

発表No.A1-9

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

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
○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)

○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 (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
日本碍子株式会社
株式会社デンソー

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)
島田 寛之 (h.shimada@aist.go.jp)

発表者 産業技術総合研究所 島田 寛之

2024年7月18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：2025年3月

**2. プロジェクト
最終目標**

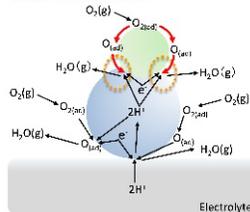
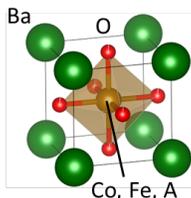
開発目標	目標値
発電効率の向上	発電効率65%以上70%を見通す
出力密度の向上 空気極の高性能化	出力密度 > 1.3 W/cm ² @550℃ 分極 < 0.1Ωcm ² @550℃
耐久性向上	電圧低下率 1%/1000hr以下

3. 成果と進捗概要

WP1 革新的高性能電極・部材の開発

- (1) 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
 - ・コンポジット化の有効性検証
- (2) 中間層導入効果の検討
 - ・材料両立性・耐久性に効果
- (3) 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
- (4) インクジェット印刷の利用
 - ・電極構造化、組成傾斜構造

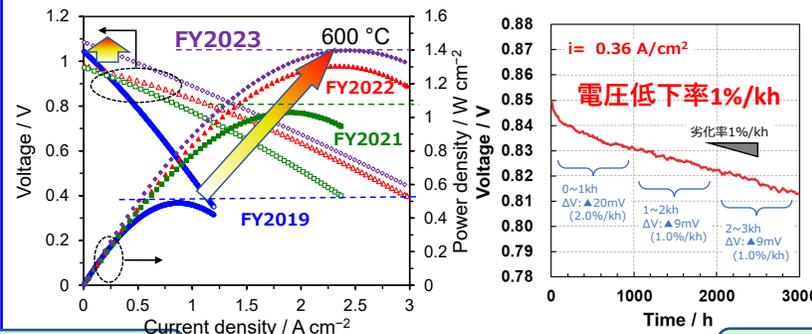
⇒WP2への技術移転、セル実装



空気極技術移転会議

WP2 高効率・高出力密度セルの開発

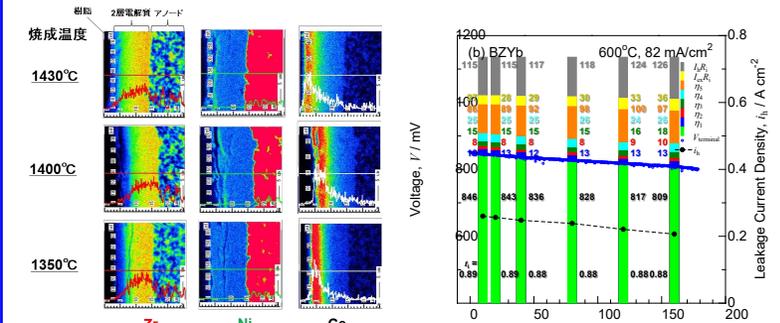
- (1) セル出力密度を約3倍に向上
2019年度0.5W/cm²@600℃
⇒2023年度1.4W/cm²@600℃
- (2) セル発電効率62%を実証
電流密度0.3A/cm², Uf=85%, メタン換算
- (3) セル劣化要因の解析と耐久性向上
⇒電圧低下率 1%/1000hr
- (4) セル性能向上、耐久性向上要素技術



発電評価会議

WP3 セル評価・アプリケーション研究

- (1) 基礎発電特性評価と安定性試験
(最大試験時間：1000h) の実施
- (2) 緩和時間分布(DRT)法
⇒セル要素の抵抗分離技術を確立
- (3) 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
- (4) マルチフィジックスモデル
⇒高い精度でセル特性を再現



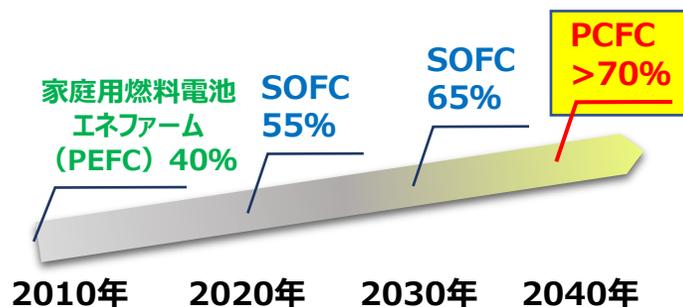
セル部材間の
元素拡散の評価

DRT解析により
各セル部材の過電圧を算出

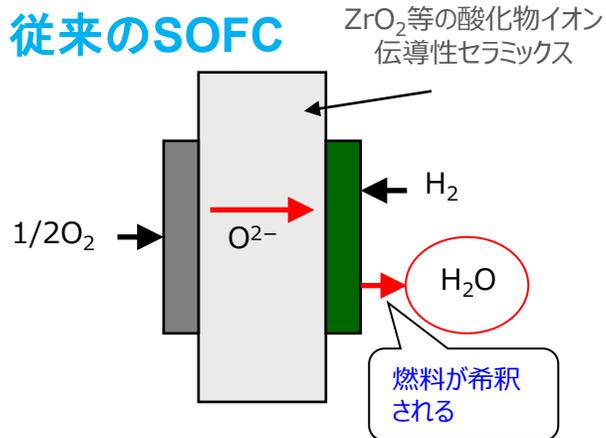
1. 事業の位置付け・必要性

次世代SOFCのニーズ

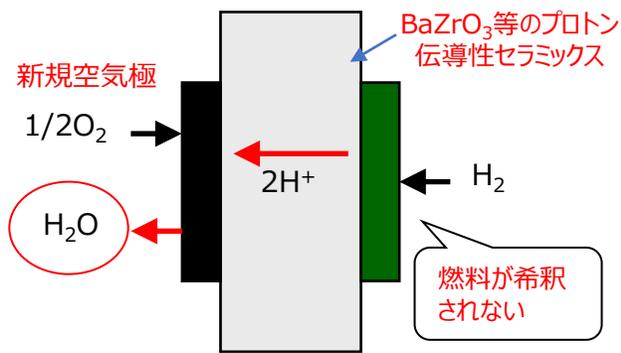
1. 発電効率の向上
2. 長寿命化
3. 付加価値の向上
4. 水素社会への貢献



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**

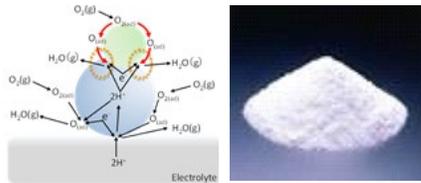
2. 研究開発マネジメントについて

研究開発目標

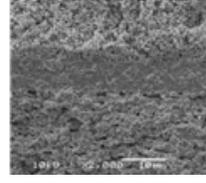
1. **発電効率の向上**：発電効率65%以上を実証、70%を見通す
2. **出力密度の向上**：セルの出力密度 $>1.3\text{W}/\text{cm}^2@550^\circ\text{C}$ （低温作動）
空気極抵抗： $<0.1\Omega\text{cm}^2@550^\circ\text{C}$
3. **耐久性向上**：電圧低下率 1%/1000hr以下
4. **システム検討**：単セルの性能を検証し、システムの机上検討を行う

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

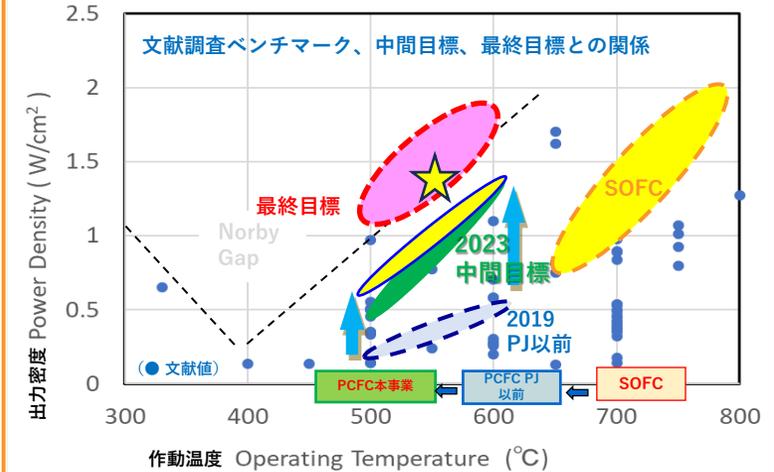


WP3 セル評価・アプリケーション研究

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

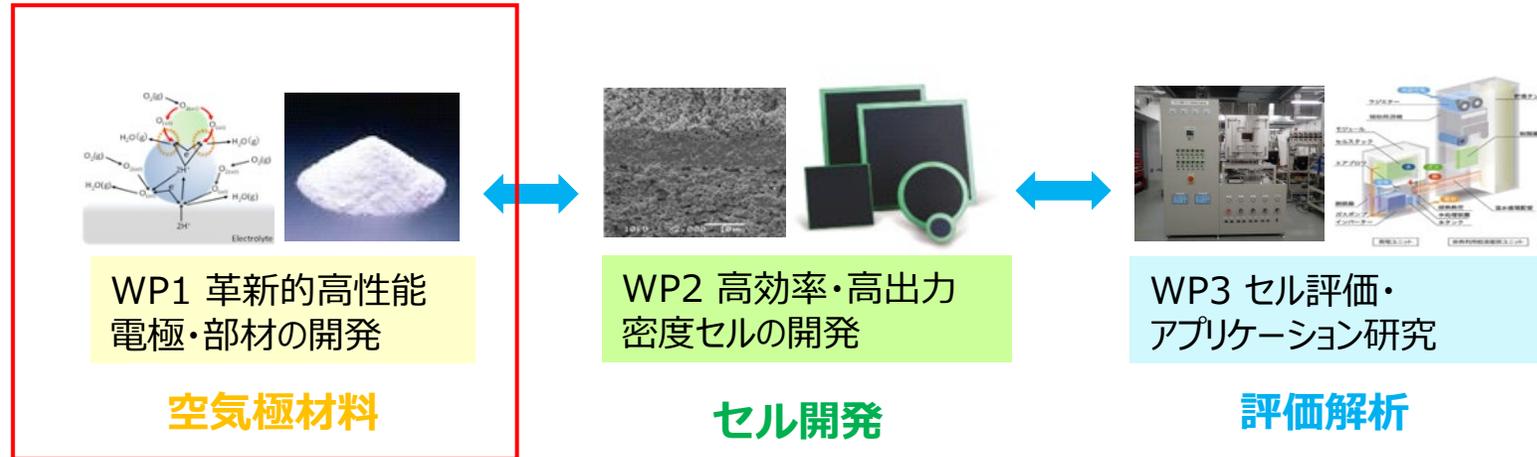
作動温度に対する出力密度のベンチマーク



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

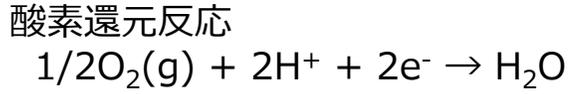
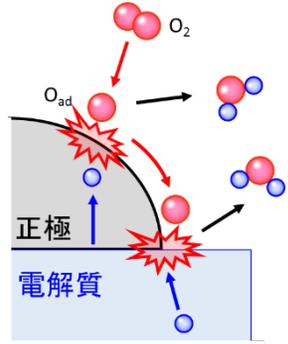
超高効率プロトン伝導セラミック燃料電池デバイスの研究開発 WP1 革新的高性能電極・部材の開発 成果報告



WP1～WP3が連携して事業推進、WP1は高性能空気極開発を担当

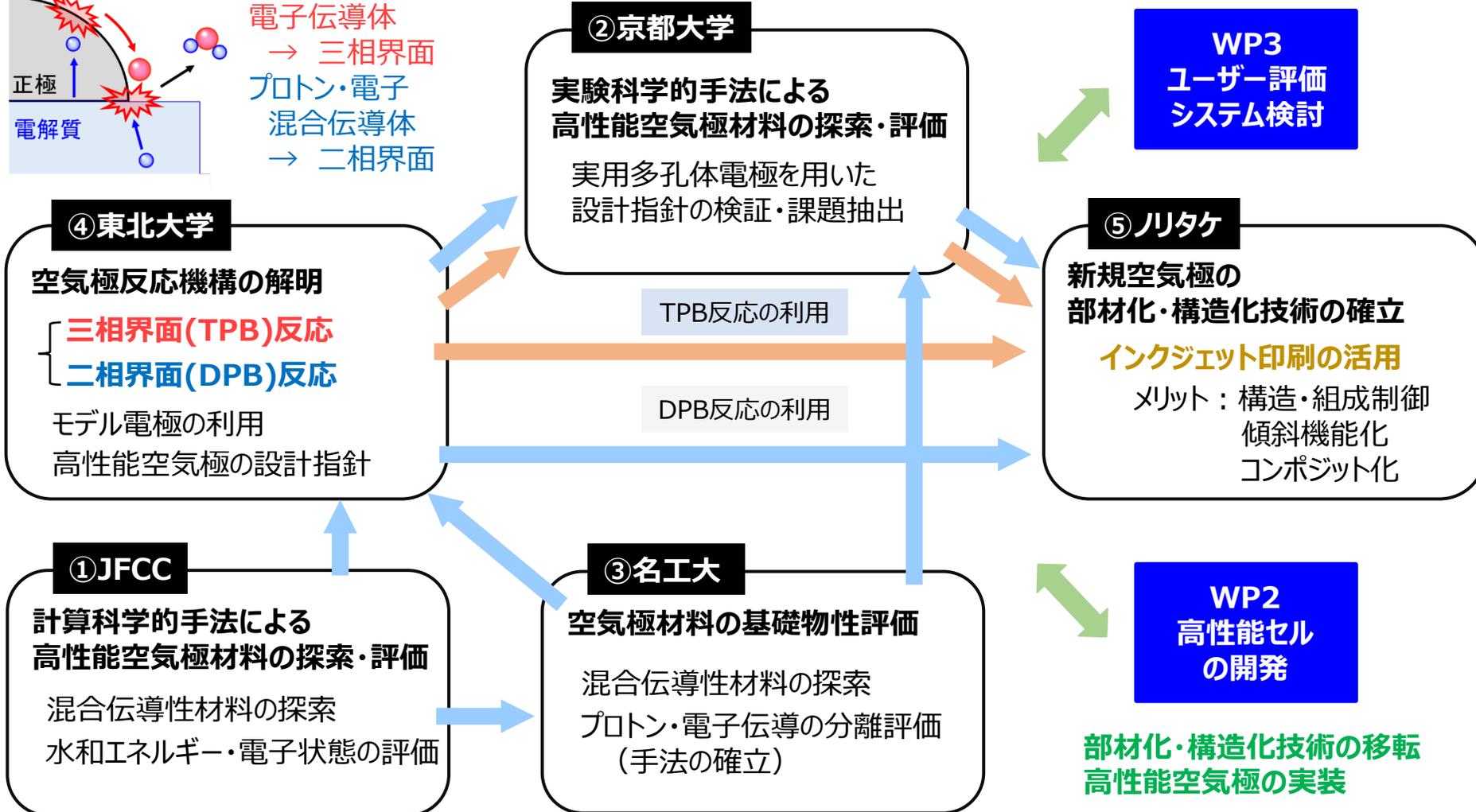
超高効率プロトン伝導セラミック燃料電池デバイスの研究開発

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



WP3
 ユーザー評価
 システム検討



WP2
 高性能セル
 の開発



部材化・構造化技術の移転
 高性能空気極の実装

【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(2023年度末)
 : 0.3 Ω·cm²@500°C
 最終目標(2024年度末)
 : 0.1 Ω·cm²@550°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
**TFチームを編成し、開発
 空気極の技術移転・実装
 を検討**

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

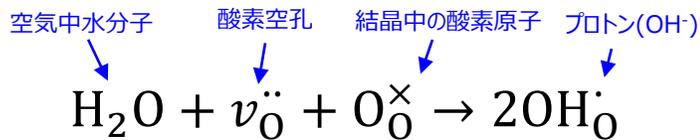
第一原理計算によりMカチオンが3d金属であるペロブスカイト型酸化物 $LnMO_3$ (Ln =希土類) を対象に、プロトン溶解性を評価する。また、ホストのプロトン溶解性と添加元素の相関を検討し、これに基づき適切な空気極材料の母材選択の指針を示す。

研究成果, トピックス

$LnMO_3$ (Ln =希土類; M =3d遷移金属) におけるプロトン溶解性および電子構造 (バンドギャップ E_g 等) の系統的計算:

- 1) M^{3+} が大きいほど、プロトンは溶解しやすくなるが、 E_g は広がる。
- 2) Ln^{3+} が小さいほど、プロトンは溶解しやすくなり、 E_g はほとんど変化しない。
- 3) $LaCoO_3$ では、添加元素 Sr^{2+} とプロトンの相互作用は代表的な電解質 Y 添加 $BaZrO_3$ と同程度

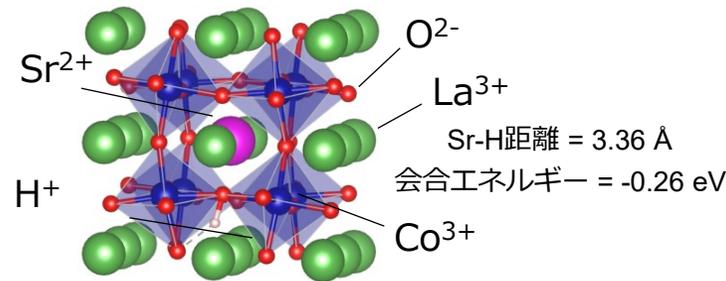
プロトン溶解の機構:
酸素空孔による水和反応, ΔH_{hyd}



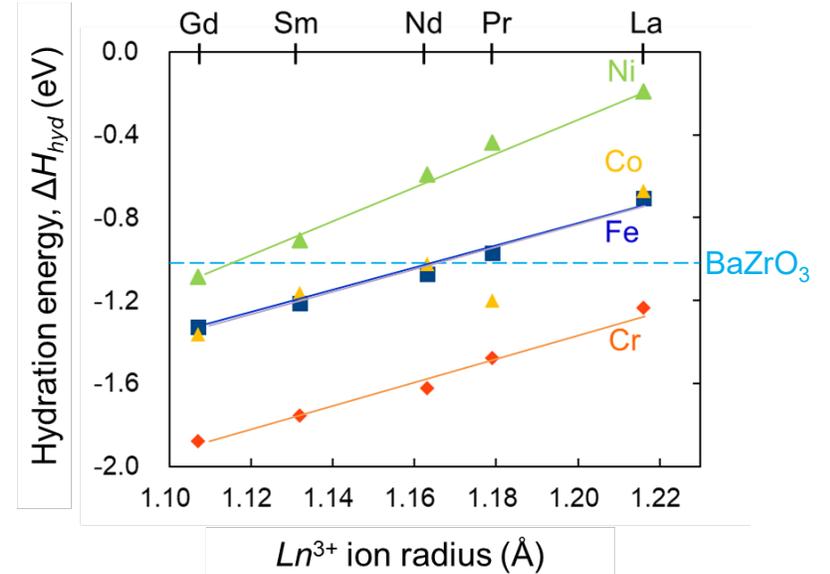
(Kröger-Vinkの表記法)

★結晶構造の対称性に基づいて、プロトン溶解の候補サイトを系統的に検討

添加元素の配置およびプロトンとの相互作用



★ Hは、Srに最隣接のOに、Srから離れる方向に結合した際に最安定



$LnMO_3$ ($M=Cr, Fe, Co, Ni$) における水和エネルギーと Ln^{3+} のイオン半径 (CN=9) の依存性

★ $PrCoO_3$ が直線的な依存性から大きく乖離

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550℃) 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。

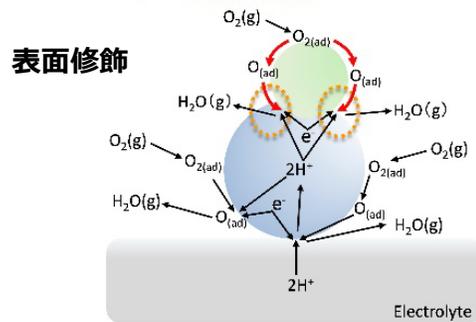
アプローチ: 混合導電体の利用/コンポジット化/表面修飾/中間層挿入

✓ 分極抵抗 < 0.1 Ωcm²@550℃ (最終目標)

研究成果, トピックス

既存電極への表面修飾(含浸担持)による高性能化の検討

空気極母材: BaCe_{0.5}Pr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ} (BCPY)
 表面修飾成分: PrNi_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ} (PNC)
 PrCoO_{3-δ} (PCO)



- ✓ 表面修飾による大幅な出力向上
- ✓ PNCやPCOナノ粒子による表面酸素交換や水蒸気脱離の促進が一因

Ni-BZYb | BZYb | Cathode

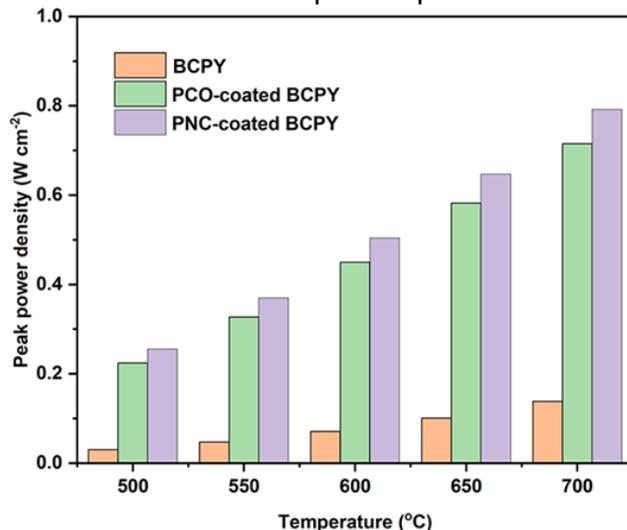
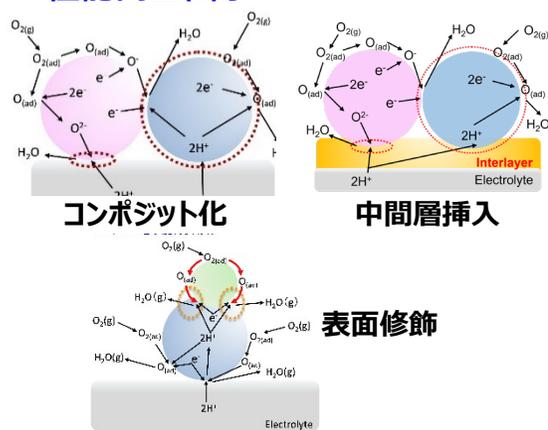


図1 表面修飾空気極を搭載したアノード支持型セルの最大出力密度

実電極を用いた各性能向上因子の有効性検証 (活性序列の整理)

✓性能向上因子



- ✓ (La,AE)CoO₃系電極の活性序列(一例)
 Co表面修飾+複合電極+中間層
 ≒ 複合電極+中間層 > 単体 > 複合電極
- ✓ 材料系によって効果の程度が異なる

※AE: Alkaline Earth

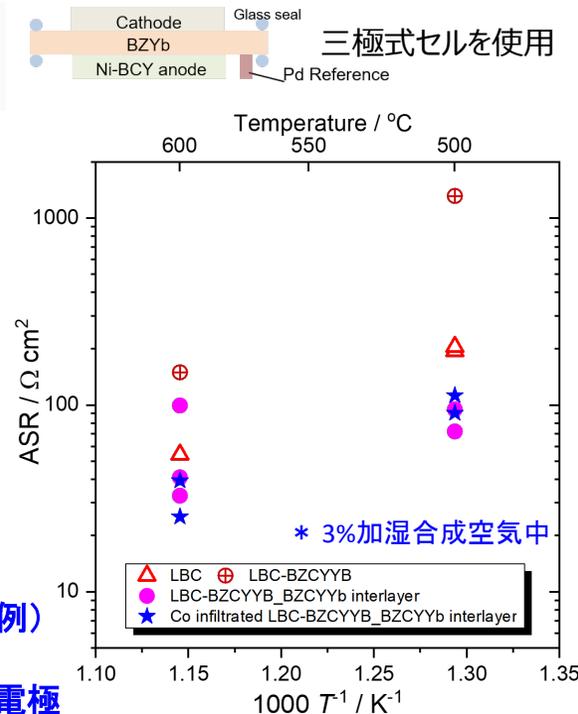


図2 (La,AE)CoO₃系電極のASR温度依存性

3. 研究開発成果について

研究開発概要 (背景, 目的, 課題)

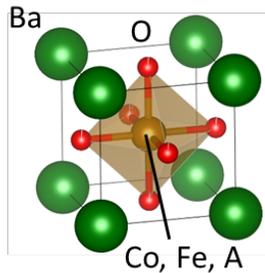
高効率PCFCを実現する上で、PCFC空気極に適したイオン-電子混合伝導体の開発が重要課題の一つである。本研究では、基礎物性の観点から、空気極材料の有望な候補となりうる混合伝導体を提示し、これよりPCFC電力密度の向上を図る。

研究開発目標, アプローチ

- 様々な元素を固溶させたBa-Co-Fe-Y系ペロブスカイト混合伝導体の基礎物性 (特に酸素透過性) を系統的に評価する。
- 見出された有望な混合伝導体をPCFC単セルに空気極として実装し、発電試験を通してその性能を検証する。(WP2, 3産総研との連携)

研究成果, トピックス

Ba-Co-Fe-Y系ペロブスカイト



立方晶($Pm-3m$)
格子定数: 4.11-4.15 Å

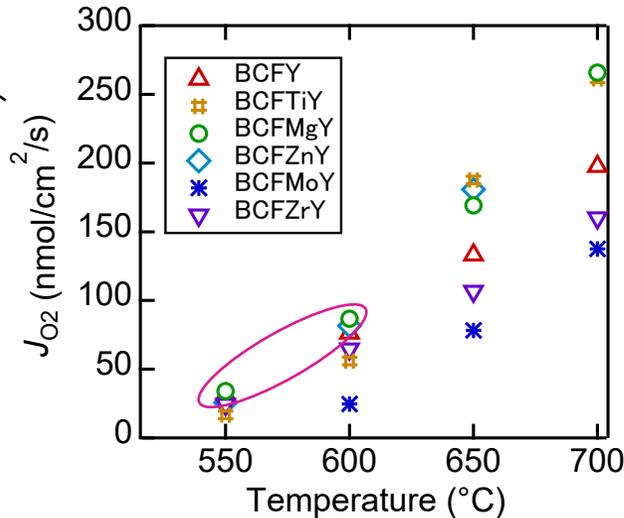


図1 作製した $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}A_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCFAY); $A=Y, Ti, Mg, Zn, Mo$ または $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCFZrY)の酸素透過速度 J_{O_2} の温度変化

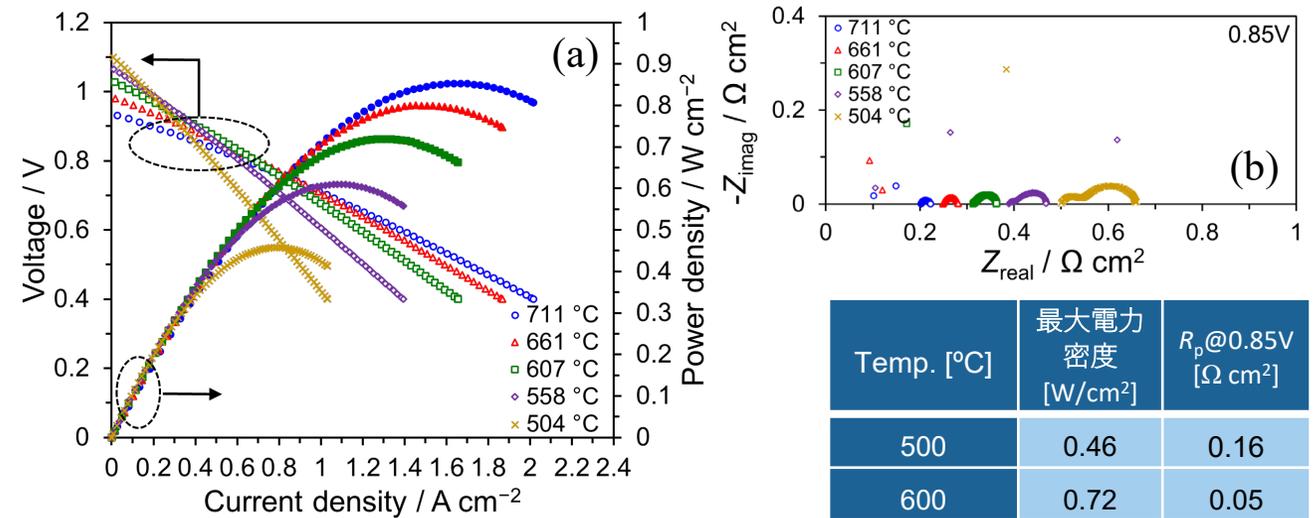


図2 BCFMgYを空気極として実装したPCFCセルの(a)発電特性及び(b)インピーダンスにより評価した分極抵抗率(R_p)

- 酸素透過性が高いBCFMgYを空気極として実装したPCFC単セルにおいて、高い電力密度、低い分極抵抗率 R_p を示した。
- このBCFMgYが空気極の場合の R_p は500°Cで0.16 Ω·cm²であり、中間目標値(0.3 Ω·cm²以下)を達成する値である。

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。

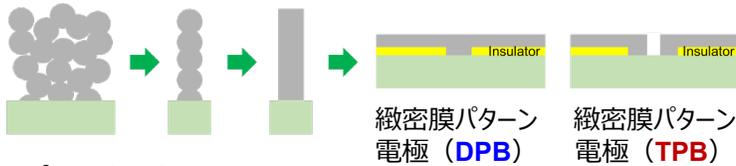
- ・代表的PCFC空気極材料の性能スクリーニング
- ・各電極材料における反応機構の解明
- ・コンポジット化, 中間層挿入等の影響の解明

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。

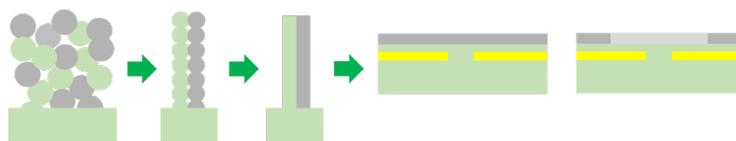
研究成果, トピックス

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

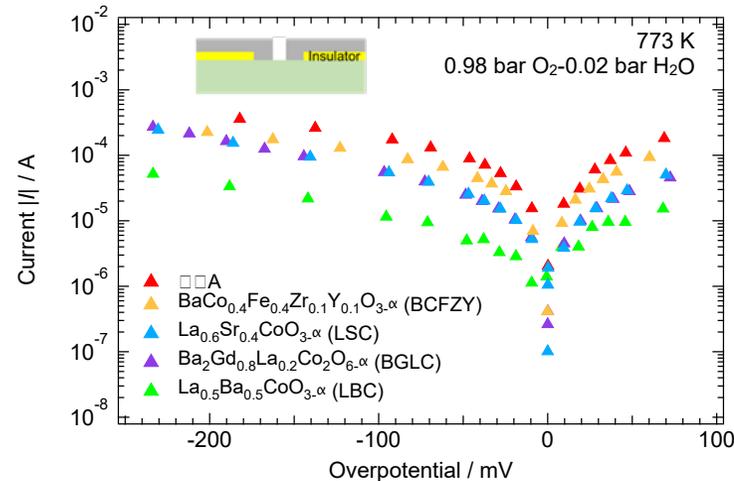
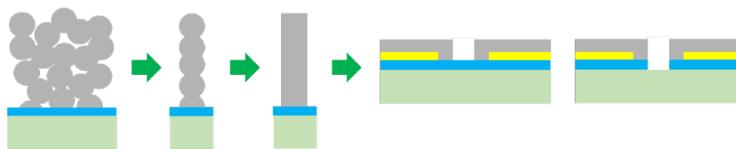


図1 モデル電極を用いた各PCFC空気極の電極活性評価
電解質: Ba(Zr,Yb)O_{3-δ}, 温度: 500°C

空気極材料の性能スクリーニング

- ✓ 各種候補材料の電極活性の横並び評価
- ✓ 電極反応サイトの特定

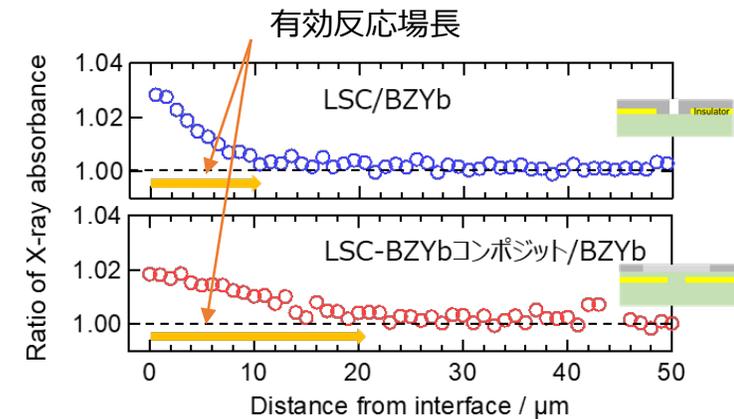


図2 オペランドマイクロX線吸収分光によるPCFCモデル空気極における反応分布評価

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
- コンポジット化による反応場伸長

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（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。電極のマイクロ・マクロ構造の制御や材料の複合化を可能とする技術を開発する。

研究開発目標、アプローチ

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開発することで、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

◎ 構造制御技術の開発

インクジェット空気極の微構造制御

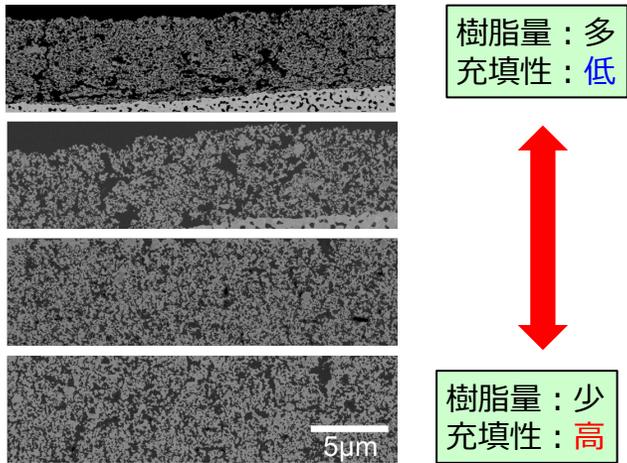


図1 インク組成と空気極微構造

インク組成の調整による
粒子充填性(気孔率)の制御技術を開発

◎ インクジェット層形成セルの耐久性評価（WP2パナソニック・宮崎大学との連携）

スクリーン印刷LSC層



空気極/電解質界面へインクジェット印刷層を形成

- ・コンジット電極層：LSC($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$) + BZCYYb4411($\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$)
- ・空気極中間層：BZCYYb4411

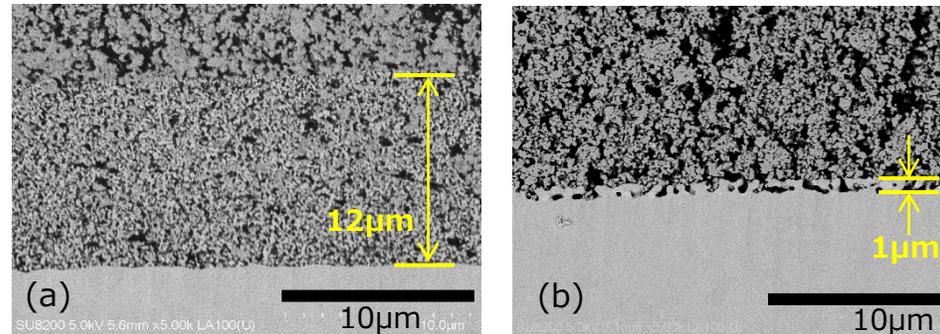


図2 インクジェット印刷により形成した空気極/電解質界面層
(a)コンジット電極層 (b)空気極中間層

インクジェット層形成により耐久性が向上：
中間層への適用を含め、電極・界面構造形成手法としての有効性を示唆

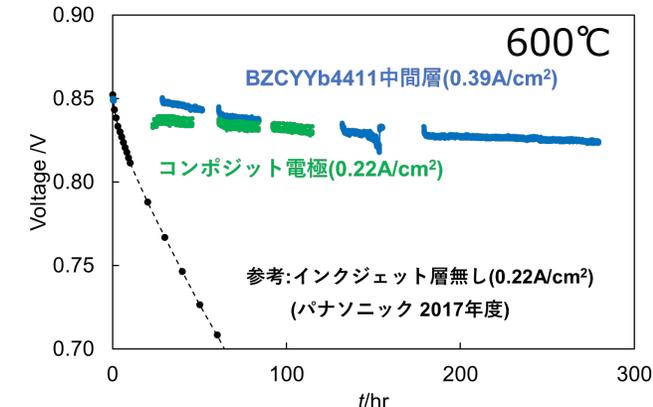
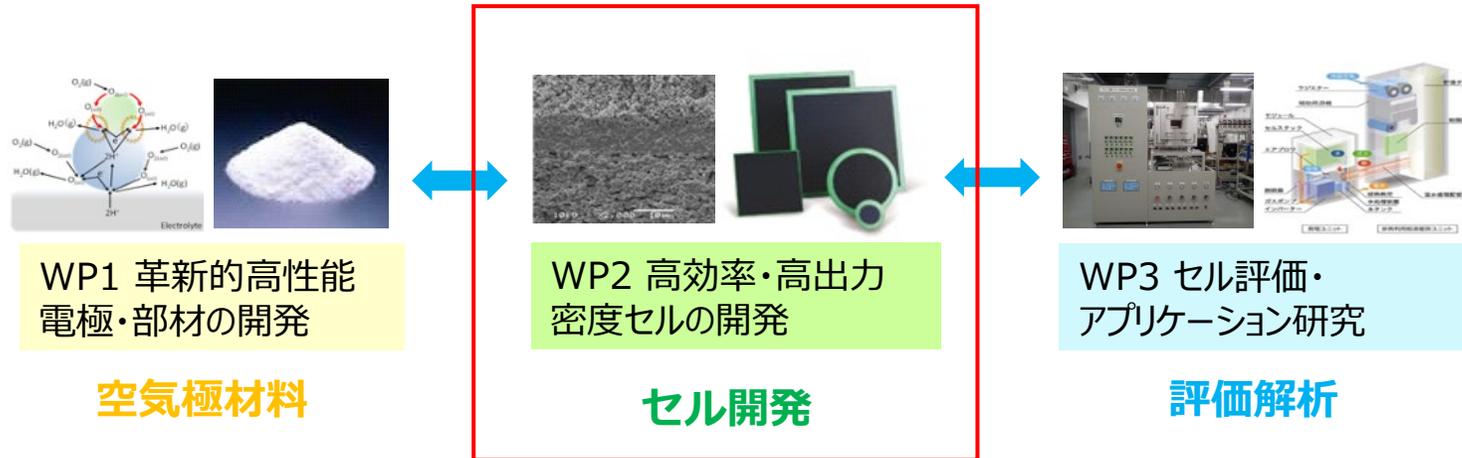


図3 界面層形成セルの耐久評価

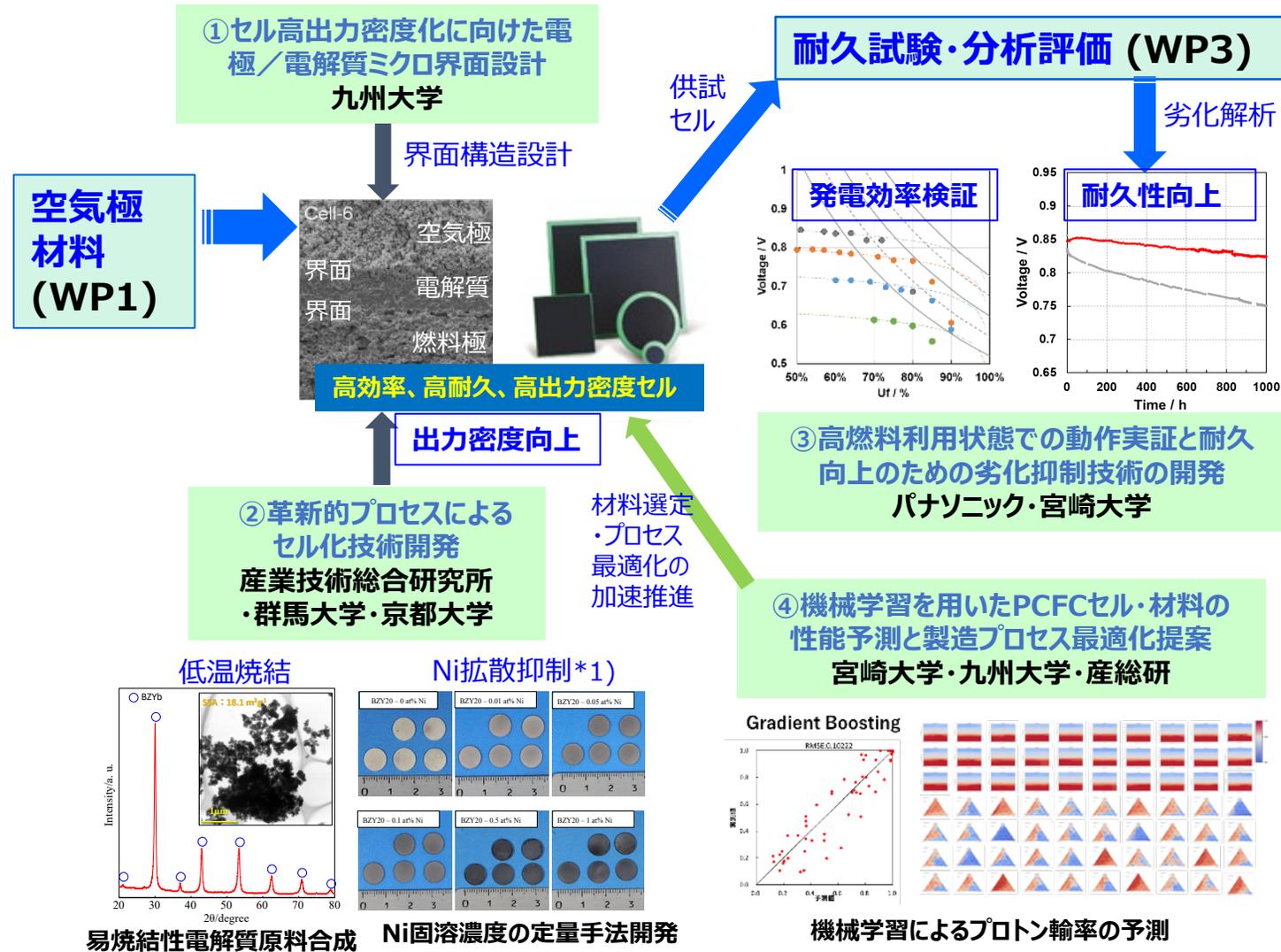
超高効率プロトン伝導セラミック燃料電池デバイスの研究開発 WP2 高効率・高出力密度セルの開発 成果報告



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 @550°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

- ・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 (産業技術総合研究所、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℃)	0.7 W/cm ² (@600℃)	1.3 W/cm ² (@600℃)	1.3 W/cm ² (@550℃) 1.7 W/cm ² (@600℃) 相当

既存のSOFC・PCFCを超える出力密度を550℃で実現する

アプローチ

電解質抵抗

+

電極抵抗

+

界面

- ・電解質薄膜化
- ・電解質物性向上
- ・多層積層構造

- ・高性能空気極(WP1)
- ・界面エンジニアリング



セル内部抵抗を低減する

研究成果、トピックス

電解質薄膜化 13μm ⇒ 8μm

電解質原料 A/B比制御

特許出願済

焼成温度 1500℃ ⇒ 1430℃
(Ba揮発、Yb偏析抑制)

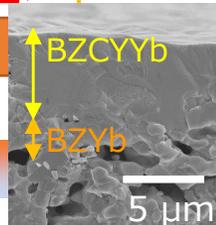
多層積層構造

特許出願済

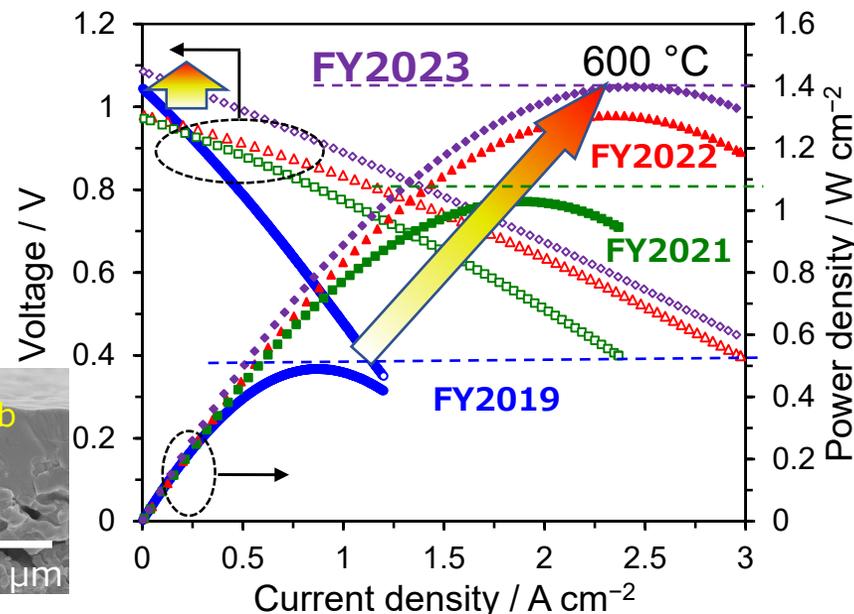
電極材料 LSCF ⇒ WP1空気極

特許出願済

電極/電解質界面の密着度向上



<開発したセルの発電特性>

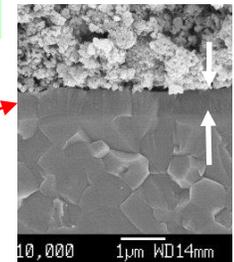


出力密度の向上に加えて、開回路電圧も大きく向上
(実用条件0.85V以上で取り出せる電力が大きく向上 + リーク電流抑制を示唆)

更なる性能向上に向けて

革新セルTF

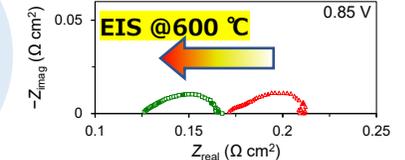
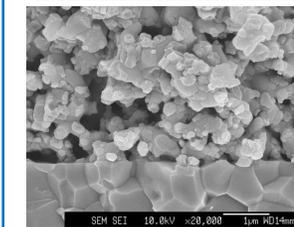
九大の中間層をセル実装



緻密薄膜層を形成

- ・空気極界面の改善
- ・開回路電圧の向上の効果を確認

WP1新規空気極をセル実装



WP1新組成空気極 + 表面修飾 ⇒ 電極特性改善

WP1,2,3の技術を結集して、革新セルを創出

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)

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70%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を実証
- ②耐久向上：セル電圧低下率5%/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

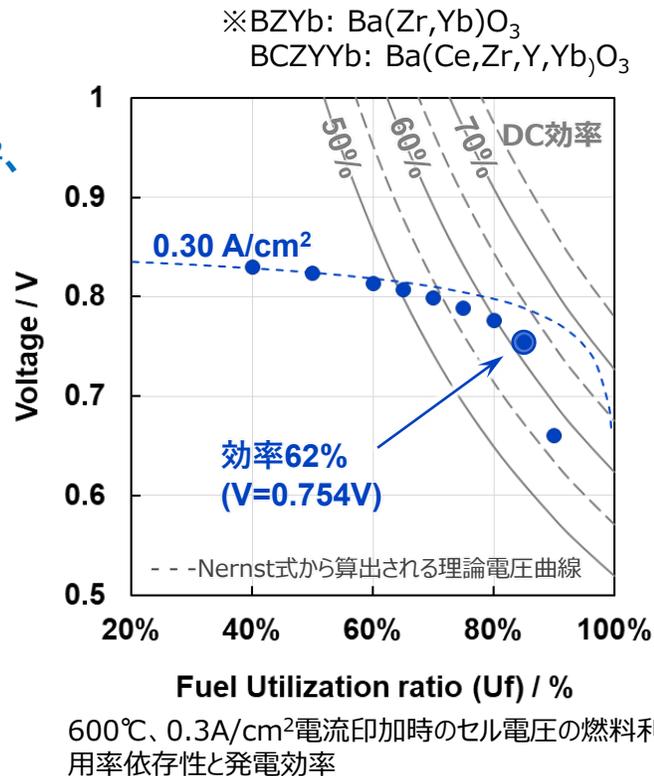
研究成果：電流密度0.3A/cm²、U_f=85%で効率62%を確認

**残課題：発電性能向上
電子リーク抑制**

セルサイズ φ60mm

セル構成
燃料極 Ni-BZYb
電解質 BZYb /BCZYYb
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)



②耐久向上

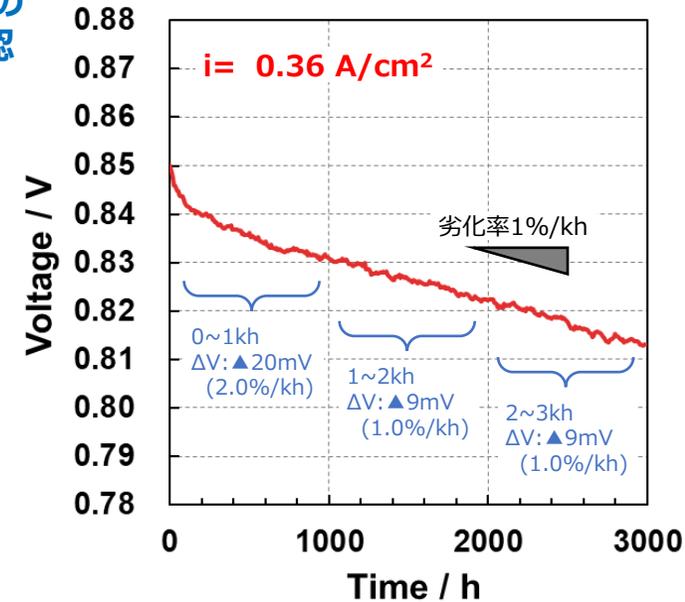
研究成果：電流密度0.36A/cm²の通電条件で劣化率1.0%/khを確認

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-BZYb
電解質 BZYb
中間層 多孔質BCZYYb
空気極 LaBaCoO_{3-δ}-BZYb

燃料極ガス：
3%H₂O-97%H₂
空気極ガス：
3%H₂O-20%O₂-77%N₂



連続発電試験における電圧経時変化

目的と課題

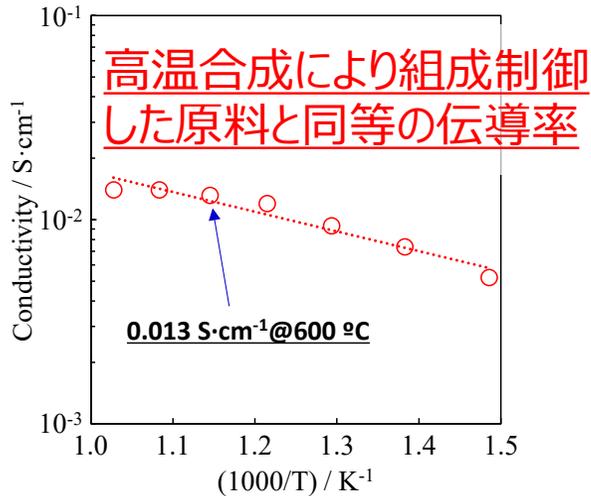
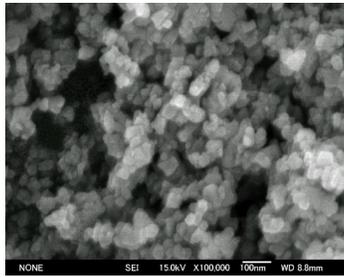
セル性能向上 (電流密度、効率、耐久性の向上)
 ⇒ 電解質へのNi拡散がプロトン伝導度およびプロトン輸率を大幅に低下させている ⇒ 低温焼成が有効

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 易焼結性ナノ粒子原料の合成 (群馬大)



② 更なる低温焼成を目指した電解質成膜プロセス (産総研)

＜反応焼結プロセスのイメージ＞

BaCO ₃ or BaCl ₂ (Zr,Yb)O ₂	→	BZYb
NiO-BZYb燃料極 (前処理: 1430°C焼成済)		NiO-BZYb燃料極

＜反応焼結によるBZYb電解質の焼結＞

FY2021 BaCO ₃ では1300°C焼結で緻密化	→	FY2023 BaCl ₂ では、より低温の1200°C焼結で緻密化
--	---	--

＜反応焼結によるセル作製＞

断面SEM像	
低温焼結BZYb	Ni < 1at%
共焼結BZYb	Ni ≈ 2at%
燃料極	

セル上でBZYb焼結を実施

- 完全には緻密化には至っていない
- Ni固容量は約1at%であり、低温化によるNi固容量低減効果を確認 (共焼結プロセスでは2at%)

③ Ni拡散抑制を目的とした電解質/Ni界面接合技術 (京都大)

エッチング前

エッチング後

電解質表面を粗化

表面粗化

集電体

Ni

BZY

エッチングによりNi電極の反応抵抗を1/3以下に低減

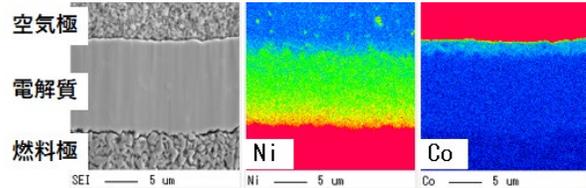
* BZY20: BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}

セル構造の模式図 (燃料極側)

3. 研究開発成果 (3) 要素技術② 界面エンジニアリング (九州大学・産総研)

目的と課題

- セル性能向上 (電流密度/効率)、耐久性向上
- ⇒ 空気極/電解質の界面が律速、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

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

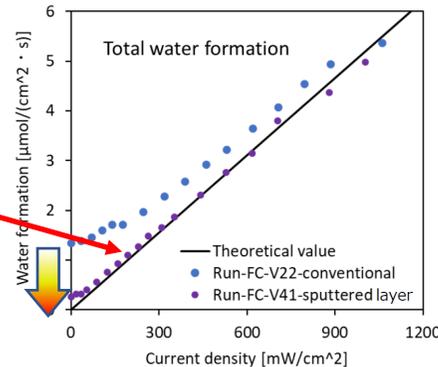
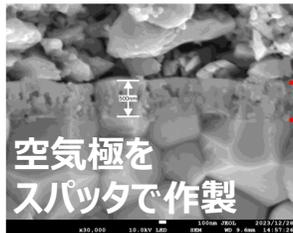


薄膜XRD測定/in-Situ XRD

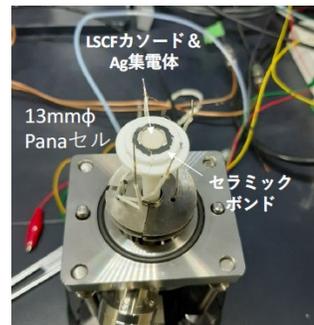
研究成果、トピックス

① 新規空気極構造によるリーク電流抑制

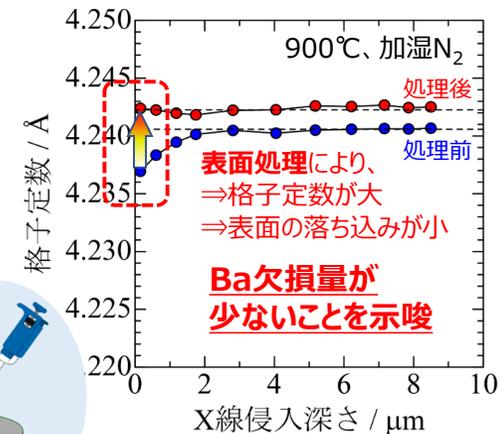
リーク電流を低減



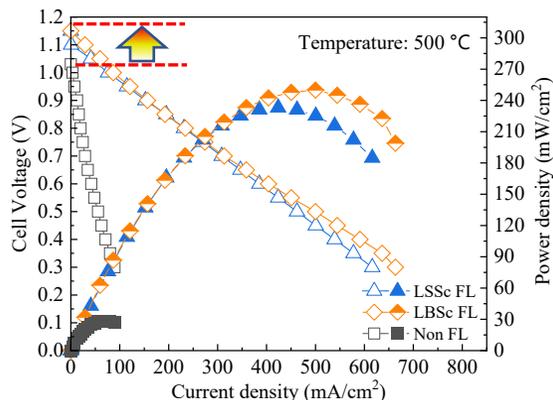
③ 電解質表面、空気極界面の詳細解析技術



2室型チャンバー
 Ag集電体(1.3 μm)
 BLC/ナノBZYbカソード
 BZYb電解質薄膜(5 μm)
 Ni/BZYb(還元)

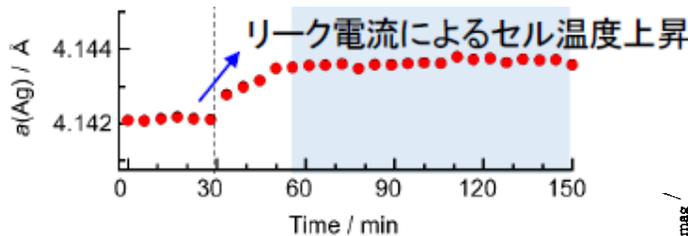


② 新規中間層材料によるセル開回路電圧の向上

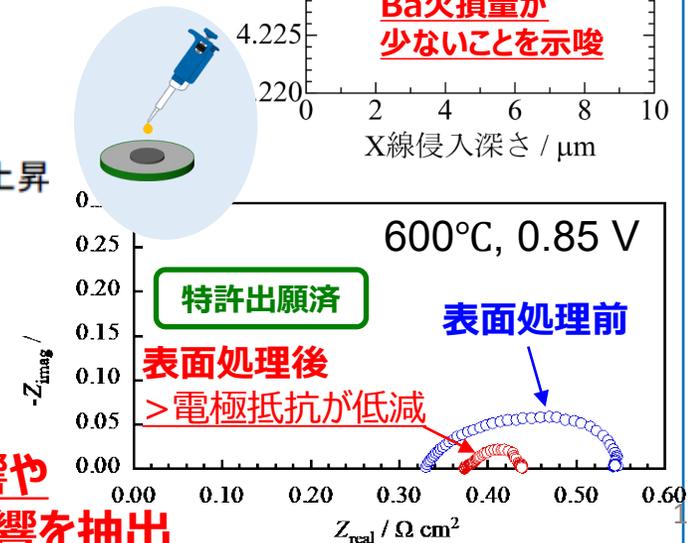


中間層	OCV (V)
Non	1.03
La _{0.85} Sr _{0.15} SO ₃ (LSSc)	1.15
La _{0.85} Ba _{0.15} ScO ₃ (LBSc)	1.15
理論値(500°C)	1.15

La_{0.85}Ba_{0.15}ScO₃ 中間層により理論値の開回路電圧を達成

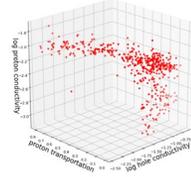
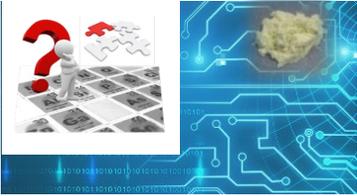


リーク電流の影響や電解質表面の影響を抽出



目的と課題

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 (2023年度末)

機械学習による研究開発の加速：二乗平均平方根誤差(RMSE)0.02以内の機械学習予測精度を達成する。→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

機械学習による電解質・中間層の選定

研究成果：劣化要因となりうるCoが固溶してもプロトン伝導度の低下が抑制できる中間層材料を選定

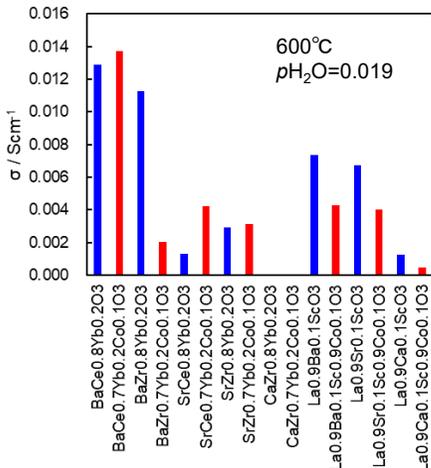


図1 Co固溶に伴うプロトン伝導度予測

BaCeO₃系の中間層が耐久性に効果があることを示唆

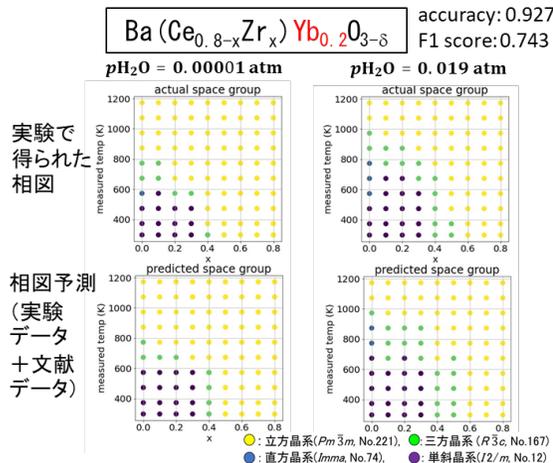


図2 BCZYb相転移予測

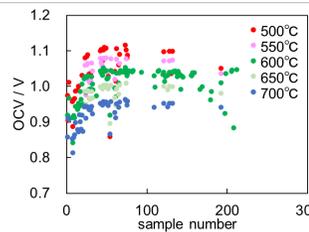
機械学習によるOCV予測と最適カソードおよびプロセス推薦システムの構築

※OCV: 開回路電圧

研究成果：各種カソードにおけるOCV予測を実現するとともにカソードの最適焼き付け温度を推薦を可能にした

データベース

本プロジェクトで取得したOCVデータ212個



カソード組成	データ数
Ba _{0.97} Ca _{0.027} Zr _{0.17} Yb _{0.12} Co _{0.500} O _{3-δ}	1個
Ba _{0.97} Zr _{0.125} Yb _{0.125} F _{0.750} O _{3-δ}	18個
Ba _{0.97} Zr _{0.375} Yb _{0.125} Co _{0.250} F _{0.250} O _{3-δ}	1個
Ba _{0.97} Zr _{0.375} Yb _{0.125} Co _{0.600} O _{3-δ}	37個
Ba _{0.97} Zr _{0.375} Yb _{0.125} F _{0.600} O _{3-δ}	22個
Ba _{0.97} Zr _{0.375} Yb _{0.250} Co _{0.375} O _{3-δ}	13個
La _{0.9} Ba _{0.4} CoO _{3-δ}	10個
La _{0.9} Sr _{0.4} CoO _{3-δ}	48個
La _{0.9} Sr _{0.4} CoO _{3-δ}	61個
LaCoO ₃	1個
合計	212個

学習モデルの構築

Gradient Boosting Regressor

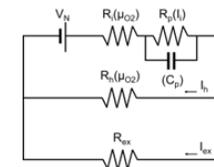
目的変数y：OCV (カソードABO₃)

記述子x：ABO₃化学組成情報

カソード形状情報、カソード焼き付け温度

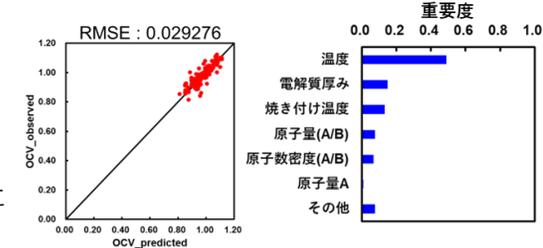
y=f(x)

PCFCの等価回路



カソードの性能によりOCVが変化

交差検証によるOCV予測精度と記述子の重要度



一例として、空気極焼き付け温度がOCVに影響することを抽出

OCV予測において電解質の厚みとともにカソードの焼き付け温度が大きく影響していることが明らかになった。焼き付けにより電極成分が電解質に拡散することがOCVを低減させており、本機械学習モデルにより最適な焼き付け条件推薦が可能となった。

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

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 (研究開発体制と実施テーマ)

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・ラボラトリーズ)

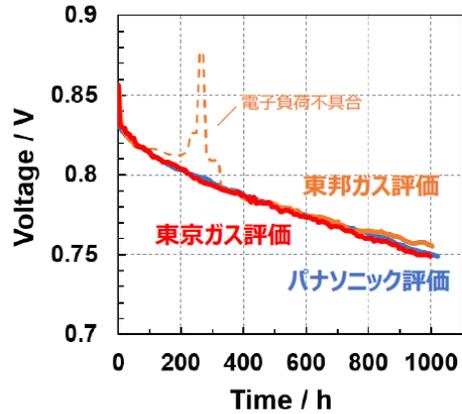
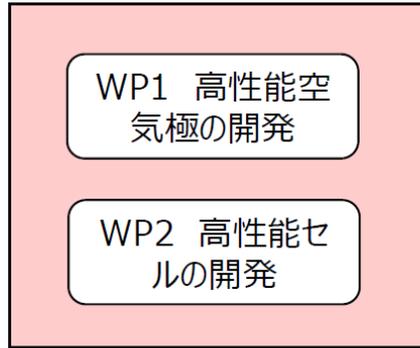


図 セルの安定性試験の一例

性能評価

劣化要因
特定

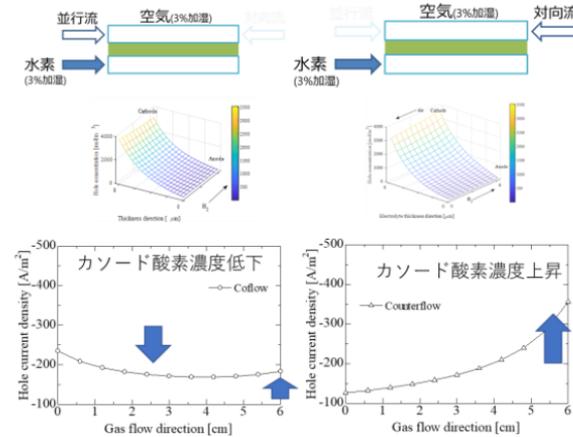
各WPとの連携



結果をフィードバック

性能・コスト
分析

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 (横国大)



性能・構造
解析

効率
試算

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)

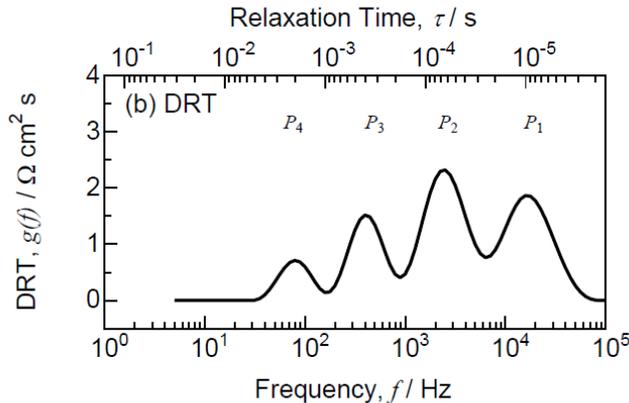


図 DRTスペクトル解析例

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・システム的设计 (東工大)

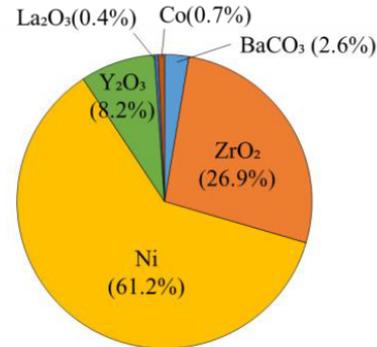


図 PCFCの原材料コストの内訳例

アドホック会議・意見交換会による課題整理 (WP1~3)

LOI企業にもご協力頂き、海外における開発動向、システムの発電効率の解析法、システムおよびセル解析からセル開発への要求仕様を整理

- ・システムおよびセル解析から見たセル開発への要求仕様に関するアドホック会議
- ・PCFCリバーシブル特性の電解モードに関する意見交換会

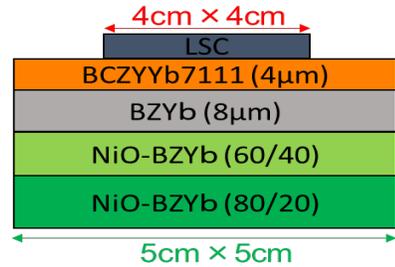
等

3. 研究開発成果 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 (電力中央研究所)

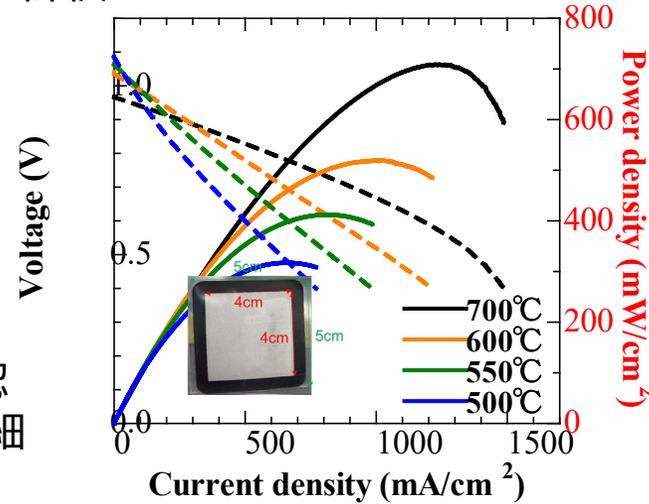
研究開発概要

- 実機に向けて面積を拡大したセル (16cm²) の基礎発電特性を評価する。
- コインセル耐久試験や反応性評価を行い、課題を抽出、WP1、WP2にフィードバックする。

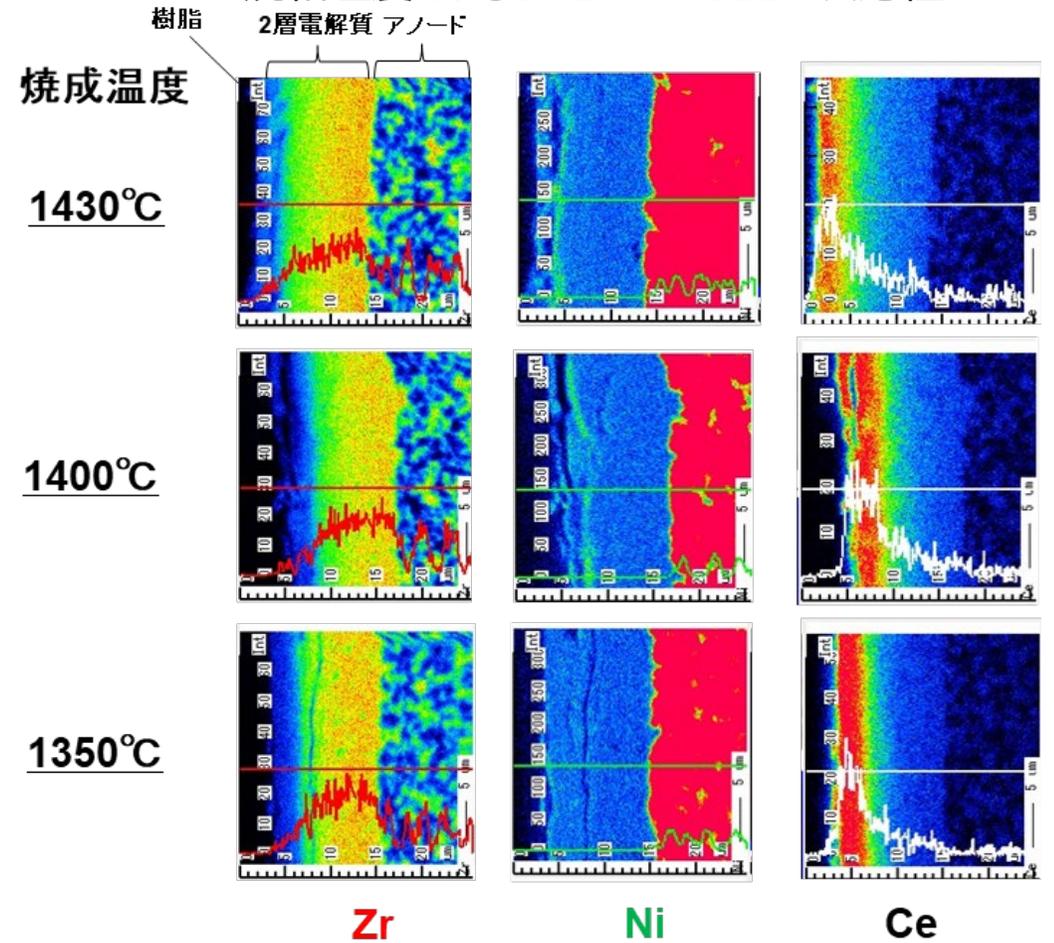
<中型平板セル評価>



電極面積16cm²平板セルを評価
 ⇒コインセルとほぼ同程度の性能を確認
 ⇒今後は最新の高出力密度セルの詳細評価を実施

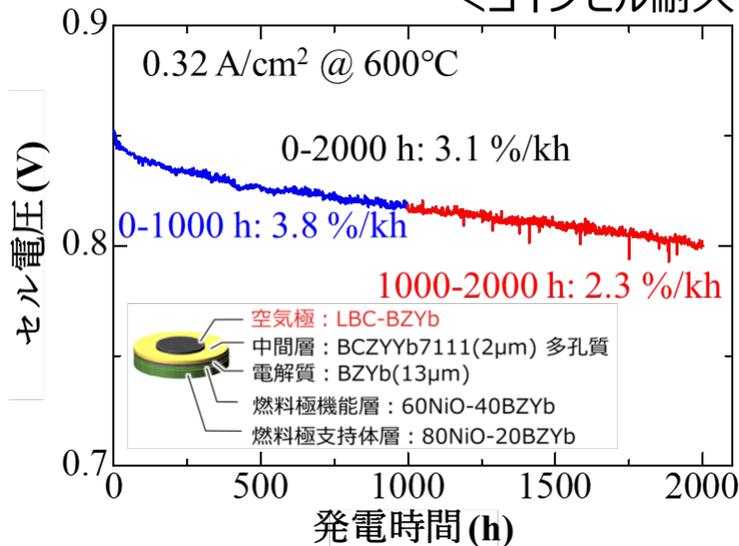


<焼結温度によるBCZYYb7111の反応性>



焼成温度上昇に伴い、BCZYYb7111のCeがBZYb電解質側へ拡散

<コインセル耐久性試験>



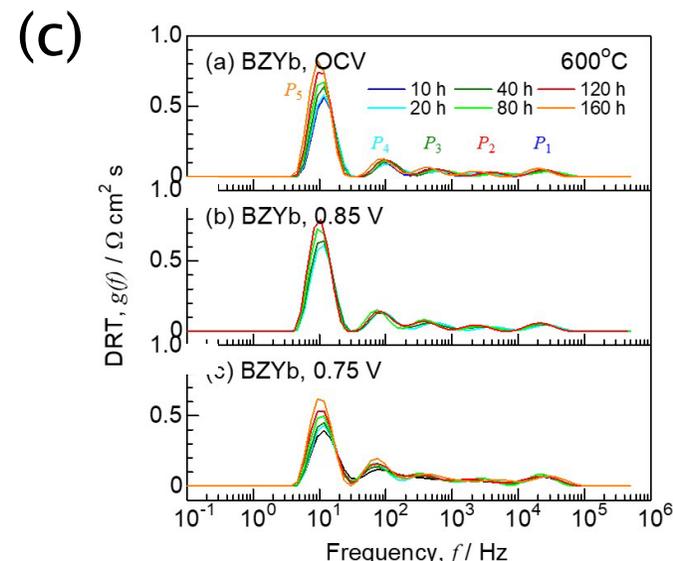
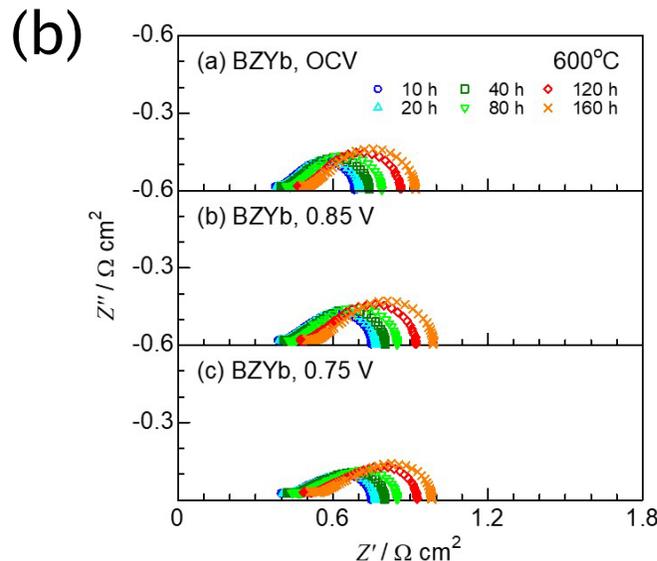
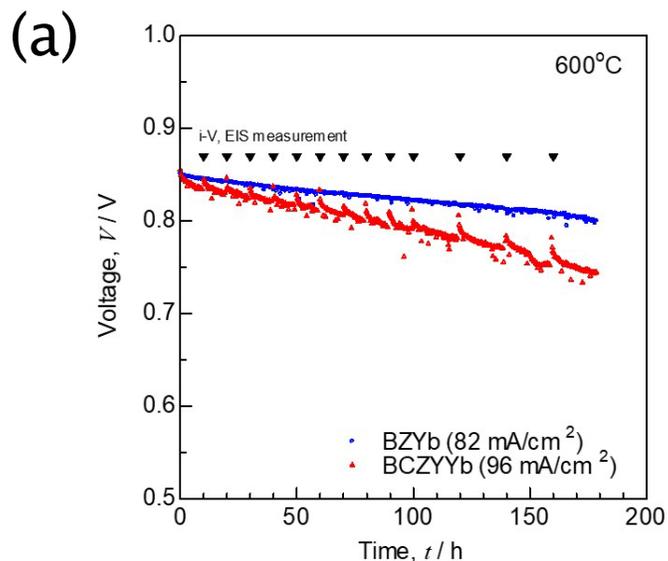
2000hの電圧低下率：3.1%/kh
 1000-2000hでは2.3%
 ・初期劣化が課題
 ・1000h以降は電圧低下が直線的

※BZYb: BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O₃
 BCZYYb: BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃

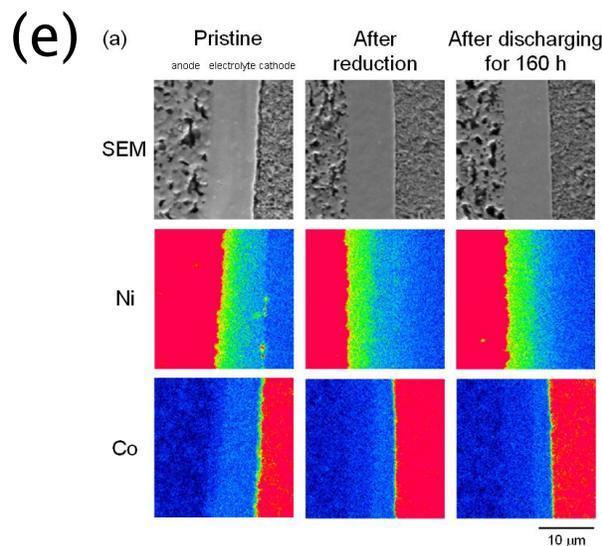
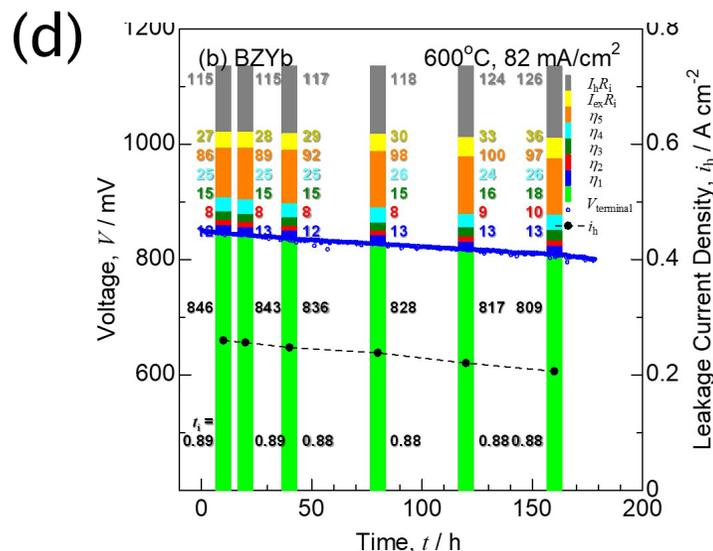
3. 研究開発成果 ②電気化学測定による性能劣化要因特定技術の確立 (産業技術総合研究所)

研究開発概要

- DRT法によるインピーダンス解析等を行い、参照極がない場合でも燃料極と空気極等の内部抵抗が分離できることを確認し、WP1、2へセル改良指針をフィードバックする。



※BZYb: $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_3$, BCZYb: $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$



- (a) 600 °C、定電流時の電圧変化を測定。BZYb, BCZYb電解質セル、いずれも時間の経過とともに劣化。
- (b) 電気化学インピーダンススペクトルを、(c)緩和時間分布(DRT)法によって分離。
- (d) DRT解析の結果から過電圧を算出。オーム損(IR)の増加に伴って、分極抵抗(h)も増加。
- (e) 元素分析によって、電極から電解質へのNi, Co拡散が劣化に及ぼす影響を特定。

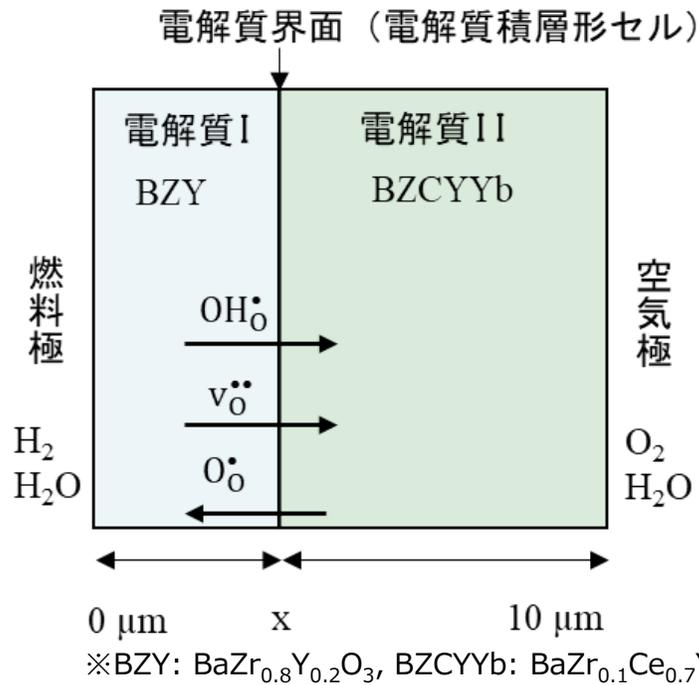
3. 研究開発成果 ③コストエンジニアリングによる製造プロセス及び高性能セル・システム設計 (東京工業大学)

研究開発概要

- 積層電解質によるリーク電流抑制を目指し、異なる2つの電解質内部のキャリアの輸送過程を明らかにする。
- 種々の製造法の相互評価によりコストインパクトを算出する。

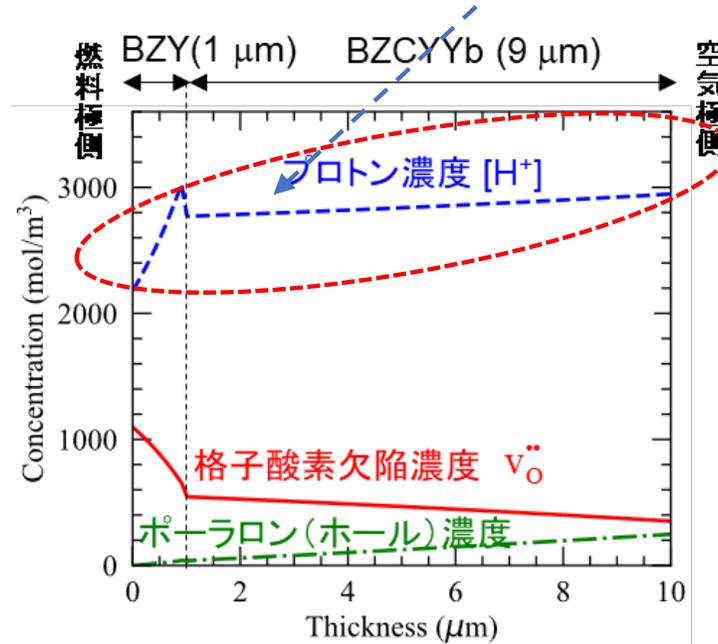
<荷電粒子の輸送と計算モデル>

CO₂耐性があるBZYと高H⁺輸率のBZCYYbの最適膜厚比を算出

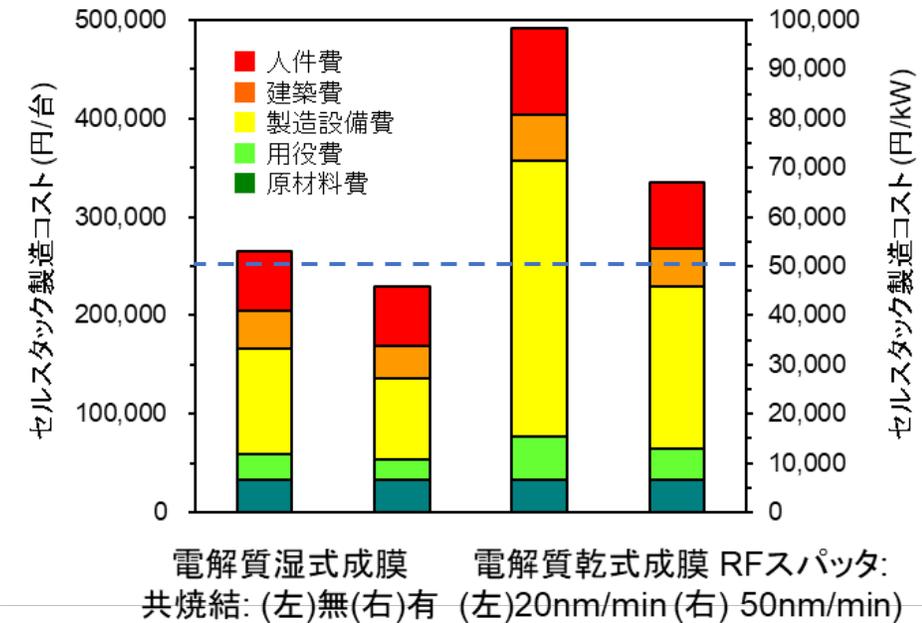


<積層電解質内のプロトン濃度>

➤ H⁺濃度の増加傾向が空気極側方向に高くなることを発見



<製造法の相互評価>



➤ 最適な膜厚比が開回路電圧とプロトン濃度を高めることを示唆

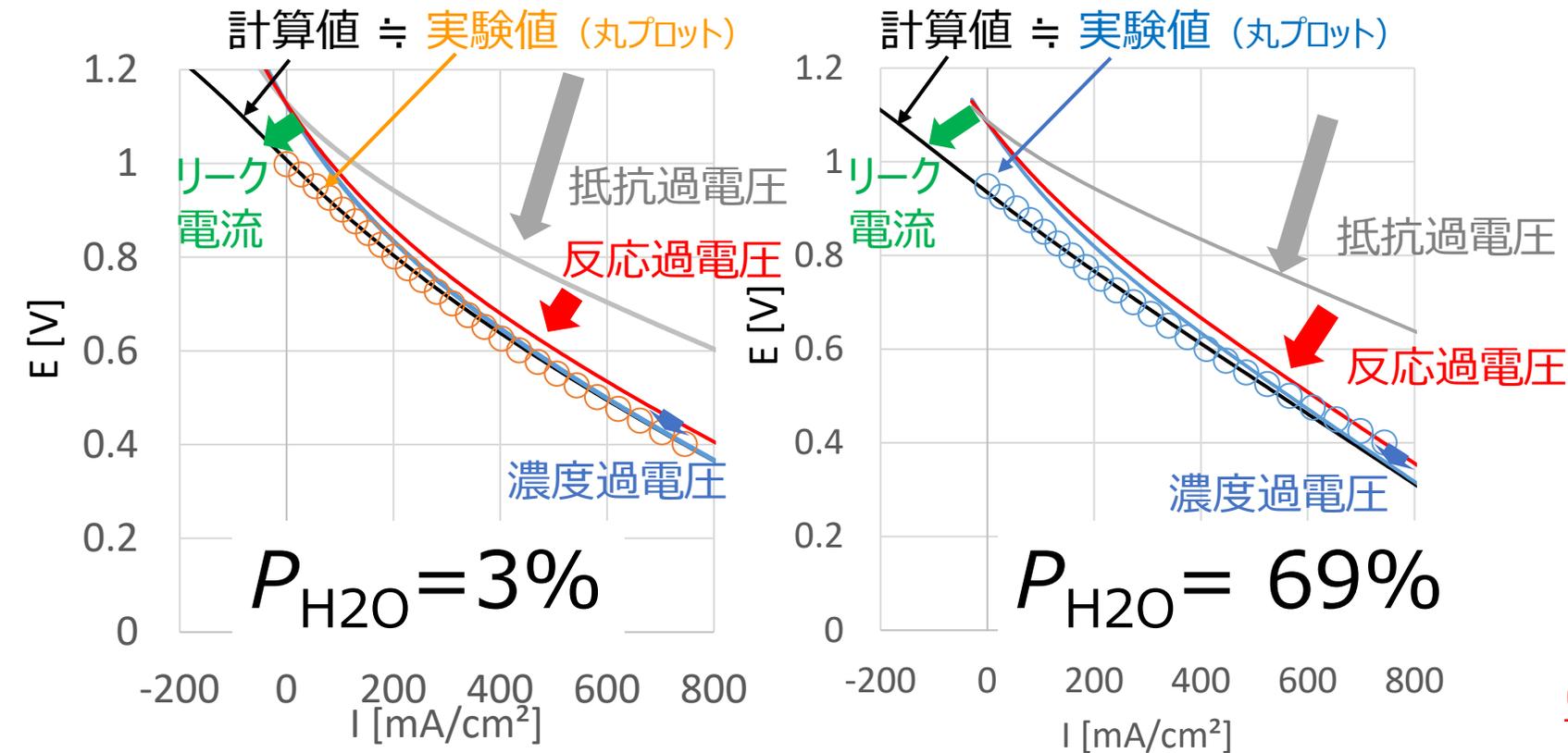
➤ 5万円/kW以下の製造条件を提示

3. 研究開発成果 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 (横浜国立大学)

研究開発概要

- 高燃料利用率時にセルスタック内で生じる水蒸気濃度差の影響 (過電圧) を明らかにするため、実験結果を精度良く再現できる数値解析モデルを開発する。

⇒水蒸気量を変化させた実験結果をシミュレーションで模擬し、広い電流密度範囲において数値解析モデルと実験値をほぼ一致させることができた。



【研究開発の成果と意義】
開発した数値解析モデル

↓

各水蒸気濃度差条件下における
ホール電流や各種過電圧に与える影
響を定量的に予測可能になった

↓

今後、本数値モデルを温度分布計算
に応用し、スタック構造適性化に展開

3. 研究開発成果（特許，論文，対外発表）

(1) 出願特許 **2023年度に6件出願（2020～2023年度計：15件）**

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 ・プロトン伝導セラミック燃料電池用空気極材、プロトン伝導セラミック燃料電池用空気極及びプロトン伝導セラミック燃料電池（産総研共願）
九州大学	・酸化物プロトン伝導型燃料電池セル
パナソニックホールディングス	・プロトン伝導電解質原料の製造方法
産業技術総合研究所	・プロトン伝導セラミックセルの性能予測技術 ・プロトン伝導セラミック燃料電池用電解質、プロトン伝導セラミック燃料電池及びプロトン伝導セラミック燃料電池の製造方法

(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**

発表種別	学会発表		論文発表	
	2020-2022年度実績	2023年度（発表済み）	2020-2022年度実績	2023年度（投稿承認済み）
WP1	38	18	11	6
WP2	55	31	10	7
WP3	43	19	6	8
合計	136	68	27	21

(3) プレスリリース

**横国大、産総研、宮崎大
共同プレスリリース（2023年10月10日）※11紙に掲載**

YNU 横浜国立大学
YOKOHAMA National University

産総研

宮崎大学
University of Miyazaki

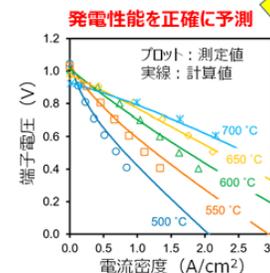
Press Release
2023年10月10日14時

次世代プロトン伝導セラミック燃料電池の
発電性能を飛躍的に向上

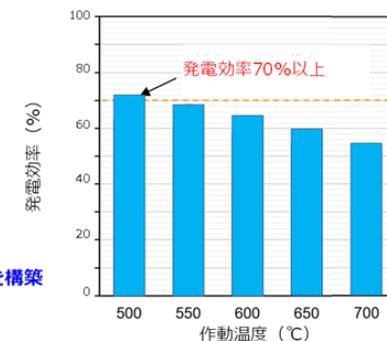
— 発電効率70%が実現可能で、
カーボンニュートラルに貢献 —

電解質組成を最適化
内部短絡を抑制

電解質厚さ・温度・利用率等を最適化



70%を超える発電効率を試算



電解質を薄膜化
出力密度を向上

材料物性より計算モデルを構築

PCFCの測定値

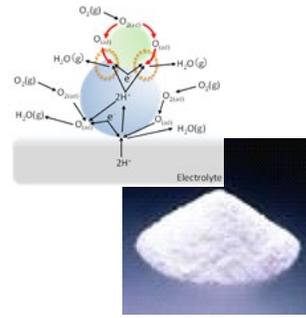
材料物性データ

➤ 実験データを再現できる計算モデルを構築し、
発電効率70%以上が実現できることを示した

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

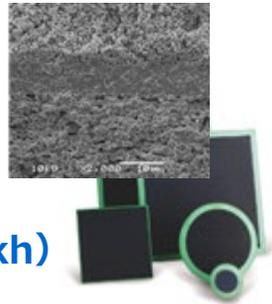
- ・電極反応機構の解明に取り組み、高性能化のための指針を提示
- ・中間層導入効果の検討、電極反応場の定量評価
- ・インクジェット印刷による構造化、組成傾斜構造



WP2への技術移転・セル実装 ↓ 材料

(2) WP2 高効率・高出力密度セルの開発

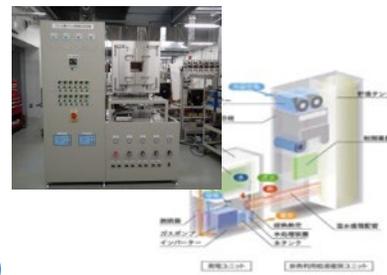
- ・セルの出力密度を約3倍まで向上
- ・高効率の可能性を実証（発電効率62%）
- ・セル性能、耐久性向上のための要素技術開発（電圧低下率1%/kh）



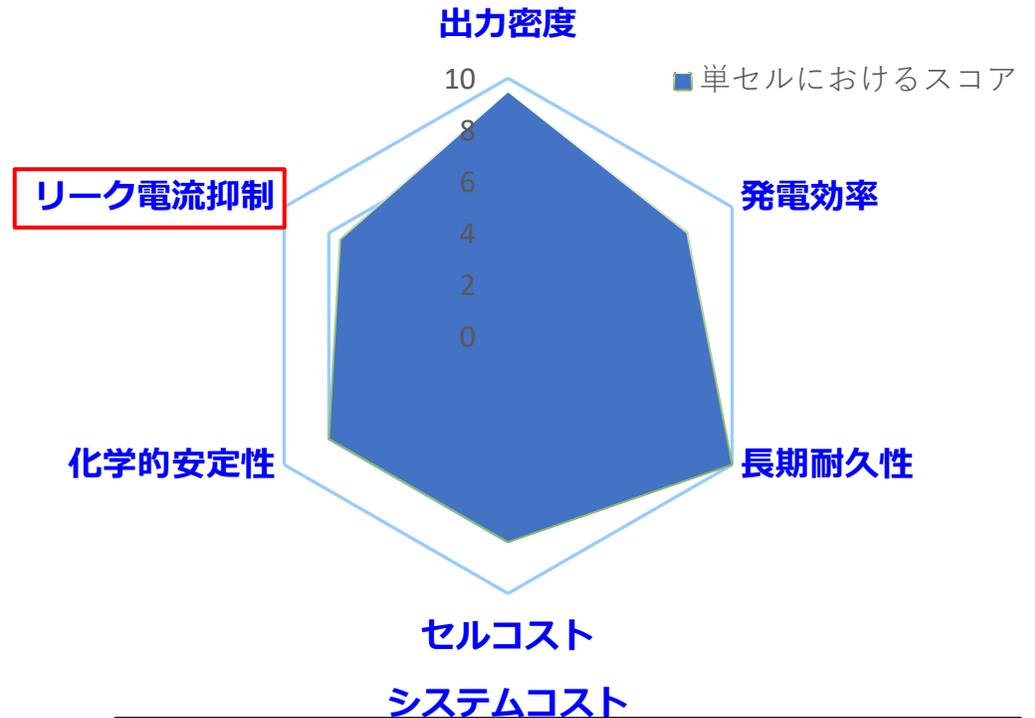
↓ セル

(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：3000h）
- ・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（プレスリリース）



PCFCセル開発の達成度（自己評価）



- 600°Cでのセル性能は実用に近いレベルまで到達
- 耐久性は、前倒して目標達成（1%/kh）
- ・2024年度は、WP1空気極等により、550°Cでの高性能化を目指す
- △ リーク電流も改善、しかしながら、実用化に向けて今後も重要課題
- ※ 超高効率実現のためにはリーク電流抑制が必須
- ※ リバーシブル運転のキーファクターとなる

ご清聴ありがとうございました。