プロトン・ホール混合伝導性電解質における酸素ポテンシャル分布の計算と実セルの評価法への応用

大西 崇之,^{a,b,*} 宇田 哲也^{a,*}

^a 京都大学工学研究科材料工学専攻 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

^b 現在: 住友電気工業株式会社 (〒554-0024 大阪府大阪市此花区島屋 1-1-3)

Calculation of Oxygen Potential Profile in Proton-Hole Mix Conductive Electrolyte and its Application for Evaluation of Practical Cells

Takayuki ONISHI^{a,b,*} and Tetsuya UDA^{a,*}

^a Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

^b Present: Sumitomo Electric Industries, Ltd., 1-1-3, Shimaya, Konohana-ku, Osaka 554-0024, Japan

* Corresponding author: uda_lab@aqua.mtl.kyoto-u.ac.jp

ABSTRACT

In this work, IV characteristic and efficiency of protonic ceramic fuel cells and electrolysis cells were discussed based on the oxygen potential profile in mix conductive electrolyte. In protonic electrolyte such as barium zirconate, which exhibits partial hole conductivity in oxygen atmosphere, oxygen potential profile shows a steep slope where hole conductivity is low. As the result, hole blocking layer becomes extremely thin and the rest of the electrolyte shows a significant hole conductivity. Therefore, current leakage cannot be ignored even when the electrolyte material shows quite low electronic conductivity in one side of the electrolyte. When electronic leakage is significant, the analysis of electrochemical measurements becomes complicated. In such case, focusing on the net ionic current is a useful approach to evaluate the cell characteristics. Considering the effect of electrode polarization on the oxygen potential gap at electrode/electrolyte interface, electronic leakage becomes more serious in electrolysis mode. The simulation results showed that both improvement of ionic transportation number of electrolyte and reduction of polarization resistance of oxygen electrode are critical to achieve high efficiency in electrolysis cells.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : PCFC (EC), Barium Zirconate, Mix Conductor, Oxygen Potential

1. 緒言

近年, 固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) の低温動作化が求められるようになり, プロトン伝導性の固体酸化物を電解質に用いたプロトン伝導性セラミックス型燃料電池 (Protonic Ceramic Fuel Cell, PCFC) が注目されている。プロトン伝導は傾向として伝導の活性化エネルギーが小さいために酸化物イオン伝導体と比較して低温化による電解質抵抗の増加が緩やかである。加えて, 水蒸気関与する反応が酸素極で起こるため燃料電池においては燃料, 逆反応を利用した水蒸気電解セル (Protonic Ceramic Electrolyzer Cell, PCEC) においては生成物である水素の希釈を避けられるという利点も有している。プロトン伝導性の電解質としては, 希土類元素を添加したバリウムジルコネート, バリウムセレートといったペロブスカイト型構造の酸化物が注目されている。特に Y を添加したバリウムジルコネート (BZY) は 600°C において $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上と高いプロトン伝導度を有することに加えて水蒸気や二酸化炭素に対して安定であり PCFC や PCEC の電解質材料として期待される¹⁻⁵。しかし, BZY を始めとするプロトン伝導体は高いプロトン伝導性を示す一方で, 酸化物イオン伝導性及び酸素雰囲気にお

いてはホール伝導性を示すことも知られている。BZY 等の固体電解質において電気伝導を担うこれらの伝導キャリアは外因性の欠陥である。そこで, BZY を例としてこれらの伝導性の元になる欠陥平衡について Kröger-Vink の表記法を用いて説明する。式 (1) に示すようにバリウムジルコネートの 4 価のジルコニウムサイトに 3 価のイットリウムをドーピングすることで電荷保証のために酸素空孔が導入される。この酸素空孔を介した酸化物イオン伝導も生じるが, 600°C において加湿雰囲気下の BZY ではプロトンと比較するとその伝導度は 2 桁程小さい⁶。さらに, 加湿雰囲気下では式 (2) に示す水和反応によりプロトンが導入される。このプロトンが安定位置間を回転・ホッピングすることで移動し BZY は高いプロトン伝導性を示す。一方で高酸素分圧下では式 (3) に示す反応でホール (p 型の電子) が生成しホール伝導が顕著になる。

このようにプロトン伝導体として電解質に用いられる材料であってもそのプロトン輸率は 1 ではなく, セルの挙動を正しく把握するためには複数の伝導キャリアによる

電気伝導を考える必要がある。式(1)~(3)で表される欠陥平衡を考慮すると各伝導キャリアの濃度は平衡する水蒸気や酸素の分圧によって変化し、よって伝導度や輸率も分圧に依存する。

燃料電池や水蒸気電解セルでは、電解質は異なるガス組成に接する電極に挟まれており両電極間の電解質が平衡するガスの化学ポテンシャル、すなわち分圧は一定ではない。従って、電解質中の伝導度の位置依存性を知るためには電解質中の平衡ガス分圧の位置依存性を考える必要がある。なお、電解質は基本的に緻密体であるのでその内部に実際に酸素や水蒸気ガスが存在しているわけではない。ここで議論する分圧とは電解質中のプロトン、酸化物イオン及び電子とガスの間の仮想的な平衡によって与えられる値であり、化学ポテンシャルの代替表現である。本論文では電極反応による分極の影響も考慮して定常状態における電解質中の酸素分圧分布を計算し、プロトン以外の伝導キャリアがセルの特性や発電、電解効率に与える影響について考察を行う。ここでは系内の水蒸気分圧が一定という条件下での計算を考える。言い換えると、両電極の気相の水蒸気分圧が等しく、電解質中でも水蒸気の濃度勾配に応じた拡散がないという状態である。このような状況は実用セルではあまり一般的とはいえないが、実験室レベルでのセルの評価においてはしばしば用いられる(例えば同じ露点の加湿酸素、加湿水をそれぞれの電極に供給するケースである)。計算結果を元にセルの評価にホール伝導が及ぼす影響や電解質の物性に依じたセル特性の予測について議論する。

2. 計算・実験方法

BZY等の固体電解質においてプロトンや酸化物イオン、ホールの移動度は一定とみなすと、その部分伝導度は、式(1)~(3)の欠陥平衡により決定されるキャリア濃度によって決まる。従って、電解質が一樣な組成で構成されており、系内の水蒸気分圧(化学ポテンシャル)が一定という仮定のもとでは、プロトンとホールの濃度は酸素分圧によって決定されることになる。実際には、ホールはマイナーキャリアであり式(3)の反応による酸素空孔濃度の変化はわずかであるので、プロトン及び酸化物イオンの伝導度は一定と見なすことができる。一方で、電子(ホール)の伝導度は式(3)の平衡により酸素分圧の1/4乗に比例して大きく変化する。従って、電解質の実用的な伝導特性並びにセルのIV特性や発電及び電解の電流効率を知るためには電解質中の酸素分圧の分布を考える必要がある。混合伝導性の電解質の定常状態における酸素分圧の分布は、各伝導キャリアの部分電流密度がそれぞれの電気化学ポテンシャル勾配と伝導度で表されることと、種々の局所平衡が成立することに基づき計算される。燃料電池や水蒸気電解の分野では、酸化物イオン伝導体についてはChoudhuryとPattersonにより1970年に報告されたのをはじめとし、多くの報告がある⁷⁻¹²。一方で、プロトン伝導体についても同様の考え方で計算を行った例がOkuyamaら、Nakamuraらなどにより報告されている¹³⁻¹⁶。ここでは改めてその計算方法を示すとともに電極/電解質界面における化学ポテンシャルの取り扱いについても議論する。

2.1 電解質内部の部分電流密度と酸素分圧分布

まずは電解質中の化学ポテンシャル分布と各伝導キャリアの部分電流の計算方法を示す。ここでは化学ポテンシャル勾配が1次元であるととし、両電極間の1次元的な電気伝導のみを考慮し、位置 x に対して種々の変数を定義する。また、電解質の厚みは L として、電解質の左端を位置 $x=0$ 、右端を $x=L$ と定義する。伝導キャリアとしては一般化のため電子も含め、プロトン、酸化物イオン、電子及びホールを考える。電解質中の伝導キャリア k による部分電流密度 I_k はその電気化学ポテンシャル勾配により以下の式で表される。ここで σ_k 、 z_k 、 $\tilde{\mu}_k$ はそれぞれ各キャリアの伝導度、価数、電気化学ポテンシャルであり、 F はファラデー定数である。

$$I_k = -\frac{\sigma_k}{z_k F} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_k}{dx} \quad (4)$$

イオン性の電流 I_{ion} は伝導キャリアとしてプロトンと酸化物イオンを想定しているため、次式で表される。

$$I_{\text{ion}} = I_{\text{H}^+} + I_{\text{O}^{2-}} = -\frac{\sigma_{\text{H}^+}}{F} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_{\text{H}^+}}{dx} + \frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{2F} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}}{dx} \quad (5)$$

