

令和 4 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02796

研究課題名(和文) 複数キャリアを有する混合導電体/電極系の等価回路解析手法の構築

研究課題名(英文) Development of equivalent circuit analysis method for multi-carrier-conductor/electrode systems

研究代表者

川田 達也 (Kawada, Tatsuya)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：10271983

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：超高効率燃料電池の電解質として期待されるプロトン導電性酸化物の挙動はホールや酸化物イオンの輸送に影響される。これらの輸送現象を表現する等価回路を提案し、汎用の回路シミュレーターでの簡便な評価法を開発した。さらに水素・水蒸気・酸素の気固相交換抵抗をパラメータとする代理モデルを構築し、実験結果を再現する電極抵抗の組み合わせの高速探索を可能にした。計算手法に必要な輸送定数を測定するとともに、実験による検証を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プロトン導電性酸化物を電解質とする燃料電池は80%以上の発電効率を達成し得るとの試算がありNEDO事業等の実用化研究が盛んに行われているが、その挙動の複雑さから、性能を正しく評価するために数値計算が必要であり、研究開発の障壁のひとつとなっている。この系を等価回路で表すことで一般的な回路シミュレータソフトを使った計算が可能になり、開発促進に資する他、挙動と現象の対応がグラフィカルに理解できるようになる。

研究成果の概要(英文)：Transport properties of proton-conducting oxides, which are expected as electrolytes for high efficiency fuel cells, are affected by the mobile holes and oxide ions. An equivalent circuit model was proposed to enable simple evaluation of their behaviors using a general-purpose circuit simulator. A surrogate model with the gas-solid exchange resistances of hydrogen, water vapor, and oxygen as parameters was developed for a fast search for combinations of electrode resistances that reproduce the experimental results. Transport constants which are necessary for the calculation were measured, and the calculated results were experimentally verified.

研究分野：固体電気化学

キーワード：プロトン導電体 混合導電体 等価回路 マルチキャリア 固体酸化物形燃料電池

1. 研究開始当初の背景

プロトン導電性酸化物を電解質とする燃料電池は 80%以上の発電効率を達成し得るとの試算があり NEDO 事業等の実用化研究が盛んに行われている。ただし、多くのプロトン導電性酸化物は、プロトンの他にホールや酸化物イオンも導電に寄与するため、その挙動は複雑である。

燃料電池の高性能化には電極過電圧の正確な見積もりが必要となるが、複数キャリア導電体では通常のインピーダンス測定で正確な情報を得ることができない。このため、複数キャリア導電体の電極反応機構を理解するためには、電極/電解質系全体をモデル化して、過渡応答・周波数応答を予測し、実験結果と比較していくことが必要となる。研究開始当初、すでいくつかの数値計算の実施例が報告されていたが、これらは、電極の挙動をモデルから除外しており、また、実験結果の解析ツールとして利用することは考慮されていなかった。このため、より簡単に系全体をモデル化する方法が求められていた。

2. 研究の目的

そこで本研究は、電極を含むプロトン-ホール-酸化物イオン混合導電体を等価回路で表現する解析法を提案し、その妥当性を検証するとともに、一般的な回路シミュレーターを用いて過渡応答・交流解析を行う簡便な評価手法を確立することを目指した。研究開始時点で、すでに等価回路のおよその構成を決定し、汎用的な回路シミュレータソフトを用いての予備検討を実施していたが、一部の構成回路要素の記述法が確定しておらず、妥当性の検証は十分でなかった。そこで、材料の輸送特性データの収集、等価回路の妥当性の精査、電極反応の駆動力の評価法の探索、電極評価手法の提案、を研究項目として掲げた。

3. 研究の方法

プロトン、酸素空孔、ホールが伝導する系では、局所平衡と電荷中性条件とから下記の輸送方程式が成立し、これは、図 1 のように各導電キャリアの輸送を示す 3 本のラインを容量で三角形に接続した回路と等価となる。これらのライン上の電位は各導電キャリアの電気化学ポテンシャルを表し、これらのうち 2 つのポテンシャルの差は、酸素、水素、水蒸気の化学ポテンシャルに対応する。

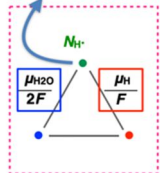
$$\frac{\partial N_{H_i^+}(\mu_H, \mu_{H_2O})}{\partial t} = \left(\frac{\partial N_{H_i^+}}{\partial \mu_H} \right)_{\mu_{H_2O}} \frac{\partial \mu_H}{\partial t} + \left(\frac{\partial N_{H_i^+}}{\partial \mu_{H_2O}} \right)_{\mu_H} \frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial t}$$

$$\frac{F}{V_m} \frac{\partial N_{H_i^+}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{\sigma_{H_i^+}}{F} \nabla \eta_{H_i^+} \right)$$

$$C_H \left(\frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{H_i^+}}{\partial t} - \frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{h^+}}{\partial t} \right) + C_W \left(\frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{H_i^+}}{\partial t} - \frac{1}{2F} \frac{\partial \eta_{V_O^{\bullet-}}}{\partial t} \right) = \nabla \cdot \left(\frac{\sigma_{H_i^+}}{F} \nabla \eta_{H_i^+} \right) + J_{exch, H_i^+}$$

$$C_W \left(\frac{1}{2F} \frac{\partial \eta_{V_O^{\bullet-}}}{\partial t} - \frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{H_i^+}}{\partial t} \right) + C_O \left(\frac{1}{2F} \frac{\partial \eta_{V_O^{\bullet-}}}{\partial t} - \frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{h^+}}{\partial t} \right) = \nabla \cdot \left(\frac{\sigma_{V_O^{\bullet-}}}{2F} \nabla \eta_{V_O^{\bullet-}} \right) + J_{exch, V_O^{\bullet-}}$$

$$C_O \left(\frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{h^+}}{\partial t} - \frac{1}{2F} \frac{\partial \eta_{V_O^{\bullet-}}}{\partial t} \right) + C_H \left(\frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{h^+}}{\partial t} - \frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{H_i^+}}{\partial t} \right) = \nabla \cdot \left(\frac{\sigma_{h^+}}{F} \nabla \eta_{h^+} \right) + J_{exch, h^+}$$



各ライン間の端部挿入した電源は気相の酸素・水蒸気・水素ポテンシャルを表し、電極反応は、これらに直列なインピーダンスとして表現する。抵抗・容量などの回路定数は、それぞれの素子が接続された位置での各ポテンシャルの関数で表す。

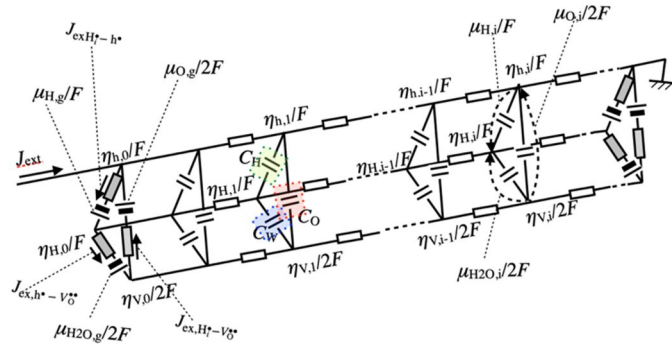


図 1 プロトン-酸化イオン-ホール混合導電体の等価回路

本研究では、Sr(Zr,Y)O₃, Ba(Zr,Y

or Yb)O₃ について既報の物性値をもとに回路定数を定式化した。このうち、BaZrO₃ 系酸化物については、酸素不定比性に関する報告値に疑問が生じたため、熱重量測定を実施した。回路の定常、非定常、交流応答の計算は、汎用の回路シミュレータソフトウェア LTspice®を用いて実施した。電極反応抵抗ならびに回路分割数を変化させた計算を行ない、計算条件の影響の検証ならびに実験値との比較による検証を行った。

回路定数のうち、電極反応抵抗は物性値ではないため、実験結果を説明できる組み合わせを探索する必要があるが、1 ケースに対する計算時間が比較的に長いことから、限られたパラメータの組み合わせについて計算を行い、これらの間の値を補間するために POD (Proper Orthogonal Decomposition) によって代理モデルを構築する方法とそのためのソフトウェアを開発した。

得られた計算結果を検証する実験として、Ba(Zr,Y)O₃ (BZY) ペレットを電解質とし、アノ

ードに Pd, カソードに $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ のそれぞれ緻密膜を有する電気化学セルを製作した。BZY ペレットは BZY 粉末中に埋め込んで焼結したのち, Ba が欠損している可能性のある表面を研磨して厚さ 1 mm 程度にしたものを用いた。電極膜はいずれもパルスレーザー堆積法 (PLD) を用いた。これを用いたインピーダンス測定を行い, 計算結果と比較した。

必要に応じて熱重量分析を行い, 酸素空孔・プロトンの濃度を決定し, また, 同位体交換 / 二次イオン質量分析 (SIMS) によって水素の固体内輸送に関する情報を得た。

4. 研究成果

4.1. 等価回路素子の表現法の確立

回路要素のうちキャリア i による抵抗値は価数 z_i , 異動度 u_i , 濃度 N_i , ファラデー定数 F , モル体積 V_m , 試料長さ L , 回路分割数 n_s を用いて

$$\Delta R_i = \frac{L}{n_s} \frac{V_m}{z_i F u_i N_i}$$

キャリア i と j を結ぶ化学容量は

$$C_{i-j} \equiv \frac{z_k z_i F^2}{V_m} \left(\frac{\partial N_i}{\partial \mu_{i-j}} \right)_{k-i} = - \frac{z_j z_k F^2}{V_m} \left(\frac{\partial N_j}{\partial \mu_{i-j}} \right)_{j-k}$$

のように表される。各キャリア濃度は局所化学ポテンシャルの関数であるから, 図 2 のように回路上の電位を参照して計算できる。抵抗は, LT-SPICE 上では, 「Behavioral 電源」として記述した。容量は, 当初, 積分表現 $Q=CV$ で定義したが, 単純な回路による検証で正常な挙動が得られなかった。そこで「Behavioral 電流源」を用い,

$$J_{i-j} = \left(\frac{L}{n_s} C_{i-j} \right) \frac{d}{dt} (V_i - V_j)$$

のように, 電圧の時間微分値に対して定義することとしたところ, 妥当な結果が得られるようになった。

次に, これを用いて交流の複素インピーダンスの周波数応答を計算し, 回路分割数の影響について検討した。等価回路では, バルクを表す部分の回路末端を抵抗で終端する場合と化学容量で終端する場合の 2 通りの書き方が可能であるが, 分割数が十分でない場合にはこれらの計算結果が大きく異なる結果となった。プロトン導電体をポテンシャル勾配下に置くとき, 定常状態でのポテンシャル分布が電極との界面近傍で大きく変化するため, 末端の素子の分割の影響が全体の応答に強く影響するためと考えられる。図 3 に示すように, 回路分割数を 1000 程度にするとこれらがほぼ整合した。

4.1. 電極抵抗の影響と代理モデルの構築

上記のように, 信頼できる計算結果を得るために回路分割数を 1000 程度にとると, 1 ケースの計算に数 10 分から数時間程度かかることがあり, 実験結果を表す適切な電極反応抵抗の組み合わせを探索するには長時間を要した。そこで, 限られたケース数について計算を行ない, これらを適切に内挿するための代理モデルを構築することを試みた。電極抵抗は両側で 6 種



