# Material Matters



# 代替エネルギー3

**Emerging Technologies** 



固体酸化物形燃料電池用 材料の進展

CPV 用太陽電池作製のための 高純度有機金属前駆体

リチウム高速イオン伝導材料

強塑性変形のメカノケミカル 効果

A New Power in Materials Science is Emerging

SIGMA-ALDRICH®

### はじめに

2010年最後の号となる Material Matters ™第4号では、代替エネ ルギーの応用に関する新技術について特集します。代替エネルギー という用語は、クリーンで再生可能なエネルギー源である太陽光や 水素、バイオマス、風力、水力などによって化石燃料を置き換える ことを目指す、幅広い技術を指します。また、関連する技術に、電 池や水素含有量の高い化合物、蓄電装置へのエネルギー貯蔵などが あります。



# Material Matters

Vol. 5 No. 4

4

## 目次

#### 代替エネルギー3

太陽電池や太陽光発電モジュールは太陽光を直接電気に変換することが可能であり、電気エ ネルギーの生成に関して最も魅力的な代替手段の1つです。生成コストが比較的高価である にもかかわらず、太陽電池の重要性はますます高まっており、特に近年、多接合型薄膜太陽 電池用の新規高性能材料が開発されたことで、その傾向に拍車がかかっています

一方、固体酸化物形燃料電池(SOFC)は水素または一酸化炭素の酸化によって電気エネ ルギーを生成する方法です。最近、新しいSOFC材料の開発によって発電コストの全体的な 削減が進み、SOFCはさまざまな定置用途のエネルギー源として有望な技術となっています。 さらに、SOFCは最適な動作温度が773 K~1,273 Kと高いため<sup>2</sup>、動作時に発生する熱を従 来のガスタービンで利用することが可能であり、システム全体の効率は70~75%に向上し ます。

水素はさまざまなタイプの燃料電池に必要とされる燃料であり、利用される場所とは異なる 所で製造され、後で利用するために適切な形態で保存されます。そして、水素を貯蔵する最 も安全かつ効率的な方法の1つに金属水素化物への水素吸蔵があります4。気体の水素と作 用する水素貯蔵材料の特性は、多くの場合、その調製方法に左右されます。金属水素貯蔵 材料の作製に広く用いられている方法は機械的合金化で、これにより水素との親和性が極め て高い、高表面積の金属合金を得ることができます。

注目すべきは、エネルギー分野における金属水素化物の利用法が水素貯蔵だけに限られない という点です。たとえば、水素化ホウ素リチウムを用いた複合材料は非常に高効率な固体イ オン伝導体で、Liイオン電池やその関連デバイスに応用できる可能性があることが分かって います。

本号では代替エネルギーに関する4つの論文を収載しました。最初に、Pennsylvania大学 のRaymond Gorte教授が、現時点で最新のSOFC材料と、優れた熱的および機械的安定 性を持つ次世代太陽電池の開発について論じます。次に、弊社 SAFC Hitech®の Simon Rushworth博士が、有機金属気相エピタキシー法(MOVPE)による多接合型太陽電池の 製造について述べます。東北大学の折茂 慎一教授らのグループからは、全固体Liイオン電 池用電解質としての錯体金属水素化物の今後の研究の土台となる、LiBH4中のリチウム高速 イオン伝導の発見について報告していただきます。最後に、Hydrogen Research Institute のJacques Huot教授と弊社Viktor Balema博士が、機械加工のほか、機械的圧延、研磨、 または冷間圧延によって促進される固体中の化学反応で作製した水素貯蔵材料における強塑 性変形の役割について論じます。

なお、本文の翻訳にあたっては、下記の先生方に監修していただきました。ご協力いただき 誠にありがとうございました。ここに深く感謝いたします。

独立行政法人 物質・材料研究機構 燃料電池材料センター長 西村 睦博士(SOFC 材料) 独立行政法人 産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 化合物薄膜チーム 牧田 紀久夫博士(CPV多接合型太陽電池) 東北大学金属材料研究所 水素機能材料工学研究部門 松尾 元彰助教(強塑性変形)

#### References

å

m / j a

0

σ

ε

- Rushworth, S. Material Matters 2010, Vol. 5, No. 4, 94.
- Gorte, R. J. Material Matters 2010, Vol. 5, No. 4, 90. (2)
- (3) (a) Ormerod, R.M. Chem. Soc. Rev. 2003, 32, 17. (b) Tubular Solid Oxide Fuel Cell Technology. U.S. Department of Energy. http://www.fossil.energy.gov/programs/powersystems/fuelcells/fuelcells\_solidoxide.html (accessed Oct 12, 2010)
- (4) Karkamkar, A.; Aardahl, C.; Autrey, T. Material Matters 2007, Vol. 2, No. 2, 6.

#### 表紙について

代替エネルギー技術の継続的な進歩のためには、物理特性と化学特性を向上させた新素材の開発が不 可欠です。こうした技術には、燃料電池(4ページ)、太陽電池(8ページ)、充電池(19ページ)、水 素貯蔵材料(26ページ)などがあります。信頼性と持続性をもつ発電源やエネルギー貯蔵を実現する ための研究は、多くの場合、さまざまな分野の知識と経験を組み合わせることの必要な、多分野にまた がる学際的な取り組みです。表紙の絵は、代替エネルギー問題の解決を目指して科学分野がぶつかり 合うことによって、新たなアイデアが生まれることを表現しています。

本カタログに掲載の製品及び情報は2011年3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、日本Webサ イト (sigma-aldrich.com/japan) 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。

Sigma-Aldrich Corporation はじめに \_\_\_\_\_2 表紙について 2 "Your Materials Matter." \_\_\_\_\_ 3 固体酸化物形 燃料電池用材料の進展 CPV用太陽電池作製のための

> 高純度有機金属前駆体 8 錯体水素化物の新展開 ーリチウム高速イオン \_\_\_\_\_19 伝導材料として

強塑性変形のメカノケミカル効果: 金属合金、水素化物、分子固体 \_\_\_26

容量と価格は sigma-aldrich.com/japan をご覧下さい

ð

#### "Your Materials Matter."



Je Powoll

Joe Porwoll, President Aldrich Chemical Co., Inc. 「こんな物質を探している」、「こんな製品があれば便利」といったお問い合わせ やご要望はございませんか?アルドリッチでは、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。*sialjpts@sial.com*までお気軽にご連絡ください。

Aarhus大学 (デンマーク)のTorben Jensen 教授から、Di *n*-butyl magnesium (**Aldrich 製品番号731110**) 溶液の 制品化のご提案をいただきました。Dibutyl magnesium (t

製品化のご提案をいただきました。Dibutyl magnesiumは、 熱分解<sup>1</sup>によって、もしくは水素やフェニルシラン、その他の 還元剤<sup>2</sup>との反応によって、水素貯蔵材料であるMgH<sub>2</sub>の生 成に利用できます<sup>2</sup>。また、Pt上へのMgの堆積やナノポー ラスカーボン構造体中へのMgH<sub>2</sub>の堆積の際の、前駆体化 合物としても用いることが可能です<sup>34</sup>。さらに、Di-*n*-butyl magnesiumは重合開始剤<sup>5</sup>としての用途のほか、有機合成<sup>6,7</sup> でも利用されています。

#### References

- Allendorf, M.D. 2009, U.S. Department of Energy, http://www.hydrogen.energy.gov/ pdfs/review09/stp\_48\_allendorf.pdf (accessed Oct. 15, 2010).
   Michalczyk, M. Organometallics 1992, 11, 2307.
- Michalczyk, M. Organometallics 1992, 11, 2307.
   Viestfried, Y.; Levi, M.D.; Gofer, Y.; Aurbach, D. J. Electroanal. Chem. 2005, 576, 183.
- (4) Zhang, S.; Gross, A.F.; Van Atta, S.L.; Maribel, L.; Liu, P.; Ahn, C.C.; Vajo, J.J.; Jensen, C.M. Nanotechnol. 2009, 20, 204027.
- (5) Wurm, B.; Keul, H.; Höker H.; Sylvester, G.; Leitz, E.; Ott, K.-H. Makromol. Chem., Rapid Commun. 1992, 13, 9.
- (6) Screttas, C.G. and Steele, B.R. J. Organomet. Chem. 1986, 317, 137.
  (7) Duff, A.W.; Hitchcock, P.B.; Lappert, M.F.; Taylor, R.G.; Segal, J.A. J. Organomet.
- Chem. 1985, 293, 271.



#### Di-n-butyImagnesium solution

[1191-47-5] BRN 3535184 [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Mg FW 138.53

density .....

H<sub>3</sub>C Mg CH<sub>3</sub>

1 M in ether and hexanes

..... 0.736 g/mL, 25 ℃

731110-100ML

## 本号で特集する代替エネルギー研究用材料

材料カテゴリー	内容	ページ
固体酸化物形燃料電池用電解質材料、電極材料	酸化セリウムや酸化ジルコニウムなどの SOFC 用電解質、 および SOFC 電極用複合酸化物材料	6
SOFCで用いられる金属酸化物材料	SOFC研究で用いられる金属酸化物	7
ALD前駆体化合物	ステンレススチール製シリンダーに充填された ALD 用前駆体化合物	14
気相成長による薄膜作製用前駆体化合物	化学気相成長法で利用される金属前駆体化合物	15
電解質材料:イオン液体、溶媒	電解質として利用可能なイオン液体、溶媒	22
リチウム塩化合物:水素化物、アミン、ハロゲン化物	Liイオン電池の作製に用いられるリチウム塩化合物	23
金属水素化物、金属合金、高純度マグネシウム	水素貯蔵や電池の研究で用いられる金属化合物	29

100 mL

## 固体酸化物形燃料電池用材料の進展



Chemical & Biomolecular Engineering University of Pennsylvania, Philadelphia, PA 19104 Email: gorte@seas.upenn.edu

## はじめに

他のあらゆるタイプの燃料電池と同様に、固体酸化物形燃料 電池(SOFC: solid oxide fuel cell)は化学エネルギーを電 気エネルギーに効率的に変換します。その上、SOFCはプロト ン伝導性電解質を用いた燃料電池とは異なり、使用できる燃 料がH<sub>2</sub>に限定されず、原理上は一酸化炭素<sup>1</sup>や炭化水素<sup>2</sup>、さ らに石炭<sup>3</sup>などのあらゆる可燃性燃料で動作します。SOFCは 酸素イオン伝導体のセラミック膜をベースとし、**図1**に示す原 理に従って動作します。空気中のO<sub>2</sub>はカソードで還元されて O<sup>2-</sup>アニオンになり、電解質膜を通り、燃料が酸化されるアノー ドに移動します。



図1 H<sub>2</sub>やCOで動作するSOFCの模式図

電解質として使用される既知の酸化物の中には773 K未満で 顕著なイオン伝導性を示すものがないため、SOFCは773 K~ 1,273 Kという比較的高い温度で動作しなければなりません。 残念なことに、高温では材料の耐久性の点で問題が生じるた め、SOFC研究の多くは動作温度範囲の下限で動作できるよう にすることが目指されています。しかし一方で、高温という条 件には多くの重要な利点があります。たとえば高温雰囲気で は、少ない電極損失で(つまり、低い過電圧で)カソードでは O2、アノードではCH4などの分子を活性化することができます。 熱管理も高温の方がはるかに容易です。また、どのタイプの 燃料電池であっても、電気エネルギーに変換されなかった化 学エネルギーは熱として排出されますが、SOFCの場合、この 熱を吸熱性の改質反応に利用できます。たとえそのまま排出 する場合でも、SOFCでは周囲への熱伝達がはるかに容易です。 さらに、これまでは、SOFCは大規模発電用途のみに適してい ると考えられていました。しかしながら、高温動作の点が課題 ではありますが、小規模用途、つまり既存電池の代替やマイ クロチップの電源などに利用される携帯用SOFCが、現在精力 的に開発されています。

理想的な燃料電池では、生成した電子の電位はNernstの式(式 1)で決まる値によって上昇します。Nernstの式は、電子の 電位の変化を反応のGibbs自由エネルギーの変化に関係付け る熱力学式です。

$$V_{\text{Nernst}} = V^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_{H_{2} \text{ anode }} P_{O_{2} \text{ cathode}}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_{2}O, \text{ anode}}} \right)$$
(1)

実際、電流がなければSOFCは平衡に近づき、開回路電圧 (OCV: open circuit voltage)を使用して電解質中の化学 ポテンシャルの差を測定できます。これが、今日の自動車に使 用されている酸素センサーの原理です<sup>4</sup>。ところが、エネルギー 生成には電流を流す必要があり、電極や電解質における損失 によりセルの電位は低下します。たとえば、電解質はその厚 さと抵抗率から求められる抵抗をもつため、電解質での電位 損失は*i*R<sub>E</sub>となります。ここで*i*はA/cm<sup>2</sup>で表される電流密度、 R<sub>E</sub>は $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>で表される抵抗です。電流密度、カソードでの過 電圧損失 $\eta_{cathode}$ 、およびアノードでの過電圧損失 $\eta_{anode}$ の関 係は複雑であり、最終的に、セルの動作電位Vは**式2**から得ら れます。

$$V = V_{\text{Nernst}} - \left( i \cdot R_{\text{E}} + \eta_{\text{cathode}} + \eta_{\text{anode}} \right)$$
(2)

低温で動作する固体高分子形燃料電池などの燃料電池では、 開回路に近い状態での電池の電位が電流密度とともに指数 関数的に下降するのが一般的ですが、多くの場合、SOFCで は直線的な関係にあります。この関係が直線的であれば、ア ノードやカソードでの損失はそれぞれのインピーダンス $R_{anode}$ 、  $R_{cathode}$ (実際には各コンポーネントの抵抗)によって表すこと ができます。燃料電池開発における代表的な目標は、1 W/ cm<sup>2</sup>の電力密度を達成するのに必要なセルの全インピーダン スを0.3  $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>未満にすることです。カソード、電解質、アノー ドは直列回路を形成するため、それぞれのコンポーネントでの 損失が加算されていきます。したがって、各コンポーネントの インピーダンスは約0.1  $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>未満でなければなりません<sup>5</sup>。

