

# 固体欠陥ダイナミクスと SOFC 電極構造変化の予測に向けた

## ナノ・メゾスケール解析

○原 祥太郎<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学生産技術研究所 (〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1)

<sup>2</sup>CREST-JST (〒102-0076 東京都千代田区五番町 7)

### 1. 緒言

固体材料の力学・電氣的性質といったマクロ応答は、材料内のメゾスケール微細構造やミクロスケール欠陥挙動に強く支配される。こうした中、ミクロからマクロに渡る様々な計算科学的手法は、現象の理解を助け、かつ構造制御・材料設計指針を与える次世代アプローチとして期待されている。

分子動力学法を代表としたミクロ計算では、材料内の欠陥の生成・移動といった熱活性化過程に直結した活性化パラメータを見積もることが鍵となる。しかしながら、この見積もりには十分な時間スケールでのサンプリングが不可欠となり、分子計算の時間スケールが大きな壁となる。本報では、こうした時間スケールの克服を目指した位相空間サンプリング技術の開発状況と、転位生成・原子空孔移動といった固体特有の現象への適用可能性を報告する。

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) のメゾスケール電極多孔構造は、マクロな発電特性と強い相関をもつことがよく知られている。特に、電極微細構造が長時間作動中の固相焼結に伴う変化は、発電反応の場である三相界面量の低下を招くため、構造の時間発展と発電特性との相関を明らかにすることが安定構造設計をする上で不可欠となる。本報では、モンテカルロ法を用いたメゾスケール焼結シミュレーターの開発状況と、SOFC三次元実構造への適用可能性を報告する。

### 2 固体中の熱活性化現象の解明に向けた原子スケール解析概要

固体材料中の欠陥挙動の多くは熱活性化過程であり、その挙動は、応力  $\sigma$  と温度  $T$  に依存した活性化自由エネルギー  $\Delta Q(\sigma, T)$  で記述される。活性化自由エネルギーは、活性化エンタルピー  $\Delta H(\sigma)$  と活性化エントロピー  $\Delta S(\sigma)$  を用いて、 $\Delta Q = \Delta H - T\Delta S$  と記述できる。また、ジャンプ過程での体積変化を意味する活性化体積  $\Omega$  は、 $\Omega = -\partial Q(\sigma)/\partial \sigma$  として算出できる。本研究では、こうした活性化パラメータを、加速化分子動力学法 (Adaptive-boost 法[2])・Metadynamics 法・NEB 法・熱力学的積分法など様々な原子計算手法を活用して算出を試みた。

一例として表面からの転位生成過程の結果を示す。ここでは、実験的に転位生成が作動する環境として、 $T=300$  K 近くで  $\Delta Q(\sigma, T)$  が  $0.45\sim 0.90$  eV となる作用応力下について計算を実施した。得られた活性化エンタルピーとエントロピーの関係を図 1 に示す。活性化エントロピーのオーダーは、実験環境領域で  $25\sim 35$   $k_B$  (Ni) となり、空孔ジャンプ  $3.5$   $k_B$  に比べ桁大きい。この転位生成のエントロピーは発生頻度にして  $10^{13}(s^{-1})$  にも相当し、活性化エネルギーの温度依存性の考慮は極めて重要であると考えられる。また、表面からの転位生成過程に対して  $\Delta S$  と  $\Delta H$  の間に比例関係(MN rule)が成り立っていることも興味深い。

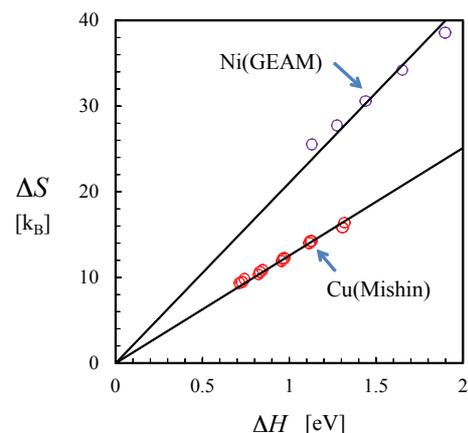


Fig. 1 Relation between activation entropy and enthalpy associated with heterogeneous dislocation nucleation.

