

Ba (Co, Fe, Y) O_{3-δ}系空気極を用いた プロトン伝導セラミック燃料電池の発電特性

Power Generation Characteristics of Protonic Ceramic Fuel Cells Using Ba (Co, Fe, Y) O_{3-δ} Based Cathodes

渡邊 孝之介^{*1}、Aman Sharma^{*1}、藤岡 正弥^{*1}、山口 祐貴^{*1}、野村 勝裕^{*1}

Konosuke Watanabe^{*1}, Aman Sharma^{*1}, Masaya Fujioka^{*1}, Yuki Yamaguchi^{*1}, Katsuhiro Nomura^{*1}

鷲見 裕史^{*1}、Md Saiful Alam^{*2}、籠宮 功^{*2}、水谷 安伸^{*1}、島田 寛之^{*1}

Hirofumi Sumi^{*1}, Md Saiful Alam^{*2}, Isao Kagomiya^{*2}, Yasunobu Mizutani^{*1}, Hiroyuki Shimada^{*1}

^{*1}産業技術総合研究所 極限機能材料研究部門

Innovative Functional Materials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

^{*2}名古屋工業大学 生命・応用化学科

Department of Life Science and Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology

概要:プロトン伝導セラミック燃料電池 (PCFC) の実用化に向けて、高性能な空気極材料の開発が盛んに行われている。高性能な空気極の候補材料としては、BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCFZrY) が代表例として挙げられるが、BCFZrY の Zr の代わりに Mg をドーピングした BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Mg_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCFMgY) は BCFZrY より高い酸素透過性を示し、さらに優れた空気極となる可能性が示唆されている。BCFMgY の PCFC 空気極への適用性を検討するため、BCFZrY および BCFMgY を PCFC の空気極として実装し、それらの発電特性を評価・比較した。その結果、BCFMgY 空気極を搭載した PCFC は、BCFZrY 空気極を搭載した PCFC よりも低い電極抵抗と高い出力密度を示した。したがって、BCFMgY は PCFC の有望な空気極材料として期待できる。

Abstract : Protonic ceramic fuel cells (PCFCs) are expected to be commercialized as the next generation of fuel cells. For the practical application of PCFCs, high-performance cathode materials have been actively developed. To investigate the applicability of BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Mg_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCFMgY), which has been reported to have higher oxygen permeability than BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCFZrY), the power generation characteristics of the PCFCs with BCFMgY cathodes were measured and compared with those of the PCFCs with BCFZrY cathodes. The PCFCs with BCFMgY cathodes exhibited lower electrode resistances and higher power densities than those of the PCFCs with BCFZrY cathodes. Therefore, BCFMgY is a candidate material for a PCFC cathode.

Key Words : Protonic ceramic fuel cell (PCFC), Cathode material, BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCFZrY), BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Mg_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCFMgY), Oxygen permeability, Electrode resistance, Power density

1. はじめに

固体酸化物形燃料電池 (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell) は、エネルギー変換効率が高く、エネファームに代表されるコージェネレーションシステムなど様々な発電システムにおいて実用化されている^{1)~4)}。近年では、プロトン伝導性酸化物を電解質に使用したプロトン伝導セラミック燃料電池 (PCFC : Protonic Ceramic Fuel Cell) が大きな注目を集めている^{5)~13)}。

図1に SOFC と PCFC における発電の模式図を示す。

SOFC では、発電時に生成する水蒸気が燃料極 (Anode) で生成するため、燃料である水素が希釈されてしまうが、PCFC では、水蒸気が空気極 (Cathode) で生成するため、水素が希釈されず、高燃料利用率で運転可能であり、SOFC より高効率運転が可能である。また、SOFC の電解質に用いられる酸化物イオン伝導性酸化物は 700℃ 以上の高温域で高い酸化物イオン伝導性を示すのに対し、PCFC で用いられるプロトン伝導性酸化物は 600℃ 付近の中温域でも高いプロトン伝導性を示す。そのため、PCFC は SOFC と比較して低い温度で運転でき、集電体やインター

