

発表No. A-33

**燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた
共通課題解決型産学官連携研究開発事業
研究開発項目 I 共通課題解決型基盤技術開発**

**超高効率プロトン伝導セラミック燃料電池デバイスの研究開発
(WP1 革新的高性能電極・部材の開発)**

参画機関（委託先）

○国立大学法人 東北大学
一般財団法人 ファインセラミックスセンター
国立大学法人 京都大学
国立大学法人 名古屋工業大学
株式会社 ノリタケカンパニーリミテド

発表者

雨澤浩史（東北大学）

参画機関（研究協力企業）

パナソニック株式会社
イムラ・ジャパン株式会社
住友電気株式会社
株式会社IHI
三井金属鉱業株式会社
株式会社エア・リキード・ラボラトリーズ
東京ガス株式会社
東邦ガス株式会社

2022年7月28日

連絡先：東北大学 多元物質科学研究所 雨澤浩史
E-mail : koji.amezawa.b3@tohoku.ac.jp
TEL : 022-217-5340

1. 期間

開始 : 2020年7月

終了 (予定) : 2025年3月

2. 最終目標 (WP1~3)

・発電効率の向上 :

65%以上を実証し、70%の効率を見通す

・出力密度の向上 :

出力密度 > 1.3 W/cm²@500°C

・空気極の高性能化

分極抵抗 < 0.1 Ω cm²@500°C

・耐久性の向上 :

電圧低下率 < 1%/1000h

水素社会の実現と定置用燃料電池の本格的普及拡大を目指して発電効率70%を見通す画期的な「プロトン伝導セラミック燃料電池 (PCFC)」を実現する

3. 成果・進捗概要 (WP1)

✓ 高性能空気極材料開発



計算科学的手法 (JFCC)

実験科学的手法 (京都大学)

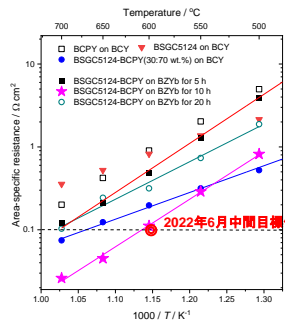
✓ 材料物性評価 (名古屋工業大学)

✓ 電極反応機構解明 (東北大学)



✓ 電極部材化・構造化技術確立 (リタケ)

実験科学による材料探索・評価

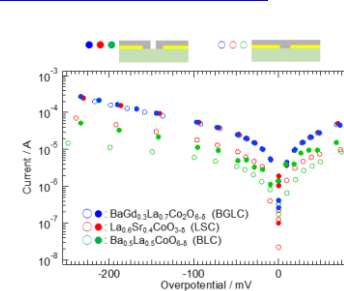


○ 各種候補材料の性能評価を実施

○ BSGC-BCPYコンポジット
0.11 Ω cm² @600°C
(中間目標値をほぼ達成)

→ 表面修飾効果, 最適材料選択等により, 更なる性能・耐久性向上へ

反応機構解明



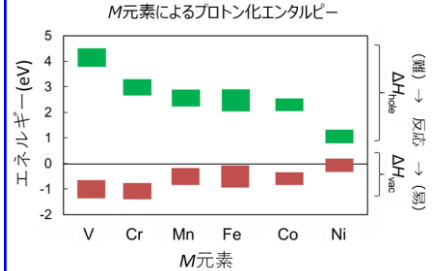
モデル電極により

○ 各種候補材料の性能をスクリーニング
○ 材料ごとの電極反応機構を解明

○ コンポジット化の効果解明

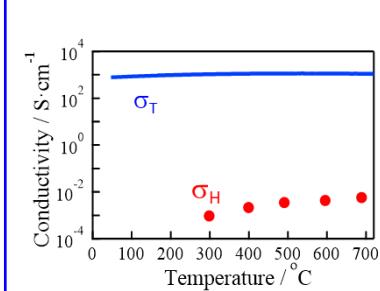
→ 最適材料・構造の設計指針を提示

計算科学による材料探索・評価



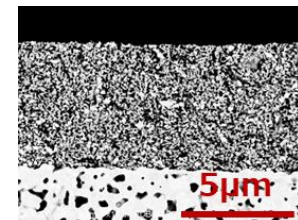
○ 第一原理計算により, 電極を高性能化し得る**プロトン-電子混同伝導性材料の候補を提示**
→ WP1内で実験による検証を実施中

基礎物性評価



○ **新規なプロトン-電子混同伝導性材料 (PrNiO₃等)の開発**
→ WP1内で実装評価を実施中
○ **部分導電率評価手法の確立**
(特許出願中)

部材化・構造化技術の確立



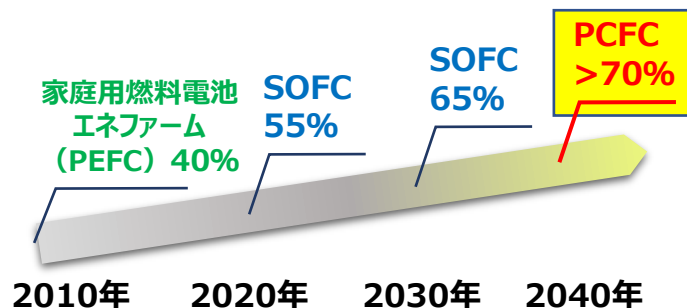
傾斜構造LSCF-GDC
コンポジット電極

○ インクジェット印刷用微粒およびインクの開発
○ インクジェット印刷による傾斜構造コンポジット電極の作製
→ WP2への技術移転を予定

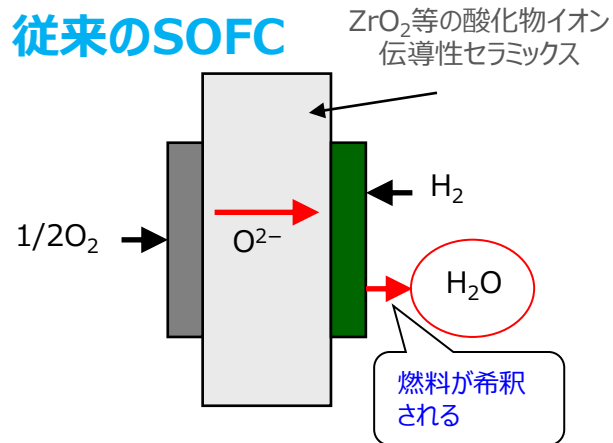
1. 事業の位置付け・必要性

次世代SOFCのニーズ

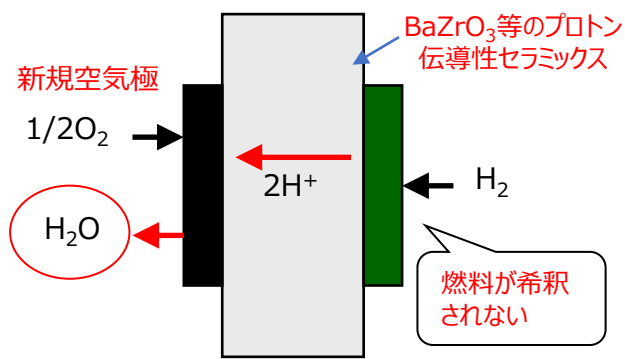
1. 発電効率の向上
2. 長寿命化
3. 付加価値の向上
4. 水素社会への貢献



従来のSOFC



本研究開発のPCFC



研究開発の最終目的, アウトカム

水素社会の実現と定置用燃料電池の本格的普及拡大を目指して発電効率70%を見通す画期的な「プロトン伝導セラミック燃料電池(PCFC)」を実現する

研究開発の背景

定置用燃料電池の飛躍的な普及拡大のためには、

- (1) **発電効率向上**によるモノジェネ市場への普及拡大（グリッドパリティの実現）
- (2) CO₂排出削減、**グリーン燃料対応**による企業のRE100ソリューションへの対応（低炭素から脱炭素）が求められている

PCFCの特長

- ① **600℃以下の中低温域で動作可能**
SOFCよりも作動温度が低いメリット（低コスト、急速起動停止）
- ② **理論的に高い発電効率の実現可能**
（アノードで燃料が希釈されない）
⇒ 高燃料利用率×高電圧 = 高効率
- ③ **水素関連デバイスへの応用展開が可能**
⇒ 水素燃料電池、高効率水素製造
- ④ **貴金属不要で低コスト**

