

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18009

研究課題名(和文) 動的平均場理論に基づく格子気体モデルを用いた多孔質材料内部の流体挙動解析

研究課題名(英文) Analyzing fluidic behavior in porous materials using the dynamic mean-field lattice gas model

研究代表者

吉本 勇太 (Yoshimoto, Yuta)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：90772137

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：平均場格子気体モデルやモンテカルロ法に基づき、ナノスケールの閉じ込め系における界面の影響を陽に扱いつつ、大規模多孔質材内部における流体の相挙動や輸送過程を解析するための方法論を提示した。格子気体モデルによりナノ細孔における毛管凝縮を捉え、モンテカルロ法により気体拡散を解析するという本手法は、本研究で扱った球充填構造や固体高分子形燃料電池のマイクロポラス層・触媒層に限らず、より一般的に適用可能な汎用性の高い方法である。

研究成果の概要(英文)：We have proposed the methodology for analyzing fluidic phase behavior and transport processes in large-scale porous media, which takes into account the effects of interfaces in nanoscale confined spaces, based on the mean-field lattice gas model and Monte Carlo method. More specifically, the mean-field lattice gas model computes capillary condensation in nanopores, followed by gas diffusion simulations using the Monte Carlo method. The proposed methodology is fairly versatile, not limited to specific applications such as the randomly packed spheres or micro-porous and catalyst layers of a polymer electrolyte fuel cell which the present study has dealt with.

研究分野：分子流体力学

キーワード：多孔質材料 吸着等温線 毛管凝縮 平均場格子気体モデル 気体輸送 モンテカルロ法 固体高分子
形燃料電池 流体工学

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノテクノロジーの進展により、ナノスケールの構造を制作・制御することが可能となってきている。ナノスケールの閉じ込められた空間では、界面の影響が顕著になることから、バルクにはない機能を有する新規デバイスの創成が期待されている。

多孔質材料は、内部に網目状の細孔ネットワークを持つ構造であり、吸着材、化学反応の触媒担体、逆浸透膜等、様々な応用が期待されている。例えば、次世代のエネルギーデバイスとして期待される固体高分子形燃料電池 (Polymer electrolyte fuel cell, PEFC) では、電極に炭素系多孔質材料が用いられている。これらのデバイスの性能を高めるためには、多孔質構造内部での流体の輸送や相挙動を適切に制御する必要がある。しかしながら、ナノスケールの細孔が不均一に連結した系において、流体の挙動を従来の連続体理論に基づく手法を用いて解析することは困難である。

ナノ細孔内部における流体の挙動を解析する方法として、分子シミュレーションは強力な手法であるが、適用可能な時空間スケールと、実際のデバイスに直接関連した時空間スケールとの隔たりは大きいというのが現状である。従って、ナノスケールの閉じ込め系における界面の影響を陽に扱いつつ、より大規模なメソスコピック系に適用可能な手法の整備が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、平均場格子気体モデルに基づき、ナノスケール界面の影響を考慮しつつ、大規模多孔質構造内部における流体の挙動を解析可能な手法を構築することを目的とする。格子気体モデルの計算結果と、分子シミュレーションの計算結果を比較し、モデルの精緻化のための指針を提示する。また、モンテカルロシミュレーションを用いて、多孔質構造内部における毛管凝縮が気体輸送特性に与える影響を検証する。

3. 研究の方法

平均場格子気体モデルでは、計算領域を格子状に区切り、平均場理論に基づいて、系のグランドポテンシャルを最小化するような平衡密度分布を探索する。解析対象は、球充填構造により作成した多孔質構造である (図1)。これは、*sedimentation* により形成される多孔質構造を模擬しており、構造特性が *well-defined* であるため、最初の解析対象とする。格子幅を単位長さ L とし、直径 $10L$ の球を上方から徐々に落下させることで、多孔質構造を作成する。球同士の重なりを許すことで、空隙率を調節することが可能である。

また、実構造への適用を念頭において、PEFC の電極に使われる多孔質構造を用いた解析も行う (図2)。技術研究組合 FC-Cubic と共同で、マイクロポーラス層 (Micro-porous layer, MPL) と触媒層の実構造数値データを取

