

エネルギー技術と新材料

Energy Teehnology and Materials

笛木和雄*

Kazuo Fueki

1. はじめに

すぐれた新素材の出現によって社会的インパクトの極めて大きい新技術が生れることはこれまでのいろいろな例がある。例えば高純度シリコン単結晶の製造の成功が集積回路を産み、これが電子産業となって、今日の情報化社会を現出している。また一昨年的高温酸化物超伝導体の発見は、電力・輸送材関・エレクトロニクスの広い分野にわたって新たな変革をもたらすかも知れないといわれている。エネルギー技術においても、すぐれた材料の出現によってブレークスルーが出ると考えられているものが多い。本稿ではこうした問題を取り上げて論じてみたい。

2. アモルファス材料

金属材料や無機材料は平衡状態では結晶であるが、溶融物の急冷、あるいは気相状態から低温基板上への

析出などを行なわせると、非平衡状態のアモルファス相が得られることがある。ガラスは古くから知られていたアモルファス物質であるが、ガラスができ易いのはシリケートの網目構造からくる高い粘度のため、溶融状態での構造が凍結され易く、容易にアモルファス状態が実現できるためである。一般に溶融状態において原子、イオンの結合が弱くばらばらでブラウン運動をしているものはアモルファス化しにくい。金属の場合には、幸い熱伝導率が大いため、急冷によって融解の潜熱を除去し、アモルファス化することができる。その他スパッタ法なども用いられる。どんな組成のものでアモルファス化できるのではなく、アモルファス化し易い元素を入れてやる必要がある。その種類を表1に示す。アモルファス材料の特徴の一つは、粒界がないということである。これまでの金属磁性材料は多結晶体で、磁界の印加に伴う結晶粒界の移動を完全に可逆的にできなかつたため、ヒステリシスが残り、

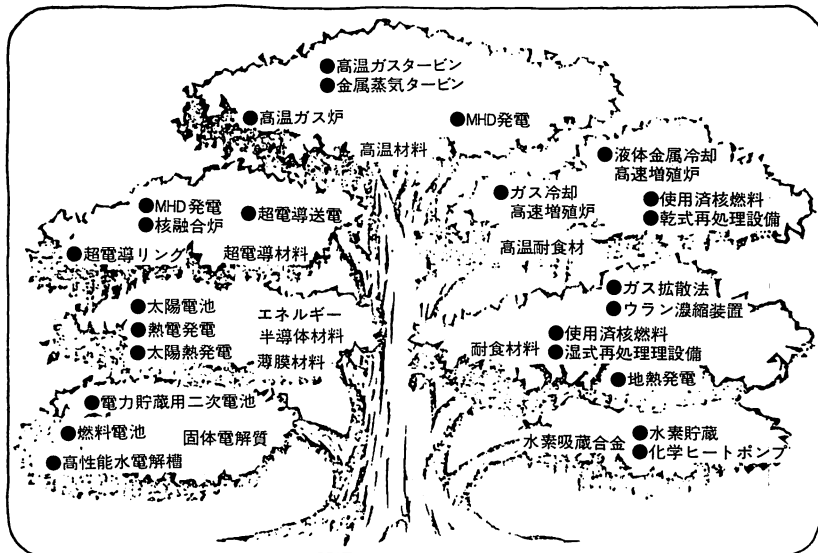


図-1 エネルギー材料とその応用例

* 東京理科大学理工学部教授
〒278 千葉県野田市山崎2641

表1 アモルファス金属の種類

(1)	遷移金属 (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, など) に 15~30 原子 % の半金属元素 (B, C, Si, P, Ge, As, Sb) などを加えたもの
(2)	遷移金属 I (Ti, Zr, Nb, Hf, Ta) と 遷移金属 II (Fe, Co, Ni, Cu) を組み合わせた合金
(3)	単純金属 I (Mg, Ca, Sr) と 単純金属 II (Al, Zn, Ca) を組み合わせた合金

トランス導に用いた場合ヒステリシス損の原因となった。Fe-Si-B系やFe-Si-B-C系のアモルファス合金では粒界が存在しないため、ヒステリシス損がない。従って省エネルギー型のトランスをつくることができる。

アモルファスシリコン (a-Si) は、シリコンと水素の合金をアモルファス化したものといえる。やはり非平衡、準安定型の物質であるから、特殊な製法が用いられる。標準的には0.1~10Torr、程度の低圧のモノシラン (SiH₄) と水素の混合ガスにグロー放電を起こさせてSiH, SiH₂, SiH₃, Si, Hラジカルなどの励起化学種をつくり、これらを基板上に析出させてアモルファスのSi-H合金の膜とする。基板温度は250~300°Cである。このa-Siは半導体で、SiH₄ にBH₃ を少量混合したガスを用いるとp型半導体となり、SiH₄ にpH₃ を少量混合したガスを用いるとn型半導体となる。従って、p-n接合やp-i-nの接合をつくることができ、これに光を照射すると光起電力が発生するので、太陽電池をつくることができる。a-Siは光吸収係数が10⁵と大きく、従って10

