

## タングステン酸ランタンの合成及び結晶構造とプロトン伝導の相関

環境化学エネルギー工学分野 47-146668 小城 元 指導教員 大友 順一郎 准教授

keywords : Lanthanum tungstate, Proton conductor, Solid oxide fuel cell,

### 1. 緒言

低炭素社会の実現に向けて水素関連技術への注目が集まっている。中でも燃料電池は現在最も社会実装が進んでいることで期待されている。燃料電池は電解質材料によっていくつかの種類に分けられ、電解質に固体酸化物を用いた固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC) は 700°C 以上の高温作動により貴金属触媒が不要である点や、電解質が固体であるため扱いが容易である点など他の燃料電池と比較した際の利点が多いことから開発が進んでいる。しかし、高温作動であるが故の材料の劣化や、発電効率が 45%程度に留まっているなどの課題がある。その解決策の一つとして、電解質にプロトン伝導性材料を用いたプロトン伝導性中温作動燃料電池 (proton-Intermediate Temperature Fuel Cell : p-ITFC) が提案されている。p-ITFC は 400~600°C の中温域で作動するため材料の劣化を抑えることができる。また、発電に伴う水の生成が燃料極 (anode) 側ではなく空気極 (cathode) 側で起こるため適切な燃料利用率と空気利用率を設定することでプロトンの

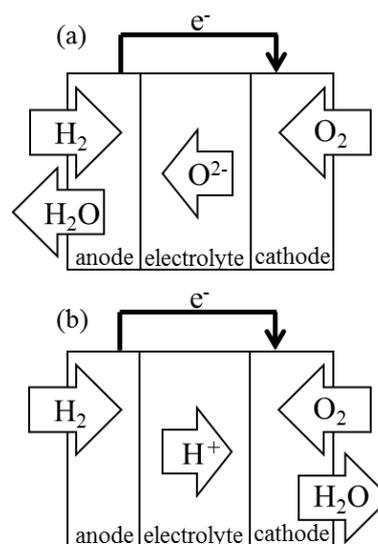


Fig. 1 燃料電池の概念図

(a)SOFC (b)p-ITFC

の活量を制御し、SOFC よりも高い発電効率を実現できる (Fig. 1)。現在最有力候補である BaZrO<sub>3</sub> や BaCeO<sub>3</sub> には、化学的安定性の欠如や難焼結性の問題がある<sup>[1]</sup>。本研究では、プロトン伝導性材料の候補としてタングステン酸ランタン (La<sub>28-x</sub>W<sub>4+x</sub>O<sub>54+3x/2</sub>V<sub>2-3x/2</sub> : LWO) に着目した電解質の開発を行う。LWO は構造内に酸素空孔を有し、La/W 比を変えることで酸素空孔量を制御できることが報告されている<sup>[2]</sup>。プロトン伝導率はプロトンの濃度と移動度によって決まり、さらにプロトン濃度は酸素空孔量に依存する。プロトン濃度に関しては La サイト及び W サイトへのドーピングによる酸素空孔量制御が検討されてきた。また、移動度に関しては、当研究室の先行研究により、La とのみ結合している O<sup>2-</sup>がプロトンの拡散に関与していることが示唆されているが<sup>[3]</sup>、いずれの検討でも導電率の大幅な改善には至っていない。

### 2. 研究目的と方針

以上の背景を踏まえ、本研究では LWO における構造とプロトン伝導との関係性の検討を通じてプロトン伝導の機構解明を行うことを目的とした。方針としては、プロトン伝導度に影響する因子のうち、①複合化によってプロトンの移動度の向上、②高 La/W 比を有する LWO の合成によってプロトンの移動度と濃度の向上を目指した。

#### ①複合化によるプロトン移動度の向上

ここでの複合化とは、LWO と別の酸化物から成る混合体を指す。複合化をすることによって主に異相界面で拡散が促進されると考えられ、別の材料でイオン伝導率改善の報告<sup>[4]</sup>はあるものの、詳細な機構については明らかになっておらず、LWO での検討例も報告されて

いない。

## ②高 La/W 比を有する LWO 合成によるプロトンの移動度と濃度の向上

LWO のプロトン伝導度を定める要因である酸素空孔量は La/W 比によって制御することが可能であり、La/W 比が大きいほど酸素空孔量も増加する。しかし、これまでの LWO に関する研究では、La/W 比が 6 以下の領域が対象となることが多く、また、La/W 比が 6 以上の領域での合成やプロトン伝導性の評価に関する報告はほとんどない。

①と②の検討において、組成や構造解析と電気化学測定を併せた検討からプロトン伝導度向上に必要な結晶構造因子に関する知見の確立を目指す。その上で、得られた知見をもとに高プロトン伝導率を持つ材料作製を検討する。