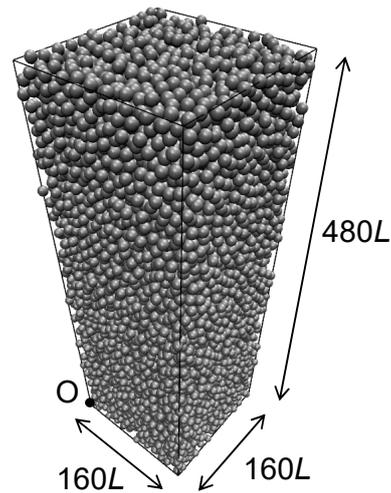


図1 球充填により作製した多孔質構造。

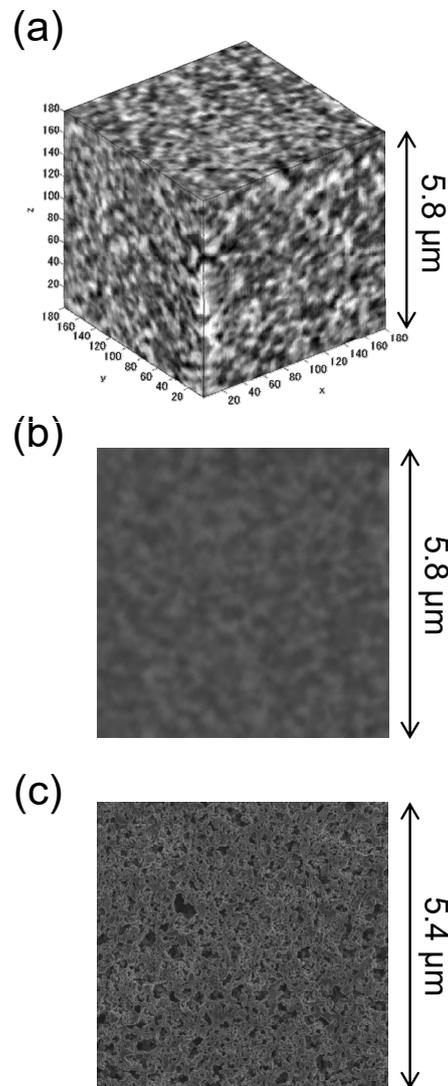


図2 PEFC 多孔質材. (a) 3次元 MPL 構造, (b) MPL 断面, (c) 触媒層断面。

得した。MPL に関しては、ナノ X 線 CT を用

いて、試料を1辺32 nmの薄片に切り出し、図2(a)に示すような1辺5.8 μm の3次元大規模構造を再構築した。また、触媒層に関しては、Cryo-FIB SEMを用いて、分解能6 nmで断面を切り出し、5.4 $\mu\text{m} \times 5.4 \mu\text{m} \times 4.7 \mu\text{m}$ の3次元大規模構造を再構築した。空隙率は、MPLで約63%、触媒層で約39%である。格子幅は、MPLでは4 nm、触媒層では6 nmとする。

次に、多孔質構造内部における毛管凝縮が気体輸送特性に与える影響を検証するために、毛管凝縮により細孔が一部閉塞した構造を用いて、気体拡散シミュレーションを行う。モンテカルロシミュレーションにより、実効拡散係数を計算し、空隙率 ϵ や屈曲度 τ 等の構造特性との関係性を提示する。

さらに、平均場格子気体モデルの精緻化を図るために、スリット状細孔を用いた計算結果(吸着等温線)と、グランドカノニカルモンテカルロ(Grand canonical Monte Carlo, GCMC)シミュレーションの結果を比較し、格子気体モデルの相互作用関数形を修正する。

4. 研究成果

図3に、図1の多孔質構造を用いた場合の吸着等温線を示す。横軸が相対活量(相対圧力)、縦軸左側が流体の平均密度、縦軸右側が実効空隙率である。気体の吸着(赤実線)に伴い、多孔質構造の実効空隙率が低下しているのが分かる。また、吸着・脱離過程で、メソ細孔に典型的なH2(a)型ヒステリシスループを

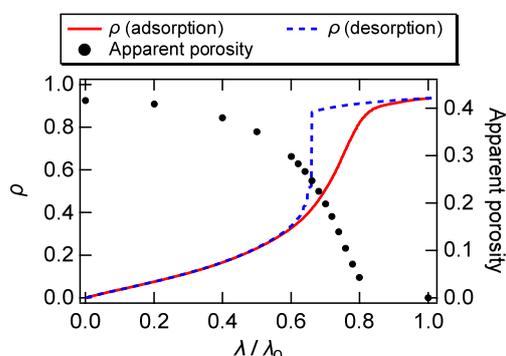


図3 球充填多孔質材での吸着等温線。

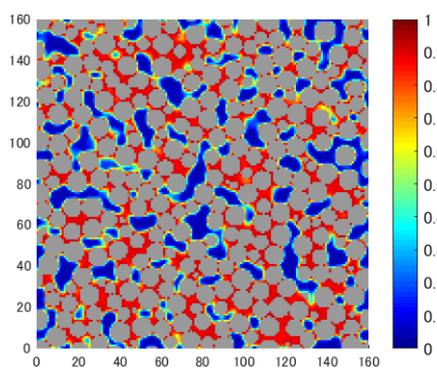


図4 相対圧力70%の場合の密度分布。

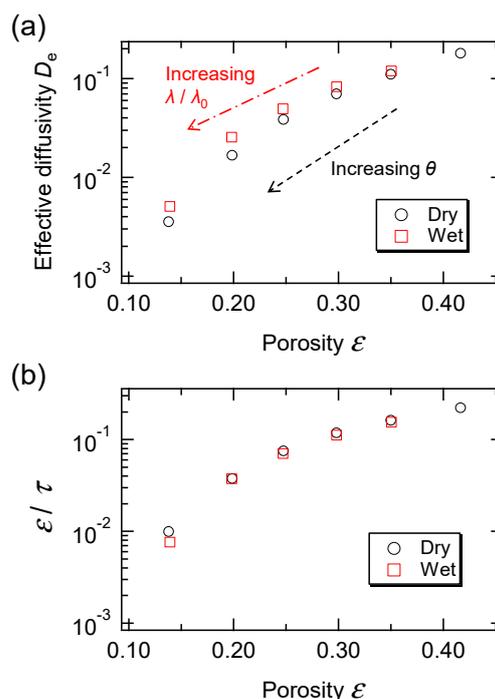


図5 乾燥構造と濡れ構造の比較。(a) 実効拡散係数と空隙率の関係、(b) ϵ/τ と空隙率の関係。

再現できている。図4に、相対圧力70%の場合の密度分布を示す。灰色の領域が固体である。固体壁に囲まれたより狭い領域から、毛管凝縮が発生している様子が分かる。このように、平均場格子気体モデルを用いることで、界面の影響を陽に扱いつつ、大規模多孔質構造内部における毛管凝縮を解析可能である。

次に、球充填多孔質構造において、毛管凝縮で一部細孔が閉塞した状態における気体の実効拡散係数を図5(a)に示す。毛管凝縮により、実効空隙率が低下し、それに伴い、実効拡散係数も低下している(赤い口のプロット)。グラフには、同一の空隙率を持つ乾燥構造を用いた場合の実効拡散係数も示している(黒い口のプロット)。同一の空隙率であっても、濡れた構造内部の方が乾燥構造内部よりも実効拡散係数が大きいことが分かる。これは、濡れた構造内部では、毛管凝縮により、小さな細孔から順に閉塞しているため、乾燥構造と同一の空隙率であっても、より広い気体拡散経路を有するからである。図5(b)に、濡れた構造と乾燥構造のそれぞれについて、(空隙率 ϵ)/(屈曲度 τ)を空隙率の関数として示す。この ϵ/τ というパラメータは、多孔質材内部での気体の輸送特性を特徴づける重要な構造特性である。重要な点は、濡れた構造か乾燥構造かによらず、 ϵ/τ は ϵ の関数としてよく整理できるという点である。一般的に、毛管凝縮で細孔が一部閉塞した多孔質構造の ϵ/τ を実験的に計測することは困難であるが、容量法や重量法を用いて、気体の吸着量から実効空隙率を予測することは可能である。濡れた構

造の実効空隙率が分かれば、同一の空隙率を持つ乾燥構造の ϵ/τ を参照することが可能となる。以上のように、平均場格子気体モデルを用いた大規模多孔質構造内部における毛管凝縮シミュレーションと、モンテカルロ法を用いた気体拡散シミュレーションを統合することで、毛管凝縮と実効拡散係数を結びつける重要な知見を得ることに成功した。

次に、PEFC に用いられる実際の多孔質材料 (MPL, 触媒層) を用いて、平均場格子気体モデルによる気体吸着シミュレーションを行った。図 6 に MPL 及び触媒層内部における流体の密度分布 (相対圧力 90%) を示す。灰色の領域が固体である。MPL に比べて、触媒層の方がより小さな細孔径分布を有しており、毛管凝縮がより顕著に見られる。このように、PEFC 触媒層で顕著に現れるフラidding 現象を、平均場格子気体モデルで再現することが可能である。

続いて、毛管凝縮により細孔が一部閉塞した MPL 構造を用いて、Direct simulation Monte Carlo (DSMC) 法による酸素拡散抵抗の解析を行った。本計算では、MPL 構造の上下に気体溜め (リザーバ) を設け、それぞれのリザーバに酸素と窒素を封入し、MPL を介したそれらの相互拡散をシミュレーションする。本計算手法は、実験で酸素拡散抵抗を求める方法に準じており、実験結果との比較が可能である。図 7 に、酸素拡散抵抗を酸素分圧の関数として表した結果を示す。まず、乾燥構造 (空

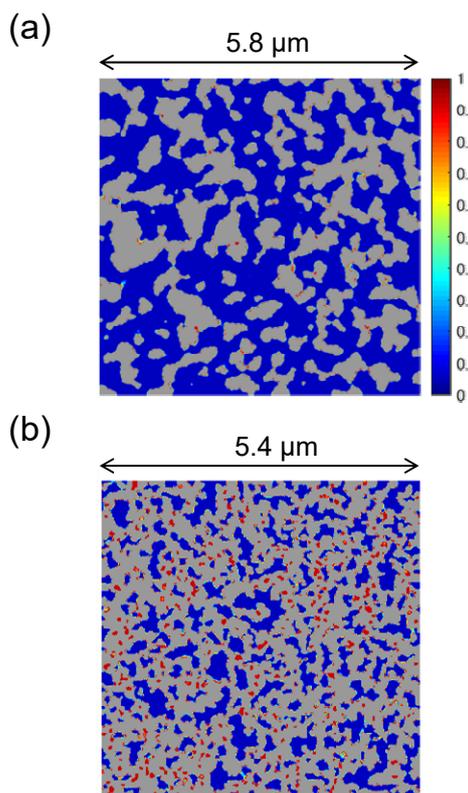


図 6 相対圧力 90% の場合における密度分布。(a) MPL, (b) 触媒層。

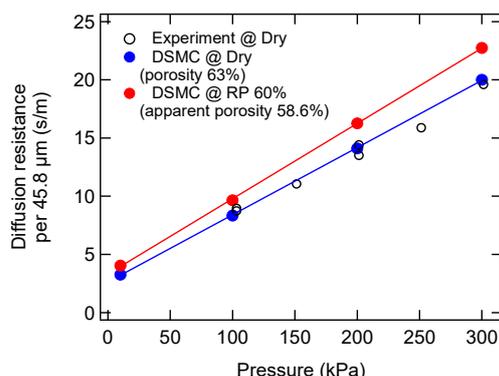


図 7 MPL の乾燥及び濡れ構造における酸素拡散抵抗の酸素分圧に対する依存性。

隙率 63%) に関して、実験結果 (白丸) を DSMC (青丸) でよく再現できている。酸素分圧の上昇に伴い、酸素拡散抵抗も増加している。また、毛管凝縮により細孔が一部閉塞し、実効空隙率が 58.6% に低下した構造 (赤丸) においては、乾燥構造に比べて、酸素拡散抵抗が増加していることが分かる。濡れ構造に対する酸素拡散抵抗の実験データがないため、計算結果の妥当性を定量的に検証することはできていないが、細孔の閉塞に伴う拡散抵抗の増加を予測する上で、有益な解析手法を提示できたといえる。

最後に、平均場格子気体モデルの相互作用の精緻化について述べる。従来の格子気体モデルでは、流体-流体及び流体-固体間相互作用が隣接サイト間のみ限定されており、モデルの拡張性に欠ける。そこで、相互作用のカットオフを設け、カットオフ以内に Lennard-Jones (LJ) 型の相互作用をするように、格子気体モデルのグランドポテンシャルを拡張した。参照系をグラフィイトで構成されたスリット状細孔とし、GCMC シミュレーションから得られたアルゴンの吸着等温線を再現するような LJ 関数形やパラメータセット等を検証した。その結果、格子幅を分子直径と同程度 ($\approx 3.4 \text{ \AA}$) とし、LJ 関数形の指数を、斥力側で 10 程度、引力側で 5 程度にすることで、GCMC での吸着・脱離過程をよく再現できることを確認した。このように、従来の隣接サイトでのみ相互作用を考慮する格子気体モデルとは異なり、相互作用項をより一般的に表現することで、モデルの拡張性を高められる可能性を示した。しかしながら、現状では、格子気体モデルの相互作用と、対応する分子シミュレーションの相互作用を関連づけるための体系立った方法論は構築できておらず、今後の課題として残っている。

以上まとめると、本研究では、平均場格子気体モデルやモンテカルロ法に基づき、ナノ界面の影響を陽に扱いつつ、大規模多孔質材内部における流体の相挙動や輸送過程を解析するための方法論を提示した。平均場格子気体モデルにより毛管凝縮を捉え、モンテカル

ロシミュレーションにより気体拡散を解析するという本手法は、本研究で扱った球充填構造や PEFC の MPL・触媒層に限らず、より一般的に適用可能な汎用性の高い方法である。現状では、計算結果の妥当性の検証は、実験から得られた吸着等温線や拡散抵抗に依っている。本研究期間では一部を示すに留まったが、今後、ミクロスコピックな分子シミュレーションとの対応をより明確化することで、モデルの信頼性や拡張性をさらに高められると考えられる。

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 4 件)

- ① Takuma Hori, Takafumi Kamino, Yuta Yoshimoto, Shu Takagi, and Ikuya Kinefuchi, “Mutual influence of molecular diffusion in gas and surface phases,” *Physical Review E*, Vol. 97, Issue 1, 013101, 2018.
- ② Yuta Yoshimoto, Takuma Hori, Ikuya Kinefuchi, and Shu Takagi, “Effect of capillary condensation on gas transport properties in porous media,” *Physical Review E*, Vol. 96, Issue 4, 043112, 2017.
- ③ Ikuya Kinefuchi, Yusuke Kotsubo, Kenichi Osuka, Yuta Yoshimoto, Nobuya Miyoshi, Shu Takagi, and Yoichiro Matsumoto, “Incident energy dependence of the scattering dynamics of water molecules on silicon and graphite surfaces: The effect on tangential momentum accommodation,” *Microfluidics and Nanofluidics*, Vol. 21, Issue 2, 15, 2017.
- ④ Yuta Yoshimoto, Kenichi Osuka, Nobuya Miyoshi, Ikuya Kinefuchi, Shu Takagi, and Yoichiro Matsumoto, “Hyperthermal molecular beam source using a non-diaphragm-type small shock tube,” *Review of Scientific Instruments*, Vol. 87, Issue 10, 105117, 2016.

[学会発表] (計 6 件)

- ① Yuta Yoshimoto, Takuma Hori, Ikuya Kinefuchi, and Shu Takagi, “Numerical analyses on the effect of capillary condensation on gas diffusivities in porous media,” 70th Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics, Denver, Colorado, USA, November 19–21, 2017.
- ② Takuma Hori, Yuta Yoshimoto, Shu Takagi, and Ikuya Kinefuchi, “Pore size distribution effect on rarefied gas transport in porous media,” 70th Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics, Denver, Colorado, USA, November 19–21, 2017.
- ③ 吉本 勇太, 堀 琢磨, 杵淵 郁也, 高木 周, “多孔質材料内部における毛管凝縮が気体輸送特性に与える影響,” 日本機械学会

2017 年度年次大会, J0530307, 埼玉大学, 埼玉県, 2017 年 9 月 3 日–6 日.

- ④ Ikuya Kinefuchi, Yuta Yoshimoto, and Takuma Hori, “Gas and liquid transport analysis in mesoporous media based on the three-dimensional structure of materials,” The 6th International Symposium on Micro and Nano Technology, Fukuoka, Japan, March 19–22, 2017 (invited).
- ⑤ Takuma Hori, Yuta Yoshimoto, Shu Takagi, and Ikuya Kinefuchi, “Surface Diffusion Effect on Gas Transport in Nanoporous Materials,” 69th Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics, Portland, USA, November 20–22, 2016.
- ⑥ 吉本 勇太, 堀 琢磨, 杵淵 郁也, 横山 浩司, 菅原 生豊, 高木 周, “平均場理論に基づく多孔質材料内部の大規模液水分布解析: 固体高分子形燃料電池マイクロポーラス層への適用,” 日本機械学会 2016 年度年次大会, J2220101, 九州大学伊都キャンパス, 福岡県, 2016 年 9 月 11 日–14 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉本 勇太 (YOSHIMOTO YUTA)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号: 90772137

(2) 研究協力者

堀 琢磨 (HORI TAKUMA)
東京大学・大学院工学系研究科・PD
研究者番号: 50791513

杵淵 郁也 (KINEFUCHI IKUYA)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号: 30456165