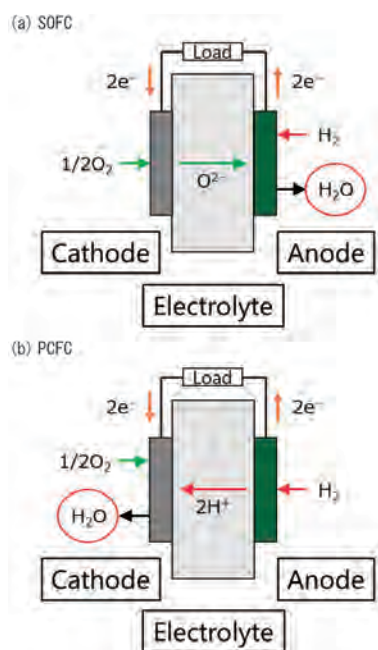


図1 (a) SOFCおよび(b) PCFCにおける発電の模式図
Fig. 1 Schematic images of power generation for (a) SOFC and (b) PCFC.

コネクタといったセルやスタックにおける周辺部材のコストを削減できる。以上のような利点から、PCFCは次世代の燃料電池として期待されているが、PCFCの実用化に向けては、低温運転時の出力向上やSOFCと同等以上の耐久性が必要である。

1981年に $\text{SrCeO}_{3-\delta}$ 系のペロブスカイト型プロトン伝導体が発見されて以来¹⁴⁾、燃料電池として使用するために、電解質だけでなく電極に関する研究が精力的に行われてきた。特に近年は、電解質の薄膜化技術などにより、電極反応で生じる抵抗、特に空気極抵抗がPCFCの高出力化に対するボトルネックとなっており、更なる発電性能の向上に向けて、高性能な空気極材料の開発が必要とされている。

PCFCの律速段階は酸素還元反応であり¹⁵⁾、PCFCの運転温度を下げるためには、600℃以下の温度域で酸素還元反応の活性が高い空気極材料の開発が必要とされている。例えば、 $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZrY)はPCFCの高性能な空気極の候補材料であり¹⁶⁾、SOFCの運転温度である700℃以上の高温域で高性能な空気極である $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)より低い分極抵抗を示すことが報告されている¹⁷⁾。さらに、空気極材料を緻密ペレット体とし、その酸素透過性を調べた先行研究¹⁸⁾において、BCFZrYのZrの代わりにMgをドーブした $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFMgY)が、BCFZrYよりも高い酸素透過性を示すことが報告されている。この結果は、BCFMgYの酸化物イオン伝導性と酸素の表面交換反

応に対する活性が高いことを示唆している。このような酸素透過性が高い材料をPCFCの空気極として用いることにより、空気極分極抵抗が低減し、発電性能の向上が期待される。

本研究では、高い酸素透過性を有するBCFMgYを空気極として搭載したPCFCを作製し、その発電特性を測定した。そして、BCFZrYを空気極として搭載したPCFCの発電特性と比較することで、BCFMgYのPCFC空気極への適用性を検討した。

2. 方法

2.1 BCFZrYおよびBCFMgYの合成

本研究で用いたBCFZrYおよびBCFMgYの粉末は先行研究¹⁸⁾に倣い、ペチーニ法¹⁹⁾によって合成した。目的組成を $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ または $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ として、 BaCO_3 (99.5%)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)に加え、BCFZrYの場合は $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.0%)を、BCFMgYの場合は MgO (99.9%)を秤量した。それぞれをビーカーに入れてイオン交換水を加えた後、ホットスターラーを使用して攪拌しながら溶解させた。その後、クエン酸 (99.5%)とエチレングリコール (99.5%)を加えて前駆体溶液とした。この前駆体溶液を450℃まで段階的に温度を上げ、この温度で約2時間焼成することでゲルを得た。このゲルを粉碎後、650℃で10時間保持することで脱炭し、その後900℃で10時間焼した。この焼成粉を乳鉢で粉碎し、アセトン中でジルコニアボールを用いて湿式ボールミルを約17時間行った。その後、ロータリーエバポレーターを用いて粉体を乾燥させた。この乾燥させた粉体を乳鉢混合し、目開き100μmのふるいにかけ造粒した。この造粒粉を金型に充填して、200MPaで一軸加圧成型した後、300MPaで冷間静水圧 (CIP: Cold Isostatic Pressing) 成型を行いペレット状の成型体を作製した。その後、1200℃で10時間の条件で焼結させて焼結体を得た。昇温速度は3℃/minとした。得られた焼結体を乳鉢粉碎した後、湿式ボールミル処理を施し、ロータリーエバポレーターを用いて粉体を乾燥させた。

2.2 PCFCの作製

本研究で用いたPCFCは燃料極支持形であり、燃料極、電解質、中間層、空気極で構成される。先行研究^{20)~22)}に倣い作製した。

燃料極に関しては、市販のNiOと $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZYb)とグラファイトを6:4:1の質量比で混合し、

ポリビニルブチラルバインダー、アミン系分散剤、アジピン酸系可塑剤を加え、トルエンと1-ブタノールの混合溶媒中で48時間ボールミル混合することで燃料極スラリーを得た。得られた燃料極スラリーをテープキャストすることで燃料極グリーンシートを得た。

電解質に関しては、市販のBZYbにポリビニルブチラルバインダー、アミン系分散剤、アジピン酸系可塑剤を加え、トルエンと1-ブタノールの混合溶媒中で48時間ボールミル混合することで電解質スラリーを得た。得られた電解質スラリーをテープキャストすることで電解質グリーンシートを得た。燃料極グリーンシートを所定の膜厚となるように積層した上に、電解質グリーンシートを載せ、ホットプレスを行い、1475℃で2時間共焼結することで、多孔体の燃料極と緻密体の電解質で構成されるハーフセルを得た。

中間層に関しては、市販の $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ にポリビニルブチラルバインダー、アミン系分散剤、アジピン酸系可塑剤を加え、トルエンとエタノールの混合溶媒中で48時間ボールミル混合することで中間層スラリーを得た。得られた中間層スラリーを、上記ハーフセルの電解質表面に1000rpmでスピコートし、1300℃で1時間焼結することで、燃料極と電解質と多孔体の中間層で構成される中間層付きハーフセルを得た。

空気極に関しては、合成したBCFMgYおよびBCFZrY粉末に、エチルセルロース、可塑剤、分散剤、 α -テレピネオールを加え、混練することで空気極スラリーを得た。得られた空気極スラリーを、スクリーン印刷法にて上記中間層付きハーフセルの電解質表面に直径6mm（空気極面積 0.283cm^2 ）となるように塗布し、1000℃で1時間焼成することでPCFCを得た。

2.3 発電特性の評価

各PCFCをプロボスタット型セルホルダー²³⁾(FC-400H、チノー)に設置した。その際、集電体としてPtペーストおよびPtメッシュを使用し、ガスリークを防ぐため、空気極側に結晶化ガラスリングを使用してシールした。セル近傍に熱電対を設置し、その熱電対によって測定した温度をセル温度とみなした。PCFCをセル温度700℃に加熱し、加湿水素($\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}=96.2:3.8\text{vol.}\%$)を 100mL min^{-1} で燃料極へ、加湿模擬空気($\text{N}_2:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=76.0:20.2:3.8\text{vol.}\%$)を 200mL min^{-1} で空気極へ供給し、燃料極のNiOの還元を行った。開回路電圧(OCV: Open Circuit Voltage)が安定した後、セル温度が600℃になるまで降温し、電気化学測定中はセル温度600℃を維持した。

電気化学測定システム(VSP、BioLogic)を用いて、電流密度-電圧(I - V)特性および電気化学インピーダンス

法(EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy)の測定を行った。 I - V 測定は、OCVから0.4Vまで -5mV sec^{-1} の掃引速度による電圧掃引によって実施した。EIS測定は、0.85V印加時に、50mVの電圧振幅で、100kHzから0.1Hzの周波数範囲において実施した。

3. 結果と考察

BCFZrYおよびBCFMgYをそれぞれ空気極として搭載したPCFCに関して、走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)を用いて観察した断面画像を図2に示す。空気極材料をBCFZrYからBCFMgYに変化させた場合においても、空気極のミクロ構造の変化はほとんど見られなかった。また、それぞれのPCFCは多孔質な燃料極・中間層・空気極と緻密な電解質から構成されており、各層の膜厚は、燃料極が約0.6mm、電解質が約 $10\mu\text{m}$ 、中間層が約 $3\mu\text{m}$ 、空気極が約 $10\mu\text{m}$ であった。さらに、それぞれのPCFCにおいて、クラック等は観察されず、各層は剥離することなく、良好に接触していた。

