

2025/9/26

第17回FC-Cubicオープンシンポジウム  
京都大学桂キャンパス

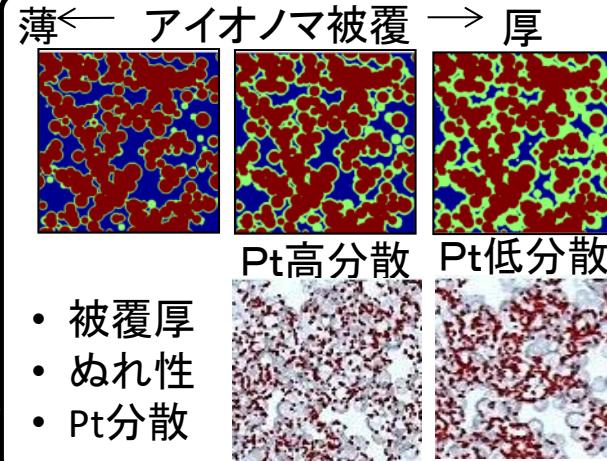
# 触媒層内メソスケール計算による構造設計支援



九州大学 大学院工学研究院  
化学工学部門 教授 井上 元

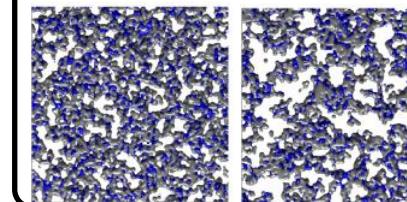
新規開発材料の特徴

## アイオノマー、Pt分布



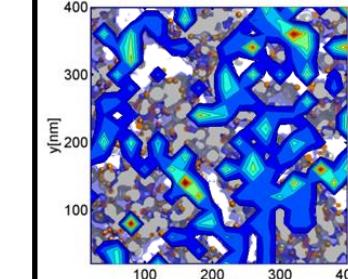
## プロセス特性

- 凝集
- 分散
- 塗布
- 乾燥

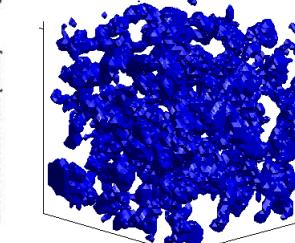
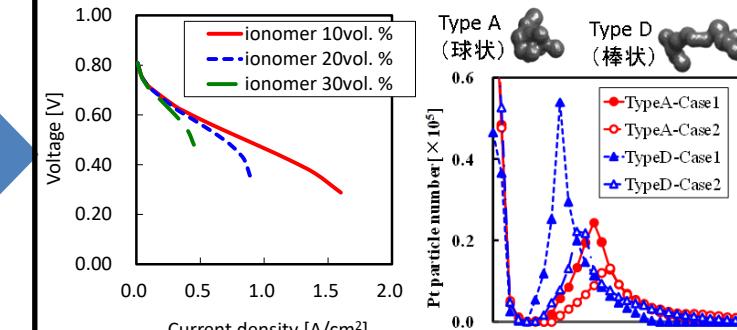


## 不均一構造内反応輸送シミュレーション

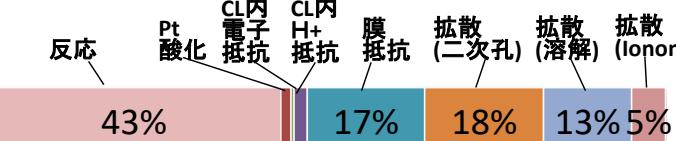
## ・面内反応分布



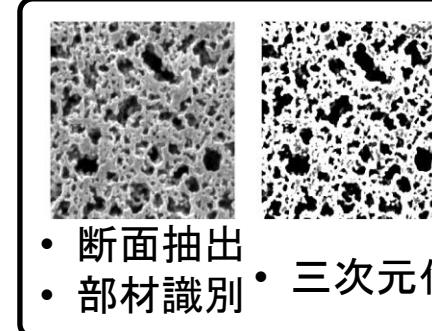
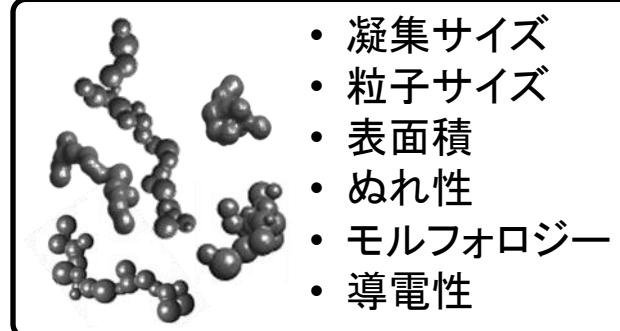
## ・液水ネットワーク解析

・Pt点反応分布  
(利用率)

## ・過電圧分離計算例

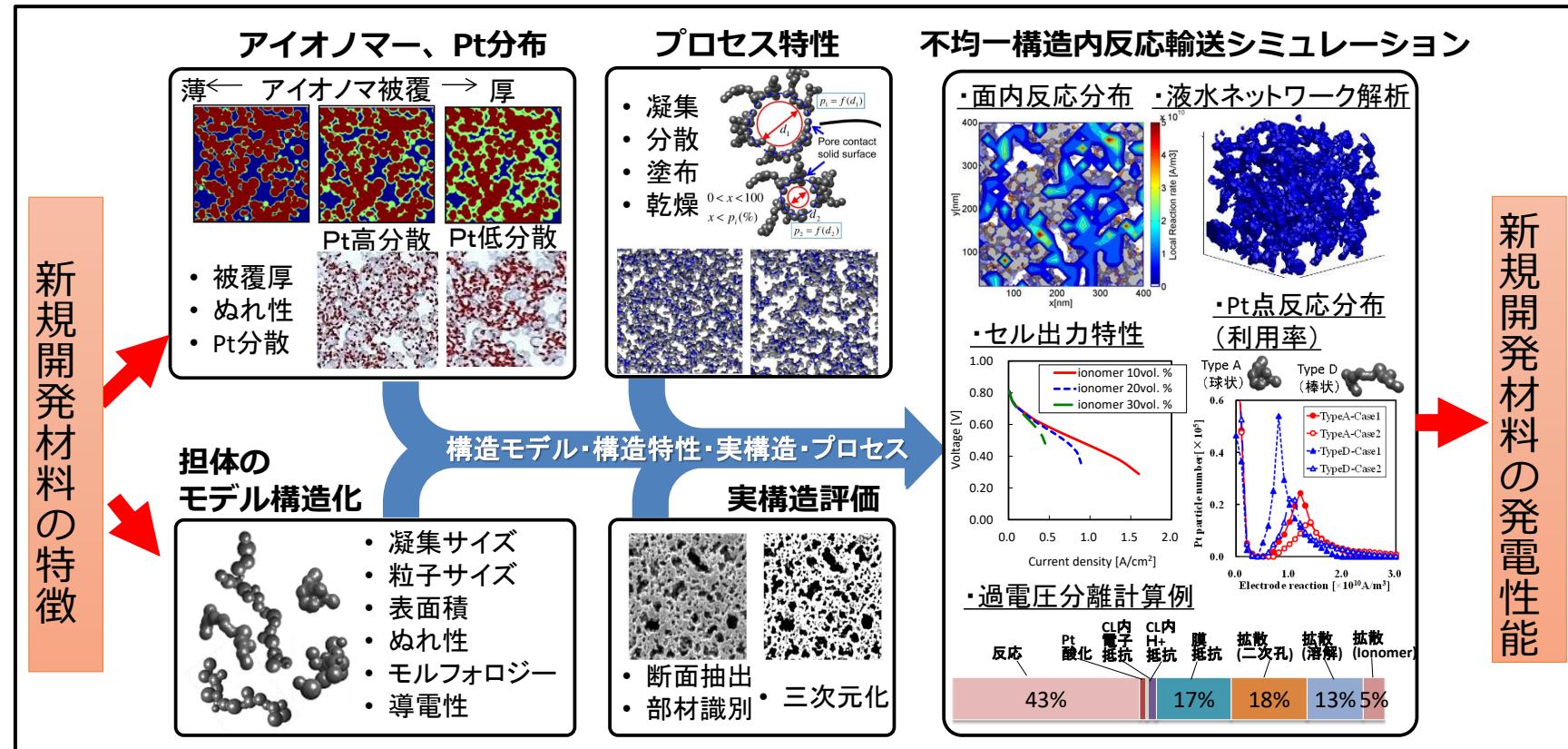


新規開発材料の発電性能

担体の  
モデル構造化

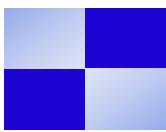
シミュレーションを活用し、新規材料の特徴から発電性能を予測。

# 本シミュレーターの狙い



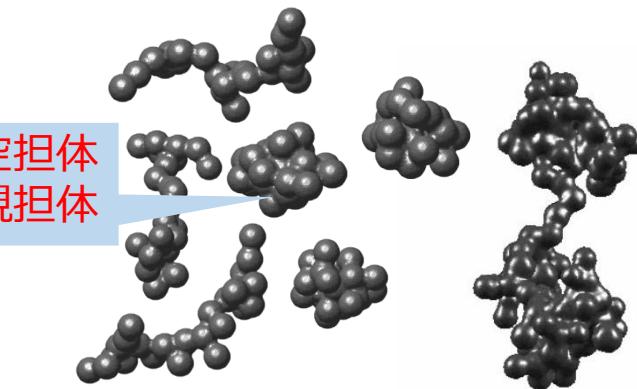
- 新規材料の構造、特性の数値情報から、**発電特性を予測**
- 新規材料の性能を最大限発揮する条件を**高速に探索**
- 各種条件の感度評価から、新規材料の**開発指針立案**
- 少量サンプルでMEA化困難でも、**システム検討へ展開**

メソスケール計算による、材料からシステム開発への“橋渡し”



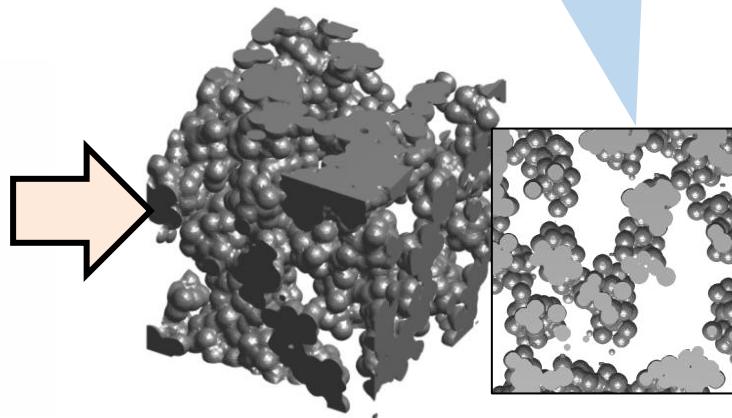
# 3D触媒層計算の流れ

## (1) 触媒担体構造作製



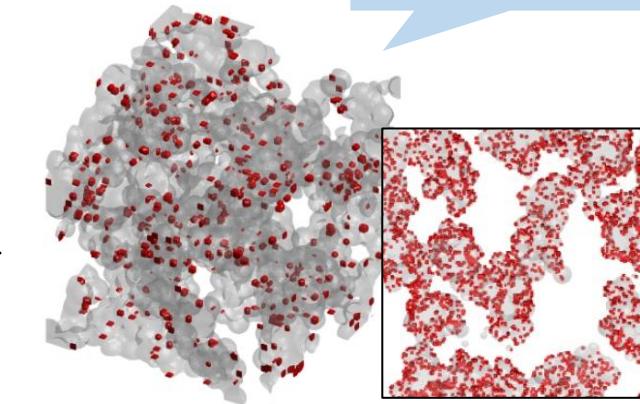
各担体構造を複数作製  
(現在1材料で100個作製)

## (2) 担体充填



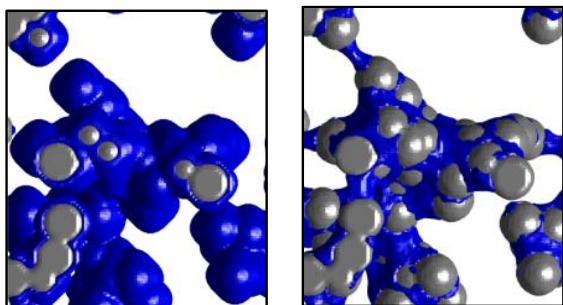
プロセス依存  
凝集、偏在など

## (3) Pt粒子担持



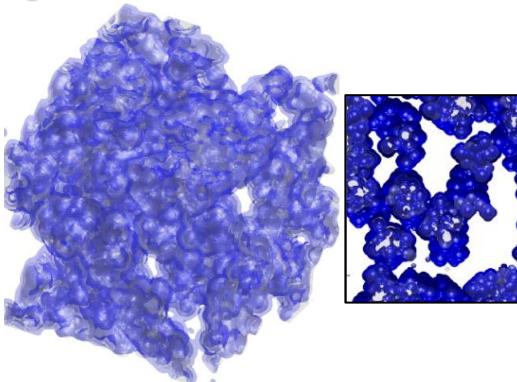
細孔内外のPt分離  
担持密度など

## (4) アイオノマー被覆



担体表面性状  
との相互作用

## (5) 触媒層構造作製



物性反映

## 構造情報

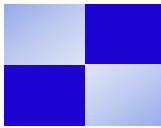
- ・細孔径分布
- ・アイオノマー被覆率、厚さ

## 輸送特性情報

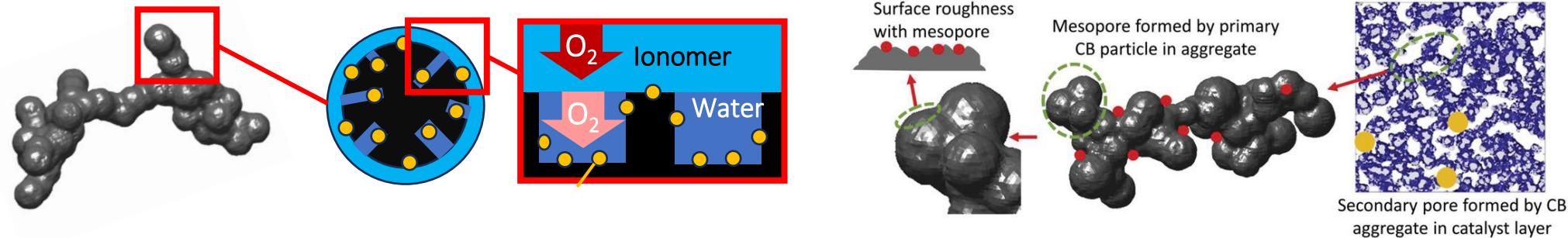
- ・相対拡散係数
- ・相対プロトン伝導度

## ORR反応性能

- ・出力特性
- ・反応分布 (Pt利用率)



Q:触媒層全体の物質輸送性向上において、担体構造はどのように影響するのか？



**a: 担体内酸素輸送、プロトン伝導：細孔径、細孔深さ、Pt比率、親疎水性  
細孔内部状態** (酸素輸送は内部相状態により4~5桁拡散係数が異なる)

**b: 触媒層厚さ方向の酸素輸送：担体凝集体の形態、サイズ  
空隙率(相対的に触媒層厚さ)、屈曲度、細孔径 (Knudsen抵抗) が変わる。  
比表面積が変わるとアイオノマー被覆状態、有効酸素拡散係数が変わる。**

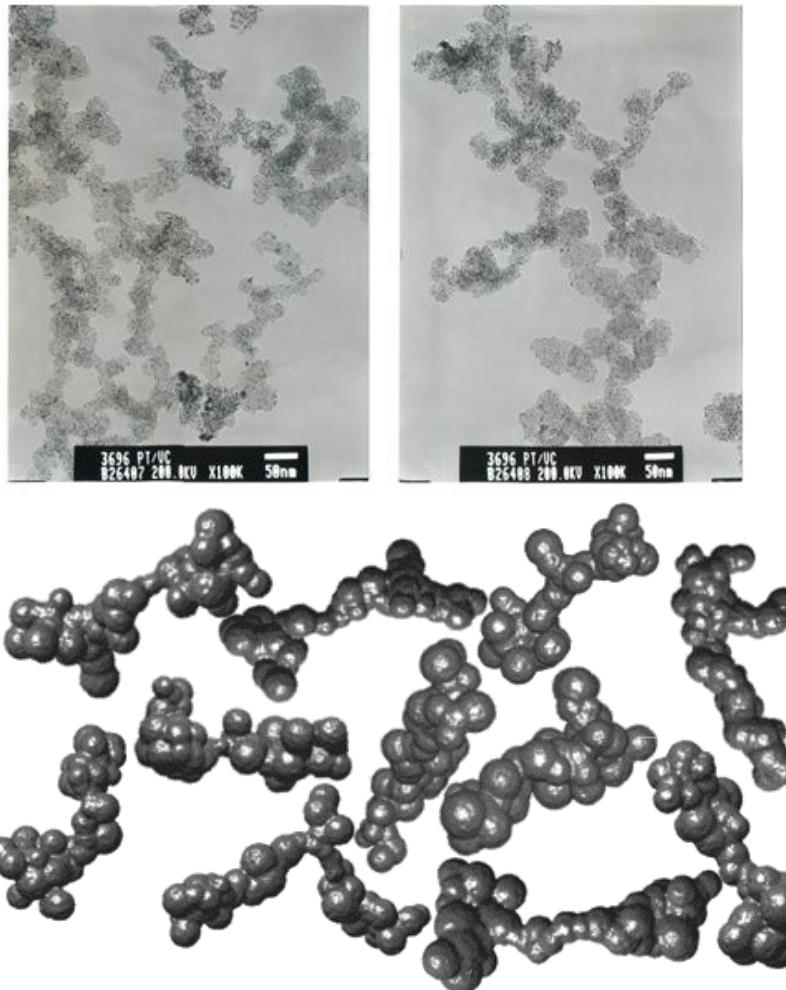
**c: 触媒層厚さ方向のプロトン伝導：担体表面性状、親疎水性  
アイオノマー連結性、被覆厚さ、有効プロトン伝導度が変わる。**

**d: アイオノマー内酸素輸送：担体表面性状、細孔径、親疎水性  
アイオノマー厚さ分布、細孔内浸入状態**

※これらの影響は、  
MEAプロセス、I/C比、  
操作条件で異なる。

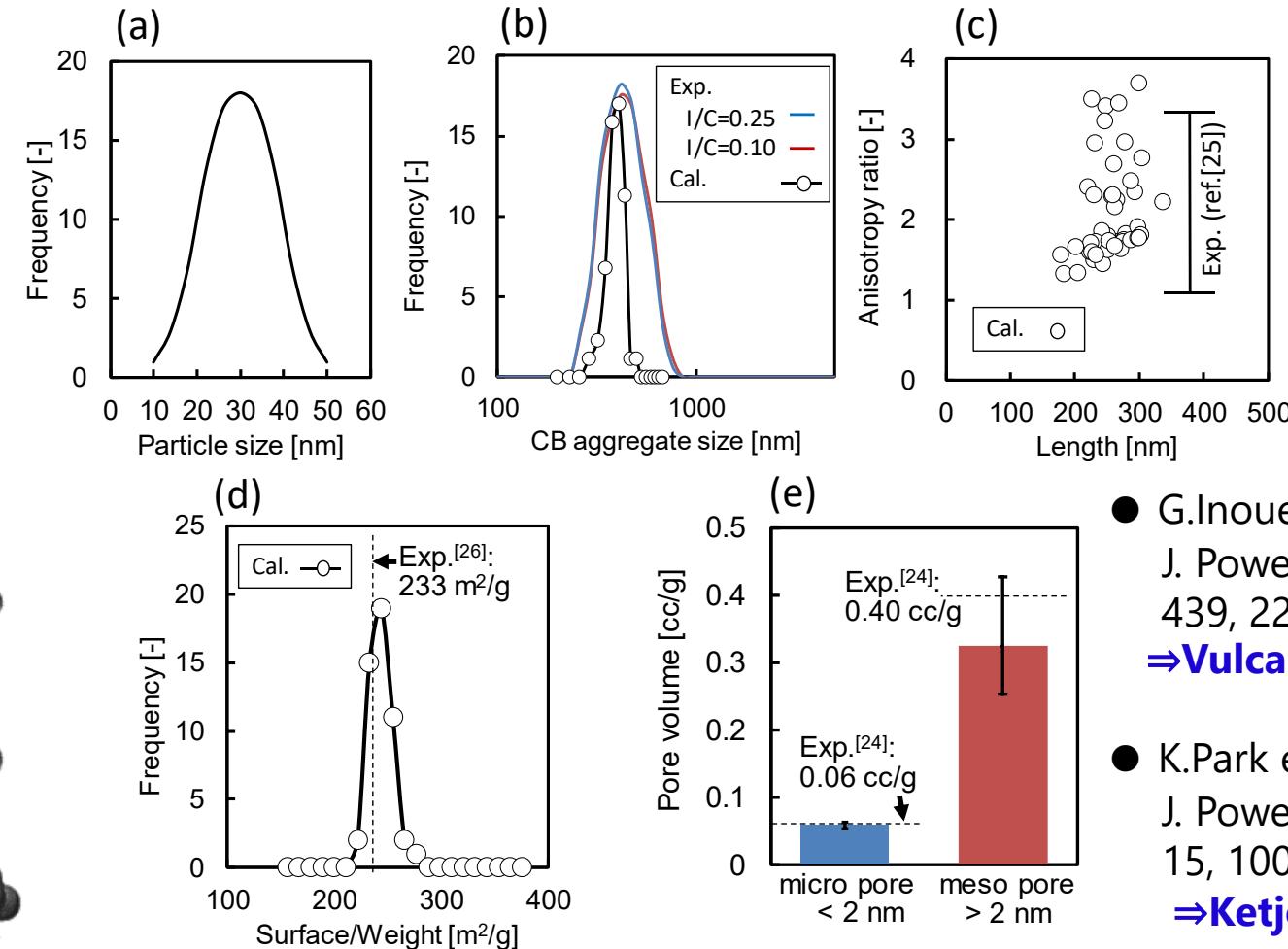
**e: 担体間電子伝導：粒子径、接触状態**

担体形状は触媒層内の ナノ・メゾ・マクロの現象に影響を及ぼす



CB担体構造の構築

(上) TEM像 (V-XC72) (下) モデル構造



実担体と模擬担体の構造特性の比較

(a) 一次粒子サイズ (入力値) 、 (b) 凝集粒子径、  
 (c) 異方性、 (d) 比表面積 (重量) 、 (e) 細孔径

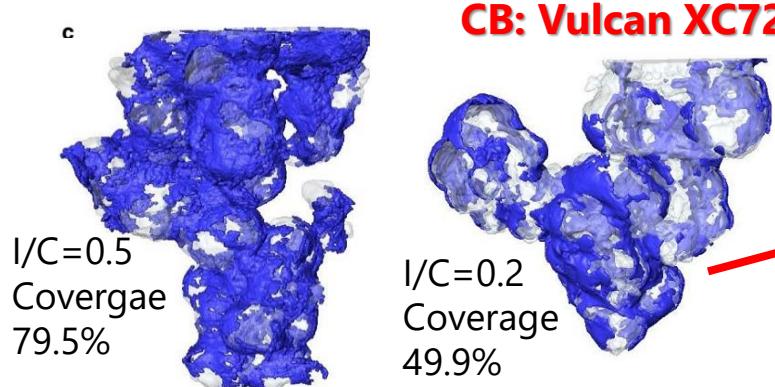
- G.Inoue et al.,  
 J. Power Sources,  
 439, 227060 (2019)  
**⇒Vulcan**

- K.Park et al.,  
 J. Power Sources Adv.,  
 15, 100096 (2022)  
**⇒Ketjen**

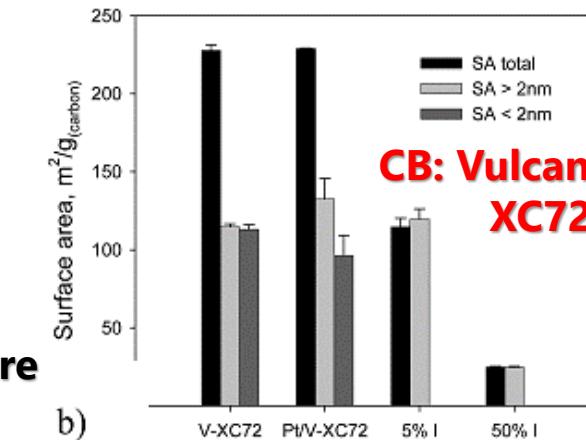
実材料の計測情報をもとに、担体三次元構造を計算空間に再現。

# アイオノマー被覆モデル

アイオノマーの直接観察 (HAADF-STEM)  
M. Lopez-Haro et al., Nature comm. 6229 (2014)

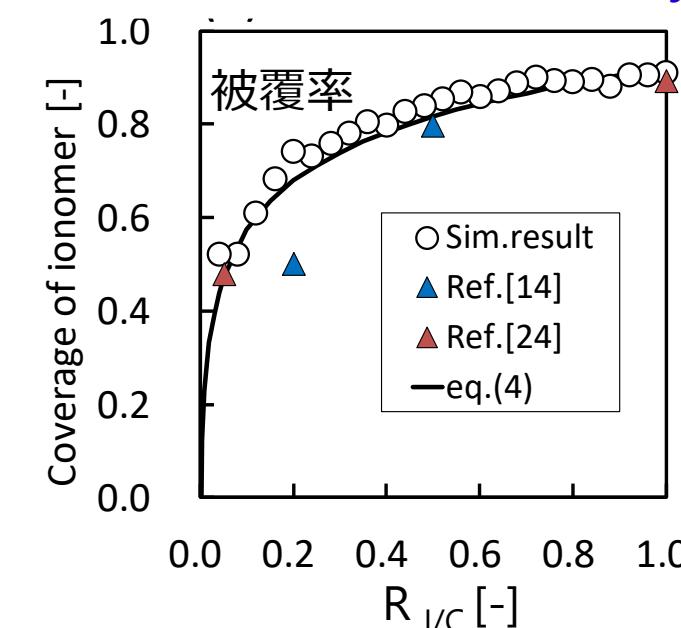
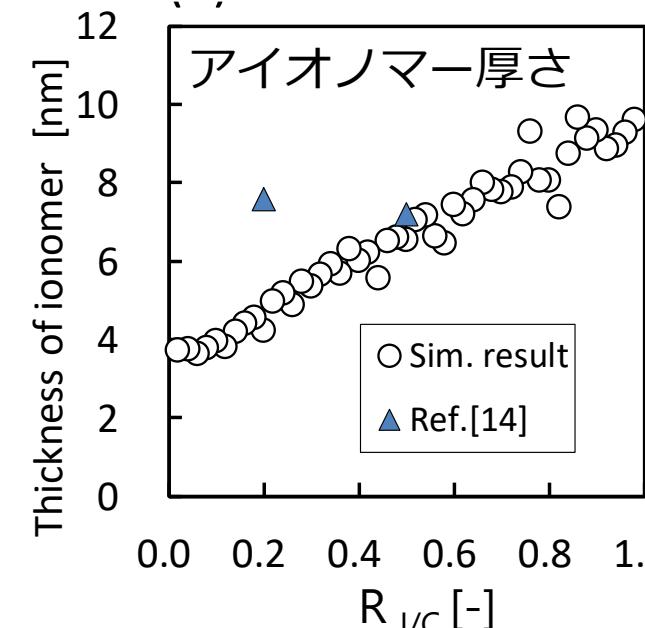
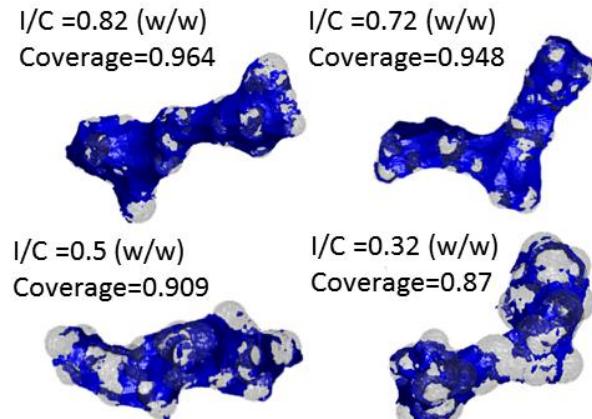


窒素吸着による細孔径評価  
T. Soboleva et al., Applied mat. & int. 2(2), 375 (2010)



- G.Inoue et al.,  
J. Power Sources,  
439, 227060 (2019)  
→Vulcan
- K.Park et al.,  
J. Power Sources Adv.,  
15, 100096 (2022)  
→Ketjen

## 模擬V-XC72上の アイオノマー被覆の再現



担体三次元構造から、アイオノマー被覆状態を予測

触媒層構造内:酸素、水蒸気、プロトン、電子の輸送計算と電極反応式を連成

酸素輸送式  $0 = \nabla \cdot (D_{O_2}^{\text{eff}} \nabla C_{O_2}) - \frac{i}{4F}$

水蒸気輸送式  $0 = \nabla \cdot (D_{H_2O}^{\text{eff}} \nabla C_{H_2O}) + \frac{i}{2F}$

Butler-Volmer式  $i = i_0^{\text{ref}} a_{\text{Pt}}^{\text{eff}} \left( \frac{C_{O_2}^{\text{e}}}{C_{O_2}^{\text{ref}}} \right)^{\gamma} \exp \left( \frac{-n\alpha_c F}{RT} \eta_{\text{local}} \right) (1 - \theta_{\text{PtOx}}) \exp \left( \frac{-\omega \theta_{\text{PtOx}}}{RT} \right)$

チャネル-Pt表面間の酸素輸送  $E - \left( \frac{\Phi_e^{\text{c}}}{\Phi_p^{\text{c}}} - \frac{\Phi_p^{\text{c}}}{\Phi_e^{\text{c}}} \right)$

電子電位 プロトン電位

プロトン輸送式  $i = \nabla \cdot (\sigma_p^{\text{eff}} \nabla \Phi_p)$

電子輸送式  $-i = \nabla \cdot (\sigma_e^{\text{eff}} \nabla \Phi_e)$

酸素輸送抵抗:アイオノマーへの溶解拡散、二次細孔内拡散を考慮

反応速度式  $\frac{i}{4F} = \frac{C_{O_2}^{\text{void}} a_{\text{Pt}}^{\text{eff}} \exp \left( \frac{-n\alpha F}{RT} \eta \right) (1 - \theta_{\text{PtOx}}) \exp \left( \frac{-\omega \theta_{\text{PtOx}}}{RT} \right)}{\frac{H}{RT} \left\{ \frac{a_{\text{Pt}}^{\text{eff}} dr \exp \left( \frac{-n\alpha F}{RT} \eta \right) (1 - \theta_{\text{PtOx}}) \exp \left( \frac{-\omega \theta_{\text{PtOx}}}{RT} \right)}{D_{O_2}^{\text{ion}}} \frac{V^{\text{box}}}{A^{\text{ion}}} + \frac{4F C_{O_2}^{\text{ref}}}{i_0^{\text{ref}}} \right\}}$

担体細孔内酸素拡散

$$0 = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left( r^2 D_{O_2}^{\text{water}} \frac{\partial C_{O_2}}{\Delta r} \right) - \frac{i^r}{4F}$$

担体内物質輸送の影響

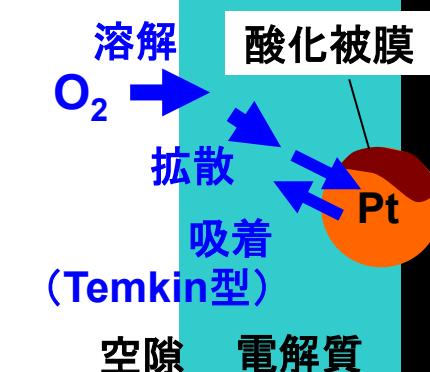
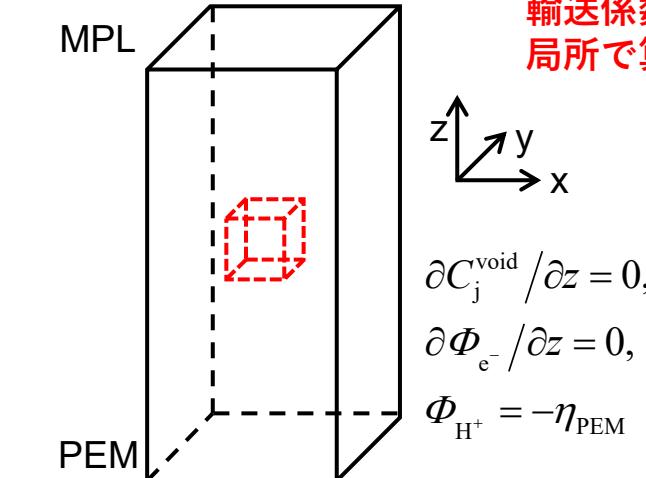
アイオノマー厚さの影響

独自技術: マルチブロック法

$$C_{O_2}^{\text{void}} = C_{O_2}^{\text{MPL-CL}}, \quad C_{H_2O}^{\text{void}} = C_{H_2O}^{\text{MPL-CL}}$$

$$\partial \Phi_{H^+} / \partial z = 0, \quad \Phi_{e^-} = V_{\text{cell}}$$

空間粗視化し、輸送係数の局所で算出



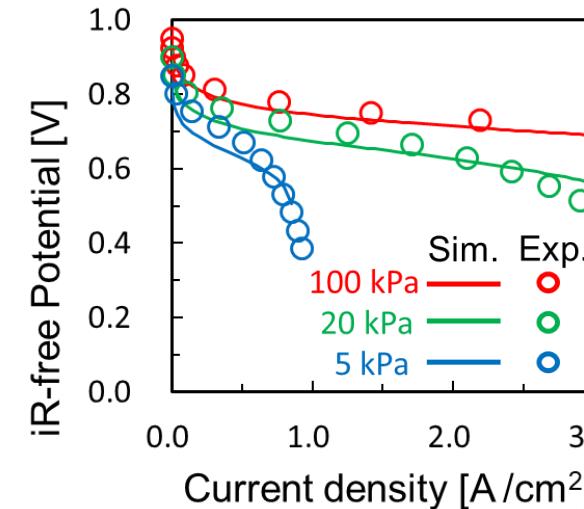
二次細孔形態、一次細孔構造、アイオノマー被覆形態を反映した計算

## 計算手法

Int. J. Hydrogen Energy, 44, 32170 (2019).  
 J. Electrochem. Soc. 167 013544 (2020)  
 Int. J. Hydrogen Energy, 47(25) 2022, 12665

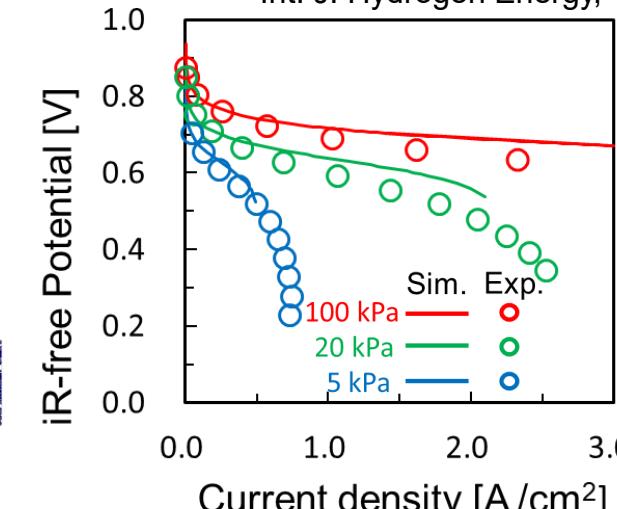
### RH80のPt担持量,I/C違いのIV酸素分圧依存性

Sample1  
 I/C: 1.0  
 Pt担持量:  
 $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$   
 空隙率:  
 0.34  
 CL厚さ:  
 7.7  $\mu\text{m}$

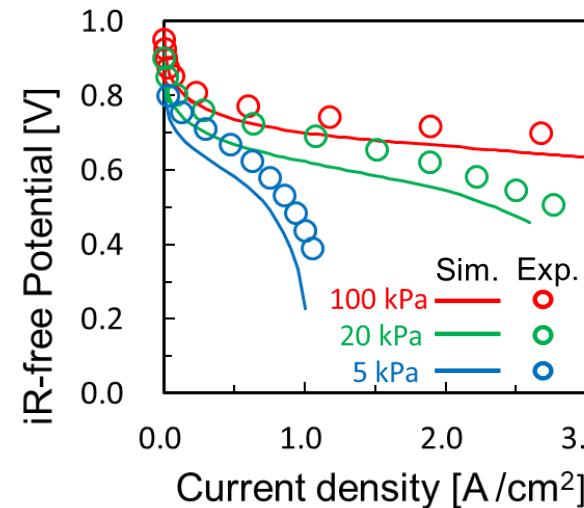


Sample2

I/C: 1.0  
 Pt担持量:  
 $0.05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$   
 空隙率:  
 0.34  
 CL厚さ:  
 1.9  $\mu\text{m}$

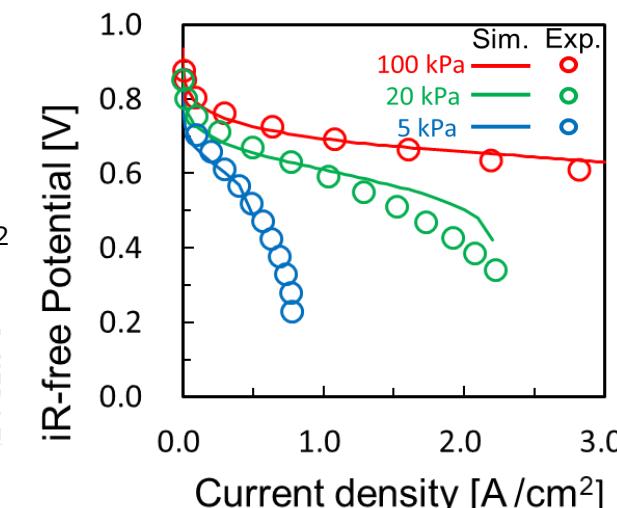


Sample3  
 I/C: 0.5  
 Pt担持量:  
 $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$   
 空隙率:  
 0.57  
 CL厚さ:  
 9.6  $\mu\text{m}$



Sample4

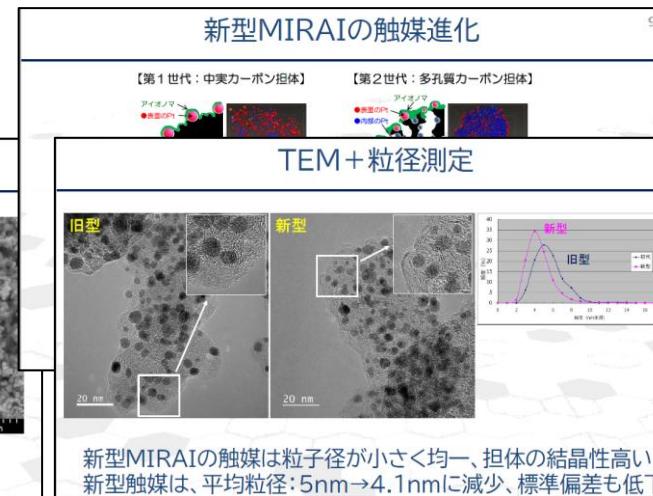
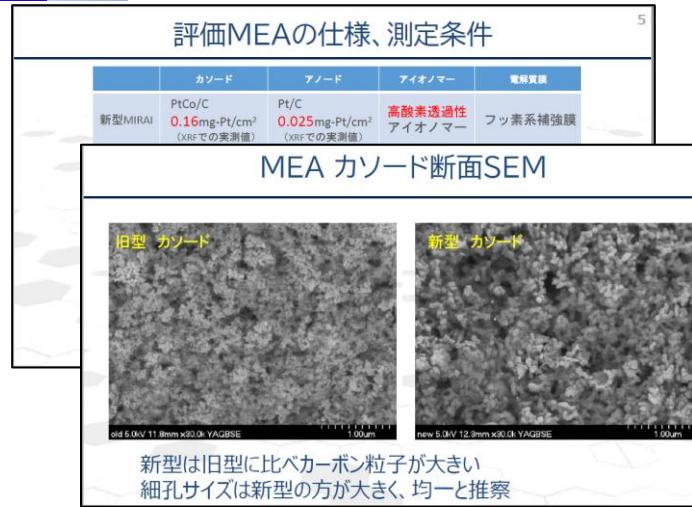
I/C: 0.5  
 Pt担持量:  
 $0.05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$   
 空隙率:  
 0.56  
 CL厚さ:  
 2.2  $\mu\text{m}$



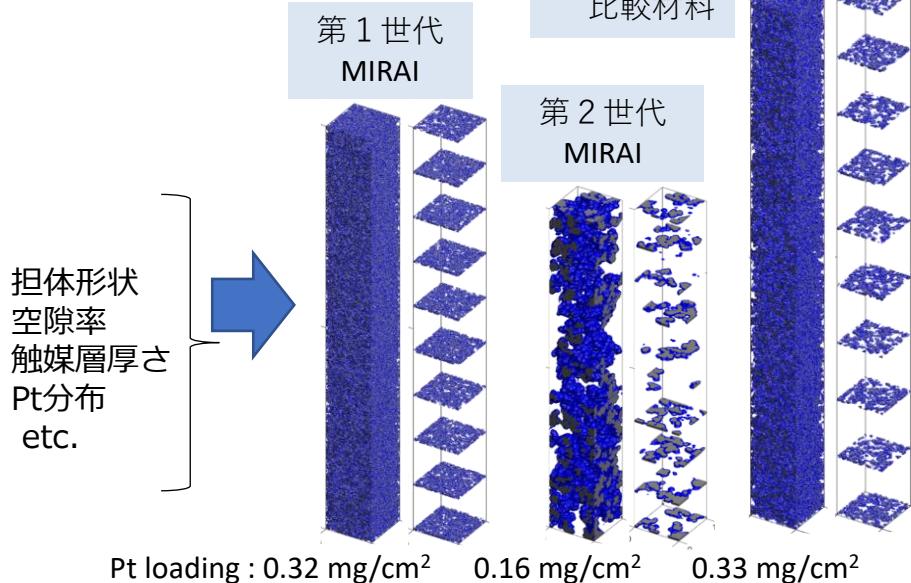
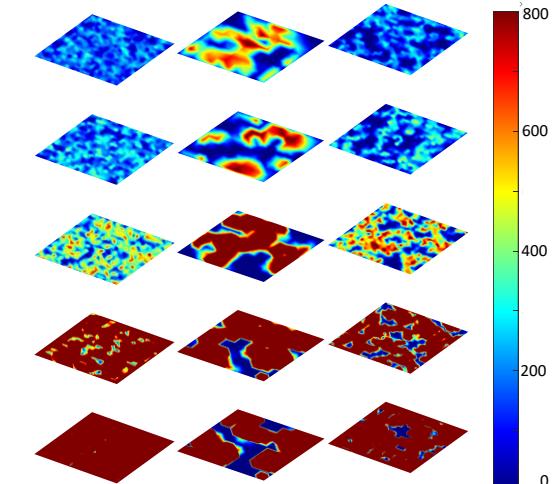
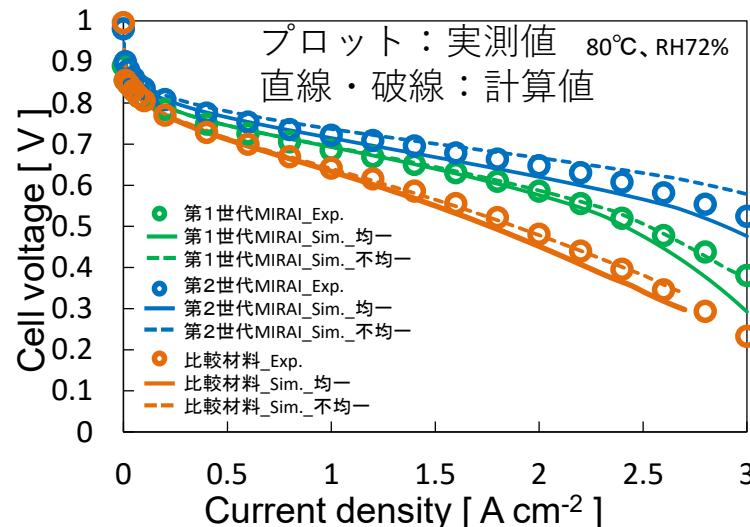
発電特性の妥当性評価、I/C比、Pt目付、担体種の影響反映

# 計算結果例、比較検証 (MIRAI比較)

10/15



## 第4回オープンシンポジウム評価解析プラットフォーム 新型MIRAI解析 計画と進捗状況 (2022/4/20) (FC-Cubic講演)



Pt loading : 0.32 mg/cm<sup>2</sup> 0.16 mg/cm<sup>2</sup> 0.33 mg/cm<sup>2</sup>

- 触媒仕込み条件
- 担体構造
- 凝集形状
- Pt粒子径分布



これらを反映した  
反応輸送計算

実材料・実セル計測情報を基に検証 (第1, 第2世代MIRAI, 比較材料)

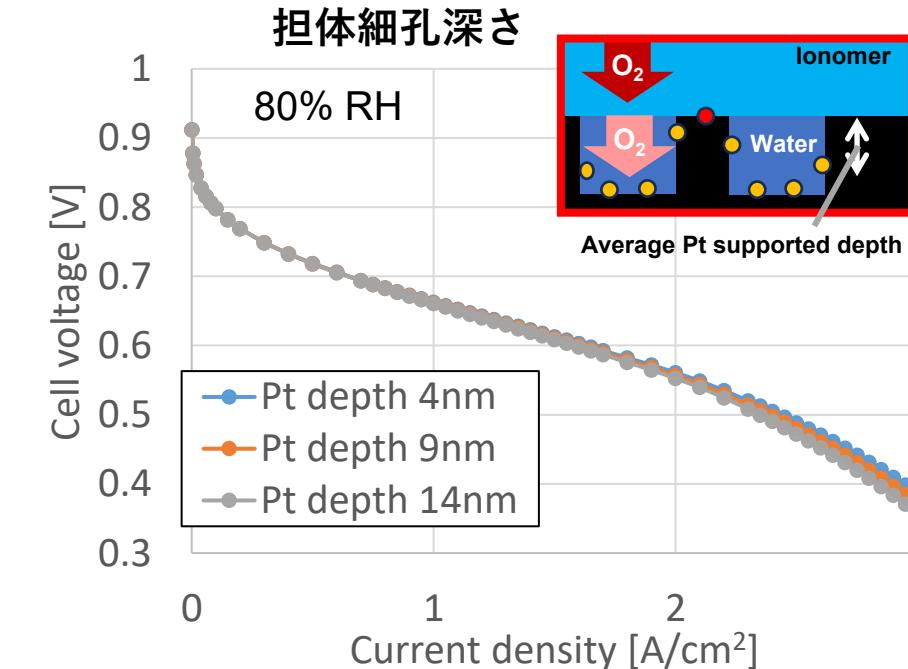
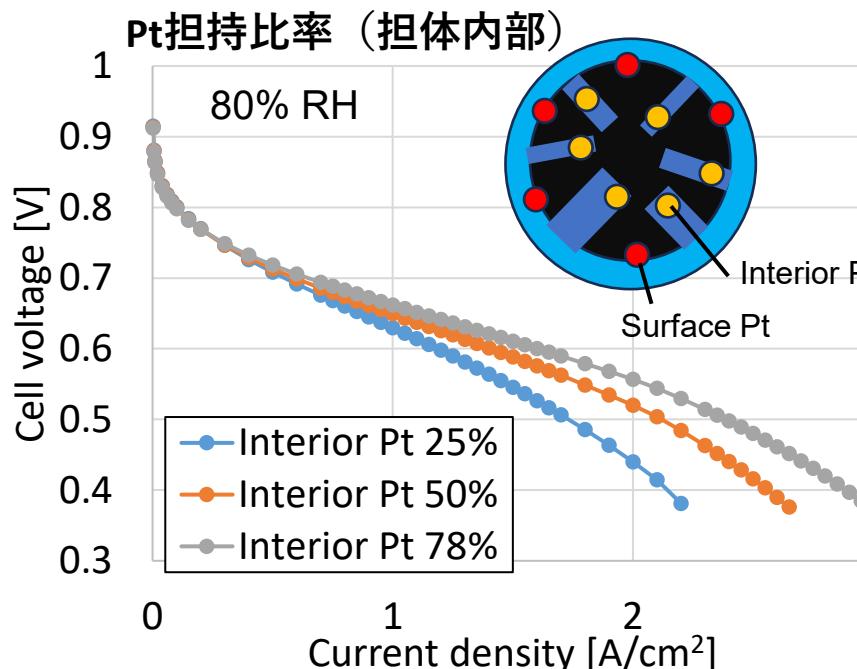
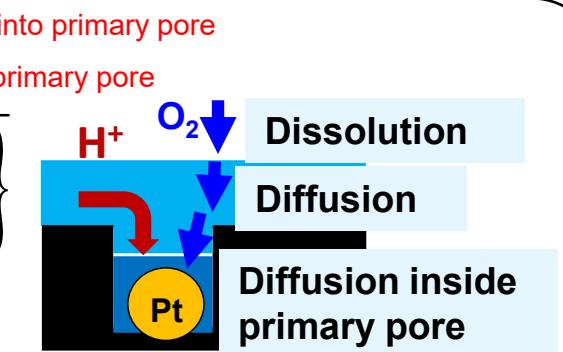
# 多孔性担体のモデル化

## B.V. equation interior of carbon

$$\frac{i_{in}}{4F} = \frac{C_{O_2}^{void} \exp\left(\frac{-n\alpha F}{RT} \eta\right)}{H_{in} \left\{ \exp\left(\frac{-n\alpha F}{RT} \eta\right) \left( \frac{dr}{D_{O_2}^{ion}} + \frac{dr'}{D_{O_2}^{ion\ pore}} + \frac{dr''}{D_{O_2}^{pore}} \right) \frac{1}{a_{Pt,in}^{eff}} + \frac{4FC_{O_2}^{ref}}{a_{Pt,in}^{eff} i_{0,in}^{ref}} \right\}}$$

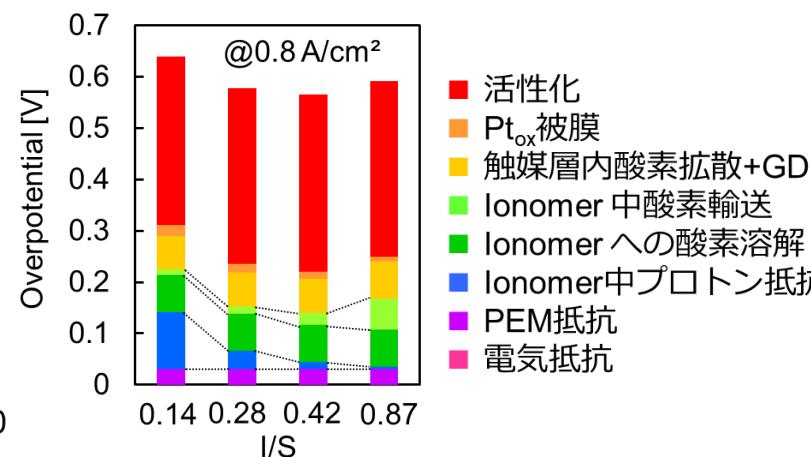
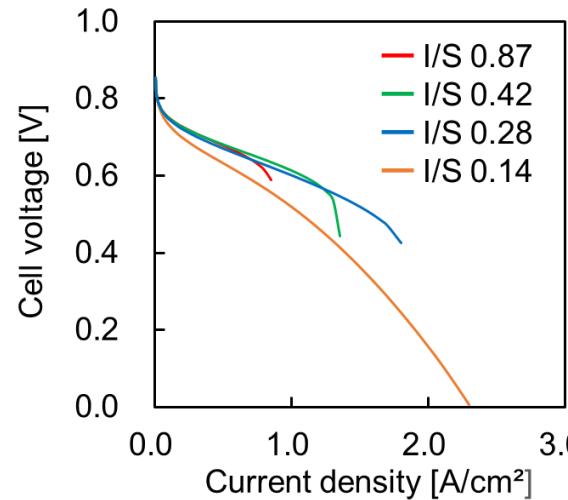
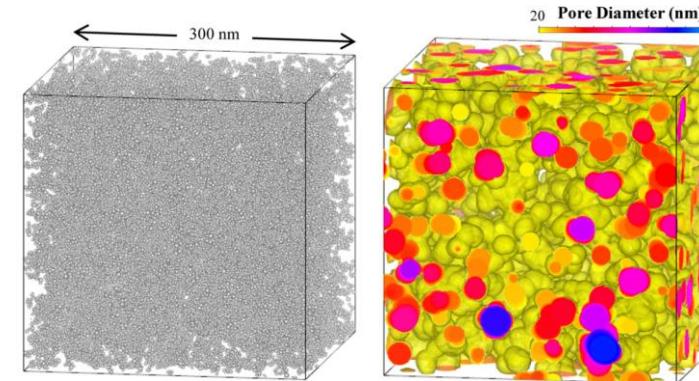
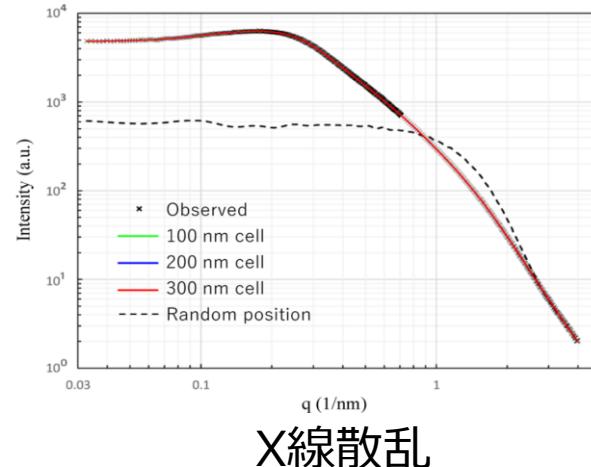
Ionomer penetration length into primary pore  
 Diffusion length of primary pore  
 Gas diffusion resistance inside primary pore  $a_{Pt,in}^{eff}$   
 Effective ECSA inside of carbon  $a_{Pt,in}^{eff}$   
 Proton resistance inside primary pore  $\sigma_{H^+}$

$$\eta = E - (\Phi_c^c - \Phi_p^{c'}) \quad \Phi_p^{c'} = \Phi_p^c - \frac{i_{in}}{a_{Pt,in}^{eff}} \times \left( \frac{dr'}{\sigma_{H^+}^{ionomer}} + \frac{dr''}{\sigma_{H^+}^{water}} \right)$$



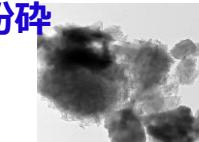
担体内部細孔の構造特性の感度解析、材料開発への展開

## 山梨大（柿沼先生）開発触媒の計算

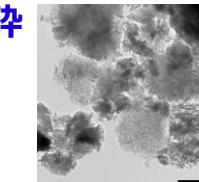


## 高多孔性担体対象の計算とメカニズム解明

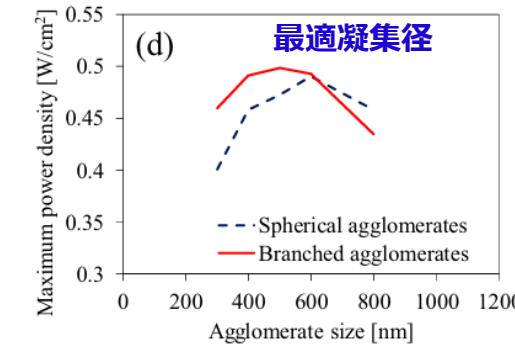
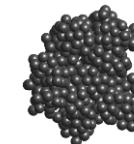
### 未粉碎



### 粉碎

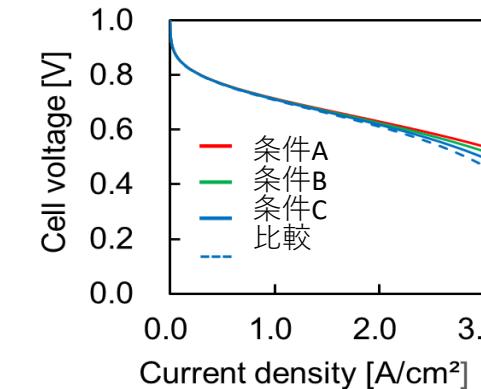


### 模擬構造

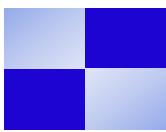


- 小凝集体、酸素拡散が支配的  
⇒ 空隙率低下、Knudsen拡散抵抗大
- 大凝集体、プロトン伝導が支配的  
⇒ 触媒層厚大、凝集体内輸送抵抗

## NEDO Proj.開発触媒の計算



- ① MAの実測値より速度パラメータ算出
- ② 担体特性に合わせた最適構造条件検討
- ③ 触媒層以外の周辺材料設計も検討



# 劣化計算 (担体構造・Pt粒子径変化)

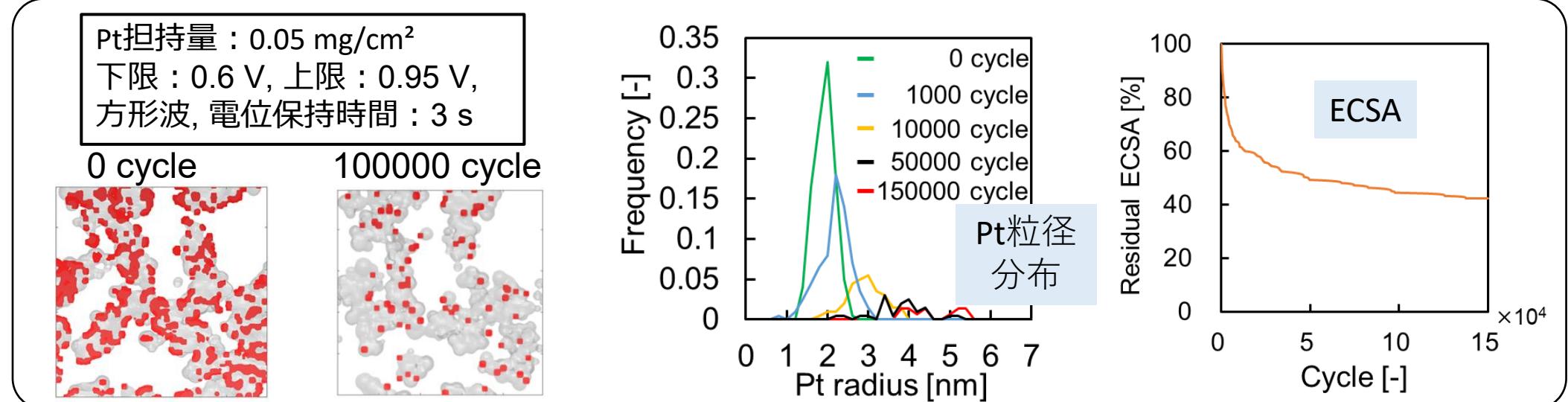
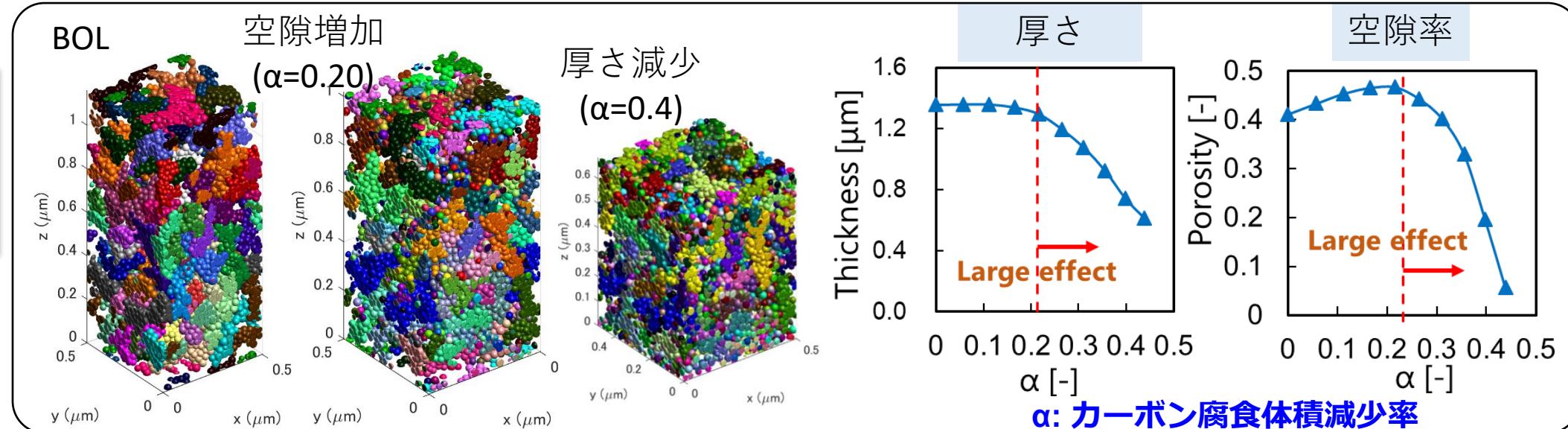
13/15

個別要素法  
DEMを用いた  
CB腐食による  
動的構造解析

担体腐食率と  
厚さ、空隙率変化  
の関係を把握

Pt粒子間  
ネットワーク  
モデルによる  
粒径変化解析

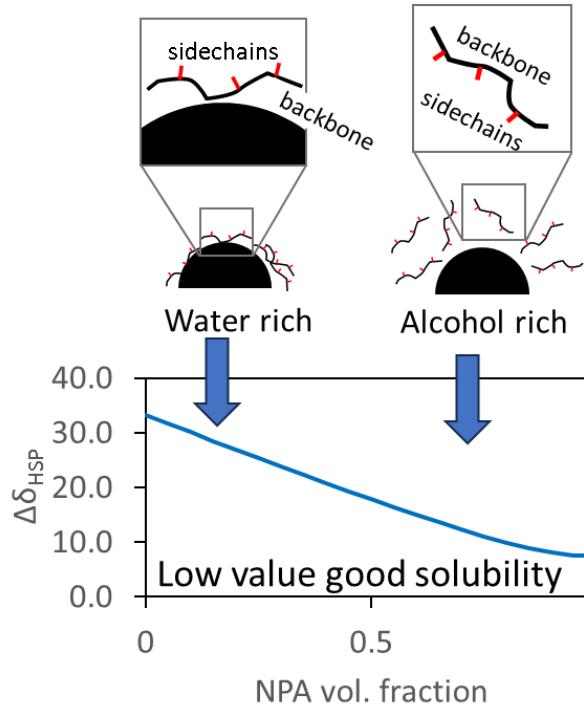
電位サイクルと  
粒子径分布、  
ECSA変化  
の関係を把握



担体劣化による触媒層構造の動的変化、Pt粒子の粗大化を再現。EOL性能予測へ

# インク凝集計算

## 個別要素法 (DEM) を用いた計算

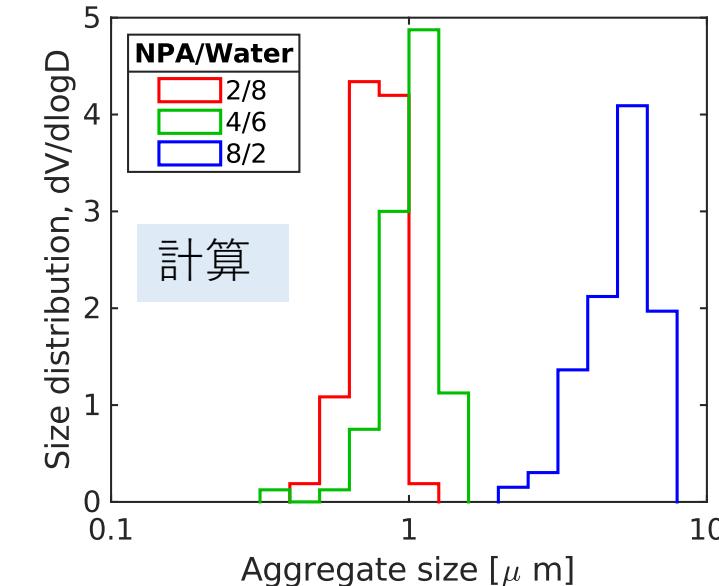
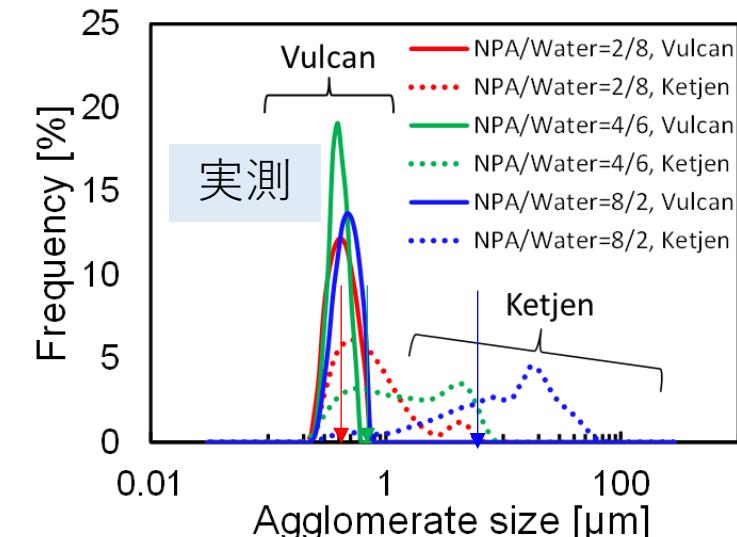
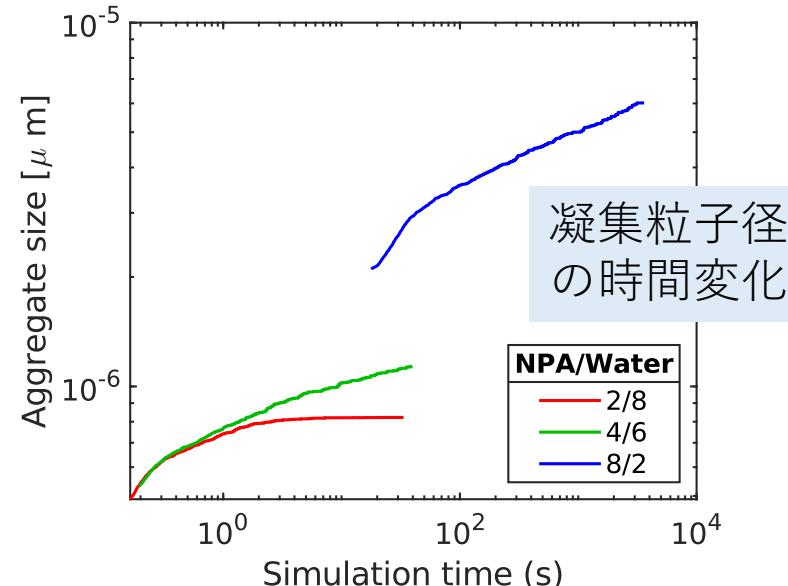
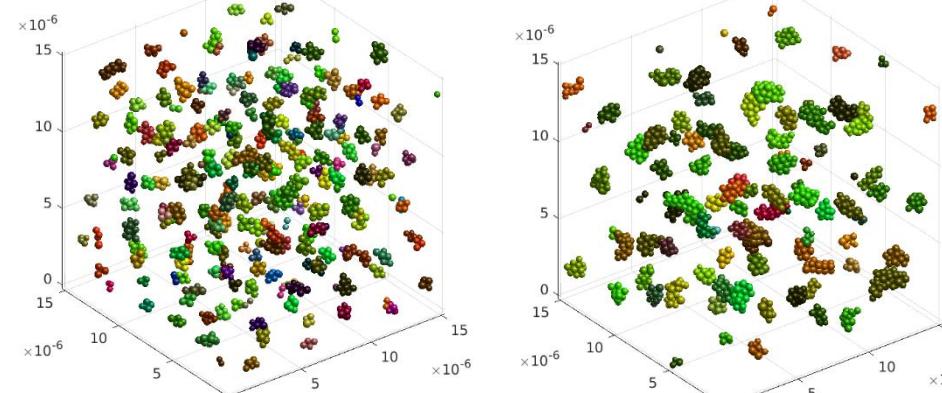


ハンセン溶解度パラメータと  
アイオノマー被覆率の関係を反映

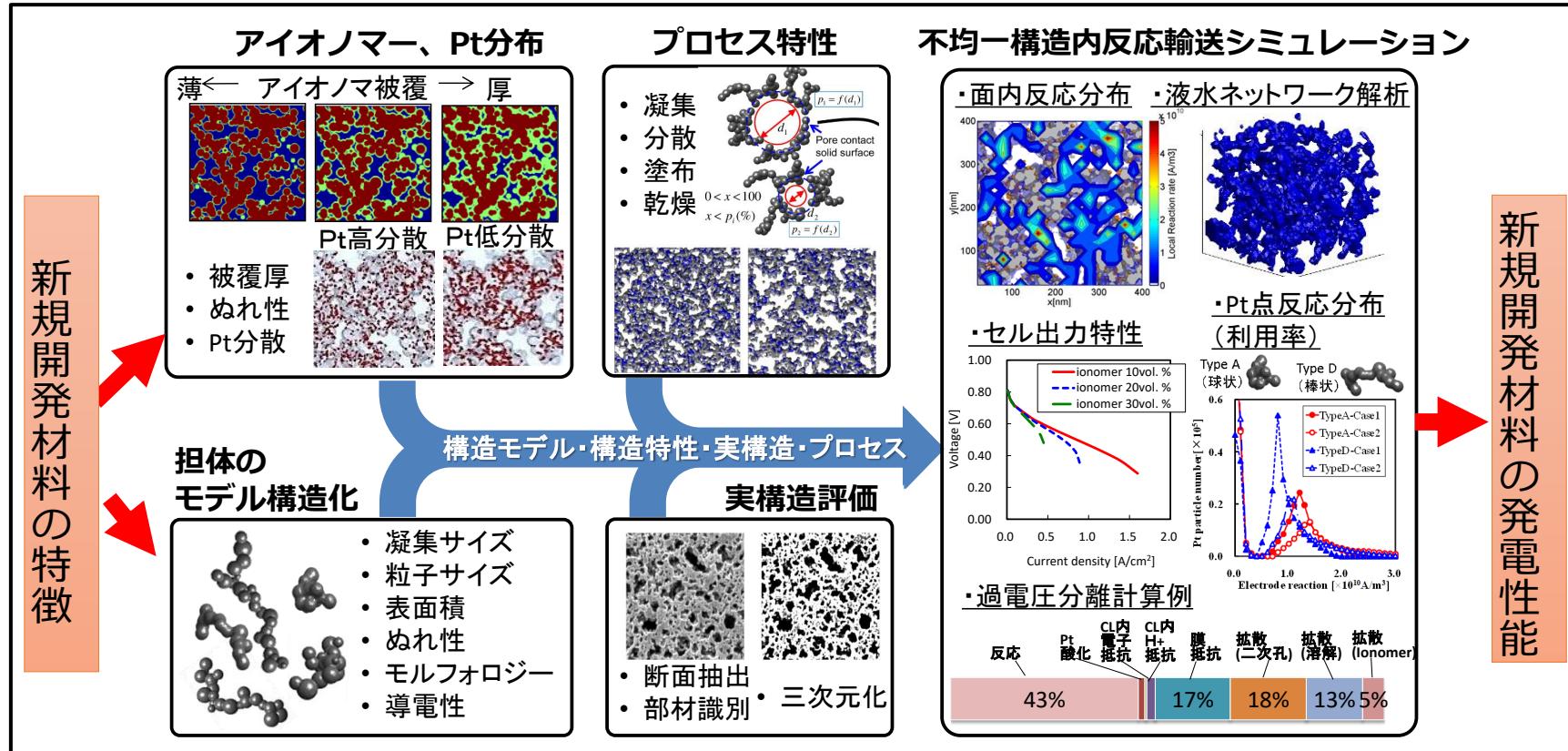
溶媒組成 ⇒ 吸着 ⇒ 斥力効果

$$F_{\text{poly}} = c_1 k_{\text{IC}} \frac{r_p r_n}{L_{p,n}^2} e^{\Delta\delta_{HSP}/c_2}$$

Ketjen-black I/C : 0.85  
NPA/Water 2/8



湿式プロセスにおける分散溶媒中の粒子凝集の再現。溶媒条件の検討



- 新規材料の構造、特性の数値情報から、**発電特性を予測**
- 新規材料の性能を最大限発揮する条件を**高速に探索**
- 各種条件の感度評価から、新規材料の**開発指針立案**
- 少量サンプルでMEA化困難でも、**システム検討へ展開**

メソスケール計算による、材料からシステム開発への“橋渡し”