

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19360344
 研究課題名（和文） ビスマス酸化物系高速酸化物イオン導電体を用いたイオンデバイス
 用電極
 研究課題名（英文） Ionic electrode for fast oxide ion conductor based on bismuth related
 oxides
 研究代表者
 粟倉 泰弘（AWAKURA YASUHIRO）
 京都大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：70109015

研究成果の概要：

ビスマス - バナジウム系複合酸化物 ($\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ および V サイトを一部置換した $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{5.5}$ など) は 500 程度の中温域で高い酸化物イオン伝導性を示す物質であり、固体電解質を用いた酸素濃縮器などへの応用が期待される。本研究では $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 系電解質に適した電極触媒層を探索した。具体的には、電解質の表面のみをイオン交換法により銅置換することを試み、電極触媒層の形成に試みた。次に電極触媒層として、貴金属サーメットの利用が可能であるかの検証を試みた。結果、 $\text{Bi}_2\text{V}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{5.5}$ は Pt とは反応せず、Pd や Ag とは反応することが分かった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	12,300,000	3,690,000	15,990,000
2008 年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
年度			
年度			
総計	16,100,000	4,830,000	20,930,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：ビスマス酸化物、固体電解質、酸素ポンプ、熱力学、電気化学

1. 研究開始当初の背景

小型・軽量性に優れた在宅酸素療法のための酸素濃縮機（酸素ポンプ）に対する要求が高まっている。在宅酸素療法では、慢性閉塞性肺疾患(COPD)、肺結核後遺症などの疾患に

より、これまで入院を余儀なくされていた肺に障害を抱える患者が、各家庭での簡便かつ安全な酸素吸入が可能となる。これにより、患者は自宅で療養生活を送ることができ、精神的・経済的負担は大幅に軽減される。この

ような背景のもと、我々の研究グループは固体電解質を用いた新たな方式の酸素濃縮機を考えている。固体電解質型では、一对の電極触媒層を形成した酸化物イオン伝導体に対して外部から電圧を印加することで、空気から酸素を濃縮するため、酸素濃縮機の抜本的な小型・軽量化が期待できる。ピスマスバナジウム系複合酸化物($\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ および $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{ME}_x\text{O}_{5.5-\gamma}$ ME :種々の置換元素)は、高温相において酸化物イオン伝導体の中でも非常に良い伝導率を示す物質である。ただ、この物質は水素によって還元されるため燃料電池用固体電解質として利用できないこともあり、イオン伝導体としてあまり注目されていない。しかし、大気中や酸素雰囲気中では熱力学的に安定であり、酸素濃縮機用固体電解質として応用はできる。そこで本研究では、固体電解質に $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 系 ($\text{Bi}_2\text{V}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_{5.5-\gamma}$) を使用した場合に適した電極触媒層の探索を行った。

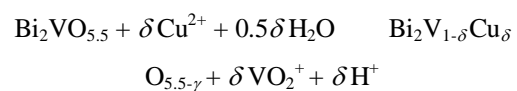
2. 研究の目的

(1) 貴金属サーメット

電極触媒層として、酸化物イオン伝導体である $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ (ceramics) と、電子伝導体である貴金属 (metal) の複合材料、すなわち貴金属サーメット (cermet) が考えられる。サーメット電極は現在燃料電池の燃料極などに使用されている。酸素濃縮機の作動温度は $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 系を固体電解質に用いるとすると、酸化物イオン伝導率と触媒性能の兼ね合いから 500 - 600 °C 程度が目標である。そこで本実験では、まず $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 系酸化物 ($\text{Bi}_2\text{V}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{5.5}$) と貴金属 (Pd, Ag, Pt) の反応性を 600 °C (動作温度) および 800 °C (酸化物焼結温度) で調べ、以上の貴金属が本系でサーメットとして使用できるか調べた。

(2) 表面における銅イオンの交換反応

$\text{Bi}_2\text{V}_{1-\delta}\text{Cu}_\delta\text{O}_{5.5-\gamma}$ は酸素の酸化還元反応に対して高い触媒能をもつことが示唆されている。またこの物質は酸化物イオン伝導性と電子伝導性をともに示す、つまり混合伝導性を示す可能性がある。そこで本実験では、 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ バルク体の表面について、そのバナジウムサイトの一部を銅イオンで置換することを目指す。イオン交換に用いる銅イオンは硫酸銅水溶液を溶媒にすることで得ようとしたが、硫酸銅水溶液は酸性であり、酸性浴中では $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ は溶解してしまう。また、水溶液中での置換反応式は、



が期待され、この反応はプロトン放出反応である。以上より、イオン交換は高 pH 浴中で行うのが望ましいと考えられる。しかし、Cu-H₂O 系の電位 - pH 図から分かるように、硫酸銅水溶液では高 pH において、水酸化銅が沈殿してしまう。そこで本研究では銅の錯イオンを利用し、高 pH においても銅がイオンの状態で存在するようにした。配位子には銅と強固な錯体を形成することが知られている、エチレンジアミン四酢酸 (ethylene diamine tetraacetic acid、EDTA、以降、EDTA は配位子 (Ligand) の頭文字をとって、簡単に LH₄ とする) を利用した。

