

ペロブスカイト型酸化物を電解質に用いた
中温型燃料電池の高性能化に向けた
熱力学ならびに電気化学的探究

植野 雄大

目次

第1章	序論.....	27
1.1	燃料電池の概要.....	27
1.2	燃料電池の歴史と種類.....	31
1.3	SOFCの普及に向けた課題.....	34
1.4	SOFCの低温動作化に向けた新規固体電解質の開発.....	35
1.4.1	YSZ薄膜電解質の使用.....	35
1.4.2	新規酸化物イオン伝導セラミックスの開発.....	36
1.4.3	プロトン伝導性セラミックスを電解質に用いた新型燃料電池の開発.....	39
1.5	PCFCにおける実用化に向けた課題.....	43
1.5.1	BZY系電解質材料における酸化雰囲気下でのホール伝導の発現.....	43
1.5.2	中温域で優れた分極性能を示す電極材料の開発.....	45
1.5.3	共焼結時のBZY系電解質中へのNiの拡散.....	51
1.6	本研究の概要.....	54
	参考文献.....	57
第2章	漏れ電流の影響を考慮したPCFC電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討.....	65
2.1	緒言.....	65
2.2	数値解析手法.....	69
2.2.1	背景.....	69
2.2.1.1	基本式の導出.....	72
2.2.1.2	位置および時間に対する輸送方程式の離散化.....	76
2.2.1.3	境界条件の導入とセル電圧の導出.....	78
2.2.1.4	Newton-Raphson法による数値解析.....	86
2.2.1.5	過渡応答のフーリエ変換.....	89
2.2.2	本数値解析手法における過渡解析のための準備.....	91

2.2.2.1	材料特性や実験的なパラメータ、スケーリングパラメータの設定	91
2.2.2.2	等比数列を用いた位置と時間の離散化	94
2.3	実験方法.....	98
2.3.1	評価用セルの作製.....	98
2.3.1.1	固相反応法による電解質ペレットの作製	98
2.3.1.2	無電解めっきによる Pd 水素極の付与	99
2.3.1.3	スクリーン印刷による LSCF 空気極の付与.....	101
2.3.1.4	水素極対称セルの作製方法	102
2.3.1.5	空気極対称セルの作製方法	103
2.3.1.6	発電型セルの作製方法	103
2.3.2	電気化学測定	104
2.4	数値解析の結果および考察.....	106
2.4.1	電極対称セルにおける過渡応答	106
2.4.1.1	水素極対称セル (H ₂ 対称セル) に対する電流遮断測定	106
2.4.1.2	空気極対称セル (O ₂ 対称セル)に対する電流遮断測定	115
2.4.1.3	電極対称セルに対する OCV 下での交流インピーダンス測定	125
2.4.2	発電型セル (H ₂ /O ₂ セル) における過渡応答	131
2.4.2.1	H ₂ /O ₂ セルに対する電流遮断測定	131
2.4.2.2	OCV 下での交流インピーダンス測定を模した解析結果	148
2.4.3	各評価条件における電極抵抗の過小評価率の検討	155
2.4.3.1	過小評価率の評価セルおよび測定手法への依存性.....	155
2.4.3.2	H ₂ /O ₂ セルにおける電解質厚さの影響	161
2.4.3.3	加湿酸素雰囲気下での O ₂ 輸率の影響.....	167
2.4.4	水蒸気電解時のエネルギー変換効率に対する漏れ電流の影響	169
2.4.4.1	エネルギー変換効率のガス雰囲気への依存性	169
2.4.4.2	エネルギー変換効率の O ₂ 輸率への依存性.....	172

2.5	実験結果および考察	174
2.5.1	電流遮断測定結果.....	174
2.5.2	交流インピーダンス測定結果.....	180
2.5.3	各評価セルで得られた見かけの電極抵抗の比較.....	182
2.6	数値解析結果および実験結果を踏まえた考察.....	185
2.7	小括	187
Appendix A: 伝導度測定結果から見る電解質抵抗成分の緩和の時定数の変化....		189
参考文献.....		191
第3章	1500 °C における BaO-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -NiO 擬四元系の相平衡	195
3.1	緒言	195
3.1.1	BZY-NiO 水素極/BZY 薄膜電解質の共焼結による第二相の生成	195
3.2	実験方法	197
3.2.1	BaO-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -NiO 擬四元系に基づいた BZY-NiO 二相平衡領域の推定 197	
3.2.2	平衡実験における試料の作製 (固相反応法).....	198
3.2.3	BZY と NiO の反応性試験における試料の作製 (固相反応法).....	200
3.2.4	試料中の相同定および相組成分析.....	201
3.3	実験結果	202
3.3.1	平衡実験による部分状態図の作成.....	202
3.3.1.1	BZY-NiO 平衡時に生成する副相種	202
3.3.1.2	NiO と共存時の BZY の Y ドープ率	207
3.3.1.3	1500 °C で BZY および NiO と共存する液相への Y の溶解量	207
3.3.1.4	BaY ₂ NiO ₅ の生成を回避できる BZY の最大 Y ドープ率の評価 ...	209
3.3.1.5	1500 °C における BaO-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -NiO 擬四元系部分状態図.....	210
3.3.2	1500 °C における 10, 20 mol% Y-doped BaZrO ₃ と NiO の反応性.....	215
3.4	考察	220
3.4.1	BZY10-NiO 二相平衡を実現する最適な組成の検討.....	220

3.4.2	NiO と共焼結した BZY20 電解質の劣化と最適なセル作製手法の検討	221
3.5	小括	221
	参考文献	223
第4章	1600 °C における BaO-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ 擬三元系状態図の再調査	225
4.1	緒言	225
4.1.1	1600 °C における Y-doped BaZrO ₃ の組成範囲	225
4.2	実験方法	230
4.2.1	前駆体粉末の作製	230
4.2.1.1	固相反応法による前駆体粉末の作製	230
4.2.1.2	硝酸塩凍結乾燥法による前駆体粉末の作製	231
4.2.2	焼結工程 (平衡実験)	232
4.2.3	1300-1600 °C におけるアニール処理	233
4.2.4	試料中の相同定、組織観察、組成分析	233
4.3	実験結果	237
4.3.1	Ba ₃ Y ₄ O ₉ への Zr の固溶 ($x_{Y0.5} > 0.4$ を目標組成に持つ試料 A-E の結果)	238
4.3.2	BZY と Ba ₃ Y ₄ O ₉ の二相平衡領域の推定 ($x_{ZrO2}/(x_{ZrO2} + x_{Y0.5}) < 0.4$ を目標組成に持つ試料 F-H の結果)	243
4.3.3	BZY、Ba ₃ Y ₄ O ₉ 、 γ 相間の相平衡関係 ($x_{ZrO2}/(x_{ZrO2} + x_{Y0.5}) > 0.4$ を目標組成に持つ試料 I-L の結果)	246
4.3.4	1600 °C における BZY 固溶体領域の分離の有無の調査	250
4.4	考察	256
4.4.1	三元化合物相 γ 相、Ba ₃ Y ₄ O ₉ 、BZY424、BZ(II) 間の関係	256
4.4.2	本研究および先行研究に基づく BZY の微細組織の形成メカニズム	258
4.5	結言	262
	参考文献	263

第 5 章	$\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ への Zr 置換による化学的安定性および伝導特性への影響	265
5.1	緒言	265
5.2	実験方法	266
5.2.1	固相反応法による試料の作製	266
5.2.2	試料中の相同定および相組成分析	268
5.2.3	加湿雰囲気下での高温 XRD 測定	268
5.2.4	電気化学測定	269
5.3	実験結果	272
5.3.1	“ $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ ” の相組成および面間隔の Zr 濃度依存性	272
5.3.2	加湿雰囲気下での化学的安定性	278
5.3.3	乾燥および加湿雰囲気下の伝導特性	280
5.4	考察	283
5.5	小括	284
	参考文献	285
第 6 章	総括	287
6.1	結論	287
6.2	本研究に関する発表リスト	294
6.2.1	口頭発表	294
6.2.2	ポスター発表	294
6.3	本研究に関する論文リスト	295
	謝辞	296

表目次

Table 1-1 Summary of fuel-cell types with typical candidates of the components ^{2,3,7,8}	33
Table 1-2 Cost benchmarking of PCFCs compared with SOFCs (5 kW stack, 100 MW/year) ¹⁴ . The fuel gas was assumed to be H ₂ -3 % H ₂ O.	47
Table 2-1 The enthalpy changes ΔH° and entropy changes ΔS° in defect reactions in BZY20 and equilibrium constants at 500 °C reported by Zhu <i>et al</i> ⁶ . In this work, we adopted thermodynamic parameters without the consideration of polaron trapping.....	95
Table 2-2 Diffusion coefficients and activation energies of the charge defects in BZY20 reported by Zhu <i>et al</i> ⁶ . In this work, we adopted thermodynamic parameters without the consideration of polaron trapping.	95
Table 2-3 The electrolyte properties and experimental parameters used for the simulation.	96
Table 2-4 Reagents and conditions for electroless-plating of Pd. RT: Room-temperature. .	100
Table 3-1 Nominal compositions of samples for the equilibration experiment. BNL01-04 samples were prepared to reveal the maximum of the Y doping level in barium zirconate for avoiding reaction with NiO to form BaY ₂ NiO ₅	200
Table 3-2 The secondary phases estimated by powder XRD patterns and the compositions of BZY phases analyzed by WDS point analysis. The means and two standard deviations of measured compositions are shown.	206
Table 3-3 The compositions of each vertex in each phase equilibrium region in the phase diagram of BaO-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -NiO quaternary system at 1500 °C (Fig. 3-6).	213
Table 3-4 The composition of the BZY phase in the BZY10NiO and BZY20NiO samples.	218
Table 4-1 Ternary phases in the BaO-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ system in previous works.....	228
Table 4-2 Nominal compositions, compositions after quench, and sintering conditions of samples for the investigation of BaO-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ ternary phase diagram at 1600 °C.	

Compositions after quench were measured by ICP-AES.....	235
Table 4-3 Nominal compositions, compositions after quench, and sintering conditions of samples for investigation of the separation in Y-doped BaZrO ₃ solid solution in 1300-1600 °C. Compositions after heat-treatment were measured by ICP-AES.....	236
Table 4-4 Detected phases with Ba ₃ Y ₄ O ₉ by powder XRD patterns and the composition of Ba ₃ Y ₄ O ₉ phase measured by EPMA-WDS.....	241
Table 4-5 The phase composition of sample F, G, H, and D measured by EPMA-WDS. Because a mass fraction of (BaO+ZrO ₂ +YO _{1.5}) in a Ba-rich phase calculated by ZAF correction was ~85 % while that in Ba ₃ Y ₄ O ₉ was ~95 % in sample H, the Ba-rich phase may contain the other elements such as hydrogen or carbon.....	246
Table 4-6 The phase composition of the samples I-L measured by WDS point analysis.....	250
Table 5-1 Nominal compositions of Zr-substituted Ba ₃ Y ₄ O ₉ samples.....	267
Table 5-2 The fitting results of the Nyquist plot in Fig. 5-2.....	271
Table 5-3 The compositions of Ba ₃ Y ₄ O ₉ -structured main phase and BaO-rich phase analyzed by WDS point analysis.....	275

图目录

Fig. 1-1 A schema of fuel cells.....	30
Fig. 1-2 The theoretical efficiency of fuel cells with H ₂ fuel at standard pressure compared with the Carnot efficiency (25 °C exhaust).....	30
Fig. 1-3 A schema of a typical <i>I-V</i> characteristic of a fuel cell.	31
Fig. 1-4 A schema of a stack of fuel cells with components.	35
Fig. 1-5 The electrical conductivities of typical oxide-ion-conducting oxides ²⁵⁻³¹ . The conductivities were collected in dry oxidizing atmospheres. Electrolyte candidates are Zr _{0.85} Y _{0.15} O _{2-δ} (YSZ), Zr _{0.85} Yb _{0.15} O _{2-δ} (YbSZ), Zr _{0.85} Sc _{0.15} O _{2-δ} (ScSZ), Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{2-δ} (GDC), Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2-δ} (SDC), Sm _{0.075} Nd _{0.075} Ce _{0.85} O _{2-δ} (SNDC), La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} (LSGM), Er _{0.4} Bi _{1.6} O _{3-δ} (ESB), and Dy _{0.16} W _{0.08} Bi _{1.76} O _{3-δ} (DWSB).	38
Fig. 1-6 The electrical conductivities of typical proton-conducting oxides ^{25,30,37,47,54-60} . The conductivities of the proton conductors were collected in wet reducing atmospheres. Electrolyte candidates are Zr _{0.85} Y _{0.15} O _{2-δ} (YSZ), La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} (LSGM), Ba(Zr _{0.90} Y _{0.10})O _{3-δ} (BZY10), Ba(Zr _{0.80} Y _{0.20})O _{3-δ} (BZY20), Ba(Ce _{0.90} Y _{0.10})O _{3-δ} (BCY10), Ba(Zr _{0.10} Ce _{0.70} Y _{0.20})O _{3-δ} (BZCY), Ba(Zr _{0.10} Ce _{0.70} Y _{0.10} Yb _{0.10})O _{3-δ} (BZCYYb), (La _{0.97} Sr _{0.03})P ₃ O _{9-δ} (Sr-doped LaP ₃ O ₉), La _{0.99} Ca _{0.01} NbO ₄ (Ca-doped LaNbO ₄), La _{6.63} W _{1.17} O _{13.43} (LWO), La ₂ (Nb _{0.3} Y _{0.7}) ₂ O _{7-δ} (LNY), Ba ₅ Er ₂ Al ₂ ZrO ₁₃ , and Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀	41
Fig. 1-7 A schema of the perovskite structure of barium zirconate and barium cerate.	42
Fig. 1-8 Schemas of (a) SOFC and (b) PCFC.	42
Fig. 1-9 Transport numbers of holes of various proton-conducting oxides with or without NiO additive measured in wet oxidizing atmospheres ⁶²⁻⁶⁶ . The electrolyte candidates are Ba(Zr _{0.8} Y _{0.2})O _{3-δ} (BZY20), Ba(Zr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2})O _{3-δ} (BZCY), and Ba(Zr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.1} Yb _{0.1})O _{3-δ} (BZCYYb).	44
Fig. 1-10 A schema of internal current leakage in proton-hole mixed-conducting electrolytes	

in PCFCs. 45

Fig. 1-11 The cell type for the evaluation of PCFC electrode performance. (a) Anode-supported fuel cell with both air electrode and Ni cermet fuel electrode (b) Electrolyte-supported symmetric cell with either air electrode or fuel electrode..... 47

Fig. 1-12 The polarization resistances of various candidates for PCFC fuel electrodes evaluated by electrochemical impedance spectroscopy under open-circuit conditions with H₂ gas-symmetric cells^{78,86-88}. Electrolyte candidates are Ba(Zr_{0.8}Y_{0.2})O_{3-δ} (BZY20), Ba(Ce_{0.9}Y_{0.1})O_{3-δ} (BCY10), and Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} (BZCY). Fuel electrode candidates are Ni and Pt..... 48

Fig. 1-13 The polarization resistances of various candidates for PCFC air electrodes evaluated by electrochemical impedance spectroscopy under open-circuit conditions with O₂ gas-symmetric cells^{67,78-85}. Electrolyte candidates are Ba(Ce_{0.9}Y_{0.1})O_{3-δ} (BCY10), Ba(Ce_{0.8}Yb_{0.2})O_{3-δ} (BCYb20), Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} (BZCY), Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1})O_{3-δ} (BZCYYb), and Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-δ} (YSZ). Air electrode candidates are Pr₂NiO₄, (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-δ} (BSCF), (La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-δ} (LSCF), Pt, PrBaCo₂O_{5+δ} (PBCO), (Y_{0.5}Pr_{0.5})BaCo₂O_{5+δ} (YPBCO), Ba(Co_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.2})O_{3-δ} (BCFZ), Ba(Co_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1})O_{3-δ} (BCFZY0.1), (La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_{3-δ} (LSM)..... 49

Fig. 1-14 The polarization resistances of electrodes of anode-supported PCFCs evaluated by electrochemical impedance spectroscopy under open-circuit conditions^{49,67,82,89-97}. Electrolyte candidates are Ba(Zr_{0.8}Y_{0.2})O_{3-δ} (BZY20), Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} (BZCY), Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1})O_{3-δ} (BZCYYb), and Ba(Zr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1})O_{3-δ} (BZCYYb4411). Air electrode candidates are PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} (PBSCF), Ba(Co_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1})O_{3-δ} (BCFZY0.1), PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} (NBSCF), PrBaCo₂O_{5+δ} (PBCO), Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} (SSC), (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-δ} (BSCF), (La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-δ} (LSCF), and Ba(Zr_{0.7}Y_{0.2}Pr_{0.1})O_{3-δ} (BZPY). *PBCO nanoparticles were infiltrated into the BZY20 scaffold. **SSC cathode was prepared by electrostatic assisted spray deposition (ESD). ***4 mol% ZnO was added to BZCY to

improve the sinterability.....	50
Fig. 1-15 Flowchart for the preparation of anode-supported PCFCs with BZY electrolytes.	53
Fig. 2-1 (a) A schema of typical impedance spectra of PCFCs. R_{EIS}^{lyte} and R_{EIS}^{pol} are generally adopted as the electrolyte resistance and the electrode resistance without any corrections, respectively. (b) A simple equivalent circuit model of PCFCs with proton-hole mixed-conducting electrolytes (steady-state condition). $R_{H^+}^{lyte}$ and $R_{h^+}^{lyte}$ indicate the electrolyte resistance corresponding to the conduction of proton and hole, respectively. $R_{H^+}^{fuel}$ and $R_{H^+}^{air}$ indicate the polarization resistance derived from the reaction at the fuel electrode and the air electrode, respectively. $C_{H^+}^{fuel}$ and $C_{H^+}^{air}$ indicate the electrostatic capacity of the fuel electrode and the air electrode, respectively.	68
Fig. 2-2 (a) Grid points of positions, concentrations, and electric fields in a discretized electrolyte. (b) Transport equations in a discretized electrolyte with grid points. (c) Equivalent circuit representation of the discretized electrolyte.	71
Fig. 2-3 A schematic diagram of the elementary steps of hydrogen oxidation reaction at the fuel electrode in PCFC and (virtual) hydrogen chemical potential profile. The denotations “as”, “lyte”, “rode” indicate “active site”, “electrolyte”, and “electrode” respectively.	81
Fig. 2-4 BSE image of the cross-section of Pd fuel electrode on BZY20 electrolyte. Pd fuel electrode was electroless-plated at 65 °C for 24 minutes.....	101
Fig. 2-5 BSE image of the cross-section of LSCF air electrode on BZY20 electrolyte. LSCF air electrode was fired at 1000 °C for 2 hours in a dry Ar-20 % O ₂ atmosphere.	102
Fig. 2-6 The schematic diagrams of (a) the cell configuration and (b) the setup for electrochemical measurements.....	105
Fig. 2-7 The transient responses of cell voltage of H ₂ -symmetric cell by the current interruption method from the steady-state condition at DC 50 mA/cm ² . Voltage relaxation in (a) μs, (b) ms, and (c) a logarithmic scale of duration time. Electrolyte thickness was set as 300 μm. ($k_{OH^{\bullet},1} = k_{OH^{\bullet},N} = 1.0 \times 10^{-6}$ mol/cm ² sec).....	111
Fig. 2-8 The transient response of concentrations of charge carriers and electrostatic potential	

in H₂-symmetric cell by the current interruption method from the steady-state condition at 50 mA/cm². The relaxation steps correspond to Fig. 2-7 (a). The units of concentrations are the numbers of occupied O sites in a unit cell of barium zirconate. At the anode side ($x = 0$), electrostatic potential $\phi(0)$ defines 0. Colored dot lines show the profiles in the previous relaxation. Gray solid lines at the boundaries indicate the equilibrium concentration of charge carriers. 112

Fig. 2-9 The transient response of the current density of charge carriers and displacement current density in H₂-symmetric cell by the current interruption method from the steady-state condition at 50 mA/cm². The relaxation order corresponds to Fig. 2-7 (a). Colored dot lines show the profiles after the previous relaxation. 114

Fig. 2-10 (a) The comparison between voltage drop due to OH₀[•] conduction in the electrolyte ($V_{OH_0^{\bullet}}^{lyte}$) and apparent IR loss evaluated by the current interruption method (V_{CI}^{IR}) in the H₂-symmetric cell. (b) The comparison between voltage drop due to the electrode reaction involving OH₀[•] ($\eta_{OH_0^{\bullet}}^{anode} + \eta_{OH_0^{\bullet}}^{cathode}$) and apparent overpotential evaluated by the current interruption method (η_{CI}) in the H₂-symmetric cell. The gradient of the dashed line in (b) indicates the set value of the sum of polarization resistances of anode and cathode reactions involving OH₀[•]. 115

Fig. 2-11 The transient responses of cell voltage of O₂-symmetric cell by the current interruption method from the steady-state condition at DC 50 mA/cm². Voltage relaxation in (a) μ s, (b) ms, and (c) a logarithmic scale of duration time. Electrolyte thickness was set as 300 μ m. ($k_{OH_0^{\bullet},1} = k_{OH_0^{\bullet},N} = 1.0 \times 10^{-6}$ mol/cm² sec)..... 120

Fig. 2-12 The transient response of concentrations of charge carriers and electrostatic potential in O₂-symmetric cell by the current interruption method from the steady-state condition at 50 mA/cm². The relaxation steps correspond to Fig. 2-7 (c). The units of concentrations are the numbers of occupied O sites in a unit cell of barium zirconate. At the anode side ($x = 0$), electrostatic potential $\phi(0)$ defines 0. Colored dot lines show the profiles in the previous relaxation. Gray solid lines at the boundaries indicate the equilibrium

concentration of charge carriers.....	121
Fig. 2-13 The transient response of the current density of charge carriers and displacement current density in O ₂ -symmetric cell by the current interruption method from the steady-state condition at 50 mA/cm ² . Colored dot lines show the profiles in the previous relaxation.....	123
Fig. 2-14 Schematic diagrams of equivalent circuit models in the anode/electrolyte interface region ($x = 0-120$ pm) in (a) H ₂ -symmetric cell and (b) O ₂ -symmetric cell after the 1st relaxation ($t \sim 1.0 \times 10^{-7}$ sec). The oxygen vacancy ($V_O^{\bullet\bullet}$) rail is omitted to simplify the models. The arrows indicate the current distributions as shown in Fig. 2-9 (b) and Fig. 2-13 (b). In the H ₂ -symmetric cell, the charge flux of holes (O_O^{\bullet}) is negligible because the concentration of O_O^{\bullet} is very low. On the other hand, in the O ₂ -symmetric cell, O_O^{\bullet} flows to compensate for the charge flux of protons (OH_O^{\bullet}) due to the sufficient O_O^{\bullet} concentration and the reversible electrode.....	124
Fig. 2-15 (a) The comparison between voltage drop due to OH_O^{\bullet} conduction in the electrolyte ($V_{OH_O^{\bullet}}^{lyte}$) and apparent IR loss evaluated by the current interruption method (V_{CI}^{IR}) in the O ₂ -symmetric cell. (b) The comparison between voltage drop due to the electrode reaction involving OH_O^{\bullet} ($\eta_{OH_O^{\bullet}}^{anode} + \eta_{OH_O^{\bullet}}^{cathode}$) and apparent overpotential evaluated by the current interruption method η_{CI} in the O ₂ -symmetric cell. The gradient of the dashed line in (b) indicates the set value of the sum of polarization resistances of anode and cathode reactions involving OH_O^{\bullet}	125
Fig. 2-16 (a) The impedance spectrum and (b) the magnified figure which shows apparent polarization resistance in H ₂ -symmetric cell. (c) The impedance spectrum and (d) the magnified figure which shows apparent polarization resistance in O ₂ -symmetric cell. The impedance spectra correspond to the transient responses to the current loading of 1 mA/cm ² under OCV conditions. The frequency range to calculate these impedance spectra is 100 MHz to 10 mHz. The red solid line in (d) is the fitting result by Z-view with using an equivalent circuit model of parallel resistor and constant phase element.	

$(k_{\text{OH}^*_0,1} = k_{\text{OH}^*_0,N} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec})$	128
Fig. 2-17 (a) (b) The transient response of concentrations of charge carriers and electrostatic potential in H ₂ -symmetric cell by the current loading method of 1 mA/cm ² from OCV condition. The units of concentrations are the numbers of occupied O sites in a unit cell of barium zirconate. At the anode side ($x = 0$), electrostatic potential $\phi(0)$ defines 0. (c) (d) The transient response of current density profile in H ₂ -symmetric cell by the current loading method of 1 mA/cm ² from OCV condition.	129
Fig. 2-18 (a) (b) The transient response of concentrations of charge carriers and electrostatic potential in O ₂ -symmetric cell by the current loading method of 1 mA/cm ² from OCV condition. The units of concentrations are the numbers of occupied O sites in a unit cell of barium zirconate. At the anode side ($x = 0$), electrostatic potential $\phi(0)$ defines 0. (c) (d) The transient response of current density profile in O ₂ -symmetric cell by the current loading method of 1 mA/cm ² from OCV condition.	130
Fig. 2-19 The transient responses of cell voltage of H ₂ /O ₂ cell by the current interruption method from the steady-state condition at DC +50 mA/cm ² (fuel cell mode). Voltage relaxation in (a) μs , (b) ms, and (c) a logarithmic scale of duration time. Electrolyte thickness was set as 300 μm . ($k_{\text{OH}^*_0,1} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec}$, $k_{\text{OH}^*_0,N} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec}$).....	134
Fig. 2-20 The transient response of concentrations of charge carriers and electrostatic potential in H ₂ /O ₂ cell by the current interruption method from the steady-state condition at +50 mA/cm ² (fuel cell mode). The relaxation steps correspond to Fig. 2-19 (a). The units of concentrations are the numbers of occupied O sites in a unit cell of barium zirconate. At the fuel side ($x = 0$), electrostatic potential $\phi(0)$ defines 0. Colored dot lines show the profiles in the previous relaxation.	135
Fig. 2-21 The transient response of the current density of charge carriers and displacement current density in H ₂ /O ₂ cell by the current interruption method from the steady-state condition at +50 mA/cm ² (fuel cell mode). The relaxation order corresponds to Fig. 2-19	

(c). Colored dot lines show the profiles in the previous relaxation.....	137
Fig. 2-22 The transient responses of cell voltage of H ₂ /O ₂ cell by the current interruption method from the steady-state condition at DC -50 mA/cm ² (electrolysis cell mode). Voltage relaxation in (a) μs, (b) ms, and (c) a logarithmic scale of duration time. Electrolyte thickness was set as 300 μm. ($k_{\text{OH}_0^{\bullet,1}} = 5.0 \times 10^{-6}$ mol/cm ² sec, $k_{\text{OH}_0^{\bullet,N}} = 1.0 \times 10^{-6}$ mol/cm ² sec)	141
Fig. 2-23 The transient response of concentrations of charge carriers and electrostatic potential in H ₂ /O ₂ cell by the current interruption method from the steady-state condition at -50 mA/cm ² (electrolysis cell mode). The relaxation steps correspond to Fig. 2-19 (b). The units of concentrations are the numbers of occupied O sites in a unit cell of barium zirconate. At the fuel side ($x = 0$), electrostatic potential $\phi(0)$ defines 0. Colored dot lines show the profiles in the previous relaxation.....	142
Fig. 2-24 The transient response of the current density of charge carriers and displacement current density in H ₂ /O ₂ cell by the current interruption method from the steady-state condition at -50 mA/cm ² (electrolysis cell mode). The relaxation order corresponds to Fig. 2-22 (c). Colored dot lines show the profiles in the previous relaxation.	144
Fig. 2-25 (a) The comparison between voltage drop due to OH ₀ [•] conduction in the electrolyte ($V_{\text{OH}_0^{\bullet}}^{\text{lyte}}$) and apparent IR loss evaluated by the current interruption method ($V_{\text{CI}}^{\text{IR}}$) in H ₂ /O ₂ cell. (b) The comparison between voltage drop due to the electrode reaction involving OH ₀ [•] ($\eta_{\text{OH}_0^{\bullet}}^{\text{anode}} + \eta_{\text{OH}_0^{\bullet}}^{\text{cathode}}$) and apparent overpotential evaluated by the current interruption method (η_{CI}) in H ₂ /O ₂ cell. The gradient of the dashed line in (b) indicates the set value of the sum of polarization resistances of anode and cathode reactions involving OH ₀ [•]	147
Fig. 2-26 The relationships between cell voltage (V_{cell}) and external current density (i_{ex}) at the steady state conditions. The charge fluxes of protons (OH ₀ [•]) and holes (O ₀ [•]) are also shown.	148
Fig. 2-27 (a) The impedance spectrum and (b) the magnified figure which shows apparent	

polarization resistance in H₂/O₂ cell. The impedance spectra correspond to the transient responses to the current loading of 1 mA/cm² under OCV conditions. The frequency range to calculate these impedance spectra is 100 MHz to 10 mHz. The blue solid line in (b) is the fitting result by Z-view with using an equivalent circuit model of parallel resistor and constant phase element as shown in this figure. ($k_{\text{OH}_0,1} = 5.0 \times 10^{-6}$ mol/cm² sec, $k_{\text{OH}_0,N} = 1.0 \times 10^{-6}$ mol/cm² sec) 152

Fig. 2-28 The transient changes of concentrations of charge carriers and electrostatic potential from OCV condition in H₂/O₂ cell by the current loading method of 1 mA/cm². The units of concentrations are the numbers of occupied O sites in a unit cell of barium zirconate. At the fuel side ($x = 0$), electrostatic potential $\phi(0)$ defines 0. 153

Fig. 2-29 The transient change of current density profile from OCV condition in H₂/O₂ cell by the current loading method of 1 mA/cm². 154

Fig. 2-30 The difference between the polarization resistance of proton and apparent polarization resistance evaluated by both the current interruption method and AC impedance spectroscopy. The fuel electrode resistance of proton in the H₂-O₂ cell is fixed to 0.14 Ωcm² ($k_{\text{OH}_0,1} = 5.0 \times 10^{-6}$ mol/cm² sec). CI (steady state) and CI (60 sec) indicate that external current is interrupted after achieving the steady-state condition and loading current for 60 seconds, respectively. 158

Fig. 2-31 The impedance spectra which show apparent polarization resistances in H₂-symmetric cell. The impedance spectra correspond to the transient responses to the current loading of 1 mA/cm² under OCV conditions. The frequency range to calculate these impedance spectra is 100 MHz to 10 mHz. The red and blue solid lines are the fitting results by Z-view with using an equivalent circuit model of parallel resistor and constant phase element. ($k_{\text{OH}_0,1} = k_{\text{OH}_0,N} = 1.0 \times 10^{-5}$ mol/cm² sec and 2.5×10^{-6} mol/cm² sec)..... 159

Fig. 2-32 The difference between the air electrode resistance of proton and apparent air electrode resistance evaluated by both the current interruption method and AC impedance

- spectroscopy. The fuel electrode resistance of proton in the H₂-O₂ cell is fixed to 0.14 Ωcm² ($k_{\text{OH}\cdot\text{O},1} = 5.0 \times 10^{-6}$ mol/cm² sec). CI (steady state) and CI (60 sec) indicate that external current is interrupted after achieving the steady-state condition and loading current for 60 seconds, respectively. 160
- Fig. 2-33 The difference between the air electrode resistance of proton and apparent air electrode resistance evaluated by the current interruption method. The fuel electrode resistance of proton in the H₂-O₂ cell is fixed to ~0.14 Ωcm² ($k_{\text{OH}\cdot\text{O},1} = 5.0 \times 10^{-6}$ mol/cm² sec). CI (steady state) and CI (60 sec) indicate that external current is interrupted after achieving the steady-state condition and loading current for 60 seconds, respectively. 162
- Fig. 2-34 The relationships between cell voltage (V_{cell}) and external current density (i_{ex}) at the steady state conditions. The partial current densities of protons ($\text{OH}\cdot\text{O}$) and holes ($\text{O}\cdot\text{O}$) are also shown. Electrolyte thickness is set as (a) 20 μm and (b) 100 μm. 163
- Fig. 2-35 The difference between the air electrode resistance of proton and apparent air electrode resistance evaluated by the AC impedance spectroscopy under OCV condition. The fuel electrode resistance of proton in the H₂-O₂ cell is fixed to ~0.14 Ωcm² ($k_{\text{OH}\cdot\text{O},1} = 5.0 \times 10^{-6}$ mol/cm² sec). CI (steady state) and CI (60 sec) indicate that external current is interrupted after achieving the steady-state condition and loading current for 60 seconds, respectively..... 165
- Fig. 2-36 The impedance spectra of H₂/O₂ cells with various electrolyte thickness. The impedance spectra correspond to the transient responses to the current loading of 1 mA/cm² under OCV conditions. The frequency range to calculate these impedance spectra is 100 MHz to 10 mHz. ($k_{\text{OH}\cdot\text{O},1} = k_{\text{OH}\cdot\text{O},N} = 5.0 \times 10^{-6}$ mol/cm² sec) 166
- Fig. 2-37 The difference between the air electrode resistance of proton and apparent air electrode resistance evaluated by both the current interruption method and AC impedance spectroscopy. The fuel and air electrode resistances of protons are fixed to ~0.14 Ωcm² ($k_{\text{OH}\cdot\text{O},1} = k_{\text{OH}\cdot\text{O},N} = 5.0 \times 10^{-6}$ mol/cm² sec)). CI (steady state) and CI (60 sec) indicate

that external current is interrupted after achieving the steady-state condition and loading current for 60 seconds, respectively.	168
Fig. 2-38 Faradaic efficiencies of electrolysis cell mode. The value of K_{ox} in oxidation reaction in Table 2-1 was used for this simulation. Electrolyte thickness was set as 20 μm . ($k_{\text{OH}_0,1} = k_{\text{OH}_0,N} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec.}$).....	171
Fig. 2-39 Faradaic efficiencies of electrolysis cell mode. $k_{\text{OH}_0,1} = k_{\text{OH}_0,N} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec.}$ Electrolyte thickness was set as 20 μm	173
Fig. 2-40 Faradaic efficiency of electrolysis cell mode at $i_{ex} = -200 \text{ mA/cm}^2$ in H_2/O_2 cell against various K_{ox} values. $k_{\text{OH}_0,1} = k_{\text{OH}_0,N} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec.}$ Electrolyte thickness is 20 μm . Label values indicate the cell voltage at $i_{ex} = -200 \text{ mA/cm}^2$	174
Fig. 2-41 Typical results of current interruption measurement on the Pd BZY20 Pd symmetrical cell at 700 °C in H_2 -3 % H_2O . Voltage relaxation in (a) μs and (b) ms scale of duration time. Solid lines show the fitted relaxation curve. (c) Overpotential of a single electrode and (d) IR loss.....	177
Fig. 2-42 Typical results of current interruption measurement on the LSCF BZY20 LSCF symmetrical cell at 700 °C in O_2 -3 % H_2O . Voltage relaxation in (a) μs and (b) ms scale of duration time. Solid lines show the fitted relaxation curve. (c) Overpotential of a single electrode and (d) IR loss.....	178
Fig. 2-43 Typical results of current interruption measurement on the Pd BZY20 LSCF electrolyte-supported cell at 700 °C. Voltage relaxation in fuel cell mode in (a) μs and (b) ms scale of duration time. Voltage relaxation in electrolysis cell mode in (c) μs and (d) ms scale of duration time. Solid lines show the fitted relaxation curve. (e) Overpotential of Pd fuel electrode and LSCF air electrode and (f) IR loss.	179
Fig. 2-44 Impedance spectra of (a) Pd BZY20 Pd symmetric cell , (b) LSCF BZY20 LSCF symmetric cell, and (c) Pd BZY20 LSCF electrolyte-supported cell at 700 °C. Dots are the experimental data and solid lines are the fitting results by using (a) R-(RQ)-(RQ) circuit and (c) R-(RQ)-(RQ)-(RQ) circuit. The supplied gases for Pd fuel electrode and	

LSCF air electrode are H ₂ -3 % H ₂ O and O ₂ -3 % H ₂ O, respectively.	181
Fig. 2-45 Polarization resistances evaluated with both gas-symmetrical cells and H ₂ /O ₂ cell at 700 °C by current interruption method and AC impedance spectroscopy.	183
Fig. 2-46 LSCF air electrode resistances evaluated with both gas-symmetrical cells and H ₂ /O ₂ cell at 700 °C by current interruption method and AC impedance spectroscopy.	184
Fig. 2-47 Impedance spectra of BZY20 (~2 mm) in various atmospheres and temperatures. The method of cell fabrication for AC impedance spectroscopy is shown in 5.2.4. (a) T ~ 700 °C. Gas composition was set as H ₂ -5 % H ₂ O. (b) T ~ 400 °C. Gas composition was set as H ₂ -5 % H ₂ O. (c) T ~ 700 °C. Gas composition was set as Ar-19 % O ₂ -5 % H ₂ O. (d) T ~ 400 °C. Gas composition was set as Ar-19 % O ₂ -5 % H ₂ O.	190
Fig. 3-1 The available information about the BaO-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -NiO system at 1500 °C and 1600 °C. The red side and blue side show the phase diagram of the BaO-Y ₂ O ₃ -NiO system and the BaO-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ system at 1600 °C, respectively. Phase information from the binary phase diagrams at 1500 °C are also given on each ridgeline. It is noted that BaY ₂ NiO ₅ is involved in the equilibrium region of Y ₂ O ₃ and liquid phase at 1600 °C, and is stable in a solid-state at 1500 °C in the ambient atmosphere.	198
Fig. 3-2 Powder XRD patterns of samples heat-treated at 1500 °C and quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. (a) “Y-rich” sample (b) “Ba-rich” sample (c) “Zr-rich” sample (d) “ZrY-rich” sample (e) BNL01 sample (f) BNL02 sample (g) BNL03 sample (h) BNL04 sample.	204
Fig. 3-3 Optical images of “Ba-rich” sample heat-treated at 1500 °C and quenched to room temperature. (a) Sample pellet placed on MgO boat during the heat-treatment. (b) Black spots are formed on the MgO boat where the pellet touched.	205
Fig. 3-4 (a) A BSE image of the cross-section of BNL01 heat-treated at 1500 °C, and distribution of (b) Ba, (c) Zr, (d) Y, and (e) Ni by WDS elemental mapping analysis. BNL01 was heat-treated at 1500 °C and quenched to room temperature. In addition to BZY and NiO phase, another phase that involved barium, yttrium, and nickel (the region	

bounded by dot-line) was observed. From the XRD pattern, this phase is considered the liquid phase. The cross symbol indicates a location for WDS point analysis. 208

Fig. 3-5 The relationship between the Y doping level in the BZY phase and peak intensity of BaY_2NiO_5 in the BNL01-04 and “Ba-rich” samples. The vertical axis shows the relative intensity of the (112) diffraction peak of BaY_2NiO_5 based on the (110) diffraction peak of BZY. When evaluating the peak intensities, the background was subtracted. Purple circles show the BNL01 and BNL02 samples while orange squares show the BNL03, BNL04, and “Ba-rich” samples. Twice the standard deviation is adopted for error bars. From the results of BNL01-04 samples, the Y doping level of BZY in the “Ba-rich” sample is considered as ~12 mol%. 210

Fig. 3-6 (a) Partial phase diagram of $\text{BaO-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ quaternary system at 1500 °C. Molar ratio is graphed on coordinate axes. (b) Magnified figure around the BZY vertices in (a). (c) Ba-rich tie-triangles (BZY7-12 / Liquid / NiO 3 phase equilibrium region). (d) Ba-rich tetrahedron (BZY12 / BaY_2NiO_5 / Liquid / NiO 4 phase equilibrium region). (e) Zr-rich tetrahedron (BZY0 / t- ZrO_2 / c- ZrO_2 / NiO 4 phase equilibrium region). (f) ZrY-rich tie-triangle (BZY3 / Zr-doped Y_2O_3 / NiO 3 phase equilibrium region). (g) Y-rich tetrahedron (BZY12 / BaY_2NiO_5 / Y_2O_3 / NiO 4 phase equilibrium region). 212

Fig. 3-7 BZY compositions in each equilibrium and the map of secondary phases expected to form when BZY is contacted with NiO. Labels explain which secondary phase forms when a certain composition of BZY contacts with NiO. The red shaded area shows the range of the compositions of BZY that avoid the formation of secondary phases during co-sintering with NiO. 215

Fig. 3-8 Powder XRD patterns of the BZY10NiO and BZY20NiO samples after heat-treated at 1500 °C and quenched to room temperature. (a) Wide range view ($20^\circ < 2\theta < 65^\circ$) (b) Narrow range view ($28^\circ < 2\theta < 33^\circ$) 216

Fig. 3-9 (a) BSE image of the cross-section of the BZY10NiO samples, and distribution of (b) Ba, (c) Zr, (d) Y, and (e) Ni. (f) BSE image of the cross-section of the BZY20NiO samples,

and distribution of (g) Ba, (h) Zr, (i) Y, and (j) Ni by EPMA-WDS elemental mapping analysis. The region bounded by dot-line in (f)-(j) corresponds to the BaY ₂ NiO ₅ secondary phase. Both samples were heat-treated at 1500 °C for 10 hours and quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases.....	218
Fig. 3-10 (a) Positions for EPMA-WDS point analysis and the results plotted on (b) BaO-ZrO ₂ -YO _{1.5} ternary system and (c) NiO-ZrO ₂ -BaO ternary system. The sample was heat-treated at 1500 °C quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. The average composition was analyzed with 100 μm probe diameter at some region in the BZY10NiO sample.	219
Fig. 4-1 The phase diagram of the BaO-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ system at 1600 °C reported by (a) Imashuku <i>et al.</i> ⁸ and (b) Oyama <i>et al.</i> ⁹	227
Fig. 4-2 The flowchart for the sample preparation in this work.....	234
Fig. 4-3 Compositions of the samples after heat-treatment measured by ICP-AES. Samples shown by gray squares (■) were prepared by conventional solid-state reaction (SSR), whereas samples shown by black squares (■) were prepared by nitrate freeze-drying method (NFD). Details of the samples are shown in Table 4-2.	237
Fig. 4-4 Partial phase diagram of the BaO-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ system at 1600 °C proposed in this work. Open triangles (△) show the compositions of BZY detected in this work. It is noted that the boundary of the BZY solid solution is just a schematic representation.	238
Fig. 4-5 Powder XRD patterns of sample (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, and (e) E collected with CuKα radiation. All samples were heat-treated at 1600 °C for 24 hours and then quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. Cation ratios shown in this figure were the compositions of the samples after heat-treatment measured by ICP-AES. Filled symbols indicate diffraction patterns of ▼ (Y ₂ O ₃ , ICDD PDF# 00-041-1105), ■ (Ba ₃ Y ₄ O ₉ , ICDD PDF# 00-038-1377), and ◆ (BaZrO ₃ , ICDD PDF# 00-006-0399). It is noted that diffraction peaks due to CuKα ₁ and CuKα ₂ are observed.	240
Fig. 4-6 The results of EPMA-WDS point analysis in sample C (△), D (◇), and E (▽) plotted	

on the BaO-ZrO₂-Y₂O₃ system. These samples were heat-treated at 1600 °C for 24 hours and then quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. Filled symbols show the compositions of the samples after heat-treatment measured by ICP-AES. A red region indicates Ba₃Y₄O₉ solid solution proposed in this work..... 241

Fig. 4-7 The relationship between the d-spacing and the Zr content in the Ba₃Y₄O₉ phase of samples B-E and K represented as filled symbols. Dashed lines show fitting results with linear approximation. To validate that arrowed peaks in Fig. 4-10 belong to Ba₃Y₄O₉ or not, the peak positions and Zr content in sample L are plotted in open symbols (see 4.3.3). 242

Fig. 4-8 Powder XRD patterns of the samples (a) F, (b) G, (c) H, and (d) D collected with CuK α radiation. All samples were heat-treated at 1600 °C for 24 hours and then quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. Cation ratios shown in this figure were the compositions of the samples after heat-treatment measured by ICP-AES. Numbers indicate diffraction patterns of **1** (BaZrO₃), **2** (Ba₃Y₄O₉), and **3** (Y₂O₃). It is noted that diffraction peaks due to CuK α ₁ and CuK α ₂ are observed. To identify the diffraction peaks due to Zr-substituted Ba₃Y₄O₉, the pattern of sample D is also shown in this figure. 244

Fig. 4-9 The results of EPMA-WDS point analysis in the samples (a) F, (b) G, and (c) H. All samples were heat-treated at 1600 °C for 24 hours and then quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. Gray and black symbols show the nominal compositions and the average compositions of the sample measured by ICP-AES, respectively. Red regions indicate Ba₃Y₄O₉ solid solution proposed in this work..... 245

Fig. 4-10 Powder XRD patterns of the samples (a) I, (b) J, (c) K, (d) L, and (e) E collected with CuK α ₁ radiation. All samples were heat-treated at 1600 °C for 24 or more hours and then quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. Cation ratios were the compositions of the samples after heat-treatment measured by ICP-AES. Numbers indicate diffraction patterns of **1** (BaZrO₃), **2** (Ba₃Y₄O₉), **3** (Y₂O₃), and **4**

- (γ phase). It is noted that the splits of diffraction peaks are not due to $\text{CuK}\alpha_2$. Arrows show seemingly unknown peaks which indicate the existence of $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ (see Fig. 4-7).
 248
- Fig. 4-11 Results of WDS analysis in the samples (a) I, (b) J, (c) K, and (d) L. All samples were heat-treated at 1600 °C for more than 24 hours and then quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. Gray and black symbols show the nominal compositions and the average compositions of the samples measured by ICP-AES, respectively. Red regions indicate $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ solid solution. 249
- Fig. 4-12 (A) Powder XRD patterns of (a) BZY5 + 0.2 wt% CuO, (b) BZY10 + 0.2 wt% CuO, (c) BZY12.5 + 0.2 wt% CuO, (d) BZY15 + 0.2 wt% CuO, and (e) BZY20 + 0.2 wt% CuO collected with $\text{CuK}\alpha_1$ radiation. All samples were heat-treated at 1600 °C for 24 hours and then quenched to room temperature in ambient atmosphere to freeze the phases. (B) Powder XRD patterns of BZY10 in various heat-treatment collected with $\text{CuK}\alpha_1$ radiation. 253
- Fig. 4-13 Secondary electron images of the cross section of (a) BZY5 + 0.2 wt% CuO, (b) BZY10 + 0.2 wt% CuO, (c) BZY12.5 + 0.2 wt% CuO, (d) BZY15 + 0.2 wt% CuO, and (e) BZY20 + 0.2 wt% CuO. All samples were heat-treated at 1600 °C for 24 hours and then quenched to room temperature in ambient atmosphere to freeze the phases. 254
- Fig. 4-14 Secondary electron images of the cross section of (a) BZY10-1600-24, (b) BZY10-1600-100, (c) BZY10-1800, (d) BZY10-1800+1600..... 255
- Fig. 4-15 The hypothetical phase diagram of BZY solid solution ($\text{BaO} = 50 \text{ mol}\%$) between 1300-1600 °C. From the results in subsection 3.4, the top of $\text{BZY}(\chi_1) + \text{BZY}(\chi_2)$ is at around 10 mol% in the molar ratio of $\text{Y}/(\text{Zr}+\text{Y})$ and below at least 1600 °C. It should be noted that the boundary of $\text{BZY}(\chi_1) + \text{BZY}(\chi_2)$ region is hypothetical. 256
- Fig. 4-16 Powder XRD pattern of sample E collected with $\text{CuK}\alpha_1$ radiation in this work. The sample was heat-treated at 1600 °C for 24 hours and then quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. Numbers indicate diffraction patterns of

2 (Ba ₃ Y ₄ O ₉). Filled symbols of ★ show the diffraction peak positions in sample H which is considered to consist of BZY424, Y ₂ O ₃ , and liquid phase in ref. 8. Filled symbols of ◆ show the diffraction peak positions in sample B40Y40 which are considered to consist of (stoichiometric) Ba ₃ Y ₄ O ₉ and BZ(II) in ref. 9. The positions in the previous studies were read with SimpleDigitizer version 3.2 ²⁶	257
Fig. 4-17 The mechanism of microstructure formation based on our phase diagram and previous studies ^{3,4,7,20}	261
Fig. 5-1 The schematic diagram of the set up for electrical measurements.	270
Fig. 5-2 (a) Impedance spectra of B3Y4-10Z sample collected at 402.4 °C in dry O ₂ atmosphere. The sample was heat-treated at 1600 °C for 24 hours in Ar-20 % O ₂ atmosphere. Blue line shows the fitting result by the equivalent circuit consisting of resistances and constant phase elements as shown in (b).....	271
Fig. 5-3 The powder XRD patterns of (a) B3Y4, (b) B3Y4-Z10, and (c) B3Y4-Z20 samples at room temperature in an ambient atmosphere. All samples were sintered at 1600 °C for 24 hours in dry Ar-20 % O ₂	273
Fig. 5-4 Back-scattered electron (BSE) images of the polished cross section of (A) (a) B3Y4-Z0, (B) (a) B3Y4-Z10, and (C) (a) B3Y4-Z20 samples heat-treated at 1600 °C for 24 hours in Ar-20 % O ₂ atmosphere. (b)-(e) show the distribution of Ba, Zr, Y, and Si analyzed by WDS elemental mapping analysis.....	274
Fig. 5-5 The secondary electron images of the cross-section of (a) B3Y4, (b) B3Y4-Z10, and (c) B3Y4-Z20 sample pellets. All samples were sintered at 1600 °C for 24 hours in dry Ar-20 % O ₂ . The apparent density of the samples was measured by the Archimedes method and the relative density to the theoretical density of Ba ₃ Y ₄ O ₉ was calculated.....	276
Fig. 5-6 The relationship between the d-spacing and the Zr content in the “Ba ₃ Y ₄ O ₉ ” phase of samples B-E and H (Section 4) represented as filled square symbols and B3Y4, B3Y4-Z10, and B3Y4-Z20 samples as open circle symbols. Dashed lines show fitting results for samples B-E and H with linear approximation. The plane indices are based on the	

crystal structure of $Ba_3Y_4O_9$ (ICDD PDF#00-038-1377). 277

Fig. 5-7 High-temperature powder XRD patterns of (a) B3Y4, (b) 10Z-B3Y4, and (c) 20Z-B3Y4 samples in humidified O_2 atmospheres. The heating/cooling rate is $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ and the partial water pressure in humidified O_2 gas is kept at $\sim 0.03\text{ atm}$ by bubbling in deionized water kept at room temperature. The phase identification from diffraction peaks was performed by comparing them with reference patterns in the ICDD database (BaO (PDF#01-071-3780), Y_2O_3 (PDF#00-041-1105), $Ba(OH)_2$ (PDF#00-044-0585), BaO_2 (PDF#03-065-6619), $Ba_3Y_4O_9$ (PDF#04-012-0214), $Ba_4Y_2O_7$ (PDF#00-037-0992), and BaY_2O_4 (PDF#01-082-2319)). B3Y4, B4Y2, and BY2 in this figure indicate the compounds $Ba_3Y_4O_9$, $Ba_4Y_2O_7$, and BaY_2O_4 , respectively..... 279

Fig. 5-8 Arrhenius plots of total conductivities of (a) 10Z-B3Y4 and (b) 20Z-B3Y4 samples in various atmospheres. All samples were sintered at $1600\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 hours in dry Ar-20% O_2 . The conductivities were evaluated from A. C. impedance spectra collected with a 100 mV applied voltage under open-circuit condition. The samples were cooled down at a rate of $0.2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ and the partial water pressure in humidified O_2 is kept at $\sim 0.03\text{ atm}$ by bubbling in deionized water kept at room temperature..... 281

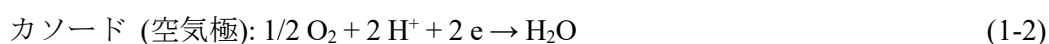
Fig. 5-9 (A) (a) and (B) (a) show BSE images of the polished cross section of 10Z-B3Y4 sample as sintered at $1600\text{ }^\circ\text{C}$ and after the conductivity measurement, respectively. (A) (b)-(d) and (B) (b)-(d) show the distribution of (b) Ba, (c) Y and (d) Zr by WDS elemental mapping analysis..... 282

第1章 序論

1.1 燃料電池の概要

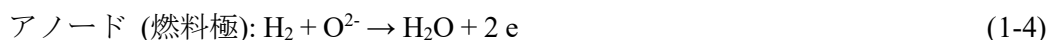
持続可能な開発のために、再生可能エネルギーを用いた脱炭素化社会の実現が求められている。2018年度における日本国内における二酸化炭素 (CO₂) 排出量のうち、40.1% がエネルギー転換部門に由来する¹。そのうちの91.5% は発電に伴う排出であり、火力発電での石炭や石油、天然ガスの燃焼が原因である。したがって CO₂ を排出しない再生可能エネルギーでの発電システムへの転換が必要である。特に、水素エネルギーは有望視される再生可能エネルギーのひとつである。水素 (H₂) を用いた発電では、一般に大気中の酸素 (O₂) との反応によって生じるエネルギーを取り出し、水 (H₂O) のみが排出されることから環境にやさしいエネルギー変換が可能である。ゆえに、水素エネルギーの普及により CO₂ 排出量の大幅な削減が期待できる。

水素エネルギーの活用用途として、火力発電の燃料に加え、より高いエネルギー変換効率を見込める燃料電池 (fuel cells) が挙げられる^{2,3}。燃料電池は化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する発電システムであり、Fig. 1-1 に示すようにアノード (水素極もしくは燃料極)、電解質、カソード (酸素極もしくは空気極) によって構成される。イオンのみを伝導する電解質を用いることで、アノードでの酸化反応によって生成した電子を外部回路へ経路してカソードへと供給することが可能となる。H₂ を燃料、電解質をプロトン (H⁺) 伝導体と仮定したとき、アノードおよびカソードでの反応および総括反応は次のようになる。



また、電解質が酸化物イオン (O²⁻) 伝導体の場合の電極反応は次のようになる。総括反応は式 (1-3) と同様である。

第1章 序論



燃料電池の動作温度を T とすると、取り出せる電気エネルギーは総括反応、すなわち水の生成反応のギブズ自由エネルギー変化 $\Delta_r G(T)$ に相当する。たとえば、室温における液体の水の生成反応では、反応物と生成物がともに標準状態の場合、 $\Delta_r G(25^\circ\text{C}) = -237.2 \text{ kJ/mol}$ である。セル1枚あたりの起電力は、 $\Delta_r G(25^\circ\text{C})$ を反応に関与する電子の電気量 ($2 \times 96485 \text{ C/mol}$) で割ることで求められ、1.2 V 程度となる。したがって、実用上は直列に接続したセルを積層し、目標の電圧を確保したスタックが用いられる。ここで、燃料電池の理論変換効率 $\eta_{eff}^{FC}(T)$ は、水の生成反応の標準エンタルピー変化 (すなわち、燃焼熱) $\Delta_r H(T)$ を用いて式 (1-6) のように書ける。

$$\eta_{eff}^{FC}(T) = \frac{\Delta_r G(T)}{\Delta_r H(T)} \quad (1-6)$$

このように、生成物として液体の水を考えた場合の効率を HHV (High Heating Value)、気体の水 (水蒸気) を考えた場合の効率を LHV (Low Heating Value) と呼ぶ。実際の燃料電池では、外部電流の取り出しとともに電圧降下が発生するために、理論効率よりも低いエネルギー変換効率となる。一方で、内燃機関 (Internal-combustion engine, IC) を用いた発電での最大のエネルギー変換効率 $\eta_{eff}^{IC}(T)$ は Carnot 効率で与えられる。高温熱源の温度を T_h 、低温熱源の温度を 25°C とすると以下のように書ける。

$$\eta_{eff}^{IC}(T) = 1 - \frac{298.15}{(T_h/^\circ\text{C}) + 273.15} \quad (1-7)$$

なお、実際には熱としての消費が発生するために理論効率よりも小さい変換効率となる。Fig. 1-2 に $\eta_{eff}^{FC}(T)$ と $\eta_{eff}^{IC}(T)$ の比較を示す⁴。室温から 650 °C の範囲で $\eta_{eff}^{FC}(T)$ は $\eta_{eff}^{IC}(T)$ よりも大きく、これが燃料電池で優れた発電効率を期待する理由となる。

燃料電池の実際の発電効率は、主に電解質中のイオンの伝導に由来する電圧降下 (IR loss) と電極反応に由来する過電圧によって決定される。燃料電池の I-V 特性および I-P 特性の例を Fig. 1-3 に示す。ここで、セルから外部に電流を取り出す場合 (燃料電池モード) を正の電流密度とした。外部からセルへ電流を印加した場合は燃料極がカソード、空気極がアノードとなり、式 (1-1) から (1-3) の逆反応が発生することで H₂O の電解が起こる (電解モード)。電流を外部へ取り出すと、セル電圧 V_{cell} は電圧降下によって開回路電圧 V_{oc} から低下する。したがって燃料電池の出力特性は上に凸な曲線を描くことになる。電圧降下は一般的に、電解質や電極および集電体の電気抵抗に伴う IR loss (V_{IR})、アノード過電圧 (η_{anode})、カソード過電圧 ($\eta_{cathode}$) の三つの要因からなる。特に低電流密度側においては活性化過電圧が大きいため η_{anode} や $\eta_{cathode}$ が大きな割合を占め、電流密度が大きくなるにつれて V_{IR} の割合が増大する傾向にある。また、電流値が一定以上の値になると急激な電圧降下が発生する場合があります。これは電極反応に必要なガス成分が枯渇する濃度過電圧 (η_{conc}) の増大によるものである。したがって、優れた出力特性を発揮する燃料電池の実現のためには、イオン伝導率の高い電解質材料と活性化過電圧の小さい電極触媒の両方が必要となる。

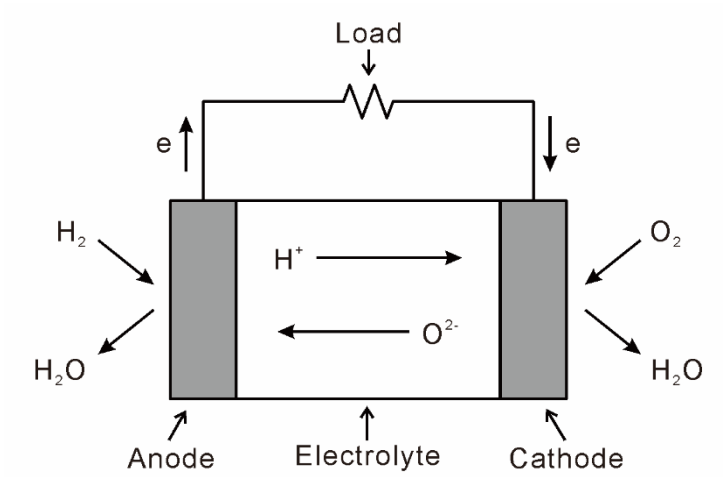


Fig. 1-1 A schema of fuel cells.

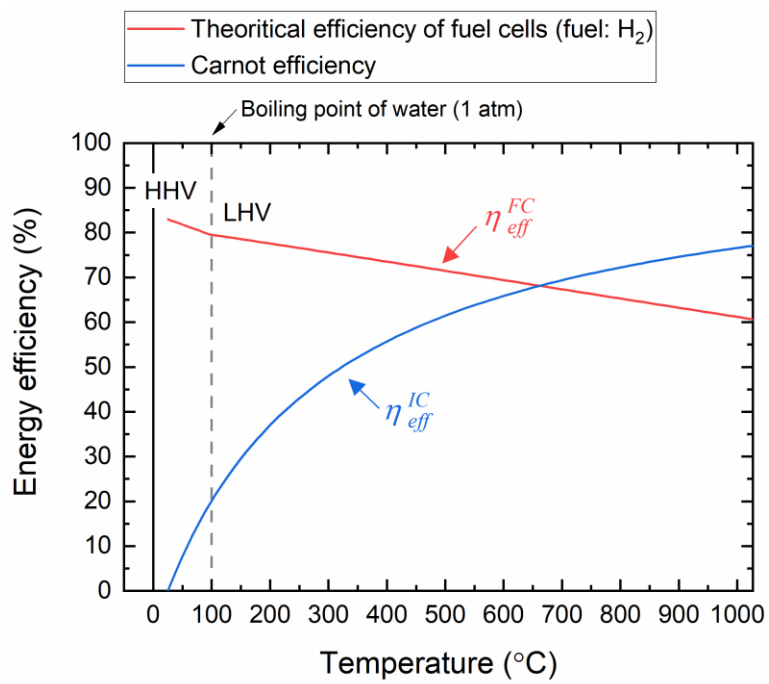


Fig. 1-2 The theoretical efficiency of fuel cells with H_2 fuel at standard pressure compared with the Carnot efficiency (25 °C exhaust).

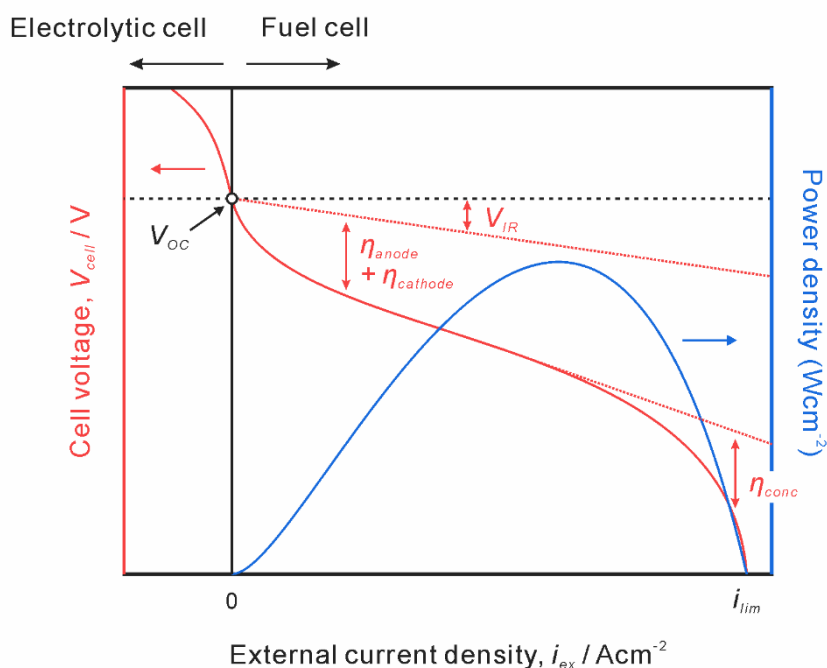


Fig. 1-3 A schema of a typical I - V characteristic of a fuel cell.

1.2 燃料電池の歴史と種類

燃料電池の概念は 1839 年に William Robert Grove 卿により生まれたとされる^{3,5,6}。Grove は、同一の硫酸水溶液に一端を浸漬させた二本の白金電極に対し、うち一本を水と酸素で満たされた容器に、うち一本を水と水素で満たされた容器に入れて密閉することで、白金電極間に定常電流が流れることを発見した。彼はこれを “gas battery” と名付け、これが最初の燃料電池とされる。1889 年に Ludwig Mond と Carl Langer が多孔質電極の使用により性能の向上に成功し、“fuel cells” と命名した。燃料電池の発電原理は 1893 年に Friedrich Wilhelm Ostwald によって明らかにされ、1900 年頃には Walther Nernst により固体電解質が初めて燃料電池に使用された。一方で、燃料電池の逆反応を利用した水電解は、燃料電池に先んじて 1800 年に Anthony Carlisle 卿と William Nicholson により発見されていたと言われる。

燃料電池はその電解質の特性によって動作温度や使用される材料が決定する。代表的な電解質の種類と典型的な構成材料、および発電効率を Table 1-1 に示す^{2,3,7,8}。近年ではプロトン伝導固体高分子型燃料電池 (Polymeric-electrolyte-membrane fuel

第1章 序論

cells, PEMFC) および酸化物イオン伝導固体酸化物型燃料電池 (Solid oxide fuel cells, SOFC) がそれぞれ実用化され、注目を集めている^{9,10}。

PEMFC は Nafion[®]に代表されるプロトン交換高分子膜を用いた燃料電池である。低温作動であることから起動停止が容易であり、移動用として主に使用される。しかし、その動作温度の低さから白金 (Pt) に代表される高活性かつ高コストな電極触媒が必要である。また、一酸化炭素 (CO) 被毒を防止するために燃料や空気の改質が必要となることも欠点として挙げられる。

一方で、SOFC はイットリア安定化ジルコニア (Yttria-stabilized zirconia, YSZ) に代表される酸化物イオン伝導セラミックスを電解質に用いた燃料電池である。高温作動であることから排熱利用を含めた総合効率に優れており、ニッケル (Ni) などの比較的安価な電極触媒が使用できる。しかし、その動作温度の高さから始動性が悪く、定置用の分散型電源としての用途が一般的である。また、耐熱性を要求されるために構造部材の選択性が狭く、コストの増大に繋がるのが欠点である。

本研究では家庭向けの新規発電システムとして実用化され、業務・産業用への応用が期待される SOFC に着目する。SOFC のさらなる普及に向けた課題とその解決に向けたこれまでの取り組みを、次節以降で紹介する。

Table 1-1 Summary of fuel-cell types with typical candidates of the components^{2,3,7,8}.

Electrolyte	Operating temperature	Charge carrier	Anode	Cathode	Interconnect	Energy efficiency
Alkaline	< 70 °C	OH ⁻	Pt, Ni	Ni	Graphite	50-60 %
Polymer	< 80 °C	H ⁺	Pt	Pt	Carbon composite or metallic Graphite	35-40 %
Phosphoric acid	~200 °C	H ⁺	Pt	Pt	Carbon composite or metallic Graphite	40-45 %
Molten carbonate	~650 °C	CO ₃ ²⁻	Ni alloy	NiO	Metallic	45-60 %
Solid oxide	700-1000 °C	O ²⁻	Ni cermet	Lanthanum based compounds	Cr or Ni alloys Lanthanum chromites	50-65 %

1.3 SOFC の普及に向けた課題

SOFC の普及のためには、スタックの構造部材のコストの削減が重要である。SOFC を用いた家庭向け定置型燃料電池 (エネファーム type S) を例に挙げると、発電時の排熱を利用した給湯設備を兼ね備えていることから、従来型のガス給湯システムが競合技術となる。2014 年時点においてエネファーム type S の販売価格は 180 万円程度であるのに対し、一般的なガス給湯システムの販売価格 (推定) は 25-90 万円と半分以下である¹¹⁾。生産台数の増大やセルスタックの改善によって、2018 年度時点でのエネファーム type S の価格は 119 万円まで低下したが、普及率の向上にはさらなる改善が求められている¹²⁾。

SOFC のコストの低減には、発電効率の改善と低温動作化による構造部材の選択性の拡大が重要である。Fig. 1-4 にアノード支持型 SOFC のセルスタックの模式図を示す。セルはステンレスなどの集電体とインターコネクタ (もしくはセパレータと呼ばれる) によって挟まれ、積層される。H₂ などの燃料と O₂ などの酸化剤が混合しないように、インターコネクタと電解質の間にはガラス系のシール材が用いられる。このスタックは、エネファーム type S のコスト構造のおよそ 30% を占めるとされる¹¹⁾。また、Battelle 社は 800 °C を動作温度とする SOFC スタックのコスト試算を実施し、セルとインターコネクタがそれぞれ 31% および 34% と高い割合を占めることを報告した¹³⁾。したがって、セル 1 枚あたりの発電性能の向上によってスタック中のセル枚数の削減が可能であり、同時にインターコネクタの使用量も低減できる。また、Dubois *et al.* は動作温度を 550 °C に低減させることで集電体やインターコネクタにより安価なステンレス材料を使用でき、40% 程度のコストの削減が可能であることを報告した¹⁴⁾。さらに、Fig. 1-2 より燃料電池の理論変換効率は低温ほど有利となるほか、構造部材で用いられるステンレスからのクロム (Cr) 被毒や電極粒子の粗大化といった長期劣化要因の抑制が期待される¹⁵⁻²⁰⁾。一方で、Table 1-1 に示すように 200 °C 以下の低温域では貴金属触媒が必要となり、逆にコストの増大に繋がる。ゆえに、貴金属触媒を必要としない 400-700 °C まで動作温度を低減した中温型燃料電池 (Intermediate-temperature solid oxide fuel cells, IT-SOFC) の実現が求められている。

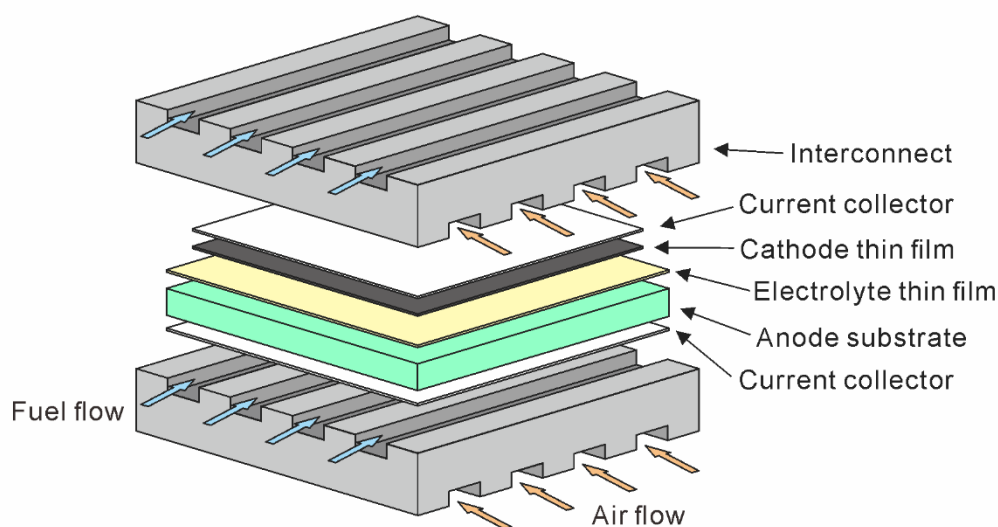
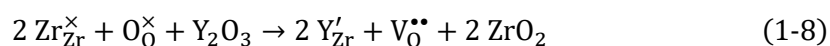


Fig. 1-4 A schema of a stack of fuel cells with components.

1.4 SOFC の低温動作化に向けた新規固体電解質の開発

1.4.1 YSZ 薄膜電解質の使用

YSZ を電解質に用いた SOFC では、電解質支持型セルから水素極支持型セルへとセル構造が見直すことで動作温度を 800 °C 程度へ低減できることが報告された²¹⁻²³。YSZ はジルコニア (ZrO₂) にイットリア (Y₂O₃) を 8 mol% 程度添加することで、低温においても立方晶蛍石構造を安定化させた材料である²⁴。このとき、以下の欠陥反応式に示すように電荷補償のために結晶内に酸素空孔 (V_O^{••}) が導入される。

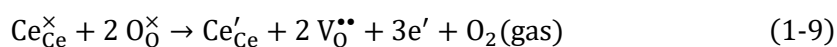


ここで式 (1-8) は Kröger-Vink の表記法による欠陥記号を用いている。P_Q^Rにおいて、P は現在あるサイトを占める原子、Q は正規格子においてそのサイトを占める原子を指す。R は有効電荷数を意味し、× は 0、• は +1、' は -1 を表す。高温において酸化物イオン (O²⁻) はこの酸素空孔を介して伝導する。YSZ ((ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}) のイ

オン伝導率の温度依存性を Fig. 1-5 に示す²⁵。YSZ は 1000 °C で 100 mS/cm を超える非常に高い伝導率を持つ一方で、温度の低下とともに伝導率は急激に減少する。そのため、900 °C 以下では電解質を薄膜化することで IR loss を低減する必要がある。S. de Souza *et al.* は Ni-YSZ 複合アノード支持体上に YSZ 電解質スラリーを塗布し、1400 °C で共焼結することで 4-10 μm 厚さの緻密な薄膜電解質を作製した。このセルの最大出力密度は 800 °C で 1.8 W/cm² を超え、また 700 時間の連続発電が可能であることが実証された。しかし、Steele and Heinzl は薄膜電解質として実用可能な伝導率の目安を 10 mS/cm と述べており、YSZ 電解質では 700 °C 程度が動作温度の下限となる。

1.4.2 新規酸化物イオン伝導セラミックスの開発

IT-SOFC の実現に向けて、700 °C 以下の中温域で YSZ を上回る新規酸化物イオン伝導セラミックスの開発が行われてきた。Fig. 1-5 に代表的な酸化物イオン伝導セラミックスの伝導度の温度依存性を示す²⁵⁻³¹。YSZ よりも高い伝導率を持つ他の安定化ジルコニア系材料として、イッテルビウム安定化ジルコニア (Yb-stabilized zirconia, YbSZ) やスカンジウム安定化ジルコニア (Sc-stabilized zirconia, ScSZ) が挙げられる^{25,26}。YbSZ や ScSZ は 650 °C で 10 mS/cm の伝導率を示すが、YSZ 電解質を用いた SOFC よりも 50 °C 程度しか動作温度を低減できない。サマリウム (Sm) やガドリニウム (Gd) などを添加したセリア (CeO₂) 系材料は YSZ と同じ萤石構造を持ち、500-700 °C で YSZ よりも高い伝導率を持つ酸化物イオン伝導体である^{27,28,31}。したがって IT-SOFC の電解質材料の条件を満たすが、セリア系材料は 500 °C 以上において水素極側で曝される還元雰囲気下で以下の式に示すように還元され、電解質中で電子伝導を発現する^{3,32}。



電解質中での電子伝導は漏れ電流の原因となり、外部に取り出せる電流が減少する

ためにエネルギー変換効率の低下を引き起こす。したがって、セリア系固体電解質は IT-SOFC の最適な材料とは言えない。また、 $\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_{3-\delta}$ (ESB) や $\text{Dy}_{0.16}\text{W}_{0.08}\text{Bi}_{1.76}\text{O}_{3-\delta}$ (DWSB) に代表される酸化ビスマス系固体電解質は中温域でセリア系材料を上回る伝導率を示す一方で、還元雰囲気下において極めて不安定であり、長期的な安定性の求められる IT-SOFC には適切な材料とは言えない³³。

ペロブスカイト型酸化物である $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) は中温域でセリア系材料に匹敵する電気伝導度を持ち、さらに耐還元性に優れたイオン伝導体である³⁰。しかし、LSGM は水素極材料である NiO との反応性が高く、高温での熱処理によって $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ などの絶縁相が生成し、セル性能の劣化要因となることが懸念される^{34,35}。近年では LSGM 多孔体に硝酸ニッケル水溶液を含浸し、低温で Ni 触媒を付与することで絶縁相の生成が防止できる例が報告された³⁶。含浸法によって水素極を作製したセルでは 600 °C で 1.2 W/cm² を超える非常に優れた出力密度が得られており、当温度での電解質抵抗は $\sim 0.04 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ と極めて小さい。したがって LSGM は IT-SOFC の電解質材料として有力な候補の一つとして考えられる。

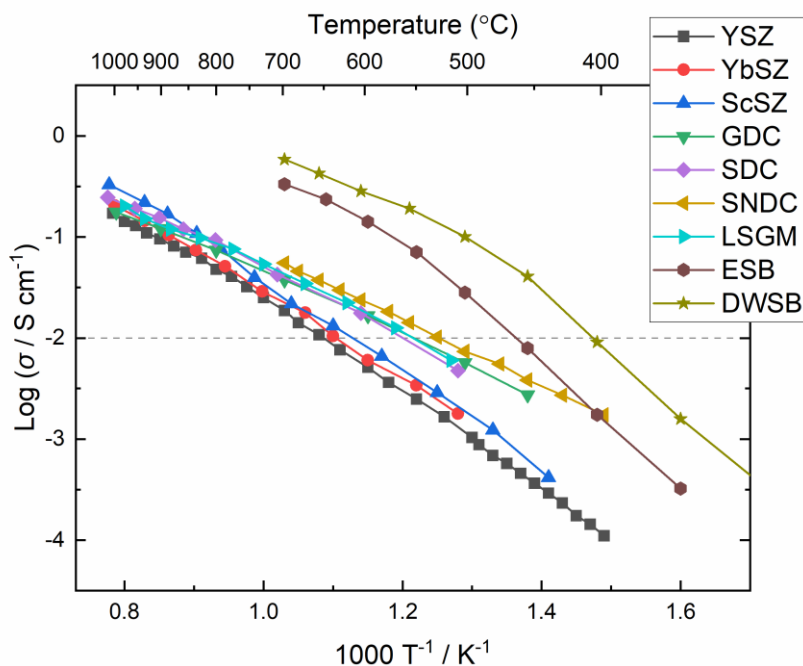
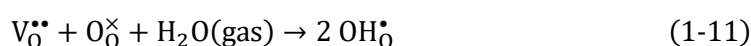


Fig. 1-5 The electrical conductivities of typical oxide-ion-conducting oxides²⁵⁻³¹. The conductivities were collected in dry oxidizing atmospheres. Electrolyte candidates are $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ (YSZ), $Zr_{0.85}Yb_{0.15}O_{2-\delta}$ (YbSZ), $Zr_{0.85}Sc_{0.15}O_{2-\delta}$ (ScSZ), $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (GDC), $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ (SDC), $Sm_{0.075}Nd_{0.075}Ce_{0.85}O_{2-\delta}$ (SNDC), $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM), $Er_{0.4}Bi_{1.6}O_{3-\delta}$ (ESB), and $Dy_{0.16}W_{0.08}Bi_{1.76}O_{3-\delta}$ (DWSB).

1.4.3 プロトン伝導性セラミックスを電解質に用いた新型燃料電池の開発

IT-SOFC の実現に向け、酸化物イオン伝導性セラミックスに代わり、中温域で高いイオン伝導率を有するプロトン (H^+) 伝導性セラミックスが注目されている。代表的なプロトン伝導性セラミックスの加湿水素雰囲気下での電気伝導率を Fig. 1-6 に示す^{25,30,37-45}。多くのプロトン伝導性セラミックスは 600 °C で 1 mS/cm 程度の伝導率を示し、YSZ の酸化物イオン伝導率と同程度かそれ以下である。一方で、Y を添加したバリウムジルコネート (Y-doped BaZrO₃, BZY) やバリウムセレート (Y-doped BaCeO₃, BCY) およびその固溶体は、500 °C 以上の加湿水素雰囲気下で 10 mS/cm オーダーの高いプロトン伝導率を示す³⁷⁻⁴⁰。これは 1.4.2 で示した、IT-SOFC の電解質材料として有力な酸化物イオン伝導セラミックスである LSGM に匹敵する値である。BZY や BCY は Fig. 1-7 に示すようにペロブスカイト型構造を持つ酸化物であり、ドーパ率を x % とすると一般に BZY $_x$ (Ba(Zr_{1-x/100}Y_{x/100})O_{3-δ}) のように書かれる。結晶内への H^+ の導入は式 (1-10) および (1-11) に示すように、アクセプタードーパントによって形成された酸素空孔を介して行われる。結晶中の H^+ は酸化物イオンの周囲を回転およびホッピングすることで伝導する^{38,41,42}。



BCY は良好な焼結性を示すが、特に空気極側の曝露雰囲気下で CO₂ に対して不安定である。一方で BZY は焼結性の点で BCY に劣るものの、CO₂ に対する化学的安定性に優れている^{43,44}。BZY の粒界抵抗は大きく、焼結性能は固体電解質の緻密化だけでなく、優れた伝導特性の発現のために重要である^{37,45,46}。したがって、良好な焼結性能を保持しつつ、Zr の添加によって焼結性能を改善した Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} や、さらに硫化水素 (H₂S) への安定性を向上した Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1})O_{3-δ} が開発されてきた^{43,44,47}。また、Ce 濃度を小さくすることで化学的安定性を向上させた Ba(Zr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2})O_{3-δ} や Ba(Zr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1})O_{3-δ} の使用例もある^{48,49}。

第1章 序論

このように、高い伝導率を持つ BZY などを固体電解質に用いたプロトン伝導セラミック型燃料電池 (Protonic ceramic fuel cells, PCFC) が IT-SOFC の実現に向けて有望視されている。SOFC と PCFC の比較を Fig. 1-8 に示す。PCFC の特長として、SOFC よりも動作温度が低い点に加えて、水蒸気の生成反応が水素極ではなく空気極で起こる点が挙げられる。SOFC のように水素極側で水蒸気が発生すると水素が希釈され、スタックのより下流で効率的に水素が活用できないために燃料利用率が低下する^{50,51}。一方で PCFC のように空気極側で水蒸気が生成すれば、より高い燃料利用率が期待できる。実際に、固体電解質を酸化物イオン伝導セラミックスからプロトン伝導セラミックスに代替することで 1000 K で 80 % LHV の極めて高いエネルギー変換効率を得られる試算が報告されている⁵²。このような超高効率な PCFC が実現すれば、従来の発電と排熱の両方を活用したコジェネレーションシステムへの用途に加えて、発電のみを利用したモノジェネレーションシステムへの適用が可能である。新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の燃料電池・水素技術開発ロードマップにおいて PCFC は 2030 年の実用化を目指した低温度作動型 SOFC として位置づけられており、今後の SOFC のさらなる普及に向けて極めて重要な技術だと言える⁵³。

本研究では BZY に代表されるペロブスカイト型酸化物を固体電解質に用いた PCFC に着目し、実用化に耐えうる高性能なセルの実現に向けた検討を行った。PCFC の高性能化に向けた課題を次節で紹介する。

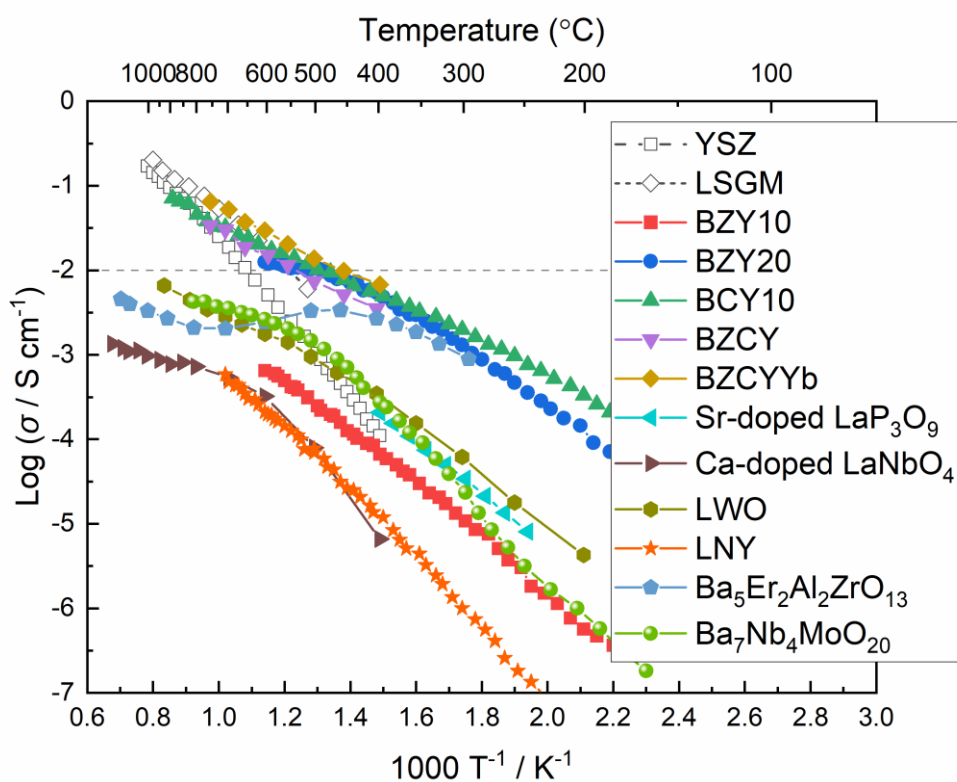


Fig. 1-6 The electrical conductivities of typical proton-conducting oxides^{25,30,37,47,54-60}. The conductivities of the proton conductors were collected in wet reducing atmospheres. Electrolyte candidates are $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ (YSZ), $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM), $Ba(Zr_{0.90}Y_{0.10})O_{3-\delta}$ (BZY10), $Ba(Zr_{0.80}Y_{0.20})O_{3-\delta}$ (BZY20), $Ba(Ce_{0.90}Y_{0.10})O_{3-\delta}$ (BCY10), $Ba(Zr_{0.10}Ce_{0.70}Y_{0.20})O_{3-\delta}$ (BZCY), $Ba(Zr_{0.10}Ce_{0.70}Y_{0.10}Yb_{0.10})O_{3-\delta}$ (BZCYYb), $(La_{0.97}Sr_{0.03})P_3O_{9-\delta}$ (Sr-doped LaP_3O_9), $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4$ (Ca-doped $LaNbO_4$), $La_{6.63}W_{1.17}O_{13.43}$ (LWO), $La_2(Nb_{0.3}Y_{0.7})_2O_{7-\delta}$ (LNY), $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$, and $Ba_7Nb_4MoO_{20}$.

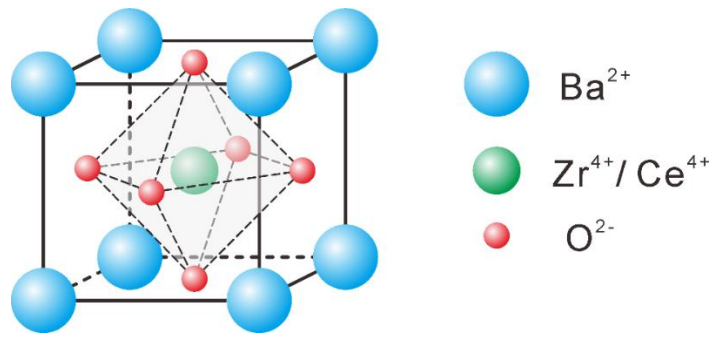


Fig. 1-7 A schema of the perovskite structure of barium zirconate and barium cerate.

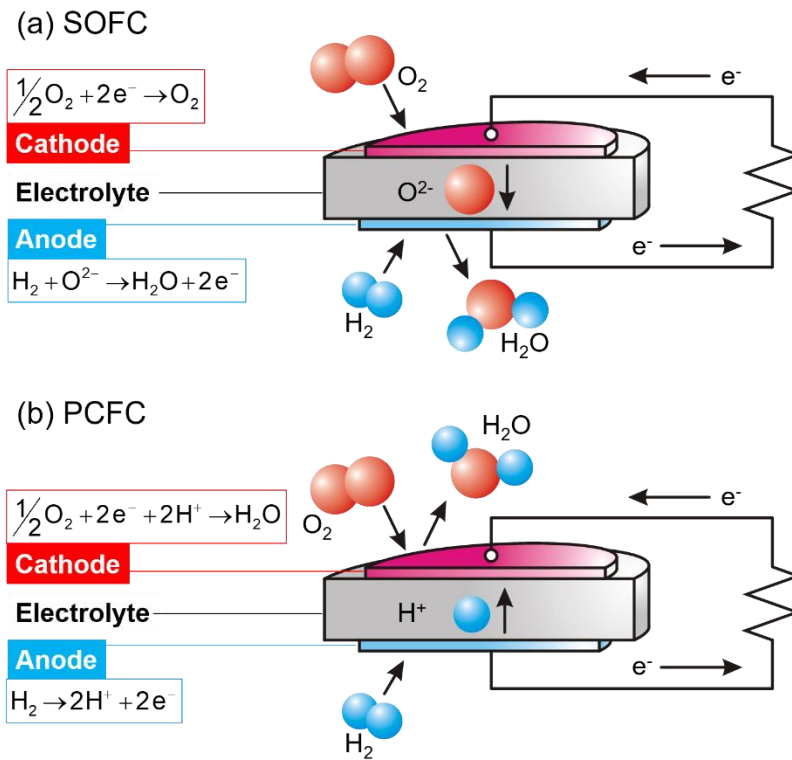
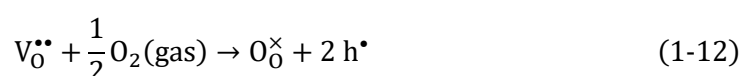


Fig. 1-8 Schemas of (a) SOFC and (b) PCFC.

1.5 PCFC における実用化に向けた課題

1.5.1 BZY 系電解質材料における酸化雰囲気下でのホール伝導の発現

BZY や BCY およびその固溶体は中温域の加湿雰囲気下で優れたプロトン伝導率を持つ一方で、酸化雰囲気下において正孔 (ホール、 h^{\bullet}) 伝導を発現することが問題となる⁶¹⁻⁶⁵。式 (1-12) に示すように、正孔はアクセプタードーパントによって形成された酸素空孔が酸化雰囲気下で酸素を取り込むことによって導入される。



BZY20、BZCY、BZCYYb の加湿酸化雰囲気下におけるホール輸率の温度依存性を Fig. 1-9 に示す^{62,63,66}。いずれの電解質材料においても温度の上昇とともにホール輸率は増大する傾向にある。また、焼結助剤としての添加や後述するセル作製時の水素極からの拡散によって、電解質に Ni が固溶する場合がある^{62,67-70}。Fig. 1-9 には各材料に Ni が固溶した場合のホール輸率も示したが、すべての材料でホール伝導の寄与が増大することが確認できる。

電解質が加湿酸化雰囲気下でホール伝導を発現する場合、Fig. 1-10 に示すように発電および電解時に漏れ電流が発生し、また、OCV 下においても短絡電流が存在することで燃料が消費される。このためにエネルギー変換効率の低下を引き起こすことが懸念される。 H^+/h^{\bullet} 混合伝導性電解質を用いた PCFC および水蒸気電解セル (Protonic ceramic electrolysis cell, PCEC) において、電解質中の酸素の化学ポテンシャルはほとんどの領域で空気極側の気相の酸素の化学ポテンシャルとほぼ同程度となることが計算によって確かめられ、特に水蒸気電解時に漏れ電流による効率の低下が顕著であると示唆された⁷¹⁻⁷⁴。近年では水蒸気電解時に印加電流の小さい領域で水素生成量が負の値を示す、すなわち漏れ電流によって正味の電解が起こらずに水素が消費されたことが実験的に確かめられた⁷⁵。漏れ電流の発生の回避を目的に、 $La_{6.63}W_{1.17}O_{13.43}$ (LWO) のようにホール輸率の小さい固体電解質の開発のほか、ホー

ルブロッキング層を用いた二層電解質の検討がなされてきたが、最適な改善策は未だ明らかとなっていない^{55,76,77}。真に高効率な中温型燃料電池の実現のためには、ホール伝導がエネルギー変換効率に与える影響を定量的に評価するとともに、漏れ電流の発生しない条件の検討が必要と言える。

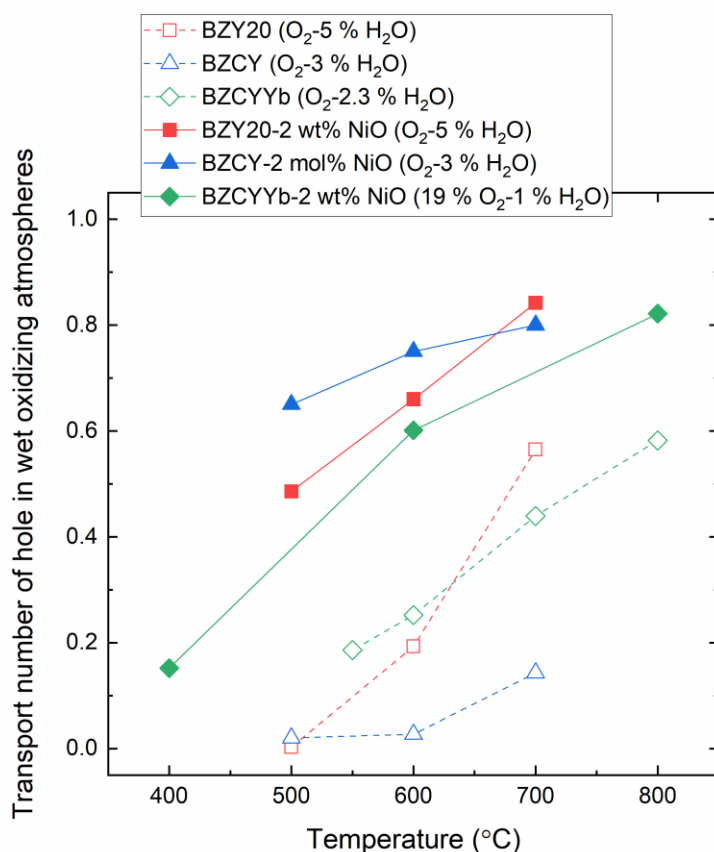


Fig. 1-9 Transport numbers of holes of various proton-conducting oxides with or without NiO additive measured in wet oxidizing atmospheres⁶²⁻⁶⁶. The electrolyte candidates are $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ (BZY20), $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY), and $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb).

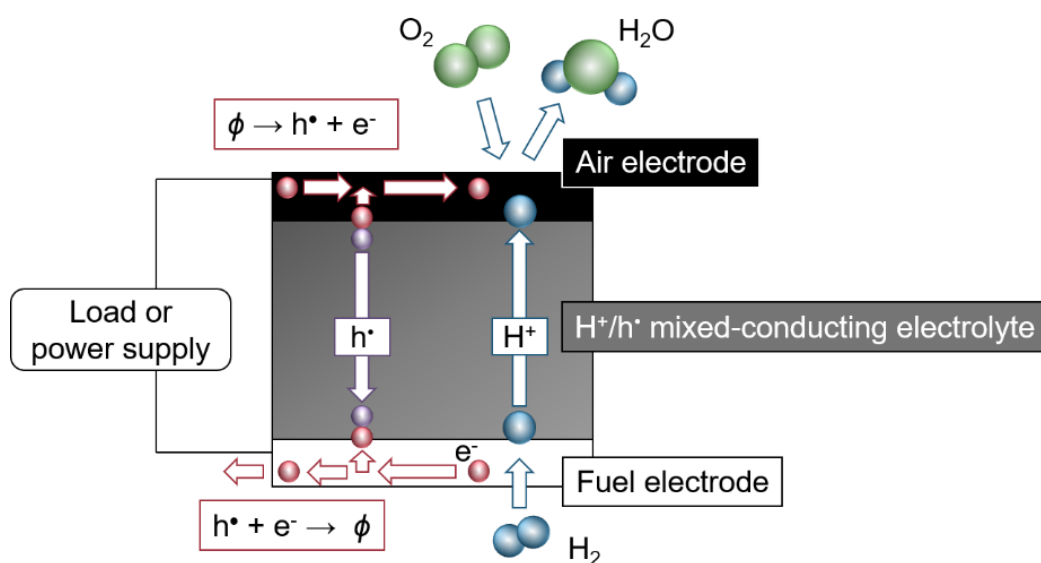


Fig. 1-10 A schema of internal current leakage in proton-hole mixed-conducting electrolytes in PCFCs.

1.5.2 中温域で優れた分極性能を示す電極材料の開発

PCFC の実用化のためには高い出力特性が求められ、従来の SOFC よりも低温域である 500-700 °C で優れた分極性能を示す電極触媒が必要となる。Dubois *et al.* は燃料に湿潤水素ガスを用いた 5 kW スタックの PCFC のコストの試算結果を従来の SOFC と比較し、Table 1-2 のように報告している¹⁴。SOFC よりも低コストでスタックを作製するには、500 °C 程度で 0.35 W/cm² @ 0.8 V の出力特性を持つ PCFC の開発が求められる。PCFC における OCV を ~1.1 V と仮定し、オームの法則が成り立つとすると、500 °C における PCFC の発電時の抵抗は 0.5-0.7 Ωcm² となる。いま、電解質の伝導率を 10 mS/cm、厚さを 20 μm とすれば電解質抵抗は 0.2 Ωcm² と算出される。したがって、SOFC からのコスト削減を考えた場合、PCFC の水素極と空気極の抵抗の和は 500 °C で 0.5 Ωcm² 以下であることが求められる。

高出力密度の PCFC の開発に向けて、分極性能に優れた種々の電極、特に空気極材料が開発されてきた。一方で、分極性能の評価条件にばらつきがあり、最適な材料の選定は未だ達成されていない。一般に、PCFC の電極性能は Fig. 1-11 に示すよ

うにアノードサポート構造の発電型セル、もしくは電解質を支持体とし同一の電極を両面に付与した対称セルによって評価される。また、電気化学測定には OCV 下における二端子法交流インピーダンス測定が採用され、対称セルを用いる場合はアノード反応とカソード反応の抵抗が等しいと仮定される。したがって、アノードサポートセルを用いた場合は水素極と空気極の抵抗の和が、対称セルを用いた場合は水素極もしくは空気極のどちらかの抵抗が得られる。これまでに対称セルを用いて評価された PCFC の水素極および空気極の分極抵抗の温度依存性をそれぞれ Fig. 1-12 および Fig. 1-13 に示す^{67,78-88}。また、発電型セルを用いて評価された PCFC の電極抵抗の温度依存性を Fig. 1-14 に示す^{49,67,82,89-97}。特に空気極での反応は水素極での反応に比べて複雑かつ関与する電子数が多く、電極抵抗の支配要因として挙げられることから、多数の空気極材料が報告されている。ここで、600 °C における PCFC 空気極抵抗 (Fig. 1-13) とアノードサポートセルで得られた電極抵抗 (Fig. 1-14) を比較すると、空気極のみだと最低でも $0.5 \Omega\text{cm}^2$ 程度であるのに対し、アノードサポートセルでは水素極と空気極の抵抗の和が $0.5 \Omega\text{cm}^2$ 以下である報告が少なくない。これには、たとえば次のような要因が考えられる。

(1) 一般に、発電型セルを用いた性能評価では優れた出力特性を出すことが目的とされる。そのために、反応界面の増大を目的として空気極材料と電解質材料の複合化 (コンポジット電極) や電極触媒の微細化などが採用されることがある。したがって対称セルで評価される電極の形態と異なり、発電型セルでより小さな電極抵抗が得られた可能性が考えられる。

(2) 電解質中を流れる漏れ電流が電極性能の評価に影響を与えた可能性がある。

1.5.1 で述べたように、BZY や BZCY などのプロトン伝導セラミックスは加湿酸化雰囲気下においてホール伝導を発現する。また、セル作製段階において電解質中に Ni が固溶した場合、ホール伝導の寄与は増大する。このために、Ni 水素極を用いたアノードサポート発電セルと電解質支持型の電極対称セルでは、同じ電解質材料を用いていたとしても伝導特性が異なる可能性がある。また、

発電セルと対称セルでは評価時に曝露するガス雰囲気異なり、評価手法間で漏れ電流の影響に差異が存在することが予想される。

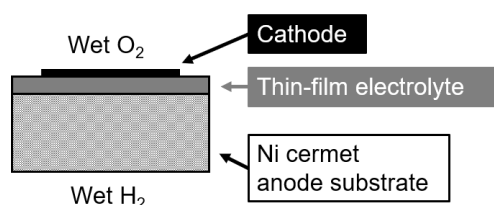
以上のように、電極性能の評価条件が統一されていないために最適な空気極材料は未だ明らかでない。特に 500 °C 以下で優れた触媒性能を持つ電極材料の開発には、電極材料の伝導特性や微細構造、付与条件などの要因の切り分けが重要である。したがって、真に高性能な空気極材料の精選に向けて、適切な電極性能の評価手法の検討が必要と言える。

Table 1-2 Cost benchmarking of PCFCs compared with SOFCs (5 kW stack, 100 MW/year)¹⁴.

The fuel gas was assumed to be H₂-3 % H₂O.

Fuel cell type	Operating temperature (°C)	Power density at $V_{cell} = 0.78-0.8 \text{ V (W/cm}^2\text{)}$	Stack cost (\$/kW)
PCFC	500	0.350	162
PCFC	550	0.450	126
SOFC	800	0.500	197

(a) Anode-supported fuel cell



(b) Electrolyte-supported symmetric cell

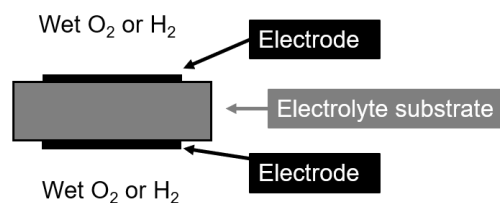


Fig. 1-11 The cell type for the evaluation of PCFC electrode performance.

(a) Anode-supported fuel cell with both air electrode and Ni cermet fuel electrode

(b) Electrolyte-supported symmetric cell with either air electrode or fuel electrode

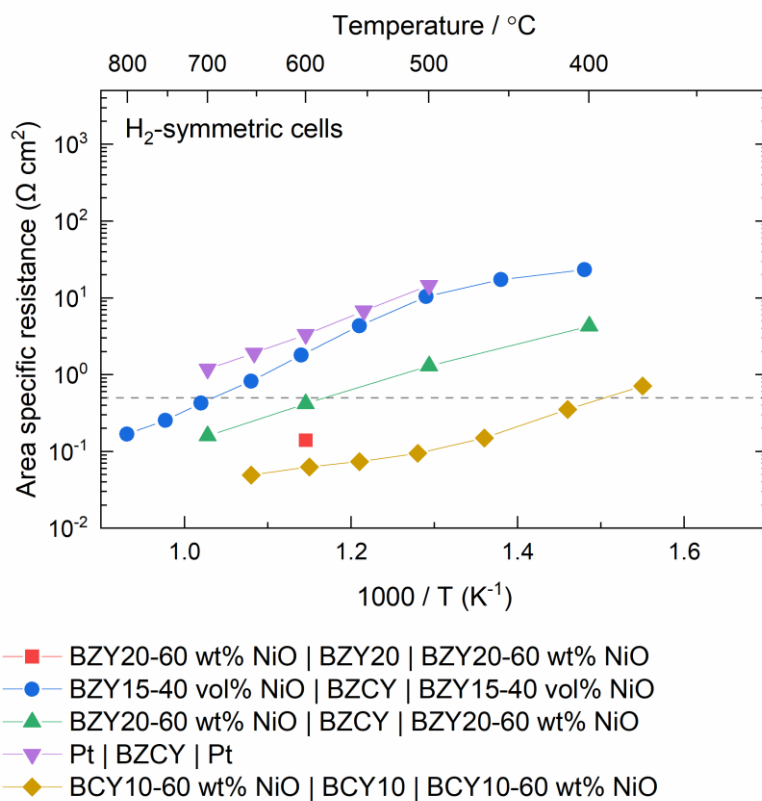


Fig. 1-12 The polarization resistances of various candidates for PCFC fuel electrodes evaluated by electrochemical impedance spectroscopy under open-circuit conditions with H₂ gas-symmetric cells^{78,86-88}. Electrolyte candidates are Ba(Zr_{0.8}Y_{0.2})O_{3- δ} (BZY20), Ba(Ce_{0.9}Y_{0.1})O_{3- δ} (BCY10), and Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3- δ} (BZCY). Fuel electrode candidates are Ni and Pt.

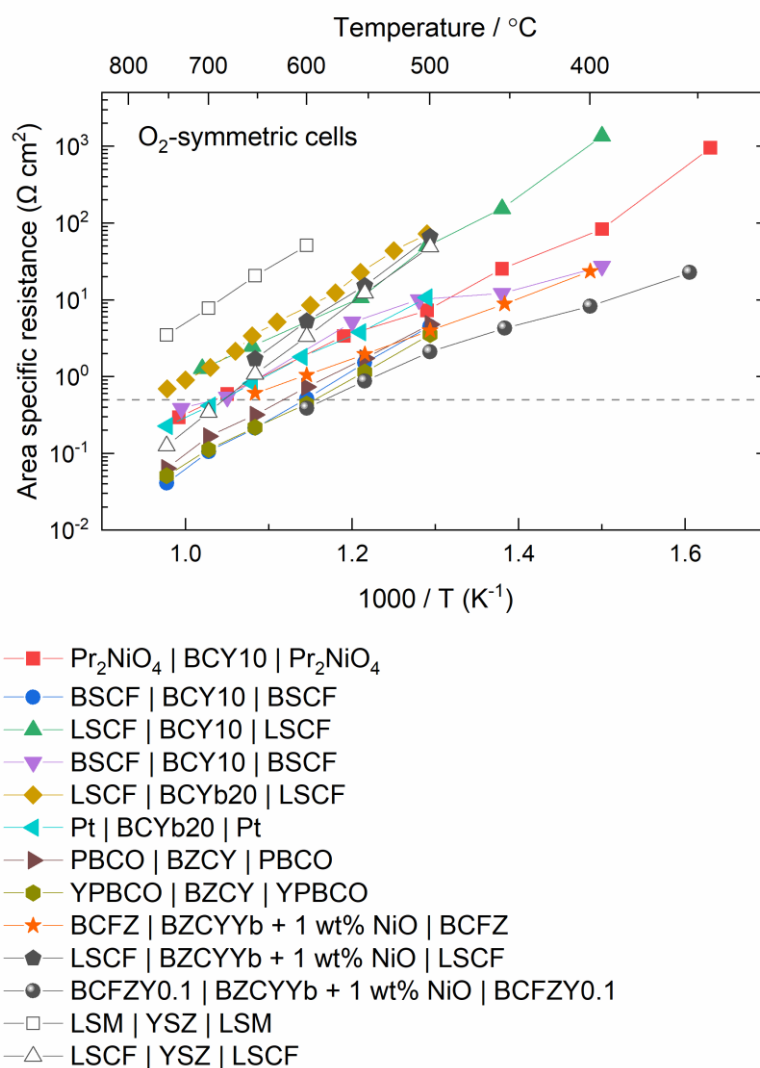


Fig. 1-13 The polarization resistances of various candidates for PCFC air electrodes evaluated by electrochemical impedance spectroscopy under open-circuit conditions with O₂ gas-symmetric cells^{67,78–85}. Electrolyte candidates are Ba(Ce_{0.9}Y_{0.1})O_{3- δ} (BCY10), Ba(Ce_{0.8}Yb_{0.2})O_{3- δ} (BCYb20), Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3- δ} (BZCY), Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1})O_{3- δ} (BZCYYb), and Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2- δ} (YSZ). Air electrode candidates are Pr₂NiO₄, (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3- δ} (BSCF), (La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3- δ} (LSCF), Pt, PrBaCo₂O_{5+ δ} (PBCO), (Y_{0.5}Pr_{0.5})BaCo₂O_{5+ δ} (YPBCO), Ba(Co_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.2})O_{3- δ} (BCFZ), Ba(Co_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1})O_{3- δ} (BCFZY0.1), (La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_{3- δ} (LSM).

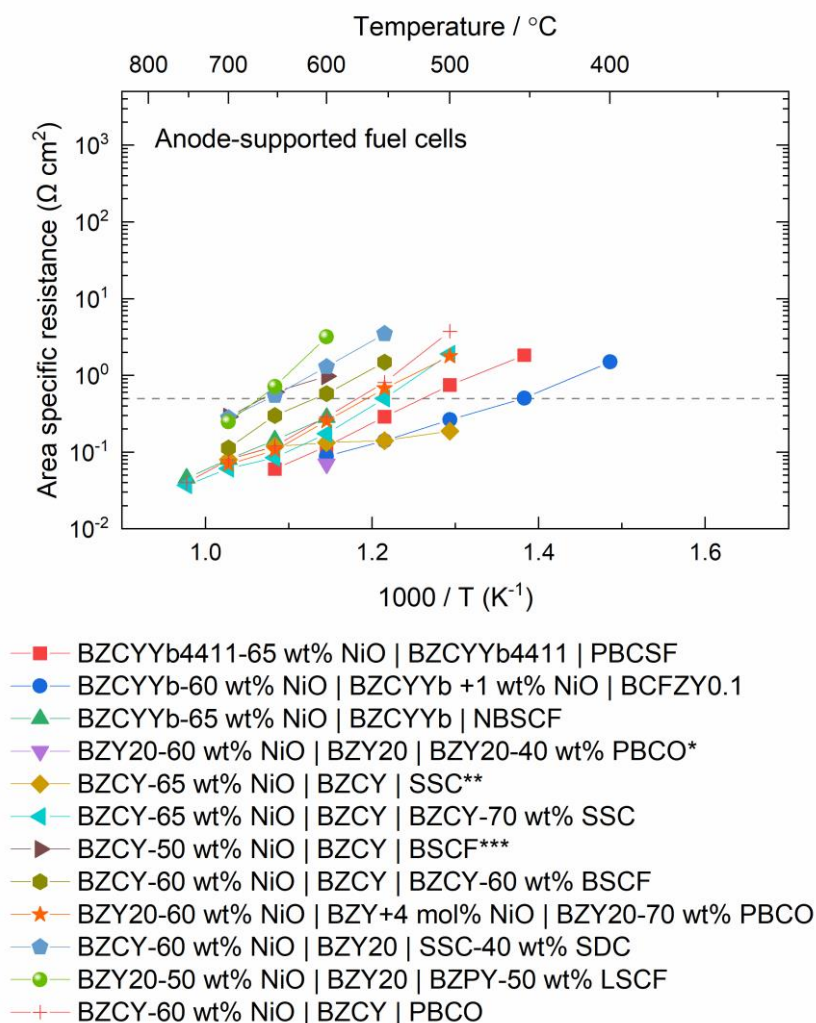


Fig. 1-14 The polarization resistances of electrodes of anode-supported PCFCs evaluated by electrochemical impedance spectroscopy under open-circuit conditions^{49,67,82,89-97}. Electrolyte candidates are $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ (BZY20), $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY), $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb), and $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb4411). Air electrode candidates are $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF), $\text{Ba}(\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY0.1), $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (NBSCF), $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBCO), $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC), $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), and $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ (BZPY). *PBCO nanoparticles were infiltrated into the BZY20 scaffold. **SSC cathode was prepared by electrostatic assisted spray deposition (ESD). ***4 mol% ZnO was added to BZCY to improve the sinterability.

1.5.3 共焼結時の BZY 系電解質中への Ni の拡散

Ni 水素極を用いたアノードサポートセルは、一般的に共焼結法を用いて作製される。作製手順の一例を Fig. 1-15 に示すが、共焼結法では NiO と電解質材料を複合化させた水素極支持体に電解質薄膜を付与し、1400 °C 以上の高温で焼結することによって電解質の緻密化と水素極および電解質の接合を同時に行う。この共焼結法は簡便かつ低コストで水素極支持体/薄膜電解質の半セルを作製できるほか、NiO と電解質材料を複合化することで薄膜電解質との熱膨張率の差を軽減できるとともに、反応界面量の増大が期待できることが利点となる。

共焼結法は NiO に対して化学的に安定な YSZ の薄膜電解質セルの作製時に採用され、BZY 系電解質を用いた PCFC においても慣習的に用いられてきた^{18,21,22}。特に、難焼結性である BZY では共焼結時に水素極から拡散した Ni が焼結助剤として機能し、本来の焼結温度である 1600 °C から 1400 °C 程度まで低減できることが知られている⁹⁸⁻¹⁰⁰。近年では産業技術総合研究所によって共焼結法によって実用サイズのアノードサポート PCFC の作製例が報告され、700 °C で動作する従来型の SOFC と同等以上の性能を 600 °C で発揮し、発電特性の改善が実証された¹⁰¹。一方で、この共焼結時に拡散した Ni によって BZY 電解質中に Y 濃度の高い副相が生成し、伝導率や耐久性が劣化する可能性が指摘されている^{86,95,97,102-106}。特に副相のひとつである BaY₂NiO₅ は水素極側の雰囲気である加湿水素雰囲気下で体積変化を伴って分解する可能性がある¹⁰³。このためにクラックやガスのクロスリークの発生の原因となり、セルへの致命的なダメージを与えることが懸念される。また、副相の生成に伴う BZY からの Y の流出は式 (1-10) から酸素空孔の減少に繋がり、プロトン濃度の低下によってイオン伝導率が劣化する原因となる^{37,107}。Y の代わりに Yb を用いた場合に副相として BaYb₂NiO₅ が生成しない報告例があるものの、BZY-NiO 複合水素極/BZY 電解質の共焼結による副相の生成を回避する条件は未だ明らかでない¹⁰⁸。

一方で、共焼結法を用いずに BZY 系電解質を用いた PCFC を作製する場合、それがホール伝導を抑制する目的であれば、焼結助剤を添加せずに電解質の焼結を行

第1章 序論

う必要がある^{62,109}。化学的安定性に優れる BZY 電解質の場合は 1600 °C 程度での熱処理が求められるが、1600 °C における BZY 固溶体領域の組成範囲は先行研究間に意見の差異が存在する^{110,111}。また、BZY の微細組織の形成には焼結温度以下での相状態が影響している可能性が指摘されている^{112,113}。したがって、焼結温度付近の BZY の熱力学的な情報を明らかにすることで、BZY の相安定性の解明と焼結条件の最適化が期待される。

以上のように、特に BZY を固体電解質に用いた PCFC において、最適なセルプロセスは未だ確立されていない。そのためには熱力学的な情報が不足しているのが現状である。逆に、BZY 電解質や NiO 水素極との熱力学的な検討を行うことにより、さらに PCFC のさらなる高性能化を実現できる。

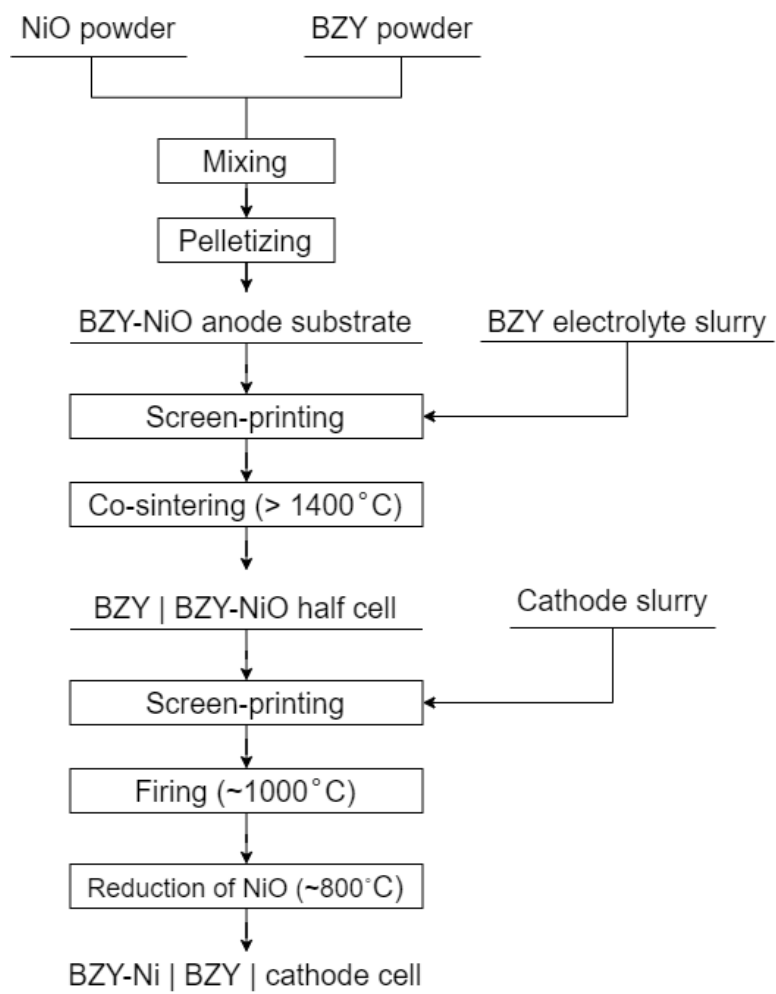


Fig. 1-15 Flowchart for the preparation of anode-supported PCFCs with BZY electrolytes.

1.6 本研究の概要

本研究ではペロブスカイト型酸化物を電解質とした IT-SOFC、特に BZY 系 PCFC の高性能化を目指し、以下のような熱力学・電気化学に立脚した実験および解析を実施した。

第2章 PCFC の電極性能の評価およびエネルギー変換効率に対する漏れ電流の影響

1.5.2 から、PCFC の高性能化には分極性能に優れた電極、特に空気極の開発が不可欠であり、正確な電極抵抗の評価による電極材料の精選が重要である。しかしながら、1.5.1 に述べたように加湿酸素雰囲気下では BZY 系電解質中に漏れ電流が発生するため、電極反応によって生成/消費されたプロトンの電流量が外部電流とは一致しない。したがって、ホール伝導が無視できない条件下における PCFC の電極抵抗の評価には漏れ電流の補正が必要となる。しかし、PCFC の電極性能の報告の多くは、開回路電圧 (OCV) 下での交流インピーダンス測定により得られた見かけのインピーダンス値を補正なしに採用しており、信頼性に疑問が持たれる。また、実用上、漏れ電流の発生はエネルギー変換効率の低下の要因となる。真に高性能な PCFC (EC) の実現のためには、漏れ電流が発電効率に与える影響を理解することが重要である。

本章では、漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法の確立を目的とし、反復 Newton-Raphson 法により輸送方程式を解くことで、プロトン・酸素空孔・ホール混合伝導性電解質中のポテンシャル分布の過渡解析を行った。これにより、電流遮断法および交流インピーダンス法により得られた見かけの電極抵抗の過小評価性を議論した。また、漏れ電流が電解時のエネルギー変換効率に与える影響を試算した。

第3章 1500 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO 擬四元系の相平衡

1.5.3 で述べたように、既報の PCFC の多くは BZY 薄膜電解質と NiO 水素極支持体を共焼結することで作製されている。近年、この共焼結時に BZY 電解質中へ Ni が拡散し、副相の生成による電解質の伝導率および耐久性が低下する可能性が指摘された^{62,98,103}。しかしながら、先行研究では主に PCFC の出力特性に着目しており、共

焼結法による電解質の劣化の情報は少ない。

本章では 1500 °C における BZY 電解質と NiO 水素極の共焼結時に副相の生成しない条件の解明を目的とし、平衡実験により BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO 擬四元系の部分状態図を作成した。また、副相の生成の回避が可能であると推察された組成の BZY を使用し、NiO との混合試料を作製することで相安定性の評価を実施した。

第4章 1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図の再調査

エネルギー効率の高い PCFC/EC の実現には、プロトン伝導率およびプロトン輸率に優れた電解質材料が不可欠である。Fig. 1-9 より、Ni の固溶がない 20 mol% Y-doped BaZrO₃ (BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}, BZY20) は 500 °C でほぼ純プロトン伝導体とみなせ、加湿雰囲気下で 10 mS/cm 程度の高い伝導率を有する^{37,40,107}。NiO に代表される焼結助剤を添加しない場合、BZY20 の焼結には一般的に 1600 °C 以上での熱処理が求められる。しかし、1600 °C での BZY20 の相安定性について既存の状態図では意見の相違がある^{110,111}。また、Y ドープ率が 10 mol% の BZY (BZY10) は 1600 °C での焼結でも十分に粒成長した均一組織が得られず、近年では異なる Y 濃度を持つ二種類の BZY 相に分離している可能性が指摘された^{107,113}。このような組織形成は、焼結温度およびそれより低温での BZY 固溶体領域の組成域、すなわち熱力学的な特性に由来する可能性がある。

本章では焼結温度である 1600 °C における BZY 固溶体領域の解明を目的とし、平衡実験による BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図の再調査を実施した。また、1800 °C での熱処理により得られた単相の BZY10 を 1300-1600 °C で長時間アニールすることで、BZY 固溶体領域の分離域の温度依存性を議論した。

第5章 Ba₃Y₄O₉ への Zr 置換による化学的安定性・伝導特性の影響

第4章の結果から、Ba₃Y₄O₉ の Y を Zr で置換できることが実験的に明らかとなった。このような異種原子価のカチオンの置換では、電荷補償のために酸素空孔や格子間酸素などの欠陥が生成する可能性があり、伝導特性への影響が期待される。また、

第1章 序論

$\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ は中温域において水蒸気に対して不安定であることから、イオン伝導体としてほとんど注目されていない材料である。近年、六方晶ペロブスカイト関連構造を持つ酸化物が優れたプロトン伝導体として報告されており^{58,59}、 $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ も同様の構造を持つことから、Zr 置換により化学的安定性が向上すれば新たなイオン伝導体として再評価することが期待できる。

本章では、Zr 置換が $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ の化学的安定性および伝導特性に与える影響の解明を目的とし、0, 10, 20 % Zr 置換 $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ を固相反応法により作製した。これらの試料に対し、加湿雰囲気下での高温 X 線回折測定および伝導度測定を実施した。加えて焼結体断面の EPMA-WDS 相組成分析を実施し、Zr 置換 $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ の相安定性および伝導特性を議論した。

参考文献

- ¹ 2018 年度 (平成 30 年度) 温室効果ガス排出量,
(<http://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg-mrv/emissions/results-h30.html>)
- ² 高須芳雄, 吉武優, and 石原達己, 燃料電池の解析手法 (株式会社 化学同人, 京都市, 2005).
- ³ 工藤徹一, 山本治, and 岩原弘育, 燃料電池 熱力学から学ぶ基礎と開発の
実際技術, 1st ed. (株式会社 内田老鶴圃, 2005).
- ⁴ D. R. Stull and H. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables* (U. S. Department of
Commerce, Washington, 1985).
- ⁵ P.G. Grimes, *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, **15**, 7 (2000).
- ⁶ J.M. Andújar and F. Segura, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13**, 2309
(2009).
- ⁷ D.J.L. Brett, A. Atkinson, N.P. Brandon, and S.J. Skinner, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1568
(2008).
- ⁸ B.C.H. Steele and A. Heinzl, *Nature*, **414**, 345 (2001).
- ⁹ エネファーム type S | 水素が叶える未来のホームエネルギー | アイシン精
機株式会社, (<https://www.aisin.co.jp/cogene/enefarm/>).
- ¹⁰ トヨタ MIRAI | トヨタ自動車 WEB サイト, (<https://toyota.jp/mirai/>).
- ¹¹ 水素・燃料電池戦略協議会ワーキンググループ (第 2 回) -配布資料 (METI/
経済産業省) ,
(https://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso_nenryodenchi/suiso_nenryodenchi_wg/002_haifu.html).
- ¹² 水素・燃料電池戦略協議会, 水素・燃料電池戦略ロードマップ,
(<https://www.meti.go.jp/press/2018/03/20190312001/20190312001.html>).
- ¹³ Battelle Memorial Institute, *Manufacturing cost analysis of 1 kW and 5 kW solid
oxide fuel cell (SOFC) for auxiliary power applications*,
(https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/06/f16/fcto_battelle_cost_analysis_ap)

u_feb2014.pdf)

- ¹⁴ A. Dubois, S. Ricote, and R.J. Braun, *Journal of Power Sources*, **369**, 65 (2017).
- ¹⁵ C. Sun, R. Hui, and J. Roller, *J Solid State Electrochem*, **14**, 1125 (2010).
- ¹⁶ X. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 505 (2014).
- ¹⁷ J.W. Fergus, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 3664 (2007).
- ¹⁸ B.S. Prakash, S.S. Kumar, and S.T. Aruna, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **36**, 149 (2014).
- ¹⁹ M.S. Khan, S.-B. Lee, R.-H. Song, J.-W. Lee, T.-H. Lim, and S.-J. Park, *Ceramics International*, **42**, 35 (2016).
- ²⁰ H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, and A. Mai, *Journal of Power Sources*, **182**, 400 (2008).
- ²¹ S. de Souza, *Solid State Ionics*, **98**, 57 (1997).
- ²² S. de Souza, S.J. Visco, and L.C. De Jonghe, *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, L35 (1997).
- ²³ Y.J. Leng, S.H. Chan, K.A. Khor, and S.P. Jiang, *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**, 1025 (2004).
- ²⁴ O. Fabrichnaya, Ch. Wang, M. Zinkevich, C.G. Levi, and F. Aldinger, *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, **26**, 591 (2005).
- ²⁵ S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics*, **52**, 23 (1992).
- ²⁶ O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, and Y. Nakamura, *Solid State Ionics*, **79**, 137 (1995).
- ²⁷ K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, and H. Arai, *Solid State Ionics*, **52**, 165 (1992).
- ²⁸ S. Omar, E.D. Wachsman, and J.C. Nino, *Applied Physics Letters*, **91**, 144106 (2007).
- ²⁹ D.W. Jung, K.L. Duncan, and E.D. Wachsman, *Acta Materialia*, **58**, 355 (2010).
- ³⁰ T. Ishihara, H. Matsuda, and Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **116**, 3801 (1994).
- ³¹ S. Wang, T. Kobayashi, M. Dokiya, and T. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **147**

(10), 3606 (2000).

³² T. Shimonosono, Y. Hirata, Y. Ehira, S. Sameshima, and T. Horita, in *Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue* (The Ceramic Society of Japan, 2004), pp. S616–S621.

³³ E.D. Wachsman, G.R. Ball, N. Jiang, and D.A. Stevenson, *Solid State Ionics*, **52**, 213 (1992).

³⁴ K. Huang, J.-H. Wan, and J.B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, **148**, A788 (2001).

³⁵ W. Gong, S. Gopalan, and U.B. Pal, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1890 (2005).

³⁶ Z. Gao, H. Wang, E. Miller, Q. Liu, D. Senn, and S. Barnett, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 7115 (2017).

³⁷ D. Han, N. Hatada, and T. Uda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 3745 (2016).

³⁸ K.D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 333 (2003).

³⁹ H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, and H. Suzuki, *Solid State Ionics*, **61**, 65 (1993).

⁴⁰ Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, and S.M. Haile, *Chem. Mater.*, **21**, 2755 (2009).

⁴¹ Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J.C. Lucio-Vega, C.P. Grey, and S.M. Haile, *Nature Mater*, **12**, 647 (2013).

⁴² K. Toyoura, W. Meng, D. Han, and T. Uda, *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 22721 (2018).

⁴³ K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **138**, 91 (2000).

⁴⁴ Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, and Z. Shao, *Journal of Power Sources*, **193**, 400 (2009).

⁴⁵ P. Babilo, T. Uda, and S.M. Haile, *J. Mater. Res.*, **22**, 1322 (2007).

⁴⁶ S.M. Haile, D.L. West, and J. Campbell, *J. Mater. Res.*, **13**, 1576 (1998).

- ⁴⁷ L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, and M. Liu, *Science*, **326**, 126 (2009).
- ⁴⁸ S. Jeong, T. Kobayashi, K. Kuroda, H. Kwon, C. Zhu, H. Habazaki, and Y. Aoki, *RSC Advances*, **8**, 26309 (2018).
- ⁴⁹ S. Choi, C.J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H.-I. Ji, and S.M. Haile, *Nat Energy*, **3**, 202 (2018).
- ⁵⁰ Y. Mugikura, K. Yasumoto, H. Morita, M. Yoshikawa, and T. Yamamoto, *ECS Transactions*, **57**, 649 (2013).
- ⁵¹ Y. Komatsu, G. Brus, S. Kimijima, and J.S. Szmyd, *Applied Energy*, **115**, 352 (2014).
- ⁵² Y. Matsuzaki, Y. Tachikawa, T. Somekawa, T. Hatae, H. Matsumoto, S. Taniguchi, and K. Sasaki, *Scientific Reports*, **5**, 12640 (2015).
- ⁵³ NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ | NEDO, (https://www.nedo.go.jp/library/battery_hydrogen.html).
- ⁵⁴ W.G. Coors and D.W. Readey, *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, 2637 (2002).
- ⁵⁵ A. Magrasó, C. Frontera, D. Marrero-López, and P. Núñez, *Dalton Transactions*, 10273 (2009).
- ⁵⁶ D. Han, K. Kato, and T. Uda, *Chemical Communications*, **53**, 12684 (2017).
- ⁵⁷ R. Haugrud and T. Norby, *Solid State Ionics*, **177**, 1129 (2006).
- ⁵⁸ T. Murakami, J.R. Hester, and M. Yashima, *Journal of the American Chemical Society*, (2020).
- ⁵⁹ S. Fop, K.S. McCombie, E.J. Wildman, J.M.S. Skakle, J.T.S. Irvine, P.A. Connor, C. Savaniu, C. Ritter, and A.C. Mclaughlin, *Nat. Mater.*, **19**, 752 (2020).
- ⁶⁰ N. Hatada, K. Toyoura, T. Onishi, Y. Adachi, and T. Uda, *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 29629 (2014).
- ⁶¹ D. Han, Y. Noda, T. Onishi, N. Hatada, M. Majima, and T. Uda, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 14897 (2016).

- ⁶² D. Han, S. Uemura, C. Hiraiwa, M. Majima, and T. Uda, *ChemSusChem*, **11**, 4102 (2018).
- ⁶³ D. Han, K. Goto, M. Majima, and T. Uda, *ChemSusChem*, **n/a**, (n.d.).
- ⁶⁴ S. Ricote, N. Bonanos, H.J. Wang, and R. Haugrud, *Solid State Ionics*, **185**, 11 (2011).
- ⁶⁵ T. Ishiyama, H. Kishimoto, K. Develos-Bagarinao, K. Yamaji, T. Yamaguchi, and Y. Fujishiro, *Inorg. Chem.*, **56**, 11876 (2017).
- ⁶⁶ T. Somekawa, Y. Matsuzaki, M. Sugahara, Y. Tachikawa, H. Matsumoto, S. Taniguchi, and K. Sasaki, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 16722 (2017).
- ⁶⁷ C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, and R. O'Hayre, *Science*, **349**, 1321 (2015).
- ⁶⁸ C. Duan, R.J. Kee, H. Zhu, C. Karakaya, Y. Chen, S. Ricote, A. Jarry, E.J. Crumlin, D. Hook, R. Braun, N.P. Sullivan, and R. O'Hayre, *Nature*, **557**, 217 (2018).
- ⁶⁹ D. Han, A. Kuramitsu, T. Onishi, Y. Noda, M. Majima, and T. Uda, *Solid State Ionics*, **345**, 115189 (2020).
- ⁷⁰ F.J. Loureiro, N. Nasani, G.S. Reddy, N.R. Munirathnam, and D.P. Fagg, *Journal of Power Sources*, **438**, 226991 (2019).
- ⁷¹ Onishi T. and Uda T., *Electrochemistry*, **87**, 162 (2019).
- ⁷² T. Nakamura, S. Mizunuma, Y. Kimura, Y. Mikami, K. Yamauchi, T. Kuroha, N. Taniguchi, Y. Tsuji, Y. Okuyama, and K. Amezawa, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 15771 (2018).
- ⁷³ H. Zhu, S. Ricote, C. Duan, R.P. O'Hayre, D.S. Tsvetkov, and R.J. Kee, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F581 (2018).
- ⁷⁴ H. Zhu, S. Ricote, C. Duan, R.P. O'Hayre, and R.J. Kee, *Journal of The Electrochemical Society*, **165**, F845 (2018).
- ⁷⁵ Y. Okuyama, S. Nagatomo, A. Niisaka, Y. Sasamata, Y. Ogura, and Y. Mizutani, in

The 45th Symposium on Solid State Ionics of Japan, The 45th Symposium on Solid State Ionics of Japan Extended Abstracts (The Solid State Ionics Society of Japan, 2019), pp. 136–137.

⁷⁶ Y. Matsuzaki, Y. Tachikawa, Y. Baba, K. Sato, H. Inuma, G. Kojo, H. Matsuo, J. Otomo, H. Matsumoto, and S. Taniguchi, *ECS Transactions*, **91**, 1009 (2019).

⁷⁷ G. Kojo, X. Wei, Y. Matsuzaki, H. Matsuo, K. Hellgardt, and J. Otomo, *Solid State Ionics*, **337**, 132 (2019).

⁷⁸ G. Taillades, J. Dailly, M. Taillades-Jacquín, F. Mauvy, A. Essouhmi, M. Marrony, C. Lalanne, S. Fourcade, D.J. Jones, J.-C. Grenier, and J. Rozière, *Fuel Cells*, NA (2009).

⁷⁹ Y. Lin, R. Ran, Y. Zheng, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, and J. Ahn, *Journal of Power Sources*, **180**, 15 (2008).

⁸⁰ J. Dailly, S. Fourcade, A. Largeteau, F. Mauvy, J.C. Grenier, and M. Marrony, *Electrochimica Acta*, **55**, 5847 (2010).

⁸¹ E. Fabbri, S. Licoccia, E. Traversa, and E.D. Wachsman, *Fuel Cells*, **9**, 128 (2009).

⁸² Y. Lin, R. Ran, C. Zhang, R. Cai, and Z. Shao, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 3764 (2010).

⁸³ M. Shang, J. Tong, and R. O’Hayre, *RSC Adv.*, **3**, 15769 (2013).

⁸⁴ E.P. Murray and S.A. Barnett, *Solid State Ionics*, **143**, 265 (2001).

⁸⁵ E. Perry Murray, *Solid State Ionics*, **148**, 27 (2002).

⁸⁶ T. Onishi, D. Han, Y. Noda, N. Hatada, M. Majima, and T. Uda, *Solid State Ionics*, **317**, 127 (2018).

⁸⁷ N. Nasani, D. Ramasamy, I. Antunes, J. Perez, and D.P. Fagg, *Electrochimica Acta*, **154**, 387 (2015).

⁸⁸ L. Bi, E. Fabbri, Z. Sun, and E. Traversa, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, B797 (2011).

⁸⁹ J. Kim, S. Sengodan, G. Kwon, D. Ding, J. Shin, M. Liu, and G. Kim, *ChemSusChem*, **7**, 2811 (2014).

⁹⁰ L. Bi, S.P. Shafi, E.H. Da’as, and E. Traversa, *Small*, **14**, 1801231 (2018).

- ⁹¹ S.H. Nien, C.S. Hsu, C.L. Chang, and B.H. Hwang, *Fuel Cells*, **11**, 178 (2011).
- ⁹² L. Yang, C. Zuo, S. Wang, Z. Cheng, and M. Liu, *Advanced Materials*, **20**, 3280 (2008).
- ⁹³ B. Guan, Z. Lü, G. Wang, B. Wei, W. Li, and X. Huang, *Fuel Cells*, **12**, 141 (2012).
- ⁹⁴ B. Lin, H. Ding, Y. Dong, S. Wang, X. Zhang, D. Fang, and G. Meng, *Journal of Power Sources*, **186**, 58 (2009).
- ⁹⁵ S.P. Shafi, L. Bi, S. Boulfrad, and E. Traversa, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F1498 (2015).
- ⁹⁶ W. Sun, L. Yan, B. Lin, S. Zhang, and W. Liu, *Journal of Power Sources*, **195**, 3155 (2010).
- ⁹⁷ L. Bi, E. Fabbri, Z. Sun, and E. Traversa, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1352 (2011).
- ⁹⁸ D. Han, K. Shinoda, S. Tsukimoto, H. Takeuchi, C. Hiraiwa, M. Majima, and T. Uda, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 12552 (2014).
- ⁹⁹ J. Tong, D. Clark, M. Hoban, and R. O'Hayre, *Solid State Ionics*, **181**, 496 (2010).
- ¹⁰⁰ S. Fang, S. Wang, K.S. Brinkman, and F. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 5825 (2014).
- ¹⁰¹ 世界初、実用サイズのプロトン導電性セラミック燃料電池セル (PCFC) の作製に成功 | NEDO、(https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100987.html).
- ¹⁰² S. Fang, S. Wang, K.S. Brinkman, Q. Su, H. Wang, and F. Chen, *Journal of Power Sources*, **278**, 614 (2015).
- ¹⁰³ D. Han, Y. Otani, Y. Noda, T. Onishi, M. Majima, and T. Uda, *RSC Adv.*, **6**, 19288 (2016).
- ¹⁰⁴ D. Han, K. Kuno, and T. Uda, *Membranes*, **9**, 95 (2019).
- ¹⁰⁵ C.-Y. Yoo, D.S. Yun, J.H. Joo, and J.H. Yu, *Journal of Alloys and Compounds*, **621**, 263 (2015).
- ¹⁰⁶ J.M. Polfus, M.-L. Fontaine, A. Thøgersen, M. Riktor, T. Norby, and R. Bredesen, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 8105 (2016).
- ¹⁰⁷ D. Han and T. Uda, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 18571 (2018).

- ¹⁰⁸ T. Kuroha, *ECS Meet. Abstr.*, **MA2020-02**, 2640 (2020).
- ¹⁰⁹ S. Ricote and N. Bonanos, *Solid State Ionics*, **181**, 694 (2010).
- ¹¹⁰ S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose, and Y. Awakura, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **31**, 348 (2010).
- ¹¹¹ Y. Oyama, A. Kojima, X. Li, R.B. Cervera, K. Tanaka, and S. Yamaguchi, *Solid State Ionics*, **197**, 1 (2011).
- ¹¹² S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose, and Y. Awakura, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 3872 (2011).
- ¹¹³ D. Han and T. Uda, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 3990 (2019).

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および エネルギー変換効率の検討

2.1 緒言

前章 1.5.2 で述べたように、PCFC の性能の向上を目指して様々な空気極材料が開発されてきた。空気極抵抗の評価には、Ni 水素極を支持体とした薄膜電解質発電型セル (Fig. 1-11 (a)) と電解質を支持体とした空気極対称セル (Fig. 1-11 (b)) が併用されている。したがって、電解質の材料や厚さ、水素極からの Ni の拡散の有無など条件が統一されておらず、そのためか PCFC に最適な空気極材料は未だ明らかでない。

発電型セル、空気極対称セルのどちらにおいても、電気化学測定には開回路電圧 (OCV) 下での二電極交流インピーダンス法 (EIS) が一般的に使用され、Fig. 2-1 (a) に示すように見かけのインピーダンス値 R_{EIS}^{pol} が補正なしに採用される。これは電解質を純プロトン (H^+) 伝導体と黙示的にみなした解析である。しかし実際は、Fig. 1-9 に示すように、代表的な Ba 系ペロブスカイト型酸化物において中温域の加湿酸化雰囲気下で H^+ に加えてホール (h^+) が伝導する。この場合、電極性能の評価条件下において電解質中に漏れ電流が発生し、電極反応によって生成もしくは消費された H^+ の電気量と外部電流が対応しない。このために、EIS を用いて得られた R_{EIS}^{pol} の採用によって電極抵抗を過小評価する可能性が指摘されている^{1,2}。Poetzsch *et al.* は 750 °C の酸化雰囲気下において H^+/h^+ 混合伝導性電解質を用いた空気極対称セルを用いて得られた R_{EIS}^{pol} が、純酸化物イオン (O^{2-}) 伝導性電解質を用いた場合に比べて 100 倍近く小さいことを報告した。Fig. 1-8 に示すように、 H^+ 伝導性電解質を用いた PCFC の空気極での反応は O^{2-} 伝導性電解質を用いた SOFC よりも複雑であり、電極抵抗はより大きくなると予想される。Poetzsch *et al.* の報告はこの予想と矛盾するものであり、漏れ電流による電極抵抗の過小評価を示唆するものだと考えられる。

H^+/h^+ 混合伝導体を電解質に用いた場合の電極抵抗の過小評価は、Fig. 2-1 (b) に示す単純な等価回路モデルを用いることで理解される^{1,3}。一般に、イオン伝導体は電極内と電解質内で電荷担体が異なり、電解質内部よりも電極/電解質界面に大きな

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および
エネルギー変換効率の検討

容量成分を持つ⁴。したがって、電解質成分のインピーダンスは直流抵抗、電極成分のインピーダンスは直流抵抗とコンデンサの並列回路で表される。ここで、電極の電子濃度もしくは移動度が極めて大きいことから、電極/電解質界面における $h\cdot$ と電子 (e') の結合・解離反応に関する抵抗は、 H^+ の関わる電極反応抵抗に比べて無視できるほど小さいと仮定される。Fig. 2-1 (b) の等価回路モデルによって Fig. 2-1 (a) のようなインピーダンススペクトルが得られたとすると、 R_{EIS}^{lyte} および R_{EIS}^{pol} はそれぞれ次のような式で与えられる。

$$R_{EIS}^{lyte} = \frac{R_{H^+}^{lyte}}{\left(\frac{R_{H^+}^{lyte}}{R_{h\cdot}^{lyte}}\right) + 1} \quad (2-1)$$

$$R_{EIS}^{pol} = R_{EIS}^{total} - R_{EIS}^{lyte} = \frac{R_{H^+}^{fuel} + R_{H^+}^{lyte} + R_{H^+}^{air}}{\left(\frac{R_{H^+}^{fuel} + R_{H^+}^{lyte} + R_{H^+}^{air}}{R_{h\cdot}^{lyte}}\right) + 1} - \frac{R_{H^+}^{lyte}}{\left(\frac{R_{H^+}^{lyte}}{R_{h\cdot}^{lyte}}\right) + 1} \quad (2-2)$$

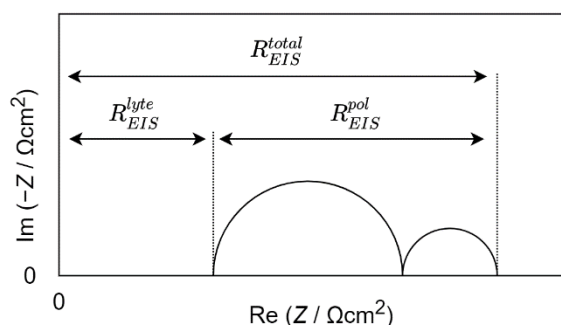
式 (2-2) から、 R_{EIS}^{pol} が H^+ の関与する水素極での反応抵抗 $R_{H^+}^{fuel}$ と空気極での反応抵抗 $R_{H^+}^{air}$ の和とみなせる必要条件是、 $R_{h\cdot}^{lyte}$ が H^+ の関与する抵抗成分に比べて十分に大きい ($R_{H^+}^{fuel} + R_{H^+}^{lyte} + R_{H^+}^{air} \ll R_{h\cdot}^{lyte}$)、すなわち、電解質中の $h\cdot$ 伝導が無視できる場合である。逆に言えば、 $R_{h\cdot}^{lyte}$ が H^+ の関与する抵抗成分と同等程度であれば、 R_{EIS}^{pol} は H^+ の関与する電極反応抵抗 $R_{H^+}^{fuel} + R_{H^+}^{air}$ よりも小さい値となる。以上のように、漏れ電流の影響による電極抵抗の過小評価は等価回路モデルから説明できるが、特に H_2/O_2 雰囲気では評価する発電型セルにおいては $h\cdot$ 伝導が無視できるとみなされ、従来の評価手法が採用されている現状にある。

$H^+/h\cdot$ 混合伝導性電解質を用いた PCFC および PCEC における漏れ電流の影響は、主にエネルギー変換効率の低下に対して注目され、その理解のために数値解析手法が用いられてきた^{3,5-11}。しかし、電解質中の過渡解析を含む電極抵抗の過小評価の検討は十分でない。その原因として、数値解析の分野においては、電解質中の電荷中性仮定および可逆電極仮定が一般的であることが挙げられる。そこで本研究では、 $H^+/h\cdot$ 混合伝導性電解質を用いた PCFC/EC を対象とし、水蒸気電解時のエネルギー

変換効率に対する漏れ電流の影響の評価とともに、電極抵抗の評価時に漏れ電流が与える影響を検討し、真に優れた電極、特に空気極の精選に向けた適切な評価条件の解明を目的とした。そのために、数値解析および実験の両面からの検討を実施した。まず、数値解析手法では、Brumleve と Buck が提案した反復 Newton-Raphson 法による輸送方程式の過渡解析を採用することで、電荷中性仮定および可逆電極仮定を必要とせずに電解質中のポテンシャル分布の計算を実施した¹²。これにより、電極対称セルおよび発電型セルを対象とし、二端子法交流インピーダンス測定および電流遮断測定をモデルとした数値解析によって見かけの電極抵抗による過小評価性を議論した。電流遮断測定の採用は、発電側へ直流バイアスを印加することで電解質中の酸素の化学ポテンシャルが低下し、漏れ電流の影響を低減できることが先行研究にて示唆されたためである^{3,5}。また、特に漏れ電流の影響が顕著となる PCEC を対象に、電解質の伝導特性ならびに電解時のガス雰囲気エネルギー変換効率に与える影響を議論した。さらに、実験手法では 20 mol% Y-doped BaZrO₃ (BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}, BZY20) を電解質支持体とした電極対称セルおよび発電型セルを作製し、電解質が H⁺/h⁺混合伝導体とみなせる 700 °C において電気化学測定を実施した。これにより得られた見かけの電極抵抗の比較を行うことで、数値解析手法の結果の妥当性を検証した。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

(a) A schema of typical impedance spectra of PCFCs.



(b) A simple equivalent circuit model of PCFCs with proton-hole mixed-conducting electrolytes.

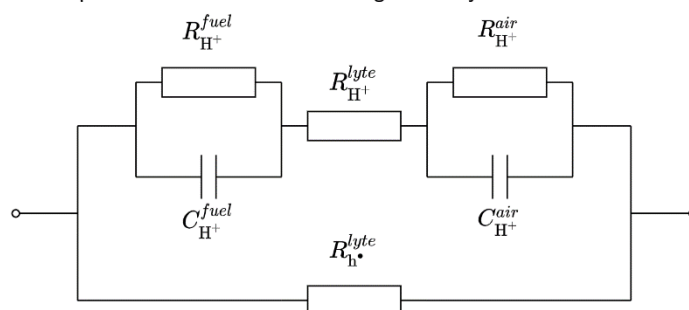
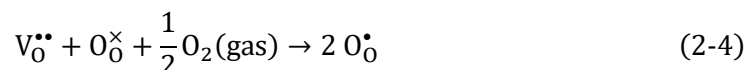
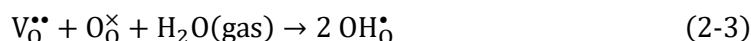


Fig. 2-1 (a) A schema of typical impedance spectra of PCFCs. R_{EIS}^{lyte} and R_{EIS}^{pol} are generally adopted as the electrolyte resistance and the electrode resistance without any corrections, respectively. (b) A simple equivalent circuit model of PCFCs with proton-hole mixed-conducting electrolytes (steady-state condition). $R_{H^+}^{lyte}$ and $R_{h^{\bullet}}^{lyte}$ indicate the electrolyte resistance corresponding to the conduction of proton and hole, respectively. $R_{H^+}^{fuel}$ and $R_{H^+}^{air}$ indicate the polarization resistance derived from the reaction at the fuel electrode and the air electrode, respectively. $C_{H^+}^{fuel}$ and $C_{H^+}^{air}$ indicate the electrostatic capacity of the fuel electrode and the air electrode, respectively.

2.2 数値解析手法

2.2.1 背景

本研究では、1978年に Brumleve と Buck が提唱した反復 Newton-Raphson 法を用いた Nernst-Planck-Poisson 輸送方程式群 (N-P-P system) の過渡解析手法を採用した¹²。Ba系ペロブスカイト型酸化物に代表される H^+ / h^{\bullet} 混合伝導体では、 H^+ (本節では OH_0^{\bullet} と表す) や h^{\bullet} (本節では O_0^{\bullet} と表す) といった電荷担体は、酸素空孔 ($V_0^{\bullet\bullet}$) を介して以下の反応により生成する。



したがって H^+ / h^{\bullet} 混合伝導体を取り扱う場合には必然的に $V_0^{\bullet\bullet}$ の伝導も考慮する必要がある。このような $OH_0^{\bullet} / V_0^{\bullet\bullet} / O_0^{\bullet}$ 混合伝導性電解質をモデルとした輸送方程式の記述はこれまでに多くの報告がなされている^{3,5-7,9,11,13-21}。本節では、本手法の解析手法および等価回路モデルでの表現の理解のために、改めて方程式群の導出および離散化の手順を追う。

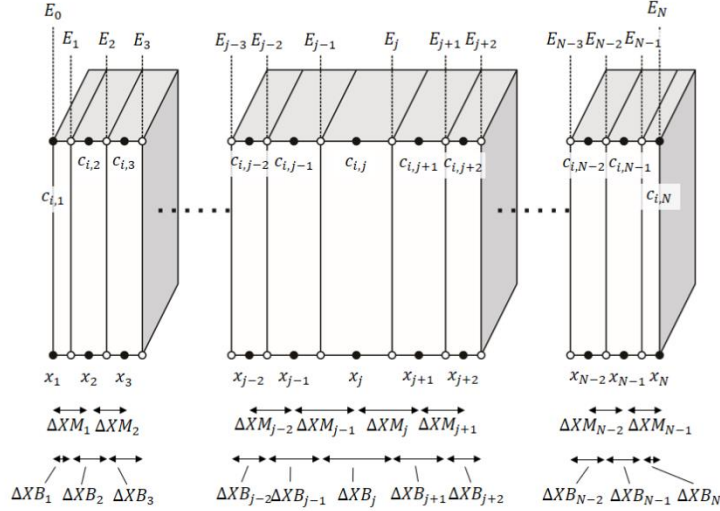
離散化された輸送方程式群と電解質の模式図、および等価回路モデルとの関係を Fig. 2-2 に示す。ここで、本手法では一次元的なモデルを仮定した。電解質は均一であり、かつ対流や粒界効果は考慮しないものとした。電解質の厚さを L とし、電極 (I) と電解質の界面の位置を $x = 0$ 、電極 (II) と電解質の界面を $x = L$ と定義した。以下では各電荷担体を結晶中の点欠陥として取り扱い、Kröger-Vink の表記法を用いてそれぞれプロトン (OH_0^{\bullet})、酸素空孔 ($V_0^{\bullet\bullet}$)、ホール (O_0^{\bullet})、アクセプタードーパント (A_D') と表記する。ここでは BZY のように 4 価のカチオン (Zr^{4+}) のサイトを 3 価のカチオン (Y^{3+}) で置換した場合を考え、ドーパントの濃度はすべての位置において均一であり、かつ拡散は無視できるものとした。また、電荷担体間の相互作用や電解質中での電荷担体の湧き出しは考慮しないものとした^a。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

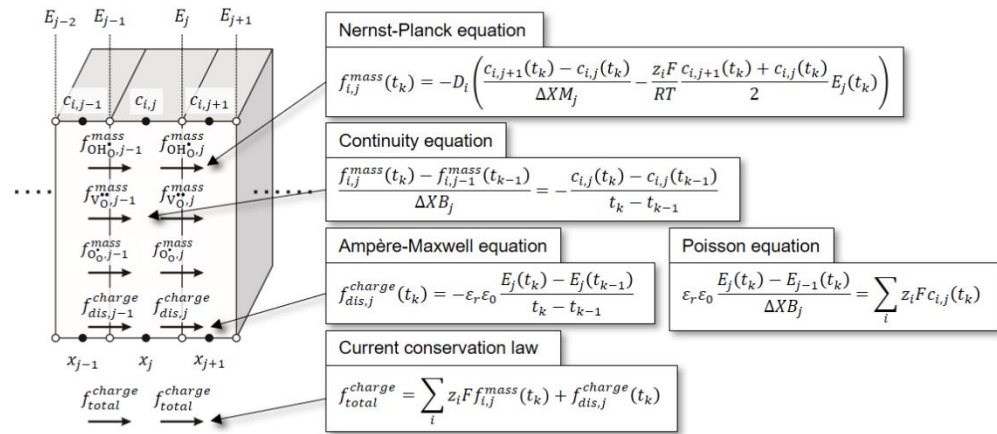
a 現実の系においては電荷担体間の相互作用等は無視できない場合がある。特に BZY においては、 Y^{3+} サイトへのプロトンのトラッピングやプロトン間相互作用が拡散係数に影響を与えることが計算科学から明らかにされている^{22,23}。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および
エネルギー変換効率の検討

(a) Grid points of positions, concentrations and electric fields in a discretized electrolyte



(b) Transport equations in a discretized electrolyte



(c) Equivalent circuit representation of the discretized electrolyte

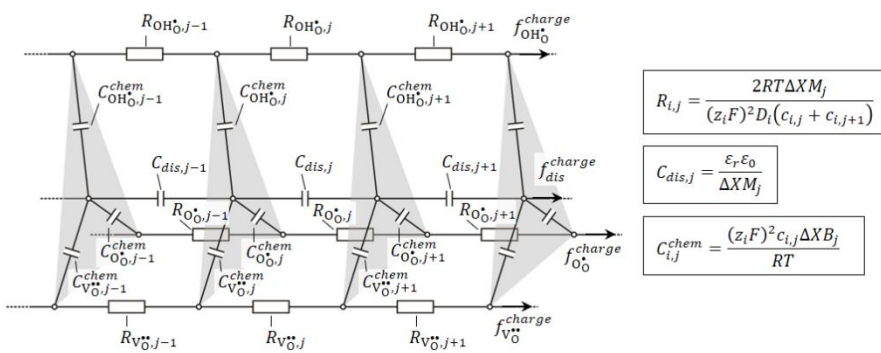


Fig. 2-2 (a) Grid points of positions, concentrations, and electric fields in a discretized electrolyte. (b) Transport equations in a discretized electrolyte with grid points. (c) Equivalent circuit representation of the discretized electrolyte.

2.2.1.1 基本式の導出

電荷担体 i ($= \text{OH}_0^\bullet, \text{V}_0^{\bullet\bullet}, \text{O}_0^\bullet$) の濃度および電位分布は、Fig. 2-2 (b) に示すように Nernst-Planck 式、連続の式、そして Poisson 方程式によって表現される。まず、電荷担体 i の電気化学ポテンシャルの位置勾配が物質流速 (密度) $f_i^{\text{mass}}(x, t)$ の駆動力となると、線形領域においてその関係は Nernst-Planck 式により表される。

$$f_i^{\text{mass}}(x, t) = -\frac{\sigma_i(x, t)}{(z_i F)^2} \frac{\partial \tilde{\mu}_i(x, t)}{\partial x} \quad (2-5)$$

ここで、 F はファラデー定数、 z_i は電荷担体 i の価数、 $\sigma_i(x, t)$ は電荷担体 i の電気伝導率、 $\tilde{\mu}_i(x, t)$ は電荷担体 i の電気化学ポテンシャルである。電荷担体 i の拡散係数 D_i が電荷担体の濃度や電位によらないとすると、Nernst-Einstein の関係式から伝導率と拡散係数の間には以下の関係が成り立つ。

$$\sigma_i(x, t) = \frac{(z_i F)^2 D_i}{RT} c_i(x, t) \quad (2-6)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 $c_i(x, t)$ は電荷担体 i の濃度である。ここでは濃度の単位として単位体積あたりの物質量 (mol/cm^3) を用いた。単位格子あたりの欠陥の数 (number per unit cell) を濃度の単位とする場合は、 F と R をそれぞれ電気素量 e とボルツマン定数 k_B に置き換えればよい。さて、電荷担体 i について希薄溶体近似が成り立つとすると、電気化学ポテンシャル $\tilde{\mu}_j(x, t)$ は、標準化学ポテンシャル μ_i^0 、濃度 $c_i(x, t)$ および電位 $\phi(x, t)$ を用いて次のように書ける。

$$\tilde{\mu}_i(x, t) = \mu_i^0 + RT \ln c_i(x, t) + z_i F \phi(x, t) \quad (2-7)$$

磁場が存在せず、ベクトルポテンシャルが無視できるとき、 $\phi(x, t)$ は電場 $E(x, t)$ と

以下の関係を持つ。

$$E(x, t) = -\frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \quad (2-8)$$

(2-6)、(2-7)、(2-8) 式を (2-5) に代入し、以下の式が得られる。

$$f_i^{mass}(x, t) = -D_i \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} + \frac{z_i F D_j}{RT} c_i(x, t) E(x, t) \quad (2-9)$$

(2-9) は物質流速密度 $f_i^{mass}(x, t)$ と濃度 $c_i(x, t)$ および電場 $E(x, t)$ の関係を記述する基本式の一つである。右辺第一項は電荷担体 i の拡散に由来する物質流速密度、第二項は電気泳動に由来する物質流速密度を表す。両辺に電荷担体 i の電荷を乗することで物質流速密度 $f_i^{mass}(x, t)$ (mol/cm² sec) から電荷流速密度 $f_i^{charge}(x, t)$ (A/cm²) に書き換えられる。

$$f_i^{charge}(x, t) = -z_i F D_i \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} + \frac{(z_i F)^2 D_i}{RT} c_i(x, t) E(x, t) \quad (2-10)$$

さて、電荷担体の生成および消費が発生する電極/電解質界面 ($x=0, L$) を除いて、電解質内ではあらゆる物質の湧き出しがないと仮定した。このとき、電解質の内部では連続の式が成り立ち、流速密度の勾配と濃度の時間変化の関係が得られる。これが基本式の二つ目となる。

$$\frac{\partial f_i^{mass}(x, t)}{\partial x} = -\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t} \quad (2-11)$$

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

この基本式は、(2-11) 式の右辺を濃度から化学ポテンシャルに書き換えた表現で用いられることがある。希薄溶体近似を用いた場合、化学ポテンシャル $\mu_i(x, t)$ は以下のように濃度 $c_i(x, t)$ の関数となる。

$$\mu_i(x, t) = \mu_i^0 + RT \ln c_i(x, t) \quad (2-12)$$

(2-12) 式の両辺を時間で偏微分すると、以下の式が得られる。

$$\frac{\partial \mu_i(x, t)}{\partial t} = \frac{RT}{c_i(x, t)} \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t} \quad (2-13)$$

(2-13) 式を (2-11) 式に代入することで流速の勾配と化学ポテンシャルの時間変化が結び付けられ、これが化学ポテンシャル基準の基本式になる。

$$\frac{\partial f_i^{mass}(x, t)}{\partial x} = - \frac{c_i(x, t)}{RT} \frac{\partial \mu_i(x, t)}{\partial t} \quad (2-14)$$

最後の基本式は電流保存則である。(2-11) 式の両辺に電荷を乗することで電荷流速密度に書き換え、電荷担体種について総和を取ると以下のように書ける。

$$\sum_i \frac{\partial f_i^{charge}(x, t)}{\partial x} = - \sum_i \frac{\partial (z_i F c_i(x, t))}{\partial t} \quad (2-15)$$

(2-15) 式の右辺はある位置、時刻における電荷密度の時間変化を意味する。電荷密度は Poisson 方程式により、電場勾配と以下の関係を持つ。

$$\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial E(x, t)}{\partial x} = F \sum_i z_i c_i(x, t) \quad (2-16)$$

ここで、 ε_0 は真空中の誘電率、 ε_r は電解質の比誘電率である。先述したように、先行研究においては系の単純化のためか、電荷中性仮定の採用により式 (2-16) の右辺は 0 とみなされる。この仮定は電解質の内部 (バルク領域) では成り立つ可能性がある一方で、静電ポテンシャルの急峻な変化が発生する電極/電解質界面近傍では成り立たないと考えられる。ゆえに、電極抵抗の過小評価性の議論を行う本研究では、電荷中性仮定を用いない解析を実施した。さて、(2-15) 式の右辺を (2-16) 式により電場に置き換えると、以下の式が得られる。

$$\sum_i \frac{\partial f_i^{charge}(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial E(x, t)}{\partial x} \right) = 0 \quad (2-17)$$

$\partial E(x, t)/\partial x$ 、 $\partial E(x, t)/\partial t$ は任意の x, t で有限であり、 $\partial^2 E(x, t)/\partial t \partial x$ は連続と考えられるから、シュワルツの定理より偏微分の交換が可能である。

$$\sum_i \frac{\partial f_i^{charge}(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial (\varepsilon_r \varepsilon_0 E(x, t))}{\partial t} \right) = 0 \quad (2-18)$$

$\varepsilon_r \varepsilon_0 E(x, t)$ は電束密度であり、その時間変化は Ampère-Maxwell 方程式から変位電流密度 $f_{dis}^{charge}(x, t)$ と定義される^{b)}。したがって、(2-18) 式は電解質中の任意の位置における電荷担体由来の電荷流速密度および変位電流密度の変化の総和がゼロとな

^{b)} 変位電流はあくまで電荷量の時間変化を電流に見立てたものであり、電子を電荷担体とする電流が発生するわけではないことに留意されたい²⁴⁾。

ることを意味する。両辺を x で積分すれば、電解質中のあらゆる位置において電流の総和が外部回路に流れる電流密度 $f_{total}^{charge}(t)$ と一致する式が得られる。

$$\sum_i f_i^{charge}(x, t) + \frac{\partial(\epsilon_r \epsilon_0 E(x, t))}{\partial t} = f_{total}^{charge}(t) \quad (2-19)$$

(2-9) および (2-11) の表現に合わせるために、(2-19) 式の第一項を物質流速密度に書き換えることで、以下に示す基本式の三つ目が得られる。

$$\sum_i z_i F f_i^{mass}(x, t) + \frac{\partial(\epsilon_r \epsilon_0 E(x, t))}{\partial t} = f_{total}^{charge}(t) \quad (2-20)$$

以上より得られた三つの基本式を外部電流密度 $f_{total}^{charge}(t)$ および任意の境界条件の下で解くことで、ある時刻 t における電解質内の電荷担体の濃度および電場の分布の算出が可能となる。具体的には、次目以降で説明するように、変数 x および t について離散化を行い、基本式から得られた連立一次方程式を反復 Newton-Raphson 法を用いて解くことになる。

2.2.1.2 位置および時間に対する輸送方程式の離散化

数値解析を行うにあたり、 $c_i(x, t)$ や $E(x, t)$ といった関数の離散化が必要となる。本研究では先行研究^{9,12}と同様の手法で離散化を行った。以下にその説明を示す。

N 個の要素に分割した電解質の模式図を各変数のグリッド点とともに Fig. 2-2 (a) に示す。電極/電解質界面 ($x = 0, L$) を除いて、位置 x と電荷担体の濃度 $c_i(x, t)$ のグリッド点は各要素の中央に位置する。一方で、 $x = 0, L$ における位置と濃度、ならびに電場 $E(x, t)$ 、電位 $\phi(x, t)$ 、物質流速密度 $f_i^{mass}(x, t)$ は各要素の境界位置にグリッド点が位置する。このように各変数の離散化を行うことで、基本式 (2-9)、

(2-11) 、 (2-20) ならびに $x=0$ から $x=L$ 間の電位差 Φ は以下のように書ける。

$$f'_{i,j}{}^{mass} = -D_i \left(\frac{c'_{i,j+1} - c'_{i,j}}{\Delta XM_j} - \frac{z_i F}{RT} \frac{c'_{i,j+1} + c'_{i,j}}{2} E'_j \right) \quad (1 \leq j \leq N-1) \quad (2-21)$$

$$c'_{i,j} - c_{i,j}^0 = -\frac{\Delta t}{\Delta XB_j} (f'_{i,j}{}^{mass} - f'_{i,j-1}{}^{mass}) \quad (1 \leq j \leq N) \quad (2-22)$$

$$\varepsilon_r \varepsilon_0 (E'_j - E_j^0) = f_{total}^{charge} \times \Delta t - \Delta t \sum_i z_i F f'_{i,j}{}^{mass} \quad (1 \leq j \leq N-1) \quad (2-23)$$

$$\Phi = -\sum_{j=1}^N (E'_{j-1} + E'_j) \times \frac{\Delta XB_j}{2} \quad (2-24)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \Delta t &= t_{k+1} - t_k \\ \Delta XM_j &= x_{j+1} - x_j \quad (1 \leq j \leq N-1) \\ \Delta XB_1 &= \frac{x_2}{2} \\ \Delta XB_j &= \frac{x_{j+1} - x_{j-1}}{2} \quad (2 \leq j \leq N-1) \\ x_N &= \frac{x_N - x_{N-1}}{2} \end{aligned}$$

であり、 N は離散化した電解質の要素数である。また、 \circ ならびに $'$ のシンボルはそれぞれ時刻 $t = t_k$ および $t = t_{k+1}$ における値であることを意味する。

式 (2-21) から (2-23) はしばしば物質流速基準の代わりに電荷流速基準で表現され、Fig. 2-2 (c) に示すような等価回路モデルとして理解される^{9,10,14,25}。Fig. 2-2 (c) 中の回路素子はそれぞれ、 j 番目の要素における、電荷担体 i の伝導に由来する直流抵抗成分 ($R_{i,j}$)、誘電分極による静電容量成分 ($C_{dis,j}$)、電荷担体 i の濃度変化の生む流速勾配の変化を関係付ける容量成分 ($C_{i,j}^{chem}$ 、ケミカルキャパシタンス) に対応しており、以下の式で表される。

$$R_{i,j} = \frac{2RT\Delta XM_j}{(z_i F)^2 D_i (c_{i,j} + c_{i,j+1})} \quad (2-25)$$

$$C_{dis,j} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\Delta XM_j} \quad (2-26)$$

$$C_{i,j}^{chem} = \frac{(z_i F)^2 c_{i,j} \Delta X B_j}{RT} \quad (2-27)$$

2.2.1.3 境界条件の導入とセル電圧の導出

燃料電池の電極反応は気相と固相間の反応であり、複数の素過程のすべてを数値解析のモデルに反映することは困難である^{21,26-30}。そこで本研究では、電極/電解質界面の物質流速 $f'_{i,0}{}^{mass}$ および $f'_{i,N}{}^{mass}$ が、電解質表面で接する気相との平衡状態における化学ポテンシャル $\mu_{i,1 or N}^{eq}$ からの変化を駆動力とする単純な境界条件を設定した。線形領域において $x=0, L$ における境界条件は以下のように書ける。

$$f'_{i,0}{}^{mass} = -\kappa_{i,0} (\mu'_{i,1} - \mu_{i,1}^{eq}) \quad (2-28)$$

$$f'_{i,N}{}^{mass} = +\kappa_{i,N} (\mu'_{i,N} - \mu_{i,N}^{eq}) \quad (2-29)$$

ここで、 $\kappa_{i,0 or L}$ は比例定数である。この境界条件は一般に Chang-Jaffé 式と呼ばれるものである^{10,31,32}。(2-12) 式より、化学ポテンシャルから濃度へと変数を書き換えることで以下の式が得られる。

$$f'_{i,0}{}^{mass} = -\kappa_{i,0} \ln \frac{c'_{i,1}}{c_{i,1}^{eq}} \quad (2-30)$$

$$f'_{i,N}{}^{mass} = +\kappa_{i,N} \ln \frac{c'_{i,N}}{c_{i,N}^{eq}} \quad (2-31)$$

ここで、

$$k_{i,0 \text{ or } N} = \kappa_{i,0 \text{ or } N} RT \quad (2-32)$$

であり、 $c_{i,1}^{eq}$ と $c_{i,N}^{eq}$ は $x=0$ および $x=L$ における電荷担体 i の (温度 T における電解質表面と接する気相との) 平衡濃度である。 $k_{i,0 \text{ or } N}$ は $x=0, L$ における電荷担体 i の一種の反応速度定数であり、 $\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ sec}$ の単位を持つ。これらの境界条件はオームの法則として取り扱うことが可能であり、これを電荷担体 i の電極抵抗 ($R_{i,0 \text{ or } N}^{pol}$) とみなすと以下のように書ける。

$$R_{i,0 \text{ or } N}^{pol} = \frac{RT}{(z_i F)^2 k_{i,0 \text{ or } N}} \quad (2-33)$$

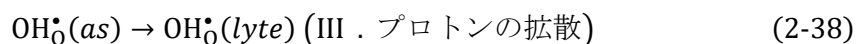
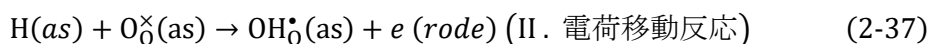
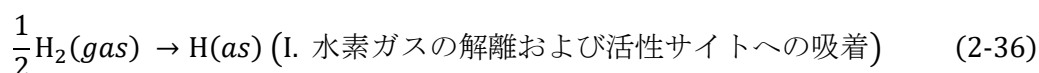
また、電極/電解質界面の電場の決定には式 (2-19) に示した電流保存則ではなく、式 (2-16) に示した Poisson 方程式を用いた。離散化した Poisson 方程式は以下のよう書き換えられる。

$$-\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{E'_1 - E'_0}{\Delta X B_1} = \sum_i z_i F c'_{i,1} \quad (2-34)$$

$$-\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{E'_N - E'_{N-1}}{\Delta X B_N} = \sum_i z_i F c'_{i,N} \quad (2-35)$$

なお、境界条件における Poisson 方程式の採用に物理的な意味はなく、計算の都合による処理である。

さて、ここで本境界条件が持つ物理的な意味を議論しておく。冒頭で述べたように、実際の電極反応は複数の素過程を持つ。たとえば、PCFC における水素極の電極反応は以下の式 (2-36)-(2-38) に示すように三つの素過程に分けられることが多い。



“as”, “rode”, “lyte” はそれぞれ活性サイト (active site)、電極 (electrode)、電解質 (electrolyte) を意味する。なお、必ずしもこの素過程が正しいわけではなく、あくまでも仮定であることに注意する。この素過程群は Fig. 2-3 に示すような模式図によって表現され、それぞれの素過程で化学ポテンシャルの変化を持つ。本手法で用いた境界条件では (III) OH_0^\bullet の拡散の素過程が反応過電圧の支配要因であり、水素の解離・吸着や電荷移動に由来する過電圧は無視できることを意味する。以下にその説明を述べる。

まず、素過程 (I) に着目すると、活性サイトにおいて吸着水素原子が水素ガスと局所平衡するならば、次の関係が得られる。

$$\mu_{\text{H}}^{\text{as}} = \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^{\text{as}} \quad (2-39)$$

c 後述するが、電荷担体が OH_0^\bullet や V_0^\bullet の場合に比べて O_0^\bullet の電極抵抗を無視できるほど小さいと仮定するため、 $k_{\text{O}_0^\bullet,0 \text{ or } N}$ は極めて大きい値に設定する。このとき、 $x = 0, L$ での O_0^\bullet の濃度 $c'_{\text{O}_0^\bullet,1 \text{ or } N}$ は平衡濃度からわずかにずれるだけで、境界では非常に大きな物質流速が定まってしまう。このとき、各電荷担体の物質流速から電場を決定する電流保存則 (式 (2-19)) では、解の探索中に電場が容易に発散してしまう。そこで、境界での電場の発散を抑制して適正な数値解を得るために、各電荷担体の物質流速ではなく濃度によって電場を規定した。

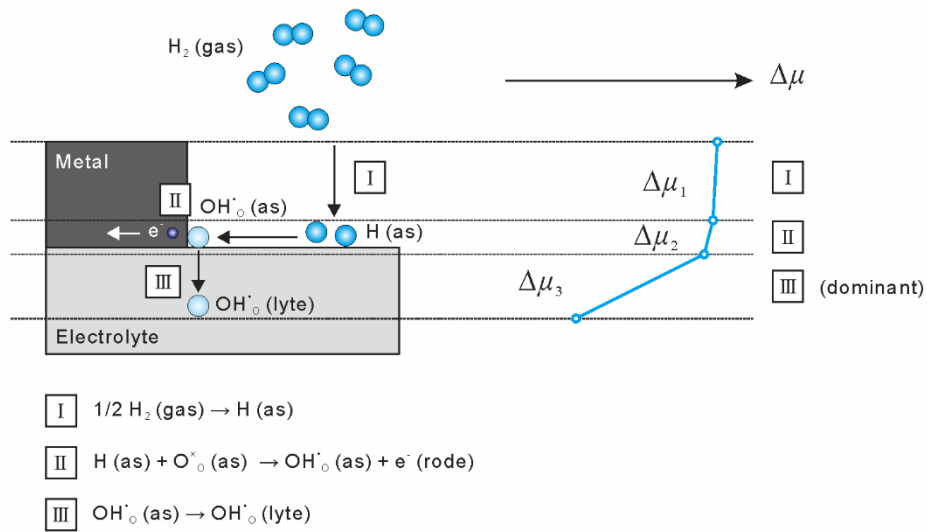


Fig. 2-3 A schematic diagram of the elementary steps of hydrogen oxidation reaction at the fuel electrode in PCFC and (virtual) hydrogen chemical potential profile. The denotations “as”, “lyte”, “rode” indicate “active site”, “electrolyte”, and “electrode” respectively.

このとき、素過程 (I) におけるポテンシャル変化 $\Delta\mu_1$ (つまり、モルあたりの自由エネルギー変化であり、反応の駆動力) は以下のように書ける。

$$\Delta\mu_1 = \frac{1}{2}(\mu_{\text{H}_2}^{\text{as}} - \mu_{\text{H}_2}^{\text{gas}}) = \frac{RT}{2} \ln \frac{p_{\text{H}_2}^{\text{as}}}{p_{\text{H}_2}^{\text{gas}}} \quad (2-40)$$

したがって、素過程 (I) でのポテンシャル変化が無視できる状況とは、活性サイトで水素分圧と気相 (沖合) での水素分圧が等しいとみなせる場合であり、これは濃度過電圧が無視できるような条件を意味する。

次に素過程 (II) に着目する。活性サイトにおいて、 $\text{OH}_2^{\bullet}(\text{as})$ 、 $\text{V}_\text{O}^{\bullet}(\text{as})$ 、 $\text{O}_\text{O}^{\bullet}(\text{as})$ および H_2O との局所平衡が成り立つ (つまり、反応サイトでの電解質の水和反応が平衡とみなせる) 場合、式 (2-3) より以下の関係が得られる。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および
エネルギー変換効率の検討

$$\tilde{\mu}_{\text{OH}\cdot}^{\text{as}} = \frac{1}{2} \left(\tilde{\mu}_{\text{V}\cdot}^{\text{as}} + \mu_{\text{O}\cdot}^{\text{as}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{as}} \right) \quad (2-41)$$

加えて、 H_2 、 O_2 および H_2O 間にも局所平衡が成り立つとすれば、

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{as}} = \mu_{\text{H}_2}^{\text{as}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^{\text{as}} \quad (2-42)$$

の関係が得られる。以上の関係を用いると、式 (2-37) のポテンシャル変化 $\Delta\mu_2$ は次のように書ける。

$$\Delta\mu_2 = \left(\tilde{\mu}_{\text{OH}\cdot}^{\text{as}} + \tilde{\mu}_e^{\text{rode}} \right) - \left(\mu_{\text{H}}^{\text{as}} + \mu_{\text{O}\cdot}^{\text{as}} \right) \quad (2-43)$$

$$= \frac{1}{2} \tilde{\mu}_{\text{V}\cdot}^{\text{as}} + \frac{1}{4} \mu_{\text{O}_2}^{\text{as}} + \tilde{\mu}_e^{\text{rode}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}\cdot}^{\text{as}} \quad (2-44)$$

式 (2-44) は活性サイトにおける $\text{V}\cdot(\text{as})$ と $\text{O}\cdot(\text{as})$ 間の電荷移動反応に伴うポテンシャル変化と解釈できる。ここで、式 (2-41) と同様に $\text{O}\cdot(\text{as})$ についても酸素との局所平衡が成り立つ (反応サイトでの電解質の酸化反応が平衡とみなせる) とすれば、式 (2-4) から次の関係が得られる。

$$\frac{1}{2} \tilde{\mu}_{\text{V}\cdot}^{\text{as}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{O}\cdot}^{\text{as}} + \frac{1}{4} \mu_{\text{O}_2}^{\text{as}} = \tilde{\mu}_{\text{O}\cdot}^{\text{as}} \quad (2-45)$$

ゆえに式 (2-44) は以下のように書き換えられ、 $\text{O}\cdot(\text{as})$ と $\text{O}\cdot(\text{as})$ 間の電荷移動反応に伴うポテンシャル変化の関係式が得られる。

$$\Delta\mu_2 = \tilde{\mu}_{O_0}^{as} + \tilde{\mu}_e^{rode} - \mu_{O_0}^{as} \quad (2-46)$$

このように、局所平衡仮定によって電荷移動反応における電荷担体種の交換が可能となる。ところで、電極中および電極/電解質界面での電子の濃度もしくは移動度はイオンに比べて極めて大きく、そのためか電極/活性サイト間の電子の移動ならびに $O_0^{\bullet}(as)$ と $e(as)$ の解離・結合反応に由来する過電圧は無視できるほど小さいと扱われることを 2.1 で述べた^{3,29,33,34}。この仮定を認めることで、式 (2-46) より電荷移動に伴うポテンシャル変化は無視できる。逆に言えば、局所平衡仮定とともに O_0^{\bullet} の生成・消滅に由来する電極反応抵抗は無視できるとみなした場合、黙示的に OH_0^{\bullet} および V_0^{\bullet} の電極反応抵抗も無視できるほど小さいと仮定することになる。

最後に、 OH_0^{\bullet} に関する素過程 (III) の化学ポテンシャル変化は次のように表現される。

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{3,OH_0^{\bullet}} &= \tilde{\mu}_{OH_0^{\bullet}}^{lyte} - \tilde{\mu}_{OH_0^{\bullet}}^{as} \\ &= \left(\mu_{OH_0^{\bullet}}^{lyte} - \mu_{OH_0^{\bullet}}^{as} \right) + F(\phi^{lyte} - \phi^{as}) \end{aligned} \quad (2-47)$$

ここで、 ϕ^{lyte} および ϕ^{as} はそれぞれ電解質 (本手法では電解質表面に位置する) と活性サイトの静電ポテンシャルである。これまでの仮定より、濃度過電圧が無視できることから $\mu_{H_2O}^{as} = \mu_{H_2O}^{gas}$ であり、式 (2-41) より活性サイトにおける OH_0^{\bullet} 濃度は、気相と平衡時の OH_0^{\bullet} 濃度からほとんど変化しない。ゆえに $\mu_{OH_0^{\bullet}}^{as} = \mu_{OH_0^{\bullet}}^{eq}$ より、

$$\Delta\mu_{3,OH_0^{\bullet}} = \left(\mu_{OH_0^{\bullet}}^{lyte} - \mu_{OH_0^{\bullet}}^{eq} \right) + F(\phi^{lyte} - \phi^{as}) \quad (2-48)$$

と書き換えられる。本手法で設定した境界条件では OH_0^{\bullet} の物質流速密度が平衡濃度からの差を駆動力とするものであった。この条件の成立には、式 (2-48) の右辺第二項は右辺第一項に比べて無視できるほど小さいことが必要となる。これは、電極/電解質界面の内部電位差が無視できる状況を示唆しており、極めて仮想的な条件で

あることに留意する必要がある^d。

d 「 O_0 」の関与する電極反応抵抗は無視できる」「電極/電解質界面の電子の電気化学ポテンシャルの差は無視できる」とする仮定は、SOFC の分野において、特にイオン・電子混合伝導性電極を用いた数値解析においてしばしば用いられる^{3,29,32-35}。Fleig は混合伝導性電極の表面における吸着酸素の電荷移動反応が律速過程の場合に、過電圧が表面の吸着酸素の被覆率の関数で書けることを示している (ただし、これは電極表面の双極子モーメントの値を設定する必要がある)³⁰。Kawada *et al.* も同様に混合伝導性電極の表面反応が律速の場合を検討し、その際に冒頭の仮定を用いている²⁹。これらは電極「内」(すなわち電解質「外」)において発生するポテンシャル変化を“過電圧”とみなしており、いわゆる溶液系で考慮する電極/電解質界面近傍に形成する電気二重層に由来するポテンシャル変化とは異なる。先行研究との大きな違いとして、本研究では、電解質「内」に形成される(一般的な)電気二重層を対象としており、その支配要因が各電荷担体の電解質表面から電解質内部への拡散と仮定したことに注意されたい。

現実の系においては電極/電解質界面に少なからず電位差(いわゆる内部電位差)が生じるはずであり、本項で述べた仮定群は、平衡電位差も含めて0とみなす極めて仮想的なものであることに留意すべきである。後述する本研究の結果では、 OH_0/O_0 混合伝導性電解質の過渡応答には、従来想定されていた電極「内」のポテンシャルの変化のみならず、電解質「内」に形成される電気二重層の形成も寄与している可能性が高いことが(このような極めて仮想的で単純な境界条件を導入したとしても)明らかとなった。ただ、数値解析結果の妥当性を高めるためには、当然だが、より現実の系に即した境界条件の導入が必要である。Kleitz は平衡時の電極/電解質(異相)界面の電子およびイオンのフェルミ準位が一致することを指摘しており、固体物理の分野から固/固界面の内部電位差の形成を検討することで、境界条件のさらなる改善が見込める可能性がある^{34,36}。

以上の境界条件および仮定の導入によって、本手法で得られるセル電圧 V_{cell} は次のように求まる。 V_{cell} は両端の電子の電気化学ポテンシャルの差によって以下のように書ける。なお、ここでは簡単のために両端の電極材料は同一とする。

$$V_{cell} = -\frac{\tilde{\mu}_e^{metal}(x=L) - \tilde{\mu}_e^{metal}(x=0)}{F} \quad (2-49)$$

式 (2-46) で述べたように、電極内部と反応サイト (電極/電解質界面) の電子の電気化学ポテンシャルは等しいと扱うことから、

$$V_{cell} = -\frac{\tilde{\mu}_e^{as}(x=L) - \tilde{\mu}_e^{as}(x=0)}{F} \quad (2-50)$$

また、電荷移動に伴うポテンシャルの変化は無視できるとしたため、式 (2-43) の左辺は 0 とみなせることから、 V_{cell} は次のように書き換えられる。

$$V_{cell} = -\frac{(\mu_H^{as} + \mu_{O_0^x}^{as} - \tilde{\mu}_{OH_0^*}^{as})_{x=L} - (\mu_H^{as} + \mu_{O_0^x}^{as} - \tilde{\mu}_{OH_0^*}^{as})_{x=0}}{F} \quad (2-51)$$

式 (2-40) より、素過程 (I) に由来するポテンシャルの変化が無視できるほど小さいとき、 $\mu_H^{as} = \frac{1}{2}\mu_{H_2}^{gas}$ の関係が成り立つ。また、電荷担体に対して希薄溶体近似が成り立つとき、電解質両端の O_0^x の濃度の差は極めて小さいとみなせる。ゆえに、

$$V_{cell} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2,L}}{p_{H_2,0}} + \frac{\tilde{\mu}_{OH_0^*}^{as(x=L)} - \tilde{\mu}_{OH_0^*}^{as(x=0)}}{F} \quad (2-52)$$

$$= -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2,L}}{p_{H_2,0}} + \frac{\mu_{OH_0^*}^{as(x=L)} - \mu_{OH_0^*}^{as(x=0)}}{F} + (\phi^{as(x=L)} - \phi^{as(x=0)}) \quad (2-53)$$

反応サイトにおける電荷担体の濃度は気相と平衡時の濃度からほぼ変化しないとみなせる。また、反応サイトにおける静電ポテンシャルは電解質表面とほとんど等しいことも仮定したから、式 (2-24) に示した電解質両端の電位差 Φ と V_{cell} の関係式が得られる。

$$V_{cell} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2,L}}{p_{H_2,0}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{OH_0,L}^{eq}}{c_{OH_0,1}^{eq}} + \Phi \quad (2-54)$$

式 (2-54) の負号を含む右辺第一項はいわゆる Nernst 起電力であり、電極対称セルでは 0、発電型セル ($x=0$ が水素極、 $x=L$ が空気極) では正の値を取る。右辺第二項は電解質の電荷担体の濃度のガス雰囲気依存性によって値が定まる。プロトン/ホール混合伝導性電解質を用いた発電型セル ($x=0$ が水素極、 $x=L$ が空気極) を例とすると、ホールの生成を原因として、酸化雰囲気下のプロトン濃度 $c_{OH_0,L}^{eq}$ は還元雰囲気下のプロトン濃度 $c_{OH_0,1}^{eq}$ よりも小さくなり、第二項は負の値を示す。ゆえに混合伝導性電解質を用いた場合の OCV の低下の原因になりうる項である。右辺第三項は電解質両端の電位差であり、たとえば、発電型セルにおける OCV 下での漏れ電流による電圧降下はこの項に反映される。本手法においては、電極/電解質界面における電荷担体の移動に由来するポテンシャルの変化は、電解質内部での電圧降下として扱われる。

2.2.1.4 Newton-Raphson 法による数値解析

これまでに示した電解質の離散化と境界条件の導入により、濃度と電場の連立一次方程式の組み立てが可能となる。まず、Nernst-Planck 式 (式 (2-21)) と物質流速の境界条件 (式 (2-30),(2-31)) を連続の式 (式 (2-22)) に代入することで、電荷担体 i について以下の方程式が得られる。

$j = 1$ のとき

$$c'_{i,1} - c_{i,1}^0 - \frac{\Delta t}{\Delta XB_1} \left(D_i \left(\frac{c'_{i,2} - c'_{i,1}}{\Delta XM_1} - \frac{z_i F}{RT} \frac{c'_{i,2} + c'_{i,1}}{2} E'_1 \right) - k_{i,0} \ln \frac{c'_{i,1}}{c_{i,1}^{eq}} \right) = 0 \quad (2-55)$$

$2 \leq j \leq N-1$ のとき

$$c'_{i,j} - c_{i,j}^0 - \frac{D_i \Delta t}{\Delta XB_j} \left(\frac{c'_{i,j+1} - c'_{i,j}}{\Delta XM_j} - \frac{c'_{i,j} - c'_{i,j-1}}{\Delta XM_{j-1}} - \frac{z_i F}{RT} \left(\frac{c'_{i,j+1} + c'_{i,j}}{2} E'_j - \frac{c'_{i,j} + c'_{i,j-1}}{2} E'_{j-1} \right) \right) = 0 \quad (2-56)$$

$j = N$ のとき

$$c'_{i,N} - c_{i,N}^0 + \frac{\Delta t}{\Delta XB_N} \left(D_i \left(\frac{c'_{i,N} - c'_{i,N-1}}{\Delta XM_{N-1}} - \frac{z_i F}{RT} \frac{c'_{i,N} + c'_{i,N-1}}{2} E'_{N-1} \right) + k_{i,N} \ln \frac{c'_{i,N}}{c_{i,N}^{eq}} \right) = 0 \quad (2-57)$$

また、Nernst-Planck 式 (式 (2-21)) を電流保存則 (式 (2-22)) に代入することで次の関係式が得られる。

$1 \leq j \leq N-1$ のとき

$$\varepsilon_r \varepsilon_0 (E'_j - E_j^0) - \Delta t \left(f_{total}^{charge} + \sum_i z_i F D_i \left(\frac{c'_{i,j+1} - c'_{i,j}}{\Delta XM_j} - \frac{z_i F}{RT} \frac{c'_{i,j+1} + c'_{i,j}}{2} E'_j \right) \right) = 0 \quad (2-58)$$

さらに、電場の境界条件 (式 (2-34) および (2-35)) が連立方程式に加わる。*NSP* を電荷担体種の総数とすると、連立一次方程式の数は $N \times NSP + (N+1)$ となり、これは時刻 $t = t_{k+1}$ における濃度の変数 $c'_{i,j}$ の総数 ($N \times NSP$) と電場 E'_j の変数の総数 ($N+1$) の和と等しい。したがって、これらの連立一次方程式は $t = t_k$ における濃度と電場 ($c_{i,j}^0$ および E_j^0) の設定によって解くことが可能である。

電荷担体の濃度と電位 (電場) の分布の過渡応答を得るために、先行研究と同様に、反復 Newton-Raphson 法 (以下、Newton 法) によって連立一次方程式の解を求めた¹²⁾。ある変数行列 $\boldsymbol{\chi} = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_{N-1}, \chi_N)$ を定義したときに $G(\boldsymbol{\chi}) = \mathbf{0}$ を満たす解を求めるために、Newton 法では以下に示す関係式を導入する。

$$\boldsymbol{\chi}^{(\kappa+1)} = \boldsymbol{\chi}^{(\kappa)} - \frac{G(\boldsymbol{\chi}^{(\kappa)})}{\left(\frac{dG(\boldsymbol{\chi})}{d\boldsymbol{\chi}}\right)\Big|_{\boldsymbol{\chi}=\boldsymbol{\chi}^{(\kappa)}}} \quad (2-59)$$

ここで $\boldsymbol{\chi}^{(\kappa)}$ は κ 番目の近似解である。式 (2-59) の負号を含む右辺第二項を $\Delta\boldsymbol{\chi}$ と定義すると、 $G(\boldsymbol{\chi})$ とその $\boldsymbol{\chi}$ での偏微分の間には次のような関係式が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial G(\boldsymbol{\chi})}{\partial \chi_1}\right)\Big|_{\boldsymbol{\chi}=\boldsymbol{\chi}^{(\kappa)}} \Delta\chi_1 + \left(\frac{\partial G(\boldsymbol{\chi})}{\partial \chi_2}\right)\Big|_{\boldsymbol{\chi}=\boldsymbol{\chi}^{(\kappa)}} \Delta\chi_2 + \dots + \left(\frac{\partial G(\boldsymbol{\chi})}{\partial \chi_N}\right)\Big|_{\boldsymbol{\chi}=\boldsymbol{\chi}^{(\kappa)}} \Delta\chi_N = -G(\boldsymbol{\chi}^{(\kappa)}) \quad (2-60)$$

式 (2-60) を先述した連立一次方程式に適用することで、ref. 12 中の Fig. 3 のようにベクトル変数 $\Delta\boldsymbol{\chi} = (\Delta c_{1,1}, \dots, \Delta c_{1,N}, \Delta c_{2,1}, \dots, \Delta c_{NSP,N}, \Delta E_0, \dots, \Delta E_N)$ を用いたベクトル方程式が得られる。したがって、初期値解 $\boldsymbol{\chi}^{(\kappa)}$ ($\kappa = 1$) を与え $\Delta c_{i,j}$ と ΔE_j の収束条件を与えることで、反復法によってベクトル方程式の解が求まる^e。本研究では、 $t=0$ における各変数の初期値を与え、時間ステップの更新と Newton 法による数値解析を繰り返すことで過渡応答の計算を行った。なお、本研究では計算コストの低減および数値解の発散の回避のために、ベクトル方程式の求解時は逆行列を求める代わりに、LU 分解法を採用した³⁷。

e 本研究では収束条件として $\Delta c_{i,j}$ と ΔE_j それぞれの最小値が、一つ前の近似解から 0.01% 未満の変化率であることとした。また、反復計算の上限値を 100 回とし、収束条件を満たすか反復計算の回数が上限値に達したとき、次の時間ステップに移行する条件下で数値解析を実施した。解析結果を確認すると、反復回数が上限に達するときは ΔE_j が設定した収束条件を満たさない場合であったが、その際の変化率のほとんどは高々 0.1% 程度であり、本研究では過渡解析に影響のないものとみなした。

2.2.1.5 過渡応答のフーリエ変換

微小電流の正弦波摂動 (すなわち交流電流) の印加によるセル電圧の過渡応答に由来する複素インピーダンスをシミュレーションするために、本手法では先行研究と同様に、不均等に離散化された時間に対するフーリエ変換を行った¹²。セル電圧と電流が比例関係とみなせるほどに交流電流の振幅 ΔI が十分に小さいとき、角周波数 ω における複素インピーダンス $Z^*(\omega)$ は、複素セル電圧 $V^*(\omega)$ と複素電流 $I^*(\omega)$ の比によって表される。

$$Z^*(\omega) = -\frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (2-61)$$

ここで

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (2-62)$$

$$V^*(\omega) = V'(\omega) + iV''(\omega) \quad (2-63)$$

$$I^*(\omega) = I'(\omega) + iI''(\omega) \quad (2-64)$$

である。 i は虚数であり、' と '' はそれぞれ各複素変数の実数成分と虚数成分を示す。Ref. 38 より、複素セル電圧の実数成分と虚数成分は次のようにフーリエ変換される。

$$V'(\omega) = \int_0^{\infty} (V(t) - V_{\infty}) \cos \omega t dt \quad (2-65)$$

$$V''(\omega) = -\int_0^{\infty} (V(t) - V_{\infty}) \sin \omega t dt + \frac{V(0) - V_{\infty}}{\omega} \quad (2-66)$$

ここで V_{∞} は直流電流 ΔI を印加した場合の定常状態におけるセル電圧である。ま

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および
エネルギー変換効率の検討

た、OCV 下において微小電流の正弦波擾動を印加した場合、複素電流の実数成分および虚数成分のフーリエ変換は次のようになる。

$$I'(\omega) = 0 \quad (2-67)$$

$$I''(\omega) = -\frac{\Delta I}{\omega} \quad (2-68)$$

式 (2-65), (2-66) の積分を不均等に離散化された時間に対して行うために、各時刻におけるセル電圧 $V(t_k)$ 間が線形に接続されると仮定する。このとき、式 (2-65), (2-66) は各線形領域の和によって書き換えられる。

$$V'(\omega) = \sum_{k=1}^n \left(\int_{t_k}^{t_{k+1}} (V(t) - V_{\infty}) \cos \omega t dt \right) \quad (2-69)$$

$$V''(\omega) = -\sum_{k=1}^n \left(\int_{t_k}^{t_{k+1}} (V(t) - V_{\infty}) \sin \omega t dt \right) + \frac{V(0) - V_{\infty}}{\omega} \quad (2-70)$$

各積分区間は正弦および余弦の部分積分によって以下のように求まる。

$$\Delta V'_k = \frac{V(t_{k+1}) - V(t_k)}{t_{k+1} - t_k} \frac{\cos \omega t_{k+1} - \cos \omega t_k}{\omega^2} + \frac{(V(t_{k+1}) - V_{\infty}) \sin \omega t_{k+1} - (V(t_k) - V_{\infty}) \sin \omega t_k}{\omega} \quad (2-71)$$

$$\Delta V''_k = \frac{V(t_{k+1}) - V(t_k)}{t_{k+1} - t_k} \frac{\sin \omega t_{k+1} - \sin \omega t_k}{\omega^2} - \frac{(V(t_{k+1}) - V_{\infty}) \cos \omega t_{k+1} - (V(t_k) - V_{\infty}) \cos \omega t_k}{\omega} \quad (2-72)$$

ここで

$$\Delta V'_k = \int_{t_k}^{t_{k+1}} (V(t) - V_{\infty}) \cos \omega t dt$$

$$\Delta V_k'' = \int_{t_k}^{t_{k+1}} (V(t) - V_{\infty}) \sin \omega t dt$$

である。以上から、複素インピーダンスの実数成分 ($Z'(\omega) = -V''(\omega) \cdot \omega / \Delta I$) および虚数成分 ($Z''(\omega) = V'(\omega) \cdot \omega / \Delta I$) が求まり、これを複素平面にプロットすることで Nyquist plot 表示のインピーダンススペクトルが得られる。

2.2.2 本数値解析手法における過渡解析のための準備

本数値解析では Python を使用し、Newton 法におけるベクトル方程式の解出には SciPy ライブラリ内の LU 分解アルゴリズムを使用した。各パラメータや具体的な離散化の方法を次に示す。

2.2.2.1 材料特性や実験的なパラメータ、スケーリングパラメータの設定

混合伝導性電解質における過渡応答のシミュレーションに向けて、電荷担体の拡散係数や欠陥反応における平衡定数が必要となる。本研究では、Nomura and Kageyama が報告した BZY20 の伝導率の温度依存性の実験値を元に、Zhu *et al.* によって報告された熱力学パラメータを採用し、500 °C における計算を実施した^{6,39}。熱力学パラメータの具体的な値を Table 2-1 および Table 2-2 に示す。ここで、アクセプタードーパントの濃度はいずれの位置、時間においても一定 ($[Y'_{Zr}] = 0.2$ sites / unit cell) であり、拡散係数は 0 と仮定した。これらの熱力学パラメータを用いると、500 °C の加湿酸化雰囲気 (O_2 -3 % H_2O) における $OH_0^\bullet, V_0^\bullet, O_0^\bullet$ の部分伝導率はそれぞれ 1.6 mS/cm、 6.7×10^{-3} mS/cm、2.1 mS/cm となり、特に V_0^\bullet は無視できるほど小さい。しかし、500 °C における BZY20 の伝導特性はほぼ純粋なプロトン伝導であることが他の研究グループによって実験的に確かめられており、その伝導率は 10 mS/cm 程度である^{5,40-43}。したがって、本数値解析によって得られた結果は、現実の系における 500 °C での BZY20 の伝導特性を反映したものではなく、

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および
エネルギー変換効率の検討

OH_0^\bullet と O_0^\bullet が加湿酸化雰囲気下で 1:1 程度の部分伝導率を持つ仮想的な混合伝導性電解質として取り扱う。

数値解析に用いた、電解質の材料特性や実験的なパラメータを Table 2-3 に示す。比誘電率は 100 °C と 500 °C でほとんど変化しないと仮定した。また、モル体積は BZY20 の室温における格子定数から算出した。これらのパラメータは、現実の系においては温度依存性を持つものであることに留意されたい。さらに、境界条件について、本手法では V_0^\bullet について比較的大きな電極反応抵抗を持つ、ブロッキング電極に近い条件を設定した。一方で O_0^\bullet の電極反応抵抗は OH_0^\bullet や V_0^\bullet と比べて無視できるほど小さく、可逆電極に近い条件とした。また、ガス組成については SOFC や PCFC において発電および電解条件で一般的な値を採用した。さらに、平衡濃度 $c_{i,1}^{eq}$ と $c_{i,L}^{eq}$ には $x=0, L$ で接する気相と平衡し、かつ電荷中性仮定が成り立つときの濃度を採用した。このとき、各濃度と気相中のガス分圧には以下の関係式が成り立つ。

$$c_{\text{OH}_0^\bullet}^{eq} + c_{\text{V}_0^\bullet}^{eq} + c_{\text{O}_0^\bullet}^{eq} + c_{\text{O}_0^\times}^{eq} = \frac{3}{V_m} \quad (\text{O サイトの占有率}) \quad (2-73)$$

$$c_{\text{OH}_0^\bullet}^{eq} + 2 \times c_{\text{V}_0^\bullet}^{eq} + c_{\text{O}_0^\bullet}^{eq} - c_{\text{Y}'_{\text{Zr}}} = 0 \quad (\text{電荷中性仮定}) \quad (2-74)$$

$$\frac{c_{\text{O}_0^\bullet}^{eq 2}}{p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \times c_{\text{O}_0^\times}^{eq} \times c_{\text{V}_0^\bullet}^{eq}} = K_{ox} \quad (\text{酸化反応の平衡}) \quad (2-75)$$

$$\frac{c_{\text{OH}_0^\bullet}^{eq 2}}{p_{\text{H}_2\text{O}} \times c_{\text{O}_0^\times}^{eq} \times c_{\text{V}_0^\bullet}^{eq}} = K_{hyd} \quad (\text{水和反応の平衡}) \quad (2-76)$$

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \times p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} = K_w \quad (\text{気相中のガス分子の平衡}) \quad (2-77)$$

ここで、 V_m はモル体積、 K_{ox} 、 K_{hyd} 、 K_w はそれぞれ電解質の酸化反応、水和反応、および気相中のガス分子の平衡定数を示す。設定した気相のガス組成 (たとえ

ば、 $p_{\text{H}_2} = 0.97 \text{ atm}$ 、 $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03 \text{ atm}$) と Table 2-1 に示した平衡定数を用いて平衡濃度を算出した。各濃度の解出には Excel のソルバー機能を用いた。

数値解析の都合上、先行研究と同様に本手法でもスケーリングパラメータを採用し、各変数を無次元化したのちに計算を実施した¹²⁾。濃度のスケーリングパラメータ (c_0) は、無次元化後の濃度が 0.1 以下となるように設定した。また、長さのスケーリングパラメータ (l_0) の決定のために、本手法では以下の式からデバイ長 (L_D) を導入した^{32),f)}。

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 RT}{F^2 \sum_i (z_i^2 c_{i,1}^{eq})}} \quad (2-78)$$

先行研究に基づいて、 l_0 の値は無次元化したデバイ長が 5 になるように設定した。さらに、拡散係数のスケーリングパラメータ (D_0) の決定には拡散の緩和に関する時定数 (τ_d) を導入した。

$$\tau_d = \frac{L^2}{D_{\text{slowest}}} \quad (2-79)$$

ここで、 L は電解質の厚さであり、 D_{slowest} はもっとも拡散の遅い電荷担体の拡散係数であり、本研究では V_6O^{14+} が該当する。 D_0 の値は、無次元化した τ_d が 1 となるように設定した。

fL_D は一般的に電気二重層の厚さの推定に使われるパラメータであり、本研究では $\sim 2 \times 10^{-8} \text{ cm}$ の値が得られた。後述するように、電極/電解質界面近傍の急峻な濃度・電位勾配は 10^{-7} cm 以内に形成されており、指標としての妥当性が確認できる。

2.2.2.2 等比数列を用いた位置と時間の離散化

電極/電解質界面から電解質内部に向けて数 nm の領域には、電位および濃度が急峻な勾配を持つ (いわゆる電気二重層) 領域が存在する。したがって、電解質の離散化にあたっては、界面近傍で極めて細かい分割が求められる。先行研究に基づいて、界面近傍の領域の離散化にはデバイ長 L_D を使用し、 $\Delta x = L_D / 4$ の大きさを持つ要素を両界面近傍に 20 個ずつ用意した。一方で、電解質の十分内側 (いわゆるバルク) の領域では、界面領域に比べてより粗い刻みが許容される。本手法では界面領域から電解質の中央に向けて徐々に大きな要素となるように、等比数列によってグリッドを作成した。

2.2.1.4 でも述べたように、様々なオーダーの時定数緩和が予想されることから、時間のグリッドについても不均等に刻む必要がある。もっとも小さい時間の刻みは、先行研究と同様に以下の式によって決定した。

$$\tau_{\infty} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 RT}{F^2 \sum_i (z_i^2 D_i c_{i,1}^{eq})} \quad (2-80)$$

τ_{∞} は具体的に 10^{-9} sec オーダーとなる。本手法では、最初の時間ステップとして $t=0$ から τ_{∞} だけ増加させ、それ以降は等比数列によって時間グリッドを作成することで徐々に大きな時間ステップとなるように設定した。また、数値解の発散を抑制するために時間ステップには上限を設け、等比数列から生成された時間ステップが 2.5×10^3 sec を上回った場合、それ以降の時間ステップは 2.5×10^3 sec の等差数列となるように設定した。時間ステップの上限は任意である。これらの処理によって時間ステップを 1000 個生成し、種々の条件下での過渡解析を実施した。

Table 2-1 The enthalpy changes ΔH° and entropy changes ΔS° in defect reactions in BZY20 and equilibrium constants at 500 °C reported by Zhu *et al*⁶. In this work, we adopted thermodynamic parameters without the consideration of polaron trapping.

Reactions	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	Equilibrium constants (500 °C)
$\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{O}_0^\bullet \rightleftharpoons \text{OH}_0^\bullet$	-158.67	-50.74	$K_p = 1.17 \times 10^8$ (atm ^{-1/2})
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{O}_0^\times + \text{V}_0^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons 2\text{O}_0^\bullet$	-24.08	-54.00	$K_{ox} = 6.40 \times 10^{-2}$ (atm ^{-1/2})
$\text{H}_2\text{O} + \text{V}_0^{\bullet\bullet} + \text{O}_0^\times \rightleftharpoons 2\text{OH}_0^\bullet$	-93.30	-100.00	$K_{hyd} = 1.20 \times 10^1$ (atm ⁻¹)
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	-248.11	-55.48	$K_w = 7.33 \times 10^{13}$ (atm ^{-1/2})

Table 2-2 Diffusion coefficients and activation energies of the charge defects in BZY20 reported by Zhu *et al*⁶. In this work, we adopted thermodynamic parameters without the consideration of polaron trapping.

Charge defects	D_k (cm ² /sec)	E_k (kJ/mol)	D_k (500 °C) (cm ² /sec)
OH_0^\bullet	5.37×10^{-7}	61.01	4.05×10^{-7}
$\text{V}_0^{\bullet\bullet}$	1.98×10^{-7}	84.92	3.62×10^{-9}
O_0^\bullet	2.79×10^{-5}	78.92	1.30×10^{-6}

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および
エネルギー変換効率の検討

Table 2-3 The electrolyte properties and experimental parameters used for the simulation.

Parameter	Value		Note
BZY20 electrolyte properties			
Relative permittivity	62		Ref. 44 (at 100 °C)
Molar volume	45.3	cm ³ /mol	Ref. 45
Boundary conditions			
Proton ($k_{\text{OH}_0^{\bullet,1}}, k_{\text{OH}_0^{\bullet,N}}$)	$1.0 \times 10^{-5} - 5.0 \times 10^{-7}$	mol/cm ² ·sec	Assumed to be
Oxygen vacancy ($k_{\text{V}_0^{\bullet,1}}, k_{\text{V}_0^{\bullet,N}}$)	1.0×10^{-9}	mol/cm ² ·sec	almost blocking electrode for oxygen vacancy
Hole ($k_{\text{O}_0^{\bullet,1}}, k_{\text{O}_0^{\bullet,N}}$)	1	mol/cm ² ·sec	Assumed to be reversible electrode for hole
Experimental parameters			
Temperature	500	°C	
Electrolyte thickness	20-300	μm	
Scaling parameters			
Concentration, c_0	0.05	mol/cm ³	
Length, l_0	$\sim 4 \times 10^{-9}$	cm	
Diffusion coefficient, D_0	$\sim 6 \times 10^{-23}$	cm ² /sec	

Table 2-3 (continued.)

Parameter	Value or composition	Note
Gas composition at fuel side	97 % H ₂ -3 % H ₂ O	Fuel cell mode
	1 % H ₂ -3 % H ₂ O	Electrolysis cell mode
Gas composition at air side	97 % O ₂ -3 % H ₂ O	Fuel cell mode
	11 % O ₂ -47 % H ₂ O	Electrolysis cell mode
The total number of grid points	241	
The number of grid points in the equally spaced region	40	For electrode/electrolyte interface region

2.3 実験方法

2.3.1 評価用セルの作製

2.3.1.1 固相反応法による電解質ペレットの作製

BZY20 電解質ペレットは固相反応法により作製した。出発原料は炭酸バリウム (BaCO_3) (99.9%, 和光純薬株式会社)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) (97.031%, 東ソー株式会社)、酸化イットリウム (Y_2O_3) (99.9%, 信越化学工業株式会社) とした。試薬の分析結果から酸化ジルコニウムには 2 wt% の HfO_2 が含まれていた。Hf は Zr と化学的性質が近いいため Zr と同様に振る舞うと仮定し、本実験では ZrO_2 と HfO_2 の式量の加重平均を本試薬の実質的な式量とみなして秤量した。上記の出発原料を目標組成となるようにそれぞれ電子天秤 (島津製作所製 AUX220) で秤り取った。この混合粉末を直径 5 mm、10 mm の YSZ ボール (株式会社ニッカトー製 YTZ[®] ボール) とともに 250 mL ポリビニル容器に入れ、2-プロパノールを加えてボールミルを 48 時間程度行った。ボールミルにはボールミル架台 (アズワン株式会社製 AV-1) を用いた。その後、ステンレス製のふるいを用いて YSZ ボールを除去し、2-プロパノールと混合粉末をナス型フラスコに移してから、ロータリーエバポレータ (東京理化学株式会社製 N-2NWB) を用いて 75 °C で減圧乾燥することで 2-プロパノールを除去した。さらに、粉末中に残留する 2-プロパノールを蒸発させるため、得られた試料粉末をガラス製のビーカーに移し、ホットスタラー (アズワン株式会社製 DP-1S) を用いて 130 °C で乾燥させた。得られた試料粉末をアルミナるつぼに入れ、大気雰囲気下、1000 °C で 10 時間保持することで仮焼を行った。昇温および降温速度はともに 300 °C/h とした。熱処理後の粉末に再び 2-プロパノールを加え、24 時間以上ボールミルを行った。乾燥後、得られた試料粉末を直径 19 mm のダイスを用いてニュートンプレス機で 9.8 MPa の圧力をかけ、ペレット状の試料を作製した。各ペレット試料をアルミナるつぼに入れ、大気雰囲気下、1300 °C で 10 時間保持することで合成を行った。室温から 1000 °C までは 250 °C/h、1000 °C 以上は 200 °C/h の昇温・降温速度に設定した。熱処理後のペレット試料をジルコニア乳鉢に移し、粉碎して得られた試料粉末に再度 2-プロパノールを加え、100 時間ボールミルを行うことで

BZY20 合成粉末を得た。合成粉末を秤量してジルコニア乳鉢に移し、それぞれの粉末重量の七分の一となるようにバインダー液 (DIC 株式会社製 NCB-166) を加えて 20 分間混合した。その後、ステンレス製のふるい (目開き 150 μm) にかけることで造粒を行った。直径 11 mm のダイスを使用し、造粒粉末を 392 MPa の圧力下で 10 分間以上保持することでペレット状に一軸成型を行った。これらをアルミナ角サヤに乗せ、大気雰囲気下にて 600 °C で 10 時間保持することでバインダー液を除去した。昇温・降温過程はどちらも 200-300 °C / h に設定した。得られたペレット状試料を BaO の散逸を防ぐために 1300 °C 合成粉末に 1 wt% BaCO₃ を添加した粉末に埋めてアルミナ角サヤに乗せ、Ar-20% O₂ もしくは O₂ 雰囲気下で 1600 °C で 24 時間保持することで焼結を行った。昇温・降温速度は 1300 °C 合成時と同様に設定した。電気炉内で室温に徐冷後、得られたペレット試料は埋め粉を取り除くために表面を粗研磨し、サンプル管に入れて大気中で保存した。

2.3.1.2 無電解めっきによる Pd 水素極の付与

本研究では水素極に比較的小さい電極抵抗を持つパラジウム (Pd) を採用し、無電解めっきにより BZY20 電解質に付与した^{46,47}。めっき浴には 35 wt% 塩酸 (HCl) (ナカライテスク株式会社) および Pd 無電解めっき試薬 (奥野製薬工業株式会社) を使用した。まず、Table 2-4 に示す建浴条件にて脱脂液、プレディップ液、触媒付与液、Pd めっき液を作製した。各試薬の希釈には脱イオン水を使用した。建浴した各浴をそれぞれテフロン製のビーカーに移し、脱脂液と Pd めっき液はウォーターバス (アズワン株式会社製 WBS-80AN) で 65 °C に保持した。浴温度は脱脂液に温度計を差し込むことで測定した。浴の温度が安定したのち、めっきする試料を脱脂液に浸漬し、5 分間保持することで表面の汚れを除去した。その後、試料を取り出して脱イオン水に浸漬することで洗浄した。次に室温のプレディップ液に 3 分間浸漬し、触媒付与液に浸漬する前にも洗いを実施したのち、水洗を行わずに室温の触媒付与液に浸漬し 6 分間保持して試料表面に触媒を付与した。触媒は Pd コロイドでスズ (Sn)

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および
エネルギー変換効率の検討

塩化物錯体が吸着していると考えられている⁴⁸。触媒付与液から取り出した試料を脱イオン水に浸漬することで洗浄した。その後、65 °C に保持した Pd めっき液に浸漬し、24-30 分保持することで厚さ 1 μm 程度の Pd 膜を作製した。Pd めっき液から取り出した試料は脱イオン水に浸漬することで洗浄したのち、2-プロパノールに浸漬することで置換を行い、室温にて乾燥させた。なお、各浴の攪拌は行わずにめっき処理を実施した。Pd めっき後の試料の断面の反射電子像を Fig. 2-4 に示す。

Table 2-4 Reagents and conditions for electroless-plating of Pd. RT: Room-temperature.

Solution	Reagent name	Concentration	Temp. and time
Pre-cleaning solution	OPC-370 Condiclean M	100 mL/L	65 °C for 5 min
Pre-dip solution	OPC-SAL pre-dipping	170 g/L	RT for 3 min
	HCl (35 %)	10 mL/L	
Pd catalyst solution	OPC-SAL pre-dipping	170 g/L	RT for 6 min
	OPC-80 Catalysts	50 mL/L	
	HCl (35 %)	30 mL/L	
Electroless	Palla top A	100 mL/L	65 °C for 24-30 min
Pd-plating solution	Palla top B	100 mL/L	

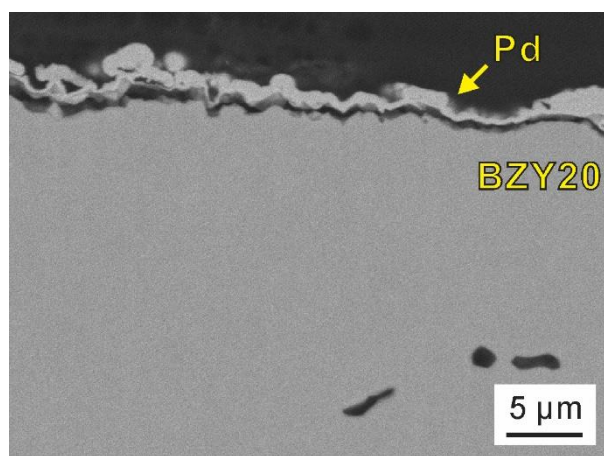


Fig. 2-4 BSE image of the cross-section of Pd fuel electrode on BZY20 electrolyte. Pd fuel electrode was electroless-plated at 65 °C for 24 minutes.

2.3.1.3 スクリーン印刷による LSCF 空気極の付与

本研究では空気極材料として SOFC および PCFC で一般的に用いられる $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) を使用し、スクリーン印刷により BZY20 電解質上に付与した⁴⁹⁻⁵²。まず、LSCF インクの作製を行った。ポリエチレンテレフタレート (PET) 製のスクリーバイアル瓶に直径 5 mm の YSZ ボールを入れ、溶媒 (ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート (> 97 %, ナカライテスク株式会社)) と分散剤 (カオーアキポ RLM-45 (花王株式会社)) をそれぞれ YSZ ボールの重量の 25 % および 0.25 % になるように滴下した。超音波洗浄による攪拌の後、LSCF 粉末 (第一稀元素化学工業株式会社) を YSZ ボールの重量の 50 % 秤量し、スクリーバイアル瓶に入れ、20 時間ボールミルを行った。得られたインクをジルコニア乳鉢に取り出したのち、インクの重量の 0.27 倍になるようにバインダー (EC ビヒクル (日新化成株式会社)) を入れ、なめらかになるまで乳棒で混合した。その後、ケイ酸ガラス製のスクリーバイアル瓶に入れ、混練機 (株式会社シンキー製 ARE-250) を用いて混合した。混合は 2000 rpm で 5 分間行い、その後脱泡処理を 2200 rpm で 5 分間行った。作製した LSCF インクは卓上ハンドプリンター (宝泉株式会社製 HP-180GB) とメッシュスクリーン (5 mm × 5 mm, 目開き 217 μm, 見込み厚さ 10 μm) を用いる

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

ことで、BZY20 電解質の中央に 5 mm 角の LSCF 空気極を印刷した。印刷は二回行い、一回の印刷ごとに試料をアルミナ角サヤもしくはアルミナワッシャーに乗せ、ホットスターラーを用いて 100 °C で 1 時間保持することでインクの乾燥を行った。その後、アルミナ角サヤもしくはアルミナワッシャーに乗せ、乾燥 Ar-20 % O₂ 雰囲気下で 1000 °C で 2 時間保持することで焼付を行った。昇温および降温速度は 250 °C / h に設定した。焼付後の試料の断面の反射電子像を Fig. 2-5 に示す。

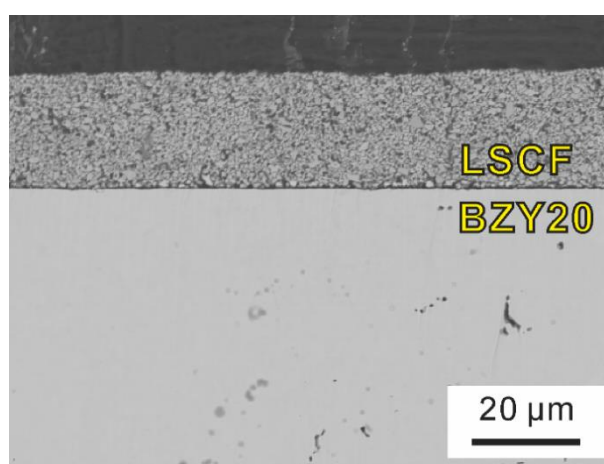


Fig. 2-5 BSE image of the cross-section of LSCF air electrode on BZY20 electrolyte. LSCF air electrode was fired at 1000 °C for 2 hours in a dry Ar-20 % O₂ atmosphere.

2.3.1.4 水素極対称セルの作製方法

BZY20 は中温域の加湿水素雰囲気下において h^{\cdot} 伝導を発現せず、純粋な H⁺伝導体とみなせる⁴⁰。したがって漏れ電流の影響なく電極抵抗の評価が可能だと考えられる。そこで本研究では Pd | BZY20 | Pd 電解質支持型水素極対称セルを作製した。まず、2.3.1.1 で作製した BZY20 ペレットを 200 μm 程度の厚さになるよう手研磨した。その後、アセトンで超音波洗浄してからリン酸 (85 %) に室温で 30 分間浸漬することでエッチングを行った。これはアンカー効果によって Pd 水素極の剥離を防止するためである⁴⁷。取り出したペレットを温水に浸漬することで洗浄したのち、テープを取り除いてアセトンに浸漬し超音波洗浄を行った。取り出したペレットをジル

コニアセメント (朝日化学工業株式会社 スミセラム S-301) によってアルミナリング (外径 22 mm, 内径 11 mm, 厚さ 2 mm) に固定し、短絡の防止を目的にリングの側面をフッ素樹脂粘着テープでマスキングした。その後、2.3.1.2 に示した手法により BZY20 ペレットの両面に Pd 水素極を付与した。

2.3.1.5 空気極対称セルの作製方法

2.3.1.1 で作製した BZY20 電解質を用いて LSCF | BZY20 | LSCF 電解質支持型空気極対称セルを作製した。まず、1600 °C で焼結した BZY20 ペレットを 500 μm 程度の厚さになるよう手研磨した。その後、アセトンで超音波洗浄してから 2.3.1.3 に示した手法によってペレットの両面に LSCF 空気極を付与した。焼付後のセルはジルコニアセメント (朝日化学工業株式会社 スミセラム S-301) を用いてアルミナリング (外径 22 mm, 内径 11 mm, 厚さ 2 mm) に固定した。

2.3.1.6 発電型セルの作製方法

2.3.1.1 で作製した BZY20 電解質を用いて Pd | BZY20 | LSCF 電解質支持型発電型セルを作製した。まず、1600 °C で焼結した BZY20 ペレットを 500 μm 程度の厚さになるよう手研磨した。その後、Pd 水素極を付与する面に前処理として酸エッチングを実施した。BZY ペレットをアセトンに浸漬し超音波洗浄を行った。その後、フッ素樹脂粘着テープ (中興化成工業株式会社製 ASF-121FR) を用いてマスキングを行った。マスキング後の BZY20 ペレットをリン酸 (85%, ナカライテスク株式会社) に室温で 30 分間浸漬することでエッチングを行った。取り出したペレットを温水に浸漬することで洗浄したのち、テープを取り除いてアセトンに浸漬し超音波洗浄を行った。次に、酸エッチングを行わなかった BZY20 表面に 2.3.1.3 に示した手法によって LSCF 空気極を付与した。焼付後の試料はジルコニアセメントを用いてアルミナリングに固定し、Pd めっき膜による短絡の防止のために、LSCF 空気極側およびアルミナリング側面をフッ素樹脂粘着テープでマスキングした。その後、試料をアセトンに浸漬して超音波洗浄したのち、2.3.1.2 に示す手法で酸エッチングした BZY20 ペ

レット表面に Pd 水素極を付与した。

2.3.2 電気化学測定

2.3.1.4-2.3.1.6 によって作製したセルをアルミナホルダーに固定し、Fig. 2-6 に示す評価装置を用いて電気化学測定を実施した。Pd 水素極および LSCF 空気極の上には集電体として白金 (Pt) ペースト (徳力本店株式会社製 No. 8104) を塗布し、Pt 線および Pt メッシュによって電気化学装置に接続した。アルミナホルダーは石英製のガス導入管とアルミナの二重管で挟むことでそれぞれの電極チャンバーを構成し、両電極に個別にガスを供給した。また、 H_2 ガスと O_2 ガスの混合を防ぐため、アルミナホルダーとアルミナ管はガラスシールによってシーリングを行った。評価装置にセルを保持したのち、両電極にアルゴン (Ar) ガスを 50 sccm で供給することで置換を行った。その後、昇温速度を $380\text{ }^\circ\text{C/h}$ に設定し、ガラスシールの融解のために $760\text{ }^\circ\text{C}$ までセルを昇温した。このとき、ガラスシール内の気泡の発生によるガスリークを防ぐために、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ に到達した時点で Ar ガスの流量を停止した。 $760\text{ }^\circ\text{C}$ で 40 分間保持したのち、降温速度を $180\text{ }^\circ\text{C/h}$ に設定し、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ へセルを降温した。ガスリークの無いことを確認してから、Pd 水素極側には加湿 H_2 ガスを、LSCF 空気極側には加湿 O_2 ガスをそれぞれ 100 sccm で供給した。ガスの加湿は室温に保持した脱イオン水に通過させることで行い、水蒸気分圧は 0.03 atm とした。BZY20 電解質の水和のため、加湿ガスの供給後から 2 時間以上保持したのち、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ において以下に示す 2 端子法交流インピーダンス測定および 2 端子法電流遮断測定を行った。交流インピーダンス測定はポテンショガルバナスタット (SI 1287, Solartron Analytical) と周波数応答アナライザ (SI 1260, Solartron Analytical) を接続して実施した。印加する交流電圧は 10-50 mV とし、10 MHz-0.1 Hz の周波数を掃引した。電流遮断測定は SI 1287 を用いて直流電流を 60 秒間印加したのち、瞬時に遮断することで行った。電流遮断後のセル電圧の緩和は、データ収録モジュール (NI USB-6361, National Instruments) を用いて 2 MHz のサンプリングレートで測定された。なお、電流遮断直後から数 μs 程度の間には測定装置に由来する電圧の不規則な変化が観測されることが知見として

得られている^{46,53}。本研究ではその知見を踏まえ、電流遮断測定結果のデータ解析では電流遮断後から数 μs 以降のデータを採用した。

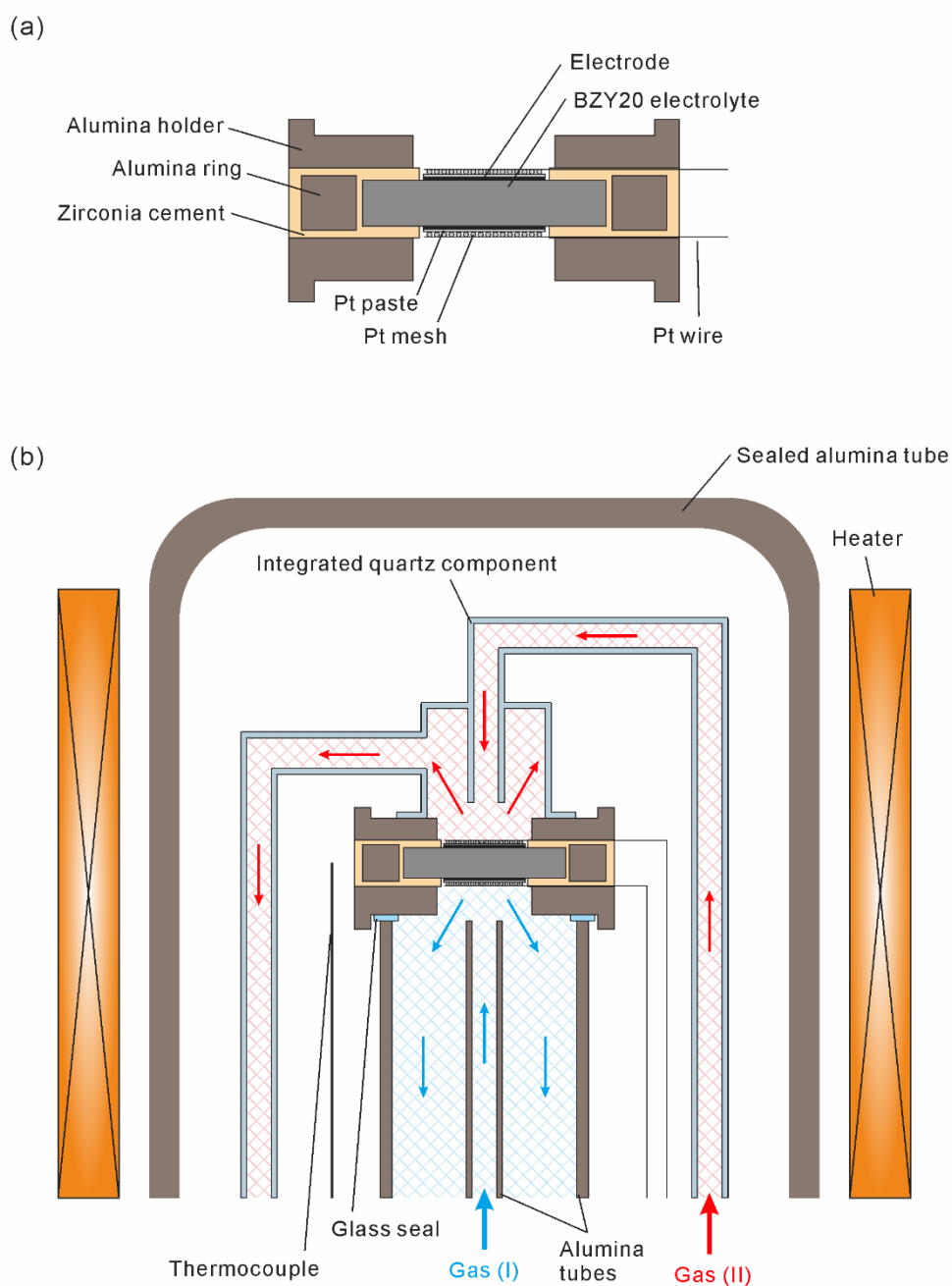


Fig. 2-6 The schematic diagrams of (a) the cell configuration and (b) the setup for electrochemical measurements.

2.4 数値解析の結果および考察

2.4.1 電極対称セルにおける過渡応答

最初に、Fig.1-11 (b) に示すような水素極対称セル (以下、H₂ 対称セル) および空気極対称セル (以下、O₂ 対称セル) を模したシミュレーションの結果の一例を示す。どちらも電解質の厚さを 300 μm とした。また、H₂ 対称セルおよび O₂ 対称セルともに Table 2-3 に示した発電時のガス雰囲気を設定した。

2.4.1.1 水素極対称セル (H₂ 対称セル) に対する電流遮断測定

外部電流密度 $i_{ex} = 10\text{-}100 \text{ mA/cm}^2$ 印加時の定常状態を初期状態とし、 $i_{ex} = 0 \text{ mA/cm}^2$ とした場合の H₂ 対称セルの過渡応答のシミュレーションを実施した。これは電流遮断測定を模した解析である。ここで、 $k_{\text{OH}_0,1 \text{ or } N} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$ と設定した。これにより $R_{\text{OH}_0,0 \text{ or } L}^{\text{pol}} \sim 0.69 \text{ } \Omega\text{cm}^2 (500 \text{ } ^\circ\text{C})$ となる。

$i_{ex} = 50 \text{ mA/cm}^2$ での定常状態を初期状態とし、電流遮断直後から OCV (0 V) になるまでのセル電圧の過渡応答を Fig. 2-7 に示す。Fig. 2-7 (c) より、セル電圧の過渡応答には 3 つ以上の緩和過程が存在し、1 段階目と 2 段階目の緩和後にセル電圧はほぼ OCV と等しくなる。Fig. 2-7 (a) および (c) に示すように、一般的な電流遮断測定に倣って、μsec オーダーで完了する 1 段階目の緩和を IR loss (V_{Cl}^{IR})、1 段階目の緩和後のセル電圧と OCV との差が電極過電圧 (η_{Cl}) と取り扱う^{46,53}。

緩和の要因を明らかにするために、各緩和段階における電解質中の電荷担体の濃度および電位分布を Fig. 2-8 に示した。また、各緩和段階における各電荷担体の電荷流速密度および変位電流密度の分布を Fig. 2-9 に示す。ここで、 $x=0$ 側がアノード、 $x=L$ 側がカソードである。また、Fig. 2-8 中の O_0^\bullet の濃度は他の電荷担体と比べて極めて小さく、 $10^{-10} \text{ sites/unit cell}$ オーダーであることに注意されたい。以下より、各緩和の詳細を議論する。

1 段階目の緩和 (電荷担体の電気泳動に伴うバルク領域の電位勾配の解消)

Fig. 2-9 (a) より、定常時の H₂ 対称セルではほぼ OH_0^\bullet のみの電荷流速が発生して

おり、 V_{O_2} や O_2 の濃度やその伝導に由来する漏れ電流は 0 とみなせることが確認された。また、Fig. 2-8 (a) より、電極/電解質界面近傍の数 nm の領域に急峻な濃度勾配および電位勾配が形成されており、カソード側 ($x > 150 \mu\text{m}$) ではバルク領域においても緩やかな濃度勾配が存在する。

Fig. 2-8 (a) と (b) より、1 段階目の緩和前後で電解質中の濃度分布は電極/電解質界面近傍の電気二重層およびバルク領域ともに定常時から変化しないことが確認された。一方で、定常時に形成されていたバルク領域の電位勾配は、電荷担体の濃度勾配が存在する部分を除いて解消された。また、Fig. 2-9 (a) と (b) から、定常時に発生していた OH_{O_2} の電荷流速が、1 段階目の緩和直後には電極/電解質界面近傍を除いてほぼ 0 となることが確認できる。以上を踏まえると、1 段階目の緩和は電解質中のバルク領域における電荷担体の電気泳動によるポテンシャル変化に由来する。

2 段階目の緩和 (電極/電解質界面近傍の急峻な濃度勾配・電位勾配の解消)

Fig. 2-8 (b) と (c) の比較から、2 段階目の緩和によって、電極/電解質界面近傍における各電荷担体の急峻な濃度勾配および電位勾配が解消される。Fig. 2-9 (b) と (c) からは、界面近傍における変位電流が消失し、界面における OH_{O_2} の電荷流速も急激に低下することが確認された。以上を踏まえると、2 段階目の緩和は電気二重層の解消に由来すると言える。

ここで、2 段階目の緩和後の電流密度分布を Fig. 2-9 (d) に破線で示すが、電極/電解質界面での OH_{O_2} の電荷流速は完全に 0 になるわけではなく、 V_{O_2} の電荷流速と相殺するように存在する。これは OH_{O_2} と V_{O_2} の交換反応の発生を示唆しており、バルク内で濃度勾配が大きいカソード側でより大きな電流が残存する。これは、式 (2-21) における Nernst-Planck 式の右辺括弧内第一項である拡散に由来する流速の残存を示唆する。

$$f_{ij}^{mass} = -D_i \left(\frac{c'_{i,j+1} - c'_{i,j}}{\Delta X M_j} - \frac{z_i F}{RT} \frac{c'_{i,j+1} + c'_{i,j}}{2} E_j' \right) \quad (2-21) \text{ (再掲)}$$

なお、Fig. 2-8 (d) より 2 段階目の緩和後にも、特にカソード側で静電ポテンシャルの勾配が残存していることから、電場も少なからず発生しており、ゆえに括弧内第二項の電気泳動に由来する流速も厳密には 0 ではない。注意すべきは、バルク中においても静電ポテンシャルの勾配に線形性が失われている、すなわち $\partial^2\phi/\partial x^2 \neq 0$ となる領域が存在することである。これは式 (2-16) に示す Poisson 方程式から、厳密にはバルク領域においても電荷中性仮定が成り立たないことを示唆する。

3 段階目以降の緩和 (電解質全体の濃度勾配の解消)

Fig. 2-9 (d)-(f) より、3 段階目以降の緩和後の電解質中では、相殺するように存在していた OH_0^\bullet の電荷流速と $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ の電荷流速が徐々に 0 に近づいていく。先述したように、この相殺電流は OH_0^\bullet と $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ の交換反応の発生を示唆しており。実際に、Fig. 2-8 (d)-(f) では OH_0^\bullet の濃度の増大と $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ の濃度の減少が同時に発生する。3 段階目の緩和後にはカソード側での濃度分布が大きく解消され、濃度分布、電位分布、電流分布のいずれも左右の対称性の良い分布に変化する。4 段階目の緩和では電解質全体にわたって濃度分布が変化し、5 段階目の緩和によって OCV の状態である平坦な分布に至る。以上から、3 段階目以降の緩和は直流電流印加時に形成された電解質全体にわたる電荷担体の濃度勾配の解消に由来すると言える。

電流遮断測定での性能解析の妥当性

Fig. 2-8 (d) や Fig. 2-9 (d) から分かるように、 H_2 対称セルにおいて漏れ電流は無視できるほど小さく、印加した外部電流密度 i_{ex} と電解質中の OH_0^\bullet の電荷流速密度 $f_{\text{OH}_0^\bullet}^{charge}$ はほぼ一致する。また、2 段階目の緩和の後に残存する、バルク中のカソード側における電荷担体の濃度勾配に由来したポテンシャルの変化は極めて小さい。ゆえに、電流遮断測定における IR loss および電極過電圧の評価への影響は無視できると言える。

本数値解析によって得られた V_{Cl}^{IR} および η_{Cl} の電流密度依存性をそれぞれ Fig.

2-10 (a) (b) に示した。なお、図中には、現実の実験条件を踏まえ、直流電流印加後 60 sec 時点で遮断測定を実施した場合の結果も示した⁸⁾。また、比較のために、直流定常時の電解質中における OH_0^\bullet の伝導に由来する電圧降下 $V_{\text{OH}_0^\bullet}^{\text{lyte}}$ とアノード側およびカソード側における OH_0^\bullet の界面流速に由来する電圧降下の和 $\eta_{\text{OH}_0^\bullet}^{\text{anode}} + \eta_{\text{OH}_0^\bullet}^{\text{cathode}}$ も併せて示した。各電圧降下は $t = 0$ sec における濃度および電荷流速密度の値を用いて、以下の式によって算出した。

$$V_{\text{OH}_0^\bullet}^{\text{lyte}} = \sum_{j=1}^{N-1} f_{\text{OH}_0^\bullet, j}^{\text{charge}} \times \frac{x_{j+1} - x_j}{\sigma_{\text{OH}_0^\bullet, j}} \quad (2-81)$$

$$\sigma_{\text{OH}_0^\bullet, j} = \frac{z_{\text{OH}_0^\bullet}^2 F^2 D_{\text{OH}_0^\bullet} (c_{\text{OH}_0^\bullet, j+1} + c_{\text{OH}_0^\bullet, j})}{RT} \quad (2-82)$$

$$\eta_{\text{OH}_0^\bullet}^{\text{anode}} + \eta_{\text{OH}_0^\bullet}^{\text{cathode}} = R_{\text{OH}_0^\bullet, 0}^{\text{pol}} \times f_{\text{OH}_0^\bullet, 0}^{\text{charge}} + R_{\text{OH}_0^\bullet, N}^{\text{pol}} \times f_{\text{OH}_0^\bullet, N}^{\text{charge}} \quad (2-83)$$

Fig. 2-10 (a) より、 $V_{\text{Cl}}^{\text{IR}}$ と $V_{\text{OH}_0^\bullet}^{\text{lyte}}$ はほぼ一致し、同様に Fig. 2-10 (b) から η_{Cl} と $\eta_{\text{OH}_0^\bullet}^{\text{anode}} + \eta_{\text{OH}_0^\bullet}^{\text{cathode}}$ もほぼ一致する。これは、 H_2 対称セルにおける電流遮断測定によって OH_0^\bullet の寄与する電圧降下成分をそれぞれ適切に評価できることを意味する。特に、Fig. 2-10 (b) の破線は $i_{\text{ex}} = i_{\text{OH}_0^\bullet}$ が成り立つときの分極曲線 ($\eta_{\text{OH}_0^\bullet}^{\text{anode}} + \eta_{\text{OH}_0^\bullet}^{\text{cathode}}$ vs i_{ex}) であることから、 η_{Cl} の傾き ($\Delta\eta_{\text{Cl}}/\Delta i_{\text{ex}}$) によって正確に電極抵抗の見積もりが可能と考えられる。

g Fig. 2-7 (c) から推察されるが、電流遮断時と同様、OCV から直流電流の印加し定常状態に到達するまでに 10^4 sec オーダーの時間を要する。しかし、実際の電流遮断測定において、各電流密度で数時間以上の直流電流を印加することは現実的ではない。また、長時間の直流電流の印加によって経時劣化の影響が無視できなくなる可能性がある。そこで、現実的な実験条件を考え、直流電流を 60 sec 程度印加した時点での濃度および電位分布を初期状態とした電流遮断測定を模した解析を実施した。その結果を Fig. 2-10 に併記するが、定常状態からの遮断測定と同様、ほとんど誤差のない解析が可能である。

ここで、 OH_0^- の伝導に由来する IR loss は定常状態よりも 60 sec 程度時点の方が大きい。これは、60 sec 程度時点ではバルク中の濃度分布の緩和が完了していないことに由来する。2.4.1.3 で述べる交流インピーダンス測定を模した数値解析からも確認できるが、直流電流印加後 60 sec 時点におけるバルク中の OH_0^- の濃度は気相との平衡時の値でほぼ一定である。一方で、Fig. 2-8 (a) から分かるように、 $i_{ex} = 50 \text{ mA/cm}^2$ 下での定常状態におけるバルク中の OH_0^- の濃度は大半の領域で気相との平衡濃度よりも大きい。この濃度差が電解質中の OH_0^- 伝導率の変化の原因となるために、 $V_{\text{OH}_0^-}^{lyte}$ および V_{Cl}^{IR} の時間依存性が発生する可能性がある。

一方、 OH_0^- の界面流速に由来する電圧降下 ($\eta_{\text{OH}_0^-}^{anode} + \eta_{\text{OH}_0^-}^{cathode}$) は定常状態、60 sec の間でほとんど差は見られない。これは 60 sec 印加時点で電気二重層の形成が完了し、界面の電荷流速がほぼ OH_0^- に由来する状態であることを示唆する。したがって、実験系においては、 η_{Cl} が直流電流印加時の保持時間に対して変化しないとみなせるような印加時間の検討が求められる。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および
エネルギー変換効率の検討

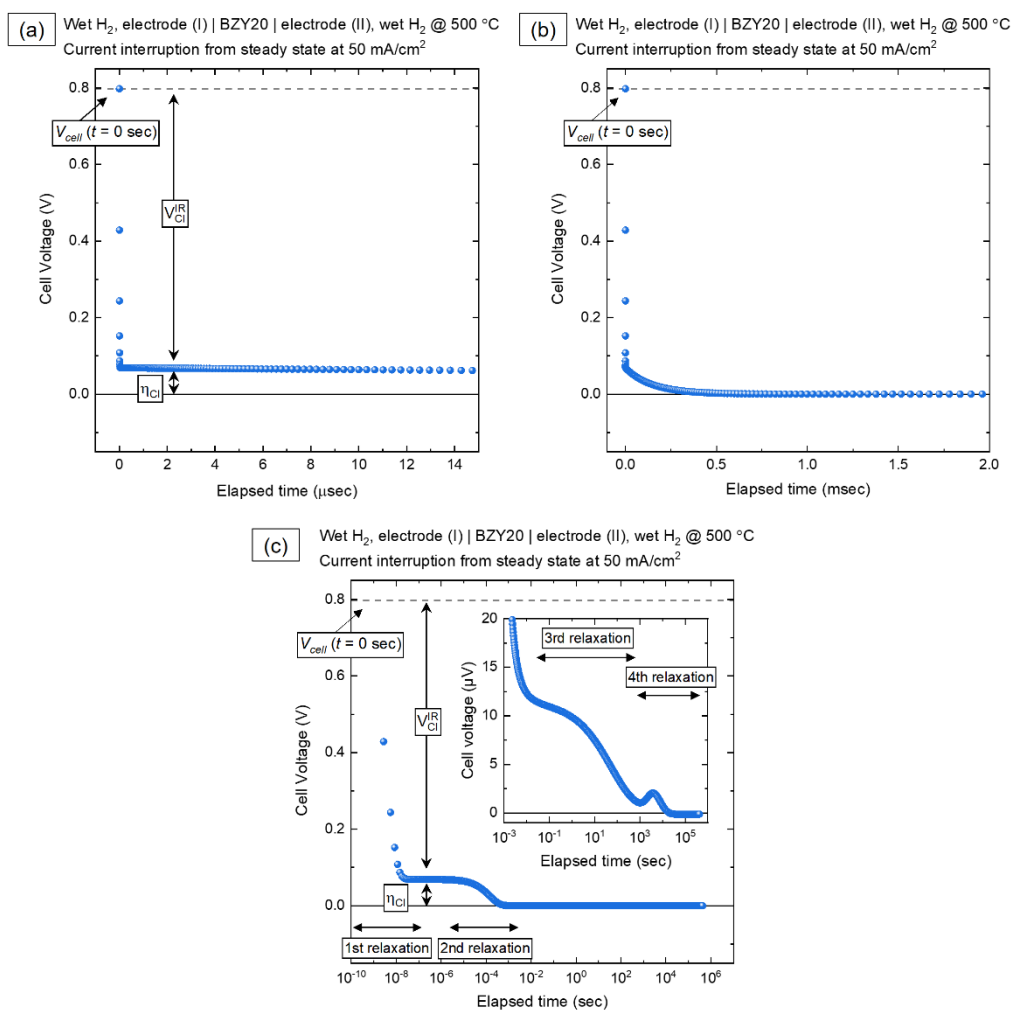


Fig. 2-7 The transient responses of cell voltage of H₂-symmetric cell by the current interruption method from the steady-state condition at DC 50 mA/cm². Voltage relaxation in (a) μs, (b) ms, and (c) a logarithmic scale of duration time. Electrolyte thickness was set as 300 μm. ($k_{OH_0,1} = k_{OH_0,N} = 1.0 \times 10^{-6}$ mol/cm² sec)

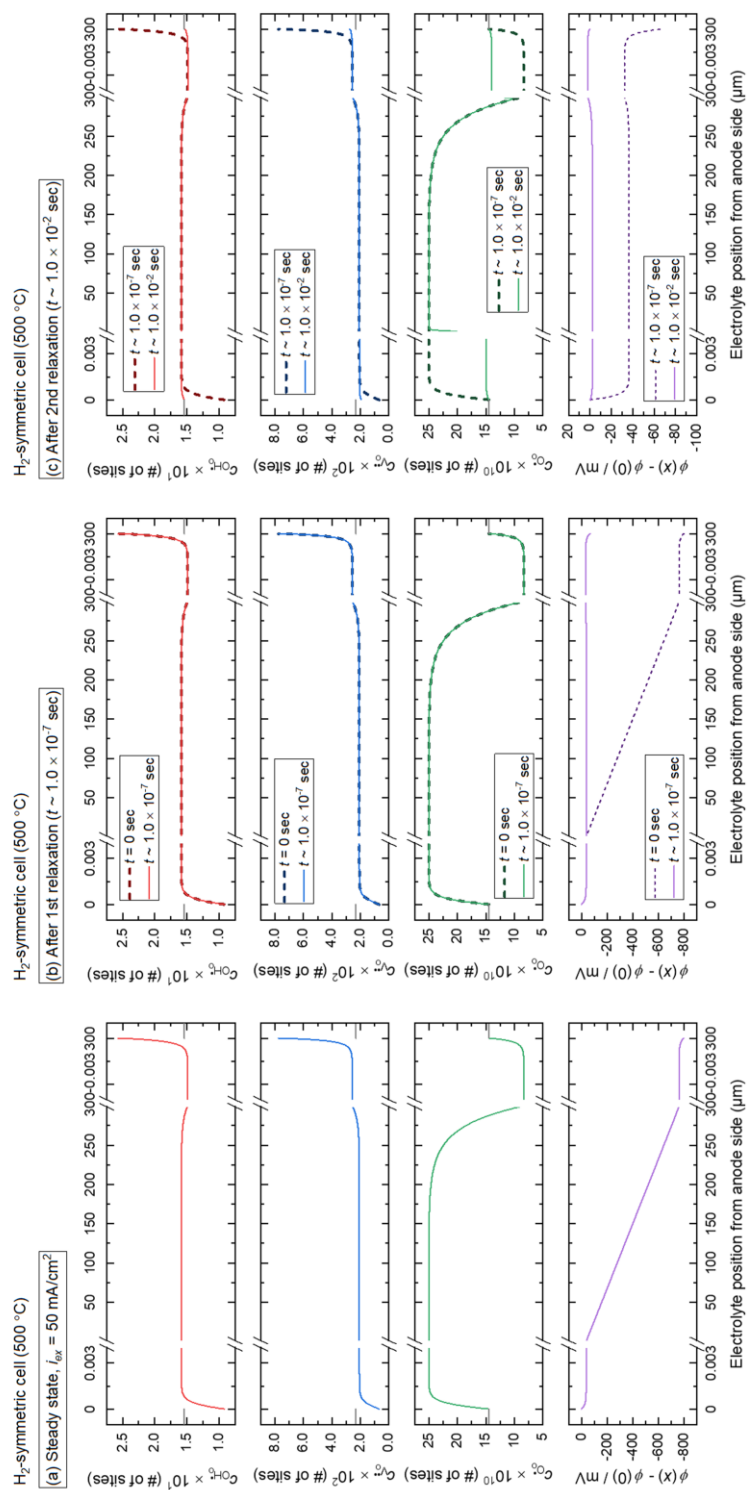


Fig. 2-8 The transient response of concentrations of charge carriers and electrostatic potential in H_2 -symmetric cell by the current interruption method from the steady-state condition at 50 mA/cm^2 . The relaxation steps correspond to Fig. 2-7 (a). The units of concentrations are the numbers of occupied O sites in a unit cell of barium zirconate. At the anode side ($x = 0$), electrostatic potential $\phi(0)$ defines 0. Colored dot lines show the profiles in the previous relaxation. Gray solid lines at the boundaries indicate the equilibrium concentration of charge carriers.

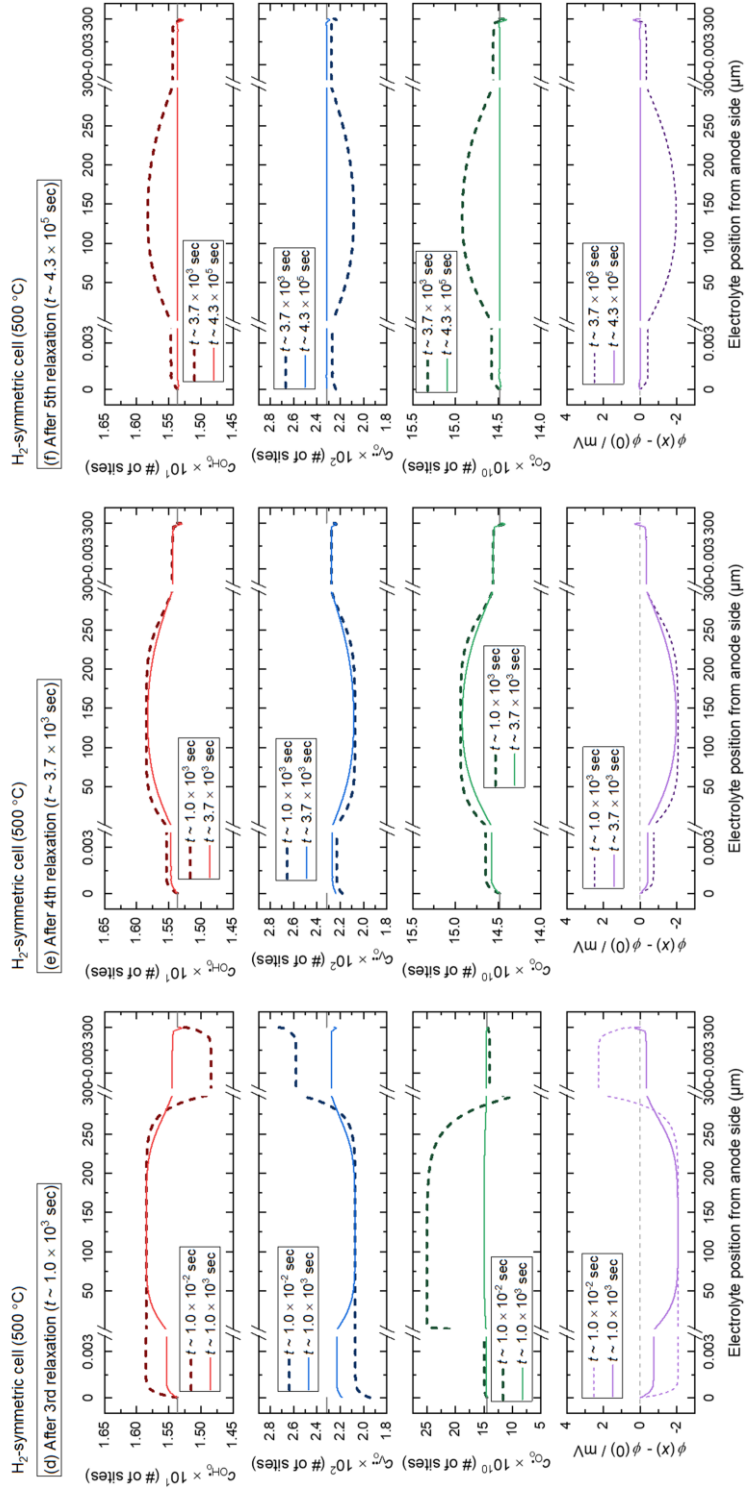


Fig. 2-8 (Continued).

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および
エネルギー変換効率の検討

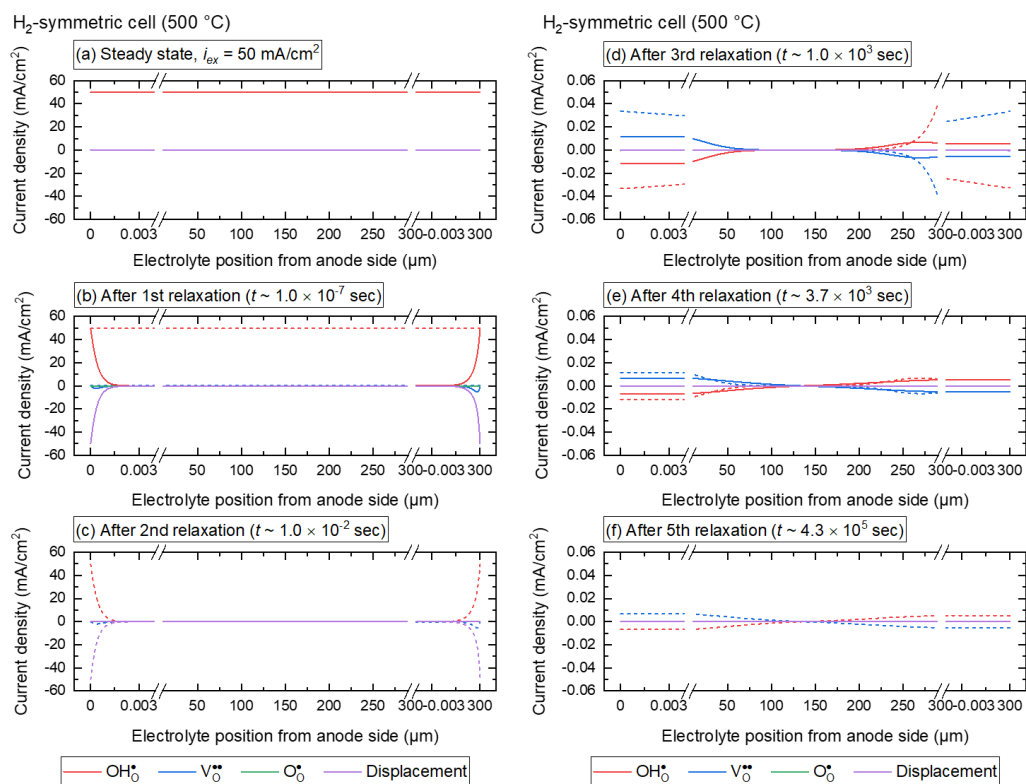


Fig. 2-9 The transient response of the current density of charge carriers and displacement current density in H₂-symmetric cell by the current interruption method from the steady-state condition at 50 mA/cm². The relaxation order corresponds to Fig. 2-7 (a). Colored dot lines show the profiles after the previous relaxation.

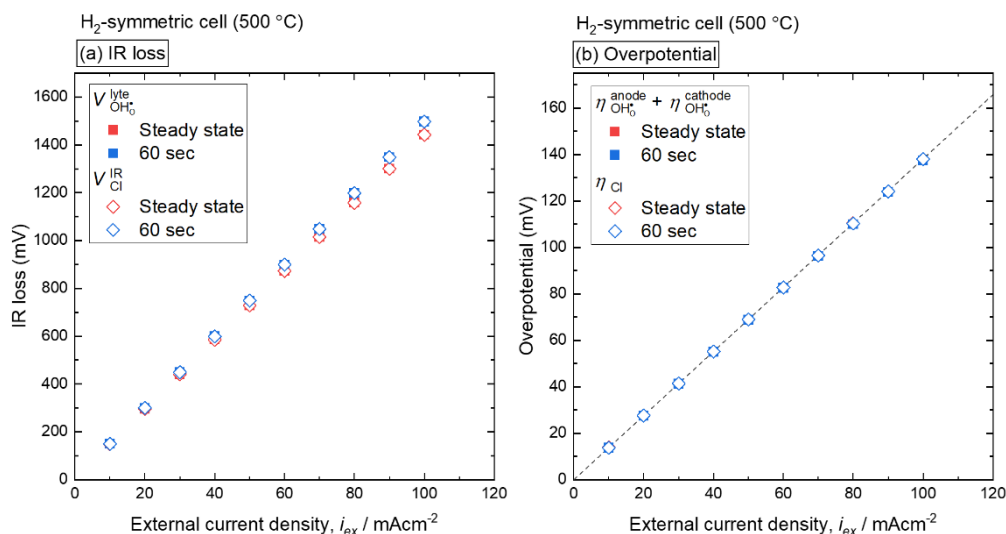


Fig. 2-10 (a) The comparison between voltage drop due to OH_0^* conduction in the electrolyte ($V_{OH_0^*}^{lyte}$) and apparent IR loss evaluated by the current interruption method (V_{Cl}^{IR}) in the H₂-symmetric cell. (b) The comparison between voltage drop due to the electrode reaction involving OH_0^* ($\eta_{OH_0^*}^{anode} + \eta_{OH_0^*}^{cathode}$) and apparent overpotential evaluated by the current interruption method (η_{Cl}) in the H₂-symmetric cell. The gradient of the dashed line in (b) indicates the set value of the sum of polarization resistances of anode and cathode reactions involving OH_0^* .

2.4.1.2 空気極対称セル (O₂対称セル)に対する電流遮断測定

外部電流密度 $i_{ex} = 10\text{-}100$ mA/cm² 印加時の定常状態を初期状態とし、 $i_{ex} = 0$ mA/cm² とした場合の O₂ 対称セルの過渡応答のシミュレーションを実施した。これは電流遮断測定を模した解析である。

$i_{ex} = 50$ mA/cm² での定常状態を初期状態とし、電流遮断直後から OCV (~0 V) になるまでのセル電圧の過渡応答を Fig. 2-11 に示す。Fig. 2-11 (c) より、セル電圧の過渡応答には少なくとも 4 つ以上の緩和過程が存在し、H₂ 対称セルと同様に 1 段階目と 2 段階目の緩和後にセル電圧は OCV とほぼ等しくなる。しかし、2 段階目の緩和は H₂ 対称セルよりも長い時間を要し、緩和の完了には 10² sec オーダーが必要であるこ

とが確認された。このために、Fig. 2-7 (b) と Fig. 2-11 (b) を比較すると、 H_2 対称セルでは msec スケールでセル電圧の減衰が見られるのに対し、 O_2 対称セルのセル電圧は msec スケールではほとんど変化しないことが確認された。

緩和の要因を明らかにするために、各緩和段階における電解質中の電荷担体の濃度および静電ポテンシャルの分布を Fig. 2-12 に示した。また、各緩和段階における各電荷担体の電荷流速および変位電流の電解質中の分布を Fig. 2-13 に示す。ここで、 $x=0$ 側がアノード、 $x=L$ 側がカソードである。

1 段階目の緩和 (電荷担体の電気泳動に伴うバルク領域の電位勾配の解消)

Fig. 2-12 (a) より、定常状態における O_2 対称セルの電解質中における O_0^\bullet の濃度は、 OH_0^\bullet や V_0^\bullet の濃度と同程度のオーダーとなる。また、Fig. 2-13 (a) より、 O_2 対称セルでは定常状態において OH_0^\bullet に加えて O_0^\bullet の伝導に由来する電荷流速 (すなわち漏れ電流) が発生する。これらは H_2 対称セルとは異なる特徴であり、アノードおよびカソード側がともに加湿酸化雰囲気であることが原因である。

Fig. 2-12 (a) (b) より、1 段階目の緩和の前後でバルク内および電極/電解質界面近傍の濃度分布に変化は見られない一方で、バルク中の電位勾配はほぼ解消されたことが確認できる。また、Fig. 2-13 (b) から、1 段階目の緩和後にはバルク中の OH_0^\bullet および O_0^\bullet の伝導に由来する電荷流速が、カソード側の部分的な残存を除いてほとんど無視できる大きさに変化したことが確認される。以上より、1 段階目の緩和は H_2 対称セルと同様にバルク中の電荷担体の電気泳動に伴う電圧降下の解消に由来する。

Fig. 2-9 (b) と Fig. 2-13 (b) を比較すると、バルク中のカソード側 ($x > 150 \mu\text{m}$) で残存する OH_0^\bullet の電荷流速は、 H_2 対称セルに比べて O_2 対称セルの方が大きい。この電荷流速は、同じくカソード側に残存する O_0^\bullet の電荷流速と相殺するように存在し、Fig. 2-12 (c) からわかるように、 OH_0^\bullet および O_0^\bullet の濃度勾配が大きい領域で発生する。したがって、 H_2 対称セルと同様、バルク中の電荷担体の濃度勾配による拡散が生む電荷流速が 1 段階目の緩和後に残存する。本結果より、純 OH_0^\bullet 伝導性電解質に比べて OH_0^\bullet/O_0^\bullet 混合伝導性電解質の方が、拡散に由来する電荷流速の影響が大きく

なることが示唆された。

ここで、1段階目の緩和後の電極/電解質界面の近傍の電流分布 (Fig. 2-13 (b)) に着目する。 OH_0^\bullet の電荷流速を相殺するように変位電流が流れていた H_2 対称セルとは異なり、 O_2 対称セルでは OH_0^\bullet と O_0^\bullet が相殺するような電流分布の存在が確認される。1段階目の緩和後のアノード/電解質界面近傍の電流密度分布を等価回路で模式的に表現したものを Fig. 2-14 に示した。 H_2 対称セルでは、加湿還元雰囲気下での評価のために O_0^\bullet の濃度が極めて小さく、 O_0^\bullet 伝導に関する電解質抵抗成分は $\sim 6 \Omega\text{cm}^2 / 40 \text{ pm}$ と著しく大きい。ゆえに、界面近傍において発生する O_0^\bullet の電荷流速は無視できるほど小さい。一方で O_2 対称セルでは、酸化雰囲気のために電解質中の O_0^\bullet の濃度が十分に大きく、 O_0^\bullet 伝導に関する直流抵抗成分は $\sim 2 \mu\Omega\text{cm}^2 / 40 \text{ pm}$ と OH_0^\bullet 伝導のそれと同等程度となる。また、 O_0^\bullet の界面抵抗は OH_0^\bullet に比べて著しく小さく (可逆電極仮定)、このために、電極/電解質界面において、変位電流よりも O_0^\bullet の電荷流速の寄与が大きくなると考えられる。

2段階目の緩和

(電極/電解質界面近傍およびバルク中カソード側の濃度・電位勾配の解消)

H_2 対称セルでは 10^{-2} sec オーダーで2段階目の緩和が完了した一方で、 O_2 対称セルでの2段階目の緩和の完了まで 10^3 sec オーダーの時間を要する。Fig. 2-12 (c) および Fig. 2-13 (c) には、 O_2 対称セルにおいて2段階目の緩和の途中にあたる、 10^{-2} sec オーダーでの電荷担体の濃度・静電ポテンシャルおよび電流密度分布を示した。Fig. 2-13 (b) と (c) を比較すると、 H_2 対称セルと同様に $t \sim 10^{-2} \text{ sec}$ の段階で変位電流は消失する。しかし、 OH_0^\bullet と O_0^\bullet の電荷流速は1段階目の緩和後と同程度に残存しており、Fig. 2-12 (c) から、 10^{-2} sec でも電気二重層が解消されていないことが確認できる。2段階目の緩和後の濃度分布 (Fig. 2-12 (d)) より、電極/電解質界面における急峻な濃度勾配が OH_0^\bullet と O_0^\bullet の電気二重層がカソード側の濃度勾配とともに解消され、Fig. 2-13 (d) から OH_0^\bullet と O_0^\bullet の電荷流速も電解質全体でほとんど無視できる状態になる。以上より、 O_2 対称セルにおける2段階目の緩和は、バルク領域・電極/電解

質界面近傍の両方の濃度勾配の解消に由来すると言える。ゆえに O_0^\bullet の伝導が無視できない場合、電気二重層に相当する濃度および電位勾配の解消には、バルク領域を含む OH_0^\bullet と O_0^\bullet の交換反応の進行が必要であり、そのために純 OH_0^\bullet 伝導性電解質と比べて緩和の完了により大きな時間を要することが明らかとなった。

3 段階目以降の緩和 (電解質全体の濃度勾配の解消)

3 段階目以降の緩和後の電荷担体の濃度および静電ポテンシャルの分布を Fig. 2-12 (e) (f) に、電荷流速の分布を Fig. 2-13 (e) (f) に示す。H₂ 対称セルと同様に、バルク中の電荷担体の濃度勾配が徐々に解消され、最終的にすべての電荷流速が 0 となる過程が確認された。特に 2 段階目の緩和後でもバルク中でほとんど変化のなかった V_0^\bullet の濃度分布が主に解消される。3 段階目の緩和では、H₂ 対称セルと同様に、非対称だった濃度分布が対称性の良い分布に変化し、次いで 4 段階目の緩和ですべての電荷担体の濃度が平坦、すなわち OCV での状態に遷移する。Table 2-2 より、濃度分布の緩和の順序はそれぞれの電荷担体の拡散係数に依存すると考えられる。以上より、3 段階目以降の緩和は電解質全体、特にバルク中の濃度分布の緩和に由来すると言える。

電流遮断測定での性能解析の妥当性

本数値解析によって得られた V_{Cl}^{IR} および η_{Cl} の電流密度依存性をそれぞれ Fig. 2-15 (a) (b) に示した。また、比較のために、直流定常時の電解質中における OH_0^\bullet の伝導に由来する電圧降下 $V_{OH_0^\bullet}^{lyte}$ とアノード側およびカソード側における OH_0^\bullet の界面での拡散に由来する電圧降下の和 $\eta_{OH_0^\bullet}^{anode} + \eta_{OH_0^\bullet}^{cathode}$ も併せて示した。なお、図中には、現実の実験条件を踏まえ、直流電流印加後 60 sec 時点で遮断測定を実施した場合の結果も示した^h。また、Fig. 2-10 (b) と同様、Fig. 2-15 (b) 中の破線は $i_{ex} = i_{OH_0^\bullet}$ が成り立つときの分極曲線 ($\eta_{OH_0^\bullet}^{anode} + \eta_{OH_0^\bullet}^{cathode}$ vs i_{ex}) を示す。

Fig. 2-15 (b) 中の OH_0^\bullet の界面流速に由来する過電圧 ($\eta_{OH_0^\bullet}^{anode} + \eta_{OH_0^\bullet}^{cathode}$) は、H₂ 対称セルでの結果とは異なり、破線上に位置しない。これは、定常状態において、H₂ 対

称セルでは $i_{ex} \sim i_{OH_0^*}$ とみなせていたのに対し、 O_2 対称セルでは漏れ電流の存在によって $i_{ex} \neq i_{OH_0^*}$ の関係となるためである。さらに、電流遮断測定によって得られる η_{Cl} は $\eta_{OH_0^*}^{anode} + \eta_{OH_0^*}^{cathode}$ よりもさらに小さい。Fig. 2-12 (c) に破線で示した1段階目の緩和直後の静電ポテンシャル分布より、バルク中のカソード側の電位差が両端の電気二重層により形成される電位差を打ち消すように存在するためである。以上より、 O_2 対称セルで評価される見かけの電極抵抗 ($\Delta\eta_{Cl}/\Delta i_{ex}$) は、漏れ電流の発生およびバルク中の濃度勾配の存在によって過小評価されることが示唆された。

同様に、IR loss においてもバルク中における OH_0^* 伝導と O_0^* 伝導の両方の寄与が含まれる。たとえば 50 mA/cm^2 印加時の定常状態における OH_0^* 伝導に由来する電解質抵抗は $\sim 20 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ であり、 O_0^* 伝導に由来する電解質抵抗は $\sim 13 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ である。これらを並列接続したときの合成抵抗は $\sim 7.9 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ であり、これは Fig. 2-15 (a) から線形近似によって得られる $\Delta V_{OH_0^*}^{lyte}/\Delta i_{ex} \sim 7.3 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ に近い。一方で、 $V_{OH_0^*}^{lyte}$ よりも見かけの IR loss (V_{Cl}^{IR}) がわずかに大きい傾向にあり、これは見かけの過電圧と同様、バルク中の濃度勾配に由来する電位差分だけ IR loss を過大評価してしまうためである。以上より、電流遮断測定によって評価される見かけの電解質抵抗は OH_0^*

H_2 対称セルと同様に、直流電流の印加時間を 60 sec としたときの IR loss と過電圧の電流密度依存性をそれぞれ Fig. 2-15 (a) (b) に示した。特に $\eta_{OH_0^*}^{anode} + \eta_{OH_0^*}^{cathode}$ に着目すると、定常状態と 60 sec の間に H_2 対称セルでは見られなかった差異が確認される。この差異は電流印加後 60 sec 時点では電気二重層の形成が完了していないことを示唆しており、これは Fig. 2-11 (c) に示した電流遮断時の緩和挙動において電気二重層の解消に 10^2 sec オーダーの時間を要することからも推察される。ゆえに O_2 対称セルでは H_2 対称セルよりも長時間の電流の印加が必要となることが示唆される結果と言える。しかし、 OH_0^*/O_0^* 混合伝導性電解質となる O_2 対称セルでは、漏れ電流の影響が大きいため電流の印加時間にかかわらず η_{Cl} から OH_0^* に由来する電極抵抗を見積もることは困難である。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

伝導率と O_2 伝導率の和に相当することが明らかとなり、また、バルク中の濃度勾配によってわずかに過大評価される可能性が示唆された。

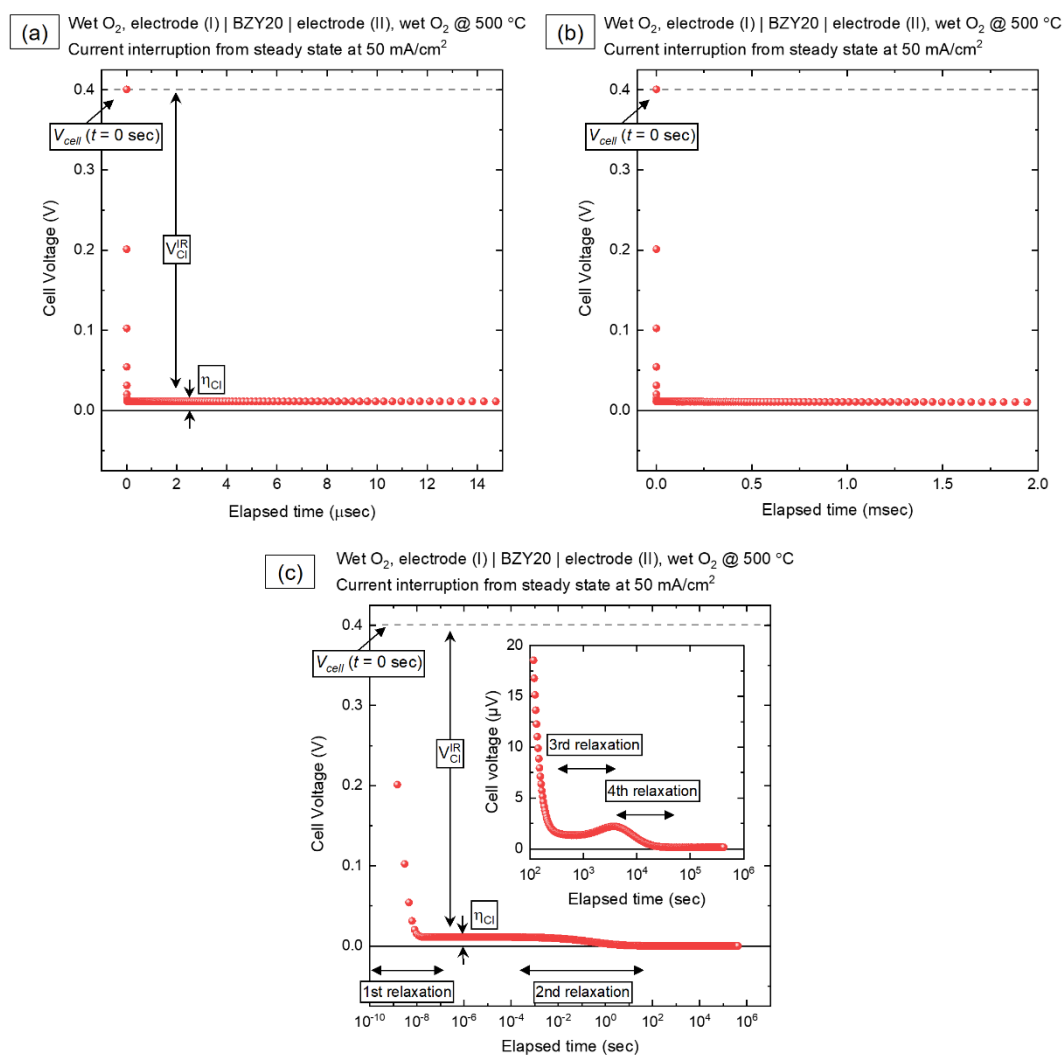


Fig. 2-11 The transient responses of cell voltage of O_2 -symmetric cell by the current interruption method from the steady-state condition at DC 50 mA/cm². Voltage relaxation in (a) μ s, (b) ms, and (c) a logarithmic scale of duration time. Electrolyte thickness was set as 300 μ m. ($k_{OH^*_O,1} = k_{OH^*_O,N} = 1.0 \times 10^{-6}$ mol/cm² sec)

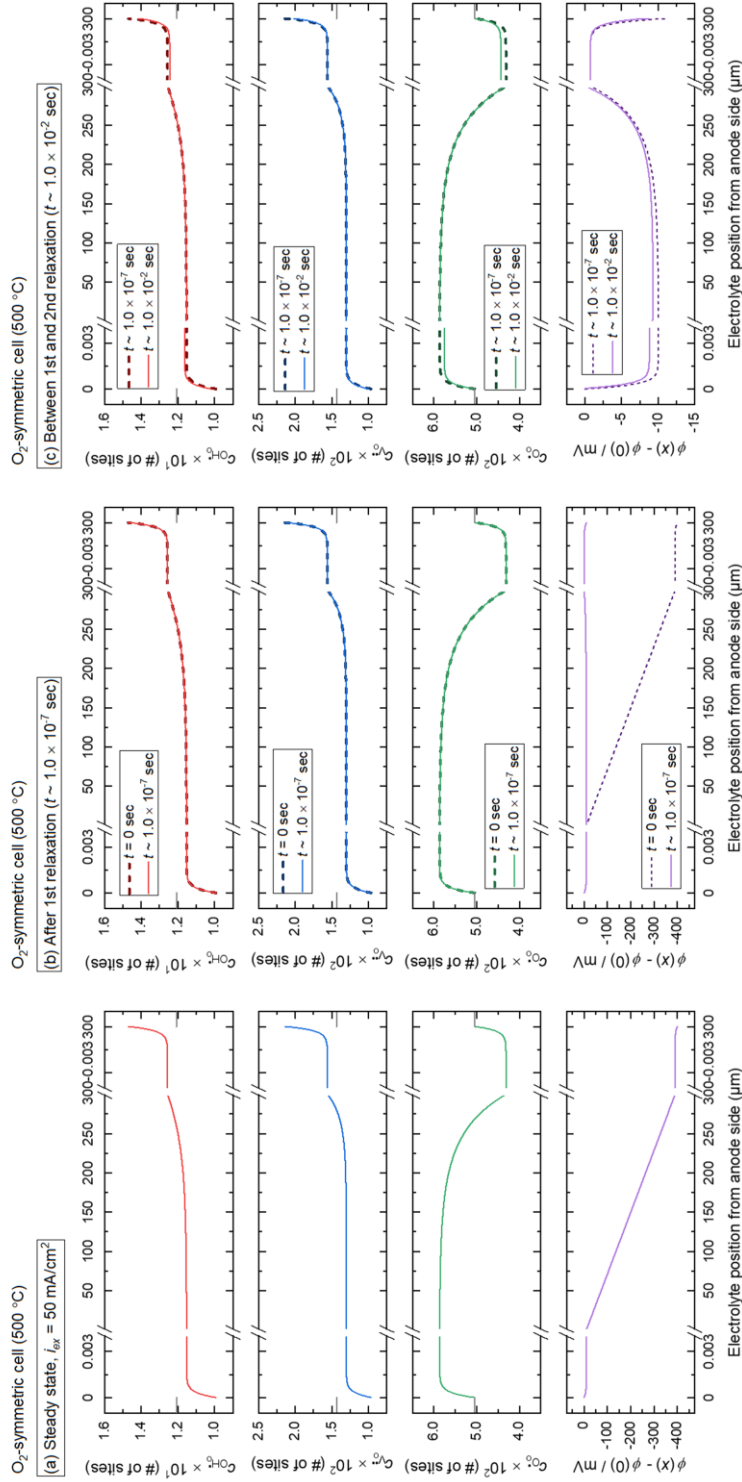


Fig. 2-12 The transient response of concentrations of charge carriers and electrostatic potential in O_2 -symmetric cell by the current interruption method from the steady-state condition at 50 mA/cm^2 . The relaxation steps correspond to Fig. 2-7 (c). The units of concentrations are the numbers of occupied O sites in a unit cell of barium zirconate. At the anode side ($x = 0$), electrostatic potential $\phi(0)$ defines 0. Colored dot lines show the profiles in the previous relaxation. Gray solid lines at the boundaries indicate the equilibrium concentration of charge carriers.

