

博士論文

タングステン酸ランタンの輸送特性の制御及び
高効率燃料電池デバイスの設計と発電特性評価

小城 元

目次

第1章	本研究の背景と目的.....	1
1.1	日本と世界におけるエネルギー問題.....	1
1.2	次世代エネルギーにおける水素の位置づけ.....	2
1.3	燃料電池.....	2
1.4	固体酸化物形燃料電池 (SOFC・p-SOFC)	3
1.4.1	SOFC の動作原理.....	4
1.4.2	p-SOFC の特徴と課題.....	5
1.4.3	電解質薄膜化の現状.....	8
1.5	本研究の目的.....	10
1.6	本研究の構成.....	11
第2章	実験方法.....	24
2.1	材料合成.....	26
2.1.1	電解質材料合成.....	26
2.1.2	空気極材料合成.....	27
2.1.3	燃料極材料合成.....	27
2.1.4	レーザーアブレーション (PLD) 法.....	27
2.2	材料評価.....	28
2.2.1	X線回折 (XRD)	28
2.2.2	放射光回折 (SPD)	29
2.2.3	Rietveld 解析	29
2.2.4	走査型電子顕微鏡 (SEM、SEM-EDX)	33
2.2.5	示差熱重量分析 (TGA)	33
2.2.6	電気化学インピーダンス測定 (EIS)	34
2.2.7	全導電率の酸素分圧依存性評価.....	34
2.2.8	発電試験.....	35
第3章	高 La/W 比 LWO 試料の構造評価.....	39
3.1	概要.....	39
3.2	XRD を用いた LWO67 の組成分析	39
3.3	LWO67 の SPD 測定と構造解析.....	40

3.3.1	SPD 測定及び Rietveld 解析	40
3.3.2	熱膨張係数	41
3.3.3	LWO67 の導電率測定と輸送特性評価	41
3.3.4	La/W 比とホール伝導	42
3.4	結論	44
第 4 章	電解質の輸送特性に着目した高効率 p-SOFC セルの設計	63
4.1	概要	63
4.2	計算に使用した式	63
4.3	電解質の輸送特性と p-SOFC 発電効率の相関	64
4.3.1	プロトン伝導度とホール伝導度の大小関係と発電効率の相関	64
4.3.2	材料の輸送特性を踏まえた高効率 p-SOFC セルの設計	66
4.4	結論	67
第 5 章	反応抑制層がセル性能に与える影響	77
5.1	概要	77
5.2	測定セルの作製	77
5.2.1	LCO 試料の作製	77
5.2.2	測定セル作製	78
5.2.3	測定条件	79
5.3	実験結果	79
5.3.1	LCO における導電率向上検討	79
5.3.2	インピーダンス測定を用いた電解質支持型セルにおける反応抑制層がカソード反応に与える影響評価	80
5.4	結論	87
第 6 章	LWO を電解質に用いた燃料極支持型 p-SOFC セルの作製と評価	110
6.1	概要	110
6.2	測定セルの作製	110
6.2.1	アノード支持型セルの作製	110
6.3	SEM を用いたセル断面観察及び界面安定性評価	111
6.4	起電力測定及び発電試験	112
6.4.1	反応防止のための反応抑制層	112

6.4.2	反応抑制層の輸送特性が発電性能に与える影響の検討	114
6.5	結論.....	115
第7章	総括.....	132
7.1	本研究のまとめ.....	132
7.2	将来展望.....	135
7.2.1	本研究の成果の波及効果.....	136
7.2.2	今後の研究開発課題.....	136
付録	138
参考文献	141
業績	156
謝辞	160

第1章 本研究の背景と目的

1.1 日本と世界におけるエネルギー問題

近年、産業活動の進歩に伴い人類は飛躍的な進歩を遂げ、同時に様々な環境問題を引き起こしてきた。特に、石油や石炭といった化石燃料使用量の増加は、温室効果ガスである二酸化炭素の大気中での濃度を大きく上昇させ、平均気温が上昇する温暖化の問題を世界規模で進行させてきた[1,2]。二酸化炭素濃度と地球温暖化の因果関係については様々な議論があるが、気候変動に関する政府間パネル (Intergovernmental Panel on Climate Change: IPCC) が 2013 年にまとめた“IPCC 第 5 次評価報告書”では、人類活動が 20 世紀半ば以降に観測された地球温暖化の支配的な要因であった可能性が 95%以上と極めて高いと結論づけた[3]。二酸化炭素の総累積排出量と世界平均気温の変化は比例関係にあり、今世紀末には 1986-2005 年と比較して 0.3~4.8°C 上昇することから二酸化炭素排出量削減が早急に求められるとしている。また、2015 年に開催された国連気候変動枠組み条約第 21 回締約国会議(COP21)では、世界の気温上昇を 2°C 未満に抑えるために世界 196 の国と地域が温室効果ガス削減に向けて努力することを明記したパリ協定を採択した[4]。さらに、2018 年 10 月に行われた IPCC 第 48 回総会では、早ければ 2030 年にも地球の平均気温上昇が第一次産業革命前と比較して 1.5°C に達し、サンゴ礁の大部分が死滅するなど地球環境の悪化が進むと予測した特別報告書が承認された[5,6]。こうした背景を踏まえ、太陽光や風力といった二酸化炭素を排出しない再生可能エネルギー導入の動きが欧米の先進国で広がっている[7]。資源エネルギー庁[7]が公表している 2015 年のデータによると、水力を含めた再エネ比率は欧州で特に高く、工業国のドイツで 30.6%、日本と同様に島国であるイギリスでも 25.9%もの割合を占めている。北米地域では、アメリカでは導入量が欧州ほど高くはないものの、カナダでは水力を含めた再生可能エネルギーの割合が 63.8%にまで達している。一方、日本での取り組みとして、上述した COP21 において提出した 2030 年度に 2013 年比で温室効果ガスを 26%削減の目標を達成するべく太陽光を中心とした再エネ導入に力を入れている[8]。発電システム全体の価格は 1993 年比で約 10 分の 1 まで減少し導入量も大幅に増加しているが、それでも全エネルギーに対する再エネの比率は 15.3%と先ほどのドイツと比較して約半

分の割合に留まっている。再エネの普及を妨げる課題として、出力変動と余剰電力の問題が挙げられる。太陽光や風力の発電量は天候に左右されるため出力が不安定になりやすく、そのままの状態ではベースロード電源には不向きである。また、ピーク電源として利用する場合も、発電量のピークが電力需要のピークとずれた場合は余った分の電力（余剰電力）は廃棄される問題がある。従って、再エネの導入量を増加させるためには、安定供給のためのシステムが必要であるといえる。

1.2 次世代エネルギーにおける水素の位置づけ

次世代エネルギー源として注目されているのが水素である。2018年に経済産業省が策定した“第5次エネルギー基本計画”[9-11]では、安全最優先（Safety）、資源自給率（Energy security）、環境適合（Environment）、国民負担抑制（Economic efficiency）の「3E+S」の原則の下、長期的に安定した持続的・自立的なエネルギー供給が目標とされた。2030年の温室効果ガス26%削減に向けた施策として、再生可能エネルギーの主力電源化に向けた取り組みや原子力への依存度低減が挙げられる中、2050年の温室効果ガス80%削減に向けた施策の一つとして、水素技術を用いた分散型エネルギーシステムの開発が挙げられている。水素は石油や天然ガスの改質だけでなく、水の電気分解やバイオマス資源の改質など様々なエネルギー源から製造することができるため、水素のエネルギーとしての利用は石油資源に乏しい日本にとってエネルギー自給率の改善にもつながる[12]。水素利用に向けた取り組みは既に欧州で始まっており、水素由来の電力利用を推進するための制度構築に向けた「CergifHy」プロジェクトが2015年から実施されている[13]。その中では、製造過程における二酸化炭素排出量によって水素製造法を分類しており、より環境負荷の少ない製造法の普及に取り組んでいる。

1.3 燃料電池

水素関連技術の中でも特に有望視されているのが、燃料電池である。燃料である水素と空気中の酸素が反応する際に発生する電気エネルギーを直接利用することができるため、熱機関を用いた発電よりも高い効率を実現できるとされている。燃料電池は、燃料極、空気極、電解質の3つの部材から構成されており、電解質の材料によって大別される。

アルカリ電解質形燃料電池（Alkaline Fuel Cell: AFC）[14]は電解質にアルカリ性水溶液を、燃料に二酸化炭素を含まない高純度の水素を用いる。空気極側では空気(酸素)と水(水蒸気)が取り込まれ、燃料極側から移動してきた電子によって水酸化物イオンが生成する。旭化成では、二酸化炭素を排出しない水素製造法として、AFCを用いた水電解について検討を行っている[14]。

リン酸形燃料電池（Phosphoric Acid Fuel Cell: PAFC）は電解質にリン酸水溶液を用いた燃料電池で、プロトンを送電イオンとしている。作動温度は 170°C～200°C であり、発電効率は 45%、排熱まで利用するコージェネレーションシステムでは 70%以上の効率を目指して研究が進められており、既にビルの電力と冷暖房、給湯を賄うオンサイト型コージェネレーションシステムとして実用化されている。しかし、電解質が液体であるため電極に使用している白金触媒が劣化する問題や、電解液を補充する必要があるといった問題がある。

熔融炭酸塩形燃料電池（Molten Carbonate Fuel Cell: MCFC）は電解質にリチウムやカリウムの炭酸塩が用いられ、炭酸イオンが送電イオンとして動く。作動温度は 650°C 程度で、他の燃料電池と異なり空気極には酸素に加えて二酸化炭素の供給が必要になる。高温で作動するため、電極に白金等の高価な触媒を使う必要がなく、また排熱を利用した複合発電にも適しているが、電解質が水溶液であるため、PAFC と同様の問題を抱えている。

固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC）は電解質に Nafion®などのプロトン交換膜を使用しており、作動温度は 60~100°C となっている。室温作動や小型軽量化が可能であるため、自動車への応用が検討されてきた。また、エネ・ファームと呼ばれる家庭用燃料電池にも採用され普及が進んでいる。しかし、低温作動であるが故に電極触媒として高価な白金を使用する必要がある点、白金の被毒を防ぐために高純度の水素が必要である点などが課題となっている。

1.4 固体酸化物形燃料電池（SOFC・p-SOFC）

数ある燃料電池の中で、本研究では電解質にイオン導電性の固体酸化物を用いた固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell: SOFC）に注目した。SOFCは電解質の伝導種によって酸化物イオン伝導性とプロトン伝導性の二種類があり、本論文では区別のため

プロトン伝導性のは p-SOFC (proton-conducting SOFC: p-SOFC) と表記する。本節では動作原理から課題まで述べる。

1.4.1 SOFC の動作原理

図 1.1 に SOFC と p-SOFC の動作原理を示す。全体の反応としては水素と酸素が反応して水(水蒸気)が生成することには変わりはないが、水の発生が SOFC では燃料極側で、p-SOFC では空気極側で起きる。まず SOFC について、各電極で起きる反応は以下の通りである。



燃料極側では、燃料である水素と空気極側から電解質中を移動してきた酸化物イオンが反応し、水と電子が生成される。生成された電子は外部回路を通り空気極側へ移動する。その電子と空気中の酸素が反応し、酸化物イオンが生成される。一方、p-SOFC における反応は以下の通りである。



また、それぞれの理論起電力 (Electromotive force : EMF) は以下の式(1-3、4)で表される。

$$\text{EMF(SOFC)} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2(\text{cathode})}}{p_{\text{O}_2(\text{anode})}} \right) \quad (1-3)$$

$$\text{EMF(p-SOFC)} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2(\text{anode})}}{p_{\text{O}_2(\text{cathode})}} \right) \quad (1-4)$$

ここで、 R 、 T 、 F 、 p_{O_2} 、 p_{H_2} はそれぞれ気体定数、温度、ファラデー定数、酸素分圧、水素分圧を表す。アノードとカソードにおける酸素分圧と水素分圧が同じとき、定数部分の差から p-SOFC では SOFC と比較して高い起電力を得ることができる。

1.4.2 p-SOFC の特徴と課題

1.4.2.1 p-SOFC の特徴

p-SOFC に使用されるプロトン伝導性固体酸化物は、600°C 以下の温度域でプロトン伝導度が最高値をとる。従って、p-SOFC の作動温度も必然的に~600°C の温度域になる。表 1.1 に主なプロトン伝導性固体電解質のプロトン伝導度を示す[15-37]。SOFC と比較した際の p-SOFC の利点として、燃料利用率を高く設定できる点が挙げられる。図 1.1(b)に示すように、SOFC では水の生成が空気極側で起きる。そのため、燃料利用率を高くしすぎると燃料である水素の分圧が下がり、効率の低下につながる。また、燃料極側の触媒である Ni が酸化を防ぐことも考慮すると燃料利用率は 70%程度に抑える必要がある。一方、p-SOFC では水の生成が空気極側で起きるため、空気極側での空気利用率を適切な値に設定することで燃料利用率を高くすることができ、燃料極側に酸素が存在しないことから Ni 触媒が酸化される心配もない。

国内の民間企業においても p-SOFC の開発が進められている。パナソニックでは、1990 年代から後述する Ba 系のプロトン伝導性固体酸化物を用いた p-SOFC の開発において、実験室レベルのアノード支持型ボタンセルから実用化に向けたチューブ型セルや平板型セルなどの検討を行っている[38]。また、住友電気工業においては、発電機としての p-SOFC の将来性に着目した研究開発を行っている[39]。具体的には、Ba 系材料を用いた粉末材料の大量合成法の検討や大型セルの作製と発電試験などを行っている。

1.4.2.2 p-SOFC の課題

一方で、p-SOFC の実現には多くの課題が残されている。その一つが電解質材料の探索である。p-SOFC のようなエネルギー機器は、社会に実装された場合に 10 年を超えるスパンでの運転が想定されるため、長期間にわたり高い出力密度が求められる。そのため、特に電解質材料について高プロトン伝導性と高化学的安定性が必要になる。高プロトン伝導性については、A サイトに 2 価のカチオン、B サイトに 4 価のカチオンと一部 3 価以下のカチオンがドープ (アクセプタードープ) された $ABO_{3-\delta}$ ペロブスカイト型酸化物で研究が進められている。特に、A サイトに Ba、B サイトに Ce を用いた $BaCeO_{3-\delta}$ 系の材料については、600°C で 1×10^{-2} S/cm 程度[40]の導電率が報告されるなど高いプロトン伝導性を示すことが知られている。しかし、p-SOFC の運転雰囲気である加湿

二酸化炭素雰囲気下で以下の式(1-5)に示す分解反応や式(1-6)に示す炭酸塩を生じる反応が起きるなど、化学的安定性の低さが課題となっている[41,42]。



また、B サイトに Zr を用いた $\text{BaZrO}_{3-\delta}$ 系の材料については、加湿二酸化炭素雰囲気下で高い化学的安定性を有するものの、焼結性が低いことから粒界抵抗の大きさが課題となっている[43–46]。両者の問題を解決するため、B サイトに Ce と Zr を両方用いた $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ についても検討されているが[47–51]、実用化に資する材料の開発には至っていない。

1.4.2.3 タングステン酸ランタン

本研究では、プロトン伝導性固体電解質材料の候補としてタンングステン酸ランタン ($\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}\text{V}_{2-3x/2}$: LWO、以下例えば La/W 比が 5.5 の試料を LWO55 などと表現する) に着目した。LWO の結晶構造を図 1.2 に示す。結晶構造中の特徴として、構造安定化のために La サイトの一部が W によって置換されている点が挙げられる。この時、La の価数は 3 価で W の価数は 6 価であるため、置換による結晶全体の電荷のバランスをとるために電荷補償効果が働き、結晶構造中に酸素空孔が生じる。従って、LWO はその結晶構造中に先天的に酸素空孔を有することになり、その酸素空孔によってプロトン伝導性を有している。このプロトン伝導性から水素分離膜への応用も検討されている[52–59]。La/W 比の上限は 7.0 であり、この比率の時に LWO 中の酸素空孔は最大となる。しかし、La/W=7.0 の LWO 試料は現実には存在せず、実際の LWO 試料では一部の W が La サイトを置換した、La/W 比が 7.0 より低い状態で存在する。この時、W による La サイトの置換量が多い程、言い換えれば La/W 比が小さくなる程、酸素空孔量は以下の式(1-7)に沿って減少する。



従って、La/W 比が高い試料ほど W による La サイトの置換量が少ないため、結晶構造中に多くの酸素空孔を有することになる。

プロトン伝導性電解質中のプロトン伝導は、電解質中へのプロトンの固溶量を増やすことで向上させることができる。電解質中へのプロトンの固溶は以下の式(1-8)で表される。



電解質材料中の酸素空孔量は、上述した電荷補償効果を利用し価数が低い不純物を添加するアクセプタードープにより増やすことができる。LWO についてもアクセプタードープを行った例がいくつか報告されている。具体的には、La サイトへの Ca や Sr、K のドープ[60–64]、W サイトへの Mo、Ti、Zr、Al ドープ[27,62,65]が挙げられるが、いずれもプロトン伝導の著しい向上には至っていない。

また、La/W 比の制御による酸素空孔量制御も検討されてきた。表 1.2 に、これまで報告されてきた LWO 試料の La/W 比や合成方法、合成結果（単相か多相か）について示す[30,61,64–73]。これまで、LWO は主に固相法[64,66]とフリーズドライ法[69]の 2 種類の方法で合成されてきた。特に、Magrasó らは、フリーズドライ法を用いて La/W 比が 4.8 から 6.0 の領域で LWO 試料の合成を試みた[69]。その結果、LWO 試料は La/W 比が 5.3 から 5.7 の領域でのみ合成され、La/W 比が 5.2 以下の領域では $La_6W_2O_{15}$ が、5.8 以上の領域では La_2O_3 が分相した。加えて、La/W 比が 5.3 から 5.6 の試料については単相合成が報告されたが[67,69,73]、より高い La/W 比を持つ試料の単相合成は報告されていない。

1.4.2.4 電解質の輸送特性と発電効率

高効率 p-SOFC の開発には、先述した課題に加え、電解質の輸送特性を絡めたセル設計が必要になる。これまで、p-SOFC 用電解質材料として $BaCeO_3$ や $BaZrO_3$ といった Ba 系のペロブスカイト型酸化物を始めとする多くの材料が研究されてきた。その結果、 $BaCeO_3$ の Ce サイトに Y を 10% ドープした $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCY10) で高いプロトン伝導度が報告された[40]。また、B サイトに Zr、Ce、Y、Yb をドープした $BaZr_{0.7}Ce_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb) において、高いプロトン伝導性に加え課題であった化学的安定性の改善が報告されており[74] [75–77]、p-SOFC 用電解質材料候補の筆頭となっている。一方で、これらプロトン伝導性固体酸化物中では、程度の差はあれホールや電子といったマイナーキャリアも存在する。電解質中を移動する全種の中でのある種が移動する割合を輸率と呼ぶ。例えば、プロトンの移動が 7 割、ホールの移動が 3 割の電解質の場合、プロトンの輸率は 0.7 となる。また、電解質中における各種の輸率を総称して輸送特性と呼ぶ。プロトン伝導性電解質中のプロトン伝導とホール伝導の関係を図 1.3 に示す。図 1.1(b) で示したように、p-SOFC ではアノードで発生した電子が外部回路を通過してカソードに移動

し、その際に電流を外に取り出して仕事として使うことができる。カソードに移動してきた電子は、アノードから電解質中を移動してカソード側に来たプロトンと空気中の酸素との水蒸気生成反応に消費される。従って、プロトンが電解質中を移動しやすく、カソードでの水蒸気生成反応が起きやすいほど電子は外部回路を流れ、取り出せる電流も大きくなる。一方で、電解質がホール伝導性を持つ場合、電解質中のホールがアノード側で発生した電子と打ち消し合うリーク電流と呼ばれる現象が起きる。つまり、外部回路を通過してカソードに移動すれば外部に取り出すことが出来た分の電子が消費されてしまうため、p-SOFC 全体で考えると発電効率の低下となる。表 1.3 に主なプロトン伝導性電解質材料の輸送特性を示す。これまでのプロトン伝導性電解質における材料開発では、プロトン伝導性の向上に焦点が当てられることが多く、ホール伝導や電子伝導に着目した報告はほとんどない。しかし、上記の理由から、発電効率が高い p-SOFC セルを作製するためには、プロトン伝導度に加えてホール伝導や電子伝導度も合わせた議論が必要になる。

1.4.3 電解質薄膜化の現状

1.4.3.1 SOFC 高効率化に向けた電解質の薄膜化

SOFC セルを高効率化する手法として、SOFC を構成する部材の中で最も抵抗が大きい電解質の薄膜化が挙げられる。p-SOFC についても同様に、電解質の厚さは可能な限り薄い方が望ましい。電解質を薄くする場合、セルの強度を確保するために電極を支持体としてその上に薄膜電解質を成膜する。支持体とする電極であるが、カソードを厚くすると電極反応抵抗を増大させる可能性があるため、多孔質のアノードに厚みを持たせることが多い。最近では、BZCYYb 系の材料において、支持体であるアノードと薄膜電解質を組み合わせたアノード支持型セルで高い起電力と発電性能が報告された[78]。しかし、電解質膜厚を薄くすると、プロトン伝導の抵抗が下がると同時にホール伝導の抵抗も下がる。そのため、ホール伝導が大きい材料で電解質を薄膜化すると、リーク電流が大きくなり発電効率の低下が予測される。表 1.4 にはアノード支持型セルについて、各部材の材料や起電力、最高出力密度をまとめる[79–110]。起電力はセルが供給できる電流の大きさを表しており、発電効率を評価する指標の一つである。起電力の大きさもリーク電流と同様にホール伝導の影響を受けるため、ホール伝導度が小さいほど起電力も高くなる。表 1.4 を見ると、膜厚が数十 μm 程度のセルを用いた例が多く、特に 10 μm を

下回るような薄膜電解質ではほとんど報告例がない。

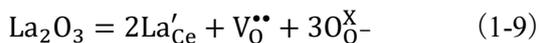
さらに、薄膜を作製する技術は複数存在し、LWO についても様々な方法を用いて薄膜を作製した例が報告されてきた。Santacruz らは tape casting 法を用いて LWO55 の LWO 薄膜を作製し、導電率測定を行った[111]。Tape casting 法とは、薄膜にする材料粉末を種々の有機物と混合することでスラリー状にし、プラスチック等の基盤上に薄く延ばして後に焼成して薄膜を得る手法である。Santacruz らはこの方法を用いて約 400 μm の LWO55 薄膜を作製し、加湿 N_2 雰囲気において導電率測定を行った。その結果、800°C と 400°C でそれぞれ $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ と $2.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の導電率を観測した。また、Rørvik らは spin-coating 法を用いて単結晶 Si 基板上に厚さ約 350 nm の LWO55 薄膜を作製した[112]。さらに、Vøllestad らは、Pulsed Laser Deposition (PLD)法を用いて Pd 基板上に厚さ約 3 μm の LWO57 薄膜を作製し、加湿 5% H_2 -Ar ガス雰囲気中で導電率測定を行った[113]。しかし、LWO については、電極との反応性を評価した例[114–120]や電解質支持型セルを用いた発電例[121][122]は数件あるものの、薄膜電解質を用いたセルで起電力測定や発電試験を行った例はこれまで報告されていない。

1.4.3.2 SOFC への反応抑制層の導入

実際に高効率セルを作製するためには、リーク電流以外にも様々な課題が存在する。その一つとして電極と電解質の界面における化学的安定性を保つことが挙げられる。SOFC の場合、作動温度が 700°C 以上と高温であることから、燃料電池動作中に電極と電解質の界面において不純物層が形成されることがある。例えば、SOFC 用電解質として一般的に用いられる YSZ では、空気極として LaSrCoO_3 (LSC)系材料や LaSrCoFeO_3 (LSCF)系材料を用いた際、界面において抵抗の大きい SrZrO_3 が形成されることによるセル性能の低下が指摘されている[123]。この課題については、 CeO_2 系材料を反応抑制層として導入することで改善されることが報告されている[124]。 CeO_2 は、以前から自動車などの工業分野に広く利用されており[125]、また Ce の一部を La や Gd、Sm などで置換することで、還元雰囲気における耐性が向上し電気伝導度が増加することも報告されている[126]。特に La での置換は、材料中の酸化物イオン伝導性を向上し、触媒としての応用も期待されてきた[127]。

p-SOFC についても SOFC と同様に、電極と電解質の間に中間層を入れることで界面安定性を向上させる取り組みがなされてきた。特に、先述した CeO_2 は価数が Ce より

も低い元素によって Ce サイトを一部置換するドーピング (アクセプタードープ) と呼ばれる方法によって酸素空孔を形成できる。そのため、 CeO_2 にプロトン伝導性を付与した上で、p-SOFC の中間層への利用も可能になると考えられる。例えば La をドープした場合の酸素空孔の形成は以下の式の通りとなる。



Nigara らはドープ CeO_2 中のプロトン伝導に関して報告している[128]。それによると、いずれの材料においてもプロトン伝導度は低く、最高値を示した $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{YbO}_{1.5})_{0.2}$ でも 727°C における導電率は約 10^{-6} S/cm であった。この結果については、Wang らによっても同様の報告がなされている[129]。さらに、 CeO_2 系酸化物のプロトン伝導度を上げる取り組みについても報告例がある。Wang らは、 $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ce}_2\text{O}_{6.975}$ を電解質に用いてアンモニアの合成を試みており、ドープ量を上げたことによるアンモニア生成効率の向上が確認された[130]。さらに、Fang らは、 $\text{Ni-La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ を用いてドープ量が水素透過能に与える影響を調査し、La 量を増やすことで水素透過能が改善されることを報告している[131]。

本研究で電解質材料として扱う LWO に関しては、それぞれ燃料極材料や空気極材料に一般的に使用される Ni や Fe といった元素を含む材料と容易に反応することが知られており、 CeO_2 に Gd を 20% ドープした $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC20) を反応抑制層として使用した例が報告されている[122]。しかし、GDC 中のプロトンの輸率は酸化物イオンと比較して小さいため、反応抑制層として挿入することで電極反応を妨げる可能性がある。その解決策として、 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ などのプロトン伝導性の反応抑制層を使用することが考えられるが、これらに関する知見はほとんどない。

1.5 本研究の目的

燃料電池は、次世代エネルギーとして注目されている水素関連技術の中でも最も実現可能性の高い技術の一つである。数ある燃料電池のうち、SOFC は最も高い発電効率を期待でき、現在商品化されている SOFC 装置の発電効率は約 52%[132]と火力発電と同等の水準まで達している。今後は火力発電に代わる分散型電源や飛行機のエンジン[133]としての利用も期待されており、更なる普及のためにはより高い発電効率の実現が必要である。本研究では、電解質にプロトン伝導性固体酸化物を用いた p-SOFC に着

目し、高効率 p-SOFC のセル設計から材料開発、さらには実セルを作製しての評価まで総合的に検討を行う。これまで、p-SOFC 用電解質材料の開発においてはプロトン伝導性を上げることに主眼が置かれ、様々な材料でプロトン伝導度の向上が報告されてきた。一方で、その電解質材料を用いた時の p-SOFC セルの発電効率や性能についてはほとんど議論されていない。本研究では、電解質のプロトン伝導度に加えホール伝導度まで考慮し、外部取り出し電流や膜厚と発電効率の関係から発電効率が最大化する p-SOFC セルの設計を行う。同時に、プロトン伝導性固体電解質材料の一つである LWO を対象とし、プロトン伝導度の向上だけでなくホール伝導度の抑制を目標とした材料開発を行う。LWO は中温域で高いプロトン伝導性を示すだけでなく、燃料電池運転雰囲気である加湿二酸化炭素雰囲気下における化学的安定性にも優れた材料である。また、その輸送特性が La/W 比によって変化することが知られており、La/W 比の制御によって高プロトン伝導化かつ低ホール・電子伝導化を実現できる可能性がある。開発された材料の輸送特性をもとに発電効率の試算を行い、材料の p-SOFC セルとしての適性を判断する。加えて、設計された高効率 p-SOFC セルを実際に作製し起電力測定や発電試験を行うことで、高効率 p-SOFC セルの実現可能性まで検討する。さらに、LWO を電解質に用いてセル化を行う際に必要になる反応抑制層についても、その輸送特性が電極反応や発電性能に与える影響を検討する。

1.6 本研究の構成

各章での記述内容を以下に記す。

第 2 章では、本研究で使用した粉末材料について部材ごとに合成法を述べる。また、試料のキャラクタリゼーションや性能評価に用いた測定やその原理についても述べる。

第 3 章では、高 La/W 比を有するタングステン酸ランタン ($\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}\text{V}_{2-3x/2}$: LWO) 試料について放射光回折測定と Rietveld 法を合わせた構造解析を行う。LWO 試料では La/W 比の増加とともにプロトン伝導度に関わる酸素空孔量が増加することでプロトン伝導度が向上することが期待される。それらの試料について相状態や結晶構造を明らかにする。また、燃料電池をセル化する際に重要になる熱膨張係数の導出を行う。さらに、導電率測定や導電率の酸素分圧依存性を測定することで輸送特性の評価を行う。その結

果をもとに、LWO における La/W 比と輸送特性の関係について結晶中への水の固溶量と結晶格子の広がりに着目して考察を行う。

第 4 章では、材料の輸送特性を用いて p-SOFC の発電効率について理論計算を行う。プロトン伝導性固体酸化物中では、主電荷キャリアであるプロトンの他にホールや電子といったマイナ-キャリアが存在するが、それらが p-SOFC の発電効率に与える影響について明らかにする。また、電解質の輸送特性や膜厚、外部取り出し電流に着目した高効率 p-SOFC セルの設計を行い、その実現に求められる電解質材料の輸送特性を導出する。さらには、複数の p-SOFC 用電解質材料候補について、各プロトン伝導性材料が持つ輸送特性から発電効率を計算し、設計結果と比較することで p-SOFC セルへの適性について評価を行う。

第 5 章では、高 La/W 比 LWO 試料を電解質に用いた p-SOFC のセルを作製する際に必要となる反応抑制層が電極反応に与える影響について評価する。電解質材料と電極材料の反応を防止する反応抑制層として Gd10% ドープ CeO₂ と La_{2+x}Ce_{2-x}O_{7-δ} を用いた電解質支持型セルを作製し、三極二室雰囲気下でインピーダンス測定を行う。本章ではカソード反応に着目し、カソード分極や酸素分圧、水蒸気分圧といった測定条件を変えた際のインピーダンス変化の挙動から、抵抗の原因となる反応過程を明らかにする。また、輸送特性の異なる材料を反応抑制層に用いた際のインピーダンス結果を比較することで、反応抑制層が電極反応に与える影響について評価する。

第 6 章では、第 4 章と第 5 章での検討結果を踏まえ、高 La/W 比 LWO 試料を電解質に用いた p-SOFC セルを作製し、起電力測定や発電試験を行う。セルの断面観察を行うことで、電解質と電極の界面が反応抑制層によって安定に保たれているかについて評価する。また、測定した起電力の値と、理論式を用いてリーク電流を考慮し算出した起電力とを比較することで、第 4 章で設計した高効率 p-SOFC の実現可能性について評価する。加えて、インピーダンス測定の結果から、抵抗成分の解析と改善に向けた提案を行う。さらに、輸送特性が異なる反応抑制層を用いた際の発電性能を比較することで、反応抑制層の輸送特性が発電性能に与える影響を評価する。

表 1.1 主なプロトン伝導性電解質のプロトン伝導度.

Composition	Conductivity (S/cm)	T (°C)	Atmosphere	Ref.
Ba 系				
BaCe _{0.65} Zr _{0.20} Y _{0.15} O _{3-d}	4.09×10 ⁻³	500	(5% H ₂ +H ₂ O)+argon	[33]
Ba _{1.05} Ce _{0.65} Zr _{0.20} Y _{0.15} O _{3-d}	1.09×10 ⁻⁵	500	(5% H ₂ +H ₂ O)+argon	[33]
Ba _{1.05} Ce _{0.65} Zr _{0.20} Y _{0.15} O _{4-d}	1.09×10 ⁻⁵	500	(5% H ₂ +H ₂ O)+argon	[33]
BaCe _{0.5} Zr _{0.35} Sc _{0.1} Zn _{0.05} O _{3-d}	8.16×10 ⁻⁴	500	5% H ₂ /Ar	[32]
BaCe _{0.7} In _{0.2} Yb _{0.1} O _{3-d}	1.79×10 ⁻³	500	wet air	[29]
BaCe _{0.8} Sm _{0.2} O _{3-d}	1.74×10 ⁻³	500	wet 5% H ₂ /Ar	[31]
BaCe _{0.7} In _{0.1} Gd _{0.2} O _{3-d}	1.15×10 ⁻²	500	dry H ₂	[37]
BaCe _{0.7} In _{0.1} Y _{0.2} O _{3-d}	6.63×10 ⁻³	500	dry H ₂	[37]
BaCe _{0.7-x} Zr _{0.1} Y _{0.05} Pr _{0.15} O _{3-d}	1.63×10 ⁻³	500	wet 5% H ₂ -Ar	[28]
BaCe _{0.89} Ta _{0.01} Y _{0.1} O _{3-d}	4.90×10 ⁻³	550	wet H ₂	[22]
BaCe _{0.85} Nb _{0.05} Y _{0.1} O _{2.975}	1.80×10 ⁻³	550	wet Ar	[23]
Ba ₃ Ca _{1.18} Nb _{1.82} O _{9-d}	1.25×10 ⁻³	550	wet air	[18]
Ba ₃ Ca _{1.18} Nb _{1.72} Ce _{0.1} O _{9-d}	7.19×10 ⁻⁴	550	wet air	[18]
BaCa _{1.18} Nb _{1.72} Ce _{0.1} O _{9-d}	1.95×10 ⁻³	550	wet air	[18]
Ba ₃ Ca _{1.18} Nb _{1.62} Ce _{0.2} O _{9-d}	2.42×10 ⁻³	550	wet air	[18]
BaZr _{0.85} Y _{0.15} O _{3-d} /25wt.%(Li-0.5Na) ₂ CO ₃	1.76×10 ⁻¹	550		[24]
BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	1.00×10 ⁻²	500		[15]
BaZr _{0.5} Ce _{0.3} Dy _{0.2} O _{3-d}	2.10×10 ⁻³	600	wet air	[25]
BaZr _{0.75} Sc _{0.25} O _{3-d}	1.27×10 ⁻³	500		[26]
BaZr _{0.774} P _{0.024} Y _{0.2} O _{3-d}	8.60×10 ⁻³	600	wet 5% H ₂	[20]
BaZr _{0.6} Nd _{0.2} Y _{0.2} O _{3-d}	6.48×10 ⁻²	500	wet 10% H ₂ -Ar	[21]
La 系				
La ₁₀ Si _{5.5} In _{0.5} O _{26.75}	8.92×10 ⁻⁴	500		[36]
La ₁₀ Si ₆ O ₂₇	3.43×10 ⁻⁴	500		[36]
La ₁₀ Si _{5.5} Sn _{0.5} O ₂₇	2.46×10 ⁻⁴	500		[36]
La ₁₀ Si _{5.5} Nb _{0.5} O _{27.25}	6.59×10 ⁻⁴	500		[36]

$(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Mg}_{0.54}\text{Nb}_{0.46})\text{O}_{3-d}$	2.00×10^{-5}	500	wet H_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}}=1.9\text{kPa}$)	[34]
$\text{La}_{5.3}\text{WO}_{10.95}$	5.75×10^{-4}	500	wet H_2	[16]
$\text{La}_{5.4}\text{WO}_{11.1}$	9.00×10^{-4}	500	5% H_2 -Ar	[27]
$\text{La}_{5.7}\text{WO}_{11.55}$	1.41×10^{-3}	500	wet H_2	[16]
その他				
$\text{SrCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.0}$	1.03×10^{-3}	500	wet H_2	[19]
$\text{Sn}_{0.91}\text{Zn}_{0.09}\text{P}_2\text{O}_7$	9.16×10^{-5}	500	wet air	[35]
$\text{Zr}_{0.94}\text{Zn}_{0.06}\text{P}_2\text{O}_7$	5.27×10^{-5}	500	wet H_2	[17]

表 1.2 既往研究における LWO 合成方法.

試料組成	作製法	焼成温度 (°C)	結果	Ref.
La ₁₀ W ₂ O ₂₁ (22 to 32 % WO ₃)	solid	1550	単相	[30]
La ₂ W ₂ O ₉	solid	1100	単相 (α 構造)	[70]
LWO54	solid	1500	単相 (XRD なし)	[68]
LWO56	solid	1500	単相 (XRD なし)	[68]
LWO58	solid	1550	単相 (XRD なし)	[66]
LWO60	solid	1500	単相 (XRD なし)	[64]
α-La ₆ W ₂ O ₁₅	solid	1400	単相 (1000°C XRD で不純物なし)	[71]
LWO53	freeze	1100	単相	[69]
LWO53,56	freeze	1500	単相 (XRD なし)	[67]
LWO54	freeze	1100-1500	単相	[61]
LWO55	freeze	1000-1600	単相	[65]
LWO55	freeze	1400	単相	[69]
LWO56	com	1500	単相 (XRD なし)	[72]
LWO48	citric	1500	多相 (La ₆ W ₂ O ₁₅ 析出)	[73]

※solid: 固相法、freeze: freeze-dry 法、com: 共沈法、ctric: クエン酸重合法

表 1.3 主なプロトン伝導体の輸送特性.

試料	温度 (°C)	σ_{h0} (S/cm)	σ_{ion} (S/cm)	Ref.
BaZr _{0.9} Y _{0.1} O ₃ (BCZY09)	500	2.3×10^{-4}	1.2×10^{-3}	[134]
BaZr _{0.9} Y _{0.1} O ₃ (BCZY09)	600	2.5×10^{-3}	1.7×10^{-3}	[134]
BaZr _{0.9} Y _{0.1} O ₃ (BCZY09)	800	2.5×10^{-2}	1.9×10^{-3}	[134]
BaCe _{0.2} Zr _{0.7} Y _{0.1} O ₃ (BCZY27)	500	3.2×10^{-4}	1.5×10^{-3}	[134]
BaCe _{0.2} Zr _{0.7} Y _{0.1} O ₃ (BCZY27)	600	2.3×10^{-3}	1.9×10^{-3}	[134]
BaCe _{0.6} Zr _{0.3} YO ₃ (BCZY63)	500	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-3}	[134]
BaCe _{0.6} Zr _{0.3} YO ₃ (BCZY63)	600	1.2×10^{-3}	2.3×10^{-3}	[134]
BaCe _{0.9} Y _{0.1} O ₃ (BCZY90)	500	6.5×10^{-4}	7.4×10^{-3}	[134]
BaCe _{0.9} Y _{0.1} O ₃ (BCZY90)	600	4.0×10^{-3}	1.2×10^{-2}	[134]
BaZr _{0.5} Ce _{0.3} Y _{0.2} O _{3-δ}	600	2.1×10^{-4}	4.5×10^{-3}	[135]
BaZr _{0.5} Ce _{0.3} Y _{0.2} O _{3-δ}	700	4.4×10^{-4}	8.6×10^{-3}	[135]
BaZr _{0.5} Ce _{0.3} Y _{0.2} O _{3-δ}	800	9.4×10^{-4}	2.2×10^{-3}	[135]

※ σ_{h0} : hole conductivity、 σ_{ion} : ion conductivity

表 1.4 アノード支持型 p-SOFC セルの発電例(a).

Anode	Electrolyte	Cathode	L (μm)	OCV(V)		Ref.
				600($^{\circ}\text{C}$)	650($^{\circ}\text{C}$)	
Ni-BaZr _{0.85} Y _{0.15} O _{3-δ}	BaCe _{0.4} Zr _{0.4} Y _{0.2} O _{3-δ}	Pr ₂ NiO _{4+δ}	5	1.03		[92]
Ni-BZY64	BaZr _{0.8} Y _{0.16} Zn _{0.04} O _{3-δ}	Pt	20	0.92		[88]
Ni-BZY82	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} -BaCe _{0.9} Yb _{0.1} O _{3-δ}	4	0.99		[99]
Ni-BZY82	Ba _{0.96} Ca _{0.04} Zr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	BZY-La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	25	0.96		[103]
Ni-BZYCu	BaZr _{0.84} Y _{0.15} Cu _{0.01} O _{3-δ}	BZY-La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	10		0.99	[90]
Ni-BCY82	BaCe _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	30	1.07		[89]
Ni-BZCY442	BaZr _{0.4} Ce _{0.4} Y _{0.2} O _{3-δ}	Ba _{0.5} Sr _{0.5} (Co _{0.8} Fe _{0.2}) _{0.9} O _{3-δ}	20	1.03		[98]
Ni-BZCY172	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ} -Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2-δ}	20	1.01		[102]
Ni-BCZY	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}	La _{0.6} Ba _{0.4} Fe _{0.8} Ni _{0.2} O _{3-δ}	17	1.02		[95]
Ni-BZCY	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}	Sr ₂ Fe _{1.5} Mo _{0.5} O _{6-δ} -BZCY	42	1.05		[96]
Ni-BZCY	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}	BZCY-La _{0.5} Sr _{0.5} Fe _{0.9} Mo _{0.1} O _{3-δ}	20	1.05		[97]
Ni-BZCY	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}	SrFe _{0.95} Nb _{0.05} O _{3-δ}	20	1.03		[94]
Ni-BZCYYb	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ}	SrFe _{0.9} Sb _{0.1} O _{3-δ}	25	1.02		[104]
Ni-BCYN5	BaCe _{0.8} Y _{0.15} Nd _{0.05} O _{3-δ}	SmBaCo ₂ O _{5+δ} -Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2-δ}	20	1.04		[86]
Ni-BZCYYb	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ}	BaFe _{0.6} Co _{0.3} Ce _{0.1} O _{3-δ}	20	1.03		[87]
Ni-BZY82	BaZr _{0.76} Y _{0.2} Ni _{0.04} O _{3-δ}	BZY-PrBaCo ₂ O _{5+δ}	12	0.99		[80]
Ni-BCZYZ	BaCe _{0.5} Zr _{0.3} Y _{0.16} Zn _{0.04} O _{3-δ}	SmSr _{0.5} CoO _{3-δ} -BCZYZ	20	1.05		[105]
Ni-BCZSY	BaCe _{0.4} Zr _{0.3} Sn _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ}	Nd _{0.7} Sr _{0.3} MnO _{3-δ}	20	1.05		[79]
Ni-BZCY172	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}	BaCe _{0.5} Bi _{0.5} O _{3-δ}	25	0.99		[91]
Ni-BZCYYb	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ}	BCZYY-Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	4	1.11	1.07	[109]
Ni-BZCY	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} -BZCY	55		1.06	[110]
Ni-BaZr _{0.76} Ni _{0.04} Y _{0.2} O _{3-δ}	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	BZY20-PrBaCo ₂ O _{5+δ}	20	0.99		[108]
Ni-BZCY	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}	BaCe _{0.5} Fe _{0.3} Bi _{0.2} O _{3-δ}	25	1.03		[93]
Ni-BZYI	BaZr _{0.8} Y _{0.15} In _{0.05} O _{3-δ}	Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ} -Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2-δ}	12	0.99		[107]
Ni-BZCY	BaZr _{0.3} Ce _{0.5} Y _{0.2} O _{3-δ}	Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ} -Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2-δ}	27	1.02		[106]

Anode	Electrolyte	Cathode	L (μm)	OCV(V)		Ref.
				600($^{\circ}\text{C}$)	650($^{\circ}\text{C}$)	
Ni-BZCYYb	$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{BZCYYb-La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	25	1.04		[85]
Ni-BZCY	$\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{BZCY-LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	20	1.02		[100]
Ni-BCG	$\text{BaCe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{LaSr}_3\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{1-\delta}-\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	20	1.04		[101]
Ni-BZCY	$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{BZCY-Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	20	1.04		[84]
Ni-BZCY	$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{BZCY-Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$	20	1.05		[83]
Ni-BZCY	$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{GdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5-\delta}$	20	1.03		[82]
Ni-BZCY	$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{BZCY-Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	20	1.07		[81]

表 1.4 アノード支持型 p-SOFC セルの発電例(b).

