

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06629

研究課題名(和文) 固体酸化物形燃料電池の設計を可能とする双方向マルチスケールシミュレータの開発

研究課題名(英文) Development of An Interactive Multi-scale Simulator for Designing Solid Oxide Fuel

研究代表者

許 競翔 (XU, JINGXIANG)

東北大学・金属材料研究所・特任助教

研究者番号：00779746

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体酸化物形燃料電池の電極材料を理論的設計するために、作動中の電極材料における双方向マルチスケール現象を解明可能なシミュレータの開発及び化学反応による電極材料であるNiのサーメット材料の亀裂生成プロセスを解明する研究を行った。開発したシミュレータにより、YSZにおいて、イットリア濃度の増加による酸素空孔が増加することで、応力集中が発生しやすくなり、塑性変形しやすくなることを明らかにした。また、水分子の水蒸気における水分子がNiの表面に解離反応より、表面部分は圧縮応力が発生し、多結晶Niは積層欠陥が生成しやすくなることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this research, to theoretically design the electrode of a solid oxide fuel cell, we developed a simulator capable of elucidating interactive multi-scale phenomena in the electrode during the operation and investigated the crack generation process of Ni based cermet electrode by chemical reaction. Using the developed simulator, we found that increasing the yttria concentration leads to the increase in the oxygen vacancies in YSZ, resulting in the stress concentration. Thus, the plastic deformation is easy to occur. In addition, we found that the dissociation of water molecule occurs on the Ni surface and the compressive stress was generated on the surface, which accelerates the generation of stacking fault in the surface of the polycrystalline Ni substrate.

研究分野：計算科学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 分子動力学法 破壊プロセス

1. 研究開始当初の背景

近年、高い発電効率を実現可能な固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の普及が強く望まれている。現状では、SOFC の作動中における界面での電極反応及び多孔質の変化 (凝集・亀裂) によって、不可逆な損失が発生し、SOFC の効率が低下する問題点があるため、SOFC の普及が困難である。このような問題を迅速に解決するには、SOFC の電極表面で起こる化学反応の挙動及び多孔質構造の変化プロセスを詳細に解析し理解する必要がある。研究代表者はこれまで分子動力学シミュレーションを用い、多孔質構造の影響を考慮可能な多粒子モデリング手法と多孔質シタリングシミュレータの開発の研究を行ってきた。しかし、SOFC の電極特性は、互いに影響しあうナノスケールの界面での電極反応とマイクロスケールの多孔質構造の亀裂が複雑に絡み合った現象から大きな影響を受ける。このような双方向マルチスケール現象を解明するのは SOFC の普及に対して重要である。しかし、このような双方向マルチスケール現象はまだ解明されていないのが、研究開始当初の現状であった。

2. 研究の目的

上記の現状を踏まえて、作動中の SOFC の電極材料における双方向マルチスケール現象を解明可能なシミュレータを開発し、双方向に影響している各スケールでの現象及び化学反応による電極材料の亀裂生成プロセスを解明することを目的とした。

3. 研究の方法

SOFC の電極材料において、ナノスケールでの化学反応がマイクロスケールの多孔質構造の亀裂プロセスに与える影響を解明するために、作動中の化学反応プロセスおよびその反応を伴う亀裂生成プロセスを解析すべく、上記の目的をメインに分子動力学法を用いて研究を行った。

4. 研究成果

SOFC の電極材料において、ナノスケールでの化学反応がマイクロスケールの多孔質構造に与える影響を解明するために、これまで開発済みの MPI 並列による化学反応が扱える分子動力学シミュレータを発展させ、ナノスケールでの化学反応に伴うマイクロスケールでの多孔質構造の変化を解明可能な双方向シミュレータを開発した。

このシミュレータを用い、SOFC の電極材料である Ni/YSZ 多孔質構造の YSZ の塑性変形プロセスについて研究を行った。SOFC の燃料極材料である Ni/YSZ には、高温作動中で燃料極に亀裂が発生する問題がある。そこで、本研究では、Ni/YSZ 材料における Y_2O_3 の濃度が YSZ の機械特性及び破壊生成プロセスに与える影響を検討した。YSZ を表すために、力場には ReaxFF を用いた。ここで、YSZ