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

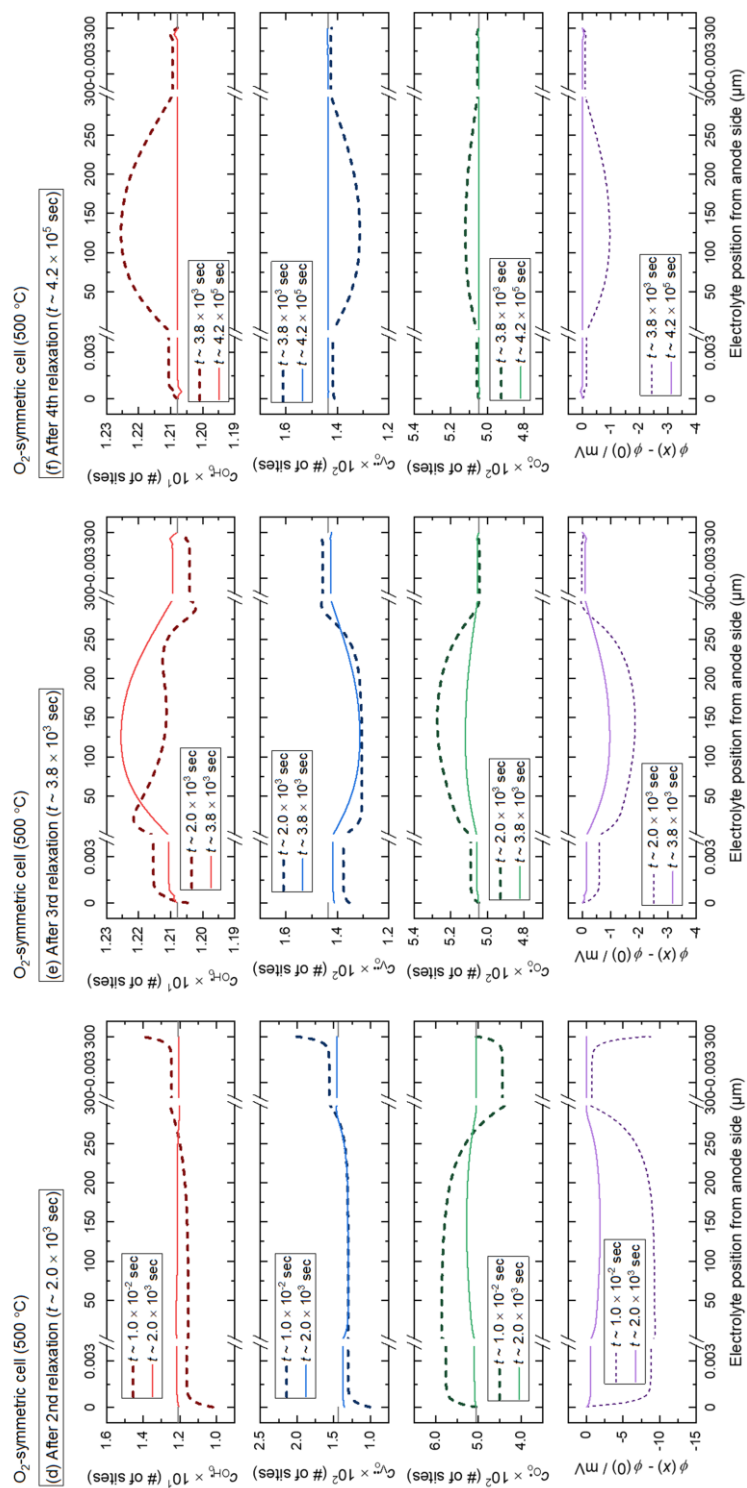


Fig. 2-12 (Continued).

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および
エネルギー変換効率の検討

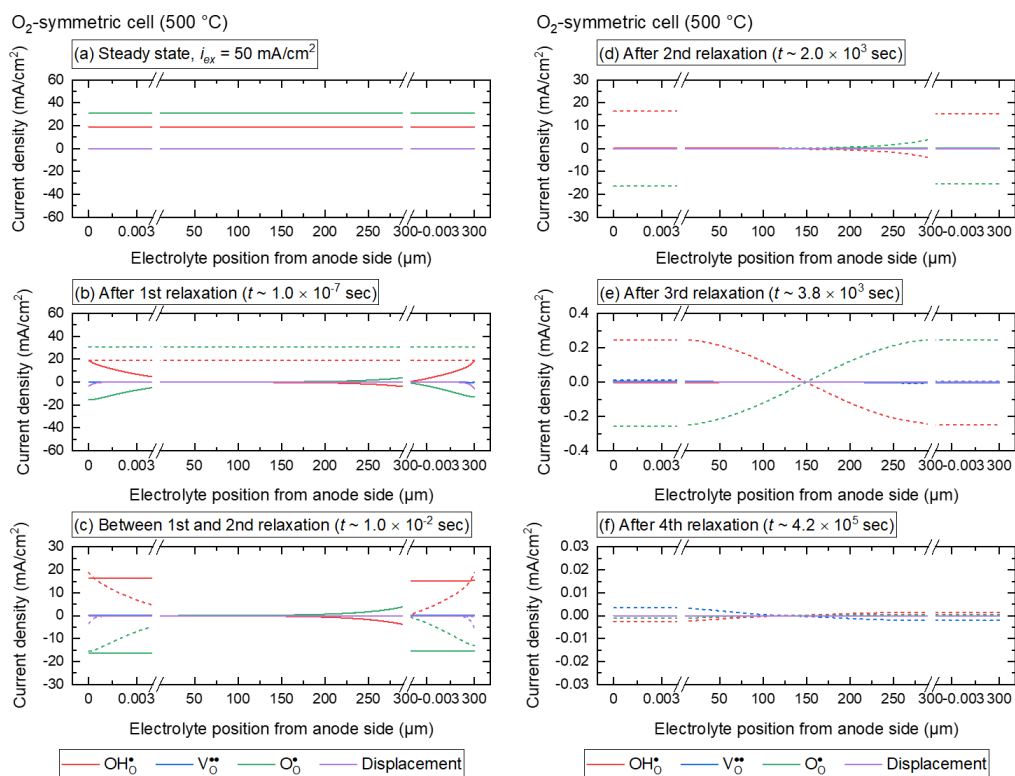
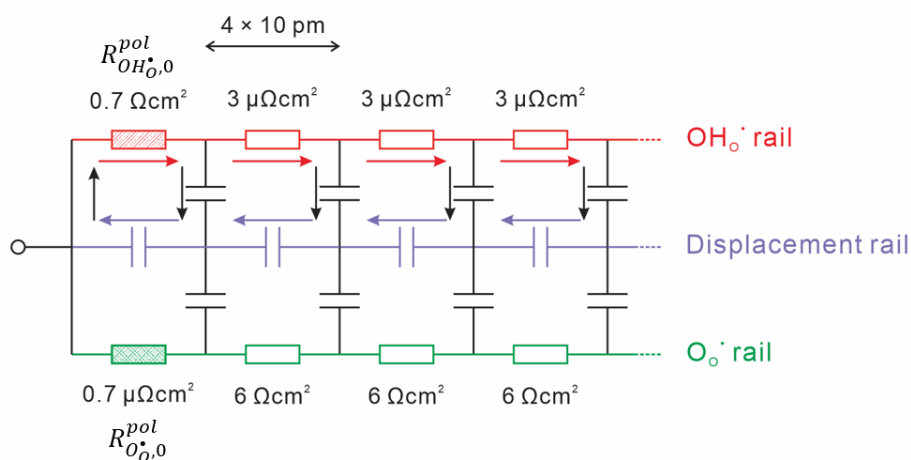


Fig. 2-13 The transient response of the current density of charge carriers and displacement current density in O₂-symmetric cell by the current interruption method from the steady-state condition at 50 mA/cm². Colored dot lines show the profiles in the previous relaxation.

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

(a) H₂-symmetric cell ($t \sim 1.0 \times 10^{-7}$ sec)



(b) O₂-symmetric cell ($t \sim 1.0 \times 10^{-7}$ sec)

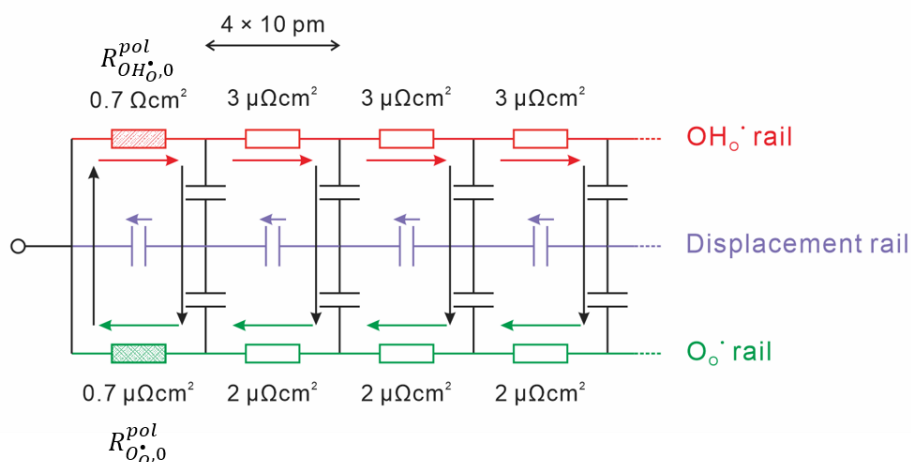


Fig. 2-14 Schematic diagrams of equivalent circuit models in the anode/electrolyte interface region ($x = 0-120$ pm) in (a) H₂-symmetric cell and (b) O₂-symmetric cell after the 1st relaxation ($t \sim 1.0 \times 10^{-7}$ sec). The oxygen vacancy ($V_O^{\bullet\bullet}$) rail is omitted to simplify the models. The arrows indicate the current distributions as shown in Fig. 2-9 (b) and Fig. 2-13 (b). In the H₂-symmetric cell, the charge flux of holes (O_{\bullet}^{\bullet}) is negligible because the concentration of O_{\bullet}^{\bullet} is very low. On the other hand, in the O₂-symmetric cell, O_{\bullet}^{\bullet} flows to compensate for the charge flux of protons (OH_{\bullet}^{\bullet}) due to the sufficient O_{\bullet}^{\bullet} concentration and the reversible electrode.

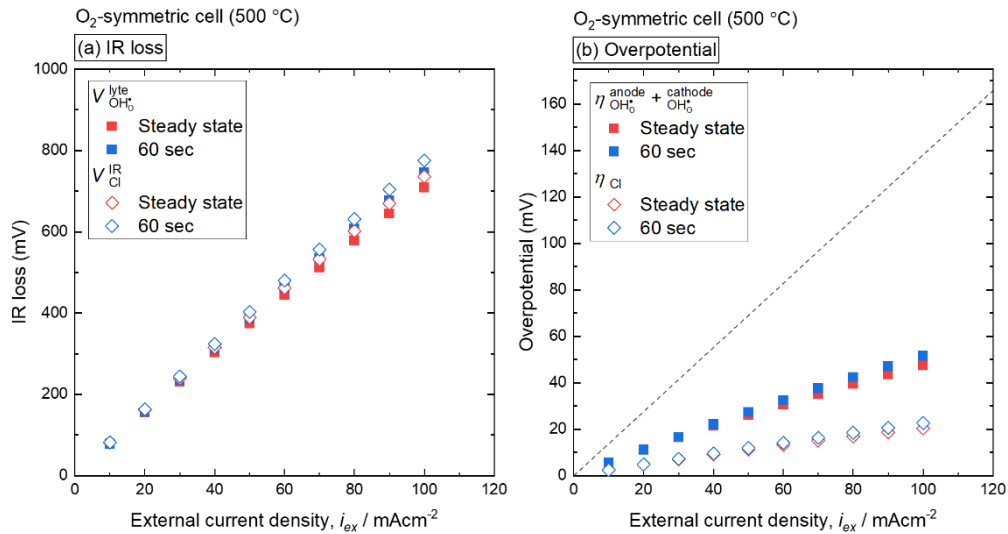


Fig. 2-15 (a) The comparison between voltage drop due to OH₀[•] conduction in the electrolyte ($V_{OH_0}^{lyte}$) and apparent IR loss evaluated by the current interruption method (V_{Cl}^{IR}) in the O₂-symmetric cell. (b) The comparison between voltage drop due to the electrode reaction involving OH₀[•] ($\eta_{OH_0}^{anode} + \eta_{OH_0}^{cathode}$) and apparent overpotential evaluated by the current interruption method (η_{Cl}) in the O₂-symmetric cell. The gradient of the dashed line in (b) indicates the set value of the sum of polarization resistances of anode and cathode reactions involving OH₀[•].

2.4.1.3 電極対称セルに対する OCV 下での交流インピーダンス測定

OCV ($i_{ex} = 0$ mA/cm²) を初期状態とし、直流電流 1 mA/cm² を印加したときの H₂ 対称セルおよび O₂ 対称セルの過渡応答を用いて、2.2.1.4 に示す手法によってインピーダンススペクトルの算出を実施した。これは、OCV 下における交流振幅 1 mA/cm² としたときの交流インピーダンス測定を模した解析である。得られた複素インピーダンスを Nyquist plot で表示したものを Fig. 2-16 に示す。なお、周波数は現実の測定機器を模して 100 MHz-10 mHz とした。

H₂ 対称セル (Fig. 2-16 (a) (b)) および O₂ 対称セル (Fig. 2-16 (c) (d)) の両方の Nyquist plot で二つの円弧が確認された。Fig. 2-1 で説明したように、慣習的な複素

インピーダンスの解釈では、原点近くから始まる高周波側の円弧 (もしくは直流抵抗成分) を電解質抵抗成分 (R_{EIS}^{lyte})、低周波側の円弧を電極抵抗成分 (R_{EIS}^{pol}) とみなす。それに倣って、Fig. 2-16 にも各円弧と R_{EIS}^{lyte} 、 R_{EIS}^{pol} の対応関係を示した。

H₂ 対称セルにおける R_{EIS}^{pol} は $1.38 \Omega\text{cm}^2$ であり、O₂ 対称セルにおける R_{EIS}^{pol} は $0.23 \Omega\text{cm}^2$ である。OH₀[•] のアノード反応抵抗とカソード反応抵抗の和は $2 \times R_{OH_0,0 \text{ or } L}^{pol} \sim 1.38 \Omega\text{cm}^2$ と設定したことを踏まえると、H₂ 対称セルでは正確に電極抵抗を評価されるのに対し、O₂ 対称セルでは電極抵抗を 83 % 程度過小評価することが示唆された。同様に、O₂ 対称セルにおける R_{EIS}^{lyte} は H₂ 対称セルのその半程度であり、これは O₂ 対称セルにおいて電解質中での OH₀[•] 伝導に加えて O₀[•] 伝導の寄与が表れることを示唆する。

各円弧の緩和の解析のために、OCV 下を初期状態とし、 $i_{ex} = +1 \text{ mA/cm}^2$ を印加したときの電解質中の各電荷担体の濃度、電位、電荷流速の分布を Fig. 2-17 および Fig. 2-18 に示した。Fig. 2-17 および Fig. 2-18 の各時刻は Nyquist plot で得られた各円弧の始点と終点、もしくは円弧の境界における周波数の逆数を採用した。

高周波側の円弧 (電荷担体の電気泳動に伴うバルク領域の電位勾配の形成)

Fig. 2-17 (a) および Fig. 2-18 (a) より、高周波側の円弧に相当する緩和では H₂ 対称セルと O₂ 対称セルともに、バルク中の濃度分布は変化せず、一方で電位勾配が形成されることが確認された。H₂ 対称セルの電流密度分布 (Fig. 2-17 (c)) に着目すると、印加した電流分だけバルク中に OH₀[•] の電荷流速が発生している。また、O₂ 対称セルの電流密度分布 (Fig. 2-18 (c)) では OH₀[•] に加えて O₀[•] の電荷流速が発生している。以上から、高周波側の円弧 (R_{EIS}^{lyte}) は、各電荷担体の電気泳動に由来する電位勾配の形成に由来し、電解質中の各電荷担体の伝導率の和に相当する抵抗値が得られることが示唆された。

以上より、高周波側の円弧に相当する緩和は、電流遮断測定での 1 段階目の緩和に相当する。高周波側の円弧の終点に相当する時刻での電極/電解質界面での電荷流速に着目すると、H₂ 対称セル (Fig. 2-17 (c), $t \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ sec}$) では変位電流が支配的

であるのに対し、 O_2 対称セル (Fig. 2-18 (c), $t \sim 2.0 \times 10^{-4}$ sec) では O_0^\bullet の電荷流速が支配的である。これは電流遮断測定での1段階目の緩和後に近い状態である。

低周波側の円弧 (電極/電解質界面近傍の濃度勾配・電位勾配の形成)

Fig. 2-17 (b) および Fig. 2-18 (b) より、低周波側の円弧に相当する緩和では H_2 対称セル、 O_2 対称セルともに電極/電解質界面近傍に急峻な濃度勾配および電位勾配が形成される。また、Fig. 2-17 (d) および Fig. 2-18 (d) から、界面近傍の電流密度分布がバルク領域のそれと等しくなることが確認される。以上より、低周波側の円弧は電気二重層の形成に由来し、いわゆる (見かけの) 電極抵抗とみなせる。

低周波側の円弧に相当する緩和は、電流遮断測定での2段階目の緩和に相当する。ここで、低周波側の円弧の終点に相当する時刻において、 H_2 対称セル ($t \sim 1.0$ sec) ではバルク中の OH_0^\bullet の濃度分布に変化は見られない。一方で O_2 対称セル ($t \sim 4.0 \times 10^3$ sec) ではバルク全体にわたって O_0^\bullet とともに OH_0^\bullet の濃度勾配が形成されている。 O_2 対称セルにおける電流遮断測定での2段階目の緩和挙動を踏まえると、 OH_0^\bullet/O_0^\bullet 混合伝導性電解質において、電気二重層の変化とバルク中の濃度の変化が同時に発生することが示唆された。この特徴のために O_2 対称セルにおける低周波側の円弧の特性周波数 (10^{-1} Hz オーダー) は H_2 対称セルのそれ (10^3 Hz オーダー) に比べて小さくなる (すなわち、緩和の完了により時間を要する) と考えられる。

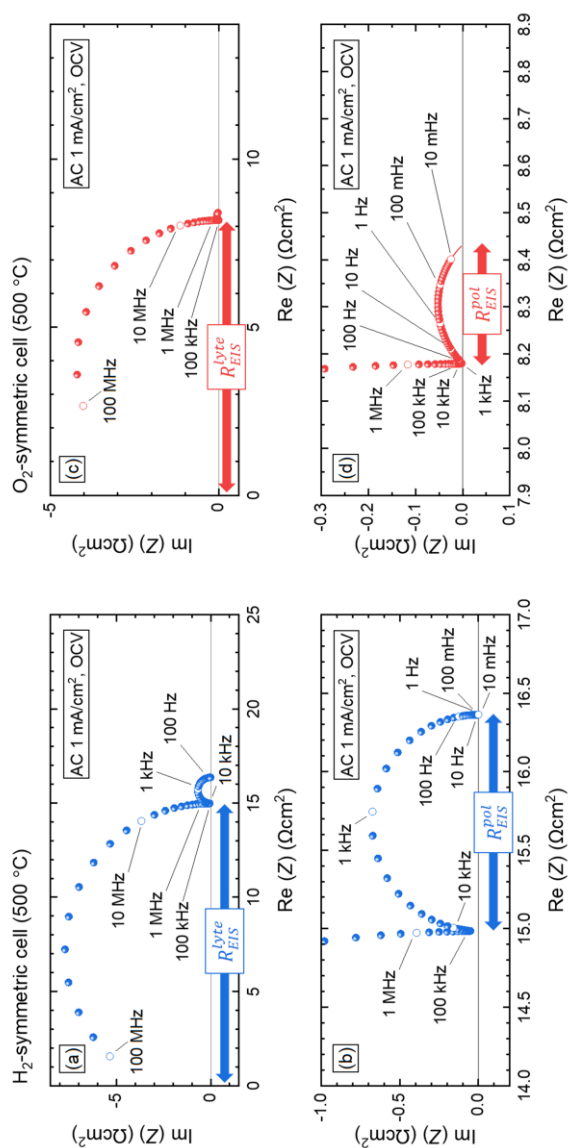


Fig. 2-16 (a) The impedance spectrum and (b) the magnified figure which shows apparent polarization resistance in H_2 -symmetric cell. (c) The impedance spectrum and (d) the magnified figure which shows apparent polarization resistance in O_2 -symmetric cell. The impedance spectra correspond to the transient responses to the current loadings of 1 mA/cm^2 under OCV conditions. The frequency range to calculate these impedance spectra is 100 MHz to 10 mHz. The red solid line in (d) is the fitting result by Z-view with using an equivalent circuit model of parallel resistor and constant phase element. ($k_{\text{OH}_0,1} = k_{\text{OH}_0,N} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^2 \text{ sec}$)

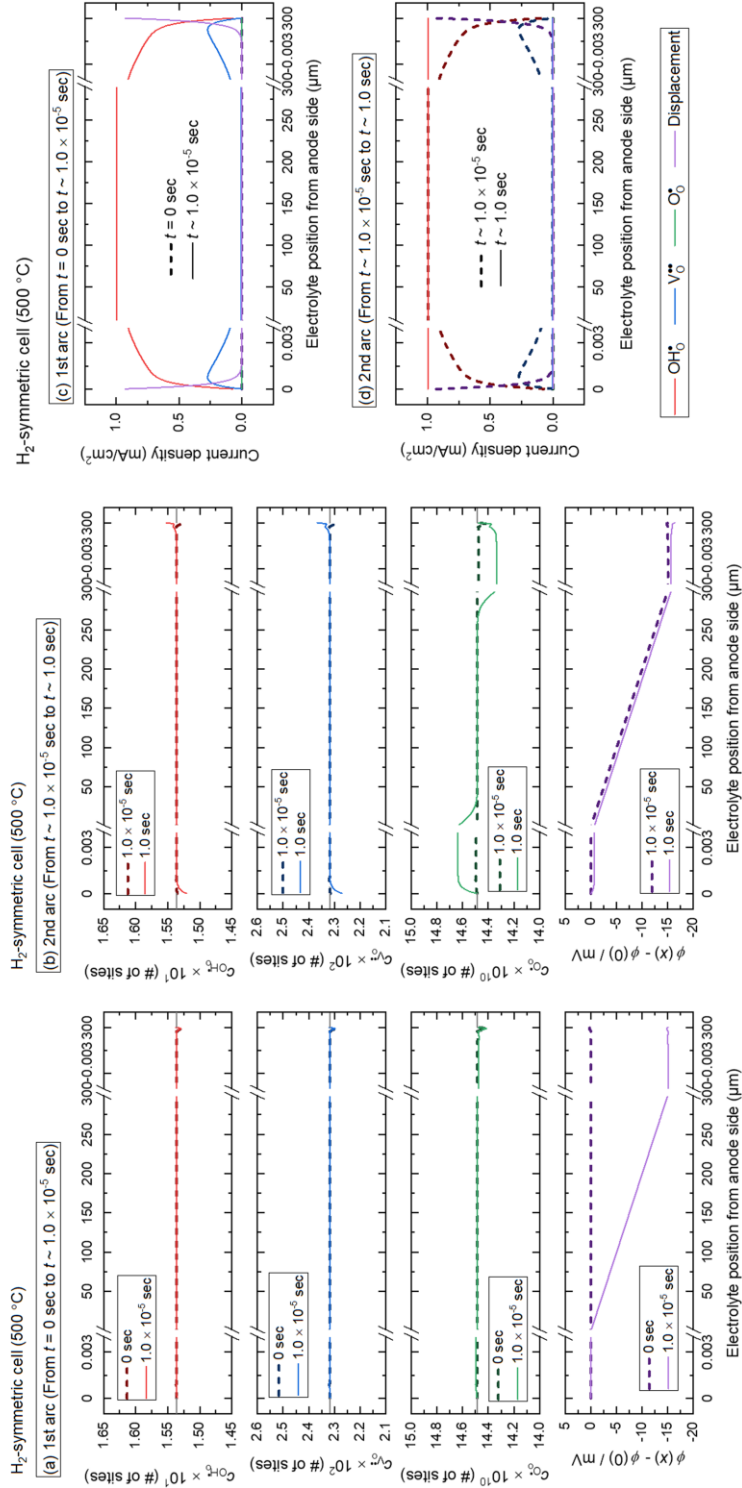


Fig. 2-17 (a) (b) The transient response of concentrations of charge carriers and electrostatic potential in H₂-symmetric cell by the current loading method of 1 mA/cm² from OCV condition. The units of concentrations are the numbers of occupied O sites in a unit cell of barium zirconate. At the anode side (x = 0), electrostatic potential φ(0) defines 0. (c) (d) The transient response of current density profile in H₂-symmetric cell by the current loading method of 1 mA/cm² from OCV condition.

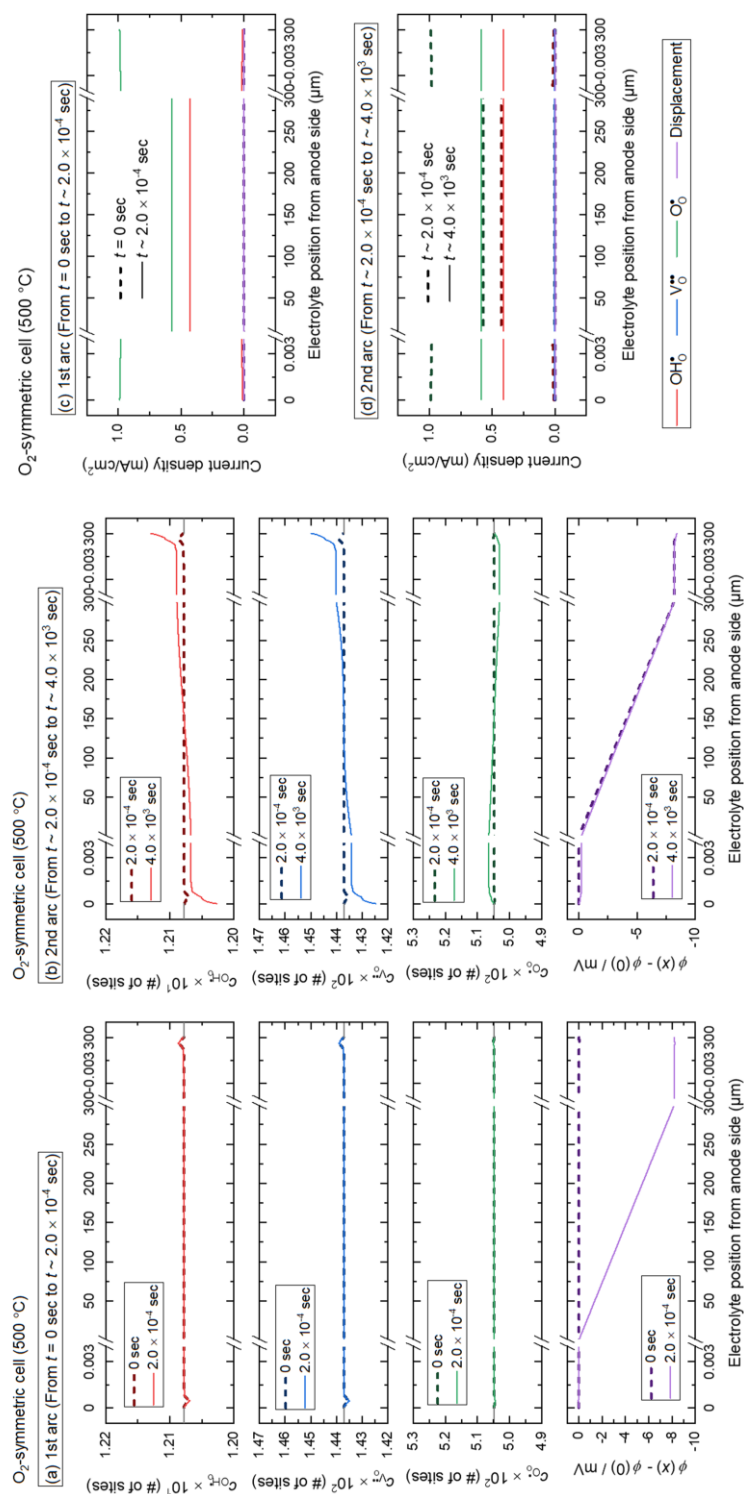


Fig. 2-18 (a) (b) The transient response of concentrations of charge carriers and electrostatic potential in O₂-symmetric cell by the current loading method of 1 mA/cm² from OCV condition. The units of concentrations are the numbers of occupied O sites in a unit cell of barium zirconate. At the anode side ($x = 0$), electrostatic potential $\phi(0)$ defines 0. (c) (d) The transient response of current density profile in O₂-symmetric cell by the current loading method of 1 mA/cm² from OCV condition.

2.4.2 発電型セル (H₂/O₂ セル) における過渡応答

本項では、電解質を支持体とした水素極 | 電解質 | 空気極セル (以下、H₂/O₂ セル) を模したシミュレーションの結果の一例を示す。電解質の厚さは 300 μm とし、Table 2-3 に示した発電時のガス雰囲気を設定し、 $x = 0$ 側が水素極、 $x = L$ 側が空気極とした。さらに、 $k_{\text{OH}\cdot_0,1} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec}$ 、 $k_{\text{OH}\cdot_0,N} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec}$ と設定した。これにより OH₀[•] に関する水素極抵抗 $R_{\text{OH}\cdot_0,1}^{\text{pol}} \sim 0.14 \Omega\text{cm}^2$ 、空気極抵抗 $R_{\text{OH}\cdot_0,N}^{\text{pol}} \sim 0.69 \Omega\text{cm}^2$ (500 °C) となる。また、発電モードでの外部電流密度 i_{ex} を正とし、電解モードを負とした。

2.4.2.1 H₂/O₂ セルに対する電流遮断測定

A. 発電モードでの電流遮断測定

$i_{ex} = +10\text{-}100 \text{ mA/cm}^2$ 印加時の定常状態を初期状態とし、 $i_{ex} = 0 \text{ mA/cm}^2$ とした場合の H₂/O₂ セルの過渡応答のシミュレーションを実施した。これは発電側での電流遮断測定を模した解析である。

$i_{ex} = +50 \text{ mA/cm}^2$ での定常状態を初期状態としたときのセル電圧の過渡応答を Fig. 2-19 に示す。Fig. 2-19 (c) より、セル電圧の過渡応答には少なくとも 4 つの緩和過程が存在し、3 段階目の緩和後にセル電圧はほぼ OCV と等しくなる。電極対称セルと同様、Fig. 2-19 (a) および (c) に示すように、μsec オーダーで完了する 1 段階目の緩和を見かけの IR loss (V_{CI}^{IR})、1 段階目の緩和後のセル電圧と OCV との差を見かけの過電圧 (η_{CI}) とした。

各緩和の要因を明らかにするために、各緩和段階における電解質中の電荷担体の濃度および電位分布の変化を Fig. 2-20 に示す。また、各緩和段階における各電荷担体の電荷流速および変位電流の変化を Fig. 2-21 に示す。ここで、Fig. 2-21 (e) に示すように、OCV、すなわち外部電流が 0 mA/cm² においてもセル内部には OH₀[•] と O₀[•] の電荷流速が相殺するように存在することに注意されたい。これは水素極側と空気極側で O₀[•] の濃度に差異が存在するために発生する漏れ電流が原因である^{3,5}。

1 段階目の緩和 (電荷担体の電気泳動に伴うバルク領域の電位勾配の変化)

Fig. 2-21 (a) より、 $i_{ex} = +50 \text{ mA/cm}^2$ での定常時の H_2/O_2 セルではほぼ OH_0^\bullet のみの電荷流速が発生しており、OCV で確認された漏れ電流 (O_0^\bullet の電荷流速) はほとんど存在しない。Fig. 2-20 (a) と (e) の O_0^\bullet の濃度分布に着目すると、発電側への直流電流を印加した定常状態では OCV に比べてバルク中の O_0^\bullet の濃度が水素極側で大きく低下する。これはカソード過電圧によって空気極側の O_0^\bullet の濃度が低下することが原因とされる^{3,5}。

Fig. 2-20 (b) より、1 段階目の緩和によって濃度分布に変化は見られない一方で、バルク領域の電位勾配が大きく解消される。Fig. 2-21 (b) の電流密度分布から、バルク中の OH_0^\bullet の電荷流速は濃度勾配の存在するバルク中の空気極側 ($x > 200 \mu\text{m}$) を除いてほとんど 0 となる。したがって電極対称セルと同様、1 段階目の緩和はバルク領域における電荷担体の電気泳動に由来する電位勾配の変化に由来する。

ここで、1 段階目の緩和後の水素極側、空気極側の界面近傍の電流密度分布に着目する。水素極側では OH_0^\bullet の電荷流速と相殺するように変位電流が発生し、 H_2 対称セルの電流遮断測定における 1 段階目の緩和後の状態と等しい。一方、空気極側では OH_0^\bullet の電荷流速を相殺するように O_0^\bullet の電荷流速が発生しており、 O_2 対称セルの電流遮断測定における 1 段階目の緩和後の状態と等しい。つまり、電極/電解質界面近傍の緩和挙動は、界面近傍の電荷担体の濃度によって決定され、 O_0^\bullet の濃度が無視できるほど小さい加湿還元雰囲気側では純 OH_0^\bullet 伝導性電解質の緩和挙動 (Fig. 2-14 (a))、 O_0^\bullet の濃度が比較的高い加湿酸化雰囲気側では $\text{OH}_0^\bullet/\text{O}_0^\bullet$ 伝導性電解質の緩和挙動 (Fig. 2-14 (b)) が現れる。

2 段階目の緩和 (水素極/電解質界面近傍の急峻な濃度・電位勾配の変化)

Fig. 2-21 (c) より、2 段階目の緩和後に水素極側の OH_0^\bullet の電荷流速は変位電流とともに 0 となる⁴。これは H_2 対称セルでの緩和挙動と同様である。一方で空気極側では OH_0^\bullet と O_0^\bullet の相殺する電荷流速はバルク中を含めて残存しており、 O_2 対称セルと同様の緩和挙動を示す。このために、Fig. 2-20 (c) の濃度分布では水素極/電解

質界面近傍でのみ変化が見られる。ここで、Fig. 2-21 (d) (e) より、OCVにおいて OH_0^\bullet の電荷流速密度が $+4 \text{ mA/cm}^2$ 程度であることに留意されたい。つまり、2段階目の緩和によって、水素極/電解質界面近傍の OH_0^\bullet はいったん消失したのち、続く緩和によって再び増大する (すなわち、漏れ電流が回復する) ことになる。以上を踏まえると、2段階目の緩和では水素極/電解質界面近傍の急峻な濃度・電位勾配の変化に由来しており、すなわち水素極のアノード過電圧の変化に相当する。

3 段階目の緩和

(空気極/電解質界面近傍およびバルク中の OH_0^\bullet と O_0^\bullet の濃度勾配の変化)

Fig. 2-21 (d) より、3段階目の緩和によって空気極側の OH_0^\bullet と O_0^\bullet の相殺する電荷流速の量は大幅に減少し、OCV 下での値に近くなる。また、Fig. 2-20 (d) より空気極/電解質界面近傍とバルク領域の両方で OH_0^\bullet と O_0^\bullet の濃度勾配に大きな変化が見られ、これは O_2 対称セルの2段階目の緩和と同様の挙動である。したがって、3段階目の緩和は空気極/電解質界面近傍およびバルク領域の両方の濃度勾配の変化に由来すると言える。ただし、 O_2 対称セルとは異なり、 H_2/O_2 セルでは水素極側では3段階目の緩和前後で OH_0^\bullet と O_0^\bullet の電荷流速の量が増大することに注意が必要である。これは H_2/O_2 セルではOCVにおいて漏れ電流が発生するために、3段階目の緩和後において OH_0^\bullet と O_0^\bullet の電荷流速はともに0にはならず、無視できない量の電流がバルク中および電極/電解質界面で発生することを示唆する。

4 段階目の緩和 (電解質全体の OH_0^\bullet と V_0^\bullet の濃度分布の変化)

Fig. 2-20 (e) より、4段階目の緩和によって O_0^\bullet の濃度分布には変化が見られない一方で、主に水素極側で OH_0^\bullet と V_0^\bullet の濃度分布の変化が見られ、同じ領域で電位勾配も変化する。Table 2-2 より、 O_0^\bullet の拡散係数は他のイオン性電荷担体よりも大きく、 V_0^\bullet の拡散係数が最も小さい。ゆえに O_0^\bullet と OH_0^\bullet の濃度分布の変化が先に発生 (3段階目の緩和) し、 OH_0^\bullet と V_0^\bullet の濃度分布の変化が遅れて発生 (4段階

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

目の緩和) すると考えられる。以上より、4段階目の緩和は電解質全体にわたる OH_0^\bullet と V_0^\bullet の濃度分布の変化に由来すると言える。

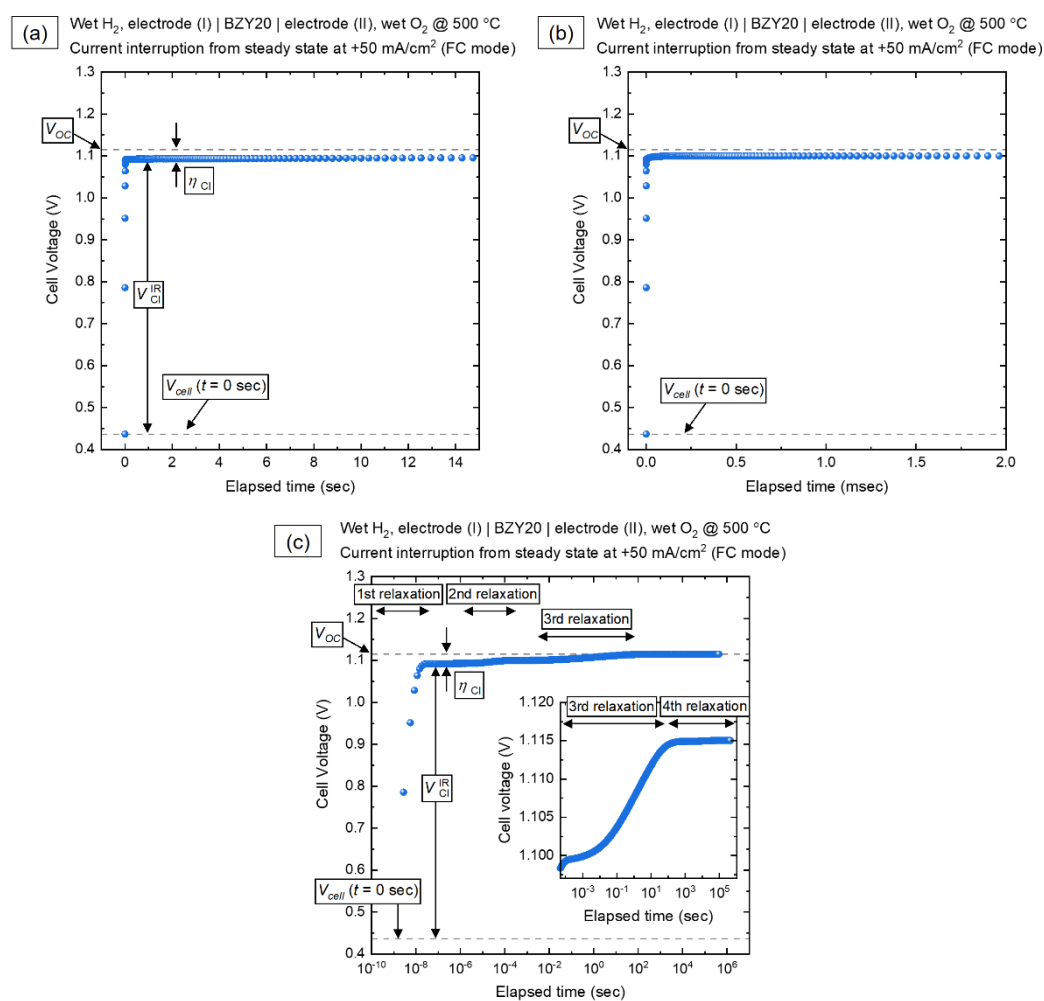


Fig. 2-19 The transient responses of cell voltage of H_2/O_2 cell by the current interruption method from the steady-state condition at DC $+50 \text{ mA/cm}^2$ (fuel cell mode). Voltage relaxation in (a) μs , (b) ms , and (c) a logarithmic scale of duration time. Electrolyte thickness was set as $300 \mu\text{m}$. ($k_{\text{OH}_0^\bullet,1} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec}$, $k_{\text{OH}_0^\bullet,N} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec}$)

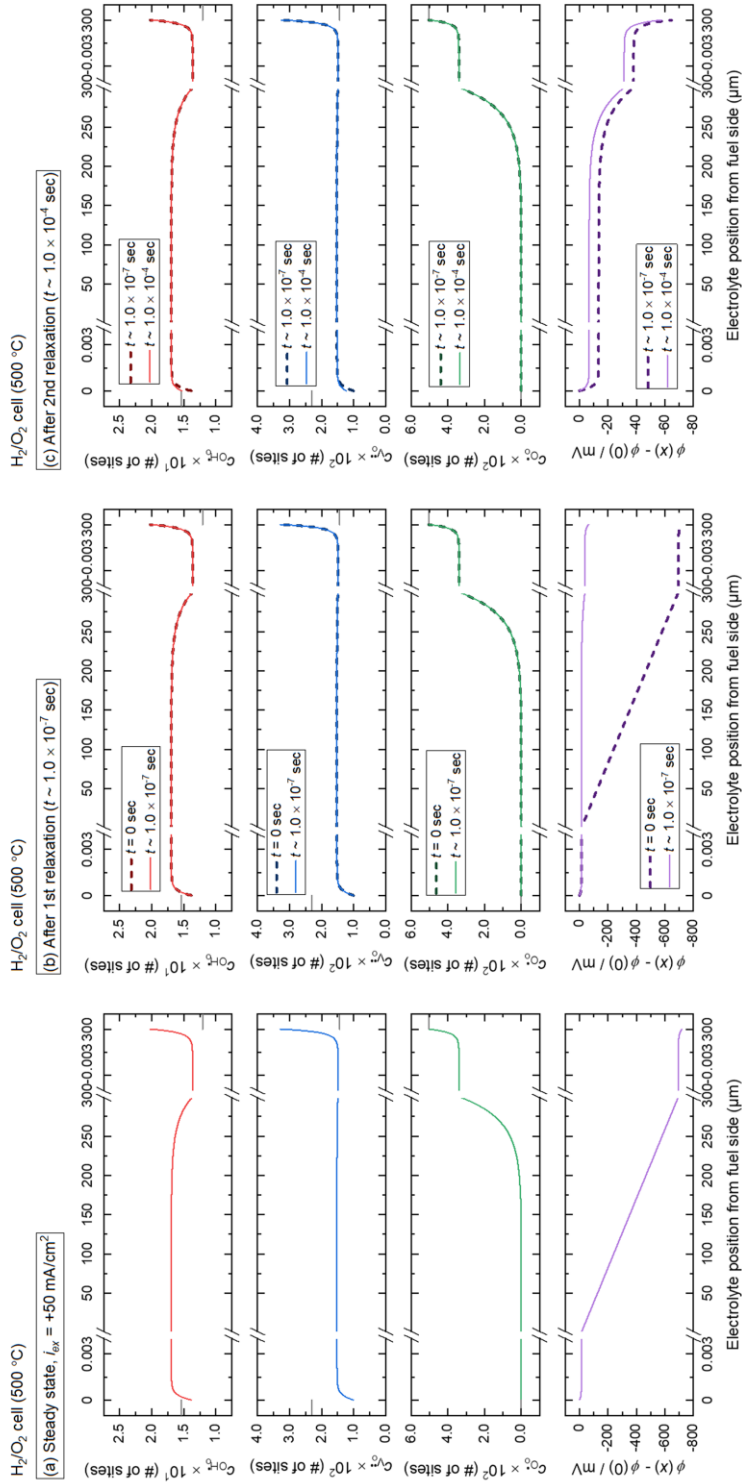


Fig. 2-20 The transient response of concentrations of charge carriers and electrostatic potential in H_2/O_2 cell by the current interruption method from the steady-state condition at $+50 \text{ mA/cm}^2$ (fuel cell mode). The relaxation steps correspond to Fig. 2-19 (a). The units of concentrations are the numbers of occupied O sites in a unit cell of barium zirconate. At the fuel side ($x = 0$), electrostatic potential $\phi(0)$ defines 0. Colored dot lines show the profiles in the previous relaxation.

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

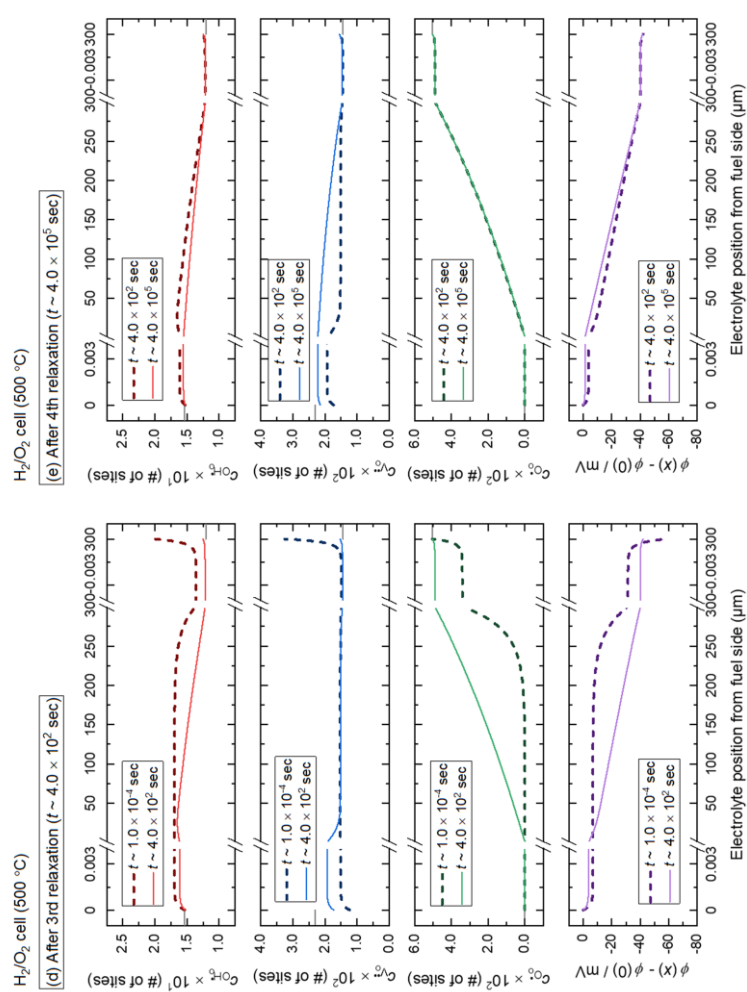


Fig. 2-20 (Continued).

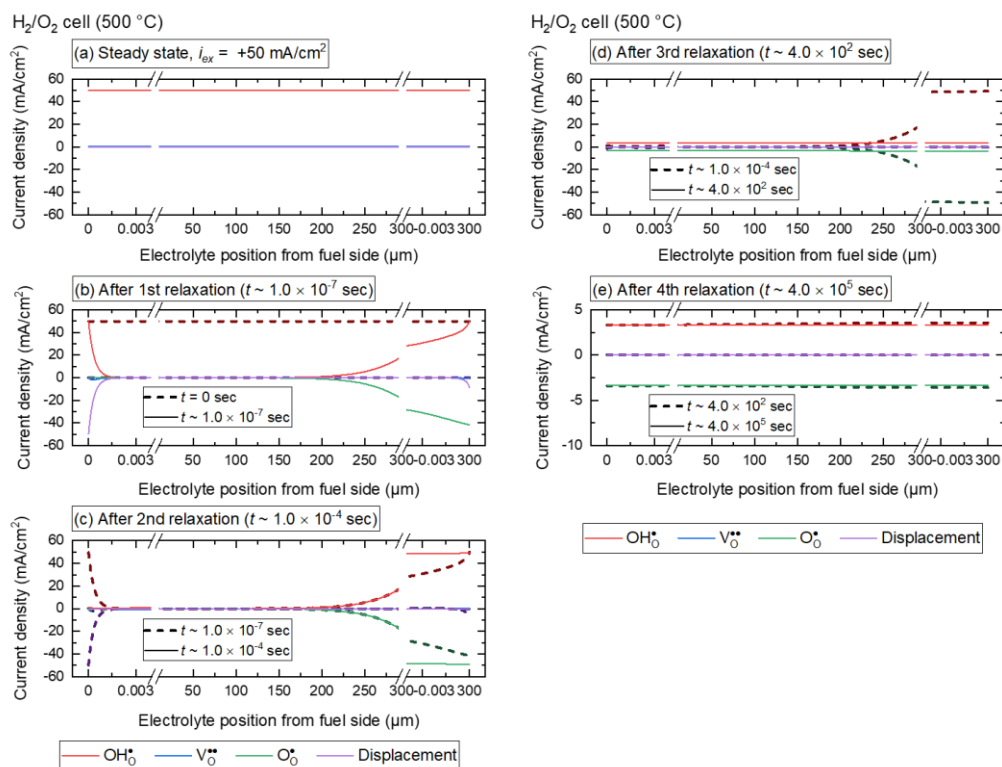


Fig. 2-21 The transient response of the current density of charge carriers and displacement current density in H₂/O₂ cell by the current interruption method from the steady-state condition at +50 mA/cm² (fuel cell mode). The relaxation order corresponds to Fig. 2-19 (c). Colored dot lines show the profiles in the previous relaxation.

B. 電解モードでの電流遮断測定

$i_{ex} = -100$ - -10 mA/cm² 印加時の定常状態を初期状態とし、 $i_{ex} = 0$ mA/cm² とした場合の H₂/O₂ セルの過渡応答のシミュレーションを実施した。これは電解側での電流遮断測定を模した解析である。

$i_{ex} = -50$ mA/cm² での定常状態を初期状態としたときのセル電圧の過渡応答を Fig. 2-22 に示す。Fig. 2-22 (c) より、セル電圧の過渡応答には 4 つ以上の緩和過程が存在し、2 段階目の緩和後にセル電圧はほぼ OCV と等しくなる。電極対称セルと同様、Fig. 2-19 (a) および (c) に示すように、 μ sec オーダーで完了する 1 段階目の

緩和を IR loss (V_{Cl}^{IR})、1段階目の緩和後のセル電圧と OCV との差を電極過電圧 (η_{Cl}) とした。

緩和の要因を明らかにするために、各緩和段階における電解質中の電荷担体の濃度および電位分布の変化を Fig. 2-23 に示す。また、各緩和段階における各電荷担体の電荷流速および変位電流の変化を Fig. 2-24 に示す。

1段階目の緩和 (電荷担体の電気泳動に伴うバルク領域の電位勾配の解消)

Fig. 2-24 (a) より、 $i_{ex} = -50 \text{ mA/cm}^2$ での定常時の H_2/O_2 セルでは OH_0^\bullet だけでなく O_0^\bullet の電荷流速 (漏れ電流) が発生することが確認された。Fig. 2-23 (a) と (f) の O_0^\bullet の濃度分布に着目すると、電解側への直流電流を印加した定常状態では OCV に比べてバルク中の O_0^\bullet の濃度が水素極側で著しく増大する。これは空気極側のアノード過電圧によって空気極側の O_0^\bullet の濃度が増大することが原因とされる^{3,5}。

Fig. 2-23 (b) より、1段階目の緩和によって濃度分布に変化は見られない一方で、バルク領域の電位勾配が大きく解消される。Fig. 2-24 (b) の電流密度分布から、バルク中の OH_0^\bullet および O_0^\bullet の電荷流速は、濃度勾配の存在する水素極側を除いてほとんど 0 となる。以上を踏まえると、発電側での電流遮断測定と同様、1段階目の緩和はバルク領域における電荷担体の電気泳動による電位変化に由来する。

ここで、1段階目の緩和後の水素極側、空気極側の界面近傍の電流密度分布に着目する。空気極側では OH_0^\bullet の電荷流速を相殺するように O_0^\bullet の電荷流速が発生しており、発電側での電流遮断測定における1段階目の緩和後の状態と等しい。一方で、水素極側の界面では OH_0^\bullet の電荷流速と相殺するように変位電流が発生しているものの、定常時に存在していた O_0^\bullet の電荷流速は変化しない。このために $x > 0.002 \mu\text{m}$ からバルク中の水素極側 ($x < 150 \mu\text{m}$) の広い領域にわたって OH_0^\bullet と O_0^\bullet の電荷流速が相殺するように流れる。このように、電解側での定常時に加湿還元雰囲気側でも比較的大きな O_0^\bullet の電荷流速が発生しているために、電流遮断時の水素極側での緩和挙動が H_2 対称セルや H_2/O_2 セルの発電側でのものと異なると考えられる。

2 段階目の緩和 (水素極/電解質界面近傍のイオン性電荷担体の濃度勾配の変化)

Fig. 2-24 (c) より、2 段階目の緩和では電極/電解質界面近傍の電流密度の分布のみが変化する。空気極側の緩和は、 O_2 対称セルの電流遮断測定における 2 段階目の緩和途中の挙動 (Fig. 2-13 (c)) や発電側での電流遮断測定における 2 段階目の緩和後の空気極側 (Fig. 2-21 (c)) に近い緩和挙動である。各電荷担体の界面での流速には変化がない。一方で水素極側の緩和は、変位電流の消失とともに、定常状態 ($t=0$ sec) において流れていた O_2 の電荷流速と相殺するように OH^- の電荷流速分布が変化することが確認された。また、Fig. 2-23 (c) より、水素極側の濃度分布の変化は OH^- と V_2O_5 で発生し、 O_2 の濃度分布はほぼ変化しない。このために、水素極、空気極ともに OH^- の生成する方向に電極反応が発生する特異的な非定常状態が成立する。以上を踏まえると、2 段階目の緩和は水素極/電解質界面近傍における変位電流の消失とそれに伴う OH^- の電荷流速の変化に由来すると言える。

3 段階目の緩和 (空気極/電解質界面近傍の各電荷担体の濃度勾配の変化)

Fig. 2-24 (d) より、3 段階目の緩和では主に電極/電解質界面近傍での電流密度分布が変化し、 OH^- と O_2 の電荷流速の量が OCV に近づく。特に空気極/電解質界面の近傍では 3 段階目の緩和後にほぼ OCV と同じ電流量まで低下しており、Fig. 2-23 (d) に示す濃度分布でも空気極側で OH^- と O_2 の大きな変化が確認される。以上を踏まえると、3 段階目の緩和は主に空気極/電解質界面近傍の濃度分布の変化に由来すると言える。

4 段階目の緩和

(水素極/電解質界面近傍およびバルク中の OH^- と O_2 の濃度勾配の変化)

Fig. 2-24 (e) より、4 段階目の緩和では水素極/電解質界面近傍からバルク中央に残存した OH^- と O_2 の相殺する電荷流速の量が OCV に近づくことが確認された。Fig. 2-23 (e) から、電荷流速の変化した領域で OH^- と O_2 の濃度分布が大きく変化していることから、4 段階目の緩和は主に水素極/電解質界面近傍およびバルク中水

素極側の濃度分布の変化に由来すると言える。

発電側の電流遮断測定の緩和の順序と比較すると、 H_2/O_2 セルにおいて直流電流印加時の OH_0^\bullet の電極反応によるアノード側の緩和が、カソード側に比べて先に発生するといえる。これは、発電時と電解時のどちらにおいても、カソード側からバルク領域の中央に向かって濃度勾配が発生しており、カソード側の電気二重層の解消にバルク内の濃度分布の変化が必要となるためだと考えられる。

5段階目の緩和 (電解質全体の OH_0^\bullet と $V_0^{\bullet\bullet}$ の濃度分布の変化)

Fig. 2-24 (f) より、電解質全体にわたって OH_0^\bullet と O_0^\bullet の電荷流速の量にほぼ変化はない一方で、Fig. 2-23 (f) からバルク内で OH_0^\bullet と $V_0^{\bullet\bullet}$ の濃度分布の変化が確認された。したがって、発電側での電流遮断測定における4段階目の緩和と同様、5段階目の緩和はバルク全体の OH_0^\bullet と $V_0^{\bullet\bullet}$ の濃度分布の変化に由来すると考えられる。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および
エネルギー変換効率の検討

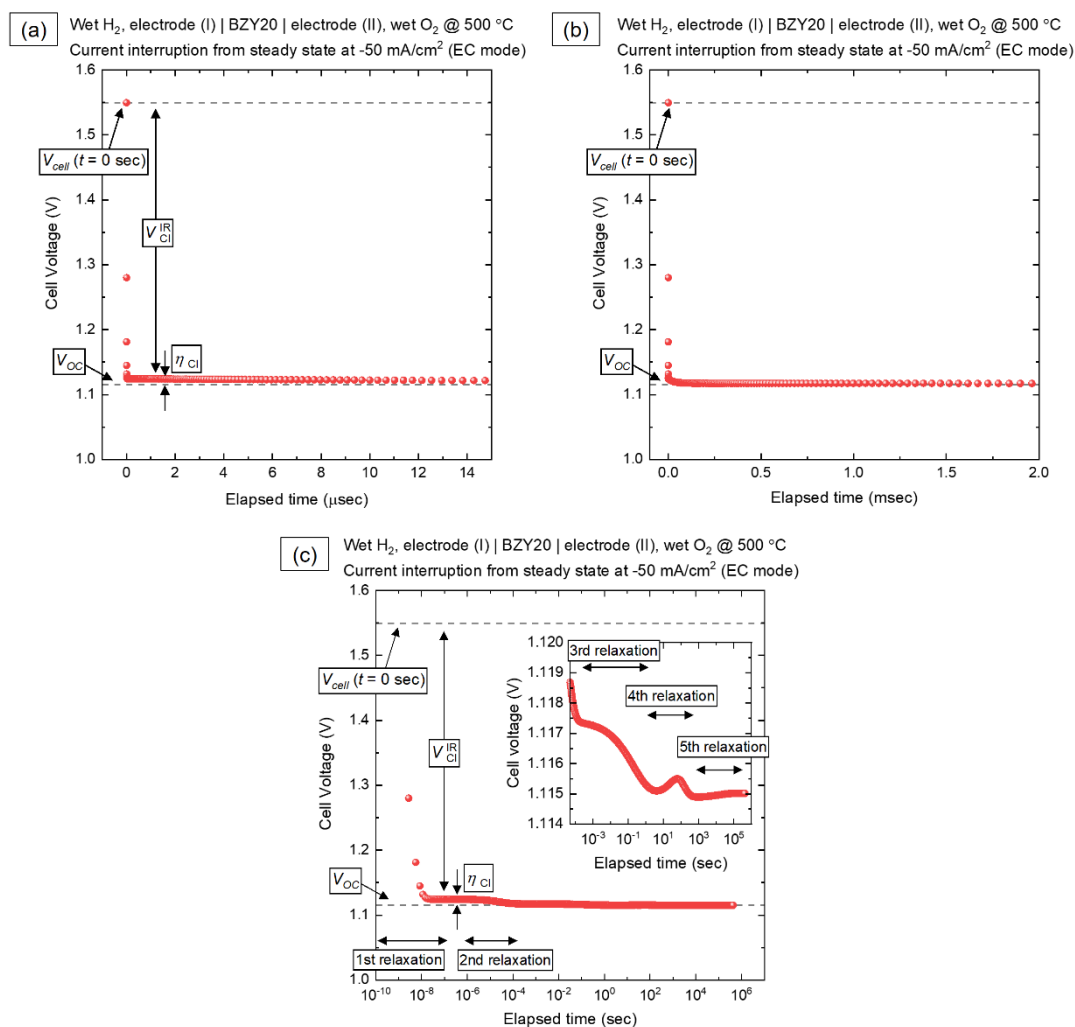


Fig. 2-22 The transient responses of cell voltage of H_2/O_2 cell by the current interruption method from the steady-state condition at DC -50 mA/cm^2 (electrolysis cell mode). Voltage relaxation in (a) μs , (b) ms, and (c) a logarithmic scale of duration time. Electrolyte thickness was set as $300 \mu\text{m}$. ($k_{OH_0,1} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec}$, $k_{OH_0,N} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec}$)

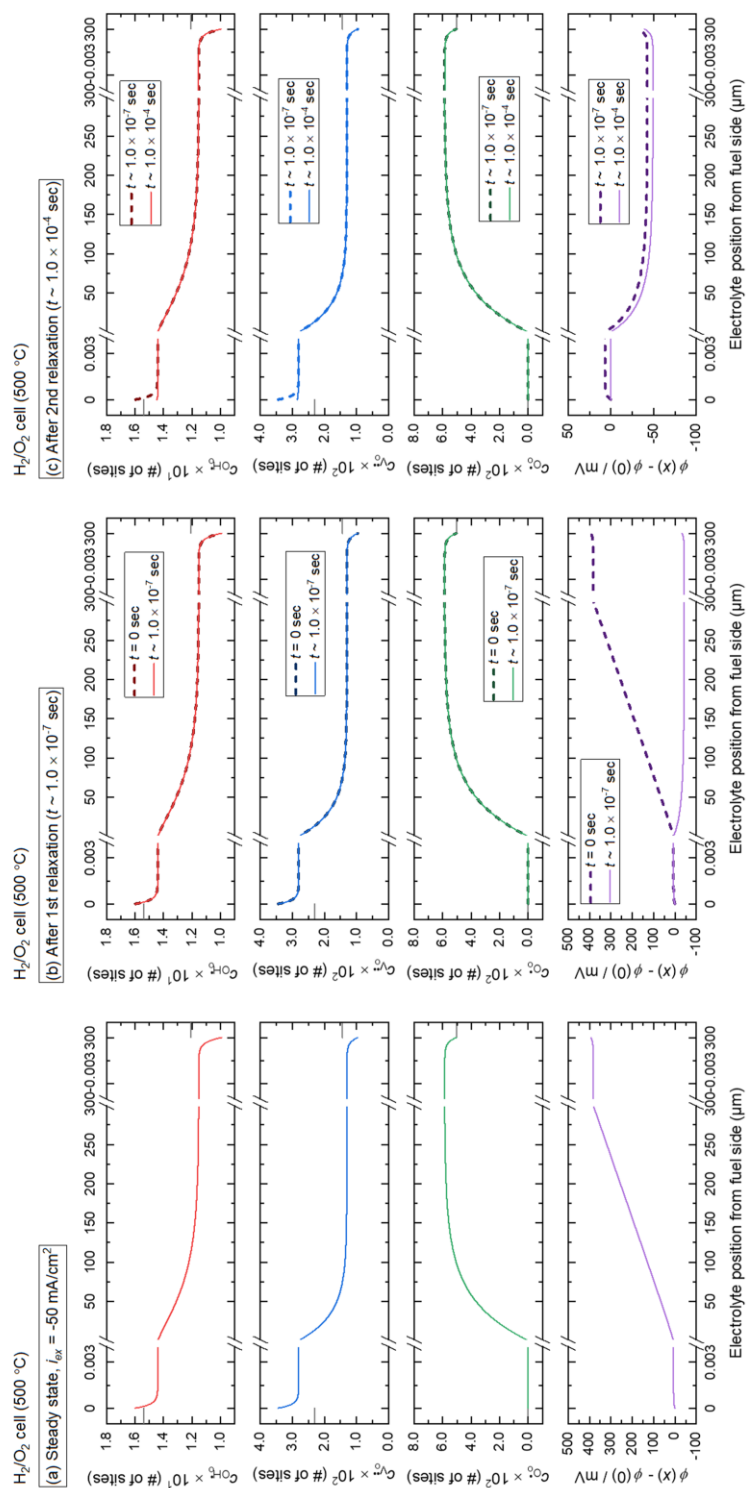


Fig. 2-23 The transient response of concentrations of charge carriers and electrostatic potential in H_2/O_2 cell by the current interruption method from the steady-state condition at -50 mA/cm^2 (electrolysis cell mode). The relaxation steps correspond to Fig. 2-19 (b). The units of concentrations are the numbers of occupied O sites in a unit cell of barium zirconate. At the fuel side ($x = 0$), electrostatic potential $\phi(0)$ defines 0. Colored dot lines show the profiles in the previous relaxation.

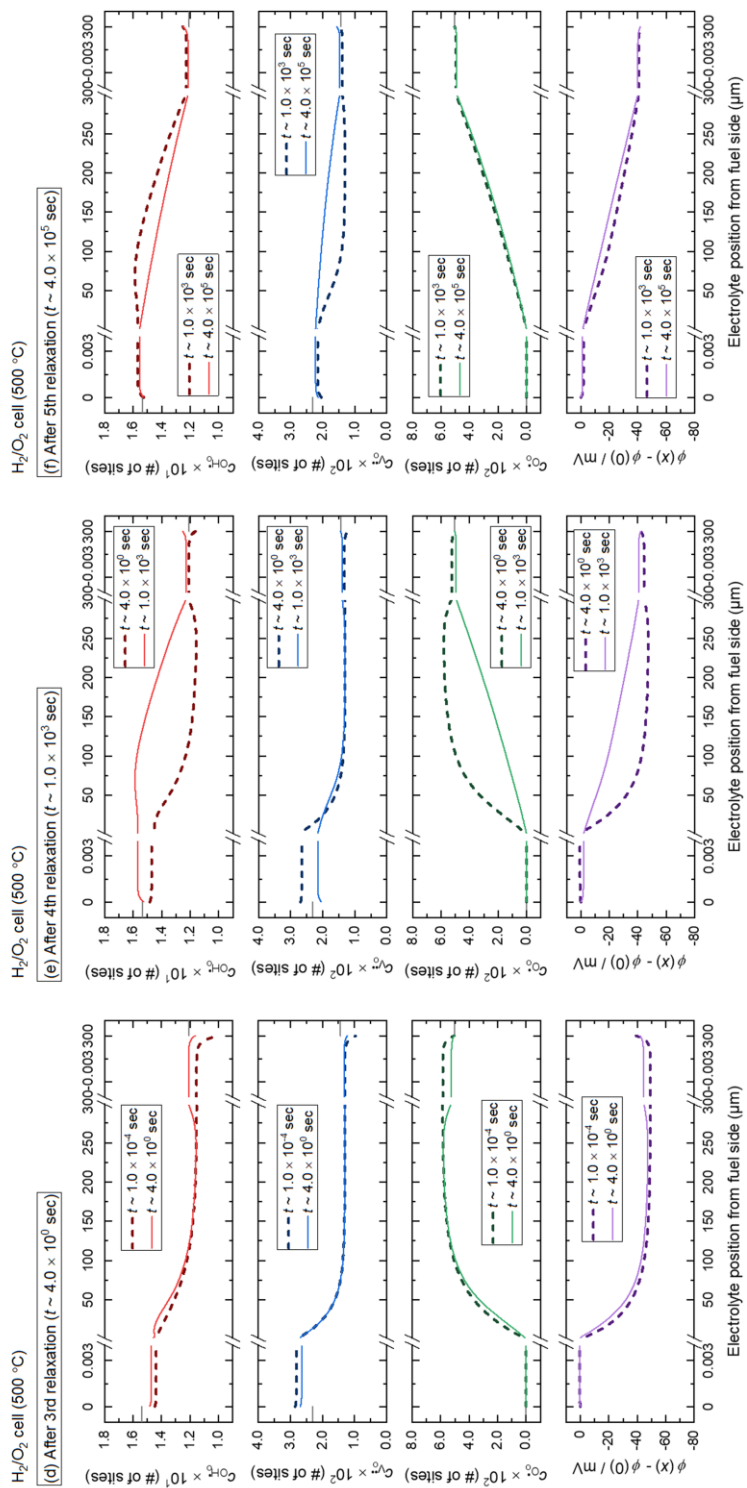


Fig. 2-23 (Continued).

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

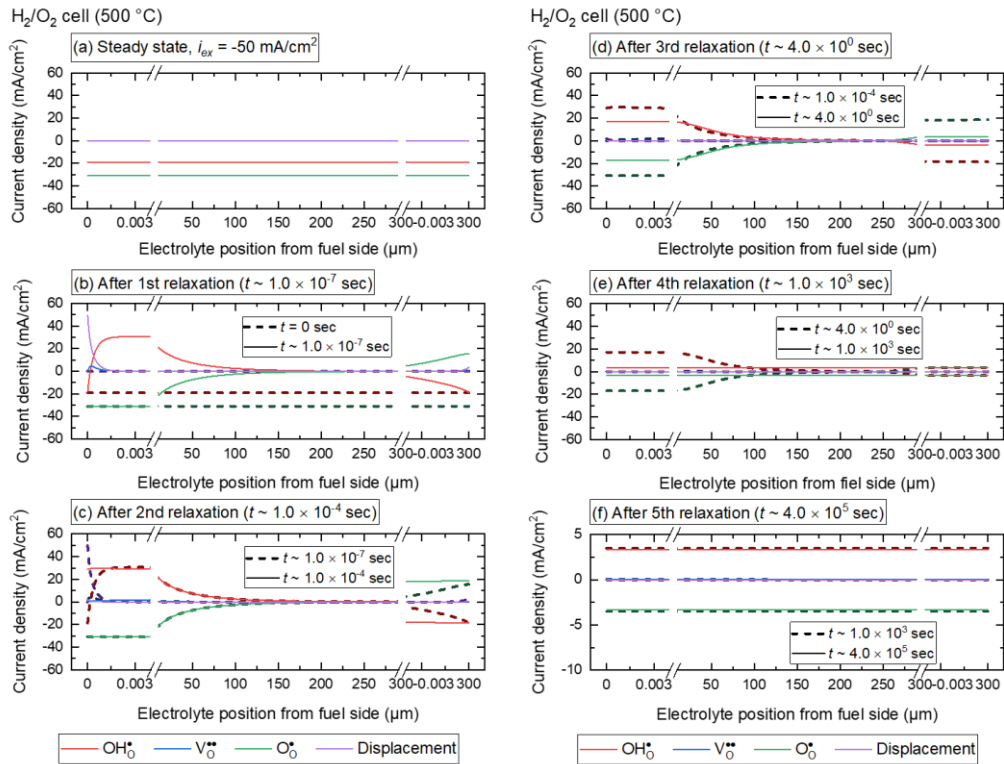


Fig. 2-24 The transient response of the current density of charge carriers and displacement current density in H₂/O₂ cell by the current interruption method from the steady-state condition at -50 mA/cm² (electrolysis cell mode). The relaxation order corresponds to Fig. 2-22 (c). Colored dot lines show the profiles in the previous relaxation.

C. H₂/O₂セルに対する電流遮断測定での性能解析の妥当性

本数値解析によって得られた V_{CI}^{IR} および η_{CI} の i_{ex} 依存性をそれぞれ Fig. 2-25 (a) (b) に示す。また、比較のために、直流定常時の電解質中における OH_0^{\bullet} の伝導に由来する電圧降下 $V_{\text{OH}_0^{\bullet}}^{\text{lyte}}$ と水素極・空気極側の界面流速に由来する電圧降下の和 $\eta_{\text{OH}_0^{\bullet}}^{\text{fuel}} + \eta_{\text{OH}_0^{\bullet}}^{\text{air}}$ も併せて示した。なお、H₂/O₂セルでは発電モード ($i_{ex} > 0$) での V_{CI}^{IR} および η_{CI} を正とし、電解モード ($i_{ex} < 0$) での V_{CI}^{IR} および η_{CI} を負としてプロットした。加えて、Fig. 2-25 には、現実の実験条件を踏まえ、直流電流印加後 60 sec 時点で遮断測定を実施した場合の結果も示したⁱ。また、Fig. 2-10 (b) と同様、Fig. 2-25

(b) 中の破線は $i_{ex} = f_{OH_0}^{charge}$ が成り立つときの分極曲線 ($\eta_{OH_0}^{anode} + \eta_{OH_0}^{cathode}$ vs i_{ex}) を示す。

Fig. 2-25 (b) に示した定常状態での OH_0 の寄与する電極過電圧 $\eta_{OH_0}^{fuel} + \eta_{OH_0}^{air}$ に着目する。発電モードにおいて $\eta_{OH_0}^{fuel} + \eta_{OH_0}^{air}$ は破線上に位置し、これは発電モードで $i_{ex} \sim f_{OH_0}^{charge}$ とみなせることを示唆する。一方で電解モードでは $\eta_{OH_0}^{fuel} + \eta_{OH_0}^{air}$ は破線上に位置せず、漏れ電流 ($f_{O_0}^{charge}$) の増大によって $i_{ex} \sim f_{OH_0}^{charge}$ とみなせないためだと考えられる。Fig. 2-26 には各セル電圧 (V_{cell}) における $i_{ex}, f_{OH_0}^{charge}, f_{O_0}^{charge}$ の相関を示すが、OCV から電解側にかけて $f_{O_0}^{charge}$ の割合が急激に増大する。Fig. 2-20 (a) と Fig. 2-23 (a) の比較から、電解モードでは発電モードに比べて電解質中の O_0 の濃度が全体的に高い環境となり、漏れ電流の流れやすい状態になることが原因と考えられる。同様に Fig. 2-25 (a) に示す $V_{OH_0}^{lyte}$ の i_{ex} に対する傾きは発電モードよりも電解モードで小さく、電解質中の O_0 伝導の寄与が推察される。したがって、電解モードから OCV 近傍では、漏れ電流の存在によって OH_0 の関与する電極抵抗の見積もりは困難だと考えられる。

一方で、Fig. 2-25 (b) の η_{Cl} に着目すると、定常状態で $i_{ex} = f_{OH_0}^{charge}$ とみなせる発電モードにおいても、 $\eta_{OH_0}^{fuel} + \eta_{OH_0}^{air}$ とは一致しないことが確認された。ここで、 η_{Cl} は1段階目の緩和後のセル電圧と OCV の差と定義した。これは電気二重層とカソード側の濃度勾配が残存した1段階目の緩和後 (Fig. 2-20 (c) の破線) の電解質両端の電位差 ($\phi_N - \phi_0$ ($t \sim 1.0 \times 10^{-7}$ sec)) と、OCV (Fig. 2-20 (e) の実線) における漏れ電流の存在により発生する電解質両端の電位差 ($\phi_N - \phi_0$ ($t \sim 4.0 \times 10^5$ sec)) の差分を意味する。Fig. 2-20 (c) (e) の比較から、この差分は主にバルク中の濃度および電位勾配の存在のために、 $\eta_{OH_0}^{fuel} + \eta_{OH_0}^{air}$ とは一致せず、より小さい値となる。したがって、電流遮断測定によって得られる見かけの過電圧 (η_{Cl}) では OH_0 の関与する電極過電圧を過小評価することが示唆された。同様に、発電モードにおける見かけの電極抵抗 ($\Delta\eta_{Cl}/\Delta i_{ex} \sim 0.57 \Omega\text{cm}^2$) は OH_0 の関与する電極抵抗 ($\sim 0.83 \Omega\text{cm}^2$) よりも小さい。以上より、電流遮断測定によって得られる見かけ

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

の電極抵抗では、発電モードにおいても電解質中の漏れ電流によって過小評価することが明らかとなった。

一方で、Fig. 2-25 (a) より、見かけの IR loss (V_{Cl}^{IR}) と OH_0^* の伝導に由来する電圧降下 ($V_{\text{OH}_0^*}^{lyte}$) は、特に発電モードにおいて比較的良い一致をする。これは1段階目の緩和によってバルク中の OH_0^* の電荷流速が濃度勾配の存在する領域を除いて0となるためである。つまり、 V_{Cl}^{IR} と $V_{\text{OH}_0^*}^{lyte}$ の差異は1段階目の緩和後にバルク内のカソード側に残存する、濃度勾配に起因した OH_0^* の拡散流速に由来するが、その影響は比較的小さいことが示唆された。実際に、発電モード ($i_{ex} = 50-100 \text{ mA/cm}^2$) における見かけの電解質抵抗 $\Delta V_{Cl}^{IR}/\Delta i_{ex} \sim 12.6 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ は同じ電流範囲での OH_0^* の伝導に由来する電解質抵抗 $\Delta V_{\text{OH}_0^*}^{lyte}/\Delta i_{ex} \sim 12.8 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ とほぼ一致する。以上より、電流遮断測定によって得られる見かけの電解質抵抗から、特に発電モードにおいて、 OH_0^* の伝導に由来する電解質抵抗を見積もることが可能だと言える。

i 電極対称セルと同様に、直流電流の印加時間を 60 sec としたときの IR loss と過電圧の電流密度依存性をそれぞれ Fig. 2-25 (a) (b) に併せて示した。特に $\eta_{\text{OH}_0^*}^{fuel} + \eta_{\text{OH}_0^*}^{air}$ に着目すると、 O_2 対称セルと同様に定常状態と 60 sec の間にわずかに差異が見られた。電流遮断後の緩和挙動からも推察されるが、電流印加後 60 sec 時点では電気二重層の緩和が完了せず、また、電解質全体にわたって OH_0^* の電荷流速は一定ではないことが原因である。ただし、 O_2 対称セルと同様、OCV における漏れ電流の影響に比べると、電流印加時間に由来する誤差は小さく、定常状態の達成によって見かけの電極抵抗 ($\Delta\eta_{Cl}/\Delta i_{ex}$) の誤差率は改善しない。

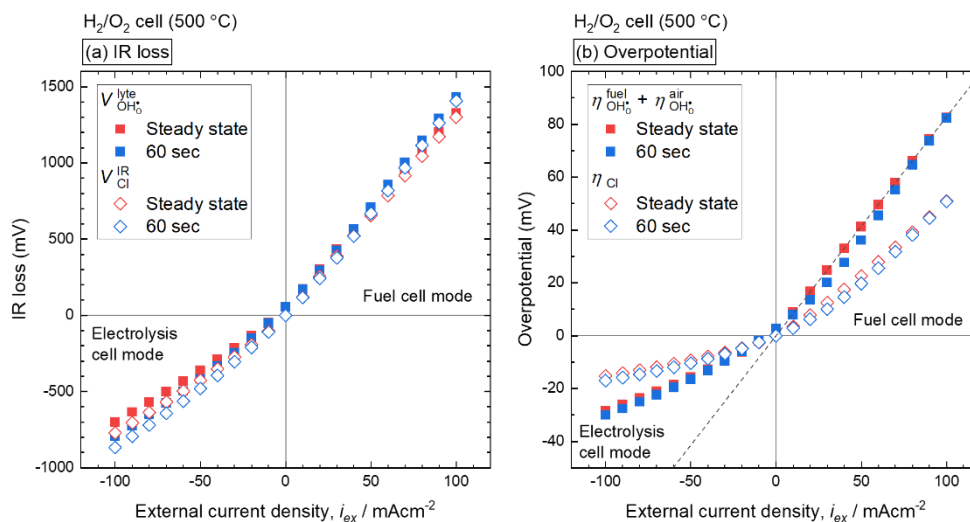


Fig. 2-25 (a) The comparison between voltage drop due to OH_0^+ conduction in the electrolyte ($V_{OH_0^+}^{lyte}$) and apparent IR loss evaluated by the current interruption method (V_{Cl}^{IR}) in H_2/O_2 cell. (b) The comparison between voltage drop due to the electrode reaction involving OH_0^+ ($\eta_{OH_0^+}^{anode} + \eta_{OH_0^+}^{cathode}$) and apparent overpotential evaluated by the current interruption method (η_{Cl}) in H_2/O_2 cell. The gradient of the dashed line in (b) indicates the set value of the sum of polarization resistances of anode and cathode reactions involving OH_0^+ .

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

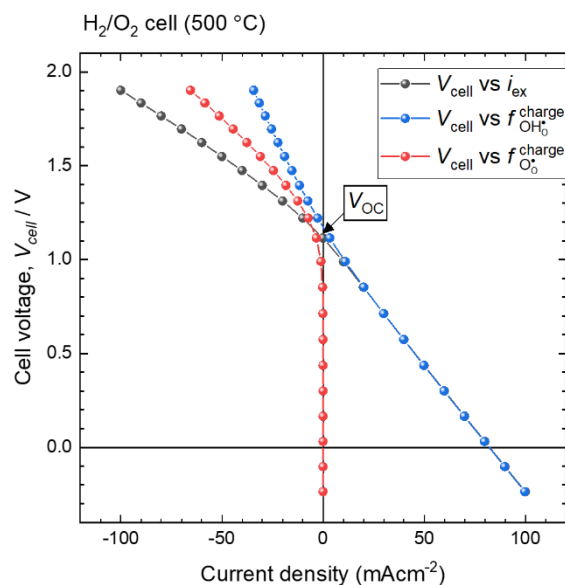


Fig. 2-26 The relationships between cell voltage (V_{cell}) and external current density (i_{ex}) at the steady state conditions. The charge fluxes of protons (OH^+) and holes (O^{\bullet}) are also shown.

