

平成21年 4月30日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2005～2008
 課題番号：17350068
 研究課題名（和文） 革新的なプロトン導電機能性物質の開発と導電機構の解明
 研究課題名（英文） Development of Proton-Conducting Materials and Experimental Study on Mechanism of Proton Transport
 研究代表者
 佐野 充 (SANO MITSURU)
 名古屋大学・大学院環境学研究科・教授
 研究者番号：90144097

研究成果の概要：

本研究では SnP_2O_7 に着目し、そのプロトン導電性に対する低原子価カチオンのドーピング効果を研究した。 SnP_2O_7 は通常のリソ酸塩化合物と違って、二量体構造の $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ イオンから構成されており、しかも Sn^{4+} イオンと $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ イオンが NaCl 型構造を示すため、二量体イオンが単位格子中に密な状態で存在している。これによって、プロトンサイト密度が高くなり、またプロトンがサイト間をホッピングする経路が多くなる。さらに、 In^{3+} 、 Al^{3+} 、または Mg^{2+} のような低原子価カチオンをドーピングすることで、電荷補償としてプロトンが固体内に導入され、導電率が一桁以上増加する。また、ドーパントの塩基性度によって固体表面の酸性度も制御可能である。従来のプロトン導電体では、使用可能な温度領域が Nafion に代表される 100°C 以下の低温領域と、 BaCeO_3 系ペロブスカイト型酸化物に代表される 400°C 以上の高温領域に限られていた。本研究の成果によって、これまで空白であった $100\text{--}400^\circ\text{C}$ での使用が可能となり、プロトン導電体の適用範囲を大いに拡張できるものと期待される。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	4,600,000	0	4,600,000
2006年度	4,300,000	0	4,300,000
2007年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	14,700,000	1,740,000	16,440,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード：電気化学、膜・集合体、表面・界面、センサー、機能触媒

1. 研究開始当初の背景

近年、 150 から 300°C の温度域、しかも無加湿条件で高プロトン導電率 ($\sim 10^{-2} \text{S cm}^{-1}$ 以上) を示す無機、有機系、もしくはそれらのコンジット体材料の開発が盛んに行われ

ている。この内、含水系プロトン導電体はこれまで数多く報告されているが、それらの多くは残念ながら上の基準を満たすまでには至っていない。これはプロトンが H_2O を介して固体内を伝導するため (Grothuss 機構)、

作動温度が 100°C以上になると水分が脱水し、プロトン導電率が急激に低下することに基づいている。これに対して、非含水系プロトン導電体は水分がプロトン伝導に関与しないので、少なくとも原理的には 100°C以上の温度域でも高プロトン導電率を示すことが可能である。これらの非含水系プロトン導電体はオキシアニオン (SO_4^{2-} もしくは PO_4^{3-}) から構成されるものが多いが、 SO_4^{2-} イオンでは S^{6+} イオンが 200°C以上で水素ガスによって還元されるため、燃料電池などの電解質材料として応用するには限界がある。一方、 PO_4^{3-} イオンではそのような還元が起こらないので、最近の動向としてリン酸系プロトン導電体が研究対象の主流になりつつある。これまでにいろいろなタイプのリン酸系プロトン導電体が報告されている：無機系結晶体、無機系非晶質体（ガラス）、または無機・有機コンジット体。これらの中でも CsH_2PO_4 は最も有望な中温プロトン導電体の一つであり、作動温度 235°C、水蒸気分圧 0.3atm で $2.0 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ という高プロトン導電率を示すことができる。

2. 研究の目的

我々の研究グループでは、 CsH_2PO_4 に比べて、さらに高プロトン導電率を示すことができる材料の開発を目的として、リン酸二量体 MP_2O_7 (M は 4 価のカチオン) に着目した。この物質は立方晶系に属し、 M^{4+} イオンと $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ イオンが交互に面心位置に配置した NaCl 型結晶構造を有している。従って、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ イオンが単位格子内に極めて密に存在するため、他のリン酸化合物と比較してプロトンサイトが豊富で、しかもその伝導パスが多岐にわたっていると考えた。