3. 研究の方法

(1) 貴金属サーメット

$\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 系酸化物 ($\text{Bi}_2\text{V}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{5.5}$) の粉末と貴金属 (Pd, Ag, Pt) 粉末を少量の 2-プロパノールと共にメノウ乳鉢で 2-プロパノールが完全に蒸発するまで混合しペレット状に成型した。熱処理条件は、室温から熱処理温度 (600 °C または 800 °C) まで昇温した後、24 時間保持した。冷却後 X 線回折測定を行った。

(2)表面における銅イオンの交換反応

イオン交換に用いた浴は、ホットスターラーを用いて約 50 °C に保持しながら作製した。溶媒は脱イオン水、溶質は CuSO_4 を 0.375 mol l^{-1} 、 $\text{EDTA} \cdot 3\text{Na}$ を 0.5 mol l^{-1} である。その後 1 mol l^{-1} の水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を調整した。pH は、pH = 13, 11, 10 の 3 種類を用意した。pH=10 では CuL^{2-} 錯体が主に存在し、pH=11 では CuL^{2-} 錯体と CuOHL^{3-} 錯体が混在し、pH=13 では CuOHL^{3-} 錯体が主に存在している。上記のように作製した浴を、テフロンビーカーの中に 8 ml 入れ、そこへあらかじめ焼結を行った $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ ペレットを浸漬した。このテフロンビーカーをステンレス製の耐圧耐熱性密閉容器に入れて溶液の揮発を防ぎ、炉の中で一定時間加熱保持した。冷却後、イオン交換中に上を向いていた面を SEM、EDX (EDAX Inc. 製 Genesis-XM2) および XPS、XRD により分析した。

4 . 研究成果

(1)貴金属サーメット

実験後の XRD により、熱処理温度 600 °C においても 800 °C においても、Pd のほぼすべてが $\text{Bi}_2\text{V}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{5.5}$ と反応していることがわかった。すなわちサーメットに Pd は使用できないと考えられる。 $\text{Bi}_2\text{V}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{5.5}$ と Ag のサーメットにおいても、いずれの温度でもわずかに新たな生成物が確認された。 $\text{Bi}_2\text{V}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{5.5}$ と Pt のサーメットでは、どの温度でも XRD パターンに変化はなかった。よって、Pt は電極触媒層として使用可能であると考えられる。本来、Pd や Ag の純金属は、実験温度において空気中で安定な金属であるが、本系においては、Pd や Ag が、 $\text{Bi}_2\text{V}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{O}$ へ酸化溶解することにより、生成系の活量が低下するため、反応が進行するものと考えられる。

(2)表面における銅イオンの交換反応

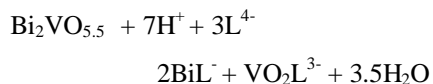
150 °C, 20 hr 加熱保持の実験結果

加熱保持後に浴中に赤褐色の析出物、およ

表 1 加熱保持前後での浴の変化 (初期銅イオン濃度 0.375 mol l^{-1})

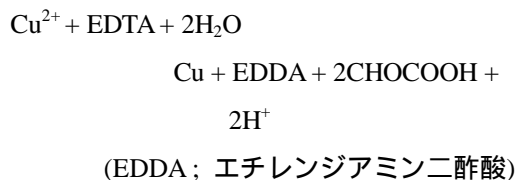
実験条件	pH (加熱前)	pH (加熱後)	赤褐色の析 出物	Bi 濃度 (mol l^{-1})	V 濃度 (mol l^{-1})	Cu 濃度 (mol l^{-1})
150°C、20h	13.0	9.0	有	1.6×10^{-3}	6.3×10^{-4}	8.0×10^{-2}
150°C、20h	11.1	8.3	有	9.4×10^{-3}	4.6×10^{-3}	0.31
150°C、20h	9.9	8.0	有	8.3×10^{-3}	4.0×10^{-3}	0.35
80°C、20h	13.0	12.6	有	5.9×10^{-4}	3.5×10^{-5}	0.33
80°C、20h	11.1	11.1	無	4.5×10^{-4}	3.3×10^{-5}	0.41
80°C、20h	9.9	9.8	無	1.1×10^{-3}	3.9×10^{-4}	0.40
80°C、100h	13.0	11.7	有	5.6×10^{-4}	3.9×10^{-5}	0.22
80°C、100h	11.1	10.9	無	5.8×10^{-4}	4.3×10^{-5}	0.36
80°C、100h	9.9	9.8	無	1.8×10^{-3}	6.3×10^{-4}	0.38
ペレットを浸漬せずに浴だけを加熱した場合						
150°C、20h	12.9	9.0	有	-	-	8.1×10^{-2}

び、いずれの条件でも pH の減少がみられた。赤褐色の析出物は直径約 1 μ m の金属銅であった。また熱処理後の浴中に存在する Bi イオン、V イオン、Cu イオン濃度を分析したところ、Bi₂VO_{5.5} の溶解が確かめられた。この様子を表 1 にまとめた。溶解量については、pH=9.9 と 11.1 の溶解量はほぼ同じだが、pH=12.9 では溶解量はわずかであった。溶解反応式は、



