固体高分子形燃料電池の動的運転条件下における白金劣化 の面内分布に関する数値シミュレーション

小宮山敬介ⁱ,高山務ⁱⁱ,塚本貴志ⁱⁱⁱ,松元隆輝^{iv},山下侑耶^v

Numerical Simulations for In-Plane Distribution of Platinum Degradation in Dynamic Operating Conditions of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

K. Komiyama, T. Takayama, T. Tsukamoto, R. Matsumoto, Y. Yamashita

固体高分子形燃料電池(PEMFC)において、フルサイズセルの劣化分布を予測した数値シミュレーションの研究は少ない.本技報では、動的運転条件下におけるフルサイズセルの触媒劣化分布を解析できる手法を提示した.フルサイズセルの定電流密度の試計算では、電気化学表面積(ECSA)の低下がわずかに面内分布を持つ結果が得られた.流路一本の簡易的なセルを用いた動的運転条件解析では、カソード上流側と下流側でECSAの低下に差が生じる結果となった.これは上流側と下流側で異なる白金溶解機構が生じたためで、劣化の面内分布を抑制するためには、適切な運転条件の設定が必要であることを示した.

(キーワード): PEMFC, 燃料電池シミュレーション, 触媒劣化, システムシミュレーション

1 はじめに

固体高分子形燃料電池(PEMFC)の劣化は,耐久 性とコストの観点から重要な課題である.実際,各国 の燃料電池に関する技術ロードマップでは,輸送用 途に対して耐久性と性能の高い目標が設定されてい る.PEMFCの触媒は,典型的には白金または白金合 金であり,電気化学的に活性な表面積(ECSA)を増 加させるためにナノ粒子から構成される.しかし,こ れらの粒子は自動車用途の動的運転条件下で安定で はない.触媒の代表的な分解機構は電気化学的 Ostwald 熟成機構であり,白金粒径分布がより大きな 粒径の側にシフトし, ECSA が低下して性能が低下 することが知られている.白金触媒劣化の予測は製 品の耐久性を高めるために重要である.

PEMFC の触媒劣化に関する種々の数値モデルが 提案され、分解メカニズムの解明のために用いられ ている. これらの多くは 0 または 1 次元モデルであ るが,温度,電位,湿度などの触媒劣化に影響する因 子は,フルサイズセル(数百 cm²)の反応面に不均一な 分布を示す. さらに,これらの因子は動的運転条件下 では大きく変動する. セルの劣化を予測するために は,フルサイズセルの動的挙動を解析する必要があ るが,触媒劣化の面内分布を予測した研究は少ない.

本報告では、触媒劣化の面内分布を予測するため に、動的運転条件下におけるフルサイズセルの触媒 劣化解析を実行できる解析フローを提示した.動的 運転条件下における触媒劣化の面内分布を予測する ためには、3D性能予測シミュレーション、システム シミュレーション、触媒劣化シミュレーションの3つ を組み合わせる必要がある.性能予測モデルとして、 自社開発の3次元数値シミュレーションモデルを用 いた¹⁾.システムシミュレーションとして、京都大学 で開発されている FC-DynaMo を利用した^{2,3)}. 触媒

ⁱ サイエンスソリューション部 デジタルエンジニアリングチーム コンサルタント

ⁱⁱ サイエンスソリューション部 デジタルエンジニアリングチーム 上席主任コンサルタント

ⁱⁱⁱ サイエンスソリューション部 デジタルエンジニアリングチーム 上席主任コンサルタント

iv サイエンスソリューション部 デジタルエンジニアリングチーム コンサルタント

^{*} サイエンスソリューション部 デジタルエンジニアリングチーム コンサルタント

劣化は白金の溶解,再析出,酸化,酸化白金の溶解を 考慮し,白金の粒径成長を計算できるモデルを使用 し,モデルパラメータは実験値を基にフィッティン グされた参考論文の値を利用した⁴⁾.構築したモデル を用いて,定電流密度におけるフルサイズセルの触 媒劣化の面内分布を解析した.また,燃料電池スタッ クと補器類ならびに制御器を含むシステムシミュレ ーションにより,自動車の運転を模擬した動的運転 条件における燃料電池スタックの境界条件を求め, 動的運転条件下における触媒劣化分布を予測した.

2 先行研究

動的運転条件下における触媒劣化の面内分布を予 測するため、触媒劣化シミュレーション、3D性能予 測シミュレーション、システムシミュレーションの3 つを組み合わせる必要がある.

非定常な運転条件下での触媒劣化について,実セ ル形状の面内方向の分布を予測した先行研究はほと んどない.触媒層の劣化予測の先行研究では,流れ方 向+厚み方向の 2D の触媒劣化解析が提案されている ⁴⁾.提案されたモデルは酸化被膜率,白金イオン濃度, ECSA の低下等について実験値と比較,検証されてい る.

フルサイズセルの面内分布の予測には、高速に動 作する 3D 性能予測モデルが必要である. 燃料電池シ ミュレータ P-Stack[®]は、ガスの流れ、電子・イオンの 輸送、熱の輸送、電気化学反応などからなる、三次元 の燃料電池シミュレータである. フルサイズの商用 燃料電池の内部分布を数時間から数日で評価でき、 大面積セルの面内分布を解析することができる¹⁾. 実 機を想定したセルの解析が実行可能で、過去には TOYOTA の第二世代 MIRAI のセルを模擬し、解析を 実施している ^{5,6)}.

負荷変動に伴う FC システムの挙動を予測するた め、システムシミュレーションを用いる必要がある. 京都大学では、燃料電池システムの動的挙動を模擬 できる FC-DynaMo を開発している. FC-DynaMo は 一般に公開されており、FC-DynaMo から出力された 電流密度やガス流量、冷却水温度などの時系列デー タは、スタックの境界条件として P-Stack の入力値と することができる.

3 解析手法

動的運転条件下における触媒劣化の面内分布を予 測する解析フローを図1に示す.



図 1 動的運転条件下におけるフルサイズセルの触 媒劣化解析フロー

動的運転条件下の解析では、FC-DynaMoを用いて、 システムの出力変動から FC スタックの境界条件を 求める.システムの出力挙動は FC-DynaMoの標準入 力として利用可能な、自動車の運転を模擬した出力 変動を用いた.FC スタックの境界条件である電流密 度やガス流量、冷却水温度などの時系列データは P-Stack への入力値として与え、P-Stack ではこれらの入 力値から燃料電池セルの面内の発電分布を解析する. 本手法において FC-DynaMo 及び P-Stack では、数百 秒程度の非定常解析を実施する.定電流密度の解析 では、システムシミュレーションを用いず、P-Stack へ 定電流密度を入力値として与える.

P-Stack の解析結果からカソード触媒層の面内分布 の時系列データを抽出し,触媒劣化モデルの入力値 とする.具体的には電極-電解質電位差,温度,酸化 被膜率などである.数百秒程度の時系列データを繰 り返し利用することで,触媒劣化モデルでは数十か ら数千時間の劣化解析を実行する.これを面内の各 点で行うことで劣化の面内分布を得る.

劣化解析では触媒の酸化・還元,溶解・析出を考慮 する.以下の式(1)~(3)は触媒の酸化反応を表す.

- $Pt + H_2 0 \leftrightarrow PtOH + H^+ + e^- \tag{1}$
- $PtOH \to PtO + H^+ + e^- \tag{2}$
- $PtO + 2H^+ + 2e^- \to Pt + H_2O$ (3)

白金はまず PtOH に酸化され、その後 PtO へと変化
する. PtOH の酸化・還元は PtO の反応と比較して反

応速度の速い反応である.いずれの反応も電極-電解 質電位差に強く依存しており,電位差が大きいと酸 化被膜が増加し,電位差が小さいと酸化被膜が減少 する.

白金の溶解は 2 つの反応を想定しており,以下の 式(4),(5)を用いる.

$$Pt \leftrightarrow Pt^{2+} + 2e^{-} \tag{4}$$

 $Pt0 + 2H^+ \to Pt^{2+} + H_20$ (5)

式(4)は表面の白金が溶解する反応であり,式(5)は PtO が還元される反応に伴い一部の PtO が溶解する 反応である.いずれの反応も白金粒子径の小さい粒 子ほど反応が速い.特に式(4)の反応の反応速度は粒 子径に指数的に依存するため,粒子径の小さい粒子 が選択的に溶解し,粒子径の大きい粒子は析出する. 各種のパラメータは参考論文において実験値を再現 するように決定されており,本報告でも同値を使用 している⁴⁾.モデルの概念図を図2に示す.本モデ ルでは,白金イオンの面内方向の輸送は考慮しない.





触媒劣化モデルでは, 粒子径分布N(r)の変化が計 算される. N(r)の変化から, ECSA の維持率を以下の 式(6)で求める.

$$ECSA/ECSA_0 = \frac{\int 4\pi N(r)r^2 dr}{\int 4\pi N_{init}(r)r^2 dr}$$
(6)

ここで*ECSA*₀は初期状態の *ECSA*, *N*_{init}(*r*)は初期状態 の粒子径分布, *r*は白金粒径である. 粒子径分布が粒 子径の大きな側にシフトすることで, *ECSA* が低下す る. 式(7)のように *ECSA* の低下を P-Stack の電気化学 反応に反映させる. みずほリサーチ&テクノロジーズ技報 Vol.3 No.1

$$j_{BV} = i_0 \ \theta \ \frac{ECSA}{ECSA_0} exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right] \\ \left(\frac{p_r^{eff}}{p_{ref}}\right)^{\gamma} \left[exp\left\{\frac{\alpha^+F}{RT}\left(\Delta V - E_{eq}\right)\right\} - exp\left\{-\frac{\alpha^-F}{RT}\left(\Delta V - E_{eq}\right)\right\}\right]$$
(7)

各極において,Butler-Volmer 式から得られる反応電 流密度 j_{BV} は,交換電流密度 i_0 ,活性化エネルギー E_a , 参照温度 T_{ref} ,反応ガスの有効分圧 p_r^{eff} ,参照圧力 p_{ref} , 圧力依存指数 γ ,触媒利用率 θ ,輸送係数 α^{\pm} ,電極-電 解質電位差 ΔV ,平衡電位 E_{eq} により求め,ECSAの低 下の影響は実効交換電流密度に維持率をかけること で考慮する.

ECSA の低下を反映した P-Stack の解析を実行する と,触媒の劣化に伴い面内の反応分布が変化する.反 応分布の変化した解析結果を再度劣化解析の入力値 とすることで,劣化の進行速度が変化する.この P-Stack と触媒劣化モデルの連成は ECSA の低下が 1~ 10%程度進行するたびに繰り返し,複数回実行するこ とで,それぞれの解析の結果をもう一方の解析に反 映させている.

4 モデル検証解析

モデルの検証解析を実施するため、定電流密度の 解析を実施した.検証解析の解析条件を表1に、検 証解析に用いた簡易的な一本流路セルを図3に示す. 一本流路はフルサイズセルの一部を抽出した形状を 想定しており、流路の長さがフルサイズセルと同じ である.また、流路全体に仮想的な流れ抵抗を設定す ることで流路の圧損もフルサイズセルと同等となる ようにしている.

表 1 定電流密度の解析条件

項目	値
電流密度	$0.2 [A/cm^2]$
カソードストイキ	2.0
アノードストイキ	1.5
カソード加湿	80%
アノード加湿	80%
セル温度	80°C
背圧	51kPa(g)
解析時間	1,200 時間



図 3 検証解析に用いた一本流路セルの外観

図 4 に ECSA の維持率の時間変化,各カソード電極-電解質電位差における Pt イオンの濃度の解析結果を示す. ECSA は長時間運転することに伴い低下する.また,カソードの電極-電解質電位差が大きいほど白金の溶解が進むため,Pt イオン濃度が高くなる.これらの結果は,数値的に先行研究とほぼ一致しており,先行研究のモデルを再現できていると考えられる.

また,図5に粒子径分布の時間変化を示した.粒子径の小さい粒子が溶解し,粒子径の大きな粒子が 析出することで粒子径分布が変化する,Oswald 熟成 が解析できていることがわかる.





5 解析結果

5.1 フルサイズセル定常解析

本解析で使用したセルの外観を図6に示す.車載 用のフルサイズセルを想定した形状である.運転条 件は表1と同等である.1,200時間経過後の解析結果 の面内分布を図7に示す. ECSA は流路流れ方向,ス パン方向ともに分布を持つ結果となった.但し,初期 のECSA の55.9%~59.3%程度と面内のECSA 低下率 の差は大きくなかった.面内分布として,カソード上 流側では電極-電解質電位差が大きくなり,白金の溶 解が促進されることでECSA の維持率が低くなった.



図 6 解析に使用したフルサイズセルの外観, TOYOTA の第二世代 MIRAI のセパレーター写真(公開情報)より 弊社 P-Stack Cell Sketcher を使って模擬形状を作成したも の^{5.6)}



図 7 カソード流路の圧力分布(上), 1,200 時間経過後 の ECSA の低下の面内分布(下)

5.2 一本流路セルの動的運転条件解析

自動車の運転を模擬した運転条件下における解析 を、図3の一本流路を用いて実行した.非定常な運 転条件はFC-DynaMoを用いて求めた.FC-DynaMoの パラメータ及び自動車の運転を模擬した出力変動は FC-DynaMoで標準的に用いられているデータを使用 した^{2,3)}.動的運転条件の電流密度と電圧の変動を図 8に示す.電流密度はFC-DynaMoにより求めたスタ ックの境界条件で,P-Stackの入力値である.電流密 度の他にガス流量や冷却水温度などの時間変動を P-Stackの入力値として与えている.電圧はこれらのス タックの境界条件からP-Stackにより求めた結果であ る.

図9に ECSA の維持率の時間変化を示す.4章の 定電流密度の解析結果と比較して,動的運転条件下 では ECSA の低下が大きくなる結果が得られた.

図 10 に動的運転条件下の解析における ECSA の維持率の流路方向分布を示す. ECSA の維持率の流路方向分布が大きく, ECSA が初期の7割維持されている位置がある一方,初期の半分以下になっている位置があった.

図 11 に初期状態と 500 時間劣化解析後の電流密 度分布の比較を示す. ECSA がカソード下流側で大き く低下している影響で,劣化後の解析ではカソード の下流側の電流密度が低下している. ECSA の低下に よる電流密度分布の変化は,低電流密度で顕著に表 れた.





図 11 初期状態と 500 時間劣化解析後の電流密度分布の 比較

図 12 に劣化最小の点と劣化最大の点における各物理量と ECSA 維持率低下量の時系列の解析結果を示す. ECSA 維持率最大の点と最小の点では, ECSA が減少するタイミングに差があり, 今回のモデル化の範囲内では, 下記のように解釈できる.

ECSA 維持率最大の点では、主に電極-電解質電位 差が 0.85V 以上の低出力時に ECSA が低下していた. これは、電極-電解質電位差の大きなときに白金の溶 解が促進され、Ostwald 熟成が進行することを反映し た結果である.一方、ECSA 維持率最小の点では電極 -電解質電位差が大きいときに加え、電極-電解質電位 差が 0.7V 以下の高出力時にも ECSA が低下していた. これは、高出力時に PtO 被覆が減少することと関連 している.電極-電解質電位差の小さいときには PtO が還元され、PtO 被覆率が減少する.PtO の減少にと もない、式(5)の反応により一部の白金粒子が溶出す る. また, PtO 被覆率が減少することで,式(4)の Pt の溶解も促進される.

6 今後のシミュレーションの活用

動的運転条件下におけるフルサイズセルの解析を 実行できる解析フローを提示し、フルサイズセルの 定常解析,一本流路セルの非定常解析を実施した.今 後、フルサイズセルの非定常解析について実施する ことを検討している.

フルサイズセルの定常解析では,面内の物理量の 分布を反映して ECSA の低下が分布を持つ結果が得 られた.

ー本流路セルの非定常解析では,カソード下流側 では,上流側で起こらない PtO の還元反応が起こる ため,白金の溶解が促進され, ECSA の低下が大きく なる結果が得られた.本技報で実行した条件では,非 定常解析におけるカソード下流側の劣化は上流側と 比べて大きく,これを抑制するためには PtO の還元 反応の起らない運転条件,又はセル設計が必要であ るといえる.

性能と耐久性を高めていくためには,運転条件と 設計の両面からの最適化が必要であり,そのために は本技報で提案したような,3次元の性能モデルによ り面内分布を考慮した,動的運転条件の劣化シミュ レーションは有力なツールとなると考える.



図 12 最小劣化点と最大劣化点における各物理量と ECSA 維持率低下量の時系列の解析結果

最後に、本技報におけるセルの劣化予測は面内分 布を求めることに主眼をおいたため、簡易的に取り 扱った点があることに注意が必要である.本手法に 含まれていない劣化に関する代表的な知見を下に記 載した.

- 触媒層の加湿状態によるアイオノマーの被覆状態と、白金イオンの移動の関係⁷⁾
- 2. ECSA の低下に伴い触媒層の反応サイトが限ら れることによる酸素輸送抵抗の増大
- 3. 白金イオンの水平方向の輸送,及び膜貫通方向 の移動に伴う膜への溶出,白金バンドの形成
- 4. 膜劣化,カーボン劣化,及びそれらの反応と触媒 劣化の相互作用

劣化反応は複雑で、すべての現象を考慮したモデル を構築することは計算コストの関係から難しい.そ のため、実験値と比較して必要なモデルを導入する ことが必要であるといえる.一方で、複雑な劣化現象 を総合的に検討するためには、面内の分布と動的運 転条件を考慮した、本報告のような検討が必要であ ると考えられる.実験値を再現するために必要な現 象を組み込み、現実的に解析可能な計算コスト内で、 本報告のモデルを発展させた劣化モデルを構築して いく方向性を検討する. 引用文献

- 1) T. Tsukamoto et. al., J. Power Sources 488 (2021) 229412.
- S. Hasegawa, M Kimata, Y. Ikogi, M. Kageyama, S. Kim, and M. Kawase, "Modeling of fuel cell stack for high-speed computation and implementation to integrated system model," *ECS Transactions* 104(8), 3--26 (2021). https://doi.org/10.1149/10408.0003ecst
- S. Hasegawa, Y. Ikogi, S. Kim, M. Kageyama, and M. Kawase, "Modeling of the dynamic behavior of an integrated fuel cell system including fuel cell stack, air system, hydrogen system, and cooling system," *ECS Transactions* 109(9), 15--70 (2022). https://doi.org/10.1149/10909.0015ecst
- Thomas Jahnke *et al 2020 J. Electrochem*. Soc. 167 013523.
- 5) 塚本貴志,高山務,宮本裕平,小宮山敬介:P-Stack[®] Cell Sketcher を用いた燃料電池のセル設計と最適 化,みずほリサーチ&テクノロジーズ技報 Vol.2 No.1.
- Takayuki Tsukamoto et al 2022 Meet. Abstr. MA2022-02 1453
- 7) C. Takei et. al., J. Power Sources, 324, 729 (2016)

P-Stack はみずほリサーチ&テクノロジーズ㈱の登録 商標である.

MIRAI はトヨタ自動車㈱の商標である.