

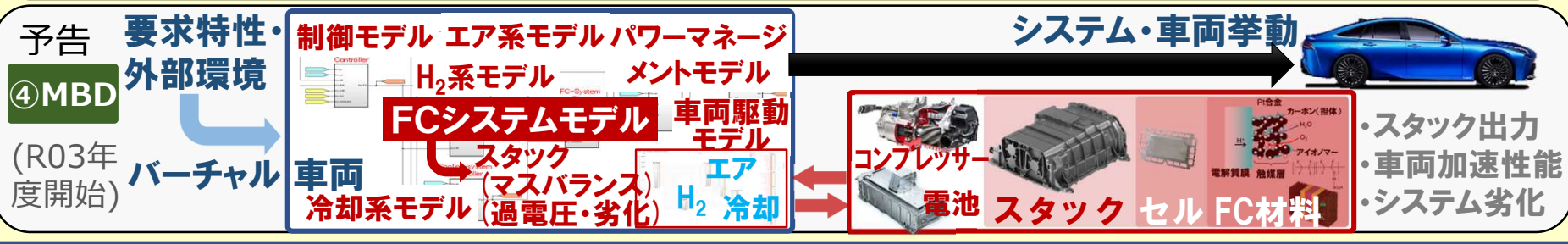
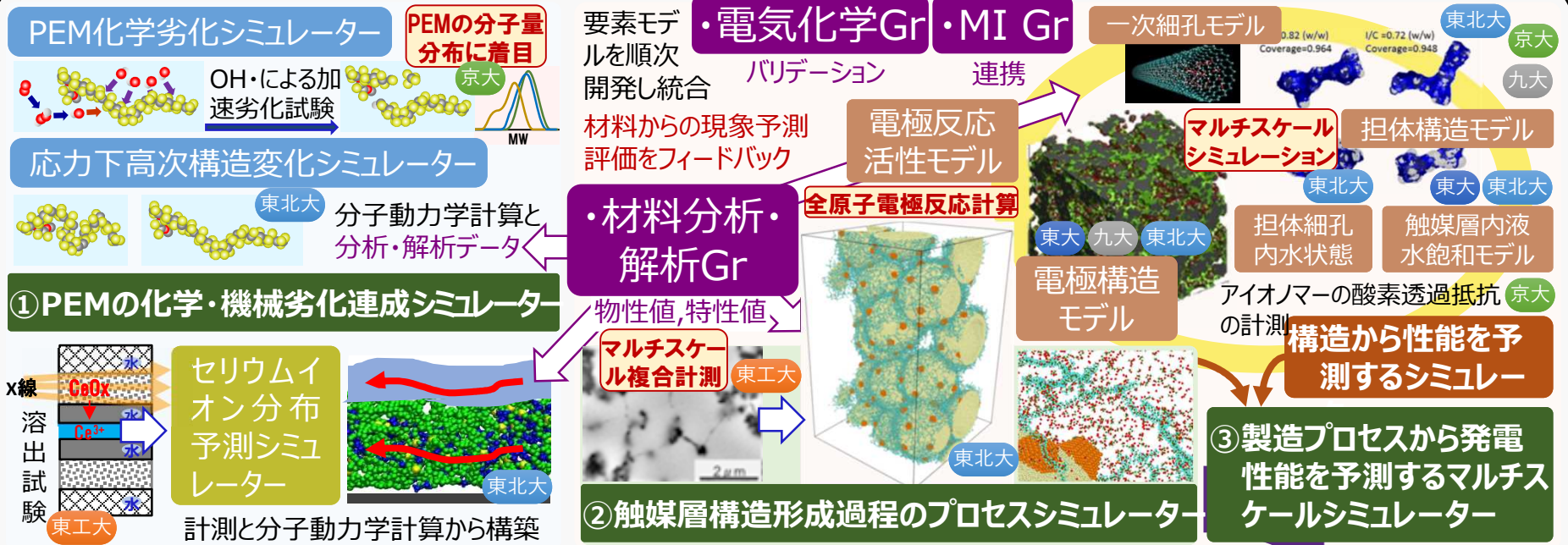
事業名：燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産官学連携研究開発事業/共通型課題解決型基盤技術開発/長寿命化・高性能化達成のための設計シミュレーターの開発

発表者名：国立大学法人京都大学、国立大学法人東北大学、国立大学法人九州大学、国立大学法人東京大学、国立大学法人東京工業大学

連絡先 京都大学工学研究科・河瀬元明 E-mail: kawase@cheme.kyoto-u.ac.jp

【全体概要と成果】

燃料電池 評価・解析プラットフォーム シミュレーションGr



① PEMの化学・機械劣化連成シミュレーター

1-1. PEM化学劣化シミュレーターの開発(京大)

膜の化学劣化反応の速度過程をシミュレートし、膜の寿命を予測

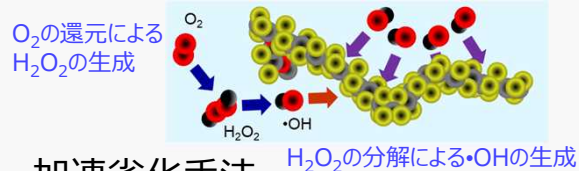
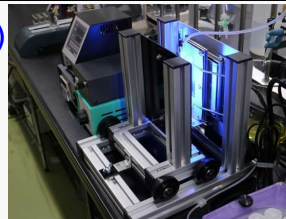


図1: 膜の加速劣化装置



Fe³⁺のLMCT反応とFenton反応を組み合わせると•OHラジカルを発生

[C₂O₄²⁻]₀/[Fe³⁺]₀ = 3 ROS (:•OH, HO₂•) の12の反応を考慮

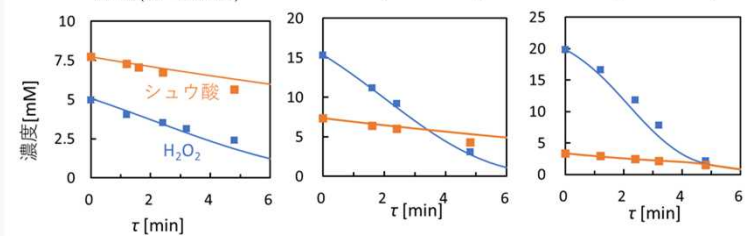
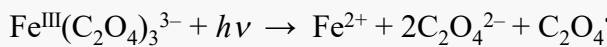


図2: ROS反応系のシミュレーション

・加速劣化手法

・劣化反応速度の定式化



各温度でのH₂O₂とC₂O₄²⁻の濃度変化の再現で、シミュレーションの妥当性を確認、ROS濃度の推定が可能に

・膜劣化の定量的評価法



1-2. 化学劣化や応力下の高分子高次構造変化シミュレーター開発(東北大)

化学劣化により側鎖が脱落すると、膜の弾性係数が減少(図3)

⇒内部の水クラスター分布との相関を確認

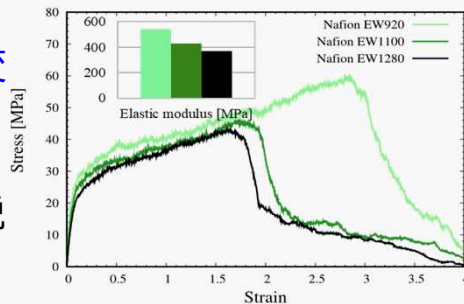


図3: 側鎖間隔(EW)と高分子膜の歪み-応力曲線

1-4. セリウムイオン輸送モデルの構築とPEM内セリウムイオン分布予測シミュレーターの開発(東北大)

膜厚方向、膜面方向のCeイオン分布を予測するCFDコードを構築

⇒MD法により膜内Ceイオンの輸送係数(対流イオン輸送係数、電荷輸送係数、電気浸透係数)を解析(図4)

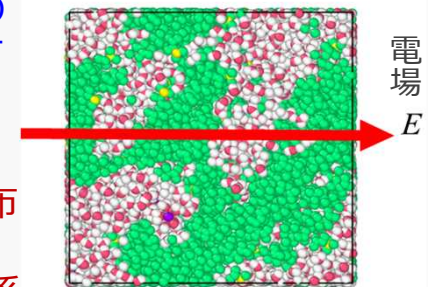


図4: 高分子膜内Ceイオン輸送現象シミュレーション

1-3. 酸化セリウムからのセリウムイオン溶出速度の計測(東工大)

①ビーカー試験によるCeO₂溶出の感度因子の抽出

②MEA試験によるMPL中CeO₂溶出のX線可視化

600 h 連続負荷(1 A/cm²)運転MEAのX線CT計測

⇒MPL内のCeO₂観察が可能であることを実証。アノード基材側でのCe析出を発見。

⇒MEA運転モードとCeO₂溶出速度の関係を提供

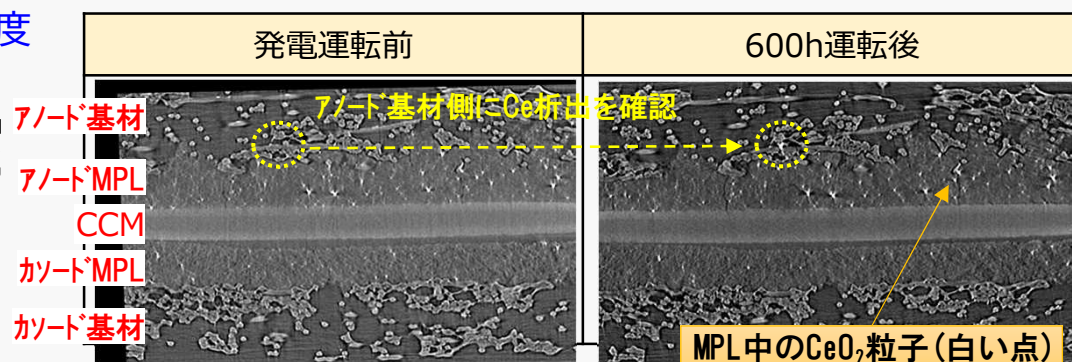


図5: 600 h連続負荷 (1 A/cm²) 運転MEAの任意面CT観察

②触媒層構造形成過程のプロセスシミュレーター

2. 触媒インクからの触媒層構造形成過程のプロセスシミュレーターの開発(東北大)

◆化学反応を解明可能な全原子大規模分子動力学シミュレーター

反応分子動力学法を用いて、約**59万原子**の触媒インクモデル (サブ μm スケール以上) を作成

⇒Ptナノ粒子上には主に水分子とエタノール分子が吸着、ナフィオンの SO_3H や炭素鎖は吸着しない (実験と一致した結果)

今後、**200万原子**以上のPt/担体モデルを構築し、担体の細孔構造が触媒層形成ダイナミクスに与える影響を明確化

◆分子動力学粗視化法による触媒層形成過程シミュレーター

粗視化法により、触媒インク**蒸発過程**における**アイオノマー**分散体の表面**吸着状態**を評価する**シミュレーター**を構築(図8) (分散媒の蒸発速度、アイオノマーの沈降速度と拡散速度の相対関係を表す無次元数を実現象に近い値で設定)

⇒カーボン担体が疎水性の場合は、被覆率は低いが膜が厚く、親水性では、被覆率は大きく膜が薄くなる(図9)

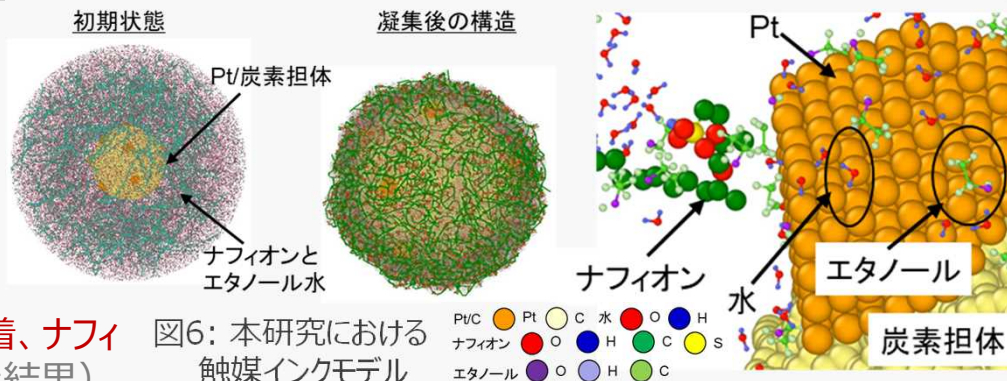


図6: 本研究における触媒インクモデル

図7: Ptナノ粒子/炭素担体表面上におけるナフィオン、水、エタノールの吸着構造

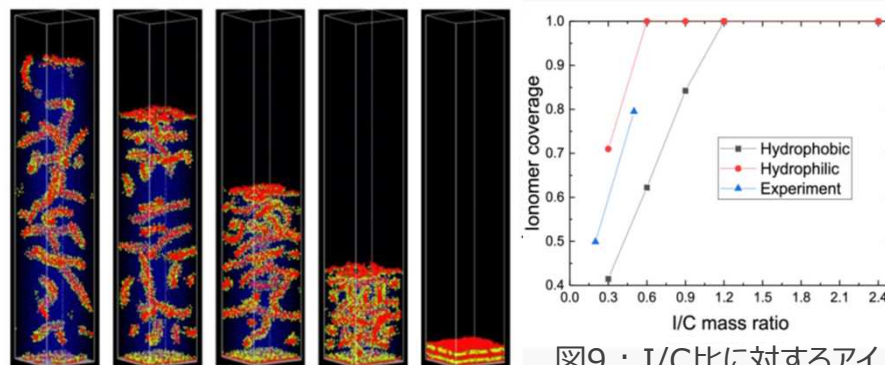


図8: アイオノマー吸着シミュレーション

図9: I/C比に対するアイオノマー被覆率の変化

2-1. 触媒インクからの触媒層構造形成過程の計測(東工大/産総研)

触媒層プロセスシミュレーターの検証を目的としたインク中の固形成分(触媒粒子, アイオノマー)の状態を判別できる可視化技術の開発

⇒「**走査電子誘電率顕微鏡**」技術でインク中の微細分散状態を明確に判別可 (図11)

今後、インク乾燥過程における状態可視化を行う

*インク仕様: TEC10V30E 溶媒EtOH/水=20/80

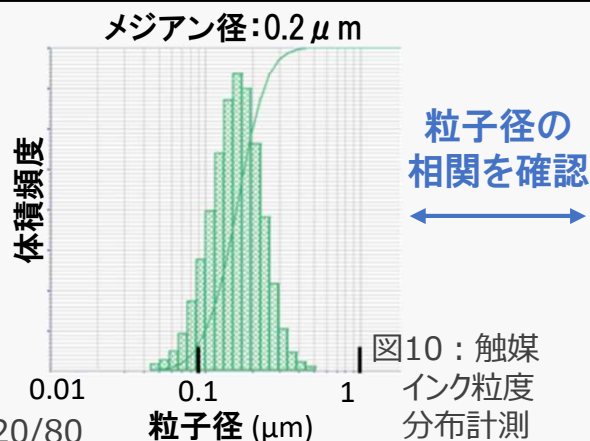


図10: 触媒インク粒度分布計測

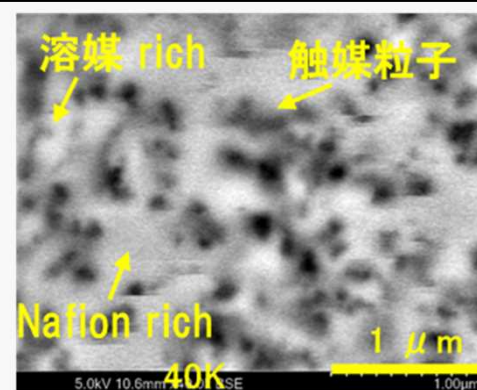


図11: 触媒インク顕微鏡観察像

③ 製造プロセスから発電性能を予測するマルチスケールシミュレーター

3-3. 触媒担体の性能を予測可能な担体モデルの開発(東北大、九州大、京都大)

各種カーボンブラック担体の二次粒子径, 比表面積, 細孔容積の情報を基に, 数値担体構造を再現

⇒担体表面の幾何形状の影響として, アイオノマー被覆率, 被覆厚さを算出, 作製した担体構造を用い触媒層構造を再現し, 反応輸送解析を実施

⇒担体形状違い, アイオノマー量, 被覆形状の影響を反映した計算が可能

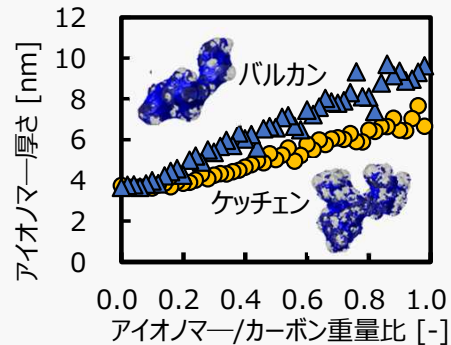


図12: 模擬カーボンブラックとアイオノマー被覆形態、厚さ

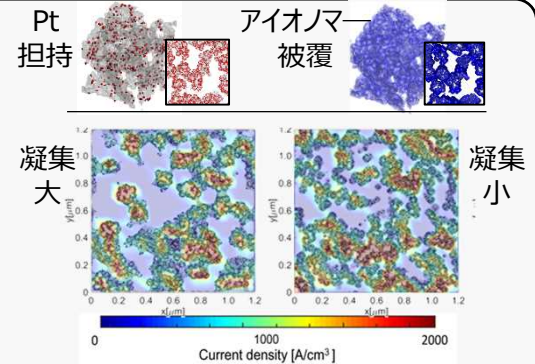


図13: 模擬触媒層作製とカソード反応分布計算の一例

3-5. Cryo-SEM画像から触媒層構造を数値的に再構築する技術開発と数値モデル化(東京大、九州大、東北大)

クライオSEM画像から構築した三次元構造モデルを用いた気体輸送シミュレーションと、実験による酸素拡散抵抗の計測結果を比較し、構築された三次元構造データの妥当性を実証した

⇒触媒層内の水の相変化シミュレーション結果と、触媒層試料の水の吸着等温線の実験結果を比較し, 相変化シミュレーターのモデルパラメーターの決定方法を検討

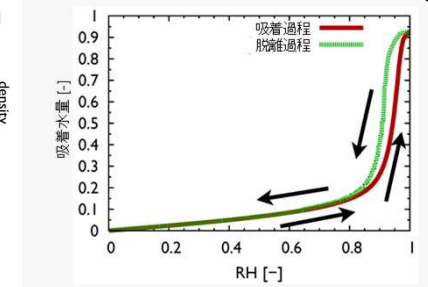
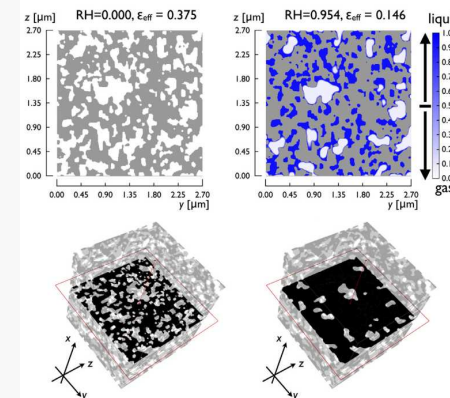


図14: 触媒層内の水の相変化シミュレーション (液水分布および吸着等温線)

3. 触媒層構造から発電性能を予測するシミュレーターの開発(東北大)

アイオノマー内部のプロトン輸送特性をMDで計算し, モデル化してメゾスケールシミュレーターに実装 (図15)

一次細孔内のプロトン輸送特性の細孔径依存性を解析(図16)

酸素有効拡散係数に対するアイオノマー表面拡散依存性を解析

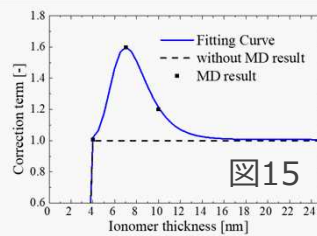


図15

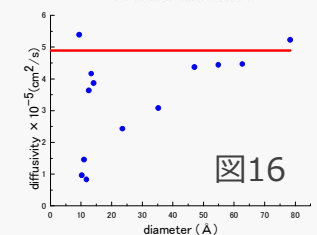


図16

3-7. 触媒層内アイオノマー薄層の酸素透過抵抗の定式化(京都大)

スパッタ Pt 触媒と薄層アイオノマー塗布 Pt スリット触媒で ORR 速度定数を測定

⇒アイオノマーの酸素透過抵係数 $k_{pO}^{(I)}$ を決定
⇒高含水率でアイオノマーの酸素透過係数大

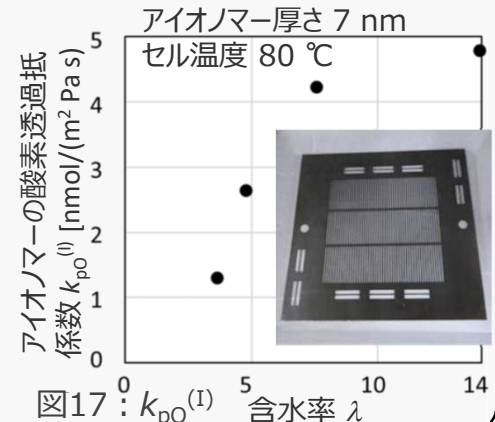


図17: $k_{pO}^{(I)}$ 含水率 λ