2.4.2.2 OCV 下での交流インピーダンス測定を模した解析結果

OCV ($i_{ex} = 0 \text{ mA/cm}^2$) を初期状態とし、直流電流 1 mA/cm^2 を印加したときの H_2/O_2 セルの過渡応答を用いて、2.2.1.4 に示す手法によってインピーダンススペクトルの算出を行った。これは、OCV 下における交流振幅 1 mA/cm^2 としたときの交流インピーダンス測定を模した解析である。得られた複素インピーダンスを Nyquist plot で表示したものを Fig. 2-27 に示す。なお、周波数域は 100 MHz - 10 mHz とした。

Fig. 2-27 より、Nyquist plot から三つの円弧が確認され、 $f < 10 \text{ mHz}$ で四つ目の円弧の存在が示唆される結果が得られた。これは $t \sim 10^2 \text{ sec}$ 時点でもポテンシャルの緩和が完了しないことを示唆し、電流遮断測定でのセル電圧の緩和に要する時間が 10^5 sec オーダーであったことと合致する。四つ目の円弧の終点をフィッティングから得ることは困難であるため、実験上は三つ目の円弧 (R_{LF}) までが採用されると考えられる。そこで本解析でもそのような慣習的なインピーダンススペクトルの解析手法に則り、Fig. 2-27 に示すように、原点付近から始まる高周波側の円弧 (R_{HF}) を電解

質抵抗 (R_{EIS}^{lyte})、中周波域の円弧 (R_{MF}) と低周波域の円弧 (R_{LF}) の和を電極抵抗 (R_{EIS}^{pol}) とした。なお、 R_{EIS}^{pol} の値は Fig. 2-27 に併せて示した等価回路によってフィッティングすることで得た。フィッティングには Z-view を使用し、 $f = 50 \text{ kHz} - 63 \text{ mHz}$ の領域をフィッティング区間とした。

フィッティングによって得られた R_{EIS}^{pol} は $0.28 \Omega\text{cm}^2$ であり、境界条件として設定した OH_0^\bullet の水素極抵抗 ($0.14 \Omega\text{cm}^2$) と空気極抵抗 ($0.69 \Omega\text{cm}^2$) の和よりも小さい。したがって H_2/O_2 セルに対する OCV 下での交流インピーダンス測定では電極抵抗を過小評価することが示唆された。

各円弧に相当する緩和過程を考察するために、OCV を初期状態とし、 $i_{ex} = +1 \text{ mA/cm}^2$ を印加したときの電解質中の各電荷担体の濃度、静電ポテンシャル、電荷流速の分布の変化を Fig. 2-28 および Fig. 2-29 に示した。Fig. 2-28 と Fig. 2-29 の各時刻は、Nyquist plot で得られた各円弧の境界に相当する値および定常状態を選択した。また、 H_2/O_2 セルでは OCV 下でも漏れ電流が発生し、濃度勾配が形成されているため、Fig. 2-28 および Fig. 2-29 には OCV からの変化量を示している。

高周波側の円弧 (R_{HF}) (電荷担体の電気泳動に伴うバルク領域の電位勾配の形成)

Fig. 2-28 (a) および Fig. 2-29 (a) より、高周波側の円弧 (R_{HF}) に相当する緩和では、バルク中の濃度分布は変化せず、一方で電位勾配が形成されることが確認された。この挙動は電極対称セルの高周波側の円弧の緩和で得られたものであり、各電荷担体の電気泳動に由来する電位勾配の形成に由来するものだと考えられる。ここで、 OH_0^\bullet と O_0^\bullet の電荷流速の変化量はバルク内で一定ではない。この各電荷流速の勾配は Fig. 2-20 (e) に示す OCV での OH_0^\bullet と O_0^\bullet の濃度勾配と同様の傾向を示しており、バルク内の各位置の電荷担体の濃度に対応した非定常電流が、電流印加初期に発生することが分かる。つまり、 R_{HF} は OH_0^\bullet だけでなく O_0^\bullet の伝導の寄与を受けた値であり、 H_2 対称セルや O_2 対称セルで得られる電解質抵抗とも異なることに注意する必要がある。

R_{HF} に相当する緩和によって、電極/電解質界面近傍でも電流分布の大きな変化が確認された。水素極側では OH_0^\bullet と変位電流が支配的であり、 H_2 対称セルに対する交流インピーダンス測定における電気二重層の形成に対応する。一方で、空気極側では O_0^\bullet の電荷流速が支配的であり、 O_2 対称セルでの電極/電解質界面近傍の緩和挙動と同一である。したがって、 H_2/O_2 セルの発電モードでの電流遮断測定と同様、電極/電解質界面近傍の緩和挙動はその領域の O_0^\bullet の濃度 (混合伝導性) によって決定することが示唆された。

中周波域の円弧 (R_{MF}) (水素極/電解質界面近傍の濃度勾配・電位勾配の変化)

Fig. 2-29 (b) より、中周波域の円弧 (R_{MF}) に対応する緩和では、水素極/電解質界面近傍で変位電流が消失し、 OH_0^\bullet の電荷流速のみの存在が確認される。一方で空気極/電解質界面近傍やバルク中で濃度および電荷流速の分布にほとんど変化はない。したがって R_{MF} は水素極側の電気二重層の形成に伴う緩和に対応する。 R_{MF} の円弧の終点において、水素極側では O_0^\bullet の電荷流速が発生しないに注目する。これは R_{MF} が水素極における OH_0^\bullet の電極抵抗に相当することを示唆する。実際に、フィッティングによって得られた R_{MF} の大きさは $0.15 \Omega\text{cm}^2$ であり、境界条件として設定した OH_0^\bullet の水素極抵抗 ($0.14 \Omega\text{cm}^2$) とほぼ一致する。

低周波域の円弧 (R_{LF}) (電極/電解質界面近傍の濃度・電位勾配の変化)

Fig. 2-29 (c) より、低周波域の円弧 (R_{LF}) に対応する緩和では空気極/電解質界面近傍に加え、水素極側の界面近傍およびバルク中の OH_0^\bullet と O_0^\bullet の電荷流速が変化する。 R_{MF} での緩和と異なり、空気極側では O_0^\bullet の電荷流速の減少分だけ OH_0^\bullet の電荷流速が増大し、また Fig. 2-28 (c) より OH_0^\bullet の急峻な濃度勾配が形成することが確認された。一方で水素極/電解質界面近傍およびバルク内の水素極側では OH_0^\bullet の電荷流速の減少と O_0^\bullet の電荷流速の増大が発生する。これらの複雑な緩和挙動は、Fig. 2-29 (d) に示す終状態 ($i_{ex} = +1 \text{ mA/cm}^2$ での定常状態) に向かう過程を示唆しており、 H_2/O_2 セルの発電モードでの電流遮断測定における3段階目以降の緩和

挙動に相当する。したがって、 R_{LF} は電解質全体の濃度分布の変化に対応した円弧である。

電極抵抗の評価の観点では、水素極側の過電圧の減少と空気極側の過電圧の増大が同時に発生するために、 R_{LF} は OH_0^\bullet の水素極および空気極抵抗の見積もりには不適である。また、一般的な交流インピーダンス測定では線形領域の担保のために、交流振幅を微小にする。本解析ではそれに倣って 1 mA/cm^2 の振幅を想定したが、Fig. 2-26 から分かるように、OCV 付近では漏れ電流の影響を無視できない。したがって $\Delta i_{ex} = \Delta f_{\text{OH}_0^\bullet}^{charge}$ とみなせず、 $R_{EIS}^{pol} = R_{MF} + R_{LF}$ は OH_0^\bullet の関与する電極抵抗 ($R_{\text{OH}_0^\bullet}^{fuel} + R_{\text{OH}_0^\bullet}^{air}$) とは一致しないと言える。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

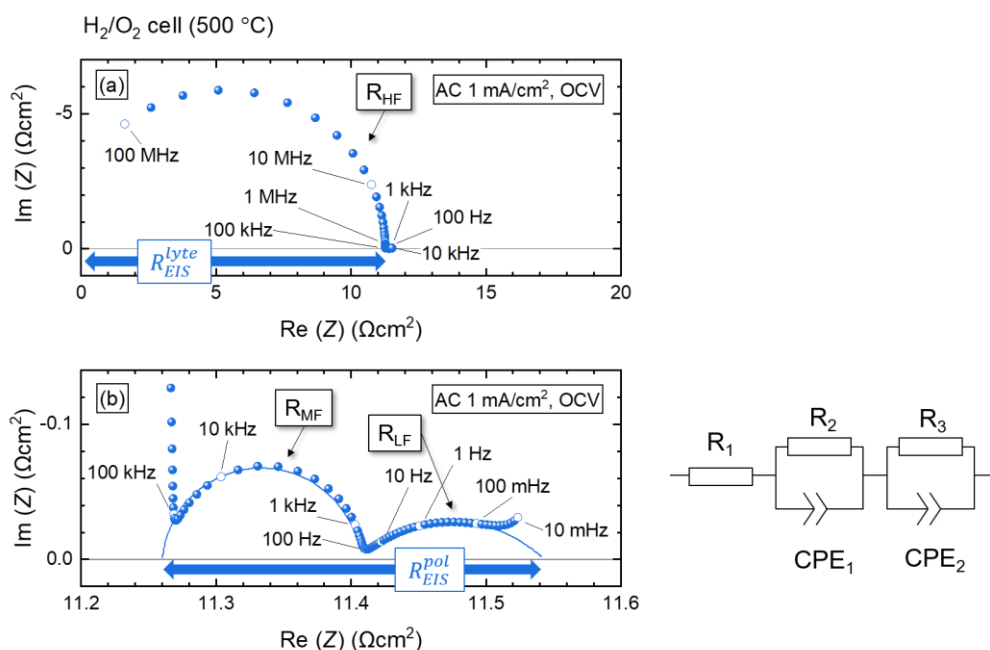


Fig. 2-27 (a) The impedance spectrum and (b) the magnified figure which shows apparent polarization resistance in H_2/O_2 cell. The impedance spectra correspond to the transient responses to the current loading of $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ under OCV conditions. The frequency range to calculate these impedance spectra is 100 MHz to 10 mHz. The blue solid line in (b) is the fitting result by Z-view with using an equivalent circuit model of parallel resistor and constant phase element as shown in this figure. ($k_{\text{OH}^*_0,1} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^2 \text{ sec}$, $k_{\text{OH}^*_0,N} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^2 \text{ sec}$)

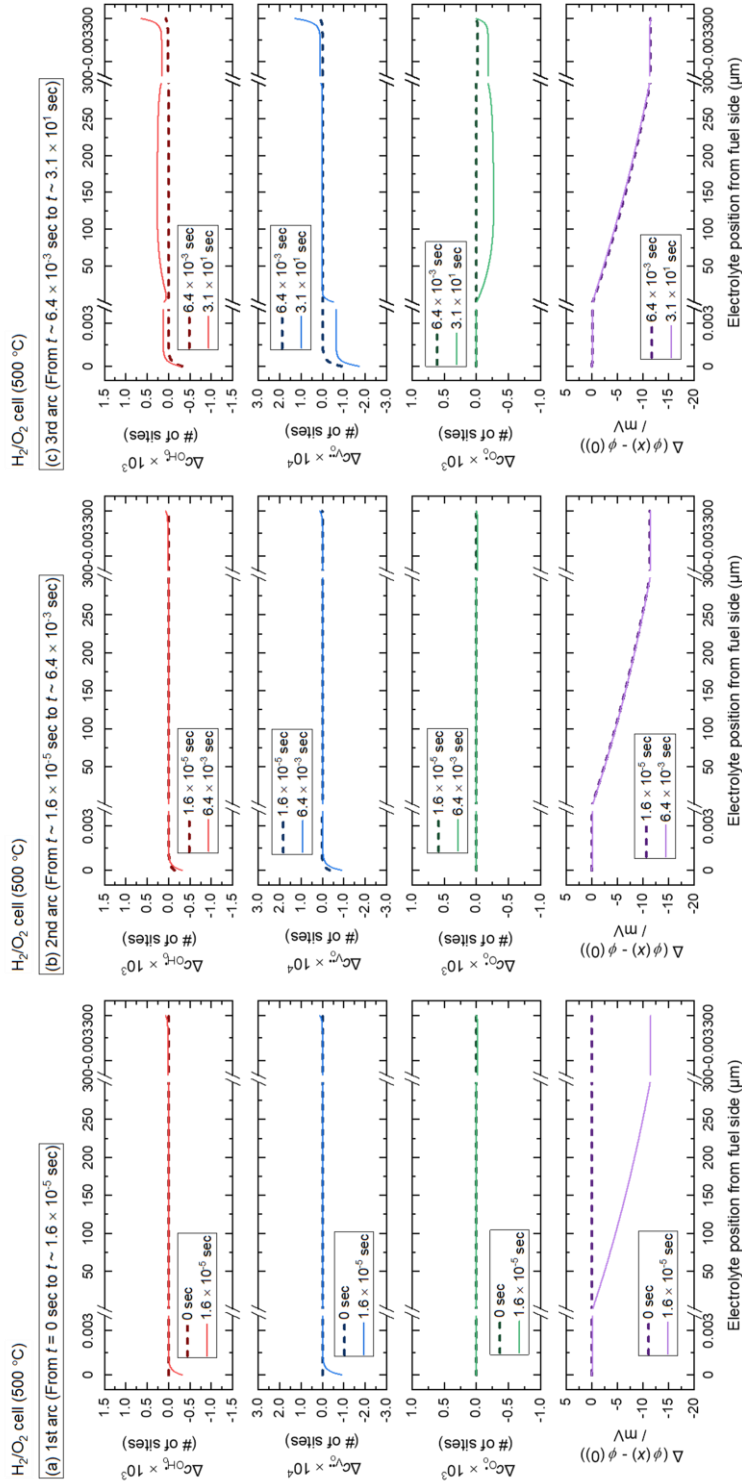


Fig. 2-28 The transient changes of concentrations of charge carriers and electrostatic potential from OCV condition in H_2/O_2 cell by the current loading method of 1 mA/cm^2 . The units of concentrations are the numbers of occupied O sites in a unit cell of barium zirconate. At the fuel side ($x = 0$), electrostatic potential $\phi(0)$ defines 0.

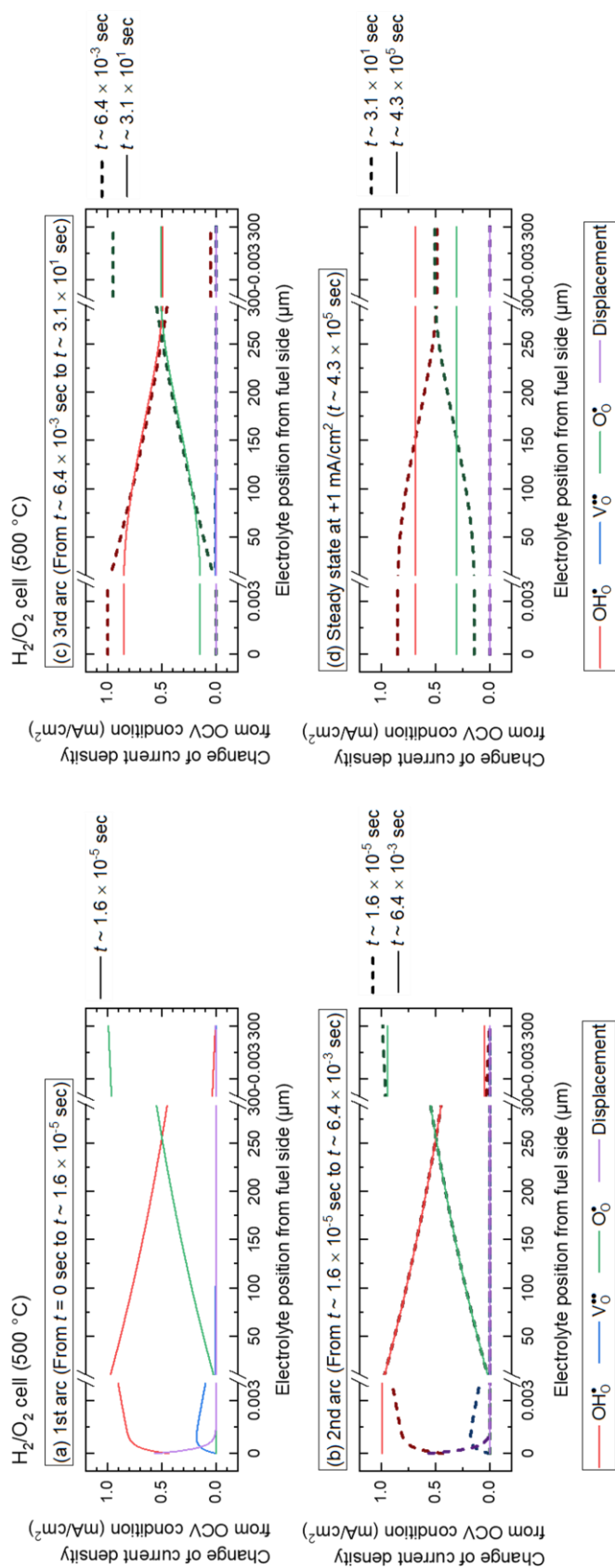


Fig. 2-29 The transient change of current density profile from OCV condition in H_2/O_2 cell by the current loading method of $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

2.4.3 各評価条件における電極抵抗の過小評価率の検討

ここまでの議論から、各評価セルおよび測定手法での緩和挙動と性能解析の妥当性を検討し、電解質中の OH_0^\bullet 伝導 (漏れ電流) の発現によって OH_0^\bullet の関与する電極抵抗は過小評価されることが明らかとなった。本節では、各評価セルおよび測定手法を用いて得られる見かけの電極抵抗、特に見かけの空気極抵抗による過小評価率を定量的に議論する。

2.4.3.1 過小評価率の評価セルおよび測定手法への依存性

H_2 対称セル、 O_2 対称セル、 H_2/O_2 セルに対する電流遮断測定 (CI) および交流インピーダンス測定 (EIS) によって得られる見かけの電極抵抗 ($R_{CI \text{ or } EIS}^{pol}$) と、境界条件として設定した OH_0^\bullet の電極抵抗 ($R_{\text{OH}_0^\bullet}^{anode} + R_{\text{OH}_0^\bullet}^{cathode}$) の比を Fig. 2-30 に示す。縦軸 $r_{diff}^{pol} = R_{CI \text{ or } EIS}^{pol} / (R_{\text{OH}_0^\bullet}^{anode} + R_{\text{OH}_0^\bullet}^{cathode})$ が 1 のとき、見かけの電極抵抗は OH_0^\bullet の電極抵抗と一致し、正確な電極抵抗の評価が可能であることを示す。一方で r_{diff}^{pol} が 1 を上回れば電極抵抗を過大評価し、1 を下回れば過小評価する。横軸には $R_{\text{OH}_0^\bullet}^{anode} + R_{\text{OH}_0^\bullet}^{cathode}$ を対数スケールで使用した。また、 H_2/O_2 セルの R_{CI}^{pol} は発電モード ($i_{ex} = 50\text{-}100 \text{ mA/cm}^2$) での解析結果を採用した。なお、 H_2/O_2 セルでの OH_0^\bullet の水素極抵抗 ($R_{\text{OH}_0^\bullet}^{anode}$ かつ $R_{\text{OH}_0^\bullet}^{fuel}$) は $0.14 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ ($k_{\text{OH}_0^\bullet,1} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec}$) で固定し、 OH_0^\bullet の空気極抵抗 ($R_{\text{OH}_0^\bullet}^{cathode}$ かつ $R_{\text{OH}_0^\bullet}^{air}$) の依存性を評価した。また、図中には直流電流の印加時間を 60 sec としたときの電流遮断測定の結果も示した^j。

純 OH_0^\bullet 伝導性電解質とみなせる H_2 対称セルにおいて、電流遮断測定と交流インピーダンス測定のどちらを用いても r_{diff}^{pol} は 1 に近く、すなわち、見かけの電極抵抗 $R_{CI \text{ or } EIS}^{pol}$ は比較的 $R_{\text{OH}_0^\bullet}^{anode} + R_{\text{OH}_0^\bullet}^{cathode}$ に等しい。したがって、 H_2 対称セルでは慣習的な電気化学測定手法によって正確な電極抵抗の評価が可能である。特に電流遮断測定では $R_{\text{OH}_0^\bullet}^{anode} + R_{\text{OH}_0^\bullet}^{cathode}$ の値によらず、誤差の小さい評価が可能である。一方で、交流インピーダンス測定では $R_{\text{OH}_0^\bullet}^{anode} + R_{\text{OH}_0^\bullet}^{cathode} < 0.4 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ において電極抵抗を過大評価する傾向が確認された。これはフィッティングの誤差に由来すると考えられる。 $R_{\text{OH}_0^\bullet}^{anode} + R_{\text{OH}_0^\bullet}^{cathode} = 0.07 \text{ } \Omega\text{cm}^2, 0.28 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ と設定したときの複素インピーダン

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

スペクトルを Fig. 2-31 に示す。OH₀[•] の電極抵抗が小さい場合、電極抵抗に相当する低周波側の円弧は、電解質抵抗に相当する高周波側の円弧と重畳することが確認できる。このためにフィッティングによる円弧の分離時の誤差が大きくなりやすく、また、OH₀[•] の電極抵抗自体が小さいために誤差の割合が増大する可能性がある。

一方で、OH₀[•]/O₀[•] 混合伝導性電解質となる O₂ 対称セルでは、電流遮断測定と交流インピーダンス測定のどちらにおいても、 $r_{diff}^{pol} \sim 0.2$ となった。すなわち、O₂ 対称セルでは OH₀[•] の電極抵抗を 80 % 程度過小評価してしまうことが明らかとなった^k。交流インピーダンス測定では $R_{OH_0}^{anode} + R_{OH_0}^{cathode}$ の大きさが過小評価率に大きな影響を与えない。しかし、電流遮断測定の場合は $R_{OH_0}^{anode} + R_{OH_0}^{cathode}$ が大きいほど過小評価率が大きくなる。これは、2.4.1.2 でも述べたように、1 段階目の緩和後にバルク中に残存する濃度勾配によって発生する電位差に起因する。 $R_{OH_0}^{anode} + R_{OH_0}^{cathode}$ の増大は電極過電圧の増大に繋がり、このためにバルク中に発生する濃度勾配が大きくなるために過小評価率が変化する。

H₂/O₂ セルの r_{diff}^{pol} は、H₂ 対称セルと O₂ 対称セルの中間の傾向を示し、 $R_{OH_0}^{anode} + R_{OH_0}^{cathode}$ 、すなわち $R_{OH_0}^{fuel} + R_{OH_0}^{air}$ に対する大きな依存性を示した。また、電流遮断測定で得られた見かけの電極抵抗は交流インピーダンス測定のそれよりも、OH₀[•] の電極抵抗に近い値が得られることが明らかとなった。これは OCV に比べて発電モードでの電気化学測定によって漏れ電流による電極抵抗の過小評価を抑制できることを示唆する結果と言える。

以上より、PCFC の水素極抵抗は H₂ 対称セルによって比較的正確に評価できる。そこで、H₂/O₂ セルの見かけの電極抵抗 $R_{Cl or EIS}^{pol}$ から OH₀[•] の水素極抵抗 $R_{OH_0}^{fuel}$ を差し引くことで、見かけの空気極抵抗 $R_{Cl or EIS}^{air}$ を見積もり、空気極抵抗の過小評価率を検討した。Fig. 2-32 に $R_{OH_0}^{air}$ に対する $R_{Cl or EIS}^{air}$ の誤差率 ($r_{diff}^{air} = R_{Cl or EIS}^{air} / R_{OH_0}^{air}$) を O₂ 対称セルの結果と併せて示した。H₂/O₂ セルの結果に着目すると、交流インピーダンス測定ではいずれの $R_{OH_0}^{air}$ でも $r_{diff}^{air} \sim 0.2$ となり、O₂ 対称セルと同等程度の誤差率が得られた。2.4.2.2 でも述べたように、中周波域の円弧 (R_{MF}) は水素極側での漏れ電流の抑制のために $R_{OH_0}^{fuel}$ にほぼ相当する一方で、見かけの電極抵

抗 (R_{EIS}^{pol}) は電解質全体の漏れ電流の増大のために $R_{OH_0}^{fuel} + R_{OH_0}^{air}$ とは一致せず、より小さい値を示す。したがって、 $R_{EIS}^{air} (= R_{EIS}^{pol} - R_{OH_0}^{fuel})$ を用いた空気極抵抗の評価では、 $R_{OH_0}^{air}$ に比べて 80% 程度過小評価することが明らかとなった。

一方で、電流遮断測定における r_{diff}^{air} は $R_{OH_0}^{air}$ とともに増大し、いずれの $R_{OH_0}^{air}$ においても交流インピーダンス測定より大きな値を示した。すなわち、 OH_0^*/O_0^* 混合伝導性電解質を用いた場合、交流インピーダンス測定よりも発電モードでの電流遮断測定の方が過小評価を抑制した空気極性能の評価が可能であることが示唆された。ここで、電流遮断測定では $R_{OH_0}^{air} < R_{OH_0}^{fuel}$ では $r_{diff}^{air} \sim 0.5$ でほぼ一定となった。 $R_{OH_0}^{air}$ が小さくなるにつれて、Fig. 2-20 (a) に示す定常時における空気極側での O_0^* の濃度が気相平衡時の濃度と近づき、バルク中の空気極側に発生する濃度勾配が $R_{OH_0}^{air}$ にかかわらず一定の分布を取るようになる。また、1段階目の緩和後の電解質両端の電位差 (Fig. 2-20 (c) 中の破線) は水素極側の過電圧、空気極側の過電圧、バルク中の濃度勾配に由来する緩和の遅い IR loss の和となる。 $R_{OH_0}^{air} < R_{OH_0}^{fuel}$ のとき、この電位差は水素極側の過電圧と緩和の遅い IR loss によってほぼ決定すると考えられ、そのために r_{diff}^{air} の $R_{OH_0}^{air}$ 依存性が失われると推察される。

以上をまとめると、次のような結論が得られる。

- (1) 純 OH_0^* 伝導性電解質とみなせる H_2 対称セルでは、電流遮断測定と交流インピーダンス測定のいずれを用いても比較的正確に水素極抵抗を評価できる。
- (2) OH_0^*/O_0^* 混合伝導性電解質を用いた O_2 対称セルおよび H_2/O_2 セルでは、漏れ電流の影響によって、電流遮断測定と交流インピーダンス測定のいずれを用いても電極抵抗を過小評価する。また、水素極抵抗が H_2 対称セルによって正確に評価されたと仮定したとき、 H_2/O_2 セルを用いた OCV 下での交流インピーダンス測定では、 O_2 対称セルと同等程度に空気極抵抗を過小評価する。過小評価を抑制した電極、特に空気極抵抗の評価にあたっては、 H_2/O_2 セルを用いた発電モードでの電流遮断測定が求められる。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

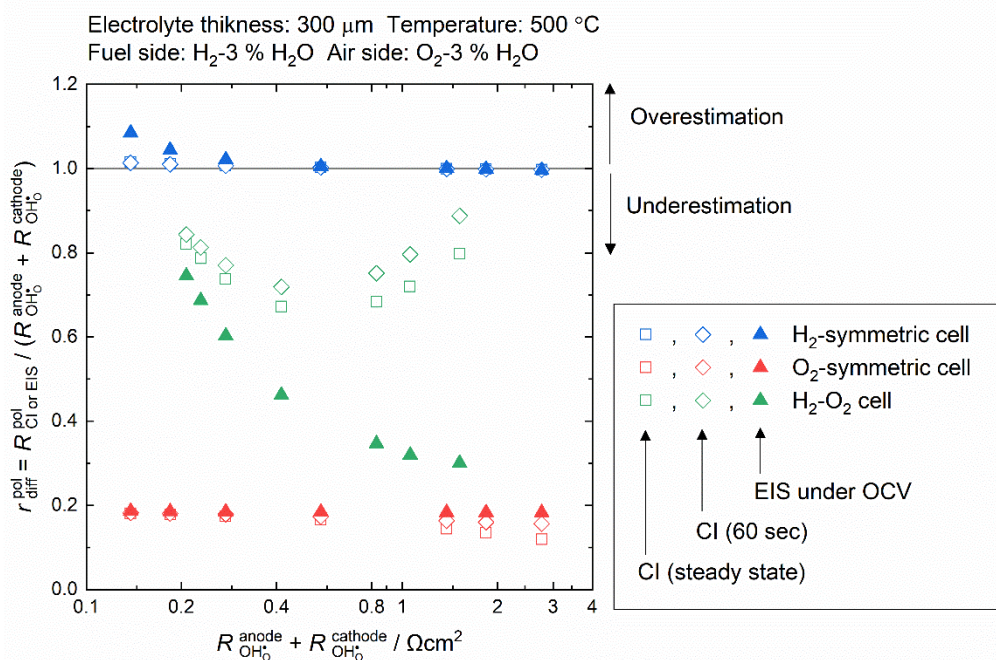


Fig. 2-30 The difference between the polarization resistance of proton and apparent polarization resistance evaluated by both the current interruption method and AC impedance spectroscopy. The fuel electrode resistance of proton in the H₂-O₂ cell is fixed to 0.14 Ωcm² ($k_{\text{OH}_0,1} = 5.0 \times 10^{-6}$ mol/cm² sec). CI (steady state) and CI (60 sec) indicate that external current is interrupted after achieving the steady-state condition and loading current for 60 seconds, respectively.

j Fig. 2-30 より、電流印加後 60 sec から遮断した場合と定常状態から遮断した場合で、 r_{diff}^{pol} の $R_{\text{OH}_0}^{anode} + R_{\text{OH}_0}^{cathode}$ への依存性は変化しない。一方で各 $R_{\text{OH}_0}^{anode} + R_{\text{OH}_0}^{cathode}$ における r_{diff}^{pol} には差異が生じる。この傾向は Fig. 2-32 でも同様である。この差は、ここまで議論してきたように、60 sec 時点で電気二重層の形成が完了していないことに由来する。

k この結果はホール輸率 $t_{\text{O}_0} \sim 0.5$ (in O₂-3 % H₂O) の伝導特性を持つ $\text{OH}_0^{\bullet}/\text{O}_0^{\bullet}$ 混合伝導性電解質を用いた場合であることに留意されたい。2.4.3.3 で後述するが、過小評価率は t_{O_0} に大きく依存する。

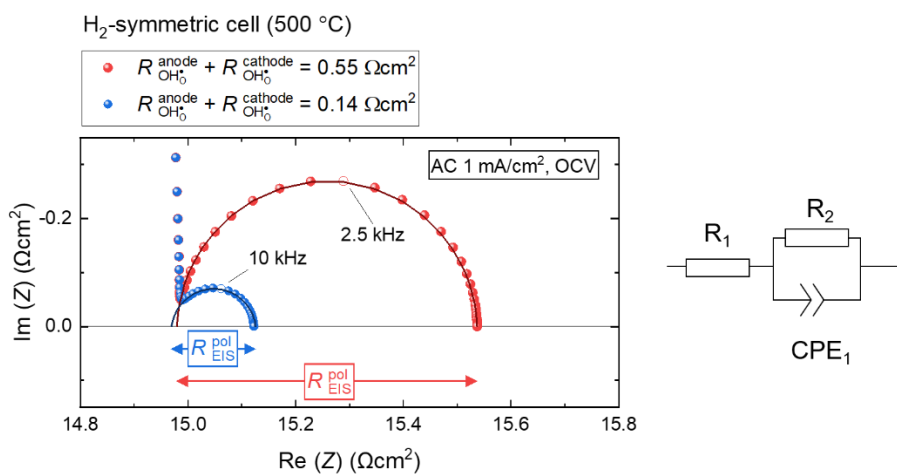


Fig. 2-31 The impedance spectra which show apparent polarization resistances in H₂-symmetric cell. The impedance spectra correspond to the transient responses to the current loading of 1 mA/cm² under OCV conditions. The frequency range to calculate these impedance spectra is 100 MHz to 10 mHz. The red and blue solid lines are the fitting results by Z-view with using an equivalent circuit model of parallel resistor and constant phase element. ($k_{\text{OH}_0,1} = k_{\text{OH}_0,N} = 1.0 \times 10^{-5}$ mol/cm² sec and 2.5×10^{-6} mol/cm² sec)

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

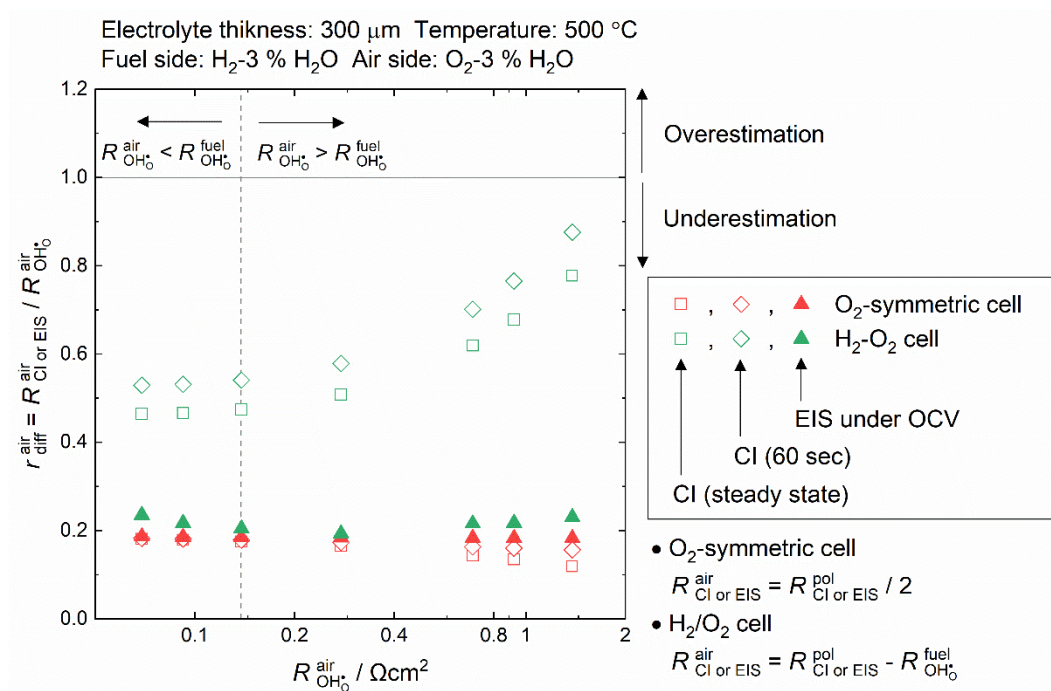


Fig. 2-32 The difference between the air electrode resistance of proton and apparent air electrode resistance evaluated by both the current interruption method and AC impedance spectroscopy. The fuel electrode resistance of proton in the H_2 - O_2 cell is fixed to $0.14 \Omega\text{cm}^2$ ($k_{\text{OH}_0,1} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec}$). CI (steady state) and CI (60 sec) indicate that external current is interrupted after achieving the steady-state condition and loading current for 60 seconds, respectively.

2.4.3.2 H₂/O₂セルにおける電解質厚さの影響

2.4.3.1 より、PCFC の水素極抵抗は比較的正確に評価されることが明らかとなった。また、O₂ 対称セルを用いた場合の空気極抵抗の評価では 1 桁近い過小評価が発生することが推察された。したがって、以降では水素極抵抗が正確に評価されたと仮定したときの H₂/O₂セルを用いた見かけの空気極抵抗の信頼性について議論する。

本目では電解質の厚さが r_{diff}^{air} に与える影響を検討した。電解質厚さを 20 μm (水素極支持型薄膜電解質セルを想定) と 100 μm および 300 μm (電解質支持型セルを想定) としたときの H₂/O₂セルにおける r_{diff}^{air} の $R_{OH_0}^{air}$ への依存性を Fig. 2-33 に示す。図中には定常状態からの遮断測定と電流印加後 60 sec 時点から遮断した場合の誤差率を併せて示した。電解質厚さが 300 μm の場合、定常状態と印加後 60 sec 時点で誤差率が異なる一方で、100 μm および 20 μm ではほぼ等しい誤差率となる。これは、電気二重層の形成やバルク中の濃度分布の緩和に要する時間が電解質厚さに依存することを示唆する。

r_{diff}^{air} の $R_{OH_0}^{air}$ への依存性に着目すると、電解質厚さにかかわらず、共に減少することが確認された。特に電解質厚さが 100 μm と 300 μm の場合、過小評価率に大きな差異は見られない。一方で、電解質厚さが 20 μm の H₂/O₂セルでは、低電流域 ($i_{ex} = 100\text{-}150 \text{ mA/cm}^2$) で得られた見かけの空気極抵抗の過小評価率が極めて大きく、より高電流域 ($i_{ex} = 200\text{-}250 \text{ mA/cm}^2$) では過小評価が抑制されることが推察された。ここで、電解質厚さを 20 μm もしくは 100 μm 、 $R_{OH_0,1}^{pol} \sim 0.14 \Omega\text{cm}^2$ および $R_{OH_0,N}^{pol} \sim 0.69 \Omega\text{cm}^2$ としたときの I-V 特性を Fig. 2-34 に示す。Fig. 2-30 に示した電解質厚さが 300 μm の場合も踏まえると、電解質が薄いほど低電流域における漏れ電流量が大きいことが推察される。このために、電解質厚さが 20 μm の場合は低電流域で漏れ電流の影響を無視できず、ゆえに r_{diff}^{air} がより小さい値を示すことが考えられる。したがって、薄膜電解質を用いた電極抵抗の評価においては比較的大きな直流電流の印加が必要となる。電極抵抗が一定の場合、 $i_{ex} \sim f_{OH_0}^{charge}$ とみなせる領域での I-V 特性は直線性となることを踏まえると、線形性のよい電流域での電極抵抗の見積もりが求められる^{3,4}。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

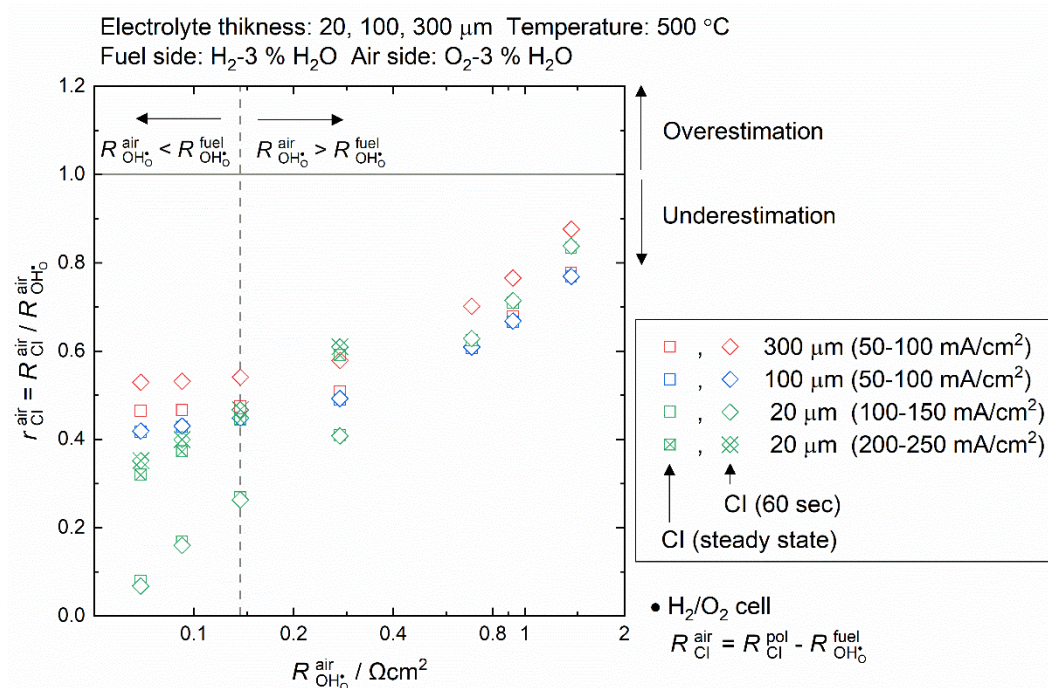


Fig. 2-33 The difference between the air electrode resistance of proton and apparent air electrode resistance evaluated by the current interruption method. The fuel electrode resistance of proton in the H₂-O₂ cell is fixed to ~0.14 Ωcm² ($k_{\text{OH}_2\text{O},1} = 5.0 \times 10^{-6}$ mol/cm² sec). CI (steady state) and CI (60 sec) indicate that external current is interrupted after achieving the steady-state condition and loading current for 60 seconds, respectively.

Fig. 2-43 (e) に示す実験結果より、現実の系において電極抵抗は一定ではなく電流密度の増大によって低下する (Tafel 的な挙動を示す) ことが一般的である。したがって、分極曲線は印加電流の増大にともなって 2 段階の屈曲を示すことになる。また、薄膜電解質を用いた H₂/O₂ セルでは漏れ電流の存在のために低電流域での評価が困難であり、これは活性化過電圧に相当する電極抵抗の評価が難しいことを示唆する。すなわち、特に OCV を含む低電流域での評価は、漏れ電流による $i_{ex} < f_{\text{OH}_2\text{O}}^{charge}$ による過小評価に加えて、電解質の伝導特性や厚さによって評価する分極曲線の電流域が異なる問題も抱える。

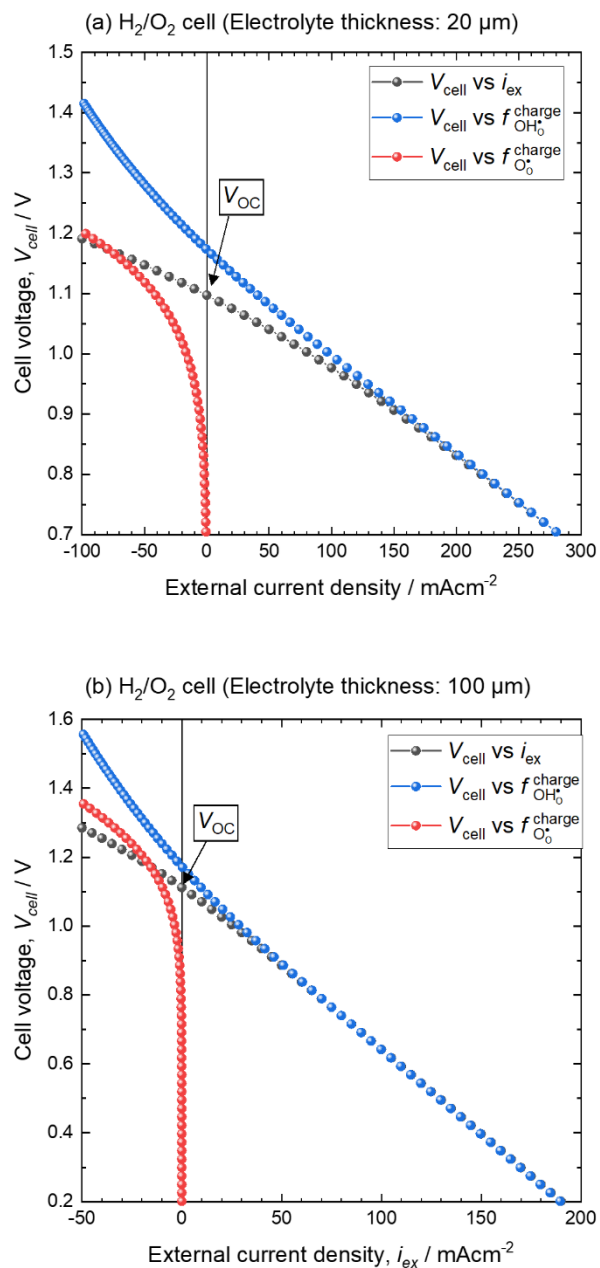


Fig. 2-34 The relationships between cell voltage (V_{cell}) and external current density (i_{ex}) at the steady state conditions. The partial current densities of protons (OH^*) and holes (O^*) are also shown. Electrolyte thickness is set as (a) 20 μm and (b) 100 μm.

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

次に、電解質厚さを 300 μm 、100 μm 、20 μm としたときの H_2/O_2 セルに対する、OCV 下での交流インピーダンス測定によって得られる見かけの空気極抵抗の誤差率を Fig. 2-35 に示す。また、 $R_{\text{OH}_0}^{\text{fuel}} = R_{\text{OH}_0}^{\text{air}} \sim 0.14 \Omega\text{cm}^2$ としたときの複素インピーダンススペクトルを Nyquist plot に表示したものを Fig. 2-36 に示す。Fig. 2-36 に示すように、 $R_{\text{EIS}}^{\text{pol}}$ には中周波以降の円弧の和を採用し、 $\text{Im}(Z) > 0$ 領域の円弧は用いないこととした。これは、慣習的なインピーダンス解析において $\text{Im}(Z) > 0$ の領域は考慮されないためである^m。

Fig. 2-35 より、電解質の厚さにかかわらず、 $r_{\text{diff}}^{\text{air}}$ は 0.1-0.3 程度であり、 $R_{\text{OH}_0}^{\text{air}}$ に対する大きな変化は確認されなかった。したがって、2.4.3.1 と同様、発電モードにおける電流遮断測定に比べると、OCV 下での交流インピーダンス測定では空気極抵抗をより過小評価することが明らかとなった。ここで、電解質厚さが 100 μm および 20 μm では $R_{\text{OH}_0}^{\text{air}}$ とともに $r_{\text{diff}}^{\text{air}}$ は増大する傾向が得られた。2.4.3.1 でも述べたように、中周波域の円弧は $R_{\text{OH}_0}^{\text{fuel}}$ に相当することから、たとえば Fig. 2-36 に示した $R_{\text{EIS}}^{\text{pol}}$ は $R_{\text{OH}_0}^{\text{fuel}}$ が支配的となる。Fig. 2-31 (b) と Fig. 2-36 (a) の比較から、 $R_{\text{OH}_0}^{\text{air}}$ の増大は低周波域の円弧の増大に繋がり、相対的に $r_{\text{diff}}^{\text{air}}$ が減少する。ただし、電解質厚さが 300 μm の場合、Fig. 2-31 (b) から分かるように電解質中の濃度分布の緩和に時間を要し、低周波側の円弧と実軸切片が得られない場合がある。このとき、円弧のフィッティングによる誤差も $r_{\text{diff}}^{\text{air}}$ に含まれてしまう。このために、濃度分布の緩和に要する時間がより短い、電解質厚さが 20 μm および 100 μm の場合の $r_{\text{diff}}^{\text{air}}$ と同じ傾向を示さないと考えられる。

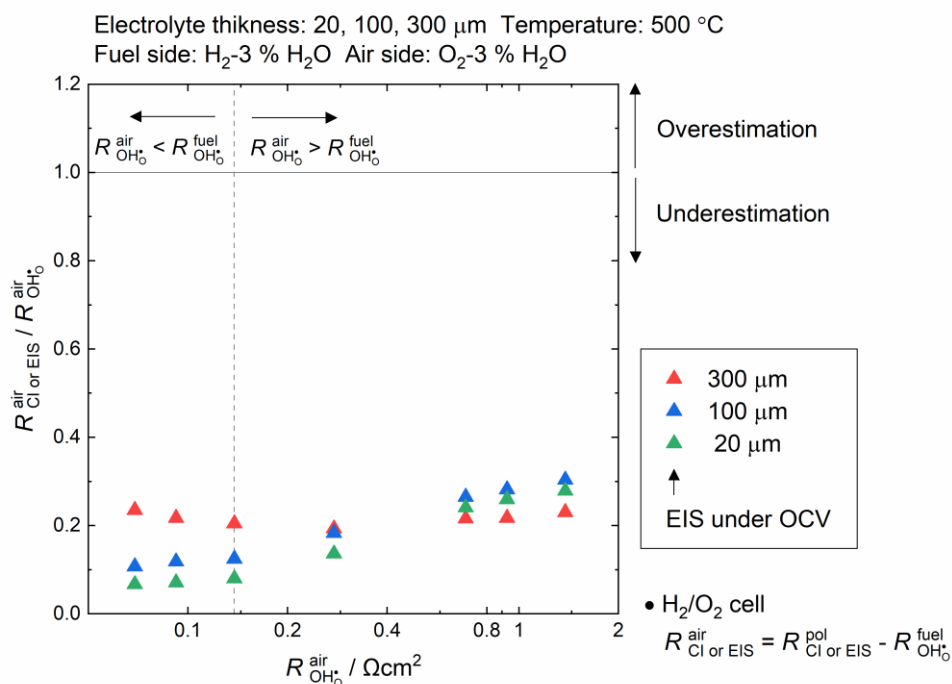


Fig. 2-35 The difference between the air electrode resistance of proton and apparent air electrode resistance evaluated by the AC impedance spectroscopy under OCV condition. The fuel electrode resistance of proton in the H_2 - O_2 cell is fixed to $\sim 0.14 \Omega\text{cm}^2$ ($k_{\text{OH}_0,1} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec}$). CI (steady state) and CI (60 sec) indicate that external current is interrupted after achieving the steady-state condition and loading current for 60 seconds, respectively.

m 実験系において低周波領域で $\text{Im}(Z) > 0$ に円弧が現れることがあり、“inductive loop (誘電性ループ)” と呼ばれる。SOFC 分野では電解質中の電子性欠陥の生成に加え、中間生成種の吸着現象として解釈されることが多いが、その詳細は明らかでない⁵⁴⁻⁵⁷。本研究の結果では、混合伝導性電解質を用いた場合において、バルク中の濃度分布の緩和によって低周波域で誘電性ループが発生する可能性が明らかとなった。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

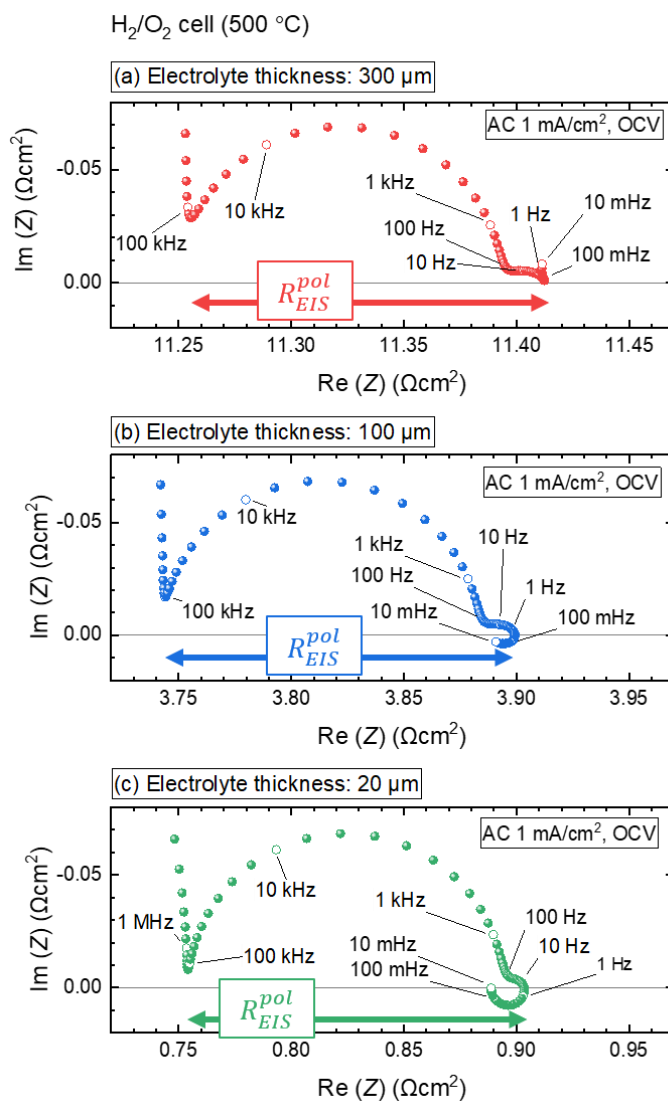


Fig. 2-36 The impedance spectra of H₂/O₂ cells with various electrolyte thickness. The impedance spectra correspond to the transient responses to the current loading of 1 mA/cm² under OCV conditions. The frequency range to calculate these impedance spectra is 100 MHz to 10 mHz. ($k_{\text{OH}_0,1} = k_{\text{OH}_0,N} = 5.0 \times 10^{-6}$ mol/cm² sec)

2.4.3.3 加湿酸素雰囲気下での t_{O_2} 輸率の影響

本項では、加湿酸化雰囲気下における t_{O_2} 輸率 (t_{O_2}) が空気極抵抗の過小評価率に与える影響を検討した。O₂対称セルおよび H₂/O₂セルを用いて得られる見かけの空気極抵抗の誤差率を Fig. 2-37 に示す。ここで、電解質厚さは 300 μm とし、 $R_{OH_2}^{fuel} = R_{OH_2}^{air} \sim 0.14 \Omega cm^2$ とした。また、 t_{O_2} は Table 2-1 に示す酸化反応の平衡定数 K_{ox} を変化させることで種々の値を設定した。Fig. 2-37 の下軸には設定した K_{ox} を対数スケールで示し、上軸には各 K_{ox} における O₂-3% H₂O 雰囲気での t_{O_2} を示した。

Fig. 2-37 に示すように、 t_{O_2} の低下によって r_{diff}^{air} は 1 に近づく。すなわち、電解質が純 OH⁻ 伝導性に近づくにつれて、O₂対称セル、H₂/O₂セルの両方において正確な空気極抵抗の評価が可能となる。これは電解質中の漏れ電流量の減少に由来すると考えられる。また、いずれの t_{O_2} においても、O₂対称セルを用いた電流遮断測定および交流インピーダンス測定と H₂/O₂セルを用いた OCV における交流インピーダンス測定では、ほぼ同一の r_{diff}^{air} となった。一方で H₂/O₂セルを用いた発電モードでの電流遮断測定での r_{diff}^{air} は交流インピーダンス測定に比べて過小評価を大きく抑制した空気極抵抗の見積もりが可能であることが示唆された。

以上の議論から、真に優れた PCFC の空気極材料の精選には、H₂/O₂セルを用いた発電モードでの電流遮断測定が適切な評価手法だと結論付けられる。しかしながら、 $t_{O_2} > 0.5$ では空気極抵抗を 80% 以上過小評価してしまうことから、 t_{O_2} の小さい温度域での電極性能の評価がもっとも適した条件だと考えられる。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

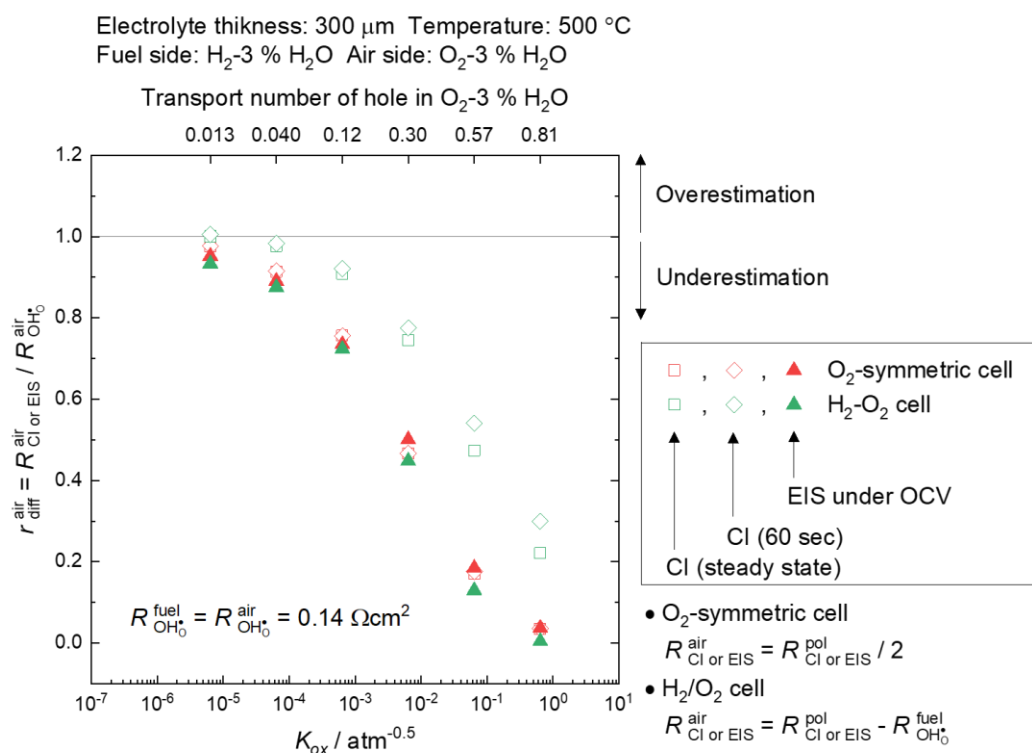


Fig. 2-37 The difference between the air electrode resistance of proton and apparent air electrode resistance evaluated by both the current interruption method and AC impedance spectroscopy. The fuel and air electrode resistances of protons are fixed to $\sim 0.14 \Omega\text{cm}^2$ ($k_{\text{OH}_0,1} = k_{\text{OH}_0,N} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec}$). CI (steady state) and CI (60 sec) indicate that external current is interrupted after achieving the steady-state condition and loading current for 60 seconds, respectively.

2.4.4 水蒸気電解時のエネルギー変換効率に対する漏れ電流の影響

PCEC は空気極側で水の分解反応が発生するために高純度の水素ガスの製造に適していると考えられ、新規水素製造手法として期待される。一方で、2.4.2.1 でも述べたように、電解モードでは発電モードに比べて漏れ電流量が急激に増大するために電解効率の低下が懸念される。しかしながら、先行研究では可逆電極仮定、もしくは発電モードでのガス雰囲気 (FC condition) を用いた試算が実施されており、 OH_0^\bullet の電極抵抗を導入した電解モードでのガス雰囲気 (EC condition) における検討は十分でない^{3,6,7}。本節では、2.2 で説明した数値解析手法により、 $\text{OH}_0^\bullet/\text{O}_0^\bullet$ 混合伝導性電解質を使用した場合の電解モードにおけるエネルギー変換効率の試算を実施した結果を述べる。熱力学パラメータには Table 2-1 および Table 2-2 に示した値を使用し、温度は 500 °C とした。また、ここでは OH_0^\bullet の水素極抵抗、空気極抵抗ともに $0.14 \Omega\text{cm}^2$ で一定とした。さらに、水素極支持型セルを想定し、電解質の厚さは $20 \mu\text{m}$ とした。

2.4.4.1 エネルギー変換効率のガス雰囲気への依存性

Table 2-3 に示す FC もしくは EC condition としたときの電解モードのエネルギー変換効率の電流密度依存性を Fig. 2-38 に示す。ここで、電解におけるエネルギー率は一般的に、水蒸気生成のエンタルピー変化から算出される熱中性電圧 ($E_H = 1.28 \text{ V at } 500 \text{ }^\circ\text{C}$) とセル電圧の比 E_H/V_{cell} によって表される^{58,59}。しかし、これは印加した外部電流がすべて H_2O の電解反応として寄与した場合であり、 $\text{OH}_0^\bullet/\text{O}_0^\bullet$ 混合伝導性電解質では一部が漏れ電流 (O_0^\bullet の電荷流速) となるために補正が必要である。この補正には、印加した外部電流に対して実際に電解反応に寄与した電流の比であるファラデー効率 ($E_{\text{farad}} = f_{\text{OH}_0^\bullet}^{\text{charge}} / i_{\text{ex}}$) が用いられる³。Fig. 2-38 には E_H/V_{cell} 、 E_{farad} 、および総合効率 ($E_{\text{total}} = E_{\text{farad}} \times E_H/V_{\text{cell}}$) を示した。また、2.4.2 と同様、電解側の外部電流密度を負とした。

Fig. 2-38 より、FC condition に比べて、EC condition の E_{total} がより大きいことが確認された。FC condition における E_{total} に着目する。 E_H/V_{cell} が 1 に近いことか

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

ら、 E_{total} は E_{farad} とほとんど等しい値となる。ここで、 E_{farad} は $i_{ex} < -80 \text{ mA/cm}^2$ で正の値を取る。これは、 $-80 \text{ mA/cm}^2 < i_{ex} < 0 \text{ mA/cm}^2$ では $f_{\text{OH}_0}^{charge}$ が正の値であり、正味の電解が進行していないことを意味する。 E_{farad} は i_{ex} の減少 (電解側への印加電流の増大) に対して最初は増大する傾向を示すが、 $i_{ex} < -200 \text{ mA/cm}^2$ ではほぼ一定となる。これは、Fig. 2-26 から推察されるように、電解側 ($i_{ex} < 0 \text{ mA/cm}^2$) では漏れ電流の割合が急激に増大することに起因する。一方、EC condition では OCV 付近から E_{farad} が正の値を取り、正味の電解が開始することが確認できる。これは、電解時のガス雰囲気では空気極側に高加湿の酸素ガスを供給するために、Table 2-1 に示す水和反応によって空気極側の O_0 濃度が発電時に比べて小さくなり、OCV 近傍での漏れ電流が低減されたことが原因である。また、 E_H / V_{cell} に着目すると、発電時よりも電解時のガス雰囲気で大きな値を取ることが確認される。これは、電解時のガス雰囲気において電解質両端の水素分圧差が小さくなったために、式 (2-54) の右辺第一項 (Nernst 起電力) の減少によって OCV が低下したことに由来する。

$$V_{cell} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2,L}}{p_{\text{H}_2,0}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{OH}_0,L}^{eq}}{c_{\text{OH}_0,1}^{eq}} + \Phi \quad (2-54) \text{ 再掲}$$

すなわち、電解時のガス雰囲気では比較的低い V_{cell} から水蒸気電解が可能であり、排熱利用を含めると優れた総合効率を見込めることが推察される⁵⁸。実際に、電解時のガス雰囲気における E_{total} は最大で 0.8 程度であり、低電流域であれば比較的高い電解効率を得られる可能性がある。ただし、低電流での電解では時間あたりの水素の生成量が小さく、実用的な操業条件ではないことに留意する必要がある。

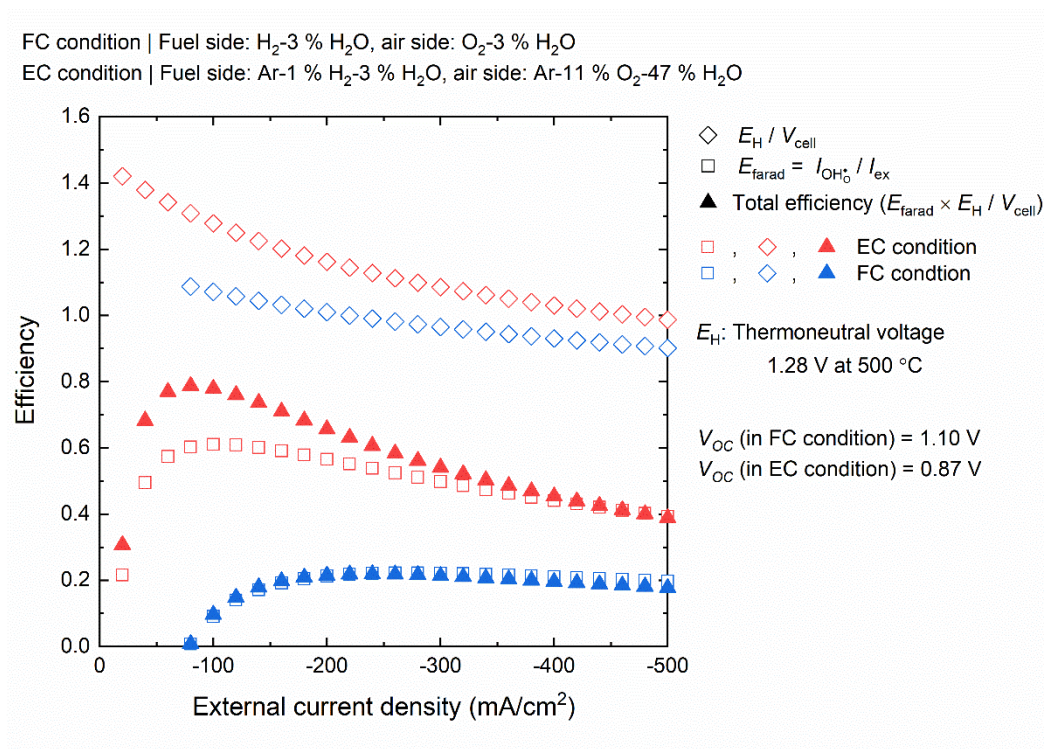


Fig. 2-38 Faradaic efficiencies of electrolysis cell mode. The value of K_{ox} in oxidation reaction in Table 2-1 was used for this simulation. Electrolyte thickness was set as 20 μm . ($k_{\text{OH}_2,1} = k_{\text{OH}_2,N} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec.}$)

$n E_H / V_{\text{cell}} > 1$ のとき、 V_{cell} は理論電解電圧と熱中性電圧の中間に位置し、水の分解は吸熱反応となる。理論電解電圧から余剰に投入された電気エネルギーは一般に熱損失として放出されるが、この吸熱反応のために熱損失が水素の生成エネルギーに寄与する。一方で $E_H / V_{\text{cell}} < 1$ では水の生成が発熱反応となり、余剰に投入された電気エネルギーがすべて熱損失となる。排熱を含めた高い総合効率の実現には、 $E_H / V_{\text{cell}} > 1$ を満たす条件下での水蒸気電解が理想と言える。

2.4.4.2 エネルギー変換効率の t_{O_2} 輸率への依存性

Table 2-1 に示した K_{ox} を変化させることで、電解質の伝導特性が EC condition におけるエネルギー変換効率に与える影響を検討した。 $K_{ox} = 6.4 \times 10^{-2} \text{ atm}^{-1/2}$ 、 $6.4 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-1/2}$ としたときの電解時のエネルギー変換効率を Fig. 2-39 に示す。各 K_{ox} は、加湿酸化雰囲気 (O_2 -3 % H_2O) における O_2 輸率 (t_{O_2}) がそれぞれ 0.57 および 0.12 に対応する。

Fig. 2-39 より、電解質の t_{O_2} の低減によってエネルギー変換効率 (E_{total}) の向上が確認された。 E_{farad} に着目すると、 t_{O_2} の低減によって向上し、特に低電流域 ($-100 \text{ mA/cm}^2 < i_{ex} < 0 \text{ mA/cm}^2$) で 0.9 程度と極めて高い。すなわち、印加した外部電流のほとんどが電解質中を i_{OH_2} として流れ、電解反応に寄与する。次に E_H / V_{cell} に着目すると、 K_{ox} の変化に対して OCV はほとんど変化しないことから、低電流域では比較的近い値を示す。このために t_{O_2} が小さい場合、OCV から広い電流範囲 ($-150 \text{ mA/cm}^2 < i_{ex} < 0 \text{ mA/cm}^2$) でエネルギー変換効率が 100 % を超える電解が可能となる。一方で、 t_{O_2} が小さい場合は、漏れ電流量が小さいために電圧降下の影響が大きく、電解電流の増大によって E_H / V_{cell} が急激に低下する傾向が得られた。このために E_{total} は電解電流の増大につれて急激に低下する。

Fig. 2-40 に $i_{ex} = -200 \text{ mA/cm}^2$ としたときの E_H / V_{cell} 、 E_{farad} および E_{total} の t_{O_2} 依存性を示した。図中の E_{total} とともに示した電圧は $i_{ex} = -200 \text{ mA/cm}^2$ における V_{cell} である。 E_{farad} に着目すると、加湿酸化雰囲気下における t_{O_2} の低下によって 1 に近づき、 $t_{O_2} \leq 0.12$ で 0.9 以上と極めて高い値が得られた。すなわち t_{O_2} の低下によって漏れ電流の発生が抑制され、印加した電流だけ電解反応が起こることが示唆された。一方で E_H / V_{cell} は t_{O_2} とともに低下し、漏れ電流量の低下による電圧降下の影響の増大が示唆された。しかし、 t_{O_2} の低下に対する E_H / V_{cell} の減少率よりも E_{farad} の増大率が大きいために、 E_{total} は t_{O_2} の低下とともに増大する。特に $t_{O_2} \leq 0.12$ では 100 % に近い電解効率が実現することから、高効率な水蒸気電解の実現には純 OH_2 伝導とみなせる電解質の使用が必要と言える。

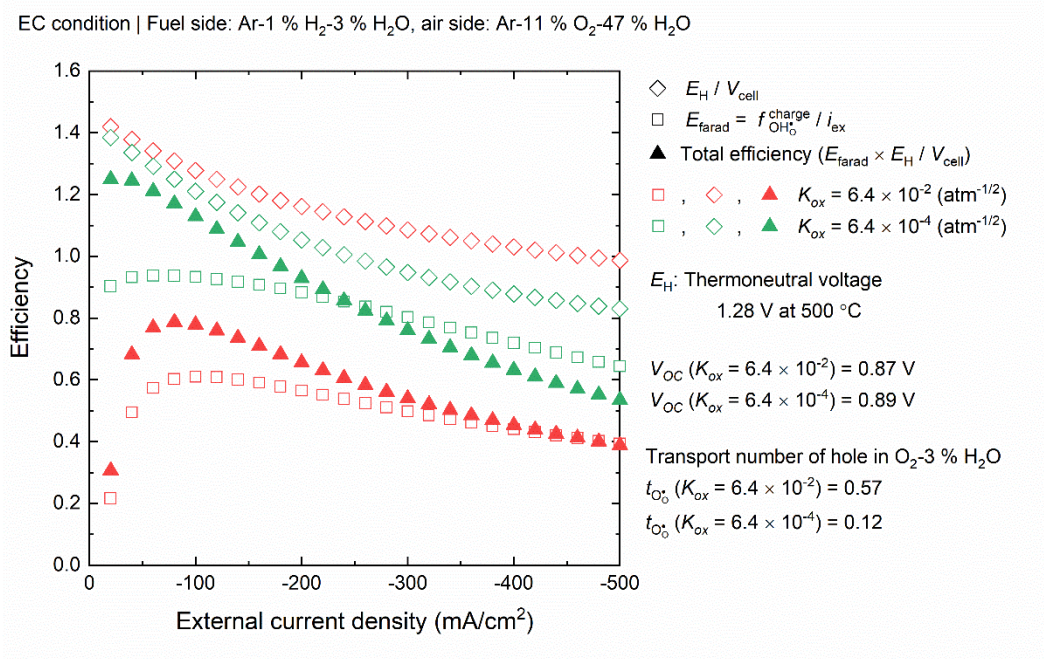


Fig. 2-39 Faradaic efficiencies of electrolysis cell mode. $k_{OH_0,1} = k_{OH_0,N} = 5.0 \times 10^{-6}$ mol/cm² sec. Electrolyte thickness was set as 20 μm.

○ Fig. 2-40 は OH_0^* の水素極抵抗、空気極抵抗をともに $0.14 \Omega\text{cm}^2$ と小さい値に設定したことに留意する必要がある。電極抵抗の増大は電圧降下の増大に直結し、 E_H / V_{cell} の低下の原因となる。したがって、純 OH_0^* 伝導性電解質の使用によって高い電解効率を得るには、500 °C という低温でも触媒性能に優れた電極材料が不可欠である。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

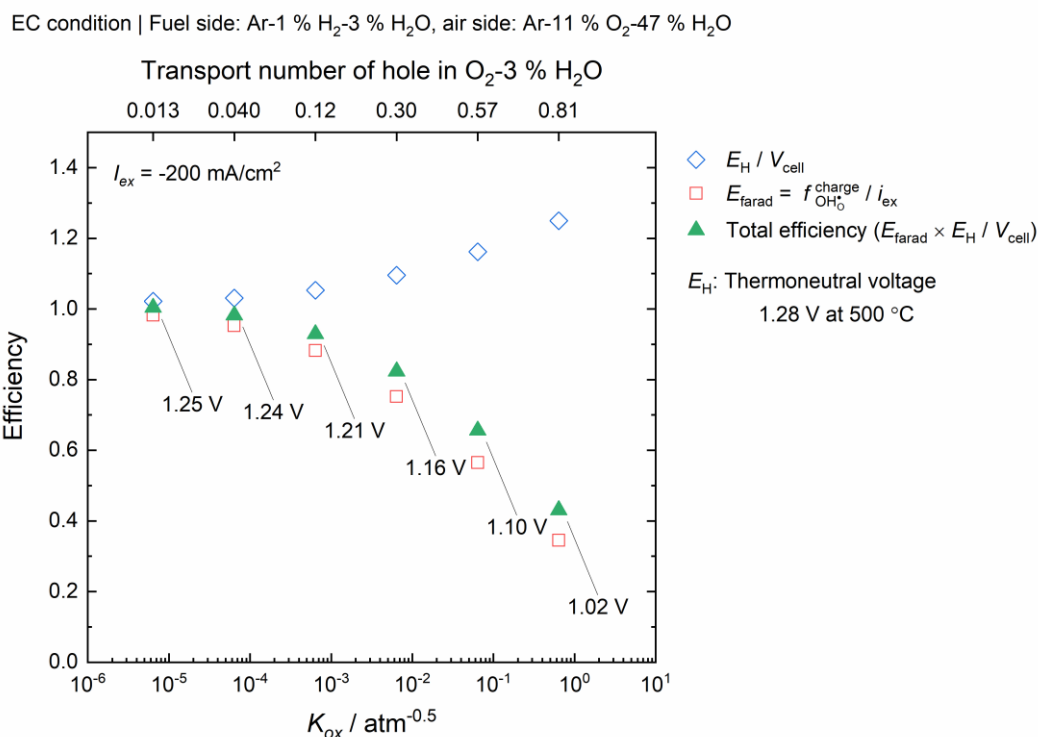


Fig. 2-40 Faradaic efficiency of electrolysis cell mode at $i_{ex} = -200 \text{ mA/cm}^2$ in H₂/O₂ cell against various K_{ox} values. $k_{OH_{O,1}} = k_{OH_{O,N}} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ sec}$. Electrolyte thickness is 20 μm . Label values indicate the cell voltage at $i_{ex} = -200 \text{ mA/cm}^2$.

2.5 実験結果および考察

2.5.1 電流遮断測定結果

Pd|BZY20|Pd 水素極対称セル、LSCF|BZY20|LSCF 空気極対称セル、Pd|BZY20|LSCF 発電型セルの電流遮断測定結果をそれぞれ Fig. 2-41 (a) (b)、Fig. 2-42 (a) (b)、Fig. 2-43 (a)-(d) に示す。すべてのセルにおいて、電流の遮断直後の急峻な電圧降下と比較的緩やかな電圧緩和が確認された。この二種類の電圧緩和は一般に、それぞれ IR 抵抗による電圧変化 (IR loss, $V_{CI}^{IR} = i_{ex} \times R_{CI}^{IR}$) および電極過電圧 (overpotential, η_{CI}) に相当する。電極過電圧の緩和を、以下の式に示す指数減衰関数でフィッティングを行うことで IR loss と電極過電圧の切り分けを行った⁶⁰。フィッティングは $t = 2\text{-}40 \mu\text{s}$ の領域で行った。

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \eta_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (2-84)$$

本研究では式 (2-84) を $t = 0 \text{ sec}$ へ外挿することで IR loss および電極過電圧の分離を行った。ここで、式 (2-84) の前指数項 η_1 および η_2 、時定数項 τ_1 および τ_2 は、本来、電極反応の素過程に対応したパラメータである。しかし、数値解析結果から、 h^+ 伝導の無視できない条件下において、電極反応に由来する電圧降下の緩和に電解質中の電荷担体濃度の緩和に由来する電圧変化が重畳することが予想される。したがって、 $\text{OH}_0^{\bullet}/\text{O}_0^{\bullet}$ 混合伝導性電解質を用いた場合、フィッティングにより得られた式 (2-84) の前指数項および時定数項の物理的な意味を問うことは困難である。

各セルにおいて (見かけの) 電極過電圧 (η_{Cl}) および IR loss (V_{Cl}^{IR}) を印加電流密度に対してプロットしたものを Fig. 2-41 (c) (d)、Fig. 2-42 (c) (d)、Fig. 2-43 (c) (d) に示す。 η_{Cl} に着目すると、いずれのセルにおいても $0\text{-}100 \text{ mA/cm}^2$ 程度の領域において比較的直線性の良い分極曲線が得られた。この領域において電極抵抗が一定と仮定し、線形フィッティングを行うことで、電流遮断測定によって得られる見かけの電極抵抗 $R_{Cl}^{\text{Pd/LSCF}}$ を算出した。また、数値解析の結果から、Pd|BZY20|LSCF セルの電解モードにおいて漏れ電流の影響がより顕著であることが予想されたため、発電モードおよび電解モードそれぞれで見かけの電極抵抗を求めた。実際に、電解モードでの見かけの電極抵抗 $R_{Cl}^{\text{Pd+LSCF(FC)}}$ は発電モードでの見かけの電極抵抗 $R_{Cl}^{\text{Pd+LSCF(FC)}}$ に比べて 77% 小さい値であり、数値解析の結果の妥当性が示された。見かけの電極抵抗と漏れ電流の影響については 2.5.3 にて議論する。

IR loss に着目すると、LSCF|BZY20|LSCF 空気極対称セルおよび Pd|BZY20|Pd 水素極対称セルにおいて、測定した電流密度の範囲内で直線性の良い分極曲線が得られた。分極曲線の傾きから得られた IR 抵抗を用いて電解質の伝導率を算出すると、水素極対称セルでは 18 mS/cm であった。Han *et al.* は $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2\text{-}5\% \text{ H}_2\text{O}$ 雰囲気下の BZY20 の全伝導率は 20 mS/cm 程度であることを報告しており、水素極対称セル

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

で得られた IR loss が電解質中のイオン伝導に由来することが示唆された⁶¹。一方、空気極対称セルの IR 抵抗から算出された伝導率は 17 mS/cm であり、水素極対称セルと同等程度であった。700 °C の O₂-3 % H₂O 雰囲気下において BZY20 電解質中では OH₀[•]に加えて O₀[•]が伝導するため、空気極対称セルの伝導率は、水素極対称セルで得られる OH₀[•]のみの伝導率よりも、大きくなるはずである。この原因として、LSCF 空気極の 1000 °C での焼付時に Co や Fe が BZY20 電解質中に拡散し、伝導率の低下を招いた可能性が考えられる⁶²。また、Pd | BZY20 | LSCF セルの電解モードにおける IR 抵抗は、発電モードにおける IR 抵抗に比べて 44 % 小さい値であった。これは、発電モードに比べて電解モードでは電解質中の O₀[•]伝導率が大きくなったことを示唆する。発電モードでの IR 抵抗から算出した電解質の伝導率は 16 mS/cm となり、BZY20 電解質の OH₀[•]伝導率として妥当な値であった。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および エネルギー変換効率の検討

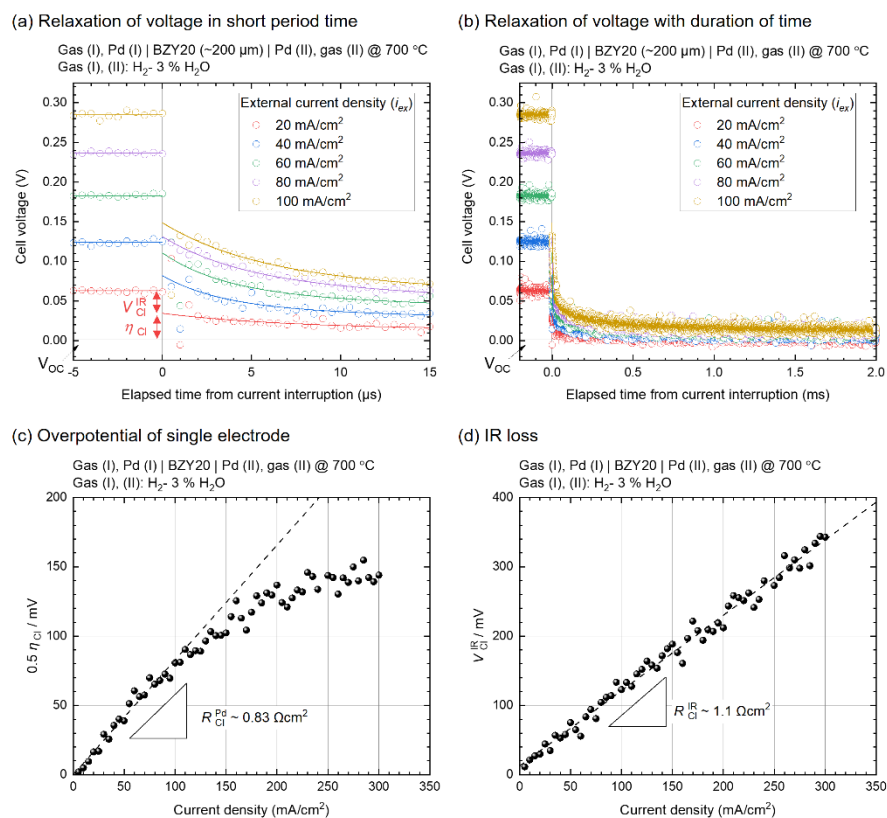


Fig. 2-41 Typical results of current interruption measurement on the Pd | BZY20 | Pd symmetrical cell at 700 °C in H₂-3 % H₂O. Voltage relaxation in (a) μs and (b) ms scale of duration time. Solid lines show the fitted relaxation curve. (c) Overpotential of a single electrode and (d) IR loss.

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

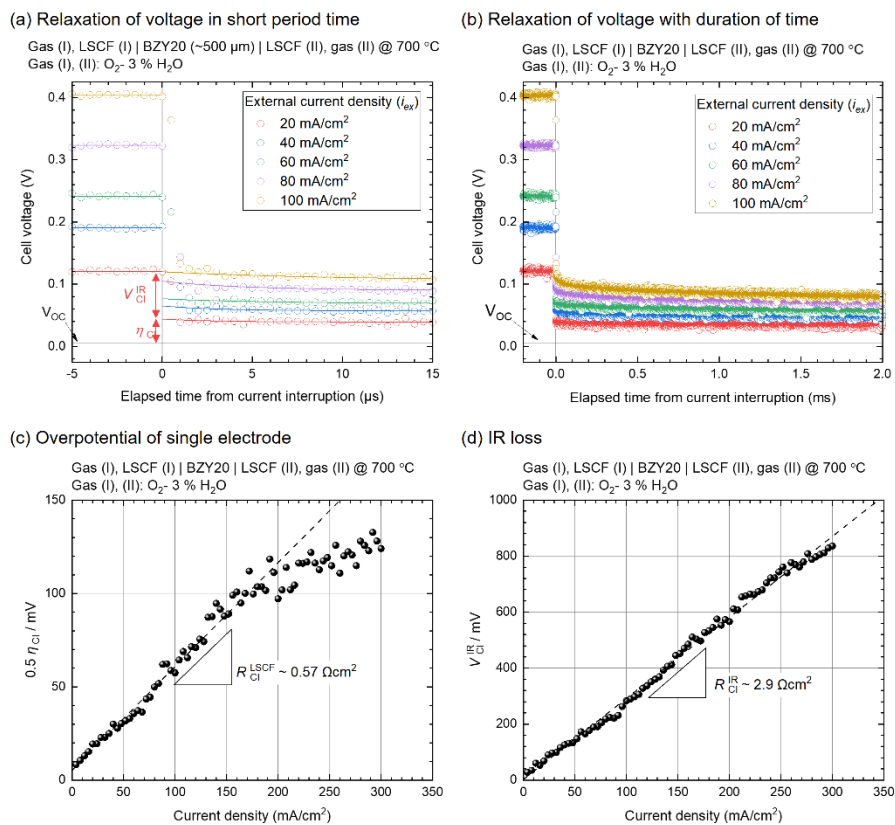


Fig. 2-42 Typical results of current interruption measurement on the LSCF | BZY20 | LSCF symmetrical cell at 700 °C in O₂-3 % H₂O. Voltage relaxation in (a) μs and (b) ms scale of duration time. Solid lines show the fitted relaxation curve. (c) Overpotential of a single electrode and (d) IR loss.

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および エネルギー変換効率の検討

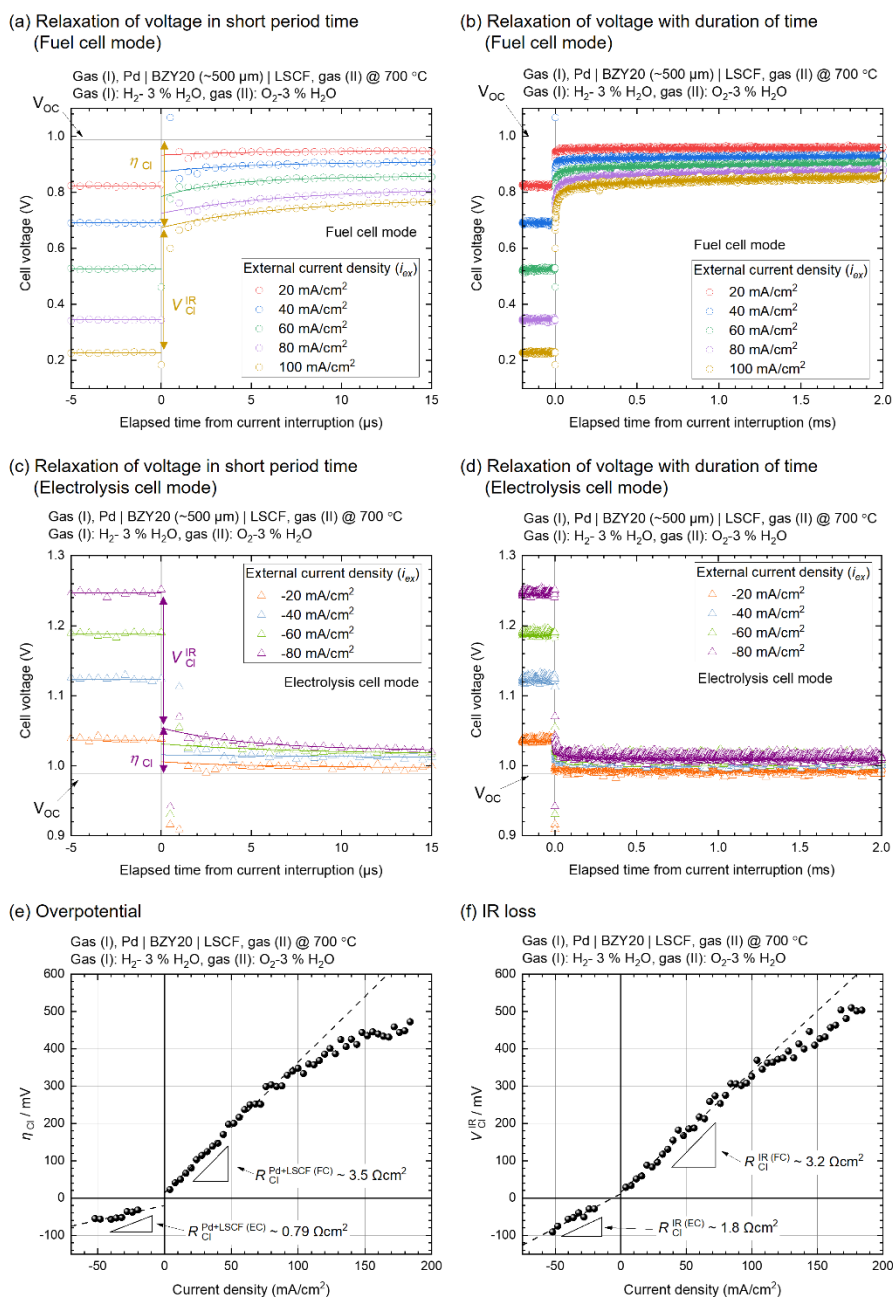


Fig. 2-43 Typical results of current interruption measurement on the Pd | BZY20 | LSCF electrolyte-supported cell at 700 °C. Voltage relaxation in fuel cell mode in (a) μs and (b) ms scale of duration time. Voltage relaxation in electrolysis cell mode in (c) μs and (d) ms scale of duration time. Solid lines show the fitted relaxation curve. (e) Overpotential of Pd fuel electrode and LSCF air electrode and (f) IR loss.

2.5.2 交流インピーダンス測定結果

Pd|BZY20|Pd 水素極対称セル、LSCF|BZY20|LSCF 空気極対称セル、Pd|BZY20|LSCF 発電型セルの OCV 下での交流インピーダンス測定結果を Fig. 2-44 に示す。比較のため、電流遮断測定によって得られた IR 抵抗 (R_{CI}^{IR}) およびセル抵抗 ($R_{CI}^{IR} + R_{CI}^{pol}$) を図中に併せて示した。また、空気極対称セルおよび発電型セルでは低周波側の実軸切片が確認できなかったため、直流抵抗成分 R と定相素子 Q (Constant Phase Element, CPE) を組み合わせた等価回路によりフィッティングを行うことで低周波側の実軸切片を求めた。ここで、CPE のインピーダンスは $[Y(j\omega)^n]^{-1}$ ($j = \sqrt{-1}$, ω は角周波数、 Y および n は定数であり、 $0 \leq n \leq 1$) である⁴。

Nyquist plot の解析では、一般的に、高周波側の実軸切片もしくは円弧間の境界を電解質抵抗とみなされる。したがって本研究でも同様の方法によって、交流インピーダンス測定によって得られる IR 抵抗 R_{EIS}^{IR} を決定した。Fig. 2-44 (b) に示す水素極対称セルに着目すると、 R_{EIS}^{IR} は電流遮断測定で得られた IR 抵抗 R_{CI}^{IR} とほぼ一致する結果が得られた。これはセル全体の抵抗についても同様であった。したがって h^+ 伝導、すなわち漏れ電流の無視できる条件下において、交流インピーダンス測定と電流遮断測定で同一の緩和過程が解析されたと言える。一方で、Fig. 2-44 (a) に示す空気極対称セルでは、 R_{EIS}^{IR} と R_{CI}^{IR} は一致しなかった。また、Fig. 2-44 (c) に示す発電型セルで得られた R_{EIS}^{IR} は、電解側での電流遮断測定で得られた IR 抵抗 $R_{CI}^{IR(EC)}$ に近い値を示したが、セル全体の抵抗は電解モードと一致しなかった。これらの結果より、漏れ電流の存在する条件下において電流遮断測定と交流インピーダンス測定で異なる緩和過程が解析される可能性が示唆された。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および
エネルギー変換効率の検討

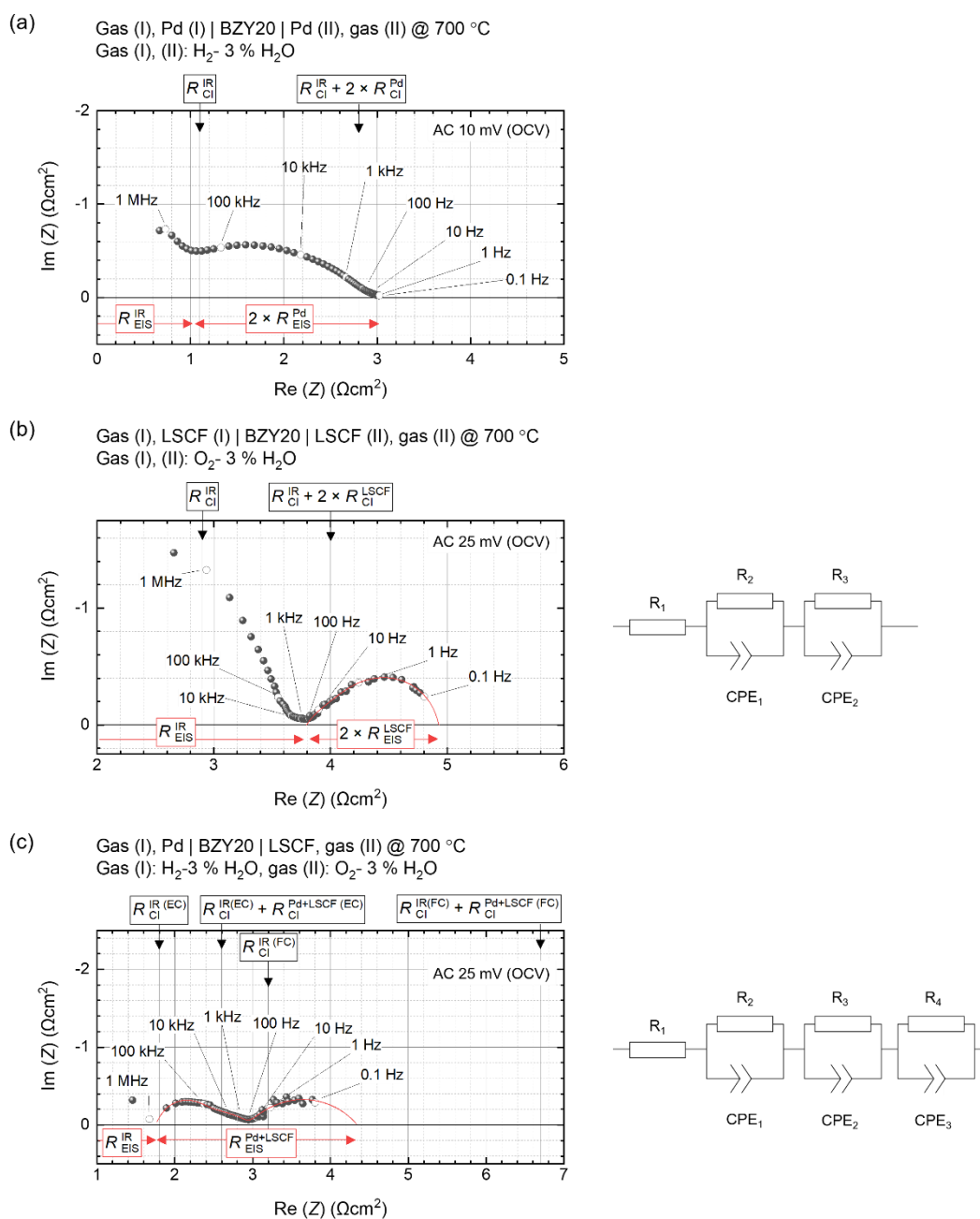


Fig. 2-44 Impedance spectra of (a) Pd | BZY20 | Pd symmetric cell , (b) LSCF | BZY20 | LSCF symmetric cell, and (c) Pd | BZY20 | LSCF electrolyte-supported cell at 700 °C. Dots are the experimental data and solid lines are the fitting results by using (a) R-(RQ)-(RQ) circuit and (c) R-(RQ)-(RQ)-(RQ) circuit. The supplied gases for Pd fuel electrode and LSCF air electrode are H₂-3 % H₂O and O₂-3 % H₂O, respectively.

