

# 「PEFC用セパレータ、ガス拡散層シミュレータ」 調査報告書

- 1. Introduction**
2. 基礎方程式
- 3. CIP-GCUP 法**
4. 化学反応を含む場合

## 1. Introduction

ここではPEFCシミュレータ開発の第1段階として、セパレータと拡散層のシミュレーション計算のための基礎的な計算式を与えるのが目的である。拡散層にはカーボン繊維などが用いられ、多孔質の構造を取っている。多孔質の中での流体解析により、供給されるガスの流れを求め、水分の気液2相流を考慮したシミュレーションにより、水の凝集過程を明らかにすることを目標とする。また、拡散層に供給されるガスは、セパレータの流路によって供給される。ガスの供給状況をシミュレーションによって、数値解析することを目指す。計算手法としては、気液2相流を統一的に扱って、弊社の汎用流体計算ソルバーに採用されたCIP-GCUP法を用いた。

## 2. 基礎方程式

PEFCをモデル化するために、3つの鍵となる要素がある。

1. 多孔質内の輸送
2. 多孔質電極内での混成反応
3. 質量輸送と電気化学反応と電流輸送間の結合

ここでは、PEFC内部の流体運動を支配するモデル方程式を示す。ただし、化学反応についてはここでは必要ないので扱わないが、後でPEFC全体解析のために詳細を追記しておく。多孔質内の流体の質量保存式と運動量保存式は、次式で表される。

$$(\partial/\partial t) (\epsilon \rho) + \nabla \cdot (\epsilon \rho \mathbf{u}) = 0 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} & (\partial/\partial t) (\epsilon \rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\epsilon \rho \mathbf{u} \mathbf{u}) \\ & = -\nabla (\epsilon p) + \nabla (\epsilon \boldsymbol{\tau}) + \epsilon \mathbf{F} + (\epsilon^2 \boldsymbol{\mu} \mathbf{u}) / \kappa \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、流体の密度を $\rho$ 、圧力を $p$ 、 $\boldsymbol{\mu}$ を動粘性係数、 $\boldsymbol{\tau}$ をせん断応力テンソル、 $\mathbf{F}$ を外力、速度ベクトルを $\mathbf{u}$ とする。 $\epsilon$ は多孔質内のポーラス度であり、以下の式で表される。

$$\epsilon = \epsilon_d (1 - s) \quad (3)$$

$\epsilon_d$ は言わゆるDry porosityで、乾燥状態での電極のポーラス度である。 $s$ は液体水の飽和度、即ち多孔質内の空孔に対する液体水の体積比である。 $\kappa$ は多孔質内の空間の体積に対する多孔質の全表面積の比の値を2乗したものである。圧力方程式は局所音速を $C$ として、次式で与えられる。

$$(\partial/\partial t) (\epsilon p) + \mathbf{u} \cdot \nabla (\epsilon p) = -\epsilon \rho C^2 \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (4)$$

エネルギー保存則は以下の式となる。

$$\begin{aligned} & (\partial/\partial t) (\varepsilon \rho h) + \nabla \cdot (\varepsilon \rho h \mathbf{u}) \\ & = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \varepsilon \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u} + \mathbf{u} \cdot \nabla (\varepsilon p) + S h \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 $h$ は混合ガスエンタルピー、 $\mathbf{q}$ は熱流束、 $S h$ は相変化潜熱である。右辺第2項のテンソルの内積を次のように定義する。

$$\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u} = \tau_{ij} (\nabla u)_{ij}$$

液体水飽和度  $s$  の輸送方程式は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} & (\partial/\partial t) (\varepsilon \rho_l s) + \nabla \cdot (\varepsilon \rho_l \mathbf{u} \lambda_l) \\ & = \nabla \cdot (\varepsilon \rho_l D c \nabla s) - \nabla \cdot (\lambda_l (1 - \lambda_l) \boldsymbol{\kappa} (\rho_l - \rho_g) \mathbf{g}) / v + m \end{aligned} \quad (6)$$