Anode	Electrolyte	L (μm)	MPD(mW/cm^2)		Atmosphere		Ref.
			600($^{\circ}\text{C}$)	650($^{\circ}\text{C}$)	Anode	Cathode	
Ni-BaZr _{0.85} Y _{0.15} O _{3-δ}	BaCe _{0.4} Zr _{0.4} Y _{0.2} O _{3-δ}	5	102				[92]
Ni-BZY64	BaZr _{0.8} Y _{0.16} Zn _{0.04} O _{3-δ}	20	47		3% wetH ₂	air	[88]
Ni-BZY82	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	4	110		-	-	[99]
Ni-BZY82	Ba _{0.96} Ca _{0.04} Zr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	25	72		3% wetH ₂	air	[103]
Ni-BZYCu	BaZr _{0.84} Y _{0.15} Cu _{0.01} O _{3-δ}	10		28.2	3% wetH ₂	air	[90]
Ni-BCY82	BaCe _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	30	280		3% wetH ₂	air	[89]
Ni-BZCY442	BaZr _{0.4} Ce _{0.4} Y _{0.2} O _{3-δ}	20	116		3% wetH ₂	air	[98]
Ni-BZCY172	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	20	70		2% wetH ₂	air	[102]
Ni-BCZY	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}	17	177		3% wetH ₂	air	[95]
Ni-BZCY	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}	42	150		3% wetH ₂	air	[96]
Ni-BZCY	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}	20	169		3% wetH ₂	air	[97]
Ni-BZCY	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}	20	430		dry H ₂	air	[94]
Ni-BZCYYb	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ}	25	200		3% wetH ₂	air	[104]
Ni-BCYN5	BaCe _{0.8} Y _{0.15} Nd _{0.05} O _{3-δ}	20	360		3% wetH ₂	air	[86]
Ni-BZCYYb	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ}	20	362		3% wetH ₂	O ₂	[87]
Ni-BZY82	BaZr _{0.76} Y _{0.2} Ni _{0.04} O _{3-δ}	12	240		3% wetH ₂	air	[80]
Ni-BCZYZ	BaCe _{0.5} Zr _{0.3} Y _{0.16} Zn _{0.04} O _{3-δ}	20	246		3% wetH ₂	air	[105]
Ni-BCZSY	BaCe _{0.4} Zr _{0.3} Sn _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ}	20	105		3% wetH ₂	air	[79]
Ni-BZCY172	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}	25	127		3% wetH ₂	air	[91]
Ni-BZCYYb	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ}	4	418	532	3% wetH ₂	air	[109]
Ni-BZCY	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}	55		522	3% wetH ₂	air	[110]
Ni-BaZr _{0.76} Ni _{0.04} Y _{0.2} O _{3-δ}	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	20	267		3% wetH ₂	air	[108]
Ni-BZCY	BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}	25	362		3% wetH ₂	air	[93]
Ni-BZYI	BaZr _{0.8} Y _{0.15} In _{0.05} O _{3-δ}	12	221		3% wetH ₂	air	[107]
Ni-BZCY	BaZr _{0.3} Ce _{0.5} Y _{0.2} O _{3-δ}	27	396		2% wetH ₂	air	[106]

Anode	Electrolyte	L (μm)	MPD(mW/cm^2)		Atmosphere		Ref.
			600($^{\circ}\text{C}$)	650($^{\circ}\text{C}$)	Anode	Cathode	
Ni-BZCYYb	$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	25	331		3% wetH ₂	air	[85]
Ni-BZCY	$\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	20	230		3% wetH ₂	air	[100]
Ni-BCG	$\text{BaCe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	20	99		3% wetH ₂	air	[101]
Ni-BZCY	$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	20	267		3% wetH ₂	air	[84]
Ni-BZCY	$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	20	350		3% wetH ₂	air	[83]
Ni-BZCY	$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	20	253		3% wetH ₂	air	[82]
Ni-BZCY	$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	20	190		3% wetH ₂	air	[81]

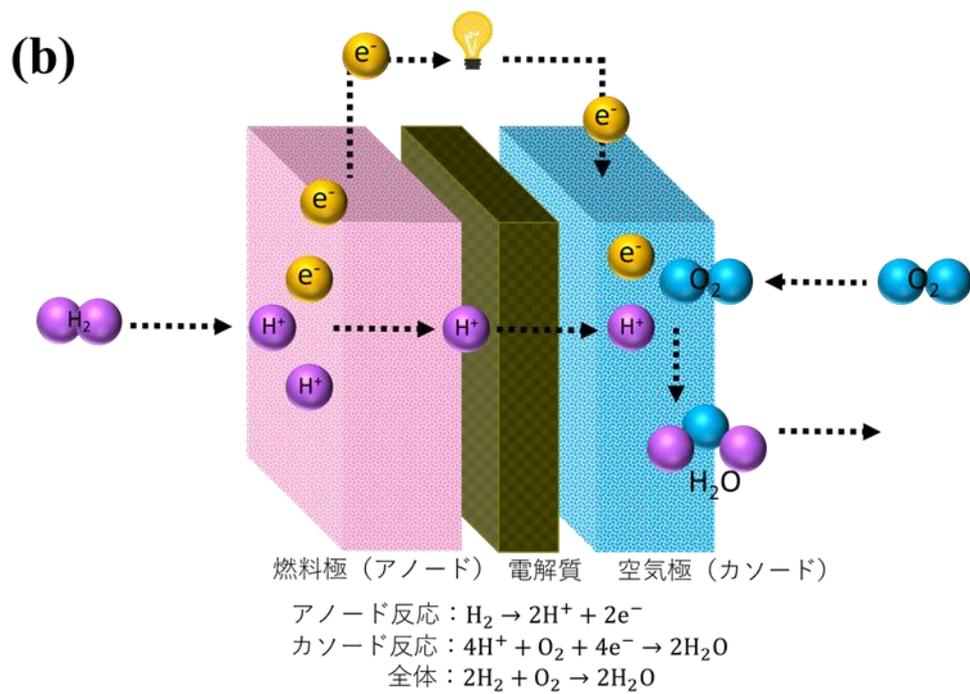
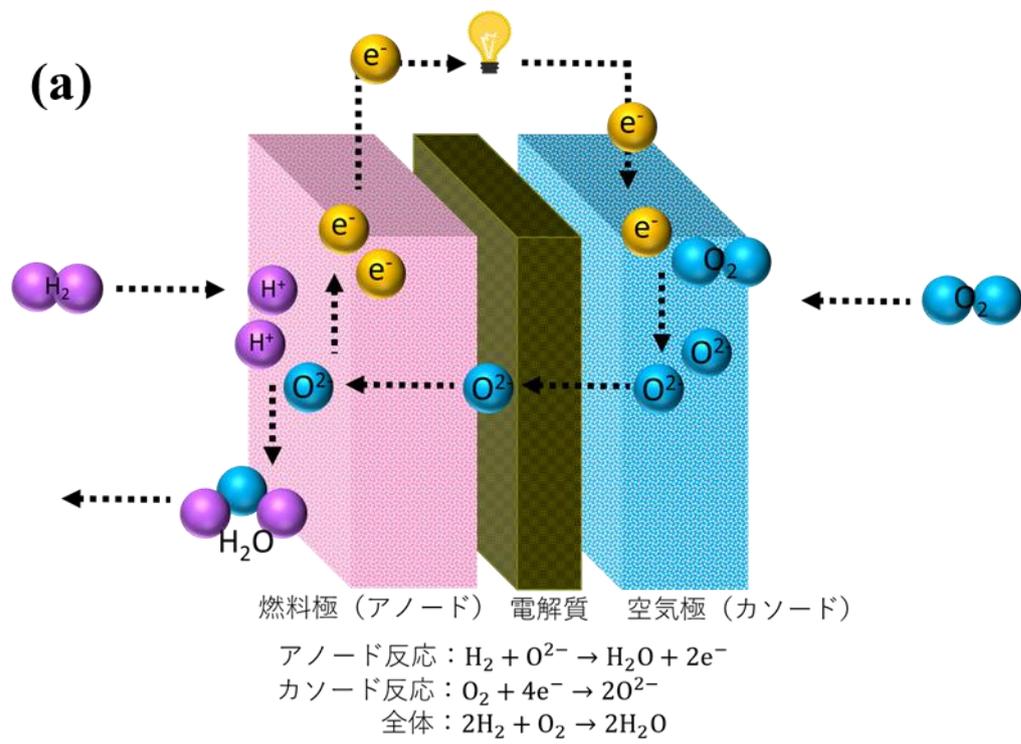


図 1.1 (a)SOFC の模式図、(b)p-SOFC の模式図.

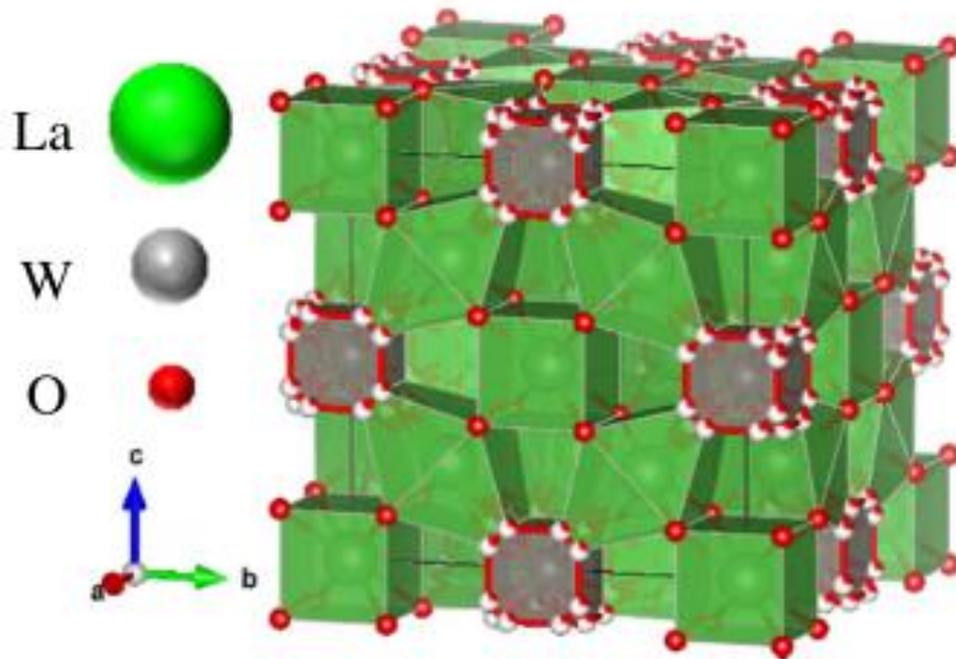


図 1.2 LWO の結晶構造図.

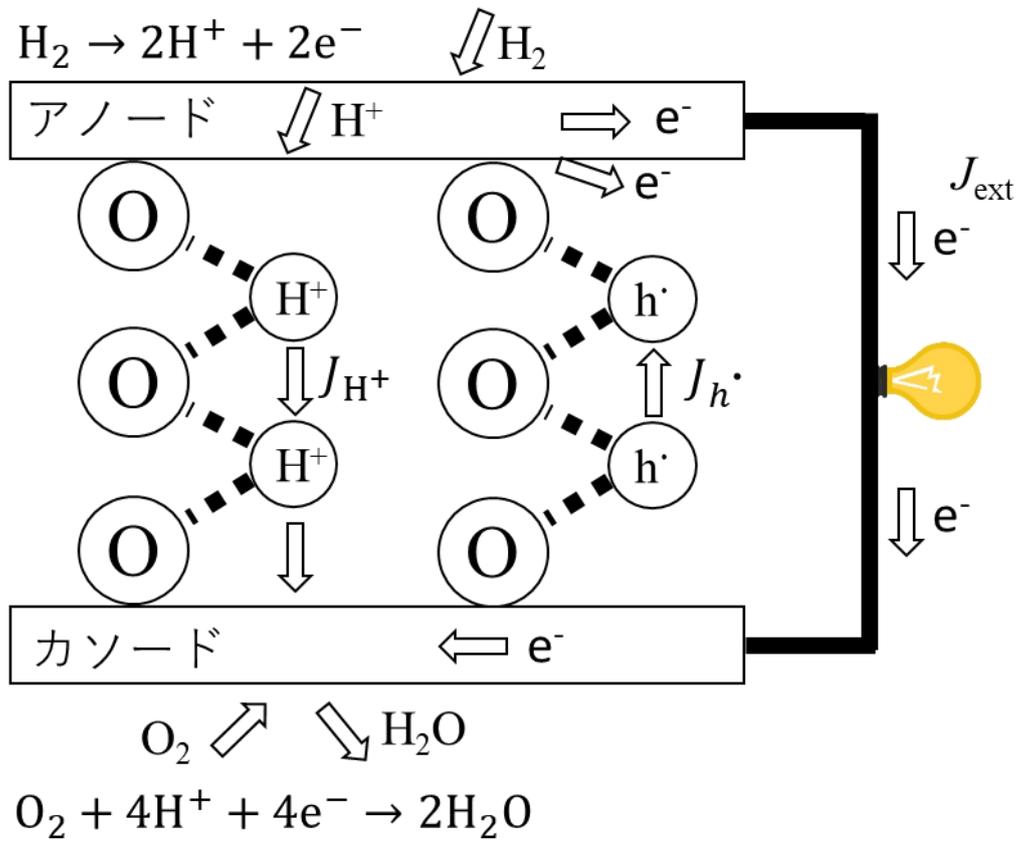


図 1.3 リーク電流の概念図.

第2章 実験方法

本研究で用いた試薬・ガスを以下に示す。

水

蒸留水：蒸留水製造装置（Aquarium RFD240H, ADVANTEC 製）を用いて製造

超純水：超純水製造装置（Autopure WT100, ヤマト科学製）を用いて製造

出発物質

硝酸ランタン六水和物 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 純度 99.0% 関東化学製

タングステン酸アンモニウム五水和物 $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ 純度 90.0% 関東化学製

Gd10%ドープ CeO_2 (GDC10) $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 純度 99.5% 第一希元素化学工業製

炭酸ストロンチウム SrCO_3 純度 99.9% 和光純薬工業製

α -酸化鉄 Fe_2O_3 純度 99.9% 和光純薬工業製

酸化ニオブ Nb_2O_5 純度 99.95% 関東化学製

酸化ニッケル(II) 和光純薬工業製

pH 調整・溶媒・その他

28%アンモニア水 NH_3 和光純薬工業製

クエン酸一水和物 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$ 純度 99.5% 和光純薬工業製

エタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 純度 99.5% 和光純薬工業製

アセトン CH_3COCH_3 純度 99.5% 関東化学製

ジルコニアボール ZrO_2 ニッカト-製

金線 Au ニラコ製

金メッシュ Au ニラコ製

白金ペースト Pt 田中貴金属製

本研究で用いた実験装置を以下に記す。

炉

管状炉	東京本山商会製
箱型電気炉 (マッフル炉)	TEB 株式会社製
箱型電気炉 (スーパーバーン) SSH1415	東京本山商会製

試料粉碎

小型ボールミル架台 (ZrO ₂ ボールミル)	朝日理化製作所製
ボールミル	CMT 製

錠剤成型

錠剤成型器	日本分光製
真空ポンプ DA-20D	ULVAC 製
手動油圧ポンプ P-1B	理研精機製
小型真空包装器 BMV-281	BONMAC 製
冷間静水圧成型器 CPP25-200	NPA システム製
小型スポット溶接装置 KTH-MWS	近藤テック製

インピーダンス測定・発電試験

SOFC 発電装置 FC-400H	CHINO 製
インピーダンスアナライザー 4192A	HP 製
インピーダンスアナライザー 1260	Solartron 製
インピーダンスアナライザー Autolab	Autolab 製

PLD 成膜装置

スタンドライザ-MBE 装置	パスカル製
YAG レーザ-発生装置	日本レーザ-製

示差熱重量分析装置 (TG-DTA)

TGA-50	島津製作所製
Al ₂ O ₃ 試料容器	METTLER TOLEDO 製

2.1 材料合成

本節では、実験に使用した粉末試料の調製法について述べる。尚、実験内容によって粉末をペレット等に成型して使用した。これらの作製法については各章で触れる。

2.1.1 電解質材料合成

本研究で電解質として使用した LWO 試料はクエン酸重合法を用いて合成した。この方法は錯体重合法の一種であり、クエン酸がキレート剤の役割を果たすことで質の高い試料を得ることができる。以下に詳細な合成手順を示す。本研究で合成した LWO 試料の比率は全て $La/W=6.7$ となっている。

1. La/W 比が 6.7 になるように秤量した硝酸ランタン六水和物とタングステン酸アンモニウム五水和物を、タングステン、ランタンの順に超純水に溶解させた。その後、ランタンとタングステンの mol 比で 1.5 倍のクエン酸を加えて 80°C で 1 時間加熱した。
2. 28%アンモニア水で中和した後、 120°C で加熱し水分を蒸発させた。
3. 試料がゲル化した後、 200°C で仮焼を行うことで黒色粉末を得た。この時、葉さじで攪拌を続けた。
4. 得られた黒色粉末にエタノールを添加し、めのう乳鉢で粉碎した。その後空気雰囲気中で焼成して有機物を除去した。焼成条件は 640°C で 5 時間とし、昇温速度は 300°C/h とした。
5. 得られた白色粉末にエタノールを添加し、めのう乳鉢で粉碎した。その後、試料を結晶化させるために空気雰囲気中で焼成を行った。焼成条件は 900°C で 5 時間として、昇温速度は 300°C/h とした。
6. 同様にめのう乳鉢で粉碎後、反応を促進させるため空気雰囲気下でより高温で焼成を行った。焼成条件は 1200°C で 6 時間とし昇温速度は 300°C/h とした。
7. 得られた粉末をめのう乳鉢で粉碎後、エタノールを添加しボールミルで 30 分間粉碎して LWO 粉末試料を得た。

尚、この時点での LWO 試料は単相状態ではなく、 La_2O_3 が不純物として存在している。後述する 1650°C 焼成後に単相の LWO 試料が得られるため、粉末の LWO 単相試料を得る場合は焼成後のペレットを粉砕する必要がある。

2.1.2 空気極材料合成

空気極材料には $\text{SrFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (SFN) を用いた。SFN は Co を含まない空気極材料候補の一つであり[94,138]、また金属元素の拡散現象等の確認にも利用できると考え、選定した。試料は既報[94]を参考に固相法で合成した。以下に詳細な手順を示す。

1. SrCO_3 と Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 を出発物質とし、量論比になるよう秤量した後にエタノールを加えて 2 h ボールミル(ZrO_2)にかけて粉砕した。
2. 粉砕後、 ZrO_2 ボールと分離した後にエタノールを蒸発させた。
3. 得られた粉末をめものう乳鉢にて軽く粉砕後、焼成を行った。焼成温度は 1000°C と 1200°C とし、昇温時間は $300^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。焼成の間にはめものう乳鉢による粉砕を行った。
4. 目的の試料を得た。

2.1.3 燃料極材料合成

燃料極材料には Ni と GDC10 を重量比 1:1 で混合した粉末を用いた。Ni は水素解離活性があり、p-SOFC だけでなく SOFC 用の電極材料としても一般的に用いられている。以下に詳細な作製手順を示す。

1. NiO と GDC10 を出発物質とし、重量比で 1:1 になるよう秤量後エタノールを加えて 2 h ボールミル (ZrO_2) で粉砕・混合を行った。
2. ZrO_2 を取り除いた後にエタノールを蒸発させ、口径 $35\ \mu\text{m}$ の篩で分級し均一な粒径の試料を得た。

2.1.4 レーザーアブレーション (PLD) 法

レーザーアブレーション (Pulsed Laser Deposition: PLD) 法は、真空チャンバー内に設置した原料ターゲットにチャンバー外部からレーザー光を照射することで、ターゲットから試料粒子をアブレーションし、ターゲット上部に位置する基板にターゲット組成と同じ組成の

薄膜を形成する成膜方法である[139]。短波長のレーザー光を用いることでその大部分がターゲットに吸収され、ターゲット表面の温度が上昇することでターゲット粒子を含んだプラズマが形成される。基板は、ターゲットから飛散する成膜活性種の分布を考慮して、ターゲットから適当に離れた位置に設置する。レーザー光はターゲット材の種類により選択使用され、酸化物の成膜ではエキシマレーザー（ArF: 193 nm、KrF: 248 nm）や Nd:YAG レーザー（3 倍波 : 355 nm、4 倍波 : 266 nm）が用いられることが多い。本研究では、波長 266 nm の YAG レーザーを使用した。成膜する際の基盤温度は 600°C とし、 $pO_2=1$ Pa の酸素雰囲気下で行った。レーザーの周波数は 10 Hz とし、ターゲットに照射される際のレーザーのエネルギー密度が 2.2 J/cm^2 となるように集光した。

2.2 材料評価

本節では、合成した粉末試料や作製したセルのキャラクタリゼーションに使用した X 線回折 (XRD)、放射光回折 (SPD)、Rietveld 法、走査型電子顕微鏡 (SEM、SEM-EDX)、またセルの性能評価に用いた電気化学インピーダンス測定 (EIS) 及び発電試験装置について述べる。

2.2.1 X 線回折 (XRD)

試料の組成や結晶構造の同定、格子定数算出を目的として X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) 測定を行った。以下、書籍[140]に拠りながら XRD の概要を記す。

粉末やペレット状の試料に X 線を照射し、回折された X 線の強度やパターンを測定し、試料の同定や格子定数、結晶構造などの情報を得る手法が XRD 法である。X 線はある振動数 ν と波長 λ を持つ電磁波であり、結晶中の原子と衝突すると散乱される。この時、原子番号が大きくより電子を持つ原子ほど X 線を散乱する能力が大きくなる。回折強度は、原子の種類と配列（原子座標）によって決まるため、XRD の回折ピークを解析することで、試料の結晶構造に関する情報を得ることができる。

本研究では、東京大学物性研究所が所有する Smartlab diffractometer (Rigaku 製) を用いて XRD 測定を行った。測定範囲は $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ とし、scan step は 0.02° とした。X 線源は Cu K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) を用い、電流と電圧はそれぞれ 40 kV、30 mA とした。

2.2.2 放射光回折 (SPD)

高 La/W 比 LWO 試料の構造解析を目的とし、SPD 測定を行った。以下、書籍[141]に拠りながらその概要を述べる。

放射光は、荷電粒子が光速近くまで加速された後に磁場によってその軌道を曲げられることによって発生する。放射光施設では、加速器部分において電子を光速近くまで加速し、蓄積リング中の光源部分で放射光を発生させる。その後、発生した放射光各ビームライン中で加工し、それぞれの測定に適した光にしている。放射光回折で得られる情報は基本的には XRD と同じである。しかし、使用する波長をより厳密に制御できるため、試料の結晶構造解析を行う際の回折パターン測定に頻繁に用いられている。本研究では、Spring-8 の BL02B2 ビームラインを使用し、LWO67 の SPD 回折測定を行った。測定する試料をガラス製のキャピラリーカラムに封入し、N₂ ガス雰囲気下で室温から 720 °C の温度域で測定した。

2.2.3 Rietveld 解析

本研究では、作製した高 La/W 比を有する LWO 試料について Rietveld 法を用いた構造解析を行った。Rietveld 法は、X 線や放射光、中性子ビームを使用した回折ピークから格子定数や原子座標、さらには電子密度といった結晶構造状態を解析する手法であり、材料の特性を知る上で重要な手法である。以下、書籍[140,142]に拠りながら概要を記す。

2.2.3.1 Rietveld 法の原理

Rietveld 法は、1969 年に Rietveld が原子炉を利用した角度分散中性子回折のために考案した。本法では、実測の回折パターンと近似構造モデルにより計算した回折パターンの差を、各パラメーターを非線形最小二乗法により精密化することで最小化していく。実測回折パターンと計算回折パターンの差を重み付き残差二乗和と呼び、以下の式(2-1)、(2-2)で表される。

$$S(x) = \sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2 = \sum_i \left(\frac{1}{y_i}\right) [y_i - f_i(x)]^2 \quad (2-1)$$

$$f_i(x) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_K m_{jK} |F_{jK}|^2 P_{jK} L(\theta_K) G_j(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i) \quad (2-2)$$

ここで、 i, j, K はそれぞれ、測定点、相、反射を表す。また、 w_i は統計的重み、 $f_i(x)$ は i 番目の測定点に対する計算強度で、 s は尺度因子、 $S_R(\theta_i)$ は表面粗さ補正因子、 $A(\theta_i)$ は吸収因子、 $D(\theta_i)$ は一定照射幅補正因子、 m_{jK} は多重度、 F_{jK} は構造因子、 P_{jK} は選択配向関

数、 θ_k はブラッグ角、 $L(\theta_k)$ はローレンツ・偏光因子、 $G_f(\Delta 2\theta_{ik})=G_f(2\theta_i-2\theta_k)$ はプロファイナル関数、 $y_b(2\theta_i)$ はバックグラウンド関数をそれぞれ表す。これらのパラメーターが結晶構造に関する情報を持っており、最も重要な情報である構造パラメーターは F_{jk} に、格子定数は θ_k にそれぞれ含まれている。

2.2.3.2 理論回折強度に含まれる関数

Rietveld 法による解析を行う上で、使用する関数についての理解が必要となる。この章では、 $f(x)$ に含まれる関数について述べる。

2.2.3.2.1 表面粗さ補正因子： $S_R(\theta)$

粉末 X 線回折装置は、主として X 線源、回折光学系、検出器の 3 つの部分から成る。得られるデータの良否を決める回折光学系には複数の種類があり、特性 X 線を用いた回折想定では、ブラッグ-ブレンターノ集中光学系が最も広く利用されている。この光学系では平板試料台に試料を詰めて測定するが、その際表面に凹凸があると回折強度に影響を及ぼす。その影響を補正する因子 $S_R(\theta_i)$ として、以下の式(2-3~6)の 4 つの関数が提案されている。

$$S_R(\theta_i) = 1 - p \exp(-q) + p \exp\left(-\frac{q}{\sin\theta_i}\right) \quad (2-3)$$

$$S_R = 1 - t\left(\theta_i - \frac{\pi}{2}\right) \quad (2-4)$$

$$S_R(\theta_i) = r_s \left[1 - p \exp(-q) + p \exp\left(-\frac{q}{\sin\theta_i}\right)\right] + (1 - r_i) \left[1 - t\left(\theta_i - \frac{\pi}{2}\right)\right] \quad (2-5)$$

$$S_R(\theta_i) = 1 - pq(1 - q) - (pq(1 - q/\sin\theta_i))/\sin\theta_i \quad (2-6)$$

ここで、 i は回折点の番号、 p 、 q 、 t 、 r_s は最小二乗法で精密化するパラメーターである。一方、測定にキャピラリーカラムに封じた円筒形状の試料を用いる場合は考慮する必要はない。

2.2.3.2.2 吸収因子： $A(\theta)$

ブラッグ-ブレンターノ光学系では、平板試料の底まで X 線が届かなければ、吸収因子 $A(\theta_i)$ は θ_i と無関係に一定となる。一方、測定にキャピラリーカラムに封じた円筒形状の試料を用いる場合、 $A(\theta_i)$ は以下の式(2-7)のように近似できる。

$$A(\theta_i) = \exp[-(1.7133 - 0.0368 \sin^2 \theta_i)\mu R + (0.0927 + 0.375 \sin^2 \theta_i)(\mu R)^2] \quad (2-7)$$

ここで、 μ と R はそれぞれ線吸収係数、試料の半径を表す。

2.2.3.2.3 一定照射幅補正因子： $D(\theta_i)$

発散スリットの開口幅を変えることにより試料照射幅を一定とするブラッグ-ブレンターノ光学系では、一定照射幅補正因子 $D(\theta_i)$ は以下の式(2-8)で表される。

$$D(\theta_i) = \frac{2 \tan \theta_i}{\omega} \left\{ \left[\left(\frac{R_g}{l_s \cos \theta_i} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} - \frac{R_g}{l_s \cos \theta_i} \right\} \quad (2-8)$$

ここで、 l_s 、 ω 、 R_g はそれぞれ試料の照射幅(mm)、最低殻における発散角($^\circ$)、ゴニオメータ円の半径(mm)である。

2.2.3.2.4 ブラッグ角： $D(\theta_R)$

Rietveld 法では、格子定数に関連するパラメーターを正格子の基本テンソル G と逆格子の基本テンソル G^* を用いて計算する。具体的な式等は省略するが、格子定数を直接精密化しているのではなく、格子定数を G に変換し、 G を G^* に変換した後、 G^* を構成する要素を精密化し、逆の変換で格子定数を求めていることを認識しておく必要がある。

2.2.3.2.5 結晶構造因子： F_{jk}

j を単位胞内の原子の番号、 g_i を占有率、 f_{0j} を原子散乱因子、 f_j' と f_j'' をそれぞれ X 線分散補正の実数部と虚数部、 T_j をデバイ-ワラー因子 (温度因子)、 x_j 、 y_j 、 z_j を分率座標、 h 、 k 、 l をミラー指数とすると、結晶構造因子 F_{jk} は以下の式(2-9)のように書ける。

$$F_{jk} = \sum_j g_j (f_{0j} + f_j' + i f_j'') T_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2-9)$$

T_j は原子の熱振動による回折強度の減少を表す因子であり、振動が等方性か異方性かで T_j を表すのに使われる式が違ってくる。これらの値は、主に原子の存在する座標に関する情報を持っている。

2.2.3.2.6 選択配向関数： P_k

回折データを取る際、試料に粗大粒子の混入や、試料板を用いた測定によって各反射の積分強度が変化して構造の精密化が上手くいかないことがある。これらの影響を関数によって補正するのが選択配向関数である。しかし、十分な精度での補正は困難であるため、まずは信頼性の高い結晶データを得ることが必要である。

2.2.3.2.7 ローレンツ・偏光因子： $L(\theta_K)$

積分強度から結晶構造因子 F_{jK} を求める際の補正をまとめたもので、以下の式(2-10)で表される。

$$L(\theta_K) = (1 - u + u \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta_K) / 2 \sin^2 \theta_K \cos \theta_K \quad (2-10)$$

ここで、 θ_M はモノクロメーターのブラッグ角を表す。また、 u の値は使用する光によって異なり、今回 SPD 測定に利用した SPring-8 の BL02B2 ビームラインでは 0.624 である。

2.2.3.2.8 バックグラウンド関数： $y_b(2\theta_i)$

バックグラウンドパラメーター b_j 間の相関を極力減らす目的で導入されたもので、以下の式(2-11、12)で表される。

$$y_b(2\theta_i) = \sum_{j=0}^M b_j F_j(q_i) \quad (2-11)$$

$$F_j(q_i) = \left(\frac{2j-1}{j}\right) q_i F_{j-1}(q_i) - \left(\frac{j-1}{j}\right) F_{j-2}(q_i) \quad (2-12)$$

次数 M が大きくなるほど重み付き残差二乗和 $S(x)$ は小さくなるが、 M を増やしすぎると b_j のずれが大きくなるため、慎重に決定する必要がある。

2.2.3.3 解析結果の判断

解析結果の妥当性はいくつかの数値から判断する。中でも重要な因子が R 因子と呼ばれ、以下の式(2-13)で表される。

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-13)$$

と表される。これは残差二乗和と等しいため、実測回折パターンと計算回折パターンのフィットの良さを示す。実測と計算の差が小さい程、すなわち R_{wp} の値が小さいほど、精度の良い解析ができていくことになる。ただし、 R_{wp} 値の分母は回折強度やバックグラウンド強度に影響されやすいため、 R_{wp} 値の理論的最小値である R_c 値との比を表す S 値がフィットの良さを示す実質的な尺度として用いられている。 $S=1$ はフィットが完璧であることを表し、 $S \leq 1.3$ の範囲であれば十分な精度の解析であるとされている。しかし、実際に S 値を 1.3 以下にまで下げるにはかなりの量の知識と時間が必要であり、また解析に相応しい回折ピークを得るのにも限度がある。そこで本研究における解析では、実測回折ピークと精密化された計算によるピークの合致具合で解析の良さを判断することとした。

2.2.4 走査型電子顕微鏡 (SEM、SEM-EDX)

作製したセルの断面構造観察や組成分布を観察する目的で、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM)を用いた。以下では、書籍[143]に拠りながらその概要を記す。

SEM は、主に試料表面構造を観察するのに用いられる。電子銃から放出された電子ビームを電子レンズで調節しながら試料表面で走査し、発生した二次電子を検出する。二次電子とは、SEM 中の電子により試料中の電子が内殻準位から真空準位より高いエネルギーまで励起され、放出されたものである。また、電子ビームが試料内部で散乱して放出されたものを反射電子と呼ぶ。その際、回折した原子によって異なる回折パターンが生じるため、反射電子像によって試料の組成の違いを識別できる。

さらに、SEM と同時に Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)法を用いることで、試料中に含まれる元素の定性・定量分析も可能になる。EDX は、試料から出てくる特性 X 線と呼ばれる各元素に固有のエネルギー値を持つ X 線を測定し、元素の組成分析や同定を行う。

本研究における SEM 及び SEM-EDX 測定は、東京大学物性研究所電子顕微鏡室所有の走査型電子顕微鏡 (JSM-5600 及び IT-100、日本電子製) を用いて行った。測定試料は室温で導電性を持たないため、試料台にカーボン製の導電性両面テープを用いて固定した後、イオンコーターによってカーボンを蒸着させた後に測定を行った。

2.2.5 示差熱重量分析 (TGA)

LWO 試料への水の固容量を測定する目的で、示差熱重量分析 (TGA) を行った。TGA では、基準試料と測定試料に対して雰囲気や温度を変化させ、基準試料に対する測定試料の重量変化を測定する。本検討では、LWO において La/W 比を変えた時の結晶中への水の固容量の変化を測定した。Ar 雰囲気下において 1000°C で 3 時間焼くことで試料中の水を除去した。その後、10%加湿 3% H_2 -Ar 雰囲気下で 200°C まで降温し重量変化の測定を行った。

2.2.6 電気化学インピーダンス測定 (EIS)

作製した材料の電気化学特性を調べる目的で、電気化学インピーダンス法を用いた測定を行った。装置の概略を図 2.1 に示す。以下、書籍[144]に拠りながら概要を記す。

ある導電体に直流電流 I が流れた時の電圧 V と電流 I の関係は、電気抵抗 R_{DC} を用いて以下のように表される。

$$V = R_{DC}I \quad (2-14)$$

ここで、添え字の DC は直流を意味する。式(2-14)はオームの法則と呼ばれる電気回路の分野における基本概念である。一方で、交流電流が流れた場合の電気抵抗は以下の式で表される。

$$R_{AC} = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (2-15)$$

ここで、添え字の AC は交流を意味する。 ΔI と ΔV の比が交流抵抗であり、一般的にインピーダンス Z と呼ばれ電流の流れにくさを表す。インピーダンス Z の単位は Ω であり、直流抵抗での R に相当する。また、 Z の逆数をアドミタンス Y と表現し、単位は S (ジーメンズ) である。 Y は直流抵抗における電気伝導率に相当し、本研究では単位面積あたりまたは単位厚みあたりに変換して用いる。

2.2.7 全導電率の酸素分圧依存性評価

電解質や反応抑制層に使用した材料の輸送特性を知る目的で、全導電率の分圧依存性を測定した。材料中の電荷輸送種がイオン、ホール、電子のみであるとき、全導電率は以下の式(2-16)で表すことができる[74]。

$$\sigma_{total} = \sigma_{ion} + \sigma_{hole0} \cdot (pO_2)^{\frac{1}{4}} + \sigma_{elec0} \cdot (pO_2)^{-\frac{1}{4}} \quad (2-16)$$

ここで、 σ_{total} 、 σ_{ion} 、 σ_{hole0} 、 σ_{elec0} はそれぞれ $pO_2=1 \text{ atm}$ の時の全伝導度、イオン伝導度、ホール伝導度、電子伝導度を示す。試料のホール伝導度や電子伝導度が大きい場合、それぞれ高 pO_2 側、低 pO_2 側で全伝導度が増加する挙動を示し、それらを式(2-16)でフィッティングすることで、各輸送種の導電率を求めることができる。測定には、棒状に成型したセルを用い、直流四端子法で測定を行った。装置の概要を図 2.2 に示す。フィッティングには Origin (OriginLab Corporation) の非線形曲線フィット機能を用いて、Levenberg-Marquardt 法に基づきフィッティングを行った。

2.2.8 発電試験

燃料電池運転条件における電極支持型セルの起電力測定及び発電性能評価は、二室雰囲気制御装置を用いて行った。発電試験に用いた装置の概要を図 2.3 に示す。雰囲気に分けるためのシール材にはガラスシールを用いた。乾燥 Ar 雰囲気中で 930°C まで昇温し 20 分保持することでガラスシールを溶かしシールした。その後測定温度である 800°C まで降温した後、アノード支持体の還元を乾燥 20% H_2 +Ar 雰囲気中で 1 時間行った。還元後、アノード側には 3%加湿した 20% H_2 +Ar の混合ガスを、カソード側には 3%加湿した 20% O_2 +Ar の混合ガスをを用いて測定を行った。

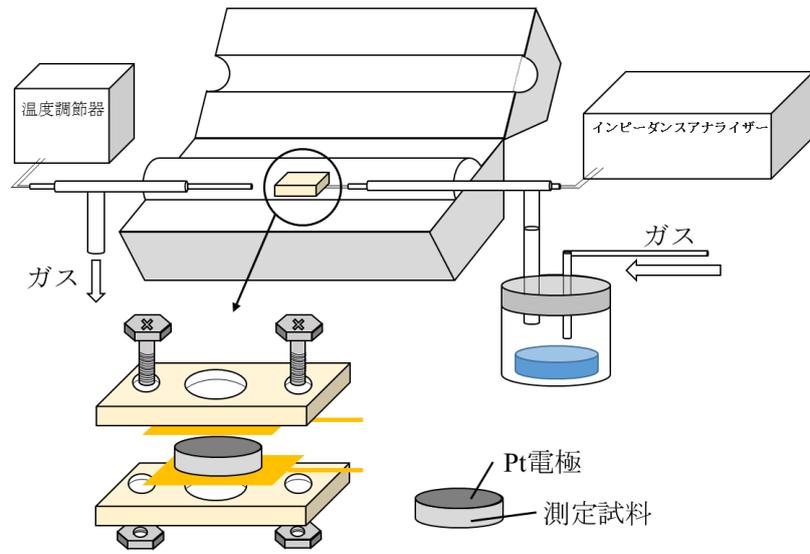
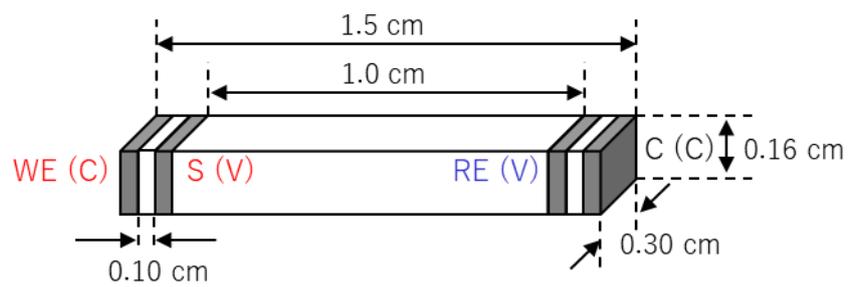


図 2.1 電気化学インピーダンス測定装置の概略図（一室）。



WE (Working Electrode) } 電流制御
 CE (Counter Electrode) }
 S (Sense) } 電位制御
 RE (Reference Electrode) }

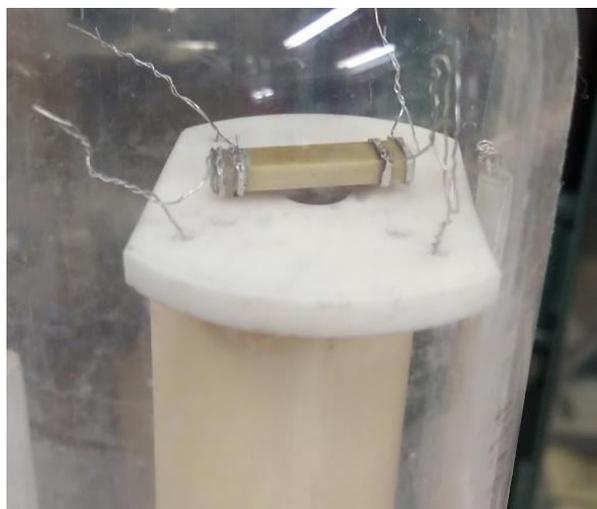


図 2.2 全導電率の酸素分圧依存性評価における装置と測定試料の概要.

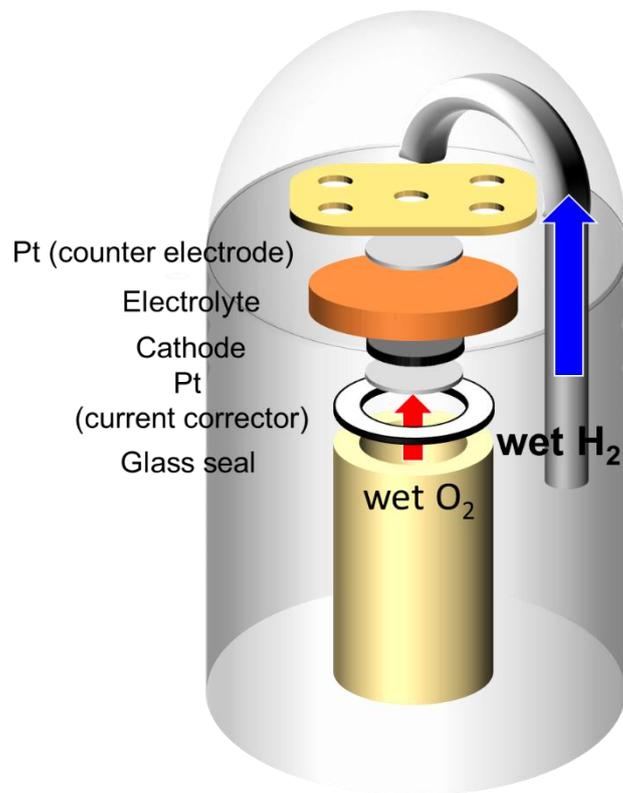


図 2.3 発電試験装置の概略図.

第3章 高 La/W 比 LWO 試料の構造評価

3.1 概要

本章では、高 La/W 比を有する LWO 試料について、高温下での SPD 測定と Rietveld 解析による詳細な構造解析を実施した。LWO の結晶構造については複数の候補が報告されており、これらを用いた解析結果を比較することで結晶構造の解明を目指した [145–148]。また、格子定数変化の温度依存性から熱膨張係数(the coefficient of thermal expansion: CTE)の算出を行った。高温条件下における SPD パターンの測定及び観測されたパターンの Rietveld 解析を行った結果、XRD の結果と同様、高 La/W 比を有する LWO 試料が単相で合成されていることが確認された。試料の格子定数は温度の上昇と共に増加しており、CTE は $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であることがわかった。SPD パターンの Rietveld 解析結果から、LWO67 の結晶構造が明らかになった。導電率測定の結果、LWO67 はこれまで報告されている LWO 試料よりも高い導電率を示した。また、プロトン伝導に対するホール伝導の割合は La/W 比とともに抑制されており、その原因が La/W 比の増加に伴う水の固溶量増加にあることが明らかとなった。

3.2 XRD を用いた LWO67 の組成分析

合成した高 La/W 比を有する LWO67 について、試料が単相で合成できていることを確認する目的で室温における XRD 測定を行った。結果を図 3.1 に示す。観測された LWO67 の回折カードデータとの比較から、 La_2O_3 などの不純物に由来するピークは確認されず、LWO67 が単相で合成されたことが確認された。既往報告よりも高い La/W 比を有する LWO 試料が合成できた理由については焼成温度が重要であったと考えられる。 La_2O_3 と WO_3 の複合酸化物に関する相図においては、今回目標とした La/W 比が 6.0 以上の領域で単相試料を得る場合に 1800°C 近い焼成温度が必要になる [149]。しかし、LWO に関する既往報告では、試料の焼成は 1500°C 以下で行われていた。本検討において、 1700°C の高温で焼成したことにより高い La/W 比を有する LWO 試料が単相で合成されたと考えられる。

3.3 LWO67 の SPD 測定と構造解析

3.3.1 SPD 測定及び Rietveld 解析

高 La/W 比を有する LWO 試料はこれまで報告例がないため、前項の XRD 測定に加えて SPD 測定を実施した。SPD 測定では XRD よりも光源のエネルギーが強いため、より詳細な構造解析が可能になる。SPD 測定は SPring-8 のビームライン BL02B2 を利用して行った[150,151]。波長は 0.411920 Å とし、測定範囲は $2^\circ < 2\theta < 72^\circ$ とした。測定は室温から 810°C までの温度において、乾燥 N₂ 雰囲気下で行った。試料中の粗大粒子は回折パターンに悪影響を及ぼすため、事前にデバイーシェラーリングを用いて粗大粒子が無いことを確認した。

高 La/W 比を有する LWO 材料の結晶構造を解析する目的で、SPD パターンの測定を行った。図 3.2 に室温における LWO67 の SPD 回折パターンを示す。La₂O₃ などの不純物由来のピークは確認されず単相で合成されていることが確認された。また、La/W 比が 6.0 未満の LWO 試料と同様の回折パターンを示した。

得られた SPD パターンを Rietveld 解析ソフト RIETAN-FP を用いて解析した[152]。結晶構造モデルには、Magrasó らによって報告された $Fm\bar{3}m$ 結晶群[72]と Scherb によって報告された $Fm\bar{3}m$ 結晶群[153]が存在する。これらのモデルの違いは、La2 サイトの対称性が Magrasó モデルではより高い点にある。解析に使用する結晶構造モデルを決める目的で、室温における LWO67 の SPD パターンについて両モデルを用いて Rietveld 解析し、フィッティングの収束具合を比較した。フィッティングの精度の良さを示す R_{wp} 値は、Magrasó モデルでは 7.8 であったのに対し、Scherb では 10.3 となった。LWO の結晶構造については依然として様々な議論がなされているが[145]、上記の結果を基に本章では Magrasó モデルを用いて解析を行うこととした。また、La/W 比が低い LWO 試料 ($5.3 \leq \text{La/W} \leq 5.7$) についても、結晶構造は Magrasó らによって報告された $Fm\bar{3}m$ 結晶群[72]をとることが報告されているため、LWO67 は La/W 比が低い LWO 試料と同じ結晶構造を持つと考えられる。

図 3.3 から図 3.6 に、LWO67 について各温度で観測された回折パターンと Rietveld 解析によって得られた回折パターンを、表 3.1 に結晶構造の詳細を示す。高温で測定された SPD パターンについても、La₂O₃ などの不純物に由来するピークは見られなかった。このことから、高 La/W 比 LWO 試料は高温条件下でも安定して存在することが確認され

た。図 3.7 に LWO67 の格子定数の温度依存性を示す。格子定数は温度の上昇とともに増加する結果となった。図 3.8 に、各原子間距離の温度依存性を示す。原子間距離は各温度でほぼ変化が無かったことから、温度の上昇に伴う原子座標の相対位置に変化はないと考えられる。

3.3.2 熱膨張係数

電解質や電極材料は、それぞれ固有の CTE 値を持つ。表 3.2 に主な燃料電池材料の CTE 値を示す[154–176]。CTE 値が大きく異なる材料を燃料電池に使用すると、起動停止を繰り返した場合や長時間運転した場合に材料界面での剥離といった問題を引き起こす可能性がある。そのため、実際に燃料電池を設計する際は材料間の CTE 値の整合性をとる必要があり、材料の CTE 値は重要な情報と考えられる。図 3.9 に LWO67 の温度に対する熱膨張の結果を示す。CTE は以下の式(3-1)で定義される。

$$\text{CTE} = \alpha = \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (3-1)$$

ここで、L は室温における格子定数、 ΔL は熱膨張による格子定数の変化量、 ΔT は温度変化量を示す。図 3.9 から、LWO67 の CTE 値は $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ となった。この値は、La/W 比が 5.6 までの低 La/W 比に関する CTE の報告値($10.1 \times 10^{-6} \sim 11.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)[72,73] に近い値であることから、La/W 比が 5.6 から 6.7 の領域において CTE 値は La/W 比に影響を受けないことが明らかとなった。

3.3.3 LWO67 の導電率測定と輸送特性評価

図 3.10 に LWO67 の導電率測定を行った結果を示す[149,177]。比較対象として、LWO56 の文献値も示す[69]。測定は 3%加湿 Ar 雰囲気下で行った。500°C における導電率は $2.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ となり、LWO 系の材料の中では最高値を観測した。La/W 比の増加に伴い酸素空孔量が増加し、プロトンの固溶量が増加したためと考えられる。

次に、LWO67 の輸送特性を評価する目的で、導電率の酸素分圧依存性を測定した。測定した結果を図 3.11 に示す。また、本測定の結果から導出される輸率の値は、第 4 章以降で高効率燃料電池セルの設計や起電力の導出に用いられる重要な値である。そのため、再現性を確認する予備実験を合わせて行った。結果は付録に記す。図 3.11 を見ると、500°C から 800°C の温度域における全伝導度の $p\text{O}_2$ への依存性はかなり小さく、導電率はほぼ一定の値を示した。このことから、500°C から 800°C の温度域ではイオン伝

導 (LWO はプロトン伝導体であるため、イオン伝導=プロトン伝導) が支配的であることが明らかとなった。一方、900°Cにおける測定結果では、高 pO_2 側で導電率の上昇が確認され、ホール伝導の影響が大きくなっていることが示唆された。

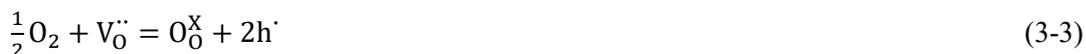
さらに、600°C と 800°C の測定結果について式(3-2)を用いてフィッティングを行い、各輸送種の輸率を導出した。800°C の測定結果については σ_{ion} 、 σ_{hole0} 、 σ_{elec0} を未知数として、600°C の測定結果については観測された導電率のうちの最低値を σ_{ion} とし、 σ_{hole0} を未知数とした。これは、 σ_{ion} 、 σ_{hole0} 、 σ_{elec0} を未知数としてフィッティングを行ったところ負の電子伝導度の値が得られ、未知数を σ_{ion} と σ_{hole0} としたところ負のホール伝導度の値が得られたためである。負のホール・電子伝導度の値が得られた原因としては、800°C と比較して 600°C では全導電率の値が小さいことに加え、ホール・電子伝導の影響も小さくフィッティングによる分離が困難であるためと考えられる。表 3.3 に結果を示す。実際の実測値からのずれを検討する目的で、 σ_{hole0} と σ_{elec0} をそれぞれ 3、5、10 倍した時の全導電率の挙動を測定値と比較した。結果を図 3.12 に示す。図 3.12 から、600°C と 800°C のいずれの温度においても、 σ_{hole0} と σ_{elec0} の実測値はフィッティング値の 3 倍以下に収まっていると考えられる。

これらの結果を踏まえ、La/W 比が輸送特性に与える影響を評価する目的で、La/W 比が異なる LWO 試料について 800°C におけるプロトン伝導度とホール伝導度、さらにプロトン伝導度に対するホール伝導度の割合を比較した。電子伝導度については、プロトン伝導度やホール伝導度に比べて数桁低く後述する発電効率への影響は小さいと考えられるため、今回は比較対象としていない。低 La/W 比試料の各伝導度は既報の値を用いた。使用した値を表 3.4 に、結果を図 3.13 に示す。LWO53~57 の試料については、文献値[178]を用いた。プロトン伝導度について、La/W 比の上昇とともに増加する傾向が見られた。また、ホール伝導度については La/W 比の上昇に伴う変化は見られなかった。その結果として、プロトン伝導に対するホール伝導の割合は La/W 比の上昇とともに減少する傾向にあることがわかった。この機構について次項で考察する。

3.3.4 La/W 比とホール伝導

先述した通り、LWO では La/W 比が増加した際にプロトン伝導度が増加しホール伝導度に変化しないことから、La/W 比の増加とともにプロトン伝導度に対するホール伝導

度の割合が抑制されていることが明らかとなった。ホール伝導の原因となるホールは酸素空孔と酸素から以下の式(3-3)に従って生成される。



式(3-3)から、酸素分圧が高いほどホールの生成量は多くなり、また、同じ酸素分圧下では結晶中の酸素空孔量が多いほど生成されるホールの量も多くなると考えられる。LWO試料においては、電荷補償効果から La/W 比が増加すると酸素空孔量も増加すると考えられるため、La/W 比の増加とともにホール伝導度も増加すると予想された。しかし、実際の測定では図 3.13 に示す通りホール伝導度は La/W 比の増加に依存しない、言い換えればホール伝導度に寄与する酸素空孔量は La/W 比に依らず一定であることが確認されている。従って、酸素空孔量については La/W 比の上昇に伴い増加するだけでなく、消費する反応が同時に起きていると考えられる。式(3-3)以外に酸素空孔量を消費する反応として、式(1-8)で示される結晶構造中への水の固溶が挙げられる。水の固溶は結晶構造中の酸素空孔の一部を利用して起きるため、水の固溶量が増加すればホール伝導に寄与する酸素空孔量は減少する。従って、La/W 比の上昇に伴い酸素空孔量が増加した分 LWO 中への水の固溶量が増加し酸素空孔がより消費されれば、ホール伝導度が La/W 比の増加に依存しないことが説明できる。そこで、La/W 比が異なる LWO 試料について、試料中への水の固溶量の測定を行った。示差熱分析装置(TGA)を用いて、加湿雰囲気下で 900°C から 200°C までの降温過程における試料重量の増加量を水の固溶量として測定した。図 3.14 に結果を示す。水の固溶量は、単相合成された LWO63 から LWO67 までの試料においては La/W 比とともに増加していることがわかる。このことから、La/W 比の増加に伴い本来は増加するはずのホール伝導が抑制されたのは、結晶構造中への水の固溶量増加によりホール生成に寄与する酸素空孔量が減少したためである可能性が示された。La/W 比の増加に伴う結晶構造中への水の固溶量増加について、La/W 比の増加と共に結晶構造の歪みが増加したことが原因の一つとして考えられる。Han らは、ペロブスカイト型構造を有する BaZrO₃ について、複数の三価の元素で四価の Zr サイトの一部を置換し、置換した元素種と水の固溶量の関係を報告している[179]。それによると、Zr サイトを置換した試料について水の固溶量測定を行った結果、置換を行っていない状態からの格子定数の変化量が大きい程、水の固溶量が増加する傾向が観測された。格子定数の増加は、元々存在している四価の Zr よりもイオン半径が大きい三価の元素で置換したことに由来する。また、イオン半径が異なる元素の置換は結晶構造中の原子配

列を乱すため、結晶構造の歪みを引き起こすと考えられる。さらに、その歪みの程度は置換する元素のイオン半径が大きい程大きくなるため、格子定数の増加量が大きい程に格子の歪みも大きくなると考えられる。従って、Han らの報告は結晶格子の歪みが大きい程に水の固溶量が増加したことを意味する。これらを踏まえて、LWO における La/W 比の増加に伴う水の固溶量増加について考えてみる。まず、La/W 比を増加させたときの結晶格子の変化について、異なる La/W 比を有する LWO 試料の結晶格子を図 3.15 に示す。LWO53~57 の格子定数の値は文献値[178]を用いた。LWO 試料において、格子定数は La/W 比とともに上昇している。すなわち、La/W 比の上昇により結晶格子の歪みが増大し、Han らの報告と同様に水の固溶量が増大した可能性が考えられる。

これらの可能性を検証するためには、より詳細な測定及び議論が必要になる。まず、La/W 比とともに水の固溶量が増加しホール伝導度の割合が抑制された可能性については、加湿試験後の試料の酸素空孔量を導出する必要がある。具体的には、加湿試験後の試料の XRD 測定を行い、Rietveld 解析から酸素空孔量を求める手法が考えられる。しかし、本検討で水の固溶量測定に用いた TGA では、一度の測定で XRD 測定を行うのに十分な試料を用いることが不可能であった。今後、より多くの試料で測定可能な TGA を用いた水の固溶量測定と XRD 測定を組み合わせることで、ホール量抑制の主要因についてより詳細な解析ができると考えられる。次に、結晶格子の歪みと水の固溶量増加については、各測定試料の格子歪みを測定する方法が考えられる。歪みの状態そのものを測定することは困難であるため、歪みをどのように評価するかは非常に複雑な問題ではあるが、歪みを数値化する方法の一つとして、Williamson-Hall 法や Halder-Wagner 法が挙げられる。これは、XRD のピークから結晶格子の歪みに関する情報を抽出する方法であり、これらの方法から導出された歪みの度合いを試料間で比較することで、水の固溶量に対する影響を評価する一つの指標になり得ると考えられる。これらの仮説が真であった場合、不純物添加等の手法で格子歪みを増大させることで水の固溶量を増加させることができると考えられる。

3.4 結論

本章では、SPD 測定を行い得られた回折パターンを Rietveld 解析することで、高 La/W 比を有する LWO67 の結晶構造解析を行った。また、熱膨張係数の算出を行った。

- ・ これまでLWOの結晶モデルとして報告されてきた $Fm\bar{3}m$ 結晶群 (Magrasó モデル) と $Fm\bar{3}m$ 結晶群 (Scherb モデル) のうち、本研究で合成された試料の回折パターンでは $Fm\bar{3}m$ 結晶群 (Magrasó モデル) を用いることでより精度の良いフィッティング結果が得られた。
- ・ 室温から 720°C までの複数点で測定を行い、いずれの回折パターンにも La_2O_3 などの不純物に由来するピークは確認されなかった。よって、室温と同様に p-SOFC の運転温度下においても高 La/W 比を有する LWO が安定であることが示された。
- ・ Rietveld 解析によって得られた格子定数の結果に基づき CTE 値の算出を行ったところ、 $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ となり既報と同程度の値となった。
- ・ 導電率測定を行った結果、500°C における導電率は $2.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^2$ であり、LWO 試料に関する報告値の中で最高値を観測した。
- ・ 導電率の酸素分圧依存性を測定し輸送特性を評価した結果、LWO67 では 500°C から 800°C の温度域でプロトン伝導が支配的であった。また、プロトン伝導に対するホール伝導の割合は La/W 比と共に減少しており、La/W 比の増加に伴う結晶構造中への水の固溶量増加が可能性の一つとして示唆された。
- ・ La/W 比の増加と共に結晶構造中への水の固溶量が増加した原因の一つとして、La/W 比の増加により結晶格子の歪みが増大したことが可能性として考えられる。

表 3.1 LWO67 の Rietveld 解析結果 (室温)

	室温(27°C)	230°C	430°C	580°C	720°C
a (Å)	11.195(1)	11.2204(1)	11.2515(1)	11.2646(2)	11.2748(1)
La1 (0, 0, 0)					
Occ.	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
U _{iso}	0.021(6)	0.0208(5)	0.0239(7)	0.0225(8)	0.0222(8)
La2 (0, 0.25, 0.25)					
Occ.	0.9428	0.8874	0.986(8)	0.8971	0.7979
U _{eq}	0.0327	0.03623	0.03631	0.03648	0.03915
W1 (0.5, 0.5, 0.5)					
Occ.	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
U _{iso}	0.0039(3)	0.0056(3)	0.0080(4)	0.0086(5)	0.0103(5)
W2 (0, 0.25, 0.25)					
Occ.	0.0572	0.1126	0.0142	0.1029	0.2021
U _{eq}	0.03274	0.03623	0.03631	0.03648	0.03915
O1 (x, x, x)					
x	0.1343(3)	0.1335(3)	0.1341(4)	0.1345(4)	0.1325(4)
Occ.	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
U _{iso}	0.021(7)	0.0234(1)	0.032(2)	0.027(2)	0.027(2)
O2 (x, y, y)					
x	0.433(1)	0.431(1)	0.433(1)	0.436(1)	0.436(2)
y	0.3867(7)	0.3889(6)	0.385(7)	0.3892(9)	0.3922(9)
Occ.	0.2316	0.2316	0.2316	0.2316	0.235
U _{iso}	0.011(5)	0.0133(5)	0.022(6)	0.021(7)	0.023(7)

R _{wp} [%]	7.821	6.061	7.043	7.976	7.353
R _F [%]	3.631	2.878	3.584	4.153	3.221

※a: lattice constant、Occ: Ocupancy、R_{wp}: 残差二乗和/観測強度の総和、
R_F: 積分強度の推定観測値と計算値の差分を計算値で割った値.

表 3.2 主な電極材料の CTE

試料名	CTE ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	σ_e (S/cm)	Ref.
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	11.8	900	300	[158]
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	11.7	800	240	[156],[159]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	13.0	800	130	[157],[167]
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	12.0	950	220	[167]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	19.1	800	1220	[164],[168]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	20.5	800	1600	[162],[165]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	12.2	550	352	[163]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$	16.3	800	129	[165]
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	13.2	550	300	[160]
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	12.1	800	78	[160]
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	13.7	750	290	[161]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	20.1	600	1050	[160]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	15.4	600	125	[172]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$	18.1	500	1400	[173]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	21.4	800	269	[170],[171]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	15.3	600	330	[155],[165]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	14.8	800	87	[165]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	19.3	800	1000	[170]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	19.2	700	1400	[166]
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	12.8	800	76	[165]
$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$	11.1	800	200	[165]
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	19.7	550	950	[169]
$\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	21.3	550	600	[169]
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	20.0	500	30	[154]
$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$	20.5	700~	>1000	[175],[176]
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	11.4	800	580	[174]
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	18.9	800	87	[165]

表 3.3 LWO67 の 600°C と 800°C における輸送特性(S/cm).

	600°C		800°C	
	結果	誤差	結果	誤差
σ_{ion}	4.47×10^{-3}	-	1.52×10^{-2}	1.88×10^{-4}
σ_{hole0}	2.37×10^{-5}	1.06×10^{-4}	2.03×10^{-3}	4.04×10^{-4}
σ_{e0}	-	-	2.89×10^{-9}	5.90×10^{-9}

表 3.4 既往報告[178]から導出された LWO53~57 の 800°C における輸送特性.

	LWO53		LWO54		LWO57	
	結果	誤差	結果	誤差	結果	誤差
σ_{ion}	2.60×10^{-3}	1.67×10^{-5}	4.05×10^{-3}	2.12×10^{-5}	6.02×10^{-3}	4.07×10^{-3}
σ_{hole0}	7.56×10^{-4}	4.37×10^{-5}	1.07×10^{-3}	5.90×10^{-5}	1.01×10^{-3}	1.07×10^{-4}
σ_{e0}	1.65×10^{-9}	1.68×10^{-10}	1.71×10^{-9}	2.23×10^{-10}	1.80×10^{-9}	3.90×10^{-10}

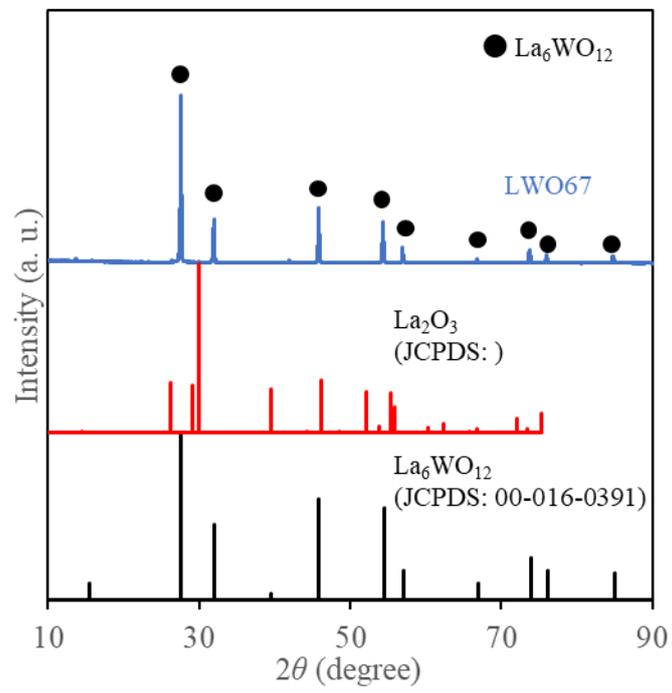


図 3.1 室温における LWO67 の XRD 測定結果.

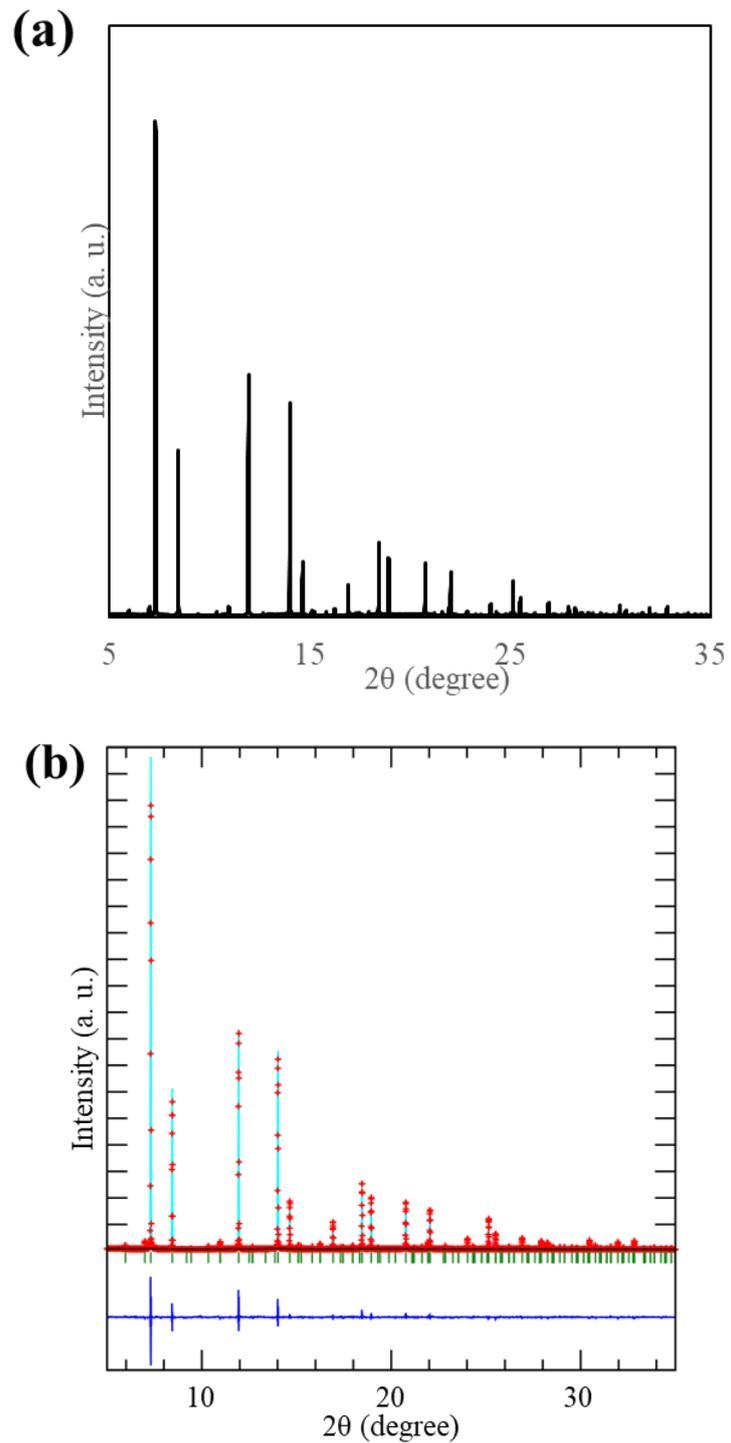


図 3.2 (a)室温における LWO67 の SPD 測定結果、(b)Rietveld 解析結果 (赤のプロットは測定結果、淡青線はフィッティングによる回折ピーク、濃青線は残差、緑線はピーク位置を表す)

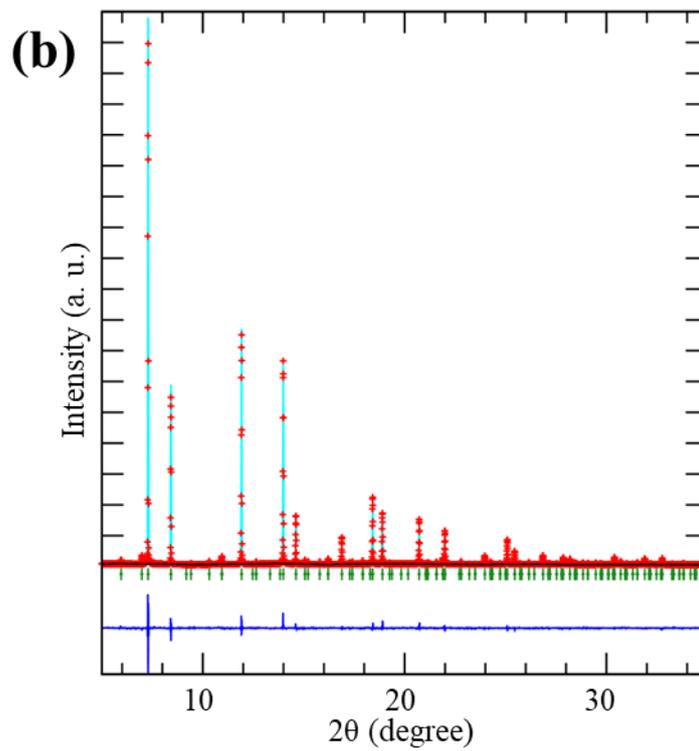
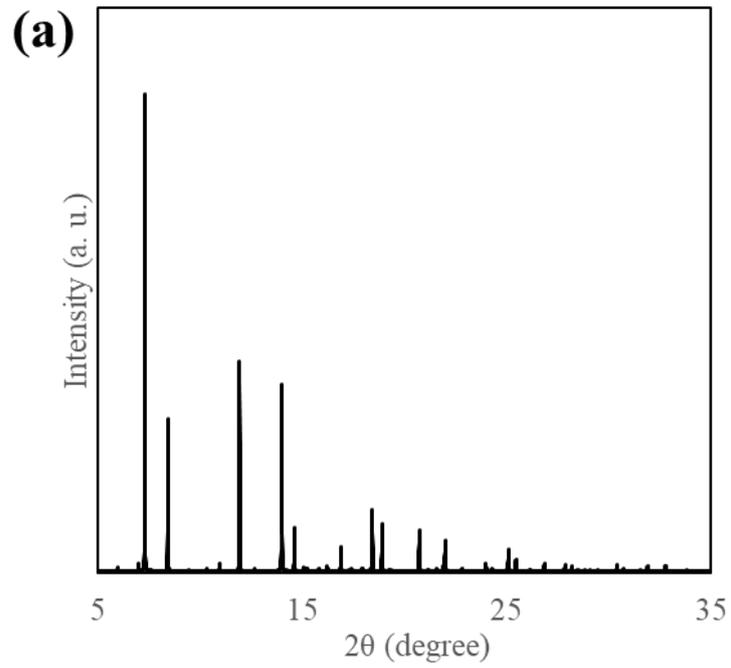


図 3.3 230°C における(a)SPD 測定結果、(b)Rietveld 解析結果 (赤のプロットは測定結果、淡青線はフィッティングによる回折ピーク、濃青線は残差、緑線はピーク位置を表す)。

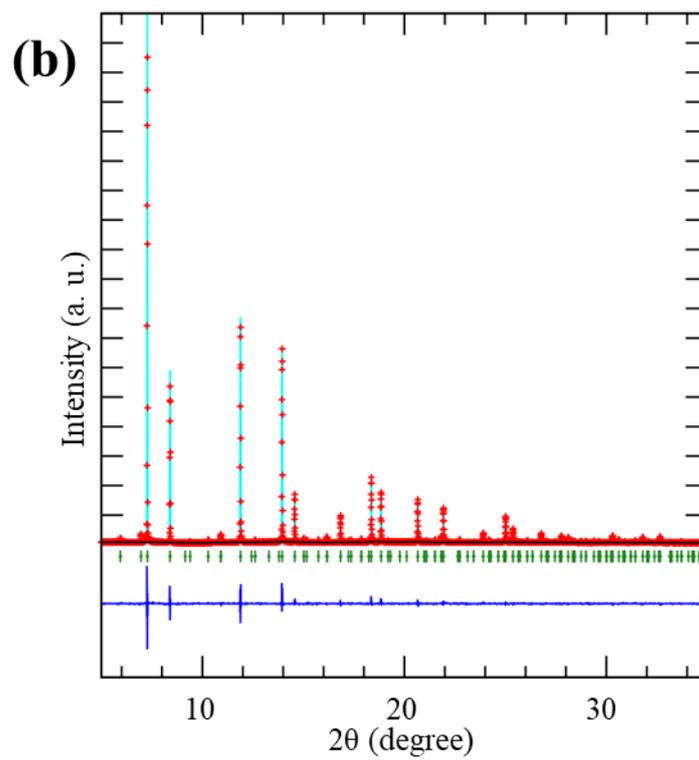
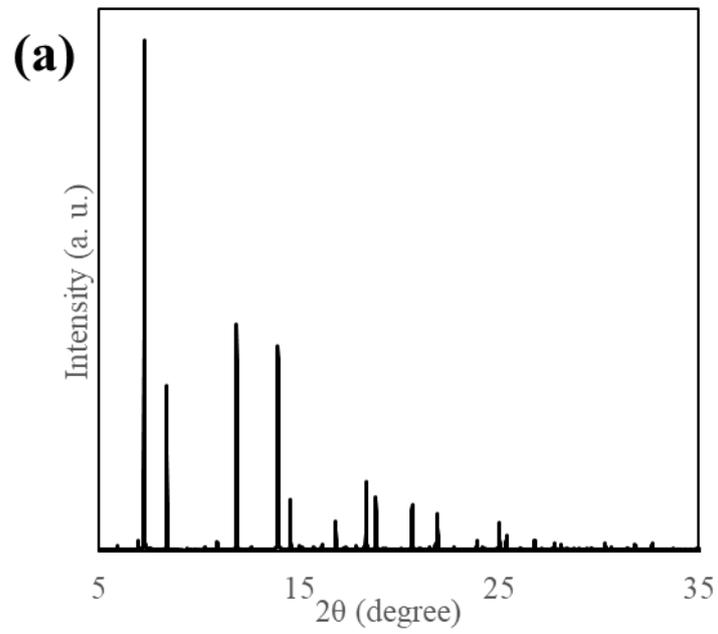


図 3.4 430°C における(a)SPD 測定結果、(b)Rietveld 解析結果 (赤のプロットは測定結果、淡青線はフィッティングによる回折ピーク、濃青線は残差、緑線はピーク位置を表す)。

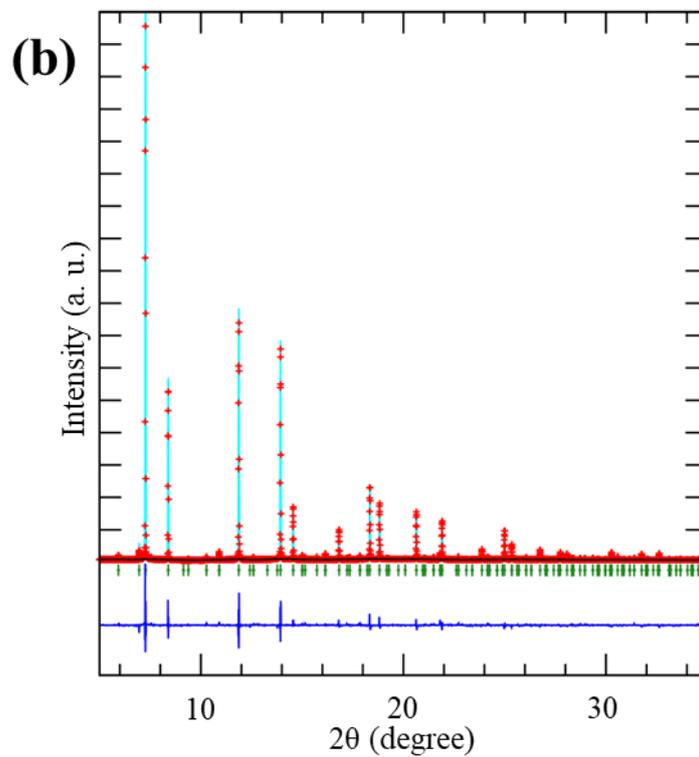
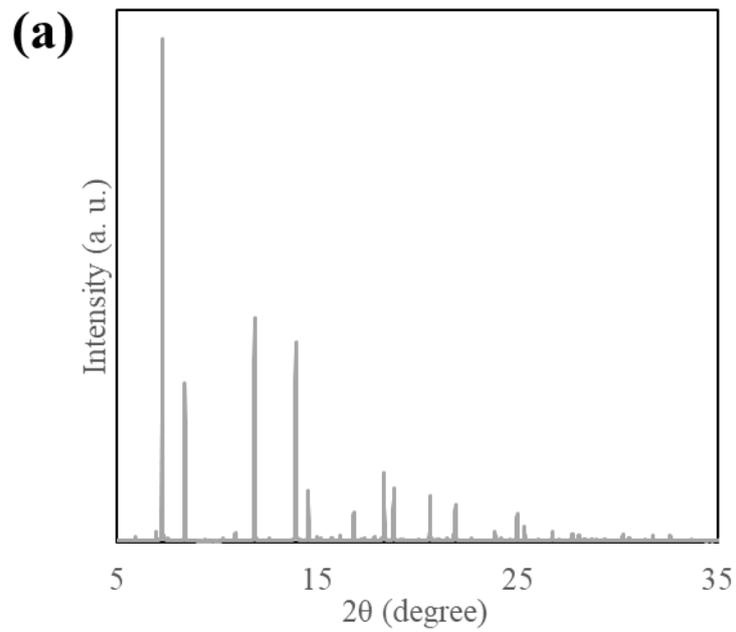


図 3.5 580°C における(a)SPD 測定結果、(b)Rietveld 解析結果 (赤のプロットは測定結果、淡青線はフィッティングによる回折ピーク、濃青線は残差、緑線はピーク位置を表す)。

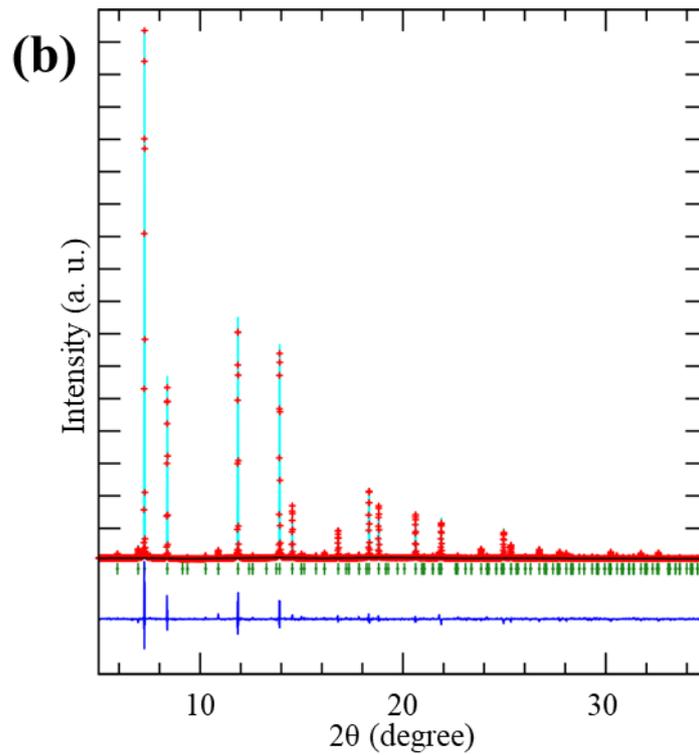
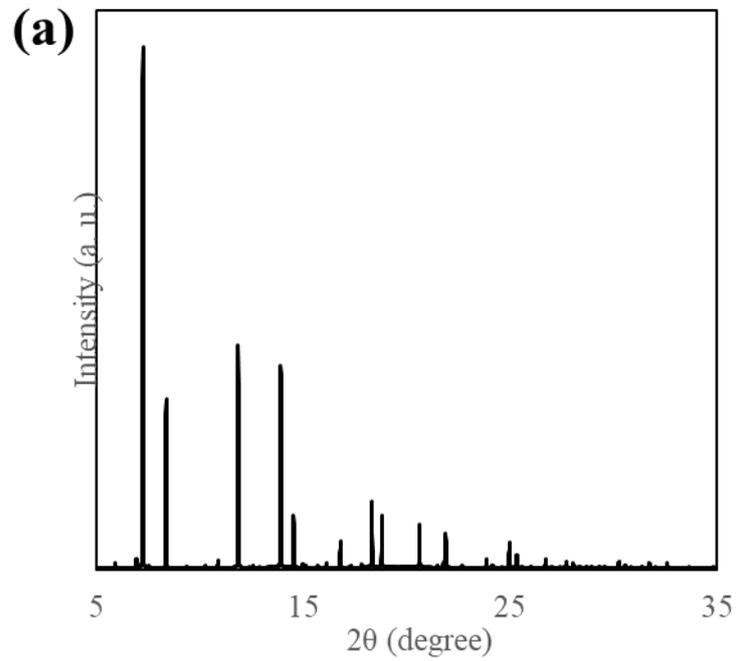


図 3.6 720°C における(a)SPD 測定結果、(b)Rietveld 解析結果 (赤のプロットは測定結果、淡青線はフィッティングによる回折ピーク、濃青線は残差、緑線はピーク位置を表す)。

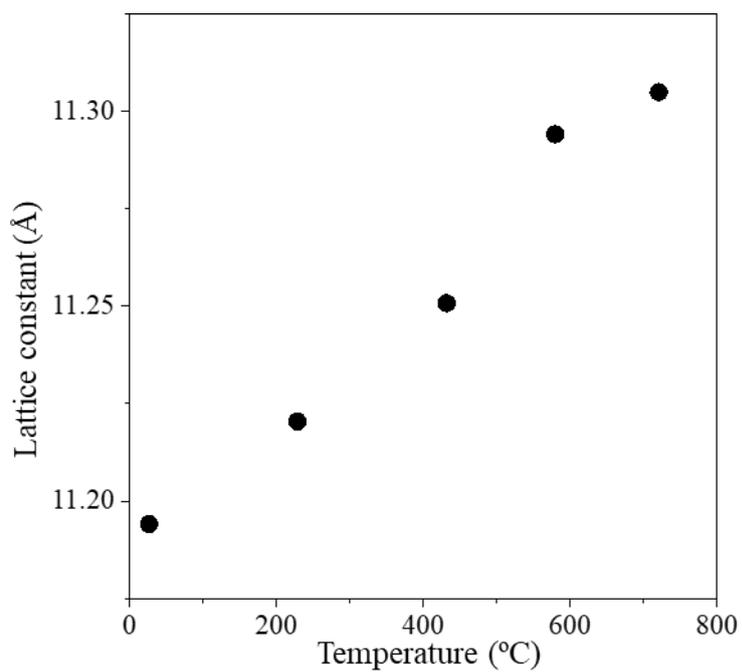


図 3.7 LWO67 の格子定数と温度の関係.

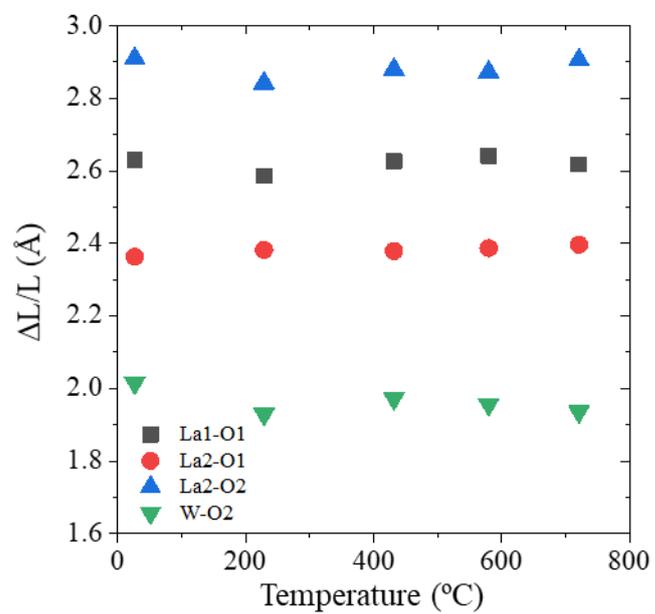


図 3.8 LWO67 における温度に対する各原子間距離.

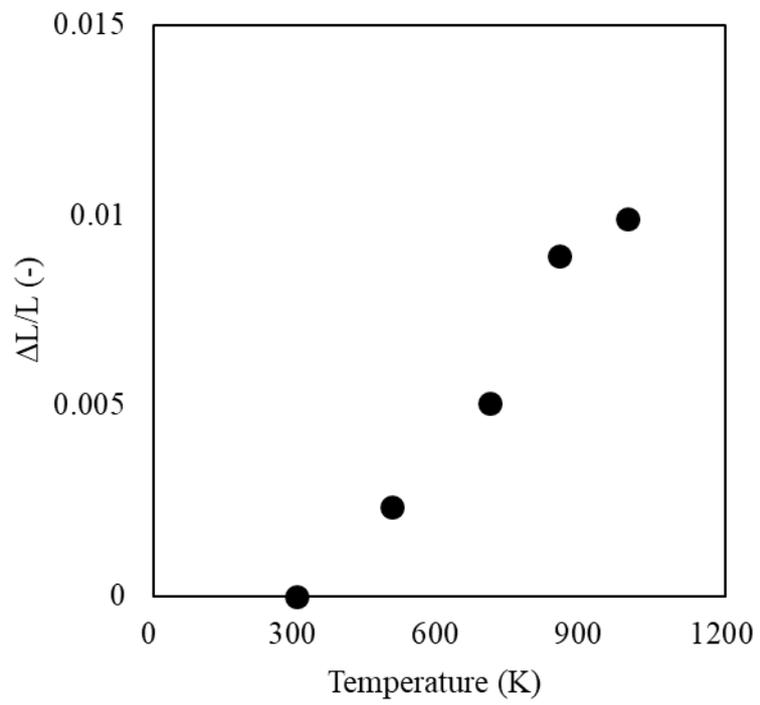


図 3.9 LWO67 の Tauc プロット.

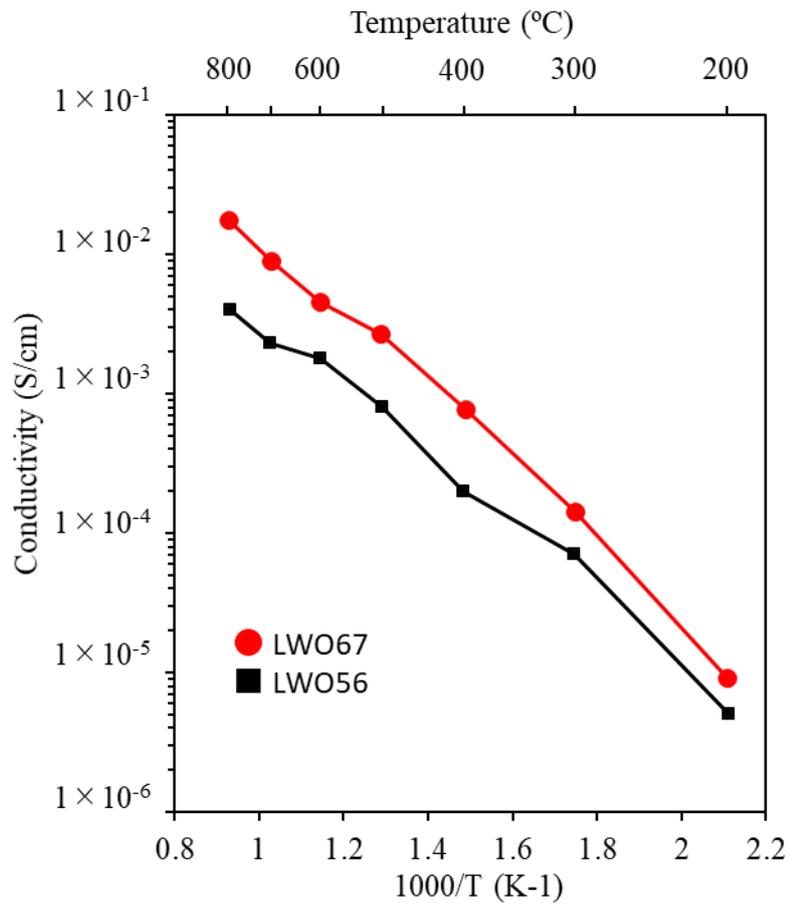


図 3.10 LWO67 の導電率測定結果. 比較対象として LWO56 の文献値を載せている [69].

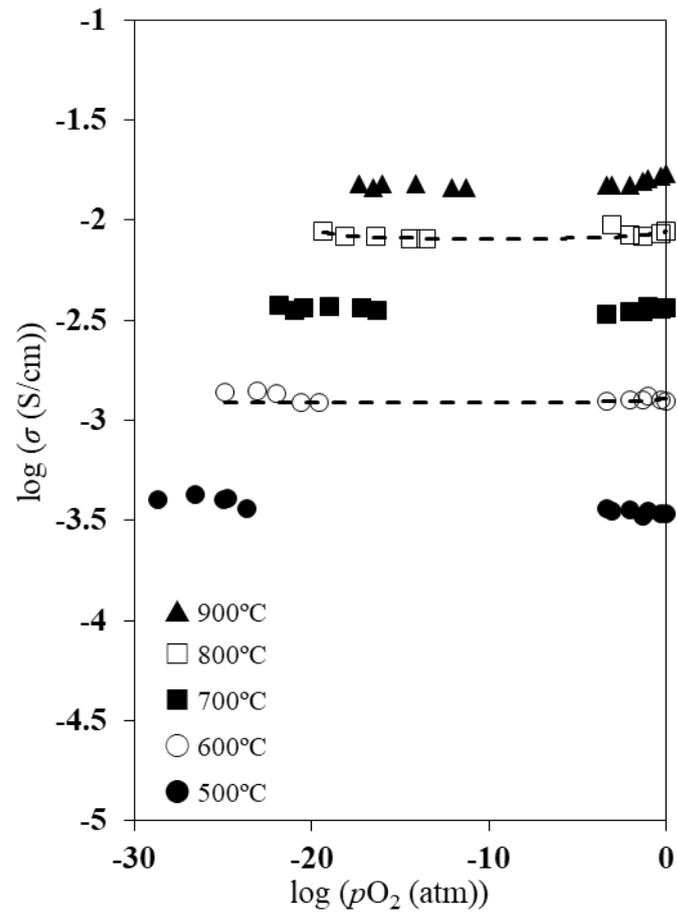


図 3.11 LWO67 の導電率の酸素分圧依存性測定結果.

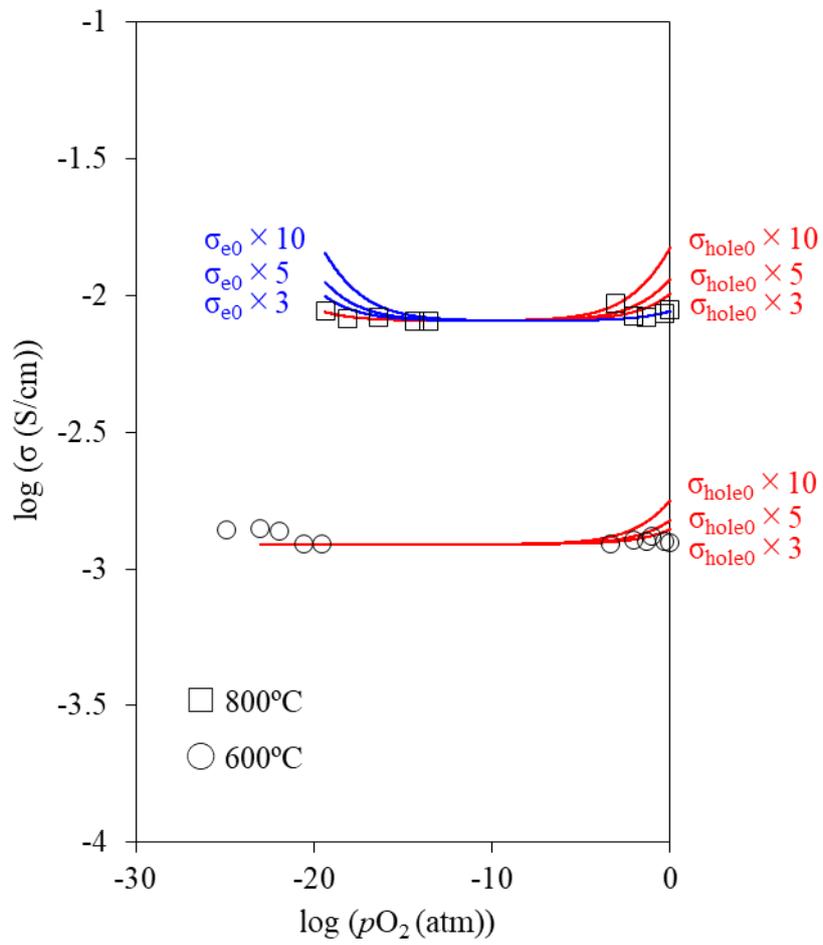


図 3.12 ホール伝導及び電子伝導のフィッティング値からの誤差評価.

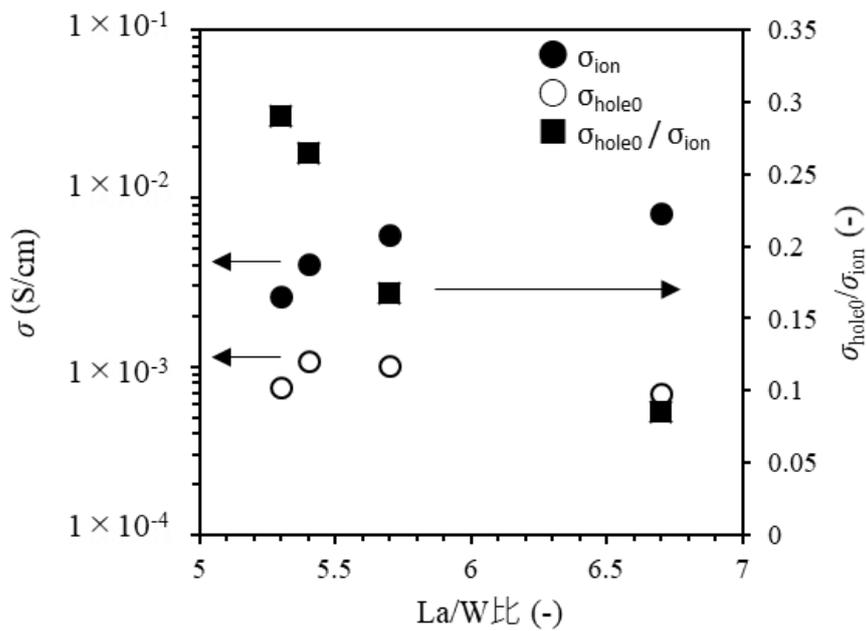


図 3.13 800°C における La/W 比とプロトン伝導度に対するホール伝導度の割合の関係。
LWO53~57 の値については文献値[69]を用いた。

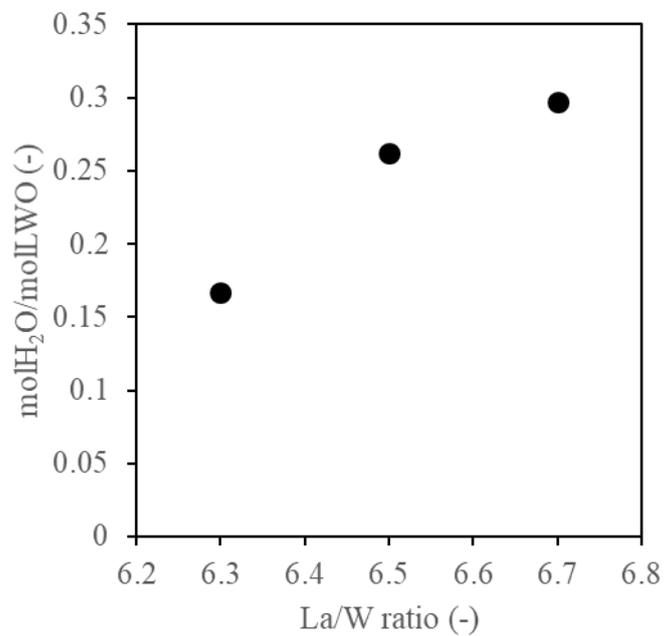


図 3.14 200°C における La/W 比と結晶構造中への水固容量の関係。

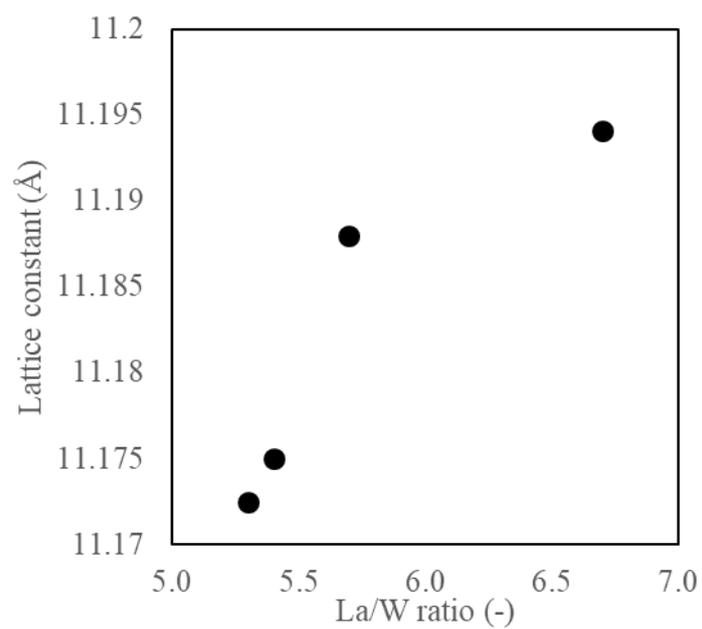


図 3.15 La/W 比と格子定数の関係 (LWO53~57 の値は文献値[178]を使用) .

第4章 電解質の輸送特性に着目した高効率 p-SOFC セルの設計

4.1 概要

電解質には主キャリアであるプロトンの他にホールや電子といったマイナーキャリアも存在し、これらの輸率が燃料電池としての発電効率に大きく影響してくる。本章では、電解質の輸送特性、電解質膜厚、外部取り出し電流に着目し、高効率 p-SOFC セルの設計を行い、電解質材料に要請される性能の抽出を行った。次に、LWO を含むプロトン伝導性電解質材料の輸送特性を用いて発電効率の比較を行った。その結果 LWO67 を薄膜電解質に用いた p-SOFC セルでは、現在 p-SOFC 用電解質材料として最も有望視されている材料を上回る非常に高効率なセルを実現可能であることがわかった。LWO67 ではプロトン伝導度が高いだけでなくホール伝導度が抑えられていることが原因と考えられ、LWO67 の p-SOFC 用電解質材料としての適性が示された。

4.2 計算に使用した式

本章では、既報の文献を参考にホール・電子伝導度を考慮した理論起電力の算出を行った。リーク電流を考慮した際の起電力を表す端子電圧 (terminal voltage: V_T) は、ネルンスト式から得られる理論起電力からリーク電流と過電圧の影響を差し引くことで得られる。また、リーク電流と過電圧はそれぞれホール・電子伝導と電解質のオーミック抵抗に起因する。 V_T は以下の式(4-1)で表される。

$$V_T = \int_{\mu_0}^{\mu_L} \frac{\sigma_{\text{ion}}}{r\sigma_{\text{elec}} - \sigma_{\text{ion}}} \frac{d\mu_x}{2ZF} \quad (4-1)$$

ここで、 μ_x 、 L 、 σ_{ion} 、 σ_{elec} 、 Z 、 F はそれぞれ、電解質中のある位置 x における酸素のケミカルポテンシャル、電解質の膜厚、イオン伝導度、ホール・電子伝導度、イオン価数、ファラデー定数を表す。また、一般的にプロトン伝導性材料中では、電子伝導度はホール伝導度と比べて無視できるほど小さく、600°C 以下におけるイオン伝導度ではプロトン伝導が支配的であることを考慮すると、式(4-1)は以下の式(4-2)のように書き換えられる。

$$V_T = \int_{\mu_0}^{\mu_L} \frac{\sigma_{H^{\bullet}}}{r\sigma_{h^{\bullet}} - \sigma_{H^{\bullet}}} \frac{d\mu_x}{2ZF} \quad (4-2)$$

ここで、 $\sigma_{H^{\bullet}}$ はプロトン伝導度、 $\sigma_{h^{\bullet}}$ はホール伝導度、 r はプロトンの移動による電流密度 ($J_{H^{\bullet}}$) とホールの移動による電流密度 ($J_{h^{\bullet}}$) の比であり、以下の式(4-3)で定義される。

$$r = \frac{J_{H^{\bullet}}}{J_{h^{\bullet}}} \quad (4-3)$$

また、外部に取り出し仕事として利用できる外部端子電流 (the external current: I_{ext}) は、プロトンの移動による電流 ($I_{H^{\bullet}}$) とホールの移動による電流 ($I_{h^{\bullet}}$) を用いて以下の式(4-4)~(4-6)のように表される。

$$I_{ext} = I_{h^{\bullet}} + I_{H^{\bullet}} \quad (4-4)$$

$$I_{ext} = -\frac{A}{L} \int_{\mu_0}^{\mu_L} \frac{(1+r)\sigma_{H^{\bullet}}\sigma_{h^{\bullet}}}{r\sigma_{h^{\bullet}} - \sigma_{H^{\bullet}}} \frac{d\mu_x}{2ZF} \quad (4-5)$$

$$I_{H^{\bullet}} = -\frac{A}{L} \int_{\mu_0}^{\mu_L} \frac{r\sigma_{H^{\bullet}}\sigma_{h^{\bullet}}}{r\sigma_{h^{\bullet}} - \sigma_{H^{\bullet}}} \frac{d\mu_x}{2ZF} \quad (4-6)$$

ここで、 A は電極表面積を表す。 $I_{H^{\bullet}} - I_{ext}$ で表されるリーク電流もまた、電解質の輸送特性から p-SOFC の発電効率を検討する上で重要な指標となる。本節では、発電効率 ε を式(4-7)、リーク電流効率を式(4-8)のように定義し、材料間で比較を行った。

$$\varepsilon = \frac{I_{ext} \cdot V_T}{I_{H^{\bullet}} \cdot V_{th}} \quad (4-7)$$

$$\text{Leak current ratio} = \frac{I_{H^{\bullet}} - I_{ext}}{I_{H^{\bullet}}} \times 100 \quad (4-8)$$

ここで、 V_{th} はアノードとカソードの pO_2 によって決まる理論起電力を表す。

4.3 電解質の輸送特性と p-SOFC 発電効率の相関

4.3.1 プロトン伝導度とホール伝導度の大小関係と発電効率の相関

実際の材料での輸送特性を用いる前段階として、プロトン伝導度とホール伝導度の大小関係と発電効率の相関について述べる。図 4.1(a)には、ホール伝導度を固定してプロトン伝導度のみを変化させた時の、図 4.1(b)には電解質膜厚を薄くして同様にプロトン伝導度のみを変えた時の発電効率計算結果を示す。計算に使用したパラメータを表 4.1 に示す。まず図 4.1(a)について、プロトン伝導度が増加すると最大発電効率が上昇した。発電効率は、各伝導度の絶対値ではなく相対的な大小関係、すなわち輸率で決まる。ホール伝導度を固定してプロトン伝導度を増加させることでプロトンの輸率が上昇し、発

電効率が上昇する。また、プロトン伝導度が大きいほど I_{ext} を大きくした時も高い発電効率が保たれる結果となった。先述した通り、 I_{ext} はプロトン伝導に起因する電流である。多くの I_{ext} を取り出すためには相当量のプロトン伝導が必要になり、 I_{ext} を多くするほどプロトン伝導に起因する電解質抵抗が発生して電圧が低下し発電効率が低下する。そのため、プロトン伝導度が大きいほど I_{ext} を大きくしたときの電解質抵抗が小さく、発電効率の低下が抑制されたと考えられる。次に図 4.1(b)では、膜厚を図 4.1(a)の 10 分の 1 とした時にプロトン伝導度のみを変化させた時の発電効率計算結果を示す。図 4.1(a)と同様、プロトン伝導度の増加とともに発電効率は増加し、最大発電効率は同じ値を示した。一方で、 I_{ext} を大きくした時の効率低下の挙動に違いが見られた。同じプロトン伝導度で比較した際、膜厚が薄いほど I_{ext} を大きくした際の効率低下が小さいことがわかる。これは、膜厚が薄いことで I_{ext} を大きくした際に発生するプロトン伝導による電圧低下が抑えられるためだと考えられる。

図 4.2 には、プロトン伝導度を固定しホール伝導度を変化させた時の発電効率計算結果を示す。図 4.2(a)は膜厚を 10 μm 、図 4.2(b)は 1 μm とした。図 4.2(a)を見ると、ホール伝導度の増加に伴い最大発電効率が減少し、 I_{ext} の値を同じにした時の発電効率も減少した。これはホール伝導度が増加したことによるリーク電流の増加が原因と考えられる。一方で、最大発電効率をとった後は、 I_{ext} を同じにした時の発電効率に差は見られなかった。従って、最大発電効率以降の効率低下具合はプロトン伝導に依存すると言える。さらに、膜厚を変えることで最大発電効率をとる I_{ext} が変化した。燃料電池は用途によって求められる I_{ext} が異なるため、条件に適した物性をもつ材料や電解質膜厚の設計が必要であると考えられる。

では、高効率 p-SOFC を実現するためにはどのようなセルが必要になるのか。高効率 p-SOFC を設計する上で重要なのは電解質の薄膜化である。繰り返しになるが、電解質は燃料電池部材の中で、最も抵抗が大きく電圧ロスの主要因でありその厚さは薄い方が望ましい。現在の薄膜量産技術では、数 μm の厚みの膜まで量産化が可能となっている [180]。そこで、電解質の膜厚を 3 μm と設定し、この条件で高効率を実現できるセルの設計を行った。具体的には、プロトン伝導度を 5×10^{-4} S/cm から 5×10^{-2} S/cm の間で、ホール伝導度を 1×10^{-6} S/cm から 1×10^{-2} S/cm の間で変化させ最大発電効率の計算を実施した。結果を図 4.3 に示す。

4.3.2 材料の輸送特性を踏まえた高効率 p-SOFC セルの設計

上記の結果を踏まえ、材料物性と発電効率の関係について検討を行った。既に述べた通り、 I_{ext} と膜厚が発電効率を計算する際の変数となっている。そのため、いずれかの条件を固定することで、もう一方の変数に対する発電効率の依存性を検討することができる。図 4.4(a)、(b)、(c)には、LWO67、 $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb)、 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY10)、について I_{ext} 、膜厚と発電効率の関係を示し、表 4.1 に計算に使用した物性値を示す。尚、電子伝導度も掲載しているが、その値はプロトン伝導度やホール伝導度と比べて非常に小さいことから本検討では考慮せずに計算を実施した。最高発電効率を見ると、プロトン伝導度では BCY10 や BZCYYb に劣る LWO67 が最も高い効率を示した。これは、LWO67 では BCY10 や BZCYYb に比べてホール伝導度が二桁程度低いためだと考えられる。また、現行の SOFC における典型的な運転条件である I_{ext} が 0.25 A/cm^2 の時の発電効率を見ると、LWO67 では膜厚を $1\sim 10 \mu\text{m}$ とした時に発電効率が最大となっている。一方、比較対象とした BCY10 や BZCYYb では、膜厚を約 $100 \mu\text{m}$ とした時に最大値を示した。図 4.5 には I_{ext} を 0.25 A/cm^2 とした時の各材料の膜厚と発電効率の関係を示す。LWO67 では、膜厚を $1\sim 5 \mu\text{m}$ の薄膜化した際に最大発電効率を得られる結果となった。この膜厚は、上述した通り現在の薄膜製造技術において量産可能な膜厚領域と一致している。図 4.6 には、p-SOFC の実現条件である膜厚 $= 3 \mu\text{m}$ 、 $I_{\text{ext}} = 0.25 \text{ A/cm}^2$ とした時の各材料の輸送特性と発電効率の関係を示す。図 4.4 で示した材料に加え、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY20) の計算結果も加えた。使用した物性値を表 4.1 に示す。LWO67 を電解質に用いた場合、BZCYYb を上回る発電効率を実現できることが明らかとなった。プロトン伝導性電解質の中で最も高いプロトン伝導性を示す材料として注目されている BZCYYb を上回る発電効率を示したことは、LWO67 で最も性能が良い p-SOFC が実現可能であることを意味しており、非常に大きな成果であると考えられる。図 4.7 には、電解質膜厚を $5 \mu\text{m}$ に変えた時の各材料の輸送特性と発電効率の関係を示す。 $3 \mu\text{m}$ 時の結果と発電効率を比較すると、LWO67 では僅かに減少したのに対し、他材料では増加する傾向が見られた。これらの膜厚に対する発電効率変化の傾向の違いは、輸送特性の違いに起因すると考えられる。これまでの検討結果から、ホール伝導度は最大発電効率に、プロトン伝導度はその発電効率を維持できる膜厚に主に効いていると言える。すなわち、ホール伝導度が高いほど最大発電効率は大きくなり、かつプロトン伝導度が大きいほど電解質膜厚を厚くした際にも高い発電効率を得られる。まず LWO67 に関しては、

ホール伝導が抑制されている一方で他材料と比較するとプロトン伝導が小さいことから膜厚を大きくすると効率が低下すると考えられる。言い換えると、LWO67 が高い発電効率を示すことができるのは電解質が薄膜時に限定されることになるが、第1章でも述べた通り p-SOFC においては電解質が薄膜であった方が都合が良い。従って、LWO67 の輸送特性は p-SOFC の電解質として非常に適していると言える。一方、他材料ではプロトン伝導性が高いもののホール伝導も大きい。そのため、電解質を薄膜にした際はホール伝導の影響で効率が小さく、膜厚を大きくすることでその影響が小さくなり効率が上がったと考えられる。

さらに図 4.8 には、膜厚とリーク電流効率の関係を示す。全ての材料において、膜厚を薄くするにつれてリーク電流の割合が増加した。これは、膜厚が薄くなるとホール伝導に起因するリーク電流の影響が増大するためであると考えられる。その中で、LWO67 はいずれの膜厚においてもリーク電流がよく抑えられていることがわかった。LWO67 では、薄膜化した際もリーク電流が抑えられていることで、高い発電効率の実現可能であると考えられる。

既に述べている通り、電解質に起因するオーミック抵抗は燃料電池の発電効率を下げ大きな要因であるため、可能な限り薄くするのが望ましい。しかし、ホール伝導度が大きい材料では電解質を薄くしすぎるとリーク電流が発生し、同様に発電効率の低下が懸念される。本章での検討により、LWO は膜厚を薄くしてもリーク電流が抑えられ高い発電効率を実現できる、p-SOFC の電解質に適した材料であることが示された。

4.4 結論

本章では、電解質の輸送特性に基づき、ホール伝導に起因するリーク電流を考慮した理論起電力を算出した。また、高効率 p-SOFC の設計を行い、LWO67 や他のプロトン伝導性電解質材料の p-SOFC への適応可能性を検討した。

- ・ 外部に取り出すことができる端子電流 I_{ext} は、電解質材料のプロトン伝導度に依存する。プロトン伝導度が大きいほど、 I_{ext} を大きくした時の電圧降下が小さくなる。
- ・ ホール伝導度が大きい場合、リーク電流を抑制するために膜厚を大きくする必要があるため、最大発電効率を示す膜厚が大きくなる。

- ・ プロトン伝導性電解質の発電効率を比較すると、LWO67 は p-SOFC 用電解質材料の筆頭である BZCYYb を上回る値を実現可能であることがわかった。
- ・ 膜厚と最大発電効率の関係について、BZCYYb と LWO67 とで比較した。その結果、p-SOFC の実現条件である膜厚 3 μm 、 $I_{\text{ext}}=0.25 \text{ A/cm}^2$ の条件下において、LWO67 が BZCYYb を上回る発電効率を実現できる結果となった。この膜厚は現在の薄膜作製技術によって作製可能な膜厚であることから、LWO によって現状では最も発電効率が高い p-SOFC を実現できる可能性が示された。
- ・ 膜厚を 5 μm とした場合の発電効率は膜厚が 3 μm の時と比較して、LWO67 では低下し他の材料では上昇する結果となった。挙動が異なった原因として輸送特性の違いが挙げられた。LWO67 ではホール伝導が抑制されているもののプロトン伝導が他材料と比較して小さいことから電解質を薄膜にした際に特に高い発電効率を得られ、ホール伝導度が大きい他材料では反対に電解質膜厚を厚くすることで発電効率が上がると考えられる。

表 4.1 計算に用いた各材料の輸送特性.

Samples	Conductivities at 600°C (S/cm)		Ref.
	σ_{ion}	σ_{hole0}	
BZCYYb	1.2×10^{-2}	4.1×10^{-3}	[74]
LWO67	1.2×10^{-3}	5.5×10^{-5}	-
BZY20	1.2×10^{-3}	5.3×10^{-3}	[181]
BCY10	1.6×10^{-2}	5.4×10^{-3}	[181]

※ $\sigma_{\text{ion}} \sim \sigma_{\text{proton}} = \sigma_{\text{H}^+}$ 、 $\sigma_{\text{hole0}} = \sigma_{\text{h}^+}$.

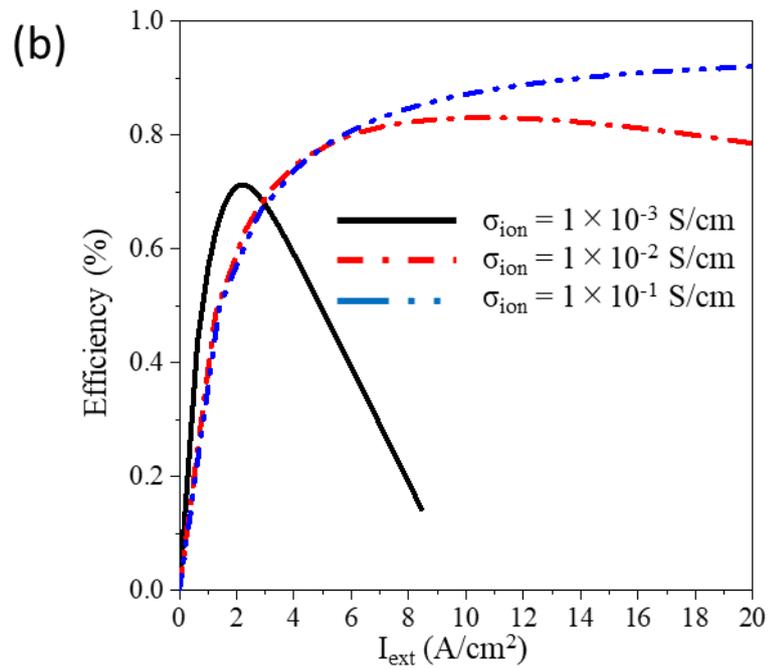
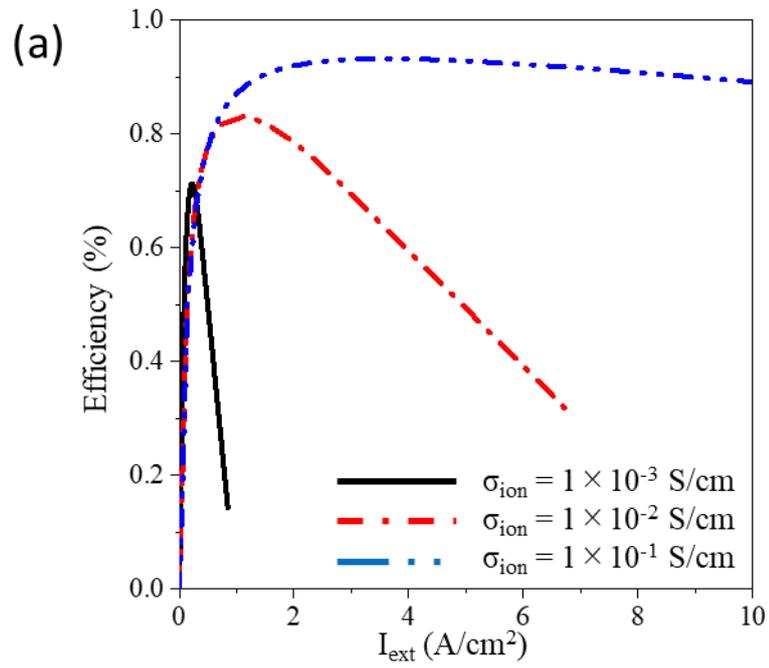


図 4.1 膜厚を変えた時のプロトン伝導度が発電効率に与える影響. (a)膜厚: 0.01 mm、(b)膜厚: 0.001 mm.

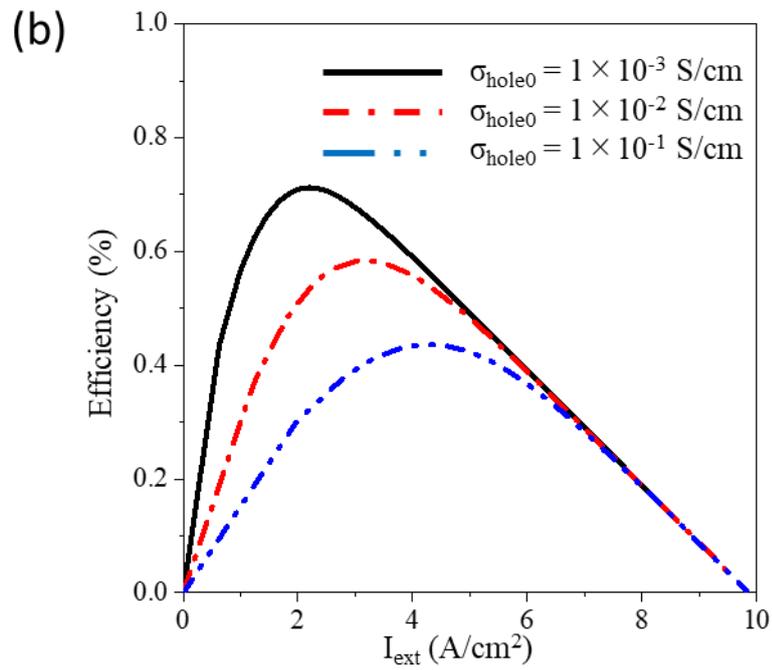
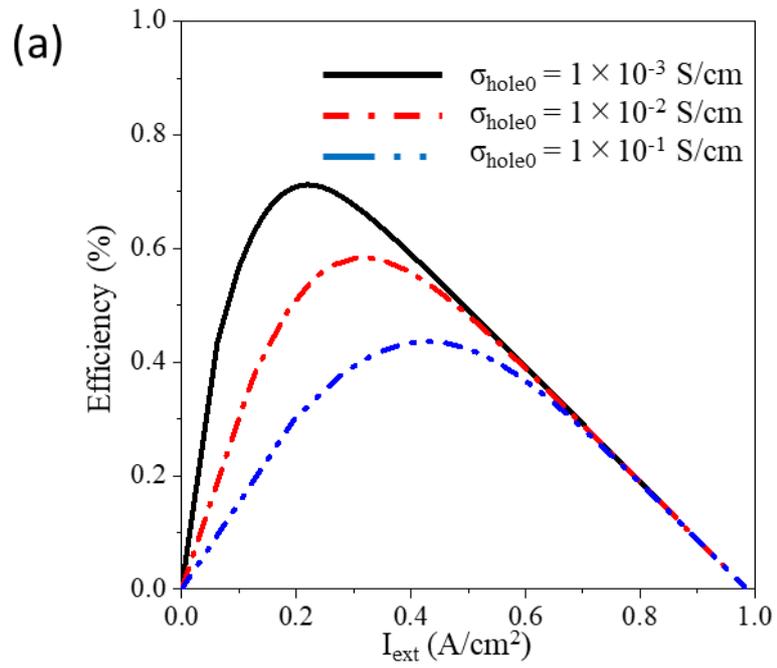


図 4.2 膜厚を変えた時のホール伝導度と発電効率の関係. (a)膜厚: 0.01mm、(b)膜厚: 0.001 mm.

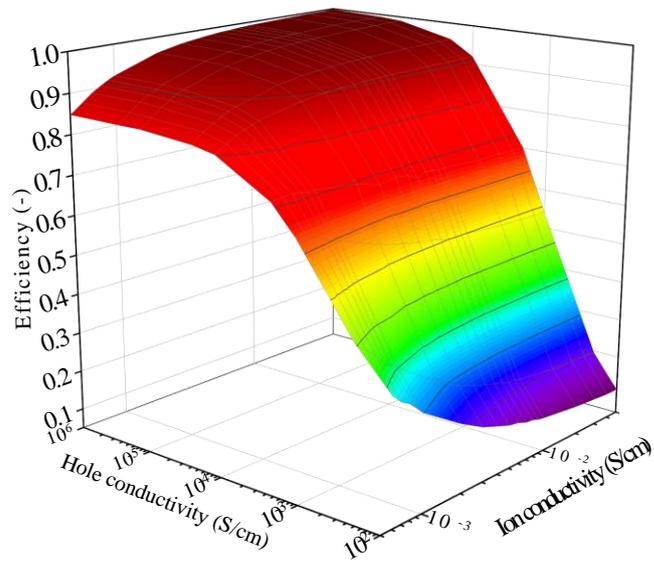
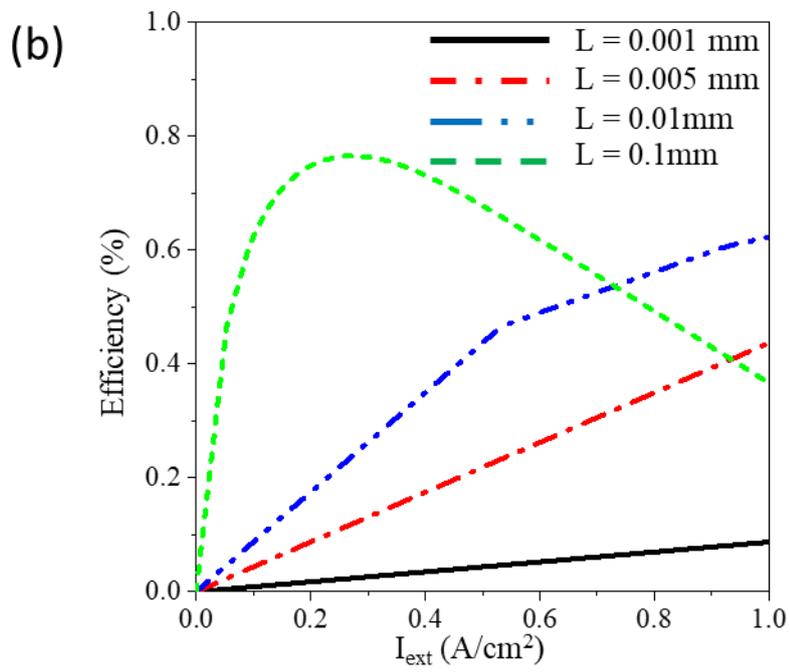
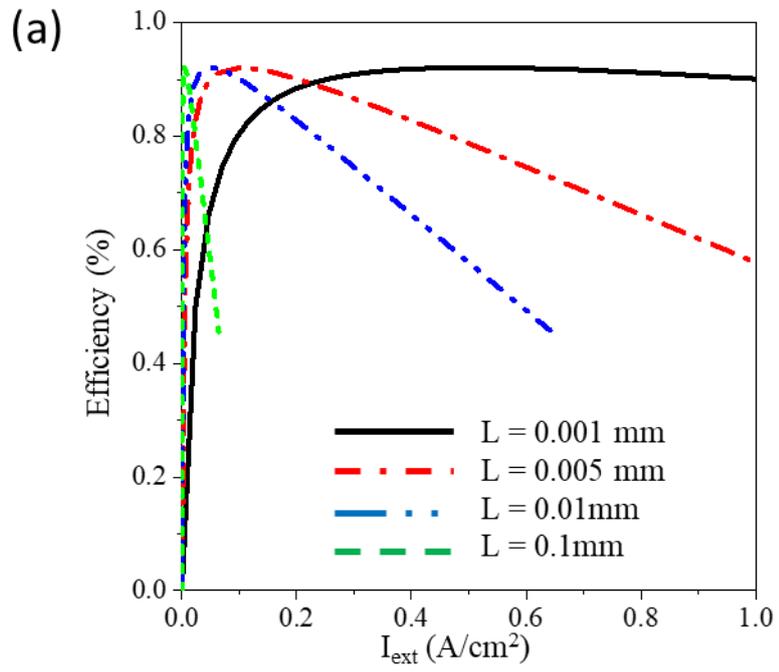


図 4.3 電解質のイオン伝導度、ホール伝導度と最大発電効率の関係. (温度: 600°C、膜厚: 3 μm 、 I_{ext} : 0.25 A/cm²).



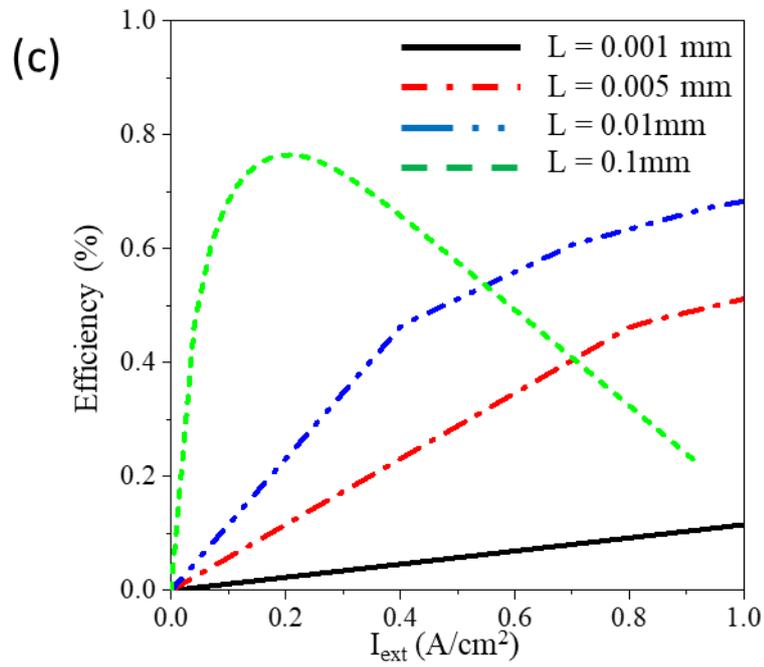


図 4.4 I_{ext} 、膜厚と発電効率の関係 (a)LWO67、(b)BCY10、(c)BZCYYb.

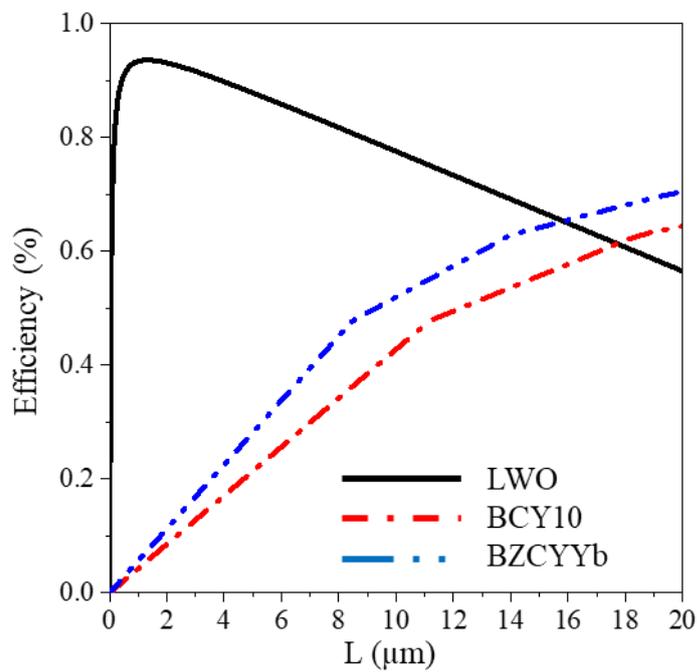


図 4.5 LWO、BCY10、BZCYYb の膜厚と発電効率の関係 ($I_{\text{ext}}=0.25 \text{ A/cm}^2$) .

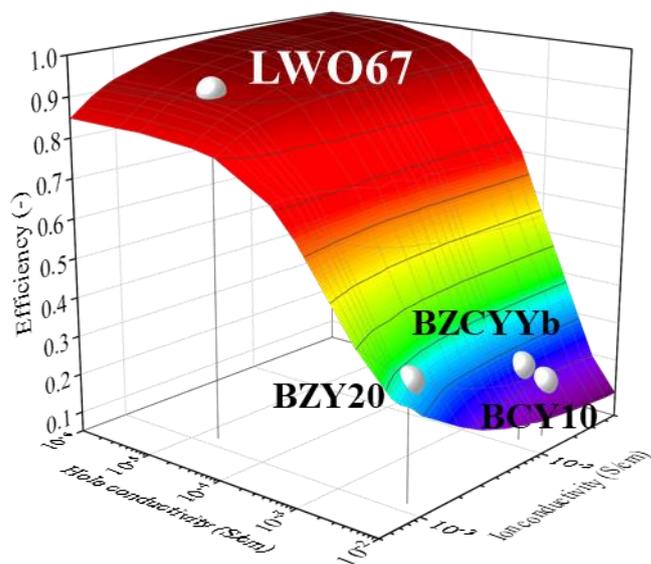


図 4.6 LWO67、BCY10、BZCYYb、BZY20 の輸送特性と発電効率の関係（温度：
600°C、膜厚：3 μm、 I_{ext} : 0.25 A/cm²）。

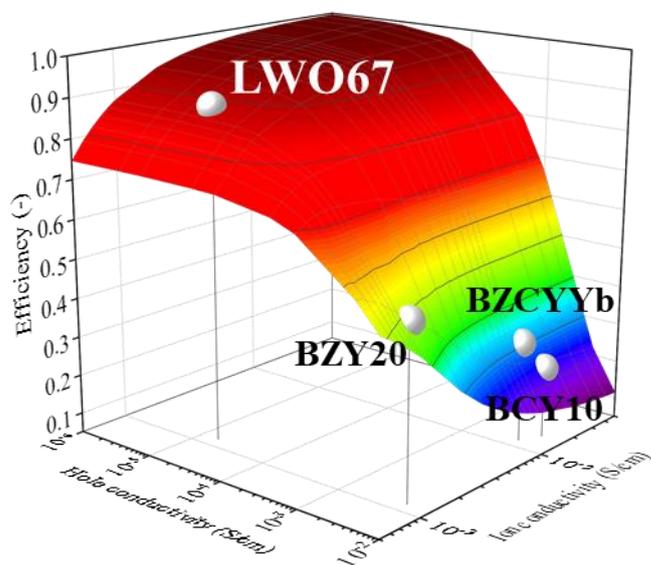


図 4.7 LWO67、BCY10、BZCYYb、BZY20 の輸送特性と発電効率の関係（温度：
600°C、膜厚：5 μm、 I_{ext} : 0.25 A/cm²）。

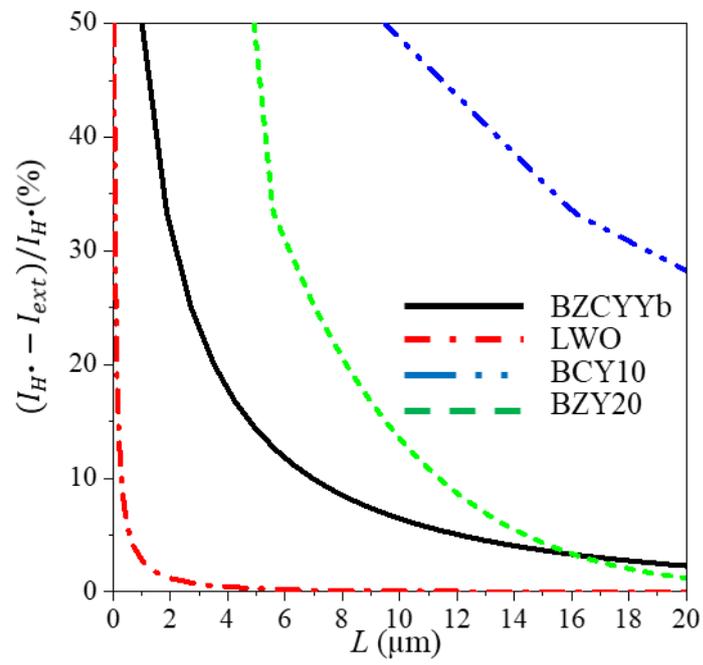


図 4.8 LWO、BCY10、BZY20、BZCYYb の 600°C における膜厚とリーク電流効率の関係。

第5章 反応抑制層がセル性能に与える影響

5.1 概要

本章では、反応抑制層の電解質と電極の界面への挿入が電極反応に与える影響に注目した。燃料電池セルを作製する際、電極と電解質の界面安定性がセル性能に大きく影響を及ぼす。材料間でカチオンの移動や化学反応が起きた場合、不純物相が形成されるなどして界面のプロトン伝導性が減少し、セル全体の性能も減少することが懸念される。そのため、材料間での反応を抑制する反応抑制層としてプロトン伝導性が低い $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC10) と、プロトン伝導性を有する $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{7-\delta}$ (LCO) の利用を検討した。p-SOFC の場合、電解質を伝導したプロトンがカソード反応に寄与するため、電解質とカソードの界面に挿入する反応抑制層もプロトン伝導性を有する方が望ましいと考えられる。しかし、低プロトン伝導性の GDC10 を p-SOFC の反応抑制層として利用することで、p-SOFC の性能低下の原因となっているカソード内での水の生成反応を抑制できる利点が報告されている[62,182]。Sun らは、プロトン伝導性のカソードでは反応に伴い生成した水がカソード中の反応活性点を減らすことで発電性能が低下するとしている[182]。また、Zayas らは、LWO を電解質に、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC20) を反応抑制層に用い、カソード材料を変えた時の抵抗値の大きさについて検討している[62]。それによると、GDC を中間層に用いることで電極と電解質の界面における水の生成反応が抑制され、カソード材料によっては電極抵抗を大きく低減することが可能になるとしている。しかし、これらの結果に対してインピーダンス測定を含めた詳細な解析は行われていない。そこで本章では、プロトン伝導度が異なる GDC10 と LCO の 2 材料について、反応抑制層として使用した時の電極反応に与える影響について比較を行い、反応抑制層としての GDC10 の優位性について検討した。また、LCO については La/Ce 比を変えることで導電率を上げる検討も合わせて行った。

5.2 測定セルの作製

5.2.1 LCO 試料の作製

LCO 試料は既報[183]を参考にクエン酸重合法で作製した。以下に手順を示す。

1. $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を出発物質とし、量論比になるよう秤量した後に超純水を加えホットスターラーで 80°C に加熱・攪拌しながら溶解させた。尚、La/Ce 比の動かし方だが、La と Ce の総 mol 量を 4 に固定し La を増やした分だけ Ce を減らした。具体的には、La:Ce=1.0:3.0、2.0:2.0、2.2:1.8、2.6:1.4、3.0:1.0 の試料を作製した。以降、例えば La:Ce=1.0:3.0 の試料を LCO10 と表記する。
2. 試料が溶解した後、モル比でカチオンの 1.5 倍のクエン酸一水和物を加え、溶解させた。
3. 28%アンモニア水で中和後、 120°C で加熱し水分を飛ばした。
4. 水分が蒸発後、 200°C まで昇温し仮焼きを行い黒色粉末を得た。
5. エタノールを加えてめのう乳鉢で粉碎後、箱型電気炉を用いて 900°C で焼成した。焼成時間は 6 時間とし、昇温速度は $300^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。
6. 得られた白色粉末をめのう乳鉢で粉碎後、 ZrO_2 ボールとエタノールと共にスクリーン管瓶に入れボールミル粉碎を行った。粉碎時間は 24 時間とした。
7. 粉碎後、 ZrO_2 ボールを取り除きエタノールを乾燥させ、LCO 粉末を得た。
8. LCO 粉末を手動油圧ポンプと錠剤成型器を用いて $10\text{mm}\phi$ のペレットに成型した。成型時の圧力は $0.6\text{ t}/\text{cm}^2$ とし、加圧時間は 5 分程度とした。次に、成型したペレットを包装用袋にいれ真空包装器を用いて封入した後、冷間静水圧成型機により加圧した。圧力は $17\text{ t}/\text{cm}^2$ とし、加圧時間は 30 分程度とした。
9. 成型後のペレットを取り出し、箱型電気炉にて焼成を行った。 ZrO_2 製板上にペレットを乗せ、 Al_2O_3 製のるつぼを蓋として被せた。焼成温度は 1500°C とし、焼成時間は 6 時間とした。
10. 焼成後のペレットの両面を耐水ペーパー (#640、#1200、#2000、#4000) で鏡面研磨した。研磨後、両面にイオンコーターで Pt 膜を成膜し電極として Pt ペーストを塗布した。その後、箱型電気炉にて 930°C で焼成を行った。焼成時間は 1 時間とし、昇温速度は $300^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。焼成後、導電率測定用ペレットを得た。

5.2.2 測定セル作製

測定に使用した電解質支持型セルは以下の手順で作製した。

1. 1200°C 焼成後の LWO 粉末を $10\text{mm}\phi$ のペレットに成型した。手順は LCO ペレットと同様である。

2. 成型後の試料を取り出し、箱型電気炉にて焼成を行った。ZrO₂ 製板を 2 枚重ね、その上に成型した試料を乗せ、Al₂O₃ 製のるつぼを蓋として被せた。1650°C で 10 時間焼成を行い、昇温速度は 1000°C までは 1000°C/h、1000°C から 1650°C までは 300°C/h とし、降温速度は 1650°C から 800°C までは 200°C/h、800°C から室温までは 800°C/h とした。
3. 焼成後の試料は両面を耐水ペーパー (#600、#1200、#2000) で鏡面研磨した。その後、アセトンとエタノールにて表面の洗浄を行った。洗浄時間は 5 分とし、アセトンとエタノールを交互に 2 回ずつ行った。
4. その後、アセトンをしみこませた綿棒で表面を 100 回程度擦り、LWO ペレットを得た。
5. ペレットの片面に PLD 法により反応防止層を製膜した。温度は 600°C、 $pO_2=1$ Pa、成膜時間は 5 分とした。
6. 反応防止層を製膜した面に作用極として SFN を、反対の面に対極用の Pt ペーストを塗布した。電極面積は 0.03 cm² とした。また、参照極として Pt ワイヤを Pt ペーストを用いてペレットの周囲に固定した。その後、930°C で 1 時間焼成し、測定用ペレットを得た。図 5.1 に測定セルの模式図を、図 5.2 に実際のセルを示す。

5.2.3 測定条件

様々な条件下でインピーダンス測定を行い、反応防止層が電極反応に与える影響を検討した。燃料電池が運転する際にカソードで起きる水蒸気の生成反応は、複数の段階に分けられると考えられる。カソード分極、酸素分圧、水蒸気分圧の条件を変えた時のインピーダンスの依存性を調べることで、抵抗が大きい段階を特定することが可能になる。表 5.1 に本検討における測定条件を示す。

5.3 実験結果

5.3.1 LCO における導電率向上検討

5.3.1.1 XRD を用いた組成分析

図 5.3 に La/Ce 比を変えて合成した LCO 試料の XRD 測定結果を示す。LCO20~LCO26 では不純物由来のピークは確認されず、試料が単相で合成されたことが確認された。一

方、LCO10 と LCO28、LCO30 では La_2O_3 由来と思われる不純物ピークが確認され、LCO30 では不純物ピークがより顕著に表れた。これらの結果から、LCO でも LWO と同様に La/Ce 比をある程度変えて試料合成が可能であり、その上限が La:Ce=2.6:1.4 であることがわかった。

5.3.1.2 導電率測定結果

図 5.4 に導電率測定に用いたペレットを、図 5.5 に導電率測定の結果を示す。測定温度は 800°C から 200°C の降温過程とし、雰囲気は 3%加湿 3% H_2 -Ar とした。図 5.5 を見ると、導電率が La/Ce 比によって変化しているのがわかる。 500°C における導電率の大小関係を図 5.6 に示す。試料が単相で合成された LCO10~LCO26 では、La/Ce 比の増加と共に導電率の向上が確認された。一方で、LCO28~LCO30 では導電率が低下しており、 La_2O_3 の分相が原因と考えられる。以降の節では、本検討で導電率が最も高かった LCO26 も中間層の候補材料として検討した。

5.3.1.3 LCO26 の輸送特性評価

第 3 章において LWO67 に対して行ったのと同様に、LCO26 についても導電率の酸素分圧依存性を測定し輸率の導出を行った。 600°C と 800°C における導電率の酸素分圧依存性測定結果を図 5.7 に、フィッティングによって導出された輸率を表 5.2 に示す。図 5.7 を見ると低酸素分圧側で導電率が大きくなっており、電子伝導の影響が出ていることがわかる。また、第 3 章の LWO67 と同様にフィッティングの誤差が大きくなっていることから、 σ_{hole0} と σ_{e0} のフィッティング値をそれぞれ 3、5、10 倍した時の値を実測値と比較し、結果を図 5.8 に示す。いずれの温度においても、得られた σ_{hole0} と σ_{e0} はその 3 倍以下に収まっていると考えられる。

5.3.2 インピーダンス測定を用いた電解質支持型セルにおける反応抑制層がカソード反応に与える影響評価

5.3.2.1 材料間の反応性評価

図 5.9 から図 5.11 に LWO と電極材料に関する粉末 XRD 回折結果を示す。単体試料の合成結果について、電解質・電極いずれの材料も単相で合成されていることが確認された。LWO とカソード電極材料との混合粉末について、LWO+SFN 混合粉末では、主に

30° 付近に不純物相とみられるピークが確認され、 La_2O_3 に帰属された。また、LWO とアノード電極材料である NiO-GDC10 の混合粉末では、LWO のピークは確認されず、 $\text{La}(\text{Ni}_{0.8}\text{W}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ と NiO のピークのみが確認された。LWO は NiO と反応することが以前から指摘されており [118]、今回の結果から LWO 中に Ni が取り込まれ、構造変化を起こしたと考えられる。

一方、中間層である GDC10 と LCO26 について、GDC10 では SFN、NiO のいずれの混合粉末においても不純物相は確認されなかった。一方で、LCO26 については不純物相に由来するピークが僅かに確認された。

5.3.2.2 反応抑制層に GDC10 を用いたセル

図 5.12 から図 5.15 にインピーダンス測定結果を示す。いずれの条件においても、オーム抵抗と 2 つの電極抵抗に起因する半円が測定された。これらの結果を、オーム抵抗と 2 つの RQ 半円が直列に繋がった等価回路 $R_{\text{ohm}}(RQ_{\text{HF}})(RQ_{\text{LF}})$ でフィッティングした。ここで、 Q はコンスタントフェーズエレメント (CPE) を、添え字の HF、LF はそれぞれ高周波数側 (High Frequency)、低周波数側 (Low Frequency) を表す。分極抵抗は、有効電極面積である 0.07 cm^2 をかけて area specific resistance (ASR) に変換した。表 5.3 にフィッティング結果を示す。図 5.16 から図 5.19 に各条件に対する抵抗値の依存性を示す。

Capacitive effect

capacitive effect は反応によってある程度決まっており、その大きさを比較することで、各抵抗が同じ反応段階を示しているかを確認することが可能となる。表 5.3 を見ると、いずれの測定条件においても、 C_{HF} は $10^{-5} - 10^{-4} \text{ F/cm}^2$ の範囲、 C_{LF} は $10^{-2} - 10^{-1} \text{ F/cm}^2$ の範囲の値をとっていることがわかる。このことから、各条件で観測された R_{HF} と R_{LF} は同じ反応段階による抵抗であることが確認された。

温度依存性

図 5.12 に温度を 800°C から 600°C まで変えた時のインピーダンス測定結果を示す。アノード側には 3%加湿 20% H_2 -Ar ガス、カソード側には 3%加湿 20% O_2 -Ar ガスを流した。温度が上昇するにつれ、 R_{HF} と R_{LF} の値はともに減少した。また、図 5.16 には活性化エ

エネルギーを求めるために作製したアレニウスプロットを示す。 R_{HF} と R_{LF} の活性化エネルギーはそれぞれ 1.6 eV と 1.4 eV と求められた。

カソード分極依存性

図 5.13 に 600°C においてカソード分極をかけた際のインピーダンス測定結果を、図 5.17 に電極抵抗のカソード分極依存性を示す。アノード側には 3%加湿 20% H_2 -Ar ガスを、カソード側には 3%加湿 20% O_2 -Ar ガスを流した。図 5.17 において、主に電解質に由来すると考えられるオミック抵抗の大きさは、分極に依存せず一定であった。このことから、カソード分極は電解質中のプロトン伝導に影響しないことがわかった。また、図 5.13 からわかるように、 R_{HF} 、 R_{LF} 共にカソード分極に対する依存性は見られなかった。このことから R_{HF} と R_{LF} は、電極反応を構成する複数の素反応の中でも電子の移動を伴わない反応に起因する抵抗と考えられる。すなわち、 R_{HF} と R_{LF} は電荷移動抵抗以外の抵抗であると考えられる。

酸素分圧依存性

図 5.14 に 600°C においてカソード側の酸素分圧(pO_2)を変えた時のインピーダンス測定結果を、図 5.18 に電極抵抗の酸素分圧依存性を示す。アノード側には 3%加湿 20% H_2 -Ar ガスを、カソード側には 3%加湿の O_2 -Ar ガスを、 pO_2 が 10^{-2} - 10^0 atm の範囲で変化させて流した。図 5.14 において、カソード分極をかけた際と同様にオミック抵抗は酸素分圧に依存せず一定の値を示した。一方電極抵抗については、 R_{HF} は pO_2 への依存性は見られなかったのに対し、 R_{LF} は pO_2 が大きくなるにつれて小さくなった。図 5.18 より、 R_{LF} の pO_2 に対する反応次数は 0.3 と求められた。

水蒸気分圧依存性

図 5.15 に 600°C において水蒸気分圧を変えた時のインピーダンス測定結果を、図 5.19 に電極抵抗の水蒸気分圧依存性を示す。図 5.15 において、他の条件と同様にオミック抵抗は水蒸気分圧に依存しなかった。また、図 5.19 からわかるように電極抵抗も水蒸気分圧には依存せず一定の値を示した。

5.3.2.3 反応抑制層に LCO26 を用いたセル

図 5.20 から図 5.23 にインピーダンス測定結果を示す。800°C から 600°C まで開回路条件で測定を行った後、600°C で条件を振った測定を行った。600°C と 700°C における測定では円弧が 2 つ見られたが、800°C では 1 つだった。そこで、600°C と 700°C の測定結果については等価回路 $R_{\text{ohm}}(RQ_{\text{HF}})(RQ_{\text{LF}})$ を用いてフィッティングを行い、800°C の結果については等価回路 $R_{\text{ohm}}(RQ)$ を用いた。表 5.4 にフィッティング結果を示し、図 5.24 から図 5.27 に各条件に対する抵抗値の依存性を示す。

Capacitive effect

表 5.4 を見ると、 C_{HF} は 700°C と 800°C において $10^{-6} - 10^{-5} \text{ F/cm}^2$ の範囲で、600°C においては 10^{-4} F/cm^2 であった。 C_{LF} は 700°C と 600°C において $10^{-1} - 10^0 \text{ F/cm}^2$ の範囲の値をとり、800°C では観測されなかった。これらのことから、600°C における高周波数側の抵抗には複数の反応段階が含まれている可能性があるものの、各条件で観測された R_{HF} と R_{LF} は同じ反応段階による抵抗であることが確認された。以降は 800°C における抵抗やキャパシタンスは R_{HF} や C_{HF} と表記する。

温度依存性

図 5.20 に温度を 800°C から 600°C まで変えた時のインピーダンス測定結果を示す。アノード側には 3%加湿 20% H_2 -Ar ガス、カソード側には 3%加湿 20% O_2 -Ar ガスを流した。温度の上昇とともに、 R_{HF} と R_{LF} の値は減少した。図 5.24 には活性化エネルギーを求めするために作製したアレニウスプロットを示す。 R_{LF} の活性化エネルギーは 1.53 eV と求められ、GDC10 を中間層に用いたセルにおける R_{LF} と同等の値を示した。

