

発表No.A-11

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/共通課題解決型基盤技術開発/ プラットフォーム材料の解析及び解析技術の高度化の技術開発

発表者名：

株式会社日産アーク、公益財団法人高輝度光科学研究センター、国立大学法人京都大学、
国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学、大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構、
一般財団法人ファインセラミックスセンター、国立大学法人電気通信大学、国立大学法人茨城大学
(再委託)

大阪工業大学、立命館大学、北海道大学、日本原子力研究開発機構、総合科学研究機構

2022年7月28日

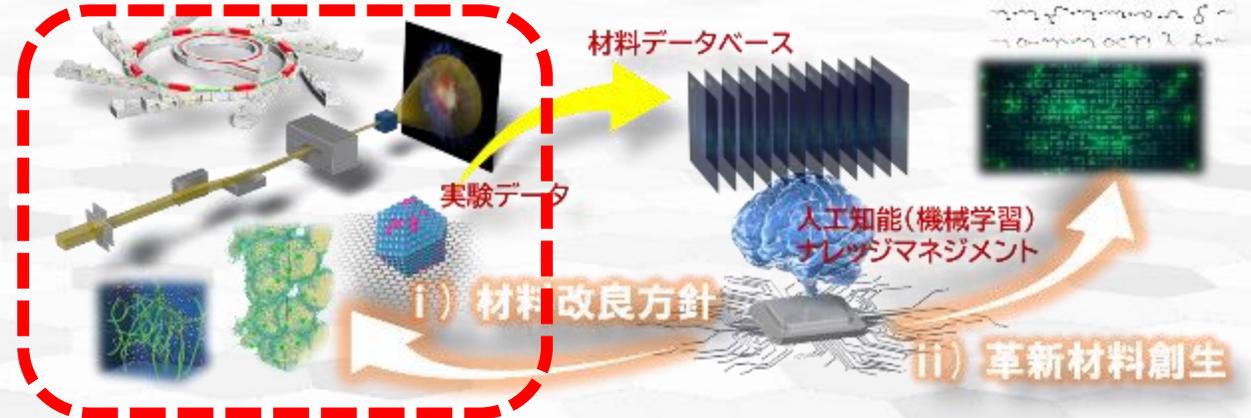
【WP1】データ駆動型アプローチ（材料開発研究に貢献）

産業界・実証



材料解析支援

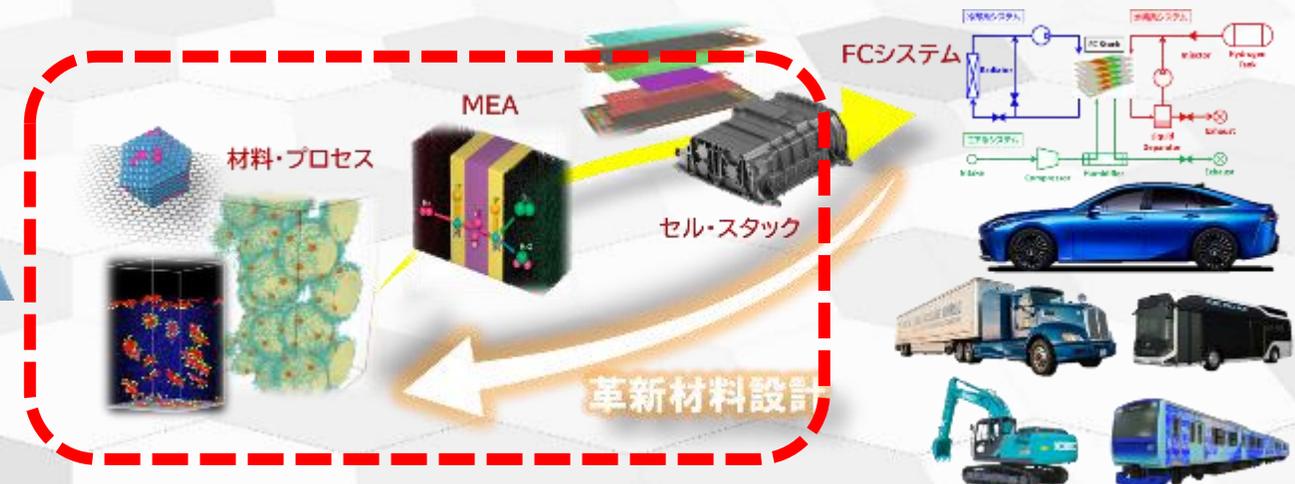
材料インフォマティクス



【WP2】モデル駆動型アプローチ（基盤技術開発に貢献）

現象可視化

現象予測



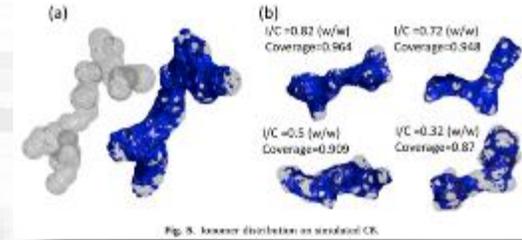
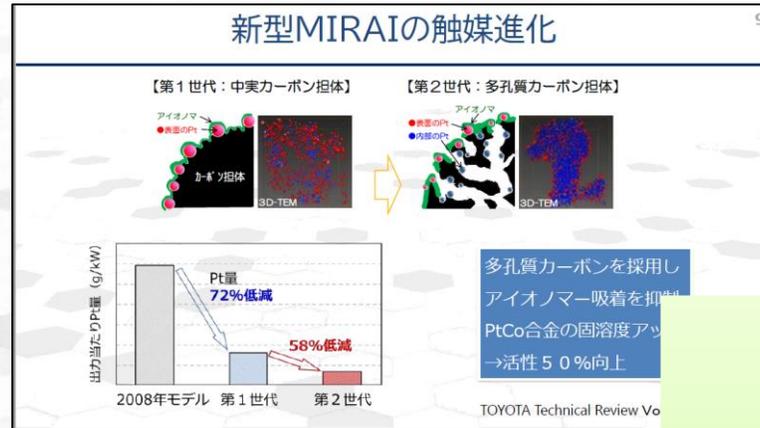
WP2 モデル駆動型アプローチ

MIRAI材料・試験走行品解析を通じた材料解析—シミュレーション連携
 評価解析プラットフォーム内で取得された情報を、シミュレーションに反映

評価MEAの仕様、測定条件

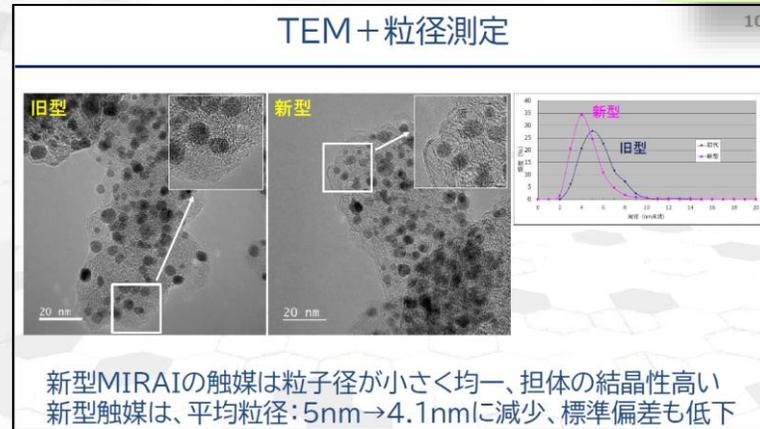
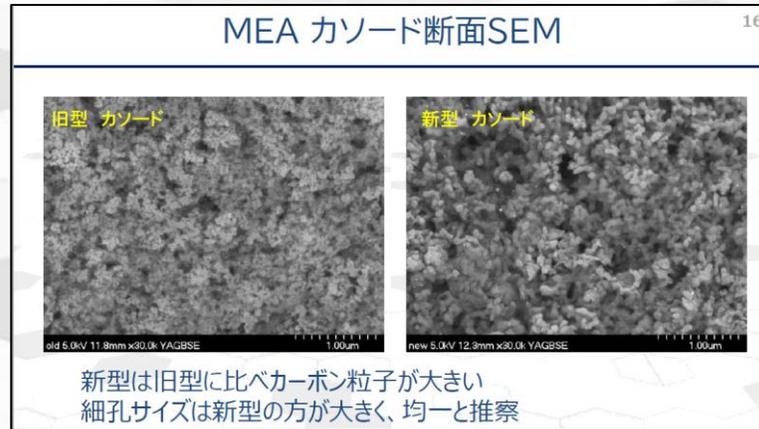
	カソード	アノード	アイオノマー	電解質膜
新型MIRAI	PtCo/C 0.16mg-Pt/cm ² (XRFでの実測値)	Pt/C 0.025mg-Pt/cm ² (XRFでの実測値)	高酸素透過性 アイオノマー	フッ素系補強膜
旧型MIRAI	PtCo/C 0.31mg-Pt/cm ² (DOE資料)	Pt/C 0.05mg-Pt/cm ² (DOE資料)		フッ素系補強膜 10μm (DOE資料)
比較材料 市販材料の 組み合わせ	PtCo/C 0.33mg-Pt/cm ² (実測)	Pt/C 0.15mg-Pt/cm ² (実測)	Nafion DE2020	Nafion NR211

セル	最大電流密度 (A/cm ²)	電極 サイズ	運転条件	利用率		最大ガス流量		露点 T _{cell} =80℃	
				An	Ca	An	Ca	An	Ca
小面積セル バラレル	3.0	1cm×1cm	流量一定	5	5	418	997	73.0	73.0



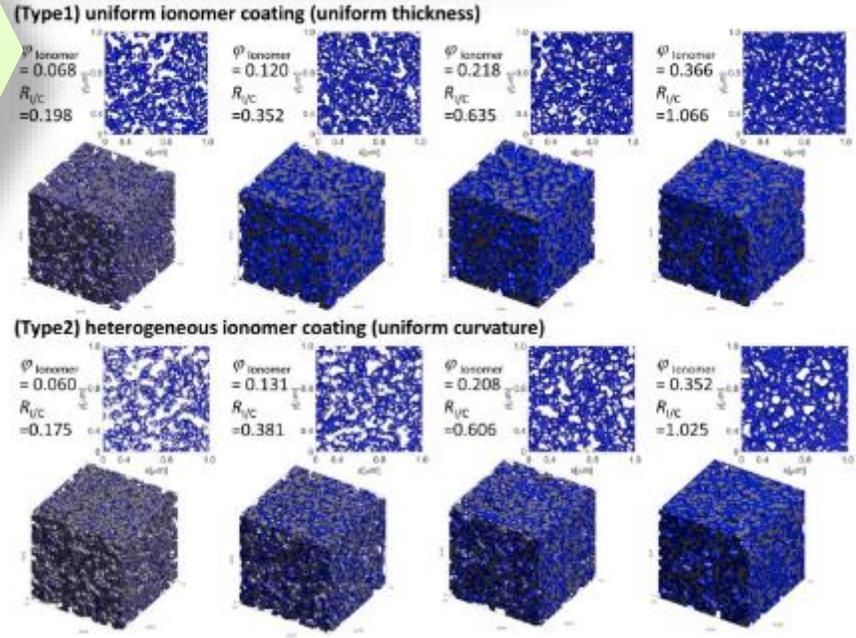
⇒触媒層厚さ、Pt量を反映

⇒炭素担体構造を反映



⇒担体凝集サイズを反映

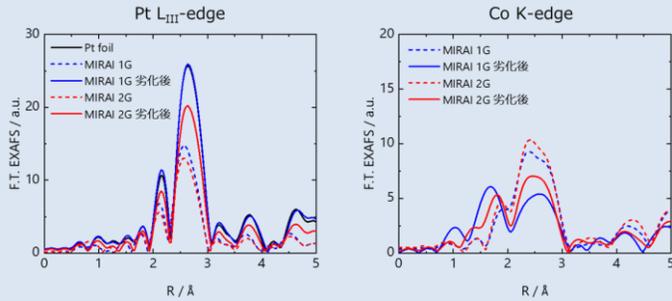
⇒Pt粒子径を反映



WP2 モデル駆動型アプローチ

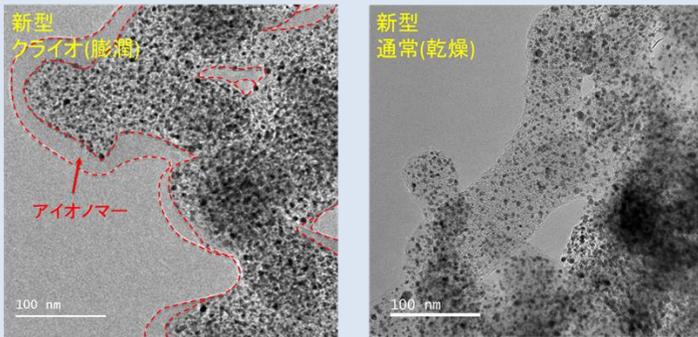
MIRAI Gen.2触媒に特有の現象解析・構造情報を追加し、シミュレーションの精度向上へ

オペランドXAFS



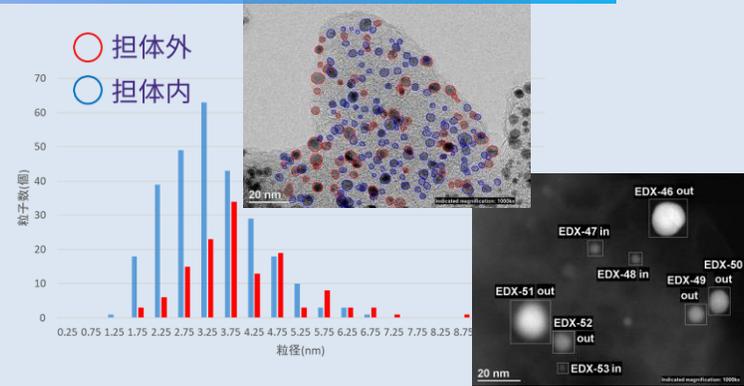
担体内触媒の劣化現象解析

クライオTEM



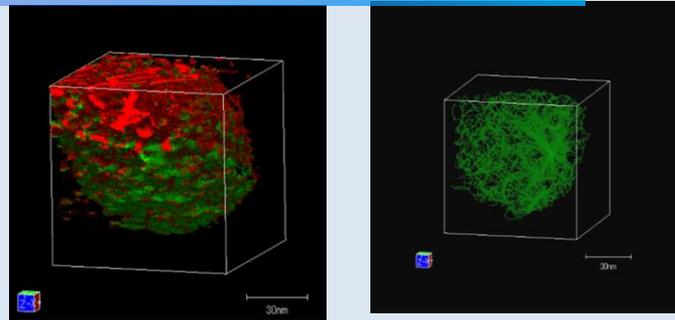
アイオノマーの被覆状態

SEM/STEM/EDX

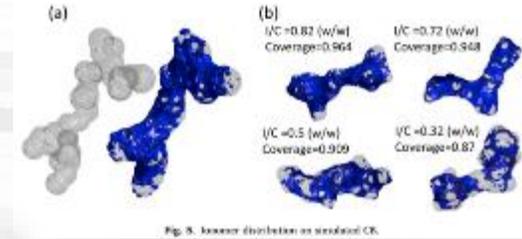


担体内外の粒子径分布、組成比

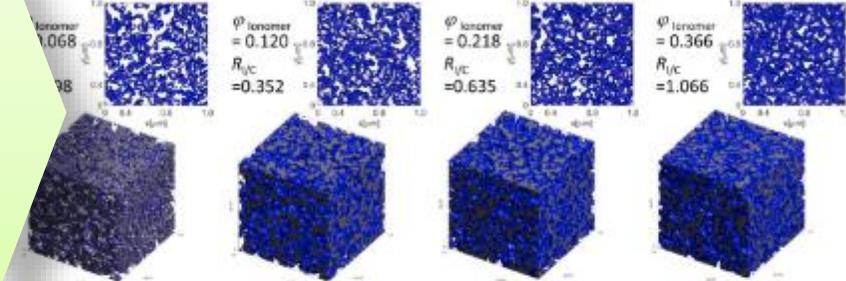
3D-TEM



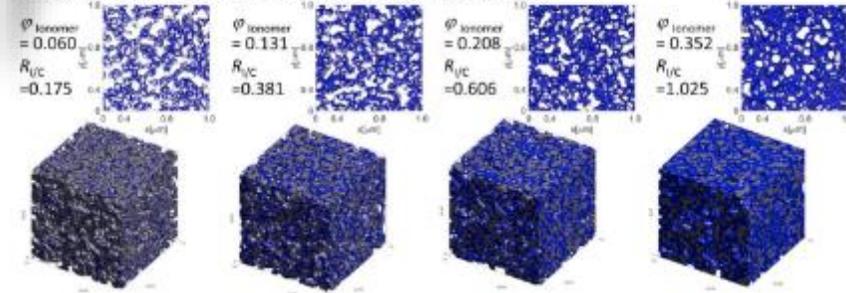
アイオノマーの侵入長／充填率
メソ孔分布／連通性



(Type1) uniform ionomer coating (uniform thickness)



(Type2) heterogeneous ionomer coating (uniform curvature)

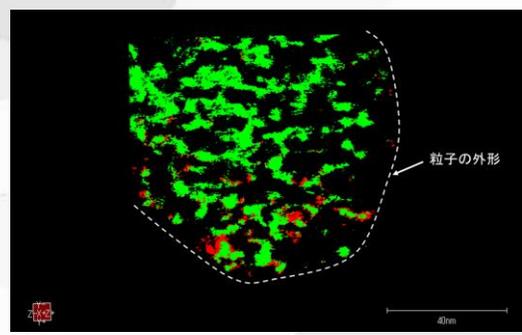
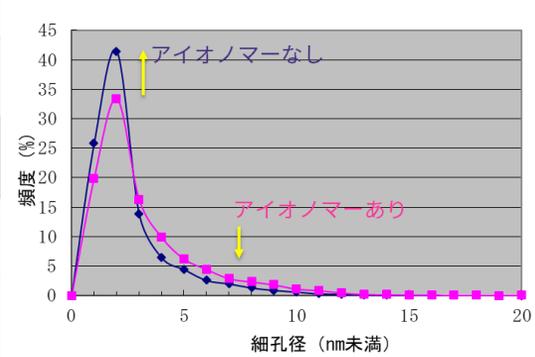


WP2 モデル駆動型アプローチ

MIRAI Gen.2触媒に特有の現象解析・構造情報を追加し、シミュレーションの精度向上へ
画像解析による構造情報の抽出



	カーボンのみ	担体内細孔	細孔径分布解析	連通孔解析
アイオノマなし	 表面積: $9.0 \times 10^4 \text{ nm}^2$ 体積: $2.5 \times 10^5 \text{ nm}^3$	 体積: $2.0 \times 10^5 \text{ nm}^3$ 空孔率 81%	 平均細孔径: 2.1nm	 高密度で連通孔が
アイオノマあり	 表面積: $1.4 \times 10^5 \text{ nm}^2$ 体積: $3.6 \times 10^5 \text{ nm}^3$	 体積: $2.6 \times 10^5 \text{ nm}^3$ 空孔率 72%	 平均細孔径: 2.7nm	 連通性が維持されている



KYUSHU UNIVERSITY MIRAI Gen2の劣化解析
12/14

カソード反応速度式、有効プロトン伝導度式

$$i = \frac{C_{O_2}^{ref} \sigma_{Pt}^{ref} \exp\left(\frac{-n\alpha F}{RT} \eta\right) (1 - \theta_{PtOx}) \exp\left(\frac{-\omega \theta_{PtOx}}{RT}\right)}{4F} \cdot \frac{\sigma_{H^+}^R}{\tau_{ionomer}}$$

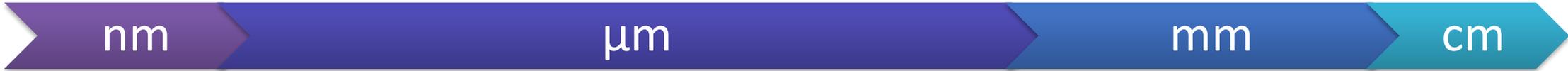
$\frac{H}{RT} \left[\frac{\sigma_{Pt}^{ref} \exp\left(\frac{-n\alpha F}{RT} \eta\right) (1 - \theta_{PtOx}) \exp\left(\frac{-\omega \theta_{PtOx}}{RT}\right) \nu^{loc}}{A^{loc} + 4FC_{O_2}^{ref}} \right]$

Pt有効表面積
 アイオノマー厚さ $D_{O_2}^{ref}$
 Pt表面近傍の酸素輸送抵抗

$\sigma_{H^+}^R = \frac{\phi_{ionomer}}{\tau_{ionomer}}$
 アイオノマーの屈曲度

- 有効表面積低減効果 $\Rightarrow 0.655$ 倍
- アイオノマー被覆厚増加 \Rightarrow 約1.5倍 (平均5nm \Rightarrow 7.5nm)
- 触媒層の有効プロトン伝導度 \Rightarrow 約0.7倍
アイオノマー連結性減少

各種部材形状変化を再現し、劣化性能を凡そ推定



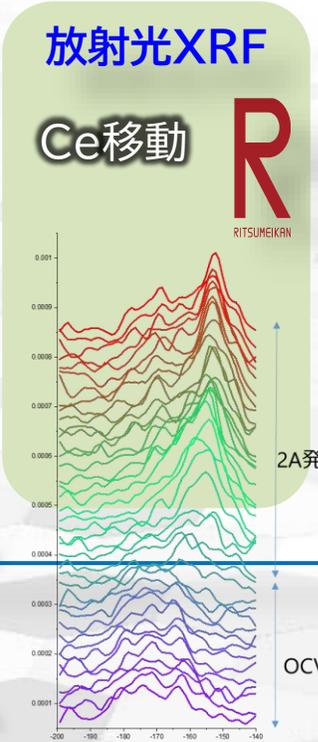
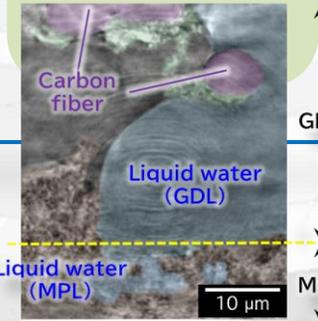
断面方向

面内方向

nano-CT

凝縮水

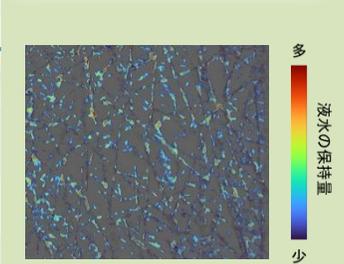
京都大学
KYOTO UNIVERSITY



micro-CT

凝縮水

NAGOYA UNIVERSITY

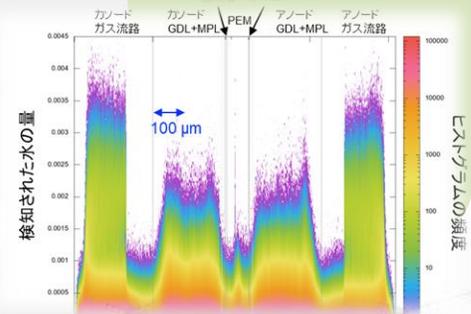
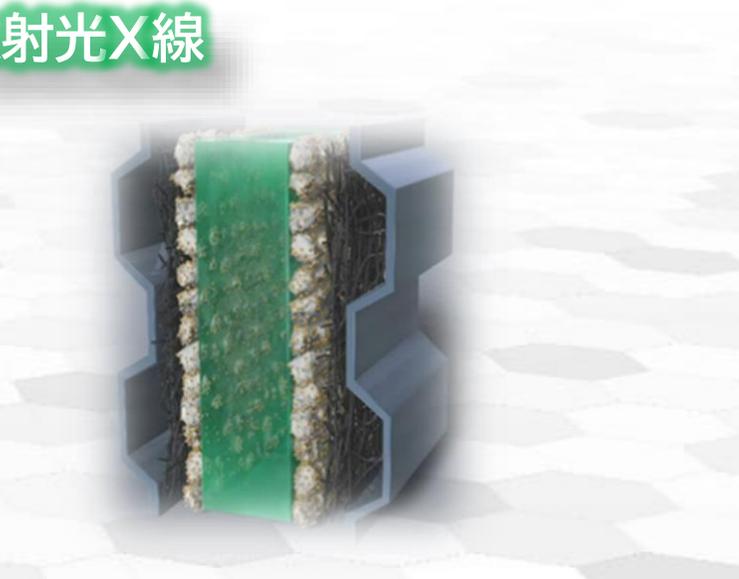
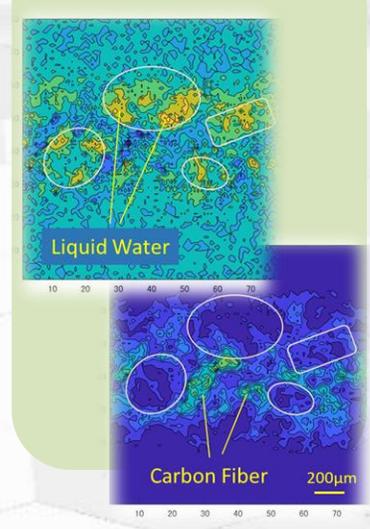


放射光X線

コンプトン散乱イメージング (CSI)

凝縮水・Ce分布

JASRI



中性子線

中性子イメージング

凝縮水

JAEA

電流値 600A (2.2A/cm²)

世界最高レベルのX線CT可視化技術

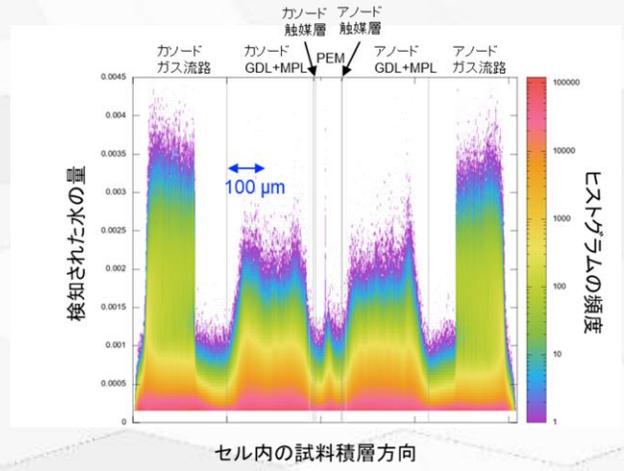
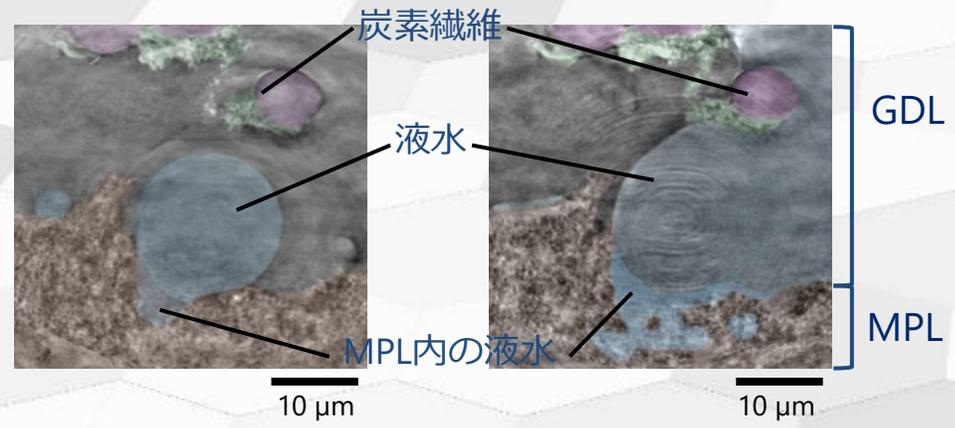
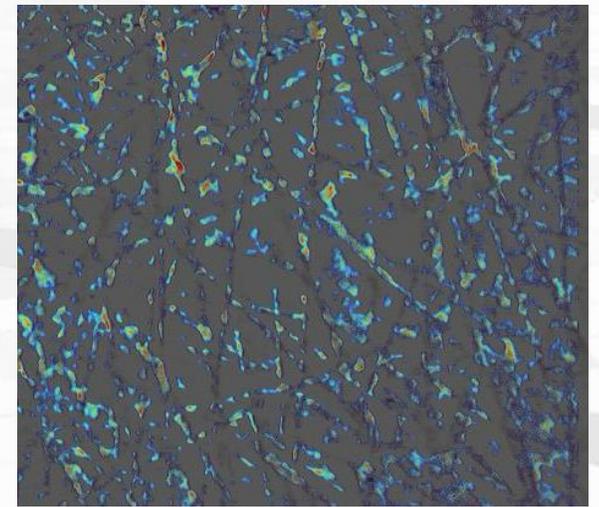
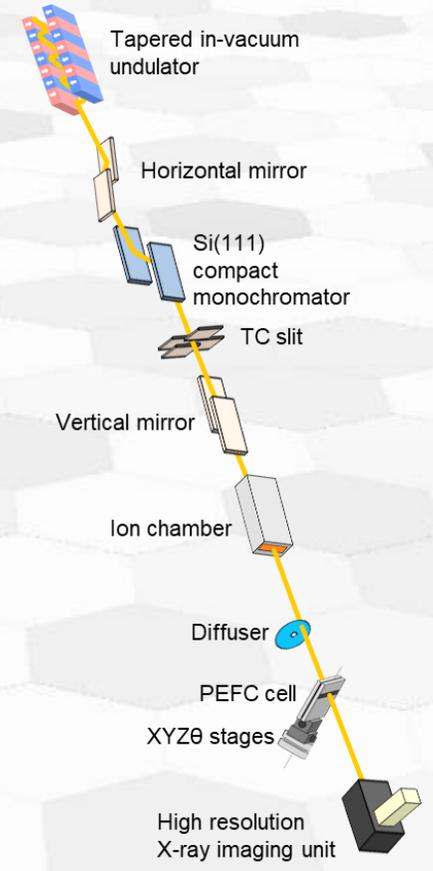
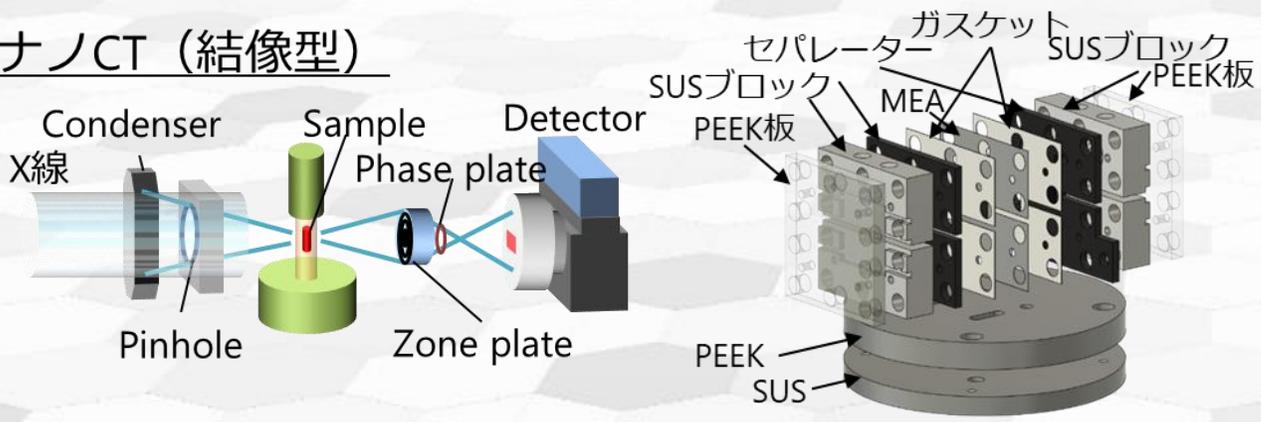


触媒層内の凝縮水の可視化に成功

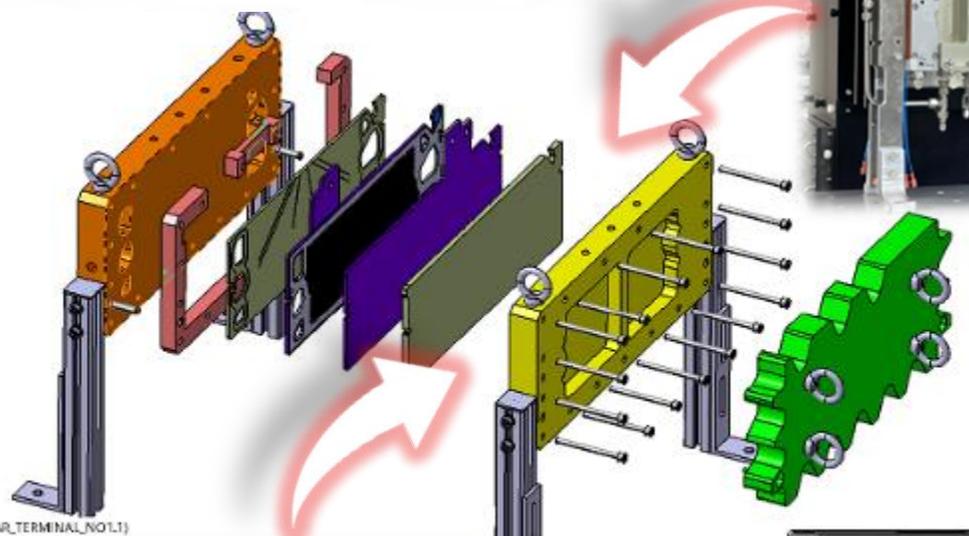


MEA内の凝縮水の可視化/定量化に成功

ナノCT (結像型)



中性子イメージング 作動中MIRAIセルの凝縮水観察



HONDA

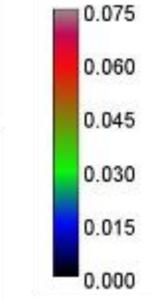
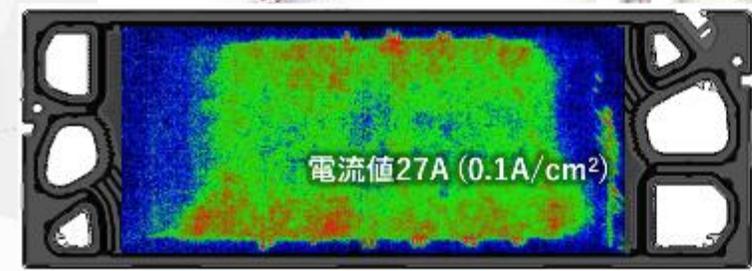
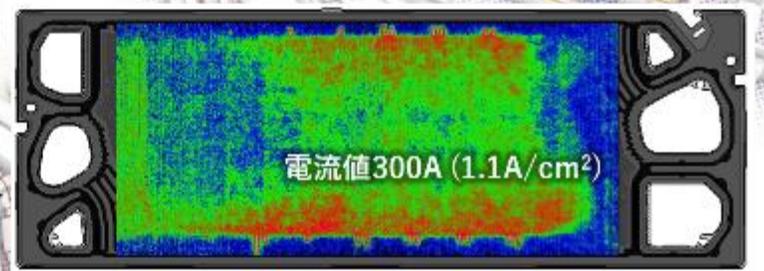
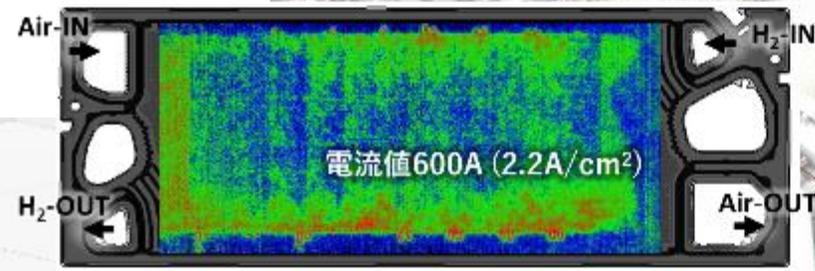
Materials and Life Science Experimental Facility



1019MAP_TERMINAL_NO1.1)



TOYOTA



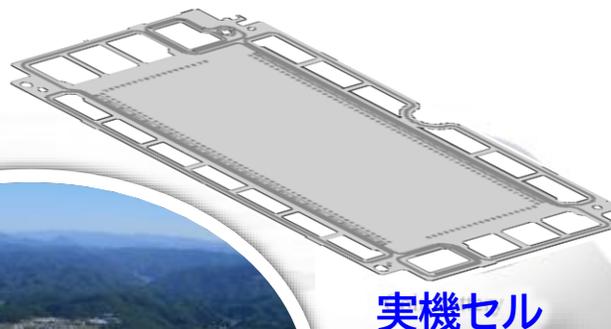
水分量[mm]



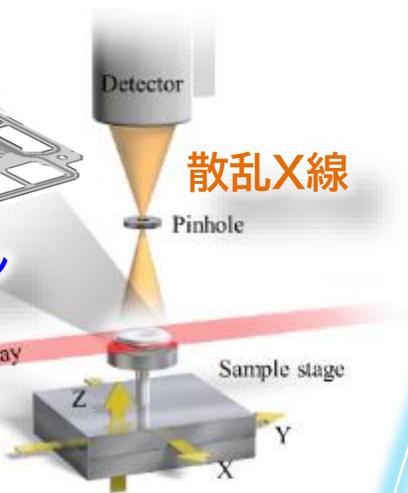
HONDA TOYOTA

放射光イメージング (CSI)

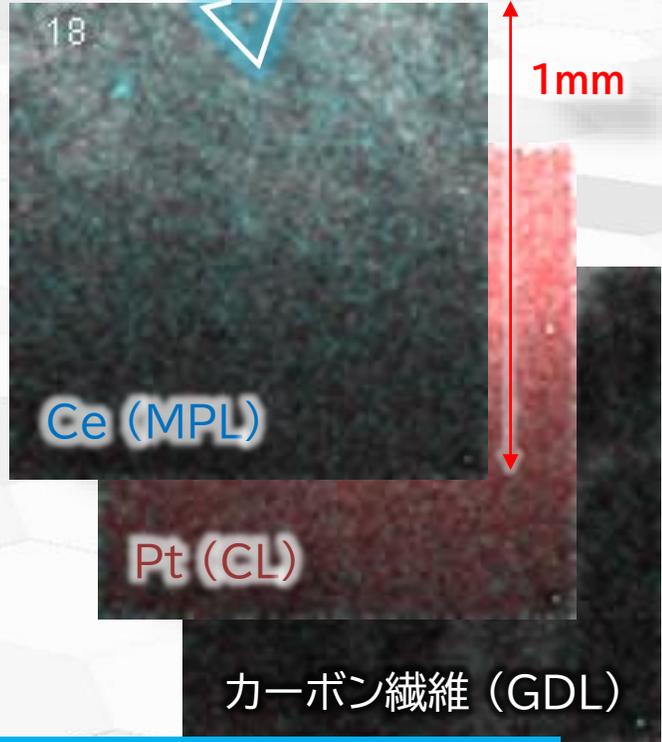
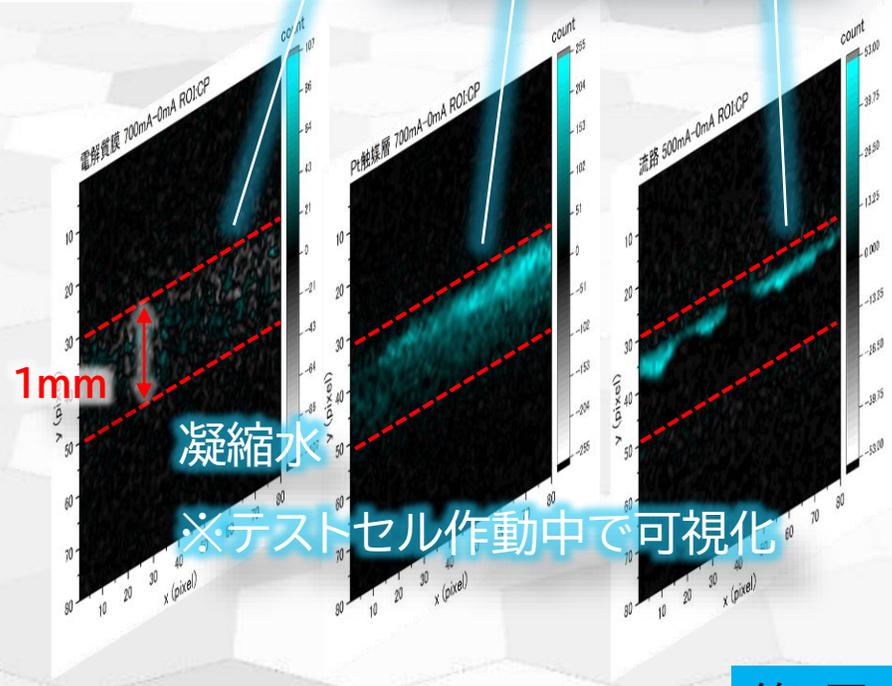
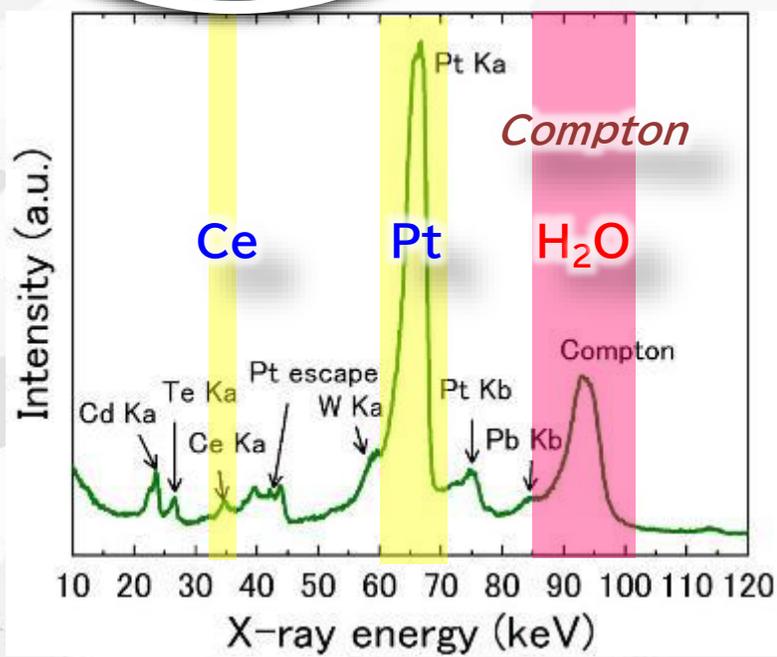
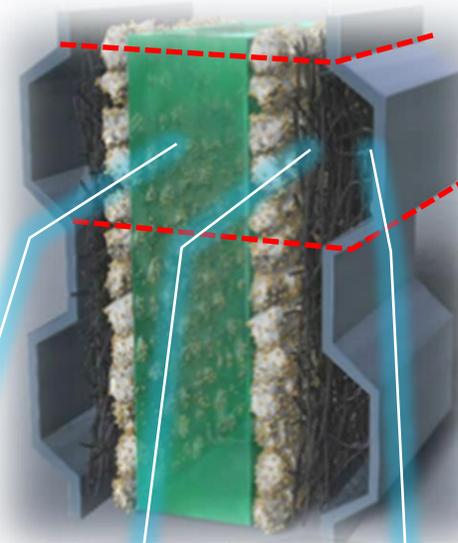
実セル内の水/元素可視化 9/20



JASRI



散乱X線



カーボン繊維 (GDL)

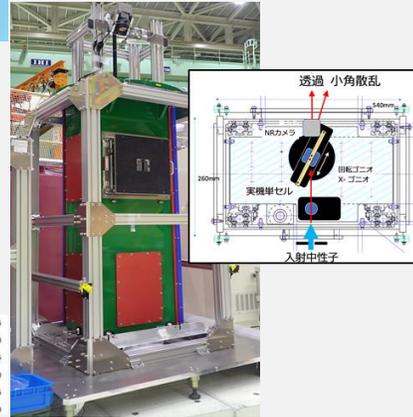
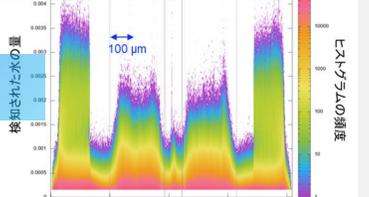
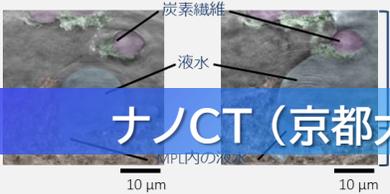
WP2 モデル駆動型アプローチ

高度な現象解析により、シミュレーションの精度向上の貢献

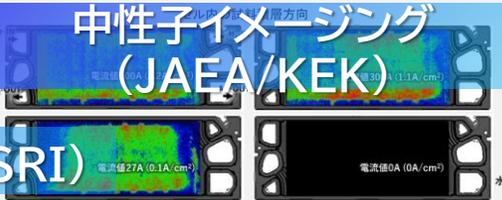


凝縮水可視化

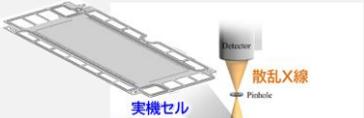
マイクロCT (名古屋大)



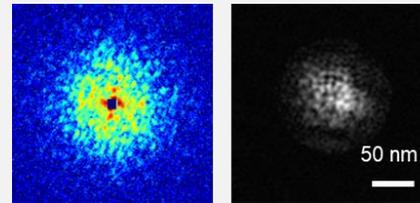
中性子イメージング (JAEA/KEK)



コンプトン散乱 (JASRI)



触媒層・担体構造



軟X線XPS $h\nu = 1.5\text{keV} <\text{ラボ Al K}\alpha>$ <検出深さ: $\sim 5\text{nm} (\text{SiO}_2)>$
硬X線XPS $h\nu = 8\text{keV}$ <検出深さ: $\sim 30\text{nm} (\text{SiO}_2)>$

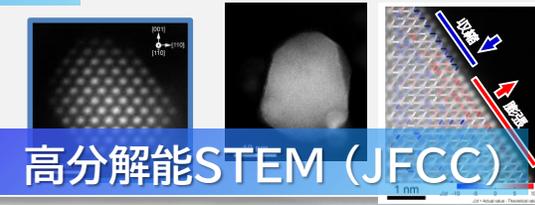
HAXPES (日産アーク)



CXDI (北海道大学)

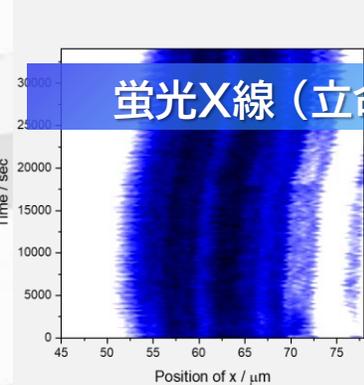


高分解能STEM (JFCC)



PEM劣化

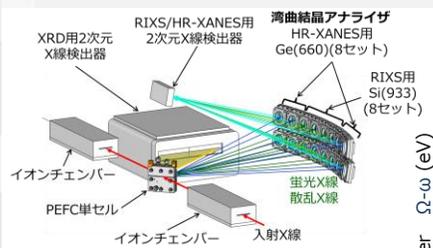
蛍光X線 (立命館大)



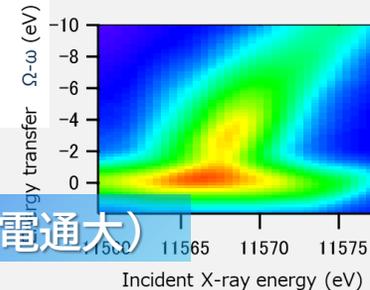
SAXS (大阪工業大)



被毒・回復プロセス



HR-XANES (電通大)



SANS (CROSS/KEK)

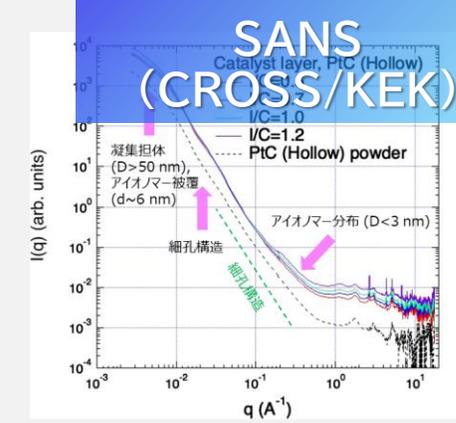


図1. 中空カーボン担体触媒層の散乱のI/C依存性

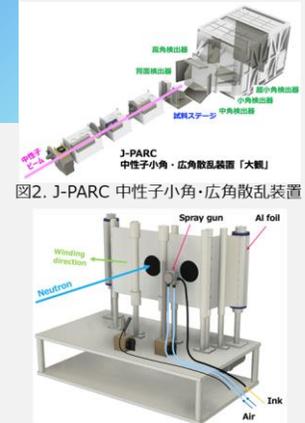


図3. 触媒層形成過程「オバンド測定用セル」

WP1 データ駆動型アプローチ



材料研究グループの材料解析を進めている。
指摘・要望への対応を進めている。

データの蓄積が進んでいる。MIグループとの連携を開始。

材料メタデータとともに、データを蓄積

放射光SG
標準メニュー：前処理・解析の標準化

形態観察SG
標準メニュー

高度解析：原子分解能観察、Cryo-EM、3D-TEM
提案型：SEM/STEM、3D-TEM

課題

- 非白金系触媒の解析プロトコル
- 非カーボン系担体の解析
- 電解質膜解析プロトコル
- GDL/セパレータ解析 (2021年度採択機関への対応)
- 高温解析環境の構築
- HD/ASTプロトコルへの対応

材料研究・開発支援
14機関からの材料受け入れ提案型

- 元素識別粒子径計測 (ASAXS)
- アノード触媒上の過酸化水素発生 (オベランドXAFS)
- Pt上有機物被覆状態の解析 (EC-XPS)
- カーボン細孔内のイオン液体状態解析 (NMR緩和時間測定)

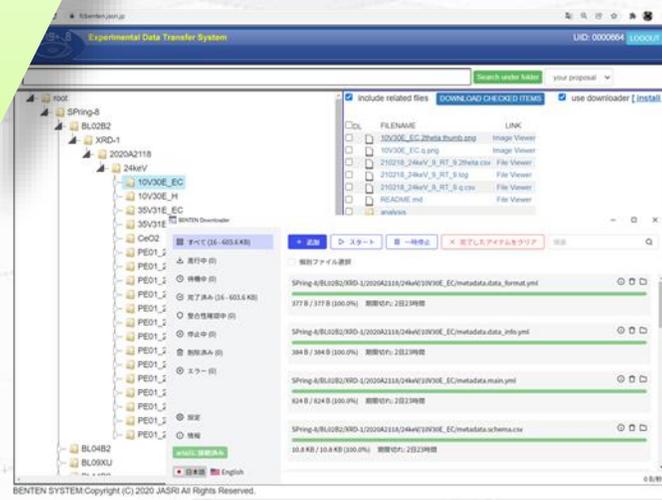
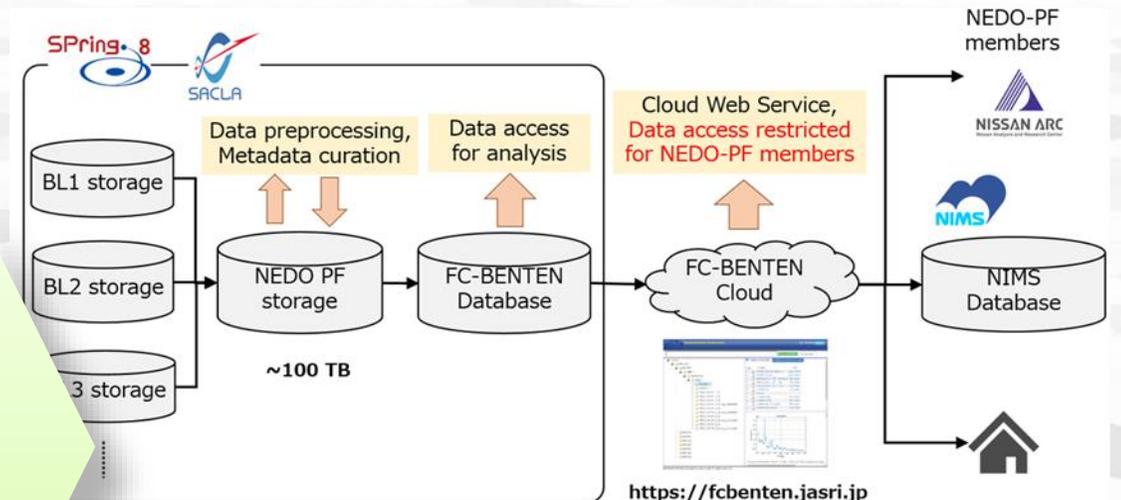
MEAs評価ポスト解析
標準：断面SEM-EPMA、断面TEM
提案型

- ラジカルクエンチャー(Ce)の分布解析

産業界ニーズ

- 高温解析環境の構築 (準備中)
- MIRAI解析への展開

Gen.2 触媒/細孔内のイオノマ可視化
劣化予測モデルとの連携

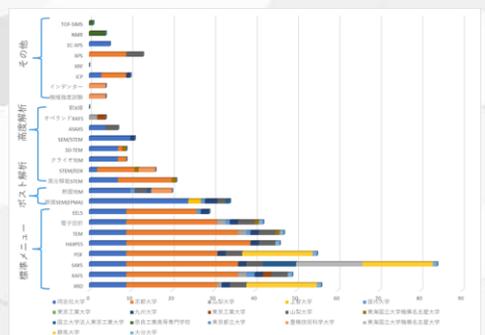


DB登録状況の可視化

- 系統的にDB化を推進

大容量データ転送対応

- Downloaderアプリ機能追加



データ登録数

測定した触媒 123

XAFS	78
HAXPES	518
XRD	90
PDF	92
SAXS	142

1. 期間 開始：2020年7月 終了（予定）：2025年3月

2. 最終目標

PEFC評価解析プラットフォームにおける分析／解析技術の役割として、材料開発グループから提供される材料の分析／解析支援を行い、さらに産業界の課題解決を進めるためのシミュレーター開発支援とそのための解析技術の高度化を実施し、確立した分析／解析技術を広く産業界・学术界へ普及させる。

3. 成果・進捗概要

①WP 1 データ駆動型アプローチ：材料解析支援

- ・電気化学Gと連携し、2021年度末までに15機関に対し解析支援を実施。指摘事項を取り込み、運用の改善を検討中。
- ・標準材料解析プロトコルを設定し、データ蓄積を開始、MI-Gと活用検討開始している。

②WP 2 モデル駆動型アプローチ：解析技術の高度化

・PEM劣化予測、性能予測シミュレーター開発との連携し、PEM解析、ラジカルクエンチャー分布解析、マルチスケールの凝縮水可視化、触媒層可視化／担体解析、被毒・回復解析、プロセス解析の高度化を進めている。

- ・MIRAI材料・セルを対象として、シミュレーションとの連携を開始し、成果が出始めている。