

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
- ・空気極材料の電子状態の解析

(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

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の燃料極三相界面における局所反応機構の解明を主ターゲットとして、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、空気極材料の電子状態の解析に取り組んだ。

・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観察を進めた。本年度は特に、原子レベル解像度での構造解析に注力した。Ni-YSZ の実界面構造に関して原子レベルでの知見を蓄積することができ、次年度以降モデリングへの反映を進める体制ができた。

・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および化学種間の反応障壁の酸素ポテンシャル依存性の解析を行った。吸着酸素との共吸着時のエネルギーを第一原理的に評価することで、高酸素ポテンシャル時における吸着・反応特性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て、数ナノメートルスケールでの吸着・反応ダイナミクスに着手した。Ni 表面での共吸着時の表面解離特性の統計的解析に向けたシミュレーションを行うとともに、東大・梅野准教授と連携し、Ni-YSZ 界面の解析に向けたパラメータ構築に着手した。

・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を行った。既存のアプローチに関する実装を完了し、多くの課題を具体化することができ、改良に向けた方向性を決定した。

・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を継続した。Ni のみの系、YSZ のみの系の解析に取り組んだ。Ni-YSZ 系の解析に向けては、前々項と共通の課題としてパラメータ構築に着手した。

・空気極材料の電子状態の解析

川田チームとの連携に向けて、合同チームミーティングや個別ミーティングを行った。連携の課題として、複数案を議論し、本年度はLaCoO₃系空気極のその場計測と理論計算による高機能発現機構の理解の課題に着手することとした。第一原理計算による内殻スペクトルの計算に着手した。

(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の数値シミュレーションコー

ド開発を行った。FIB-SEM 測定による 3 次元燃料極構造を初期構造とした Ni-YSZ 燃料極のフェーズフィールド法およびカイネティックモンテカルロ (KMC) 法による Ni 焼結計算コードの開発に着手した。

フェーズフィールド法においては、表面拡散が支配的であると仮定したコードを開発した。計算速度を速めるためにフーリエ変換を用いた手法を採用したが、この場合、境界条件として周期境界条件を用いる必要がある。そのため、強制的に領域を周期的に配置した場合、鏡像対称構造を作製した上で周期境界条件を課した場合、境界面近傍の Ni 相を除去し Ni に周期境界を課す場合について比較検討した。

KMC 法においては、粒成長・表面拡散・緻密化プロセスを再現する焼結基礎コードの開発に着手した。上記三つの異なるプロセスの内、緻密化は物質輸送を伴う重要なプロセスであるが、従来アルゴリズムでは、計算対象が単元系に限られ、SOFC 燃料極のように、Ni と YSZ の複数相から構成され構造が不均質な系では用いることができないという問題があった。そこで本年度は、新しい緻密化アルゴリズムを提案し、その実装及び検証を行った。本手法では、緻密化は空孔の粒界拡散に基づき進行すると仮定し、その空孔拡散経路を三次元構造上から直接探索するアルゴリズムとした。本手法により、物質輸送能力の低い YSZ 相を拡散経路から恣意的に除くことが可能となり、YSZ 相を動かすことなく緻密化過程を再現することを確認した。また、開発コードを用いて、燃料極の三相界面密度・結晶粒サイズといった構造特性の時間変化について実験との比較検討を開始した。

SOFC 三相界面電極反応大規模シミュレーションに向けては、本年度は動的モンテカルロプログラムの空間分割手法による並列化アルゴリズムの検討を行い、これまで問題とされていたシステム全体の統一時間の定義づけに関して Synchronization アプローチとダミーイベントの導入により無矛盾に解決した。加えて、並列度 10 程度までのテスト計算においては 90%以上の並列化効率が達成されている事を確認した。この並列化動的モンテカルロを基盤に開放系の境界条件の導入に着手した。

第一原理ベースの原子モデリングにおいては、SOFC 問題に対応するためには多元系に対応し、かつ特に酸素原子周りで顕著となる電子分極ならびに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、現有の実数型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、Tangney-Scandolo モデルによるダイポール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・高効率で実行するアルゴリズムの開発に着手した。YSZ について、一定の(実用的な)イットリア濃度における Cubic-Tetragonal 相変態を再現し、かつ酸素空孔のマイグレーションエネルギー障壁を高精度で与えるポテンシャルの開発に成功した。また YSZ 表面エネルギーをよく再現するパラメータセットも得た。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. M. Koyama, H. Kohno, T. Ogura, T. Ishimoto, “Applications of Computational Chemistry to Designing Materials and Microstructure in Fuel Cell Technologies”, *Journal of Computer Chemistry, Japan*, in press (Advance Publication 2013.2.14) (DOI: 10.2477/jccj.2012-0017)
2. Z. Jiao, G. Lee, N. Shikazono, N. Kasagi, “Quantitative Study on the Correlation Between Solid Oxide Fuel Cell Ni-YSZ Composite Anode Performance and Sintering Three Dimensional Reconstruction”, *J. Electrochem. Soc.*, 159(7), F278-F286 (2012). (DOI:10.1149/2.056207jes)