μm程度の極めて薄い膜で光をほとんど吸収する。またアモルファスであるため、容易に大面積で均質な膜を得ることができるなどの利点がある。太陽電池は太陽エネルギー利用の一つの有力な方法であり、かつては結晶性シリコンを用いる方法が研究されていた。この方法では、多結晶シリコン→単結晶シリコン→ウエハー→p-n接合→モジュールという多くの工程を経由するため、エネルギー消費量も多く、コスト的にも高くつき、実用化に多くの問題があった。a-Si太陽電池の場合は、簡単な工程で大面積の膜が得られるので低コストが期待できる。エネルギー変換装置が実用化されるためのコストは1kW当り20万円程度としばしばいわれているが、a-Si太陽電池のコストは現在その数倍程度とみられ、量産効果、技術改良によって、更にコストを低減されると見られる。なお変換効率は現在小面積の場合12%程度、大面積の場合10%をやや下まわる程度といった所である。

3. 高温酸化物超伝導体

一昨年末以来、世界的にも大きな興味と関心を呼んでいる新物質が高温酸化物超伝導体である。超伝導とは、電気抵抗が低温で零となる現象で、これを利用して行なう送電が超伝導送電である。超伝導送電では電力損失が極めて少ない。超伝導状態では、電気抵抗が零であるから、電流が流れ始めると、減衰することなく流れ続ける。これを永久電流というが、超伝導線材でコイルをつくり、永久電流を流せば、一定の強さの磁場を持つ磁石とすることができる。これが超伝導磁石、あるいは超伝導コイルと呼ばれるものである。コイルによる磁場の強さは流す電流の強さに比例するが、抵抗のある常伝導磁石では、ジュール熱が発生するから、大きな電流を流した場合には電力消費も発熱量も莫大となり、エネルギー的にみて著しく不利である。超伝導磁石ではコイルの抵抗は零であるから、電力消費も熱発生もない。従って強い磁場が必要なエネルギー技術においては超伝導磁石を用いることが必要不可欠となる。例えばトカマク型核融合炉やMHD発電などがその例である。またコイル内部の磁場の強さがHの場合、そこには単位体積当り、(1/2) μ₀H²の磁気エネルギーが貯えられている。Hはコイルを流れる電流の強さに比例するから、大きな永久電流を流せる超伝導コイルはエネルギー密度の高い電力貯蔵装置となり得る。これが超伝導電力貯蔵である。この電力貯蔵装置の電力貯蔵は、一定電圧Vの直流電源に超伝導

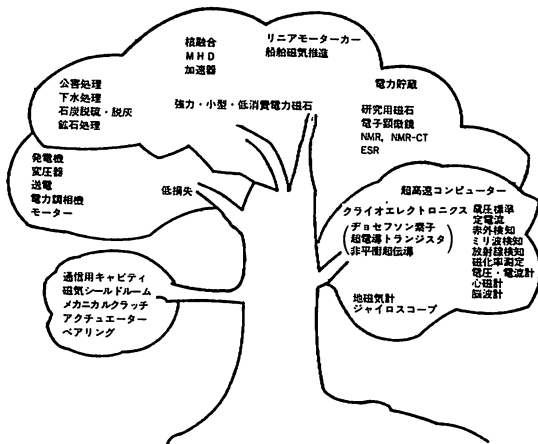


図-2 超伝導材料の応用が期待される分野

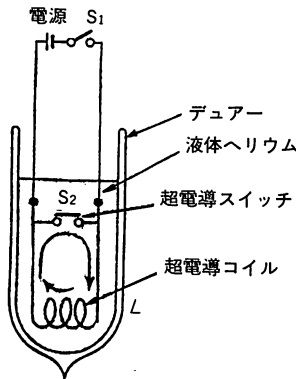


図-3 超電算エネルギー貯蔵の原理図

コイルを接続し、一定の電流 I に達するまで電流を高めた後、コイルに並列に設けられた超伝導スイッチ S_2 を閉じ、電流と直列に入ったスイッチ S_1 を開くことによって、果される。この電力貯蔵装置から電力を取り出すには、電源の代りに負荷を連結し、スイッチ S_1 を入れ、 S_2 を開くことによって達成される。超伝導電力貯蔵装置の特徴は貯蔵効率のよいことで、揚水発電の場合70%といわれるのに対し90%以上に達する。

超伝導コイルはまた輸送機関にも応用でき、超伝導応用の陸上輸送機関に磁気浮上列車がある。現在の新幹線方式高速列車では車輪とレールの間の摩擦を利用して推進力が生まれているが、この方式では時速300 kmが限度で、更に高速で走行する方式と考えられているのが、車体を浮上させ、リニャーモーターで推進する磁気浮上列車である。この列車は電磁石を搭載し、線路に並べられたコイルの上を列車が通過する際、レンツの法則によってコイルに電流が流れ、列車搭載の電磁石と反撥して車体を浮上させる。一方線路の両側に並べられたコイルには列車の進行に位相を合わせた励磁界がつくれ、これと搭載電磁石との間との相互作用により、列車が推進される。この磁気浮上方式では時速500kmが得られるとされている。搭載する電磁石はエネルギー的にみて常伝導磁石よりは超伝導磁石が有利である。

その他発電機、モーターなど電磁石を内蔵する電気機器も超伝導化することによって省エネルギーが果される。

以上述べたように電力系統は超伝導化によってシステム自体が省エネルギー化され大きく変る。問題は、高い臨界温度 T_c 、臨界磁場 H_{c2} 、臨界電流密度 J_c の高い材料を開発するかにあった。今回の高温酸化物超伝導体が見出されるまで、実用的なレベルでの T_c は Nb-

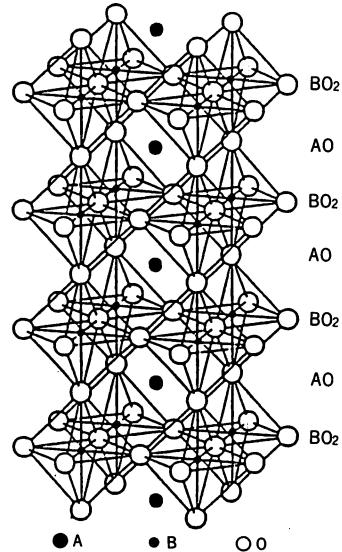


図-4 ペロブスカイト (ABO_3) の構造

Ti合金の10K、また最高の T_c という点では Nb_3Ge の23Kであった。1986年IBMのチューリッヒ研究所のBednorz-MüllerがLa-Ba-Cu-O系酸化物で高温超伝導の可能性を発表した。臨界温度は開始温度33K、ゼロ抵抗温度約11Kが報告された。その後La-Sr-Cu-Oで開始温度37K、ゼロ抵抗温度33Kが12月に発表され、翌年2月にはアメリカのチュー博士より、90 KのY-Ba-Cu-O系の発見が報ぜられ、本年1月