図 2 等価回路要素

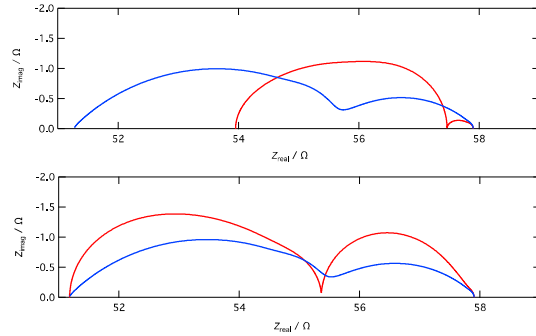


図 3 抵抗終端(上図)と容量終端(下図)の等価回路インピーダンス。分割数 20(赤), 1000(青)

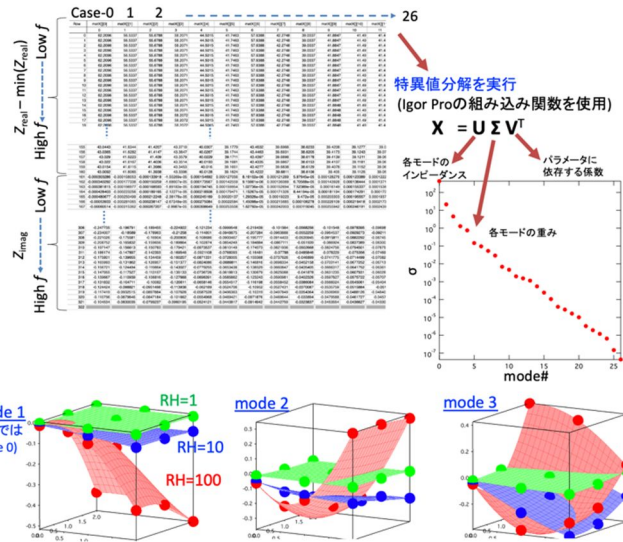


図 4 インピーダンスデータの POD 解析

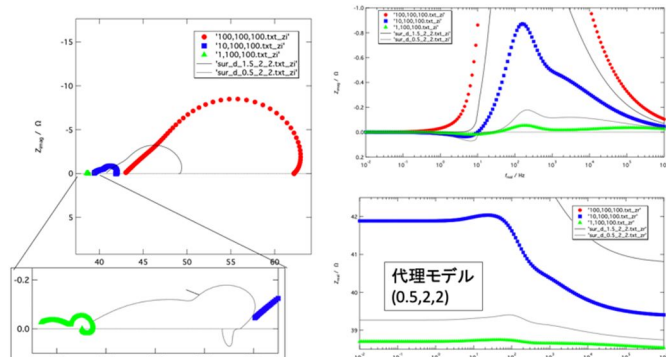


図 5 インピーダンスデータの POD による各モードのパラメータ応答曲面(上図)と代理モデルに計算例(下図)

い, これらを適切に内挿するための代理モデルを構築することを試みた。電極抵抗は両側で 6 種

類あるが、まずはアノード側の抵抗が十分小さいとして、カソード側の各抵抗 3 ケースずつ計 3³ ケースについてインピーダンスの実部・虚部を同一周波数で計算した。次に、これらを要素とする行列を特異値分解することで、データを直交するモードに分割し、その係数をパラメータ空間で滑らかに繋ぐ応答曲面を求めた(図 4)。これにより計算した代理モデルは、図 5 に示すように、実験値に整合するパラメータの探索に使用できるレベルのものとなった。同様の計算をアノード側についても行った。

開発した代理モデル構築のルーチンを、汎用のデータ解析ソフトウェア Igor Pro を用い、グラフィカルインターフェースをもつマクロルーチンとして実装した。この操作パネル画面を図 6 に示す。同パネルには、すでにインピーダンスの等価回路フィッティングならびに DRT (緩和時間分布) 解析のソフトを統合しており、プロトン導電体の総合的なインピーダンス解析ツールとして統合することができた。

