

平成21年 4月30日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2004～2008

課題番号：16079103

研究課題名（和文） ナノ分極型高選択反応性電極の創製

研究課題名（英文） Design of Nano-Functional Electrocatalysts with High Selectivity and Activity

研究代表者

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

研究成果の概要：

本研究では、電気化学セルが生成する活性酸素の驚異的に高い酸化力に着目し、酸素の活性化過程を理解するとともに、電気化学セルをナノサイズ化することによって、その酸化力を触媒反応に利用することを試みる。ターゲットとする反応は、ガソリン排ガスでの炭化水素燃焼であり、最終的な目標は貴金属をできるだけ使用せず、炭化水素を 200℃以下で低温燃焼することである。具体的な手法として、プロトン導電体粒子に電極触媒クラスターを担持した局所電池型ナノリアクターを設計することで、表面積を触媒レベルまで高めるとともに、外部電源を不要化する。結果として、この技術は新たな触媒材料の創製につながり、レアメタルなどの希少資源の供給問題を解決する有効なアプローチとして期待される。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	9,800,000	0	9,800,000
2005年度	9,800,000	0	9,800,000
2006年度	8,300,000	0	8,300,000
2007年度	7,000,000	0	7,000,000
2008年度	5,800,000	0	5,800,000
総計	40,700,000	0	40,700,000

研究分野：総合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ構造科学

キーワード：ナノ・マイクロ反応場、表面・界面ナノ構造、ナノ材料創製、ナノ機能材料

## 1. 研究開始当初の背景

酸化還元反応は触媒化学において最も重要な反応の一つであり、化学工業製品の合成、工場や自動車等の排ガス処理、さらには家庭における室内環境対策等、産業界から日常生活に至るまで不可欠なプロセスである。一方、この反応は電気化学にとっても主となる反応であり、各種電池、電解合成、センサー等

で、化学と電気エネルギーの直接変換を担っている。このため、酸化還元反応の中には、触媒と電気化学双方で同じ目的を持って検討されているものも少なくなく、例えば過酸化水素合成反応や NO<sub>x</sub> 選択還元反応等、両分野で研究開発が進められている。

電気化学では反応処理量がセルを流れたトータル電気量によって決定されるが、単位

面積当たりの反応速度は電流密度が大きい分、通常の触媒反応と同等かそれ以上の場合もある。また、電気化学には NEMCA (Non-Faradic electrochemical modification of catalytic activity) に代表される電極電位の効果が期待でき、反応活性が飛躍的に改善されることもある。一例として、炭化水素燃焼の場合、触媒反応では高価な白金を用いても 300°C 以上の温度を必要とするが、電気化学反応では活性酸素の生成によって室温でも進行する。従って、このような電位効果を利用すれば、酸化還元反応の作動温度を劇的に低温化できるとともに、使用する白金触媒量を大幅に低減することも可能となる。

## 2. 研究の目的

酸化還元反応は触媒だけでなく電気化学でも可能であるが、電気化学セルが工業的にリアクターとして応用されない大きな理由は電極の表面積が触媒の表面積に比べて数桁低く、反応処理量が大きく劣るためである。また、もう一つの理由は正味の反応を起こすのに、外部電源からの電力供給が必要なためである。しかし、もし電気化学セルをセンチからナノサイズへ超小型化できれば、その表面積は大幅に増加し、反応処理量を実用レベルまで達成させることが可能となる。さらに、電気化学反応が燃料電池反応と同様な機構に従えば、反応を進行させるのに外部電源はもはや必要でない。

我々は以前から種々の混合ガスが発生する電極電位（混成電位）を利用した燃料電池及びガスセンサーの開発を行ってきた。混合ガスのうち、還元性ガスが電極の卑な部分でイオンと電子に酸化される。次いでイオンは固体電解質内部、電子は電極内部をそれぞれ伝導する。最後に酸化性ガスは同じ電極の貴な部分で固体電解質のイオンと電極の電子によって還元される。その結果、一つの電極上で局所電池が形成され、しかもその自己短絡によって反応が自発的に進行する。ここで、重要なことは局所電池の発現がセルの大きさに左右されない点である。これは、固体電解質粒子に酸化還元 (redox) 能を有する電極触媒クラスターを担持することで、ナノサイズの局所電池が形成可能であることを示唆する。本研究では、電気化学セルにおける特異な電位効果に着目し、電気化学セルをナノサイズ化することで、その効用を触媒反応に利用することを試みる。結果として、この技術は新たな触媒材料の創製につながる有効なアプローチとして期待される。

