

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 23 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2011

課題番号：2365201

研究課題名（和文） 電荷移動反応を利用した新規プロトン伝導体の創製

研究課題名（英文） Protonation of oxides using charge transfer reaction

研究代表者

松本 広重 (MATSUMOTO Hiroshige)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授

研究者番号：70283413

研究成果の概要（和文）：

中・低温作動が可能な固体電解質であるプロトン伝導性酸化物について、従来材料とは異なるより広範な酸化物を対象としたプロトン伝導体創製の新しい手法として、遷移金属の価数変化を利用した「電荷移動反応によるプロトン化」について検討した。遷移金属をドーブした SrZrO<sub>3</sub> や LaYbO<sub>3</sub> において、プロトン化を示唆する実験結果が得られ。本機構により、酸化物中にプロトン欠陥が導入しうることが判明した。本研究過程において LaYbO<sub>3</sub> 系に高いプロトン伝導性が見出され、今後のさらなる検討の価値がある。

研究成果の概要（英文）：

A new method of protonating oxides, via change in oxidation state of transition metal dopant was examined to create a brand new proton conducting oxides that possibly operate at intermediate-low temperatures. Experimental results suggested protonation taking place in Mn-doped SrZrO<sub>3</sub> and Mn-doped LaYbO<sub>3</sub>. It is elucidated that the present method of protonation can work for oxides. On the other hand, LaYbO<sub>3</sub> has been found as a high protonic conductor even of transition metal was not introduced to be further investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：無機工業材料

科研費の分科・細目：

キーワード：レドックスプロトン化 プロトン伝導性酸化物 酸素空孔 水和 両極性拡散

## 1. 研究開始当初の背景

1981年に岩原らは、原子価を制御したペロブスカイト型酸化物 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> に、700～1000°C の高温でプロトン（水素イオン、H<sup>+</sup>）を伝導する性質を発見した（H. Iwahara, et al., Solid State Ionics 3-4 (1981) 359）。以来、エネルギーデバイスへの応用が期待され、これまでに類を見ない高い性能の固体酸化物燃料電池が報告されている（N. Ito, et al., J. Power Sources 152 (2005) 200）。酸化物中のプロトン伝導は、活性化エネルギーが小さい（0.3～0.6eV）ことから中・低温での作動に有利であるが、これまで限られた材料でしか見いだされていない。最も典型的なアルカリ

土類金属を含むペロブスカイトでは、二酸化炭素との反応による劣化が実用上の問題であり、化学的に安定な材料の開発が望まれている。

## 2. 研究の目的

## 2-1 目的の概要

従来の機構によるプロトン伝導性の発現には、図 2-1 に示すように、以下の二段階が必要である。すなわち、まず、酸化物の表面が水和され（要件 1）、次に、プロトンと酸化物イオンがバルクの中まで拡散することで材料全体がプロトン化される（要件 2）。

水和反応は熱力学的に低温ほど起こりやすいのに対し、酸素の拡散は高温でなければ起こらない。したがって、多くの材料において二つの要件は両立せず、表面が水和されることはあっても中までプロトン伝導体にはならない。

本研究では、上記の二段階、すなわち水和反応と酸素の拡散とを分けて進行させることで、これまでプロトン伝導体とはなり得なかった材料をプロトン化することに挑戦する。次頁に詳しく述べるとおり、遷移金属をドーパントとして用い、電荷移動反応によりプロトン化を進行させることが基本方針である。

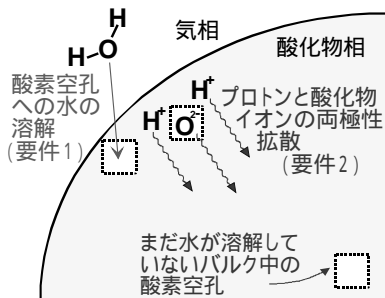
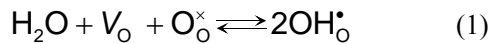


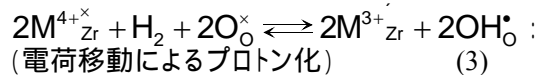
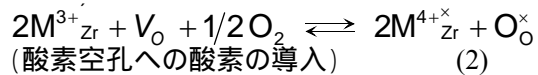
図 2 - 1 酸化物へのプロトン溶解の過程の模式図 (従来の過程)

