

発表No.A2-10

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)

②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

WP2 高効率・高出力密度セル の開発 / 参画機関 (委託先)

パナソニックホールディングス
株式会社
①国立研究開発法人
産業技術総合研究所
国立大学法人 九州大学
国立大学法人 宮崎大学
(再委託先)
国立大学法人 京都大学
国立大学法人 群馬大学

WP3 セル評価・アプリケーション 研究 / 参画機関 (委託先)

③一般財団法人電力中央研究所
国立研究開発法人産業技術総合研究所
国立大学法人東京工業大学
国立大学法人横浜国立大学
参画機関 (共同実施機関)
東京ガス株式会社
東邦ガス株式会社
株式会社エア・リキード・
ラボラトリーズ

参画機関 (研究協力企業)

イムラ・ジャパン株式会社
住友電工株式会社
株式会社IHI
三井金属鉱業株式会社
株式会社ノリタケカンパニー
リミテド
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
日本特殊陶業株式会社

WP1連絡先：国立大学法人 東北大学
雨澤 浩史 (koji.amezawa.b3@tohoku.ac.jp)

WP2連絡先：国立研究開発法人
産業技術総合研究所
水谷 安伸 (yas-mizutani@aist.go.jp)

発表者 ①水谷 安伸、②雨澤 浩史、③森 昌史

2023年7月14日

WP3連絡先：一般財団法人電力中央研究所
森 昌史 (masashi@criepi.denken.or.jp)

1. 期間 開始：2020年7月
終了（予定）：2025年3月

**2. プロジェクト
最終目標**

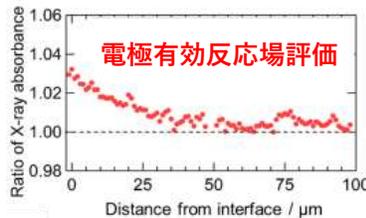
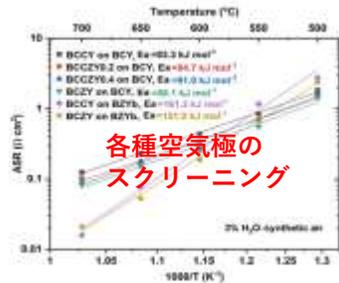
開発目標	目標値
発電効率の向上	発電効率65%以上70%を見通す
出力密度の向上 空気極の高性能化	出力密度 > 1.3 W/cm ² @ 500°C 分極 < 0.1 Ωcm ² @ 500°C
耐久性向上	電圧低下率 1%/1000hr以下

3. 成果と進捗概要

WP1 革新的高性能電極・部材の開発

- 空気極高性能化のための指針の提示**
 - 新規材料の開発に成功
 - コンジット化の有効性検証
- 中間層導入効果の検討**
 - 材料両立性・耐久性に効果
- 電極有効反応場の定量評価**
 - 高性能・高耐久性電極設計に活用
- インクジェット印刷の利用**
 - 電極構造化、組成傾斜構造

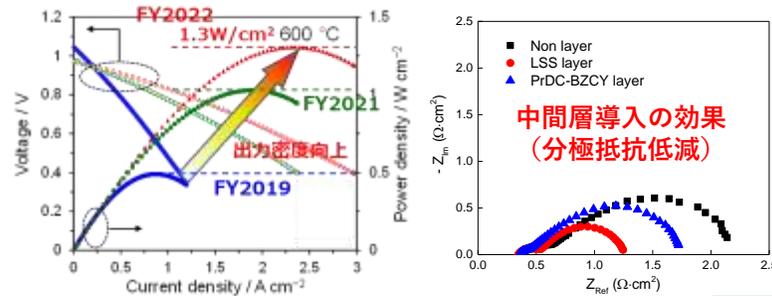
⇒ WP2への技術移転を開始



空気極技術移転会議

WP2 高効率・高出力密度セルの開発

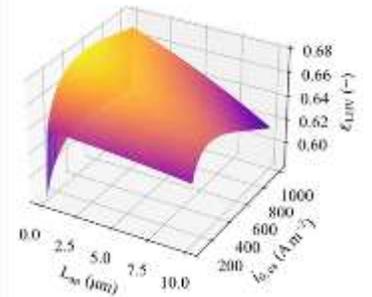
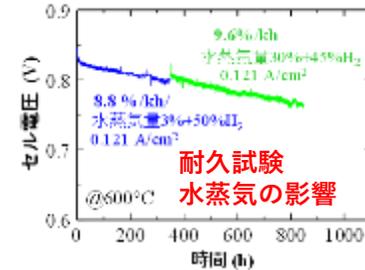
- セル出力密度を2.6倍に向上**
2019年度 0.5 W/cm² @ 600°C
⇒ 2022年度 1.3 W/cm² @ 600°C
- セル発電効率61%を実証**
電流密度 0.3 A/cm², U_f=80%, メタン換算
- セル劣化要因の解析と耐久性向上**
⇒ 電圧低下率 3%/1000hr
- セル性能向上、耐久性向上要素技術**



発電評価会議

WP3 セル評価・アプリケーション研究

- 基礎発電特性評価と安定性試験**
(最大試験時間：1000h) の実施
- 緩和時間分布(DRT)法**
⇒ セル要素の抵抗分離技術を確立
- 中間層/電解質の膜厚比の適性化**
⇒ リーク電流抑制効果と効率を試算
- マルチフィジックスモデル**
⇒ 高い精度でセル特性を再現

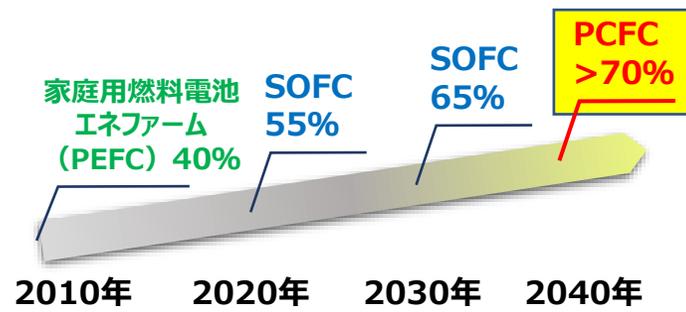


2層電解質セルの効率試算

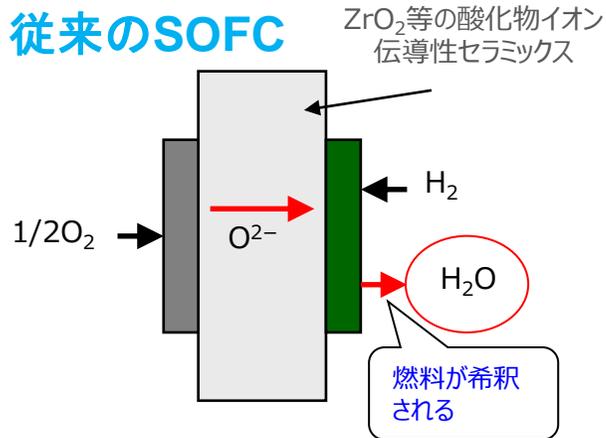
1. 事業の位置付け・必要性

次世代SOFCのニーズ

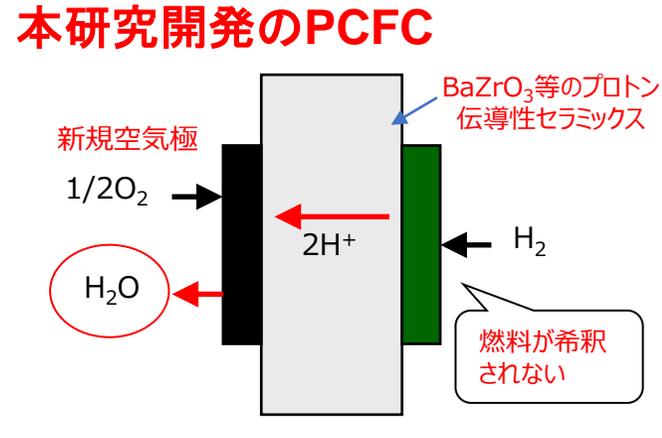
1. 発電効率の向上
2. 長寿命化
3. 付加価値の向上
4. 水素社会への貢献



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**

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

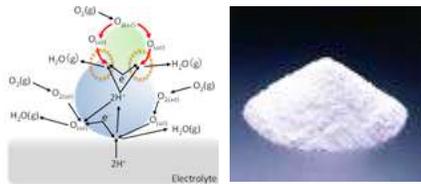
2. 研究開発マネジメントについて

研究開発目標

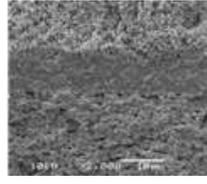
1. 発電効率の向上：発電効率65%以上を実証、70%を見通す
2. 出力密度の向上：セルの出力密度 $>1.3\text{W}/\text{cm}^2@500^\circ\text{C}$ （低温作動）
空気極抵抗： $<0.1\Omega\text{cm}^2@500^\circ\text{C}$
3. 耐久性向上：電圧低下率 1%/1000hr以下
4. システム検討：単セルの性能を検証し、システムの机上検討を行う

研究開発実施体制

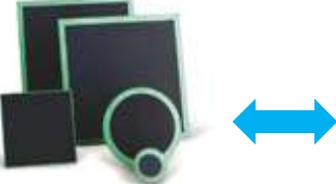
・ WP1（電極材料開発）、WP2(セル開発)、WP3（評価解析)の3事業が連携して課題解決



WP1 革新的高性能電極・部材の開発



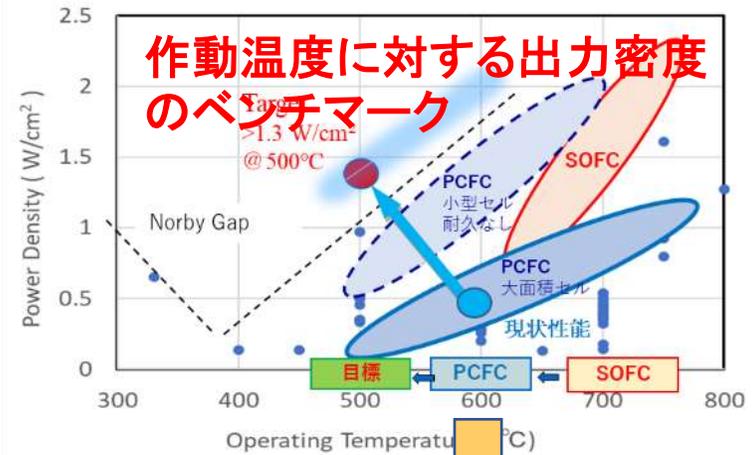
WP2 高効率・高出力密度セルの開発



WP3 セル評価・アプリケーション研究

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



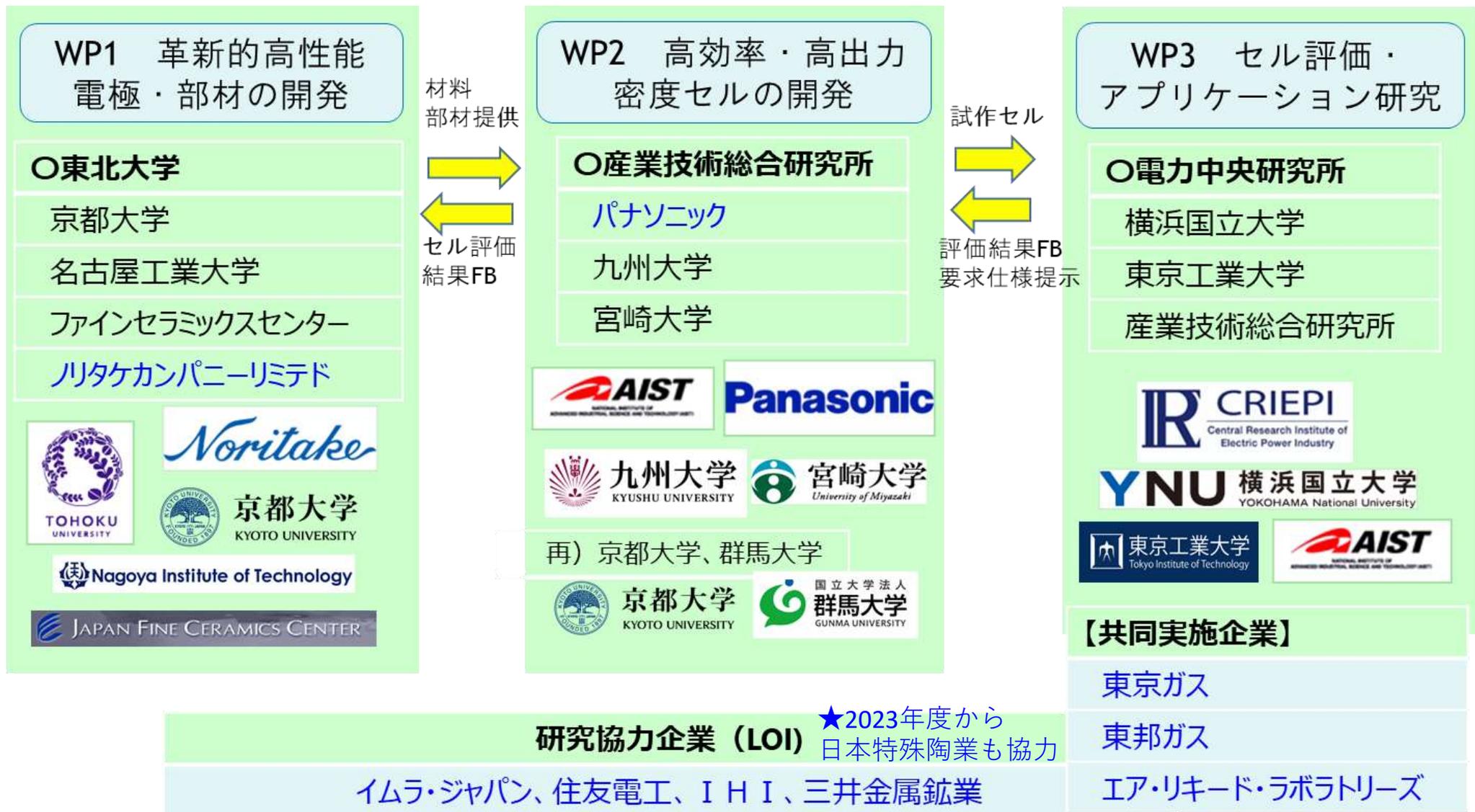
達成すべきセル性能



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、発電評価会議、空気極技術移転会議
 サテライトミーティング、Ad-Hoc会議(2022-)、革新セルTF(2023-)
- (3) 知財・連携：知財検討委員会、技術検討委員会

【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）



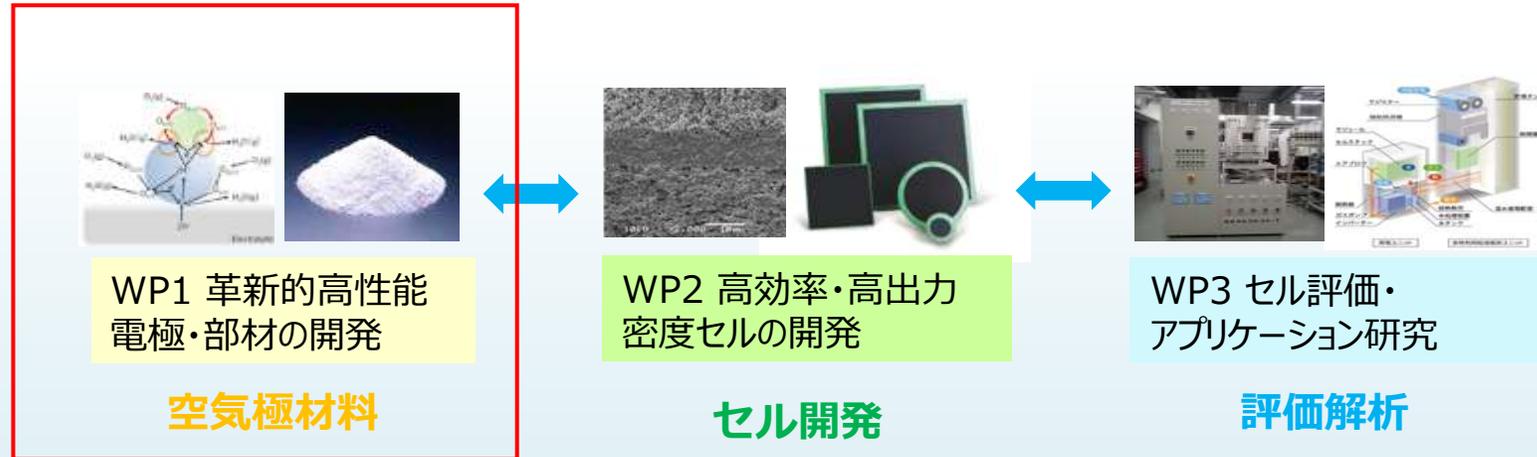
○: 代表機関 (GL)

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

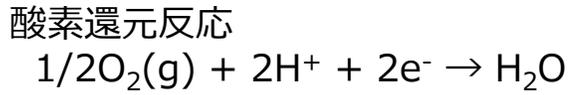
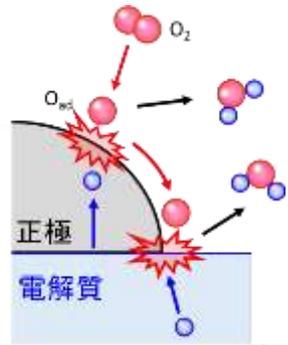
WP1 革新的高性能電極・部材の開発 成果報告



WP1～WP3が連携して事業推進、WP1は高性能空気極開発を担当

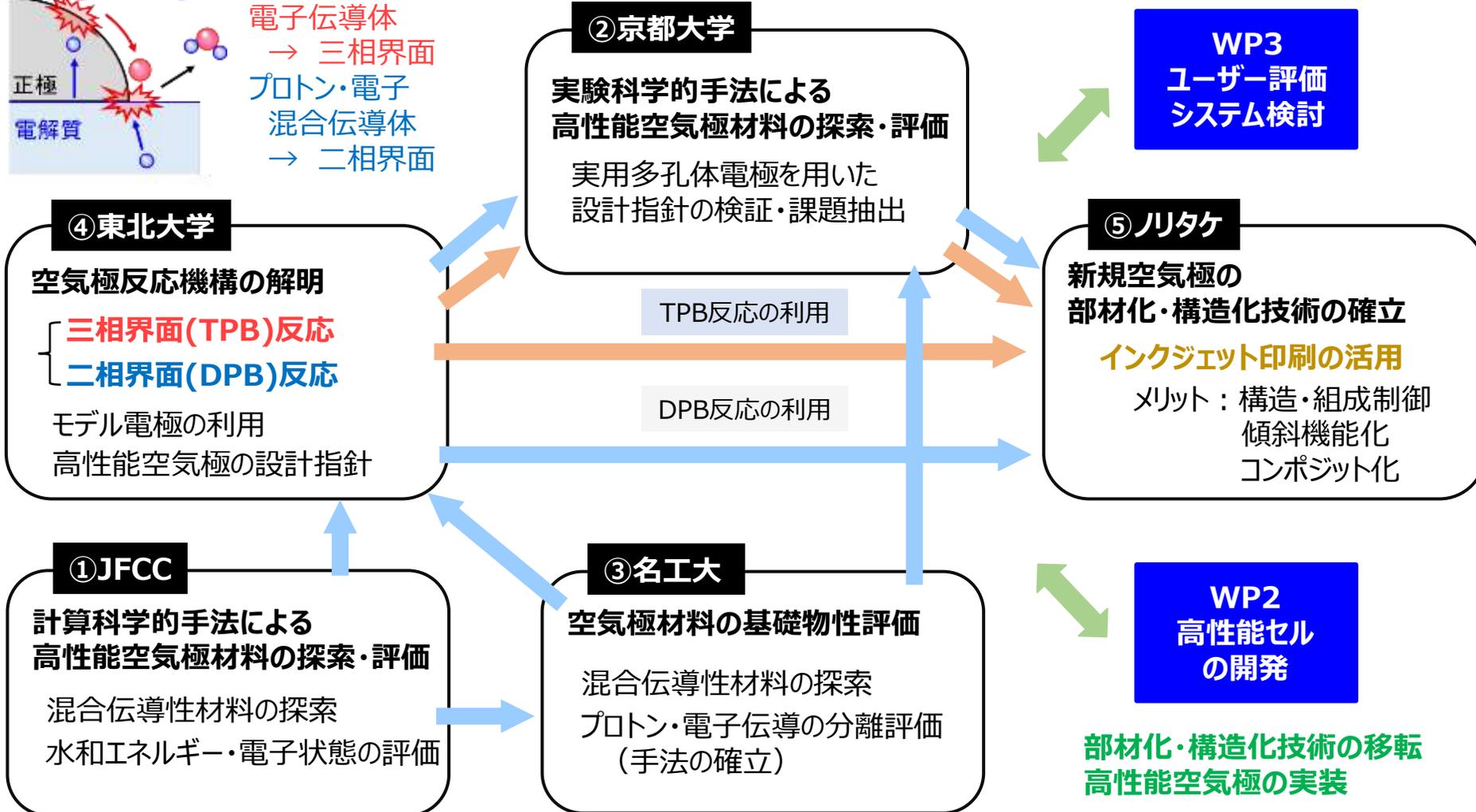
超高効率プロトン伝導セラミック燃料電池デバイスの研究開発

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



【タスク】

高効率PCFC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】

中間目標(2022年6月)
: $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 600^\circ\text{C}$
最終目標(2024年度末)
: $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 500^\circ\text{C}$

- 実施にあたっては,
 - ・ 先導研究の成果を活用
 - ・ WP2・WP3との連携
 - ・ **空気極実装に関するTFチームを編成**

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。本テーマでは、計算化学に基づいて、高プロトン伝導性・高電子伝導性をもつペロブスカイト型酸化物空気極材料を探索し、評価を行う。

研究開発目標, アプローチ

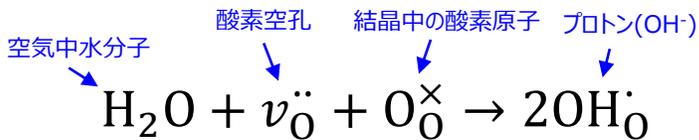
第一原理計算によりMカチオンが3d金属であるペロブスカイト型酸化物 $LnMO_3$ (Ln =希土類)を対象に、プロトン溶解性を評価する。また、ホストのプロトン溶解性と添加元素の相関を検討し、これに基づき適切な空気極材料の母材を提案する。

研究成果, トピックス

昨年度に検討された6種類のペロブスカイト型酸化物 $LaMO_3$ ($M=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$)から高い電子伝導性を持つ $LaCoO_3$ 及び $LaNiO_3$ を選択:

- 1) Aサイトカチオンを変更することによる水和エネルギーの変化を系統的計算
- 2) 添加元素とプロトンの配置によるプロトントラッピングエネルギーの計算

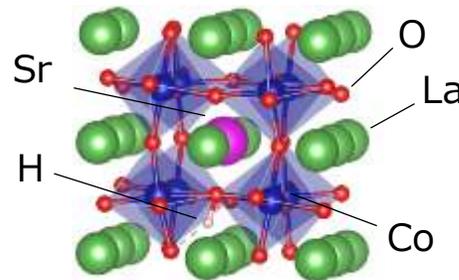
1) 酸素空孔による水和反応式, ΔH_{hyd}



★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に検討

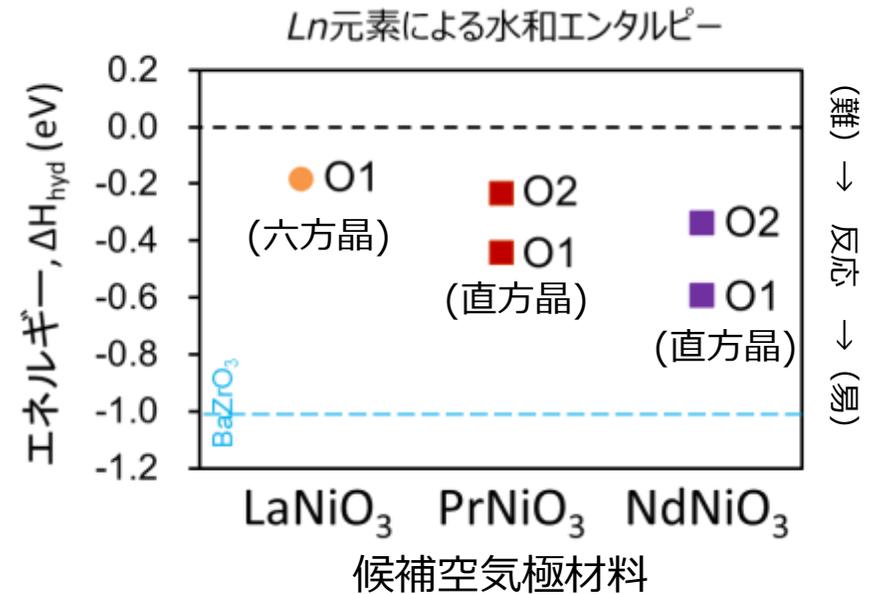
$LaNiO_3$ が六方晶結晶をもつが、 $PrNiO_3, NdNiO_3$ は直方晶となり、候補プロトン挿入サイトが増加 (Oサイト種類→1つから2つに変化)

2) 添加元素の配置およびプロトンとの相互作用



Sr最隣接OにHがSrから離れる方向に結合した際に最安定

$$\Delta E_{assoc} = -0.26 \text{ eV}, d_{Sr-H} = 3.36 \text{ \AA}$$



- ①水分子と酸素空孔との反応によりプロトンが結晶中に挿入されやすい。酸素空孔量を制御することが不可欠。添加元素の影響は検討中。
- ②Ni系はプロトン溶解性が低く、電子伝導性が高いが、AカチオンをPrまたはNdに変更すると、プロトン溶解性が向上。プロトン溶解性に優れた3d遷移金属固溶により、高性能な空気極母材となる可能性が示唆。

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) を達成するために, 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。

研究開発目標, アプローチ

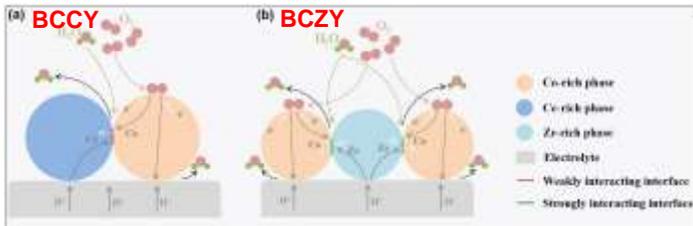
実際に電極を作製し, 性能評価を実施することで, 高性能PCFC空気極実現のための実験科学的手法による材料探索を行う。これにより, 電極設計コンセプトの妥当性を評価する。

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

自発的相分離を利用した複合空気極の開発
BaCo_{0.7}(Ce_{0.8-x}Zr_xY_{0.2})_{0.3}O_{3-δ} (BCCY (x = 0.0), BCZY (x = 0.8), BCCZY_x (x = 0.2, 0.4))



- ✓ O²⁻-e⁻混合伝導相とH⁺-e⁻混合伝導相に自発的に相分離し, 複合電極を形成
- ✓ 界面導電率@600 °C : BCCY > BCCZY0.2 > BCCZY0.4 > BCZY
- ✓ Zr成分導入により酸素還元活性向上
- ✓ 酸素還元反応の活性化機構 : ナノスケールでの複合化による界面形成 : 界面でのV_O形成と水和反応促進

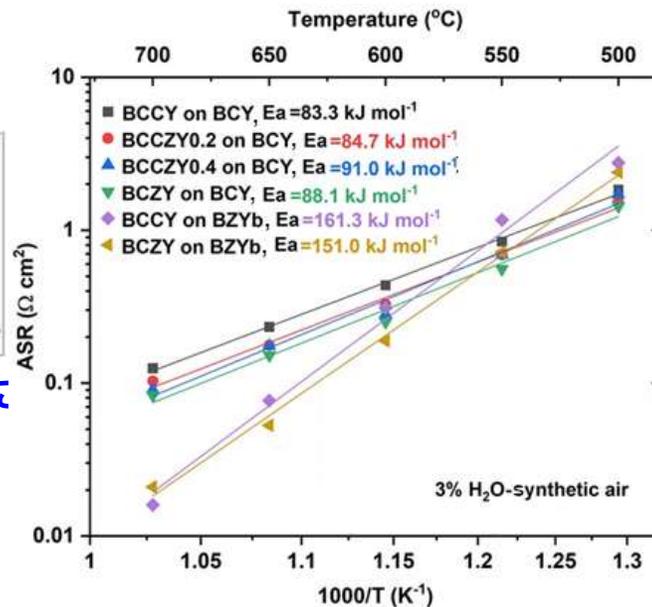
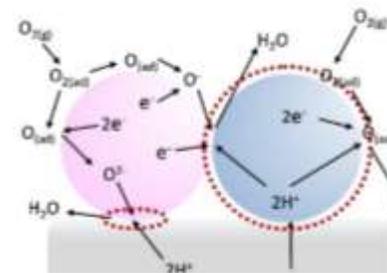


図1 各空気極のASR温度依存性 (対称セルを使用)

実電極を用いたコンポジット化の有効性検証 (活性序列の整理)



- ✓ コンポジット電極の組合せを検討 (他機関提示候補も含め検討)
- ✓ 中間層挿入の影響を評価

→ 性能向上が見られることを確認
→ 表面修飾の効果を検討開始

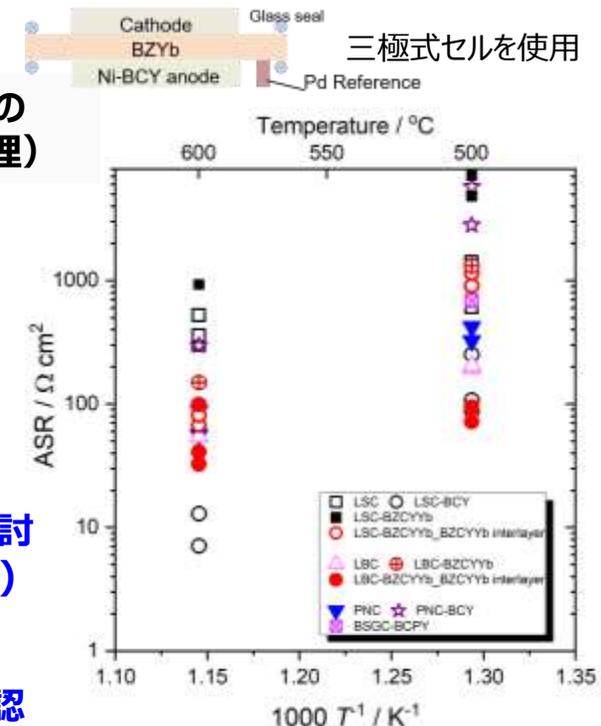


図2 様々な単体および複合電極のASR温度依存性

3. 研究開発成果について

研究開発概要 (背景, 目的, 課題)

PCFCの発電性能向上にとって、PCFC空気極に適したイオン-電子混合伝導体の開発が課題の一つである。本研究では、基礎物性、構造物性の観点から、高い混合伝導性を有する材料を見出し、高性能空気極候補材料として提示する。

研究開発目標, アプローチ

- Ba-Co-Fe-Y系ペロブスカイト酸化物を主対象としこれに他元素置換を行い、空気極性能の指標となる高い酸素透過性を示す材料を探索する。
- 以上より高い酸素透過性を示す要因を分析し、さらなる性能の高い空気極材料の開発へ反映させる。

研究成果, トピックス

Ba-Co-Fe-Y系ペロブスカイト

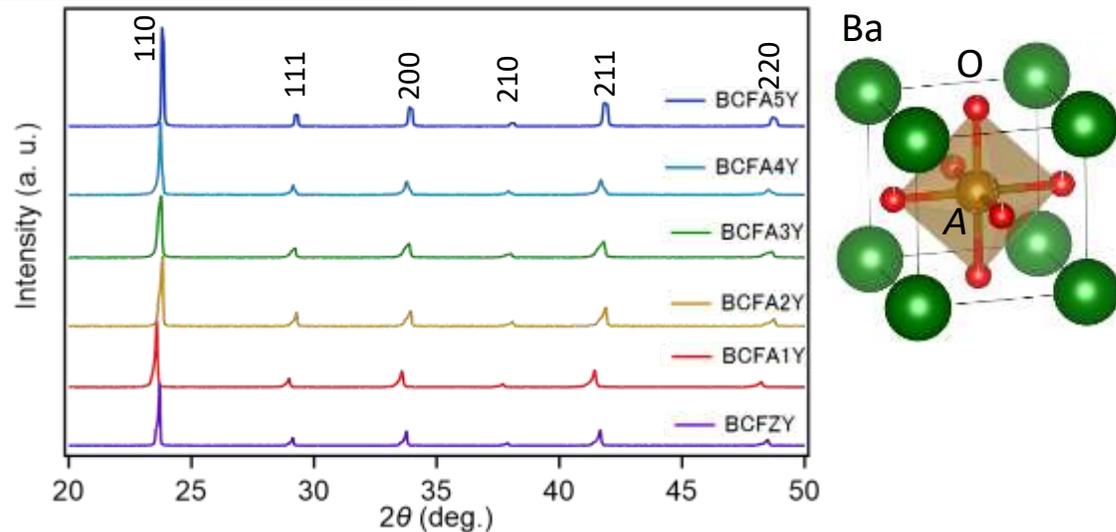
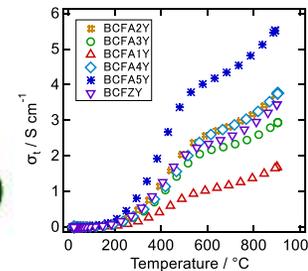


図1 作製した $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}A_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCFAY); A=A1~A5または $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCFZY)の粉末X線回折パターン

- 全ての試料が立方晶ペロブスカイト ($Pm-3m$) である。格子定数 $a = 4.11-4.15 \text{ \AA}$



(a)

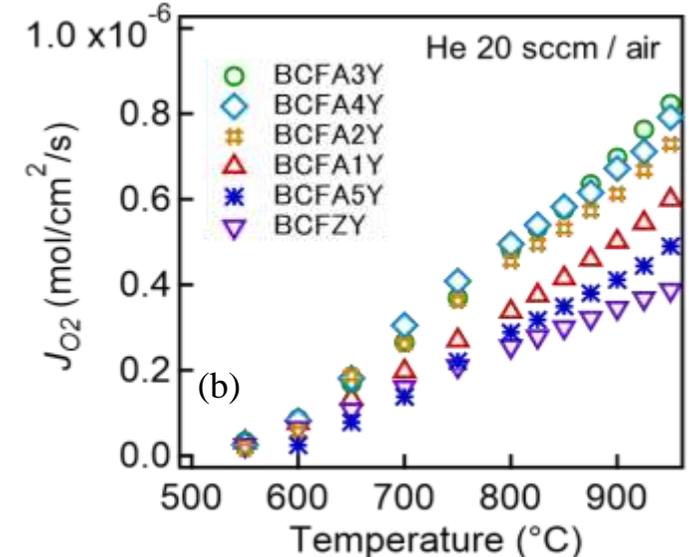


図2 作製した $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}A_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCFAY); A=A1~A5または $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCFZY)の(a)全導電率 σ_t 及び(b)酸素透過速度 J_{O_2} の温度変化

- A2-A4は空気極の性能が高いことが知られるBCFZYと同程度もしくはそれ以上の高い酸素透過性・全導電率を示した。
 → 新規高性能空気極材料として期待できる。

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き、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。

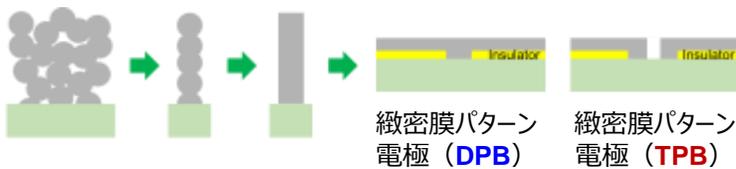
- ・代表的PCFC空気極材料の性能スクリーニング
- ・各電極材料における反応機構の解明
- ・コンポジット化, 中間層挿入等の影響の解明

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。

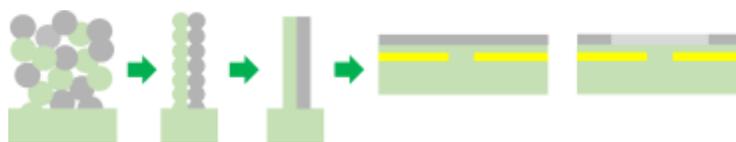
研究成果, トピックス

本研究で考案・作製したパターン緻密膜モデル電極

- ・二相界面・三相界面型



- ・コンポジット型



- ・中間層挿入型

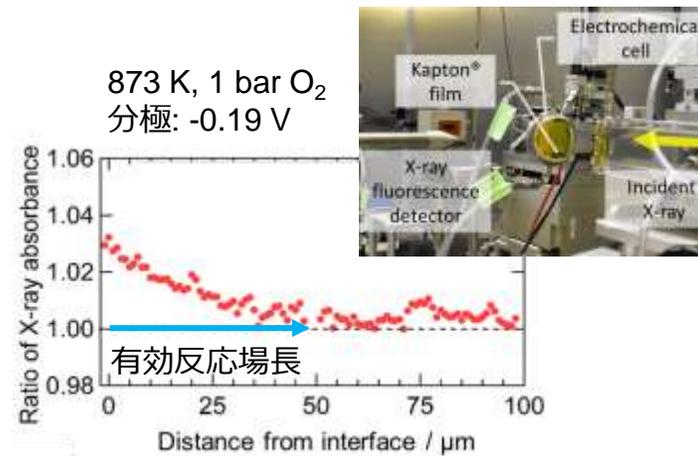


Fig. オペランドマイクロX線吸収分光によるPCFCモデル空気極における反応分布評価

電極反応分布のオペランド評価
✓ 有効反応場長の定量的評価に成功
→ 実電極の構造設計に活用

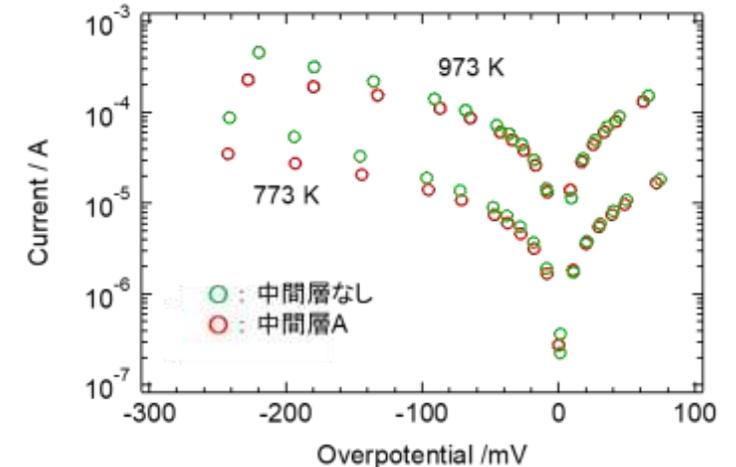


Fig. 中間層を導入したPCFCモデル空気極のIV特性

中間層挿入の効果

- ✓ モデル電極では顕著な性能向上はない
⇔ 多孔体電極との相違
- ✓ 電極焼結性向上, 元素拡散抑制に効果?

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）

WP1各機関の研究開発により提示される、空気極高性能化に向けた材料・構造の最適化設計を実現するための部材化・構造化技術の開発を行う。電極のミクロ・マクロ構造の制御や材料の複合化を可能とする技術を確認する。

研究開発目標、アプローチ

ノリタケ独自のセラミックインクでの加飾技術を応用し、PCFC電極用材料を用いたインク作製技術、インクジェット印刷による構造制御技術を確認することで、設計指針に基づいた電極組成・構造の適正化を実現する。

研究成果、トピックス

◎構造制御技術開発：厚み方向へのコンポジット組成制御

- ・現段階で有力な高性能空気極候補の材料を用いて厚み約8 μ mの組成傾斜構造電極の形成に成功

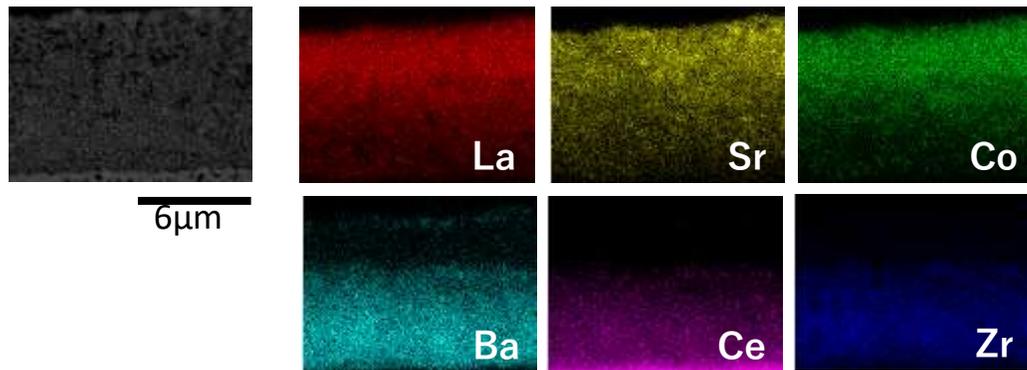


図1 組成傾斜コンポジット電極のSEM-EDXマッピング
 空気極： $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 、電解質： $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

◎技術移転への着手：インクジェット印刷電極PCFCセルの発電評価

- ・インクジェット電極が空気極として機能することを確認
- ・コンポジット化による分極抵抗低減効果を確認

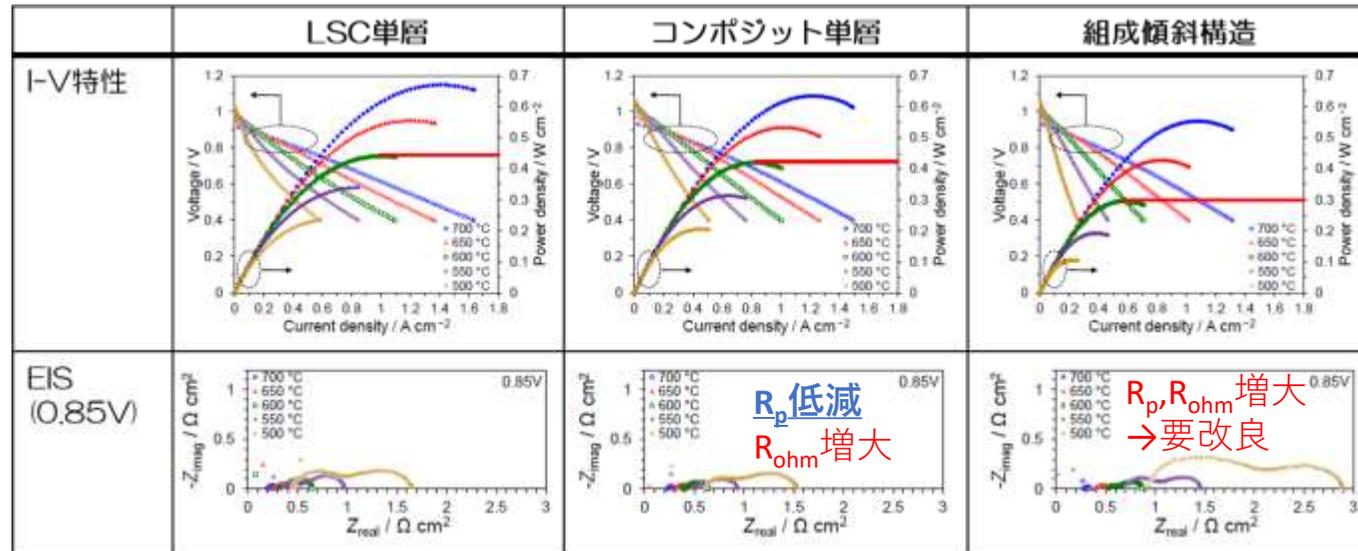


図2 インクジェット印刷電極の発電評価結果（WP2産総研ハーフセル）¹²

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

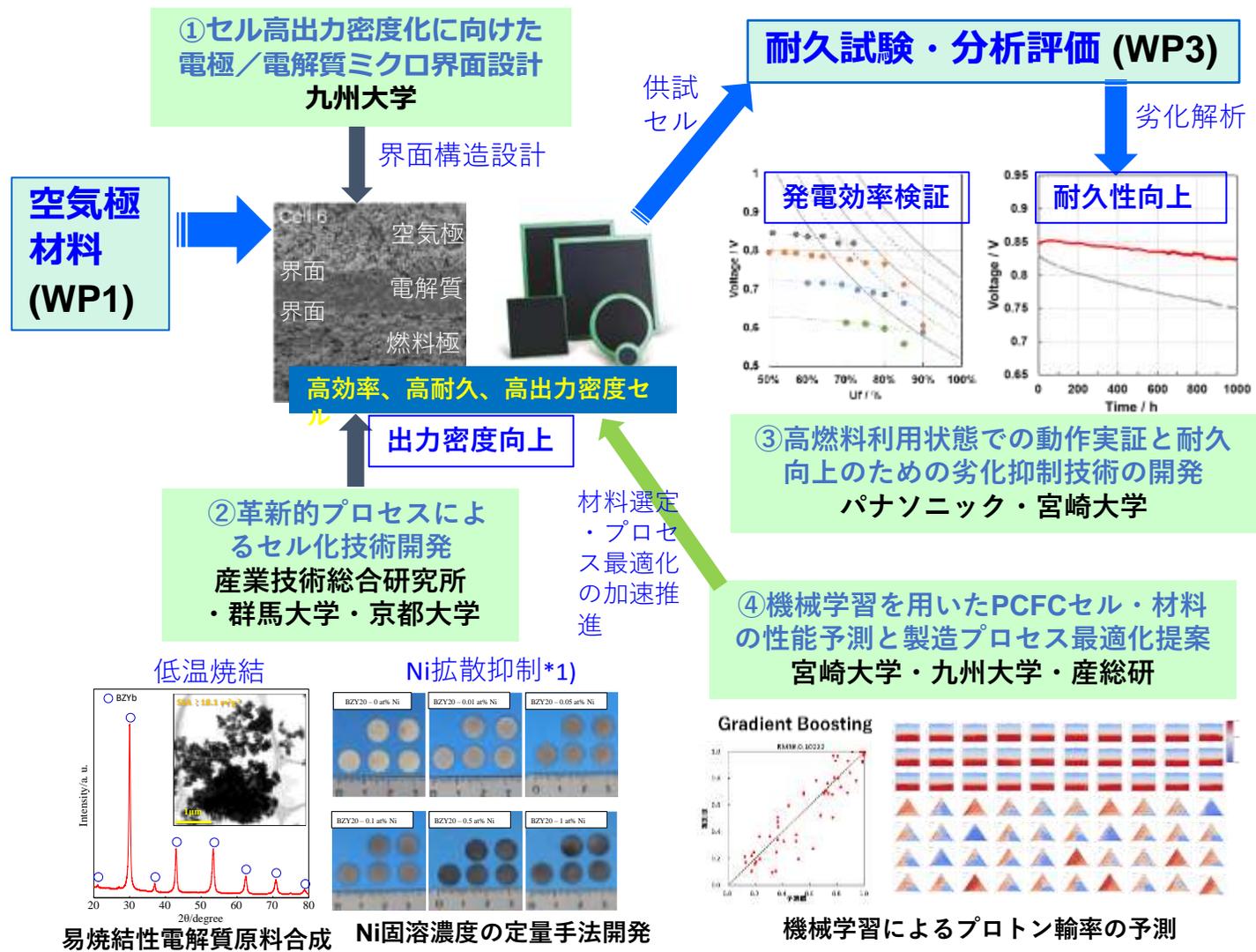
WP2 高効率・高出力密度セルの開発 成果報告



WP1～WP3が連携して事業推進、WP2はセル開発を担当

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

WP2 高効率・高出力密度セルの開発 (研究開発体制と実施テーマ)



○開発目標

- ・出力密度: 出力密度 > 1.3 W/cm² @ 500°C
- ・発電効率: 65%以上70%を見通す
- ・耐久性: 電圧低下率 1%/1000hr以下

○アプローチ

- ・電極/電解質界面構造 (九州大学)
- ・新規なセル製造プロセス (産総研、群馬大、京大)
- ・高効率実証、耐久性向上 (パナソニック、宮崎大)
- ・機械学習による研究加速 (宮崎大、九大、産総研)

○実施にあたって

- ・NEDO先導研究 (～2019) までの成果を活用
- ・WP1と連携して空気極
- ・WP3と連携して評価解析

*1) Niの拡散はセル性能を低下させる要因の1つ

3. 研究開発成果 (1)セル出力密度の向上 (産総研、他)

研究開発目標

FY2019 PJ前	FY2021 目標	FY2022 目標	FY2024 目標
0.5 W/cm ² (@600°C)	0.7 W/cm ² (@600°C)	1.3 W/cm ² (@600°C)	1.3 W/cm ² (@500°C)

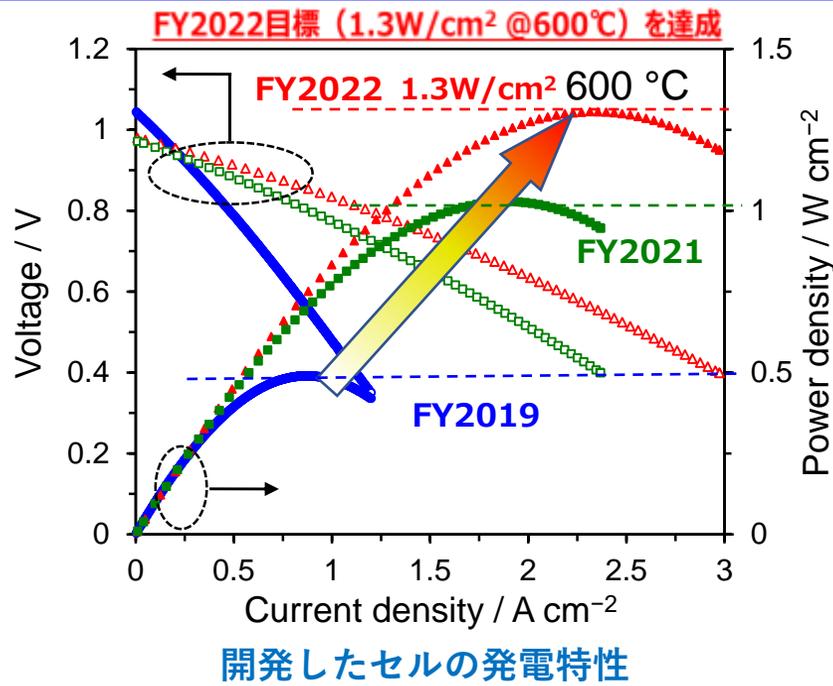
セル抵抗の低減



具体策と達成度

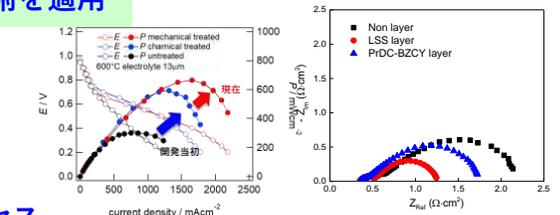
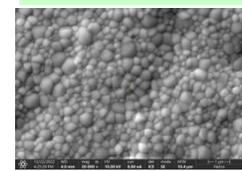
- 電解質薄膜化 13μm ⇒ 5μm
- 電解質原料 A/B比制御
- 焼成温度 1500°C ⇒ 1430°C (Ba揮発、Yb偏析抑制)
- 電極材料 LSCF ⇒ LBC/BZYb
- 電極/電解質界面の密着度向上

出力密度向上



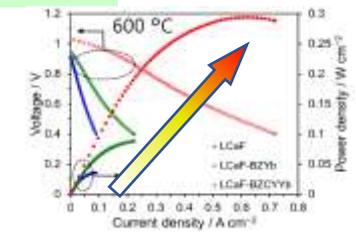
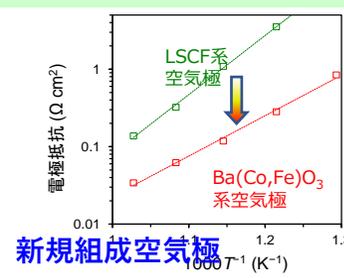
更なる性能向上に向けて

各機関の要素技術を適用



1300°C低温焼成プロセス

WP1新規空気極のセル実装を開始



革新セルTF

特許出願済

3. 研究開発成果

(2) 発電効率実証、耐久性向上 (パナソニックHD、宮崎大学他)

発電効率の向上

FY2022目標：DC効率55%以上

発電効率

=

電圧効率

×

電流効率

取り出せる電圧向上
⇒発電性能向上

燃料利用率Uf向上
⇒ガスリーク抑制
⇒電子リーク抑制

耐久性向上

FY2022目標：セル電圧低下率10%/kh以下

- ・ WP3 共同実施機関による1000時間耐久試験
- ・ WP3 電中研によるポスト評価、解析、外部PJとの連携
- ・ 劣化要因の解析：BZYb電解質へのCo拡散抑制等
- ・ コンポジット化、多孔質中間層導入による安定性向上

研究成果

① 高効率実証

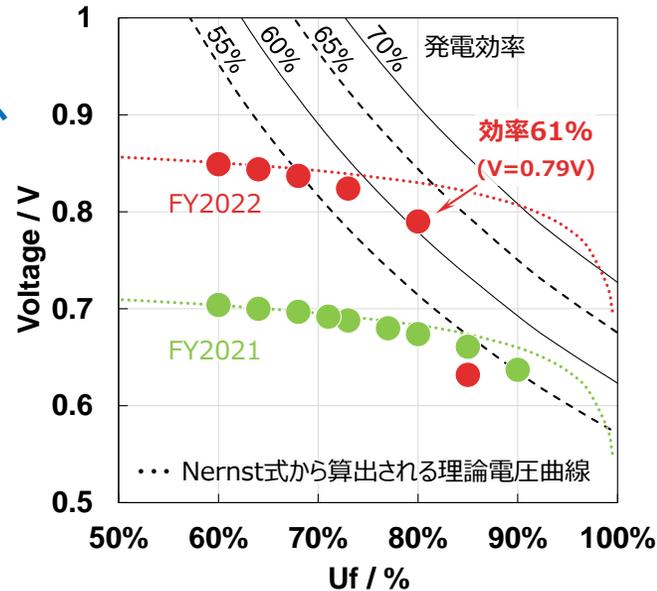
研究成果：電流密度0.3A/cm²、
Uf=80%で効率61%を確認

残課題：発電性能向上
(空気極性能向上)



PCFC評価装置 (パナソニック) 水素電流評価装置

電子リーク量の評価 (宮崎大)

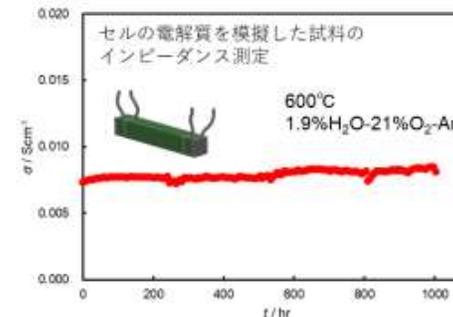


600℃、0.3A/cm²電流印加時のセル電圧の燃料利用率依存性と発電効率

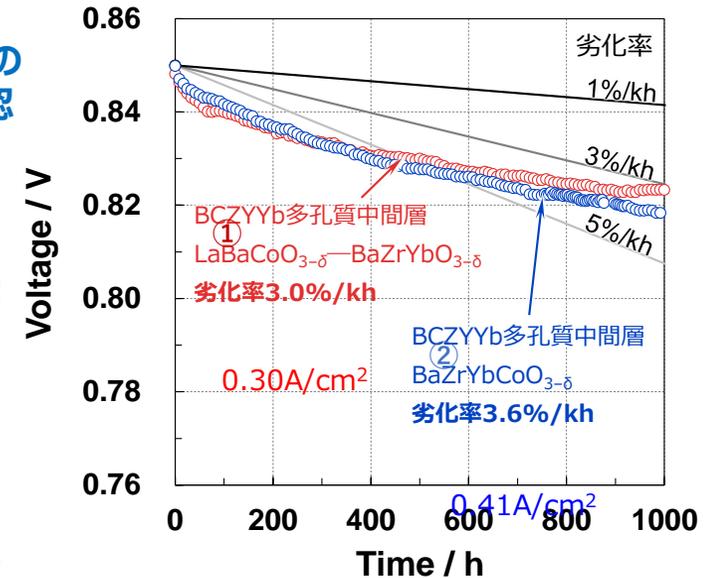
② 耐久性向上

研究成果：電流密度0.30A/cm²の
通電条件で劣化率3.0%/khを確認

残課題：実用条件での耐久性向上



電解質導電率の長期安定性評価 (宮崎大)

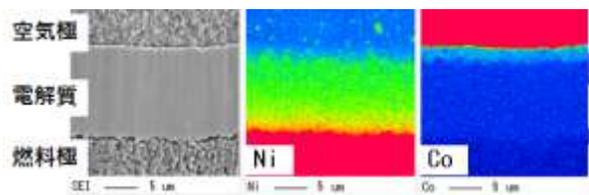


連続発電試験における電圧経時変化

3. 研究開発成果 (3) 要素技術 1 界面エンジニアリング (九州大学、他)

目的と課題

- セル性能向上 (電流密度/効率)、耐久性向上
- ⇒ 電解質/空気極の界面が律速、劣化の主要因となっている



空気極/電解質 界面

- ・遷移金属の拡散
- ・高抵抗層
- ・電極剥離

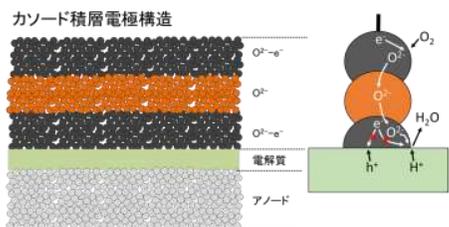
アプローチ

- ・電解質表面、空気極界面の詳細解析
- ・新規空気極構造 (積層構造、ダブルカムナー)
- ・中間層、界面層の導入、電解質表面改質

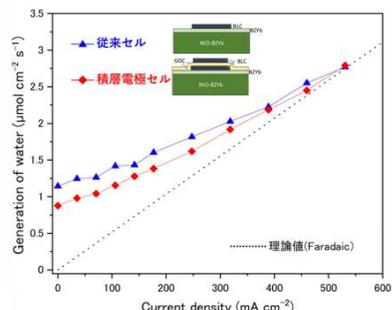


薄膜XRD測定/in-Situ XRD

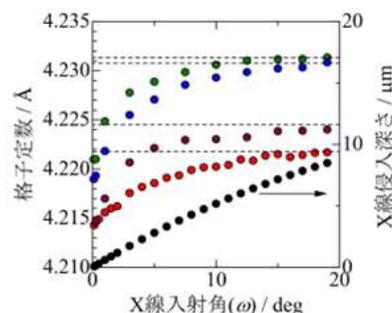
解決策



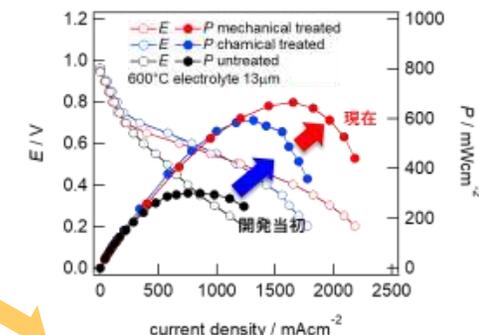
積層構造カソード (模式図)



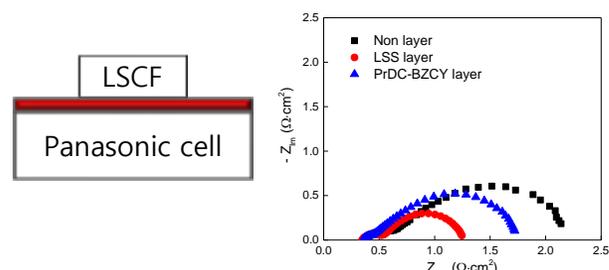
リーク電流抑制効果を確認 (九大)



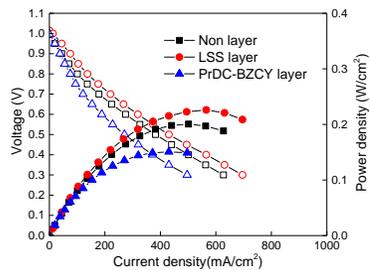
薄膜XRD測定による電解質深さ方向の格子定数計測 (産総研)
⇒電解質表面の組成ずれを示唆



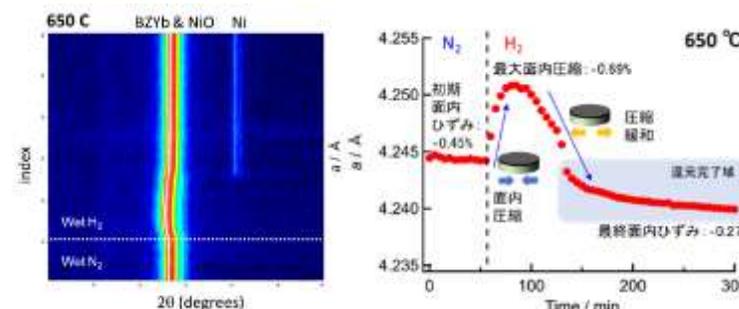
セル表面処理による出力密度向上効果を確認 (宮崎大)



空気極界面層導入による電極過電圧低減、発電性能向上効果を確認 (九大)



In-Situ XRDによるひずみ評価で還元処理時の応力変化を把握 (九大)



3. 研究開発成果 (3) 要素技術2 原料・新規プロセス (産総研、群馬大、京都大)

目的と課題

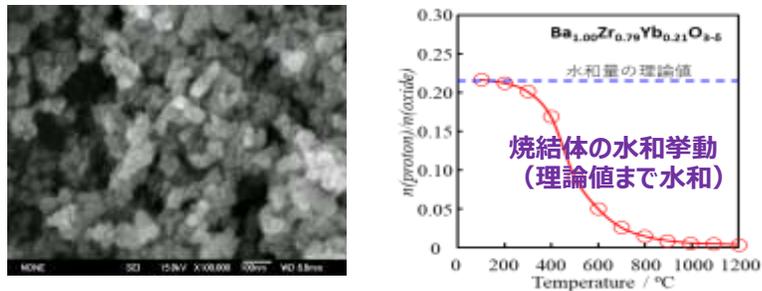
セル性能向上 (電流密度/効率)、耐久性向上
 ⇒ 電解質へのNi拡散がプロトン伝導度およびプロトン輸率を大幅に低下させている ⇒ 低温焼成が有効

アプローチ

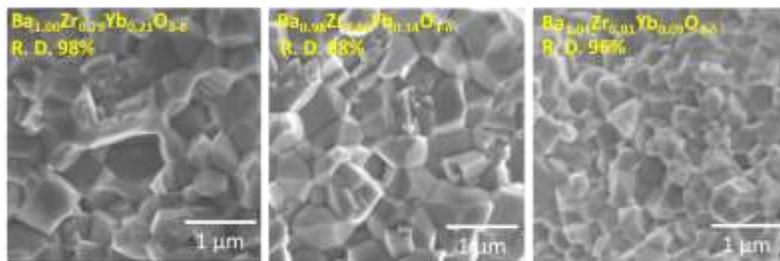
- ① 易焼結性ナノ粒子原料合成 (群馬大)
- ② 低温焼成を実現する電解質成膜プロセス (産総研)
- ③ Niの拡散を抑制する界面接合プロセス (京都大)

研究成果、トピックス

① 易焼結性電解質原料合成 (群馬大)

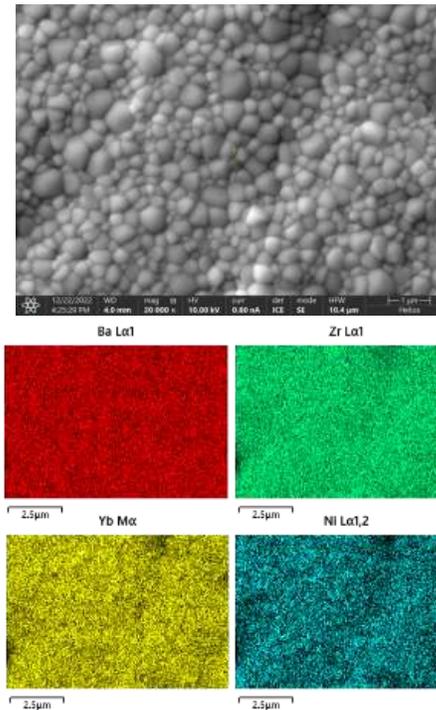


焼結助剤なしで1500°C焼成が可能な易焼結性 BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ} (BZYb)ナノ粒子を合成 (群馬大)



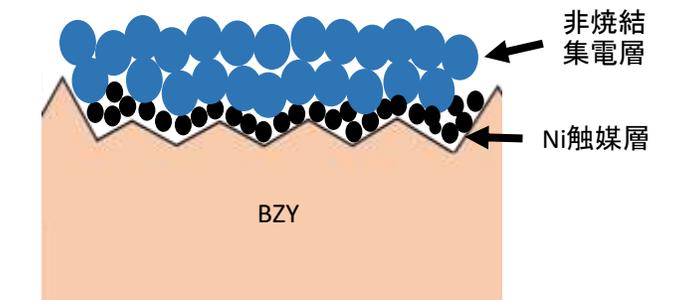
焼結体の微構造 / 通常焼結が困難なYbドーパ量でも緻密に

② 更なる低温焼成を目指した革新的電解質成膜プロセス (産総研)

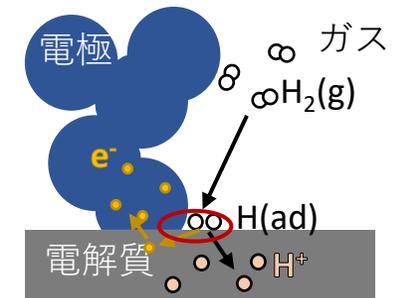


高活性原料の液相反応を活用した新規プロセス ⇒ 1300°C以下でBZYb電解質の緻密化に成功

③ Ni拡散抑制を目的とした電解質/Ni接合技術 (京都大学)



スパッタを用いた微細Ni膜作製と難焼結性集電層の作製



BZY電解質への電子伝導性付与によるアノード抵抗低減

3. 研究開発成果 (3) 要素技術3 機械学習による研究加速 (宮崎大、九州大、産総研)

研究開発概要(背景と目的)

機械学習により材料探索の時間やコストを削減し、さらにPCFC最適構成、プロセス推薦システムを開発することで機械学習をPCFC開発の加速ツールとする



研究開発目標、アプローチ

中間目標 (2022年度6月)

機械学習の基礎となるデータベースの構築
機械学習による 150万組成以上の材料物性予測

最終目標 (2024年度末)

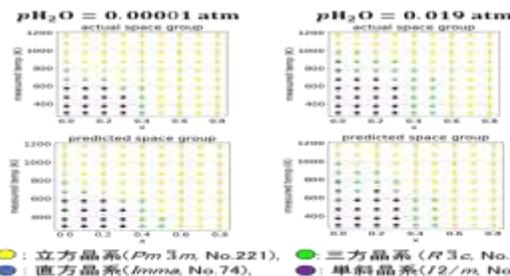
機械学習による研究開発の加速：機械学習により高効率・高出力密度セルを実現するための電解質、中間層を選定

研究成果、トピックス

機械学習を用いた PCFC セル・材料の性能予測と製造プロセス最適化提案：加速ツールとなるソフトウェア開発

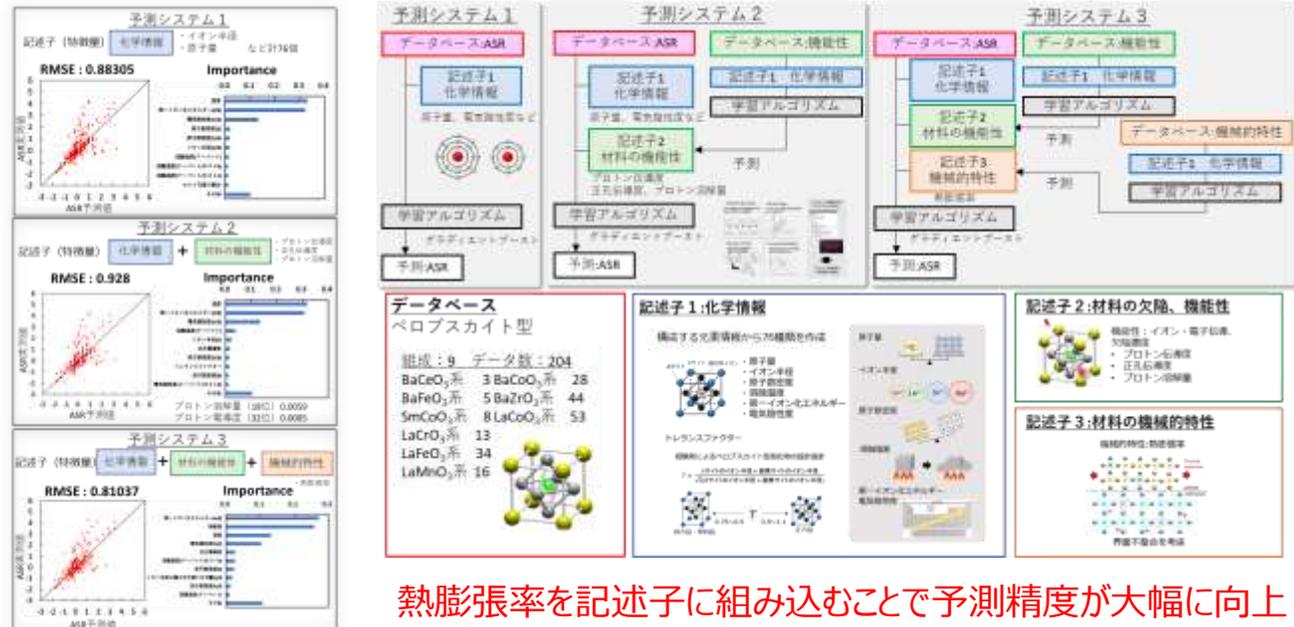


PCFCデータベースの構築 (産総研)



機械学習による結晶相予測 (産総研)

機械学習によるカソードASR予想ツールの開発 (宮崎大学・九州大学)



熱膨張率を記述子に組み込むことで予測精度が大幅に向上

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

WP3 セル評価・アプリケーション研究 成果報告



WP1～WP3が連携して事業推進、WP3は評価解析を担当

事業概要

1. 期間

開始 : 2020年7月
終了 (予定) : 2025年3月

2. 最終目標

開発目標	目標値
発電効率の向上	発電効率65%以上70%を見通す
出力密度の向上および空気極高性能化	出力密度 > 1.3 W/cm ² @500°C、分極 < 0.1 Ωcm ²
耐久性向上	電圧低下率 1%/1000 h以下

3. 成果・進捗概要

研究開発テーマ	実施機関	成果・トピックス
①セルの耐久性・信頼性及び出力変動負荷サイクル評価・解析	電中研・東京ガス・東邦ガス・エア・リキード	水素燃料中の水蒸気量による性能向上現象を解明、中間層導入により耐久性の向上、電解モードにおけるリーク電流量の測定
②電気化学測定による性能劣化要因特定技術の確立	産総研	電極反応素過程を推定し、性能向上のための改良指針を提案
③コストエンジニアリングによる製造プロセス及び高性能セル・システム設計	東工大	発電効率70%を超える水素およびメタン燃料による発電システムを構築
④セルスタックのマルチフィジックス数値解析技術の開発及び実験による確度検証	横浜国大	電解質内2次元のプロトン・ホール分布を解析するモデルを開発

①セルの耐久性・信頼性及び出力変動負荷サイクル評価・解析-発電特性評価-

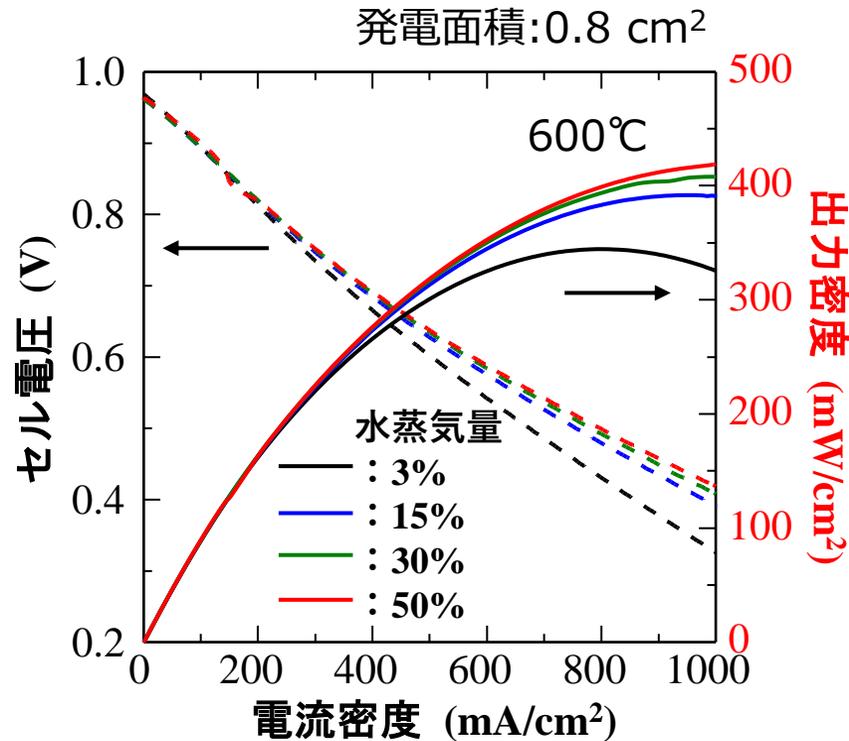


図 H₂中の水蒸気量と標準セルの発電特性
 空気極：水蒸気量3%の空気100 mℓ/min、燃料極：水蒸気量3～50%のH₂+N₂（流量100 mℓ/min）

- 水蒸気量の増加とともに、電解質中の水和量が増加し、移動可能なプロトン量が増加すると考えられる。⇒電解質の電気抵抗が低下し、出力密度が増加

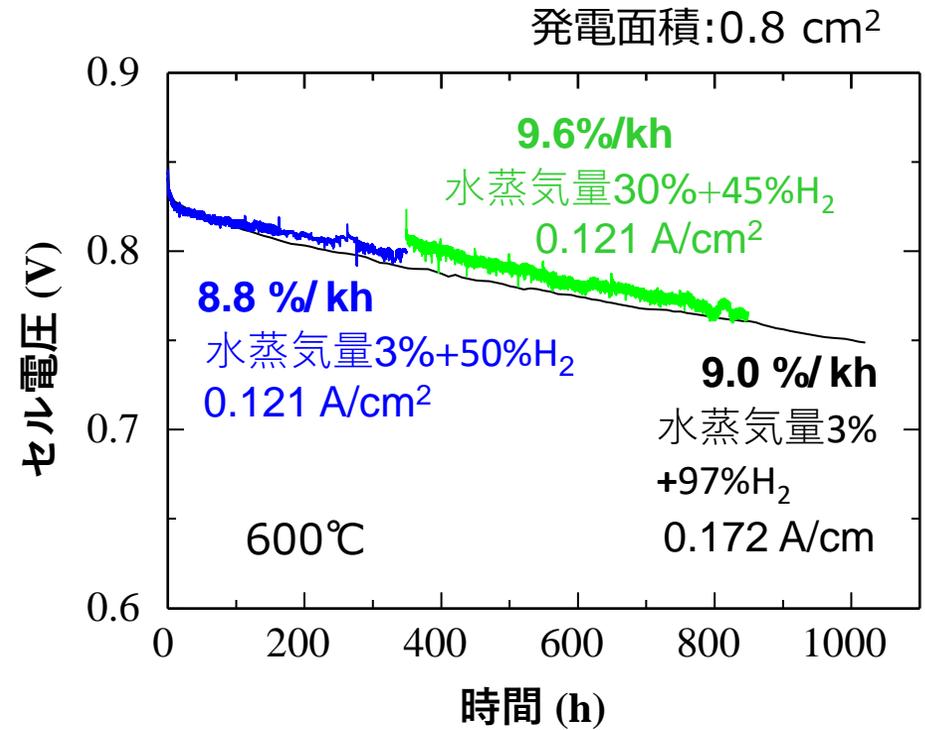
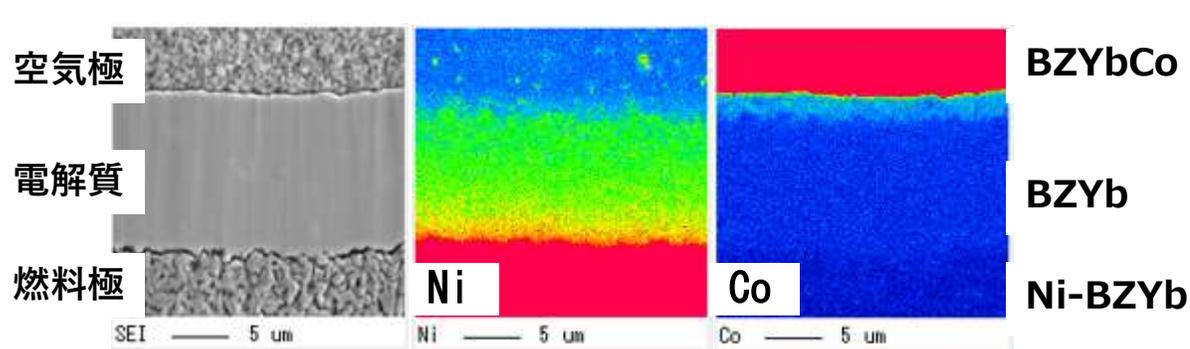


図 H₂中の異なる水蒸気量の標準セルの安定性試験
 空気極：水蒸気量3%の空気100 mℓ/min、燃料極：各水蒸気量のH₂+N₂（流量100 mℓ/min）

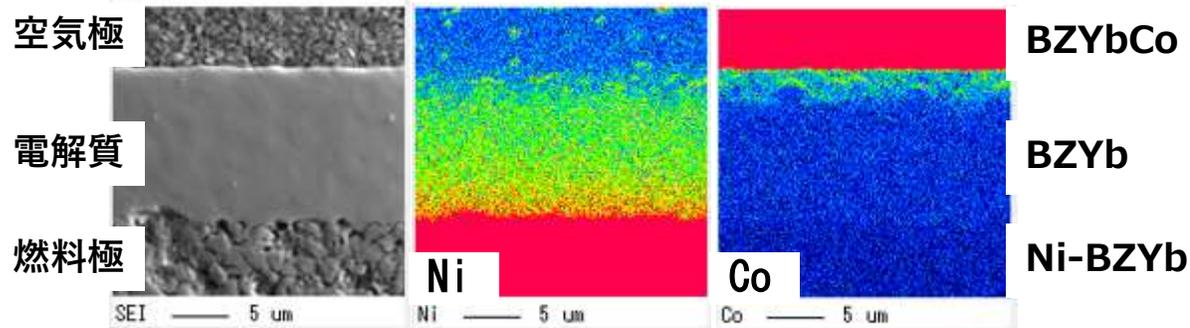
- 水蒸気量3%、30%における電圧低下率はそれぞれ8.8～9.6%/khとなり、この範囲の条件であれば発電性能の安定性に与える影響は小さい

3. 研究開発成果について：電力中央研究所・東京ガス・東邦ガス・パナソニック

①セルの耐久性・信頼性及び出力変動負荷サイクル評価・解析-安定性試験-



(a) 製造時の熱処理工程後



(b) 1000 h発電後

図 標準セルの断面:(a) 製造時の熱処理工程後、および (b) 600°C、1000 h発電後の電子顕微鏡像とNiのCoの組成像

- 燃料極中のNi元素と空気極中のCo元素が製造時の熱処理工程中に電解質へ拡散。またの発電試験後にはNi元素は空気極側方向の電解質中に拡散、Co元素は燃料極側方向の電解質中に拡散が進行

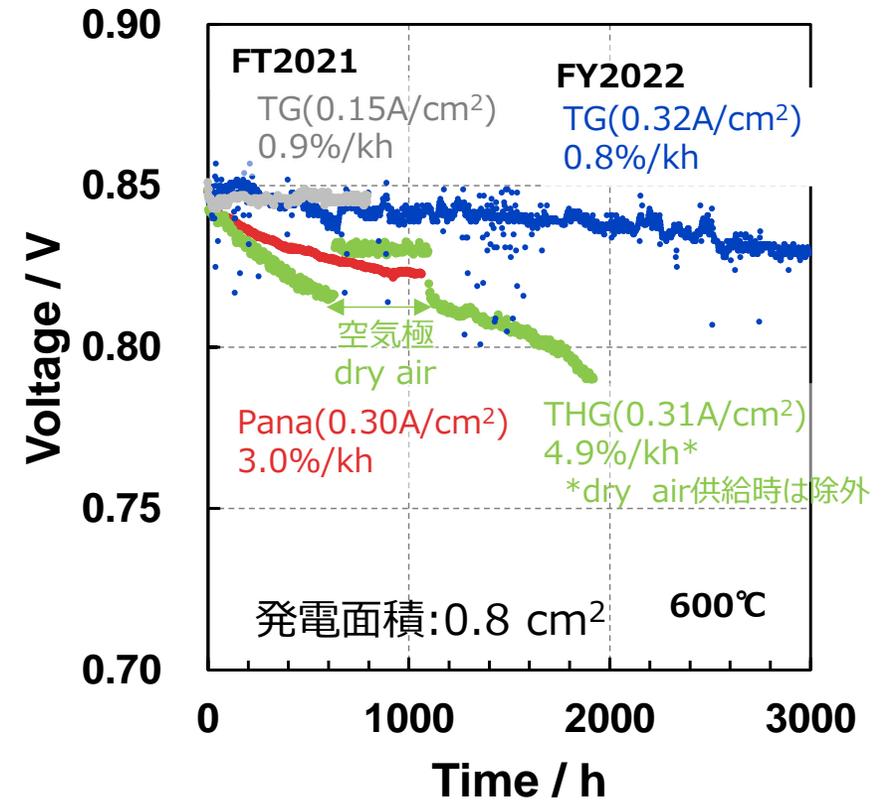


図 改良セルの安定性試験結果

初期の電流密度-電圧測定において、0.85 V時の電流密度で安定性試験を実施。燃料極：水蒸気量3%のH₂ 100 ml/min、空気極：空気100 ml/min

- 最も優れたもので600°Cにおいて3000 h稼働、0.8%/khの劣化率を示したが、セル毎に電流密度、発電性能の安定性ともにばらつきがあり、再現性の向上が課題

3. 研究開発成果について：エア・リキード・ラボラトリーズ

①セルの耐久性・信頼性及び出力変動負荷サイクル評価・解析-リバーシブル特性評価-

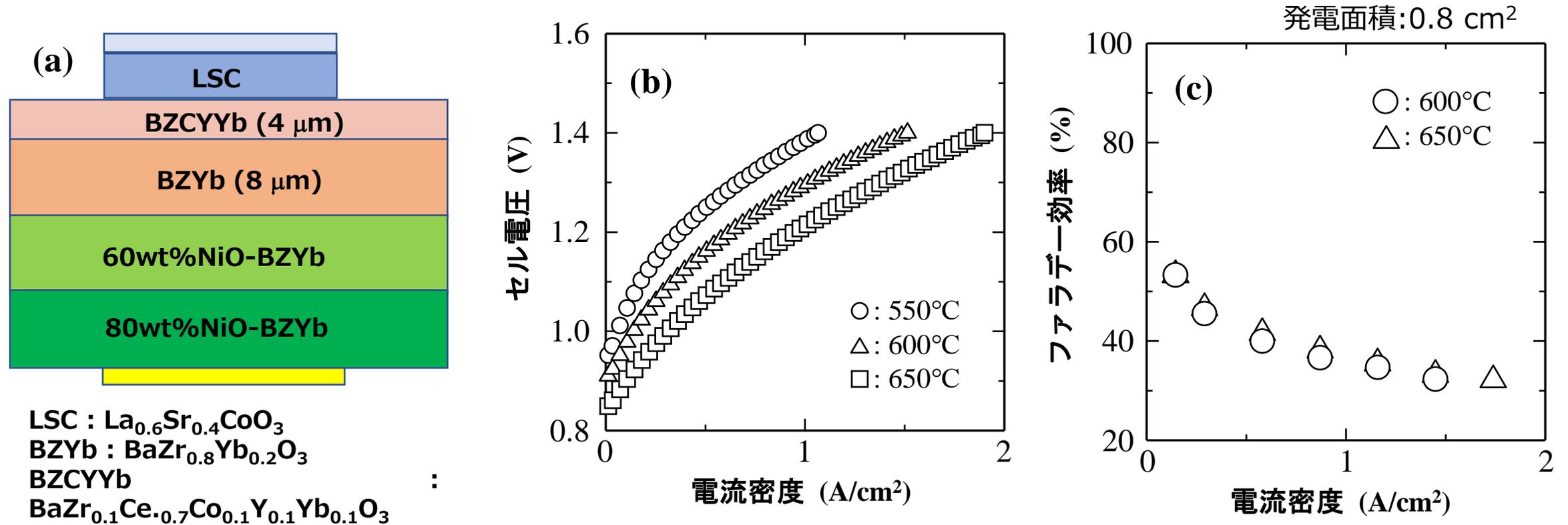


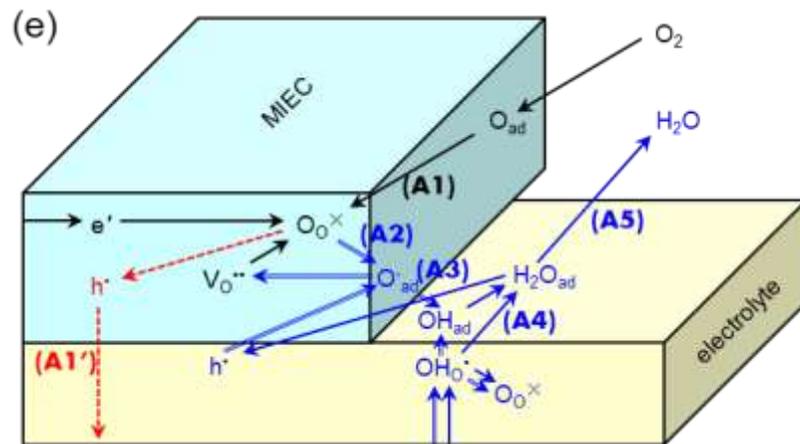
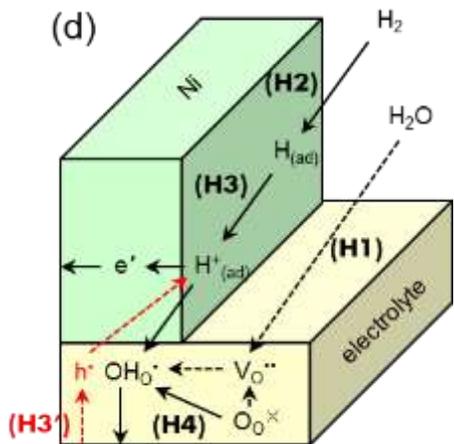
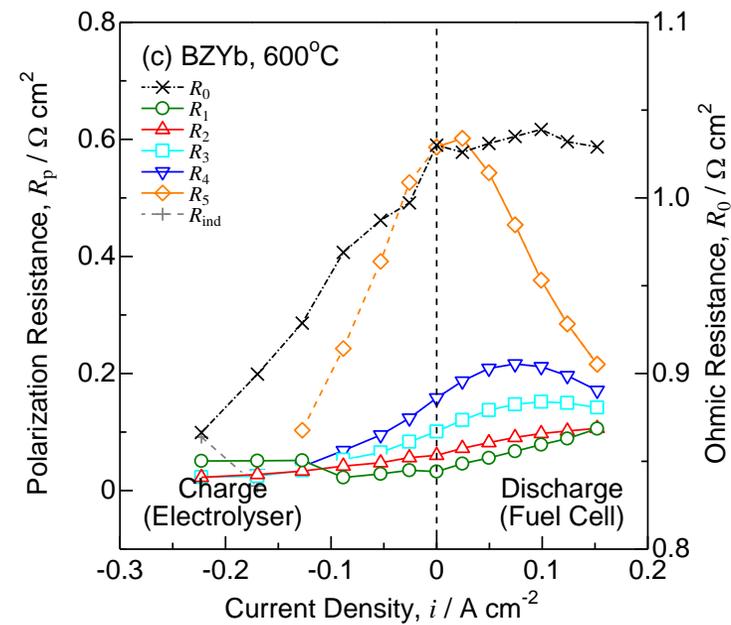
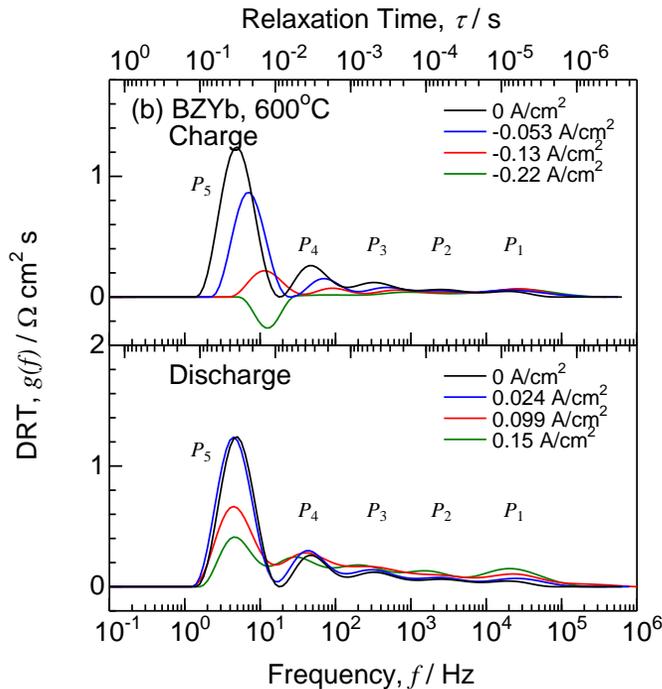
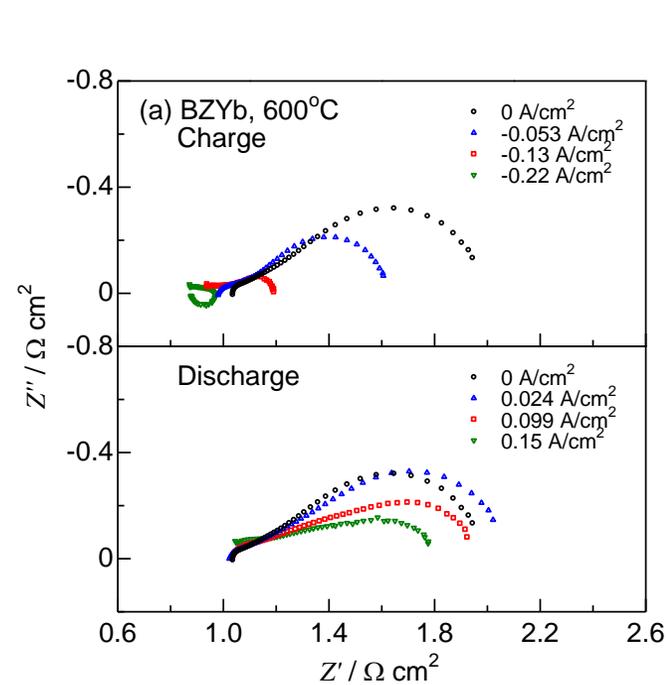
図 パナソニック製積層電解質形標準セルの(a)セル構成、(b)電解特性、(c)ファラデー効率

燃料極：水蒸気量3%の混合（10%H₂-Ar）ガス 100 mℓ/min）、空気極：水蒸気量20%の合成空気 100 mℓ/min

- 電流密度の増加とともにセル電圧は低下するが、これは電流密度の増加とともにファラデー効率が低下するためである。連続試験において、セル電圧は1.176 V⇒1.184 Vに増加し、ファラデー効率は46%⇒25%に低下。空気極のLa_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃の電極性能低下が原因

3. 研究開発成果について：産業総合技術研究所

②電気化学測定による性能劣化要因特定技術の確立

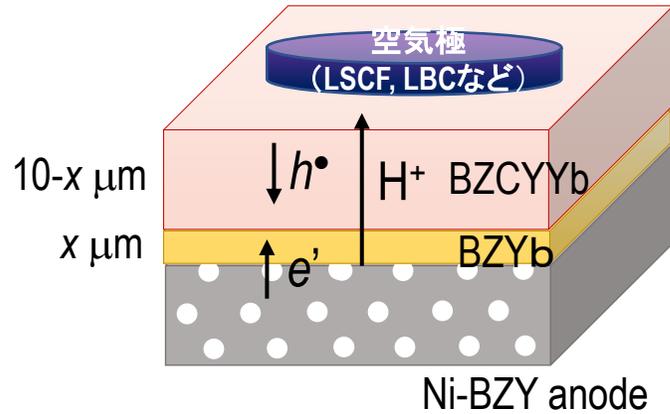


- (a) 燃料電池、電解モードにて、電気化学インピーダンスの電流密度依存性を測定
- (b) 緩和時間分布(DRT)解析によってスペクトル分離
- (c) DRT解析の結果から分極抵抗を算出。燃料電池モードで空気極抵抗(R_3 - R_5)が極大を示すことを発見
- (d) (e) (c)の結果からPCFC電極反応素過程を推定。今後、劣化要因特定に活用

3. 研究開発成果について：東京工業大学

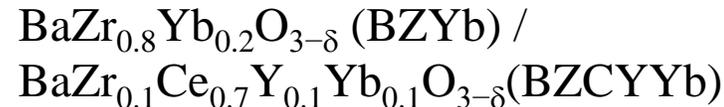
③コストエンジニアリングによる製造プロセス及び高性能セル・システム設計

①積層電解質形PCFCの提案

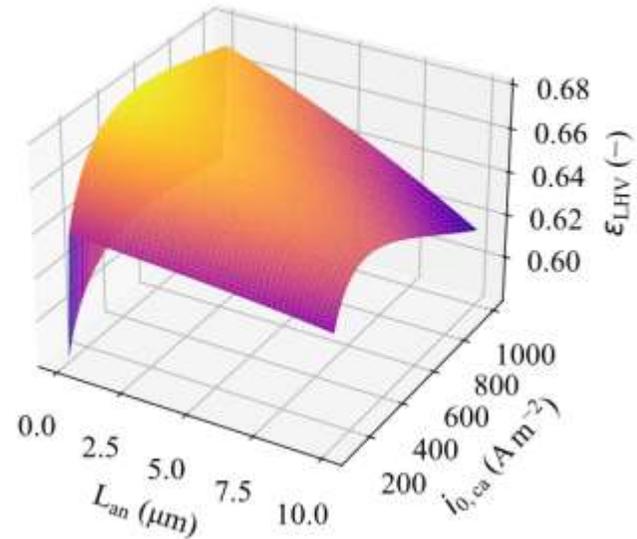


積層電解質形セル設計に基づき、プロトン、ホール、電子の輸送制御により発電効率向上を提案

セル構成:



②セル効率の最適化計算



電極反応も考慮したモデルを構築し、電解質内のリーク電流を考慮したセル効率の最適化を実施

→ 実際の単セル作製に基づき、実験によるOCV向上も観測

③5 kW-PCFCシステム評価

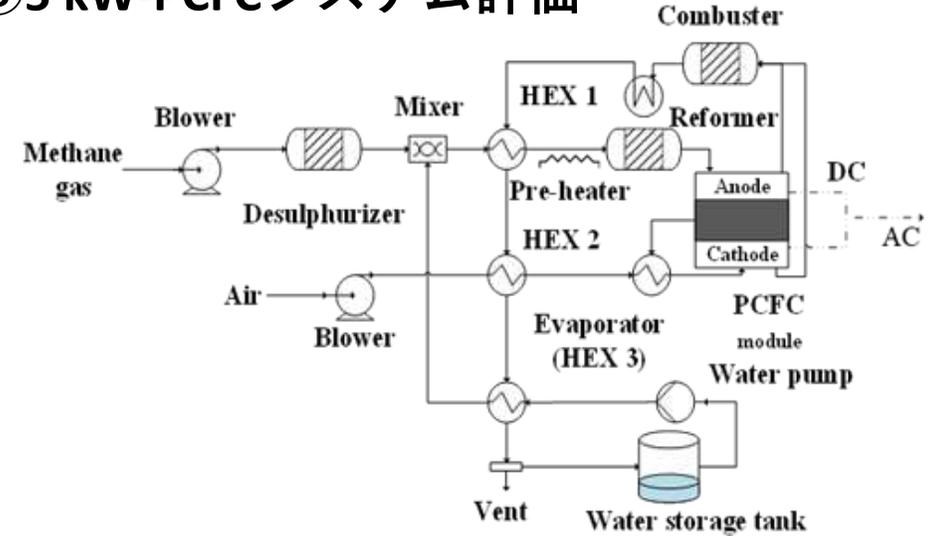


表1 5 kW-PCFCシステム評価結果の一例

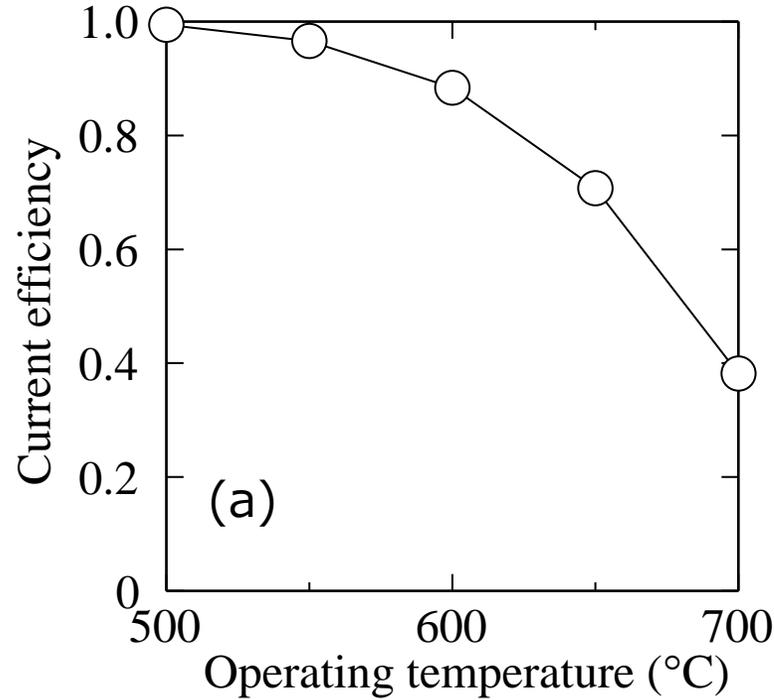
作動温度 (°C)	燃料利用率 (-)	セル電圧 (V)	電流効率 (%)	発電効率 (%LHV)
600	0.95	0.89	0.95	70

BZYb|BZCYYb積層形セルの効率評価 600°C, 300 mA/cm²,
 燃料極: 3% H_2O /97% H_2 , 空気極: 3% H_2O /19.4% O_2

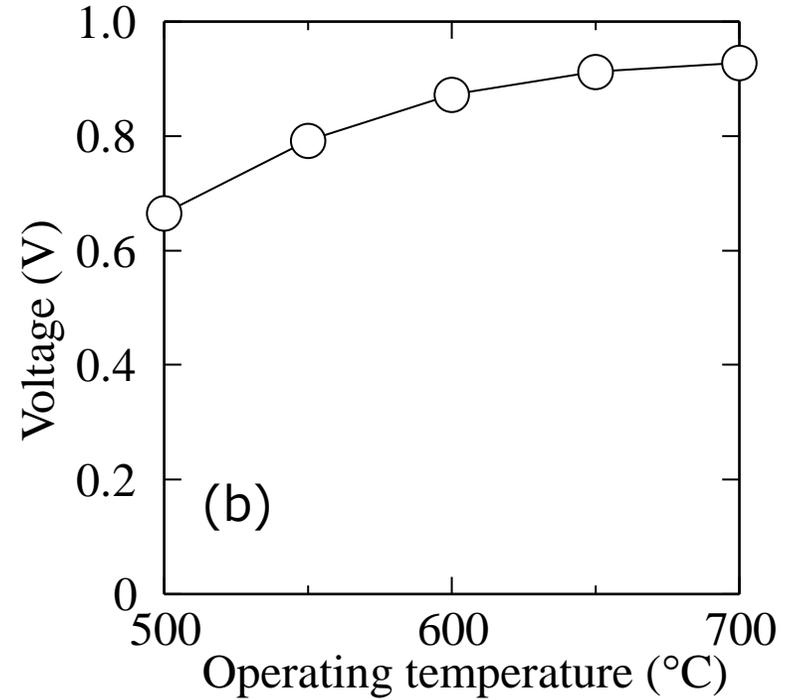
水素およびメタン燃料による発電システムを構築し、直流端70%(LHV)の発電効率を達成する条件を明らかにすることで、発電効率70%(LHV)に到達する見通しを得た

3. 研究開発成果について：横浜国立大学

④セルスタックのマルチフィジックス数値解析技術の開発及び実験による確度検証



電流効率はやセル温度が上昇するに従って低下するが、500°Cにおいては99%以上の高い値を示す



発電電位は高温側でより高い電位を示す。これは高温側で反応過電圧が減少し、電解質中のプロトン伝導度が増加したため

図 温度ごとの(a)電流効率と(b)発電電位(300 mA/cm², 膜厚12 μm)

- 宮崎大学 (WP2) で測定された温度・ガス組成ごとのプロトン伝導率を用いて電解質内のプロトン拡散係数を算出し、電解質内2次元のプロトン・ホール分布を解析するモデルを開発
- モデルの妥当性を検証するために産総研において開発・測定された電流電圧特性と比較し、良好な一致。550°Cから600°Cの範囲で最も高いエネルギー効率が得られることを計算により検証

3. 研究開発成果について：産業総合技術研究所

⑤ シーズ・ニーズ比較検討

1. 米国や欧州の研究開発機関における最新技術動向調査

- 米国DOEのAMRミーティングおよびEFCE2022国際会議にWeb参加して海外トップランナーのセル性能および海外企業の研究開発動向を調査

【AMRミーティング】

- ・米国ではDOEが主導してプロトン伝導セルのターゲットを電解水素製造としたプログラムが複数進行
- ・新規企業の参画も有

【欧州のEFCE2022】

- ・動向調査プロトン伝導セル関連の研究発表件数が倍増
- ・世界初の高温水蒸気電解システムの実証計画やメタルサポートセルの開発が進行中であるなどの情報を得た。

2. PCFC開発の普及活動

- 第124回SOFC研究会にて「プロトン伝導セラミックセル研究開発の最前線」を企画開催した。

3. 研究開発成果（特許，論文，対外発表）

(1) 出願特許

2022年度に6件出願済

出願機関	内容（タイトル）
名古屋工業大学	イオン輸率評価法
ノリタケカンパニーリミテド	インクジェットインク
パナソニックホールディングス	膜電極接合体、電気化学セルおよび燃料電池システム
	電極触媒、膜電極接合体、電気化学セルおよび燃料電池システム
産業技術総合研究所	プロトン伝導セラミックセル
	プロトン伝導セラミックセル用多孔質構造体及びそれを用いたプロトン伝導セラミックセル

(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

発表種別	学会発表		論文発表	
	2020～2021年度実績	2022年度（発表済み）	2020～2021年度実績	2022年度（投稿承認済み）
WP1	20	18	4	7
WP2	32	23	6	4
WP3	29	23	3	1
合計	81	64	13	12

(3) 成果普及活動

- ① 展示会：国際ナノテク展(nano tech 2023)に出展
(産業技術総合研究所、群馬大学)
- ② 学会（特別企画セッション等）
 - ・日本セラミックス協会 秋季シンポジウム オーガナイズドセッション
 - ・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）
- ③ 今後の予定
 - ・日本セラミックス協会秋季シンポジウムおよび The 15th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM15) オーガナイズドセッション
 - ・(SSPC-21) ポストSSPC-21 (The 21st International Conference on Solid-State Protonic Conductors)
海外研究者との交流会議
 - ・プレスリリースを検討中（横浜国大・産総研）

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

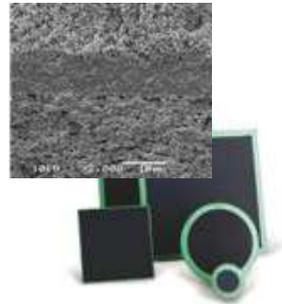
- ・電極反応機構の解明に取り組み、高性能化のための指針を提示
- ・中間層導入効果の検討、電極反応場の定量評価
- ・インクジェット印刷による構造化、組成傾斜構造



WP2への技術移転を開始 ↓ 材料

(2) WP2 高効率・高出力密度セルの開発

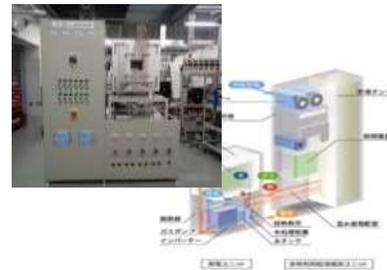
- ・セルの出力密度を2.6倍まで向上
- ・高効率の可能性を実証（発電効率61%）
- ・セル性能、耐久性向上のための要素技術開発



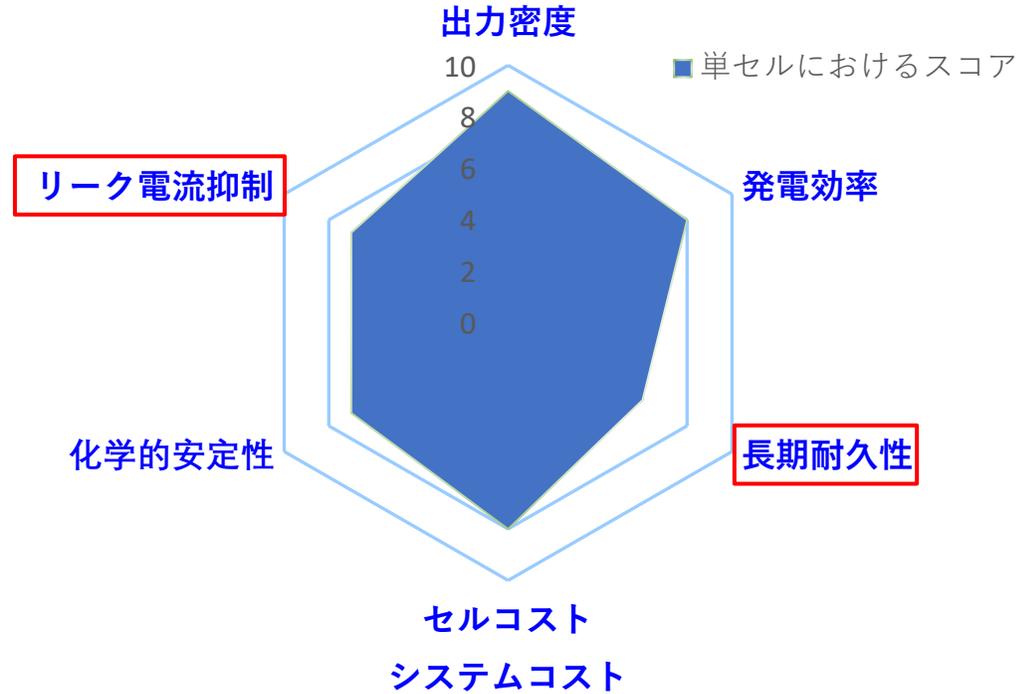
↓ セル

(3) WP3 セル評価・アプリケーション

- ・基礎発電特性評価と安定性試験（最大試験時間：1000h）
- ・緩和時間分布(DRT)法による抵抗分離技術を確立
- ・中間層/電解質の膜厚比の適性化⇒リーク電流抑制効果と効率を試算
- ・マルチフィジックスモデルにより高い精度でセル特性を再現



PCFCセル開発の達成度（自己評価）

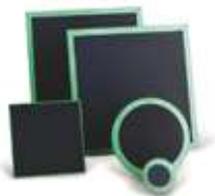


○ 600℃でのセル性能は実用に近いレベルまで達している
 今後はWP1空気極によりさらなる低温化を目指す。
 △ 長期耐久性およびリーク電流抑制が課題
 劣化要因の解析から着実に耐久性は向上
 超高効率実現のためにはリーク電流抑制が必要

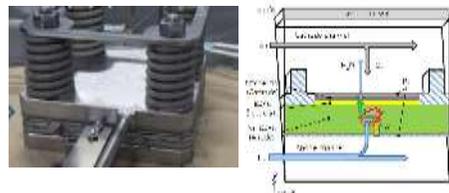
4. 今後の見通し (3)実用化に向けた取組みと連携体制

(1)実用化を見据えた材料・セル開発

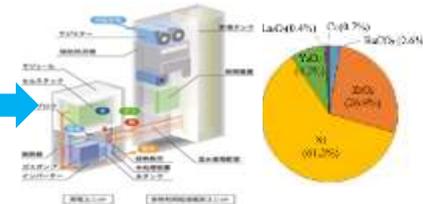
PCFC 材料・セル



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

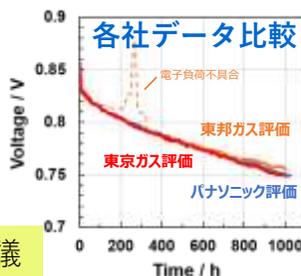
(2) ユーザー企業によるセル評価 (WP3)

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)

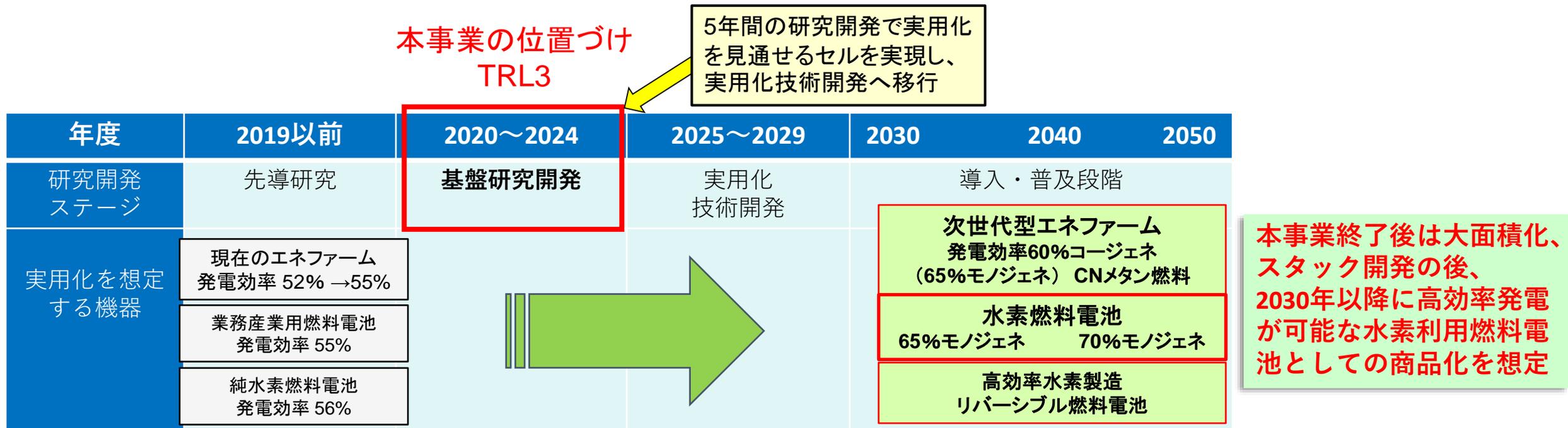
東京ガス(株)、東邦ガス(株)
エア・リキード・ラボラトリーズ

関心表明企業

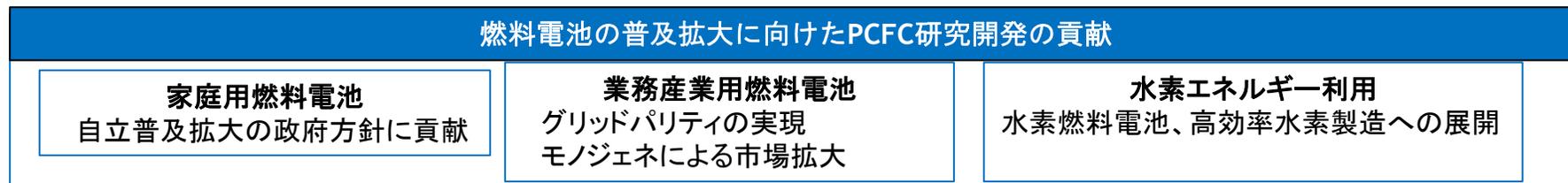
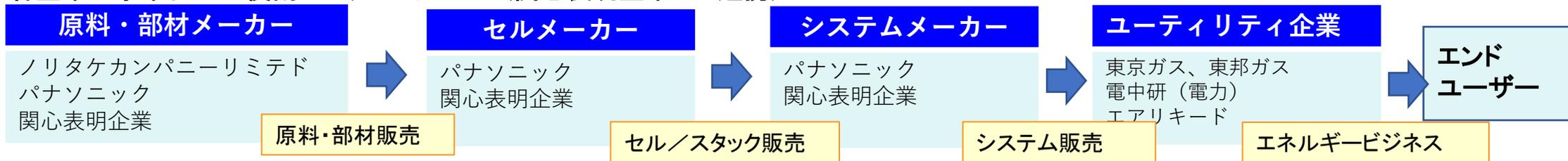
イムラ・ジャパン(株)、住友電工(株)、(株)IHI、
三井金属鉱業(株)、日本特殊陶業

- ・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



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)





ご清聴ありがとうございました。

バックアップスライド（WP2 各機関の研究開発成果詳細）

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

WP2高効率・高出力密度セルの開発

2022年度研究成果・トピックス（まとめ）

研究開発テーマ	実施機関	2022年度成果
①セル高出力密度化に向けた電極／電解質ミクロ界面設計	九州大学	<ul style="list-style-type: none"> ・界面エンジニアリング ・2層構造空気極で電子リーク抑制 ・空気極界面層導入で電極性能向上
②革新的プロセスによるセル化技術開発	産総研	<ul style="list-style-type: none"> ・出力密度を1.3W/cm²@600℃まで向上 ・WP1空気極の適用検討を開始
	京都大学	<ul style="list-style-type: none"> ・電解質へのNi拡散を抑制するプロセス
	群馬大学	<ul style="list-style-type: none"> ・易焼結性電解質原料合成（BZYb, BZCYYb）
③高燃料利用状態での動作実証と、耐久向上のための劣化抑制技術の開発	パナソニック 宮崎大学	<ul style="list-style-type: none"> ・発電効率61%(DC)を確認 ・劣化評価のための電極素反応解析 ・効率、耐久性改善のための要素技術
④機械学習を用いたPCFCセル・材料の性能予測と製造プロセス最適化提案	宮崎大学 九州大学 産総研	<ul style="list-style-type: none"> ・プロトン伝導度、輸率の予測システム構築 ・熱膨張係数の予測と単相可否システム構築 ・機械学習用PCFCデータベース構築

プロジェクト最終目標	
開発目標	目標値
発電効率	発電効率65%以上70%を見通す
出力密度	出力密度>1.3 W/cm ² @500℃
耐久性	電圧低下率1%/1000hr以下



2022年度成果

目標項目	実績
発電効率	DC61%を達成
出力密度	出力密度1.3 W/cm ² @600℃（2019の約2.6倍）
耐久性	電圧低下率3%/1000hr@0.3A/cm ²

3. 研究開発成果

②-1 革新的プロセスによるセル化技術開発 (産業技術総合研究所)

研究開発概要(背景、目的、課題)

プロトン伝導セラミック燃料電池 (PCFC) 普及のためには、コストに直結する単セル出力密度を向上させることが必要

プロトン伝導セラミックスの難焼結性のため、セル化における焼結温度が非常に高いことが課題 (1500℃以上)

燃料極のNiが電解質に拡散、電解質のBaが揮発

研究開発目標、アプローチ

「①低温反応焼結による低温焼結プロセス」と「②部材間の強固な界面を実現する界面接合プロセス」を軸にしたセル化プロセス開発に取り組み、出力密度向上を目指す

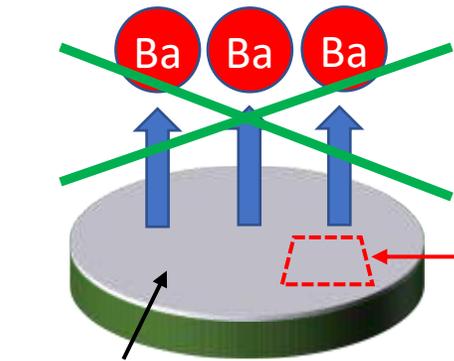
FY2019 PJ前	FY2021 目標	FY2022 目標	FY2024 目標
0.5 W/cm ² (@600℃)	0.7 W/cm ² (@600℃)	1.3 W/cm ² (@600℃)	1.3 W/cm ² (@500℃)

研究成果、トピックス

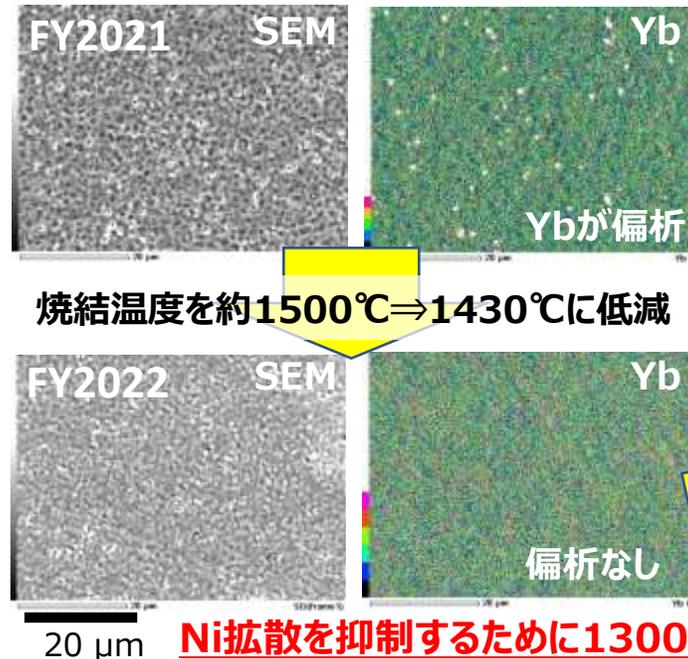
【成果①：出力密度向上】

- ・焼結温度を下げることで、Ba揮発を低減し、Yb偏析を抑制
- ・低い焼結温度でも、5μm以下の緻密薄膜電解質を製造するプロセスを確立

原料粉末の組成を制御することにより焼結性を向上、焼結温度を低温化



高温焼結時のBa揮発を低減

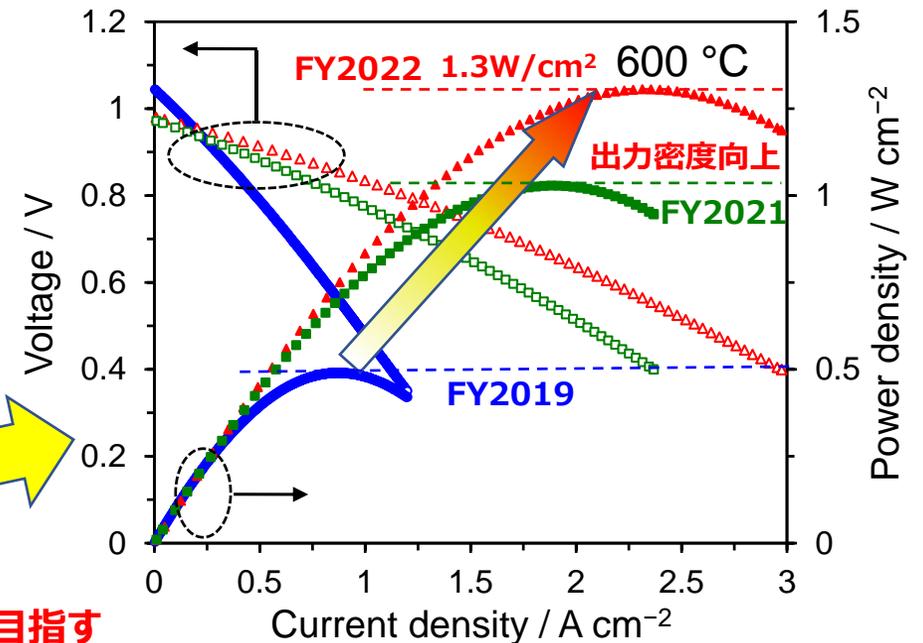


焼結温度を約1500℃⇒1430℃に低減

Ni拡散を抑制するために1300℃以下を目指す

特許出願

FY2022目標 (1.3W/cm² @600℃) を達成

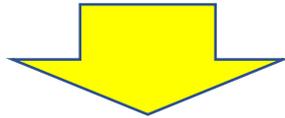


研究成果、トピックス

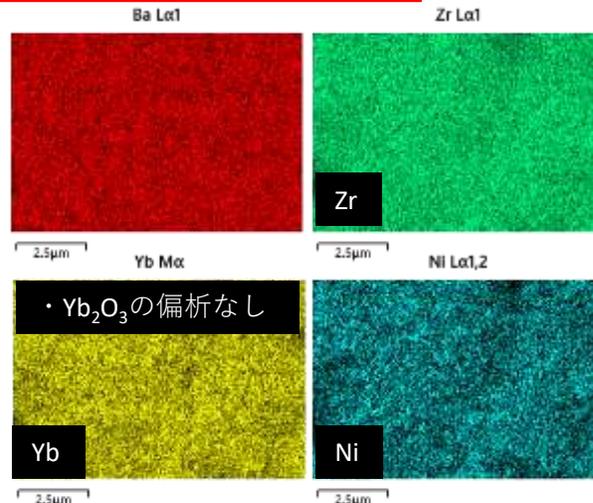
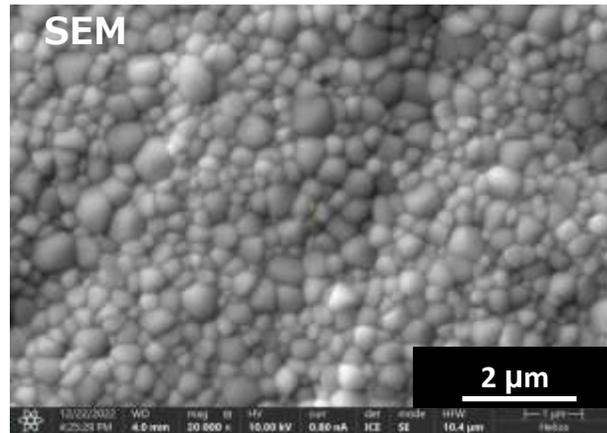
【成果②：低温焼結技術開発】

- ・さらなる低温焼結を目指し、液相を活用した新規プロセスを開発
- ・1300℃以下で電解質の緻密化に成功

高活性な原料での合成反応を利用して、低温で粒成長を促進



1300℃で緻密BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O₃薄膜を作製に成功

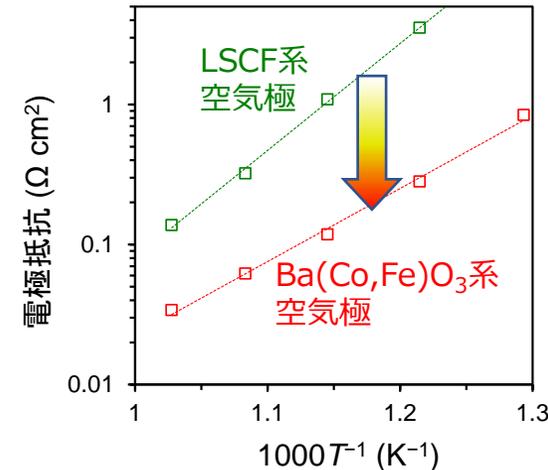


FY2023において、本技術によるセル製造に本格着手
⇒ **Niの拡散抑制**を目指す

【成果③：WP1空気極のセル実装】

- ・WP1開発空気極を産総研セルへの実装に着手
- ・セル高性能化の可能性を示唆

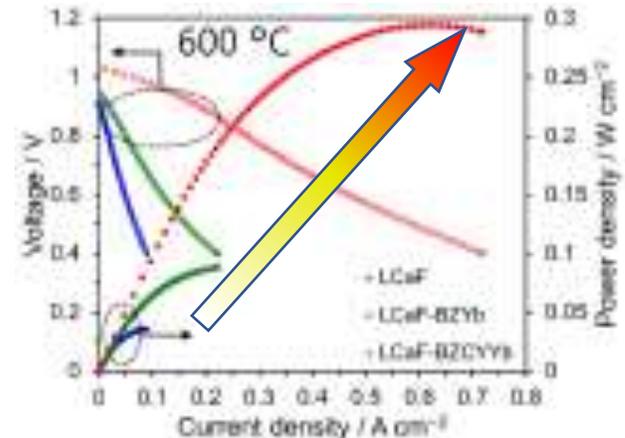
(1) 新材料Ba(Co,Fe)O₃系空気極の電極性能を確認



新しい空気極材料で電極抵抗が低減できることを確認

- ・従来空気極であるLSCF系材料と比較し、大きく電極抵抗が低減
 - ・最適化により、さらなる性能向上の可能性を有する
- LSCF: La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃

(2) 高耐久Co-free空気極の最適化



特許出願

LCaF: La_{0.65}Ca_{0.35}FeO₃
BZYb: BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O₃
BZCYyb: BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃

Ce含有プロトン伝導体をコンポジットすることで、出力密度が大きく向上することを見出した

3. 研究開発成果 ③ 高燃料利用状態での動作実証と、耐久向上のための劣化抑制技術の開発 (パナソニックHD)

研究開発概要(背景、目的、課題)

PCFCの実用化に向け、①高効率実証と②耐久向上に向けた技術開発を実施

- ①高効率実証
高燃料利用状態での発電実証
- ②耐久向上
劣化メカニズムの解明と、それに基づく劣化率の改善

研究開発目標、アプローチ

- ①高効率実証：目標DC効率55%以上
φ60mmの単セルにより供給ガス流量、電流値を規定した条件で、高燃料利用状態での発電実証を実施
- ②耐久向上：セル電圧低下率10%/kh以下
1000hの定電流試験により電圧低下率を算出し(初期電圧0.85V)、評価後セルの解析により劣化要因を解明

研究成果、トピックス

①高効率実証

研究成果：電流密度0.3A/cm²、U_f=80%で効率61%を確認

残課題：発電性能向上
(空気極性能向上)

セルサイズ φ60mm

セル構成

燃料極 Ni-BaZrYbO_{3-δ}
電解質 BZYbO_{3-δ}
空気極 LaSrCoO_{3-δ}

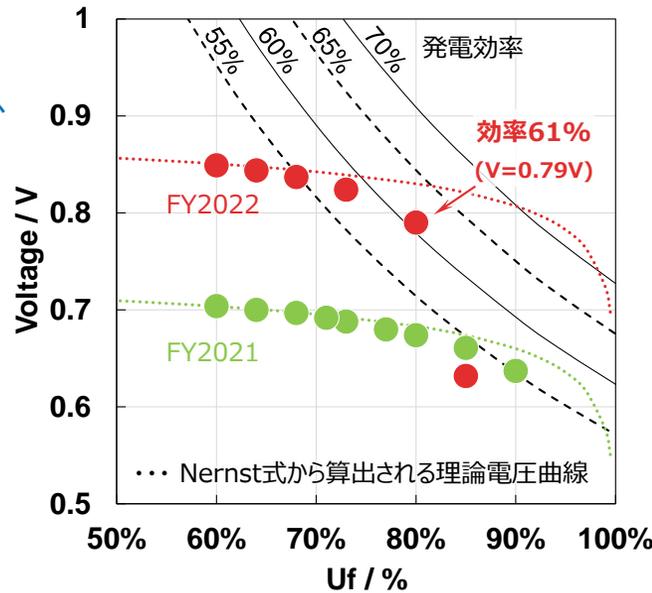
燃料極ガス：

3%H₂O-48.5%N₂-48.5%H₂

空気極ガス：

3%H₂O-97%Air

(U_{air}=30%@0.3A/cm²)



図XX 600℃、0.3A/cm²電流印加時のセル電圧の燃料利用率依存性と発電効率

②耐久向上

研究成果：電流密度0.30A/cm²の通電条件で劣化率3.0%/khを確認

残課題：実用条件での耐久性向上

セルサイズ φ20mm

セル構成

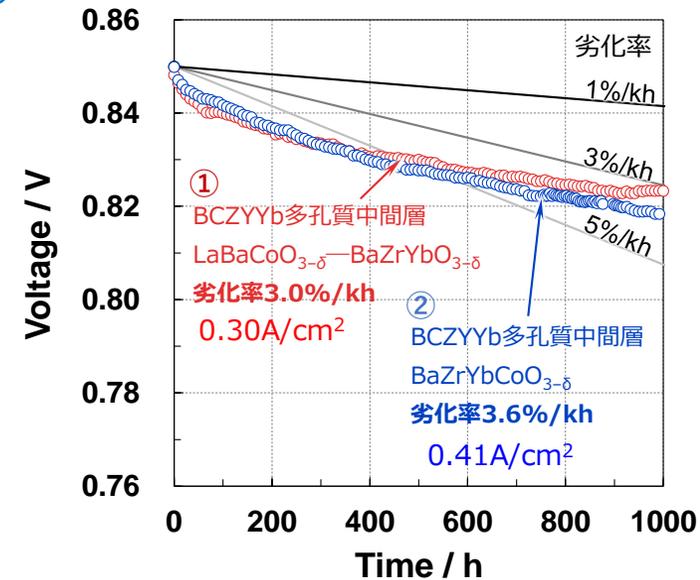
燃料極 Ni-BaZrYbO_{3-δ}
電解質 BZYbO_{3-δ}
中間層 BaCeZrYYbO_{3-δ}
空気極 ①LaBaCoO_{3-δ}-BZYb
②BaZrYbCoO_{3-δ}

燃料極ガス：

3%H₂O-97%H₂

空気極ガス：

3%H₂O-20%O₂-77%N₂



図XX 連続発電試験における電圧経時変化

3. 研究開発成果 ①セル高出力密度化に向けた電極/電解質マイクロ界面設計 (九州大学) その1

研究の目的とねらい

高出力密度、高効率なPCFCを実現するための要素技術

- ・ PCFC空気極側のIR損と分極の低減 → 高出力密度化
- ・ ホール伝導による電子リーク抑制 → 高効率化
- ・ 遷移金属相互拡散の抑制 → 高出力密度、高効率化

研究開発目標、アプローチ

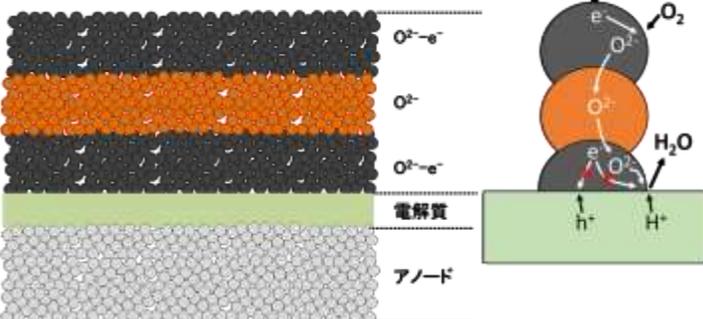
電極と電解質のマイクロ界面エンジニアリングにより、電極/電解質界面抵抗の低減および高プロトン輸率化を図る

- ・ カソード電子リーク抑制積層界面構造
- ・ カソード/電解質マイクロ界面構造

研究成果、トピックス

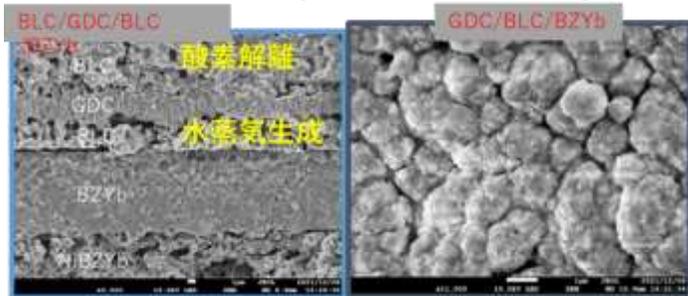
積層構造カソードによる電子リークの抑制

カソード積層電極構造

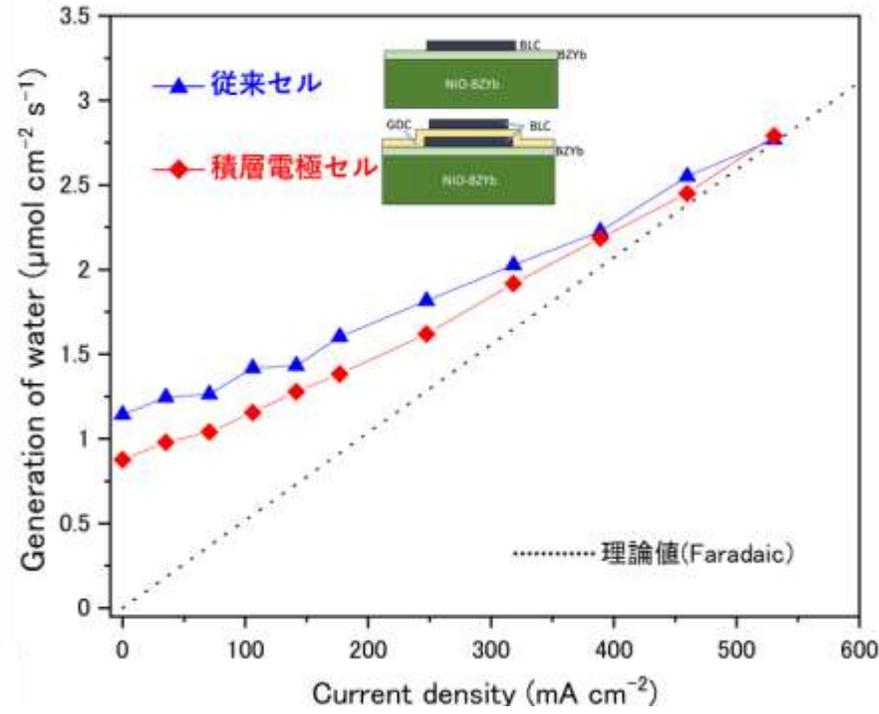


カソードの積層構造と期待する効果の模式図

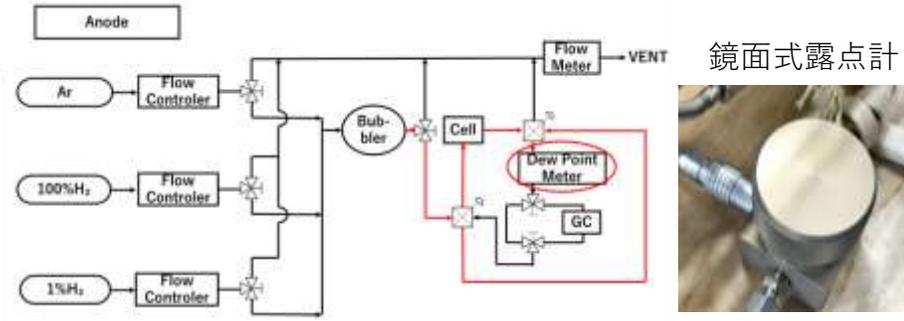
*GDC: Gd doped Ceria, BLC: BaLaCoO₃



BZYb電解質/BLC電極/GDC電解質/BLCの積層構造およびGDC電解質層の多孔質構造



従来セルおよび積層電極セルを用いた燃料電池発電における、水の発生速度の電流密度依存性



セル前後のガス系と鏡面式露点計による水蒸気発生速度の測定

積層構造カソード電極による電子リークの抑制効果を調べるために、水蒸気発生速度を露点計により測定する実験系を構築

- ・ 開回路状態においても水蒸気の発生が観測され、電子リークによる燃料消費があることが分かった。
- ・ スパッタ法で作製した**GDC層とBLC電極層を積層したカソード**の導入により過剰な水蒸気の発生が低減

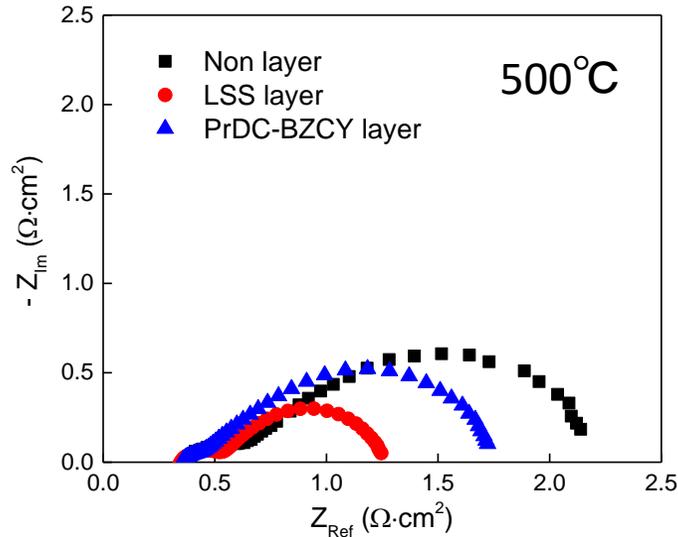
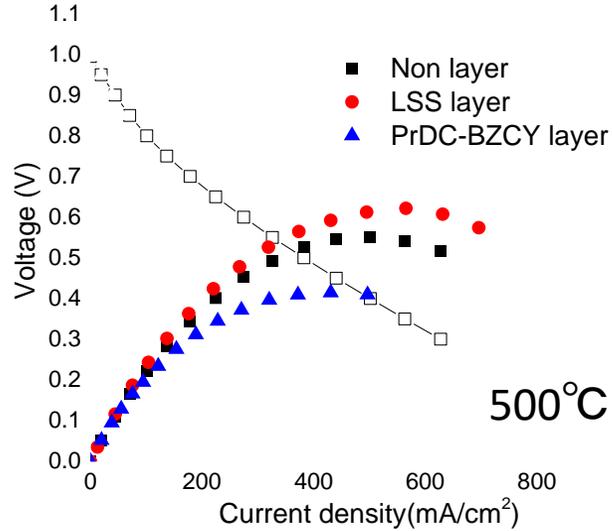
電子リークの抑制の効果を実証 → さらなる抑制に向けた構造の最適化を今後検討

3. 研究開発成果

①セル高出力密度化に向けた電極/電解質マイクロ界面設計 (九州大学) その2

空気極側界面層の効果

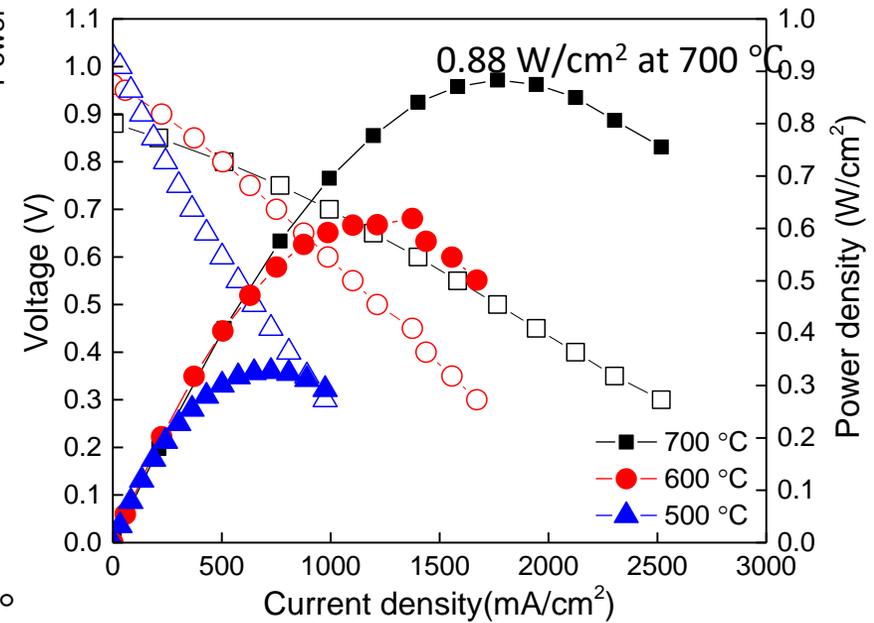
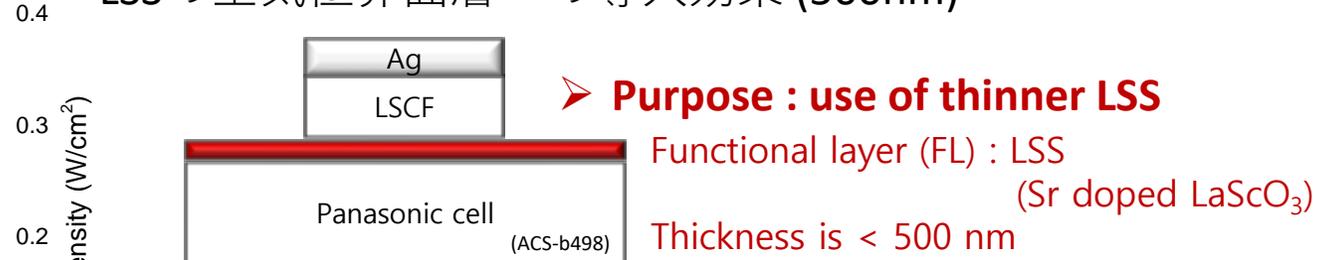
500 (°C)	OCV (V)
Non layer	0.995
LSS layer	1.014
PrDC-BZCY layer	0.997



La_{0.8}Sr_{0.2}ScO₃を界面層として導入したセルは、電極過電圧が大きく低減し、OCVと出力が向上した。

500°Cで1VのOCV
230mW/cm² MPD

LSSの空気極界面層への導入効果 (500nm)



Temperature (°C)	OCV (V)
700	0.8815
650	0.9238
600	0.9623
550	1.0003
500	1.02

3. 研究開発成果 ②-3 革新的プロセスによるセル化技術開発 (群馬大学)

研究開発概要

従来を凌駕する革新的な性能を有するPCFC(革新セル)の実現において、より低温で緻密化可能な易焼結性の電解質原料粉末が求められている。

本研究では、革新セルの実現に不可欠な低温焼成を可能とするプロトン伝導性電解質材料の易焼結性原料粉末の合成プロセスを開発する。

研究開発目標、アプローチ

[研究開発目標]

焼結助剤フリーで1500°C以下で緻密化可能な易焼結性のBaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ} (BZYb)ナノ粒子をラボスケールの設備で100g/Batch以上で合成可能なプロセス

[アプローチ]

既存の工業設備で実施可能な液相合成(共沈)プロセス

研究成果、トピックス

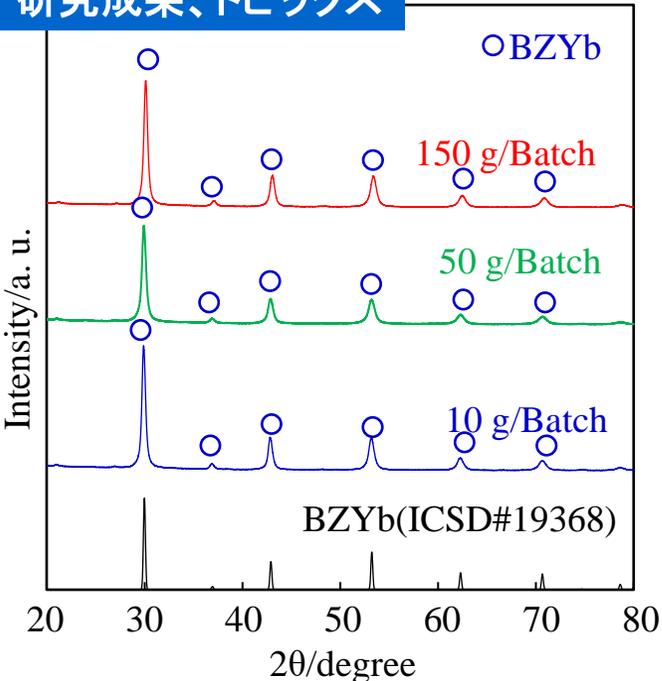


Fig.1 種々のバッチサイズで合成したBZYb粉末のXRDパターン

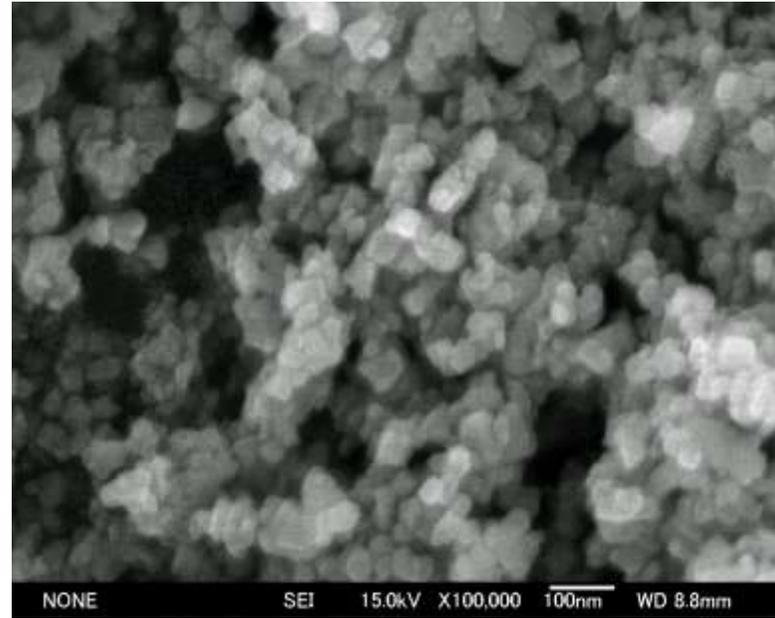


Fig.2 150g/Batchで合成したBZYb粉末のSEM像

Table 1 BZYb粉末におけるバッチサイズと組成、結晶子径および収率との関係

バッチ [g]	組成	結晶子径 /nm	収率 [%]
10g	Ba _{0.98} Zr _{0.80} Yb _{0.20} O _{3-δ}	22	83*
50g	Ba _{0.98} Zr _{0.80} Yb _{0.20} O _{3-δ}	21	94
150g	Ba _{0.98} Zr _{0.80} Yb _{0.20} O _{3-δ}	21	95

*洗浄時の濾紙等への付着の影響

バッチサイズによらず同様の組成と結晶子径を有するBZYbナノ粒子の高収率合成を達成

→ **スケールアップが可能で量産性に優れる**

②-3 革新的プロセスによるセル化技術開発 (群馬大学)

研究成果、トピックス

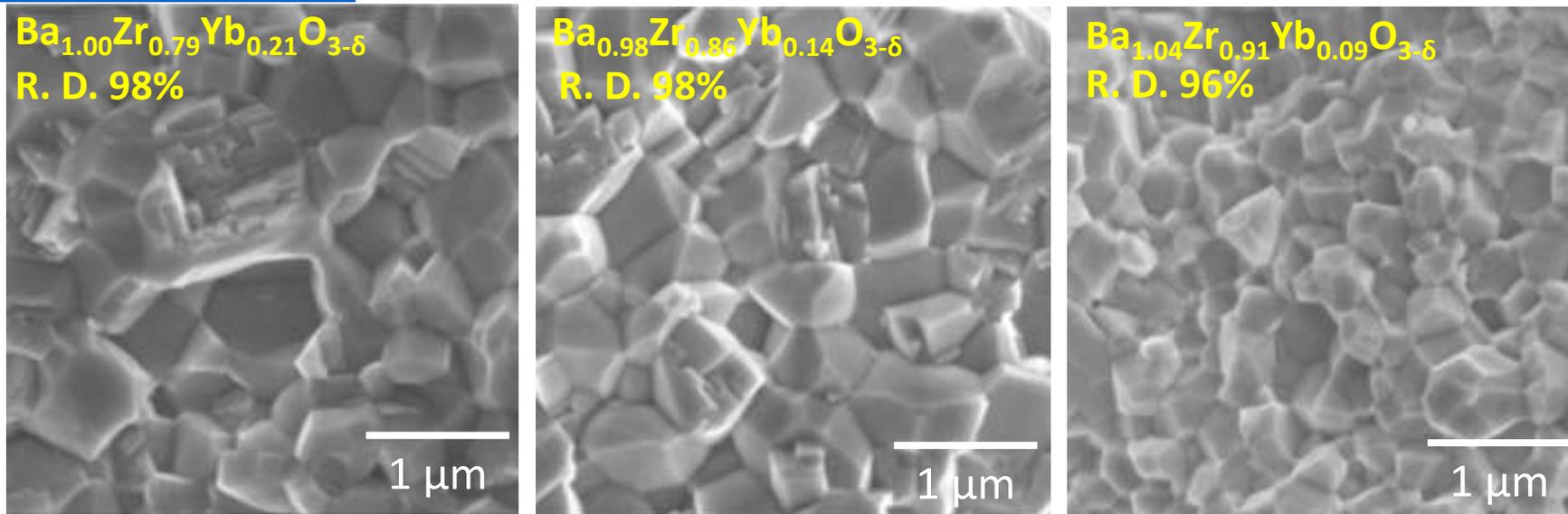


Fig. 4 種々のYb³⁺ドーピング量のBZYb焼結体の微細構造(焼成：1500℃, 24h)

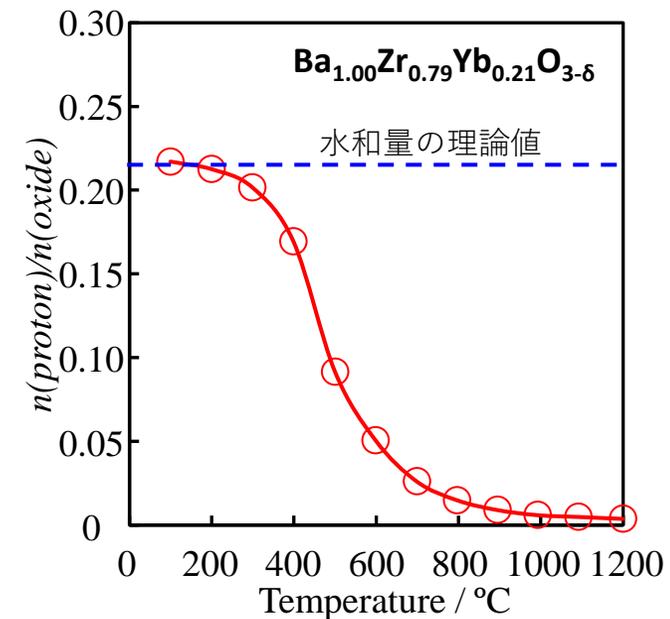


Fig. 5 BZYb焼結体の水和挙動

- ・従来の合成法では緻密化が極めて困難な低Yb³⁺ドーピング量でも1500℃で緻密化できる易焼結性BZYbナノ粒子の合成に成功
- ・焼結体の水和量がバルク組成から見積もられる理論値と一致することから、Yb³⁺の均一なドーピングが達成されたことが示唆されるとともに、高いプロトン伝導率の発現が期待される。

学会発表・広報

[学会発表]

佐藤 和好・末崎 龍志・神成 尚克, "スケールアップ可能なBaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-δ}ナノ粒子液相合成プロセスの開発", 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム (徳島) 2022年9月14日

[広報]

佐藤 和好, Nanotech2023 における研究成果の紹介(東京ビッグサイト) 2023年2月1日

3. 研究開発成果 ②-2 金属元素拡散を抑制する界面接合プロセス開発 (京都大学)

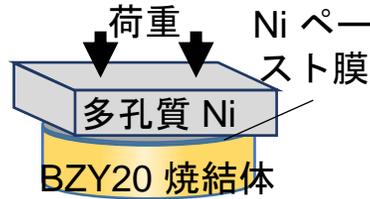
研究開発概要(背景、目的、課題)

【課題】共焼結プロセスでは燃料極から電解質へNiが拡散、プロトン伝導率と輸率が低下

【目的】各部材間の金属元素の拡散を抑制するプロセスの開発。

界面接合プロセス

≦1100 °C, 還元雰囲気, 1 時間程度の熱処理により金属Ni多孔体とBZY20焼結体を接合し、電解質を研磨 (cf. 共焼結法では≧1400 °C)



研究開発目標、アプローチ

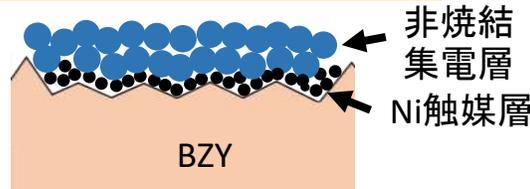
界面接合プロセスの実現に向け、下記を研究開発目標とした要素研究を実施する。

- 金属Ni多孔体を焼結済み電解質へ、Niの拡散を完全に排除した状態で接合できることを実証
- このような接合体が従来型の共焼結型のPCFCよりも高い開回路電圧(1.1V)を示し、従来型と同等の内部抵抗(~2 Ω cm²)であることを示す

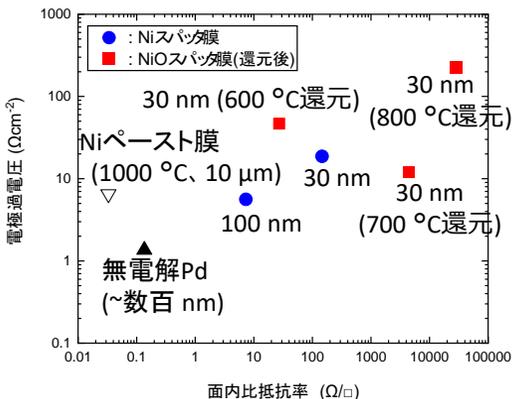
研究成果、トピックス

テーマ: BZY電解質上へスパッタを用いた微細Ni膜作製と難焼結性集電層の作製条件の確立

目的 十分な三相界面量および微細構造の維持が可能な構造の実現



Niスパッタ膜の性能評価



- Ni膜厚増加に伴い面内抵抗、電極抵抗が低減
- 抵抗値は3.6 Ω cm²程度と依然高いが、昨年度のNiペーストを用いた電極(6-8 Ω cm²)の約半分に低減

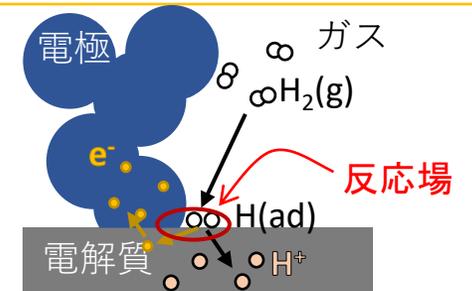
今後 電解質エッチング最適化、中間層スパッタ、共スパッタなどによる抵抗低減を目指す

テーマ: BZY電解質への電子伝導性付与によるアノード抵抗低減に向けた研究

目的

水素極: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
 ガス・イオン・電子が関与
 →反応は三相境界上

電解質をプロトン・電子混合伝導体になると反応場が拡大?



方針

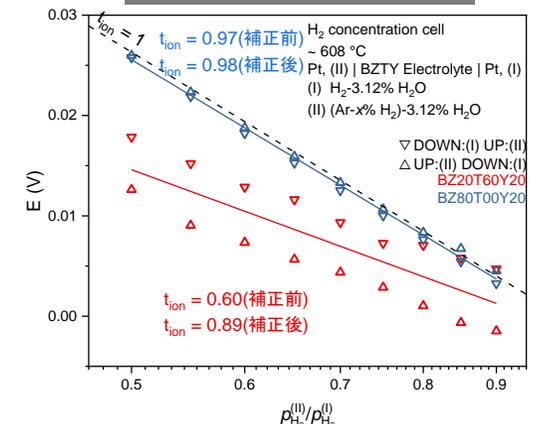
BaZrO₃へプロトン伝導を発生させるYと、多価元素であるTiを共ドーピング

BaZr_{0.2}Ti_{0.6}Y_{0.2}O_{3-δ}の輸率(起電力測定)

水素雰囲気下でイオン・電子混合伝導の様な挙動が見られた。

今後

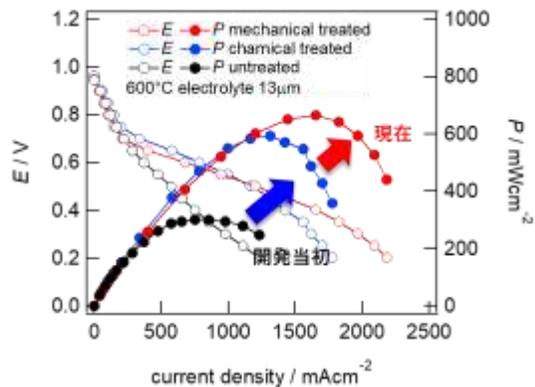
伝導種の特定、組成による伝導特性向上、電極抵抗の評価



研究成果、トピックス

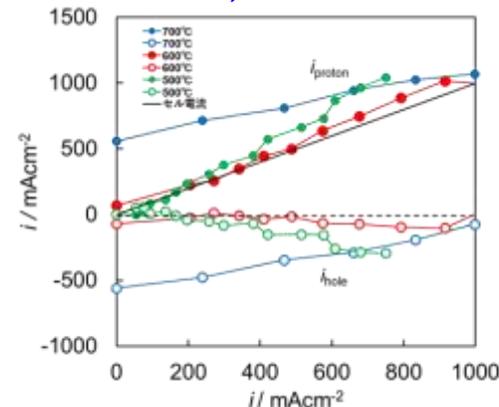
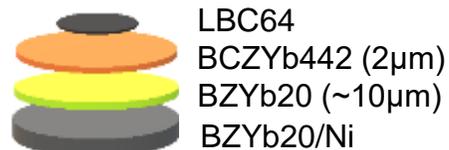
セル表面処理による出力向上

$(\text{wet-H}_2)\text{Ni-BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.8}\text{O}_{3-\delta} | \text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.8}\text{O}_{3-\delta} | \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta} (\text{wet-air})$



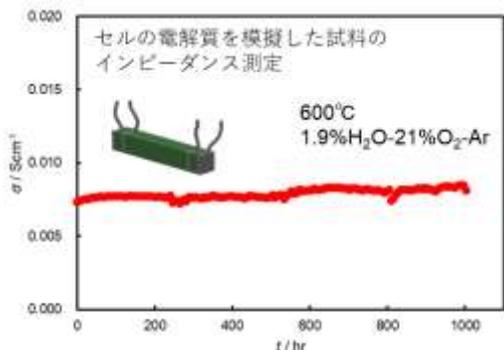
表面処理により大幅に出力改善→界面もしくは電極抵抗が低減

電子リーク評価 (大型セルΦ20mmセル)



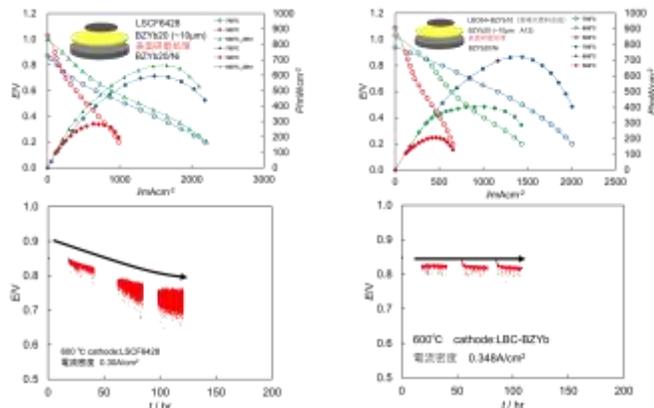
昨年度報告した小型セルでの電子リーク評価と同様の結果を大型セルでも確認→500°C, 600°Cで電子リークは抑制可能

劣化耐久性 (電解質のみ)



アノード支持型セルの電解質を模擬した同組成の棒状試料の1000時間耐久試験を実施
交流4端子法にて測定した電気伝導度に劣化は観測されず

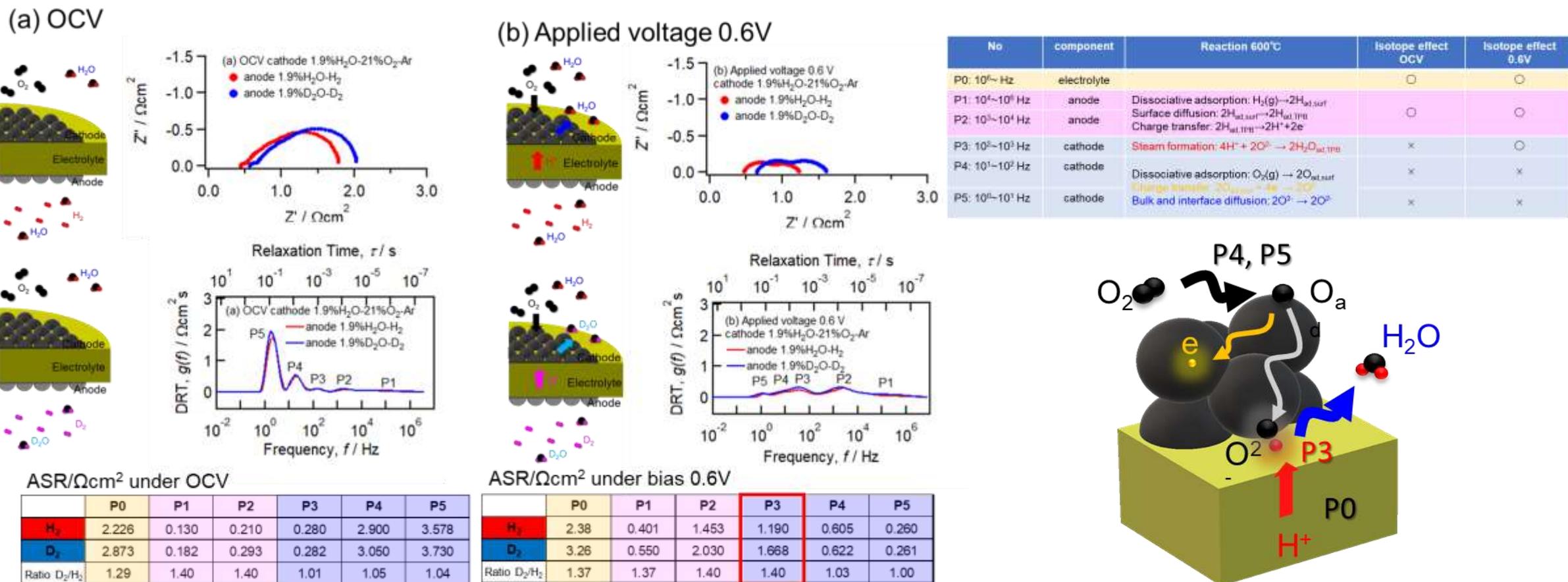
劣化耐久性 (電極の比較)



カソードLSCFとLBC-BZYbにて100時間耐久試験を行った結果、LBC-BZYbにてセル耐久性の改善を確認

研究成果、トピックス

電極素反応の特性 (劣化要因特定のため)



燃料電池の停止、作動時におけるアノード同位体ガス置換による電極抵抗の同位体効果を調べることでインピーダンスにおけるカソード水素蒸気生成反応成分を特定

3. 研究開発成果

④-1 機械学習を用いたPCFCセル・材料の性能予測と製造プロセス最適化提案 (宮崎大学・九州大学・産総研)

研究開発概要(背景、目的、課題)

機械学習により材料探索の時間やコストを削減し、さらにPCFC最適構成、プロセス推薦システムを開発することで機械学習をPCFC開発の加速ツールとして利用する



研究開発目標、アプローチ

中間目標 (2022年度6月)
機械学習による研究開発の加速：機械学習による開発の基礎となるデータベースの構築と、機械学習による150万組成以上の材料物性を予測する。

→目標達成と共に本プロジェクト開発のツールとして活用するためのソフトを開発

最終目標 (2024年度末)
機械学習による研究開発の加速：機械学習により高効率・高出力密度セルを実現するための電解質、中間層を選定する。

研究成果、トピックス

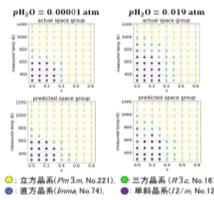
機械学習を用いた PCFC セル・材料の性能予測と製造プロセス最適化提案：加速ツールとなるソフトウェア開発

産総研 PCFC Database：インターフェイスの改良



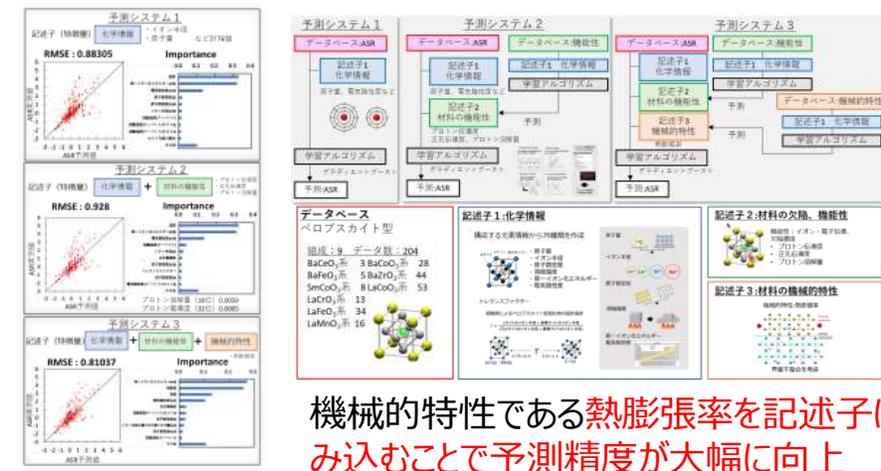
- ・GUIによるデータのアップロード・ダウンロード、データリスト表示、及び検索機能の追加
- ・ Databaseからの機械学習用データの抽出機能を追加

化学膨張率、熱膨張係数および機械学習による相転移予測



- ・相図・相転移予測の機械学習モデルの改良
- ・組成の化合物について試料を合成し、相転移を検証するとともに、化学膨張率、熱膨張係数、CO₂耐性を評価

宮崎大学・九州大学 機械学習によるカソードASR予想ツールの開発



機械的特性である熱膨張率を記述子に組み込むことで予測精度が大幅に向上

研究成果、トピックス

PCFC表面・界面に関する評価解析 (加速予算：産総研)

加速予算：プロトン伝導電解質の表面・界面抵抗の低減によるボトルネック解消
薄膜X線による電解質表面および膜厚方向の結晶構造評価 (産総研)

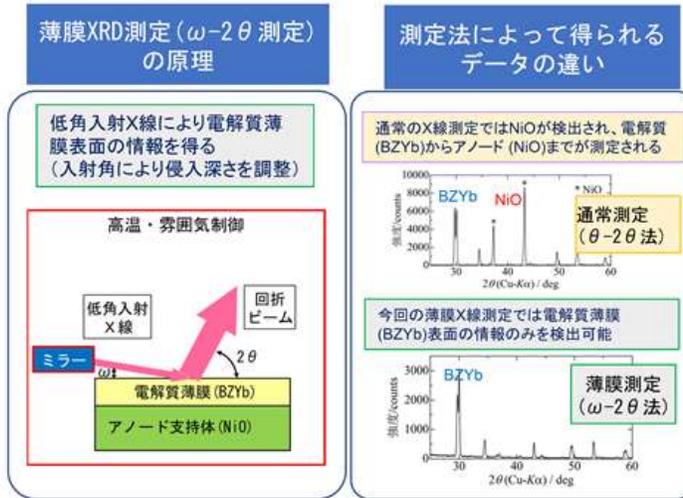
【目的】 表面抵抗の原因究明、および表面抵抗最小化によるセル性能の向上

【必要性】

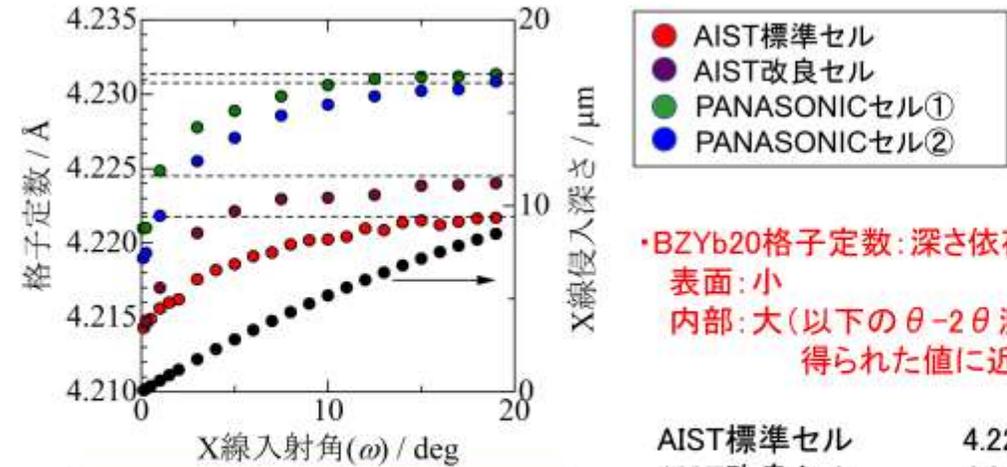
- セル性能を向上し、最終目標を達成するためには電解質のバルク抵抗だけでなく**表面・界面抵抗の低減**に取り組む必要がある。
- 表面抵抗の原因：不純物相の存在、セル製造時のBa揮発による組成ずれ、電極からの遷移元素の拡散による高抵抗層の生成
- 燃料電池作動条件下での実体セルの電解質表面及び膜厚方向の結晶構造や物性評価を行い、**表面抵抗の起源と改善策を明らかにする**

【測定概要】

- 燃料電池作動条件を模擬した高温、雰囲気制御下で入射角 (ω) を変化させた薄膜XRD測定 (ω - 2θ 測定) を行う。
- in situ*で実体セルの電解質表面および膜厚方向の結晶構造や物性の変化を評価。
- 測定結果を、これまでに蓄積した*in situ*での電解質粉末の結晶構造、熱膨張係数、化学膨張率、CO₂耐性データ(電解質バルクの物性相当)やEDXによる元素分布測定結果と比較することにより、**バルクと表面物性の違いをより精密に評価、検証する。**



電解質薄膜面：BZYb20格子定数-深さ依存



・BZYb20格子定数：深さ依存有
表面：小
内部：大(以下の θ - 2θ 測定で得られた値に近づく)

BZYb20格子定数	増加	減少
Ba欠損量	小	大
Ni含有量	小	大
H ₂ O含有量	大	小

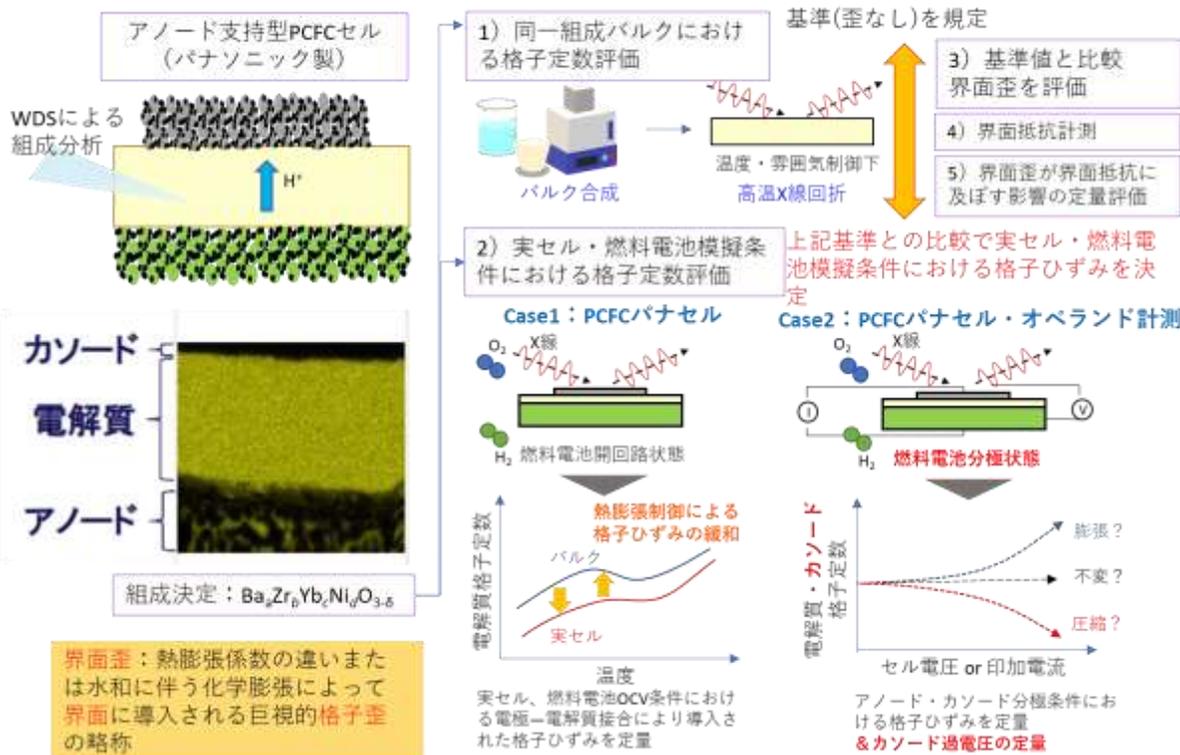
AIST標準セル	4.22178(3) Å
AIST改良セル	4.22445(4) Å
PANASONICセル①	4.23135(3) Å
PANASONICセル②	4.23075(3) Å

薄膜X線による電解質表面および膜厚方向の結晶構造評価を行った。セル電解質の最表面から内部に向けて格子定数が増加していることが明らかになり、**最表面ではBa欠損相が存在していることを示唆する結果が得られた。**

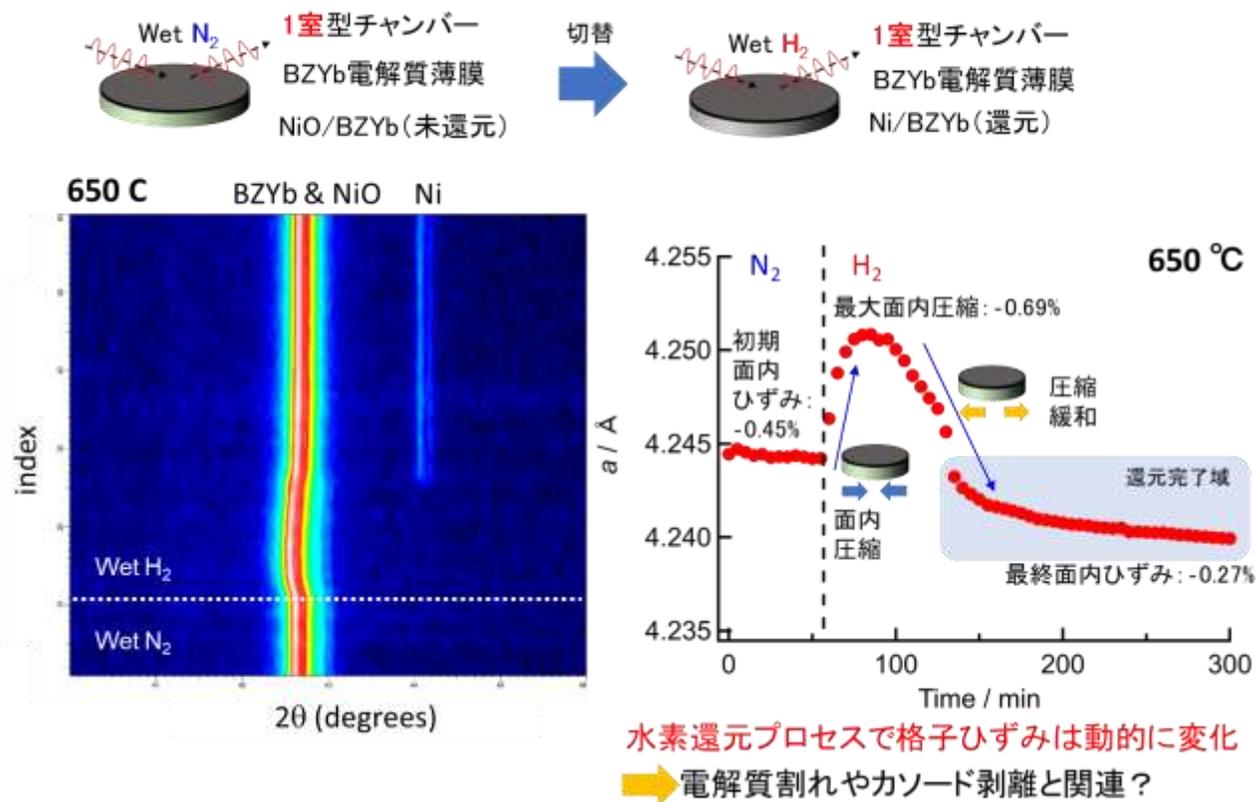
研究成果、トピックス

PCFC表面・界面に関する評価解析 (加速予算：九州大学)

パナソニック燃料電池セルを用いたオペランドX線回折実験



進捗状況: BZYb電解質膜の水素還元中におけるひずみ評価



セルのアノード水素還元時の格子定数変化をオペランドX線回折により評価することで面内ひずみの定量評価を行った。還元直後に過渡的に電解質は圧縮されるが、その後に圧縮は緩和され最終的に還元前の初期面内ひずみよりも還元後の面内ひずみは緩和されていることがわかった