本研究では、まず種々の MP_2O_7 化合物を合成し、結晶構造や母体カチオン種の違い、及び原子価制御による点欠陥導入がプロトン伝導にどのような影響を与えるかを調査する。次に、種々のキャラクタリゼーション、導電率に対する H/D 同位体効果、及び電気化学的測定等によって、プロトン導電種と導電機構を解明する。さらに、 MP_2O_7 の固体酸性度を弱める目的で、この化合物に三価ではなく二価のアルカリ土類金属イオンをドーピングし、表面酸性質やプロトン伝導への影響を評価した。最後に、開発したプロトン導電体の電解質材料としてのポテンシャルを触媒反応器及びガスセンサーの例にして評価した。

3. 研究の方法

(1) MP_2O_7 のプロトン導電機構

結晶及び非晶質 MP_2O_7 (M=Si, Ge, Sn 及び Ti) を固相反応法で合成し、それらのプロトン導電率を交流インピーダンス法で測定した。最も高い導電率を示した材料について、

導電率の酸素分圧依存性からプロトン溶解を考察した。また、導電率に対する H/D 同位体効果から電荷担体を決定するとともに、導電機構を推測した。

(2) MP_2O_7 への異種原子ドーピング：原子価制御

三価のカチオンである In^{3+} を MP_2O_7 固体内にドーピングし、プロトン欠陥濃度を制御した。評価として、結晶構造解析、導電率測定、及び固体内プロトン濃度分析を行った。なお、ここでは省略するが、 Al^{3+} カチオンのドーピングについても検討した。

(3) MP_2O_7 への異種原子ドーピング固体酸性制御

二価のカチオンである Mg^{2+} を②と同様な方法で MP_2O_7 固体内にドーピングした。①と②の評価法に加え、表面酸性質を NH_3 昇温脱離法で測定した。

(4) In ドープ SnP_2O_7 を使用した応用研究

触媒反応器とガスセンサーともにディーゼル NO_x を対象ガスとして、それぞれ電解時の電流効率と起電力信号を測定した。この際、電極触媒には Pt, Rh, Ba 等を使用し、それらをカーボン担体上に担持した。

4. 研究成果

(1) MP_2O_7 のプロトン導電機構

無加湿の空気中における MP_2O_7 (M=Si, Ge, Sn 及び Ti) のプロトン導電率を図 1 に示す。導電率の値は $\text{Ge} < \text{Si} < \text{Ti} < \text{Sn}$ の順になっており、これは（後述するようにプロトン導電性と深く関連する）それらの p 型半導体性の順と一致している。ここで注目されることは、 SnP_2O_7 のプロトン導電率が 200 から 300°C の無加湿条件において $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上 ($6 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at 250°C) を示す点であり、このことからそのプロトン導電機構は非含水型であることが予想される。一方、 P_2O_7 系リン酸スズには立方晶の他に層状 SnP_2O_7 や非晶質 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が知られている。これらのプロトン導電率は PO_4 系の SnHPO_4 より高かったが、立方晶 SnP_2O_7 に比べて低かった。この結果は SnP_2O_7 のプロトン導電率が単に P_2O_7 基に基づくだけでなく、立方晶と言う結晶構造にも強く影響されていることを意味する。さらに、この結晶構造の強い依存性は SnP_2O_7 のプロトン導電が表面ではなくバルクで起こっていることを示唆する。

SnP_2O_7 は固体内にプロトンを有していないため、それがどの様にしてプロトン化されたのかを明らかにする必要がある。図 2 はいろいろな水蒸気分圧下で測定した全導電率の酸素分圧依存性である。水蒸気分圧が 0.0008atm の際には高酸素分圧下で大きな導電率の増加が観察され、この物質はそのような条件下でプロトン以外に電子ホール導電性を示すことが分かる。しかし、水蒸気分圧

