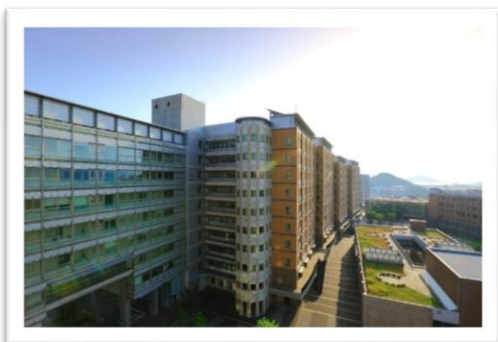


2025/9/26

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

触媒層内メゾスケール計算による構造設計支援

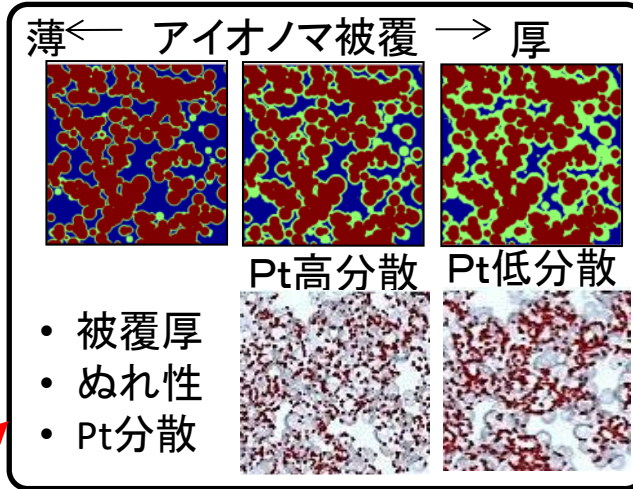


九州大学 大学院工学研究院
化学工学部門 教授 井上 元

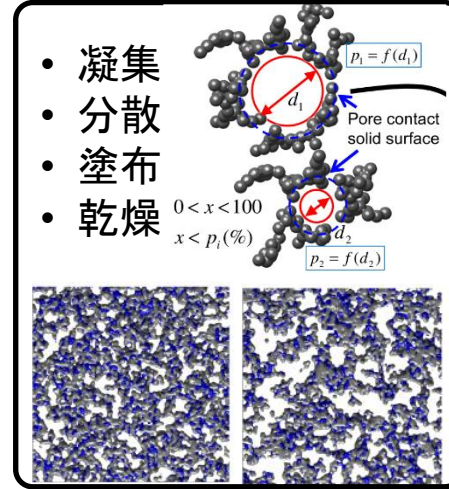
新規開発材料の特徴

新規開発材料の発電性能

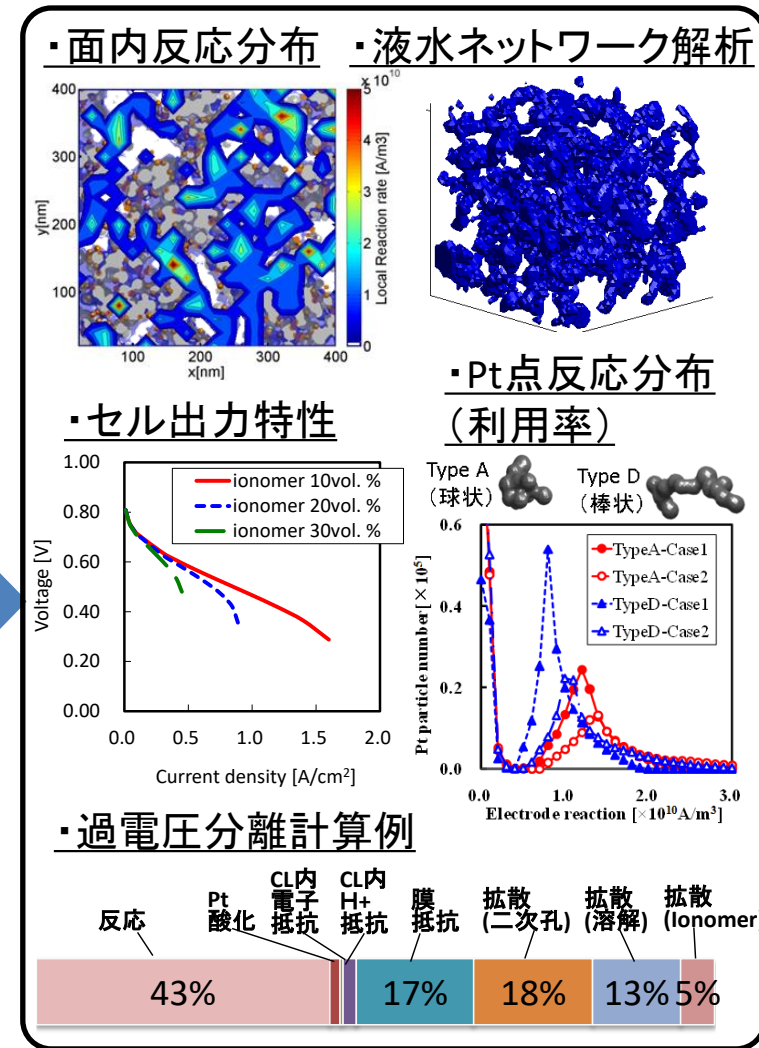
アイオノマー、Pt分布



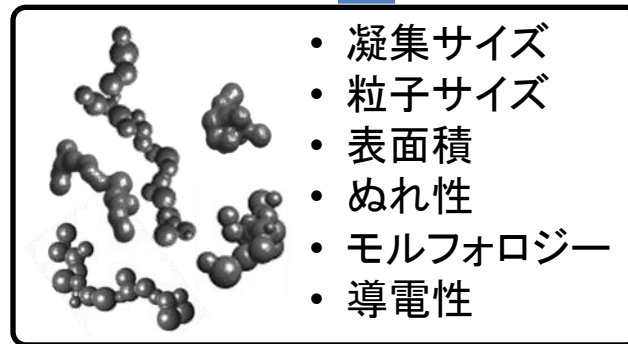
プロセス特性



不均一構造内反応輸送シミュレーション

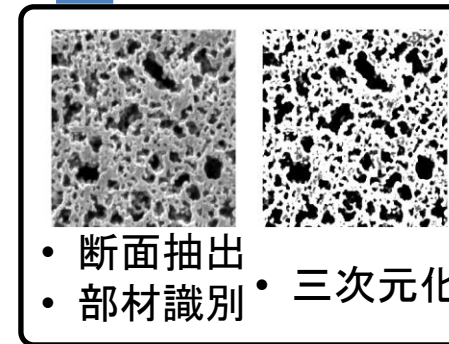


担体のモデル構造化



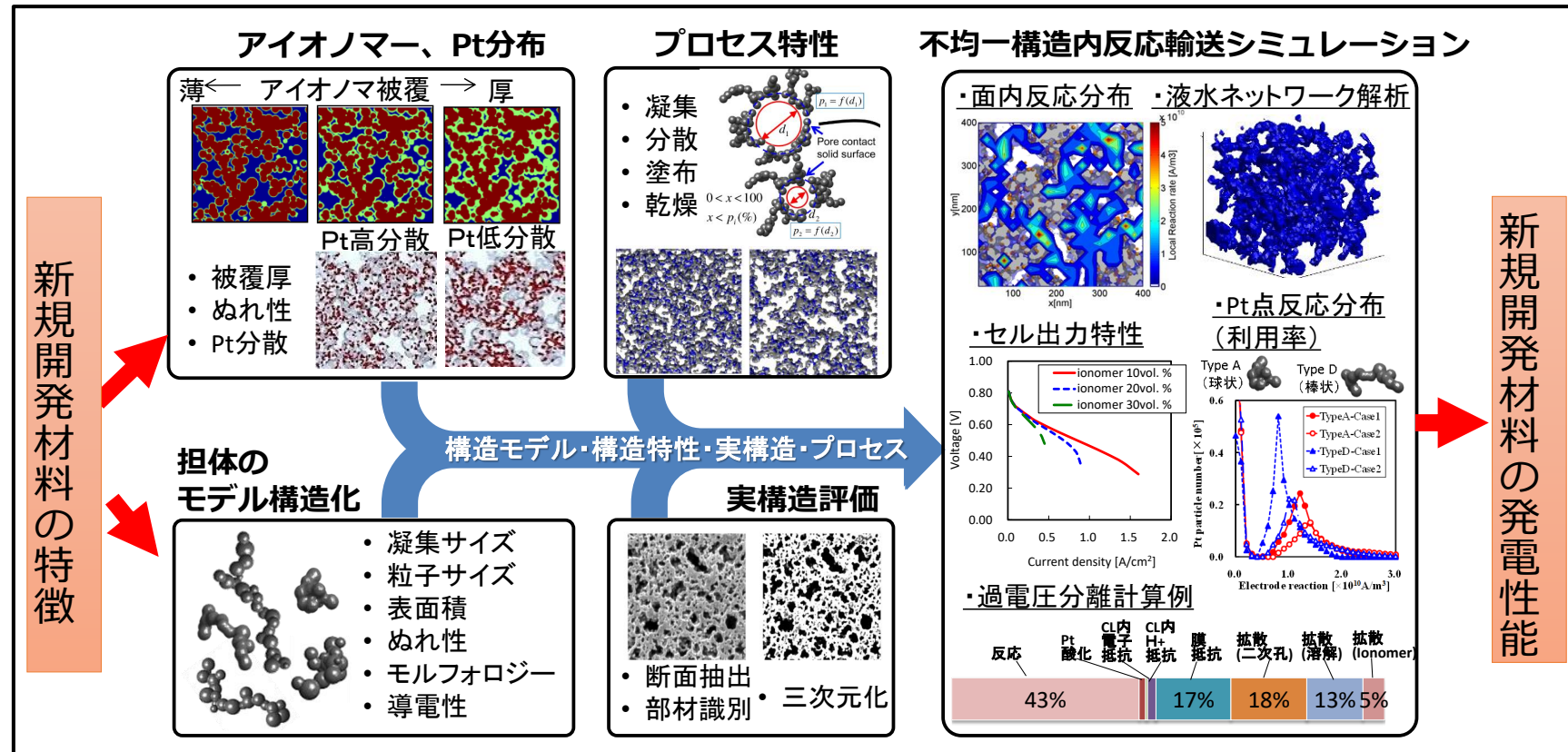
構造モデル・構造特性・実構造・プロセス

実構造評価



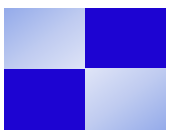
シミュレーションを活用し、新規材料の特徴から発電性能を予測。

本シミュレーターの狙い

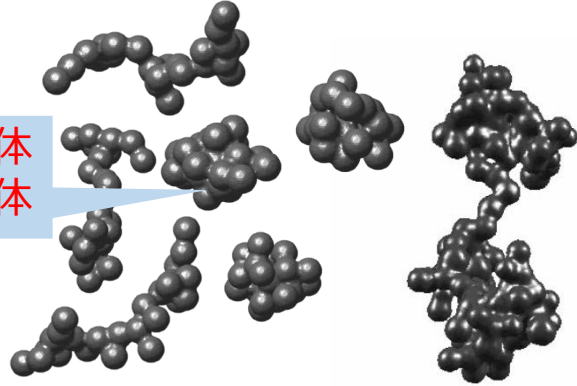