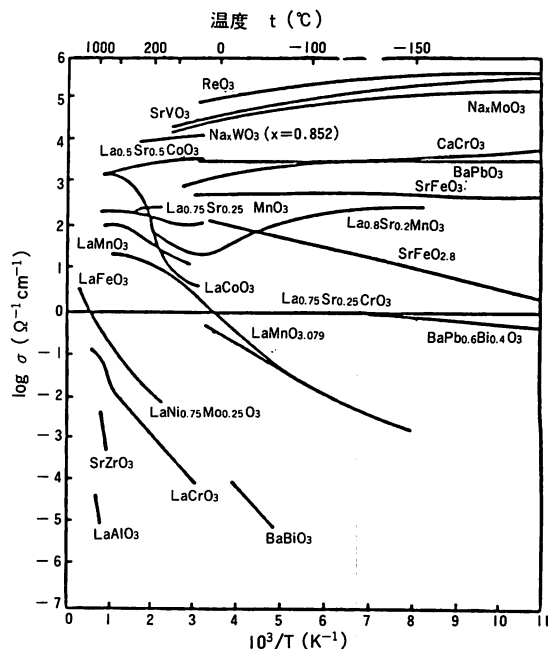


図-5 ペロブスカイト型酸化物の導電率の温度依存性

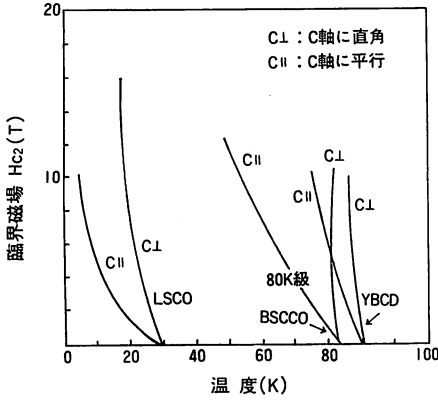


図-6 高温超伝導酸化物単結晶の臨界磁場の温度依存性

にはBi-Sr-Ca-Cu-O系で110Kの高Tc相の存在することが金材研から発表された。また、ほぼ時を同じくしてTl-Ba-Ca-Cu-O系で120KのTc相のあることがアメリカカーネギー大学より発表された。これらの高温超伝導体はペロブスカイト型酸化物ABO₃類縁化合物でBはいずれもCuであることが明らかになっている。ペロブスカイトでは酸素イオン6個のつくる正八面体の中心をBイオンが占め、八面体が隣の八面体とユナー酸素を共有する形で次元的に連結し立方晶の結晶構造となっている。8個の正八面体のつくる十四面体の隙間にはAイオンが入る。酸化物といえば、電気的には絶縁体のイメージが強い。例えば周囲を見まわすと、陶磁器、ガラス、煉瓦など絶縁体である。この意味で金属酸化物は絶縁体のイメージは第一近以ては誤っていない。しかし酸化物には金属導電性のももあるということ、特にペロブスカイト型酸化物には、それが多し。図-5で導電率σが10²~10³Ω⁻¹cm⁻¹以上で、その温度係数dσ/dTが負なるものがそれに該当する。さて金属や合金系でこれまで超伝導を示すものは、金属としては導電率の悪い、NbやTaの合金または金属間化合物に多いといわれて来た。若し、この経験則が酸化物系でも成り立つとすれば、超伝導物質は導電率の大きい導電性酸化物というよりは、導電性のあまりよくない導電性酸化物に見出されるのではないかということになるが、事実そうであって、最近見出された一連の高温酸化物超伝導体は金属導電性ではあるが、むしろ半導体や絶縁体に近い、導電率の低いものの中から見出されている。図-5で例えばdσ/dT≒0付近の10²~10³Ω⁻¹cm⁻¹のσを持つものの中からである。これは、超伝導は完全な

表2 YBa₂Cu₃O_{7-δ}のJc

発表者	形状	温度(K)	Jc (A/cm ²)
東芝	線材	6	6
	バルク	77	110
日立	線材	77	500
		77	1,010
三菱電機	バルク	77	720
		77	340
A T T ベル研	バルク	77	1,840
ウェスチングハウス	バルク	77	1,100
住友電工	多結晶薄膜	15	10,000
I B M	単結晶薄膜	77	32,000
N T T	単結晶薄膜	77	100,000
		77	1,600,000

自由電子よりは、束縛をある程度感じながら動きまわる電子系が超伝導を示すということを意味している。これは新超伝導体探索の一つの指導原理となるであろう。

さて超伝導特性を表わす量として代表的なものとしてはTc, Hc₂, Jcがあることはすでに述べた。生ずるTcについては(La_{0.92}Sr_{0.08})₂CuO₄が40K, Ba₂YCuzO₇及びYを他の希土類元素で置換したものの多くが90K Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}が80K Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}が110~120K, またTl₂Ba₂CaCu₂O_{8+δ}が110K Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}が120Kをそれぞれ示すことが見出されている。ただBi系とTl系では高Tc相の単離がまだできていない。またTlは有毒なので、取り扱いには慎重を要する。次はHc₂であるが、図-5と図-6にそれぞれ(La_{0.92}Sr_{0.08})₂CuO₄とBa₂YCuzO_{7-δ}のHc₂の温度依存性を示した。従来最高のHc₂を示したものは鉛シュプレル(PbMo₆S₈)で0Kの場合50T位であるが、高温酸化物超伝体では図-6からわかるように、Hc₂(0)はPbMo₆S₈を超えるものが多い。もう一つ特徴的な点は、異方性がみられることで、構造の2次元性が反映されている。第3はJcである。表2はBa₂YCuzO_{7-δ}のJcの値である。薄膜の場合には10⁶A/cm²を上まわるものも得られているが、バルクや線材の場合には漸く10⁴A/cm²に達した程度である。線材の実用化の場合にはJcは10⁶A/cm²以上といわれているので、10⁴A/cm²ではまだ100分の1にしか達していない。今後解決すべき重要課題の一つである。

一般に物質が材料として利用できるためには、他の多くの副次的性質が要求条件を満足しなければならない。例えば機械的性質がある。酸化物は一般に脆性物質で、引張りには弱い、これは表面などにある傷が核となって亀裂が発生、成長する結果である。この弱さ

をどのようにカバーするかは線材として利用する場合には重要である。また加工性にも多くの問題がある。例えば、大きな J_c を持つ線材をつくるためには、結晶方位のそろったちみつな焼結体としなければならないが、まだあまり研究が進んでいない。一般的に材料とするための基礎研究に手がついていないという状況にある。また更に高い T_c を持つ新物質、新材料の探索研究も必要である。

4. 高温機械用セラミックス

現行のわが国のエネルギーシステムでは、一次エネルギーの約70%が熱エネルギーの形態を通過するといわれている。熱機関もその一例で、その効率向上は省エネルギーの見地から大きな意味を持つ。熱機関の効率向上のためには、作動温度を少しでも高めることが望ましい。熱機関の材料としては通常金属材料が用いられているが、従来の耐熱合金の耐用温度がせいぜい $900^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ 位であり、更に耐用温度を上げるためには、新たな材料が必要で、その候補としてセラミックスが取り上げられた。セラミックスには脆性破壊という宿命的な欠点がある。従って、金属を使用すべき部分にそのままセラミックスを置き換えてもうまく作動しない。やはりセラミックス材料の適する使い方をしなければならない。自動車用ガスタービンエンジン、ディーゼルエンジンなどの高温機械用セラミックスとしては、 Si_3N_4 、 SiC 、 AlN 、シアロン($\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$)などがある。 Si_3N_4 は熱膨張率が $3\times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ と小さく耐熱性にすぐれ、かつ高密度品は高い強度を有する。常圧焼結、反応焼結、ホットプレス、零囲気加圧焼結、化学蒸着などの諸方法で製造される。ホットプレス法で製造した Si_3N_4 が最も高密度・高強度であるが、焼結助剤として用いた MgO や不純物が粒界に集ってガラス相をつくると、 800°C 以上で強度が急速に低下する。また Y_2O_3 や Al_2O_3 を添加したものに、高強度で高温における強度低下の小さいものが開発されている。

シアロンは、 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系のセラミックスで、 Al_2O_3 の耐酸化性、耐食性と Si_3N_4 の低膨張率、高強度が温存されている。また Al を Mg 、 Li 、 Mn 、 Y 、 Zn 、に置換したものも見出されている。

SiC は無気孔で Si_3N_4 よりも高密度に焼結できるが反応に関与した Si が残留気孔を埋めているため、そのため Si の熔融する温度で強度が急激に低下する。

5. 今後の技術開発と材料研究

以上、エネルギーと関連の比較的新しい材料三つを取りあげ、エネルギー技術における材料の役割、そのインパクトを述べた。しかし、これらはその一部の例にすぎず、多くのエネルギー技術ですぐれた材料の出現を望んでいる。例えば、熱化学水素製造法がある。熱化学製造法においては、ハロゲンやハロゲン化合物を多量に取り扱う。これらの物質は著しく腐食性で少し高温になると金属材料を著しく腐食する。これは、金属とハロゲンとの反応で生成する金属ハロゲン化物は、一般に低融点性、揮発性、可溶性であるため、酸化物被膜のように下地の金属に対する保護性に乏しいからである。恐らく金属表面のセラミックコーティングなどが有効と思われるが、セラミック膜にピンホールや亀裂を生ずれば、そこから腐食がすぐ進行し始めるであろう。熱化学法では熱の出入が頻繁に行なわれるので、熱伝導性をよくしなければならず、あまり厚いセラミックコーティングも難しい。反応サイクルもさることながら、耐食性にすぐれた反応器材料の開発が先決であろう。

また固体電解質燃料電池は、りん酸型、熔融塩型の燃料電池につぐ第3世紀の燃料電池といわれ、近く我が国でも研究開発が加速されると思うが、例えば酸素極にペロブスカイト型酸化物である LaMnO_3 などを用いることが考えられているが、導電性を増すために La の一部を Sr で置換した $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ を用いると、安定化ジルコニアとの間に絶縁性の酸化物膜が生成する。一般に高温では酸化物同士、金属同士では固相反応が起こり易く、防止する方法を考えなければならない。

材料の研究は、人手、時間、研究費のかかるもので、かなり基礎からの研究の積み上げが要る。わが国はこれまで、エネルギー技術を含め、導入技術に依存していた。これは、当時わが国には技術開発をするための基盤が十分でなく、リスクの多い自主技術開発よりは、導入技術の方が確実で、手取り早かったからである。しかし、技術レベルも世界の最高に到達し、十分な経済力を獲得したわが国は、自主技術の開発に方向転換すべき時期に到達しており、これが世界におけるわが国の役割でもある。自主技術の開発には当然、材料の選択や新材料の開発も含まれる。エネルギー新技術の開発には長年月がかかり絶え間のない努力が必要である。地味な材料の研究にも評価と研究費が与えられることを切に望みたい。