## 2 - 2 ねらい

酸化物材料のプロトン化 (プロトン溶解) は、以下のように酸素空孔の水和反応により起こる。



すなわち、従来の手法では、酸化物を構成する金属の平均原子価をコントロールすることで酸素空孔を設け、これに水を吸わせることによってプロトン化を行っていた。このやり方では、酸素と水素が同じタイミングで材料に取り込まれるため、熱力学的には低温が必要でありながら、酸素の拡散には高温が必要で有るというジレンマのために、ごく限られた材料でしかプロトン化が起きなかった。本研究では、遷移金属への電荷移動を利用して、この水和反応を、



の二過程に分割することによる酸化物のプロトン化の新しい機構を想定する (M は 3 価と 4 価を取り得る遷移金属である)。すなわち、酸素の拡散が必要な(2)の過程は高温で行い (実際には酸化的雰囲気での焼成により試料の調製中に行われる)、熱力学的により低

い温度が望ましい(3)の過程は、低い温度で還元雰囲気とにさらすことで達成される。これが新しいプロトン化に関する本研究の独自のアイデアである。この手法は、

- 既存のプロトン伝導性酸化物におけるプロトン濃度の増大
- これまでプロトン伝導体とは考えられなかった酸化物のプロトン化

につながり、これまでになかった高いプロトン伝導性や未知のプロトン伝導性酸化物の発見につながると考えている。

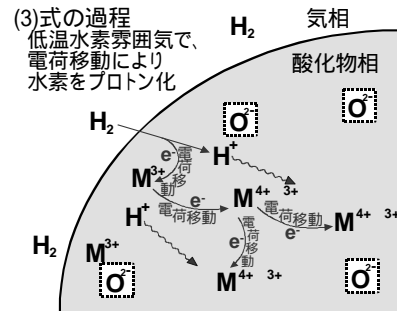


図 2 - 2 提案する電解移動によるプロトン溶解の過程の模式図

## 3 . 研究の方法

### 3 - 1 検討した組成

検討した材料は以下の 3 種類である。

- (a)  $\text{SrZr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$
- (b)  $\text{LaYb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  (M=Mn, Co)
- (c)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YbO}_{3-\delta}$

(a)は典型的なプロトン伝導体の組成であるが、酸素の拡散が遅いことが報告されており、本研究の格好の対象となる。また、これまでの検討で、プロトン化の兆候が見られている。(b)に関し同族の  $\text{LaGaO}_3$  が高酸化物イオン伝導体、 $\text{LaScO}_3$  が高プロトン伝導体として知られることから、 $\text{LaBO}_3$  の系列の中で酸素が動きにくく熱力学的に低温で水和しやすいと予想し選択した。また(b)の予備的な挙動を調べるために、 $\text{LaYbO}_3$  母体の挙動を Sr をドーパした(c)の組成を用いて検討した。

### 3 - 2 導電率測定によるプロトン化の試験

上記組成の焼結体について、以下の処理・測定を行い、上記のプロトン化が実際に起きるかどうかを確かめる。

純酸素中、800 ~ 1000 の高温でアニールする。

→(2)式により、M を高酸化数状態にする。

導電率を測定しながら湿潤水素中で昇温し、導電率を測定する。測定は低温から始める。

予想される結果：期待するプロトン化機構に

よっては、図3-1においてA→B→C→C'のような導電率変化が観測される。(3)式の反応によりB→Cのプロトン化が起こるはずである。これまでの検討で、(a)の組成ではB→Cの導電率変化が観測されている。

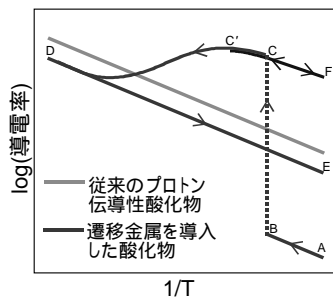


図3-1 期待される導電率のアレニウスプロット：A→BではMが高酸化数であり酸素空孔がないため導電率が低く、B→Cでプロトン化により導電率が上昇する。C'→Dでは酸素の脱離による導電率が減少する。

