

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2012

課題番号：21686018

研究課題名（和文） 多孔質細孔内における反応流動連成現象解明のための大規模シミュレーション手法の開発

研究課題名（英文） Development of Large-scale Molecular Dynamics Simulation Method for Clarifying the Molecular Flow in Nano-pore Coupled with Surface Chemical Reaction

研究代表者

古山 通久 (KOYAMA MICHIHISA)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授

研究者番号：60372306

研究成果の概要（和文）：

多孔質材料におけるナノ・メソ細孔内における反応流動現象の理解には、「分子の流れ」と表面における「化学反応」を連成した解析が必須である。本研究では、反応流動連成現象の解析手法を開発し、細孔内の反応流動連成現象を解明することを目的とした。活性表面における反応流動現象では、熱い分子は表面で反応し、多孔体を温め、冷たい分子が気相中に残ることが確認され、冷たい分子が多孔体表面と相互作用し、熱エネルギーを受け取る過程も連成させた現象理解の重要性が明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

Understanding the coupled phenomena of molecular flow and surface chemical reaction in functional porous materials are important. The purpose of this project is to develop a method to deal with such coupled phenomena and clarify the fundamental aspects of the phenomena. By using the method, it was clarified that the coupling with thermal energy transfer between cold molecules, of which kinetic energy is smaller than the reaction threshold, and the surface of porous materials is important to understand the molecular flow with reaction in porous materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2010年度	10,400,000	3,120,000	13,520,000
2011年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2012年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	20,100,000	6,030,000	26,130,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：分子動力学、多孔質、細孔内輸送、表面反応、連成現象、反応流動、計算化学、固体酸化物形燃料電池

1. 研究開始当初の背景

多孔質材料は、燃料電池用電極など活性点での化学反応と活性点への反応物質の輸送が同時に重要となる様々な機能材料に用いられる。多孔質細孔内の輸送は、その細孔径に応じて、連続体としての分子拡散とみなせる領域と、気体中における分子同士の相互作用に対して壁面との相互作用が無視できなくなる Knudsen 拡散の領域とが存在する。燃料電池などの多孔質電極におけるナノ・メソ細孔内における反応流動現象は、ちょうど分子拡散と Knudsen 拡散との両方が含まれる領域である。そのうち、Knudsen 拡散の領域における反応流動に関する議論は、経験的に従来の Knudsen 拡散の概念に基づく「流れ」と表面における「化学反応」を独立に考慮した理解が試みられてきた。しかし、不活性な表面における物理吸着・脱離現象のみを考慮した Knudsen 拡散係数を、化学吸着、表面拡散、表面反応の影響が大きな活性表面を有する機能性多孔体における反応流動連成現象解析へ適用することは理論的に不可能である。そのため、原子・分子レベルでの現象の理解と、その理解に基づく新たな理論の構築が必須であった。

2. 研究の目的

本研究では、複雑多孔質構造場における反応流動連成現象の理論シミュレーション手法を開発し、燃料電池の多孔質電極内の反応流動現象など具体的課題へと応用し多孔質電極細孔内における反応流動連成現象を説明することを当初目的として行った。

3. 研究の方法

複雑多孔質構造場における反応流動連成現象の理論シミュレーションのためには、

- 1) 複雑多孔質場を原子解像度でモデル化するための手法
- 2) 反応流動連成現象を解析可能な分子動力学シミュレータ

が必要である。複雑多孔質場の原子解像度モデル化手法の開発は、開発済みの多孔質シミュレータと既存の分子モデリング手法の融合により行うこととした。連成現象解析用分子動力学シミュレータの開発は、既存の分子動力学シミュレータに大規模計算のための並列化機能を追加することで行うことを予定した。

開発した手法は、具体例への応用を通して、ベンチマークを行い、応用から明らかとなる課題を開発に適宜フィードバックすることとした。

4. 研究成果

- (1) 複雑多孔質場を原子解像度でモデル化するための手法の開発

複雑多孔質場を原子解像度でモデル化するための手法の模式図を図 1 に示す。本モデル化手法は、本研究の開始段階で予備的に開発に着手していた。しかし、実際の運用のためには、1) 粒界構造のモデル化、2) 多成分系において定比を保ったモデル化、の 2 点の解決が必要であり、その判定を行うサブルーチンを実装し、分子動力学シミュレーションの入力として使用可能であることの検証を行った。

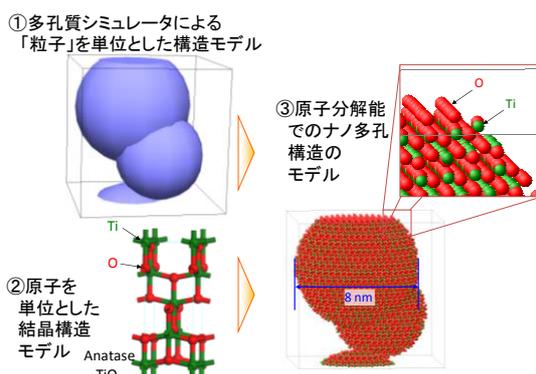


図 1 多孔質シミュレータと分子モデリングの融合による原子解像度多孔質構造モデル構築の模式図

- (2) 反応流動連成現象を解析可能な分子動力学シミュレータ

反応流動連成現象を解析可能な分子動力学シミュレータとしては、1) 大規模系への適用が可能であること、2) 化学反応のダイナミクスを取り扱うことができること、が要件であった。

- ①大規模系への適用を可能とする高精度並列化計算に関する取り組み

まずは、大規模系への展開が可能であることの観点から、並列化の可能性について検討を行った。課題は 3 点であり、計算精度の確保、大規模系への適用可能性、並列化効率、である。まずは汎目的計算用グラフィックスプロセッシングユニット (GPGPU) による並列化を検討した。計算精度については、当初利用可能であった単精度の GPGPU では十分な精度が得られないが、倍精度の GPGPU を使用すれば改善が見られた。高速化に関しては、メモリアクセスが律速となることがわかったが、この点は、高精度化とトレードオフであり、高速化のみを追求する並列化ではなく精度を担保した高速化の観点から、アルゴリズムを決定した。開発手法を具体的に ZrO₂ 系に適用することで、精度を担保したまま 30 倍程度の高速化が可能であることがわかった。一方、気体分子の化学反応を扱う際

に必要となる 3 体・4 体間のポテンシャルが必要となる系へ適用したところ、系によっては 10 倍程度の高速化となることがわかった。したがって、GPGPU を活用せず通常の CPU を用いた並列化でも活用の仕方ではそんな色ない解析となることがわかった。また、メモリ確保の課題をクリアすることで数千万原子の系への展開も原理的に可能とすることに成功した。

② 化学反応のダイナミクスを取り扱うことができる分子動力学法

化学反応ダイナミクスを扱うことのできる手法としては、第一原理分子動力学法、Tight-Binding 分子動力学法、反応性力場を用いた古典分子動力学法が選択肢としてある。第一原理分子動力学法は、現実的に取り扱える系が数百原子程度でごく短時間のシミュレーションに限られる。Tight-Binding 法は、数千原子系への展開は可能であるが、それ以上の系への展開に関して、特に固体系では障壁が大きい。そこで、反応性力場を用いた古典分子動力学法の適用を検討した。いくつかの選択肢候補の中で、研究開始当初は十分に利用できなかった Reactive Force Field (ReaxFF) が、研究期間中に発展してきた。そこで、ReaxFF を活用した解析に力点をおくことを決定した。

(3) 多孔質電極への開発手法の応用

また、固体酸化物形燃料電池多孔質電極への応用に向けて、本年度は活性表面である Ni 系への応用を通して開発手法の課題を明らかにし、手法開発へのフィードバックを行った。

また、活性表面として Ni を選定し、気相および Ni 表面における反応流動現象の解析を行った。表面反応は、気相分子の解離吸着と吸着分子の表面反応が存在するが、本研究では前者に特化して取り組んだ。解離反応において、活性化障壁が小さくほぼ存在しない場合については、固体表面は単に対象分子のシンクとなることが確認された。一方、表面での解離反応に障壁が存在する系については、Maxwell-Boltzmann 分布において活性化障壁を超える運動エネルギーを有する「熱い分子」だけが反応することが確認された。このことを図 2 に模式的に示した。このことは、閾値運動エネルギーより高いエネルギーを持つ熱い分子は表面で反応し、表面を温め、閾値運動エネルギーより低いエネルギーの冷たい分子は表面に衝突しても解離せず気相へと戻っていくため、気相中には冷たい分子が残ることを意味している。

冷たい分子群が熱平衡の Maxwell-Boltzmann 分布に戻る過程においては、気相における分子同士の衝突よりも固体表面との相互作用が重要となると考えられる。以上

から、表面において反応をしない冷たい分子が、表面と衝突する際の相互作用を介して熱エネルギーを受け取り熱い分子となるプロセスも重要であることがわかった。このことから、細孔内の分子レベルの反応流動現象においては、熱も連成させた現象の理解が大切であることがわかった。

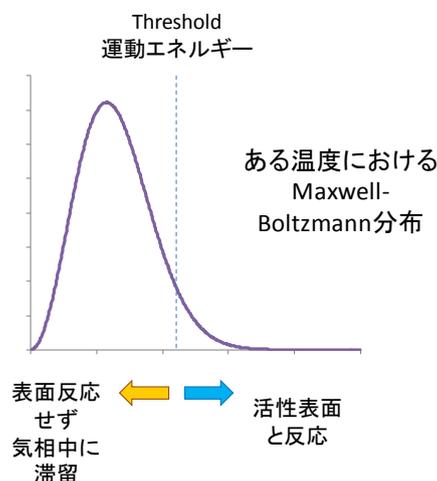


図 2 解離反応に障壁が存在する系における反応と Maxwell-Boltzmann 分布の関係

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 1 件)

- ① K. Nakao, T. Ogura, T. Ishimoto, M. Koyama, Theoretical Study for the Sintering of Nickel Anode in Solid Oxide Fuel Cell, ECS Transactions, 査読有, Vol. 35, No. 1, 2011, pp. 1661-1667.
DOI:10.1149/1.3570153

[学会発表] (計 2 2 件)

- ① 古山通久、「最適化」および「分子科学」の観点から見た多孔体に関する一考察、第 2 回多孔質材料物質輸送研究会、2009 年 8 月 11 日、福岡 (Invited)
- ② 古山通久、燃料電池多孔質場における複雑現象シミュレーション、日本機械学会 2009 年度年次大会、2009 年 9 月 14 日、盛岡 (Invited)
- ③ M. Koyama, How can we understand phenomena in primary particles of carbon black?, The 4th LANL-AIST/NEDO Workshop, 2009 年 11 月 19 日、Palm Springs, USA. (Invited)
- ④ 本山雅孝、小倉鉄平、石元孝佳、古山通久、GPU による分子動力学法の高速度化と

- 応用、日本コンピュータ化学会 2010 春季年会、2010 年 5 月 21 日、東京
- ⑤ 古山通久、分子論に根差した階層型連続現象シミュレーション、化学工学会 第 42 回秋季大会、2010 年 9 月 6 日、京都 (Invited)
- ⑥ M. Koyama, Computational Chemistry for Designing Durable Fuel Cell Materials, International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials 2010, 2010.8.24, Goyang, Gyeonggi-do, Korea (Invited)
- ⑦ 古山通久、燃料電池高性能化・長寿命のための計算化学アプローチ、第 106 回触媒討論会、2010 年 9 月 18 日、山梨 (Invited)
- ⑧ 本山雅孝、中尾和英、小倉鉄平、石元孝佳、古山通久、固体酸化物燃料電池の燃料極における Ni 凝集に関する理論解析、第 106 回触媒討論会、2010 年 9 月 18 日、山梨
- ⑨ 中尾和英、小倉鉄平、石元孝佳、古山通久、Ni ナノ粒子のシンタリングに関する分子動力学的研究、第 20 回キャラクターゼーション講習会、2010 年 10 月 15 日
- ⑩ 小倉鉄平、石元孝佳、古山通久、燃料電池高性能化・高耐久化に関する計算化学アプローチ、第 20 回キャラクターゼーション講習会、2010 年 10 月 15 日
- ⑪ 中尾和英、本山雅孝、小倉鉄平、石元孝佳、古山通久、第 19 回 SOFC 研究発表会、2010 年 12 月 16 日
- ⑫ 中尾和英、小倉鉄平、石元孝佳、古山通久、SOFC アノードにおける Ni のシンタリング劣化に関する分子動力学的研究、電気化学会第 78 年会、2011 年 3 月 29 日
- ⑬ M. Koyama, Computational Chemistry for Designing Functional Materials in Future Energy Technologies, IUPAC NMS-VII & FCFP-XXI, 2011.10.19, Shanghai, China (Invited)
- ⑭ 中尾和英、石元孝佳、古山通久、ニッケルシンタリングの実時間特性予測に向けた分子動力学的研究、第 20 回 SOFC 研究発表会、2011 年 12 月 13 日、東京
- ⑮ 古山通久、中尾和英、小倉鉄平、石元孝佳、固体酸化物燃料電池燃料極劣化現象の計算化学解析、日本コンピュータ化学会 2011 年春季年会プログラム、2011 年 6 月 17 日、東京
- ⑯ K. Nakao, T. Ogura, T. Ishimoto, M. Koyama, Molecular Dynamics Study for the Sintering of Ni Anode in Solid Oxide Fuel Cell 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011.9.13, Niigata
- ⑰ 中尾和英、鍵山圭佑、劉世学、小倉鉄平、石元孝佳、古山通久、固体酸化物燃料電池燃料極高耐久化に関する理論研究、化学工学会 第 43 回秋季大会、2011 年 9 月 15 日、名古屋
- ⑱ K. Nakao, T. Ogura, T. Ishimoto, M. Koyama, Theoretical Study for the Sintering of Nickel Anode in Solid Oxide Fuel Cell, 219th ECS Meeting, 2011.5.3, Montreal
- ⑲ 中尾和英、石元孝佳、古山通久、分子動力学シミュレーションによるシンタリング実時間特性予測電気化学会第 79 回大会、2012 年 3 月 29 日、浜松
- ⑳ 古山通久、次世代エネルギー技術への計算化学の応用、2012 アクセルリス・ジャパン・ユーザー・グループ・ミーティング、2012 年 06 月 1 日、東京 (Invited)
- ㉑ 古山通久、次世代燃料電池における現象解明と理論材料設計、第 4 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム、2012 年 10 月 22 日、北九州 (Invited)
- ㉒ M. Koyama, Application of Computational Chemistry to Practical Issues in Solid Oxide Fuel Cells, International Symposium on Simulations and Measurements for Electrochemistry in Solid Oxide Fuel Cells 2013, 2013.3.11, Tokyo

[その他]

ホームページ等

<http://inamori-frontier.kyushu-u.ac.jp/energy/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古山 通久 (KOYAMA MICHIHISA)
九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授
研究者番号：60372306

(2) 連携研究者

石元 孝佳 (ISHIMOTO TAKAYOSHI)
九州大学・稲盛フロンティア研究センター・特任助教
研究者番号：50543435

小倉 鉄平 (OGURA TEPPEI)
九州大学・水素エネルギー国際研究センター・准教授
研究者番号：90552000