

レドックスフロー電池の流路と多孔質電極 の二層トポロジー最適化

Bilayer topology optimization of flow channels and porous electrodes
of redox flow batteries.

小野田祐也¹⁾ 矢地謙太郎²⁾ 津島将司³⁾ 藤田喜久雄⁴⁾
Yuya Onoda, Kentaro Yaji, Shohji Tsushima and Kikuo Fujita

¹⁾学生 大阪大学 大学院工学研究科 (〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1, E-mail: onoda@syd.mech.eng.osaka-u.ac.jp)

²⁾博(工) 大阪大学 大学院工学研究科 准教授 (〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1, E-mail: yaji@mech.eng.osaka-u.ac.jp)

³⁾博(工) 大阪大学 大学院工学研究科 教授 (〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1, E-mail: tsushima@mech.eng.osaka-u.ac.jp)

⁴⁾工博 大阪大学 大学院工学研究科 教授 (〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1, E-mail: fujita@mech.eng.osaka-u.ac.jp)

Redox flow battery is a large scale storage battery, and the flow field consists of flow channels and porous electrodes. Performance of redox flow battery can be expected to be improved by devising the flow field. Therefore, in this study, we design the flow channel geometry and the porosity of a porous electrode using topology optimization. It is difficult to solve the topology optimization problem of redox flow battery because its flow field is governed by a physical field that is a mixture of nonlinear and complex electrochemical reactions and fluid motion. Therefore, we aim to find the optimal solution by simultaneously and sequentially optimizing the flow channel and the porous electrode, and combining them.

Key Words : Topology Optimization, Redox flow battery, Flow field, Porosity

1. 緒言

近年急速に進展する地球温暖化を防止するために、温室効果ガスの排出を実質ゼロにする「カーボンニュートラル」の実現が必要であると考えられている。カーボンニュートラルの実現において、太陽光や風力などの再生可能エネルギーを拡大することは不可欠であるが、再生可能エネルギーは天候や環境に大きく影響されるため、効率的に蓄え、利用できるかどうかが重要である。

レドックスフロー電池 (Redox Flow Battery, RFB) は劣化しにくく長寿命であることや、電池出力と電池容量が独立して設計できること、安全性が高いことなどから、大規模電力貯蔵用の蓄電池として注目を集めている。しかし、RFB の課題として、エネルギー密度が低いことが挙げられるため、実用化するにはさらなる高性能化が必要である。

流路と多孔質電極から構成される流動場の工夫をすることは RFB の高性能化に向けて有効な手段の一つである。これまでには、流路の形状を蛇行型 [1] や櫛歯型 [2] などにしたり、トポロジー最適化を用いて流路形状を設計 [3,4] したりすることで大幅な高性能化がなされてきた。また、多孔質電極に対しても、電極材料の工夫や、電極構造のパラメータの最適化 [5] などのアプローチがされてきた。しかしながら、これまでの研究では、流路形状のみの設計や、多孔質電極のみの工夫、もしくはそれぞれを別々に設計することに留まっている。しかし、RFB の流動場では、流路を流れる電解液が、流路の下に重なる多孔質電極に入り込むことで反応が起こるため、別々に設計を行うことは適切ではなく、同

時に設計を行うべきであると考えられる。

一方で、RFB はそもそも非線形で複雑な電気化学反応や流体運動が混在する物理場によって支配されているため、流路と多孔質電極を同時に扱うことで設計変数が増え、設計問題はさらに複雑化すると考えられる。本研究では、流路形状だけでなく、多孔質電極の空隙率にもトポロジー最適化を適用し、同時に最適化することによる有効性を示す。なお、本研究においては、簡略化したモデルを用いることで、複雑な設計問題を簡易的な問題に近似する。また、流路と多孔質電極の二層を同時に最適化する場合に加え、逐次的に最適化したり、それらを組み合わせて行ったりすることによってより高性能な流動場の導出を目指す。

2. RFB の流動場設計

(1) レドックスフロー電池

レドックスフロー電池 (RFB) とは、活物質を含んだ溶液を外部のタンクに蓄え、ポンプ等によってセルに供給して充放電させる電池のことであり、カーボンニュートラルに向けた動きや再生可能エネルギーの導入促進に伴って研究が盛んになっている。レドックス(redox) とは、還元(reduction) と酸化(oxidation) を組み合わせて作られた用語であり、「酸化還元」という意味である。

本研究では、最も商業化が進んでいるバナジウムレドックスフロー電池 (VRFB) を扱う。VRFB の反応式を以下に示す。



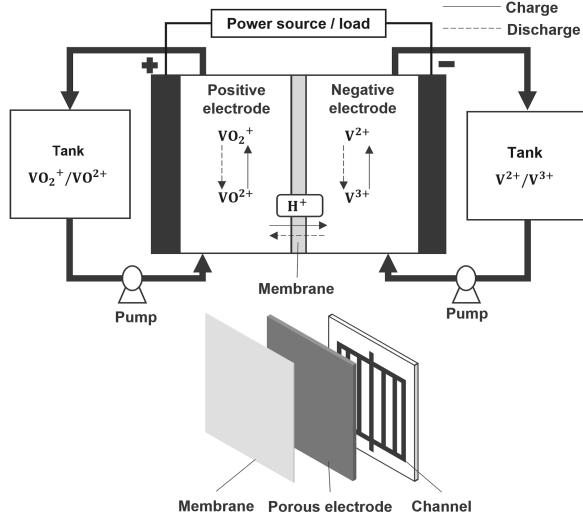


図-1 RFB の概略図



ここで、式(1)は正極の反応、式(2)は負極の反応、式(3)は全反応を示しており、左から右への反応が放電過程、右から左への反応が充電過程に対応する。

RFB の構成の概略図を図 1 に示す。正極および負極はそれぞれ多孔質電極と流路から構成され、タンクに貯蔵された電解液がポンプによって電極に供給されることで充放電される。正極と負極はイオン交換膜によって区切られており、充放電に伴い水素イオンがイオン交換膜を介して両極間に移動する。

(2) トポロジー最適化

トポロジー最適化は最も設計自由度の高い構造最適化手法であり、構造最適化問題を材料分布問題に置き換えて解くことで、人間の勘や経験だけでは導き出すことができないような構造を、何もない空間から創成することができる。

トポロジー最適化では、本来の設計領域 Ω_d に包含できる拡張された固定設計領域 D と、以下に示す 0 と 1 の離散化された値を持つ特性関数 $\chi_{\Omega}(x)$ を導入する。

$$\chi_{\Omega}(x) = \begin{cases} 1 & (x \in \Omega_d) \\ 0 & (x \in D \setminus \Omega_d) \end{cases} \quad (4)$$

ここで、 x は設計領域内の任意の位置を示す座標であり、材料が存在する位置では $\chi_{\Omega}(x) = 1$ 、存在しない位置では $\chi_{\Omega}(x) = 0$ となって材料分布が表現される。また、有限要素法などを用いて、設計領域を有限個の微小要素に分割し、数値計算によって χ_{Ω} の分布の最適化を図る。実際の計算では、勾配情報を用いて計算を行うため、特性関数 $\chi_{\Omega}(x)$ を 0 から 1 の連続的な値とする関数 γ に置き換え、性能指標である目的関数値を最大化または最小化するように γ の分布を計算する。ま

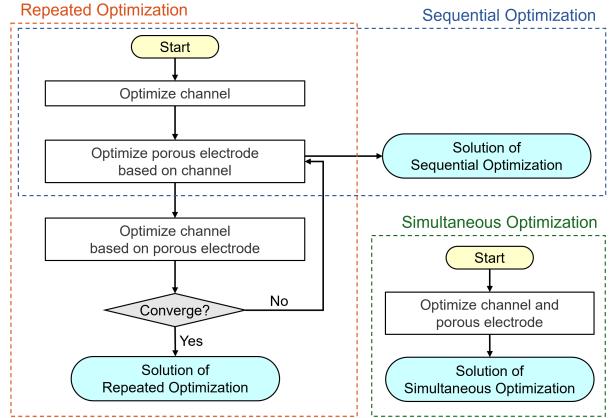


図-2 最適化手法

た、フィルタを導入して平滑化を行ったり、二値化を行ったりすることで実際の製造を考慮した際に現実的な形状を得られるようとする。

本研究では、RFB の流動場設計において、流路と多孔質電極の二層をトポロジー最適化によって設計する。流路では流路の形状を、多孔質電極では空隙率の分布を最適化する。

(3) 提案手法

トポロジー最適化では非常に多くの設計変数を扱うが、二層を同時に最適化することでその数はさらに増加する。これにより、計算コストが大きくなるだけでなく、流路と多孔質電極は密接に関連していることから、問題の非線形性が増し、複雑化することが予測される。本研究では勾配法を用いて最適化計算を行うため、最適解を得ることが困難になったり、局所最適解に陥ってしまったりするといった可能性が考えられる。

一方、最適設計において、設計問題をいくつかの部分問題に分割し、それぞれの部分問題を解いた上でそれらを統合することによって全体の設計問題の解を得るという考え方がある。これにより、計算コストを低減したり、最適化計算を行うまでの困難さが克服されたりするといった効果が得られる可能性がある。先に述べたように、RFB の流動場設計では複雑な最適化計算を行う必要があるが、この考え方に基づき、流路と多孔質電極を分割して設計することで、同時に設計するよりも性能の良い解が得られる可能性も考えられる。

以上を踏まえ、本研究では、流路と多孔質電極を同時に一括して最適化を行う同時最適化に加え、逐次最適化、交互繰り返し最適化の 2 つの方法でも最適化を行う。それぞれの手法を図 2 に示す。逐次最適化と交互繰り返し最適化では、流路と多孔質電極を同時に最適化せずに、関連性を保ちながら順番に最適化を行う。図 2 では、逐次最適化で最初に流路を最適化している場合を示しているが、先に多孔質電極を最適化し、その後にそれをベースとして流路を最適化する場合についても検証を行う。

また、RFB の流動場は非線形で複雑な電気化学反応や流体運動が混在する物理場によって支配されており、

さらには三次元でのシミュレーションも必要となるため、本来のモデルに対して最適化計算を行うのは非常に困難である。そこで、マルチフィディリティトポロジーデザイン [6,7] の考え方を用いて最適化を行うことを考える。マルチフィディリティトポロジーデザインでは、本来のトポロジー最適化問題を、忠実度の低い“低フィディリティ最適化”と忠実度の高い“高フィディリティ評価”の2つに分けて解くという方法であり、これにより、直接は最適化が出来ないような複雑な問題を間接的に解くことが出来る。本研究では、マルチフィディリティトポロジーデザインに展開することを想定し、低フィディリティ最適化に対応する簡略化モデルを導入し、簡略化モデルにおいて最適設計を行う。簡略化モデルでは、RFBの流動場を二次元のモデルとし、本来扱うべきバトラー・フォルマー方程式のような非線形性の強い方程式を簡略化することで、直接最適化できる問題に近似している。

3. 数理モデル

(1) 本研究での仮定

本研究では簡単のため、先行研究 [8]に基づいて、負極の充電過程のみを考える。また、本来三次元である流動場を二次元でモデル化する。本来の三次元モデルでは、図3のように、流路と多孔質電極が重なっており、電解液は流路下部の多孔質電極内を透過するようになっている。一方で、本研究で扱う二次元モデルでは流路の領域と多孔質電極の領域が水平方向に分布しており、多孔質電極内に電解液が透過するようになっている。実際のRFBにおいて、電極の厚さは電極表面の大きさに比べて比較的小さいため、二次元モデルは実際の流れ場を定性的に表現するのに有効であると言える [3]。

また、本モデルでは以下のことを仮定する。

1. 電解液は非圧縮性の粘性流体である。
2. 電解液流れとバナジウム溶液の輸送は定常状態を満たす。
3. バナジウムイオン (V^{2+}) の反応速度を最大化させることで、充電効率を向上させられる。

以上の仮定に基づき、非線形性の強い支配方程式を簡略化した上で、バナジウムイオンの生成率を最大化させることを目的とした設計問題を定式化する。

(2) 支配方程式

流体の質量保存は以下の連続の式で記述される。

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (5)$$

ここで、 \mathbf{u} は速度である。

流体の運動量保存はストークス方程式に体積力の項を追加した以下の方程式で記述される。

$$\mathbf{0} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} - \alpha \mathbf{u} \quad (6)$$

ここで、 p は圧力、 μ は粘性係数である。また、 α は逆透過抵抗係数であり、透過率 K を用いて以下のように定義される。

$$\alpha = \begin{cases} \frac{\mu}{K} & (\text{電極}) \\ 0 & (\text{流路}) \end{cases} \quad (7)$$

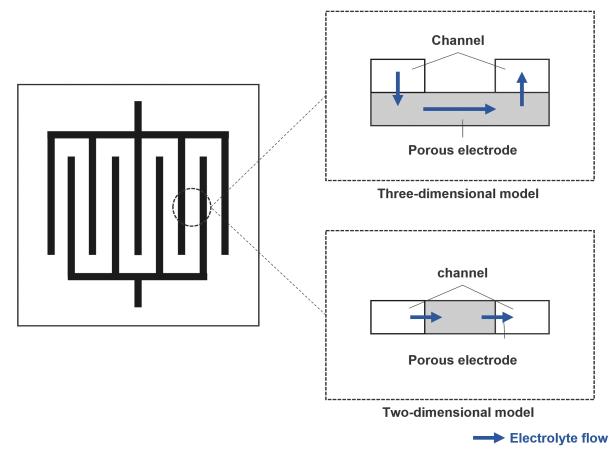


図-3 電解液の流れ

透過率 K は Kozeny-Carman 方程式から以下のように表される [9]。

$$K = \frac{d_f^2 \epsilon^3}{16 k_{CK} (1 - \epsilon)^2} \quad (8)$$

ここで、 d_f は多孔質電極の纖維の直径、 ϵ は多孔質電極の空隙率、 k_{CK} は Kozeny-Carman 定数であり、多孔質電極の材料によって決定される。

化学種保存は以下の拡散方程式で記述される。

$$-D \nabla^2 c + \mathbf{u} \cdot \nabla c = R \quad (9)$$

ここで、 D はイオンの拡散係数であり、 c はバナジウムイオン (V^{2+}) の濃度である。また、 R は V^{2+} の生成率であり、一般的にはバトラー・フォルマー方程式によって推定されるが、これらの方程式は指數関数を含み、強い非線形性があるため、本研究における簡略化モデルでは、単純化するために以下のように R を定義する。

$$R = k_m (1 - c) \quad (10)$$

ここで、 V^{2+} の反応速度は電解質の流量および多孔質電極の空隙率に依存するため、 k_m は以下のように定義する。

$$k_m = a |\mathbf{u}|^s (1 - \epsilon)^t \quad (11)$$

ここで、 a 、 s 、 t は正のパラメータである。

(3) トポロジー最適化問題の定式化

本研究では、流路形状を決定するための設計変数 γ と、多孔質電極の空隙率に対応する設計変数 ϵ の2つの設計変数を用意し、流路形状と多孔質電極の空隙率のトポロジー最適化を行う。流路形状の最適化については、 $\gamma = 1$ に対応する領域を流路、 $\gamma = 0$ に対応する領域を多孔質電極と定義し、 $0 \leq \gamma \leq 1$ の範囲内で最適化を行う。また、多孔質電極の空隙率に対応する ϵ は $\epsilon_{\min} \leq \epsilon \leq \epsilon_{\max}$ の範囲内で最適化を行う。なお、 ϵ_{\min} 、 ϵ_{\max} はそれぞれ多孔質電極の空隙率の最小値と最大値として設定する。

まず、トポロジー最適化問題を定式化する上で、支配方程式を設計変数 γ を用いた形に変更するため、(7)

表-1 パラメータ

パラメータ	記号	値
粘性係数	μ	0.01
拡散係数	D	6.7×10^{-5}
k_m の係数	a	2.0×10^5
k_m の ϵ の指數	s	0.7
入口圧力	p_{in}	1
入口濃度	c_{in}	0
出口圧力	p_{out}	0
凸性を制御するパラメータ	q	0.05
多孔質電極の空隙率の最小値	ϵ_{min}	0.5
多孔質電極の空隙率の最大値	ϵ_{max}	0.9

式について、逆透過抵抗係数 α を以下で表される α_γ に置き換える。

$$\alpha_\gamma = \frac{q(1-\gamma)}{\gamma+q} \alpha \quad (12)$$

ここで、 q は α_γ の凸性を制御するための正のパラメータである。また、(11)式について、 k_m を以下で表される k_γ に置き換える。

$$k_\gamma = \frac{q(1-\gamma)}{\gamma+q} k_m \quad (13)$$

次に、VRFB の充電効率を最大化することを目的としてトポロジー最適化問題を定式化する。「バナジウムイオンの反応速度を最大化させることで、充電効率を向上させられる」という仮定に基づき、以下のようなトポロジー最適化問題を考える。

$$\begin{aligned} & \text{maximize}_{\gamma, \epsilon} \quad J = \int_D k_m(1-c) d\Omega \\ & \text{subject to} \quad 0 \leq \gamma(\mathbf{x}) \leq 1 \\ & \quad \epsilon_{min} \leq \epsilon(\mathbf{x}) \leq \epsilon_{max} \end{aligned} \quad (14)$$

ここで、 J はバナジウムイオンの生成率の最大化に対応している。

4. 数値例

(1) 問題設定

図 4 に本研究で用いる設計領域および非設計領域を示す。図 4 中央の一点鎖線は対称境界を示しており、実際には設計領域と示されている領域の半分の領域において最適化計算を行う。本章では、逐次最適化、同時最適化、交互繰り返し最適化に加え、逐次最適化の結果を初期値にして同時最適化を行った結果を示す。また、比較のため、一様な空隙率分布の多孔質電極に対して流路形状のみを最適化した場合の結果も示す。

(14)式における ϵ_{min} と ϵ_{max} はそれぞれ 0.5 および 0.9 と設定し、その範囲内で最適化計算を行う。その他のパラメータについてもその値を表 1 に示す。

(2) 目的関数値の比較

表 2 に目的関数値を示す。ここでは、目的関数値が大きいほど性能の良い流動場であると言える。

まず、逐次最適化と同時最適化の結果を比較すると、同時最適化に比べて逐次最適化の方がより高性能な解が得られていることがわかる。二層を一括で扱う同時

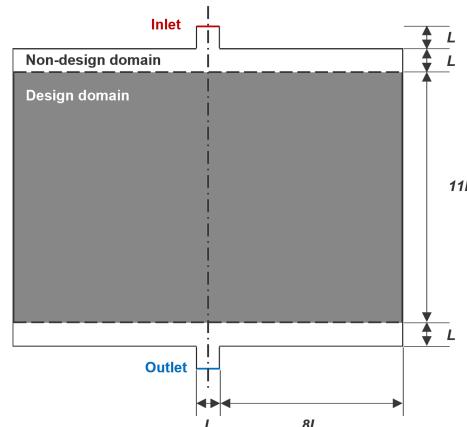


図-4 設計領域

表-2 目的関数値

最適化手法	目的関数値
同時最適化	28.418
逐次最適化（流路を先に最適化）	32.831
逐次最適化（多孔質電極を先に最適化）	31.089
交互繰り返し最適化	34.728
同時最適化（初期値：逐次最適化結果）	34.931
$\epsilon = 0.5$ の一様電極に対する流路最適化	10.086
$\epsilon = 0.6$ の一様電極に対する流路最適化	15.884
$\epsilon = 0.7$ の一様電極に対する流路最適化	22.206
$\epsilon = 0.8$ の一様電極に対する流路最適化	22.695
$\epsilon = 0.9$ の一様電極に対する流路最適化	31.382

最適化では局所最適解に陥ったことが想定され、逐次最適化では、最適化問題を分割したことによって比較的良い解が得られたと考えられる。また、逐次最適化を繰り返し行った交互繰り返し最適化では、さらなる高性能化がされており、逐次的に最適化することが有効であると言える。一方、全ての結果で最も大きな目的関数を示しているのは同時最適化の初期値を逐次最適化の結果にしたものであった。このことから、結果が初期値に大きく依存することと同時に、初期値を適切に設定することで同時最適化が有効に働くことが分かる。

次に、一様な空隙率分布の多孔質電極に対して流路形状のみを最適化した場合の結果と比較すると、流路を先に最適化した場合の逐次最適化と、交互繰り返し最適化、初期値を逐次最適化結果にして同時最適化をしたものにおいて目的関数値で上回っており、流路のみでなく、多孔質電極の空隙率にもトポロジー最適化を適用することでさらなる高性能化が実現できたと言える。

(3) 最適化構造

図 5～7 に同時最適化および逐次最適化における流路形状、多孔質電極の空隙率分布、流速分布およびバナジウムイオンの濃度分布を示す。同時最適化と逐次最適化では得られた構造は大きく異なり、同時最適化では流路が入り組んだ複雑な形状が得られている。そのため、流速は逐次最適化に比べて小さくなり、それによって目的関数値が小さくなっていると考えられる。

逐次最適化の順番に注目すると、先に多孔質電極を

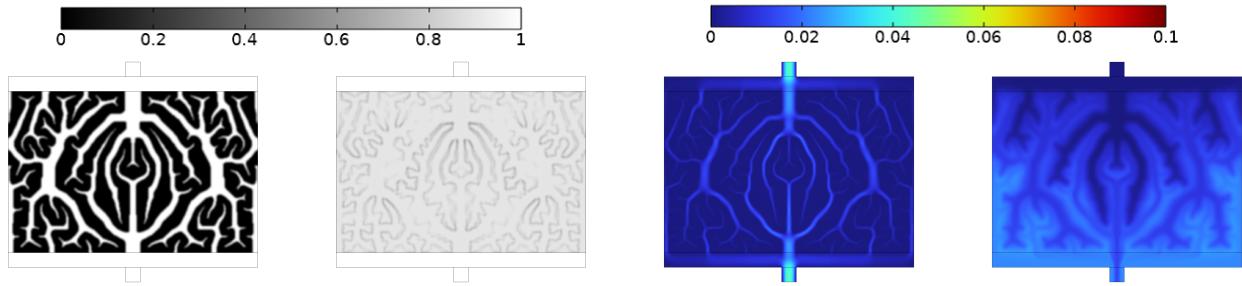


図-5-a 流路

図-5-b 多孔質電極

図-5-c 流速

図-5-d 濃度

図-5 同時最適化

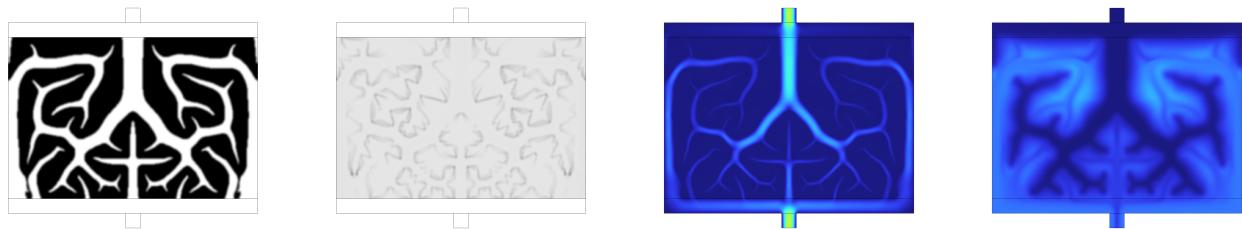


図-6-a 流路

図-6-b 多孔質電極

図-6-c 流速

図-6-d 濃度

図-6 逐次最適化（流路を先に最適化）

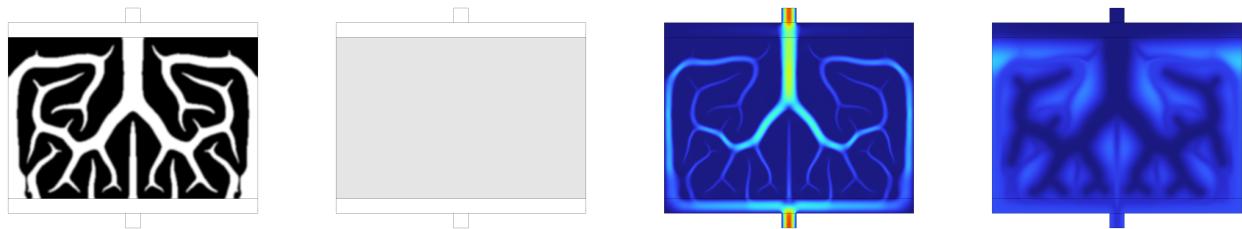


図-7-a 流路

図-7-b 多孔質電極

図-7-c 流速

図-7-d 濃度

図-7 逐次最適化（多孔質電極を先に最適化）

最適化した場合では多孔質電極の空隙率がほぼ一様になっているのに対し、先に流路を最適化した場合では流路の形状に沿って多孔質電極の空隙率が低い領域が分布していることが確認できる。多孔質電極を先に最適化する場合、流路が存在しない状態で多孔質電極のみを最適化しているため、流路が存在する場合に比べて流速が小さくなる。そのため、流速を出来るだけ大きく保つために空隙率が高い領域が全体に分布したのだと考えられる。本来、RFBの流動場は流路と多孔質電極が相互に影響しあっているため、先に流路を最適化し、それをもとに多孔質電極を最適化する方が妥当な結果が得られたと言える。

(4) 収束履歴

同時最適化と逐次最適化の目的関数の収束履歴を比較する。図8に同時最適化における目的関数の履歴を、図9に流路を先に最適化した場合の逐次最適化の目的関数の履歴を示す。同時最適化に比べ、逐次最適化では収束するまでの計算回数が流路・電極とともに大幅に少ないことが確認できる。また、逐次最適化における

多孔質電極の最適化では最適化の初期の段階で収束していることが分かる。これは、図6で見られるように、多孔質電極の空隙率分布が流路形状に大きく依存しているため、流路形状が固定されている状態ではすぐに計算が収束しているのだと考えられる。一方、同時最適化では多孔質電極の空隙率分布と同時に流路形状も変化するため、最終的な構造が得られるまでに多くの計算回数を要していると推測できる。

5. 結言

(1) 本研究の成果

本研究では、レドックスフロー電池の流動場設計において、流路の設計と多孔質電極の設計の両方にトポロジー最適化を適用した。流路と多孔質電極が互いに影響し合っていることから、独立した設計ではなく、両方を同時に最適化した。両方を同時に扱う場合、変数が増え、問題が複雑化するため、完全に同時に最適化する場合に加えて、逐次的に最適化する場合も検証した。

数値例による検証では、流路形状と電極配置の両方をトポロジー最適化によって設計することで、流路形

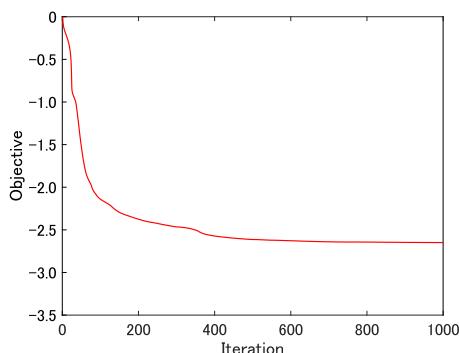


図-8 同時最適化における目的関数値

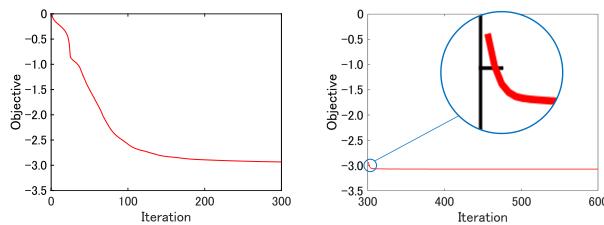


図-9-a 流路の最適化

図-9-b 多孔質電極の最適化

図-9 逐次最適化における目的関数値

状のみを最適化した場合に比べて高性能な流動場を得ることに成功した。また、同時最適化と逐次最適化を比較すると、それぞれの特徴が異なり、これらを併用することで、より効率的な設計が期待できるという結果が得られた。

(2) 今後の展望

a) マルチフィデリティトポロジー・デザインへの適用

本研究では、簡略化モデルを用いてレドックスフロー電池の流動場を設計し、有効性を示した。しかしながら、あくまで簡略化モデルによる評価であり、より現実のレドックスフロー電池に近いモデルでの性能評価が必要であると考えられる。そこで、忠実度の低い低フィデリティモデルによる最適設計と、忠実度の高い高フィデリティモデルによる性能評価を組み合わせた、マルチフィデリティトポロジー・デザイン [6,7] を用いて設計を行うことで、より現実に近く、高性能な流動場の設計が期待できると考えられる。

b) 実験による検証

本研究では、トポロジー最適化を用いて流動場の設計を行った。先行研究 [3] でも、流路形状の設計をトポ

ロジー最適化によって行っているが、設計したものを実際に作成し、実験による性能評価は行われていない。現実のレドックスフロー電池と、数値シミュレーションにおけるモデルでは、結果が十分に一致しない可能性が考えられるため、実験によって性能を評価する必要がある。また、その結果を用いて数理モデルを修正し、最適設計を行うことで、より現実のレドックスフロー電池に対して有効な流動場の設計が期待できる。

参考文献

- [1] D.S. Aaron, Q. Liu, Z. Tang, G.M. Grim, A.B. Papan-drew, A. Turhan, T.A. Zawodzinski, and M.M. Mench. Dramatic performance gains in vanadium redox flow batteries through modified cell architecture. *Journal of Power Sources*, Vol. 206, pp.450–453, 2012.
- [2] 津島将司, 鈴木崇弘. “第2世代レドックスフロー電池”. レドックスフロー電池の開発動向 (野崎健, 佐藤縁監修). シーエムシー出版, pp.176–184, 2017.
- [3] K. Yaji, S. Yamasaki, S. Tsushima, T. Suzuki, and K. Fujita. Topology optimization for the design of flow fields in a redox flow battery. *Struct Multidisc Optim*, Vol. 57, pp.535–546, 2018.
- [4] C. H. Chen, K. Yaji, S. Yamasaki, S. Tsushima, and K. Fujita. Computational design of flow fields for vanadium redox flow batteries via topology optimization. *Journal of Energy Storage*, Vol. 26, 2019.
- [5] S. Tsushima, T. Suzuki. Modeling and Simulation of Vanadium Redox Flow Battery with Interdigitated Flow Field for Optimizing Electrode Architecture. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 167, No. 2, 020553, 2020.
- [6] K. Yaji, S. Yamasaki, and K. Fujita. Multifidelity design guided by topology optimization. *Structural and Multidisciplinary Optimization*, Vol. 61, pp.1071–1085, 2020.
- [7] K. Yaji, S. Yamasaki, and K. Fujita. Data-driven multifidelity topology design using a deep generative model: Application to forced convection heat transfer problems. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, Vol. 388, 114284, 2022.
- [8] Q. Zheng, H. Zhang, F. Xing, X. Ma, X. Li, and G. Ning. A three-dimensional model for thermal analysis in a vanadium flow battery. *Applied Energy*, Vol. 113, pp.1675–1685, 2014.
- [9] B.W. Zhang, Y. Lei, B.F. Bai, and T.S. Zhao. A two-dimensional model for the design of flow fields in vanadium redox flow batteries. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 135, pp.460–469, 2019.