カソード分極依存性

図 5.21 に 600°C にてカソード分極をかけた際のインピーダンス測定結果を、図 5.25 に電極抵抗のカソード分極依存性を示す。アノード側には 3%加湿 20% H_2 -Ar ガスを、カソード側には 3%加湿 20% O_2 -Ar ガスを流した。オミック抵抗の大きさは、GDC10 を中間層に用いたセルと同様カソード分極に依存せず一定であった。図 5.25 を見ると、 R_{HF} と R_{LF} はともにカソード分極に従って減少していることがわかる。このことから、 R_{HF} と R_{LF} は電荷移動抵抗であると考えられる。

酸素分圧依存性

図 5.22 に 600°C においてカソード側の pO_2 を変えた時のインピーダンス測定結果を、図 5.26 に電極抵抗の酸素分圧依存性を示す。アノード側には 3%加湿 20% H_2 -Ar ガスを、カソード側には 3%加湿の O_2 -Ar ガスを、 pO_2 が $10^{-3} - 10^0$ atm の範囲で変化させて流した。図 5.22 において、カソード分極をかけた時と同様にオーム抵抗は酸素分圧に依存せず一定の値を示した。電極抵抗について、GDC10 セルと同様に R_{HF} は pO_2 に依存せず一定の値を示した。一方、 R_{LF} は酸素分圧に従って減少し、図 5.26 より反応次数は 0.1 と求められた。

水蒸気分圧依存性

図 5.23 に 600°C において水蒸気分圧を変えた時のインピーダンス測定結果を、図 5.27 に電極抵抗の水蒸気分圧依存性を示す。図 5.23 において、他の条件と同様にオーム抵抗は水蒸気分圧に依存しなかった。また、図 5.27 からわかるように電極抵抗も水蒸気分圧には依存せず一定の値を示した。

5.3.2.4 考察

これまで得られた結果を基に、反応抑制層がカソード反応に及ぼす影響について考察する。これまでの報告から、プロトン伝導性電解質に酸化物イオン-電子混合伝導性のカソードを使用した場合の反応は、次のような複数の素反応に分けられる：(1)カソード表面における酸素の解離及び吸着 (steps 1-2)；(2) O^- のカソード表面から三相界面への拡散 (steps 3-4)；(3)プロトンの電解質から三相界面への拡散 (step 5)；(4)プロトンと O^{2-} の反応 (steps 8-9)；(5)水の解離 (step 10)。また、step の中にはある次数で pO_2 や pH_2O へ依存することが知られており、これらをまとめて表 5.5 に示す。

GDC10 セルについて

観測された R_{HF} と R_{LF} のうち、まず R_{HF} について考察する。 C_{HF} の値は $10^{-5} - 10^{-4}$ F/cm² 程度であり、また活性化エネルギーが 1.6 eV であった。インピーダンスに反映されると予想されていた、電解質や反応抑制層の粒界におけるプロトン伝導では、一般的にキャパシタンスは 10^{-11} F/cm² 程度、活性化エネルギーは 0.6 eV 程度を示すとされている。

このことから電解質や反応抑制層のバルクや粒界におけるプロトンの拡散抵抗とは考えにくい。また、インピーダンス測定の結果からカソード分極、 pO_2 、 pH_2O のいずれにも依存性を示さなかった。以上を勘案すると、 R_{HF} は電解質から反応抑制層にかけてのプロトンの移動に起因する抵抗と考えられる。表 5.5 ではこの反応を step 6 と表現している。次に R_{LF} について考察する。 C_{LF} の値は $10^{-2} - 10^{-1} \text{ F/cm}^2$ 程度であり、また活性化エネルギーは 1.4 eV であった。これらの値は、電極における酸素の還元反応において一般的に観測される値に一致する。特に、カソードに用いた SFN 系材料における電極抵抗の活性化エネルギーは 1.2 eV と報告されている。従って、 R_{LF} はカソードにおける酸素還元反応に起因すると考えられる。また、インピーダンス測定の結果、 pO_2 に対してのみ次数 0.3 で依存することがわかっている。以上より、 R_{LF} はカソード表面から三相界面に向かって O が移動する反応 (step 3) に起因する抵抗と考えられる。これらをまとめて図 5.28 (a) に示す。プロトン伝導性の低い GDC10 を反応抑制層として使用したことの影響が R_{HF} として観測された。しかし、5.1 節でも述べたカソードにおける水の生成反応は、律速段階として観測されなかった。この結果は、これまでプロトン伝導性電解質に酸化物イオン-電子混合伝導性カソードを用いた際には水の生成反応が律速段階の一つとして報告されてきた[184]ことと合わせて、GDC10 を反応抑制層として利用することの利点を示した既往報告とも一致する[62,182]。一方、抵抗値そのものは R_{HF} 、 R_{LF} ともに大きいため今後改善する必要がある。まず R_{HF} については、反応抑制層である GDC10 の厚みを薄くすることで低減できると考えられるため、電解質とカソードの反応を抑制できる最小の厚みを検討することが改善策として挙げられる。また、 R_{LF} は単純にカソードの性能に依存するため、構造を含めたカソードの状態を改善する必要があると考えられる。その原因の一つとして、カソードの焼き付け温度が挙げられる。文献[94]では、カソードの焼き付けを 1200°C で行っているのに対し、今回の測定では約 300°C 低い 930°C で焼き付けている。これは、 1200°C の高温で焼成した場合、成膜した電解質及び反応抑制層の崩壊が確認されたためである。従って、 900°C 程度の温度でも焼き付けが可能な材料をカソードとして選定することで、 R_{LF} を低減することができると考えられる。

LCO26 セルについて

GDC10 セルと同様にまず R_{HF} から考察する。 C_{HF} の値は $10^{-6} - 10^{-4} \text{ F/cm}^2$ 程度であった。キャパシタンスの値から、電解質や反応抑制層のバルクや粒界におけるプロトンの

拡散抵抗ではないと考えられる。また、カソード分極に従って抵抗値が減少し、 pO_2 と pH_2O には依存しなかった。以上より、 R_{HF} は電荷移動反応の中でも、step 4 で表される反応に起因する抵抗と考えられる。GDC10 セルにおいては、高周波数側に電解質から中間層にかけてのプロトン移動に起因する抵抗が見られていたが、LCO26 セルでは見られなかった。中間層をプロトン伝導体に変えたことでプロトン移動過程由来の抵抗値が減少したためと考えられる。しかし、同じ材料をカソードに使用しているにも関わらず、GDC10 セルでは step 4 の反応に由来する抵抗は観測されなかった。次に、 R_{LF} について考察する。 C_{LF} の値は $10^{-2} - 10^{-1} \text{ F/cm}^2$ 程度であり、また活性化エネルギーは 1.5 eV であった。GDC10 セルにおける C_{LF} と同様、電極における酸素の還元反応における活性化エネルギーの値と一致しており、特に SFN 系材料において同様の値が報告されている。従って、 R_{LF} はカソードにおける酸素還元反応に起因すると考えられる。また、インピーダンス測定の結果、 pO_2 に対してのみ次数 0.1 で依存した。以上より、 R_{LF} はカソードに吸着した酸素が電子を受け取りイオン化する過程(step 2)に起因する抵抗と考えられる。次数に関する理論値と実測値の差は、焼成条件の問題に起因する電極の構造による影響と考えられる。電極の焼成は、材料によって差はあるものの 1000°C 以上で行うのが一般的である。しかし、PLD 法で成膜した膜は高温焼成時に壊れる恐れがあったため、本検討では電極の焼成を 930°C で行っている。この温度は、発電時にガラスシールを溶かすために最低限必要な温度であり、この条件であれば膜質に影響がないことは確認されている。反応過程に関する検討結果をまとめて図 5.28(b)に示す。律速段階が GDC10 を反応抑制層として用いた際と異なるのは、GDC10 と LCO26 の輸送特性の違いに起因すると考えられる。まず、GDC10 セルで律速段階として観測された、電解質から反応抑制層へのプロトンの移動に起因する抵抗は、LCO26 セルでは律速段階として観測されなかった。これは、LCO26 がプロトン伝導性を有するためであると考えられる。一方、GDC10 セルの場合と異なり電子が関わる過程が律速段階として観測された。これは、LCO26 ではプロトン伝導性が支配的であり、電子伝導性が低いためであると考えられる。律速段階として観測された step 2 と step 4 のうち、特に抵抗値が大きかった step 4 は、カソードから拡散してきた酸化物イオンと電子がカソードと反応抑制層の界面で反応する過程である。この反応過程が滞り無く進行するためには、反応抑制層が酸化物イオン伝導性と電子伝導性を有し、反応場が広がることが望ましい。しかし、LCO26 の酸化物イオン伝導性及び電子伝導性は共に低いため、反応場が限定され律速

過程として観測されたと考えられる。さらに、GDC10 セルと LCO26 セルで電極抵抗の大きさ自体を比較すると、LCO26 セルの方がより大きい抵抗を観測している。このことは、GDC10 セルの際と同様に電極構造を改善する必要性を示唆するのに加え、LCO26 セルで律速段階であった電子が関わる反応が電極抵抗全体においてより支配的であることを示唆していると考えられる。

本章では、輸送特性が異なる GDC10 と LCO26 を反応抑制層として用い、カソード反応に与える影響について評価した。その結果 GDC10 セルでは、プロトン伝導性が低いことで電解質から反応抑制層にプロトンが拡散する過程が律速段階として観測された。一方の LCO26 セルでは、酸化物イオン伝導性及び電子伝導性が低いことから酸化物イオンと電子が関わる過程が律速段階として観測された。また、電極抵抗の大きさは、GDC10 セルを反応抑制層に用いたセルでより小さい結果となった。従って、電解質とカソードの界面に用いる反応抑制層の輸送特性としては、酸化物イオン伝導性及び電子伝導性が重要であり、加えてプロトン伝導性を有した場合はより抵抗を低減できると考えられる。

5.4 結論

カソードと電解質の反応を抑制する目的で挿入した反応抑制層の輸送特性がカソードにおける反応に与える影響を評価する目的で、異なる輸送特性を持つ GDC10 と LCO を反応抑制層としたセルを作製し、カソード分極、 pO_2 、 pH_2O をパラメータとしてインピーダンス測定を行った。LCO については La/Ce 比を変えた試料を作製し、導電率測定や輸送特性評価を行った。インピーダンス測定で観測された各抵抗について、パラメータへの依存度を評価することで律速段階になっている反応過程を明らかにした。さらに、解析結果について反応抑制層の輸送特性に着目し考察を行った。

- ・ La/Ce 比を変えた LCO 試料を作製した結果、La/Ce 比が 2.0 から 2.6 の試料は単相で合成され、La/Ce 比が 2.6 の試料(LCO26)で酸素空孔の増加によると考えられる導電率の上昇が観測された。
- ・ LCO26 の導電率の酸素分圧依存性を評価した結果、低酸素分圧側で電子伝導性に

よると考えられる導電率の上昇が観測された。

GDC10 を反応抑制層としたセルにおけるインピーダンス測定の結果、

- ・ インピーダンス測定の結果、いずれの条件下でも高周波数側(HF)と低周波数側(LF)にそれぞれ一つずつの抵抗 (R_{HF} 、 R_{LF}) が観測された。
- ・ R_{HF} について、キャパシタンスの値は $10^{-5} - 10^{-4} \text{ F/cm}^2$ を示し、活性化エネルギーは 1.6 eV であった。また、抵抗値はカソード分極、 $p\text{O}_2$ 、 $p\text{H}_2\text{O}$ のいずれにも依存しなかった。
- ・ R_{LF} について、キャパシタンスの値は $10^{-2} - 10^{-1} \text{ F/cm}^2$ を示し、活性化エネルギーは 1.4 eV であった。また、抵抗値は $p\text{O}_2$ の増加と共に減少し、反応次数は 0.3 であった。一方、カソード分極、 $p\text{H}_2\text{O}$ には依存しなかった。
- ・ これらの結果から、 R_{HF} が電解質から反応抑制層へプロトンが移動する過程に起因する抵抗、 R_{LF} が O^- のカソード表面から三相界面への移動過程に起因する抵抗に帰属された。
- ・ 反応場が反応抑制層内部にまで拡大したことで、水の生成過程が律速段階として観測されなかった可能性が示唆された。

LCO26 を反応抑制層としたセルにおけるインピーダンス測定の結果について、

- ・ インピーダンス測定の結果、 600°C と 700°C においては R_{HF} と R_{LF} の二つの円弧が観測された。 800°C においては円弧が一つのみ観測され、キャパシタンスの値から R_{HF} と決定された。
- ・ R_{HF} について、キャパシタンスの値は $10^{-6} - 10^{-4} \text{ F/cm}^2$ を示した。また、カソード分極に従って抵抗値が減少したが、 $p\text{O}_2$ 、 $p\text{H}_2\text{O}$ には依存しなかった。
- ・ R_{LF} について、キャパシタンスの値は $10^{-2} - 10^{-1} \text{ F/cm}^2$ を示し、活性化エネルギーは 1.5 eV であった。また、抵抗値はカソード分極と $p\text{O}_2$ に従って減少し、 $p\text{O}_2$ には反応次数 0.1 で依存した。一方、 $p\text{H}_2\text{O}$ には依存しなかった。
- ・ これらの結果から、 R_{HF} が O^- が三相界面で電子を受け取る反応に起因する抵抗、 R_{LF} がカソードに吸着した酸素が電子を受け取る反応に起因する抵抗に帰属された。

両者の結果から、

- ・ 酸化物イオン及び電子混合伝導性材料とプロトン伝導性材料では、前者の方がプロトン伝導性電解質とカソードの界面に挿入する反応抑制層として適していることがわかった。

- ・ 反応抑制層として、プロトン・酸化物イオン・電子混合伝導性の材料を用いることで、電極抵抗をより低減できると考えられる。

表 5.1 インピーダンス測定条件

		pO_2 (atm)			
		0.01	0.1	0.2	1
pH_2O (atm)	0.03	○	○	○	○
	0.05			○	
	0.1			○	

表 5.2 導電率の酸素分圧依存性評価結果から得られた 600°C と 800°C における LCO26 の輸率.

	600°C		800°C	
	結果	誤差	結果	誤差
σ_{ion}	1.50×10^{-4}	-	3.03×10^{-3}	-
σ_{hole0}	1.41×10^{-5}	1.85×10^{-4}	2.71×10^{-4}	2.72×10^{-3}
σ_{e0}	7.65×10^{-10}	1.25×10^{-10}	3.47×10^{-7}	4.21×10^{-8}

表 5.3 GDC10 を中間層に用いたセルのフィッティング結果.

	R_{HF}	C_{HF}	n_{HF}	R_{LF}	C_{LF}	n_{LF}
Temperature (°C)						
600	4.2	2.3×10^{-5}	0.53	11	2.3×10^{-1}	0.42
700	0.66	1.9×10^{-5}	0.56	1.4	4.9×10^{-2}	0.42
800	0.089	1.4×10^{-4}	0.69	0.39	5.8×10^{-2}	0.41
Cathode polarization (V)						
-0.05	4.3	2.5×10^{-5}	0.57	12	2.4×10^{-1}	0.41
-0.10	4.2	2.3×10^{-5}	0.60	9.6	1.4×10^{-1}	0.43
pO_2 (atm)						
0.01	3.7	1.8×10^{-5}	0.52	30	3.6×10^{-0}	0.32
0.1	3.8	2.0×10^{-5}	0.54	14	4.4×10^{-1}	0.36
1.0	3.9	2.3×10^{-5}	0.53	7.6	1.7×10^{-1}	0.44
pH_2O (atm)						
0.05	4.0	2.2×10^{-5}	0.54	13	3.5×10^{-1}	0.37
0.1	4.1	2.2×10^{-5}	0.54	13	3.6×10^{-1}	0.38

※ R : Resistance ($\Omega \text{ cm}^2$)、 C : Capacitance (F/cm^2)、HF: High Frequency、LF: Low Frequency

表 5.4 LCO26 を中間層に用いたセルのフィッティング結果.

	R_{HF}	C_{HF}	n_{HF}	R_{LF}	C_{LF}	n_{LF}
Temperature (°C)						
600	19	1.0×10^{-4}	0.26	15	1.5×10^{-1}	0.73
700	2.7	6.3×10^{-6}	0.34	1.1	2.4×10^{-1}	0.53
800	0.52	2.9×10^{-5}	0.35	–	–	–
Cathode polarization (V)						
–0.05	18	6.8×10^{-5}	0.26	11	1.4×10^{-1}	0.80
–0.10	17	4.0×10^{-5}	0.29	11	1.3×10^{-1}	0.82
–0.20	14	1.2×10^{-5}	0.33	7.3	1.1×10^{-1}	0.85
pO_2 (atm)						
0.001	19	4.2×10^{-5}	0.28	33	2.2×10^{-1}	0.76
0.01	22	1.3×10^{-4}	0.27	28	1.9×10^{-1}	0.77
0.1	21	1.5×10^{-4}	0.27	20	1.7×10^{-1}	0.72
1.0	17	9.8×10^{-5}	0.27	17	2.2×10^{-1}	0.59
pH_2O (%)						
0.05	35	3.5×10^{-4}	0.29	40	1.2×10^{-1}	0.71
0.1	33	2.4×10^{-4}	0.28	38	1.3×10^{-1}	0.70

※ R : Resistance ($\Omega \text{ cm}^2$)、 C : Capacitance (F/cm^2)、HF: High Frequency、LF: Low Frequency

表 5.5 プロトン伝導性電解質に酸化物イオン-電子混合伝導性空気極を使用した際の反応経路.

Step	Elementary reaction	m	n
1	$O_2(\text{gas}) \rightarrow 2O_{\text{ads}}$	1	0
2	$O_{\text{ads}} + e' \rightarrow O_{\text{ads}}^-$	3/8	0
3	$O_{\text{ads}}^- \rightarrow O_{\text{TPB}}^-$	1/4	0
4	$O_{\text{TPB}}^- + e' \rightarrow O_{\text{TPB}}^{2-}$	0	0
5	$H^+_{\text{LWO}} \rightleftharpoons H^+_{\text{TPB}}$	0	1/2
6	$H^+_{\text{anode}} \rightarrow H^+_{\text{cathode}}$	0	0
7	$H^+_{\text{LWO}} \rightarrow H^+_{\text{GDC}}$	0	0
8	$H^+_{\text{TPB}} + O_{\text{TPB}}^{2-} \rightleftharpoons OH^-_{\text{TPB}}$	0	1/2
9	$H^+_{\text{TPB}} + OH^-_{\text{TPB}} \rightleftharpoons H_2O_{\text{TPB}}$	0	1
10	$H_2O_{\text{TPB}} \rightleftharpoons H_2O(\text{gas})$	0	1

※m: pO_2 に対する反応次数、n: pH_2O に対する反応次数.

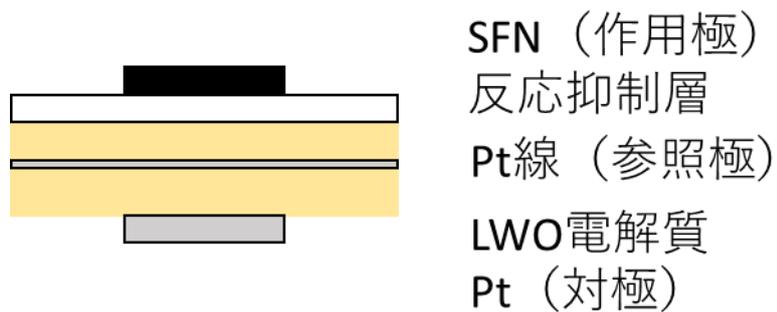


図 5.1 インピーダンス測定に用いた三極セルの模式図.

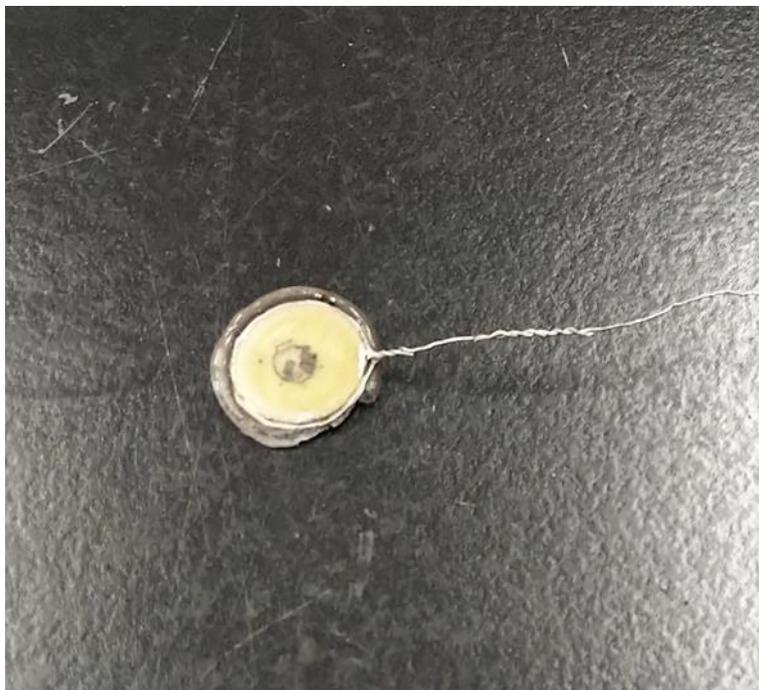


図 5.2 測定後のセル (アノード及びカソードの Au 線と Au メッシュは装置から取り外す際にセルから外れた) .

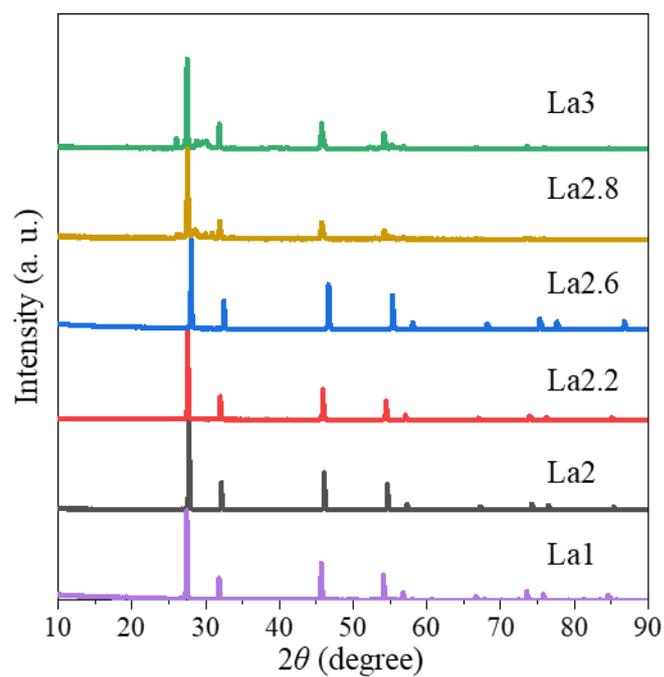


図 5.3 La/Ce 比を変えた LCO 試料の XRD 測定結果.

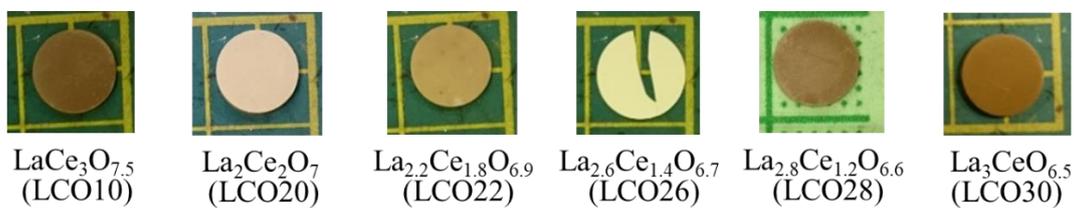


図 5.4 La/Ce 比を変えた LCO 試料のペレット.

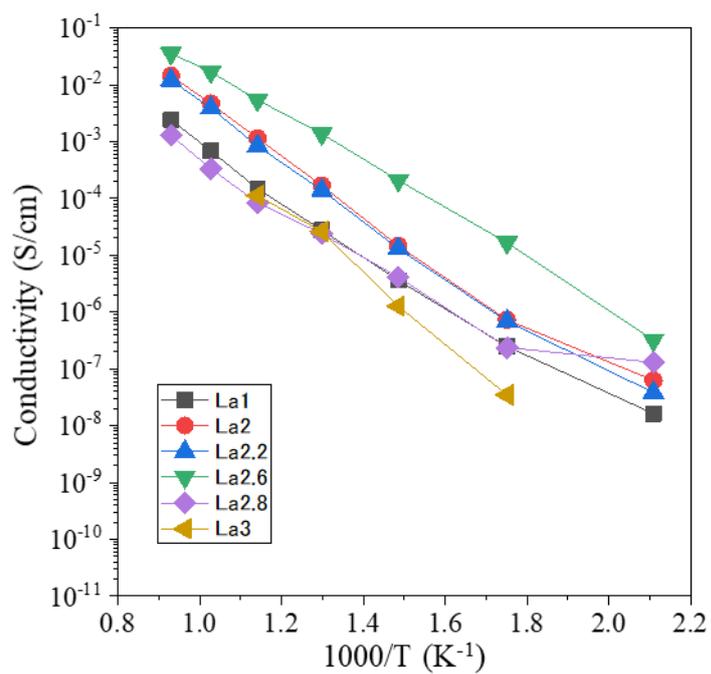


図 5.5 LCO 試料の導電率測定結果.

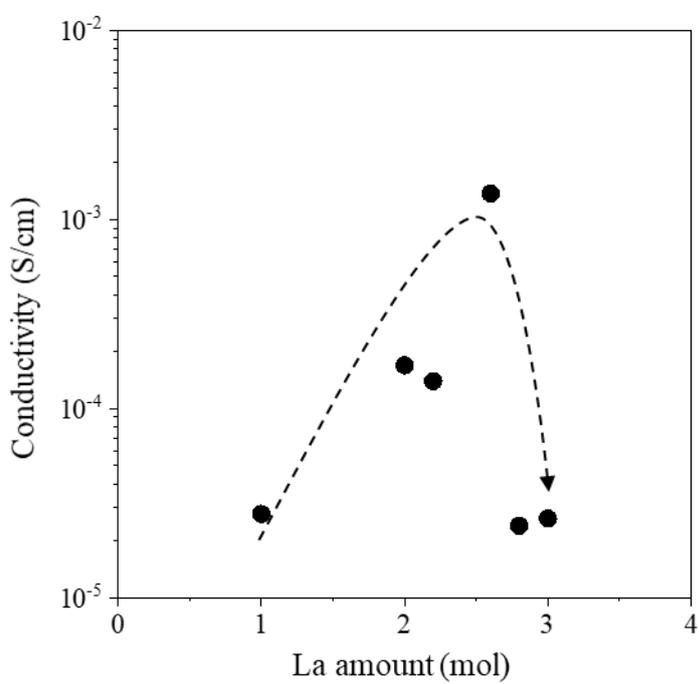


図 5.6 LCO 試料中の La 量と 500°C における導電率の関係.

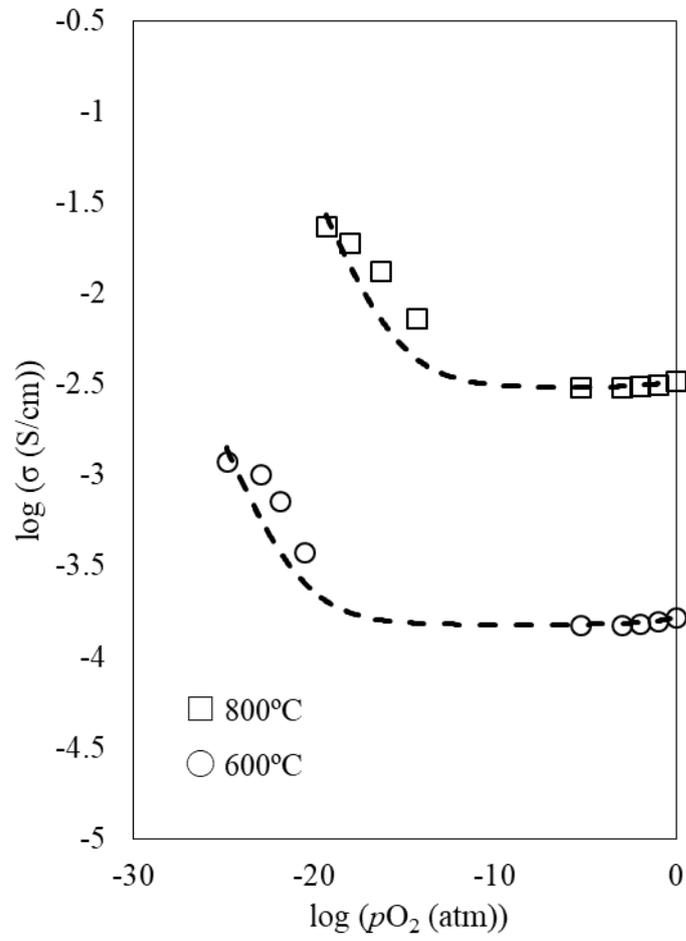


図 5.7 LCO26 の 800°C と 600°C における導電率の酸素分圧依存性測定結果.

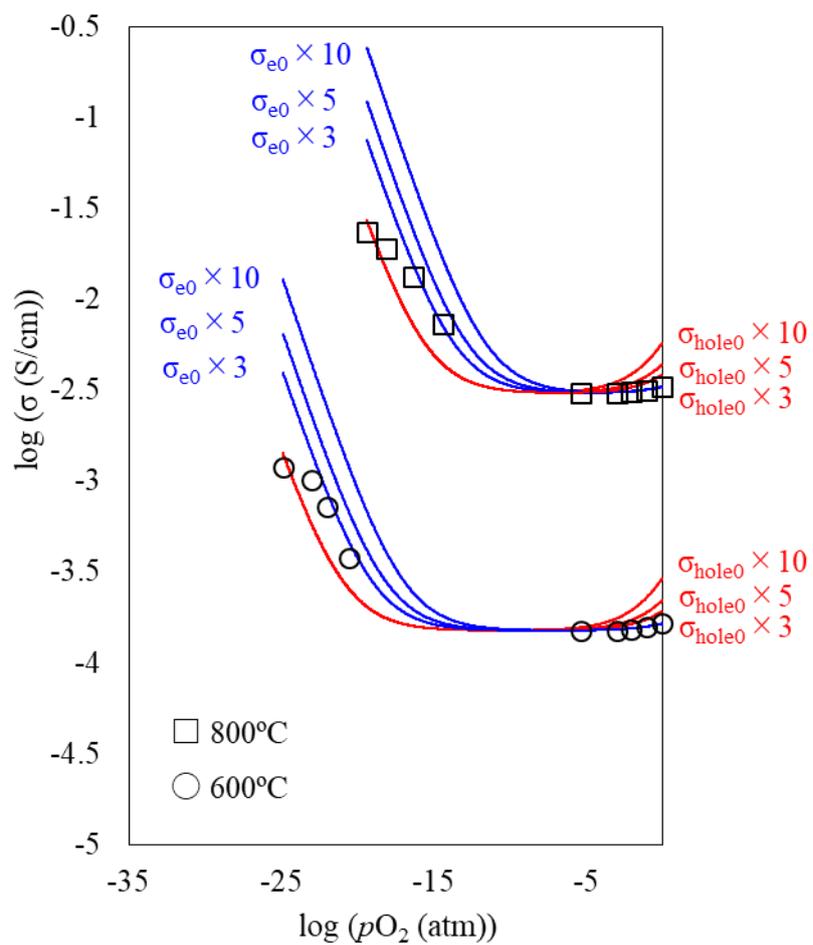


図 5.8 ホール伝導及び電子伝導のフィッティング値からの誤差評価.

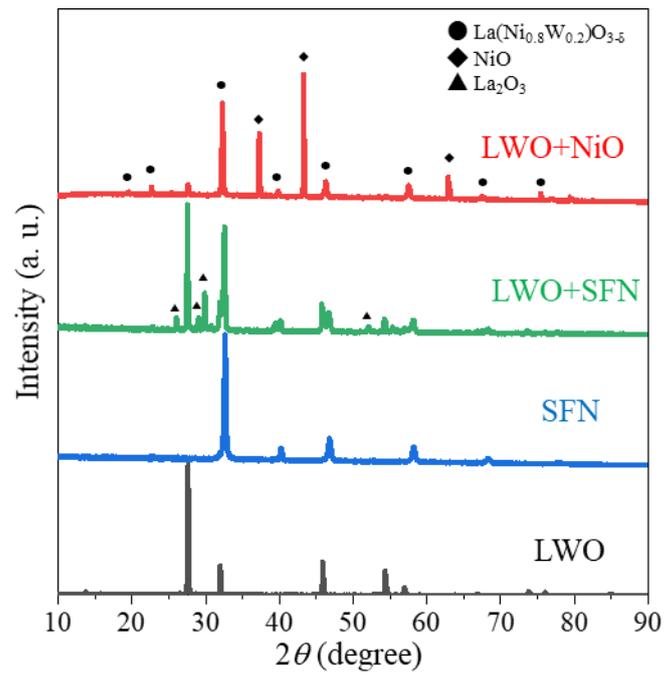


図 5.9 LWO と電極材料の混合粉末の XRD 測定結果.測定試料は、粉末状態で混合後に 1200°C で 1 時間焼成した.

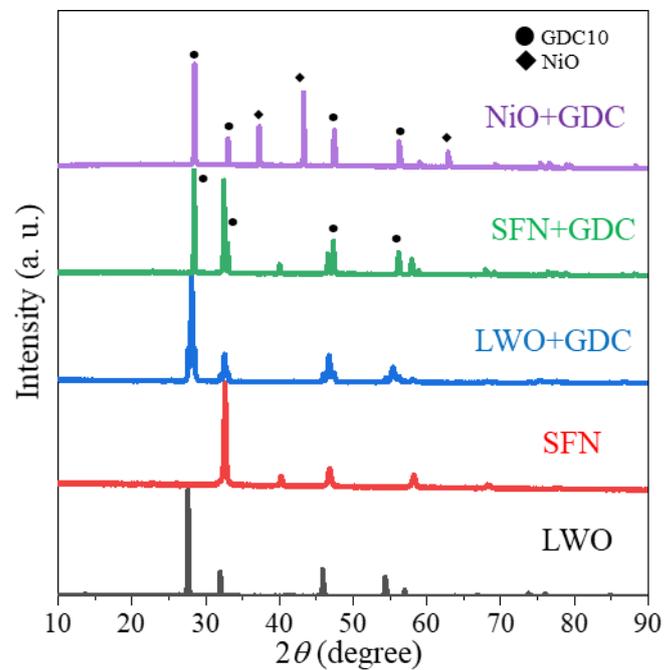


図 5.10 GDC10 と電極材料の混合粉末の XRD 測定結果. 測定試料は、粉末状態で混合後に 1200°C で 1 時間焼成した.

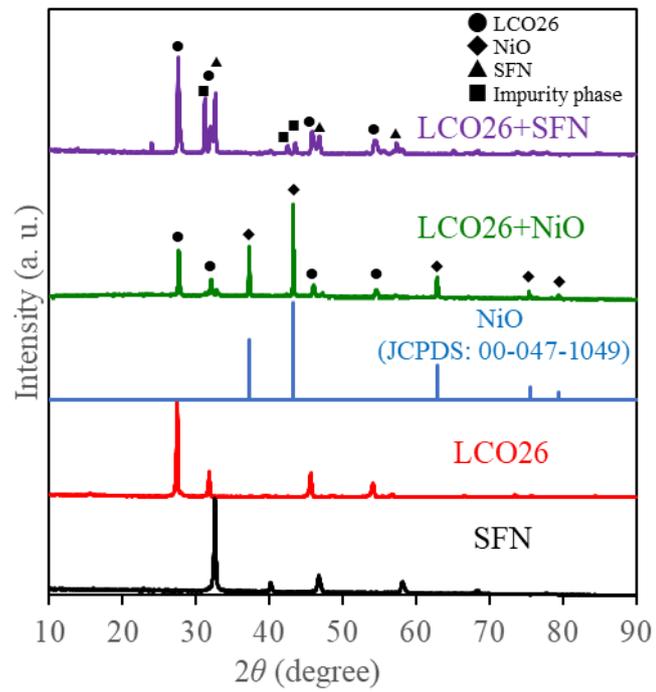


図 5.11 LCO26 と電極材料の混合粉末の XRD 測定結果. 測定試料は、粉末状態で混合後に 1200°C で 1 時間焼成した.

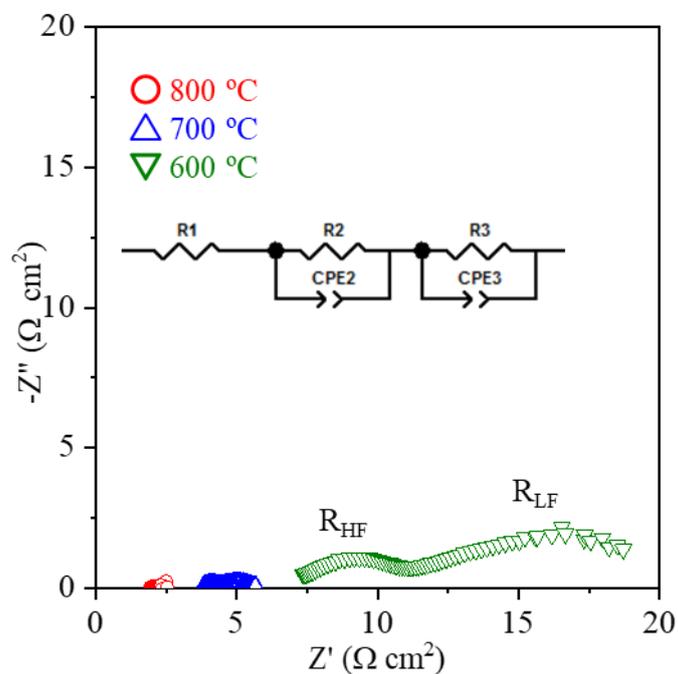


図 5.12 800°C から 600°C まで開回路状態におけるインピーダンス測定結果.

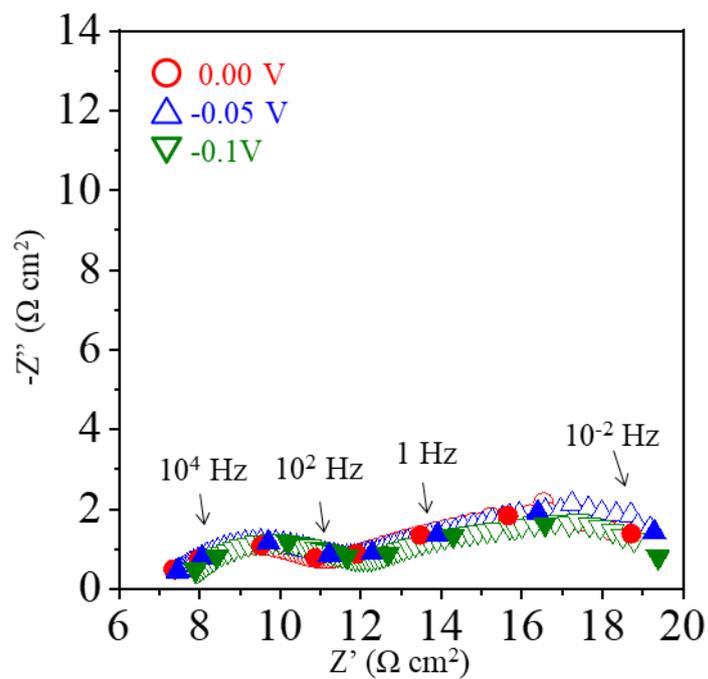


図 5.13 600°C でカソード分極をかけた時のインピーダンス測定結果.

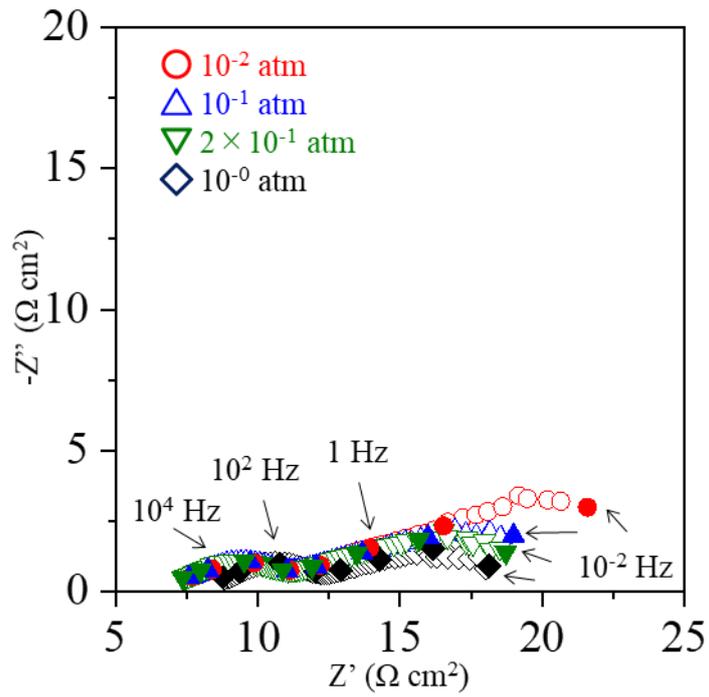


図 5.14 600°C において p_{O_2} を変えた時のインピーダンス測定結果.

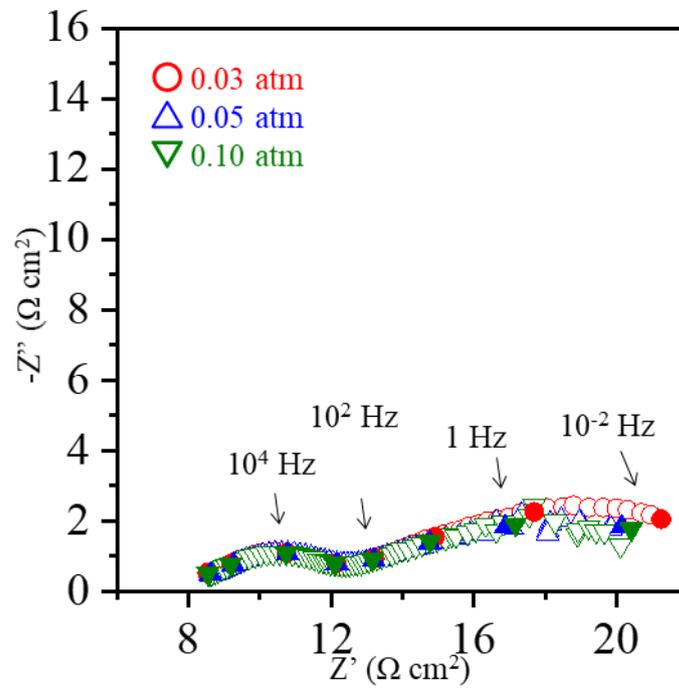


図 5.15 600°C において p_{H_2O} を変えた時のインピーダンス測定結果.

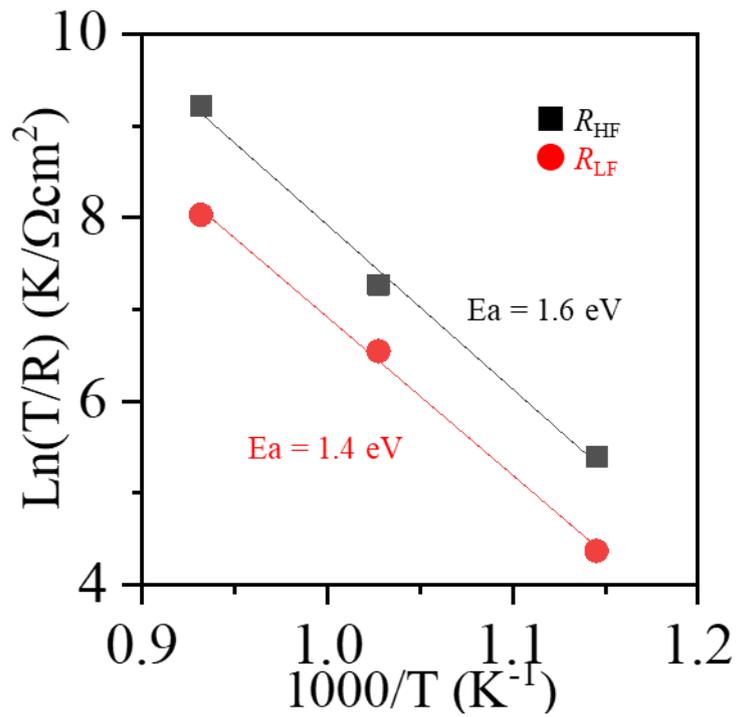


図 5.16 電極抵抗の温度依存性.

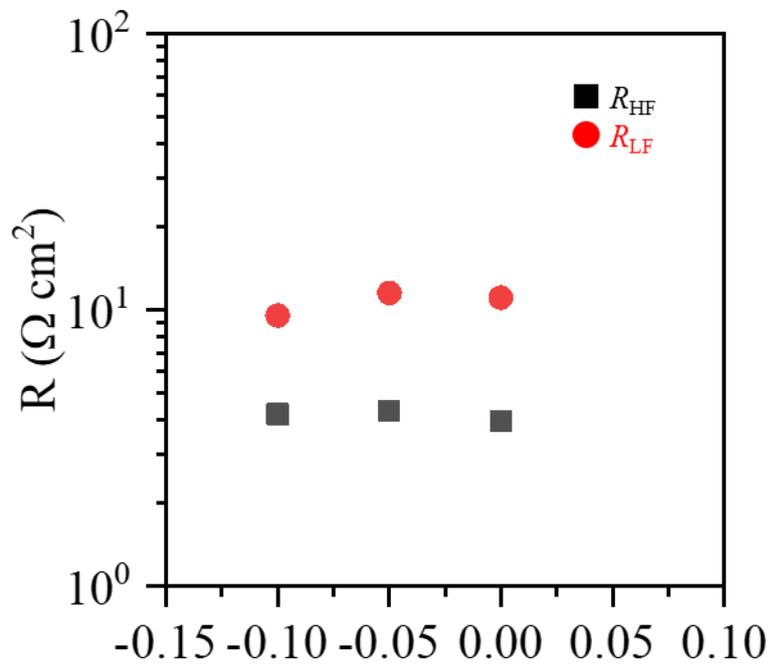


図 5.17 電極抵抗のカソード分極依存性.

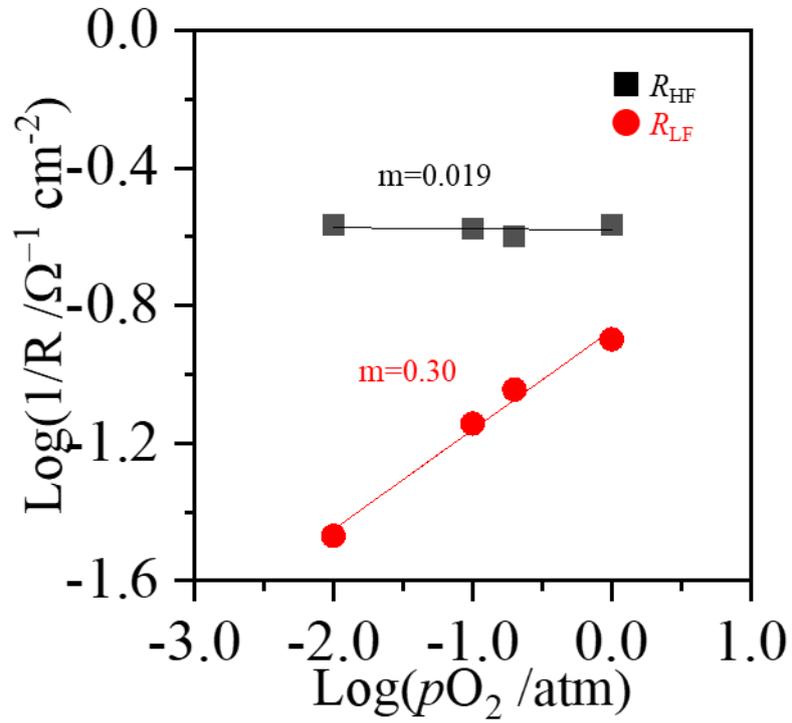


図 5.18 電極抵抗の pO_2 依存性.

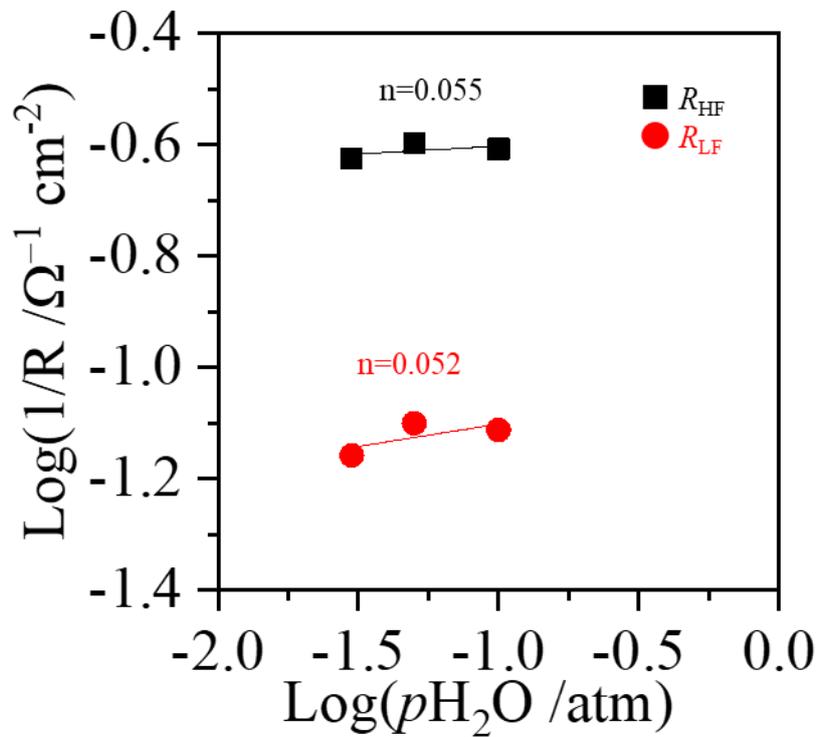


図 5.19 電極抵抗の pH_2O 依存性.

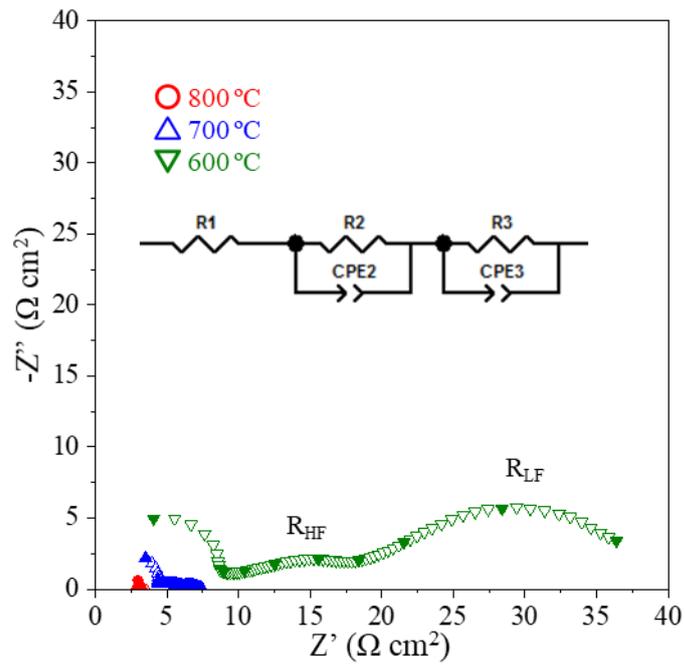


図 5.20 800°C から 600°C まで開回路状態におけるインピーダンス測定結果.

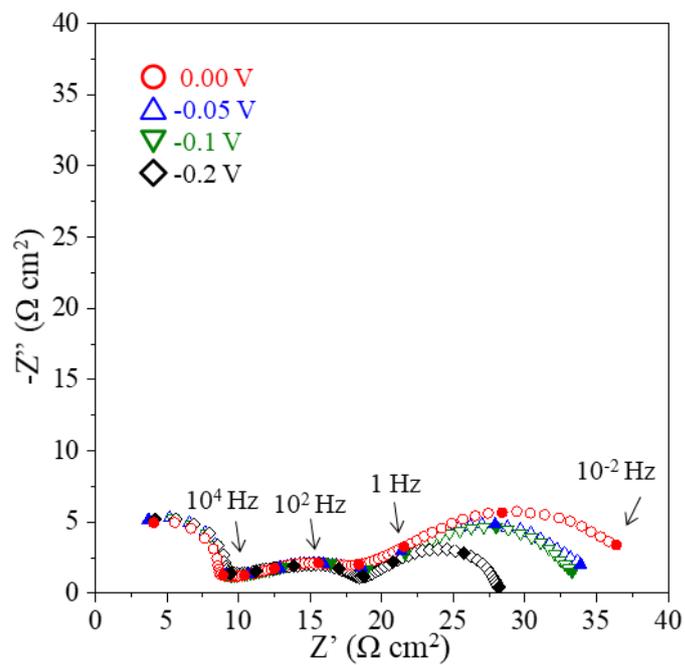


図 5.21 600°C においてカソード分極をかけた時のインピーダンス測定.

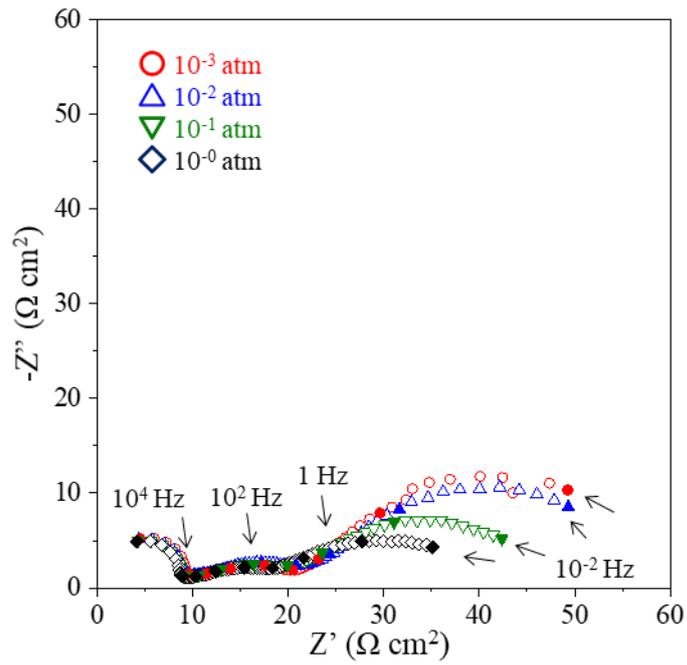


図 5.22 600°C において $p\text{O}_2$ を変えた時のインピーダンス測定結果.

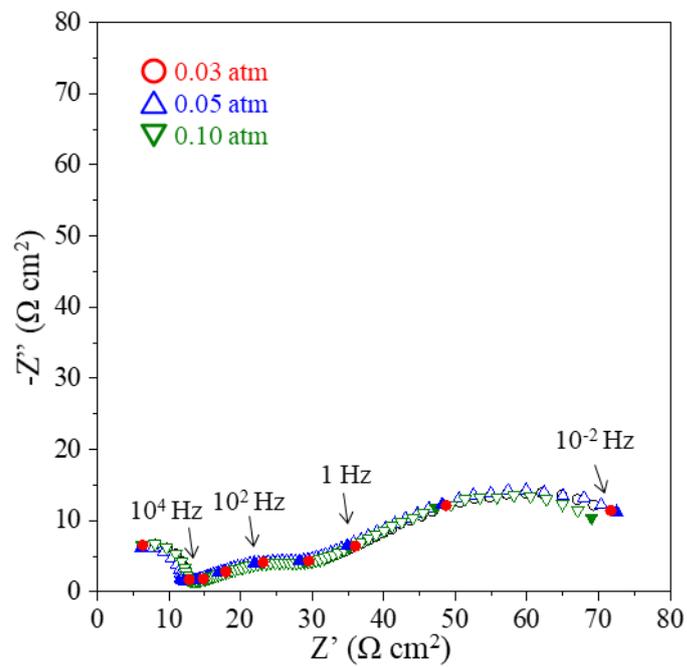


図 5.23 600°C において $p\text{H}_2\text{O}$ を変えた時のインピーダンス測定結果.

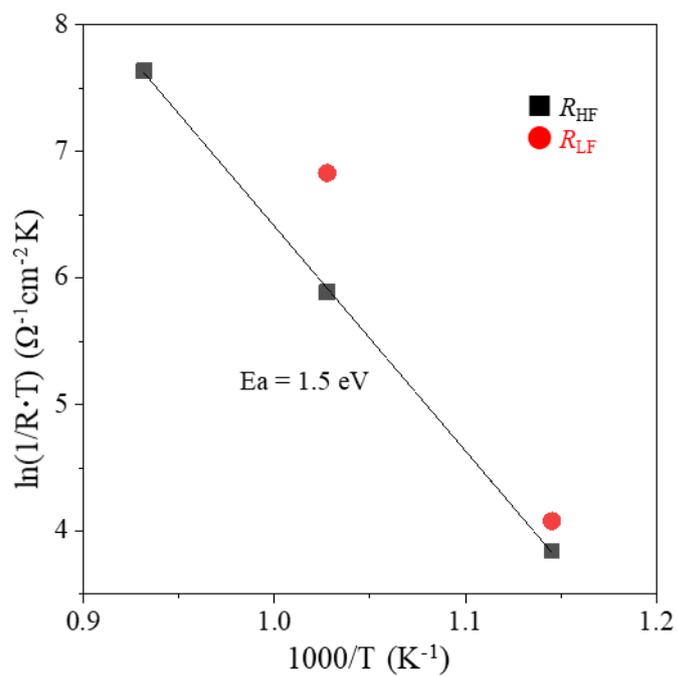


図 5.24 電極抵抗の温度依存性.

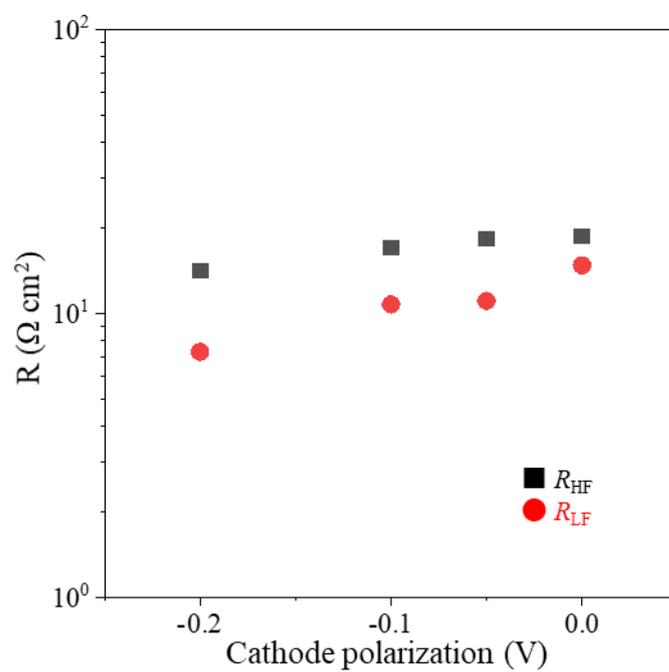


図 5.25 電極抵抗のカソード分極依存性.

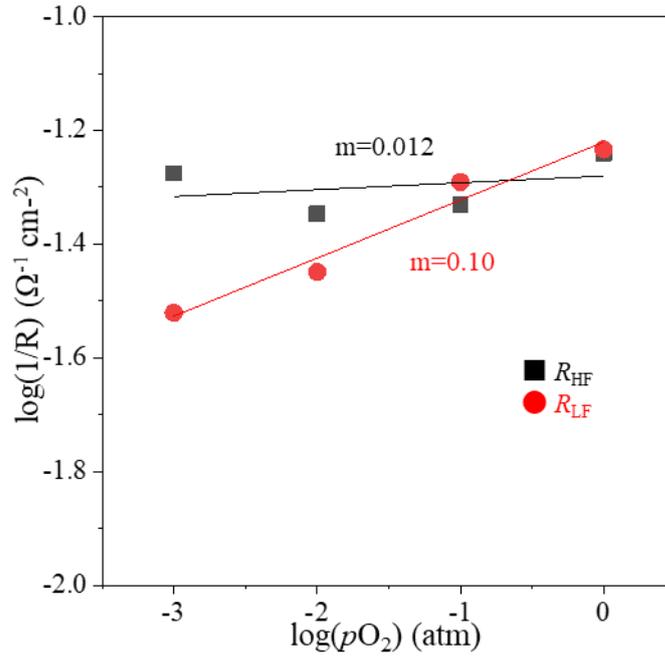


図 5.26 電極抵抗の $p\text{O}_2$ 依存性.

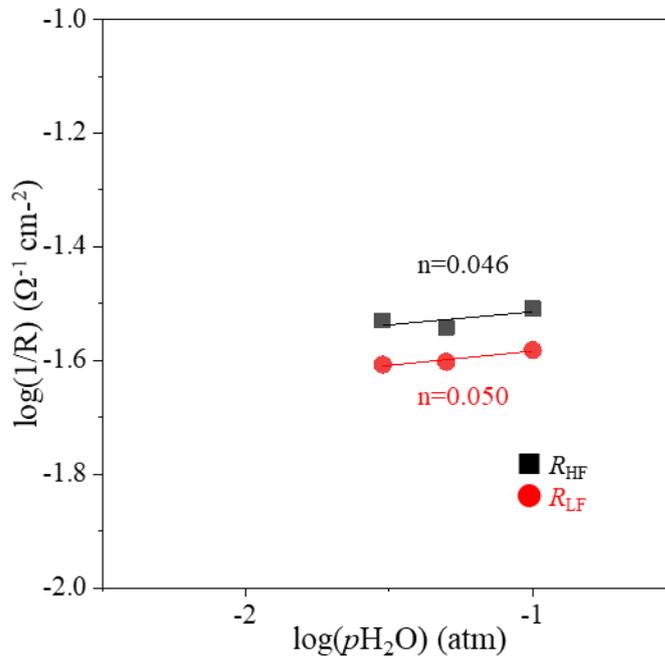


図 5.27 電極抵抗の $p\text{H}_2\text{O}$ 依存性.

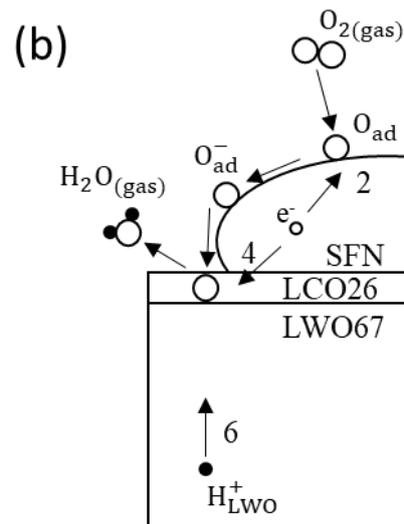
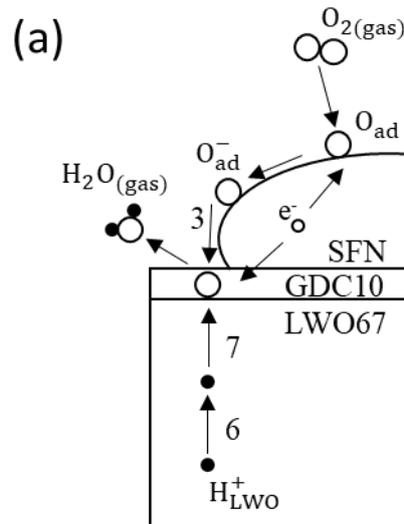


図 5.28 (a)GDC10 を中間層に用いた際のカソード反応、(b)LCO26 を中間層に用いた際のカソード反応.

第6章 LWO を電解質に用いた燃料極支持型 p-SOFC セルの作製と評価

6.1 概要

第4章での検討において、LWO67は高プロトン伝導かつ低ホール伝導のp-SOFC用電解質に適した輸送特性を持つことから、薄膜化した際に高い発電効率を示す可能性が示唆された。また第5章での検討から、カソードと電解質の間に挿入する反応抑制層の輸送特性がカソード反応に影響を及ぼすことが明らかとなった。これらの結果を踏まえ、本章ではLWOを薄膜電解質に用いたアノード支持型セルを作製し、起電力測定及び発電試験を行った。PLD法を用いてLWO67薄膜電解質を用いたアノード支持型p-SOFCセルを作製し、起電力測定及び発電試験を行った。支持体となるアノードにはNiOとGDC10の混合粉末を用いた。カソードにはCoを含まない電極の中でも有望な材料であるSFNを用いた。反応抑制層にはGDC10とLCO26を用いた。起電力測定の結果、測定した温度でリーク電流を考慮した理論起電力に概ね一致する起電力を観測し、第4章で述べたLWO67を薄膜電解質に用いた高効率p-SOFCの実現可能性が示された。また、電極抵抗を比較するとLCO26を反応抑制層に用いたセルで電極抵抗が小さくなった。アノード側とカソード側の各反応抑制層の厚みを変えた発電試験の結果から、アノード側の反応抑制層にはプロトン伝導性が重要であることが示唆された。

6.2 測定セルの作製

6.2.1 アノード支持型セルの作製

アノード支持体として用いたNi-GDC10基板は、以下の手順により作製した。

1. 錠剤成型器と手動油圧ポンプを用いて粉末を10mmφのペレットに成型した。成型時の圧力は0.2 t/cm²とし、加圧時間は2分程度とした。アノード支持体は密度が高すぎるとガス拡散性が悪くなるため、冷間静水圧成型器は用いていない。焼成は箱型電気炉を用いて行った。成型したペレットをZrO₂板に載せ、Al₂O₃製のるつぼを蓋として被せた。焼成条件は1200°Cで1時間とし、昇温速度は300°C/hとした。

2. 焼成後のペレットの片面のみを耐水ペーパー (#2000) を用いて鏡面研磨した。その後、アセトンとエタノールにて表面の洗浄を行った。洗浄時間は 5 分とし、アセトンとエタノールを交互に 2 回ずつ行った。
3. その後、アセトンをしみこませた綿棒で表面を 100 回程度擦った。
4. 研磨した面に PLD 法により反応抑制層と電解質膜を製膜した。温度は 600°C とし、 pO_2 は成膜する材料によって 1×10^{-5} atm または 1×10^{-4} atm とした。成膜の順番は、反応防止層 5 分、電解質膜 360 分、反応防止層 5 分とした。
5. 製膜した面に作用極として SFN を、反対の面に集電用の Pt ペーストを塗布した。電極面積は 0.28 cm^2 とした。その後、930°C で 1 時間焼成し、測定用ペレットを得た。
6. 多孔 Pt ペーストを接着剤とし、溶接装置により Au 線と溶接した Au メッシュと両電極を接着した。ヒートガンを用いてペーストを乾燥させた後、測定装置にセットした。
7. 測定の前にガラスリングによるシールと燃料極支持体の還元を行った。ガラスリングを溶かすため、930°C で 20 分間焼成した。雰囲気は Ar とした。その後 800°C まで温度を下げ、10%dryH₂-Ar 雰囲気下で 1 時間還元した。図 6. 1(a)に測定試料の模式図を、図 6. 1(b)に実際に測定に使用したセルを示す。

6.3 SEM を用いたセル断面観察及び界面安定性評価

図 6. 2 から図 6. 5 に発電試験後のアノード支持型セルの断面を SEM で観察した結果を示す。反応抑制層として図 6.2 と図 6.3 では GDC10 を、図 6.4 と図 6.5 では LCO をそれぞれ使用したセルである。いずれのセルにおいてもアノード及びカソードは多孔の状態形成されていることがわかる。アノードには Ni と思われる粒子が凝集しているのが確認されるが、これらは発電試験中に発生したものと考えられる。また、拡大図から中間層を含めた LWO67 電解質膜の厚さは GDC10、LCO でそれぞれ $3 \mu\text{m}$ 、 $1.5 \mu\text{m}$ 、であることがわかった。各試料で成膜条件が同じであるにも関わらず電解質膜厚に差が生じる結果となった。各セルでの SEM-EDX を用いた元素マッピングをした結果を見ると、Ni や Fe についてはそれぞれ電解質中に存在していないことから、これらの元素はアノード及びカソードのいずれの電極からも電解質内に拡散していないことが確認された。一方、Ce と La、W と Sr といったいくつかの元素については、電解質と電極の両方に元

素の存在がする結果となっている。これはマッピングに用いた各元素のエネルギーピークが重なっていることが原因と考えられる。図 6.6 に示す各元素のエネルギーを見ると、試料中に存在する元素が多いことから完全に各元素のピークを分離することが困難であることがわかる。しかし、第 5 章で行った XRD による反応性試験の結果では不純物の生成は確認されなかったことを考慮すると、いずれの元素についても電極と電解質の界面における拡散は起きておらず、反応抑制層の導入により電極と電解質の界面が安定に保たれていると考えられる。

6.4 起電力測定及び発電試験

6.4.1 反応防止のための反応抑制層

6.4.1.1 GDC10 を反応抑制層に用いたセル

図 6.7 に SFN/GDC10/LWO/GDC10/Ni+GDC10 セルを用いて 800°C から 600°C まで発電試験を行った際の電流-電圧 (I-V) 曲線及び電流-出力 (I-W) 曲線を示す。測定雰囲気は、アノード側を 3%加湿 20% H_2 -Ar ガス、カソード側を 3%加湿 20% O_2 -Ar ガスとした。観測された起電力の値は、800°C と 600°C でそれぞれ 0.88 V と 0.94 V であった。第 4 章で使用した式を用いて算出した、ホール伝導度を考慮した理論起電力は、800°C と 600°C でそれぞれ 0.86 V と 0.99 V であった。800°C における起電力の実測値が理論値を数%上回っているが、これは輸率評価結果に起因するものと考えられる。輸率評価結果の差が理論起電力に与える影響については付録に詳細を記す。このようにほぼ理論値と一致する起電力が観測されたことで、厚さ約 3 μm の LWO 電解質が十分に緻密であり、また反応抑制層により電解質と電極の界面における元素拡散が抑制されたと考えられる。その一方で発電試験の結果、最高出力密度 (Maximum power density: MPD) は、800°C と 600°C でそれぞれ 90 mW/cm^2 、40 mW/cm^2 であった。第 5 章において、電極抵抗が電圧低下の要因となり得ることが示唆されており、アノード支持型セルについてもインピーダンス測定を行い、抵抗成分の分離を試みた。図 6.8(a)に 600°C におけるインピーダンス測定の結果を示す。雰囲気は起電力測定と同条件とした。図 6.8(a)を見ると、オーム抵抗と電極抵抗はそれぞれ 2.0 Ωcm^2 と 4.1 Ωcm^2 となり、電極抵抗の方が大きくなっていることがわかった。図 6.8(b)にインピーダンス測定の結果を基に 600°C における I-V 曲線を抵抗成分でわけた図を示す。これらの結果から、PLD 法を用いて電解質を薄膜化

することで、オーミック抵抗が低減されたことがわかった。一方、第 5 章でも示唆された通り、電極抵抗がオーミック抵抗の大きさを上回っていることから、電極抵抗低減の必要性が示唆された。本章において起電力の理論値が実験によって再現されたことは、第 4 章での計算結果である、LWO を薄膜電解質に用いた高効率 p-SOFC の実現可能性を示したと言える。本来、高効率 p-SOFC の実現可能性を示す場合は発電効率の値を再現することが望ましい。しかし、式(4-7)で定義される発電効率には外部取り出し電流 I_{ext} が含まれる。 I_{ext} には電解質の輸送特性に加えて電極の性能も影響してくる。本検討では、電解質の輸送特性に着目しており電極の最適化は行っておらず、上述するように電極が抵抗の主要因となっている。そのため、図 6.9 に示す通り発電効率については計算値の 4%しか達成していない。電極材料の改善についても検討が進んでおり、600°C における電極抵抗が $0.2 \Omega\text{cm}^2$ と本検討における抵抗の 20 分の 1 の値が報告されている [78]。今後、発電効率の理論値を再現する上では、反応抑制層と CTE 値が近く、また電子だけでなくプロトンの伝導性も併せ持つ材料の探索と、水蒸気の生成反応や脱離に適した適度な多孔度を有する電極構造の形成が必要になると考えられる。

6.4.1.2 LCO26 を反応抑制層に用いたセル

図 6.10 に LCO を反応抑制層に用いたセル (SFN/LCO/LWO/LCO/Ni+GDC10) を用いて 800°C から 600°C の温度域で発電試験を行った際の I-V 曲線及び I-W 曲線を示す。測定雰囲気は、アノード側を 3%加湿 20% H_2 -Ar ガス、カソード側を 3%加湿 20% O_2 -Ar ガスとした。800°C と 600°C における起電力はそれぞれ 0.52 V と 0.49 V となり、GDC10 を反応抑制層に使用したセルと比較して小さい値となった。この理由として、ガスのシール状態が悪いため装置とセルの間からガスがリークしたこと、電解質膜に亀裂があり隙間からガスがリークしたこと、そもそも電解質の膜質が悪かったことが考えられる。このうち、電解質の両端でガスが正常に分離されていれば、膜の状態に関わらず測定温度が下がるにつれて観測される起電力が増加する傾向が見られるはずだが、本測定においては減少する結果となった。よって、何らかの理由によりガスがリークしたことが起電力低下の原因であると考えられる。図 6.11 に、600°C におけるインピーダンス測定の結果を示す。オーミック抵抗と電極抵抗の大きさは $1.9 \Omega\text{cm}^2$ と $1.9 \Omega\text{cm}^2$ であり、GDC10 を中間層に使用したセル (オーミック抵抗 : $2.0 \Omega\text{cm}^2$ 、電極抵抗 : $4.1 \Omega\text{cm}^2$) と比較すると電極抵抗が小さい値となった。第 5 章におけるインピーダンス測定では LCO を反

応抑制層としたセルでより大きい電極抵抗が観測されており、異なる結果となった。この結果について次項で検討を行う。

6.4.2 反応抑制層の輸送特性が発電性能に与える影響の検討

前項において GDC10 と LCO26 を反応抑制層に用いたセルの発電試験結果を比較した結果、LCO26 を反応抑制層に用いたセルでより小さな電極抵抗を観測した。第 5 章における検討では GDC10 を反応抑制層に用いたセルでより小さな電極抵抗を観測しており、異なる結果となった。その原因の 1 つとして、アノードと電解質界面に挿入した反応抑制層が考えられる。第 5 章では電解質からカソードまで反応について議論しており、アノードから電解質までの反応は考慮していない。そこで、アノード側とカソード側の反応抑制層が発電性能にそれぞれ及ぼす影響を評価する目的で、各反応抑制層の厚みを変えたセルを作製し、発電試験を行った。

LCO26 を反応抑制層に用い、アノード側とカソード側で反応抑制層の厚みを変えたセルを作製し、断面観察を行った。図 6.12 から図 6.14 にはアノード側の反応抑制層を厚くしたセルの概念図とセル断面の元素マッピング結果を示す。また、図 6.15 から図 6.17 にはカソード側の反応抑制層を厚くしたセルの概念図とセル断面の元素マッピング結果を示す。断面観察の結果、厚くした側の反応抑制層の厚みは LWO と同程度であることがわかった。また、薄い側の反応抑制層の厚みは前項と同様に推定 30 nm とした。元素マッピングの結果、いずれのセルにおいても電解質と電極の界面における元素の拡散は確認されず、界面が安定に保たれていることが示唆された。

図 6.18 にはアノード側の反応抑制層を厚くしたセルのインピーダンス測定結果を、図 6.19 にはカソード側の反応抑制層を厚くしたセルのインピーダンス測定結果をそれぞれ示す。図 6.11 に示した、アノード側とカソード側のいずれの反応抑制層も薄いセルのインピーダンス測定結果と比較すると、図 6.19 に示すカソード側の反応抑制層を厚くしたセルでは電極抵抗が変わらなかったのに対し、図 6.18 に示すアノード側の反応抑制層を厚くしたセルでは電極抵抗が増加する結果となった。このことは、本項の冒頭で述べたように、電解質とアノードの界面における反応抑制層がアノードでの反応に影響を及ぼしていることを示していると考えられる。アノードで起きる反応は水素が解離してプロトンが生成する反応であり、この反応はアノード内部で進行するため反応抑制層の違いは影響しない。一方、アノード内部で生成したプロトンは反応抑制層を拡散

して電解質に至るが、この拡散抵抗には反応抑制層のプロトン伝導度が大きく関わる。これまで述べてきたように GDC10 よりも LCO の方が高いプロトン伝導性を有するため、LCO を反応抑制層に用いたセルで電極抵抗全体が小さくなったと考えられる。以上より、電解質とアノードの界面にはプロトン伝導性の反応抑制層がより適していることが示唆された。

6.5 結論

LWO67 を薄膜電解質に、GDC10 と LCO26 を反応抑制層に用いたアノード支持型セルを作製し、起電力測定及び発電試験を行った。また、LCO を反応抑制層に用い、カソード側とアノード側で厚みを変えたセルを作製し、それぞれの反応抑制層が電極反応に与える影響を検討した。

- ・ GDC10 を反応抑制層に用いたアノード支持型セルにおいて、アノード側に 3%加湿 20% H_2 -Ar ガス、カソード側に 3%加湿 20% O_2 -Ar ガスを流して起電力測定を行った結果、800°C と 600°C でそれぞれ 0.86 V と 0.94 V であった。ホール伝導度を考慮した理論起電力は 0.86 V と 0.99 V であり、理論値に近い起電力を観測した。このことから、第 4 章の結果である LWO67 を薄膜電解質に用いた高効率 p-SOFC の実現可能性が示唆された。
- ・ 発電条件と同条件下で 600°C においてインピーダンス測定を行った結果、オーミック抵抗が $2.0 \Omega\text{cm}^2$ であったのに対し電極抵抗は $4.1 \Omega\text{cm}^2$ となった。電解質を薄膜化することでオーミック抵抗の低減に成功した。一方で、電極抵抗改善の必要性が示唆された。
- ・ LCO26 を反応抑制層に用いたアノード支持型セルにおいて、GDC10 セルと同様の条件で発電試験を行った結果、電極抵抗が GDC10 を反応抑制層に用いたセルと比較して小さくなり、GDC10 を用いたセルで電極抵抗が小さくなった第 5 章の結果と異なる結果となった。
- ・ LCO26 を反応抑制層に用い、アノード側とカソード側で反応抑制層の厚みを片方ずつ厚くしたセルと両側とも薄くしたセルにおいて電極抵抗の大きさを比較した結果、カソード側の反応抑制層を厚くしたセルでは両側とも薄くしたセルと同程度

の電極抵抗であった。一方、アノード側の反応抑制層を厚くしたセルでは電極抵抗が増大し、アノード側の反応抑制層が電極抵抗に影響を及ぼす可能性が示唆された。

- ・ アノード側では、アノードで生成したプロトンが反応抑制層を介して電解質へ拡散する反応が起きるため、反応抑制層にはプロトン伝導性が求められる。GDC10は低プロトン伝導性であるため、アノード側の反応抑制層に用いた際に電極抵抗が増大した可能性が示唆された。

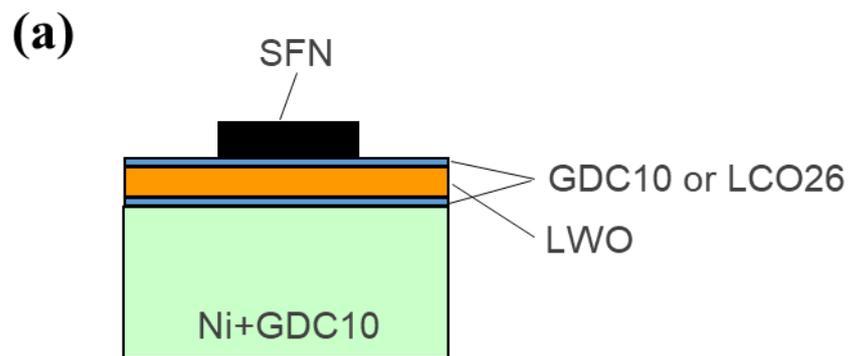


図 6.1 (a)アノード支持型セルの模式図、(b)測定前のアノード支持型セル。

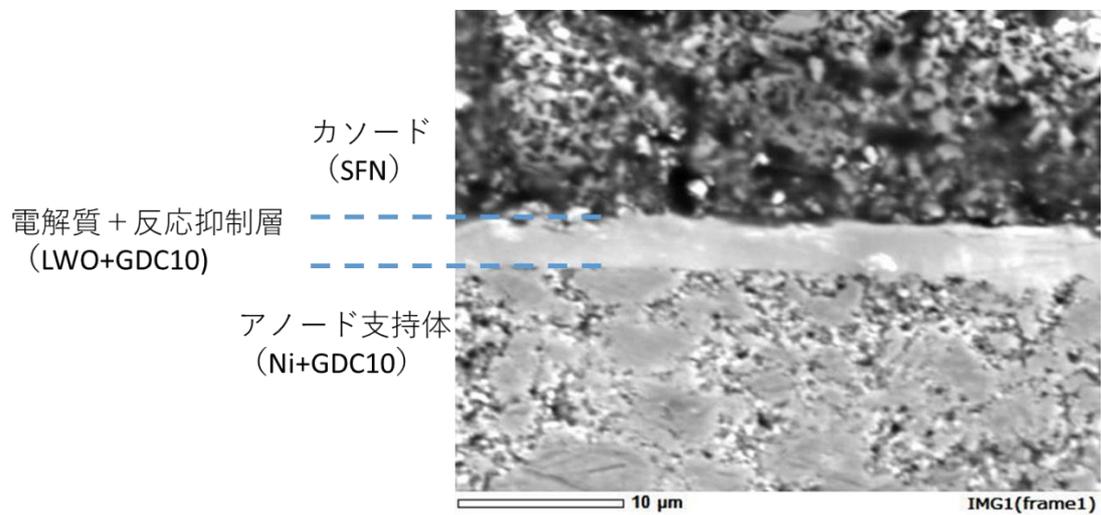


図 6.2 GDC10 を反応抑制層に用いたアノード支持型セルの断面図.

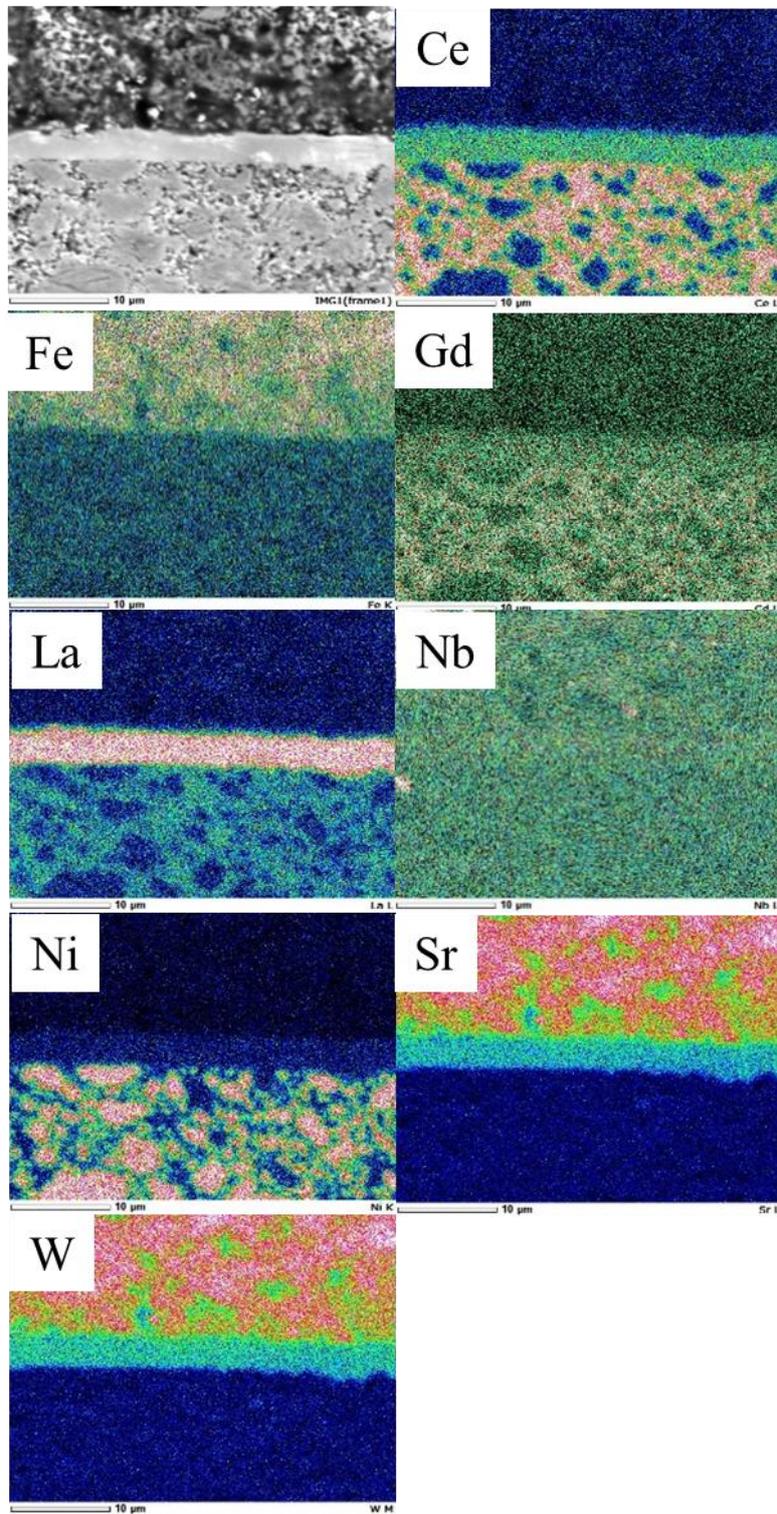


図 6.3 GDC10 を反応抑制層に用いたアノード支持型セルの断面における元素マッピング結果

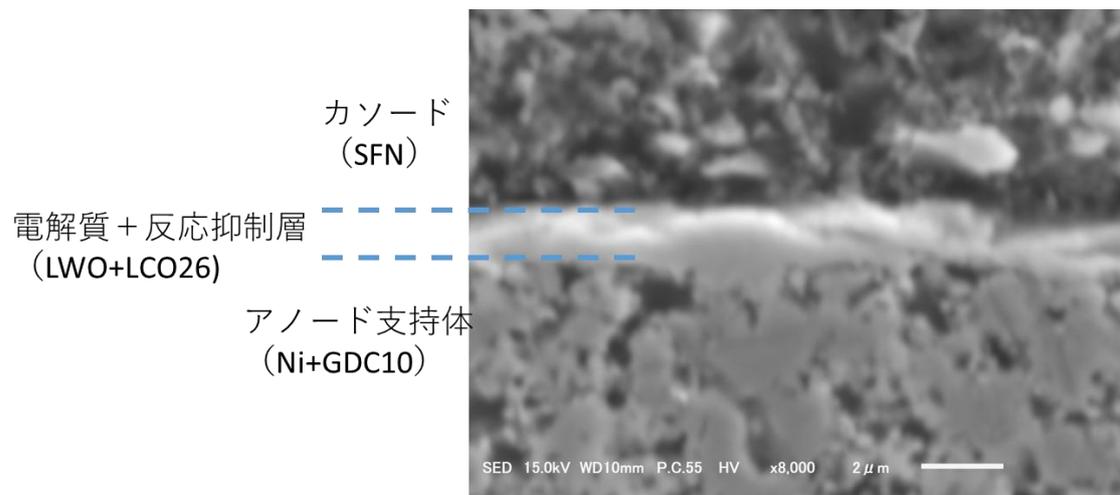


図 6.4 LCO26 を反応抑制層に用いたアノード支持型セルの(a)二次電子像、(b)反射電子像.

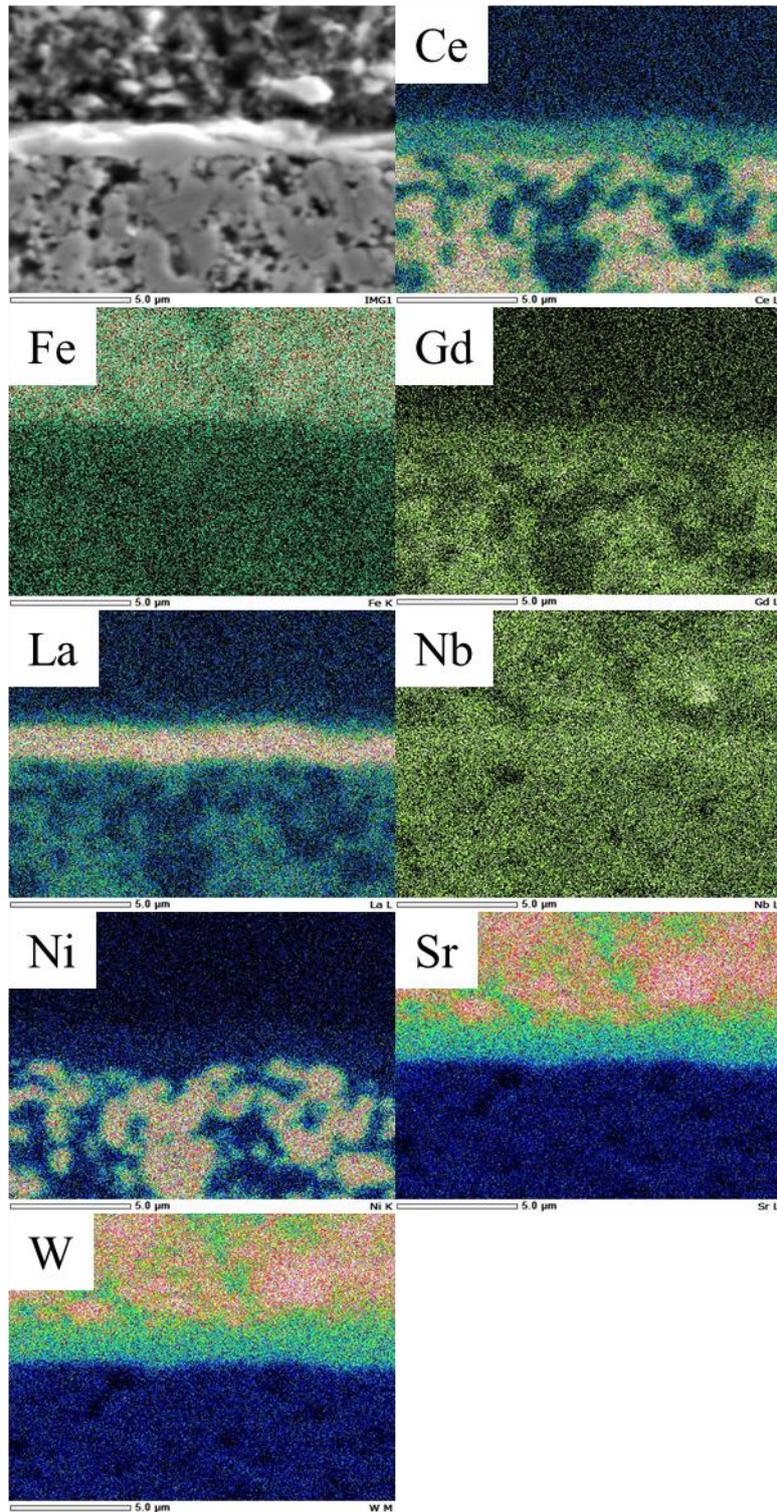


図 6.5 LCO26 を反応抑制層に用いたアノード支持型セルの断面観察結果及び元素マッピング結果.

