

Title 固体高分子形燃料電池のマイクロ水輸送現象と耐フラッティング性を有するGDL構造に関			
Author(s)	境田, 悟志		
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第13208号		
Issue Date	2018-03-22		
DOI	10.14943/doctoral.k13208		
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/73053		
Туре	theses (doctoral)		
File Information	Satoshi_Sakaida.pdf		



博士論文

固体高分子形燃料電池のマイクロ水輸送現象と 耐フラッディング性を有する GDL 構造に関する研究

Study on Microscopic Water Transport Phenomena and Structure of Gas Diffusion Layer Tolerant to Flooding in Polymer Electrolyte Fuel Cell

平成 29 年 2 月

北海道大学大学院工学院エネルギー環境システム専攻 エネルギー変換システム研究室

境田 悟志

目次

第1章 序論

1.	1 はじめ	に
1.	2 本研究	の背景・・・・・3
	1. 2. 1	水素エネルギーと燃料電池・・・・・3
	1. 2. 2	固体高分子形燃料電池の概要・・・・・・・・・・・・・・・.7
	1. 2. 3	固体高分子形燃料電池の構成・・・・・・・・・・・・・・10
	1. 2. 4	燃料電池自動車の本格普及に向けた課題12
1.	3 先行研	究の動向と今後の研究課題13
1.	4 本研究	の目的と各章の概要・・・・・16

第2章 格子ボルツマン法の概要

2.	1	13	はじ	めに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・19
2.	2	구	ミデ	ル概要・・・・・・・・・・・・19
	2.	2.	1	非圧縮性等密度 LBM (SD-LBM) ······19
	2.	2.	2	非圧縮性高密度比 LBM(LDR-LBM) ······ 22
2.	3	眉	き面	境界 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	2.	3.	1	Half-way bounce-back······25
	2.	3.	2	速度勾配 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	2.	3.	3	濡れ性モデル・・・・・26
2.	4	\overleftarrow{v}	紀入	出境界
	2.	4.	1	流入境界 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	2.	4.	2	流出境界

第3章 LBM モデルの妥当性検証と高速化

3.1 はじめ	うに
3.2 モデル	~定数の決定・・・・・・33
3. 2. 1	LDR-LBM におけるモデル定数 ・・・・・・・・・・・・ 33
3. 2. 2	SD-LBM におけるモデル定数・・・・・・・・・・・・・・・・ 35
3.3 静的な	に濡れ・・・・・・37
3. 3. 1	接触角とφωの関係・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 37
3. 3. 2	斜面上の濡れ・・・・・ 40
3.4 動的な	☆濡れ・・・・・・・・・・・・44
3. 5 SD-LB	BM の適用による計算負荷低減・・・・・・・・・・・・・・・・ 46
3. 5. 1	GDL 内水輸送における密度影響の考察 46
3. 5. 2	SD-LBM と LDR-LBM の比較
3. 5. 3	SD-LBM における粒子速度の影響 49
3.6 本章に	こおける結論・・・・・・50

第4章 GDL 内凝縮水挙動に関するスケールモデル実験の提唱

4.	1	はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・52
4.	2	GDL 内水輸送を支配的する無次元数
4.	3	GDL スケールモデル実験の概要 ····· 56
4.	4	毛細管支配の流れの再現条件・・・・・ 58
4.	5	本章における結論・・・・・・ 66

第5章 スケールモデル実験とLBMの比較による適切解析条件の検討 と凝縮水挙動の特徴

5.	1	はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	59
5.	2	疎水性 GDL における流入速度の依存性と水挙動・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	59

- 5.4 チャネルを含む GDL 内水挙動の大規模解析······74

第6章 水輸送を最適化する GDL 構造

6. 1	はじる	めに,	78
6. 2	指向	性 GDL と等方性 GDL のモデリング	79
6. 3	境界	条件	80
6. 4	GDL	における繊維配向の影響	82
6.	4. 1	指向性 GDL 内部の水輸送	82
6.	4. 2	水輸送を促進する GDL 最適構造	86
6.	4. 3	GDL 繊維の濡れ性がおよぼす影響	87
6. 5	最適	な GDL 構造	89
6.	5. 1	リブの濡れ性が GDL 内水輸送に与える影響	89
6.	5. 2	GDL の濡れ性最適化	91
6. 6	本章は	における結論	92
第7章	結論		94
Appendi	x		98
参考文南	₿ · · · ·		05

謝辞

第1章 序論

第1章 序論

1.1 はじめに

水素は多様な一次エネルギーから生成可能であり、高効率なエネルギー変換装 置である燃料電池を用いることで、永続的なエネルギー源確保および環境負荷低 減,エネルギーセキュリティ向上が期待できる.水素の利用は,近年,世界初の 商用燃料電池自動車"MIRAI"(トヨタ自動車)の市場投入に代表されるように、自 動車などの運輸部門に広がりをみせており, 今後, 更なる普及が期待されている. 運輸部門での水素利用には主に起動性の良い PEFC : Polymer Electrolyte Fuel Cell (固体高分子形燃料電池)が用いられているが、本格普及には PEFC の高出力密 度化を実現し、コスト低減、市場競争力の強化が不可欠である. 高出力密度運転 を実現するには発電時に副産物として生成される水を効率的に排水する必要が あるが、微細な構造を有する PEFC の最適な排水機構の構築は未だ実現できてい ない.とりわけ GDL: Gas Diffusion Layer (ガス拡散層) 内部に滞留する水の排水 は重要である. そこで本研究では LBM: Lattice Boltzmann Method (格子ボルツマ ン法)を用いた解析的アプローチと GDL 内水挙動と相似な流れを, 拡大スケー ルモデルを用いて観察する実験的アプローチを併用し、効率的な排水を実現する GDL 構造の提案を目指す. 本章では, 近年深刻化するエネルギー資源の枯渇に対 する解決策として水素および PEFC の有用性を述べるとともに、本研究に関連す

る諸研究をまとめることで本研究の背景と目的について記述した.

-2-

1.2 本研究の背景

1.2.1 水素エネルギーの意義と燃料電池

<u>エネルギーの枯渇と深刻化する温暖化</u>

18 世紀半ばから 19 世紀にかけて起こった産業革命において、人類は蒸気機関 を開発し使用環境に左右されない動力源を手に入れた. 蒸気機関の普及は木炭か ら石炭へエネルギー源を転換し、第一次エネルギー革命をもたらした.その後、 技術革新とともにエネルギー源は石炭や石油、天然ガスなど多様化したが現在に 至るまで人類の生活は化石燃料によって支えられている.世界のエネルギー消費 量は中国やインドなどアジアを中心とした新興国の経済発展とともに年々増加 しており, IEA: International Energy Agency (国際エネルギー機関) によれば 2040 年のエネルギー消費量は2014年比で1.3倍に増加すると見込まれている[1].一方 で人類全体のエネルギー消費を賄う化石燃料の埋蔵量は十分ではない.図1-1に エネルギー資源確認埋蔵量を示す.石油および天然ガスは約50年分の埋蔵量で あり、石炭は約100年分の埋蔵量である.そのため、多様なエネルギー源を有効 に活用しつつ、永続的に利用可能な次世代エネルギーの発展、普及を待つ必要が ある.地球温暖化も人類が直面している課題である. IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change (国連気候変動に関する政府間パネル) 第5次評価報告書 (2014) によると、最悪のシナリオの場合、2100年の平均気温は最大 4.8℃上昇する^[3]. そ のため, 永続的に利用可能であり温室効果ガスである CO2 を排出しない再生可能



エネルギーの活用が重要である.以上のことから,比較的余裕のある石炭を含む 多様な化石燃料を活用しつつ,段階的に再生可能エネルギーの導入を拡大し,最 終的に再生可能エネルギーを中心とした持続可能な社会へ移行する必要がある.

近年,発電部門ではUSC: Ultra Super Critical power plant (超々臨界圧発電)や IGCC: Integrated coal Gasification Combined Cycle (石炭ガス化複合発電)など褐炭 を含む高効率な石炭活用技術が開発されている.また再生可能エネルギーに関す る技術も進展しており, Siemens は 2025 年までに欧州の洋上風力発電の発電コス トが火力発電並みに低下すると発表している. UAE では 3 円/kWh で発電するメ ガソーラーが建設されており,多様な化石燃料の活用および再生可能エネルギー の導入拡大が進んでいる.一方,運輸部門では動力源を小型化する必要性から現 在においても石油由来の燃料が主役である.

水素は多様な一次エネルギーから生成可能であり、また燃料電池などを用いる ことで動力源も比較的小型化しやすく、運輸部門において有望なエネルギー源で ある.現在、水素は主に石油系燃料や天然ガスを水蒸気改質により生成されるが、 褐炭を含む石炭からも生成可能である.また、これらの水素生成技術と CCS: Carbon dioxide Capture and Storage (二酸化炭素回収・貯留技術)を組合わせるこ とで地球温暖化の要因である CO₂の排出も実質的にゼロとできる.水素は再生可 能エネルギーからも生成可能である.風力発電や太陽光発電で得た電力を用い H₂O から水素を生成する技術や光触媒を用い H₂O から水素を得る技術が研究さ れている.これらのことから、水素をエネルギー源とすることで石炭や再生可能 エネルギーを運輸部門で活用でき、円滑な持続可能な社会への移行が期待できる.

水素の利用は我が国のエネルギーセキュリティの観点からも有益である.図1-2 に各国の石炭可採埋蔵量を示す.米国や豪州,ドイツなど地政学的リスクの低 い地域からの調達が可能であり,安定的にエネルギー源を確保することができる. また,再生可能エネルギーはエネルギー資源に乏しい我が国にとって数少ないエ ネルギー資源であり,再生可能エネルギーを積極的に導入することでエネルギー 自給率を飛躍的に向上できる可能性がある.以上のことから,運輸部門のエネル ギー源として水素の活用を広げ,水素がエネルギーの中心的な役割を担う"水素社 会"の実現することで永続的なエネルギー源確保,環境負荷低減,エネルギーセキ ュリティ向上が期待できる.



Total amount of coal: $8.61 \times 10^2 t$

Figure 1-2 Distribution of coal in the world^[4].

燃料電池の種類

将来の水素社会において,注目を集めている動力源が燃料電池である.燃料電池は,水素と酸素が持つ自由エネルギーを電気エネルギーに変換する装置である. 燃焼をともなわないため NOx などの有害物質を排出しないクリーンな動力源である.燃料電池の種類は電解質によって分類される^[5].表 1-1 に燃料電池の種類 を示す.

(1) PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell(固体高分子形燃料電池)

PEFC は燃料電池自動車に用いられている燃料電池である.電解質が固体高分子であり,その中を H⁺が移動する.電池の内部抵抗が小さいため,電流密度を増大させても電圧低下は小さく小型化・軽量化が可能である.動作温度が非常に低く,起動性が良いのが特徴であるが,温度が低いため反応速度が遅く自金のように高価な触媒が必要となる.

	Polymer Electrolyte Fuel Cell	Alkaline Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Fuel	Hydrogen	Hydrogen	Hydrogen	Hydrogen Carbon Monoxide	Hydrogen Carbon Monoxide
Electrolyte	Ion Exchange Membrane	КОН	Phosphoric Acid	Li ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	ZrO ₂ +Y ₂ O ₃
Operating temperature	20~120 C	50~200°C	190~220°C	600~700°C	1000°C
Power generation efficiency	33~44 %	70 %	39~46 %	44~66 %	44~72 %
Charge carrier	H^+	0H ⁻	H^+	<i>CO</i> ₃ ²⁻	0 ^{2–}
Main use	Automobile, Micro CHP	Spaceship	Medium scale CHP	Medium or large scale CHP	CHP, Portable power supply

Table 1-1 Comparison of various kinds of fuel

(2) AFC: Alkaline Fuel Cell (アルカリ燃料電池)

AFC はアポロやスペースシャトルに利用された燃料電池であり, PEFC 同様に 動作温度が低く,白金触媒が必要である.AFC の実証機は農業用トラクター と自動車の動力に利用さた.反応ガスに二酸化炭素を含んでいてはならず純 粋な酸素と水素を利用する必要がある.AFC はコスト,信頼性などの問題が あり広汎な工学的問題を解決する試みが行われたが普及に至らなかった.

(3) PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell (リン酸形燃料電池)

PAFC は最初に商業的に作られた燃料電池である. 十分な反応速度を得るため やや高温 (200℃)で動作させるとともに白金触媒を使用する. 電力の高い品質 と信頼性から銀行,病院,コンピュータ施設などのプレミアム付きの電力用途 に好まれているがニッチのプレミアム発電用途以外には高価であり代替発電 システムと比較すると経済的ではない. (4) MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell(溶融炭酸塩形燃料電池) MOFC は動作空気中に二酸化炭素を必要とする特徴を有している.高温で動 作するため、比較的安価な触媒(ニッケル)を用いても十分な反応速度を得る ことができる.外部改質器を使わずにメタンや石炭ガスを直接利用できるメリ

ットがある.

(5) SOFC: Solid Oxide Fuel Cell(固体酸化物形燃料電池)

SOFC は MOFC と同様に高温で動作するため,比較的安価な触媒を用いても 十分な反応速度を得ることができる.また,外部改質器を使わずに天然ガスを 直接利用できる.一方で SOFC に用いられるセラミックは扱いが難しく,製造 コストが高くなる欠点がある.

1.2.2 固体高分子形燃料電池の概要

動作原理

自動車用など運輸部門で用いられる燃料電池は小型化のし易さ,および起動性 の良さから PEFC が主である. PEFC の作動原理を表した模式図を図 1-3 に示す. PEFC は,水素(燃料)と酸素(酸化剤)をアノード(燃料極),カソード(酸素 極)にそれぞれ供給し,それらを反応させることで発電する.ガスは GDL:Gas Diffusion Layer(ガス拡散層)および MPL: Micro Porous Layer(微細多孔質層) を通過して,CL:Catalyst Layer(触媒層)に供給される.アノードに供給された 水素は CL において式 (1-1)に示すようにプロトンと電子に電離する.

 $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

(1-1)

プロトンは PEM: Polymer Electrolyte Membrane (高分子膜) を通ってカソードへ と移動し,電子は外部回路を通ってカソードに移動する. PEM 内のプロトン伝導 は大きく Grotthus 機構と Vehicle 機構に分けられる. Grotthus 機構は H₃O⁺の H⁺ が隣接する異なる H₂O へ移動しプロトンが伝導する機構であり, Vehicle 機構は H₃O⁺イオンの拡散によるプロトン伝導である. そのため,プロトン伝導には H₂O が不可欠であり, PEM が十分に水分を含んでいないとプロトンの伝導性は低下し, 発電性能は悪化する. カソードでは,アノードより移動してきたプロトンと電子 が、カソード流路より供給された酸素とCL内で反応しH2Oが生成される.

 $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \to H_2O \tag{1-2}$

最終的に式 (1-1)と式 (1-2)のギブズの自由エネルギー変化ΔG [kJ/mol]に相当する 電気エネルギーが得られる.式 (1-2)で生成された水が電池内部に滞留すると酸 素の拡散が阻害され電池性能の低下をもたらす.



Figure 1-3 Schematic on operating principle of PEFC.

効率と過電圧

PEFC の理論効率は次のように導出できる. 反応に寄与する電子数を n, 燃料電 池の起電力 E [V]とするとギブズの自由エネルギー変化ΔG [kJ/mol]は式(1-3)から 得られる.

$$\Delta G = -nFE$$
 (1-3)
ここで, F[C/mol]はファラデー定数である. 熱効率 η [-]は発熱(エンタルピー変

化ΔH [kg/mol])に対しての仕事であるので,式 (1-3)より式 (1-4)が導かれる.

 $\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \tag{1-4}$

25 ℃, 1 atm の標準状態において, ΔG は-237 kJ/mol, ΔH は-286 kJ/mol (HHV)であることから, PEFC の理論起電力は 1.23 V, 理論効率は 83 %と求めることがで

きる.しかし,実際には様々な要因で生じる過電圧によって得られる電圧は理論 起電力より低くなる.図1-4にI-V曲線の模式図を示す.PEFCでは,以下の3 種類の過電圧があり,電圧を降下させる要素となる.



Figure 1-4 Polarization curve of PEFC.

- (1)活性化過電圧:電極表面での電気化学反応において,水素や酸素を励起状態 にするために起電力の一部を用いることで生じる過電圧.
- (2)抵抗過電圧 :イオン交換膜のプロトン抵抗や電極など各種部品の電気抵抗 に起因する.オームの法則に従うためオーム損とも呼ばれる.
- (3) 濃度過電圧 :電極表面における電気化学反応において、反応物質である水素と酸素の不足により生じる過電圧.生成水が適切に除去されず、反応物質が電極表面に十分に輸送されないことで生じる.

1.2.3 固体高分子形燃料電池の構成

<u>触媒層塗布膜</u>

PEFC は、図 1-5 に示すように PEM を中心とした積層構造となっている. PEM の両側には CL が塗布されており, PEM と CL を合わせたものを CCM: Catalyst Coated Membrane (触媒層塗布膜) と呼ばれる. PEM はアノードで電離したプロトンをカソードへ移動させる役割を持つ. また,絶縁性を持つことで電子の通過を防ぐほか,反応ガスが混合して直接反応することを防ぐ役割も持つ. PEM は主に PFSA: Perfluoro Sulfonic Acid (パーフロロカーボンスルフォン酸) 膜が用いられており du Pont 社の Nafion が代表的である. PFSA は親水性のスルホン基を有しており,全体が疎水性の物質中に部分的な親水性を有している.

CL は、白金が担持されたカーボン粒子と高分子電解質の混合物で構成される 多孔質層で、CL 内ではアグロメレート(高分子電解質に覆われたカーボンの凝集 体)が分散して存在している.



Figure 1-5 Configuration of PEFC.

<u>ガス拡散層と微細多孔質層</u>

GDLはCCMの外側に位置している.GDLは反応ガス(水素と酸素)を拡散させ CLに均一に供給するための部材であり,CLとGDLの外側に位置するセパレータの電気的結合も担っている.また,発電で生じた水を効率的に排水させる機能も併せ持っている.GDLには主にカーボンペーパーが用いられる.カーボンペ

ーパーは窒素雰囲気下で 1200~1350℃の範囲でポリアクリロニトリルポリマー を加熱し炭素化して得られる炭素繊維で構成されており,各繊維は結合剤で結合 している.一般的にカーボンペーパーは排水性を向上させるために疎水性の PTFE: Polytetrafluoroethylene (ポリテトラフルオロエチレン) でコーティングさ れている. CCM と接する GDL の片面には, MPL が塗布されている. MPL の材 料には,主にカーボンパウダーと PTFE: Polytetrafluoroethylene (ポリテトラフル オロエチレン) が用いられており, GDL よりも微細な多孔質層を構成している. MPL には,排水性能の向上, CCM の保護,接触抵抗の低減などの効果があるこ とが報告されている.

図 1-6 に GDL および MPL の SEM: Scanning Electron Microscope(走査型電子 顕微鏡)による表面観察画像を示す. GDL は炭素繊維が積層した構造を有して おり空隙率 80%前後,厚さ 200 µm 程度が一般的な仕様である.水銀圧入法によ り計測される GDL の細孔径は 10µm 程度であるが,図 1-6 (a)からわかるように 100 µm を超える細孔も存在する.一方,MPL は図 1-6 (b)からわかるように GDL に比べ非常に小さな空孔で MPL が構成されており細孔径は 1µm 程度である.ま た,MPL 表面には複数のクラックの存在も確認できる.Hizir らは,幅 60 µm~100 µm の巨大なクラックが MPL 表面の 3.4 %程度に不規則に分布しており,クラッ クの深さは最大で MPL 厚さと同等の深さであると報告している^[6].



(a) GDL

(b) MPL



1. 2. 4 燃料電池自動車の本格普及に向けた課題

PEFC を搭載した燃料電池自動車の普及にはイニシャルコストを低減するこ とが不可欠である.燃料電池自動車 "MIRAI"(トヨタ自動車)の場合,車両価格 は約720万円であって、同クラスの自動車に比べ高額である.これは触媒層に用 いている白金が要因の一つである.図 1-7 は燃料電池自動車におけるスタックコ ストの現状の内訳見込みと将来の見込みを示している^[8].現在のスタックコスト は約60万円であり、その53%が電極触媒に由来するコストである。2008年の国 立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の報告によれば、 FCV1 台に必要な白金量は 80 kW の小型車クラスで 32 g, 150 kW の中型車クラス で 60 g, 250 kW の大型車クラスで 150g 必要であると言われている^[9]. 2015 年の 白金価格は1g当たり4000円から5000円程度で推移している^[10]ことから、中型 車クラスでは白金だけで 30 万円弱のコストが発生する. しかし,将来的にはス タック全体のコストの30%まで低下すると見込まれている.これは、重点的に触 媒コスト低減のための技術開発が進められ、スタックに占めるコストの割合が将 来大きく減少すると予想されているためである. 一方で GDL とセパレータを合 わせたコストは現在においてスタック全体のコストの23%を占めており、将来的 には 38%を占めると予想されている. そのため, PEFC のコストを一段と低減す



Figure 1-6 Cost breakdown of the PEFC system and stack^[8].

るには PEFC の出力密度を向上し、小型化することで部材のコストを削減する必要がある.

PEFCの出力密度を向上するのに重要なのが耐フラッディング性である.PEFC では PEM, CL 内のプロトン伝導性を高く維持するために水が不可欠である. 一 方で電流密度を上げ高出力密度運転を行った場合,多量の水が生成し電池内部に 滞留することで反応ガスの拡散を阻害する. とりわけ水の生成反応が生じるカソ ード側では深刻であり,多量の水が空気の拡散を阻害することで濃度過電圧が増 加し最終的には発電停止に至る. これがフラッディングと呼ばれる現象である. このことから,出力密度を増加させるためには PEM, CL 内に適切な水分を維持 しつつ,過剰な凝縮水を電池外に効率的に排水できる,耐フラッディング性の高 い PEFC 構造を構築する必要がある. 近年,X線ラジオグラフィーなどの可視化 手法により高出力密度運転下では GDL 内部に凝縮水が滞留していることが確認 されており,フラディングとの因果関係が知られている. しかし,GDL の排水性 向上は,未だ実現できていない課題である. そこで本研究では排水性を向上する GDL 構造を検討し PEFC の高出力密度化の実現に取り組む.

1.3 先行研究の動向と今後の研究課題

本節では, GDL 内部の液水輸送に関する先行研究について紹介し, 排水性を向上する GDL 構造を構築する上での課題を抽出する.

GDL における液水挙動を調べる最も簡単な方法は、チャネル側から GDL 表面 の水分布を観測する手法である. Lu らは ex-situ で GDL 表面上の水の挙動を観 察し、GDL 表面到達前後の毛細管圧力を調べた^[11]. Lister らは GDL の底面から 蛍光色素を含む水を注入し、GDL 上面から 30µm 下までの水分布を観察する手法 を提案した^[12]. これらの実験は、GDL 表面上に水が現れると GDL 内部の水を引 き上げ、GDL とチャネルの構造的な相違が、PEFC の排水に影響を及ぼすことを 示した. これらの観察手法は、GDL 内の水挙動への理解を深めたが観察領域は GDL 表面近傍に限られていた. GDL 内部の水挙動の観察には X 線ラジオグラフ ィーが用いられてきた. Manke らは GDL からチャネルへの液水排水の頻度は 10mHz 程度であることを示した^[13]. Deevanhxay らは液水が主に MPL クラック を介し GDL に輸送されることを示した^[14]. X 線ラジオグラフィーは時間・空間 分解能ともに優れているが 2 次元観察に限られる. GDL 内部の 3 次元水分布を解 明するために, X 線トモグラフィーが用いられる. Flűckiger らは ex-situ で異なる PTFE コーティングを施した GDL の水分布を調べた^[15]. Eller らは多くの孤立し た液滴が GDL 内に存在することを示した^[16]. X 線トモグラフィーは GDL の水 分分布を観察するのに有用であるが,時間分解能が限られているため, GDL の液 水の動的挙動を観察することは困難である. 以上のように GDL 内部の水挙動を 3 次元的に良好な空間・時間分解能でもって観察することは非常に困難であり, GDL 内部の水輸送を支配する構造条件については不明点が数多くある. また,水 挙動を最適化し高い排水性を有する GDL 構造を検討するには実際の GDL を作成 する必要がある.

そのため、数値解析を用いて GDL の最適構造を導き出すアプローチが有効で あると考えらえる. GDL における水の輸送特性を検証する数値解析手法としては、 GDL を大小様々な細孔が狭いスロートで接続された構造体としてモデル化する ポアネットワークモデルを用いた数値シミュレーションが用いられてきた^[17]. こ のモデルを用いることで、GDL における水の透過率を得ることができるが Lu ら や Liter らによって観察された動的挙動を解析することは困難である. また、実際 の GDL 構造をそのまま使用することもできない.

近年,LBM は GDL のような複雑な構造においても簡単に動的な水挙動を解析 できるため注目されている. PEFC の研究では安定した計算を行うため 2 相を等 密度 ($\rho_L/\rho_G = 1$) として扱う LBM モデルが使用されることがある.ここで ρ_L は 液体密度であり, ρ_G は気体密度である. Mukherjee らは流入圧力の増加にともな う水挙動について報告している^[18]. Hao らは均一・不均一な濡れ性を有する GDL での液水の水挙動を示している^[19].これらの研究は,他のシミュレーション方法 では困難である GDL における液水の動的挙動を示したが,2 相を等密度として扱 う影響については議論されていない.さらに,計算領域は小さく限定され,液水 の動きの時間発展を得るために必要な計算負荷が大きいため,GDL の厚さ全体を カバーすることはできなかった.2 相を等密度として扱う利点は数値安定性であ る.LBM においては液水と空気の2 相のように大きな密度比条件 ($\rho_L/\rho_G > 100$) では数値不安定性が発生する^[20]. Mukherjee らが述べているように毛管力は GDL 中の流れに対して最も強く,慣性のような密度に関連する力は毛細管力よりも弱い. そのため,2 相に同じ密度を用いることが出来る可能性はあるが,密度の影響を無視できるかどうかを検証する必要がある.

近年、LBM アルゴリズムの改良により、高密度比を用いたシミュレーションが 行われている.本研究グループの先行研究では高密度比を有する非圧縮二相流の 2 次元 LBM における液水の質量保存を改善するための改良方法を提示し、多孔 質セパレータを用いて GDL の水挙動をシミュレートした^[21].以下、高密度比を 有する非圧縮二相流のモデルを LDR-LBM: Large Density Ratio – Lattice Boltzmann Method と呼ぶ. Moriyama らは 3 次元 LDR-LBM^[22]を用いて、リブおよび GDL の濡れ性の影響を調べている. LDR-LBM では、Projection 法^[23]によって密度比 の大きさに由来する数値的不安定性の問題が解決している. LDR-LBM は液水と 空気の実際の密度を組み込むことができるため、GDL における水挙動をシミュレ ーションするための最も厳密な LBM モデルと考えられる.しかし、Projection 法 ではポアソン方程式を解くのに時間がかかるため、2 相を等密度として扱う LBM よりも計算負荷が大きい.

以上のように LBM を用いた水輸送解析は最適な GDL 構造を構築するにあた り有用なツールであるが計算負荷の低減が課題として存在する.また, GDL 内部 の水輸送解析における実験的な検証も欠落している.そのため, LBM における計 算負荷を低減する解析手法を確立するとともに,解析結果を実験的に比較検証す る手法の構築が不可欠である.

-15-

1.4 本研究の目的と各章の概要

水素は多様な一次エネルギーから生成可能であり、また将来的に再生可能エネ ルギーと連携することで一切の CO₂の排出無しに生成可能であるため、将来有望 なエネルギー源である.この場合、水素を高効率に利用可能な PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell (固体高分子形燃料電池)は、水素をエネルギー源とする水素 社会において中心的技術の一つである.しかし、本格普及のためには、コストの 削減や単セルあたりの発電能力の更なる向上が必要である.そのための一つの方 策として、セル内の水分管理能力の向上が挙げられる.発電時に副産物として生 成される水は、PEM: Polymer Electrolyte Membrane (高分子膜)のプロトン伝導性 を維持するためにある程度電池内に留める必要があるが、過剰な水の滞留は供給 ガスの反応面への輸送を阻害して性能低下を招くフラッディングが生じるため、 発電性能の向上にはセル内に保持する生成水を適切に管理することが求められ る.

PEFC の構成部材である GDL: Gas Diffusion Layer (ガス拡散層) は反応ガス (水 素と酸素)を拡散させ CL: Catalyst Layer (触媒層) に均一に供給するための部材 であり, CL と GDL の外側に位置するセパレータの電気的結合も担っている.ま た,発電で生じた水を効率的に排水させる機能も併せ持っている.しかし,GDL がミクロスケールの微細構造であるため,水輸送を促進する要因の特定は困難を 極めている.水分管理能力の向上は、単セルあたりの発電能力の向上と、セル数 の低減によるスタックコストの削減を可能にするため、GDL の水輸送機構の解明 は、PEFC 本格普及に向けた喫緊の課題である.しかし、X 線や中性子を用いた 可視化手法には多くの困難をともなうため、GDL の水輸送機構の解明および水輸 送を最適化する構造条件には不明点が数多くある.そのため、LBM:Lattice Boltzmann Method (格子ボルツマン法) に代表される数値解析が有望であるが、 計算負荷の低減が課題として存在する.また、GDL 内部の水輸送解析における実 験的な検証も欠落している.

この課題に対し、本論文では空気と水の密度を与えた高密度比 LBM と 2 相の 密度に同じ値を用いる等密度 LBM を比較した上で GDL 内水輸送解析に等密度 LBM を採用し、妥当性を担保しつつ計算負荷の低減を図った.また、計算負荷を 最小化する妥当な流入条件についても検討し,従来では難しかったチャネルを含んだ GDL 水輸送解析に取り組んだ.さらに GDL を数百倍のスケールで再構築した拡大スケールモデルを用いて GDL 内水挙動の相似な流れを観察する実験手法を確立し,解析と実験の両面から効率的な排水を実現する GDL 構造の検討した.

以上のような背景および目的から本論文を下記のような構成とした. 第1章で は,近年深刻化するエネルギー枯渇,地球環境問題に対する解決策の一つとして, PEFC の有用性を述べるとともに、本研究を通して得られた結果の概要を述べた. また、PEFC をはじめとする燃料電池の概要、PEFC が本格普及するための課題、 本研究に関連する諸研究などをまとめることで本研究の位置づけを明らかにし た。第2章では、本論文で用いた水と空気のように密度比が大きい条件を取り扱 える LDR-LBM: Large Density Ratio - Lattice Boltzmann Method (高密度比 LBM) および2相の密度を等しい値として扱う SD-LBM: Same Density - Lattice Boltzmann Method (等密度 LBM) の概要ついて述べた. また, LBM を用いて GDL 内部の水 輸送解析を行うために、本論文で開発した濡れ性モデルおよび流入境界の計算手 法の詳細について述べた. 第3章では、本論文で開発した濡れ性を与えるための 新しい計算スキームにおける妥当性を静的接触角および動的接触角から検証し た. また, LDR-LBM と SD-LBM を比較し, SD-LBM による GDL 内水輸送解析 が妥当性であることを確認し SD-LBM の採用による計算負荷の低減を図った. 第 4章ではGDL 内部の内部の流れを容易に観察するため本研究で開発したGDL 内 水輸送の相似な流れを観察する実験手法であるスケールモデル実験について議 論した. 第 5 章では計算負荷を低減するための妥当な流入条件について検討すると ともに, 疎水性および親水性 GDL における水挙動の特徴について議論した. 第6章で は耐フラッディング性を持つスムーズな水輸送を実現する GDL 構造を明らかに することを目的に指向性のある繊維配向を有する GDL の水輸送を LBM とスケ ールモデル実験によって検討し、最適な水輸送を実現する GDL 構造について検 討した. 第7章では結論として,本研究を通して得られた結果および考察をまと めた.

第2章 格子ボルツマン法の概要

第2章 格子ボルツマン法の概要

2.1 はじめに

近年,X線や中性子を用いた PEFC 内部の水の可視化手法が高度化されてい るが,計測から得られる情報は限られており,可視化手法のみで現象の全てを把 握することは困難である.また,費用や時間の問題から,様々な設計パラメータ の感度を実験的に検証することも難しい.そのため,解析的アプローチにより水 輸送メカニズムし解明し,様々な設計パラメータの感度を検討することは出力密 度のために必須である.LBM:Lattice Boltzmann Method(格子ボルツマン法)は 流体を有限個の速度をもつ仮想粒子の集合体とみなし,仮想粒子の衝突と並進を 示す格子ボルツマン方程式を逐次計算することによって,連続の式と非圧縮流 体の Navier-Stokes 方程式を解く解析手法である.LBM は①アルゴリズムの単純 さ ②複雑な境界形状での適用が容易という利点がある.以上の特徴から,LBM は GDL のような複雑な境界形状を有する流体解析に適した手法である.本章で は本研究で用いた2相の密度を等密度($\rho_L/\rho_G = 1$)として扱いアルゴリズムがシ ンプルな SD-LBM と水と空気の様に高密度比($\rho_L/\rho_G > 100$)な2相を扱えるLDR-LBM について説明する.ここで ρ_L は液相の密度, ρ_G は気相の密度である.

2.2 モデル概要

2.2.1 非圧縮性等密度 LBM (SD-LBM)

本研究で用いた SD-LBM: Same Density - Lattice Boltzmann Method (等密度 LBM) ^[24]について述べる.本モデルでは無次元変数を使用し,無次元変数は秩序変数 ϕ , 基準密度 ρ_0 , 代表長さ *L*, 代表粒子速度 *c* および代表時間スケール $t_0 = L/U$ によ って定義される.ここで *U* は代表流速である.本研究では無次元の項を"^"で表 す. 本モデルでは図 2-1 に示す 3 次元 15 速度モデル (3D15V モデル)を用いる.



Figure 2-1 Vectors of particles in 3D15V model.

本モデルでは2相流を扱うため2つの粒子速度分布関数 \hat{f}_i , \hat{g}_i を用いる. \hat{f}_i は気相, 液相および界面を判定する秩序変数の計算に使用される. \hat{g}_i は流体速度の計算に用いられる. 次ステップでの各格子の粒子速度分布関数は以下の式によって表される:

$$\hat{f}_{i}(\hat{x} + \hat{c}_{i}\Delta \hat{t}, \hat{t} + \Delta \hat{t}) = \hat{f}_{i}(\hat{x}, \hat{t}) - \frac{1}{\tau_{f}} [\hat{f}_{i}(\hat{x}, \hat{t}) - \hat{f}_{i}^{eq}(\hat{x}, \hat{t})], \qquad (2-2)$$

$$\hat{g}_{i}(\hat{x} + \hat{c}_{i}\Delta\hat{t}, \hat{t} + \Delta\hat{t}) = \hat{g}_{i}(\hat{x}, \hat{t}) - \frac{1}{\tau_{g}}[\hat{g}_{i}(\hat{x}, \hat{t}) - \hat{g}_{i}^{eq}(\hat{x}, \hat{t})].$$
(2-3)

ここで

$$\widehat{\boldsymbol{x}} = \begin{bmatrix} \widehat{x} \\ \widehat{y} \\ \widehat{z} \end{bmatrix}, \quad \widehat{\boldsymbol{c}}_i = \begin{bmatrix} \widehat{c}_{ix} \\ \widehat{c}_{iy} \\ \widehat{c}_{iz} \end{bmatrix}.$$

 $\hat{f}_{i}^{eq} \geq \hat{g}_{i}^{eq}$ は局所平衡分布関数であり、 $\tau_{f} \geq \tau_{g}$ は緩和時間である. $\Delta \hat{t}$ はタイムス テップであり、 $\Delta \hat{t}$ は $\Delta \hat{t} = \Delta \hat{x}/\hat{c}$ で与えられる. ここで、 $\Delta \hat{x}$ は格子点の間隔であり $\Delta \hat{x} = \Delta \hat{y} = \Delta \hat{z}$ である. 秩序変数 $\hat{\phi}$ および流速 \hat{u} は粒子速度分布関数 \hat{f}_{i}, \hat{g}_{i} から導出 される:

$$\hat{\phi} = \sum_{i=1}^{15} \hat{f}_i , \qquad (2-4)$$
$$\hat{u} = \sum_{i=1}^{15} \hat{c}_i \hat{g}_i . \qquad (2-5)$$

秩序変数 $\hat{\phi}_{i} \leq \hat{\phi} \leq \hat{\phi}_{L}$ の格子は界面と判定され、 $\hat{\phi} > \hat{\phi}_{L}$ もしくは $\hat{\phi} < \hat{\phi}_{G}$ の場合、それぞれ気相と液相と判定される.式(2-2)、(2-3)中の局所平衡分布関数 \hat{f}_{i}^{eq} および \hat{g}_{i}^{eq} は以下の式で与えられる:

$$\hat{f}_{i}^{eq} = H_{i}\hat{\phi} + F_{i}\left[\hat{p}_{0} - \kappa_{f}\hat{\phi}\frac{\partial^{2}\hat{\phi}}{\partial\hat{x}_{\alpha}^{2}} - \frac{\kappa_{f}}{6}\left(\frac{\partial\hat{\phi}}{\partial\hat{x}_{\alpha}}\right)^{2}\right] + 3E_{i}\hat{\phi}\hat{c}_{i\alpha}\hat{u}_{\alpha} + E_{i}\kappa_{f}G_{\alpha\beta}(\hat{\phi})\hat{c}_{i\alpha}\hat{c}_{i\beta}, \qquad (2-6)$$

$$\hat{g}_{i}^{eq} = E_{i}\left[3\hat{p} + 3\hat{c}_{i\alpha}\hat{u}_{\alpha} - \frac{3}{2}\hat{u}_{\alpha}\hat{u}_{\alpha} + \frac{9}{2}\hat{c}_{i\alpha}\hat{c}_{i\beta}\hat{u}_{\alpha}\hat{u}_{\beta} + A\Delta\hat{x}\left(\frac{\partial\hat{u}_{\beta}}{\partial\hat{x}_{\alpha}} + \frac{\partial\hat{u}_{\alpha}}{\partial\hat{x}_{\beta}}\right)\hat{c}_{i\alpha}\hat{c}_{i\beta}\right]$$

$$+ E_{i}\kappa_{g}G_{\alpha\beta}(\hat{\phi})\hat{c}_{i\alpha}\hat{c}_{i\beta}. \qquad (2-7)$$

ここで,

$$E_1 = \frac{2}{9}, E_2 = E_3 = \dots E_7 = \frac{1}{9}, E_8 = E_9 = \dots E_{15} = \frac{1}{72},$$

$$H_1 = 1, H_2 = H_3 = \dots = H_{15} = 0,$$

$$F_{1} = -\frac{7}{3}, F_{i} = 3E_{i} (i = 2, 3, \dots, 15),$$
$$\hat{c}_{i\alpha} = \hat{c}_{i},$$
$$\hat{u}_{\alpha} = \hat{u},$$

$$G_{\alpha\beta}(\phi) = \frac{9}{2} \frac{\partial \hat{\phi}}{\partial \hat{x}_{\alpha}} \frac{\partial \hat{\phi}}{\partial \hat{x}_{\beta}} - \frac{3}{2} \frac{\partial \hat{\phi}}{\partial \hat{x}_{z}} \frac{\partial \hat{\phi}}{\partial \hat{x}_{z}} \delta_{\alpha\beta}.$$

なお, α および β , γ はデカルト座標を表し縮約をとる(*i* は縮約をとらない). κ_f は界面の幅に対するモデル定数であり, \hat{p} は流体圧力である. A は粘度に関連するモデル定数である. κ_g は表面張力を決定するモデル定数であり, $\delta_{\alpha\beta}$ はクロネッカーデルタである. 1 次および 2 次の微分の解法は Appendix A に記す. 式 (2-6)中のパラメータ \hat{p}_0 は以下で与えられる:

$$\hat{p}_0 = \hat{\phi}T \frac{1}{1 - b\hat{\phi}} - a\hat{\phi}^2.$$
(2-8)

ここで*a*および*b*,*T*は秩序変数 $\hat{\phi}$ の最大値と最小値を決定するパラメータである ^[23].界面張力 $\hat{\sigma}$ および粘度 $\hat{\mu}$,圧力 \hat{p} は以下の式によって得られる:

$$\hat{\sigma} = \kappa_g \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \hat{\phi}}{\partial \hat{\xi}}\right)^2 d\hat{\xi} , \qquad (2-9)$$

$$\hat{\mu} = \frac{1}{3} \left(\tau_g - \frac{1}{2} - \frac{2}{3} A \right) \Delta \hat{x} , \qquad (2-10)$$

$$\hat{p} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{15} \hat{g}_i \,. \tag{2-11}$$

ここで $\hat{\xi}$ は界面に垂直な座標である.

2.2.2 非圧縮性高密度比 LBM (LDR-LBM)

LBM において 2 相の密度比が高くなると,疑似速度が増加し連続の式を満た さなくなることで,計算が不安定化する. Inamuro らはこの課題を Projection 法の 適用により解決した^[20].本項では Inamuro らのモデルに修正を加えた LDR-LBM: Large Density Ratio - Lattice Boltzmann Method (高密度比 LBM) について説明する.

LDR-LBM は SD-LBM と同様の 3 次元 15 速度モデル (3D15V モデル) であり, 秩序変数 🌶 に関する解法も SD-LBM と同様である.一方で流速の導出方法は異な り, 粒子速度分布関数 ĝ_iを用いて予測速度を算出し, Poisson 方程式を用いて連続 性を満たす真の速度へ補正する.次ステップでの各格子の粒子速度分布関数は以 下の式によって表される:

$$\hat{f}_{i}(\hat{x} + \hat{c}_{i}\Delta \hat{t}, \hat{t} + \Delta \hat{t}) = \hat{f}_{i}(\hat{x}, \hat{t}) - \frac{1}{\tau_{f}} [\hat{f}_{i}(\hat{x}, \hat{t}) - \hat{f}_{i}^{eq}(\hat{x}, \hat{t})], \qquad (2-12)$$

$$\hat{g}_{i}(\hat{\boldsymbol{x}} + \hat{\boldsymbol{c}}_{i}\Delta\hat{t}, \hat{t} + \Delta\hat{t}) = \hat{g}_{i}(\hat{\boldsymbol{x}}, \hat{t}) - \frac{1}{\tau_{g}} [\hat{g}_{i}(\hat{\boldsymbol{x}}, \hat{t}) - \hat{g}_{i}^{eq}(\hat{\boldsymbol{x}}, \hat{t})] + 3E_{i}c_{i\alpha}\frac{1}{\hat{\rho}} \left[\frac{\partial}{\partial\hat{x}_{\beta}} \left\{ \hat{\mu} \left(\frac{\partial\hat{u}_{\beta}}{\partial\hat{x}_{\alpha}} + \frac{\partial\hat{u}_{\alpha}}{\partial\hat{x}_{\beta}} \right) \right\} \right] \Delta\hat{x} .$$
(2-13)

ここで

$$\widehat{\boldsymbol{x}} = \begin{bmatrix} \widehat{\boldsymbol{x}} \\ \widehat{\boldsymbol{y}} \\ \widehat{\boldsymbol{z}} \end{bmatrix}, \quad \widehat{\boldsymbol{c}}_i = \begin{bmatrix} \widehat{c}_{ix} \\ \widehat{c}_{iy} \\ \widehat{c}_{iz} \end{bmatrix}.$$

 $\hat{\rho}$ は密度である.秩序変数 $\hat{\phi}$ および予測速度 \hat{u}^* は粒子速度分布関数 \hat{f}_i , \hat{g}_i から導出される:

$$\hat{\phi} = \sum_{i=1}^{15} \hat{f}_i , \qquad (2-14)$$

$$\hat{\boldsymbol{u}}^* = \sum_{i=1}^{15} \hat{\boldsymbol{c}}_i \hat{\boldsymbol{g}}_i.$$
(2-15)

式 (2-13), (2-14) 中の局所平衡分布関数 \hat{f}_i^{eq} および \hat{g}_i^{eq} は以下の式で与えられる:

$$\hat{f}_{i}^{eq} = H_{i}\hat{\phi} + F_{i}\left[\hat{p}_{0} - \kappa_{f}\hat{\phi}\frac{\partial^{2}\hat{\phi}}{\partial\hat{x}_{\alpha}^{2}} - \frac{\kappa_{f}}{6}\left(\frac{\partial\hat{\phi}}{\partial\hat{x}_{\alpha}}\right)^{2}\right] + 3E_{i}\hat{\phi}\hat{c}_{i\alpha}\hat{u}_{\alpha} + E_{i}\kappa_{f}G_{\alpha\beta}(\hat{\phi})\hat{c}_{i\alpha}\hat{c}_{i\beta}, \qquad (2-16)$$

$$\hat{g}_{i}^{eq} = E_{i} \left[1 + 3\hat{c}_{i\alpha}\hat{u}_{\alpha} - \frac{3}{2}\hat{u}_{\alpha}\hat{u}_{\alpha} + \frac{9}{2}\hat{c}_{i\alpha}\hat{c}_{i\beta}\hat{u}_{\alpha}\hat{u}_{\beta} + \frac{3}{2}\left(\tau_{g} - \frac{1}{2}\right)\Delta\hat{x} \left(\frac{\partial\hat{u}_{\beta}}{\partial\hat{x}_{\alpha}} + \frac{\partial\hat{u}_{\alpha}}{\partial\hat{x}_{\beta}}\right)\hat{c}_{i\alpha}\hat{c}_{i\beta} \right] \\ + E_{i}\frac{\kappa_{g}}{\rho}G_{\alpha\beta}(\hat{\rho})\hat{c}_{i\alpha}\hat{c}_{i\beta} - \frac{1}{2}F_{i}\frac{\kappa_{g}}{\hat{\rho}}\left(\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial\hat{x}_{\alpha}}\right)^{2}.$$

$$(2-17)$$

$$\subset \subset \heartsuit$$

$$E_1 = \frac{2}{9}, E_2 = E_3 = \dots E_7 = \frac{1}{9}, E_8 = E_9 = \dots E_{15} = \frac{1}{72},$$

$$\begin{split} H_{1} = 1, H_{2} = H_{3} = \cdots = H_{15} = 0, \\ F_{1} = -\frac{7}{3}, F_{i} = 3E_{i}(i = 2, 3, \cdots, 15), \\ \hat{c}_{i\alpha} = \hat{c}_{i}, \\ \hat{u}_{\alpha} = \hat{u}, \\ G_{\alpha\beta}(\hat{\phi}) = \frac{9}{2} \frac{\partial \hat{\phi}}{\partial \hat{x}_{\alpha}} \frac{\partial \hat{\phi}}{\partial \hat{x}_{\beta}} - \frac{3}{2} \frac{\partial \hat{\phi}}{\partial \hat{x}_{\gamma}} \frac{\partial \hat{\phi}}{\partial \hat{x}_{\gamma}} \delta_{\alpha\beta}, \\ G_{\alpha\beta}(\hat{\rho}) = \frac{9}{2} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \hat{x}_{\alpha}} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \hat{x}_{\beta}} - \frac{3}{2} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \hat{x}_{\gamma}} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \hat{x}_{\gamma}} \delta_{\alpha\beta}. \\ \vec{x} \quad (2\text{-}16) \quad \oplus \mathcal{O} \land \forall \forall \lambda = \lambda - \forall \hat{p}_{0} \text{ isly } \forall \forall \forall \lambda = \lambda \in \lambda$$

$$\hat{p}_0 = \hat{\phi}T \frac{1}{1 - b\hat{\phi}} - a\hat{\phi}^2.$$
(2-18)

密度 $\hat{\rho}$ および界面張力 $\hat{\sigma}$,粘度 $\hat{\mu}$ 以下の式によって得る:

$$\hat{\rho} = \begin{cases} \hat{\rho}_G, & \phi \leq \phi_G, \\ \frac{\hat{\phi} - \hat{\phi}_G}{\hat{\phi}_L - \hat{\phi}_G} (\hat{\rho}_L - \hat{\rho}_G) + \hat{\rho}_G, & \phi_G < \phi < \phi_L, \\ \hat{\rho}_L, & \phi \geq \phi_L, \end{cases}$$
(2-19)

$$\hat{\mu} = \begin{cases} \hat{\mu}_{G}, & \phi \leq \phi_{G}, \\ \frac{\hat{\phi} - \hat{\phi}_{G}}{\hat{\phi}_{L} - \hat{\phi}_{G}} (\hat{\mu}_{L} - \hat{\mu}_{G}) + \hat{\mu}_{G}, & \phi_{G} < \phi < \phi_{L}, \\ \hat{\mu}_{L}, & \phi \geq \phi_{L}, \end{cases}$$
(2-20)

$$\hat{\sigma} = \kappa_g \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \hat{\xi}} \right)^2 d\hat{\xi} \,. \tag{2-21}$$

ここで、 $\hat{\rho}_{G}$ は気相密度、 $\hat{\rho}_{L}$ は液相密度、 $\hat{\mu}_{G}$ は気相粘度であり $\hat{\mu}_{L}$ は液相粘度である. 式(2-15)で求めた予測速度 \hat{u}^{*} を次式で補正し、連続性を満足する真の速度 \hat{u} を導出する:

$$\hat{\boldsymbol{u}} = \hat{\boldsymbol{u}}^* - \frac{1}{Sh} \left(\frac{\nabla \hat{p}}{\hat{\rho}} \right) \Delta \hat{t} .$$
(2-22)

ここで、Shはストローハル数であり、代表速度と代表粒子速さからSh = U/cで表される. 上式で用いる圧力 \hat{p} は次式のPoisson 方程式から求める:

$$\nabla \cdot \left(\frac{\nabla \hat{p}}{\hat{\rho}}\right) = Sh \frac{\nabla \cdot \hat{\boldsymbol{u}}^*}{\Delta \hat{t}} \,. \tag{2-23}$$

式(2-23)の解法には様々な方法があるが、本研究では SOR 法: Successive Over-Relaxation 法を適応する(詳細は Appendix B を参照). 本モデルのアルゴリズムを 次にまとめる.

Step 1. 式 (2-12) と式 (2-13) を用いて \hat{f}_i , \hat{g}_i を導出する

- Step 2. 式(2-4)と式(2-5)を用いて \hat{f}_i , \hat{g}_i から秩序変数 $\hat{\phi}$ および予測速度 \hat{u}^* を 導出する.
- Step 3. SOR 法を用いて式(2-23)を解き圧力 \hat{p} を導出する.反復は $|\hat{p}^{n+1} \hat{p}^{n}|/\rho < \varepsilon$ を満たすまで繰り返す.
- Step 4. 式 (2-22) を用いて真の速度 û を導出する.
- Step 5. タイムステップを進め Step.1 に戻る.

2.3 壁面境界

2.3.1 Half-way bounce-back

LBM のすべり無し壁面境界条件を与える手法としては①壁面上に設定した格子 に $\hat{u}=0$ の条件を課し、局所平衡分布関数 \hat{f}_{i}^{eq} 、 \hat{g}_{i}^{eq} を解く手法 ② \hat{f}_{i} および \hat{g}_{i} が壁 面に衝突すると入射してきた方向へ跳ね返す bounce-back がある^[25].本研究では bounce-back の一種である half-way bounce-back を用いた. half-way bounce-back は 図 2-2 に示すように、壁面は格子と格子の間に存在し、壁面に衝突した \hat{f}_{i} および



Figure 2-2 Behaviors of distribution functions by half-way bounce-back.

 \hat{g}_i は元の格子へ跳ね返す手法であり、局所平衡分布関数を解く必要がないため単純なアルゴリズムで実装可能である.

2.3.2 速度勾配

一般的な LBM は粘度に応じて緩和時間 τ_g を調整する必要があるが,緩和時間 が 1/2 以下の条件では計算が不安定となることが知られており^[26],使用できる粘度は緩和時間の制限を受ける.しかし,本研究で用いる LBM モデルは式(2-10),式(2-20)からわかるように,粘度に応じて τ_g を調整する必要がなく,幅広い粘度を扱うための工夫がなされている.一方で従来のモデルでは必要なかった速度勾配の解法が必要となる.とりわけ,壁に隣接する格子で粘着条件を反映した速度勾配の解法が必要でるが half-way bounce-back では図 2-3 に示すように,壁面は格子と格子の間に存在するため,格子に $\hat{u}=0$ の条件を与えることはできない.そこで,本研究では格子間の中点での速度を 0 とし,壁面近傍の格子における速度勾配を次の様に求めた:

$$\frac{\partial \hat{\boldsymbol{u}}}{\partial \hat{\boldsymbol{x}}_{\alpha}} \approx \frac{1}{5\Delta \hat{\boldsymbol{x}}} \sum_{i=1}^{15} \hat{c}_{i\alpha} \hat{\boldsymbol{u}} (\hat{\boldsymbol{x}} + \hat{\boldsymbol{c}}_i \Delta \hat{\boldsymbol{x}}/2)$$

$$\Xi \equiv \overline{\mathbb{C}}$$
(2-24)

 $\widehat{\boldsymbol{u}}(\widehat{\boldsymbol{x}} + \widehat{\boldsymbol{c}}_i \Delta \widehat{\boldsymbol{x}}/2) = \begin{cases} 0 & \text{when lattice at } \widehat{\boldsymbol{x}} + \widehat{\boldsymbol{c}}_i \Delta \widehat{\boldsymbol{x}} \text{ is wall,} \\ \hline \widehat{\boldsymbol{u}}(\widehat{\boldsymbol{x}} + \widehat{\boldsymbol{c}}_i \Delta \widehat{\boldsymbol{x}}) + \widehat{\boldsymbol{u}}(\widehat{\boldsymbol{x}}) & \text{when lattice at } \widehat{\boldsymbol{x}} + \widehat{\boldsymbol{c}}_i \Delta \widehat{\boldsymbol{x}} \text{ is space.} \end{cases}$

式(2-24)は格子間の中点の速度を用いた全方位差分(Appendix A)である. 格子間の 中点が壁面であった場合, 中点の値を $\hat{u} = 0$ として与え, 格子間の中点が空間であ った場合, 2 格子間の平均値を中点の値として用いている.



Figure 2-3 Arrangement of lattices nearby wall.

2.3.3 濡れ性モデル

PEFC 内部の水挙動において濡れ性は非常に重要である. MPL や GDL には排 水性を向上するため疎水性のコーティングが施されている.また,水がガスチャ ネルを塞ぐプラッキングを防止するためガスチャネルの濡れは親水とするのが 一般的である.上述の LBM モデルは濡れ性を扱う概念を有していないため,こ れらのモデルを PEFC 内部の水挙動解析に適用するには濡れ性に関するサブモデ ルを追加する必要がある.秩序変数 $\hat{\phi}$ を用いる 2 相流 LBM では $\hat{\phi}$ の微分により表 面自由エネルギーを与えるため, $\hat{\phi}$ の勾配を壁面境界に与えることで濡れ性を表 現できる.主な手法としては ①壁面に垂直な方向の $\hat{\phi}$ 勾配を wetting potential と 呼ばれるモデル定数で与える Briant らの手法^[27]. ②固体壁内部の格子にモデル 定数 $\hat{\phi}_w$ を与え $\hat{\phi}$ 勾配を解く Seta らの手法がある^[28]. Briant らの手法では Niu らが 示したように GDL の様な複雑な形状を取り扱うには壁内格子の秩序変数 $\hat{\phi}$ を wetting potential から逆算する必要がある^[29].そのため,最初から壁内格子に秩序 変数 $\hat{\phi}$ を与える Seta らの手法をベースに開いた.

Seta らの手法は気相に接する壁面に液膜が生じる問題がある. 図 2-4 に 6 面を 壁で囲んだ箱の内部を空気で満たし,壁に $\hat{\phi}_w = 0.09$ を与えた時の解析結果を示す. 図 2-3(a)は解析構造を示している. 6 方向を壁で囲み,内部の空間を空気と設定し ている. 見やすくするため図 2-4(a)では 3 壁面を透明としている. 図 2-4(b)に図 2-4(a)に示した断面での $\hat{\phi}$ の時間変化を示す.初期条件では $\hat{\phi}$ は空間的に均一に設定しているが 0.13ms 後では壁面近傍に $\hat{\phi}$ が集中し、中央部で $\hat{\phi}$ の値が初期値より大きく減少していることがわかる.壁面近傍での $\hat{\phi}$ は $\hat{\phi} > \hat{\phi}_G (\hat{\phi}_G = 0.015)$ であり気液界面が壁面上に形成している.これは固気界面上の $\hat{\phi}_w$ 勾配によるものと考えられる.固体壁内部に $\hat{\phi}_w$ を導入すると固気界面に $\hat{\phi}$ 勾配が与えられる.式 (2-6)および式 (2-16)には $\hat{\phi}$ の微分が含まれてるため、気相中の壁面近傍における \hat{f}_i の挙動が変化し、結果として液膜が形成されたものと考えられる.本LBM はエネルギーを考慮しない等温モデルであるため、空気だけを与えた計算において壁面上に気液界面が形成されることは非物理的であり計算手法の改善が必要である.

濡れ性は次式で示す Young の式より固液気 3 相境界における固気界面の界面 張力 σ_{sq} ,固液界面の界面張力 σ_{sl} ,気液界面の界面張力 σ_{al} のバランスによって決まる.

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{gl}} \tag{2-25}$$

ここで θ は接触角である. 気液界面の界面張力 σ_{gl} は物性値として与えられるが, σ_{sl} , σ_{gl} は不明であることが多い. しかし, 式 (2-25) より固気界面の界面張力 σ_{sg} と固液界 面の界面張力 σ_{sl} の差 $\sigma_{d} = \sigma_{sg} - \sigma_{sl}$ を適切に与えることができれば任意の接触角が得 られる. 本 LBM モデルでは式 (2-6), (2-7), (2-9) からわかるように $\hat{\phi}$ の勾配を与 えることで流体に力を作用させることができる. そこで, 固液気 3 相境界に接する 壁内の格子にのみ $\hat{\phi}_{w}$ を導入し $\hat{\phi}$ 勾配を与えることで固液気 3 相境界に σ_{d} 相当の力 を流体に作用させ濡れ性を与える計算スキームを開発した.



(a) Simulation domain(b) Distribution of index function (cross section)Figure 2-4 Problem of wettability model proposed by Seta.

式(2-9)から界面張力は界面に垂直な方向の $\hat{\phi}$ に依存するため, 図 2-5 に示すように, 平衡分布関数 \hat{f}_{i}^{eq} , \hat{g}_{i}^{eq} を解く格子(以下,計算格子)からみて垂直な位置にある壁 内格子に $\hat{\phi}_{w}$ を与え,壁面に垂直な方向の勾配を解く:

$$\frac{d\hat{\phi}}{d\eta} = \begin{cases} \frac{\hat{\phi}_{n+1} - \hat{\phi}_{w}}{2\Delta\hat{x}}, & \phi_{G} < \phi_{n} < \phi_{L}, \\ \frac{\hat{\phi}_{n+1} - \hat{\phi}_{n}}{2\Delta\hat{x}}, & \phi_{G} > \phi_{n} or \phi_{L} < \phi_{n}. \end{cases}$$
(2-26)

ここで η は壁面に垂直なデカルト座標, $\hat{\phi}_{n+1}$ は計算格子を中心として壁内格子と反対側に位置する格子の秩序変数, $\hat{\phi}_n$ は計算格子の秩序変数である.式(2-26)では気相、液相に接する壁内の格子に $\hat{\phi}_n$ を与えることで,計算格子 - 壁内格子間の $\hat{\phi}$ 勾配をゼロとし,壁面上の膜生成を抑制している.その他の方向については図 2-4のように,式(2-26)で秩序変数を与えていない壁内格子に $\hat{\phi}_n$ を与え,全方位差分(Appendix A)を用いて解く.また,LDR-LBMの密度勾配は上述の秩序変数を密度に置き換え解く.



Figure 2-5 Values of index function in the wall.

2.4 流入出境界

2.4.1 流入境界

LBMの流入境界には未知の粒子速度分布関数がある. z軸方向への流入を考える 場合,未知の粒子速度分布関数は図 2-6 の通りである.よって,流入境界には未知の 粒子速度分布関数を与える方法が必要である.最も簡単な方法は平衡状態を仮定して \hat{u}_{in} , $\hat{\phi}_{in}$ を局所平衡分布関数に代入し,未知の粒子速度分布関数を与える方法であ る.しかし,MPL クラックを模した小さな流入口から GDL へ流入させる系において,局 所平衡分布関数を用いた手法では水が流入しないケースがあることを先行研究で確認 している^[20].これは,毛細管力により流入方向とは逆方向の粒子速度分布関数 \hat{g}_i (図 2-6 中の赤矢印)が増大し,式(2-7)により得られる流入する粒子速度分布関数 \hat{g}_i を超えたためと考えられる.局所平衡分布関数を使用するスキームは逆方向の粒子 速度分布関数の量を流入量に反映していない.そこで,計算領域に水を流入させるた め,新しいスキームを開発した.

本手法では前ステップでの逆方向粒子速度分布関数(図 2-6 中の赤矢印)である既 知の粒子速度分布関数(図 2-6 の黒矢印)を用いる.まず,未知の分布関数(図 2-6 の 緑色矢印)の値を bounce-back のように,反対方向の既知の分布関数(図 2-6 の黒矢印) の値を一時的に与え,流入境界の格子における流速を暫定的にゼロとする: $\hat{g}_4^* = \hat{g}_7$, $\hat{g}_8^* = \hat{g}_{12}, \hat{g}_9^* = \hat{g}_{13}, \hat{g}_{10}^* = \hat{g}_{14}, \hat{g}_{15}^* = \hat{g}_{11}$.ここでアスタリスクは暫定値を意味する. 次に,流入速度 \hat{u}_{in} が式(2-5)から得られるように,流入速度に対応する増分 C_1, C_2 (図 2-の青色矢印)を暫定値に加える: $\hat{g}_4 = \hat{g}_4^* + C_1$, $\hat{g}_8 = \hat{g}_8^* + C_2$, $\hat{g}_9 = \hat{g}_9^* + C_2$, $\hat{g}_{10} = \hat{g}_{10}^* + C_2, \hat{g}_{15} = \hat{g}_{15}^* + C_2$.ここで, $C_1 = 2/3 \cdot \hat{u}_{in}, C_2 = 1/12 \cdot \hat{u}_{in}$ であり,これらの係数 は式(2-7)の E_i に従って重み付けしている.最後に,これらの粒子速度分布関数を真の 値として計算領域へ流入させる.この一連の計算を各タイムステップで行う. \hat{f}_i につい ては $\hat{\phi}_m$ を局所平衡分布関数に代入し与える.この手法を用いた場合,一定の流量 で水が流入することを確認している.なお,本研究では LDR-LBM および SD-LBM の両モデルに開発した流入境界を与えて解析を行う.



Figure 2-6 Calculation scheme for unknown distribution function on inlet boundary.

2.4.2 流出境界

流出境界については次に示す,秩序変数勾配なし,速度勾配なし,圧力一定の 条件を課した.


第3章 LBM モデルの妥当性と高速化

第3章 LBM モデルの妥当性検証と高速化

3.1 はじめに

2 章で述べたように本研究では濡れ性を与えるため新しい計算スキームを導入している.濡れ性は PEFC 内部の水挙動において重要な因子であり,妥当性の確認が不可欠である.そこで本章では濡れ性を含めた LBM モデルの妥当性を検証する.また,複雑な形状を有し計算負荷が大きい GDL 内水輸送の解析に適したモデルの選定および妥当なタイムステップの検討を行い GDL 内水輸送の高速化に取り組む.

3.2 モデル定数の決定

3.2.1 LDR-LBM におけるモデル定数

2章で述べた LBM では界面形状を決定するモデル定数を適切に調整する必要 がある.そこで、本研究では単純な系である無重力条件下で空中浮遊した液滴形 状をもとに界面形状に関するモデル定数を決定した.図 3-1 に無重力条件下で空 中浮遊した液滴の LDR-LBM による解析結果を示す.図 3-1(a)は粒子速度 c =1000m/s における十分時間後の液滴界面を示しており、図 3-1(b)は c = 1000m/s お よび c = 100m/s での時間変化にともなう質量変化を示す; c = 100m/s 未満で計算 は発散した.縦軸は現時点での質量 m と初期質量 m_0 の比であり、横軸は時間を 示している.ここで、タイムステップ Δt は $\Delta t = \Delta x / c$ により与えられるため、c =100m/s は c = 1000m/s の 10 倍のタイムステップに相当する.計算領域は 50×50×50 の格子で構成しており、領域の大きさは 80µm×80µm である.中心部に直 径 22.4µm の水滴を配置しており、水滴の周囲は空気で満たしている.周囲 6 面 は厚さ 8µm の固体壁である.なお、図 3-1(a)では 3 面の壁面を透明に設定してい る.用いたモデル定数を表 3-1 に示す.界面形状に関するモデル定数は液滴形状



(a) Picture of simulated droplet in c = 1000 m/s; The contour surface represents the index function $\hat{\phi} = 0.05$.



(b) Mass conservation of water droplet.

Figure 3-1 Simulation results of water droplets in stationary air by LDR-LBM.

から決定し,緩和時間は1とした.各物性値を表 3-2 に示す.各 PEFC の典型的 な運転条件である 70℃での値を用いている. 無重力条件下では水滴の界面形状 は球形になるが,解析においても図 3-1(a)に示す通り水滴の界面が球状となるこ とが確認できる.また図 3-1(b)に示す通り *c* = 1000m/s, *c* = 100m/s ともに初期値 からの質量変化は 1%以下で安定しており,良好な質量保存性を有していること がわかる.よって,LDR-LBM では表 3-1 に示すモデル定数を用いて以後の解析 を行う.

Table 3-1 Model constants of LDR-LBM.

Interface					Relaxat	ion time	Convergence	
а	b	Т	k _f	ϕ_{G}	ϕ_L	$ au_{g}$	$ au_{g}$	3
1	6.7	0.035	0.5	0.0150	0.0920	1	1	1.00E-05

Table 3-2Physical properties used in LDR-LBM.

ρ_L	ρ _G	μ_L	μ_G	σ
978kg/m ³	1.02kg/m ³	4.04×10 ⁻⁴ Pa·s	2.30×10 ⁻⁵ Pa·s	6.40×10 ⁻² N/m

3.2.2 SD-LBM におけるモデル定数

SD-LBM においても LDR-LBM 同様に空中浮遊した液滴形状をもとに界面形状に関するモデル定数を決定した.図 3-2 に無重力条件下で空中浮遊した液滴のSD-LBM による解析結果を示す.図 3-2(a)は粒子速度 *c* = 1000m/s における十分時間後の液滴界面を示しており,図 3-2(b)は *c* = 1000m/s および *c* = 50m/s での時間変化にともなう質量変化を示す.解析領域および構造は図 3-1 と同様である.用いたモデル定数を表 3-3 に示す.界面形状に関するモデル定数は液滴形状から決定し,緩和時間は1に設定している.各物性値を表 3-4 に示す.2 相の密度を等しくおくモデルであるため,気相の密度を水と同じ値に設定し,その他の気相の物性値は空気に合わせている.

図 3-2(a)に示す通り水滴は球形となることが確認できる. また図 3-1(b)に示す 通り *c* = 1000m/s, *c* = 50m/s ともに初期値からの質量変化は 1%以下で安定してお り,良好な質量保存性を有していることがわかる.よって,SD-LBM では表 3-3 に示すモデル定数を用いて以後の解析を行う.



(a) Picture of simulated droplet in c = 1000 m/s; The contour surface represents the index function $\hat{\phi} = 0.05$.



(b) Mass conservation of water droplet.

Figure 3-2 Simulation results of water droplet in stationary air by SD-LBM.

Interface					Relaxat	ion time	
а	b	Т	k _f	\$ _G	ϕ_L	$ au_{g}$	$ au_{g}$
1	6.7	0.035	0.5	0.0150	0.0920	1	1

Table 3-3Model constants of SD-LBM.

Table 3-2Physical properties used in SD-LBM.

ρ_L	ρ _G	μ_L	μ_G	σ
978kg/m ³	978kg/m ³	4.04×10 ⁻⁴ Pa·s	2.30×10 ⁻⁵ Pa·s	6.40×10 ⁻² N/m

3.3 静的な濡れ

3.3.1 接触角と Ø "の関係

本研究では Seta らのモデルをベースに新しい濡れ性モデルを導入した.この モデルでは壁内に秩序変数 $\hat{\phi}_w$ を導入することで接触角を調整する.本項では接 触角と ϕ_w の関係を明らかにする.図 3·3 に無重力下で液滴を壁面に付着させた 時の LDR-LBM の解析結果を示す.図 3·3 (a)は $\hat{\phi}_w$ =0.02,図 3·3 (b)は $\hat{\phi}_w$ =0.09に おける結果である.計算領域は 50×50×50 の格子で構成しており,計算領域の大 きさは 80µm×80µm×80µm である.壁面の中心部に水滴を配置しており,水滴の 周囲は空気で満たしている.周囲 6 面は厚さ 8µm の固体壁である.なお,図 3·3 では 3 面の壁面を透明に設定している.モデル定数および物性値は表 3·1,表 3· 2 の値を用いる.粒子速度は c = 1000m/s である. $\hat{\phi}_w = 0.02$ において壁面が液滴を 弾き疎水性の特徴を示す一方で $\hat{\phi}_w = 0.09$ において液滴は壁面を円形に濡らし親水 性の特徴を示している.また,両条件において,空気に接する壁面近傍の秩序変 数は $\hat{\phi}<\hat{\phi}_w$ であり液膜が発生していないことも確認している.c = 1000m/s における



Figure 3-3 Simulation results of water droplet on the wall by LDR-LBM; The contour surface represents the index function $\hat{\phi} = 0.05$.



Figure 3-4 Calculated static contact angle with wall index function in LDR-LBM.

 $\hat{\phi}_w$ と接触角の関係を図 3-4 に示す. $\hat{\phi}_w$ を大きくするにつれ,接触角が単調に小さくなることが確認できる.以上の結果から開発した濡れ性モデルは瀬田らのモデルで生じた液膜の形成なしに, $\hat{\phi}_w$ を変化させることで濡れ性を調整できることが分かる.

図 3-5 に無重力下で液滴を壁面に付着させた時の SD-LBM の解析結果を示 す.図 3-5 (a)は $\hat{\phi}_w = 0.02$,図 3-5 (b)は $\hat{\phi}_w = 0.09$ における結果である.解析領域およ び構造は図 3-3 と同様である.粒子速度は c = 1000m/s である. $\hat{\phi}_w = 0.02$ において壁 面が液滴を弾き疎水性の特徴を示す一方で $\hat{\phi}_w = 0.09$ において液滴は壁面を円形に 濡らし親水性の特徴を示している.また,両条件において,空気に接する壁面近 傍の秩序変数は $\hat{\phi} < \hat{\phi}_c (\hat{\phi}_c = 0.015)$ であり液膜が発生していないことも確認している. c = 1000m/s および c = 50m/s における $\hat{\phi}_w$ と接触角の関係を図 3-6 に示す.LDR-LBM 同様に粒子速度に関係なく $\hat{\phi}_w$ を変化させることで濡れ性を調整できること が分かる.



Figure 3-5 Simulation results of water droplet on the wall by SD-LBM; The contour surface represents the index function $\hat{\phi} = 0.05$.



Figure 3-6 Calculated static contact angle with wall index function in SD-LBM.

3.3.2 斜面上の濡れ

LBM において斜面は階段状に近似される.本研究で開発した濡れ性モデルは,簡 便な計算のため,垂直方向の格子のみに $\hat{\theta}_{w}$ を与えており,図 3-7 に示すように平面 と斜面とで $\hat{\theta}_{w}$ (青色格子)の与え方が異なる.一方,実現象では無重力条件下での 平面上と斜面上の濡れ性は等価であり,解析においても平面上と斜面上の濡れ性が等 価であることが求められる.そこで本項では斜面上で液滴の濡れを計算し,斜面上と平 面上での濡れ性を比較することで,本モデルが壁面の近似に左右されることなく妥当な 結果を与えることを確認する.

図 3-8 に無重力下で斜面に液滴を付着させた時の LDR-LBM の解析結果を示す. 図 3-8(a)は $\hat{\phi}_w$ =0.02,図 3-8(b)は $\hat{\phi}_w$ =0.09の結果である.計算領域は 50×50×50 の格 子で構成しており、計算領域の大きさは 80µm×80µm×80µm である.周囲 6 面を 壁で囲った箱の中に角度 45°の斜面を設置している.水滴は斜面の中心部に配置 しおり、水滴の周囲は空気で満たしている.なお、図 3-8 では 3 面の壁面を透明 に設定している.粒子速度は *c*=1000m/s である. $\hat{\phi}_w$ =0.02では斜面に対して垂直 方向に液滴を弾かれる一方で、 $\hat{\phi}_w$ =0.09において液滴は斜面を円形に濡らしており、 両条件とも斜面上の液滴形状は平面における液滴形状(図 3-3)と類似している ことが確認できる.図 3-9 に平面と斜面における接触角の比較を示す.いずれの





↓においても平面と斜面で類似した接触角が得られ,等価な濡れ性を示している.
以上の結果から LDR-LBM において壁面形状の近似に依存せず妥当な濡れ性を与えることが確認できる.

図 3-10 に無重力下で斜面に液滴を付着させた時の SD-LBM の解析結果を示す. 図 3-10(a)は $\hat{\phi}_w$ =0.02,図 3-10(b)は $\hat{\phi}_w$ =0.09の結果である.計算領域および構造は図 3-8 と同様である.粒子速度は c=1000m/s である. $\hat{\phi}_w$ =0.02, $\hat{\phi}_w$ =0.09の両条件とも 斜面と平面における液滴形状(図 3-5)は類似していることが確認できる.図 311 に平面と斜面における接触角の比較を示す.いずれの 🦣 においても平面と斜面 で類似した接触角が得られ,等価な濡れ性を示している.以上の結果から SD-LBM において壁面形状の近似に依存せず妥当な濡れ性を与えることが確認できる.



Figure 3-8 Simulation results of water droplet on the slope wall by L

Figure 3-8 Simulation results of water droplet on the slope wall by LDR-LBM; The contour surface represents the index function $\hat{\phi} = 0.05$.



Figure 3-9 Static contact angle on flat and slope wall with different wall index functions in LDR-LBM.



Figure 3-10 Simulation results of water droplet on the slope wall by SD-LBM; The contour surface represents the index function $\hat{\phi} = 0.05$.



Figure 3-11 Static contact angle on flat and slope wall with different wall index functions in SD-LBM.

3.4 動的な濡れ

一般的に GDL は疎水性の PTFE でコーティングされており, GDL 内部では水 の界面が断続的に移動する.本研究で用いた LBM ではフェーズフィールド法を 用いており界面が有限の厚さを有しているが,疎水壁面上での水挙動解析では界 面の一部が壁面に取り残され液膜となることなく,スムーズに移動することが求 められる.そこで本項ではチャネル内部の液滴挙動解析を行い,液滴界面の振る 舞いを確認するとともに解析で得られた接触角ヒステリシスの妥当性を検証す る.

図 3-12 に LDR-LBM を用いたチャネル内部における水滴挙動解析の結果を示 す.計算領域は 70×42×34 の格子で構成しており,領域の大きさは 8.75mm×5.25mm×4.25mmである.チャネルの寸法はKumburらがチャネル内の接 触角ヒステリシスの計測に用いたチャネルと同じ横幅5mm×高さ4mmとした^[30]. x 軸方向に流速0.75m/s で空気を流しており,左側に空気の流入境界を,右側に流 出境界を設定している.その他4 面は壁面である.水滴に接した底部の壁面は



Figure 3-12 Droplet behavior on GDL surface; The contour surface represents the index function $\hat{\phi} = 0.05$.



Figure 3-13 Distribution of index function with movement of droplet.

GDL を想定し,静的接触角は SGL 社製 GDL(PTFE 5wt.%)上の静的接触角と同 じ 120°とした^[31]. 底面以外の 3 面の壁面は透明に設定している. 重力は無視し ており,粒子速度は *c* = 6000m/s を与えた. 図 3·12 からわかるように液滴は壁面 に弾かれ,空気の流れにより滑るように GDL 表面を移動していることが確認で きる. 図 3·13 に *y* = 2.625 mm の *x-z* 断面における $\hat{\phi}$ 分布を示す. 界面 ($\hat{\phi}_{c} < \hat{\phi} < \hat{\phi}_{L}$) は液滴の挙動に連動して移動している. また,液滴が通過した壁面上の秩序変数 は $\hat{\phi} < \hat{\phi}_{c}(\hat{\phi}_{c} = 0.015)$ であり,界面の残留もない. 以上の結果から非物理的な挙動な しに動的な濡れを解析可能であることが確認できる. なお, SD-LBM においても 同様に界面が残留しないことを確認している.

接触角ヒステリシスムは図 3-14 に示すように前進接触角 θ_A と後退接触角 θ_R と の差で定義される. Kumbur らは GDL(PTFE 5wt.%)上の接触角ヒステリシスム に関して概ねレイノルズ数に比例することを示している^[29]. 図 3-15 にレイノル ズ数の変化にともなう接触角ヒステリシスを示している.



Figure 3-14 Definition of advance contact angle and receding contact angle.



Figure 3-15 Contact angle hysteresis in different Reynolds number.

3.5 SD-LBM の適用による計算負荷低減

3.5.1 GDL 内水輸送における密度影響の考察

GDLの流体運動は液体の水と空気の二相流であり、密度比(*pL/pG*)は約 1000 である.したがって,密度比の大きな2相流を解析できる LDR-LBM が必要とな るが,LDR-LBM では計算負荷が問題となり,大きな解析領域を用いることは困 難である.この計算負荷の問題の根本は反復計算をともなう Poisson 方程式であ る.大きな密度比では,2相界面近傍での疑似速度が増加するため,Poisson 方程 式により数値安定性を維持し,連続の式を満たす必要がある.そのため,アルゴ リズムが複雑化するとともに反復計算により計算負荷が増大する.よって,GDL 内部の水挙動解析に LDR-LBM を用いることは難しい.

一般に重力や慣性力の影響が無視でき,ガスの流れが非常に弱い条件下では多 孔質内の水の動きはキャピラリー数と粘度比によって特徴付けられる^[32].ここで, キャピラリー数 *Ca* は毛細管力と粘性力の比 *Ca=uµL/σ* を表し,粘度比 *M* は 2 相 の粘度の比 *M=µL/µG* を表す. GDL 内部はマイクロオーダの微細な細孔で構成され るため GDL 内部の水の質量は微小である.よって重力や慣性力が水挙動に及ぼ す影響はごくわずかであると推定される.さらに,我々の先行研究により GDL 内 部におけるガス流は非常に遅いことが分かっている^[33].したがって,GDL 内の水 の流れはキャピラリー数および粘度比によって特徴付けられると考えられる. ここで,PEFC の一般的な運転条件においてキャピラリー数は *Ca*=10⁻⁵~10⁻⁸ の範 囲にあり粘度比は M=17.5 である^[11].キャピラリー数と粘性比は密度項を含んで いないため,GDL 内部の 2 相流解析に大きな密度比を使用する必要はないと思わ れる.そこで本節では Poisson 方程式が含まない SD-LBM を用いた際の計算結果 を LDR-LBM と比較し,SD-LBM による計算負荷の低減の可能性とその適用範囲 について検討を行った.

3.5.2 SD-LBM と LDR-LBM の比較

2相を同じ密度とする SD-LBM は計算負荷を低減するのに有効である.しかし, Mukherjee ら^[18]や Hao ら^[19]の様に 2 相の密度比を 1 もしくは 1 に近づけた条件 での解析事例はあるものの密度影響を"無視" することの妥当性については未だ 確認されていない.そこで本項では LDR-LBM と SD-LBM を比較し,流体密度が GDL 内部の水挙動に与える影響を検証し, SD-LBM を GDL 内部の水輸送解析に 適用することが妥当であることを確認する.

図 3-16 に用いた計算領域を示す. X 線スキャンで取得した実際の GDL (Toray, TGP-H-60)の一部を用い,底部に MPL を想定した平面を与えている. MPL の中



Figure 3-16 Simulation domain and boundaries for verification about effect of fluid density.

心には MPL クラックを想定した流入口を設定している.計算領域の上面は流出 境界であり,側面の4面は壁面である.計算領域は $50 \times 50 \times 50$ の格子で構成して おり,領域の大きさは $80\mu m \times 80\mu m$ である.全ての壁面は接触角 130° に設 定しており,流入速度は $u_{in}=4.75 \times 10^{-1} m/s$ とした.粒子速度はc = 1000 m/sであ る.なお,GDL 内部はマイクロオーダの微細な細孔で構成されており細孔内の微 小な水に加わる重力は毛細管力に比べて無視できるものとした.

図3-17にGDL内部の水挙動解析の結果を示す.図3-17(a)は粒子速度c = 1000m/s における LDR-LBM の結果であり、図 3-17(b)は粒子速度c = 1000m/s の SD-LBM の結果である. 流入速度は $u_{in}=4.75 \times 10^{-1}$ m/s でありキャピラリー数は $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ である. 両モデルにおいて、繊維が密集している領域(Region a)に水は流 入せず、大きな細孔(Pore A)に選択的に流れている. LDR-LBM と SD-LBM で の水挙動は各時間において極めて類似している. この結果から、GDL 内部の水挙 動解析において流体密度の影響は無視でき、SD-LBM を用いた解析でも十分に妥



t = 1.3ms

t = 1.3ms



t = 2.9 ms(a) LDR-LBM (c = 1000 m/s)



t = 4.5 ms



t = 2.9 ms t = 4.5 ms(b) SD-LBM (c = 1000 m/s)

Figure 3-17 Simulation results of water behavior in GDL by LDR-LBM and SD-LBM.

当な解を得られることが確認できる. なお, SD-LBM の計算時間は LDR-LBM と 比べ約 1/2 であった.

3.5.3 SD-LBM における粒子速度の影響

LBM においてタイムステップ Δt は $\Delta t = \Delta x / c$ により与えられる.よって,粒子 速度を小さくしタイムステップを大きくとることで計算負荷の低減が期待でき る.そこで本項では水挙動に与える粒子速度の影響を検証した.図 3-18 に粒子速 度 c = 50m/s における SD-LBM の水挙動解析の結果を示す.c = 50m/s におけるタ イムステップ Δt は図 3-17 で用いた c = 1000m/s の 20 倍である: LDR-LBM におい て c = 50m/s を用いると Poisson 方程式に関する収束計算が発散することを確認し ている.c = 1000m/s (図 3-17(b))と比較すると,若干,凝縮水挙動に違いが見 られるものの,繊維が密集している領域 (Region α)に水は流入せず,大きな細孔 (Pore A) に選択的に流れており,概ね特徴は一致している.t = 4.5ms における 質量を比較すると c = 50m/s では c = 1000m/s に比べ,2%の質量増加が確認されて おり計算精度の悪化しているものの,本研究では後述するスケールモデル実験と 解析を組み合わせて,GDL の最適構造にアプローチするため,十分許容できる誤 差であると考えらえる.

以上のことから SD-LBM の採用および小さな粒子速度の適用により計算時間 を 1/40 とできる SD-LBM が GDL 内水輸送解析に適していることがわかる.



t = 1.3 ms t = 2.9 ms t = 4.5 msFigure 3-18 Simulation results of water behavior in GDL with c = 50 m/s.

3.6 本章における結論

LBM では界面形状を決定するモデル定数を適切に調整する必要がある.また, 濡れ性は PEFC 内部の水挙動において重要な因子であり, LBM を濡れ性が考慮で きるモデルへ拡張することは不可欠である.本章では適切なモデル定数について 検討するとともに本研究で開発した LBM に適用する濡れ性モデルを単純な系で 検証した.得られた結果の要約は以下の通りである:

- 1. LDR-LBM および SD-LBM を用いて無重力条件下で空中浮遊した液滴の計算 をおこなった結果,界面形状に関するモデル定数(*a*,*b*,*T*,*κ*)を適切に与える ことで液滴は球状となり,良好な質量保存性を示した.
- 固液気 3 相境界に接する壁内の格子にのみ ô_wを導入する濡れ性モデルを導入 した LDR-LBM および SD-LBM を用いて無重力下で液滴を平な壁面に付着さ せた計算を行った結果, 瀬田らのモデルで生じた液膜の形成なしに, 壁内部の 挿入する秩序変数 ô_wを大きくするにつれ, 接触角が単調に小さくなることが確 認された.以上のことから, ô_wを適切に調整することで濡れ性を調整できるこ とが確認された.
- 3. LDR-LBM および SD-LBM を用いて無重力下で斜面に液滴を付着させた時の 計算を行った結果,接触角は平面に液滴を付着させた時と同じ値を示し,壁面 の角度に依存せず妥当な濡れ性を与えることが確認できた.
- 4. LDR-LBM を用いてチャネル内部における水滴挙動解析の結果,液滴は GDL を模した壁面に弾かれ,空気の流れにより滑るように GDL 表面を移動していることが確認できた.また接触角ヒステリシスは Kumbur らの実験式が示すようにレイノルズ数が高くなるにつれ大きくなり,動的な濡れにおける特徴を再現することが出来た.
- 実際の密度比(LDR-LBM)を用いた解析と SD-LBM を比較した結果,毛細管 力が慣性力などの力に比べ大きな GDL 内部の流れに対し SD-LBM が適用可 能であることが確認された.また, SD-LBM では数値安定性を維持しながら粒 子速度を *c* = 1000m/s から *c* = 50m/s まで低下させることが出来ることが確認 された.これらの計算条件と SD-LBM の組み合わせにより,計算速度は LDR-LBM の 40 倍速に高速化した.

第4章 GDL 内凝縮水挙動に関する スケールモデル実験の提唱

第4章 GDL 内凝縮水挙動に関するスケールモデル 実験の提唱

4.1 はじめに

カソード触媒層で生成された水は GDL を通ってガスチャネルに排出される. そのため、GDL は効率的な排水と反応物供給を実現する上で重要な役割を果たす. しかし、一般的に使用される GDL は炭素繊維からなる複雑な微細構造を有して おり、GDL における液体水輸送の実験的な評価は依然として課題である.本研究 では GDL の内部の水輸送を評価する新しい実験手法を開発した.「スケールモデ ル実験」と名付けた本手法では、3D プリンタにより拡大スケールで再構築された GDL を用いて実スケールの GDL 内水輸送と同じ毛細管力が主たる力となる流れ を再現し、水挙動を観察する.これにより、様々な複雑な構造体における液水挙 動を実験的に容易に観測することが可能となり、耐フラッディング性を有した GDL 構造の構築に有効である.本章ではスケールモデル実験の概念および実験方 法を述べるとともに毛細管力、粘性力、慣性力の影響を調べスケールモデル実験 において GDL 内部の流れと同じ毛細管力に制御された流れを再現するための条 件を明らかにする.

4.2 GDL 内水輸送を特徴づける無次元数

PEFC の疎水性 GLD における液体水輸送は毛細管力に強く影響されることが 知られている. GDL の細孔径は 20~30μm 程度と非常に小さく重力と慣性力は無 視できる程度であり,水の流速も非常に遅く粘性力の影響も毛細管力に比べて小 さい. さらに,一般的に使用される GDL の内部のガス流は非常に弱く,水の輸送 はガス流の影響を受けにくいと考えられる.浮力のない環境での濡れ相へ流入す る非濡れ相の流体移動運動は、2 つの非次元数によって特徴づけることができる [^{31]}:粘性と毛管力の比を表すキャピラリー数 *Ca =uμnw/σ* と 2 つの粘度の比 *M*

=μnw/μwet である. u は非濡れ相の速度, μnw および μwet は非濡れ相および濡れ相の 粘度, σは界面張力である.ここで,キャピラリー数と粘度比には長さスケール が含まれていないため,拡大スケールを用いて,GDL 内部と同じ毛細管力が慣性 力や粘性力よりも大きく主要な力となる流れを得られると考えられる.

そこで、拡大スケールモデルを用いた実験手法考案の第一ステップとして、313 倍拡大スケールにおける異なる流体を用いた流れを GDL スケールにおける水流 と比較した.本節で用いた構造を図 4-1 に示す.SD-LBM の適用により計算負荷 が小さくなっているため、図 3-16 の構造体と比べ高さ(z 軸方向)が2倍の構造 体を用いた.下半分は図 3-16 と同じであり、MPL クラックを想定した流入口か ら GDL へ水を流入させている.構造体の上面は流出境界であり側面は固体壁面 である.解析結果の正面図と側面図を図 4-2 に示す.図下の t*は無次元時間であ り、全ての孔の容積を入口流量で満たすのに必要な時間で正規化される.用いた 流体を表 4-1 にまとめており、2 相の粘度比 M および毛管力に対する慣性の比 を表すウェーバー数 We =pLuin²/o も示している.ここで、ウェーバー数は流入口 での値を示しており、代表長さは流入口の直径とした.流入口におけるキャピラ リー数は Ca = 3.0×10⁻³であり、Ca = 3.0×10⁻³となるように流入速度を調整してい



Figure 4-1 Overview of GDL structure and simulation boundaries.

Case	Two phases (inlet fluid/ambient fluid)	Scale	Velocities	Weber number, We	Viscosity ratio, M
1	water/air	actual GDL	4.75×10 ⁻¹ m/s	3.5×10 ⁻²	17.6
2	water/air	313times	4.75×10 ⁻¹ m/s	1.1×10^{1}	17.6
3	water/silicone oil	313times	8.62×10 ⁻² m/s	9.1×10 ⁻¹	0.0597
4	silicone oil/water	313times	5.12×10 ⁻³ m/s	3.2×10 ⁻³	16.7

Table 4-1 Kinds of two phases and Weber number, viscosity ratio at $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$.

Table 4-2Physical properties.

Case	Viscosities (inlet fluid/ambient fluid)	Densities (inlet fluid/ambient fluid)	Temperature
1	$4.04 \times 10^{-4} Pa \cdot s / 2.30 \times 10^{-5} Pa \cdot s$	978kg/m ³ / 978kg/m ³	70°
2	4.04×10 ⁻⁴ Pa•s / 2.30×10 ⁻⁵ Pa•s	978kg/m ³ / 978kg/m ³	70°
3	$8.90 \times 10^{-4} Pa \cdot s / 1.49 \times 10^{-2} Pa \cdot s$	997kg/m ³ / 997kg/m ³	25°
4	1.49×10 ⁻² Pa•s /8.90×10-4Pa•s	995kg/m ³ / 995kg/m ³	25°

る.用いた物性値は表 4-2 に示している.重力は無視しており,接触角は全条件で 130°とした.

図 4-2 (a) に実際の GDL スケールを用いた Case 1 での解析結果を示す. GDL 構造体(MPLを含む)の大きさは 80µm×80µm×160µm であり 50×50×100 の格子で構成 している.この条件では液水の流れは繊維が密集した領域には流れていない. t*= 0.13 で下部の比較的幅の広い細孔を充填した後,水は t*=0.28 で中間部の細孔で 滞留する. 次いで,水は t* = 0.42 で上部細孔を通って GDL の上面に接近する. 図 4-2 (b) に Case 1 から 313 倍に拡大したスケール(Case 2)での解析結果を示す. GDL 構造体のサイズは 25mm×25mm×50mm であり, 50×50×100 立方セルに分 割されている. キャピラリー数にはスケールの項が含まれていないため, Ca=3.0 ×10⁻³での流入速度は Case 1 と同じである. 図 4-2 (b) の解析結果では下部の領 域において水の浸透がやや強くなる傾向がある. 表 5-1 に示すように拡大した GDL では Weber 数がスケールに比例し約 300 倍となるため、慣性力の影響が大 きくなったためと考えられる. 図 4-2 (c) (d)に Case 3 および Case 4 における解 析結果を示す. Case 3 と Case 4 はスケールモデル実験を想定した条件である. ミ リスケールの構造体を用いるスケールモデル実験では重力の影響が大きくなり 無視できなくなる.そこで、重力効果を低減させるために比較的同じ密度を有す る水とシリコーンオイルの非混和性流体を用いている. Case 3 はシリコーンオイ



= 0.13 $t^* = 0.28$ $t^* =$ (a) Water into air with actual GDL scale (Case 1)



(b) Water into air with 313 times scale (Case 2) $t^* = 0.28$



 $t^* = 0.13$ $t^* = 0.28$ $t^* = 0.42$ (c) Water into silicone oil with 313 times scale (Case 3)



(d) Silicone oil into water in 313 times scale (case 4)

Figure 4-2 Front and side views (left and right in each panel) of simulation results comparing water transport for four cases with $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ in Table 4-1 without the influence of gravity.

ルを流入させる条件であり、Case 4 は水で満たされた GDL 構造体にシリコーン オイルを流入させる条件である.なお、Case 3、Case 4 の構造およびスケールは Case 2 と同じである. Case 3 の解析結果 (図 4-2(c))では水と空気を用いた Case 2 に比べて下部での水の浸透が抑制される傾向にある. Case 4 の解析結果 (図 4-2(d))では更に水の浸透が抑制され実際のスケールを用いた Case 1 と類似した水 分布を示している.これらの弱い水の浸透性は表 4-1 に示すようにウェーバー数 が低いためである可能性がある. Case 3 では、 $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ とするため流入速度 は Case 2 の $u_{in} = 4.75 \times 10^{-1}$ m/s から $u_{in} = 8.62 \times 10^{-2}$ m/s に変更している.さらに Case 4 での流入速度は $u_{in} = 5.12 \times 10^{-3}$ m/s であり、流入速度にともないウェーバー数 が小さくなっている.以上のことからキャピラリー数、粘度比ウェーバー数 の 3 つの無次元数を適切に調整することで、拡大スケールであっても毛細管力が 主たる力となる流れ得られると考えらえる.

4.3 GDL スケールモデル実験の概要

4.2 項の検討をもとに図 4-3 に示す実験装置を考案した. 図 4-3 (a) は約 300 倍 スケールの GDL 構造体を示しており, 図 4-3 (b) は実験に用いたシリンジポン プと 2 つの CCD カメラの配置を示している. GDL 構造は 3D プリンタを用いて 作成した. 3D プリンタは ProJet®4500 (3D System) を用いた. 解像度は 600×





(a) Scale model (b) Experiment system Figure 4-3 Outline of scale model experiment.

600dpi であり,層の厚さは 0.1mm である.GDL 繊維は 2 つの側壁によって支持 され,図 4-3 (a) に示すように観察のため正面と側面にアクリルプレートが設け られている.液相挙動は,これらのアクリル壁を介して CCD カメラによって観 察される.GDL 構造を約 300 倍スケールで再構築しているため水と空気の 2 相を 用いると重力が液相挙動に影響を及ぼす.そこで,重力影響を低減するために密 度がほぼ等しいシリコーンオイルと水の 2 相を用いており浮力の効果を最小限に 抑えるため恒温槽内で温度を 12℃に制御し実験を行っている.図 4-3(b) に示す ように,GDL 構造体を水槽に設置しシリンジポンプにより水 (Case 3) もしくは シリコーンオイル (Case 4) を MPL クラックに模した底壁中央部の開口から GDL へ注入する.接触角は一方の流体に沈めた平板上に他方の液滴を置き測定した. 図 4-4 (a) および (b) は水中のシリコーンオイルおよびシリコーンオイル中の水 の接触角を示している.シリコーンオイルの水中での接触角 (図 4-4 (a)) は 130° である.シリコーンオイル中の GDL 構造体に水を注入させる条件では接触角を 130°程度の疎水性とするためシリコーン合成樹脂で模型をコーティングしてい る.その場合の接触角は 129° (図 4-4 (b)) である.



Figure 4-4 Wettability of scale model. (a) contact angle of the colored silicone oil on the model surface in water (b) contact angle of water on the coated surface in the silicone oil.

4.4 毛細管力に制御された流れの再現条件

本節ではスケールモデル実験において実際の GDL 内部と同じく,毛細管力が 主たる力となり,水分布が毛細管力により制御されるための条件を実験と解析を 用いて議論する.表4-1中の Case 3 と Case 4 に対応するスケールモデル実験を実 施し, Case 1 の解析結果と比較することで GDL 構造における水輸送の類似条件 を評価する.表4-3 に実験条件 (Case 3 と Case 4) および解析条件 (Case 1)をま とめる.キャピラリー数とウェーバー数が水挙動におよぼす影響を調べるため, キャピラリー数を Ca=3.0×10⁻⁵から Ca=3.0×10⁻¹まで変化させており,それに対 応してウェーバー数は We=3.2×10⁻⁷から We=3.5×10²まで変化している. Case 4 の実験ではシリコーンオイルを水中に注入しており,流体の組み合わせは実際の PEFC (水と空気)とは異なるが,粘度比は M=16.7 であり水と空気 (Case 1)の 粘度比 M=17.5 とほぼ同じである.表4-3 に示すようにスケールモデル実験では 数値解析では困難な超低流入速度の条件を実現でき,慣性力の影響を非常に小さ くすることができる.

		Capillary number, Ca						
		3.0×10 ⁻⁵	3.0×10 ⁻⁴	3.0×10 ⁻³	3.0×10 ⁻²	3.0×10 ⁻¹		
	Case 1	-	-	3.5×10 ⁻²	3.5	3.5×10 ²		
Weber number, We	Case 3	-	9.1×10 ⁻³	9.1×10 ⁻¹	9.1×10 ¹	-		
	Case 4	3.2×10 ⁻⁷	-	3.2×10 ⁻³	3.2×10 ⁻¹	3.2×10 ¹		

Table 4-3 Weber number with different capillary number.

本節では GDL 内水輸送の相似性を検討するため、実際の GDL (TGP-H-60)の中から 2 種類の GDL 構造 (A 構造と B 構造)を用いた.構造 A および B の空隙率は、ほぼ同じである (構造 A:72%、構造 B:71%)が細孔配置は異なる.図4-5は GDL の異なる高さにおける細孔直径を示す.縦軸は MPL 表面からの GDL の高さを示し、横軸は細孔直径を示す.本研究では、等価孔径 d は以下のように求められる^[34].まず, x-y 平面上の炭素繊維で囲まれた領域を抽出して Spore とする.炭素繊維の配向は一般に x-y 平面に平行であるので繊維によって囲まれた領域を抽出することは容易である.次に、Spore と同じ面積の等価円を計算し、円の直径



Figure 4-5 Pore diameter distributions along the height direction of structure A and B.

を等価細孔直径 d とする. 図 4-11 の色は S_n / S_{xy} を表す比 R を示す. ここで, S_n は $d = 0\mu m$, $10\mu m$, …, $190\mu m$ の平均細孔直径から+ $10\mu m$ 以内の孔の面積の積分 である. S_{xy} は x-y 平面内の全ての細孔の面積であり, S_{xy} は S_n の合計として得ら れる. 構造 A の特徴は, 高さ方向に沿った気孔の不均質な配置である. 中央(高 さ:50 μm ~120 μm)に大きな孔(d:130 μm ~)があり,上下に小さな孔(d:~ 90 μm)が集まっている. 一方で構造 B の細孔径は高さ方向に沿ってより均一に分 布している.

構造 A を用いた結果を図 4-6 に示す: (a) Case 4 の実験結果, (b) Case 1 の解 析 結 果 の 正 面 図. 解 析 に お け る GDL お よ び MPL 構 造 の サ イ ズ は 160µm×160µm×153.6µm および 160µm×160µm×6.4µm であり領域全体を 100 × 100 ×100 の格子で構成している. MPL の流入開口部の断面は 12.8µm×11.2µm であ る.実験における GDL 構造体のサイズは解析に用いた構造の 313 倍であり, GDL および MPL 構造のサイズはそれぞれ 50mm×50mm×48mm, 50mm×50mm× 10mm である. MPL の入口開口部の直径は 3mm である. 図 4-6 は異なるキャ ピラリー数における GDL 構造の頂部に到達した時間を示している. 図 4-6 (b) の Case 1 にお ける解析結果の上の図は GDL 繊維と水を表示した結果であり,下の図は繊維を 透明に設定し水のみを表示させた結果である.大規模な GDL 領域での解析可能 なキャピラリー数の下限値は計算負荷の制限から $Ca=3.0\times10^{-3}$ であった.図 4-6 (b) の解析結果から, $Ca=3.0\times10^{-3}$ から $Ca=3.0\times10^{-1}$ まで Case 1 の水輸送はキ ャピラリー数に依存することが確認できる.水の分布は各キャピラリー数で大き



 $Ca = 3.0 \times 10^{-5} (t^* = 0.32) \quad Ca = 3.0 \times 10^{-3} (t^* = 0.32) \quad Ca = 3.0 \times 10^{-2} (t^* = 0.26) \quad Ca = 3.0 \times 10^{-1} (t^* = 0.41)$ (a) Experimental results of the silicone oil in water (Case 4 in Table 4-3)



 $Ca = 3.0 \times 10^{-3} (t^* = 0.24)$ $Ca = 3.0 \times 10^{-2} (t^* = 0.21)$ $Ca = 3.0 \times 10^{-1} (t^* = 0.12)$ (b) Simulation results of water in air with the actual scale GDL (Case 1 in Table 4-3)

- Figure 4-6 Water distribution in structure A for the different capillary numbers when
 - reaching the top of the GDL



 $Ca = 3.0 \times 10^{-4} (t^* = 0.31)$ $Ca = 3.0 \times 10^{-3} (t^* = 0.31)$ $Ca = 3.0 \times 10^{-2} (t^* = 0.38)$

Figure 4-7 Experimental results of colored water distributions in the silicone oil (Case 3 in Table 4-3) using structure A for the different capillary numbers when reaching the top of the GDL

く異なっており、キャピラリー数が増大するにつれて水が GDL の頂部に到達す る時間 t*が早くなる. $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ の場合、毛細管力に制御された流れである "*Capillary fingering*"^[32]と同じように水挙動は蛇行した選択的な振る舞いを示して おり、毛細管力が主要な力と考えられる. Case 4 における実験結果(図 4-6 (a)) では $Ca = 3.0 \times 10^{-2}$ 以下の条件での水分布は $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ における解析結果と類 似している. Case 3 の実験結果を図 4-7 に示す. この条件ではシリコーンオイル に水を注入しており粘度比は M = 0.0597 であるが GDL 構造体の頂点に達した時 の水分布は $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ の値まで水にシリコーンオイルを流入させた条件 (Case 4:図 4-6(a)) と類似している.よって、構造 A における $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ 以下の条 件では 2 つの流体の粘性力は非常に小さいと考えられる. Case 3 と Case 4 の違い は $Ca = 3.0 \times 10^{-2}$ における水分布が大きく異なる点である.

Case 1, Case 3, Case 4 の GDL 上部に到達するまでの流体の動きを比較するた め GDL 底部から水分布先端の高さを図 4-8 にプロットする. 縦軸は GDL の高 さで規格化した無次元の高さであり,横軸は無次元時間である.なお,実験にお ける水分布の先端高さは正面図から測定したものである. Case 1 (図 4-6 (b))の 解析では, *Ca* = 3.0×10^{-3} において無次元高さ 0.7 周辺で水分布の高さ方向への発 達が停滞しており毛細管力によって制御された動きを示している. Case 3 と Case 4 の実験(図 4-6 (a),図 4-7)においても類似した傾向が *Ca* = 3.0×10^{-3} 以下の条 件で確認できる.この範囲の実験では,ほぼ同じ時間で GDL の最上部に到達し



Figure 4-8 The progressions of the fluid penetration tips in the height direction from the bottom of the GDL in structure A.

ている.しかし、キャピラリー数を *Ca*=3.0×10⁻³より大きい場合、水挙動は若干変化し GDL 上面に達する時間は発散する.さらに、*Ca*=3.0×10⁻³よりも高いキャピラリー数の条件ではキャピラリー数を揃えても実験と解析で異なる挙動を示している.これはウェーバー数およびキャピラリー数がともに高いためと考えられる.キャピラリー数が増大するとウェーバー数も変化し表 4-3 のように同じキャピラリー数であっても異なるウェーバー数をとる.そのため Case 1, Case 3, Case 4 において慣性力の影響がそれぞれ異なり、同じキャピラリー数であっても毛細管力、粘性力、慣性力が複雑に作用していると考えられる.

次に、毛細管力に制御された流れを変化させる要因を検証するため、実スケール GDL を用いた仮想的な3条件で解析を行った。その結果を図4-9に示す。1つは $Ca = 3.0 \times 10^3$ の条件で流入流体の密度 100 倍にした解析である。この状態条件では、流入水速度は変化しないが、100 倍密度のためウェーバー数は 100 倍となり、We = 3.5になる。GDL の頂上に到達する直前の水分布(図4-9(左))は $Ca = 3.0 \times 10^2$, We = 3.5 (図4-9(b))の場合と類似している。次に、 $Ca = 3.0 \times 10^2$ の条件で流入流体の密度 1/100 倍にした解析を示す(図4-9(中))。この条件においてウェーバー数は 1/100 倍である $We = 3.5 \times 10^2$ となり、 $Ca = 3.0 \times 10^3$, $We = 3.5 \times 10^2$ の場合(図4-9(b))と同様な水分布に維持されることが確認できる。これらは、水輸送がキャピラリー数ではなくウェーバー数によって制御され、慣性力により水分布が毛細管力に制御された流れから変化することを示している。もう1つの仮想上の条件は、 $Ca = 3.0 \times 10^3$, $We = 3.5 \times 10^2$ の場合の粘度比をM = 0.0597に調整してするためガスの粘度より遥かに大きい μ GC= 6.8×10-3Pa・sを使



 $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ We = 3.5 (100 times density) (t* = 0.20)



 $Ca = 3.0 \times 10^{-2}$ We = 3.5×10^{-2} (1/100 times density) (t* = 0.23)



 $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ $M = 0.0597 \ (\mu_G = 6.8 \times 10^{-3} \text{ Pa·s})$ $(t^* = 0.22)$



用した条件である.置換される流体の粘度が高い条件であっても図 4-9(右)のように毛細管力に制御された分布を示しており,置換される流体の粘度の影響は小さいことがわかる.このことから,図 4-7 において粘度比の影響は小さく,毛細管力に制御された流れを変化させた主要因ではないと考えられる.

次に構造 B を用いた検証を構造 A と同じ方法で行った. 基本的に構造 A と同 様な結果が得られている. 図 4-10 (b)の解析結果では,水挙動はキャピラリー数 に依存して変化している. $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ の条件において,構造 A (図 4-6 (b)) とは異なり水は枝分かれしながら広がっている. $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ の解析における水 分布は Case 4 での $Ca = 3.0 \times 10^{-2}$ (図 4-10 (a))より小さなキャピラリー数の条 件および Case 3 での $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ (図 4-11)より小さなキャピラリー数の条件 で再現することができる.ただし,図には示していないが構造 B の Case 4 では注 入流体の不規則な挙動が時々観察された.これは、均一な細孔分布であるため、 選択できる細孔が多く存在し、表面状態のわずかな差異の影響を受けたためと考 えらえる.よって、GDL 細孔の比較的均一な分布を有するスケールモデル実験に おいてはより慎重な処理が必要である.

構造 B における流体のペネトレーションを図 4-12 に示す. ペネトレーション の停滞は Case 1 の $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ (図 4-10 (b)) および Case 4 の Ca = 3.0×10^{-2} 以下(図 4-10 (a)), Case 3 の $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ 以下(図 4-11) の条件で確認できる. 100 倍の流体密度を用いた $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$, We = 3.5 の Case 1 (図 4-13 (左)) における解析結果は Case 1 の $Ca = 3.0 \times 10^{-2}$, We = 3.5 の Case 1 (図 4-10 (b)) における 水分布と類似しており,構造 A と同様に慣性力が効いている. しかし, 1/100 倍 の流体密度を用いて $Ca = 3.0 \times 10^{-2}$ および $We = 3.5 \times 10^{-2}$ に調整した条件(図 4-13 (中)) の水分布は Case 1 の $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$, $We = 3.5 \times 10^{-2}$ (図 4-10 (b)) よりも GDL 上面に到達する時間は遅くなり,水の広がりも大きい. さらに Case 1 の粘 度比を M = 0.0597に調整した $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ の条件では(図 4-12 (右)) 水分布が Case 1 の $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ における結果(図 4-10 (b)) から変化している. これらの ことは比較的均一な細孔分布を有する構造 B では慣性力だけでなく,流入する流 体および置換される流体の粘性力が十分大きくなり,毛細管力だけが流れを制御 する力でなは無くなったことを示している.



 $Ca = 3.0 \times 10^{-5} (t^* = 0.54)$ $Ca = 3.0 \times 10^{-3} (t^* = 0.54)$ $Ca = 3.0 \times 10^{-2} (t^* = 0.62)$ $Ca = 3.0 \times 10^{-1} (t^* = 0.42)$ (a) Experimental results of the silicone oil in water (Case 4 in Table 5-3)

With GDL
(With GDL
transparentImage: Sector Se

 $Ca = 3.0 \times 10^{-3} (t^* = 0.48)$ $Ca = 3.0 \times 10^{-2} (t^* = 0.36)$ $Ca = 3.0 \times 10^{-1} (t^* = 0.22)$ (b) Simulation results of water in air with the actual scale GDL (Case 1 in Table 5-3)

Figure 4-10 Water distribution in structure B for the different capillary numbers when reaching the top of the GDL



 $Ca = 3.0 \times 10^{-4} (t^* = 0.54)$ $Ca = 3.0 \times 10^{-3} (t^* = 0.52)$ $Ca = 3.0 \times 10^{-2} (t^* = 0.16)$

Figure 4-11 Experimental results of colored water distributions in the silicone oil (Case 3 in Table 5-3) using structure B for the different capillary numbers when reaching the top of the GDL



Figure 4-12 The progressions of the fluid penetration tips in the height direction from the bottom of the GDL in structure B.



 $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ We = 3.5 (100 times density) (t* = 0.35)



 $Ca = 3.0 \times 10^{-2}$ We = 3.5×10^{-2} (1/100 times density) (t* = 0.53)





Figure 4-13 Simulation results with imaginary conditions in the actual size scale GDL using structure B. 100 times (left) and 1/100 times (center) of fluid densities, and a much higher gas viscosity (right) in Case 1.

実験と解析結果にから GDL 内水分布の相似条件は図 4-14 のようにキャピラリ ー数とウェーバー数で要約することができる.円は相似を確立できる条件を示し、 十字は相似性の確立が出来ない条件を示す.三角は構造により違いが出た条件を 示している.この図から明らかなように相似性を得るためには、粘性力を抑制す るためにキャピラリー数を 10⁻³程度以下に設定し、慣性力を無視できる程度に小 さくするためウェーバー数を 10⁻¹ オーダーよりも低くする必要がある.よって、 拡大スケールモデルで毛細管力に制御された流れ得るためにはキャピラリー数 だけでなくウェーバー数の上限に注意を払う必要性がある.



Figure 4-14 Similarity conditions of Capillary numbers, *Ca*, and Weber numbers, *We*, for the flow in the GDL structure.

4.5 本章における結論

GDL ミクロスケールの複雑な形状をしており、その内部の水輸送現象を詳細に 調べることができる実験手法の確立は課題であった.本研究では、スケールモデ ル実験と名付けた新しい実験手法を提案した.この方法では、拡大スケールの GDL 構造を 3D プリンタにより作成し、毛細管力によって制御される流れを実現 する適切な調整を行うことで、GDL 内部の水輸送と相似な流れを観察する手法で ある.本章では GDL 内水輸送の相似条件をスケールモデル実験と格子ボルツマ ン法により議論した.主要な結論は以下のように要約することができる:

- 313 倍の GDL 構造における様々な非混和性流体の組み合わせを用いた流れ解 析と実スケールの GDL における水流解析と比較し,313 倍の GDL 構造を用い て水にシリコーンオイルを流入させた解析結果は実スケールの GDL における 水流解析と類似していた.
- GDL 内部の水輸送に関して毛細管力に制御される流れが変化する要因について検証した.厚さ方向に不均一な細孔径を有する GDL に関して毛細管力に制御された流れは慣性力により変化し、厚さ方向に均一な細孔径を有する GDL

に関して毛細管力に制御された流れは慣性力および粘性力により変化するこ とを確認した.

3. 実験結果と解析結果に基づき,GDLの流れの相似条件を確認した.相似性を 得るためには、粘性力を抑制するためにキャピラリー数を 10⁻³ 程度以下に設 定し、慣性力を無視できる程度に小さくするためウェーバー数を 10⁻¹ オーダ ーよりも低くする必要がある.とりわけ、拡大スケールモデルを用いる場合は スケールに応じてウェーバー数が増大するため、キャピラリー数だけでなく ウェーバー数の上限に注意を払う必要性がある.
第5章 スケールモデル実験とLBMの比較に よる適切解析条件の検討と凝縮水挙動の 特徴

第5章 スケールモデル実験とLBMの比較による適切解析条件の検討と凝縮水挙動の特徴

5.1 はじめに

GDL を構成する炭素繊維の接触角はカーボンの接触角から 80°程度と推定さ れるが、PTFE を塗布することで GDL は疎水化されている.一般的に PTFE を塗 布した GDL は PTFE 処理なしの GDL に比べ発電性能は高く GDL の濡れ性は水 輸送に大きな影響を与えると考えられる.しかし,濡れ性が水輸送に与える影響 を十分な計算領域を用いて解析した事例は多くない.本研究では3章で述べたよ うに SD-LBM の適用により計算負荷を 1/40 に低減することに成功した. しかし、 一般的な PEFC において GDL 内部のキャピラリー数は $Ca = 10^{-5} \sim 10^{-8}$ の範囲にあり凝 縮水の速度は非常に遅く、水分布が発達するまでに時間を要するため SD-LBM を用 いても計算負荷が依然として大きい.一方で4章においてキャピラリー数10-3以下, ウェーバー数10-1以下の条件下のスケールモデル実験ではキャピラリー数、ウェ ーバー数に関係なく同じ水分布が得られることが示されており、解析において実 際のキャピラリー数 Ca = 10⁻⁵~10⁻⁸を用いる必要はないと考えられる. そこで本章で は 4 章で用いたキャピラリー数より小さな値を用い,計算負荷を低減するためにキャピ ラリー数 Ca~10⁻³ を用いることが妥当であることを確認するとともに、疎水性および 親水性 GDL における水挙動の特徴について調べた.また,GDL にチャネルを含めた 大規模領域での解析も行い、チャネルが GDL 内水輸送に与える影響についても 議論する.

5.2 疎水性 GDL における流入速度の依存性と水挙動

図 5-1 に正面と側面から見た異なるキャピラリー数での *t**=0.45 における疎水性 GDL 内部の水分布を示す.図 5-1(a)に実験結果を図 5-1(b) に解析結果を示している. GDL 繊維および MPL の接触角は 130°である.より小さなキャピラリー数での解析を 実現するため GDL 構造として4 章で用いた構造 A, B より小さい図 4-1 と同じ構造を用 いた. 実験における GDL 構造体の大きさは 25mm×25mm×45mm である. 解析におけ る GDL 構造体の大きさは 80µm×80µm×160µm であり 50×50×100 の格子で構成してい る. GDL 繊維および MPL の接触角は実験と解析ともに 130°である.実験と解析で は界面張力と粘性が異なるためキャピラリー数が実験と解析の両方で同じになるように 流入速度を調整している.

スケールモデル実験 (図 5-1(a)) おいて PEFC の典型的な動作の範囲内にある Ca = 3.0×10⁻⁶ (uin= 5.15×10⁻⁶m/s)と Ca=3.0×10⁻³ (uin=5.15×10⁻³m/s)の両条件において繊維 が密集し毛細管力が強い Region α および Region β に水は流入せず,水分布は類似し ている.しかし, $Ca = 3.0 \times 10^{-1} (u_{in} = 5.15 \times 10^{-1} \text{m/s})$ の条件では繊維の密集した Region a へ水が浸透しており、Ca = 3.0×10⁻¹における水挙動は Ca = 3.0×10⁻⁶と Ca = 3.0×10⁻³の









(b) Simulation

Figure 5-1 Water distribution with different Capillary number in hydrophobic GDL at $t^* = 0.45$.

挙動と大きく異なる.これは粘性力や慣性力のような毛細管力以外の力が大きくなった ためと考えられる. 解析(図 5-1(b))において, $Ca = 3.0 \times 10^{-4} (u_{in} = 4.75 \times 10^{-2} \text{m/s})$ および $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ ($u_{in} = 4.75 \times 10^{-1}$ m/s)の水挙動は類似している一方で $Ca = 3.0 \times 10^{-1}$ ($u_{in} = 1.0 \times 10^{-1}$)の水挙動は類似している一方で $Ca = 3.0 \times 10^{-1}$ 4.75×10¹m/s)ではスケールモデル実験と同様に水挙動が変化している.これらの実験 および解析結果は毛細管力に制御された流れであればキャピラリー数にかかわらず同 様の水分布が得られることを示している. したがって, GDL 内部の水挙動解析に実際の PEFC におけるキャピラリー数 ($Ca = 10^{-5} \sim 10^{-8}$)を使用する必要はなく, 高いキャピラリー 数を使用して計算負荷を軽減することができると考えられる.本研究で用いた GDL (TGP-H-60)のさまざまなセクションでキャピラリー数が $Ca = 3.0 \times 10^{-3} (u_{in} = 4.75 \times 10^{1} \text{m/s})$ 以下の場合に水挙動は毛細管力によって制御されていることから, 疎水性 GDL にお ける 2 相流解析の計算負荷を最小限にするキャピラリー数の次数は Ca~10-3 であると 結論付けられる.



(a) Scale model experiment



(b) Simulation

Validation of water distribution with time in hydrophobic GDL by Figure 5-2 experiment and simulation.

図 5-2 に疎水性 GDL における時間変化にともなう水分布の変化を示している. 図 5-2(a)に実験結果を図 5-2(b)に解析結果を示している. スケールモデル実験(図 5-1(a)) において水(赤く染色したシリコーンオイル)は繊維の密集した領域(Region α)に流れ ず, $t^*=0.16$ で Pore A を満たしている. $t^*=0.33$ で水は Pore A の上部に位置する Pore B に流入し始める. 繊維が密集した領域(Region β) への水の流れはなく, $t^*=0.45$ で全 高の約 80%に達している. 水は Region α および Region β の狭い孔に浸透しておらず 流れは毛細管力によって制御されている. 解析結果(図 5-1(b))はスケールモデル実験 で示された流れと類似していることが確認できる. 以上のことから GDL は大小さまざまな 細孔径を有した GDL に疎水性を塗布することで, 比較的大きな細孔を水が選択的に流 れ, 小さな細孔がガスのパスとして機能すると考えられる.

5.3 親水性 GDL における流入速度の依存性と水挙動

図 5-3 に異なるキャピラリー数での $t^* = 0.12$ における親水性 GDL 内部の水分布を示す.図 5-3 (a) に実験結果を図 5-3 (b) に解析結果を示している.構造および大きさは図 5-1 と同じである.GDL 繊維の接触角はカーボンと同等の 80°としており,MPLの接触角は図 5-1 と同じ 130°である.スケールモデル実験において接触角を調整するため親油性の塗料を GDL 繊維に塗布している.スケールモデル実験(図 5-3 (a)) おいて PEFC の典型的な動作の範囲内にある $Ca = 3.0 \times 10^{-6} (u_{in} = 5.15 \times 10^{-6} m/s)$ と $Ca = 3.0 \times 10^{-3} (u_{in} = 5.15 \times 10^{-3} m/s)$ の両条件において毛細管力が強い Region a に吸い込まれており,水分布は類似している.しかし, $Ca = 3.0 \times 10^{-1} (u_{in} = 5.15 \times 10^{-1} m/s)$ の条件では比較的大きな細孔の Pore A へ水が浸透しており,疎水性の条件と同様に $Ca = 3.0 \times 10^{-1}$ で水挙動は大きく変化している.また,解析(図 5-3 (b))においても同様に $Ca = 3.0 \times 10^{-1}$ で水挙動は大きく変化していることがわかる.よって,親水性 GDL における 2相流解析の計算負荷を最小限にするキャピラリー数の次数は疎水性と同じ $Ca \sim 10^{-3}$ であると結論付けられる.

次に親水性における時間変化にともなう水分布の変化を検証した.図5-4に正面と側面から見た実験および解析の親水性 GDL 中の水挙動を示す.図5-4(a)に実験結果を図 5-4(b)に解析結果を示している.流入口でのキャピラリー数は実験および解析の

両方で $Ca = 3.0 \times 10^3$ である. スケールモデル実験(図 5-4(a))において水(赤く染色し たシリコーンオイル)は $t^* = 0.12$ で繊維の密集した領域(Region a) へ選択的に流入して おり、疎水性の場合と逆の特徴を示している. Region a の直上には繊維の密集した領 域がないため、 $t^* = 0.34$ において Pore A を満たしている. その後、水は上部へ輸送さ れ $t^* = 0.53$ において繊維が密集した Region β に接している. 解析結果(図 5-4(b))は スケールモデル実験で示された流れと類似していることが確認できる. 以上の結果は PTFE 処理なしの親水性 GDL では水が GDL 内部に一様に広がることを示している. と りわけ比較的大きな細孔に到達($t^* = 0.34$)し、小さな細孔が周囲に存在しない場所で 水の広がりが大きくなる. GDL は厚さ方向に対して不均一な空隙率分布を有しており^[35]、 厚さ方向に小さな細孔が連結していない場所が多く存在すると考えられる. そのため、 水は厚さ方向に輸送されづらく、GDL 内部に滞留するため性能低下をもたらと考えられ る.



 $Ca = 3.0 \times 10^{-6}$









Figure 5-3 Water distribution with different Capillary number in hydrophilic GDL at $t^* = 0.12$.



Figure 5-4 Validation of water distribution with time in hydrophilic GDL by experiment and simulation.

5.4 チャネルを含む GDL 内水挙動の大規模解析

Lu ら^[11]および Lister ら^[12]によって報告されたように,水がチャネルに到達す ると GDL の水分分布が大きく変化することが示唆されている.この現象をより よく理解することが GDL 構造の最適化に貢献すると考えられる.そこで,本項 では,従来では難しかった GDL とチャネルをカバーする大規模な領域における 水挙動を SD-LBM と検証した流入条件を用いて解析する.ここでは,図 5-5 に示 すように4章で用いた構造 A を用いた.下半分の領域は MPL を持つ GDL 構造で あり、上半分の領域はガスチャネルである.ガスチャネルの上面は出口境界である.GDLの4つの側壁とガスチャネルは固体壁としている.この研究では、GDLとガスチャネルの構造的差異の効果に焦点を当てるために、ガスチャネルにおけるガス流は0m/sとした.ドメイン全体は100×100×200格子に分割され、模擬領域のサイズは160µm×160µm×320µmである.水はMPLの中心にある開口部からGDLに流入し、流入口でのキャピラリー数は*Ca*=3.0×10⁻³(*u*_{in}=4.75×10⁻¹m/s)である.

図 5-5 において水は上部領域に斜めに流れ, GDL の高さの約半分 (*t**=0.09) の大きな孔に広がりはじめ,中央領域の細孔を充填した後,水は上部に移動する (*t**=0.21). ここで GDL 繊維は透明に設定している. チャネルに到達すると水 は GDL の内部から GDL 表面に一機に引き上げられ,GDL の水は 2 つの別個の 部分に分かれる (*t**=0.30).分裂後,MPL 開口部から流入した水は *t**=0.09 で 示した同じ経路をたどっていることがわかる.以上のことから GDL 内部の水は Lu らが指摘したように,チャネルに到達時に GDL 内部から一機に吸い上げられ, その後,周期的に同じ流れパターンが繰り返えされることがわかる.



Figure 5-5 The evolution of penetration of water in the large-scale simulation including GDL and channel.

5.5 本章における結論

LBM は PEFC における GDL のような複雑な構造における水輸送解析に適して いる.しかし,計算負荷が非常に大きく解析領域が狭い領域に限定される課題が あった.本章では SD-LBM を用いて流入する水のキャピラリー数を増加させ計算 時間の短縮を試みた.得られた結果の要約は以下の通りである:

- 疎水性 GDL における毛細管力によってコントロールされる流れパターンを維持するキャピラリー数の最大限度を調べた.その結果,GDL における水の挙動は Ca = 3.0×10⁻³ (実際の範囲は Ca = 10⁻⁵~10⁻⁸)まではキャピラリー数とは 無関係であり、入口速度を増加させて計算負荷を低減することが可能であることを確認した.
- 2. スケールモデル実験と解析により疎水性 GDL 内部の水輸送の特徴について検証 した. その結果,水は比較的大きな細孔を水が選択的に流れ,小さな細孔には流入 せずガスのパスとして機能することが明らかになった.
- 親水性 GDL における毛細管力によってコントロールされる流れパターンを維持するキャピラリー数の最大限度を調べた結果,疎水性 GDL と同じくキャピラリー数 Ca = 3.0×10⁻³まで入口速度を増加させて計算負荷を低減することが可能であることを確認した.
- 4. スケールモデル実験と解析により親水性 GDL 内部の水輸送の特徴について検証 した結果,親水性 GDL では小さな細孔が存在しない領域で水の広がりが大きくなる ことが確認された.このことから,厚さ方向に対して不均一な空隙率分布を有する GDL の構造的特徴により GDL 厚さ方向への水輸送は行われづらく,GDL 内 部に水が滞留するものと考えられる.
- SD-LBM を適用して GDL とチャネルをカバーする大規模解析を行った.その 結果,チャネルに到達時に GDL 内部から一機に吸い上げられ,その後,周期 的に同じ流れパターンが繰り返えされることが明らかになった.

第6章 水輸送を最適化する GDL 構造

第6章 水輸送を最適化する GDL 構造

6.1 はじめに

コスト低減を実現し市場競争力を高めるには電流密度を増加させることが必要である.高電流密度条件下では化学反応によって多くの水が生成され、フラッディングを引き起こすため GDL から水を効率的に排水することが必要である.

近年,技術の進展によって GDL の構造的特性を制御することは可能となりつ つある. Nishida らは触媒層近傍で凝縮した水を効率に排水するため GDL に微細 な穴を開け排水特性を向上させた^[36]. この手法はフラッディングを防止する観点 からは有効であるが,GDL の剛性が低下する欠点もある. Cho らは GDL 繊維よ りも微細な活性炭素繊維を GDL へ添加し GDL の細孔径を調整することに成功し た^[37]が,電池性能の大幅向上は見られなかった.以上のように近年,GDL 構造を 制御することは可能となりつつあるが,高電流密度化は未だ実現できていない.

本研究室の先行研究では指向性のある繊維分布を有する GDL を用いた性能評価を実施している^[38].この先行研究では指向性 GDL の繊維をリブに対して垂直に配置した場合、繊維をリブに対して水平に配置した場合と比べ電池性能が高くなることを明らかにした.また、GDL 内の水分布を凍結固定化法により観察した結果、指向性 GDL の繊維をリブに対して垂直に配置した場合、リブ直下の GDL 内部の水量はチャネル直下の水量に比べ少なくなることが確認された.高電流密度域ではリブ下の GDL に水が滞留するため、リブ直下の GDL からチャネルへの水輸送が重要であり、高電流密度化には指向性 GDL が有効であると考えられるため、指向 GDL を用いることでリブ下 GDL からチャネル下 GDL への効率的に水輸送が実現できると期待できる.しかし、Chevalier らは繊維分布がランダムな等方性 GDL と繊維を一方向に整列させた指向性 GDL の電池性能を比較した結果、水が多量に生成される高電流密度域では等方性 GDL の方が指向性 GDL より も濃度拡散抵抗が低く性能が良いことを示している^[39].

指向性 GDL はリブ下に滞留する水を効果的に排水するのに有効であると考え

られるが水輸送を最適化する構造条件は未だ明らかではない.そこで本章では繊維方向の分布と GDL 内部の水輸送との相関は明らかにし,最適な繊維分布について議論する.また,リブの濡れ性が水輸送に与える影響についても検証し,スムーズな水輸送を実現する電池構造を検討する.

6.2 指向性 GDL と等方性 GDL のモデリング

図 6-1 に等方性 GDL (図 6-1(a)) と指向性 GDL (図 6-1(b)) を示す. 等方性 GDL では繊維方向の分布はランダムである一方で指向性 GDL は繊維方向が *x* 軸方向 に偏った分布を有する. これらの特徴を有する GDL を LBM およびスケールモデル実験用に再構築するため以下の条件を用いモデリングした.

- (1) GDL の炭素繊維は円筒形である (dimeter *d* = 8µm).
- (2) 繊維は直線状であり無限の長さを有する.
- (3) GDL 厚さ方向への配向を無視する.
- (4) 繊維方向の分布はガウス分布とし、ガウス分布の偏差を調整することで異な る繊維分布を有した指向性 GDL を作成する.ただし、等方性 GDL は全方向 に対して一様分布とする.
- (5) 繊維が配置される座標はランダムに決定する.



(a) Isotropic GDL.(b) Oriented GDL.Figure 6-1 Pictures of isotropic GDL and oriented GDL.

用いた繊維分布を図 6-2 に用いた繊維分布を示す. 横軸に x 軸座標に対する繊維 の角度を示しており、縦軸に各繊維角度が与えられる確率を示している. 本研究 では繊維の指向性が水輸送におよぼす影響を調べるため等方性 GDL および 4 つ の異なる偏差 (σ =3000, σ =1000, σ =500, σ =100)を有する指向性 GDL を用いた. 図 6-3 に再構築した等方性 GDL および指向性 GDL を示す. 図 6-3(a)が等方性 GDL を示し, 図 6-3(b)に指向性 GDL (σ =500)を示している. 実際の GDL 構造 (図 6-1)と比較する繊維の分布は非常に類似していることが確認できる.



Figure 6-2 Distributions of fiber angle.



(a) Isotropic GDL.(b) Oriented GDL.Figure 6-3 Reconstructed GDL structure.

6.3 境界条件

図 6-4 は LBM で用いた計算領域と境界条件を示している.計算領域は 120× 120×140の格子で構成され,領域のサイズは 240µm×240µm×260µm である.空隙 率は 74%である。計算領域の上半分(z 軸方向 100µm~260µm)はリブおよびチャ ネル空間が配置されており,下半分(z 軸方向 1µm~100µm)は GDL である.計 算領域の底部は MPL とみななし固体壁として設定している.リブ下に滞留する 水の挙動に焦点を当てるため,リブ下に位置する MPL には MPL クラックを想定 した 1 辺 14µm の流入口を設置している. MPL クラックから一定の流量で流入し た水は z 軸に沿って領域内に流れ チャネル上部に設けた出口境界から流出する. なお,四方は固体壁としている. GDL, MPL,四方の側壁の接触角は 130°とし, リブの濡れ性は 80°とした.図 6-5 にスケールモデル実験に用いた構造を示す. 本章で用いたスケールモデルの GDL 構造のサイズは解析構造の約 240 倍である 57mm×57m×23.8mm を用いており, MPL に MPL クラックを想定した直径 3mm の 流入口を設けている.なお,GDL, MPL の接触角は 130°とし,リブの濡れ性は 80°としており,水挙動の観察は正面,側面の二面から行う.



Figure 6-4 Simulation domain and simulation boundaries.



Figure 6-5 Experiment setup of scale model experiment.

6.4 GDL における繊維分布の影響

6.4.1 指向性 GDL 内部の水輸送

図 6-6 に異なる繊維分布を有した指向性 GDL 内部における水挙動解析の結果 を示す.図 6-6 (a) (b) (c) はそれぞれ σ =3000, σ =1000, σ =500 における結果で ある.入口境界におけるキャピラリー数は Ca=3.0×10⁻³に設定している.なお, Ca=3.0×10⁻³は流入速度 u_{in} =4.75×10⁻¹m/s に対応する.繊維方向は先行研究で繊 維方向をリブに対して垂直に配置した場合,水平に配置した時と比べ出力特性が 優れていたことから,繊維方向をリブに対して垂直に配置している.繊維角が-90° ~90°にわたって広く分布している σ =3000 の条件(図 6-6 (a))では水は枝分かれ しながら z 方向へ輸送されリブ下の領域に蓄積する (t*=0.04).その後,水は GDL 中央部付近において x, y, z の全軸方向へ広がり,最終的にチャネルへ到達し排 水される (t*=0.22). σ =3000 に比べ繊維角が 0°近傍に集中している σ =1000 の条件

(図 6-6(b))では枝分かれすることなくリブ下の GDL 領域に滞留する(*t**=0.04). その後,水はリブに対して斜め方向へ輸送され,最終的にリブに沿ってチャネル へ排水される(*t**=0.22). σ=500の条件(図 6-6 (c))では繊維方向に沿ってチャ









Structure

*t**=0.04 (b) *σ*=1000.

t*=0.22



Figure 6-6 Simulation results of liquid water behavior in oriented GDLs (contact angle of GDL : 130°)

ネル下へ輸送される(t*=0.04). その後, y 軸方向への輸送が繊維により妨げられ x 軸方向へ広がりつつ,再度 y 軸方向への水輸送が行われ,細長い水分布を形成 する(t*=0.28). σ=3000,1000,500 の y 軸方向への到達距離を比較すると σ=3000, 1000 の y 軸方向への到達距離は同程度である.一方で繊維角が 0°近傍に集中して いる σ=500 では計算領域の側壁近傍まで到達しており,最も到達距離が長いこと が確認できる. 繊維角が比較的全方向に配向した σ=3000 では枝分かれした方向 性のない水輸送が行われる一方で,一方向に整列している σ=500 では繊維方向に そって細長い水分布をしていることから,繊維方向に沿ってリブ下領域からチャ ネル下領域への水輸送が促進されていることがわかる.

次に LBM の解析結果の妥当性を確認するためスケールモデル実験を行った. 図 6-7 に異なる繊維分布を有した指向性 GDL を用いたスケールモデル実験の結 果を示す.用いた構造は図 6-6 と同じだが寸法は 240 倍である.図 6-7 (a) (b)

(c) はそれぞれ σ=3000, σ=1000, σ=500 における結果である.入口境界における キャピラリー数は $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ に設定している. なお, $Ca = 3.0 \times 10^{-3}$ は流入速 度 uin=5.15×10⁻³m/s に対応する. σ=3000 の条件(図 6-7 (a)) において,液相は x 軸方向へ広がるとともに z 軸方向にも輸送され,GDL 厚さの約 3/4 の高さまで到 達している(t*=0.04). その後, 液相は解析結果と同様に GDL 中心部に滞留しチ ャネルへ排出される (t*=0.28). σ=1000 の条件 (図 6-7 (b)) において液相はリブ 下領域に滞留しつつ y 軸方向へも流れチャネル下領域への輸送が行われる (t*=0.04). その後, 液相は解析と同様にリブに対して斜め方向へ輸送されリブに 沿ってチャネルへ流出する(*t**=0.21). σ=500 の条件(図 6-7 (c))では x 軸方向 への液相輸送が行われ、平面的な液相分布が形成する(t*=0.21).その後、y軸方 向への輸送が行われ、細長い液相分布を形成しながらチャネルへ排出される (t*=0.28). y軸方向への到達距離を比較すると解析と同様に σ=3000, 1000 の y 軸方向への到達距離は同程度であるが σ=500 では観察窓近傍まで液相が到達して おり, σ=500の条件が最も到達距離が長いことが確認できる.いずれの構造にお いても解析とスケールモデル実験は概ね一致しており、解析結果は妥当であると 考えられる.

-84-



t*=0.04





*t**=0.04

(b) *σ*=1000.



(c) *σ*=500. Figure 6-7 Experiment results of liquid water behavior in oriented GDLs.

6.4.2 水輸送を促進する GDL 最適構造

図 6-8 に 5 つの異なる繊維分布(等方性, σ =3000, σ =1000, σ =500, σ =100)に おける液水がチャネルへ到達した時点で GDL 内の Saturation を示している. ここ で Saturation とは水の体積を GDL 内部の全空孔の体積で除した値である. 図 6-8 中の各繊維分布の Saturation は 4 つの GDL 構造体の平均値である. 等方性 GDL における Saturation は約 0.27 であるが指向性を与えた σ =3000, σ =1000 での Saturation はそれぞれ約 0.25, 0.19 であり, Saturation に低下傾向が見られる. し かし, 繊維角を 0°近傍に集中させ指向性を強めた σ =500, σ =100 の条件での Saturation は約 0.26, 0.3 と上昇傾向を示し, Saturation は σ =1000 において極小値 をとる. 等方性 GDL のエラーバーは大きいものの, σ =100 の指向性 GDL と等方 性 GDL の Saturation を比較すると, σ =100 の条件の方が等方性 GDL よりも大き い. Chevalier らは σ =100 のように繊維を一方向に整列させた指向性 GDL の方が 等方性 GDL に比べ濃度拡散抵抗が大きい^[39]ことを示しており, 繊維角を 0°近傍 に集中させた構造では GDL 内部に,より多くの水が滞留することで電池性能悪 化させると考えられる.

図 6-9 に Saturation の極小値が現れるメカニズムを模式的に示す. 等方的な繊維分布を有する GDL の場合,水輸送は方向性なくランダムに *x*, *y*, *z* 軸の全方向



Figure 6-8 Saturation in different GDL's when reaching the channel.

へ輸送される.そのため水はチャネルへ到達しづらく GDL 内部に滞留する. σ=1000 にように指向性を有するが、繊維角が 0°以外に広く分布している GDL 構 造では繊維角が 0°近傍の繊維により水はリブ下領域からチャネル下領域へスム ーズに輸送される一方で、繊維角が 0°以外の繊維によりリブに対して垂直な水輸 送が妨げられ厚さ方向へ流れが変化する.そのため、リブ下 GDL からチャネル ヘスムーズに排水される.一方、繊維角を 0°近傍に集中した指向性 GDL では GDL 繊維がガイドの役割を果たすため、リブ下 GDL からチャネル下 GDL への水輸送 は促進されるが、流れを妨げる繊維が存在せず、厚さ方向へ流れが変化しない. その上、GDL 表面では鋭角な繊維角度が形成されるため疎水性の繊維では毛細管 力が高くなり、チャネルへ流出するためにはより高い圧力が必要となると考えら れる.よって、厚さ方向への水輸送能力が低下するため GDL 内部に多量の水が 滞留すると考えられる.以上のことから繊維角が 0°以外に広く分布する σ=1000 程度の指向性 GDL を用いることで水輸送特性を改善できると考えられる.



Figure 6-9 Mechanism of water transport in different fiber distributions.

6.4.3 GDL 繊維の濡れ性がおよぼす影響

異なる繊維分布における濡れ性の影響を評価するため、GDL の接触角を 110° とした解析を行った. 図 6-10 (a) (b) (c) はそれぞれ σ =3000、 σ =1000、 σ =500 に おける結果である. 構造は図 6-6 と同じである. 入口境界におけるキャピラリー 数は *Ca* = 3.0×10⁻³ に設定し、繊維方向はリブに対して垂直に配置している. σ =3000の条件(図 6-10 (a)) において、水はリブに対して斜め方向に輸送される (*t**=0.13). その後、水は GDL 内部を一様に広がり (*t**=0.26)、チャネルへ排水さ

-87-



Figure 6-10 Simulation results of liquid water behavior in oriented GDLs (contact angle of GDL: 110°).

れる ($t^*=0.47$). 接触角 130°の場合 (図 6-6(a)) と比べ GDL 内部に多量の水が滞 留しているいるが, x, y, z の全軸方向ヘランダムに広がる特徴は類似している. $\sigma=1000$ の条件 (図 6-10 (b)) において,水は接触角 130°の場合 (図 6-6(b)) と同 様にリブに対して垂直な方向に輸送された後に斜め方向へ輸送される ($t^*=0.13$, $t^*=0.26$). 最終的にチャネルへ到達し排水される ($t^*=0.44$). 接触角 130°の場合 (図 6-6(b)) と比べ,水分布は面状に広がりを見せるものの水の流れ方は類似している.

 σ =500の条件(図 6-10 (c))において,水は最初リブに対して垂直な方向に輸送され,細長い水分布を形成する(t^* =0.13).計算領域の側壁近傍に到達した後は x軸方向へ広がり(t^* =0.26),最終的に計算領域の左半分を水で満たした後,チャネルへ排水される(t^* =0.38).いずれの繊維分布においても接触角 130°の場合と比べ水分布は面状に広がりを見せているものの 6.4.2 項で議論した流れの特徴と 共通している.表 6-1に水がチャネルに到達した時の σ =3000, σ =1000, σ =500における Saturation を示している.なお,Saturation の値は図 6-8 と同様に4つ構造体の平均値である.接触角 130°の場合と同じく σ =1000 での Saturation が最も小さいことが確認できる.以上のことから,接触角が比較的小さな疎水条件においても,排水性の向上が期待できる.

Fiber distribution	σ=3000	<i>σ</i> =1000	<i>σ</i> =500
Saturation	0.37	0.33	0.43

Table 6-1 Saturation of oriented GDL with contact angle 110°

6.5 最適な GDL 構造

6-4-2 項で述べたように GDL 表面の毛細管力は排水性に影響をおよぼすと考え られる. そのため, GDL 表面の毛細管力を小さくすることで排水性の向上が期待 できる. そこで更なる排水性向上を目指し, GDL 表面から深さ 8µm (繊維1本分 に相当)までを接触角 110°とした GDL を用いた水輸送解析を行い, GDL 表面処 理の効果に検証した.図 6-11 に商用的に用いられる等方性 GDL における解析結 果を示す. 図 6-11 (a) は接触角 130°の GDL, 図 6-11 (b) は表面を接触角 110°と する処理を施した GDL の結果である.リブの接触角は 50°とした.全体が接触角 130°の GDL(図 6-11 (a)) において,水はリブに到達した後, y 軸方向に水が輸送 され,最終的にリブから少し離れた場所からチャネルへ排水される.一方で表面



Structure





16 ms

(b) GDL with reducing contact angle of surface

Figure 6-11 Water behavior in isotropic GDL with different surface wettability.

処理を施した GDL (図 6-11 (b)) では,水はリブに到達しリブに沿って面方向 (xy平面)に広がる. その後, リブに沿ってチャネルへ排水される. 図 6-12 に 6-4-2項で最も排水性に優れていた σ=1000 を用いた結果を示す. 図 6-12(a) は接触角 130°の GDL, 図 6-12 (b) は表面を接触角 110°とする処理を施した GDL の結果で ある. リブの接触角は等方性 GDL と同じく 50°とした. 全体が接触角 130°の GDL (図 6-12 (a)) において,水はリブに到達した後,MPL に沿って y 軸に対して斜 め 45°方向に輸送される. その後リブに沿ってチャネルへ排水される. 一方で表 面処理を施した GDL (図 6-12 (b)) では、リブに到達後、スムーズにチャネルへ 輸送されていることがわかる.以上の結果から GDL 表面の接触角を小し毛細管 力を低下させることで、リブに沿った流れが生まれやすくなることがわかる、こ れにより、チャネル下 GDL への水輸送なしにチャネルへの排水が行われ、GDL



Structure







(b) GDL with reducing contact angle of surface Figure 6-12 Water behavior in oriented GDL with different surface wettability.

内部に水が滞留しづらくなり、電池性能の向上が期待できる. 図 6-13 に接触角 130°の等方性 GDL (図中〇), GDL 内部の接触角 130°かつ表面 110°の等方性 GDL (図中〇), GDL 内部の接触角 130°かつ表面 110°を用いた σ =1000 の GDL (図中△), GDL 内部の接触角 130°かつ表面 110°を用いた σ =1000 の GDL (図中△), GDL 内部の接触角 130°かつ表面 110°を用いた σ =1000 の GDL (図中△) におけるリブの濡れ性と Saturation の関係を示している. 縦軸が Saturation, 横軸がリブの接触角である. GDL 表面を接触角 110°とした等方性 GDL における Saturation は, 接触角 130°の 等方性 GDL の場合と比べ小さく排水性の向上が確認できる. リブの濡れ性に着 目すると接触角 130°の等方性 GDL ではリブの濡れ良くすることで Saturation は 低下しているが, GDL 表面を接触角 110°とした等方性 GDL では濡れの改善にと もない Saturation は上昇しており, 排水性の低下がみられる. これは GDL 内部で リブに沿った面方向の広がりが大きくなるためと考えらる. σ =1000 を用いた指向 性 GDL では GDL 表面の接触角を 110°とすることで Saturation は小さくなり排水



Figure 6-13 Saturation with different wettability of rib.

性の向上が確認できる.また、リブの濡れを良くしても Saturation の大きな上昇 は確認できない.これは面方向への広がりが指向性の繊維分布により抑制された ためと考えられる.

以上の結果から, GDL 表面の濡れを良くし毛細管力を小さくすることで排水性 は向上し, リブの濡れを良くするよりも排水性向上の効果は大きいことがわかる. また, 面方向への広がりを抑制する GDL 構造を用いることでプラッキング抑制 に効果のある濡れの良いリブを用いることができ, 電池性能の大幅な向上が期待 できる.

6.6 本章における結論

近年、技術の進展によって GDL 構造を制御することは可能となりつつあるが GDL の最適構造は未だ明らかではない.本章では耐フラッディング性を持つスム ーズな水輸送を実現する GDL 構造を明らかにすることを目的に指向性のある繊 維配向を有する GDL における水輸送を LBM とスケールモデル実験によって検 討し,最適な水輸送を実現する GDL 構造について議論した.得られた結果の要 約は以下の通りである:

- 異なる指向性を有した GDL における水輸送特性を検証するため、リブ・チャ ネルを含む大規模な水輸送解析をおこなった.その結果、繊維を一方向に整列 させた指向性 GDL 構造では、繊維に沿って細長い水分布を形成し、リブ下の GDL 領域からチャネル下の GDL 領域への水輸送が促進されることが確認さ れた.また、これらの結果はスケールモデル実験における観察と一致していた.
- 2. 異なる指向性を有した GDL における Saturation を比較した結果、等方的な繊 維分布から若干の指向性を与えた場合,GDL 内の Saturation は低下したが更 に指向性を強め,繊維を一方向に整列させた GDL 構造では等方性 GDL と比 べ Saturation は上昇した.これは,繊維に指向性を与えることでリブ下の GDL 領域からチャネル下の GDL 領域への水輸送が促進される一方で,GDL 表面で 鋭角な細孔が形成されることで厚さ方向への毛細管力が高くなり,GDL から チャネルへの水輸送能力が低下したためと考えられる.このことから,GDL 繊

維の指向性には最適値が存在し,効率的な水輸送の実現には繊維分布を適切 に調整することが必要である.

3. 更なる排水性を向上するため,濡れ性により GDL 表面の毛細管力を小さくした GDL を用いて,水輸送解析を行った.その結果,等方性 GDL,指向性 GDL ともに GDL 表面の濡れ性を良くした場合,Saturation は均一な濡れ性を有する GDL に比べ小さく排水性の向上が確認された.以上のことから GDL 表面の濡れ性を良くした GDL を用いることでスムーズな排水が実現でき,電池性能が向上すると考えられる.

第7章 結論

第7章 結論

多様な一次エネルギーから生成可能な水素を使用し、環境特性にも優れた PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell(固体高分子形燃料電池)は今後、更なる普及 が期待されている.しかし、本格普及には PEFC の高出力密度化を実現し、コス ト低減、市場競争力の強化が不可欠である.高出力密度運転を実現するには発電 時に副産物として生成される水を効率的に排水する必要があるが、微細な構造を 有する PEFC の最適な排水機構の構築は未だ実現できていない.とりわけ GDL: Gas Diffusion Layer(ガス拡散層)内部に滞留する水の排水は重要である.そこで 本研究では LBM: Lattice Boltzmann Method(格子ボルツマン法)を用いた解析的 アプローチと GDL 内水挙動の相似な流れを観察する実験的アプローチを併用し、 効率的な排水を実現する GDL 構造の提案を目指し研究を行った.

第1章では、近年深刻化するエネルギー枯渇、地球環境問題に対する解決策の 一つとして、PEFC の有用性を述べるとともに、本研究を通して得られた結果の 概要を述べた.また、PEFC をはじめとする燃料電池の概要、PEFC が本格普及す るための課題、本研究に関連する諸研究などをまとめることで本研究の位置づけ を明らかにした.

第2章では、本論文で用いた LDR-LBM: Large Density Ratio - Lattice Boltzmann Method (高密度比 LBM) および SD-LBM: Same Density - Lattice Boltzmann Method (等密度 LBM)の概要ついて述べた.また、LBM を用いて GDL 内部の水輸送解 析を行うために、本論文で開発した濡れ性モデルおよび流入境界の計算手法の詳 細について述べた.

第3章では、本論文で開発した濡れ性を含む LBM モデルの妥当性を検証する とともに計算速度の高速化に取り組んだ. LDR-LBM および SD-LBM を用いて無 重力下で液滴を平な壁面に付着させた計算を行った結果、瀬田らのモデルで生じ た液膜の形成なしに、壁内部の挿入する秩序変数 $\hat{\phi}_w$ を大きくするにつれ、接触角 が単調に小さくなることが確認された.このことから、 $\hat{\phi}_w$ を適切に調整すること で濡れ性を調整できることが示された.また、斜面に液滴を付着させた時の計算 を行った結果、接触角は平面に液滴を付着させた時と同じ値を示し、壁面の角度 に依存せず妥当な濡れ性を与えることが確認できた. さらに, LDR-LBM を用い てチャネル内部における水滴挙動解析の結果,液滴は GDL を模した壁面に弾か れ,空気の流れにより滑るように GDL 表面を移動していることが確認できた. また,接触角ヒステリシスは Kumbur らが示したようにレイノルズ数が高くなる につれ大きくなり,動的な濡れにおける特徴を再現することが出来た. 実際の密 度比を用いた LDR-LBM と SD-LBM を比較した結果,主に毛細管力によって支配 される GDL 内部の流れに対し SD-LBM が適用可能であることが確認された. ま た,SD-LBM では数値安定性を維持しながら粒子速度を *c* = 1000m/s から *c* = 50m/s まで低下させることが出来ることが確認でき SD-LBM の適用により,計算速度は LDR-LBM の 40 倍速に高速化した.

第4章では、GDL内水輸送に関するスケールモデル実験を提唱し、実験手法に ついて述べた.また、実際のGDL内部の水輸送である毛細管力に支配された流 れを拡大スケールモデルで再現するための条件について議論した結果、厚さ方向 に不均一な細孔径を有するGDLに関して毛細管力支配の流れは慣性力により変 化し、厚さ方向に均一な細孔径を有するGDLに関して毛細管力支配の流れは慣 性力および粘性力により変化することが明らかになった.以上のことから、毛細 管力支配の流れを得るためには、粘性力を抑制するためにキャピラリー数を10⁻³ 程度以下に設定し、慣性力を無視できる程度に小さくするためウェーバー数を10⁻¹ オーダーよりも低くする必要があることを明らかにし、とりわけ、拡大スケール モデルを用いる場合はスケールに応じてウェーバー数が増大するため、キャピラ リー数だけでなくウェーバー数の上限に注意を払う必要があることを示した.

第5章では、計算負荷を低減するための妥当な流入条件について検討するとと もに、疎水性および親水性 GDL における水挙動の特徴について述べた. その結果、 GDL における水の挙動は親水性、疎水性ともに *Ca* = 3.0×10⁻³(実際の範囲は *Ca* = 10⁻⁵~10⁻⁸)まではキャピラリー数とは無関係であり、入口速度を増大させて計 算負荷を低減することが可能であることを確認した. SD-LBM を適用して GDL とチャネルをカバーする大規模解析を行った. その結果、チャネルに到達時に GDL 内部から一機に吸い上げられ、その後、周期的に同じ流れパターンが繰り返 えされることが明らかになった.

6 章では耐フラッディング性を持つスムーズな水輸送を実現する GDL 構造を

-97-

明らかにすることを目的に指向性のある繊維配向を有する GDL における水輸送 をLBM とスケールモデル実験によって検討し、最適な水輸送を実現する GDL 構 造について議論した.異なる指向性を有した GDL における水輸送特性を検証す るため、リブ・チャネルを含む大規模な水輸送解析をおこなった結果、繊維を一 方向に整列させた指向性 GDL 構造では、繊維に沿って細長い水分布を形成し、 リブ下の GDL 領域からチャネル下の GDL 領域への水輸送が促進されることが確 認された.また,これらの結果はスケールモデル実験における観察と一致してい た. 異なる指向性を有した GDL における Saturation を比較した結果、等方的な繊 維分布から若干の指向性を与えた場合, GDL 内の Saturation は低下したが更に指 向性を強め、繊維を一方向に整列させた GDL 構造では等方性 GDL と比べ Saturation は上昇した.これは、繊維に指向性を与えることでリブ下の GDL 領域 からチャネル下の GDL 領域への水輸送が促進される一方で、GDL 表面で鋭角な 細孔が形成されることで厚さ方向への毛細管力が高くなり, GDL からチャネルへ の水輸送能力が低下したためと考えられる.このことから, GDL 繊維の指向性に は最適値が存在し、効率的な水輸送の実現には繊維分布を適切に調整することが 必要であることを明らかにした. 接触角 50°と接触角 80°のリブを用いた時の Saturation の変化量を調べた結果, 接触角 110°の GDL を用いた場合, 接触角 130° の GDL を用いた時と比べリブの濡れ性改善にともなう Saturation の上昇幅は 3~7 倍大きいことが確認された.これは、GDL 繊維の接触角が大きい場合には GDL 表面において GDL 繊維とリブにより形成される細孔の毛細管力が GDL 繊維の濡 れ性によって支配されるのに対して、繊維の接触角を小さくした場合は、相対的 にリブの濡れ性の影響が大きくなり、リブに沿ったチャネルへの流れが生じやす くなるためと考えられる. 更なる排水性を向上するため, 濡れ性により GDL 表 面の毛細管力を小さくし、MPL 表面からリブまで段階的に濡れ性を変化させた電 池構造 GDL を用いた水輸送解析を行った.その結果,GDL 表面の濡れ性を変化 させた構造での Saturation は均一な濡れ性を有する GDL に比べ小さく排水性の向 上が確認された.以上のことから厚さ方向に濡れ性を変化させた GDL を用いる ことでリブに沿ったスムーズな排水が実現でき、電池性能の向上に寄与すると考 えられる.

Appendix

Appendix

Appendix A 全方位差分

本項では1階微分および2階微分の離散化を示す.物理量 $\varphi(x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z)$ をテイラー展開すると次式となる:

 $\varphi(x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z)$

 $\varphi(x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z)$

$$= \varphi + \Delta x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \Delta y \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \Delta z \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\Delta y^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\Delta z^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \Delta x \Delta y \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} + \Delta y \Delta z \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} + \Delta z \Delta x \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x} + \cdots$$
(A-1)

上式をもとに周囲 14 方向のテイラー展開を書き下すと以下のようになる:

$$\varphi(x + \Delta x, y, z) = \varphi + \Delta x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \cdots,$$
(A-2)

$$\varphi(x, y + \Delta y, z) = \varphi + \Delta y \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\Delta y^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \cdots,$$
(A-3)

$$\varphi(x, y, z + \Delta z) = \varphi + \Delta z \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\Delta z^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \cdots,$$
(A-4)

$$\varphi(x - \Delta x, y, z) = \varphi - \Delta x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \cdots,$$
(A-5)

$$\varphi(x, y - \Delta y, z) = \varphi - \Delta y \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\Delta y^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \cdots,$$
(A-6)

$$\varphi(x, y, z - \Delta z) = \varphi - \Delta z \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\Delta z^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \cdots,$$
(A-7)

$$= \varphi + \Delta x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \Delta y \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \Delta z \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\Delta y^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\Delta z^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$$

$$+\Delta x \Delta y \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} + \Delta y \Delta z \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} + \Delta z \Delta x \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x} + \cdots,$$
(A-8)

$$\varphi(x - \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z)$$

$$= \varphi - \Delta x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \Delta y \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \Delta z \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\Delta y^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\Delta z^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$$

$$-\Delta x \Delta y \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} + \Delta y \Delta z \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} - \Delta z \Delta x \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x} + \cdots, \qquad (A-9)$$

 $\varphi(x + \Delta x, y - \Delta y, z + \Delta z)$

$$= \varphi + \Delta x \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \Delta y \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \Delta z \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\Delta y^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\Delta z^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$$
$$-\Delta x \Delta y \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} - \Delta y \Delta z \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} + \Delta z \Delta x \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x} + \cdots, \qquad (A-10)$$

$$\varphi(x + \Delta x, y + \Delta y, z - \Delta z)$$

$$= \varphi + \Delta x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \Delta y \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \Delta z \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\Delta y^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\Delta z^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \Delta x \Delta y \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} - \Delta y \Delta z \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} - \Delta z \Delta x \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x} + \cdots,$$
(A-11)

$$\varphi(x - \Delta x, y - \Delta y, z - \Delta z)$$

$$= \varphi - \Delta x \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \Delta y \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \Delta z \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\Delta y^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\Delta z^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$$

$$+ \Delta x \Delta y \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} + \Delta y \Delta z \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} + \Delta z \Delta x \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x} + \cdots, \qquad (A-12)$$

$$\varphi(x + \Delta x, y - \Delta y, z - \Delta z)$$

$$= \varphi + \Delta x \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \Delta y \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \Delta z \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\Delta y^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\Delta z^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$$

$$-\Delta x \Delta y \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} + \Delta y \Delta z \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} - \Delta z \Delta x \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x} + \cdots, \qquad (A-13)$$

$$\varphi(x - \Delta x, y + \Delta y, z - \Delta z)$$

$$= \varphi - \Delta x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \Delta y \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \Delta z \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\Delta y^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\Delta z^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$$
$$-\Delta x \Delta y \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} - \Delta y \Delta z \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} + \Delta z \Delta x \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x} + \cdots, \qquad (A-14)$$

$$\varphi(x - \Delta x, y - \Delta y, z + \Delta z)$$

$$= \varphi - \Delta x \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \Delta y \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \Delta z \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\Delta y^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\Delta z^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$$

$$+ \Delta x \Delta y \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} - \Delta y \Delta z \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} - \Delta z \Delta x \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x} + \cdots.$$
(A-15)

式(A-2)~(A-15)において $\Delta x = \Delta y = \Delta z$ として両辺に c_{ix} を乗じ辺々足し合わせると 次式が得られる:

$$\sum_{i=2}^{15} c_{ix}\varphi(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i\Delta x) + \dots = 10\Delta x \frac{\partial\varphi}{\partial x}.$$
 (A-16)

よって x 方向の1 階微分は次式から得られる:

4 -

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} \approx \frac{1}{10\Delta x} \sum_{i=2}^{15} c_{ix} \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta x).$$
 (A-17)

y, z方向についても同様に導くことができる:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} \approx \frac{1}{10\Delta x} \sum_{\substack{i=2\\15}}^{15} c_{iy} \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta x), \tag{A-18}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} \approx \frac{1}{10\Delta x} \sum_{i=2}^{15} c_{iz} \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta x).$$
(A-19)

本研究ではこの離散化を全方位差分と呼ぶ.

式(A-2)~(A-15) において $\Delta x = \Delta y = \Delta z$ として辺々足し合わせると次式が得られる:

$$\sum_{i=2}^{15} \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta \mathbf{x}) + \dots = 14\varphi(\mathbf{x}) + 5\Delta \mathbf{x} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_{\alpha}^2}.$$

よって2階微分
$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_{\alpha}^2}$$
は次式から得られる:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_{\alpha}^2} \approx \frac{1}{5\Delta x} \left[\sum_{i=2}^{15} \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta x) - 14\varphi(\mathbf{x}) \right].$$

Appendix B Poisson 方程式の解法

LDR-LB で用いられる Poisson の解法には、様々な方法が考えられるが本研究 では単純であり、高速化が可能な SOR 法を適応する. SOR 法とは、連立方程式 の解法である反復法を拡張した方法であり、反復法の欠点である収束性について 工夫をしている.本項では本研究で用いた SOR 法による Poisson 方程式の解法を 示す.

式(2-23)の Poisson 方程式は $\Delta \hat{t} = Sh\Delta \hat{x}$, $\Delta \hat{x} = 1$ であることに留意すると次式のように簡単化できる:

$$\nabla \cdot \frac{\nabla \hat{p}}{\hat{\rho}} = \frac{\partial}{\partial \hat{x}} \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{x}} \right) + \frac{\partial}{\partial \hat{y}} \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{y}} \right) + \frac{\partial}{\partial \hat{z}} \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{z}} \right) = \frac{\nabla \cdot \hat{\boldsymbol{u}}^*}{\Delta \hat{t}}$$
(B-1)

式(B-1)において $\frac{\partial}{\partial \hat{x}} \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{x}} \right), \frac{\partial}{\partial \hat{y}} \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{y}} \right), \frac{\partial}{\partial \hat{z}} \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{z}} \right)$ は $\Delta \hat{x} = 1$ を考慮して中心差分を用いると次式となる:

$$\frac{\partial}{\partial \hat{x}} \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{x}} \right) = \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{x}} \right)_{\hat{x} + \Delta \hat{x}/2, \hat{y}, \hat{z}} - \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{x}} \right)_{\hat{x} - \Delta \hat{x}/2, \hat{y}, \hat{z}}, \tag{B-2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \hat{y}} \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{y}} \right) = \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{y}} \right)_{\hat{x}, \hat{y} + \Delta \hat{y}/2, \hat{z}} - \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{y}} \right)_{\hat{x}, \hat{y} - \Delta \hat{y}/2, \hat{z}}, \tag{B-3}$$

$$\frac{\partial}{\partial \hat{z}} \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{z}} \right) = \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{z}} \right)_{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z} + \Delta \hat{z}/2} - \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{z}} \right)_{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z} - \Delta \hat{z}/2}.$$
(B-4)

また, $\frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{x}}$, $\frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{y}}$, $\frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{z}}$ も同様に中心差分を用いると式(B-2), 式(B-3), 式(B-4)は次式の様に離散化できる:

$$\frac{\partial}{\partial \hat{x}} \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{x}} \right) = \left(\frac{\hat{p}_{\hat{x} + \Delta \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}} - \hat{p}_{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x} + \Delta \hat{x}/2, \hat{y}, \hat{z}}} \right) - \left(\frac{\hat{p}_{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}} - \hat{p}_{\hat{x} - \Delta \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x} - \Delta \hat{x}/2, \hat{y}, \hat{z}}} \right), \tag{B-5}$$

$$\frac{\partial}{\partial \hat{y}} \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{y}} \right) = \left(\frac{\hat{p}_{\hat{x}, \hat{y} + \Delta \hat{y}, \hat{z}} - \hat{p}_{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x}, \hat{y} + \Delta \hat{y}/2, \hat{z}}} \right) - \left(\frac{\hat{p}_{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}} - \hat{p}_{\hat{x}, \hat{y} - \Delta \hat{y}, \hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x}, \hat{y} - \Delta \hat{y}/2, \hat{z}}} \right), \tag{B-6}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\hat{\rho}} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{z}} \right) = \left(\frac{\hat{p}_{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z} + \Delta \hat{z}} - \hat{p}_{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z} + \Delta \hat{z}/2}} \right) - \left(\frac{\hat{p}_{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}} - \hat{p}_{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z} - \Delta \hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z} - \Delta \hat{z}/2}} \right).$$
(B-7)
式(B-1)に式(B-5),式(B-6),式(B-7)に代入し $\Delta \hat{t} = 1$ を用いると $\hat{p}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}}$ は次式から得られる:

 $\hat{p}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}}$

$$=\frac{\left(\frac{\hat{p}_{\hat{x}+\Delta\hat{x},\hat{y},\hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x}+\Delta\hat{x}/2,\hat{y},\hat{z}}}+\frac{\hat{p}_{\hat{x}-\Delta\hat{x},\hat{y},\hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x}-\Delta\hat{x}/2,\hat{y},\hat{z}}}+\frac{\hat{p}_{\hat{x},\hat{y}+\Delta\hat{y},\hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y}-\Delta\hat{y}/2,\hat{z}}}+\frac{\hat{p}_{\hat{x},\hat{y}-\Delta\hat{y},\hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y}-\Delta\hat{y}/2,\hat{z}}}+\frac{\hat{p}_{\hat{x},\hat{y}-\Delta\hat{y},\hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y}-\Delta\hat{y}/2,\hat{z}}}+\frac{\hat{p}_{\hat{x},\hat{y}-\Delta\hat{y},\hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y},\hat{x}+\Delta\hat{z}/2}}+\frac{\hat{p}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}-\Delta\hat{z}/2}}{\hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y},\hat{x}-\Delta\hat{z}/2}}\right)-\nabla\cdot\hat{\boldsymbol{u}}^{*}}\left(\frac{1}{\hat{\rho}_{\hat{x}+\Delta\hat{x}/2,\hat{y},\hat{z}}}+\frac{1}{\hat{\rho}_{\hat{x}-\Delta\hat{x}/2,\hat{y},\hat{z}}}+\frac{1}{\hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y}+\Delta\hat{y}/2,\hat{z}}}+\frac{1}{\hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y}-\Delta\hat{y}/2,\hat{z}}}+\frac{1}{\hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}+\Delta\hat{z}/2}}+\frac{1}{\hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}-\Delta\hat{z}/2}}\right)\right)-\nabla\cdot\hat{\boldsymbol{u}}^{*}\right)$$
(B-8)

SOR 法を用いると式(B-8)は次式の通りに展開できる:

 $\hat{p}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}}{}^{n+1}$

 $=(1-\omega)\hat{p}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}}^{n}$

$$+\omega\frac{\left(\frac{\hat{p}_{\hat{x}+\Delta\hat{x},\hat{y},\hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x}+\Delta\hat{x}/2,\hat{y},\hat{z}}}+\frac{\hat{p}_{\hat{x}-\Delta\hat{x},\hat{y},\hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y}+\Delta\hat{y}/2,\hat{z}}}+\frac{\hat{p}_{\hat{x},\hat{y}+\Delta\hat{y},\hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y}-\Delta\hat{y}/2,\hat{z}}}+\frac{\hat{p}_{\hat{x},\hat{y}-\Delta\hat{y},\hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y}-\Delta\hat{y}/2,\hat{z}}}+\frac{\hat{p}_{\hat{x},\hat{y}-\Delta\hat{y},\hat{z}}}{\hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y},\hat{x}+\Delta\hat{z}/2}}+\frac{\hat{p}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}-\Delta\hat{z}/2}}{\hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}-\Delta\hat{z}/2}}\right)-\nabla\cdot\hat{u}^{*}}.(B-9)$$

 ω は加速緩和係数である.式(B-9)を $\hat{p}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}}^{n+1}$ の値が $|\hat{p}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}}^{n+1} - \hat{p}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}}^{n}| \leq \varepsilon$ を満たすまで 繰り返し収束した $\hat{p}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}}^{n+1}$ を圧力値として用いる.壁面近傍の格子では式(B-9)から わかるように壁内の格子に圧力を与える必要がる.本研究では壁内の格子に $\hat{p}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}}$ を与え計算を行った;例えば $\hat{x} + \Delta \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ が壁内格子であった場合, $\hat{p}_{\hat{x}+\Delta \hat{x},\hat{y},\hat{z}} = \hat{p}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}}$ また,壁面上の密度についても同様に $\hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}}$ を与えた;例えば $\hat{x} + \Delta \hat{x}/2, \hat{y}, \hat{z}$ が壁面 であった場合, $\hat{\rho}_{\hat{x}+\Delta \hat{x}/2,\hat{y},\hat{z}} = \hat{\rho}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}}$.

式(B-9)中の**V**・**û***はチェッカーボード不安定性^[40]を防ぐ速度と圧力のカップリング手法を応用して,次式の様に与えた:

$$\nabla \cdot \widehat{u}^* =$$

 $(\hat{u}^{*}_{\hat{x}+\Delta\hat{x}/2,\hat{y},\hat{z}} - \hat{u}^{*}_{\hat{x}-\Delta\hat{x}/2,\hat{y},\hat{z}}) + (\hat{v}^{*}_{\hat{x},\hat{y}+\Delta\hat{y}/2,\hat{z}} - \hat{v}^{*}_{\hat{x},\hat{y}-\Delta\hat{y}/2,\hat{z}}) + (\hat{w}^{*}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}+\Delta\hat{z}/2} - \hat{w}^{*}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}-\Delta\hat{z}/2}). (B-10)$ $\subset \subset \heartsuit,$

$$\hat{u}^*_{\hat{x}+\Delta\hat{x}/2,\hat{y},\hat{z}} = \frac{\hat{u}^*_{\hat{x}+\Delta\hat{x},\hat{y},\hat{z}} + \hat{u}^*_{\Delta\hat{x},\hat{y},\hat{z}}}{2}$$

 $\hat{u}^{*}{}_{\hat{x}-\Delta\hat{x}/2,\hat{y},\hat{z}} = \frac{\hat{u}^{*}{}_{\Delta\hat{x},\hat{y},\hat{z}} + \hat{u}^{*}{}_{\hat{x}-\Delta\hat{x},\hat{y},\hat{z}}}{2},$

$$\hat{v}^*{}_{\hat{x},\hat{y}+\Delta\hat{y}/2,\hat{z}} = \frac{\hat{v}^*{}_{\hat{x},\hat{y}+\Delta\hat{y},\hat{z}} + \hat{v}^*{}_{\Delta\hat{x},\hat{y},\hat{z}}}{2},$$

$$\hat{v}^*{}_{\hat{x},\hat{y}-\Delta\hat{y}/2,\hat{z}} = \frac{\hat{v}^*{}_{\Delta\hat{x},\hat{y},\hat{z}} + \hat{v}^*{}_{\hat{x},\hat{y}-\Delta\hat{y},\hat{z}}}{2},$$

$$\hat{w}^*{}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}+\Delta\hat{z}/2} = \frac{\hat{w}^*{}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}+\Delta\hat{z}} + \hat{w}^*{}_{\Delta\hat{x},\hat{y},\hat{z}}}{2},$$

$$\widehat{w}^*{}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}-\Delta\hat{z}/2} = \frac{\widehat{w}^*{}_{\Delta\hat{x},\hat{y},\hat{z}} + \widehat{w}^*{}_{\hat{x},\hat{y},\hat{z}-\Delta\hat{z}}}{2}$$

 \hat{u}^* , \hat{v}^* , \hat{w}^* はそれぞれ x, y, z 方向における無次元の予測速度である. ただし $\hat{u}^*_{x+\Delta x/2,y,z}$ もし くは $\hat{u}^*_{x-\Delta x/2,y,z}$, $\hat{v}^*_{x,y+\Delta y/2,z}$, $\hat{v}^*_{x,y-\Delta y/2,z}$, $\hat{w}^*_{x,y,z+\Delta z/2}$, $\hat{w}^*_{x,y,z-\Delta z/2}$ が壁面上であれば, それ ぞれの速度はゼロとする. 式(B-10)は図 A-1 に示す $\Delta \hat{x} = \Delta \hat{y} = \Delta \hat{z} = 1$ のコントロールボ リュームにおける流体の出入りを表している. なお,本研究では先行研究で開発 したブレンド法^[21]は質量保存性などの優位性が確認できなかったため,計算時間 短縮のため用いていない.



Figure A-1 Control volume.

参考文献

参考文献

- [1] IEA WORLD ENERGY OUTLOOK 2016
- [2] IPCC 第5次評価報告書(2014)
- [3] BP 統計 2016
- [4] BP 統計 2013
- [5] J. Larminie, A. Dicks, (翻訳) 槌屋 治紀, 解説・燃料電池システム(2004)
- [6] F. E. Hizir, S. O.Ural, E. C. Kumbur, M. M. Mench, Journal of Power Sources, 195 (2010) 3463–3471.
- [7] 青山 祐介, 固体高分子形燃料電池内のマイクロ水輸送現象と高性能 MPL 構造に関する研究, 博士論文 (2016)
- [8] 大仲英巳, 燃料電池研究開発を取り巻く動向, シリコンテクノロジー, No.164 (2013), pp.27.
- [9] 宮田清藏, 燃料電池用白金代替触媒の研究開発動向, NEDO 海外レポート, No. 1015 (2008), pp.2.
- [10] 田中貴金属工業株式会社,過去 5 年間 月次プラチナ価格推移, available from<http://gold.tanaka.co.jp/commodity/souba/m-platinum.php>,(2015年10月29日参照).
- [11] Z. Lu, M. M. Daino, C. Rath, S.G. Kandlikar, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010)4222-4233.
- [12] S. Litster, D. Sinton, N. Djilali, J. Power Sources 154 (2006) 95-105.
- [13] I. Manke, C. Hartnig, M. Grünerbel, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Haibel, A. Hilger,J. Banhart, H. Riesemeier, Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 174105.
- [14] P. Deevanhxay, T. Ssabe, S. Tsushima, S. Hirai, J. Power Sources 230 (2013) 38-43.

- [15] R. Flűckiger, F. Marone, M. Stampanoni, A. Wokaun, F. N. Bűchi, Electrochim. Acta 56 (2011) 2254-2262.
- [16] J. Eller, T. Rosén, F. Marone, M. Stampanoni, A. Wokaun, F. N. Bűchi, J. Electrochem. Soc. 158 (8) (2011) B963-B970.
- [17] P. K. Sinha, C. Y. Wang, Electrochim. Acta 52 (2007) 7936-7945.
- [18] P. P. Mukherjee, C. Y. Wang, Q. Kang, Electrochim. Acta 54 (2009) 6861-6875.
- [19] L. Hao, P. Cheng, J. Power Sources 195 (2010) 3870-3881.
- [20] T. Inamuro, T. Ogata, S. Tajima, S. Konishi, J. Comput. Phys. 198 (2004) 628-644.
- [21] Y. Tabe, Y. Lee, T. Chikahisa, M. Kozakai, J. Power Sources 193 (2009) 24-31.
- [22] K. Moriyama, T. Inamuro. Commun Comput Phys. 9 (2011) 1206-1218.
- [23] A. J. Chorin, Math. Comput. 22 (1968) 745-762.
- [24] T. Inamuro, R. Tomita, F.Ogino, Int. J. Modern Physics B 17(2003) 21-26.
- [25] Sauro Succi, The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond (2013)
- [26] 蔦原 道久, 片岡 武, 高田 尚樹, 格子気体法・格子ボルツマン法 -新しい数 値流体力学の手法- (1999)
- [27] A. J. Braiant, P.Papatzacos, J.M. Yeomans, Philos. Trans. R. Soc. London A360 (2002) 485.
- [28] T. Seta, R. Takahashi, Proc. 14th Computational Engineering Conference 01-10 (2001) 541-542 (in Japanese).
- [29] X. D. Niu, T. Munekata, S. Hyodo, K. Suga, J. Power Sources 172 (2007) 542-552.
- [30] E.C. Kumbur, K.V. Sharp, M.M. Mench, J. Power Sources 161 (2006) 333-345.
- [31] Y. Yoon, Y. Jo, H. S. Kim, J. Mechanical Science and Technology 28 (12) (2014)5221-5230

- [32] R. Lenormand, E. Touboul, C. Zarcone, J. Fluid Mech. 189 (1988) 165-187.
- [33] Y. Tabe, K. Kikuta, T. Chikahisa, M. Kozakai, J. Power Sources 193 (2009) 416-424.
- [34] G. Inoue, T. Yoshimoto, Y. Matsukuma, M. Minemoto, J. Power Sources 175 (2008) 145-158.
- [35] Z. Fishman, J. Hinebaugh, A. Bazylak, J. Electrochem. Soc. 157 (11) (2010) B1643-B1650.
- [36] K. Nishida, T. Murakami, S. Tsushima, S.Hirai, J. Power Sources, 195 (2010) 3365-3373.
- [37] Z. Cho, H. Oh, J. Park, K. Min, E. Lee, J. Y. Jyoung, Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 495-504.
- [38] K. S. S. Naing, Y. Tabe, T. Chikahisa, J. Power Sources, 196 (2011) 2584-2594.
- [39] S. Chevalier, N. Lavielle, B.D. Hatton, A. Bazylak, J. Power Sources 352 (2017) 272-280.
- [40] 梶島岳夫, 乱流の数値シミュレーション(2014).

謝辞

本論文を執筆するにあたり、北海道大学工学研究院エネルギー環境システム部 門エネルギー変換システム研究室の近久武美特任教授には、学部、修士課程も含 め、6年にわたり大変親切なご指導を賜りました.また、進路相談など研究以外 の面においても数々のご指導ご助言を賜りました.博士課程進学のきっかけを与 えてくださったこと、研究者・教育者としての心構えを、時に酒を交えながらご 教示頂いたことが私にとって人生の転機となりました.ここに深甚なる感謝の意 を表する次第であります.また、同研究室の田部豊准教授には、私が研究室に配 属されてから今日に至るまで、公私を問わず格別のご指導ご鞭撻を賜りました. 突然のご相談にも快く応じて頂き、熱心にご指導頂いたことにより、本論文をま とめることができました.重ねて御礼申し上げます.

本論文の副査をご担当いただいた,大島伸行教授,小川英之教授には様々な観 点から非常に的確なご助言と懇切丁寧なご指導を賜りました.

学位授与審議委員をご担当いただいた,村井祐一教授,渡部正夫教授,藤田修 教授,永田晴紀教授,小崎完教授,濱田靖弘教授には,本論文に関して的確なご 意見を賜りました.ここに厚く御礼申し上げます.

九州大学の井上元准教授には,GDLの3次元データをご提供頂き,また学会発 表を通して的確なご助言を賜りました.厚く御礼申し上げます.

北海道大学エネルギー変換システム研究室の修士1年 飯利拓実様には、本研 究の遂行にあたり数々のご協力を賜りました.心より感謝申し上げます.