2.5.3 各評価セルで得られた見かけの電極抵抗の比較

電極対称セルおよび発電型セルを用いて電流遮断測定もしくは交流インピーダンス測定によって得られた電極抵抗を Fig. 2-45 に示す。発電型セル (図中 H_2/O_2 cell) で得られた電極抵抗値に着目すると、電解モード条件下の電流遮断測定で最も小さく評価され、ついで OCV 条件下での交流インピーダンス測定、発電モード条件下での電流遮断測定の順となった。数値解析の結果から、発電モードよりも電解モードにおいて漏れ電流の影響は顕著であることが明らかとなっている。したがって、発電側、OCV、電解側の順で電極抵抗が減少した本研究の結果は、電解質中の漏れ電流量が増大したことに起因すると考えられる。

数値解析の結果から、水素極対称セルを用いた場合は漏れ電流の影響のない電極抵抗の評価が可能であることが示された。したがって、Pd|BZY20|Pd 水素極対称セルを用いて得られた Pd 水素極抵抗は、 OH^\bullet の関与する電極反応抵抗とみなせる。電流遮断測定と交流インピーダンス測定の結果から、700 °C における Pd 水素極抵抗は $\sim 1 \Omega\text{cm}^2$ と評価された。ここで、先行研究では、600 °C、 H_2 -5 % H_2O 雰囲気下における BZY20 電解質上の Pd 水素極の電極抵抗は $0.2 \Omega\text{cm}^2$ と報告されている。本研究の Pd 水素極抵抗が先行研究よりも大きい値であった原因として、BZY20 電解質の粒径差による酸エッチング性能への影響が考えられる⁴⁷。

700 °C において水素極対称セルから得られた Pd 水素極抵抗を、Pd|BZY20|LSCF セルで得られた電極抵抗から差し引くことで LSCF 空気極抵抗を見積もった。LSCF|BZY20|LSCF 空気極対称セルで得られた LSCF 空気極抵抗と比較したものを Fig. 2-46 に示す。数値解析の結果から、発電型セルを用いた発電側での電流遮断測定が漏れ電流による過小評価率が最も小さいことが明らかにされた。ゆえに、Fig. 2-46 より、LSCF 空気極抵抗は 700 °C、 O_2 -3 % H_2O 雰囲気下において少なくとも $2.7 \Omega\text{cm}^2$ であると言える。この値は Pd 水素極抵抗 ($\sim 1 \Omega\text{cm}^2$) よりも 3 倍程度大きく、発電型セルの電極過電圧の主要因が空気極であると推察される。一方、発電型セルを用いた OCV 下での交流インピーダンス測定によって得られた LSCF 空気極抵抗は $1.6 \Omega\text{cm}^2$ と見積もられた。これは Pd 水素極抵抗と同等程度と過小評価されることを示唆する。

さらに空気極対称セルを用いて評価された LSCF 空気極抵抗は $0.6 \Omega\text{cm}^2$ 程度であり、Pd 水素極抵抗よりも小さい。これらの結果から、漏れ電流の影響を加味しない電極抵抗の評価では、電極過電圧の支配要因を適切に判断できないことが確かめられた。

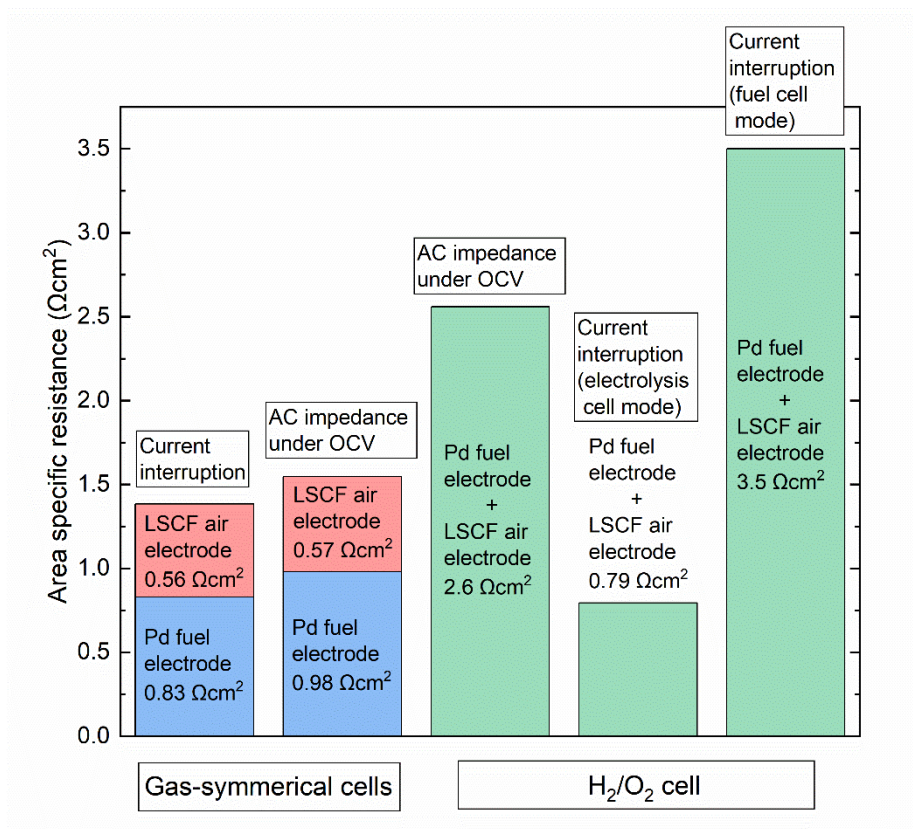


Fig. 2-45 Polarization resistances evaluated with both gas-symmetrical cells and H₂/O₂ cell at 700 °C by current interruption method and AC impedance spectroscopy.

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

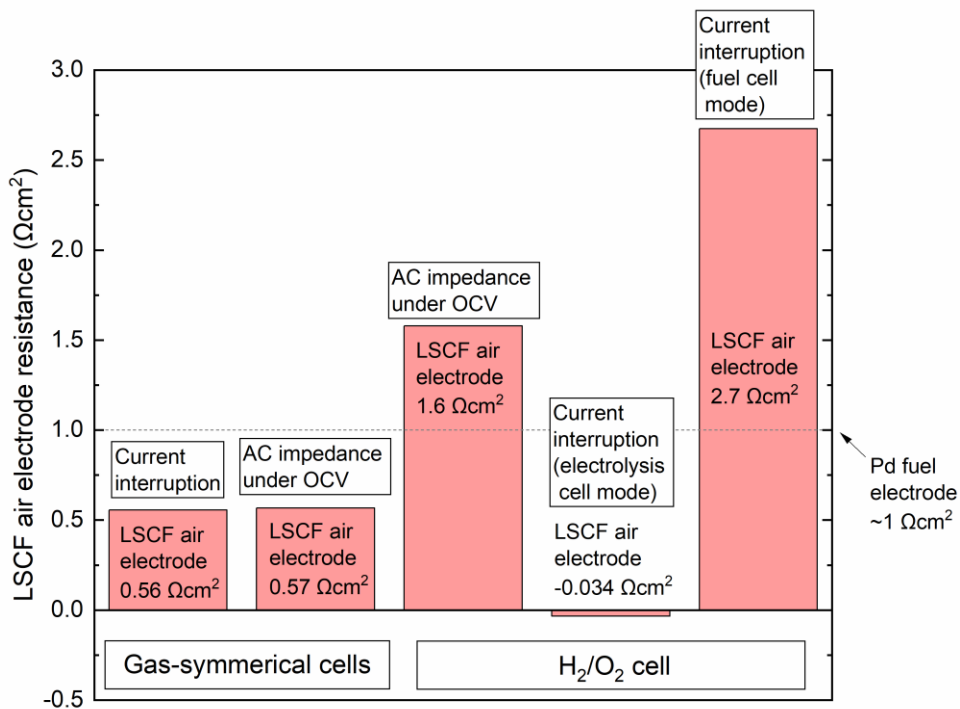


Fig. 2-46 LSCF air electrode resistances evaluated with both gas-symmetrical cells and H₂/O₂ cell at 700 °C by current interruption method and AC impedance spectroscopy.

2.6 数値解析結果および実験結果を踏まえた考察

本研究の結果から、 $\text{OH}_0^-/\text{O}_0^-$ 混合伝導性電解質を用いた OCV での交流インピーダンス測定によって得られる見かけのインピーダンス値 (R_{EIS}^{pol}) では、電極抵抗を過小評価することが数値解析、実験の両面から明らかとなった。前章 1.5.2 で述べたように、PCFC の空気極性能は空気極対称セル、もしくは薄膜電解質を用いた Ni 水素極支持型セルを使用して評価されることが一般的である。特に水素極支持型セルは共焼結法によって作製されるために電解質への Ni の拡散が予想されるが、これは Fig. 1-9 より加湿酸化雰囲気における電解質の $t_{O_0^-}$ の増大を示唆する⁹。すなわち、Fig. 1-14 に示した種々の空気極材料を用いた見かけの電極抵抗は、500 °C においても漏れ電流を無視できない条件で評価されており、電解質の伝導特性に大きく依存した値だと考えられる。ゆえに Fig. 1-14 から PCFC における最適な空気極材料を精選することは極めて困難であると言える。本研究の検討から、適切な精選手法として、発電モードにおける電流遮断測定もしくは $t_{O_0^-}$ が十分に小さい 500 °C 以下での各空気極材料の再評価が提言される。特に 2.4.4 ならびに先行研究から、優れたエネルギー変換効率を持つ PCFC や PCEC の実現には、 $t_{O_0^-}$ の小さい電解質の使用が必要である^{3,5-7}。ゆえに、純 OH_0^- 伝導体とみなせる温度域において、前章 1.5.2 で述べたような分極性能に優れた (水素極と空気極の抵抗の和が $< 0.5 \Omega\text{cm}^2$ を満たす) 電極触媒が求められる。以上より、500 °C 以下での空気極性能の再評価がもっとも適切だと考えられる。

数値解析の結果から、純 OH_0^- 伝導性電解質とみなせる H_2 対称セルに比べて、 $\text{OH}_0^-/\text{O}_0^-$ 混合伝導性電解質とみなされる O_2 対称セルの電気二重層の緩和により長い時間を要することが示唆されたが、この傾向は実験においても確認された。たとえば、交流インピーダンス測定結果である Fig. 2-16 (b) (d) と Fig. 2-44 (a) (b) を比較すると、円弧間の境界に位置する周波数域と H_2 対称セルと O_2 対称セル間の大小関係は比較的よい一致をした。また、電流遮断測定結果である Fig. 2-7 (b) 、Fig. 2-11 (b) と Fig. 2-41 (b) 、Fig. 2-42 (b) を比較すると、ms スケールでの緩和挙動が H_2 対称セル、 O_2 対称セルのそれぞれで数値解析、実験間で近い傾向を示すことが

確認された⁹。これらの結果は数値解析手法の妥当性を示すとともに、バルク内の濃度分布の緩和が電極由来の過渡応答に重畳する可能性を示唆するものと言える。このような、PCFC 電解質における混合伝導性に由来した“遅い緩和”は、等価回路解析を用いた数値解析ならびにガス組成の変化に対する伝導度の緩和による実験結果の両面から近年指摘されてきた^{13,20,63}。この“遅い緩和”は正確な電極抵抗の評価を妨げることが本研究から明らかとなった。また、Fig. 2-27 や Fig. 2-44 (c)で見られる (見かけの) 電極抵抗成分の複数の円弧は、SOFC 分野で慣習的に用いられてきた時定数解析によって解釈され、中周波成分が電荷移動、低周波成分がガス拡散の素過程に由来するとみなされる^{49,64,65}。しかしながら、本研究の数値解析手法では電極/電解質界面の電荷担体の拡散のみを考慮した。2.4.2.2 で議論したように、 $\text{OH}_0^{\bullet}/\text{O}_0^{\bullet}$ 混合伝導性電解質を用いた場合、水素極側と空気極側の緩和挙動の差異によって異なる円弧が現れる。したがって、 $\text{OH}_0^{\bullet}/\text{O}_0^{\bullet}$ 混合伝導性電解質を用いたセルでは従来の時定数解析は困難だと言える。電極反応の各素過程の過電圧への寄与を

p 空気極対称セルでは共焼結法を用いないため、焼結助剤として添加しない限り、電解質中の Ni の固溶はない。Fig. 1-9 より 500 °C 以下では Ni 固溶のない電解質を純 OH_0^{\bullet} 伝導体とみなせることから、Fig. 1-13 に示した、空気極対称セルによって得られた見かけの電極抵抗は比較的正確に評価されたと考えられる。Fig. 1-14 に示した Ni 水素極支持型薄膜電解質セルに比べて、500 °C において空気極対称セルを用いて得られた見かけの電極抵抗は大きい傾向にあり、したがって電解質の $t_{\text{O}_0^{\bullet}}$ の差異が Fig. 1-13 および Fig. 1-14 に反映されている可能性がある。

q 実験においては、Pd 水素極と LSCF 空気極の微細構造や電解質中の遷移金属の拡散の有無が時定数に影響を与えた可能性がある。しかし、Appendix A に示す Pt | BZY20 | Pt 対称セルを用いた伝導度測定においても、電解質成分の緩和の時定数がガス雰囲気依存することが確認された。また、400 °C ではガス雰囲気依存性が失われたことから、緩和の時定数の差異が電解質中の伝導特性に大きく依存すると本研究では結論付けた。

議論するには、 O_2 伝導の無視できる温度域での電気化学測定が求められる。

2.7 小括

本章では、プロトン・ホール混合伝導性電解質を用いた PCFC (EC) において電解質中に発生する漏れ電流が、慣習的な電気化学測定手法によって得られる見かけの電極抵抗の信頼性を検討し、真に優れた電極、特に空気極材料の精選のための適切な電極性能の評価条件を議論した。まず、数値解析によるアプローチとして、Newton-Raphson 法を用いた混合伝導性電解質中の濃度・電位分布の過渡解析を実施し、電流遮断測定および交流インピーダンス測定で得られる見かけの電極抵抗の過小評価率を検討した。加えて、実験によるアプローチとして、BZY20 電解質を支持体とした Pd | BZY20 | Pd 水素極対称セル、LSCF | BZY20 | LSCF 空気極対称セル、および Pd | BZY20 | LSCF 発電型セルを作製し、700 °C における電気化学測定を実施し、電極抵抗の比較を行うことで漏れ電流による電極性能評価への影響を議論した。また、電解質中の漏れ電流は水蒸気電解時のエネルギー変換効率の低下の原因となることが知られていることから、電解質のホール輸率が水蒸気電解のエネルギー変換効率に与える影響についても数値解析手法による検討を実施した。

数値解析では、加湿酸化雰囲気下でプロトンとホールの輸率が同等程度になる混合伝導性電解質をモデルに、電解質中の漏れ電流による電極抵抗の過小評価の可能性を数値解析手法から検討した。その結果、両極とも加湿還元雰囲気下に曝される水素極対称セルでは過小評価はほぼ起こらない結果が得られた。一方で、加湿酸化雰囲気下に曝露する空気極対称セルでは電極抵抗が一桁近く過小評価される結果が得られた。また、水素極抵抗が正確に評価されたと仮定すると、発電型セルで得られる空気極抵抗の過小評価率は交流インピーダンス法で ~80 %、発電側での電流遮断法では ~50 % であり、いずれの手法でも過小評価が発生する可能性が示唆された。しかしながら、電流遮断法の方が交流インピーダンス法よりも電極抵抗の過小評価が比較的抑制されることから、より正確に電極性能を評価するには発電側での電流遮断

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

測定の採用が推奨される。また、電解質中のホール輸率の低下につれて過小評価率は低減されるため、真に優れた空気極の精選のためにはホール輸率の小さい温度域での評価が望ましいと言える。

また、実験による検討では、BZY20 のホール輸率が比較的高い 700 °C にて評価を実施した。その結果、Pd|BZY20|LSCF 電解質支持型発電セルにおいて OCV 下における交流インピーダンス法から得られた電極抵抗値 R_{EIS}^{pol} は、発電側にバイアスを印加した電流遮断法で得られた電極抵抗値 R_{CI}^{pol} に比べ 45 % 程度小さい値であった。これは OCV 下で漏れ電流が無視できず、見かけのインピーダンス値では電極抵抗を過小評価する可能性を示唆する。また、見かけのインピーダンス値により評価された、LSCF|BZY20|LSCF 空気極対称セルでの LSCF 空気極抵抗 $R_{EIS}^{air}(O_2sym)$ は、Pd|BZY20|LSCF 発電型セルおよび Pd|BZY20|Pd 水素極対称セルより見積もられた LSCF 空気極抵抗 $R_{EIS}^{air}(FC)$ に比べてさらに小さい値であった。これは、両極ともに加湿酸素雰囲気曝される空気極対称セルの方が、電極性能評価時の漏れ電流の影響が大きいことを示唆する。以上から、漏れ電流によって空気極抵抗が過小評価されることが実験的に明らかとなった。これらの実験結果は数値解析での結果の妥当性を示唆するものと言える。また、数値解析手法と実験手法の間で電極対称セルにおける（見かけの）電極応答の緩和の時定数のオーダーやガス雰囲気依存性が良い一致をした。このことから、従来の時定数解析を用いたインピーダンススペクトルの素過程への対応関係は、プロトン・ホール混合伝導性電解質では成立しないことが示唆された。

また、水蒸気電解時のエネルギー変換効率は、電解質中のホール輸率の低下による漏れ電流の減少によって増大することが明らかとなった。したがって、エネルギー変換効率に優れた PCFC/EC の実現には電解質中のホール伝導が無視できる温度域での動作が望ましいと言える。

Appendix A: 伝導度測定結果から見る電解質抵抗成分の緩和の時定数の変化

2.4.1 で述べた数値解析の結果から、 $\text{OH}_0^*/\text{O}_0^*$ 混合伝導性電解質では純 OH_0^* 伝導性電解質に比べて、バルク領域の緩和により長い時間を要する。Fig. 2-16 に示した H_2 対称セル (純 OH_0^* 伝導性電解質) と O_2 対称セル ($\text{OH}_0^*/\text{O}_0^*$ 混合伝導性電解質) の Nyquist plot では、電解質抵抗成分の緩和に相当する高周波側の円弧の終点付近の周波数はそれぞれ 10^5 Hz オーダーと 10^3 Hz オーダーであることが確認される。実際に、2.5.2 に示した実験結果では、Pd | BZY20 | Pd 水素極対称セル (H_2 対称セル) の (見かけの) 電解質成分の円弧と (見かけの) 電極成分の円弧の境界は 10^5 - 10^6 Hz オーダーであり、LSCF | BZY20 | LSCF 空気極対称セル (O_2 対称セル) での境界は 10^3 - 10^4 Hz オーダーであり、その大小関係が一致する。しかし、このような緩和に要する時間の差異は電解質の伝導特性だけでなく、電極の形態 (Pd 緻密薄膜と LSCF 多孔質薄膜) や反応機構にも由来する可能性がある。

一方で、電解質の混合伝導性によるバルク応答の時定数の変化は、電解質の伝導率測定結果からも示唆される。Fig. 2-47 に BZY20 (~2 mm 厚さ) 電解質の 700 °C および 400 °C の伝導度測定結果を示す (測定におけるセル作製手順および実験条件は第5章 5.2.4 に即した)。Fig. 2-16 の結果と同様、700 °C の加湿還元雰囲気下での高周波側の円弧の終点は 10^5 Hz オーダーであり、加湿酸化雰囲気下での高周波側の円弧の終点は 10^3 Hz オーダーであることが確認された。また、加湿酸化雰囲気下での電解質抵抗が加湿還元雰囲気下でのそれと比べて小さく、 O_0^* 伝導の発現が示唆されたと言える。一方で、400 °C では加湿酸化雰囲気下、加湿還元雰囲気下のどちらにおいても高周波側の円弧の終点の周波数は 10^2 - 10^3 Hz で等しく、また、電解質抵抗も変化がない。Fig. 1-9 から、500 °C 以下において BZY20 は加湿酸化/還元雰囲気下ともに純 OH_0^* 伝導性酸化物であることがこの結果から示唆される。ここで本伝導率測定では雰囲気によらず Pt 薄膜を電極としたために、電極の形態が緩和の時定数に与える影響は小さいと考えられる。以上より、700 °C における加湿酸化雰囲気下での電解質成分の緩和の遅さは $\text{OH}_0^*/\text{O}_0^*$ 混合伝導の発現に由来すると推察される。

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法およびエネルギー変換効率の検討

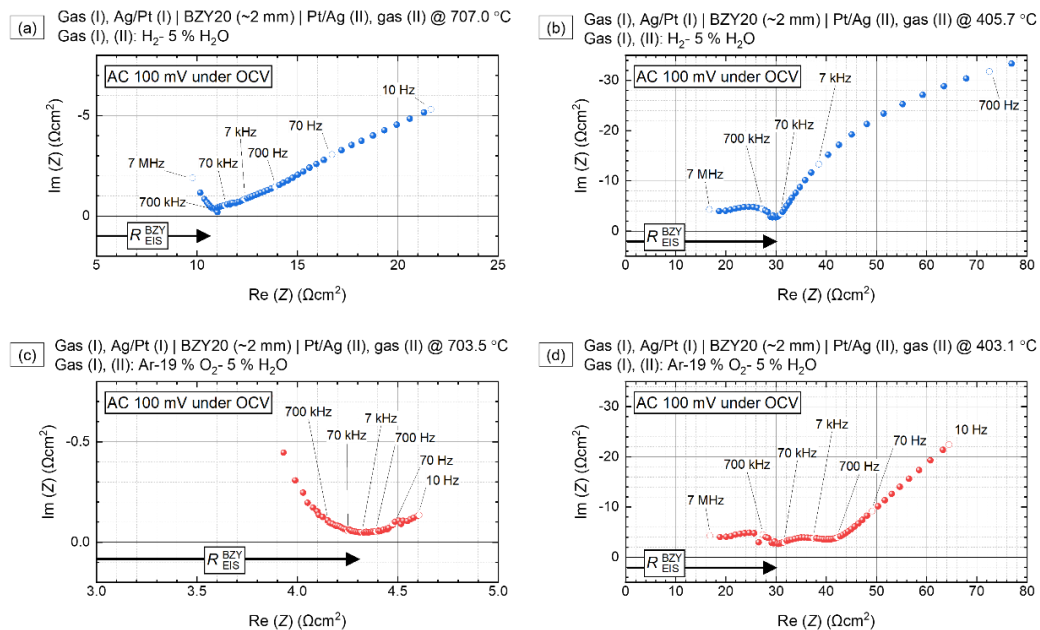


Fig. 2-47 Impedance spectra of BZY20 (~2 mm) in various atmospheres and temperatures.

The method of cell fabrication for AC impedance spectroscopy is shown in 5.2.4.

- (a) $T \sim 700$ °C. Gas composition was set as H₂-5 % H₂O.
- (b) $T \sim 400$ °C. Gas composition was set as H₂-5 % H₂O.
- (c) $T \sim 700$ °C. Gas composition was set as Ar-19 % O₂-5 % H₂O.
- (d) $T \sim 400$ °C. Gas composition was set as Ar-19 % O₂-5 % H₂O.

参考文献

- ¹ D. Poetzsch, R. Merkle, and J. Maier, *Journal of Power Sources*, **242**, 784 (2013).
- ² D. Huan, W. Wang, Y. Xie, N. Shi, Y. Wan, C. Xia, R. Peng, and Y. Lu, *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 18508 (2018).
- ³ T. Onishi and T. Uda, *Electrochemistry*, **87**, 162 (2019).
- ⁴ 城間純, 電気化学インピーダンス 数式と計算で理解する基礎理論, 1st ed. (株式会社 化学同人, 京都, 2019).
- ⁵ T. Nakamura, S. Mizunuma, Y. Kimura, Y. Mikami, K. Yamauchi, T. Kuroha, N. Taniguchi, Y. Tsuji, Y. Okuyama, and K. Amezawa, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 15771 (2018).
- ⁶ H. Zhu, S. Ricote, C. Duan, R.P. O'Hayre, D.S. Tsvetkov, and R.J. Kee, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F581 (2018).
- ⁷ H. Zhu, S. Ricote, C. Duan, R.P. O'Hayre, and R.J. Kee, *Journal of The Electrochemical Society*, **165**, F845 (2018).
- ⁸ H.-I. Yoo and M. Martin, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 14699 (2010).
- ⁹ W. Lai and S.M. Haile, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 865 (2008).
- ¹⁰ W. Lai and S.M. Haile, *Journal of the American Ceramic Society*, **88**, 2979 (2005).
- ¹¹ K. Li, T. Araki, T. Kawamura, A. Ota, and Y. Okuyama, *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 34139 (2020).
- ¹² T.R. Brumleve and R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, **90**, 1 (1978).
- ¹³ T. Kawada, K. Yashiro, A. Bourdon, K. Okuyama, Y. Kimura, and K. Amezawa, *ECI Symposium Series*, 1 (2019).
- ¹⁴ J. Jamnik and J. Maier, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3**, 1668 (2001).
- ¹⁵ N.S. Choudhury and J.W. Patterson, *Journal of the Electrochemical Society*, **117**, 1384 (1970).
- ¹⁶ I. Riess, *Journal of the Electrochemical Society*, **128**, 2077 (1981).
- ¹⁷ H. Zhu, S. Ricote, W.G. Coors, and R.J. Kee, *Faraday Discuss.*, **182**, 49 (2015).
- ¹⁸ Y. Okuyama, K. Okuyama, Y. Mizutani, T. Sakai, Y.S. Lee, and H. Matsumoto, *International*

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および
エネルギー変換効率の検討

- Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 20829 (2014).
- ¹⁹ Z. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1576 (2004).
- ²⁰ H.-I. Yoo and C.-E. Lee, *Solid State Ionics*, **180**, 326 (2009).
- ²¹ M. Muramatsu, K. Yashiro, T. Kawada, and K. Tarada, *Engineering Computations*, **34**, 1956 (2017).
- ²² K. Toyoura, T. Fujii, N. Hatada, D. Han, and T. Uda, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 26823 (2019).
- ²³ Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J.C. Lucio-Vega, C.P. Grey, and S.M. Haile, *Nature Mater*, **12**, 647 (2013).
- ²⁴ 砂川重信, 電磁気学 物理テキストシリーズ 4, 33rd ed. (株式会社 岩波書店, 東京都, 20012/3/5).
- ²⁵ T.R. Brumlev and R.P. Buck, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **126**, 73 (1981).
- ²⁶ C. Sun and U. Stimming, *Journal of Power Sources*, **171**, 247 (2007).
- ²⁷ C. Sun, R. Hui, and J. Roller, *J Solid State Electrochem*, **14**, 1125 (2010).
- ²⁸ N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, and K. Balani, *Progress in Materials Science*, **72**, 141 (2015).
- ²⁹ T. Kawada, J. Suzuki, M. Sase, A. Kaimai, K. Yashiro, Y. Nigara, J. Mizusaki, K. Kawamura, and H. Yugami, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, E252 (2002).
- ³⁰ J. Fleig, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2027 (2005).
- ³¹ H. Chang and G. Jaffé, *The Journal of Chemical Physics*, **20**, 1071 (1952).
- ³² J. Jamnik and J. Maier, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 4183 (1999).
- ³³ J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, and K. Fueki, *Solid State Ionics*, **22**, 313 (1987).
- ³⁴ M. Kleitz, *Solid State Ionics*, **3**, 513 (1981).
- ³⁵ B. Evgenij and J. Ross Macdonald, editors, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, Inc., Canada, 2005).
- ³⁶ Y. Tateyama, B. Gao, R. Jalem, and J. Haruyama, *Current Opinion in Electrochemistry*, **17**, 149 (2019).

- ³⁷ 池辺八洲彦, 池辺淑子, 浅井信吉, 宮崎佳典, 現代線形代数: 分解定理を中心として (共立出版, 東京, 2009).
- ³⁸ P. Athanasios, *The Fourier Integral and Its Applications* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1962).
- ³⁹ K. Nomura and H. Kageyama, *Solid State Ionics*, **178**, 661 (2007).
- ⁴⁰ D. Han, Y. Noda, T. Onishi, N. Hatada, M. Majima, and T. Uda, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 14897 (2016).
- ⁴¹ D. Han, N. Hatada, and T. Uda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 3745 (2016).
- ⁴² Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, and S.M. Haile, *Chem. Mater.*, **21**, 2755 (2009).
- ⁴³ P. Babilo, T. Uda, and S.M. Haile, *J. Mater. Res.*, **22**, 1322 (2007).
- ⁴⁴ F. Iguchi, N. Sata, and H. Yugami, *J. Mater. Chem.*, **20**, 6265 (2010).
- ⁴⁵ D. Han, K. Kishida, K. Shinoda, H. Inui, and T. Uda, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 3027 (2013).
- ⁴⁶ T. Onishi, D. Han, N. Hatada, Y. Noda, Y. Adachi, M. Majima, and T. Uda, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F250 (2015).
- ⁴⁷ Y. Okumura, Y. Nose, J. Katayama, and T. Uda, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, B1067 (2011).
- ⁴⁸ 塚原正康, 岸富也, 山本博信, 永井隆, 金属表面技術, **23**, 83 (1972).
- ⁴⁹ J. Nielsen, T. Jacobsen, and M. Wandel, *Electrochimica Acta*, **56**, 7963 (2011).
- ⁵⁰ J. Dailly, S. Fourcade, A. Largeau, F. Mauvy, J.C. Grenier, and M. Marrony, *Electrochimica Acta*, **55**, 5847 (2010).
- ⁵¹ S. Ricote, N. Bonanos, P.M. Rørvik, and C. Haavik, *Journal of Power Sources*, **209**, 172 (2012).
- ⁵² H. Shimada, T. Yamaguchi, Y. Yamaguchi, Y. Fujishiro, and Y. Mizutani, *ECS Transactions*, **91**, 1075 (2019).
- ⁵³ T. Onishi, D. Han, Y. Noda, N. Hatada, M. Majima, and T. Uda, *Solid State Ionics*, **317**, 127 (2018).
- ⁵⁴ E.J.L. Schouler and M. Kleitz, *Journal of the Electrochemical Society*, **134**, 1045 (1987).
- ⁵⁵ M.J. Jørgensen and M. Mogensen, *Journal of the Electrochemical Society*, **148**, A433 (2001).

第2章 漏れ電流の影響を考慮した PCFC 電極の評価手法および
エネルギー変換効率の検討

- ⁵⁶ E. Siebert, A. Hammouche, and M. Kleitz, *Electrochimica Acta*, **40**, 1741 (1995).
- ⁵⁷ B.A. Van Hassel, B.A. Boukamp, and A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **48**, 139 (1991).
- ⁵⁸ 石原達己, 表面科学, **36**, 69 (2015).
- ⁵⁹ 阿部勲夫, 水素エネルギーシステム, **33**, 19 (2008).
- ⁶⁰ J.R.J. Larminie, in *IEE Colloquium on Electrochemical Measurement* (London, UK, 1994), pp. 12/1-12/6.
- ⁶¹ D. Han and T. Uda, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 18571 (2018).
- ⁶² D. Han, Y. Otani, K. Goto, S. Uemura, M. Majima, and T. Uda, *Journal of the American Ceramic Society*, **103**, 346 (2020).
- ⁶³ E. Kim, Y. Yamazaki, S.M. Haile, and H.-I. Yoo, *Solid State Ionics*, **275**, 23 (2015).
- ⁶⁴ E. Perry Murray, *Solid State Ionics*, **148**, 27 (2002).
- ⁶⁵ W. Wang and M. Mogensen, *Solid State Ionics*, **176**, 457 (2005).

第3章 1500 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO 擬四元系の相平衡

3.1 緒言

3.1.1 BZY-NiO 水素極/BZY 薄膜電解質の共焼結による第二相の生成

燃料電池の高性能化には、電解質抵抗に由来する IR ドロップの改善が重要である。Steele and Heinzl は、100 mS/cm 以下の伝導率を示すイオン伝導体を電解質に応用する場合、薄膜化による電解質抵抗の低減が必要であると指摘した¹。本研究で着目したプロトン伝導性酸化物である 20 % Y-doped BaZrO₃ (Ba(Zr_{0.8}Y_{0.2})O_{3-δ}, BZY20) は、400-700 °C での加湿水素雰囲気下におけるイオン伝導率が 10 mS/cm 程度である²。したがって、プロトン伝導セラミック型燃料電池 (PCFC) の電解質として BZY20 を使用するには薄膜化が必要である。

BZY20 薄膜電解質は、ニッケル (Ni) 水素極と組み合わせて使用されることが多い³⁻⁸。Ni は触媒性能に優れ、白金 (Pt) に代表される貴金属触媒に比べて安価であることから、PCFC の水素極として望ましい材料である。一方で、水素極前駆体である NiO の線熱膨張率 ($1.4-1.8 \times 10^{-5} / \text{K}$)⁹ が BZY20 ($1.01 \times 10^{-5} / \text{K}$)¹⁰ と異なることから、NiO 水素極前駆体と BZY20 電解質の単純な接合体では、昇降温の際に熱膨張率の差がセルの剥離やクラックを引き起こす可能性がある[‡]。この問題を解決するために、NiO を BZY20 と複合させた水素極を支持体とし、電解質との熱膨張率の差を低減させた状態で BZY20 薄膜電解質と共焼結する方法がよく採用される。Fig. 1-15 に示したように、共焼結法では BZY20 電解質をスクリーン印刷等によって BZY20-NiO 前駆体の上に付与することで半セルを作製し、1400 °C 以上の高温で共焼結することで電解質の緻密化と接合を同時に行う。得られた半セルの電解質表面に空気極を付与したのち、水素極の NiO を Ni に還元することでセルが完成する。この還元処理において NiO は体積収縮を伴いながら Ni に還元されるため、水素極の内部には間隙 (ポア) が形成され、水素極・電解質界面への気体の拡散が可能となる¹¹。多孔質の複合電極では、電極・電解質・気相の三相界面密度が増大するために電極過電圧の低減も期待される¹¹。

しかしながら、共焼結工程において水素極の Ni が BZY20 電解質に拡散することが近年明らかにされた^{12,13}。拡散した Ni は BZY20 の焼結助剤として機能する一方で、Y-rich な副相の生成に加え、それに伴う BZY20 からの Y の流出の原因となり、電解質のイオン伝導率の低下に繋がる可能性がある^{4,11,12,14-19}。特に BaY₂NiO₅ は PCFC の動作環境である中温域の加湿水素雰囲気下で Ba(OH)₂、Y₂O₃、Ni に分解することから、セルのクラックやガスリークの原因となりうる²⁰。加えて、BZY への Ni の固溶はイオン伝導率やイオン輸率の低下を招き、セル性能の低下を引き起こす可能性がある¹²。以上のように、共焼結時における BZY20 電解質への Ni の拡散は、セル性能の劣化に直結する課題である。

特に Ni の拡散による副相の生成は、PCFC の動作環境下での安定性を著しく低下させることが予想される。しかし、PCFC に関する先行研究の多くは出力密度や電極性能にのみ着目しており、共焼結後の電解質内部の劣化に関する情報は少ない。そこで本研究では、NiO と二相平衡する BZY の組成条件、特に最大 Y ドープ率の解明を目的とした。そのために、一般的な共焼結温度である 1500 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO 擬四元系状態図を平衡実験によって部分的に明らかにした。また、セルに致命的な影響を与えると予想される BaY₂NiO₅ 相の生成が回避できる BZY の組成を明らかにし、その条件を満たす BZY と NiO との混合体を作製することで反応性を評価した。

‡ なお、金属 Ni の線熱膨張率は $1.7-1.8 \times 10^{-5} / \text{K}$ である²¹。したがって NiO と同様、金属 Ni 水素極と BZY20 電解質の単純な接合体の作製も困難である。

3.2 実験方法

3.2.1 BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO 擬四元系に基づいた BZY-NiO 二相平衡領域の推定

NiO と二相平衡する BZY の組成条件を熱力学的に検討するにあたり、BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO 擬四元系に含まれる擬二元系および擬三元系の状態図を参考にした。1500 °C および 1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO 擬四元系の部分系状態図を Fig. 3-1 に示す。BaO-Y₂O₃-NiO 擬三元系²⁰ および BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系²² は 1600 °C の相平衡関係を、BaO-ZrO₂ 擬二元系²³、BaO-Y₂O₃ 擬二元系²⁴、BaO-NiO 擬二元系²⁵、ZrO₂-Y₂O₃ 擬二元系²⁶、Y₂O₃-NiO 擬二元系²⁷ については 1500 °C における相平衡関係をそれぞれ示している。BZY-NiO 二相平衡が成り立つと仮定すると、その領域は他の三相平衡領域および四相平衡領域と面もしくは線共有する。したがって、本研究では BZY と NiO を含む三相平衡領域および四相平衡領域を明らかにすることで、BZY-NiO 二相平衡領域の存在の有無を推定する。二相平衡領域が存在すれば、二相平衡しうる最大の Y ドープ率を明らかにする。

本研究では Fig. 3-1 より予想された BZY および NiO を含む 3-4 相平衡領域内に平均組成を持つ試料を作製し、平衡実験を行った。平衡相の同定には粉末 X 線回折 (X-ray diffraction, XRD) 法を、各相の組成分析には電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe MicroAnalyser, EPMA) を用いた波長分散型蛍光 X 線分析 (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy, WDS) を採用した。実験手法の詳細を次項に示す。

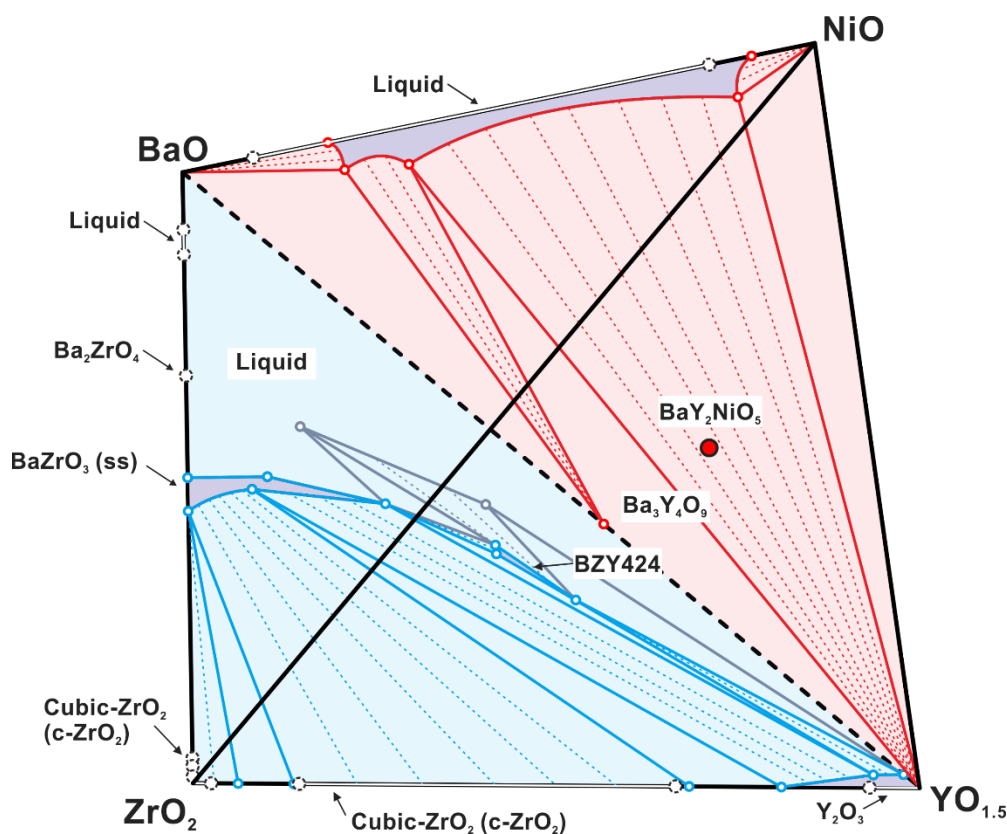


Fig. 3-1 The available information about the BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO system at 1500 °C and 1600 °C. The red side and blue side show the phase diagram of the BaO-Y₂O₃-NiO system and the BaO-ZrO₂-Y₂O₃ system at 1600 °C, respectively. Phase information from the binary phase diagrams at 1500 °C are also given on each ridgeline. It is noted that BaY₂NiO₅ is involved in the equilibrium region of Y₂O₃ and liquid phase at 1600 °C, and is stable in a solid-state at 1500 °C in the ambient atmosphere.

3.2.2 平衡実験における試料の作製 (固相反応法)

試料は固相反応法により作製した。出発原料は炭酸バリウム (BaCO₃) (99.9 %, 和光純薬株式会社)、酸化ジルコニウム (ZrO₂) (97.031 %, 東ソー株式会社)、酸化イットリウム (Y₂O₃) (99.9 %, 信越化学工業株式会社)、酸化ニッケル(II) (NiO) (99.9 %, 和光純薬株式会社) とした。試薬の分析結果から酸化ジルコニウムには 2 wt% の HfO₂ が含まれていた。Hf は Zr と化学的性質が近いので Zr と同様に振る舞うと仮定し、

本実験では ZrO₂ と HfO₂ の式量の加重平均を本試薬の実質的な式量とみなして秤量した。

上記の試薬を Table 3-1 に示す仕込み組成となるようにそれぞれ電子天秤 (島津製作所製 AUX220) で秤り取った。この混合粉末を直径 5 mm および 10mm のイットリア安定化ジルコニア (yttria-stabilized zirconia, YSZ) ボール (株式会社ニッカトー製 YTZ® ボール) とともに 100 mL ポリビニル容器に入れ、2-プロパノールを加えてボールミルを 24 時間行った。ボールミルにはボールミル架台 (アズワン株式会社製 AV-1) を用いた。その後、ステンレス製のふるいを用いて YSZ ボールを除去し、2-プロパノールと混合粉末をナス型フラスコに移してから、ロータリーエバポレーター (東京理化学株式会社製 N-2NWB) を用いて 70 °C で減圧乾燥することで 2-プロパノールを除去した。さらに、粉末中に残留する 2-プロパノールを蒸発させるため、得られた試料粉末をガラス製のビーカーに移し、ホットスターラー (アズワン株式会社製 DP-1S) を用いて大気中 130 °C で乾燥させた。得られた試料粉末を直径 19 mm のダイスを用いてニュートンプレス機 (エヌピーエーシステム株式会社製 NT-100H) で 9.8 MPa の圧力をかけ、ペレット状に一軸成型した。その後、ペレット状試料をアルミナ (Al₂O₃) るつぼに入れ、電気炉を用いて大気雰囲気下、1200-1300 °C で 10 時間保持することで仮焼を行った。室温から 1000 °C までは 250 °C/h、1000 °C 以上は 200 °C/h の昇温・降温速度に設定した。炉から取り出した後、試料をジルコニア乳鉢で粉碎し、再度 2-プロパノールを加えて 24 時間のボールミルおよび乾燥を行った。得られた試料粉末を秤量してジルコニア乳鉢に移し、それぞれの粉末重量の七分の一となるようにバインダー液 (DIC 株式会社製 NCB-166) を加えて 20 分間混合した。その後、ステンレス製のふるい (目開き 150 μm) にかけることで造粒を行った。直径 11 mm のダイスを使用し、造粒粉末を 392 MPa の圧力下で 10 分間以上保持することでペレット状に一軸成型を行った。これらをアルミナ角サヤに乗せ、大気雰囲気下にて 600 °C で 10 時間保持することでバインダー液を除去した。昇温・降温過程はどちらも 300 °C/h に設定した。その後、各ペレット試料をマグネシア (MgO) ボートに乗せ、大気雰囲気下、1500 °C で 10 時間保持することで熱処理を行い、炉

から取り出して室温に急冷することで当温度での相状態を凍結した。なお、昇温・降温過程はどちらも 1300 °C での仮焼時と同一の条件で設定した。得られたペレット試料の表面は高温での BaO の散逸によって平均組成が変化した可能性があるため、表面領域を粗研磨した。その後、サンプル管に入れて大気中で保存した。

Table 3-1 Nominal compositions of samples for the equilibration experiment. BNL01-04 samples were prepared to reveal the maximum of the Y doping level in barium zirconate for avoiding reaction with NiO to form BaY₂NiO₅.

Sample name	Nominal composition (mol%)			
	x_{BaO}	x_{ZrO_2}	$x_{YO_{1.5}}$	x_{NiO}
Y-rich	39.9	29.4	18.4	12.3
Ba-rich	47.0	32.8	8.2	11.9
Zr-rich	16.7	58.9	2.2	22.2
ZrY-rich	16.6	25.9	35.4	22.1
BNL01	45.0	36.0	4.0	15.0
BNL02	45.0	34.0	6.0	15.0
BNL03	45.0	32.0	8.0	15.0
BNL04	45.0	30.0	10.0	15.0

3.2.3 BZY と NiO の反応性試験における試料の作製 (固相反応法)

本実験では、平衡実験と併せて BZY (BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}) と NiO の混合試料を作製し、反応性試験を行った。BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (BZY10) と BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZY20) も平衡実験と同様に固相反応法で作製した。平衡実験と同一の試薬を出発原料とし、目的の化学組成になるように秤量し、2-プロパノールおよび YSZ ボールとともにポリ容器に入れて 48 時間以上ボールミルを行った。乾燥後に得られた試料粉末をアルミナるつぼに入れ、大気雰囲気下、1000 °C で 10 時間保持することで仮焼を行った。熱処理後

の粉末に再び2-プロパノールを加え、24時間以上ボールミルを行った。乾燥後、得られた試料粉末を直径19 mmのダイスを用いてニュートンプレス機で9.8 MPaの圧力をかけ、ペレット状の試料を作製した。各ペレット試料をアルミナるつぼに入れ、大気雰囲気下、1300 °Cで10時間保持することで合成を行った。熱処理後のペレット試料をジルコニア乳鉢に移し、粉砕して得られた試料粉末に再度2-プロパノールを加え、100時間程度ボールミルを行うことでBZY合成粉末を得た。BZY試料粉末とNiOを重量比で40:60となるように秤量し、再び2-プロパノールを加えて24時間ボールミルを行い、混合した。ここでBZY10とNiOの混合試料をBZY10NiO、BZY20とNiOの混合試料をBZY20NiOとそれぞれ命名する。乾燥後に得られた試料粉末を秤量してジルコニア乳鉢に移し、七分の一重量になるようにバインダー液を添加し、20分以上混合およびステンレスふるいによる造粒を行った。得られた試料粉末を直径11mmのダイスを用いて392 MPaで10分間保持することで一軸成型し、ペレット状試料を作製した。得られたペレット試料をアルミナ角サヤに乗せ、大気雰囲気下、600 °Cで10時間保持することでバインダー液を除去した。熱処理後のペレット試料を大気雰囲気下、1500 °Cで10時間保持することで熱処理を行い、室温に急冷することで当温度での相状態を凍結した。BZY10NiO、BZY20NiOの熱処理では、ペレット試料からのBaOの散逸を防ぐために、それぞれBZY10、BZY20の1300 °C合成粉末の中に埋め、アルミナ角サヤに乗せて熱処理を行った。得られたペレット試料は、埋め粉を取り除くために表面を粗研磨し、サンプル管に入れて大気中で保存した。

3.2.4 試料中の相同定および相組成分析

試料中の相の同定にはX線回折法(X-ray diffraction, XRD)にて行った。X線回折装置にはPanalytical製X'pert PRO(X線源: CuK α)を用いた。室温急冷後のペレット試料をジルコニア乳鉢で粗く砕き、得られた破片の一部を粉砕して測定に供した。両装置において管電圧45 kV、管電流40 mAの設定とした。得られたXRDパターンに対してICDD PDFカードと照らし合わせることで生成相の同定を行った。

相組成分析および元素分布分析では、熱処理後のペレット試料をジルコニア乳鉢

で破碎し、得られた破片を用いた。破片を樹脂埋めし、2-プロパノールを用いて湿式研磨を行ったものを使用し、断面を分析した。樹脂には丸本ストルアス株式会社製エポフィックス樹脂を、研磨には柳瀬株式会社製ラッピングフィルムシートを用いた。各試料をカーボンコータ装置 (メイワフォーシス株式会社製 CADE-E) を使用してカーボンを蒸着し、観察面の導電性を確保した。この試料を電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe MicroAnalyzer、EPMA) を用いて組織観察、組成分析を行った。EPMA には JEOL 製 JXA-8530F を使用し、組成分析には波長分散型蛍光 X 線分析 (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry、WDS) を用いた。

3.3 実験結果

3.3.1 平衡実験による部分状態図の作成

3.3.1.1 BZY-NiO 平衡時に生成する副相種

平衡実験用に作製した試料の 1500 °C 熱処理後の粉末 XRD パターンを Fig. 3-2 に示す。NiO および副相である BaY₂NiO₅、Y₂O₃、斜方晶 BaNiO₂ 相に由来するピークが存在する $2\theta = 25\text{--}30^\circ$ および $2\theta = 36\text{--}38^\circ$ の領域を拡大したものを図中の差し込み図で示した。すべての試料において、BZY 相および NiO 相に由来する回折ピークが存在した。また、BZY、NiO 以外の副相に由来するピークも確認されたことから、BZY と NiO を含む 3-4 相平衡が得られたと考えられる。

各試料の粉末 XRD パターンから生成が推定された副相を Table 3-2 に示す。副相として、BaY₂NiO₅、斜方晶 BaNiO₂、Y₂O₃、単斜晶 ZrO₂、立方晶 ZrO₂ が確認された。このうち、BaNiO₂ および単斜晶 ZrO₂ は 1500 °C において熱力学的に不安定な相である。Ba-rich 試料および BNL01-04 試料で生成が推定された BaNiO₂ は 1200 °C 以上で不安定であり、BaO-NiO 系液相に融解する²⁵。1500 °C 熱処理後の Ba-rich 試料の実体写真を Fig. 3-3 に示すが、ペレット試料と触れていた領域で MgO ポート上に黒色の領域が生成したことが確認された。これは 1500 °C 熱処理中に Ba-rich 試料内に液相が生成し、MgO ポートに浸透したことを示唆している。したがって、粉末 XRD パ

ターンから存在が推定された BaNiO₂ 相は、1500 °C から室温に急冷した際に試料内で凝固した BaO-NiO 系液相に由来すると考えられる。一方、Zr-rich 試料で副相として確認された単斜晶 ZrO₂ 相は 1500 °C では不安定だが、これは 1500 °C で生成した正方晶 ZrO₂ 相が室温急冷時に無拡散変態することで生成した相だと考えられる²⁸。

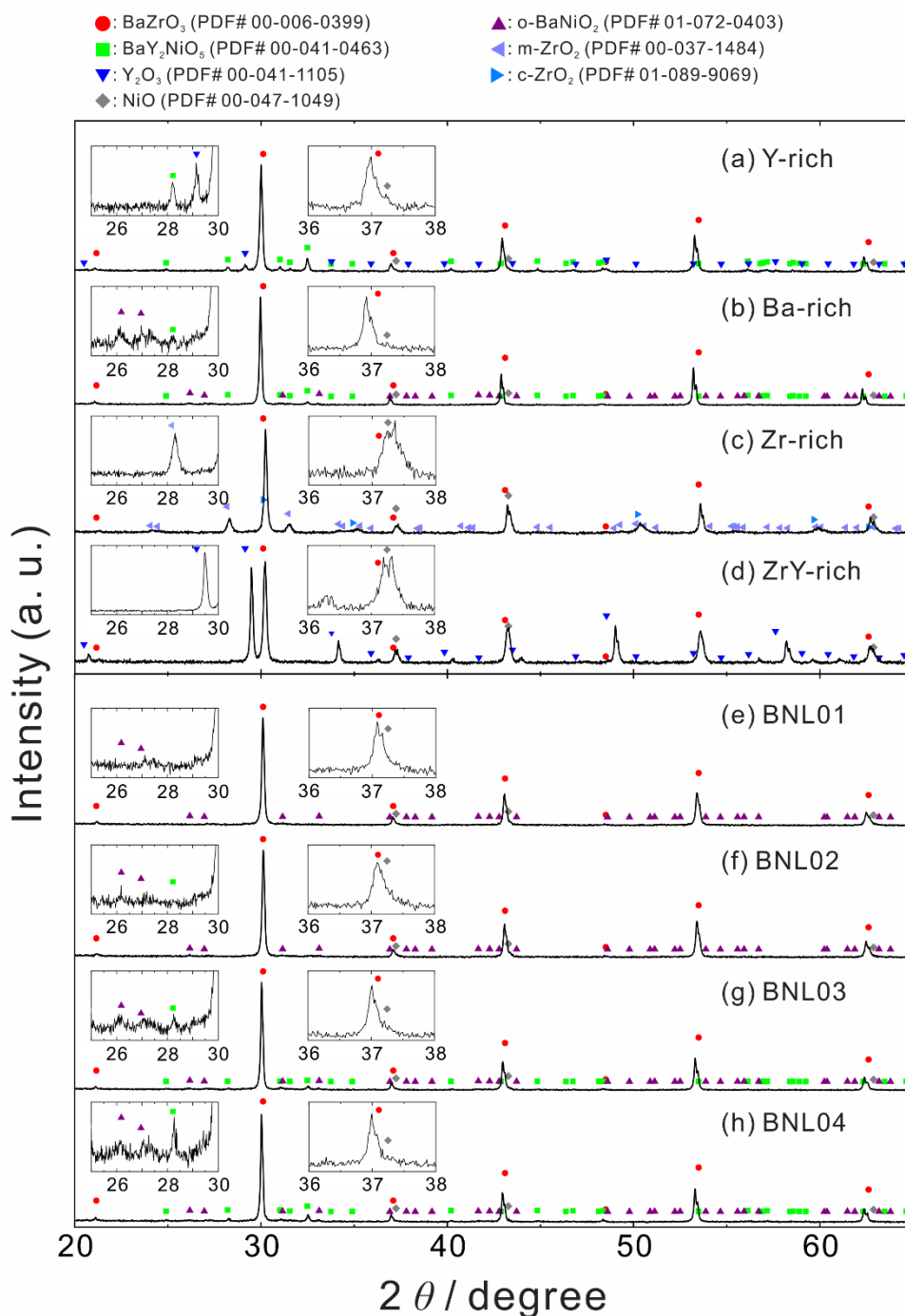


Fig. 3-2 Powder XRD patterns of samples heat-treated at 1500 °C and quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. (a) “Y-rich” sample (b) “Ba-rich” sample (c) “Zr-rich” sample (d) “ZrY-rich” sample (e) BNL01 sample (f) BNL02 sample (g) BNL03 sample (h) BNL04 sample.

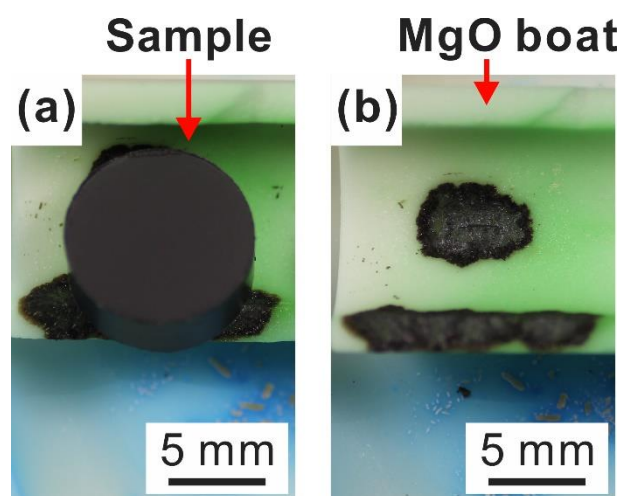


Fig. 3-3 Optical images of “Ba-rich” sample heat-treated at 1500 °C and quenched to room temperature. (a) Sample pellet placed on MgO boat during the heat-treatment. (b) Black spots are formed on the MgO boat where the pellet touched.

Table 3-2 The secondary phases estimated by powder XRD patterns and the compositions of BZY phases analyzed by WDS point analysis. The means and two standard deviations of measured compositions are shown.

Sample	Estimated phases by XRD in addition to BZY & NiO	BZY phase					Doping level / mol%	Analysis points
		Composition / mol%						
		BaO	ZrO ₂	YO _{1.5}	NiO			
Y-rich	BaY ₂ NiO ₅ , Y ₂ O ₃	50.0 ± 0.5	42.8 ± 0.4	5.8 ± 0.1	1.3 ± 0.4	12.0 ± 0.2	6	
Ba-rich	BaNiO ₂ , BaY ₂ NiO ₅	50.0 ± 1.2	41.6 ± 1.4	6.8 ± 0.6	1.6 ± 0.4	14.1 ± 1.3	10	
Zr-rich	t-ZrO ₂ , c-ZrO ₂	49.3 ± 0.1	49.0 ± 0.2	0.0 ± 0.0	1.7 ± 0.1	0.0 ± 0.0	3	
Zr-Y-rich	Zr-doped Y ₂ O ₃	49.0 ± 0.3	48.1 ± 0.3	1.3 ± 0.3	1.7 ± 0.1	2.6 ± 0.5	10	
BNL01	BaNiO ₂	49.7 ± 0.3	45.3 ± 0.1	3.4 ± 0.2	1.6 ± 0.1	7.0 ± 0.3	4	
BNL02	BaNiO ₂	49.7 ± 0.2	42.7 ± 0.2	5.8 ± 0.1	1.8 ± 0.2	11.9 ± 0.2	4	
BNL03	BaNiO ₂ , BaY ₂ NiO ₅	49.9 ± 0.2	42.6 ± 0.8	5.9 ± 0.5	1.6 ± 0.2	12.2 ± 0.5	4	
BNL04	BaNiO ₂ , BaY ₂ NiO ₅	50.0 ± 0.4	41.8 ± 0.1	6.3 ± 0.3	1.9 ± 0.1	13.1 ± 0.5	4	

*t-ZrO₂: tetragonal-ZrO₂, c-ZrO₂: cubic-ZrO₂

*BaNiO₂ is considered as the trace of liquid phase.

3.3.1.2 NiO と共存時の BZY の Y ドープ率

各試料断面に対する WDS 点分析によって得られた各試料の BZY の相組成を Table 3-2 に示す。BZY と NiO に加え副相として BaY₂NiO₅ 相が確認された Y-rich 試料および Ba-rich 試料では、BZY 中の Y ドープ率 (Y/(Zr+Y)) がそれぞれ 12% および 14% であった。これは BZY と NiO が共存するときの最大の Y ドープ率が 12-14% であることを示唆している。言い換えれば、14% よりも大きい Y ドープ率の BZY を NiO と共焼結した場合に BaY₂NiO₅ に代表される副相が生成し、BZY 中の Y ドープ率が低下することが推察される。一方で、Zr-rich 試料と ZrY-rich 試料における BZY 相の Y ドープ率はそれぞれ 0% および 3% であった。Zr-rich 試料および ZrY-rich 試料で生成した副相は ZrO₂-Y₂O₃ 擬二元系に属する相であり、各相の相組成はそれぞれ立方晶 ZrO₂ 相 (ZrO₂:YO_{1.5} = 90.0:10.0)、正方晶 ZrO₂ 相 (ZrO₂:YO_{1.5} = 96.7:3.3)、Zr の固溶した立方晶 Y₂O₃ 相 (ZrO₂:YO_{1.5} = 23.5:76.5) であることが WDS 点分析結果から得られた。

Y-rich 試料、Ba-rich 試料、Zr-rich 試料、ZrY-rich 試料の四試料において確認された相平衡関係から、BZY と NiO が ZrO₂ 相もしくは Zr の固溶した Y₂O₃ 相と平衡したとき BZY の Y ドープ率は比較的小さく (0-3%)、BaY₂NiO₅ 相と平衡したとき Y ドープ率は比較的大きい (12-14%) ことが明らかとなった。

3.3.1.3 1500 °C で BZY および NiO と共存する液相への Y の溶解量

Han *et al.* は 1600 °C において BaO-Y₂O₃-NiO 擬三元系で生成する液相に Y が溶解することを報告しており、これは BZY 相の Y ドープ率の低下を引き起こす可能性がある²⁰。本研究では BNL01 試料において生成した液相の相組成を WDS 点分析によって得ることで、1500 °C においても液相に Y が溶解することを明らかにした。Fig. 3-4 に BNL01 試料の断面の反射電子像および WDS 元素分布分析結果を示す。粉末 XRD パターンから BNL01 試料では BZY、NiO と液相が共存していたと考えられ、WDS 点分析結果から Fig. 3-4 (a) 中の灰色の領域が BZY、黒色の領域が NiO、破線で囲んだ領域が液相の形跡であることが示唆された。Fig. 3-4 (a) 中の × で示した点

の組成は WDS 点分析結果より BaO : ZrO₂ : YO_{1.5} : NiO = 54.3 : 15.0 : 9.7 : 21.0 (mol%) であった。しかし、液相の形跡と考えられる領域の面積は 1 μm² よりも小さく、Fig. 3-4 (c) に示す Zr の元素分布から周囲に BZY が存在していることが推察される。元素分析時の WDS の分解能はおよそ 1 μm であることから、× で示した点の組成は液相と BZY 相の二相を含んだ値であると考えられる。いま、液相への Zr の溶解が無視できるほど小さいとすれば、1500 °C において生成した液相に対する Y の溶解量の過小評価を避けることができる。したがって、BZY からの Y 流出の可能性を議論するためにこの仮定を認めると、液相の組成は BaO : YO_{1.5} : NiO = 56.8 : 8.4 : 34.8 (mol%) と推定される。ゆえに液相への Y 溶解量は最大でおよそ 8 mol% であり、これは BZY 相の Y 濃度 (~3.5 mol%) よりも大きい。この推察は、Fig. 3-4 (d) に示す液相の領域における Y の元素分布の強度が、BZY 相の領域と比べてわずかながら高いことに一致する。以上より、BZY-NiO 共焼結時における液相の生成が BZY 中の Y ドープ率の低下の原因となることが示唆された。

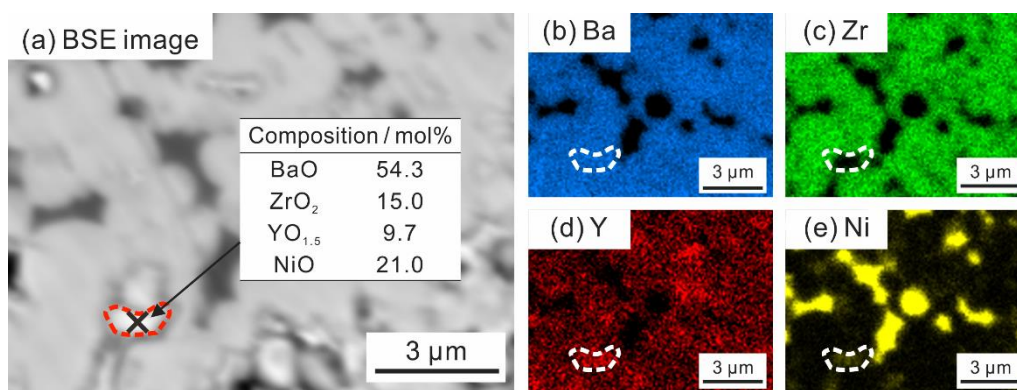


Fig. 3-4 (a) A BSE image of the cross-section of BNL01 heat-treated at 1500 °C, and distribution of (b) Ba, (c) Zr, (d) Y, and (e) Ni by WDS elemental mapping analysis. BNL01 was heat-treated at 1500 °C and quenched to room temperature. In addition to BZY and NiO phase, another phase that involved barium, yttrium, and nickel (the region bounded by dot-line) was observed. From the XRD pattern, this phase is considered the liquid phase. The cross symbol indicates a location for WDS point analysis.

3.3.1.4 BaY₂NiO₅の生成を回避できる BZY の最大 Y ドープ率の評価

相律から、BZY/BaY₂NiO₅/liquid phase/NiO 四相平衡領域と BZY/liquid/NiO 三相平衡領域は面共有の関係にある。ゆえに BZY-NiO 共存時に副相である BaY₂NiO₅ が生成しない最大の Y ドープ率は、先の二種類の平衡領域の境界を明らかにすることで推定が可能である。その境界を明らかにするために BNL01-04 試料を作製した。

BNL01-04 試料の粉末 XRD パターンを Fig. 3-2 に、その結果から生成が推定された副相と WDS 点分析結果により得られた BZY 相組成を Table 3-2 に示す。四試料のすべてで BZY および NiO に加え、斜方晶 BaNiO₂ 相の存在が推定された。3.3.1.1 で述べたように、BaNiO₂ 相は 1500 °C での液相の生成を示唆する。また、BNL03 試料および BNL04 試料で BaY₂NiO₅ 相の存在が推定された。

Fig. 3-5 に BNL01-04 試料および Ba-rich 試料の粉末 XRD パターンから得られた BaY₂NiO₅ 相の第一ピーク位置の相対強度と WDS 点分析結果から得られた BZY 相の Y ドープ率の相関を示す。相対強度の算出には、BZY 相由来の第一ピークの強度との比を採用した。BNL01 試料および BNL02 試料で得られた BaY₂NiO₅ 相由来の第一ピーク位置の相対強度はバックグラウンドの強度との差がほとんどないために、BaY₂NiO₅ は生成していないことが推察された。すなわち、両試料で BZY/liquid phase/NiO 三相平衡が得られたと言える。一方で、BNL03、BNL04 試料および Ba-rich 試料における BaY₂NiO₅ 相由来の第一ピーク位置の相対強度は比較的強く、したがってこれらの試料では BZY/BaY₂NiO₅/liquid phase/NiO 四相平衡が得られたと言える。特に BNL02 試料と BNL03 試料では BZY 中の Y ドープ率にほとんど差が確認されなかったのに対し、BaY₂NiO₅ 相由来のピーク強度には大きな差が見られた。このことから、BNL02 試料と BNL03 試料の平均組成の間に BZY/BaY₂NiO₅/liquid phase/NiO 四相平衡領域と BZY/liquid phase/NiO 三相平衡領域の境界が存在すると考えられる。この境界における BZY 相の Y ドープ率はおよそ 12 mol% だと推察される。以上より、12 mol% 以下の Y ドープ率の BZY であれば NiO と二相平衡が可能であることが本結果より明らかとなった。言い換えれば、12 mol% よりも大きい Y ドープ率を持つ BZY は NiO と二相平衡できず、副相が生成することが推察された。

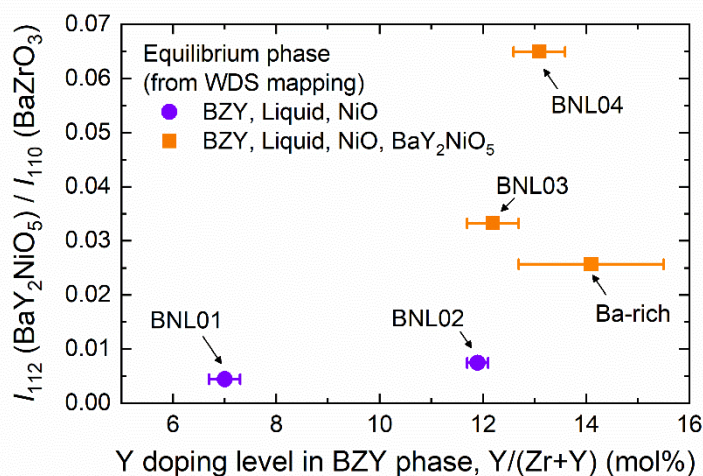


Fig. 3-5 The relationship between the Y doping level in the BZY phase and peak intensity of BaY₂NiO₅ in the BNL01-04 and “Ba-rich” samples. The vertical axis shows the relative intensity of the (112) diffraction peak of BaY₂NiO₅ based on the (110) diffraction peak of BZY. When evaluating the peak intensities, the background was subtracted. Purple circles show the BNL01 and BNL02 samples while orange squares show the BNL03, BNL04, and “Ba-rich” samples. Twice the standard deviation is adopted for error bars. From the results of BNL01-04 samples, the Y doping level of BZY in the “Ba-rich” sample is considered as ~12 mol%.

3.3.1.5 1500 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO 擬四元系部分状態図

3.3.1.1-3.3.1.4 より、1500 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO 擬四元系の部分状態図が Fig. 3-6 のように得られた。ここで、擬四元系を表す正四面体の底面に存在する BZY 固溶体領域は 1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図を参照したことに注意する²²。本研究では、以下に示す三種類の四相平衡領域と二種類の三相平衡領域を明らかにした。

BZY/BaY₂NiO₅/Y₂O₃/NiO 四相四面体 (Fig. 3-6 (g)) に示す Y-rich 四面体と命名された緑色の四面体)

BZY/BaY₂NiO₅/liquid phase/NiO 四相四面体 (Fig. 3-6 (d)) に示す Ba-rich 四面体と命名された橙色の四面体)

BZY/t-ZrO₂/c-ZrO₂/NiO 四相四面体 (Fig. 3-6 (e)) で示す Zr-rich 四面体と命名された青色の四面体)

BZY/liquid phase/NiO 三相三角形 (Fig. 3-6 (c)) で示す Ba-rich 三相共役三角形と命名された紫色の三角形)

BZY/Zr-doped Y₂O₃/NiO 三相三角形 (Fig. 3-6 (f)) で示す ZrY-rich 三相共役三角形と命名された水色の三角形)

擬四元系において四相平衡と三相平衡はそれぞれ四相四面体と共役三相三角形で示される。Fig. 3-6 中の各相の化学組成はモル分率で示しており、各頂点の組成は Table 3-3 に示した。BZY、立方晶 ZrO₂ 相、斜方晶 ZrO₂ 相、Zr の固溶した Y₂O₃ 相の組成は WDS 点分析結果を採用した。一方、Y₂O₃ 相、BaY₂NiO₅ 相、NiO 相では WDS 点分析結果と定比組成に明らかな差異が見られなかったことから、定比組成を採用した。液相の組成は Ba-rich 三相三角形と Ba-rich 四相四面体で異なる可能性があるが、本研究では議論の単純化のために BNL01 試料から推定された値とすべて同一であると仮定した。

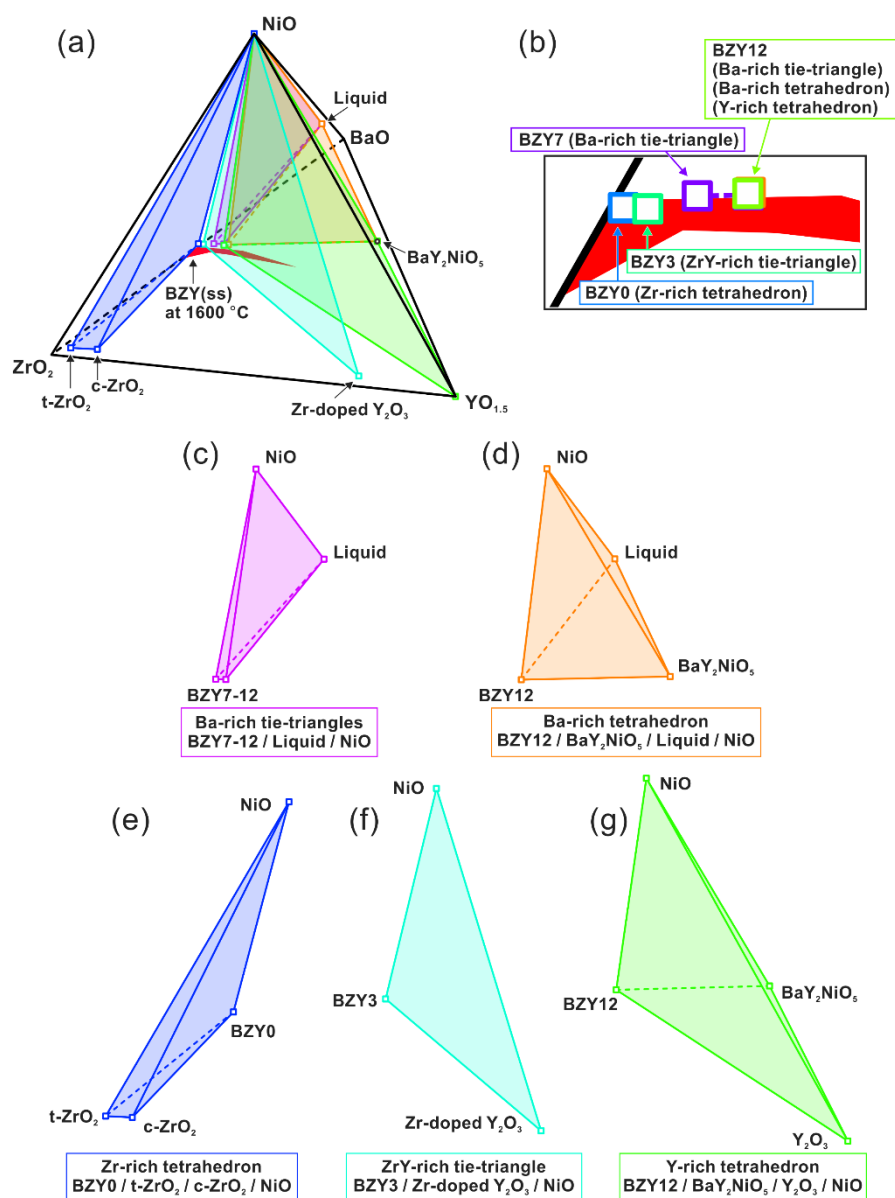


Fig. 3-6 (a) Partial phase diagram of BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO quaternary system at 1500 °C. Molar ratio is graphed on coordinate axes. (b) Magnified figure around the BZY vertices in (a). (c) Ba-rich tie-triangles (BZY7-12 / Liquid / NiO 3 phase equilibrium region). (d) Ba-rich tetrahedron (BZY12 / BaY₂NiO₅ / Liquid / NiO 4 phase equilibrium region). (e) Zr-rich tetrahedron (BZY0 / t-ZrO₂ / c-ZrO₂ / NiO 4 phase equilibrium region). (f) ZrY-rich tie-triangle (BZY3 / Zr-doped Y₂O₃ / NiO 3 phase equilibrium region). (g) Y-rich tetrahedron (BZY12 / BaY₂NiO₅ / Y₂O₃ / NiO 4 phase equilibrium region).

Table 3-3 The compositions of each vertex in each phase equilibrium region in the phase diagram of BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO quaternary system at 1500 °C (Fig. 3-6).

Equilibrium region	Equilibrated phase	Composition of each phase			
		x_{BaO}	x_{ZrO_2}	$x_{YO_{1.5}}$	x_{NiO}
Y-rich tetrahedron	BZY	50.0	42.9	5.9	1.3
	BaY ₂ NiO ₅	25.0	0.0	50.0	25.0
	Y ₂ O ₃	0.0	0.0	100.0	0.0
	NiO	0.0	0.0	0.0	100.0
Ba-rich tetrahedron	BZY	50.0	41.6	6.8	1.6
	BaY ₂ NiO ₅	25.0	0.0	50.0	25.0
	Liquid phase	56.8	0.0	8.4	34.8
	NiO	0.0	0.0	0.0	100.0
Zr-rich tetrahedron	BZY	49.3	49.0	0.0	1.7
	Cubic ZrO ₂	0.8	94.0	3.2	2.0
	Tetragonal ZrO ₂	0.7	87.2	9.6	2.5
	NiO	0.0	0.0	0.0	100.0
ZrY-rich tie-triangle	BZY	49.0	48.1	1.3	1.7
	Zr-doped Y ₂ O ₃	2.0	22.6	73.7	1.6
	NiO	0.0	0.0	0.0	100.0
Ba-rich tie-triangles	BZY	49.7	45.3	3.4	1.6
		49.7	42.7	5.8	1.8
	Liquid phase	56.8	0.0	8.4	34.8
	NiO	0.0	0.0	0.0	100.0

以上の相平衡関係より、1500 °C において BZY-NiO と共焼結する際に生成しうる副相種の推測が可能である。BZY の組成と生成副相種の間を Fig. 3-7 に示す。BZY-NiO 共焼結時に生成しうる副相種は BZY 組成、具体的には Y ドープ率および Ba の過剰/欠損状態に大きく依存する。3.3.1.4 でも述べたように、Y ドープ率が 12 % を超えるような BZY と NiO を共焼結した場合は、Fig. 3-7 中の緑色の領域で示すように BaY₂NiO₅ が副相として生成する。また、Ba が過剰な BZY と NiO を共焼結した場合は Fig. 3-7 中の橙色の領域で示すように副相として液相の生成が予想され、一方で Ba の欠損した BZY の使用は青色の領域で示すように Y₂O₃ が生成する可能性がある。したがって、BZY-NiO 二相平衡が成立しうる BZY の条件は Fig. 3-7 中の赤斜線の領域で示され、Y ドープ率が 12 % 以下かつ Ba は過剰でなく、1 % 以下の欠損率であることが本研究から明らかとなった。このような BZY の使用により、NiO との共焼結時に副相の生成が回避できると言える。

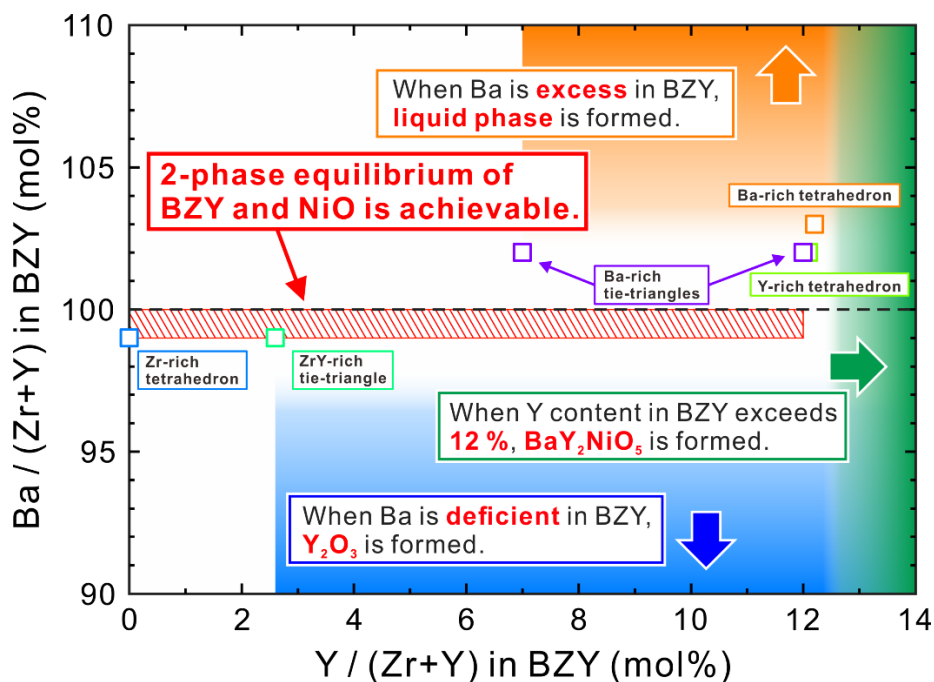


Fig. 3-7 BZY compositions in each equilibrium and the map of secondary phases expected to form when BZY is contacted with NiO. Labels explain which secondary phase forms when a certain composition of BZY contacts with NiO. The red shaded area shows the range of the compositions of BZY that avoid the formation of secondary phases during co-sintering with NiO.

3.3.2 1500 °C における 10, 20 mol% Y-doped BaZrO₃ と NiO の反応性

本研究で提唱した部分状態図より、1500 °C において 20 % Y-doped BaZrO₃ (BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}, BZY20) は NiO と平衡しない一方で、10 mol% Y-doped BaZrO₃ (BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}, BZY10) は NiO と二相平衡すると推察される。この主張の妥当性を確かめるために、BZY10-60 wt% NiO および BZY20-60 wt% NiO 混合試料を作製し、それぞれ BZY10NiO、BZY20NiO と命名した。BZY と NiO の比率は、一般的な PCFC で使用される複合水素極の組成を模したものである。

1500 °C 熱処理後の BZY10NiO 試料および BZY20NiO 試料の粉末 XRD パターンを Fig. 3-8 に示す。両試料において BZY 相および NiO 相に由来する回折ピークが得ら

れ、BZY と NiO の共存が確かめられた。BZY10NiO 試料では BaY₂NiO₅ や Y₂O₃ といった副相に由来する回折ピークは確認されなかった。一方で、BZY20NiO 試料において、 $2\theta = 32.5^\circ$ 付近に BaY₂NiO₅ 相に由来するピークが確認された。ゆえに 1500 °C において BZY20 は NiO と二相平衡できず、Fig. 3-7 での推察と一致する結果が得られた。

Fig. 3-9 に WDS 元素分布分析結果を示す。Fig. 3-9 (a) に示す BZY10NiO 試料の元素分布では BZY 相と NiO 相に対応する二種類の領域のみが存在するのに対し、Fig. 3-9 (b) に示す BZY20NiO 試料では Ba、Y、Ni を含んだ第三の領域 (図中、破線で囲んだ領域) が存在し、粉末 XRD パターンと同様に BaY₂NiO₅ 相が生成したと推察された。WDS 点分析結果により得られた 1500 °C 熱処理後の各試料中の BZY 相の組成を Table 3-4 に示す。BaY₂NiO₅ が副相として生成した BZY20NiO 試料において、BZY 相の Y ドープ率は 12 mol% であり、3.3.1.4 での推察と一致する結果が得られた。これは、BZY20NiO 試料で BZY/BaY₂NiO₅/NiO 三相平衡が得られたことを意味し、以下の式 (3-1) で示す反応式に従い、BaY₂NiO₅ の生成によって BZY20 から Y ドープ率が低下したことを示唆する。

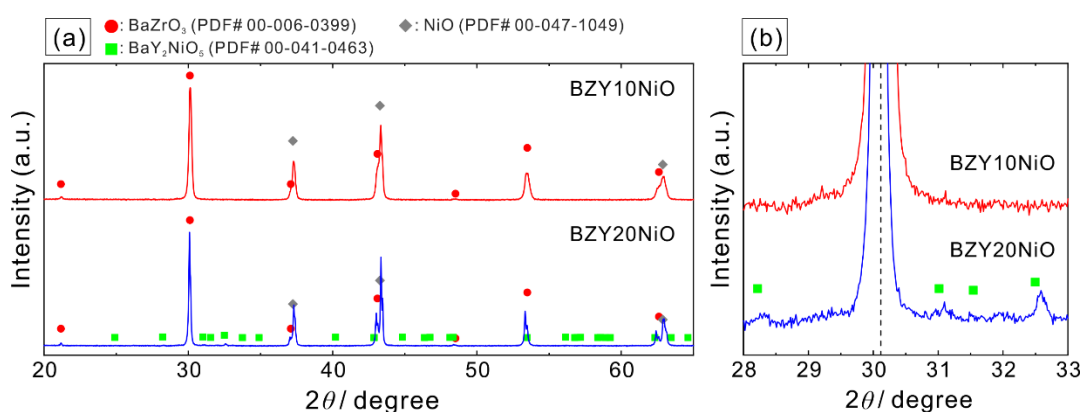


Fig. 3-8 Powder XRD patterns of the BZY10NiO and BZY20NiO samples after heat-treated at 1500 °C and quenched to room temperature.

(a) Wide range view ($20^\circ < 2\theta < 65^\circ$) (b) Narrow range view ($28^\circ < 2\theta < 33^\circ$)

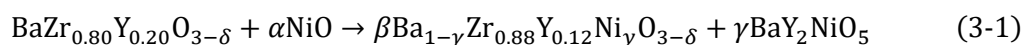


Fig. 3-10 には BZY10NiO 試料における異なる観察視野での WDS 点分析結果を示す。分析点の位置は Fig. 3-10 (a) に示した。BZY10NiO 試料の平均 Y 濃度はプローブ径を 100 μm とした面分析によって評価し、その値は Y/(Zr+Y) ~ 9.5 mol% であった[†]。一方、Table 3-4 に示すように BZY10NiO 試料中の BZY 相の Y ドープ率は 9.2 ± 0.6 % であり、試料の平均 Y 濃度よりもわずかに小さい。この差は Y を含んだ副相の生成の可能性を示唆する。Fig. 3-10 に BZY10NiO 試料断面の WDS 点分析結果を示す。Fig. 3-10 (b) に示すように、WDS 点分析結果は Ba 過剰領域 (BaO > 50 mol%) で高 Y 濃度方向に分布することが確認された。一方で、Fig. 3-10 (c) より、平衡実験で確認された液相の凝固相である BaNiO₂ への分布は確認されなかった。これは、BZY10NiO 試料において副相として BaO-Y₂O₃-NiO 系液相は生成していないことを示唆する。既報の 1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図^{22,29}を踏まえると、Fig. 3-10 (b) で得られた Ba 過剰領域への分布は BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 系に含まれる液相が BZY10NiO 試料において生成し、そのために BZY 相の Y 濃度が仕込み組成からわずかに低下したと推察される。

[†] なお、高周波誘導結合プラズマ発光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) によって評価された BZY10NiO 試料の平均 Y 濃度は Y/(Zr+Y) ~ 10.3 ± 0.1 mol% であった。これは、WDS によって評価された Y 濃度は 1 mol% 程度小さい可能性を示唆する。

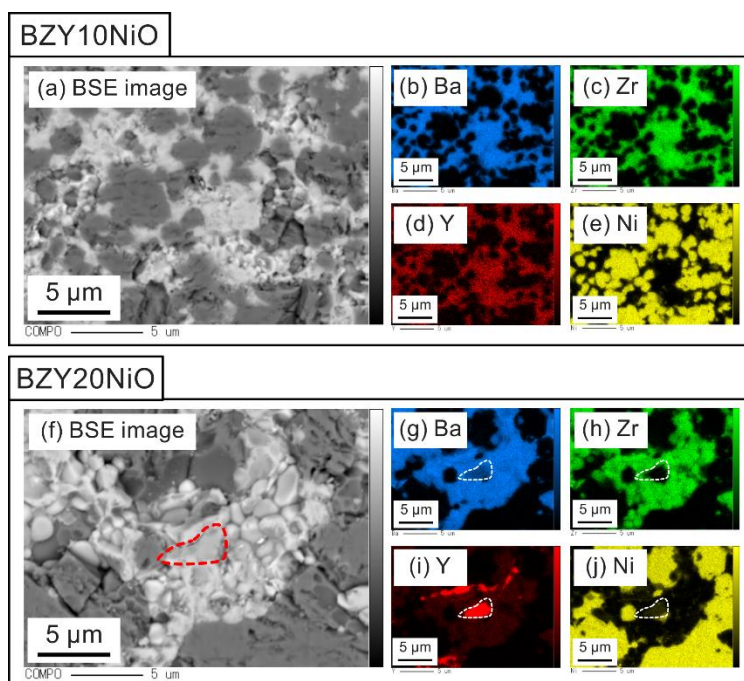


Fig. 3-9 (a) BSE image of the cross-section of the BZY10NiO samples, and distribution of (b) Ba, (c) Zr, (d) Y, and (e) Ni. (f) BSE image of the cross-section of the BZY20NiO samples, and distribution of (g) Ba, (h) Zr, (i) Y, and (j) Ni by EPMA-WDS elemental mapping analysis. The region bounded by dot-line in (f)-(j) corresponds to the BaY₂NiO₅ secondary phase. Both samples were heat-treated at 1500 °C for 10 hours and quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases.

Table 3-4 The composition of the BZY phase in the BZY10NiO and BZY20NiO samples.

Sample name	Y/(Zr+Y) (mol%)	Ba/(Zr+Y) (mol%)
BZY10NiO	9.2 ± 0.6	96.8 ± 1.8
BZY20NiO	12.3 ± 0.6	96.3 ± 4.7

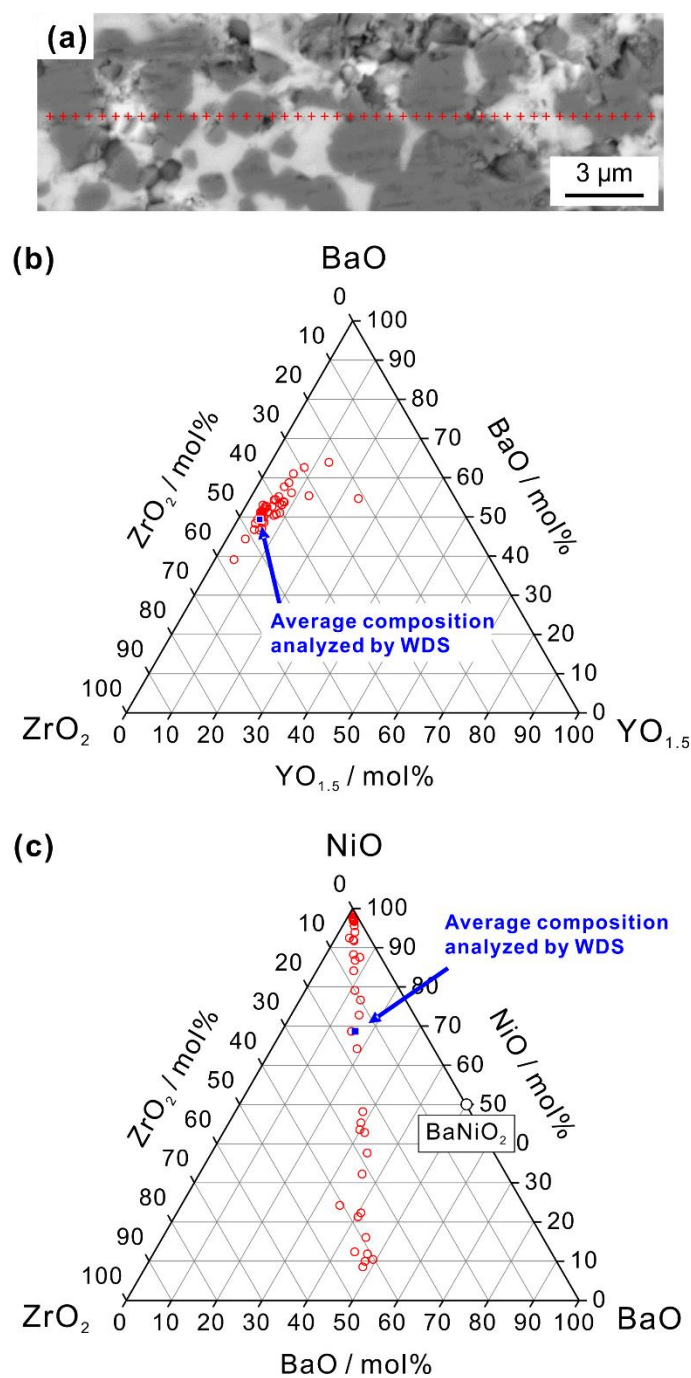
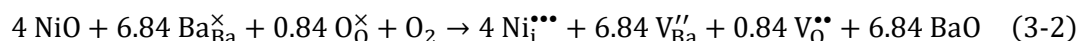


Fig. 3-10 (a) Positions for EPMA-WDS point analysis and the results plotted on (b) BaO-ZrO₂-YO_{1.5} ternary system and (c) NiO-ZrO₂-BaO ternary system. The sample was heat-treated at 1500 °C quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. The average composition was analyzed with 100 μm probe diameter at some region in the BZY10NiO sample.