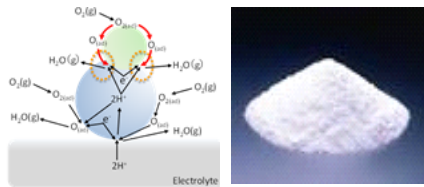
2. 研究開発マネジメントについて

研究開発目標

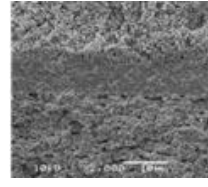
1. 発電効率の向上：発電効率65%以上を実証、70%を見通す
2. 出力密度の向上：セルの出力密度 $> 1.3 \text{ W/cm}^2 @ 500^\circ\text{C}$ (低温作動)
 空気極抵抗： $< 0.1 \Omega\text{cm}^2 @ 500^\circ\text{C}$
3. 耐久性向上：電圧低下率 1%/1000hr以下
4. システム検討：単セルの性能を検証し、システムの机上検討を行う

研究開発実施体制

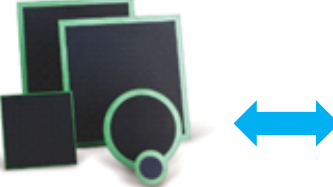
・WP1 (電極材料開発), WP2(セル開発), WP3 (評価解析)の3事業が連携して課題解決



WP1 革新的高性能電極・部材の開発



WP2 高効率・高出力密度セルの開発



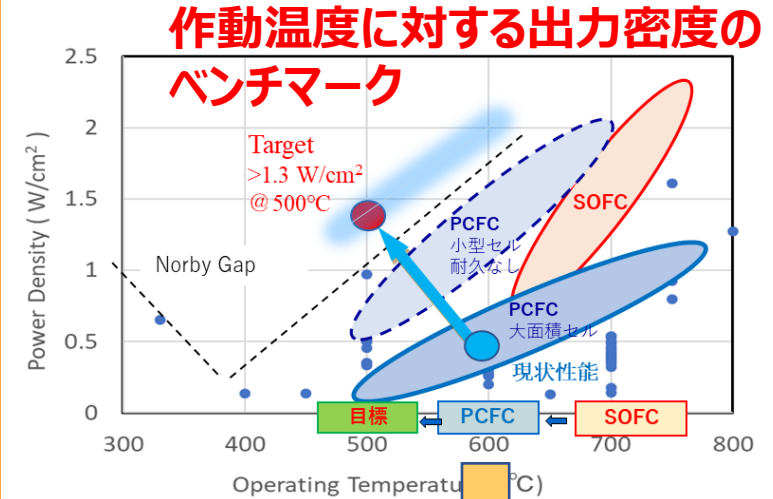
WP3 セル評価・アプリケーション研究

研究開発マネジメント体制

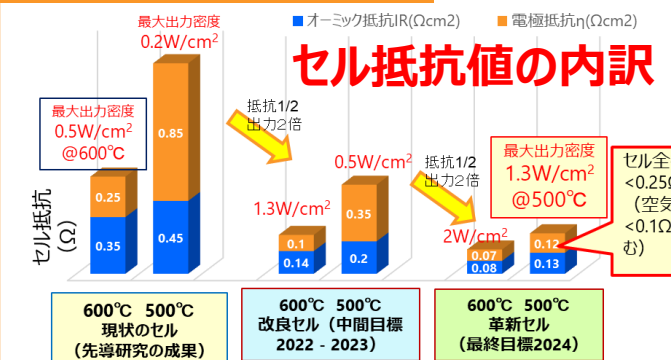
- (1) 研究開発マネジメント：PL意見交換，外部有識者，3GL会議，コアメンバー会議
- (2) 研究開発推進：全体会議，WP進捗会議，サテライトミーティング，Ad-Hoc会議
- (3) 知財・連携：知財検討委員会，技術検討委員会

目標設定の考え方

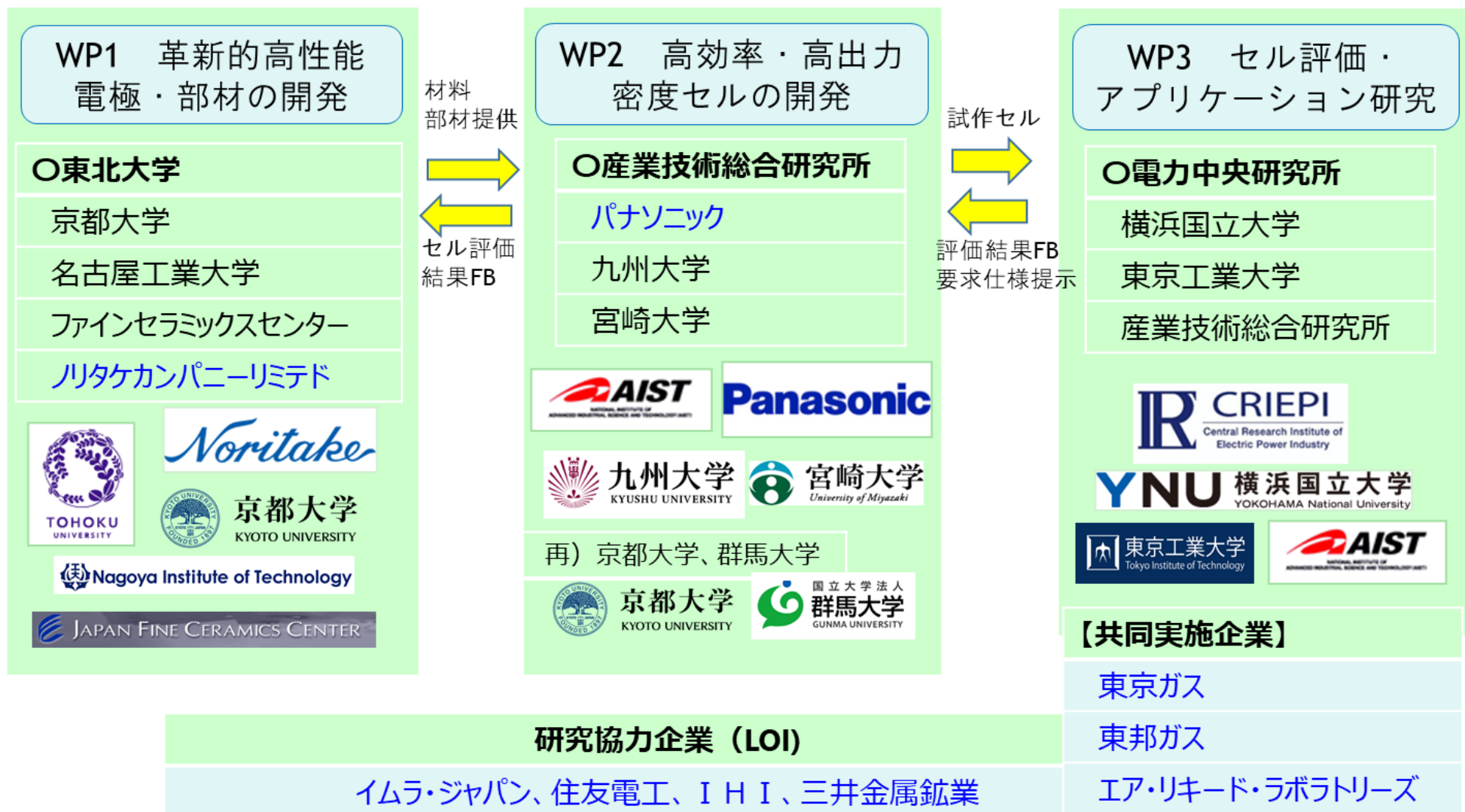
- (1) 市場からの要求性能
- (2) 国内外文献調査からベンチマーク



達成すべきセル性能



【参考】 研究開発実施体制（WP1～WP3全体の参画機関および研究協力企業）



○: 代表機関 (GL)