## 3. 実験方法

複合 LWO は、クエン酸重合法と固相法を組み合わせで作製した。クエン酸重合法では、両論比の硝酸ランタン六水和物とタングステン酸アンモニウム五水和物をそれぞれクエン酸水溶液に溶解させた後に混合し、アンモニア水で中和を行った。混合しながら 200°C 加熱により水分を飛ばして黒色粉末を得た。その後 640°C、900°C、1200°C で焼成を行い、ボールミルに 24 h かけることで LWO 粉末を得た。重量比に基づき市販の  $\text{La}_2\text{O}_3$  粉末を 5、8、15% 混合し、錠剤成型した後 1700°C で焼成し、LWO ペレットを得た。

高 La/W 比領域における試料合成は、固相法とクエン酸重合法により行った。固相法では、 $\text{La}_2\text{O}_3$  と  $\text{WO}_3$  をそれぞれ両論比で計りとり、ボールミルに 24 h かけた後に錠剤成型器により成型した後に 1700°C で焼成し、LWO ペレットを得た。クエン酸重合法では、複合化試料とほぼ同様の手順だが、置換を行う試料に限り、120°C 加熱前に置換材を加えた。試料は、La/W=6.0 のものを LWO60、 $\text{La}_2\text{O}_3$  を 5% 添加した LWO60 を LWO60-La5、W サイトにカチオン M を 10% ドープした LWO60 を LWO60-M10 等と表記する。

試料のキャラクタリゼーションは、X 線回折測定 (XRD)、示唆熱重量分析 (TGA)、X 線光電子分光法 (XPS) により行った。また、導電率を算出する目的で交流インピーダンス測定を行った。測定は室温にて 3% 加湿 Ar 雰囲気下で行った。

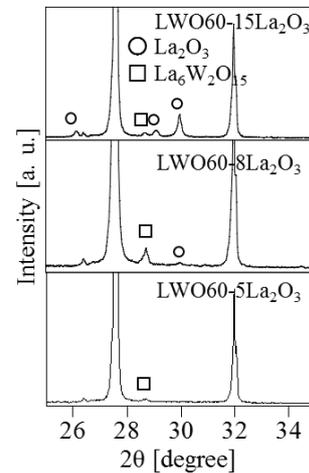


Fig. 2  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加 LWO60 の XRD 測定結果

## 4. 結果と考察

### 4.1 LWO の複合化と導電率向上検討

Fig. 2 に LWO60 に対して  $\text{La}_2\text{O}_3$  を重量比で 5、8、15% 添加した試料の XRD 測定結果を示す。LWO60-La5 では  $\text{La}_2\text{O}_3$  のピークは見られず、LWO と  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$  のピークのみが確認された。尚、以降は  $\text{La}_6\text{WO}_{12}$  の構造を持つものを LWO として示す。Fig.3 に示した  $\text{La}_2\text{O}_3$  と  $\text{WO}_3$  の相図<sup>[2]</sup>を見ると、今回検討した範囲 ( $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3 = 3 : 1$ 、1700°C) では相境界で LWO、 $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ 、 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$  が接しており、焼成した 1700°C 付近に相境界が存在する。1700°C 焼成を行ったことで、LWO60 と添加した  $\text{La}_2\text{O}_3$  が反応し、第 2 相として  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$  が生成されたと考えられる。Fig. 2 では LWO60-La8、La15 の測定結果に  $\text{La}_2\text{O}_3$  のピークが確認され、LWO、 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  の 3 相が共存し

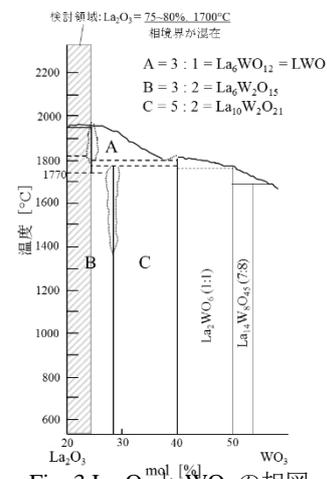


Fig. 3  $\text{La}_2\text{O}_3$  と  $\text{WO}_3$  の相図 (文献<sup>[2]</sup>を基に作成)

ていると考えられる。Fig. 4 に 500°C における各試料の導電率測定結果を示す。導電率は LWO60-La5 で上昇した後に、 $\text{La}_2\text{O}_3$  の添加量とともに減少している。XRD 測定結果を踏まえると、LWO と  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$  の複合化によって導電率が向上し、その後  $\text{La}_2\text{O}_3$  の析出によってプロトン拡散が阻害され、徐々に導電率が低下したことが考えられる。本検討により、LWO と  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$  の複合化による導電率向上の可能性が示された。

