

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760087

研究課題名(和文) 固体中の欠陥ダイナミクスと劣化機構を発現する新しい分子計算モデリング

研究課題名(英文) Atomistic modeling toward the understanding of defect kinetics and degradation mechanism in solid systems

研究代表者

原 祥太郎 (Hara, Shotaro)

東京大学・生産技術研究所・特任講師

研究者番号：10401134

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、従来の分子動力学法の時間スケールでは追従できなかった、ゆっくりとした原子空孔拡散現象を解明可能とするレイイベント計算技術を開発した。開発した技術を固体酸化物形燃料電池の劣化現象と深く関連する電解質材料の自己拡散現象に展開し、電池の作動温度でのカチオン拡散の活性化パラメータの導出に成功した。また、得られた活性化パラメータをKinetic Monte Carlo法の入力値に用いることで、電解質中におけるカチオンの自己拡散係数を予測し、その妥当性を示した。

研究成果の概要(英文)：Long-term degradation processes in solid oxide fuel cell (SOFC) are mainly governed by the cation diffusion. However, the cation diffusion is a considerably slow process compared with the oxygen diffusion, such that a molecular dynamics is not generally suitable to predict the rate for the cation migration due to its limited time scale. In this work, we have investigated a vacancy-mediated cation diffusion in YSZ by utilizing metadynamics and Kinetic Monte Carlo method. Metadynamics simulations allow us to compute temperature-dependent activation free energy of cation migration in the typical experimental temperature range of SOFC. Beside, our Kinetic Monte Carlo simulations successfully provide a diffusion coefficient for Zr and Y in 8 mol% YSZ, which is in good agreement with an experimental result.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学、機械材料・材料力学

キーワード：計算物理 ナノ材料 材料強度 分子動力学 拡散 固体酸化物形燃料電池

## 1. 研究開始当初の背景

ナノ固体材料につきまとう経時劣化は、「原子スケールで生じる複雑な欠陥ダイナミクス」が色濃く反映された現象であるため、実験による詳細把握が難しい。そこで本研究は、クリーンエネルギー材料で発生する致命的な劣化現象を対象に、そのメカニズムを提供できる新しい分子計算技術の確立を目指す。本研究の特色は、計算モデリング技術の中に、「ダイナミクスの加速化法」を、より進化させた形で搭載する点にある。この技術によって、従来分子計算手法では観測できなかった実験温度下での格子欠陥挙動の知見獲得を実現する。

## 2. 研究の目的

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の長時間経時劣化課題として、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 電解質におけるドーパントイオンの偏析、クリープ変形、燃料極由来の不純物カチオンの固溶、空気極 / 燃料極界面近傍における中間相の生成などが広く知られている。こうした現象は、1700 K 程度にまで及ぶ高温焼結プロセスや 1273 K 程度での長時間作動中におけるカチオン拡散が色濃く反映された結果であり、そのメカニズム解明には、分子動力学法 (MD 法) を代表とした原子スケールでのダイナミクス解析が有用と考えられる。しかしながら、カチオン拡散はアニオン ( $O^{2-}$ ) 拡散と異なり、高温でもゆっくりとした時間スケールで進行するエネルギー障壁の高い現象であるため、MD 法ではその時間スケールの限界から現象の追跡が難しい。そのため現状では、カチオン拡散の速度論情報の獲得は実験に頼らざるを得ず、劣化現象は未だ不明な点が多い。そこで本研究では、YSZ 中のカチオン拡散係数を予測する原子スケールでのモデリング手法を提示する。まず、MD 法ではまれとなる現象の発生を扱うのに適したメタダイナミクス法をカチオン空孔のジャンプ機構へと適用し、SOFC 実験プロセス温度での活性化パラメータを導出する。つづいて、得られた活性化パラメータ

を Kinetic Monte Carlo (KMC) 法の入力値として用いることで、YSZ 中におけるカチオンの自己拡散係数を取得する。

## 3. 研究の方法

本研究では、カチオン拡散は、Kilo らの SIMS 実験による予測をもとに、空孔媒介によるものとした。この時、あるカチオン種  $i$  の隣接サイトへのジャンプ頻度  $R_i$  は、空孔ジャンプ過程が調和近似範囲内であれば、以下のアレニウスの式で記述できる。

$$R_i(T) = v_{0,i} \exp\left(-\frac{\Delta Q_{m,i}(T)}{k_B T}\right) \quad (1)$$

ここで、 $v_0$  は反応経路方向の振動数、 $\Delta Q_m$  は温度  $T$  に依存する活性化自由エネルギーである。調和近似範囲において、 $\Delta Q_m$  は、温度に依存しない活性化エンタルピー  $\Delta H_m$  と活性化エントロピー  $\Delta S_m$  を用いて、 $\Delta Q_m(T) = \Delta H_m - T\Delta S_m$  の関係をもち、ジャンプ頻度  $R_i(T)$  は、

$$R_i(T) = v_{0,i} \exp\left(\frac{\Delta S_{m,i}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{m,i}}{k_B T}\right) \quad (2)$$

と書き換えられる。YSZ におけるカチオンの  $R_i(T)$  は秒オーダーに及ぶため、分子動力学法 (MD) から  $R_i(T)$  を算出することは難しい。そこで本研究では、近年 Laio らによって提案された Metadynamics 法を用いて SOFC 作動温度での活性化自由エネルギー  $\Delta Q_m(T)$  を直接算出することで、 $\Delta H_m$  と  $\Delta S_m$  を求め、ジャンプ頻度  $R_i(T)$  を導出した。

YSZ 解析モデルは、蛍石型  $ZrO_2$  構造を  $5 \times 5 \times 5$  並べ、Zr 空孔を一つ導入した後、 $Y_2O_3$  のモル分率に応じた数の  $Y^{3+}$  に  $Zr^{4+}$  を置換し、さらに系全体の電気中性を保つだけの  $O^{2-}$  を取り除くことで作成した (1500 原子)。

Metadynamics 法では、元のポテンシャル場に正のバイアスポテンシャルを加えながら MD 計算を行うことで、現象の発生を加速化させる。ここで、YSZ 構造のオリジナルのポテンシャル場はクーロン力を含む Buckingham ポテンシャルで記述した。また、足し合わせるバイアスポテンシャルは、空孔とジャンプイオン間の距離を変数と

するガウス関数とした。

複数種のカチオンが存在する系での各カチオンの自己拡散係数を求めるために、本研究では Kinetic Monte Carlo 法を用いた。系のサイズは一辺 10 nm 程度とし、カチオンのみを立方晶格子に配置した(約 35000 カチオン)。カチオン空孔濃度  $C_V$  は、熱平衡状態を仮定し、 $C_V = \exp(-\Delta Q_f/k_B T)$  に従うものとした。ここで  $\Delta Q_f$  は、空孔形成自由エネルギーであり、 $\Delta Q_f(T) = \Delta H_f - T\Delta S_f$  から試行温度ごとに  $C_V$  を決定した。本研究では  $\Delta H_f = 1.1$  eV、 $\Delta S_f = 1.8$   $k_B$  とした。また、各カチオン配置での空孔ジャンプ頻度は、Metadynamics 法で算出したカチオン種ごとの  $R_i(T)$  から決定した。

自己拡散係数  $D(T)$  は、平均二乗変位 (MSD) を用いて  $MSD = 6Dt$  の関係から算出した。MSD は、初期状態とある時刻  $t$  での原子座標を用いて、次式で定義される。

$$MSD = \frac{1}{n_i} \sum_j^n |r_j(t) - r_j(0)|^2 \quad (3)$$

ここで、 $n_i$  は系内の  $i$  種のカチオン数、 $r_j(t)$  は  $j$  番目原子の時刻  $t$  での座標を示す。本研究では、1273~1700 K の温度領域について、 $10^9$  回の空孔ジャンプを試行し、自己拡散係数  $D$  を導出した。

## 4. 研究成果

### (1) カチオンジャンプの活性化パラメータ

図 1 に Metadynamics 法から算出した 8YSZ 中における Y, Zr イオンジャンプの活性化自由エネルギー  $Q_m$  の温度依存性を示す。Metadynamics 法により SOFC プロセス環境温度での  $Q_m$  が取得可能となり、本温度域では、 $T$  の上昇とともに  $Q_m$  がほぼ直線的に減少する。