3.4 考察

3.4.1 BZY10-NiO 二相平衡を実現する最適な組成の検討

Fig. 3-6 より 1500 °C において BZY10-NiO 二相平衡の成立が推察されたが、3.3.2 で述べたように BZY10 と NiO の混合試料 (BZY10NiO 試料) において BaO-ZrO₂-Y₂O₃系に含まれる液相がわずかに生成した。さらに、熱処理後の BZY10NiO 試料中の BZY 相では Table 3-4 に示すように Ba が定比組成 (Ba/(Zr+Y) = 100 %) よりも欠損した値 (96.8 ± 1.8) であった。Han *et al.* は Ni の固溶した BZY の単位格子中において、式 (3-2) に従う欠陥反応によって Ni カチオンは格子間位置を支配し、その周囲の Ba カチオンの欠損が引き起こされ粒界に偏析することを報告した¹⁴。粒界への Ba 偏析は局所的な Ba 過剰組成を生み出し、BaO-ZrO₂-Y₂O₃系液相の生成の原因とする可能性がある。



平衡実験の結果から BZY10 の粒内への Ni の固溶限を 1 mol% と仮定すると、1.71 mol% Ba の欠損した BZY10 を使用することで、NiO との共焼結時に液相を含むいかなる副相の生成を回避することが可能だと言える。

このように Ba の欠損した BZY10 の使用により副相の生成のない NiO との共焼結の可能性が示唆されたが、一方で、液相が生成しないことによって BZY10 の難焼結性が改善されない問題が生じる。1600 °C においても BZY10 は十分に焼結されず、微小粒と粗大粒の混在したバイモーダル組織を示す^{2,10,30}。BZY は粒界抵抗が粒内抵抗に比べて大きいため、粒界密度の高いバイモーダル組織を持った BZY10 の伝導度は、十分に粒成長した均一組織を持つ BZY20 の伝導度の 1/10 程度と極めて小さい。したがって、PCFC の電解質材料として BZY10 を使用することは性能の低下に繋がり、実用化の面から有用であるとは言えない。

3.4.2 NiO と共焼結した BZY20 電解質の劣化と最適なセル作製手法の検討

本研究から共焼結温度において BZY20 と NiO が熱力学的に共存しえないことが明らかとなった。これは、先行研究において BZY20 電解質と NiO 水素極支持体を共焼結し作製した PCFC の電気化学測定結果を考察するうえで重要な結果である。すなわち、式 (3-1) に示したように、共焼結後の電解質は副相の生成によって BZY20 の組成から変化することが推察されるからである。実際に、Han *et al.* は既報の共焼結法を採用した BZY20 電解質/NiO 水素極支持型セルの電解質の伝導率が、本来の BZY20 の伝導度と比べて 1/10 程度であることを指摘している¹²。伝導率の低下の原因は、本研究で明らかとなった BZY 中の Y ドープ率の低下に加え、BZY 相への Ni の固溶による影響も考えられる。したがって、既報の BZY 電解質を用いた NiO 水素極支持型セルの電気化学性能は、Ni の拡散により劣化した電解質の性能を反映したものと推察される。逆説的に、Y ドープ率の低下や Ni 拡散のない BZY20 電解質が使用できれば PCFC の性能は向上することが期待される。より高性能で従来の SOFC よりも安価な PCFC を実現するには、BZY20 電解質と NiO 水素極を用いた PCFC を共焼結法以外で作製する手法の開発が重要である。

3.5 小括

本章では、BZY 電解質と NiO 水素極の共焼結時に副相の生成しない条件の解明を目的として、1500 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO 擬四元系における平衡実験を行った。その結果、BZY/BaY₂NiO₅/Y₂O₃/NiO、BZY/BaY₂NiO₅/liquid phase/NiO、BZY/tetragonal-ZrO₂/cubic-ZrO₂/NiO の三種類の四相平衡と BZY/liquid phase/NiO および BZY/Zr-doped Y₂O₃/NiO の二種類の三相平衡の存在が明らかとなった。この結果から、1500 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO 擬四元系の部分状態図を作成した。NiO と共存する BZY の最大の Y ドープ率は Y/(Zr+Y) ~ 12 mol% であり、最もプロトン伝導率の優れた 20 % Y-doped BaZrO₃ (BZY20) は従来の共焼結法では NiO と熱力学的に共存しえないことが示唆された。

BZY と NiO の共焼結時に生成する副相種は使用する BZY の組成、すなわち Y ドープ率および Ba 過剰・欠損率に依存する。副相の生成なく NiO と共存しうる BZY の組成は Y ドープ率が 12 mol% よりも小さく、Ba 過剰のない、1% 未満の Ba 欠損率であることが推察された。実際に、10 mol% Y-doped BaZrO₃ (BZY10) と NiO の混合試料において、1500 °C 熱処理後でも BZY と NiO とほぼ二相のみの存在が確認された。一方、BZY20 と NiO の混合試料では 1500 °C での熱処理後に BaY₂NiO₅ が副相として生成することが確認された。この結果から、既存の BZY20 電解質と NiO 水素極支持体を共焼結して作製された PCFC において、Ni 拡散によって電解質の性能が劣化している可能性が指摘される。副相の生成の回避には BZY10 の使用が効果的である一方、BZY20 に比べて BZY10 の焼結性および伝導率は小さいことから実用化において有用とは言えない。ゆえに、より高性能かつ安価な PCFC の実現には BZY20 電解質と NiO 水素極を用いた PCFC を共焼結法以外で作製する手法の開発が不可欠である。

参考文献

- ¹ B.C.H. Steele and A. Heinzl, *Nature*, **414**, 345 (2001).
- ² D. Han and T. Uda, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 18571 (2018).
- ³ W. Sun, L. Yan, Z. Shi, Z. Zhu, and W. Liu, *Journal of Power Sources*, **195**, 4727 (2010).
- ⁴ L. Bi, E. Fabbri, Z. Sun, and E. Traversa, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1352 (2011).
- ⁵ Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, and Z. Shao, *Journal of Power Sources*, **193**, 400 (2009).
- ⁶ C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, and R. OHayre, *Science*, **349**, 1321 (2015).
- ⁷ L. Bi, S.P. Shafi, E.H. Da'as, and E. Traversa, *Small*, **14**, 1801231 (2018).
- ⁸ S. Choi, C.J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H.-I. Ji, and S.M. Haile, *Nat Energy*, **3**, 202 (2018).
- ⁹ J.E. Keem and J.M. Honig, *Selected Electrical and Thermal Properties of Undoped Nickel Oxide* (Defence Technical Information Center, West Lafayette, Indiana, 1978).
- ¹⁰ D. Han, N. Hatada, and T. Uda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 3745 (2016).
- ¹¹ T. Onishi, D. Han, Y. Noda, N. Hatada, M. Majima, and T. Uda, *Solid State Ionics*, **317**, 127 (2018).
- ¹² D. Han, S. Uemura, C. Hiraiwa, M. Majima, and T. Uda, *ChemSusChem*, **11**, 4102 (2018).
- ¹³ D. Han, K. Kuno, and T. Uda, *Membranes*, **9**, 95 (2019).
- ¹⁴ D. Han, K. Shinoda, S. Tsukimoto, H. Takeuchi, C. Hiraiwa, M. Majima, and T. Uda, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 12552 (2014).
- ¹⁵ S. Fang, S. Wang, K.S. Brinkman, Q. Su, H. Wang, and F. Chen, *Journal of Power Sources*, **278**, 614 (2015).
- ¹⁶ C.-Y. Yoo, D.S. Yun, J.H. Joo, and J.H. Yu, *Journal of Alloys and Compounds*, **621**, 263 (2015).
- ¹⁷ S.P. Shafi, L. Bi, S. Boulfrad, and E. Traversa, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F1498 (2015).
- ¹⁸ J.M. Polfus, M.-L. Fontaine, A. Thøgersen, M. Riktor, T. Norby, and R. Bredesen, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 8105 (2016).

- ¹⁹ D. Han, A. Kuramitsu, T. Onishi, Y. Noda, M. Majima, and T. Uda, *Solid State Ionics*, **345**, 115189 (2020).
- ²⁰ D. Han, Y. Otani, Y. Noda, T. Onishi, M. Majima, and T. Uda, *RSC Adv.*, **6**, 19288 (2016).
- ²¹ 社団法人 日本化学会, 化学便覧 基礎編, 4th ed. (丸善株式会社, 東京, 1993).
- ²² S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose, and Y. Awakura, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **31**, 348 (2010).
- ²³ J.O.A. Paschoal, H. Kleykamp, and F. Thümmeler, *Journal of Nuclear Materials*, **151**, 10 (1987).
- ²⁴ W. Zhang and K. Osamura, *Materials Transactions, JIM*, **32**, 1048 (1991).
- ²⁵ J.J. Lander, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2450 (1951).
- ²⁶ O. Fabrichnaya, Ch. Wang, M. Zinkevich, C.G. Levi, and F. Aldinger, *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, **26**, 591 (2005).
- ²⁷ E.N. Timofeeva, N.I. Timofeeva, L.N. Drozdova, and O.A. Mordovin, *Inorg. Mater.*, **5**, 983 (1969).
- ²⁸ M. Yashima, *Solid State Ionics*, **86–88**, 1131 (1996).
- ²⁹ Y. Oyama, A. Kojima, X. Li, R.B. Cervera, K. Tanaka, and S. Yamaguchi, *Solid State Ionics*, **197**, 1 (2011).
- ³⁰ D. Han and T. Uda, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 3990 (2019).

第4章 1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図の再調査

4.1 緒言

4.1.1 1600 °C における Y-doped BaZrO₃ の組成範囲

第1章で述べたように、立方晶ペロブスカイト型酸化物である Y-doped BaZrO₃ (BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}, BZY) は 400-700 °C の加湿雰囲気下でプロトン伝導を発現し、プロトン伝導セラミック型燃料電池 (PCFC) の電解質材料として期待される¹⁻⁵。BZY の粒界抵抗は粒内抵抗の 10 倍程度大きいことから、BZY の優れたプロトン伝導性を活用するためには 1 μm 以上の粒径で均一な微細組織が望ましい^{3,6,7}。先行研究において BZY の微細組織の形成は Y ドープ率に依存することが示唆されており、これは各組成における BZY の相状態に由来する可能性がある^{3,4}。

しかし、Y ドープ率が Y/(Zr+Y) = 10-20 mol % において BZY が単相で安定かどうかについて、先行研究間で意見の相違がある。これまでに二つの研究グループが、一般的な焼結温度である 1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図を報告している^{8,9}。これを Fig. 4-1 に示す。Fig. 4-1 (a) に示すように、Imashuku *et al.* は BaZrO₃ (ss) とする BZY 固溶体領域に加え、別の立方晶ペロブスカイト型構造を持つ相を報告し BZY424(ss) と命名した。一方で Fig. 4-1 (b) に示すように、Oyama *et al.* は BZ(I) と BZ(II) の二つに分離した BZY 固溶体領域を報告している。たとえば、平均組成が 20 mol% Y-doped BaZrO₃ (BaZr_{0.80}Y_{0.20}O_{2.90}, BZY20) の試料を考えると、Fig. 4-1 (a) の状態図では BZY の単相であり、Fig. 4-1 (b) の状態図では組成の異なる二種類の BZY 相が共存する。Imashuku *et al.* は 1500 °C 以下の温度で 15 mol% Y-doped BaZrO₃ (BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{2.85}, BZY15) が二相に分離している可能性を指摘しているのに加え、Table 4-1 に示すように BZY の相状態の報告は数多く存在し、ほぼ同一の温度においても BZY の結晶構造や単相組成に矛盾が見られる^{6,8-20}。BZY の相状態の差異は試料作製手法における速度論的な要因に由来する可能性がある。また、BZY と平衡しうる Ba₃Y₄O₉ や BZY424、“minor phase” の組成は BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系に広く分布しており、一部は重複している。したがって、BZY 単相の組成領域を評価するため

第4章 1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図の再調査

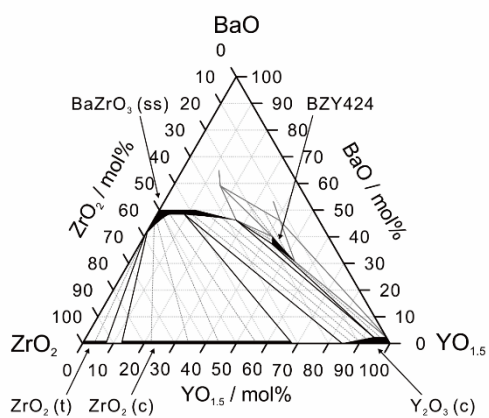
には、X線回折パターンに加えて相組成分析によって BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系の様々な組成域の相平衡関係を明らかにする必要がある。しかしながら、先行研究の多くは BZY の伝導度に着目しており、その相状態は X線回折パターンのみで確認されていることから、当擬三元系の詳細な情報は不足しているのが現状である。

組成の異なる二種類の BZY 相の共存は、焼結時の BZY の粒成長を阻害する可能性がある。Han *et al.* は、仕込み組成で 10 mol% Y-doped BaZrO₃ (BaZr_{0.90}Y_{0.10}O_{2.95}, BZY20) の試料を 1600 °C で 100 時間以上焼結した場合に、Y 濃度と粒径の異なる二種類の BZY 相の共存を報告している²⁰。また、仕込み組成で BZY15 の試料を 1600 °C で 24 時間焼結した場合、~1 μm 粒径の粗大粒に比べて ~100 nm 粒径の微小粒の方が Y 濃度のばらつきが大きいことも確認されている³。これらの結果は、二つに分離した BZY 固溶体領域が BZY 試料で微小粒と粗大粒の混在したバイモーダル組織を形成する原因であることを示唆している。したがって、BZY 試料の微細組織の形成メカニズムを理解するために、BZY の単相組成の熱力学的な評価が必要と言える。

1600 °C における BZY の単相領域を決定するために、本研究では BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図の部分的な再調査を実施した。加えて、1800 °C で焼結した BZY10 単相試料を作製し、1300-1600 °C でアニールすることで BZY 固溶体領域の分離域の存在可能性を議論した。

第4章 1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図の再調査

(a) Imashuku *et al.* (2010).



(b) Oyama *et al.* (2011).

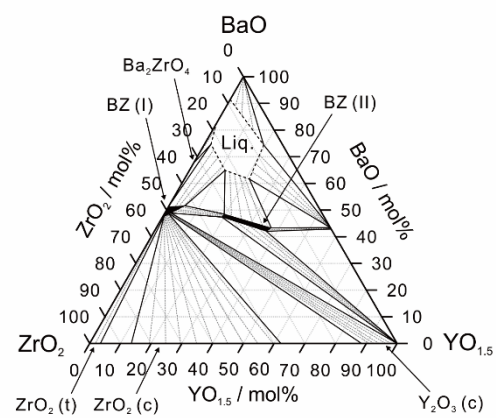


Fig. 4-1 The phase diagram of the BaO-ZrO₂-Y₂O₃ system at 1600 °C reported by (a) Imashuku *et al.*⁸ and (b) Oyama *et al.*⁹

Table 4-1 Ternary phases in the BaO-ZrO₂-Y₂O₃ system in previous works

Reporters	Phase	Composition	Structure	Sintering condition	Sample preparation	Measurement
Imashuku <i>et al.</i> ⁸	BaZrO ₃ (ss)	BaZr _{1-x} Y _x O _{3-δ} (x = 0-0.50)	Cubic	1600 °C for 24 h	Nitrate	freeze- XRD
	BZY424	X _{BaO} = 0.31-0.40	Cubic		drying method	EDS
		X _{ZrO₂} = 0.16-0.20 X _{Y_{0.15}} = 0.42-0.53			(powder) and solid state reaction	
Oyama <i>et al.</i> ^{9, 10}	BZ(I)	BaZr _{1-x} Y _x O _{3-δ} (x = 0-0.15)	Cubic	1600 °C for 10 h	Solid state reaction	XRD
	BZ(II)	Ba ₉ Zr _{6-2x} Y _{3+5x} O _{(5(1+7x)/2)} or Ba ₈ Zr _{8-4x} Y _{8x} O _{24+4x} with 0 ≤ x ≤ 1	Cubic (long range order supercell)			EPMA
Kreuer <i>et al.</i> ¹¹	Y-doped BaZrO ₃	BaZr _{1-x} Y _x O _{3-δ} (x = 0.02-0.05, 0.25)	Cubic	1700 °C	Solid state reaction	XRD
		(x = 0.10-0.20)	Tetragonal			
Azad <i>et al.</i> ¹²	α phase	Ba _{1.01} Zr _{0.90} Y _{0.10} O _{3-δ}	Cubic	1500 °C (α + β)	Sol-gel	XRD
	β phase	(Ba _{0.985} Y _{0.015})(Zr _{0.915} Y _{0.085})O _{3-δ}	Cubic	1720 °C (α)		
Duval <i>et al.</i> ¹³	BZY10	BaZr _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ}	Cubic	1500 °C for 10 h	Solid state reaction	XRD
			Tetragonal			
			Cubic	1720 °C for 24 h		

Table 4-1 (continued)

Reporters	Phase	Composition	Structure	Sintering condition	Sample preparation	Measurement
Magrez and Schober ¹⁴	BZY20	Ba _{0.99} Zr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	Cubic	1000 °C for 5 h + 1000-1250 °C for 10 h	Polyacrylamide Gel process	XRD
Iguchi <i>et al.</i> ⁶	Y-doped BaZrO ₃	BaZr _{1-x} Y _x O _{3-δ} ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.30$)	Cubic	1800 °C for 20 h	Solid State reaction	XRD
Schober and Bohn ¹⁵	Y:BaZrO ₃	BaZr _{1-x} Y _x O _{3-δ/2} ($x = 0, 0.03, 0.06, 0.1$)	Cubic	1715 °C for 30 h	Solid state reaction	XRD, TEM
Fabbri <i>et al.</i> ¹⁶	Y-doped BaZrO ₃	BaZr _{1-x} Y _x O _{3-δ} ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)	Cubic	1600 °C for 12 h	Pechini method	XRD
Paulose <i>et al.</i> ¹⁷	Ba ₂ ZrYO _{6-δ}	BaZr _{0.5} Y _{0.5} O _{3-δ}	Cubic	1450 °C for 10 h	Solid state reaction	XRD
Han <i>et al.</i> ¹⁸⁻²⁰	Ba _{0.9} Zr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ} major phase minor phase	Ba _{0.90} Zr _{0.88} Y _{0.12} O _{3-δ} Ba _{0.74} Zr _{0.55} Y _{0.45} O _{3-δ}	Cubic Cubic	1600 °C for 24 h	Solid state reaction	XRD STEM-EDS
	BZY10	Ba _{0.971} Zr _{0.896} Y _{0.104} O _{3-δ} (large grains) Ba _{0.989} Zr _{0.905} Y _{0.095} O _{3-δ} (fine grains)	Cubic Cubic	1600 °C for 100 h	Solid state reaction	XRD STEM-EDS

4.2 実験方法

4.2.1 前駆体粉末の作製

BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系の試料粉末の作製には固相反応法もしくは硝酸塩凍結乾燥法を使用した^{7,21}。Fig. 4-2 に試料の作製手順を示す。また、試料の目標組成や作製手法を Table 4-2 および Table 4-3 に示す。BZY、Ba₃Y₄O₉、およびほかの三元化合物の相平衡関係を調査するために、本研究では Fig. 4-3 に示すように試料の目標組成を広く分布させた。試料の詳細な作製手順を次目より説明する。

4.2.1.1 固相反応法による前駆体粉末の作製

固相反応法では、出発原料を炭酸バリウム (BaCO₃) (99.9 %, 和光純薬株式会社)、酸化ジルコニウム (ZrO₂) (97.031 %, 東ソー株式会社)、酸化イットリウム (Y₂O₃) (99.9 %, 信越化学工業株式会社) とした。試薬の分析結果から酸化ジルコニウムには 2 wt% の HfO₂ が含まれていた。Hf は Zr と化学的性質が近いため Zr と同様に振る舞うと仮定し、本実験では ZrO₂ と HfO₂ の式量の加重平均を本試薬の実質的な式量とみなして秤量した。上記の出発原料を Table 4-2 および Table 4-3 に示す目標組成となるようにそれぞれ電子天秤 (島津製作所製 AUX220) で秤り取った。この混合粉末を直径 5 mm、10 mm の YSZ ボール (株式会社ニッカトー製 YTZ[®] ボール) とともに 100 mL ポリビニル容器に入れ、2-プロパノールを加えてボールミルを 24 時間行なった。ボールミルにはボールミル架台 (アズワン株式会社製 AV-1) を用いた。その後、ステンレス製のふるいを用いて YSZ ボールを除去し、2-プロパノールと混合粉末をナス型フラスコに移してから、ロータリーエバポレータ (東京理化学器械株式会社製 N-2NWB) を用いて 70 °C で減圧乾燥することで 2-プロパノールを除去した。さらに、粉末中に残留する 2-プロパノールを蒸発させるため、得られた試料粉末をガラス製のビーカーに移し、ホットスタラー (アズワン株式会社製 DP-1S) を用いて 130 °C で乾燥させた。得られた試料粉末を直径 19 mm のダイスを用いてニュートンプレス機 (エヌピーエーシステム株式会社製 NT-100H) で 9.8 MPa の圧力をかけ、ペレット状に一軸成型した。その後、各ペレット試料をアルミナ角サヤに載せ、電気

炉を用いて大気雰囲気下、1000 °C で 10 時間保持することで仮焼を行った。昇降温速度は 250 °C/h に設定した。炉から取り出した後、試料をジルコニア乳鉢で粉碎し、再度 2-プロパノールを加えて 24 時間のボールミルおよび乾燥を行い、9.8 MPa の圧力で一軸成型した。その後、大気雰囲気下で 1300 °C で 10 時間保持することで二度目の仮焼を行った。室温から 1000 °C までは 250 °C/h、1000 °C 以上は 200 °C/h の昇温・降温速度に設定した。炉からの取出後、ペレット試料をジルコニア乳鉢で粉碎した。その後、2-プロパノールを加え、再々度 24 時間のボールミルおよび乾燥を行った。目標組成で BaO の割合が小さい試料については、このボールミルの直前に焼結助剤として酸化銅 (II) (CuO) (99.3 %, ナカライテスク株式会社) を 0.2 wt% 添加した^{22,23}。

4.2.1.2 硝酸塩凍結乾燥法による前駆体粉末の作製

三元化合物である BZY424 相が存在するかどうかを明らかにするために、先行研究で BZY424 相が確認された試料の作製手順にならい、硝酸塩凍結乾燥法によって試料粉末を作製した⁸。本方法では、超音波スプレーノズルを用いて複数のカチオンの硝酸塩を含む水溶液を液体窒素上に噴霧する。その後、凍結した液滴を乾燥させることで、固相反応法と比較して混合性の高い微粉末を作製することが可能である。この微粉末は一般的に均一性が高く、反応面積が大きいことから短い時間で平衡に達することが期待される。

本方法では出発原料を Ba(NO₃)₂ (99.9 %, 和光純薬工業株式会社)、硝酸ジルコニル二水和物 (97.0 %, 和光純薬工業株式会社)、硝酸イットリウム *n* 水和物 (99.9 %, 和光純薬工業株式会社) とした。硝酸ジルコニル二水和物には ~2 wt% の HfO₂ が含まれていることが当研究室の知見から得られている²⁴。先行研究と同様、本研究でも HfO₂ は微量であり、相平衡関係に影響を与えないものとみなした。最初に各試薬粉末を目標濃度になるように秤量し、それぞれ脱イオン水に溶解させて硝酸溶液を作製した。作製した硝酸塩水溶液のカチオン濃度は誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 SPS3520UV) を使用し、高周波誘

導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) 法によって測定した。その後、各カチオン比率が目標組成となるようにメスシリンダーを用いて混合し、各カチオン濃度の和が 0.08 mol/L 程度になるように脱イオン水で希釈することで混合硝試料合成用の酸塩水溶液を作製した。これをビーカーに移し、スターラーを用いてよく攪拌した後、超音波スプレーノズルシステム (Sono-Tek 06-05108) とペリスターポンプ (Iwaki Glass 製 PST-103) を用いて混合硝酸塩水溶液を液体窒素中に噴霧し、瞬時に凍結させた。その後、得られた粉末試料を予冷しておいたテフロン製のトレーに入れ、真空凍結乾燥機 (東京理化工機株式会社 FDU-2100) を用いて 25 Pa 以下の真空雰囲気下で乾燥させた。真空凍結乾燥中の試料温度は、試料粉末内に差し込んだ熱電対を用いて測定した。凍結乾燥機は熱電対の温度が -40 °C 付近で一定になっている間は -40 °C に真空乾燥機の温度を設定し、熱電対の温度が -40 °C 付近から上昇すると設定温度が熱電対の温度より高くなりすぎないように徐々に昇温させ、三日ほどかけて最終的に 25 °C まで昇温した。その後、真空乾燥機内から取り出した試料粉末を速やかにタンマン管へ投入し、電気炉を用いて 500 °C において 100 Pa 以下の低圧雰囲気下で 10 時間の熱処理を行い、硝酸基を熱分解除去した。

4.2.2 焼結工程 (平衡実験)

4.2.1.1 および 4.2.1.2 で作製された前駆体粉末を秤量してジルコニア乳鉢に移し、それぞれの粉末重量の七分の一となるようにバインダー液 (DIC 株式会社製 NCB-166) を加えて 20 分間混合した。その後、ステンレス製のふるい (目開き 150 μm) にかけることで造粒を行った。直径 11 mm のダイスを使用し、造粒粉末を 392 MPa の圧力下で 10 分間以上保持することでペレット状に一軸成型を行った。これらをアルミナ角サヤに乗せ、大気雰囲気下にて 600 °C で 10 時間保持することでバインダー液を除去した。昇温・降温過程はどちらも 200-300 °C / h に設定した。なお、Table 4-3 に示す BZY10-1800 試料のみ、直径 22 mm のダイスを使用し、一軸成形時の圧力を 200 MPa とした。

本研究では、オープン焼き (open sintering) と埋め焼き (embedded sintering) の二種

類の手法によって BaO 活量の異なる環境での熱処理を実施した。オープン焼きでは、BZY10-1800 試料のみ YSZ ペレットに、それ以外の試料では MgO ボートにペレット試料を乗せて焼結を行った。埋め焼きでは、ペレット試料を同一組成の 1300 °C 合成粉末に埋めて焼結を行った。

BZY10-1800 試料を除き、ペレット試料は上記の手法を用いて大気雰囲気下において 1600 °C で 24 時間以上保持することで焼結を行い、室温に急冷することで当温度での相状態を凍結した。電気炉の構造のために、BZY10-1800 試料のみ大気雰囲気下で 1800 °C で焼結を行ったのち、炉内で徐冷された。得られたペレット試料について、焼結中の BaO 成分の散逸や埋粉の影響を排除するために表面の研磨を行った。その後、各試料はサンプル管に入れ、大気中で保存した。

4.2.3 1300-1600 °C におけるアニール処理

1800 °C での焼結により比較的均一な粒径の BZY10 を得たのち、BZY10-1800 試料は表面の BaO 散逸領域を切除し、適当な大きさに分割した。その後、1300 °C で合成した BZY10 粉末に破片を埋め、大気雰囲気下において 1300-1600 °C で 100 時間保持することでアニールを行い、室温に急冷することで当温度での相状態を凍結した。アニール後の試料は表面を再度研磨し、サンプル管に入れて大気中で保存した。

4.2.4 試料中の相同定、組織観察、組成分析

熱処理後の試料の平均組成は 4.2.1.2 と同様に ICP-AES 法を用いて測定した。室温急冷後のペレット試料をジルコニア乳鉢で粗く砕き、得られた破片の一部を粉碎して得られた粉末を測定に供した。各試料の平均組成を Table 4-2、Table 4-3 および Fig. 4-3 に示す。

試料中の相の同定には X 線回折法 (X-ray diffraction, XRD) にて行った。X 線回折装置には Panalytical 製 X'pert PRO (X 線源: CuK α) および X'pert PRO Alpha-1 (X 線源: CuK α_1) を用いた。ICP-AES 測定と同様に、得られた室温急冷後のペレット試料をジルコニア乳鉢で粗く砕き、得られた破片の一部を粉碎して測定に供した。両装置

第4章 1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図の再調査

において管電圧 45 kV、管電流 40 mA の設定とした。得られた XRD パターンに対して ICDD PDF カードと照らし合わせることで生成相の同定を行った。

相組成分析および元素分布分析では、熱処理後のペレット試料をジルコニア乳鉢で破碎し、得られた破片を用いた。相組成分析には破片を樹脂埋めしたのち断面を研磨した試料を用いた。樹脂には丸本ストルアス株式会社製エポフィックス樹脂を、研磨には柳瀬株式会社製ラッピングフィルムシートを用いた。各試料をカーボンコータ装置 (メイワフォーシス株式会社製 CADE-E) を使用してカーボンを蒸着し、観察面の導電性を確保した。この試料を電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe MicroAnalyzer、EPMA) を用いて組織観察、組成分析を行った。EPMA には JEOL 製 JXA-8530F を使用し、組成分析には波長分散型蛍光 X 線分析 (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry、WDS) を用いた。

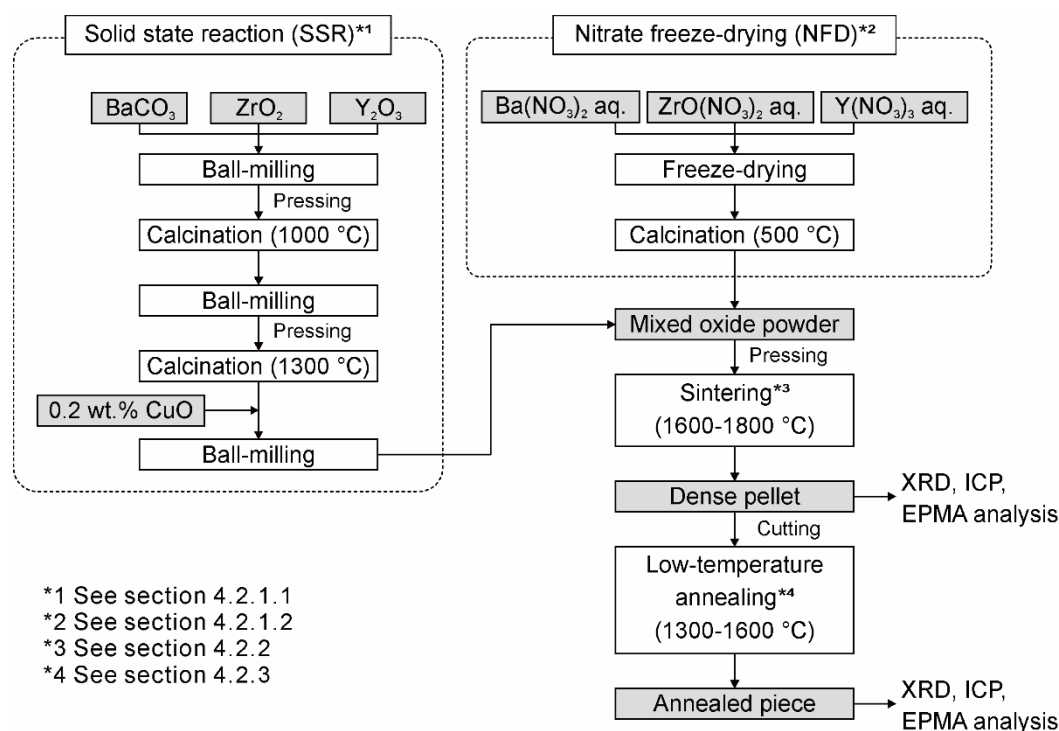


Fig. 4-2 The flowchart for the sample preparation in this work.

Table 4-2 Nominal compositions, compositions after quench, and sintering conditions of samples for the investigation of BaO-ZrO₂-Y₂O₃ ternary phase diagram at 1600 °C. Compositions after quench were measured by ICP-AES.

Sample	Nominal composition / mol%					Compositions after quench / mol%					Heat-treatment		
	BaO	ZrO ₂	YO _{1.5}	BaO	ZrO ₂	YO _{1.5}	BaO	ZrO ₂	YO _{1.5}	Preparation method*	Temp. / °C	Time / hr	Condition**
A	42.9	-	57.1	37.4	-	62.6	37.4	-	62.6	SSR	1600	24	Open, quench
B	40.0	-	60.0	37.7	-	62.4	37.7	-	62.4	SSR	1600	24	Open, quench
C	41.6	3.0	55.4	32.9	4.1	63.0	32.9	4.1	63.0	NFD	1600	24	Open, quench
D	33.3	5.6	61.1	27.4	7.9	64.7	27.4	7.9	64.7	NFD	1600	24	Open, quench
E	41.2	16.6	42.2	36.7	20.6	42.7	36.7	20.6	42.7	NFD	1600	24	Open, quench
F	51.0	31.9	17.0	49.5	33.2	17.4	49.5	33.2	17.4	SSR	1600	24	Open, quench
G	51.0	22.1	26.9	47.8	23.7	28.6	47.8	23.7	28.6	SSR	1600	24	Open, quench
H	48.0	13.1	38.8	43.3	14.5	42.2	43.3	14.5	42.2	SSR	1600	24	Open, quench
I	48.0	38.0	14.0	45.9	39.6	14.5	45.9	39.6	14.5	SSR	1600	72	Embedded, quench
J	44.3	32.2	23.6	43.6	32.5	23.9	43.6	32.5	23.9	SSR (+0.2 wt% CuO)	1600	24	Embedded, quench
K	41.8	26.0	32.3	41.3	25.7	33.0	41.3	25.7	33.0	SSR (+0.2 wt% CuO)	1600	24	Embedded, quench
L	40.0	20.0	40.0	34.2	27.2	38.5	34.2	27.2	38.5	NFD	1600	24	Open, quench

*SSR: Solid state reaction NFD: Nitrate freeze-drying method **Open: Samples were heat-treated on MgO crucible.

Embedded: Samples were heat-treated in the sacrifice powder with the same composition of the samples on Al₂O₃ crucible.

Table 4-3 Nominal compositions, compositions after quench, and sintering conditions of samples for investigation of the separation in Y-doped BaZrO₃ solid solution in 1300-1600 °C. Compositions after heat-treatment were measured by ICP-AES.

Sample	Nominal composition / mol%			Compositions after heat-treatment / mol%			Preparation method*	Heat-treatment		Time / hr	Condition**
	BaO	ZrO ₂	YO _{1.5}	BaO	ZrO ₂	YO _{1.5}		Temp. / °C			
BZY5 + 0.2 wt% CuO	50.0	47.5	2.5	49.5	47.7	2.8	SSR (+ 0.2 wt% CuO)	1600		24	Embedded, quench
BZY10 + 0.2 wt% CuO	50.0	45.0	5.0	48.7	46.1	5.2	SSR (+ 0.2 wt% CuO)	1600		24	Embedded, quench
BZY12.5 + 0.2 wt% CuO	50.0	43.7	6.3	50.1	43.3	6.6	SSR (+ 0.2 wt% CuO)	1600		24	Embedded, quench
BZY15 + 0.2 wt% CuO	50.0	42.5	7.5	49.2	42.8	8.0	SSR (+ 0.2 wt% CuO)	1600		24	Embedded, quench
BZY20 + 0.2 wt% CuO	50.0	40.0	10.0	49.0	40.6	10.4	SSR (+ 0.2 wt% CuO)	1600		24	Embedded, quench
BZY10-1600-24	50.0	45.0	5.0	48.9	45.7	5.4	SSR	1600		24	Embedded, quench
BZY10-1600-100	50.0	45.0	5.0	48.2	46.8	5.1	SSR	1600		100	Embedded, quench
BZY10-1800	50.0	45.0	5.0	49.2	45.5	5.3	SSR	1800		10	Open (on YSZ)
BZY10-1800+1600	50.0	45.0	5.0	49.0	45.7	5.3	SSR	Annealing: 1600		100	Embedded, quench
BZY10-1800+1500	50.0	45.0	5.0	49.5	45.2	5.4	SSR	Annealing: 1500		100	Embedded, quench
BZY10-1800+1400	50.0	45.0	5.0	49.1	45.6	5.3	SSR	Annealing: 1400		100	Embedded, quench
BZY10-1800+1300	50.0	45.0	5.0	49.4	45.3	5.3	SSR	Annealing: 1300		100	Embedded, quench

*SSR: Solid state reaction **Open (on YSZ): Samples were heat-treated on a YSZ porous pellet. Embedded: Samples were heat-treated in the sacrifice powder with the same composition of the samples on Al₂O₃ crucible. ***Only BZY10-1600-24, 100 was calcined at 1000 °C and 1400 °C.

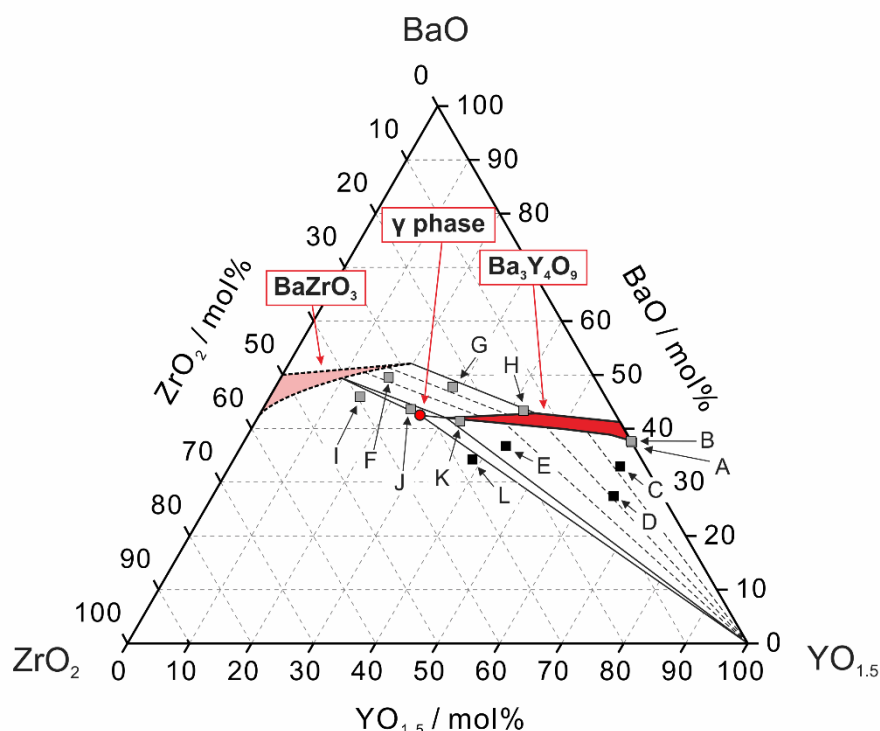


Fig. 4-3 Compositions of the samples after heat-treatment measured by ICP-AES. Samples shown by gray squares (■) were prepared by conventional solid-state reaction (SSR), whereas samples shown by black squares (■) were prepared by nitrate freeze-drying method (NFD). Details of the samples are shown in Table 4-2.

4.3 実験結果

本研究の結果から提唱された、1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系の部分状態図を Fig. 4-4 に示す。BZY 固溶体領域は図中の赤色の領域で図式的に示し、“BaZrO₃”と命名した。後ほど議論するが、1600 °C において BZY 固溶体領域は Y/(Zr+Y) ~ 40 mol% まで連続である一方、1600 °C より低温では分離していると考えられる。加えて、BZY 相以外に二種類の三元化合物相の存在が確認された。ひとつは Ba₃Y₄O₉ であり、本研究では Ba₃Y₄O₉ への Zr の固溶が明らかとなり、その固溶限は Zr/(Zr+Y) で定義されるモル濃度で ~47 mol% であった。もう一相は Fig. 4-4 中の赤い点で示す γ 相である。γ 相は Han *et al.* の報告した (Ba_{0.85}Y_{0.15})(Zr_{0.63}Y_{0.37})O_{3.5} の組成を持つ

“minor phase” と同一である^{18,19}。“minor phase” は BZY 相と同様に立方晶ペロブスカイト型構造に由来する XRD パターンを示すが、Y³⁺ が Zr⁴⁺ サイトだけでなく Ba²⁺ サイトも支配することが特徴である。

各結果の詳細は次項より説明する。

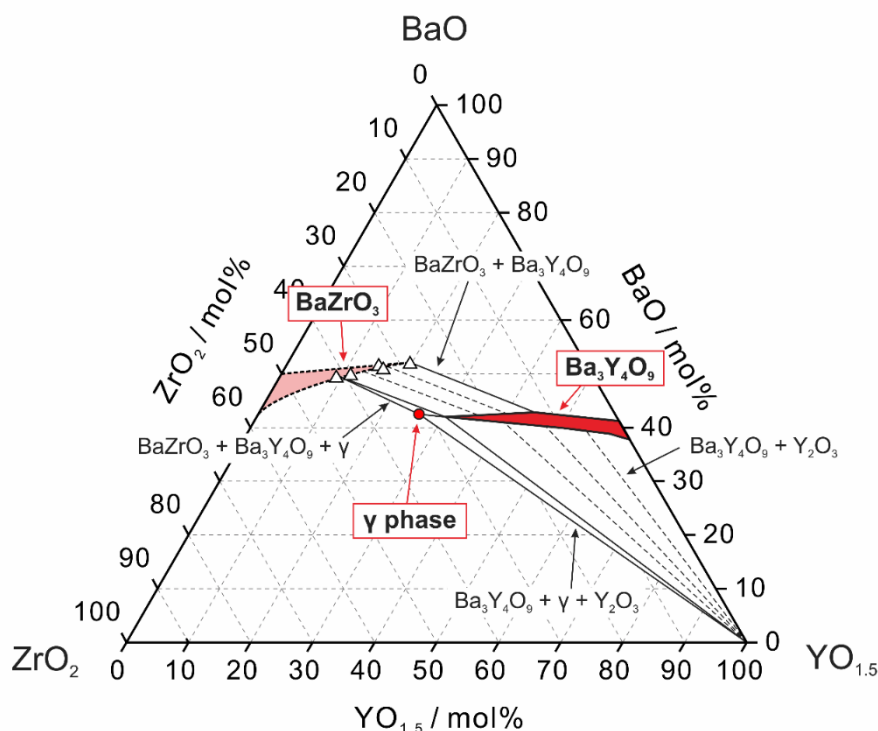


Fig. 4-4 Partial phase diagram of the BaO-ZrO₂-Y₂O₃ system at 1600 °C proposed in this work. Open triangles (Δ) show the compositions of BZY detected in this work. It is noted that the boundary of the BZY solid solution is just a schematic representation.

4.3.1 Ba₃Y₄O₉ への Zr の固溶

(x_{YO1.5} > 0.4 を目標組成に持つ試料 A-E の結果)

Fig. 4-1 より、x_{YO1.5} > 0.4 の領域で BZY 相と平衡する三元化合物について、先行研究の間に意見の差異がある。そこで BZY 相と他の Y-rich 相との相平衡関係を調査す

るために、 $x_{Y0.5} > 0.40$ を組成に持つ試料 A-E を作製した。

1600 °C での熱処理後の各試料の粉末 XRD パターンを Fig. 4-5 に、断面の WDS 点分析結果を Fig. 4-6 に示す。Fig. 4-5 より、試料 A-E のすべての試料で Ba₃Y₄O₉ 相に由来する回折ピークが確認された。XRD パターンから Ba₃Y₄O₉ 相との共存が推定された相を Table 4-4 に示す。すべての回折ピークは Ba₃Y₄O₉、Y₂O₃ および Ba(OH)₂ 相に由来し、立方晶ペロブスカイト相に由来する回折ピークは確認されなかった。これは先行研究で立方晶ペロブスカイト相として報告された BZY424 や BZ(II) 相が存在しないことを示唆する^{8,9}。

Fig. 4-5 より、試料 A-E 内の Ba₃Y₄O₉ 相に由来する回折ピークの位置は、各試料の仕込み組成によってわずかに変化することが確認された。これは Ba₃Y₄O₉ の格子定数の変化を意味する。加えて、Table 4-4 に WDS 点分析結果から得られた Ba₃Y₄O₉ 相の相組成を示すが、試料 A-E の間で組成の差異が確かめられた。Fig. 4-7 に示すように、各試料の粉末 XRD パターンから算出された Ba₃Y₄O₉ の各面指数の面間隔は、Ba₃Y₄O₉ 相の Zr 濃度 (Zr/(Zr+Y) (mol%)) にほぼ線形に変化した。したがって、Ba₃Y₄O₉ の Y³⁺ を Zr⁴⁺ が置換する可能性が示唆された。

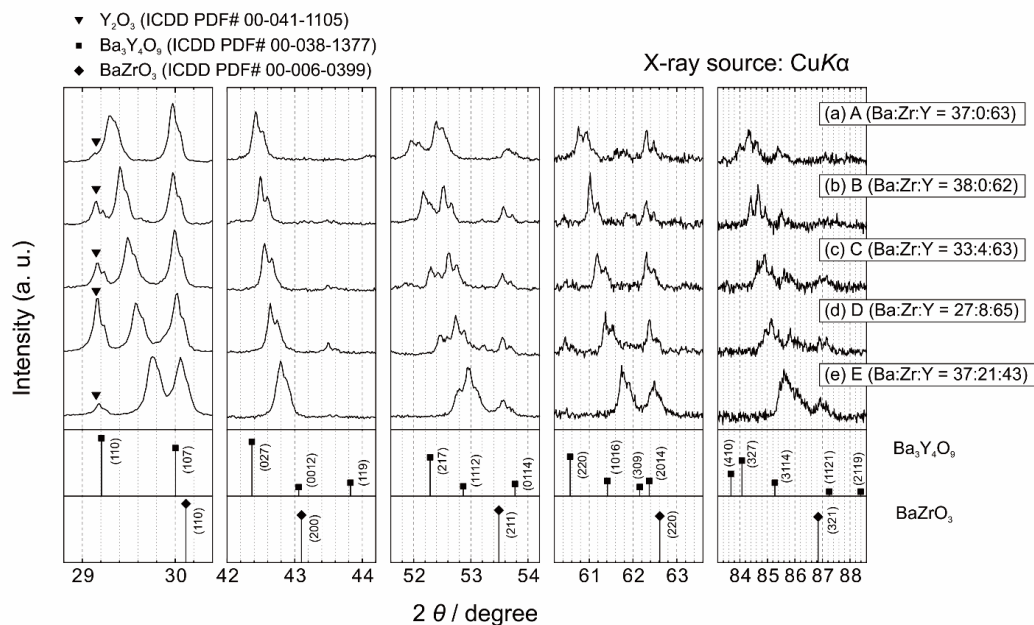


Fig. 4-5 Powder XRD patterns of sample (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, and (e) E collected with $\text{CuK}\alpha$ radiation. All samples were heat-treated at 1600 °C for 24 hours and then quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. Cation ratios shown in this figure were the compositions of the samples after heat-treatment measured by ICP-AES. Filled symbols indicate diffraction patterns of ▼ (Y_2O_3 , ICDD PDF# 00-041-1105), ■ ($\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$, ICDD PDF# 00-038-1377), and ◆ (BaZrO_3 , ICDD PDF# 00-006-0399). It is noted that diffraction peaks due to $\text{CuK}\alpha_1$ and $\text{CuK}\alpha_2$ are observed.

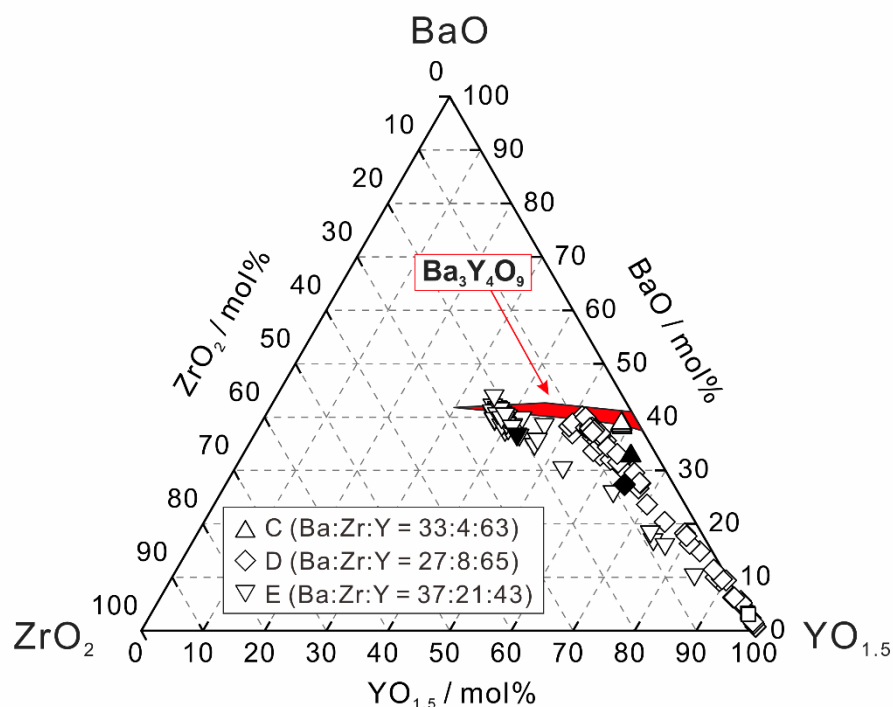


Fig. 4-6 The results of EPMA-WDS point analysis in sample C (Δ), D (\diamond), and E (∇) plotted on the BaO-ZrO₂-Y₂O₃ system. These samples were heat-treated at 1600 °C for 24 hours and then quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. Filled symbols show the compositions of the samples after heat-treatment measured by ICP-AES. A red region indicates Ba₃Y₄O₉ solid solution proposed in this work.

Table 4-4 Detected phases with Ba₃Y₄O₉ by powder XRD patterns and the composition of Ba₃Y₄O₉ phase measured by EPMA-WDS.

Sample	Detected phases in addition to Ba ₃ Y ₄ O ₉ (XRD)	Ba ₃ Y ₄ O ₉ phase / mol% (WDS)		
		BaO	ZrO ₂	YO _{1.5}
A	Y ₂ O ₃	41.0	-	59.0
B	Y ₂ O ₃ , Ba(OH) ₂	37.5	-	62.5
C	Y ₂ O ₃	38.6	2.8	58.6
D	Y ₂ O ₃	39.7	9.8	50.5
E	Y ₂ O ₃	41.6	22.6	35.8

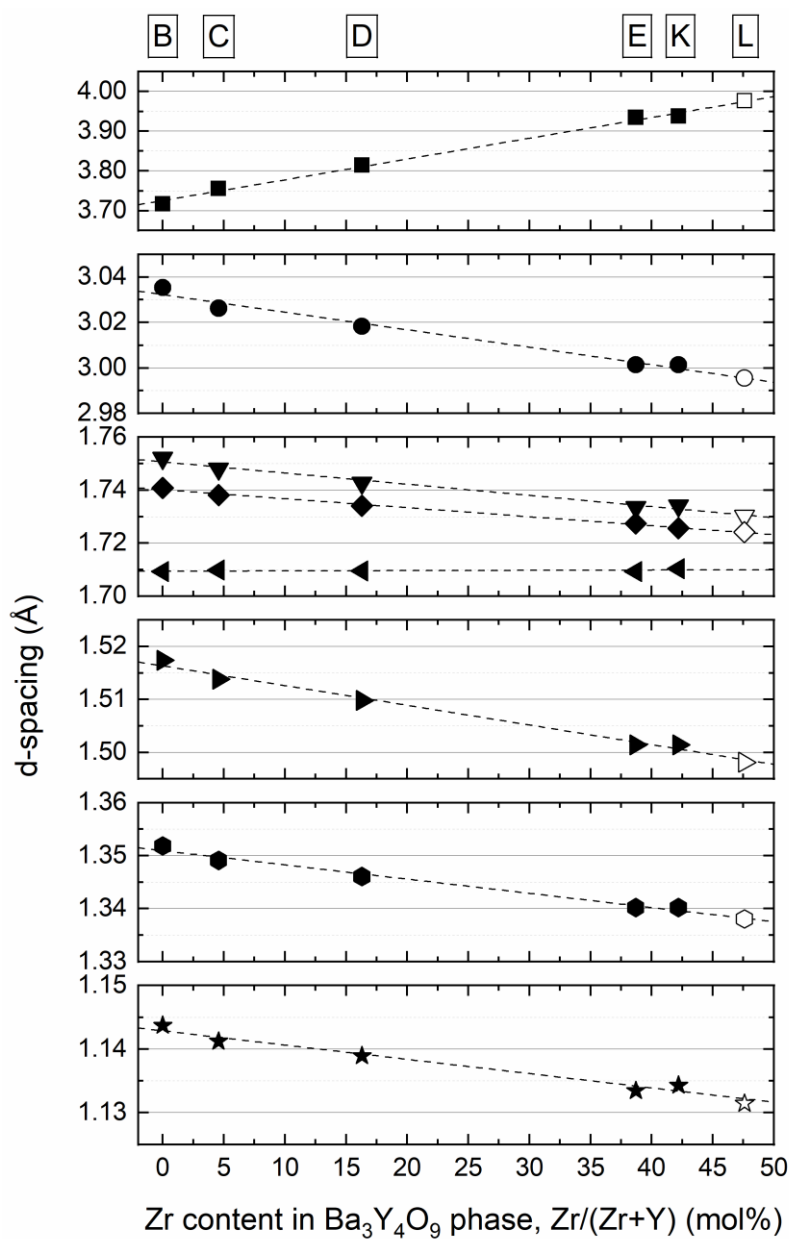


Fig. 4-7 The relationship between the d-spacing and the Zr content in the Ba₃Y₄O₉ phase of samples B-E and K represented as filled symbols. Dashed lines show fitting results with linear approximation. To validate that arrowed peaks in Fig. 4-10 belong to Ba₃Y₄O₉ or not, the peak positions and Zr content in sample L are plotted in open symbols (see 4.3.3).

4.3.2 BZY と Ba₃Y₄O₉ の二相平衡領域の推定

($x_{ZrO_2}/(x_{ZrO_2} + x_{YO_{1.5}}) < 0.4$ を目標組成に持つ試料 F-H の結果)

Fig. 4-1 に示すように、先行研究において Ba₃Y₄O₉ への Zr の固溶は考慮されていない。そこで BZY と Ba₃Y₄O₉ の相平衡関係を調査するために、試料 F-H を作製した。

1600 °C 熱処理後の各試料の粉末 XRD パターンを Fig. 4-8 に、WDS 点分析結果を Fig. 4-9 に示す。また、WDS 点分析結果から評価された各相の化学組成を Table 4-5 に示す。試料 F と G において、WDS 点分析結果から BZY、Ba₃Y₄O₉、Ba-rich 相の共存が推察された一方で、粉末 XRD パターンでは Ba-rich 相の存在は確認されなかった。ここで、BZY 相に由来する回折ピーク位置が異なるために、試料 F と G の間で BZY 相の組成、特に Y ドープ率に差異が存在することが推察される。実際に、WDS 点分析結果から得られた BZY 相の組成が異なることから、試料 F と G では BZY/Ba₃Y₄O₉/Ba-rich phase 三相平衡が得られたわけではないと考えられる。Ba₃Y₄O₉ は H₂O や CO₂ を含む雰囲気中で不安定であるために、Ba-rich 相は試料の急冷時もしくは大気雰囲気下での保管時に Ba₃Y₄O₉ 相が分解し生成した可能性がある²⁵。試料 H において、ZAF 補正法を用いて WDS 定量分析を行った Ba₃Y₄O₉ 相の BaO、ZrO₂、YO_{1.5} 成分の質量濃度の合計が 95 % 程度であったのに対し、Ba-rich 相では ~85 % と低い値で算出され、これは Ba-rich 相には水素や炭素といった他の元素の存在を示唆する結果である。したがって、本研究では Ba-rich 相が Ba₃Y₄O₉ 相からの分解生成物とみなした。すなわち、試料 F と G において、1600 °C では BZY-Ba₃Y₄O₉ 二相平衡が得られており、その際の BZY 相の Y ドープ率はそれぞれ Y/(Zr+Y) ~ 32 mol%、41 mol% と推察される。以上より、32-41 mol% Y-doped BaZrO₃ と Ba₃Y₄O₉ が二相平衡することが明らかとなった。

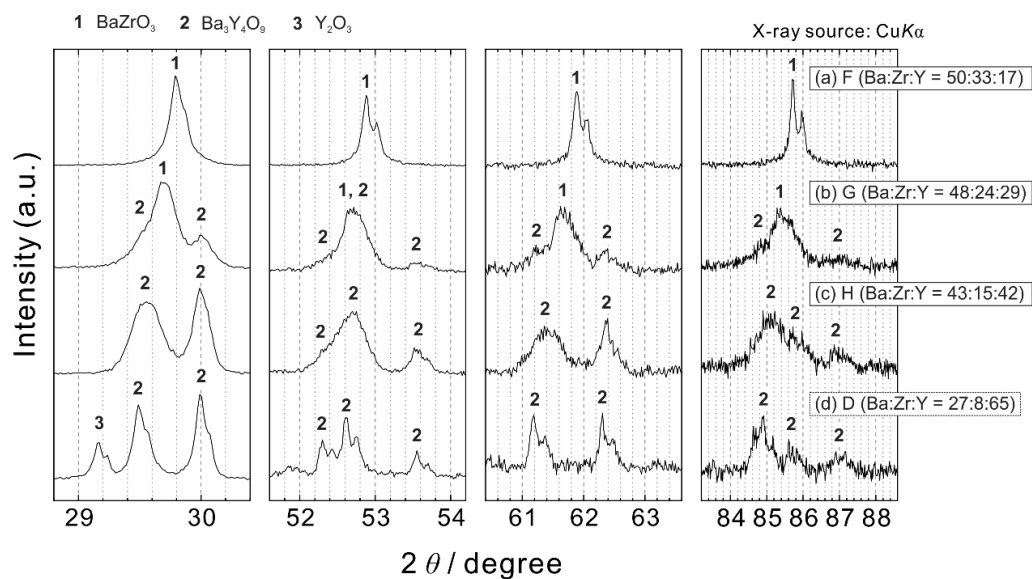


Fig. 4-8 Powder XRD patterns of the samples (a) F, (b) G, (c) H, and (d) D collected with $\text{CuK}\alpha$ radiation. All samples were heat-treated at 1600 °C for 24 hours and then quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. Cation ratios shown in this figure were the compositions of the samples after heat-treatment measured by ICP-AES. Numbers indicate diffraction patterns of **1** (BaZrO_3), **2** ($\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$), and **3** (Y_2O_3). It is noted that diffraction peaks due to $\text{CuK}\alpha_1$ and $\text{CuK}\alpha_2$ are observed. To identify the diffraction peaks due to Zr-substituted $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$, the pattern of sample D is also shown in this figure.

第4章 1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図の再調査

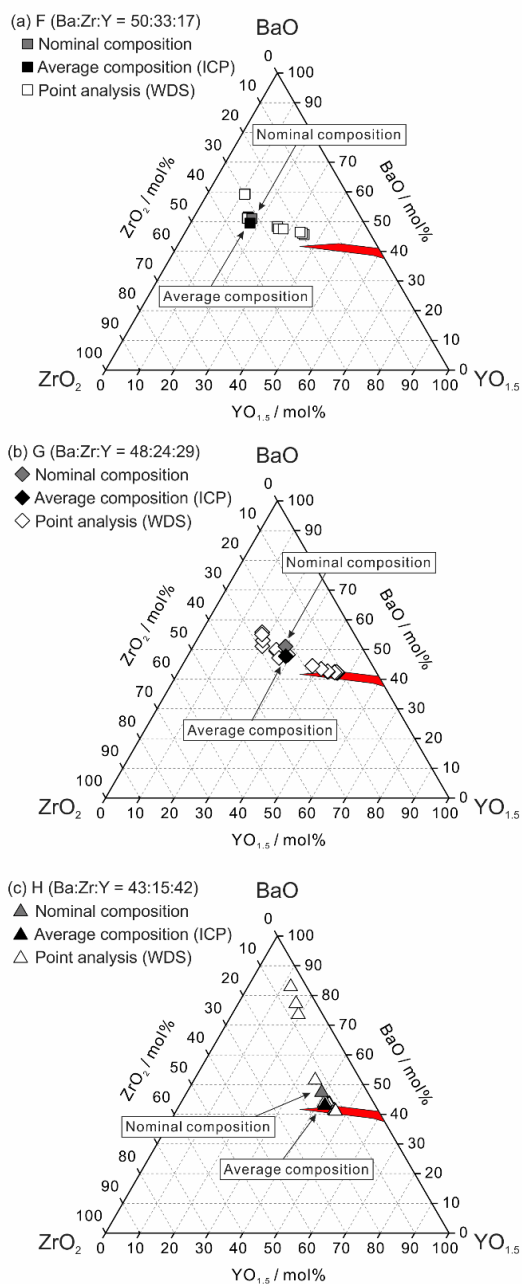


Fig. 4-9 The results of EPMA-WDS point analysis in the samples (a) F, (b) G, and (c) H. All samples were heat-treated at 1600 °C for 24 hours and then quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. Gray and black symbols show the nominal compositions and the average compositions of the sample measured by ICP-AES, respectively. Red regions indicate Ba₃Y₄O₉ solid solution proposed in this work.

Table 4-5 The phase composition of sample F, G, H, and D measured by EPMA-WDS. Because a mass fraction of (BaO+ZrO₂+YO_{1.5}) in a Ba-rich phase calculated by ZAF correction was ~85 % while that in Ba₃Y₄O₉ was ~95 % in sample H, the Ba-rich phase may contain the other elements such as hydrogen or carbon.

Sample	Phase composition (mol%)								
	BaZrO ₃			Ba ₃ Y ₄ O ₉			Ba-rich phase		
	BaO	ZrO ₂	YO _{1.5}	BaO	ZrO ₂	YO _{1.5}	BaO	ZrO ₂	YO _{1.5}
F	51.1	33.0	15.8	46.0	19.7	34.3	59.2	29.8	11.0
G	52.1	28.2	19.7	42.6	11.6	46.1	Undetected		
H	Undetected			42.2	12.8	45.0	80.3	5.2	14.5
D	-			39.7	9.8	50.5	-		

4.3.3 BZY、Ba₃Y₄O₉、 γ 相間の相平衡関係

($x_{ZrO_2}/(x_{ZrO_2} + x_{YO_{1.5}}) > 0.4$ を目標組成に持つ試料 I-L の結果)

先行研究より、Ba の欠損した BZY は “minor phase” と命名された別の立方晶ペロブスカイト相と平衡する¹⁸。そこで BZY、Ba₃Y₄O₉、“minor phase” 間の相平衡関係を調査するために試料 I-L を作製した。

1600 °C 熱処理後の各試料の粉末 XRD パターンを Fig. 4-10 に、WDS 点分析結果を Fig. 4-11 に示す。ここで、Fig. 4-10 の粉末 XRD パターンは CuK α ₁ のみを用いて測定されたものであり、回折ピークの分裂は CuK α ₂ に由来するものではないことに注意する。また、WDS 点分析によって得られた各相の化学組成を Table 4-6 に示す。Fig. 4-10 より、試料 I-L で Ba₃Y₄O₉、Y₂O₃ および立方晶ペロブスカイト相に由来する回折ピークが確認された。Fig. 4-10 中の矢印で示す回折ピークは強度が小さく、また、他相に由来する回折ピークと重畳するために相同定が困難であった。そこで、これらを Ba₃Y₄O₉ 相に由来する回折ピークと仮定して算出した面間隔を、試料 L 中の Ba₃Y₄O₉ 相の Zr 濃度とともに Fig. 4-7 にプロットした。すると、その相関は試料 A-E で得ら

れた Ba₃Y₄O₉ への Zr 固溶による面間隔の変化の傾向に一致し、仮定の妥当性が確認された。

Fig. 4-11 より、WDS 点分析結果は “minor phase” に加えて BZY、Ba₃Y₄O₉、Y₂O₃ 相の組成に分布しており、1600 °C において “minor phase” がこれらの相と平衡する可能性が示唆された。ここで、 α と β が既に先行研究で相名として使用されていることから、本研究では “minor phase” を γ 相と命名し直した。

Fig. 4-10 より、試料 I-L で Y₂O₃ の存在が確認された一方で、試料 I では BZY、 γ 相、Ba₃Y₄O₉、Y₂O₃ の四相が共存している。相律から、三元系で共存する相は最大で三種類であるため、四相の共存には速度論的な要因が考えられる。ここで、一般的に、固相反応法に比べて硝酸塩凍結乾燥法の方がより速く平衡に達すると考えられるため、本研究では試料 L で確認された Y₂O₃ 相のみを平衡相とし、試料 I-K 中の Y₂O₃ 相を未反応相とみなした。したがって、試料 I から BZY/Ba₃Y₄O₉/ γ phase 三相平衡、試料 L から Ba₃Y₄O₉/ γ phase/Y₂O₃ 三相平衡の存在が明らかとなった。

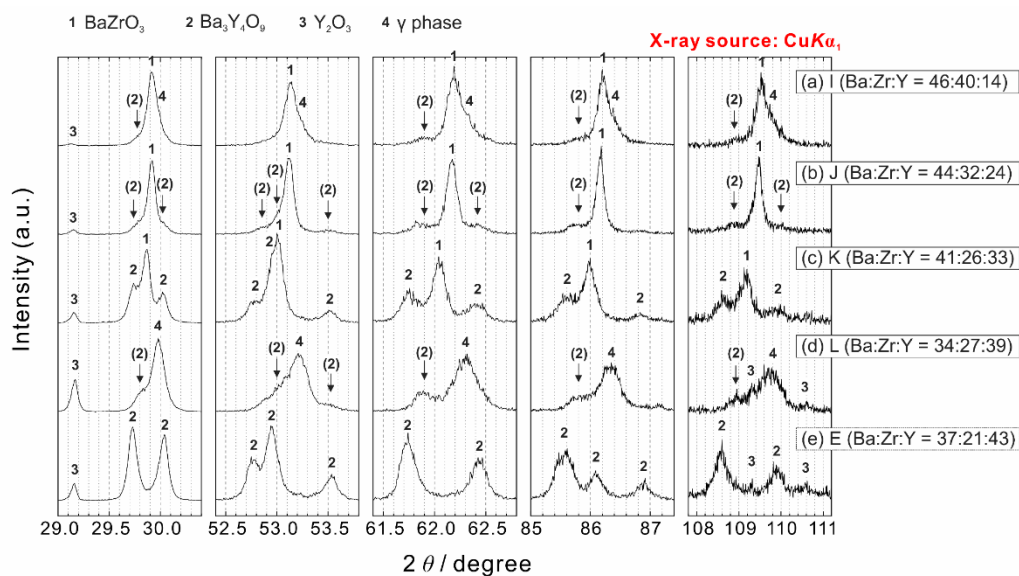


Fig. 4-10 Powder XRD patterns of the samples (a) I, (b) J, (c) K, (d) L, and (e) E collected with $\text{CuK}\alpha_1$ radiation. All samples were heat-treated at 1600 °C for 24 or more hours and then quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. Cation ratios were the compositions of the samples after heat-treatment measured by ICP-AES. Numbers indicate diffraction patterns of **1** (BaZrO_3), **2** ($\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$), **3** (Y_2O_3), and **4** (γ phase). It is noted that the splits of diffraction peaks are not due to $\text{CuK}\alpha_2$. Arrows show seemingly unknown peaks which indicate the existence of $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ (see Fig. 4-7).

第4章 1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図の再調査

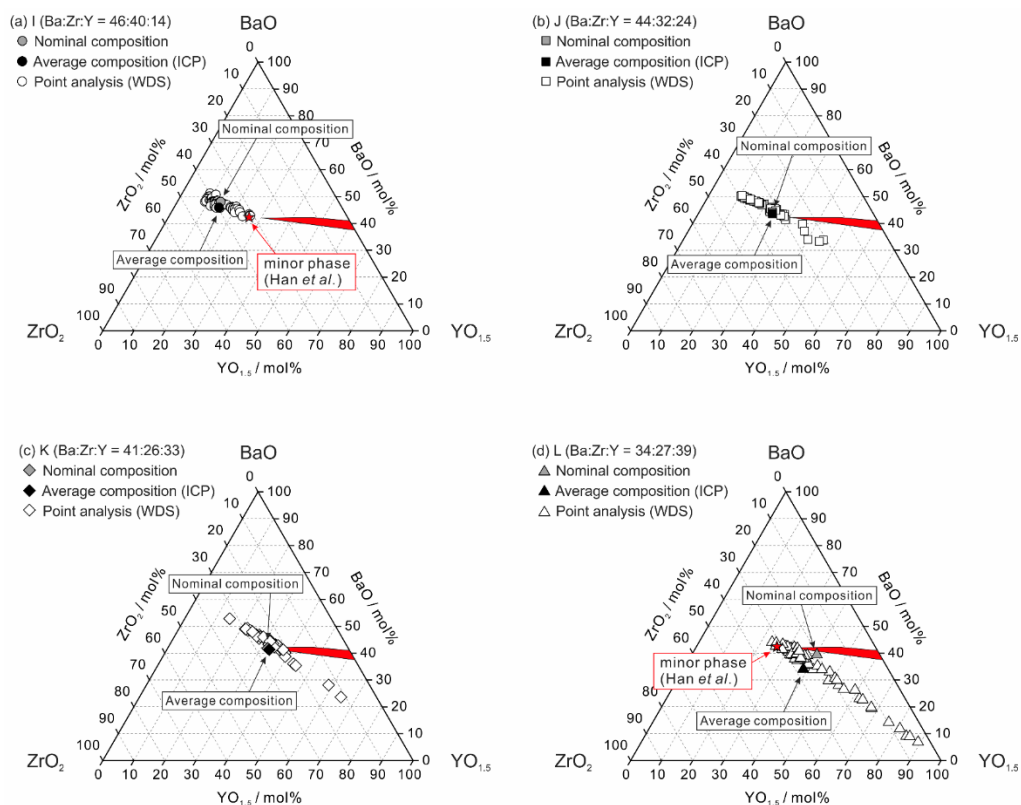


Fig. 4-11 Results of WDS analysis in the samples (a) I, (b) J, (c) K, and (d) L. All samples were heat-treated at 1600 °C for more than 24 hours and then quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. Gray and black symbols show the nominal compositions and the average compositions of the samples measured by ICP-AES, respectively. Red regions indicate Ba₃Y₄O₉ solid solution.

Table 4-6 The phase composition of the samples I-L measured by WDS point analysis.

Sample	Phase composition / mol%								
	BaZrO ₃			γ phase (minor phase)			Ba ₃ Y ₄ O ₉		
	BaO	ZrO ₂	YO _{1.5}	BaO	ZrO ₂	YO _{1.5}	BaO	ZrO ₂	YO _{1.5}
I	49.6	41.4	9.0	43.7	30.6	25.8	Undetected		
J	50.0	38.9	11.1	-	-	-	44.3	29.4	26.3
K	51.8	33.4	14.8	-	-	-	43.3	23.9	32.8
L	-	-	-	44.9	33.7	21.4	42.0	27.6	30.4
E	-	-	-	-	-	-	41.6	22.6	35.8

4.3.4 1600 °C における BZY 固溶体領域の分離の有無の調査

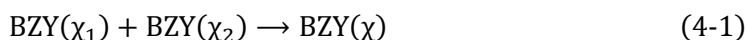
1600 °C における BZY 固溶体領域の分離の有無を明らかにするため、BZY 試料の相生成挙動の Y ドープ率および熱処理温度への依存性を調査した。そのために、焼結助剤を添加した 5-20 mol% Y-doped BaZrO₃ (BZY5-20 + 0.2 wt% CuO) 試料および様々な条件で熱処理を行った 10 mol% Y-doped BaZrO₃ (BZY10) 試料を作製した。

1600 °C 熱処理後の BZY5-20 + 0.2 wt% CuO 試料の粉末 XRD パターンを Fig. 4-12 (A) に、様々な条件で熱処理した BZY10 の粉末 XRD パターンを Fig. 4-12 (B) に示す。また、参考のために、代表的な試料の断面の二次電子像を Fig. 4-13 および Fig. 4-14 に示す。Fig. 4-12 (A) より、BZY10 + 0.2 wt% CuO 試料にのみ、すべての回折ピークの高角側に肩が見られた。加えて、Fig. 4-12 (B) 内 (a) および (b) から、焼結助剤を添加しない BZY10 試料において、1600 °C での保持時間を 24 時間から 100 時間に伸ばしても、指数 222、123、330、420 の回折線が二本ずつ存在する結果が得られた。BZY の結晶構造の対称性が低下し、立方晶から斜方晶や直方晶に変化したとすれば、指数 222 の回折線は分裂せず一本のみとなるはずである。したがって、この結果は対称性の低下では説明できず、ゆえに 1600 °C で BZY10 試料を長時間熱処理したとしても BZY の単相は得られず、二種類の立方晶ペロブスカイト相が共存する

ことを示唆する。一方で、Fig. 4-12 (B) (c) に示すように 1800 °C で 10 時間熱処理した BZY10 試料では立方晶ペロブスカイト相の単相が得られた。以上より、BZY 固溶体領域に分離域が存在するのであれば、それは 1800 °C よりも低温で BZY10 の化学組成の周辺に位置すると考えられる。

1600 °C での BZY 固溶体領域の分離を検討するため、1800 °C での熱処理により単相が得られた BZY10 試料を 1600 °C で 100 時間アニールし、室温に急冷することで相状態の変化の有無を調査した。熱処理後の試料の粉末 XRD パターンを Fig. 4-12 (B) 内 (d) に示すが、アニーリング前後で回折ピークの対称性に明確な変化は見られなかった。Fig. 4-14 (c) (d) に示す微細構造にも大きな変化は確認されず、1600 °C での相分離は起こらなかったと考えられる。ここで、Fig. 4-12 (B) 内 (a) および (b) および先行研究から、1600 °C で熱処理した BZY10 試料に存在する二種類の立方晶ペロブスカイト相の格子定数の差異は、熱処理時間の増大につれて小さくなる²⁰。1600 °C でのアニーリングでは BZY10 単相が分解しなかったことから、BZY10 は 1600 °C において単相が熱力学的に安定であると推察される。

以上の結果から、本研究では Fig. 4-15 に示すように、BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系において 1600 °C よりも低温で二つに分離した BZY 固溶体領域が存在することを提唱する。ここで Fig. 4-15 中の相名 χ 、 χ_1 、 χ_2 は本研究で命名した BZY 相種である。前段落までの議論を踏まえると、BZY10 試料は 1600-1800 °C において BZY(χ) 単相である一方で、少なくとも 1600 °C よりも低温で BZY(χ_1) 相と BZY(χ_2) 相の二相共存状態だと言える。したがって、1600 °C での熱処理時に式 (3-1) に示す反応が焼結と同時に進行すると考えられる。



1600 °C より低温での BZY 固溶体領域の相分離の存在をより明らかにするために、1800 °C で熱処理を行った BZY10 単相試料を 1300-1500 °C で 100 時間アニールを行った。熱処理後の各試料の粉末 XRD パターンを Fig. 4-12 (B) 中 (e)、(f)、(g) に示す

が、1600 °C と同様に明確なピーク形状の変化は確認できなかった。そのため、Fig. 4-15 の BZY(χ_1) 相と BZY(χ_2) 相の境界は仮想的なものとなる。BZY10 単相の分解が起こらなかった原因として、二つの可能性がある。ひとつは、実際に 1300-1500 °C においても BZY10 が BZY(χ) 単相で安定である可能性である。もう一つは、熱処理時間もしくは反応の駆動力が不十分なために式 (3-1) の逆反応が発生しなかった可能性である。

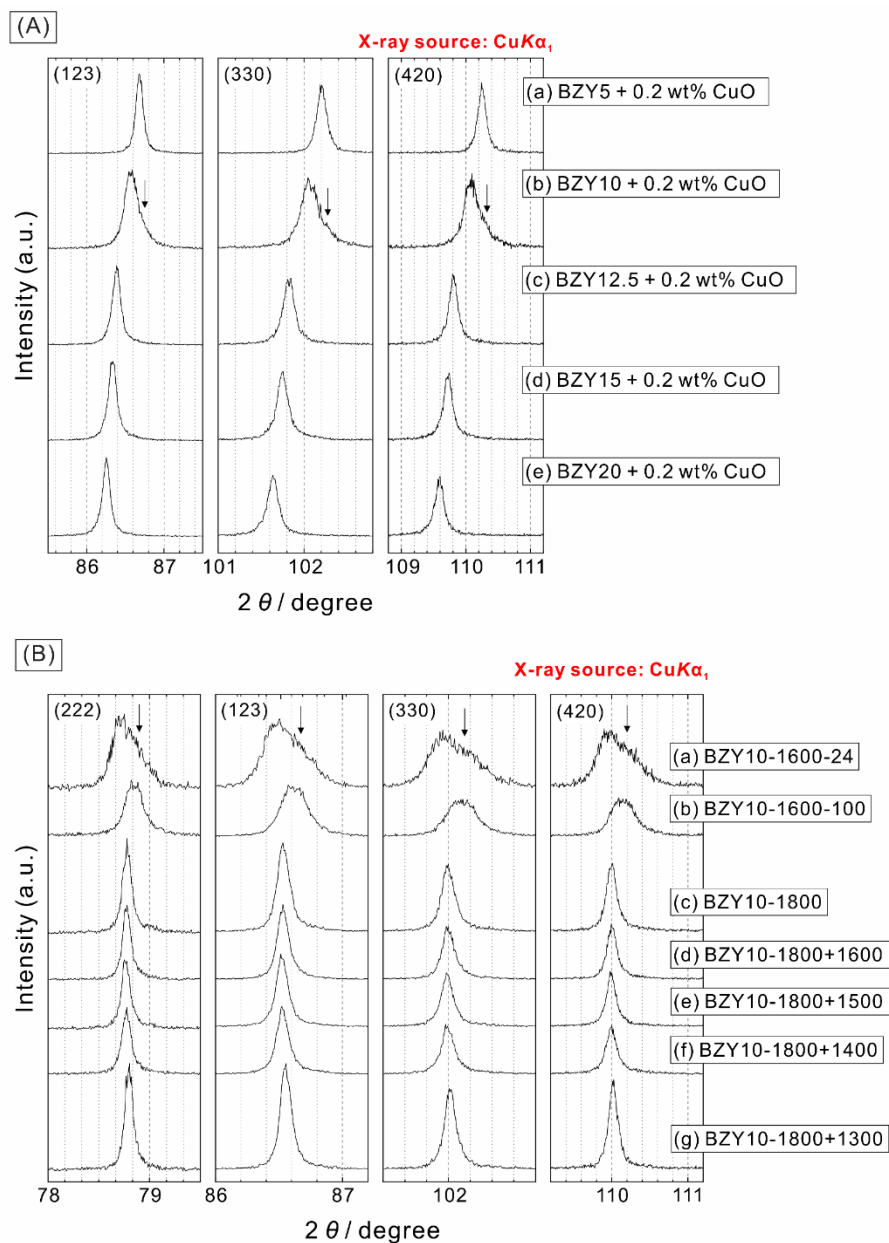
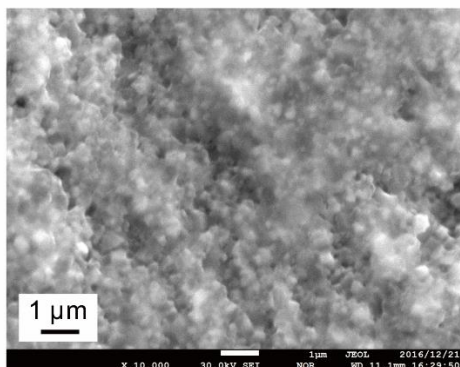
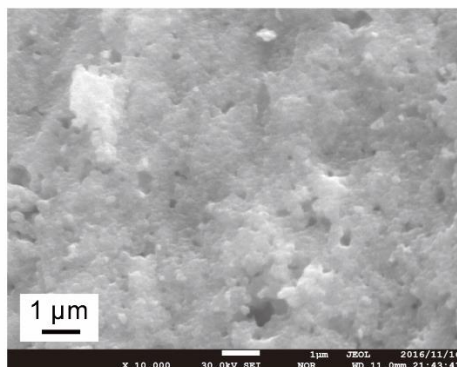


Fig. 4-12 (A) Powder XRD patterns of (a) BZY5 + 0.2 wt% CuO, (b) BZY10 + 0.2 wt% CuO, (c) BZY12.5 + 0.2 wt% CuO, (d) BZY15 + 0.2 wt% CuO, and (e) BZY20 + 0.2 wt% CuO collected with $\text{CuK}\alpha_1$ radiation. All samples were heat-treated at 1600 °C for 24 hours and then quenched to room temperature in ambient atmosphere to freeze the phases. (B) Powder XRD patterns of BZY10 in various heat-treatment collected with $\text{CuK}\alpha_1$ radiation.

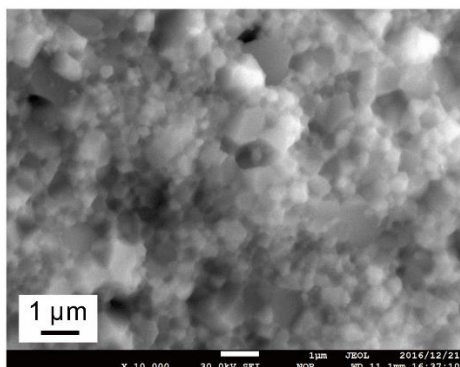
(a) BZY5 + 0.2 wt% CuO



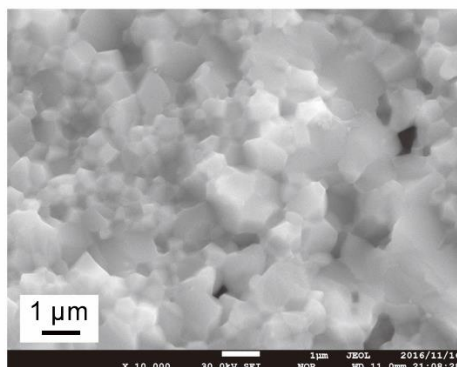
(b) BZY10 + 0.2 wt% CuO



(c) BZY12.5 + 0.2 wt% CuO



(d) BZY15 + 0.2 wt% CuO



(e) BZY20 + 0.2 wt% CuO

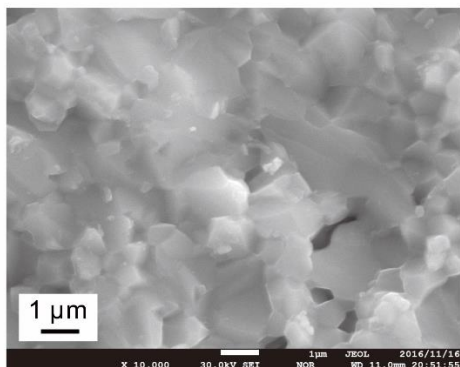
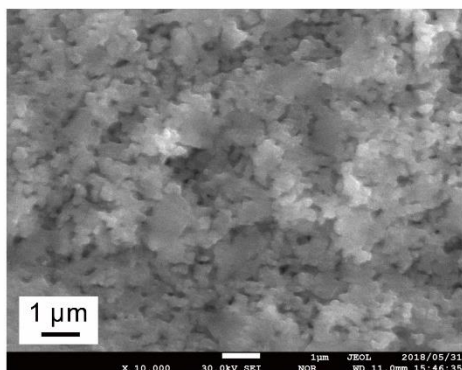
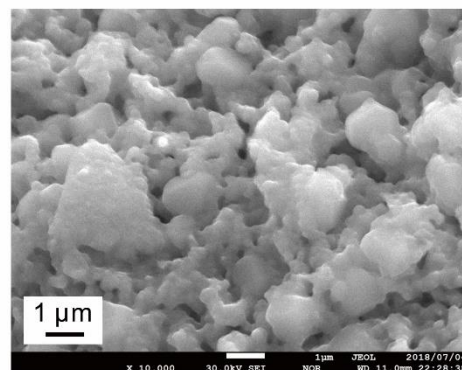


Fig. 4-13 Secondary electron images of the cross section of (a) BZY5 + 0.2 wt% CuO, (b) BZY10 + 0.2 wt% CuO, (c) BZY12.5 + 0.2 wt% CuO, (d) BZY15 + 0.2 wt% CuO, and (e) BZY20 + 0.2 wt% CuO. All samples were heat-treated at 1600 °C for 24 hours and then quenched to room temperature in ambient atmosphere to freeze the phases.

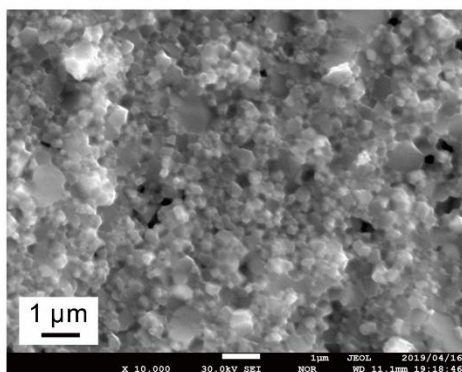
(a) BZY10-1600-24



(b) BZY10-1600-100



(c) BZY10-1800



(c) BZY10-1800+1600

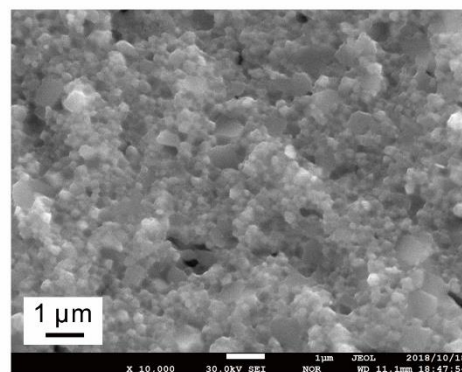


Fig. 4-14 Secondary electron images of the cross section of (a) BZY10-1600-24, (b) BZY10-1600-100, (c) BZY10-1800, (d) BZY10-1800+1600.

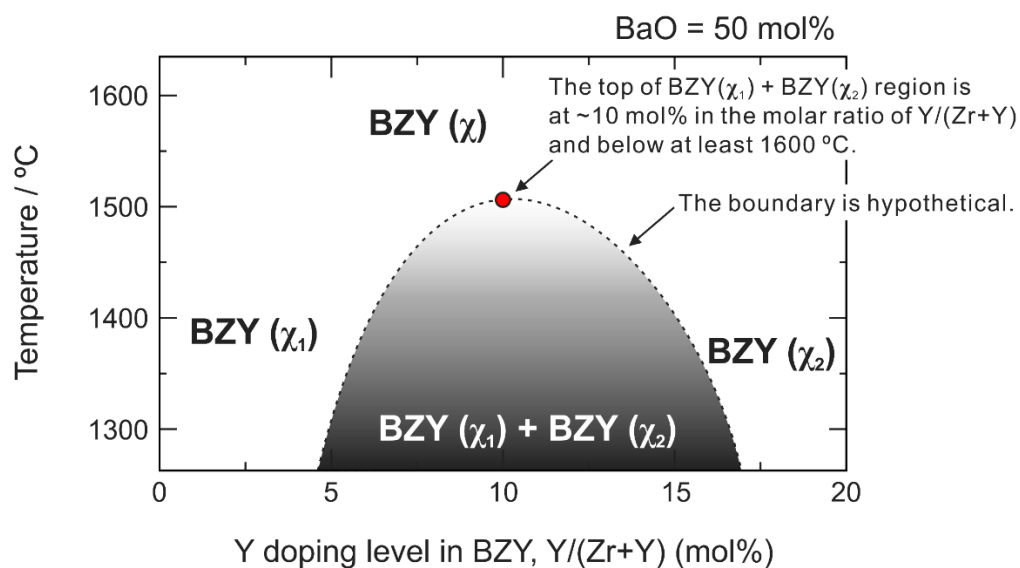


Fig. 4-15 The hypothetical phase diagram of BZY solid solution (BaO = 50 mol%) between 1300-1600 °C. From the results in subsection 3.4, the top of BZY(χ_1) + BZY(χ_2) is at around 10 mol% in the molar ratio of Y/(Zr+Y) and below at least 1600 °C. It should be noted that the boundary of BZY(χ_1) + BZY(χ_2) region is hypothetical.

4.4 考察

4.4.1 三元化合物相 γ 相、Ba₃Y₄O₉、BZY424、BZ(II) 間の関係

本研究では、Ba₃Y₄O₉ 相と γ 相 (先行研究にて “minor phase” と呼ばれていた立方晶ペロブスカイト相) が 1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系での三元化合物相として安定であることを明らかにした。一方で、これら二相は、Fig. 4-1 に示した既報の状態図において BZY424 および BZ(II) と近い相組成を持つ。本項では、BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系において BZY424 および BZ(II) 相の存在の有無を議論する。

Fig. 4-16 は、本研究の試料 E で得られた Zr 固溶 Ba₃Y₄O₉ の粉末 XRD パターンを、先行研究において BZY424 および BZ (II) 相 に由来するとみなされた回折ピーク位置と比較した図である。まず BZY424 に着目すると、BZY424 相に由来するとみなされた回折ピーク位置は Zr 固溶 Ba₃Y₄O₉ 相に由来する回折ピーク位置とほぼ同一であ

る。ピーク位置のわずかな差異は Zr 固溶 Ba₃Y₄O₉ 相の化学組成の差異に由来すると考えられる。ゆえに、先行研究において報告された BZY424 は、Zr 固溶 Ba₃Y₄O₉ 相だと同定されたと言える。

次に BZ(II) に着目する。Oyama *et al.* は Zr 固溶のない Ba₃Y₄O₉ と BZ(II) 、Y₂O₃ 相が 1600 °C で三相平衡することを報告している。しかし、Fig. 4-16 での比較から、Ba₃Y₄O₉ 相および BZ(II) 相の二相に由来するとみなされた回折ピークは、本研究で明らかとなった Zr 固溶 Ba₃Y₄O₉ 相の単相に由来する回折ピーク位置とほぼ一致する。したがって、Fig. 4-1 (b) における BZ(II) 固溶体領域の一部は Zr 固溶 Ba₃Y₄O₉ 相であると推察される。

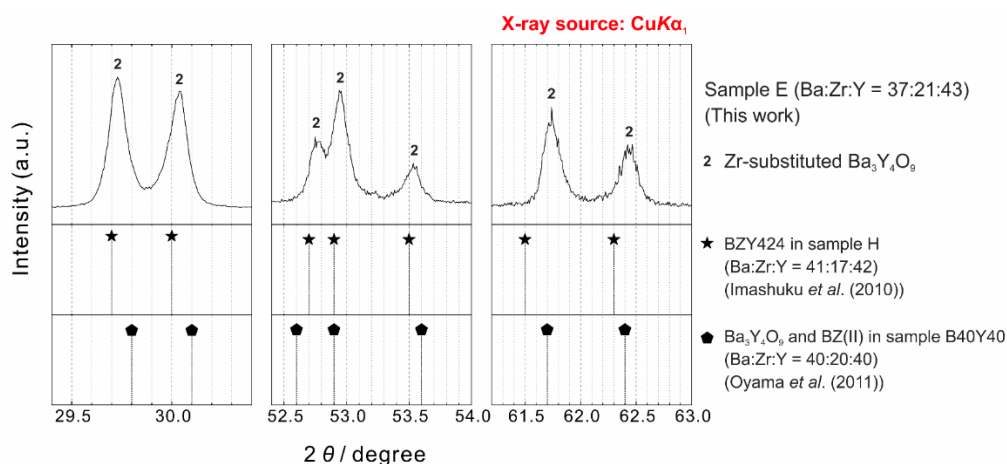


Fig. 4-16 Powder XRD pattern of sample E collected with CuK α_1 radiation in this work. The sample was heat-treated at 1600 °C for 24 hours and then quenched to room temperature in the ambient atmosphere to freeze the phases. Numbers indicate diffraction patterns of 2 (Ba₃Y₄O₉). Filled symbols of ★ show the diffraction peak positions in sample H which is considered to consist of BZY424, Y₂O₃, and liquid phase in ref. 8. Filled symbols of ◆ show the diffraction peak positions in sample B40Y40 which are considered to consist of (stoichiometric) Ba₃Y₄O₉ and BZ(II) in ref. 9. The positions in the previous studies were read with SimpleDigitizer version 3.2²⁶.

