

燃料電池マルチスケールシミュレーション

Multiscale Simulation for Fuel Cell

山本 恵一 藤田 悠介 安本 栄一 菅原 靖
Keiichi Yamamoto Yusuke Fujita Eiichi Yasumoto Yasushi Sugawara

要 旨

燃料電池の理想的な触媒層構造を設計することを目的に、触媒層を構成するカーボン担体とその表面にある触媒粒子をアイオノマーで被覆した3相界面構造に基づく、商品電極サイズの燃料電池の発電性能予測できるマルチスケールシミュレーション技術の開発を行った。今回、分子動力学法によるアイオノマー内のナノスケールの物質輸送特性の算出や、カーボンの担体粒子サイズを最小単位とする多孔質構造の実効的な自己および相互拡散係数とプロトン伝導度の決定をメソスケールのシミュレーションにより行い、触媒層における電気化学反応を適切にモデル化することで、発電電圧の予測値として、実験値との乖離（かいり） ± 10 mV未満の精度を実現した。

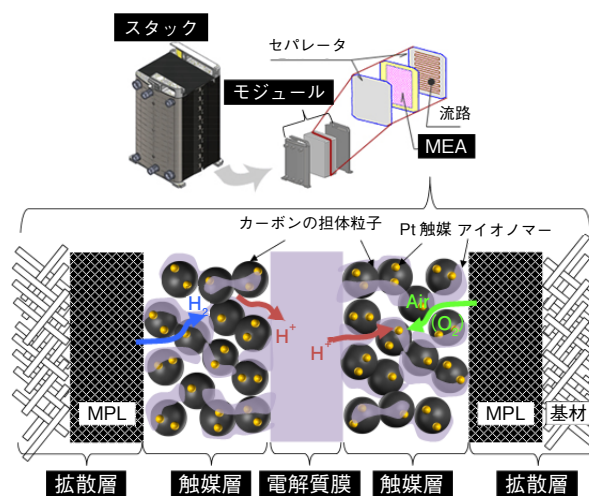
Abstract

To design the ideal structure of a catalyst layer of a fuel cell, we developed multiscale simulation techniques that enable us to simulate the performance of a fuel cell having an electrode area of a commercial fuel cell system. This fuel cell is based on a structure of a three-phase interface in a catalyst layer comprised of a carbon support and particles of catalyst covered by an ionomer. So far, we have derived the nanoscale transport properties using a molecular dynamics method and calculated the effective self and mutual diffusivities using the mesoscale simulation method. We consequently improved the accuracy for each scale separately. This time, we engaged in integrating a nanoscale to macroscale simulation by properly modeling the input and output data. As a result, we achieved an accuracy in which the difference between experimental and simulation results of cell voltage was less than 10 mV.

1. はじめに

固体高分子形燃料電池（以下、燃料電池）は、水素と空気中の酸素を電気化学的に反応させ、電気と熱を作るクリーンなエネルギーシステムであり、低出力でも発電効率が高いという優れた特長をもち、家庭用燃料電池エネファームや燃料電池自動車などに採用されている。しかしながらその本格普及には、コストが依然課題となっており、さらなる技術革新が必要とされている。

次に燃料電池の構成と作動原理を簡単に説明し、開発課題について述べる。第1図に示すように、燃料電池はセパレータとMEA（Membrane Electrode Assembly）から構成されるセルの基本単位がモジュールとしてスタックの中で積層されている。さらにMEAは両極の触媒層およびMPL（Micro Porous Layer）と基材からなる拡散層と中央の電解質膜で構成され、各極には水素と酸素が供給され、水の電気分解の逆反応により発電する仕組みとなっている。この発電に直接寄与する箇所が触媒層であり、厚み約10 μm の多孔質構造からなり、粒径が数nmのPt触媒、Pt触媒を担持し電子を伝導する直径数10 nmのカーボン担体、Pt触媒までプロトン伝導するアイオノマー、水素や酸素などのガスを拡散させる細孔で構成されている。これら燃料電池の構成のなかで、特に触媒層のPt触媒が高価であることが低コスト化への障害となっていることから、使用量を減らしながらも、発電効率を高めること、つまりは触媒層の高活性化が筆者らの開発課題と



