

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

### (3) 多田グループ

① 主たる共同研究者:多田 朋史 (東京工業大学元素戦略研究センター、准教授)

② 研究項目

- 第一原理計算による酸素分圧に依存した SOFC 三相界面構造の安定性評価
- 第一原理計算による SOFC 三相界面電極反応経路解析
- 並列化動的モンテカルロ法による三相界面局所交換電流密度シミュレーション

## §2. 研究実施の概要

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の材料・構造革新のためのマルチスケール連成解析基盤の開発および開発基盤を活用した高性能化指針の獲得に向けて、以下の取り組みを行った。

### (1) 古山グループ

本グループでは、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、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の課題では、鹿園グループで作製した電極の原子レベル構造観察を進めた。Ni-YSZ の実界面構造に関する構造観察手法を確立することができ、構造観察に基づく原子レベルモデリングに着手した。また、分子シミュレーションによる三相界面反応の解析の課題では、第一原理手法による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反応障壁の解析を継続した。また、Ni 表面での表面反応特性の解析を継続するとともに、鹿園グループと連携したパラメータ構築を継続した。反応シミュレーションへの機能追加の課題では、機能追加を継続するとともに、実装済みのアプローチを活用した解析に基づく高性能化に向けた方向性に関する議論を開始した。分子動力学法による焼結機構の解明の課題では、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するとともに、表面吸着種と焼結特性の関係性に関する課題に着手した。空気極材料の電子状態の解析については、空気極材料の X 線吸収スペクトルと理論解析を継続し、実測されるスペクトル変化の起源に関する知見を得ることに成功した。

### (2) 鹿園グループ

本グループでは、電極形成プロセスにおける多孔構造の形態変化を予測するために、メソスケールのカイネティックモンテカルロ(KMC)法およびフェーズフィールド法シミュレーションコードの開発に取り組んだ。本予測手法を別途実施している実験結果に基づいて検証することで、製造プロセスにおける焼結過程を考慮した理想的な電極構造を提案することを目的としている。KMC 法に関しては、昨年度開発した Ni 単元系アルゴリズムを、実験により得た焼結体の三次元構造を用いてその妥当性を検証した。さらに、Ni-YSZ 二元系へとアルゴリズムを拡張し、YSZ 相が Ni の構造変化に与える影響を評価した。加えて、焼成過程の解析に向けて NiO と YSZ の二相系の焼結予測のための手法拡張と予備的計算に着手した。フェーズフィールド法においては、NiO から Ni への還元プロセスの予測手法の開発に着手した。各相内の結晶粒を独立に扱うことのできるアルゴリズム、NiO の気相界面および YSZ 界面からの還元、体積減少、Ni の焼結を扱うアルゴリズムを導入し、還元過程の再現に着手した。

第一原理計算結果に基づく高精度原子間ポテンシャル構築の課題では、前年度の取り組みを継続し、相変態、酸素空孔拡散についてより精度の高いポテンシャルを得た。表面エネルギー推算の高精度も実現し、面方位が表面近傍の酸素空孔・イットリウム分布に及ぼす影響を明らかにした。さらに、表面近傍のイオン伝導特性の解析に着手し、表面方位と拡散係数の影響に関する予備的成果を得た。また、古山グループと連携し、反応性分子動力学法のためのパラメータ開発のため、ポテンシャルフィッティングの並列化に成功した。さらに、材料設計指針獲得に向け、

YSZ/Ni 界面拡散に及ぼす添加物元素の影響についての第一原理計算に着手した。

### (3) 多田グループ

本グループでは、古山グループと連携し、第一原理計算に基づき燃料極三相界面における反応過程を明らかにするとともに、並列化動的モンテカルロ(KMC)計算プログラムに第一原理計算のデータを取り込むことで大規模長時間の電流シミュレーションを実現し、実測との直接比較から具体的な界面設計に資する指針獲得を目的とする。三相界面の第一原理計算に関しては、モデル構築の任意性を抑えられるよう三相界面モデルを設計し、界面の反応として、酸素移動、水素移動、水酸基移動の3種類に対してそれぞれ障壁を算出した。並列化 KMC 法の課題では、第一原理計算による活性化障壁に基づき、電解質内イオン伝導、表面でのガス吸着脱離、三相界面でのイオン移動に関する予備的実装と検証を完了するとともに、平衡状態における電流値ゆらぎなど、今後解決すべき課題を明確にすることができた。

## §3. 成果発表等

### (3-1) 原著論文発表

#### 論文詳細情報(国際)

1. Z. Jiao and N. Shikazono, Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Anode Microstructure Evolution Using Phase Field Method, Journal of the Electrochemical Society, vol. 160, No. 6, pp.F709-F715, 2013 (DOI:10.1149/2.139306jes)
2. Z. Jiao and N. Shikazono, Simulation of Nickel Morphological and Crystal Structures Evolution in Solid Oxide Fuel Cell Anode Using Phase Field Method, Journal of the Electrochemical Society, vol. 161, No. 5, pp.F577-F582, 2014 (DOI:10.1149/2.009405jes)
3. S. Hara, K. Shikata, N. Shikazono, S. Izumi and S. Sakai, Monte Carlo Study on the Constraint Effect of YSZ Phase on Ni Sintering in Ni-YSZ Composite System, ECS Transactions, vol. 57, No. 1, pp.2857-2863, 2013 (DOI: 10.1149/05701.2857ecst)
4. Z. Jiao and N. Shikazono, Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Anode Microstructure Evolution Using Phase Field Method, ECS Transactions, vol. 57, No. 1, pp.1445-1554, 2013 (DOI: 10.1149/05701.1445ecst)
5. K. Nagato, N. Shikazono, A. Weber, M. Nakao and E. Ivers-Tiffée, SOFC Anode Fabricated By Magnetically Aligning Of Ni Particles, ECS Transactions, vol. 57, No. 1, pp.1307-1312, 2013 (DOI: 10.1149/05701.1307ecst)
6. Y. Umeno, A. M. Iskandarov, A. Kubo and J.-M. Albina, Atomistic Modeling and Ab Initio Calculations of Yttria-Stabilized Zirconia, ECS Transactions, vol. 57, No. 1, pp.2799-2809, 2013 (DOI: 10.1149/05701.2791ecst)
7. A. M. Iskandarov, A. Kubo and Y. Umeno, Development of Interatomic Potential for Molecular Dynamics Simulation of Ni/YSZ Anode in Solid Oxide Fuel Cells, ECS

- Transactions, vol. 57, No. 1, pp.2811-2819, 2013 (DOI: 10.1149/05701.2811ecst)
8. T. Tada and N. Watanabe, Parallelized Meso-Scale Kinetic Monte Carlo Simulations for SOFC Characterization, ECS Transactions, vol. 57, No. 1, pp.2437-2447, 2013 (DOI: 10.1149/05701.2437ecst).
  9. H. Kohno, S. Liu, T. Ogura, T. Ishimoto, D. S. Monder, K. Karan, M. Koyama, Detailed Transport-Reaction Models for SOFC Ni-YSZ Patterned Anodes: A Critical Inquiry, ECS Transactions, vol. 57, No. 1, pp.2821-2830, 2013 (DOI: 10.1149/05701.2821ecst)
  10. D. S. Rivera, T. Ishimoto, M. Koyama, Density Functional Theory Study on the Catalytic Properties of BaTiO<sub>3</sub> as Solid Oxide Fuel Cell Anode, ECS Transactions, vol. 57, No. 1, pp.2723-2732, 2013 (DOI: 10.1149/05701.2723ecst)
  11. T. Ishimoto, Y. Ito, H. Kohno, M. Koyama, Density Functional Theory Calculation of Spin-State Transition in LaCoO<sub>3</sub>, ECS Transactions, vol. 57, No. 1, pp.2655-2660, 2013 (DOI: 10.1149/05701.2655ecst)
  12. L. C. Saha, K. Nakao, H. Kohno, T. Ishimoto, M. Koyama, Molecular Dynamics Simulation Studies of H Diffusion in SOFC Anode Using Reactive Force Field, ECS Transactions, vol. 57, No. 1, pp.2649-2654, 2013 (DOI: 10.1149/05701.2649ecst)
  13. S. Liu, T. Ishimoto, H. Kohno, M. Koyama, First-Principles Calculations of the Anodic Oxidation Reactions of Solid Oxide Fuel Cell: Oxygen Potential Effect on Nickel (111) Surface, ECS Transactions, vol. 57, No. 1, pp.2429-2436, 2013 (DOI: 10.1149/05701.2429ecst)
  14. K. Nakao, H. Kohno, T. Ishimoto, M. Koyama, Molecular Dynamics Study for Sintering Property Analysis of Ni-YSZ Cermet, ECS Transactions, vol. 57, No. 1, pp.1407-1413, 2013 (DOI: 10.1149/05701.1407ecst)
  15. S.-S. Liu, S. Toh, T. Daio, M. Koyama, S. Matsumura, Microstructure Observation of Ni/YSZ Boundary by TEM and STEM, ECS Transactions, vol. 57, No. 1, pp.1401-1405, 2013 (DOI: 10.1149/05701.1401ecst)
  16. T. Ogura, H. Kohno, S. Liu, T. Ishimoto, M. Koyama, H. Tsukikawa, M. Tajima, Detailed Kinetic Modeling for SOFC Ni Pattern Anodes Fuelled by Methane, ECS Transactions, vol. 57, No. 1, pp.2865-2870, 2013 (DOI: 10.1149/05701.2865ecst)