系内の水蒸気の化学ポテンシャル $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ が一定であるならば、プロトンと酸化物イオン、水蒸気の局所平衡より $2\tilde{\mu}_{\text{H}^+} + \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const.}$ であるので、

$$I_{\text{ion}} = \frac{\sigma_{\text{H}^+}}{2F} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}}{dx} + \frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{2F} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}}{dx} = \frac{\sigma_{\text{ion}}}{2F} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}}{dx} \quad (6)$$

となる。ここで、 $\sigma_{\text{H}^+} + \sigma_{\text{O}^{2-}} = \sigma_{\text{ion}}$ とした。さらに、酸素と酸化物イオン、電子の局所平衡を考えると $\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} = 1/2\mu_{\text{O}_2} + 2\tilde{\mu}_e$ であるので、式(6)は、

$$I_{\text{ion}} = \frac{\sigma_{\text{ion}}}{2F} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{d\mu_{\text{O}_2}}{dx} + 2 \cdot \frac{d\tilde{\mu}_e}{dx} \right) \quad (7)$$

となる。一方で、電子性の電流 I_{ele} は伝導キャリアとして電子とホールを想定しているため、次式で表される。

$$I_{\text{ele}} = I_{\text{h}^+} + I_{\text{e}^-} = -\frac{\sigma_{\text{h}^+}}{F} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_{\text{h}^+}}{dx} + \frac{\sigma_{\text{e}^-}}{F} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_e}{dx} \quad (8)$$

ホールと電子の局所平衡より $\tilde{\mu}_{\text{h}^+} + \tilde{\mu}_e = 0$ であるので

$$I_{\text{ele}} = \frac{\sigma_{\text{h}^+}}{F} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_e}{dx} + \frac{\sigma_{\text{e}^-}}{F} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_e}{dx} = \frac{\sigma_{\text{ele}}}{F} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_e}{dx} \quad (9)$$

となる。ここで、 $\sigma_{\text{h}^+} + \sigma_{\text{e}^-} = \sigma_{\text{ele}}$ とした。式(7)、(9)を組み合わせて $\tilde{\mu}_e$ を消去すると、次式が得られる。

$$\frac{I_{\text{ion}}}{\sigma_{\text{ion}}} - \frac{I_{\text{ele}}}{\sigma_{\text{ele}}} = \frac{1}{4F} \cdot \frac{d\mu_{\text{O}_2}}{dx} \quad (10)$$

ここでイオンの電流密度 I_{ion} と電子の電流密度 I_{ele} の比 r を $I_{\text{ion}} = r \cdot I_{\text{ele}}$ と定義する。すると、外部回路に流れる電流密度 I_{ex} は $I_{\text{ex}} = I_{\text{ion}} + I_{\text{ele}}$ であるので、

$$I_{\text{ion}} = \frac{r}{1+r} \cdot I_{\text{ex}} \quad (11)$$

$$I_{\text{ele}} = \frac{1}{1+r} \cdot I_{\text{ex}} \quad (12)$$

となる。式(11)、(12)を式(10)に代入して整理すると、次式が得られる。

$$I_{\text{ex}} = \frac{(1+r) \cdot \sigma_{\text{ele}} \cdot \sigma_{\text{ion}}}{4F(r \cdot \sigma_{\text{ele}} - \sigma_{\text{ion}})} \cdot \frac{d\mu_{\text{O}_2}}{dx} \quad (13)$$

一般に電解質の電気伝導度のデータは任意の測定条件下で、ある分圧の気体と平衡した時の値として収集されている。また、電解質両端の境界条件も電極に接する気相のガス組成を元に考える。従って、計算に用いる式は化学ポテンシャルではなく分圧で表現されていると都合が良い。そこで、酸素を理想気体と考えると、 $\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^\circ + RT \ln P_{\text{O}_2}$ より $d\mu_{\text{O}_2}/dx = 2.303RT d \log P_{\text{O}_2}/dx$ なので、次式のように書き換えられる。

$$I_{\text{ex}} = \frac{2.303RT}{4F} \cdot \frac{(1+r) \cdot \sigma_{\text{ele}} \cdot \sigma_{\text{ion}}}{r \cdot \sigma_{\text{ele}} - \sigma_{\text{ion}}} \cdot \frac{d \log P_{\text{O}_2}}{dx} \quad (14)$$

定常状態では電流密度 I_{ex} は位置 x に依存しないことから、電解質の両端の酸素分圧 $P_{\text{O}_2}(0)$, $P_{\text{O}_2}(L)$ を用いて、式 (14) の積分により次式が得られる。ここで、位置 x における平衡酸素分圧を $P_{\text{O}_2}(x)$ とした。

$$\begin{aligned} I_{\text{ex}} \cdot \int_0^L dx &= I_{\text{ex}} \cdot L \\ &= \frac{2.303RT}{4F} \cdot \int_{\log P_{\text{O}_2}(0)}^{\log P_{\text{O}_2}(L)} \frac{(1+r) \cdot \sigma_{\text{ele}} \cdot \sigma_{\text{ion}}}{r \cdot \sigma_{\text{ele}} - \sigma_{\text{ion}}} \cdot d \log P_{\text{O}_2} \end{aligned} \quad (15)$$

式 (15) 右辺の積分は伝導度の酸素分圧依存性と電解質両端の酸素分圧 $P_{\text{O}_2}(0)$, $P_{\text{O}_2}(L)$ が既知であれば任意の値 r について計算可能である。その結果、外部電流 I_{ex} が求められ、式 (11), (12) よりイオン性の電流密度 I_{ion} , 電子性の電流密度 I_{ele} も求められる。また、式 (15) の積分範囲を位置ゼロから任意の位置 x とすると、位置 x における酸素分圧 $P_{\text{O}_2}(x)$ について次式が得られる。

$$I_{\text{ex}} \cdot x = \frac{2.303RT}{4F} \cdot \int_{\log P_{\text{O}_2}(0)}^{\log P_{\text{O}_2}(x)} \frac{(1+r) \cdot \sigma_{\text{ele}} \cdot \sigma_{\text{ion}}}{r \cdot \sigma_{\text{ele}} - \sigma_{\text{ion}}} \cdot d \log P_{\text{O}_2} \quad (16)$$

この式の両辺をそれぞれ式 (15) の両辺で除すると次式のようになり、電解質中の相対位置 x/L とその位置における平衡酸素分圧 $P_{\text{O}_2}(x)$ の関係が得られる。この式から電解質中の酸素分圧のプロファイルを描くことができる。

$$\frac{x}{L} = \frac{\int_{\log P_{\text{O}_2}(0)}^{\log P_{\text{O}_2}(x)} \frac{(1+r) \cdot \sigma_{\text{ele}} \cdot \sigma_{\text{ion}}}{r \cdot \sigma_{\text{ele}} - \sigma_{\text{ion}}} \cdot d \log P_{\text{O}_2}}{\int_{\log P_{\text{O}_2}(0)}^{\log P_{\text{O}_2}(L)} \frac{(1+r) \cdot \sigma_{\text{ele}} \cdot \sigma_{\text{ion}}}{r \cdot \sigma_{\text{ele}} - \sigma_{\text{ion}}} \cdot d \log P_{\text{O}_2}} \quad (17)$$

2.2 電極/電解質界面における化学ポテンシャルのギャップ

2.1 節では電解質両端の酸素分圧及び電解質の伝導度の酸素分圧依存性が既知であれば、イオンと電子の電流密度の比 r に種々の値を入力して計算することで、外部電流と電解質中の部分電流の電流密度や電解質中の酸素分圧のプロファイルを計算できることを示した。ただし、この電解質両端の酸素分圧は電極が接しているガス組成と必ずしも一致しない。ここでは PCFC もしくは PCEC の水素極反応を例に、電解質端部とガス組成との電極反応進行時の酸素分圧のギャップについて議論する。以下では、

変数の添字として上付きで gas は気相, as (active site) は反応サイト (ここでは三相界面を想定), metal は電極相, ic (ionic conductor) は電解質内の電解質端部を示し, $i=0$ は、イオン性の電流 I_{ion} がゼロであるときの値であることを示している。

PCFC (EC) の水素極の電極反応は次式で表される。

イオン性の電流 I_{ion} がゼロであるとき、すなわち正味の電極反応が進行していない時、この反応は平衡状態にあるので、次の等式が成り立つ。

$$1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{gas},i=0} = \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{ic},i=0} + \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{metal},i=0} \quad (19)$$

一方で、電極反応が進行している時には反応を進行させるため次式で表される駆動力 ΔG が必要である。

$$\Delta G = 1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{gas}} - (\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{ic}} + \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{metal}}) \quad (20)$$

ここで、 ΔG が正である時に式 (18) の右方向の反応、即ちアノード反応が進行する。なお、この駆動力は過電圧 η によって発生するものであると考えると、 η は以下のように表される。

$$F\eta = \Delta G = 1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{gas}} - (\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{ic}} + \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{metal}}) \quad (21)$$