のポテンシャルパラメータを決定するために、第一原理計算で得られた相互作用ポテンシャルにフィッティングした。計算モデルとして、 Y_2O_3 の濃度を 9 mol% と 15 mol% とした約 12 万原子で構成される表面モデルを作成した。まず、第一原理計算を活用して決定したポテンシャルパラメータを用いて、 Y_2O_3 の濃度を変化し、ヤング率及び強度を計算した。その結果は Fig.1 に示す。 Y_2O_3 濃度の変化により、ヤング率はほぼ変化せずに強度が減少した。この変化傾向は実験の結果と一致して

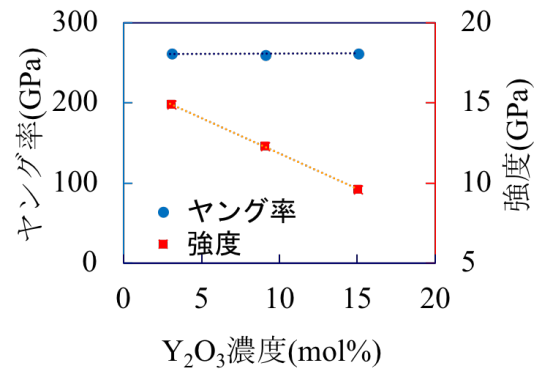


Fig. 1 ヤング率と強度の Y_2O_3 の濃度の依存性

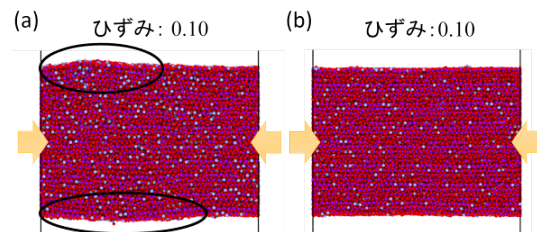


Fig. 2 Y_2O_3 の濃度を (a) 15 mol% と (b) 9 mol% の YSZ モデルの圧縮計算のスナップショット. (赤: O, 紫: Zr, 水色: Y)

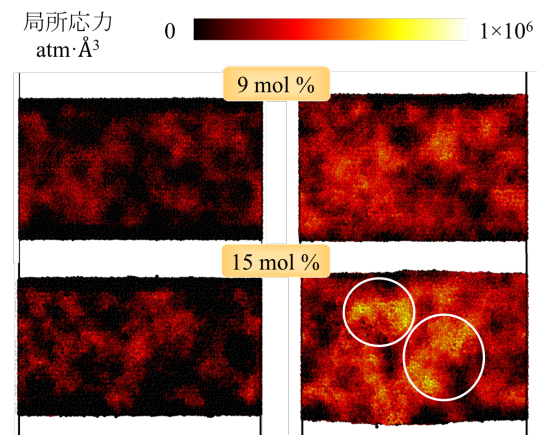


Fig. 3 Y_2O_3 の濃度を 9 mol% と 15 mol% の YSZ モデルの初期状態 (左) と塑性変形前 (右) の局所応力のスナップショット.

いる。この結果から、我々が決めた力場は YSZ の機械特性をよく再現できることが分かった。次に、 Y_2O_3 の濃度が YSZ 破壊プロセスに与える影響を調べるために、YSZ の濃度を 9 mol% と 15 mol% とした YSZ モデルの圧縮計算シミュレーションを行った。圧縮計算の結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) より、15 mol% の YSZ モデルでは、圧縮計算により歪み 0.10 の時に表面が荒くなり、表面構造が変化し塑性変形したことが確認された (Fig. 2(a) の丸)。一方、9 mol% の YSZ モデルでは、同じ歪み 0.10 でも表面構造に大きな変化が確認されなかった。以上より、 Y_2O_3 濃度が 15 mol% の場合において、塑性変形がしやすいことがわかった。そのメカニズムを調べるために、局所応力を解析した。その結果を Fig. 3 に示す。圧縮する前に、2 つのモデルにおいてほぼ同じの応力分布を示した (Fig. 3 の左)。塑性変形の前に、15 mol% の YSZ モデルにおいて、応力集中が確認された (Fig. 3 の右)。これにより、塑性変形が発生しやすくなると考えられる。次に、応力集中のメカニズムを解明するために、YSZ 表面構造における酸素空孔の分布を調べた結果、圧縮により、酸素空孔がある箇所に応力集中が発生しやすいことを明らかにした。また、 Y_2O_3 濃度が高い時、酸素空孔が多いため、応力が大きくなることわかった。以上の結果から、 Y_2O_3 濃度の増加により酸素空孔が増加することで、応力集中が発生しやすくなり、塑性変形しやすくなることを明らかにした。

次に、本プロジェクトで開発したシミュレータを用い、水蒸気において、SOFC の電極材料である Ni/YSZ 多孔質構造の多結晶 Ni の塑性変形の研究を行った。SOFC の作動中において、燃料中の水蒸気の量によりその亀裂の発生しやすいさが異なる。その水蒸気が Ni/YSZ の塑性変形と亀裂生成に与える影響を検討した。水蒸気と Ni の化学反応を考慮するため、化学反応を扱える ReaxFF ポテンシャルを用いた。計算モデルとして、ポロノイアルゴリズムを用いて、平均粒径が 14nm である多結晶 Ni 表面モデルを作成した。化学反応を促進するために、多結晶モデル上に現実の水蒸気の 100 倍に相当する分圧の H_2O をランダムに配置した。各モデルにおいて、原子数は約 200 万原子とした。そして、水蒸気環境と真空モデルに対して分子動力学シミュレーションによる引張計算を行い、結晶構造と応力を比較検討した。水蒸気が多結晶 Ni の破壊プロセスに与える影響を調べるために、水蒸気環境中と真空中における多結晶 Ni の引張計算シミュレーションを行った。引張計算の結果を Fig. 4(a) と (b) に示す。Fig. 4(a) より、 H_2O で満たしたモデルでは、歪み 0.033 の時に積層欠陥が生成したことが確認された。一方、 H_2O で満たしていないモデルでは、同じ歪み 0.033 でも多結晶構造に大きな変化が確認されていない (Fig. 4(b))。次に、水蒸気環境において、Ni 表面末端の変化及び歪み 0.033

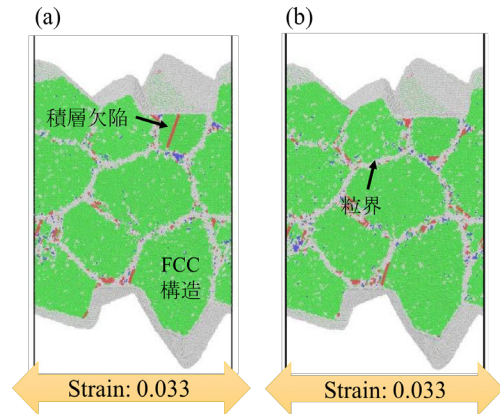


Fig. 4(a)水蒸気中と(b)真空中において、引張り計算により歪み 0.033 の時の多結晶 Ni のスナップショット。(水分子：非表示)

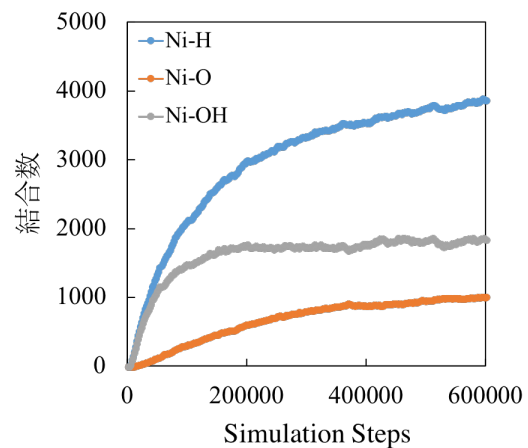


Fig. 5 水蒸気中において、Ni 表面末端 (Ni-H、Ni-O、Ni-OH) の時間変化。

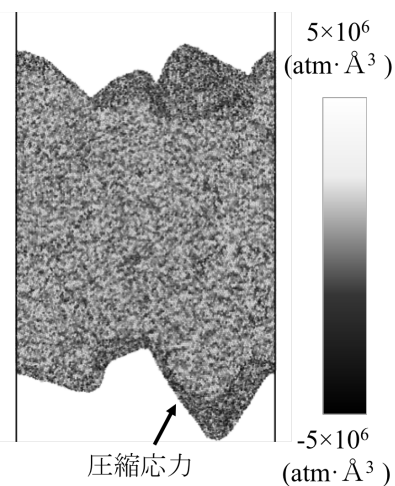


Fig. 6 水蒸気中において、歪み 0.033 の時の局所応力分布。

の時に局所応力を詳細に解析した結果を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。Fig. 5 より、最初に Ni-H と Ni-OH 結合の数が増加し、その後、Ni-

H結合の数が増え続け、Ni-O結合の数が増えはじめ、Ni-OHの数がある程度安定になった。この結果から、水分子がNi表面上において、解離反応を起こっていることが分かった。Fig.6で示す局所応力分布において負の数と正の数は圧縮応力と引張応力を表す。Fig.6より、水蒸気環境の場合、Ni表面では強い圧縮応力が発生していることが確認された。一方、H₂Oを含まないモデルではNi表面でこのような強い圧縮応力は確認されていない。水蒸気中における表面の強い圧縮応力の生成メカニズムを解明するために、引張計算中の各原子間の相互作用を解析した。その結果、水蒸気との反応による電荷移動によってクーロン力が強まり、圧縮応力が発生したことを明らかにした。そのため、Fig.4(a)のように、表面付近のところから積層欠陥を生成したと考えられる。以上の結果より、H₂Oと多結晶Niの表面の反応による電荷移動によって、表面部分は圧縮応力が発生し、多結晶Niは積層欠陥が生成しやすくなることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Jingxiang Xu, Yuji Higuchi, Nobuki Ozawa, Kazuhisa Sato, Toshiyuki Hashida and Momoji Kubo

“Parallel Large-Scale Molecular Dynamics Simulation Opens New Perspective to Clarify the Effect of Porous Structure on Sintering Process of Ni/YSZ Multi-Particles”
ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 31816-31824

[学会発表] (計 8 件)

① 許 競翔、尾澤 伸樹、久保 百司
「大規模分子動力学を用いた固体酸化物形燃料電池燃料極の塑性変形に関する検討」

『日本金属学会 2018 年春期講演大会』、千葉、2018 年 3 月 19~21 日

② 許 競翔、尾澤 伸樹、久保 百司
「大規模分子動力学を用いた固体酸化物形燃料電池燃料極の亀裂生成プロセスに関する検討」

『第 120 回触媒討論会』、松山、2017 年 9 月 12~14 日

③ 許 競翔、尾澤 伸樹、久保 百司
「大規模分子動力学を用いた固体酸化物形燃料電池における水蒸気が Ni 多結晶の塑性変形に及ぼす効果」

『日本金属学会 2017 年秋期講演大会』、札幌、2017 年 9 月 6~8 日

④ 許 競翔、樋口 祐次、尾澤 伸樹、久保 百司

「計算科学シミュレーションによる固体酸化物形燃料電池の Ni/YSZ 燃料極における破壊

メカニズムの検討」

『日本コンピュータ化学会 2017 年春季年会』、東京、2017 年 6 月 8~9 日

⑤ Jingxiang Xu, Yuji Higuchi, Nobuki Ozawa, and Momoji Kubo

“Large-Scale Molecular Dynamics Simulation on Fracture Properties of Ni Anode for Highly Durable Solid Oxide Fuel Cell”

2017 MRS Spring Meeting & Exhibit, Phoenix, Arizona, USA (April 17-21, 2017)

⑥ 許 競翔、樋口 祐次、尾澤 伸樹、久保 百司

「大規模分子動力学法を用いた固体酸化物形燃料電池のアノードにおける破壊メカニズムの検討」

『電気化学会第 84 回大会』、東京、2017 年 3 月 25~27 日

⑦ 許 競翔、樋口 祐次、尾澤 伸樹、久保 百司

「大規模分子動力学法による固体酸化物形燃料電池における Ni 多結晶の破壊プロセスの検討」

『第 30 回分子シミュレーション討論会』、大阪、2016 年 11 月 30~12 月 2 日

⑧ 許 競翔、樋口 祐次、尾澤 伸樹、久保 百司

「固体酸化物形燃料電池の燃料極における破壊特性に関する大規模分子動力学シミュレーション」

『第 118 回触媒討論会』、盛岡、2016 年 9 月 21~23 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

該当なし

○取得状況 (計 0 件)

該当なし

[その他]

ホームページ等

<http://jingxiangxu.weebly.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

許 競翔 (XU Jingxiang)

東北大学・金属材料研究所・特任助教

研究者番号：00779746

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし