

ランタン-タングステン系プロトン伝導体の材料設計とイオン伝導機構

環境化学エネルギー工学分野 47-126703 庄野 洋平 指導教員 大友順一郎

Keywords: Lanthanum tungstate; Proton conductor; Doping; Density functional theory; Fuel cells.

1. 諸言 火力発電に代わるエネルギーの開発は、最も重要な課題の 1 つであるが、中でも分散型電源や大規模発電所との組み合わせとして高効率に電気エネルギーを取り出すことができる装置として燃料電池に対する関心が高まっている。しかし、現在実用化されている固体高分子型燃料電池や固体酸化物型燃料電池は、発電効率や材料の劣化などの点において未だに多くの課題を抱えており、この課題を解決すべく、プロトン伝導型中温作動燃料電池 (p-ITFC) に近年注目が集まっている[1]。しかし、中温作動燃料電池の作動温度である 500°C 付近の温度域において化学的耐久性と十分なプロトン伝導性を併せ持つ固体電解質は未だ開発されていない。そこで本研究では、中温域で利用可能なプロトン伝導型固体電解質材料として、ランタン-タングステン系プロトン伝導体 ($\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+\delta}\text{V}_{2-3x/2}$, $0 < x < 4/3$, LWO) に着目した。この材料は、結晶構造中に酸素空孔を有し、高いプロトン伝導性を示す[2]に加え、組成比を変化させることで W 原子が La のサイトを置換し、酸素空孔量が増加することが報告されている[3]。また、La サイト及び W サイトドーピングを行うことで、さらに高いプロトン伝導率を得ることができると考えられるが、これまでにドーピング効果について一部検討例[4, 5]はあるものの、詳細な検討は行われていない。また、プロトン伝導体の移動度を検討する上で必要不可欠なプロトン拡散機構についても、この材料における検討例の報告はない。

2. 研究目的と方針 以上の背景を踏まえ、本研究の目的は、ランタン-タングステン系プロトン伝導体 (LWO) を用いたプロトン伝導型固体電解質の開発とした。固体中のプロトン伝導率はプロトンの濃度と移動度によって決定されるが、LWO においてプロトン濃度、移動度に関する知見は、これまでの報告では体系的に議論されていない。そこで本研究の方針として、LWO 中のプロトン濃度に影響する検討として La/W 比と La サイト及び W サイトに対するドーピング、移動度を検討する手段として、量子化学計算によるプロトン拡散障壁の理論的な検討を併せて行うことにより、LWO におけるプロトン伝導に関する体系だった知見の確立を目指す。その上で、得られた知見を用いて材料設計を行い、プロトン伝導率の高い材料の作製を検討する。

3. 実験方法 ドーピングを行っていない LWO 及び W サイトドーピング LWO の合成はクエン酸重合法により、La サイトドーピング LWO の合成は共沈法と固相法の組み合わせにより行った。クエン酸重合法による合成では、硝酸ランタン六水和物、タングステン酸アンモニウム五水和物と、 Ta_2O_5 または Sb_2O_5 の組成比に応じた量を水に加え、混合した後にクエン酸を加え、pH を 7-8 に調整して加熱し、ゲル化した後、得られた粉末試料を焼成した。固相法と共沈法による合成では、硝酸ランタンとドーパントである Sr などの硝酸塩を組成比に応じて水に溶解し、炭酸アンモニウム水溶液中に少しずつ滴下していくことにより、炭酸塩を沈殿させる。沈殿を吸引濾過、乾燥した後 940°C で焼成することでドーパントにドーピングされた La_2O_3 を得る。この La_2O_3 とタングステン酸をボールミルで粉碎混合した後、940°C、1200°C の焼成を行うことで La サイトドーピング LWO の結晶粉末を得た。結晶化した粉末試料を 3 t/cm² 程度で圧縮し、1500°C~1700°C で焼成した。試料は組成比における La/W 比に応じて、以下 LWO55 (La/W=5.5) 等と記載する。

