

古山通久

九州大学稲盛フロンティア研究センター・教授

固体酸化物形燃料電池電極の材料・構造革新のための
マルチスケール連成解析基盤

§1. 研究実施体制

(1) 「古山」グループ

- ① 研究代表者: 古山 通久 (九州大学稲盛フロンティア研究センター、教授)
- ② 研究項目
 - ・電子顕微鏡による実電極構造の解析
 - ・分子シミュレーションによる三相界面反応の解析
 - ・反応シミュレーションへの機能追加
 - ・分子動力学法による焼結機構の解明

(2) 鹿園グループ

- ① 主たる共同研究者: 鹿園直毅 (東京大学生産技術研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・セル特性計測系および計算環境の構築
 - ・燃料極電流・電圧特性の実験評価
 - ・局所三相界面活性の解明
 - ・電位の表面電気化学反応への影響解明
 - ・構造形成過程の実験的追跡
 - ・焼結機構の解明
 - ・多孔構造形成過程のマルチスケールシミュレータの開発

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

(1) 古山グループ

研究初年度である平成23年度は、電子顕微鏡による実電極構造の解析、分子シミュレーションによる三相界面反応の解析、反応シミュレーションへの機能追加、分子動力学法による焼結機構の解明の各課題に対して、以下の取り組みを行った。

- 電子顕微鏡による実電極構造の解析

鹿園グループと連携し、鹿園グループで作製した電極の構造解析に着手した。具体的に、FIB-SEM を用いた構造解析に着手し、観察条件等の確認を行った。また、物質・材料研究機構に導入された直行型 FIB-SEM を活用することで高分解能の断面構造観察が可能であることを確認できた(図 A-1 参照)。共同利用申請をし、今後の研究推進の加速につなげていく予定である。

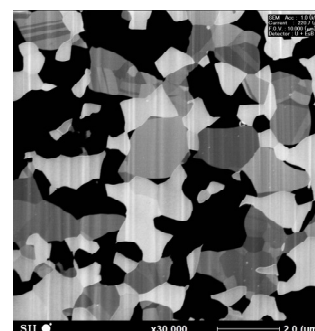


図 A-1 高分解能 FIB-SEM 像

- 分子シミュレーションによる三相界面反応の解析

三相界面反応の解明のため、電極表面において反応に関与する化学種の吸着特性の電位依存性の解析に着手した。有効遮蔽体法と呼ばれる方法を活用した解析を行い、計算の精度および計算の結果に基づき実測されるポテンシャルと対応付けた解析に向けた課題を明らかにすることができた。また、実構造を反映させた解析に向けたモデリングのための手法開発に着手し、燃料極に用いられる Ni の大規模計算など予備的な解析を行った。

- 反応シミュレーションへの機能追加

原子レベルでの解析から電流-電圧特性を算出するための反応シミュレーションの実現のため、開発済みの手法に対して、電流の効果を取りこむための機能追加に着手した。アルゴリズムの開発のため、グループ内での議論を複数回行い、基本アルゴリズムを決定した。また決定した基本アルゴリズムについて、実装に着手した。

- 分子動力学法による焼結機構の解明

多孔体形成過程における焼結機構を明らかにする目的で、分子動力学法を活用した焼結シミュレーションに取り組んだ。分子動力学計算結果から、マスターシンタリングカーブの導出するためのスキーム構築に成功した。今後、大規模系での計算、表面や界面の酸化など化学反応を考慮した解析を行い、実時間・実スケール特性の予測とつなげるための手法構築に向けた取り組みを継続していく。

(2) 鹿園グループ

SOFC 電極多孔構造の焼結プロセス中の形態変化を予測するためには、イオン拡散や粒成長といったカイネティックな現象の理解が必要不可欠となる。そこで本年度はまず、従来マイクロ手法だけでは解析が困難であった SOFC 電解質材料の陽イオン拡散現象を解明すべく、反応経路解析・メタダイナミクス技術を開発し、SOFC 作動温度条件におけるイオン拡散の活性化パラメータの獲得に着手した。また、FIB-SEM 測定による実燃料極構造を初期構造としたカイネティックモンテカルロ(KMC)法ベースの焼結計算コードの開発に着手した。図 B-1 に、KMC 法による焼結計算の流れを示す。内部空隙の消滅等を表現できる新たなアルゴリズムを開発中である。第一原

理計算においては、SOFC 問題に対応するためには多元系に対応し且つ電極と反応種間の電荷移動効果を取り込む必要があるが、本年度はそのための基盤技術を整備した。具体的には、現有的実数遺伝的アルゴリズムによるポテンシャルパラメータフィッティングプログラムを拡充し、Shell-Model 型電荷移動ポテン

シャルに対応させるとともに、2 元系・3 元系のモデル設定およびパラメータ探索を半自動化するアルゴリズムの開発に着手した。

SOFC 三相界面電極反応機構解明に向けては、本年度は誘起電荷補償法により電極反応素過程の評価を開始した。この電極反応素過程に対して、電極電位を変動させながら電位依存の反応障壁高さを求めるために、非平衡グリーン関数法、誘起電荷補償法、Nudged Elastic Band 法を組み合わせるための基盤技術の開発に着手した。

上記シミュレーションを支える実験計測に関しては、焼結温度や昇温速度をパラメータに単元系化合物の焼結挙動の系統的な実験を開始した。ポア分布、結晶粒分布、比表面積、屈曲度ファクター、三相界面密度、表面曲率等の構造基礎データを 3 次元 FIB-SEM を用いて計測し、データの集積を開始した。そのデータをもとに、フェーズフィールド法による 2 次元の Ni 表面拡散計算を開始した。図 B-2 に、Ni-空隙の計算例を示す。来年度に 3 次元への拡張を行う予定である。また、過電圧実験結果から FIB-SEM や格子ボルツマン法を用いて局所交換電流密度を算出する手法の開発に着手した。

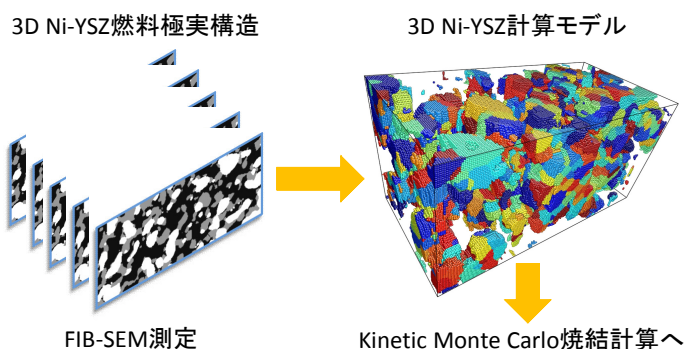


図 B-1 KMC 法による焼結計算の流れ



図 B-2 フェーズフィールド法による Ni 表面拡散計算

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0 件)

- ② CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)