とプロトン吸収反応が期待されるので、プロトン濃度の増加の原因は溶解反応によるものではない。ペレット表面の EDX 分析の結果、最大で銅は 6.23 at% 検出されたが、測定する点によって、検出量が異なった。ペレット表面の XRD パターンからは浸漬後も金属銅および酸化銅のピークは観察されないことから、EDX で検出された Cu は金属銅ではないことは確実である。

加熱後にみられた金属銅の析出について、EDTA が還元剤として働いたのではと考えた。これを実証するために、ペレットを浸漬せずに、浴だけで加熱保持した。浴だけで加熱保持しても、ペレットを浸漬したときと比べて pH は同様に変化し、加熱後の浴中の Cu イオンも同様に減少した。よって、EDTA の酸化分解が起こっていることが確かめられた。反応式は、下記のようなプロトン放出型の酸化分解反応式と予想される。



以上の結果から、150 $^{\circ}$ C での加熱処理では、イオン交換反応、Bi₂VO_{5.5} の溶解反応、Cu²⁺ の還元および EDTA の酸化分解反応の 3 つが進行していると推察できる。

80 $^{\circ}$ C, 20 hr および 100 hr 加熱保持の実験結果

150 $^{\circ}$ C での実験結果より、150 $^{\circ}$ C で加熱保持すると EDTA が酸化分解し、浴中の Cu イオンの存在量が減少するとともに、pH が減少してしまうことからイオン交換反応の進行が妨げられると考えられる。そこで速度論的に、あるいは熱力学的に EDTA の酸化分解が進まないであろう、より低い温度 (80 $^{\circ}$ C) で実験を行った。結果は表 1 に併せて示してある。pH=13.0 の浴でわずかに pH は減少したが、pH=11.1, 9.9 の浴ではほとんど pH の減少はみられなかった。金属銅も析出も pH=13.0 の浴でわずかに認められたのみである。150 $^{\circ}$ C での実験と比べて pH の減少量が小さくなったこと、実験後の銅イオン濃度から、80 $^{\circ}$ C にすることで EDTA の酸化分解の進行は抑えることができたといえる。また、ICP 測定結果より、80 $^{\circ}$ C でもペレットの溶解が確認された。Cu の置換は pH = 13.0, 11.1 では確認できなかったが、pH = 9.9 の浴での実験では、EDX 分析により Cu が 2 at% 程度検出された。

イオン交換後ペレット表面の XPS 分析結果

イオン交換後のペレット表面では EDX 分析により銅成分が認められた。また、同じペレット表面の XRD パターンからは金属銅および酸化銅に由来するピークはみとめられなかった。そこで、ペレット表面 (pH=9.9, 80 $^{\circ}$ C, 20hr の条件) の XPS スペクトルを測定し、銅の価数を決定した。結果、Cu O の Cu2p_{3/2} 軌道の示す結合エネルギーとほぼ一致する位置に結合エネルギーのピークが見られ、Cu は +2 価の状態で酸化物中に固溶している可能性が高いことが判明した。また Si 基準で約 20nm エッチングすると Cu に由来

するピークが消えることからイオン交換はペレット最表面でのみ進行しており、内部までは進入していないといえる。同時に、イオン交換後のペレット表面には、Na に由来すると考えられるスペクトルが確認され、これも約 20nm エッチング後はピークが消えた。従って Na も同時に置換固溶している可能性がある。

電気化学的特性の評価結果

イオン交換前後のペレットの電気化学的特性を 2 端子法でサイクリックボルタモグラムにより評価した。参考のため固相反応法により Cu でバナジウムサイトを部分置換した試料($\text{Bi}_2\text{V}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{5.5-\delta}$, $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_{5.5-\delta}$)を作製しこれの評価も行った。測定は 600 °C において両極に 200 ml / min の酸素ガス気流中で行った。測定結果から交換電流密度を見積もりこれを比較した。イオン交換前では、 2.3×10^{-4} mA/cm² であった交換電流密度は、イオン交換後は、 3.3×10^{-5} mA/cm² と期待に反して減少した。一方で固相反応法により Cu を置換した試料($\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.5-\delta}$)では、予想通り 1.20×10^{-3} mA/cm² であった。よって、イオン交換によって、電極触媒能の向上がみられなかった原因については、Cu の置換量が不十分（表面の Si 基準で 20nm 以下しかイオン交換反応が進んでいない）の可能性が考えられる。

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）

〔学会発表〕(計 1 件)

高嶋章伍、イオン交換法によるビスマスバナジウム複合酸化物 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ の表面改質（ポスタープレゼンテーション）、電気化学会第 75 回大会、2008.3.29、山梨大学

6 . 研究組織

(1)研究代表者

栗倉 泰弘 (AWAKURA YASUHIRO)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：70109015

(2)研究分担者

宇田 哲也 (UDA TETSUYA)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80312651
小山 幸典 (KOYAMA YUKINORI)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20437247

(3)連携研究者

なし