モデル電極を用いたプロトン伝導セラミック燃料電池 空気極の反応機構解析

Paper

Evaluation of the Electrode Reaction Mechanism of Protonic Ceramic Fuel Cell Cathode by Using Model Electrodes

西舘 克弥*1、四宮 由貴*1、水野 敬太*1、木村 勇太*2、中村 崇司*2、八代 圭司*3

Katsuya Nishidate ^{* 1}, Yuki Shinomiya ^{* 1}, Keita Mizuno ^{* 1}, Yuta Kimura ^{* 2}, Takashi Nakamura ^{* 2}, Keiji Yashiro ^{* 3}

川田 達也*3、見神 祐一*4、山内 孝祐*4、黒羽 智宏*4、雨澤 浩史*2

Tatsuya Kawada * 3, Yuichi Mikami * 4, Kosuke Yamauchi * 4, Tomohiro Kuroha * 4, Koji Amezawa * 2

*1東北大学大学院 工学研究科

Graduate School of Engineering, Tohoku University

*2 東北大学 多元物質科学研究所

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

*3東北大学大学院 環境科学研究科

Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

*4パナソニック株式会社 テクノロジー本部

Technology Division, Panasonic Corporation

概要:プロトン伝導セラミック燃料電池(PCFC)は、中低温作動 SOFC として期待され、近年盛んに研究開発が行われている。中でも、空気極では大きな電圧損失が生じ、燃料電池全体の性能を左右すると指摘されている。空気極を高性能化するには、電極反応機構を理解し、電極材料や構造を最適化することが重要である。そこで本研究では、 多孔体電極の構造を単純化した、反応機構解析のためのパターン緻密膜モデル電極に対し、オペランドマイクロX 線吸収分光測定を行った。その結果、La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}(LSC64)を空気極に、BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}(BZYb)を電解質に 用いた場合、三相界面(TPB)の有無で電極反応機構が異なることが分かった。TPBがある場合、酸素の化学ポテン シャル勾配を駆動力とする TPB 経由の反応経路が存在することが示された。TPB が関与するこの反応経路の存在は、 同電極が電子 - プロトン混合伝導性が期待されていないにも関わらず、PCFC 空気極として高い性能を示す要因の一 つとして考えられる。

Abstract : For improving the performance of protonic ceramic fuel cell (PCFC), the decrease of voltage loss at the cathode is one of the challenges. In this work, we aimed to understand the reaction mechanism of PCFC cathode and to establish the design concepts for high performance cathode. For this purpose, we applied patterned thin film model electrodes, which simplified the structure of porous electrodes, and performed *operando* micro X-ray absorption spectroscopy (μ -XAS) measurements. As results, in the case of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3- δ} (LSC64) electrode on BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3- δ} (BZYb) electrolyte, it was found that the electrode reaction mechanism differed depending on the presence of the triple phase boundary (TPB). In the presence of TPB, it was suggested that a TPB reaction process accompanied by oxygen potential distribution is present and contributes to the total electrode reaction. It can be one of the reasons for high performance of LSC64 as a PCFC cathode, although protonic conduction is not expected.

Key Words : Protonic ceramic fuel cell (PCFC), Cathodic reaction, Patterned thin film model electrodes, *Operando* micro X-ray absorption spectroscopy

1. はじめに

4

固体酸化物形燃料電池 (Solid oxide fuel cell, SOFC) は、 高エネルギー変換効率、燃料多様性、貴金属触媒不要、と いった多くの長所をもつ次世代発電デバイスである¹⁾。し かしながら、高い作動温度(約700~1000°)に起因する、 高コストや長期耐久性・信頼性の欠如が課題となってお り、中低温(約400~700°)で作動可能な SOFC の実現 が期待されている。中低温作動 SOFC の一つとして、近年、 固体プロトン伝導体 (BaZrO₃や BaCeO₃を母体とするセ ラミック²⁾³⁾を電解質に用いるプロトン伝導セラミック 燃料電池 (Protonic ceramic fuel cell, PCFC)が盛んに研 究されている⁴⁾⁻⁹⁾。しかしこの PCFC においても、作動 温度の低下に伴い、電極、特に空気極において大きな電圧 損失が生じ、これが燃料電池としての発電性能を低下させ ている。そのため、PCFC の高性能化には空気極の性能向 上が必須とされている¹⁰⁾¹¹。

PCFC 空気極では、式(1) に示す、酸素の電気化学還元 および水蒸気の生成反応が起こる。この反応が進行し得る 領域(反応サイト)は、電極材料が電子伝導のほかにプロ トン伝導性を有するかによって異なる。

$$\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \to H_2O(g) \qquad \cdots (1)$$

電極に電子伝導性、または電子 - 酸化物イオン混合伝導 性材料を用いた場合、反応サイトは、図1(a)に示すように、 プロトン、電子、反応・生成ガスが共存する電解質 / 電極 / 気相からなる三相界面(Triple phase boundary, TPB)の みである。一方、電子 - プロトン混合伝導性材料を用い た場合、プロトンが電極中を拡散できるため、図1(b)に 示すように、TPBに加え、電極 / 気相からなる二相界面 (Double phase boundary, DPB)も反応サイトとなり得る。 そのため、電子 - プロトン混合伝導性材料を PCFC 空気 極に用いると性能が向上すると考えられている。

このような考えに基づき、近年は電子-プロトン 混合伝導性による性能向上を期待し、プロトンが ー 定量溶解する、 $BaGd_{0.8}La_{0.2}Co_2O_{6-\delta}(BGLC)^{6}$ や $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}(BCFZY)^{7}$ といった材料 が開発され、優れた空気極性能が報告されている。一 方で、開発初期は、SOFC 空気極として実績がある、 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}(LSC)^{4)5}$ や $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{2-\delta}(CoO_{3-\delta}(LSC)^{12)13})$ が検討された。これらの電子 - 酸化物イオン 混合伝導性材料は、プロトン溶解量が少なく¹⁴⁾、プロトン 伝導性が期待できないとされている材料であるが、PCFC 空気極として比較的高い性能を示す。これら両材料群で大 きな性能差がない理由としては、電子 - プロトン混合伝導



図 1 プロトン伝導セラミック燃料電池PCFC における空気極反応 Fig. 1 Cathodic reaction in protonic ceramic fuel cell.

性が期待される材料であっても、実際には顕著なプロト ン伝導性を示さず、DPB 反応の寄与が小さい、あるいは、 TPB 活性が高く、TPB 反応の寄与が大きい、といった可 能性が考えられる。しかし、PCFC 空気極におけるプロト ン伝導性や、各反応サイト(TPB/DPB)を介した反応の 全反応に対する寄与については、高性能電極の開発上重要 であるにも関わらず、十分に理解されていない。さらに、 電極反応がどの程度の領域で進行するか(電極反応分布) も、電極の構造設計(例えば、電極厚みの決定)上重要な 情報である。この有効反応領域については、SOFC では実 験的に評価されているものの¹⁵⁾⁻¹⁷⁾、PCFC ではその実測 例はない。未だ解明されていない PCFC 空気極の反応機 構を理解することができれば、電極開発のための、材料・ 組成や構造に関する設計指針を明確化することができ、空 気極、ひいては PCFC 全体の高性能化に繋がることが期 待される。

以上の背景から、我々のグループでは、PCFC 空気極 の高性能化に向けた設計指針を確立すべく、反応サイト (TPB/DPB)を区別した上で、同電極における反応機構 を評価する試みを行っている。中でも本研究では、分極に よって形成される酸素の化学ポテンシャル分布を実験的に 観測することで、TPB の有無による PCFC 空気極反応の 機構の違いについて検討した。

2. 実験

2.1 PCFC 空気極反応解析のためのモデル 電極

燃料電池空気極には、一般に、図2(a)に示すような多 孔体電極が用いられる。しかし、多孔体電極では、微細構 造に起因して電極内で反応が複雑に分布するため、反応サ イト(DPB/TPB)を区別した評価は容易ではない。その Paper