BCFZrYおよびBCFMgYをそれぞれ空気極として搭載したPCFCの電流密度-電圧特性と出力密度を図3に示す。前章で述べた供給ガス濃度環境下における600℃での理論OCVは、1.13Vである。しかし、各空気極を搭載したPCFCにおいて測定されたOCVは、BCFZrYでは1.04Vであり、BCFMgYでは1.03Vであった。本研究で用いたBZYb電解質は、約 $1.0 \times 10^{-7}\text{atm}$ 以上の高酸素分圧環境下ではホール伝導を示す²⁴⁾ので、測定されたOCVは理論OCVより低下する。また、BCFZrY空気極を搭載したPCFCにおいて測定されたOCVと比較して、空気極材料

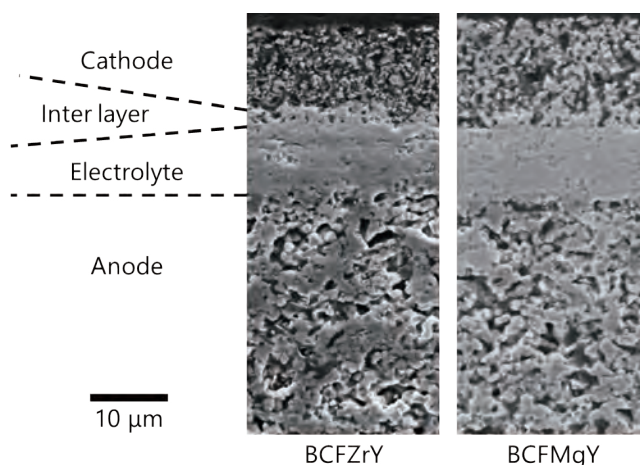


図2 BCFZrYおよびBCFMgY空気極搭載PCFCの断面SEM像
Fig. 2 Cross sectional SEM images of PCFCs with BCFZrY or BCFMgY cathode.

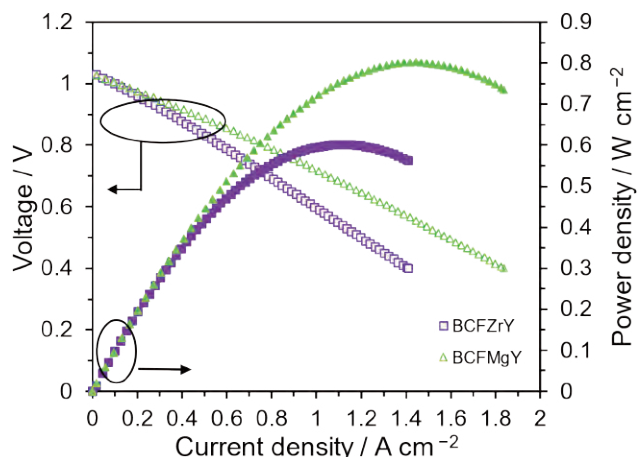


図3 BCFZrYおよびBCFMgY空気極搭載PCFCの電流密度－電圧特性および出力密度
Fig. 3 I - V characteristics and corresponding power densities for PCFCs with BCFZrY or BCFMgY cathode.

をBCFMgYに変化させたことによる測定OCVの大幅な変化は見られなかった。

さらに、各空気極を搭載したPCFCの最高出力密度(MPD: Maximum Power Density)は、BCFZrYでは 1.15 A cm^{-2} において 0.60 W cm^{-2} であったのに対し、BCFMgYでは 1.44 A cm^{-2} において 0.80 W cm^{-2} であり、空気極をBCFMgYに変化させたことによって、MPDが約1.3倍となった。

BCFZrYおよびBCFMgYをそれぞれ空気極として搭載したPCFCの0.85Vにおける電気化学インピーダンススペクトルを図4に示す。図4において、高周波側切片の値がオーミック抵抗(R_{ohm})を示し、低周波側切片の値と高周波側切片の値の差が燃料極と空気極の両方の成分を含む電極抵抗(R_p)を示している。各空気極を搭載したPCFCの R_{ohm} は、BCFZrYでは $0.36 \Omega \text{ cm}^2$ であったのに対し、BCFMgYでは $0.28 \Omega \text{ cm}^2$ であり、空気極をBCFMgYに変化させたことによって、 R_{ohm} が2割以上低下した。BCFMgYはBCFZrYより焼結しやすく、BCFMgYを空気極として搭載したPCFCでは、中間層－空気極界面の密着性が向上し、その結果 R_{ohm} が低下したと考えられる。

さらに、各空気極を搭載したPCFCの R_p は、BCFZrYでは $0.083 \Omega \text{ cm}^2$ であったのに対し、BCFMgYでは $0.049 \Omega \text{ cm}^2$ であり、空気極をBCFMgYに変化させたことによって、 R_p が4割以上低下した。本研究では、空気極材料のみを変更しているため、各PCFCにおける燃料極分極抵抗は変化しておらず、測定された R_p の低下は空気極分極抵抗の変化のみによるものだと考えられる。また、図4においては、各PCFCにおける高周波数領域でのインピーダンスに変化が見られるが、先行研究において、電解質－空気極界面

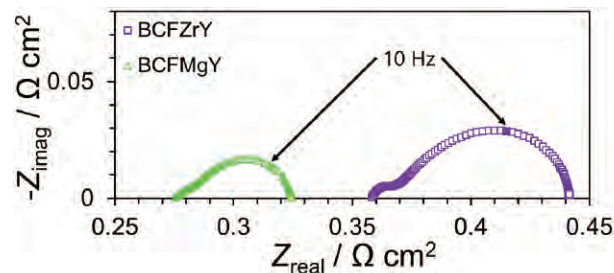


図4 BCFZrYおよびBCFMgY空気極搭載PCFCの0.85Vにおけるインピーダンススペクトル
Fig. 4 Impedance spectra for PCFCs with BCFZrY or BCFMgY cathode at 0.85V.

の影響が高周波数領域に現れることが報告されており²⁵⁾、本研究においても同様の現象が観測された可能性がある。

図3および図4の結果から、当初の期待通り、緻密ペレット体の酸素透過性が高く、酸化物イオン伝導性や酸素の表面交換反応に対する活性が高いBCFMgYをPCFCの空気極として実装することで、空気極分極抵抗を低減させ、出力密度を向上させることができた。

4. まとめ

本研究では、BCFZrYより高い酸素透過性を示すBCFMgYを空気極として搭載したPCFCを作製し、その発電特性を評価した。また、BCFZrYを空気極として搭載したPCFCの発電特性との比較を行った。その結果、BCFMgY空気極を搭載したPCFCは、BCFZrY空気極を搭載したPCFCより低い電極抵抗と高い出力密度を示した。したがってBCFMgYはPCFCの有望な空気極材料として期待できる。今後はBCFMgYを空気極として搭載したPCFCの耐久性が、BCFZrYを搭載したPCFCと比較して、低下していないかを検証し、BCFMgYのPCFC空気極としての適用性を検討する。

謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)の委託業務(燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業/超高効率プロトン伝導セラミック燃料電池デバイスの研究開発、JPNP20003)の結果得られたものである。関係各位に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) N.Q. Minh: Ceramic fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563-588 (1993)