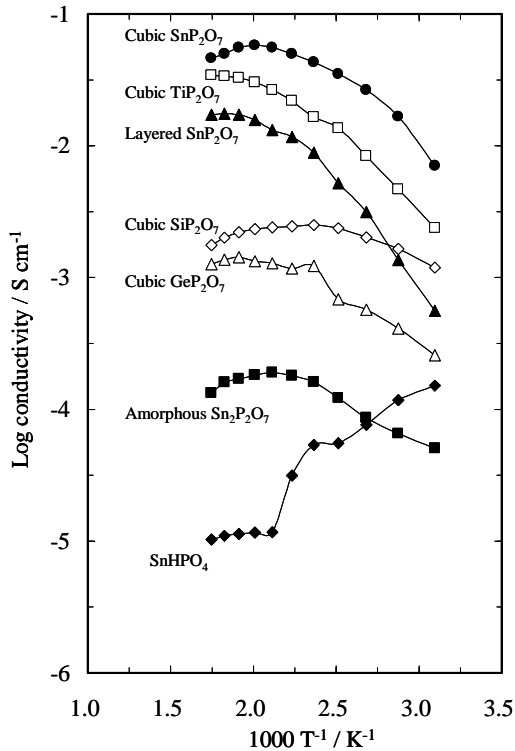
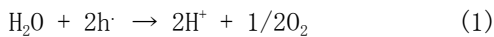


図 1. MP_2O_7 とその他のリン酸系プロトン伝導体の無加湿条件下での導電率

が高くなると、そのような傾向が弱くなり、特に水蒸気分圧が 0.12atm の時には導電率の酸素分圧依存性がほぼ無くなった。この結果から、雰囲気中の水蒸気と固体内の電子ホールが何らかの相互作用をしていることが推測される。一方、 $SrCeO_3$ ベースのプロトン導電体では次のような平衡が成り立っている：



ここで h^{\cdot} と H^+ はそれぞれ電子ホールとプロトンの意味する。この平衡が本場合にも適用されると仮定すると、上の結果全てを説明することができるので、プロトンが SnP_2O_7 固体内へ(1)式に従って溶解したと考えられる。また、図 2 はもう一つの重要な結果として、低酸素分圧下でも全導電率がほとんど一定であり、 Sn^{4+} イオンがそのような条件下でも還元されないことを示している。

続いてプロトンがどのように SnP_2O_7 固体内を伝導するのかを明らかにすることは興味深い。図 3 はプロトン導電率に対する H/D 同位体効果である。 SnP_2O_7 は D_2O に比べて H_2O 雰囲気では 1.06 から 1.44 倍高い導電率と 0.03eV だけ低い活性化エネルギーを示した。導電率の比が 1.44 ($\approx \sqrt{2}$) であると言うことは、電荷担体が H_3O^+ ではなく H^+ であることを強く支持する (H_3O^+ と D_3O^+ では質量数の比が 19:22 と小さいのに対して、 H^+ と D^+ では 1:2 と大きい)。また、活性化エネルギーの差 0.03eV は

X-H と X-D 結合 (X はこの場合に酸素イオン

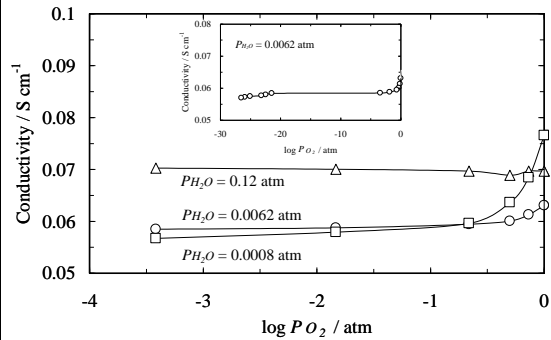


図 2. SnP_2O_7 導電率の酸素分圧依存性：測定温度 200°C

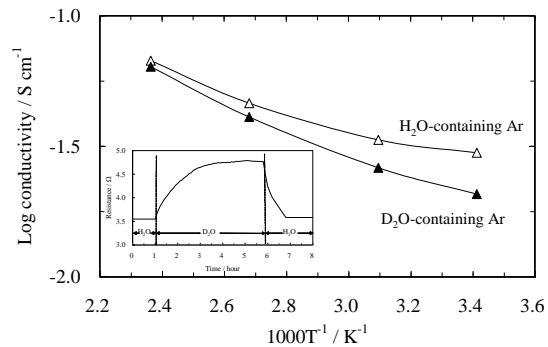


図 3. SnP_2O_7 導電率の H/D 同位体効果

と考えられる) の零点エネルギーの差約 0.05eV に近い値であることから、その結合の解裂がプロトン伝導の律速段階であると考えられる。以上のことから、(1)式に従って溶解したプロトンは P_2O_7 基から成るネットワークに沿って、水素結合の解裂・形成と言う一連の操作を繰り返しながら伝導していると考察される (P_2O_7 基は格子内で固定されていると考えられるため、Grothuss 機構よりもホッピング機構の方が妥当である)。

(2) MP_2O_7 への異種原子ドーピング：原子価制御

①で提案した機構に従うと、 SnP_2O_7 のプロトン導電率は固体内の電子ホール濃度を増加させることで高められると予想される。このためには固体内の Sn^{4+} の一部を低原子価カチオンでドーピングすることが有効である。種々のカチオンで試験した結果、図 4 が示すように In^{3+} イオンがドーパントとして最適であることが分かった：プロトン導電率は In^{3+} イオン量が 10mol% まではドーピングとともに増大し、それ以上では逆に減少した (XRD 測定から、 In^{3+} イオンの固溶限界量が 10mol% であることが確認された)。結果として、10mol% In^{3+} イオンをドーピングした SnP_2O_7 は 250°C で $1.95 \times 10^{-1} S cm^{-1}$ という非常に高いプロトン導電率を發揮した。また、昇温脱離法

(TPD)によってノンドープと10mol%In³⁺イオンドープ SnP₂O₇の固体内に溶解するプロトン

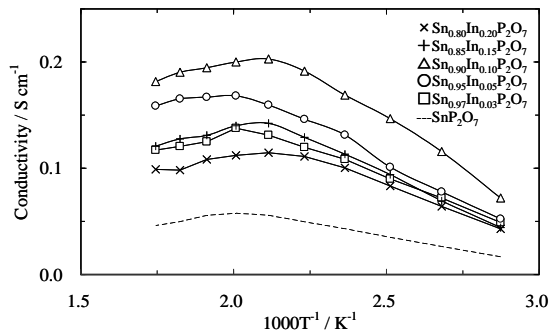
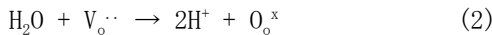


図4. In ドープ SnP₂O₇の導電率

濃度を測定したところ、ノンドープ試料で2.5mol%であったのに対して、ドープ試料では10.4mol%に増加していた。これらプロトン濃度の比はプロトン導電率の比に近いことから、上の機構に従ってプロトン導電率が増加したと考えられる。

これまではIn³⁺イオンの電荷補償として電子ホールを中心に考察してきたが、その他の点欠陥が全く考えられないというわけではない。事実、PO₄³⁻イオン内に酸素イオン空孔が生成されると言う報告がある。また、SrCeO₃ベースのプロトン導電体では、プロトンが酸素イオン空孔を介して固体内に溶解することもよく知られている：



ここでV_O[·]は酸素イオン空孔、O_O[×]は格子酸素イオンである。それ故、(2)式もプロトンが溶解する一つの平衡反応であると考えられる。一方、そのように考えると、In ドープ SnP₂O₇とSrCeO₃ベースのプロトン導電体は互によく似たプロトン溶解機構に従うのに、何故それらの間にはプロトン導電率に大きな違いがあったのかと言う疑問が生じる。この場合、両者のドーパント量から判断して、それらの固体内プロトン濃度にはそれほど大きな差が無いように見える。我々は上の疑問に対する一つの解答として、プロトンが格子酸素イオン間をホッピングする距離に着目した。In ドープ SnP₂O₇ではプロトンがPO₄四面体内のO-O間を移動するため、その距離は約2.35Åで済む。これに対して、SrCeO₃ではCeO₆八面体内の移動であるため、その距離は3.33~3.41Åと長くなる。従って、この移動距離の差がプロトンの移動度に大きな違いをもたらしたと推測される。

(3)MP₂O₇への異種原子ドーピング固体酸性制御

SnP₂O₇は一種の固体酸であるため、電気化学デバイスに使用する場合、Pt触媒やカーボ

ン担体の腐食が懸念される。SnP₂O₇の固体酸性度を弱める目的で、このリン酸塩に二価の

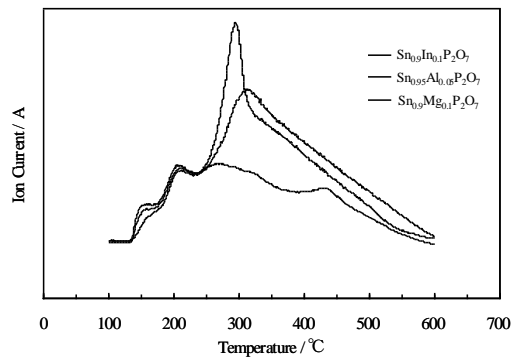


図5. ドープ SnP₂O₇の固体酸性

カチオンであるアルカリ土類金属イオン、Ca²⁺、Mg²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺をドープした。これらの中でも、Sn⁴⁺イオンのイオン半径に最も近いMg²⁺イオンのドーピングによって導電率へのポジティブな効果が観察され、また種々のMg原料((CH₃COO)₂Mg, Mg(NO₃)₂, Mg(OH)₂, MgO)の中でもMg(OH)₂使用時に最も高い導電率が得られた。最高のプロトン導電率はMg²⁺イオンが10mol%の時に0.11S cm⁻¹であり、この値は10mol%In³⁺やAl³⁺イオンをドープした試料のプロトン導電率のおよそ60%に相当していた。その他のプロトン導電性に関する評価では、導電率が水蒸気分圧に対して比較的緩やかに依存していること、導電率と活性化エネルギーがともにH/D同位体効果を受けること、水素中では純粋なイオン導電体であること、さらに燃料電池条件では僅かにp型半導体性が混入すること等も確認された。これらの性質はこれまでのIn³⁺やAl³⁺イオンをドープした試料とよく類似していた。これに対して、NH₃の昇温脱離法で固体酸量を測定したところ、図5が示すようにMgドープSnP₂O₇の酸量はInとAlドープSnP₂O₇の酸量と比較して、それぞれ72と68%に大きく減少していた。これはMg²⁺イオンの塩基性による効果であり、電解質の固体酸性度が低下したことを意味する。

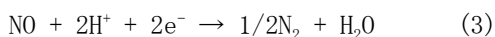
(4) In ドープ SnP₂O₇を使用した応用研究

SnP₂O₇系プロトン導電体は、いろいろな応用が期待でき、燃料電池はもとより触媒反応器やセンサー素子などの適用が考えられる。本研究では、プロトン導電体開発の一環として燃料電池以外のデバイスへの応用にも取り組んだ。以下に簡単ではあるが、二つの適用例を紹介する。

NO_xは酸性雨と光化学スモッグの原因物質であり、ガソリン自動車では古くから浄化対策が施され、大気中へのNO_x排出が最小限に止められていた。しかし、ディーゼル自動車では排ガス中に酸素を大過剰含む(リーン)

ため触媒活性が低く、尿素などの還元剤をわざわざ使用しなければならなかった。これに対抗する一つの手段として、プロトンや酸素イオン導電体からなる電解セルを用いて、NO_x を窒素へ還元する方法が提案されている。ただし、これまで報告されている電解セルでは、電解質に安定化ジルコニアなどの高温作動形を使用していたため、その作動にはディーゼル排ガスの排温 (200-400°C) を大きく上回る 600°C 以上の加熱を必要とした。このような非効率さを打開するために、In ドープ SnP₂O₇ を電解質に使用して 200-300°C の中温領域で NO_x 電解を検討した。

