

平成21年5月7日現在

研究種目： 特別研究促進費
 研究期間： 2008
 課題番号： 20900109
 研究課題名（和文） 希土類オキソ酸塩の複合化による新規プロトン・電子混合伝導体の開発
 研究課題名（英文） Development of novel mixed proton-electron conductors by
 研究代表者
 雨澤 浩史（AMEZAWA KOJI）
 東北大学・大学院環境科学研究科・准教授
 研究者番号： 90263136

研究成果の概要：

価数変化を伴う希土類のオキソ酸塩を母体とし、プロトン-電子混合伝導体の開発を行った。その結果、 CePO_4 、 CeBO_3 が水素還元性雰囲気においてプロトン-電子混合伝導体となることを見出した。さらに、Ceの一部を価数安定な希土類イオン（La等）で置換することにより、プロトン、電子導電性の寄与を制御できることが分かった。以上は、水素分離膜など用途に応じた特性のプロトン-電子混合伝導体を創製するための新たな材料設計指針である。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	0	1,800,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	1,800,000	0	1,800,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 材料工学・構造・機能材料

キーワード： 固体プロトン伝導体、混合伝導体、希土類イオン、オキソ酸塩、水素透過膜

1. 研究開始当初の背景

環境調和性に優れた水素エネルギーサイクルは、地球温暖化や化石燃料枯渇と言った現在の我々の抱える問題を解決する新たなエネルギーサイクルとして、その実現が希求されている。500℃以上の高温においてプロトン-電子（電子正孔）混合伝導性を示す材料は、この水素エネルギーサイクルの基盤となる水素分離精製システムの水素透過膜や燃料電池の電極材料としての応用が期待されている材料である。しかしながら、これらのデバイスの作動条件である水素還元性雰囲気においてプロトン-電子混合伝導性を

示すセラミックス材料は、プロトン伝導性ペロブスカイト型酸化物にRuを添加した材料などわずかな報告例があるのみであった。一方これまでに我々は、新規な高温プロトン伝導性材料として、既存の酸化物材料とは異なるオキソ酸塩に着目し、希土類オルトリン酸塩 LnPO_4 が、希土類の一部をSr等二価カチオンで置換することにより、Laのように三価で安定な希土類イオンのオルトリン酸塩ではプロトン伝導性が、Ceのように混合原子価をとりやすい希土類イオンのオルトリン酸塩では電子（電子正孔）伝導性が発現することを見出した。これら希土類オキソ酸塩

を母体とした材料は、既存のペロブスカイト型酸化物を母体としたプロトン-電子混合伝導体に比べ、 CO_2 等の酸性ガスに対する耐性が高く、特に改質ガスから水素精製用分離透過膜としての利用が期待できる。

2. 研究の目的

このような希土類イオンの価数変化により希土類オキソ酸塩において発現する電子伝導性に注目し、本研究では、希土類イオンを含むオキソ酸塩を母体とし、水素還元性雰囲気においてプロトン-電子混合伝導体として機能する新規材料を開発することを目的とした。

本研究では、まず、我々によって電子（電子正孔）伝導性が確認されている CePO_4 の電気伝導特性について、温度、酸素分圧を変化させたより詳細な評価を行い、同材料のプロトン-電子混合伝導性材料、水素透過膜材料としての可能性について検討した。また、同材料における電子伝導性の発現機構についても検討した。

さらに、プロトンおよび電子伝導性による各々の寄与を制御できる系として、希土類オルトホウ酸塩を取り上げ、プロトン伝導性 LaBO_3 と電子（電子正孔）伝導性 CeBO_3 を複合化した試料の合成ならびにその特性評価を行った。