試料のキャラクタリゼーションは X 線回折測定 (XRD)、ラマン分光法により行った。また、交流インピーダンス測定を行い、導電率を算出した。導電率測定は、室温加湿雰囲気にて行ったが、一部の試料については無加湿 Air、無加湿 3% H_2/Ar 、 D_2O 加湿 Ar 雰囲気での測定も行った。

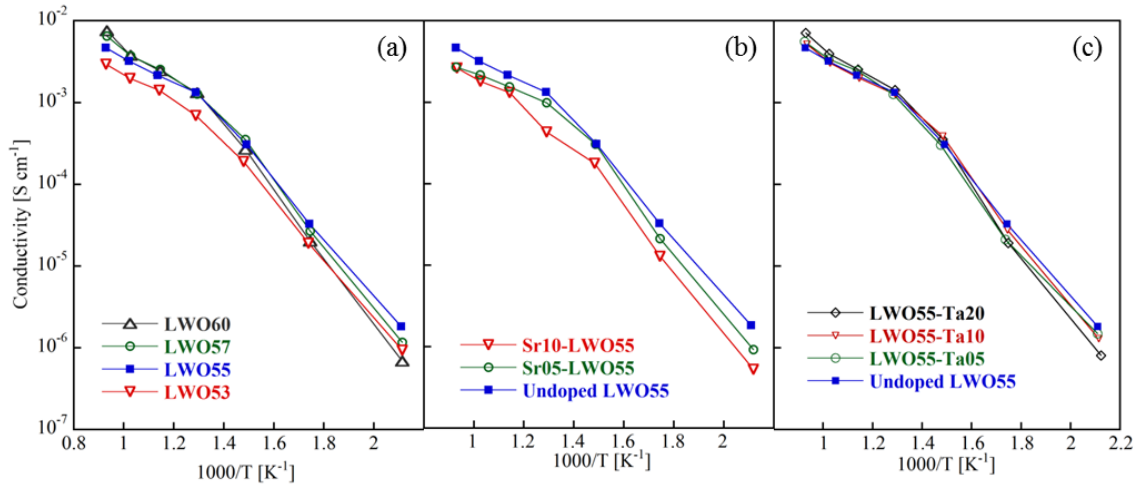


Fig. 1 (a)La/W 比の異なる LWO, (b)Sr ドープ LWO55, (c)Ta ドープ LWO55 における導電率測定結果

4. 計算手法 さらに, LWO の安定性やプロトン拡散障壁を調査するため, 密度汎関数法 (DFT) による量子化学計算を行った. 計算コードには SIESTA[6]を用いた. DFT 計算により原子間力を求め, それを基に Nudged elastic band (NEB)[7] 計算によってプロトンの拡散障壁を求めた. NEB 計算には, Ohto ら[8]によって改良された SIESTA を用いた.

5. 結果と考察

5.1. プロトン濃度向上のための実験的検討 プロトン濃度に関する因子として La/W 比の変化, La サイト及び W サイトにおけるドーピングの検討を行った. La/W 比の変化については, LWO53-LWO57 の領域で単相であることを XRD 測定の結果から確かめた. La サイトに対する Sr ドープでは, XRD 及びラマン分光測定の結果から, 10%のドーピング量までドーパントが固溶していることを確かめた. W サイトに対する Sb ドープでは, XRD では不純物は検出されなかったものの, ラマンスペクトルにおいて不純物によるピークが検出され, Sb は LWO に対してほとんど固溶しないことが示唆された. 一方 Ta を W に対してドーピングした試料では, XRD 測定の結果から, 10%-20%程度の固溶限界であることが確かめられた.

これらの試料に対して導電率測定を行った結果を Fig. 1 に示す. La/W 比の大きくなると, 導電率は向上した. Sr ドープでは, ドーピング量が増えるに従い導電率が低下したが, Ta ドープにおいては, わずかに導電率の向上が確かめられた. Fig. 2 に 400°C における導電率を比較している.

5.2 拡散障壁の検討 プロトンの移動度に関する知見を得るために, DFT 計算と NEB 法によるプロトンの拡散障壁の検討を行った. LWO の結晶構造は Magrasó らによる報告[3]を参考にして構築し, 共役勾配法により最適化することで結晶構造の妥当性を確かめた. その後, LWO 中の考えられるプロトンの拡散経路についての障壁を NEB 法により算出した. LWO70 結晶構造 ($\text{La}_{28}\text{W}_4\text{O}_{56}$)において検討を行ったプロトンの拡散経路を Fig.3(a)に示す. 酸素のサイトは, La のみと結合する O1 と W と八面体を形成する O2 の 2 種類があるため, プロトンの拡散経路は, これらの酸素から酸素へのジャンプで構成され, ①O1-O1, ②O1-O2, ③O2-O2 の 3 種類が存在する. この①→②→③の経路でプロトンが拡

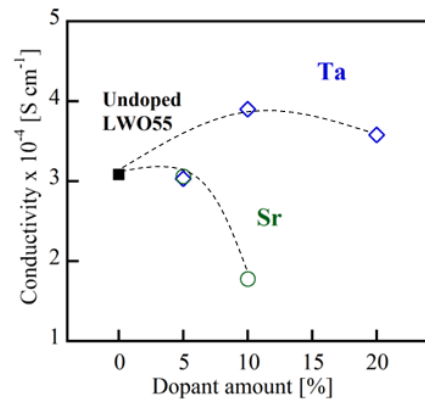


Fig. 2 Ta, Sr ドープ LWO55 における 400°C 導電率

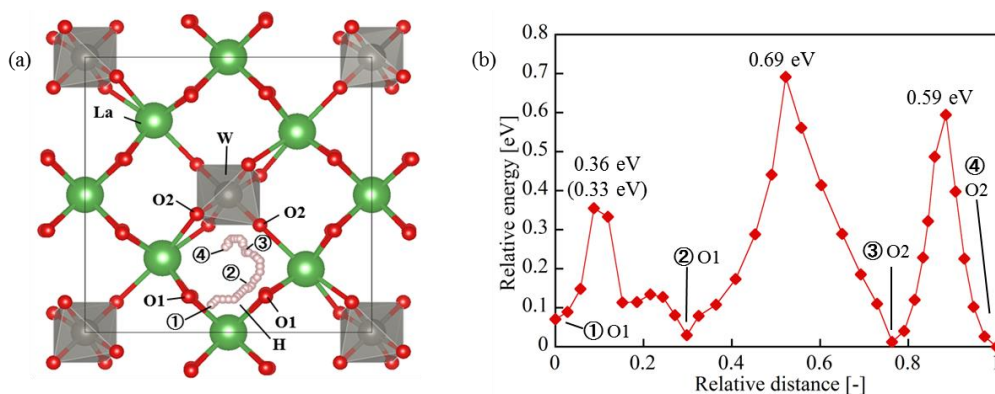


Fig. 3 (a)NEB 法により検討を行ったプロトンの拡散経路, (b)NEB 法により求めたプロトンの拡散障壁

散するときの NEB 法による計算結果を Fig.3(b)に示す. プロトンの拡散障壁は①の O1-O1 で最も低く 0.33 eV, ②の O1-O2 で最も高く 0.69 eV, ③の O2-O2 では 0.59 eV となった. LWO70 の結晶構造において O2-O2 の経路はネットワークを形成しておらず, プロトンが長距離拡散を行うためには, O1-O1 の経路を通る必要があるが, O1-O1 の経路においてプロトンの拡散障壁が最も低いため, プロトンの長距離拡散は O1-O1 経路のジャンプの繰り返しによって起こると考えられる. 一方で, O2 サイトにトラップされたプロトンが再び長距離拡散を行うためには, O1-O2 の高い障壁を越える必要があると考えられる.

同様の検討を, 組成比を変化させた LWO や, La 及び W サイトにおけるドーパント周辺において行ったところ, LWO70 の結晶構造と異なる構造を持つ部分においていずれもプロトンをトラップしたり, 拡散を阻害したりする可能性が示された. しかし, W サイトドーパでは, O1-O1 経路に直接影響しないため, プロトン伝導に対する影響が小さいと考えられる.

5.3. 拡散機構の知見を活かした材料設計の検討 プロトン濃度に関する検討と移動度に関する検討から得られた知見を活かし, LWO を用いたプロトン伝導体の材料設計を行った. 本研究における実験的検討により, プロトン濃度を増加させることにより導電率の向上が可能であるが, La サイトのドーパではプロトンの拡散経路を阻害してしまう可能性が示唆された. また, 理論計算によって, La サイト周辺の O1-O1 経路においてプロトンの長距離拡散が起こることが示唆され, O1-O1 経路の最適化によって LWO の導電率が向上する可能性が示された.

以上を踏まえ, O1-O1 経路を最適化するために, La サイトにイオン半径の異なるカチオンを置換することによって格子定数を制御し, O1-O1 の経路を活性化させることを検討した. また, La サイト周辺の経路を阻害せずに材料中のプロトン濃度を向上させる取り組みとして, 高温焼成による高 La/W 比 LWO の合成と, W サイトに対する Taドーパと La/W 比の最適化を検討した.

イオン半径を制御する検討では, La サイトにランタノイドなどの 3 価のイオン半径が異なる原子を置換することによって La サイトにおける平均イオン半径を変化させた. 合成された LWO において XRD 測定を行い, 得られた XRD パターンからリートベルト解析を行うことによって格子定数を算出した. その結果, イオン半径を制御することにより, 格子定数を制御できていることがわかった. これらの試料において導電率測定を行った結果を Fig. 4 に示す. イオン半径がより小さい原子を置換した LWO ほど導電率が低くなっているという結果が観測された. プロトン伝導が支配的な温度である 400°C における導電率を Fig. 5 に示すが, イオン半径に対し, 導電率が単調に減少していることが観測できる. この結果の解釈を行うため, 量子化学計算によって置換原子周辺における障壁の検討を行ったところ, 置換原子周辺の結晶構造が不規則となっている部分において, プロトンを強くトラップする効果があることが示唆された.

高 La/W 比 LWO の検討では, 既往研究では合成できないと報告されていた LWO60 の合成について検討を行った. クエン酸重合法により得られた微小粒径の結晶粉末を 1650°C 以下の焼成

温度で焼成しても La_2O_3 の析出により単相で合成できなかったが、 1700°C の高温で焼成することによって合成に成功した。この LWO60 における導電率測定を行った結果、LWO57 よりも高い導電率を示すことが観測された。La/W 比の変化に対する 400°C における導電率の変化を Fig. に示す。La/W 比に対して導電率が単調に増加していることがわかる。

TaドープとLa/W比の最適化の検討では、LWO55 よりも導電率が高い組成比である LWO57 に対して Ta のドープを行った。XRD 測定によるキャラクタリゼーションからは、不純物の相は観測されず、単相で合成されていると考えられるが、導電率測定を行った結果、導電率が低下するという結果を得た。導電率が低下した原因については本研究では明らかにできず、今後更なる検討が必要である。

7. 結言 本研究では、中温作動燃料電池におけるプロトン伝導型固体電解質として LWO を提案した。本研究における検討により、La/W 比の制御及び W サイトに対するドープによって、材料中のプロトン濃度を増加させることができ、LWO の導電率が向上することがわかった。また、理論計算によって、LWO 中のプロトン伝導は La サイト周辺の O1-O1 経路によって起こるということが示唆された。これらの知見を活かし、O1-O1 経路を最適化するため、イオン半径の制御を行ったが、導電率を向上するには至らなかった。一方、O1-O1 経路を阻害せずにプロトン濃度を向上させるため、高温焼成を行うことによって La/W 比を既往報告よりも大きい組成比において合成することに成功し、導電率が向上した。