#### 4.2 高 La/W 比試料作製のための実験的検討

高 La/W 比領域における LWO 試料を作製するための条件として、作製法と焼成温度の検討を行った。作製法としては LWO67 を固相法とクエン酸重合法で作製し、焼成温度としては LWO65 を 1500-1700°C で焼成した。作製法の検討では、クエン酸重合法によって作製した試料でのみ単相で合成できていることが XRD 測定結果から確認された。焼成温度の検討では、XRD 測定結果では 1500, 1600°C で焼成した試料では僅かに  $\text{La}_2\text{O}_3$  の存在が確認されたが、1700°C 焼成試料では確認されなかった。また、SEM による表面観察の結果、1500, 1600°C で焼成した試料では粒子の粒径が数  $\mu\text{m}$  であったのに対し、1700°C 焼成試料では数 10 $\mu\text{m}$  にまで成長したことが確認され、1700°C 焼成により試料の単相合成や焼結性の向上が可能であることが示唆された。

#### 4.3 高 La/W 比領域における試料合成

4.2 章での検討をもとに、 $6.0 \leq \text{La}/\text{W} \leq 8.0$  の領域で試料の合成を行った。XRD による組成分析結果から、LWO60~LWO67 では LWO 以外のピークは観測されなかった。リートベルト解析により格子定数を算出した結果、La/W 比の増加とともに格子定数も増加した (Fig. 5)。これは、イオン半径が大きい  $\text{La}^{3+}$  の量が格子中で増えたことを示唆していると考えられ、同様の挙動が La/W 比が 6.0 以下の試料の単相合成に関しても報告されている<sup>[5]</sup>。以上から LWO60~67 試料の単相合成に成功したと考えられる。Fig. 3 の相図を見ると、今回の検討対象である  $6.0 \leq \text{La}/\text{W} \leq 8.0$  ( $\text{La}_2\text{O}_3$ : 75~80%) の領域では、目的の構造である  $\text{La}_6\text{WO}_{12}$  の他に  $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ 、 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$  の計 3 種類の相が存在しており、その境界ははっきりと確定はしていないが 1770°C 付近に存在していると報告されている。既往報告では 1600°C までの焼成しか行われていなかったが、今回は相境界にさらに近い 1700°C で焼成を行ったことで LWO が安定化し、単相で合成されたと考えられる。LWO69~LWO80 では  $\text{La}_2\text{O}_3$  のピークが見られたことや、格子定数が減少していたことから、La/W 比が 6.9 以上になると La が LWO 格子中に固溶せず  $\text{La}_2\text{O}_3$  として分相した。

XPS を用いた LWO63~LWO69 中の W の価数測定結果から、 $\text{W}^{6+}$  のみが存在していることが確認された。カチオンの一部が異なる電荷を有する場合、電子伝導性が発現することがあるが、この結果から LWO63~69 は純粋なプロトン伝導体であることが示唆された。

また、TGA を用いた加湿雰囲気下での重量変化測定も重量の増加が確認された (Fig. 6)。この重量増加は、式(1)のような反応で試料中にプロトンが固溶したことによるものと考え

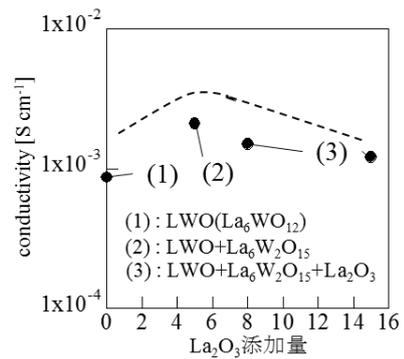


Fig. 4  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加量と 500°C における導電率の関係

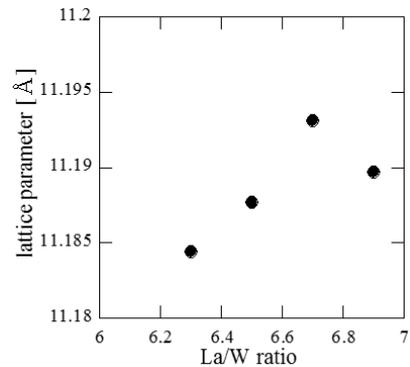


Fig. 5 La/W 比と格子定数の関係

られるため、XPS の結果と同様にプロトン伝導体であることが示唆された。



LWO60~80 について導電率測定を行った結果、単相で合成された領域では La/W 比の増加とともに導電率が増加した。これは、La/W 比の増加に伴い、試料中の酸素空孔量やプロトン拡散経路が増加したことによるものと考えられる。また、焼成時間を 6h から 10h に延ばした LWO67 では、500°C における LWO の導電率の最高値が観測された。一方、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との多相で合成された領域では導電率は低下した。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が分相したことで LWO 格子中の酸素空孔量や拡散経路が減少したことが原因と考えられる。格子定数について単相で合成できた試料では増加し、合成できない試料では減少したことから、高 La/W 比試料の単相合成には格子定数を広げ、格子の安定化を図ることが必要であることが示唆された。