## 3. 研究の方法

ナノサイズ化した局所電池リアクターに対する産業界からのニーズを考えると、反応

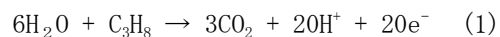
温度は室温 - 500°C、その中でも特に 100 - 300°C が重要である。この温度領域は電極触媒の開発にとっては非常に有利であり、ほとんどの場合に白金や類似の性質を示す遷移金属化合物等が使用できる。一方、イオン導電体の開発は今から数年前までは困難な状況にあって、そのような条件下で実用レベルの導電率を示す材料が存在しなかった。しかし、最近になりインジウムドーピングピロリン酸スズ ( $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ ) が 100 - 300°C でも高いプロトン導電率を示すことが我々によって見出された。

本研究では、 $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$  粒子を触媒担体に使用し、その表面に白金もしくは代替触媒を担持することによって、高活性なナノサイズ局所電池リアクターを開発する。この場合、このリアクターが従来の触媒に比べて大きなアドバンテージを示すためには、電気化学反応に特有な電位効果を有効に利用しなければならない。そこで、ターゲットとする反応は、そのような効果によって生成する活性酸素を用いたガソリン排ガス中の炭化水素低温燃焼が妥当であると考えられる。

## 4. 研究成果

### 4. 1. 電位効果による活性酸素の生成

白金 - カーボン作動極に対して、プロパン - 水蒸気 - アルゴン混合ガス、または比較として水蒸気 - アルゴン混合ガス供給下でサイクリックボルタンメトリー (CV) を測定した。作動極の電位を酸化方向にスイープさせると、両ガスに共通して水蒸気の酸化に基づく酸化ピークが 1.1V 付近に観察されたが、プロパン - 水蒸気混合ガスの場合には新たな酸化ピークが 0.4 - 0.7V に見出された。これは (1) 式に示すようなプロパン酸化反応が作動極上で進行していることを示唆する。



(1) 式のプロパン酸化反応を確かめるため、室温から 300°C でプロパン - 水蒸気 - アルゴン混合ガスを作動極、空気を対極に供給した。作動極は空気極に対してどの温度でも -700mV 程度の電位を発生し、しかも酸化電流

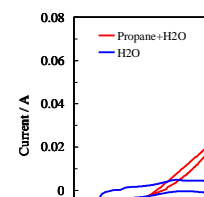


図1. プロパン - 水蒸気 - アルゴン及び水蒸気 - アルゴン混合ガス中での白金 - カーボン作動極に対するCV測定。

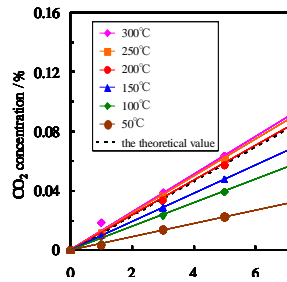
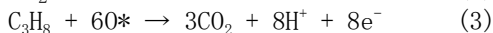
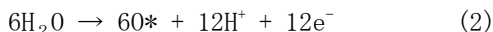


図2. 酸化電流に対する出口ガス中の二酸化炭素濃度。

を安定に流すことができた。これは一種の燃料電池現象であり、CVで示したように作動極のプロパン酸化開始電位が酸素還元開始電位よりネガティブであったことに由来している。次に作動極の出口ガス分析を行ったところ、開回路状態では生成物が一切観察されなかったが、放電を行うことで室温でも二酸化炭素が生成していた。また、その生成量は温度の上昇とともに多くなり、200°C以上で(1)式に基づく20電子反応の理論値に一致していた。以上のことから、作動極では(1)式で示すプロパン酸化反応が実際に進行しており、しかも200°C以上で電流効率100%に達することが分かった。