ここで、式 (19), (21) の電気化学ポテンシャルを化学ポテンシャルと電位で書き下すと、式 (19) は

$$1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{gas},i=0} = \mu_{\text{H}^+}^{\text{ic},i=0} + F\phi^{\text{ic},i=0} + \mu_{\text{e}}^{\text{metal},i=0} - F\phi^{\text{metal},i=0} \quad (22)$$

式 (21) は

$$F\eta = 1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{gas}} - (\mu_{\text{H}^+}^{\text{ic}} + F\phi^{\text{ic}} + \mu_{\text{e}}^{\text{metal}} - F\phi^{\text{metal}}) \quad (23)$$

となる。電極反応の程度によって各相における反応種の化学ポテンシャルが変化しないと仮定すると、以下の等式が成り立つ。この仮定は濃度過電圧が発生していない状況に相当する。

$$\mu_{\text{H}_2}^{\text{gas}} = \mu_{\text{H}_2}^{\text{gas},i=0} \quad (24)$$

$$\mu_{\text{H}^+}^{\text{ic}} = \mu_{\text{H}^+}^{\text{ic},i=0} \quad (25)$$

$$\mu_{\text{e}}^{\text{metal}} = \mu_{\text{e}}^{\text{metal},i=0} \quad (26)$$

すると、式 (22)~(26) より次式が得られる。

$$F\eta = F(\phi^{\text{metal}} - \phi^{\text{ic}}) - F(\phi^{\text{metal},i=0} - \phi^{\text{ic},i=0}) \quad (27)$$

つまり、濃度過電圧が発生しておらず式 (24)~(26) の仮定が成立する時、過電圧は正味の反応ゼロの時と電流を流すときの電極と電解質の電位の差の変化に相当する。これは、水溶液系等の電気化学においてしばしば用いられる過電圧の定義であるが、反応種の化学ポテンシャルが反応の進行に対して一定であれば導かれる式である。

さて、電解質端部での水素分圧は、プロトンと電子の局所平衡で考えることができるので、

$$1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{ic}} = \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{ic}} + \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{ic}} \quad (28)$$

となる。式 (21), (28) より、気相と電解質端部の水素の化学ポテンシャル差は、式 (29) のように過電圧と電子の電気化学ポテンシャル差で表される。なお、この式は式

(24)～(26)の仮定に依らないものであるので濃度過電圧が生じる場合にも成立する。

$$1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{ic}} - 1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{gas}} = \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{ic}} - \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{metal}} - F\eta \quad (29)$$

ここで、電極/電解質界面での電子の電気化学ポテンシャルの扱いを考える。SOFCの電解質中及び電極/電解質界面において電子の移動度はイオンのそれよりも格段に大きいと考えるためか、電子の電気化学ポテンシャルは電極と電解質（活性点、端部のいずれでも）で等しいと扱われることが多い¹⁷⁻¹⁹。もしこの仮定の成立を認めると、電子に関して、

$$\tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{metal}} = \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{as}} = \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{ic}} \quad (30)$$

であり、過電圧は、式(29)より界面における水素の化学ポテンシャルの差のみで表される。

$$2F\eta = \mu_{\text{H}_2}^{\text{gas}} - \mu_{\text{H}_2}^{\text{ic}} \quad (31)$$

水溶液の電気化学では通常ここまでの近似は行われず、過電圧の中身の扱いは、式(27)までとすることがよくある。

さて、式(31)を水素分圧の対数で書き換えると次式が得られる。

$$\log P_{\text{H}_2}^{\text{ic}} = \log P_{\text{H}_2}^{\text{gas}} - \frac{2F\eta}{2.303RT} \quad (32)$$

また、系内で水蒸気分圧が一定という仮定と水素、酸素、水蒸気の局所平衡から、

$$\log P_{\text{O}_2}^{\text{ic}} = \log P_{\text{O}_2}^{\text{gas}} + \frac{4F\eta}{2.303RT} \quad (33)$$

となる。以上のように、電解質端部の仮想的な酸素分圧 $P_{\text{O}_2}^{\text{ic}}$ と気相の酸素分圧 $P_{\text{O}_2}^{\text{gas}}$ の間には過電圧 η に比例した差が生じる。酸素極反応 ($\text{H}^+ + 1/4\text{O}_2 + \text{e} \leftrightarrow 1/2\text{H}_2\text{O}$) についても式(21)と同様の考え方により、電気化学ポテンシャル変化の総和が過電圧に相当すると考えると、電極と電解質の界面における酸素分圧の差は式(33)で表される。なお、過電圧はアノード反応進行時に正となるように定義しているので、電解質端部の酸素分圧は、アノード反応進行時（発電時の水素極、電解時の酸素極）には気相の酸素分圧よりも高くなり、カソード反応進行時（発電時の酸素極、電解時の水素極）には気相よりも低くなる。

ここで、電極反応の素過程について考える。マクロ的に考え、水素極反応は三相界面の反応サイトで進行するものとし、単純に素過程を4つ、Fig. 1に示すように採用する。すなわち、反応に関与する①水素の解離吸着、②電荷移動反応、③プロトンの電解質への拡散と④電子の反応サイトからの移動を考える。それぞれの素反応について水素極の総括反応と同様に反応の駆動力を考え、これを $\Delta\mu_1$, $\Delta\mu_2$, $\Delta\mu_3$, $\Delta\mu_4$ とすると以下の式ようになる。

$$\Delta\mu_1 = 1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{gas}} - \mu_{\text{H}}^{\text{as}} \quad (34)$$

$$\Delta\mu_2 = \mu_{\text{H}}^{\text{as}} - (\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{as}} + \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{as}}) \quad (35)$$

$$\Delta\mu_3 = \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{as}} - \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{ic}} \quad (36)$$

$$\Delta\mu_4 = \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{as}} - \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{metal}} \quad (37)$$

ここで、④の反応については、式(30)により、 $\Delta\mu_4 = 0$ である。

Figure 1. Schematic view of the elementary steps of hydrogen electrode reaction in PCFC (EC).

上式の定義では、 $\Delta\mu_1 \sim \Delta\mu_4$ が正の時にプロトン生成方向に反応が進行、即ちアノード反応が進行する。これらの式を組み合わせると水素極の総括反応にすると、

$$\begin{aligned} 1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{gas}} &= \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{bulk}} + \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{metal}} + \Delta\mu_1 + \Delta\mu_2 + \Delta\mu_3 \\ &= \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{bulk}} + \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{metal}} + F\eta \end{aligned} \quad (38)$$

となる。定常状態で電極反応が進行する時、①から④の素過程は全て等しい速度で進行する。そのために、相対的に反応が進行し難い（律速となる）過程には他の過程よりも大きな駆動力が必要となる。従って、各素過程の反応速度が等しくなるように、反応の進み易さに応じて総括反応の駆動力（＝過電圧）が各素過程における個々の駆動力に割り振られていると解釈することもできる。どれか一つの素過程が律速になっている場合について順番に考えて行くと、仮に水素ガスの解離吸着が他の素過程よりも遅い場合には、 $\Delta\mu_1 \gg \Delta\mu_2, \Delta\mu_3$ であり近似的に、 $\Delta\mu_1 = F\eta$, $\Delta\mu_2 = \Delta\mu_3 = 0$ となる。同様に電荷移動反応が遅い場合には、 $\Delta\mu_2 = F\eta$, $\Delta\mu_1 = \Delta\mu_3 = 0$ であり、活性サイトからのプロトンの移動が遅いときには、 $\Delta\mu_3 = F\eta$, $\Delta\mu_1 = \Delta\mu_2 = 0$ となる。すなわち、どの素過程に過電圧がかかるか、という単純な描写になる。

また、各相内の仮想的な水素分圧を以下のように定義する。

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

$$\mu_{\text{H}_2}^{\text{as,reacted}} = 2(\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{as}} + \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{as}}) \quad (40)$$

$$\mu_{\text{H}_2}^{\text{ic}} = 2(\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{ic}} + \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{ic}}) \quad (41)$$

ここで、 $\mu_{\text{H}_2}^{\text{as,reacted}}$ は、活性サイトで電子を失ってプロトンとなった後の水素と電子との平衡で表される仮想的な水素の化学ポテンシャルである。これらの仮想的な水素分圧と式(34)～(37)を用いて整理すると、各相における水素分圧の関係は以下になる。

$$1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{gas}} = 1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{as}} + \Delta\mu_1 \quad (42)$$

$$1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{as}} = 1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{as,reacted}} + \Delta\mu_2 \quad (43)$$

$$1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{as,reacted}} = 1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{ic}} + \Delta\mu_3 \quad (44)$$

これらの式より、言い換えであるが、水素の拡散・吸着が律速の場合 ($\Delta\mu_1 \gg \Delta\mu_2, \Delta\mu_3$) は気相から反応サイトの間で、プロトンの拡散が律速の場合 ($\Delta\mu_3 \gg \Delta\mu_1, \Delta\mu_2$) は反応サイトと電解質の間で仮想的な水素の化学ポテンシャルが変化し、電荷移動が律速の場合 ($\Delta\mu_2 \gg$

Rate determining step

① Dissociative adsorption

② Charge transfer

③ Proton diffusion

Figure 2. Rate determining step and oxygen chemical potential profile in electrode/electrolyte interface.