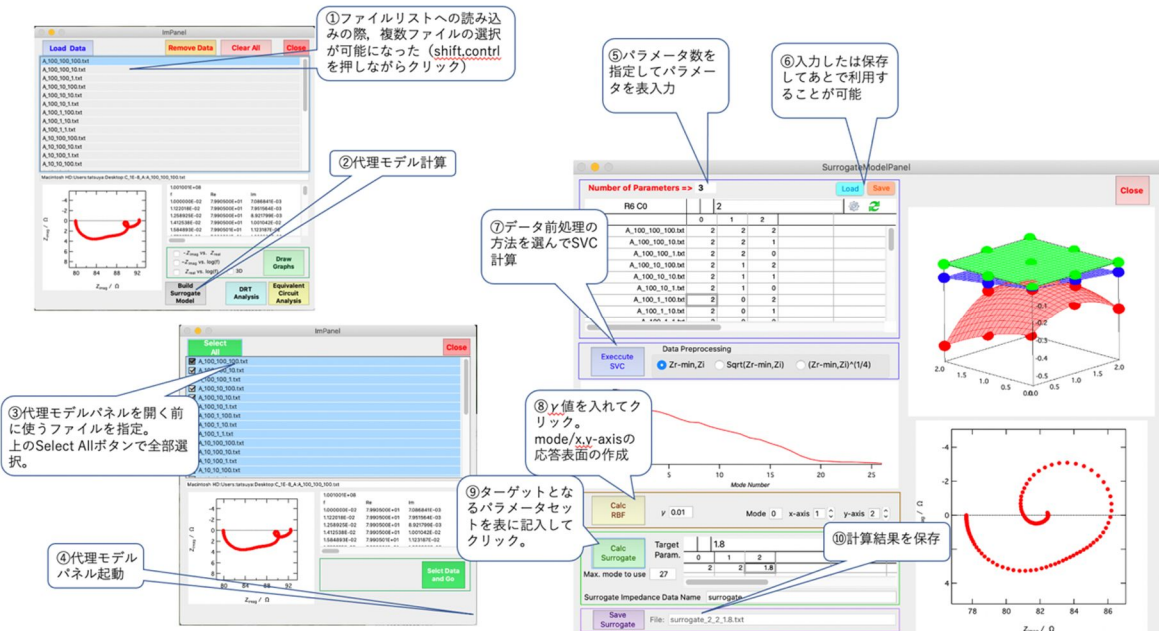


図 6 インピーダンスデータの代理モデル構築用プログラム(Igor Pro マクロ)

4.2 輸送特性データの収集

BZY, BZYb について、酸素分圧を変化させた際の水蒸気の溶解度について詳細に測定し定式化した。報告されているデータでは、酸素空孔濃度の変化が比較的大きく、条件によっては格子膨張に影響を及ぼすことが予想された。一方で高温 X 線回折測定を行うと酸化還元のみによる格子膨張は、水和によるものに比較して無視できる程度であった。そこで、熱重量測定を行い、水と酸素の取り込み双方の熱力学パラメータを取得した。図 7,8 にそれぞれ酸素(ホール濃度)の取り込み量の温度・ガス分圧依存、および水蒸気(プロトン)の取り込みによる格子定数の変化を示す。BZYb20 の酸素の取り込み量は報告されているデータとは異なり無視できるほど小さく、格子膨張測定の結果と整合することがわかった。一方で水の取り込み量は従来の報告通り低温・高水蒸気分圧で大きく、この結果を用いて計算した格子膨張モデルは高温 XRD による実測値とよく一致した。BZYb の水和量は BZY20 よりも小さく、また NiO の添加によってプロトンの最大導入量が減少することがわかった。

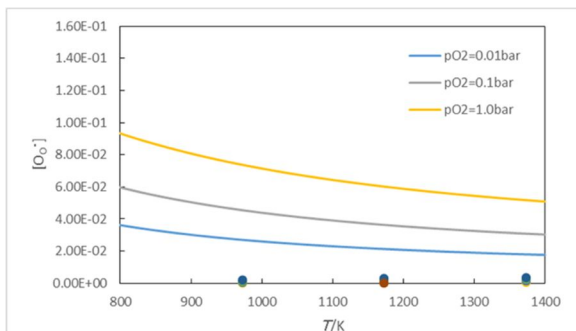


図 7 BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-d} のホール濃度

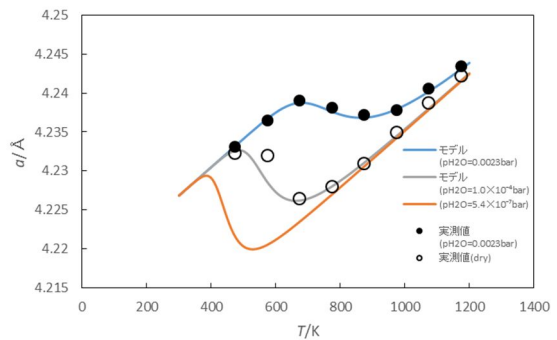


図 8 BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-d} の格子定数の変化

また、これらの電解質と組み合わせる電極として複数の酸化物をとりあげ、文献値を収集・整理するとともに、一部の材料については同位体交換法により輸送速度を見積もった。酸化物イオ

ン導電体の燃料電池の空気極として広く用いられている電子(ホール)・酸化物イオン混合導電体の(La,Sr)CoO₃については、プロトンも導電する可能性が示唆されていたため、重水素水ガス中でアニール処理した試料について二次イオン質量分析計で深さプロファイルを測定した。図9は(La,Sr)CoO₃焼結体上にパルスレーザー堆積法で同じ組成の膜を製膜した試料について測定した結果である。表面近傍からDの濃度分布が見られ、さらにバルク試料の界面近傍での濃縮も確認された。しかし濃度プロファイルには明確な時間変化が見られておらず、通常の拡散とは考えられない。このことから、プロトンは界面近傍に形成したプロトンを固溶させやすい領域のみに存在し、バルク試料中への拡散はないと結論した。ただしPLD膜内は粒界などを介してプロトンが輸送されている可能性は高く、インピーダンス測定において考慮すべきであると考えられる。

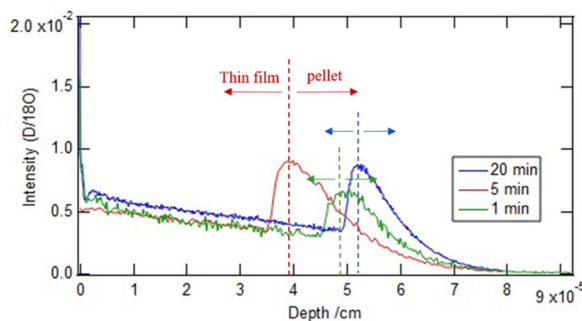


図9 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃-膜/焼結体試料へのDの拡散

4.3 インピーダンス測定データと計算との比較

BZY電解質, Pdアノード, La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃カソードからなる電気化学セルの交流インピーダンス測定の結果と、同条件に対してシミュレーションを行ったと結果を図10に比較する。文献値を用いて計算した結果は高周波数領域で実験と異なっていたが、図に示すように、プロトンの溶解平衡定数を5倍、水素の拡散係数を4倍とした計算では実験とよく整合する結果を得た。この計算では、アノード側のPdの輸送抵抗は酸素、水蒸気に対しては10⁸、水素の交換に対しては0と設定し、カソードの抵抗は実験値と整合する値を探索した。この結果、カソードの酸素抵抗が100、水蒸気もしくは水素の交換抵抗は200となった。ここで、高周波数側に現れる分極抵抗は電解質そのものの応答によるものであることがわかった。