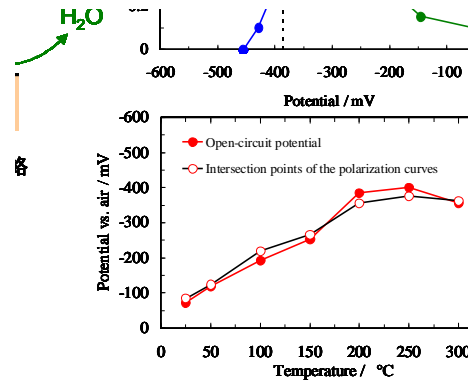
ラマン分光分析は酸化過程を直接観察するのに有益な手段である。室温、空気中で通電状態にある作動極表面のラマンスペクトルを測定した。その結果、通電によって約930cm<sup>-1</sup>にO<sub>2</sub><sup>2-</sup>に帰属される吸収が現れ、その強度は電流とともに大きくなった。これは少なくとも室温ではO<sub>2</sub><sup>2-</sup>が表面上で生成していることを示している。従って、(1)式に示す酸化反応はさらに細分化され、作動極表面でO<sub>2</sub><sup>2-</sup>が中間体としていったん生成し、その後プロパンを酸化していることが考えられる。



#### 4. 2. 複合粉体界面での局所電池の形成

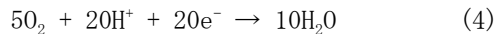
続いて、活性酸素によるプロパン酸化反応を三元触媒に適用することを考えて、上の電気化学セルに供給するガス濃度をppmレベルまで下げ、その際の燃料電池特性を評価した。その結果、作動極のプロパン濃度1000ppm、対極の酸素濃度5000ppmでも17mA cm<sup>-2</sup>の短絡電流を得ることができた。これは排ガス条件に近い低ガス濃度でも燃料電池として作動し、それらのガスを十分酸化処理できるほどの電流が自発的に流れることを意味する。

そこで、プロパン、水蒸気と酸素を混合し、作動極に供給することで、電極の酸化サイトで(1)式のプロパン酸化反応が進み、また電極の還元サイトでは(4)式の酸素還元反応が並行して起こると期待される。



ion curve for a mixture of 1000 ppm propane in argon over the Pt-carbon mixed electrode. (a) Anodic polarization curve for 5000 ppm O<sub>2</sub> in argon over the Pt-carbon mixed working electrode at 200°C. The direct current current density is 17 mA cm<sup>-2</sup>. (b) Mixed potential estimated from anodic and cathodic polarization curves; (c) Comparison of open-circuit potential and mixed potential.

図3. 開回路電位と混成電位の比較: 開回路電位はプロパン-水蒸気-酸素-アルゴン混合ガス中で測定された; 混成電位はプロパン-水蒸気-アルゴン混合ガス中でのアノード分極曲線と酸素-アルゴン混合ガス中のカソード分極曲線から見積もられた。



この場合、一つの電極でマイナスとプラス電位が発生し、しかもそれが自己短絡することで、それらの反応が自発的に進行するはずである。このような可能性を明らかにするため、プロパン、水蒸気と酸素の混合ガス中で作動極の開回路電位を測定した。また、プロパンと水蒸気によるアノード分極曲線と酸素のカソード分極曲線の交点における電位も同じ作動極で観察した。一例として、200°Cでの開回路電位は-380mVであり、個々の分極曲線の交点は-350mVであって、両者はかなりのよい一致を示していた。同様な一致は、室温から300°Cでも見られ、これらの二つの反応が作動極で同時に進行していることが実証された。

#### 図4. 局所電池リアクター

#### 4. 3. 炭化水素の低温燃焼

上のような局所電池機構が成り立てば、プ

ロトン導電体と電極触媒それぞれの粉体を物理混合した系でも粉体同士が接触する界面でナノレベルの電池が多数形成され、このことが反応表面積反応の大幅な増加につながるようになる。事実、 $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ 、白金ブラックとカーボンとを乳鉢で混合した系ではそれらの粉体単独に比べて非常に高い活性を示し、 $200^\circ\text{C}$ という低温でも転化率90%以上を達成した。同様なことは反応速度のアーレニウスプロットの傾きから得られる活性化エネルギーについても言え、 $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ 、白金ブラックとカーボンを混合した場合に極端に低い値が観察された。これは三種類の粉体を混合した系ではその他の系とは異なる反応機構でプロパンが酸化されていることを意味し、この反応に対して活性酸素が強く寄与することを示唆する結果である。また、このことを支持する実験結果として、転化率の値が①混合粉体におけるプロトン導電体の導電率に強く依存していた、②反応系における水蒸気濃度に強く影響されていた、③反応ガスの流速が速くなるほど（燃料電池において燃料利用率が低くなるほど）高くなった等があげられる。その他の興味深い実験結果として、プロパン以外の炭化水素では転化率の順が炭化水素の炭素数の順と同じであったこと、及び1000ppmの一酸化炭素や $\text{NO}_x$ が共存しても反応開始温度が $50^\circ\text{C}$ 程度しか高温側にシフトしなかったこと等が見出された。

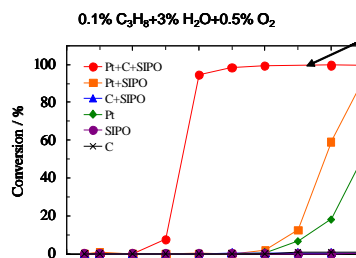


図5. 局所電池リアクターのプロパン燃焼活性。 $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ (90 mg)、白金ブラック(10 mg)とカーボン(10 mg); 混合ガス流速 $30 \text{ ml min}^{-1}$ 。

最後に、活性酸素の強い酸化力を利用して、触媒からの白金使用量の低減化を検討した。現在、自動車メーカーの求める白金使用量は0.1wt%であると言われている。そこで、 $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ 、白金ブラックとカーボンの混合粉体中の白金量をいろいろ変化させ、プロパン燃焼を評価したところ、白金量の減少により触媒活性の低下が見られたが、0.1wt%まで低減しても $250^\circ\text{C}$ で50%以上の転化率を示し、ラボレベルではあるが、目標である0.1wt%をクリアすることができた。今回の触媒系では粒径が $2 \mu\text{m}$ 程の大きな白金ブラックを使

用しており、さらに $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ と単に物理混合しているだけである。従って、今後は白金を $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ に担持し、その利用率を増加させることで、よりいっそうの白金使用量低減化を期待することができる。

## 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 10 件)

- ① Masahiro Nagao, Takeshi Yoshii, Yousuke Namekata, Shinya Teranishi, Mitsuru Sano, Atsuko Tomita, and Takashi Hibino, De- $\text{NO}_x$  reactor and  $\text{NO}_x$  sensor using  $\text{In}^{3+}$ -doped  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  with PtRhBa/C electrode, Solid State Ionics, 179, 1655-1661, 2008, 査読有
- ② Shinya Teranishi, Akihiro Tsuge, Atsuko Tomita, Mitsuru Sano, and Takashi Hibino, Nano-sized electrochemical reactors for selective  $\text{NO}_x$  reduction, Electrochemical and Solid-State Letters, 11, P9-P12, 2008, 査読有
- ③ Pilwon Heo, Kenichi Ito, Atsuko Tomita, and Takashi Hibino, A proton-conducting fuel cell operating with hydrocarbon fuels, Angewandte Chemie-International Edition, 120, 7959-7962, 2008, 査読有
- ④ Atsuko Tomita, Junya Nakajima, and Takashi Hibino, Direct oxidation of methanol at low temperature and pressure in an electrochemical fuel cell, Angewandte Chemie International Edition, 47, 1462-1464, 2008, 査読有
- ⑤ Atsuko Tomita, Takeshi Yoshii, Shinya Teranishi, Masahiro Nagao, and Takashi Hibino, Selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{H}_2$  using proton conductors as catalyst supports, Journal of Catalysis, 247, 137-144, 2007, 査読有
- ⑥ Atsuko Tomita, Yousuke Namekata, Masahiro Nagao, and Takashi Hibino, Room-temperature hydrogen sensors based on an  $\text{In}^{3+}$ -doped  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  proton conductor, Journal of The Electrochemical Society, 154, J172-J176, 2007, 査読有
- ⑦ Atsuko Tomita, Norikazu Kajiyama, Toshio Kamiya, Masahiro Nagao, and Takashi Hibino, Intermediate-temperature proton conduction in  $\text{Al}^{3+}$ -doped  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ ,

Journal of The Electrochemical Society, 2007, 154, B1265-B1269, 2007, 査読有

- ⑧ Masahiro Nagao, Yosuke Namekata, Takashi Hibino, Mitsuru Sano, and Atsuko Tomita, Intermediate-temperature NO<sub>x</sub> sensor based on an In<sup>3+</sup>-doped SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> proton conductor, Electrochemical and Solid-State Letters, 9, H48-H51, 2006, 査読有
- ⑨ Masahiro Nagao, Akihiko Takeuchi, Pilwon Heo, Takashi Hibino, Mitsuru Sano, and Atsuko Tomita, A proton-conducting In<sup>3+</sup>-doped SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> electrolyte for intermediate-temperature fuel cells, Electrochemical and Solid-State Letters, 9, A105-A109, 2006, 査読有
- ⑩ Masahiro Nagao, Takeshi Yoshii, Takashi Hibino, Mitsuru Sano, and Atsuko Tomita, Electrochemical reduction of NO<sub>x</sub> at intermediate temperatures using a proton-conducting In<sup>3+</sup>-doped SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> electrolyte, Electrochemical and Solid-State Letters, 9, J1-J4, 2006, 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① 近藤暁平, 柘植昭人, 寺西真哉, 富田衷子, 日比野高士, 活性酸素を利用したディーゼルパティキュレートセンサの開発, 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月 29 日, 京都大学
- ② 寺西真哉, 近藤暁平, 富田衷子, 西田雅一, 兼松渉, 日比野高士, リン酸処理 YSZ のプロトン導電性とアンモニアセンサへの応用, 電気化学会第 76 回大会, 2009 年 3 月 29 日, 京都大学
- ③ Atsuko Tomita, Koji Tajiri, Takashi Hibino, Electrochemical generation of active oxygen for diesel particulate matter oxidation, 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
- ④ Masahiro Nagao, Yosuke Namekata, Pilwon Heo, Mitsuru Sano, 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
- ⑤ Pilwon Heo, Kenichi Ito, Atsuko Tomita, Takashi Hibino, "Proton-conducting fuel cell operating on hydrocarbon fuels " 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

- ⑥ 富田衷子, 田尻耕治, 日比野高士, プロトン導電体による活性酸素生成とそのディーゼルパティキュレート燃焼特性, 第 102 回触媒討論会, 2008 年 9 月 26 日, 名古屋大学
- ⑦ 富田衷子, 日比野高士, 寺西真哉, 伊藤健一, 柘植昭人, 活性酸素を利用したディーゼルパティキュレートセンサの開発, 第 46 回化学センサ研究発表会, 2008 年 9 月 4 日, 沖縄コンベンションセンター
- ⑧ 富田衷子, 日比野高士, プロトン導電体による活性酸素生成 (1); ディーゼルパティキュレート燃焼特性, 電気化学会第 75 回大会, 2008 年 3 月 31 日, 山梨大学
- ⑨ 中島潤哉, 富田衷子, 日比野高士, プロトン導電体による活性酸素生成 (2); メタンからメタノール合成, 電気化学会第 75 回大会, 2008 年 3 月 31 日, 山梨大学
- ⑩ 寺西真哉, 柘植昭人, 長尾征洋, 富田衷子, 日比野高士, プロトン導電体-金属界面での混成電位を利用した NO<sub>x</sub> 還元, 第 33 回固体イオニクス討論会, 2007 年 12 月 8 日, 名古屋国際会議場

[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

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 電極触媒及び電極触媒の製造方法  
発明者: 日比野高士、長尾征洋、許 弼源、永坂圭介  
権利者: トヨタ自動車  
種類: 特許  
番号: 特願 2007-331786  
出願年月日: 2007 年 12 月 25 日  
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 連携研究者

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: 9014409