### 3-3 プロトン化機構の検討・検証

実際に期待するプロトン化が起きていることを以下の実験により明らかにする：

- 赤外吸収スペクトルによる O-H、O-D 吸収スペクトルの測定 (図3-2)：プロトン伝導体は  $2000 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  の波数領域に格子酸素と水素結合したプロトンの伸縮振動をもつ。また、重水素を用いてデュテロン化すると低波数にシフトする。これを利用して試料に実際にプロトンが導入されていること、従来よりも高プロトン濃度化すること、重水 - 重水素雰囲気処理によつてはデュテロンが導入されることを実験的に示し、プロトン化の機構と本手法の有効性を確認する。
- 水素濃淡電池の起電力測定：ここで得たいのは、燃料電池などに適用できるプロトン伝導性電解質である。すなわち、プロトン輸率が1であることが望ましい。水素濃淡電池の起電力がネルンスト式に一致するかどうかを調べ、電子的な伝導の寄与がないかどうかを調べる。

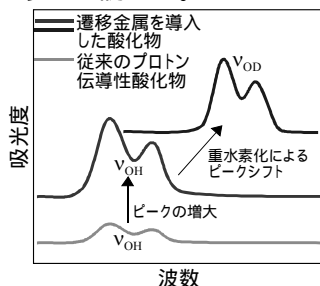


図3-2 期待される赤外吸収の変化

### 3-4 実験方法

試料は、構成金属元素の酸化物もしくは炭酸塩を原料として、固相反応法により調製し

た。一部の試料では、焼結のための前駆体を燃焼合成法により調製した。

合成した試料の結晶相を X 線回折法により同定した。赤外吸収測定は、粉末試料を用い拡散反射法により測定した。

導電率の測定は、長さ約 12mm、太さ 2-3mm の棒状試料により交流四端子法で測定した。一部の試料は、直径約 13mm のディスク状に加工し、その両面に  $0.5 \text{ cm}^2$  の多孔質白金電極を取り付けて、交流二端子法により測定した。

水素濃淡電池および水蒸気濃淡電池の測定は、上記ディスク状の試料を用いて、ガスタイトな二電極室を備えた電気化学セル (図3-3) を構成し、所定のガスを導入して起電力を測定した。試料の水和、脱水を調べるために、熱重量分析を行った。

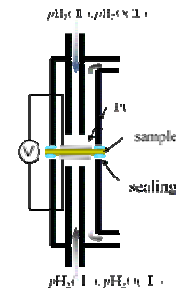


図3-3 ガス濃淡電池の測定に用いた電気化学セルの模式図

## 4. 研究成果

### 4-1 $\text{SrZr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

$x=0.1$  および  $0.2$  の試料を固相反応法により調製し、X 線回折測定の結果、ペロブスカイトの単相試料を得た。

これらの試料の水素中 (1% および 100%) で温度を昇・降温した時の導電率の変化を図4-1に示す。 $x=0.1, 0.2$  の場合ともに、 $300 \sim 400$  の温度範囲において、導電率のジャンプが観測された。これは、式(3)で示したプロトン化の反応による導電率の増大の可能性が考えられる。また、 $600$  以降で導電率の減少が見られる。試料の熱重量分析を行うと、 $600$  付近から脱水による重量減少が観測される (図4-2) このことから、 $600$  での導電率の減少も脱水によるプロトン導電性の減少のためであると考えられる。これらの変化は、図3-1の予測に対応しており、類似した導電率変化の挙動が得られた。また、図4-3に示すように、厚さを変えた試料では導電率の緩和の挙動が異なり、これも、上記のプロトン化の機構を支持する。以上より、Mn-SZO において、レドックス形のプロトン化が起きているものと考えられる。

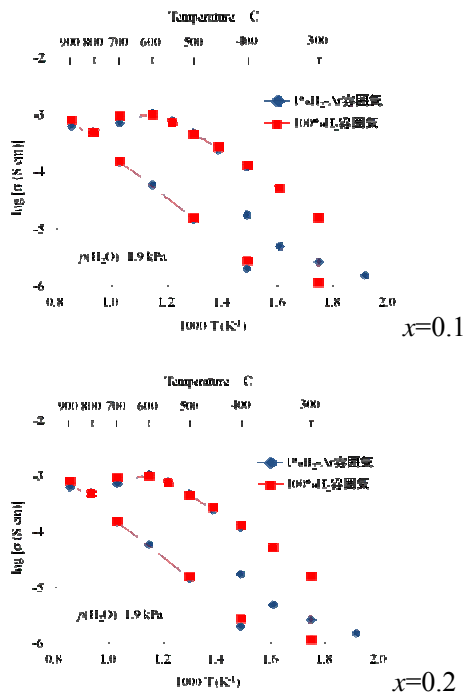


図4-1 SrZr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x=0.1 および 0.2) の水素中での導電率の変化



