

発表No. A-15

**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

2022年7月28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

電解質膜の**加速劣化装置を開発**し、劣化反応モデルを構築した。  
電解質膜の**絶対分子量分布による劣化の評価法を開発**した。

### 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

触媒インク中の水／エタノール比が、**ナフィオンの凝集状態と溶媒蒸発速度**に与える影響を検討可能な**MDシミュレーション手法を開発**し、計測結果を説明できた。

### 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

中空、中実などの担体構造や触媒層の複雑**構造を再現した数値モデル**を用いた触媒層内の**反応輸送解析の基本コードが完成**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

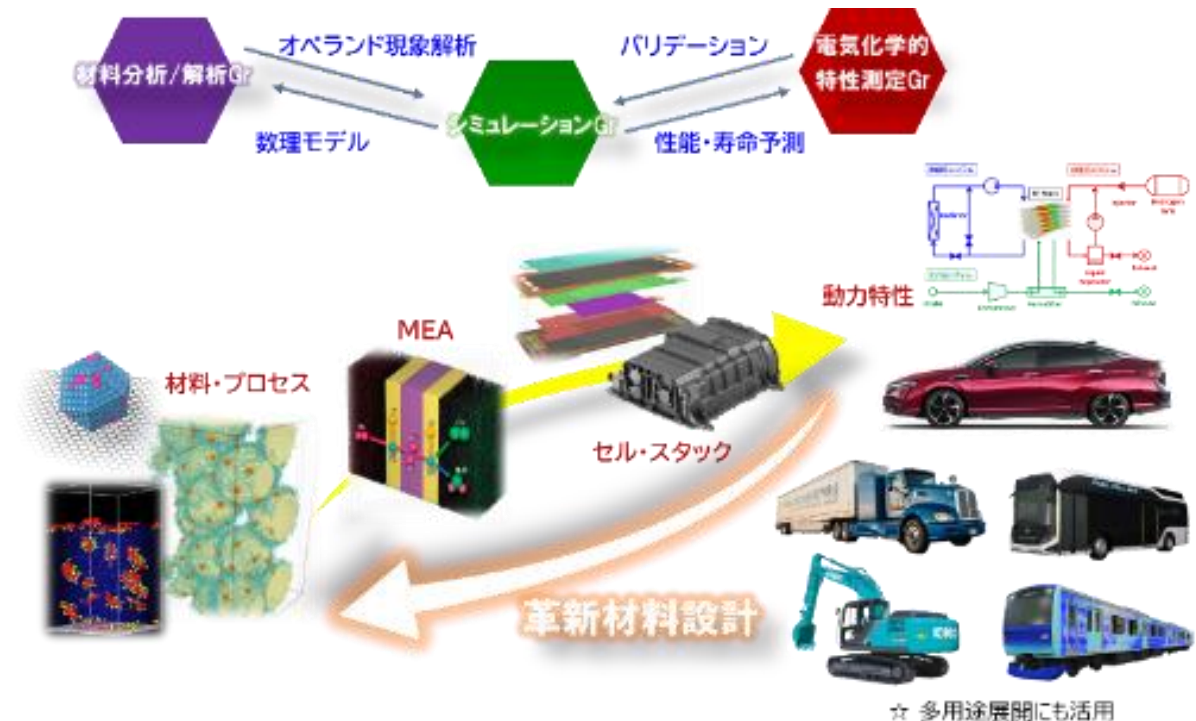
MIRAIをベースにしたシステムシミュレーター**FC-DynaMo**を開発し、**Ver. 1.0**を**GUI**を備えたWindowsアプリの形で公開した。  
ソースコードを使用許諾改変許諾契約の下、メーカー等に提供した。  
**1+1Dモデル**の演算機能を追加した。



# 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、これまで業界への参入障壁が高いと想定していたサプライヤーやスタック製造の**新規プレーヤーの創出**，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。

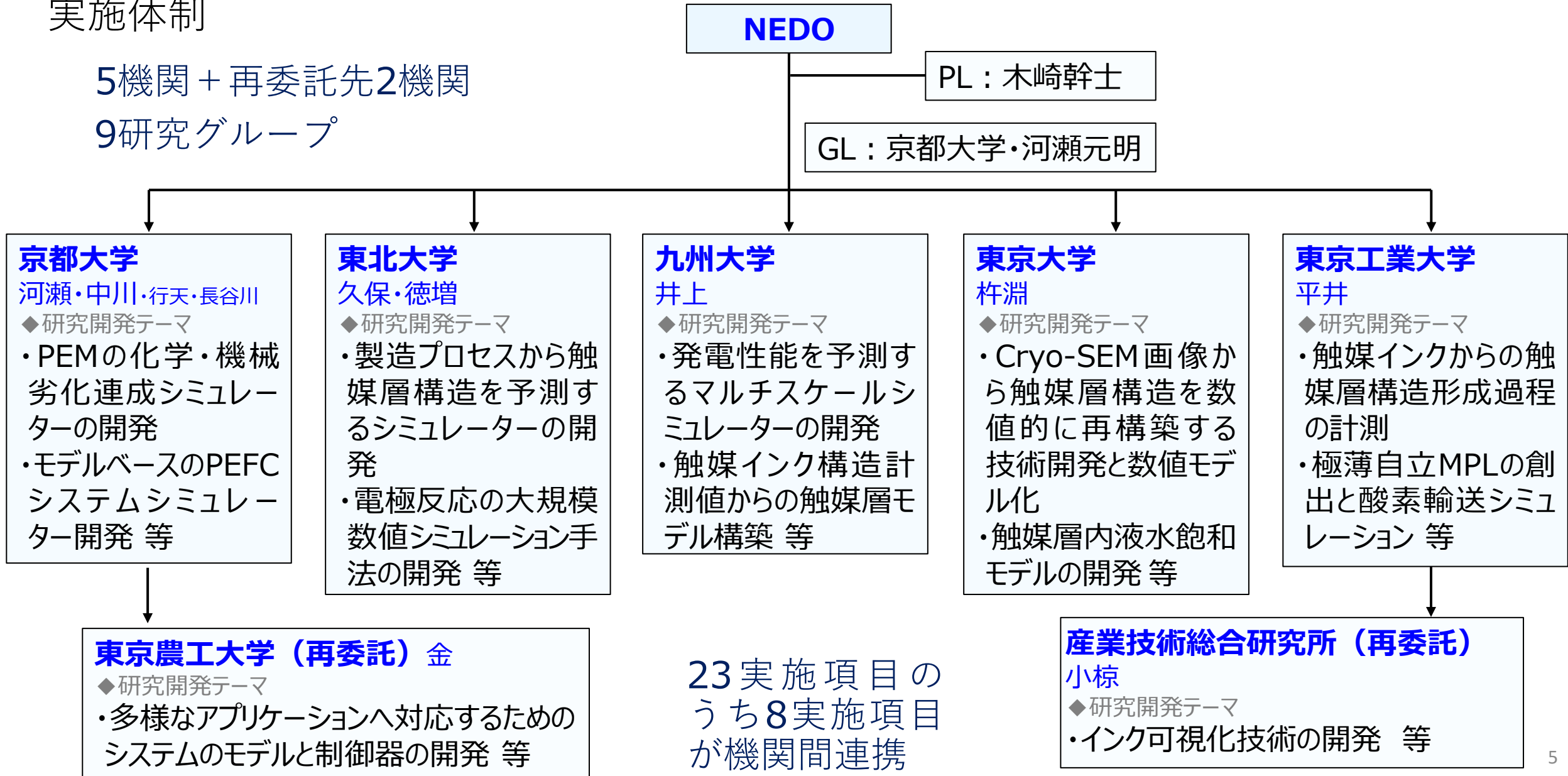


## 2. 研究開発マネジメントについて

### 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。化学劣化と機械劣化の双方を検討し両者を統合した**劣化モデルを構築**し、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。

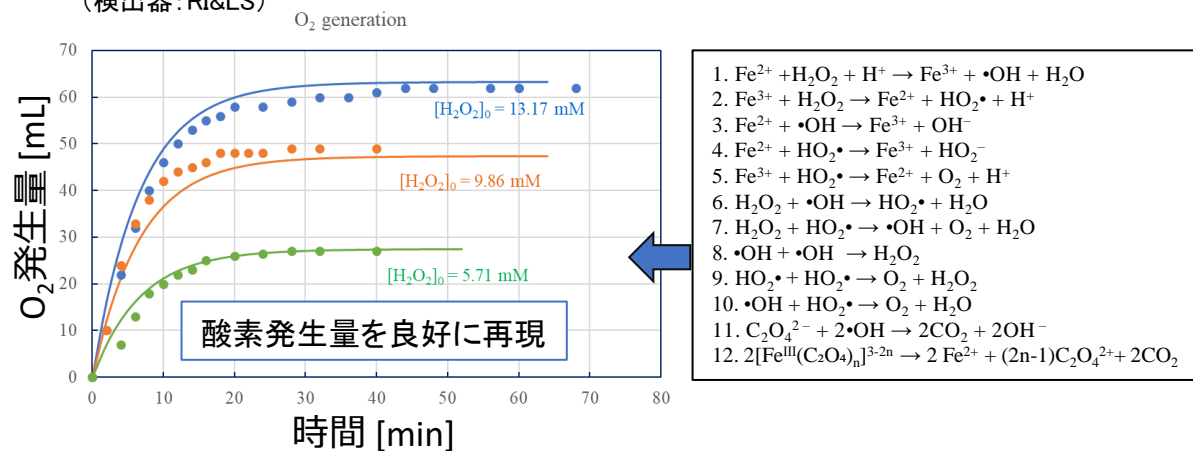
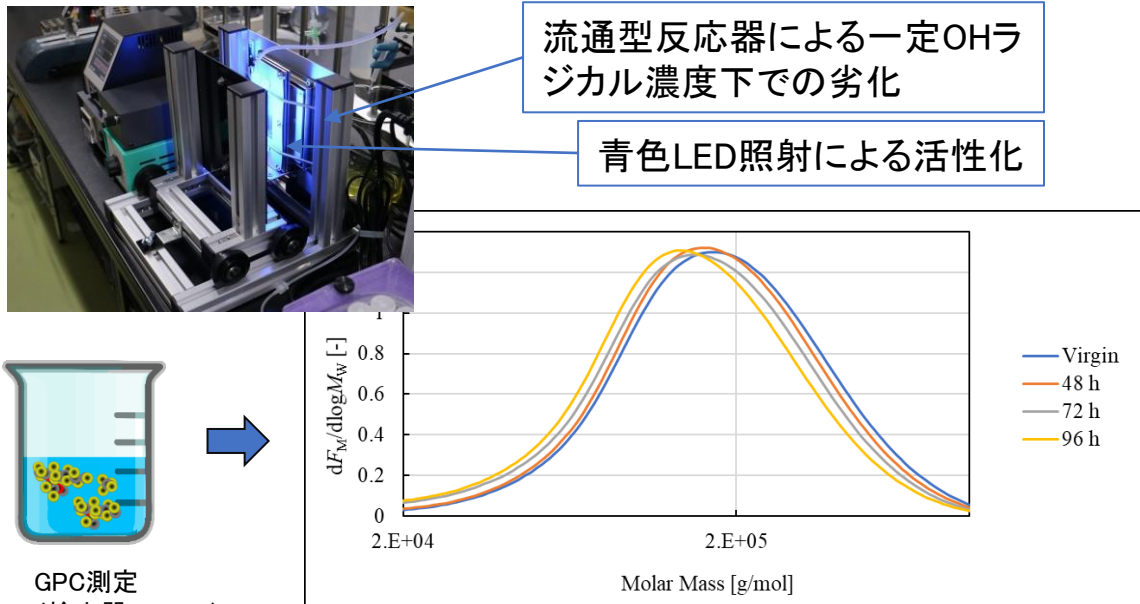
また、性能評価と触媒層形成プロセス設計が可能なシミュレーターを開発する。これらを統合することで、**MEAの製造条件から劣化まで含むセル性能予測**が可能となれば、合理的なMEA設計が実現できる。

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。FCシステム性能・コストの目標達成に向けてボトルネックとなる材料開発の指針を示すことができ、システムシミュレーターを産業界に普及させることで、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)

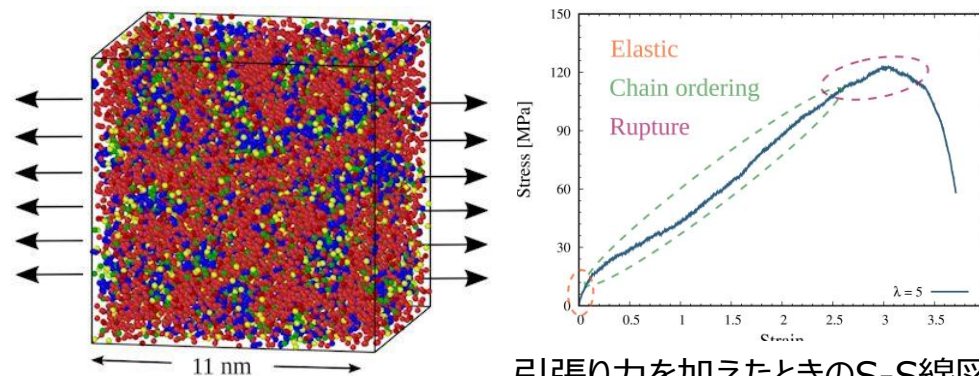
- ① 電解質膜の加速劣化装置の開発と反応モデルの構築
- ② 電解質膜の溶解とGPCによる分子量分布の評価法の開発



## 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(東北大学)

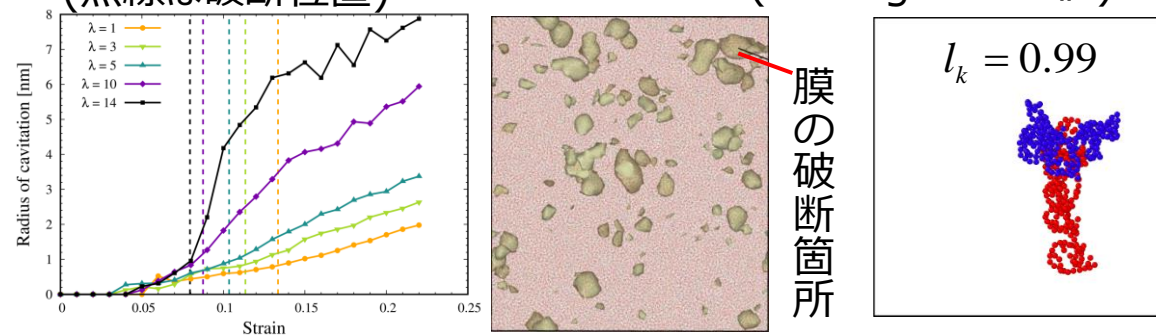
目的：粗視化分子動力学法を用いて、化学劣化を起こした膜の機械的特性の評価や、機械的応力がかかった状態での膜の高次構造の変化を予測できるシミュレーターを開発する

### 粗視化高分子電解質膜モデル



高分子膜の破断箇所の数と大きさ (点線は破断位置)

高分子の絡まり具合の指標 (entanglement値)



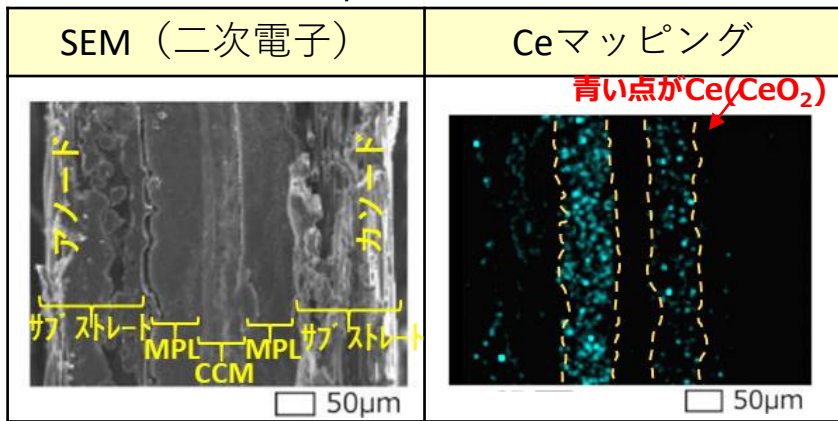
劣化を起こしている膜の含水率における機械的特性の変化や、機械的応力がかかっている状態での膜の高次構造の変化を予測可能

# 3. 研究開発成果について

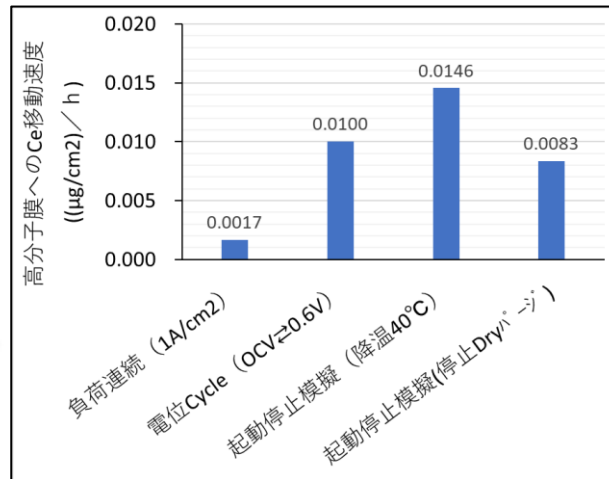
## 1-3. 酸化セリウムからのセリウムイオン溶出速度の計測と溶出制御法の開発 (東京工業大学)

MPL添加の酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ ) の溶出・移動速度を実験的に見出し, シミュレーター開発を支援する。

・各種MEA試験にて, MPL添加Ceの膜への移動量計測



各運転条件における膜へのCe移動速度を導出



【成果】

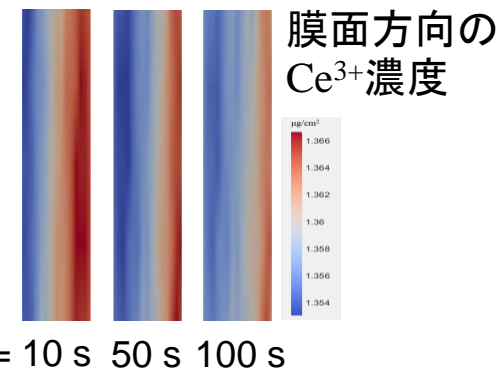
- ・膜へのCe移動現象は, 下記条件が支配的
- i) 膜劣化条件(MPL低pH環境) : OCV, 起動停止操作
- ii) MPL液水滞留条件 : 起動低操作に伴う降温操作

## 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

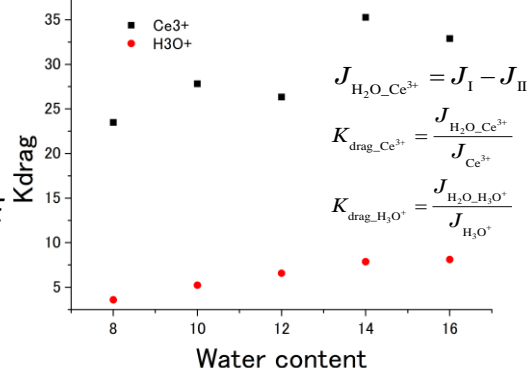
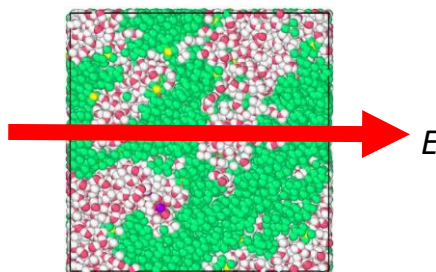
3次元Ceイオン分布予測シミュレーター

- ・ ソルバー
- Open source package: OpenFOAM
- 離散化手法: 有限体積法
- 境界条件:
  - (膜面方向) 固定壁
  - (膜厚方向) 自由流出流入



- ・ MD法によって電気浸透係数・対流イオン輸送係数を評価した
- ・ 10000 h 後のCeイオン分布を数百時間のCFD計算で評価する計算手法のプラットフォームを作成した。

MD法におけるCeイオン電気浸透係数の評価

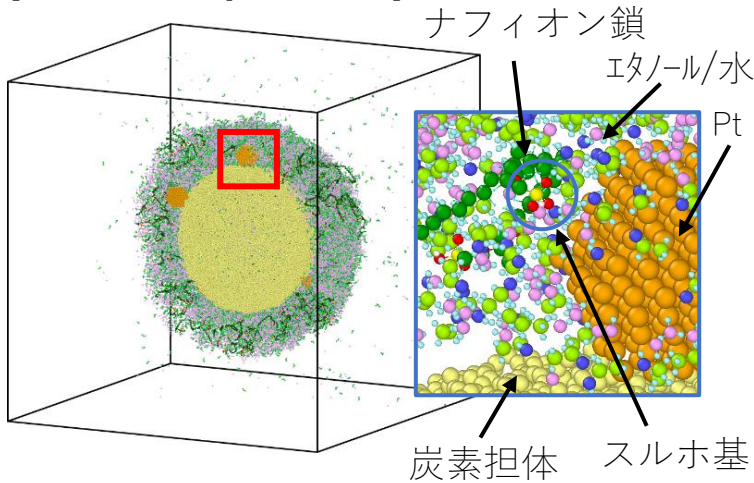




# 3. 研究開発成果について

## 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 徳増先生)



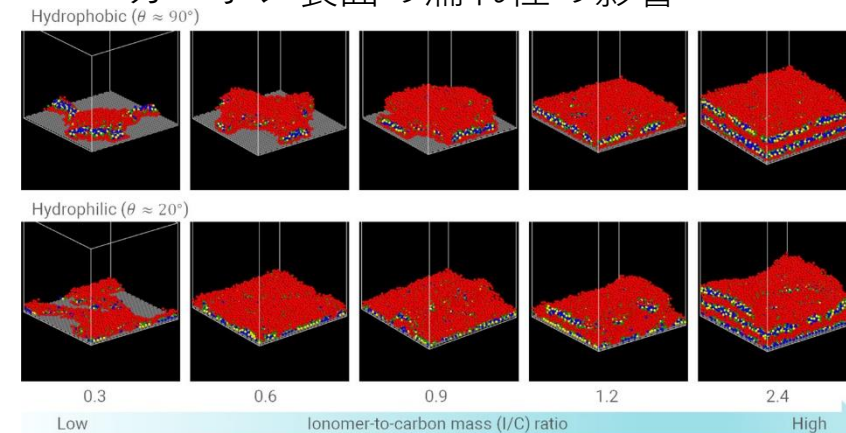
46万原子の触媒インクモデルを構築し、水/エタノール蒸発プロセスによる触媒層構造の形成過程を検討可能なシミュレーション手法を開発



○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、ナフイ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

## カーボン表面の濡れ性の影響



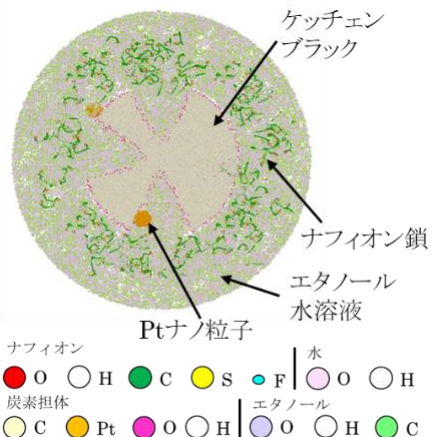
疎水性基板表面: 疎水性主鎖が主に基板表面に吸着 → 疎水/親水の層が形成  
親水性基板表面: 親水性側鎖と水が主に基板表面に吸着して親水領域を形成

(東北大学 久保先生)

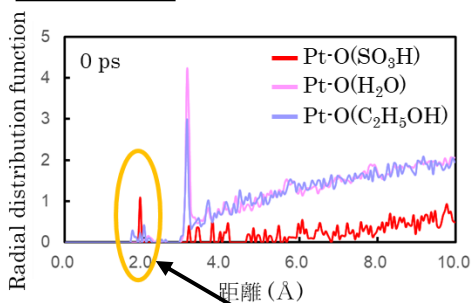
○ 蒸発プロセスにおいて、炭素担体の細孔内外におけるナフイオン凝集状態の変化を検討可能なシミュレーション手法を開発

159万原子の触媒インクモデルの断面図

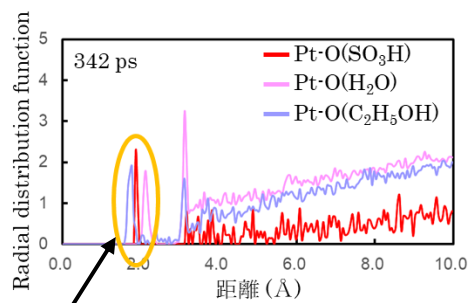
担体表面上及び細孔内部のPtナノ粒子と水, エタノール, スルホ基のO原子との間における動径分布関数の時間変化



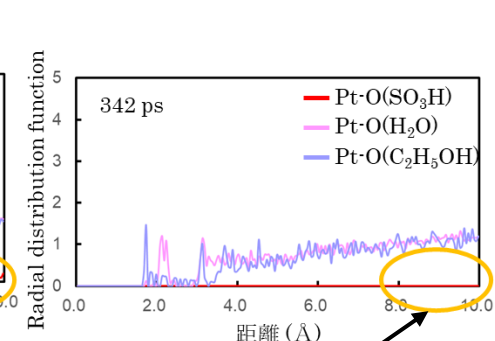
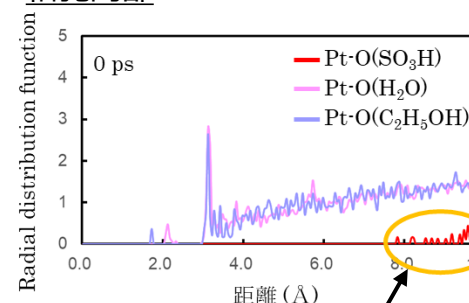
担体表面上



細孔内部



細孔内部



SO<sub>3</sub>Hのピークの増加 → ナフイオンのPtへの吸着

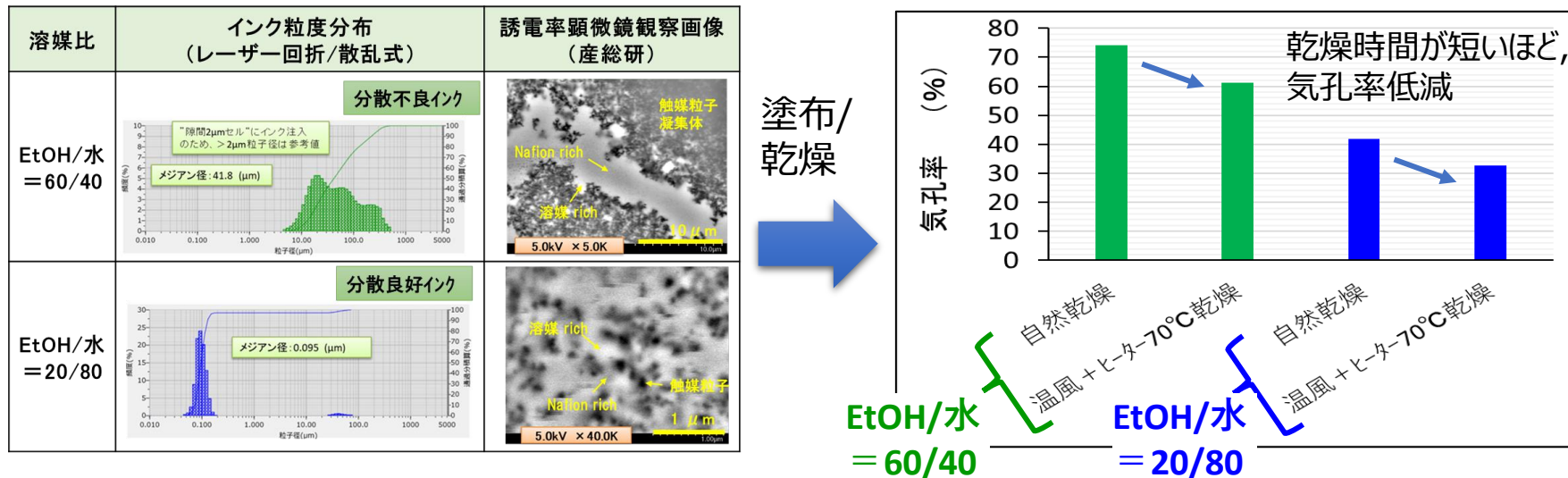
SO<sub>3</sub>Hのピークの減少 → 蒸発に伴い細孔内からナフイオンが脱離

蒸発過程において担体表面上と細孔内のPtナノ粒子に対するナフイオン被覆状態の変化が異なる可能性を示唆

# 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)

乾燥工程のシミュレーション結果を的確に検証するため、「乾燥時間」が、触媒層構造形成に及ぼす影響を調査した。

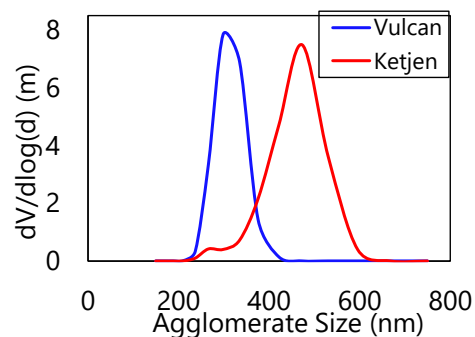
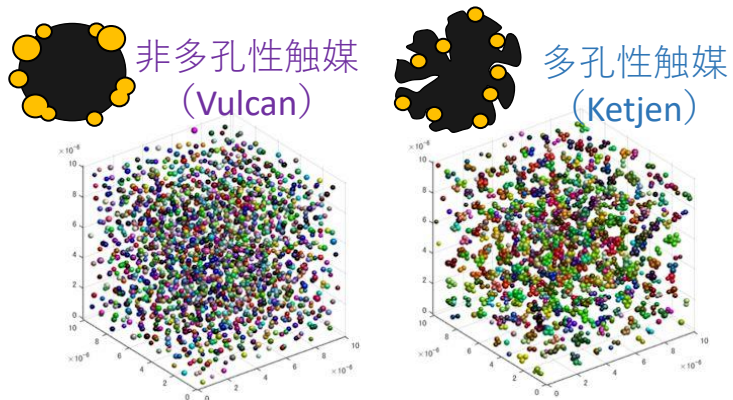


### 【成果】

- ・インク粒度分布は、触媒層構造へ影響を及ぼす。  
触媒粒子径が小さいほど触媒層は緻密傾向。
- ・乾燥時間が短い(自然乾燥⇒強制乾燥)ほど、触媒層は緻密傾向となる。

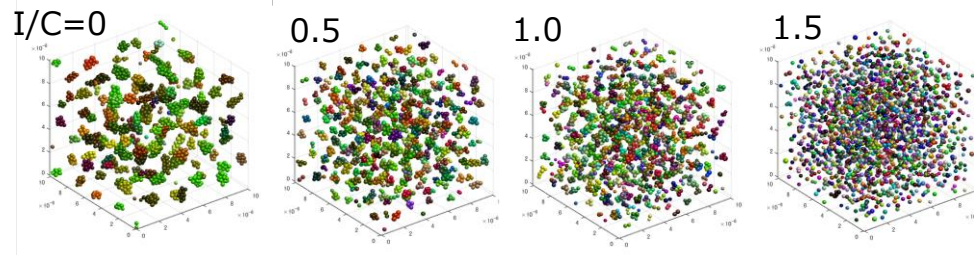
## 2-2. 触媒インク構造計測値からの触媒層モデル構築 (九州大学)

### ●担体種による凝集形状予測



粒子径分布 (計算結果)

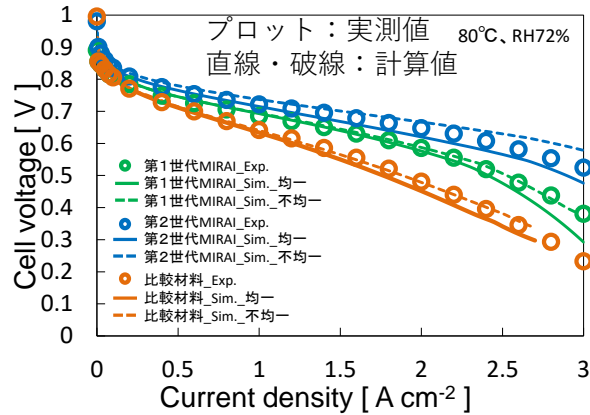
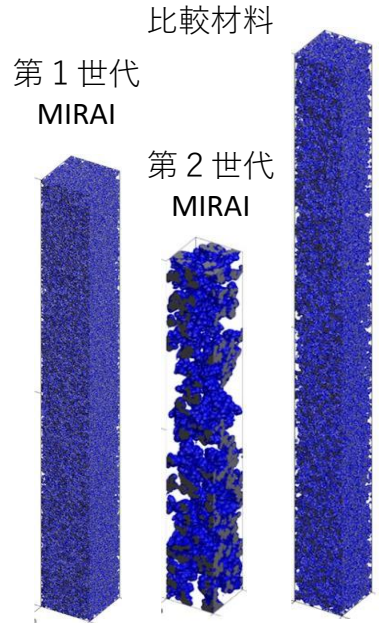
### ●I/C比による凝集径予測



離散要素法をもとにした基本コードを完成  
溶媒組成, I/C比, 担体種による凝集形状予測

# 3. 研究開発成果について

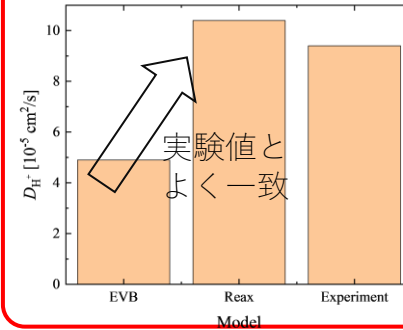
## 実施項目 3. 発電性能を予測するマルチスケールシミュレーターの開発 (東北大学, 九州大学, 東京大学)



触媒層内の反応輸送解析の基本コードを完成  
物性情報を導入し、実測と同等の発電特性再現

LAMMPSを用いた計算系(計算負荷をIn-houseコードと比較して約100倍軽減)

### ReaxFFにおけるプロトン拡散係数の評価



- 既存のLAMMPSを用いてReaxモデルの導入に成功  
→ 計算負荷の低減
- プロトン拡散係数が実験値とよく一致  
→ 計算精度の向上

シミュレーターの高精度化・高速化を実現

### 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200万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

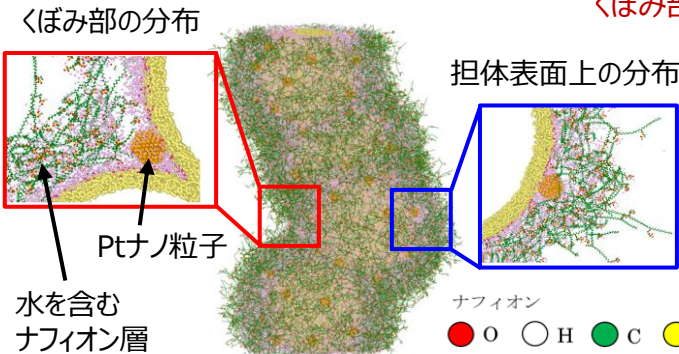
4つのアモルファスカーボンが凝集した炭素担体を用いた触媒層モデル

担体表面上: ナフィオンがPtナノ粒子全体を被覆

くぼみ部: 一部のみがナフィオンにより被覆

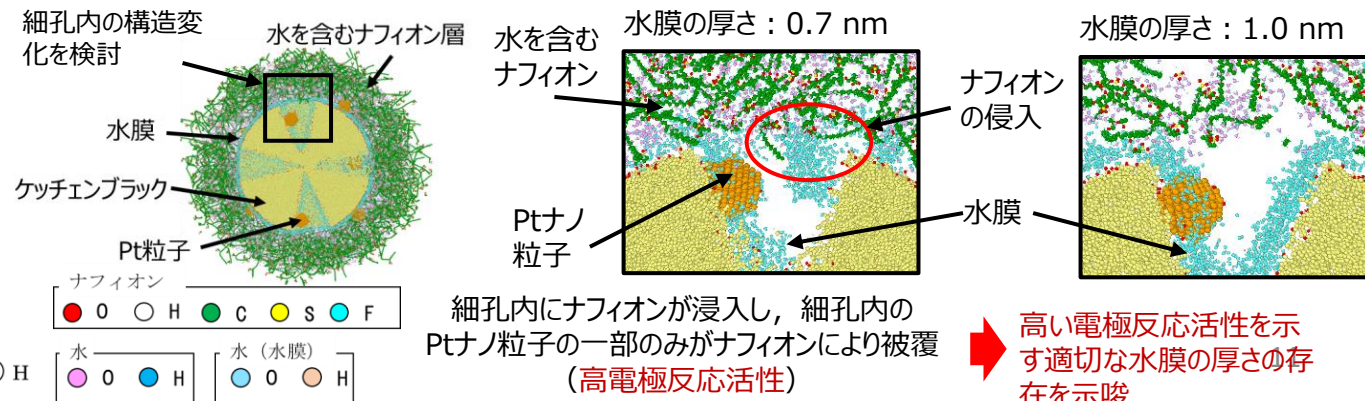
高電極反応活性

三次元ネットワーク構造のくぼみ部において高い電極反応活性が期待



### 3-2. 担体の細孔構造, アイオノマー被覆を改善する担体表面の設計法の開発 (東北大学)

#### 異なる厚さの水膜を配置した触媒層モデルにおける細孔内の構造変化

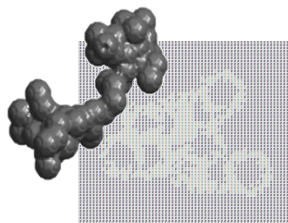
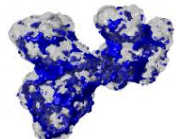
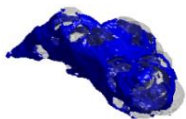


# 3. 研究開発成果について

## 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)

バルカン  
Coverage = 0.954

ケッチェン  
Coverage = 0.963

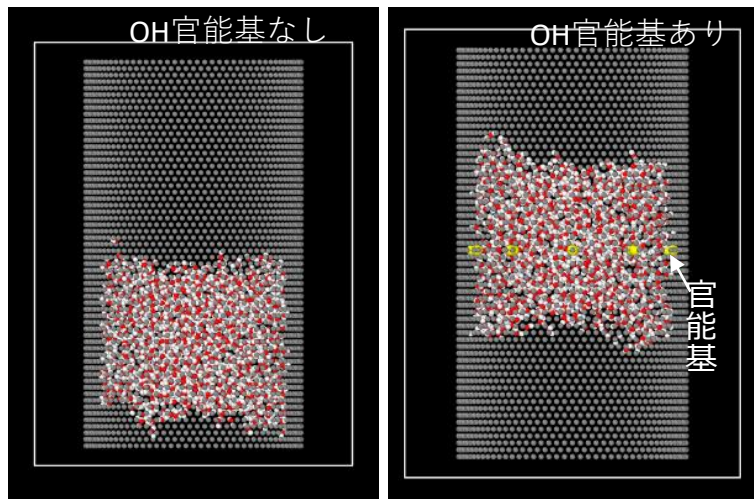


担体とアイオノマー分布 (I/C=0.8)

高多孔性担体の再現

各種担体の3次元幾何形状を再現する計算コードを構築  
構造データベースとしてまとめ、FC-Platform内に展開。

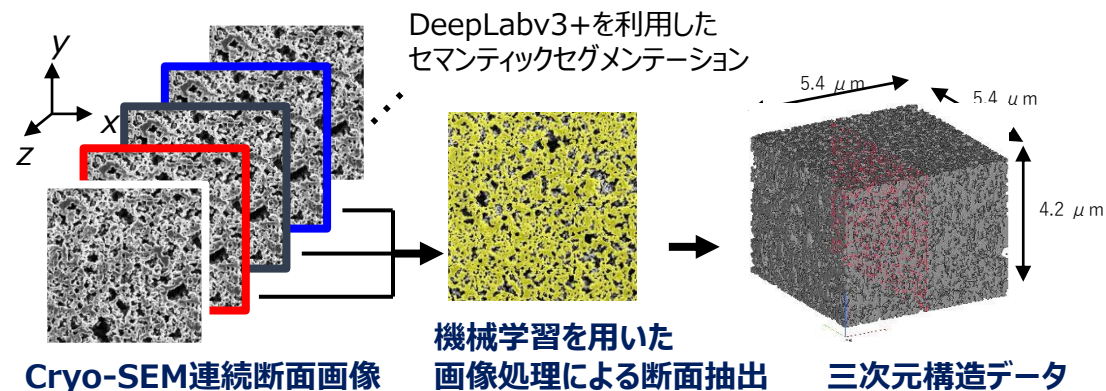
## 3-4. 触媒担体細孔中の水の状態および物質輸送特性の解明 (東北大学)



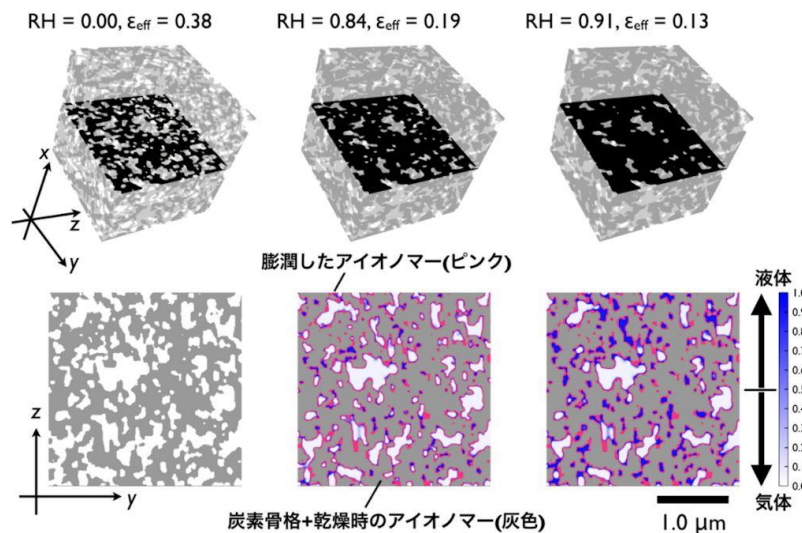
OH官能基ありの場合、凝縮した水がほぼCNT中央に分布する→OH官能基との相互作用の影響

## 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)



## 格子密度汎関数法による相変化解析 → 細孔を閉塞する度合いを定量化



- 機械学習を用いた画像処理により、三次元構造の精度向上を達成した。
- 水の相変化シミュレーションと吸着等温線を比較し、シミュレーション用モデルパラメーターを最適化した。
- 毛管凝縮の寄与とアイオノマーの含水の寄与を評価可能なシミュレーターを構築した。

# 3. 研究開発成果について

## 3-7. 触媒層内イオン薄層の酸素透過抵抗の定式化 (京都大学)

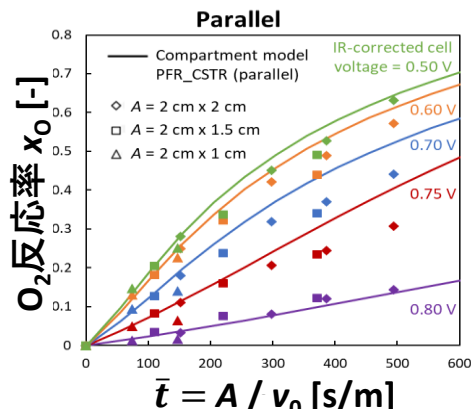
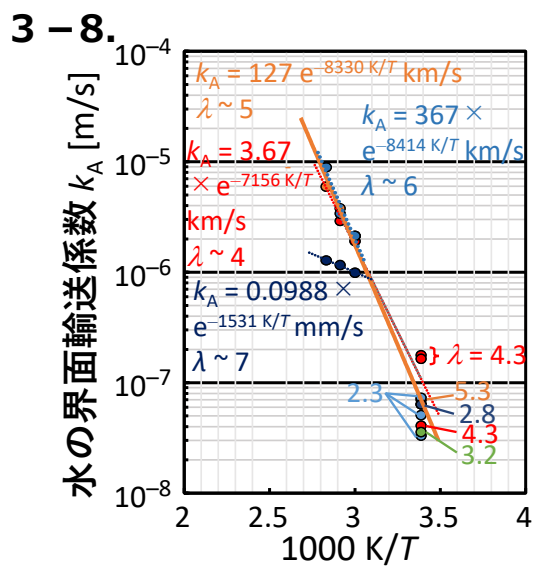
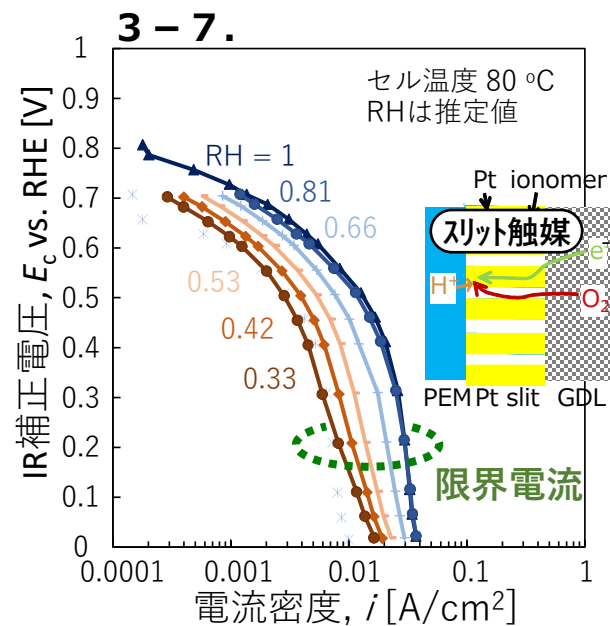
スリット触媒を用いた限界電密からイオン薄層透過係数の湿度依存性決定

## 3-8. 電解質膜の吸水速度の定式化 (京都大学)

膜内の水の有効拡散係数に加え、界面の水輸送係数を定式化

## 3-9. 流路間伏流の定式化 (京都大学)

伏流の影響を滞留時間分布で表現し、等価反応器モデルを構築

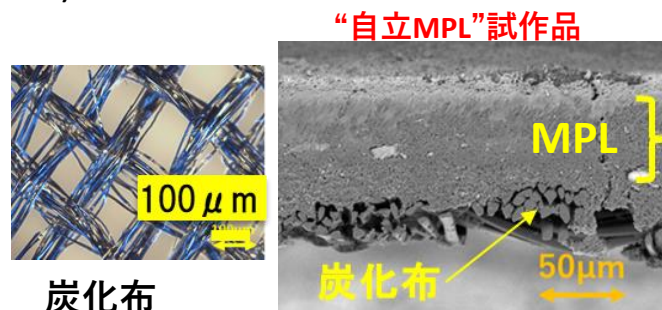


## 3-10. 極薄自立MPLの創出と酸素輸送シミュレーション (東京工業大学)

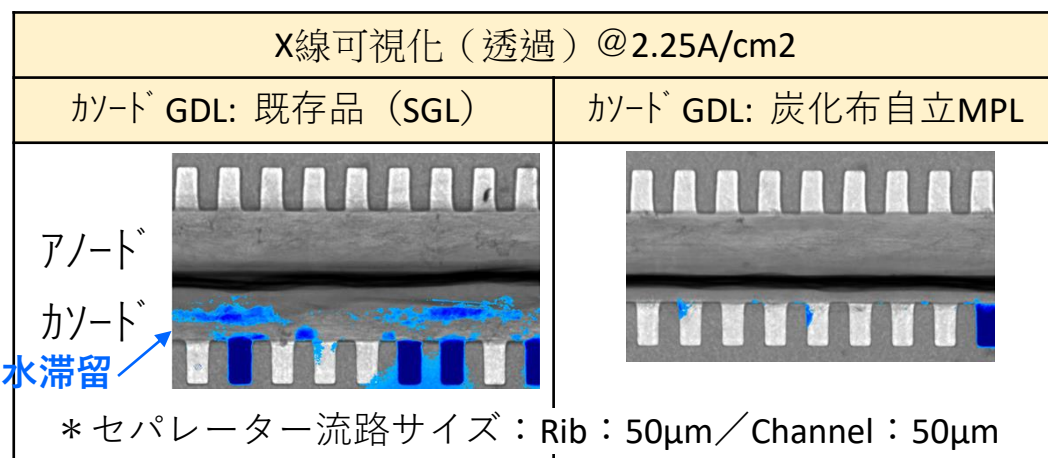
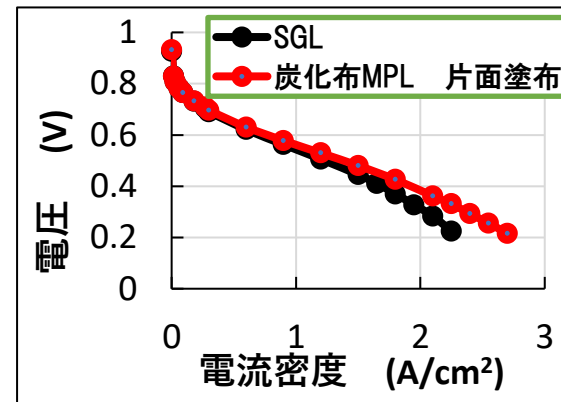
【アプローチ】“自立MPL”の構造実現のためには、骨組み部材の採用が必須  
⇒骨組み部材として黒鉛化PANナノファイバー、炭化布を採用し、“自立MPL”を試

●試作評価の一例

i) 構成 (骨組み: 炭化布)



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)

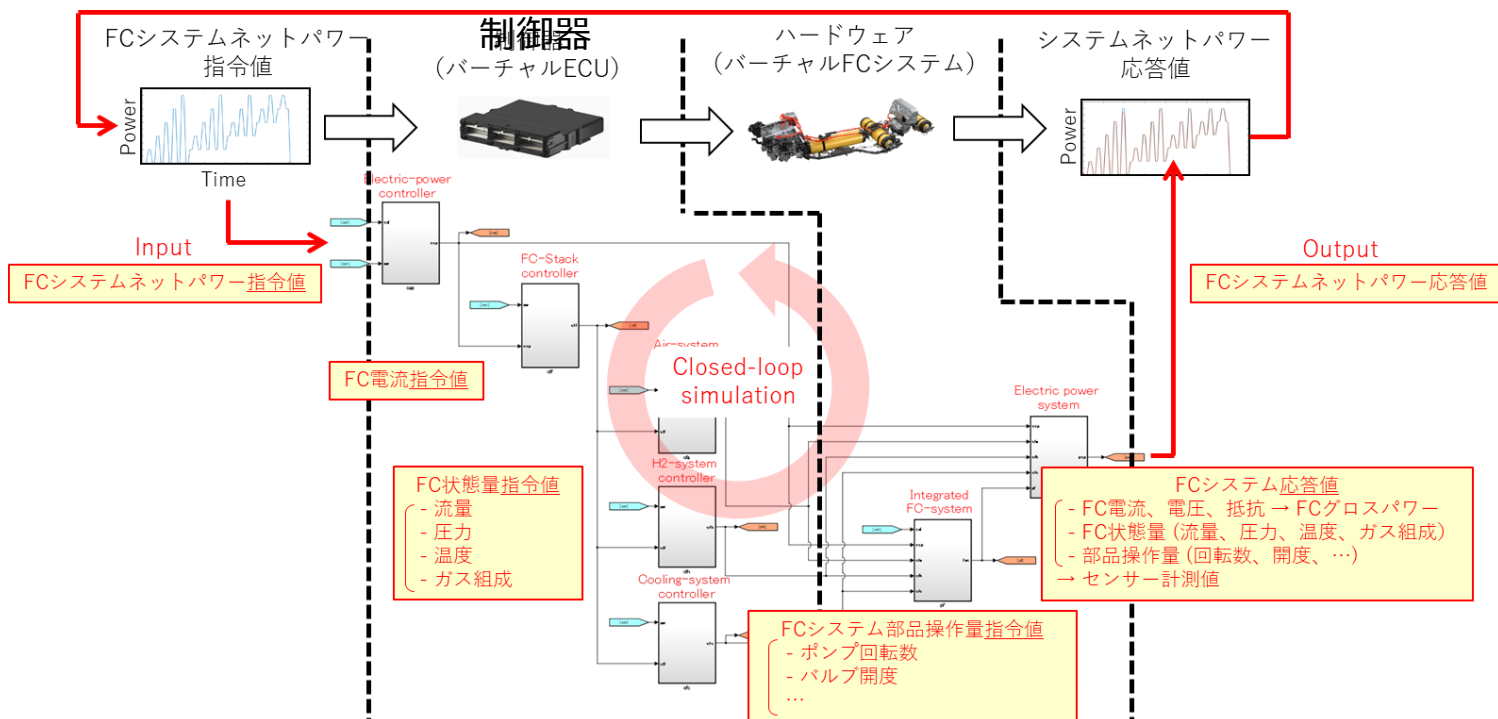
### 4-1. スタック性能・劣化モデルの開発

MIRAIをベースにしたシステムシミュレーターが完成した。精度検証済み。

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

ポンプ等の部品を差替え可能なプログラム構成とし、定置発電機等にも活用可能とした。

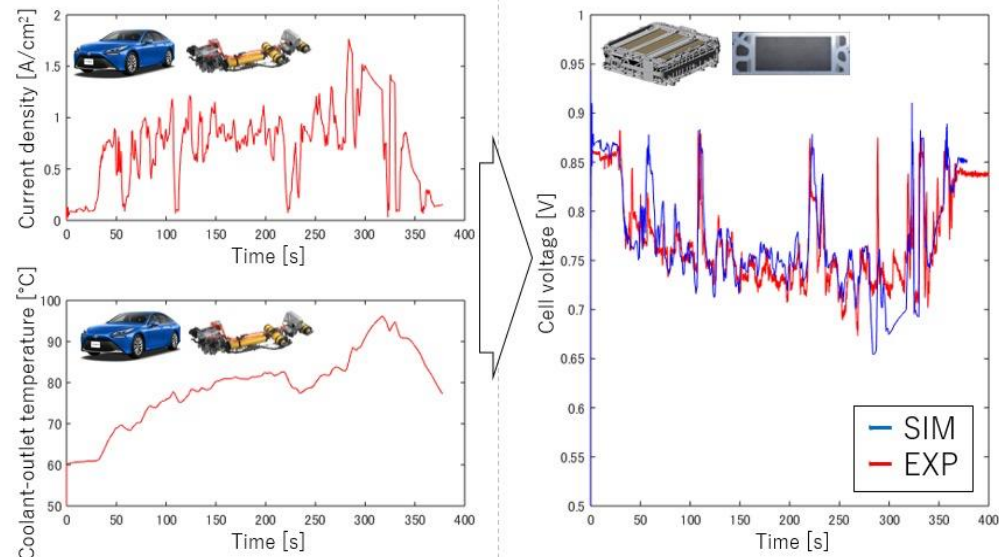
### 4-3. 活用促進に向けたユーザビリティの改善 GUIを開発した。



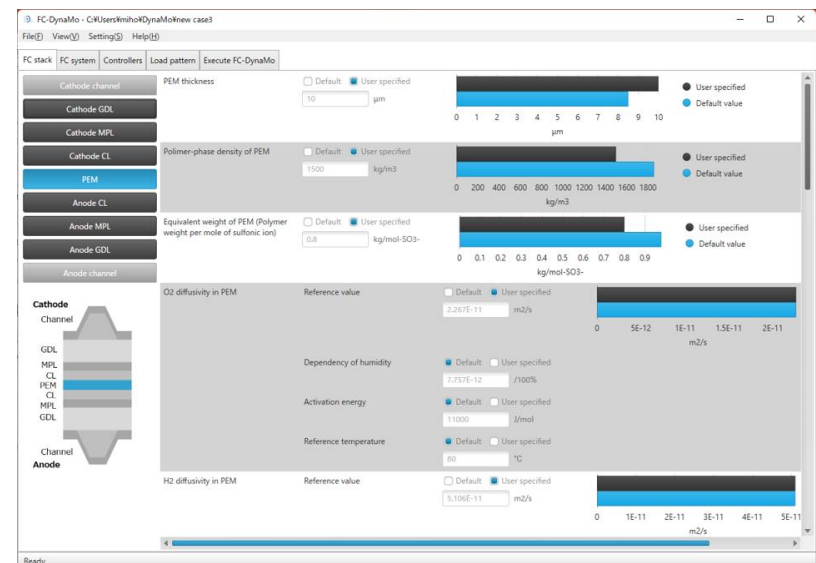
4-2 モデルと制御器の概要

(Input) Boundary conditions

(Output) Cell voltage



4-1 精度検証結果



4-3 GUI

# 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