#### 4.4 格子安定化による高 La/W 比 LWO の作製

4.3 章の検討結果を基に、LWO69 の W サイトの一部を Zr で置換し、格子定数を広げることで格子の安定化を図った。W サイトを Zr で 5~30% 置換した LWO69 試料では、XRD 測定結果から La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分相が確認された。しかし、Zr の酸化物は確認されなかったことから置換には成功したと考えられる。リートベルト解析から求めた格子定数の値は、ドーパ量が増えるとともに低下した。Zr のイオン半径は W よりも大きいため、本来であれば格子定数は増加すると考えられる。XRD 結果で La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分相が確認されたことを踏まえると Zr 置換により La/W 比が減少し、格子定数が減少したと考えられる。導電率測定の結果、置換量が増加するとともに粒内の導電率が低下した (Fig. 7)。活性化エネルギーについては置換量の増加とともに増加しており、以上から Zr 置換により格子の安定性が低下し、プロトン伝導率が下がったと考えられる。

### 5. 結言

本研究では、プロトン伝導性材料である LWO について導電率を上げるための取り組みを行った (Fig. 8)。複合化の検討では、LWO と La<sub>6</sub>W<sub>2</sub>O<sub>15</sub> を複合化することで導電率が向上する可能性が示唆された。高 La/W 比 LWO の合成検討では、これまで報告例がなかった 6.0 ≤ La/W ≤ 6.7 の領域において単相試料が得られた。今後、材料だけでなく薄膜化等のデザインに関する研究を進めることで、p-ITFC の実用化に大きく近づけると考えられる。

参考文献 [1]S. Barison *et al.*, *Fuel Cells*, **8**, 5, 360–368, 2008. [2]A. Magraso *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 12630–12641, 2014. [3] 庄野洋平, *東京大学修士論文*, 2013. [4]C. M. Fernandes *et al.*, *Solid State Ionics*, **193**, 1, 52–59, 2011. [5]A. Magraso *et al.*, *Dalton Trans.*, 46, 10273–10283, 2009.

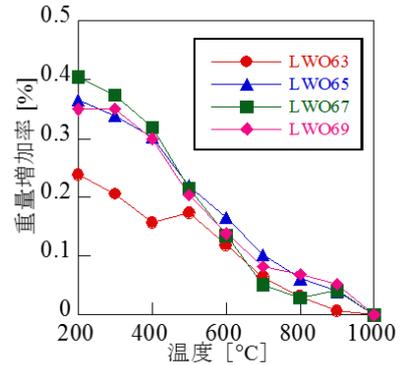


Fig. 6 LWO 試料の重量変化 (3% 加湿 3% H<sub>2</sub>/Ar, 降温過程)

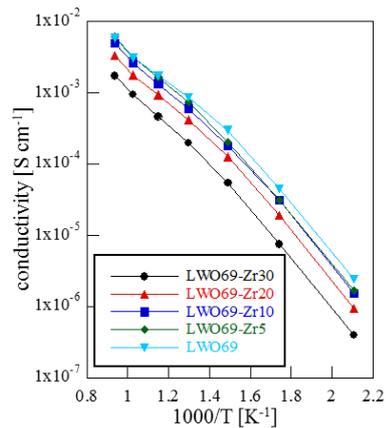


Fig. 7 LWO69-Zr の粒内導電率

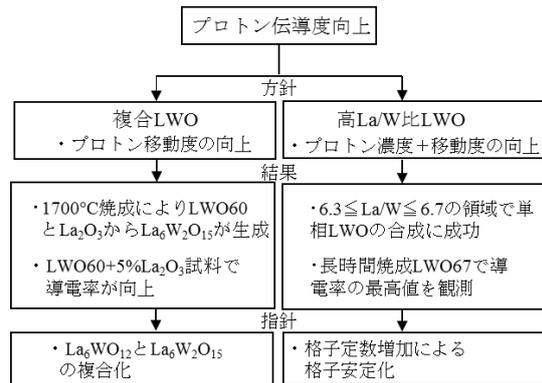


Fig. 8 本研究で得られた知見のまとめ

今後、材料だけでなく薄膜化等のデザインに関する研究を進めることで、p-ITFC の実用化に大きく近づけると考えられる。