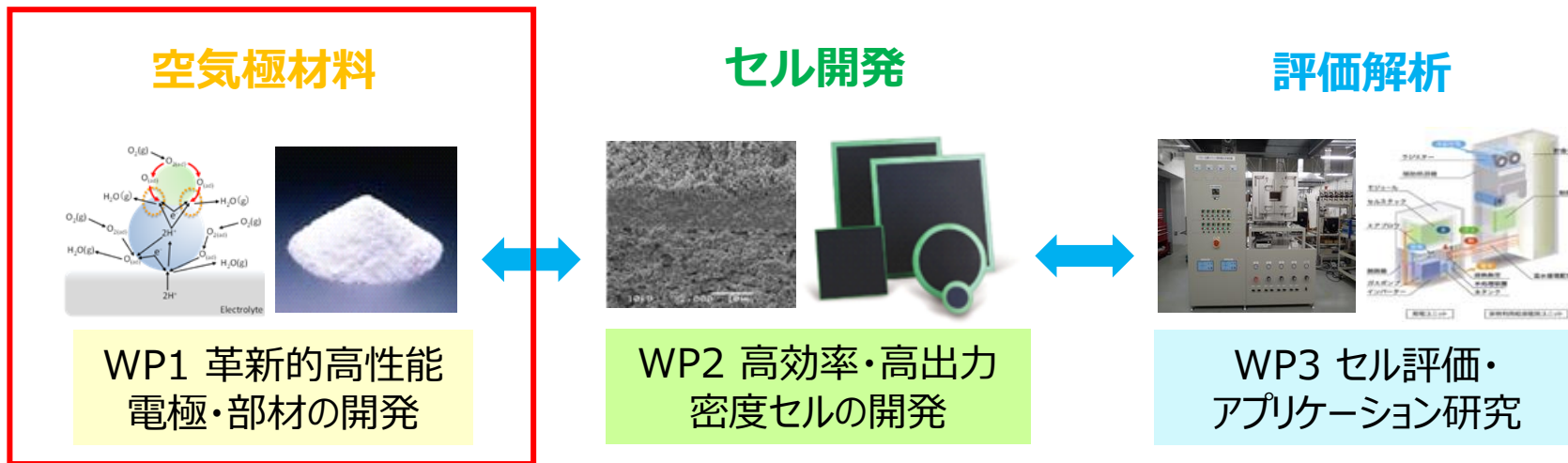
研究協力企業 (関心表企業) からのアドバイス

共同実施企業 (ユーザー企業) のご協力

超高効率プロトン伝導セラミック燃料電池デバイスの研究開発

WP1 革新的高性能電極・部材の開発

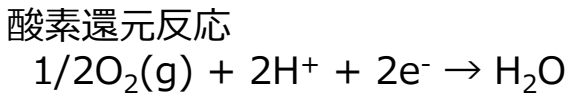
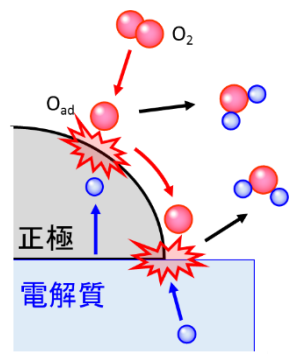
成果報告



WP1～WP3が連携して事業推進
WP1は空気極の開発を担当

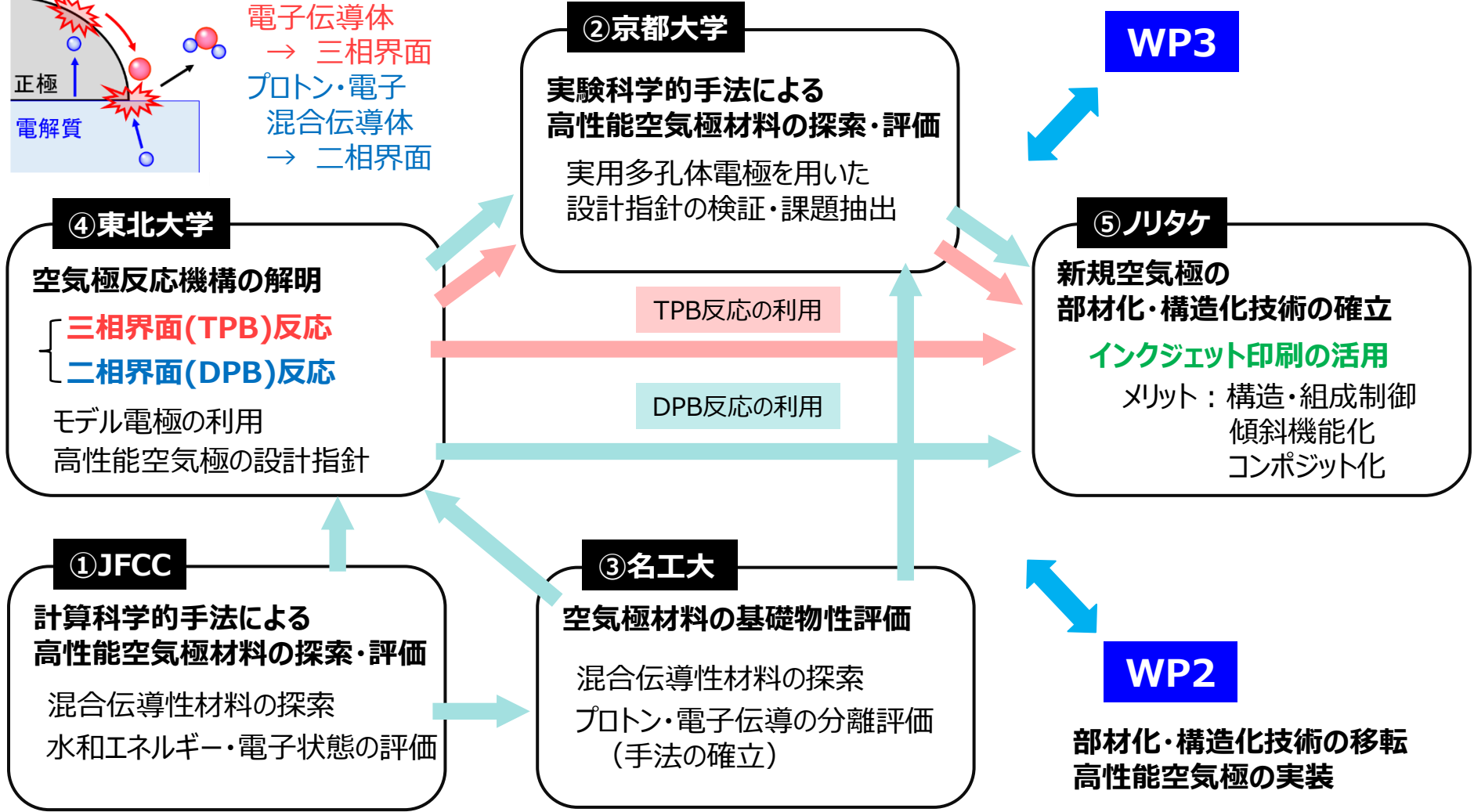
超高効率プロトン伝導セラミック燃料電池デバイスの研究開発

WP1 革新的高性能電極・部材の開発 (研究開発体制と実施テーマ)



電子伝導体
 → 三相界面
 プロトン・電子
 混合伝導体
 → 二相界面

性能, 耐久性, コスト等からの要請
 性能予測のための物性値共有



WP3

⑤ 理化学研究所

WP2

● ミッション
 高効率PCFCの実用化を見通す要素技術として,
 WP1は高性能な空気極を開発する。

● 開発目標
空気極分極抵抗
 ・ 中間目標(22年6月) :
 0.1 Ω·cm²@600℃
 ・ 最終目標(24年度末) :
 0.1 Ω·cm²@500℃

↓

・ 出力密度
 > 1.3 W/cm²@500℃
 ・ 発電効率 :
 65%以上, 70%を見通す

● 実施にあたって
 ・ NEDO先導研究(~2019)までの成果を活用
 ・ WP2(セル開発)・WP3(評価解析)と密接に連携しながら事業を推進

3. 研究開発成果について

① 計算科学的手法による高性能空気極材料の探索・評価 (ファインセラミクスセンター)

研究開発概要 (背景, 目的, 課題)

空気極材料はPCFCの性能律速要因となっている空気極材料の高性能化を達成するために, 計算科学的手法に基づき, ペロブスカイト型酸化物を主対象に, 高プロトン伝導性・高電子伝導性を併せ持つ混合伝導性材料を探索する。

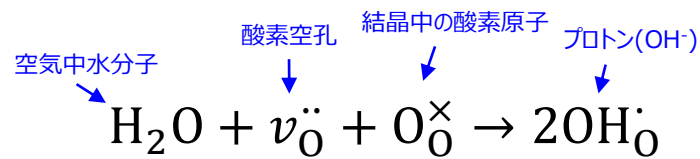
研究開発目標, アプローチ

第一原理計算によりMカチオンが3d金属であるペロブスカイト型酸化物LaMO₃を主対象に, プロトン溶解性を評価する。また, ホスト酸化物のプロトン溶解性と結晶構造・電子構造との相関を検討し, プロトン-電子混合伝導性を示し得る空気極材料の母材候補を提案する。

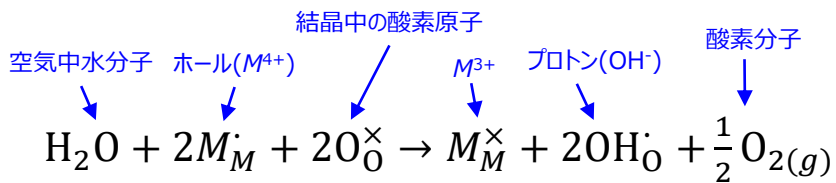
研究成果, トピックス

6種類のペロブスカイト型酸化物LaMO₃ (M=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)におけるプロトン化エネルギーを2種類のプロトン挿入機構を仮定して系統的に計算

機構①: 水和反応式, ΔH_{vac}



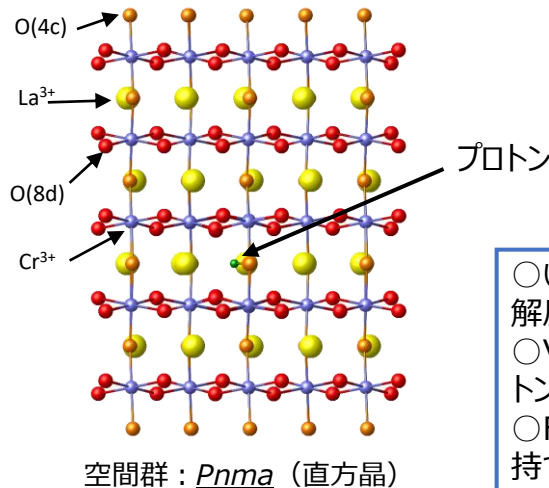
機構②: ホール反応式, ΔH_{hole}



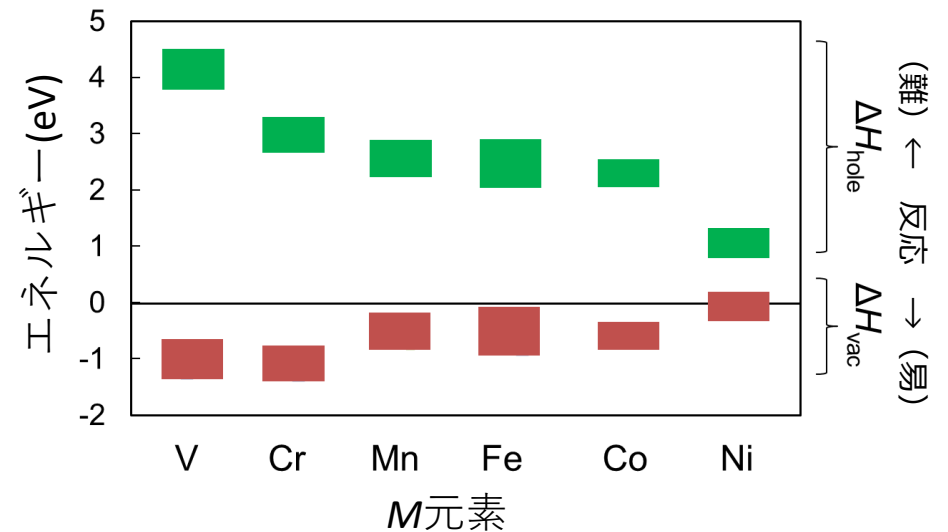
★各々の結晶構造の対称性に基づいて, 候補プロトンサイトを系統的検討

LaCrO₃におけるプロトンの最安定配置

(2×2×2スーパーセルモデル = 161原子)



M元素によるプロトン化エンタルピー



- いずれのペロブスカイト酸化物でも, 水蒸気と酸素空孔の平衡によりプロトン溶解反応が起こりやすいことを示唆された。
- V, Cr系では高いプロトン溶解性が示唆され, 高い電極活性が期待されるプロトン-電子混合伝導性を示す可能性が示唆された。
- Fe, Co系でもある程度のプロトン溶解が期待でき, また, 高い電子伝導性を持つことから, 空気極母材として有効である可能性がある。

3. 研究開発成果について

②実験科学的手法による高性能空気極材料の探索・評価 (京都大学)

研究開発概要 (背景, 目的, 課題)

PJ全体目標である(発電効率65%以上, 出力密度1.3 W/cm²以上, 作動温度500 °C)の達成に対し, 最大の性能律速要因となっている空気極材料の高性能化を図るために, 実験科学的な手法による材料探索・評価を行う。

研究開発目標, アプローチ

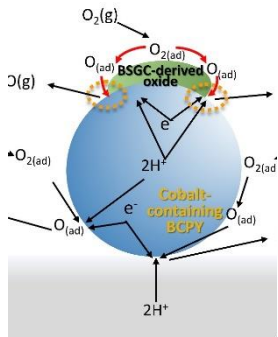
実際に電極を作製し, その性能評価を実施することで, 高性能PCFC空気極実現のための材料探索を行う。これにより, 電極設計コンセプトの妥当性を検証するとともに, 最適な材料・構造の提案に繋げる。

アプローチ: 混合導電体の利用/コンポジット化/表面修飾

- ✓ 分極抵抗0.1 Ω·cm²@600°C (中間目標)
- ✓ 分極抵抗< 0.1Ωcm²@500°C (最終目標)

研究成果, トピックス

(Ba,Sr)₆RE₂Co₄O₁₅-BaCe_{0.5}Pr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ} (RE = rare earth element)複合電極を検討



- ✓ BSGC5124-BCPY (30:70 wt.%) on BZYb electrolyte
- 0.11 Ω cm² @600 °C ⇒ 中間目標値をほぼ達成
- BSGC5124相: 酸素分子の解離吸着サイトとして機能
- BSGC5124/BCPY/気相の三相界面で電気化学反応進行
- 元素拡散(特にCo)が高活性化の主要因

⇒ 材料選択に加え, 表面修飾効果も取り入れ, 更なる性能・耐久性向上を図る予定

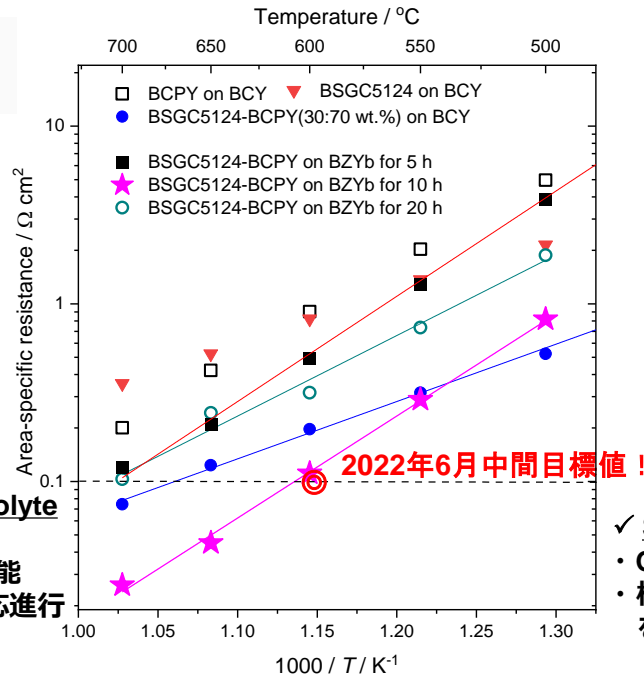
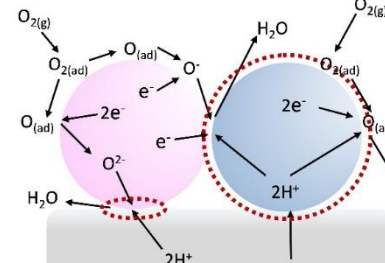


図1 各空気極のASR温度依存性

多孔体実電極を用いたコンポジット電極設計指針の有効性検証



- ✓ SOFC用空気極LSCとプロトン伝導体のコンポジット電極
- ORR活性: コンポジット電極 < LSC単体 (特に550°C以下)
- 構成材料間や電極/電解質界面に起因する要因が性能向上を阻害している可能性?

⇒ 原因を究明し, 設計に反映させる必要
中間層挿入の必要性を検討

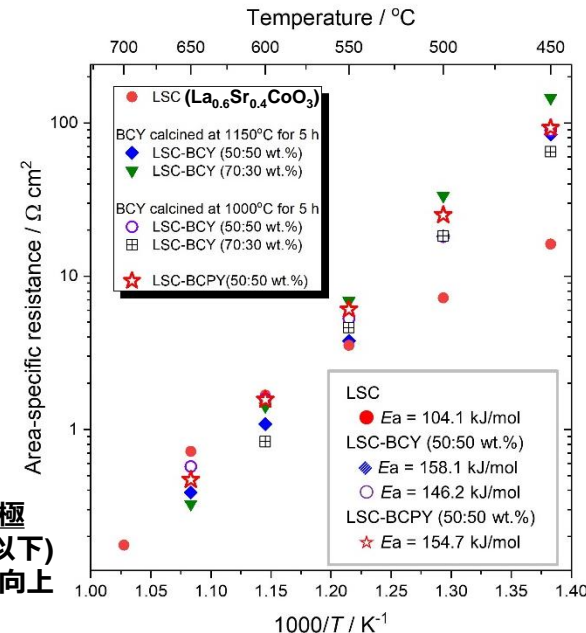


図2 LSC単体および複合電極のASR温度依存性

3. 研究開発成果について

研究開発概要 (背景, 目的, 課題)

これまで技術的に困難であった混合伝導性材料の部分導電率(プロトン・ホール)の精密評価を可能とすることで、基礎物性、構造物性の観点から高いプロトン導電率を有する混合伝導性材料を創製し、高性能空気極の開発に繋げる。

研究開発目標, アプローチ

- 水蒸気勾配下での水素透過測定に基づきプロトン-電子混合伝導性材料のプロトン導電率を定量的に評価する新手法を確立する。
- 上記新手法を駆使することで、PCFC空気極として期待できる混合伝導性材料の基礎物性評価を行う。

研究成果, トピックス

混合伝導体のプロトン導電率評価法の確立

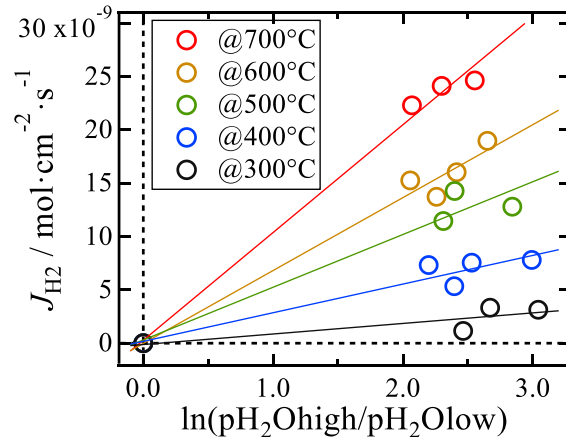


図2 混合伝導体の水素透過速度 J_{H_2} の水蒸気分圧勾配依存性

$$J_{H_2} = \sigma_H \frac{RT}{4F^2L} \ln \frac{P_{H_2O}(high)}{P_{H_2O}(low)} \quad (1)$$

L: 試料厚, T: 絶対温度
R: 気体定数, F: ファラデー定数

混合伝導体の水蒸気勾配下での J_{H_2} が式(1)に従うことを実証。
図2の傾きより、プロトン導電率 σ_H を導出。

混合伝導体PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃(PNC)の基礎物性

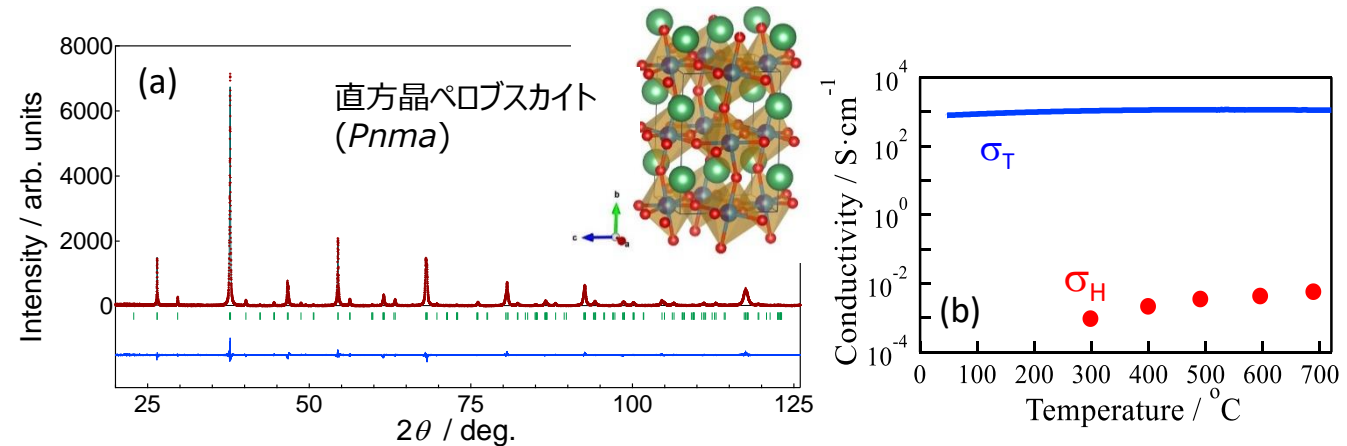


図3 PNCの(a)放射光粉末X線回折パターン及びこれより精密化した結晶構造; (b)プロトン導電率 σ_H 及び全導電率 σ_T の温度変化

PNCは空气中500-600°Cで 10^{-3} S/cmオーダーの高いプロトン導電率を示した。➡ 他機関とPCFC空気極への実装評価を実施中



図1 立上げた水素透過測定装置

3. 研究開発成果について

④空気極反応機構の解明 (東北大学)

研究開発概要 (背景, 目的, 課題)

本事業WP1で開発された空気極候補材料に対し、モデル電極を用いた電極反応機構の解明を実施し、基礎科学的知見に基づく、高性能電極の材料選択、最適構造の提案を行う。また、電極コンポジット化等による電極高性能化の可能性についても検討する。

研究開発目標, アプローチ

独自に考案したパターン緻密膜モデル電極を用い、以下を実施する。

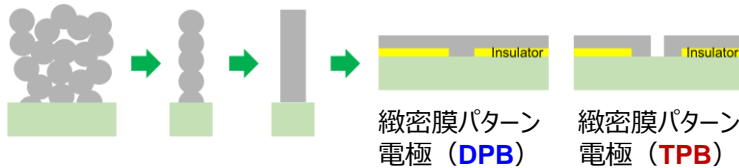
- ・代表的PCFC空気極材料の性能スクリーニング
- ・各電極材料における反応機構の解明
- ・コンポジット化の影響の解明

以上より得られた知見に基づき、電極高性能化の指針を提示する。

研究成果, トピックス

本研究で用いたパターン緻密膜モデル電極

- ・二相界面・三相界面型
→ 材料スクリーニング, 反応場の特定
実効反応場長の実験的評価



- ・コンポジット型
→ コンポジット化の影響解明

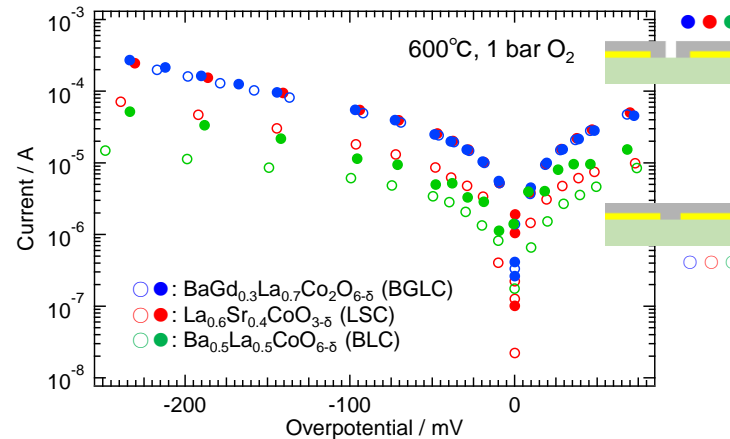
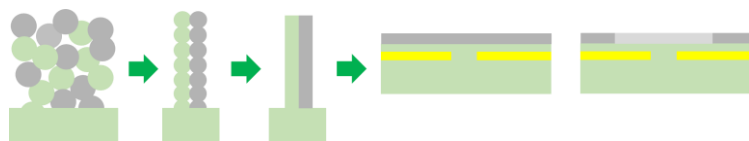


Fig. モデル電極を用いた600°Cにおける各PCFC空気極の電極活性評価. 電解質: Ba(Zr,Yb)O_{3-δ}.

電極活性: BGLC > LSC > BLC @600°C
BGLC ~ LSC > BLC @500°C

反応場: LSC, BLC = 三相界面
BGLC = 二相界面

↓

LSCコンポジット化による高性能化?

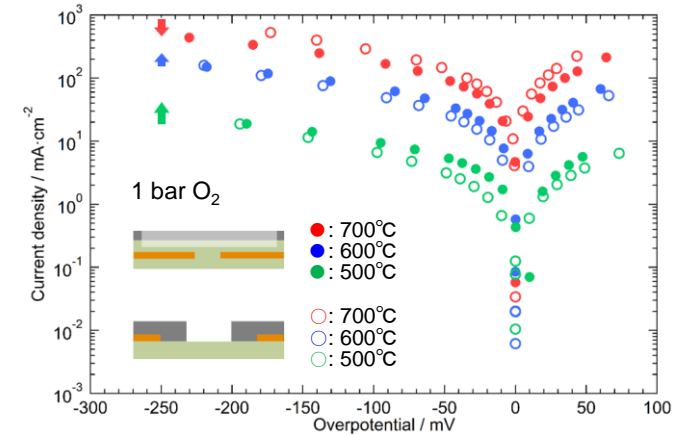


Fig. モデル電極を用いたLSC-BZYbコンポジット電極の電極活性評価.

コンポジット化の効果 in LSC-BZYbコンポジット電極:

- ・性能向上@600°C以下 ⇔ 性能低下@700°C (PCFCの**低温作動化に効果的**)
- ・要因: O²⁻伝導(LSC)とH⁺伝導(BZYb)の競合

3. 研究開発成果について

⑤新規空気極の部材化・構造化技術の確立（ノリタケカンパニーリミテド）

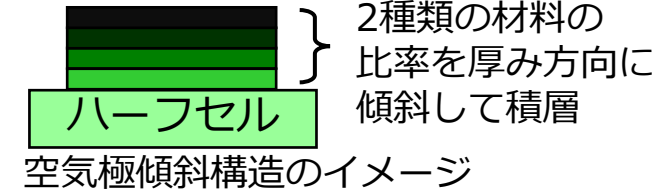
研究開発概要（背景、目的、課題）

- 背景**：WP1の他機関により、高性能PCFC空気極の材料・構造設計の指針が検討されている。
- 目的**：他機関から提示された設計指針を実現可能な空気極の部材化・構造化技術の開発を行う。
- 課題**：電極のミクロ・マクロ構造の制御や材料の複合化を行うことができる技術を開発する。

研究開発目標、アプローチ

アプローチ：
ノリタケ独自のセラミックインクでの食器加飾技術(DECORATECT)を応用した空気極形成技術を開発する。

- 開発目標**：
- 1) 空気極材料微粒合成技術の開発
 - 2) インクジェット印刷用インクの開発
 - 3) コンポジット電極(傾斜構造)の作製



研究成果、トピックス

概要：
プロセス技術や評価技術の確立を行うため、前先進プロジェクトで評価実績のある $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ (LSCF) をモデル材料として開発に取り組んだ。

- 1) 空気極材料微粒合成技術の開発**
液相合成法を用いて図1に示す粒子を合成した。粒径は50nm以下であり、インクジェットインクに適用可能なサイズであった。
- 2) インクジェット印刷用インクの開発**
合成した微粒子に適合した材料設計を行い、図2に示す良好な吐出性と図3に示す良好な印刷性をもったインクを作製した。
- 3) コンポジット電極（傾斜構造）の作製**
インクジェット印刷を用いて図4に示す2種類の材料（LSCF:GDC=8:2）を複合した空気極膜を形成した。

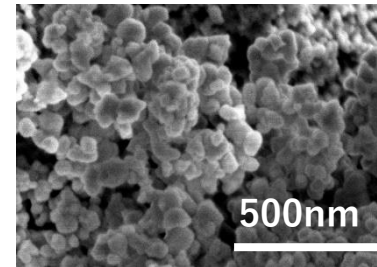


図1 合成した微粒子

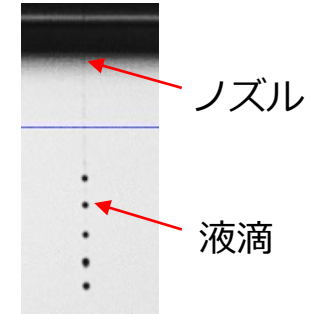


図2 インク吐出状態(良好)

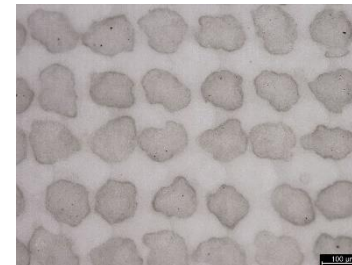


図3 印刷結果
(例：ドット形状)

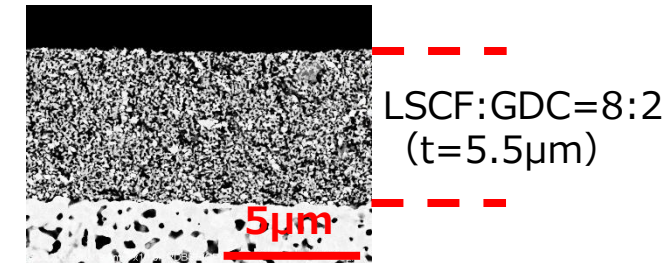
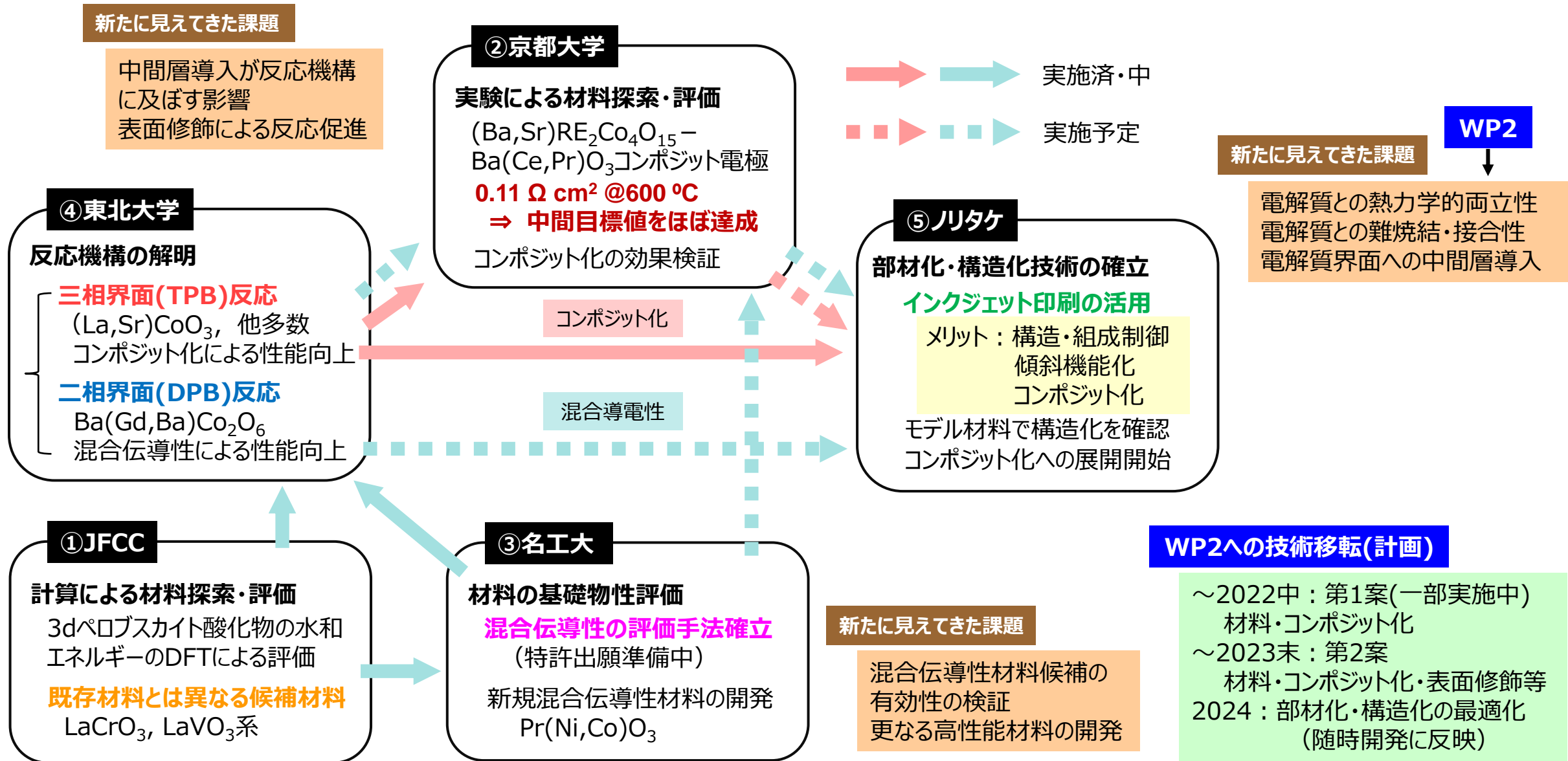


図4 2種類の材料を複合した空気極膜

3. 研究開発成果（まとめと今後の課題）



End of Presentation

ご清聴ありがとうございました

3. 研究開発成果（特許，論文，対外発表）

(1) 出願特許

・これまでに6件出願承認済、さらに出願予定あり

状況	出願機関	内容（タイトル）
出願済	名古屋工業大学	燃料電池材料のイオン二種（プロトン、酸化物イオン）の輸率評価法
		燃料電池電極材料のプロトン導電率評価法（出願手続き中）
	産業技術総合研究所	プロトン伝導セラミックセル用薄膜電極及びそれを用いたプロトン伝導セラミックセル
出願予定	パナソニック （発明者に奥山教授連名、米欧中に出願可能性あり）	電極材料、膜電極接合体、電気化学セルおよび燃料電池システム
		電気化学セル評価ホルダ
		膜電極接合体焼成用セッター
出願予定	ノリタケカンパニーリミテド	セラミックスインクジェット印刷用インクの製造方法

(2) 対外発表

・研究成果は知財出願後に積極的に対外発表、成果PR
 ・学会表彰4件の実績

発表種別	学会発表		論文発表	
	2022/3 発表済	2022/6 発表見込み	2022/3 投稿済	2022/6 投稿見込み
WP1	20	4	4	3
WP2	32	3	6	3
WP3	29	5	3	3
合計	81	12	13	9

(3) 成果普及活動

- ①展示会：
 - ・水素・燃料電池展（FC EXPO 2021）
 - ・国際ナノテク展(nano tech 2022)に出展、成果PR
- ②学会（特別企画セッション等）
 - ・日本セラミックス協会 第33回、第34回秋季シンポジウム
 - ・14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14) Symposium24
 - ・第30回SOFC研究発表会（NEDO特別セッション）
 - ・第124回SOFC研究会（2022/4/25開催）
 - 「プロトン伝導セラミックセル研究開発の最前線」
 - ・日本セラミックス協会セラミックス誌特集号（2022/11月号）

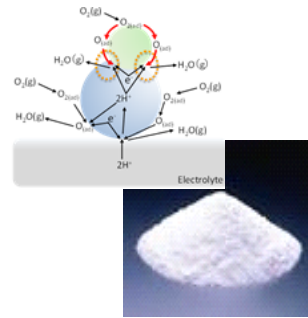


4. 今後の見通しについて
(WP3プレゼンにて説明)

4. 今後の見通し (1)WP1~WP3 全体総括, 今後の見通しと展望

(1) WP1 革新的高性能電極・部材の開発

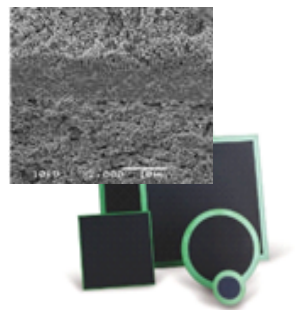
- ・電極反応機構の解明に取り組み、高性能化のための指針を提示
- ・空気極抵抗 $\sim 0.1\Omega\text{cm}^2$ @600°C、インクジェット印刷部材化
- ・計算と実験を融合した開発体制、物性評価手法の確立



↓ 材料

(2) WP2 高効率・高出力密度セルの開発

- ・出力密度を2倍に向上 (海外トップランナーと同等以上)
- ・高効率の可能性を実証 (発電効率61% 燃料利用率90%)
- ・セル性能、耐久性向上のための要素技術開発



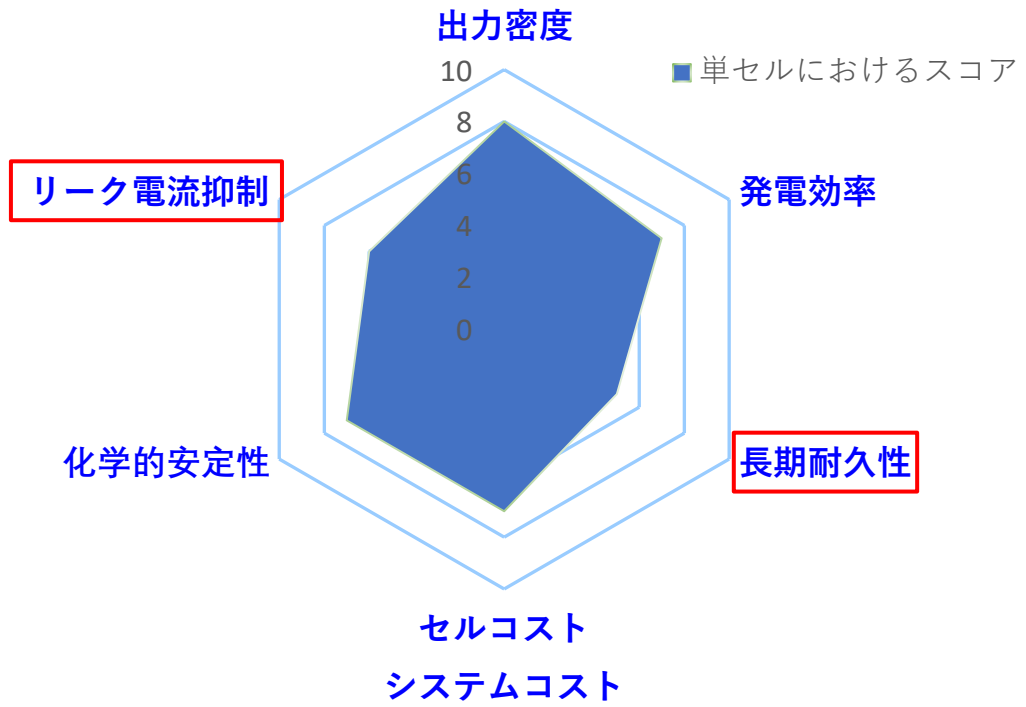
↓ セル

(3) WP3 セル評価・アプリケーション

- ・PCFCセル評価のプロトコル、ユーザー企業を含めた評価体制を確立
- ・劣化メカニズム解明に向けた評価技術、耐久性向上開発のサポート
- ・セル/スタック/システム性能予測、コストエンジニアリング



PCFCセル開発の達成度 (自己評価)

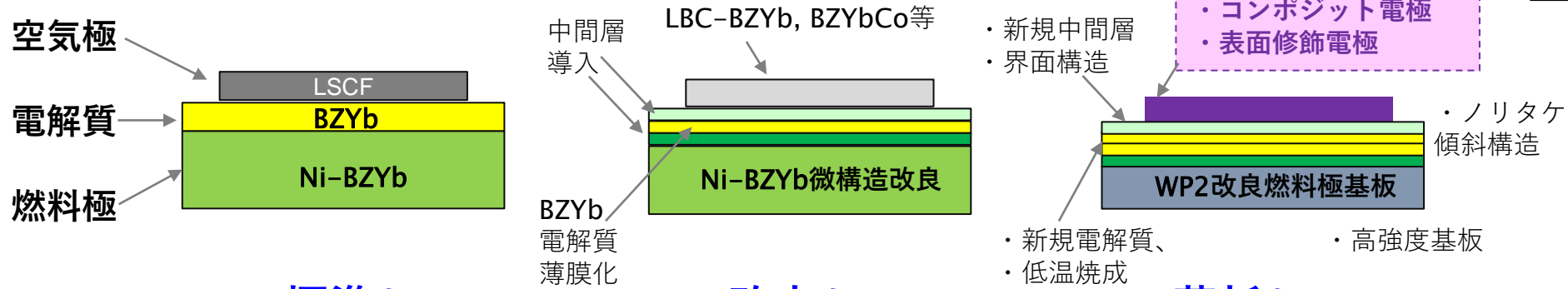


○ 600°Cのセル性能は実用に近いレベルまで達している
 ⇔ 500°Cでは性能不足
 △ 長期耐久性およびリーク電流抑制が課題
 ⇔ セル性能向上はリーク電流の増大とトレードオフ

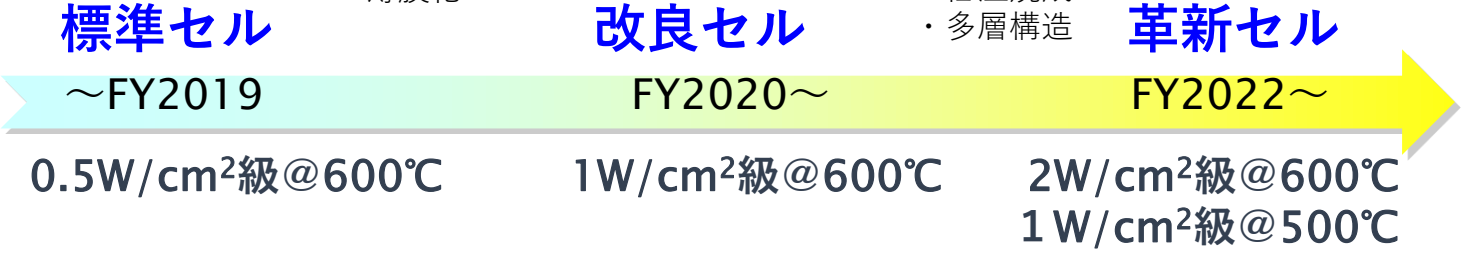
4. 今後の見通し (2) 今後の取組みの方向性

① WP1 新規空気極の適用

各機関の要素
技術開発成果を
セル開発へ適用



② セル多層構造の構築

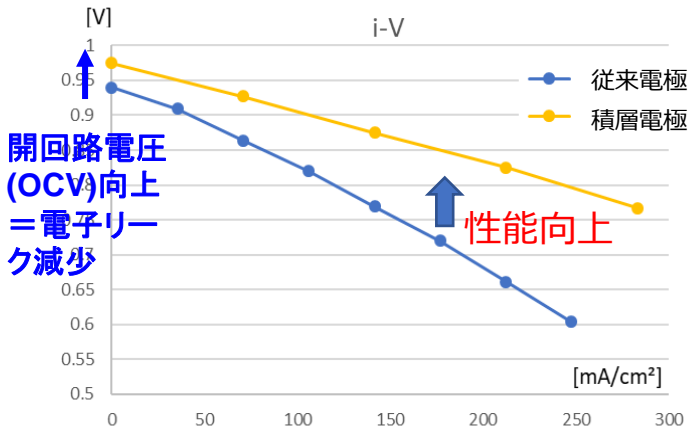


性能向上と
耐久性向上の両立

② '中間層の適用、最適化

空気極中間層の役割

- (1) プロトン輸率向上 (リーク電流抑制)
- (2) 遷移金属の固溶抑制 (ブロッキング)
- (3) 空気極との整合性



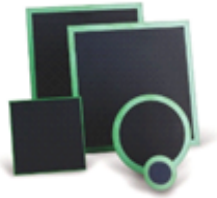
WP2-WP3連携
耐久性の向上

- 劣化メカニズムの解明
- 劣化要因の定量化
- 劣化対策

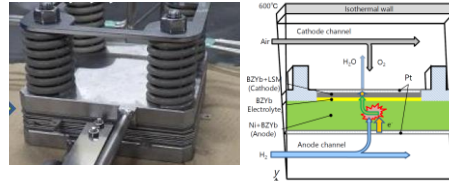
4. 今後の見通し (3)実用化に向けた取組みと連携体制

(1)実用化を見据えた材料・セル開発

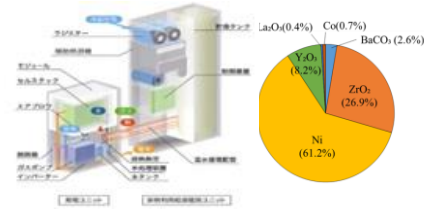
PCFC 材料・セル



スタック



システム



導入市場



本事業ではWP3の各テーマにおいてスタックレベル、システムレベル、導入市場の視点からの検討を実施。今後の材料・セル開発に反映していく。

WP1 革新的高性能電極・部材の開発

WP2 高効率・高出力密度セルの開発

マルチフィジクスモデル (横国大)

コストエンジニアリング (東工大)

シーズ・ニーズ比較検討 (産総研、他)

WP3 セル評価・アプリケーション研究

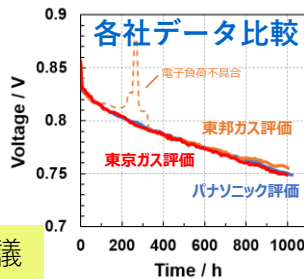
(2) ユーザー企業によるセル評価 (WP3)

ユーティリティ企業 (共同実施)

- 東京ガス(株)
- 東邦ガス(株)
- エア・リキード・ラボラトリーズ



発電試験評価会議



- ・実用化時にユーザーとして想定されるユーティリティ企業がセル評価に無償で協力。
- ・セル発電評価会議メンバーとして出席。
- ・ユーザーの視点からアドバイスをいただいている。

(3) 関心表明企業の協力

プロジェクト全体会議、技術検討委員会

関心表明企業 (共同実施)

- 東京ガス(株)、東邦ガス(株)
- エア・リキード・ラボラトリーズ

関心表明企業 (技術検討委員)

- イムラ・ジャパン(株)、住友電工(株)、(株)IHI、三井金属鉱業(株)

- ・プロジェクト全体会議 (年2回以上開催) で関心表明企業に研究開発進捗を報告
- ・技術検討委員としてご意見を頂いている。(導入シナリオ検討に反映)

4. 今後の見通し (4) 実用化に向けたロードマップ

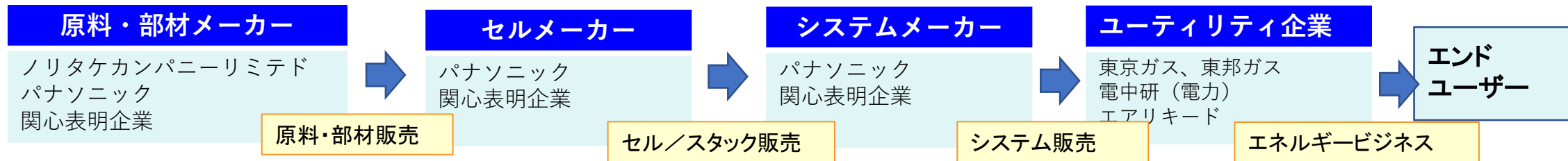
本事業の位置づけ
TRL3

5年間の研究開発で実用化を見通せるセルを実現し、実用化技術開発へ移行
開発機器の普及は2030年以降を想定

年度	2019以前	2020～2024	2025～2029	2030	2040	2050
研究開発 ステージ	先導研究	基盤研究開発	実用化 技術開発	導入・普及段階		
実用化を想定 する機器	現在のエネファーム 発電効率 52% → 55% 業務産業用燃料電池 発電効率 55% 純水素燃料電池 発電効率 56%			次世代型エネファーム 発電効率60%コージェネ (65%モノジェネ) CNメタン燃料	水素燃料電池 65%モノジェネ 70%モノジェネ	
				高効率水素製造 リバーシブル燃料電池		

水素燃料電池はCNメタン等
とのバイフュエル、デュアル
フュエルを想定している

各企業の事業化への役割とバリューチェーン(関心表明企業との連携)



燃料電池の普及拡大に向けたPCFC研究開発の貢献		
家庭用燃料電池 自立普及拡大の政府方針に貢献	業務産業用燃料電池 グリッドパリティの実現 モノジェネによる市場拡大	水素エネルギー利用 水素燃料電池、高効率水素製造への展開