作動温度 250°C で 800ppmNO と 5%酸素の混合ガスを Pt 担持量 4mg cm⁻² の白金/カーボン電極に供給し、カソードに分極した結果、電解セルを流れた電流密度に比例して出口ガスの NO 濃度が次第に減少した。出口ガスをガスクロで分析したところ、窒素が生成していたことから、次のような反応が白金触媒上で進行していると考えられる：



ただし、白金触媒には元々 NO 還元能があるが、リーン条件では吸着酸素によって触媒サイトが被毒され、本来の触媒活性を失っていたとも考えられる。この場合には、カソードで生成した水素種が白金表面上の被毒酸素を効果的に除去し、NO がグリーン化した白金表面上で直接還元 (NO → N₂ + O₂) する機構も含まれることになる。

続いて、酸素濃度を 2 から 9% まで変化させ、同様に NO_x 電解を行った。NO 電解はどの酸素濃度でも可能であったが、酸素濃度の増加とともに電流効率が 3.2 から 0.2% と減少した。これは白金触媒上で NO と酸素ガスが競争電解していることを意味する。そこで、酸素ガスに対する NO 電解の選択性を高めるために、白金触媒に助触媒としてロジウム、さらに吸着材として炭酸バリウムを添加したところ、電流効率の著しい改善が見出された。各触媒それぞれの役割としては、白金は水素過電圧を低下させ、ロジウムは NO を効率よく水素還元し、炭酸バリウムは NO を選択吸着させると考えられる。

ここで興味深いこととして、NO 電解に使用した電極は起電力 (混成電位) 式の NO_x センサーにも応用できる点である。上の三つの電極は酸素過剰下で NO と NO₂ の濃度変化に素早く応答した。また、そのときの感度は白金 < 白金・ロジウム < 白金・ロジウム・炭酸バリウムの順であり、これは上の電流効率の順と一致していた。従って、NO_x 電解活性がそのままセンシングにも寄与したことがわかる。もう一つの興味深いことは、NO と NO₂ に対して電位がともにプラス方向に応答した点で

ある。これは安定化ジルコニアを電解質に使用したセンサーとは異なる挙動であり、おそらく NO だけでなく NO₂ も (3) 式のような還元反応を受けて、電圧応答していると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Kouji Genzaki, Pilwon Heo, Mitsuru Sano, Takashi Hibino, Proton conductivity and solid acidity of Mg-, In-, and Al-doped SnP₂O₇, Journal of The Electrochemical Society, in press, 査読有
- ② Shinya Teranishi, Akihito Tsuge, Atsuko Tomita, Mitsuru Sano, and Takashi Hibino, Nano-sized electrochemical reactors for selective NO_x reduction, Electrochemical and Solid-State Letters, 11, P9-P12, 2008, 査読有
- ③ Masahiro Nagao, Takeshi Yoshii, Yousuke Namekata, Shinya Teranishi, Mitsuru Sano, Atsuko Tomita, Takashi Hibino, De-NO_x reactor and NO_x sensor using In³⁺-doped SnP₂O₇ with PtRhBa/C electrode, Solid State Ionics, 179, 1655-1661, 2008, 査読有
- ④ Masahiro Nagao, Toshio Kamiya, Pilwon Heo, Atsuko Tomita, Takashi Hibino, and Mitsuru Sano, Proton conduction in In³⁺-doped SnP₂O₇ at intermediate temperatures, Journal of The Electrochemical Society, 153, A1604-A1609, 2006, 査読有
- ⑤ Masahiro Nagao, Yousuke Namekata, Takashi Hibino, Mitsuru Sano, and Atsuko Tomita, Intermediate-temperature NO_x sensor based on an In³⁺-doped SnP₂O₇ proton conductor, Electrochemical and Solid-State Letters, 9, H48-H51, 2006, 査読有
- ⑥ Masahiro Nagao, Takeshi Yoshii, Takashi Hibino, Mitsuru Sano, and Atsuko Tomita, Electrochemical reduction of NO_x at intermediate temperatures using a proton-conducting In³⁺-Doped SnP₂O₇ electrolyte, Electrochemical and Solid-State Letters, 9, J1-J4, 2006, 査読有
- ⑦ Masahiro Nagao, Akihito Takeuchi, Pilwon Heo, Takashi Hibino, Mitsuru

