts@sial.com まで。
無料でお送りいたします！ www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/mscatalog

SIGMA-ALDRICH®

溶媒

Name	Structure	Description	Cat. No.
γ-Butyrolactone		≥99%	B103608-25G B103608-500G B103608-3KG B103608-20KG
1,2-Dimethoxyethane		99.9%	307432-100ML 307432-1L 307432-2L
		≥99%	256382-1L 256382-2L
1,3-Dioxolane		99.8%	271020-100ML 271020-1L 271020-2L
		99%	184497-500ML 184497-1L 184497-4L
Poly(2-vinylpyridine)		M _n ~6100 M _p ~6400 M _w ~6500	81624-100MG
		M _n ~19900 M _p ~20900 M _w ~20500	81628-100MG
		average M _n 4,800 (Typical) average M _w 5,000 (Typical)	523291-1G
		average M _n 9,500 (Typical) average M _w 11,000 (Typical)	523305-1G
		average M _n 35,000 (Typical) average M _w 37,500 (Typical)	523321-1G
		average M _n 78,500 (Typical) average M _w 121,500 (Typical)	523348-1G
		average M _n 152,000 (Typical) average M _w 159,000 (Typical)	523356-1G
Propylene carbonate		99.7%	310328-100ML 310328-500ML 310328-1L 310328-2L
		99.7%	414220-1L 414220-2L

日本国内での価格と在庫状況をご覧になるには

- 1) まず **sigma-aldrich.com** にアクセスして下さい。
- 2) 左上の「My Profile」をクリックして ① Web language = Japanese、② MSDS language = English、③ Country = Japan の3つを選択し、Submit して下さい。
- 3) Top ページ等の右上にある **Product Name or No.** で検索して下さい。

バルク供給／スケールアップのご相談は...

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

材料科学研究でお困りのことはございませんか？

Material Matters™

Aldrich 材料科学分野の季刊テクニカルニュースレターです。

最新のトピックス、第一線研究者によるレビュー
アプリケーションノートなどをご紹介します

既刊特集内容(カッコ内は号数)

- ナノ材料の応用最前線 (2-1)
- 水素貯蔵材料 (2-2)
- 有機エレクトロニクス (2-3)
- 先端金属および合金 (2-4)
- 3次元ナノおよびマイクロ構造 (3-1)
- ナノスケール表面改質 (3-2)
- 生体材料 (3-3)
- 代替エネルギー (3-4)



定期的にお送りいたします！ 新規登録募集中！

お申込は、以下の URL をご利用ください。 <http://www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/mscatalog>

または、 sialjp@sial.com へ「Material Matters 定期送付希望」と明記の上ご連絡ください。

本カタログに掲載の製品及び情報は2009年2月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございますので、予めご了承ください。製品のご注文に際し、価格、在庫は弊社カスタマーサービスにお問合せください。また、弊社本国サイト(sigma-aldrich.com)上の製品検索でも価格と在庫状況をご確認いただけます。なお、掲載価格には消費税は含まれておりません。弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売されています。医薬品、家庭用その他試験研究用以外の用途には使用できません。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