### 3. 固相焼結メソシミュレーターの開発と固体酸化物形燃料電池への適用

#### 3.1 POTTS モンテカルロ法を用いた焼結シミュレーター概要

Potts モデルは、多数の立方格子で構成された3次元空間の各格子に整値(Q値)を与え、同じQ値を持つ隣り合う格子群を1つの結晶粒とみなし、異なるQ値を持つ格子間に存在する結晶粒界(あるいは表面)を数え上げることで、焼結体全体の過剰エネルギーを定める。焼結体微構造の時間発展は、古典的な固相焼結理論に基づき、粒成長(粒界移動)・表面拡散・粒界拡散による緻密化(空孔の発生・拡散・消滅)の3つの現象(キネティクス)に従うものとする[3]。これらの現象をある定めた頻度に従って発生させながら、モンテカルロ法により構造の時間発展を求める。

#### 3.2 固体酸化物形燃料電池の燃料極実構造変化予測

2次元FIB-SEM画像を元に3次元再構築されたNi-YSZ燃料極実構造[4]の構造変化を予測した。電極の製造条件と運転中の構造変化との関係を検討するため、異なる製造温度のサンプルを解析した(1400°C・1450°C sinterd model)。図2(左)に微構造変化(Ni相のみを表示)の様子を、図2(右)にNi平均結晶粒径と三相界面密度の時間変化を示す。粒径・三相界面密度ともに、初期において大きく変化した後、その後徐々に変化が小さくなりほぼ一定値に落ち着く。結晶粒径はおよそ25~40%増加、三相界面は30~50%の減少を示しており、その挙動だけでなく増加率・減少率ともに実験とよい一致を得た[5]。また、より高温で製造された構造(1450°C sinterd)がより粗大化しやすいこともわかる。このことは、製造段階で定まるYSZ相のサイズに、Niの焼結性が強く影響されていることを示唆している。本シミュレーターは、今後、様々な初期構造に適用することで、より性能劣化の少ない電極構造の製造指針を提示できる有用な工学ツールとなることを期待している。

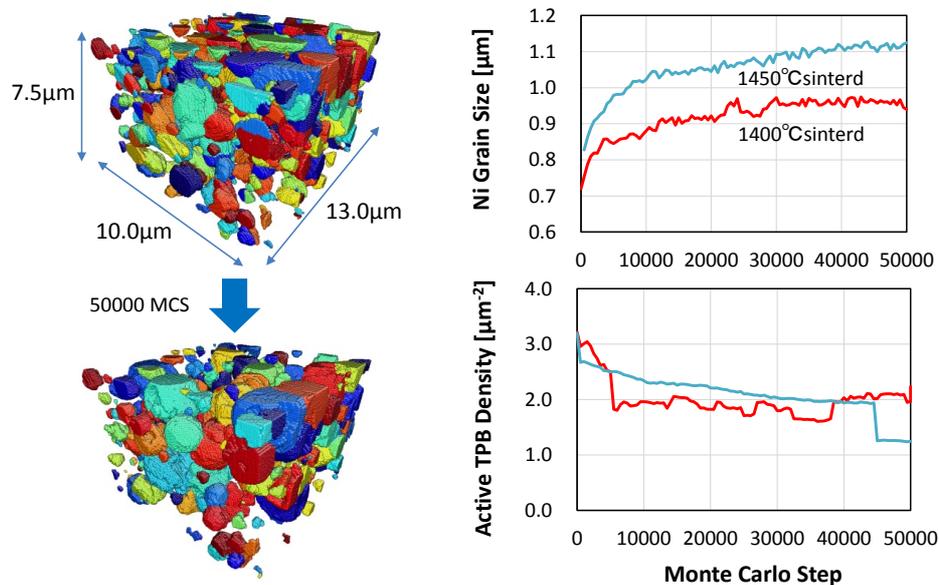


Fig. 2 (Left) Microstructural evolution of Ni-YSZ anode during 50000 MCS. (Right) Time evolution of Ni grain size and triple-phase boundary density.

#### 参考文献

- (1) T. Zhu, et. al, *Prog. Mater. Sci.* 55, 710 (2010)
- (2) S. Hara, et. al., *Phys. Rev. B*, 82, 184114 (2010)
- (3) V. Tikare et. al, *Comput. Mater. Sci.*, 48, 317-325 (2010)
- (4) H. Iwai et. al, *J. Power Sources.*, 195, 955-961 (2010)
- (5) G. J. Nelson et. al, *Acta Mater.*, 60, 3491-3500 (2012)