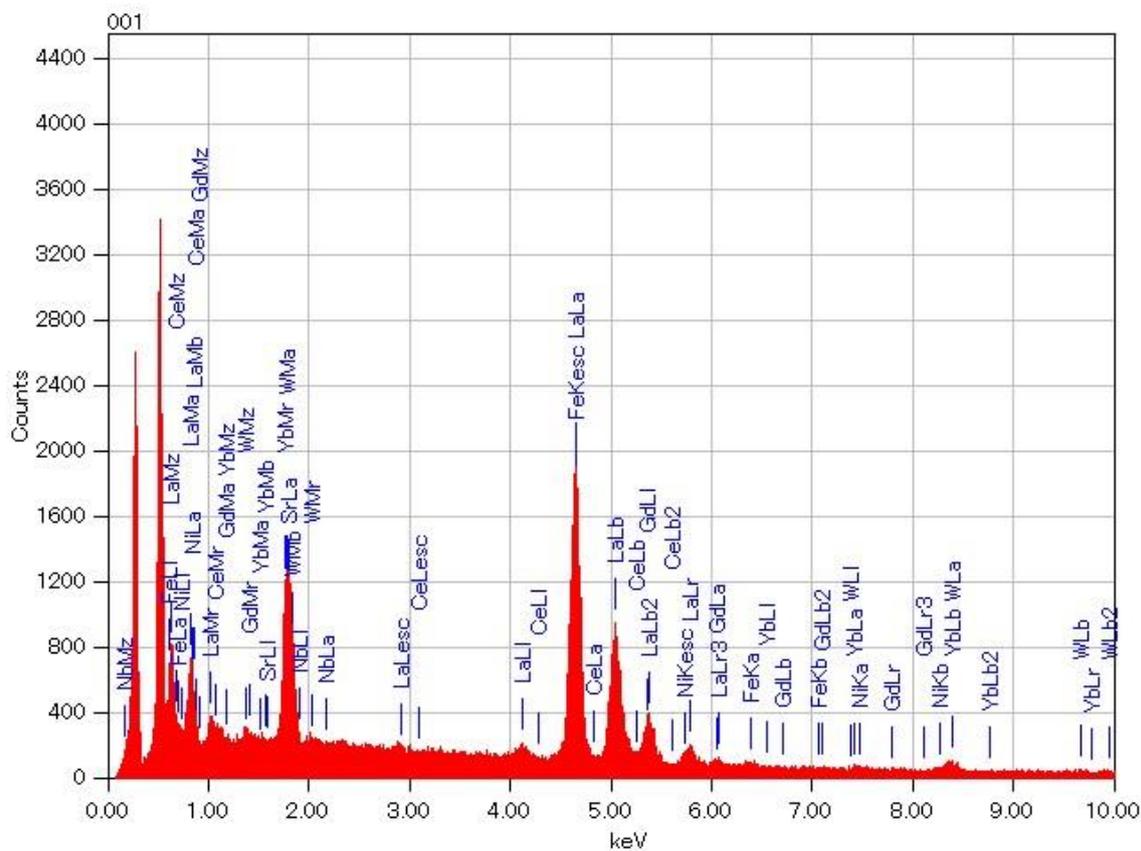


図 6.6 La、W、Ce、Yb、Sr、Fe、Nb、Ni、Gd の EDX ピーク

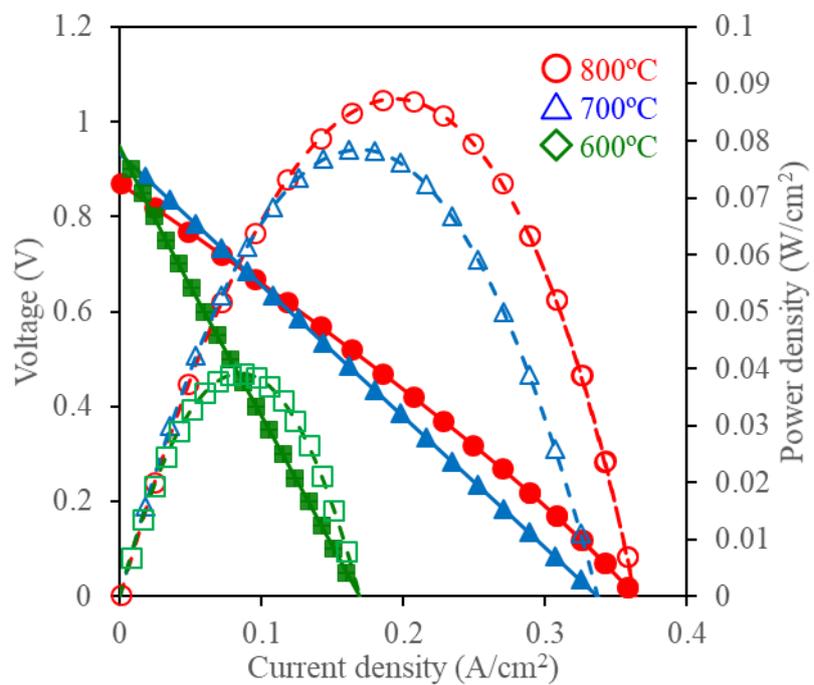


図 6.7 中間層に GDC10 を用いたアノード支持型セルの I-V 曲線及び I-W 曲線

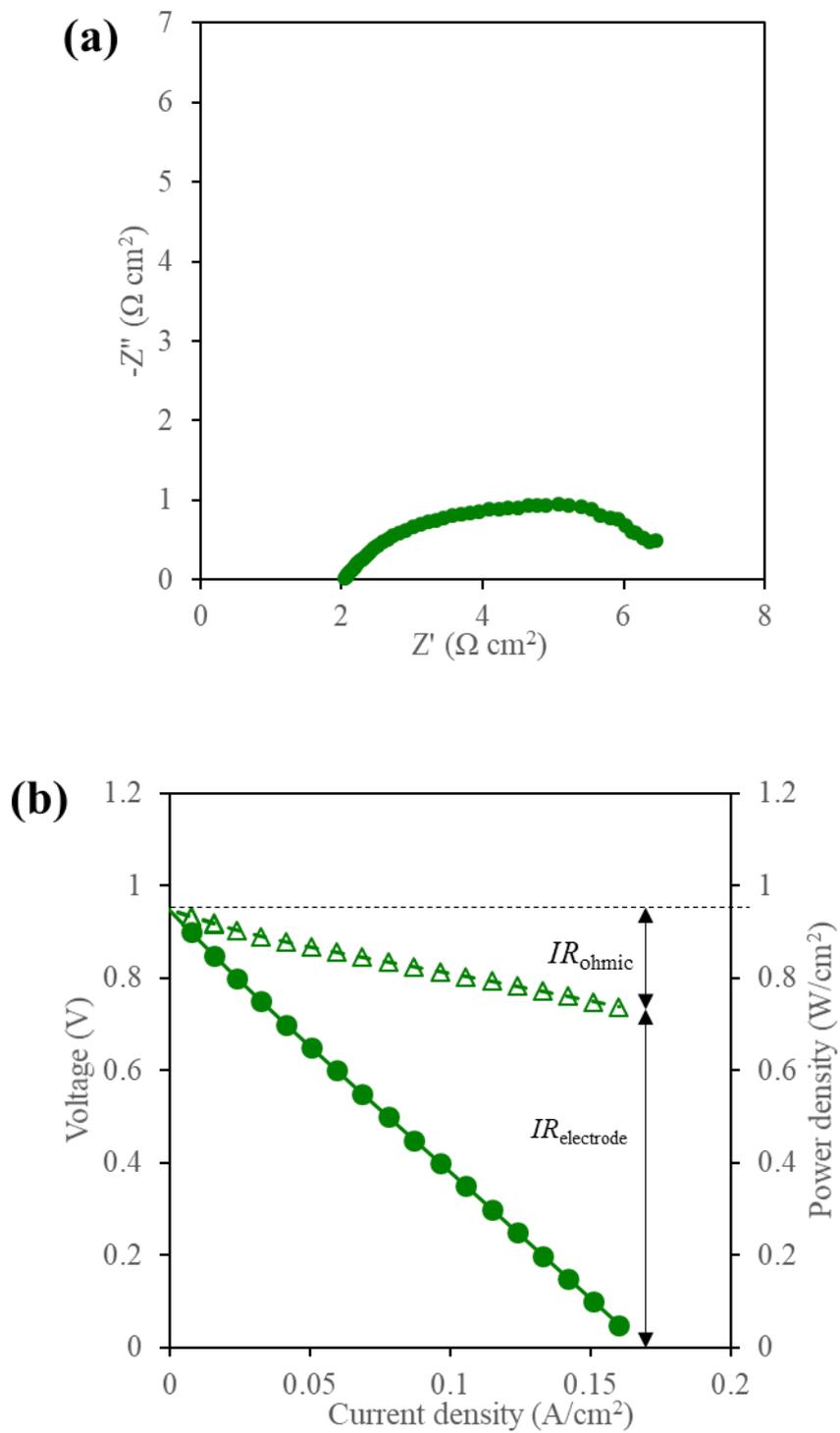


図 6.8 (a)GDC10 を反応抑制層に用いたアノード支持型セルにおける 600°C でのインピーダンス測定結果、(b) 600°C における電位低下の要因.

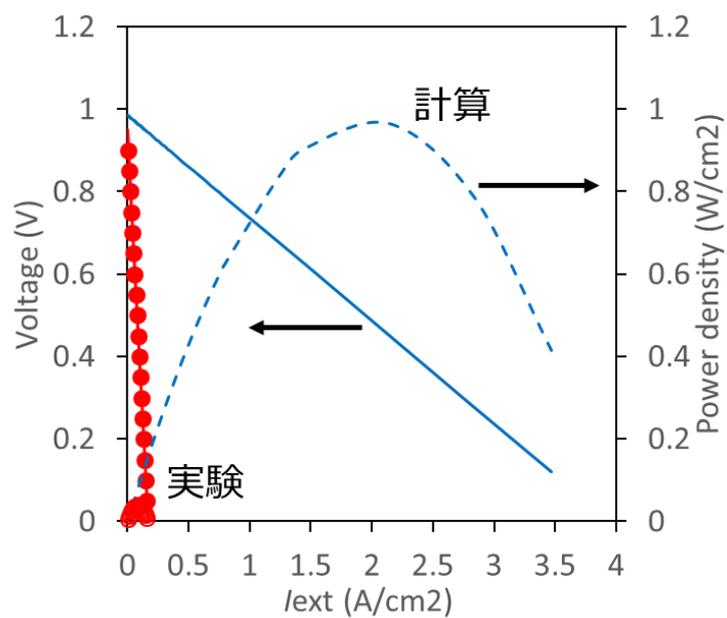


図 6.9 LWO67 を薄膜電解質に用いたアノード支持型セルの 600°C における I-V 曲線及び I-W の実験値と計算値の比較

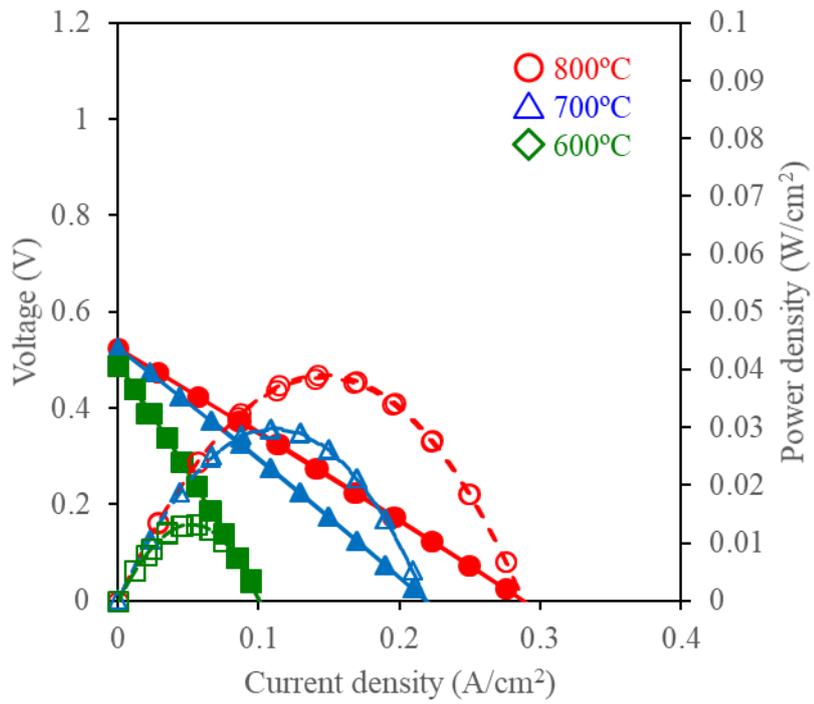


図 6.10 SFN/LCO/LWO/LCO/Ni+GDC10 セルの I-V 曲線及び I-W 曲線.

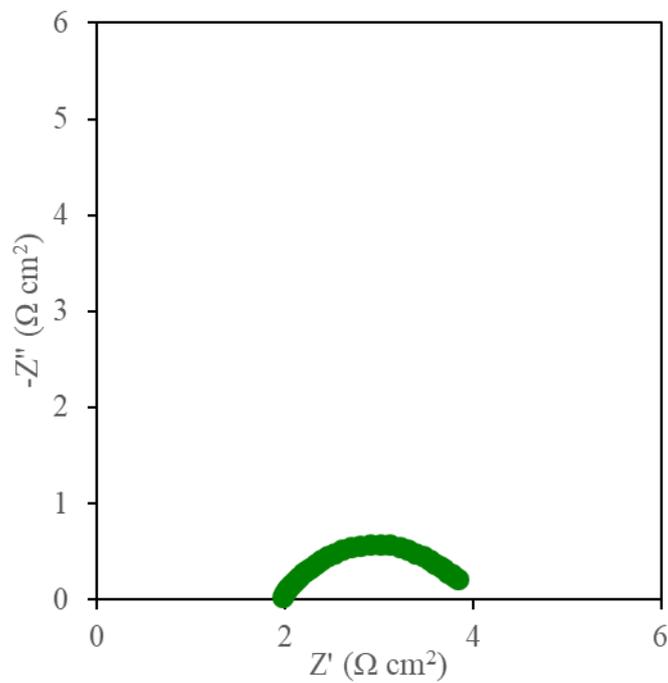


図 6.11 SFN/LCO/LWO/LCO/Ni+GDC10 セルの 600°C におけるインピーダンス測定結果.

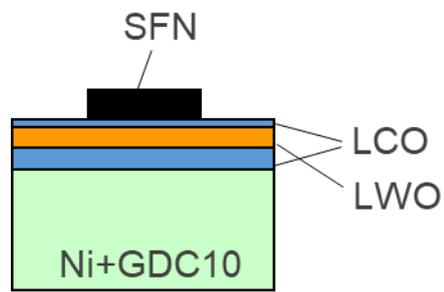


図 6.12 LWO-LCO 多層電解質セル(LWO がカソード側)の概念図.

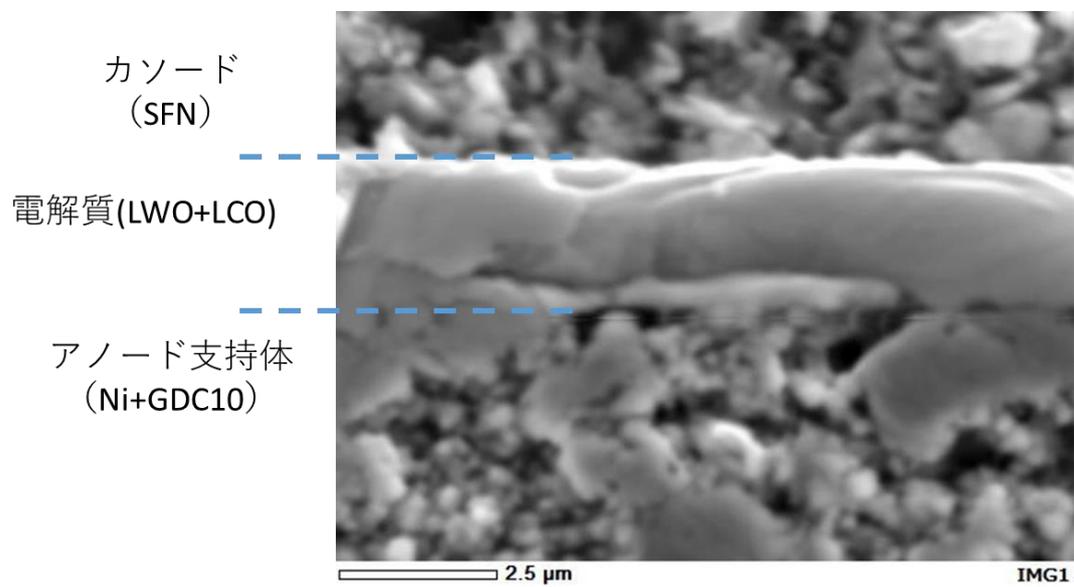


図 6.13 LWO-LCO 多層電解質セル(LWO がカソード側)の断面観察結果.

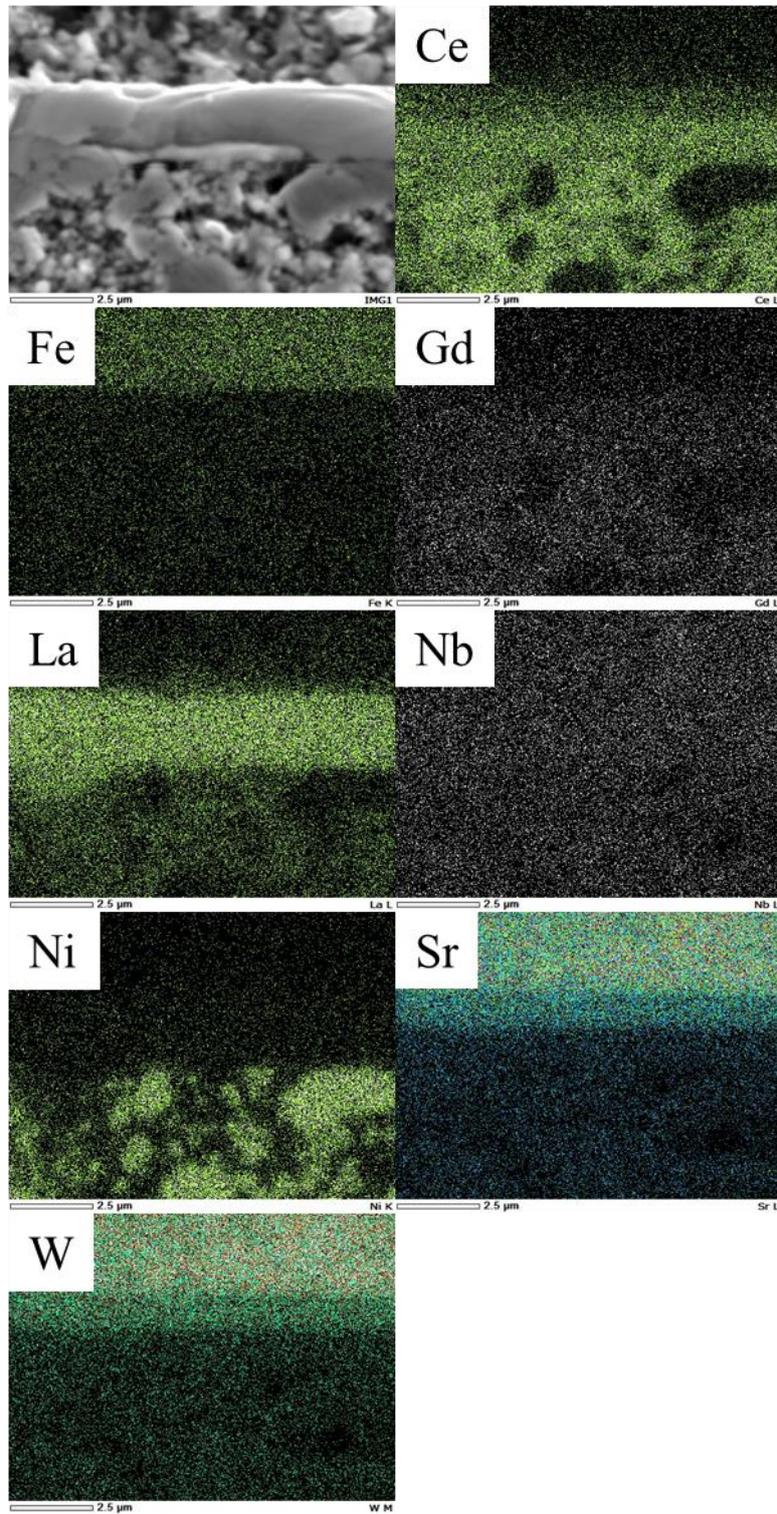


図 6.14 LWO-LCO 多層電解質セル(LWO がカソード側)の元素マッピング結果.

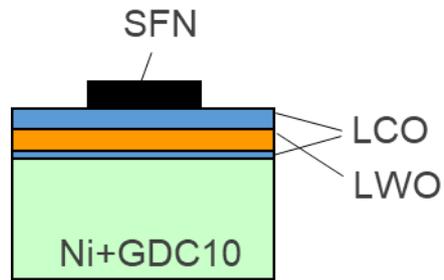


図 6.15 LWO-LCO 多層電解質セル(LWO がアノード側)の概念図.

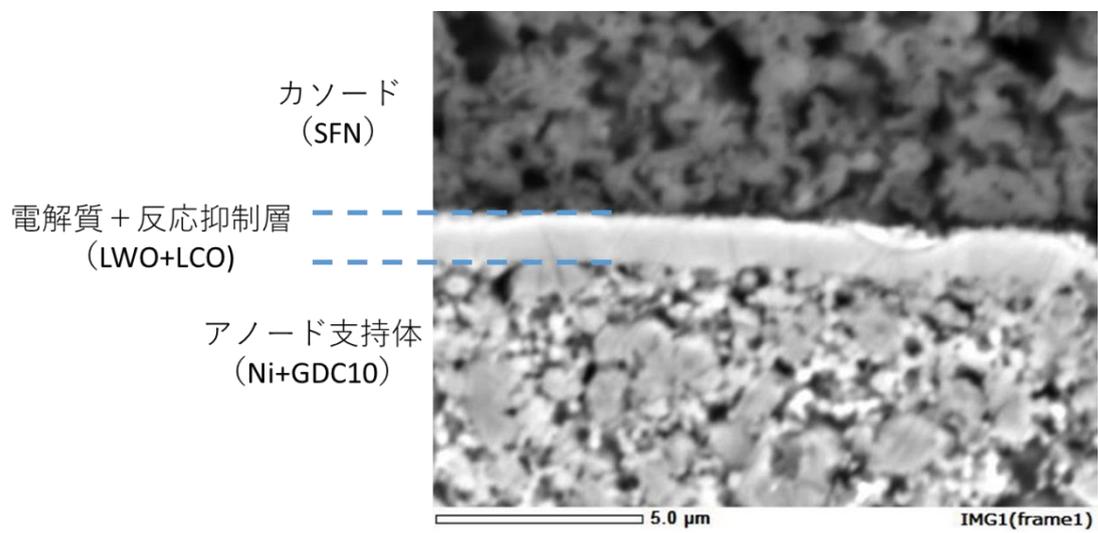


図 6.16 LWO-LCO 多層電解質セル(LWO がアノード側)の断面観察結果.

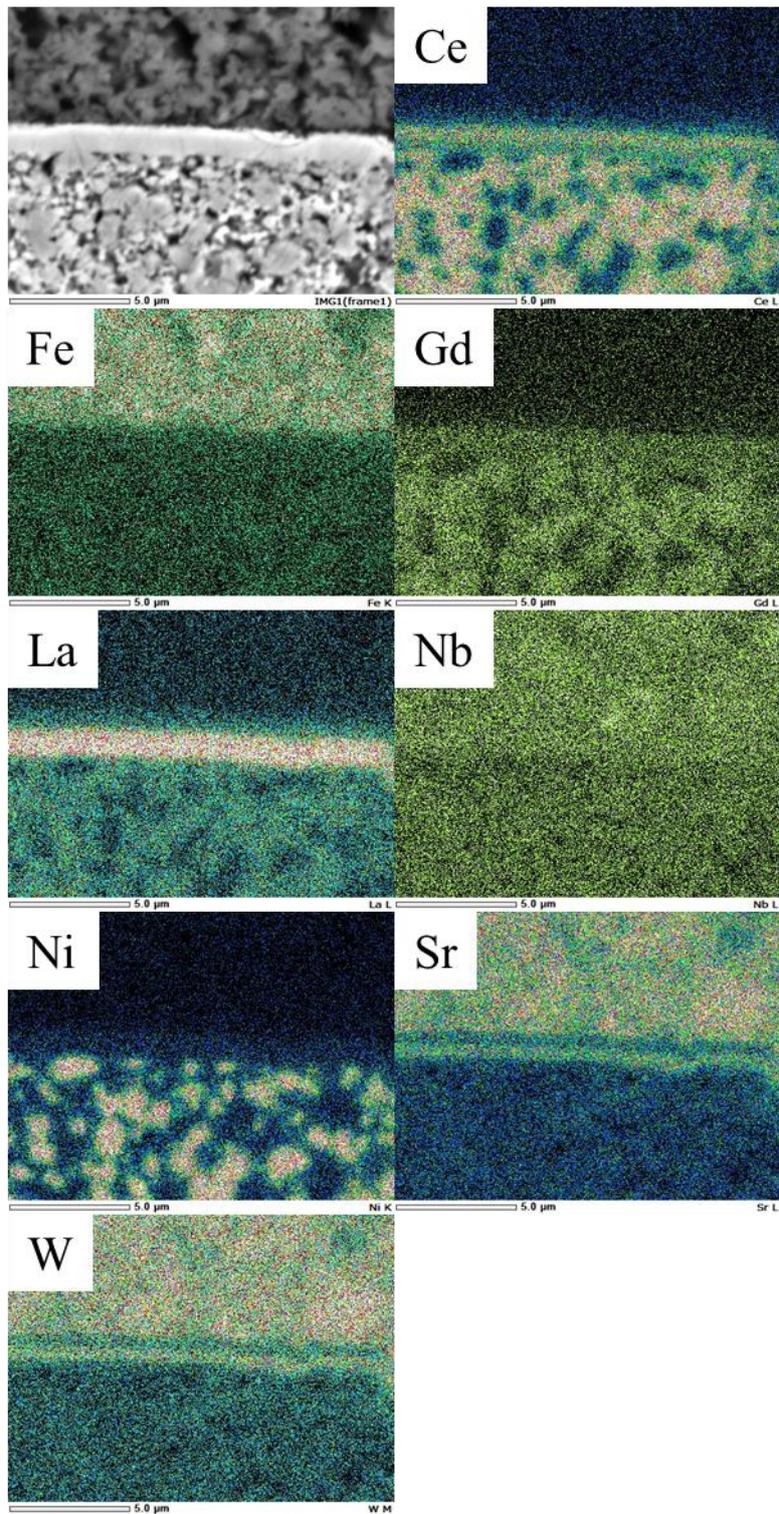


図 6.17 LWO-LCO 多層電解質セル(LWO がアノード側)の元素マッピング結果.

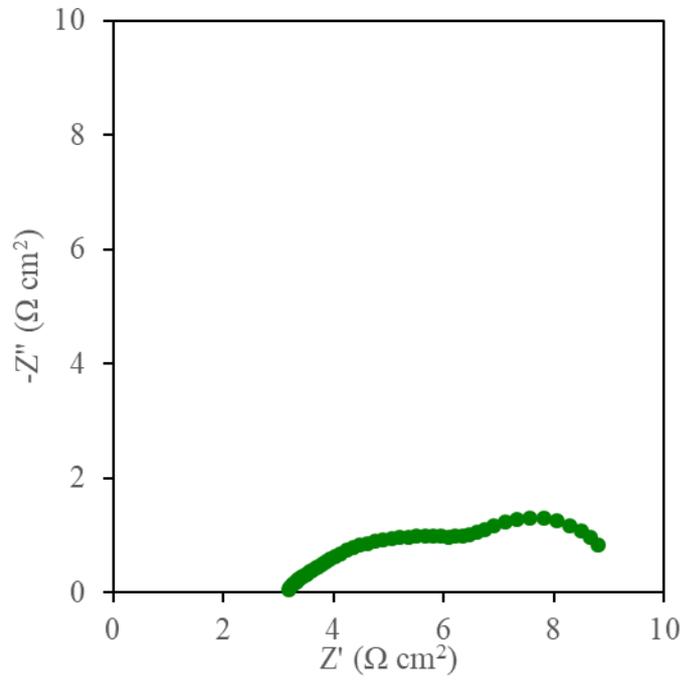


図 6.18 LWO をカソード側に積層したセルの 600°C におけるインピーダンス測定結果

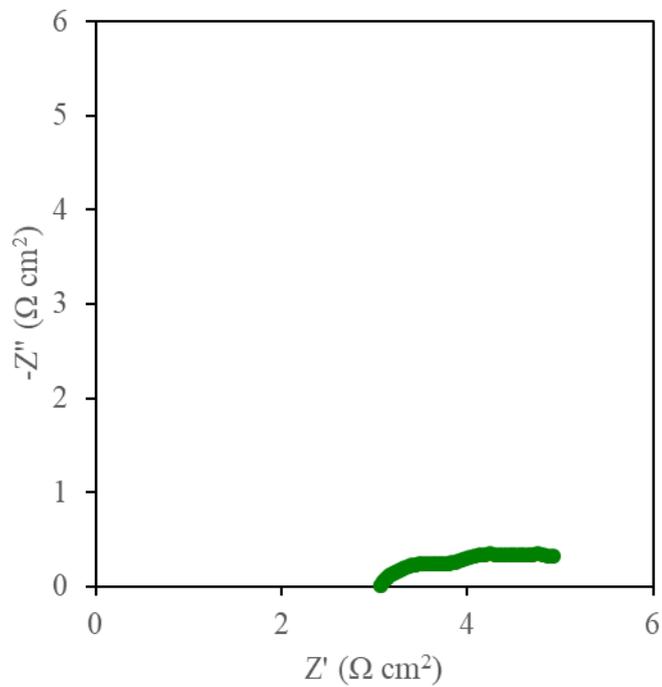


図 6.19 LWO をアノード側に積層したセルの 600°C におけるインピーダンス測定結果

第7章 総括

7.1 本研究のまとめ

本研究では、プロトン伝導性固体電解質における輸送特性に着目し、材料開発においてあまり検討されて来なかったホール伝導度を考慮した高効率 p-SOFC の設計と、LWO を用いた p-SOFC の実現に資する電解質材料の開発を行った。本検討により、プロトン伝導性固体電解質である LWO67 を薄膜電解質に用いた p-SOFC セルで、同じくプロトン伝導性固体電解質である BZCYYb を用いたセルを上回る発電効率を実現可能であることが明らかとなり、p-SOFC 用電解質としての LWO67 の適性が示された。BZCYYb は現時点で最も有望視されているプロトン伝導性固体電解質であり、今回の結果は LWO67 を用いることで現状では最高に近い p-SOFC セルの開発可能性を示したものである。

LWO 中の輸送特性について、La/W 比を増加させた際に結晶構造中の酸素空孔量が増加するだけでなく水の固容量も増加することで、La/W 比の増加とともにホール伝導度が抑制されている可能性を見出した。理論式を用いて LWO を用いた際のリーク電流を考慮した起電力や発電効率の算出を行った。輸送特性が異なる他のプロトン伝導性固体電解質についても比較することで、LWO ではホール伝導度が抑制されていることから電解質を薄くした際も高い起電力を維持できることを示した。p-SOFC の発電効率を考えるとプロトン伝導度だけでなくホール伝導度まで考慮した材料開発の必要性を明らかにし、プロトン伝導性固体電解質材料開発における開発の指針を示すことができた。LWO が示した最高発電効率は、現在 p-SOFC 用電解質候補の筆頭である BZCYYb の値を上回っており、LWO が p-SOFC の実用化に資する材料であるといえる。

また、高プロトン伝導度と低ホール伝導度を併せ持ち、電解質を薄膜化した際も高い起電力を示すと計算された高 La/W 比 LWO 試料について、電解質と電極の間に挿入した反応抑制層が電極反応に与える影響について考察するとともに、PLD 法を用いて実際に電極支持型 p-SOFC セルを作製し、起電力測定や発電試験を行った。反応抑制層の影響について検討した結果から、SOFC において反応抑制層として一般的に用いられている GDC10 は、そのプロトン伝導性の低さから電解質から中間層にプロトンが移動す

る過程が高抵抗となっていることを明らかにした。一方で、反応場が反応抑制層内部に広がったことで水の生成が律速段階にならなかった可能性が見いだされ、GDC10 を反応抑制層として用いる利点が示唆された。起電力測定の結果から、LWO67 を薄膜電解質に用いた電極支持型セルは理論値に概ね一致する起電力を観測し、LWO67 を用いた高効率 p-SOFC セルの実現可能性を示唆する結果となった。また、アノード側とカソード側で反応抑制層の厚みを変えたセルを作製しインピーダンス測定を行った結果、アノード側の反応抑制層はプロトン伝導性を有することが望ましいことを明らかにした。これらの成果により、高 La/W 比 LWO の p-SOFC 用電解質としての適性と、反応抑制層を用いる際の指針を示し、高効率 p-SOFC の早期実現に貢献することができる。

第 2 章では、本研究で使用した電解質及び電極用粉末試料について合成法を説明した。これらの材料はそれぞれ固有の特徴を有しており、高効率な p-SOFC セルを作製するためには様々な観点からのキャラクタリゼーションや性能試験が必要になる。そこで粉末試料のキャラクタリゼーション法や、粉末試料から作製した焼結体についての試験方法についてその原理とともに述べた。

第 3 章では、高 La/W 比を有する LWO 試料について SPD 回折パターンを測定し、Rietveld 法を行うことで詳細な結晶構造を明らかにした。LWO 試料については、La/W 比が 6.0 未満の試料については結晶構造や酸素欠損状態、プロトン伝導機構などについて報告されているが、La/W 比が 6.0 以上の LWO 試料については皆無であった。SPD 回折パターンから、高 La/W 比 LWO 試料が単相で合成されていることが確認された。回折パターンについて Rietveld 法を用いた解析を行った結果、高 La/W 比 LWO 試料は低 La/W 比 LWO 試料と同じ結晶構造を持つことが明らかになった。この結果から、高 La/W 比 LWO 試料についても低 La/W 比 LWO 試料と同様に酸素欠損状態やプロトン伝導について議論することが可能であることが示された。室温から高温下で測定した回折パターンにおいても、 La_2O_3 などの不純物に由来するピークは測定されず、p-SOFC 運転条件下においても高 La/W 比 LWO 試料が安定して存在することが明らかとなった。また、測定温度に対する格子定数変化から CTE 値を算出した。さらに、La/W 比の上昇とともにホール伝導度が減少する傾向について考察を行った。LWO67 の導電率測定の結果、La/W 比が低い LWO 試料と比較して高い導電率を観測した。導電率の酸素分圧依存性評価の結果から、LWO では広い温度域でホール伝導が抑制されていることがわかった。プロトン伝導に対するホール伝導の割合は La/W 比とともに減少しており、La/W 比の増加とと

もに水の固溶量が増加したためである可能性が示された。

第 4 章では、電解質の輸送特性が p-SOFC の発電効率に与える影響を把握するために、理論式を用いてホール伝導に起因するリーク電流を考慮した起電力の算出を行った。これまで p-SOFC への適用を目的としたプロトン伝導性固体電解質の開発においては、主電荷キャリアであるプロトン伝導度の向上に注目が集まり、マイナーキャリアであるホール伝導度については検討されてこなかった。また、高効率 p-SOFC セルの設計を行い、LWO67 を含む複数のプロトン伝導性電解質の p-SOFC への適性について検討した。計算の結果、p-SOFC の発電効率は電解質のプロトン伝導度とホール伝導度の大小関係によって、その最大値や最大値をとる端子電流密度が決定されることが明らかになった。また、高いプロトン伝導性を示し p-SOFC 用電解質候補の筆頭である BZCYYb と LWO67 で輸送特性を用いた起電力や発電特性の比較を行った。LWO 試料では、BZCYYb と比較してプロトン伝導は小さいが、ホール伝導が抑制されていることで電解質を薄膜化した際に高い起電力を示すことが明らかとなった。また、その際の電解質の厚みは現在の技術で十分達成できる領域であることから、LWO は p-SOFC の実用化に資する材料であるといえる。p-SOFC において、電解質の抵抗であるオミック抵抗はセル電圧を低下させ発電効率を下げる大きな要因であるため、その厚みは出来るだけ小さくすることが望ましい。一方、電解質のホール伝導度が大きい場合は厚みを薄くしすぎるとリーク電流が発生して発電効率が低下するジレンマが存在した。上記検討結果から、薄膜化した際もリーク電流が抑制される LWO は p-SOFC 用電解質として非常に適した性能を持つことを示した。

第 5 章では、LWO を用いたセル作製の際に電解質と電極間での反応を抑制するために挿入する反応抑制層が電極反応に与える影響について、インピーダンス測定から評価した。LWO はアノード材料として一般的に用いられる NiO を始めとする電極材料との反応性が指摘されており、これまで発電例がほとんど報告されてこなかった。本章では反応抑制層がカソード反応に与える影響に注目し、カソードに $\text{SrFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ を、アノードに Pt を用いて電解質支持型の三極セルを作製し、反応抑制層には SOFC においても使用される GDC10 に加え、プロトン伝導性がある LCO と LYO を用いた。LCO では La/Ce 比を変えた試料を作製し、La/Ce 比が 2.6 の試料(LCO26)で導電率の向上を確認した。LCO26 について導電率の酸素分圧依存性を評価し、輸送特性を導出した。GDC10 と LCO26 を反応抑制層に用いた電解質支持型セルを用いて、二室雰囲気下においてカ

ソード分極、 $p\text{O}_2$ 、 $p\text{H}_2\text{O}$ を振った時のインピーダンス測定結果から抵抗の要因を検討した。SEM-EDX 測定の結果、反応抑制層を挿入することで電解質と電極の界面における元素の拡散が抑制され安定に保たれていることが確認された。インピーダンス測定の結果から GDC10 を反応抑制層としたセルでは、電解質から反応抑制層にプロトンが移動する段階に起因する抵抗と、カソードにおける酸化物イオンの移動に起因する抵抗が観測され、当初の予想通り GDC10 の低プロトン伝導性が電極反応における抵抗の要因となっていることを明らかにした。プロトン伝導性がある LCO について測定した結果では、電解質から反応抑制層へのプロトンの移動に起因する抵抗は見られなかった一方で、GDC10 セルでは見られなかった電極反応に起因する抵抗が観測された。また、電極抵抗の大きさを比較するとプロトン伝導性の低い GDC10 とプロトン伝導性を有する LCO では GDC10 の方が低く、GDC10 は酸化物イオン-電子混合伝導性であり反応場が抑制層内部にまで拡大したことで電極抵抗が減少した可能性が示唆された。

第 6 章では、第 4 章と第 5 章の結果に基づき、LWO を薄膜電解質に用いた電極支持型セルを作製し、起電力測定及び発電試験を行った。NiO と GDC10 の混合体から成るアノード支持体上に電解質薄膜を PLD 法で成膜してアノード支持型 p-SOFC セルを作製した。SEM 及び SEM-EDX を用いた断面観察の結果、反応抑制層を含めた電解質薄膜の厚みは $3\ \mu\text{m}$ であり、電解質と電極の界面における元素の拡散は見られなかったことから界面が安定に保たれていることが確認された。起電力測定の結果、 800°C と 600°C で $0.86\ \text{V}$ と $0.94\ \text{V}$ の高い起電力を得た。これらの値は第 4 章で用いた式から導出されるリーク電流を考慮した理論起電力に概ね一致していることから、高効率 p-SOFC の実現可能性を示すことができたと考えられる。また、アノード側とカソード側の反応抑制層の厚みを変えたセルを作製し、各反応抑制層が発電性能に与える影響を評価した結果、アノード側の反応抑制層の厚みを増やした時に電極抵抗の増大が確認された。このことから、アノード側の反応抑制層にはプロトン伝導性を有する材料が望ましいことが示唆された。

以上のように、プロトン伝導性固体電解質の輸送特性に着目したリーク電流抑制による高効率 p-SOFC の設計を行い、LWO を用いた高効率 p-SOFC の実現可能性を示した。

7.2 将来展望

7.2.1 本研究の成果の波及効果

- ・ ホール伝導度に着目した材料開発

本研究では、プロトン伝導性固体電解質の輸送特性に着目し、p-SOFC を高効率化するための設計を行った。この設計方法は、これまでプロトン伝導度を上げることに焦点が当てられることが多かったプロトン伝導性固体電解質の材料開発において新たな開発の指針となるものであり、高効率 p-SOFC の実現に大きく貢献することができる。また、本研究においてプロトン伝導性電解質として検討された LWO は、ホール伝導の影響がより顕著に表れる電気分解においてより大きな効果を発揮すると予想される。さらに、輸送特性全体を考慮した材料設計を他のセラミックス材料にも応用することで、デバイスの高性能化への貢献を期待することができる。

- ・ p-SOFC 開発の加速

本研究によって示された電解質と中間層の界面を利用した輸送特性の制御手法を用いることで、これまでは材料合成の段階で不純物元素のドーピングを行うといった方法しかなかった材料の輸送特性制御をより自由に行うことが可能になる。今回は界面におけるホール伝導の抑制を観測したが、逆に界面を用いたプロトン伝導の促進も期待できる。これらの知見は発電だけでなく電解合成の分野への p-SOFC の利用を加速させることにもつながると期待される。

7.2.2 今後の研究開発課題

- ・ プロトン-電子混合伝導性電極の開発

本検討において、LWO を薄膜電解質に用いたアノード支持型セルが示した高い起電力は、理論式が示した高効率 p-SOFC の実現可能性を裏付ける結果といえる。一方で、セルの出力密度は大きくなく、改善の余地が残されている。実際に高い発電効率を実現するためには、カソードに用いるプロトン-電子混合伝導性材料の開発が必要であると考えられる。今回カソードに使用した SFN は酸化物イオン-電子混合伝導性材料であるため、カソード反応が起きる反応場が電極と電解質の界面に限定されていた。プロトン-電子混合伝導体をカソードに用いることで反応場が増大し、出力密度の向上につながると考えられる。

- ・ p-SOFC 発電条件下における長期の輸送現象理解及び成膜技術の開発

本検討では、プロトン伝導性固体電解質の輸送特性に基づいた高効率 p-SOFC の設計

を行ったが、p-SOFCのようなエネルギー機器は10年を超えての運転が求められる。そのため、より長い時間スケールにおいてp-SOFC運転条件下での輸送特性変化についても理解を深める必要がある。また、高効率p-SOFCの実現のためには、反応活性が高くかつプロトン伝導性を有する新しい空気極材料の開発が必要である。さらに、本検討で電解質薄膜の作製に使用したPLD法は大規模利用には向かないため、p-SOFCの商品化を考慮するとより安価で大量生成可能かつ高品質な膜を作製可能な方法の検討が必要である。既存の技術では、スパッタリング法やChemical Vapor Deposition(CVD)法などが大量成膜技術として導入されており、これらが候補として考えられる。

- ・ 反応抑制層の輸送特性が電極反応に与える影響の機構解明

本検討では、輸送特性が異なる材料を反応抑制層として用いた際に異なる電極抵抗を観測し、アノード側とカソード側のそれぞれの反応抑制層に適した輸送特性がある可能性を見出した。特にカソード側の反応抑制層について、反応抑制層内部への反応場の拡大による電極抵抗低減が示唆されたが、この機構は電極の輸送特性によっても変わってくる可能性が考えられ、更なる機構解明が必要である。本検討では電極に酸化物イオン-電子混合伝導性材料を用いたが、近年ではプロトン-電子混合伝導性の電極材料の報告され始めており、それらの材料も含めた反応機構の体系的な理解が必要である。

付録

本研究において、導電率の酸素分圧依存性から導出された各輸送種の輸率の値は、第4章で高効率燃料電池の設計に、第6章では理論起電力の導出に用いられる重要な値である。そこで、導電率の酸素分圧依存性について再現性を確認する目的で行った結果を以下に示す。

600°C と 800°C において、LWO67 の酸素分圧依存性の再現性を評価した。結果を図 A1 に示す。また、得られた結果について第3章と同様の方法でフィッティングを行い導出した輸率を表 A1 に示す。各輸率を第3章での値と比較すると、いずれも桁のレベルでは一致していることがわかる。

観測された輸率の差が発電効率や起電力の理論値に与える影響を評価する目的で、第4章と同様の方法で理論発電効率及び理論起電力を導出した。結果を表 A2 に示す。各起電力を第4章の結果と再現結果とで比較すると、600°C における理論起電力は一致したのに対し、800°C における理論起電力には数%の誤差が生じた。これは、計算に用いたパラメーターが、600°C では σ_{ion} と σ_{hole0} の2つであったのに対し、800°C では σ_{ion} と σ_{hole0} 、 σ_{elec0} の3つと増えたためであると考えられる。

さらに、輸率の差が LWO67 の p-SOFC 用電解質としての優位性に与える影響を評価する目的で、理論発電効率を導出した。 I_{ext} と発電効率の関係を図 A2 に示す。 $I_{\text{ext}}=0.25$ A/cm² の時の発電効率は、第4章と再現実験でそれぞれ 0.90、0.96 となり、起電力と同様に数%の誤差が生じた。しかし、第4章で掲載した他材料の発電効率と比較した際に、LWO67 の優位性に変化は見られなかった。尚、図 A2 に示されるように I_{ext} が大きくなるにつれて両者の発電効率の差が大きくなるのがわかる。これは、 I_{ext} を大きくした場合の発電効率にはプロトン伝導度の寄与度が大きくなるためであり、再現実験でより大きなプロトン伝導度を観測したことが原因と考えられる。従って、 I_{ext} が大きい条件での発電効率を計算する場合は、再現実験の回数を増やし精度を上げる必要があると考えられる。

表 A1 再現実験で得られた 600°C と 800°C における輸率.

	600°C		800°C	
	結果	誤差	結果	誤差
σ_{ion}	4.47×10^{-3}	-	1.52×10^{-2}	1.88×10^{-4}
σ_{hole0}	2.37×10^{-5}	1.06×10^{-4}	2.03×10^{-3}	4.04×10^{-4}
σ_{e0}	-	-	2.89×10^{-9}	5.90×10^{-9}

表 A2 再現実験で得られた輸率から導出した理論発電効率及び理論起電力.

	第3章		再現	
	600°C	800°C	600°C	800°C
V_T	0.99	0.86	0.99	0.84

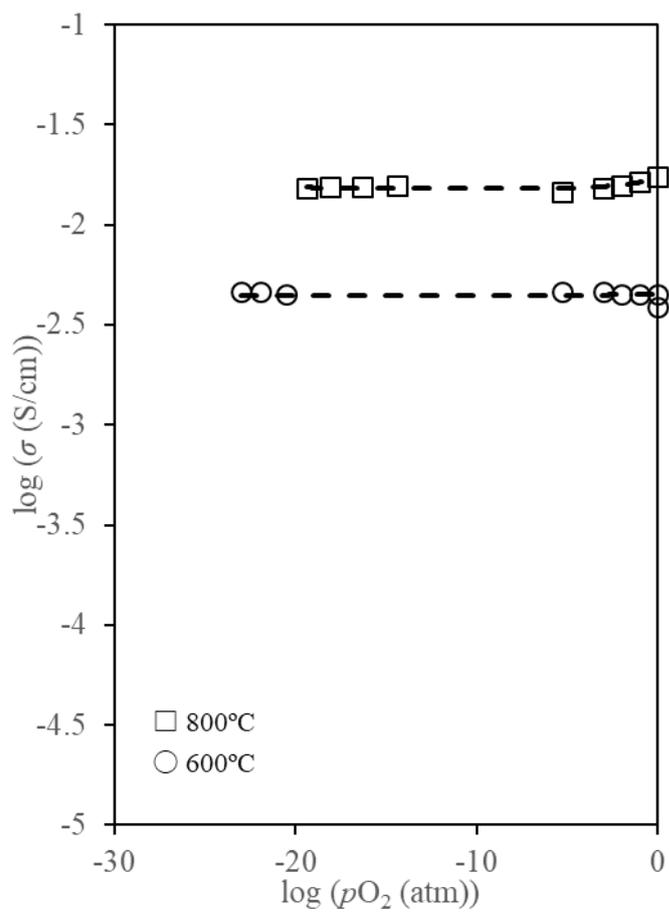


図 A1 LWO67 の導電率の酸素分圧依存性測定結果 (再現) .