4.4.2 本研究および先行研究に基づく BZY の微細組織の形成メカニズム

本研究では、Fig. 4-15 に示すように BZY 固溶体領域が 1600 °C よりも低温で二相に分離する可能性を提唱した。本項では、本研究で提唱する状態図と先行研究における BZY 相およびその微細組織の形成の傾向を比較し、Fig. 4-17 に示すように 1600 °C での熱処理時に BZY 試料内での微細組織の形成メカニズムの仮説を導く。

本研究で提唱した BZY 固溶体領域 (Fig. 4-15) は先行研究と整合性がつかない場合がある。たとえば、Oyama *et al.* の提唱した 1600 °C における BZY 固溶体領域の分離の存在は、本研究での主張とは矛盾する。これはおそらく、速度論的な要因によるものだと考えられる。4.3.4 の結果から、特に Y ドープ率が 10 mol% 程度の BZY では、1600 °C で BZY(χ) 単相の平衡状態に到達することが極めて困難であることが明らかである。加えて、Ba₃Y₄O₉ 相、 γ 相がどちらもペロブスカイト関連構造であり、立方晶ペロブスカイト相である BZY 相との区別は粉末 XRD パターン上では困難である。以上の二点が、Fig. 4-1 (b) で BZY 固溶体領域の分離が見かけ上存在した原因だと推察される。

ところで、4.1 でも述べたように、BZY の優れた粒内伝導率を活かすためには 1 μ m 程度と十分に粒成長した均一な微細組織を焼結によって得ることが必要である。先行研究で報告された 1600 °C で焼結した BZY の微細組織と本研究の結果を組み合わせると、Fig. 4-15 に示す BZY(χ_1) 相と BZY(χ_2) 相の共存が均一な微細組織の形成を妨げる可能性が考えられる。Fig. 4-17 (B) に示すように、Han *et al.* は、0-2 mol% および 16-30 mol% Y-doped BaZrO₃ において 1600 °C で 24 時間焼結することで数 μ m の粒径を持つ均一な微細組織が得られた一方、5-15 mol% Y-doped BaZrO₃ では 1 μ m 程度の粗大粒と 100 nm 程度の微小粒が混在したバイモーダル組織が得られたことを報告した^{3,4}。本研究では 4.3.4 で示したように、5 mol% および 12.5-20 mol% Y-doped BaZrO₃ 試料では BZY 相単相が得られたのに対し、10 mol% Y-doped BaZrO₃ 試料では二種類の BZY 相の共存が確認された。したがって、BZY(χ_1) 相と BZY(χ_2) 相の二種類の BZY 相が BZY 試料内に共存しているとき、十分に粒成長した均一な微細組織が得られにくいと考えられる。

1600 °C での焼結によって Y 濃度が不均一なバイモーダル組織が形成されるメカニズムを理解するために、本研究では以下のような仮説を提唱する。

仮説 (1) Y 濃度の異なる BZY 結晶粒の間では拡散が遅い。

仮説 (2) 緻密に焼結された試料内では、圧力効果によって BZY(χ_1) 相と BZY(χ_2) 相の共存状態が安定化する。

Fig. 4-15 に示した状態図に基づくと、Fig. 4-17 (A) に示すように焼結前の BZY 試料内に BZY(χ_1) 相と BZY(χ_2) 相の存在比率が同等程度の場合、焼結中に Y 濃度が試料内で均一化するまで長時間を要すると予想される。仮説 (1) に基づけば、BZY(χ_1) 結晶粒と BZY(χ_2) 結晶粒間の粒界の移動が速度論的に抑制され、Y 濃度および粒径の不均一な微細組織が形成される。一方で、仮説 (2) に基づくバイモーダル組織の形成メカニズムは以下のように説明される。六配位の Y³⁺のイオン半径 (0.892 Å) は六配位の Zr⁴⁺のイオン半径 (0.72 Å) よりも大きいため、BZY 相の Y 濃度の変化には格子体積の変化が必要となる²⁷。しかしながら、Y 濃度の均一化よりも先に緻密化した場合、粒界の移動に起因する体積緩和が抑制される。言い換えれば、BZY(χ_1) 相と BZY(χ_2) 相の共存が圧力効果によって安定化することになる。したがって、これら二つの仮説に基づくと、BZY 試料で十分に粒成長した均一な微細組織を得るには、焼結および緻密化よりも先に、試料内で Y 濃度が比較的均一に分布することが重要と言える。また、もしもこれらの仮説が正しければ、バイモーダル組織内の粒径の小さい BZY 相の Y 濃度が、粒径の大きい BZY 相の Y 濃度よりも必ずしも高くある、もしくは低くある必要はない。

興味深いことに、Imashuku *et al.* は前駆体粉末の作製に硝酸塩凍結乾燥法を用いることで、15 mol% Y-doped BaZrO₃ でも 1600 °C での 24 時間の焼結により 1 μm 程度の均一な粒径を得ることに成功し、その一方、固相反応法で作製した前駆体粉末では同様の熱処理条件で均一組織を得られなかったことを報告している⁷。試料作製手法の違いによる微細組織の差異は、Fig. 4-17 に示すように、前段落で説明したメカニズムによって同様に説明が可能である。まず、固相反応法で作製し 100 時間ボールミルを行った後の BZY 合成粉末の粒度は、硝酸塩凍結乾燥法で作製した前駆体粉末の粒

度と大きな差はないことから、微細組織の差異は粒度に起因しないと言える。*Imashuku et al.* は同文献内において、500 °C での低温合成が BZY(χ_1) 相と BZY(χ_2) 相の相分離を速度論的に抑制したと仮定している。この仮定は本研究で提唱した微細組織の形成メカニズム、すなわち、十分に粒成長した均一な微細組織を得るためには焼結以前に試料内の Y 濃度の分布が均一である必要があることと矛盾しない。したがって、1600 °C での焼結により 1 μm 程度の粒径を持つ均一な微細組織の BZY 試料の作製には、焼結および緻密化の前に Y 濃度の分布を一様化することが望ましく、その手法のひとつとして前駆体粉末の低温合成が挙げられる。また、粒成長した均一な微細組織の BZY(χ) 単相を容易に得られることから、伝導率に優れた BZY 試料の作製には Y ドープ率が 15 mol% よりも大きい BZY を使用することが効果的だと言える。

第4章 1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図の再調査

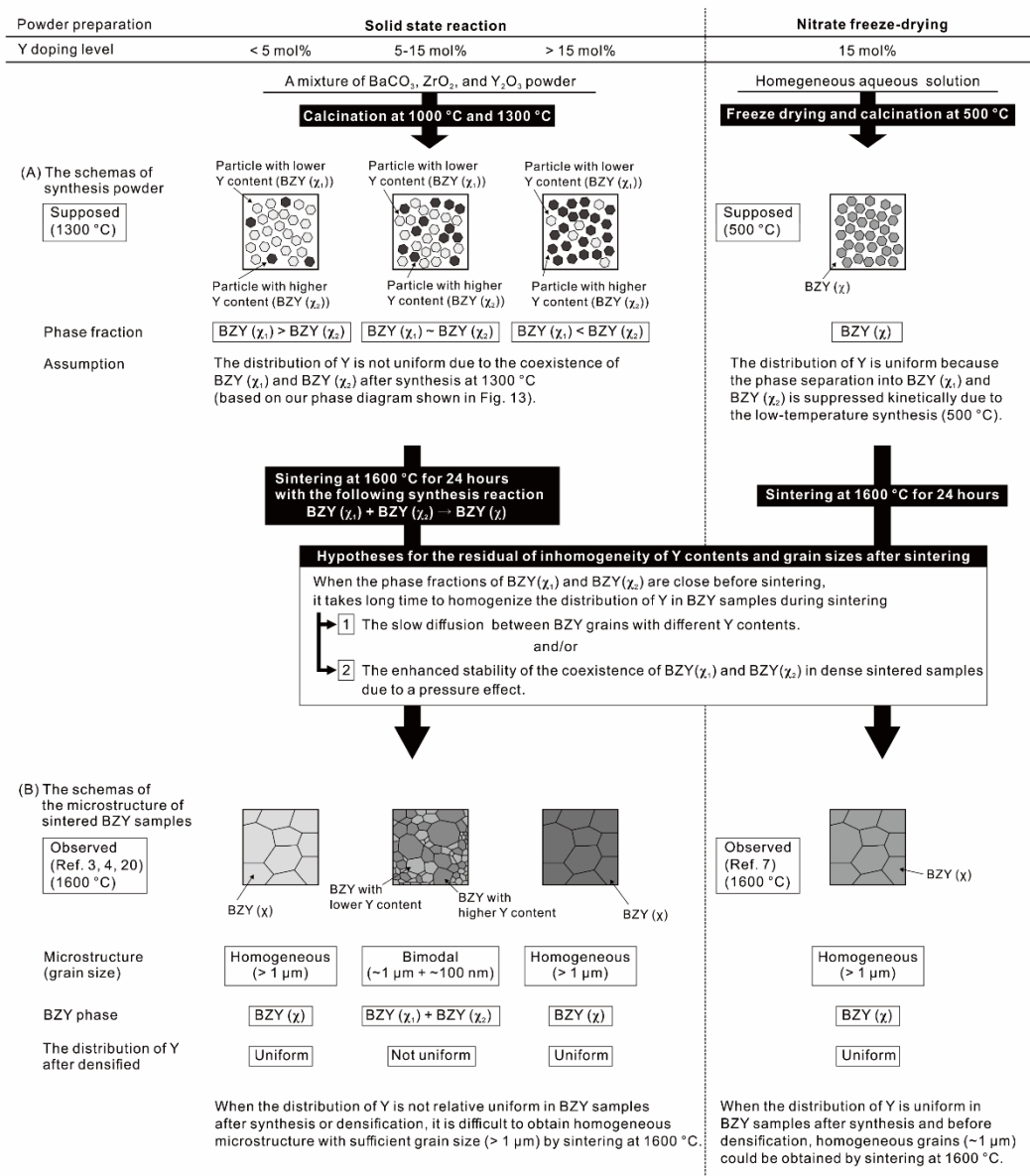


Fig. 4-17 The mechanism of microstructure formation based on our phase diagram and previous studies^{3,4,7,20}.

4.5 結言

本研究では、焼結助剤を用いた固相反応法および硝酸塩凍結乾燥法を使用し、1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図を部分的に再調査した。その結果、第一の発見として、Ba₃Y₄O₉ へ Zr が固溶することが挙げられる。Zr⁴⁺はおそらく Y³⁺ を置換し、その固溶限は Zr/(Zr+Y) ~ 47 mol% と評価された。先行研究の XRD パターンとの比較によって、三元化合物相として提唱された BZY424 や BZ(II) 相は Zr 固溶 Ba₃Y₄O₉ 相だと同定された。第二の発見として、BZY とは別の立方晶ペロブスカイト相が存在し、 γ 相と命名した。 γ 相は Han *et al.* の報告した “minor phase” と同一である。本研究では BZY/Ba₃Y₄O₉/ γ phase 三相平衡および Ba₃Y₄O₉/ γ phase/Y₂O₃ 三相平衡が確認された。第三の発見として、これが BZY の実用上もっとも重要であるが、1600 °C において BZY 固溶体領域は Y/(Zr+Y) が 0-40 mol% で連続であり、一方、少なくとも 1600 °C よりも低温において Y/(Zr+Y) ~ 10 mol% の領域で分離している可能性が示唆された。本研究の結果を先行研究と比較すると、1600 °C で焼結した BZY 試料が微小粒と粗大粒の混在したバイモーダル組織を示す原因として、Y 濃度の異なる二種類の BZY 相が焼結前に共存していることが考えられる。これは、(1) Y 濃度の異なる BZY 結晶粒の間での拡散の遅さ、および (2) 緻密に焼結された試料内での、圧力効果による BZY(χ_1) 相と BZY(χ_2) 相の共存状態の安定化の二つの仮説によって説明される。したがって、1600 °C での焼結によって十分に粒成長した均一な微細組織を持つ BZY を作製するためには、焼結および緻密化よりも前に BZY 試料内の Y の分布を均一化することが必要である。その解決策の一つとして、前駆体粉末を低温合成することが挙げられ、これにより BZY の二相分離を速度論的に抑制できると考えられる。

参考文献

- ¹ K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **138**, 91 (2000).
- ² K.D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 333 (2003).
- ³ D. Han, N. Hatada, and T. Uda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 3745 (2016).
- ⁴ D. Han and T. Uda, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 18571 (2018).
- ⁵ Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, and S.M. Haile, *Chem. Mater.*, **21**, 2755 (2009).
- ⁶ F. Iguchi, T. Tsurui, N. Sata, Y. Nagao, and H. Yugami, *Solid State Ionics*, **180**, 563 (2009).
- ⁷ S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose, and Y. Awakura, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 3872 (2011).
- ⁸ S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose, and Y. Awakura, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **31**, 348 (2010).
- ⁹ Y. Oyama, A. Kojima, X. Li, R.B. Cervera, K. Tanaka, and S. Yamaguchi, *Solid State Ionics*, **197**, 1 (2011).
- ¹⁰ R. Cervera, Y. Oyama, S. Miyoshi, K. Kobayashi, T. Yagi, and S. Yamaguchi, *Solid State Ionics*, **179**, 236 (2008).
- ¹¹ K.D. Kreuer, St. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, and J. Maier, *Solid State Ionics*, **145**, 295 (2001).
- ¹² A.K. Azad, C. Savaniu, S. Tao, S. Duval, P. Holtappels, R.M. Ibberson, and J.T.S. Irvine, *J. Mater. Chem.*, **18**, 3414 (2008).
- ¹³ S.B.C. Duval, P. Holtappels, U.F. Vogt, U. Stimming, and T. Graule, *Fuel Cells*, **9**, 613 (2009).
- ¹⁴ A. Magrez and T. Schober, *Solid State Ionics*, **175**, 585 (2004).
- ¹⁵ T. Schober and H.G. Bohn, *Solid State Ionics*, **127**, 351 (2000).
- ¹⁶ E. Fabbri, D. Pergolesi, S. Licocchia, and E. Traversa, *Solid State Ionics*, **181**, 1043 (2010).
- ¹⁷ K.V. Paulose, M.T. Sebastian, K.R. Nair, J. Koshy, and A.D. Damodaran, *Solid State Communications*, **83**, 985 (1992).
- ¹⁸ D. Han, K. Kishida, K. Shinoda, H. Inui, and T. Uda, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 3027 (2013).
- ¹⁹ D. Han, K. Kishida, H. Inui, and T. Uda, *RSC Adv.*, **4**, 31589 (2014).

- ²⁰ D. Han and T. Uda, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 3990 (2019).
- ²¹ J.M. McHale, P.C. McIntyre, K.E. Sickafus, and N.V. Coppa, *J. Mater. Res.*, **11**, 1199 (1996).
- ²² D. Gao and R. Guo, *Journal of Alloys and Compounds*, **493**, 288 (2010).
- ²³ D. Han, S. Uemura, C. Hiraiwa, M. Majima, and T. Uda, *ChemSusChem*, **11**, 4102 (2018).
- ²⁴ S. Imashuku, *Electrical Conductivity of Grain Boundary in Acceptor Doped Barium Zirconate*, Kyoto University, 2009.
- ²⁵ M. Feng and J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **68**, 269 (1994).
- ²⁶ SimpleDigitizer 3.2、(<http://www.alrc.tottori-u.ac.jp/fujimaki/download/windows.html>).
- ²⁷ R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr B Struct Sci*, **25**, 925 (1969).

第5章 Ba₃Y₄O₉ への Zr 置換による化学的安定性および伝導特性への影響

5.1 緒言

第1章でも述べたように、SOFCの動作温度の低温化に向けて様々なイオン伝導性酸化物が電解質材料として開発されてきた。酸化物イオン伝導体として Gd-doped CeO₂ (GDC) や La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} (LSGM) が、プロトン伝導体として Y-doped BaZrO₃ (BZY) や Y-doped BaCeO₃ (BCY) が代表材料として挙げられる¹⁻⁸。しかしながら、これらの材料は中温域で比較的優れた伝導率を示す一方で、H₂O や CO₂ に対する化学的安定性や還元/酸化雰囲気下での電子/ホール伝導などの課題がある⁸⁻¹¹。電子性伝導の発現は、SOFCの電解質として使用時に漏れ電流の発生に繋がり、エネルギー効率の低下の原因となる^{12,13}。したがって、エネルギー効率および耐久性に優れた中温型 SOFC の実現のために、中温域における純イオン伝導体の開発は未だ重要な研究と言える。

第4章より、1600 °C において Ba₃Y₄O₉ の Y を Zr で置換でき、その固溶限は Zr/(Zr+Y) ~ 47 mol% であることが明らかとなった。このような元素置換では欠陥の生成が期待され、伝導特性に影響を与える可能性がある。Ba₃Y₄O₉ は $a = 6.114 \text{ \AA}$ 、 $c = 25.21 \text{ \AA}$ の格子定数を持つ六方晶ペロブスカイト関連構造であることが報告されている^{14,15}。主に蛍光材料や一酸化窒素 (NO) の直接分解時の触媒として注目されており、Y を他の三価のカチオンもしくは遷移金属イオンで置換することが一般的である¹⁶⁻²³。他の六方晶ペロブスカイト関連構造を持つ酸化物である Ba₇Nb₄MoO₂₀ や Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃ が優れたイオン伝導体として報告されている一方、Ba₃Y₄O₉ はイオン伝導体としてほとんど着目されていない^{24,25}。これは、Ba₃Y₄O₉ が H₂O や CO₂ に対して不安定であり、イオン伝導の発現に必要な酸素空孔が単位胞に存在しないことが原因だと考えられる^{14,26,27}。

そこで本研究では Ba₃Y₄O₉ への Zr の置換が H₂O に対する化学的安定性や伝導特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。そのために、化学的安定性には加湿

雰囲気下での高温 X 線回折法を、伝導特性の評価には交流インピーダンス測定を実施した。加えて、Zr 置換 Ba₃Y₄O₉ 試料内での第二相の生成や相組成を EPMA を用いて分析した。

5.2 実験方法

5.2.1 固相反応法による試料の作製

本研究では Table 3-1 に示すように、Y を Zr で 0、10、20 mol% 置換した Ba₃Y₄O₉ を仕込み組成とした試料を作製した。試料の作製には固相反応法を用い、出発原料は炭酸バリウム (BaCO₃) (99.9 %, 和光純薬株式会社)、酸化ジルコニウム (ZrO₂) (97.031 %, 東ソー株式会社)、酸化イットリウム (Y₂O₃) (99.9 %, 信越化学工業株式会社) とした。試薬の分析結果から酸化ジルコニウムには 2 wt% の HfO₂ が含まれていた。Hf は Zr と化学的性質が近いので Zr と同様に振る舞うと仮定し、本実験では ZrO₂ と HfO₂ の式量の加重平均を本試薬の実質的な式量とみなして秤量した。上記の出発原料を先に、Table 3-1 に示した目標組成となるようにそれぞれ電子天秤 (島津製作所製 AUX220) で秤り取った。この混合粉末を直径 5 mm、10 mm の YSZ ボール (株式会社ニッカトー製 YTZ[®] ボール) とともに 100 mL ポリビニル容器に入れ、2-プロパノールを加えてボールミルを 24 時間行った。ボールミルにはボールミル架台 (アズワン株式会社製 AV-1) を用いた。その後、ステンレス製のふるいを用いて YSZ ボールを除去し、2-プロパノールと混合粉末をナス型フラスコに移してから、ロータリーエバポレータ (東京理化学器械株式会社製 N-2NWB) を用いて 70 °C で減圧乾燥することで 2-プロパノールを除去した。さらに、粉末中に残留する 2-プロパノールを蒸発させるため、得られた試料粉末をガラス製のビーカーに移し、ホットスタラー (アズワン株式会社製 DP-1S) を用いて 130 °C で乾燥させた。得られた試料粉末を直径 19 mm のダイスを用いてニュートンプレス機 (エヌピーエーシステム株式会社製 NT-100H) で 9.8 MPa の圧力をかけ、ペレット状に一軸成型した。その後、各ペレット試料をアルミナ角サヤに載せ、電気炉を用いて大気雰囲気下、1000 °C で

10 時間保持することで仮焼を行った。昇降温速度は 250 °C/h に設定した。炉から取り出した後、試料をジルコニア乳鉢で粉砕し、再度 2-プロパノールを加えて 24 時間のボールミルおよび乾燥を行い、9.8 MPa の圧力で一軸成型した。その後、大気雰囲気下で 1300 °C で 10 時間保持することで二度目の仮焼を行った。室温から 1000 °C までは 250 °C/h、1000 °C 以上は 200 °C/h の昇温・降温速度に設定した。炉からの取出後、ペレット試料をジルコニア乳鉢で粉砕した。その後、2-プロパノールを加え、100 時間のボールミルおよび乾燥を行った。減圧乾燥後に得られた粉末をジルコニア乳鉢にて粉砕し、ステンレス製のふるい (目開き 150 μm) にかけることで造粒を行った。直径 11 mm のダイスを使用し、造粒粉末を 392 MPa の圧力下で 10 分以上保持することでペレット状に一軸成型を行った。なお、Zr 置換 Ba₃Y₄O₉ は 1300 °C 合成後も単相ではなく、また CO₂ と高い反応性を持つために有機バインダー液は使用しなかった。ペレット状試料を BaO の散逸を防ぐために同一組成の 1300 °C 合成粉末に埋めてアルミナ角サヤに乗せ、Ar-20 % O₂ 雰囲気下で 1600 °C で 24 時間保持することで熱処理を行い、電気炉内で室温に徐冷した。得られたペレット試料は埋め粉を取り除くために表面を粗研磨し、サンプル管に入れて大気中で保存した。B3Y4-Z0 試料は埋め粉と強く固着しており、研磨によって完全に分離することができなかつたため、埋め粉が付着した状態で以下の測定に供した。

Table 5-1 Nominal compositions of Zr-substituted Ba₃Y₄O₉ samples.

Sample name	Nominal composition (mol%)		
	x_{BaO}	x_{ZrO_2}	$x_{YO_{1.5}}$
B3Y4-Z0	42.9	-	57.1
B3Y4-Z10	42.9	5.7	51.4
B3Y4-Z20	42.9	11.4	45.7

5.2.2 試料中の相同定および相組成分析

焼結後の試料中の相の同定には X 線回折法 (X-ray diffraction, XRD) にて行った。X 線回折装置には Panalytical 製 X'pert PRO (X 線源: CuK α) を用いた。ペレット試料をジルコニア乳鉢で粗く砕き、得られた破片の一部を粉碎して測定に供した。測定は管電圧 45 kV、管電流 40 mA の設定で実施した。得られた XRD パターンに対して ICDD PDF カードと照らし合わせることで生成相の同定を行った。

相組成分析および元素分布分析では、熱処理後のペレット試料をジルコニア乳鉢で破砕し、得られた破片を用いた。破片を樹脂埋めし、2-プロパノールを用いて湿式研磨を行ったものを使用し、断面を分析した。樹脂には丸本ストルアス株式会社製エポフィックス樹脂を、研磨には柳瀬株式会社製ラッピングフィルムシートを用いた。各試料をカーボンコータ装置 (メイワフォーシス株式会社製 CADE-E) を使用してカーボンを蒸着し、観察面の導電性を確保した。この試料を電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe MicroAnalyzer, EPMA) を用いて組織観察、組成分析を行った。EPMA には JEOL 製 JXA-8530F を使用し、組成分析には波長分散型蛍光 X 線分析 (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry, WDS) を用いた。

見かけ密度の測定には熱処理後のペレット試料を用いて、アルキメデス法によって評価した。相対密度の算出には Zr の原子量 (91.224) が Y (88.906) と近いことから、仕込みの Zr 濃度にかかわらず Ba₃Y₄O₉ の理論密度を使用した。この際、Zr 置換による格子定数の変化は、相対密度の算出に大きな影響を与えないと仮定した。

5.2.3 加湿雰囲気下での高温 XRD 測定

Zr 置換が Ba₃Y₄O₉ の化学的安定性に与える影響を明らかにするために、加湿 O₂ ガス ($p_{H_2O} \sim 0.03$ atm) を流通させた高温加熱チャンバー (Anton Paar HTK1200N) を用いた高温 XRD 測定を実施した。ペレット試料をジルコニア乳鉢で粗く砕き、得られた破片の一部を粉碎して測定に供した。測定は管電圧 45 kV、管電流 40 mA の設定で実施した。測定は 30 °C および 100 °C から 800 °C まで 100 °C 刻みの温度下で実施し、目標温度までの昇温および降温速度はどちらも 20 °C/min とした。

5.2.4 電気化学測定

Zr 置換が Ba₃Y₄O₉ の伝導特性に与える影響を明らかにするために、交流 2 端子インピーダンス法を用いた電気伝導度の測定を実施した。測定には両面を粗研磨したペレット試料を使用した。電気化学測定の前に、三元スパッタ装置 (株式会社パスカル製 SPD-103 型) と 1 インチスパッタカソード (株式会社パスカル製 SPG010BJ) を組み合わせた装置を用いてペレット試料の両面に白金 (Pt) をスパッタリングすることで電極を作製した。ペレット試料は 5 mm × 5 mm の領域を残してカプトンテープでマスキングし、電極面積を 0.25 cm² とした。スパッタリングは Ar ~0.69 Pa 雰囲気下で 9.9 W/cm² の出力密度で放電を 20 分間行った。電極の付与後、ペレット試料をアルミナ製ワッシャーにジルコニアセメント (SUMICERAM S-301, Asahi Chemical) により固定した。その後、導通の確保のために、銀ペースト (DD-9301-06, Kyoto Elex) によって両面をそれぞれ覆った。

その後、試料を Fig. 5-1 に示すように Pt メッシュで挟み、気相の循環を確保するためにポーラスセラミックスを重ねたのち、アルミナ管に固定した。Pt メッシュに繋がれた Pt 線は BNC ケーブルを介して周波数応答アナライザ (SI 1260, Solartron Analytical) に接続した。測定は開回路電圧下で交流電圧 100 mV を印加し、周波数範囲 7 MHz-10 Hz の条件で掃引した。電気伝導度の測定はすべて降温過程で行い、乾燥 O₂ および H₂ 雰囲気では ~720 °C で 10 時間、加湿 O₂ および H₂ 雰囲気では 20 時間保持したのち、0.2 °C/min で降温を行った。また、加湿ガスは室温で保持された水に通すことで水蒸気分圧を ~0.03 atm に制御した。

本研究で得られた Nyquist plot の一例を Fig. 5-2 に示す。本研究ではすべての温度域およびガス雰囲気が高周波側に円弧がひとつ確認された。Fig. 5-2 (a) は Fig. 5-2 (b) に示す R と CPE の並列接続によって表される等価回路によってフィッティングされた。ここで、R は直流抵抗、CPE は定相素子 (Constant Phase Element, CPE) を表しており、CPE のインピーダンスは $[Y(j\omega)^n]^{-1}$ ($j = \sqrt{-1}$ 、 ω は角周波数、 Y および n は定数であり、 $0 \leq n \leq 1$) である²⁸。フィッティング結果を Table 5-2 に示す

が、円弧の容量成分は 10^{-10} F オーダーであった。一般的に、イオン伝導性酸化物の粒内の容量成分が 10^{-11} F オーダー、粒界の容量成分が 10^{-9} F オーダーであることから、Fig. 5-2 (a) の円弧は粒内、粒界に由来する円弧が重畳したものだと考えられる²⁹。本研究では粒内、粒界の円弧の分離が困難であったため、Fig. 5-2 (a) に示すように Nyquist plot の曲率が変わる点のインピーダンスの実数成分をペレット試料の全伝導率とみなした。

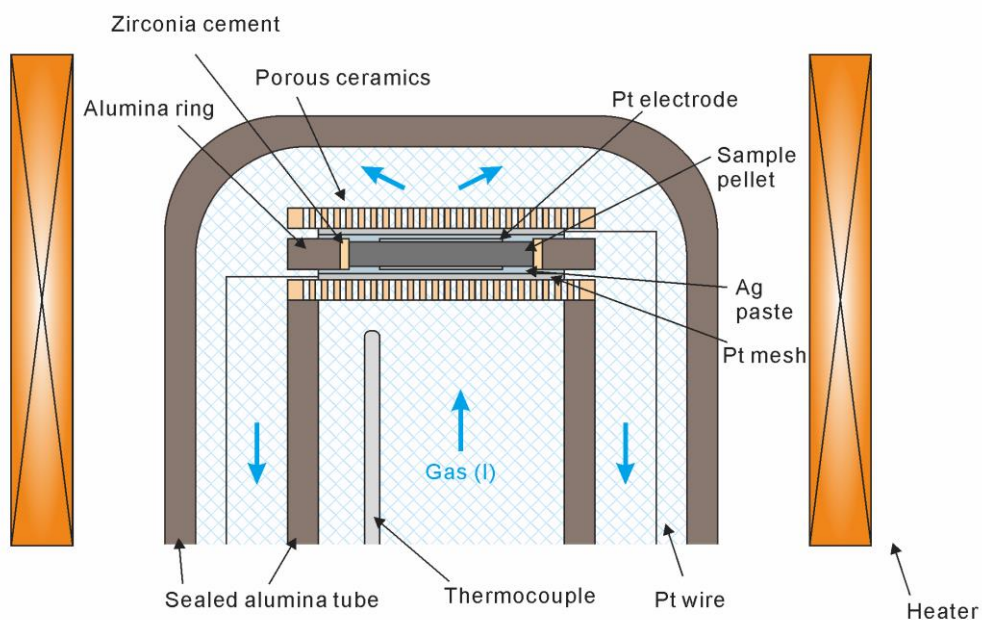


Fig. 5-1 The schematic diagram of the set up for electrical measurements.

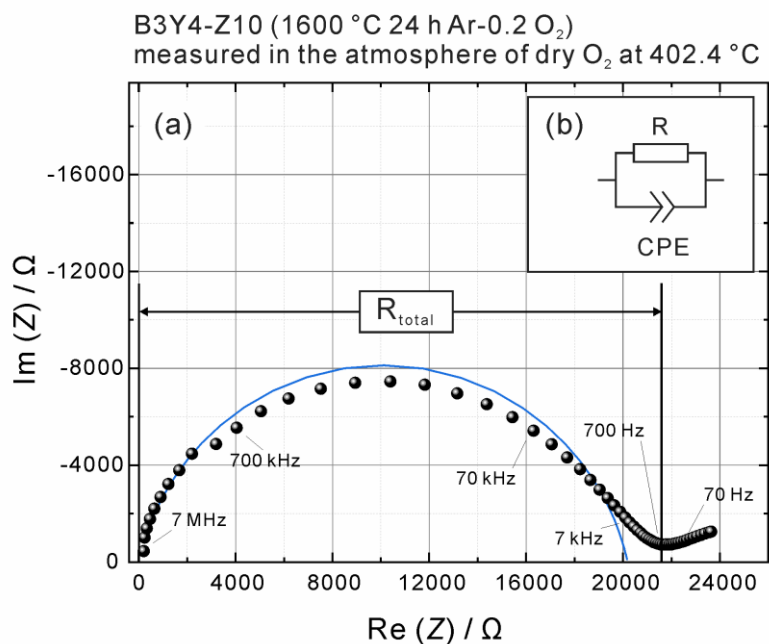


Fig. 5-2 (a) Impedance spectra of B3Y4-10Z sample collected at 402.4 °C in dry O₂ atmosphere. The sample was heat-treated at 1600 °C for 24 hours in Ar-20 % O₂ atmosphere. Blue line shows the fitting result by the equivalent circuit consisting of resistances and constant phase elements as shown in (b).

Table 5-2 The fitting results of the Nyquist plot in .

Element	Fitting parameter	Fitting value
R	$R (\Omega)$	2.02×10^5
CPE	$Y (\text{F})$	2.46×10^{-10}
	n	0.863

5.3 実験結果

5.3.1 “Ba₃Y₄O₉” の相組成および面間隔の Zr 濃度依存性

1600 °C での熱処理後の各試料の粉末 XRD パターンを Fig. 5-3 に示す。B3Y4-Z20 試料に Y₂O₃ 相に由来するマイナーピークが存在したものの、いずれの試料でもほぼすべての回折ピークが Ba₃Y₄O₉ 相に由来した。一方で、Fig. 5-4 に示す WDS 元素分布分析結果から、すべての試料において主相に加えて BaO-rich 相の存在が確認された。したがって結晶性の低い副相の生成が推察され、本研究では Zr 置換 Ba₃Y₄O₉ 単相の試料は得られなかった。Table 5-3 に WDS 点分析結果を示すが、BaO-rich 相には Si が検出され、化学組成は BaO:SiO₂ ~ 2:1 と評価された。SiO₂ は試料の作製段階においてアルミナるつぼ (SiO₂ 0.1 wt%) 等から混入した可能性が考えられる。また、Fig. 5-5 に各試料の断面の二次電子像を示す。B3Y4-Z0 試料や B3Y4-Z10 試料の微細組織の形態から液相の生成が疑われる。B3Y4-Z0 試料は焼結後に埋め粉と強く固着しており、液相の生成を裏付ける結果と言える。XRD パターンから BaO-rich 相の結晶性が低いことから、BaO-rich 相は 1600 °C において融解していた相の形跡である可能性がある。

Table 5-3 に示した WDS 点分析結果より、すべての試料において、Ba₃Y₄O₉ の結晶構造を持つ主相の相組成は “Ba₃Y₄O₉” から Ba の欠損した組成であることが確認され、その比率は Ba:(Y+Zr) ~ 4:6 と推定された。また、B3Y4-Z10 試料および B3Y4-Z20 試料の Zr 置換率はそれぞれ Zr/(Y+Zr) = 10 mol% および 20 mol% であり、目標の置換率が得られたことが確認された。加えて、各試料で得られた主相の Zr 濃度と粉末 XRD パターンから得られた各面指数の面間隔の相関を Fig. 5-6 に示す。Fig. 5-6 において、本章で作製した試料を白抜きのプロットで、第 4 章で得られた Zr 置換 Ba₃Y₄O₉ を塗りつぶしのプロットで示した。また、面指数は Ba₃Y₄O₉ (ICDD PDF#00-038-1377) を採用した。図中の破線は、第 4 章で作製した試料を対象として実施した線形フィッティングの結果であり、傾きの不確かさは標準偏差の二倍値を採用している。本章で作製した B3Y4-Z0, 10, 20 試料は、第 4 章で得られた Zr 置換 Ba₃Y₄O₉ 相と同様に、Zr 置換量の増大に伴って各面の面間隔の線形な変化が確認された。ここ

で、(105) 面、(205) 面の面間隔は Zr 濃度とともに増大するのに対し、(107) 面、(027) 面の面間隔は Zr 濃度の増大につれて減少する。これは結晶学の観点から矛盾した結果である。ゆえに既報の “Ba₃Y₄O₉” の結晶構造の信頼性が疑われる、もしくは Zr 置換により晶系が変化する可能性が示唆されたと言える。以上の結果から、“Ba₃Y₄O₉” は 1600 °C において単相ではなく、Ba:(Y+Zr) ~ 4:6 の化学組成を持つ Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ 相と BaO-rich 相を含む二相以上の混合物であると考えられる。

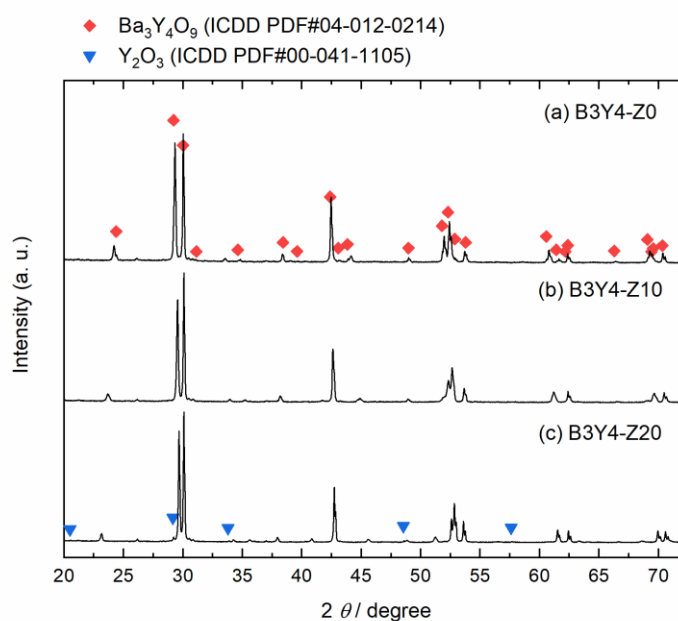


Fig. 5-3 The powder XRD patterns of (a) B3Y4, (b) B3Y4-Z10, and (c) B3Y4-Z20 samples at room temperature in an ambient atmosphere. All samples were sintered at 1600 °C for 24 hours in dry Ar-20 % O₂.

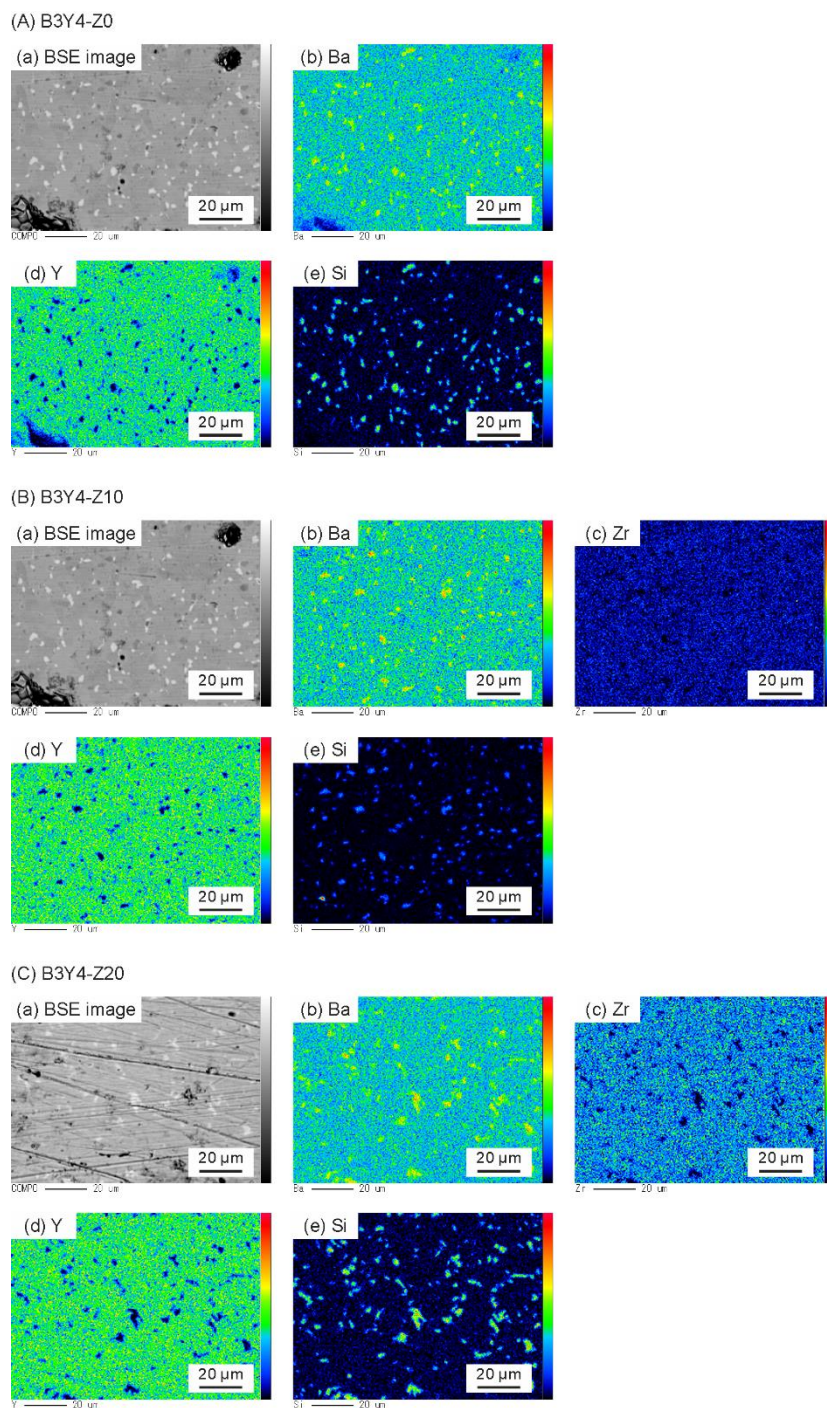
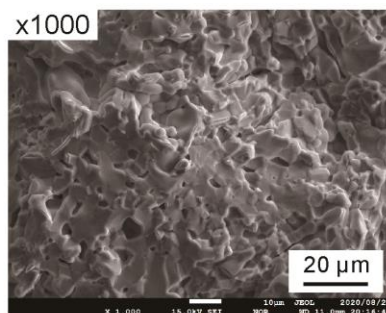
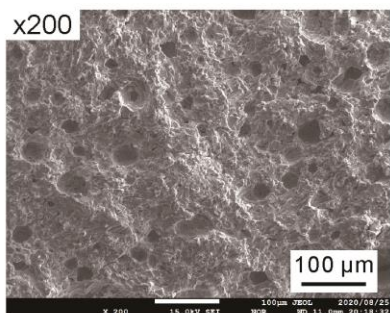


Fig. 5-4 Back-scattered electron (BSE) images of the polished cross section of (A) (a) B3Y4-Z0, (B) (a) B3Y4-Z10, and (C) (a) B3Y4-Z20 samples heat-treated at 1600 °C for 24 hours in Ar-20 % O₂ atmosphere. (b)-(e) show the distribution of Ba, Zr, Y, and Si analyzed by WDS elemental mapping analysis.

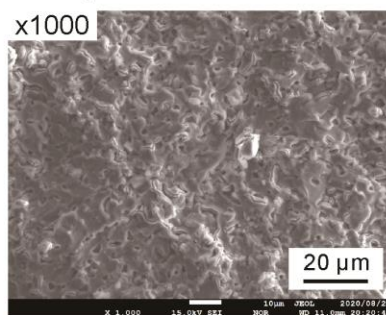
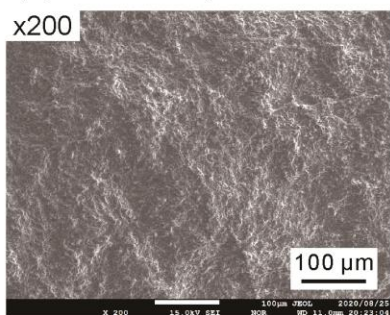
Table 5-3 The compositions of Ba₃Y₄O₉-structured main phase and BaO-rich phase analyzed by WDS point analysis.

Sample name	Ba ₃ Y ₄ O ₉ -structured main phase / mol% (WDS)				BaO-rich phase / mol% (WDS)			
	BaO	ZrO ₂	YO _{1.5}	SiO ₂	BaO	ZrO ₂	YO _{1.5}	SiO ₂
B3Y4-Z0	37.5	–	62.5	0.01	67.0	–	1.8	31.2
B3Y4-Z10	39.3	6.1	54.5	0.07	63.9	0.9	6.8	28.5
B3Y4-Z20	39.9	12.0	48.0	0.09	64.8	1.1	5.7	28.4

(a) B3Y4-Z0 (Relative density: 84.1 %)



(b) B3Y4-Z10 (Relative density: 90.1 %)



(c) B3Y4-Z20 (Relative density: 94.5 %)

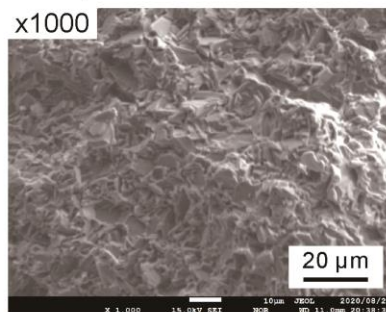
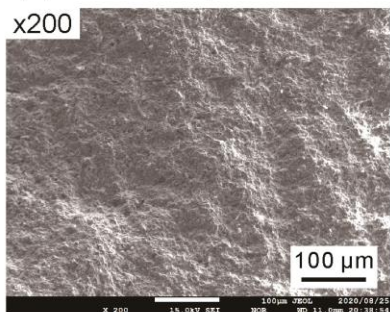


Fig. 5-5 The secondary electron images of the cross-section of (a) B3Y4, (b) B3Y4-Z10, and (c) B3Y4-Z20 sample pellets. All samples were sintered at 1600 °C for 24 hours in dry Ar-20 % O_2 . The apparent density of the samples was measured by the Archimedes method and the relative density to the theoretical density of $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ was calculated.

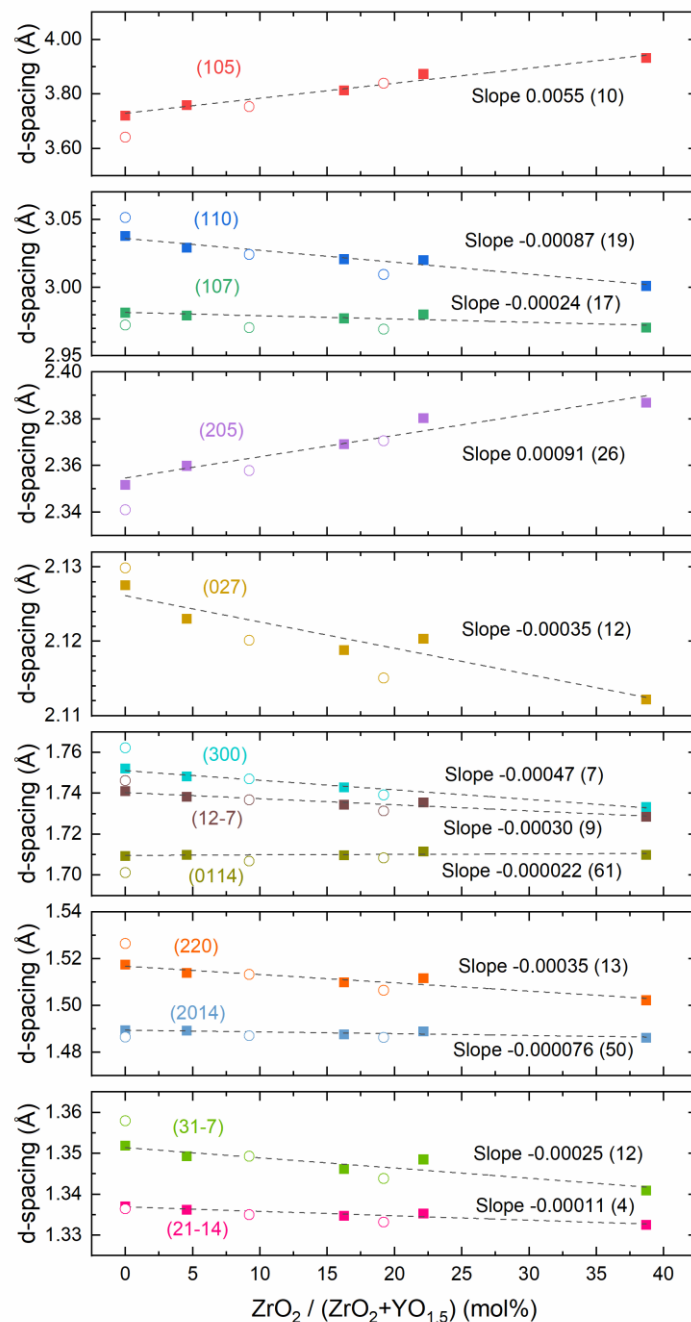


Fig. 5-6 The relationship between the d-spacing and the Zr content in the “Ba₃Y₄O₉” phase of samples B-E and H (Section 4) represented as filled square symbols and B3Y4, B3Y4-Z10, and B3Y4-Z20 samples as open circle symbols. Dashed lines show fitting results for samples B-E and H with linear approximation. The plane indices are based on the crystal structure of Ba₃Y₄O₉ (ICDD PDF#00-038-1377).

5.3.2 加湿雰囲気下での化学的安定性

加湿酸素雰囲気下における各試料の高温 XRD 測定結果を Fig. 5-7 に示す。Fig. 5-7 (a) より、B3Y4-Z0 試料中の “Ba₃Y₄O₉” の結晶構造を持つ主相は、昇温過程において 300 °C で Ba(OH)₂ と Y₂O₃ に分解することが確認され、400-500 °C では Ba(OH)₂ 相に由来する回折ピークが消失した。Ba(OH)₂ の融点は 400 °C 程度であることに基くと、回折ピークの消失は Ba(OH)₂ 固相が融解したことを示唆する³⁰。加湿雰囲気下で 800 °C まで昇温した後の B3Y4-Z0 試料では “Ba₃Y₄O₉” 結晶構造に由来する回折ピークは確認されず、主相の分解相のみが存在した。一方で、Fig. 5-7 (b) および (c) より、B3Y4-Z10 試料および B3Y4-Z20 試料でにおいて “Ba₃Y₄O₉” 結晶構造に由来する回折ピークは加湿雰囲気下での熱処理後も残存していた。したがって、“Ba₃Y₄O₉” 結晶構造を持つ主相の H₂O に対する化学的安定性は、Y³⁺を Zr⁴⁺で置換することにより劇的に向上したと言える。特に B3Y4-Z20 試料では B3Y4-Z10 試料に比べて回折ピークの変化が小さく、主相の Zr 濃度とともに化学的安定性は向上すると考えられる。

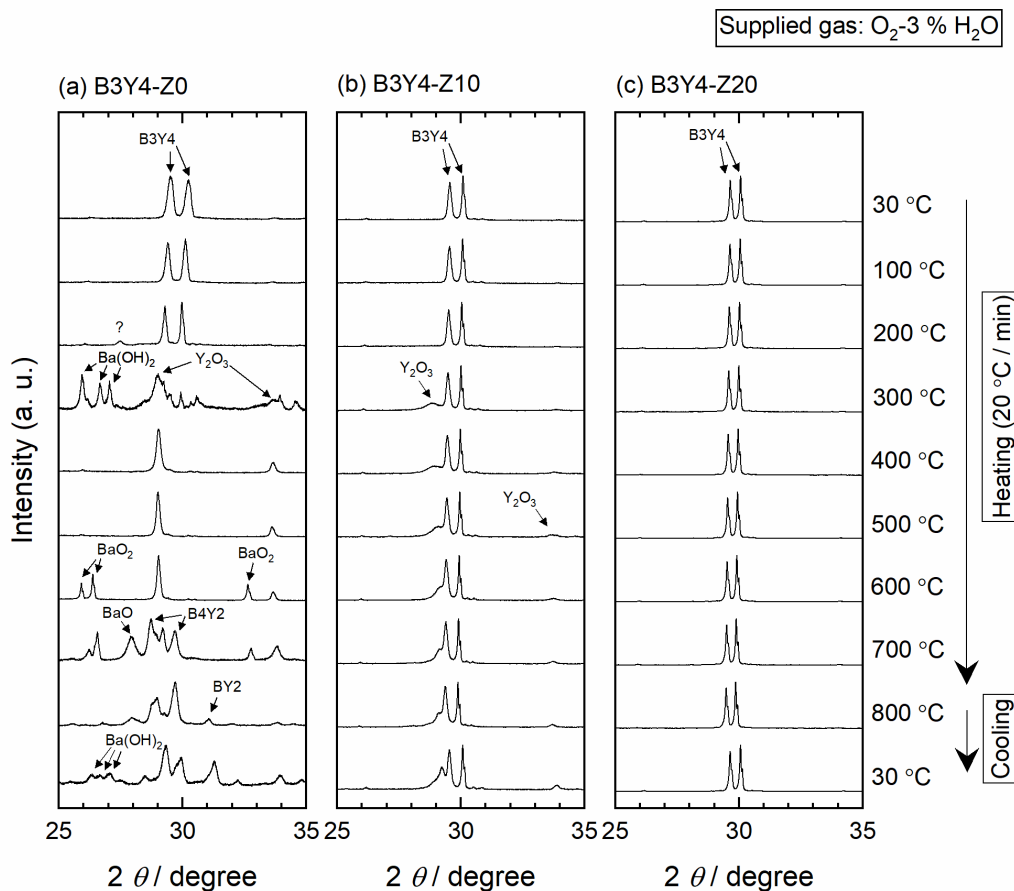


Fig. 5-7 High-temperature powder XRD patterns of (a) B3Y4, (b) 10Z-B3Y4, and (c) 20Z-B3Y4 samples in humidified O₂ atmospheres. The heating/cooling rate is 20 °C/min and the partial water pressure in humidified O₂ gas is kept at ~0.03 atm by bubbling in deionized water kept at room temperature. The phase identification from diffraction peaks was performed by comparing them with reference patterns in the ICDD database (BaO (PDF#01-071-3780), Y₂O₃ (PDF#00-041-1105), Ba(OH)₂ (PDF#00-044-0585), BaO₂ (PDF#03-065-6619), Ba₃Y₄O₉ (PDF#04-012-0214), Ba₄Y₂O₇ (PDF#00-037-0992), and BaY₂O₄ (PDF#01-082-2319)). B3Y4, B4Y2, and BY2 in this figure indicate the compounds Ba₃Y₄O₉, Ba₄Y₂O₇, and BaY₂O₄, respectively.

5.3.3 乾燥および加湿雰囲気下の伝導特性

B3Y4-Z10 試料および B3Y4-Z20 試料の乾燥 H₂、乾燥 O₂、加湿 O₂ 雰囲気下の伝導率の温度依存性を Fig. 5-8 に示す。まず B3Y4-Z10 試料に着目すると、乾燥 H₂ 雰囲気と加湿 O₂ 雰囲気で 400 °C 程度で伝導率が極大値を示すのに対し、乾燥 O₂ 雰囲気での伝導率は温度とともに単調に減少した。それに対して、B3Y4-Z20 試料の伝導率はいずれの雰囲気でも温度とともに単調に減少した。5.3.2 より、800 °C までの加湿 O₂ 雰囲気下で B3Y4-Z20 試料の “Ba₃Y₄O₉” 結晶構造を持つ主相の分解は確認されなかったことから、B3Y4-Z20 試料の伝導率は主相に由来すると考えられる。つまり、B3Y4-Z10 試料で確認された乾燥 H₂ 雰囲気および加湿 O₂ 雰囲気下 400-500 °C での伝導率の増大は、Fig. 5-7 (b) で示唆された主相の部分的な分解に関係した現象の可能性はある。1600 °C 焼結後および電気伝導率測定後の B3Y4-Z10 試料の断面の WDS 元素分布分析結果を Fig. 5-9 (A) および (B) にそれぞれ示す。特に Y 濃度の分布に着目すると、焼結後の試料 (Fig. 5-9 (A) (c)) に比べて伝導率測定後の試料 (Fig. 5-9 (B) (c)) では不均一になっており、Y₂O₃ 相の生成を伴う主相の分解を示唆している。また、加湿 O₂ 雰囲気下での 400-500 °C での伝導率が乾燥 H₂ 雰囲気下よりも大きかったことから、気相中の水蒸気の影響が強く疑われる。乾燥 H₂ ガスに水蒸気はほとんど含まれないが、評価装置の構造部材の酸化膜が還元されて水蒸気が生成した可能性がある。しかしながら、本研究では、分解相が伝導率に与える詳細な影響の特定には至れなかった。

Fig. 5-8 (b) より、B3Y4-Z20 試料の伝導率は乾燥 O₂ 雰囲気の方が加湿 O₂ 雰囲気よりも高い値を示した。したがって、B3Y4-Z20 試料の主相においてプロトン伝導はほとんど発現せず、酸化物イオン伝導が支配的だと考えられる。なお、測定は乾燥 O₂ 雰囲気、乾燥 H₂ 雰囲気、加湿 O₂ 雰囲気の順に実施したため、この伝導率の差は試料の経時劣化が原因の可能性もある。また、500 °C 以上において、20Z-B3Y4 試料の乾燥 O₂ 雰囲気下の伝導率は乾燥 H₂ 雰囲気よりもわずかに高く、ホール伝導の発現を示唆している。ホール輸率 $t_{h\cdot}$ は式 (5-1) によって与えられ、700 °C で 0.23、600 °C で 0.21、500 °C で 0.08 と算出された。

$$t_{h\cdot} = \frac{\sigma(\text{in dry O}_2) - \sigma(\text{in dry H}_2)}{\sigma(\text{in dry O}_2)} \quad (5-1)$$

乾燥 H₂ 雰囲気下での B3Y4-Z20 試料の全伝導率は ~700 °C でおよそ 1 mS/cm であり、中温域において良いイオン伝導体だと考えられる。

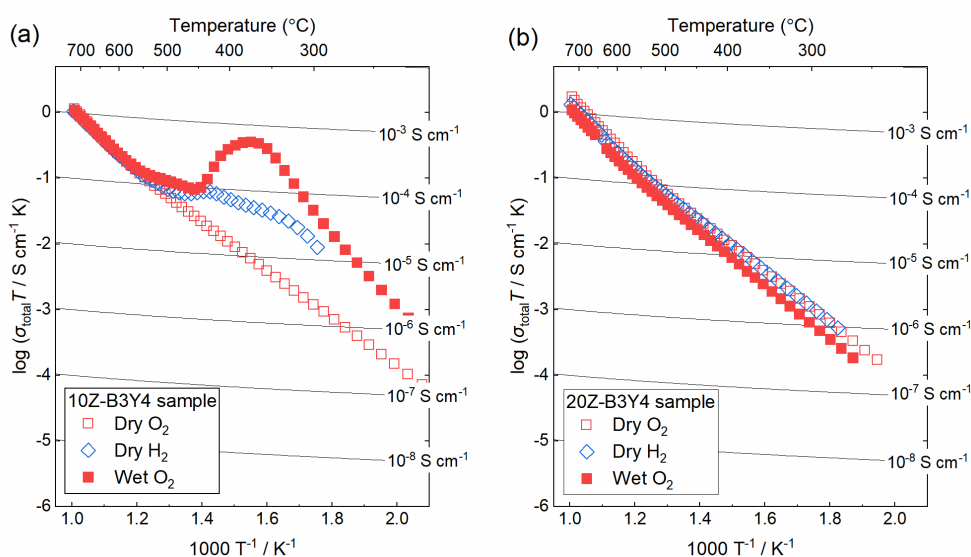


Fig. 5-8 Arrhenius plots of total conductivities of (a) 10Z-B3Y4 and (b) 20Z-B3Y4 samples in various atmospheres. All samples were sintered at 1600 °C for 24 hours in dry Ar-20 % O₂. The conductivities were evaluated from A. C. impedance spectra collected with a 100 mV applied voltage under open-circuit condition. The samples were cooled down at a rate of 0.2 °C/min and the partial water pressure in humidified O₂ is kept at ~0.03 atm by bubbling in deionized water kept at room temperature.

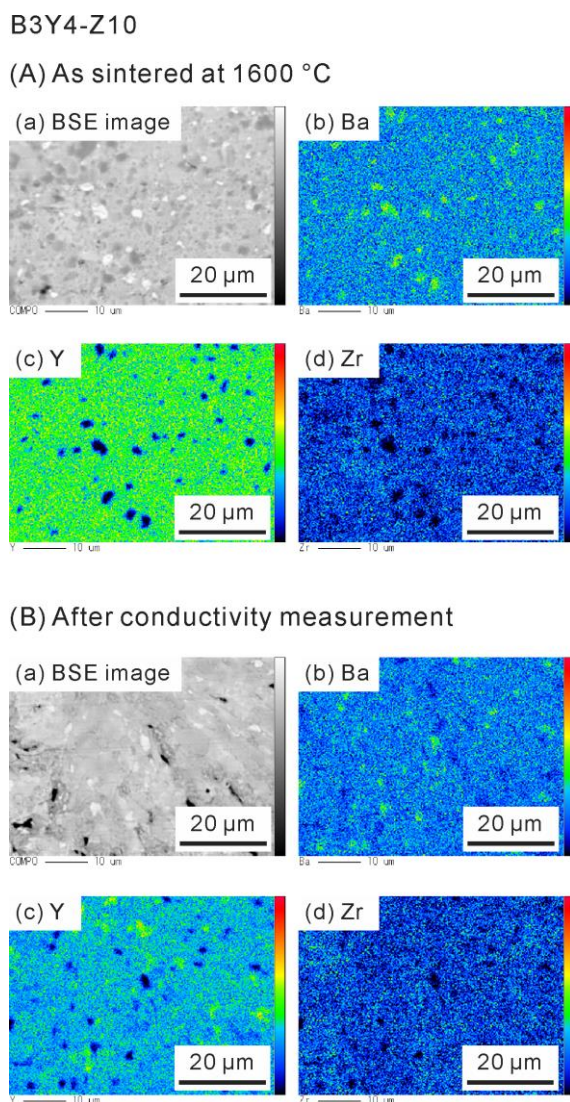


Fig. 5-9 (A) (a) and (B) (a) show BSE images of the polished cross section of 10Z-B3Y4 sample as sintered at 1600 °C and after the conductivity measurement, respectively. (A) (b)-(d) and (B) (b)-(d) show the distribution of (b) Ba, (c) Y and (d) Zr by WDS elemental mapping analysis.

5.4 考察

中温域における水蒸気への化学的安定性の高さや比較的高いイオン伝導率、そしてホール輸率の低さから、Zr 置換した Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ は良いイオン伝導体である。中温型燃料電池の電解質は加湿雰囲気曝されるために、水蒸気に対する化学的安定性が求められる。Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ は水蒸気に対して不安定であることからイオン伝導体として注目されていなかったために、Y³⁺を Zr⁴⁺で置換することで Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ の化学的安定性が改善することは本研究の大きな発見である^{14,26}。また、B3Y4-Z20 試料のイオン伝導率は注目に値し、700 °C で ~1 mS/cm の全伝導率は中温型燃料電池の電解質材料として開発されたプロトン伝導体である Sr-doped LaP₃O₉ や La_{6.63}W_{1.17}O_{13.43}、La₂(Nb_{0.3}Y_{0.7})₂O₇₋₈ に匹敵する³¹⁻³³。加えて、700 °C での乾燥 O₂ 雰囲気下のホール輸率は 0.23 であり、これは代表的なイオン伝導体である Y-doped BaZrO₃ (加湿 O₂ 雰囲気でのホール輸率が 0.77) や Gd-doped CeO₂ (乾燥 H₂ 雰囲気での電子輸率が 0.77) と比べても電子性寄与が極めて小さい。したがって、伝導率のさらなる向上が必要ではあるものの、Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ は中温型燃料電池の電解質材料として望ましい特性を有している。

一方で、Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ への Zr 置換が水蒸気に対する化学的安定性やイオン伝導に与える影響のメカニズムを理解するには、Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ の結晶構造の解明が不可欠である。Fang *et al.* はスカンジウム (Sc) と銅 (Cu) を Ba₃Y₄O₉ に共置換することで NO、O₂、H₂O 共存下での化学的安定性が改善し、これは Sc³⁺ (VI) のイオン半径 (0.730 Å) が Y³⁺ (VI) のイオン半径 (0.892 Å) よりも小さいことが結晶構造を幾何学的に安定化すると提唱している。しかしながら、本研究の結果に基づくメカニズムの特定には結晶学的な構造および化学組成の決定が必要と言える。そのためには単結晶を用いた結晶構造解析などが求められる。

5.5 小括

本章では“Ba₃Y₄O₉”の Y³⁺を Zr⁴⁺で置換したときの化学的安定性および伝導特性への影響を明らかにした。目標組成を 0, 10, 20 mol% Zr 置換 Ba₃Y₄O₉ とした試料 B3Y4-Z0、B3Y4-Z10、B3Y4-Z20 を固相反応法によって作製し、1600 °C で熱処理を行った。WDS 分析により、すべての試料で Si を含む BaO-rich アモルファス相が Ba:(Y+Zr) ~ 4:6 の化学組成を持つ主相と共存することが確認された。これは“Ba₃Y₄O₉”が 1600 °C において単相ではなく、二相以上の混合物であることを示唆する。したがって、化学組成の観点から、主相は Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ と表現する方が適切である可能性がある。Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ 相の中温域における水蒸気への化学的安定性は Zr 置換量の増大によって改善し、特に B3Y4-Z20 試料では主相に由来する回折ピークが 300-800 °C の加湿 O₂ 雰囲気下でほとんど変化しなかった。さらに、B3Y4-Z20 試料の全伝導率は 700 °C の乾燥 H₂/O₂ 雰囲気下でおよそ 1 mS/cm と比較的高く、ホール輸率は 700 °C の乾燥 O₂ 雰囲気下で 0.23 であり、代表的なイオン伝導体である BZY や GDC の電子/ホール性伝導の寄与よりも極めて小さい値となった。したがって、B3Y4-Z20 試料の伝導率は主相に由来すると考えられるため、Zr 置換した Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ は中温域で良いイオン伝導体だと言える。一方で Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ への Zr 置換がイオン伝導や化学的安定性に与える影響のメカニズムの特定には至れず、そのためには Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ の結晶構造の解明が必要である。

参考文献

- ¹ H. Yahiro, K. Eguchi, and H. Arai, *Solid State Ionics*, **36**, 71 (1989).
- ² T. Shimonosono, Y. Hirata, Y. Ehira, S. Sameshima, and T. Horita, in *Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue* (The Ceramic Society of Japan, 2004), pp. S616–S621.
- ³ T. Ishihara, H. Matsuda, and Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **116**, 3801 (1994).
- ⁴ K. Huang, M. Feng, and J.B. Goodenough, *Journal of the American Ceramic Society*, **79**, 1100 (1996).
- ⁵ K.D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 333 (2003).
- ⁶ D. Han and T. Uda, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 18571 (2018).
- ⁷ Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, and S.M. Haile, *Chem. Mater.*, **21**, 2755 (2009).
- ⁸ E. Fabbri, A. Depifanio, E. Dibartolomeo, S. Licoccia, and E. Traversa, *Solid State Ionics*, **179**, 558 (2008).
- ⁹ D. Han, Y. Noda, T. Onishi, N. Hatada, M. Majima, and T. Uda, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 14897 (2016).
- ¹⁰ H. Zhu, S. Ricote, C. Duan, R.P. O’Hayre, D.S. Tsvetkov, and R.J. Kee, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F581 (2018).
- ¹¹ K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **138**, 91 (2000).
- ¹² Onishi T. and Uda T., *Electrochemistry*, **87**, 162 (2019).
- ¹³ T. Nakamura, S. Mizunuma, Y. Kimura, Y. Mikami, K. Yamauchi, T. Kuroha, N. Taniguchi, Y. Tsuji, Y. Okuyama, and K. Amezawa, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 15771 (2018).
- ¹⁴ M. Feng and J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **68**, 269 (1994).
- ¹⁵ J. Darriet and M.A. Subramanian, *J. Mater. Chem.*, **5**, 543 (1995).
- ¹⁶ S. Fang, A. Takagaki, M. Watanabe, and T. Ishihara, *Catalysis Science & Technology*, **10**, 2513 (2020).
- ¹⁷ S. Fang, A. Takagaki, M. Watanabe, J.T. Song, and T. Ishihara, *Applied Catalysis A: General*, 117743 (2020).

- ¹⁸ K. Goto, H. Matsumoto, and T. Ishihara, *Topics in Catalysis*, **52**, 1776 (2009).
- ¹⁹ S. Devi, A. Khatkar, A. Hooda, V.B. Taxak, P. Boora, P. Dhankhar, and S.P. Khatkar, *Journal of Solid State Chemistry*, 121333 (2020).
- ²⁰ A. Hooda, S.P. Khatkar, A. Khatkar, R.K. Malik, M. Kumar, S. Devi, and V.B. Taxak, *Journal of Luminescence*, **217**, 116806 (2020).
- ²¹ K. Li, H. Lian, M. Shang, and J. Lin, *Dalton Trans.*, **44**, 20542 (2015).
- ²² S. Liu, H. Ming, J. Cui, S. Liu, W. You, X. Ye, Y. Yang, H. Nie, and R. Wang, *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 16289 (2018).
- ²³ S. Liu, J. Cui, J. Jia, J. Fu, W. You, Q. Zeng, Y. Yang, and X. Ye, *Ceramics International*, **45**, 1 (2019).
- ²⁴ S. Fop, K.S. McCombie, E.J. Wildman, J.M.S. Skakle, J.T.S. Irvine, P.A. Connor, C. Savaniu, C. Ritter, and A.C. Mclaughlin, *Nat. Mater.*, **19**, 752 (2020).
- ²⁵ T. Murakami, J.R. Hester, and M. Yashima, *Journal of the American Chemical Society*, (2020).
- ²⁶ B. Szymanik, R.G. Buckley, H.J. Trodahl, and R.L. Davis, *Solid State Ionics*, **109**, 223 (1998).
- ²⁷ H. Kobayashi, K. Nakamura, T. Mori, H. Yamamura, and T. Mitamura, *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, **64**, 683 (1996).
- ²⁸ 城間純, 電気化学インピーダンス 数式と計算で理解する基礎理論, 1st ed. (化学同人株式会社, 京都, 2019).
- ²⁹ D. Han, Y. Nose, K. Shinoda, and T. Uda, *Solid State Ionics*, **213**, 2 (2012).
- ³⁰ E.H.P. Cordfunke, A.S. Booij, R.J.M. Konings, R.R. Van Der Laan, V.M. Smit-Groen, and P. Van Vlaanderen, *Thermochimica Acta*, **273**, 1 (1996).
- ³¹ K. Amezawa, Y. Uchimoto, and Y. Tomii, *Solid State Ionics*, **177**, 2407 (2006).
- ³² A. Magrasó, C. Frontera, D. Marrero-López, and P. Núñez, *Dalton Transactions*, 10273 (2009).
- ³³ D. Han, K. Kato, and T. Uda, *Chemical Communications*, **53**, 12684 (2017).

第6章 総括

6.1 結論

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) は 800-1000 °C と高温で動作する燃料電池であり、白金触媒を必要とせず、排熱利用による総合的なエネルギー利用率の向上が期待される。一方で、耐熱性に長けた高価な構造材料が求められ、製造コストの低下による普及のためには動作温度を 400-700 °C の中温域まで低減する必要がある。そのために、電解質にプロトン伝導性酸化物を用いたプロトン伝導セラミック型燃料電池 (PCFC) が近年注目されている。PCFC の電解質材料として、化学的安定性およびイオン伝導率の両面からイットリウム (Y) をドーピングしたバリウムジルコネート Y-doped BaZrO₃ (BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}, BZY) が挙げられる。特に Y を 20 % ドープした BZY (BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}, BZY20) は 500 °C の加湿雰囲気下で ~10 mS/cm と優れたプロトン伝導率を示し、最も有望な PCFC 電解質材料の一つである。

PCFC の実用化には IR loss および電極過電圧の低減による性能の向上が必要である。特に SOFC と比べて動作温度が低いことから、電極過電圧の改善が重要である。多くの研究グループが種々の電極、特に空気極材料の性能を報告しているが、その評価手法では (1) 電解質支持体の両面に空気極薄膜を付与した対称セル (2) 水素極支持体に電解質薄膜、空気極薄膜を順に付与した発電型セルの 2 種類のセルを使用し、開回路電圧 (OCV) 下での交流インピーダンス測定によって得られた見かけのインピーダンスが採用される。しかし、BZY に代表されるプロトン伝導性酸化物は、空気極の曝露する加湿酸素雰囲気下でホール伝導を発現するために、電極反応に関与するプロトンの電流量が外部電流のそれと一致しない。このために、見かけのインピーダンスを補正なしに採用することは電極抵抗を不正確に評価することに繋がり、真に優れた空気極の精選を困難にする可能性がある。加えて、漏れ電流の発生は、PCFC および逆反応を利用した水蒸気電解セル (PCEC) においてエネルギー変換効率の低下に繋がる。

また、BZY20 電解質は Ni 水素極支持体と組み合わせて PCFC を作製されることが

第6章 総括

多く、1400-1600 °C での共焼結法が一般に採用される。しかし、この共焼結時に水素極から電解質へ Ni が拡散し、BaY₂NiO₅ や Y₂O₃ といった Y-rich な副相が生成する。このような副相の生成は BZY 電解質の伝導率の低下に加え、BaY₂NiO₅ の分解によるセルのクラックやガスのクロスリークに繋がり、セルへの致命的なダメージが懸念される。一方で Ni の拡散は BZY20 の焼結助剤として機能することが知られており、助剤なしでの BZY20 の焼結には 1600 °C 以上の高温での熱処理が必要となる。しかし、既報の 1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図において BZY20 の相安定性に意見の相違がある。また、低温において BZY 固溶体領域が不連続である可能性が指摘されている。分離領域は組織制御に影響することが考えられ、BZY の難焼結性の起源である可能性がある。

以上のように、BZY20 の伝導特性を活かした PCFC の作製手法は確立されておらず、そのためには熱力学的な情報が不足しているのが現状である。本研究ではペロブスカイト型酸化物、特に BZY を電解質に用いた中温型燃料電池の高効率化を目指し、以下のような実験を実施した。

第2章では、プロトン/ホール混合伝導性電解質内に発生する漏れ電流が電極抵抗の評価およびエネルギー変換効率に与える影響の解明を目的とした。実験的な検討として、電解質に BZY20 緻密体、水素極にパラジウム (Pd)、空気極に La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF) を用いた電解質支持型対称セルおよび発電型セルを作製し、電流遮断法 (CI) および交流インピーダンス法 (EIS) によって得られる電極抵抗を比較した。また、Newton-Raphson 法を用いた数値解析手法によって、混合伝導性電解質中の濃度・電位分布の過渡解析を実施し、各評価手法における電極抵抗の過小評価率を議論した。

数値解析では、加湿酸化雰囲気下でプロトンとホールの輸率が同等程度になる混合伝導性電解質をモデルに、電解質中の漏れ電流による電極抵抗の過小評価の可能性を数値解析手法から検討した。その結果、両極とも加湿還元雰囲気下に曝される水素極対称セルでは過小評価はほぼ起こらない結果が得られた。一方で、加湿酸化雰

気下に曝露する空気極対称セルでは電極抵抗が 80 % 程度過小評価される結果が得られた。また、水素極抵抗が正確に評価されたと仮定すると、発電型セルで得られる空気極抵抗の過小評価率は交流インピーダンス法で ~80 %、発電側での電流遮断法では ~50 % であり、いずれの手法でも過小評価が発生する可能性が示唆された。しかしながら、電流遮断法の方が交流インピーダンス法よりも電極抵抗の過小評価が比較的抑制されることから、より正確に電極性能を評価するには電流遮断法の採用が推奨される。また、電解質中のホール輸率の低下につれて過小評価率は低減されるため、真に優れた空気極の精選のためにはホール輸率の小さい温度域での評価が望ましいと言える。

また、実験による検討では、BZY20 のホール輸率が比較的高い 700 °C にて評価を実施した。その結果、Pd|BZY20|LSCF 電解質支持型発電セルにおいて OCV 下における交流インピーダンス法から得られた電極抵抗値 R_{EIS}^{pol} は、発電側にバイアスを印加した電流遮断法で得られた電極抵抗値 R_{CI}^{pol} に比べ 45 % 程度小さい値であった。これは OCV 下で漏れ電流が無視できず、見かけのインピーダンス値では電極抵抗を過小評価する可能性を示唆する。また、見かけのインピーダンス値により評価された、LSCF|BZY20|LSCF 空気極対称セルでの LSCF 空気極抵抗 $R_{EIS}^{air}(O_2sym)$ は、Pd|BZY20|LSCF 発電型セルおよび Pd|BZY20|Pd 水素極対称セルより見積もられた LSCF 空気極抵抗 $R_{EIS}^{air}(FC)$ に比べてさらに小さい値であった。これは、両極ともに加湿酸素雰囲気曝露される空気極対称セルの方が、電極性能評価時の漏れ電流の影響が大きいことを示唆する。以上から、漏れ電流によって空気極抵抗が過小評価されることが実験的に明らかとなった。これらの実験結果は数値解析での結果の妥当性を示唆するものと言える。

また、水蒸気電解時のエネルギー変換効率は、電解質中のホール輸率の低下による漏れ電流の減少によって増大することが明らかとなった。したがって、エネルギー変換効率に優れた PCEC の実現には電解質中の漏れ電流が無視できる温度域での動作が望ましいと言える。

第6章 総括

第3章では、BZY 電解質と NiO 水素極の共焼結時に副相の生成しない条件の解明を目的とし、1500 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO 擬四元系の部分状態図を作成するために平衡実験を実施した。

その結果、1500 °C において BZY と NiO が二相平衡するためには (1) Y/(Zr+Y) (mol%) で定義される BZY の Y ドープ率が 12 % 以下 (2) Ba/(Zr+Y) (mol%) で定義される BZY の Ba 過剰/欠損率について欠損率が 1 % 以下の二点を満たす BZY 組成が求められることが明らかとなった。BZY、NiO と共存しうる副相種としては BaY₂NiO₅、Y₂O₃ に加え、BaO-Y₂O₃-NiO 擬三元系に基づく液相や立方晶 ZrO₂、斜方晶 ZrO₂、Zr の固溶した Y₂O₃ が確認された。また、上記の BZY 組成の条件を満たす 10 % Y-doped BaZrO₃ (BZY10) および副相の生成が予想される BZY20 と NiO の混合試料をそれぞれ作製し、1500 °C で熱処理を行うことで状態図からの知見の妥当性を検証した。BZY20 と NiO の混合試料では BaY₂NiO₅ が副相として生成し、BZY 相の Y ドープ率が 12 % に低下したことが確認され、知見の妥当性が得られる結果であった。一方、BZY10 と NiO の混合試料ではほぼ BZY 相と NiO 相の二相で主に構成されていたが、WDS 点分析の結果から状態図の作成時に考慮されていなかった BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系に由来する液相の生成が推察された。液相は、BZY への Ni の固溶を原因とする粒界への Ba 偏析により生成した可能性が考えられる。

本章の結果から、Ba の欠損した BZY10 の使用によって NiO 水素極との共焼結時の副相の生成を回避できることが示唆された。しかし、BZY10 は BZY20 に比べて焼結性が悪く、伝導率が 1/10 程度と小さい。加えて、BZY における Ba 欠損や Ni の固溶は伝導率の低下に繋がる。したがって、BZY10 を電解質に使用した PCFC では高性能化が困難であると推察される。一方で、BZY20 電解質と NiO 水素極を使用し共焼結法で作製された既報の PCFC の性能は、水素極からの Ni の拡散により副相が生成し劣化した後の電解質の伝導特性が反映されている可能性が指摘された。ゆえに、BZY20 電解質と NiO 水素極を用いた PCFC を共焼結法以外の手法によって作製できれば、さらなる性能の向上が可能となる。

第4章では、1600 °CにおけるBZY固溶体領域の組成域を明らかにするために、平衡実験を実施し、1600 °CにおけるBaO-ZrO₂-Y₂O₃擬三元系状態図の再調査とともに1300-1600 °CにおけるBZY10の相安定性の調査を実施した。

平衡実験の結果から、第一の発見として、Ba₃Y₄O₉へのZrの固溶が明らかとなった。Zr⁴⁺はY³⁺を置換していることが推察され、WDS点分析結果からZrの固溶限はZr/(Y+Zr) ~ 47 mol%と評価された。組成および粉末XRDパターンの比較から、先行研究でBaO-ZrO₂-Y₂O₃系三元化合物として報告されたBZY424相やBZ(II)相の一部は、Zr固溶Ba₃Y₄O₉相と同定された。第二の発見として、立方晶ペロブスカイト構造を持ちBZYとは異なる三元化合物相が存在し、本研究ではこれをγ相と命名した。γ相は先行研究に報告された“minor phase”と同一の相であり、本研究ではBZY/Ba₃Y₄O₉/γ phase三相平衡およびBa₃Y₄O₉/γ phase/Y₂O₃三相平衡の存在が確認された。そして、BZYの応用上もっとも重要な発見として、1600 °CにおいてBZY固溶体領域はY/(Zr+Y) (mol%)で定義されるYドーパ率が0-40 mol%で連続であり、一方で、1600 °Cよりも低温においてYドーパ率が10 mol%程度の領域でBZY固溶体領域が不連続であることが推察された。本研究と先行研究から、1600 °Cで焼結されたBZYが微小粒と粗大粒の混在したバイモーダル組織を示す原因として、焼結前にY濃度の異なる二種類のBZY相が混在していることが挙げられる。これは(1) Y濃度の異なるBZY粒の間においてカチオンの拡散が遅いこと(2)緻密化された試料における圧力効果によって二種類のBZY相の共存状態が安定となること の二つの仮説によって説明できる。

本研究の結果から1600 °CにおいてBZY20は単相で安定であることが明らかとなった。また、1600 °Cでの焼結により十分に粒成長した均一な組織を持つBZY20を得るためには、焼結前にBZY中のY濃度を均一にすることが望ましいと言える。

第5章では、前章から明らかとなったBa₃Y₄O₉へのZr固溶の影響について、水蒸気に対する化学的安定性および伝導特性に着目して調査を行った。

本研究では0, 10, 20 mol% Zr置換Ba₃Y₄O₉ (Ba₃(Y_{4-x}Zr_x)O_{9+0.5x})を固相反応法により

第6章 総括

作製し、1600 °C で焼結することで緻密体を得た。粉末 XRD パターンと EPMA-WDS 点分析結果より、すべての試料において BaO-rich な組成を持つアモルファス相と Ba:(Y+Zr) がカチオン比で 4:6 で存在する主相の共存が確認された。したがって、1600 °C において “Ba₃Y₄O₉” 試料は単相ではなく、二相以上が混合した試料であることが示唆された。このために、本研究で確認された主相化合物は Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ と表記するのが適切である。また、加湿酸素雰囲気下での高温 XRD 測定により、Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ 相の水蒸気に対する化学的安定性が Zr 置換量の増大にともなって向上することが明らかとなった。特に、20 % Zr 置換 Ba₃Y₄O₉ 試料では Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ 相の分解は見られなかった。20 % Zr 置換 Ba₃Y₄O₉ 試料の伝導度は 700 °C の乾燥 H₂/O₂ 雰囲気下でおよそ 1 mS/cm であり、これは既報のプロトン伝導体である Sr-doped LaP₃O₉ や La_{6.63}W_{1.17}O_{13.43} などの材料に匹敵する値である。加えて、当温度におけるホール輸率は 0.23 であり、これは代表的なイオン伝導体である BZY20 のホール輸率や Gd-doped CeO₂ の電子輸率に比べて極めて小さい。一方でプロトン伝導の発現は確認されず、酸化物イオンが主な伝導担体であると推察された。したがって、当試料の主相である Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ は IT-SOFC の電解質材料として望ましい特性を持つといえる。一方で、Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ への Zr 置換が化学的安定性の向上や伝導特性の変化に寄与するメカニズムを解明するには、Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ の結晶学的な情報が不可欠である。特に化学的安定性の向上の起源は、ブラウンミレライト構造に代表される優れたイオン伝導度を持ちながら化学的に不安定な材料にも応用できることが期待される。

以上のように、本研究ではペロブスカイト型酸化物を電解質に用いた高性能 PCFC の検討を実施した。その結果から、BZY20 を電解質とする場合、以下のようなことが提言される。まず、BZY20 本来のプロトン伝導率および輸率を活かしエネルギー変換効率に優れた PCFC を実現するには、共焼結法以外の手法により Ni 水素極を付与し、動作温度を 500 °C 以下とする必要がある。BZY20 は 1600 °C において安定で十分に粒成長した均一組織が得られるために、先に緻密な BZY20 を作製し、続いて

Niの拡散しない温度でNi水素極を付与することが妥当と言える。これらの手法により得られたNi拡散のないBZY20緻密電解質とNi水素極の接合体を用いてセルを製作し、第2章で提言された手法により精選された空気極を付与することで、エネルギー変換効率に優れたPCFCの実現が期待される。一方で、第5章の知見をもとにBZY20よりも優れたイオン伝導性酸化物が開発されれば、中温型燃料電池のさらなる高性能化に加え、焼結温度の低下による作製コストの低下などが期待される。これらの実現によって従来のSOFCの低温化によるコスト削減やモノジェネレーション発電への応用によって燃料電池の普及率は向上し、再生可能エネルギーを利用した持続可能な社会の実現に貢献できると言える。

6.2 本研究に関する発表リスト

6.2.1 口頭発表

1. 植野 雄大, 畑田 直行, 韓 東麟, 宇田 哲也; 1500 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO 擬四元系の相平衡, 第40回固体イオニクス討論会, 愛知 (2016).
2. 植野 雄大, 畑田 直行, 韓 東麟, 宇田 哲也; 1300-1600 °C における Y-doped BaZrO₃ 固溶体領域の調査, 2018年電気化学秋季大会, 石川 (2018).
3. 植野 雄大, 畑田 直行, 韓 東麟, 宇田 哲也; バリウムジルコネート系 PCFC を対象とした空気極性能評価における漏れ電流の影響の解明, 2019年電気化学秋季大会, 山梨 (2019).
4. 植野 雄大, 畑田 直行, 韓 東麟, 宇田 哲也; プロトン・ホール混合伝導体を電解質に用いたプロトン伝導セラミック型燃料電池における漏れ電流を考慮した空気極の評価, 資源・素材学会 2019, 京都 (2019).
5. 植野 雄大, 畑田 直行, 韓 東麟, 宇田 哲也; Y-doped BaZrO₃ を電解質とした PCFC における漏れ電流の影響を排した電極抵抗評価, 第45回固体イオニクス討論会, 福岡 (2019).

6.2.2 ポスター発表

1. Katsuhiko Ueno, Naoyuki Hatada, Donglin Han, Yuki Otani, Akiko Kuramitsu, and Tetsuya Uda; Phase equilibria in the BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO system at 1500 °C, The 12th Workshop on Reactive Metal Processing, USA (2017).
2. 植野 雄大, 畑田 直行, 韓 東麟, 倉満 晶子, 豊浦 和明, 宇田 哲也; Y-doped BaZrO₃ 固溶体領域の調査, 第13回固体イオニクスセミナー, 宮崎 (2017).
3. 植野 雄大, 畑田 直行, 韓 東麟, 宇田 哲也; 1500 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO 擬四元系の相平衡, 第14回固体イオニクスセミナー, 新潟 (2018).

6.3 本研究に関する論文リスト

第2章

1. Katsuhiro Ueno, Naoyuki Hatada, Kazuaki Toyoura, and Tetsuya Uda; The underestimation of polarization resistance in O₂ gas-symmetric cells with proton-hole mixed conducting electrolytes (in preparation)

第3章

1. Katsuhiro Ueno, Naoyuki Hatada, Donglin Han, and Tetsuya Uda; Thermodynamic maximum of Y doping level in barium zirconate in co-sintering with NiO, *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 7232 (2019).

第4章

1. Katsuhiro Ueno, Naoyuki Hatada, Donglin Han, Kazuaki Toyoura, and Tetsuya Uda; Reexamination of the phase diagram of the BaO-ZrO₂-Y₂O₃ system: investigation of the presence of separate region in Y-doped BaZrO₃ solid solution and the dissolution of Zr in Ba₃Y₄O₉, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **24**, 1523 (2020).

第5章

1. Katsuhiro Ueno, Naoyuki Hatada, and Tetsuya Uda; New good ionic conductor: Ba-deficient Ba₃Y₄O₉ with the Zr substitution (submitted to *Solid State Ionics*)

謝辞

本研究の遂行にあたり、京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 教授 宇田哲也先生に厚く御礼申し上げます。研究に対する姿勢をはじめ、研究計画、熱力学や電気化学の基礎、実験、論文の作成まで多大なるご指導、ご鞭撻を賜りました。宇田先生から直々に博士後期課程への進学を勧められたことは、今でも光栄に思います。

本論文の作成にあたり、副査として多くのご助言を賜りました京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 教授 邑瀬邦明 先生ならびに教授 安田秀幸 先生に心より御礼申し上げます。

第2章のPCFCにおける電極性能の評価手法の検討、ならびに第5章の新規イオン伝導セラミックスに関する研究の遂行にあたり、ご助言を賜りました住友電気工業株式会社、株式会社 IHI、三井金属鉱業株式会社、東京瓦斯株式会社のご関係の皆様へ心より御礼申し上げます。また、第4章の1800°Cでの熱処理に際し、東北大学大学院工学研究科機械機能創成専攻 井口史匡 准教授には電気炉を使用させていただきました。ここに感謝の意を表します。また、第2章のPdの無電解めっき用の試薬は奥野製薬工業株式会社からご提供いただきました。ご関係の皆様へ心より感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、研究方針、実験手法の立案や結果への考察、学会発表ならびに論文の作成など、あらゆる面で大変丁寧にご指導いただきました京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 助教 畑田直行 先生に深い感謝の意を示します。畑田先生のご助力がなければ本研究の遂行は叶わなかったと思います。重ねて深甚なる感謝の意を示します。

本研究の実施においてディスカッションでのご助言や実験における多大なるご助力をいただきました京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 特定准教授 韓東麟 先生 (現蘇州大学 教授) に心より感謝申し上げます。また、第2章の数値解析手法のプログラムの作成をはじめ、様々なご助力をいただきました京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 准教授 豊浦和明 先生に心より御礼申し上げます。

本研究を実施するうえで有益な議論ならびにご助言を賜りました京都大学大学院

工学研究科材料工学専攻 特定准教授 谷ノ内勇樹 先生 (現九州大学 准教授) 、特定准教授 安田 幸司 先生、助教 岸本章宏 先生に心より感謝申し上げます。

モノクロメータを用いた粉末 XRD 測定および ICP 測定でご協力いただいた材料工学支援室の鹿住健司 様、佐々木宣治 様、宇野優衣 様に深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 表面処理工学研究室の皆様には多大なるご助力をいただきました。特に、装置や試薬の管理などのご支援をいただきました倉満晶子 特定研究員、事務手続きをはじめ多数のご支援をいただきました清水一恵 事務補佐員、澤田祐希 事務補佐員、松本景子 事務補佐員 (現 大阪大学レーザー科学研究所 技術補佐員) 、安井明子 事務補佐員、盧昕嬋 事務補佐員、佐藤かおり 事務補佐員、三木 彩夏 事務補佐員に心より感謝申し上げます。また、博士後期課程の学生として研究生活を共にする中で日常的に議論を重ね、多くを学ばせていただいた鎮目邦彦 様 (現 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 特定助教) 、熊本和宏 様 (現 東邦チタニウム株式会社) 、井上貴博 様 (現 株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ) 、陳希木 様に深甚の謝意を示します。さらに、研究室で共に過ごした表面処理工学研究室の先輩、後輩の皆様には研究生活・私生活のあらゆる面でご支援いただきましたこと、深く御礼申し上げます。

最後に、九年にわたる学生生活を快諾し、あらゆる面からご支援いただいた家族である父 植野隆三 様、母 植野裕美子 様、妹 植野まりな 様、弟 植野将大 様に深く感謝いたします。また、研究生活の理解を示し、常に優しく見守ってくれた下田文子様、いつでも温かい言葉をくれた高校来の友人である脇田鉄平 様、秋山和慶 様、吉田周平 様、岩永陸 様に深い感謝の意を示します。

令和3年(2021年)3月

植野 雄大