図4-2 SrZr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x=0.1) のTG測定結果

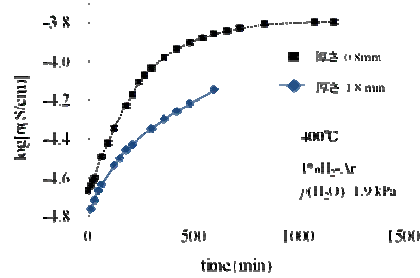


図4-3 SrZr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x=0.1) の試料厚さによる導電率の緩和の違い

#### 4-2 LaYb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Mn, Co)

LaYb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Mn, Co)を合成した結果、X線回折の測定からは、どちらもLaMnO<sub>3</sub>、LaCoO<sub>3</sub>に帰属されるピークが見られ、完全な単相は得られなかった。しかし、少なくとも一部のMnやCoはLaYbO<sub>3</sub>相に固溶していると思われる。

図4-4にLaYb<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>の導電率の測

定結果をLa<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>およびLa<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>YbO<sub>3-δ</sub>の結果とともに示す。測定結果は昇温過程の導電率をプロットしている。LaYb<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>は500において導電率の向上が見られたが、La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>YbO<sub>3-δ</sub>よりも2桁低い導電率であった。

La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>は400において導電率の向上が見られ、La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>YbO<sub>3-δ</sub>と同程度の導電率であった。導電率挙動からMnをドーブした試料ではレドックス型プロトン化が発現していると考えられる。しかしながらLa<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>YbO<sub>3-δ</sub>よりも高い導電率は得られなかった。

図4-5にLaYb<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>の導電率を示す。比較としてLa<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>の導電率結果を示す。測定結果は昇温過程の導電率をプロットしている。

LaYb<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>は400において導電率の向上が見られた。しかし450において導電率が減少した。La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>では350において導電率が向上し、レドックス型プロトン化が発現している場合のような導電率挙動が見られた。しかしながらLa<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>YbO<sub>3-δ</sub>よりも低い導電率だった。

これらの結果から、MnやCoのみをLaYbO<sub>3</sub>にドーブした試料では、350~500の温度域で、還元に伴うプロトン化により導電率が上昇しているが、導電率は高くはないことが分かる。MnやCoは完全には固溶していないことは考慮しなければならないが、MnやCoの還元により導入されたプロトンの移動度が小さいという可能性が考えられる。Bサイトへの遷移金属が存在することによっては、プロトンをトラップしてしまう可能性がある。したがって、レドックスによるプロトン化を上記とは異なる形で導入することが必要ではないかと考えられる。

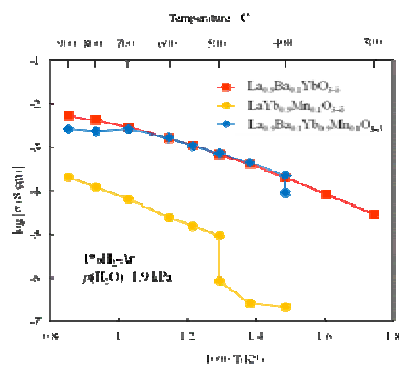


図4-4 LaYb<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>、La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> および La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>YbO<sub>3-δ</sub> の導電率測定結果

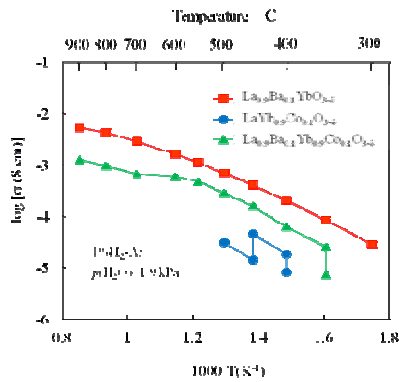


図4 - 5 に  $\text{LaYb}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Yb}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  および  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Yb}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$  の導電率測定結果

#### 4 - 3 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YbO}_{3-\delta}$

図4 - 6 に  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YbO}_{3-\delta}$  ( $x=0.1$ ) の XRD パターンを示す。1700 と高温での焼成が必要であったが、ペロブスカイト型構造の単相で緻密な焼結体が得られた。

