

# フロギストン

## 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) solid oxide fuel cells

燃料電池は、水の電気分解の逆反応を利用して、水素と酸素から電気と熱を取り出すことができるエネルギー変換デバイスである。電気だけでなく排熱も利用するコージェネレーションシステムは、火力発電や原子力発電に比べ、エネルギー利用効率が高い。固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は、燃料電池の中でも発電効率がよく、大容量の電力を得ることができる次世代型の発電システムとして注目されている。近年の SOFC の研究は、今回紹介したような各構成材料の探索や物性評価以外に、長期的信頼性や製造コストの安いスタックデザイン、小型化、作動温度の低温化の検討やこれらの評価技術の確立がメインとなっている。また、低温作動化の一つの流れとして、電解質を酸化物イオン伝導体ではなく、プロトン伝導性セラミックスを使用することも検討されている。SOFC の市場は、ここ最近で実用化への動きが加速され、拡大している。SOFC 商品化の一つの目玉である車載用に関しては、作動温度が高いため急速起動に向かず、全固体デバイスのため耐衝撃性に難点があり、さらに燃料となる水素のインフラ整備など、課題が山積しているが、発電所や工場、家庭用など、稼働時間が予測しやすい施設では、SOFC のメリットを生かした利用が可能であると考えられる。

(三重大学 丹羽 栄貴)

## スモールポーラロンのホッピングモデル Small polaron hopping conduction model

イオン結晶の場合、高温下では各原子の格子振動が大きくなることによって格子の変形や歪みが生じ、局所的な分極を生じる。この分極を駆動力として電子やホールが格子内を移動することができる。電子 (または、ホール) とその周囲の分極場を仮想的に一つの粒子と考え、これをポーラロンという。特に、遷移金属を含んだ酸化物では、遷移金属イオンが価数変化によって (格子内に歪みや分極を生じ)、ポーラロンを生じやすい。周囲との相互作用が比較的弱く、分極場の広がり大きい場合には、ラージポーラロンといい、相互作用が強く、分極場の広がり小さい場合には、スモールポーラロンという。スモールポーラロン機構では、電子やホールのエネルギー準位がバンドを形成せず、結晶中の原子に局在している。高温下では、熱活性によって電子やホールが隣の (空きのある) 原子の軌道へとホッピング過程によって移動する。このとき、ジャンプ確率 (隣のサイトへホッピングによってエネルギー障壁を越えて移動できる確率) がマクスウェル=ボルツマン分布に従うとすると、移動度 (導電率) のアレニウスの式は、本稿の(2)式となる。真性半導体や一般的な不純物半導体の場合には、アレニウスプロットが温度の逆数 ( $1/T$ ) と導電率 (や移動度) の対数 ( $\ln \sigma$ ) となるのに対し、イオン伝導も含めホッピングモデルの場合には、 $1/T$  と  $\ln \sigma T$  となる。また、真性半導体などに比べ、ポーラロンで伝導する場合には、格子変形を伴い、周囲との相互作用があるため、有効

質量が大きくなるのも特徴である。

(三重大学 丹羽 栄貴)

## ニュートン冷却曲線 Newton's cooling curve

断熱系ではない系の温度が外界と異なるとき、系の温度が外界の温度まで自然緩和 (冷却または昇温) するときを得られる時間-温度曲線をいう。恒温型熱量計においてセルの温度  $T_c$  と恒温槽の温度  $T_B$  の温度差  $\Delta T = T_c - T_B$  が大きくなく、セル内の変化や反応が終わっている場合、熱伝達速度はニュートンの熱伝達の法則より、次式で表される。

$$-\frac{dQ}{dt} = \frac{k}{C} \Delta T \quad (1)$$

ここで、 $k$  と  $C$  はそれぞれ熱量計の熱伝達係数とセル内の全熱容量である。 $dQ = C \times d\Delta T$  の関係を用い、微分方程式を解くと、自然緩和曲線であるニュートン冷却曲線を表す理論式が導かれる。

$$\Delta T(t) = \Delta T(t_0) \times \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2)$$

ここで、 $\tau = C/k$  は時定数である。デュワー瓶を用いる恒温壁熱量計では  $k$  が小さいため時定数は長くなり、混合後のサーモグラムは短時間ではほとんど直線で近似できる。また、伝導型熱量計は  $k$  が大きいため、時定数が短くなり熱量計出力が短時間でベースラインへ減衰する。伝導型熱量計の観測熱がサーモグラムの時間積分から求められるのは、(1)式よりこの冷却曲線の時間積分が伝達した総熱量に比例する事による。なお、ベースラインの不安定な熱量計では混合後のベースラインをどこから引くか問題となるが、冷却曲線の時定数を予め装置定数として求めておけば、(2)式に従う場合、 $6.9 \tau$  の時間後は 99.9% ベースラインに戻っていることになる。

(東京電機大学 小川 英生)

## PID 制御 proportional-integral-differential control

制御工学における負帰還 (NFB, negative feedback) 制御法の一つで、熱量測定では恒温槽の一定温度制御や断熱型熱量計の断熱制御に用いられる。まず、制御値と目標値の制御誤差を検出する。温度制御ではブリッジ回路とアンプを用いて制御対象と目標との温度差を誤差電圧  $e$  として検出する。恒温槽では一定の設定温度が目標であるが、断熱型熱量計の断熱制御ではセル内の試料温度が目標で、混合熱測定では混合時に急変し、熱容量測定では加熱速度により一定速度で変化する。この誤差電圧をオペアンプによるアナログ演算回路に入力するか、A/D 変換してマイコンで演算することで、次式の制御電圧  $V_C$  を発生させる。

$$V_C(t) = -P \times e - I \int_{t(0)}^t e dt - D \frac{de}{dt} \quad (1)$$

ここで、 $P$ 、 $I$ 、 $D$  はそれぞれ比例器、積分器、微分器の係

数で、 $t(S)$ は積分開始時間である。この制御電圧でヒーターの電力を加減して温度をNFB制御する。温度差に応じて変化する比例器だけでは急な温度変化が生じたときに急いで出力を応答させることはできないが、微分器は温度変化の速度に比例した信号を出力して急な変化に速やかに応答する。また、比例器の出力だけでは誤差電圧が0Vと異なった値で釣り合ってしまうが、積分器は誤差電圧が0Vになるまでこれを積分する。水恒温槽では微分器を持たない比例積分(PI)制御で十分であるが、 $I$ の小さい長時間積分器が必要となる。混合熱測定の際には断熱制御では微分器の役割が大きい。 $P, I, D$ の係数の決定には種々の理論的方法があるが、簡単には次の順序で行うとよい。① 微分器と積分器を切って、発信しない限界の7割程度に $P$ を合わせる。② 微分器を入れ、パルス状に加熱したときオーバーシュートしない限界の8割程度に $D$ を合わせる。③ 積分器を入れ、長時間周期の発信をしない限界の7割程度に $I$ を合わせる。④ さらに微調整を繰り返す。市販の制御ユニットの多くは係数を自動調節する機能を持っている。

(東京電機大学 小川 英生)

を吸収し遷移する過程を反映したものである。DXAFSはdispersive XAFSのことであり、湾曲結晶(ポリクロメーター)を用いて測定したい元素のエネルギー領域を一度に得る手法である。通常のXAFS測定はX線の単色化のために分光結晶を掃引させる必要があるが、DXAFS法は湾曲結晶を用いて単色化するため、非常に高い時間分解能でXAFSスペクトルを得ることができる。

(京都大学 細川 三郎)

### トポタクティック転移 topotactic transition

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からFeOへの還元の場合、酸素イオンの脱離に伴ってFeと酸素イオンは大きく再配列を起こす。一方、SrFeO<sub>3-δ</sub>からSrFeO<sub>2.5</sub>の還元の場合、SrやFeの位置はほぼ維持された状態で、一部の酸素イオンのみが脱離する。このような結晶学的な関係がみられる構造変化をトポタクティック転移という。

(京都大学 細川 三郎)

### RISM 理論

#### theory of reference interaction site model

多原子分子流体の構造と物性に関する分布関数理論の一つである。この理論では多原子分子を複数の相互作用点の集団と考え(Interaction Site Model)、分子間相互作用をそれぞれの分子の相互作用点間の距離だけに依存する相互作用(site-site interaction)の和で表現されるものとする。多くの場合、分子を構成する各原子の中心を相互作用点とするが、そうしなければいけないということではない。

分子間相互作用を相互作用点間相互作用の和と考えると、内部エネルギーや等温圧縮率などいくつかの熱力学量が相互作用点間の分布関数によって表現されるので、相互作用点間の分布関数を理論的に求めることができれば、分子構造と分子間相互作用の情報から系の熱力学量が計算できることになる。相互作用点間の分布関数を求めるための積分方程式がRISM積分方程式(Reference Interaction Site Model integral equation)であり、これまでにいくつかのタイプの積分方程式が提案されている。RISM理論は二原子分子流体からタンパク質水溶液まで広く使われ、興味深い結果が出ている。しかしながら、積分方程式理論の最も基礎的な部分に矛盾を含んでおり、今後の発展のためにはこの問題の解決が望まれる。

なお、名前の冒頭のReferenceという単語は、摂動理論の基準系(reference system)を求めるための理論という形でこの理論が提起されたことからくる歴史的なものであり、現在ではそれ以上の意味はない。

(名城大学 大場 正春)

### ヨードメトリー法 iodometry

遷移金属を含む金属酸化物を溶解させた溶液に過剰のヨウ化カリウムを加え、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムの標準溶液を用いて滴定する方法をヨードメトリー法という。終点の決定にはヨウ素デンプン反応による色調変化を利用する。

(京都大学 細川 三郎)

### トラップ効果 trapping effect

窒化アルミニウム(AlN)の焼結において、AlNの粒子表面に存在する酸化層中の酸素や粒内に固溶している酸素が粒子内から除去される効果のことを指す。AlN粒子の表面には、大気中の酸素との反応により酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を主成分とする薄い酸化層が形成されているが、この酸素層粒の酸素が焼結温度付近で濃度勾配により拡散してAlN粒子内に固溶することで、電気的中性則からAlNの結晶構造中にAlの空孔が生じ、AlN粒子内の熱伝導率の低下が起こる。AlNの焼結の際にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応して低融点の液相を形成する酸化物を焼結助剤として少量添加すると、焼結助剤とAlN粒子の表面または内部に固溶して存在する酸素が反応する形で除去され、AlN粒子内が高純度化されて粒内の熱伝導性が向上するとともに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む複合酸化物系の液相ができて緻密化も促進される。高い熱伝導性を持つAlNセラミックスを得るためには、焼結温度付近でトラップ効果を十分に働かせられるような助剤の利用がほぼ必須となっている。

(東京都市大学 小林 亮太)

### 波長分散型X線吸収分光(DXAFS) dispersive X-ray absorption fine structure

XAFSとはX線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure)のことであり、そのスペクトルは内殻電子がX線

## バインダー binder

る自由度の相互作用や次元性といった物性の重要な性質を反映する。

(東京大学 今城 周作)

セラミックス焼結体を作製する際、焼結前に所望の形状の成形体を作製する必要があるが、この際に添加される結合剤のことをバインダーと呼ぶ。一般的な陶磁器では、原料に用いられる粘土鉱物自体が優れた可塑性を持っており、任意の形状の成形体を容易に作るができるが、セラミックスの原料粉末自体にはそのような性質がないため、粘土や水ガラスのような無機系のバインダーや、セルローズやパラフィン、アクリル樹脂のような有機系のバインダーがしばしば添加される。金型を用いた加圧成形ではバインダーの添加量は通常 1 wt%程度で十分な場合も多いが、より高い可塑性と成形体強度が求められるシート成形や押出成形、射出成型では数 10 wt%とすることもある。バインダーが焼結体中に残存すると製品の機械的強度などの特性を損なうため、焼結前に加熱分解する、溶剤で溶出させるなどの方法で除去を行う必要がある。有機系のバインダーの除去プロセスは脱脂と呼ばれている。

(東京都市大学 小林 亮太)

## 磁場下熱容量

### heat capacity under magnetic field

熱容量は選択則のない物理量であるため、様々な自由度の寄与の合計で表される。固体の場合は、格子や電子、そのほかにも試料の欠陥や不純物などの寄与も含めた熱容量が観測される。格子などの磁場と結合の無い自由度は磁場依存性をもたないが、磁場によって作用されるスピンなどがある場合は、熱容量に磁場依存性が生じる。この磁場中の熱容量変化によって磁気熱容量や電子熱容量などの寄与の詳しい議論が可能となり、スピンや電子のエネルギー励起構造やエントロピーを通したミクロな議論が展開される。また、磁場による新しい相への転移なども起こる場合があるため、磁場下の熱容量は固体物性研究では重要な情報とされている。

(東京大学 今城 周作)

## 熱容量の異方性

### circular dichroism spectrum

熱容量は熱伝導率のようなテンソル量では無いため、通常はスカラー量として扱われる。しかし、異方性のある外場（電場や磁場など）に対して双極子や電子スピンなどの自由度が異方的に応答する場合がある。この場合は、熱容量もその外場と試料の角度の関数として表現できることから、異方性の議論が可能となる。例えば、常磁性体では電子スピンの異方性は検出されず、磁場中の熱容量の異方性は見られないが、一方、反強磁性体などでは磁化容易軸・困難軸に磁場を印加する場合で磁化が異なり、スピンエントロピーの差を反映した熱容量の異方性が検出される。磁場への異方性は他にも異方的超伝導状態などでも議論され、また、一軸圧や電場といった外場では熱容量の異方性が期待される。この熱容量の異方性は、異方性の起源とな