

プロトンセラミック燃料電池における電極反応と発電特性

北林, 康喜

<https://hdl.handle.net/2324/7363764>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



プロトンセラミック燃料電池における 電極反応と発電特性

北林 康喜

目次

第 1 章 緒言	1
1.1 緒言	1
1.1.1 地球環境とエネルギー問題	1
1.1.2 固体酸化物形燃料電池	1
1.2 プロトンセラミック燃料電池	4
1.2.1 プロトンセラミック燃料電池の原理	4
1.2.2 プロトンセラミック燃料電池の構成材料に要求される特性	6
1.3 プロトンセラミック燃料電池における電解質材料の現状と課題	8
1.3.1 プロトン伝導性酸化物 $\text{BaZrCeYYbO}_{3-\delta}$ の基礎物性	8
1.3.2 アクセプター元素置換による酸素空孔の形成	12
1.3.3 酸素空孔を介した水和反応	12
1.3.4 水和反応と塩基度	16
1.3.5 酸素空孔を介したホール導入反応	17
1.3.6 Sc 置換がプロトン濃度に及ぼす影響	19
1.4 プロトンセラミック燃料電池におけるカソード材料の現状と課題	21
1.4.1 ダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の構造と基礎物性	21
1.4.2 カソード材料におけるトリプルキャリア伝導とその優位性	23
1.4.3 カソード材料におけるトリプルキャリア特性の定量	25
1.4.4 カソード表面における化学状態と電極反応	32
1.5 プロトンセラミック燃料電池におけるアノード材料の現状と課題	34
1.5.1 プロトンセラミック燃料電池の燃料とエネルギーキャリア	34
1.5.2 アンモニアを燃料としたプロトンセラミック燃料電池の現状と課題	37

1.5.3	アンモニアを燃料としたプロトンセラミック燃料電池の アノード電極触媒活性と発電特性	41
1.6	本研究の目的	42
1.7	参考文献	44
第 2 章	$\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ カソード材料におけるトリプルキャリアと表面反応機構	57
2.1	緒言	57
2.2	実験方法	58
2.2.1	試料作製	58
2.2.2	機械学習を用いたペロブスカイト相の単相-多相予測	60
2.2.3	粉末 X 線回折法を用いた結晶構造の評価	62
2.2.4	H-D 交換熱重量分析を用いたホーループロトン共存状態における プロトン濃度の決定	62
2.2.5	ヨウ素滴定を用いた酸素空孔量の決定	64
2.2.6	直流 4 端子法を用いた電気伝導度の測定	66
2.2.7	交流インピーダンス法を用いた面積比抵抗の測定	66
2.2.8	X 線光電子分光法を用いたカソード表面状態の評価	68
2.3	結果および考察	70
2.3.1	$\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ における単相-多相予測と結晶構造	70
2.3.2	$\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ におけるトリプルキャリア濃度	74
2.3.3	$\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ における電気伝導度および面積比抵抗	79
2.3.4	$\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ 表面における化学状態と反応機構	84
2.4	結言	101
2.5	参考文献	102

第 3 章	$\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ カソードを用いたプロトンセラミックセルの	
	発電および水電解特性	104
3.1	緒言	104
3.2	実験方法	105
3.2.1	$\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ カソードを用いたプロトンセラミックセルの作製	105
3.2.2	燃料電池発電特性の評価	107
3.2.3	水電解特性の評価	107
3.3	結果および考察	109
3.3.1	$\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ カソードを用いた プロトンセラミックセルの発電特性	110
3.3.2	$\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ アノードを用いた プロトンセラミックセルの水電解特性	115
3.4	結言	120
3.5	参考文献	121
第 4 章	Ru 触媒付与プロトンセラミック燃料電池の作製	122
4.1	緒言	122
4.2	実験方法	123
4.2.1	アンモニアを燃料としたプロトンセラミック燃料電池における触媒選定	123
4.2.2	Ru 触媒をアノード電極に付与したプロトンセラミックセルの作製	125
4.2.3	プロトンセラミックセルにおける薄膜電解質の結晶構造評価	127
4.2.4	走査型電子顕微鏡を用いたプロトンセラミックセルの組織観察	127
4.2.5	プロトンセラミックセルにおける元素分布	127
4.3	結果および考察	128

4.3.1	Ru 電極触媒の粒子分布	128
4.3.2	プロトンセラミックセルにおける薄膜電解質の結晶構造	129
4.3.3	Ru 電極触媒(層型)の微細構造	131
4.3.4	Ru 電極触媒(混合型)の微細構造	135
4.4	結言	137
4.5	参考文献	138

第 5 章 Ru 触媒付与プロトンセラミック燃料電池におけるアンモニア燃料利用と

	発電特性	139
5.1	緒言	139
5.2	実験方法	140
5.2.1	アンモニア分圧と起電力の相関解析	140
5.2.2	燃料電池特性の電気化学評価	142
5.2.3	アンモニア転化率の評価	144
5.3	結果および考察	145
5.3.1	水素およびアンモニア供給時の燃料電池特性	145
5.3.2	プロトンセラミック燃料電池セルにおけるアンモニア転化率	150
5.3.3	アンモニア転化率がオーミック抵抗および分極抵抗に及ぼす影響	154
5.3.4	アンモニア転化率が起電力に及ぼす影響	158
5.3.5	アンモニア供給時における理論起電力からの乖離と Ru の効果に関する考察	161
5.3.6	アンモニア燃料利用時におけるプロトンセラミック燃料電池の耐久性	164
5.4	結言	168
5.5	参考文献	169

第 6 章 総括	170
謝辞	174

第1章 緒言

1.1 緒言

1.1.1 地球環境とエネルギー問題

地球環境とエネルギー問題は、現代社会において重要な課題の一つである。化石燃料への依存が続く中、温室効果ガスの排出や資源の枯渇といった問題が深刻化しており、これらを解決するための新たなエネルギー技術の導入が急務となる。特に、再生可能エネルギーの導入とともに、クリーンで高効率なエネルギー創出技術の開発が求められている。

再生可能エネルギーはエネルギー問題解決策として重要な選択肢ではあるが、供給の安定性とエネルギー貯蔵の課題が残る。一方で、燃料電池は、クリーンエネルギー創出技術として特に注目を集めている。燃料電池は水素をエネルギー源とし酸素との化学反応 ($H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$) を通じて発電を行う。この過程で排出されるのは水のみであり、二酸化炭素や有害物質の排出がない。これにより、温室効果ガスの削減に寄与すると言われている。また、燃料電池はその高い発電効率から、従来の火力発電などの発電方法に比べてエネルギー効率に優れている[1-4]。これらの理由から燃料電池は地球環境の保護とエネルギー問題の解決において重要な役割を果たす技術であり、今後の持続可能な社会を支えるために重要性を増していくと考えられる。

1.1.2 固体酸化物形燃料電池

燃料電池の種類としては主に固体高分子形燃料電池 (PEFC)、リン酸形燃料電池 (PAFC)、熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC)、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) が挙げられる。表 1-1 にこれらの比較を示す[5]。これらの燃料電池の中で固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) は作動温度が高く水の潜熱分のエネルギー利得があるため、高い発電効率を発揮する。また、水素だけでなくメタンや一酸化炭素など

も燃料として利用できること、貴金属触媒を必要としないというメリットも存在する。一方で、700℃以上の高温動作であるため構成部材の劣化が速い、運用コストが高い、電池の小型化が難しいなどの課題が残る。そのため、400-700℃程度の中温度域で作動する燃料電池の開発が進められている。

酸素イオン伝導体を用いた燃料電池は温度の低下に伴って酸素イオンの拡散性が低下し、伝導度が低下してしまうため中温度域においての実用化は困難である。そこで、酸素イオンと比較して電解質中の拡散障壁が小さく、イオン伝導度の活性化エネルギーが小さいプロトン(H^+)がキャリアとなるプロトンセラミック型燃料電池(Proton Conducting Fuel Cell, PCFC)が中温動作燃料電池として期待されている。

表 1-1. 燃料電池の特徴 [3][6].

	SOFC	MCFC	PAFC	PEFC	PCFC
主な電解質	安定化 ジルコニア	炭酸リチウム/炭酸カリウム	リン酸	フッ素系ポリマー	ジルコン酸バリウム
イオン導電種	O^{2-}	CO_3^{2-}	H^+	H_3O^+	H^+
電解質の形態	固体	溶融塩	固液混合体	固体	固体
作動温度	~1000°C	600~700°C	~200°C	50~80°C	400~700°C
電極触媒	不要	不要	Pt 系	Pt/C	不要
燃料ガス	H_2 、 CO 、 NH_3	H_2 、 CO	H_2	H_2	H_2 、 CO 、 NH_3
発電効率	40 – 65 % (燃料が希釈)	40 – 60 %	35 – 42 %	30 – 40 %	50–70% (燃料希釈なし)
燃料源	石油 天然ガス メタノール 石炭	石油 天然ガス メタノール 石炭	天然ガス ナフサ メタノール	天然ガス メタノール	石油 天然ガス メタノール 石炭
使用形態	薄膜	ペースト	マトリックス	膜	薄膜
耐食性の比較	非常に良い	良い	良い	中程度	非常に良い
課題	耐久性 セル構造 電解質薄膜化 燃料が希釈される	耐食 耐熱化 熱収支	白金使用量の低減 触媒開発	白金使用量の低減 長寿命化	カソード 電極開発

1.2 プロトンセラミック燃料電池

1.2.1 プロトンセラミック燃料電池の原理

プロトンセラミック燃料電池(PCFC)セルは、従来型の酸素イオン伝導型の固体酸化物形燃料電池(SOFC)セルに比べ、コストおよび耐久面でメリットを有するため、近年着目されている発電デバイスである。図 1-1 に SOFC および PCFC 動作時の反応模式図を示す。中温度域(400-700°C)でイオン伝導度が 0.01 Scm^{-1} を超える[7]プロトン伝導型固体酸化物を電解質とすることで、酸素イオン伝導型と比較して低い温度で動作させることが可能であるため、耐熱材料やセパレータなどの構成部材の選択肢を広げ、コストを低下させることができる。また、水素やアンモニアなどの燃料となる気体を供給する側の電極であるアノード側で、発電反応の副生成物である水が生成しないため燃料の希釈がなく、高い燃料利用率を保つことができ発電効率が高い[1-4], [7-12]。これらのメリットにより、クリーンかつ高効率で安価な発電技術として PCFC は近年注目を集めている。また、PCFC とまったく同一の形態のセルを可逆的に水電解作動させ、水素の生成と発電を単一セルで担うことができるプロトンセラミック燃料電池/水電解セル(Reversible Protonic Ceramic Electrochemical Cells, PCrC)の特性に関しても、さらなる実用化を見越した実施例として報告されている[14]。

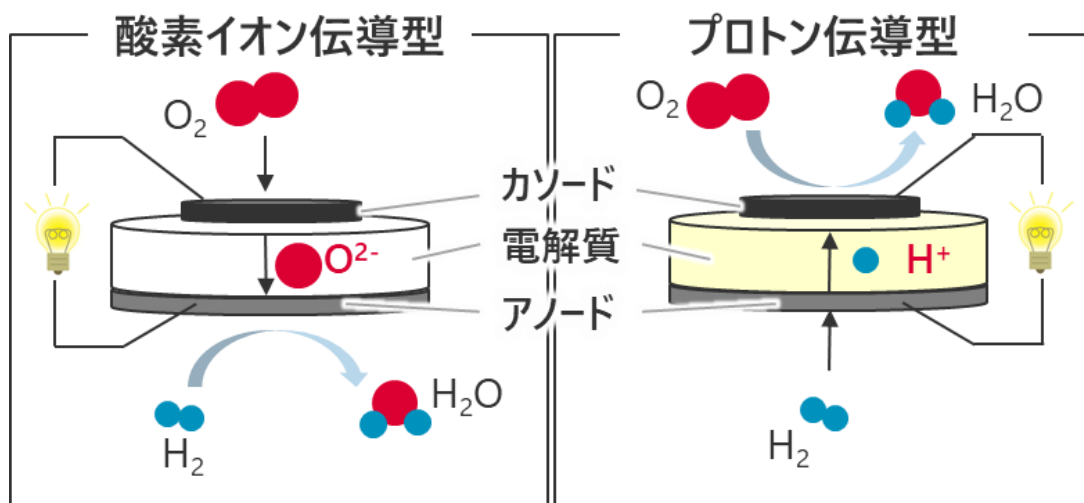


図 1-1. 酸素イオン伝導型燃料電池とプロトン伝導型燃料電池の反応比較. プロトンセラミック燃料電池は燃料(水素)側に水が発生せず、燃料の希釈が生じないため高い燃料利用率と発電効率を見込める.

1.2.2 プロトンセラミック燃料電池の構成材料に要求される特性

プロトンセラミック燃料電池セル(PCFC)は、プロトン伝導型固体電解質および燃料である水素をプロトンに乖離させるアノード、気相中の酸素分子を酸素イオンに乖離し、プロトンと反応させることで水を生成するカソードの3つの構成部材からなる。

まず、燃料電池の電解質に要求される主な特性を2つ示す。1つ目は高いイオン伝導度であるためである。電解質材料はイオン伝導を担うため、高いイオン伝導度(PCFCにおいてはプロトン伝導度)が要求される。1.2.1節に示したように、燃料電池の電解質として応用するためには通常、面積抵抗を $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下に抑えることが要求され、これは $15 \mu\text{m}$ の電解質膜を仮定した場合、目的の温度域においてイオン伝導率が 0.01 Scm^{-1} を超える必要がある。2つ目はイオン輸率である。イオン輸率は、電解質材料中を流れる電流のうち、イオン伝導による割合を示すパラメータである。イオン輸率が1(=100%)より小さい場合、電解質中で対象とするイオンだけでなく電子もしくはホールが伝導することを意味する[14-18]。これらのイオン以外のキャリアは電子リークと呼ばれる現象を引き起こし、燃料電池の発電効率を低下させる要因となるため、電解質の輸率は1に近いことが望ましい。プロトン伝導型電解質において電子リークが発生するメカニズムに関しては、1.3.5節で説明する。

続いて、アノード材料に求められる特性を示す。アノードは水素の吸着乖離及びプロトン、電子の伝導を担う必要があるため、比較的高い触媒活性およびプロトンおよび電子の伝導性が要求される。これらの特性を満足する単体材料は現状見つかっていないため、PCFCのアノードは金属およびプロトン伝導型セラミックのコンポジットで構成されることが多い[19-24]。一般的には、安価かつ高温における触媒活性の高いNiおよび電解質に用いるプロトン伝導型酸化物を混合して形成する。また、アノード中はガスの拡散が生じるため、キャリアの伝導パスを損なわない程度に気孔を持たせることも重要である。

最後に、カソード材料に要求される特性を示す。カソードは酸素の吸着乖離及び水蒸気生成の反応場となるため、電子、プロトン、酸素の 3 つのキャリアが関与し、これらのキャリア伝導を有する材料が高いカソード反応活性を有すると言われている[17], [18-23](詳細は 1.4.2 節で述べる)。電極のカソード反応活性は、一般的に交流インピーダンス法により測定される面積抵抗(Area Specific Resistance, ASR)と呼ばれる指標を用いて評価される[29-33]。上記の性質を備えるカソード材料は酸化物材料である場合が多く、集電体との電氣的な接触抵抗を低減するため高い電気伝導度も要求される。

1.3 プロトンセラミック燃料電池における電解質材料の現状と課題

1.3.1 プロトン伝導性酸化物 $\text{BaZrCeYYbO}_{3-\delta}$ の基礎物性

1.2.1 節で前述したように、1980 年代初頭に Iwahara らによって発見されて以来[35], [36]、プロトン伝導性固体酸化物は 400–700°C の中温度領域において利用可能な PCFC の電解質などの電気化学デバイスとして応用が期待されている。特に、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型構造を有するジルコン酸バリウム(BaZrO_3 、図 1-2)は、 Zr^{4+} サイトを 3 価のアクセプター元素 M^{3+} によって部分的に置換すると、この中温度領域で化学的安定性を持ったまま高いプロトン伝導度を示すようになるため[36-42]、有力な電解質候補材料として注目されている。

なかでも、ジルコン酸バリウムとジルコン酸セリウムの混合系を母相とした $\text{Ba}(\text{Zr,Ce})_{1-x}(\text{Y,Yb})_x\text{O}_{3-\delta}$ は、近年の PCFC の電解質材料として最も使用される組成の 1 つである[19-24]。ジルコン酸バリウムおよびジルコン酸セリウムの B サイトを 3 価のカチオンである Y^{3+} と Yb^{3+} で置換した組成であり、高いプロトン伝導度と化学的安定性を有すると報告されている[21]。また、 BaZrO_3 - BaCeO_3 系電解質におけるプロトン伝導度の組成依存性については、 Zr の割合の増加に伴い伝導が低下する傾向が報告されている[18]。これは、ジルコン酸バリウムの難焼結性に起因すると説明されており、 Zr を多量に含む組成においては結晶粒径が小さくなりやすく、粒界抵抗が大きくなりやすい。一方で、 Ce の量を増加させることによるデメリットも報告されている。一つは電子リークに関連する課題である。還元雰囲気下で BaCeO_3 は Ce の還元に伴い下記式の反応を生じて電子伝導性を示す[18]。



燃料電池セルにおいて電解質のイオン輸率が低下すると電解質内をイオン性では

なく電子性の電流が流れ、起電力が低下する。燃料電池環境下ではアノード側には還元性のガス(水素やアンモニア)、カソード側には酸化性のガス(酸素や空気)が供給されるため、(1.1)式の Ce 還元反応の影響は少なからず発生する。また、材料安定性に対する影響として、 BaCeO_3 は BaZrO_3 と比較して水蒸気や二酸化炭素と反応しやすい点が挙げられる。図 1-3 に BaZrO_3 および BaCeO_3 の H_2O および CO_2 との分解反応自由エネルギーの温度依存性を示す[18]。 BaZrO_3 と BaCeO_3 が H_2O または CO_2 と反応し分解する反応の自由エネルギー変化を比較すると、どちらの反応においても BaCeO_3 の分解の自由エネルギー変化は BaZrO_3 の分解の自由エネルギー変化より小さくなり、Ce を含む系の方が化学的に不安定であることが報告されている[18]。これは、 $\text{Ba}(\text{Zr,Ce,Y,Yb})\text{O}_{3-\delta}$ 系において実験的にも確認されており、Ce を多く含み伝導度が比較的高い $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ よりも、Ce 量を減らした $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ を用いて作製した燃料電池セルの方が二酸化炭素中の耐久性が向上する結果が報告されている[21]。したがって、水電解のような高加湿環境や大気を供給する場合は、Ce の添加量を減少させるなど、耐久性の観点から組成を調整する必要がある。

ジルコン酸バリウムに添加する 3 価の希土類金属として、Y は広く用いられてきた元素である。一方で、 $\text{Ba}(\text{Zr,Ce,Y,Yb})\text{O}_{3-\delta}$ 系では Yb を 3 価のカチオンとして Y と同量添加するケースが多い。これは、電解質とアノードに含まれる Ni との反応を防止するためである。Ni はペロブスカイト構造の 6 配位位置に安定して存在するため、焼成や評価時の熱拡散によってペロブスカイト構造を取るプロトン伝導性電解質に置換固溶する現象が報告されている[20]。先行研究によると、電解質中への Ni^{2+} の固溶は、電気的中性条件をずらし、導入されるプロトン濃度およびプロトン量を大幅に低下させてしまう。これに対し、Yb を添加することで Ni の固溶を効果的に抑制できる事例が報告されている[44]。

本研究では、水電解反応のような高加湿雰囲気を伴う評価においては、高い材料安定性に起因する実験再現性を重視し、 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ を採用してデバイス作製を実施する(2, 3 章)。一方で低加湿および二酸化炭素の存在しない直接アンモニア燃料電池系には $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ を用いたデバイスを適用する(4, 5 章)。

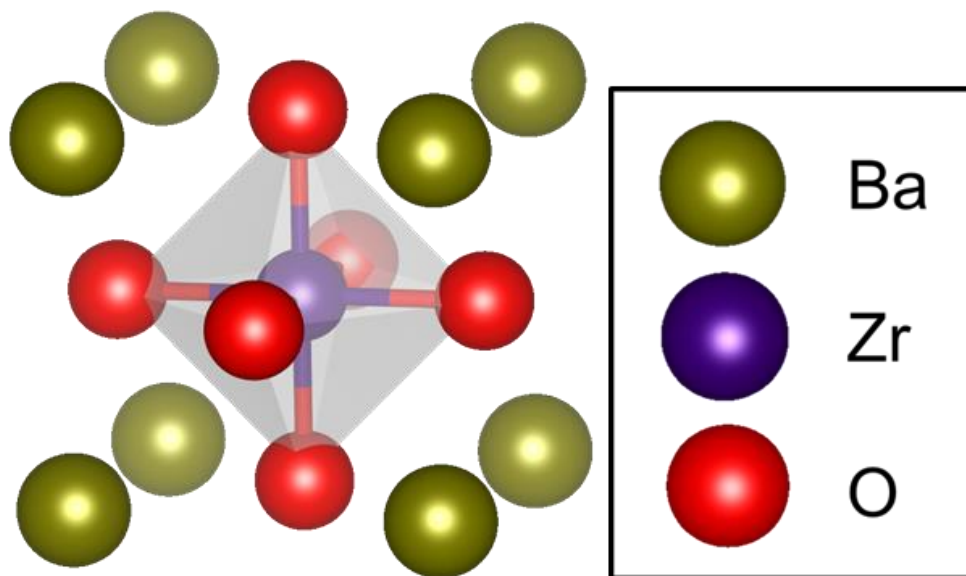


図 1-3 . ジルコン酸バリウム BaZrO_3 の結晶構造. 立方晶ペロブスカイト構造を有する. 結晶構造は VESTA により描画した[45].

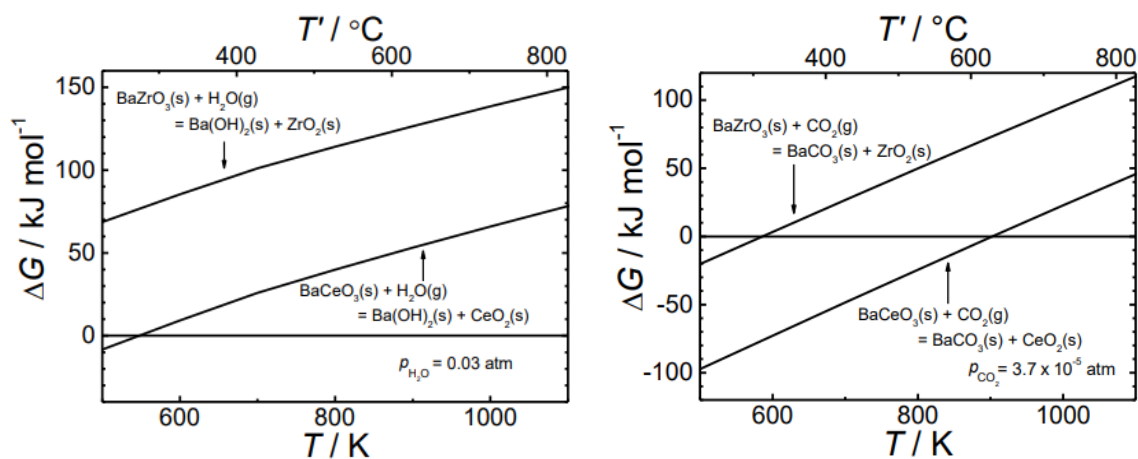
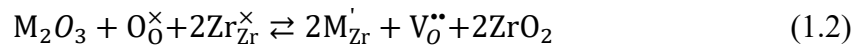


図 1-4. BaZrO_3 と BaCeO_3 が H_2O (左)または CO_2 (右)と反応し分解する際の自由エネルギー変化[18]. いずれも BaCeO_3 のほうが負の値を取りやすく、不安定となる.

1.3.2 アクセプター元素置換による酸素空孔の形成

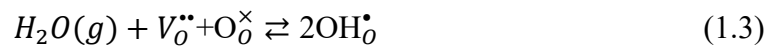
プロトン伝導型酸化物に酸素空孔を形成する手段として、アクセプター元素置換がある。一例として、希土類 M 置換ジルコン酸バリウム($\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$)について、 Zr^{4+} サイトに相対的に価数の小さい M^{3+} を置換元素として導入すると、電気的中性条件を満たすため、酸化物中に酸素空孔(V_{O})が導入される。この反応は Kröger-Vink 標記を用いて、下の欠陥反応式によって表される(式(1.2))。



この酸素空孔が酸化物にプロトンやホールを導入するために必要不可欠である。

1.3.3 酸素空孔を介した水和反応

プロトン伝導性酸化物材料では、水蒸気雰囲気下において、元素置換により導入された酸素空孔が OH 基で充填される水和反応(式(1.3)、図 1-5)が起こる。この反応によって酸化物内部にプロトンが OH 基として導入されることで、プロトン伝導性が発現する[38], [39], [46], [47]。



これらの欠陥反応式から理解できるように、元素置換による酸素空孔の導入が本材料のプロトン伝導性を発現させる水和反応に重要な要素である[46-54]。

水和反応(式 1.3)の平衡定数 K_{hyd} は理想溶体を仮定することで、以下の通り書き表される。

$$K_{\text{hyd}} = \frac{[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][\text{O}_{\text{O}}^{\times}]} \quad (1.4)$$

ここで $[i]$ は化学種 i のモル濃度、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ は水蒸気分圧を表している。ペロブスカイトの点欠陥を対象に系の電気的中性条件を考慮すると、以下の式(1.5)が成り立つ。

$$2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] + [h^{\bullet}] = [M'_{\text{Zr}}] \quad (1.5)$$

また、ペロブスカイト構造におけるユニットセルあたりの酸素原子数は 3 であるため、式(1.6)が成立する。

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{O}_{\text{O}}^{\times}] + [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = 3 \quad (1.6)$$

式 (1.5)および(1.6)を式(1.4)へ代入することで、水和反応の平衡定数 K_{hyd} は以下のように表される。

$$\begin{aligned} K_{\text{hyd}} &= \frac{4[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}(6 - [M'_{\text{Zr}}] - [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] - [h^{\bullet}])([M'_{\text{Zr}}] - [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] - [h^{\bullet}])} \quad (1.7) \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{hyd}}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{hyd}}}{R}\right) \end{aligned}$$

ここで ΔH_{hyd} および ΔS_{hyd} は水和反応エンタルピーおよびエントロピーである。正孔濃度が無視できるほど小さい純粋なプロトン伝導性材料、もしくは酸化反応(式(1.3))が優勢でない還元雰囲気である場合は $[h^{\bullet}] \approx 0$ と近似され、式(1.7)は式(1.8)で表される。

$$K_{\text{hyd}} \approx \frac{4[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}(6 - [M'_{\text{Zr}}] - [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}])([M'_{\text{Zr}}] - [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}])} \quad (1.8)$$

これは、純粋なプロトン伝導性材料における水和熱力学を考慮した場合の平衡定数と同形である [8]。 ΔH_{hyd} および ΔS_{hyd} は水和反応のエントロピーおよびエンタルピーを表す。水和反応の熱力学は上式に基づき、 $\ln K_{\text{hyd}}$ を温度の逆数に対してプロットすること (van't Hoff の関係式) で評価できる。水和および酸化反応によるキャリア生成

熱力学は熱重量分析法により決定される。式(1.3)で観測されるキャリア導入反応においては、酸素空孔消失による測定試料の質量増加が観測される。増加した重量からキャリア濃度の温度・酸素分圧・水蒸気分圧依存性から平衡定数を決定する。

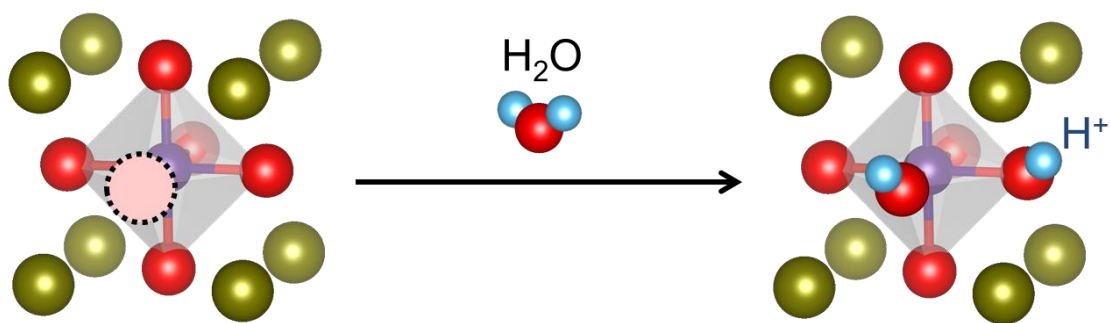


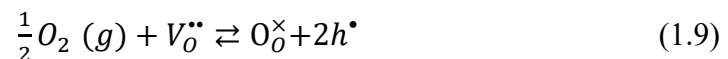
図 1-5. 酸素空孔を介した水和(プロトン導入)反応の模式図. 結晶構造は VESTA [45]により描画した.

1.3.4 水和反応と塩基度

水和のエンタルピー ΔH_{hyd} およびエントロピー ΔS_{hyd} は、ホストとドーパントの化学的性質に強く依存する。ペロブスカイト酸化物中のプロトン安定性に寄与する因子として、酸素イオンの塩基度が提案されている[37], [39], [47], [56], [57]。塩基度は、ブレンステッドの定義によると、プロトンを受け取る(引き付ける)程度であり、 $\text{O}_\text{O}^\times + h^\square + \frac{1}{2}\text{H}_2 \xrightleftharpoons{K_a} \text{OH}_\text{O}^\square$ の平衡定数 K_a で表すことができる。しかし K_a は観測可能なパラメーターでは直接定義できない。ペロブスカイト酸化物の塩基度は、構成イオンの電気陰性度を指標として定性的に説明されている。酸素イオンの塩基度を見積もるための因子として、1 つ目に B サイトカチオンの電気陰性度がある[39]。実際の電気陰性度との傾向に完全一致はしないが、 B サイトカチオンの電気陰性度が小さくなるほど、200–1000°C の領域における水和の平衡定数が大きい傾向が、 $\text{SrTi}_{0.98}\text{Sc}_{0.02}\text{O}_3$ (1.54)、 $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.17}\text{Nb}_{1.83}\text{O}_9$ (1.55)、 $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ (1.59)、 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ (1.33)、 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ (1.12) において提案されている(カッコ内はポーリングの電気陰性度)[39]。このような、系の電気陰性度が小さく、塩基度が高くなるほど水和反応が生じやすい傾向は、電解質に用いられるようなプロトン伝導型酸化物だけでなく、カソード材料のような混合伝導性の系においても報告事例が存在する[31]。したがって、プロトン濃度を上昇させるための材料設計指針として、電気陰性度の低い元素置換は有効な手段であると言える。このように、格子中酸素および酸素空孔は水和反応と密接に関連するが、次に示すように、プロトンではなくホールの導入反応にも関連すると言われている。

1.3.5 酸素空孔を介したホール導入反応

乾燥酸化雰囲気(高酸素分圧、低水蒸気分圧下)では酸素空孔に酸素が入り込み電気的中性条件によりホールが導入される酸素空孔の酸化反応(式 1.3)が支配的に起こる(図 1-6)。



湿潤酸化雰囲気(高酸素分圧、高水蒸気分圧下)では式(1.3)、(1.9)が同時に起こると考えられているが、各キャリアの環境は複雑になる。また、温度の上昇に伴い脱水するためプロトン濃度が減少し、ホール伝導や酸素イオン伝導が支配的になる。

上記のようなキャリア濃度の変化はあくまで一般的な傾向であり、その他、構造内での金属イオンと酸素の電気陰性度の差、構造の対称性、A サイト、B サイトのカチオン種でもキャリア濃度は変化するので材料ごとにキャリア濃度は様々な値を取る[28], [31]。電解質材料においては、上記のホール導入反応により電子性の電流が流れてしまうことで(漏れ電流)、起電力や発電効率の低下を招くため、電解質の組成や動作条件を工夫することでホールの導入を防止する必要がある。

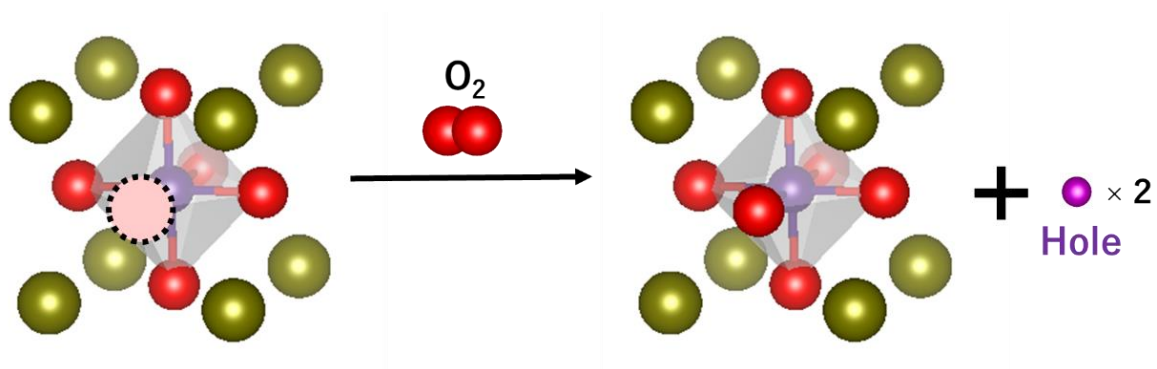


図 1-6. ペロブスカイトの酸素空孔の酸化反応.

1.3.6 Sc 置換がプロトン濃度に及ぼす影響

近年、酸化物の水和能力を向上させる材料設計指針として、高濃度 Sc を添加する手法が提案されている。Hyodo らは BaZrO_3 に 60%Sc をドーピングすることにより中温域 (396°C~534°C) で 0.01 S cm^{-1} という高いプロトン伝導を観測し、ペロブスカイト構造への高濃度 Sc ドーピングがプロトンの濃度および拡散性を向上させる効果があることを報告した(図 1-7) [47], [58]。カソード、電解質を問わず、プロトン伝導型燃料電池に関連するペロブスカイト型酸化物の B サイト元素にはしばしば Zr や Co が存在していることが多いが、Sc はこれらの元素と比較的イオン半径が近い (Co^{3+} : 0.61 Å, Zr^{4+} : 0.72 Å, Sc^{3+} : 0.74 Å) ため、固溶限が広くなりやすく、高濃度置換が見込める。1.3.2 節で述べたように、B サイトに存在する 4 価のカチオンを 3 価のカチオンで置換することで系内において電荷補償が生じ、酸素空孔が導入される。したがって、水和反応が生じやすくなり、プロトン濃度の向上が期待できる。また、カソード材料は Co を含んだ組成が多く、Sc は Co より電気陰性度が低い (Co: 1.89, Sc: 1.36) ため、Sc 置換を実施することにより酸素イオンの塩基度が上昇し、1.3.4 節で述べたように水和しやすくなる。このように、プロトン伝導型燃料電池で用いられる材料系に対する高濃度 Sc 置換は、材料のプロトン濃度の上昇という観点から有効であると考えられる。

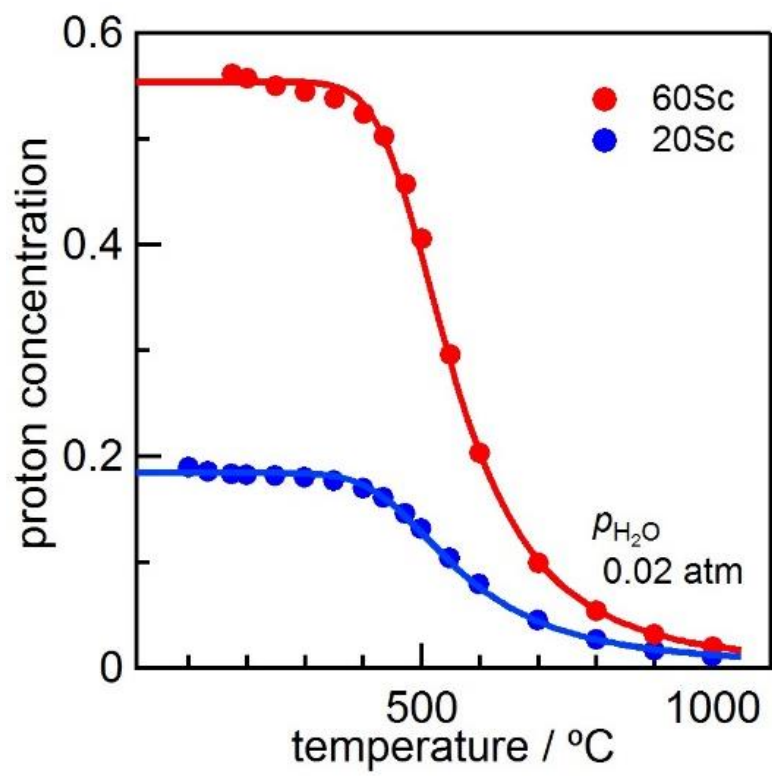


図 1-7. $\text{BaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ 中の Sc 濃度とプロトン濃度の関係[58].

1.4 プロトンセラミック燃料電池におけるカソード材料の現状と課題

1.4.1 ダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の構造と基礎物性

ダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC) は高い電気伝導度と非常に高速な酸素イオン拡散および表面交換特性を示すため、酸素センサーや酸素分離膜、そして固体酸化物形燃料電池のカソード材料として活用されてきた[59]。図 1-8 に PCFC のカソード組成の歴史を示す。PCFC においても、2012 年に PBC をカソードとして適用した報告が存在し、その後も多数の文献でカソードとして適用されている[31]。

次に、PBC の結晶構造を図 1-9 に示す。PBC は A サイトに存在する Pr および Ba のカチオンがサイズ差により交互に BaO 層および PrO 相に配位され、c 軸に沿って二重層状の基本格子単位を取る。 δ の減少に伴い、B サイトに存在する Co^{4+} が Co^{3+} に還元され、酸化環境内で Co の価数に関与せず Co-O 八面体構造が形成されている[59]。ダブルペロブスカイト構造は酸素空孔濃度が c 軸[001]面に沿って高くなりやすく、酸素イオン拡散係数が単ペロブスカイト構造よりも高くなりやすい[13], [60]。しかしながら、プロトンセラミック燃料電池系におけるダブルペロブスカイトカソードの特性に関しては未だ不明な部分が多い[13]。

上述したように PBC は良好なカソード特性を示す。700°C で 900 S/cm 程度の高い電気伝導度と[61]、 $5.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ の高い酸素イオン拡散係数を示し[31], [62]、これは高活性なカソード材料として知られ、実用化された酸化物イオン伝導型燃料電池にも使用される $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ と同等の水準である。さらに、PBC は酸素空孔を多く有するため、式(1.3)に示す水和反応が生じる可能性が高く、2000 年代初頭から用いられてきた他のカソード材料と比較するとプロトン吸収能力が高いことも長所の 1 つである[31]。本研究では、上述したような性能面の利点および、系内に含まれる元素種が比較的少なく、合成や実験の再現性が高いことにも着目し $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ をカソードのベース材料として選択して研究を実施した。

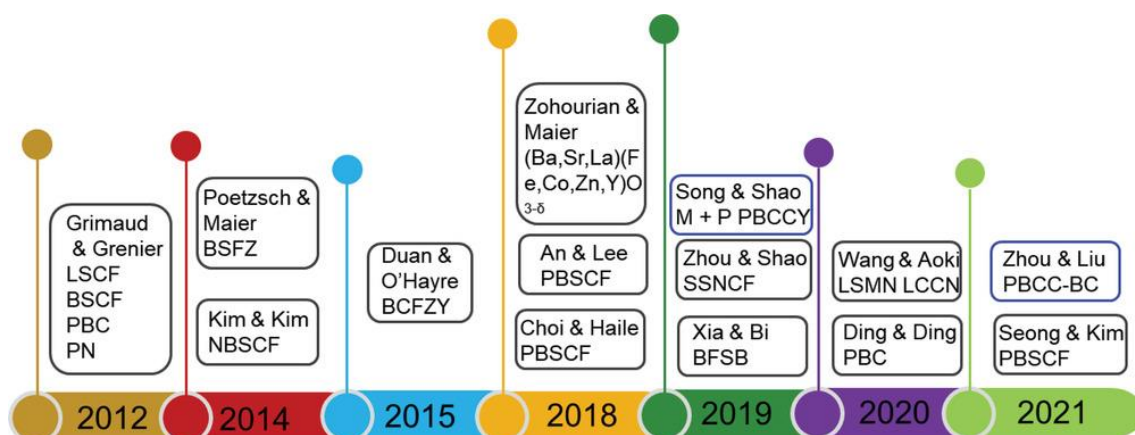
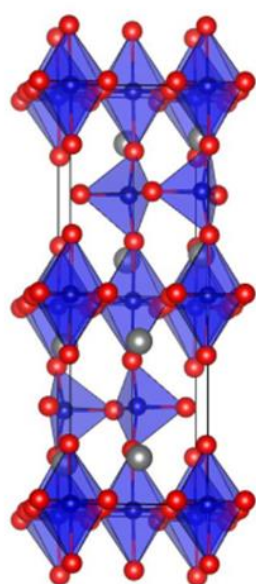


図 1-8. PCFC カソード材料の歴史[31]. $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC)は LSCF と並び、研究当初から用いられた最もベーシックなカソード組成の 1 つである.



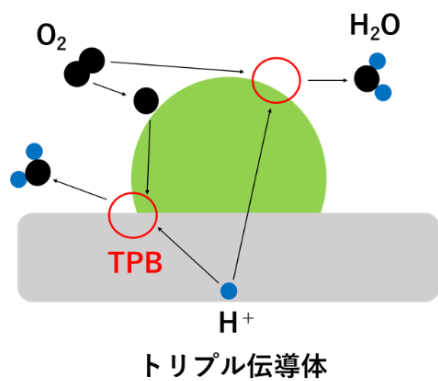
- Oサイト : O^{2-}
- Bサイト : Co^{3+}
- Aサイト : Pr^{3+} , Ba^{2+}

図 1-9. $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の結晶構造. 正方晶ダブルペロブスカイト構造(空間群: P4/mmm)を取り、A サイトに Pr および Ba イオン、B サイトに Co イオンが配位する.

1.4.2 カソード材料におけるトリプルキャリア伝導とその優位性

上述したように、カソードは酸素の吸着乖離及び水蒸気の生成が生じるため、反応には電子、プロトン、酸素の 3 つのキャリアが関連する。したがって、3 つのキャリアを同時に伝導することができるトリプル伝導体(Triple ionic electronic conductors, TIECs)がカソード材料には適していると言われている[25-27], [30]。図 1-10 に、トリプル伝導体と従来の酸素-電子伝導体のカソード反応メカニズムを示す。トリプル伝導体として報告されている材料は、 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ や $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ といった多元系の複合酸化物である場合が多い[28], [30]。従来、酸化物イオン伝導型燃料電池のカソード材料として採用されることが多い $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ などは、カソード、電解質、気相の三相が交わる界面(三相界面)でしかカソード反応が進行しないが、トリプル伝導体ではカソードの表面全体が反応場となるため、反応頻度が向上し ASR が低減すると考えられている。しかし、カソードの表面状態と上述したようなバルク特性の関連はいまだ詳細に明らかになっていない。

(a)TIECs カソード材料



(b)従来のカソード材料

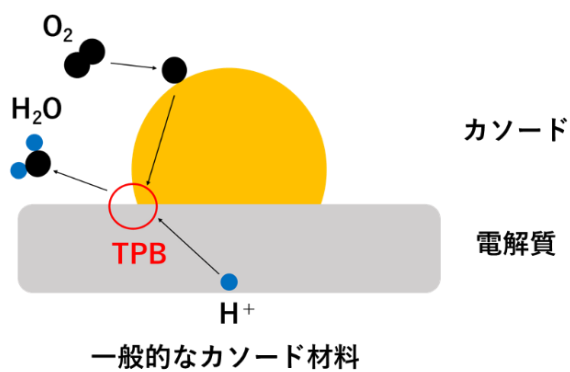


図 1-10. (a)トリプル伝導体と(b)従来のカソード材料の反応場の違い. トリプル伝導体の場合、カソード反応点がTPBから電極表面全体へ拡張されていると言われているが、その詳細や直接的な根拠となるデータは示されていない.

1.4.3 カソード材料におけるトリプルキャリア特性の定量

近年、反応性の高いカソード材料の組成を探索する研究が盛んに実施されている。しかし、これらの論文はカソードの面積比抵抗(Area Specific Resistance)の評価に重きを置いているものが多く、前述したトリプルキャリア濃度の評価を試みた文献は少ない。PCFC におけるカソードの ASR を報告する文献は 400 件以上存在するが、トリプルキャリア特性(特に、プロトン濃度)を定量し報告する文献は限られる。カソードの代表的な組成である、 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF) と PBC および $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zn}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY)について、プロトン濃度の定量に関する実験的な報告がある文献は著者が調査した範囲では 6 件のみである[25], [27], [33], [62-64]。代表的なカソード組成のプロトン濃度の報告値を図 1-11 に示す。また、代表的なカソード組成のトリプルキャリア特性の報告値およびプロトン濃度の測定方法を表 1-2 に示す。プロトン濃度、酸素空孔量、ホールの伝導や濃度に由来する電気伝導度および、最大出力密度(Peak Power Density, PPD)や面積比抵抗(Area Specific Resistance, ASR)などの電気化学特性を体系的に評価し、関連付けた報告例は、著者が調査した範囲では未だない。

従来報告されているプロトン濃度の測定方法には固有の制約が存在し、正確なキャリア濃度定量を困難にしている。交流インピーダンス法では、イオンと電子の伝導度の違いから電荷キャリア濃度を算出する手法として試みられたが、これらの伝導現象の時定数が類似しており区別が困難であるため、信頼性の高い分離ができていない[66], [67]。

伝導性リラクゼーションによる 4 端子法を用いた緩和時間測定(Electrical Conductivity Relaxation, ECR)では、拡散係数や表面交換係数を正確に決定するためには反応が短時間で生じる必要があり[14], [68], [69]、試料の微細構造の影響を排除するため、密度の高い試料の作製が求められ、組成の違う材料のプロセスを均一化

することが難しい[68], [70]。

熱重量測定による質量緩和を用いた測定では、酸素の非化学量論値の変化のみの評価に留まり、絶対値を評価することはできない[22]。さらに、同位体交換(Isotope Exchange Diffusion Profile, IEDP)を用いた二次イオン質量分析法(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS)によるトレーサー交換と深さプロファイリングは、コストが高く時間を要する上に、非常に密度の高い試料が必要とされ、表面状態の影響を強く受けるため表面反応ステップとの区別が困難であるとされている[70], [71]。最後に、プロトン濃度の定量にもっともよく適用される乾燥および湿潤空気中の熱重量測定がある。これは、dry から wet 雰囲気へ切り替えた場合の重量変化を式(1-3)により生じるプロトンの導入反応によるものと仮定し、重量変化から導入されたプロトン濃度を定量する。この手法では、dry-wet 切り替え時に水蒸気分圧だけでなく酸素分圧も同時に変化してしまうため、式(1.9)により生じるホールの生成反応が競合し、重量変化がプロトンであるか、酸素によるホールの導入に起因するか区別することができない。以上より、正確なプロトン濃度の定量には系内の酸素分圧を変化させることなく、式(1.3)の水和反応に起因する変化を観測する必要がある。

このように、複数のキャリア濃度を正確に定量した研究例は少なく、カソードの反応メカニズムや材料設計指針の提案を困難にしている。本研究では、酸素空孔量およびホール濃度の絶対値を定量する手法として、ヨウ素滴定[72]を実施した。さらに、ホール導入反応とプロトン導入反応を切り分けるため水蒸気と同一の化学ポテンシャルを有する重水(D₂O)を活用し、プロトン濃度を正確に評価する手法として H-D 交換熱重量分析[63]を提案する(詳細は第 2 章にて説明)。このように、正確に評価したトリプルキャリア特性と、後述する電気化学特性および表面状態を結びつけるカソード電極反応の実験的解析により、電極反応の解明へとアプローチする。

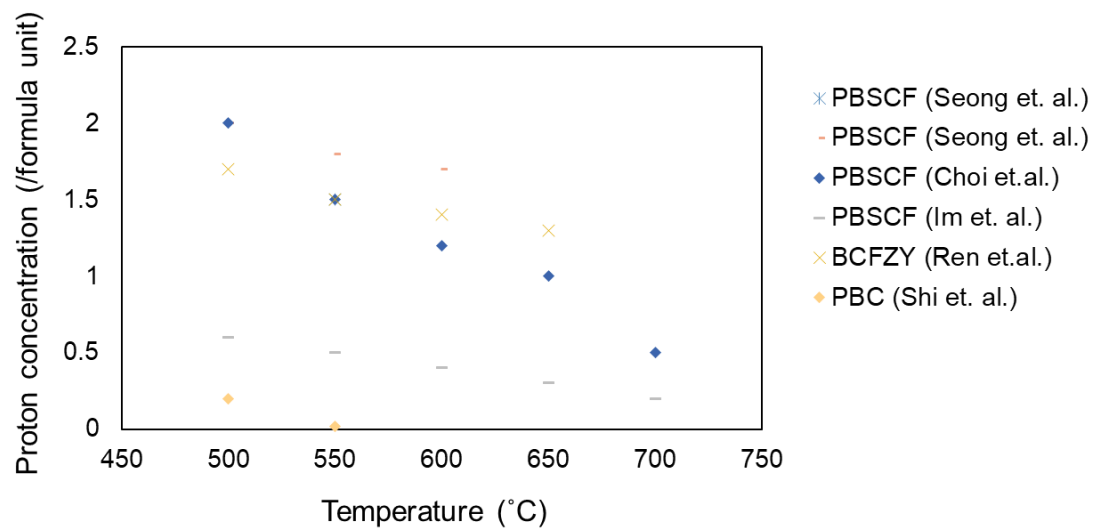


図 1-11. 代表的なカソード組成のプロトン濃度の報告値[25], [27], [33], [62-64].

表 1-2. 代表的なカソード材料のトリプルキャリア特性と電気化学特性.

No.	Cathode	Temperature / °C	PPD / Wcm ⁻²	ASR / Ωcm ²	Conductivity / Scm ⁻¹	Oxygen content	Proton Concentration / formula unit	Method	Author	Reference
1	PBSCF	500	0.5	1.32	-	-	2	Dry-wet	Seong et al.	[65]
1	PBSCF	550	0.65	0.428	-	-	1.8	Dry-wet	Seong et al.	[65]
1	PBSCF	600	0.9	0.148	-	-	1.7	Dry-wet	Seong et al.	[65]
1	PBSCF	650	1.2	0.056	-	-	-	-	Seong et al.	[65]
2	PBSCF	650	-	0.05	-	-	-	-	Seong et al.	[73]
3	PBSCF	550	-	0.5	-	-	1.5	IEDP	Seong et al.	[26]
4	PBSCF	700	-	-	650	5.6	-	-	Politov et al.	[74]
5	PBSCF	500	-	-	500	-	-	-	Bai et al.	[75]
5	PBSCF	550	-	-	470	-	-	-	Bai et al.	[75]
5	PBSCF	600	-	-	420	-	-	-	Bai et al.	[75]
5	PBSCF	650	0.709	0.145	375	-	-	-	Bai et al.	[75]
5	PBSCF	700	0.872	0.078	352	-	-	-	Bai et al.	[75]
6	PBSCF	500	-	-	500	5.675	-	-	Zan et al.	[76]
6	PBSCF	550	-	-	425	5.655	-	-	Zan et al.	[76]
6	PBSCF	600	-	3.273	375	5.65	-	-	Zan et al.	[76]
6	PBSCF	650	0.25	1.057	350	5.64	-	-	Zan et al.	[76]

6	PBSCF	700	0.35	0.336	325	5.63	-	-	Zan et al.	[76]
7	PBSCF	500	0.1	-	800	5.8	-	-	Jeong et al.	[77]
7	PBSCF	550	0.2	-	700	5.75	-	-	Jeong et al.	[77]
7	PBSCF	600	0.38	-	600	5.7	-	-	Jeong et al.	[77]
7	PBSCF	650	0.61	-	450	5.65	-	-	Jeong et al.	[77]
7	PBSCF	700	1	0.025	400	5.63	-	-	Jeong et al.	[77]
8	PBSCF	500	-	-	550	-	-	-	Jiang et al.	[78]
8	PBSCF	550	-	-	500	5.57	-	-	Jiang et al.	[78]
8	PBSCF	600	-	-	450	-	-	-	Jiang et al.	[78]
8	PBSCF	650	-	-	400	-	-	-	Jiang et al.	[78]
8	PBSCF	700	-	-	350	-	-	-	Jiang et al.	[78]
9	PBSCF	500	0.4.	0.3	-	-	2	Dry-wet	Choi et al.	[28]
9	PBSCF	550	0.6	0.2	-	-	1.5	Dry-wet	Choi et al.	[28]
9	PBSCF	600	0.8	0.18	-	-	1.2	Dry-wet	Choi et al.	[28]
9	PBSCF	650	1.1	0.15	-	-	1	Dry-wet	Choi et al.	[28]
9	PBSCF	700	-	-	-	-	0.5	Dry-wet	Choi et al.	[28]
10	PBSCF	500	-	-	1050	5.77	0.6	H-D	Im et al.	[63]
10	PBSCF	550	-	-	920	5.75	0.5	H-D	Im et al.	[63]

10	PBSCF	600	-	-	800	5.725	0.4	H-D	Im et al.	[63]
10	PBSCF	650	-	-	700	5.675	0.3	H-D	Im et al.	[63]
10	PBSCF	700	-	-	630	5.65	0.2	H-D	Im et al.	[63]
11	PBSCF	500	-	-	1400	5.75	-	-	Yu et al.	[79]
11	PBSCF	550	-	-	1100	5.72	-	-	Yu et al.	[79]
11	PBSCF	600	-	-	1050	5.7	-	-	Yu et al.	[79]
11	PBSCF	650	-	-	1020	5.65	-	-	Yu et al.	[79]
11	PBSCF	700	-	-	1000	5.5	-	-	Yu et al.	[79]
12	BCFZY	500	0.35	0.9	-	2.45	-	-	Liang et al.	[80]
12	BCFZY	550	0.5	0.4	-	2.43	-	-	Liang et al.	[80]
12	BCFZY	600	0.62	0.25	-	2.425	-	-	Liang et al.	[80]
12	BCFZY	650	-	0.15	-	2.4	-	-	Liang et al.	[80]
13	BCFZY	500	0.3	1.3	-	-	1.7	Dry-wet	Ren et al.	[34]
13	BCFZY	550	0.4	0.8	-	-	1.5	Dry-wet	Ren et al.	[34]
13	BCFZY	600	0.5	0.1	-	-	1.4	Dry-wet	Ren et al.	[34]
13	BCFZY	650	0.6	0.07	-	-	1.3	Dry-wet	Ren et al.	[34]
14	PBC	500	-	-	100	5.65	-	-	Jiang et al.	[72]
14	PBC	550	-	-	950	5.63	-	-	Jiang et al.	[72]

14	PBC	600	-	-	900	5.6	-	-	Jiang et al.	[72]
14	PBC	650	0.15	10	800	5.58	-	-	Jiang et al.	[72]
14	PBC	700	0.28	6.3	750	5.575	-	-	Jiang et al.	[72]
15	PBC	500	-	-	1050	-	0.2	Dry-wer	Shi et al.	[64]
15	PBC	550	-	0.3	100	-	0.02	Dry-wer	Shi et al.	[64]
15	PBC	600	-	-	880	-	-	-	Shi et al.	[64]
15	PBC	650	0.4	-	800	-	-	-	Shi et al.	[64]

1.4.4 カソード表面における化学状態と電極反応

プロトンセラミック燃料電池のカソード反応メカニズムや材料設計指針に関しては、上述したように反応に関与するキャリアや化学種が多数存在し、正確に現象を追うことが難しいことによりいまだ不明な部分が多い。従来の酸化物イオン伝導型の燃料電池系では、カソード表面を模擬したモデル触媒での検討や計算化学を用いて、カソード表面の律速反応が酸素の乖離吸着であることが報告されている[81], [82]。プロトン伝導型燃料電池でも同様に、緩和時間分析法(Distribution of Relaxation Times, DRT)を用いた交流インピーダンススペクトルの解析により、カソード上の酸素の交換反応が最も大きな抵抗成分であると報告されている[74-78]。また、ほとんどのカソード材料にはCoが含まれるが[30], [71], [79-81]、Coは酸素の吸着乖離反応サイトとして機能するため、表面に露出したCoの量が増加するほど、すなわちペロブスカイト構造のBサイト面の露出量が多い(Bサイト終端)ほど、律速である酸素の乖離吸着反応が生じやすいことが報告されている[82-86]。一方で、X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)などの表面状態の分析を駆使し、カソードの反応メカニズムと表面状態およびバルク特性の関連性を考察した文献は少ない[61]。これは、上述したようなバルク特性の定量が困難であることと、カソード材料のキャリア濃度の制御が困難であることが要因である。材料に含まれる元素の性質や種類を大幅に変えることなく、キャリア濃度のみを変化させ、面積比抵抗(Area Specific Resistance)や電気伝導度などの物性と紐づけるためには、「元素置換」が最も有効な手法である。上述したように、混合伝導性の酸化物は元素置換により導入されるキャリアの量が変化する。したがって、「母相を変更することなく多量の元素を置換してキャリア濃度と物性の変化を観測する」ことが、バルク-表面-カソード反応メカニズムの相関解析に対して強力な手段となる。一方でこの手段には、材料の固溶限という制約が存在するため、適する材料系を探索する必要が生じる。これらの理由から、母相の組成を維持したまま「高濃度元素置換」

で物性を大きく変化させ、反応メカニズムを解析する研究手法はいまだかつて実施されてこなかった。

1.5 プロトンセラミック燃料電池におけるアノード材料の現状と課題

1.5.1 プロトンセラミック燃料電池の燃料とエネルギーキャリア

本節では、プロトンセラミックセルのさらなる応用先について内容を展開していく。先述したように水素は、カーボンニュートラル社会の実現に貢献できる有望なエネルギーキャリアと考えられている。燃料電池を使用することで、二酸化炭素を排出することなく水素が持つ化学エネルギーを効率的に電気エネルギーに変換することができる。しかし、エネルギーキャリアとしての水素の商業化に対する大きな課題は2つあり、1つは液体の状態でも低い体積水素密度(70.8 kg-H₂/m³)、もう1つは水素の製造と液化に要する高いコストである[95]。さらに、水素を輸送するインフラが整備されていないことも、商業化する上での高コスト化に拍車をかけている。

水素エネルギーの実用化に数々の課題が存在する一方、アンモニアは費用対効果の高い水素キャリアとして近年注目を集めている。アンモニアの体積水素密度および各種コストとその用途を図 1-12 に示す。アンモニアは、高い体積水素密度(121 kg-H₂/m³)を有しており、水素の沸点である-259℃より高い-77℃で液化可能であるため、貯蔵が容易となる。これにより、エネルギー輸送コストも削減される[96]。さらに、ハーバー・ボッシュ法などの大量生産技術により、水素のような新たなインフラを必要とすることなく、シームレスに現在の社会に導入することができる。これらの利点により、エネルギーキャリアとしてアンモニアは採用しやすく、現代のエネルギーシステムに適合している。

直接アンモニア固体酸化物形燃料電池[32-43]は、費用対効果が高く、高効率でクリーンな発電技術として注目されている。このアンモニアを燃料とするタイプの燃料電池では、アノードでの熱化学触媒反応によってアンモニアは窒素と水素に分解される($2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{N}_2$)。このため、アンモニア分解改質器が不要になり、システムが簡素化されることでコスト削減が可能となる。特に、PCFC は[44-61]、環境負荷抑制の観点

からアンモニアを燃料として用いる系に特に適している。直接アンモニア SOFC と PCFC の反応比較の模式図を図 1-13 に示す。従来の酸化物イオン伝導性 SOFC は、酸化物イオンがアンモニアの分解により生成した N_2 ガスと反応して NO_x を生成する可能性が存在する。一方で、PCFC は発電反応に酸化物イオンの移動を伴わないため、系内に NO_x が生成することがない[102-104], [107], [110], [113], [114], [117], [118]。この利点は、中温動作による材料コストの削減や燃料が希釈されないことに起因する燃料利用率の高さなどの利点と相まって、PCFC 商業化の価値を高めている。

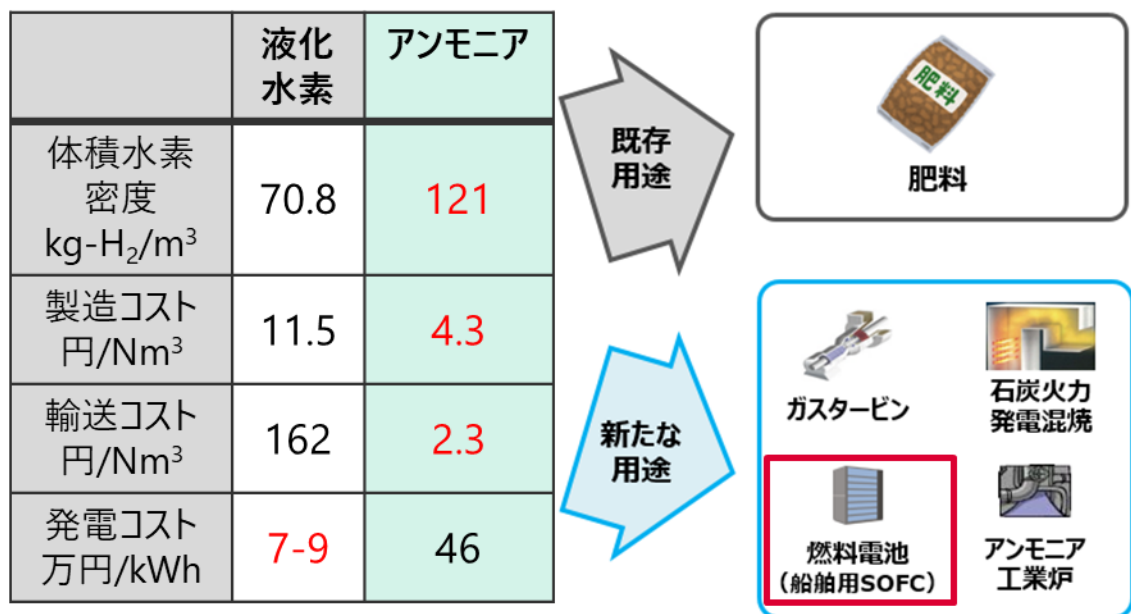


図 1-12. アンモニアの体積水素密度および各種コストとその用途.

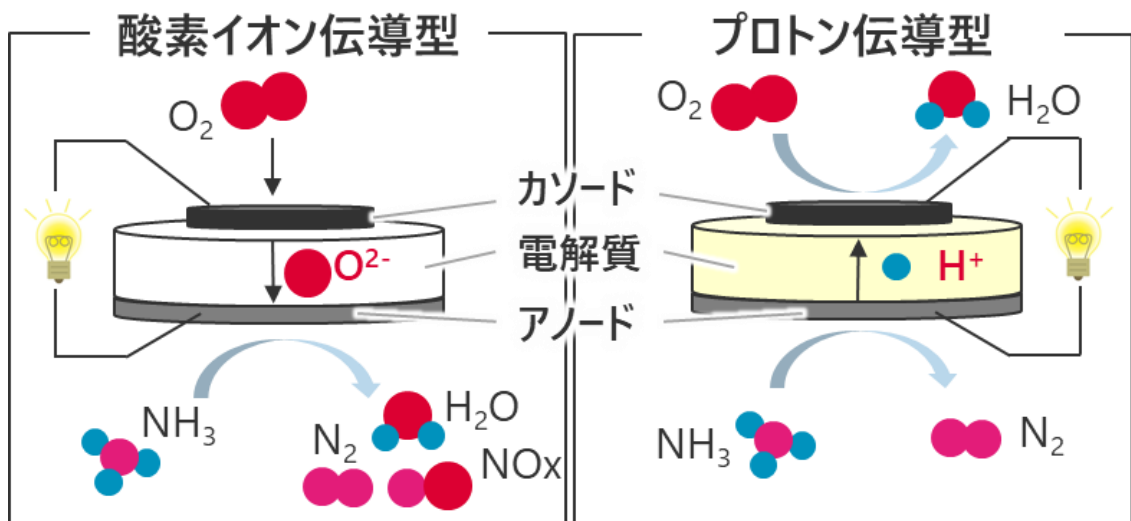


図 1-13. 直接アンモニア SOFC と PCFC の反応比較. PCFC の場合は環境負荷物質である NO_x の生成がない.

1.5.2 アンモニアを燃料としたプロトンセラミック燃料電池の現状と課題

直接アンモニア PCFC の課題は、低温度域での出力が水素燃料を供給した場合よりも低いことである。図 1-14 に PCFC の最大出力密度(MPD)の温度依存性を示す。アンモニア燃料を供給した PCFC の MPD は、水素燃料を供給した場合よりも大幅に低く、450°Cで水素燃料時の 20%、700°Cで 90%と、低温においてその差がより顕著である(図 1-14a)。表 1-3 に先行報告例を示す。Pd 金属支持型[127]、Ba (Ce_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1})_{0.95}Pd_{0.05}O_{3-δ} から Pd を析出させる[126]、アノード上への Fe 金属触媒層の形成[128]など、アノード電極触媒の活性向上やアノード構造を工夫することで、アンモニア燃料供給時の出力低下は抑制することができると言われている。ただし、これらの電極触媒を活用しても依然として MPD は水素燃料時と比較すると 50~80% の範囲に留まっている。このようなアンモニア供給時の PCFC の出力低下は、アンモニア改質という特有の反応がアノード上で起こっているためである。

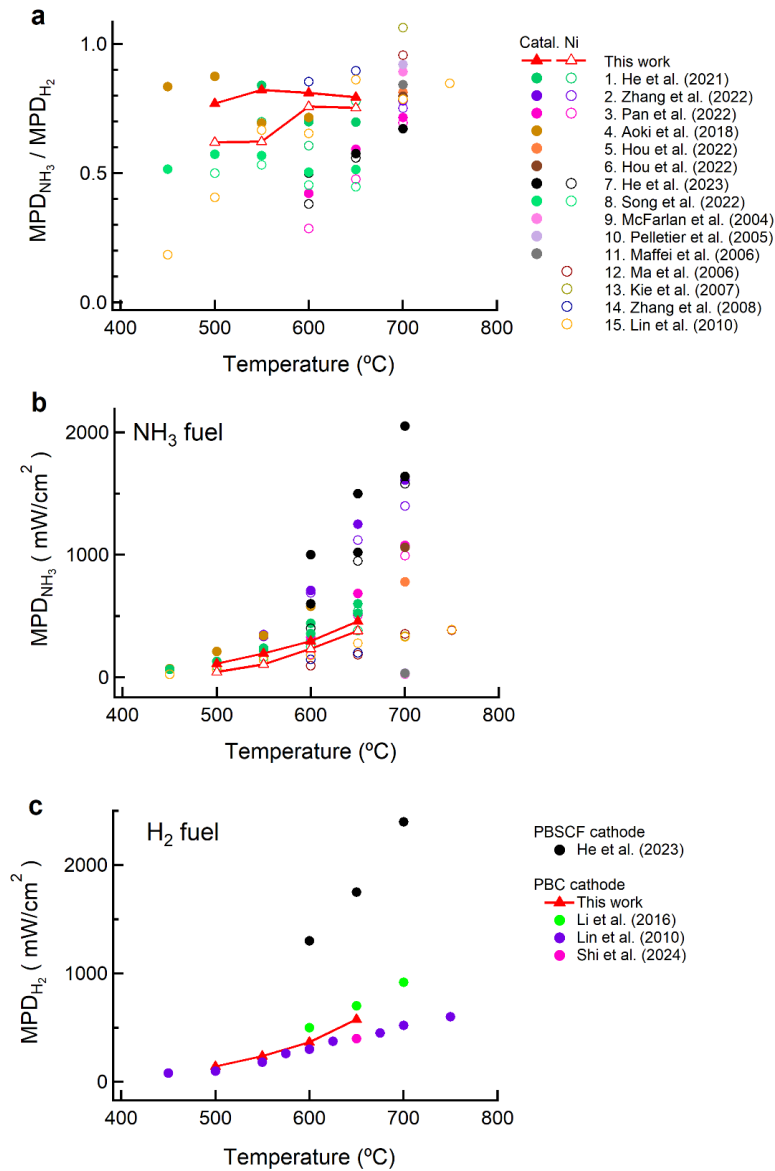


図 1-14. 水素燃料型 PCFC および直接アンモニア PCFC の最大出力密度(MPD)の温度依存性. (a)燃料にアンモニアおよび水素を供給した場合の MPD の比、(b)アンモニアを供給した場合の MPD、(c)水素を供給した場合の MPD. 白抜きのプロットは Ni アノードを使用して得られた結果を示し、塗りつぶしたプロットは Ni 以外のアノード (Fe、Pt、Pd など) または触媒層を備えた Ni アノードを使用して得られた結果を示す[27], [63], [108-125], [128], [129].

表 1-3. 直接アンモニア PCFC のセル構造と実験条件.

No.	Anode fuel	Catalyst	Anode	electrolyte	cathode	Cathode gas	Temperature / °C	Author	year	Reference
1	dry-NH ₃	-	Ni	BCZYYb	BCFZY	Ambient air	500-650	He et al.	2021	[126]
1	dry-NH ₃	Pd	Ni	BCZYYb	BCFZY	Ambient air	500-650	He et al.	2021	[126]
2	dry-NH ₃	-	Ni	BCZYYb	PBSCF	Ambient air	550-700	Zhang et al.	2022	[111]
2	dry-NH ₃	Fe	Ni	BCZYYb	PBSCF	Ambient air	550-700	Zhang et al.	2022	[111]
3	Pure-NH ₃	-	Ni	BCZYYb	PBSCF	Ambient air	600-700	Pan et al.	2022	[116]
3	Pure-NH ₃	Fe	Ni	BCZYYb	PBSCF	Ambient air	600-700	Pan et al.	2022	[116]
4	NH ₃	Pd	Pd	BZCY172	LSCF	Wet air	450-600	Aoki et al.	2018	[131]
5	Pure-NH ₃	Pe	Ni	BCZYYb	PBSCF	Ambient air	700	Hou et al.	2022	[124]
6	Pure-NH ₃	Fe-CeO	Ni	BCZYYb	PBSCF	Ambient air	700	He et al.	2022	[132]
7	dry-NH ₃	-	Ni	BCZYYb	PBSCF	Ambient air	600-700	He et al.	2023	[125]
7	dry-NH ₃	SFMC	Ni	BCZYYb	PBSCF	Ambient air	600-700	He et al.	2023	[125]
8	NH ₃	-	Ni	BCZYYb	BCCY	Ambient air	450-650	Song et al.	2022	[114]
8	NH ₃	BCZYYbNi	Ni	BCZYYb	BCCY	Ambient air	450-650	Song et al.	2022	[114]
9	NH ₃	-	Pt	BCG	Pt	Air	700	McFarlan et al.	2004	[118]
10	NH ₃	-	Pt	BCGP	Pt	Air	700	Pelletier et al.	2005	[115]

11	NH ₃	-	Pt	BCE	Pt	Air	700	Maffei et al.	2006	[120]
12	NH ₃	-	Ni	BCN	LSC	3%H ₂ O-air	600-750	Ma et al.	2006	[121]
13	NH ₃	-	Ni	BCN	LSC	Air	700	Xie et al.	2007	[113]
14	NH ₃	-	Ni	BCG	BSCF	Air	600-650	Zhang et al.	2008	[111]
15	NH ₃	-	Ni	BZCY172	BSCF	Air	450-750	Lin et al.	2010	[122]

SFMC: $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.35-x}\text{Mo}_{0.45}\text{Cu}_{0.2-y}\text{O}_{6-\delta}$; BCZYYb: $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; BZCY172:

$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; BCG: $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; BCGP: $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.19}\text{Pr}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$; BCE:

$\text{BaCe}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$; BCN: $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; BCFZY: $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; PBSCF:

$\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$; LSCF: $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$; BCCY: $\text{BaCo}_{0.7}\text{Ce}_{0.24}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{3-\delta}$;

LSC: $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$; BSCF: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

1.5.3 アンモニアを燃料としたプロトンセラミック燃料電池のアノード電極触媒活性と発電特性

直接アンモニア PCFC の出力を理解し、向上させる上での課題は、特にアノードにおける熱化学的な化学反応と電気化学反応の複雑さにある。アンモニアを水素に改質する化学反応 ($2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{N}_2$) と、熱力学と反応速度論に関連する燃料電池固有の電気化学反応全てが、燃料電池出力に影響を与える可能性がある。直接アンモニア PCFC の MPD が水素燃料時と比較して低いのは、アンモニア改質反応の熱力学的な律速によるもので、これはアンモニアから水素への変換が不十分であること、つまりアノード側の水素分圧が低いことに起因している[112], [117], [120], [125], [126], [128]。しかし、アンモニア燃料を供給した際の開回路電圧環境における PCFC アノードの出口ガス組成を分析した文献は著者が調べた限り 2 件のみである[112], [128]。また、これらの報告では、直接アンモニア PCFC の出力に対するアンモニア転化率の影響に関しては議論されていない。電気化学的速度論の観点からは、高分子電解質膜燃料電池の電極表面での電気化学的なアンモニアの酸化反応 ($2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$) においては、約 0.5 V の高い過電圧が観察された[133]。これは、アンモニア酸化の反応速度が水素酸化 ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) の反応速度よりもはるかに遅いことを示唆しており、これがアンモニア燃料を使用した場合の PCFC 出力低下の一因となっている可能性がある。直接アンモニア PCFC のアンモニア改質反応と電気化学反応の両方について、その熱力学と反応速度が燃料電池出力へ与える影響を体系的に調査した例はない。

1.6 本研究の目的

プロトンセラミック燃料電池の実用化に向けて、プロトン伝導性電解質の開発が盛んに行われてきた結果、400℃以下の低温領域で 0.01 S/cm を超える組成の材料が発見されている。一方で、動作温度の低下に伴い律速となるのが電極の反応抵抗であり、出力の高いプロトンセラミック燃料電池の開発および実用化において、高活性な電極材料や電極構成の開発が急務である。そこで本研究では、アノードとカソードに焦点を当てた、新規電極材料および構成の開発および反応メカニズムの解析を実施した。

第 2 章では、水素燃料供給時に律速となるカソードのバルク特性と表面状態からカソード反応にとって重要な因子を解析する。ベーシックなカソード組成である $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ に対し高濃度 Sc 置換を施すことでキャリア濃度やカチオン価数、さらには表面状態を変化させ、電気化学特性の傾向と結びつけることでバルク-表面-カソード反応を関連付けた反応メカニズムの考察を行う。同時に、酸素空孔量およびホール濃度の絶対値を定量する手法としてヨウ素滴定を、ホール導入反応とプロトン導入反応を切り分け、プロトン濃度を正確に評価する手法として、酸素分圧を変化させることなく導入するプロトンに由来するキャリアを変化させることのできる H-D 交換熱重量分析を提案する。

第 3 章では、第 2 章で作製したカソード材料を適用したセルを作製し、デバイス特性を評価する。カソード反応活性の向上は水電解特性の向上にも大きく寄与する想定する。作製したセルを対象として、PCFC の最も発展的な応用例として近年研究が盛んに実施されている、燃料電池動性と水電解動作を可逆的に行うプロトンセラミック燃料電池/水電解セルに対するカソード組成の影響を評価する[14]。

第 4 章では、アンモニア燃料供給時の性能低下要因であるアノードの触媒活性を向上させるためのデバイス作製プロセスの検討および、セル微細構造の解析を実施する。

第 5 章では、新規に作製した Ru を触媒層として備えた直接アンモニア PCFC の電気化学特性および触媒活性を燃料電池の実動作環境下において同時に定量する。触媒層を持たないセルとの比較により、平衡からの乖離を評価した反応速度論の観点から、アンモニア転化反応の生じやすさが燃料電池アノード反応に及ぼす影響を解析的に考察する。また、セルの耐久性に対するアンモニアガスおよび触媒層の効果に言及する。

第 6 章では、本研究における総括を行う。

以上、直接アンモニア PCFC および PCFC/水電解セルといった最も実用化に近い技術領域のデバイス特性と材料基礎特性を同時に制御・定量することによる、反応メカニズムの解析および材料設計指針の提案を目的として本研究を実施する。

1.7 参考文献

- [1] K. Li, T. Araki, T. Kawamura, A. Ota, and Y. Okuyama, “Numerical analysis of current efficiency distributions in a protonic ceramic fuel cell using Nernst-Planck-Poisson model,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 58, pp. 34139–34149, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.143.
- [2] W. G. Coors, “Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane,” *Journal of Power Sources*, vol. 118, no. 1, pp. 150–156, May 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00072-7.
- [3] “Conceptual design for critically-high power generation efficiency by using multi-stage solid oxide fuel cells (SOFCs) or proton-conducting ceramic fuel cells (PCFCs),” *Sci Proc*, Jun. 2016, doi: 10.14800/sp.1272.
- [4] T. Nakamura *et al.*, “Energy efficiency of ionic transport through proton conducting ceramic electrolytes for energy conversion applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 32, pp. 15771–15780, Aug. 2018, doi: 10.1039/C8TA05373A.
- [5] “燃料電池のすべて / 池田 宏之助【編著】 - 紀伊國屋書店ウェブストア | オンライン書店 | 本、雑誌の通販、電子書籍ストア.” Accessed: Nov. 29, 2024. [Online]. Available: <https://www.kinokuniya.co.jp/f/dsg-01-9784534032751>
- [6] K. Tajiri, Y. Tabuchi, F. Kagami, S. Takahashi, K. Yoshizawa, and C.-Y. Wang, “Effects of operating and design parameters on PEFC cold start,” *Journal of Power Sources*, vol. 165, no. 1, pp. 279–286, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.017.
- [7] B. C. H. Steele and A. Heinzl, “Materials for fuel-cell technologies,” *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 345–352, Nov. 2001, doi: 10.1038/35104620.
- [8] H. An *et al.*, “A 5×5 cm² protonic ceramic fuel cell with a power density of 1.3 W cm^{−2} at 600 °C,” *Nat Energy*, vol. 3, no. 10, pp. 870–875, Aug. 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0230-0.
- [9] M. Choi *et al.*, “Exceptionally high performance of protonic ceramic fuel cells with stoichiometric electrolytes,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, no. 12, pp. 6476–6483, 2021, doi: 10.1039/D1EE01497H.
- [10] C. Duan *et al.*, “Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures,” *Science*, vol. 349, no. 6254, pp. 1321–1326, Sep. 2015, doi: 10.1126/science.aab3987.
- [11] Y. Matsuzaki *et al.*, “Effect of proton-conduction in electrolyte on electric efficiency of multi-stage solid oxide fuel cells,” *Sci Rep*, vol. 5, no. 1, p. 12640, Jul. 2015, doi: 10.1038/srep12640.
- [12] N. Tsvetkov *et al.*, “Advances in Materials and Interface Understanding in Protonic

- Ceramic Fuel Cells,” *Adv Materials Technologies*, vol. 8, no. 20, p. 2201075, Oct. 2023, doi: 10.1002/admt.202201075.
- [13] S. Choi *et al.*, “Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells,” *Nat Energy*, vol. 3, no. 3, pp. 202–210, Feb. 2018, doi: 10.1038/s41560-017-0085-9.
- [14] C. Duan *et al.*, “Highly efficient reversible protonic ceramic electrochemical cells for power generation and fuel production,” *Nat Energy*, vol. 4, no. 3, pp. 230–240, Mar. 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0333-2.
- [15] M. Yoshikawa and K. Tsuji, “Performance Analysis Method for PCFC Considering Leak Current and Application to 1000hr Endurance Test,” *ECS Trans.*, vol. 111, no. 6, p. 163, May 2023, doi: 10.1149/11106.0163ecst.
- [16] Q. Zhang, Y. Guo, and J. Ding, “Characterization of the conductivity distribution and leakage current in proton-conducting ceramic electrolyte through modeling and sensitivity analysis,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 61, pp. 31370–31381, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.008.
- [17] B. Guan *et al.*, “Unraveling the conundrum of electronic leakage in protonic ceramic cells: Operation-specific insights and rational design strategies,” *Journal of Power Sources*, vol. 604, p. 234454, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.jpowsour.2024.234454.
- [18] “dkogk04272.”
- [19] 染川貴亮, “固体酸化物形燃料電池高効率化のための中間層及び電解質材料に関する研究,” Mar. 2017, *Kyushu University*. doi: 10.15017/1807030.
- [20] H. Shimada, T. Yamaguchi, H. Sumi, Y. Yamaguchi, K. Nomura, and Y. Fujishiro, “Effect of Ni diffusion into BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} electrolyte during high temperature co-sintering in anode-supported solid oxide fuel cells,” *Ceramics International*, vol. 44, no. 3, pp. 3134–3140, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.11.081.
- [21] S. Choi *et al.*, “Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells,” *Nat Energy*, vol. 3, no. 3, pp. 202–210, Mar. 2018, doi: 10.1038/s41560-017-0085-9.
- [22] “Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells | Nature Energy.” Accessed: Nov. 26, 2024. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41560-017-0085-9>
- [23] M. Liu *et al.*, “High-performance Ni–BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BZCYYb) membranes for hydrogen separation,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 34, pp. 14743–14749, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.057.

- [24] M. Liang *et al.*, “Nickel-doped BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} as a new high-performance cathode for both oxygen-ion and proton conducting fuel cells,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 420, p. 127717, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127717.
- [25] S. Fang, K. S. Brinkman, and F. Chen, “Hydrogen permeability and chemical stability of Ni–BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} membrane in concentrated H₂O and CO₂,” *Journal of Membrane Science*, vol. 467, pp. 85–92, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.05.008.
- [26] A. Seong *et al.*, “Electrokinetic Proton Transport in Triple (H⁺ /O²⁻ /e⁻) Conducting Oxides as a Key Descriptor for Highly Efficient Protonic Ceramic Fuel Cells,” *Advanced Science*, vol. 8, no. 11, p. 2004099, Jun. 2021, doi: 10.1002/advs.202004099.
- [27] A. Seong *et al.*, “Influence of Cathode Porosity on High Performance Protonic Ceramic Fuel Cells with PrBa_{0.5} Sr_{0.5} Co_{1.5} Fe_{0.5} O_{5-δ} Cathode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 13, pp. F1098–F1102, 2018, doi: 10.1149/2.0821813jes.
- [28] S. Choi *et al.*, “Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells,” *Nat Energy*, vol. 3, no. 3, pp. 202–210, Feb. 2018, doi: 10.1038/s41560-017-0085-9.
- [29] G. Li, Y. Zhang, Y. Ling, B. He, J. Xu, and L. Zhao, “Probing novel triple phase conducting composite cathode for high performance protonic ceramic fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 9, pp. 5074–5083, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.068.
- [30] M. Shang, J. Tong, and R. O’Hayre, “A promising cathode for intermediate temperature protonic ceramic fuel cells: BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.2}O_{3-δ},” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 36, p. 15769, 2013, doi: 10.1039/c3ra41828f.
- [31] N. Wang *et al.*, “Advanced Cathode Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells: Recent Progress and Future Perspectives,” *Advanced Energy Materials*, vol. 12, no. 34, p. 2201882, Sep. 2022, doi: 10.1002/aenm.202201882.
- [32] Y. Zhou *et al.*, “An Active and Robust Air Electrode for Reversible Protonic Ceramic Electrochemical Cells,” *ACS Energy Lett.*, pp. 1511–1520, Mar. 2021, doi: 10.1021/acsenenergylett.1c00432.
- [33] Y. Shin, Y. Kim, M. Sanders, S. P. Harvey, M. Walker, and R. O’Hayre, “Tuning the Co/Fe ratio in BaCo_xFe_{0.8-x}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ}, a promising triple ionic and electronic conducting oxide, to boost electrolysis and fuel cell performance,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, no. 46, pp. 24839–24853, Nov. 2022, doi: 10.1039/D2TA03150G.

- [34] R. Ren *et al.*, “Tuning the defects of the triple conducting oxide BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} perovskite toward enhanced cathode activity of protonic ceramic fuel cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 31, pp. 18365–18372, Aug. 2019, doi: 10.1039/C9TA04335G.
- [35] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, and N. Maeda, “PROTON CONDUCTION IN SINTERED OXIDES AND ITS APPLICATION,” *Solid State Ionics*, vol. 3–4, pp. 359–363, 1981.
- [36] H. Iwahara, H. Uchida, and S. Tanaka, “HIGH TEMPERATURE TYPE PROTON CONDUCTOR BASED ON SrCeO₃ AND ITS APPLICATION TO SOLID ELECTROLYTE FUEL CELLS,” *Solid State Ionics*, vol. 9–10, pp. 1021–1025, 1983.
- [37] K. D. Kreuer, “Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides,” *Solid State Ionics*, vol. 125, no. 1, pp. 285–302, 1999, doi: 10.1016/S0167-2738(99)00188-5.
- [38] T. Norby, “Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects,” *Solid State Ionics*, vol. 125, no. 1–4, pp. 1–11, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00152-6).
- [39] K.-D. Kreuer, “PROTON-CONDUCTING OXIDES,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. 2, pp. 333–359, 2003, doi: 10.1146/annurev.matsci.33.022802.091825.
- [40] T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner, and Y. Larring, “Hydrogen in oxides,” *Dalton Transactions*, pp. 3012–3018, 2004.
- [41] E. Fabbri, D. Pergolesi, and E. Traversa, “Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells : a critical review,” *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 4355–4369, 2010, doi: 10.1039/b902343g.
- [42] Y. Yamazaki *et al.*, “Proton trapping in yttrium-doped barium zirconate.,” *Nature materials*, vol. 12, no. 7, pp. 647–651, 2013, doi: 10.1038/nmat3638.
- [43] J. Hyodo, K. Kitabayashi, K. Hoshino, Y. Okuyama, and Y. Yamazaki, “Fast and stable proton conduction in heavily scandium-doped barium zirconate at intermediate temperatures,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, p. 2000213, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202000213>.
- [44] T. Kuroha *et al.*, “Optimum dopant of barium zirconate electrolyte for manufacturing of protonic ceramic fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 506, p. 230134, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230134.
- [45] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, pp. 1272–1276, 2011, doi: 10.1107/S0021889811038970.

- [46] Y. Yamazaki, P. Babilo, and S. M. Haile, “Defect Chemistry of Yttrium-Doped Barium Zirconate : A Thermodynamic Analysis of Water Uptake,” *Chemistry of Materials*, vol. 125, no. 2, pp. 6352–6357, 2008.
- [47] S. Fujii, J. Hyodo, K. Shitara, A. Kuwabara, S. Kasamatsu, and Y. Yamazaki, “Emerging computational and machine learning methodologies for proton-conducting oxides: materials discovery and fundamental understanding,” *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 25, no. 1, p. 2416383, Dec. 2024, doi: 10.1080/14686996.2024.2416383.
- [48] F. G. Kinyanjui, S. T. Norberg, I. Ahmed, S. G. Eriksson, and S. Hull, “In-situ conductivity and hydration studies of proton conductors using neutron powder diffraction,” *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 312–316, 2012, doi: 10.1016/j.ssi.2012.05.018.
- [49] C. Hiraiwa *et al.*, “Chemical Expansion and Change in Lattice Constant of Y-Doped BaZrO₃ by Hydration/Dehydration Reaction and Final Heat-Treating Temperature,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 3, pp. 879–884, 2013, doi: 10.1111/jace.12172.
- [50] A. K. E. Andersson, S. M. Selbach, C. S. Knee, and T. Grande, “Chemical expansion due to hydration of proton-conducting perovskite oxide ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 8, pp. 2654–2661, 2014, doi: 10.1111/jace.12990.
- [51] D. Han, K. Shinoda, and T. Uda, “Dopant site occupancy and chemical expansion in rare earth-doped barium Zirconate,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 2, pp. 643–650, 2014, doi: 10.1111/jace.12681.
- [52] D. Han, K. Shinoda, S. Sato, M. Majima, and T. Uda, “Correlation between electroconductive and structural properties of proton conductive acceptor-doped barium zirconate,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 1243–1250, 2015, doi: 10.1039/C4TA05701E.
- [53] D. Han, N. Hatada, T. Uda, and R. Koc, “Chemical Expansion of Yttrium-Doped Barium Zirconate and Correlation with Proton Concentration and Conductivity,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, no. 11, pp. 3745–3753, 2016, doi: 10.1111/jace.14377.
- [54] T. S. Bjørheim, A. Løken, and R. Haugsrud, “On the relationship between chemical expansion and hydration thermodynamics of proton conducting perovskites,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 16, pp. 5917–5924, 2016, doi: 10.1039/c5ta10090a.
- [55] A. Løken, S. Ricote, and S. Wachowski, “Thermal and chemical expansion in

- proton ceramic electrolytes and compatible electrodes,” *Crystals*, vol. 8, no. 9, 2018, doi: 10.3390/cryst8090365.
- [56] K. D. Kreuer, T. Dippel, Y. M. Baikov, and J. Maier, “Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped BaCeO₃: A single crystal analysis,” *Solid State Ionics*, vol. 86–88, no. PART 1, pp. 613–620, 1996, doi: 10.1016/0167-2738(96)00221-4.
- [57] K. D. Kreuer, S. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, and J. Maier, “Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications,” *Solid State Ionics*, vol. 145, pp. 295–306, 2001.
- [58] J. Hyodo, K. Kitabayashi, K. Hoshino, Y. Okuyama, and Y. Yamazaki, “Fast and Stable Proton Conduction in Heavily Scandium-Doped Polycrystalline Barium Zirconate at Intermediate Temperatures,” *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 25, p. 2000213, 2020, doi: 10.1002/aenm.202000213.
- [59] A. Yu. Suntsov, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, and V. L. Kozhevnikov, “The impact of oxygen nonstoichiometry upon partial molar thermodynamic quantities in PrBaCo₂O₅+,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 213, pp. 93–97, May 2014, doi: 10.1016/j.jssc.2014.02.004.
- [60] “Anisotropic Oxygen Ion Diffusion in Layered PrBaCo₂O₅+ δ | Chemistry of Materials.” Accessed: Nov. 27, 2024. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm203502s>
- [61] N. Shi, K. Zhu, Y. Xie, D. Huan, J. Hyodo, and Y. Yamazaki, “Investigation of Water Impacts on Surface Properties and Performance of Air-Electrode in Reversible Protonic Ceramic Cells,” *Small*, p. 2400501, May 2024, doi: 10.1002/smll.202400501.
- [62] G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, and C. A. Mims, “Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in PrBaCo₂O₅+ x with a perovskite related structure and ordered A cations,” *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 24, pp. 2500–2505, Jun. 2007, doi: 10.1039/B618345J.
- [63] S. Im *et al.*, “The proton uptake process in double perovskite triple ionic-electronic conducting oxides for protonic ceramic cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 10, no. 30, pp. 16127–16136, 2022, doi: 10.1039/D2TA03522G.
- [64] N. Shi, K. Zhu, Y. Xie, D. Huan, J. Hyodo, and Y. Yamazaki, “Investigation of Water Impacts on Surface Properties and Performance of Air-Electrode in Reversible Protonic Ceramic Cells,” *Small*, p. 2400501, May 2024, doi: 10.1002/smll.202400501.
- [65] A. Seong, D. Jeong, M. Kim, S. Choi, and G. Kim, “Performance comparison of

- composite cathode: Mixed ionic and electronic conductor and triple ionic and electronic conductor with BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} for highly efficient protonic ceramic fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 530, p. 231241, May 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231241.
- [66] R. O’Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, 2016.
- [67] “Surface Kinetics and Mechanism of Oxygen Incorporation Into Ba_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-δ} SOFC Microelectrodes - IOPscience.” Accessed: Nov. 27, 2024. [Online]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.3494224>
- [68] X. Li *et al.*, “Redox inactive ion meliorated BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} perovskite oxides as efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 36, pp. 17288–17296, Sep. 2018, doi: 10.1039/C8TA05599H.
- [69] “Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis - Energy & Environmental Science (RSC Publishing).” Accessed: Nov. 27, 2024. [Online]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ee/c4ee03869j>
- [70] A. B. Muñoz-García and M. Pavone, “K-doped Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} predicted as a bifunctional catalyst for air electrodes in proton-conducting solid oxide electrochemical cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 25, pp. 12735–12739, Jun. 2017, doi: 10.1039/C7TA03340K.
- [71] Z. Sherafat, M. H. Paydar, I. Antunes, N. Nasani, A. D. Brandão, and D. P. Fagg, “Modeling of electrical conductivity in the proton conductor Ba_{0.85}K_{0.15}ZrO_{3-δ},” *Electrochimica Acta*, vol. 165, pp. 443–449, May 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.018.
- [72] L. Jiang, T. Wei, R. Zeng, W.-X. Zhang, and Y.-H. Huang, “Thermal and electrochemical properties of PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+δ} ($x = 0.5, 1.0, 1.5$) cathode materials for solid-oxide fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 232, pp. 279–285, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.064.
- [73] A. Seong *et al.*, “Influence of Cathode Porosity on High Performance Protonic Ceramic Fuel Cells with PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5-δ} Cathode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 13, p. F1098, Oct. 2018, doi: 10.1149/2.0821813jes.
- [74] B. V. Politov, D. A. Shishkin, and A. Yu. Suntsov, “Correlating High-Temperature Defect and Magnetic Structures with Anomalous Chemical Expansion in an Outstanding PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{6-δ} Positrode,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 128, no. 2, pp. 850–866, Jan. 2024, doi: 10.1021/acs.jpcc.3c05752.

- [75] H. Bai *et al.*, “PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} as air electrode for proton-conducting solid oxide cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 574, p. 233162, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233162.
- [76] J. Zan *et al.*, “Characterization and functional application of PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} cathode material for IT-SOFC,” *Materials Research Bulletin*, vol. 137, p. 111173, May 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.111173.
- [77] “Structural, Electrical, and Electrochemical Characteristics of LnBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} (Ln=Pr, Sm, Gd) as Cathode Materials in Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Jeong - 2017 - Energy Technology - Wiley Online Library.” Accessed: Dec. 26, 2024. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ente.201600618>
- [78] L. Jiang, F. Li, T. Wei, R. Zeng, and Y. Huang, “Evaluation of Pr_{1+x}Ba_{1-x}Co₂O_{5+δ} ($x = 0 - 0.30$) as cathode materials for solid-oxide fuel cells,” *Electrochimica Acta*, vol. 133, pp. 364–372, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.04.064.
- [79] J. Yu *et al.*, “Surface modulated B-site doping of PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+δ} as highly efficient cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” *Solid State Ionics*, vol. 402, p. 116380, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.ssi.2023.116380.
- [80] M. Liang *et al.*, “Magnesium tuned triple conductivity and bifunctionality of BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} perovskite towards reversible protonic ceramic electrochemical cells,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 318, p. 121868, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121868.
- [81] W. Jung and H. L. Tuller, “A New Model Describing Solid Oxide Fuel Cell Cathode Kinetics: Model Thin Film SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} Mixed Conducting Oxides—a Case Study,” *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 6, pp. 1184–1191, Nov. 2011, doi: 10.1002/aenm.201100164.
- [82] R. A. De Souza, “Limits to the rate of oxygen transport in mixed-conducting oxides,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 38, pp. 20334–20350, 2017, doi: 10.1039/C7TA04266C.
- [83] X. Wang *et al.*, “Charge-Transfer Modeling and Polarization DRT Analysis of Proton Ceramics Fuel Cells Based on Mixed Conductive Electrolyte with the Modified Anode–Electrolyte Interface,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 41, pp. 35047–35059, Oct. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b10429.
- [84] N. Wang *et al.*, “Advanced Cathode Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells: Recent Progress and Future Perspectives,” *Advanced Energy Materials*, vol. 12, no.

- 34, p. 2201882, Sep. 2022, doi: 10.1002/aenm.202201882.
- [85] H. Sumi, H. Shimada, Y. Yamaguchi, Y. Mizutani, Y. Okuyama, and K. Amezawa, "Comparison of electrochemical impedance spectra for electrolyte-supported solid oxide fuel cells (SOFCs) and protonic ceramic fuel cells (PCFCs)," *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, p. 10622, May 2021, doi: 10.1038/s41598-021-90211-9.
- [86] H. Sumi *et al.*, "Investigation of degradation mechanisms by overpotential evaluation for protonic ceramic fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 582, p. 233528, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233528.
- [87] H. Sumi *et al.*, "External Current Dependence of Polarization Resistances for Reversible Solid Oxide and Protonic Ceramic Cells with Current Leakage," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 1853–1861, Feb. 2023, doi: 10.1021/acsaem.2c03733.
- [88] S. Pang, X. Jiang, X. Li, Q. Wang, Z. Su, and Q. Zhang, "Highly enhanced electrochemical performance of $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_{2}\text{O}_{5+\delta}$ cathode by introducing Ba cationic-deficiency," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 5, pp. 3998–4001, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.095.
- [89] Y. Lin, R. Ran, C. Zhang, R. Cai, and Z. Shao, "Performance of $\text{PrBaCo}_{2}\text{O}_{5+\delta}$ as a Proton-Conducting Solid-Oxide Fuel Cell Cathode," *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 11, pp. 3764–3772, Mar. 2010, doi: 10.1021/jp9042599.
- [90] Y. A. Mastrikov, R. Merkle, E. A. Kotomin, M. M. Kuklja, and J. Maier, "Surface termination effects on the oxygen reduction reaction rate at fuel cell cathodes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 25, pp. 11929–11940, 2018, doi: 10.1039/C8TA02058B.
- [91] J. Druce *et al.*, "Surface termination and subsurface restructuring of perovskite-based solid oxide electrode materials," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 11, pp. 3593–3599, 2014, doi: 10.1039/C4EE01497A.
- [92] M. Acosta *et al.*, "Surface chemistry and porosity engineering through etching reveal ultrafast oxygen reduction kinetics below 400 °C in B-site exposed $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ thin-films," *Journal of Power Sources*, vol. 523, p. 230983, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.230983.
- [93] Y. Tomura, T. Tazawa, I. Oikawa, and H. Takamura, "Catalytic activity for dissociative oxygen adsorption of Co-based oxides at high temperature evaluated by a modified pulse isotopic exchange technique," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 41, pp. 21634–21641, 2020, doi: 10.1039/D0TA04747C.
- [94] S. Kamohara, A. Ishii, I. Oikawa, and H. Takamura, "Dissociative Oxygen Adsorption and Incorporation in Co_3O_4 -Dispersed $\text{BaZr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ for PCFC

- Cathode,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 16, no. 39, pp. 52339–52348, Oct. 2024, doi: 10.1021/acsami.4c10490.
- [95] S. Zs. Al Ghafri *et al.*, “Hydrogen liquefaction: a review of the fundamental physics, engineering practice and future opportunities,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 15, no. 7, pp. 2690–2731, 2022, doi: 10.1039/D2EE00099G.
- [96] A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, and T. Vegge, “Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 20, p. 2304, 2008, doi: 10.1039/b720020j.
- [97] J. Yang, H. Muroyama, T. Matsui, and K. Eguchi, “Development of a direct ammonia-fueled molten hydroxide fuel cell,” *Journal of Power Sources*, vol. 245, pp. 277–282, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.143.
- [98] A. Wojcik, H. Middleton, I. Damopoulos, and J. Van Herle, “Ammonia as a fuel in solid oxide fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 118, no. 1–2, pp. 342–348, May 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00083-1.
- [99] Y. Wang *et al.*, “Efficient and durable ammonia power generation by symmetric flat-tube solid oxide fuel cells,” *Applied Energy*, vol. 270, p. 115185, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115185.
- [100] Y. Song *et al.*, “Infiltrated NiCo Alloy Nanoparticle Decorated Perovskite Oxide: A Highly Active, Stable, and Antisintering Anode for Direct-Ammonia Solid Oxide Fuel Cells,” *Small*, vol. 16, no. 28, p. 2001859, Jul. 2020, doi: 10.1002/smll.202001859.
- [101] G. Meng, C. Jiang, J. Ma, Q. Ma, and X. Liu, “Comparative study on the performance of a SDC-based SOFC fueled by ammonia and hydrogen,” *Journal of Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 189–193, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.002.
- [102] Q. Ma, R. Peng, L. Tian, and G. Meng, “Direct utilization of ammonia in intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” *Electrochemistry Communications*, vol. 8, no. 11, pp. 1791–1795, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.elecom.2006.08.012.
- [103] Q. Ma, J. Ma, S. Zhou, R. Yan, J. Gao, and G. Meng, “A high-performance ammonia-fueled SOFC based on a YSZ thin-film electrolyte,” *Journal of Power Sources*, vol. 164, no. 1, pp. 86–89, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.093.
- [104] L. Liu *et al.*, “Improved performance of ammonia-fueled solid oxide fuel cell with SSZ thin film electrolyte and Ni-SSZ anode functional layer,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 14, pp. 10857–10865, Jul. 2012, doi:

- 10.1016/j.ijhydene.2012.04.101.
- [105] M. Kishimoto, N. Furukawa, T. Kume, H. Iwai, and H. Yoshida, "Formulation of ammonia decomposition rate in Ni-YSZ anode of solid oxide fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 4, pp. 2370–2380, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.183.
 - [106] G. G. M. Fournier, I. W. Cumming, and K. Hellgardt, "High performance direct ammonia solid oxide fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 198–206, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.047.
 - [107] N. J. J. Dekker and G. Rietveld, "Highly Efficient Conversion of Ammonia in Electricity by Solid Oxide Fuel Cells," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 3, no. 4, pp. 499–502, Nov. 2006, doi: 10.1115/1.2349536.
 - [108] W. Akimoto, T. Fujimoto, M. Saito, M. Inaba, H. Yoshida, and T. Inagaki, "Ni–Fe/Sm-doped CeO₂ anode for ammonia-fueled solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 256, pp. 1–4, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.ssi.2013.12.026.
 - [109] L. Zhu *et al.*, "Ammonia-fed reversible protonic ceramic fuel cells with Ru-based catalyst," *Commun Chem*, vol. 4, no. 1, p. 121, Aug. 2021, doi: 10.1038/s42004-021-00559-2.
 - [110] L. Zhang and W. Yang, "Direct ammonia solid oxide fuel cell based on thin proton-conducting electrolyte," *Journal of Power Sources*, vol. 179, no. 1, pp. 92–95, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.12.061.
 - [111] H. Zhang *et al.*, "An efficient and durable anode for ammonia protonic ceramic fuel cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 15, no. 1, pp. 287–295, 2022, doi: 10.1039/D1EE02158C.
 - [112] J. Yang, A. F. S. Molouk, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, and K. Eguchi, "Electrochemical and Catalytic Properties of Ni/BaCe_{0.75}Y_{0.25}O_{3-δ} Anode for Direct Ammonia-Fueled Solid Oxide Fuel Cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 13, pp. 7406–7412, Apr. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b01048.
 - [113] K. Xie *et al.*, "An ammonia fuelled SOFC with a BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-δ} thin electrolyte prepared with a suspension spray," *Journal of Power Sources*, vol. 170, no. 1, pp. 38–41, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.03.059.
 - [114] Y. Song *et al.*, "Realizing Simultaneous Detrimental Reactions Suppression and Multiple Benefits Generation from Nickel Doping toward Improved Protonic Ceramic Fuel Cell Performance," *Small*, vol. 18, no. 16, p. 2200450, Apr. 2022, doi: 10.1002/sml.202200450.
 - [115] L. Pelletier, A. McFarlan, and N. Maffei, "Ammonia fuel cell using doped barium cerate proton conducting solid electrolytes," *Journal of Power Sources*, vol. 145,

- no. 2, pp. 262–265, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.02.040.
- [116] Y. Pan *et al.*, “A high-performance and durable direct NH₃ tubular protonic ceramic fuel cell integrated with an internal catalyst layer,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 306, p. 121071, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121071.
- [117] K. Miyazaki, H. Muroyama, T. Matsui, and K. Eguchi, “Impact of ammonia decomposition reaction over anode on direct ammonia-fueled protonic ceramic fuel cells”.
- [118] A. McFarlan, L. Pelletier, and N. Maffei, “An Intermediate-Temperature Ammonia Fuel Cell Using Gd-Doped Barium Cerate Electrolyte”.
- [119] K. Mazloomi and C. Gomes, “Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 5, pp. 3024–3033, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.02.028.
- [120] N. Maffei, L. Pelletier, J. P. Charland, and A. McFarlan, “An ammonia fuel cell using a mixed ionic and electronic conducting electrolyte,” *Journal of Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 165–167, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.056.
- [121] Q. Ma, R. Peng, Y. Lin, J. Gao, and G. Meng, “A high-performance ammonia-fueled solid oxide fuel cell,” *Journal of Power Sources*, vol. 161, no. 1, pp. 95–98, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.099.
- [122] Y. Lin *et al.*, “Proton-conducting fuel cells operating on hydrogen, ammonia and hydrazine at intermediate temperatures,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 7, pp. 2637–2642, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.04.019.
- [123] H. J. Jeong *et al.*, “High-Performance Ammonia Protonic Ceramic Fuel Cells Using a Pd Inter-Catalyst,” *Small*, vol. 19, no. 22, p. 2208149, Jun. 2023, doi: 10.1002/smll.202208149.
- [124] M. Hou, Y. Pan, and Y. Chen, “Enhanced electrochemical activity and durability of a direct ammonia protonic ceramic fuel cell enabled by an internal catalyst layer,” *Separation and Purification Technology*, vol. 297, p. 121483, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.121483.
- [125] F. He *et al.*, “Self-Construction of Efficient Interfaces Ensures High-Performance Direct Ammonia Protonic Ceramic Fuel Cells,” *Advanced Materials*, vol. 35, no. 42, p. 2304957, Oct. 2023, doi: 10.1002/adma.202304957.
- [126] F. He *et al.*, “A New Pd Doped Proton Conducting Perovskite Oxide with Multiple Functionalities for Efficient and Stable Power Generation from Ammonia at Reduced Temperatures,” *Advanced Energy Materials*, vol. 11, no. 19, p. 2003916,

May 2021, doi: 10.1002/aenm.202003916.

- [127] Y. Aoki, T. Yamaguchi, S. Kobayashi, D. Kowalski, C. Zhu, and H. Habazaki, “High-Efficiency Direct Ammonia Fuel Cells Based on $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ /Pd Oxide-Metal Junctions,” *Global Challenges*, vol. 2, no. 1, p. 1700088, Jan. 2018, doi: 10.1002/gch2.201700088.
- [128] Y. Pan *et al.*, “A high-performance and durable direct NH_3 tubular protonic ceramic fuel cell integrated with an internal catalyst layer,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 306, p. 121071, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121071.
- [129] Y. Lin, R. Ran, C. Zhang, R. Cai, and Z. Shao, “Performance of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as a Proton-Conducting Solid-Oxide Fuel Cell Cathode,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 11, pp. 3764–3772, Mar. 2010, doi: 10.1021/jp9042599.
- [130] G. Li, Y. Zhang, Y. Ling, B. He, J. Xu, and L. Zhao, “Probing novel triple phase conducting composite cathode for high performance protonic ceramic fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 9, pp. 5074–5083, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.068.
- [131] Y. Aoki, T. Yamaguchi, S. Kobayashi, D. Kowalski, C. Zhu, and H. Habazaki, “High-Efficiency Direct Ammonia Fuel Cells Based on $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ /Pd Oxide-Metal Junctions,” *Global Challenges*, vol. 2, no. 1, p. 1700088, Jan. 2018, doi: 10.1002/gch2.201700088.
- [132] “2-H Zhang_ NH_3 durability_Energy Environ Sci_2022.”
- [133] F. Jiao and B. Xu, “Electrochemical Ammonia Synthesis and Ammonia Fuel Cells,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 31, p. 1805173, Aug. 2019, doi: 10.1002/adma.201805173.

第 2 章 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ カソード材料におけるトリプルキャリアと表面反応機構

2.1 緒言

プロトンセラミック燃料電池(PCFC)のカソード反応メカニズムや材料設計指針は反応に関与するキャリアや化学種が多数存在し、正確に現象を追うことが難しいため不明な部分が多い。先行研究では、緩和時間分析法(Distribution of Relaxation Times, DRT)を用いた交流インピーダンススペクトルの解析により、カソード上の酸素の交換反応が最も大きな抵抗成分であると報告されている[1-6]。また、Co は酸素の吸着乖離反応サイトとして機能するため、表面に露出した Co の量が増加するほど、すなわちペロブスカイト構造の B サイト面の露出量が多い(B サイト終端)ほど、律速である酸素の乖離吸着反応が生じやすいことが報告されている[93], [94]。一方で、X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)などの表面状態の分析を駆使し、カソードの反応メカニズムと表面状態およびバルク特性の関連性を考察した文献は少ない[9-11]。これは、正確なカソードバルク特性の定量が困難であることと、キャリア濃度の制御が困難であることが要因である。材料に含まれる元素の性質や種類を大幅に変えることなく、キャリア濃度のみを変化させ、面積比抵抗(Area Specific Resistance)や電気伝導度などの物性と紐づけるためには、「元素置換」が最も有効な手法である。一方でこの手法は、材料の固溶限という制約が存在するため、適する材料系を探索する必要がある。これらの理由から、母相の組成を維持したまま「高濃度元素置換」で物性を大きく変化させ、反応メカニズムを解析する研究手法はいまだかつて実施されてこなかった。第 3 章では、高活性なカソード組成である $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ と、Co とイオン半径が近い Sc に着目し、高濃度 Sc 置換を施すことでキャリア濃度やカチオン価数、さらには表面状態を大きく変化させ、電気化学特性の傾向と結びつけることでバルク-表面-カソード反応を関連付けた電極反応の考察を行う。

2.2 実験方法

2.2.1 試料作製

高濃度 Sc 置換したカソード材料を得るため、 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ 、以下 0Sc、0.5Sc、1.0Sc、1.5Sc、2.0Sc)を合成した。図 2-1 に $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ の合成手順を示す。試料はそれぞれ化学溶液法によって合成した。出発原料として、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (純度 99.9%、和光純薬製)、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (純度 99.0%、和光純薬製)、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (純度 99.9%、高純度化学製)を用いた。その後、キレート剤としてエチレングリコール(99.0%、同仁化学製)およびクエン酸(純度 99.5%、和光純薬製)をそれぞれ金属カチオンの 1.5 mol 倍となるよう投入し、これらを溶解させた。ホットプレート上での加熱によって溶媒を蒸発させたゲル化した前駆体を得た。前駆体粉末を空气中で 400°C 、2 h の条件で加熱し、仮焼体を得た。この粉末を容積 45 ml の容器を用いた遊星ボールミルによりエタノール中で、ジルコニア製ボール(96.4% ZrO_2 , 3.2% MgO , Fritsch 製)を媒体として 300 rpm、2 h の条件で湿式粉砕した。粉末を円盤型に一軸成形し、300 MPa で静水圧プレスにより等方的に加圧した後、乾燥空気 100 ml min^{-1} 雰囲気下にて、 1100°C 、10 h の条件で焼結した。この緻密体をメノー乳鉢で粉砕した。さらに遊星ボールミルを用いてエタノール中で、ジルコニア製ボールを粉砕媒体として 300 rpm、2 h の条件で湿式粉砕した。

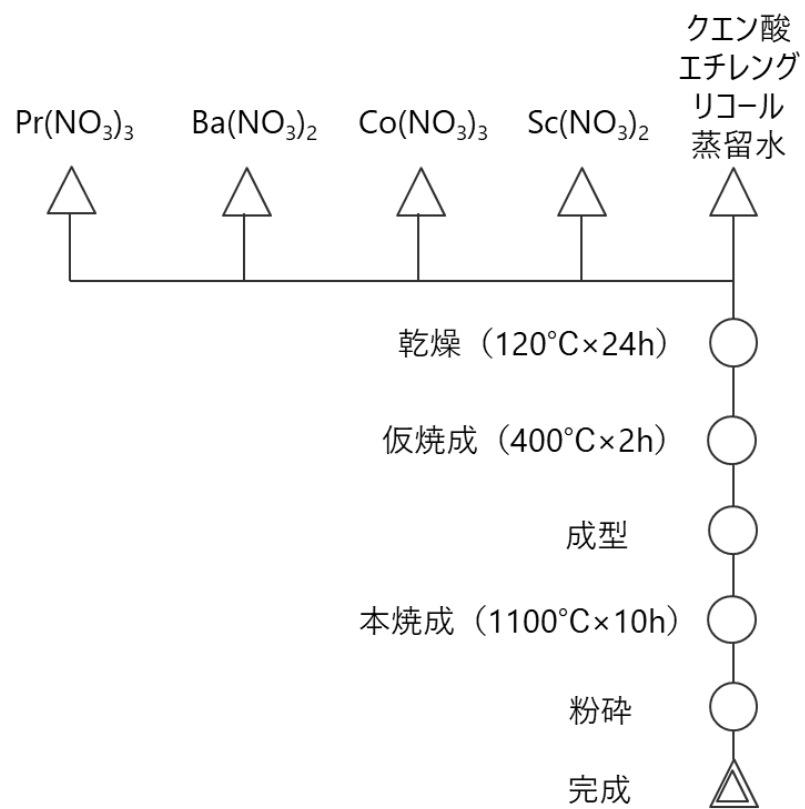


図 2-1. PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+δ} の作製フロー.

2.2.2 機械学習を用いたペロブスカイト相の単相-多層予測

材料の特性予測は、材料科学における機械学習の最も一般的な活用法であり、特に関心の高い分野の一つである[135]。既存のデータをもとに記述子(説明変数) x から特性値(目的変数) y を予測する回帰モデル f を作り、未知データの特性値の予測値 $\hat{y} = f(x^*)$ を得るものである。主な研究対象としては、ペロブスカイト酸化物の安定性[136]、酸化物超伝導体の臨界温度[137]、ペロブスカイトおよびポリマーの誘電特性[138]、チタン酸バリウム系の熱電特性[139]、固体のバンドギャップ[17-19]などがある。さらに、プロトン伝導型酸化物の分野においても Hyodo らにより機械学習を用いたプロトン濃度予測手法が提案されており、機械学習による予測を活用した実験の効率化と材料組成のスクリーニングは最も注目を集めている領域の一つである[143]。本研究では、機械学習を用いて対象とした $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ 系における Sc を添加した場合の単相-多層予測を実施した。本研究で構築した予測モデルに使用したデータセットは、既報の論文から抽出したペロブスカイト型酸化物の物性値である。データはすべてペロブスカイト酸化物のものであり、既報の論文からの抽出により収集した。単相予測に用いたデータは全 2097 組成であり、単相であるか否か(1 または 0)を目的変数とした。内訳は単相データが 1833 組成、多相データが 264 組成であった。

記述子は材料の特徴を数値として表現したものであり、予測モデルの精度や適用可能範囲を決定づける重要な因子である。材料のドメイン知識を有効に活用することで、目的変数と相関している可能性のある特徴を適切に表現する必要がある。今回用いた記述子は材料を構成する元素の一般的な性質に基づくものや、構造的特徴としてペロブスカイトの許容因子を含む。それぞれの特性予測モデルに用いた記述子を示す(表 2-1)。元素の性質を表す記述子は、A、B サイトにおけるカチオンの元素情報は、原子量 A_r 、原子密度 ρ 、第一イオン化エネルギー I_1 、電気陰性度 χ 、熔融温度 T_m およびイオン半径 r の加重平均や比などである。

表 2-1. 単層-多層予測の用いた記述子.

No	記述子
1-6	A サイト元素の A_r , ρ , I_l , χ , Tm , r の加重平均
7-12	B サイト元素の A_r , ρ , I_l , χ , Tm , r の加重平均
13-18	添加元素の A_r , ρ , I_l , χ , Tm , r の加重平均
19-24	A サイトのホスト元素の A_r , ρ , I_l , χ , Tm , r の加重平均
25-30	B サイトのホスト元素の A_r , ρ , I_l , χ , Tm , r の加重平均
31-36	ホスト元素の A_r , ρ , I_l , χ , Tm , r の加重平均
37-42	A サイト元素と B サイト元素の A_r , ρ , I_l , χ , Tm , r の比
43-48	ホストサイトにおける A サイトの元素と B サイトの元素の A_r , ρ , I_l , χ , Tm , r の比
49-54	A サイトのホスト元素と添加元素の A_r , ρ , I_l , χ , Tm , r の比
55-60	B サイトのホスト元素と添加元素の A_r , ρ , I_l , χ , Tm , r の比
61-66	ホスト元素と添加元素の A_r , ρ , I_l , χ , Tm , r の比
67	添加元素の組成比
68	A サイトの添加元素の組成比
69	B サイトの添加元素の組成比
70	ホスト元素の組成比
71	A サイトのホスト元素の組成比
72	B サイトのホスト元素の組成比
73	A サイトと B サイトの電気陰性度の差
74	組成のモル質量
75	ペロブスカイトの許容因子

2.2.3 粉末 X 線回折法を用いた結晶構造の評価

作製した $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ の結晶構造は、X 線回折分析 (X-ray diffraction analysis XRD, D2Phaser, Bruker AXS) を用いて分析した。光源には、Cu- $K\alpha$ 線を用いた。回折パターンを、 2θ が $20\text{--}80^\circ$ の範囲で測定した。リートベルト解析はソフトウェア TOPAS 5 (Bruker AXS) を用いて行った。

2.2.4 H-D 交換熱重量分析を用いたホール-プロトン共存状態におけるプロトン濃度の決定

ホール-プロトン共存状態におけるプロトン濃度を定量するため、水 (H_2O) 及び重水 (D_2O) の切り替え (H-D 交換) を用いた熱重量分析を実施した。1.4.3 節で説明したように、ホール-プロトンが共存しうる系においては、単純な wet-dry 切り替えによる熱重量分析を実施すると酸素分圧が変化し正孔濃度も変わってしまうため、プロトン濃度を正確に決定することができない。さらに、プロトンからホールを生成する反応 ($\text{OH}_0^\cdot + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_0^\cdot + 2\text{h}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$) の平衡による重量増減の影響を受け、計測誤差が大きくなる。そこで、酸素空孔における水和反応を水 (H_2O) の同位体である重水 (D_2O) で生じさせることで、酸素分圧を一定に保ったまま、重量変化から水和反応に寄与した水の量、すなわちプロトンの量を定量する手法を提案する。図 2-2 に、H-D 交換法を用いた熱重量測定の実験プロトコルを示す。本試験では、初めに H_2O 中で任意の温度において一定時間保持することで、系内にプロトンおよびホールを平衡状態まで導入する。続いて、雰囲気ガスを H_2O を供給した時と同一分圧の D_2O に切り替えることで、気相中の酸素の化学ポテンシャルを変化させることなく、プロトンに由来するキャリアを水素から重水素に変化させることができる。この時、気相中の水素の化学ポテンシ

ャルがなくなるため、固体内の水素(H)と気相中の(D)に急激な濃度勾配が生じ、H-Dの交換が生じる。この時の重量変化から、交換したプロトンの量、すなわち固体内に存在したプロトンの量を正確に定量する。粉末試料を Air 雰囲気において 550°Cで保持したのち、雰囲気を 2%H₂O-Air に切り替え、その後 2%D₂O に切り替え、最後に 2%H₂O-Air に戻す間の重量変化を記録した。このとき、式(1-3)の水和反応が H₂O および D₂O により生じたと仮定し、プロトン濃度を計算した。

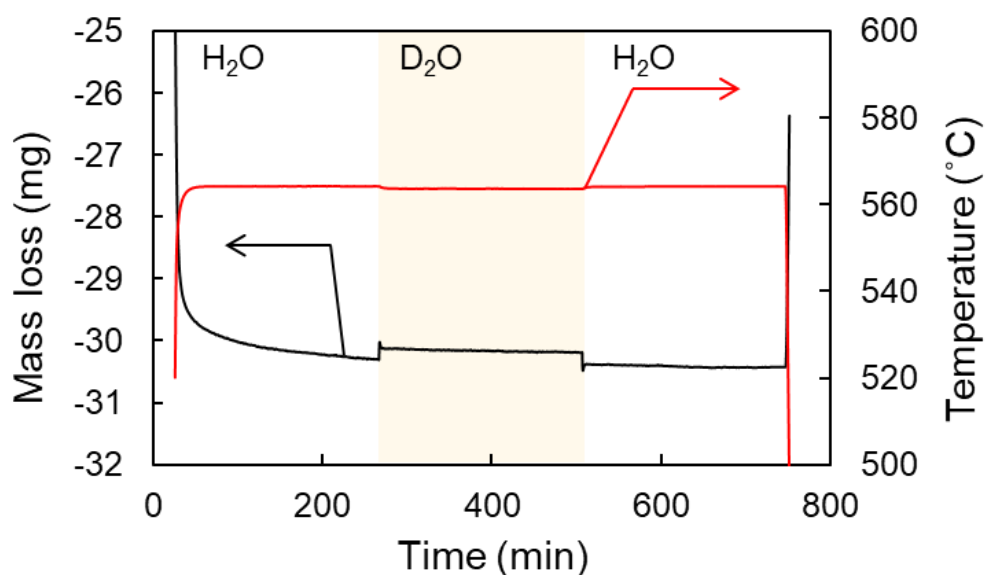
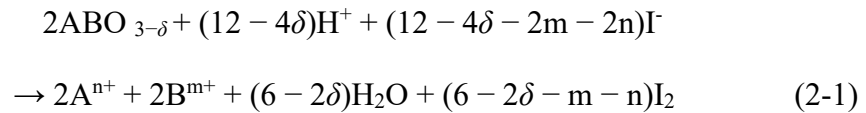


図 2-2. H-D 交換法を用いた熱重量測定における試料の重量変化.

2.2.5 ヨウ素滴定を用いた酸素空孔量の決定

作製したカソード材料の酸素空孔量を定量するため、ヨウ素滴定を実施した。使用したカソードは全て 550°C、1h の条件で大気中にてクエンチし、キャリア濃度を固定化した。ヨウ素滴定は、ヨウ素の酸化還元反応を利用して未知の酸化剤の濃度を滴定することができる。ABO_{3-δ} で示されるペロブスカイト構造内の酸素空孔($V_O^{\bullet\bullet} \propto \delta$)はヨウ化物イオン(I⁻)に対して、以下の反応を起こす酸化剤として働く。



ここで、生成するヨウ素(I₂)の量は ABO_{3-δ} の酸素空孔量(δ)に比例する。また、ここにでんぷんを加えると、ヨウ素でんぷん反応により溶液の色が変化する。

生成したヨウ素に対し、還元剤であるチオ硫酸ナトリウム(Na₂S₂O₃)を加えると、以下の反応によりヨウ素はヨウ化物イオンに戻り溶液の色が変化する。

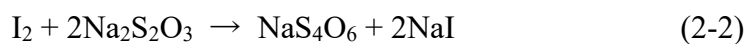


図 2-3 に、滴定したチオ硫酸ナトリウムと生成ヨウ素、材料中に含まれるホールと酸素空孔の関係を示す。滴定したチオ硫酸ナトリウムの量から生成したヨウ素量、空孔量を逆算することで、ペロブスカイト構造内の酸素空孔量を定量することができる。また、式(2.1)により余剰に生成したヨウ素の量から固体内に含まれるカチオン価数の総数がわかる。ここで、酸素イオン価数を-2 と仮定することで酸素不定比 δ が求まる。さらに、含有 Co イオンの価数を+2.5 と仮定することで電気中性点を算出し、Co 以外のカチオンは価数変動しないとすると、ホール濃度および Co の価数を算出できる。

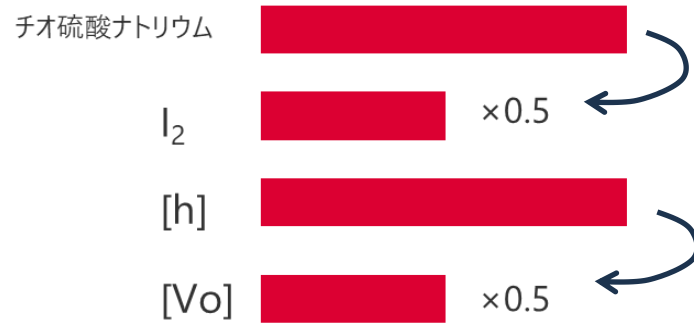
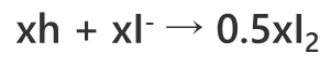


図 2-3. ヨウ素滴定時の各種化学種の量関係.

2.2.6 直流 4 端子法を用いた電気伝導度の測定

電気化学測定は電気化学測定システム(Bio-logic 製)を用いて行った。図 2-4 に、直流 4 端子法に用いた棒状サンプルの外観を示す。電気伝導度の測定は、棒状に研磨した焼結体の 4 箇所、Au 線を Ag ペーストを用いて取り付け、直流 4 端子法により 40mV の一定電圧を印可し、電流値を測定した。温度範囲は 300-700°C で、降温過程で測定を行った。雰囲気は加湿($p\text{H}_2\text{O} = 0.02$) 空気中で測定した。

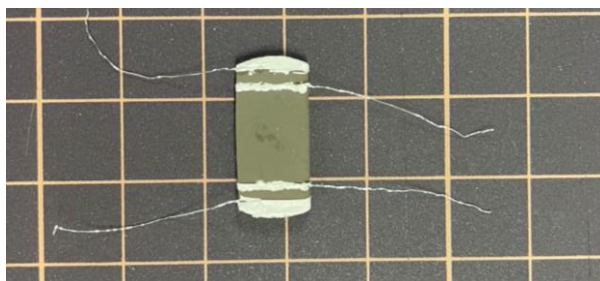


図 2-4. 直流 4 端子法に用いた棒状サンプルの外観.

2.2.7 交流インピーダンス法を用いた面積比抵抗の測定

カソードの面積比抵抗 (Area Specific Resistance, ASR) の測定は、 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb) 電解質の両面にカソード試料を塗布した両対称セルを用いて、交流 4 端子法により 0.01 Hz から 3 MHz の範囲で行った。図 2-5 に、交流 4 端子法に用いた両対称セルの仕様と外観を示す。BZCYYb のディスク状の焼結体を厚さ 0.5 mm に研磨し、両面にカソード試料をペースト状にしたものをスクリーンプリントにより塗布した後、ペースト中の有機物バインダーの除去およびペーストと電解質の密着性の向上を目的とし、900°C で 0.5 h の熱処理を行った。その後、 $\phi 0.1$ mm の Au 線を Ag メッシュとともに Ag ペーストで接着した。測定温度範囲は 300-700°C で、雰囲気は加湿空気で行った。電解質の抵抗成分とカソードの抵抗成

分の分離を行うために、RC 回路を用いた等価回路を用いてフィッティングを行った。電解質、電極それぞれに対応する容量成分が異なるため、緩和時間の違いから各成分を分離することができる。得られたカソード抵抗から、以下の式で ASR の値を求めた。

$$ASR = R_c \cdot A/2 \quad (2.5)$$

ここで、 R_c はカソードの抵抗、 A はカソード面積である。ASR は抵抗値を面積で規格化したもので、燃料電池の実用化可能な出力の目標である、 0.7 V で出力密度 0.5 W/cm^2 の条件を達成するためには、開回路電圧(OCV) 0.95 V とすると、カソードの ASR の値は $0.15 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ を下回る必要がある[144], [145]。

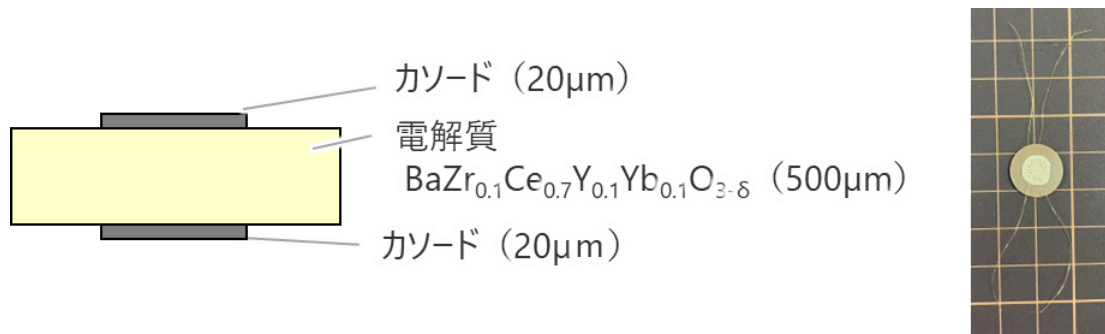


図 2-5. 交流 4 端子法に用いたサンプルの仕様と外観.

2.2.8 X線光電子分光法を用いたカソード表面状態の評価

作製したカソード材料の表面化学状態を分析するため、角度分解法を用いた **depth-profiling XPS (JPS903)**を実施した。XPS は、材料中の元素の化学状態や価数を決定するために広く用いられる分析である。X 線が物質に照射されることにより、内殻電子が励起されて光電子として放出される。放出される光電子のエネルギーは、元素の種類と化学状態に依存し、原子核との結合エネルギーの違いによって決定されるので、このエネルギーの差異を精密に測定することで酸化物を構成するイオンの価数を分析することができる。XPS 分析に使用したカソードは全て 550°C、1h の条件で大気中にてクエンチし、キャリア濃度を固定化した。4 水準の深さにおける O 1s スペクトル(525～540 eV)、Ba 3d および Co 2p スペクトル(775～810 eV)を取得した。結合エネルギーは C 1s ピーク(285 eV)を用いて補正した。得られたスペクトルは、IGOR pro を使用して Gauss フィッティングすることでピーク分離し、O の結合状態および Co の価数、Ba/Co 比を算出した(図 2-6)。

表 2-2.XPS の測定条件.

X 線源	AlK α
パスエネルギー	0.2 eV

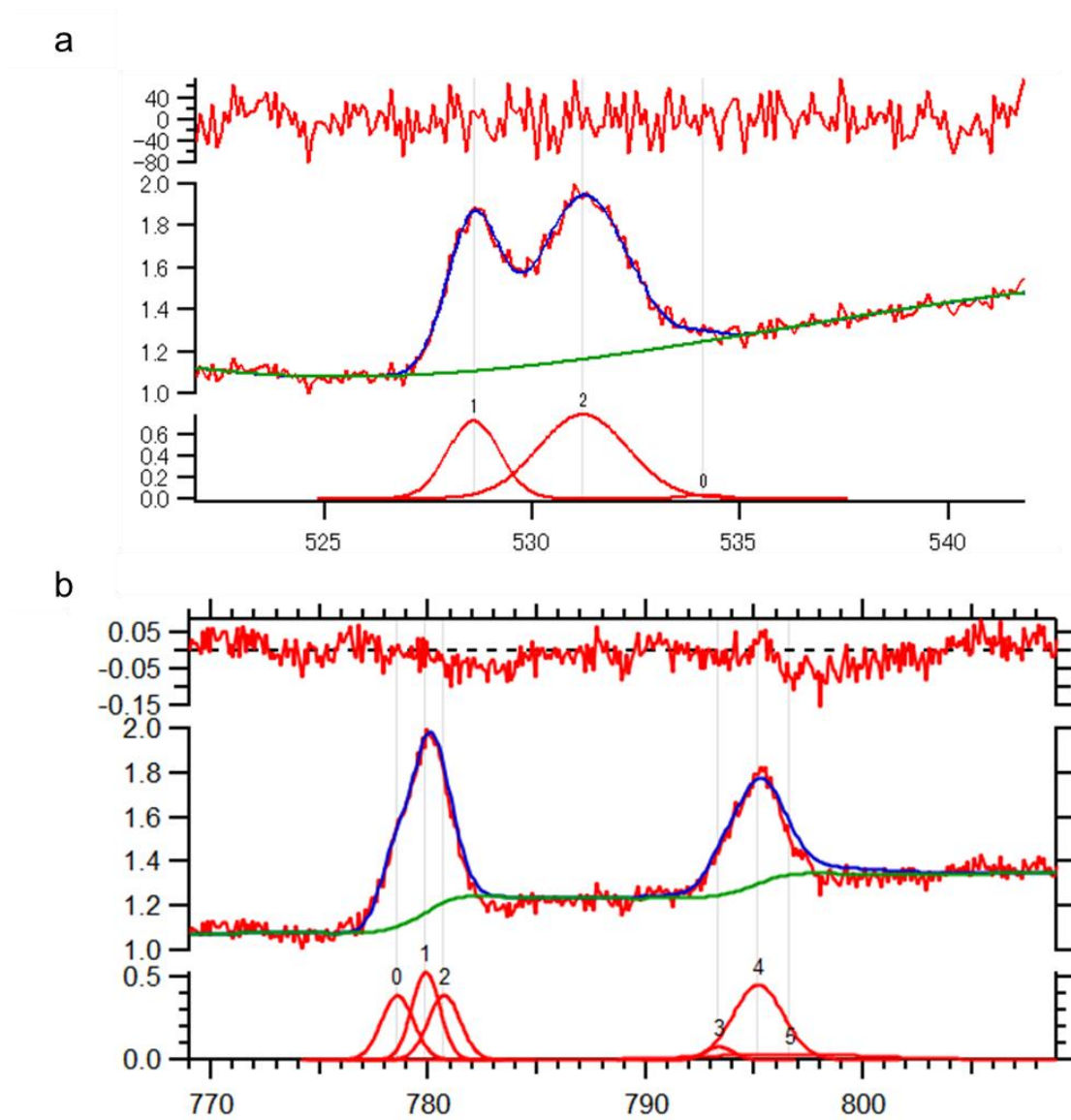


図 2-6. XPS の(a)O 1s 軌道および(b)Co 2p と Ba 3d 軌道のガウスフィッティングによる波形分離. フィッティングは IGOR Pro を用いて実施した.

2.3 結果及び考察

2.3.1 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ における単相-多相予測と結晶構造

材料合成の合成に先立ち、 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ の単相-多層予測を実施した。図 2-7 に、 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ の単相-多層予測結果を示す。予測モデルは擬三元系状態図を対象として構築したため、ダミー元素として Bi を採用し $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}(\text{Co},\text{Sc},\text{Bi})\text{O}_{3-\delta}$ の擬三元系状態図を予測した。予測確率が 0.5 以上を示す組成を単相とみなし、分類した(図 2-7 青線)。Bi を除いた Co-Sc 間の組成領域は全域で赤色を示し、 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ に対する Sc の全率固溶が予測された。1.3.6 節で述べたように Co と Sc のイオン半径は比較的同等であるため(Co^{3+} :0.61 Å Sc^{3+} :0.74 Å)、広い固溶率を取ることができる。

続いて、Sc の添加に伴う結晶構造の変化を明らかにするため、 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ に対する X 線回折分析を実施した。図 2-8 に、本研究で対象と $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ の X 線回折分析結果を示す。図 2-8 すべての組成において第 2 相は確認できず、単相であることが示された。0Sc は報告されている通り、正方晶系のダブルペロブスカイト構造(P4/mmm)を取り、格子体積も同等の値を示した[61](図 2-9)。0.5Sc も 0Sc と同様の結晶構造を取るが、Sc1.0 においては斜方晶系のダブルペロブスカイト構造(Pmmm)に相変態した。さらに添加 Sc 量を増加させた 1.5Sc および 2.0Sc は斜方晶系のシングルペロブスカイト構造(Pmna)となった。相変態を伴わない領域ではすべて Sc の添加に伴い格子の膨張が生じており、 Co^{3+} よりイオン半径の大きい Sc が固溶していることがわかる。また、格子の膨張に関しては後述する、Sc の添加に伴い Co の価数が減少する挙動の影響を受けている可能性がある。

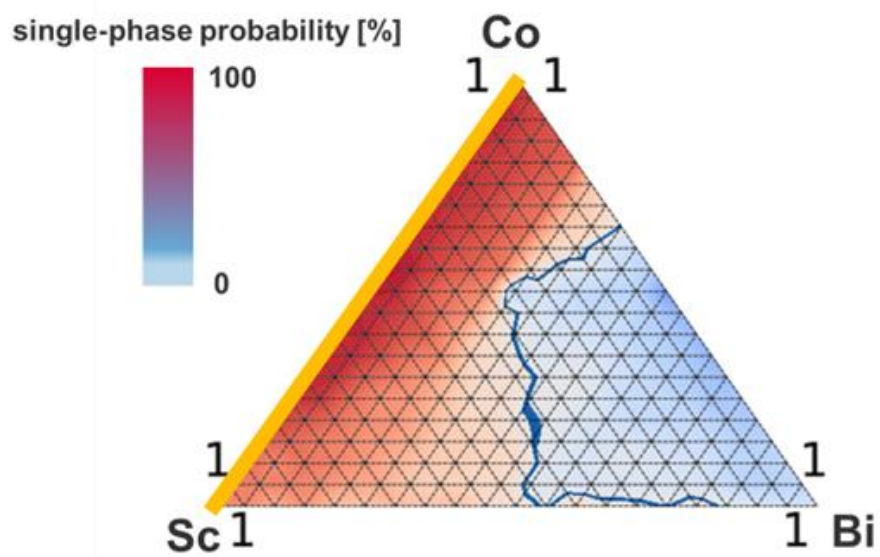


図 2-7. $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ の単相-多層予測結果.

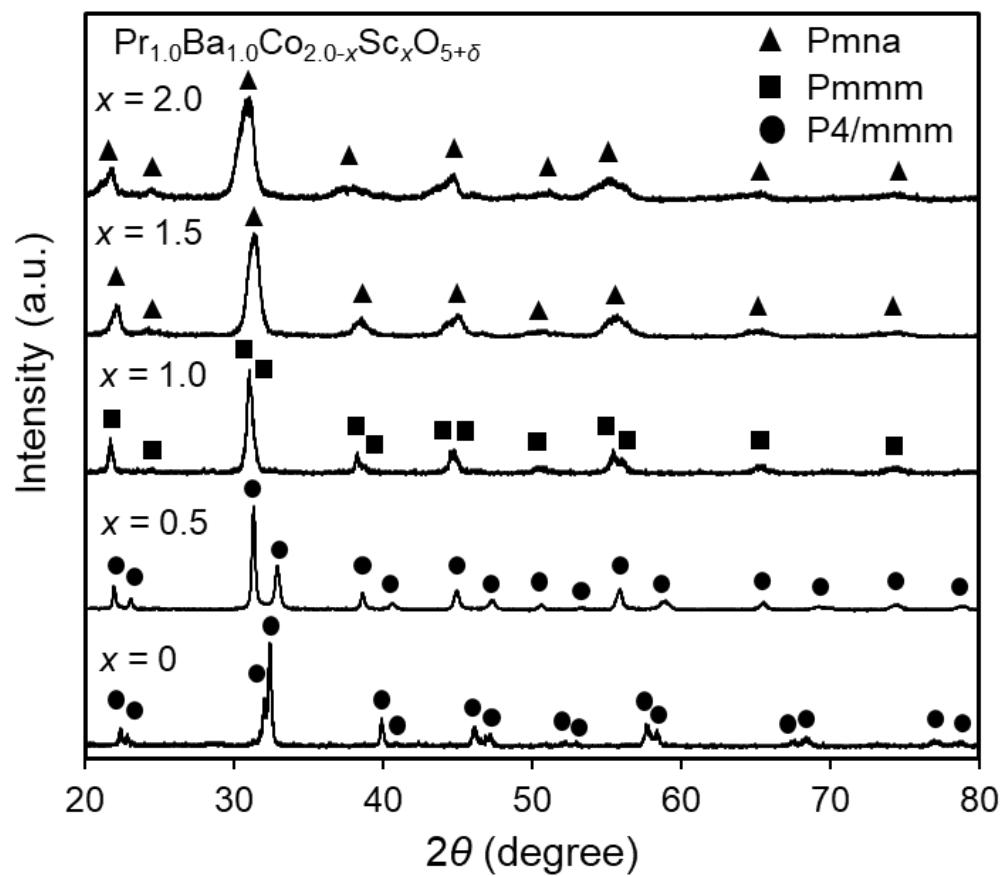


図 2-8. $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ の X 線回折パターン.

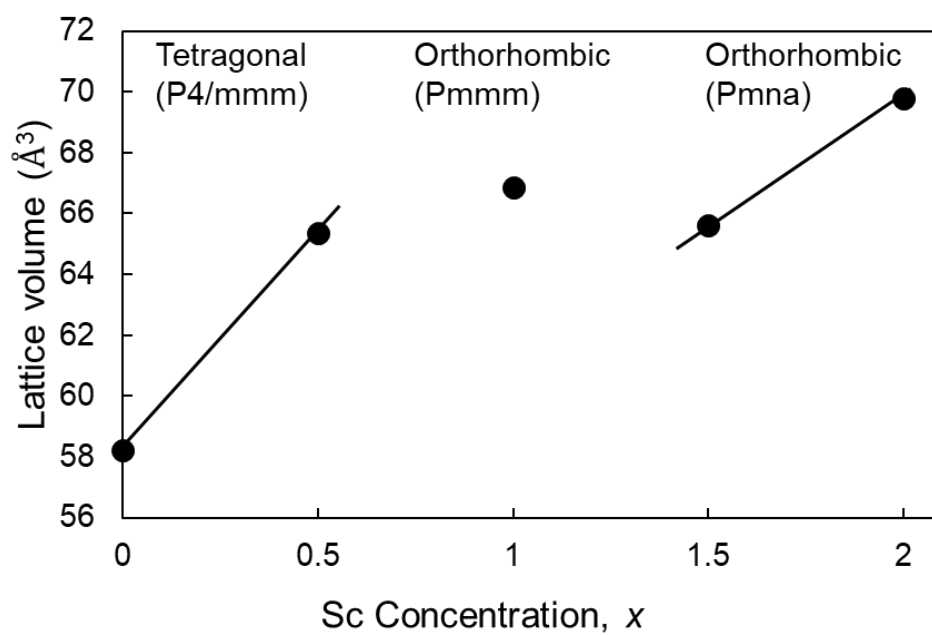


図 2-9. $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ における Sc 濃度と結晶格子体積の関係.

2.3.2 PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+δ}におけるトリプルキャリア濃度

Sc の添加がプロトン濃度に及ぼす影響を評価するために、H-D 交換を用いた熱重量測定を用いて PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+δ} の 550°C における結晶内へのプロトン導入を評価した。図 2-10 に、PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+δ} における Sc 濃度とプロトン濃度の関係を示す。Sc 濃度の増加に伴い、導入されるプロトン濃度は増加する傾向を示した。これは、Co を Sc に置換することで系の電気陰性度が上昇し(電気陰性度 Co:1.89、Sc:1.36)、結晶内に含まれる O²⁻の塩基度が向上したことで水和反応が生じやすくなったと考えることができる[31]。また、0Sc のプロトン濃度は先行文献と概ね一致し、本試験の再現性を確認した(文献:0.002 /formula unit@500°C, 本研究:0.005 /formula unit @550°C)[61]。

続いて、Sc の添加が酸素空孔量に及ぼす影響を評価するために、ヨウ素滴定を実施して PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+δ} の 550°C における酸化数を評価した。図 2-11 に、PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+δ} における Sc 濃度と酸素空孔量(1-δ)の関係を示す。量論比からのずれである 5+δ は Sc 濃度の増加とともに減少するため、酸素空孔量(1-δ)は Sc 濃度の増加に伴い増加し、系内にホールが導入されにくくなることがわかる。酸素空孔はカソード上の酸素の乖離反応を生じるサイトとしても機能するため[94]、この傾向は、後述する Sc 濃度の上昇に伴う反応性の上昇の一因であると考えられる。また、系内に含まれる Co 以外のイオンの価数(Pr³⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, O²⁻)と得られた δ より Co の平均価数を算出したところ、Sc の添加に伴い結晶内の Co 平均価数は低下する傾向にあることが明らかになった(図 2-12)。酸素空濃度から計算したホール濃度も同様に、Sc 濃度の上昇に伴い低下する傾向を示した(図 2-13)。これは、後述する Sc を添加するほど電気伝導度が低下する挙動とも整合する。

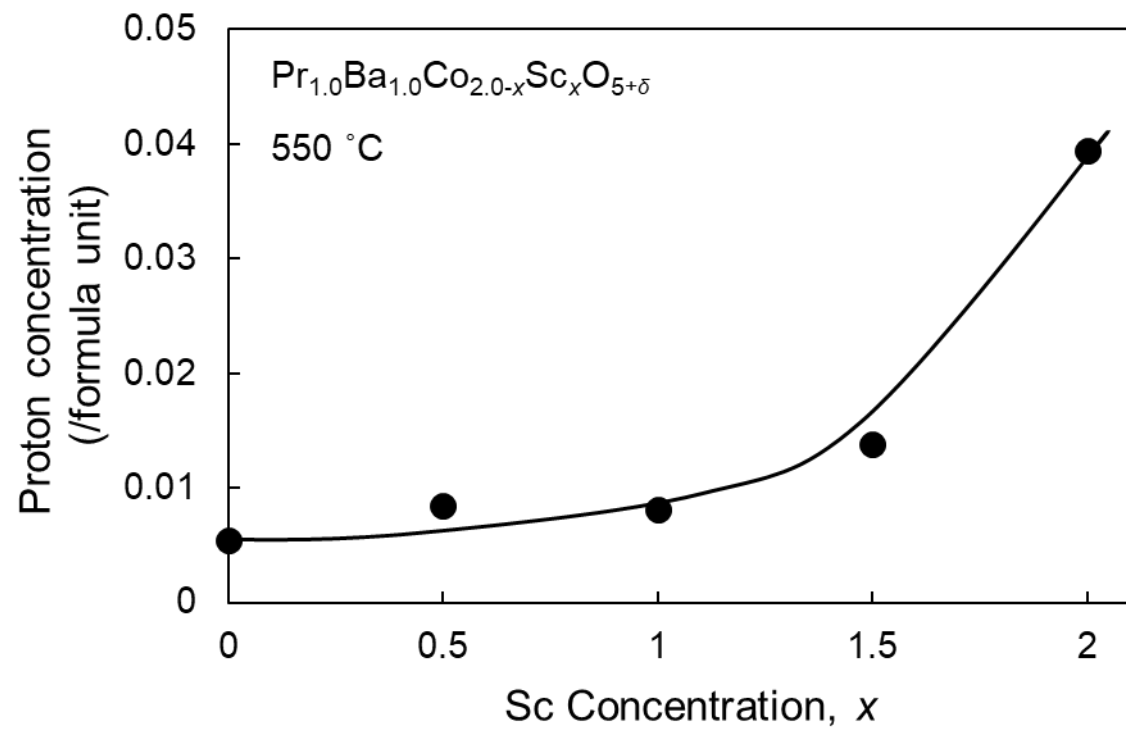


図 2-10. $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ における Sc 濃度とプロトン濃度の関係.

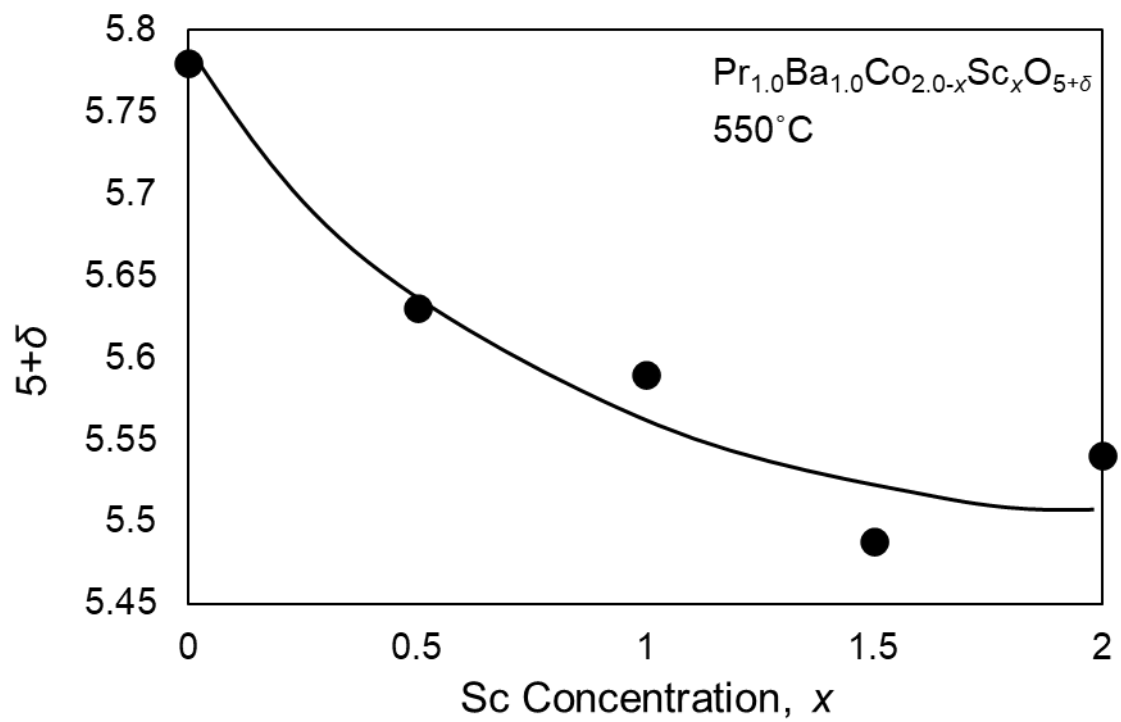


図 2-11. PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+δ} における Sc 濃度と酸素空孔量の関係.

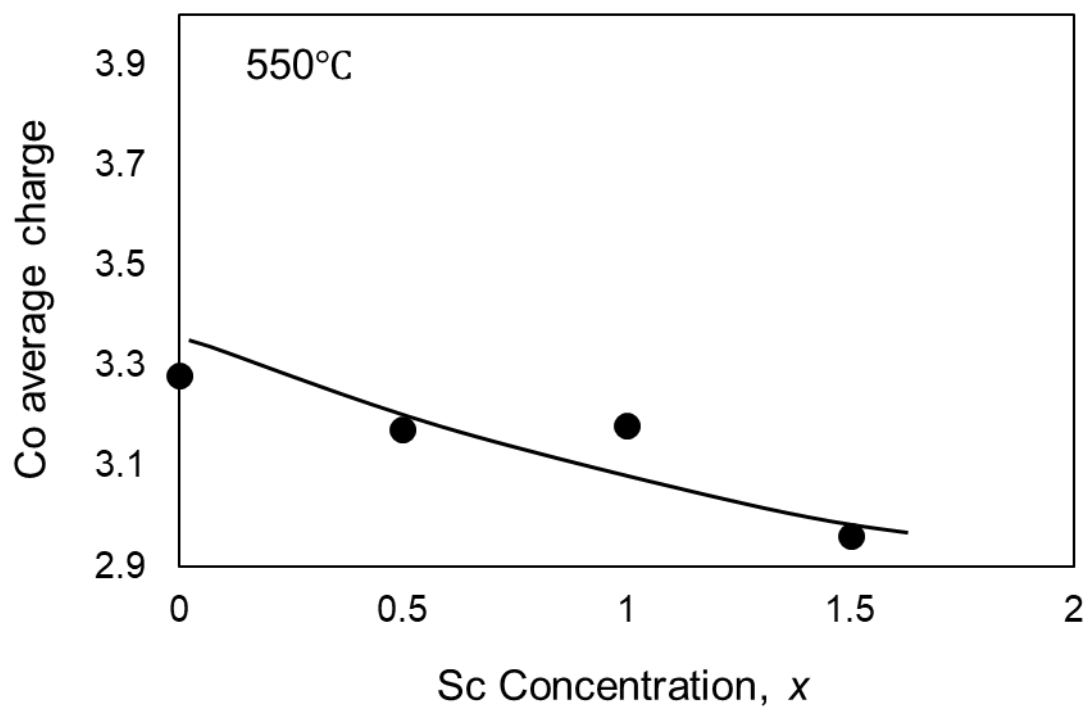


図 2-12. $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ における Sc 濃度と Co 平均価数の関係.

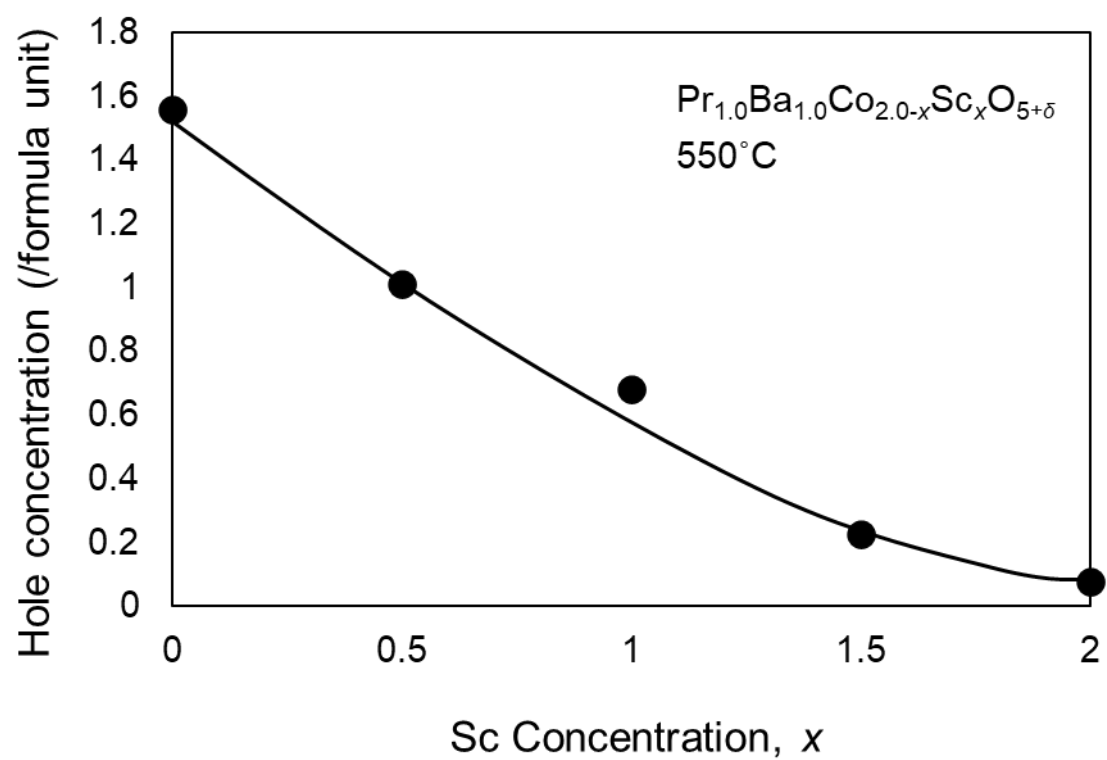


図 2-13. PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+δ} における Sc 濃度とホール濃度の関係.

2.3.3 PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+δ}における電気伝導度および面積比抵抗

カソードの集電性に影響する電気伝導度を測定した。図 2-14 に、加湿酸素雰囲気下での伝導度測定より得られた PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+δ} の伝導度の温度依存性を示す。Sc の添加に伴い電気伝導度は低下する傾向となった。これは、Sc の添加により酸素空孔量が減少し、ホール量が減少する機構と整合する。2.0Sc の伝導度は 550°C で 0.01 S/cm と他のホール伝導性の電極酸化物と比較し非常に低い値を示す(参考 LSCF: 230S/cm, PBSCF: 500S/cm)ことから[72]、プロトンの伝導が支配的に生じている可能性がある。また、0Sc の電気伝導度は先行文献と概ね一致したため、本試験の再現性が確認できた[61]。電気伝導度のみかけの活性化エネルギーは、Sc の添加に伴い増加する(図 2-15)。

続いて、カソードの反応速度を反映する面積比抵抗(ASR)を測定した。図 2-16,17 に、加湿酸素雰囲気下での ASR の温度依存性を示す。550°C を例にとると、0Sc から 1.0Sc にかけては Sc の添加に伴い ASR は低下するが、それ以上に Sc を添加する場合は ASR が悪化する挙動を示した。1.5Sc において ASR が低下するのは、電気伝導度の低下に伴い電極粒子間の面抵抗が増加し、有効面積が低下したためであり、カソード活性を直接的に反映した値ではないと考えられる。Sc 濃度の増加に伴う ASR の低下挙動に関しては、表面プロトン濃度および露出した Co の価数を含めて、カソード表面状態と併せて 2.3.4 節で考察する。また、0Sc から 1.5Sc の ASR のみかけの活性化エネルギーは、およそ 120kJ/mol となった(図 2-18)。この値は先行文献で報告されているカソード材料の活性化エネルギーとほぼ同一である[80], [146]。混合伝導体を用いた場合のカソード反応は一般的に、酸素の吸着乖離律速($O_2(gas) \rightarrow 2O_{ad}$)であると表面化学の観点から報告されており[81], [82]、今回の材料系で観測された活性化エネルギーも同様の反応素過程に起因すると考えられる。また、プロトンセラミック燃料電池を対象とした緩和時間分布解析法(Distribution of Relaxation Times, DRT)による

インピーダンススペクトルの解析においても、カソード上の反応種の交換が最も抵抗の高い素過程であるとの報告がある[83], [84], [86], [87], [134]。以上のことから、今回の ASR 測定の活性化エネルギーは酸素の吸着乖離律速($\text{O}_2(\text{gas}) \rightarrow 2\text{O}_{\text{ad}}$)に起因する。

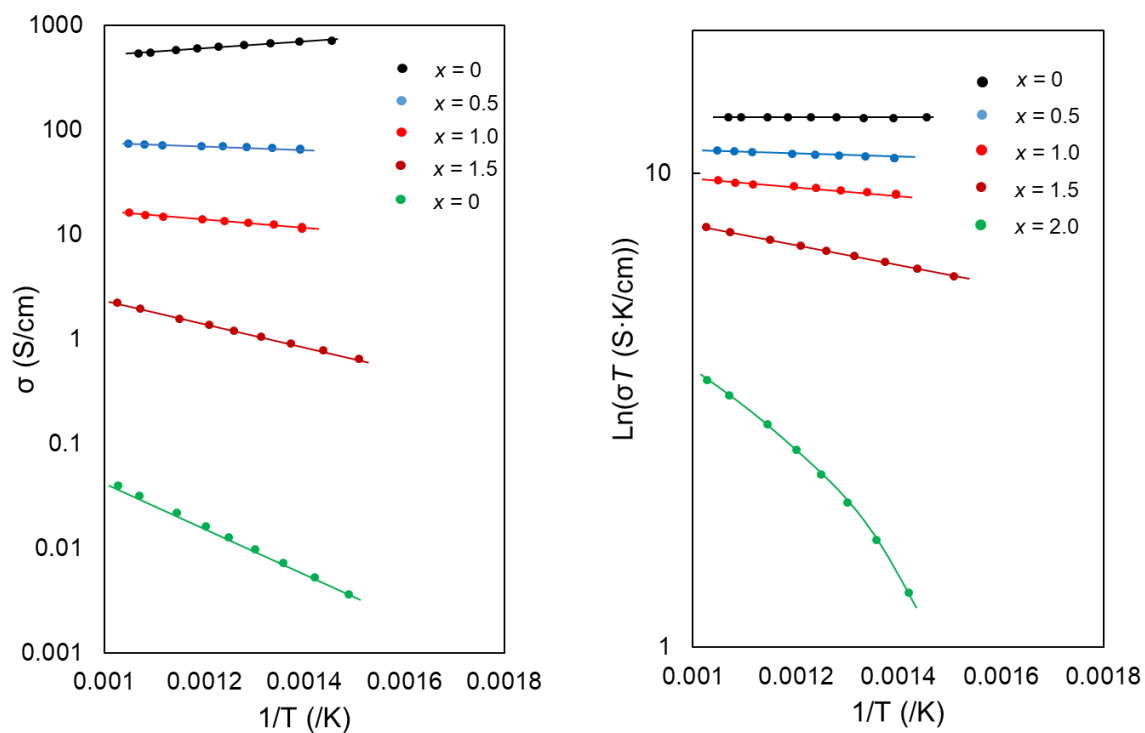


図 2-14. $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ における Sc 濃度と電気伝導度の温度依存性.

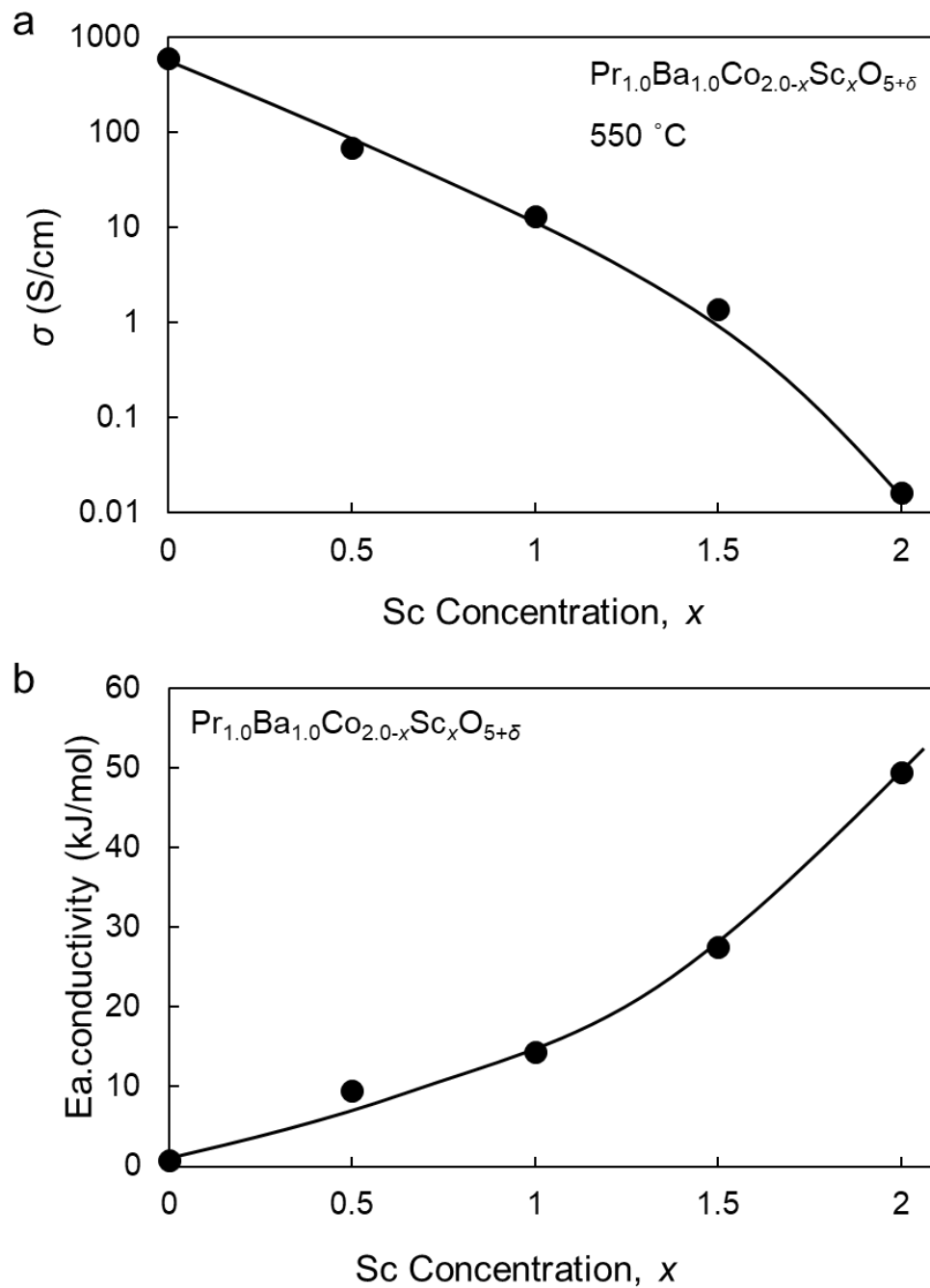


図 2-15. $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ における Sc 濃度と 550°Cにおける(a)電気伝導度と(b)電気伝導度の活性化エネルギーの関係.

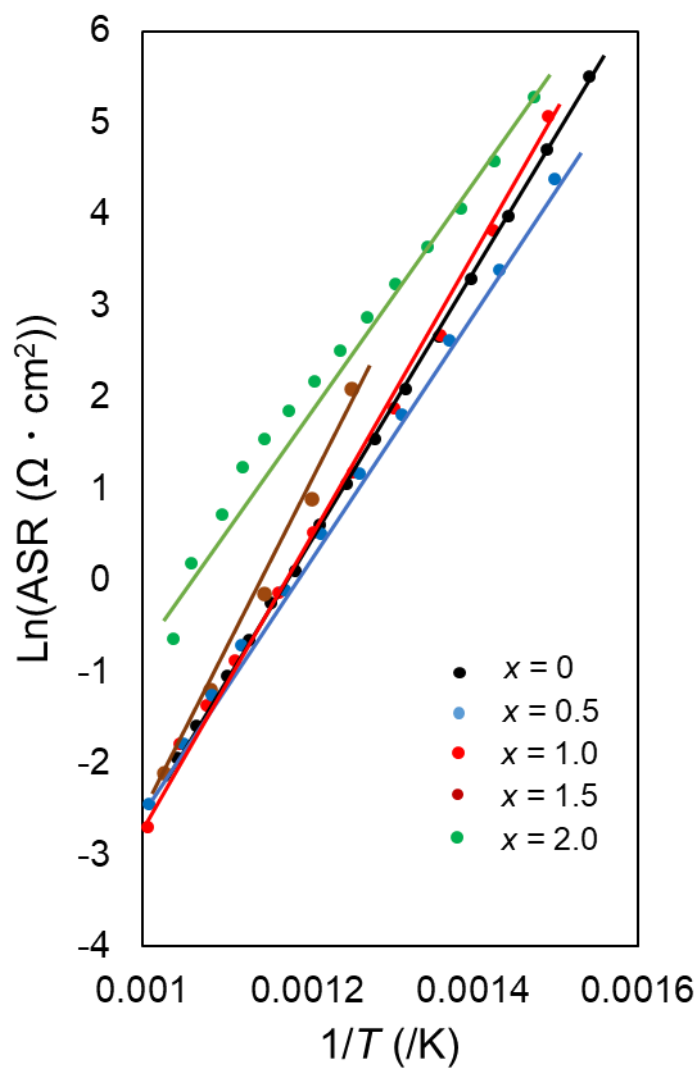


図 2-16. $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ における Sc 濃度と ASR の関係.

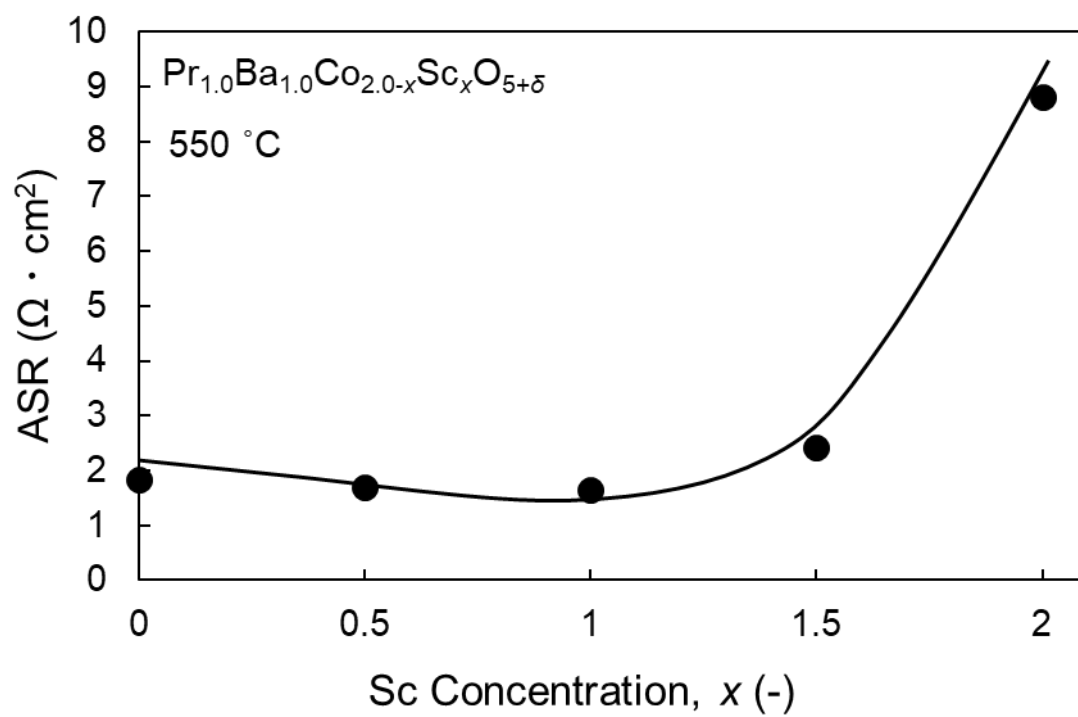


図 2-17. $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ における Sc 濃度と 550°C における ASR の関係.

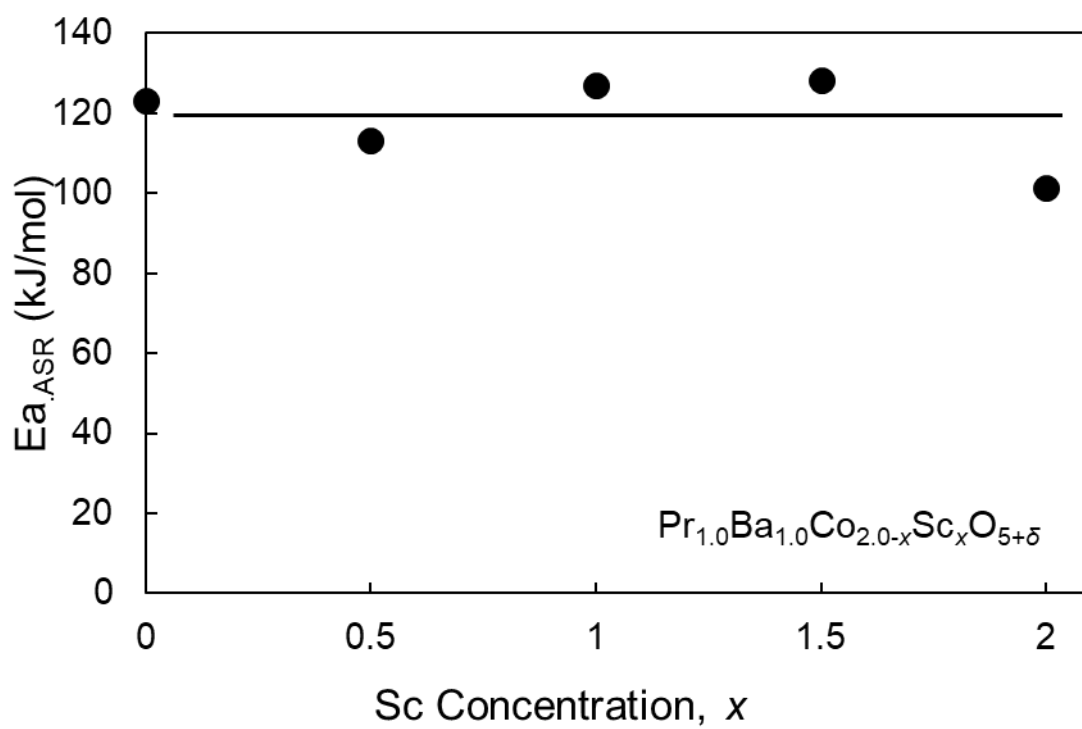


図 2-18. $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ における Sc 濃度と ASR の活性化エネルギーの関係.

2.3.4 PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+δ} 表面における化学状態と反応機構

Sc 添加によるカソード内の Co の状態の変化を調査するため、XPS を用いて Co 2p 軌道の化学状態を分析した。図 2-19a,b に、表面およびバルクの Co 2p および Ba 3d を含む結合エネルギー領域の XPS スペクトルを示す。角度分解法を用いた depth-profiling にて、バルクから表面にかけての Co の化学状態を評価した。まず、表面における化学状態、特に各組成に含有される Co³⁺および Co⁴⁺の含有量について議論する。Co³⁺は Co⁴⁺より低い結合エネルギーを取ることが報告されている[61]。得られた表面の XPS スペクトルから Co³⁺および Co⁴⁺の波形の面積を算出し、比較した。図 2-20 に、XPS スペクトルより求めた Co³⁺および Co⁴⁺の面積比に対する Sc 濃度の影響を示す。Sc 量の増加に伴い、表面に存在する Co⁴⁺に対する Co³⁺の量は増加し、Co の価数は低下する傾向を示した。これは、Co が存在する B サイトをより電気陰性度の低い元素である Sc で置換することにより、Co に電子の偏りが生じ電子密度が向上する可能性を示唆している。

続いて、表面に露出する結晶面の割合を評価するため、表面に存在する Ba (A サイトに存在)と Co (B サイトに存在)の比率を解析した。図 2-21 に、表面に存在する Ba と Co の比率に対する Sc 濃度の影響を示す。いずれの組成もカソード組成の両論比から計算される Ba/Co 比と同等か高い値を取り、A サイト面露出量が多いことがわかる。ペロブスカイト構造を取る酸化物において A サイト面露出が生じやすい傾向に関しては、先行報告例と整合する[91]。一方で、Sc 濃度の増加に伴い Ba/Co 比は低下し、表面に露出する Co 割合が増加することがわかる。これは、2.3.3 節で説明した Sc の添加に伴う ASR の低下傾向と密接に関連していると考えられる。

また、Sc の添加に伴い Co の価数は減少する傾向にあるが、これは表面とバルクで共通した傾向を取る(図 2-12, 2-22)。これは、2.3.2 節で述べた、酸素空孔量の実測値と電気的中性条件から求めた Co 平均価数の傾向と一致しており、Sc の添加に伴い δ

が低下することでバルクの Co 価数は減少し[59]、その傾向は表面にも反映されている。

続いて、Sc 添加によるカソード表面反応を考察するため、角度分解法を用いた XPS によってバルクおよび表面の O 1s 軌道の化学状態を分析した。図 2-23a,b に、表面およびバルクの O1s 結合エネルギー領域の XPS スペクトルを示す。まず、バルク特性との相関をもとに O 1s スペクトルに含まれる結合を分離した。O1s には格子間酸素やプロトンなどの複数の結合が表れるが、今回着目するプロトンに由来する O-H 結合は 531 eV 付近の中央に位置するピークに現れると報告されている[61]。そこで、531 eV 付近に位置するピークを仮定し、それぞれのカソード組成において熱重量測定により定量したプロトン濃度(図 2-10)と 531eV に位置するピークの面積の相関を確認した(図 2-24)。ピーク面積の増加に伴い、実測したバルクのプロトン濃度は線形的に増加し、531 eV に位置するピークが O-H 結合に由来することを確認した。また、533 eV 程度の高エネルギー側に存在するピークは O を含む吸着物、529 eV 程度の低エネルギー側に存在するピークは格子間酸素に帰属できる[61](図 2-25)。

さらに、表面反応に対するプロトンの寄与を考察するため、表面に存在する O-H 結合に及ぼす Sc 濃度の影響を解析する。図 2-26 に、表面における O-H 結合エネルギーと O-H 結合面積と Sc 濃度の関係を示す。O-H の結合エネルギー強度は Sc 量の増加に伴い低下し、O-H 結合エネルギーの面積も同様に Sc 量の増加に対し負の相関関係を示した。

これらの表面状態とトリプルキャリア特性とカソード特性を反映する ASR の傾向から、カソード特性を決定する因子を考察する。図 2-27 に表面状態およびトリプルキャリア特性と ASR に対する Sc 添加量の関係を示す。まず、Sc 量の増加に伴い、表面に存在する Co^{4+} に対する Co^{3+} の濃度は増加し、Co の価数は低下する傾向を示した(図 2-27c)。 Co^{3+} は Co^{4+} より電子を含み、電子の結合エネルギーが小さいため、電子授受を

生じやすい[147], [148]。Sc の添加に伴い、より触媒活性の高い Co^{3+} の露出量が増加したことも、ASR 低下の要因の一つであると考えられる。一方で 1.5Sc では Co^{3+} の露出量が低下する。これは、Sc の添加に伴うホール濃度およびホール伝導度の低下により、表面に存在する Co に供給される電子（ホールを含む電子性のキャリア）が減少したためであると考察し、ASR の挙動とも整合する。

図 2-27a,b にホール濃度とホール伝導度から、ネルンスト-アインシュタインの式を用いて算出したホールの拡散係数および拡散距離と Sc 濃度の関係を示す。ネルンスト-アインシュタインの式はキャリア濃度と伝導度、拡散係数の関係を表す式であり、下記で表される。

$$D = \frac{\sigma RT}{c^2 F^2} \quad (2.6)$$

ここで、 D は拡散係数、 T は温度、 σ は伝導度、 c はホール濃度、 R は気体定数、 F はファラデー定数である。また、1 次元拡散運動を仮定したときの単位時間当たりの拡散係数と距離の関係式（(式 2.7)）より、拡散距離と Sc 濃度の関係を算出した。

$$x = \sqrt{2tD} \quad (2.7)$$

ここで、 x は拡散距離であり、 t は時間である。拡散距離を考察する際の時間 t は、カソード反応の時定数である 0.001 s[83]を用いて算出した。

カソード粒子径は 2 μm 程度であるが（第 3 章 図 3-1 にて後述）、0~1.0Sc までの組成においては、カソード反応時間当たりのホール拡散距離は 2~6 μm 程度である。このとき表面へのホールの供給は満足しているが、1.5Sc においてはホール伝導度および濃度が大幅に減少するとともに、ホールの拡散距離も 2 μm を下回ってしまう。した

がって、一定以上の元素置換を施し(本系では $\geq 1.5\text{Sc}$)、ホールの濃度および拡散距離が減少すると、 Co^{3+} の量が減少し始め、却ってカソード特性を悪化させると考察する。また、比較的、電気伝導度が低いカソード材料でも 1 S/cm 程度の伝導度を有しており(BCFZY: 1.2 S/cm 、BSCF: 10 S/cm)、 1.5Sc の伝導度 (0.25 S/cm) は電子性キャリアの伝導性に乏しく、カソード粒子間の接触抵抗成分となる可能性がある[80], [149]。

また、プロトンセラミック燃料電池のカソード反応は、カソード表面での酸素の吸着乖離反応が律速しており、表面に存在する Co 量が増加することで本反応が促進される報告がある[93], [94]。本分析および電気化学特性評価で得られた結果である ASR の低下および Co 露出量の増加挙動は、先行報告と整合する(図 2-27d,f)。したがって、 Sc の添加に伴う B サイト面露出量の増加は ASR 低下をもたらした要因の一つであると考えられる。

さらに、 Sc を高濃度置換した組成において表面のプロトン濃度が減少している挙動を示し、バルクと表面でプロトン濃度に対する Sc 置換の影響が逆相関になっていることがわかる(図 2-27e,f)。これらの実験事実を結びつけ、表面のプロトン濃度が低いほど、カソード反応は生じやすいと考察する。

以上を総括すると、「 1 S/cm 以上のホール伝導性を有し、B サイト終端かつ表面に存在する Co 価数が低く、表面をプロトンが占有していない」状態がカソード特性を向上させる。

この傾向を、Kamohara らが提案するカソード反応モデルを Shi らによる DRT による反応解析結果を用いて拡張し[94], [150]、表面の Co 化学状態および O-H 結合の解析結果から表面状態を場合分けして考察する。図 2-28 に反応モデルを示す。両者のモデルによると、カソード表面の反応は気相中の酸素ガスの吸着($\text{O}_{2(\text{gas})} \rightarrow \text{O}_{2,\text{ad}}$)、乖離($\text{O}_{2,\text{ad}} \rightarrow 2\text{O}_{\text{ad}}$)、酸素空孔との会合($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + \text{O}_{\text{ad}} \rightarrow \text{O}_\text{O}^\times$ または $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + \text{O}_{2,\text{ad}} \rightarrow \text{O}_\text{O}^\times + \text{O}_{\text{ad}}$)、酸素の還元反応($\text{O}_{\text{ad}} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ または $\text{O}_\text{O}^\times + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$)、水生成反応($2\text{H}^+ +$

$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{gas})$)と進行する。この反応経路に対して、カソード表面の状態を(i)A サイト終端((100)面露出)の場合、(ii)B サイト終端((002)面露出)かつ表面の Co^{3+} 割合が少ない場合、(iii) B サイト終端((002)面露出)かつ Co^{3+} 割合が多い場合の 3 パターンに場合分けして考察した。まず、表面状態が(i)の場合 (0Sc)、すなわち表面に Co が存在しない場合、表面に吸着した $\text{O}_{(\text{gas})}$ は乖離反応を生じることなく表面を拡散し、酸素空孔と会合する。この時初めて酸素の乖離反応が生じ、残った O_{ad} が酸素空孔と会合するまで再度拡散する。酸素空孔と会合した酸素 $\text{O}_\text{O}^\times$ は、表面直下に存在する電子供与可能である Co^{3+} から電子を受け取り、酸素還元反応を生じる。生成した酸素イオンはバルクもしくは表面に存在するプロトンと反応し、水を生成する。この場合、酸素空孔と会合した酸素 $\text{O}_\text{O}^\times$ のみが会合反応を生じ[94]、また、表面直下に存在する Co^{3+} と隣接した酸素のみが酸素還元反応を通じてイオン化され、水生成反応に進行することができるため、反応経路が長く反応頻度も比較的少なくなる。次に、表面状態が(ii)の場合 (0, 0.5Sc)は、酸素の吸着および乖離反応が Co 上で生じやすいため、結合が切断された O_{ad} の生成頻度が上昇する[94]。また、表面に存在する Co^{3+} からも電子を受け取ることが可能であるため、(i)と比較すると酸素の還元反応も生じやすくなる。最後に、表面状態が(iii)の場合 (0.5, 1.0Sc)を考察する。この場合も(ii)と同様に、表面に多数の Co が存在するため、酸素の吸着と乖離反応が生じやすい。さらに、Co の価数が低下した表面においては O-H 結合強度および量が少なくなる傾向がみられたため(図 2-20, 2-29)、表面における酸素吸着サイトの量が増加し、(i)や(ii)と比較して吸着乖離反応の頻度が増加する挙動を示唆している。また、表面に Co^{3+} が多数存在するのは、Co 上に存在する O-H 結合から Co 側に電子を引き付けており、結合強度を低下させている可能性がある。さらに、表面に Co^{3+} が多数存在する場合、乖離した酸素に対する還元反応の頻度も上昇する。加えて、O-H 結合強度が低下し、プロトンと酸素イオンが水を生成する反応も生じやすくなると考えられる。以上より、(iii) B サイト終端((002)

面露出)かつ Co^{3+} 割合が多い場合が、反応頻度の向上を主要因として、カソード反応が進行しやすい表面状態であると考察する。

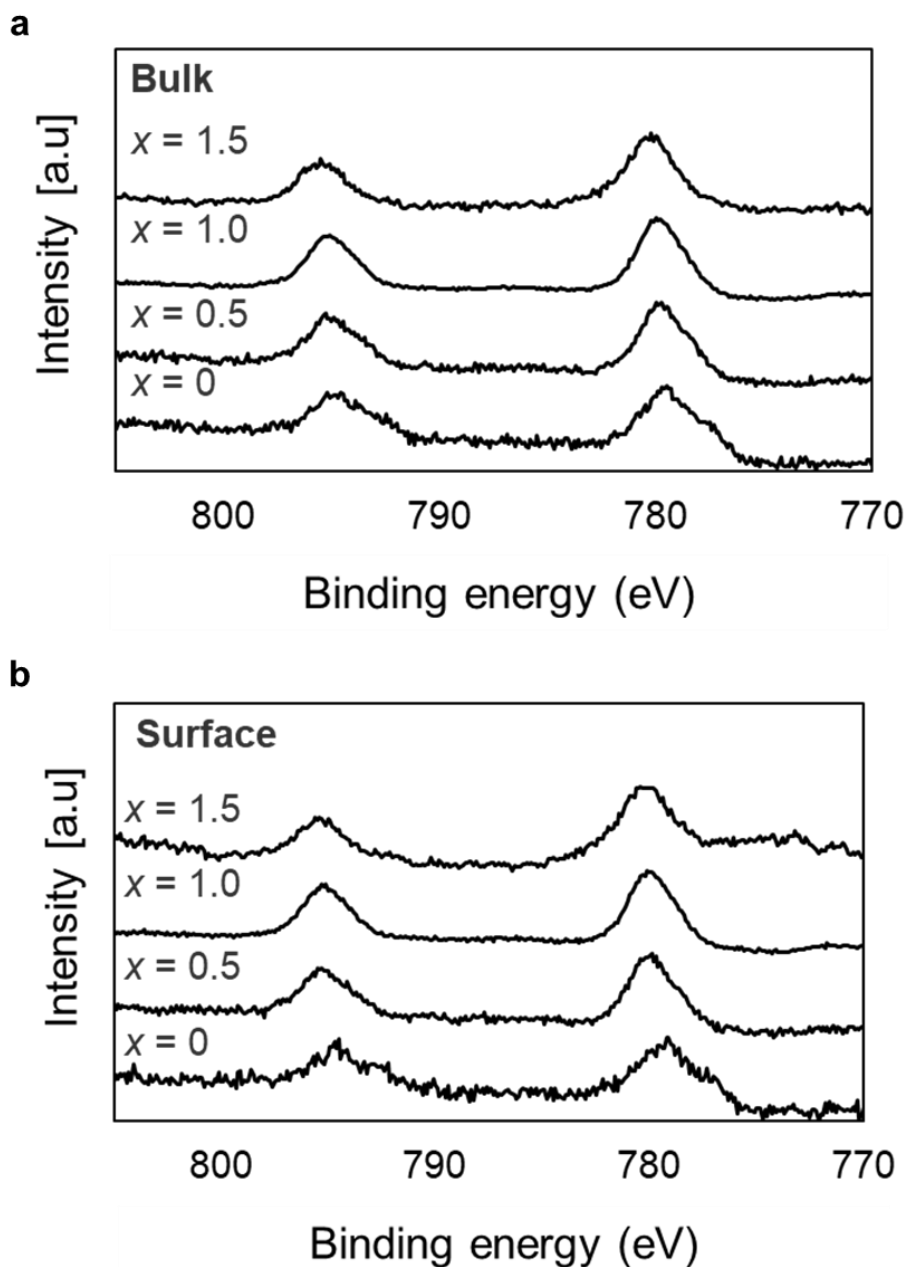


図 2-19. (a)バルクおよび(b)表面における Co 2p および Ba 3d を含む結合エネルギー領域の XPS スペクトル.

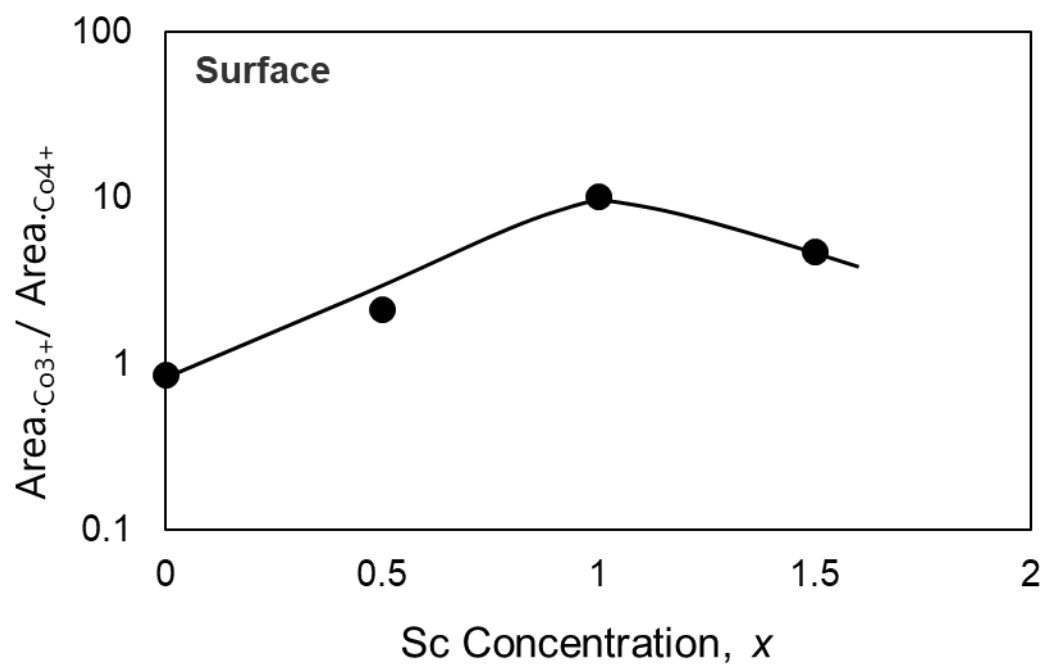


図 2-20. XPS スペクトルより求めた Co^{3+} および Co^{4+} の面積比に対する Sc 濃度の影響.

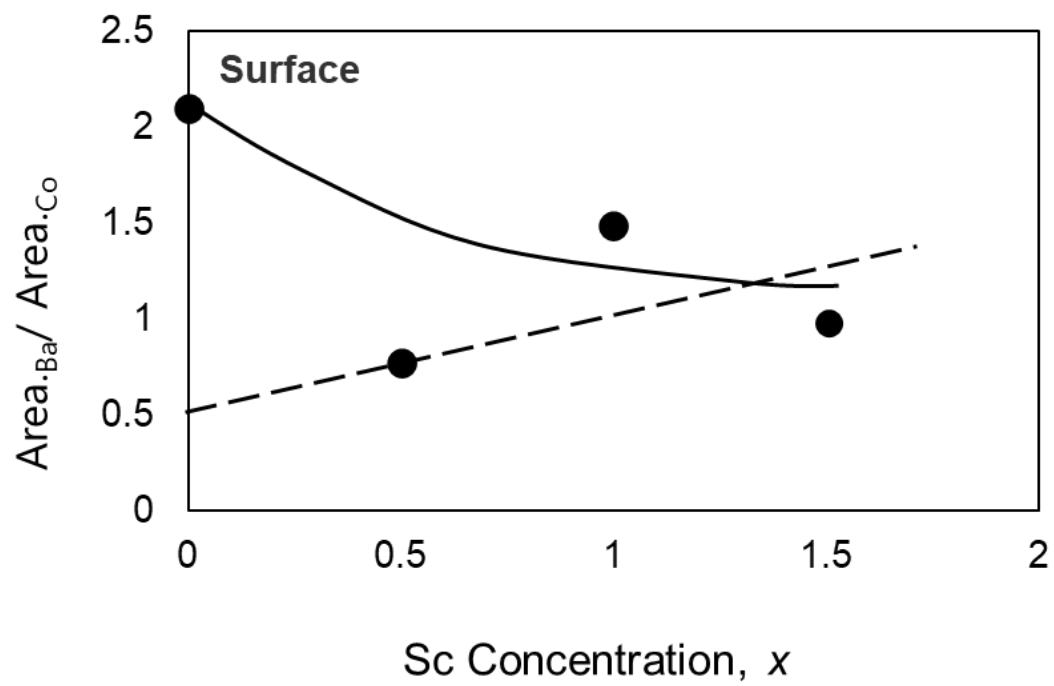


図 2-21. 表面に存在する Ba と Co の比率に対する Sc 濃度の影響.破線は組成の両論比から求めた Ba/Co 比率の理論値 (0Sc の場合 Ba/Co = 0.5).

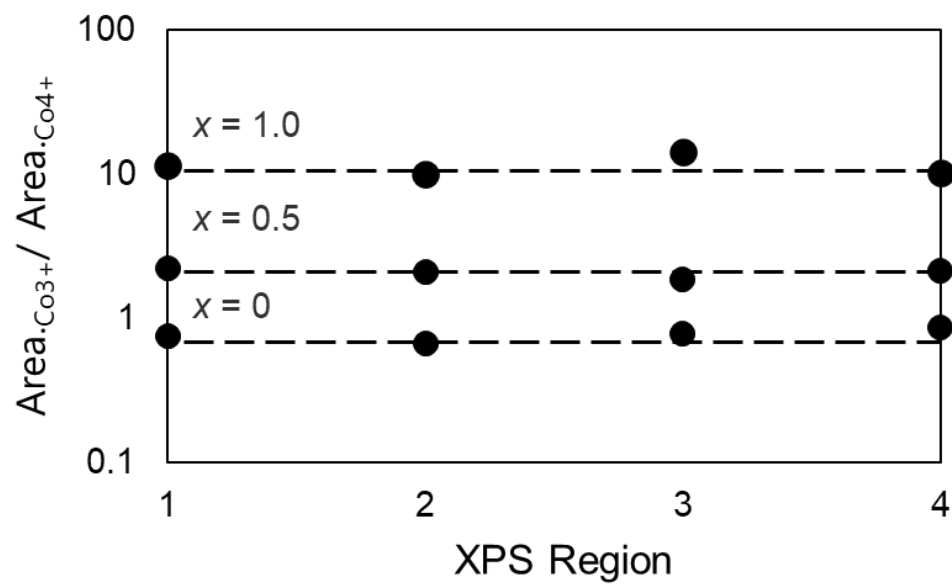
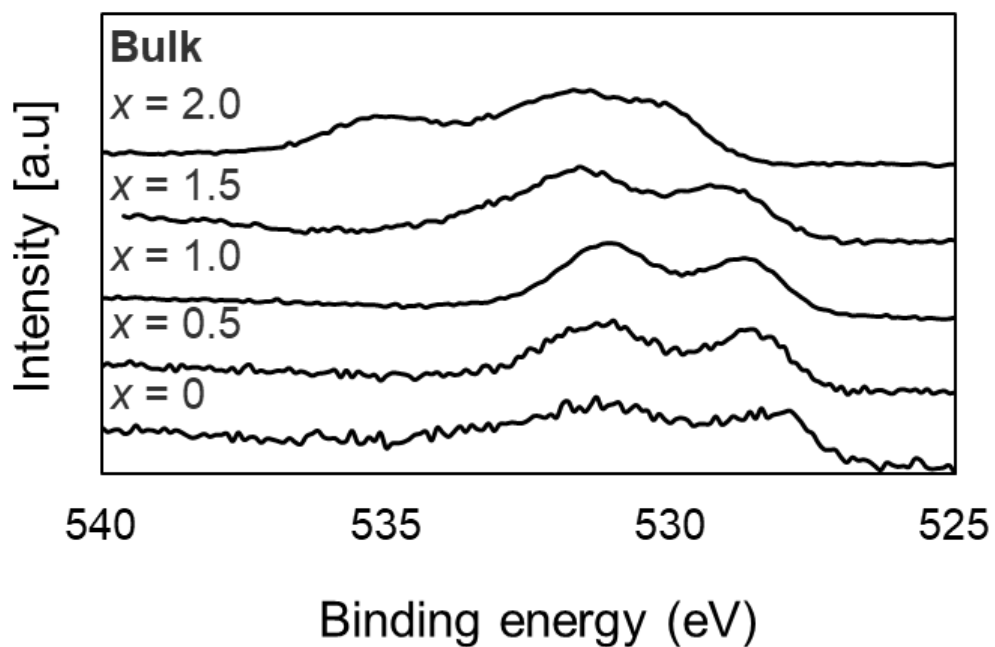


図 2-22. 表面およびバルクの Co^{3+} および Co^{4+} の面積比. XPS Region は X 線の侵入深さを反映し、1 に近いほど深くなり 4 で最も表面に近い位置の分析結果を示す.

a



b

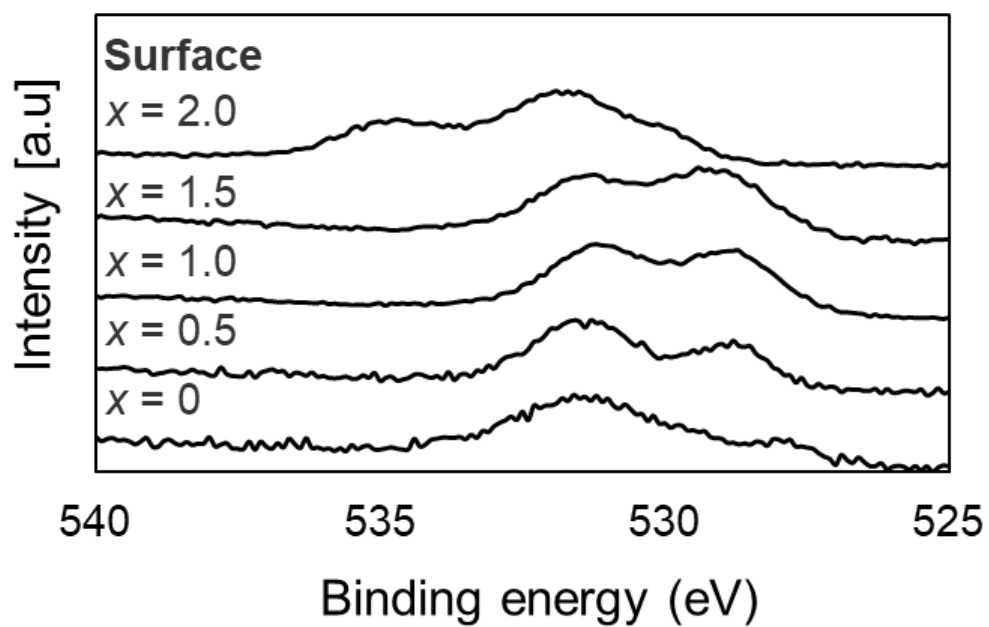


図 2-23. (a)バルクおよび(b)表面における O1s 結合エネルギー領域の XPS スペクトル.

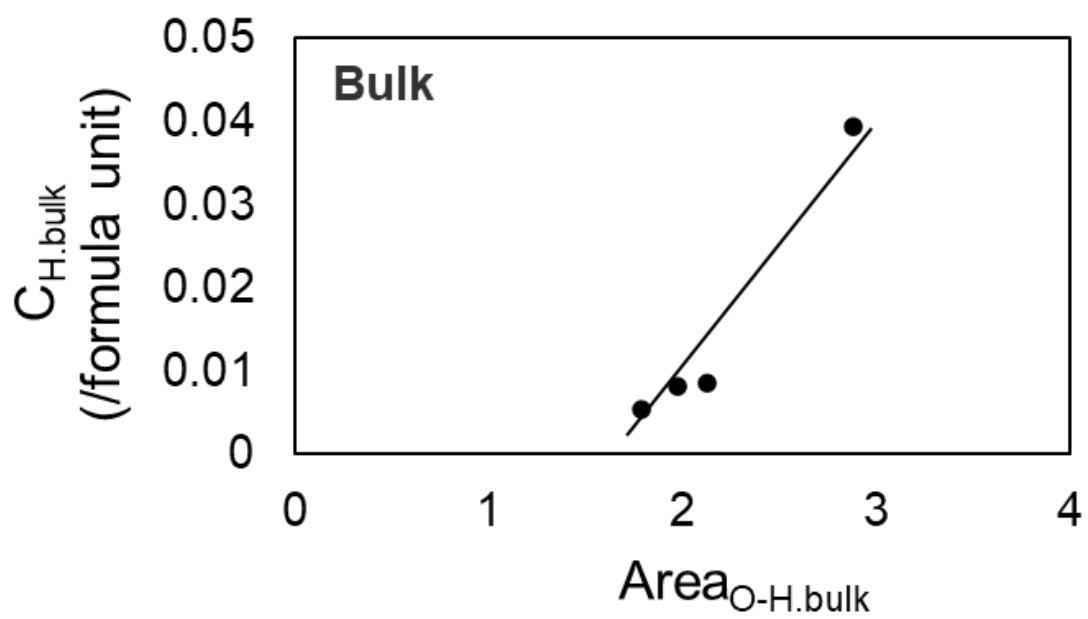


図 2-24.バルクにおける O-H 結合の面積(531eV 付近のピーク)と熱重量分析により定量したプロトン濃度の関係.

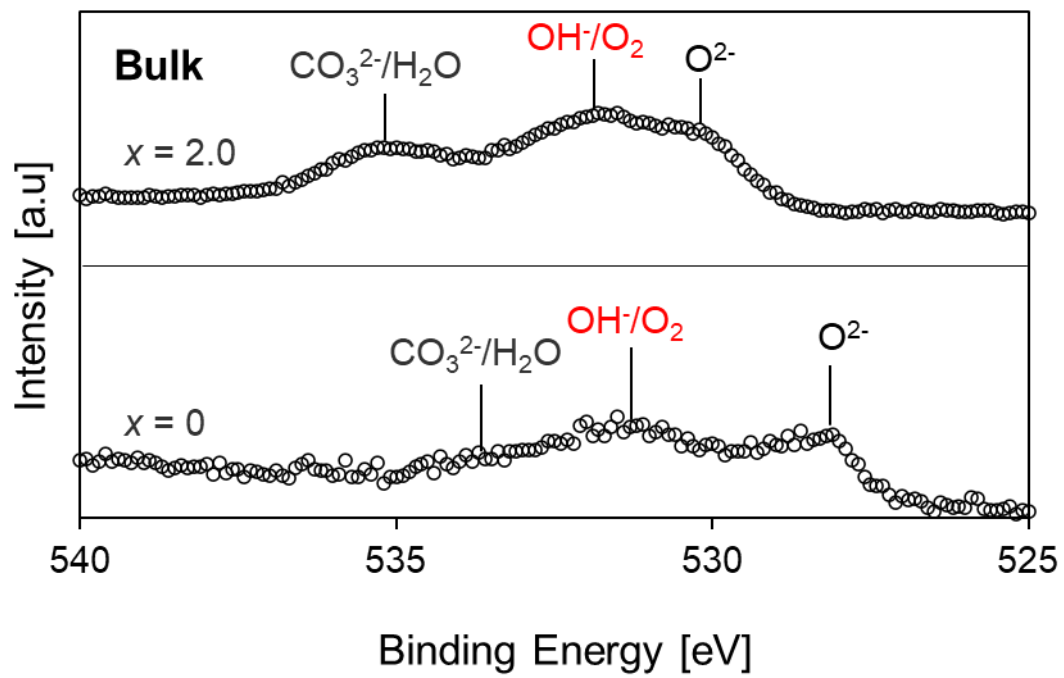


図 2-25. バルクにおける O 1s 軌道から検出されるピークの帰属. 結果は、0Sc および 2.0Sc の解析結果を掲載し、高エネルギー側から O を含む吸着物、O-H 結合、格子間酸素と帰属した.

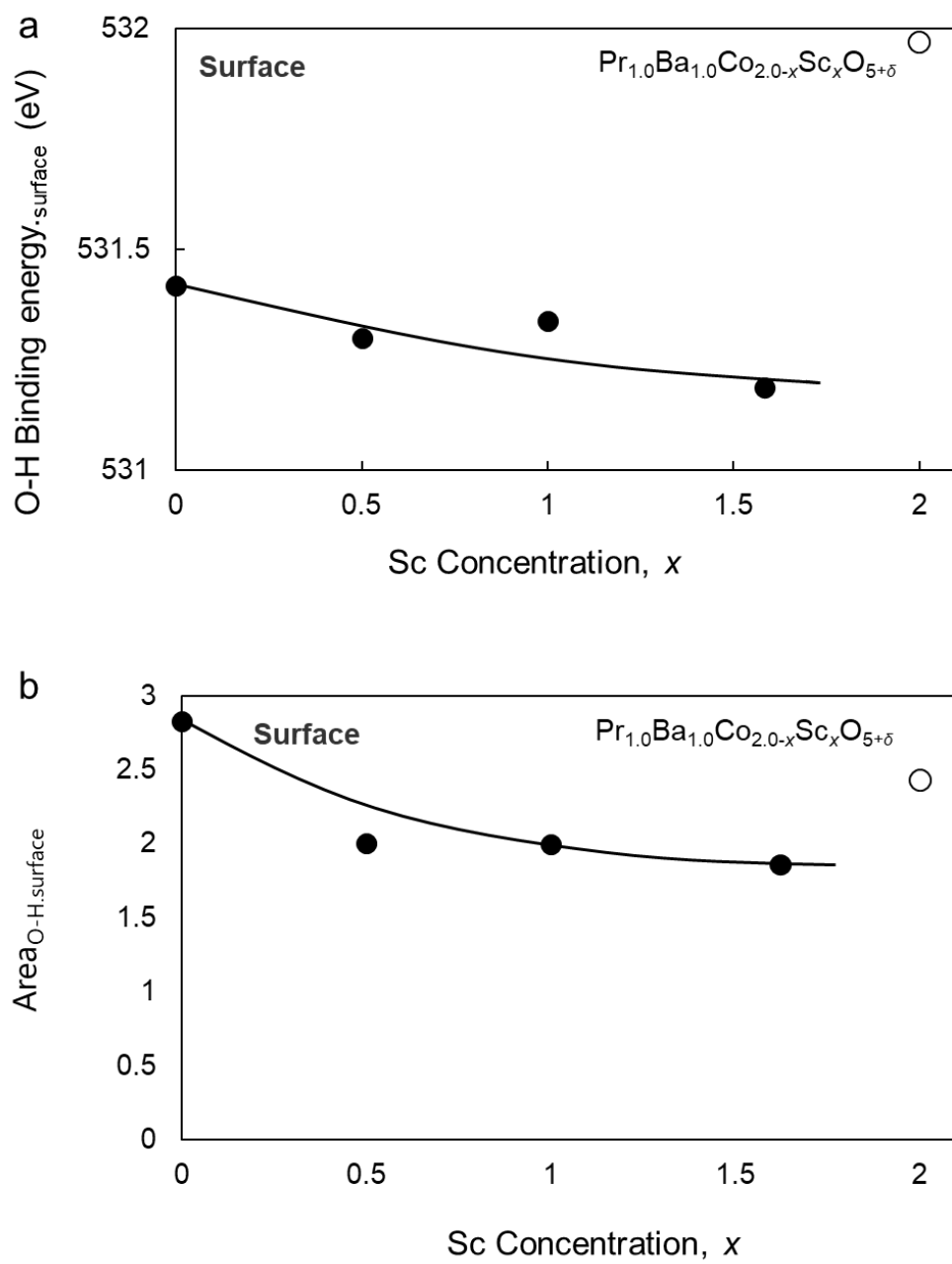


図 2-26. 表面における(a)O-H 結合エネルギーおよび(b)O-H 結合面積と Sc 濃度の関係.

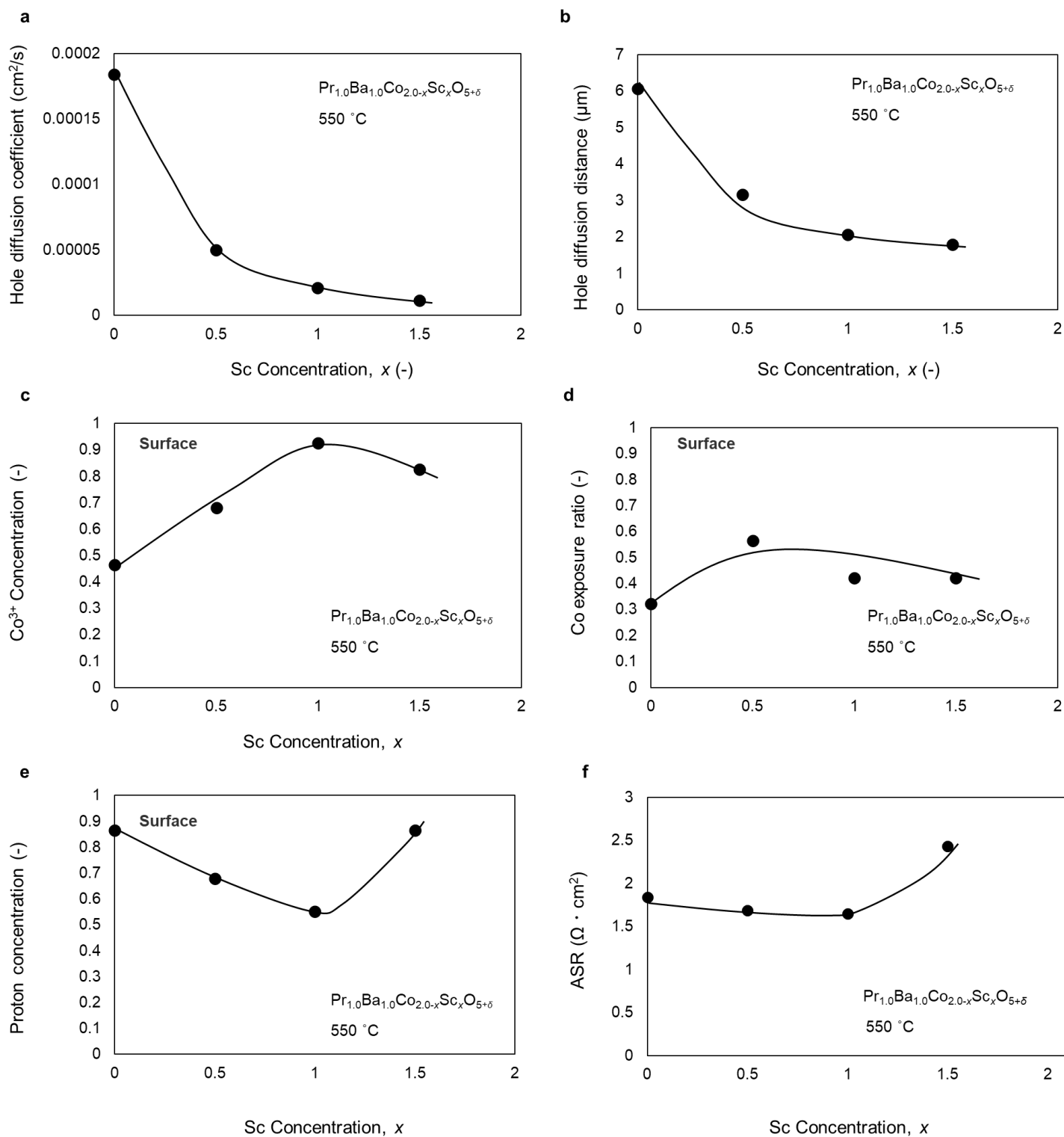


図 2-27. 表面状態およびトリプルキャリア特性と ASR に対する Sc 添加量の関係. (a)

ホールの拡散係数と(b)単位時間当たりのホール拡散距離に対する Sc 濃度の影響.

ホール拡散距離は、ネルンスト-アインシュタインの関係(式 2.6)を用いてホール伝導度とホール濃度から算出した。ホール拡散距離は、1次元拡散モデルにおける拡散距離の近似式(式 2.7)を用いて算出した。拡散時間は、カソード反応の時定数である 0.001 sを用いた。(c)表面に存在する Co^{3+} および Co^{4+} のうちの Co^{3+} の濃度に対する Sc 濃度の影響。(d)表面に存在する Co および Ba のうちの Co の濃度に対する Sc 濃度の影響。(e)表面に存在するプロトン濃度に対する Sc 濃度の影響。(f)カソード特性を反映する ASR に対する Sc 濃度の影響。

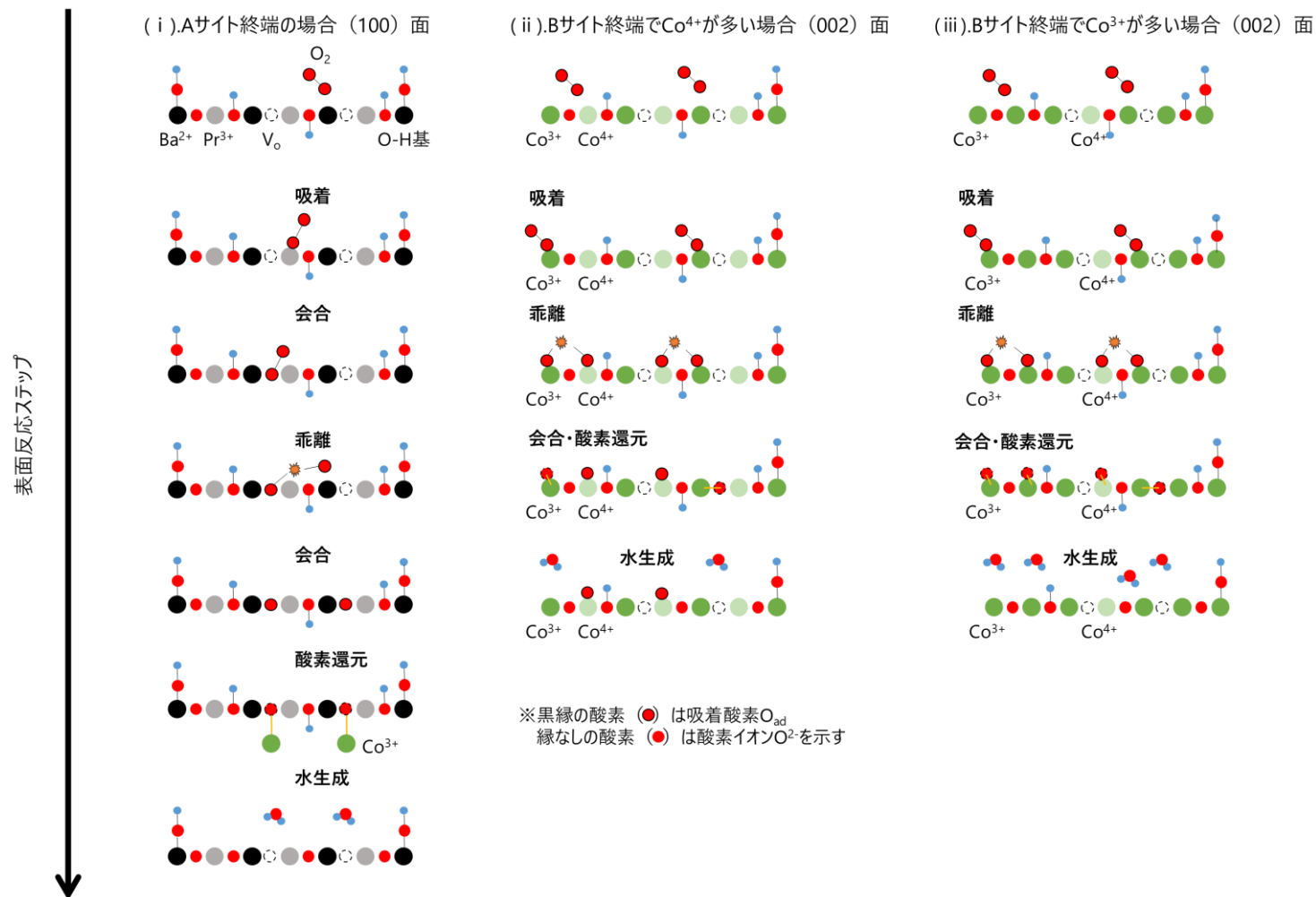


図 2-28. 表面状態から考察するカソード反応モデル. Co が露出し(B サイト終端)、かつ電子供与性の高い Co³⁺が多い場合カソード反応が生じやすい. これは、0.5 や 1.0Sc の表面状態に該当する.

2.4 結言

全率固溶体として組成制御が可能なカソード組成 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2.0$) をモデルケースとして、バルクのキャリア濃度を制御しバルク-表面-カソード反応のメカニズムおよび相関関係を解析した。0Sc は報告されている通り、正方晶系のダブルペロブスカイト構造(P4/mmm)を取り、格子体積も同等の値を示した。0.5Sc も 0Sc と同様の結晶構造を取るが、Sc1.0 においては斜方晶系のダブルペロブスカイト構造(Pmmm)に相変態した。さらに添加 Sc 量を増加させた 1.5Sc および 2.0Sc は斜方晶系のシングルペロブスカイト構造(Pmna)となった。Sc の添加がプロトン濃度に及ぼす影響を評価するために、H-D 交換を用いた熱重量測定を用いて $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ の 550°C における結晶内へのプロトン導入を評価し、Sc 濃度の増加に伴い、導入されるプロトン濃度は増加する傾向を示した。これは、Co を Sc に置換することで系の電気陰性度が上昇し(電気陰性度 Co:1.89、Sc:1.36)、結晶内に含まれる O^{2-} の塩基度が向上したことで水和反応が生じやすくなったと考えることができる。さらに、Sc の添加が酸素空孔量に及ぼす影響を評価するために、ヨウ素滴定を実施して $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ の 550°C における酸化数を評価した。酸素空孔 δ は Sc 濃度の増加に伴い増加した。また、Sc の添加に伴い電気伝導度は低下する傾向となった。ASR は 1.0Sc において最も低い値を取った。これは、Sc の添加に伴い(i)B 面露出割合および、(ii)バルクおよび表面に存在する Co^{3+} の割合が増加した効果であると考察する。また、Sc の添加に伴い表面に存在するプロトンの量は低下しており、律速反応である酸素の吸着乖離反応が生じやすい表面状態の形成を示唆している。以上より、カソード反応活性を向上させる材料設計指針として、バルク内の Co^{3+} 量を増加させることで、表面に存在する Co^{3+} を増加させることが重要であると考えられる。

2.5 参考文献

- [134] H. Sumi, H. Shimada, Y. Yamaguchi, Y. Mizutani, Y. Okuyama, and K. Amezawa, “Comparison of electrochemical impedance spectra for electrolyte-supported solid oxide fuel cells (SOFCs) and protonic ceramic fuel cells (PCFCs),” *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, p. 10622, May 2021, doi: 10.1038/s41598-021-90211-9.
- [135] S. Ramakrishna *et al.*, “Materials informatics,” *J Intell Manuf*, vol. 30, no. 6, pp. 2307–2326, Aug. 2019, doi: 10.1007/s10845-018-1392-0.
- [136] W. Li, R. Jacobs, and D. Morgan, “Predicting the thermodynamic stability of perovskite oxides using machine learning models,” *Computational Materials Science*, vol. 150, pp. 454–463, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.commatsci.2018.04.033.
- [137] “Machine learning modeling of superconducting critical temperature | npj Computational Materials.” Accessed: Nov. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41524-018-0085-8>
- [138] “Machine Learning Strategy for Accelerated Design of Polymer Dielectrics | Scientific Reports.” Accessed: Nov. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/srep20952>
- [139] R. Yuan *et al.*, “The Search for BaTiO₃-Based Piezoelectrics With Large Piezoelectric Coefficient Using Machine Learning,” *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 66, no. 2, pp. 394–401, Feb. 2019, doi: 10.1109/TUFFC.2018.2888800.
- [140] G. Pilania, J. E. Gubernatis, and T. Lookman, “Multi-fidelity machine learning models for accurate bandgap predictions of solids,” *Computational Materials Science*, vol. 129, pp. 156–163, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.commatsci.2016.12.004.
- [141] “Machine learning bandgaps of double perovskites | Scientific Reports.” Accessed: Nov. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/srep19375>
- [142] “Phys. Rev. B 93, 115104 (2016) - Prediction model of band gap for inorganic compounds by combination of density functional theory calculations and machine learning techniques.” Accessed: Nov. 27, 2024. [Online]. Available: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.93.115104>
- [143] J. Hyodo, K. Tsujikawa, M. Shiga, Y. Okuyama, and Y. Yamazaki, “Accelerated Discovery of Proton-Conducting Perovskite Oxide by Capturing Physicochemical Fundamentals of Hydration,” *ACS Energy Lett.*, vol. 6, no. 8, pp. 2985–2992, Aug. 2021, doi: 10.1021/acsenenergylett.1c01239.
- [144] Y. Zhang *et al.*, “Recent Progress on Advanced Materials for Solid-Oxide Fuel Cells Operating Below 500 °C,” *Adv Mater*, vol. 29, no. 48, Dec. 2017, doi: 10.1002/adma.201700132.

- [145] B. C. H. Steele, "Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes," *Solid State Ionics*, vol. 86–88, pp. 1223–1234, Jul. 1996, doi: 10.1016/0167-2738(96)00291-3.
- [146] M. Shang, J. Tong, and R. O'Hayre, "A promising cathode for intermediate temperature protonic ceramic fuel cells: BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.2}O_{3-δ}," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 36, pp. 15769–15775, Aug. 2013, doi: 10.1039/C3RA41828F.
- [147] Z. Cai, M. Kubicek, J. Fleig, and B. Yildiz, "Chemical Heterogeneities on La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} Thin Films—Correlations to Cathode Surface Activity and Stability," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 6, pp. 1116–1127, Mar. 2012, doi: 10.1021/cm203501u.
- [148] J. Liu *et al.*, "Geometric Occupancy and Oxidation State Requirements of Cations in Cobalt Oxides for Oxygen Reduction Reaction," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 13, pp. 12525–12534, Apr. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b00481.
- [149] X. Chen *et al.*, "Facile anion engineering: A pathway to realizing enhanced triple conductivity in oxygen electrodes for reversible protonic ceramic electrochemical cells," *Energy Storage Materials*, vol. 63, p. 103056, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.ensm.2023.103056.
- [150] N. Shi *et al.*, "Performance and DRT analysis of P-SOFCs fabricated using new phase inversion combined tape casting technology," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 37, pp. 19664–19671, Sep. 2017, doi: 10.1039/C7TA04967F.
- [151] "High-performance protonic ceramic fuel cell cathode using protophilic mixed ion and electron conducting material - Journal of Materials Chemistry A (RSC Publishing) DOI:10.1039/D1TA07113K." Accessed: Nov. 27, 2024. [Online]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/ta/d1ta07113k>

第 3 章 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ カソードを用いたプロトンセラミックセルの 発電および水電解特性

3.1 緒言

第 2 章では、キャリア濃度および電気化学特性が大きく異なる新規カソード材料の合成と解析を実施した。カソードの面積比抵抗 (Area Specific Resistance, ASR) はカソードの電極反応活性を反映した指標であり、実セルとしてカソードを動作させた場合においても電気化学特性、特にセルの分極抵抗は本指標を反映すると言われている [123]。したがって、第 5 章では、0, 1.0 2.0Sc をカソード材料としたプロトンセラミック燃料電池セルの電気化学特性を評価し、実セル条件下での各カソードの働きを考察する。また、ASR の低下は水電解作動時により大きなメリットをもたらすと考えられる。水電解作動時は 0, 1.0 2.0Sc が存在する側がアノードとなり、電圧の印可に伴いアノード分極が生じ過電圧が大きくなる。アノード (酸化) 側の分極増加は電解質-電極界面の酸素分圧の増加をもたらし、輸率が低下する現象が懸念される。そこで、ASR が異なる組成を水電解作動させることで、電極活性の向上が水電解特性、特にファラデー効率に与える影響を明らかにする。

3.2 実験方法

3.2.1 PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+δ} カソードを用いたプロトンセラミックセルの作製

第2章で評価した PrBaCo_{2-x}Co_xO_{5+δ} のうち、0、1.0、2.0Sc を電極とした PCFC を作製した。dip-coat 法を用いてアノードサポートセルを作製した。Ni-BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BCZYYb) アノード支持体上に BZCYYb 電解質膜を形成した。アノード中には 15 wt.% のでんぷんを混合し、造孔材とした。ハーフセルを大気中にて 1400°C × 4 h の条件で焼成し、電解質とアノードを共焼結した。多孔質電極は、スラリーをハーフセルに塗布し、焼成する手法により形成した。スラリーは、PBC 1g、エチルセルローズ 0.06 g、TMS-8 (Tanaka Holdings Co., Ltd.) 500 mL を混合して作製した。スラリーをアノードハーフセルに塗布し、大気中にて 950°C × 2 h の条件で焼成した。アノードとカソードの両方に Ag ペースト (TR-3025, Tanaka Holdings Co., Ltd.) をブラシで塗布して集電体とした。図 3-1 に作製したセルの破断面を示す。カソード粒径は、0 および 1.0Sc はほぼ同一粒径であり、最大 2μm 程度の粒径となった。2.0Sc のみ 5μm 程度の粗大粒が見られた。

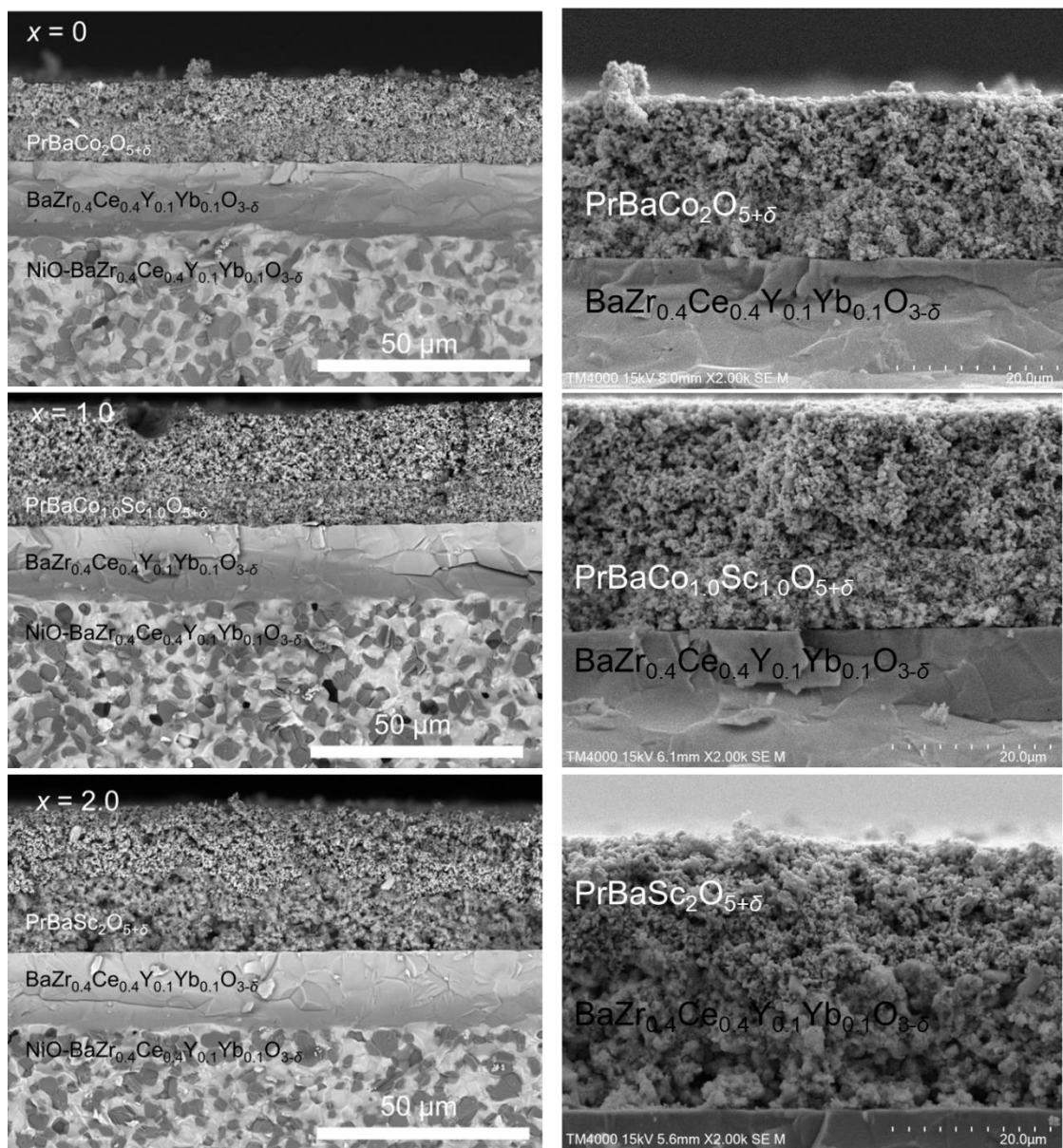


図 3-1. 作製したセルの電解質近傍の SEM 像.

3.2.2 燃料電池発電特性の評価

電極特性をデバイスの状態において評価するため、3.2.1 で作製したセルの燃料電池特性を評価した。780°Cでガラスシール(AGC 製)を用いてシールしたのち、500-650°C の温度範囲においてアノード側供給ガスを 3%wet-H₂ およびカソード側供給ガスを 3%wet-21%O₂-Ar(合成 Air)とした。アノードおよびカソード側のガス流量はそれぞれ 20 mL/min と 50 mL/min とした。周波数応答アナライザーを搭載したポテンシオスタッド(VSP-300、BioLogic Science Instruments)を使用して電気化学測定を実施した。電流-電圧特性は 10 mV/s の掃引速度でリニアスイープボルタンメトリーを使用して評価した。AC インピーダンススペクトルは、0.1 Hz-1 MHz の周波数範囲と 10 mV の振幅電圧にて、OCV 条件下で計測した。

3.2.3 水電解特性の評価

作製したセルを電解作動させ、それぞれの電極組成における水電解特性を評価した。500-650°C の温度範囲においてカソード側(Ni-BZCYYb 電極側)供給ガス(Ni-BZCYYb 電極側)を 3%wet-H₂ およびアノード側(PrBaCo_{2-x}Co_xO_{5+δ} 電極側)供給ガスを 3%wet-21%O₂-Ar(合成 Air)とした。ポテンシオスタッド(VSP-300、BioLogic Science Instruments)を使用して電気化学測定を実施した。電流-電圧特性は 10 mV/s の掃引速度でリニアスイープボルタンメトリーを使用して評価した。550-650°C の温度範囲においてカソード側の出口ガスをガスクロマトグラフィー(GC3210、GL Science)を用いて分析することで、電圧印可時の水素濃度の変化を計測した。水素濃度の変化より下記に示すファラデーの法則を用いて、水電解のファラデー効率(Faradaic Efficiency, FE)を算出した。

$$FE = \frac{nH_2.\text{measured}}{nH_2.\text{theoretical}} = nH_2.\text{measured} \times I \times (n \times F) \quad (3.1)$$

ここで、 $n\text{H}_2.\text{measured}$ は測定した生成水素の物質量、 $n\text{H}_2.\text{theoretical}$ はファラデーの法則より見積もった生成水素量、 I は流れた電流量、 n は電荷の数(水素生成反応の場合は2)、 F はファラデー定数である[14]。

3.3 結果および考察

3.3.1 PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+δ} カソードを用いたプロトンセラミックセルの発電特性

作製したカソードを適用した場合のデバイス特性を比較するため、燃料電池特性を評価した。図 3-2 に、550°Cにおける 0, 1.0, 2.0Sc をカソードとした場合の燃料電池特性および最大出力密度を示す。1.0Sc、0Sc、2.0Sc の順に最大出力密度が高く、1.0Sc の最大出力密度は 550°Cにおいて 220 mWcm⁻²となった。また、0Sc の最大出力密度は先行例の報告値と概ね一致したため、本試験の再現性が確認できた[129]。出力密度の序列は第 2 章で計測した ASR の傾向と一致する。1.0Sc は、2.3.4 節で解析したように、十分なホール伝導性を有するため(≥ 1 S/cm²)、集電性の低下によるオーミック抵抗の増加や、カソード表面に供給されるホールの減少に伴う反応性の低下が生じにくいと考えられる。また、表面には Co³⁺が多量に存在するため、酸素の吸着・乖離反応や還元反応が生じやすい。さらに、表面の O-H 基が比較的少ないため、酸素の吸着反応が生じやすく、これらの影響を受け燃料電池反応を律速するカソード反応活性が向上し、最大出力密度が最も高い値を示したと考察できる。

一方で、2.0Sc の最大出力密度は他の 2 組成よりも大幅に低く、10mWcm⁻²となった。これは、2.0Sc の電気伝導性が低いため(>0.1S/cm)、カソード粒子間の面抵抗が大きくなり集電金属(Ag)との接触抵抗が大きくなってしまったことが原因であると考えられる。近年、BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zn_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} などのバルクプロトン濃度が非常に高いカソード材料が報告されているが、これらの材料の電気伝導度も 1 S/cm 以上である[33]。これらの材料も、電気伝導度が比較的低いと接触抵抗が生じ、特にオーミック抵抗が悪化することが課題として挙げられているが、2.0Sc も同様の機構で出力密度が低下したと考察する[152]。したがって、カソード組成の設計においては電気伝導度を著しく損なわない領域での組成制御も重要である。

PCFC の電子リーク量を定量するため、みかけのプロトン輸率を算出した。図 3-3 に、

1.0Sc をカソードとした場合のみかけのプロトン輸率を示す。みかけのプロトン輸率 t_H は実測起電力と理論起電力の比率から計算することが可能で、下記の式を t_H について解くことで得ることができる。

$$OCV_{H_2} (= -t_H \frac{\Delta G_{H_2}^\circ}{2F} + t_H \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}}) \quad (3.2)$$

ここで、 $\Delta G_{H_2}^\circ$ は水素燃料反応の標準ギブズエネルギー変化である。プロトン輸率は 0.91～0.97 の範囲内となり、後述する 5.3.4 節で評価したセルと比較するとおよそ 0.1 高い値となった。これは、使用した電解質の組成の違いに起因しており、今回の試験では価数変化を伴い電子リークを生じる Ce が多く含まれる $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ ではなく、Zr を多量に含む $BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ を適用したためである[18]。

Sc の添加が PCFC の抵抗値に与える影響を評価するため、交流インピーダンス測定を実施した。図 3-4 に、1.0, 2.0Sc をカソードとした場合の交流インピーダンススペクトルを示す。交流インピーダンススペクトルを比較すると、1.0Sc は 0Sc と比較してオーミック抵抗はわずかに低下し、分極抵抗は大きく低下していることがわかる。オーミック抵抗の減少に関しては、接合性の改善が示唆される。Co を多量に含有するカソード材料の熱膨張係数は高くなる傾向があり[153]、電解質に用いた BZCYYb の熱膨張係数のおよそ 2 倍であることが報告されている[72], [154] ($PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$: $22 \times 10^{-9}/K$, BZCYYb: $11 \times 10^{-9}/K$)。Co を Sc で置換することで熱膨張率が低下し、界面の接合状態が改善することで、界面抵抗が減少しオーミック抵抗が低下した可能性がある。また、分極抵抗が低下した結果は第 2 章で述べた 1.0Sc が 0Sc より ASR が低下する挙動と整合する。Sc の添加により表面状態が変化し、燃料電池反応の律速となる酸素の吸着乖離反応が促進されたことで分極抵抗が低下し、最大出力密度が向上したと考えることができる。

図 3-5 に、1.0Sc における交流インピーダンススペクトルの温度依存性を示す。分極抵抗に着目すると、650℃時点では $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であるが温度の低下とともに急激に抵抗が増大し、500℃においては $3.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ となる。これは、温度の低下に伴って酸素の乖離吸着反応が生じにくくなり、反応抵抗が増大するためである[134], [155]。

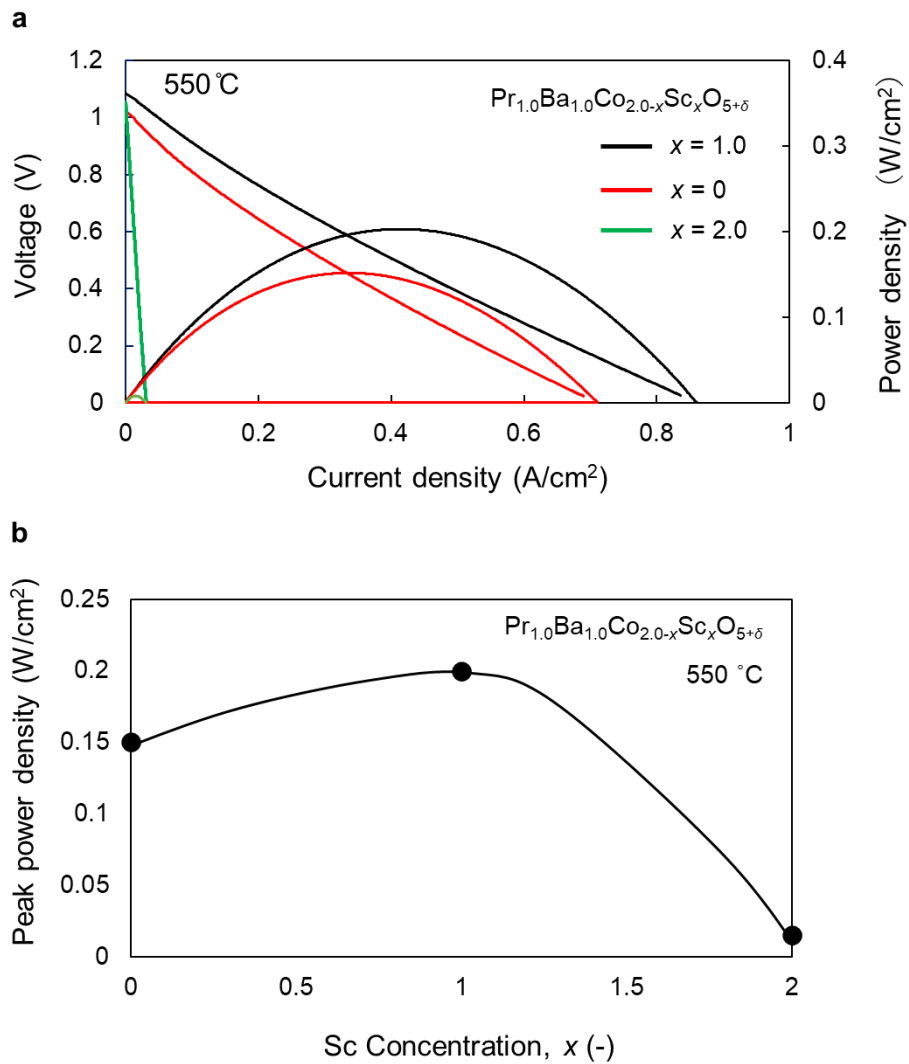


図 3-2. (a)0, 1.0, 2.0Sc をカソードとした場合の燃料電池特性. 測定温度 550℃において、アノード側に 2% H_2O - H_2 、カソード側に 2% H_2O -Air を供給して測定した. (b)最大出力密度と Sc 濃度の関係.

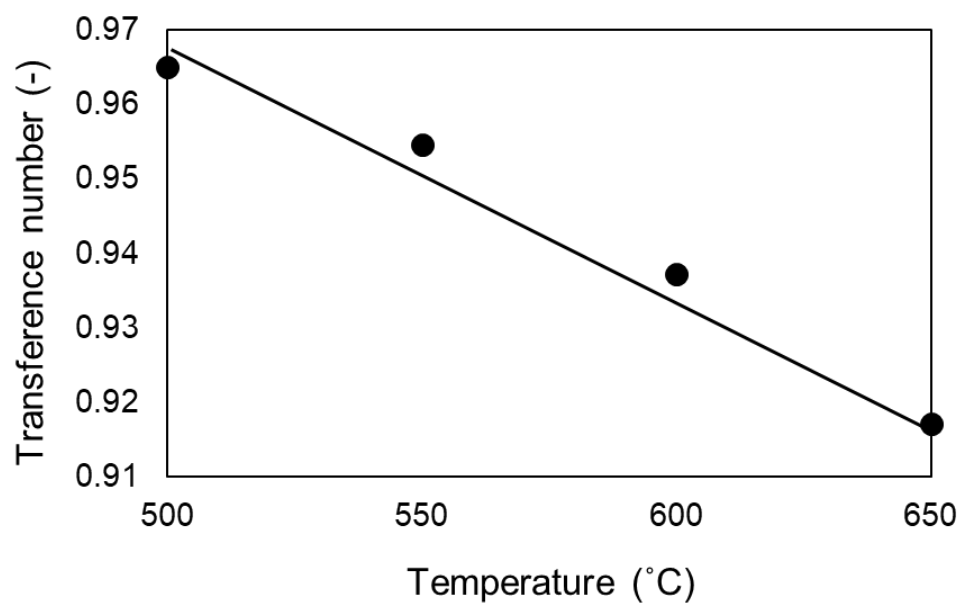


図 3-3. 1.0Sc をカソードとした場合のみかけのプロトン輸率. 第 3 章と同様の手順で理論起電力と実測起電力の値を使用してみかけのプロトン輸率を算出した.

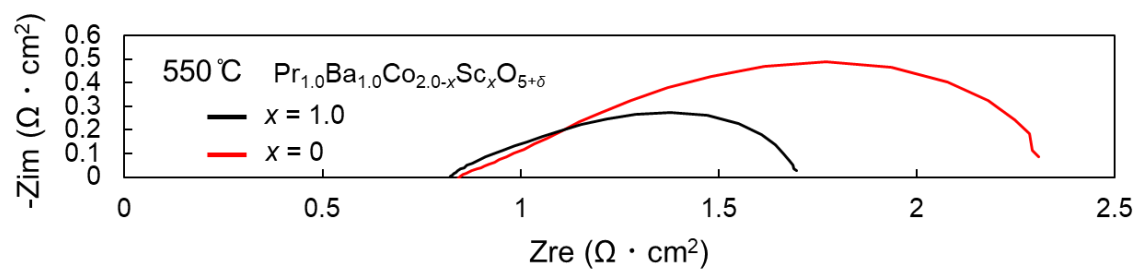


図 3-4. 1.0, 2.0Sc をカソードとした場合の交流インピーダンススペクトル. 測定温度 550°Cにおいて、アノード側に 2%H₂O-H₂、カソード側に 2%H₂O-Air を供給し、開回路条件下において評価を実施した.

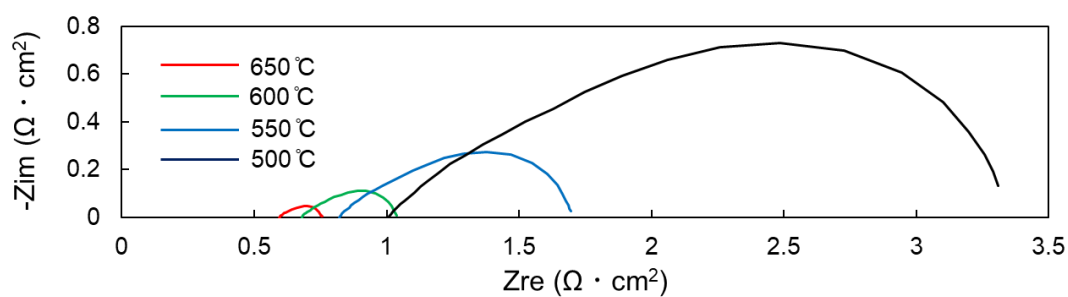


図 3-5. 1.0 Sc をカソードとした場合の交流インピーダンススペクトルの温度依存性. アノード側に 2%H₂O-H₂、カソード側に 2%H₂O-Air を供給し、開回路条件下において評価を実施した.

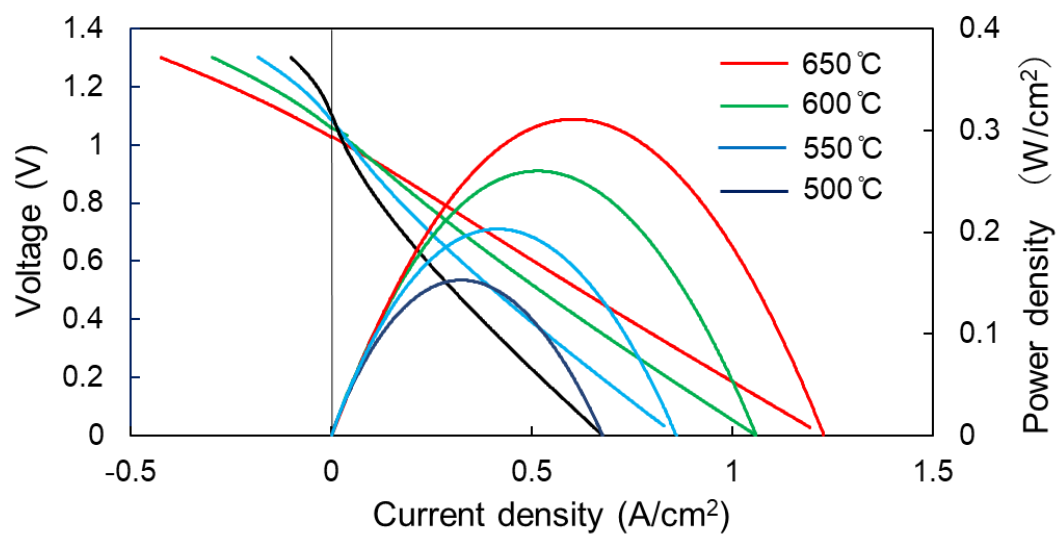


図 3-6. 1.0 Sc をカソードとした場合の発電および電解特性の温度依存性. アノード側に 2% H_2O - H_2 、カソード側に 2% H_2O -Air を供給して評価を実施した.

3.3.2 PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+δ} アノードを用いたプロトンセラミックセルの水電解特性

作製したアノード（水電解時は酸素および水を供給する側の電極がアノードとなる。）を適用した場合のデバイス特性を比較するため、水電解特性を評価した。図 3-7 に、0, 1.0, 2.0Sc をアノードとした場合の水素生成速度と電流密度の関係を示す。また、図 3-8 に、0, 1.0, 2.0Sc をアノードとした場合の水電解特性を示す。セル電圧を 1.1～1.5V まで 0.1V ずつ変化させ、電流値および水素生成量から求めたファラデー効率を算出した。燃料電池特性と同様に 1.0Sc、0Sc、2.0Sc の順に掃引可能な電流密度が高くなった。燃料電池特性を評価した時に見られた挙動と同様に、アノードの ASR および電気伝導度を反映した傾向である。また、600℃におけるファラデー効率に関しても同様の序列となった。これは、ASR（分極抵抗）の序列に起因していると考察する。分極抵抗が小さい組成であるほど、すなわち 1.0Sc は他の組成と比較し、同一電圧を印可した場合における分極時のアノード側の過電圧が低下する。アノード側の過電圧は電解質-アノード界面にも生じ、電解質近傍の酸素ポテンシャルを増加させる[14], [156], [157], [158]。1.3.5 節で説明したように、電解質近傍の酸素ポテンシャル、すなわち酸素分圧が増加するとホルの導入反応が生じ、電解質中に電子リークが生じるため輸率が低下する。ファラデー効率は電解質の輸率に直接影響を受けるため、分極抵抗の小さいアノード材料を適用した場合、ファラデー効率は向上すると説明することができる。また、電圧の印可に伴いファラデー効率が低下する挙動も、同様にアノード側の分極により過電圧が大きくなり、電流量は増加するものの輸率が低下するためである。

図 3-9 に、1.0Sc における水電解特性の温度依存性を示す。温度の低下に伴い、電流密度およびファラデー効率は低下する傾向を示した。電流密度の低下は、先に示した燃料電池特性と同様にオーミック抵抗および分極抵抗の増加の両方に起因する。ファラデー効率の低下は分極抵抗の大幅な増加に起因する。温度の低下に伴う開回路電圧下の分極抵抗の増加は、主に酸素（および水）供給側電極の反応性の低下で

あると報告されている[134]。水電解の場合は温度の低下に伴いアノード側の反応抵抗が増加し、先に述べたようにアノード側の分極により過電圧が大きくなり、輸率が低下することで分極時のファラデー効率が低下してしまう。電解質の物性としては温度が低下するほど輸率が上昇するが、分極抵抗の低下に伴うアノード過電圧増加による輸率低下の寄与度が大きく、ファラデー効率は低下すると考察する。以上より、ASRの小さいアノード組成の探索は水電解特性の向上に対しても有効であると考えられる。

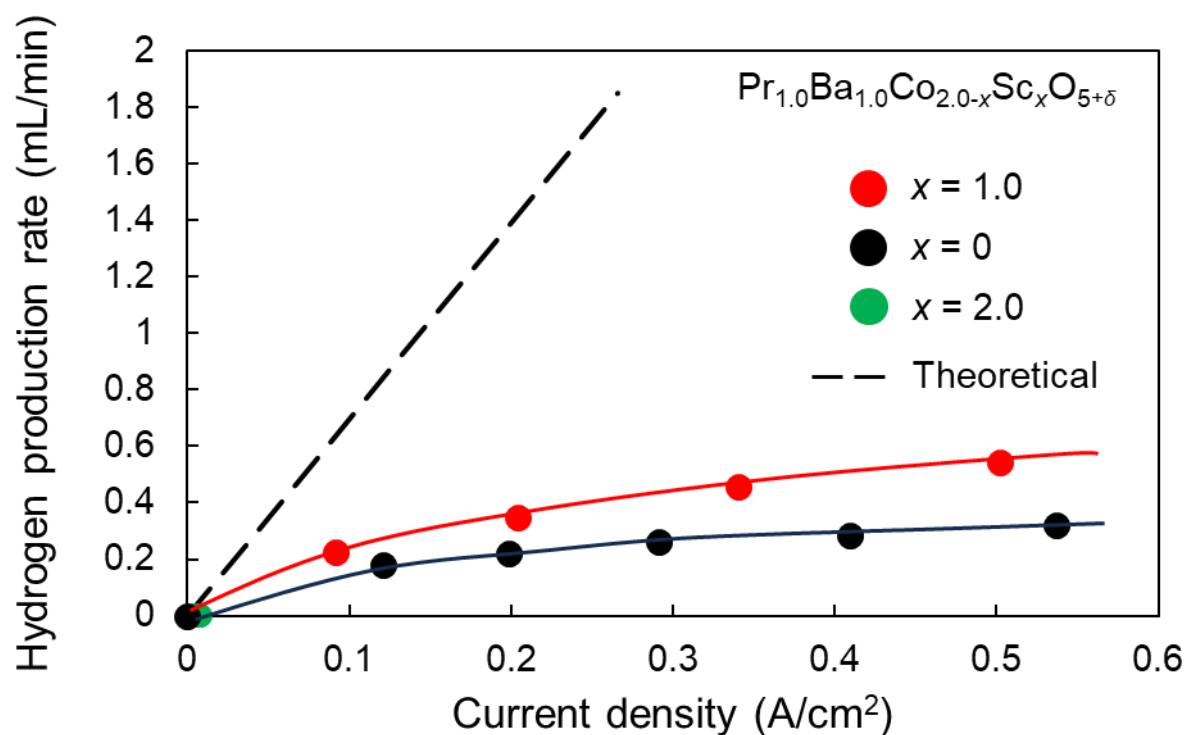


図 3-7. 0, 1.0, 2.0Sc をアノードとした場合の水素生成量と電流密度の関係. 破線はファラデーの法則により計算した理論的な水素生成速度を示す. 測定温度 600°Cにおいて、カソード側に 2%H₂O-25%H₂-Ar、アノード側に 2%H₂O-Air を供給して測定した. 電圧は 1.1~1.5 V まで 0.1 V 刻みで印可し、それぞれの点が各電圧に対応する.

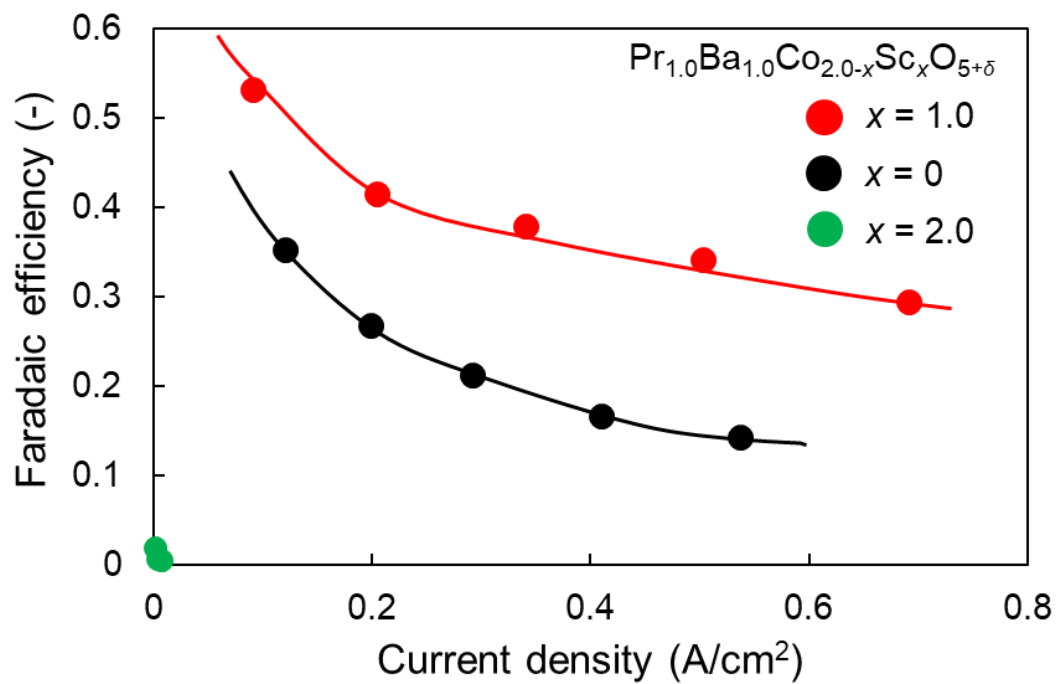


図 3-8. 0, 1.0, 2.0Sc をアノードとした場合の水電解特性. 測定温度 600°Cにおいて、カソード側に 2%H₂O-25%H₂-Ar、アノード側に 2%H₂O-Air を供給して測定した. 電圧は 1.1~1.5V まで 0.1V 刻みで印可し、それぞれの点が各電圧に対応する.

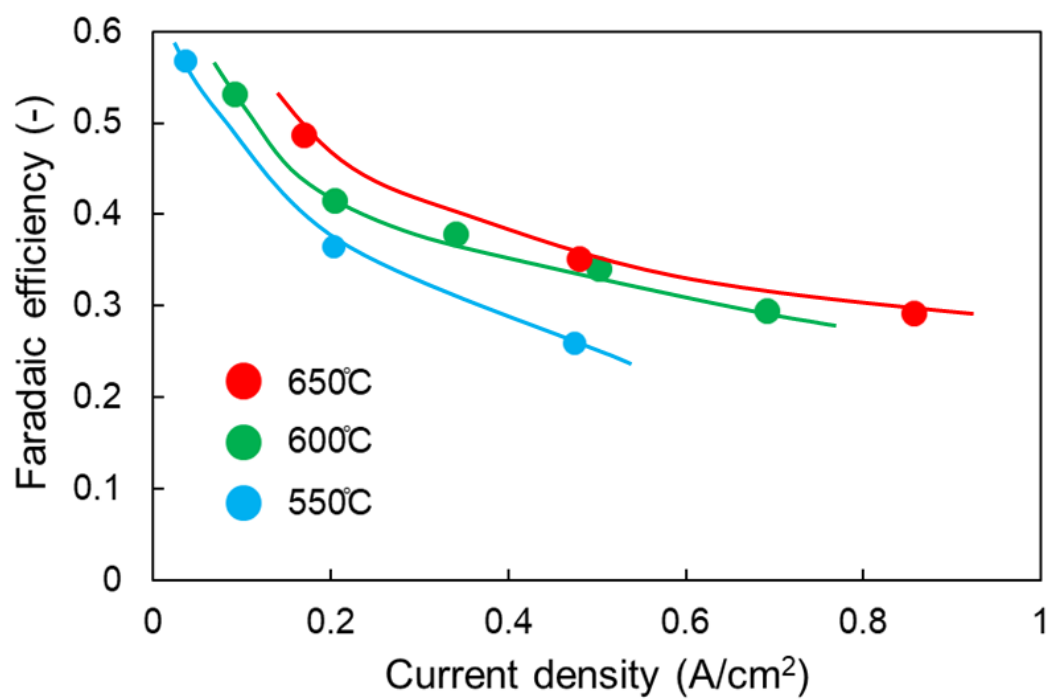


図 3-9. 1.0 Sc をアノードとした場合の発電および電解特性の温度依存性. カソード側に 2% H_2O -25% H_2 -Ar、アノード側に 2% H_2O -Air を供給して評価を実施した.

3.4 結言

第 3 章で評価した $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ のうち、0、1.0、2.0Sc を電極としたプロトンセラミックセルを作製し、燃料電池および水電解特性を評価した。燃料電池特性は第 4 章で述べた ASR の序列と同様に 1.0, 0, 2.0Sc の順に高くなり、分極抵抗にカソードの反応活性が直接関連していることがわかる。2.0Sc の最大出力密度は他の 2 組成よりも大幅に低く、 10 mWcm^{-2} となった。これは、2.0Sc の電気伝導性が低いこと ($>0.1 \text{ S/cm}$)、カソード粒子間の面抵抗が大きくなり集電金属(Ag)との接触抵抗が大きくなってしまったことが原因であると考えられる。したがって、カソード組成の設計においては電気伝導度を著しく損なわない領域での組成制御も重要である。1.0Sc における交流インピーダンススペクトルの温度依存性の分極抵抗に着目すると、 650°C 時点では $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であるが温度の低下とともに急激に抵抗が増大し、 500°C においては $3.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ となる。これは、温度の低下に伴って酸素の乖離吸着反応が生じにくくなり、反応抵抗が増大するためである。

また、水電解特性も同様に、1.0, 0, 2.0Sc の順に高くなり ASR の序列を反映した結果となった。分極抵抗が小さい組成であるほど、すなわち 1.0Sc は他の組成と比較し、同一電圧を印可した場合における分極時のアノード側の過電圧が低下する。アノード側の過電圧は電解質-アノード界面にも生じ、電解質近傍の酸素ポテンシャルを増加させるためホールの導入反応が生じ、電解質中に電子リークが生じるため輸率が低下する。ファラデー効率は電解質の輸率に直接影響を受けるため、分極抵抗の小さい電極材料を適用した場合、ファラデー効率は向上する。以上より、ASR の小さい電極組成の探索は水電解特性の向上に対しても有効であると考えられる。

3.5 参考文献

- [152] L. Zhu, R. O'Hayre, and N. P. Sullivan, "High performance tubular protonic ceramic fuel cells via highly-scalable extrusion process," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 54, pp. 27784–27792, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.018.
- [153] Y. Zhang *et al.*, "Thermal-expansion offset for high-performance fuel cell cathodes," *Nature*, vol. 591, no. 7849, pp. 246–251, Mar. 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03264-1.
- [154] X. Zhou *et al.*, "Ionic conductivity, sintering and thermal expansion behaviors of mixed ion conductor $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ prepared by ethylene diamine tetraacetic acid assisted glycine nitrate process," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 11, pp. 5000–5006, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.092.
- [155] R. Pelosato, G. Cordaro, D. Stucchi, C. Cristiani, and G. Dotelli, "Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells: A brief review," *Journal of Power Sources*, vol. 298, pp. 46–67, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.08.034.
- [156] Onishi T. and Uda T., "Calculation of Oxygen Potential Profile in Proton-Hole Mix Conductive Electrolyte and its Application for Evaluation of Practical Cells," *Electrochemistry*, vol. 87, no. 3, pp. 162–174, May 2019, doi: 10.5796/electrochemistry.18-J0089.
- [157] J. Otomo, S. Yamate, and J. A. Ortiz-Corrales, "Bilayer Cell Model and System Design of Highly Efficient Protonic Ceramic Fuel Cells," *ECS Trans.*, vol. 111, no. 6, p. 1075, May 2023, doi: 10.1149/11106.1075ecst.
- [158] J. A. Ortiz-Corrales, H. Matsuo, and J. Otomo, "Design and Fabrication of Protonic Ceramic Fuel Cells Based on $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}|\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Bilayer Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 170, no. 12, p. 124520, Feb. 2023, doi: 10.1149/1945-7111/ad1631.

第4章 Ru 触媒付与プロトンセラミック燃料電池の作製

4.1 緒言

本章では、2,3 章で取り扱った従来の PCFC とは異なり、さらなる発展形技術である直接アンモニアプロトンセラミック燃料電池(直接アンモニア PCFC)のアノードにおけるアンモニア転化反応を向上させる方法として、アンモニア分解活性の高い Ru をアノードに担持するためのプロセスを検討した。Ni と $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ のコンポジットから成り、多孔質構造を取るアノードに触媒活性を付与する方法としては、アノード表面に層状の触媒層を形成する方法と、アノードコンポジット内に触媒金属を混ぜ込み電解質とアノードとともに一体焼成する方法が考えられる。前者は、触媒層の気孔率が低い場合にアノード内におけるガスの拡散性に影響を及ぼす懸念が存在する。また、両者ともに混合した金属触媒が焼成時の熱拡散によって電解質と固溶体を生じる可能性もある。これらのセル作製プロセスが形態に及ぼす影響を精査し、高活性かつ再現性の高いプロトンセラミックセルを試作する。触媒担持を施したセルの形態および微細構造を、エネルギー分散型 X 線分析装置を搭載した走査型電子顕微鏡および X 線回折分析を用いて詳細に分析し、アンモニア分解触媒の担持が燃料電池セルに与える影響を明らかにした。

4.2 実験方法

4.2.1 アンモニアを燃料としたプロトンセラミック燃料電池における触媒選定

直接アンモニア PCFC のアノードにアンモニア分解活性を付与するため、適用する触媒を選定した。図 4-1 に種々の金属触媒のアンモニア分解活性を示す。選定にあたり、「アンモニア分解($2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{N}_2$)活性に対する触媒活性」および「純水素雰囲気酸化で活性金属として還元可能か」に着目した。従来の PCFC のアノード電極触媒には Ni が使用されるが、Ru は種々の金属触媒の中でもアンモニア分解活性が最も高く、Ni に対しアンモニア分解の触媒回転数が 1.7 倍である[159]。したがって、本研究においてアンモニア分解活性を高める触媒として Ru を採用し、PCFC を作製した。また、エリンガム図より Ru が H_2 環境下で還元され、金属触媒として作用することを確認した(図 4-2)。

触媒種	触媒回転数 [s^{-1}]
0.5 wt% Ru/ Al_2O_3	1
1.0 wt% Ni/ Al_2O_3	0.61
0.5 wt% Rh/ Al_2O_3	0.33
1.0 wt% Co/ Al_2O_3	0.19
1.0 wt% Ir/ Al_2O_3	0.11
1.0 wt% Fe/ Al_2O_3	0.048
1.0 wt% Pt/ Al_2O_3	0.0033
1.0 wt% Cr/ Al_2O_3	0.0032
0.5 wt% Pd/ Al_2O_3	0.0028
1.0 wt% Cu/ Al_2O_3	0.0019
1.0 wt% Te/ Al_2O_3	< 0.00082
1.0 wt% Se/ Al_2O_3	< 0.00065
1.0 wt% Pb/ Al_2O_3	< 0.00035

図 4-1. 金属触媒のアンモニア分解活性[159].

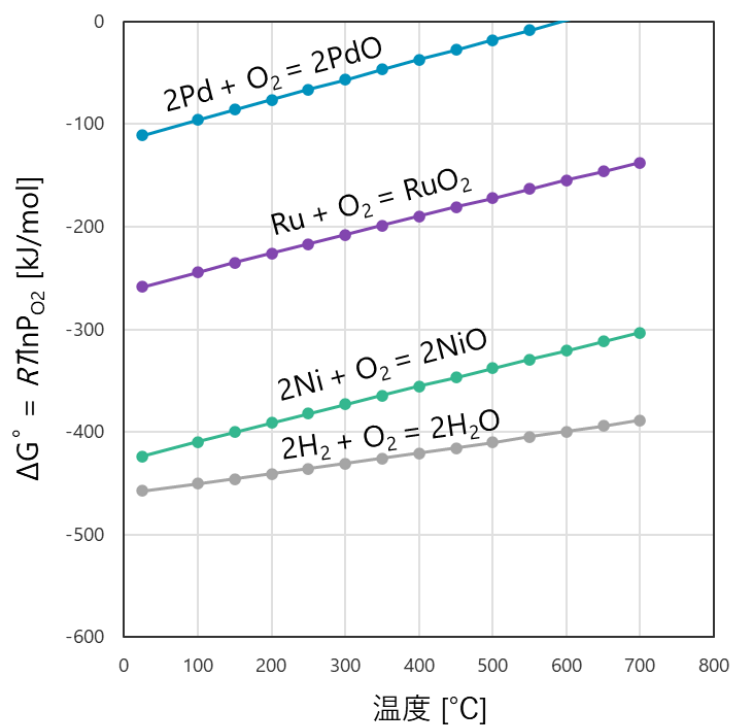


図 4-2. 金属触媒のエリンガム図. 熱力学計算ソフト MALT にて計算.

4.2.2 Ru 触媒をアノード電極に付与したプロトンセラミックセルの作製

アンモニア燃料時の燃料電池出力を向上させるため、アンモニア触媒活性の高い金属触媒をアノードに付与した PCFC を作製した。Ru 触媒層をアノード上に形成したアノードサポートハーフセルおよび、アノード内に Ru を混合したセルを dip-coat 法を用いて作製した。図 4-3 に Ru 触媒をアノードに付与した PCFC の作製方法を示す。

Ni-BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BCZYYb)アノード支持体上に BZCYYb 電解質膜を形成した。アノード中には 15 wt.% のでんぷんを混合し、造孔材とした。ハーフセルを大気中にて 1400°C × 4h の条件で焼成し、電解質とアノードを共焼結した。多孔質 PrBaCo₂O_{5+δ}(PBC)カソードは、スラリーをハーフセルに塗布し、焼成する手法により形成した。スラリーは、PBC 1 g、エチルセルロース 0.06 g、TMS-8 (Tanaka Holdings Co. Ltd.) 500 mL を混合して作製した。スラリーをアノードハーフセルに塗布し、大気中にて 950°C × 2 h の条件で焼成した。アノードとカソードの両方に Ag ペースト (TR-3025, Tanaka Holdings Co., Ltd.) をブラシで塗布して集電体とした。Ru 触媒層を形成したセル (改質層セル, Ru-loaded cell) を作製するため、平均粒径 1 μm の RuO₂ 粒子 (富士フイルム和光純薬株式会社) を含むスラリーをアノードと同一の気孔割合となるように溶媒量を調整し、RuO₂ 1 g、エチルセルロース 0.06 g、TMS-8 (Tanaka Holdings Co. Ltd.) 500 mL を混合して作製した。約 10 mg のスラリーを PBC/BZCYYb/NiO-BZCYYb セルのアノード表面に塗布し、大気中にて 800°C × 0.5 h の条件で焼成した。また、Ru をアノード中に混合したセル (混合セル, Ru-mixed cell) を作製する場合、アノードハーフセルのアノードに約 10 mg の RuO₂ を混合し、大気中にて 1400°C × 5 h の条件で焼成した。

触媒 (Ru) の量：セル全体に対して1.6at.%

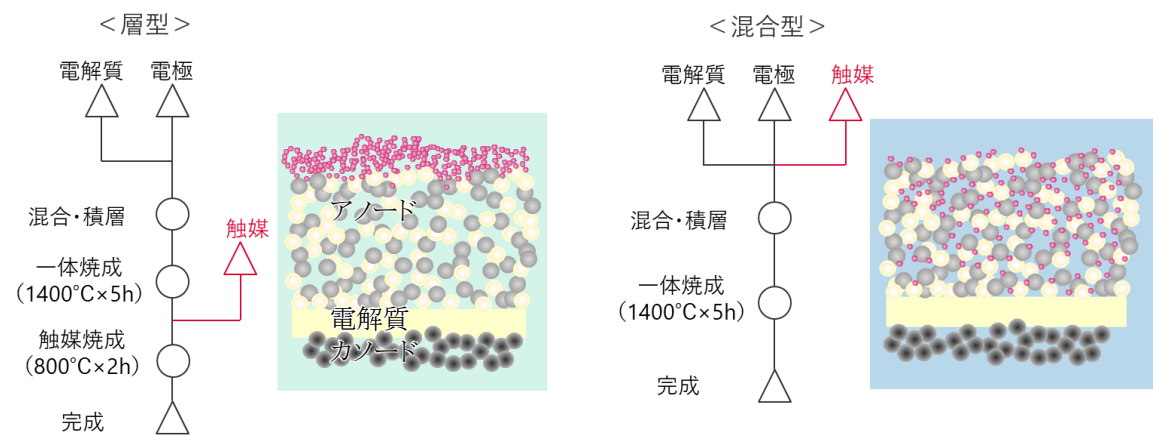


図 4-3. 改質層セル(Ru-loaded cell)および混合セル(Ru-mixed cell)の作製方法.

4.2.3 プロトンセラミックセルにおける薄膜電解質の結晶構造評価

アノード上の電解質膜の結晶構造は、X 線回折分析 (X-ray diffraction analysis XRD, D2Phaser, Bruker AXS) を用いて分析した。光源には、Cu- $K\alpha$ 線を用いた。回折パターンを、 2θ が $20\text{--}80^\circ$ の範囲で測定した。リートベルト解析はソフトウェア TOPAS 5 (Bruker AXS) を用いて行った。

4.2.4 走査型電子顕微鏡を用いたプロトンセラミックセルの組織観察

電解質およびアノードの微細構造は、エネルギー分散型 X 線分析装置 (energy-dispersive X-ray analyzer, EDS, Oxford Instruments) を搭載した走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM, TM4000PlusII, HITACHI High Technologies) を用いて分析した。PCFC を破断させ、破断面を加速電圧 5kV にて反射電子像を撮影した。

4.2.5 プロトンセラミックセルにおける元素分布

電解質及びアノード中の元素分布は、上述した EDS を搭載した SEM を用いて分析した。PCFC の破断面に対し、加速電圧 20kV の電子線を用いて元素分析を実施した。また、電極触媒として使用した RuO_2 の粒子分布を、動的光散乱法 (MT3000II, MICROTRAC) を用いて測定した。

4.3 結果及び考察

4.3.1 Ru 電極触媒の粒子分布

アンモニア分解触媒として用いた RuO_2 の粒子分布を示す(図 4-5)。アノード電極の触媒として混合した RuO_2 は凝集を生じ顆粒となることなく、正規分布に従い平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ となった。

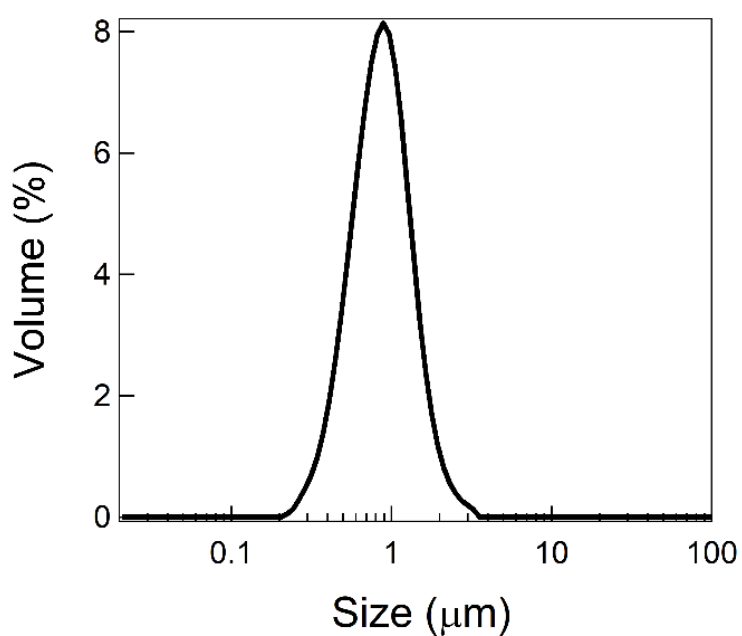


図 4-5. 動的散乱法(MT 3000II, MICROTRAC)で測定した RuO_2 の粒径分布.

4.3.2 プロトンセラミックセルにおける薄膜電解質の結晶構造

X線回折分析により、改質層セルおよび通常セル上の薄膜電解質は単一相の斜方晶構造として特徴付けられた。図 4-6 に改質層セル、混合セルと通常セル(bare cell)の XRD パターンを示す。また表 4-1 に格子定数および格子体積の改質層セル、通常セルと報告値を示す。にリートベルト解析により、軸 a の格子定数は 8.74 Å、軸 b の格子定数は 6.24 Å、軸 c の格子定数は 6.21 Å となり、これらの格子定数は報告されているバルクサンプルの格子定数である、8.70 Å、6.20 Å、6.17 Å とはわずかに異なった[160]。アノード支持型セル上の薄膜電解質の格子定数がバルクサンプルの値と比較してわずかに大きいのは、面内圧縮残留応力に起因する可能性がある[161]。一方で、Ru 混合セルの XRD パターンからは不純物層である Y_2O_3 および Yb_2O_3 のピークが検出された。さらに、混合セルのみ XRD ピークが高角度側にシフトしており、結晶格子サイズが縮小していることが明らかになった。混合セルの場合、アノード中に混合した Ru(イオン半径:0.62 Å)が共焼結時にペロブスカイト構造中の B サイトに存在する、よりイオン半径の大きい Y(イオン半径:0.90 Å)や Yb(イオン半径:1.02 Å)を置換固溶したことで不純物が形成したと考えられる。

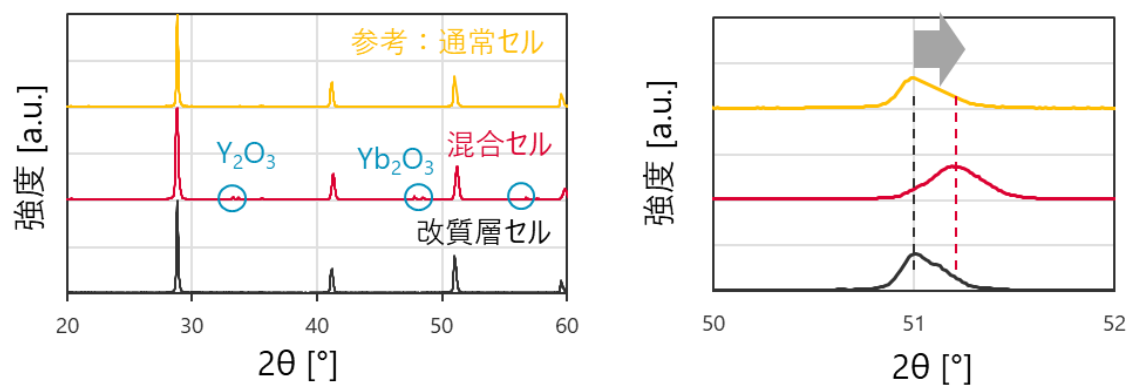


図 4-6. 改質層セル、混合セルと通常セル(bare cell)の XRD パターン.

表 4-1. $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCZYYb7111)の格子定数.

Sample	Space group	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	Unit cell volume / $\text{\AA}^3$	Ref.
Ru-loaded cell	I2/m	8.78	6.24	6.21	84.93	This work
Bare cell	I2/m	8.76	6.24	6.20	84.78	This work
Bulk sample	I2/m	8.70	6.20	6.17	83.20	[160]

4.3.3 Ru 電極触媒(層型)の微細構造

改質層セルの電極および電解質の微細構造を観察した。図 4-7 に改質層セルの断面 SEM 像および Ru の元素マッピングを示す。電解質膜は緻密化し、厚さはおよそ 17 μm となった。また、アノード表面に厚さおよそ 50 μm の多孔質 Ru 層が形成した。断面 SEM 観察の結果より、多孔質 Ni-BZCYYb アノード全体に Ru が分布していることがわかる(図 4-7c)。EDX 元素マッピングの結果より、BZCYYb 電解質付近の Ru 濃度は、Ru 触媒層付近の Ru 濃度に比べて非常に低いことが明らかになった。この観察結果は、800°Cでの RuO₂ 焼結プロセスおよび、650°Cでの RuO₂ および NiO 還元プロセス中に Ru 原子がアノード内に拡散するが、電解質薄膜までは到達しないことを示唆している。さらに、EDX 分析より通常セルの電解質内に 0.5 at%の Ni 元素が検出され、Ru を担持したセルにおいては 0.6 at%の Ni が検出された。本結果は、改質層セル両方の格子定数が類似していることと整合する。また、図 4-8 に二値化を用いた改質層セルの多孔性分析結果を示す。Ni と BZCYYb のコンポジットからなるアノード支持体の多孔度は42.8%となった(図 4-8)。アノードサポート上に堆積した Ru 触媒層も、ほぼ同様の多孔度である 52.6%を示した。改質層セルと通常セルの多孔度は類似しており、アノード内のガスの拡散は同程度であるため、電気化学特性の比較の有効性が担保された。

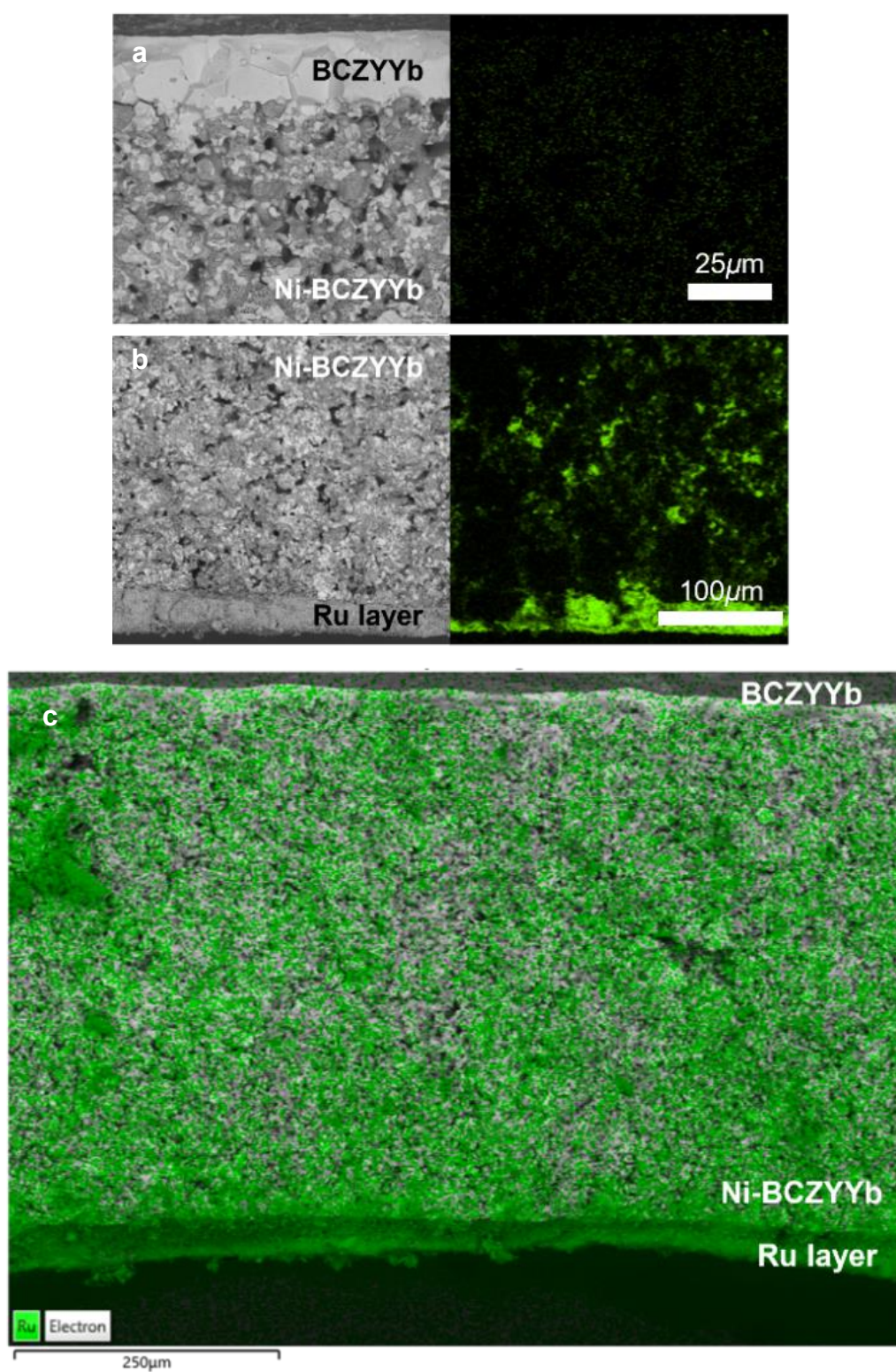


図 4-7. 改質層セルの微細構造.断面 SEM 像および Ru の元素マッピング. (a)電解質、(b)Ru 層、(c)セル全体像.

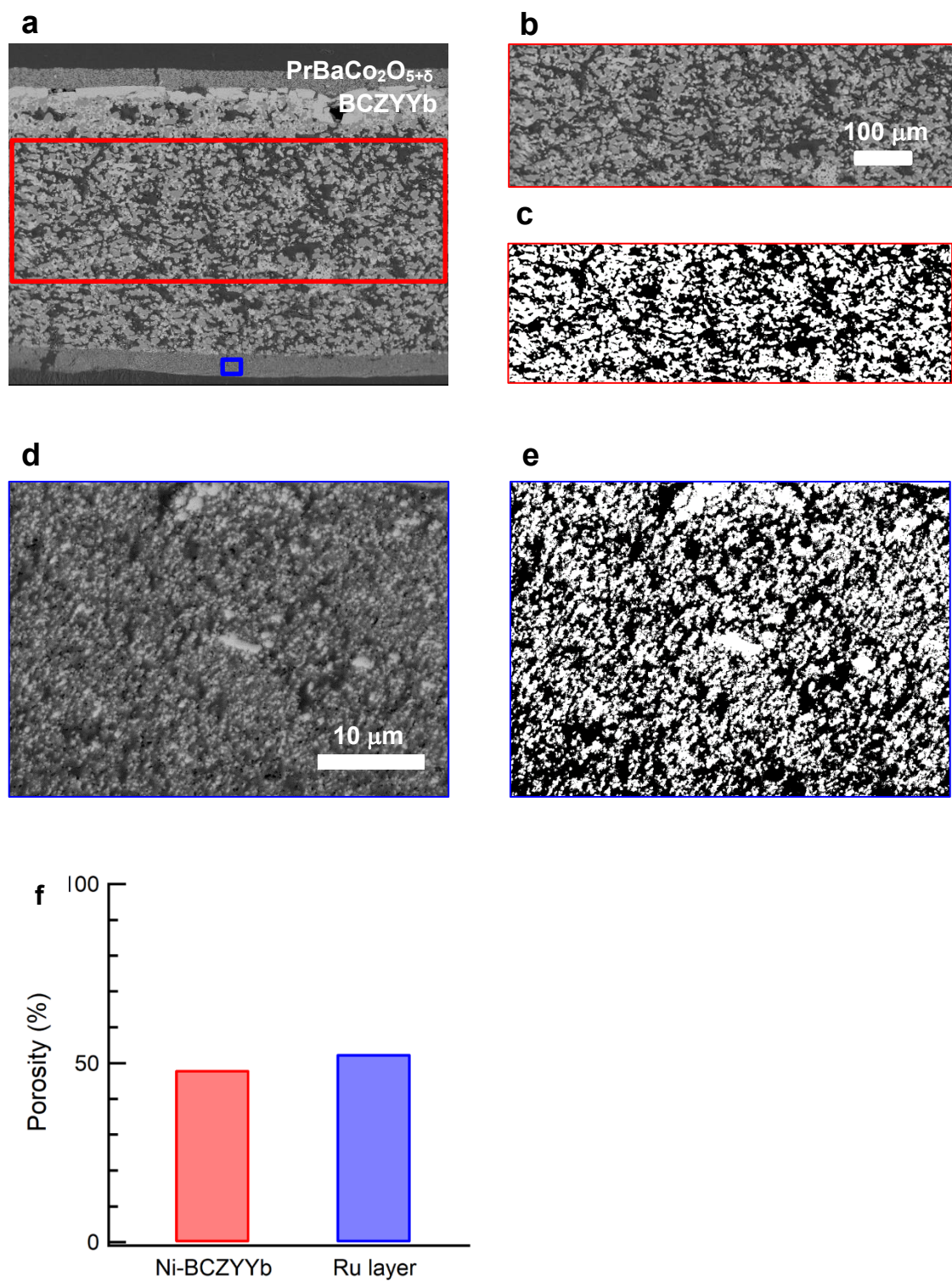


図 4-8. 二値化を用いた改質層セルの多孔性分析. (a)断面 SEM 像、(b)赤色の枠内 (Ni-BZCYYb) のクローズアップ、(c)(b)の二値化画像、(d)青色の枠内 (Ru 層) のクロ

ーズアップ、(e)(d)の二値化画像、(f)それぞれの気孔率.改質層セルの多孔性は、
image J[162], [163]を使用した二値化により定量した.

4.3.4 Ru 電極触媒(混合型)の微細構造

混合セルの電極および電解質の微細構造を観察した。図 4-9 に混合セルの微細構造および電解質に含まれる Ba、アノードに含まれる Ni、触媒である Ru の元素マッピングを示す。EDX による元素マッピング結果から、混合セルも改質層セルと同様に多孔質 Ni-BZCYYb アノード全体に Ru が分布した(図 4-9c)。また、触媒層型と比較し、電解質に該当する部位からも Ru が検出された。アノード支持体の焼成($1400^{\circ}\text{C} \times 5\text{h}$)により、昇華性の高い RuO_2 が熱拡散し、電解質内に固溶したと考えられる。この結果は、結晶に Ru が固溶し格子定数が増大した XRD の結果とも整合する。後述するように、電解質内に Ru が固溶した混合型セルは電解質中に電子リークが生じ、起電力が得られず燃料電池セルとして成立しなかった。

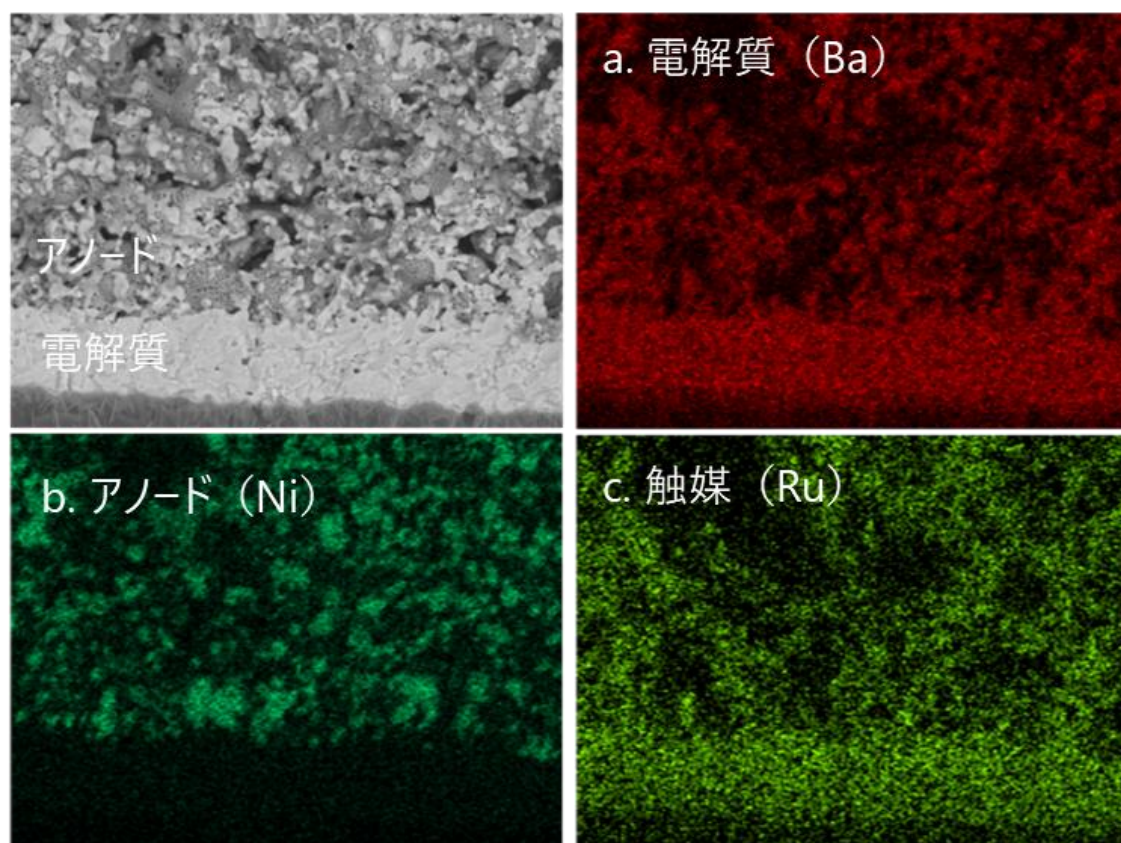


図 4-9. 混合セルの微細構造および元素マッピング. 電解質に含まれる元素(Ba)、アノード電極触媒(Ni)、アンモニア転化を狙って混合した触媒(Ru)の分布を元素マッピングにより分析した.

4.4 結言

直接アンモニアプロトンセラミック燃料電池の出力向上を目的として、PCFC アノード支持体にアンモニア分解触媒を担持するプロセスを検討した。dip-coat 法を用いて、 $\text{Ni-BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 構造を取る薄膜 PCFC を作製した。通常セルおよび改質層セルの電解質膜は緻密で、厚さおよそ 17 μm となり、0.5~0.6at.%のわずかな Ni を含有する。改質層セルの電解質膜には Ru 元素は存在しなかったが、混合セルの電解質には Ru が固溶しており、熱処理により拡散した Ru により電解質が変質していることが明らかになった。改質層セルのアノード上に形成した Ru 層の気孔率は 53%であり、アノードの気孔率である 48%と概ね一致するため、Ru 層がガスの拡散性に影響を与えないことを確認した。

4.5 参考文献

- [159] J. C. Ganley, F. S. Thomas, E. G. Seebauer, and R. I. Masel, “A Priori Catalytic Activity Correlations: The Difficult Case of Hydrogen Production from Ammonia,” *Catalysis Letters*, vol. 96, no. 3/4, pp. 117–122, Jul. 2004, doi: 10.1023/B:CATL.0000030108.50691.d4.
- [160] “Fundamental Understanding and Applications of Protonic Y- and Yb-Coped Ba(Ce,Zr)O₃ Perovskites: State-of-the-Art and Perspectives | Semantic Scholar.” Accessed: Nov. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.semanticscholar.org/paper/Fundamental-Understanding-and-Applications-of-Y%E2%80%90Danilov-Starostina/eec6c8b6e133aa9b260a54f9d629890eaaa2d3a2>
- [161] J. Hyodo and Y. Yamazaki, “Quantitative evaluation of biaxial compressive strain and its impact on proton conduction and diffusion in yttrium-doped barium zirconate epitaxial thin films,” *J. Phys. Energy*, vol. 4, no. 4, p. 044003, Sep. 2022, doi: 10.1088/2515-7655/ac889e.
- [162] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis,” *Nat Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, Jul. 2012, doi: 10.1038/nmeth.2089.
- [163] “04A_BioInt_Image_Processing_with_ImageJ.”

第 5 章 Ru 触媒付与プロトンセラミック燃料電池におけるアンモニア燃料利用と発電特性

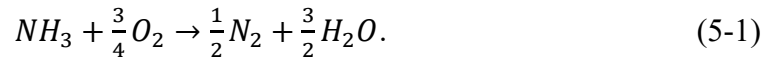
5.1 緒言

直接アンモニアプロトンセラミック燃料電池 (PCFC) はクリーンかつ安価なエネルギー利用技術として注目されているが、アンモニアの分解が律速となり水素燃料時と比較して出力が低下する点が課題として挙げられている。これに対し、第 4 章でアンモニア改質層を備えた PCFC セルを作製した。アノードに触媒活性を付与する試みは多数報告されているが、電気化学特性と触媒活性を同時に定量し、アノード反応メカニズムを考察した例はなく、アンモニア燃料時のアノード反応メカニズムは現状明らかになっていない。そこで、本研究では熱化学的な触媒活性と電気化学的な反応速度論を実験的に同時に定量することで、競合するアノード反応を解析する。触媒担持を施したセル(Ru-loaded Cell)と通常セル(Bare Cell)の電気化学特性と触媒活性をセル作動環境下で比較することで、平衡からの乖離を評価した反応速度論の観点から、アンモニア転化反応の生じやすさが燃料電池アノード反応に及ぼす影響を解析的に考察する。また、アンモニア燃料の供給がセルの耐久性に及ぼす影響を明らかにし、触媒担持による耐久性の改善効果を電気化学特性および触媒活性の点から考察することで、劣化メカニズムを導出する。

5.2 実験方法

5.2.1 アンモニア分圧と起電力の相関解析

PCFC においてアンモニアが燃料として使用される場合、全反応は以下の通りである:



プロトン輸率が 1 である理想的な電解質を使用した電気化学セルの場合、反応(1)のギブス自由エネルギーの変化に対応する理論的な開回路電圧(Open Circuit Voltage, OCV)は、ネルンストの式を用いて下記のように計算できる:

$$OCV_{NH_3} = -\frac{\Delta G_{NH_3}^\circ}{3F} + \frac{RT}{3F} \ln \frac{p_{NH_3} \cdot p_{O_2}^{3/4}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2O}^{3/2}} \quad (5-2)$$

ここで、 $\Delta G_{NH_3}^\circ$, F , R , T , p_i はそれぞれ反応(5-1)標準ギブス自由エネルギーの変化、ファラデー定数、気体定数、絶対温度、ガス種 i の分圧である。アンモニアを燃料として供給した場合の理論起電力は 650°C かつ転化率を 100%とした場合、およそ 1.26V であり、水素燃料時(1.27V)と非常に近い値となる(図 5-1)。実際のプロトン伝導型電解質においては、輸率 t_H が 1 とならないため、OCV は下記式で表すことができる。

$$OCV_{NH_3, calc} = -t_H \frac{\Delta G_{NH_3}^\circ}{3F} + t_H \frac{RT}{3F} \ln \frac{p_{NH_3} \cdot p_{O_2}^{3/4}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2O}^{3/2}} \quad (5-3)$$

図 5-1 にアンモニア転化率を考慮して計算した起電力を示す。このように、直接アンモニア PCFC の起電力は触媒活性を反映した転化率と非常に密接に関連するため、両者の定量および相関解析が現象理解に対して有効な手段となる。

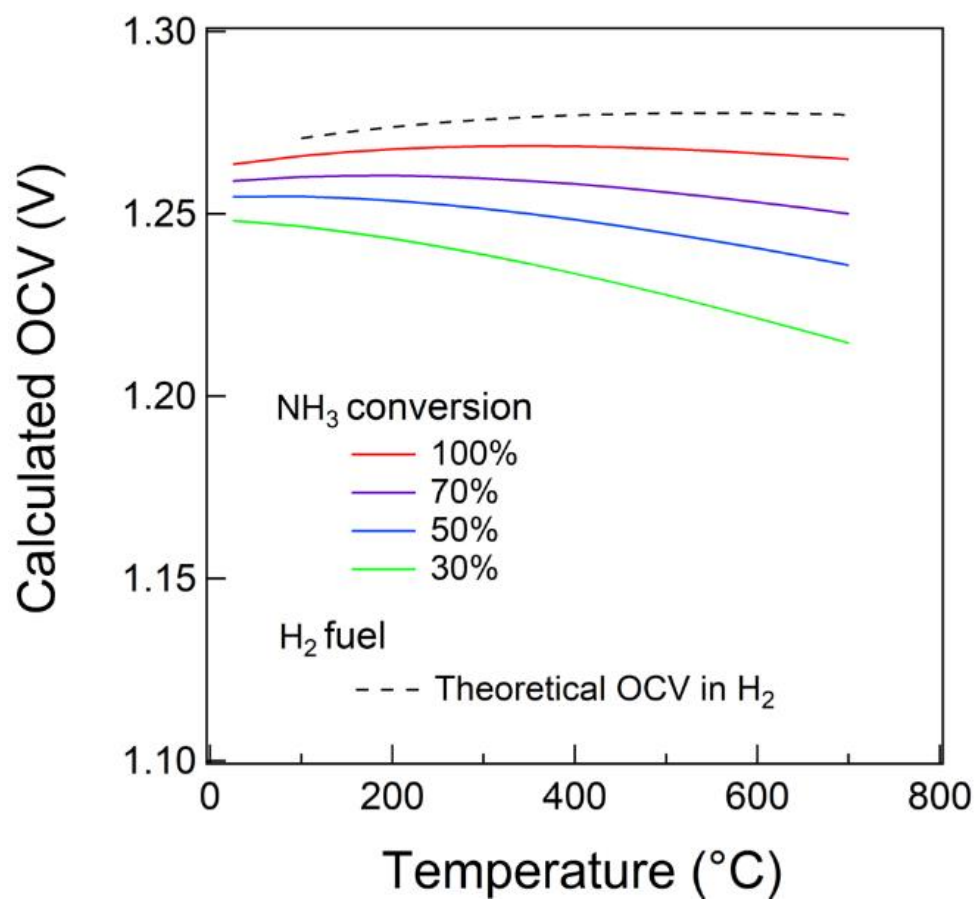


図 5-1. dry アンモニア燃料と空気を供給した場合のアンモニア転化率と開回路電圧の関係. アンモニア転化を考慮して計算された起電力値を示す. 供給ガスは、dry ガスの露点である-40°Cに相当する 0.0007 atm の加湿量とした. 破線は、ネルンストの式により計算した純水素供給時の理論起電力を示す。

5.2.2 燃料電池特性の電気化学評価

アンモニア燃料を使用した PCFC の電気化学特性を評価し、水素燃料を使用した場合と比較した。図 5-2 に、電気化学測定システムの概略図を示す。500-650°C の温度範囲においてアノード側供給ガスを dry-H₂ と dry-NH₃ に切り替えて評価した。アノードの dry-H₂ と dry-NH₃ およびカソード側の dry-Air のガス流量はそれぞれ 20mL/min と 50mL/min とした。周波数応答アナライザーを搭載したポテンシオスタッド(VSP-300、BioLogic Science Instruments)を使用して電気化学測定を実施した。電流-電圧特性は 10mV/s の掃引速度でリニアスイープボルタンメトリーを使用して評価した。AC インピーダンススペクトルは、0.1Hz-1MHz の周波数範囲と 10 mV の振幅電圧にて、OCV 条件下で計測した。

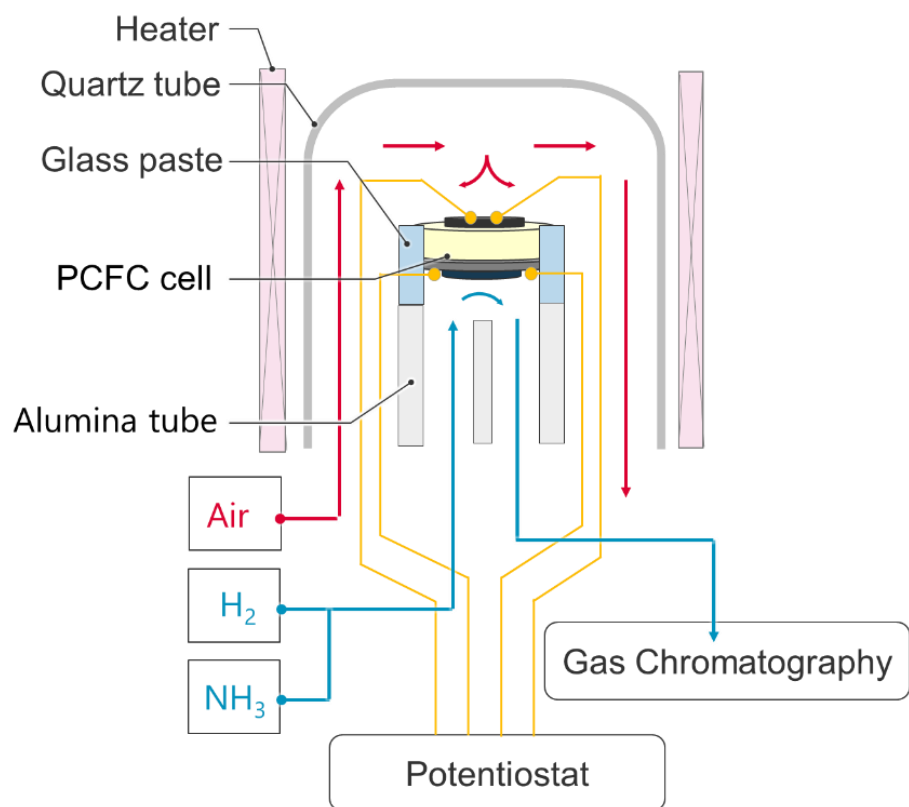


図 5-2. 電気化学測定システムの概略図.

5.2.3 アンモニア転化率の評価

作製したセルを使用したアンモニアから水素への転化率は、ガスクロマトグラフィー (GC3210、GL Science)を使用して定量化した。Hayesep T および Molecular Sieve カラム(GL Science)と熱伝導率検出器(TCD)を備えたガスクロマトグラフィーシステムを設置し、上述した電気化学測定系のアノード側から排気ガス 0.1mL をサンプリングした。最初のカラム(Hayesep T)は NH₃ の分析に使用され、2 番目のカラム(Molecular Sieve)は H₂ 検出に使用された。ガスクロマトグラフィーを使用した NH₃ および H₂ の検量線は、純粋な NH₃ および H₂ を Ar で希釈することにより、5～100 vol.%の範囲で検定した。アノードのアンモニア転化率は、次の式を使用して計算した。

$$Ammonia\ conversion = \frac{p_{NH_3.in} - p_{NH_3.out}}{p_{NH_3.in}} \quad (5-4)$$

5.3 結果および考察

5.3.1 水素およびアンモニア供給時の燃料電池特性

PrBaCo₂O_{5+δ} カソードを使用した PCFC の性能を、最初に H₂ 燃料を使用して検証し、既存の文献と比較した。図 5-3 に H₂ 燃料で測定した改質層セル(Ru-loaded cell)と通常セル(bare cell)の電流電圧特性と出力密度を示す。500～650℃の温度範囲では、改質層セルと通常セルの最大出力密度(Maximum Power Density, MPD)はそれぞれ 143～576 mWcm⁻² と 71～502 mWcm⁻² となった(表 5-1)。改質層セルの特性は 600℃および 650℃でそれぞれ 365 および 576 W/cm² であり、文献 [64], [129], [130]に記載されている PrBaCo₂O_{5+δ} カソードを使用したセルの性能と一致し、本研究における PCFC 作製プロセスの再現性を確認した。改質層セルの出力が通常セルと比較してわずかに高いのは、開回路電圧、オーミック抵抗、分極抵抗の違いによるものであり、これらは改質層に使用した Ru がアノードおよび電解質に拡散したことに起因すると考えられる。近年、PCFC のカソードとして使用されている PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} は PrBaCo₂O_{5+δ} と比較してより高い活性を示すが(図 1-4c)、本研究では PrBaCo₂O_{5+δ} を採用した。不安定で高活性な系ではなくセルの作製と性能の再現性を重視し、直接アンモニア PCFC の基礎特性を理解する目的に重点を置いて材料選定を行った。

続いて、Ru を改質層として担持した場合のアンモニア中における出力密度向上効果について示す。乾燥アンモニアをアノードに供給した場合の、改質層セルの MPD は 500℃ で 110 mWcm⁻²、650℃ で 457 mWcm⁻² となった。これらの MPD は先行例と同等である(図 5-3b)。Ru の担持により、アンモニアおよび水素燃料の両方の MPD が 1.2 ～ 2.5 倍 (図 1-4e の赤い円)、1.1 ～ 2.0 倍 (図 1-4e の黒い円) 向上しました。Ru の担持による MPD の向上は、低温でのアンモニア燃料の場合に特に顕著である。

最後に、通常セル、改質層セル、混合セルの電流-電圧特性を比較する。図 5-4 に 3 種類の PCFC (通常、改質層、混合) の 650°C、乾燥アンモニア中における電流-電圧特性の比較 650°Cにおいて、通常セルおよび改質層セルの起電力はおよそ 1000mV の値を取るが、混合セルは 700 mV 以下まで低下することとなった。それに伴い MPD も 200mWcm^{-2} まで低下した。これは、第 4 章で言及したように混合セルの電解質には電子伝導度が高く価数変化の生じやすい Ru が固溶しており、電解質のプロトン輸率が大幅に低下し電子リーク電子を生じたためであると考えられる。以降、アンモニア-水素間の燃料電池特性の比較は、通常セルおよび改質層セルの測定結果を持って実施する。

表 5-1. 改質層セル(Ru-loaded cell)と通常セル(Bare cell)の発電特性の概要.

Cell	Temperature / °C	Fuel	OCV / V	MPD / mW cm ⁻²	R_{ohm} / Ω cm ²	R_p / Ω cm ²
Ru-loaded cell	650	NH ₃	0.999	457	0.233	0.386
	600	NH ₃	1.018	296	0.260	0.568
	550	NH ₃	1.051	194	0.300	1.168
	500	NH ₃	1.088	110	0.381	2.739
Bare cell	650	NH ₃	1.003	378	0.290	0.451
	600	NH ₃	1.040	234	0.319	0.659
	550	NH ₃	1.056	105	0.402	1.428
	500	NH ₃	1.050	44	0.433	3.950
Ru loaded cell	650	H ₂	1.025	576	0.236	0.302
	600	H ₂	1.048	365	0.263	0.491
	550	H ₂	1.079	236	0.302	1.022
	500	H ₂	1.127	143	0.381	2.188
Bare cell	650	H ₂	1.041	502	0.263	0.372
	600	H ₂	1.082	309	0.319	0.590
	550	H ₂	1.105	169	0.375	1.098
	500	H ₂	1.130	71	0.427	2.101

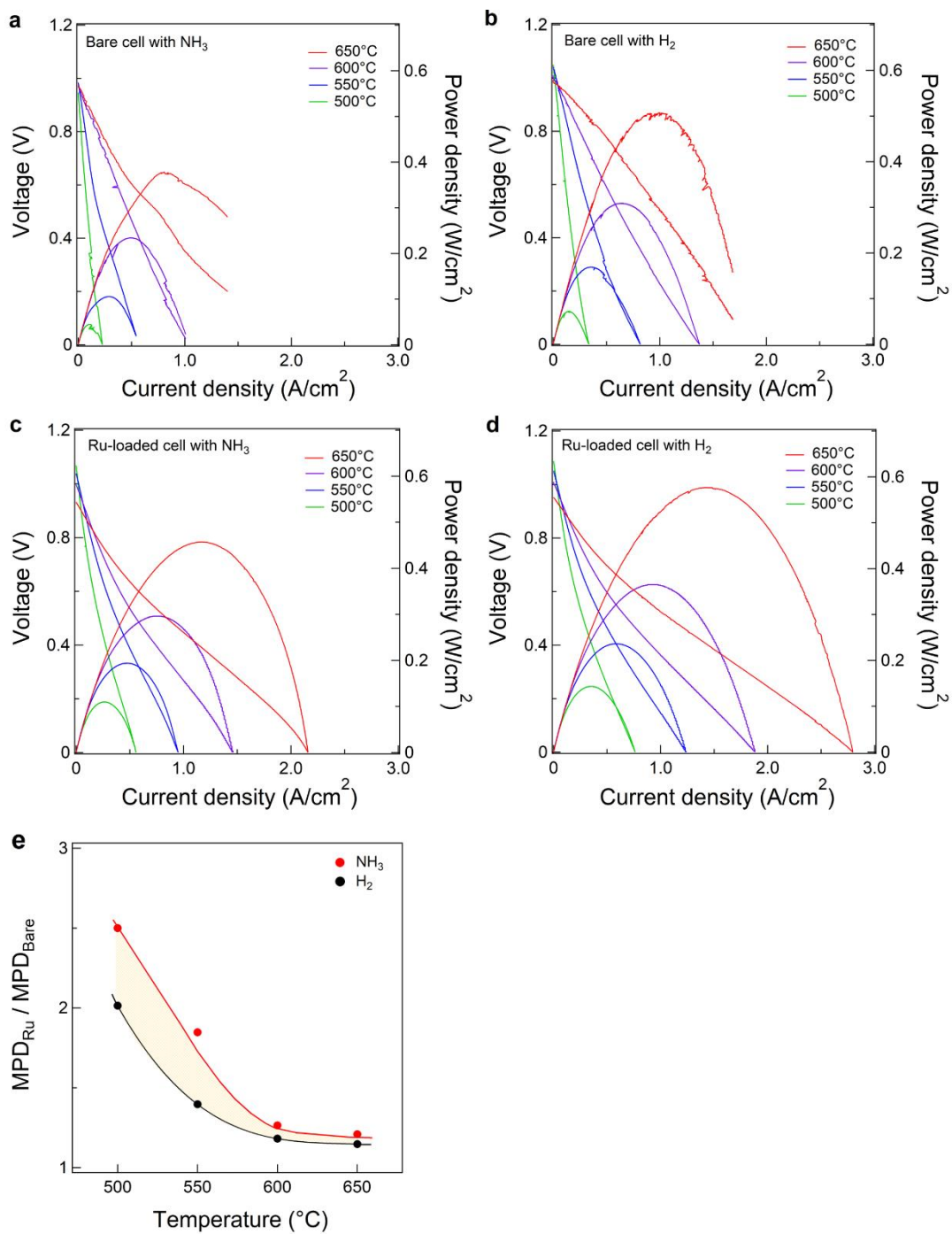


図 5-3. アンモニアおよび水素燃料における改質層セル(Ru-loaded cell)と通常セル(Bare cell)の電気化学特性. 通常セルの(a) H_2 および(b) NH_3 燃料に対する電流-電圧特性、改質層セルの(c) H_2 および(b) NH_3 燃料に対する電流-電圧特性、(e) 通常セルに

対する改質層セルの性能向上率. PCFC は、dry-NH₃ または H₂ および乾燥空気中で評価され、BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} | BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} | PrBaCo₂O_{5+δ} で構成された。

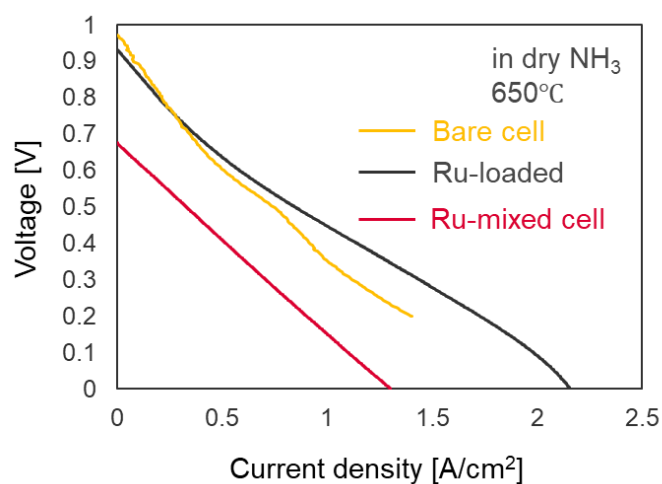


図 5-4. 3 種類のプロトンセラミック燃料電池セル(通常、改質層、混合)の 650°C、乾燥アンモニア中における電流-電圧特性の比較. 混合セルは起電力は十分に得られず、電解質内の電子リークの発生を示唆している。

5.3.2 プロトンセラミック燃料電池セルにおけるアンモニア転化率

改質層セルは、アンモニア変換活性が向上した。図 5-5 に、ガスクロマトグラフィーを使用して検出した生成水素と未反応のアンモニア量を示す。狙い通り、改質層セルでは生成水素の量が多く、未反応のアンモニア量が少量となった。Ru 触媒によるアンモニア転化率は 58～74%の範囲であり、温度の低下とともに低下する傾向を示した。これらの値は通常セルの変換率である 33～48%の転化率より大幅に向上している。一方で、Ru 触媒がアノード最表面に存在しているにも関わらず、アンモニア転化率は熱力学的平衡を仮定した場合の 99%以上に到達しなかった。これは、PCFC のアノードで発生するアンモニア変換反応が主に触媒の反応速度に律速されていることを示唆している。付与する触媒層の触媒活性を向上させることで、アンモニア転化率をさらに向上させ平衡値に漸近させることが可能である。アンモニア転化後のアノード出口で定量された水素分圧は、改質層セルでは 0.43～0.55atm、通常セルでは 0.25～0.36atm となった。

改質層セルの水素生成率は、アンモニア変換に関する既知の文献の活性と一致した(図 5-5d, 表 5-2)。アンモニア燃料からの水素生成率の見かけの活性化エネルギーは、改質層セルにおいて $15 \pm 3 \text{ kJmol}^{-1}$ で、通常セル(Ni 触媒)の $27 \pm 7 \text{ kJmol}^{-1}$ や Fe 触媒の報告値である $35 \pm 7 \text{ kJmol}^{-1}$ [164]よりも低い値となった。第 2 章で言及したように Ru はアンモニア変換の活性が最も高い触媒として報告されており、次に Ni、Rh、Co、Ir、Fe が続く[165]。これらの結果は、既報のアンモニア触媒活性の傾向と一致する。また、触媒層セルの活性化エネルギー $15 \pm 3 \text{ kJmol}^{-1}$ は、吸着した N-H 結合の切断が水素生成速度の支配因子であることを示唆している。選考文献では、アンモニアの分解に関する 2 つの異なる律速段階が説明されている[166]。吸着した N-H の切断 ($\text{NH}_{\text{ad}} + 2\text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{N}_{\text{ad}} + 3\text{H}_{\text{ad}}$) と金属表面からの窒素脱着プロセス ($\text{N}_{2\text{ad}} \rightarrow \text{N}_2(\text{gas})$) である。本研究における結果は、前者の活性化エネルギーと概ね一致しており、N-H

切断が律速段階であることを示す。また、同様に通常セルは $27 \pm 3 \text{ kJmol}^{-1}$ と同等の活性化エネルギーを示しており、この場合も N-H 切断が律速段階であることを示唆している。

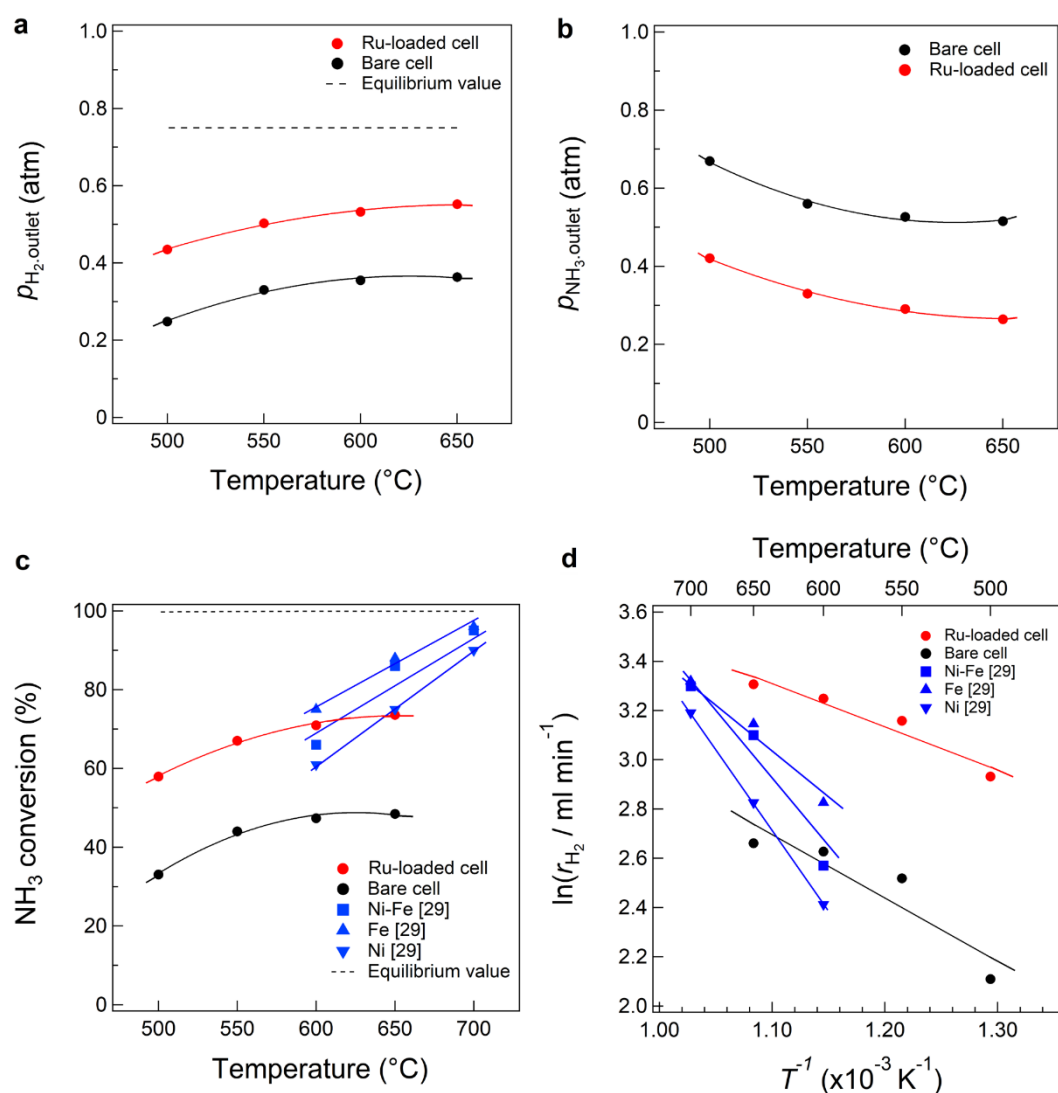


図 5-5. 改質層セル(Ru-loaded cell)と通常セル(Bare cell)のアンモニア燃料変換特性. (a)生成水素分圧の実測値、(b)未反応のアンモニア分圧の実測値、(c)アンモニア転化率、および (d)水素生成速度 r_{H_2} . (a)および(b)の水素とアンモニアの分圧は、それぞれ開回路条件下でのアノードの出口において、アンモニア変換による体積変化を考慮して取得した. 水素生成速度 r_{H_2} は、アンモニア燃料の流量である 20 mlmin^{-1} と、電解質を透過する水素が存在しないと仮定し、ガスクロマトグラフィーによって定量した生成水素の量を使用して計算した. (d)の実線は、アレニウスの式 $r_{H_2} =$

$A\exp(-E_a/RT)$ を用いてフィッティングした結果を示す。ここで、 A と E_a はそれぞれ水素生成速度の前指数項および活性化エネルギーである。

表 5-2. 開回路条件下における改質層セルと通常セルのアンモニア変換触媒活性の概要.

Catalyst	Anode	E_a / kJ mol ⁻¹	$\ln (A /$ ml min ⁻¹)	Space velocity / h ⁻¹	Temperature region / °C	Ref.
Ru	Ni	15±3	5.2±0.4	21033	500-650	This work
-	Ni	27±7	5.5±1.0	21220	500-650	This work
Fe	Ni	35±5 ^a	9.8±1.5 ^a	14194 ^a	600-700	[164]
NiFe alloy	Ni	52±12 ^a	7.7±0.6 ^a	14194 ^a	600-700	[164]
-	Ni	55±1 ^a	9.9±0.1 ^a	15040 ^a	600-700	[164]

5.3.3 アンモニア転化率がオーミック抵抗および分極抵抗に及ぼす影響

Ru 担持およびアンモニア供給の効果を考察するため、OCV 条件下におけるアンモニアおよび水素燃料を使用した、改質層セルと通常セルのオーミック抵抗(R_{ohm})と分極抵抗(R_p)を比較する。図 5-6 に交流インピーダンススペクトルの生データ、図 5-7 にアンモニアおよび水素燃料における改質層セル(Ru-loaded cell)と通常セル(Bare cell)のオーミック抵抗および分極抵抗の比較を示す。水素およびアンモニア燃料を使用した場合の改質層セルと通常セルのオーミック抵抗はほぼ同一の値を取る。オーミック抵抗のみかけの活性化エネルギーは改質層セルと通常セルで $25 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$ と $26 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$ であり、先行文献[167]で報告されている 27 kJmol^{-1} とほぼ一致する。これらの活性化エネルギーはプロトン伝導体のバルク体におけるプロトン伝導度の活性化エネルギーである kJmol^{-1} より低い、これは測定温度域である $500 \sim 650^\circ\text{C}$ で発生する BCZYYb のホールリークに起因すると考えられる。通常セルと改質層セルのオーミック抵抗の比 $R_{ohm.Ru}/R_{ohm.Bare}$ で示される、Ru の担持がオーミック抵抗に及ぼす影響度も、アンモニアおよび水素間で概ね同様である(図 5-7b)。

一方で、プロトンセラミック燃料電池セルのアノードへの Ru 担持は、電極/電解質界面の反応に影響を受ける分極抵抗により顕著な変化をもたらした(図 5-7b,d)。分極抵抗はオーム抵抗のおよそ 2~10 倍となり、水素燃料の供給時には通常セルと改質層セルの分極抵抗は同様となるが、アンモニアを供給した場合にはすべての温度において改質層セルの分極抵抗が通常セルと比較して小さくなった。アンモニア燃料に対する分極抵抗のみかけの活性化エネルギーは、改質層セルと通常セルでそれぞれ $79 \pm 6 \text{ kJmol}^{-1}$ と $87 \pm 9 \text{ kJmol}^{-1}$ となった。アノードに対する Ru の添加は、アンモニア燃料を使用する場合、水素を使用する場合よりも効果的に分極抵抗を低減する。これは、比較的低温でアンモニアの分解が生じにくい 500°C における、分極抵抗に対する Ru の効果を示す $R_{p.Ru}/R_{p.Bare}$ の値が低いことから Ru 添加の効果は明白である。低温に

において、Ru を添加することでアンモニア供給時の分極抵抗が低減することは、上述したアンモニア中の MPD が向上した結果と整合する。

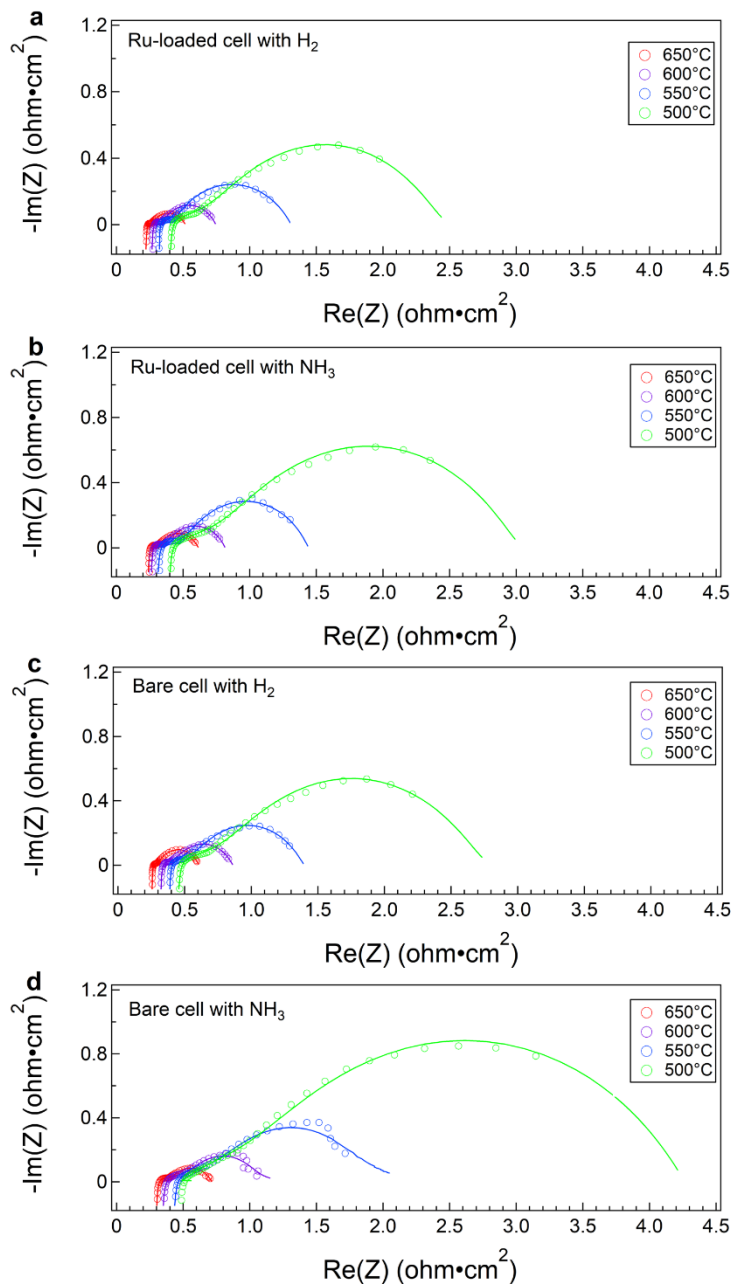


図 5-6. 水素およびアンモニア中における(a,b)改質層セル(Ru-loaded) と (c,d) 通常セル(bare cells)のインピーダンススペクトル. 白抜きのプロットは実測値を示す. 実線は $L1+R1+R2/Q2+R3/Q3$ の等価回路を用いたフィッティング曲線を示し、L、R、および Q はそれぞれインダクタンス、抵抗、位相定数成分を表す.

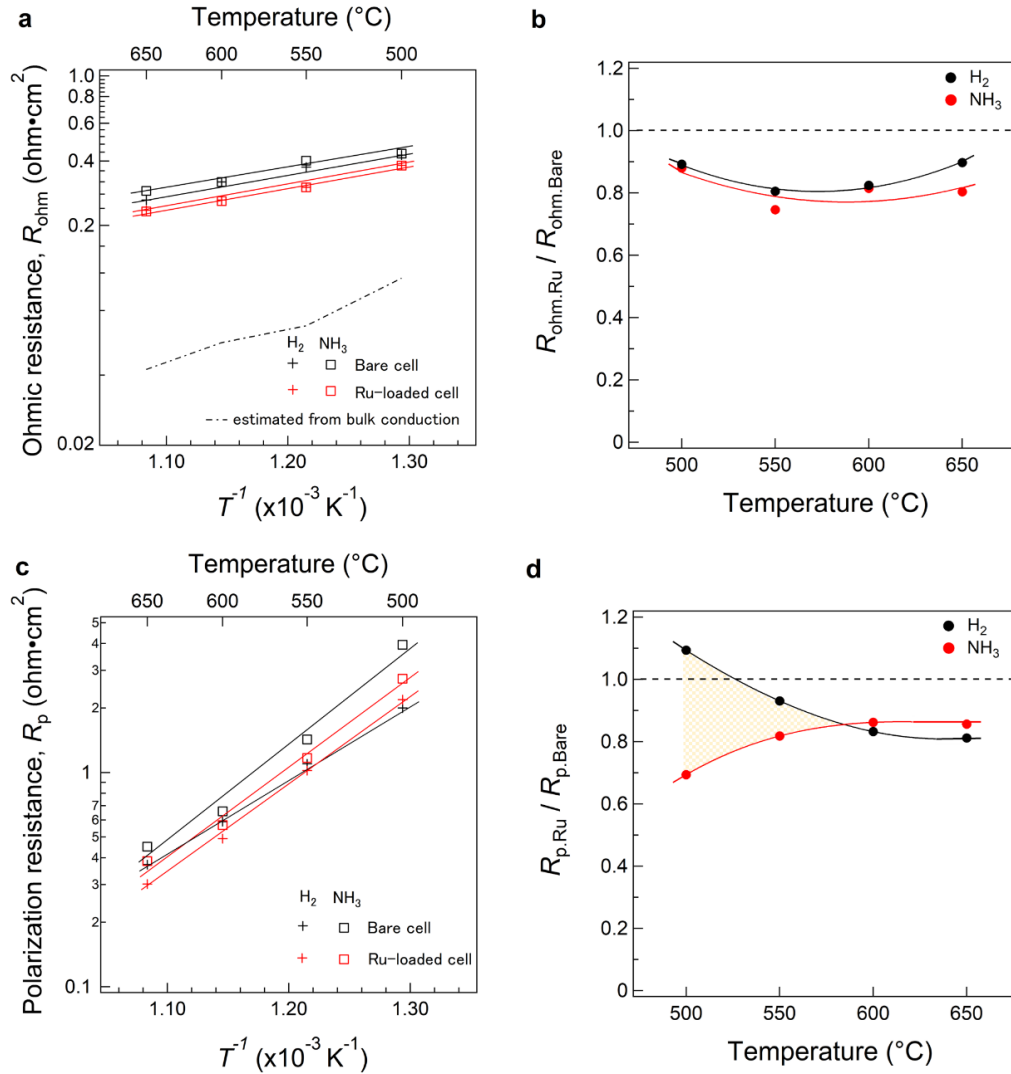


図 5-7. アンモニアおよび水素燃料における改質層セル(Ru-loaded cell)と通常セル (Bare cell)のオーミック抵抗および分極抵抗. (a) オーミック抵抗、(b)Ru 層の形成がオーミック抵抗に与える影響、(c)分極抵抗、(d) Ru 層の形成が分極抵抗に与える影響. (a) の破線は、バルクのプロトン伝導度[168]とその膜厚 $17\mu\text{m}$ から計算したオーミック抵抗を示す. オーミック抵抗および分極抵抗は、dry-NH₃ または H₂ および乾燥空气中で開回路条件下において評価され、セルは $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ で構成された.

5.3.4 アンモニア転化率が起電力に及ぼす影響

アンモニアおよび水素燃料を使用した通常セルと改質層セルの起電力 (OCV) を比較した。図 5-8 に PCFC の起電力(OCV)に対する Ru 層形成の影を示す。改質層セルおよび通常セルの起電力の測定値は概ね同程度となり、650°C で 1.0V、500°C で 1.13V の範囲内に収まった。これらの値は先行文献[129], [169], [170]で報告されている 600°C で 1.04~1.05V という値とよく一致する。ただし、これらの値は水素燃料と dry-Air 間においてプロトン輸率 t_H を 1 と仮定した場合の理論起電力である 1.28V よりも大幅に低い値となる(図 5-8a 破線)。実測した起電力値が理論起電力値よりも低いことは、電解質が輸率 1 を満足していないことを示唆している。改質層セルおよび通常セルのみかけのプロトン輸率 t_H は実測起電力と理論起電力の比率から計算することが可能で、次式、 $OCV_{H_2}(= -t_H \frac{\Delta G_{H_2}^\circ}{2F} + t_H \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}})$ を t_H について解くことで得ることができる。ここで、 $\Delta G_{H_2}^\circ$ は水素燃料反応の標準ギブズエネルギー変化である。プロトン輸率は、通常セルと改質層セルともに同様の値を取り、0.80~0.89 の範囲内となった。

通常セルと改質層セルの起電力の比は、水素供給時に対して、アンモニア供給時に向上する(図 5-8b)。これは、通常セルと比較すると改質層セルはアンモニア転化率が高く、アンモニア供給時にアノード側に存在する水素濃度が向上するためである。

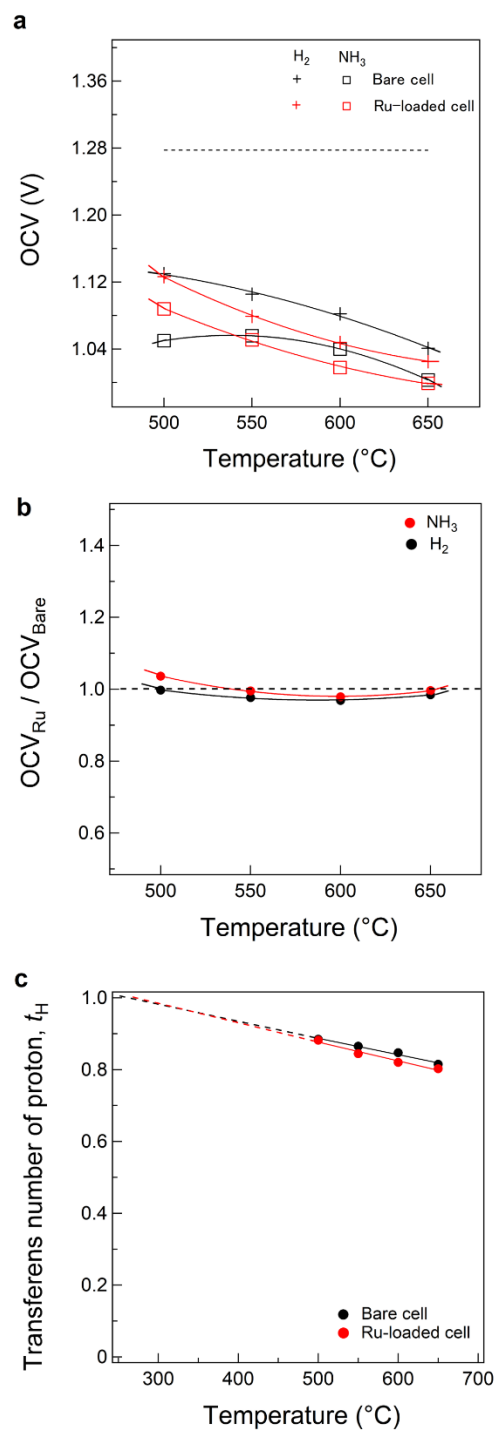


図 5-8. プロトンセラミック燃料電池の起電力(OCV)に対する Ru 層形成の影響. (a) アンモニアおよび水素燃料における改質層セル(Ru-loaded cell)と通常セル(Bare cell)の OCV、(b) 通常セルと改質層セルの OCV の比率、(c) 計算により求めたみかけの

プロトン輸率. (a) の破線は、アノードに dry 水素を供給し、カソードに dry-Air を供給した場合の理論起電力を示す. それぞれの dry ガスには、露点 -40°C に相当する 0.0007 atm の水蒸気が含まれていると仮定した.

5.3.5 アンモニア供給時における理論起電力からの乖離と Ru の効果に関する考察

本節では、緒言で述べた直接アンモニア PCFC の未解明な点である、アノード反応が競合することによる「電気化学的平衡・速度論」と「熱力学的平衡・速度論」について議論する。ここで、直接アンモニア PCFC のアノードで生じる「電気化学的反応」は燃料電池アノード反応である水素の酸化反応 ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) とアンモニアの酸化反応 ($2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$) を示す。一方で、熱力学的反応はアンモニアの改質反応 ($2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{N}_2$) を示す。

500 および 550°C の低温度域で観測された Ru 担持による直接アンモニア PCFC の最大出力密度(MPD)の向上は、速度論に関連する分極抵抗の減少によって示されるように、主に電極/電解質/気相の三相界面における電気化学反応速度の改善によるものであると考察する。アンモニアを燃料として使用する場合、図 5-3 に示すように、改質層セルは通常セルと比較して 500 および 550°C の低温度域でより高い MPD を示した。この傾向の要因としては、500 および 550°C においては、Ru の担持によって、電極の反応速度を反映する分極抵抗が減少することが挙げられる。この傾向は 600 および 650°C の高温域では比較的小さくなる(図 5-7c, d)。この結果が一貫して示しているのは、500°C および 550°C での Ru 担持による直接アンモニア燃料電池の MPD の向上は、セルの電気化学的駆動力の違いによるものではなく、主に電極/電解質/ガス界面における反応速度の改善によるもの、ということである。以下に、界面反応速度に対する解析および考察を説明する。図 5-8 に、直接アンモニア PCFC の OCV に対する Ru 層形成の影響を解析した結果を示す。実測した NH_3 分圧、実測したアンモニア転化率より算出した N_2 の分圧(図 5-5a, b)、供給ガス中の O_2 および H_2O の分圧(それぞれ 0.2 と 0.0007atm) およびプロトン輸率 t_{H} (図 5-8c)を式 5-3 に代入することで、改質層セルと通常セルの起電力を逆算した(図 5-8a)。水素およびアンモニア供給時の電子リークが同程度であると仮定すると、実測起電力と、上述した手順により算出した

起電力が同一である場合は電極/電解質界面の反応速度が熱力学的抵抗に達するのに十分な速度であることを示す。一方で、逆算した起電力と実測起電力の乖離は平衡からのずれ、すなわち電気化学反応速度が界面で平衡に達するには不満足であることを示す。実際、通常セルについて 550°C 以下で実測した起電力は、電気化学平衡を仮定して算出した起電力よりも小さくなった(図 5-9 の黒丸)。これは、通常セルではアンモニア供給時に電極/電解質界面で電気化学平衡に達することがなかったことを示す。Ru を担持すると計算起電力と実測起電力の比 $OCV_{NH_3.exp}/OCV_{NH_3.culc}$ は 1 に漸近し、低温において界面で電気化学平衡に近づいたことがわかる(図 5-9b においてオレンジに強調表示)。

Ru の担持による PCFC の電気化学反応速度改善は、アンモニアの酸化よりも速度が速い水素の酸化反応に関連している可能性がある。低温では、気相中のアンモニア分子の濃度が高く、界面での電気化学反応速度が遅いため、平衡ではなくなる。この反応挙動は通常セルの結果から明らかであり、実測起電力は計算値よりも大幅に低くなる。この不一致挙動は、水素酸化と比較してアンモニア酸化の速度が遅いため、アンモニア酸化の過電圧が高いことに起因する可能性がある[133]。Ru の担持より、気相のアンモニア濃度低下し、その結果起電力が計算値漸近する。これは、オレンジ色で強調表示した起電力比率向上により説明可能である。これらの結果は、Ru を担持した PCFC の気相のアンモニア濃度低下(図 5-5b)により、電気化学的反応速度(図 5-7c)と MPD(図 5-3)が向上し、平衡に漸近する電気化学反応(図 5-9b)に寄与するという理解の裏付けとなる。

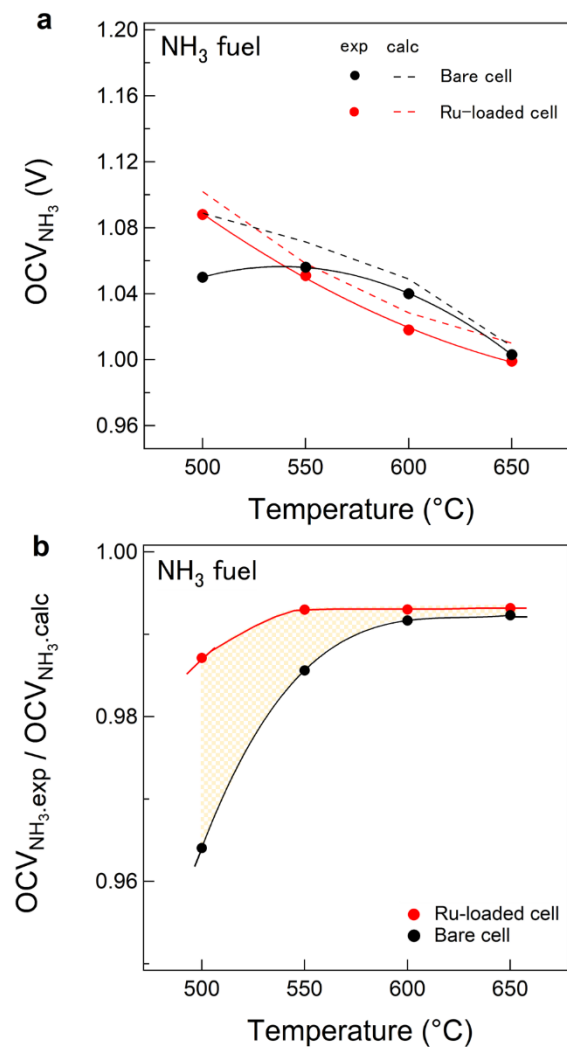


図 5-9. 直接アンモニア PCFC の OCV に対する Ru 層形成の影響解析. (a) NH₃ 供給時における OCV の計算値と実測値の比較、(b) 異なる温度における OCV の計算値と実測値の比率. (a)に示した OCV の計算値は式(5-3)を用いて計算し、ここで使用したプロトン輸率は図 5-7 に示した.

5.3.4 アンモニア燃料利用時におけるプロトンセラミック燃料電池の耐久性

アンモニアが PCFC の劣化挙動に与える影響を明らかにするため、セルの耐久試験を実施した。耐久条件として、温度 550°C を採用し、初期条件として電圧が 0.8 V になる電流を掃引したのちに、電圧値、アンモニア転化率、オーミック、電極抵抗の経時的な変化を 140 h 測定した。はじめに、通常セルの耐久性に対するアンモニアの影響について示す(図 5-10)。通常セルに水素を供給した場合、電圧は 140 h の時間内でほとんど低下しなかった。一方で、アンモニアを供給すると耐久開始直後に電圧が低下し、時間の経過とともに継続的に劣化が進んだ。アンモニア供給時の転化率も同様に、時間の経過とともに低下した。また、オーミック抵抗は水素供給時と比較して耐久開始直後に増大した。アンモニア転化率の低下とオーミック抵抗が増加することより、アンモニアはアノード内に存在する電極触媒である Ni に作用し、形態を変化させることで電子伝導性と触媒活性を低下させる可能性がある。

続いて、アンモニア供給時の劣化挙動を通常セルと改質層セルで比較する(図 5-11)。改質層セルは通常セルと比較すると経時的な電圧の効果が少なく、アンモニア中の耐久性が向上していることが明らかになった。また、改質層セルは通常セルと比較するとアンモニア転化率の低下挙動も小さく、Ru の担持は電極触媒の劣化を抑制する効果があることが明らかになった。改質層を設けない場合、アンモニア分子は Ni と直接反応し Ni の窒化が生じやすい環境が形成される[164]。一方で、Ru を触媒層として設けることにより、アノード内に侵入するアンモニアの量が減少するため、Ni の劣化を抑制することができると考察する(図 5-12)。

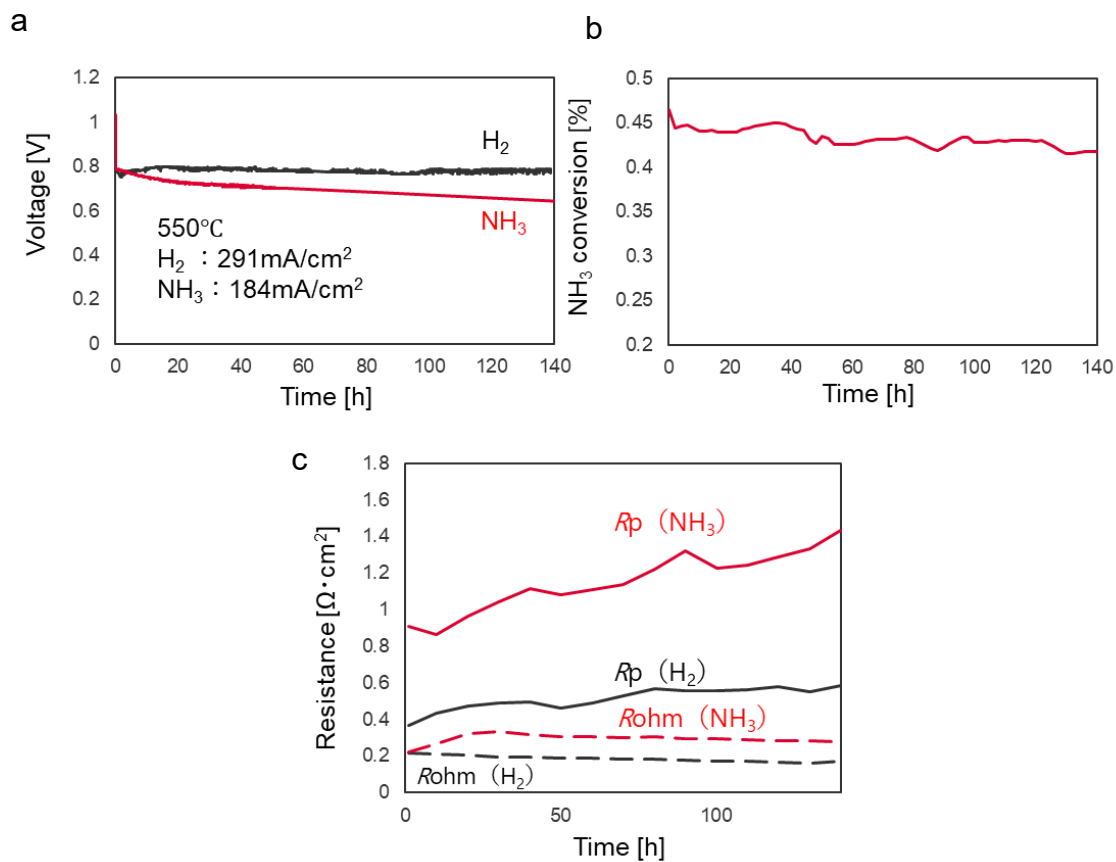


図 5-10. 通常セルの耐久性. (a)定電流測定時の電圧降下に対するアンモニアおよび水素の影響、(b)アンモニア転化率時間変化、(c)オーミック抵抗および電極抵抗の時間変化. これらはすべて 550°Cにおいて、dry- H_2 または NH_3 および dry-Air を供給して評価した.

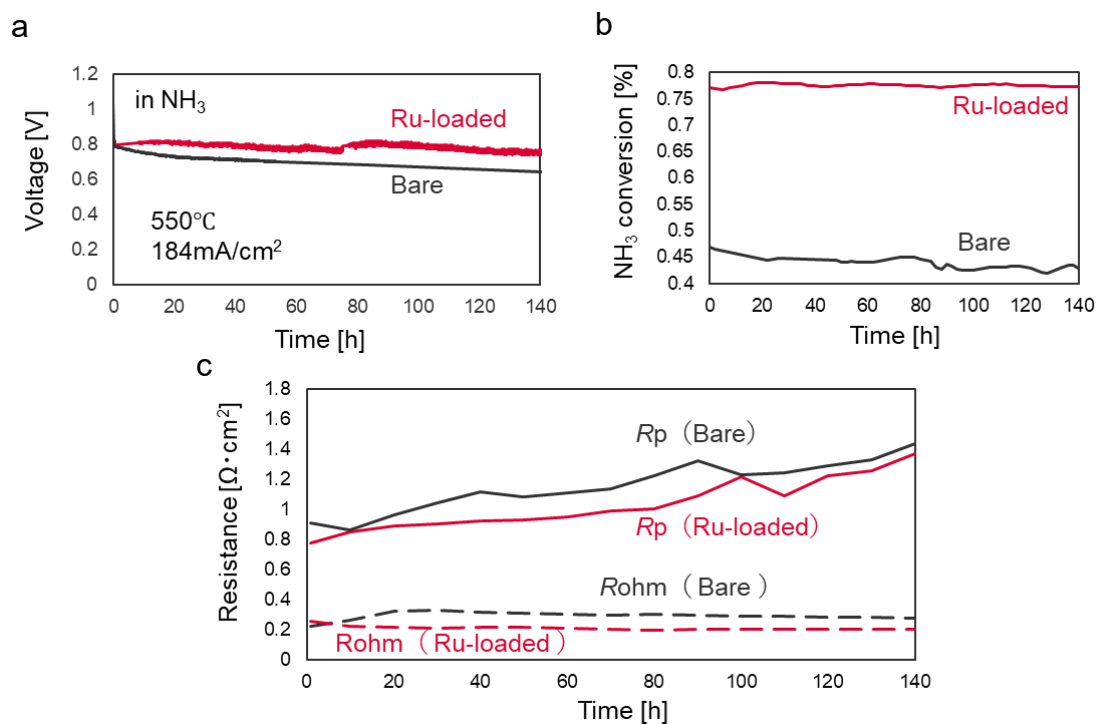


図 5-11. アンモニア供給時の通常セルおよび改質層セルの耐久性. (a)定電流測定時の電圧降下、(b)アンモニア転化率時間変化、(c)オーミック抵抗および電極抵抗の時間変化. これらはすべて 550°Cにおいて、dry-H₂ または NH₃ および dry-Air を供給して評価した.

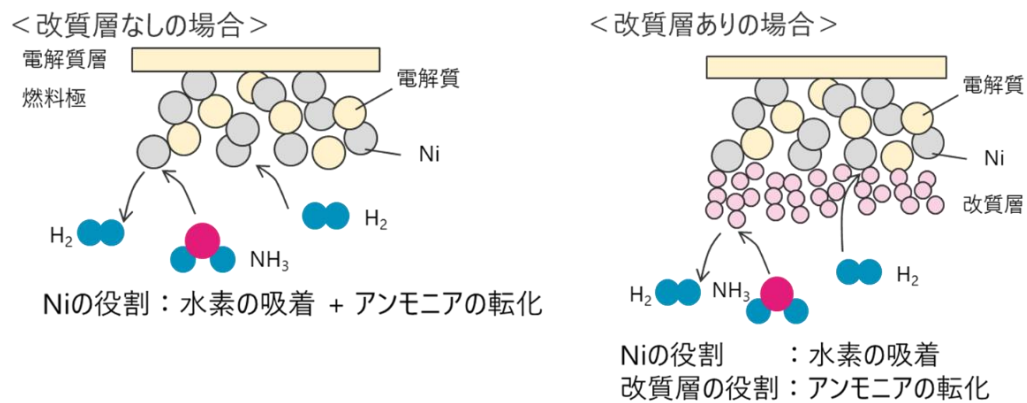


図 5-12. アンモニア供給時のアノード劣化モード. 触媒層が存在しない場合、Ni がアノード改質触媒としての機能を担うため徐々に窒化し、燃料電池特性も低下してしまう. 一方で、アノード表層に改質層が存在する場合、Ni とアンモニアの接触を肩代わりすることで劣化を抑制することができる.

5.4 結言

500～650℃の温度範囲で、直接アンモニアプロトンセラミック燃料電池に対する Ru 触媒担持の影響を定量的に評価した。この評価には、Ru 担持 PCFC と未担持 PCFC の両方を使用し、アンモニア転化率と反応速度、および電流電圧特性と AC インピーダンス特性を測定した。燃料電池の燃料源を水素からアンモニアに切り替えることで、アンモニア燃料が電気化学的特性に与える影響を評価できる。アノードに Ru を担持すると、アンモニア分解の触媒活性が約 1.5～2 倍向上するが、評価した温度範囲内 100%の熱力学的平衡は達成されなかった。Ru 担持直接アンモニア PCFC の最大電力密度は、500℃で 110 mWcm^{-2} 、650℃で 457 mWcm^{-2} の範囲で再現性よく計測した。500℃で PCFC にアンモニアを使用すると、担持 PCFC の最大出力密度は 2.5 倍向上し、増加傾向は水素を供給した場合よりも顕著であった。Ru 担持直接アンモニア PCFC の分極抵抗は、オーミック抵抗よりも 2～10 倍大きな値を取る。分極抵抗に対する Ru 担持の影響は、低温でのアンモニア燃料で特に顕著となった。500℃と 550℃の温度で Ru 担持により直接アンモニア PCFC で向上した MPD は、電極/電解質/ガス界面での分極抵抗の低下によって示されるように、反応速度論の向上によるものである。Ru 担持直接アンモニア PCFC での分極抵抗の低下は、アノード-電解質界面でのアンモニア分解の向上によるものである。本研究では、PCFC でアンモニアを有用なエネルギーキャリアとして利用するために、アノード電極で残留アンモニアを効率的に還元する触媒を備えた適切なアノード構造を開発することの重要性を明らかにした。

5.5 参考文献

- [164] Y. Pan *et al.*, “A high-performance and durable direct NH₃ tubular protonic ceramic fuel cell integrated with an internal catalyst layer,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 306, p. 121071, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121071.
- [165] J. C. Ganley, F. S. Thomas, E. G. Seebauer, and R. I. Masel, “A Priori Catalytic Activity Correlations: The Difficult Case of Hydrogen Production from Ammonia,” *Catalysis Letters*, vol. 96, no. 3/4, pp. 117–122, Jul. 2004, doi: 10.1023/B:CATL.0000030108.50691.d4.
- [166] Z. Zhang, S. Liguori, T. F. Fuerst, J. D. Way, and C. A. Wolden, “Efficient Ammonia Decomposition in a Catalytic Membrane Reactor To Enable Hydrogen Storage and Utilization,” *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 7, no. 6, pp. 5975–5985, Mar. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b06065.
- [167] K. Bae, D. H. Kim, H. J. Choi, J.-W. Son, and J. H. Shim, “High-Performance Protonic Ceramic Fuel Cells with 1 μm Thick Y:Ba(Ce, Zr)O₃ Electrolytes,” *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 25, p. 1801315, 2018, doi: 10.1002/aenm.201801315.
- [168] L. Yang *et al.*, “Enhanced Sulfur and Coking Tolerance of a Mixed Ion Conductor for SOFCs: BaZr_{0.1} Ce_{0.7} Y_{0.2-x} Yb_x O_{3- δ} ,” *Science*, vol. 326, no. 5949, pp. 126–129, Oct. 2009, doi: 10.1126/science.1174811.
- [169] G. Li, Y. Zhang, Y. Ling, B. He, J. Xu, and L. Zhao, “Probing novel triple phase conducting composite cathode for high performance protonic ceramic fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 9, pp. 5074–5083, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.068.
- [170] Y. Okuyama *et al.*, “Evaluation of Hydrogen Ions Flowing through Protonic Ceramic Fuel Cell Using Ytterbium-Doped Barium Zirconate as Electrolyte,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 170, no. 8, p. 084509, Aug. 2023, doi: 10.1149/1945-7111/acef64.

第 6 章 総括

本論文では、動作温度の低下に伴い律速となる電極の反応抵抗を低減させる材料設計指針を導出するため、アノードとカソードに焦点を当て、新規電極材料、構成の開発および反応メカニズム解析を実施した。

第 2 章では、全率固溶体として組成制御が可能なカソード組成 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2.0$) をモデルケースとして、バルクのキャリア濃度を制御しバルク-表面-カソード反応のメカニズムおよび相関関係を解析した。0Sc は報告されている通り、正方晶系のダブルペロブスカイト構造(P4/mmm)を取り、格子体積も同等の値を示した。0.5Sc も 0Sc と同様の結晶構造を取るが、Sc1.0 においては斜方晶系のダブルペロブスカイト構造(Pmmm)に相変態した。さらに添加 Sc 量を増加させた 1.5Sc および 2.0Sc は斜方晶系のシングルペロブスカイト構造(Pmna)となった。Sc の添加がプロトン濃度に及ぼす影響を評価するために、H-D 交換を用いた熱重量測定を用いて $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ の 550°C における結晶内へのプロトン導入を評価し、Sc 濃度の増加に伴い、導入されるプロトン濃度は増加する傾向を示した。これは、Co を Sc に置換することで系の電気陰性度が上昇し(電気陰性度 Co:1.89、Sc:1.36)、結晶内に含まれる O^{2-} の塩基度が向上したことで水和反応が生じやすくなったと考えることができる。さらに、Sc の添加が酸素空孔量に及ぼす影響を評価するために、ヨウ素滴定を実施して $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{5+\delta}$ の 550°C における酸化数を評価した。酸素空孔 δ は Sc 濃度の増加に伴い増加した。ASR は 1.0Sc において最も低い値を取った。これは、Sc の添加に伴い(i)B 面露出割合および、(ii)バルクおよび表面に存在する Co^{3+} の割合が増加した効果であると考察する。また、Sc の添加に伴い表面に存在するプロトンの量は低下しており、律速反応である酸素の吸着乖離反応が生じやすい表面状態の形成を示唆している。以上より、カソード反応活性を向上させる材料設計指針として、バルク内の Co^{3+} 量を増加させる

ことで、表面に存在する Co^{3+} を増加させることが重要であると考えられる。

第 3 章では、第 2 章で評価した $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ のうち、0、1.0、2.0Sc を電極としたプロトンセラミックセルを作製し、燃料電池および水電解特性を評価した。燃料電池特性は第 2 章で述べた ASR の序列と同様に 1.0、0、2.0Sc の順に高くなり、分極抵抗にカソードの反応活性が直接関連していることがわかる。2.0Sc の最大出力密度は他の 2 組成よりも大幅に低く、 10 mWcm^{-2} となった。これは、2.0Sc の電気伝導性が低い ($>0.1 \text{ S/cm}$)、カソード粒子間の面抵抗が大きくなり集電金属(Ag)との接触抵抗が大きくなってしまったことが原因であると考えられる。したがって、カソード組成の設計においては電気伝導度を著しく損なわない領域での組成制御も重要である。1.0Sc における交流インピーダンススペクトルの温度依存性の分極抵抗に着目すると、 650°C 時点では $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であるが温度の低下とともに急激に抵抗が増大し、 500°C においては $3.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ となる。これは、温度の低下に伴って酸素の乖離吸着反応が生じにくくなり、反応抵抗が増大するためである。また、水電解特性も同様に、1.0、0、2.0Sc の順に高くなり ASR の序列を反映した結果となった。分極抵抗が小さい組成であるほど、すなわち 1.0Sc は他の組成と比較し、同一電圧を印可した場合における分極時のアノード側の過電圧が低下する。アノード側の過電圧は電解質-アノード界面にも生じ、電解質近傍の酸素ポテンシャルを増加させるためホールの導入反応が生じ、電解質中に電子リークが生じるため輸率が低下する。ファラデー効率は電解質の輸率に直接影響を受けるため、分極抵抗の小さい電極材料を適用した場合、ファラデー効率は向上する。以上より、ASR の小さい電極組成の探索は水電解特性の向上に対しても有効であると考えられる。

第 4 章では、直接アンモニア PCFC の出力向上を目的として、PCFC アノード支持体にアンモニア分解触媒を担持するプロセスを検討した。dip-coat 法を用いて、 $\text{Ni-BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ | $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 構造を取る薄膜

PCFC セルを作製した。通常セルおよび改質層セルの電解質膜は緻密で、厚さはおよそ $17\ \mu\text{m}$ であり、 $0.5\sim 0.6\text{at.}\%$ のわずかな Ni を含有する。改質層セルの電解質膜には Ru 元素は存在しなかったが、混合セルの電解質には Ru が固溶しており、熱処理により拡散した Ru により電解質が変質していることが明らかになった。改質層セルのアノード上に形成した Ru 層の気孔率は 53% であり、アノードの気孔率である 48% と概ね一致するため、Ru 層がガスの拡散性に影響を与えないことを確認した。

第 5 章では、 $500\sim 650^\circ\text{C}$ の温度範囲で、直接アンモニア PCFC に対する Ru 触媒担持の影響を定量的に評価した。この評価には、Ru 担持 PCFC と未担持 PCFC の両方を使用し、アンモニア転化率と反応速度、および電流電圧特性と AC インピーダンス特性を測定した。燃料電池の燃料源を水素からアンモニアに切り替えることで、アンモニア燃料が電気化学的特性に与える影響を評価できる。アノードに Ru を担持すると、アンモニア分解の触媒活性が約 $1.5\sim 2$ 倍向上するが、評価した温度範囲内 100% の熱力学的平衡は達成されなかった。Ru 担持直接アンモニア PCFC の最大電力密度は、 500°C で $110\ \text{mWcm}^{-2}$ 、 650°C で $457\ \text{mWcm}^{-2}$ の範囲で再現性よく計測した。 500°C で PCFC にアンモニアを使用すると、Ru 担持 PCFC の最大出力密度は 2.5 倍向上し、増加傾向は水素を供給した場合よりも顕著であった。Ru 担持直接アンモニア PCFC の分極抵抗は、オーミック抵抗よりも $2\sim 10$ 倍大きな値を取る。分極抵抗に対する Ru 担持の影響は、低温でのアンモニア燃料で特に顕著となった。 500°C と 550°C の温度で Ru 担持により直接アンモニア PCFC で向上した MPD は、電極/電解質/ガス界面での分極抵抗の低下によって示されるように、反応速度論の向上によるものである。Ru 担持直接アンモニア PCFC での分極抵抗の低下は、アノード - 電解質界面でのアンモニア分解の向上によるものである。本研究では、PCFC でアンモニアを有用なエネルギーキャリアとして利用するために、アノード電極で残留アンモニアを効率的に還元する触媒を備えた適切なアノード構造を開発することの重要性を明ら

かにした。

以上、本研究では、動作温度の低下に伴い律速となる電極の反応抵抗を低減させる材料設計指針を導出するため、アノードとカソードに焦点を当て、新規電極材料および構成の開発および反応メカニズム解析を実施した。直接アンモニア PCFC および PCFC-水電解セルといった最も実用化に近い技術領域のデバイス特性と材料基礎特性を同時に制御・定量することにより、反応メカニズムを考察した。本研究によって、デバイス特性と材料基礎物性の相関が明確になり、得られた知見は実用化に向けた PCFC の電極開発の材料設計指針となるものと期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々に御指導・御協力をいただきましたことをここに御礼を申し上げます。

多大なる御指導・御鞭撻を賜り、研究者として、社会人としての心構えをご教示くださいました九州大学エネルギー研究教育機構教授 山崎仁丈先生に深く感謝いたします。山崎先生にご教示いただいた数々の指針は、今も自分の励みになっており、今後も忘れることなく自分の考えの礎になります。

本論文の作成に際して、副査として数多くのご助言を賜りました九州大学工学研究院教授 寺西亮先生、九州大学大学院工学研究院教授 宗藤伸治先生、九州大学エネルギー研究教育機構教授 多田朋史先生に心より感謝申し上げます。

本研究の遂行および本論文の執筆だけでなく共同研究の内容までも、数多くの御指導と御助言を賜りましたほか、論文執筆や報告の仕方、実験のコツだけでなく研究者として社会人としての考え方を指導いただき、多大なる協力をいただきましたI²CNER 准教授 兵頭潤次先生に深く感謝を申し上げます。

設備の仕様や機械学習の進め方、博士課程の要領など、リアルタイムで数々の相談に乗っていただき、研究の進捗に多大なる協力をいただきました山崎研究室研究員 辻川皓太先生に感謝を申し上げます。

私の研究の進捗に気配りをいただき、進め方のアイデアやまとめ方のアドバイスをいただきました准教授 藤井進先生に感謝を申し上げます。

本論文の執筆および解析手法、研究の進め方に関してアドバイスをいただきました山崎研究室 OB 星野健太さんに感謝を申し上げます。

デバイスの作製方法及び評価のコツ、研究者としての考え方に関するご指導を賜りました Nai Shi さんに感謝を申し上げます。

材料合成やデバイスの作製のコツをご指導いただき、実験面で多大なるご協力をいただきましたテクニカルスタッフ 吉竹美由貴さんに深く感謝致します。

社会人博士課程を応援してくださった九大同期の江原君、山下君、河原君、穴井君および、後輩の船崎君、河野君、松原君、市島君、清水君、今村君、笹川君、梅本君、後藤君に御礼申し上げます。

長年にわたり研究や生活を応援・支援してくれた祖父母、母親、父親と妹達および、研究活動と精神を常に支え元気付けてくれた永田真子さんに特別な感謝を捧げます。

令和 6 年 11 月 29 日

北林 康喜