

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4642155号
(P4642155)

(45) 発行日 平成23年3月2日(2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日(2010.12.10)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 B	13/00	(2006.01)	HO 1 B	13/00	Z
HO 1 B	1/06	(2006.01)	HO 1 B	1/06	A
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M	8/02	M

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2010-511844 (P2010-511844)	(73) 特許権者	000005821
(86) (22) 出願日	平成21年11月18日(2009.11.18)		パナソニック株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/006180		大阪府門真市大字門真1006番地
(87) 国際公開番号	W02010/058562	(74) 代理人	110000556
(87) 国際公開日	平成22年5月27日(2010.5.27)		特許業務法人 有古特許事務所
審査請求日	平成22年3月24日(2010.3.24)	(72) 発明者	銭谷 勇磁
(31) 優先権主張番号	特願2008-297541 (P2008-297541)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
(32) 優先日	平成20年11月21日(2008.11.21)		ソニック株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	大塚 隆
早期審査対象出願			大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
		(72) 発明者	鈴木 友子
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
			ソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導構造体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

S n、Z r、T i及びS iからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素を含むピロリン酸塩とリン酸を含む混合物に対して、80 以上150 以下の範囲の所定温度の熱処理を行う第1熱処理工程と、

前記第1熱処理工程で熱処理された前記混合物に対して、200 以上400 以下の範囲の所定温度の熱処理を行う第2熱処理工程と、

を含む、プロトン伝導構造体の製造方法。

【請求項2】

前記第1熱処理工程と前記第2熱処理工程はそれぞれ、10分から1時間の熱処理が行われる、請求項1記載のプロトン伝導構造体の製造方法。

【請求項3】

ピロリン酸スズからなるコアと、

前記コアの表面の少なくとも一部に形成された、S n及びOを含み、かつS nに対するOの配位数が6より多く、かつ12未満である被覆層と、

を含む、プロトン伝導構造体。

【請求項4】

X線吸収分光法により測定される、前記S nに対するOの配位数が6より多い、請求項3記載のプロトン伝導構造体。

【請求項5】

ピロリン酸スズからなるコアと、前記コアの表面の少なくとも一部に形成された、Sn及びOを含み、かつSnに対するOの配位数が6より多く、かつ12未満である被覆層と、を有する電解質と、

前記被覆層表面に備えられる電極と、を含む燃料電池を、プロトンを伝導させることで発電させる工程を含む、発電方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ピロリン酸金属塩を含みプロトン伝導性に優れるプロトン伝導構造体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

プロトン伝導体は、プロトンのみを伝導し、その電氣的性質は絶縁体であるため、燃料電池等の電解質として用いられている。そのプロトン伝導体の中でも、固体高分子（例えば商品名 Nafion）やペロブスカイト型の固体酸化物から構成される固体電解質が知られており、定置型燃料電池、小型可搬型燃料電池等に用いられている。

プロトン伝導体の性能はプロトン伝導度（ジューメンズ毎センチメートル： S/cm ）で評価される。プロトン伝導度は単位体積および単位時間あたりのプロトンの伝導数を示し、使用温度域でのプロトン伝導度がプロトン伝導体の性能の良否を決定する基準となる。

【0003】

現在実用化されている固体高分子から構成されるプロトン伝導体は、固体高分子中のオキソニウムイオン（ H_3O^+ ）によりプロトンを伝導する。そのため、固体高分子中に水を多量に含んだ状態でプロトン伝導性を示すので、この固体高分子は、水が蒸発しない100以下の温度で固体電解質として用いられる。

一方、ペロブスカイト型の固体酸化物から構成されるプロトン伝導体は、固体酸化物を構成する酸素上をプロトンがホッピングすることでプロトンを伝導するため、600以上の高温においてプロトン伝導性を示す。そのため、この固体酸化物は600以上の温度で固体電解質として用いられている。この固体酸化物からなるプロトン伝導体は、使用時の温度をより高温に設定することでプロトン伝導度が上昇するが、低温で使用すると急激にプロトン伝導度が低下する。

燃料電池は、動作温度を上昇させると触媒の反応効率が上昇し、発電効率を上げるので、より高い温度で使用可能なプロトン伝導体が望まれている。しかし、前述のように高分子の固体電解質は100以上の温度では使用することができない。一方で、燃料電池を600以上という高温で動作させるには、燃料電池システムの信頼性や耐久性などの制約が多い。そのため、100から400程度の温度域で使用可能なプロトン伝導体の実現が望まれている。

【0004】

このような状況下で、100以上600以下という中温領域において良好なプロトン伝導性を示す固体電解質の研究がなされてきた（例えば特許文献1を参照）。

【0005】

特許文献1によれば、酸化スズ SnO_2 にリン酸 H_3PO_4 を加え、加熱することでピロリン酸スズ SnP_2O_7 を製造し、得られたピロリン酸スズが高いプロトン伝導性を示すことが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-294245号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

20

30

40

50

しかしながら本発明者らが、特許文献1と同様の方法にてピロリン酸スズの合成を試みたところ、ピロリン酸スズは形成されたものの、原料である酸化スズが未反応で残存し、単相のピロリン酸スズを得ることが非常に困難であった。また、特許文献1とは異なる方法によって単相のピロリン酸スズを合成したところ、そのプロトン伝導度は 10^{-7} S/cm から 10^{-5} S/cm 程度であり、実用化されているプロトン伝導体が示すプロトン伝導度と比較して $1/1000$ 以下であった。そのため、ピロリン酸スズ単体ではプロトン伝導度が実用に充分でなく、良好なプロトン伝導性を実現できないと判断された。

以上より、本発明は、 100 以上の温度域において良好なプロトン伝導性を示すプロトン伝導構造体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らが 100 以上の温度域において良好なプロトン伝導性を示すプロトン伝導体に関して鋭意研究を重ねた結果、次の知見を得た。

(i) ピロリン酸スズ等のピロリン酸金属塩とリン酸を混合した後、特定条件下で2段階の熱処理を行うことで、中温領域で極めて良好なプロトン電導性を示す構造体を得ることができる。

(ii) ピロリン酸スズを用いて製造された前記構造体は、内部にピロリン酸スズのコアを有し、そのコアの表面の少なくとも一部が、 S_n と P を含み、かつ S_n に対する O の配位数が6より多い層により被覆されている。

【0009】

以上の知見に基づいて、本発明に至った。

すなわち本発明は、 S_n 、 Zr 、 Ti 及び Si からなる群より選択される少なくとも1種の金属元素を含むピロリン酸塩とリン酸を含む混合物に対して、 80 以上 150 以下の範囲の所定温度の熱処理を行う第1熱処理工程と、前記第1熱処理工程で熱処理された前記混合物に対して、 200 以上 400 以下の範囲の所定温度の熱処理を行う第2熱処理工程と、を含む、プロトン伝導構造体の製造方法に関する。

また本発明は、ピロリン酸スズからなるコアと、前記コアの表面の少なくとも一部に形成された、 S_n 及び O を含み、かつ S_n に対する O の配位数が6より多い被覆層と、を含む、プロトン伝導構造体にも関する。

さらに本発明は、ピロリン酸スズからなるコアと、前記コアの表面の少なくとも一部に形成された、 S_n 及び O を含み、かつ S_n に対する O の配位数が6より多い被覆層と、を有する電解質と、前記被覆層表面に備えられる電極と、を含む燃料電池を、プロトンを伝導させることで発電させる工程を含む、発電方法にも関する

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、 100 以上の中温領域において、単相のピロリン酸スズの性能を大きく超えるプロトン伝導性を示すプロトン伝導構造体を得ることができる。これにより、従来プロトン伝導体を使用できなかった 100 以上の中温領域で良好なプロトン伝導性を示す実用的なプロトン伝導構造体を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の実施の形態におけるプロトン伝導構造体の構成を示した概念図

【図2】本発明の実施の形態におけるプロトン伝導構造体の製造方法を示したフローチャート

【図3】本発明のプロトン伝導構造体とピロリン酸スズにおけるX線回折測定の結果を示す図

【図4】本発明のプロトン伝導構造体とピロリン酸スズにおけるプロトン伝導度測定の結果を示す図

【図5】本発明の原材料の混合体におけるDTA測定の結果を示す図

【図6】本発明の原材料の混合体におけるDTA測定結果の一次微分の図

10

20

30

40

50

【図 7】比較例の原材料の混合体と、熱処理工程 2 2 を行なった本発明の原材料の混合体における D T A 測定の結果を示す図

【図 8】熱処理工程 2 2 での設定温度と、S n に対する O の配位数との関係を示す図

【図 9】本発明の製造方法により得られたプロトン伝導構造体とピロリン酸金属塩におけるプロトン伝導度測定の結果を示す図

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0013】

(実施の形態)

図 1 に、本発明の実施の形態におけるプロトン伝導構造体の構成の概念図を示す。図 1 において、固体電解質であるプロトン伝導構造体 1 0 は、ピロリン酸スズからなるコア 1 1 の表面に、S n 及び O を含む被覆層 1 2 が被覆されている。被覆層 1 2 は、コア 1 1 の全表面を被覆していてもよい。また、図 1 に示すようにコア 1 1 の表面の一部のみを被覆してもよい。すなわち、コアの表面に、被覆層により被覆されていない領域があってもよい

ピロリン酸スズからなるコア 1 1 の形状及び大きさは特に限定されない。しかし、プロトンとの接触面積を増大させて良好なプロトン伝導性を達成するため、粉末状が好ましい。

本発明における被覆層 1 2 は、構成元素として S n と O とを含む。さらに被覆層 1 2 において、S n に対する O の配位数 (S n 原子 1 個に対する O 原子の個数) が 6 より大きい値を示す。当該 S n に対する O の配位数は、構造体を X 線吸収分光法、特に転換粒子収量法により測定することで簡便に決定できる。この手法によると、試料表面から 1 0 0 n m 程度の深さまでの前記配位数を観測可能である。

【0014】

ピロリン酸スズでは S n に対する O の理論的配位数は 6 であり、実測値は 6 未満の値を示す。このことから、本発明のプロトン伝導構造体ではピロリン酸スズからなるコア 1 1 の表面に、ピロリン酸スズ以外の S n 及び O 含有材料からなる被覆層 1 2 が形成されていることになる。

【0015】

被覆層 1 2 を形成する材料の詳細は不明であるが、S n に対する O の配位数が高い値を示すことから、酸化スズを含むと考えられる。後述するように、被覆層 1 2 の形成にはリン酸が使用されるが、形成に際して、高温で熱処理工程を行うため、リン酸はほぼ飛散する。そのため、被覆層 1 2 はリン酸を主要な構成要素としない。ただし、微量のリン酸は含有していてもよい。後述するように、被覆層の構成材料は X 線回折で観測されないことから、被覆層は結晶構造を有しておらず、アモルファス状と考えられる。

S n に対する O の理論上の最大配位数は 1 2 であるから、被覆層 1 2 が示す S n に対する O の配位数は 1 2 未満である。より優れたプロトン伝導性を発揮するためには、被覆層 1 2 が示す S n に対する O の配位数は 7 ~ 8 . 5 の範囲にあることが好ましい。

【0016】

被覆層 1 2 の厚みは特に限定されず、図 1 で示すように場所により大きく変動し得るが、通常、0 以上数百 n m 程度である。

【0017】

本発明のプロトン伝導構造体は固体電解質である。コア 1 1 が粉末状である場合、本発明のプロトン伝導構造体は、取扱いを容易にするため例えばペレットやシート等の所定形状に成形されていることが好ましい。

図 2 は、本発明の実施の形態におけるプロトン伝導構造体の製造方法を示したフローチャートである。

【0018】

本発明によると、プロトン伝導構造体は、例えば、図 2 に示したような方法で調製する

10

20

30

40

50

ことができる。原料としては、Sn、Zr、Ti及びSiからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素を含むピロリン酸塩、すなわち、ピロリン酸スズ、ピロリン酸ジルコニウム、ピロリン酸チタン、及び、ピロリン酸ケイ素からなる群より選択される少なくとも1種を使用することができる。ピロリン酸スズを用いた場合、上述した本発明のプロトン伝導構造体を得ることができる。ピロリン酸ジルコニウム、ピロリン酸チタン、ピロリン酸ケイ素のいずれかを用いた場合、得られるプロトン伝導構造体は、本発明のプロトン伝導構造体と同様の構造を有すると考えられる。すなわち、ピロリン酸ジルコニウム、ピロリン酸チタン、ピロリン酸ケイ素のいずれかからなるコアと、前記コアの表面の少なくとも一部に形成された、Zr、Ti、SiのいずれかとOとを含む被覆層とを含むプロトン伝導構造体が形成されると考えられる。なお、被膜層は、上述のコアの物質に応じて形成されるため、例えばコアがピロリン酸ジルコニウムであれば、その被膜層は、ZrとOを含む。また、上述のコアには、ピロリン酸ジルコニウム、ピロリン酸チタン、ピロリン酸ケイ素のいずれかだけでなく、3つの物質のうち任意の2つ、又は、3つの物質全てを含んでも良い。また、上述の被膜層は、前述のコアの材料の種類に応じて、Zr、Ti、Siのいずれかだけでなく、3つの物質のうち任意の2つ、又は、3つの物質全てを含んでも良い。

10

【0019】

以下、本発明の製造法を具体的に説明する。

【0020】

まず処理工程20で、前述したピロリン酸金属塩、好ましくはその粉末とリン酸(H_3PO_4)を混合する。リン酸は純品を用いてもよいし、水溶液を用いてもよい。混合時の条件は特に限定されないが、ピロリン酸金属塩の表面とリン酸が均一に接触するよう、両成分を合わせた後、十分に攪拌することが好ましい。ピロリン酸金属塩とリン酸の使用割合は特に限定されない。ピロリン酸金属塩の表面積に応じて適宜調整可能である。しかし、リン酸の使用量が少なすぎると被覆層の形成量が少なく十分なプロトン伝導性を確保できないので、ピロリン酸金属塩中の金属(Sn、Zr、Ti、Si)に対するリン酸中のリンのモル比が0.1~0.7程度となるような割合が好ましい。

20

【0021】

種々の形状のピロリン酸金属塩を使用できるが、その粉末を使用する場合、その粒子の粒径は例えば0.1~10ミクロン程度のミクロンオーダーであってよい。

30

【0022】

ピロリン酸金属塩が粉末である場合、処理工程20で得られた混合物は、一般的な成形加工機を使用してシートやペレット等の所定形状に成形してもよい。この段階での成形は容易に実施できるので好ましい。成形された混合物を、次の熱処理工程21で処理する。

【0023】

処理工程20で得られた混合物に対して、熱処理工程21で、80以上150以下の温度条件下で保持する熱処理を行う。この工程では加熱温度は80以上150以下の範囲にあればよく、この範囲内で温度を一定に維持してもよい。また、この範囲内で連続的又は段階的に温度を変化させてもよい。この熱処理を行う時間は適宜調整可能であるが、例えば10分程度以上の処理を行えばよい。好ましくは1時間程度である。

40

【0024】

熱処理工程21で熱処理された混合物を、次いで熱処理工程22で処理する。この工程では、200以上400以下の温度条件下で前記混合物に熱処理を行う。これにより良好なプロトン伝導性を示す構造体を得ることができる。この工程での加熱温度は200以上400以下の範囲にあればよく、この範囲内で温度を一定に維持してもよいし、この範囲内で連続的又は段階的に温度を変化させてもよい。この熱処理を行う時間は適宜調整可能であるが、例えば10分程度以上の処理を行えばよい。好ましくは1時間程度である。

以上の2段階の熱処理により良好なプロトン伝導性を示す構造体を得られる。後述のように80以上150以下の温度範囲と、200以上の温度範囲で何らかの反応過程

50

を順次経ることが証明されているから、ピロリン酸金属塩の表面がリン酸と何らかの反応をすることで、当該表面に金属(Sn、Zr、Ti、Si)とOとを含む被覆層が形成され、この被覆層がプロトンの伝導を促進していると推測される。

【0025】

なお、本発明の製造方法において原料として前記ピロリン酸金属塩の代わりに酸化スズやシリカ、アルミナ等の単純酸化物を使用すると、良好なプロトン伝導性を示す構造体を得ることはできない。

【0026】

本発明のプロトン伝導構造体は、燃料電池における電解質として使用することができる。燃料電池は、当該電解質と、前述した被覆層に接触して配置された電極とを含むことで構成される。この燃料電池は、前記電解質を通じてプロトンを伝導させることで発電する。

10

【実施例】

【0027】

以下に実施例を掲げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。本発明の要旨を変更しない限りにおいて作成方法などを適宜変更して実施することが可能である。

(実施例1)

以下の方法により本発明のプロトン伝導構造体を製造した。

Sn:Pのモル比率が1:0.5となるよう、粉末状(1 μ m程度)のピロリン酸スズ(日本化学工業社製)0.9807gとH₃PO₄(和光純薬社製、85%濃度の濃リン酸水溶液)0.1931gを秤量した。そして、両成分をメノウ乳鉢に投入し、30分間攪拌することで混合した。

20

得られた混合物を金型に充填し、一軸加圧成形機を用いて100kg/cm²の圧力でペレット状に成形した。

【0028】

成形された混合物を、電気炉中で1200の温度で1時間加熱保持し(熱処理工程21)、次いで400の温度で1時間加熱保持した(熱処理工程22)。以上によりプロトン伝導構造体を調製した。

【0029】

(構造評価)

実施例1で得られたプロトン伝導構造体の表面近傍におけるSnに対するOの配位数を下記手法により確認した。

30

プロトン伝導構造体の表面近傍におけるSnに対するOの配位数を、試料表面から深さ100nm程度までのSnに対するOの配位数が観測可能である転換電子収量法を用いて測定した。具体的には、X線吸収分光法の一手法である転換電子収量法を用いて、SnL₁殻吸収端のエネルギーである4467eVを含む4290eVから5400eVでのX線吸収分光量を測定することで配位数を観測した。その結果、Snに対するOの配位数は8.5であった。これにより、プロトン伝導構造体の表面近傍ではSnに対するOの配位数が6より多いことが確認された。

40

【0030】

同様の手法を用いて原料のピロリン酸スズ(日本化学工業社製)を測定した結果、Snに対するOの配位数が5.2であった。なお、ピロリン酸スズは、通常、SnO₆の八面体構造を有しており、Snに対するOの配位数は理論上6である。上記実測値は、表面近傍での酸素欠損等により理論値より低くなったと考えられる。

【0031】

以上から、本発明のプロトン伝導構造体の表面近傍には、Snに対するOの配位数が6より多く、ピロリン酸スズとは異なる材料からなる層が形成されていることが確認された。

本発明のプロトン伝導構造体の原料であるピロリン酸スズが熱処理工程21と熱処理工

50

程 2 2 を経た後、構造が変化したか否かを確認するため、本発明のプロトン伝導構造体とピロリン酸スズの双方について X 線回折測定を行った。その結果を図 3 に示す。図 3 中、上のチャートが本発明のプロトン伝導構造体についての測定結果を示し、下のチャートがピロリン酸スズに対する測定結果を示す。これによると、両成分とも回折角 10° から 90° の範囲において同等の回折ピークが得られた。このことから、本発明のプロトン伝導構造体は、ピロリン酸スズと同一の結晶構造を保持していることが確認された。

【 0 0 3 2 】

以上の転換電子収量法での X 線吸収分光法と X 線回折測定の結果から、本発明のプロトン伝導構造体は、結晶構造が保持されたピロリン酸スズをコア 1 1 として有しており、そのコア 1 1 表面の少なくとも一部に、Sn に対する O の配位数が 6 より多く、ピロリン酸スズとは異なる材料からなるアモルファス構造の被覆層 1 2 が形成されていることが判った。

【 0 0 3 3 】

(プロトン伝導度の評価)

実施例 1 で得られたプロトン伝導構造体についてプロトン伝導度の評価を、四端子伝導度測定装置を用いてインピーダンス測定により行った。ペレット状のプロトン伝導構造体の表面及び裏面に白金及びパラジウムを蒸着することで、構造体表面に直接電極を形成した。形成された電極に銀ペーストを用いて金線を接着した後、測定周波数 0.1 Hz から 10 MHz 、電圧振幅 2 V の実験条件下で、室温から 250 の温度域で測定を実施した。

【 0 0 3 4 】

得られたプロトン伝導度の温度依存性の結果を図 4 に示す。図 4 中、C は、実施例 1 のプロトン伝導構造体についての測定結果を示し、D は、ペレット状に成形されたピロリン酸スズについての同条件下での測定結果を示す。なお、図 4 の横軸は、測定温度をケルビン単位に換算し、その逆数を 1000 倍した数値を示す。この結果から、本発明のプロトン伝導構造体は、室温から 250 の温度域でピロリン酸スズと比較して格段に高いプロトン伝導度を示すことが確認された。

【 0 0 3 5 】

以上の結果から、ピロリン酸スズをコア 1 1 として有し、その表面に、Sn に対する O の配位が 6 より多い被覆層 1 2 が少なくとも一部形成されているプロトン伝導構造体において、ピロリン酸スズと比較してプロトン伝導性の大幅な向上が確認された。

【 0 0 3 6 】

以上の実験の再現性を確認するため、同様の手法を用いてプロトン伝導構造体を作製し、同様にプロトン伝導度の測定を行った。その結果、プロトン伝導度は測定温度 100 において 0.15 S/cm 、測定温度 200 において 0.23 S/cm であった。

【 0 0 3 7 】

以上の結果から、本発明のプロトン伝導構造体は 100 以上の温度域において優れたプロトン伝導性と高い再現性を有することが確認された。

【 0 0 3 8 】

(反応過程の分析)