このような反応解析上の困難を克服するため、我々のグ ループでは、「パターン緻密膜電極」と呼ばれるモデル電 極を考案し、これを用いて SOFC 混合伝導性空気極の反 応機構評価を行ってきた¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。本研究では、この評価法 を PCFC 空気極に適用した。図 2 (a) - (c) は、多孔体電 極の「パターン緻密膜電極」へのモデル化の様子を表し ている。多孔体電極の微細構造を単純化すると、図2(b) に示す柱状電極となるが、このようなジオメトリの電極を 作製するのは技術的に困難である。そこで、柱状電極と同 様、電極が電解質の一部でしか接触しないよう、緻密膜電 極と電解質の間にパターニングを施した Al₂O₃絶縁層を 挿入した電極が、我々の提案する「パターン緻密膜電極」 (図2(c))である。これらの電極では、多孔体電極におけ るイオン輸送経路が電極層の面内方向に実現され、また、 非常に単純な構造を持つため、微細構造の影響を排除した 電極反応評価が可能である。「パターン緻密膜電極」には、 TPB の有無により、二種類のタイプがある。図2(c-1) の電極は、反応サイトが DPB のみに限定される、TPB の ないモデル電極である。この電極より、DPB を介した反 応(DPB反応)だけを抽出して評価できる。一方、図2 (c-2)の電極は、DPBに加えてTPBも反応サイトとな り得る、TPBのあるモデル電極である。このモデル電極と、 (c-1)の TPB のないモデル電極との差分から、TPB を 介した反応(TPB反応)を分離して評価できる。DPB/ TPB 量を規定したモデル電極を用いて電極反応機構を解 析する研究はよく行われているが⁸⁾、ほとんどのモデル電 極の場合、TPB に対する DPB 量が圧倒的に多く、DPB



- 図2 PCFC空気極のモデル化の概略図(断面): (a) 多孔体電 極、(b) 柱状電極、(c-1) TPBのないパターン緻密膜電極、 (c-2) TPBのあるパターン緻密膜電極
- Fig. 2 Schematic illustration (cross section) of modeling process for PCFC cathode: (a) porous electrode, (b) columnar electrode, and patterned thin film model electrodes (c-1) without and (c-2) with triple phase boundary.

反応が過大評価されてしまう¹⁸⁾。本研究で用いた「パターン緻密膜モデル電極」は、DPB/TPB比が一般的な多孔体 電極に近く、多孔体電極で生じる反応を模擬できるモデル 電極といえる。本研究では、これらの「パターン緻密膜モ デル電極」を用いることで、反応サイト(DPB/TPB)を 区別した電極反応評価を行った。

2.2 パターン緻密膜電極の作製

本研究では、空気極として La_{0.6} Sr_{0.4} CoO_{3-d} (LSC 64)、 電解質として BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O₃₋₆(BZYb) を対象とした。 前章で述べた通り、LSC64は、電子-酸化物イオン混合 伝導性を示すものの、プロトン伝導性はほとんど期待され ていない材料である¹⁴⁾。そのため、反応サイトは TPB の みと想定されるが、実際には比較的良好な性能報告がされ ている⁴⁾⁵⁾。一方、電解質に用いた BZYb は、PCFC 作動 温度下で優れたプロトン伝導性と、熱力学・化学的(CO₂、 Ni 燃料極に対する)安定性を合わせ持つ材料である³⁾。 BZYb 電解質は、固相法で作製した原料粉末をペレット成 形後、2023K で 24h 焼結し、 *φ* 16mm、厚さ約 2mm の 緻密体とした。電解質ペレットの片面には鏡面研磨を施 した。この研磨面に、フォトリソグラフィ技術を用いて パターニングを施し、Al₂O₃絶縁層を蒸着させた。蒸着に は、Nd-YAG パルスレーザー堆積(PLD)法を用い、成 膜条件は 180 mW、10⁻⁵ bar O₂、室温下、2h とした。さ らに、LSC64 緻密膜電極を、PLD 法を用いて、170mW、 10⁻⁵bar O₂、1073K、90min の条件で蒸着させ、その後、 1 bar O_2 、1073K、4hポストアニールを行った。 Al_2O_3 絶縁層の膜厚は約200nm、LSC64 緻密膜電極の膜厚は、 TPB のない / あるパターン緻密膜電極でそれぞれ約 500 及び 610 nm であった。以上の手順で、図 3 (a) に示すよ うな、TPB のないパターン緻密膜電極を作製した。さら に、図3(b)のTPBのあるパターン緻密膜電極の作製で は、フォトリソグラフィ技術を用いて電極上にパターニン グを施したマスクを設け、Arイオンビームミリングを用



- 図3 (a) TPBのないパターン緻密膜電極、(b) TPBのあるパターン 緻密膜電極の概念図 (上面図)
- Fig. 3 Schematic illustration of patterned thin film model electrodes (Top view): (a) without and (b) with triple phase boundary.

いて電極 / 電解質界面上部の電極の一部を削り取ることで、TPBを形成した。

2.3 オペランドマイクロ X 線吸収分光測定 (*Operando* μ-XAS)

Operando μ -XAS 測定は、温度・雰囲気を制御した上で、 作動下の燃料電池電極における化学状態を高位置分解能 (<1 μ m) で観察可能な手法である¹⁵⁾⁻¹⁹⁾。この *Operando* μ -XAS 測定を用いることで、電圧印加に伴う LSC 64 電極 における酸素の化学ポテンシャル変化および分布を、次の ように評価した。

PCFC の電極反応は、式(2)に表すように、電極/電解 質界面と気相における水素の化学ポテンシャル差を駆動力 に進むと考えられる²⁰⁾。したがって分極下の電極では、電 極反応分布に応じた水素の化学ポテンシャル分布が生じ る。局所平衡を仮定すれば、この水素の化学ポテンシャル 分布と対応するように、酸素および水蒸気の化学ポテン シャル分布も生じ得る。

$$-F\eta = \frac{1}{2} \left(\mu_{\rm H_2}^{\rm int} - \mu_{\rm H_2}^{\rm gas} \right) \\ = \frac{1}{4} \left(\mu_{\rm O_2}^{\rm gas} - \mu_{\rm O_2}^{\rm int} \right) + \frac{1}{2} \left(\mu_{\rm H_2O}^{\rm int} - \mu_{\rm H_2O}^{\rm gas} \right) \quad \cdots \quad (2)$$

ここで、*F*はファラデー定数、ηは電極過電圧、添字 gas、int はそれぞれ気相、電極 / 電解質界面を表す。

LSC 64 電極の場合、酸素の化学ポテンシャルの変化は、 同材料の酸素不定比および Co の形式価数の変化を引き起 こす。Co の形式価数の変化は、図4に示す通り、Co K吸 収端エネルギーにおける X 線吸収量の変化として検知で きることが知られている²¹⁾。これを踏まえ、Co K吸収端 エネルギーにおける X 線吸収量を、電極/電解質界面か



図 4 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ のCo K吸収端XANESスペクトル。アニー ル温度: 1073 K、 $p(O_2): 10^{1}-10^{5} bar^{21}$

Fig. 4 Co *K*-edge XANES spectra of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{3-\delta}$. Annealing temperature:1073 K, $p(O_2)$: $10^{1}-10^{5}$ bar²¹⁾.

らの距離の関数として測定することで、LSC64 電極にお ける酸素の化学ポテンシャルの分布を評価した。

測定には三極式電気化学セル(図5(a))を使用した。 パターン緻密膜電極(作用極、WE)を片面に作製した電 解質ペレットを4×4mmにカットし、対面に対極(燃料 極、CE)、側面に参照極(RE)として多孔体Pd電極を設 置した。

測定は、大型放射光施設 SPring-8、BL37XU(JASRI) にて行った。測定セットアップの外観写真を図5(b)に示 す。入射 X 線は、Kirkpatrick-Baez(K-B)ミラーによって、 ビームサイズ約 $0.25 \times 0.42 \mu m$ に集光した。このマイク ロビーム X 線を用い、電動ステージによりパターン緻密 膜電極の電極/電解質界面近傍で X 線照射部位をスキャ ンさせながら X 線吸収量の測定を繰り返すことで、 1 μm 以下の高位置分解能での XAS 測定を実現した。入射 X 線 のエネルギーは、Co K 吸収端エネルギー近傍の 7719 eV で固定した。X 線は、三極式電気化学セル(図5(a))の作 用極(WE)に対して垂直に入射させた。X 線吸収量は、 試料からの蛍光 X 線をシリコンドリフト検出器(SDD) にて測定することで評価した(蛍光法)。