第1図 燃料電池の構成

Fig. 1 Construction of fuel cells

なっている。

そこで今回、カーボンの担体粒子サイズを最小単位とする触媒層の理想的な多孔質構造を設計することで、触媒層内の物質輸送特性を改善して触媒層の高活性化を図ることを目的に、触媒層の各種構造に基づく商品電極サイズの燃料電池の発電性能を高精度に予測するマルチスケールシミュレーション技術の開発を行った。本シミュレーションはナノ、メソ、マクロスケールから構成され、それぞれ1 nm～10 nm、10 nm～10 μm 、10 μm ～のオーダーとなっている。この枠組みのなかで、ナノスケールに

においては分子動力学法 (MD: Molecular Dynamics Method) によるアイオノマーの物質輸送特性を特徴付ける拡散係数, 溶解度およびプロトン伝導度の算出を行い, メソスケールにおいては格子ボルツマン法 (LBM: Lattice Boltzmann Method) を多成分ガス拡散対応の格子ボルツマン法 (MC-LBM: Multicomponent Lattice Boltzmann Method) に拡張するなどして, カーボンの担体粒子サイズを最小単位とする多孔質構造の実効的な自己および相互拡散係数とプロトン伝導度の算出に取り組んだ。また, マクロスケールにおいては, 触媒層内の物質輸送特性の改善と発電効率の向上を関連付けることを目的に, ナノおよびメソスケールの結果を適切に利用することで, 商品電極サイズの発電性能予測ができるようにした。以下, スケールごとに取り組んだ内容を説明する。

2. ナノスケールシミュレーション

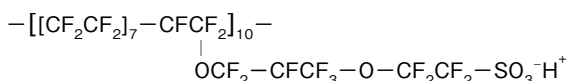
2.1 概要

ナノスケールのシミュレーションにはMD法を用いた。MD法では粒子間に相互作用を設定し, 個々の粒子の運動方程式を数値的に解くことで, 経時的な粒子の挙動を直接追うことができる。MD計算にはJ-OCTA^(注1) およびLAMMPS (SANDIA国立研究所) を用い, 全原子シミュレーションを行った。

今回, 筆者らは最も代表的なアイオノマーであるNafion^(注2) を計算対象とし, シミュレーションで得られるバルクNafionへの酸素溶解度を実験値と比較することで, シミュレーションモデルの妥当性を検証し, アイオノマー内の物質輸送特性の算出ができるようにした。

2.2 バルクNafionモデル

Nafionはフッ素樹脂 (PTFE) の主鎖にスルホン酸基の側鎖をもつポリマーである。本計算で使用したNafionの分子構造を第2図に示す。



第2図 Nafionの分子構造
Fig. 2 Molecular structure of Nafion

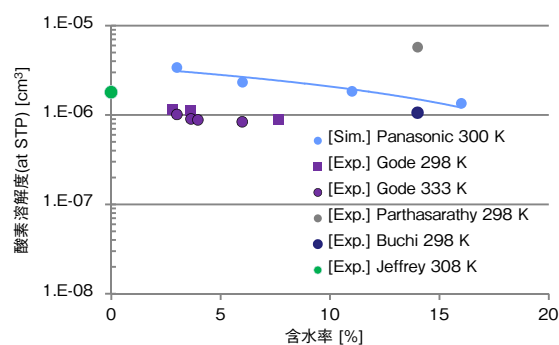
Nafionは含水することでその形を変えるため, 含水量もパラメータとなる。含水の割合は「含水率 λ = (水

分子数+ヒドロニウムイオン数) /スルホン酸基数」と定義した。過去の検討ではNafionに生体高分子の汎用ポテンシャルとして有名なGAFFを使用していたが, 密度が実験値を再現しないという問題があった。それを解決するため, 本計算ではNafionにDREIDING力場をベースとしたモデル[1]を採用した。さらに, 高分子のねじれを表すポテンシャルでは, ファンデルワールス相互作用・クーロン相互作用に由来する非結合ポテンシャルを0に設定することで相互作用を弱めている。ヒドロニウムイオンにはclassical hydroniumモデル, 水分子にはSPC/FWモデル, 酸素分子にはDutkiewicz, Banerjeeのモデルを使用した。酸素-溶媒間にはOhmoriらのポテンシャル[2]を設定し, 他の異種原子間相互作用はローレンツ-ベルテロ則により決定した。また, 3次元周期境界条件下のセルにNafion・水分子・ヒドロニウムイオンをランダムに配置し, 温度・圧力を与えることで含水率 λ = 3, 6, 11, 16 における, 実験結果と比較できるバルクNafion構造を作成した。高分子を取り扱うMD計算では高分子の鎖が複雑に絡み合い, 系が安定構造に至りにくい。そのため, 温度の上昇・下降を繰り返すアニーリングにより絡み合いを解き, T=300 K, P=0.1 MPaにおける緩和構造を得た。

2.3 検証

まず, 含水率に対するバルクNafionの密度を算出した。GAFFを使用した従来の計算に比べ各含水率における密度が上昇し, 実験値との誤差3%以内を実現した。新たに採用したポテンシャルの効果および, ねじれ角における非結合相互作用をなくすことにより, 高分子の鎖がGAFF使用時に比べ柔らかくなったため, 密度が上昇したと考えられる。

次に, 系に分子を仮想的に挿入し, そのエネルギー変化から溶解度を算出するテスト粒子挿入法により酸素溶解度を算出した。含水率に対するバルクNafionにおける酸素溶解度を第3図に示す。算出された酸素溶解度は含



第3図 バルクNafionにおける酸素溶解度の含水率依存
Fig. 3 Water-content dependence of oxygen solubility in bulk Nafion

(注1) (株) JSOLの日本および米国における登録商標。

(注2) The Chemours Company FC, LLC.の登録商標。

水に対して文献[3]-[6]で示された実験値と同様に減少傾向を示し、さらにこれらのばらつき内に収まることを確認した。

3. メソスケールシミュレーション

3.1 概要

メソスケールのシミュレーションには、内製のMC-LBMを用いた。まず、LBMとは流体の構成粒子に対する離散化された速度の分布関数を逐次的に計算し、得られた分布関数に対し平均化などの統計処理を行い、速度などのマクロな物理量を決定する計算アルゴリズムである[7]。LBMには、衝突項のモデルが幾つか提案されているが、最もシンプルで、かつナビエ-ストークス方程式の解を正確に再現することが知られている格子BGK (Bathnagar-Gross-Krook) 法が現在主流となっている。シミュレーション対象がガスの場合、ナビエ-ストークス方程式が $6 \mu\text{m}$ 程度で適用限界に達するのに対し、LBMは平均自由行程以下の壁との衝突も考慮できることから数nmのオーダーまで有効であると考えられており、細孔径が100 nmを下回るような燃料電池の拡散層や触媒層の移流拡散をシミュレーションするような場合に最も有効なアルゴリズムと考えられている。しかしながら筆者らの開発ターゲットである燃料電池では、各極で複数成分のガスが存在することから、単成分ガスのLBMを多成分ガスに拡張したMC-LBMのアルゴリズム開発を行う必要があった。

MC-LBMのアルゴリズムは並進と衝突からなり、異種粒子同士の衝突の存在が最も特徴的な部分である。異種粒子の衝突アルゴリズムは2003年のLuoら[8]により報告されているが、筆者らは1956年のGrossら[9]の物理的仮定が明確な古い分子モデルの論文を参考にしつつ、マクロスケールでマクスウェル・ステファン方程式に収束するよう異粒子の衝突演算式を確定した。3次元MC-LBMの開発過程において、学術論文や特許などでは確認されていない多成分ガス環境における2つの新アルゴリズムを開発したので、次にその説明を行う。

3.2 並進運動アルゴリズム

1つ目は並進に関するアルゴリズムである。複数成分のガスが同時に存在する場合、軽い粒子が格子点から格子点に移る時間間隔では重い粒子は格子点まで移動できないことより、単成分ガスのLBMのアルゴリズムは、そのままでは多成分ガスには適用できないという問題が生じる。それに対して、例えば2007年のJoshiら[10]の論文では、並進後の重い方の粒子の分布関数をバイリニア法で

空間補間することで、単成分から多成分系に拡張することを試みている。しかしながらMC-LBMの実際の計算では対象により、数万~数百万回程度の反復を繰り返すことから、この空間補間の繰り返して生じる数値誤差は実際には許容できなくなる。そこで筆者らは、並進後の空間補間は採用せず、各粒子が各ステップで確実に格子点に乗るよう粒子ごとに時間間隔を設定すること、および異種粒子間の衝突時に相手の分布関数を時間的に内挿補間して異種粒子間の分布関数を逐次情報交換させることで多成分ガスへの拡張を実施した。

3.3 出口境界アルゴリズム

2つ目は出口境界に関するアルゴリズムである。ここで出口とは、ガスの平均的な流れが3次元解析領域から流出する面を意味する。単成分ガスのLBMでは出口の圧力を決めれば出口の分布関数は一意に決まるが、多成分ガスではモル分率の自由度が残るために分布関数が一意に決定されないという問題が生じる。この問題の最も簡単な解決方法は、圧力を固定したままモル分率だけをシミュレーション領域から出口へ外挿補間することであるが、実際にそれを試みた結果、この方法では数値的に安定な解を得ることはできなかった。これは出口部の解析領域外の分布関数の情報が、解析領域内に伝達することによるものと推定される。そこで筆者らは実際の物理系において異種ガスが混合した場合に、短時間で各ガスの平均速度が同一化するという物理的な特性に着目し、出口における全ての異種ガスの速度の法線成分が常に等しいという条件を課すことを見だし、分布関数を出口で一意に決定することに成功した。

3.4 検証

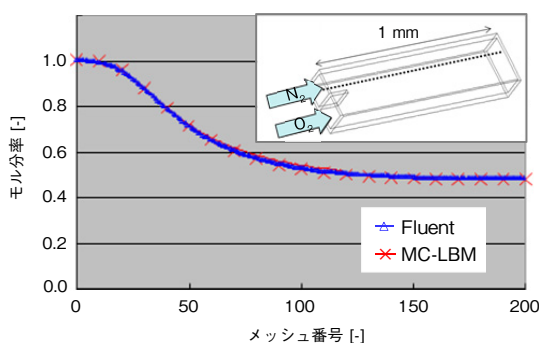
MC-LBMのアルゴリズムとコードの検証は、理論面と実験面の両方から行った。理論面では、市販の汎用熱流体ソフトウェアFluent^(注3)を利用して、MC-LBMの計算結果と比較し、実験面では複数の多孔質材料に対してガーレー透気試験^(注4)を行い、浸透係数を算出してMC-LBMの計算結果と比較した。これらの検証により理論、実験の両面からMC-LBMの十分な計算精度が確認されたので、以下にその説明を行う。

MC-LBMはメソからマクロスケールに適用できるアルゴリズムであるが、Fluentはマクロスケールの汎用流体ソフトであるため、両者の比較が可能なように、第4

(注3) ANSYS, Inc.の登録商標。

(注4) 対象材料に規定圧力を掛け、規定量の空気が抜けきるまでの時間を測定する試験。

図の右上に示すようなミリメートルオーダーの流路を模擬した構造を用いて検証を行った。このときのガスの流速は窒素、酸素ともに0.1 m/sとした。第4図の中央にモル分率の切り出しラインと計算結果を示すが、モル分率について両者のグラフがほぼ完全に重なることを確認できた。また別途、MC-LBMの結果がマクスウェル・ステファン方程式をどの程度満たすかを確認したところ、99.5%以上の精度で同方程式を満たすことを確認した。



第4図 FluentとMC-LBMの計算結果の比較
Fig. 4 Comparison of the simulation results of fluent and MC-LBM

次に多孔質材料の浸透係数に関して実験とシミュレーション結果を比較した。ここで浸透係数は、ダルシー則^(注5)における比例定数で多孔質材料の透過の程度を決めるパラメータである。マクロな流体シミュレーションでは浸透係数は物性値として入力するものであるが、MC-LBMでは多孔質材料の下端部分からガスを流入させ、下端から上端にかけての圧力損失を計算することで浸透係数の値を算出できる。ここでは空隙率が異なる拡散層のメディアを4種類用意し、ガスには空気を用い、流速をさまざまに変化させて浸透係数の値を算出した。また、それに対応するガーレー透気試験を実施して各多孔質材料の浸透係数の値を見積もった。第1表にMC-LBMとガーレー透気試験の結果を示すが、全ケースで両者の

第1表 浸透係数の計算と実験結果の比較
Table 1 Comparisons of permeability in simulation and experimental results

	材料A	材料B	材料C	材料D
試験結果 [m ²]	1.52 E-15	1.15 E-15	6.8 E-12	5.7 E-12
解析結果 [m ²]	1.49 E-15	1.17 E-15	6.6 E-12	5.6 E-12
精度 (解析/試験)	0.98	1.01	0.97	0.98

(注5) 圧力と、それに応じて生じる流体の平均流速を比例関係で記述する法則。

良好な一致を確認できた。

3.5 実効的な物質輸送パラメータの算出

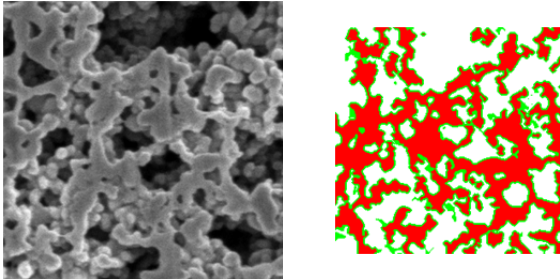
次に筆者らは、MC-LBMなどを用いて燃料電池の性能を正確に予測するために必要な燃料電池の各部材の実効的な物質輸送パラメータを算出した。このパラメータには、多孔質材料の浸透係数または実効的な自己拡散係数、実効的な電気伝導度、実効的な熱伝導度、実効的な相互拡散係数などが含まれるが、本稿では燃料電池の性能への影響が特に大きいと考えられる多孔質材料の実効的な相互拡散係数と触媒層のプロトン伝導度の算出方法を簡単に示す。

実効的な相互拡散係数を算出するため、筆者らは最初に、多孔質材料を2本の流路で挟み、その両サイドから異なる種類のガスを流入させる構成でMC-LBMによるシミュレーションを実施し、流路の出口部分の各ガスのモル分率を算出した。もしここで、出口部分の各ガスのモル分率を実験的に決定することを試みたならば、燃料電池の触媒層やMPLなどでは基材に塗工することで形状を保持することから、大部分の部材で実験系を開発することができなかつたと予測される。よって、この点からも、燃料電池のシミュレーションにおけるMC-LBMの有効性が確認できる。

次に、Fluentを用いて、多孔質構造の部分に均一な相互拡散係数を設定し、それをパラメータとして変化させながら、出口部分の各ガスのモル分率がMC-LBMの結果と等しくなる相互拡散係数の値を算出した。そして、それを検討部材の実効的な相互拡散係数と定義した。こうして算出した相互拡散係数は、多孔質材料が存在しないバルクの0.1~0.8倍程度となることが分かった。一般に、燃料電池のシミュレーションの分野においては、実効的な拡散係数は空隙率に比例するモデルが採用され、バルクの0.6~0.8倍程度の値がよく用いられるが、今回の筆者らの算出結果は、空隙率に単純に比例するだけの実効的な相互拡散係数のモデルは拡散性を実際よりも高く見積もる可能性があり、十分な精度を有しないことを示唆した。

さらに触媒層内の実効的なプロトン伝導度を算出した。第5図に示すように触媒層の模擬構造に一樣にアイオノマーを被覆させ、そこに局所的なプロトン伝導度を設定し、多孔質材料の上下の境界面に適当な電位差を設定し、多孔質材料を流れるプロトンのフラックスを算出した。そして、このフラックスを電位差で除することで実効的なプロトン伝導度と定義した。本算出の結果、局所的なプロトン伝導度の1/15程度となる結果が得られ、具体的には1.0 S/m程度で、交流インピーダンス法などの実験か

ら推定される値とほぼ等しい結果になることが確認された。これまでもプロトンの物質輸送は、薄膜のアイオノマー中を伝導すると想像されてはきたが、あらためて今回、その定量的な裏づけを得るに至った。



第5図 走査型電子顕微鏡画像とアイオノマーを被覆した模擬構造

Fig. 5 Scanning electron microscope image and catalyst layer covered by ionomer

以上の取り組みにより、実効的な自己および相互拡散係数とプロトン伝導度といった多孔質材料の性能を特徴付ける重要な物質輸送パラメータの算出方法の妥当性を確認できた。

4. マクロスケールシミュレーション

マクロスケールのシミュレーションでは、商品電極サイズ (A4サイズ程度) の燃料電池の発電性能予測を行った。燃料電池の触媒層とMPLは50 nm~100 nm程度の細孔をもつ多孔質材料であることから、発電性能予測のシミュレーションにおいては、ナノおよびメソスケールのシミュレーションで算出された燃料電池材料の実効的な物質輸送パラメータを利用する必要があった。また、A4サイズの電極の場合、流路の入口から出口にかけガス濃度が大きく変化することから、触媒層とMPLの界面の酸素濃度を入力として、触媒層における電圧のドロップ量を出力する反応モデルを構築する必要があった。

これらの条件を満たすため、筆者らはナノおよびメソスケールのシミュレーションから得られた触媒層内の実効的なプロトン伝導度と拡散係数を有する、プロトンと酸素の保存法則 (1) 式, (2) 式を界面の酸素濃度を境界条件として、あらかじめ解析的に解き、触媒層内での過電圧の合計を出力とする過電圧関数を作成し、この過電圧関数をマクロ化し、Fluentの燃料電池モジュールに組み込むとともに、MPL/GDLなどの各種多孔質材料の実効的な物質輸送パラメータを算出した。結果、第6図に示すように、筆者らのターゲットとなる全運転領域において、電流-電圧特性で実験との乖離が±10 mV以下になるこ

とを確認した。また、定量的な検証は現在も進行中であるが、電流-電圧特性に加え、酸素利用率特性、圧力損失特性、I/C依存特性、温度分布、過電圧分離などの別の評価においても、高い精度で実験を再現する見込みである。

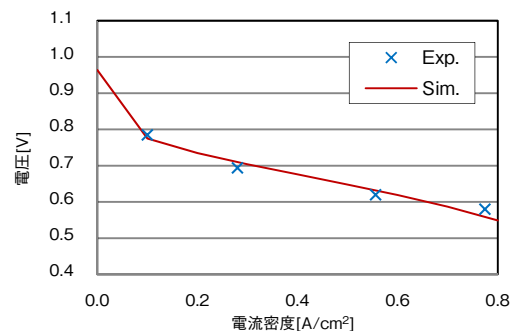
$$\nabla^2 \phi_{H^+} = AC_{O_2} \exp\left[\frac{\alpha F}{RT}(V_{open-circuit} - \phi_{e^-} + \phi_{H^+})\right] \quad (1)$$

$$D_{H^+}^{eff} \nabla^2 C_{O_2} = A \frac{C_{O_2}}{4F} \exp\left[\frac{\alpha F}{RT}(V_{open-circuit} - \phi_{e^-} + \phi_{H^+})\right] \dots\dots\dots (2)$$

$\sigma_{H^+}^{eff}$: プロトン伝導度, $D_{H^+}^{eff}$: 拡散係数

ϕ_{e^-} : 電子電位, ϕ_{H^+} : プロトン電位,

C_{O_2} : 酸素濃度, $A, \alpha, F, T, V_{open-circuit}$: 定数



第6図 実験とシミュレーションの結果の比較

Fig. 6 Comparison of experimental and simulation results

5. まとめ

今回、ナノ、メソ、マクロスケールの物理法則が異なる階層ごとに燃料電池のシミュレーション技術を構築し、非常に高い精度で発電性能を予測することに成功した。今後は本シミュレーションを利用し、まずは物質輸送特性に注目して、カーボンの担体粒子サイズを最小単位とする触媒層の多孔質構造を最適化する予定である。その後は、先述のナノスケールのシミュレーション技術の開発ウェイトを上げ、3相界面やカーボン担体内部の超微小細孔内の物理現象を正確に把握できるようにし、担体粒子の内部構造も含めた最適化に取り組み、性能と耐久の両面から見た定置用燃料電池の真の理想構造を明らかにしていく所存である。

参考文献

- [1] T. Mabuchi et al., "Effect of bound state of water on hydronium ion mobility in hydrated Nafion using molecular dynamics simulations," J.Chem.Phys. vol. 141, no. 10, pp. 4904-4911, 2014.

- [2] T. Ohmori et al., "Anomaly of the temperature dependence of the diffusion of oxygen in supercritical water," J. Chem. Phys. vol. 116, no. 7, pp. 2680-2683, 2002.
- [3] P. Gode et al., "In-situ measurements of gas permeability in fuel cell membranes using a cylindrical microelectrode," J. Electroanal. Chem. vol. 518, no. 2, pp. 115-122, 2002.
- [4] A. Parthasarathy et al., "Investigations of the O₂ Reduction Reaction at the Platinum/Nafion[®] Interface Using a Solid - State Electrochemical Cell," J. Electrochem. Soc. vol. 138, no. 4, pp. 916-921, 1991.
- [5] J. S. Chiou et al., "Gas permeation in a dry Nafion membrane," Ind. Eng. Chem. Res. vol. 27, no. 11, pp. 2161-2164, 1988.
- [6] F.N. Büchi et al., "Microelectrode Investigation of Oxygen Permeation in Perfluorinated Proton Exchange Membranes with Different Equivalent Weights," J. Electrochem. Soc. vol. 143, no. 3, pp. 927-932, 1996.
- [7] 蔦原道久, CFD最前線, 日本機械学会, 共立出版(株), 東京, 2007.
- [8] Li-Shi Luo et al., "Theory of the lattice Boltzmann method: Two-fluid model for binary mixtures," Phys. Rev. E67, 036302, 2003.
- [9] E. P. Gross et al., "Model for Collision Processes in Gases: Small-Amplitude Oscillations of Charged Two-Component Systems," Phys. Rev. vol.102 issue 3, pp. 593-604, 1956.
- [10] Abhijit S Joshi et al., "Lattice Boltzmann method for continuum, multi-component mass diffusion in complex 2D geometries," J. Phys. D: Appl. Phys. 40, pp. 2961-2971, 2007.

執筆者紹介



山本 恵一 Keiichi Yamamoto
先端研究本部
水素・エネルギープロジェクト室
Hydrogen And Energy Research Lab.,
Advanced Research Div.



藤田 悠介 Yusuke Fujita
先端研究本部
水素・エネルギープロジェクト室
Hydrogen And Energy Research Lab.,
Advanced Research Div.



安本 栄一 Eiichi Yasumoto
アプライアンス社 技術本部
Corporate Engineering Div.,
Appliances Company



菅原 靖 Yasushi Sugawara
先端研究本部
水素・エネルギープロジェクト室
Hydrogen And Energy Research Lab.,
Advanced Research Div.