

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23360079

研究課題名(和文) 階層型連成現象シミュレーションによる燃料電池内の物質移動メカニズムの解明

研究課題名(英文) Investigation of mass transport mechanism in fuel cell by a hierarchical multi-physics simulation concept

研究代表者

大島 伸行(Oshima, Nobuyuki)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10217135

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,000,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池システムの性能にかかわるマルチスケール流動現象の予測に焦点を当てて、分子動力学・非平衡熱力学モデル・非定常流動シミュレーションを連成する階層型連成シミュレーションの各階層、および、それらの連成に対して数理モデルの検討・改良を進めて、1)非定常連成シミュレーションによるセル、スタックレベルでの電池性能予測の実用性検証、2)格子ボルツマン法(LBM)に基づく気液界面シミュレーションの構築と検証、および、触媒層の水輸送モデルの構築、3)水分子ポテンシャルモデルとして6-siteモデルを用いた混合流体の気液相分子シミュレーションの構築、などの成果を得た。

研究成果の概要(英文)：For multi-scale flow phenomena concerning to fuel cell performance, a hierarchical multi-physics simulation concept is investigated to couple between molecular dynamics, non-equilibrium thermodynamics and unsteady flow simulation. Validations and improvements of mathematical models and numerical methods are performed on the following problems; 1) unsteady coupling simulation of cell / stack level performance of fuel cell design, 2) validations of lattice Boltzmann method for gas-liquid interface simulation and water transport models in catalyst layer, and 3) gas-liquid mixed gas simulation with 6-site potential model for water molecule.

研究分野：工学

キーワード：数値流体力学 燃料電池 多孔質 物質輸送 連成解析 分子動力学 気液界面

1. 研究開始当初の背景

実用化が期待される固体高分子型燃料電池(PEFC)ではナノスケール電気化学反応機構とマクロスケール熱流体力学的機構によって維持される高分子型燃料電池内部の物質輸送現象の解明が必須技術となっている。固体高分子形燃料電池(PEFC)の性能は、触媒層の化学的活性とともに触媒層近傍における物質輸送現象に支配される。触媒層・界面における現象は、気相拡散、イオノマーへの収着、イオノマー中の酸素・プロトン拡散、Pt上での吸着・反応・脱離、水の蒸発・液化・移動が複雑な多孔質内において連成しているため、その素過程を分離した現象理解と構造場の解析は実験・理論ともにいまだ困難で、現象の部分的説明が可能なレベルに過ぎない。

本研究に先行して、触媒ナノスケール界面への物質収支、熱収支の高精度な予測の実現に焦点をあて、多孔質内流動の高精度なシミュレーション技術を開発適用し、物質移動特性の主要な物理メカニズムと律速因子を明らかにする研究が進められてきた。その成果として、1)実機燃料電池の複雑な流路・多孔質に適用可能な流動、圧力場の新しい計算アルゴリズムの提案開発、2)従来実用的な予測評価のなかった多孔質クロスフローや多孔質変形を考慮したガス輸送の高精度な定量予測、3)多孔質および電解質における飽和度 S を用いた液水輸送方程式と境界条件を定式化し、高分子形燃料電池内の液水分布(飽和度 S)に与える各種パラメータの影響評価、などが可能となった。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究では、近年明らかになりつつある燃料電池の多孔質材料内の詳細な物質輸送挙動に関する新しい知見に基づき、これらのマルチスケール物質輸送現象に対して「階層型連成シミュレーション」を開発、実証して、燃料電池材料の効率的設計への貢献を目指した。これまでの燃料電池の物質輸送現象シミュレーション研究成果に基づき、これらとナノスケールの電気化学反応機構とを関連付ける「階層型連成シミュレーション」の開発、実証として、特にPEFC内液水分布の影響に着目した以下の3つの階層モデルの構築とそれらの相互関連の検証を研究目的とした。

課題1 マクロスケールモデルによる MEA 全体モデリングと PEFC 特性シミュレーション: PEFC 物質輸送シミュレーションにおいて多孔質・電解質のメゾ・ナノ構造によって生じる非一様性、非等方性を考慮した拡張モデルを構築する。モデル MEA 要素のメゾ・ナノシミュレーションおよび実験データに基づくモデルパラメータの同定によって、特に、液水排出特性と電池性能の関連性の解明を試みる。