- 新規材料の構造、特性の数値情報から、**発電特性を予測**
- 新規材料の性能を最大限発揮する条件を**高速に探索**
- 各種条件の感度評価から、新規材料の**開発指針立案**
- 少量サンプルでMEA化困難でも、**システム検討へ展開**

メゾスケール計算による、材料からシステム開発への“橋渡し”

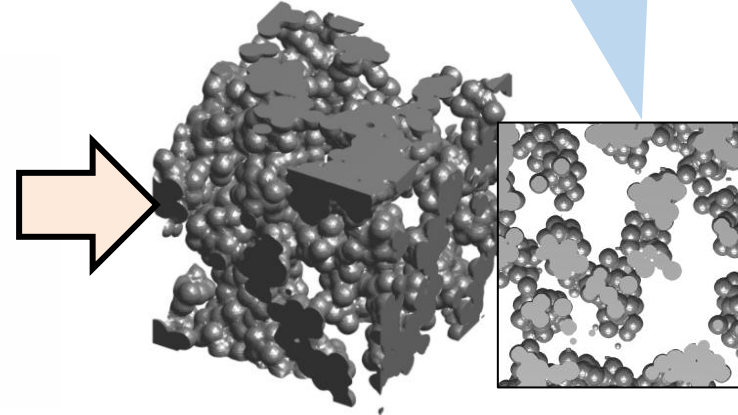


(1) 触媒担体構造作製



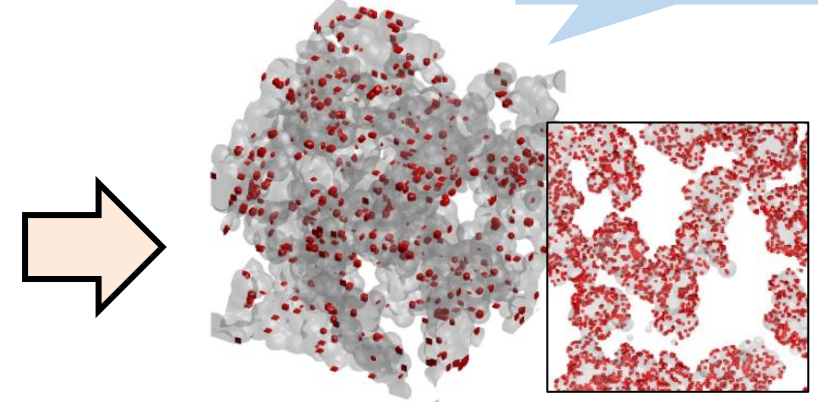
各担体構造を複数作製
(現在 1 材料で 100 個作製)

(2) 担体充填



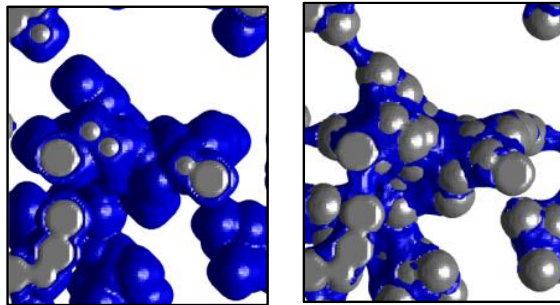
空隙率やPt loadingを設定値
として担体を充填

(3) Pt粒子担持



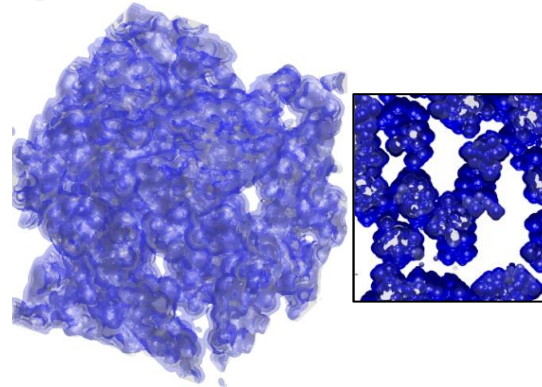
Pt loading、Pt粒子径を
もとに配置(担体内外)

(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



(6) 構造特性推算と反応輸送解析へ

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

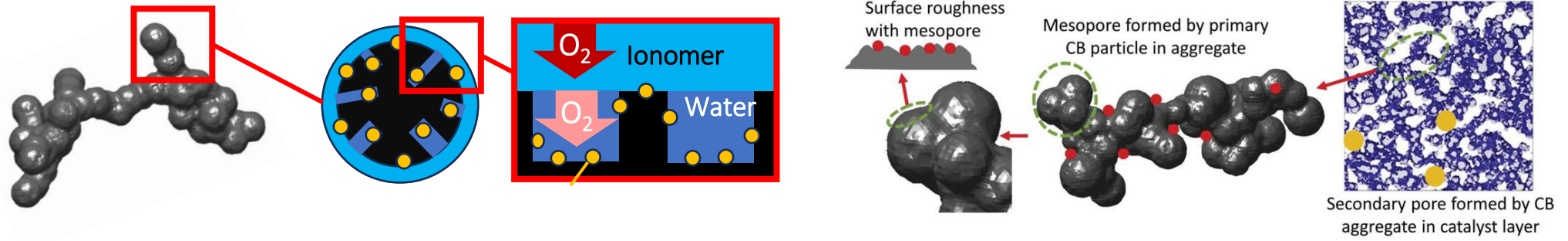
ORR反応性能

- ・ 出力特性
- ・ 反応分布 (Pt利用率)

物性反映



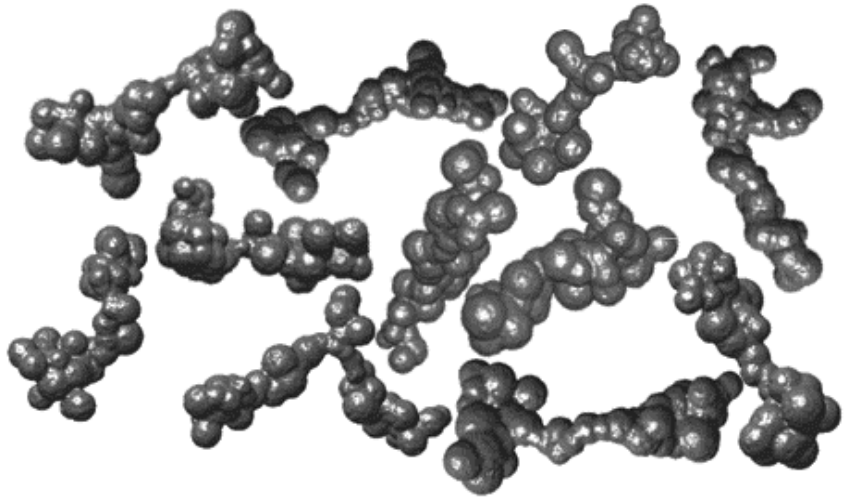
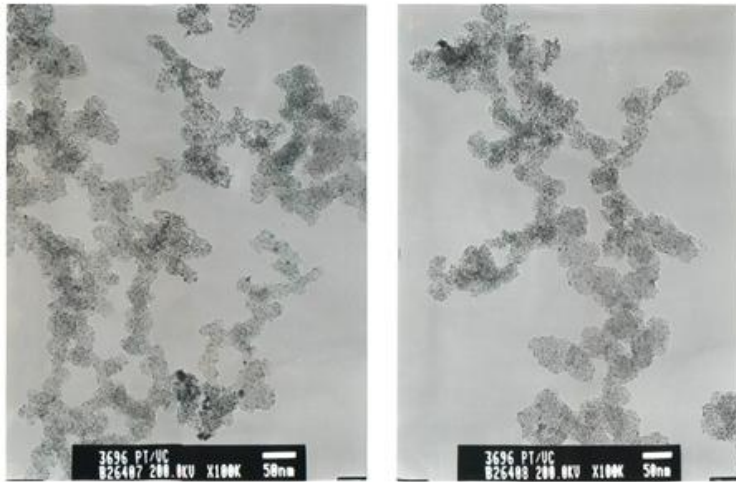
Q:触媒層全体の物質輸送性向上において、担体構造はどのように影響するのか？



- 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
- e: 担体間電子伝導： 粒子径、接触状態

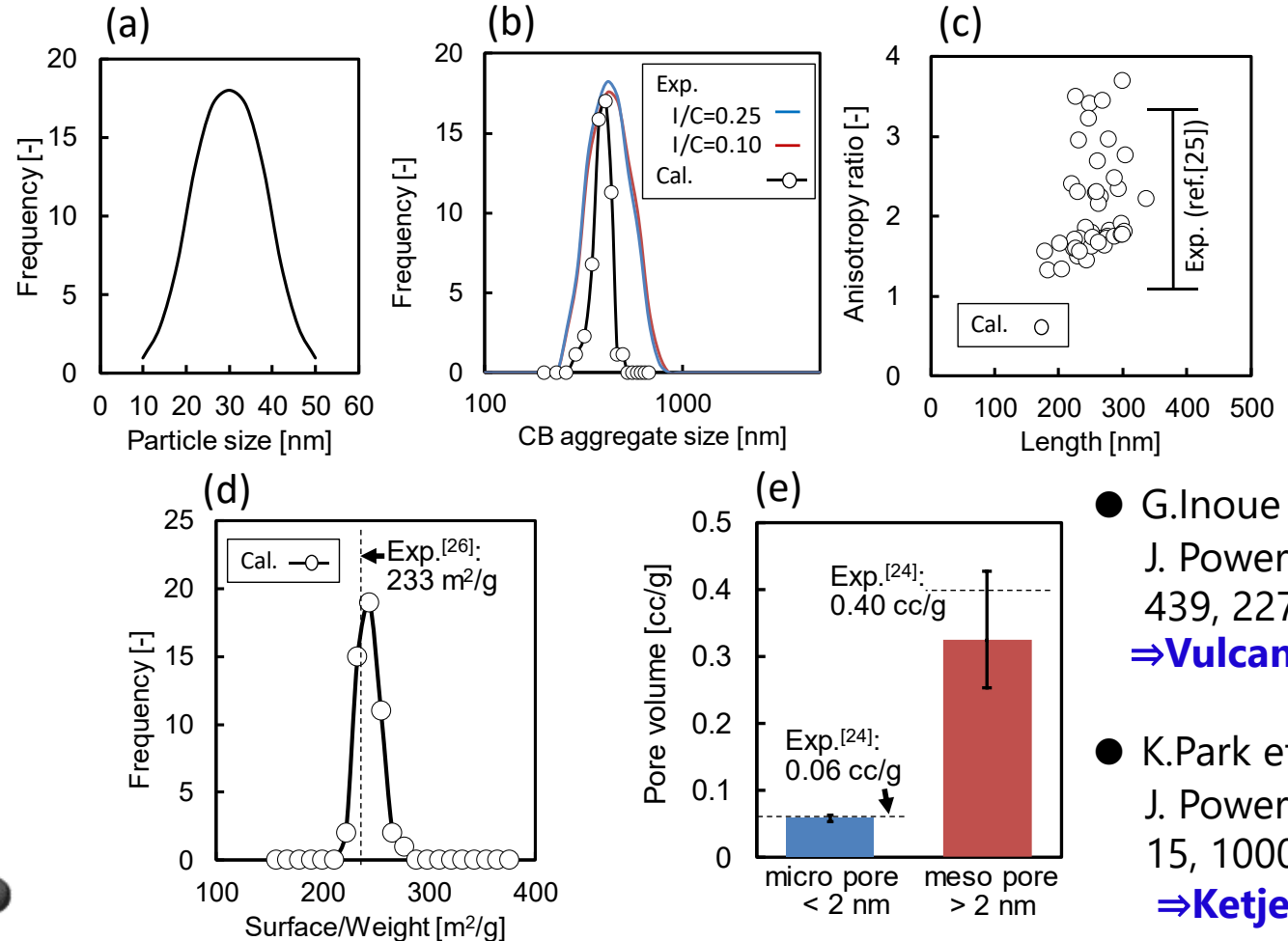
※これらの影響は、
MEAプロセス、I/C比、
操作条件で異なる。

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



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

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

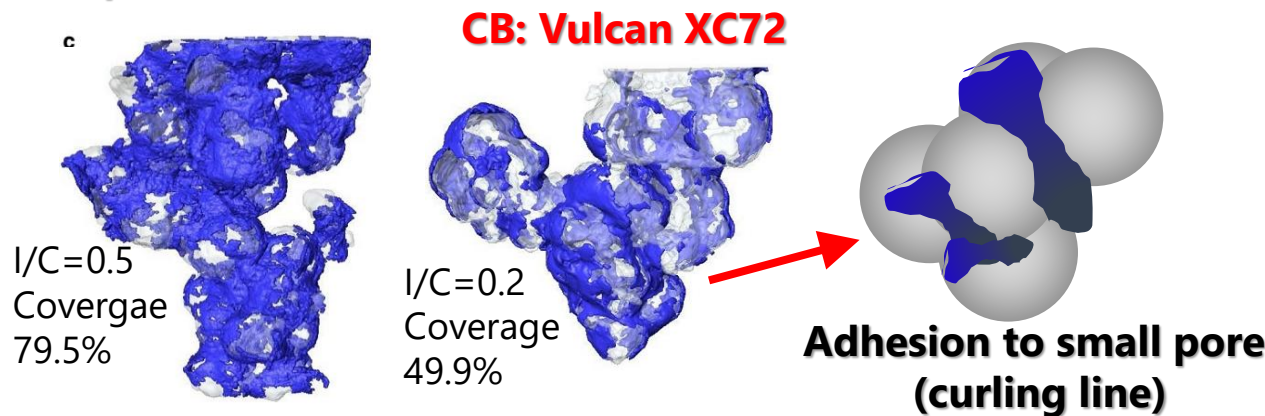
実担体と模擬担体の構造特性の比較

(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

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。

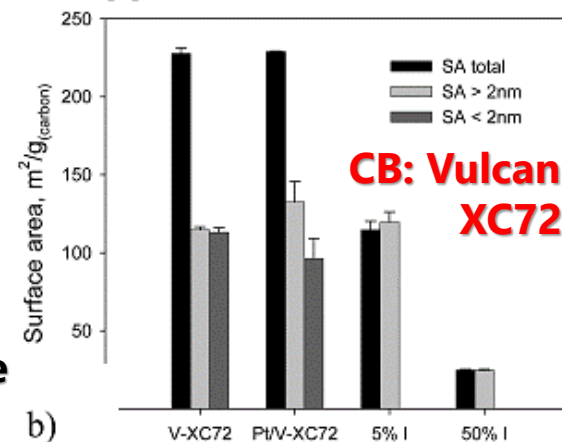


アイオノマーの直接観察 (HAADF-STEM)
M. Lopez-Haro et al., Nature comm. 6229 (2014)



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

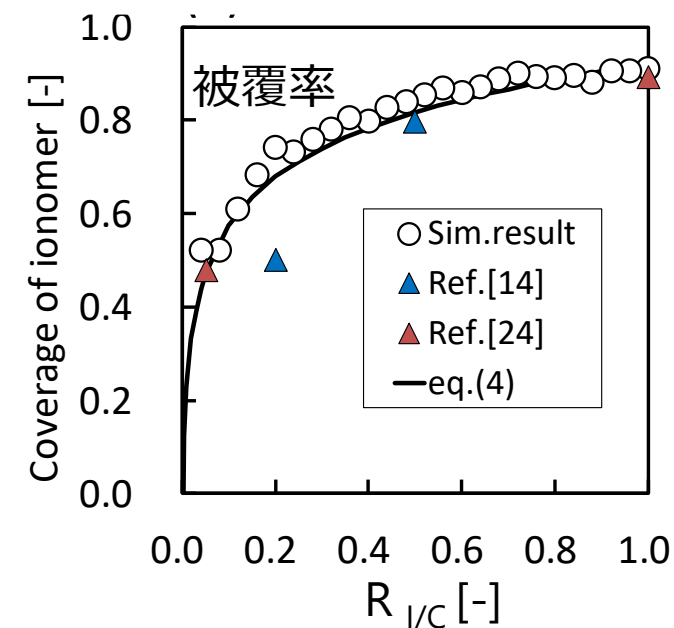
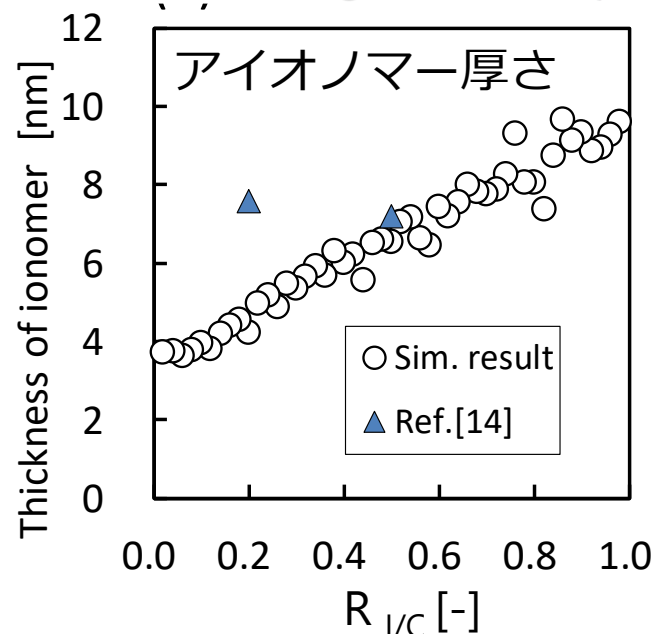
模擬V-XC72上の
アイオノマー被覆の再現

I/C = 0.82 (w/w)
Coverage=0.964

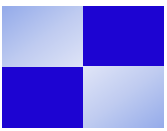
I/C = 0.72 (w/w)
Coverage=0.948

I/C = 0.5 (w/w)
Coverage=0.909

I/C = 0.32 (w/w)
Coverage=0.87



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

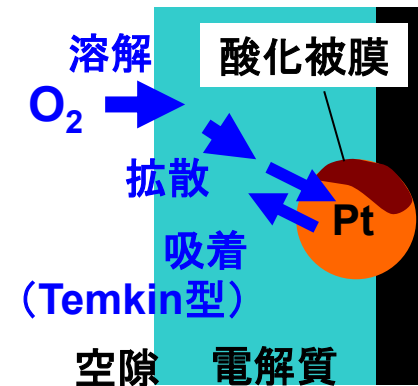
$$\begin{aligned} \text{酸素輸送式} \quad & 0 = \nabla \cdot (D_{O_2}^{\text{eff}} \nabla C_{O_2}) - \frac{i}{4F} & \text{プロトン輸送式} \quad & i = \nabla \cdot (\sigma_p^{\text{eff}} \nabla \Phi_p) \\ \text{水蒸気輸送式} \quad & 0 = \nabla \cdot (D_{H_2O}^{\text{eff}} \nabla C_{H_2O}) + \frac{i}{2F} & \text{電子輸送式} \quad & -i = \nabla \cdot (\sigma_e^{\text{eff}} \nabla \Phi_e) \\ \text{Butler-Volmer式} \quad & i = i_0^{\text{ref}} a_{\text{Pt}}^{\text{eff}} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{\text{ref}}} \right)^{\gamma} \exp \left(\frac{-n\alpha_c F}{RT} \eta_{\text{local}} \right) (1 - \theta_{\text{PtOx}}) \exp \left(\frac{-\omega \theta_{\text{PtOx}}}{RT} \right) \\ & \text{チャンネル-Pt表面間の酸素輸送} \quad E - \left(\Phi_e^c - \Phi_p^c \right) \quad \text{Pt酸化} \\ & \text{電子電位} \quad \text{プロトン電位} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \text{反応速度式} \quad & \frac{i}{4F} = \frac{C_{O_2}^{\text{void}} a_{\text{Pt}}^{\text{eff}} \exp \left(\frac{-n\alpha F}{RT} \eta \right) (1 - \theta_{\text{PtOx}}) \exp \left(\frac{-\omega \theta_{\text{PtOx}}}{RT} \right)}{\frac{H}{RT} \left\{ \frac{a_{\text{Pt}}^{\text{eff}} \exp \left(\frac{-n\alpha F}{RT} \eta \right) (1 - \theta_{\text{PtOx}}) \exp \left(\frac{-\omega \theta_{\text{PtOx}}}{RT} \right)}{D_{O_2}^{\text{ion}}} V^{\text{box}} + \frac{4FC_{O_2}^{\text{ref}}}{i_0^{\text{ref}}} \right\}} \\ \text{担体細孔内酸素拡散} \quad & 0 = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 D_{O_2}^{\text{water}} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \right) - \frac{i^r}{4F} \\ & \text{担体内物質輸送の影響} \quad \text{アイオノマー厚さの影響} \end{aligned}$$

独自技術: マルチブロック法

$$\begin{aligned} C_{O_2}^{\text{void}} &= C_{O_2}^{\text{MPL-CL}}, \quad C_{H_2O}^{\text{void}} = C_{H_2O}^{\text{MPL-CL}} \\ \partial \Phi_{H^+} / \partial z &= 0, \quad \Phi_e^- = V_{\text{cell}} & \text{空間粗視化し、輸送係数の局所で算出} \\ \partial C_j^{\text{void}} / \partial z &= 0, \\ \partial \Phi_e^- / \partial z &= 0, \\ \Phi_{H^+} &= -\eta_{\text{PEM}} \end{aligned}$$



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

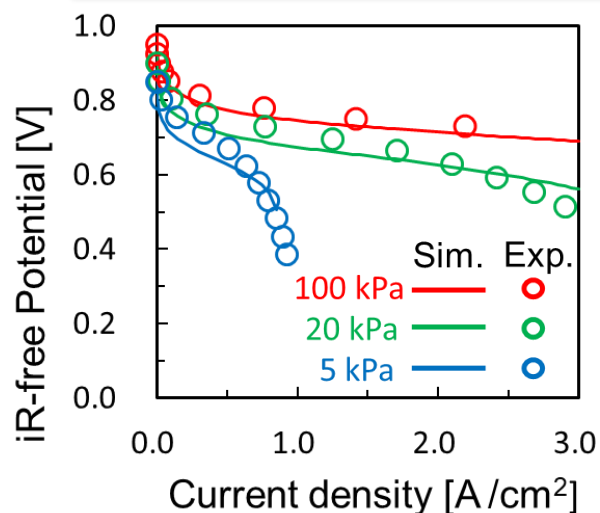
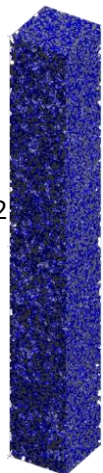


Int. J. Hydrogen Energy, 44, 32170 (2019).
J. Electrochem. Soc. 167 013544 (2020)
Int. J. Hydrogen Energy, 47(25) 2022, 12665

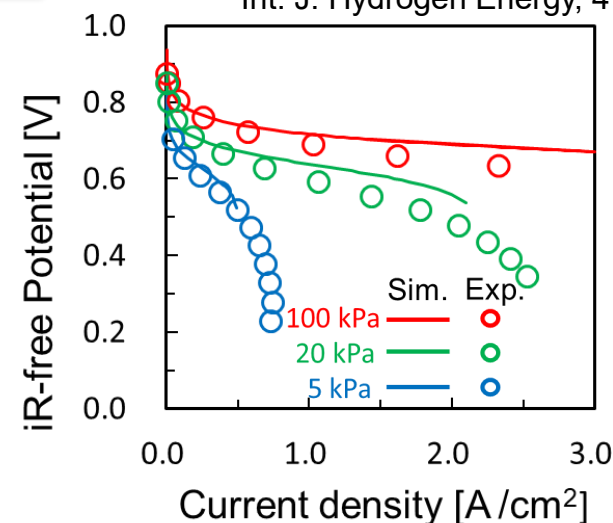
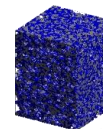
RH80のPt担持量,I/C違いのIV酸素分圧依存性

Sample1

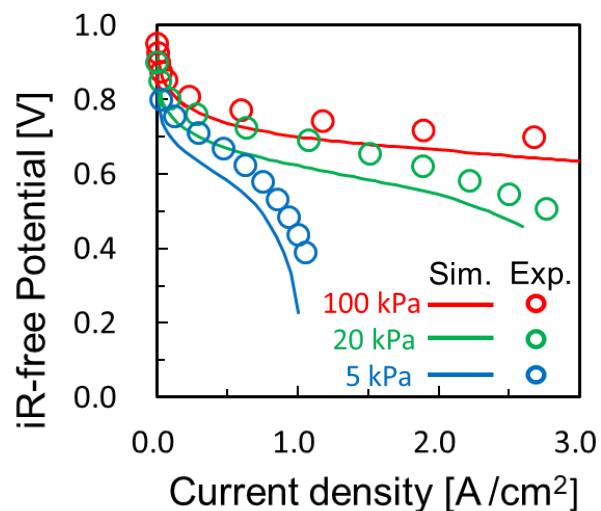
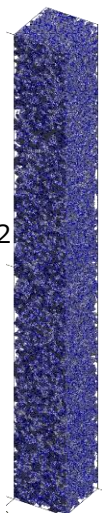
I/C: 1.0
Pt担持量:
 $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$
空隙率:
0.34
CL厚さ:
 $7.7 \mu\text{m}$

**Sample2**

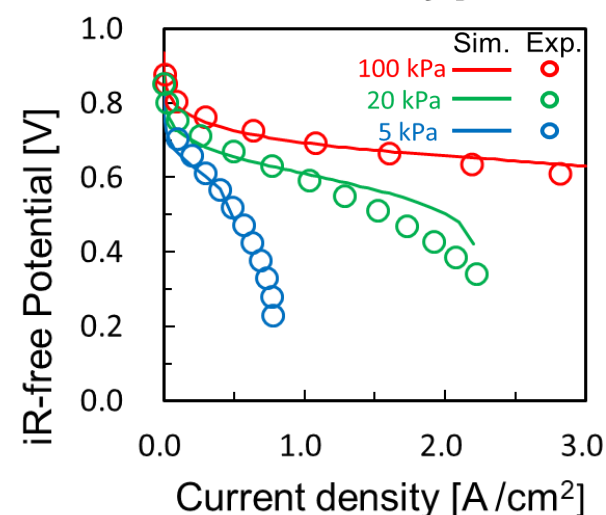
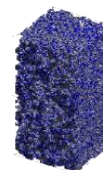
I/C: 1.0
Pt担持量:
 $0.05 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$
空隙率:
0.34
CL厚さ:
 $1.9 \mu\text{m}$

**Sample3**

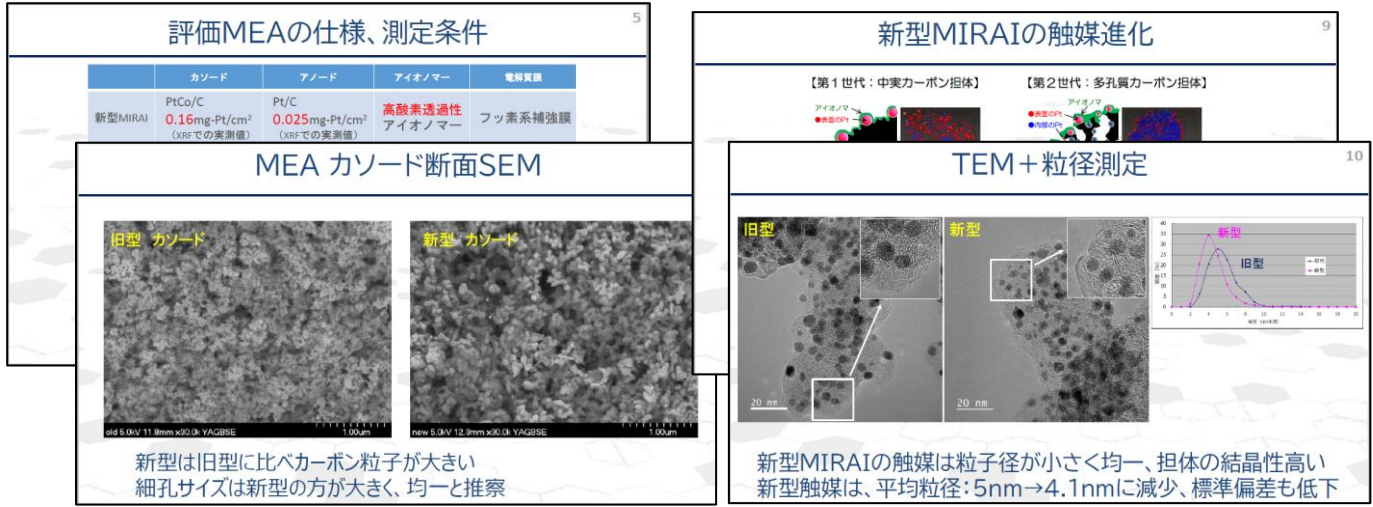
I/C: 0.5
Pt担持量:
 $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$
空隙率:
0.57
CL厚さ:
 $9.6 \mu\text{m}$

**Sample4**

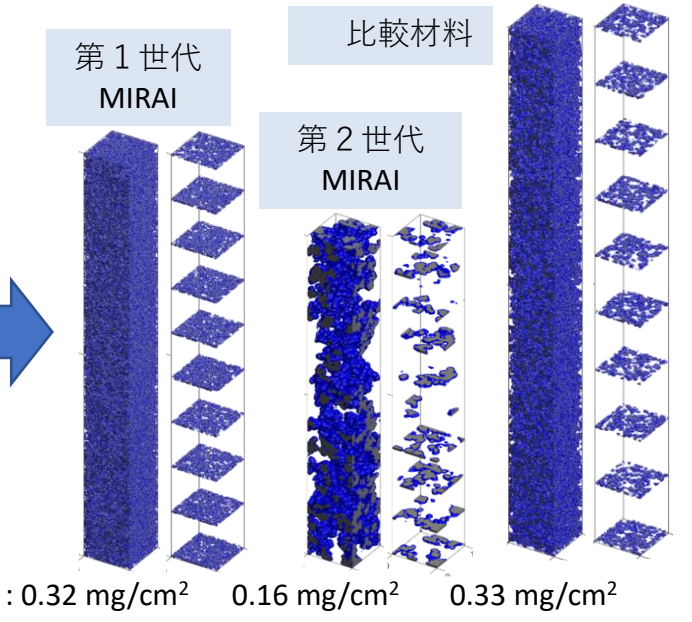
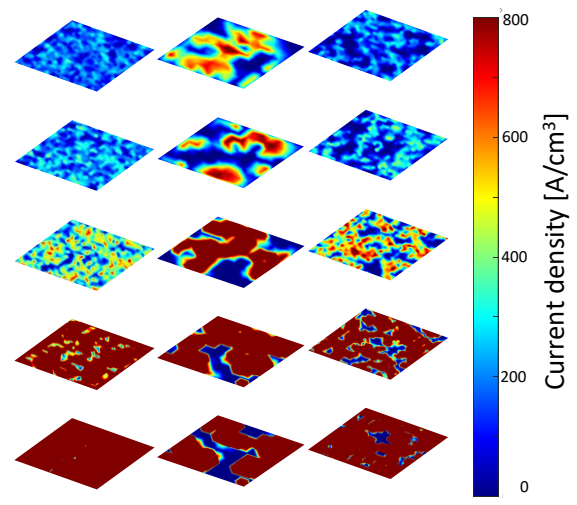
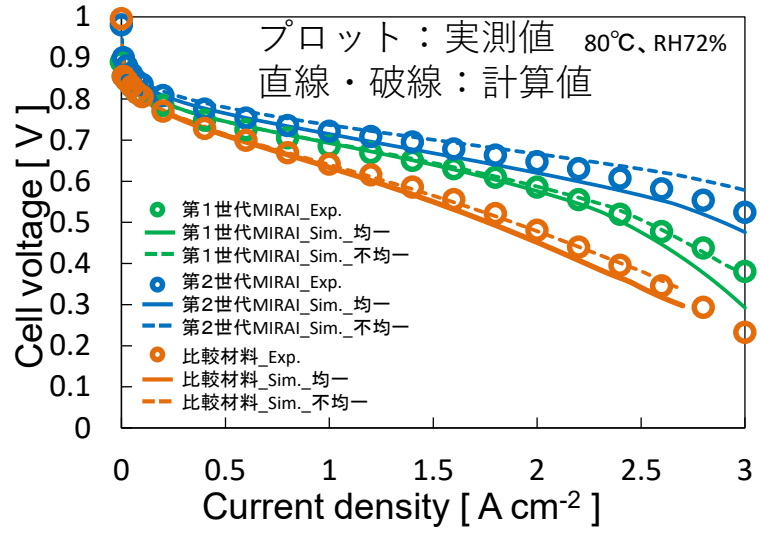
I/C: 0.5
Pt担持量:
 $0.05 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$
空隙率:
0.56
CL厚さ:
 $2.2 \mu\text{m}$



発電特性の妥当性評価、I/C比、Pt目付、担体種の影響反映

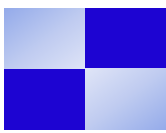


第4回オープンシンポジウム評価解析プラットフォーム 新型MIRAI解析 計画と進捗状況（2022/4/20）（FC-Cubic講演）



- 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）

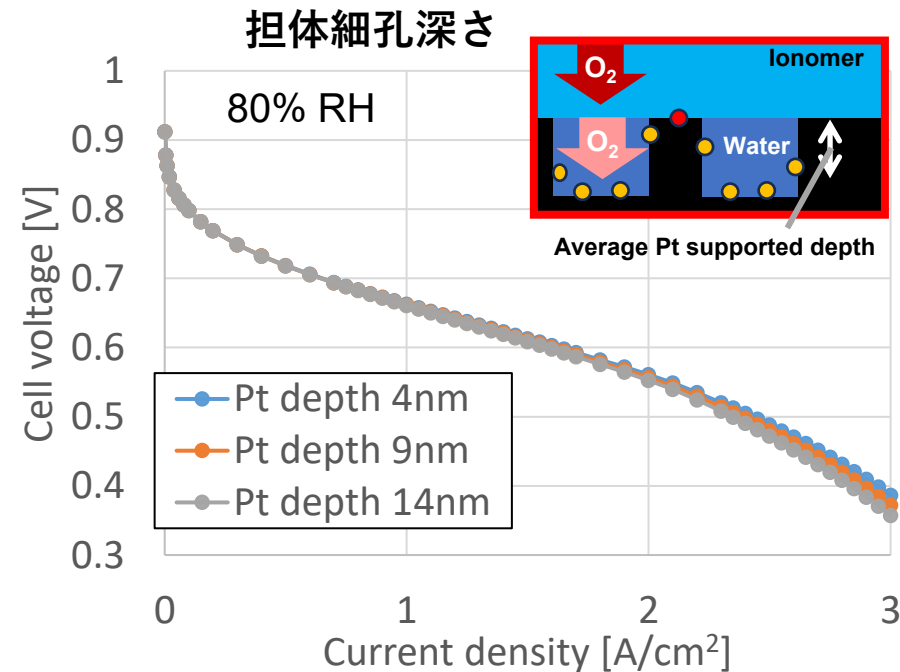
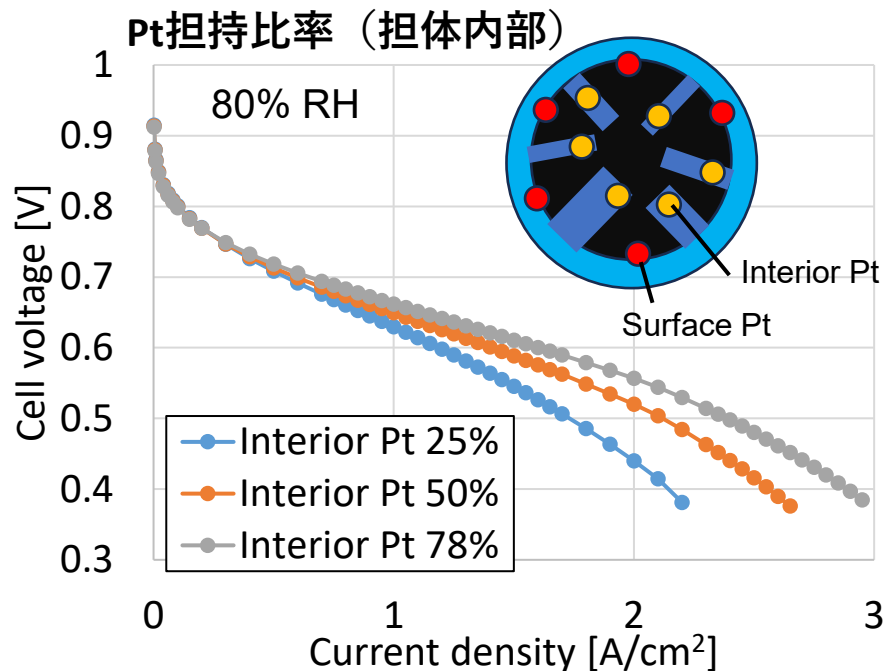
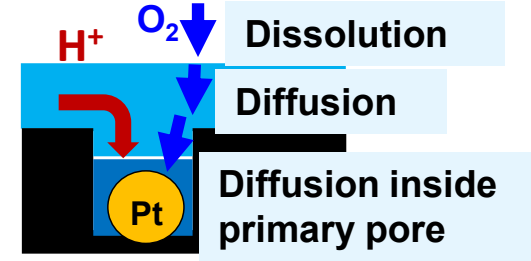


B.V. equation interior of carbon

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

Ionomer penetration length into primary pore
Diffusion length of primary pore
Gas diffusion resistance inside primary pore
Effective ECSA inside of carbon
Proton resistance inside primary pore

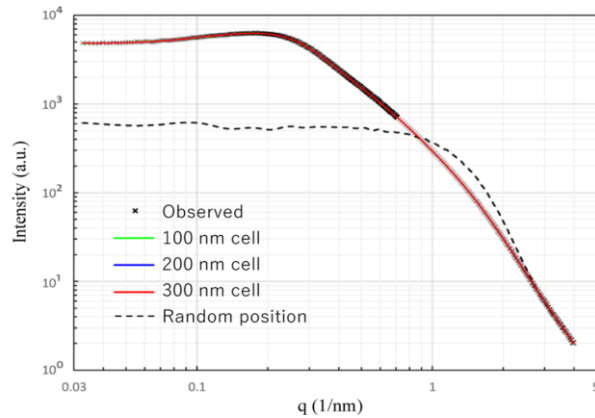
$$\eta = E - (\Phi_c^c - \Phi_p^{c'}) \quad \Phi_p^{c'} = \Phi_p^c - \frac{i_{in}}{a_{Pt,in}^{eff}} \times \left(\frac{dr'}{\sigma_{H^+}^{ionomer}} + \frac{dr''}{\sigma_{H^+}^{water}} \right)$$



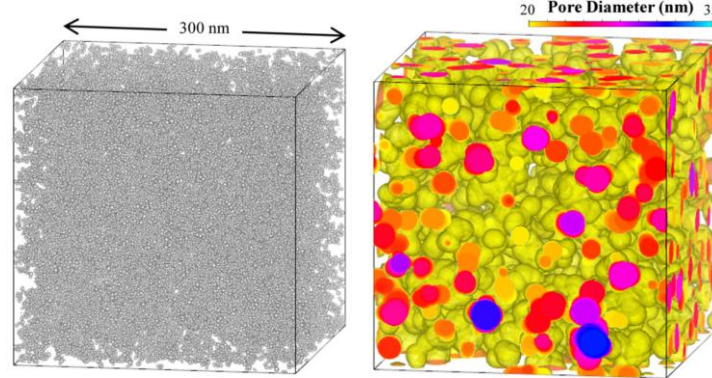
担体内部細孔の構造特性の感度解析、材料開発への展開

新規材料を対象にした計算事例

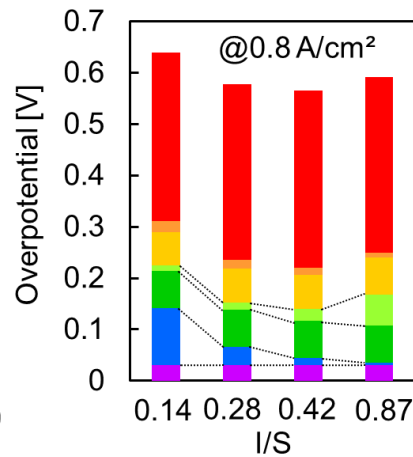
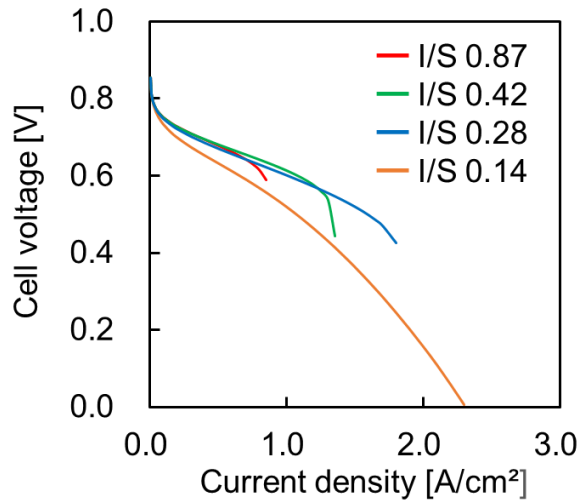
山梨大（柿沼先生）開発触媒の計算



X線散乱



セラミック担体の3次元構造再現

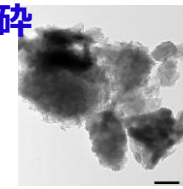


- 活性化
- Pt_{ox}被膜
- 触媒層内酸素拡散+GDL
- Ionomer 中酸素輸送
- Ionomer への酸素溶解
- Ionomer 中プロトン抵抗
- PEM抵抗
- 電気抵抗

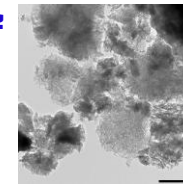
最適なI/S比を反応計算から見積もり

高多孔性担体対象の計算とメカニズム解明

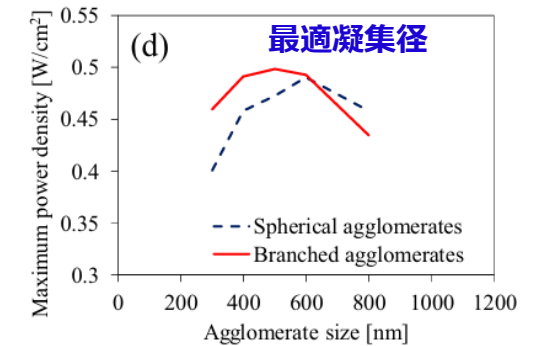
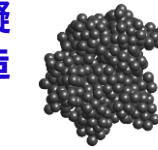
未粉碎



粉碎

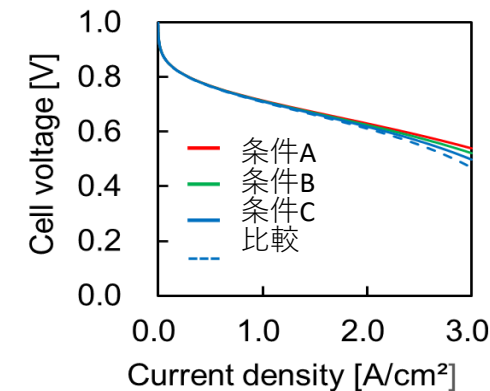


模擬構造



- 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



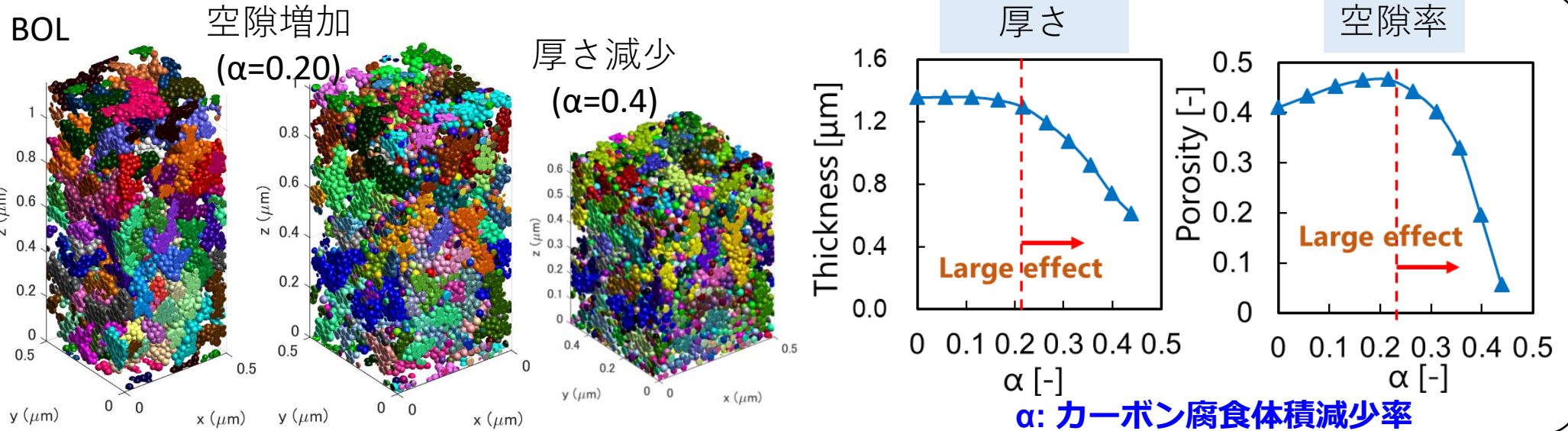
- ① MAの実測値より速度パラメータ算出
- ② 担体特性に合わせた最適構造条件検討
- ③ 触媒層以外の周辺材料設計も検討

開発材料をMEA化した時の出力性能と支配要因を推定し、材料研究に情報展開



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

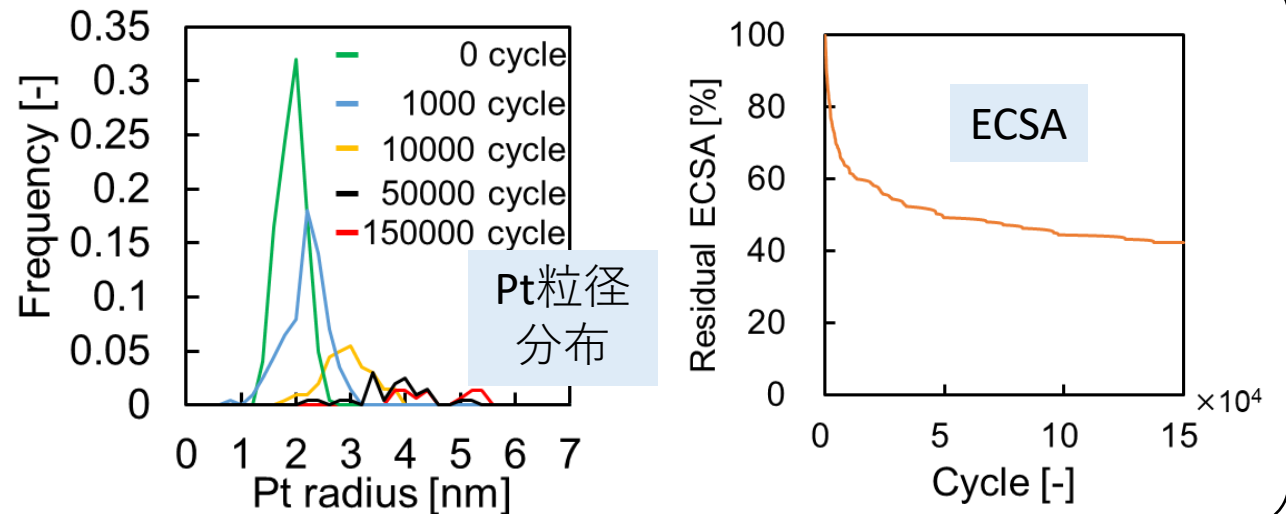
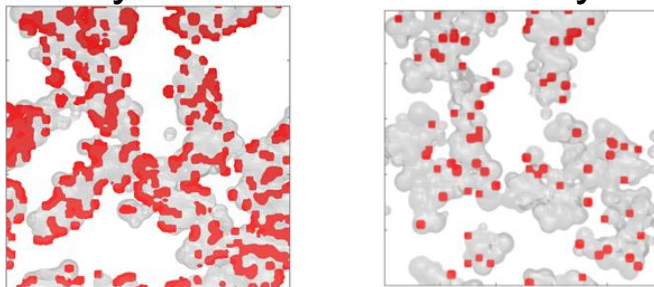


Pt粒子間 ネットワーク モデルによる 粒径変化解析

電位サイクルと
粒子径分布、
ECSA変化
の関係を把握

Pt担持量: 0.05 mg/cm²
下限: 0.6 V, 上限: 0.95 V,
方形波, 電位保持時間: 3 s

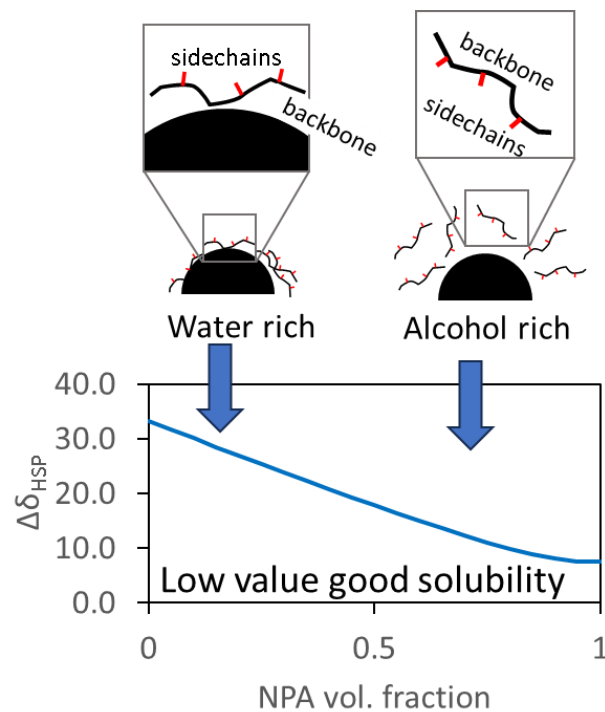
0 cycle 100000 cycle



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



個別要素法 (DEM) を用いた計算



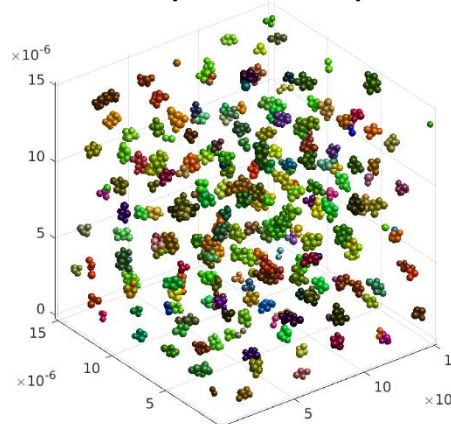
ハンセン溶解度パラメータと
アイオノマー被覆率の関係を反映

溶媒組成⇒吸着⇒斥力効果

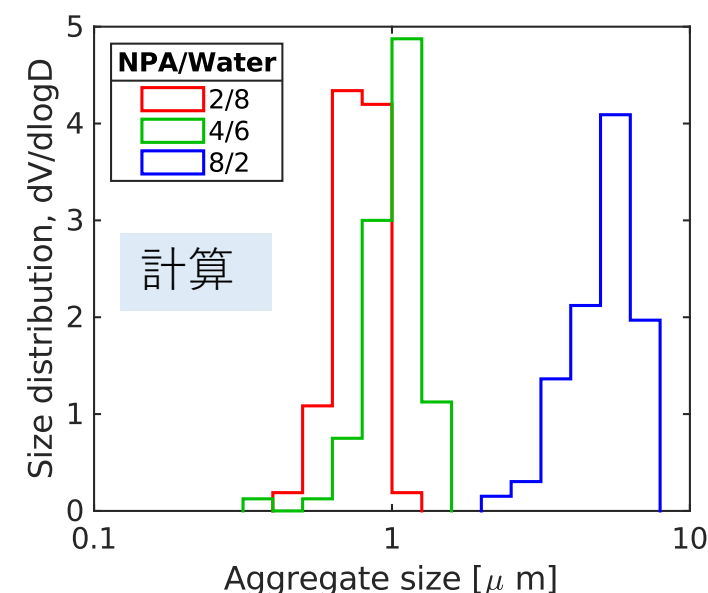
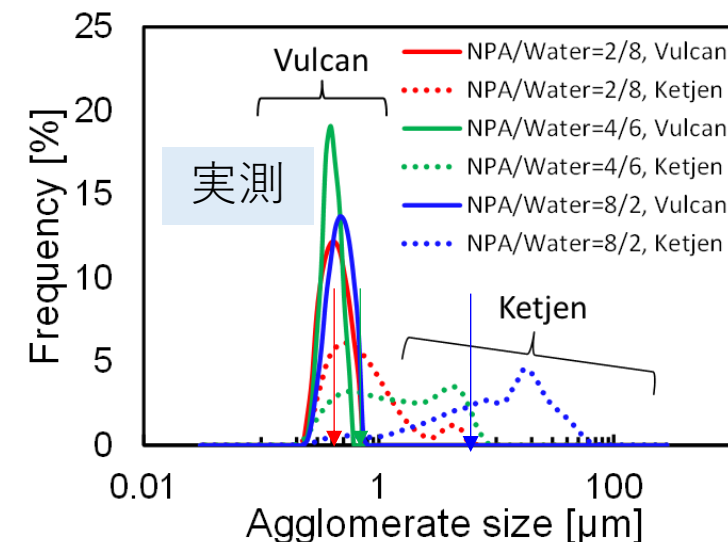
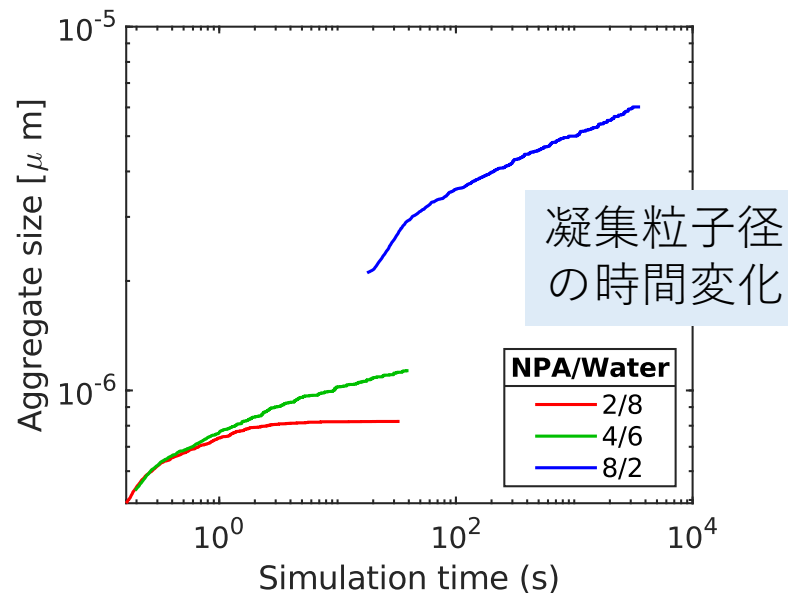
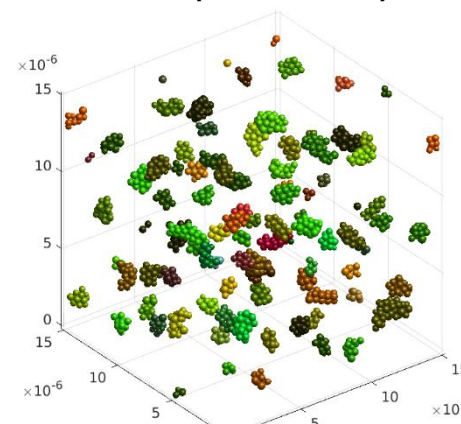
$$F_{poly} = c_1 k_{IC} \frac{r_p r_n}{L_{p,n}^2} e^{\Delta\delta_{HSP}/c_2}$$

Ketjen-black I/C : 0.85

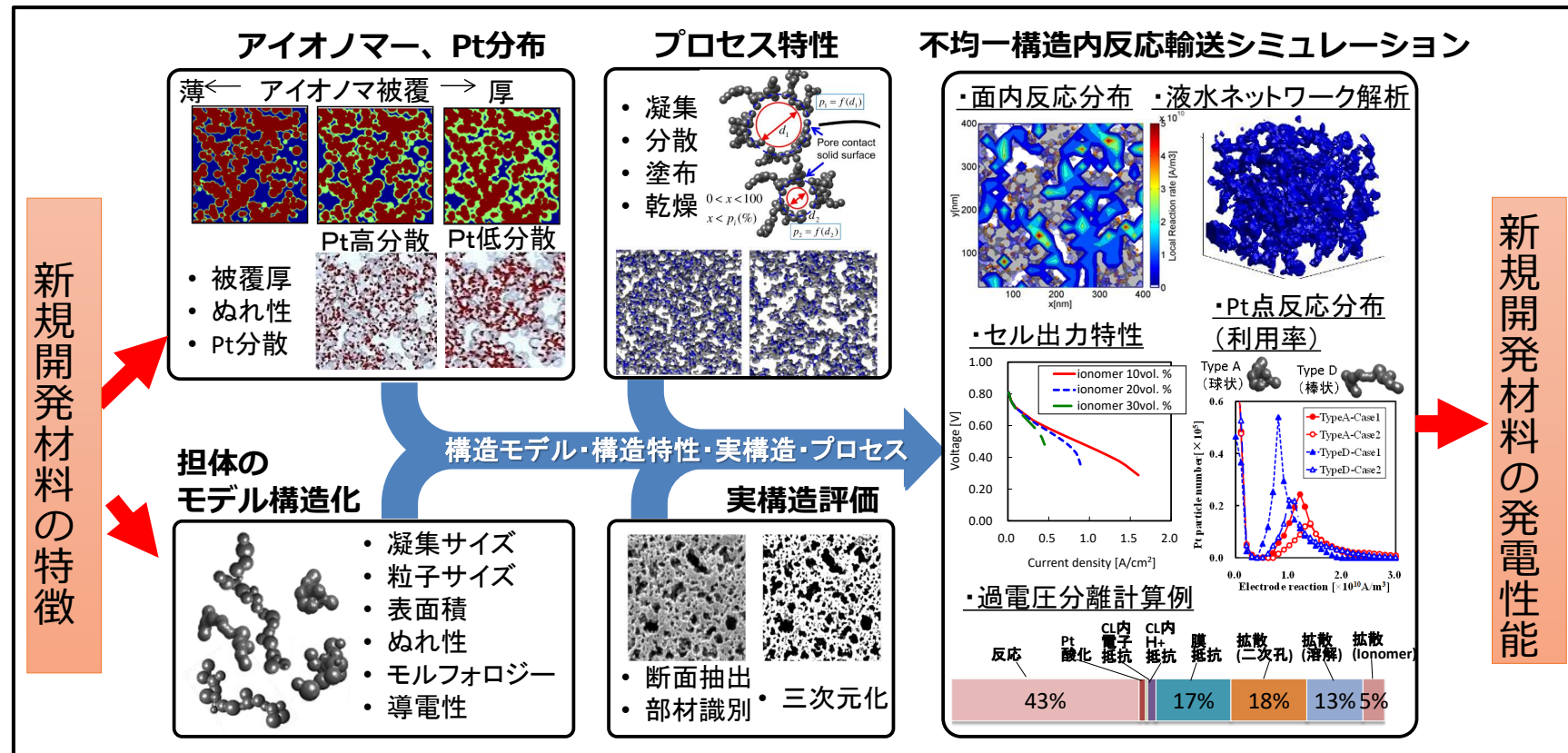
NPA/Water 2/8



NPA/Water 4/6



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**

メゾスケール計算による、材料からシステム開発への“橋渡し”