図5 (a) *Operando* μ-XAS測定に用いた三極式電気化学セルの模 式図

(b) SPring-8、BL37XUにおける*Operando* μ-XAS測定の セットアップ

 Fig. 5 (a) Schematic illustration of the three-terminal electrochemical cell used for *operando* μ-XAS measurement.
 (b) *Operando* μ-XAS measurement setup at BL37XU, SPring-8. 温度、雰囲気はそれぞれ 873K、2%加湿1 bar O₂と した。XAS 測定にあたり、ポテンショスタット VersaS-TAT 4 (Princeton)を用いて交流インピーダンス測定を 行い、電解質抵抗 R_{ohm} を求めた。XAS 測定は、直流分極 下で行い、その際の電極過電圧 η は、式(3)に示す通り、 印加電圧 V_{WE-RE} から電解質抵抗由来の IR_{ohm} 損を差し引く ことで求めた。過電圧 η は、分極による水素の化学ポテン シャルの変化がすべて酸素の化学ポテンシャルに変化に対 応すると仮定した際の電極/電解質界面における実効酸素 分圧 $P(O_2)_{eff}$ (式(4))が4桁低下、すなわち10⁻⁴ bar 相 当になるように設定した。

Paper

$$\eta = V_{\rm WE-RE} - IR_{\rm ohm} \qquad \cdots \qquad (3)$$

$$P(0_2)_{\text{eff}} = P(0_2)_{\text{WE}} \exp\left(\frac{4F\eta}{RT}\right) \qquad \cdots \quad (4)$$

3. 結果と考察

3.1 パターン緻密膜電極の分析

作製した LSC 64/BZYb パターン緻密膜電極に対して X 線回折 (X-ray Diffraction、XRD) 測定を行った。測定は D8 DISCOVER (Bruker AXS) の Cu K α 線を用いて、 室温で行った。得られた X 線回折パターンを図 6 に示す。 観測された XRD パターンは、LSC 64、BZYb の XRD パ ターンと一致した。また、同じ電極を用いて得られたエネ ルギー分散型 X 線分析 (Energy dispersive X-ray spectroscopy、EDX) の結果を表 1 に示す。LSC 64 電極の組成 は、仕込み組成比である、La: Sr: Co = 30: 20: 50 に近かっ た。これらより、作製された LSC 64 電極はペロブスカイ ト相単相であること、不純物相や電極/電解質間で反応相 が無いことを確認した。

次に、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope、SEM) により、パターン緻密膜電極の構造を確





- 表1 LSC64/BZYb パターン緻密膜電極表面のEDX元素組成分 析の結果
- Table 1 Results of EDX elemental composition analysis of the $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (LSC64) / BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-\delta} (BZYb) patterned thin film model electrode surface.

La (L-edge)	Sr (L-edge)	Co (K-edge)
28.8atm%	22.0atm%	49.2atm%



- 図7 LSC64/BZYb パターン緻密膜電極の電極/電解質界面近 傍の断面SEM像: (a) TPBのないパターン緻密膜電極、(b) TPBのあるパターン緻密膜電極
- Fig. 7 SEM images of the cross-section of $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (LSC64)/BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3- δ} (BZYb) patterned thin film model electrodes : (a) without and (b) with TPB.

認した。測定は JSM-7001 F(JEOL)を用いて行った。 TPB のない / あるモデル電極の電極 / 電解質界面近傍の 断面 SEM 像をそれぞれ図 7 (a)、(b) に示す。Al₂O₃絶 縁層は意図した通り、電極 / 電解質間の一部に挿入され、 数 μ m 幅の電極 / 電解質界面が形成されていた。TPB の あるモデル電極 (図 7 (b))では、TPB が導入されている ことが確認された。

3.2 LSC64 空気極における酸素の化学ポテ ンシャル分布の評価

分極/開回路下での Operando μ -XAS 測定の一例とし て、温度 873K、 $P(O_2) = 1$ bar、過電圧 – 170 mV の条件 において、TPB のある LSC 64 パターン緻密膜電極で観測 された結果を図8に示す。横軸は電極/電解質界面からの 距離、縦軸はX線吸収量である。界面近傍のX線吸収量 は、分極下の方が開回路下よりも大きかった。これは、カ ソード分極させた LSC 64 電極において、特に界面近傍で 酸素の化学ポテンシャルが低下したことを意味している。

図9には、図8に示した分極/開回路下のX線吸収量 *I*_{pol}、*I*_{OCV}の比を取った結果を示す。X線吸収量の比が1を 上回っている領域では、分極により酸素の化学ポテンシャ ルが低下したことを示している。いずれの電極において も、X線吸収量の比は、電極/電解質界面近傍で1より 大きく、界面から離れるに従い減少し、1に漸近した。こ のように、分極下のLSC64 電極における酸素の化学ポテ ンシャルの位置分布を観測することに成功した。これは、



- 図8 分極/開回路下のTPBのあるLSC64 (610nm)/BZYbパターン 緻密膜電極のCo K吸収端におけるX線吸収量の分布。温度: 873K、p(O₂):1bar、p(H₂O):0.02bar、過電圧:-170mV
- Fig. 8 Distribution of Co *K*-edge X-ray absorbance in $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (610nm)/BZYb patterned thin film model electrode with TPB under cathodic overpotential and OCV. Temperature: 873 K, $p(O_2)$: 1 bar, $p(H_2O)$: 0.02bar, overpotential : -170mV.



- 図9 TPBのある/ないLSC64/BZYbパターン緻密膜電極における分極/開回路時のX線吸収量の比。
 温度:873 K, p(O₂):1bar, p(H₂O):0.02bar, 過電圧:-170 mV。実線はLSC64/GDCパターン緻密膜電極での結果。
- Fig. 9 Ratio of X-ray absorbance under polarization/open circuit conditions in $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ patterned thin film model electrodes with/without TPB. Open circle: LSC64 (500nm)/BZYb without TPB, Filled circle: LSC64 (610nm)/BZYb with TPB, Gray curve: LSC64 (500nm)/GDC with TPB. Temperature: 873K, p (O₂): 1 bar, p (H₂O): 0.02bar, overpotential: -170mV.

PCFC 空気極における酸素の化学ポテンシャル分布を初め て実験的に捉えた例である。

TPB のある / ないモデル電極における酸素の化学ポテ ンシャル分布を比較すると、分布の広がりと界面における X 線吸収量比の大きさの二点で大きく異なった。

酸素の化学ポテンシャル分布の広がりは、TPB のない モデル電極では約数 µm と、ほぼ電解質 / 電極界面直上 に限られていた。これに対し、TPBのあるモデル電極では、 電極 / 電解質界面から約10 µm まで酸素の化学ポテン シャルの変化が見られた。TPB のあるモデル電極におい て分布がより広がる傾向は、他の測定条件(673、773K、 0.1、0.01 bar O₂)においても同様であった。酸素の化学 ポテンシャル分布の広がりは、モデル電極の電極膜厚にも 依存する。しかし、本研究で用いた TPB のあるモデル電 極の LSC 64 膜厚は約 610 nm、TPB のないモデル電極の それは約 500 nm であることを考慮すると、膜厚差による 分布の広がりの差はほぼ無視できる。したがってこの結果 は、TPBの導入により、酸素の化学ポテンシャル分布を 広げる反応経路が生じたことを示唆している。以前の我々 の研究では、TPB のあるモデル電極において、TPB のな いモデル電極の約3倍の電流(電極反応量)が観測された ²²⁾。本研究で示唆された TPB 導入に伴う反応経路の存在 は、LSC 64 多孔体電極が比較的良好な性能を示す要因の 一つと考えられる。

一方、界面直上における X 線吸収量の比に着目すれ ば、TPB のない / あるモデル電極で、それぞれ約1.01、 約1.03 と、TPB のあるモデル電極の方が約3倍大きかっ た。図9には、X 線吸収量比の比較対象として、酸化物イ オン伝導体である Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}(GDC)上の TPB のあ る LSC 64 モデル電極で得られた結果も実線で示した。今 回観測された X 線吸収量は、TPB のある場合は GDC 上 のそれと同程度であったのに対し、TPB がない場合はか なり小さかった。既述の通り、PCFC 空気極における分極 は、水素の化学ポテンシャル変化を引き起こし、これに伴 い酸素および水蒸気の化学ポテンシャルの変化も引き起こ される (式(2))。一方、SOFC 空気極では、式(5)のように、 分極は全て酸素の化学ポテンシャルの変化に相当する。

$$-F\eta = \frac{1}{4} \left(\mu_{0_2}^{gas} - \mu_{0_2}^{int} \right) \qquad \cdots (5)$$

これらを考慮すると、BZYb 上の TPB のない LSC 64 モ デル電極では、X 線吸収量、すなわち酸素の化学ポテン シャルの変化量が、GDC 上よりもかなり小さく、分極に よる水素の化学ポテンシャル変化が、主に水蒸気の化学 ポテンシャルを変化させていることを示している。一方、 BZYb 上の TPB のある LSC 64 モデル電極では、酸素の化 学ポテンシャルの変化量が GDC 上と同程度であり、分極 による水素の化学ポテンシャル変化が、主に酸素の化学ポ テンシャルを変化させていることを示している。すなわち、 TPB の導入に伴い生じた反応経路は、酸素の化学ポテン シャル勾配を駆動力とする素過程を含むことが分かった。 これが具体的にどのような素過程なのかについては、今後 更なる検討が必要である。

Paper

最後に、本研究で得られた結果を踏まえ、多孔体電極の 厚みの設計指針について述べる。一般的な多孔体電極の微 細構造を考慮すると、反応場の長さは、パターン緻密膜電 極の約1/3程度と見積もられる。これは、多孔体電極で は、本研究で用いたモデル電極よりも、電極表面積が広 く、屈曲度が大きいことに依る。一方、燃料電池作動時の 空気極雰囲気は0.21 bar O₂と、本研究で用いた酸素分圧 よりもやや低いため、反応場長はわずかに広がると考え られる。これはLSC64 中の酸素空孔濃度がわずかに増加 し、酸化物イオン伝導が向上することに依る。これらと、 TPB のあるモデル電極での反応場長が約10µm であった ことを考え合わせると、多孔体電極の電極厚みは最低でも 3µm 程度以上とするのが望ましいと考えられる。実際、 温度 873K、空気中の条件において、LSC 64 多孔体空気極 の電極厚みを変えて発電試験を行った報告では、電極厚み が3µm 程度の時に最も高い出力密度を示すことが報告さ れている⁵⁾。以上の考察は、実用多孔体電極の最適な電極 厚みを、モデル電極を用いた本評価手法により見積もるこ とが可能であることを示している。

4. まとめ

PCFC 空気極の高性能化に向けては、大きな電圧損失が 生じる空気極における電極反応機構を理解し、材料、組成、 構造、電極厚みなどを最適化する電極設計指針を確立する 必要がある。本研究では、多孔体電極をモデル化し、反応 サイト (DPB/TPB) を区別した評価を可能とする二種類 のパターン緻密膜電極を用意した。これらのモデル電極に 対し Operando μ-XAS 測定を行うことで、酸素の化学ポ テンシャル分布を観測し、PCFC 空気極の反応機構の評価 を試みた。その結果、分極に伴って形成される酸素の化学 ポテンシャル分布を実験的に観測することに、PCFC 空気 極の系で初めて成功した。また、BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O₃₋₆(BZYb) 電解質上のLa_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}(LSC 64) 空気極では、TPB の存在により、酸素の化学ポテンシャル分布を引き起こす 反応経路が生じることが分かった。この反応経路の存在が、 LSC 64 多孔体電極が比較的高い PCFC 空気極性能を示す 要因の一つとして考えられる。

謝辞

本研究は、2017-2018 年度 NEDO エネルギー環境技術 先導研究および 2019 年度 NEDO 固体酸化物形燃料電池等 実用化推進技術開発の先導研究の助成を受けて実施された ものである。ここに厚く謝意を表す。

参考文献

- 1) S. M. Haile : Fuel cell materials and components, *Acta Materialia*, **51**, 5981–6000 (2003)
- 2) K. D. Kreuer : Proton-Conducting Oxides, *Annual Review of Materials Research*, **33**, 333-359 (2003)
- 3) 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, 3, 1243–1250 (2015)
- 4) K. Bae, D. Y. Jang, H. J. Choi, D. Kim, J. Hong, B. K. Kim, J. H. Lee, J. W. Son, and J. H. Shim : Demonstrating the potential of yttrium-doped barium zirconate electrolyte for high-performance fuel cells, *Nature Communications*, 8, 1-9 (2017)
- 5) 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, 8, 1-4 (2018)
- R. Strandbakke, V. A. Cherepanov, A. Y. Zuev, D. S. Tsvetkov, C. Argirusis, G. Sourkouni, S. Prünte, and T. Norby : Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells, *Solid State Ionics*, 278, 120-132 (2015)
- 7) C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, and R. O'Hayre : Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures, *Science*, 349, 1321–1326 (2015)
- 8) S. Choi, C. J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H. Il Ji, and S. M. Haile : Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells, *Nature Energy*, 3, 202–210 (2018)
- 9) H. An, H. W. Lee, B. K. Kim, J. W. Son, K. J. Yoon, H. Kim, D. Shin, H. Il Ji, and J. H. Lee : A 5×5 cm² protonic ceramic fuel cell with a power density of 1.3 W cm⁻² at 600 °C *Nature Energy*, 3, 870–875 (2018)
- 10) E. Fabbri, D. Pergolesi, and E. Traversa : Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells : A critical review, *Chemical Society Reviews*, **39**, 4355–4369 (2010)

- T. Onishi, D. Han, N. Hatada, Y. Noda, Y. Adachi, M. Majima, and T. Uda : Evaluation of Electrode Overpotentials on Yttrium-Doped Barium Zirconate Electrolyte by Current Interruption Using Three-Electrode Cell, *Journal of the Electrochemical Society*, 162, F250-F257 (2014)
- 12) L. Yang, Z. Liu, S. Wang, Y. Choi, C. Zuo, and M. Liu : A mixed proton, oxygen ion, and electron conducting cathode for SOFCs based on oxide proton conductors, *Journal of Power Sources*, 195, 471-474 (2010)
- 13) E. Fabbri, S. Licoccia, E. Traversa, and E. D. Wachsman : Composite cathodes for proton conducting electrolytes, *Fuel Cells*, 9, 128–138(2009)
- 14) D. Han, Y. Okumura, Y. Nose, and T. Uda : Synthesis of La_{1-x}Sr_xSc_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (LSSF) and measurement of water content in LSSF, LSCF and LSC hydrated in wet artificial air at 300°C, *Solid State Ionics*, 181, 1601-1606 (2010)
- 15) Y. Fujimaki, H. Watanabe, Y. Terada, T. Nakamura, K. Yashiro, S. Hashimoto, T. Kawada, and K. Amezawa : Direct Evaluation of Oxygen Chemical Potential Distribution in an SOFC Cathode by In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy, ECS Transactions, 57, 1925–1932 (2013)
- K. Amezawa, Y. Fujimaki, T. Nakamura, K. D. Bagarinao, K. Yamaji, K. Nitta, Y. Terada, F.

Iguchi, K. Yashiro, H. Yugami, and T. Kawada : Determination of Effective Reaction Area in a Mixed-Conducting SOFC Cathode, *ECS Transactions*, **66**, 129–135 (2015)

- 17) K. Amezawa, Y. Fujimaki, K. Mizuno, Y. Kimura, T. Nakamura, K. Nitta, Y. Terada, F. Iguchi, K. Yashiro, H. Yugami, and T. Kawada : Triple Phase Boundary Reaction in a Mixed-Conducting SOFC Cathode, *ECS Transactions*, **77**, 41-47 (2017)
- 18) K. Mizuno, Y. Fujimaki, Y. Kimura, T. Nakamura, and K. Amezawa : *to be submitted*
- K. Amezawa : X-ray absorption spectroscopic studies on solid oxide fuel cells and protonconducting ceramic fuel cells, *Current Opinion in Electrochemistry*, 21, 250-256 (2020)
- 20) 大西崇之, 宇田哲也: プロトン・ホール混合伝導性 電解質における酸素ポテンシャル分布の計算と実セ ルの評価法への応用, *Electrochemistry*, 87, 162–174 (2019)
- Y. Orikasa, T. Ina, T. Nakao, A. Mineshige, K. Amezawa, M. Oishi, H. Arai, Z. Ogumi, and Y. Uchimoto : X-ray absorption spectroscopic study on La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} cathode materials related with oxygen vacancy formation, *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 16433-16438 (2011)
- 22) 雨澤浩史:プロトン伝導体を使用した燃料電池にお ける電極反応、燃料電池、19-4, 33-37 (2020)