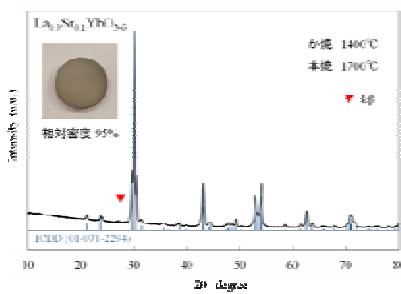


図4 - 6  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YbO}_{3-\delta}$  ( $x=0.1$ ) の XRD パターン

図4 - 7 に  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YbO}_{3-\delta}$  ( $x=0.1$ ) の湿潤水素中および湿潤酸素中での導電率の測定結果を示す。比較的高い導電率が得られ、また、軽水と重水雰囲気において同位体効果が見られていることから、導電種はプロトンであると推測される。

これまでに高いプロトン伝導性が報告されている  $\text{BaCeO}_3$  系などのプロトン伝導体は主に II-IV ペロブスカイトであり、Ba や Sr といったアルカリ土類金属を主要な構成元素として含む。このため、雰囲気中の二酸化炭素や水蒸気と反応することで熱力学的に分解を生じ、限られた条件下でしか用いることが出来ない。これに対して、 $\text{LaYbO}_3$  系は III-III ペロブスカイトであり、アルカリ土類金属を含まないため、化学的な安定性が高いと考えられ、今後、実用材料としてさらに検討する価値があると考えられる。

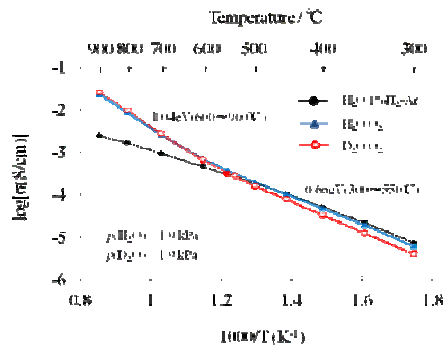


図4 - 7  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YbO}_{3-\delta}$  ( $x=0.1$ ) の湿潤水素中および湿潤酸素中での導電率

## 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0件)

[学会発表](計7件)

小材 剛史, 佐藤 恭彦, 酒井 孝明, 奥山 勇治, 松本 広重,  $\text{SrZr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  におけるレドックス型プロトネーション, 第48回化学関連支部合同九州大会, 2011年7月9日, 北九州市.

小材 剛史, 佐藤 恭彦, 酒井 孝明, 奥山 勇治, 松本 広重,  $\text{SrZr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  におけるレドックス型プロトネーション, トクシャワ・イン・九州2011, 2011年9月1日, 長崎市.

奥山 勇治, 小材 剛史, 斎藤 恭彦, 河崎 裕哉, 酒井 孝明, 松本 広重, Mn をドーピングした  $\text{SrZrO}_3$  におけるレドックスプロトネーション, 日本金属学会秋季大会, 2011年11月7日, 宜野湾市.

奥山 勇治, レドックス型プロトネーションによる新規プロト電導体を用いた水素デバイスへの創製, 水素エネルギー先端技術展 2011年11月11日, 北九州市.

小材 剛史, 奥山 勇治, 酒井 孝明, 松本 広重,  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{YbO}_{3-\delta}$  におけるプロトン伝導特性, セラミックス基礎科学討論会第50回記念大会, 2012年1月13日, 東京都.

池田翔平, 奥山 勇治, 酒井 孝明, 松本 広重,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Yb}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  ペロブスカイト型酸化物のプロトン伝導特性, 電気化学会第79回大会, 2012年3月31日, 浜松市.

奥山 勇治, 小材 剛史, 酒井 孝明, 松本 広重,  $\text{LaYbO}_3$  系酸化物におけるドーパント種が与えるプロトン導電特性への影響, 電気化学会第79回大会, 2012年3月31日, 浜松市.

[図書](計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://inamori-frontier.kyushu-u.ac.jp/environment/research.html>

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

松本 広重 (MATSUMOTO Hiroshige)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター

研究者番号：70283413

### (2)研究分担者

酒井 孝明 (SAKAI Takaaki)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター

研究者番号：20545131

### (3)連携研究者

なし