$\Delta\mu_1, \Delta\mu_3$)には反応サイト内に仮想的な水素の化学ポテンシャル勾配が存在することになる。水蒸気の化学ポテンシャルが一定と仮定しているため局所平衡を考慮すると酸素の化学ポテンシャルも同じく律速過程に応じて水素の化学ポテンシャルと対称に推移する。それぞれの場合について酸素の化学ポテンシャルの変化を模式的に表すとFig. 2のようになる。このような反応素過程に依存する化学ポテンシャルの空間分布の考え方から、セルに電流を印加した際の電極表面の化学ポテンシャルを評価することで電極反応の律速過程を特定する等の応用例も報告されている^{20,21}。

2.3 混合伝導体を電解質とするセルの等価回路

電極1/電解質/電極2からなるセルの等価回路を考える。なお、以下では電極1, 2はそれぞれ酸素極, 水素極とする。従って起電力は正の値であり、電流は正の方向が発電、負の方向が電解となる。伝導キャリアはプロトン、酸化物イオン及び電子（ホールも含む）の3種類とする。これらの伝導キャリアの相互反応には気体が関与するため、緻密体である電解質内部では正味の相互反応はないとすると、セルの等価回路は3種類の伝導キャリアによる電流の経路が並列に接続されたものと見なせる。そこで、以下の手順で各伝導キャリアの部分電流密度を用いてセル電圧 V_{cell} を表す式を導くことでそれぞれの経路に含まれる要素（抵抗成分、起電力）を示す。ここでは添字の上付きで1, 2はそれぞれ、各変数の電極1, 2もしくは電極1, 2近傍の電解質中における値を表す。また、電流の向きは電極1から電解質を通して電極2に向かう方向が正である。

セル電圧は両電極中の電子の電気化学ポテンシャルを用いて次式で表される。

$$V_{\text{cell}} = -\frac{\tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{metal2}} - \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{metal1}}}{F} \quad (45)$$

なお、両電極が同種の金属であり均一の温度に保たれているとするならば、 $\mu_{\text{e}}^{\text{metal1}} = \mu_{\text{e}}^{\text{metal2}}$ と見なせるため、次式のように両電極の電位差としても表される。

$$V_{\text{cell}} = \phi^{\text{metal2}} - \phi^{\text{metal1}} \quad (45')$$

さて、式(30)の仮定より、電極と電解質端部の電子の電気化学ポテンシャルが等しいならば

$$V_{\text{cell}} = -\frac{\tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{ic2}} - \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{ic1}}}{F} \quad (46)$$

となる。電解質中を流れる電子の電流密度は式(9)に示したように電気化学ポテンシャル勾配と伝導度で表される。

$$I_{\text{ele}} = \frac{\sigma_{\text{ele}}}{F} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_{\text{e}}}{dx} \quad (9 \text{再掲})$$

この式を電解質の端から端までで積分すると、次式が得られる。

$$\int \frac{I_{\text{ele}}}{\sigma_{\text{ele}}} dx = \frac{1}{F} \int d\tilde{\mu}_{\text{e}} = \frac{\tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{ic2}} - \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{ic1}}}{F} \quad (47)$$

これを式(46)に代入すると

$$V_{\text{cell}} = -I_{\text{ele}} \int \frac{1}{\sigma_{\text{ele}}} dx = -I_{\text{ele}} \cdot R_{\text{ele}} \quad (48)$$

となる。ここで、 R_{ele} は電子性の電流に対するIR抵抗であり式(48)中の積分により表される。この式から電解質中の電子の伝導経路にはIR抵抗のみが要素として存在する。なお、電解質の電子（ホール）伝導度 σ_{ele} は酸素分圧に依存して変化するため R_{ele} は電解質中の酸素分圧分布状況に応じて変化する。

続いて、プロトンの伝導経路について考える。電解質端部での水素とプロトン、電子の局所平衡を考えると、式(46)から次式が得られる。

$$\begin{aligned} V_{\text{cell}} &= -\frac{\tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{ic2}} - \tilde{\mu}_{\text{e}}^{\text{ic1}}}{F} \\ &= -\frac{\mu_{\text{H}_2}^{\text{ic2}} - \mu_{\text{H}_2}^{\text{ic1}}}{2F} + \frac{\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{ic2}} - \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{ic1}}}{F} \end{aligned} \quad (49)$$

電解質中におけるプロトンの電流密度は次式で表される。

$$I_{\text{H}^+} = -\frac{\sigma_{\text{H}^+}}{F} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_{\text{H}^+}}{dx} \quad (50)$$

この式を積分すると

$$\begin{aligned} \int \frac{I_{\text{H}^+}}{\sigma_{\text{H}^+}} dx &= I_{\text{H}^+} \cdot R_{\text{H}^+} = -\int \frac{1}{F} d\tilde{\mu}_{\text{H}^+} \\ &= -\frac{\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{ic2}} - \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{ic1}}}{F} \end{aligned} \quad (51)$$

となる。なお、 R_{H^+} は電解質のプロトン電流に対するIR抵抗であり実験的には σ_{H^+} が一定であるので定数となる。これを式(49)に代入すると

$$V_{\text{cell}} = -\frac{\mu_{\text{H}_2}^{\text{ic2}} - \mu_{\text{H}_2}^{\text{ic1}}}{2F} - I_{\text{H}^+} \cdot R_{\text{H}^+} \quad (52)$$

となる。さらに、式(31)より電解質端部の水素分圧 $\mu_{\text{H}_2}^{\text{ic1}}, \mu_{\text{H}_2}^{\text{ic2}}$ を気相の水素分圧 $\mu_{\text{H}_2}^{\text{gas1}}, \mu_{\text{H}_2}^{\text{gas2}}$ と過電圧を用いて書き換えると、次式のようになる。

$$V_{\text{cell}} = -\frac{\mu_{\text{H}_2}^{\text{gas2}} - \mu_{\text{H}_2}^{\text{gas1}}}{2F} - \eta_1 + \eta_2 - I_{\text{H}^+} \cdot R_{\text{H}^+} \quad (53)$$

なお、 η_1, η_2 は電極1, 2の過電圧である。 I_{H^+} が正の時、電極1ではアノード反応、電極2ではカソード反応が進行するため η_1 は正、 η_2 は負である。逆に、 I_{H^+} が負の時には、 η_1 は負、 η_2 は正である。従って、それぞれの電極の反応抵抗をどちらも正の値で $R_{\text{H}^+}^{\text{pol},1}, R_{\text{H}^+}^{\text{pol},2}$ とすると、過電圧 η_1, η_2 は以下のように表される。

Figure 3. DC Equivalent circuit of the cell with a mix conductor of proton, oxide ion and electron.

$$\eta_1 = I_{H^+} \cdot R_{H^+}^{pol,1} \quad (54)$$

$$\eta_2 = -I_{H^+} \cdot R_{H^+}^{pol,2} \quad (55)$$

また、式 (53) 右辺第一項は次のように気相の水素分圧の対数で表される。

$$-\frac{\mu_{H_2}^{gas2} - \mu_{H_2}^{gas1}}{2F} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}^{gas1}}{p_{H_2}^{gas2}} \quad (56)$$

従って、式 (53) を書き換えて、

$$V_{cell} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}^{gas1}}{p_{H_2}^{gas2}} - I_{H^+} \cdot (R_{H^+}^{pol,1} + R_{H^+}^{pol,2} + R_{H^+}) \quad (57)$$

となる。これよりプロトンの伝導経路上の要素は両電極の気相の水素分圧差に起因する起電力と両電極の電極反応抵抗および IR 抵抗と見なせる。酸化物イオン伝導についても式 (46) から電解質端部での酸素の局所平衡を考えると、次式が得られる。

$$V_{cell} = -\frac{\tilde{\mu}_e^{ic2} - \tilde{\mu}_e^{ic1}}{F} = \frac{\mu_{O_2}^{ic2} - \mu_{O_2}^{ic1}}{4F} - \frac{\tilde{\mu}_{O^{2-}}^{ic2} - \tilde{\mu}_{O^{2-}}^{ic1}}{2F} \quad (58)$$

プロトンの場合と同様に考えると酸化物イオンの電流密度 $I_{O^{2-}}$ と IR 抵抗 $R_{O^{2-}}$ 、反応抵抗 $R_{O^{2-}}^{pol,1}$ 、 $R_{O^{2-}}^{pol,2}$ を用いてセル電圧は次式のように表される。

$$V_{cell} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}^{gas2}}{p_{O_2}^{gas1}} - I_{O^{2-}} \cdot (R_{O^{2-}}^{pol,1} + R_{O^{2-}}^{pol,2} + R_{O^{2-}}) \quad (59)$$