図 1 の直線を 0 K に外挿した値から活性化エンタルピー  $H_m$  が、また図 1 の直線の傾きから活性化エントロピー  $S_m$  が算出できる。同手順を 8YSZ 中の La, Sr, Ca, Ni イオンジャンプにも適用した。結果を表 1 に示す。隣接空孔サイトへのジャンプ頻度は、カチオン種により大きく異なり、

価数が大きいほど  $H_m$  は大きくなった。また、ジャンプ頻度は  $Ni > Ca > Sr > La > Y > Zr$  の順となり、Y, Zr に比べ不純物イオンの方がジャンプ頻度は高く、例えば 1500K では、最もゆっくりな Zr が  $R=1$   $s^{-1}$  に対し Ni は  $R=10^6$   $s^{-1}$  程度となりおよそ  $10^6$  もの違いがあることがわかった。

活性化エントロピー  $S_m$  はおよそ  $3.5\sim 8$   $k_B$  となり、この値は金属 ( $2\sim 3$   $k_B$ ) に比べ  $2\sim 3$  倍程度大きな値となった。式(2)からもわかるように  $S_m$  はジャンプ頻度に指数関数的に影響を及ぼす。よって、頻度算出においてその効果は決して無視できないものと考えられる。また、 $H_m$  が大きいほど  $S_m$  も大きくなり、 $H_m$  と  $S_m$  との間にはおよそその比例関係が成り立つこともわかった。すなわち、 $H_m$  が大きくなればなるほど頻度は指数関数的に減少する一方、 $S_m$  も大きくなり頻度減少を相殺する効果をもつ。

### (2) YSZ バルク中のカチオン拡散係数

図 2 に KMC 法から得た 8YSZ 中の Zr の自己拡散係数  $D(Zr)$  のアレニウスプロットを示す。およそ空孔形成エネルギーが  $\Delta H_f = 1.1$  eV、空孔濃度にして  $10^{-3}\sim 10^{-4}$  程度の時、Chien らの実験データとよく一致した。一方、空孔濃度は同じながら活性化エネルギーの温度依存性を無視した場合 ( $S_m=0$ )、 $D(Zr)$  は  $10^4$  程度も低く見積られてしまうことから、 $S_m$  を考慮する重要性がわかる。

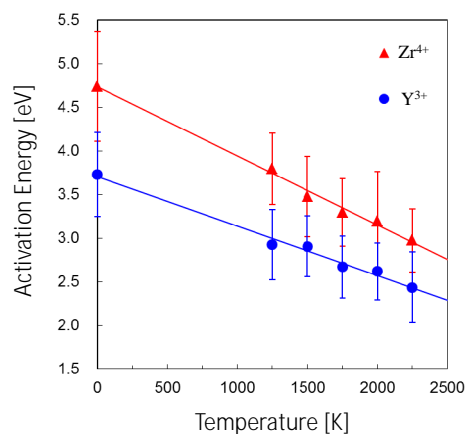


図 1 活性化エネルギーの温度依存性

表 1. 導出した活性化パラメータ

Cation	$H_m$ [eV]	$S_m$ [ $k_B$ ]
Zr <sup>4+</sup>	4.74	7.91
Y <sup>3+</sup>	3.73	5.46
La <sup>3+</sup>	3.67	5.99
Sr <sup>2+</sup>	2.17	4.15
Ca <sup>2+</sup>	2.13	4.34
Ni <sup>2+</sup>	1.94	3.75

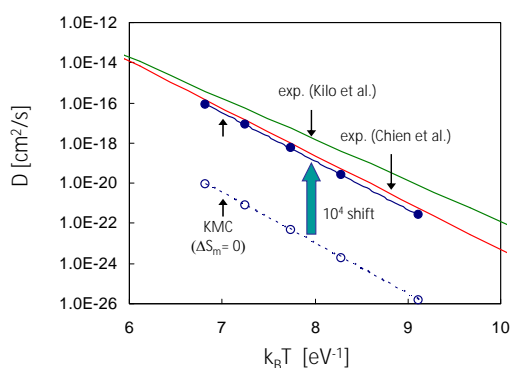


図 2. 8YSZ の Zr の自己拡散係数

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. 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, (査読有) vol. 57, No. 1 (2013) pp.2857-2863.

