連続還元によるNi/YSZサーメットの物性変化

正員 松島 敏雄 (NTT入出力システム研究所)

非会員 大類 姫子 (NTT入出力システム研究所)

非会員 平井 敏郎 (NTT入出力システム研究所)

非会員 小村 淳 (NTTアドバンステクノロジー)

Change of Physical Properties of Ni/YSZ Cermets by the Continuous Reduction

Toshio Matsushima, Member, Himeko Orui, Non-member,

Toshiro Hirai, Non-member, Atsushi Komura, Non-member(*)

NTT Integrated Information & Energy Systems Laboratories、NTT Advanced Technology(*)

Ni/YSZ cermets made from commercial YSZ and pre-calcined YSZ powder were exposed to the reducing atmosphere of 1000°C continuously, in order to clarify the change of physical properties and internal microstructure. Ni particles were sintered between YSZ particles and porosity was changed and conductivity was decreased, regardless the pre-calcination of the YSZ. In the cermets made from pre-calcined YSZ, porosity and pore diameter were increased and higher conductivity was obtained even after the 300hrs reduction. This is thought to be derived from the change of the structure in the cermets. Furthermore, the use of pre-calcined YSZ was revealed to be useful to maintain the initial generation performance of the cell.

キーワード; 固体電解質型燃料電池、燃料電極、ニッケルジルコニアサーメット、還元、ポロシティ、ガス透過、導電率、発電特性

1. はじめに

固体電解質型燃料電池(SOFC)には、他の燃料電池よりも高い発電効率が期待され、それとともに1000°C程度の高温で使用されることから、高温排熱の利用による利点も想定され、積極的な研究が進められている⁽¹⁾。このSOFCの単セルは、電解質、電極をはじめとする各部がセラミックス材料によって構成され、具体的には、電解質にはイットリア安定化ジルコニア(YSZ)、空気極にはLaMnO₃系複合酸化物、そして、燃料極にはニッケルジルコニアサーメットが主に使用されている。

このニッケルジルコニアサーメットの調製法としては、これまで主に、酸化ニッケルとYSZ粉末を混合する方法が採用されているが、近年電極特性の向上を目的に、表面にYSZをコーティングしたニッケル金属粒子を用いる方法⁽²⁾も試みられている。しかし、SOFCの運転温度が1000°C程度の温度であることから、多孔質状態に作製されたサーメット電極には高温劣化が生じることが報告されており、例えば、岩田⁽³⁾によれば長時間使用した後は電極内の細孔が減少し、これがセル特性の低下の1原因になることが報告されている。また、村上⁽⁴⁾によれば、金属ニッケルとYSZの混合法で作製したサーメットを水素還元した結果、初期にはYSZ粉末上に微粒子状に分散されていた

ニッケル金属が焼結・凝集し微細構造が失われたことが報告されている。従って、SOFCの実用化には、初期特性とともに長期的に安定した特性を有するサーメット電極の実現が必要と考えられる。そこで、このような劣化防止を目的に、YSZの粗粒粉末と微粉末を混合したニッケルジルコニアサーメットの開発も進められている⁽⁵⁾。

ところで、SOFCの単セルには電極自体がセルを支える方式もあり、この方式ではサーメット電極が電解質と空気極層の支持体になることもある。この場合、電極には所定の物性ととともに強度も重要な要求条件になってくる。そこでこのような点を背景に、筆者らは、強度を始めとする物性の向上を目的として、ニッケルジルコニアサーメットの構成成分の一つであるYSZに1150~1300°Cの温度で仮焼きを施し、この仮焼き処理したYSZ粉末と酸化ニッケル粉末からサーメットを作製し、諸物性との関係を求めた。そして、このような仮焼きしたYSZの使用によってサーメットの内部構造が変わり、導電性や強度の向上が図れることを明らかにした^{(6)・(7)}。しかし、燃料極の使用環境は先にも述べたように高温の還元雰囲気であるので、そのような環境下で長期間使用されても安定した物性を有することが要求される。そこで、仮焼き処理したYSZ粉末を使用して調製したサーメットに連続還元処理を行い、物性に対する影響を求めた。

本論文では、これらの検討結果について述べる。

2. 実験

〈2・1〉試料の作製

ニッケルジルコニアサーメットの原料粉末は、酸化ニッケル（以後、『NiO』と略。フルウチ化学製：NIC-50212 A）とイットリア安定化ジルコニア（以後、『YSZ』と略。東ソー製：TZ-8Y）を使用し、ボールミルによる湿式混合によって調製した。なお、NiO添加量が変わるとサーメットの物性も変わるが、ここでは連続還元による物性への影響を評価する観点から添加量は50wt%とした。また、YSZについては、1150、1200、1250、1300℃の各温度で2時間仮焼きしたものを使用した。各温度におけるYSZ粉末の焼結収縮特性を求めた結果、1100℃近辺から焼結が開始し、1350℃以上ではほぼ一定の収縮率を示し、仮焼きによる粉末の焼結性の調整の観点から先の温度を選定した⁽⁸⁾。次に、このように調製した粉末から一軸プレス法（1t/cm²）によってφ32の円板状の成形体を作製し、これを大気中で1500℃で焼結し試料とした。以後、作製したニッケルジルコニアサーメットを、使用したYSZの仮焼き温度に対応し、1150Y-Cのように表記する。焼結温度についても、NiO添加量同様、連続還元による物性への影響を評価する目的から1500℃とした。

今回、この焼結体を1000℃の純水素雰囲気下で300時間、連続的に還元し、この還元前後での焼結体の各種物性を求めた。測定用試料は、還元前後の円板状焼結体から適宜測定に適した形状のものを切り出して使用した。なお、還元前とは、焼結後の各試料を1000℃の水素雰囲気下で2時間還元した状態を表し、物性値もこの状態での値を表すものとする。電極特性を求めめるための発電試験用セルは、還元前後の円板状焼結体の表面にYSZを減圧プラズマ溶射法で形成し、さらに、空気極をLa_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃粉末（粒径：0.25μm）スラリーの塗布・焼結（1100℃）によって作製した（面積：0.5cm²）。なお、YSZ溶射膜は厚みが約170μmで、緻密性はガス透過係数で $1.8 \sim 2.0 \times 10^{-8}$ （cc・cm/g・sec）である。

また、ここでは、仮焼きしたYSZを使用したサーメットとの特性比較のため、市販状態のYSZ粉末を用いたサーメット（NiO添加量；60wt%、プレス圧；1t/cm²、焼結温度；1300℃、略称：Y-N60-C）も作製した。なお、この試料の組成と焼結条件は、市販のYSZを使用した際に電極への適用が可能と考えられる、約30%の多孔度と200S/cm程度の導電率を有する焼結体が得られる条件である。また、原料であるNiO粉末だけからなる焼結体も作製した（略称：N100）。プレス圧は1t/cm²で、焼結温度は1300℃である。

〈2・2〉物性測定法

ここでは、1000℃での連続還元処理前後での各サーメットの物性測定と焼結体の構造観察、さらに電極特性の評価を行った。測定した物性は、寸法変化、多孔度、ガス透過

特性であり、焼結体の構造観察として試料の表面についてSEM観察を行った。また、サーメット内部での金属ニッケルの状態変化を明らかにするため、EPMAにより断面のNi元素の分布状況も観察した。

連続還元前後での寸法変化は、円板状試料の直径から求めた。導電率は直流4端子法によって測定し、試料は円板状焼結体から切りだした約2×2×30(mm)の大きさのものの両端に2本ずつの白金線を白金ペーストで焼き付けたものを用いた。導電率は、外側の2本の白金線を介して試料に直流電流を流した際に内側の2本の白金線間に生じる電圧降下を測定し、通電電流と試料の形状（断面積、電圧測定用白金線の間隔）から求めた。測定条件は、還元雰囲気（水素；約10vol%、窒素；約90vol%）で、600～1000℃の温度範囲である。また、多孔度は水銀圧入法（島津製作所製、ポアサイザ9320）によって測定し、試料の開気孔の割合を求めた。また、この測定により平均細孔径と細孔内の表面積も測定した。さらに、この多孔度の測定と並行して、各試料のガスの拡散性を評価するため、ヘリウムガスを用い室温でのガス透過係数を求めた。

また、今回の連続還元処理によるサーメットの電極特性への影響を明らかにするため、先に述べた方法で作製した発電試験用の単セルについて発電特性を求めた。発電試験は、1000℃で行い、ガスには純酸素、純水素を使用した。

3. 結果・考察

〈3・1〉焼結体の物性変化

寸法変化

図1に、300時間の連続還元後の各試料の寸法変化を示す。NiOの場合、300時間の還元後に約15%の収縮が生じた。しかし、サーメット試料ではいずれも収縮は観測されず、

図1 サーメットの還元後の寸法変化
Fig. 1 Shrinkage of the Ni/YSZ Cermets by the Continuous Reduction

図 2 連続還元処理による多孔度の変化
Fig. 2 Porosity Change of the Ni/YSZ Cermets before and after the Continuous Reduction

YSZとの混合体とすることでこのような金属ニッケル単体に認められたような収縮が抑制されることが分かる。なお、サマーットの寸法変化は、市販のYSZ粉末、および仮焼きしたYSZを使用したサマーットのいずれともほとんど無く、YSZ粉末の違いによる収縮への影響は特に無いことが分かる。

多孔度

図2は、水銀圧入法で測定した各試料の多孔性の測定結果である。この結果、仮焼きしたYSZを使用した試料では、20～30%の多孔度が得られた。そして、300時間処理後には数%の増加が確認された。一方、市販のYSZを使用したY-N60-Cでは、初期には30%程度の多孔度であったが、処理後にはわずかな減少が認められた。なお、NiO粉末単独で作製したN100は、初期には20%程度の多孔度を有していたが300時間の還元処理後にはほとんど全て失われた。これは、先に示した寸法変化とも対応するものである。

なお、各試料の比表面積の値を図3に示すが、これらの結果を見ると、市販のYSZを使用したY-N60-Cが最も大きな比表面積を有し、仮焼きしたサマーットの比表面積はこれに比べると小さく、仮焼き温度が高いほど小さくなっている。なお、連続還元を行うと、各試料の比表面積は大小関係はそのまま全体的に約20%低下した。それでも、仮焼きしないYSZを使用したY-N60-Cでは約0.7 m²/gの値が得られており、このサマーットでは内部に形成された微細な細孔がこのような比表面積の確保に効果的に作用していることが分かる。

なお、各試料の細孔径分布については、図4に示すよう

図 3 連続還元処理による比表面積の変化
Fig. 3 Specific Surface Area Change of the Cermets after the Reduction

図 4 サマーットの細孔分布
Fig. 4 Pore Distribution in the Cermets
(1)Initial, (2)After the Reduction

図 5 YSZ 仮焼き温度と基板のガス透過係数の関係
Fig. 5 Gas-Permeation Co-efficient of the Ni/YSZ Cermet before and after the Continuous Reduction

に、仮焼きしたYSZを使用したサーメットでは還元によりいずれも細孔径の増加が認められ、特に、仮焼き温度1300°Cのサーメットでの増加が顕著であった。一方、市販のYSZ粉末を用いた試料では、細孔径には若干の拡大があるものの平均細孔径の変化はほとんど無く、分布曲線の高さが低下し細孔容積が減少している。このような、市販のYSZ粉末を用いたサーメットで観測された細孔分布の変化や比表面積の低下は、岩田⁽³⁾の観測にも一致するものである。なお、N100は初期には平均径が1.5 μm 程度の細孔を有しているが、還元後には細孔分布は全く観測されず、Ni金属の収縮による細孔の喪失が生じている。

ガス透過係数

各試料のガス透過係数の測定結果を図5に示した。還元前において、各試料のガス透過性にはYSZの仮焼き温度の影響が認められ、仮焼き温度が高くなるほど透過係数は大きくなりガスの透過が容易になっていることが分かる。特に、1300Y-Cは多孔度も約30%と大きいため、ガス透過係数も他のものより良好であった。しかし、1150Y-Cでは約15%の多孔度を有していたにも係わらず、透過係数は 10^{-6} オーダーでほとんど有効なガスの透過性は認められなかった。これはこの試料の細孔の多くが、一方が閉塞されたいわゆる『インクボトル型』を呈し、ガスの流れに有効に作用する細孔が少なくなっているためではないかと考えられる。

一方、連続還元後もガス透過係数は、YSZの仮焼き温度に対して同様の依存性の傾向を示した。しかし、連続的に還元を施した後はいずれの試料とも透過係数が大きくなり、1150Y-Cでも 1×10^{-4} (cc · cm / g · sec)程度まで向上した。

図 6 連続還元処理による各サーメットの導電率の変化
Fig. 6 Conductivity change of the Cermet after the Continuous Reduction

このようにサーメットを還元すると、NiOからNiへの還元による多孔度の向上により、ガスの透過特性は改善された。しかし、ガス透過係数とYSZの仮焼き温度との関係は還元の有無に係わらずほぼ定まっており、この理由はサーメットの内部構造が、使用したYSZ粉末に応じて特定の状態になっているためと推定される。

導電率

次に、各サーメット焼結体の連続還元処理前後での導電率を求めた。図6は、各試料の導電率をYSZの仮焼き温度との関係として示したものである。初期には、仮焼きしたYSZを使用したサーメットの導電率は市販のYSZを使用したサーメットに比べると高く、1150Y-Cのサーメットを除き、1500~2000S/cmの高い値を示している。そして、1200Y-Cが最も高い値を示した。しかし、初期と300時間還元後の値を比較すると、還元後にはいずれの試料とも仮焼き温度依存性を保ったままで導電率が低下し、低下量は仮焼き温度に依存せず概ね500S/cmであった。なお、市販のYSZを使用したY-N60-Cの導電率も図中に示したが、この試料の初期の導電率は約200S/cmと、仮焼きしたYSZを用いたものに比べはるかに低い値であった。そして、300時間の還元処理後にはほぼ一桁の値にまで大幅に低下し、ほとんど有効な導電率は得られなかった。燃料電極に要求される導電率の値は、セルの構成にも影響されると思われるが、一例として120S/cm以上の値が示されており⁽⁹⁾、この材料ではこのような要求値を満足させることが出来ない。

このように、今回作製した仮焼きしたYSZを使用したサーメットでも、連続還元処理を受けると導電率は低下した。しかし、仮焼き温度の選定によって、還元後も100

(1) N100

還元前

300 時間還元後

(2) Y-N60-C

(3) 1250Y-C

(4) 1300Y-C

30 μ m

図 7 酸化ニッケル焼結体およびサーメット表面のSEM像
Fig. 7 SEM Image of Sintered Body of NiO and Cermets

(1) 1200Y-C

還元前

300 時間還元後

— 30 μ m

図 8 サーマット断面のNi元素分布
Fig. 8 Ni Distribution in the Cermets by EPMA Analysis

0S/cm程度の高い値が確保され、導電率の確保の観点からの効果が大きいことが分かる。

〈3・2〉焼結体の構造変化

連続還元処理による物性変化と焼結体の構造変化の関係を明らかにするため、各試料について表面のSEM観察と断面のNi金属の分布状況を観察した。

図7に、各試料の表面のSEM観察像を示す。NiO焼結体については、初期においても比較的焼結が進んで細孔は少なく、300時間の還元後には粒は10倍以上の大きさに成長し、細孔は全く観測されなくなった。一方、Y-N60-Cサーメットについては、初期、還元後とも1 μ m以下の微細な細孔が形成されることが分かる。また、仮焼きしたYSZを使用したサーメットでは、YSZの大きな粒が内部に認められ、特に、1300℃で仮焼きしたものではYSZの初期の顆粒の状態が残されている。そして、仮焼きしたYSZを使用したこれらのサーメットでは還元後に細孔の拡大が認められ、特に、1150Y-Cでは、還元前後での差が明瞭である。この試料では、300時間後のガス透過性も向上しており、SEM観察の結果はこのような多孔性の向上とも一致するものである。

図8は、EPMAによる試料断面のNi金属の分布像である。初期には、YSZの顆粒の間にNi金属が有り、これが網目状の構造を呈している。一方、300時間還元処理を行った後はこのようなNiの網目構造に変化が現れ、Ni部の密度低下と空間部の増加が現れている。YSZの仮焼き温度とこのようなNiの網目構造の関係をを見ると、仮焼き温度が低い場合には網目の密度が低く、仮焼き温度が高くなるにつれてより明瞭な構造を呈してきていることが分かる。特に、仮焼き温度が1300℃になるとNiの網目構造は一層明瞭となり、Niの構造変化に対する還元の影響も明確に認められるようになってくる。そして、この試料ではNi金属からなる網目の部分が減少し、これに代わって空間部の増加が認められる。焼結体の寸法変化の観察では、Ni金属単体の焼結体の場合300時間の還元によって収縮が生じたのに対し、サーメットでは収縮は観測されなかった。しかし、サーメットではこのようなYSZ粒子間でローカルなNi金属の収縮が生じていることが分かる。このローカルなNi金属の収縮が、サーメットの細孔径の拡大と多孔度の増加を招き、さらに、収縮によるNiの網目構造部の密度低下が導電率の低下に繋がっているものと考えられる。

このように、仮焼きしたYSZを使用したサーメットではNiの網目構造が形成されるため、連続還元によってNiの収縮が生じてNi金属の電気的な接続が容易に確保され、高い導電率が確保されることが分かる。

〈3・3〉発電特性

上で示したように、YSZの仮焼き温度を変えて作製したサーメットでも、還元処理によって物性に变化が生じることが分かった。このような物性変化と発電特性の関係の有無、および具体的な影響を明らかにするため、発電特性を

図9 各セルの発電特性
Fig. 9 I-V Characteristics of the Cell
(1) Initial (2) After the Reduction

求めた。

図9は、各試料の発電特性である。初期には、1150Y-Cを除き、開放電圧、電圧特性的にも良好な特性が得られた。そして、Y-N60-Cの特性と比較すると、仮焼きしたYSZからなるサーメットの方が優れた特性を示した。1150Y-Cの発電特性が不良となった原因は、この試料の多孔性によるものと推定される。すなわち、この試料の初期のガス透過係数は、 0.9×10^{-6} (cc · cm/g · sec)と極めて低く、この値は条件によっては大気プラズマ溶射法で作製したYSZ膜と同程度の値である。従って、サーメットペレット表面から電解質表面までの水素の供給がほとんど有効に行われていないことが考えられる。そして、電解質表面では透過してきた酸素ガスとの反応でさらに水素ガスの分圧が低下し、開放電圧が低くなったのではないかと考えられる。

一方、300時間の連続還元後、Y-N60-Cのセルでは特性

の低下が認められた。しかし、電圧低下量は小さく、この状態でも0.35W/cm²程度の出力密度が得られた。この試料では、連続還元後に導電率が1桁にまで低下しているので特性低下の一因として導電率の低下が考えられるが、電圧低下量は小さいことから発電特性に対する導電率の影響はそれほど大きくないものと考えられる。なお、Y-N60-Cは、連続還元後も約0.7 m²/gという比較的大きな比表面積を有しており、このような大きな表面積が一定の発電特性の確保に有効に作用しているのではないかと考えられる。一方、仮焼きしたYSZを使用したものでは、発電特性を求めた(1250, 1300)Y-Cにおいて、還元後もほぼ初期と等しい特性が維持された。これらのサーメットでは比表面積はY-N60-Cよりも小さいが、YSZの仮焼きによって生じる明瞭なNiの網目構造が、発電に必要な3相界面の確保に有効に作用しているものと推定される。

4. まとめ

SOFCの燃料極は高温の還元雰囲気において使用されるので、長期に渡って安定した発電特性を有するSOFCの実現のためには、そのような条件においても初期の特性の維持が可能な電極が望まれる。このような電極の開発の一環で、仮焼き処理したYSZを使用して内部構造を変えたニッケルジルコニアサーメットを作製し、高温還元雰囲気下での物性安定性を評価した。

その結果以下が判明し、1200℃以上の温度で仮焼きしたYSZを使用したニッケルジルコニアサーメットは、連続還元後も性能的に有利であることが分かった。

- (1) 連続還元処理によってサーメットの物性に变化が生じ、細孔径の拡大と、これによる多孔度とガス透過係数の向上が認められた。なお、導電率には使用したYSZに関わらず数百S/cm程度の低下が生じ、市販YSZを使用したものでは1桁の値まで低下したが、仮焼きしたYSZを用いたサーメットでは、連続還元後も1000S/cm程度の高い値の確保が可能であった。
- (2) Ni金属単体からなる焼結体では、高温還元雰囲気下で焼結による収縮が進行した。サーメットでは収縮による寸法変化は無かったが、内部ではYSZ粒子間でのNi金属の収縮が観測され、このようなNiの形態変化がサーメットの特性変化をもたらすものであることが分かった。
- (3) 連続還元前後での各試料の発電特性を求めた結果、市販のYSZを使用したサーメットでは特性の低下があったが、仮焼きしたものでは特性低下の抑制が可能であった。従って、仮焼きしたYSZを用いたサーメットは、発電特性の低下防止の点からも有利である。

本研究の遂行にあたって御指導をいただいた、N T T 入出力システム研究所・エネルギー研究部 山田一郎部長に深く感謝いたします。

(平成9年4月21日受付、平成9年7月11日再受付)

文 献

- (1) 原田雅恒、中岡 章
『NEDOにおける固体電解質型燃料電池の研究開発』
第2回燃料電池シンポジウム講演予稿集、
燃料電池開発情報センタ p.160, B1-1 (1995)
- (2) 川島、正田
『YSZプレコーティング法による固体電解質型燃料電池用燃料極の電極特性の向上』 第59回電気化学協会講演要旨集 3I02(1992年)
- (3) Tomoo Iwata, "Characterization on Ni-YSZ Anode Degradation for Substrate-Type Solid Oxide Fuel Cells" J. Electrochem Soc., Vol.143, No.5 (1996)
- (4) 村上修三、秋山幸徳、石田 登、他
『固体電解質型燃料電池に関する研究(I) 電極性能に及ぼすニッケルアノード中のジルコニア含有量の影響』 DENKI KAGAKU, Vol.59, No.4, p.320 (1991)
- (5) 伊藤 響、山本 融、森 昌史、渡辺 隆夫 他
『新しい概念の電極マイクロ構造を持ったNi-YSZの性質』第3回燃料電池シンポジウム講演予稿集 B3-9, p.230 (1996)
- (6) 松島敏雄、池田大助、金川姫子、高橋雅也
『ニッケルジルコニアサーメットの特性に及ぼすYSZの仮焼きの影響』 日本化学会第70回春季年会講演予稿集、3A1 46 (1996)
- (7) 松島敏雄、高橋雅也
『Ni/YSZサーメットの諸特性に及ぼすYSZの仮焼きの影響』 電学論B Vol.117, No.5, p.655(1997)
- (8) 松島敏雄、大類姫子、平井 敏郎
『ニッケルジルコニアサーメットの焼結性に及ぼす原料の影響』 電学論B Vol.117, No.8, p.1158(1997)
- (9) 高橋武彦
『モノリス形固体酸化物燃料電池』
電学論B Vol.109, No.10, p.826(1997)

松島敏雄（正員） 1954年1月18日生まれ。

昭和51年東北大学工学部化学系卒。昭和53年東北大学大学院化学工学専攻修士課程修了。同年、日本電信電話公社（現日本電信電話株式会社）入社。シール鉛蓄電池および電池関連装置の研究開発に従事。現在、固体電解質型燃料電池の研究を担当。現在、NTT入出力システム研究所 エネルギー研究部 主幹研究員。平成5年度日本電信電話株式会社社長表彰受賞。電気学会・日本化学会会員。

平井敏郎（非会員） 1952年8月14日生まれ。

昭和51年京都大学工学部高分子化学科卒。昭和53年京都大学大学院高分子化学専攻修士課程修了。同年、日本電信電話公社（現日本電信電話株式会社）入社。以来、金属空気電池、高エネルギー密度リチウム2次電池、温度差電池の研究開発に従事。現在、NTT入出力システム研究所 エネルギー研究部 主幹研究員。工学博士（昭和60年・京都大学）。米国電気化学会（ECS）・電気化学会・電子情報通信学会会員。

大類姫子（非会員） 1968年10月28日生まれ。

平成5年日本女子大学家政学部家政理学科卒。平成5年早稲田大学大学院応用化学専攻修士課程修了。同年、日本電信電話株式会社入社。以来、固体電解質型燃料電池の研究に従事。現在、NTT入出力システム研究所 エネルギー研究部 社員。日本化学会・日本セラミックス協会会員。

小村 淳（非会員） 1964年3月25日生まれ。

平成元年電気通信大学電子工学科（電子通信工学）卒業。同年、(株)NTTアドバンステクノロジー入社。以来、薄形鉛蓄電池の研究開発を担当し、現在、固体電解質型燃料電池の研究に従事。現在、(株)NTTアドバンステクノロジー、電子応用技術部 主任。電気化学会員。