さらに、本研究では実験的な検討と理論計算を併せて検討することにより、材料設計のための最適な指針を得ることができる可能性を示すことができた。今後同様のアプローチによって、プロトン伝導体に限らず様々な材料の開発を行うことが期待される。

本研究において合成された LWO は既存のプロトン伝導体であるペロブスカイト型酸化物よりも安定性や材料合成の簡易性に優れる上、導電率もペロブスカイト型酸化物よりも高い値を得ることができた。そのため、今後の更なる検討により、LWO を用いた中温作動プロトン伝導型固体電解質の開発が十分に可能である可能性を示した。

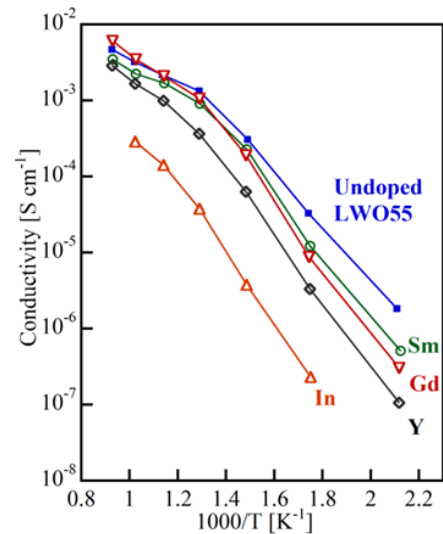


Fig. 4 同価数置換を行ったLWOの導電率

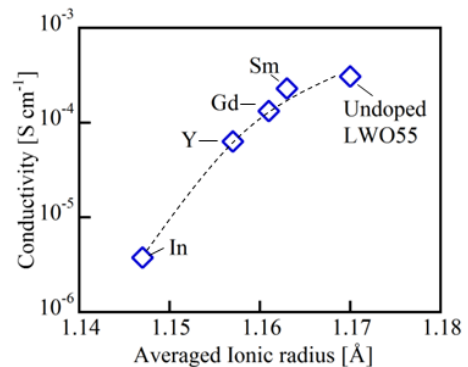


Fig. 5 平均イオン半径に対する 400°C の導電率の変化

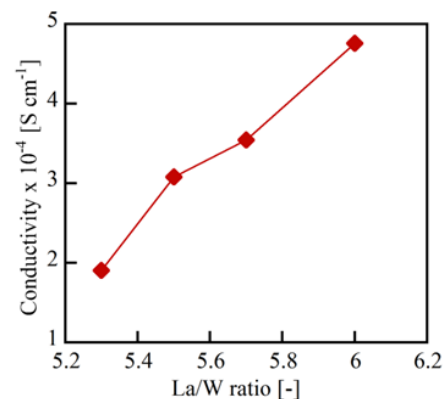


Fig. 4 La/W 比に対する 400°C 導電率

参考文献

- [1] E. Fabbri et al., *Adv. Matter.*, **24** (2012) 195-208. [2] A. Magrasó et al., *Dalton Trans.*, (**46**) (2009) 10273-10283. [3] A. Magrasó et al., *J. Mater. Chem.*, **22**(5) (2012) 1762-1764. [4] R. Haugrud, *Solid State Ionics*, **178** (2007) 555-560. [5] M. J. Zayas-Ray et al., *Chem. Mater.*, **25**(3) (2013) 448-456. [6] J. M. Soler et al., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **14** (2002) 2745-2779. [7] G. Henkelman et al., *J. Chem. Phys.*, **113**(22) (2000) 9978-9985. [8] T. Ohto et al., *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 205139.