### 〔学会発表〕(計 15 件)

1. 原祥太郎, 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・メソスケール解析, 日本コンピューター化学会 2013 秋季年会, 九州大学, 2013 年 10 月 18 日 (招待).
2. S. Hara, S. Izumi and S. Sakai, "Atomistic study on self-diffusion properties of cation in yttria-stabilized zirconia", ISSM SOFC 2013, The University of Tokyo, Tokyo, March 11, 2013.
3. 原祥太郎, 四方健太郎, 鹿園直毅, 泉聡志, 酒井信介, 固体酸化物形燃料電池燃料極の構造変化に関するナノ・メソスケール解析, 日本機械学会第 4 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 北九州国際会議上, 2012 年 10 月 22 日.
4. S. Hara, S. Izumi, S. Sakai, "Activation entropy and compensation rule for defect migration and nucleation: an atomistic

study", International Conference Multiscale Materials Modeling MMM2012, Singapore SINGAPORE, October 16, 2012.

5. S. Hara, H. Kimura, S. Izumi and S. Sakai, "Atomistic study on cation diffusion of electrolyte in solid oxide fuel cell", International Conference on Electronic Materials (IUMRS-IUMRS 2012), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, September 23, 2012.
6. 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, 固体中の欠陥挙動を支配する活性化パラメータ間の関係性の検討, 第 17 回分子動力学シンポジウム, 東京大学生産技術研究所, 2012 年 6 月 5 日.
7. 田中雅浩, 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, 高温クリープボイド発生機構解明に向けた Fe 粒界拡散の KMC モデリング, 第 17 回分子動力学シンポジウム, 東京大学生産技術研究所, 2012 年 6 月 5 日.
8. 原祥太郎, 木村浩明, 泉聡志, 酒井信介, YSZ 中のカチオンモビリティに関する原子スケール解析, 第 85 回 SOFC 研究会, 笹川記念会館, 2011 年 12 月 12 日.
9. S. Hara, H. Kimura, S. Izumi, S. Sakai, "Atomistic modeling of cation and anion migration in yttria-stabilized zirconia", 2011 Fall MRS meeting, Boston USA, November 28, 2011.
10. 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, 固体酸化物形燃料電池用材料における陽イオン拡散の原子シミュレーション, 第 24 回計算力学講演会, 岡山大学, 2011 年 10 月 8 日.
11. 木村浩明, 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, SOFC 電解質における酸素イオンの拡散過程の原子シミュレーション, 第 3 回マイクロナノ工学シンポジウム, タワーホール船堀, 2011 年 9 月 26 日.
12. 原祥太郎, 木村浩明, 泉聡志, 酒井信介, 固体酸化物形燃料電池用電解質材料におけるイオン輸送に関する原子スケールモデリング, 第 3 回マイクロナノ工学シンポジウム, タワーホール船堀, 2011 年 9 月 26 日.
13. 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, 空孔拡散挙動と温度・応力場に依存した活性化パラメータとの相関評価, 第 16 回分子動力学シンポジウム, 大阪大学, 2011 年 5 月 23 日.
14. 稲葉翔, 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, SOFC 燃料極中における Ni-ガス系の分子動力学ポテンシャルの開発, 第 16 回分子動力学シンポジウム, 大阪大学, 2011 年 5 月 23 日.
15. 木村浩明, 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, SOFC 電解質における酸素イオンの拡散過程の原子シミュレーション, 第 16 回分子動力学シンポジウム, 大阪大学, 2011 年 5 月 23 日.

〔その他〕

1. 2012 年度日本材料学会第 17 回分子動力学シンポジウム一般部門優秀講演賞受賞

6. 研究組織

(1)研究代表者

原 祥太郎 (HARA SHOTARO)

東京大学・生産技術研究所・特任講師

研究者番号：10401134

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし