

分子動力学法による SOFC 材料設計

Design of SOFC Materials with Molecular Dynamics Method

技 術 本 部 石 原 伸 夫^{*1} 森 一 剛^{*2}
泉 順^{*3} 岡 伸 樹^{*4}

固体電解質型燃料電池 (SOFC) 材料及び機能性材料の開発において、理論的な材料設計と解析が求められている。SOFC に使用されるインタコネクタでは、熱膨張と還元膨張の制御が必要である。従来、熱膨張は経験的に制御され、還元膨張は測定的に確認され、材料設計の知見も十分でなかった。一方、幾つかのシミュレーション法があり、分子動力学法 (MD) はその一つである。セラミックスでは、わずかに数元素に対する計算しか信頼性がなく、MD の応用は制限されていた。そこで MD に使用される幾つかの元素のポテンシャル関数開発を行い、インタコネクタに使用されるクロム系ペロブスカイト材料の熱膨張と還元膨張を予測した。

Theory-based materials design and analytical methods are now desired for the development of solid oxide fuel cell (SOFC) materials and other functions. The inter-connector design of SOFC requires the control of thermal expansion and the expansion in a reducing atmosphere. The former have been controlled with empirical knowledge. The later have been confirmed by measuring the sample scale in a reducing atmosphere, and there is not enough empirical knowledge for material design. However, several-simulation methods are now under development, and the molecular dynamics method (MD) is one of them. The application of MD has been restricted because the calculation for the materials composed of the limited elements had been reliable about ceramics. Therefore the potential functions for some elements used in MD were developed in this study. The new method enabled thermal expansion and the expansion in reducing atmosphere in a perovskite type chromite inter-connector to be predicted using MD.

1. ま え が き

機能性材料の開発においては、目的に合致した物性を幾つか同時に達成するために、組成比の検討などで多くの時間を費やすことになる。セラミックスの材料開発は、主に経験的な知見による判断と実験による確認の繰返しによって行われてきた。しかし、妥当な物性を得るためには、試験材料の合成に熟練を要することが多く、また、材料の高度化に伴い、材料の成分数も多くなっている。したがって、新材料開発には今後更に多くの開発時間と費用を要すると予想される。固体電解質型燃料電池 (SOFC) 開発においても、幾つかの新材料を開発あるいは開発中である。その中でも、インタコネクタと呼ばれるセラミックス材料は、今後も改良の余地がある材料である。

一方、計算によって材料の物性を予測し、それを設計に利用しようとする試みは古くからあった。今回、開発を行った分子動力学 (MD) 法も計算手法の一つである。しかし、計算時間が膨大なため、なかなか実用に至らなかった。また、有機系の一部を除いて、元素の種類、組合せが非常に多いため、統一的なモデル化が困難であった。計算時間の壁は計算機の発達とともに徐々に破られつつある。そこで今回、セラミックス材料のモデル化を試み、インタコネクタの物性予測に成功した⁽¹⁾⁽²⁾。

2. 分子動力学法について

2.1 分子動力学法の基本原理

MD 法の概念は、以下のようなものである。

- ① 材料を構成する原子、分子を粒子として取扱う。
- ② それぞれの粒子間の相互作用を定義する。
- ③ 各粒子に働く力を計算する。
- ④ 運動方程式を解いて粒子を動かす。
- ⑤ 粒子の位置、速度、相互作用力から物理量を決定する。

例えば、物が膨張するということは、構成する原子、分子の間隔が広がった結果であるので、粒子の位置から物理量を対応させることができる。温度は、粒子の運動量で表される物理量である。また、食塩水中を電流が流れるということは、水中に溶けているイオンが移動する現象であるので、イオンの移動速度を計算すれば、食塩水の電気伝導度が解けることになる。しかし、実際の現象はアボガドロ数 ($= 6 \times 10^{23}$ 個) レベルの原子、分子の現象であるため、計算したミクロな結果をマクロな現象に対応させなくてはならない。また、粒子間の相互作用を妥当な計算速度と精度で MD 計算に取入れるのは非常に困難である。したがって、原理的に可能であっても MD 法の利用が限られている。

2.2 MD 法の現状

材料も多岐にわたり、それぞれに対する MD 法の現状も異なってくる。

有機材料は、構成する主な元素が炭素、水素、酸素、窒素、塩素などであり、元素種が限られている。また、高分子、たん白質などを除けば、一つの分子を構成する原子数は 10~100 個レベルである。したがって、計算の速度・精度共十分あり、解析手法としては実験と並んで一般的に使用されている。計算機の進歩とともに、高分子、たん白質などの計算技術も積極的に開発されつつある。

金属材料は、材料の中では大きく遅れている。金属では一つの原子の影響が長距離に及ぶため、相互作用のモデル化が難しい。現状では、純金属の計算は行われているが、合金では工学的に実用レベルでない。

セラミックスなどに代表される金属酸化物は、金属材料より少しだけ実用に近い。SOFC の材料もこれに当る。ほとんどの元素が材料となるが、一つの原子の影響が離れた原子に与える影響は、金属に比べて小さい。したがって、粒子間の相互作用を 1 対 1 で考慮した (2 体相互作用) だけでも妥当な精度が出る場合も多い。

*1 高砂研究所化学研究室

*2 高砂研究所化学研究室主務

*3 長崎研究所化学研究室主査

*4 長崎研究所化学研究室

例えば次のような場合である。

原子 A, B, C があり, 原子 A に働く力を計算する場合を想定する。本来なら, 原子 A と原子 B 間の相互作用は, 近傍に原子 C が存在することによって動的に変化する。原子 A と原子 B 間の相互作用と原子 A と原子 C 間の相互作用に加え, 相互作用自体も変化することを考慮すべきである。これをある程度正確に求めることは原理的に可能であるが, 量子力学的な計算を必要とし, 計算量が膨大になる。したがって, 2 体相互作用だけを考慮した古典的モデルも広く研究されている。この最もシンプルなモデルで計算できる目安は, 大きさを数 nm 程度, 時間で 100 ps 程度が限界である。

さらに, 結晶性金属酸化物の 2 体相互作用に限定しても, 実際に計算できる元素は非常に限られている。信頼性のある対象元素種は限られており, シリコン, アルミニウム, マグネシウム, リンなどの幾つかである。また, それぞれを組合せた場合の精度は保証されていない。

こうした状況では, セラミックスの MD 計算も限られた元素種から構成され, しかも, 既知の材料の物性を再現することにとどまることが多かった。そこで, 今回, 実際に SOFC インタコネクタ材の計算のために相互作用式 (ポテンシャル) を見直し, MD の適用範囲を拡張した。

3. 計算方法及び結果

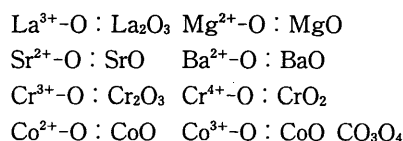
3.1 計算条件

計算は, 河村が開発した MD ソフト MXDORTO⁽³⁾を用いて行った。原子間ポテンシャルは, 後で述べる Morse 型ポテンシャルで独自のパラメータを用いた。粒子数はすべての計算で 360 個である。粒子の運動制御には Verlet 法を用い, 時間刻みは 2.0 fs で行った。また, 粒子数, 温度, 圧力一定の NTP アンサンブルで, 温度, 圧力共スケリング法で制御した。

3.2 ポテンシャルの開発

以下のフローで開発を行った。

(1) 単一成分系での正確なポテンシャル開発



- 結晶の原子位置 0.1 Å レベルでの一致
- 熱膨張係数 10^{-6} 以下での一致
- 格子定数・密度を 1 % レベルで一致

↓

(2) 多成分系での検証 (熱膨張)

↓

(3) 未知化合物の物性予測

ポテンシャル関数は, 理論的に厳密な量子論的ポテンシャルが学会の研究の対象になりつつあるが, 実材料では遷移金属, ランタノイドを含む場合が多く, これらの取扱いをしなければならない。そこで, 計算速度も現実的な古典的 2 体間ポテンシャルを選定した。2 体間ポテンシャルとしては, 式(1), (2)が代表的であるが, インタコネクタに使用される遷移金属, ランタノイドでの設計に十分な成功例はない。

Buckingham :

$$E_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} b \cdot \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r_{ij}}{\rho}\right) \quad (1)$$

BMH :

$$E_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} b \cdot \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2)$$

ここで,

σ_i, σ_j : 元素のパラメータ

z_i, z_j : 原子 i, j の電荷

r_{ij} : 原子間距離

A_{ij} : 元素間のパラメータ

C_{ij} : 元素間のパラメータ

e : 電気素量

b, ρ : 定数

そこで, パラメータ数は多くなるが, より厳密な記述ができる式(3)の関数を使用することにした。

Morse 型 :

$$E_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0 (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} - D_{ij} \{ \exp[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] - 2 \exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] \} \quad (3)$$

ここで,

a_i, a_j : 元素ごとのパラメータ

b_i, b_j : 元素ごとのパラメータ

c_i, c_j : 元素ごとのパラメータ

D_{ij} : 元素間のパラメータ

β_{ij} : 元素間のパラメータ

f_0 : 定数

3.3 還元膨張の計算

熱膨張の計算は, 温度を変化させたときの結晶の格子定数変化から算出できるが, 現状の MD 法では還元膨張を直接取扱うことはできない。しかし, 還元膨張は酸素欠損によるもので一部の材料については, ドープ量の電荷分の酸素が欠損することが実験的に示唆されている⁽⁴⁾。そこで, 図 1 に示すモデルを仮定して算出した。対象となるセラミックスは, 電子導電性を確保するために, 価数の異なる元素をドープしている。基本組成となる LaCrO_3 は, ペロブスカイト型構造を採っており, La は A サイトに, Cr は B サイトに位置する。

還元前

- ① +3 価の La の位置に +2 価の Sr をドープする。
- ② 近接の Cr の価数を +3 価から +4 価にして電荷バランスをとる。
- ③ 格子定数と熱膨張を計算する。

還元後

- ① ドープ位置付近の酸素原子を抜出す。
- ② その周囲の Cr の電荷を元に戻して釣り合わせる。
- ③ 以上をすべての Cr が +3 価になるまで繰返す。
- ④ 格子定数変化から, 還元膨張率を推定する。

3.4 計算結果

(1) 熱膨張

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ (LSC) 及び $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (LCM) における室温 ~ 1000°C での熱膨張率計算結果を図 2 に示す。Sr, Mg をドープするに従って熱膨張率が増加する傾向は再現されており, 相対誤差は 5 % 程度である。LSC の実測で, ドープ量 12 % 付近から熱膨張率の増加傾向が変化するのは, 微小な相転移が原因となっているが, この計算では再現されていない。

相転移に合わせてポテンシャルを作成し, LSC について計算し

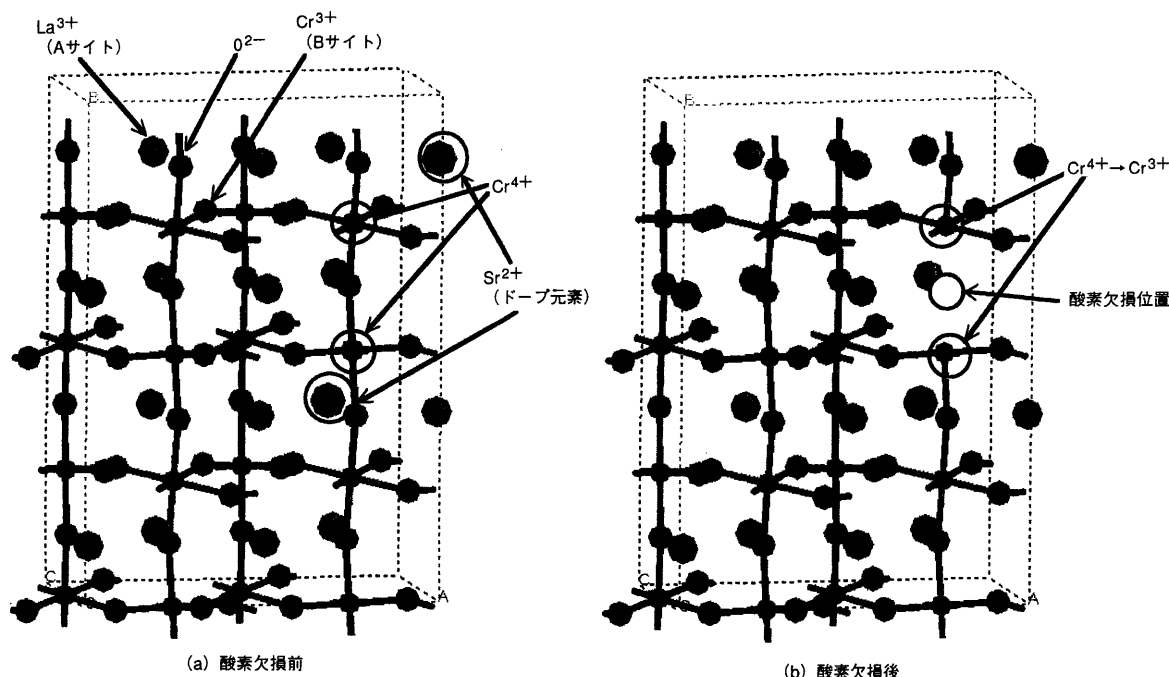


図1 還元膨張シミュレーションモデル インタコネクタのペロブスカイト型結晶構造と還元膨張時の計算モデルを示す。
Model for simulation of expansion in reducing atmosphere

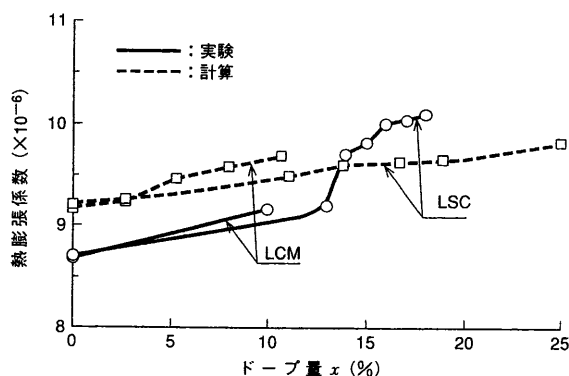


図2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ (LSC) 及び $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (LCM) の熱膨張 ドープ量と熱膨張係数 (300~1300 K の平均) の関係を示す。
Thermal expansion of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ (LSC) and $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (LCM)

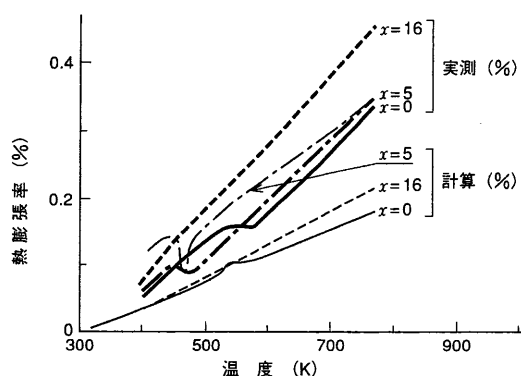


図3 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ (LSC) の熱膨張と相転移 相転移温度は Sr ドープとともに低下する。
Thermal expansion and phase transition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ (LSC)

た結果を図3に示す。Sr ドープ量の増加に伴い、相転移点が低下し、16%ドープ時に消失することも表れている。ただし、熱膨張率は実測と乖(かい)離しており、はん用性の高いポテンシャルの開発が望まれる。

また、熱膨張を再現したポテンシャルを使用した LSC の密度の計算では、真密度に対して1%程度の誤差に収まっている。インタコネクタの製造は、ガスを完全に隔離するため、真密度に対し95%以上を目安に行っているが、新規材料の真密度をあらかじめ計算で予測できれば、材料の焼成状態を判断する一つの基準となる。

(2) 還元膨張

還元膨張についての計算結果を図4に示す。Sr, Mg をドープするに従って還元膨張率が増加する傾向は再現されており、誤差は絶対値で0.03%程度である。さらに、Sr と Mg では、同じドープ量のときの還元膨張は2倍の差があるが、計算も材料間の違いを良く表している。

MD 法の計算は還元現象を直接取扱ってはならず、あくまで

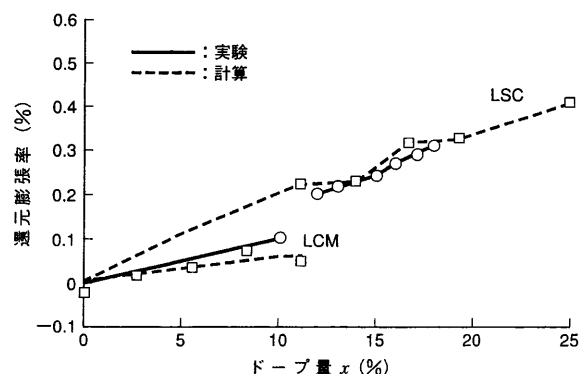


図4 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ (LSC) 及び $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (LCM) の還元膨張 還元膨張率は室温での値、計算は酸素欠損モデルによる推算値を示す。
Expansion of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ (LSC) and $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (LCM) in reducing atmosphere

も、価数の異なるイオンのドープ量に応じて酸素が欠損したと仮定したものである。また、古典的な2体間ポテンシャルでは、

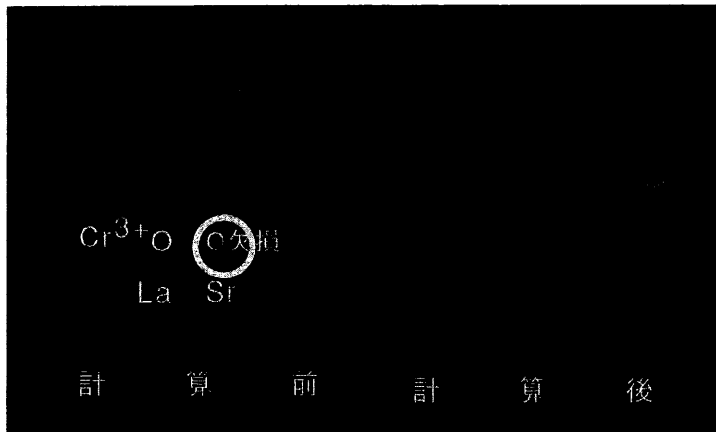


図5 還元膨張時のLSC結晶構造変化 Srを16%ドープしたLSCにおける酸素欠損導入直後と安定時の結晶構造変化を示す。
Structural change of LSC while expansion in reducing atmosphere

複合酸化物系及び欠損モデルに対して問題があるといった考えも多くあった。しかし、今回、定量的な予測ができたことは、逆に、計算モデルの妥当性とポテンシャルのある程度のはん用性を示唆している。理論的に不十分な点はあっても、MD計算が実際の材料設計手段の一つとして利用できることは示されたと思われる。

4. 還元膨張メカニズム

還元膨張時の結晶構造変化をRYUGA⁽⁶⁾によって出力した(図5参照)。還元膨張時にも結晶の基本構造は崩れておらず、酸素の欠損位置付近の構造がやや変化しているのが確認できる。還元膨張機構は図6に示す原子の軌跡をみると理解しやすい。酸素が欠損したときには、原子数が減少し、その分だけ収縮することが一般に予想される。図6でも、欠損した酸素位置を埋めるように周囲の酸素原子が移動している。しかし、周囲のカチオンは、酸素イオンがなくなったために、欠損位置方向の結合力を失い、結果として逆方向に移動している。そのため、周囲の構造は、全体として膨張し、これが還元膨張に結びついていると考えられる。

5. む す び

金属酸化物の結晶構造及び熱膨張を定量的に再現できる2体間ポテンシャルを開発した。それを用いたMD計算で特定温度間での結晶格子定数変化を算出することにより、SOFC用インタコネクタ材料のペロブスカイト型結晶の熱膨張予測に成功した。

MD計算では、原子間の熱膨張だけでなく、経験的には予測が困難な第2近接以上の原子間相互作用及び構造因子による影響が考慮される。構造因子とは、ここでは以下のようなものを示す。たとえ同様の組成の結晶で、原子間の熱膨張が同じであったとしても、原子の位置によってその膨張が直接結晶の膨張に反映されたり、てこのように原子間の膨張が全体の膨張に拡大されて伝わったり縮小されて伝わったりする。また、原子間の熱膨張は、原子間の熱振動が大きくなることで起るが、振動の方向が原子の結合方向に大きくなるか、それに垂直方向に対して大きくなるかで原子間の膨張が異なる。今回開発したパラメータを他の元素に対しても拡張し、他の金属酸化物でも計算できることを実証すれば、広範囲な材料について従来より正確な熱膨張物性推算が可能となる。そのとき、耐熱材料開発、高温で使用される材料での熱膨張

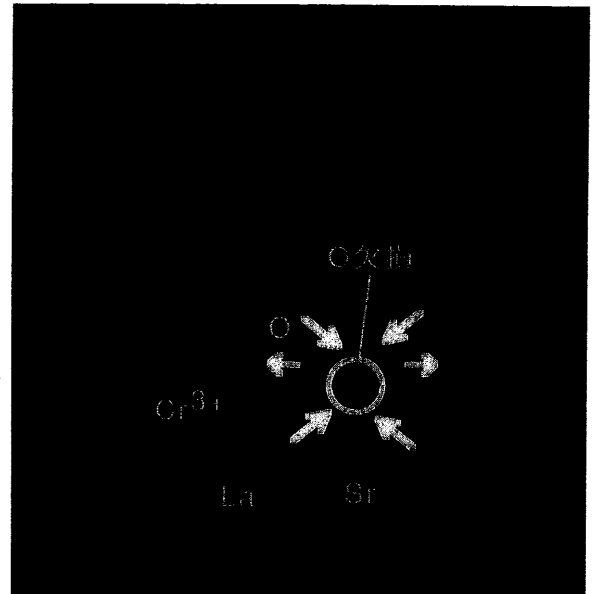


図6 還元膨張時のLSC中の原子の軌跡 Srを16%ドープしたLSCにおける還元膨張時の原子の軌跡を示す。
Trajectory of atoms in LSC while expansion in reducing atmosphere

率制御においてMD計算が活用できると期待できる

また、還元膨張については、LSCにおいて実験的に確認されている酸素欠損現象を基にモデルを作成し、計算を行った結果、LSCとLCMにおける実測の還元膨張を再現する結果を得た。

この計算の普遍性については、更に多くの実証を重ねていく必要があるが、還元するという現象と、それがLSCとLCMにおいては膨張に結びつくということを、原子レベルの動きで結び付けることができた。この実証は、困難な実験的解析の結果を待たなければならないが、本結果は今後の種々の解析に大きな影響を与えると思われる。

固体酸化物のMD計算は、まだ開発の緒についたばかりであるが、本研究において元素の適用範囲を一部拡張することができた。計算機で材料設計をし、それを合成すれば材料が完成するといったことは当然のことと思われる。しかし、材料に対して定性的にでも、普遍的かつ容易に計算ができるようになれば、実験の指針を立てたり、優先順位を付けたり、あるいは、予想外の実験結果を解釈して新たなアイデアを構築したりと、実験者のツールとして使用されると期待している。

参 考 文 献

- (1) 石原伸夫ほか、分子動力学法によるセラミックスの還元膨張評価、第10回分子シミュレーション討論会講演要旨集(1996-12) p.153
- (2) 岡 伸樹ほか、LaCrO₃系インターコネクタの分子動力学法による材料設計、第5回SOFC研究発表会講演要旨集(1996-12) p.133
- (3) 河村雄行、MXDORTO 96-02版、日本化学プログラム交換機構 Vol.7 No.4 (1996-03) p.71
- (4) Mizusaki, et al., Nonstoichiometry of the Perovskite-type Oxide La_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ}, Solid State Ionics 12 (1984) p.119
- (3) 三浦隆治ほか、RYUGA (隆画) ver.1.61、日本プログラム交換機構 Vol.7 No.4 (1996-03) p.124