なお、両電極における水蒸気分圧が等しいことから酸素と水素の分圧差に起因する起電力はどちらも等しく、いわゆるネルンスト起電力 V_N となる。

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}^{gas1}}{p_{H_2}^{gas2}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}^{gas2}}{p_{O_2}^{gas1}} = V_N \quad (60)$$

実際のセルでは通常、開回路電圧は V_N よりも小さい値となる。これはガスリークの影響である場合もあるが、ホール伝導が顕著である場合には漏れ電流による電圧降下 (式 (57), (59) 右辺の第二項) が寄与している。なお、以下ではガスリークの影響は無視できるものとして計算を行っている。

以上からセルの等価回路は Fig. 3 のようになる。ただし、以下で計算の対象としているバリウムジルコネートにおいて通常、600℃ 以下では酸化物イオンの IR 抵抗 $R_{O^{2-}}$ は

プロトンの IR 抵抗 R_{H^+} よりも遥かに大きい。そのため、酸化物とプロトンの電流密度は $|I_{O^{2-}}| \ll |I_{H^+}|$ となるので酸化物イオン伝導については無視して考える。

2.4 発電・電解時における電流密度と電解質内部の酸素分圧分布

ここでは 2.1 節及び 2.2 節で示した計算式に基づいて実際に過電圧も加味した酸素分圧分布の計算を行う手順について説明する。まず、外部回路に流れる電流 I_{ex} と電解質両端の酸素分圧、伝導度の関係を再掲する。

$$I_{ex} \cdot L = \frac{1}{4F} \cdot \int_{\log P_{O_2}(0)}^{\log P_{O_2}(L)} \frac{(1+r) \cdot \sigma_{ele} \cdot \sigma_{ion}}{r \cdot \sigma_{ele} - \sigma_{ion}} \cdot d \log P_{O_2} \quad (15 \text{ 再掲})$$

I_{ex} と I_{H^+} 、 I_{ele} には、以下の関係がある。

$$I_{ex} = I_{H^+} + I_{ele} \quad (61)$$

ここで、 r は I_{H^+} と I_{ele} の比であり、

$$I_{H^+} = r \cdot I_{ele} \quad (62)$$

である。よって、それぞれのキャリアの伝導度が酸素分圧依存性も含めて既知であり、また、電解質両端の酸素分圧が与えられたときには、式 (15) と式 (61), (62) から I_{ex} 、 I_{H^+} 、 I_{ele} のうち 1 つの電流密度を決定すれば、残りの 2 つの電流密度が決まる関係にあることがわかる。もしくは、それは、電流密度比 r を決定することでもよい。電解質両端の酸素分圧 $P_{O_2}(0)$ 、 $P_{O_2}(L)$ の値は、2.2 節で示したように気相の酸素分圧と電極過電圧によって決定される。

$$\log P_{O_2}(0) = \log P_{O_2}^{gas1} + \frac{4F \cdot \eta_1}{2.303RT} \quad (63)$$

$$\log P_{O_2}(L) = \log P_{O_2}^{gas2} + \frac{4F \cdot \eta_2}{2.303RT} \quad (64)$$

過電圧は I_{H^+} の関数であり、 I_{H^+} を任意に決めると $P_{O_2}(0)$ 、 $P_{O_2}(L)$ が決定されるため計算の見通しが良い。 I_{H^+} を任意に決めた上で数値解析的に計算を進めるとすると、まず、任意の r について式 (15) から I_{ex} を計算し、さらに式 (11) に代入すると I_{H^+} が計算される。この値が始めに計算者が決めた I_{H^+} に等しいという境界条件により r の解が求められ、 I_{ele} 、 I_{ex} も求められる。なお、電流密度 I_{H^+} と過電圧 η の関係については、Butler-Volmer 式を基本として電極の

Figure 4. Relationships between current density (I_{ex} , I_{H^+} , I_{ele}) and cell voltage. The right graph is a magnified view of the left graph.

活性や考慮する電流密度領域によって、高電流密度下での近似であるターフェル式、あるいは低電流密度下での近似として線形関係で表現される。対象とする系についての実験結果から適切な関係式でフィッティングした結果を用いると良い。さらに、式 (48) または式 (57) により端子間電圧 V_{cell} も計算され、セルの IV 特性が求められる。また、得られた r の値を用いて式 (17) を解くことで電解質中の酸素分圧のプロファイルが得られる。

$$\frac{x}{L} = \frac{\int_{\log P_{O_2}(0)}^{\log P_{O_2}(x)} \frac{(1+r) \cdot \sigma_{ele} \cdot \sigma_{ion}}{r \cdot \sigma_{ele} - \sigma_{ion}} \cdot d \log P_{O_2}}{\int_{\log P_{O_2}(0)}^{\log P_{O_2}(L)} \frac{(1+r) \cdot \sigma_{ele} \cdot \sigma_{ion}}{r \cdot \sigma_{ele} - \sigma_{ion}} \cdot d \log P_{O_2}} \quad (17 \text{ 再掲})$$

3 節で示す計算は以上のような手順で行った。計算用のプログラムはウェブ上 (<http://www.aqua.mtl.kyoto-u.ac.jp/potcalc.html>) にて無償公開しているので、ぜひ利用して欲しい。

2.5 BZY セルの発電及び電解の実験方法

電解質に BZY を用いたセルで発電及び電解を行った。BZY 粉末は固相反応法⁵により作製し、組成は Ba_{0.98}Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} とした。水素極には 60 wt % NiO-BZY 混合粉末を用い、焼結後に還元して Ni-BZY 電極とした。セルは支持層としてプレス成形により水素極 (~1 mm 厚) を作製した後、電解質層 (~20 μm) をスピコートし、酸素雰囲気 1500 °C で 10 時間共焼結した。その後、酸素極として La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF) をスプレーコートし 1000 °C で 10 時間の熱処理により焼き付けた。セルを 600 °C に昇温し、水素極には 0.03 H₂O-H₂ を 100 sccm、酸素極には 0.03 H₂O-0.2 O₂-Ar を 250 sccm の流量で供給し電流遮断測定を行った。より詳細な測定条件は既報の文献を参照されたい²²。なお、BZY を電解質とするセルの過去の過電圧評価の結果より、電流密度と過電圧の関係は低電流密度下での近似により線形とみなし、電極反応抵抗を電流密度によらず一定として計算を行った²²。

3. 結果および考察

3.1 仮想セルによるシミュレーションとセルの稼働状態の対応

BZY20 を電解質に用いた仮想的なセルの 600 °C における運転状態を想定した計算を行い、得られた各伝導キャリアの電流密度とセル電圧の対応を Fig. 4 に示す。計算に用いたパラメータはグラフ上部にまとめた。電解質の伝導率は BZY20 の報告値⁵より、プロトン伝導率 σ_{H^+} は 0.018 S cm⁻¹ とし、ホール伝導率 σ_{ele} は酸素分圧 1 atm 下で 0.004 S cm⁻¹ として酸素分圧の 1/4 乗に比例するものとした。従って、酸素分圧 1 atm 下におけるプロトンの輸率は 0.82 程度である。また、水素極と酸素極のどちらについても過電圧と電流密度は線形関係と仮定しそれぞれ電極反応抵抗を 0.1, 0.5 Ω cm² とした。

ここで、プロトンの電流密度は式 (57) と式 (60) を変形して次式で与えられる。

$$I_{H^+} = \frac{V_N - V_{cell}}{R_{H^+}^{pol,1} + R_{H^+}^{pol,2} + R_{H^+}} \quad (65)$$

この I_{H^+} が正の時には発電方向に、負の時には電解方向に電極反応が進行する。電解質のプロトン伝導率は一定であり、電極反応抵抗も電流密度によらず一定であると仮定したので、 R_{H^+} , $R_{H^+}^{pol,1}$, $R_{H^+}^{pol,2}$ は定数である。従って、Fig. 4 中で破線のプロットに示すように I_{H^+} はセル電圧 V_{cell} に対して線形に変化する。また、 $I_{H^+} = 0$ の時、セル電圧 V_{cell} は V_N に等しい。一方で、ホールの電流密度は式 (48) を変形して次式で与えられる。

$$I_{ele} = -\frac{V_{cell}}{R_{ele}} \quad (66)$$

従って、Fig. 4 中では一点鎖線のプロットに示すようにセル電圧が正の値である時、ホールの電流密度 I_{ele} は負の値である。また、 R_{ele} は定数ではなく、酸素分圧のプロファイルによって変化するため I_{ele} はセル電圧に対して非線形

Figure 5. (a) Oxygen partial pressure and (b) hole conductivity profile under fuel cell and electrolysis mode. Current conductivity of proton, I_{H^+} is set at -0.3 , 0 and 0.3 A cm^{-2} .

に変化する。ここで、プロトンの電流密度 I_{H^+} がゼロの時及び絶対値 0.3 A cm^{-2} で電解もしくは発電をしている時の電解質中の酸素分圧とホール伝導度のプロファイルを図 5 に示す。電極反応が進行する時、電解質端部の酸素分圧は式 (33) よりアノード反応では増大しカソード反応では低下する。従って、酸素極側の電解質端部の酸素分圧は電解時には増大し発電時には低下する。さらに、電解質中の酸素の化学ポテンシャルの勾配は式 (10) からイオン（プロトン）と電子（ホール）のそれぞれの電流密度と伝導度の比の差で表される。

$$\frac{I_{\text{ion}}}{\sigma_{\text{ion}}} - \frac{I_{\text{ele}}}{\sigma_{\text{ele}}} = \frac{1}{4F} \cdot \frac{d\mu_{\text{O}_2}}{dx} \quad (10 \text{ 再掲})$$

定常状態を考えているので電解質中で位置 x によらず電流密度 I_{ion} , I_{ele} は一定であり、また、イオンの伝導度 σ_{ion} も一定である。従って、酸素の化学ポテンシャル μ_{O_2} の位置 x における傾きは電子（ホール）伝導度 σ_{ele} にのみ依存して変化する。セル電圧 V_{cell} が正の範囲のみを考えると、 I_{ele} は負の値であるので式 (10) の左辺第二項は正の値となりその絶対値は σ_{ele} が小さい時に大きく、 σ_{ele} が大きいときには小さくなる。そのため、ホール伝導性を示す BZY の場合、図 5 に示すように水素極側（図 5 中では左側）の低酸素分圧領域では酸素の化学ポテンシャルの傾きが極めて大きく酸素分圧が高くなると傾きが緩やかになる。これにより電解質の大部分において酸素分圧は水素極側よりも酸素極側に近い値となる。その結果、酸素極側端部の酸素分圧が高くなる電解時には電解質の大

部分でホールの伝導度は増大し R_{ele} は小さくなる。具体的な計算値を挙げると、プロトンの電流密度が 0.3 A cm^{-2} （発電）の時には R_{ele} は $84.0 \Omega \text{ cm}^2$ となるのに対して、 -0.3 A cm^{-2} （電解）の時には $1.48 \Omega \text{ cm}^2$ となる。従って、発電時にはセル電圧が小さくなることに加えて R_{ele} が大きくなるため I_{ele} の絶対値は極めて小さくなるのに対して、電解時にはセル電圧の増大に加えて劇的に R_{ele} が低下するため I_{ele} の絶対値は急激に増大する。セル電圧に対して以上のような変化を示す I_{H^+} と I_{ele} の和が外部電流 I_{ex} であり、図 4 中で実線のプロットで示すこの I_{ex} とセル電圧 V_{cell} の関係が、実測されるセルの IV 特性となる。ホールの電流密度がセル電圧の増大と共に急激に増加するため、IV 曲線は電解領域において傾きが小さくなる方へと屈曲する。

開回路状態のセルでは外部電流 I_{ex} がゼロであるので、図 4 右側の拡大図で水平方向の点線に示すように開回路電圧 V_{OCV} は 1.064 V であり、この時、 I_{H^+} , I_{ele} はそれぞれ $\pm 62 \text{ mA cm}^{-2}$ となっている。つまり、このセルでは外部回路に接続していない状態でも内部短絡によって 62 mA cm^{-2} のプロトンの部分電流が流れており、この漏れ電流による IR 損と過電圧の分だけ V_{OCV} は V_N よりも小さくなる。

セル電圧が V_{OCV} よりも小さい時、 I_{ex} は正の値となり外部回路に仕事をしている状態、即ち燃料電池として発電している状態である。この時、正味の電極反応の電流密度 I_{H^+} に対して外部電流として取り出せた電流密度が I_{ex} であるのでファラデー効率 E_{farad} は I_{ex}/I_{H^+} である。一方で、発電の総合的なエネルギー変換効率 E_{total} を考えると、電池反応の自由エネルギー変化に相当する V_N と反応速度に相当するプロトンの電流密度 I_{H^+} の積が単位時間に消費するエネルギーを表すのに対して、外部への仕事は外部電流 I_{ex} とセル電圧 V_{cell} の積に相当するので、式 (67) で表され、ファラデー効率にセル電圧とネルンスト起電力の比を掛けた値となる。

$$E_{\text{total}} = \frac{I_{\text{ex}} \cdot V_{\text{cell}}}{I_{H^+} \cdot V_N} = E_{\text{farad}} \cdot \frac{V_{\text{cell}}}{V_N} \quad (67)$$

発電時の電流密度と電流効率の関係を図 6(a) に示す。発電時には I_{ex} の増加に伴ってプロトンの電流密度が増加しホールの電流密度が減少するためファラデー効率は増加し 1 に漸近する。一方で、電流密度の増大とともに IR 損と過電圧も増加しセル電圧が低下するため、 E_{total} は上に凸な曲線を描く。

一方で、外部から電圧を印加してセル電圧を V_{OCV} よりも大きくすると、 I_{ex} は負の値となるが、セル電圧が V_N を越えるまでは I_{H^+} が正であり正味の電解は進行しない。即ち、この $V_{\text{OCV}} < V_{\text{cell}} < V_N$ の領域では外部からの電氣的仕事による電解は短絡電流によって相殺されることになる。さて、電解におけるエネルギー効率は一般的に、水蒸気生成のエンタルピー変化から計算される熱中性電圧 E_H を用いて E_H/V_{cell} で表される。しかし、この電解効率の定義は電解質のイオン輸率が 1 である場合のものである。ここで問題としている混合伝導性の電解質の場合、電解時についても総合的なエネルギー変換効率 E_{total} を考えると、セルに加える電氣的仕事が外部電流の電流密度 I_{ex} とセル電圧 V_{cell} の積に相当するのに対して、生成する水素のエネルギーはプロトンの電流密度 I_{H^+} と水素の酸素との燃焼の

Figure 6. Relationships between current density of proton and faradaic efficiency and total efficiency under (a) fuel cell mode and (b) electrolysis mode.

エンタルピー変化に相当する E_{H} の積で考えると式(68)のようになる。つまり、外部からは I_{ex} の電流を入力しているのに対して正味の電解に使用される電流密度は I_{H^+} であるのでファラデー効率 $E_{\text{farad}} (= I_{\text{H}^+} / I_{\text{ex}})$ の項が掛かっていることになる。

$$E_{\text{total}} = \frac{I_{\text{H}^+} \cdot E_{\text{H}}}{I_{\text{ex}} \cdot V_{\text{cell}}} = E_{\text{farad}} \cdot \frac{E_{\text{H}}}{V_{\text{cell}}} \quad (68)$$

電解時の電流密度と電流効率の関係を Fig. 6(b) に示す。横軸は外部電流 I_{ex} ではなく正味の電解速度に相当する I_{H^+} とした。電解時のファラデー効率は発電時と異なり、電流密度の増加に伴って上に凸な曲線を描き減少する。これは電流密度の変化に伴う酸素分圧分布の変化によって電解質のホール伝導度が急激に増大するためである。また、 $E_{\text{H}}/V_{\text{cell}}$ も、IR 損と過電圧の増大により V_{cell} が大きくなるため、電流密度の増大に伴って単調に減少する。その結果、発電時と同様に電解時の総合効率 E_{total} も電流密度の増大に伴って上に凸な曲線を描くが、高電流密度領域での効率低下がより顕著となる。

3.2 実セルの測定データとその解析

前節までは仮想的に設定したセルパラメータに基づいた酸素分圧分布、部分電流密度及び効率の計算手法について述べてきたが、ここでは実際の測定データを例としてそのデータの解析について述べる。電気化学測定において実際に制御または測定されるのは外部電流 I_{ex} とセル電圧 V_{cell} である。これらの実測値から種々のパラメータを評価するにあたり、漏れ電流が無視できない場合には、外部電流 I_{ex} とプロトンが担う電流 I_{H^+} の間に差があ

Figure 7. (a) Experimentally measured $I_{\text{ex}}-V_{\text{cell}}$ curve (solid line) and linearly fitted $I_{\text{H}^+}-V_{\text{cell}}$ curve (dotted line), (b) Assumed changes of I_{ex} and I_{H^+} during current interruption. I_{ex} is initially set at 0.2 and -0.2 Acm^{-2} and interrupted instantly.

ることと、開回路状態でも部分電流密度はゼロでないことに十分に注意が必要である。電解質に BZY を用い、アノードを Ni-BZY サーマット、カソードを LSCF としたセルの IV 曲線を Fig. 7(a) に示す。測定された外部電流 I_{ex} とセル電圧 V_{cell} の関係は実線でプロットされており、3.1 節で示したシミュレーション結果と同様に電解側で傾きが小さくなっている。ここで、プロトン電流 I_{H^+} について考えると、 $I_{\text{H}^+} = 0$ となるのは、前節で示した通りセル電圧が両電極のガス分圧の差によるネルンスト電圧 V_{N} に等しいときである。従って、 $I_{\text{H}^+}-V_{\text{cell}}$ のプロットの y 軸切片の値は、 V_{N} となり、その値は式(60)に測定条件を代入して 1.129 V となる。さらに、発電時には電流密度が大きくなるほどホールの電流密度は小さくなり I_{H^+} は I_{ex} に漸近する。そこで、 $I_{\text{ex}} = 0.3 \text{ Acm}^{-2}$ ($V_{\text{cell}} = 0.437 \text{ V}$) の時には $I_{\text{H}^+} = I_{\text{ex}}$ であるとみなすと $I_{\text{H}^+} = 0.3 \text{ Acm}^{-2}$ の時のセル電圧は 0.437 V となる。以上の 2 点 ($I_{\text{H}^+} = 0, 0.3$) から Fig. 7(a) 中の点線のプロットのように $I_{\text{H}^+}-V_{\text{cell}}$ の関係を直線で近似した。この直線から、開回路状態での I_{H^+} の値 I_{leak} は 0.053 Acm^{-2} と見積もられる。

さらに、電流遮断測定により IR 損と過電圧の分離を行った。ここでも電流遮断時のプロトンの電流密度 I_{H^+} の変化は外部電流 I_{ex} の変化と異なることに注意が必要である。例えば Fig. 7(b) に示すように外部電流 I_{ex} を 0.2 Acm^{-2} に保持した後に電流を遮断する操作を行った場合、 I_{ex} は 0.2 Acm^{-2} から 0 Acm^{-2} に変化し変化量は 0.2 Acm^{-2} であるが、プロトンの電流密度 I_{H^+} は 0.2 Acm^{-2} から 0.053 Acm^{-2} である。その変化量は 0.147 Acm^{-2} となり I_{ex} の変化よりも小さい。また、遮断前の I_{ex} を -0.2 Acm^{-2} と

Figure 8. Relationships between ΔV (IR loss and overpotential) and current density (I_{ex} and I_{H^+}) measured by current interruption: (a) IR loss vs I_{ex} , (b) overpotential vs I_{ex} , (c) IR loss vs I_{H^+} , (d) overpotential vs I_{H^+} .

した場合の I_{H^+} の変化は、 -0.046 A cm^{-2} から 0.053 A cm^{-2} であるためその変化量は 0.099 とさらに小さくなる。何も考えなければ、ホール電流の影響を考慮する必要がない場合、電流遮断直後のセル電圧の変化 ΔV_{IR} をIR損、その後の開回路電圧までの緩和 ΔV_{pol} を過電圧と見なして、Fig. 8(a), (b)に示すように遮断前に印加した外部電流 I_{ex} に対してプロットする。しかし、ホール伝導の影響がある場合にはこのようなプロットではセルの特性を読み取ることは難しい。Figure 3に示したようにセルはプロトンとホールの電流経路が並列に接続された等価回路で表され、さらにホールに対するIR抵抗は酸素分圧の分布により変化し一定ではないためである。そこで、酸素分圧分布によって抵抗値が変動しないと仮定したプロトンの電流経路に着目して分析を行う。プロトンに対するIR抵抗 R_{H^+} 、反応抵抗 $R_{\text{H}^+}^{\text{pol},1}$, $R_{\text{H}^+}^{\text{pol},2}$ による分極は電流密度 I_{H^+} に対して発生するのでこれらの抵抗値を評価するためには横軸を I_{H^+} としてプロットする必要がある。 I_{ex} と I_{H^+} の関係はFig. 7(a)に示したようにフィッティングを行うことで求められる。すなわち、同じセル電圧の時の I_{ex} と I_{H^+} の対応を考えるので、実線のプロット上のある I_{ex} の値に対してそこからグラフ上を水平移動して点線のプロットで表されている I_{H^+} の値を読み取れば両者が対応する値ということになる。この関係に基づき、電流遮断測定の結果を電流遮断前の I_{H^+} に対してプロットし直すとFig. 8(c), (d)のようになる。電流遮断前の I_{H^+} に対してIR損は線形となっておりその傾きからプロトンに対するIR抵抗 R_{H^+} は $1.78 \Omega \text{ cm}^2$ と評価される。電解質厚みが $20 \mu \text{m}$ であることから電解質のプロトン伝導度は 1.12 mS cm^{-1} となる。この値は定比組成のBZY20と比較して一桁程小さいが、

NiOとの共焼結時にNiが拡散した影響でプロトン伝導度が低下したと考えると妥当な値である²³。過電圧についても測定を行った電流密度の範囲内においては I_{H^+} に対して線形となっており、その傾きから両電極の反応抵抗の和は $0.53 \Omega \text{ cm}^2$ と評価された。さらに、Fig. 8(c), (d)において縦軸の値 ΔV_{IR} ならびに ΔV_{pol} がゼロとなるのは電流遮断前後で I_{H^+} が変化していない時であるので、 x 軸切片の値は開回路状態における I_{H^+} の値である I_{leak} に等しい。

一方で、電解質のホール伝導度についてはセル電圧がネルンスト起電力に等しい時の電流値から評価することができる。セル電圧 $V_{\text{cell}} = V_{\text{N}}$ の状態を考えると、 $I_{\text{H}^+} = 0$ でありプロトンとホールの電流密度の比 r もゼロとなる。さらに、プロトンに関与する正味の電極反応は進行しておらず過電圧が発生していないため電解質両端の酸素分圧 $P_{\text{O}_2}(0)$, $P_{\text{O}_2}(L)$ はそれぞれの電極の気相の酸素分圧 $P_{\text{O}_2}^{\text{gas},1}$, $P_{\text{O}_2}^{\text{gas},2}$ に等しい。従って、この時、式(15)より次式が得られる。

$$I_{\text{ex}} \cdot L = -\frac{2.303RT}{4F} \cdot \int_{\log P_{\text{O}_2}^{\text{gas},1}}^{\log P_{\text{O}_2}^{\text{gas},2}} \sigma_{\text{ele}} \cdot d \log P_{\text{O}_2} \quad (69)$$

ここで、 σ_{ele} はホールの伝導度であり酸素分圧の $1/4$ 乗に比例するので、酸素分圧 1 atm 下でのホール伝導度 $\sigma_{\text{ele}}^{\circ}$ を用いて $\sigma_{\text{ele}} = \sigma_{\text{ele}}^{\circ} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/4}$ とすると、 $\sigma_{\text{ele}}^{\circ}$ は次式で表される。

$$\sigma_{\text{ele}}^{\circ} = -4F \cdot I_{\text{ex}} \cdot L / 2.303RT \cdot \int_{\log P_{\text{O}_2}^{\text{gas},1}}^{\log P_{\text{O}_2}^{\text{gas},2}} P_{\text{O}_2}^{1/4} \cdot d \log P_{\text{O}_2} \quad (70)$$

式(70)にネルンスト起電力下での外部電流の値 I_{ex} 他、各パラメーターを代入すると $\sigma_{\text{ele}}^{\circ}$ は 4.0 mS cm^{-1} となる。プ

Cell parameters (virtual cell for simulation)

Electrolyte	Electrode1(H ₂ side)	Electrode2(O ₂ side)
thickness : 20 μm	gas : 0.05 H ₂ O-H ₂	gas : 0.05 H ₂ O-0.19O ₂ -Ar
σ_{H^+} : 0.018 Scm^{-1}	$R_{\text{H}^+}^{\text{pol},1}$: 0.1 Ωcm^2	$R_{\text{H}^+}^{\text{pol},1}$: 0.5 ~ 0.15 Ωcm^2
σ_{ele} : 0.004~0.0002 $\times p_{\text{O}_2}^{1/4}$ Scm^{-1}	Temperature: 600 $^{\circ}\text{C}$	

Figure 9. Faradaic efficiency of electrolysis against protonic current density, I_{H^+} : dependence on (a) hole conductivity and (b) oxygen electrode resistance. (c), (d) Faradaic and total efficiency with low hole conductivity (0.001, 0.0002 Scm^{-1} @O₂) and oxygen electrode resistance (0.15 Ωcm^2). Hole conductivity is assumed to be proportional to the 1/4 power of the oxygen partial pressure.