- 2) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji : Recent developments in solid oxide fuel cell materials, *Fuel Cells*, **1**, 117-131 (2001)
- 3) T. Suzuki, Z. Hasan, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, M. Awano : Impact of anode microstructure on solid oxide fuel cells, *Science*, **325**, 852-855 (2009)
- 4) H. Shimada, T. Yamaguchi, H. Kishimoto, H. Sumi, Y. Yamaguchi, K. Nomura, Y. Fujishiro : Nanocomposite electrodes for high current density over 3Acm^{-2} in solid oxide electrolysis cells, *Nat. Commun.*, **10**, No.5432 (2019)
- 5) E. Fabbri, D. Pergolesi, E. Traversa : Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells : a critical review, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 4355-4369 (2010)
- 6) Y. Matsuzaki, Y. Tachikawa, T. Somekawa, T. Hatae, H. Matsumoto, S. Taniguchi, K. Sasaki : Effect of proton-conduction in electrolyte on electric efficiency of multi-stage solid oxide fuel cells, *Sci. Rep.*, **5**, No. 12640 (2015)
- 7) K. Li, T. Araki, T. Kawamura, A. Ota, Y. Okuyama : Numerical analysis of current efficiency distributions in a protonic ceramic fuel cell using Nernst-Planck-Poisson model, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 34139-34149 (2020)
- 8) A. Dubois, S. Ricote, R.J. Braun : Benchmarking the expected stack manufacturing cost of next generation, intermediate-temperature protonic ceramic fuel cells with solid oxide fuel cell technology, *J. Power Sources*, **369**, 65-77 (2017)
- 9) T. Nakamura, S. Mizunuma, Y. Kimura, Y. Mikami, K. Yamauchi, T. Kuroha, N. Taniguchi, Y. Tsuji, Y. Okuyama, K. Amezawa : Energy efficiency of ionic transport through proton conducting ceramic electrolytes for energy conversion applications, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 15771-15780 (2018)
- 10) T. Norby : Solid-state protonic conductors : principles, properties, progress and prospects, *Solid State Ionics*, **125**, 1-11 (1999)
- 11) K.D. Kreuer : Proton-conducting oxides, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 333-359 (2003)
- 12) C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, R. O'Hayre : Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures, *Science*, **349**, 1321-1326 (2015)
- 13) K. Li, H. Shimada, Y. Mizutani, Y. Okuyama, T. Araki : Ultra-elevated power density and high energy efficiency of protonic ceramic fuel cells : numerical and experimental results, *Energy Convers. Manag.*, **296**, No. 117678 (2023)
- 14) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda : Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, *Solid State Ionics*, **3-4**, 359-363 (1981)
- 15) H. Sumi, H. Shimada, K. Watanabe, Y. Yamaguchi, K. Nomura, Y. Mizutani, Y. Okuyama : External Current Dependence of Polarization Resistances for Reversible Solid Oxide and Protonic Ceramic Cells with Current Leakage, *ACS Appl. Energy Mater.*, **6**, 1853-1861 (2023)
- 16) C. Xia, Y. Mi, B. Wang, B. Lin, G. Chen, B. Zhu : Shaping triple-conducting semiconductor $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ into an electrolyte for low-temperature solid oxide fuel cells, *Nat. Commun.*, **10**, No. 1707 (2019)
- 17) L. Zhu, R. O'Hayre, N.P. Sullivan : High performance tubular protonic ceramic fuel cells via highly-scalable extrusion process, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, 27784-27792 (2021)
- 18) M.S. Alam, I. Kagomiya, K. Kakimoto : Tailoring the oxygen permeability of $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Y}_{0.2-x}\text{A}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1$; A : Zr, Mg, Zn) cubic perovskite, *Ceram. Int.*, **49**, 11368-11377 (2023)
- 19) M.P. Pechini : U.S. Patent No. 3330697 (1967)
- 20) H. Shimada, Y. Yamaguchi, R.M. Matsuda, H. Sumi, K. Nomura, W. Shin, Y. Mikami, K. Yamauchi, Y. Nakata, T. Kuroha, M. Mori, Y. Mizutani : Protonic ceramic fuel cell with bi-layered structure of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ functional interlayer and $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, No.124504 (2021)
- 21) K. Watanabe, Y. Yamaguchi, K. Nomura, H. Sumi, M. Mori, Y. Mizutani, H. Shimada : Effect of cobalt content on electrochemical performance for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ composite cathodes in protonic ceramic fuel cells, *Ceram. Int.*, **49**, 21085-21090 (2023)
- 22) K. Watanabe, M. Fujioka, Y. Yamaguchi, K. Nomura

- ra, H. Sumi, I. Kagomiya, Y. Mizutani, H. Shimada : Performance enhancement of protonic ceramic fuel cells using a Co-free $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$ cathode composited with perovskite $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_{3-\delta}$ -based oxides, *Ceram. Int.*, **50**, 40402–40408 (2024)
- 23) T. Sakai, S. Matsushita, J. Hyodo, Y. Okuyama, M. Matsuka, T. Ishihara, H. Matsumoto : Effect of doped ceria interlayer on cathode performance of the electrochemical cell using proton conducting oxide, *Electrochim. Acta*, **75**, 179–184 (2012)
- 24) T. Kuroha, Y. Niina, M. Shudo, G. Sakai, N. Matsunaga, T. Goto, K. Yamauchi, Y. Mikami, Y. Okuyama : Optimum dopant of barium zirconate electrolyte for manufacturing of protonic ceramic fuel cells, *J. Power Sources*, **506**, No. 230134 (2021)
- 25) H. Sumi, H. Shimada, K. Watanabe, Y. Yamaguchi, K. Nomura, Y. Mizutani, R.M. Matsuda, M. Mori, K. Yashiro, T. Araki, Y. Okuyama : Investigation of degradation mechanisms by overpotential evaluation for protonic ceramic fuel cells, *J. Power Sources*, **582**, No. 233528 (2023)