3. 研究の方法

本研究では、希土類オルトリン酸塩 LnPO_4 および希土類オルトホウ酸塩 LnBO_3 を母体とし、その希土類サイトの一部に二価カチオン Sr を置換固溶させた材料を研究対象とした。 LnPO_4 は、希土類硝酸塩、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の水溶液を混合することにより合成した。得られた沈殿を所定量の SrHPO_4 と混合した後、 1000°C 、5 時間か焼することにより試料粉末を得た。Sr 添加 LnBO_3 は、希土類酸化物、 B_2O_3 、 SrCO_3 を原料とし、これらの混合粉末を 900°C 、5 時間か焼することにより合成した。 CeBO_3 は $3\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 、それ以外は空気中にてか焼を行った。試料粉末は、放電プラズマ焼結法により、 1200°C 、 30MPa 、5 分の条件で焼結した。得られた焼結体はいずれも相対密度 95% 以上であり、また粉末 XRD により単相であることを確認した。材料の導電率は、温度 $400\sim 950^\circ\text{C}$ 、酸素分圧 $10\sim 10^5\text{Pa}$ あるいは水素分圧 $10^2\sim 10^5\text{Pa}$ 、水蒸気分圧 $10^2\sim 10^4\text{Pa}$ の条件下で測定した。導電種の特定は、導電率の H/D 同位体効果および水蒸気・酸素（水素）濃淡電池の起電力測定によるプロトン輸率測定により行った。Sr 置換の有無、雰囲気による希土類イオンの価数状態の変化については、紫外可視分光 (UV-VIS)、X 線吸収分光法 (XAS) により評価した。また実際に水素透過実験を行い、得られた焼結

体の水素透過膜としての可能性についても検討した。

4. 研究成果

(1) 希土類オルトリン酸塩

図 1 に 1%Sr 添加 CePO_4 の導電率を示す。水素還元性雰囲気における Sr 添加 CePO_4 の導電率は、酸素雰囲気と比べ、1 桁半～2 桁程度低い値であった。これは Sr 添加に伴い、酸素雰囲気では Ce^{3+} の一部が Ce^{4+} に部分酸化されて電子伝導を示したのに対し、水素還元性雰囲気では Ce^{4+} のほとんどが Ce^{3+} に還元され、代わりに格子間プロトンによるプロトン伝導が支配的になったためと考えられる。このような Sr 添加および雰囲気による Ce イオンの価数変化の挙動は、UV-VIS 測定により確認された。1%Sr 添加 CePO_4 は、中低温域 (800°C 以下) ではほぼ純粋なプロトン伝導性を示したが、高温では水素還元性雰囲気にも関わらずプロトンと電子正孔による混合伝導性を示すことが明らかとなった。水素還元性雰囲気での 1%Sr 添加 CePO_4 におけるプロトン輸率は、 900°C で 0.85 と見積もられた。以上の研究を通し、Sr 添加 CePO_4 は、水素還元性雰囲気においてもプロトン-電子混合伝導性を示す稀有な材料であること、またこのような特異な性質は希土類イオンの混合原子価状態によることが明らかにされた。

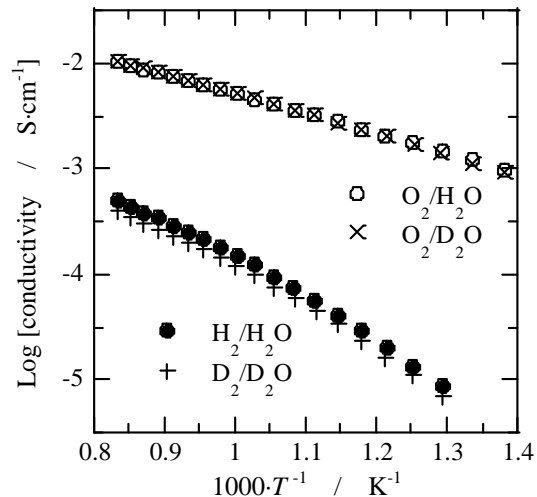


Fig.1. Electrical conductivities of 1mol% Sr-doped CePO_4 under $p(\text{H}_2)$ or $p(\text{O}_2) = 1\text{ kPa}$ and $p(\text{H}_2\text{O}) = 4.2\text{ kPa}$.