Sano, and Atsuko Tomita, A Proton-Conducting In^{3+} -Doped SnP_2O_7 Electrolyte for Intermediate Temperature Fuel Cells, Electrochemical and Solid-State Letters, 9, A105-A109, 2006, 査読有

⑧ 長尾征洋, 富田衷子, 日比野高士, 佐野充, MP_2O_7 系固体電解質のプロトン導電性とその応用, Electrochemistry, 73, 846-850, 2005, 査読無

[学会発表] (計 9 件)

- ① Masahiro Nagao, Yousuke Namekata, Pilwon Heo, Mitsuru Sano, and Takashi Hibino, A fuel cell stack with high selective electrodes in a mixture of hydrogen air, PRiME 2008 (2008年電気化学日米合同大会), 2008年10月15日, ハワイ州ホノルル
- ② 長尾征洋, 行方陽介, 日比野高士, 佐野充, 高選択反応性電極を用いたセパレータフリー燃料電池のスタック化, 第48回電池討論会, 2007年11月13日, 福岡国際会議場
- ③ 行方陽介, 富田衷子, 長尾征洋, 日比野高士, In^{3+} ドーブ SnP_2O_7 を電解質に用いた室温作動型水素センサ, 電気化学会第74回大会, 2007年3月31日, 東京理科大学
- ④ 吉井健師, 長尾征洋, 富田衷子, 日比野高士, 局所電池型 NO_x 還元触媒への Rh の添加効果, 電気化学会第74回大会, 2007年3月31日, 東京理科大学
- ⑤ 行方陽介, 長尾征洋, 日比野高士, 佐野充, 富田衷子, In^{3+} ドーブ SnP_2O_7 を電解質に用いた室温水素センサ, 2006年電気化学会秋季大会, 2006年9月15日, 同志社大学
- ⑥ 柴田英高, 許 弼源, 長尾征洋, 日比野高士, 佐野 充, 富田衷子, 中温燃料電池における Pt 代替触媒の開発, 2006年電気化学会秋季大会, 2006年9月14日, 同志社大学
- ⑦ 長尾征洋, 神谷利男, 許 弼源, 日比野高士, 佐野 充, 富田衷子, In^{3+} ドーブ SnP_2O_7 を含む有機/無機コンポジット膜の作製と燃料電池特性評価, 2006年電気化学会秋季大会, 2006年9月14日, 同志社大学
- ⑧ 神谷利男, 長尾征洋, 許 弼源, 日比野高士, 佐野 充, 富田衷子, P_2O_7 量の In^{3+} ドーブ SnP_2O_7 の導電性への影響, 電気化学会第73回大会, 2006年4月3日, 首都東京大学
- ⑨ 吉井健師, 長尾征洋, 日比野高士, 佐野充, 富田衷子, In ドーブ SnP_2O_7 を電解質に用いた中温領域作動型 NO 分解リアク

ター, 2005年9月9日, 千葉大学

[図書] (計 1 件)

- ① 長尾征洋, 日比野高士, 佐野 充, シーエムシー出版, ナノイオニクス 最新技術とその展望, 2008年, 246-253

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐野 充 (SANO MITSURU)
名古屋大学・大学院環境学研究科・教授
研究者番号: 90144097

(2) 連携研究者

日比野 高士 (HIBINO TAKASHI)
名古屋大学・大学院環境学研究科・教授
研究者番号: 10238321

長尾征洋 (NAGAO MASAHIRO)
名古屋大学・大学院環境学研究科・助教
研究者番号: 40432223