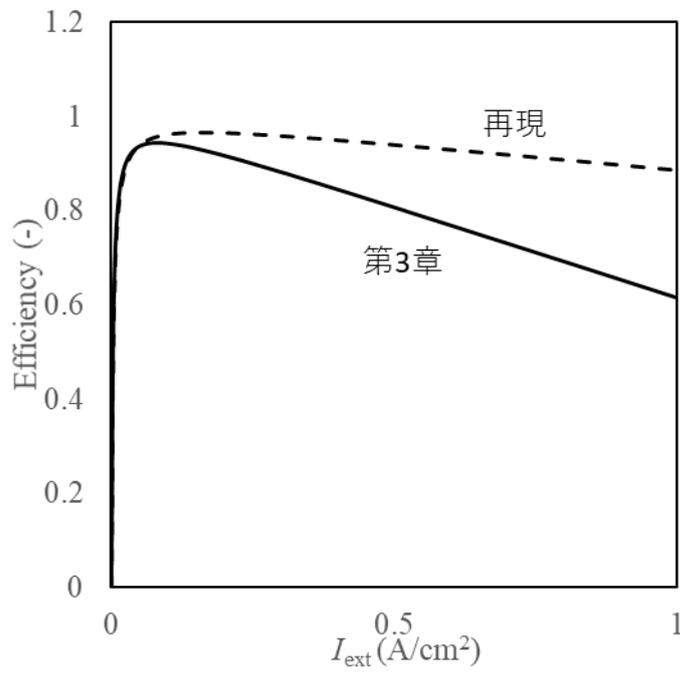


図 A2 第 3 章と再現の各輸率を用いて計算された、 I_{ext} と効率の関係（温度：600°C、膜厚：3 μm ）。

参考文献

- [1] 全国地球温暖化防止活動推進センター, http://jccca.org/chart/chart01_05.html.
- [2] 気象庁, 気候変動監視レポート, <http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/monitor/index.html>.
- [3] 全国地球温暖化防止活動推進センター, IPCC 第5次報告書特設ページ, <http://www.jccca.org/ipcc/ar5/wg1.html>.
- [4] 第21回締約国会議(COP21), http://www.jccca.org/trend_world/conference_report/cop21/.
- [5] 毎日新聞デジタル, <https://mainichi.jp/articles/20181009/k00/00e/040/129000c>.
- [6] 環境省HP, <https://www.env.go.jp/press/106052-print.html>.
- [7] 資源エネルギー庁, 再生可能エネルギーの大量導入時代における 政策課題と次世代電力ネットワークの在り方, (2017).
- [8] 資源エネルギー庁, 再生可能エネルギーの歴史と未来, <http://www.enecho.meti.go.jp/about/special/tokushu/saiene/saienerekishi.html>.
- [9] 経済産業省, 第5次エネルギー基本計画-構成-, (2018).
- [10] 経済産業省, 第5次エネルギー基本計画, (2018).
- [11] 経済産業省, 第5次エネルギー基本計画-概要-, (2018).
- [12] 資源エネルギー庁燃料電池推進室, 水素の製造、輸送・貯蔵について, (2014).
- [13] 資源エネルギー庁, 第9回 CO₂ フリー水素 WG 事務局提出資料, (2017) 1-41.
- [14] 臼井健敏, アルカリ水電解によるCO₂フリー水素製造技術, 化学工学会第83年会要旨集. (2018).
- [15] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S.M. Haile, Cation non-stoichiometry in yttrium-doped barium zirconate: phase behavior, microstructure, and proton conductivity, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 8158.
- [16] S. Erdal, L.-E. Kalland, R. Hancke, J. Polfus, R. Haugsrud, T. Norby, A. Magrasó, Defect structure and its nomenclature for mixed conducting lanthanum tungstates $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}$, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 8051–8055.
- [17] H. Zhang, J. Xiao, Z. Yang, H. Wang, G. Ma, Z. Zhou, Ionic conduction in Zn²⁺ doped ZrP₂O₇ ceramics at intermediate temperatures, *Solid State Ionics.* 218 (2012) 1–6.
- [18] S. Wang, F. Zhao, L. Zhang, K. Brinkman, F. Chen, Doping effects on complex perovskite Ba₃Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9-δ} intermediate temperature proton conductor, *J. Power Sources.* 196 (2011)

- 7917–7923.
- [19] J. Li, R. Hong, G. Jiang, Preparation and electrochemical properties of $\text{SrCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ electrolyte, *Bull. Mater. Sci.* 35 (2012) 957–960.
- [20] S.S. Baek, K.Y. Park, T.H. Lee, N. Lee, Y. Seo, S.J. Song, J.Y. Park, PdO-doped $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte for intermediate-temperature protonic ceramic fuel cells, *Acta Mater.* 66 (2014) 273–283.
- [21] Y. Liu, R. Ran, M.O. Tade, Z. Shao, Structure, sinterability, chemical stability and conductivity of proton-conducting $\text{BaZr}_{0.6}\text{M}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte membranes: The effect of the M dopant, *J. Memb. Sci.* 467 (2014) 100–108.
- [22] A. Radojković, M. Žunić, S.M. Savić, G. Branković, Z. Branković, Enhanced stability in CO_2 of Ta doped $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte for intermediate temperature SOFCs, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2631–2637.
- [23] A. Radojković, S.M. Savić, S. Pršić, Z. Branković, G. Branković, Improved electrical properties of Nb doped $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ electrolyte for intermediate temperature SOFCs obtained by autocombustion method, *J. Alloys Compd.* 583 (2014) 278–284.
- [24] K.Y. Park, T.H. Lee, J.T. Kim, N. Lee, Y. Seo, S.J. Song, J.Y. Park, Highly conductive barium zirconate-based carbonate composite electrolytes for intermediate temperature-protonic ceramic fuel cells, *J. Alloys Compd.* 585 (2014) 103–110.
- [25] J. Bu, P.G. Jönsson, Z. Zhao, Ionic conductivity of dense $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=Y, Sm, Gd, Dy) electrolytes, *J. Power Sources.* 272 (2014) 786–793.
- [26] R.B. Cervera, Y. Oyama, S. Miyoshi, I. Oikawa, H. Takamura, S. Yamaguchi, Nanograined Sc-doped BaZrO_3 as a proton conducting solid electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs), *Solid State Ionics.* 264 (2014) 1–6.
- [27] A. Magrasó, Transport number measurements and fuel cell testing of undoped and Mo-substituted lanthanum tungstate, *J. Power Sources.* 240 (2013) 583–588.
- [28] C.T.G. Petit, S. Tao, Structure and conductivity of praseodymium and yttrium co-doped barium cerates, *Solid State Sci.* 17 (2013) 115–121.
- [29] F. Zhao, S. Wang, L. Dixon, F. Chen, Novel $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductor as electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 196 (2011) 7500–7504.
- [30] A. Le Bail, F. Giovannelli, A. Redja, P. Florian, U. De Lorraine, I.J. Lamour, M. De Nancy, P. De

- Saurupt, N. Cedex, $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$: An Anion-Deficient Fluorite-Related Superstructure with Oxide Ion Conduction, *Inorg. Chem.* (2014).
- [31] C. Zhang, H. Zhao, S. Zhai, Electrical conduction behavior of proton conductor $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ in the intermediate temperature range, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 3649–3657.
- [32] A.K. Azad, J.T.S. Irvine, High density and low temperature sintered proton conductor $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.35}\text{Sc}_{0.1}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics.* 179 (2008) 678–682.
- [33] S. Barison, M. Battagliarin, T. Cavallin, S. Daolio, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalò, S. Boldrini, R. Gerbasi, Barium non-stoichiometry role on the properties of $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.20}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors for IT-SOFCs, *Fuel Cells.* 8 (2008) 360–368.
- [34] Y. Kawasaki, S. Okada, N. Ito, H. Matsumoto, T. Ishihara, Proton conduction and chemical stability of $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Mg}_{0.5+y}\text{Nb}_{0.5-y})\text{O}_{3-\delta}$, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 457–461.
- [35] J. Xiao, H. Zhang, Z. Yang, H. Wang, G. Ma, Z. Zhou, Proton and oxide-ion conduction in ZnO doped SnP_2O_7 ceramics, *J. Alloys Compd.* 521 (2012) 106–111.
- [36] J. Xiang, Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang, Y. Zhou, F.-Y. Yan, Synthesis and electrical conductivity of $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{27+\delta}$ (B=In, Si, Sn, Nb) ceramics, *Solid State Ionics.* 220 (2012) 7–11.
- [37] X.-M. Liu, Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang, Y.-J. Gu, J. Xiang, F.-Y. Yan, Structure and electrical conductivity of $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{A}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (A=Gd, Y) ceramics, *Electrochim. Acta.* 59 (2012) 464–469.
- [38] 見神祐一, パナソニックにおけるプロトン伝導体SOFCの開発, 第109回SOFC研究会資料. (2018).
- [39] 平岩千尋, 住友電気工業におけるプロトン伝導体SOFCの開発, 第109回SOFC研究会資料. (2018).
- [40] M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, Defect structure analysis of B-site doped perovskite-type proton conducting oxide BaCeO_3 . Part 2: The electrical conductivity and diffusion coefficient of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics.* 179 (2008) 2240–2247.
- [41] C.W. Tanner, A. V Virkar, Instability of BaCeO_3 in H_2O -Containing Atmospheres, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1386–1389.
- [42] N. Bonanos, Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications, *Solid State Ionics.* 79 (1995) 161–170.
- [43] E. Fabbri, A. Depifanio, E. Dibartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa, Tailoring the chemical stability of $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells

- (IT-SOFCs), *Solid State Ionics*. 179 (2008) 558–564.
- [44] S.M. Haile, G. Staneff, K.H. Ryu, Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1149–1160.
- [45] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃, *Solid State Ionics*. 138 (2000) 91–98.
- [46] K.H. Ryu, S.M. Haile, Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃–BaZrO₃ solid solutions, *Solid State Ionics*. 125 (1999) 355–367.
- [47] Y. Guo, R. Ran, Z. Shao, Optimizing the modification method of zinc-enhanced sintering of BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ} based electrolytes for application in an anode-supported protonic solid oxide fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 5611–5620.
- [48] S. Ricote, N. Bonanos, A. Manerbino, W.G. Coors, Conductivity study of dense BaCe_xZr_{0.9-x}Y_{0.1}O_{3-δ} prepared by solid state reactive sintering at 1500°C, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 7954–7961.
- [49] D.-K. Lim, H.-N. Im, S.-Y. Jeon, J.-Y. Park, S.-J. Song, Experimental evidence of hydrogen–oxygen decoupled diffusion into BaZr_{0.6}Ce_{0.25}Y_{0.15}O_{3-δ}, *Acta Mater.* 61 (2013) 1274–1283.
- [50] T. Jiang, Y. Liu, Z. Wang, W. Sun, J. Qiao, K. Sun, An improved direct current sintering technique for proton conductor – BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃: The effect of direct current on sintering process, *J. Power Sources*. 248 (2014) 70–76.
- [51] G. Ma, Ionic conduction and nonstoichiometry in Ba_xCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-α}, *Solid State Ionics*. 110 (1998) 103–110.
- [52] J.M. Polfus, Z. Li, W. Xing, M.F. Sunding, J.C. Walmsley, M.-L. Fontaine, P.P. Henriksen, R. Bredesen, Chemical stability and H₂ flux degradation of cercer membranes based on lanthanum tungstate and lanthanum chromite, *J. Memb. Sci.* 503 (2016) 42–47.
- [53] J.M. Polfus, W. Xing, M.-L. Fontaine, C. Denonville, P.P. Henriksen, R. Bredesen, Hydrogen separation membranes based on dense ceramic composites in the La₂₇W₅O_{55.5}-LaCrO₃ system, *J. Memb. Sci.* 479 (2015) 39–45.
- [54] W. Deibert, M.E. Ivanova, W.A. Meulenber, R. Vaßen, O. Guillon, Preparation and sintering behaviour of La_{5.4}WO_{12-δ} asymmetric membranes with optimised microstructure for hydrogen separation, *J. Memb. Sci.* 492 (2015) 439–451.
- [55] E. Vøllestad, C.K. Vigen, A. Magrasó, R. Haugsrud, Hydrogen permeation characteristics of

- $\text{La}_{27}\text{Mo}_{1.5}\text{W}_{3.5}\text{O}_{55.5}$, *J. Memb. Sci.* 461 (2014) 81–88.
- [56] S. Escolastico, J. Seeger, S. Roitsch, M. Ivanova, W.A. Meulenber, J.M. Serra, Enhanced H_2 separation through mixed proton-electron conducting membranes based on $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$, *ChemSusChem*. 6 (2013) 1523–1532.
- [57] S. Escolástico, C. Solís, J.M. Serra, Study of hydrogen permeation in $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{12-\delta}$ membranes, *Solid State Ionics*. 216 (2012) 31–35.
- [58] C. Solís, S. Escolastico, R. Haugrud, M. Serra, $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12-\delta}$ Characterization of Transport Properties under Oxidizing Conditions : A Conductivity Relaxation Study, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 1124–1131.
- [59] J.J. Roa, A. Magraso, M. Morales, P. Nunez, M. Segarra, Determination of hardness, Young's modulus and fracture toughness of lanthanum tungstates as novel proton conductors, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1593–1599.
- [60] H. Liu, Z. Wen, J. Zhang, J. Han, X. Chi, Improved protonic conductivity and Vickers hardness for lanthanum tungstate with potassium doping $(\text{La,K})_{28-y}\text{W}_{4+y}\text{O}_{54+\delta}$, *Solid State Ionics*. 278 (2015) 69–77.
- [61] M.J. Zayas-Rey, L. Dos Santos-Gómez, A. Cabeza, D. Marrero-López, E.R. Losilla, Proton conductors based on alkaline-earth substituted $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}$, *Dalt. Trans.* 43 (2014) 6490–6499.
- [62] M.J. Zayas-Rey, L. Dos Santos-Gómez, D. Marrero-López, L. León-Reina, J. Canales-Vázquez, M.A.G. Aranda, E.R. Losilla, Structural and conducting features of niobium-doped lanthanum tungstate, $\text{La}_{27}(\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x)_5\text{O}_{55.55-\delta}$, *Chem. Mater.* 25 (2013) 448–456.
- [63] R. Haugrud, C. Kjøseth, Effects of protons and acceptor substitution on the electrical conductivity of $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, *J. Phys. Chem. Solids*. 69 (2008) 1758–1765.
- [64] R. Haugrud, Defects and transport properties in $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd, Er}$), *Solid State Ionics*. 178 (2007) 555–560.
- [65] M. Amsif, A. Magrasó, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, P. Núñez, Mo-Substituted lanthanum tungstate $\text{La}_{28-y}\text{W}_{4+y}\text{O}_{54+\delta}$: A competitive mixed electron-proton conductor for gas separation membrane applications, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3868–3877.
- [66] T. Shimura, S. Fujimoto, H. Iwahara, Proton conduction in non-perovskite-type oxides at elevated temperatures, *Solid State Ionics*. 143 (2001) 117–123.

- [67] R. Hancke, A. Magrasó, T. Norby, R. Haugsrud, Hydration of lanthanum tungstate (La/W = 5.6 and 5.3) studied by TG and simultaneous TG-DSC, *Solid State Ionics*. 231 (2013) 25–29.
- [68] G.S. Partin, D. V. Korona, A.Y. Neiman, K.G. Belova, Conductivity and hydration of fluorite-type $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-1.5x}$ phases ($x = 0.4; 0.6; 0.8; 1$), *Russ. J. Electrochem.* 51 (2015) 381–390.
- [69] A. Magrasó, C. Frontera, D. Marrero-López, P. Núñez, New crystal structure and characterization of lanthanum tungstate “ $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ ” prepared by freeze-drying synthesis., *Dalton Trans.* (2009) 10273–10283.
- [70] J.A. Collado, M.A.G. Aranda, A. Cabeza, P. Olivera-Pastor, S. Bruque, Synthesis, Structures, and Thermal Expansion of the $\text{La}_2\text{W}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_9$ Series, *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 80–85.
- [71] M.H. Chambrier, R.M. Ibberson, F. Goutenoire, Structure determination of $\alpha\text{-La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1297–1302.
- [72] A. Magrasó, H. Charles H., A. Istaq, H. Stephen, N. Jonas, S. Anders Werner Bredvei, H. Reidar, In situ high temperature powder neutron diffraction study of undoped and Ca-doped $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}$ ($x = 0.85$), *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 3774–3782.
- [73] J. Seeger, M.E. Ivanova, W. a. Meulenberg, D. Sebold, D. Stöver, T. Scherb, G. Schumacher, S. Escolástico, C. Solís, J.M. Serra, Synthesis and characterization of nonsubstituted and substituted proton-conducting $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-y}$, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 10375–10386.
- [74] T. Somekawa, Y. Matsuzaki, M. Sugahara, Y. Tachikawa, H. Matsumoto, S. Taniguchi, K. Sasaki, Physicochemical properties of $\text{Ba}(\text{Zr,Ce})\text{O}_{3-\Delta}$ based proton-conducting electrolytes for solid oxide fuel cells in terms of chemical stability and electrochemical performance, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 16722–16730.
- [75] M. Liu, W. Sun, X. Li, S. Feng, D. Ding, D. Chen, M. Liu, H.C. Park, High-performance $\text{Ni-BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb) membranes for hydrogen separation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 14743–14749.
- [76] L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, M. Liu, Enhanced Sulfur and Coking, *Science*. 326 (2009) 126–129.
- [77] M. Liu, Y. Liu, L. Yang, M. Liu, Z. Tang, Enhanced sinterability of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ by addition of nickel oxide, *J. Power Sources*. 196 (2011) 9980–9984.
- [78] S. Choi, C.J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H. Ji, S.M. Haile, Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells, *Nat. Energy*. 3

- (2018) 202–210.
- [79] K. Xie, R. Yan, X. Liu, A novel anode supported $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.3}\text{Sn}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte membrane for proton conducting solid oxide fuel cells, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1618–1622.
- [80] S.P. Shafi, L. Bi, S. Boulfrad, E. Traversa, Y and Ni Co-Doped BaZrO_3 as a Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte Exhibiting Superior Power Performance, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1498–F1503.
- [81] L. Zhao, B. He, Y. ling, Z. Xun, R. Peng, G. Meng, X. Liu, Cobalt-free oxide $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for proton-conducting solid oxide fuel cell cathode, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 3769–3774.
- [82] H. Ding, X. Xue, $\text{GdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite as promising cathode for proton conducting solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 683–686.
- [83] M. Liu, J. Gao, X. Liu, G. Meng, High performance of anode supported $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY) electrolyte cell for IT-SOFC, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 13741–13745.
- [84] B. Lin, H. Ding, Y. Dong, S. Wang, X. Zhang, D. Fang, G. Meng, Intermediate-to-low temperature protonic ceramic membrane fuel cells with $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ composite cathode, *J. Power Sources.* 186 (2009) 58–61.
- [85] A.R. Hanifi, N.K. Sandhu, T.H. Etsell, J.L. Luo, P. Sarkar, Fabrication and characterization of a tubular ceramic fuel cell based on $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conducting electrolyte, *J. Power Sources.* 341 (2017) 264–269.
- [86] S. Wang, J. Shen, Z. Zhu, Z. Wang, Y. Cao, X. Guan, Y. Wang, Z. Wei, M. Chen, Further optimization of barium cerate properties via co-doping strategy for potential application as proton-conducting solid oxide fuel cell electrolyte, *J. Power Sources.* 387 (2018) 24–32.
- [87] L. Zhang, C. Li, $\text{BaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 42 (2016) 10511–10515.
- [88] I. Luisetto, S. Licoccia, A. D’Epifanio, A. Sanson, E. Mercadelli, E. Di Bartolomeo, Electrochemical performance of spin coated dense $\text{BaZr}_{0.80}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$ membranes, *J. Power Sources.* 220 (2012) 280–285.
- [89] Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, Z. Shao, Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting $\text{BaZr}_y\text{Ce}_{0.8-y}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 0.8$) for fuel cell applications, *J. Power Sources.* 193 (2009) 400–407.
- [90] J.H. Lee, S.M. Choi, J.H. Lee, H. Il Ji, K.J. Yoon, J.W. Son, B.K. Kim, H.J. Je, H.W. Lee,

- Fabrication and characterization of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Cu}_{0.01})\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte-based protonic ceramic fuel cells, *Ceram. Int.* 39 (2013) 9605–9611.
- [91] Z. Tao, L. Bi, L. Yan, W. Sun, Z. Zhu, R. Peng, W. Liu, A novel single phase cathode material for a proton-conducting SOFC, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 688–690.
- [92] N. Nasani, D. Ramasamy, S. Mikhalev, A. V Kovalevsky, D.P. Fagg, Fabrication and electrochemical performance of a stable , anode Cell, *J. Power Sources.* 278 (2015) 582–589.
- [93] D. Shan, Z. Gong, Y. Wu, L. Miao, K. Dong, W. Liu, A novel $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 43 (2017) 3660–3663.
- [94] R. Yuan, W. He, C. Zhang, M. Ni, M.K.H. Leung, Cobalt free $\text{SrFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ cathode material for proton-conducting solid oxide fuel cells with $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte, *Mater. Lett.* 200 (2017) 75–78.
- [95] J. Xiao, L. Chen, H. Yuan, L. Ji, C. Xiong, J. Ma, X. Zhu, Fabrication and characterization of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ based anode supported solid oxide fuel cells by tape casting combined with spray coating, *Mater. Lett.* 189 (2017) 192–195.
- [96] M. Li, M. Ni, F. Su, C. Xia, Proton conducting intermediate-temperature solid oxide fuel cells using new perovskite type cathodes, *J. Power Sources.* 260 (2014) 197–204.
- [97] S. Wang, Y. Feng, D. Wang, Electrochemical comparison of cobalt-free $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ based cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 40 (2014) 6359–6363.
- [98] L. Bi, E. Fabbri, E. Traversa, Effect of anode functional layer on the performance of proton-conducting solid oxide fuel cells (SOFCs), *Electrochem. Commun.* 16 (2012) 37–40.
- [99] E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa, Towards the next generation of solid oxide fuel cells operating below 600°C with chemically stable proton-conducting electrolytes., *Adv. Mater.* 24 (2012) 195–208.
- [100] L. Fan, H. Xie, P.-C. Su, Spray coating of dense proton-conducting $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ electrolyte for low temperature solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 6516–6525.
- [101] Z. Tao, Z. Zhu, H. Wang, W. Liu, A stable $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 195 (2010) 3481–3484.
- [102] W. Sun, L. Yan, Z. Shi, Z. Zhu, W. Liu, Fabrication and performance of a proton-conducting solid oxide fuel cell based on a thin $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte membrane, *J. Power Sources.* 195 (2010)

- 4727–4730.
- [103] Z. Sun, E. Fabbri, L. Bi, E. Traversa, Electrochemical properties and intermediate-temperature fuel cell performance of dense yttrium-doped barium zirconate with calcium addition, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 627–635.
- [104] C. Tongxiang, Z. Yanwei, Z. Wei, G. Cuijing, Y. Xiaowei, Synthesis of nanocomposite nickel oxide/yttrium-stabilized zirconia (NiO/YSZ) powders for anodes of solid oxide fuel cells (SOFCs) via microwave-assisted complex-gel auto-combustion, *J. Power Sources.* 195 (2010) 1308–1315.
- [105] H. Ding, X. Xue, X. Liu, G. Meng, High performance protonic ceramic membrane fuel cells (PCMFCs) with $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite cathode, *J. Alloys Compd.* 494 (2010) 233–235.
- [106] Z. Shi, W. Sun, W. Liu, Synthesis and characterization of $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ proton conductor for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 245 (2014) 953–957.
- [107] W. Sun, Z. Shi, M. Liu, L. Bi, W. Liu, An Easily Sintered, Chemically Stable, Barium Zirconate-Based Proton Conductor for High-Performance Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 5695–5702.
- [108] L. Bi, E.H. Da'as, S.P. Shafi, Proton-conducting solid oxide fuel cell (SOFC) with Y-doped BaZrO_3 electrolyte, *Electrochem. Commun.* 80 (2017) 20–23.
- [109] G. Taillades, P. Pers, V. Mao, M. Taillades, High performance anode-supported proton ceramic fuel cell elaborated by wet powder spraying, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 12330–12336.
- [110] L. Yang, Z. Liu, S. Wang, Y. Choi, C. Zuo, M. Liu, A mixed proton, oxygen ion, and electron conducting cathode for SOFCs based on oxide proton conductors, *J. Power Sources.* 195 (2010) 471–474.
- [111] I. Santacruz, M.J. Zayas-Rey, J.M. Porras-Vázquez, D. Marrero-López, E.R. Losilla, Colloidal processing and characterisation of lanthanum tungstate sheets, $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$, prepared by tape casting and reaction sintering, *Ceram. Int.* 41 (2015) 11334–11340.
- [112] P.M. Rørvik, C. Haavik, D. Griesche, T. Schneller, F. Lenrick, L.R. Wallenberg, Chemical solution deposition of thin films for protonic ceramic fuel cells, *Solid State Ionics.* 262 (2014) 852–855.
- [113] E. Vøllestad, A. Gorzkowska-Sobas, R. Haugsrud, Fabrication, structural and electrical characterization of lanthanum tungstate films by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films.* 520 (2012) 6531–6534.
- [114] R. Strandbakke, O. Dyrлие, S. Hage, T. Norby, Reaction Kinetics of Protons and Oxide Ions in LSM

- /Lanthanum Tungstate Cathodes with Pt Nanoparticle Activation, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016).
- [115] C. Solís, M. Balaguer, F. Bozza, N. Bonanos, J.M. Serra, Catalytic surface promotion of highly active $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ anodes for $\text{La}_{5.6}\text{WO}_{11.4-\delta}$ based proton conducting fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 203–207.
- [116] C. Solís, L. Navarrete, M. Balaguer, J.M. Serra, Development and understanding of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ anodes for $\text{La}_{5.6}\text{WO}_{11.4-\delta}$ based Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells, *J. Power Sources.* 258 (2014) 98–107.
- [117] C. Solís, L. Navarrete, J.M. Serra, Study of Pr and Pr and Co doped $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as cathodes for $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ based protonic conducting fuel cells, *J. Power Sources.* 240 (2013) 691–697.
- [118] C. Solís, V.B. Vert, M. Balaguer, S. Escolástico, S. Roitsch, J.M. Serra, Mixed Proton – Electron Conducting Chromite Electrocatalysts as Anode Materials for LWO-Based Solid Oxide Fuel Cells, *ChemSusChem.* 5 (2012) 2155–2158.
- [119] E. Quarez, K. V. Kravchyk, O. Joubert, Compatibility of proton conducting $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ electrolyte with standard cathode materials, *Solid State Ionics.* 216 (2012) 19–24.
- [120] C. Solís, V.B. Vert, M. Fabuel, J.M. Serra, Electrochemical properties of composite cathodes for $\text{La}_{0.995}\text{Ca}_{0.005}\text{NbO}_{4-\delta}$ based proton conducting fuel cells, *J. Mater. Chem.* 196 (2011) 9220–9227.
- [121] C. Tealdi, G. Chiodelli, G. Flor, S. Leonardi, Electrode stability and electrochemical performance of Lamox electrolytes under fuel cell conditions, *Solid State Ionics.* 181 (2010) 1456–1461.
- [122] M.J. Zayas-Rey, L. Dos Santos-Gómez, J.M. Porras-Vázquez, E.R. Losilla, D. Marrero-López, Evaluation of lanthanum tungstates as electrolytes for proton conductors Solid Oxide Fuel Cells, *J. Power Sources.* 294 (2015) 483–493.
- [123] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, I. Anzai, Reaction between solid oxide fuel cell materials, *Solid State Ionics.* 50 (1992) 189–196.
- [124] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos, 48 (2000) 4709–4714.
- [125] E.C. Su, W.G. Rothschild, Dynamic behavior of three-way catalysts, *J. Catal.* 99 (1986) 506–510.
- [126] H. Yahiro, Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell, *Solid State Ionics.* 36 (1989) 71–75.
- [127] T. Miki, T. Ogawa, M. Haneda, N. Kakuta, A. Ueno, S. Tateishi, S. Matsuura, M. Sato, Enhanced oxygen storage capacity of cerium oxides in cerium dioxide/lanthanum sesquioxide/alumina containing precious metals, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6464–6467.

- [128] Y. Nigara, K. Kawamura, T. Kawada, J. Mizusaki, Hydrogen permeability in CeYbO at high temperatures, *Solid State Ionics*. 136137 (2000) 215–221.
- [129] W. Sun, Z. Shi, W. Liu, Considerable Hydrogen Permeation Behavior through a Dense $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) Asymmetric Thick Film, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) F585–F590.
- [130] J. De Wang, Y.H. Xie, Z.F. Zhang, R.Q. Liu, Z.J. Li, Protonic conduction in Ca^{2+} doped $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M = Ce, Zr) with its application to ammonia synthesis electrochemically, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 1294–1302.
- [131] S. Fang, L. Bi, L. Yan, W. Sun, CO₂ Resistant Hydrogen Permeation Membranes Based on Doped Ceria and Nickel, *J. Phys. Chem. C.* (2010) 10986–10991.
- [132] アイシン精機HP, (n.d.). <http://www.aisin.co.jp/cogene/enefarm/>.
- [133] 岡井敬一, 航空宇宙分野等に適用するSOFCのニーズと適用性拡大に向けた課題, 第105回SOFC研究会資料. (2017).
- [134] S. Ricote, N. Bonanos, M.C. Marco de Lucas, G. Caboche, Structural and conductivity study of the proton conductor $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$ at intermediate temperatures, *J. Power Sources*. 193 (2009) 189–193.
- [135] J. Bu, P.G. Jönsson, Z. Zhao, Transport properties of $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductor prepared by spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 42 (2016) 4393–4399.
- [136] D. Pergolesi, E. Fabbri, E. Traversa, Chemically stable anode-supported solid oxide fuel cells based on Y-doped barium zirconate thin films having improved performance, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 977–980.
- [137] Y. Ling, X. Zhang, S. Wang, L. Zhao, B. Lin, X. Liu, A cobalt-free $\text{SrFe}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathode material for proton-conducting solid oxide fuel cells with stable $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte, *J. Power Sources*. 195 (2010) 7042–7045.
- [138] Q. Zhou, L. Zhang, T. He, Cobalt-free cathode material $\text{SrFe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 285–287.
- [139] 長岡技術科学大学極限エネルギー密度工学研究センター, パルスレーザー堆積法, <http://etigo.nagaokaut.ac.jp/research/PLD2.htm>.
- [140] 日本分析化学会, 粉末X線解析の実際 リートベルト法入門, 2005.
- [141] 日本分光学会, X線・放射光の分光, 2009.
- [142] 中井泉、泉富士夫, 粉末X線解析の実際 第2版, 2009.

- [143] 奥健夫, これならわかる 電子顕微鏡, 2004.
- [144] 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法, 2014.
- [145] A. Fantin, T. Scherb, J. Seeger, G. Schumacher, U. Gerhards, M.E. Ivanova, W.A. Meulenberg, R. Dittmeyer, J. Banhart, Crystal structure of Re-substituted lanthanum tungstate $\text{La}_{5.4}\text{W}_{1-y}\text{Re}_y\text{O}_{12-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.2$) studied by neutron diffraction, *J. Appl. Crystallogr.* 49 (2016) 1544–1560.
- [146] T. Scherb, S.A.J. Kimber, C. Stephan, P.F. Henry, G. Schumacher, S. Escolstico, J.M. Serra, J. Seeger, J. Just, A.H. Hill, J. Banhart, Nanoscale order in the frustrated mixed conductor $\text{La}_{5.6}\text{WO}_{12-\delta}$, *J. Appl. Crystallogr.* 49 (2016) 997–1008.
- [147] L. Kalland, A. Magraso, A. Mancini, C. Tealdi, L. Malavasi, Local Structure of Proton-Conducting Lanthanum Tungstate $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+\delta}$: a Combined Density Functional Theory and Pair Distribution Function Study, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2378–2384.
- [148] A. Magraso, J.M. Polfus, F. Carlos, J. Canales-Vazquez, L.E. Kalland, C.H. Hervoches, S. Erdal, R. Hancke, M.S. Islam, T. Norby, R. Haugsrud, Complete structural model for lanthanum tungstate: a chemically stable high temperature proton conductor by means of intrinsic defects, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 1762–1764.
- [149] G. Kojo, Y. Shono, H. Ushiyama, Y. Oshima, J. Otomo, Influence of La/W ratio on electrical conductivity of lanthanum tungstate with high La/W ratio, *J. Solid State Chem.* 248 (2017) 1–8.
- [150] E. Nishibori, E. Sunaoshi, A. Yoshida, S. Aoyagi, K. Kato, M. Takata, M. Sakata, Accurate structure factors and experimental charge densities from synchrotron X-ray powder diffraction data at SPring-8, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 63 (2007) 43–52.
- [151] A. Fischer, D. Tiana, W. Scherer, K. Batke, G. Eickerling, H. Svendsen, N. Bindzus, B.B. Iversen, Experimental and theoretical charge density studies at subatomic resolution, *J. Phys. Chem. A.* 115 (2011) 13061–13071.
- [152] F. Izumi, K. Momma, Three-dimensional visualization in powder diffraction, *Solid State Phenom.* 130 (2007) 15–20.
- [153] T. Scherb, Strukturelle Charakterisierung von Wasserstoff trennenden Gasseparationsmembranen auf Lantanoid-Wolframat-Basis, Tech. Univ. Berlin, Ger., PhD Thesis. (2011).
- [154] B. Wei, Z. Lü, X. Huang, J. Miao, X. Sha, X. Xin, W. Su, Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$), *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 2827–2832.

- [155] L. Tai, Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, *Solid State Ionics*. 76 (1995) 273–283.
- [156] V. V. Kharton, A.P. Viskup, I.P. Marozau, E.N. Naumovich, Oxygen permeability of perovskite-type $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$, *Mater. Lett.* 57 (2003) 3017–3021.
- [157] T. Kenjo, M. Nishiyama, LaMnO_3 air cathodes containing ZrO_2 electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*. 57 (1992) 295–302.
- [158] S.P. Jiang, A comparison of O_2 reduction reactions on porous (La, Sr) MnO_3 and (La, Sr)(Co, Fe) O_3 electrodes, 146 (2002) 1–22.
- [159] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells, *Solid State Ionics*. (1986) 1–6.
- [160] H. Zhao, W. Shen, Z. Zhu, X. Li, Z. Wang, Preparation and properties of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*. 182 (2008) 503–509.
- [161] S.P. Simner, J.F. Bonnett, N.L. Canfield, K.D. Meinhardt, V.L. Sprenkle, J.W. Stevenson, Optimized Lanthanum Ferrite-Based Cathodes for Anode-Supported SOFCs, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A173.
- [162] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type oxides, 23 (1988) 51–58.
- [163] E. V. Bongio, H. Black, F.C. Raszewski, D. Edwards, C.J. McConville, V.R.W. Amarakoon, Microstructural and High-Temperature Electrical Characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, *J. Electroceramics*. 14 (2005) 193–198.
- [164] F. Tietz, I.A. Raj, M. Zahid, A. Mai, D. Stöver, Survey of the quasi-ternary system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$, *Prog. Solid State Chem.* 35 (2007) 539–543.
- [165] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad-Khanlou, Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*. 138 (2000) 79–90.
- [166] K. Yasumoto, Y. Inagaki, M. Shiono, M. Dokiya, An (La,Sr)(Co,Cu) $\text{O}_{3-\delta}$ cathode for reduced temperature SOFCs, *Solid State Ionics*. 148 (2002) 545–549.
- [167] T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda, Y. Takita, Doped PrMnO_3 Perovskite Oxide as a New Cathode of Solid Oxide Fuel-Cells for Low-Temperature Operation, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1519–

- 1524.
- [168] T. Ota, I. Yamai, J. Takahashi, Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Nb₂O₅ Ceramics, *Adv. Ceram. Mater.* 1 (1986) 371–377.
- [169] X. Meng, S. Lü, Y. Ji, T. Wei, Y. Zhang, Characterization of Pr_{1-x}Sr_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (0.2 ≤ x ≤ 0.6) cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 183 (2008) 581–585.
- [170] A. Petric, P. Huang, F. Tietz, Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes, *Solid State Ionics.* 135 (2000) 719–725.
- [171] Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, N. Miura, N. Yamazoe, Influence of constituent metal cations in substituted LaCoO₃ on mixed conductivity and oxygen permeability, *Solid State Ionics.* 48 (1991) 207–212.
- [172] L.. Tai, M.. Nasrallah, H.. Anderson, D.. Sparlin, S.. Sehlin, Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part 1. The system La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO₃, *Solid State Ionics.* 76 (1995).
- [173] W. Chen, T. Wen, H. Nie, R. Zheng, Study of Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Mn_{0.2}O_{3-δ} (Ln = La, Gd, Sm or Nd) as the cathode materials for intermediate temperature SOFC, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1319–1328.
- [174] R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, Investigation of LaNi_{1-x}Fe_xO₃ as a cathode material for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics.* 124 (1999) 281–288.
- [175] T. Ishihara, M. Honda, T. Shibayama, H. Minami, Y. Takita, H. Nishiguchi, Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using a New LaGaO₃ Based Oxide Ion Conductor, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3177–3183.
- [176] C. Xia, W. Rauch, F. Chen, M. Liu, Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ cathodes for low-temperature SOFCs, *Solid State Ionics.* 149 (2002) 11–19.
- [177] 小城元, タングステン酸ランタンの合成及び結晶構造とプロトン伝導の相関, 平成27年度東京大学修士論文. (2017).
- [178] A. Magraso, R. Haugsrud, Effects of the La/W ratio and doping on the structure, defect structure, stability and functional properties of proton-conducting lanthanum tungstate La_{28-x}W_{4+x}O_{54+δ}. A review., *J. Mater. Chem. A.* (2014) 12630–12641.
- [179] D. Han, K. Shinoda, S. Sato, M. Majima, T. Uda, Correlation between electroconductive and structural properties of proton conductive acceptor-doped barium zirconate, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 1243–1250.

- [180] 金井三郎, 秋葉政邦, 小山田武, 米田隆次, 相内進, 高品位成膜用量産向けスパッタリング装置, 日立評論. 68 (1986) 33–36.
- [181] G. Kojo, R. Tsukimura, J. Otomo, Structural and transport properties of lanthanum tungstate with high La/W ratio : Suitability for proton-conducting solid oxide fuel cells operating at intermediate temperature, *Solid State Ionics*. 306 (2017) 89–96.
- [182] W. Sun, S. Fang, L. Yan, W. Liu, Proton-Blocking Composite Cathode for Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) B1432.
- [183] V. Besikiotis, C.S. Knee, I. Ahmed, R. Haugsrud, T. Norby, Crystal structure, hydration and ionic conductivity of the inherently oxygen-deficient $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, *Solid State Ionics*. 228 (2012) 1–7.
- [184] A. Grimaud, F. Mauvy, J.M. Bassat, S. Fourcade, L. Rocheron, M. Marrony, J.C. Grenier, Hydration Properties and Rate Determining Steps of the Oxygen Reduction Reaction of Perovskite-Related Oxides as H^+ -SOFC Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) B683.
- [185] N. Kuwata, N. Sata, S. Saito, T. Tsurui, H. Yugami, Structural and electrical properties of $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 2347–2351.
- [186] A. Peters, C. Korte, D. Hesse, N. Zakharov, J. Janek, Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices - The multilayer system CSZ ($\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$) / Al_2O_3 , *Solid State Ionics*. 178 (2007) 67–76.
- [187] C.W.T.H. Effect, 1493.Nature2000,408,946.pdf, 408 (2000) 946–949.

業績

(1) 学術雑誌等に発表した論文 (査読あり)

1. Gen Kojo, Yohei Shono, Hiroshi Ushiyama, Yoshito Oshima, Junichiro Otomo, Influence of La/W ratio on electrical conductivity of lanthanum tungstate with high La/W ratio, *Journal of Solid State Chemistry*, 248 (2017) 1–8.
2. Gen Kojo, Reina Tsukimura, Junichiro Otomo, Structural and transport properties of lanthanum tungstate with high La/W ratio: Suitability for proton-conducting solid oxide fuel cells operating at intermediate temperature, *Solid State Ionics*, 306 (2017) 89–96.

(2) 学術雑誌等又は商業誌における解説、総説

1. 小城 元, 「プロトン伝導性固体酸化物の構造解析」SPring-8 利用課題実施報告書 [2016A1664]
2. 小城 元, 大友 順一郎, 「プロトン伝導性固体酸化物形燃料電池の開発」ケミカルエンジニアリング, 63 (2018) 74–79.

(3) 国際会議における発表 (ポスター)

1. Gen Kojo, Shuhei Matsuoka, Yoshito Oshima, Junichiro Otomo, Synthesis of lanthanum tungstate and application to proton conducting solid oxide fuel cell, 2016 Asian SOFC symposium, P-II-43, Tokyo, Japan, (September 2016).
2. Gen Kojo, Junichiro Otomo, Electrical properties of lanthanum tungstate with high La/W ratio, Solid State Protoni Conductors 18, PI-12, Oslo, Norway (September 2016).
3. Gen Kojo, Reina Tsukimura, Yoshio Matsuzaki, Junichiro Otomo, Material and cell design for proton-conducting solid oxide fuel cells using lanthanum tungstate with high La/W ratio, 21st International Conference on Solid State Ionics, I-8_36, Padua, Italy (June 2017).
4. Gen Kojo, Hiroshi Tadokoro, Yoshio Matsuzaki, Junichiro Otomo, Evaluation of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells using Lanthanum Tungstate as a Proton-Conducting Solid Electrolyte Membrane, 22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, s2-015, Tokyo, Japan (April 2018).
5. Hiroki Matsuo, Gen Kojo, Yoshio Matsuzaki, Junichiro Otomo, Fabrication and evaluation

of electrode-supported type fuel cells with proton-conducting lanthanum tungstate, Solid State Protonic Conductors 19, , Stowe, Vermont, U. S. A. (September 2018).

(4) 国内学会・シンポジウム等における発表（口頭発表・査読なし）

1. 小城 元, 後藤 遼平, 「走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の原理と実環境ナノ物性計測」平成 28 年度学生研修・米国 NNC 施設利用研修プログラム成果発表会, No. 3, 東京, 2016 年 9 月.
2. 小城 元, 月村 玲奈, 松岡 修平, 大友 順一郎, 「タングステン酸ランタンの構造解析とイオン伝導特性評価」第 25 回 SOFC 研究発表会, 214B, 東京, 2016 年 12 月.
3. 小城 元, 月村 玲奈, 松崎 良雄, 大友 順一郎, 「タングステン酸ランタンの物性評価及び燃料電池セル化の検討」化学工学会東京大会 2017, C118, 東京, 2017 年 8 月.
4. 小城 元, 月村 玲奈, 松崎 良雄, 大友 順一郎, 「タングステン酸ランタンを用いた中温作動燃料電池セル化の検討」2017 年電気化学会秋季大会, 1G08, 長崎, 2017 年 9 月.
5. 小城 元, 松崎 良雄, 大友 順一郎, 「プロトン伝導型中温作動燃料電池の作製と電極反応特性」化学工学会第 49 回秋季大会, AA106, 愛知, 2017 年 9 月.
6. 小城 元, 松崎 良雄, 大友 順一郎, 「プロトン伝導性タングステン酸ランタンを固体電解質に用いた電極支持型燃料電池セルの作製と評価」第 26 回 SOFC 研究会, 東京, 2017 年 12 月.
7. 小城 元, 田所 洸, 松崎 良雄, 大友 順一郎, 「プロトン伝導性固体酸化物形燃料電池における輸送特性と発電効率の相関」化学工学会第 83 年会, PA153, 大阪, 2018 年 3 月.
8. 小城 元, 田所 洸, 橋本 隼輔, 松崎 良雄, 大友 順一郎, 「電解質の輸送特性に基づくプロトン伝導性固体酸化物形燃料電池の高効率化の検討」電気化学会第 85 回大会, 1N15, 東京, 2018 年 3 月.
9. 小城 元, 松崎 良雄, 松尾 拓紀, 大友 順一郎, 「プロトン伝導性タングステン酸ランタンを用いた燃料電池セル作製と輸送特性の影響」化学工学会第 50 回秋季大会, EG105, 鹿児島, 2018 年 9 月.

10. 小城 元, 松崎 良雄, 松尾 拓紀, 大友 順一郎, 「プロトン伝導性中温作動燃料電池における輸送特性の発電効率に与える影響」 2018年電気化学会秋季大会, 1B10, 石川, 2018年9月.
11. 小城 元, 松崎 良雄, 松尾 拓紀, 大友 順一郎, 「タングステン酸ランタンを用いたプロトン伝導性電極支持型燃料電池の中間層が発電性能に与える影響」 第27回SOFC研究会, 213B, 東京, 2018年12月.
12. 小城 元, 松尾 拓紀, 松崎 良雄, 大友 順一郎, 「プロトン伝導性固体酸化物形燃料電池の電解質多層化による輸送特性制御」電気化学会第86回大会, 1A07, 京都, 2019年3月.

(5) 国内学会・シンポジウム等における発表 (ポスター発表・査読なし)

1. 小城 元, 大友 順一郎, 「タングステン酸ランタンのプロトン伝導率に対するLa/W比の影響評価」 化学工学会第47回秋季大会, ZA2P12, 大阪, 2015年9月.
2. 小城 元, 松岡 修平, 大島 義人, 大友 順一郎, 「タングステン酸ランタンを用いたプロトン伝導性固体電解質の合成と燃料電池への適用」 化学工学会第81年会, ZBP316, 大阪, 2016年3月.
3. 小城 元, 大友 順一郎, 「高La/W比領域におけるタングステン酸ランタンの合成とプロトン伝導特性」 電気化学会第83回大会, PS63, 大阪, 2016年3月.
4. 月村 玲奈, 小城 元, 松崎 良雄, 大友 順一郎, 「タングステン酸ランタンの輸送物性に基づくプロトン伝導性固体酸化物形燃料電池のセル設計」 化学工学会第82年会, PA164, 東京, 2017年3月.
5. 小城 元, 月村 玲奈, 大友 順一郎, 「タングステン酸ランタンの構造解析とイオン輸送特性」 電気化学会第84回大会, PFC24, 東京, 2017年3月.
6. 小城 元, 「新規プロトン・電子伝導性材料の合成と高効率再生型燃料電池システムの開発」 双葉電子記念財団平成29年度奨学事業成果報告会, No. 32, 東京, 2018年7月.
7. 小城 元, 松尾 拓紀, 松崎 良雄, 大友 順一郎, 「電解質多層化によるプロトン伝導性固体酸化物形燃料電池の高効率化の検討」 化学工学会第84回大会, PA166, 東京, 2019年3月.

(6) 受賞歴

1. 小城 元, 「化学工学会第 47 回秋季大会 優秀ポスター賞」2015 年 9 月.
2. 小城 元, 「2015 年東京大学大学院新領域創成科学研究科長賞」2016 年 3 月.
3. 小城 元, 「化学工学会第 81 年会 優秀学生賞」2016 年 3 月.
4. 小城 元, 「電気化学会第 84 回大会 ポスター賞」2017 年 3 月.
5. 小城 元, 「化学工学会東京大会 2017 最優秀学生賞」2017 年 8 月.

(7) 研究助成等

1. 小城 元, 「平成 28 年度環境システム学専攻博士課程学生研究奨励金支給プログラム採択」
2. 小城 元, 「平成 28 年度大学院新領域創成科学研究科学術研究奨励金採択」
3. 小城 元, 「日本学術振興会特別研究員 DC2 [環境保全学 (環境技術・環境負荷低減)]、科研費 18J13401」(平成 30 年度)「新規プロトン・電子混合伝導性材料合成と高効率再生型燃料電池システムの開発」

謝辞

この論文は、東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻大友研究室において、大友順一郎准教授のご指導のもと行った、博士後期課程3年間における研究をまとめたものです。執筆にあたり、多くの方にお世話になりました。

主査の大友順一郎准教授には、博士前期課程も合わせると5年間に渡り指導をして頂きました。飽きやすい自分が5年間も同じ研究テーマに取り組むことが出来たのは、大友先生の熱心なご指導のお陰だと強く感じています。厚く御礼申し上げます。

副査の諸先生方にも大変お世話になりました。大島義人先生には、大友先生と同様に博士前期課程から5年間に渡り、ゼミ等でご指導を頂きました。学問以外にも様々議論をさせて頂き、それまで自分が持っていなかった考え方を学ばせて頂きました。議論させて頂いた多くの時間が今後の自分にとって貴重な経験だったと思います。戸野倉賢一先生には、実験結果の解析方法に関して貴重なご指摘を頂きました。布浦鉄兵先生には、論文中の矛盾点など細かい部分までご指摘を頂きました。鹿園直毅先生には、燃料電池の専門家ならではの貴重なご指摘を頂きました。

試料の分析を行う上でも多くの方のお力添えを頂きました。東京大学物性研究所 X線測定室の矢島健助教授には、粉末 XRD 測定の際にお世話になりました。東京大学物性研究所電子顕微鏡室の浜根大輔技術職員には、SEM 利用法の指導だけでなく試料観察の依頼までお引き受け頂きました。これらの装置は東京大学物性研究所の東京大学工学部 X線実験室の沖津康平助手には、XPS の使用に際してご指導とご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

また、本研究の一部は、平成 28 年度環境システム学専攻博士課程学生研究奨励金支出プログラムの支援を受けて行われました。ここに謝意を表します。

大友研究室並びに大島・秋月研究室の方々にも感謝申し上げます。松尾拓紀特任助教には、PLD 装置を使う上で大変お世話になりました。PLD 装置に対する自分の楽観的な考え方を早い段階で改めて下さったことが研究をまとめる上で大変重要であったと感じています。前任の高坂文彦特任助教（現：産業技術総合研究所）には、博士前期課程から4年間お世話になりました。自分の中での研究者や博士後期課程の学生としての理想像の中には常に高坂先生の姿勢が影響していたと感じています。学会や飲み会でも大変お世話になりました。秋月信講師には、博士前期課程から5年間お世話になりま

した。研究においては、なかなか悩みを吐き出す相手がいなかった中で何度も相談に乗って下さり、私生活においては登山に誘って下さるなど懇意にして頂きました。普段の生活においても様々ご助言を頂き、今の自分たちの生活は秋月先生のご尽力の賜物と感じています。大島研特任研究員の根津友紀子氏にも博士前期課程から5年間お世話になりました。大島研との合同ゼミの際に大島先生から戴いたご指摘に自分が悩んでいた時に解釈を手伝って頂き、また予備審査前には不安のどん底にいた自分を励まして下さるなど、なにかと後ろ向きになりがちな自分を前向きにさせて下さった数少ない存在でした。大友研前秘書の阿南貴子氏、現秘書の小川杏奈氏には、研究生活を送るうえで必要な事務手続きに関してお世話になりました。横哲氏（現：東北大学）には、XRD測定やRietveld解析についてご教示頂きました。SPring-8での測定に同行させて頂き、量子化学計算の利用環境を整えて頂くなど、自分の研究における視野を大いに広げて頂きました。また、積極的に外に出られて研究を進めようとする姿勢に触発され、自分も他の研究機関で行われているセミナー等に参加するようになるなど研究生活において常に大きく影響を受けました。李建毅君は、研究室で唯一の博士後期課程における同期としてお世話になりました。何度失敗しても落ち込むことなく次の実験に取り組む姿勢を見て、失敗にとらわれがちな自分を反省することも多かったです。後輩の皆様には、研究室生活において大変お世話になりました。研究においては、博士前期課程時代と違って同じ研究テーマを持つ後輩ができたことで多くの時間や知識を共有し刺激を得ることが出来ました。その他生活の面では、夕食を共にしてくれる優しい後輩に恵まれ、研究で疲弊しながらも楽しく過ごさせて頂きました。

最後に、自分の博士後期課程への進学を後押ししてくれた父とそれを応援してくれた母に感謝致します。そして、研究活動に理解を示し、失敗続きの時も常に励まし支えてくれた妻の絢子に特別な感謝を捧げます。

本博士論文は、ここに書いた方、書ききれなかった方皆様の支えがあってまとめることができたと思っています。ありがとうございました。

小城 元