ロトン伝導度は先述の通り 1.16 mScm^{-1} と見積もられるため、測定に用いたセルにおいて電解質の純酸素雰囲気下でのイオン輸率は 0.225 とかなり低い値であることが分かる。これほどに BZY 電解質のイオン輸率が低くなるのは Ni が拡散した影響と考えられるため、焼結時の Ni 拡散の抑制は、BZY セル構築時の重要な課題であるといえる²³。

以上のように、測定された IV 曲線にホール伝導の影響が見られる場合にも、正味のプロトンの電流密度を推定し IR ロスや過電圧との関係を見ることで、電解質抵抗及び電極反応抵抗を評価することが出来る。さらに、プロトンの電流密度がゼロであるときの外部電流からホール伝導度についても評価することが出来る。

3.3 電解質の輸率と電極反応抵抗の電流効率への影響

水蒸気電解の電流効率を高めるためには電解質のイオン輸率を高めることが第一に重要であるが、電子性の伝導キャリアがホールである場合、酸素極過電圧の低減も電解時の電解質中の平衡酸素分圧の上昇を抑制する効果があるため重要な要素となる。また、電解質の厚みを大きくすることでも漏れ電流を抑制しファラデー効率を高めることが出来る。この節では電解質の輸率、酸素極の電極反応抵抗及び電解質厚みが変化した時に電流効率に

与える影響について述べる。

3.1 節でシミュレーションに用いたセルのパラメーターから電解質のホール伝導度のみを変えた時の電解のファラデー効率と電流密度の関係を Fig. 9(a) に示す。純酸素雰囲気でのホール伝導度（プロトンの輸率）を現状の 0.004 Scm^{-1} ($t_{\text{H}^+} = 0.82$) から 0.0002 Scm^{-1} (0.99) に低減（向上）すると、ファラデー効率は着実に向上するものの、ホール伝導度 0.0002 Scm^{-1} であってもピーク値で 0.9 程度である。さらに、高電流密度領域でファラデー効率が低下するためセル面積あたりの電解速度の向上が困難となる。一方で、純酸素雰囲気でのホール伝導度は 0.004 Scm^{-1} のままに酸素極の電極反応抵抗を変えた時の電流効率を Fig. 9(b) に示す。酸素極反応抵抗を小さくすると、酸素極過電圧の影響による電解質中の平衡酸素分圧の上昇が低減されるので、特に高電流密度領域でのファラデー効率が改善される。電解質のホール伝導度を 0.001 に低減した上で、酸素極反応抵抗も 0.15 Ωcm^2 に低減した場合、Fig. 9(c) に示すように I_{H^+} の絶対値が 0.15 Acm^{-2} 以上の領域でファラデー効率は 80% 以上に達する。さらに、電流密度の絶対値が 0.4 Acm^{-2} 以下の領域ではセル電圧が熱中性電圧より小さく（すなわち外部熱源から吸熱しながらの反応となり）、 $E_{\text{H}}/V_{\text{cell}}$ が 1 を超え、電解の総合効率は 90% 近くに達する。ホール伝導度を

Figure 10. Relationships between (a) Faradaic efficiency, (b) Total efficiency and electrolyte thickness under various current density. The maximum values of total efficiency are shown as circular symbols. The cell parameters are the same as those of the cell shown in Fig. 9(c).

0.0002 Scm^{-1} まで低減した場合には、ファラデー効率がより高くなり、Fig. 9(d) に示すように I_{H^+} の絶対値が 0.35 A cm^{-2} までの範囲で、総合効率 100% を超える電解が可能となる。

続いて、電解質厚みを変更したときの電解効率の変化について考える。Figure 10 に I_{H^+} を一定として電解質厚みを変えたときのファラデー効率及び電解の総合効率の変化を示す。Figure 10(a) に示すように電解質厚みが大きくなるほどファラデー効率は向上する。これは IR 損の増大によるセル電圧の増大よりもホールに対する電解質の抵抗値の増加の方が大きく、ホールの電流密度が減少するためである。一方でセル電圧の増大は電解効率を低下させるため、電解の総合効率を考えると、ファラデー効率向上とセル電圧増大のトレードオフとなり Fig. 10(b) のように電解質厚みに対して上に凸な曲線を描く。この図から一定の電流密度で電解セルを稼働させる場合に最適となる電解質厚みを読み取ることが出来る。総合効率が最も高くなる電解質厚みは電流密度が 0.1 A cm^{-2} の場合には 113 μm となるのに対し、電流密度を 0.5 A cm^{-2} とした場合には 30 μm と薄くなる。

以上のように、水蒸気電解における電流効率を改善するためには電解質の輸率向上と酸素極の反応抵抗低減及び電解質厚みの最適化が重要となる。輸率について考えると、BZY 電解質では共焼結時の Ni の拡散によりプロトンの伝導度および輸率が低下することが問題となっており、Ni 拡散の対策は重要な課題である。さらに、温度を 600 °C から 500 °C に下げると、プロトン伝導度はそれほど低下しない一方でホール伝導度は低下するため、プロトン輸率が劇的に改善するという報告もある²³。一方で、低温化は反応抵抗の増大を招いてしまう。従って、BZY を用いたセルの今後の研究の方向性としては、Ni 拡散の抑制と酸素極の高性能化に関する研究が重要であると言える。

4. 結 言

本論文では、式の導出をできるだけ丁寧に記述し、モデルケースとしてプロトンとホールの混合伝導体である BZY を用いて、燃料電池・水蒸気電解セルの電解質中の酸素分圧分布に基づきその IV 特性や効率について議論した。部分的なホール伝導性を示すプロトン伝導体の場合、これまで報告されているように、電解質中の酸素分圧の分布はホール伝導度の低い水素極近傍で急峻な傾きを示し、電解質は全体的にホール伝導度の高い酸素極に近い酸素分圧下にある。そのため、水素極のガス組成下ではほとんどホール伝導性を示さない電解質であっても無視できないレベルの漏れ電流が生じることがある。特に電極過電圧の影響による酸素分圧分布の変化を考慮すると、電解を行う際にホール伝導の影響は大きくなる。セルの評価においてもこのような漏れ電流の影響があるときには、測定装置を通して得られる外部電流と端子間電圧の関係から直接的にセル抵抗を求めることは難しい。このような場合は正味のイオン電流の値を考慮することがセル特性を正しく評価することにつながる。また、水蒸気電解において高い効率を得るためには電解質のイオン輸率を向上させることに加えて酸素極の触媒性能の向上、電解質厚みの最適化も非常に重要となる。

謝 辞

本研究は、NEDO「新規希少金属プロジェクトのための事前検討（平成 27 年度）」、「エネルギー・環境新技術先導プログラム（平成 29 年度）」及び住友電気工業株式会社の支援を受けて実行されました。また、本論文執筆に当たり、貴重なご意見を頂いた京都大学の韓東麟先生、畑田直行先生に深く感謝を表します。

文 献

1. K. D. Kreuer, *Solid State Ionics*, **125**, 285 (1999).
2. P. Babilo, T. Uda, and S. Haile, *J. Mater. Res.*, **22**, 1322 (2007).
3. D. Pergolesi, E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. D. Bartolomeo, A. Tebano, S. Sanna, S. Licoccia, G. Balestrino, and E. Traversa, *Nat. Mater.*, **9**, 846 (2010).
4. D. Han, K. Shinoda, S. Sato, M. Majima, and T. Uda, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, **3**, 1243 (2015).
5. D. Han and T. Uda, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, **6**, 18571 (2018).
6. D. Han, Y. Noda, T. Onishi, N. Hatada, M. Majima, and T. Uda, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 14897 (2016).
7. N. S. Choudhury and J. W. Patterson, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1384 (1970).
8. N. S. Choudhury and J. W. Patterson, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1398 (1971).
9. I. Riess, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2077 (1981).
10. S. Yuan and U. Pal, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3214 (1996).
11. H. Nāfe, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3922 (1997).
12. R. Singh and K. T. Jacob, *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 571 (2003).
13. Y. Okuyama, K. Okuyama, Y. Mizutani, T. Sakai, Y.-S. Lee, and H. Matsumoto, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 20829 (2014).
14. H. Zhu, R. J. Braun, and R. J. Kee, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F942 (2018).
15. T. Nakamura, S. Mizunuma, Y. Kimura, Y. Mikami, K. Yamauchi, T. Kuroha, N. Taniguchi, Y. Tsuji, Y. Okuyama, and K. Amezawa, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, **6**, 15771 (2018).
16. J.-H. Zhang, L.-B. Lei, D. Liu, F.-Y. Zhao, M. Ni, and F. Chen, *J. Power Sources*, **400**, 333 (2018).
17. M. Kleitz, *Solid State Ionics*, **3–4**, 513 (1981).
18. J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, and K. Fueki, *Solid State Ionics*, **22**, 313 (1987).
19. T. Kawada, J. Suzuki, M. Sase, A. Kaimai, K. Yashiro, Y. Nigara, J. Mizusaki, K. Kawamura, and H. Yugami, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, E252 (2002).
20. Y. Orikasa, T. Ina, K. Yamamoto, T. Nakao, A. Mineshige, K. Amezawa, T. Kawada, H. Tanida, T. Uruga, and Y. Uchimoto, *Electrochemistry*, **82**, 897 (2014).
21. T. Nakamura, R. Oike, Y. Kimura, Y. Tamenori, T. Kawada, and K. Amezawa, *ChemSusChem*, **10**, 2008 (2017).
22. T. Onishi, D. Han, Y. Noda, N. Hatada, M. Majima, and T. Uda, *Solid State Ionics*, **317**, 127 (2018).
23. D. Han, S. Uemura, C. Hiraiwa, M. Majima, and T. Uda, *ChemSusChem*, **11**, 4102 (2018).