

**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

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

河瀬元明

国立大学法人 京都大学

国立大学法人 東京農工大学

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

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

2023年7月13日

連絡先：河瀬元明
国立大学法人 京都大学
Kawase@cheme.kyoto-u.ac.jp

事業概要

1. 期間

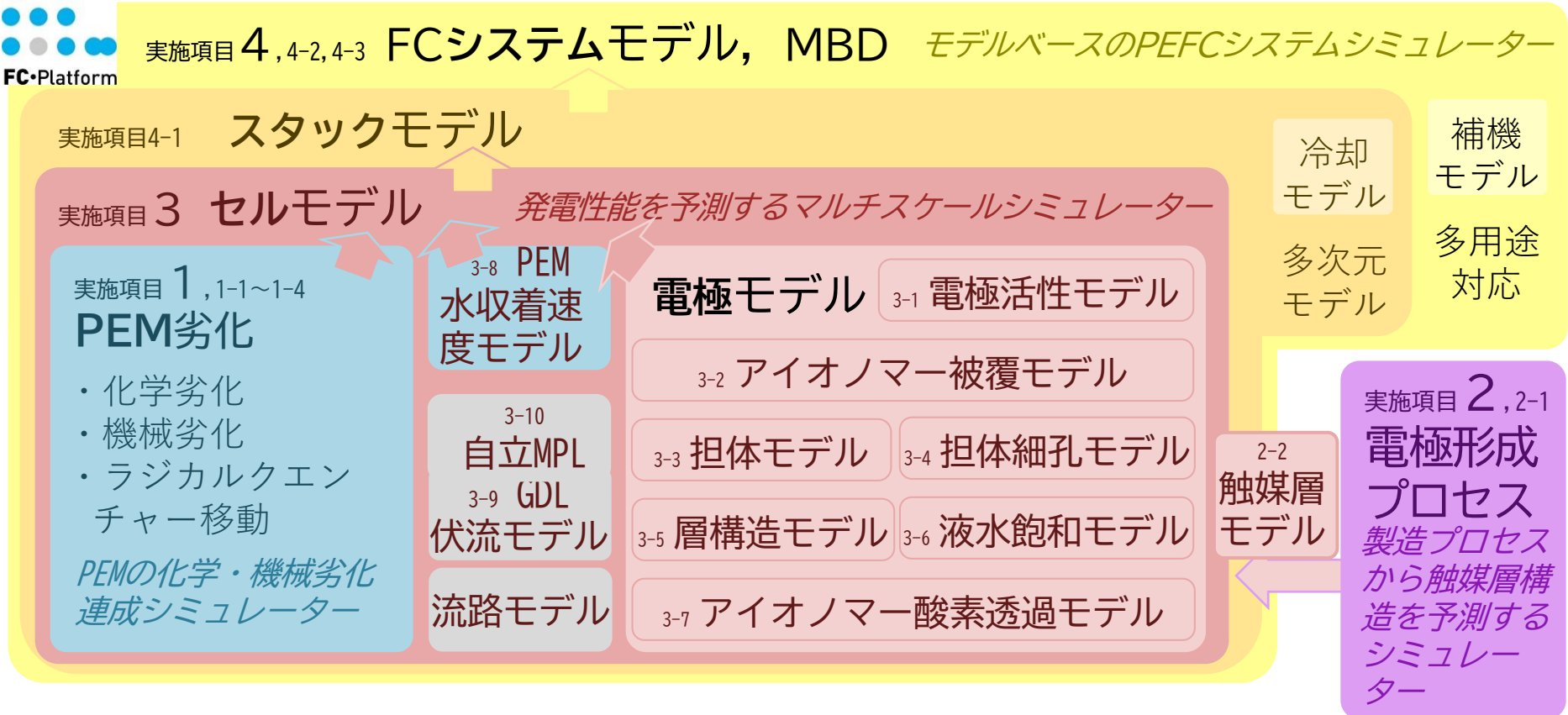
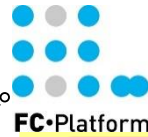
開始 : 2020年7月 (2021年3月追加, 2021年8月追加)

終了 (予定) : 2025年3月

2. 最終目標

燃料電池の材料サンプルを共通的な指標で評価して研究者へフィードバックする「**PEFC評価解析プラットフォーム**」を構築する。

PEM劣化モデル, プロセス・性能シミュレーターの構成要素モデル, PEFCシステムモデルを構築し, 産業界で活用可能な**数値シミュレーターを開発**する。



3.成果・進捗概要

実施項目1群. PEMの化学・機械劣化連成シミュレーターの開発

固体高分子膜の化学劣化に伴う**分子開裂モデル**を構築し、速度定数を決定した。
MPL添加の**CeO₂溶出速度**を測定した。**Ceイオンの分布**が予測可能となった。

実施項目2群. 製造プロセスから触媒層構造を予測するシミュレーターの開発

アイオノマーの担持カーボン／白金への**吸着プロセス**がシミュレーション可能となった。
粒径分布を反映した触媒層構造作製、触媒層内物質輸送に与える影響を検証した。

実施項目3群. 発電性能を予測するマルチスケールシミュレーターの開発

細孔内輸送抵抗、Pt界面近傍の抵抗を導入した計算は測定結果を再現できた。
黒鉛化ナノファイバーと炭素布を支持体とした自立MPLで液水滞留が低減した。

実施項目4群. モデルベースのPEFCシステムシミュレーターの開発

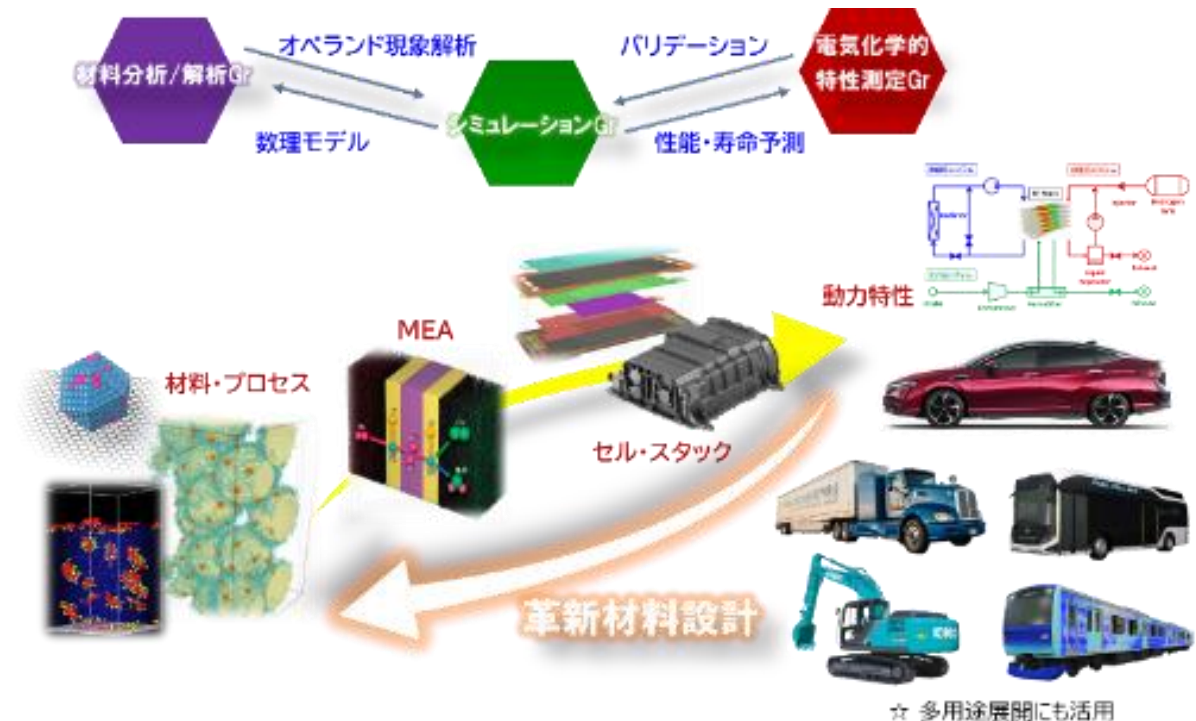
Pt劣化、カーボン腐食モデルを追加した。
ユーザーの要望が多い出力項目をWindowsアプリ版に追加し、Ver. 1.3を公開した。



1. 事業の位置付け・必要性

- **高効率、高耐久、低コストの燃料電池システム**を実現するための**ユーザーニーズに基づく基盤技術を開発**することにより、燃料電池技術の競争力を強化し、世界市場において確固たる地位を確立することを目的とする。
- 新規に開発された材料に対して、**物性値や特性値から、セルの初期性能ならびに耐久性を予測**する。さらに**モデルベース開発**（MBD：Model Based Development）によって、多様なアプリケーションのスタック性能・耐久性の要求に対してボトルネックとなる材料・MEA特性と条件を明確化することで、新規材料の有用性を示し、目標達成に向けた改良指針を提示する。

- シミュレーション技術を産業界及び学术界へ普及・活用させるとともに、対外的な情報発信を積極的に行うことで、**新規プレイヤーの創出**、電気化学に縁が薄かった**材料研究者のPEFC研究開発への参画を促進**する。

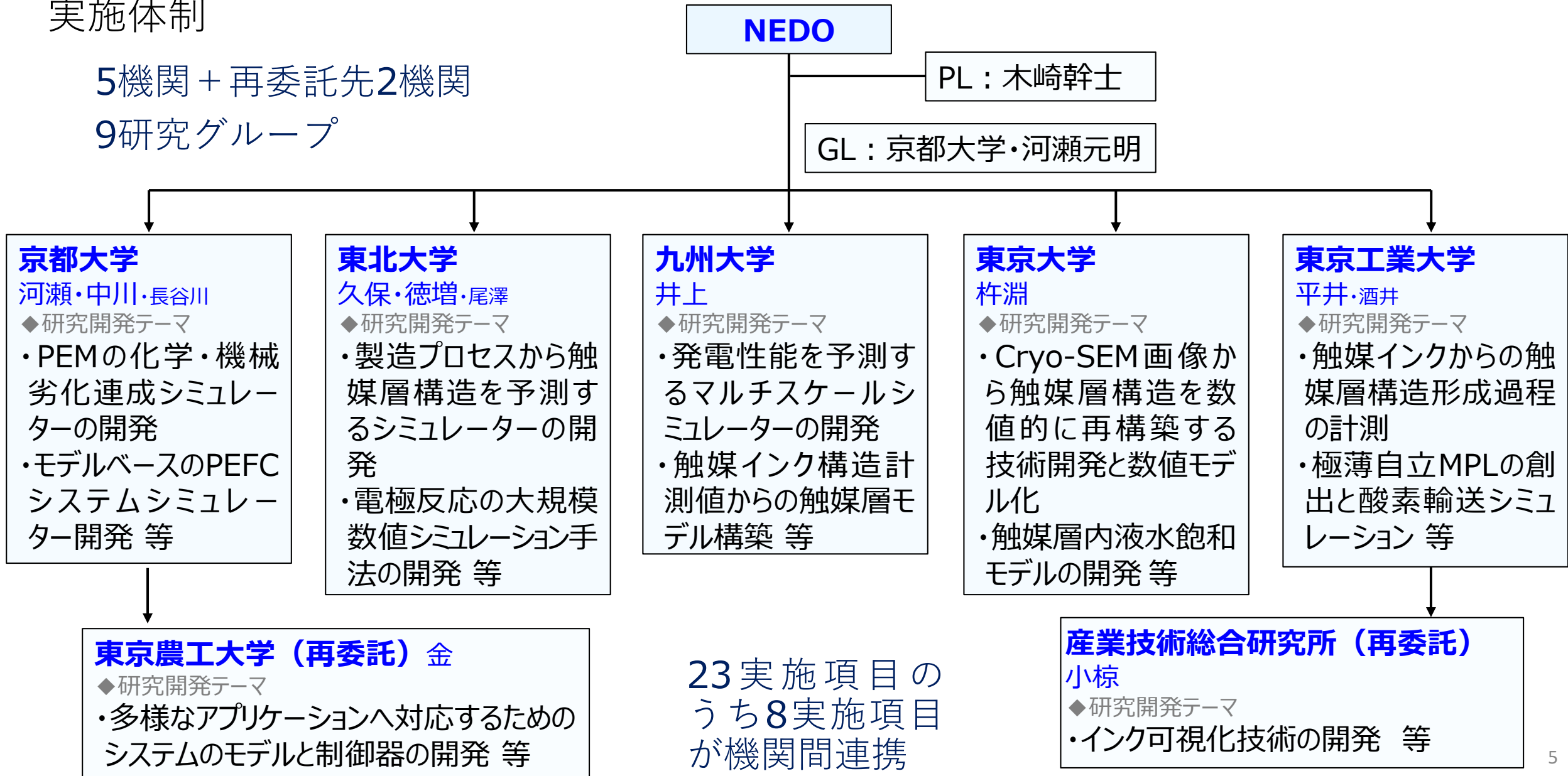


2. 研究開発マネジメントについて

実施体制

5機関 + 再委託先2機関

9研究グループ



2. 研究開発マネジメントについて

研究開発の目標と目標設定の考え方

実施項目1群

PEMの化学・機械劣化連成シミュレーター

実施項目2群

製造プロセスから触媒層構造を予測するシミュレーター

実施項目3群

発電性能を予測するマルチスケールシミュレーター

実施項目4群

モデルベースのPEFCシステムシミュレーター

PEFC製品の設計にあたって大きな課題となっているのが、PEMの経年劣化である。クエンチャーによる**劣化防止の速度論的モデルを統合**して、劣化予測シミュレーターを開発することが必要不可欠である。

性能評価と触媒層形成プロセス設計が可能なシミュレーターを開発し、統合することで、**MEAの製造条件から劣化まで含むセル性能予測**が可能となれば合理的なMEA設計が実現できる。

MEA性能シミュレーターとシステムシミュレーターを連結することで、**材料構造・物性を起点としたモデル駆動のシステムシミュレーター**が完成する。ボトルネックとなる材料開発の指針を示すことができ、FCシステムをゼロから設計・開発するためのコスト低減、FCシステムのユースケース拡大に貢献できる。

3. 研究開発成果について

1-1. PEM化学劣化シミュレーターの開発 (京都大学)

成果：OHラジカルとの反応速度を定式化するとともに、劣化に伴う高分子膜の分子量分布の変化を定量的に把握した。

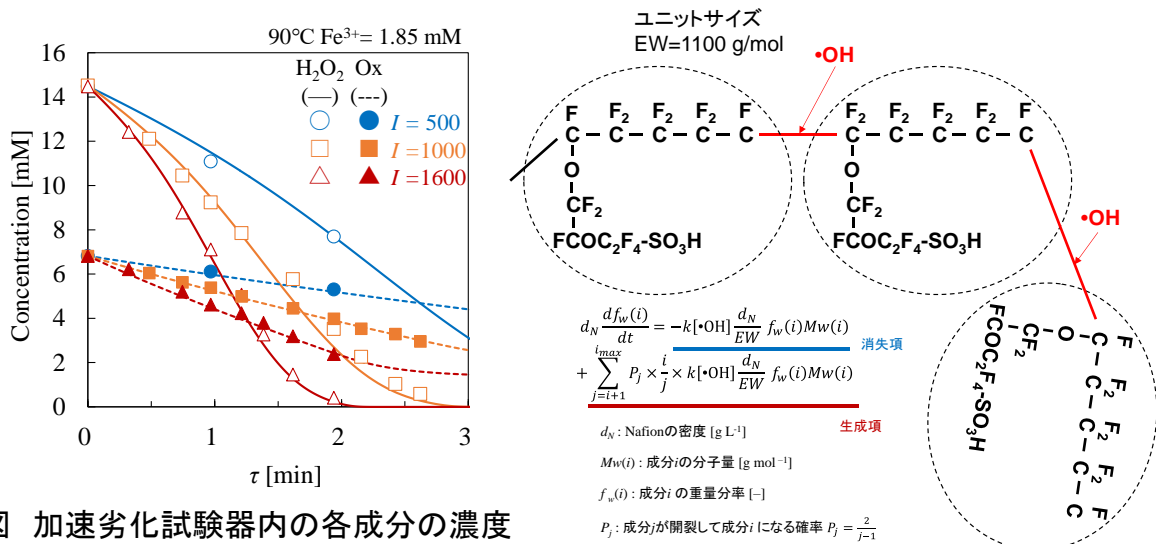


図 加速劣化試験器内の各成分の濃度

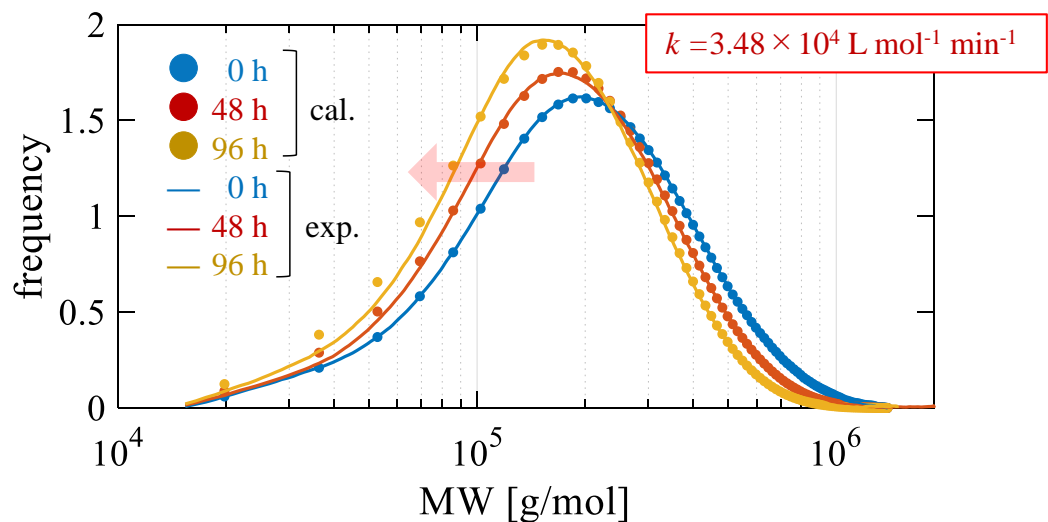
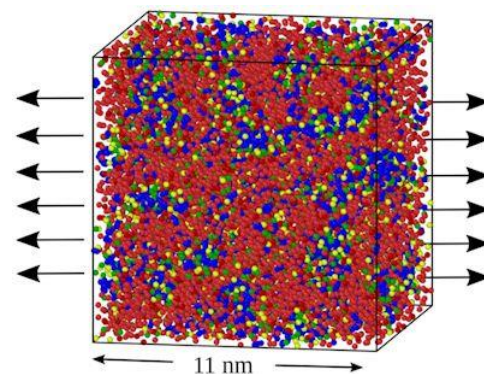


図 加速劣化前後の分子量分布とモデル計算結果

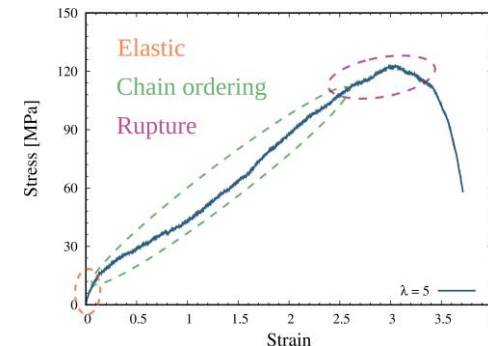
1-2. 応力下の補強膜高分子高次構造変化シミュレーターの開発

目的：粗視化分子動力学法を用いて、化学劣化を起こした膜の機械的特性の評価や、機械的応力がかかった状態での膜の高次構造の変化を予測できるシミュレーターを開発する (東北大学)

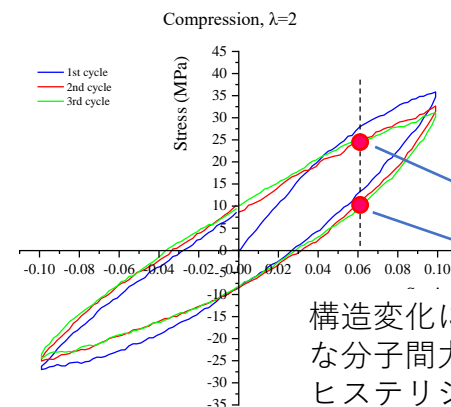
粗視化高分子電解質膜モデル



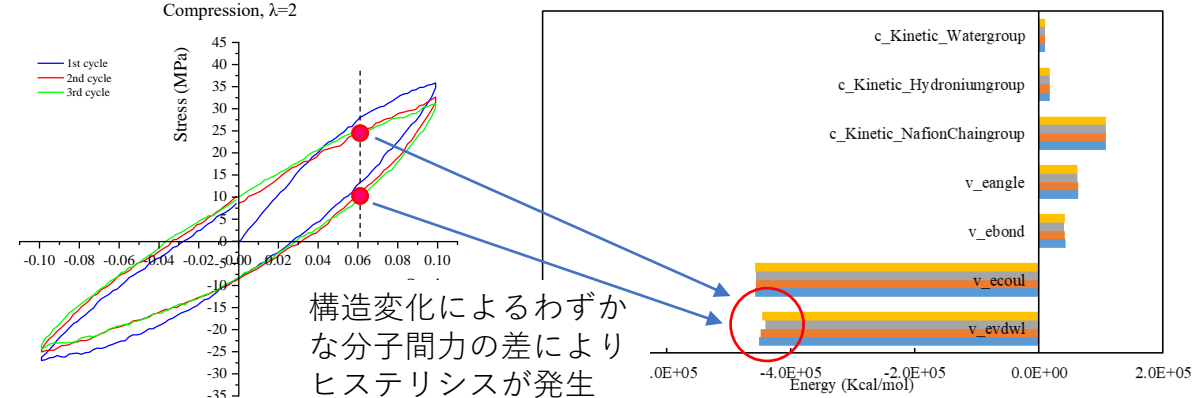
引張り力を加えたときのS-S線図



高分子膜のS-Sカーブ



応力に影響を及ぼすミクロスケールの要因



高分子電解質膜のS-Sカーブのヒステリシスを再現
ヒステリシスを発生させるミクロスケールの要因を解明

3. 研究開発成果について

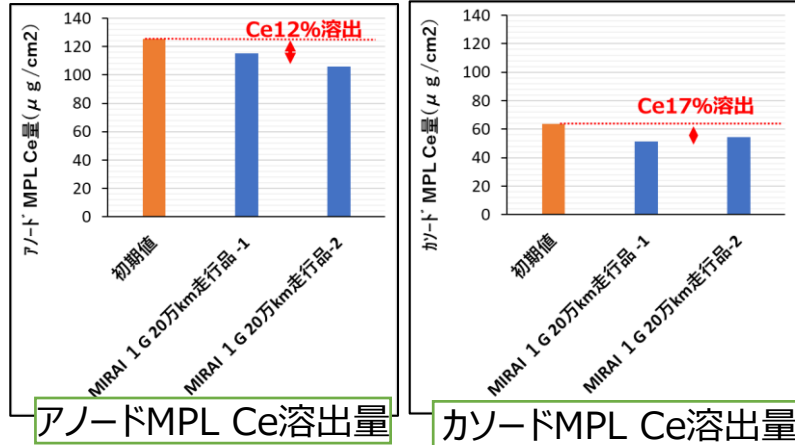
1-3. 酸化セリウムからのセリウムイオン溶出速度の計測と溶出制御法の開発 (東京工業大学)

目的: MPL添加の酸化セリウム(CeO_2)の溶出・移動速度を実験的に見出し, PEM内Ceイオン分布予測シミュレーター開発を支援する。

● 実機 MPL添加Ce溶出量調査結果

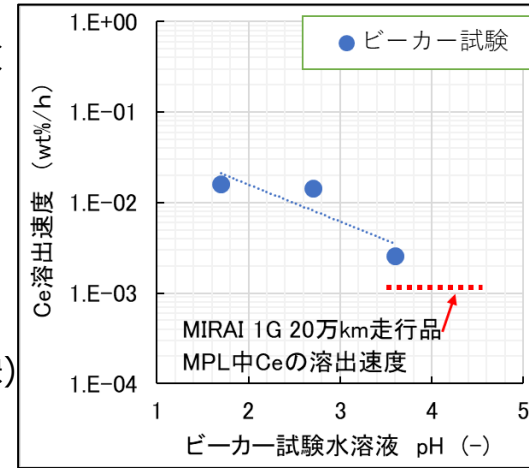
実機履歴

- ・機種: MIRAI 1G
- ・走行距離: 20万km
- ・起動停止: 約900回
- ・積算起動: 5560h
- ・積算停止: 12200h



ビーカー溶出試験結果と実機データの比較

停止時間より、実機Ce溶出速度算出 (先行試験結果反映)



【成果】

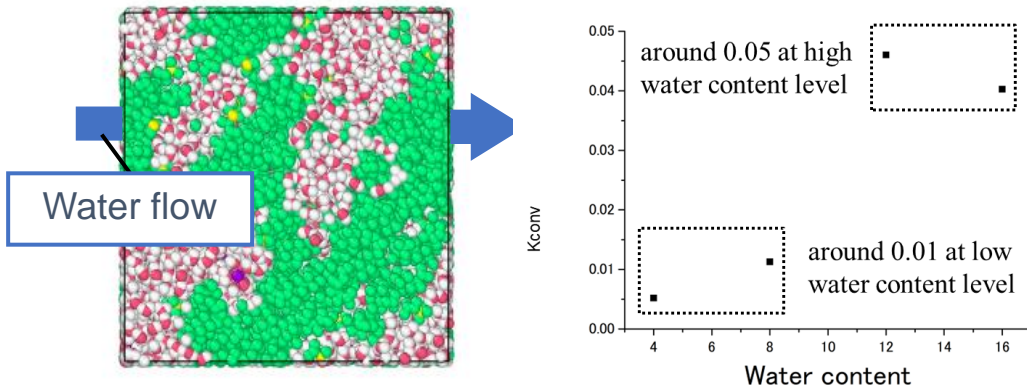
- ・ CeO_2 ビーカー溶出試験結果と実機MPL中のCe溶出速度の相関を確認。(実機MPL中pH3.5~4.5想定)

⇒ビーカー試験結果を基にした CeO_2 溶出速度実験式の導出が可能

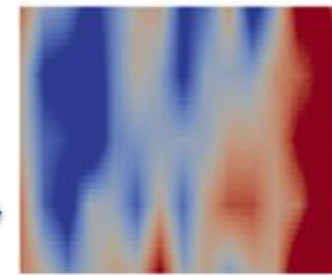
1-4. セリウムイオン輸送モデルの構築とPEM内セリウムイオン分布予測シミュレーターの開発 (東北大学)

目的: MD法によって高分子電解質膜内部のCeイオンの輸送特性を評価し, そのモデルを組み込んで数万時間後のCeイオンの3次元分布を予測するCFD計算コードのプラットフォームを構築する

3次元Ceイオン分布予測シミュレーター



モデル化



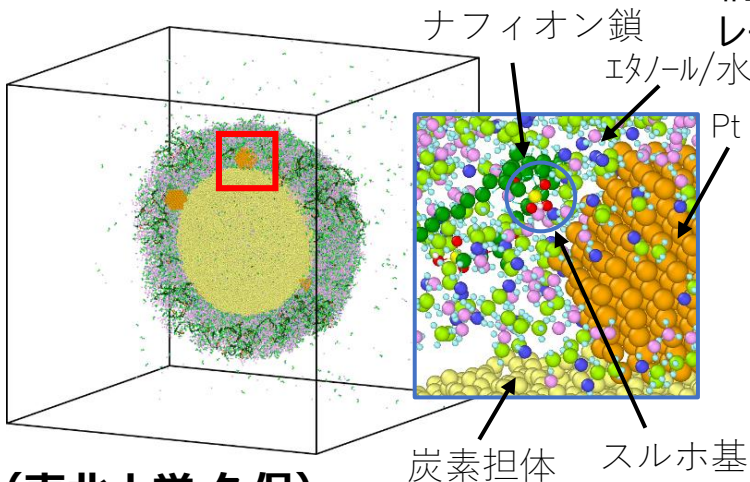
膜内Ceイオン分布の経時変化 (赤色が高濃度を表す。)

- ・MDにより得られた結果をモデル化(定式化)
- ・計算アルゴリズムを改良し、6000時間の運転後のCeイオンの分布を96時間の計算で予測可能。

3. 研究開発成果について

実施項目 2. 製造プロセスから触媒層構造を予測するシミュレーター

の開発 (東北大学 徳増)



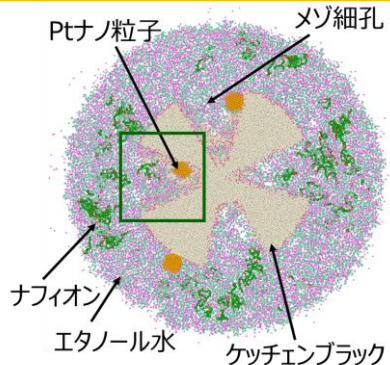
46万原子の触媒インクモデルを構築し、水/エタノール蒸発プロセスによる触媒層構造の形成過程を検討可能なシミュレーション手法を開発

- 水とエタノールの蒸発速度を、実験結果と比較可能なシミュレーション手法を開発
- 水/エタノール比が、ナフィオンの凝集状態に与える影響を検討可能なシミュレーション手法を開発

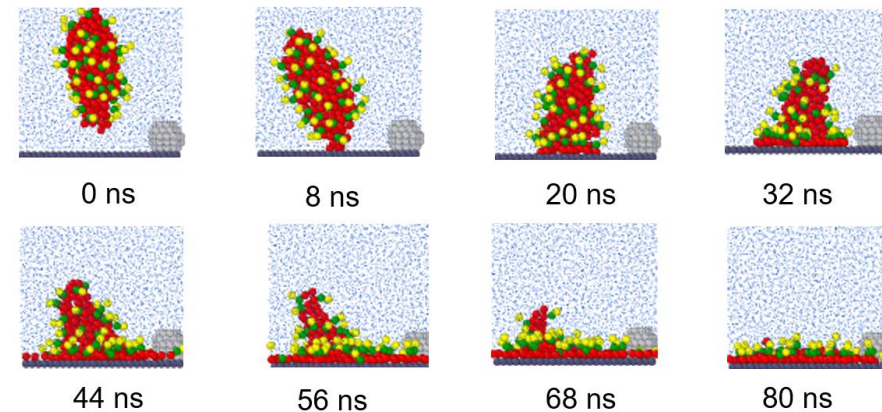
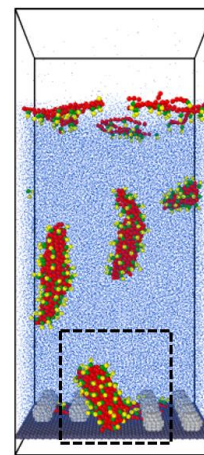
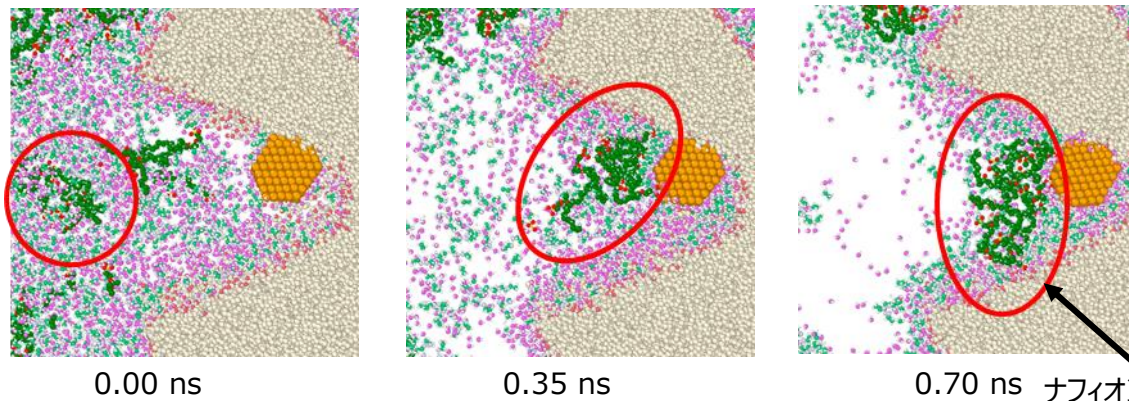
(東北大学 久保)

○ 蒸発プロセスにおいて、炭素担体の細孔内外におけるナフィオン凝集状態の変化を検討可能なシミュレーション手法を開発

153万原子のケッチエンブラック担体を用いた触媒インクモデルの断面図



蒸発シミュレーションにおける細孔内部構造の時間変化



アイオノマーの担持カーボン/白金への吸着プロセスの可視化に成功

- ・アイオノマーの先端が疎水表面に吸着して広がる(上図)
- ・アイオノマーの親水基が白金に吸着して疎水面に広がる

蒸発に伴い水分子及びエタノール分子が担体表面上及び細孔内部から脱離

0.0 psで細孔外にあったナフィオン鎖が、0.7 nsでは細孔内部に侵入しPtナノ粒子上に吸着

蒸発に伴う細孔内外におけるナフィオン凝集状態の変化を検討可能にした

3. 研究開発成果について

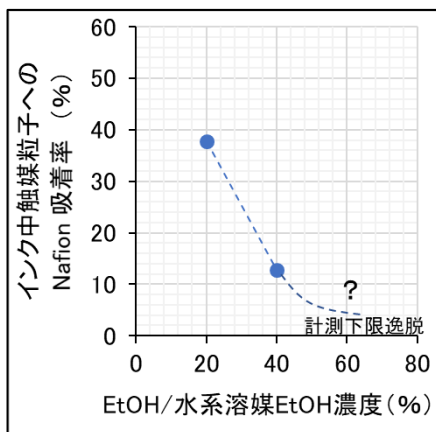
2-1. 触媒インクからの触媒層構造形成過程の計測 (東京工業大学)

・プロセスシミュレータ開発支援となるValidation データの提供を進めている。

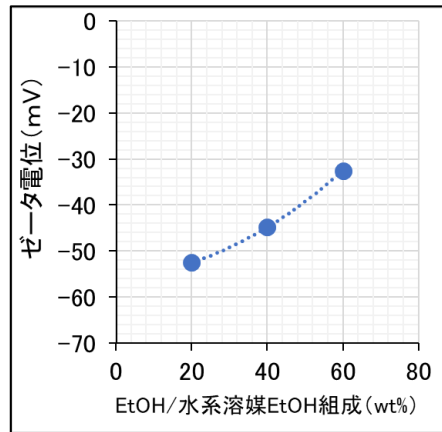
● 計測一例

- ・触媒 : TEC10V30E
- ・Ionomer : 10%水系Nafion
- ・固形分率 : 10%
- ・I/C : 0.75

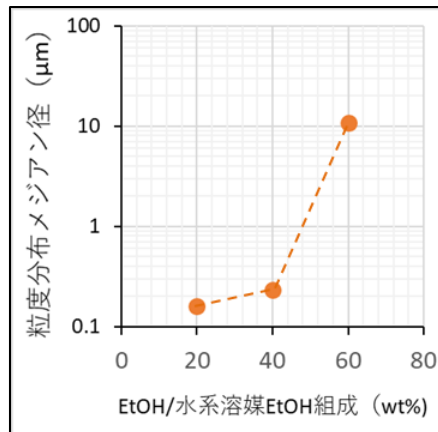
⇒パラメータ : 溶媒EtOH組成



インク中のIonomer吸着率

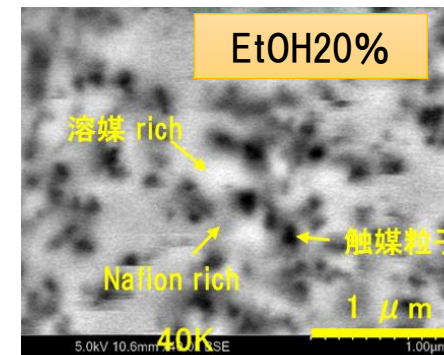


インクゼータ電位



粒度分布メジアン径

● 可視化検証の一例(誘電率顕微鏡観察)



・左記の物性データの信頼性確認 (サブミクロンレベルで可視化検証)

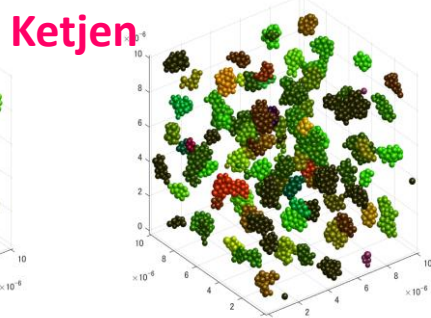
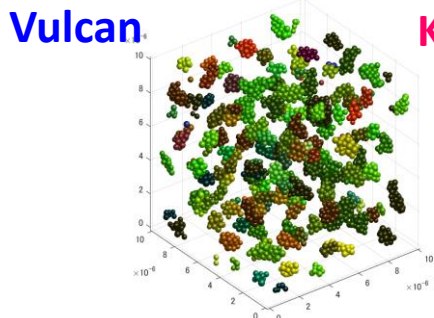
【成果】

・各プロセスパラメータにおけるインク分散性を決定する重要物性データを取得。

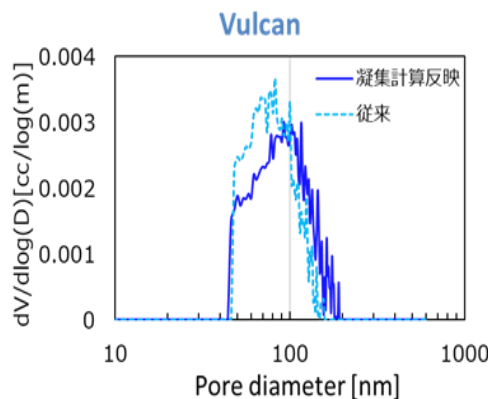
2-2. 触媒インク構造計測値からの触媒層モデル構築 (九州大学)

凝集シミュレーションで得られた粒径分布を反映した触媒層構造作製、触媒層内物質輸送に与える影響を検証。

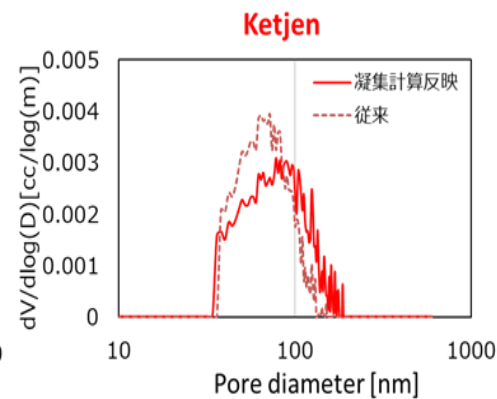
離散要素法による溶媒組成, I/C比, 担体種による凝集形状予測



(a)各担体種の凝集形状予測 (I/C比=0.8)



(b)触媒層細孔径分布



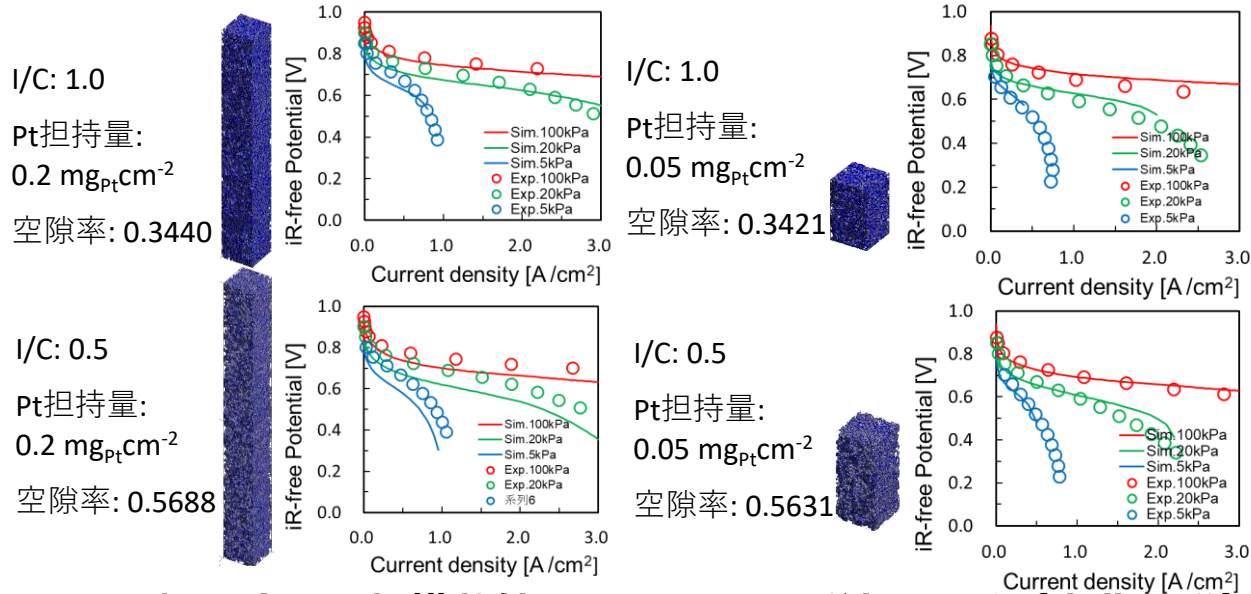
	Ketjen	凝集計算反映	従来
空隙部		1.47	1.52
プロトン伝導		3.39	3.20
電子伝導		4.80	4.58
	Vulcan	凝集計算反映	従来
空隙部		1.39	1.45
プロトン伝導		3.00	2.85
電子伝導		4.82	4.66

(c)各輸送種の屈曲度

3. 研究開発成果について

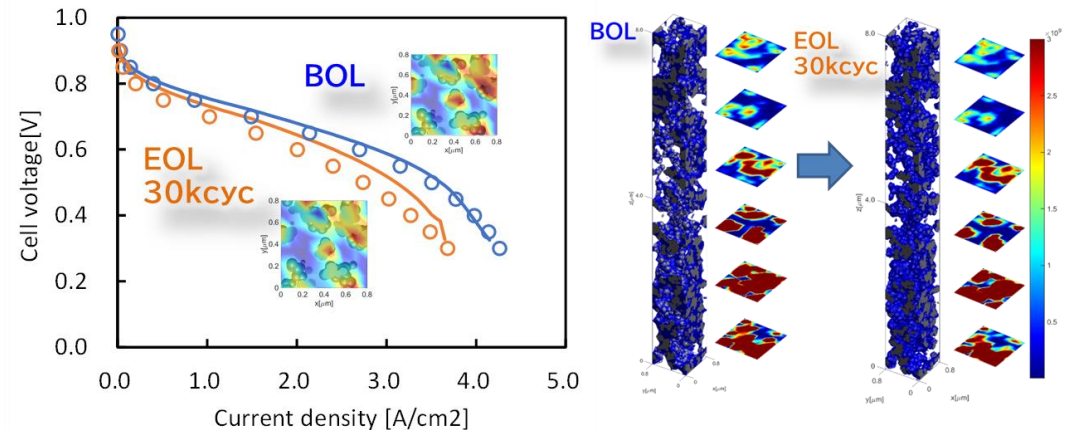
実施項目 3. 発電性能を予測するマルチスケールシミュレーターの開発 (東北大学, 九州大学, 東京大学)

細孔内輸送抵抗やPt界面近傍の抵抗を導入した計算で、実験と計算がおよそ一致。



実験と計算のi-V特性一致。劣化性能も再現

電子顕微鏡像から取得できるPt粒子径変化や担体周りのアイオノマー被覆状態を反映し、劣化性能をおおよそ推定



MIRAI Gen2劣化解析 (左)iV特性、(右) 反応分布

3-1. 電極反応の大規模数値シミュレーション手法の開発 (東北大学)

炭素担体の三次元ネットワーク構造が電極反応活性に与える影響を検討可能な300万原子の触媒層モデルによるシミュレーション手法を開発

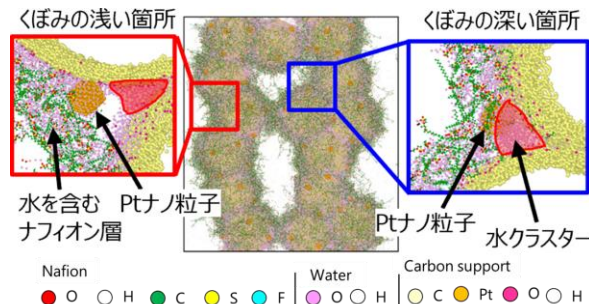
15個のアモルファスカーボンが凝集した炭素担体を用いた触媒層モデル

ナフィオン被覆状態及び酸素吸着状態を解析

くぼみの深い箇所のPt: 凝集した水がPtを覆い、酸素吸着が少ない

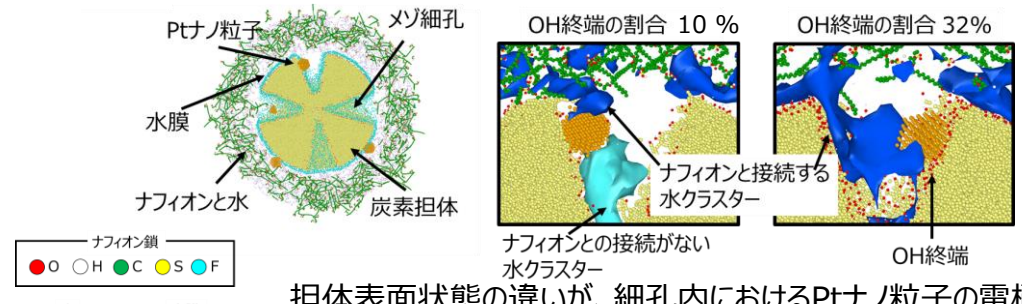
くぼみの浅い箇所のPt: Ptが水に覆われず、酸素吸着が多い
また、ナフィオン層とも接続

高い電極反応活性が期待



ケッチェンブランク担体上のOH終端量が電極反応活性に与える影響を検討可能な100万原子の触媒層モデルによるシミュレーション手法を開発

担体へのOH終端量を変えた触媒層モデルにおける細孔内の構造変化

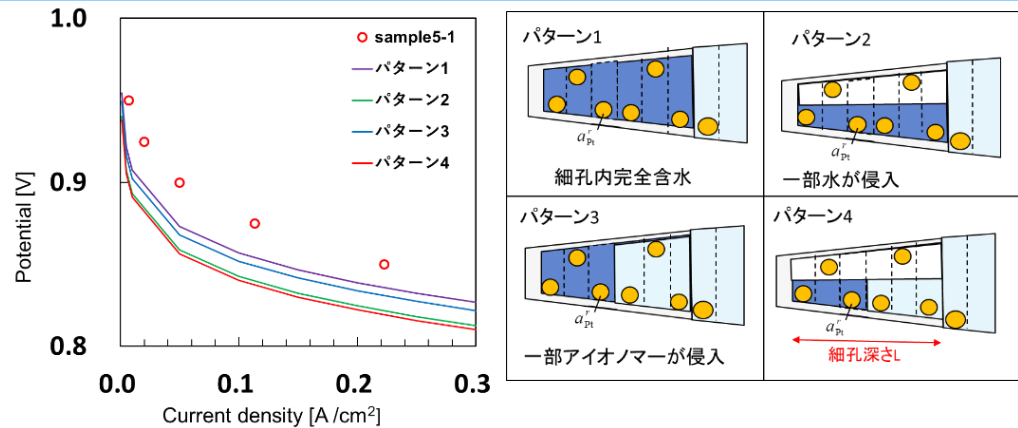


担体表面状態の違いが、細孔内におけるPtナノ粒子の電極反応活性に与える影響を検討可能なシミュレーション技術を開発することに成功

3. 研究開発成果について

3-3. 触媒担体の性能を予測可能な担体モデルの開発 (九州大学)

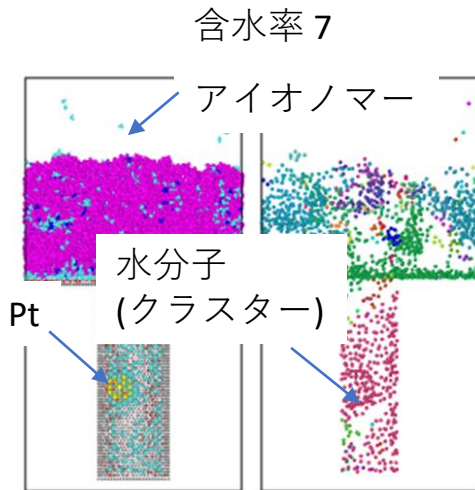
細孔内酸素輸送抵抗, プロトン伝導抵抗を反映した出力計算
液相, 気相, アイオノマー浸入, 担体細孔内外のPt担持比の影響評価



3-4. 触媒担体細孔中の水の状態および物質輸送特性の解明 (東北大学)

一次細孔内部の水クラスタの連結性を評価できるシミュレーターを作成

含水率の変化によって、アイオノマーから一次細孔内部のPtにプロトンが到達する経路(水クラスタ)が形成されることを確認



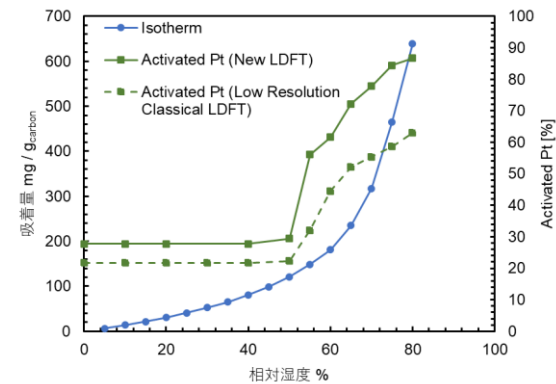
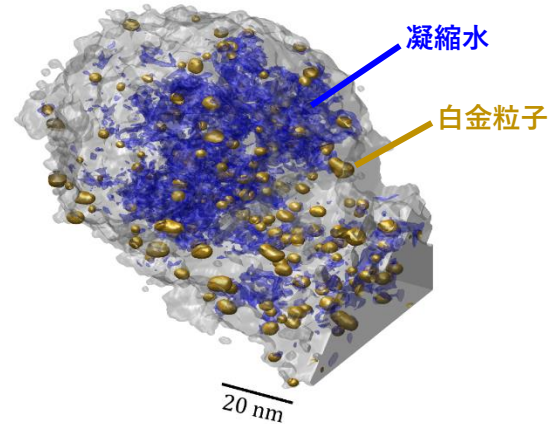
含水率 7

含水率がある値を超えると、アイオノマーと一次細孔内部の水クラスタが連結し、Ptへのプロトンの輸送経路を生成

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 (東京大学)

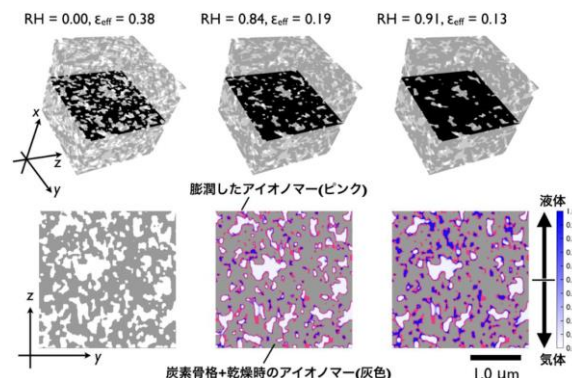
3-6. 触媒層内液水飽和モデルの開発 (東京大学)

触媒担体粒子内の水の相変化解析



MIRAI 2Gの触媒担体の3D TEMにより得られた構造に対して水の相変化解析を実施し、液水の連結性から白金触媒粒子の利用率を定量化

触媒層全体を対象とした水の相変化解析



Cryo-SEM連続断面画像から構築した三次元構造を対象に水の相変化シミュレーションを実施し、触媒層内の水分分布を求め、酸素有効拡散係数の相対湿度依存性を定量化

→ 実施項目3のマルチスケールシミュレーターにモデル提供

3. 研究開発成果について

3-7. 触媒層内イオノマー薄層の酸素透過抵抗の定式化 (京都大学)

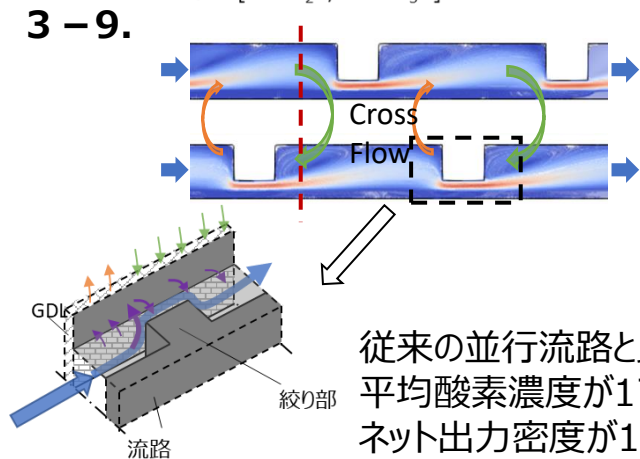
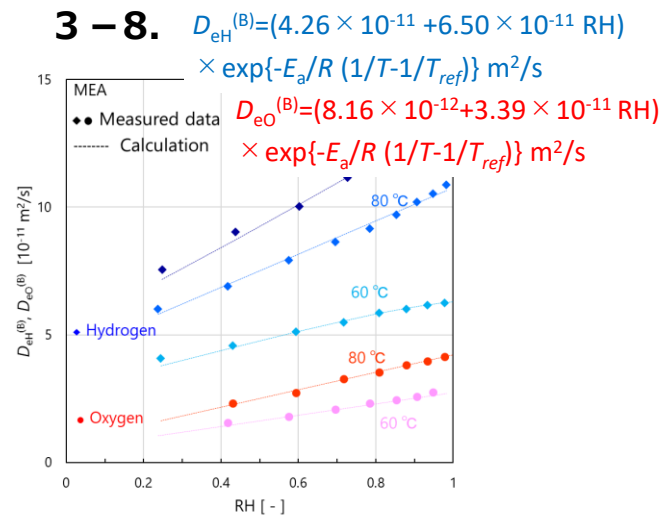
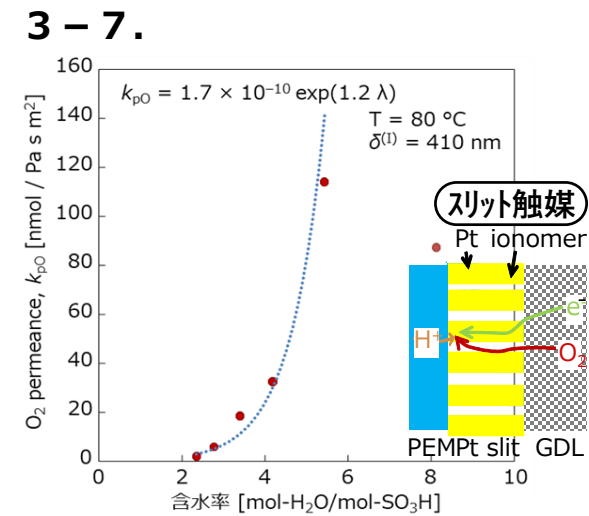
80 °Cでのイオノマー透過係数の含水率依存性を定式化

3-8. 電解質膜の吸水速度の定式化 (京都大学)

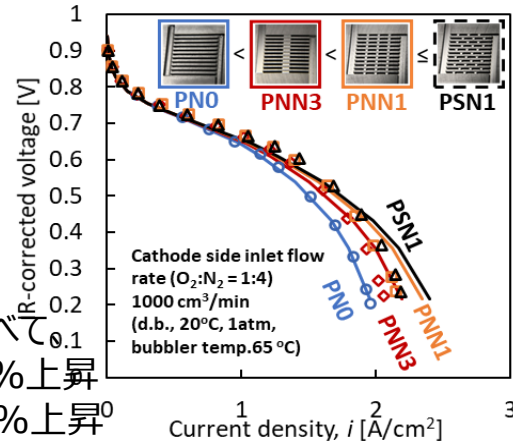
MEAでの輸送物性の測定を開始した。水素・酸素の有効拡散係数を定式化

3-9. 流路間伏流の定式化 (京都大学)

異なる形状の絞り流路の性能を実測し、CFDで伏流効果を定量的に評価



従来の並行流路と比べて
 平均酸素濃度が17%上昇
 ネット出力密度が11%上昇

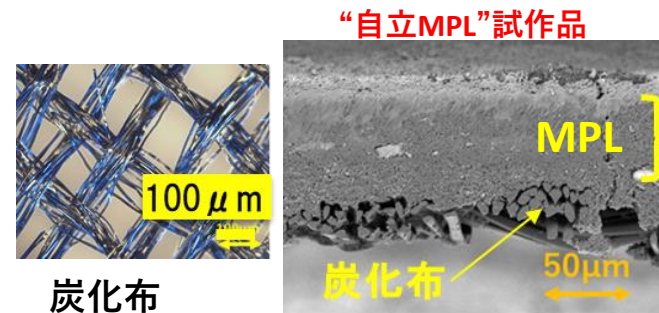


3-10. 極薄自立MPLの創出と酸素輸送シミュレーション (東京工業大学)

【アプローチ】“自立MPL”の構造実現のためには、骨組み部材の採用が必須
 ⇒骨組み部材として黒鉛化PANナノファイバーと炭化布を採用し、“自立MPL”を試作

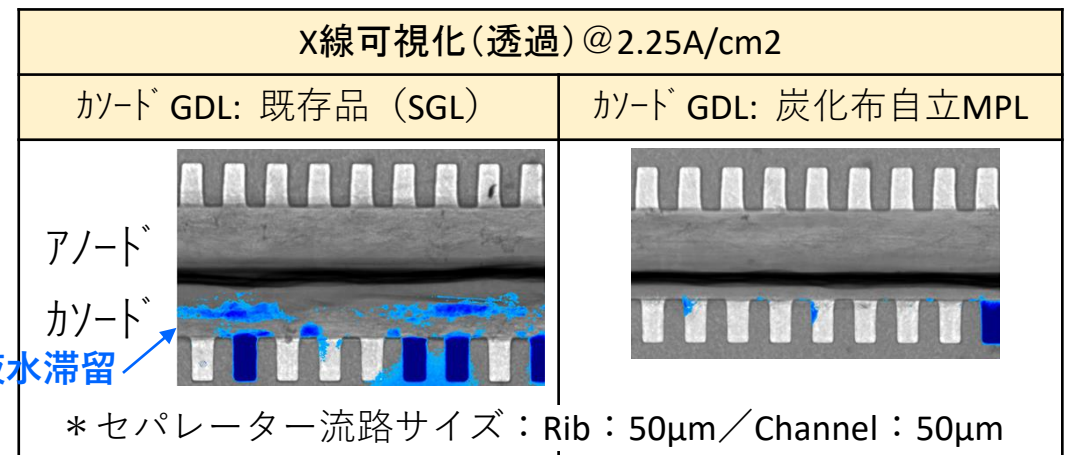
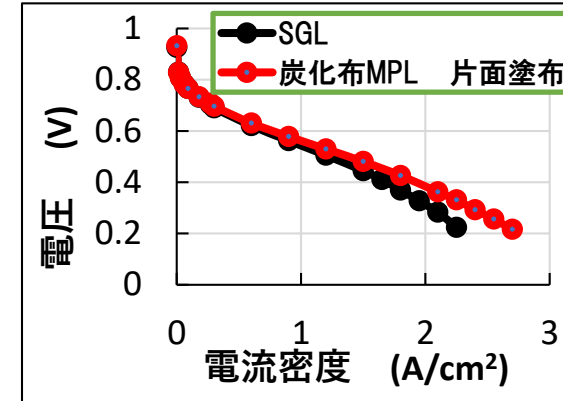
● 試作評価の一例

i) 構成 (骨組み: 炭化布)



炭化布(骨組み)の片面にMPLを塗布

ii) 評価結果



既存GDLに比べ液水滞留を低減できることを確認
 ⇒高負荷特性の改善

3. 研究開発成果について

実施項目4. モデルベースのPEFCシステムシミュレーターの開発 (京都大学)

4-1. スタック性能・劣化モデルの開発

物質輸送・反応の面内分布を表現可能な1+1D (MEA厚さ方向+流路流れ方向) モデルを開発した。白金粒成長モデルおよびカーボン腐食モデルを開発・実装した。

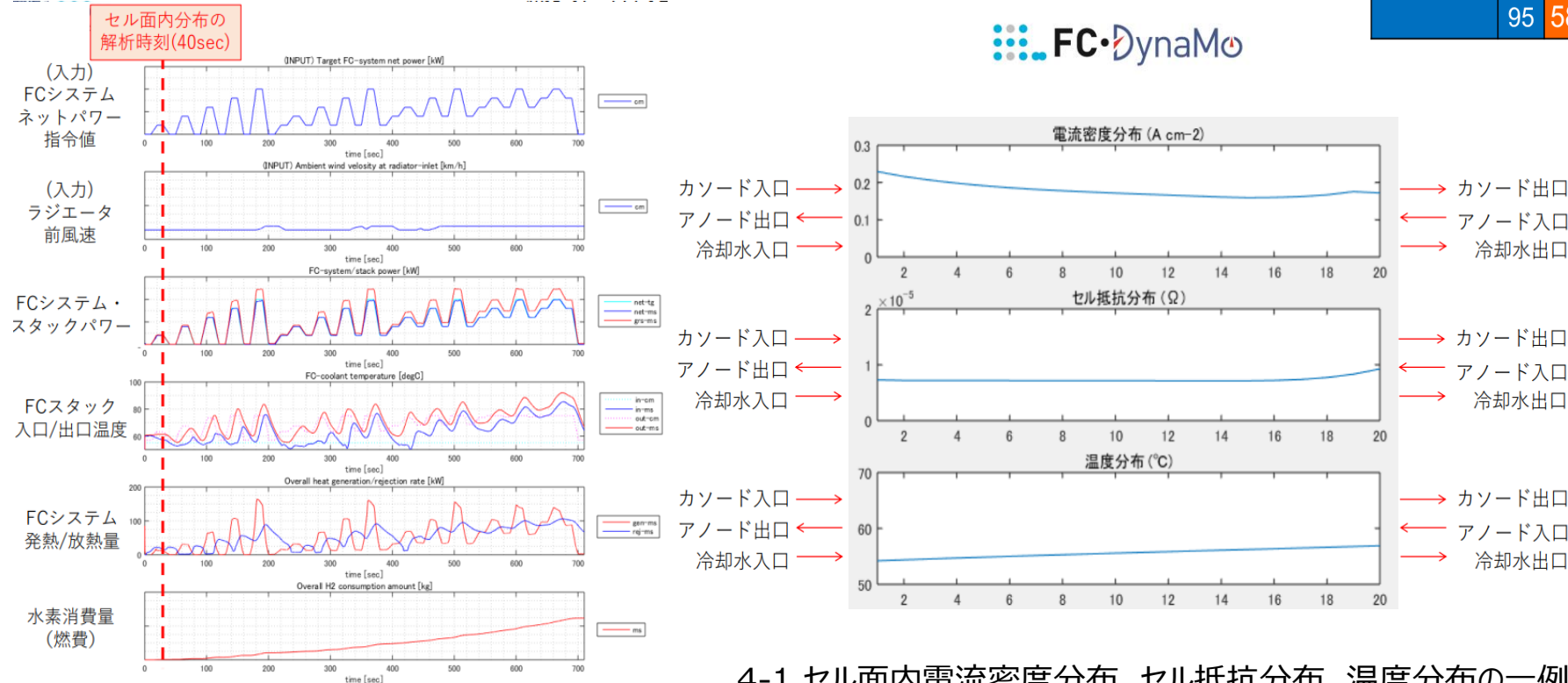
4-2. 多様なアプリケーションへ対応するためのシステムのモデルと制御器の開発

酸素ストイキ比とカソード入口のエア全圧をシンプレックス法で最適化し、状態量設定値マップを自動的に変更できるシステムを開発した。

4-3. 活用促進に向けたユーザビリティの改善

冷却水出入口の温度や発熱量、水素消費量等、出力項目を大幅に増やした。

		電流密度 [A/cm ²]				
		0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
FC スタック 出口での 冷却水 温度 [°C]	45	56.2(57.4)	51.4(51.7)	N/A	N/A	N/A
	55	62.0(59.2)	54.1(53.7)	46.7(44.2)	40.6(38.6)	32.7(31.6)
	65	62.0(62.3)	58.4(56.6)	48.5(45.4)	42.7(40.3)	36.7(34.8)
	75	61.4(56.3)	58.6(54.9)	52.4(44.8)	44.5(41.0)	39.3(36.8)
	85	60.7(56.0)	57.3(55.3)	53.1(46.1)	48.7(42.3)	43.2(38.7)
	95	58.9(54.6)	55.7(54.0)	51.1(48.2)	47.4(44.7)	44.2(41.5)



4-2 最適化後のシステムネット効率 [%] (括弧内は最適化前)

成果発表
論文：11
学会発表：53

4. 今後の見通しについて

実施項目4群 FC-DynaMo の年次展開計画