## SOFC材料の現状

現在開発されているSOFCの組成は、この30年間で大きく変 わっていません。最も一般的に使用されている電解質は、い まだにイットリア安定化ジルコニア(YSZ、Aldrich製品番号 544779)です。よりイオン伝導率が高い酸化物もあります が、YSZは比較的安価で、いかなる還元条件下でも電子導電 率が無視できるほど小さいためです。厚さ10 μmのYSZ電解 質での損失は、973 Kでわずか0.05Ω·cm<sup>2</sup>です。 典型的なア ノードは、NiとYSZの多孔質複合体です。Niによって電子伝 導性と触媒活性が生じる一方、YSZはイオン伝導のためのチャ ネルを電極内に提供することで、多孔性を維持するとともに電 極と電解質の間の熱膨張係数の違いを調整するのに役立ちま す。カソードは高温空気中で高い導電性を保持しなければなら ないため、ほとんどの場合、その主成分は導電性酸化物である、 SrをドープしたLaMnO<sub>3</sub>(LSM、Aldrich製品番号704296) です。アノードと同様に、LSMとYSZを混合してカソード用複 合体(Aldrich製品番号704245)とすることもあります。

m / jap ä

sigma-aldrich.co

これらの材料は1975年以降ほとんど変わっていませんが<sup>6</sup>、多 くの研究開発によって動作温度が約1,273 Kから1,073 K未満 に大幅に下がり、商用化に近づいています。まず一つ目の成 果はアノード支持型セルの開発でした<sup>7</sup>。厳密には細かな点で 製造方法は異なりますが、このタイプのセルはNiO(Aldrich 製品番号481793)とYSZ粉末を物理的に混合して作られた 比較的厚い(約500 µm) 膜と、より薄い(約10 µm) YSZ 粉末の膜からなる二重の層の圧粉体で作製されます。NiOと YSZは固溶体を作らないため、十分な高温でこの二重層を焼 結することで、YSZの緻密な電解質層が形成されます。カソー ドをこの緻密なYSZに塗布し(つまり、LSMとYSZ粉末の混 合物をスクリーン印刷して)、NiO-YSZ 複合材(Aldrich 製品 番号704202)を還元して多孔質のNi-YSZアノードにします。 この操作によって薄い電解質が得られることに加えて、アノー ドと電解質を一緒に焼成することで、電気化学反応を促進さ せるのに理想的な状態に近いアノード-電解質界面を形成する ことができます。一般的には、これらのセルの性能はカソード の性能によって決まります。

2つ目の大きな進展は、SrをドーブしたLaCo<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>(LSCF、 Aldrich製品番号704288)などのMIEC(mixed ionic and electron conducting)ペロブスカイトで作られたカソードの 利用です<sup>8</sup>。LSMは電子導電率が高い反面、酸素イオン伝導 率は極めて小さく、YSZの10<sup>6</sup>倍に過ぎません。一方、LSCF は高い電子導電率を保ちながら、イオン伝導率はYSZの約50 分の1程度です。イオン伝導率が上昇すると、気相のO<sub>2</sub>が電 子と反応して酸素イオンを作る場である電気化学的に活性な 領域、いわゆる三相界面が広がります。LSCFの難点は、YSZ と容易に固相反応を起こしてしまう点です。そのため、セリア をドープしたミクロンサイズの薄膜をLSCFとYSZの間の中間 層として使用することで固相反応を防止します<sup>8</sup>。

## SOFC材料の今後

現在用いられている材料によってある程度の電極特性が得られますが、新たな組成の材料や製造方法によって多くの課題が改善されると考えられます。まず、アノードにNi-YSZ複合材(Aldrich製品番号704229)以外の材料を用いると、改質を必要とせずに炭化水素を利用できる可能性が開けるでしょう。最初に述べたように、理論上、SOFCはほぼすべての可燃性燃料を燃料にすることができます。残念なことに、Niは炭化水素から炭素繊維を生成させる触媒として働くため、この炭素繊維によりセルが不活性化し、また、生じた応力によって「メタルダスティング(metal dusting)」と呼ばれる腐食によってセルの破壊やNiの喪失が起こります。NiをCuもしくは導電性セラミックに置き換えれば、メタンの他に液体燃料を直接用いてSOFCを動作させることができます<sup>12</sup>。

Ni-アノード代替材料の問題は、アノードのインピーダンスが 非常に高い点にあります。そのため、Ni-YSZアノードを用い たSOFCと同等の出力密度を得るには、はるかに高い温度が 必要になります。この機能低下の一因として、理想的な電極 - 電解質構造を得るためにアノード支持型セルで使用されてい る、共焼結処理を用いることができない点が挙げられます。 Niの代替として使用できる材料は基本的にすべて、緻密な電 解質層を形成するのに必要な温度ではYSZと固相反応を起こ します。 代替材料を利用した場合に良好な界面を得るには、活性電極成分を電解質の多孔質層に浸透させる方法が一つの解決策となります。その概略を図2に示します。



After sintering to remove pore formers and make the electrolyte dense. After infiltration to add electrode components.

図2 浸透処理による SOFC の作製手順

electrolyte material prior

to sintering. Top Layer

with pore formers.

まず、緻密なYSZ電解質の上に多孔質YSZ層を作ります。多 孔質層-緻密層の二重層を作るのに最も簡単なのはテープキャ スト法で、処理前の圧粉体の片側に細孔生成用前駆体を塗布 します。勿論、他の方法も可能であり、Ni-YSZアノード支持 型セルから出発して、硝酸によってNiをエッチングによって除 去する方法で、YSZには影響がなく、緻密な状態を保ってい たという報告もあります。次に液相化学反応を利用して、電 子伝導性の触媒活性をもつ化合物を多孔質層中に浸透させま す。触媒と電子伝導体は、Ni-YSZアノードの場合のように同 じ物質であっても、異なる2つの材料にそれぞれの役割を持 たせても構いません。たとえば、Ni、Pd、またはPtをドープ したセラミック伝導体(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>、LSCM)を使用 した研究で優れた結果が得られています<sup>9</sup>。

この方法を用いることで、材料の柔軟性が向上することに加え て、電極への浸透処理をより低温で行うことができるため、固 相反応を用いずにすみます。その上、浸透法による複合材の 機械的性質はYSZ支持体によって決まりますが、この支持体 はYSZ電解質とともに非常に高い温度で焼成しているため、こ れら複合材は優れた機械的性質を示します。最終的に、電極 本来の安定性をもたらす、電極材料と電解質との間の相互作 用をうまく操作できると考えられます<sup>10</sup>。

浸透法による複合体の作製は、カソード特性の向上にも極め て有用です<sup>5</sup>。ほぼ理想的な電極-電解質界面が得られること と、処理温度を低くすることができる上に、浸透処理では多孔 質の電解質構造を作製した後で電子伝導性材料を加えるので、 非ランダム(non-random)複合材を製造できます。この非 ランダム構造には2つの重要な点があります。1つ目は、伝導 体相が基本的に細孔を覆うためにその接続性が良くなり、少 量の電子伝導体でも優れた導電率を得られることです。2つ目 は、主に多孔質複合材中の電解質支持体がその機械的性質を 決定するため、非ランダム複合材の各材料の熱膨張係数を調 整する必要性が少なくなることです。そのため、電気化学的 性能を優先して電極材料を選択することが可能になります。

もう1つの有望な解決策は、多孔質金属支持構造の上に活性 SOFC成分の薄膜を作製することです<sup>11</sup>。多孔質金属は、機 械的強度と電流収集のためにしか使用されないため、比較的 安価なもので構いません。金属性支持材を使用すると、セル の封止が非常に簡略化され、耐熱衝撃性と同時に優れた機械 的強度も得られます。SOFCの部材として使用する材料は基本 的に何を用いても構いませんが、その処理条件は金属支持材 料を維持できるものでなければなりません。ステンレス鋼など の最も安価な金属は、空気中での高温焼結に耐えることがで きないため、カソード作製時に浸透処理を用いることが極めて 重要になると考えられます。

## ダイレクトカーボン燃料電池

近年、石炭やバイオマスなどの固体燃料から発電できる燃料 電池の開発に大きな関心が寄せられています12,13。ここでの 課題は、酸素イオンを電解質から固体燃料の表面に移動させ る物質の開発です。1つの方法は、固体燃料をCO2で酸化し、 発生したCOをさらにSOFCアノードで酸化するものです。こ の方法は、従来の材料を利用したSOFCでも利用可能です。 しかし、それらSOFCにおいてCOっによる炭素系燃料が容易に 酸化されたとしても、溶融アノード型SOFCはあらゆる炭素系 燃料をより一般的に応用できる方法であると考えられます。

溶融アノードの研究で最もよく用いられているのが、酸素イオ ンをセラミック電解質から燃料に移動させる液体アノードとし て溶融炭酸塩混合物(たとえば、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> +K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> +Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) を使用する方法です。溶融炭酸塩は、その中に炭素系燃料を 浸漬させることで、効率的に燃料を酸化することが明らかに なっています。しかし、溶融塩自体には導電性がないため、金 属性電流コレクタを極めて腐食性の高い溶融炭酸塩溶液中に 浸漬する必要があります。さらに問題となるのが、CO2による 酸化に加えて、炭酸塩のCO32-イオンによる酸化が起こる点で す。その結果、固体燃料表面から金属性電流コレクタへの電 子移動が遅くなり、電極性能が制限されます。その解決策と して考えられるのは、導電性炭素を燃料として使用して、炭酸 塩中の炭素濃度を高い状態に保つ方法です。この方法は、石 炭を使った場合に785℃で>100 mW/cm<sup>2</sup>というという優れた 結果<sup>12</sup>が得られている一方で、燃料自体がアノードの一部であ るために、燃料として使用できる材料の種類が限られてしまい ます。



図3 溶融 Sn アノードを使用したダイレクトカーボン燃料電池の模式図

## 固体酸化物形燃料電池用電解質材料

SOFC 用材料の最新情報は www.sigma-aldrich.com/alternative-jp をご覧ください。

Name	Additives	Particle Size	Surface Area	Prod. No.
Cerium(IV) oxide-calcium doped	calcium 10 mol % as dopant	<100 nm	100-120 m²/g	572403-25G
Cerium(IV) oxide-gadolinium doped	gadolinium 10 mol % as dopant	<100 nm	>100 m²/g	572330-25G
Cerium(IV) oxide-gadolinium doped	gadolinium 20 mol % as dopant	<100 nm	>100 m²/g	572357-25G
Cerium(IV) oxide-samaria doped	samaria 15 mol % as dopant	<100 nm	100-120 m²/g	572365-25G
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	yttria 3 mol % as stabilizer	≤100 nm	100-120 m²/g	572322-25G
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	yttria 8 mol % as stabilizer	≤100 nm	>100 m²/g	572349-25G
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	yttria ~8 mol % as stabilizer	~700 nm	5.5 m²/g	464228-100G 464228-500G
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	yttria 0-10 mol % as stabilizer	<100 nm (BET)	40-60 m <sup>2</sup> /g (BET)	544779-25G

体 酸化 物形燃料 電池用 材料  $\mathcal{O}$ 

進展

古

ma-aldrich.com/japa 

sigr

炭素で動作する燃料電池を実現する別の方法として、溶融金 属アノードを使用する方法があります<sup>7-9</sup>。図3に示すように、 この方法では電解質からの酸素が溶融した金属によって運ばれ て金属酸化物を生成し、さらにこの金属酸化物を燃料によって アノード部で直接還元するか、もしくは酸素で飽和した金属を 除去した後、別の反応装置において還元します。現在、この 方式では溶融Snアノードの利用が進んでいますが<sup>13</sup>、それ以 外の溶融金属も検討されています<sup>14</sup>。

## まとめ

SOFCや固体酸化物形電解装置(SOE:solid oxide electrolyzer) はまだ開発の初期段階にありますが、この技術が化学エネル ギーを電気エネルギーに変換する上で大きな可能性を秘めた ものであることは、これまでに得られた結果から明らかです。

### 謝辞

本研究は、米国エネルギー省水素燃料イニシアチブの助成金 (DE-FG02-05ER15721)の支援を受けました。

#### References

- Bidrawn, F.; Kim, G.; Corre, G.; Irvine, J. T. S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Electrochem. Sol.-State Lett., 2008, 11, B167.
- Park, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Nature, 2000, 404, 265. (2)
- (3) Homel, M.; Gur, T. M.; Koh, J. H.; Virkar, A. V. J. Power Sources, 2010, 195, 6367. Riegel, J.; Neumann, H.; Wiedenmann, H.-M. Solid State Ionics, 2002, 152, 783. (4)
- Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Adv. Mater. 2009, 21, 943. (5)
- (6) Minh, N. Q.; J. Am. Ceram. Soc., 1993, 76, 563.
   (7) Kim, J.-W.; Virkar, A. V.; Fung, K.-Z.; Mehta, K.; Singhal, S. C. J. Electrochem. Soc., 1999, 146, 69.
- (8) Haanappel, V. A. C.; Mertens, J.; Mai, A. J. Fuel Cell Sci. Techn., 2006, 3, 263 Kim, J.-S.; Nair, V. V.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Scripta Materialia, **2010**, doi:10.1016/j. (9) scriptamat.2010.06.016.
- (10) Kim, G.; Corre, G.; Irvine, J. T. S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Electrochem & Sol.-State Lett., 2008, 11, B16.
- (11) Tucker, M. C. J. Power Sources, 2010, 195, 4570.
- Makey, Y.; Pointon, K. D.; Irvine, J. T. S. *Energy & Environ. Sci.*, **2008**, *1*, 148.
   McPhee, W. A. G.; Boucher, M.; Stuart, J.; Parnas, R. S.; Koslowske, M.; Tao, T.;
- Wilhite, B. A. Energy Fuels, 2009, 23, 5036.
- (14) Jayakumar, A.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Ind. Engin. Chem. Res., 2010, doi:10.1021/ ie100457t.