(2) 希土類オルトホウ酸塩

Sr 添加 CePO_4 は水素還元性雰囲気においてもプロトン-電子混合伝導性を示すことが分かったが、同材料における電子伝導の寄与はプロトン伝導に比べて小さく、また温度や雰囲気によって変化するため、その制御が困難であった。これを踏まえ、より電子伝導

の発現が期待でき、かつ希土類の複合化によりその割合を制御できる系として、オルトホウ酸塩 LnBO_3 に着目した。1%Sr添加 LnBO_3

($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) の水素還元性雰囲気における導電率を図2に示す。導電率の同位体効果や酸素分圧依存性、またプロトン輸率測定の結果から、水素還元性雰囲気において、Sr添加 LaBO_3 はほぼ純粋なプロトン伝導性を、Sr添加 CeBO_3 はほぼ純粋な電子正孔伝導性を示すことが分かった。さらに両者を複合化した材料では、プロトン-電子混合伝導性を示し、これらの輸率はLaとCeの混合比により変化することが示唆された。図3に、希土類イオン混合比 x に対する導電率の変化を示す。導電率は、 x が増加するに従って、 $x < 0.2$ でやや減少し、その後急激に増加する傾向が見られた。この結果は、

- ① $x=0$ (LaBO_3) では、格子間プロトンの導入によりSr添加に伴う電荷補償がなされており、ほぼ純粋なプロトン伝導性を示す。
- ② $0 < x < 0.2$ では、ほぼ純粋なプロトン伝導性を示すものの、Ceイオン濃度の増加に伴い、Sr添加に伴う電荷補償が一部Ceの酸化によりなされるため、プロトン濃度が減少し、導電率も低下する。
- ③ $x > 0.2$ では、Ceイオン濃度が十分に高くなり（パーコレーション閾値を超え）、電子（電子正孔）伝導のパスがつながり、電子電導性を示すようになり、導電率が急激に増加する。

ことを表わしていると考えられる。以上から、希土類イオンの価数変化を利用することにより、各々による伝導の寄与を制御したプロトン-電子混合伝導体の創製が可能であることが分かった。

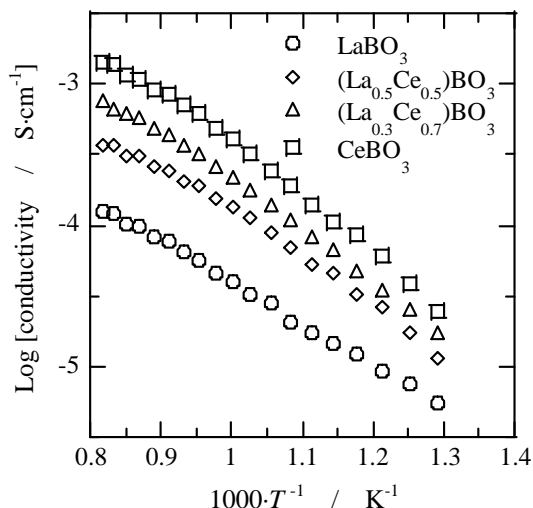


Fig.2. Electrical conductivities of 1mol% Sr-doped $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{BO}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 1$) under $p(\text{H}_2) = 100 \text{ kPa}$ and $p(\text{H}_2\text{O}) = 4.2 \text{ kPa}$.

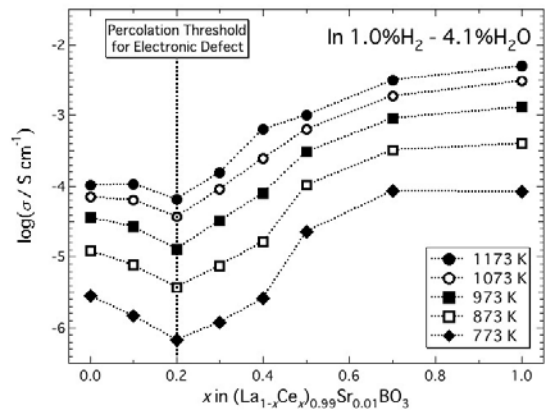


Fig.3. Electrical conductivity of $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{BO}_3$ in wet hydrogen as a function of x at various temperatures under $p(\text{H}_2) = 100 \text{ kPa}$ and $p(\text{H}_2\text{O}) = 4.2 \text{ kPa}$.