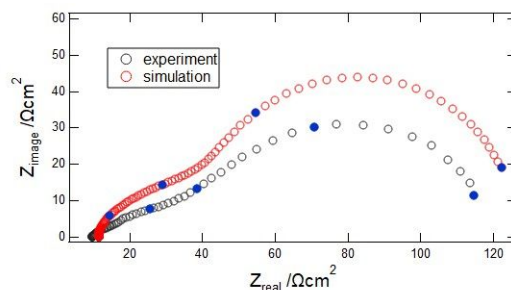


図10 Pd|BZY10|LSCセルのインピーダンス測定の結果と等価回路計算の比較

上記の計算は、電極反応の抵抗(分極抵抗)の原因が反応の駆動力としての界面化学ポテンシャルの変化であると仮定している。これを検証するために、Pt線の先端に(Ce,Gd)O₂多孔体層を焼結させた酸素ポテンシャルプローブを用いて、セルに通電した際のカソード上の酸素ポテンシャルの測定を試みた。図11(左)は通常の3端子測定でカソード側電極を測定した結果、図11(右)はカソード上の酸素ポテンシャルプローブの応答である。プローブの応答は、通常の酸化物イオン導電体の場合と同様に単純な円弧が得られており、通電とともに表面酸素ポテンシャルがシフトしていることがわかる。一方で通常の3端子測定では電極反応抵抗が正確に測定できていない。このことはプロトン・酸化物イオン・ホール混合導電体においては、通常の参照電極法では測定が困難であり、本研究で行なったシミュレーションが必要であることを示す結果となった。

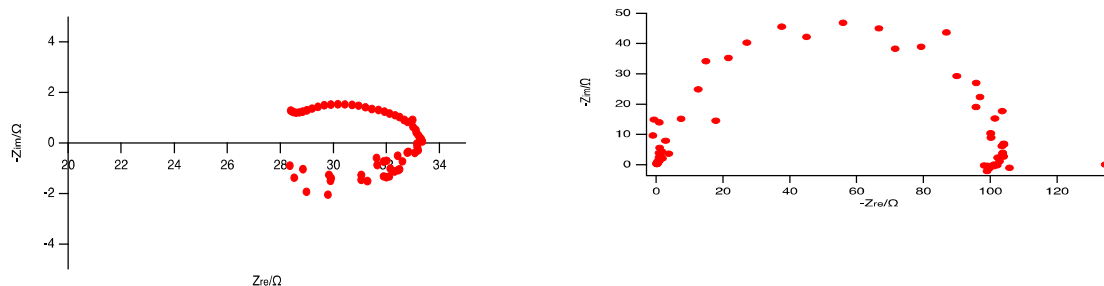


図11 Pd|BZY10|LSCセルの通常の3端子インピーダンス測定の結果(左)と表面酸素ポテンシャル応答(右)の比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Keiji Yashiro, Kotaro Okuyama, Tatsuya Kawada
2. 発表標題 Equivalent Circuit Analysis of Mass Transport of Proton- Oxide Ion- Electron Mixed Conductors for Fuel Cells and Electrolysis Cells
3. 学会等名 PRiME (Pacific Rim Meeting of Electrochemical and Solid State Science)2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kotaro Okuyama, Keiji Yashiro, Yoshitaka Aoki, Tatsuya Kawada
2. 発表標題 Equivalent Circuit Model of a Triple-Carrier Conductor with Partially Blocking Electrodes
3. 学会等名 14th European SOFC&SOEC Forum (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奥山弘太郎, Arthur Bourdon, 川田達也, 八代圭司
2. 発表標題 プロトン・酸化物イオン・電子混合導電体における電極反応の等価回路解析
3. 学会等名 2019年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奥山弘太郎, Arthur Bourdon, 八代圭司, 川田達也
2. 発表標題 プロトン・酸化物イオン・電子混合導電体における物質輸送の等価回路解析
3. 学会等名 第45回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Soichiro Ebata, Keiji Yashiro, Masami Sato, Reika Nomura, Mayu Muramatsu, Kenjiro Terada, Tatsuya Kawada
2. 発表標題 Equivalent Circuit Analysis of Gas/Solid Phase Reaction in Proton Ceramic Fuel Cells
3. 学会等名 23rd International Symposium on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	八代 圭司 (Yashiro Keiji)	東北大学・環境科学研究科・准教授	
	(20323107)	(11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------