## 固体酸化物形燃料電池用電極材料

Name	Description	Composition	Prod. No.
Lanthanum strontium cobalt ferrite	LSCF 6428	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub>	704288-10G
Lanthanum strontium cobalt ferrite	LSCF/GDC composite cathode powder	(Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> )O <sub>1.95</sub> 50 wt. % (La <sub>0.60</sub> Sr <sub>0.40</sub> )(Co <sub>0.20</sub> Fe <sub>0.80</sub> )O <sub>3</sub> 50 wt. %	704253-10G
Lanthanum strontium manganite	LSM-20	(La <sub>0.80</sub> Sr <sub>0.20</sub> )MnO <sub>3</sub>	704296-10G
Lanthanum strontium manganite	LSM-35	La <sub>0.65</sub> Sr <sub>0.35</sub> MnO <sub>3</sub>	704261-10G
Lanthanum strontium manganite	LSM-20/GDC10 composite cathode powder	(La <sub>0.80</sub> Sr <sub>0.20</sub> ) <sub>0.95</sub> MnO <sub>3</sub> 50 wt. % Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub> 50 wt. %	704237-10G
Lanthanum strontium manganite	LSM-20/YSZ composite cathode powder	(La <sub>0.80</sub> Sr <sub>0.2</sub> )MnO <sub>3</sub> 50 wt. % (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.08</sub> (ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.92</sub> 50 wt. %	704245-10G
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 general applications	Nickel Oxide 60 wt. % Yttria-stabilized Zirconia 40 wt. %	704229-10G
Nickel oxide - Yttria-stabilized zirconia	NiO/YSZ for coatings	Nickel Oxide 66 wt. % Yttria-stabilized zirconia 34 wt. %	704202-10G

## SOFCで用いられる金属酸化物材料

SOFC用材料の最新情報はwww.sigma-aldrich.com/alternative-jpをご覧ください。 無機化合物の製品情報はwww.sigma-aldrich.com/metalceramic-jpでもご覧いただけます。

Name	Linear Formula	Description	Form	Prod. No.
Cerium(IV) oxide	CeO <sub>2</sub>	>99.95% trace metals basis, particle size <50 nm (BET)	nanopowder	700290-25G 700290-100G
Cerium(IV) oxide	CeO <sub>2</sub>	99.995% trace metals basis	powder	202975-10G 202975-50G
Cerium(IV) oxide	CeO <sub>2</sub>	99.9% trace metals basis, <5 μm	powder	211575-100G 211575-500G
Cerium(IV) oxide	CeO <sub>2</sub>	99.9% trace metals basis, 3 - 6 mm	fused pieces	342955-50G
Cerium(IV) oxide	CeO <sub>2</sub>	≥99.0%	solid	22390-100G-F 22390-500G-F
Cerium(IV) oxide	CeO <sub>2</sub>	particle size <25 nm (BET)	nanopowder	544841-5G 544841-25G
Cerium(IV) oxide	CeO <sub>2</sub>	90%	powder	348341-100G
Cerium(IV) oxide, dispersion	CeO <sub>2</sub>	avg. part. size 10 - 20 µm	dispersion	289744-100G 289744-500G
Cerium(IV) oxide, dispersion	CeO <sub>2</sub>	particle size <25 nm	dispersion nanoparticles	643009-100ML 643009-250ML
Cerium(IV)-zirconium(IV) oxide	$(CeO_2) \cdot (ZrO_2)$	99.0% trace metals basis, particle size <50 nm (BET)	nanopowder	634174-25G 634174-100G
Nickel(II) oxide	NiO	99.999% trace metals basis	solid	481793-5G 481793-25G
Nickel(II) oxide	NiO	99.99% trace metals basis	powder and chunks	203882-20G 203882-100G
Nickel(II) oxide	NiO	99.8% trace metals basis, particle size <50 nm (BET)	nanopowder	637130-25G 637130-100G 637130-250G
Nickel(II) oxide	NiO	99%, –325 mesh	powder	399523-100G
Strontium oxide	SrO	99.9% trace metals basis	powder	415138-10G 415138-50G
Strontium peroxide	SrO <sub>2</sub>	-	powder	415200-100G
Vanadium(III) oxide	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99% trace metals basis	powder and chunks	463744-5G 463744-25G
Vanadium(V) oxide	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99.99% trace metals basis	powder	204854-1G 204854-5G 204854-25G
Yttrium(III) oxide	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.999% trace metals basis	powder	204927-10G 204927-50G
Yttrium(III) oxide	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99% trace metals basis	powder	205168-10G 205168-50G 205168-250G
Yttrium(III) oxide	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	particle size <50 nm	nanopowder	544892-25G
Yttrium(III) oxide, dispersion	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥99.9% trace metals basis,	dispersion	702048-100G

## CPV用太陽電池作製のための高純度有機金属前駆体



Simon Rushworth SAFC Hitech Limited, Sigma-Aldrich Corporation Power Road, Bromborough, Wirral, UK CH62 3QF Email: simon.rushworth@sial.com

## はじめに

消費者の需要を満たすための太陽エネルギーの効率的な利用 の上で、薄膜太陽電池の重要性がますます高まりつつありま す。従来の結晶シリコン太陽電池は近年驚くほど性能が向上し てきましたが、いまだ効率において物質本来の制約が問題と なっており、一層の進歩を可能にする新規材料の開発が求めら れています。今日までの最高変換効率はIII-V族化合物半導体 を用いて得られています。そのため、これら材料を費用対効 果の高い方法で次世代アーキテクチャに取り入れる研究が進 んでいます。特に懸念されるのは原材料のコストが高いことで あり、現在、薄膜の集光型太陽光発電(CPV:concentrator photovoltaic)技術が、(所定のモジュールサイズと電力出力 に対して)高価な半導体材料の使用量を削減するための方法 として注目されています。

表面積と材料体積を削減した小型電池の駆動には、非常に 高品質で高度な素子構造が必要です。III-V族化合物半導体 層の作製に最も適した製造法は、有機金属気相エピタキシー 法(MOVPE:metalorganic vapor phase epitaxy)です。 MOVPEで可能な、組成の化学量論比や層の厚さ、および界面 粗さの制御は、内部損失を最小化して全体の変換効率を向上 させるための重要な要素です。過酷な運用条件(500~1,000 sun)では、素子構造に極度の負担がかかります。性能を最大化 するには、活性層、窓/バッファー層、導電性酸化物および/ま たは金属電極層を正確に積層しなければなりません。MOVPE

を用いて最高品質の層を得るには、適切な前駆体化合物の選 択かつ使用が重要です。これらの材料は出来る限り高純度であ り、かつ均一に堆積チャンバーに供給しなければなりません。本 論文では、これらの前駆体の使用に関して得られた成果につい て論じたいと思います。

## 高集積CPV多接合型太陽電池

従来の結晶シリコン型太陽電池に用いられているような単一バ ンドギャップ構造では、一つの活性層で光子を吸収しています。 光子のエネルギー範囲は広いために活性層は素子に入射する 光子すべてを吸収することができず、素子全体の変換効率に は限界が生じます。活性層のバンドギャップより低いエネルギー を持つ光子は、電子を必要なエネルギー状態にまで励起する のに十分なエネルギーを供給できないために、活性層をその まま通過し、失われてしまいます。より大きなエネルギーを持 つ光子では、電流抽出のための励起および電子-正孔ペアの 生成に必要なエネルギーが利用され、残りのエネルギーは熱 に変換されます。理論計算によれば、標準条件 [Air Mass(AM) 1.5]での単一バンドギャップ太陽電池の最高出力変換は約30% です」。従来技術での変換効率はすでに23%に到達しており、 アプローチを変えない限り、これ以上の効率向上の達成がま すます困難であることは明らかです。

いくつかの異なるバンドギャップを持つ材料からなる多接合型 太陽電池構造を用いることによって、太陽スペクトルの異なる 領域をそれぞれの接合部で電気に変換し、累積的な効果によっ て全体の変換効率を向上させることができます。図1は3つの セルを組み合わせた多接合型太陽電池の構造であり、入射光 のスペクトルと素子全体の吸収特性とが一致していることを示 しています<sup>2</sup>。個々の層の組成を調整して各セクションの吸収 特性をさらに一致させれば、素子全体としての光子の捕獲特 性を向上させることができます。すなわち、バンドギャップを 設計することで、特定の領域で最適な性能を得られるようなセ ルのカスタマイズが可能です。このような進歩によって、素子 の効率は着実に改良されています。

2000

2500





m / j a p a 0 U sigma-aldrich. 

CPV用-

太陽電池作製の

ための高純度有機

金属

前駆

体

III-V族化合物多接合型素子の性能向上のためには、入射光を 効率的に集光する必要があるため、鏡とレンズを用いて500 ~1,000 sunエネルギーレベルにまで光を集光し、素子に照 射します。近年、このような集光型光太陽光発電(CPV)が 精力的に研究されており、**図2**に示すように、過去10年の 間に材料特性と集光技術の両面で著しい進歩が見られていま す<sup>2</sup>。現在の最高効率は、格子整合型3接合GaInP/GaInAs (1.4 eV)/Geセルの41.6%です<sup>3</sup>。



図2 さまざまな太陽電池技術における最大セル変換効率の推移<sup>2</sup>

セル変換効率は、これまで年率約0.5%~1%で上昇しており、 これからも同様のペースで45%~50%まで上昇することが期 待されています。多接合型素子におけるセル追加によって、3、 4、5接合セルの理論効率は、それぞれ47.3%、49.3%、およ び50.5%に上がると予測されています<sup>4</sup>。また注目すべきは、 集光技術が向上すると、従来の多接合セルでも、同じ面積で、 より広い面積で利用していた光を電気に変換することができる ようになります。この変則的なスケール効果は、高価な半導 体の単位体積あたりの発電量が増加し、コストが低減されるこ とを意味します。この効果に加えて、照射密度が高いほどより 高い変換効率を示す CPV の特性から、より電力出力も増える ことになり、次世代の発電技術として極めて有望であるといえ ます。

## MOVPE法

基本的なMOVPEは、1970年代にGaAs薄膜の作製に初めて 用いられました。それ以降、基本原理は変わりませんが、層 の組成と組み合わせは極めて複雑になっています。MOVPEが より汎用的な有機金属気相成長(MOCVD:metal organic chemical vapor deposition)法と異なるのは、堆積した 膜の性質についてのみです。MOCVDは、アモルファス膜、 多結晶膜、およびエピタキシャル膜の作製が可能ですが、 MOVPEはエピタキシャル膜に特化した方法です。この方法で は、作製する膜に必要な各成分を含むガスを、加熱した基板 を置いた堆積チャンバーに導入します。蒸気は基板の上を流 れ、熱分解して堆積し、副生成物はキャリアガスによって表面 から排除されます(図3)。前駆体の供給比を変えることで、 異なる化学量論比の膜を堆積させることができます。このプロ セスの制御が、高効率デバイスを製造する上で非常に重要と なります。



図3 MOVPE法の概念図



CPV用太陽電池作製のための高純度有機金属前駆体

前駆体ガスは、液体または固体の化合物を含む容器にキャリア ガスを通すことで得られます。流量が変化しても、気相に取り 込まれる前駆体の量を単位体積あたり一定にできるように、ガ ス流を蒸気で飽和させることが必要です。この飽和ガスの供 給量を制御することで既知量の化合物を堆積チャンバーに導 入することができます。後に紹介するように、飽和レベルを 一定に保つために、前駆体容器のデザインが改良されてきま した。

化合物半導体のMOVPEには高い反応性と毒性、かつ自然発 火性を持つ前駆体を使用するため、これら前駆体の取扱い、 高純度化、およびその使用においては多くの課題があります。 III族金属の原料に使用される主な物質はトリメチル化合物であ り、たとえばトリメチルガリウム(Me<sub>3</sub>Ga、TMGa)、トリメチ ルアルミニウム(Me<sub>3</sub>Al、TMA)、トリメチルインジウム(Me<sub>3</sub>In、 TMIn)などです。V族の原料は水素化物であり、アルシン (AsH<sub>3</sub>)やホスフィン(PH<sub>3</sub>)です。高度に均一な膜の堆積 のためには、チャンバー内での前駆体蒸気の完全な混合と、 微粒子形成につながる前駆体同士の相互作用の最小化に関し ての最適化が必要となります。

今日の成膜装置では、各堆積処理で複数の基板にコーティン グします。基板の全領域で堆積層の均一性が向上するように、 処理中に回転する複雑なホルダーを使用します。このホルダー の動きが、各ウエハ間およびバッチ間の再現性を向上させま す。こういった先端技術によって素子の量産が可能となり、太 陽電池モジュールに組み込めば設置発電量の増加につながり ます。必要な複合III-V族化合物素子構造の一部は分子線エピ タキシー(MBE: molecular beam epitaxy)法でも製造で きますが、MOVPEの方が費用効率に優れています。

## III-V族化合物半導体前駆体の純度

太陽電池素子は非常に過酷な条件下で利用されるため、セル 全体の構造はできる限り理想的なものでなければなりません。 同様に、非放射中心や過度の熱生成による好ましくない内部 損失を避けるために、金属不純物の量を極めて低く抑えなけ ればなりません。したがって、反応チャンバーへのガスの導入 の際に汚染物が入るのを避けるため、前駆体には超高純度が 求められます。独自プロセスによって不純物濃度がサブppm 未満である最終化合物の単離を行い、かつ基板への導入前の 汚染を避けるため、厳格な処理手順で作業を行わなければな りません。III-V族半導体の高輝度LED製造において蓄積され た非常に多くの経験は、最高の素子性能を得るために必要な 制御性を有しかつ量産に適した方法で、目標とする品質の化 合物の供給に利用できます。 特に、酸素(O)はセルの動作効率や寿命を損なう原因となる好ましくない非放射中心であることが分かっています。堆積膜中のOレベルを最小化するには、使用する前駆体ができる限り高品質のものでなければならず、特に有機アルミニウム化合物の不純物レベルは1ppm未満でなければなりません。図4に、いくつかのMe<sub>3</sub>AI原料で検出された酸素種のレベルを示します。表1には、これらを用いて堆積した各アルミニウムガリウムヒ素(AlGaAs)の特性を示しました。この2組のデータに直接的な相関関係があるのは明らかであり、最終的に得られる膜の高品質化には、原料中の酸素不純物量が1ppm未満であることが条件であることがわかります<sup>5</sup>。



図4プロトンNMRによって得られた、各Me<sub>3</sub>AI原料中の-OMe成分

(SIMS) データ

	O Level in TMA	[O] in Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As by SIMS (cm <sup>-3</sup> )		_
TMA Sample Number	Using New NMR Technique	p type (C) 3 - 5e18 cm <sup>-3</sup>	n type (Si) 1 - 3e18 cm <sup>-3</sup>	Composition
Sample 1	>30 ppm	1 *10 <sup>19</sup>	8 *10 <sup>18</sup>	X=0.9
Sample 2	13 ppm	1 *10 <sup>19</sup>	2 *10 <sup>18</sup>	X=0.9
Sample 3	7.5 ppm	1.5 *10 <sup>18</sup>	6 *10 <sup>17</sup>	X=0.9
Sample 4	6.0 ppm	6 *10 <sup>17</sup>	1.5 *10 <sup>17</sup>	X=0.9
Sample 5	4.6 ppm	1 *10 <sup>17</sup>	1 *10 <sup>17</sup>	X=0.9
Sample 6	3.8 ppm	2 *10 <sup>17</sup>	4 *10 <sup>16</sup>	X=0.9
EpiPure™TMA	<1 ppm (ND)	<3 *10 <sup>16</sup> (ND)	<3 *10 <sup>16</sup> (ND)	X=1

表1 MOVPEで作製した AIGaAs 膜中のO不純物量の二次イオン質量分析

不純物による汚染をこのような超低レベルにすることに加え、 MOVPE成長に使用する装置も最高品質でなければなりません。その他の酸素源を最小限にするために、徹底した装置の リークテストや表面前処理が必ず必要です。試行試験として、 成長装置の状態についてバッチ間の再現性をランごとに検証し ており、アルミニウム前駆体がただ1つの変動要素であること が標準相関で確かめられました。

同様に、金属不純物レベル、キャリア濃度、およびキャリア移動度との直接的な相関性からも、MOVPEに用いる原料から完全に汚染物を除去する必要性のあることが明らかとなっています。

### 前駆体ガスの輸送

MOVPE法の開発には、前駆体ガス相を一定の濃度で供給す ることが重要です。高品質の膜を得るのに必要な精密制御を 行うには、幅広い製膜条件にわたって安定的に原料を供給しな ければなりません。特に、電荷トラップと素子の劣化を防ぐた めに界面の急峻性が必要ですが、それには前駆体の供給を正 確に制御する必要があります。光吸収の効率を最適化するに は合金組成の化学量論比を厳密に制御することが重要であり、 それには、成長チャンバーに入る前駆体のガス濃度を、1回の 結晶成長の間だけでなく原料化合物を使い切るまで精密に計 量しなければなりません。必要な再現性を得るために、これ までに多様なアプローチで容器の設計が検討されてきました。 当初は、1本の浸漬したチューブ(=ディップチューブ)が付 いた単純な容器(バブラー)を用いましたが、容器の体積が 大きくなるほど、1つの原料バッチが減るにつれて蒸気飽和の 効率が低下していくことが分かりました。このため、交換を早 い時期に行わなければならなくなり、装置の稼働時間を失うこ とになります。液体の前駆体の場合、大きなバブラー(直径 >75 mm) に対してはディップチューブの末端にガスが分散す るよう十字型のチューブを使用することで解決を図りました(図 5a)。この装置によってキャリアガスを効率的に液体中に拡散 させることが可能なため、広い範囲にわたる量の原料におい て完全な飽和蒸気が得られることから、原料バッチの使用可能 期間が延びるだけでなく、使い終わった際の化合物の残量を 減らすことが出来ます。



図5 容器内前駆体の利用効率を上げるための方法 (a) 十字ディップレッグ 型、(b) 二重チャンバー型、(c) ディスク管型

上記の方法は固体の前駆体には効果的でなく、より複雑な形 状の容器を使用しなければなりません。容器設計における重 要な点は、キャリアガスと前駆体との接触時間を長くすること で最も効率的に気化が可能となるようにすることです。前駆体 が容器を満たしている時に前駆体を効率的に気化させること は比較的容易ですが、前駆体が減少するにつれて不均一にな り、固体の前駆体が気化した場所に溝ができます。この溝を 通るガスは前駆体との接触時間が短いため、容器が満たされ ている時と同じ気流の条件では蒸気密度が低下します。容器 の断面全体での前駆体の減り方のばらつきを最小化するため に、いくつかのタイプの形が効果的であることが報告されてお り、焼結体や穴あきディスク型管などを使用した構造のものが あります<sup>6,7</sup>。これらの管によって層流ガスが固体中を流れるよ うになります。また、複数のチャンバーと併用することで、性 能が大きく改善されます(図5bおよび5c)。バッチ体積がよ り大きくなると、長期間にわたり前駆体蒸気の供給安定性を最 大化する革新的な容器の必要性が再び注目されるでしょう。こ の点が、生産の規模拡大への最も困難な要因の1つとして残っ ており、商用に必要な大面積多接合型III-V族化合物半導体素 子の作製には、必ず解決しなければならない課題です。

> 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

現在では、改良型容器の開発にコンピュータモデリングが使用 されており、代表的なデータを図6に示しました。最もよく研 究されている固体前駆体化合物であるMe<sub>3</sub>In (TMIn)における ガス流の計算(図6a)と、ガス供給量の変動(図6b)を示 しました。予測される安定性と利用効率は最先端の容器と比 較して著しく改善され、試作容器の初期テストでは、広範囲に わたる運転条件において安定した供給レベルが保たれたことは 注目に値します。



Contours of Absolute Pressure (pascal)

b)

Mar 05, 2009 FLUENT 6.3 (3d, dp, pbns, lam)



図6 (a) ガス流のモデリング、(b) 最新容器の設計における供給量変動のシミュレーション

### 高効率CPV素子の例

層構造を精密に作製するにあたって、高純度有機金属前駆体 を使用することで、高性能CPVを実現することが可能となりま す。Fraunhofer ISE<sup>®</sup>が最近発表した、効率が40%を超える 素子を図7に示します。この素子では、リン化ガリウムインジ ウム (Ga<sub>035</sub>In<sub>065</sub>P)、ヒ化ガリウムインジウム (Ga<sub>083</sub>In<sub>017</sub>As)、 およびゲルマニウム(Ge)の3種類のPN 接合の組み合わせ を用いています。各材料(図1b)によって、それぞれ300~ 780 nm、1,020 nmまで、1,880 nmまでの波長の太陽光を 吸収することが可能で、地上における太陽光スペクトルの最適 な電力変換に非常に有効であると考えられています。



図7 Fraunhofer ISEの高効率多接合型太陽電池の (a)素子拡大写真、(b) デバイス全体の模式図

この太陽電池は、セル面積が5.09 mm<sup>2</sup>で454 sunで動作し た時の全体効率は41.1%です。より高い集光度でも高効率を 維持できる(C = 1,700で37.6%) ことがこのセルの重要な利 点です。しかしながら、この特性は、個々の層や界面をすべて 完全に構築し、電荷トラップやそれ以上に問題となる欠陥伝播 を避けることができるかどうかに強く左右されます。これらの 影響による品質低下は素子寿命の短縮につながりますが、商 業用の素子では起きてはならない現象です。そのため、堆積 技術における重要な点は、多層構造全体での高品質なエピタ キシー成長の実現であり、同様に、不純物レベルは熱生成に よる損失を避けるために極めて低くなければなりません。理論 値に近い出力特性が得られたことから、採用した材料は適切な 品質を持ち、不純物による損失が最小限に抑えられていること がわかります。

## まとめ

太陽光を高度に集光し、極小面積に照射する高効率(約40%) 太陽電池は、(特に日差しの強い地域で)費用効率に優れた太 陽光発電の方法としての可能性を持っています。高効率薄膜 多接合型太陽電池の作製は大規模製造に向かっており、世界 中で積極的に太陽エネルギーが採用されることで、この業界 は今後数年で大きな成長を遂げようとしています。このような 特殊なセルの製造に最適の技術はMOVPEです。この活気に 満ちた分野の要求に応えるために、使用される有機金属前駆 体は素子性能を最大化するため高純度であること、かつ堅牢 で費用効率に優れた手法で導入される必要があります。

#### References

- Kurtz, S. Opportunities and Challenges for Development of a Mature Concentrating Photovoltaic Power Industry http://www.nrel.gov/pv/pdfs/43208.pdf (Accessed Oct. 5th 2010)
- (2) High-efficiency Multi-junction Solar Cells: Current Status and Future Potential. http://sunlab.site.uottawa.ca/pdf/whitepapers/HiEfficMjSc-CurrStatus&FuturePotential. pdf (Accessed Sept. 2010).
- King, R.R.; Boca, A; Hong, W; Liu, X.-Q; Bhusari, D.; Larrabee, D.; Edmondson, K.M.; Law, D.C.; Fetzer, C.M.; Mesropian, S; Karam, N.H. 24th European Photovoltaic Solar (3) Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 2009.
- (4) Araki, K; Yamaguchi, M.; Kondo, M.; Uozumi, H. 3rd World Conference on PV Energy Conversion, 2003, 307.
- Rushworth, S.A.; Smith, L.M.; Ravetz, M.S.; Coward, K.M.; Odedra, R.; Kanjolia, R.; Bland, (5) S.W.; Dimroth, F.; Bett, A.W. J. Crystal Growth, **2003**, 248, 86. Shenai-Khatkhate, D.V.; DiCarlo, Jr., R.L.; Marsman, C.J.; Polcari, R.F.; Ware, R.A.;
- (6) Woelk, E. J. Crystal Growth, 2007, 298, 176.
- Smith, L.M.; Odedra, R.; Kingsley, A.J.; Coward, K.M.; Rushworth, S.A (7)
- Williams, Leese, T.A.; Purdie, A.J.; Kanjolia, R.K. J. Crystal Growth, 2004, 272, 37. (8) Fraunhofer Institute for Solar Energie. www.ise.fraunhofer.de (Accessed Sept. 2010).

CPV用太陽電池作製のための高純度有機金属

前駆

体

# マテリアル・テクノロジーの 未来の顔を塗り替える SAFC Hitech®

## マテリアル・テクノロジーの未来を描き、 変革を起こすのは、あなたです。

SAFC Hitechグループは、シリコン半導体業界の激変するニーズをとらえ、斬新な材料、 ユニークなケミカルを、少量からフルスケールまで生産、専門のサプライチェーンでお届けし、 あなたの現在と未来のご要望にお応えします。

SAFCとEpichem社の融合で生まれたSAFC Hitechは、豊かな経験と、先見性、お客様との協力関係で、リサーチから商業化まで、あなたのアイディアの実現をお手伝いします。 未来のマテリアル・テクノロジーのため、今日、SAFC Hitechにお声をおかけください。

お問い合わせはファインケミカル事業部 E-mail: *safcjp@sial.com* TEL: 03-5796-7340 まで。



safchitech.com



## ステンレススチール製バブラー

Name	Capacity	Prod. No.
Stainless steel bubbler	100 mL	Z557870-1EA
Stainless steel bubbler	300 mL	Z527068-1EA
Stainless steel bubbler	1.2 L	Z553360-1EA

## ALD前駆体化合物

ステンレススチール製シリンダー(右図)でお届けいたします。 前駆体化合物の最新情報はwww.sigma-aldrich.com/micronano-jpをご覧ください。



Atomic Number of Base Material	Name (Synonym)	Structure	Physical State	Prod. No.
-	Water	H <sub>2</sub> O	liquid	697125-25ML
14 Silicon	(3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES)	0 H <sub>3</sub> C O-Si H <sub>3</sub> C O NH <sub>2</sub>	liquid	706493-20ML
	Silicon tetrachloride (STC)	SiCl <sub>4</sub>	liquid	688509-25ML
	Tris( <i>tert</i> -butoxy)silanol	t-Bu、OH O-Si-O ↓ t-Bu t-Bu	solid	697281-25G
	Tris( <i>tert</i> -pentoxy)silanol (TPS)	$\begin{array}{c} H_{3}C \subset H_{3} \\ H_{3}C \smile O \\ H_{3}C \subset O \\ H_{3}C \subset H_{3} \\ H_{3}C \subset H_{3} \\ H_{3}C \subset H_{3} \end{array}$	liquid	697303-25G
22 Titanium	Tetrakis(diethylamido)titanium(IV) (TDEAT)	$H_3C$ $H_3$ $CH_3$ $H_3$ $H_3C$ $H_3$ $H_3C$ $H_3$ $H_3C$ $H_3$ $H_3C$ $H_3$ $H_3C$ $H_3$ $H_3C$ $H_3$ $H_3$ $H_3C$ $H_3$ $H$	liquid	725536-10G
	Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV) (TDMAT)	$\begin{array}{c} H_3C, \ CH_3 \\ H_3C, \ N, \ CH_3 \\ H_3C' N-TI-N, CH_3 \\ H_3C' N-TI-N, CH_3 \\ H_3C' N, \ CH_3 \end{array}$	liquid	669008-25G
	Titanium(IV) isopropoxide	CH3 H3C O- 4	liquid	687502-25G
39 Yttrium	Tris[ <i>N,N-</i> bis(trimethylsilyl) amide]yttrium	TMS_N_TMS TMS_N_Y_N_TMS TMS_TMS_TMS	powder	702021-10G
40 Zirconium	Bis(methyl-q⁵–cyclopentadienyl) methoxymethylzirconium (ZRCMMM, ZrD-CO₄)	<sup>H<sub>3</sub>C</sup> <sub>Zr</sub> O-CH <sub>3</sub> <sub>H<sub>3</sub>C</sub> СH <sub>3</sub>	liquid	725471-10G
	Tetrakis(dimethylamido) zirconium(IV)	$\begin{array}{c} H_3C, \ CH_3\\ H_3C, \ N-Zt-N\\ H_3C', \ N-Zt-N\\ H_3C', \ CH_3\\ H_3C', \ CH_3\\ \end{array}$	solid	669016-25G
	Tetrakis(ethylmethylamido) zirconium(IV)	$\begin{array}{c} CH_3\\ H_3C\\ N-Zr-N\\ H_3C\\ N-Zr-N\\ CH_3\\ CH_3\end{array}$	liquid	725528-10G

CPV用太陽電池作製のための高純度有機金属前駆体

Atomic Number of Base Material	Name (Synonym)	Structure	Physical State	Prod. No.
44 Ruthenium	Bis(ethylcyclopentadienyl) ruthenium(II)	Ru H <sub>3</sub> C	liquid	679798-10G
72 Hafnium	Bis(methyl-ŋ <sup>s</sup> −cyclopentadienyl) dimethylhafnium (HFCMME, HfD-CO₂)	H <sub>3</sub> C H <sub>1</sub> CH <sub>3</sub> H <sub>1</sub> CH <sub>3</sub>	waxy solid	725501-10G
	Bis(methyl-ŋ <sup>\$</sup> _cyclopentadienyl) methoxymethylhafnium (HfD-CO₄)	H <sub>3</sub> C O-CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C H <sup>C</sup> CH <sub>3</sub>	liquid	725498-10G
	Tetrakis(dimethylamido)hafnium(IV) (TDMAH)	СН <sub>3</sub> СН <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C−N, N−CH <sub>3</sub> H <sub>1</sub> C−N, N−CH <sub>3</sub> H <sub>1</sub> <sub>3</sub> C−N, N−CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	low-melting solid	666610-25G
	Tetrakis(ethylmethylamido) hafnium(IV) (TEMAH)	$\begin{array}{c} CH_{3} \\ H_{3}C \\ H_{4}C \\ H_{1}C \\ H_{3}C \\ H_{3}C \\ H_{3}C \\ H_{3}C \\ H_{3}C \\ H_{3}C \\ H_{3} \end{array}$	liquid	725544-10G
73 Tantalum	Tris(diethylamido)( <i>tert-</i> butylimido) tantalum(V)	$\begin{array}{c} CH_3 \ CH_3 \\ H_3C \\ H_3 \\ CH_3 \\ CH_$	liquid	668990-10G
74 Tungsten	Bis( <i>tert-</i> butylimino)bis(dimethylamino) tungsten(VI)	H₃C <sub>N</sub> , CH₃ t-Bu−N=₩=N−t-Bu H₃C <sup>N</sup> CH₃	liquid	668885-10G
78 Platinum	Trimethyl(methylcyclopentadienyl) platinum(IV)	H <sub>3</sub> C-Pt-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	low-melting solid	697540-10G

## 気相成長による薄膜作製用前駆体化合物

金属前駆体化合物の最新情報はwww.sigma-aldrich.com/micronano-jpをご覧ください。

Atomic Number of Base Material	Name (Synonym)	Structure	Physical State	Prod. No.
13 Aluminum	Tris(dimethylamido)aluminum(III)	$\begin{array}{c c} H_3C & H_3C & CH_3 & CH_3 \\ H_3C \cdot \dot{N} & A & N \cdot CH_3 \\ H_3C \cdot N & A & N \cdot CH_3 \\ H_3C & CH_3 & CH_3 \end{array}$	-	469947-10G
14 Silicon	Tetraethyl orthosilicate	H <sub>3</sub> C_O_CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C <sup>O</sup> SI_O_CH <sub>3</sub>	99.999% trace metals basis	333859-25ML 333859-100ML
	Tetramethylsilane	СН <sub>3</sub> Н <sub>3</sub> С-Si-СН <sub>3</sub> СН <sub>3</sub>	≥99.99% trace metals basis	523771-100ML

Atomic Number of Base Material	Name (Synonym)	Structure	Physical State	Prod. No.
22 Titanium	Bis(diethylamido)bis(dimethylamido) titanium(IV)	$\begin{array}{c} H_3C \xrightarrow[N-T]{I-N} CH_3 \\ H_3C \xrightarrow[N-T]{I-N} CH_3 \\ H_3C \xrightarrow[N-T]{I-N} CH_3 \\ H_3C \xrightarrow[N-T]{I-N} CH_3 \end{array}$	≥99.99% trace metals basis ≥95%	J100026-10G
	Tetrakis(ethylmethylamido) titanium(IV)	$\begin{array}{c} CH_3\\H_3C\overset{H_3C}{\underset{H_3C}{N-TI-N}}CH_3\\H_3C\overset{H_3C}{\underset{CH_3}{N-TI-N}}CH_3\\H_3C\overset{H_3C}{\underset{CH_3}{N-CH_3}}\end{array}$	≥99.99%	473537-5G
	Titanium(IV) methoxide	Ti(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	≥99.99% trace metals basis	463582-25G
23 Vanadium	Vanadyl acetylacetonate	$\left[\begin{array}{c} 0 & 0^{-} \\ H_3 C & C H_3 \end{array}\right]_2 \left[\begin{array}{c} V O \end{array}\right]^{2}$	99.99% trace metals basis	574562-5G
26 Iron	Iron(II) acetylacetonate	$ \begin{bmatrix} 0 & 0^{-} \\ H_3 C^{-} & C H_3 \end{bmatrix}_2 \ Fe^{2+} $	99.95% trace metals basis	413402-10G
	Iron(III) acetylacetonate	$ \begin{bmatrix} 0 & 0^{\circ} \\ H_3 C & C \\ H$	≥99.9% trace metals basis	517003-10G 517003-50G
27 Cobalt	Bis(ethylcyclopentadienyl)cobalt(II)	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	-	510645-1G
	Bis(pentamethylcyclopentadienyl) cobalt(II) (CoCp* <sub>2</sub> )	$\begin{array}{c} H_3C & \xrightarrow{CH_3} CH_3 \\ H_3C & \xrightarrow{CH_3} CH_3 \\ H_3C & \xrightarrow{CH_3} CH_3 \\ H_3C & \xrightarrow{CH_3} CH_3 \end{array}$	-	401781-1G
28 Nickel	Bis(ethylcyclopentadienyl)nickel(ll)		-	510483-5G
29 Copper	Copper bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5- heptanedionate)	$\left[\begin{array}{c} 0 & 0 \\ t \cdot Bu & t \cdot Bu \end{array}\right]_2 Cu^{2+}$	99%	345083-1G
32 Germanium	Tributylgermanium hydride	H <sub>3</sub> C H <sub>3</sub> C H <sub>3</sub> C	99%	409170-1G
33 Arsenic	Triphenylarsine		99.99% trace metals basis	492736-5G
34 Selenium	Diethyl selenide	H <sub>3</sub> C <sup>Se<sup>C</sup>CH<sub>3</sub></sup>	99.999% trace metals basis	550434-5G 550434-25G
38 Strontium	Strontium tetramethylheptanedionate	$\left[\begin{array}{c} 0 & 0^{\circ} \\ t \cdot Bu & t \cdot Bu \end{array}\right]_2 Sr^{2+}$	99.9% trace metals basis	697524-1G
39 Yttrium	Tris(butylcyclopentadienyl) yttrium(III)	$R = CH_2(CH_2)_2CH_3$	99.9% trace metals basis	524522-5ML
	Tris(cyclopentadienyl)yttrium(III) (YCp <sub>3</sub> )	¢, Ø	99.9% trace metals basis	491969-1G
	Yttrium(III) acetylacetonate hydrate	$\begin{bmatrix} 0 & 0^{*} \\ H_{3}C & CH_{3} \end{bmatrix}_{x} Y^{3+} \cdot xH_{2}O$	99.95% trace metals basis	438790-5G

Atomic Number of Base Material	Name (Synonym)	Structure	Physical State	Prod. No.
40 Zirconium	Tetrakis(diethylamido)zirconium(IV)	$\begin{array}{c} CH_3 CH_3 \\ H_3C & - CH_3 \\ H_3C & - CH_3 \\ H_3C & - CH_3 \\ CH_3 CH_3 \end{array}$	≥99.99% trace metals basis	453153-5ML
	Zirconium tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl- 3,5-heptanedionate)	$\left[\begin{array}{c} 0 & 0 \\ t \cdot B u & t \cdot B u \end{array}\right]_4 Z^{d+}$	≥99.99%	478865-5G
42 Molybdenum	Molybdenumhexacarbonyl	Mo(CO) <sub>6</sub>	≥99.9% trace metals basis	577766-5G 577766-25G
44 Ruthenium	Triruthenium dodecacarbonyl	00 00-uR-00 00/00/00 00-00-00 00 00 00 00	99%	245011-1G 245011-5G
46 Palladium	Palladium(II) acetylacetonate	$\left[\begin{array}{c} O & O \\ H_3 C & \\ \end{array}\right]_2 \ Pd^{2+}$	99%	209015-1G 209015-5G
49 Indium	Indium(III) acetylacetonate	$\left[\begin{array}{c} O & O \\ H_3 C & \\ \end{array}\right]_3  \text{In}^{3+}$	≥99.99% trace metals basis	I3300-5G
50 Tin	Tetrakis(dimethylamido)tin(IV)	$\begin{array}{ccc} H_3 C & CH_3 \\ H_3 C & N & CH_3 \\ H_3 C & N-Sn-N \\ H_3 C & N & CH_3 \\ H_3 C & CH_3 \end{array}$	99.9% trace metals basis	698431-1G
51 Antimony	Triphenylantimony(III)	C) Sb	99%	T81809-25G T81809-100G
	Tris(dimethylamido)antimony(III)	H <sub>3</sub> C- <sub>N</sub> -CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C- <sub>N</sub> -CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	99.99% trace metals basis	553972-25ML
52 Tellurium	Tellurium tetrabromide	TeBr <sub>4</sub>	99.999% trace metals basis	464589-5G
	Tellurium tetrachloride	TeCl <sub>4</sub>	99%	205338-5G 205338-25G 205338-100G
57 Lanthanum	Tris(cyclopentadienyl)lanthanum(III) (LaCp <sub>3</sub> )	S <sup>La</sup> J	99.9% trace metals basis	493597-1G
	Tris(tetramethylcyclopentadienyl) lanthanum(III)	$H_{3}C \xrightarrow{CH_{3}} H_{3}C \xrightarrow{CH_{3}} H_{3$	99.9% trace metals basis	513180-1G
63 Europium	Tris(tetramethylcyclopentadienyl) europium(III)	$\begin{array}{c} H_3C \\ H_3 $	99.9%	511374-1G

ALDRICH<sup>®</sup> Materials Science

Atomic Number of Base Material 64 Gadolinium	<b>Name (Synonym)</b> Tris(cyclopentadienyl)gadolinium(III) (GdCp <sub>3</sub> )	Structure	Physical State 99.9% trace metals basis	Prod. No. 492566-1G
	Tris(tetramethylcyclopentadienyl) gadolinium(III)	$\begin{array}{c} H_3C \qquad CH_3 \\ H_3C \qquad CH_3 \\ H_3C \qquad CH_3 \\ H_3C \qquad CH_3 \\ H_3C  CH_3 \\ H_3C  CH_3 \\ CH$	99.9% trace metals basis	511366-1G
65 Terbium	Tris(tetramethylcyclopentadienyl) terbium(III)	$\begin{array}{c} H_3C \\ H_3 \\ H_3 \\ H_3C \\ H_3 \\ H$	99.9%	525065-1G
68 Erbium	Erbium(III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5- heptanedionate)	$\left[\begin{array}{c} 0 & 0^{-} \\ t \cdot Bu \end{array}\right]_{3} Er^{3+}$	≥99.9% trace metals basis	434078-1G
69 Thulium	Tris(cyclopentadienyl)thulium(III) (TmCp <sub>3</sub> )		99.9% trace metals basis	553980-5G
70 Ytterbium	Tris(cyclopentadienyl)ytterbium(III)	G <sup>vb</sup> Ø	99.9% trace metals basis	492434-1G
72 Hafnium	Bis(trimethylsilyl)amidohafnium(IV) chloride	$\begin{array}{c c} (H_3C)_3Si, & \begin{array}{c} CI \\ & \\ N-H^{\prime}-N, \\ (H_3C)_3Si & \begin{array}{c} CI \\ & \\ & \\ \end{array} \\ Si(CH_3)_3 \end{array}$	≥95% ≥99.99% trace metals basis	J100005-5G
	Hafnium(IV) <i>tert</i> -butoxide	$ \left[ \begin{array}{c} CH_3 \\ H_3 C {\underset{CH_3}{\longmapsto}} O^- \\ CH_3 \end{array} \right]_4 H^{4+} \label{eq:ch3}$	99.99% trace metals basis (purity excludes ~2,000 ppm zirconium.)	445541-5G
	Tetrakis(diethylamido)hafnium(IV)	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C N - CH <sub>3</sub> N-H1-N - CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C - N - CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	99.99%	455202-10G
73 Tantalum	Pentakis(dimethylamino)tantalum(V)	$Ta \begin{bmatrix} CH_3\\ N\\ CH_3 \end{bmatrix}_5$	99.9%	496863-5G
	Tris(diethylamido)(ethylimido) tantalum(V)	$\begin{array}{c} CH_{3} \ CH_{3} \\ H_{3}C \\ H_{3}C \\ H_{3}C \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ \end{array}$	99.99% trace metals basis	517836-5ML
	Tris(diethylamido)( <i>tert-</i> butylimido) tantalum(V)	$\begin{array}{c} CH_{3} CH_{3} \\ H_{3}C - \bigvee \\ N - Ta : N + CH_{3} \\ H_{3}C - \bigvee \\ H_{3}C - \bigvee \\ CH_{3} CH_{3} \end{array}$	99% ≥99.99% trace metals basis	521280-5ML
	Tris(ethylmethylamido)( <i>tert-</i> butylimido) tantalum(V)	$\begin{array}{c} CH_3\\H_3C\overset{CH_3}{\longrightarrow} CH_3\\N^{-T}a=N\overset{CH_3}{\longrightarrow} CH_3\\H_3C\overset{N}{\longrightarrow} OH_3\\CH_3\end{array}$	≥95% (CP) ≥99.99% trace metals basis	J100043-5G
74 Tungsten	Tungsten hexacarbonyl	W(CO) <sub>6</sub>	≥99.9% trace metals basis	472956-5G 472956-25G
	Tungsten(0) pentacarbonyl- <i>N-</i> pentylisonitrile	NECCH2(CH2)3CH3 OC CO OC CO	99%	535567-5ML

# 錯体水素化物の新展開 –リチウム高速イオン伝導材料として





Motoaki Matsuo,<sup>1</sup> Hiroyuki Oguchi,<sup>12</sup> Hideki Maekawa; Hitoshi Takamura,<sup>2</sup> Shin-ichi Orimo<sup>1\*</sup> Ilnstitute for Materials Research, Tohoku University Katahira 2-1-1, Sendai, 980-8577, Japan <sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Tohoku University Aramaki Aza Aoba 6-6-02, Sendai, 980-8579, Japan \*Email: orimo@imr.tohoku.ac.jp

## はじめに

近年、リチウムイオン二次電池の高安全性、高容量化への要 請にともない、可燃性の有機溶媒系(液体)電解質に代わり うる固体電解質への期待が高まっています。これまで、高い イオン伝導率(室温で10<sup>-3</sup> S/cm以上)とリチウムイオン輸率 (~1)を有する酸化物<sup>1,2</sup>、窒化物<sup>3</sup>、および硫化物<sup>45</sup>などの 無機リチウム高速イオン伝導材料の開発が精力的に進められ てきており、実用化を目指したさらなる研究(例:粒界抵抗の 低減など)が現在続けられています。

私たちは、錯体水素化物LiBH4(Aldrich製品番号686026)が リチウム高速イオン伝導を示すことを2007年に世界で初めて 報告しました。LiBH4はイオン伝導率が高いだけでなく、リチ ウムイオン電池の固体電解質としていくつかの利点を持ちま す。つまり、(1)粒界抵抗が極めて低い、(2)390 Kで少な くとも最大5 V(vs. Li<sup>+</sup>/Li)までの高い電気化学的安定性を示 す、(3)金属電極に対する分極が極端に低い、(4)市販され ている化合物である、(5)メカニカルミリング、熱処理、含浸、 気相成長法などの多様な材料加工技術の利用が可能である、 といった点です。本論文では、新規固体リチウム高速イオン伝 導材料として、LiBH4とその関連水素化物(LiBH4-Lil系および LiBH4-LiNH2系)における高速イオン伝導について解説します。

## LiBH<sub>4</sub>のリチウム高速イオン伝導

錯体水素化物は一般にM(M´H<sub>n</sub>)と表されます。ここで、Mは 金属イオン、(M´H<sub>n</sub>)は(NH<sub>2</sub>)<sup>-</sup>、(BH<sub>4</sub>)<sup>-</sup>などの錯イオン です。LiBH<sub>4</sub>は代表的な錯体水素化物であり、高い水素密度 を有する水素貯蔵材料の有望な候補として、近年大きな関心 を集めています。LiBH<sub>4</sub>は、約390 Kで斜方晶(低温(LT)相) から六方晶(高温(HT)相)へと構造相転移します。LiBH4 の水素放出反応の促進を目的としたマイクロ波プロセスの研 究を進めたところ、LiBH4は低温相、高温相ともに約7 eVとい う大きなバンドギャップを持つ絶縁体でありながら、高温相で 電気伝導性を示す可能性があることが示唆されました。

そこで、交流インピーダンス法と<sup>7</sup>Li NMRを用いて、LiBH<sub>4</sub>の リチウムイオン伝導特性について詳細な研究を進めました<sup>6</sup>。



図1 LiBH<sub>4</sub>とその関連水素化物の電気伝導特性。(a)リチウム金属電極を 用いて得られたLiBH<sub>4</sub>の低温相と高温相における代表的な複素インピーダ ンスプロット。(b)リチウムイオン伝導率の温度依存性。Li<sub>2</sub>BNH<sub>6</sub>の融点(368 K)をT<sub>m</sub>で示しました。

図1(b)に、図1(a)の複素インピーダンスプロットから求めた LiBH4の電気伝導率の温度依存性を示します。インピーダンス 測定に用いたペレット試料は、LiBH4粉末を圧粉したのみで、 その後の焼結は行わずに作製しましたが、インピーダンスプロッ トは低温相でも高温相でも一つの半円を描いており、粒界か ら生じる応答は観測されなかったことを示しています。低温相 の電気伝導率は10<sup>-8</sup>~10<sup>-6</sup> S/cmと非常に低く、温度上昇に 伴って直線的に増大します。390 K付近の転移温度で電気伝 導率は急激に1,000倍増大し、その結果、高温相では10<sup>-3</sup> S/ cm程度の高い電気伝導率を示します。活性化エネルギーは、 低温相、高温相でそれぞれ0.69 eV、0.53 eVであると見積も られます。 錯

高温相でのLiBH₄の高い電気伝導率がLi<sup>+</sup>イオンの高速拡散に よるものかどうかを確認するために、<sup>7</sup>Li NMRを測定しました。 図2に<sup>7</sup>Li NMRスペクトルの温度変化を示します。



図2 LiBH<sub>4</sub>の<sup>7</sup>Li NMRスペクトルの温度変化

スペクトルの形状は、構造転移温度に伴い急激に変化します。 385 K未満の低温相ではブロードで小さなピークのみが観測 されますが、388 K以上で高温相に構造相転移すると、中央 に鋭いメインピークと2本のサテライトピークが認められます。 中央のピーク幅が狭くなるのは、高温相でのしi<sup>+</sup>イオンの高速 拡散による尖鋭化を示唆しています。また、図1に、スピン格 子緩和時間T<sub>1</sub>の温度依存性から得られるNMR相関時間を用 いてNernst-Einsteinの式より見積られる電気伝導率も示しま した。NMRから求めた電気伝導率と、インピーダンス法で測 定した結果とがよく一致していることがわかります。このことか ら、LiBH<sub>4</sub>ではLi<sup>+</sup>イオンが電気伝導を担うキャリアであり、さ らに390 K付近での構造相転移にともない10<sup>-3</sup> S/cm以上の 高速イオン伝導を示すことが実験的に確認されました。これは 錯体水素化物での特筆すべき新たな特性といえます。



図3 LiBH₄の斜方晶の低温相(下)と六方晶の高温相(上)の結晶構造。 赤丸はLi<sup>+</sup>イオン、灰色の四面体は(BH₄)錯イオンを示します。青色の矢 印は予測されるLi<sup>+</sup>イオンの拡散経路を示します。

図3に示すように、高温相ではa・b軸方向にLi<sup>+</sup>イオンと(BH4) 錯イオンとが等間隔に配置されており、Li<sup>+</sup>イオンの間には (BH4) イオンが存在しないことがわかります。すなわち、障壁 となる(BH4) 錯イオンがない、Li<sup>+</sup>にとって理想的な拡散経路 が出現し、これによりイオン伝導特性が発現すると考えること ができます。現在、第一原理分子動力学シミュレーション<sup>7</sup>と 高圧インピーダンス測定<sup>®</sup>を用いて詳細な研究を行っています。

## LiBH4関連錯体水素化物におけるイオン 伝導率の向上

LiBH<sub>4</sub>の高温相(390 K以上)は、リチウム高速イオン伝導を 示すため、全固体電池用固体電解質の新たな候補材料として 期待されます。しかし、390 K付近でのLiBH<sub>4</sub>の構造相転移は 可逆的であり、このままでは室温付近でのイオン伝導率は低 いため、応用面から室温でのイオン伝導率の向上が強く望ま れます。そこで、室温で高速イオン伝導を示す錯体水素化物 の材料設計を試みました。以下に代表的な例としてLiBH<sub>4</sub>-LiI 系およびLiBH<sub>4</sub>-LiNH<sub>2</sub>系錯体水素化物における研究成果につ いて紹介します。

#### LiBH₄-Lil系錯体水素化物における 高温相の安定化<sup>9-11</sup>

ー連のMBH4 (MはNa、K、Rb、Cs) において、隣接する(BH4) 錯イオン間の距離が大きくなると構造相転移温度が低下する 現象が報告されています<sup>12</sup>。そこで、我々は、LiBH4の(BH4) 錯イオン間の距離を大きくして高温相を安定化できれば室温 でのイオン伝導率が著しく向上するであろうと推測し、そのた めには、(BH4) 錯イオンに対する「イオン置換(「イオン(2.20Å) は(BH4) 錯イオン(2.05Å)より大きなイオン半径を持ちます) が有効なのではないかと考えました。



**図4 (a)**メカニカルミリング法を用いて合成した(1-x)LiBH₄ + xLilのX線回折 (XRD) 図形 (x = 0.07 ~ 0.50) と、**(b)**示差走査熱量測定(DSC) から 得られた構造転移温度。x(上軸) および「Lil mol %」(下軸)の関数と して示します。

図4(a) にメカニカルミリング法を用いて合成した (1-x)LiBH4 + xLilのX線回折 (XRD) 図形を示します。Lil (Aldrich製 品番号518018) の量が増加するにつれて、低温相から高温 相に次第に変化する様子がわかります。x = 0.25と0.5では LiBH4高温相に対応するピークのみが観察され、低角側にシフ トしています。(BH4) 錯イオンが「イオンに部分的に置換され ていることを示しています。また、図4(b)に示すように、示 差走査熱量測定 (DSC) から「置換量に比例して構造相転移 温度が低下することを確認しました。また、ラマン分光測定に より非調和振動が構造相転移に大きく影響することが明らかに なっています<sup>13</sup>。

図1には、x = 0.25でのイオン伝導率の測定結果も示しています。x = 0.25では、LiBH<sub>4</sub>で観測されたような構造相転移に伴う不連続な変化は観測されず、温度に対して直線的にイオン伝導率が変化します。狙い通り室温付近でのイオン伝導率を(LiBH<sub>4</sub>と比較しておよそ1,000倍も)向上させることに成功しました。また、「以外にCLTで(BH<sub>4</sub>)」 錯イオンを置換した場合も、高温相の安定化によってイオン伝導特性が向上することを実験的に確認しました<sup>14</sup>。

7

錯

\_ ۲

0 U

ma-aldrich

sigr

#### LiBH<sub>4</sub>-LiNH<sub>2</sub>系錯体水素化物における Liサイトの多様化<sup>18</sup>

LiBH<sub>4</sub>-LiNH<sub>2</sub>系錯体水素化物はこれまで水素貯蔵材料の開発 という観点から研究されてきており、Li<sub>2</sub>BNH<sub>6</sub>とLi<sub>4</sub>BN<sub>3</sub>H<sub>10</sub>の2 つの相が存在することが報告されています。図5に示すように、 Li<sub>2</sub>BNH<sub>6</sub>とLi<sub>4</sub>BN<sub>3</sub>H<sub>10</sub>はどちらもLiBH<sub>4</sub>と陰イオンの配置が異 なり、(BH<sub>4</sub>)<sup>-</sup>と(NH<sub>2</sub>)<sup>-</sup>の2種類の錯イオンがLi<sup>+</sup>イオンに対して 四面体配位しています。それによりLiサイトが多様化します。 この特徴を利用することでイオン伝導特性が向上するものと期 待しました。



**図5**LiBH<sub>4</sub>(左)とLi<sub>4</sub>BN<sub>3</sub>H<sub>10</sub>(右)の局所的原子構造。赤、緑、オレンジ、 青の球は、それぞれLi、B、N、およびHを示しています。LiBH<sub>4</sub>にはLi<sup>+</sup> イオンの占有サイトが1つしかありませんが、Li<sub>4</sub>BN<sub>3</sub>H<sub>10</sub>には複数存在し ます。

図1に示すように、Li<sub>2</sub>BNH<sub>6</sub>は室温で2×10<sup>-4</sup>S/cmの高速イ オン伝導を示すことがわかります。これは、ホスト材料である LiBH<sub>4</sub>に対して10,000倍、そしてLiNH<sub>2</sub>に対して100,000倍 も大きな伝導率です。さらに、融点(Tm)である365 K以上 に加熱すると伝導率は6×10<sup>-2</sup> S/cm (378 K) にまで上昇し、 活性化エネルギーは0.56 eV(303~348 K)から0.24 eV(368 K以上)に著しく減少します。この結果は、Li,BNH。は固体電 解質としてだけでなく、優れたイオン液体電解質としても応用 できる可能性を示唆しています。Li4BN3H10も同様に室温で2 ×10<sup>-4</sup> S/cmのイオン伝導率を示します。 ここで注目すべき点 はLi<sub>4</sub>BN<sub>3</sub>H<sub>10</sub>の活性化エネルギーです。0.26 eVであると見積 もられますが、これはLiBH₄、および融解前のLi2BNH6の半分 以下であり、Li<sub>4</sub>BN<sub>3</sub>H<sub>10</sub>のリチウムイオン移動度が非常に高い ことを示しています。この特性は<sup>7</sup>Li NMRでも確認されており、 複数錯イオンにより多様化したLiサイトの特徴を反映してい ます15。

## 今後の展望

今回の短いレビューでは、LiBH₄とその関連水素化物における リチウム高速イオン伝導について紹介しました。我々は最近、 (NH<sub>2</sub>)<sup>\*</sup>や(AlH<sub>4</sub>)<sup>\*</sup>を持つ錯体水素化物もリチウムイオン伝導材 料であることを明らかにしました。さらに研究開発を進めるこ とによって、新規リチウムイオン伝導材料の発見や、錯体水素 化物に特徴的なイオニクス現象が解明されるものと期待してい ます。

現在、我々のグループでは、固体電解質に錯体水素化物を用 いた全固体電池を実現するために、次の研究テーマに取り組 んでいます。

- (1) 非酸化物系正極材料の探索
- (2) Li<sub>4</sub>BN<sub>3</sub>H<sub>10</sub>薄膜の合成

本レビューで紹介した錯体水素化物の中では、イオン伝導率 が最も高く活性化エネルギーが最も低いLi<sub>4</sub>BN<sub>3</sub>H<sub>10</sub>が固体電 解質材料として最も有望な候補です。Li<sub>4</sub>BN<sub>3</sub>H<sub>10</sub>を薄膜化する ことによって、たとえば、グラファイト/Li<sub>4</sub>BN<sub>3</sub>H<sub>10</sub>薄膜/上 記の新規正極材料、で構成された、MEMS(micro electro mechanical system)向けの薄膜リチウムイオン電池の製造 が可能になるでしょう。

#### 謝辞

本研究は、科研費(22760529、18GS0203、21360314、 21246100)の補助を受けて行いました。ここに深く感謝いたし ます。

#### References

バルク供給/スケールアップのご相談は…

- Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. J. Electrochem. Soc. 1993, 140, 1827. (2)
- Inaguma, Y.; Liquan, C.; Itoh, M.; Nakamura, T.; Uchida, T.; Ikuta, H.; Wakihara, M. Solid State Commun. 1993, 86, 689. Rabenau, A. Solid State Ionics 1982, 6, 277.
- Kanno, R.; Murayama, M. J. Electrochem. Soc. 2001, 148, A742 (4)
- Ito, K.; Hayashi, A.; Morimoto, H.; Tatsumisago, M.; Minami, T. Chem. Mater. 2002, (5) 14, 2444
- Matsuo, M.; Nakamori, Y.; Orimo, S.; Maekawa, H.; Takamura, H. Appl. Phys. Lett. 2007, (6) 91, 224103.
- Ikeshoji, T.; Tsuchida, E.; Ikeda, K.; Matsuo, M.; Li, H.-W.; Kawazoe, Y.; Orimo, S. Appl. (7)Phys. Lett. 2009, 95, 221901. (8) Takamura, H.; Kuronuma, Y.; Maekawa, H.; Matsuo, M.; Orimo, S. Solid State Ionics
- (in press). Maekawa, H.; Matsuo, M.; Takamura, H.; Ando, M.; Noda, Y.; Karahashi, T.; Orimo, S. J. (9)
- Am. Chem. Soc. 2009, 131, 894. (10) Oguchi, H.; Matsuo, M.; Hummelshøj, J. S.; Vegge, T.; Nørskov, J. K.; Sato, T.; Miura, Y.;
- Takamura, H.; Maekawa, H.; Orimo, S. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 141912. (11) Miyazaki, R.; Karahashi, T.; Kumatani, N.; Noda, Y.; Ando, M.; Takamura, H.; Matsuo, M.;
- Orimo, S.; Maekawa, H. Solid State Ionics 2010 (online). (12) Stephensen, C. C.; Rice, D. W.; Stockmayer, W. H. J. Chem. Phys. 1955, 23, 1960.
- (13) Borgschulte, A.; Gremaud, R.; Kato, S.; Stadie, P.; Remhof, A.; Züttel, A.; Matsuo, M.; Orimo, S. Appl. Phys. Lett. 2010, 97, 031916.
- (14) Matsuo, M.; Takamura, H.; Maekawa, H.; Li, H. -W.; Orimo, S. Appl. Phys. Lett. 2009, 94, 084103
- (15) Matsuo, M.; Remhof, A.; Martelli, P.; Caputo, R.; Ernst, M.; Miura, Y.; Sato, T.; Oguchi, H.; Maekawa, H.; Takamura, H.; Borgschulte, A.; Züttel, A.; Orimo, S. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 16389.

## 電解質材料:イオン液体、溶媒

電池材料の最新情報はwww.sigma-aldrich.com/alternative-jpをご覧ください。

Name	Structure	Purity	Prod. No.
Hexafluorophosphoric acid solution	$HPF_6$	70% solution based on hydrolysis products and PF $_6^+$ basis 60% solution based on PF $_6^-$ only basis, ~65 wt. % in H <sub>2</sub> O	200956-25G 200956-500G
Acetonitrile	CH₃CN	99%	110086-1L
Acetonitrile	CH₃CN	≥99.5%	154601-1L 154601-2L
1,2-Dimethoxyethane, anhydrous	H <sub>3</sub> CO <sub>CH3</sub>	99.5%	259527-100ML 259527-1L 259527-2L 259527-10L
Dimethyl sulfite	0 Н <sub>3</sub> СО <sup>/S</sup> /ОСН <sub>3</sub>	99%	108618-100G
Ethyl methyl sulfone	$\begin{array}{c} & \bigcirc \\ & \bigcirc \\ H_3 C & \bigcirc \\ & O \end{array} \\ \end{array}$	97%	709980-5G
Dimethyl carbonate	H <sub>3</sub> CO <sup>C</sup> OCH <sub>3</sub>	99%	D152927-100G D152927-500G D152927-2.5KG
Diethyl carbonate, anhydrous	Ч₃с∽оЧо∽сн₃	≥99%	517135-100ML 517135-1L
Diethyl carbonate	H₃C <sup>O</sup> LO <sup>CH</sup> 3	99%	D91551-250ML D91551-1L D91551-2.5L D91551-4L D91551-18L
Diethyl pyrocarbonate		97%	159220-5G 159220-25G 159220-100G
Tetrahydrofuran, anhydrous	$\bigcirc$	≥99.9%	186562-100ML 186562-1L 186562-2L
Ethylene carbonate	o⊊o ⊎	98%	E26258-100G E26258-500G E26258-3KG
Propylene carbonate, anhydrous	O O O	99.7%	310328-100ML 310328-500ML 310328-1L 310328-2L
Propylene carbonate	CH <sub>3</sub>	99.7%	414220-1L 414220-2L

Name	Structure	Purity	Prod. No.
1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate, for energy applications	CH₃ CH₃	-	724424-5G
1-Butyl-3-methylimidazolium thiocyanate, for energy applications	CH <sub>3</sub> SCN CH <sub>3</sub>	≥95%	724408-5G
1-Butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate, for energy applications	√N <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> 0 − − − − − − − − − − − − − − − − − − −	-	724394-5G
1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, for energy applications	$ \begin{array}{c} & CH_3 \\ CH_3 \\ CF_3 \\ CH_3 \\ N \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CF_3 \end{array} $	-	724416-1G
Methyl-trioctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, for energy applications	$\begin{array}{ccc} CH_2(CH_2)_6CH_3 & CF_3 \\ 0=5=0 \\ H_3C-N^+-CH_2(CH_2)_6CH_3 & -N \\ CH_2(CH_2)_6CH_3 & 0=5=0 \\ CF_3 \\ \end{array}$	-	724432-1G

## リチウム塩化合物:水素化物、アミン

Name	Structure	Purity	Prod. No.
Lithium amide, hydrogen-storage grade	LiNH <sub>2</sub>	-	686050-10G
Lithium amide	LiNH <sub>2</sub>	95%	213217-5G 213217-100G 213217-500G
Lithium borohydride, hydrogen-storage grade	LiBH <sub>4</sub>	≥90%	686026-10G
Lithium borohydride	LiBH₄	≥90%	222356-1G 222356-10G 222356-50G
Lithium borodeuteride	LiBD <sub>4</sub>	≥95%	685917-500MG



# 代替エネルギー2

Material Matters Vol.4 No.4では「代替エネルギー 2」と題して下記特集記事が掲載されています。

- ·高効率色素増感太陽電池
- ・色素増感太陽電池用新規カルバゾール系有機色素
- ・太陽光発電の技術動向
- ・エネルギー貯蔵用イオン液体
- ・持続可能エネルギー技術における金属有機構造体(MOF)

弊社Webサイト(www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp)から ご覧いただけます。 

### 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

## リチウム塩化合物:ハロゲン化物

Name	Structure	Physical Form	Purity	Prod. No.
Lithium bromide	LiBr	powder and chunks	≥99.995% trace metals basis	229733-25G 229733-125G
Lithium bromide	LiBr	beads	≥99.9%	483982-5G 483982-25G
Lithium bromide	LiBr	beads	99.999% trace metals basis	429465-5G 429465-25G
Lithium bromide	LiBr	beads	≥99.9% trace metals basis	449873-25G 449873-100G
Lithium bromide hydrate	LiBr • xH <sub>2</sub> O	solid	99.999% trace metals basis	451754-10G
Lithium chloride	LiCl	powder	≥99.99% trace metals basis	203637-10G 203637-50G 203637-100G
Lithium chloride	LiCl	beads	99.998% trace metals basis	429457-5G 429457-25G
Lithium chloride	LiCl	beads	≥99.9% trace metals basis	449881-10G 449881-50G
Lithium chloride hydrate	LiCl • H <sub>2</sub> O	crystalline	≥99.99% trace metals basis	298328-25G 298328-100G
Lithium chloride hydrate	LiCl • H <sub>2</sub> O	crystals and lumps	≥99.0%, AT (calc. based on dry substance)	62486-25G 62486-100G
Lithium fluoride	LiF	powder	-	237965-100G 237965-1KG
Lithium fluoride	LiF	powder	99.995%	669431-50G
Lithium fluoride	LiF	fused (pieces)	99.995%	668052-10G 668052-25G 668052-100G
Lithium fluoride	LiF	powder	≥99.98% trace metals basis	203645-5G 203645-25G
Lithium fluoride	LiF	powder and chunks	≥99.99% trace metals basis	449903-2G 449903-10G 449903-50G
Lithium hexafluoroarsenate(V)	LiAsF <sub>6</sub>	powder	98%	308315-10G
Lithium hexafluorophosphate	LiPF <sub>6</sub>	powder	≥99.99% trace metals basis	450227-5G 450227-25G
Lithium hexafluorophosphate	LiPF <sub>6</sub>	powder	98%	201146-5G 201146-25G
Lithium iodide	Lil	crystalline powder	99.9% trace metals basis	518018-10G 518018-50G
Lithium iodide	Lil	beads	99%	218219-10G 218219-50G 218219-250G
Lithium iodide	Lil	beads	99.999% trace metals basis	450952-5G 450952-25G
Lithium iodide	Lil	beads	99.99% trace metals basis	439746-5G 439746-25G
Lithium iodide hydrate	Lil•xH <sub>2</sub> O	powder and chunks	99.999% trace metals basis	452327-5G 452327-25G
Lithium iodide hydrate	Lil•xH <sub>2</sub> O	solid	98%	223816-100G



# 高純度無機金属化合物 High Purity Inorganics

#### 豊富な製品ラインナップ

- 純金属、酸化物、ハロゲン化物をはじめとする塩類など純度 99.99% 以上の製品が約 1200 品目
- 電子材料やフォトニクス、セラミックス、電池、触媒などの研究に最適

#### アルドリッチ独自技術による純度~99.9999%の無機化合物

- 純度99.99%の高純度アルカリ土類金属(Ba, Ca, Sr, Mg)
- 約30種類に及ぶ高純度無水フッ化物
- 高純度無水希土類ハロゲン化物、純度 99.999%のCsl、Nal、TII

#### アルドリッチ独自の「ビーズ」状製品

- 表面積が小さくなるため、水分の吸収を最小限に抑えることができます
- 静電気をためにくいので取り扱いに便利です

#### 周期表で直感的に検索可能

- Webサイトで金属元素ごとに簡単に検索できます
- Web サイトでは MSDS やロットごとの試験成績表をご覧いただけます

詳しくは www.sigma-aldrich.com/metalceramic-jp をご覧ください。





# 強塑性変形のメカノケミカル効果: 金属合金、水素化物、分子固体



Jacques Huot<sup>1</sup>, Viktor Balema<sup>2</sup> <sup>1</sup>Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, 3351, des Forges Blvd, PO Box 500, QC, G9A 5H7, Canada <sup>2</sup>Aldrich Materials Science, Sigma-Aldrich Corporation 6000 N. Teutonia Ave, Milwaukee, WI, 53209, USA Email: jacques.huot@uqtr.ca, viktor.balema@sial.com

## はじめに

水素エネルギーは、石油、石炭、天然ガスなどの従来型エネ ルギー源に代わるものとして、世界中の技術先進国における 研究開発分野で大きく注目されています。水素を基盤とした 経済は、エネルギー関連問題を解決し、地球規模の気候変動 を抑えることができると考えられています。また、水素はさま ざまな再生可能エネルギー源から製造でき、毒性のない、エ ネルギー媒体として極めて環境に優しいという特長を持ってい ます。ところが、こうした明らかに優れた利点があるにもかか わらず、水素を現在の世界経済に取り入れるには非常に大き な困難を伴います。水素は化学工業や石油精製工業では日常 的に用いられていますが、多くのエネルギー用途にはその貯 蔵と運搬に対して高いコストがかかるためです。現状で、水素 をさまざまな携帯用途および定置用途に便利でかつ安全に用 いる唯一の方法は、金属や合金およびそれらの(金属)水素 化物として固体状態で貯蔵することです。

本論文では、水素貯蔵のための金属材料の調製と加工に用い られるいくつかの実験手法を概説します。これらの方法による 塑性変形の化学的効果を用いて、水素吸蔵用の金属や合金を ナノスケールで設計し、改質します<sup>1</sup>。

特に、合金や金属水素化物に強塑性変形(SPD:severe plastic deformation)を与える方法に焦点を当て、別の機械的処理方法であるボールミル処理と比較します。最後に、最近大きな関心を集めている、水素含有量の高い分子固体の構造変態に塑性変形が果たす役割にも注目します<sup>2</sup>。

## 金属水素化物の調製における強塑性変形

金属や金属間化合物の強塑性変形には、Equal Channel Angular Pressing(ECAP)法、High pressure Torsion(HPT) 法、冷間圧延(CR:cold rolling)法など、比較的単純で、極めて 効率的な技術が用いられます。これらの方法は、高エネルギー ボールミル法と同様に<sup>2</sup>、当初は金属の成形と加工のために開 発されましたが、水素貯蔵材料の調製と改質のための効率的な 方法であることが明らかになっています。

**Equal Channel Angular Pressing (ECAP)**法は、断面 積が等しく90°~120°の角度で交わる2つの溝を持つ金型に 試料(金属片)を押し通して、材料を強く塑性変形させる方 法です(図1)<sup>3</sup>。



図1 Equal Channel Angular Pressing (ECAP) 法の概念図

金属片は金型の形状と断面積に合わせて変形するため、繰り 返し処理することによって微小な歪みが増大し、材料中の結晶 子の大きさが減少します。その上、連続してプレスする間に 金属片が単に回転するだけで、試料内で異なるすべり系が活 性化されます。ECAPは、平均結晶サイズが2 μm~ 100 nm で、細孔のない不純物濃度の低い材料を大量に製造すること のできる効率的な金属加工法であり、しかも、従来のボール ミル法より安価です<sup>4</sup>。Skripnyukらは2つの方法を直接比較 し、ECAP、ボールミル法、およびその両方で加工した市販の ZK60 合金(94.34 wt.% Mg, 4.95 wt.% Zn, 0.71 wt.% Zr) の水素吸蔵の速度論的および熱力学的特性を測定しましたう。 ECAPによって、この合金の水素吸蔵・放出特性は極めて効率 的に向上しましたが、高エネルギーボールミル法と組み合わせ たときに最大の効果が得られました。同様に、市販のマグネシ ウム合金 AZ31 (96 wt.% Mg, 3 wt.% Al, 1 wt.% Zn)を423 K~ 573 Kの間でECAP処理した例もあり<sup>6</sup>、3種類の機械的 処理法(ECAP法、冷間圧延(CR)法、および高エネルギーボー ルミル法)を組み合わせた場合に最適な水素吸蔵特性が得ら れています。これらの結果から、ECAPを単独で用いるよりも、 他の処理方法と組み合わせた場合にその利点を最大限に引き 出すことができると考えられます。

High Pressure Torsion (HPT) 法では、粉末や薄膜の材料は高い圧力と同時にねじり歪みを受けます(図2)。



図2 High Pressure Torsion(HPT)法の概念図

一般に、HPT法は少量の試料(1グラム以下)でないと用いることが出来ないため、主に固体材料におけるSPDの基本的効果を評価するのに用いられます。Kusadomeらの研究では、通常は水素を吸蔵しない MgNi<sub>2</sub>合金が用いられ、HPT処理によって材料が著しく歪むことで合金の粒界に水素が蓄積し、0.1 wt.%の水素が吸蔵されることが明らかになっています<sup>7</sup>。Limaらは、別の研究で、HPT処理したMg-Fe粉末の水素吸着特性が著しく向上することを報告しており<sup>8</sup>、処理した試料を水素化および脱水素化してもMg相の優先的な(002)配向には影響がないため、HPTによるミクロ構造が維持されていると指摘しています。

Leivaらは最近、HPTを用いて金属水素化物粉末をプレスする際に、準安定なγ-MgH<sub>2</sub>相が生成され、水素化マグネシウムの結晶子サイズが著しく減少すること見出し、HPT法とボールミル法の類似性を確認しました<sup>9</sup>。これまで、機械的処理によってγ-MgH<sub>2</sub>が生成されるのは、主に高エネルギーボールミル法であると考えられていました<sup>10</sup>。

冷間圧延(CR)法では、金属シートをローラーの間に通し、ローラーで圧縮して押し出します(図3)。



図3 冷間圧延(CR)法の概念図

CR法による歪みの量で、最終的に得られる材料の硬さや他の 特性が決まります<sup>11</sup>。一般に、圧延法は金属の再結晶化温度 に対する処理温度に従って分類されます。

- ・熱間圧延(HR:hot rolling)法は、圧延対象材料の再結晶 化温度を超える温度で行われる方法です。
- ・ 冷間圧延(CR: cold rolling)法は通常、再結晶化温度より 低い温度で行われます。

水素吸蔵合金の水素吸蔵特性に対する冷間圧延法の影響が、 詳しく研究されています<sup>12-14</sup>。Zhangらは、変形がTi系合金 の水素吸蔵挙動に及ぼす影響を確認しました<sup>12,13</sup>。材料を冷 間圧延または圧縮して変形させた結果、冷間圧延した合金の 最初の水素吸蔵反応(活性化)は、処理していない(焼き入 れただけの)試料よりはるかに速いことが分かりました。残念 ながら、CR法のこの効果は、数回の水素吸蔵/水素放出サ イクル後に材料が元の状態に戻ることで消失してしまいます。 Couillaudらは、TiV<sub>16</sub>Mn<sub>04</sub>の水素吸蔵特性に対する多段階 CRの影響を測定し、高エネルギーボールミル法と比較しまし た<sup>14</sup>。それによれば、冷間圧延法とボールミル法は同程度の 効果を持っており、どちらの方法でも結晶構造を変化させるこ となく、結晶子サイズと合金の格子定数が小さくなりました。 また、S. Kikuchiのグループは、さまざまなMg系多成分合金 の水素貯蔵能に対するCRの影響を確認しています<sup>15</sup>。彼らに よれば、Mg-Ni系については、Mg-Ni積層複合材料をさらに 熱処理すると金属間化合物である Mg2Ni 合金に変化し、水素 に暴露すると金属水素化物 Mg2NiH4 に変換できることが分か りました。2Mg+Niの組成を持つ化合物もPedneaultらによっ て研究され、加工した合金の電気化学特性に対する冷間圧延 の影響が確認されています<sup>16</sup>。彼らは、CR法と追加熱処理と の組み合わせが、ナノ構造金属水素化物の調製法として有望 であることを見出しました。冷間圧延法で調製したナノ結晶 Mg2Niは、マグネシウムとニッケルから高エネルギーボールミ ル法で作製したナノ結晶 Mg2Ni 粉末と同等の電気化学特性を 示しました。もう1つの例では、積層Mg-Pd材料は、ボール ミル法で作った同じ化学量論比の試料より速く活性化し、空気 に対する耐性に優れていることが示されています<sup>17</sup>。

## マグネシウムと水素化マグネシウムの 冷間圧延

HPT法や高エネルギーボールミル法による場合と同様に、 MgH<sub>2</sub>(Aldrich製品番号683043)の冷間圧延によっても、 準安定なγ-MgH<sub>2</sub>相を容易に水素化マグネシウム中に生成で きるため、CR法はこれまでに述べた他の処理方法と少なくと もエネルギー的に同程度であることがわかります<sup>9</sup>。

J. Huotのグループは、最近の実験において、CR法と高エネ ルギーボールミル法が水素化マグネシウムの水素吸蔵特性に 及ぼす影響を比較しました。図4に、未処理の水素化マグネ シウムと、ボールミル法(30分間)または冷間圧延法(5回) で処理した試料の水素吸蔵特性を示します。



図4 未処理(as-received)、5回冷間圧延(CR5X)、および機械ミル処理 (BM30min)した状態のMgH2の623 K、2 MPa水素圧における水素吸蔵 特性

未処理の水素化マグネシウムは極めて遅い水素吸蔵/水素放 出特性を示しますが、30分のボールミル処理によって著しく改 善されます。また、ボールミル処理は、材料の酸化を防ぐた めにアルゴン下で行ったのに対して、冷間圧延は空気中の処 理にも関わらず、冷間圧延した試料がボールミル処理した材 料と同様の特性を示すのは驚くべきことです。このように、冷 間圧延法は、高価で時間のかかる高エネルギーボールミル法 より、単純かつ経済的なマグネシウムの改質方法であるといえ ます。

#### 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

強塑性変形に伴う強い歪みが、マグネシウムやその合金など、 水素化物を形成する金属に生じると、水素化物相の核生成点 となるさまざまな欠陥ができることが予想されます。この仮 説を検証するために、冷間圧延したマグネシウムと市販マグネ シウム合金 AZ91(約92%の Mg、約8%の Al、微量の Zn、 Mn、および Si)を用い、各試料を50回、折り曲げて冷間圧 延することを繰り返した後、水素に暴露しました。比較のため に、未処理の純マグネシウム粉末も同じ条件で水素に暴露しま した。図**5**に、623 K、水素圧 20 barで測定した水素吸蔵(活 性化)曲線を示します。



図5 マグネシウム粉末、冷間圧延したマグネシウム(Mgインゴット)、および冷間圧延した市販合金(AZ91インゴット)の最初の水素吸蔵(活性化)曲線。623 K、水素圧20 barで活性化しました。

予想された通り、冷間圧延によって活性化した試料は、未処理 のマグネシウム粉末よりも著しく高い水素吸蔵能を示していま す。さらに、未処理の粉末では水素吸蔵の開始に長い時間が かかるのに対して、圧延した試料は水素に暴露すると直ちに水 素を吸蔵し始めます。

## 機械的に引き起こされる分子固体の変換 反応

これまでに示した実験結果から、Equal Channel Angular Pressing法、High Pressure Torsion法、または冷間圧延法 によって金属材料に強塑性変形を引き起こすことで、金属同 士もしくは金属と水素の間の相互作用が著しく向上すること は明らかです。言い換えると、強塑性変形によって、金属や 金属水素化物に対して化学的変化を機械的に引き起こし、合 金の調整や、固溶体から二成分および複雑な金属水素化物 (Mg2NiH4、MgH2など)にわたる水素化物の合成が可能で あるといえます。また、SPD法の方が機械的活性化反応を行 う上で機械的ミル法より安価でかつスケーラブルである点以 外は、SPDは機械的ミル法と同様の効果をもたらすと言っても 間違いではありません。

強塑性変形とボールミル法の関係をさらに深く理解するには、 高エネルギーボールミル処理中に衝突するボールとボールの 間、もしくはボールと容器壁との間に挟まれた固体材料中で起 こる変化について考えることが重要です。ボールの間に挟まれ た固体材料は外部からの圧力によって、可逆的な弾性変形を 起こし、続いてせん断やねじれによる変形などの不可逆的な塑 性変形が発生します(図6)。圧力が増すにつれて塑性変形が 極めて強くなり、材料の破壊やアモルファス化が生じます<sup>2</sup>。



図6 ボールミル処理中に、衝突する2つのボールの間に挟まれた材料に発生する変形

このように、ボールミル処理で起こる変形の特性がSPD法によるものに極めて類似しており、これら機械的処理方法の類似性に対する説明になると考えられます。

高エネルギーボールミル法でさらに考えなければならない要素は、衝突するボールと容器壁の間に挟まれた材料内部に発生する高い圧力です。このような接触領域での圧力は数GPaに達する可能性がありますが<sup>2</sup>、これは、金属やイオン性水素化物、または分子(有機)固体において、圧力で化学変換を引き起こすのに十分な圧力です。高圧力点を発生させるかどうかはさておき、材料に強塑性変形を確実に引き起こす条件下で、通常の反応と極めて似た化学反応が起こることが多くの例で知られています。たとえば、固体ホスホニウム塩と固体有機アルデヒド類の混合物を炭酸カリウムの存在下で高エネルギーボールミル処理すると、無溶媒Wittig反応を起こすことができます(図7)<sup>18</sup>。



図7機械的に引き起こされた無溶媒Wittig反応

当初、この効果はボールミル処理中に材料に生じる高圧による ものと思われていました<sup>2</sup>。ところが、より詳しい実験により、 ボールミル法の利用はこのメカノケミカル反応に必須の条件で はなく、無溶媒Wittig反応は、反応物を乳鉢と乳棒ですりつ ぶすだけで起きることが分かりました<sup>19</sup>。この方法では材料に 超高圧が生じることはありませんが、CR法やHPT法と似た強 塑性変形は確実に起こります。

m / ja

0 U

ч о

sigma-aldri

## 結論

固体材料の物性に対する強塑性変形(SPD)の影響に関する 本論文で、金属、イオン性固体、および分子固体の調製と改 質にSPDが効果的であることを明らかにしました。SPDは、特 にマグネシウムとマグネシウム合金の水素貯蔵特性を向上さ せ、最初の水素化/脱水素化(活性化)サイクルでの水素貯 蔵容量を向上させます。SPDの効果は、冷間圧延された水素 化マグネシウムでも同様に観察されます。機械的に引き起こさ れた無溶媒 Wittig 反応のような複雑な多段階反応など、分子 固体を機械的に処理することによる化学的効果にも、強塑性 変形が関与している可能性が高いと考えられます。さまざまな SPD法の中で、冷間圧延法が最も容易に工業的にスケールアッ プできる方法であるのはほぼ間違いありません。したがって、 ナノ結晶性金属やイオン性材料を製造する上で、冷間圧延が 高エネルギーボールミル法に取って代わる可能性があり、また、 分子(有機)固体の変換にも応用できるでしょう。固体材料 の材料化学にSPDを用いる研究はまだごく初期の段階にあり、 メカノケミカル法の可能性を完全に引き出すには、今後も多く の取り組みが必要です。

## 謝辞

SPDに関する研究を支援して下さった、Université du Québec à Trois-Rivières の Y. Turcotteと J. Lang、および S. Amira 博 士に感謝いたします。

- References (1) Valiev, R. Z.; Islamgaliev, R. K.; Alexandrov, I. V. Prog. Mater Sci. 2000, 45, 103.
- Balema, V. P., Material Matters, 2007, Vol. 2, No. 1, 16 (3) Skripnyuk, V. M.; Rabkin, E.; Estrin, Y.; Lapovok, R. Int. J. Hydrogen Energy 2009 34, 6320.
- (4) Langdon, T. G. Rev. Adv. Mater. Sci. 2006, 13, 6.
- Skrippyuk, V M; Rabkin E; Estrin, Y; Lapovok, R. *Acta Mater.* **2004**, *52*, 405. Leiva, D. R.; Fruchart, D.; Bacia, M.; Girard, G.; Skryabina, N.; Villela, A. C. S.; Miraglia, S.; (5) (6) Santos, D. S.; Botta, W. J. Int. *J. Mater. Res.* **2009**, *100*, 1739
- (7) Kusadome, Y.; Ikeda, K.; Nakamori, Y.; Orimo, S.; Horita, Z. Scripta Mater. 2007, 57, 751.
  (8) Lima, G. F.; Jorge, A. M.; Kiminami, C. S.; Botta, W. J.; Bolfarini, C. Severe Plastic Deformation of Mg-Fe Powders to Produce Bulk Hydrides, In 13th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials, Dresden, Germany August 24-29, 2008; Schultz, L.; Eckert, J.; Battezzati, L.; Stoica, M.. Eds.; lop Publishing
- Ltd: Bristol, 2009. (9) Leiva, D. R.; Jorge, A. M.; Ishikawa, T. T.; Hout, J.; Fruchart, D.; Miraglia, S.; Kiminami, C. S.; Botta, W. J. Adv. Eng. Mater. 2010, 12, 786.
- (10) Huot, J.; Swainson, I.; Schulz, R. Ann. Chim.- Sci. Mat. 2006, 31, 135.
- (11) Jiang, W. H.; Atzom, M. Appl. Phys. Lett. 2005, 86, 151916.
   (12) Zhang, L. T.; Ito, K.; Vasudevan, V. K.; Yamaguchi, M. Acta Mater. 2001, 49, 751.
- (13) Zhang, L. T.; Ito, K.; Vasudevan, V. K.; Yamaguchi, M. Mater. Sci. Eng., A 2002, 329, 362. (14) Couillaud, S.; Enoki, H.; Amira, S.; Bobet, J. L.; Akiba, E.; Huot, J. J. Alloys Compds. 2009,
- 484, 154,
- (15) Ueda, T. T.; Tsukahara, M.; Kamiya, Y.; Kikuchi, S. J. Alloys Compd. 2005, 386, 253.
- (16) Pedneault, S.; Huot, J.; Roué, L.J. Power Sources 2008, 185, 566.
   (17) Takeichi, N.; Tanka, K.; Tanaka, H.; Ueda, T. T.; Kamiya, Y.; Tsukahara, M.; Miyamura, H.;
- Kikuchi, S. J. Alloys Compd. 2007, 446, 543.
- (18) Balema, V. P.; Wiench, J. W.; Pruski, M.; Pecharsky, V. L. J. Amer. Chem. Soc. 2002, 124,6244
- (19) Leung, S. H.; Angel, S. A. J. Chem. Ed. 2004, 81, 1492.

## 金属水素化物

水素貯蔵材料の最新情報はwww.sigma-aldrich.com/alternative-jpをご覧ください。

Atomic Number of Base Material	Name	Structure	Purity	Prod. No.
3	Lithium aluminum hydride, hydrogen-storage grade	LiAlH <sub>4</sub>	-	686034-10G
	Lithium aluminum hydride, reagent grade	LiAlH₄	95%	199877-10G 199877-25G 199877-100G 199877-1KG
	Lithium hydride	LiH	95%	201049-5G 201049-10G 201049-100G 201049-500G
11	Sodium aluminum hydride, hydrogen-storage grade	$NaAlH_4$	93%	685984-10G
	Sodium aluminum hydride solution	NaAlH <sub>4</sub>	1 M in THF	698865-1L
	Sodium borohydride, hydrogen-storage grade	$NaBH_4$	98%	686018-10G
12	Magnesium borohydride	$Mg(BH_4)_2$	95%	715247-1G
	Magnesium hydride, hydrogen-storage grade	MgH <sub>2</sub>	-	683043-10G
20	Calcium borohydride	Ca(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	695254-1G
	Calcium hydride	CaH <sub>2</sub>	99.9% trace metals basis	558257-10G
22	Titanium(II) hydride	TiH <sub>2</sub>	98%	209279-100G 209279-500G
	Titanium(II) hydride, hydrogen-storage grade	TiH <sub>2</sub>	-	686069-1G
40	Zirconium(II) hydride	ZrH <sub>2</sub>	99%	208558-1G 208558-100G

分子固休



## 金属合金

水素貯蔵材料の最新情報はwww.sigma-aldrich.com/alternative-jpをご覧ください。

Name	Composition	Prod. No.
Lanthanum-nickel alloy	LaNi <sub>s</sub>	685933-10G
Lanthanum-nickel-cobalt alloy	La <sub>2</sub> Co <sub>1</sub> Ni <sub>9</sub>	685968-10G
Mischmetal-nickel alloy	(Ce, La, Nd, Pr)Ni <sub>5</sub>	685976-10G
Titanium-manganese alloy	TiMn <sub>2</sub>	685941-10G
Yttrium-Nickel alloy, YNi <sub>s</sub>	YNi <sub>s</sub>	693928-5G
Zirconium-iron alloy	ZrFe <sub>2</sub>	693812-1G
Zirconium-scandium-iron alloy	Fe <sub>10</sub> Sc <sub>1</sub> Zr <sub>4</sub>	693804-1G

## 高純度マグネシウム

Name	Purity	Form Prod.	No.
Magnesium	≥99%	powder	13112-100G 13112-500G 13112-1KG
Magnesium	≥99.0%, KT	grit	63045-250G-F
Magnesium	≥99.0%, KT	grit	63040-250G-F 63040-1KG-F
Magnesium	99.98% trace metals basis	chips	254118-250G 254118-1KG
Magnesium	99.998% trace metals basis	dendritic pieces	474754-5G 474754-25G
Magnesium	99.99% trace metals basis	dendritic pieces	465992-5G
Magnesium	99.95% trace metals basis	turnings	403148-50G 403148-250G
Magnesium	≥99.5%	turnings	63035-250G-F 63035-1KG-F
Magnesium	≥99.5% Mg basis	ribbon	13103-25G
Magnesium	≥99% trace metals basis	ribbon	266302-25G
Magnesium	≥99.9% trace metals basis	rod	299405-10G
Magnesium, hydrogen activated	≥99.5%	powder	682896-10G





# **Aldrich MOF Constructor**

An Easy Way to Design your Own MOF

金属有機構造体(MOF: Metal Organic Frameworks)は、 金属と有機リガンドが相互作用することで、活性炭やゼオライ トをはるかに超える高表面積を持つ多孔質の配位ネットワーク 構造をもつ材料で、ガス吸着や分離技術、センサーや触媒、水 素貯蔵材料などへの応用が期待されている三次元ミクロポーラ ス材料です。

#### 金属有機構造体用有機リンカー化合物



#### 金属有機構造体用高純度金属塩類

 $Zn(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$ 230006
Ni(NO\_3)\_2 • 6H\_2O
203874
Mg(NO\_3)\_2 • 6H\_2O
203699
Cu(NO\_3)\_2 • xH\_2O
229636

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 2.5 H<sub>2</sub>O 467855 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 6H<sub>2</sub>O 203106 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> • 9H<sub>2</sub>O 229415

#### 金属有機構造体(Basolite™)

Basolite F300 Iron benzene - 1,3,5-tricarboxylate 690872

Basolite C300 Copper benzene - 1,3,5-tricarboxylate 688614 Basolite A100 Aluminum terephthalate 688738

Basolite Z1200 2-Methylimidazole zinc 691348

MOFをはじめとする水素貯蔵材料については、www.sigma-aldrich.com/alternative-jp をご覧ください。

SIGMA-ALDRICH®

# 材料科学研究でお困りのことはございませんか?

# Material Matters

# 材料科学研究のための Aldrich<sup>®</sup> 季刊テクニカルニュースレター

# 世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

## バックナンバータイトル

- ●ナノ材料の応用最前線(2-1)
- ●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)
- ●ナノ材料とその合成方法(4-1)
- 先端セラミック材料(4-2)
- 有機および分子エレクトロニクス(4-3)
- ●代替エネルギー2(4-4)
- ●最新高分子合成(5-1)
- ●ナノ材料(5-2)
- ●生物医学用材料(5-3)



## 定期送付のお申し込みは下記URLから

# http://www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp

## または、「Material Matters定期送付希望」と明記の上、sialjp@sial.comへ電子メールにてご連絡ください。

©2010 Sigma-Aldrich Co. All rights reserved. SIGMA, SAFC, SIGMA-ALDRICH, ALDRICH, FLUKA, and SUPELCO are trademarks belonging to Sigma-Aldrich Co. and its affiliate Sigma-Aldrich Biotechnology, L.P. SAFC Hitech is a registered trademark of Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co. Basolite is a trademark of BASF SE. EpiPure and Material Matters are trademarks of Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co.

・本カタログに掲載の製品及び情報は2011年3月1日現在の内容であり、収載の品目、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。

最新の情報は、弊社Webサイト(sigma-aldrich.com/japan)をご覧ください。 掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください

・拘戦山昭はお主約入山哈(祝か)です。計画は設定10年67後へと唯認くたさい。 ・弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途をご検討の場合は、ファインケミカル事業部に相談ください。



# シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

アナリティカル&ケミストリー事業部 〒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

SAJ1317 2011.3