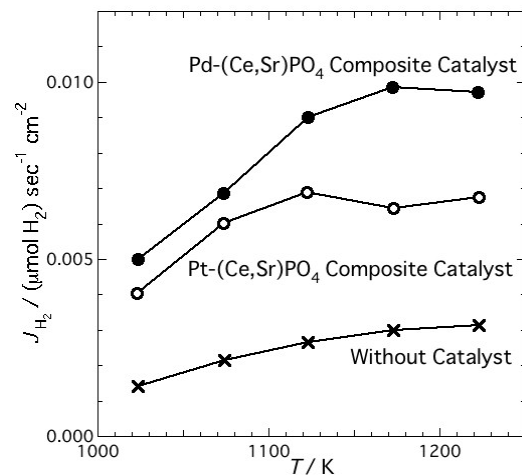


Fig.4. Hydrogen permeation fluxes in 3mol% Sr-doped CePO_4 as a function of temperature with/without surface catalysts.

(3) 水素透過特性

本研究で開発された新規なプロトン-電子混合伝導体を用い、水素透過実験を行った。3%Sr添加 CePO_4 を用いて得られた結果を図4に示す。図より明らかな通り、Sr添加 CePO_4 は、水素を透過すること、またその透過量は温度とともに増加することが確認された。同材料の導電特性を考慮すると、このような水素透過は、プロトンと電子の両極性拡散により生じていると考えられる。水素透過量は、プロトン-電子混合伝導体の表面に表面触媒として白金あるいはパラジウムを塗布することにより向上し、また、触媒の焼付温度、組織にも依存することが分かった。このように水素透過量が表面触媒の有無、種類などに大きく依存するという結果は、単に材料の導電特性だけでなく、表面反応による

寄与が大きいことが示唆している。

(4) まとめ

希土類オルトリン酸塩、希土類オルトホウ酸塩をモデル材料に、希土類の価数変化を利用したプロトン-電子混合伝導体の開発を行い、その結果、これらの材料を母体としたプロトン-電子混合伝導体の開発に成功した。また、異なる希土類イオン種を複合化させることにより、プロトンあるいは電子による導電の寄与を制御し得ることが明らかにされた。さらに、得られた希土類オキソ酸塩系プロトン-電子混合伝導体が、水素透過膜として機能することを確認した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

(1) A. Unemoto, N. Kitamura, K. Amezawa, T. Kawada, "Hydrogen Permeation Properties in (Ce,Sr)PO₄", *Electrochem. Solid-State Let.*, **12**, B43-47 (2009)

(2) A. Unemoto, N. Kitamura, K. Amezawa, T. Kawada, "Proton-Electron Mixed Conduction Properties in (Ce,Sr)PO₄", *Electrochem. Soc. Trans.*, **13**, 337-345 (2008)

〔学会発表〕 (計 3 件)

(1) H. Takahashi, A. Unemoto, K. Amezawa, T. Kawada, "Control of Mixed Proton and Electron Hole Conductivity by Mixing Rare-Earth Ortho-Borates.", *17th Int. Conf. Solid State Ionics (SSII7)*, Toronto, Canada, June 30, 2009

(2) A. Unemoto, N. Kitamura, K. Amezawa, T. Kawada, "Proton-Electron Mixed Conduction Properties in (Ce,Sr)PO₄", *213th Electrochem. Soc. Meeting (ECS213)*, Phoenix, Arizona, USA, May 20, 2008

(3) K. Amezawa, N. Kitamura, A. Unemoto, T. Kawada, "Proton and Mixed Proton-Electronic Conduction in Acceptor-Doped Oxoacid Salts. *14th Int. Conf. Solid State Protonic Conductors (SSPC14)*, Kyoto, Japan, September 9, 2008 (招待講演)"

〔図書〕 (計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

雨澤 浩史 (AMEZAWA KOJI)

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授

研究者番号： 90263136

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし