

発表No.A-36

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 /水素利用等高度化先端技術開発/ 可逆動作型プロトン伝導セラミック燃料電池の新規な健全性評価・解析技術の開発

発表者名 吉川 将洋 (学校法人 日本大学)

(委託先) 学校法人 日本大学

(共同実施先) パナソニックホールディングス株式会社

2022年7月28日

連絡先：学校法人 日本大学

Email : yoshikawa.masahiro@nihon-u.ac.jp

TEL : 03-3259-0775

事業概要

1. 期間

開始 : 2021年6月
終了 (予定) : 2025年3月

2. 最終目標

可逆動作型プロトン伝導セラミックセル(r-SOC)運転時の技術的課題を抽出しその実現可能性の見極めを行う。また、パラメトリックX線 (PXR) を用いた新たな分析手法について、劣化後状態を非破壊で測定する技術の適用範囲を明らかにし、内部欠陥位置情報特定を目指す

3. 成果・進捗概要

① ボタンセルを対象としたPCFCを用いたr-SOCセル健全性評価技術の確立

- ボタンセル用単セル評価試験装置、電気化学測定装置、ガスクロマトグラフィーを新規に導入
- 現行仕様のパナソニック製ボタンセルおよび東京ガス製ボタンセルを用いてガス組成・温度(600～700℃)をパラメータとして種々FC・ECモードでの基本データを取得
- 東京ガス製PCFCの抵抗分離式を導出

② PXRを用いたボタンセル非破壊検査による内部欠陥の検出技術の開発

- 既存のX線フラットパネル検出器 (分解能 : 約25 μm) を利用して試験的に薄膜化した燃料極単層のX線透過撮像に成功
- 40keV以上のX線を発生可能とするため、現在のSi(220)結晶の代わりにSi(400)結晶 (分解能 : 約10 μm) を導入
- 導入したSi(400)結晶を用いて試験的に33.2keVのPXRの発生を試み、狙ったエネルギーのX線の発生に成功

1. 事業の位置付け・必要性

1.事業の位置付け

【2050年を見据えた中長期の水素社会の実現、水素利用の本格普及】

1. **高効率な水電解**・人工光合成、水素高純度化透過膜など、**新たな水素製造技術**に係る研究

2. 高効率水素液化機・長寿命液化水素保持材料の実現

3. 低コストかつ高効率なエネルギーキャリアの開発

4. コンパクト・**高効率・高信頼性・低コストな燃料電池**の技術開発

5. 水素と二酸化炭素を利用した革新的化学品合成方法の開発

「エネルギー・環境イノベーション戦略(NESTI2050)」

→研究開発中のプロトン伝導セラミックセルを可逆動作させた場合の技術的課題を抽出するため、**PCFC/PCECモードでのセルの健全性評価法**や**非破壊検査技術**をセル開発と並行して開発する必要がある。

2.事業の意義・必要性

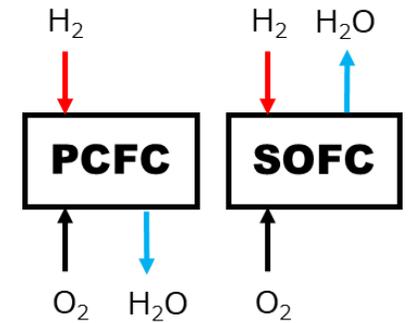
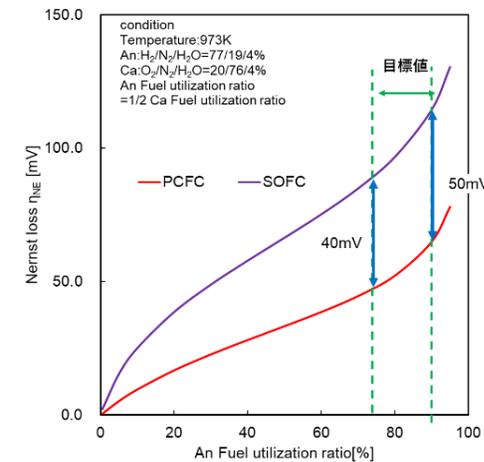
【PCFC/EC研究開発時期】

r-SOC性能の評価・解析法を開発することでセル健全性の定量的評価が可能となり、改良すべき部位の特定や技術的課題の抽出を行うことができ、開発サイクルの迅速化に貢献する。

【PCFC/EC実用化時期】

r-SOC健全性評価技術を用いて運転中のシステムの健全性を自己診断機能として技術提供したり、セル・スタック作製時にPXR非破壊検査技術を活用した製造品質管理技術を提供できる。

参考【可逆型プロトン伝導セラミックセルの利点】



燃料利用率90%とした場合にはSOFCと比較しPCFCではネルンストロス50mV低減可能

図1 ネルンストロスの計算例

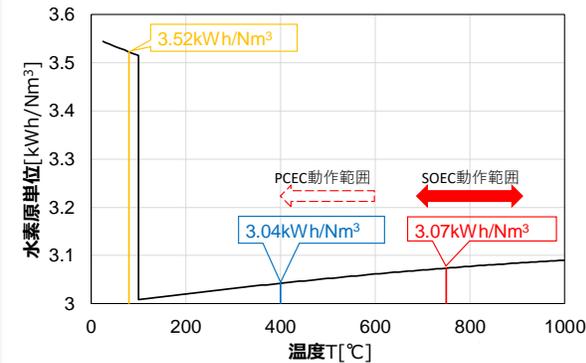


図2 動作温度と水素原単位
高温水蒸気電解は低温ほど水素原単位は少ない

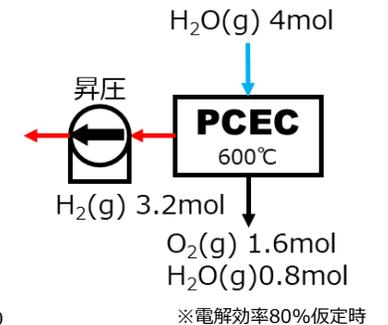


図3 水素ガス分離と圧縮
PCECで水素のみ製造されるため圧縮が容易

2. 研究開発マネジメントについて（目標とスケジュール）

研究開発の目標（2022年度末）

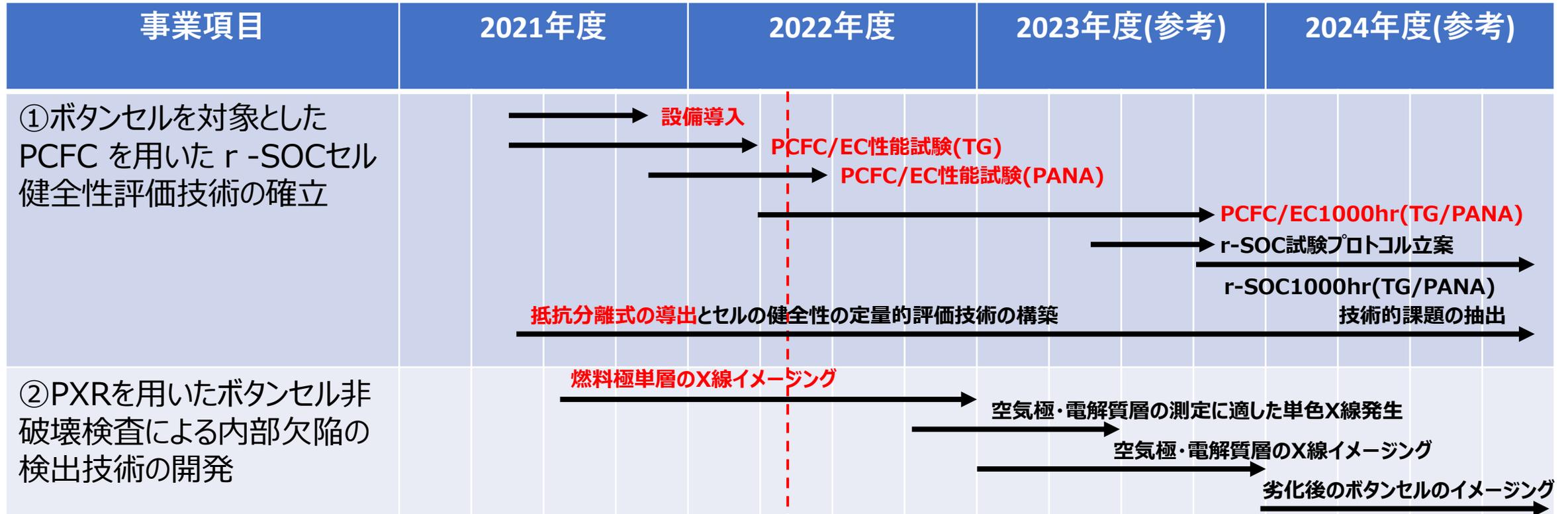
研究開発項目① ボタンセルを対象としたPCFCを用いたr-SOCセル健全性評価技術の確立

・PCFC/PCECモードの運転データより、燃料極、空気極およびオーミック損の各抵抗成分のガス組成、運転温度に対する依存性を明らかにする。さらにPCFC（発電）時やPCEC（水蒸気電解）の抵抗分離式を導出し、実測出力電圧を±5mVの精度で予測可能にする。

研究開発項目② PXRを用いたボタンセル非破壊検査による内部欠陥の検出技術の開発

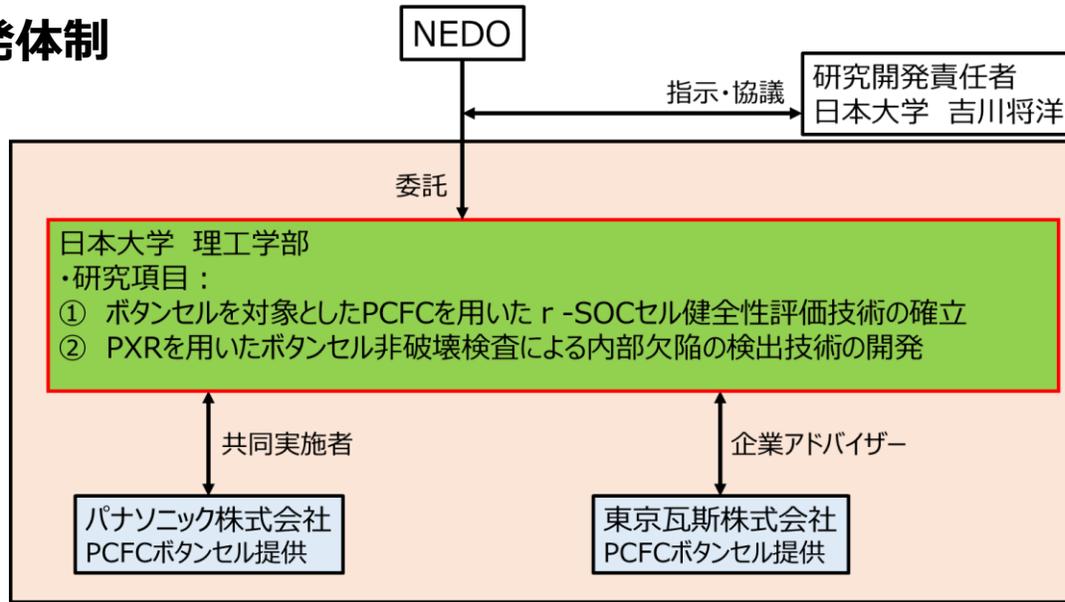
・燃料極単層を対象としたイメージング画像（吸収コントラスト像、位相勾配コントラスト像、小角散乱コントラスト像）の抽出と適用範囲の明確化し、解析手法の確立やイメージング画像から内部欠陥位置に関する情報を取得する。

研究開発のスケジュール



2. 研究開発マネジメントについて（研究開発体制）

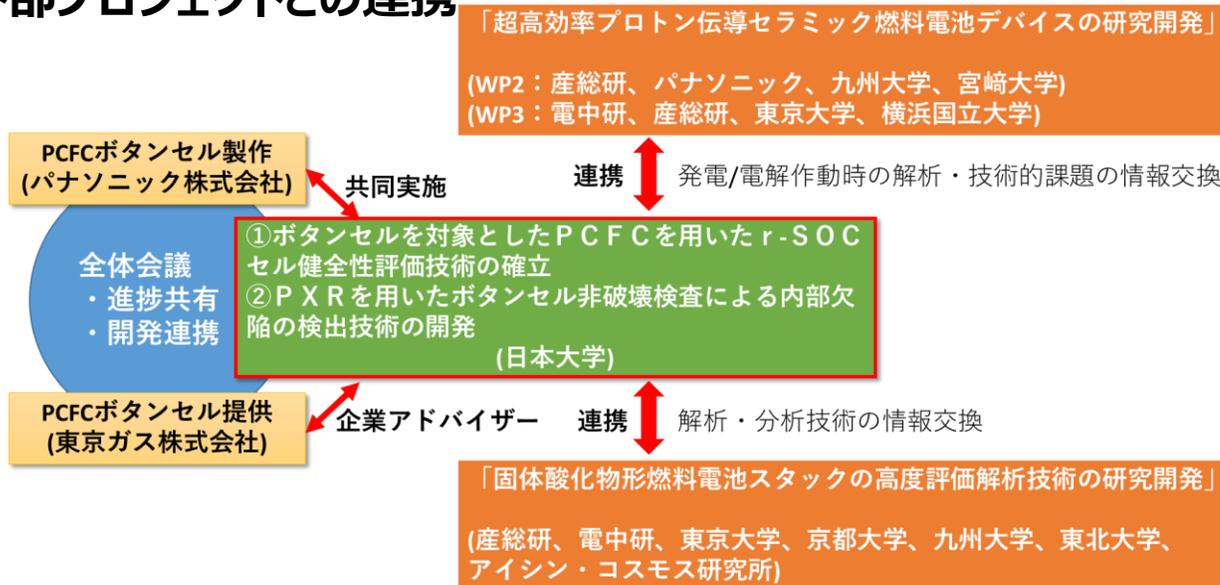
研究開発体制



商用化開発用セル：パナソニックHD提供
試験用セル：東京瓦斯提供

- 構成材料の異なる2社のASC型PCFCを研究項目①②に適用
- 2社の抵抗分離式の導出と1khr程度の健全性評価を実施
- 機械的損傷・劣化後のセルをPXR用サンプルとしてイメージング化

外部プロジェクトとの連携



- ①「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」
- ②「固体酸化物形燃料電池スタックの高度評価技術の研究開発」と情報共有・連携を図り効率的な研究開発となるよう努める

- ①：全体会議にて成果・進捗等紹介し助言等を頂いている
- ②：劣化要因切り分け後のセルをSIMS(AIST)で分析頂く予定

3. 研究開発成果について①

① ボタンセルを対象としたPCFCを用いたr-SOCセル健全性評価技術の確立

【2021年度目標】

パナソニック株式会社および東京ガス株式会社製のPCFCボタンセルを用いて様々なガス組成、温度、電流密度条件においてFCモードでの運転試験を行ない、PCFCの性能決定要因の分離評価が可能となる抵抗分離式を構築するための基礎データを取得する。

【パナソニック製セル】



導入したボタンセル評価試験装置



パナソニック製PCFC (Φ20)
ASC型

【セル仕様】
燃料極：NiO-BZYb
電解質：BZYb
空気極：LSCF

【試験条件】
圧力：大気圧
温度：600～700℃
電流密度：200mA/cm²一定
ガス条件：
パラメータ以外はガス組成を固定
ガス利用率：
1%以下となるよう設定

燃料極側に水蒸気を添加することでOCVは低下するが出力電圧はほぼ変わらないか微増傾向

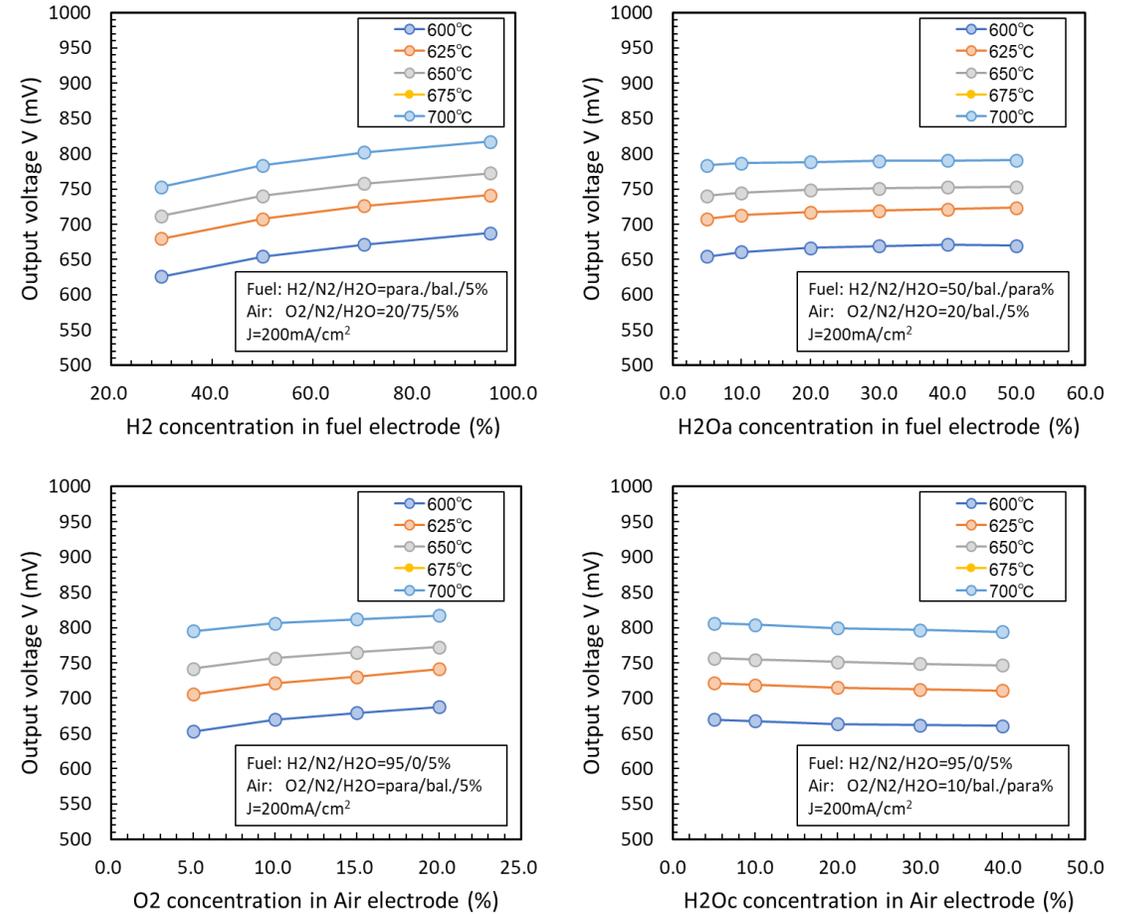


図 パナソニック製PCFCの基本特性

3. 研究開発成果について①

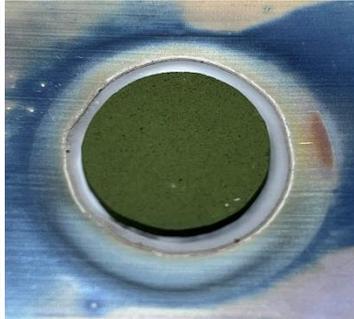
① ボタンセルを対象としたPCFCを用いたr-SOCセル健全性評価技術の確立

- 東京ガス製PCFCを対象に出力電圧のガス分圧依存性と温度依存性の基本特性データを取得
- 種々運転条件で累計2,200時間の発電・電解試験を実施
- 抵抗分離式の導出を行い、性能解析を実施

【東京ガス製セル】



既設ボタンセル評価試験装置



東京ガス製PCFC (Φ18)
ASC型

【セル仕様】

燃料極：NiO-BZYb
電解質：BCZCYb/BZYb
空気極：BSCF

【試験条件】

圧力：大気圧
温度：600～700℃
電流密度：230mA/cm²一定
ガス条件：
パラメータ以外はガス組成を固定
ガス利用率：
1%以下となるよう設定

燃料極側に水蒸気を添加することでOCVは低下するが出力電圧は水蒸気添加量30%付近でピークをもつ

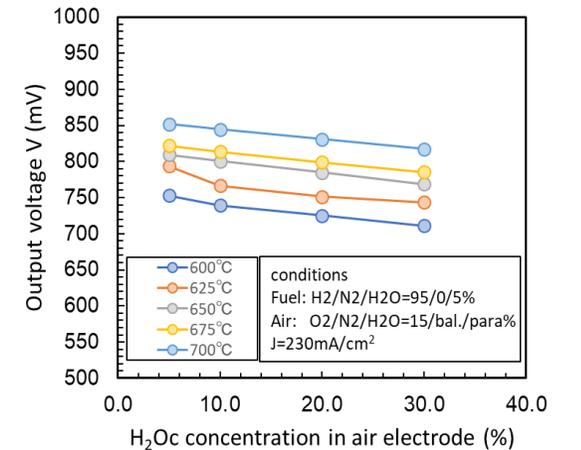
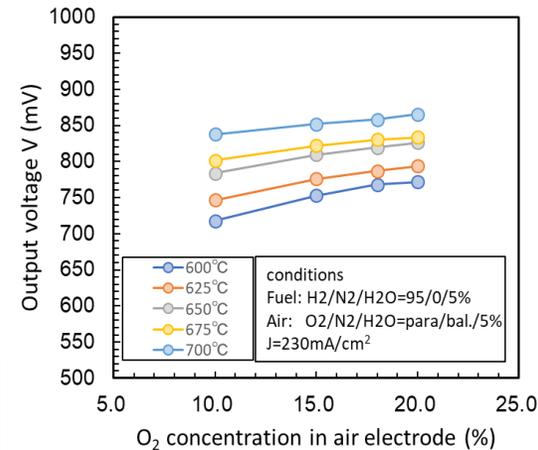
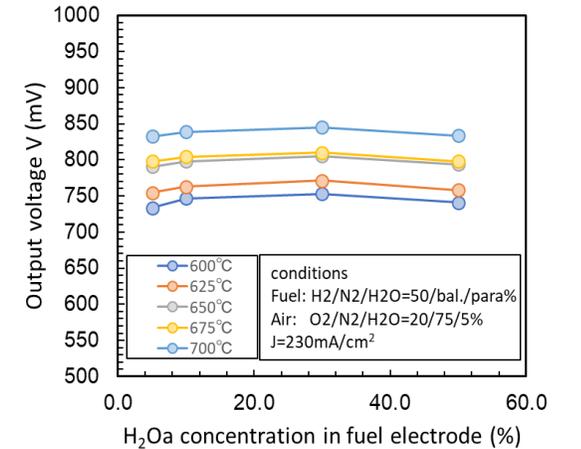
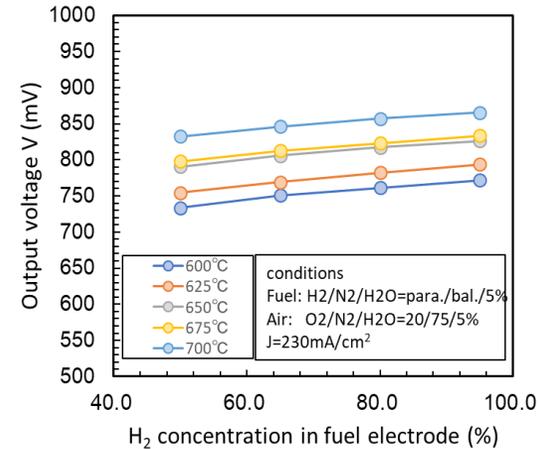


図 東京ガス製PCFCの基本特性

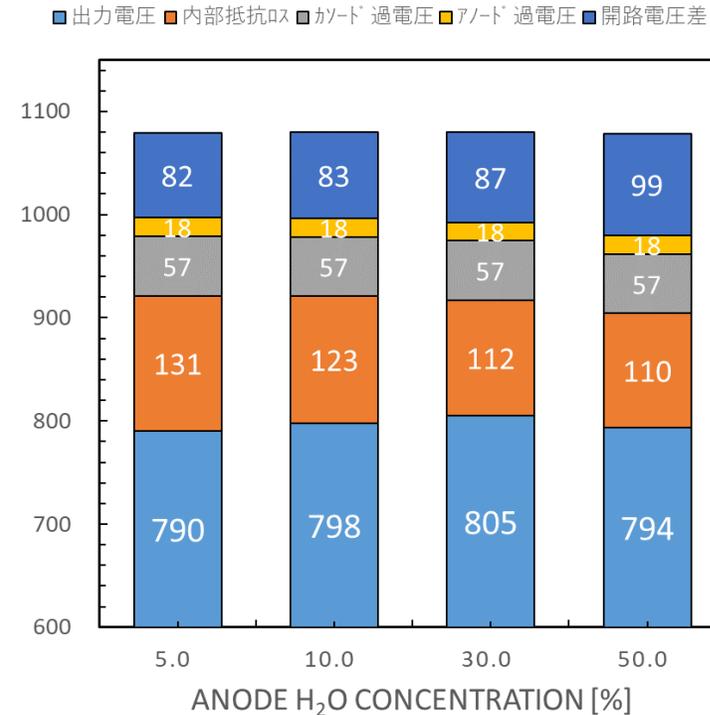
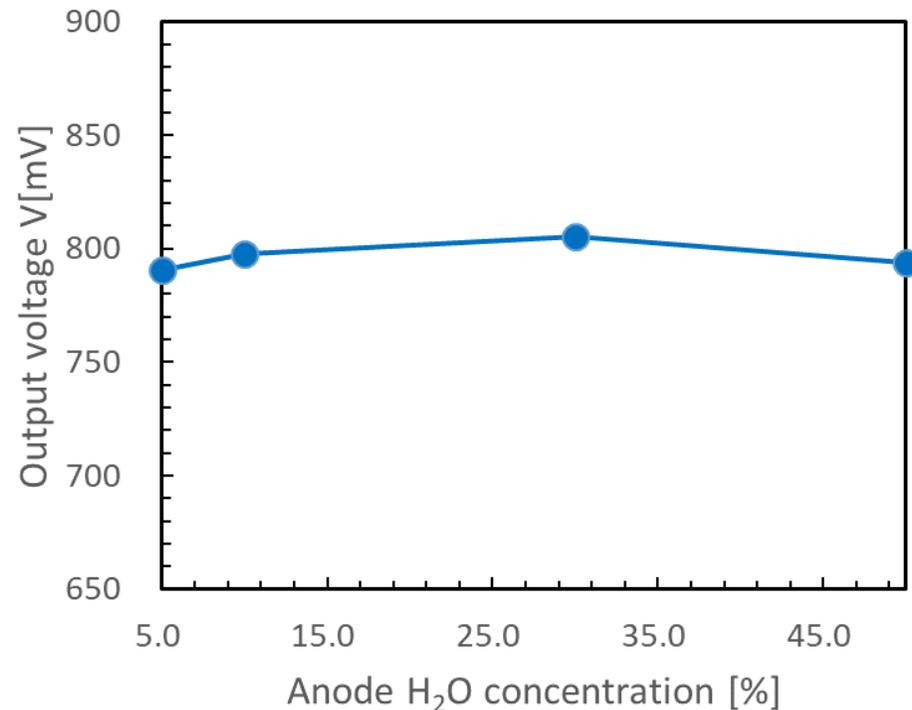
3. 研究開発成果について①

【東京ガス製セル】

抵抗分離式を導出し、基本特性解析を実施

● 燃料極側に水蒸気を添加することで、理論OCVとの差異大（リーク電流増大）、オーミック損の減少の相殺で出力電圧のピークをもつ傾向

■ 燃料極への水蒸気添加効果



3. 研究開発成果について②

② PXRを用いたボタンセル非破壊検査による内部欠陥の検出技術の開発

【2021年度目標】

- 既存の数種類のX線検出器(分解能:25 μ m~100 μ m)を利用して測定の準備をすすめる。
- 提供されたPCFC ボタンセルの燃料極単層のみの試料を作製し、パラメトリックX線源(PXR)からの単色X線ビームによるイメージング解析を行う。

【X線回折強調イメージング法による撮像】

PXR線源

- ・X線放射源 : Si(220)結晶
- ・25.5keV,30keVのX線で透過撮像を測定

対象サンプル

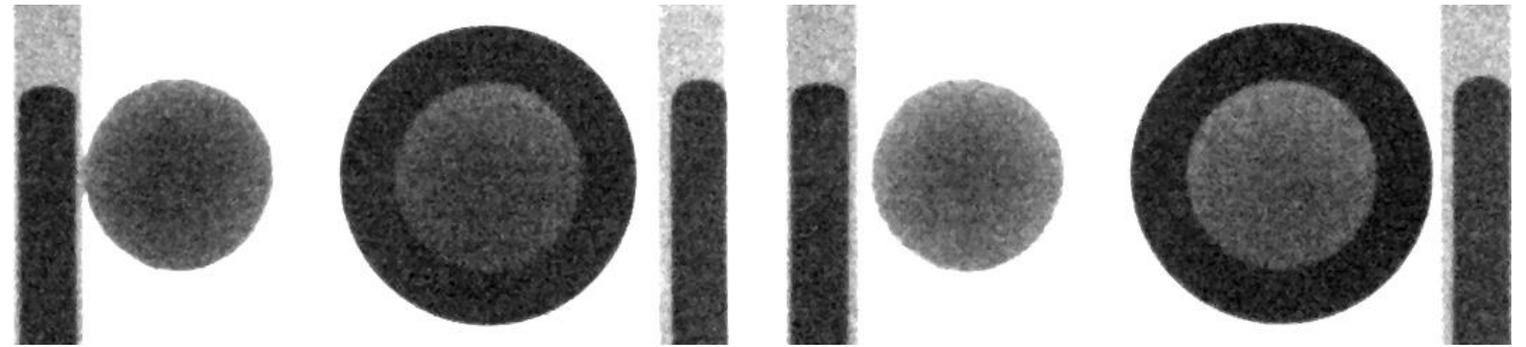
東京ガス製PCFC (Φ 18)

燃料極 : NiO-BZyb (0.5mmまで研磨) 左

燃料極 : NiO-BZyb (1.0mmまで切削) 右

【作成したサンプル数】

- ・0.5mm程度まで研磨 \times 2
- ・50 μ m程度まで研磨 \times 4



25.5keVでのX線透過像
X線透過率 : 17(左),14(右)%

30keVでのX線透過像
X線透過率 : 25(左),16(右)%

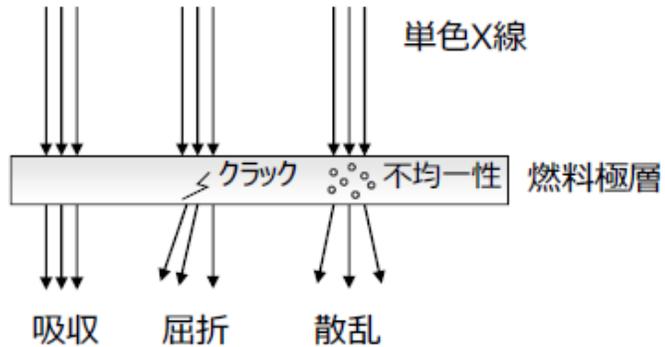
- エネルギーが高くなると透過率も上昇
- 検出器の空間分解能が100 μ mであるため微細クラック等は確認されなかった

3. 研究開発成果について②

② P X Rを用いたボタンセル非破壊検査による内部欠陥の検出技術の開発

- 位相コントラスト像では試料の境界やアクリルホルダーのクラック等が強調されたが、試料内部のクラックは認められない
- 小角散乱像では若干の濃淡はあるものの、現段階では試料の劣化との相関は明確ではない
- 両像ともに試料によるX線吸収が強く透過X線量が不足し、十分な統計の測定になっていない

欠陥の種類とX線の透過



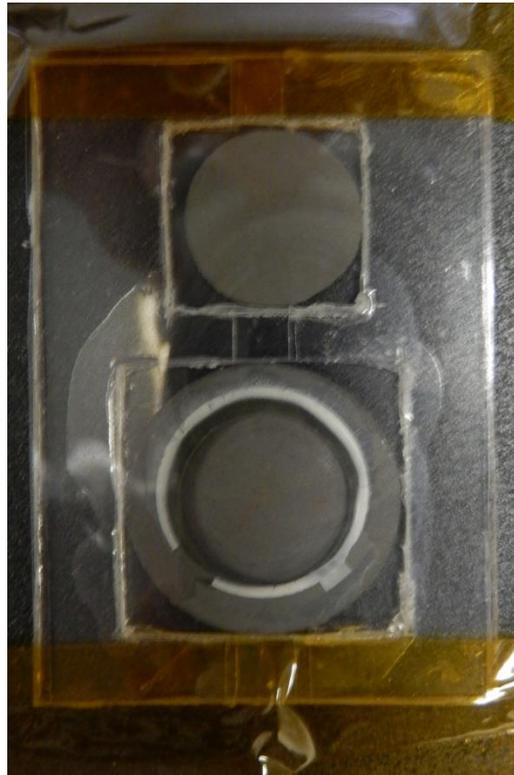
特長

屈折(位相コントラスト)像

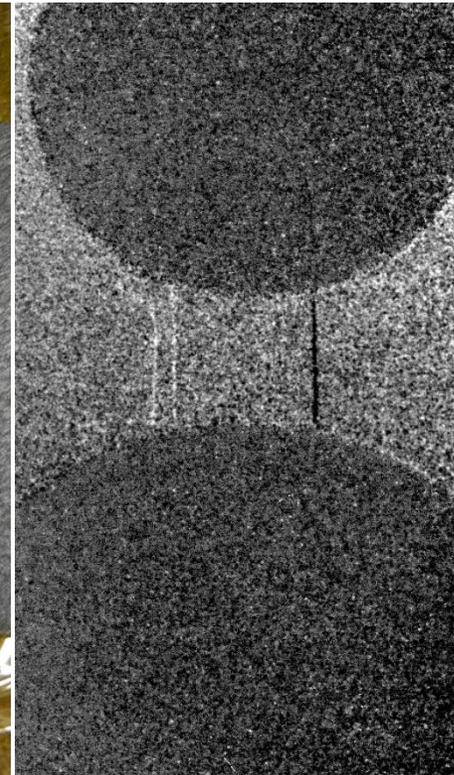
クラックのような僅かな密度変化に敏感

散乱(小角散乱)像

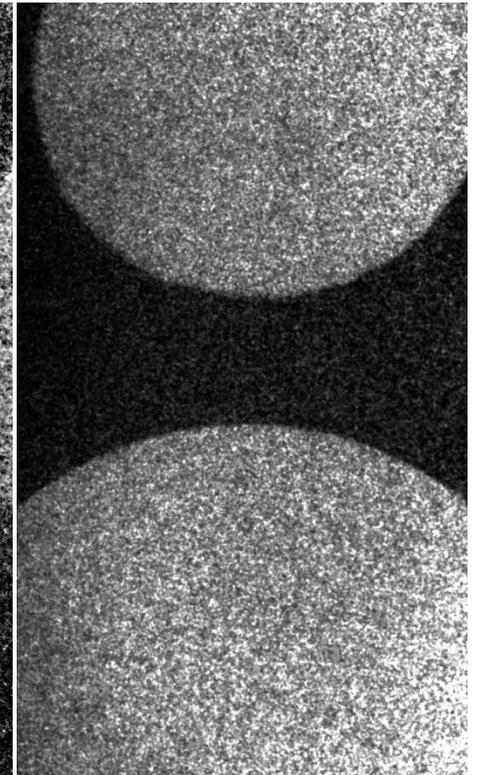
0.1～数 μm 程度の粒状・繊維状の微細構造



試料写真



位相コントラスト像
(25keV)



小角散乱像
(25keV)

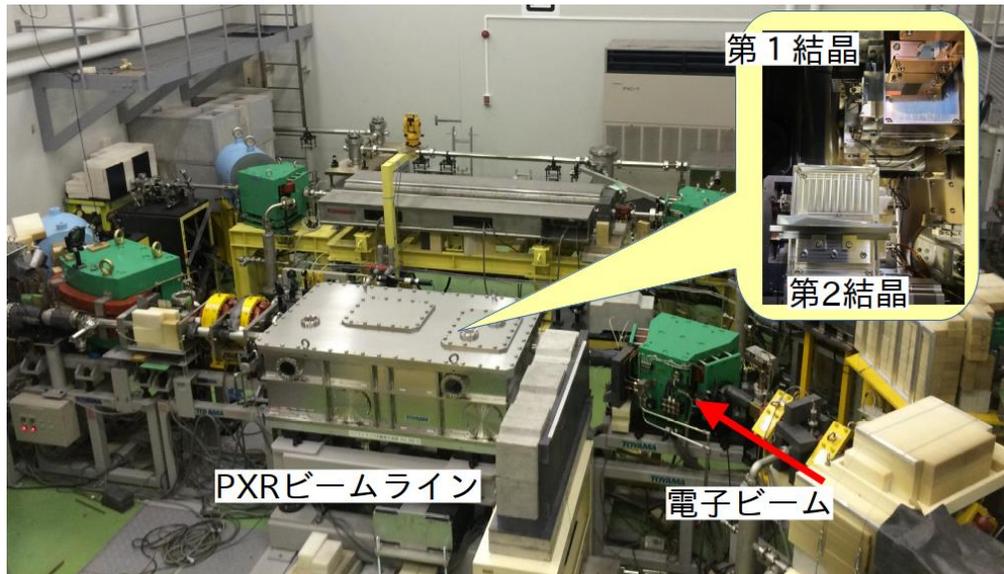
3. 研究開発成果について②

② PXRを用いたボタンセル非破壊検査による内部欠陥の検出技術の開発

- 40keV以上(最大47keV)のX線の発生に向けた取り組みを開始した
- 狙ったエネルギー(試験的に33.2keVを設定)のX線の発生に成功

【Si(400)結晶を用いたPXR線源の高エネルギー化】

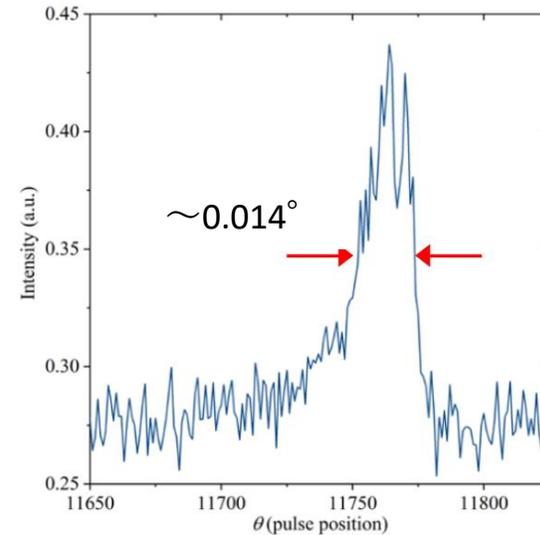
PXR線源のエネルギー範囲は放射源となる結晶に依存
→結晶面間隔の狭い結晶としてSi(220)からSi(400)へ



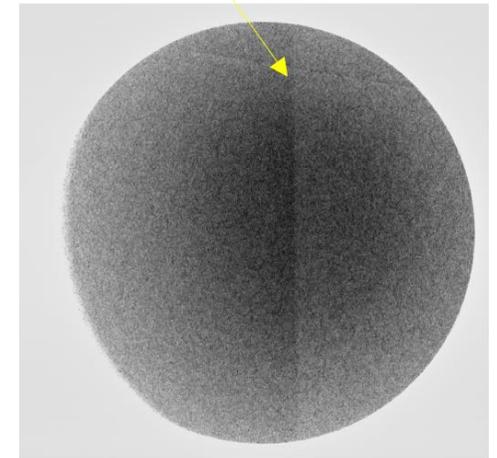
導入したSi(400)結晶

- ・これまでの知見に基づき高純度で欠陥の少ないFZ結晶を無じょう乱研磨
- ・第1結晶は端部X線の空間コヒーレンスが乱れるのを防ぐためくし型に加工

試験的に33.2keVのPXRの発生を試みた



ヨウ素K殻吸収端



- ・第2結晶の回折曲線は0.014°程度の幅で、PXRビームの回折幅と整合
- ・イメージングプレート(IP)を用いた撮像したX線プロファイルから、IPに含まれるヨウ素のK殻吸収端を跨いだ不連続なコントラストが認められ、狙ったエネルギーのX線の発生を確認

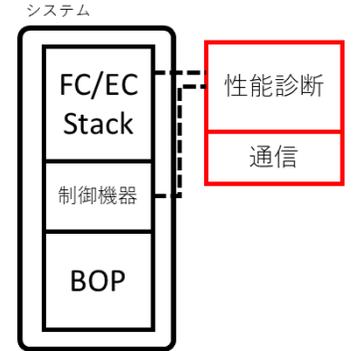
4. 今後の見通しについて

実用化・事業化のイメージ

成果の実用化に向けた戦略

- r-SOCの健全性を定量的評価する技術の確立
 - 開発中のセル・スタックの評価を的確・迅速に行い、改良すべき部位や技術的課題の抽出が可能に
 - 実用化段階では発電/電解システムの遠隔自己診断機能として活用
 - 既存の「エネファーム」への実装へと拡張など

システム付加価値向上による普及拡大



- 非破壊でセル全体を検査できる技術の確立
 - 開発中のセルの初期状態の観察や耐久試験中の抜き取り検査、破壊分析箇所的事前絞り込みが可能に
 - 実用化段階では、セルの還元処理過程の管理やセル・スタックアッセンブリなどの製造過程における品質管理技術として活用

実用化・事業化に対する今後の課題

- r-SOCの健全性を定量的評価する技術の確立
 - PCFC/PCECの大面積、スタック、ホットボックス化に伴うセル健全性評価技術への拡張
 - 健全性評価技術のシステム実装に向けた技術移転
- 非破壊でセル全体を検査できる技術の確立
 - 実用サイズ対応、スタック対応、三次元非破壊分析技術への拡張
 - X線源の小型化実現のための関連機器企業との共同開発や技術移転

日本の輸出産業へ