本発明のプロトン伝導構造体を作製する条件を明らかにするために示差熱測定 (DTA 測定) を行った。

【 0 0 3 9 】

図 5 は、ピロリン酸スズと H_3PO_4 との混合物を用いて DTA 測定を行った結果を示す。

粉末状 ($1 \mu\text{m}$ 程度) のピロリン酸スズ (日本化学工業社製) と H_3PO_4 (和光純薬社製、 85% 濃度の濃リン酸水溶液) を Sn : P のモル比率が $1 : 0.5$ となるように混合して、前述の混合物を作成した。前述のモル比率にするために、ピロリン酸スズを 0.9807 g 、 H_3PO_4 を 0.1931 g 秤量した。両成分をメノウ乳鉢に投入し、 30 分間攪拌することで混合した。得られた混合物について、室温から 800 まで一定速度

10

20

30

40

50

で昇温することでD T A測定を行った。

その結果から、80 未満の温度域で吸熱反応が進行していることが分かる。この吸熱反応の進行は、濃リン酸水溶液に含まれていた水の蒸発に起因している。さらに、80 以上の温度では示差熱電対の電圧の値が増加しているため発熱反応が進行していることが分かる。すなわち、この温度域で何らかの合成反応が生起していると考えられる。

【0040】

図6は、図5のD T A測定結果を一次微分した結果を示す。

図6で示されるように、80 から150 の範囲においてピークが存在し、それ以上の温度域では、200 と630 にさらにピークが存在する。この結果から、80 から150 の範囲において合成反応が進行し、200 において再度、別の合成反応が開始することが分かる。

10

【0041】

以上の結果より、本発明のプロトン伝導構造体の製造プロセスにおいては、80 から150 の温度範囲と、200 以上の温度範囲において二種類の合成反応過程があることが分かる。

図7では、比較例についてのD T A測定結果を示す。図7中、Aは、酸化スズ SnO_2 と H_3PO_4 （和光純薬社製、85%濃度の濃リン酸水溶液）をSn:Pのモル比率が1:3となる割合で混合して得た混合物についてのD T A測定結果を示す。Bは、粉末状（1 μm 程度）のピロリン酸スズ（日本化学工業社製）と H_3PO_4 （和光純薬社製、85%濃度の濃リン酸水溶液）をSn:Pのモル比率が1:0.5となる割合で混合し、さら

20

【0042】

この結果より、 SnO_2 と H_3PO_4 の混合物では200 付近にピークが現れるものの、全温度領域において吸熱反応が進行することが分かった。また、熱処理工程21を行わず、熱処理工程22のみを行った試料においても、全温度領域において吸熱反応であることが分かった。

【0043】

以上の結果より、原材料にピロリン酸スズとリン酸を用いた場合と酸化スズとリン酸を用いた場合では、同じ温度条件においても反応過程が全く異なることが確認された。また、原材料にピロリン酸スズとリン酸を用い熱処理工程22により処理した混合物も、異なる反応過程を有することが確認された。

30

（実施例2）

本発明のプロトン伝導構造体の製造過程において熱処理工程22に適用する温度条件の上限を検討するため、実施例1で熱処理工程22での設定温度を200、300、又は、500、600 に変更した以外は実施例1と同様の手順で構造体を作製した。作製した試料について上述の手法でプロトン伝導度を測定した。各試料における測定温度100 又は200 でのプロトン伝導度を、実施例1の結果と共に表1に示す。

【0044】

【表 1】

熱処理工程22での設定温度とプロトン伝導度(S/cm)との関係

熱処理工程22での 設定温度	200℃ (本発明)	300℃ (本発明)	400℃ (本発明)	500℃ (比較例)	600℃ (比較例)
プロトン伝導度 (100℃で測定)	0.120	0.096	0.130	0.006	0.002
プロトン伝導度 (200℃で測定)	0.191	0.159	0.264	0.015	0.002

10

【0045】

以上の結果から、熱処理工程22を200以上400以下で実施すると、得られる構造体は良好なプロトン伝導性を示し、熱処理工程22の設定温度が500以上になると顕著にプロトン伝導性が低下することが確認された。

さらに、熱処理工程22での温度を300又は600に変更して得た構造体について、上述の転換電子収量法により、Snに対するOの配位数を測定した。

【0046】

20

その結果、熱処理工程22での温度を300に設定して得た試料は、前記配位数が7.0であった。これより、実施例1と同様、Snに対するOの配位数が6より多い被覆層12の形成が確認された。

【0047】

一方、熱処理工程22での温度を600に設定して得た試料は、前記配位数が5.5であり、ピロリン酸スズの数値(5.2)と同程度であった。これより、熱処理工程22での温度を600と高温にすると、本発明における被覆層12は形成されないことが確認された。

【0048】

図8は、Snに対するOの配位数についての以上の結果を実施例1の結果と合わせて示す。

30

以上の結果より、原材料にピロリン酸スズとリン酸を混合し、80以上150以下の温度で加熱する熱処理工程21と、その後、200以上400以下の温度で加熱する熱処理工程22とを行なうことで、良好なプロトン伝導性を示すプロトン伝導構造体が製造されることを確認した。さらに、そのプロトン伝導構造体が、ピロリン酸スズをコア11として有し、その表面に、Snに対するOの配位数が6より多い被覆層12が少なくとも一部形成されている構造を持つことを確認した。

(実施例3)

実施例1において、ピロリン酸スズの代わりにピロリン酸チタン、ピロリン酸ケイ素、又は、ピロリン酸ジルコニウム(いずれも日本化学工業社製)を使用したこと以外は、実施例1と同様の手順で構造体を作製した。ただし、ピロリン酸金属塩中の金属:Pのモル比率が1:0.5となるよう、各ピロリン酸金属の使用重量は変更した。得られた各構造体について、上述した条件により室温から250の温度域でプロトン伝導度を測定した。

40

【0049】

得られたプロトン伝導度の温度依存性の結果を図9に示す。図9中、製造した構造体についての測定結果と共に、ペレット状に成形された単相の各ピロリン酸金属塩についての同条件下での測定結果を示す。この結果から、各構造体は、各ピロリン酸金属塩と比較して格段に高いプロトン伝導度を示すことが分かる。これにより、ピロリン酸スズの代わりにピロリン酸チタン、ピロリン酸ケイ素、又は、ピロリン酸ジルコニウムを使用しても、

50

室温から250の温度域で各ピロリン酸金属塩と比較して格段に優れたプロトン伝導性を発揮する構造体を製造可能であることが確認された。

【0050】

以上の結果から、本発明のプロトン伝導構造体及び本発明の製造方法により得られるプロトン伝導構造体は、100以上の中温領域において、燃料電池に用いる固体電解質として最適である。

つまり、本発明の固体電解質層を燃料電池に用いれば、伝導率が良くなるため、燃料電池の発電率の向上が期待される

【産業上の利用可能性】

【0051】

本発明に係るプロトン伝導構造体及び本発明の製造方法により得られるプロトン伝導構造体は、優れたプロトン伝導性を有しており、燃料電池や水素センサー等に用いる固体電解質として利用可能である。

【符号の説明】

【0052】

11 コア

12 被覆層

21 第一の熱処理工程

22 第二の熱処理工程

A 酸化スズとリン酸の混合物についてのDTA測定結果

B ピロリン酸スズとリン酸を含み熱処理工程22で処理した混合物についてのDTA測定結果

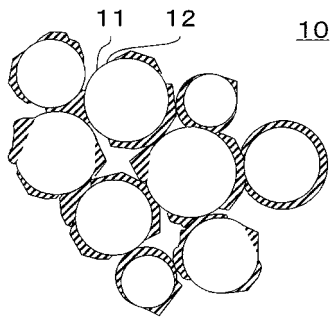
C 実施例1のプロトン伝導構造体を示すプロトン伝導度

D ピロリン酸スズを示すプロトン伝導度

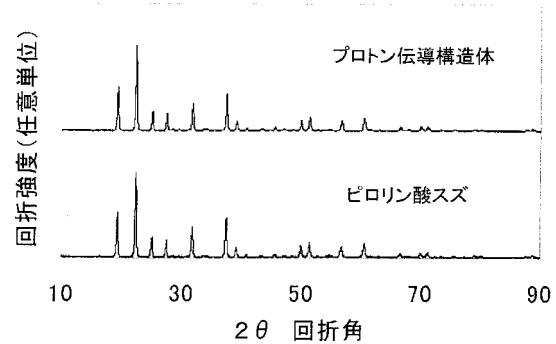
10

20

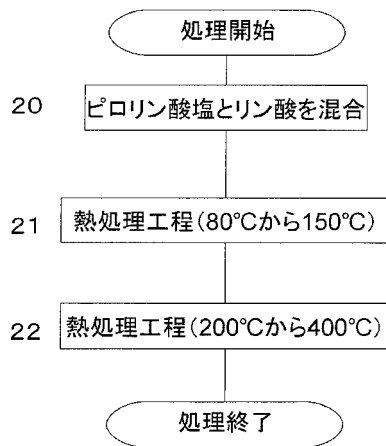
【図1】



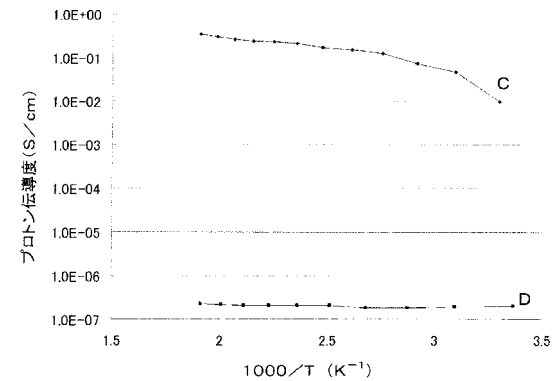
【図3】



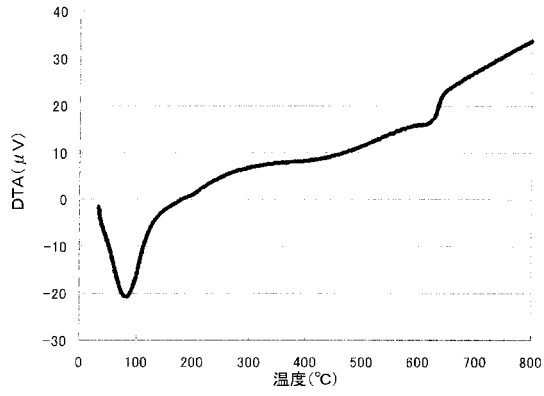
【図2】



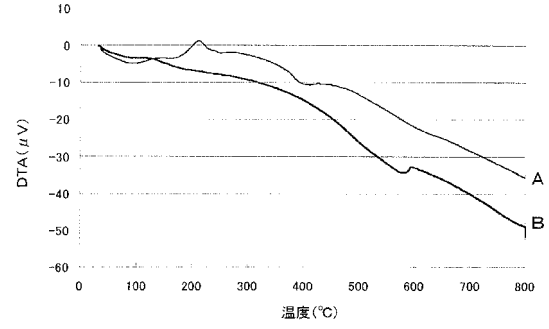
【図4】



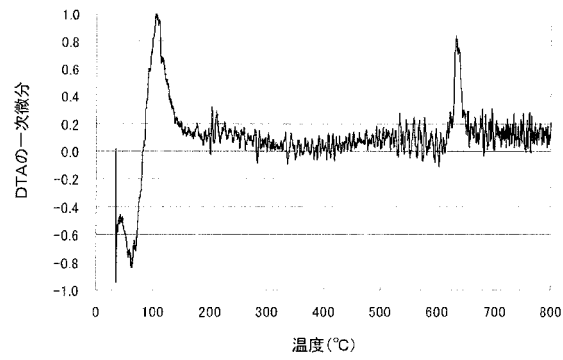
【 図 5 】



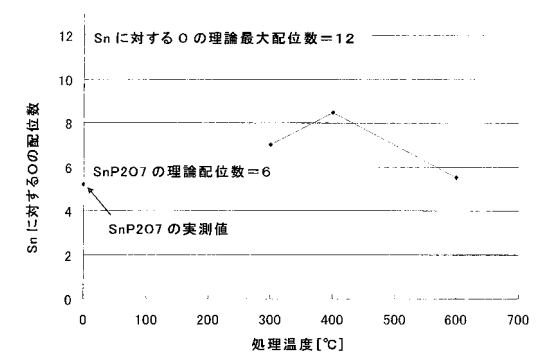
【 図 7 】



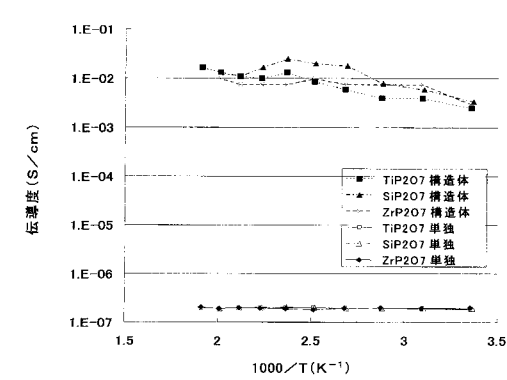
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 小森 知行
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 高木 康晴

(56)参考文献 特開2005-294245(JP,A)
特開2008-53225(JP,A)
特開2006-179479(JP,A)
特開2007-188856(JP,A)
国際公開第2007/83835(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 13/00

H01B 1/06

H01M 8/02

G01N 27/406