課題2 メゾスケールモデルによる多孔質構造のモデリングと液水分布シミュレーション: ガス拡散層および触媒層の微細構造をモデル化した多孔質液水流動の直接シミュレーションによって多孔質構造の非一様性、非等方性によるキャピラリー輸送、ガス拡散輸送への影響を評価検証する。特に、ガス拡散層の多孔質構造による液水分布への影響とキャピラリーモデルの検証、および、触媒層/ガス拡散層/流路の各境界における現象モデルの検証を試みる。

課題3 ナノスケール気液界面の分子動力学モデリングと拡散素過程シミュレーション: 触媒層内に生じると考えられる微細気液界面の物理特性を分子動力学シミュレーションにより予測・評価する。特に、多孔質内に生じるナノスケール液滴およびキャピラリーの気液界面を通したガス拡散素過程の解明とモデル MEA 要素を想定したマクロパラメータの同定を試みる。

3. 研究の方法

高分子形燃料電池内(PEFC)の物質移動現象の合理的な予測法としてナノスケールの電気化学反応機構とマクロスケールの熱流体力学的機構を関連付ける「階層型連成シミュレーション」のための基盤モデルの構築と実証を行う。特に PEFC 内液水分布の影響に着目したマクロスケール(平均モデル)・メゾスケール(格子ボルツマン法)・ナノスケール(分子動力学)の3つの階層モデルの構築・改良、各スケール現象における物質移動特性と燃料電池性能への寄与予測、および、それらの相互関連の検証を以下に行った。

課題1 マクロスケールモデルによる MEA 全体モデリングと PEFC 特性シミュレーション: PEFC 物質輸送シミュレーションにおいて多孔質・触媒層・電解質のメゾ・ナノ構造によって生じる非一様性、非等方性を考慮した拡張モデルを構築することを目標とし、特に汎用流体解析ソフトウェア FrontFlow を基に開発した燃料電池流動シミュレータなどの応用検証として各モデルを試作、検証し、実機設計への適用を試みた。

課題2 多孔質構造モデリングと液水輸送シミュレーション: ガス拡散層および触媒層の微細構造をモデル化した多孔質液水流動の直接シミュレーションによって多孔質構造の非一様性、非等方性によるキャピラリー輸送、ガス拡散輸送への影響を評価検証することを目標として、気液2相流の直接シミュレーションとして Inamuro により提案された格子ボルツマン法(LBM)を適用した際の数値安定性と予測精度の向上のための基礎的検討を行った。特に、燃料電池多孔質への適用を想定した密度比の大きな気液界面に対して、自由エネルギー理論に基づく界面モデ

ルおよびその LBM 計算法の確立を図った。

また、触媒層における物質輸送に関しては、イオンマー（電解質）、ガス、液水の 3 相を介して行われる輸送・平衡モデルを連成して評価し、また、メゾ・ナノスケールの直接シミュレーションによる知見を導入することで、特に触媒層の水輸送モデルの再構築・検証を行った。

課題 3 気液界面の分子動力学モデリングと拡散過程シミュレーション

触媒層にはカーボンナノ粒子クラスターと電解質による微細構造が観察され、さらに、発電時には生成する液水膜が形成されていると考えられる。これは、特にカソード極の白金触媒への酸素拡散速度を支配し、物質移動の観点から燃料電池性能への寄与が大きいと考えられる。ここで対象となる触媒層内微細構造においては巨視的な熱力学的平衡が成立しない数 nm のオーダーであると考えられる。よって、従来の連続体近似モデルは有効でなく、分子動力学による直接シミュレーション（MD 法）の適用によって、燃料電池モデルにおいて直接計測が困難であった触媒層のナノスケール液水分布および触媒活性の酸素濃度依存などに関する重要な知見取得を試みた。

4. 研究成果

上記の研究目的・方法によって得た各課題の代表的成果を以下に示す。

課題 1 マクロスケールモデルによる MEA 全体モデリングと PEFC 特性シミュレーション

[課題背景と目的]

燃料電池の耐久性を向上させるためには、部品の劣化を最小限に抑える必要があるが、これには、燃料電池の材料設計だけでなく、運用の仕方にも大きく影響を受けることが知られている(Gasteiger, et al., 2010, Shimoi, et al., 2009)。特に車載用の高分子型燃料電池においては、燃料電池システム再起動時の水素欠乏に起因する触媒劣化が大きな問題となる。すなわち、システム停止時には電池内のカソード側の大気空気が高分子膜を通してアノード側に侵入し残留ガスとなっているが、この状態から再起動して水素導入するとアノード流路のアクティブエリアにおいて残留ガスとの混合界面を形成して、単一発電面内に燃料/酸化剤ガスが分離共存することで局所電池を形成する。これが水素フロント劣化と呼ばれる現象で、ガス共存状態が流路内に滞留する時間が長いほど触媒劣化量が増加する(Yu, et al., 2006)。また、侵入した残留ガスの非反応成分（主に窒素）が水素に十分置換されず流路に残留して不均一な水素濃度分布を生じた状態で発電開始した場合にも同様の触媒劣化の要因となることが報告されている(Baumgartner, et al., 2008, Yu,

et al., 2014)。これらのことから、電池起動時の触媒劣化を抑えるには燃料水素を全てのアノードチャンネルにできるだけ短時間かつ均一に流入させ、残留ガスを速やかに水素に置換するような運用設計が必要といえる。

多数チャンネルへのガス導入に関して、単一ガス種かつ定常状態においては分配・集合配管の流量特性が研究されており(Acrivos, et al., 1959, Bajura, 1971)、燃料電池スタック内の流路設計にも応用されている(Wang, 2011)。一般に燃料電池スタックは薄い面状の単電池セルが積層された集合体となっており、各単電池へのガス供給流路は模式的に図 1 のように構成される。

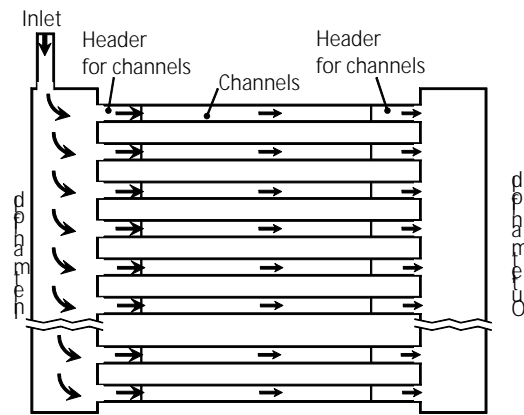


図 1 ノード流路構成の概念図

そこで本研究では、車載用高分子型燃料電池の起動時特性を想定してスタック内に積層集積されたアノード流路に燃料水素ガスを導入する際の過渡的非定常な流れ挙動を明らかにすることを目的とし、燃料電池スタックを簡略モデル化した模擬 3 次元流路群を用いて初期に空気を満たし、低密度ガス（本研究ではヘリウム）を導入してガス置換の過渡状態を計測し、また、非定常流れ数値シミュレーションにより解析した。

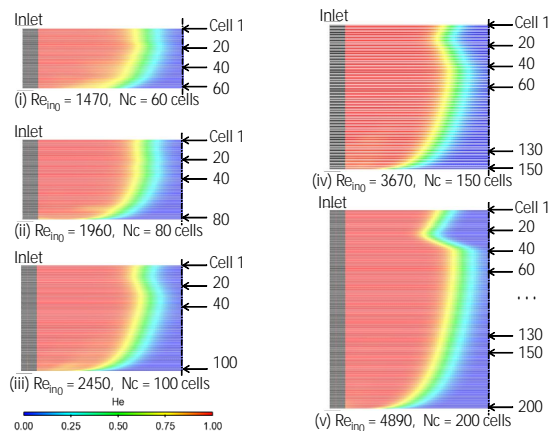


図 2 積層枚数による燃料ガス流入の傾向

燃料電池スタックの起動時を対象に、アノード流路への燃料ガスの投入状況を、実際的な形状を再現した比較的大規模な非定常圧縮性流体の数値解析を実施し、検証実験と合わせて過渡的かつ定量的に捉えることができた。また、燃料電池スタックの起動時ガス投入方法については、各単電池を劣化させないように燃料ガスを供給するための具体的な設計指針が得られた。

課題2 多孔質構造モデリングと液水輸送シミュレーション

本研究では燃料電池実用化技術開発に際して有用な数値シミュレーションを実現することを旨とし、燃料電池内の複合現象を予測できる流動解析モデルの構築、検証を行った。本報では、特に、触媒層の液水分布の予測モデルの構築とその数値検証について報告する。

PEFC に関しての広く行われているシミュレーションの研究報告では、GDL と CL の接する界面において、ほぼ自動的に液体水飽和度を連続という条件が適用されている。しかし、局所的な熱力学平衡によると、キャピラリー圧は液体の圧力と気体の圧力差であるため、この値が不連続になると界面間において状態方程式が満足されない状況が発生してしまう。よって本来はキャピラリー圧が連続であるべきである。この条件はキャピラリー平衡条件と呼称される。このとき、キャピラリー圧が平衡とした場合液体水飽和度は GDL と CL の界面においてジャンプするが、キャピラリー圧は熱力学的圧力を平衡とする境界条件に従って、連続的な分布を示す。

2 相流の問題を扱う場合において液体水は蒸発によって量が減少するか、キャピラリー圧の勾配が駆動力となって系内を輸送されていく。液体水飽和度が減少するとキャピラリー圧は減少する関係にある。よって系内に分布しているキャピラリー圧と液体水飽和度から、液体水を CL から GDL 方向へ排出させようとする働きが系内に生じる。

PEFC は構造、内部状況が非常に複雑であるために、実験的に凝縮/蒸発係数を決定することは、非常に困難である。しかし PEFC を稼働させる上での最適な凝縮/蒸発量 (Condensation or evaporation rate) を、相変化が平衡であるとした条件のもとで数値計算によって推定する事は不可能ではない。ただし、単位時間当たりの液体水の蒸発量は、同じ状態の下で単位時間当たりの水蒸気の凝縮量と等しくなるという相平衡の近似のもとで、本研究では、数値計算によって 2 相流の問題を取り扱う際の最適な凝縮/蒸発量に関して検証を行った。

Fig.1 は、それぞれ異なる凝縮/蒸発定数 (500, 1500, 2500, 3000 [1/s]) に対する凝縮/蒸発量の分布である。装置の稼働状態として燃料の相対湿度 (RH) が 100[%] を想定

した。また局所的な領域において凝縮量が支配的である場合正の値をとることとした。燃料の RH が 100%の状態では触媒領域において ORR により水蒸気が生成されると、既に過飽和な状態にあるために、水蒸気は即座に凝縮を開始する。GDL と CL の界面に注目すると、まず全体的に CL の領域の凝縮/蒸発量が大きく GDL 領域のそれを上回っている事が解る。また CL, GDL 領域の両方において In-plane 方向へ分布の変化が見られ、リブ下の位置 (Under-Lib) にあたる領域の凝縮/蒸発量は、チャンネル下の位置 (Under-channel) におけるそれよりも大きい値をとっている事が解る。系内において初期状態から凝縮は発生せず、チャンネル入口に設定した燃料が触媒層到達する事で過飽和な状態が初めて発生する事になる。凝縮/蒸発係数が大きい程、凝縮/蒸発量が系内でとり得る最大値も大きくなっている事がわかる。また凝縮/蒸発量の小さい領域はチャンネル領域から、リブ下の領域へと徐々に広がっているのが解る。凝縮/蒸発係数が大きくなるほど、CL 及び GDL 領域における凝縮量/蒸発量の分布が均一になっていく特徴も見られた。

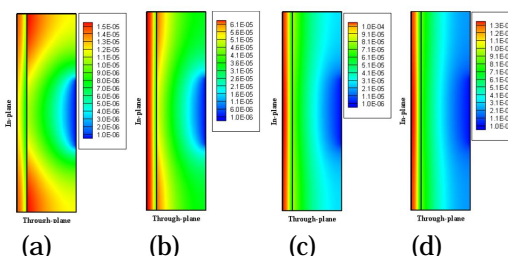


Fig.1 Comparison of the distribution fields of the condensation/evaporation rate for different condensation/evaporation rate constants, (a)500/s, (b)1500/s, (c) 2500/s, (d)3500/s (unit, mol/cm³s)

課題3 気液界面の分子動力学モデリングと拡散過程シミュレーション

本課題では分子動力学シミュレーションを用いて触媒層内の酸素の拡散機構を明らかにすることを目標とする。カソード側における化学反応モデルがいくつか提案されている。その際酸素拡散は水液膜を通過することになるので、水の形成する気液界面の影響を強く受けることになる。分子動力学分野には各種水モデルが考案されており、ポテンシャルにより酸素に及ぼす影響が異なると考えられる。そこで、本研究では固体表面のナノスケール気液膜を模擬した系を作り、そのモデル間の相対的比較を行ない、分子ポテンシャルモデルの比較検証を行った。

本研究ではPEMFCs の触媒層内における分子動力学シミュレーションに最も相応しいモデルを提案するために、TIP3P, TIP4P, TIP5P, そしてsix-site モデルについて検証計算を行なった。単成分の検証計算ではsix-site モ

デルが実験値に近い液体密度分布を示し、自己拡散係数も正確に予測できた。しかし計算コストがTIP3P に比べて約2.5 倍かかった問題は、今後six-site モデルをシミュレーションに適用するに計算の高速化を求める根拠になる。

上記モデルを用いて3 成分問題に対して試行計算を実行した。酸素については液膜への吸着が著しく現れたのに対し、窒素については吸着が観察できなかった。今後計算を発展させ具体的な考察が可能と考えられる。

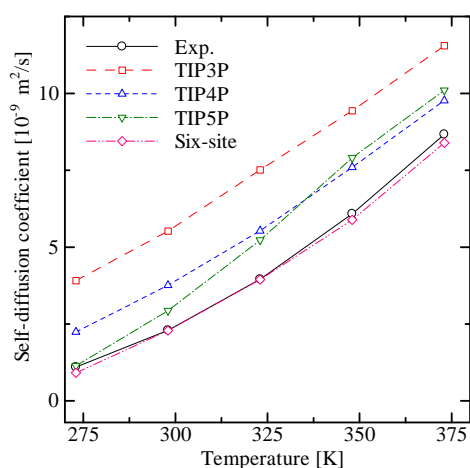


Fig.1 A plot of self-diffusion coefficients experimented and numerically analyzed for water.

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

1. Reduction of spurious velocity in the free-energy-based lattice Boltzmann method for large density ratio, **J. Therm. Sci. Tech.** 10-1, J.Gong, N.Oshima (2015) [DOI: 10.1299/jtst.2015jtst0004] 査読あり
2. Transient analysis of gas transport in anode channel of polymer electrolyte membrane fuel cell with dead-end anode under pressure swing operation, **J. Power Sources** 272, 743-752 Ichikawa, Y., Oshima, N., Tabuchi, Y. Ikezoe, K. (2014) 査読あり
3. 蒸発・凝縮への分子動力学の適用(曲率を有する界面), 矢口久雄, 藤川重雄, 日本流体力学会 学会誌「ながれ」33-4号 pp.367-374(2014,8) 解説 査読あり
4. Numerical Investigation of Cross Flow on the Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cell, **J. Therm. Sci. Tech.** 8-3, 586-602, K.M.Salahuddin, N.Oshima (2013) 査読あり
5. Numerical Study of Pressure Drop Mechanism and Cross Flow Behavior in

the Gas Channel and Porous Medium of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, **J. Therm. Sci. Tech.** 8-1, 209-224, K.M.Salahuddin, N.Oshima (2013) 査読あり

6. Effect of GDL deformation on the pressure drop of polymer electrolyte fuel cell separator channel, **J. Power Sources** 202, 100-107, L.K.Saha, Y.Tabe, N.Oshima (2012) 査読あり
7. Prediction of flow crossover in the GDL of PEFC using serpentine flow channel, **Journal of Mech. Sci. Tech.** 26(5), L. K. Saha, N. Oshima (2012) 査読あり
8. CFD 技術の現状と今後の動向, 自動車技術 65(1), 90-96, 浅野秀夫, 伊藤裕一, 大島伸行 ほか 7 名(2011) 解説 査読あり
9. ナノ液滴と蒸気の一成分気液二相系における平衡条件の検討, 矢口久雄, 藤川重雄, 矢野猛, 渡部正夫, 分子シミュレーション研究会 アンサンブル 第 13 巻 1号, pp.7-11(2011) 解説 査読あり

[学会発表](計 17 件)

1. 燃料電池触媒層への適用を想定した水分子の分子動力学ポテンシャル特性の検討, キムヨンミン, 大島伸行, 矢口久雄, 27 回数値流体力学シンポジウム(2014.12 東大生研(東京))
2. Evaluation of Potential Models of Molecular Dynamics Simulation under the Water Condition in the Catalyst Layers of PEMFCs, Y.KIM, H.Yaguchi, N.Oshima, KSCFE annual Meeting, **Korea Society of Computational Fluids Engineering**, (2014.11 慶尚(韓国))
3. Molecular Dynamics Simulation on Evaporation Molecules in a Vapor-Liquid Equilibrium State, Kazumichi Kobayashi, Kazumasa Hori, Hisao Yaguchi, Masao Watanabe, The 29th International symposium on Rarefied Gas Dynamics (2014.7 Xi'an)
4. 混合界面における超臨界流体の物質輸送に関する分子動力学解析, 渡辺勢也, 矢口久雄, 日本混相流学会混相流シンポジウム 2014 (2014.7 北大(札幌))
5. 多孔質流動モデルを用いたフィン付き円柱周りの流れ解析, 村上貴亮, 松岡博紀, 細貝和希, 栗原央流, 濱川洋充, 日本機械学会九州地区講演会, (2014, 大分大学(大分))
6. The Appropriate Blend Proportionality Factor for Two Staggered Grids for the Fractional Step Method-Coupled 3D Two-Phase-Flow Lattice Boltzmann Method, 流体力学会年会, J.Gong, N.Oshima, Y.Tabe, N.Todate (2013 東

- 工大(東京)
7. The cross flow mechanism in the micro channel of a polymer electrolyte fuel cell, **ASME Intrn. Conf. Nano/Micro/Mini-channels**, ICNMM2013-7315, K.M.Salahuddin, **N.Oshima**, L.K.Saha(2013 Sapporo)
 8. Transient analysis of gas distribution in the anodic flow in a fuel cell stack, **ASME Intrn. Conf. Nano/Micro/Mini-channels**, ICNMM 2013-7315, Y.Ichikawa, **N.Oshima**, (2013 Sapporo)
 9. The appropriate blend proportional factor value of two staggered grids used in the free energy based LBM with large density change, **ASME Intrn.Conf. Nano/Micro/Mini-channels**, ICNMM 2013-7315, J.Gong, **N.Oshima**, Y.Tabe, (2013 Sapporo)
 10. 燃料電池触媒層への適用を想定した水分子の分子動力学ポテンシャル, 数値流体力学シンポジウム, キムヨンミン, **矢口久雄**, **大島伸行**(2013, 名大(名古屋))
 11. 保存則に支配される非平衡界面におけるフェーズフィールド法に関する考察, **計算工学会講演会**, **大島伸行**(2013, 岡山大学(岡山))
 12. Interface coupling model for mass transport in multiple porous layers of polymer electrolyte fuel cell, **KSME-JSME Thermal Eng. Conf.**, **N.Oshima**, H.Hayashi, K.M.Salahuddin, B.Qi (2012 仁川(韓国))
 13. Numerical study of pressure drop in the separator channel and gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cell, **KSME-JSME Thermal Eng. Conf.**, K.M.Salahuddin, L.K.Saha, **N.Oshima**, (2012 仁川(韓国))
 14. A three dimensional numerical simulation analysis of pressure drop and cross flow in a serpentine channel of polymer electrolyte membrane fuel cell, **機械学会年次大会 J056023**, J.Gong, **N.Oshima**, Y.Tabe, B.S.Yasser (2012 金沢)
 15. Mass conservation improvement in LBM and its application in PEFC simulation, **機械学会年次大会 J056024**, J.Gong, **N.Oshima**, Y.Tabe, B.S.Yasser (2012 金沢)
 16. OpenFOAM による固体高分子形燃料電池内の水輸送シミュレータ開発, **栗原央流**, 呉広鎬, 小串健作, **大島伸行**, 濱川洋充, OpenCAE シンポジウム(2012 青オリンピック記念館 東京)
 17. Decision of the best blend proportion factor value of two staggered grids

used in the free energy based LBM for PEFC simualtion, **ICNMM 2011-58026**, J.Gong, **N.Oshima**, **E.Kurihara**, Y.Tabe, (2011 Edmonton (Canada))

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

〔その他〕
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大島 伸行 (Nobuyuki OSHIMA)・
北海道大学・工学研究院・教授
研究者番号：10217135

(2) 研究分担者

渡部 正夫 (Masao WATANABE)・
北海道大学・工学研究院・教授
研究者番号：30274484

栗原 央流 (Eru KURIHARA)・
大分大学・工学部・准教授
研究者番号：90344481

矢口 久雄 (Hisao YAGUCHI)・群馬高等
工業専門学校・機械工学科・講師
研究者番号：20568521