$\rho$  は2相混合物の密度、 $\lambda_l$ は気相と液相の間の滑り効果を表し、 $\lambda_l = s(2 - s)$  とする。 $m$ は水の気相から液相への凝集による  $s$  の生成を示している。

### 3. CIP-GCUP 法

基礎方程式(1)、(2)、(4)、(5)、(6)を以下のように移流項と非移流項に分離する。

$$(\partial/\partial t)\rho + \mathbf{u} \cdot \nabla \rho = \rho G / (1 - s) - \rho \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & (\partial/\partial t)\mathbf{u} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \\ & = \mathbf{u} \nabla \cdot \mathbf{u} + p \nabla s / ((1 - s) \rho) - 2 \nabla p / \rho + \mu \nabla^2 \mathbf{u} / \rho + \mu \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) / 3 \rho \\ & + F / \rho + \varepsilon d (1 - s) \mu \mathbf{u} / (\boldsymbol{\kappa} \rho) \end{aligned} \quad (8)$$

$$(\partial/\partial t)p + \mathbf{u} \cdot \nabla p = p G / (1 - s) - \rho C^2 \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} & (\partial/\partial t)h + \mathbf{u} \cdot \nabla h = h \nabla \cdot \mathbf{u} - \nabla \cdot \mathbf{q} / (\varepsilon d (1 - s) \rho) - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u} / \rho \\ & + \mathbf{u} \cdot \nabla p / \rho - p \mathbf{u} \cdot \nabla s / ((1 - s) \rho) + S h / (\varepsilon d (1 - s) \rho) \end{aligned} \quad (10)$$

$$(\partial/\partial t)s + \mathbf{u} \cdot \nabla s = G \quad (11)$$

$$\begin{aligned} G \equiv & (2 \rho - \rho_l) \mathbf{u} \cdot \nabla s / \rho_l - 2 s \mathbf{u} \cdot \nabla \rho / \rho_l - 2 \rho s \nabla \cdot \mathbf{u} / \rho_l \\ & + \nabla \cdot (\rho_l D c \nabla s) / \rho_l + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} s^2) / \rho_l \\ & - \nabla \cdot (\lambda_l (1 - \lambda_l) \boldsymbol{\kappa} (\rho_l - \rho_g) \mathbf{g}) / (\varepsilon \rho_l v) + m / (\varepsilon \rho_l) \end{aligned} \quad (12)$$

ここで、CIP法を用いて移流項を解くことを考える。(7)~(11)式は次式の形式である。

$$(\partial/\partial t) f + u \cdot \nabla f = g \quad (13)$$

$$(\partial/\partial t) \nabla f + (u \cdot \nabla) \nabla f = \nabla g - (\nabla (u \cdot \nabla)) f \quad (14)$$

そこで、移流相と非移流相に分ける。

移流相：

$$(\partial/\partial t) f + u \cdot \nabla f = 0 \quad (15)$$

$$(\partial/\partial t) \nabla f + (u \cdot \nabla) \nabla f = 0 \quad (16)$$

非移流相：

$$(\partial/\partial t) f = g \quad (17)$$

$$(\partial/\partial t) \nabla f = \nabla g - (\nabla (u \cdot \nabla)) f \quad (18)$$

いま、 $u = \text{一定}$ とすると、(15)式の解は以下のようにになる。

$$f = f(x - ut, y - vt, z - wt) \quad (19)$$

そこで、直方体格子  $x = [i, i + 1]$ 、 $y = [j, j + 1]$ 、 $z = [k, k + 1]$  内における、近似式として20項からなる3次補間多項式を考える。

$$\begin{aligned} F(X, Y, Z) = & A_{300} X^3 + A_{030} Y^3 + A_{003} Z^3 + A_{210} X^2 Y + A_{021} Y^2 Z + A_{102} Z^2 X \\ & + A_{120} X Y^2 + A_{012} Y Z^2 + A_{201} Z X^2 + A_{111} X Y Z + A_{200} X^2 + A_{020} Y^2 + A_{002} Z^2 \\ & + A_{110} X Y + A_{011} Y Z + A_{101} Z X + A_{100} X + A_{010} Y + A_{001} Z + A_{000} \end{aligned} \quad (20)$$

ここで、 $X = x - x_i$ 、 $Y = y - y_j$ 、 $Z = z - z_k$  であり、いま ( $u, v, w < 0$ ) を仮定する。関数の値と微分値が格子点で連続であることを要請すると、次式を得る。

ただし、 $(\Delta x, \Delta y, \Delta z) = (x_{i+1} - x_i, y_{j+1} - y_j, z_{k+1} - z_k)$  である。

$$F(0, 0, 0) = f^{ijk}, \quad F(\Delta x, 0, 0) = f^{i+1jk},$$

$$F(0, \Delta y, 0) = f^{ij+1k}, \quad F(0, 0, \Delta z) = f^{ijk+1},$$

$$\begin{aligned}
F(\Delta x, \Delta y, 0) &= f^{n+1j+1k}, & F(0, \Delta y, \Delta z) &= f^{nij+1k+1}, \\
F(\Delta x, 0, \Delta z) &= f^{n+1jk+1}, & F(\Delta x, \Delta y, \Delta z) &= f^{n+1j+1k+1}, \\
\partial_x F(0, 0, 0) &= \partial_x f^{nijk}, & \partial_x F(\Delta x, 0, 0) &= \partial_x f^{n+1jk}, \\
\partial_x F(0, \Delta y, 0) &= \partial_x f^{nij+1k}, & \partial_x F(0, 0, \Delta z) &= \partial_x f^{nijk+1}, \\
\partial_y F(0, 0, 0) &= \partial_y f^{nijk}, & \partial_y F(\Delta x, 0, 0) &= \partial_y f^{n+1jk}, \\
\partial_y F(0, \Delta y, 0) &= \partial_y f^{nij+1k}, & \partial_y F(0, 0, \Delta z) &= \partial_y f^{nijk+1}, \\
\partial_z F(0, 0, 0) &= \partial_z f^{nijk}, & \partial_z F(\Delta x, 0, 0) &= \partial_z f^{n+1jk}, \\
\partial_z F(0, \Delta y, 0) &= \partial_z f^{nij+1k}, & \partial_z F(0, 0, \Delta z) &= \partial_z f^{nijk+1},
\end{aligned}
\tag{21}$$

20 個の未知数係数  $\mathbf{A}$  に対して、20 本の方程式があるので、係数  $\mathbf{A}$  を求めることができる。短い時間  $\Delta t$  内であれば、各格子点  $(x_i, y_j, z_k)$  上の速度  $(u, v, w)$  はそれぞれ一定値とみなせる。このとき、 $\Delta t$  秒後の値と微分値は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
f^{+ijk} &= F(x - u \Delta t, y - v \Delta t, z - w \Delta t) = A_{300}\xi^3 + A_{030}\eta^3 + A_{003}\zeta^3 + \dots \\
\partial_x f^{+ijk} &= \partial_x F(x - u \Delta t, y - v \Delta t, z - w \Delta t) = 3 A_{300}\xi^2 + \dots \\
\partial_y f^{+ijk} &= \partial_y F(x - u \Delta t, y - v \Delta t, z - w \Delta t) = 3 A_{030}\eta^2 + \dots \\
\partial_z f^{+ijk} &= \partial_z F(x - u \Delta t, y - v \Delta t, z - w \Delta t) = 3 A_{003}\zeta^2 + \dots
\end{aligned}
\tag{22}$$

ここで、 $\xi = -u \Delta t$ 、 $\eta = -v \Delta t$ 、 $\zeta = -w \Delta t$  である。計算手順は以下の通りである。まず、移流相を CIP 法で解いて、 $(f^n, \nabla f^n) \rightarrow (f^+, \nabla f^+)$  と中間の値を求める。その中間値を用いて、非移流相で単純な時間前進差分、空間中心差分により、 $(f^+, \nabla f^+) \rightarrow (f^{n+1}, \nabla f^{n+1})$  を求め、次ステップの値とする。いま、非移流相の式から圧力  $p$  の方程式を導いても、ポアソン方程式にはならない。よって、CIP-CUP 法でなく、CIP-GCUP 法を用いて非移流相を解く。非移流相の式を式変形すると以下のような表式が得られる。これに対し、ニュートン法を用いて解く。(n を a と書き直す。)

$$\begin{aligned}
&P(\rho^{a+1}, p^{a+1}, h^{a+1}, s^{a+1}, u^{a+1}) \\
&= (\rho^{a+1}, p^{a+1}, h^{a+1}, s^{a+1}, u^{a+1}, \rho^a, p^a, h^a, s^a, u^a \text{ の式}) = 0 \\
&Q(\rho^{a+1}, p^{a+1}, h^{a+1}, s^{a+1}, u^{a+1}) \\
&= (\rho^{a+1}, p^{a+1}, h^{a+1}, s^{a+1}, u^{a+1}, \rho^a, p^a, h^a, s^a, u^a \text{ の式}) = 0 \\
&R(\rho^{a+1}, p^{a+1}, h^{a+1}, s^{a+1}, u^{a+1}) \\
&= (\rho^{a+1}, p^{a+1}, h^{a+1}, s^{a+1}, u^{a+1}, \rho^a, p^a, h^a, s^a, u^a \text{ の式}) = 0 \\
&S(\rho^{a+1}, p^{a+1}, h^{a+1}, s^{a+1}, u^{a+1}) \\
&= (\rho^{a+1}, p^{a+1}, h^{a+1}, s^{a+1}, u^{a+1}, \rho^a, p^a, h^a, s^a, u^a \text{ の式}) = 0 \\
&U(\rho^{a+1}, p^{a+1}, h^{a+1}, s^{a+1}, u^{a+1})
\end{aligned}$$

$$= (\rho^{a+1}, p^{a+1}, h^{a+1}, s^{a+1}, u^{a+1}, \rho^a, p^a, h^a, s^a, u^a \text{ の式}) = 0 \quad (23)$$

1) Jacobian 行列を計算し、修正量  $\delta$  を求める。

$$\begin{aligned} & \begin{array}{l} / \partial \rho^a P \quad \partial p^a P \quad \partial h^a P \quad \partial s^a P \backslash \\ | \partial \rho^a Q \quad \partial h^a Q \quad \partial s^a Q \quad \partial s^a Q | \\ | \partial \rho^a R \quad \partial p^a R \quad \partial h^a R \quad \partial s^a R | \\ \backslash \partial \rho^a S \quad \partial p^a S \quad \partial h^a S \quad \partial s^a S / \end{array} \begin{array}{l} / \delta \rho^a \backslash \\ | \delta p^a | \\ | \delta h^a | \\ \backslash \delta s^a / \end{array} \\ & = - \begin{array}{l} / P (\rho^a, p^a, h^a, s^a) \backslash \\ | Q (\rho^a, p^a, h^a, s^a) | \\ | R (\rho^a, p^a, h^a, s^a) | \\ \backslash S (\rho^a, p^a, h^a, s^a) / \end{array} \end{array} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \rho^{a+1} &= \rho^a + \delta \rho^a, \\ p^{a+1} &= p^a + \delta p^a, \\ h^{a+1} &= h^a + \delta h^a, \\ s^{a+1} &= s^a + \delta s^a \end{aligned} \quad (25)$$

2) Uの式を用い、速度場  $u^{a+1}$  を修正する。

3) 収束条件を判定し、満たされない場合は変数を更新して、繰り返し計算を行う。

→ 1)へ

収束した場合は

$$\rho^{n+1} = \rho^{a+1}, \quad p^{n+1} = p^{a+1}, \quad h^{n+1} = h^{a+1}, \quad s^{n+1} = s^{a+1} \quad (26)$$

として、(n+1)ステップでの値が求まったことになる。

以上のように、移流相と非移流相を交互に解いて、最終ステップでの値を求める。

#### 4. 化学反応を含む場合

セパレータと拡散層のシミュレーションを行うために、これまでは化学反応を扱わなかった。ここでは、PEFC全体を解析できる、化学反応を含めたモデル方程式を挙げておく。質量保存式と運動量保存式は前述のものとは変わらない。エネルギー保存式は以下のよう

に表される。

$$\begin{aligned}
 & (\partial/\partial t) (\epsilon \rho_h) + \nabla \cdot (\epsilon \rho_h u) \\
 & = -\nabla \cdot q - \epsilon \tau : \nabla u + u \cdot \nabla (\epsilon p) - J \eta + (i_s \cdot i_s) / \sigma_s \\
 & + (i_f \cdot i_f) / \sigma_f + S_h
 \end{aligned} \tag{27}$$

ここで、 $J$ はトランスファー電流であり、 $\eta$ は電子とイオンによるポテンシャルの差を表していて、オーバーポテンシャルと呼ばれる。 $i_s, i_f$ はそれぞれ電子、イオンによる電流密度である。次に電流の保存について記述する。

PEFCにおける電気化学反応は、陰極触媒層と陽極触媒層について、以下の化学反応式で表される。



これらの反応は、各触媒層において電子とイオンのポテンシャルソース項として振舞う。電流の保存則は次式となる。

$$\nabla \cdot i_s + \nabla \cdot i_f = 0 \tag{30}$$

ここで、電子とイオン電流密度について次式が成り立つ。

$$\nabla \cdot i_s = -\nabla \cdot (\sigma_s \nabla \phi_s) \tag{31}$$

$$\nabla \cdot i_f = -\nabla \cdot (\sigma_f \nabla \phi_f) \tag{32}$$

$\phi_s, \phi_f$ は電子、イオンによるポテンシャルであり、オーバーポテンシャル  $\eta = \phi_s - \phi_f$  とすると、トランスファー電流  $J$  は BV 方程式により、次式で表される。

$$J = a_{i_o} [\exp(\alpha_a F \eta / RT) - \exp(\alpha_c F \eta / RT)] \tag{33}$$

ここで、 $\alpha_a, \alpha_c$ は実験により作図された Tafel プロット図から決定される動的定数である。PEFC 内の化学種成分  $i$  の質量分率を  $Y_i$  とおけば、気相化学種成分  $i$  に対する保存式は以下のようなになる。

$$(\partial/\partial t) (\epsilon \rho Y_i) + \nabla \cdot (\epsilon \rho Y_i \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \omega_i \quad (34)$$

$\mathbf{j}_i$ は化学種の拡散流束、 $\omega_i$ は気相中の化学種  $i$  の生成率を表している。

液体水飽和度  $s$  の輸送方程式は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} & (\partial/\partial t) (\epsilon \rho_l s) + \nabla \cdot (\epsilon \rho_l \mathbf{u} \lambda_l) + \nabla \cdot (\alpha M_l \mathbf{i} F/F) \\ & = \nabla \cdot (\epsilon \rho_l D_c \nabla s) - \nabla \cdot (\lambda_l (1 - \lambda_l) \kappa (\rho_l - \rho_g) \mathbf{g}) / v + m \end{aligned} \quad (35)$$

ここで、 $F$ はファラデー定数であり、 $M_l$ は水の分子量、 $\alpha$ は電気浸透力係数である。

以上が化学反応も含めた支配方程式である。

「参考文献」

- 1) Mazumder, S. and Cole, J.V., J. Electrochem. Soc., 150(2003)A1503-A1509
- 2) Mazumder, S. and Cole, J.V., J. Electrochem. Soc., 150(2003)A1510-A1517