

## 固体酸化物形燃料電池の燃料極におけるシンタリング特性に関するマルチスケール解析スキームの構築

中尾, 和英

<https://doi.org/10.15017/1500730>

---

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：全文ファイル公表済

固体酸化物形燃料電池の燃料極におけるシンタリング  
特性に関するマルチスケール解析スキームの構築

博士(工学)学位論文

九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻

中尾 和英

指導教員

古山 通久

平成 27 年 1 月

## 目次

1.	緒言	・・・	1
1.1.	固体酸化物形燃料電池の燃料極における Ni のシタリングによる劣化に関する実験的計測	・・・	3
1.1.1.	シタリングによる劣化の測定	・・・	3
1.1.2.	酸化還元プロセスの影響	・・・	3
1.1.3.	動作条件が Ni のシタリングによる劣化に与える影響	・・・	4
1.2.	固体酸化物形燃料電池の燃料極における Ni のシタリングによる劣化に関するシミュレーション	・・・	5
1.3.	研究目的	・・・	6
1.4.	計算手法の選定	・・・	7
1.4.1.	シタリング機構解析手法	・・・	7
1.4.2.	Ni 拡散係数計算手法とメソスケールシミュレーション手法	・・・	9
2.	理論・計算方法	・・・	10
2.1.	分子動力学(MD)法	・・・	10
2.2.	密度汎関数理論(DFT)	・・・	11
2.3.	マスターシタリングカーブ(MSC)理論	・・・	12
2.4.	分子動力学シミュレーション結果の解析へのマスターシタリングカーブ理論の適用方法	・・・	13
2.5.	表面拡散係数の決定方法	・・・	14
2.6.	形成 Gibbs 自由エネルギー変化の計算方法	・・・	15
2.7.	表面拡散係数の計算方法	・・・	18
2.8.	フェーズフィールド(PF)法	・・・	19
2.9.	計算条件	・・・	22
2.9.1.	多孔質構造モデリング	・・・	22
2.9.2.	分子動力学シミュレーション	・・・	23
2.9.3.	密度汎関数理論計算	・・・	24
2.9.4.	フェーズフィールドシミュレーション	・・・	25
3.	多孔質構造の分子動力学シミュレーションとマスターシタリングカーブによる解析を組み合わせた多孔質構造のシタリング機構の特定	・・・	27
3.1.	多孔質構造を用いた分子動力学シミュレーションの時間での相対密度変化	・・・	27
3.2.	1つの初期空隙率のモデルの分子動力学シミュレーション結果を用いた		

マスターシンタリングカーブ構築	...	29
3.3. 初期相対密度ごとに得られたマスターシンタリングカーブの足し合わせによるマスターシンタリングカーブの構築	...	32
3.4. 多孔質構造のシンタリング機構の特定	...	34
4. 密度汎関数理論計算を用いた Ni アドアトムと表面吸着種からなる Ni 複合体形成エネルギーと拡散係数の計算	...	43
4.1. Ni 表面上における Ni 表面クラスター形成および拡散	...	44
4.2. 水素との複合体形成および拡散	...	52
4.3. 酸素との複合体形成および拡散	...	60
4.4. 硫黄との複合体形成および拡散	...	66
5. 表面拡散係数変化を考慮したフェーズフィールドシミュレーション	...	76
5.1. 解析方法	...	76
5.2. 表面拡散を想定したシミュレーション	...	76
5.3. Ni 粒界拡散係数の影響を考慮したシミュレーション	...	79
5.4. 表面拡散係数の変化を考慮したシミュレーション	...	81
5.5. マルチスケール解析スキームの提案	...	85
6. 結言	...	87
謝辞		
参考文献		

## 1. 緒言

近年世界の一次エネルギー消費量は増加の一途をたどり、石油・石炭や天然ガスといった化石燃料を用いた場合に生じる温室効果ガス(greenhouse gas: GHG)排出量も増加の一途をたどっている[1]。この GHG 排出量を削減するために、国際連合は気候変動に関する国際連合枠組条約を採択し、1997年に京都で行われた第3回締約国会議において2008年から2012年の期間中におけるGHG排出量の1990年を基準とした削減目標を定めた京都議定書が採択された。日本は1990年に対して6%のGHG排出量削減目標が定められ、2008年から2012年の平均GHG排出量は1.4%増加したものの、森林による二酸化炭素吸収源の確保や京都メカニズムクレジットによりこの目標を達成した[2]。

しかし、2011年3月11日の東日本大震災時に生じた福島第一原子力発電所事故により全国で原子力発電所の定期点検後の再稼働に関する議論が生じ、震災前に点検済であった大飯原子力発電所3・4号機がそれぞれ2012年7月から2013年9月に再稼働した以外に定期点検後の再稼働は2015年1月現在行われていない。

そのため原子力発電所の停止による発電量の不足が主に火力発電によって賄われることで、GHG排出量は2012年・2013年共に前年度よりも増加している[3]。このように、日本においては現在原子力発電量の増加によるGHG排出量の削減は難しい状況にあり、それ以外の手法を用いてのGHG排出量が少ない低炭素社会の実現が望まれている。そのためのエネルギー源として太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーを利用した発電の導入が進んでいる。しかし、太陽光発電や風力発電は出力が不定期に変動するといった特性があるため、蓄電池の導入などによる対策が必要となる。また、再生エネルギーのみを用いて原子力発電が担っていた30%程度の発電需要を賄うことは難しい。

したがって、より効率よく化石燃料を使用することが可能な技術の開発も重要であり、その一つとして天然ガス、都市ガス、液化石油ガスや石炭ガス化ガスといった化石燃料から水素を生成し燃料として使用する燃料電池技術の研究開発が盛んに行われている。燃料電池は電解質に使用する材料によって主にアルカリ形、固体高分子形、リン酸形、熔融炭酸塩形、固体酸化物形の5つの種類に分類される。これら五つの種類の燃料電池はそれぞれ利用可能な燃料や運転温度などが異なり、それぞれの特性を生かした形での利用が行われる。

その中でも固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)は多様な燃料を使用可能な高い発電効率を持つ燃料電池発電システムであり近年市販化が開始された[4]。SOFCは燃料電池の中でも高い動作温度(800~1300 K)を持ち、この高い動作温度によって得られる排熱を利用することで、高効率なシステムを構築することができる。そのため、発電と排熱を利用した給湯暖房を行うことができる1 kW程度の家庭用からSOFCの高温排ガスを用いたガスタービン・蒸気タービンによるコンバインドサイクルと組み合わせた

トリプルコンバインドサイクルによる数百 MW の大規模発電用までの幅広い用途での期待がされている。しかし、SOFC には高耐久性・高信頼性と低コスト性の両立という課題が残っており、特に耐久性・信頼性に関わる燃料電池性能の劣化予測が重要な課題となっている。

SOFC セルは基本的に燃料極・電解質・空気極で構成され、各部材はそれぞれ求められる材料特性が異なる。燃料極では、水素や一酸化炭素の電気化学的酸化によって電子の放出を行うため、これらの反応が生じやすく電子伝導性が高いことが求められる。また、SOFC 動作中に燃料極は還元雰囲気下にあるため、還元雰囲気下での化学的な安定性も求められる。次に空気極では、電子を受け取ることで酸素を酸化物イオンとして取り込むため、酸素透過率が高いことと電子伝導性が求められる。また、空気極は SOFC 動作中において酸化雰囲気下にあるため、酸化雰囲気下での化学的な安定性も求められる。最後に電解質では、酸化物イオンを空気極側から燃料極側に運ぶために、酸素イオン伝導度が高いことと電子伝導性がないことが求められる。また、燃料極と空気極のどちらにも接しているために酸化・還元雰囲気下で安定であることも求められる。各要素の部材はそれぞれの要求を満たしている必要があるが、さらに SOFC の高い動作温度においては各材料の熱膨張係数が近い値となることも求められる。したがって燃料極には電子伝導性を持った金属であるニッケルと酸化物イオン伝導性を持った酸化物であるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) からなる多孔質サーメットがよく使用され、空気極には主にランタンストロンチウムマンガナイト (LSM) やランタンストロンチウムコバルトフェライト (LSCF) といったペロブスカイト構造を持った酸化物が使用される。また、電解質には YSZ などのジルコニア系酸化物、ガドリニア添加セリア (GDC) などのセリア系酸化物やランタンガレート ( $\text{LaGaO}_3$ ) 系のペロブスカイト型酸化物が使用される。これらの部材は SOFC 運転中に次のような様々な機構によって劣化が進行することが知られている [5-11] : (i) 燃料極での Ni 粒成長による微構造変化、硫黄などの不純物による被毒、炭素析出によるコーキング、(ii) 空気極での材料の分解、空気極-電解質界面での不導体の形成、クロムなどの不純物による被毒、(iii) 電解質でのクラックの生成。

これらの劣化要因のなかでも特に燃料極における Ni 粒子の形状変化や成長によって生じる構造変化は長期的な劣化に関連していると考えられている [5]。SOFC の高い動作温度は Ni 原子の拡散を生じさせ、Ni 粒子の表面エネルギーを減少させるように Ni 原子が拡散することで粒子の凝集が生じる。この時に、電気化学反応が生じる領域である Ni 相、YSZ 相と気相の三相が会う三相界面 (Triple Phase Boundary: TPB) の減少による分極抵抗の増加や Ni 同士の接続性の悪化による電子伝導性の減少が生じることで、燃料極性能の劣化が発生する。この Ni 原子拡散による劣化は最も早い拡散機構である表面拡散においてもその拡散係数が 1000 K 付近では  $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  程度と比較的遅いため、長期的な劣化に関連すると考えられる。そのため Ni のシンタリング特性に関する詳細な解析は今後の SOFC の高耐久化に向けて重要であると考えられる。

そこで本章ではこの Ni のシンタリングによる劣化に着目し、まず SOFC 燃料極の Ni のシンタリングによる劣化に関してどのような研究が実験と理論の両方で行われてきたかを以下に示す。

## 1.1. 固体酸化物形燃料電池の燃料極における Ni のシンタリングによる劣化に関する実験的計測

### 1.1.1. シンタリングによる劣化の測定

Simwonis らは Ni-YSZ 燃料極を使用して Ar/4% H<sub>2</sub>/3% H<sub>2</sub>O 雰囲気下において 1273 K での電気伝導率測定とセル微構造の観察を行った[12]。実験は Ni の平均粒径のみが時間とともに成長し、その際に電気伝導率が減少することを明らかにし、粒成長と電気伝導率の関係のモデル化が行われた。

Tanasini らは 97% H<sub>2</sub>/3% H<sub>2</sub>O 雰囲気下において 1123 K でのインピーダンス測定と微構造観察を行った[13]。実験はセル性能と Ni の凝集との間に関連があることを見出し、過電圧の粒成長による変化がモデル化された。

Faes らは 97% H<sub>2</sub>/3% H<sub>2</sub>O 雰囲気下において 1023 K でのセルスタック性能の測定と微構造観察を行った[14]。実験は Ni 粒成長が Ostwald 成長と同様の挙動を取るが、YSZ が Ni 粒成長を抑制することで Ni 粒子の大きさが制限されることを明らかにし、この効果を取り込んだ Ni 粒成長や TPB の時間発展のモデル化が行われた。

この様に、Ni 粒子の凝集は SOFC の発電性能の劣化に大きくかかわっていることは実験から明らかになっている。しかし、これらの実験は長くても数千時間の実験結果の解析であり、実際の SOFC に求められている 10 万時間以上の動作において、特に粒成長に関して同様のモデルが適用可能であるかどうかは分かっていない。

### 1.1.2. 酸化還元プロセスの影響

Ni のシンタリングによる劣化は、運転の停止と再開の際に生じる Ni の酸化還元が繰り返される Redox サイクルによって劣化が大きくなることが知られている。

Klemensø と Mogensen は 1273 K において燃料極中のガスを水素から空気へ変化させる Redox サイクルを 3 回与えて、その際の電気伝導率測定と微構造の観察を行った[15]。観察の結果、電気伝導率は還元直後に一度増加しその後、元の電気伝導率に近づくように

減少する傾向を示し、空隙率は増加する傾向を示すことが分かった。これは Ni が酸化される際に体積が膨張することで YSZ の構造が破壊され、それによって生じた空間内への Ni の凝集が生じることで、Ni ネットワークの接続性がよくなったためだと考えられている。しかし、このような接続性のいい Ni ネットワークの形成は Redox サイクルがさらに繰り返されていくと難しくなると報告されている。

Hanasaki らは温度のみを 873 K と 1073 K の間で変化させるホットスタンバイ、温度を 473 K と 1073 K の間で変化させ昇降温中に燃料極内の雰囲気を変化させるコールドスタンバイと温度を 673 K と 1073 K の間で変化させ降温中と 673 K で 30 分保持している間には燃料供給を行わないシャットダウンの三つの手順で実験を行い、シャットダウンの場合に昇降温速度や使用する燃料が劣化に大きく影響することを明らかにした[16]。この実験では、Ni(OH)<sub>2</sub> の形成と蒸発—凝集機構による粒成長の促進以外にも H<sub>2</sub>S が存在することによる Ni 酸化の促進、YSZ 粒界での Ni 微粒子の析出などの Ni のシンタリングによる劣化以外の機構も劣化要因として挙げている。

以上のことから、SOFC の Redox サイクル中の劣化挙動に関しては、Ni のシンタリングだけでなく、Ni 酸化による微構造変化なども考慮しなければならないことが分かる。しかし、このような Redox サイクル中の YSZ 構造の破壊挙動などを直接実験中に観察することは容易ではない。

### 1.1.3. 動作条件が Ni のシンタリングによる劣化に与える影響

Ni のシンタリングにより生じる微構造変化挙動は動作温度や燃料組成といった様々な動作条件に影響されるということも知られている。

Philatlie らは Ni-YSZ 燃料極において様々な条件(温度、水素分圧、水蒸気分圧)において電気伝導率測定と微構造観察を行った[17]。この実験では、動作温度の上昇や水蒸気分圧の増加によって微構造変化を原因とする性能劣化が促進されることが観察された。また Ar と He を用いてそれぞれ低水素分圧条件下で運転を行った場合に、He では Ar を使用した場合よりも劣化が大きくなることも示した。

Matsui らも、Ni-YSZ 燃料極を用いて、1273 K における燃料極性能劣化への水蒸気分圧の影響を調べるために、様々な測定を行った[18]。この実験においては、劣化挙動が含まれる水蒸気量によって変化することや、突然の劣化の進行などが示され、劣化が主に TPB 長さの減少によって生じたことが示された。

Lee らは 1273、1373 と 1473 K の温度において 10 と 40 % の二つの異なる水蒸気分圧での実験を行い[19]、1373 K 以上で水蒸気分圧が 40 % の場合に劣化が大きく進行することを示した。

この様な水蒸気分圧による Ni-YSZ 燃料極の劣化促進は他にも調べられているが[20、



21]、その劣化機構は十分によくわかっていない。現在、この高い水蒸気分圧による劣化機構としては(i)Ni(OH)<sub>2</sub>の形成と蒸発-凝集[22、23]や(ii)Niの部分酸化による拡散の促進[24]が提案されている。しかし、熱力学的平衡条件において計算される気相中のNi(OH)<sub>2</sub>の量はそれほど多くなく、Niの蒸発-凝集による燃料極性能劣化は主な性能劣化の原因ではない可能性があるという主張もされている[18、19]。一方、Niの部分酸化による拡散の促進は、TPB付近の高い水蒸気分圧によってNi表面が酸化し、その際にNiがイオンとして拡散するとされている[25]。しかし、部分酸化の程度やその際のNi拡散の促進への効果はまだよくわかっていない。このように、水蒸気分圧がNi-YSZ燃料極の劣化に与える影響の詳細な解析も高耐久化に向けて重要となると考えられる。

## 1.2. 固体酸化物形燃料電池の燃料極におけるNiのシンタリングによる劣化に関するシミュレーション

以上のように、SOFC燃料極におけるNiのシンタリングによる劣化に関しては熱だけでなくRedoxサイクルや水蒸気分圧など多くの要因が劣化挙動に影響することが実験的には示されている。しかし、求められる10万時間以上の耐久性の保証やより詳細な劣化機構の解析が実験だけでは難しいといったことから、シミュレーションを用いたシンタリングに関する解析も重要となり、近年様々な手法を用いて電極のシンタリングに関するシミュレーションが行われている。以下に、現在どのようなシミュレーション手法によって電極のシンタリングに関する解析が行われているのかを示す。

Liuらは離散要素法を用いたシンタリングシミュレーションを行った[26]。このシミュレーションは動作中のNiのシンタリングによる劣化ではなく、シンタリングによる電極構造の作成を対象とし、酸化物の粒界における空孔の拡散がシンタリングを支配している拡散機構と仮定している。この研究では、NiO-YSZとLSM-YSZの二つの組成を対象とし、空隙率、造孔材の存在やNiOからNiへの還元の度合いがTPB密度へ与える影響を議論している。

Zhanhらはkinetic Monte Carlo (kMC)モデルを用いてLSM-YSZ電極に関してシンタリングによる劣化のシミュレーションを行った[27]。このシミュレーションでは、シンタリング機構として表面拡散や粒界の移動を仮定しており、また気孔の生成と消滅を考慮することで、系全体の収縮も考慮している。この研究では、主に粒径の違いや粒径分布の有無がTPB密度の変化にどう影響するのかを議論している。

WangとAtkinsonはNi-YSZ電極におけるNiのシンタリングによる劣化に対して、セルオートマトン法を用いたシミュレーションを行った[28]。このシミュレーションでは、Niの表面拡散と蒸発-凝集をシンタリング機構と仮定して、YSZ上でのNiの濡れ性の違

いが TPB 密度の時間変化に与える影響について議論している。

Gao らは Ni の表面拡散がシンタリングを支配するという仮定の下で粒径による Ni 表面上の空孔濃度を考慮することで、Ni 平均粒径の時間変化のモデル化を行った[29]。このモデルは、複数の実験によって得られた Ni-YSZ 電極内での Ni の粒成長挙動をよく再現し、YSZ の骨格によって Ni 粒子の大きさが制限されることを説明した。

フェーズフィールド(Phase Field: PF)法を用いた Ni-YSZ 電極における Ni のシンタリングによる劣化に関するシミュレーションはその他の手法に比べて多く報告されている[30-33]。Chen らは YSZ 相を安定な相だと考え、Ni 相のみの時間変化を考えた[30]。その際に Ni 表面拡散が支配的な拡散機構だとしてシミュレーションを行った。Li らは Ni と YSZ 両方の相の移動を考え、また粒を表すパラメータを導入することで粒界の移動についても考慮したシミュレーションを行った[31]。Abdeljawad らも Ni の表面拡散と粒界の移動を考慮したシミュレーションを行ったが、このシミュレーションでは YSZ は固定された[32]。これらの PF シミュレーションは Ni の表面自己拡散がシンタリングを支配すると仮定しているが、Jiao と Shikazono は Ni の粒界自己拡散が Ni のシンタリングによる劣化を支配するとしてシミュレーションを行った[33]。

これらのように、SOFC 電極におけるシンタリング現象に関して様々な手法を用いてシミュレーションが行われているが、同じ Ni-YSZ 電極を対象としている場合でも Ni の凝集を支配する拡散機構として様々な機構が仮定され、それぞれが実験によって得られた TPB 密度や平均粒径などの時間変を再現している。しかし、PF シミュレーションにおいて使用しているパラメータは Li らや Abdeljawad らの表面自己拡散を想定したシミュレーションでは、表面自己拡散係数と粒界自己拡散係数を共に  $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  程度と想定しているのに対し、Jiao と Shikazono の粒界自己拡散を想定したシミュレーションでは実験との比較によりその値が  $3.8 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$  と見積もられるなど、Ni の粒界自己拡散係数に大きな違いが見られている[32、33]。

また、熱によるシンタリングだけでなく Xu らは実験的に報告されている水蒸気の影響を考慮したシミュレーションを、有限要素法を用いて実行した[34]。しかし、このシミュレーションは水蒸気の影響を考慮した実験結果へのフィッティングによって得られたパラメータを使用しており、水蒸気によって生じる劣化機構自体は明らかになっていない。

Abdeljawad と Haataja は微構造に基づいた連続の式を用いることで、Redox サイクル中の Ni 酸化によって生じる Ni-YSZ 電極内部の機械応力についてのシミュレーションを行い[35]、粒径比が与える影響についての議論を行った。

### 1.3. 研究目的

これまでの先行研究から、実験によって観察されている Ni-YSZ 電極における長時間運

転中の Ni シンタリング特性は様々な手法を用いたシミュレーションで再現されていることが分かる。しかし、Ni の凝集を支配している拡散機構として様々なものが提案されており、実際にはどのような拡散機構で Ni の凝集が進んでいるのかははっきりとわかっていない。また、水蒸気分圧が変化した際の劣化への影響や Ni が酸化により膨張するとき生じる応力などもシミュレーションが行われているが、燃料種を構成する元素が Ni のシンタリングに影響を与える機構についてははっきりとはわかっていない。さらに、燃料不純物を含め燃料ガスの組成がどの程度シンタリングに影響を与えるのかを明示的に理解することは Ni のシンタリングによる劣化の予測性を担保する上で必須である。このようなシンタリング機構の解析や燃料種を構成する元素との相互作用の解析は実験のみでは難しく原子スケールでのシミュレーションが有効な手段の一つと考えられる。しかし、実際に燃料電池の劣化が生じる時間・空間的スケールを原子シミュレーションで直接取り扱うことは困難なため、原子スケールシミュレーションによって得られた情報を取り込んだマルチスケールでの解析が重要となる。

そのため本研究では、実際の SOFC 動作環境下を想定した Ni-YSZ 燃料極内での燃料種を構成する元素の影響を考慮した Ni シンタリング特性の予測に向けて、原子スケールでの拡散現象の解析に基づいたマルチスケールシンタリングシミュレーションのためのスキームの構築を目的に研究を行った。

## 1.4. 計算手法の選定

この様な目的を達成するためには、原子スケールでの(i)シンタリング機構に関する解析、(ii)燃料種を構成する元素が Ni のシンタリングに与える影響の解析と(iii)解析された燃料種を構成する元素が Ni のシンタリングへ与える影響を考慮した実際の Ni-YSZ 電極内における Ni 凝集挙動のメソスケールでの解析という三種類の解析を行う必要がある。

### 1.4.1. シンタリング機構解析手法

上で述べたように、Ni-YSZ 電極内における Ni のシンタリングに関するシミュレーションは多くの手法によって行われている。また、Ni-YSZ 電極のような 2 相系だけでなく単相系に関しても多くの手法によってシンタリングのシミュレーションが行われている [36-38]。

しかし、このようなメソスケールでのシンタリングシミュレーションに関する手法はシンタリング機構の仮定やシンタリングに関連するいくつかの経験的パラメータなどを必要とするため、シンタリング機構の特定に用いることは難しい。そこで本研究では、移動

度や表面・界面エネルギー等のマクロな量を表すパラメータやシンタリング機構の仮定を必要としない分子動力学(Molecular Dynamics: MD)法を、シンタリング機構解明のためのシミュレーション手法として用いる。MD を用いて行う多孔質構造のシミュレーションでは、原子間に働くポテンシャルを表現する力場を与えると、力場から計算される系全体のエネルギーを小さくするように設定した温度や圧力に応じて原子が移動することで緻密化が生じる。そのため、MD は力場を与えるだけで、シンタリング機構の仮定やその他のマクロな物性を表すパラメータを用いないシンタリングのシミュレーションが可能となる。

MD を用いたシンタリングシミュレーションに関する研究は数多く報告されているが[39-48]、そのほとんどは2粒子や3粒子のシンタリングに着目してシンタリング機構に関する解析を行っている。このような系は気相中や基盤上でのシンタリング現象を想定しているため、空隙率のような多孔質構造に現れる特性の影響は考慮することができず、シンタリング機構もこのような単純な系と多孔質構造とで同一であるという保証もない。

多孔質構造を用いたMDシミュレーションは最近 Xuら[49]と Chengと Ngan[50]によって報告がされている。XuらはSOFCのNi-YSZ電極に関するシミュレーションを行い、YSZがNi粒子のシンタリングを抑制していることをMDシミュレーションに基づいて報告した。Chengと Nagnは、Cuの多孔質構造を用いてシンタリングシミュレーションを行い、原子の変位の可視化などに基づいてシンタリング機構の特定を行った。

この様に、多孔質構造を用いたシンタリングのMDシミュレーションに関してはほとんど報告がなく、シンタリング機構の解析も可視化による解析に留まっており、より簡易なシンタリング機構の解析方法の開発やシンタリングの活性化エネルギーなどのシンタリング特性の解析を可能とする解析方法の開発が求められる。

そこで本研究では、シンタリングの活性化エネルギーを決定し、活性化エネルギーに基づいたシンタリング機構の特定を行うために実験の測定で使用されているマスターシンタリングカーブ(Mster Sintering Curve: MSC)理論[51]をMDシミュレーション結果の解析に適用した[52]。

MSC理論は個別に解析されることの多い初期、中期と終期のシンタリング段階を1つのモデルに統合した Combined-stage sintering モデル[53]に基づいて構築されており、密度の時間変化の測定から容易にシンタリングの活性化エネルギーを決定することができる。MSCの実験によって得られる活性化エネルギーは同じ材料を使用した場合でも、粉末や成形体の製造方法の違いによって結果に違いが生じることが知られているが[54-56]、MDシミュレーションではこのような影響を小さくできると考えられる。MDシミュレーション結果の解析へのMSCの適用の詳細は第2章に述べる。

### 1.4.2. Ni 拡散係数計算手法とメソスケールシミュレーション手法

Ni シンタリングを支配する拡散機構としては、表面拡散や粒界拡散が考えられるが、本研究では燃料種を構成する元素が Ni の表面拡散に影響を与えることで Ni 凝集挙動が変化すると想定して解析を行う。表面拡散は表面上の点欠陥であるアドアトムや空孔の濃度と移動度によって支配されるが、Ni を担持した水蒸気改質触媒に関しての水酸基と Ni アドアトムとの複合体形成が触媒劣化を促進させること[22、23、57]や、金属表面における不純物とアドアトムとの複合体形成が表面拡散を促進させること[58-63]が実験と理論の両方で報告されていることから、本研究ではアドアトムと表面吸着種が結合することで形成される複合体による表面拡散に着目する。

原子スケールでの表面拡散係数の決定は MD シミュレーションの実行によって原子の平均二乗変位(Mean Square Displacement: MSD)を算出し Einstein 方程式から拡散係数を決定するということがよく行われる[64、65]。しかし、古典 MD では複合体形成における結合の変化を考慮することが難しく、結合の変化を考慮可能な第一原理 MD では計算コストの面から実際には実行が難しいといった問題がある。そこで本研究では、化学結合の形成を考慮可能な密度汎関数理論(Density Functional Theory: DFT)計算を用いて、拡散の遷移状態探索による拡散障壁の決定と調和振動子近似に基づく遷移状態理論を用いた拡散係数の前指数因子の決定により Ni 複合体の拡散係数の算出を行う。

Ni-YSZ 電極に関するメソスケールシミュレーションは前述のように様々な手法を用いて行われている。本研究ではそれらの中でも最も多く用いられている手法であり、表面拡散係数の変化を表面移動度の変化として直接考慮することが可能な手法である PF 法を用いたシミュレーションを行う。このシミュレーションの際に DFT 計算から明らかとなる燃料種を構成する元素の影響を考慮した表面拡散係数を用いることで、変化した表面拡散係数がどの程度微構造変化に影響を与えるのか評価することが可能となる。

本研究で用いられた手法の詳細や理論は第 2 章に記述される。

## 2. 理論・計算方法

### 2.1. 分子動力学(MD)法

MD は与えられた原子間ポテンシャルの下で、原子ごとにニュートンの運動方程式を数値的に積分することで各原子のダイナミクスを解析する手法となる。この時、原子は剛体球として考えられ、与えられた原子間ポテンシャルから計算されるポテンシャルエネルギーの位置微分によって得られる力  $F$  と各原子の質量  $m$  によって原子ごとに運動方程式が立てられる。この運動方程式を解析的に解いてダイナミクスを得ることはできないため、数値的に運動方程式が計算される。この運動方程式の数値的解法としては、Euler 法、Runge-Kutta 法、Gear 法、Verlet 法、leap-frog 法などがある。例えば Verle 法では時間  $t$  から微小時間  $\Delta t$  だけ進んだ時間  $t + \Delta t$  での原子の位置  $r(t + \Delta t)$  の Taylor 展開と時間  $t - \Delta t$  での位置  $r(t - \Delta t)$  の Taylor 展開に基づいて導出される時刻  $t + \Delta t$  での原子の位置  $r(t + \Delta t)$  と時刻  $t$  での速度  $v(t)$  に関する差分方程式を解く。しかし、Verle 法では得られる原子の位置と速度の時刻がずれているため、本研究では速度に関しても同様の Taylor 展開を行うことで時間  $t + \Delta t$  での位置  $r(t + \Delta t)$  と速度  $v(t + \Delta t)$  を同時に求めることを可能にした速度 Verlet 法を用いた。速度 Verle 法では時刻  $t + \Delta t$  での原子の位置  $r(t + \Delta t)$  と速度  $v(t + \Delta t)$  はそれぞれ次のように与えられる。

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \frac{\Delta t^2 F(t)}{2m} \quad (1)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{F(t) + F(t + \Delta t)\} \quad (2)$$

これらの式を微小時間  $\Delta t$  ごとに目標の時間まで繰り返し計算することで最終的に各原子のダイナミクスが得られる。

MD 計算において、一定の温度・圧力の条件での計算を行うためには系の温度と圧力を適切に制御する必要がある。MD では、温度は各原子の速度から計算される運動エネルギーに基づいて計算され、圧力はシミュレーションセルの体積とポテンシャルエネルギーからビリアル定理を用いて計算される。したがって、温度・圧力は各原子の速度とシミュレーションセルのサイズによって制御される。温度と圧力の制御方法はいくつかの方法が存在するが、本研究では Nosé-Hoover 法[66, 67]に基づいた制御法を使用した。Nosé-Hoover 法では、仮想的な熱浴を考え実際の系と熱浴の間でエネルギーのやり取りを行うことで原子の速度とシミュレーションセルのサイズが目的の温度・圧力を保つように制御を行う。本研究ではこの Nosé-Hoover 法の熱浴を複数繋ぐことで拡張した Nosé-Hoover-chain 法[68]を使用して温度と圧力の制御を行った。

このようにして分子動力学計算では、任意の温度・圧力での原子のダイナミクスを捉えることができる。多孔質構造を用いて計算を行うと、設定された温度・圧力に従ってよりエネルギー的に安定な緻密構造に向かって原子位置やセルサイズの変化が生じることが予測される。そのため、本研究ではセルサイズの時間変化を追うことで多孔質構造の相対密度変化を計算する。

## 2.2. 密度汎関数理論(DFT)

DFTは量子化学計算の手法の一つであり、最もよく使用されている手法の一つである。量子化学計算は量子力学を用いて系の電子状態を求める計算であり、原子核・電子の波動関数が **Schrödinger** 方程式を解くことで求められる。しかし実際の **Schrödinger** 方程式は電子が 1 つである水素様原子以外は多体問題を含むため解析的に解くことは困難である。そこで、原子核の質量が電子の質量に比べてはるかに大きいことを利用した原子核と電子のハミルトニアンをそれぞれ分離して表す **Born-Oppenheimer** 近似と、電子の多体効果を平均的な場としてみなす平均場近似に基づく **Hartree-Fock(HF)** 方程式が解かれる。しかし、**HF** 方程式では **cusp** などに起因する主に反対スピン電子間の短距離相関や擬縮退効果などで主に平行スピン電子間の長距離相関などに由来する電子相関を取り扱うことができない。つまり、高精度な計算のためにはこのような多電子系での正確なエネルギーと **HF** 方程式で得られるエネルギーとの差である電子相関をバランスよく取り込んだ計算が必要となる。電子相関を取り込むための一般的な計算手法では **HF** 計算に比べてより長時間な計算が必要となるが、**DFT** は **HF** 計算と同程度の計算時間で電子相関をバランスよく取り込むことが可能な計算手法である。このように、**DFT** は計算精度と計算時間の両立が取れている手法であり、現在多くの応用計算に利用されている。

**DFT** は電子密度と外部ポテンシャルとの 1 対 1 対応を保證することで、電子状態のハミルトニアンが電子密度のみで表現できることを示す **Hohenberg-Kohn** の第一定理と電子密度で表現されたハミルトニアンは必ずエネルギー最小となる解を持つことを示す **Hohenberg-Kohn** の第二定理に基づく [69]。この定理に基づいて **Kohn-Sham** 方程式が導かれ、電子の交換と相関のエネルギーが交換相関汎関数として考慮される。

交換相関汎関数にはいくつかの種類が存在するが、本研究では一般化勾配近似 (**Generalized Gradient Approximation: GGA**) を用いる。ここで **GGA** とは電子密度のみで表現した局所電子密度近似 (**Local Density Approximation: LDA**) を、密度勾配を用いて補正した汎関数である。**DFT** 計算では量子力学に基づいて系のエネルギーを求めることで原子間ポテンシャルを用いる古典力学に基づいた計算では考慮することのできない化学結合の形成・開裂を考慮することができる。

### 2.3. マスターシンタリングカーブ(MSC)理論

MSC 理論は Combined-stage sintering モデルに基づいて構築されるが、このモデルにおいて、シンタリングは体積拡散と粒界拡散によって生じると想定される。しかし、このモデルは原子の流速と焼結体の収縮とを結びつけることで構築されたモデルであるため、表面拡散によるシンタリングは粒界拡散と同様に書き表すことができる。Combined-stage sintering モデルにおいて焼結体の寸法 $L$ の線形収縮速度は次のように表される[53]。

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma\Omega}{k_B T} \left( \frac{\Gamma_v D_v}{G^3} + \frac{\Gamma_b \delta D_b}{G^4} \right) \quad (3)$$

ここで $\gamma$ は表面エネルギー、 $\Omega$ は原子容量、 $k_B$ は Boltzmann 定数、 $T$ は絶対温度、 $G$ は平均粒径、 $D$ は拡散係数、 $\Gamma$ はスケーリング因子、 $\delta$ は拡散層の厚さで下付き文字 $v$ と $b$ は体積拡散と粒界拡散をそれぞれ意味する。

収縮が等方的に生じると仮定すると線形収縮速度は相対密度を用いて次のように緻密化速度に変換される[51]。

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{d\rho}{3\rho dt} \quad (4)$$

シンタリング機構が、一つの支配的な拡散機構に支配されシンタリング中に変化しないと仮定すると、式(4)を用いて式(3)は次のように書き直される[51]。

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega(\Gamma(\rho))}{k_B T(G(\rho))^n} D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5)$$

ここで $D_0$ は拡散の前指数因子、 $n$ は体積拡散( $n = 3$ )と粒界拡散( $n = 4$ )で変化する指数、 $Q$ はシンタリングの活性化エネルギー、 $R$ は気体定数である。式(5)において、 $\Gamma$ と $G$ は相対密度の関数と仮定される。成形体の初期相対密度を $\rho_0$ と仮定すると、式(5)は次のように積分される[51]。

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{\gamma\Omega}{k_B T} D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (6)$$

式(6)は左辺が微構造変化に関する項、右辺が材料物性、原子拡散機構とシンタリング機構のパラメータに関する項に分離されていることが分かる。ここで式(6)の右辺から $Q$ 以外の材料物性に関するパラメータを左辺に移し、温度を時間の関数とすると、次の二つの式が得られる[51]。

$$\phi(\rho) = \frac{k_B}{\gamma\Omega D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho \quad (7)$$

$$\theta(t, T(t)) = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (8)$$

ここで式(6)から、 $\phi(\rho) = \theta(t, T(t))$ となる。この時に相対密度 $\rho$ と関数 $\phi(\rho)$ との関係が MSC



となる。

実験から式(7)内の $\Gamma$ と $G$ の関数を決定することは難しいため、式(7)の積分によってMSCを求めることは困難であるが、式(7)と(8)の関係からシンタリングの活性化エネルギー $Q$ さえわかっているならば、式(8)を積分することで、MSCを得ることができる。

実際に実験からMSCを構築する場合には、通常いくつかの異なる昇温速度での焼結実験を行い、その際に測定された相対密度変化の式(8)の関数に対するプロットが一つの曲線となるようにシンタリングの活性化エネルギー $Q$ のフィッティングが行われる。これにより、シンタリングの活性化エネルギー $Q$ が決定され、MSCを得ることができる。MSC導出の際の仮定から、決定されたシンタリングの活性化エネルギー $Q$ はシンタリングを支配する拡散機構の持つ拡散活性化エネルギーと同一であると考えられる。そのため、既知の各拡散機構の活性化エネルギーとの比較により、シンタリングを支配している拡散機構の特定が可能となる。

## 2.4. 分子動力学シミュレーション結果の解析へのマスターシンタリングカーブ理論の適用方法

2.3.に示したように、MSCは相対密度変化を測定し活性化エネルギー $Q$ をフィッティングすることで構築されるため、同様の手順をMDシミュレーションの結果の解析にも適用することで、MDシミュレーションからシンタリングの活性化エネルギーと支配的な拡散機構の特定が可能となる。

しかし、MDシミュレーションにおいて、実験と同じような昇温の条件を模擬することはできない。そのため本研究では、異なる温度でのいくつかの等温シミュレーションの結果を通じてMSCの構築を試みる。この場合、温度は時間に独立となるため式(8)は次のように書き直される。

$$\theta(t, T) = \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)t \quad (9)$$

また、MDシミュレーションの時間スケールは長くても数ナノ秒であるが、実験での時間スケールは数分から数時間であり、大きな違いがある。このことは、MDシミュレーションでは成形体から緻密体までの緻密化を1回のシミュレーションで捉えることは難しいことを意味する。したがって本研究では、初期相対密度を変化させたモデルを複数用いてMDシミュレーションを行い、各初期相対密度からの結果を足し合わせることでMDシミュレーションの時間スケールを超えた解析を試みた。このシミュレーション結果の足し合わせを行うために、式(9)に新たなフィッティング変数 $\Delta t$ を次のように導入した[52]。

$$\theta(t, T) = \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)(t + \Delta t) \quad (10)$$

ここで $\Delta t$ は構築する MSC の初期相対密度から用いたモデル構造の初期相対密度に達するまでのシンタリング時間を表すパラメータである。

MSCはシグモイド関数によってその形状がよく表現されるということが報告されているので[70]、MD シミュレーションの結果からの MSC の構築は次の関数を最小化することで行った[52]。

$$\text{error} = \sum_i \left[ \rho_{\text{calc}}(t, T_i) - \left\{ \rho_0 + \frac{1 - \rho_0}{1 + \exp\left(-\frac{\ln \theta - a}{b}\right)} \right\} \right]^2 \quad (11)$$

ここで $\rho_{\text{calc}}$ は MD シミュレーションの結果、 $\rho_0$ は構築する MSC の初期相対密度、 $a$ と $b$ はシグモイド関数の形状を決定するパラメータである。式(11)内の $\theta$ は式(10)を用いて決定されるので、式(11)の最小化の際のフィッティングパラメータは $Q$ 、 $\Delta t$ 、 $a$ と $b$ の 4 つとなる。この時に最小化された式(11)の値は各時間・温度での MD シミュレーション結果とフィッティング曲線との間の誤差を表す値となる。

## 2.5. 表面拡散係数の決定方法

Ni 粒子の凝集が表面拡散によって生じていると仮定すると、表面上での Ni の移動速度が凝集に大きく影響を与える。Ni の表面上での移動度を表す表面自己拡散係数  $D$  は拡散種の濃度と拡散種自身の移動度を用いて次の式で表される[71]。

$$D = \frac{C_{\text{eq}}}{C_{\text{sub}}} D^{ad} \quad (12)$$

ここで $C_{\text{eq}}$ は拡散種の表面上での濃度、 $C_{\text{sub}}$ は基盤となる原子の濃度、 $D^{ad}$ は拡散種の表面拡散係数である。

$C_{\text{eq}}$ と $D^{ad}$ はそれぞれ Arrhenius 型関数を用いて次のように記述することができる[71]。

$$C_{\text{eq}} = C_{\text{sub}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{form}}}{RT}\right) \quad (13)$$

$$D^{ad} = D_0^{ad} \exp\left(-\frac{E_{\text{diff}}}{RT}\right) \quad (14)$$

ここで $\Delta G_{\text{form}}$ は拡散種形成の Gibbs 自由エネルギー変化、 $D_0^{ad}$ は拡散種自身の拡散の前指数因子、 $E_{\text{diff}}$ は拡散障壁である。 $\Delta G_{\text{form}}$ は拡散種の形成エンタルピー変化と形成エントロピー変化を用いて $\Delta G_{\text{form}} = \Delta H_{\text{form}} - T\Delta S_{\text{form}}$ と表されるため、式(12)は式(13)と(14)を用いて次のように表現される[71]。

$$\begin{aligned}
D &= D_0^{ad} \exp\left(-\frac{\Delta G_{form} + E_{diff}}{RT}\right) \\
&= D_0^{ad} \exp\left(\frac{\Delta S_{form}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_{diff} + \Delta H_{form}}{RT}\right) \\
&= D_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right)
\end{aligned} \tag{15}$$

ここで表面自己拡散の前指数因子 $D_0$ と見かけの活性化エネルギー $E_{act}$ はそれぞれ $D_0 = D_0^{ad} \exp\left(\frac{\Delta S_{diff}}{R}\right)$ 、 $E_{act} = E_{diff} + \Delta H_{form}$ となる。したがって、拡散種の形成エンタルピー変化が負の場合に拡散障壁との和も負となると、表面自己拡散は見かけ上活性化エネルギーが負となる挙動を示す。式(15)から、理論計算を用いて金属表面上において表面自己拡散係数を求めるには、式(13)内に表される拡散種形成の際の Gibbs 自由エネルギー変化と式(14)で表される拡散種自体の拡散係数を求める必要があることが分かる。表面拡散が生じる拡散機構には、テラスサイト上に存在するアドアトムが隣のサイトへジャンプすることで拡散するホッピング機構、アドアトムがテラスサイトを構成する表面原子の格子間に侵入する際に表面原子が押し出され新たなアドアトムを形成することを繰り返すことで拡散が生じる交換機構、ホッピング機構による拡散の際に複数のサイト間を一度にジャンプして拡散する長距離ジャンプによる拡散機構や表面空孔が拡散していく空孔拡散機構などが存在するが[72]、本研究では拡散障壁が低い拡散機構であるホッピング機構[72]による拡散のみに着目する。

## 2.6. 形成 Gibbs 自由エネルギー変化の計算方法

本研究では、1.4.2.で示したように実験や理論計算で示されている表面吸着種とアドアトムが結合して形成される複合体の拡散による表面拡散係数の変化を考慮する。この時、表面上のアドアトムはステップエッジサイトやキンクサイトから生成されたものがテラスサイト上で拡散を行うと仮定し、アドアトム・空孔対の形成は本研究では考慮しないものとする(Fig. 1)。このように、Ni アドアトム生成機構として不安定な欠陥サイトであるステップエッジサイトやキンクサイトからの生成を仮定することで実際の表面上に存在する欠陥が表面拡散係数へ与える影響を考慮できる。

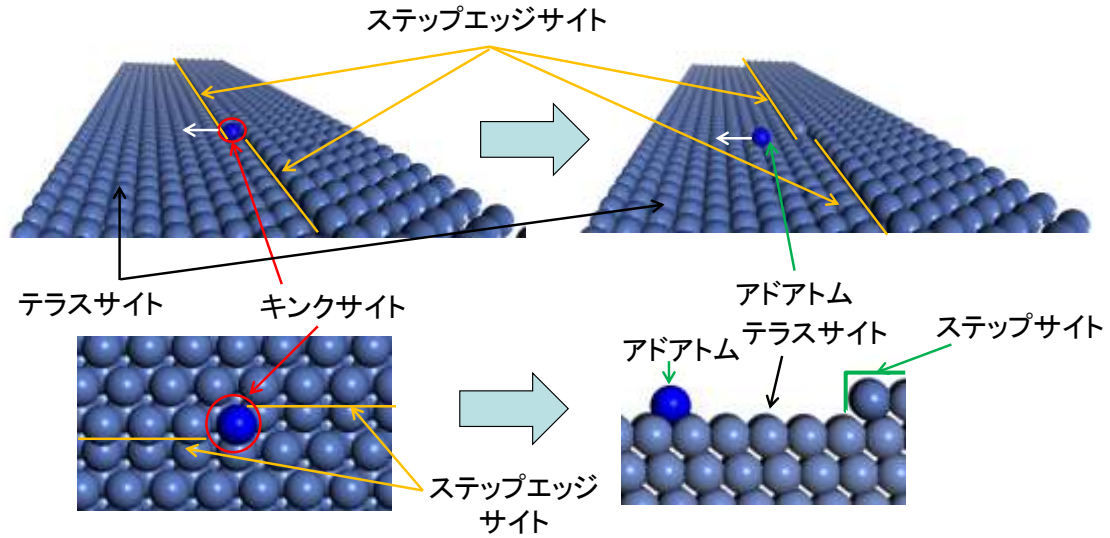


Fig. 1 想定する Ni アドアトム生成・拡散機構

このような Ni アドアトム生成機構を仮定した場合、Ni アドアトムや Ni アドアトムと表面吸着種が結合した Ni 複合体の形成 Gibbs 自由エネルギー変化は次のように計算される。

$$\Delta G_{form} = G_{comp} - E_{slab} - \mu_{gas} - \mu_{bulk} \quad (16)$$

ここで  $G_{comp}$  はスラブ上に Ni アドアトムや Ni 複合体が存在する系の Gibbs 自由エネルギー、 $E_{slab}$  は Ni スラブの全エネルギー、 $\mu_{gas}$  は Ni アドアトムと複合体を形成する原子の気相での化学ポテンシャル、 $\mu_{bulk}$  は Ni バルクの 1 原子当たりの化学ポテンシャルである。ここで Ni アドアトムのみを考える場合は  $\mu_{gas}$  の項が無視される。

エネルギーの計算は DFT 計算を用いて行われるため、得られる値は 0 K における値となる。しかし、拡散は比較的高い温度で生じる現象であり、式(15)に示されるように温度効果を考慮して Ni アドアトムや Ni 複合体形成のエンタルピー変化・エントロピー変化を求める必要がある。そこで本研究では、調和振動子近似に基づく振動数解析により原子の固有振動周波数を求めることで、Ni バルク中の Ni 原子のエンタルピー・エントロピー、Ni アドアトムと Ni 複合体の Ni(111)表面上におけるエンタルピー・エントロピーの算出を行った。Ni と複合体を形成する原子の気相でのエンタルピー・エントロピーに関しては後に示すように実験的に得られたものを使用した。また、Ni アドアトムと Ni 複合体の振動数解析の際に表面原子の振動数は吸着種の有無で変化しないと仮定して解析を行った。このことは、Gibbs 自由エネルギー計算の際にスラブ原子のエンタルピー・エントロピーの効果は相殺されると仮定することを意味する。

以上のことから  $G_{comp}$ 、 $\mu_{gas}$  と  $\mu_{bulk}$  はそれぞれ次の式から計算される。

$$G_{comp} = E_{comp} + E_{ZPE} + \Delta U^{0,T} - TS(T) \quad (17)$$

$$\mu_{gas} = E_{gas} + E_{ZPE} + \Delta H^{0,T} - TS(T) + k_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (18)$$

$$\mu_{bulk} = E_{bulk} + E_{ZPE} + \Delta U^{0,T} - TS(T) \quad (19)$$

ここで $E_{comp}$ はスラブ上に Ni 複合体が存在する系の全エネルギー、 $E_{gas}$ は Ni 複合体を形成する吸着種の気相での全エネルギー、 $E_{bulk}$ は Ni の fcc バルク構造での 1 原子当たりのエネルギー、 $E_{ZPE}$ はゼロ点振動エネルギー、 $\Delta U^{0,T}$ は 0 K から温度 $T$ までの内部エネルギー変化、 $\Delta H^{0,T}$ は 0 K から温度 $T$ までのエンタルピー変化、 $S(T)$ は温度 $T$ でのエントロピー、 $p_0$ は標準圧力(1 atm)、 $p$ は Ni 複合体を形成する原子の気相での分圧である。したがって、有限温度における Ni アドアトムや Ni 複合体の形成エンタルピー変化は式(17)-(19)の Ni 複合体、ガス種と Ni バルクの全エネルギー、ゼロ点振動エネルギー及び内部エネルギー変化・エンタルピー変化を用いて算出され、形成エントロピー変化はそれぞれのエントロピーを用いて算出される。式(18)の圧力項は式(15)において最終的に $p/p_0$ のみが $D_0$ 内に含まれる。このことは Ni 複合体による Ni 表面自己拡散は前指数因子 $D_0$ が Ni アドアトムとともに Ni 複合体を形成する原子の気相での圧力に依存することを意味する。

ゼロ点振動エネルギー、Ni 複合体と Ni バルクの内部エネルギーとエントロピーは振動数解析の結果を用いて次の式から計算される。

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} h\nu \quad (20)$$

$$\Delta U^{0,T} = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT + RT \sum_{i=1}^{3N-6} x_i \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\exp(-x_i)}{1 - \exp(-x_i)} \right\} \quad (21)$$

$$S(T) = R \sum_{i=1}^{3N-6} \left[ \frac{x_i \exp(-x_i)}{1 - \exp(-x_i)} - \ln\{1 - \exp(-x_i)\} \right] \quad (22)$$

$$x_i = \frac{h\omega_i c}{k_B T} \quad (23)$$

ここで $h$ はプランク定数、 $\nu$ は振動周波数、 $N$ は原子数、 $\omega_i$ は振動の波数、 $c$ は光速で $3N - 6$ は振動の自由度を表す。

気相のエンタルピー変化、エントロピーは次の Shomate 関数を用いて決定される[73]。

$$H^0 - H_{298.15}^0 = At + Bt^2/2 + Ct^3/3 + Dt^4/4 - E/t + F - H \quad (24)$$

$$S^0 = A \ln t + Bt + Ct^2/2 + Dt^3/3 - E/(2t^2) + G \quad (25)$$

ここで $H^0$ は標準エンタルピー、 $H_{298.15}^0$ は 298.15 K における標準エンタルピー、 $S^0$ は標準エントロピー、 $t$ は 1/1000 倍された温度である。Shomate 関数の係数 $A$ から $G$ の値は NIST Chemistry WebBook[74]に示される値を使用した。また、式(18)に示されるように本研究では 0 K からのエンタルピー変化を使用するため、0 K と 298.15 K の間のエンタルピー変化の値が式(24)から引かれる。この時の値は NIST-JANAF Thermochemical Tables[75]に示される値を参照した。

以上のような手順で、温度・圧力を考慮した Ni 複合体の形成 Gibbs 自由エネルギー変化の計算を行うことで、Ni 表面拡散係数の計算に必要な Ni アドアトムや Ni 複合体の Ni 表面上における平衡濃度を求めることが可能となる。

## 2.7. 表面拡散係数の計算方法

拡散種自身の拡散係数 $D^{ad}$ は、Einstein の関係式から次のように記述できる。

$$D^{ad} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta r^2(t) \rangle / 2dt \quad (26)$$

ここで $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ は拡散する原子の平均二乗変位、 $d$ は拡散が生じる空間の次元である。表面拡散において $d$ は2となる。

拡散する原子のあるサイトから別のサイトへのジャンプが独立な事象で全拡散方向に対して等しい確率で発生すると仮定すると、ランダム・ウォーク理論から平均二乗変位は次のように表すことができる。

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = n_p \nu t l^2 \quad (27)$$

ここで $n_p$ は等価な拡散経路の数、 $l$ は拡散のジャンプ距離、 $\nu$ は拡散の試行頻度で次のように表される。

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F_{vib}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{diff}}{k_B T}\right) = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{diff}}{k_B T}\right) \quad (28)$$

ここで $\Delta F_{vib}$ は平衡状態と遷移状態での振動自由エネルギーの差、 $\nu_0$ は拡散の試行頻度の前指数因子で次のようになる。

$$\nu_0 = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F_{vib}}{k_B T}\right) \quad (29)$$

したがって式(26)は式(27)~(29)を用いて次のように書き直される。

$$D^{ad} = \frac{n_p \nu l^2}{2d} = \frac{n_p \nu_0 l^2}{2d} \exp\left(-\frac{E_{diff}}{k_B T}\right) = D_0^{ad} \exp\left(-\frac{E_{diff}}{k_B T}\right) \quad (30)$$

ここで拡散種自身の前指数因子 $D_0^{ad}$ は次のようになる。

$$D_0^{ad} = \frac{n_p \nu_0 l^2}{2d} \quad (31)$$

よって理論計算を用いて拡散種自身の拡散係数を決定するためには拡散障壁と拡散の試行頻度の前指数因子を求める必要があることが分かる。これらは遷移状態理論に基づき、拡散の遷移状態を求めることで得ることができる。拡散障壁は平衡状態と遷移状態でのエネルギー差として簡単に求めることができるが、式(29)に示される平衡状態と遷移状態の振動自由エネルギーの差を求めることは簡単ではない。しかし、より簡便に試行頻度の前指数因子を求める方法が Vineyard によって提案されており[76]、次の式から求めることができる。

$$\nu_0 = \prod_{i=1}^{3N} \nu_i / \prod_{j=1}^{3N-1} \nu'_j \quad (32)$$

ここで $\nu_i$ と $\nu'_j$ はそれぞれ平衡状態の遷移状態での振動周波数である。

振動自由エネルギーの差から算出された試行頻度の前指数因子は低温では温度依存性を示すが、式(32)の方法を用いて求められた前指数因子と十分に高い温度においてほぼ一致することが報告されている[77]。また、前指数因子の計算においては、スラブ原子の考慮が面方位によっては結果に大きく影響することが報告されている[78]。本研究では、Ni 表面として最安定表面であり、Ni 粒子表面上に最も多く現れる(111)面のみを考慮する。この最密表面においては前指数因子の計算の際にスラブ原子の影響はほとんど表れないことも報告されている[78]ので、本研究では計算量の削減の為に拡散種のみに着目して前指数因子の計算を行う。

## 2.8. フェーズフィールド(PF)法

PF モデルを用いて SOFC 燃料極における Ni の凝集をシミュレートするために、Ni、YSZ と空孔の体積分率がそれぞれ独立した秩序パラメータ  $C_{Ni}$ 、 $C_{YSZ}$  と  $C_{pore}$  で表される。この時 Ni 相は  $C_{Ni} = 1$ 、 $C_{YSZ} = 0$ 、 $C_{pore} = 0$  となり、YSZ 相は  $C_{Ni} = 0$ 、 $C_{YSZ} = 1$ 、 $C_{pore} = 0$  となる。また、常に  $C_{Ni} + C_{YSZ} + C_{pore} = 1$  であるため、実際の計算において  $C_{pore}$  の変化は直接計算されず、 $C_{Ni}$  と  $C_{YSZ}$  のみの変化が計算される。秩序変数は 1 と 0 の間の値をとり、異なる相の界面では 1 から 0 に連続的に変化する。この時、秩序変数が 0.5 となる領域をつないだものが界面として定義される。

また本研究では、PF シミュレーションにおいて相の変化と同時に結晶粒の変化もシミュレートするために、Ni 相と YSZ 相にそれぞれ結晶粒を表す秩序変数として、 $\{\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_{p/q}\} = \{(1,0, \dots, 0), (0,1, \dots, 0), \dots, (0,0, \dots, 1)\}$  が導入される。この時  $p$  と  $q$  はそれぞれ Ni と YSZ で考慮する結晶方位の数を表す。この秩序変数  $\eta$  は二つの粒の界面で -1.0 から 1.0 へ滑らかに変化する。

この様な相と粒を表す秩序変数を用いて、Ni、YSZ と空孔の三相からなる系の全エネルギー  $F$  は拡散界面モデルに基づいて次のように記述される[31]。

$$F = \int_V dV \left[ f_0 + \frac{\kappa_C^{Ni}}{2} (\nabla C_{Ni})^2 + \frac{\kappa_C^{YSZ}}{2} (\nabla C_{YSZ})^2 + \sum_{i=1}^p \frac{\kappa_i^{Ni}}{2} (\nabla \eta_i^{Ni})^2 + \sum_{i=1}^q \frac{\kappa_i^{YSZ}}{2} (\nabla \eta_i^{YSZ})^2 \right] \quad (33)$$

ここで  $\kappa_C^{Ni}$ 、 $\kappa_C^{YSZ}$  と  $\kappa_i^{Ni}$ 、 $\kappa_i^{YSZ}$  はそれぞれ相と粒に対する勾配係数である。ここで  $\kappa_i^{Ni}$ 、 $\kappa_i^{YSZ}$  はどの結晶方位に対してもすべて同じ値をとる。また、 $f_0$  は局所自由エネルギー密度を表し次のように計算される[31]。

$$\begin{aligned}
f_0 = & f_1(C_{Ni}) + f_1(C_{YSZ}) + \sum_{i=1}^p f_2(C_{Ni}, \eta_i^{Ni}) + \sum_{i=1}^q f_2(C_{YSZ}, \eta_i^{YSZ}) \\
& + \sum_{i=1}^p \sum_{j \neq i}^p f_3(\eta_i^{Ni}, \eta_j^{Ni}) + \sum_{i=1}^q \sum_{j \neq i}^q f_3(\eta_i^{YSZ}, \eta_j^{YSZ}) \\
& + f_4(C_{Ni}, C_{YSZ})
\end{aligned} \tag{34}$$

ここで $f_1 \sim f_4$ はそれぞれ次のようになる[31]。

$$f_1(C) = -(A/2)(C - C_m)^2 + (B/4)(C - C_m)^4 + (D/4)(C - C_0)^4 \tag{35}$$

$$f_2(C, \eta_i) = -(\gamma/2)(C - C_0)^2(\eta_i)^2 + (\gamma/4)(\eta_i)^4 \tag{36}$$

$$f_3(\eta_i, \eta_j) = (\varepsilon_{ij}/2)(\eta_i)^2(\eta_j)^2 \tag{37}$$

$$f_4(C_x, C_y) = (\lambda/2)(C_x)^2(C_y)^2 \tag{38}$$

式(35)、(36)の中の係数は $C_m = 0.5$ 、 $C_0 = 0.0$ 、 $A = 1.0$ 、 $B = 4.0$ 、 $D = 1.0$ 、 $\gamma = 1.0$ 、 $\varepsilon_{ij} = 3.0$ と $\lambda = 1.0$ と設定した。これらの係数は異なる相や粒の間での拡散を生じさせないように選択した[31]。

相の発展と粒の発展はそれぞれ Cahn-Hilliard 方程式[79]と Allen-Cahn 方程式[80]を用いて次のように記述される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla M_c \nabla \frac{\delta F}{\delta C} = \nabla \cdot \left\{ M_c \nabla \left[ \frac{\partial f_0}{\partial C} - \kappa_c \nabla^2 C \right] \right\} \tag{39}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta \eta} = -L \left[ \frac{\partial f_0}{\partial \eta} - \kappa_i \nabla^2 \eta \right] \tag{40}$$

ここで $t$ は時間、 $M_c$ は燃料極の運転条件に対応した相の移動度、 $L$ は粒界の移動度に関する係数である。本研究において、勾配係数は $\kappa_C^{Ni} \cdot \kappa_C^{YSZ} \cdot \kappa_i^{Ni} \cdot \kappa_i^{YSZ} = 1:0.82:0.71:0.52$ に設定した[81]。NiとYSZからなる系ではFig. 2に示すような拡散機構によって原子が移動すると考えられる。

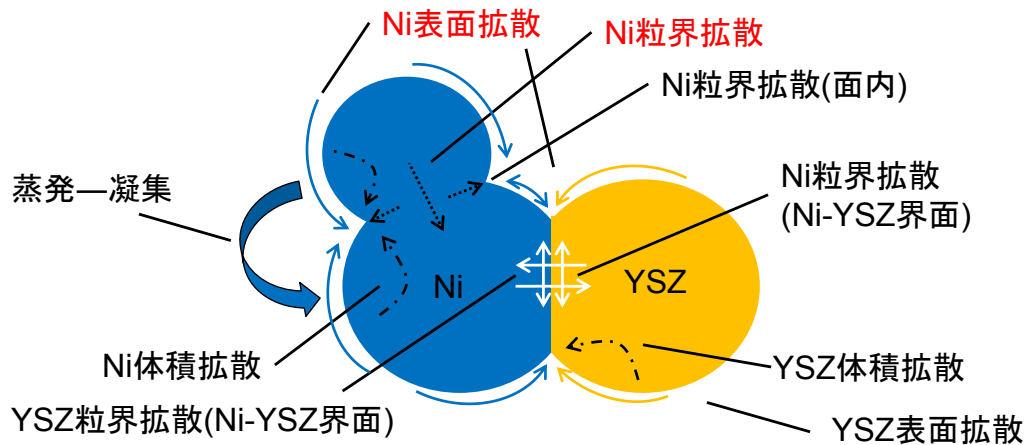


Fig. 2 Ni-YSZ 粒子で生じる原子拡散機構



本研究ではこれらの各拡散機構から Ni 表面拡散によって Ni 相の移動が生じ、Ni-Ni 粒子間の粒界面が Ni 粒界拡散によって移動すると仮定する。また、YSZ は安定な相として YSZ 相の移動や YSZ-YSZ 界面・Ni-YSZ 界面における粒界面の移動は生じないと仮定する。この時、Ni 相と YSZ 相の移動度  $M$  は次のように表される [82]。

$$\begin{cases} M_{Ni} = M \prod_{C_l C_h} (C_{Ni}) [C_{Ni}^2 (1 - C_{Ni})^2] g(1 - C_{YSZ}) \\ M_{YSZ} = 0 \end{cases} \quad (41)$$

ここで  $\prod_{C_l C_h} (C_{Ni})$  は箱型関数で、 $C_{Ni}$  が  $C_l = 0.05$  と  $C_h = 0.95$  の間にある場合は値が 1 となりそれ以外では 0 となる。関数  $g(1 - C_{YSZ})$  は YSZ 上での Ni の移動を制限するために使用し、 $g(x) = x^6(10x^2 - 15x + 6)$  の形となる。また、粒界の移動度  $L$  は YSZ 相では 0 となり、Ni 相では全ての粒界面に対して同じ移動度を持つと仮定する。

本研究では式(39)と(40)の偏微分方程式をフーリエ空間における常微分方程式として解くためにフーリエスペクトル法を使用した。微分方程式を数値的に解くためには差分方程式に変換する必要があるが、この差分方程式への変換には陽解法、陰解法と半陰解法が存在する。陽解法は差分方程式に時刻に関する 1 つの未知数が含まれる差分化の方法であり、容易に解くことができるが計算の安定性条件を破った場合に解が発散するという特徴がある。陰解法は差分方程式に時刻と空間に関する 2 つの未知数が含まれる差分化の方法であり、連立方程式を解く必要があるため計算時間がかかるが、陽解法の安定化条件に拘束されないという特徴がある。半陰解法は時刻に関しては陽解法、空間に関しては陰解法を用いて差分化を行う方法であり、計算は比較的複雑だが常に安定で収束する解を得ることができるという特徴がある。本研究では半陰解法を用いて解くことで、解の安定性と精度を失うことなくタイムステップの制限を緩めることができる [83, 84]。式(39)と(40)のフーリエ形式での記述はそれぞれ次のようになる [83, 84]。

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} = i\mathbf{k} \left\{ M_c \left[ i\mathbf{k} \left( \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial C} \right\} + \kappa_c \mathbf{k}^2 \tilde{C} \right) \right]_r \right\} \quad (42)$$

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial t} = -L \left\{ \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial \eta} \right\} + \kappa_i \mathbf{k}^2 \tilde{\eta} \right\} \quad (43)$$

ここで  $i$  は虚数、 $\mathbf{k}$  はフーリエ空間内のベクトル、 $\tilde{C} \cdot \tilde{\eta} \cdot \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial C} \right\} \cdot \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial \eta} \right\}$  は  $C \cdot \eta \cdot \frac{\partial f_0}{\partial C} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \eta}$  のフーリエ変換を表し、 $[\ ]_r$  は逆フーリエ変換を表す。この式(42)と(43)にオイラー法を適用すると次の二つの式を得る [83, 84]。

$$\frac{\tilde{C}^{n+1} - \tilde{C}^n}{\Delta t} = i\mathbf{k} \left\{ M_c \left[ i\mathbf{k} \left( \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial C} \right\}^n + \kappa_c \mathbf{k}^2 \tilde{C}^n \right) \right]_r \right\} \quad (44)$$

$$\frac{\tilde{\eta}^{n+1} - \tilde{\eta}^n}{\Delta t} = -L \left\{ \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial \eta} \right\}^n + \kappa_i \mathbf{k}^2 \tilde{\eta}^n \right\} \quad (45)$$

ここで式(44)を半陰的に解くために移動度  $M_c$  を、定数  $A$  を用いて  $M_c - A$  と  $A$  に分割する。こ

の時式(44)の左辺には $A\Delta t\kappa_C\mathbf{k}^4\tilde{C}^{n+1}$ が、右辺には $A\Delta t\kappa_C\mathbf{k}^4\tilde{C}^n$ が足され、式(44)は次のように書き直される[84]。

$$(1 + A\Delta t\kappa_C\mathbf{k}^4)\tilde{C}^{n+1} = (1 + A\Delta t\kappa_C\mathbf{k}^4)\tilde{C}^n + \Delta t i\mathbf{k} \left\{ M_c \left[ i\mathbf{k} \left( \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial C} \right\}^n + \kappa_C\mathbf{k}^2\tilde{C}^n \right) \right] \right\} \quad (46)$$

ここで $A$ の値は0.5に設定した[84]。

式(45)も半陰的に解くために、左辺に $L\Delta t\kappa_i\mathbf{k}^2\tilde{\eta}^{n+1}$ を右辺に $L\Delta t\kappa_i\mathbf{k}^2\tilde{\eta}^n$ を足すと、式(45)は次のように書き直される[83]。

$$(1 + L\Delta t\kappa_i\mathbf{k}^2)\tilde{\eta}^{n+1} = \tilde{\eta}^n - L\Delta t \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial \eta} \right\}^n \quad (47)$$

式(43)は二次の後退差分法と Adams-Bashforth 法を用いると、精度はより改善され次のように表される[83]。

$$(3 + 2L\Delta t\kappa_i\mathbf{k}^2)\tilde{\eta}^{n+1} = 4\tilde{\eta}^n - \tilde{\eta}^{n-1} - 2L\Delta t \left[ 2 \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial \eta} \right\}^n - \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial \eta} \right\}^{n-1} \right] \quad (48)$$

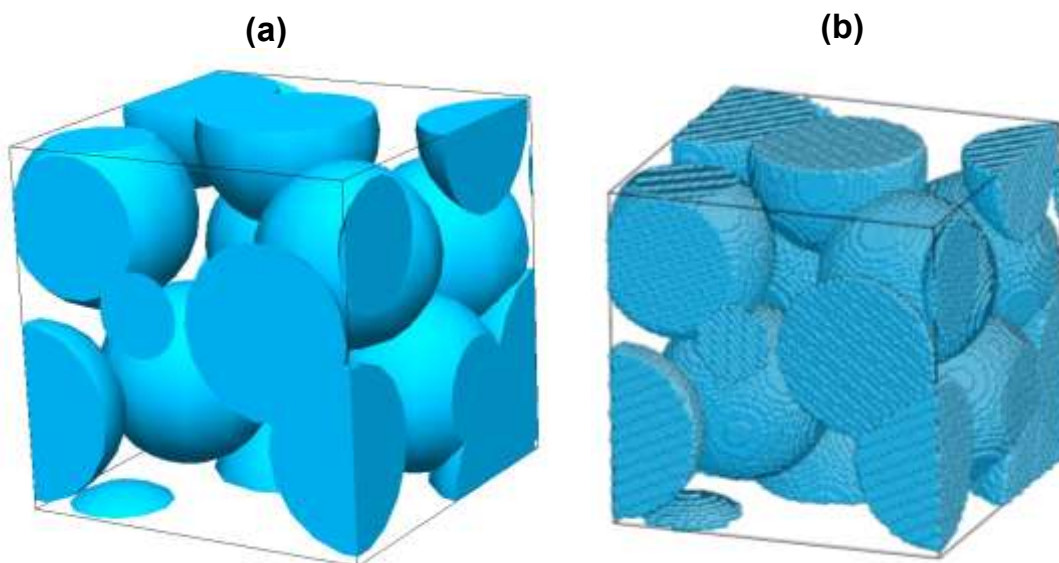
よって本研究では、式(39)は式(46)の形式で解かれ、式(40)は1ステップ目が式(47)の形式で解かれた後は式(48)の形式で解かれる。

このとき、各式の形式は同じだが実際には Ni の表面拡散係数を用いて無次元化が行われ PF シミュレーションに関するパラメータは全て無次元パラメータとして表現される。

## 2.9. 計算条件

### 2.9.1. 多孔質構造モデリング

本研究において、MD シミュレーション用の多孔質構造は三次元多孔質シミュレータ POCO<sup>2</sup>[85]を用いて作成した。MD シミュレーション用の構造は、まず設定した条件で多孔質構造を作成した後(Fig.3(a))、各粒子の内部に Ni の fcc 構造を配置することで作成した(Fig.3(b))。構造は周期境界条件で作成し、Ni の fcc 構造は疑似乱数を用いて粒子ごとにランダムに回転させ配置した。そのため、各粒子の間の粒界の構造はランダムに設定されることになる。



**Fig. 3** POCO<sup>2</sup>を用いて作成された多孔質構造(a)と各粒子の内部にNiのfcc構造を配置したMDシミュレーション用の多孔質構造(b)

本研究では、多孔質構造は5.0、7.5と10.0 nmの三つの異なる粒径で作成した。この時に、粒度分布は考慮せず、すべて同じ粒径の粒子を配置した。この時、用いられる立方体セルの寸法はそれぞれ10.0、15.0と20.0 nmと用いられる粒径の2倍に設定した。

成形体から緻密体までのシンタリングを模擬するための初期相対密度が異なるMDシミュレーション結果の足し合わせを行う為に、初期空隙率を0.45、0.40、0.35、0.30、0.25と0.20に設定した。相対密度は1から空隙率を引いた値となるため、設定した初期相対密度は、0.55、0.60、0.65、0.70、0.75、0.80となる。この初期相対密度を再現するように、多孔質構造のモデリングを行った。また本研究では、各初期相対密度で3つの異なるモデルを作成し各モデルのMDシミュレーション結果の平均をその初期相対密度での結果として最終的に取り扱った。緻密化挙動は初期構造に影響を受けることが考えられるがこの平均化によって、初期構造の与える緻密化への影響は軽減されると考えられる。

## 2.9.2. 分子動力学シミュレーション

本研究において、すべてのMDシミュレーションは古典分子動力学プログラムLAMMPS[86、87]を用いて実行した。Ni原子間の相互作用にはMishinらのembedded atom method (EAM)ポテンシャル[88]を使用した。EAMポテンシャルは全エネルギーを各原子の原子の埋め込みエネルギーと2体間相互作用によるエネルギーの総和として表す。埋め込みエネルギーは原子ごとに近傍原子からの寄与の重ね合わせとして表現した原子の

位置での電子密度を用いて表される多体的なエネルギーで、2体間相互作用は原子核間の2体間クーロン相互作用によるエネルギーとなる。EAMポテンシャルは経験的なフィッティングによりfcc金属やhcp金属をよく再現するため、本研究でNi原子間の相互作用を表現するために使用した。シミュレーションはタイムステップを2.0 fsに設定して500,000ステップ行った。緻密化の際の収縮は等方的に起こることを仮定しているため、計算はNPTアンサンブルで行い、圧力は1 atmに設定した。温度は600 Kから1400 Kまで100 K間隔に設定し計算を行った。圧力と温度はどちらもNosé-Hoover-chain法を用いて制御した。

解析に用いられる相対密度 $\rho$ は計算セルの寸法 $l$ を用いて次のように定義する。

$$\rho = \frac{(M_{Ni} \times N_{Ni} / N_A) / l^3}{\rho_{bulk}} \quad (49)$$

ここで $M_{Ni}$ はNiの原子量、 $N_{Ni}$ は計算セル内のNi原子数、 $N_A$ はアボガドロ数で $\rho_{bulk}$ はNiのバルク密度である。 $\rho_{bulk}$ はNiバルクを多孔質構造のMDシミュレーションと同じ条件で計算した時の密度とし、温度によって変化する値となる。

また、本研究ではMSCによって得られたシンタリングの活性化エネルギーをNiの表面自己拡散の活性化エネルギーと比較するために、表面自己拡散の計算も行った。この計算には、今回使用した各粒径の粒子が1つ計算セル内に置かれた1粒子系を使用した。粒子は計算セルの中心に置き、粒径と等しい真空領域を計算セル内に設けた。この真空領域は異なる粒子に属する原子の間に相互作用が働くのを防ぐために設定した。計算は粒子同士の接近が生じないようにNVTアンサンブルで計算されたこと以外は多孔質構造シミュレーションと同じ条件で行った。表面自己拡散係数は表面原子のみのMSDからEinsteinの関係式を用いることで計算した。ここで表面原子は、最表面に存在する原子を想定して粒子表面から2 Å以内に存在する原子として定義した。

さらに、古典MDの枠組みの中で吸着水素がNiの表面拡散へ与える影響も調査した。これは、Ni粒子表面上に上で定義された表面原子数の10%と30%の数の水素原子を粒子表面上にランダムに配置したモデルを用いて評価した。計算条件はNiの表面自己拡散係数計算の場合と同一で、Ni-Ni間、Ni-H間とH-H間の原子間相互作用にはAngeloらによって開発されたEAMポテンシャル[89]を使用した。

### 2.9.3. 密度汎関数理論計算

本研究において、すべてのDFT計算はVASP[90-92]を用いて実行した。交換相関汎関数にはGGA-PBE[93, 94]を使用し、内殻電子はprojector-augmented wave (PAW)法[95, 96]により取り扱った。平面波のエネルギーカットオフは全ての計算で400 eVに設定した。k点のサンプリングはMonkhorst-Pack法[97]を使用し、遷移状態の探索はclimbing image nudged elastic band (CI-NEB)法[98, 99]によって行った。スラブモデルの構築の為にまず、

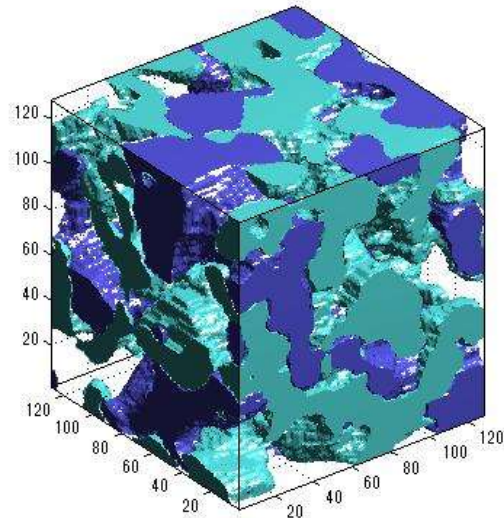
fcc 構造を持つバルク Ni のユニットセルを構造最適化した。この計算には  $14 \times 14 \times 14$  での k 点サンプリングを行い、実験値と一致する  $3.52 \text{ \AA}$  の格子定数を得た。この格子定数を用いて、 $10 \text{ \AA}$  の真空層を持つ三層の Ni(111)スラブモデルを構築した。この三層 Ni(111)スラブモデルは 3-fold fcc hollow サイトと 3-fold hcp hollow サイトを再現するのに必要な最小の層数のモデルとなる。このモデルの最下層の原子はバルクを模擬するために固定し、残りの原子は自由に緩和した。スラブモデルは  $3 \times 3$  スーパーセルと  $6 \times 6$  スーパーセルのモデルを使用し、二つのモデルの逆格子区間での k 点の密度を等しくするために、k 点を  $4 \times 4 \times 1$  と  $2 \times 2 \times 1$  にそれぞれ設定した。構造最適化及び遷移状態探索の条件として、自己無撞着場(SCF)の収束条件に  $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV}$ 、構造緩和の収束条件に  $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV\AA}^{-1}$  を設定した。

#### 2.9.4. フェーズフィールドシミュレーション

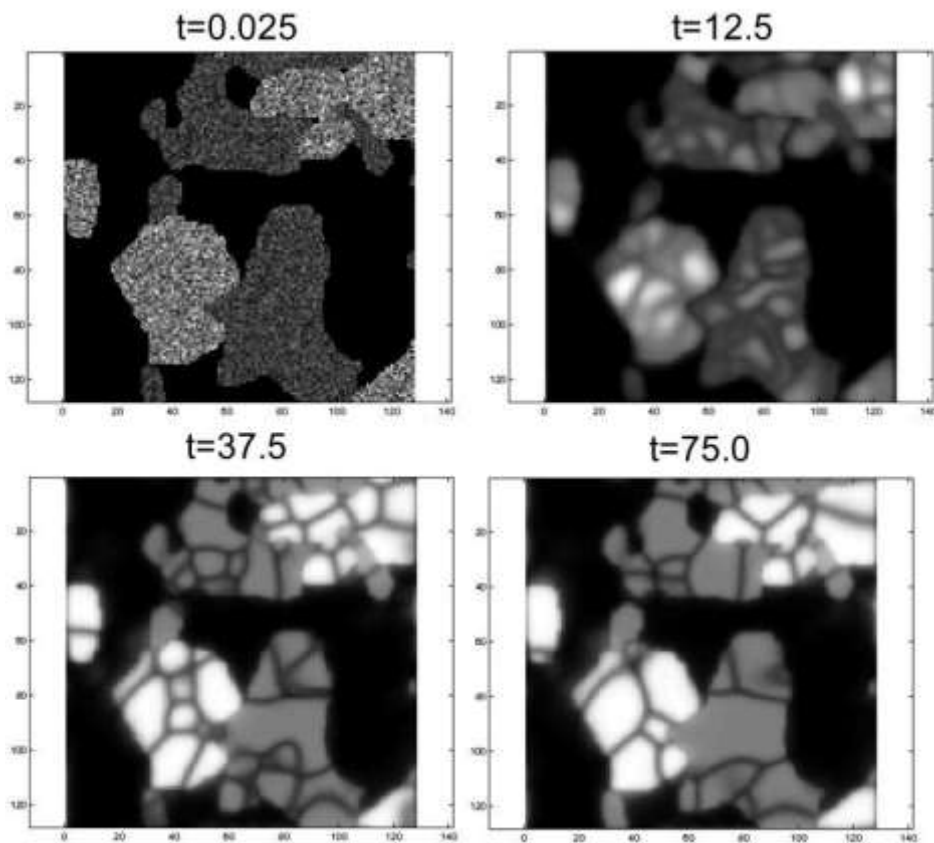
PF シミュレーションは Ni 粒界拡散による Ni 相の移動のみを想定して Jiao と Shikazono により Matlab 上に実装されたもの[33]に対して Ni 表面拡散による Ni 相の移動を考慮できるように本研究で修正を行ったものを用いた。シミュレーションの初期構造は FIB-SEM を用いて三次元再構築された SOFC Ni-YSZ 燃料極の構造を用いた。再構築された構造は  $5.27 \mu\text{m} \times 5.27 \mu\text{m} \times 5.27 \mu\text{m}$  の立方体で、 $128 \times 128 \times 128$  ボクセルで表される。本研究で用いられた構造を Fig. 4 に示す。

FIB-SEM を用いて三次元再構築された Ni-YSZ 燃料極構造には、各相内の粒に関する情報は含まれていないので、PF 法を用いた Ni 凝集シミュレーションを実行する前に、粒の初期化を行った。粒の初期化は式(40)の Allen-Cahn 方程式のみを解くことで行った。この時、Ni 相と YSZ 相の両方について式(40)を解き、粒界の移動度  $L$  は共に 1.0 に設定した。Ni 相、YSZ 相共に粒の数は 7 とし、 $\pm 0.002$  の範囲で乱数を与えたものを初期構造とした。また、タイムステップは 0.025 に設定した。Fig. 5 に粒の構造の発展を示す。本研究では  $t=75.0$  で得られた構造を粒の初期構造として使用する。

Ni 相凝集の PF シミュレーションでは、タイムステップは 0.05 に設定してシミュレーションを実行した。



**Fig. 4** PF シミュレーションの初期構造(青 : Ni、水色 : YSZ)(各軸はボクセルの番号を表す)



**Fig. 5** 粒の初期化計算における粒の時間発展(白 : Ni、灰色 : YSZ、黒 : 空孔)(時間  $t$  は無次元時間、縦軸・横軸はそれぞれボクセルの番号を表す)

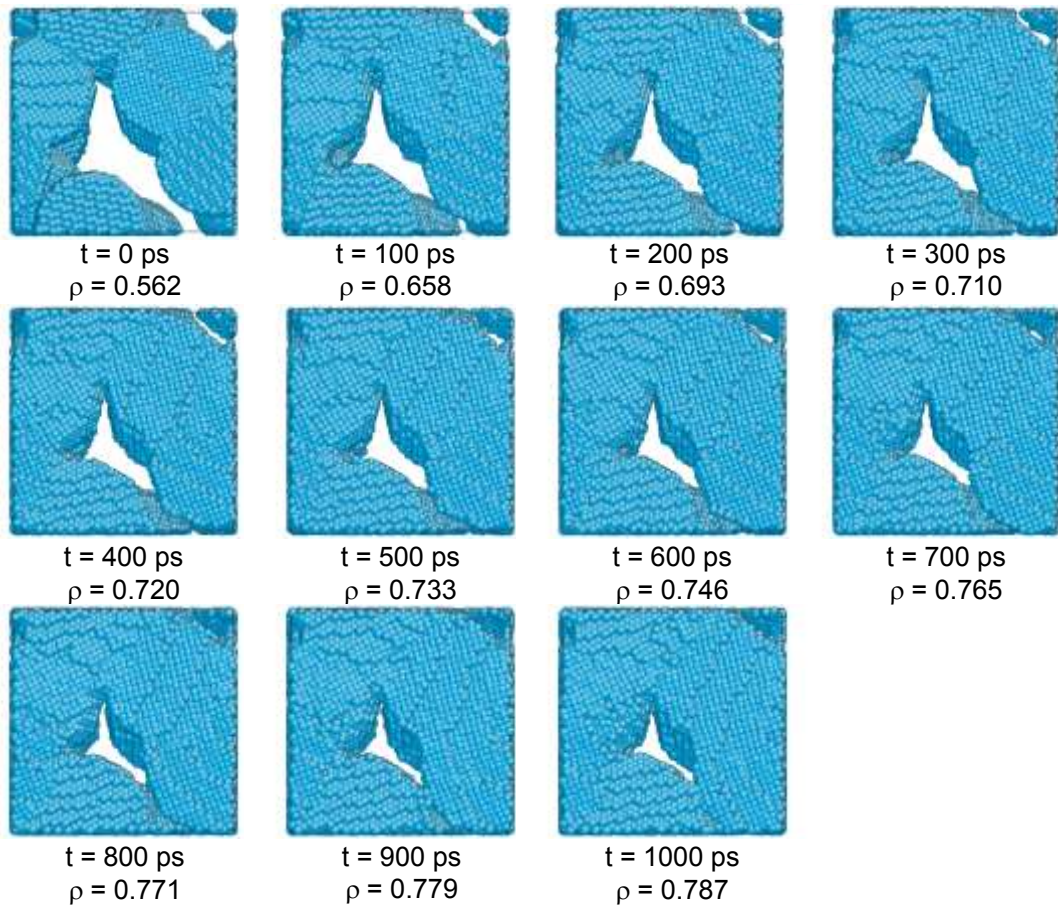
### 3. 多孔質構造の分子動力学シミュレーションとマスターシンタリングカーブによる解析を組み合わせた多孔質構造のシンタリング機構の特定

#### 3.1. 多孔質構造を用いた分子動力学シミュレーションの時間での相対密度変化

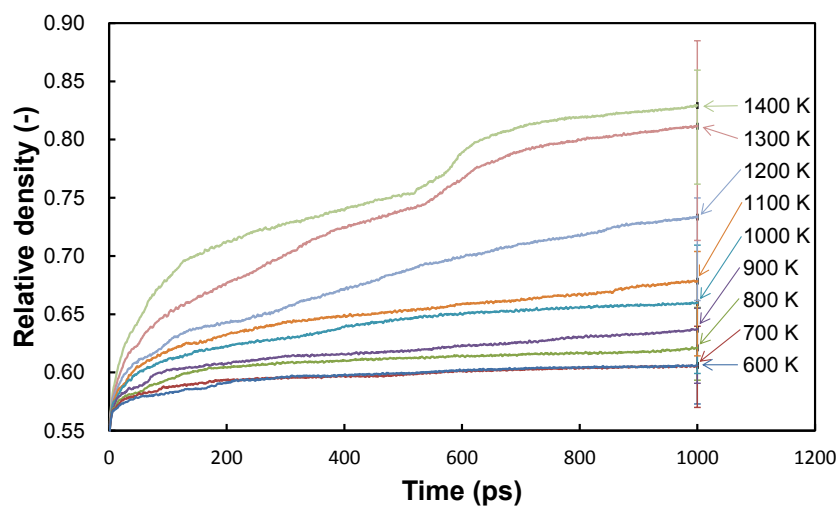
Fig. 6 に粒径 5.0 nm、初期空隙率 0.45 の条件でモデリングした構造の 1400 K での MD シミュレーション結果のスナップショットとそのときの相対密度を示す。図から、MD シミュレーションは多孔質構造の緻密化挙動を再現し、緻密化の進行によって中央部に存在する大きな空孔が縮小していることが分かる。

Fig. 7 に粒径 5.0 nm、初期空隙率 0.45 でモデリングした多孔質構造を用いた MD シミュレーションの各温度での相対密度の時間変化を示す。Fig. 7 のプロットは 3 つの構造のシミュレーション結果の平均を示しているため、Fig. 6 に示されているスナップショットの相対密度とは値が異なる。この時、構造によって異なる最終的な相対密度の違いはエラーバーとして Fig. 7 に示す。図から、どの温度においても初期の 100 ps 程度までに相対密度が急激に増加していることが分かる。このような多孔質構造を用いた MD シミュレーションでの初期の相対密度の急激な変化は Chen と Ngan の MD シミュレーションでも観察されている[50]。

本研究で用いた多孔質構造は、モデリング後に 0 K でのエネルギー最小化計算を実行することで原子配置のみを最適化しているが、このような初期の相対密度の急激な増加は有限温度を与えた際の Ni-Ni 原子間距離の変化によるセルサイズの最適化などの構造安定化が影響していると考えられる。そのため、これ以降は構造安定化の結果への影響が十分に小さいと考えられる 200 ps 以降の相対密度変化を MD シミュレーションの結果として用いる。したがって本研究では、200 ps からの時間経過をシミュレーションでのシンタリング時間として用いている。



**Fig. 6** 1400 Kにおける MD シミュレーション中の微構造発展のスナップショット(粒径 5.0 nm、初期空隙率 0.45)



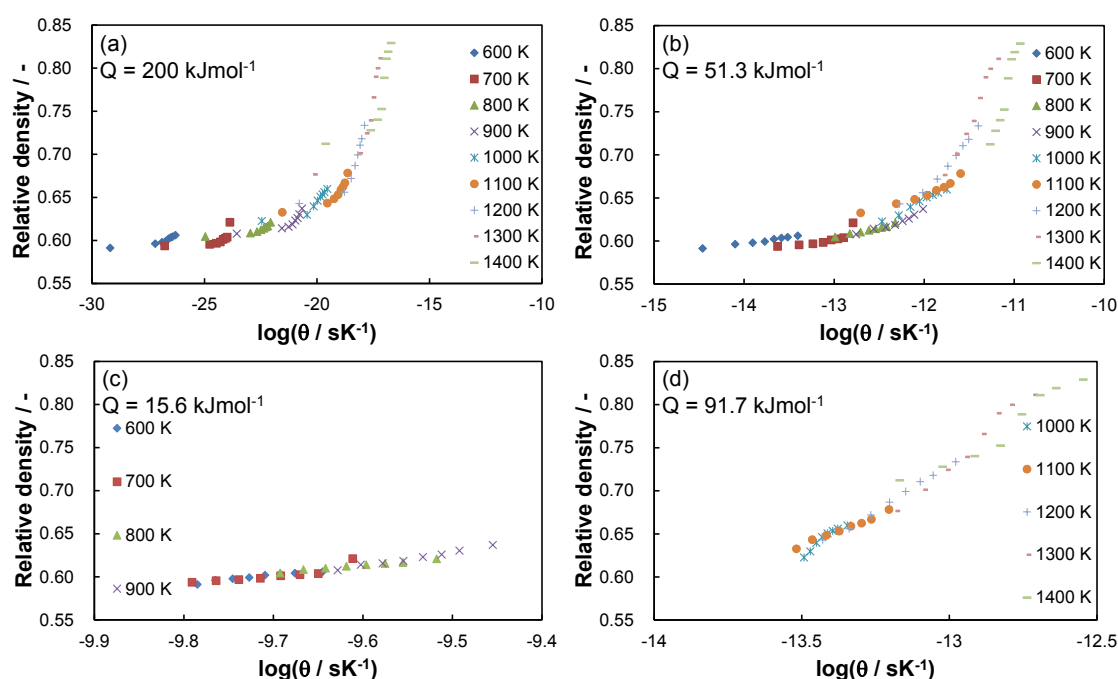
**Fig. 7** 多孔質構造を用いた MD シミュレーションによって得られた相対密度の時間変化(粒径 5.0 nm、初期空隙率 0.45)



### 3.2. 1つの初期空隙率のモデルの分子動力学シミュレーション結果

#### を用いたマスターシンタリングカーブ構築

初期相対密度の異なる複数のモデルの MD シミュレーション結果の足し合わせにより MSC の構築を行う前に、まず1つの初期相対密度での MD シミュレーションの結果を用いて式(11)の最小化から MSC の構築を行った。この時式(10)内の $\Delta t$ は使用する初期相対密度が同じであり、異なる初期相対密度でのシミュレーション結果の足し合わせを行う必要がないために0に設定した。



**Fig. 8** 粒径 5.0 nm・初期空隙率 0.45 のモデルの相対密度変化のプロット(a)：活性化エネルギーフィッティング前、(b)：活性化エネルギーフィッティング後、(c)：低温度域データのみを使用したフィッティング、(d)：高温度域データのみを使用したフィッティング

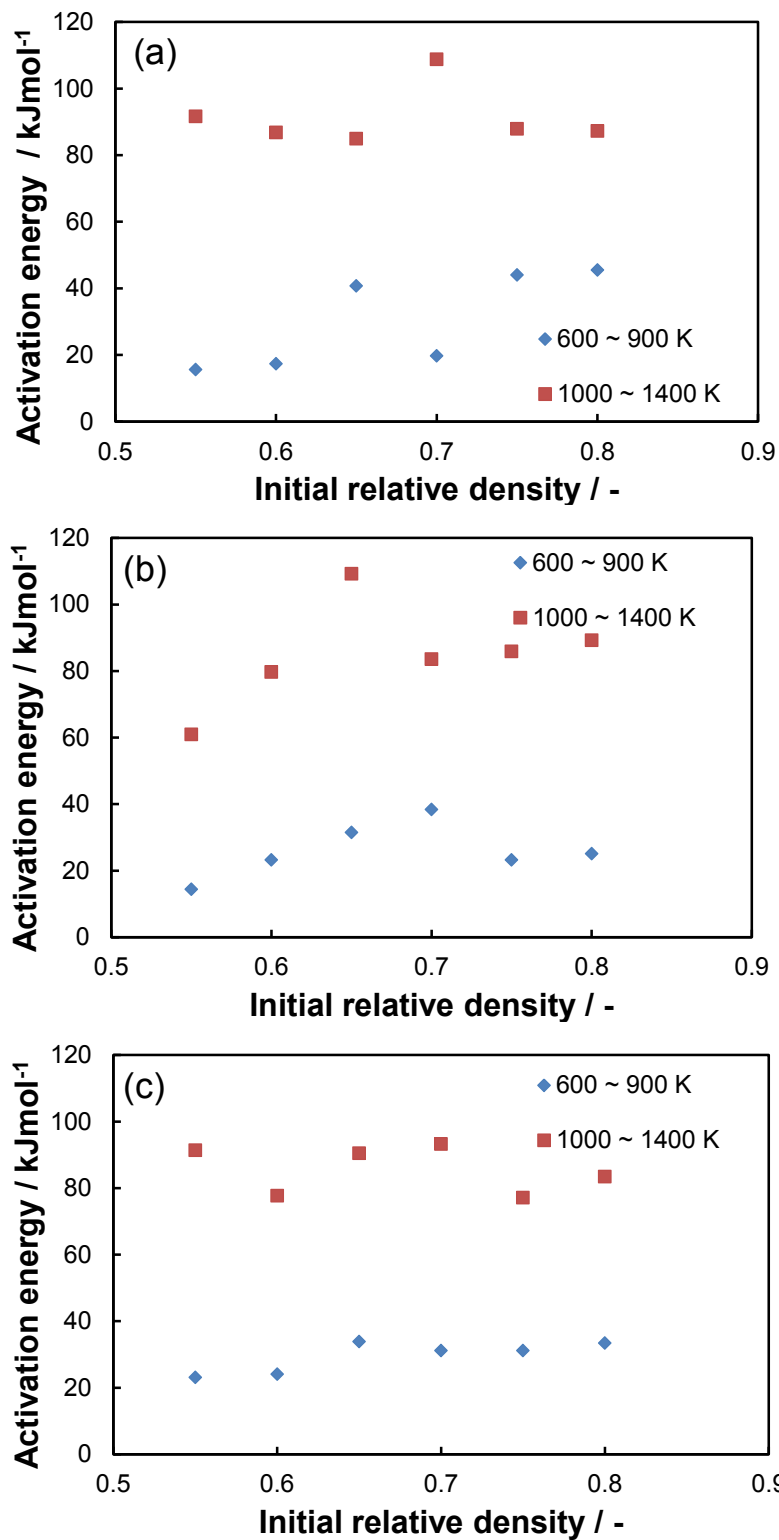
Fig. 8(a)には粒径 5.0 nm、初期空隙率 0.45 の条件でモデル化した多孔質構造を用いた MD シミュレーション結果の式(10)の式の数値に対するプロットを示す。この時、活性化エネルギー $Q$ には、暫定的な値として  $200 \text{ kJmol}^{-1}$  が設定されている。Fig. 8(a)のプロットは各温度でのシミュレーション結果が異なる曲線上にあり、同一の曲線上に乗っているようには見えない。しかし、式(11)の最小化を通じて活性化エネルギー $Q$ のフィッティングを行うと、Fig. 8(b)のように各温度でのシミュレーション結果のプロットが比較的一つの曲線上

に集まっているように見える。

この時の活性化エネルギー $Q$ の値は  $51.3 \text{ kJmol}^{-1}$  であり、式(11)で示されるシミュレーション結果とフィッティング曲線との間の誤差の値は  $3.36 \times 10^{-2}$  となる。このように活性化エネルギー $Q$ のフィッティングによって一つの MSC を得ることができたが、この MSC は特に高い温度でのシミュレーション結果で曲線からのずれが大きくなっている。そのため、次に  $600\sim 900 \text{ K}$  の低温度域と  $1000\sim 1400 \text{ K}$  に高温度域のデータに分割して式(11)のフィッティングを行った。その結果、Fig. 8(c)と(d)に示されるようにそれぞれ異なる MSC が得られた。この時、活性化エネルギー $Q$ は低温度域のデータのみを用いた場合は  $15.6 \text{ kJmol}^{-1}$  で高温度域のデータのみを用いた場合は  $91.7 \text{ kJmol}^{-1}$  となる。また、シミュレーション結果とフィッティング曲線との間の誤差の値は低温度域のデータを用いた場合に  $0.18 \times 10^{-3}$ 、高温度域のデータを用いた場合には  $2.22 \times 10^{-3}$  となり、全ての温度でのシミュレーション結果のデータを用いた場合に比べてフィッティング後の誤差が改善されている。

これら二つの異なる温度域での MSC の活性化エネルギー $Q$ の値の平均値は、Fig. 8(b)に示される全データを用いた場合の活性化エネルギー $Q$ と近い値となることから、Fig. 8(b)に示される MSC は二つの温度域で異なる MSC が足し合わされたものとして得られていると考えられる。MSC はシタリング全体を通してただ一つのシタリング機構に支配されるという仮定の下で構築されるため、このような温度域によって得られる活性化エネルギー $Q$ に違いが出ることは温度域によってシタリングを支配する拡散機構が変化することを示唆している。したがって、これ以降の MSC 構築に関しては、それぞれ低温度域と高温度域のデータを用いて MSC の構築を行うこととした。

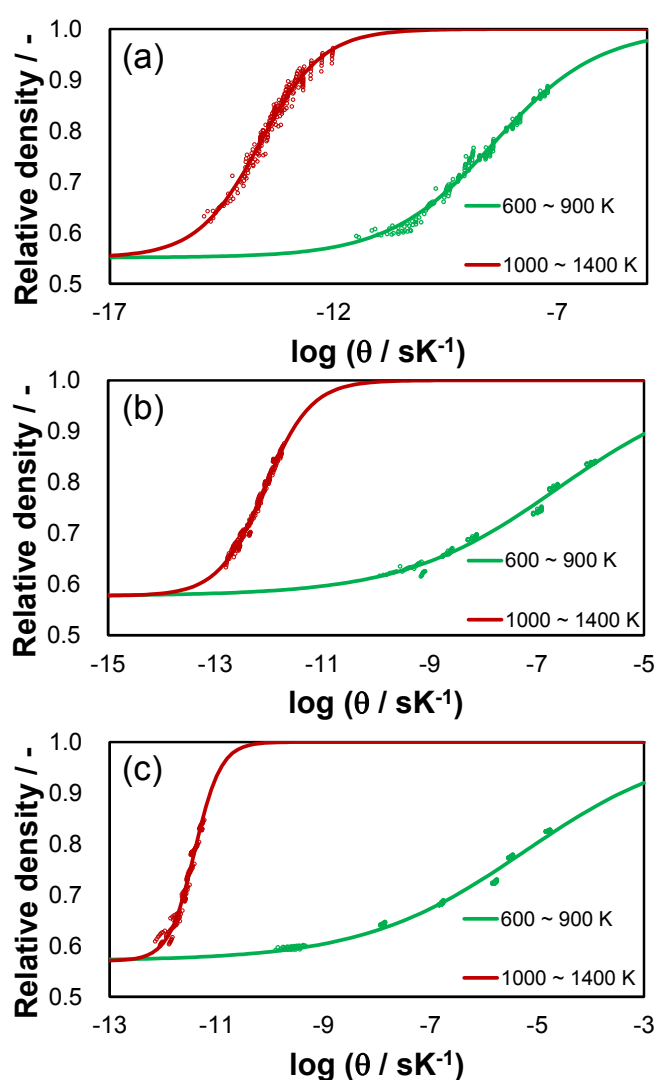
Fig. 9(a)-(c)に各粒径・初期空隙率で Fig. 8 に示すフィッティングと同様にして得られた MSC の活性化エネルギー $Q$ を示す。図から、粒径や初期空隙率の変化による活性化エネルギー $Q$ の変化にはっきりとした傾向は見られないことが分かる。また活性化エネルギー $Q$ は低温度域のデータで得られた値と高温度域のデータで得られた値が共に  $\pm 20 \text{ kJmol}^{-1}$  程度の範囲内にあり、高温度域のデータで得られた値は低温度域のデータで得られた値よりも約  $50 \text{ kJmol}^{-1}$  大きくなっている。このようにどちらの温度域でも活性化エネルギー $Q$ に初期密度での大きな違いが見られないことは、シタリングを支配する拡散機構が本研究で考慮された粒径や相対密度の範囲では変化しないことを示唆している。また、活性化エネルギー $Q$ に粒径や初期空隙率の違いでばらつきが見られるのは微構造が影響していると考えられるが、本研究では初期構造の違いがシタリングへ与える影響の議論は行わず、得られる活性化エネルギー $Q$ とシタリングを支配する拡散機構にのみに着目する。そこで、粒径毎に各初期空隙率での MD シミュレーション結果を足し合わせて MSC の構築を行う際に、Fig. 9 で示される初期相対密度ごとに得られた活性化エネルギー $Q$ の平均値を足し合わせてフィッティングを行う際の初期値として使用する。



**Fig. 9** 各粒径での初期密度の異なるモデルの活性化エネルギー(a) : 粒径 5.0 nm、(b) : 粒径 7.5 nm、(c) : 粒径 10.0 nm

### 3.3. 初期相対密度ごとに得られたマスターシタリングカーブの足し合わせによるマスターシタリングカーブの構築

Fig. 10 に粒径と温度域ごとに式(11)の最小化を行うことで得られた MSC を示す。この最小化の際に 3.2.における初期密度ごとの MSC のフィッティングの際とは異なり式(10)内の  $\Delta t$  はパラメータとして同時にフィッティングを行った。



**Fig. 10** 粒径と温度域ごとに初期相対密度の異なる MD シミュレーションの結果を足し合わせることで構築された MSC (ドット：MD シミュレーション結果、実線：フィッティング曲線)(緑：低温度域でのデータ、赤：高温度域でのデータ)(a：粒径 5.0 nm、b：粒径 7.5 nm、c：粒径 10.0 nm)

Fig. 10 の各ドットと実線は MD シミュレーションの結果とフィッティング曲線を表し、低温度域と高温度域の両方での MD シミュレーションの結果が 1 つの曲線上にあることが分かる。このことから、異なる初期相対密度での MD シミュレーション結果の足し合わせが、MSC 構築の際に想定する初期相対密度から各モデルの初期相対密度までのシタリング時間を表す新たなフィッティングパラメータ  $\Delta t$  の導入によって成功していることが分かる。

Fig. 10 に示される各 MSC を得る時の活性化エネルギー  $Q$  と式(11)で示されるシミュレーション結果とフィッティング曲線との誤差の値との関係を Fig. 11 に示す。Fig. 11 の(a) は粒径 5.0 nm の低温度域のデータ、(b) は粒径 5.0 nm の高温度域のデータ、(c) は粒径 7.5 nm の低温度域のデータ、(d) は粒径 7.5 nm の高温度域のデータ、(e) は粒径 10.0 nm の低温度域のデータ、(f) は粒径 10.0 nm の高温度域のデータをそれぞれ用いた場合の結果である。

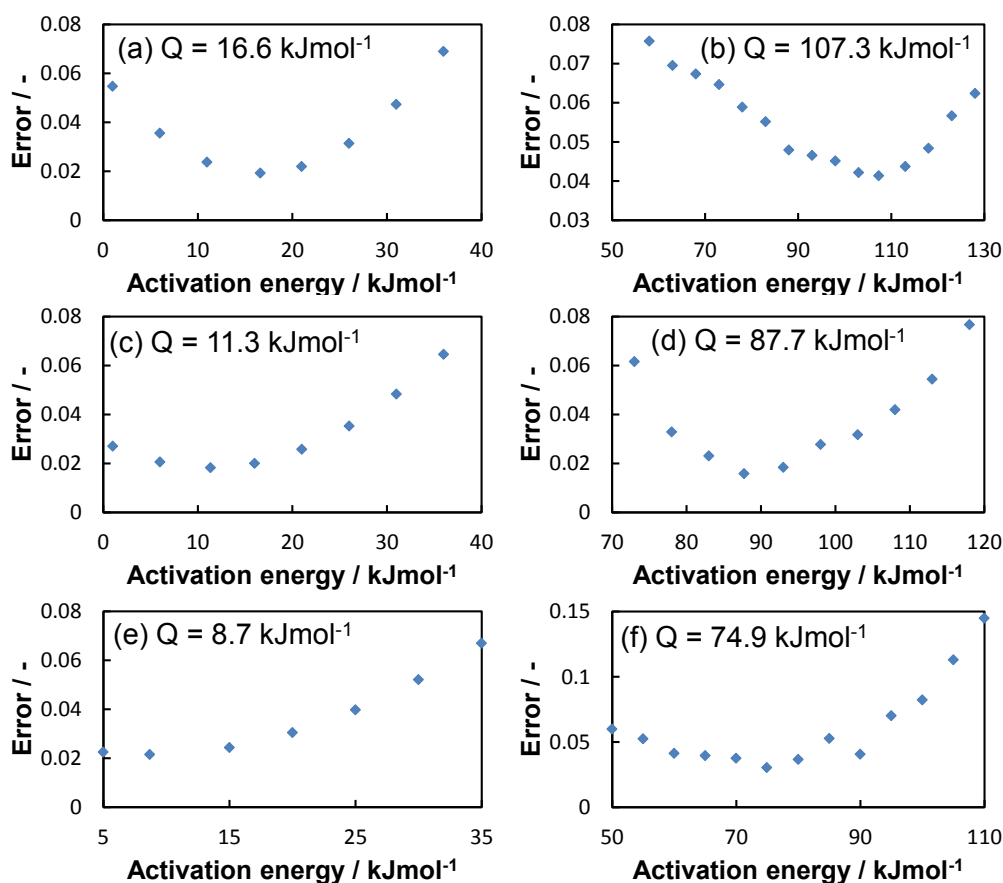


Fig. 11 各粒径の低温度域と高温度域のデータを用いた異なる初期相対密度の MD シミュレーション結果足し合わせにおける活性化エネルギー  $Q$  での式(11)で示されるシミュレーション結果とフィッティング曲線との誤差の値の変化((a) : 粒径 5.0 nm ・低温度域、(b) : 粒径 5.0 nm ・高温度域、(c) : 粒径 7.5 nm ・低温度域、(d) : 粒径 7.5 nm ・高温度域、(e) : 粒径 10.0 nm ・低温度域、(f) : 粒径 10.0 nm ・高温度域)

Fig. 11 の式(11)で示されるシミュレーション結果とフィッティング曲線との誤差の値が最小となる時の活性化エネルギー $Q$ の値がシンタリングの活性化エネルギーとなり、この時の MSC が Fig. 10 に示すものとなる。図からどの条件においても活性化エネルギー $Q$ の変化に対する式(11)で示されるシミュレーション結果とフィッティング曲線との誤差の値の変化量は比較的小さいことが分かる。このような式(11)で示されるシミュレーション結果とフィッティング曲線との誤差の値の小さな変化量は、この誤差の値を最小にする活性化エネルギー $Q$ の値と近い値を用いた場合でも Fig. 10 に示されるようなほぼすべての MD シミュレーションの結果がフィッティングによって得られる MSC 上に乗ることを意味する。したがって、本研究で得られたシンタリングの活性化エネルギー $Q$ には $\pm 20.0 \text{ kJmol}^{-1}$ 程度の誤差が含まれていると考えられる。このような誤差が含まれる原因としてはまず、3.2.でも述べたように構造が影響していると考えられる。

### 3.4. 多孔質構造のシンタリング機構の特定

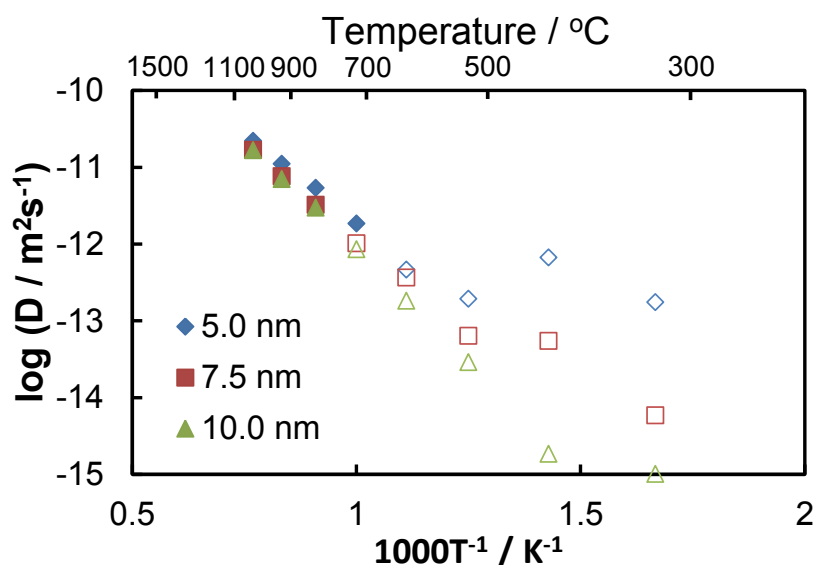
2.1.で述べたように、MSC の構築の際にフィッティングによって得られたシンタリングの活性化エネルギーはシンタリングを支配する原子拡散機構の活性化エネルギーと同一となる。そのため、シンタリングを支配する拡散機構の特定の為に、実験によって報告されている体積拡散、粒界拡散と表面拡散の各拡散機構での活性化エネルギーと本研究で得られた活性化エネルギーとの比較を行った。

Table 1 に実験によって報告されている各拡散機構での活性化エネルギーの値を示す。Fig. 11 に示したシンタリングの活性化エネルギー $Q$ との比較から、どの粒径においても低温度域のデータを用いて得られた値 ( $16.6$ 、 $11.3$ 、 $8.7 \text{ kJmol}^{-1}$ ) は実験で報告されている各拡散機構の活性化エネルギーと大きく異なっていることが分かる。しかし、高温度域のデータを用いて得られた値 ( $107.3$ 、 $87.7$ 、 $74.9 \text{ kJmol}^{-1}$ ) は粒界拡散や表面拡散での実験値と比較的近い値をとることが分かる。

そこで、多孔質構造のシンタリング機構の特定の為に 1 粒子モデルを用いた MD シミュレーションによる表面拡散係数の計算を行った。この計算において、ランダムに与えられる各原子の初期速度を変更した 5 つのモデルを使用し、その平均値を結果として用いた。Fig. 12 に 1 粒子モデルを用いて得られた各粒径での表面拡散係数の Arrhenius プロットを示す。

Fig. 12 からシンタリングの活性化エネルギーと同様に 1 粒子を用いて得られた Ni の表面拡散係数の傾きから得られる表面拡散の活性化エネルギーも低温度域と高温度域で変化し、拡散係数が高温度域では粒径に関係なくほぼ一定となるのに対して、低温域では粒径の増加とともに低下することが分かる。しかし、特に低温度域では拡散係数が 1 つの直線上に乗っていない。この原因としては Fig. 13 に示されるような今回計算した  $1.0 \text{ ns}$  のシ

ミュレーションから得られる MSD が小さいために、算出した拡散係数にふくまれる誤差が大きいことが考えられる。したがって、MSD の最大値が  $1.0 \text{ \AA}^2$  よりも小さい条件で算出した表面拡散係数の値は Fig. 12 では白抜きで示す。次に、このような温度域による表面拡散の活性化エネルギー変化の原因を理解するために、Fig. 14 のように 1 粒子モデルの可視化を行った。



**Fig. 12** 1 粒子モデルを用いた MD シミュレーションから計算された Ni 表面拡散係数の Arrhenius プロット

Fig. 14 の可視化は、Ni 原子の配位数が 10~12 の原子は緑、7~9 の原子は赤、6 以下の原子は青になるよう色分けして行った。この時、配位数 10~12 の原子は主に粒子内に存在する原子、7~9 の原子は表面上に存在する原子、6 以下の原子はエッジなどに存在する原子やアドアトムを表す。Fig. 14 の(a)は計算前の粒子であり、安定な(111)面や(100)面とこれらの面の間に存在するステップ面である(110)面や(113)面が存在していることがはっきりとわかる。Fig. 14(b)は 900 K、(c)は 1300 K での計算後の粒子で、低い温度ではステップ面などの不安定面に存在する原子が移動し(111)面や(100)面といった安定な面の構造はほとんど保たれているのに対して、高い温度ではこのような面からもアドアトムが生成され構造が崩れていることが分かる。このような温度域の違いによるアドアトム生成機構の違いが、Fig. 12 に示されるような表面拡散の活性化エネルギーの温度域による変化を導いたと考えられる。

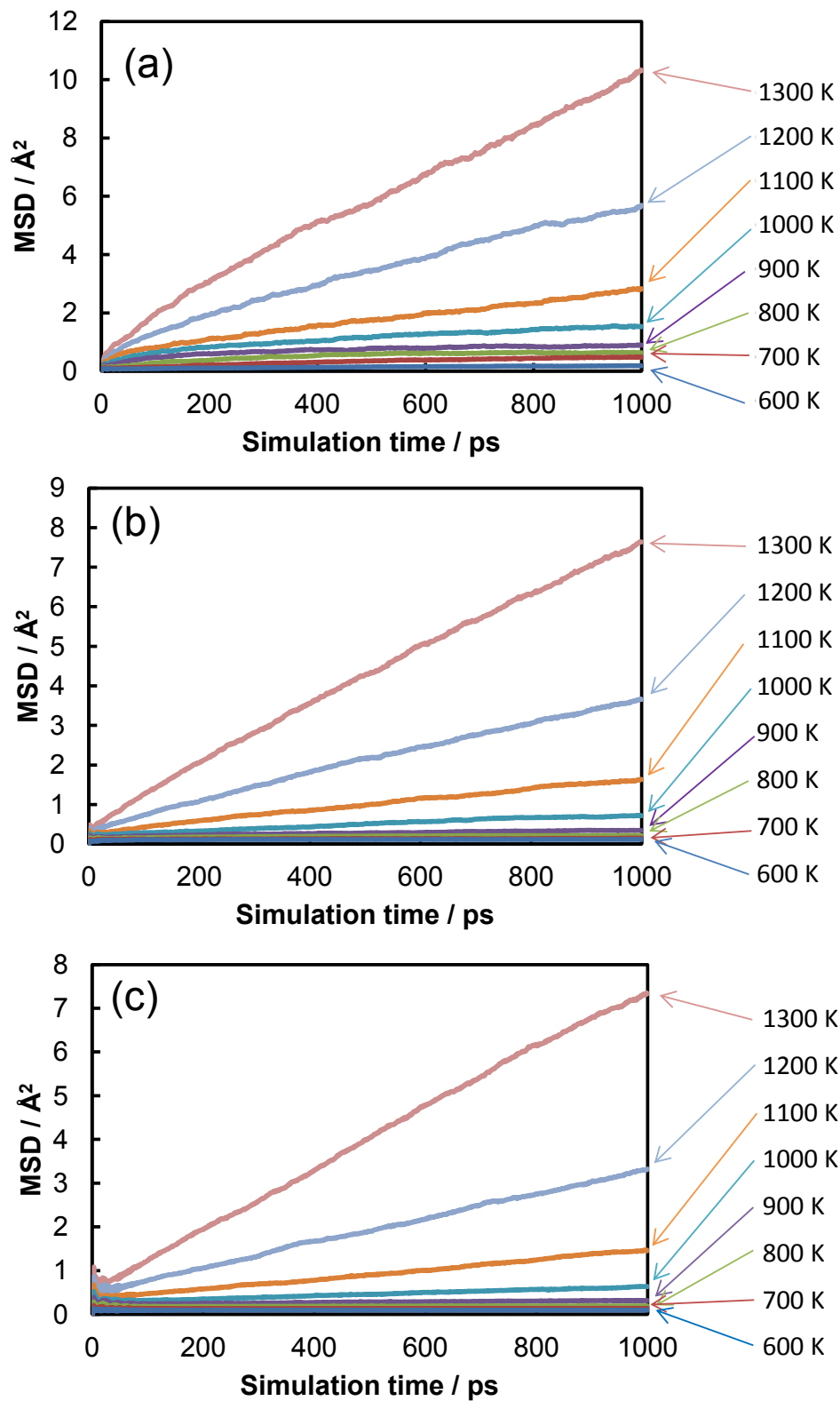
次に、Fig. 12 の Arrhenius プロットの傾きから得られる 1 粒子モデルの Ni 表面拡散の活性化エネルギーを 3.3. で得られたシンタリングの活性化エネルギーとともに Table 2 に示す。この時に、粒径 7.5 nm と 10.0 nm の 1000 K における拡散係数は Fig. 12 に示すように MSD の最大値が  $1 \text{ \AA}^2$  よりも小さい条件で計算しているため、活性化エネルギーの計算から

除外され、どの粒径においても 900 K 以下の表面拡散の活性化エネルギーは参考値となる。

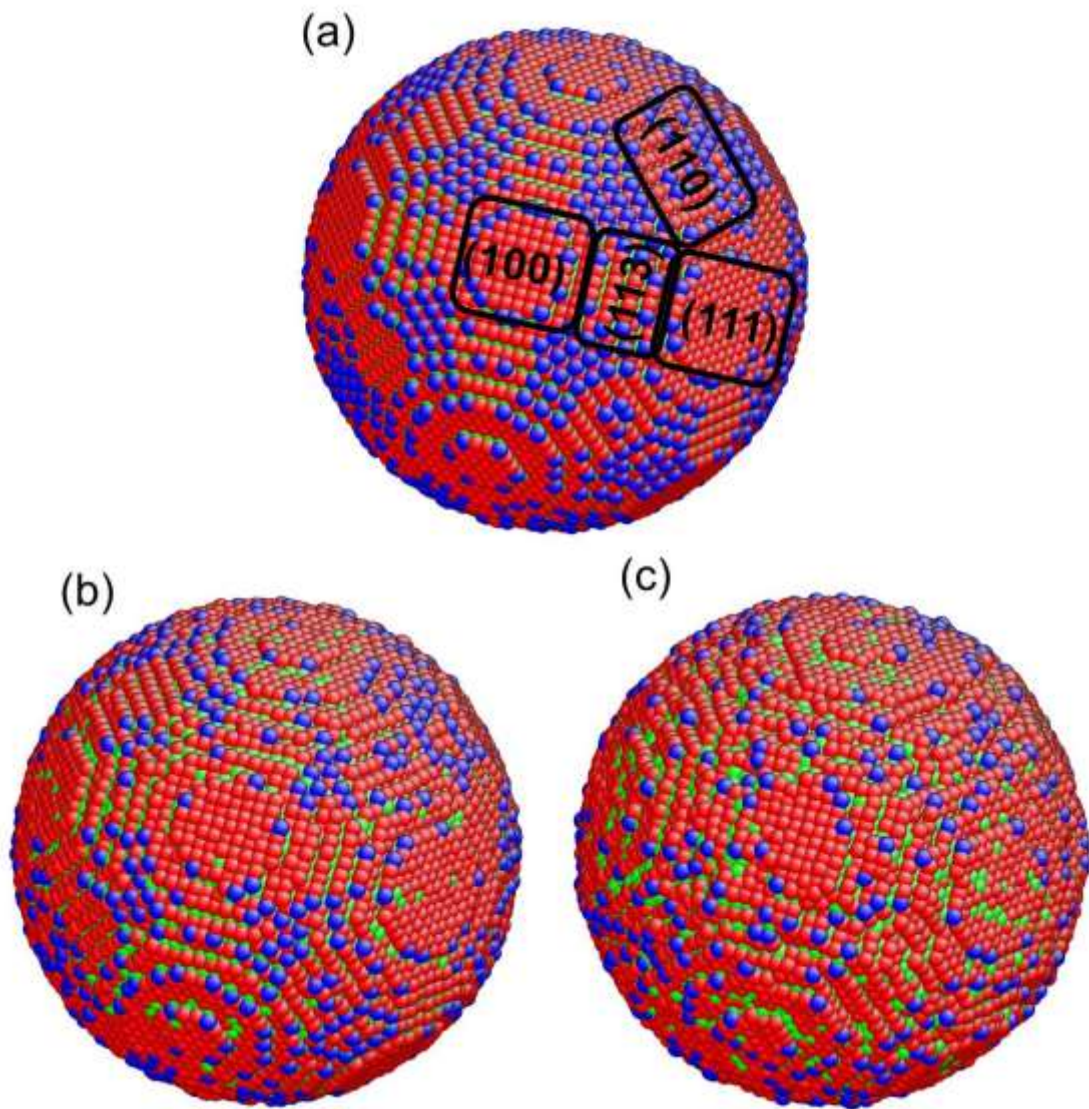
**Table 1** 各拡散機構における活性化エネルギー (Vol : 体積拡散、GB : 粒界拡散、S : 表面拡散) (\*1 : 単結晶、\*2 : 粉末、\*3 : 薄膜、\*4 : 多結晶、\*5 : 高純度 Ni、\*6 : 市販 Ni、\*7 : Ni(110)表面(a : [110]方向、b : [001]方向)、\*8 : Ni(111)表面)

拡散機構	活性化エネルギー / kJmol <sup>-1</sup>	温度域 / K	参考文献	備考
Vol	279.5	475-650	100	*1
Vol	280.8	606-920	101	*1
GB	46	20-200	102	*2
GB	102	227-427	103	*2
GB	116	270-650	104	*3
GB	170	300-600	104	*3
GB	187	368-1051	105	*4
GB	114.6	475-650	100	*4
GB	276	850-1000	106	*4
GB	128	595-1250	107	*4、5
GB	162	694-1373	107	*4、5
GB	113	873-1273	108	*4、5
GB	202	873-1273	108	*4、5
GB	113	840-1371	109	*4、5
GB	115	823-1373	110	*4、5
S	90	237-477	111	
S	73	500-877	112	*1、7a
S	188.3	500-877	112	*1、7b
S	159	614-840	113	*9
S	52	625-935	114	*7
S	75	800-1200	115	*4、5
S	89	800-1200	115	*4、6
S	85	800-1080	116	*1、7





**Fig. 13** 1 粒子モデルを用いた MD シミュレーションにより得られた各粒径・温度での MSD の時間変化((a) : 粒径 5.0 nm、(b) : 粒径 7.5 nm、(c) : 粒径 10.0 nm)



**Fig. 14** 配位数によって色分けされた使用した粒径 10.0 nm の 1 粒子モデル表面構造((a) : 計算前、(b) : 900 K での計算後、(c) : 1300 K での計算後)(緑 : 配位数 10~12、赤 : 配位数 7~9、青 : 配位数 6 以下)

**Table 2** 各粒径・温度域において MSC へのフィッティングから得られたシタリングの活性化エネルギーと 1 粒子モデルの MD シミュレーションから得られた Ni 表面拡散の活性化エネルギー(表面拡散の活性化エネルギーの 600~900 K での値は参考値)

粒径 / nm	温度 / K	シタリングの	表面拡散の
		活性化エネルギー / kJmol <sup>-1</sup>	活性化エネルギー / kJmol <sup>-1</sup>
5.0	600 ~ 900	16.6	(8.3)
5.0	1000 ~ 1400	107.3	88.5
7.5	600 ~ 900	11.3	(56.4)
7.5	1000 ~ 1400	87.7	97.5
10.0	600 ~ 900	8.7	(79.7)
10.0	1000 ~ 1400	74.9	101.8

Table 2 から、1 粒子モデルを用いて得られた Ni 表面拡散の活性化エネルギーは高温領域で計算された値が実験値と近い値を持つことが分かる。また、低温領域においてシタリングの活性化エネルギーと Ni 表面拡散の活性化エネルギーが共に低下していることが分かる。このような高温領域における多孔質構造の MD シミュレーションから得られたシタリングの活性化エネルギー、1 粒子モデルの MD シミュレーションから得られた Ni 表面拡散の活性化エネルギーと実験によって得られている表面拡散の活性化エネルギーの 3 つの値の一致や、低温領域における活性化エネルギー低下の挙動から、Ni 多孔質構造緻密化が Ni の表面拡散によって支配されていると考えることができる。

また、低温領域におけるシタリングの活性化エネルギーと Ni 表面拡散の活性化エネルギーの間には特に粒径が大きい場合に大きな違いがみられる。この原因としては上で述べているように、今回使用したシミュレーション時間では表面拡散係数がうまく評価できていないことが原因の一つとして考えられる。また、多孔質構造のシミュレーションに関しても、今回使用したシミュレーション時間ではとくに大きな粒径において十分な緻密化挙動を得ることができずに、足し合わせの際に誤差が大きくなってしまったと考えられる。しかし、温度域によってシタリングの活性化エネルギーが変化するという挙動が Ni の表面拡散によって再現されているということは、Ni 多孔質構造のシタリングが表面拡散によって支配されているということを支持すると考えられる。

したがって、初期相対密度を変化させた複数のモデルを用いた MD シミュレーションの結果を足し合わせた MSC による解析は原子スケールシミュレーションである分子動力学計算を用いてシタリングの活性化エネルギーの算出やシタリングを支配する拡散機

構の特定を行うための有効な解析手法であることが示された。大きな粒径を用いた場合に十分な緻密化挙動が得られなかったために足し合わせの誤差が大きくなったことが示唆されているが、このような大きな粒径やよりシンタリングしにくい材料を用いた時に生じると考えられる問題は大規模な計算機を用いた長時間のシミュレーションを行うことで解決できると考えられる。

次に、シミュレーション結果の評価を行うために実験によって得られている Ni シンタリングの活性化エネルギーとの比較を行った。Tsyganov らは気相中で Ni ナノ粒子のシンタリングを 473~873 K の温度で実行し[117]、Ni 粒子の粒成長挙動から、Ni ナノ粒子のシンタリングの活性化エネルギーを 60 kJmol<sup>-1</sup> と決定した。Moon らも気相中での Ni ナノ粒子のシンタリング実験を行い[118]、1573 K までの温度で 63 kJmol<sup>-1</sup> のシンタリングの活性化エネルギーを報告した。Panigrahi は Ni ナノ粒子を用いて粉末成形体を作成し、緻密化挙動の測定を行った[119]。実験は 573~1273 K の温度で行われ、シンタリングの活性化エネルギーとして 66.2±3 kJmol<sup>-1</sup> の値を報告した。

これらの実験では、表面拡散がシンタリングを支配する拡散機構だと主張しており、本研究での多孔質構造の MD シミュレーション結果の足し合わせによる MSC 構築から導かれた結果と一致する。しかし、本研究によって得られたシンタリングの活性化エネルギーは実験によって得られた値に比べて 10-20 kJmol<sup>-1</sup> 程度大きな値となっている。このような活性化エネルギーの違いを生んだ原因としては、用いられる粒子の形状や表面の状態の違いが考えられる。本研究で用いた粒子モデルは球状粒子のみを考え結晶構造内に欠陥が存在しないモデルだが、実際に使用される粒子ではこのような理想的な粒子ではないと予想される。Fig. 14 と Table 2 に示されたように不安定な面での Ni の表面拡散は低い活性化エネルギーをもつため、このような不安定面の存在量の本研究で用いたモデルと実際の粒子での違いにより活性化エネルギーの違いが生じたと考えられる。

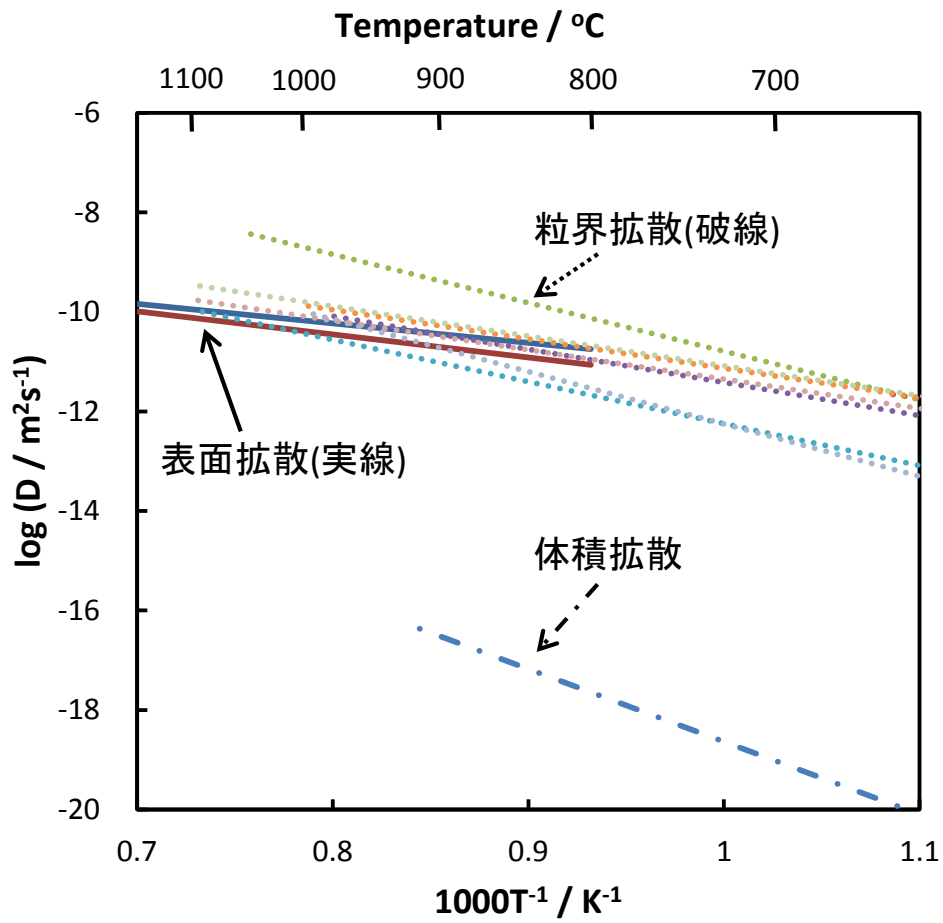
より大きな μm スケールの Ni シンタリングでは Blaine らによる MSC を用いた解析[70]によって 108 kJmol<sup>-1</sup> という値が報告されており、粒界拡散によってシンタリングが支配されると主張される。以上のことから、Ni のシンタリングは支配的な拡散機構が粒径によって変化することが考えられる。このような粒径による支配的なシンタリング機構の変化が生じる原因としては、Table 1 に示されるように粒界拡散と表面拡散の活性化エネルギーが比較的近い値を持つためと考えられる。また、粒界拡散と表面拡散は Fig. 15 に示すように拡散係数も比較的近い値を持つ。Fig. 15 は Table 1 に示される各拡散機構の活性化エネルギーを報告している論文において前指数因子に関しても報告を行っている論文での値を測定に用いられた温度域を考慮してプロットしたものとなる。このように、Ni はシンタリングの実験に用いられる 800~1200 K では粒界拡散と表面拡散が比較的近い活性化エネルギーと拡散係数を持つために、以下に示すような理由で粒径の増加によるシンタリングを支配する拡散機構の変化が生じていると考えられる。

表面拡散と粒界拡散のシンタリングへの影響を考えたシンタリングのモデルは Wakai

と Brakke によって提案され解析が行われている[120]。このモデルでは、粒界拡散は粒子の剛体としての移動を生じさせ、表面拡散は表面形状の変化を通じて粒子の重心の移動を生じさせるとしている。解析は 2 粒子のシンタリングでのみ行われているが、粒界拡散と表面拡散のどちらか一方のみをシンタリングを支配する拡散機構とした場合においても、2 粒子の凝集が生じることが示されている。このことは、本研究の MD シミュレーションや Ni ナノ粒子を用いて実験で主張されている表面拡散が支配的なシンタリングが生じうることを支持する。

粒界拡散によるシンタリング駆動力は粒子の配位数によって特徴づけられる局所構造に影響されるが、粒径の増加は粒界拡散によるシンタリング駆動力の増加を導くと考えられる。一方、表面拡散によるシンタリング駆動力は粒子の曲率に影響され、粒径の増加による曲率の低下は表面拡散によるシンタリング駆動力の低下を導くと考えられる。以上のことから、粒径が小さく曲率も大きな本研究で用いられた多孔質構造の MD シミュレーションや Ni ナノ粒子を用いた実験では表面拡散が支配的となり、 $\mu\text{m}$  スケールの大きな粒子を用いた実験では粒界拡散が支配的となったと考えられる。

したがって、SOFC 燃料極内における Ni シンタリングシミュレーションにおいては、粒界拡散と表面拡散の両方を考慮したシミュレーションがより正確な評価のために必要となると考えられる。そのため本研究では粒界拡散による粒界面の移動と表面拡散による Ni の粒子表面上での拡散をともに考慮したシミュレーションを行う。この時に体積拡散の寄与を考慮しないのは、Fig. 15 に示すように体積拡散係数は表面拡散係数や粒界拡散係数に比べて 1000 K では  $10^6\sim 10^7$  小さい値を持ち、表面拡散や粒界拡散の拡散層の厚さを 1 nm、Ni 粒子の代表長さを  $1\ \mu\text{m}$  と仮定した場合でも各拡散機構が Ni の輸送へ与える寄与は体積拡散によるものが表面拡散や粒界拡散によるものと比べて  $10^3\sim 10^4$  小さくなるためである[30]。また、本研究では Ni 表面に吸着した表面吸着種と Ni アドアトムが結合することにより形成される Ni 複合体が Ni の表面拡散を促進させることに着目し、表面拡散係数の増加が Ni のシンタリング特性に与える影響に着目したシンタリングシミュレーションを行った。



**Fig. 15** 実験によって測定された Ni の各自己拡散係数の Arrhenius プロット(実線: 表面拡散[115]、破線: 粒界拡散[100、105、107-110]、一点鎖線: 体積拡散[101])

#### 4. 密度汎関数理論計算を用いた Ni アドアトムと表面吸着種からなる Ni 複合体形成エネルギーと拡散係数の計算

燃料極内の雰囲気は使用する燃料や温度によって組成が変化する。全圧を 1 atm とした場合に、3 %加湿した水素燃料を燃料利用率 90 %で使用するを想定すると燃料極入口から出口において H<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O の割合は 97% H<sub>2</sub>/3% H<sub>2</sub>O から 9.7% H<sub>2</sub>/90.3% H<sub>2</sub>O へと変化する。この時、燃料極の入口と出口での平衡酸素分圧は温度によって Table 3 のように変化する[121]。

**Table 3** 全圧 1 atm の 3 %加湿水素燃料を用いた場合での燃料利用率 90%における燃料極入口・出口での酸素分圧

Temperature / K	pO <sub>2</sub> / atm	
	inlet	outlet
673	$2.21 \times 10^{-36}$	$2.00 \times 10^{-31}$
873	$1.23 \times 10^{-27}$	$1.12 \times 10^{-22}$
1073	$4.08 \times 10^{-22}$	$3.69 \times 10^{-17}$
1273	$2.60 \times 10^{-18}$	$2.35 \times 10^{-13}$

メタンを燃料として直接燃料極に導入する前に改質器においてプレ改質したガスをプレ改質ガスというが、全圧 1 atm で 1000 K の条件において、メタンを 30 %と 50 %プレ改質した 30%プレ改質ガスと 50%プレ改質ガスを使用することを想定するとそれぞれのプレ改質条件での燃料極入口の燃料ガス組成は Table 4 のようになる[122]。

**Table 4** 1000 K における 30%プレ改質メタンと 50%プレ改質メタンの燃料極入口における燃料組成

Gas species	Molar fraction / %	
	30% pre-reformed methane	50% pre-reformed methane
H <sub>2</sub>	26.3	39.9
H <sub>2</sub> O	49.3	37.0
CH <sub>4</sub>	17.1	11.5
CO	2.94	2.7
CO <sub>2</sub>	4.36	8.9
O <sub>2</sub>	$1.5 \times 10^{-18}$	$3.6 \times 10^{-19}$

このように、燃料極内の雰囲気は使用する燃料だけでなく温度や燃料利用率などによっても変化することが分かる。本研究では、これらの燃料ガスに含まれる原子が Ni 表面に吸着し Ni アドアトムと Ni 複合体を形成した場合に Ni の表面拡散にどのような影響を与えるのか検討を行う。この時に Ni の表面拡散への影響を検討する原子として水素原子と酸素原子を考える。これは、水素がどのような燃料を用いた場合も SOFC 燃料極内に多く存在するガスであることと、酸素が水素と水蒸気の平衡反応により燃料極中に微量存在するガスであるためである。

また、燃料中に含まれる不純物の代表として本研究では  $\text{H}_2\text{S}$  の混入により存在する硫黄原子が Ni アドアトムと結合し Ni 複合体を形成する場合に Ni の表面拡散へ与える影響を検討する。これは硫黄が都市ガスを燃料として使用する際の付臭剤中に含まれる元素であり、 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  を燃料として行った実験において Ni のシンタリングによる劣化を促進することが報告されているためである[123]。

これら三種類の原子と Ni との Ni 複合体が Ni 表面拡散へ与える影響は真空中での Ni の表面拡散を想定した Ni アドアトムや Ni 表面クラスターにより生じる Ni 表面拡散と比較することで検討を行う。

#### 4.1. Ni 表面上における Ni 表面クラスター形成および拡散

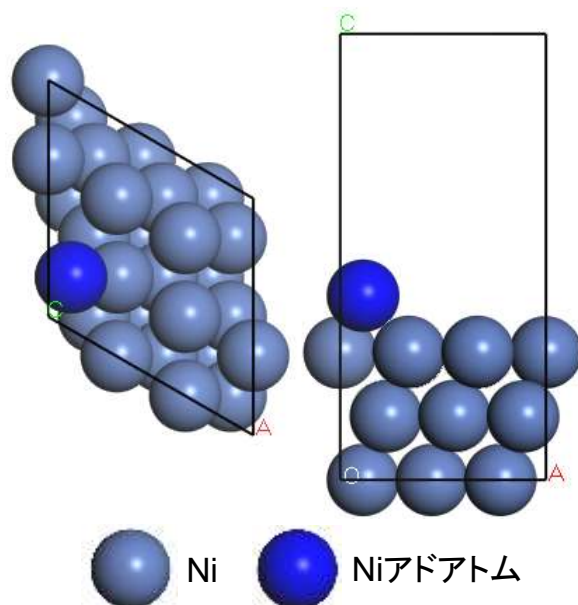
まず、真空雰囲気下を想定した Ni アドアトム、 $\text{Ni}_2$  表面クラスターと  $\text{Ni}_3$  表面クラスターに関する計算を行った。Ni アドアトムと  $\text{Ni}_2$  表面クラスターは  $3 \times 3$  スーパーセルの Ni(111)表面スラブモデルを使用した。Ni<sub>3</sub> 表面クラスターに関しては、 $6 \times 6$  スーパーセルの Ni(111)表面スラブモデルを用いた。これは、Ni<sub>3</sub> 表面クラスターに関する計算を  $3 \times 3$  スーパーセルからなるモデルを用いて行う場合、Ni(111)表面上の被覆率は  $1/3$  となり、クラスター間の相互作用が結果に影響することが考えられるためである。

Fig. 16 に Ni アドアトムの最安定構造を示す。図から、Ni アドアトムは Ni(111)表面上において 3-fold fcc hollow サイト上で最安定となることが分かる。この時式(16)の計算の際に温度の項を考慮せずに算出した 0 K における形成エネルギーは 1.045 eV となる。吸着サイトが 3-fold hcp hollow サイトの場合では 0 K での形成エネルギーは 1.047 eV となり、fcc サイトよりも 0.002 eV だけ不安定となる。このように、Ni(111)表面上において Ni アドアトムが hcp サイトよりも fcc サイトで 0.002 eV だけ安定となるという結果は Liu らの結果と一致する[124]。

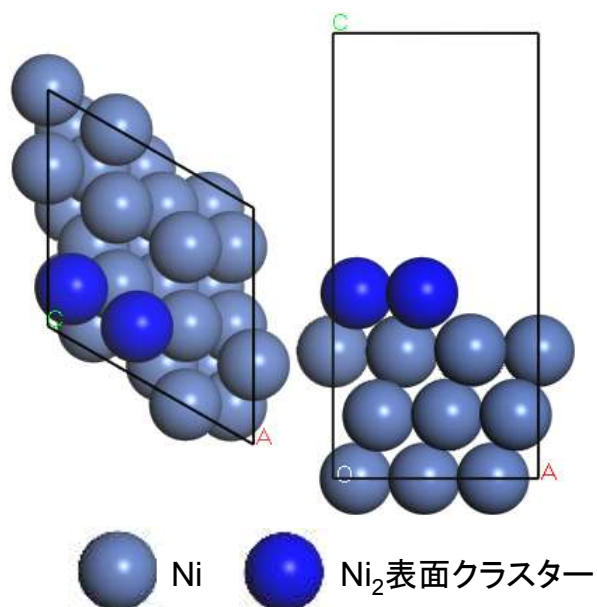
次に、Fig. 17 に  $\text{Ni}_2$  表面クラスターの最安定構造を示す。図から、 $\text{Ni}_2$  表面クラスターも Ni アドアトムと同様に Ni(111)表面上において 2 つの Ni 原子が両方とも fcc サイト上に存在する構造が最安定となることが分かる。この時の 0 K における形成エネルギーは 1.741 eV となる。2 つの Ni 原子が両方とも hcp サイト上に存在する場合は 0 K における



形成エネルギーは 1.831 eV となり、fcc サイト上に存在する場合に比べて 0.09 eV 不安定となる。



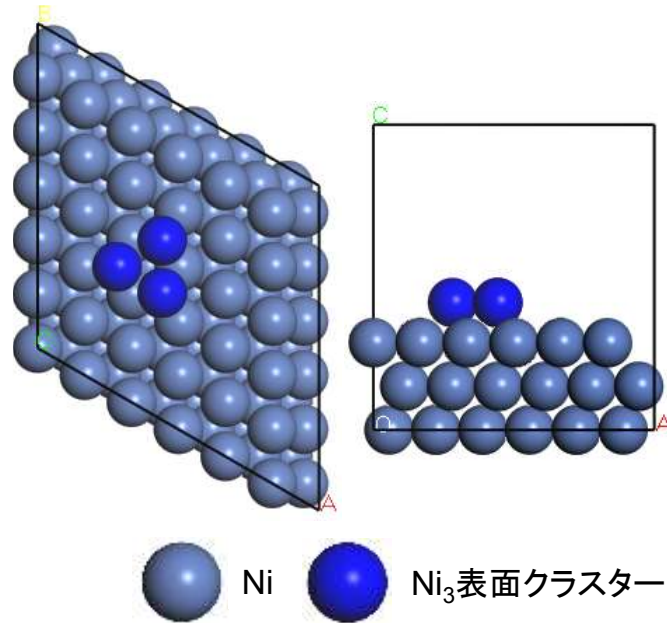
**Fig. 16** Ni アドアトムの Ni(111)面上での最安定構造



**Fig. 17** Ni<sub>2</sub> 表面クラスターの Ni(111)面上での最安定構造

最後に、Ni<sub>3</sub> 表面クラスターの最安定構造を Fig. 18 に示す。図から、Ni<sub>3</sub> 表面クラスターは Ni アドアトムや Ni<sub>2</sub> 表面クラスターと異なり、3 つの Ni 原子がすべて hcp サイト上に存在する場合に最安定となることが分かる。この時の 0 K におけるエネルギーは 2.086

eVとなる。fccサイト上にNi<sub>3</sub>クラスターが存在する場合の0 Kにおけるエネルギーは2.233 eVとなりhcpサイトに存在する場合に比べて0.147 eV不安定となる。



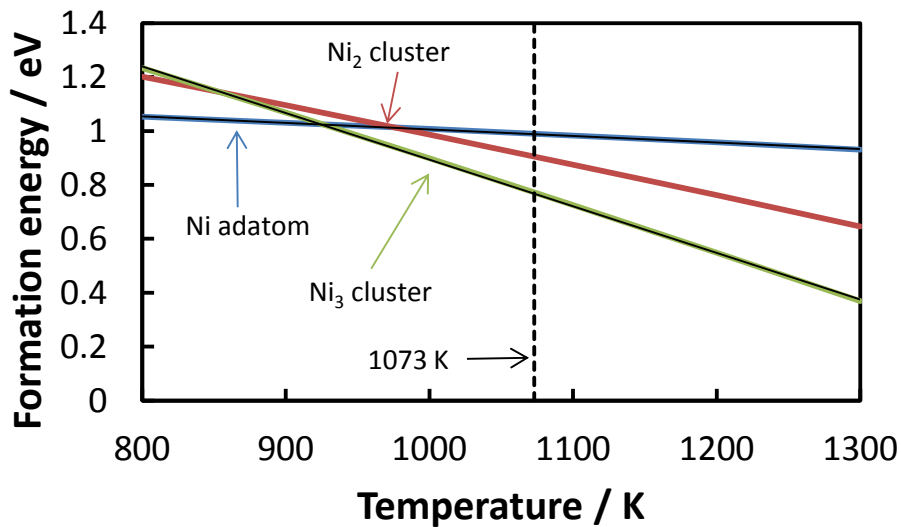
**Fig. 18** Ni<sub>3</sub>表面クラスタのNi(111)表面上における最安定構造

この様に、Ni アドアトム、Ni<sub>2</sub>表面クラスタとNi<sub>3</sub>表面クラスタの0 Kにおける形成エネルギーの比較から、0 KにおいてはNi アドアトムがNi(111)表面上において最も安定となることがわかる。

しかし、実際のSOFCは800~1200 K程度の高い温度で運転されるため、このような有限温度下でどのような種が安定となるのかを評価するには、温度の影響を考慮する必要がある。そこでこれらの最安定構造を用いて調和振動子近似に基づいた振動数解析を行い、式(20)-(23)を用いてゼロ点エネルギー、エンタルピーとエントロピーを計算することで、温度の影響を取り込む。Table 5にNi原子1原子当たりのゼロ点エネルギー、1073 Kにおけるエンタルピーとエントロピーを示し、Fig. 19に800~1300 Kの温度域におけるNi アドアトム、Ni<sub>2</sub>表面クラスタとNi<sub>3</sub>表面クラスタの形成エネルギーを示す。

**Table 5** DFT 計算により求められた Ni アドアトム、Ni<sub>2</sub>表面クラスター、Ni<sub>3</sub>表面クラスターにおける Ni 原子 1 原子当たりのゼロ点エネルギー及び 1073K におけるエンタルピー・エントロピー

	ゼロ点エネルギー / eV	エンタルピー / eV	エントロピー / eVK <sup>-1</sup>
Ni アドアトム	0.051	0.558	0.517 × 10 <sup>-3</sup>
Ni <sub>2</sub> 表面クラスター	0.027	0.417	0.701 × 10 <sup>-3</sup>
Ni <sub>3</sub> 表面クラスター	0.029	0.370	0.678 × 10 <sup>-3</sup>



**Fig. 19** Ni アドアトム、Ni<sub>2</sub>表面クラスターと Ni<sub>3</sub>表面クラスターの形成エネルギーの温度依存性

図から、温度の上昇によって最も形成エネルギーの低い種が Ni アドアトムから Ni<sub>3</sub> 表面クラスターに変化することが分かる。より具体的には Ni アドアトムと Ni<sub>3</sub> 表面クラスターの形成エネルギーが約 920 K で等しくなり、それ以上の温度で Ni<sub>3</sub> 表面クラスターの形成エネルギーが Ni アドアトムよりも低くなる。このような温度依存性の違いにはエントロピーの寄与の違いが大きく影響している。

この計算結果から Ni(111)表面においては、表面吸着種の影響を考慮しない真空条件下のような場合には、表面上に最も多く存在する種は温度の上昇によって Ni アドアトムから Ni<sub>3</sub> 表面クラスターへ変化するということが示される。

次に、CI-NEB 法を用いて遷移状態を探索することで Ni アドアトムと各 Ni 表面クラスターの拡散障壁の計算を行った。計算は最安定構造から 2 番目に安定な構造へ拡散が生じると仮定して行った。つまり、Ni アドアトムは fcc サイトから hcp サイト、Ni<sub>2</sub> 表面クラスターは 2 つの Ni 原子が fcc サイトに存在する構造から、1 つの Ni 原子が hcp サイトもう 1 つの Ni 原子が fcc サイトに存在する構造、Ni<sub>3</sub> 表面クラスターは 3 つの Ni 原子が hcp サ

イトに存在する構造から 3 つの Ni 原子が fcc サイトに存在する構造へ拡散により変化するとして計算を行った。

Fig. 20-22 に Ni アドアトム、Ni<sub>2</sub> 表面クラスターと Ni<sub>3</sub> 表面クラスターの拡散の最小エネルギー経路とそのときの始状態、遷移状態と終状態での構造を示す。

図から、Ni アドアトム、Ni<sub>3</sub> 表面クラスターの拡散は Ni が bridge サイト上に存在する構造が遷移状態となることが分かる。また、Ni<sub>2</sub> 表面クラスターには準安定状態が存在し 2 つの Ni 原子が共に fcc サイトに存在する構造から準安定状態へ移動するとき拡散障壁が存在することが分かる。そのため、Ni<sub>2</sub> 表面クラスターは初期構造から準安定状態へ向かう時の構造が遷移状態となる。実際にこれらの計算によって得られた構造が遷移状態であるかどうかは振動数解析を行うことで確認される。各 CI-NEB 計算で得られた構造において振動数解析を行ったところ 1 つの虚の振動数が確認されたため、CI-NEB 計算で得られたこれらの構造は実際に遷移状態となる。この時の拡散障壁は Ni アドアトム、Ni<sub>2</sub> 表面クラスターと Ni<sub>3</sub> 表面クラスターでそれぞれ、0.069、0.065 と 0.371 eV と算出された。

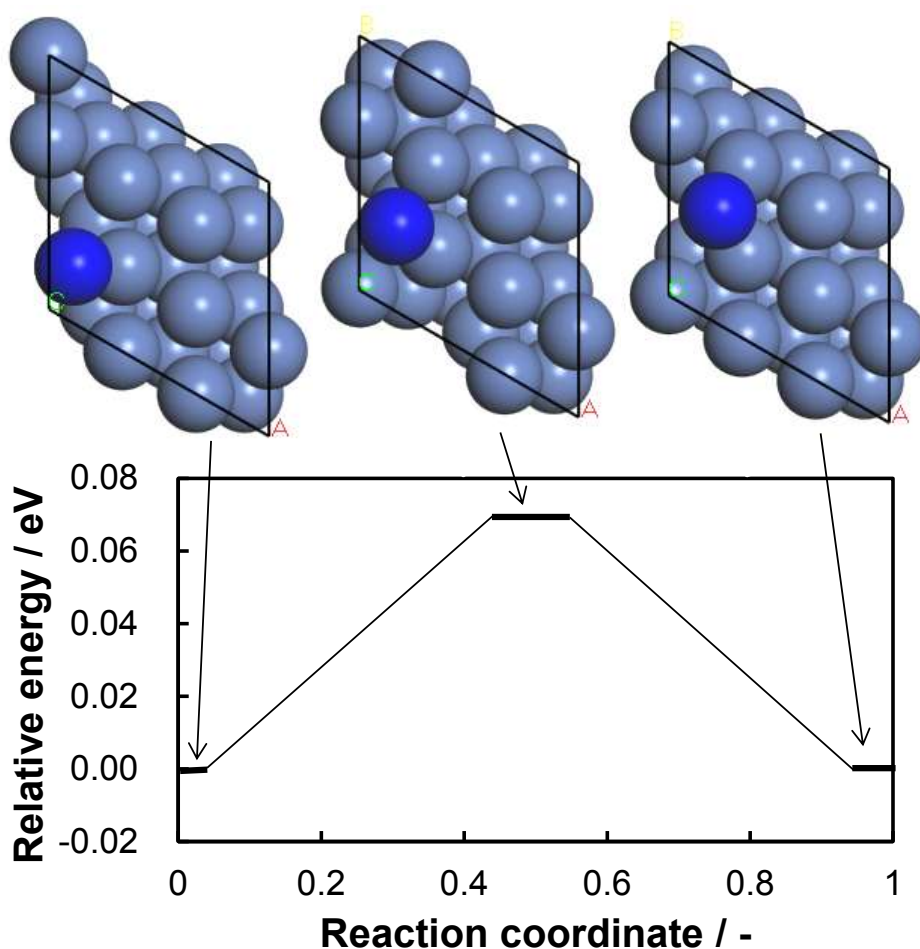
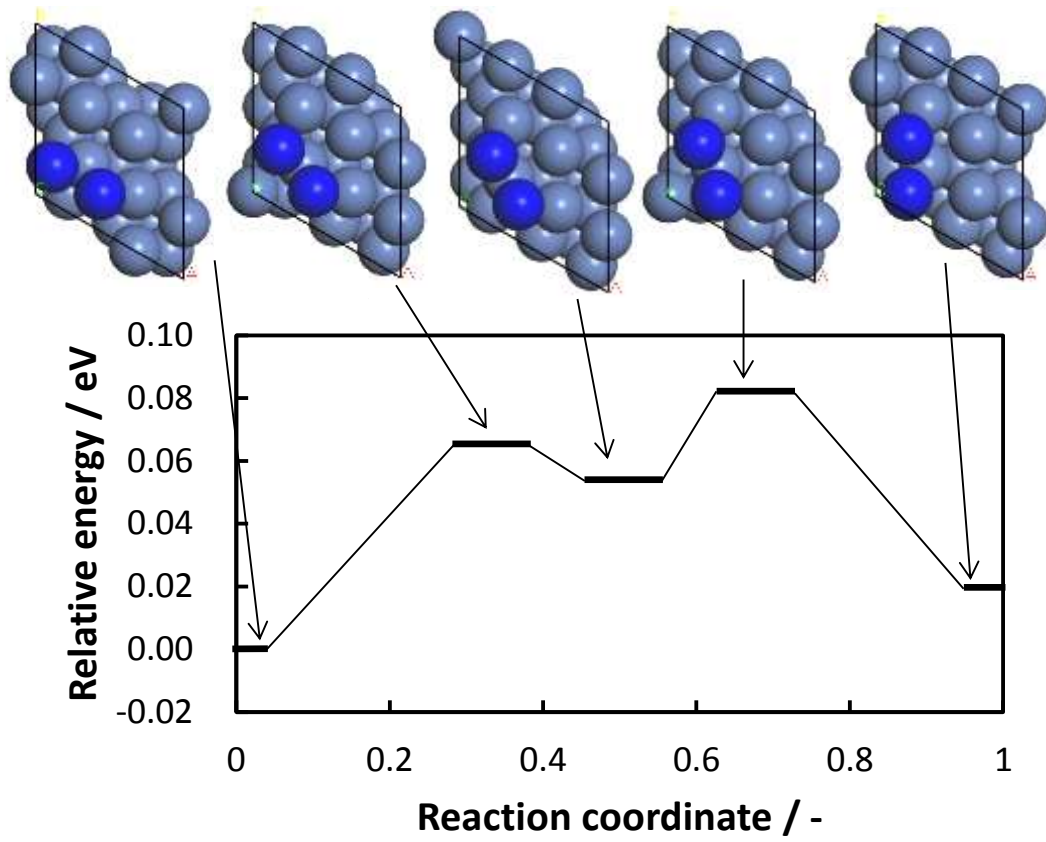
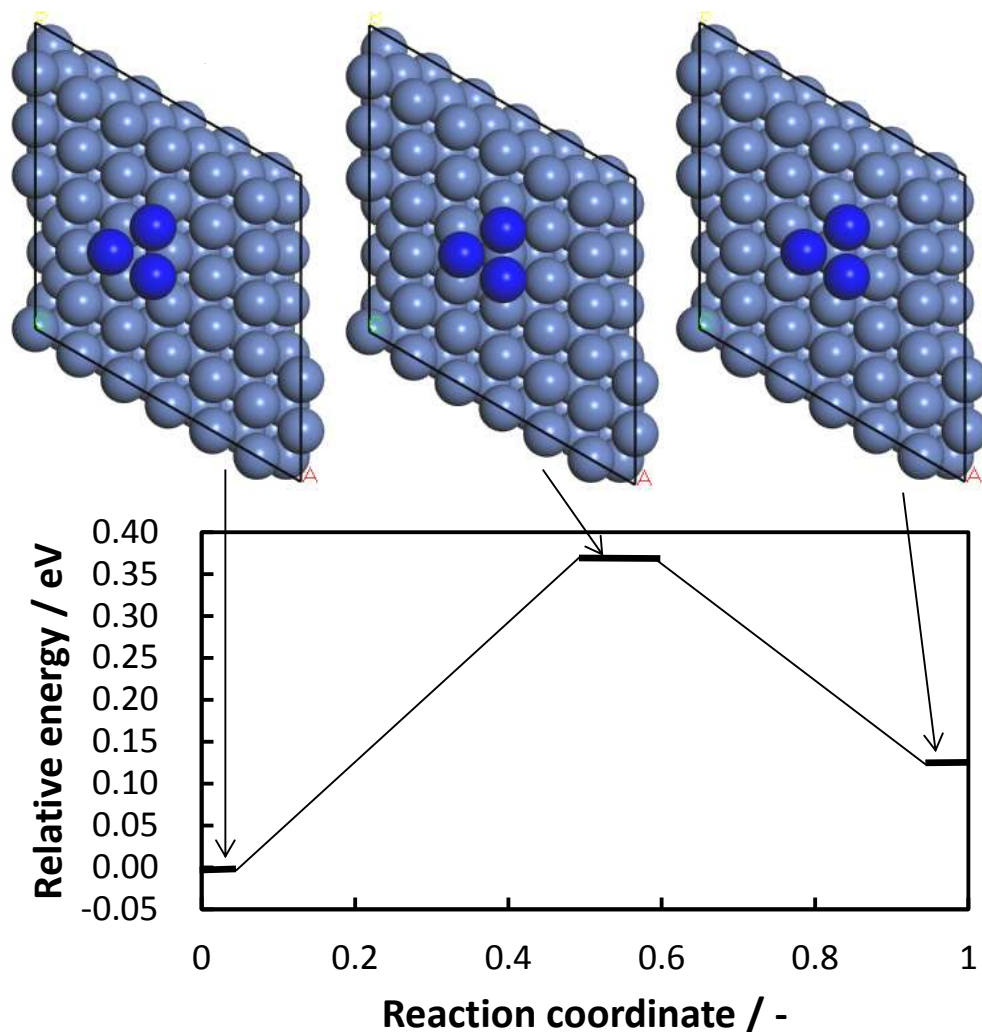


Fig. 20 Ni アドアトム拡散の最小エネルギー経路と始状態・遷移状態・終状態での構造



**Fig. 21** Ni<sub>2</sub>表面クラスター拡散の最小エネルギー経路と始状態・遷移状態・終状態での構造



**Fig. 22** Ni<sub>3</sub> 表面クラスター拡散の最小エネルギー経路と始状態・遷移状態・終状態での構造

最後に、最安定状態と遷移状態での振動数解析の結果に基づいて式(31)、(32)から、拡散の前指数因子を計算した。Table 6 に Ni アドアトム、Ni<sub>2</sub> 表面クラスターと Ni<sub>3</sub> 表面クラスターの活性化障壁と前指数因子のまとめを示す。

**Table 6** Ni アドアトム、Ni<sub>2</sub> 表面クラスターと Ni<sub>3</sub> 表面クラスターの Ni(111) 表面における拡散に関する DFT 計算によって得られた活性化障壁及び前指数因子

	活性化障壁 / eV	前指数因子 / m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Ni アドアトム	0.069	1.98 × 10 <sup>-7</sup>
Ni <sub>2</sub> 表面クラスター	0.065	7.05 × 10 <sup>-8</sup>
Ni <sub>3</sub> 表面クラスター	0.371	2.39 × 10 <sup>-7</sup>

これまでに得られた Ni アドアトムと各 Ni 表面クラスターの形成 Gibbs 自由エネルギー変化とその温度依存、Ni アドアトムと各 Ni 表面クラスター拡散の活性化障壁と前指数因子を用いて、式(15)から Ni アドアトム、Ni<sub>2</sub>表面クラスターと Ni<sub>3</sub>表面クラスターによって生じる Ni(111)表面における Ni 表面拡散係数を計算した。

Table 7 に Ni アドアトム、Ni<sub>2</sub>表面クラスターと Ni<sub>3</sub>表面クラスターの Ni(111)表面上での平衡濃度を考慮することで計算された Ni 表面自己拡散の見かけの活性化エネルギーと前指数因子をまとめる。また、Fig. 23 に DFT 計算によって得られた Ni の表面自己拡散係数と真空条件下で測定された Ni 表面自己拡散係数の実験値[115]の Arrhenius プロットを示す。図から、Ni(111)面上での Ni アドアトムによる Ni 表面拡散係数は実験の温度域において実験値と 1 桁以内で比較的一致することが分かる。しかし、実験で得られた Ni 表面拡散の前指数因子は高純度 Ni の場合  $8.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、市販されている Ni 粒子を用いた低純度 Ni の場合  $1.8 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  となり[114]、Table 7 の Ni アドアトムの前指数因子  $2.11 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  と比べて小さな値となっている。また、見かけの活性化エネルギーに関して、DFT 計算によって得られた値  $122.7 \text{ kJmol}^{-1}$  は Table 1 に示されている高純度 Ni と低純度 Ni を用いた場合の活性化エネルギー  $75 \text{ kJmol}^{-1}$  と  $89 \text{ kJmol}^{-1}$  と比べて大きな値となっている。

このような違いが見られた原因として、2.5.に示すような今回考慮されていない拡散機構の影響が計算値と実験値の違いとして現れていると考えられる。また、今回の計算は欠陥の存在しない Ni(111)表面上でのテラスサイトにおける拡散のみを考え、欠陥の影響はステップエッジサイトやキンクサイトからの Ni アドアトムの生成による影響のみを考慮したが、実際の実験は多結晶を用いて行われていることから、(111)表面以外での拡散や表面空孔・ステップ面などの欠陥の存在が表面自己拡散へ与える影響なども計算値と実験値の違いを生む原因の一つとして考えられる。しかし、Fig. 23 における DFT 計算によって得られた Ni アドアトムによる Ni 表面自己拡散係数と真空中での実験値、Fig. 12 における MD 計算によって得られた Ni ナノ粒子表面での Ni 表面自己拡散係数が比較的一致することは、上で述べたようなホッピング拡散機構の以外の存在の影響や異なる面方位や表面欠陥の影響はそれほど大きくなく、粒子表面上での Ni 表面自己拡散は Ni(111)面上での拡散のみを考慮することで代表できることを示唆している。

**Table 7** Ni アドアトム、Ni<sub>2</sub>表面クラスターと Ni<sub>3</sub>表面クラスターによる Ni(111)面上の Ni 表面自己拡散に関する DFT 計算によって得られた見かけの活性化エネルギー及び前指数因子

	見かけの活性化エネルギー / $\text{kJmol}^{-1}$	前指数因子 / $\text{m}^2\text{s}^{-1}$
Ni アドアトム	122.7	$2.11 \times 10^{-6}$
Ni <sub>2</sub> 表面クラスター	199.0	$2.20 \times 10^{-2}$
Ni <sub>3</sub> 表面クラスター	274.7	$8.98 \times 10^1$

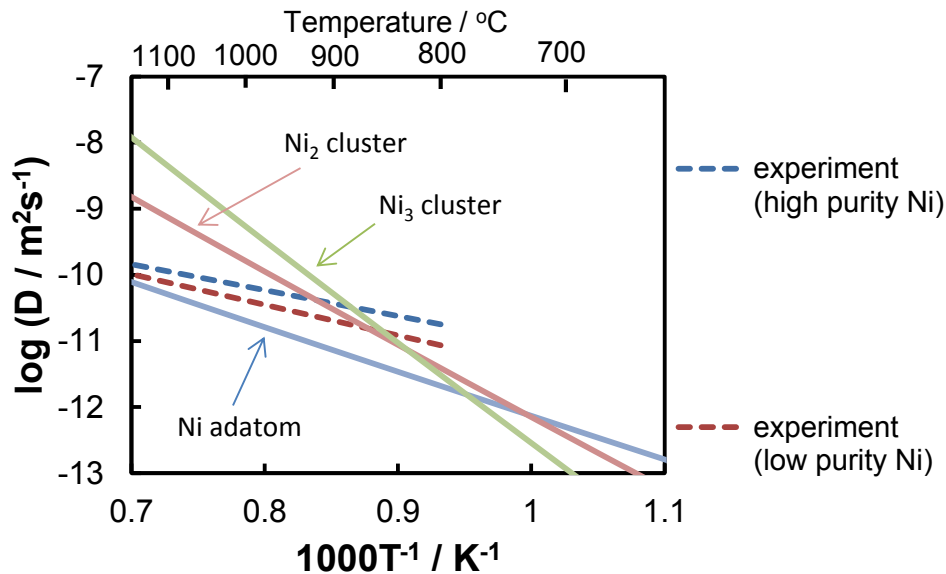


Fig. 23 DFT 計算及び実験によって得られた Ni 表面拡散係数の Arrhenius プロット

Ni<sub>3</sub> 表面クラスターは SOFC 動作温度付近の高温で最も安定な種となることが Fig. 19 に示され、Ni<sub>3</sub> 表面クラスターにより生じる Ni 表面自己拡散の拡散係数も Fig. 23 では Ni アドアトムや Ni<sub>2</sub> 表面クラスターにより生じる拡散係数と比べて大きな値となっている。また、Ni<sub>2</sub> 表面クラスターによる値も Ni アドアトムによる値よりも大きい。しかし、このような大きな拡散係数を持つ Ni 表面自己拡散の挙動は実験では観測されていない。この原因としては、Ni アドアトムから、Ni<sub>2</sub> 表面クラスターや Ni<sub>3</sub> 表面クラスターを形成するときの障壁が高く、実際には Ni<sub>2</sub> 表面クラスターや Ni<sub>3</sub> 表面クラスターの濃度が平衡にまでは達していないことが考えられる。実際の表面上では Ni アドアトムや Ni 表面クラスターがどの程度存在し、Ni の表面自己拡散へ寄与するのかを求めるためには、クラスター形成の際の障壁も考慮した反応拡散方程式を用いてシミュレーションを行う必要があるが、本研究では Ni アドアトムによる Ni 表面拡散係数が実験値と比較的よく一致していることから Ni アドアトムによる Ni 表面自己拡散との比較を行うことで表面吸着種と Ni アドアトムが結合することで生成される Ni 複合体が Ni の表面自己拡散へ与える影響を検討する。

## 4.2. 水素との複合体形成および拡散

まず、燃料として燃料極内に多く存在する水素との Ni 複合体形成と拡散に関する計算を行った。Ni アドアトムや Ni 表面クラスターと結合した Ni 複合体の組成として本研究では、NiH、Ni<sub>2</sub>H、Ni<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>H、Ni<sub>3</sub>H<sub>2</sub> と Ni<sub>3</sub>H<sub>3</sub> を考慮した。Fig. 24-29 に各組成での最



安定構造を示す。ここで、 $\text{Ni}_3\text{H}$  と  $\text{Ni}_3\text{H}_2$  に関しては計算時間短縮のために  $6 \times 6$  ではなく  $3 \times 3$  スーパーセルを用い、 $\text{Ni}_3\text{H}_3$  のみ  $6 \times 6$  と  $3 \times 3$  スーパーセルの両方を用いた結果を示した。また、これらの構造の  $0 \text{ K}$  における形成エネルギーを Table 8 に示す。

表から、 $\text{NiH}$  複合体が最も安定な種であることが分かる。また、 $\text{Ni}_2\text{H}_n$  複合体や  $\text{Ni}_3\text{H}_n$  複合体は水素原子の数が増加すると安定化していくことが分かる。 $\text{Ni}_3\text{H}_3$  の  $0 \text{ K}$  における形成エネルギーは  $3 \times 3$  と  $6 \times 6$  スーパーセルを用いた場合で  $0.004 \text{ eV}$  しか違いが見られなかったため、 $\text{Ni}_3\text{H}_n$  複合体の  $0 \text{ K}$  における形成エネルギーへの被覆率の影響は小さいことが分かる。4.1. に示された  $\text{Ni}$  アドアトムと  $\text{Ni}$  表面クラスターの形成エネルギーと同様に、 $\text{Ni}_2\text{H}_n$  複合体や  $\text{Ni}_3\text{H}_n$  複合体も SOFC 動作温度ではより安定となる可能性があるが、Fig. 23 に示すように  $\text{Ni}_2$  表面クラスターや  $\text{Ni}_3$  表面クラスターの拡散を示すような挙動は実験による拡散係数の測定では見られていないために、 $\text{NiH}$  複合体のみに着目して  $\text{Ni}$  複合体の形成エネルギーや拡散係数に関する解析を行う。

$\text{NiH}$  のゼロ点振動エネルギーは  $0.17 \text{ eV}$ 、 $1073 \text{ K}$  におけるエンタルピーとエントロピーはそれぞれ  $0.858 \text{ eV}$  と  $0.983 \times 10^{-3} \text{ eVK}^{-1}$  となった。これらの値を元に Fig. 30 に SOFC の動作温度として  $1073 \text{ K}$  を想定した時の水素分圧による  $\text{NiH}$  複合体の形成エネルギーの変化を示す。

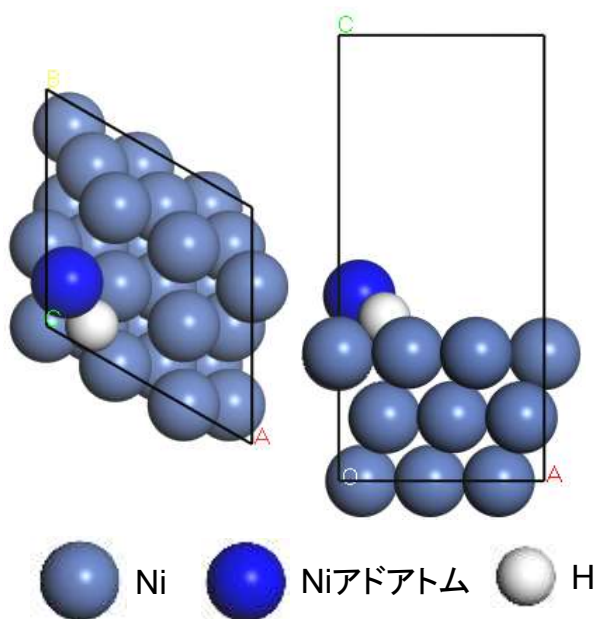
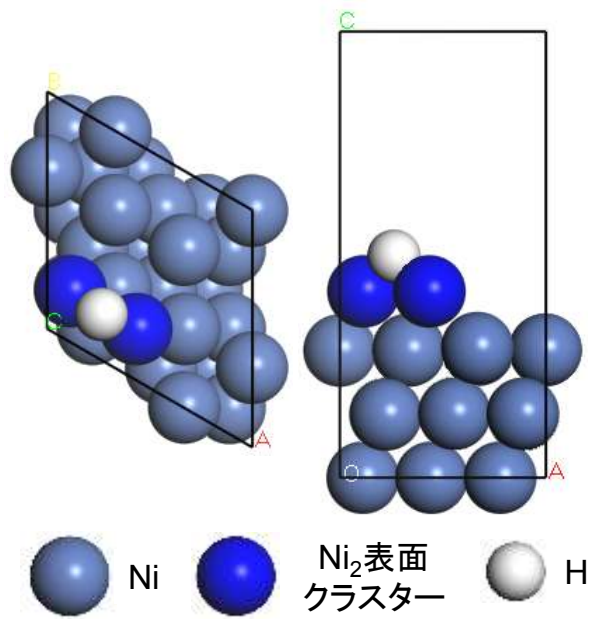
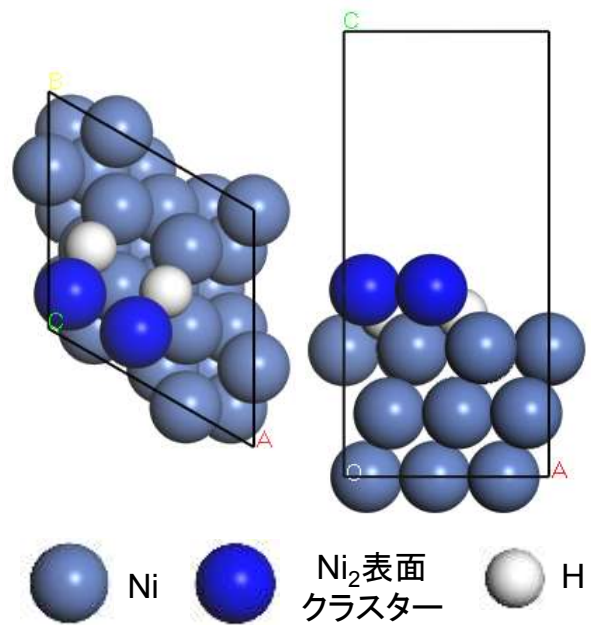


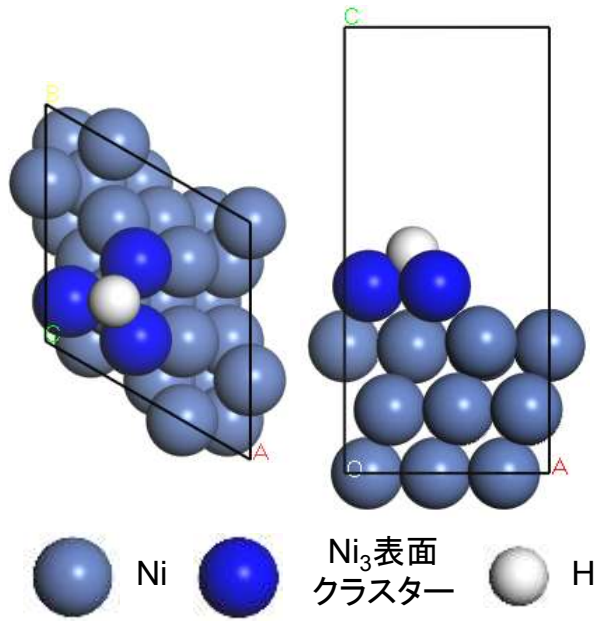
Fig. 24  $\text{NiH}$  複合体の  $\text{Ni}(111)$  表面上における最安定構造



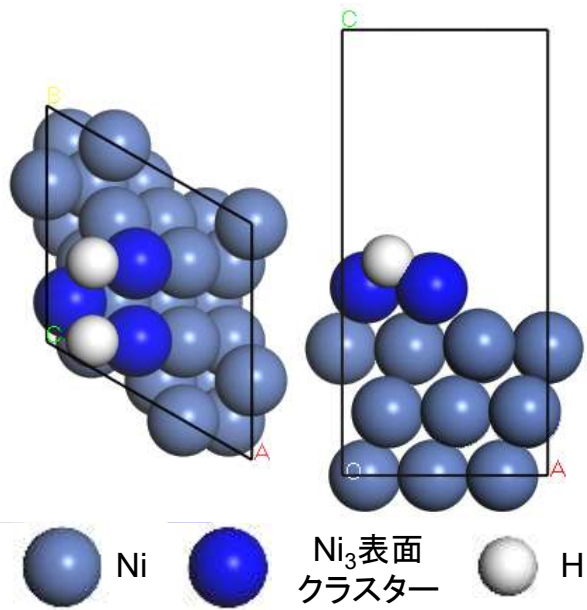
**Fig. 25** Ni<sub>2</sub>H 複合体の Ni(111)表面上における最安定構造



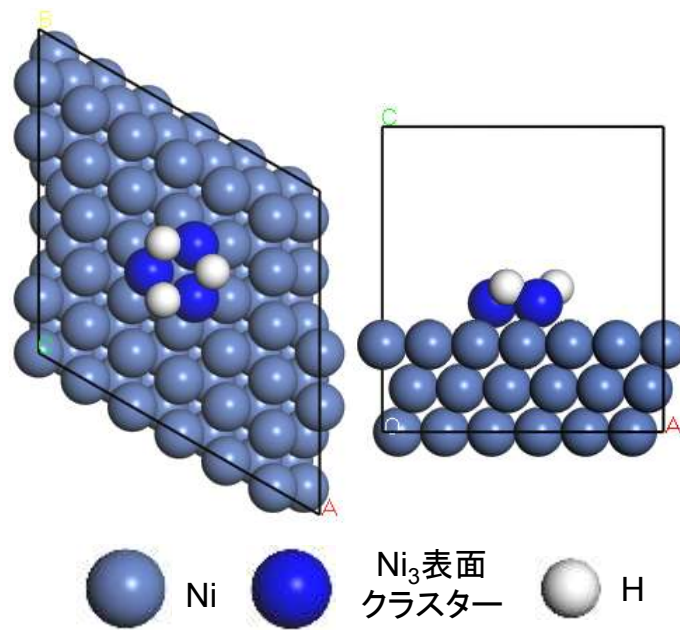
**Fig. 26** Ni<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 複合体の Ni(111)表面上における最安定構造



**Fig. 27** Ni<sub>3</sub>H 複合体の Ni(111)表面上における最安定構造



**Fig. 28** Ni<sub>3</sub>H<sub>2</sub> 複合体の Ni(111)表面上における最安定構造



**Fig. 29**  $\text{Ni}_3\text{H}_3$  複合体の Ni(111)表面上における最安定構造

**Table 8** 各 Ni-H 複合体の Ni(111)表面への 0 K における形成エネルギー( $\text{Ni}_3\text{H}_3$  における) 内の値は  $6 \times 6$  スーパーセルを用いた場合の値)

組成	0 K における形成エネルギー / eV
NiH	0.653
Ni <sub>2</sub> H	1.253
Ni <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.146
Ni <sub>3</sub> H	1.720
Ni <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	1.559
Ni <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	1.272 (1.268)

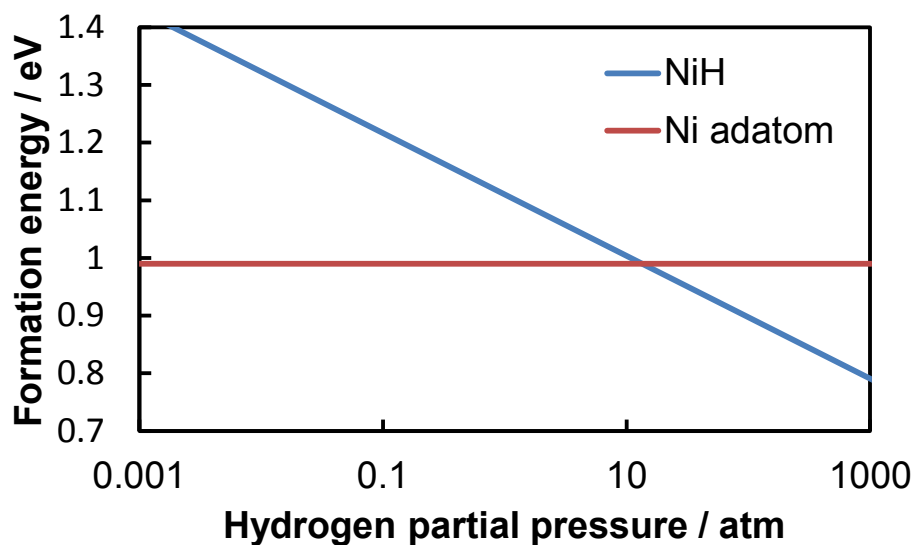


Fig. 30 NiH 複合体形成エネルギーの 1073 K における水素分圧依存性

Fig. 30 から、NiH 複合体の形成エネルギーが Ni アドアトムよりも低くなるためには非常に高い水素分圧が必要であり、SOFC 動作条件下として考えられる 1 atm 付近の圧力ではその形成エネルギーは約 1.1 eV となることが分かる。

Fig. 31 に NiH 複合体拡散の最小エネルギー経路と始状態、遷移状態と終状態での構造を示す。

この時に得られた活性化障壁は 0.064 eV となり、前指数因子は  $2.01 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  となった。Ni アドアトムでの活性化障壁の値と比べると水素原子は活性化障壁へほとんど影響を与えないが、前指数因子は水素原子との複合体形成により低下していることが分かる。

計算によって得られた NiH 複合体の形成エネルギーや活性化障壁を基に算出した水素分圧に依存した NiH 複合体による Ni 表面自己拡散係数の Arrhenius プロットを Fig. 32 に示す。図から、NiH 複合体による Ni 表面拡散係数は水素分圧の上昇とともに増加することが分かる。しかし、通常の SOFC 運転条件で使用される 1 atm 程度の圧力の場合においても NiH 複合体によって生じる Ni 表面自己拡散係数の値自体は Ni アドアトムによって生じる Ni 表面自己拡散係数よりも小さくなる。これは、NiH 複合体の形成エネルギーがこの水素分圧の領域では Ni アドアトムの形成エネルギーと比べて大きいため拡散種の濃度が低下することと、NiH 複合体自身の拡散の前指数因子の値が Ni アドアトムよりも小さい値を持つことにより、NiH 複合体による Ni 表面自己拡散係数の前指数因子が低下したためである。

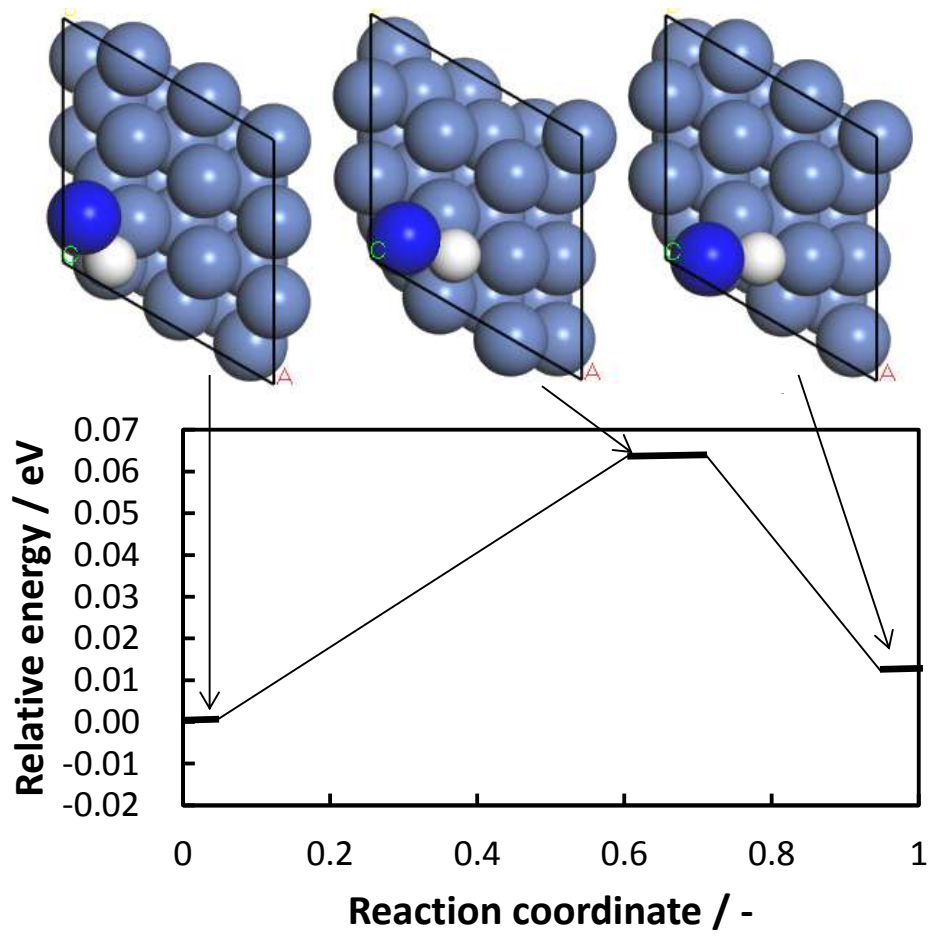
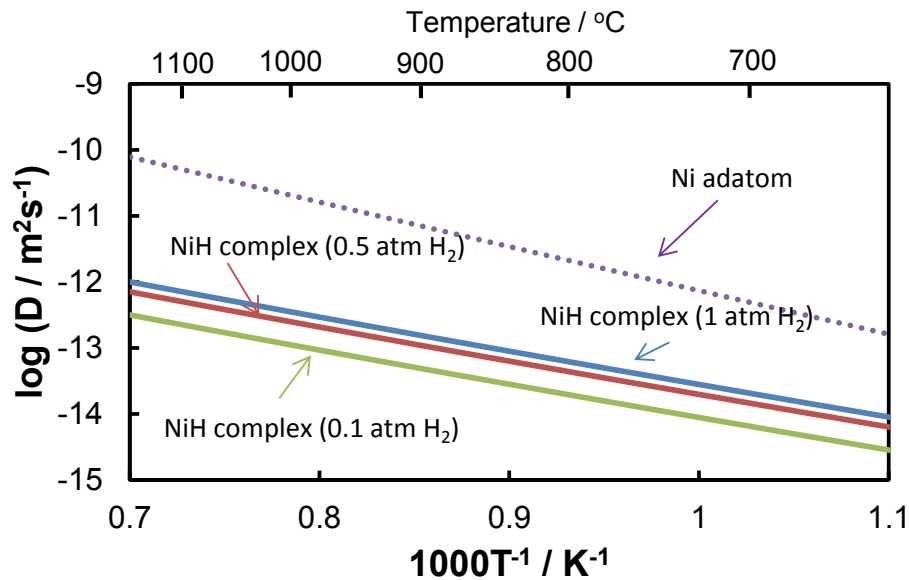


Fig. 31 NiH 複合体拡散の最小エネルギー経路と始状態・遷移状態・終状態での構造



**Fig. 32** 水素分圧に依存した NiH 複合体による Ni 表面拡散係数の Arrhenius プロット(実線 : NiH 複合体、点線 : Ni アドアトム)

DFT 計算によって計算された水素原子と Ni アドアトムとの NiH 複合体の形成エネルギーと NiH 複合体によって生じる Ni 表面自己拡散係数から、水素との複合体形成は Ni 表面自己拡散を促進するというような効果を持たないことが分かる。しかし、水素雰囲気下における Ni 表面拡散の測定では、Table 9 に示すように活性化エネルギーに違いはほとんど見られないが真空中で測定されたものと比べて前指数因子が増加することが報告されている。同様の傾向は粒子表面上に水素原子を配置して粒径 10.0 nm の 1 粒子モデルを用いた MD シミュレーションにおいても確認された。この時の活性化エネルギー及び前指数因子も Table 9 に示す。

表から、1000~1400 K 程度の温度域で測定された Ni 表面拡散は文献[119]の実験を除いて、ほぼ同等の活性化エネルギーを真空中と水素雰囲気とで示していることが分かる。MD シミュレーションでの結果は、Table 2 に示すものと特に前指数因子に違いがみられるが、これは使用する EAM ポテンシャルのパラメータが異なっているためだと考えられる。

この様に、Ni アドアトムとの複合体形成を仮定した DFT 計算と、実験や MD シミュレーションとの間に違いが見られたことは、水素と Ni アドアトムとの複合体形成以外のメカニズムによって Ni 表面拡散の促進が生じていることを示唆する。また、1400 K よりも高い温度域で測定されている実験結果はより高い活性化エネルギーを持つ Ni 拡散を示している。この時の活性化エネルギーや前指数因子は Table 7 に示す Ni<sub>2</sub> 表面クラスターや Ni<sub>3</sub> 表面クラスターを用いた DFT 計算の結果とよく一致する。このことは、水素の存在により Ni<sub>2</sub> 表面クラスターや Ni<sub>3</sub> 表面クラスターの形成が促進されることで、これらの表面クラスターによる拡散が支配的となることを示していると考えられる。

このような水素雰囲気下における Ni 表面自己拡散の促進効果を明らかにするためには、今後水素が Ni 中に侵入することで生じる Ni アドアトム形成の促進のような Ni アドアトムとの複合体形成以外に着目した解析や、複合体や Ni 表面クラスターの形成過程を考慮した反応拡散方程式を解くことによる Ni 表面上での Ni 表面クラスター濃度の計算などが必要となる。

**Table 9** 真空中と水素雰囲気下における Ni 表面拡散の活性化エネルギー及び前指数因子

	活性化エネルギー / kJmol <sup>-1</sup>	前指数因子 / m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	温度域 / K	参考文献
Experiment (vacuum)	75	8.0 × 10 <sup>-8</sup>	1070-1470	115
Experiment (vacuum)	88.7	1.8 × 10 <sup>-7</sup>	1070-1470	115
Experiment (hydrogen)	84	1 × 10 <sup>-6</sup>	1225-1380	125
Experiment (hydrogen)	199	2 × 10 <sup>-2</sup>	1380-1690	125
Experiment (hydrogen)	148	7.5 × 10 <sup>-4</sup>	1073-1473	126
Experiment (hydrogen)	269	4.0 × 10 <sup>1</sup>	1400-1600	127
MD (without hydrogen)	79.7	2.7 × 10 <sup>-6</sup>	1000-1400	This work
MD (10 % coverage)	89.5	1.0 × 10 <sup>-5</sup>	1000-1400	This work
MD (30 % coverage)	85.5	3.7 × 10 <sup>-5</sup>	1000-1400	This work

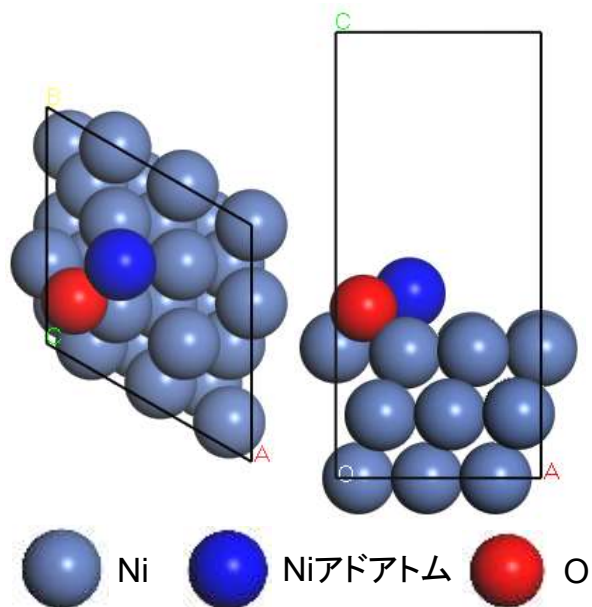
### 4.3. 酸素との複合体形成および拡散

次に、SOFC 動作中において燃料極中に H<sub>2</sub>O、CO や CO<sub>2</sub> として Table 3 と 4 に示すような酸素分圧に相当するポテンシャルによる酸素との Ni 複合体の形成と拡散に関する計算を行った。酸素と Ni アドアトムとの複合体も水素と同様の組成を考慮して計算を行った。Fig. 33-38 に DFT 計算によって得られた最安定構造を示す。また、Table 10 に各組成での 0 K における形成エネルギーをまとめる。Ni<sub>3</sub>O<sub>n</sub> 複合体も Ni<sub>3</sub>H<sub>n</sub> 複合体と同様に、計算時間短縮の為に Ni<sub>3</sub>O 複合体と Ni<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 複合体は 3 × 3 スーパーセルでの結果を示し、Ni<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 複合体は 3 × 3 スーパーセルと 6 × 6 スーパーセルでの結果を示す。

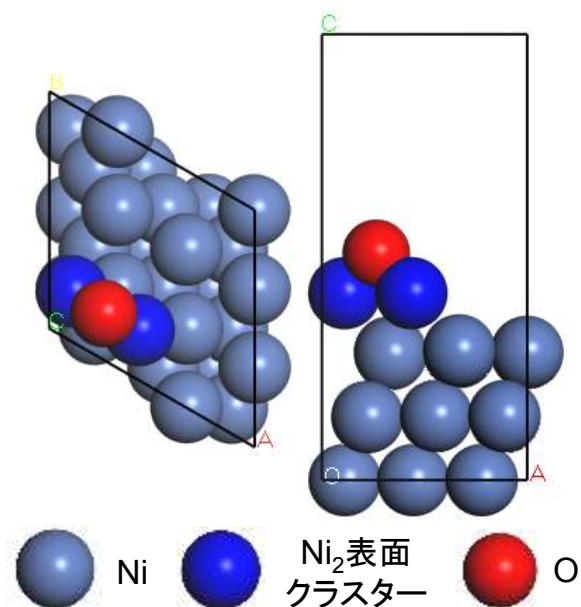
表から、0 K での Ni(111)表面上において最も安定な酸素と結合した Ni 複合体の組成は水素の場合と異なり、Ni<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 複合体となることが分かる。Ni<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 複合体の 3 × 3 と 6 × 6 スーパーセルでの 0 K における形成エネルギーの差は 0.299 eV となり、Ni<sub>3</sub>O<sub>n</sub> 複合体の 0 K における形成エネルギーへの被覆率の影響は Ni<sub>3</sub>H<sub>n</sub> 複合体よりも大きいことが分かる。このような被覆率による 0 K における形成エネルギーの変化は複合体間の反発相互作用により生じているため、本研究では Ni<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 複合体の評価は複合体間の相互作用の影響がより小



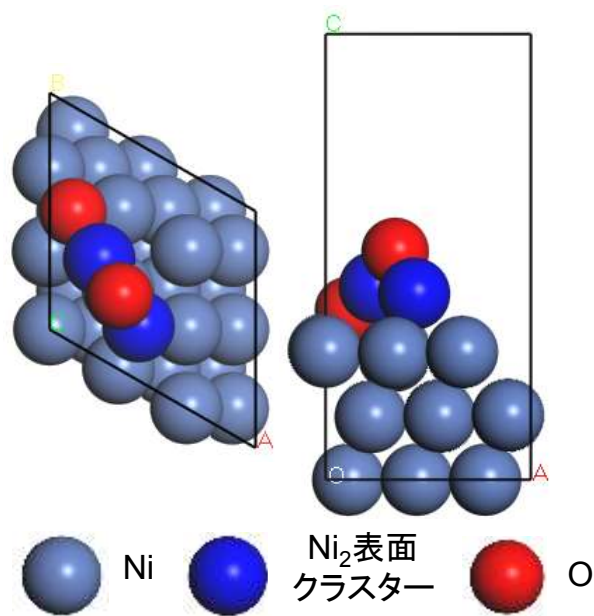
さな  $6 \times 6$  スーパーセルを用いて行う。複合体が酸素原子の増加とともに安定となる傾向は水素の場合と同じだが、その  $0\text{ K}$  における形成エネルギーの値自体は水素の場合と大きく異なり、水素と結合した Ni 複合体よりも安定な複合体であることが分かる。



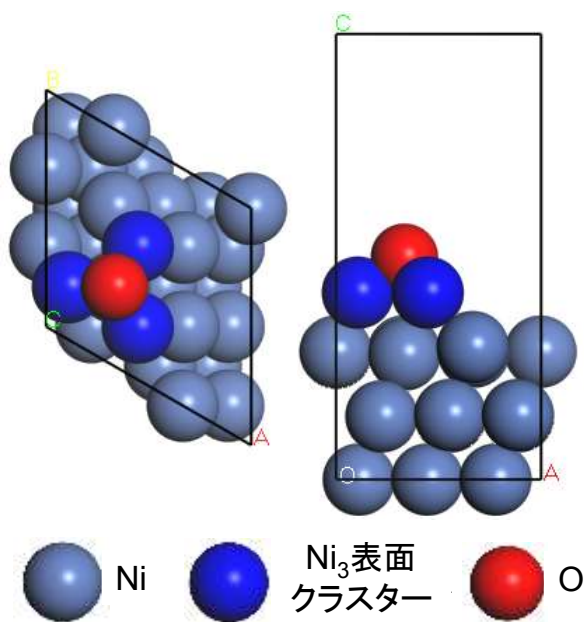
**Fig. 33** NiO 複合体の Ni(111)表面上における最安定構造



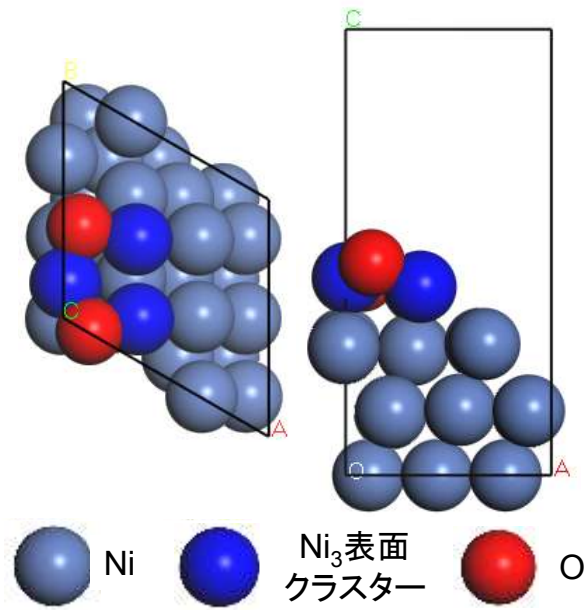
**Fig. 34**  $\text{Ni}_2\text{O}$  複合体の Ni(111)表面上における最安定構造



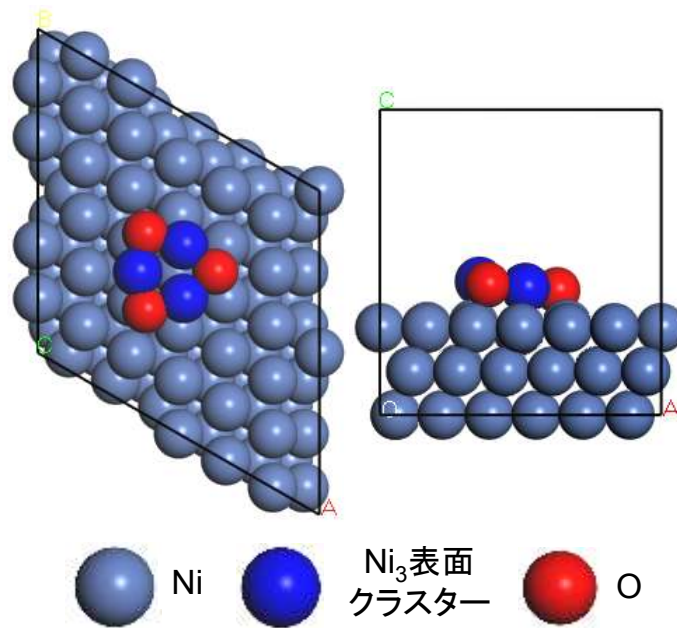
**Fig. 35** Ni<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 複合体の Ni(111)表面上における最安定構造



**Fig. 36** Ni<sub>3</sub>O 複合体の Ni(111)表面上における最安定構造



**Fig. 37**  $\text{Ni}_3\text{O}_2$  複合体の Ni(111)表面上における最安定構造



**Fig. 38**  $\text{Ni}_3\text{O}_3$  複合体の Ni(111)表面上における最安定構造

**Table 10** 各 NiO 複合体の Ni(111)表面への 0 K における形成エネルギー(Ni<sub>3</sub>O<sub>3</sub>における)内の値は 6×6 スーパーセルを用いた場合の値)

組成	0 K における形成エネルギー / eV
NiO	-1.385
Ni <sub>2</sub> O	2.577
Ni <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-0.460
Ni <sub>3</sub> O	-0.846
Ni <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	4.206
Ni <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	-4.847 (-5.146)

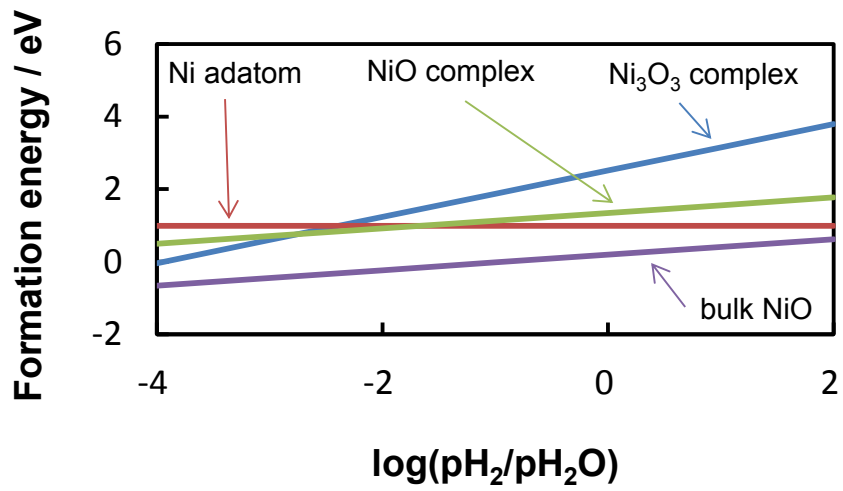
**Table 11** DFT 計算により求められた NiO 複合体、Ni<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 複合体及びバルク NiO の NiO 当たりのゼロ点振動エネルギー及び 1073 K におけるエンタルピー・エントロピー

	ゼロ点エネルギー / eV	エンタルピー / eV	エントロピー / eVK <sup>-1</sup>
NiO 複合体	0.091	0.838	1.183 × 10 <sup>-3</sup>
Ni <sub>3</sub> O <sub>3</sub> 複合体	0.107	0.656	1.102 × 10 <sup>-3</sup>
バルク NiO	0.091	0.701	0.732 × 10 <sup>-3</sup>

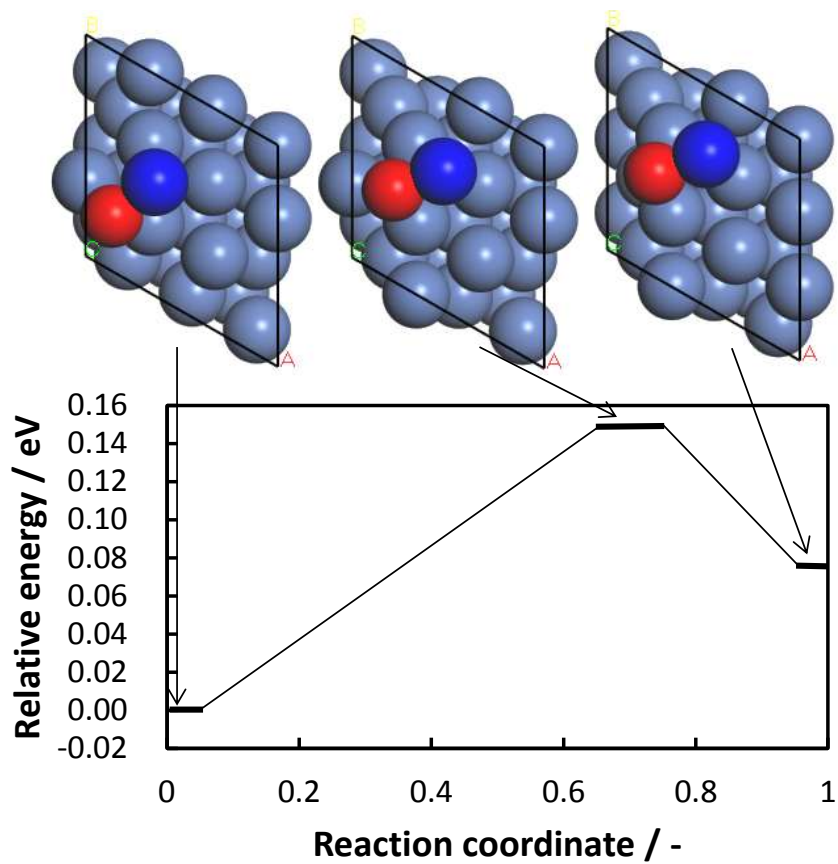
Table 11 に NiO 複合体と Ni<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 複合体の NiO 当たりのゼロ点エネルギーと 1073 K におけるエンタルピー・エントロピーを示す。Fig. 39 にこれらの値を元に求められた 1073 K における NiO 複合体と Ni<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 複合体の形成エネルギーの水素分圧と水蒸気分圧の比による変化を示す。また、Ni の酸化との比較の為に NiO バルクの形成エネルギーとの比較も同時に行う。その際、NiO は強相関電子材料であるために、通常の GGA での計算では、実験結果との不一致を示す。そこで本研究では、 $U=4.3$  eV の Hubbard U パラメータを用いた GGA+U での計算を行った[128]。この時、1 atm、900 K の条件で計算した NiO の形成エネルギーは GGA で計算した場合が -0.033 eV であるのに対して GGA+U で計算した場合には -1.71 eV となり、-1.64 eV となる実験値[129]とよい一致を示す。この時の NiO 当たりのゼロ点エネルギー及び 1073 K におけるエンタルピー・エントロピーも Table 11 に示す。

図から、バルク NiO の形成エネルギーは NiO 複合体や Ni<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 複合体の形成エネルギーと比べて広い範囲で低くなっていることが分かる。このことは、Ni(111)面上において酸素は NiO 複合体や Ni<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 複合体などの Ni 複合体形成よりも、酸化によって NiO バルクを形成するほうがエネルギー的に好ましいことを意味する。

次に Fig. 40 に NiO 複合体拡散の最小エネルギー経路と始状態、遷移状態と終状態での構造を示す。この時の、活性化障壁は 0.143 eV、前指数因子は  $3.19 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  となった。このことから、酸素との複合体の拡散は水素の場合と異なり活性化障壁にも影響を与えることが分かる。これらの値を用いて計算した NiO 複合体による Ni 表面自己拡散係数の全圧 1 atm の場合における水蒸気量依存性を Fig. 41 に示す。

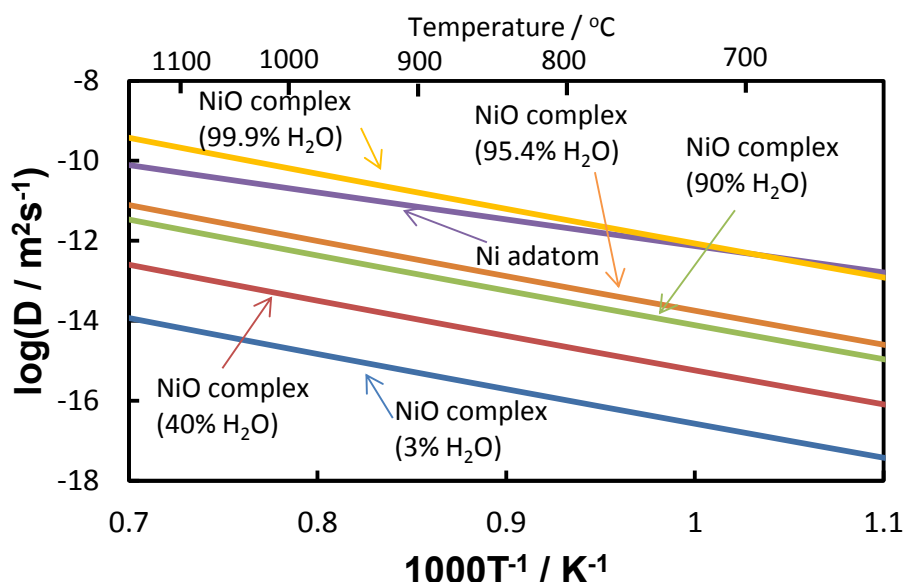


**Fig. 39** Ni(111)表面上における NiO 複合体及び Ni<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 複合体の形成エネルギーとバルク NiO 形成エネルギーの水蒸気分圧に対する水素分圧の比への依存性



**Fig. 40** NiO 複合体拡散の最小エネルギー経路と始状態・遷移状態・終状態での構造

図から NiO 複合体による Ni 表面自己拡散係数は H<sub>2</sub>O 量が増加するとともに増加するが、今回想定した範囲では Ni アドアトムによる表面拡散係数よりも小さな値となることが分かる。この時の見かけの活性化エネルギーは 154.1 kJmol<sup>-1</sup> で、前指数因子は水素分圧と水蒸気分圧の比を用いて  $1.22 \times 10^{-7} \times (p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  と表される。このことは NiO 複合体の拡散による Ni 表面自己拡散の前指数因子が Ni アドアトムの拡散による Ni 表面自己拡散の前指数因子  $2.11 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  と同程度になるには  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$  が 20 程度 (4.6% H<sub>2</sub>/95.4% H<sub>2</sub>O) になる必要があることを示す。しかし、見かけの活性化エネルギーが Ni アドアトムによる Ni 表面自己拡散での値 122.7 kJmol<sup>-1</sup> に比べて約 30 kJmol<sup>-1</sup> 大きいため、1000 K 付近での NiO 複合体による Ni 表面自己拡散の促進が生じるためには  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$  が 1000 程度になる水蒸気量 (0.1% H<sub>2</sub>/99.9% H<sub>2</sub>O) が必要となる。

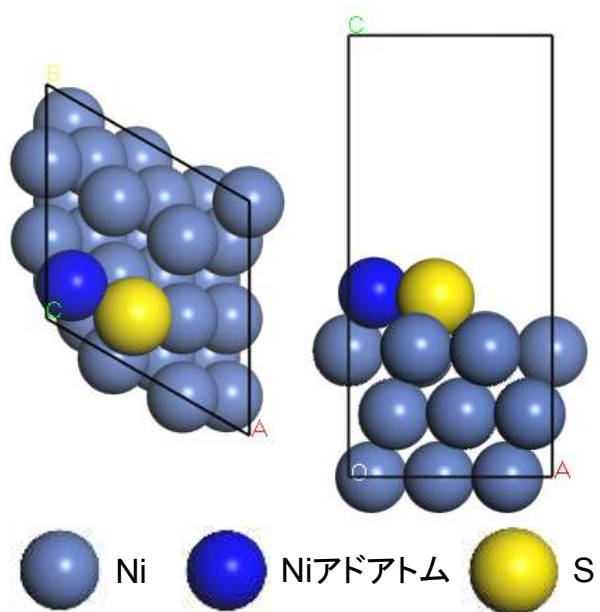


**Fig. 41** H<sub>2</sub>O 量に依存した NiO 複合体による Ni 表面拡散係数の Arrhenius プロット (全圧: 1 atm)

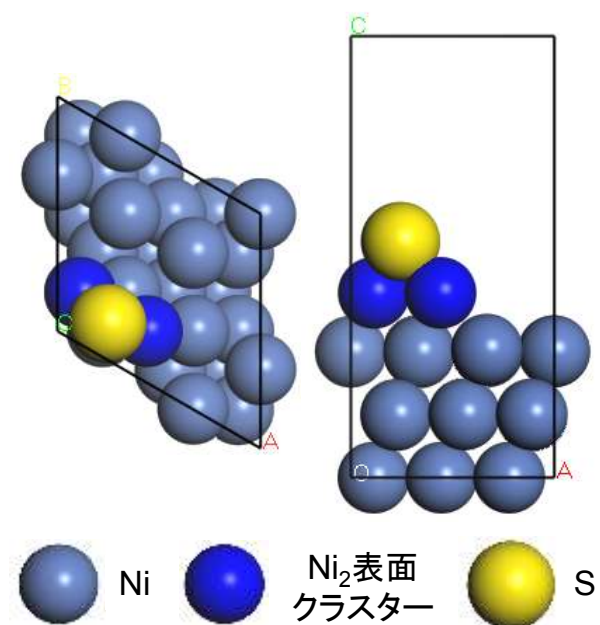
#### 4.4. 硫黄との複合体形成および拡散

次に、不純物の代表として硫黄と Ni アドアトムの結合により形成される Ni 複合体の形成と拡散に関する計算を行った。硫黄と Ni アドアトムとの複合体も基本的に水素や酸素と同様の組成を考慮して計算を行ったが、Shen らが Ag 表面上での実験と計算で考慮した [61]Ag<sub>2</sub>S<sub>3</sub> と同じ組成となる Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub> についても計算を行った。Fig. 42-48 に DFT 計算によって得られた各複合体組成での最安定構造を、Table 12 に各複合体組成の 0 K における形成

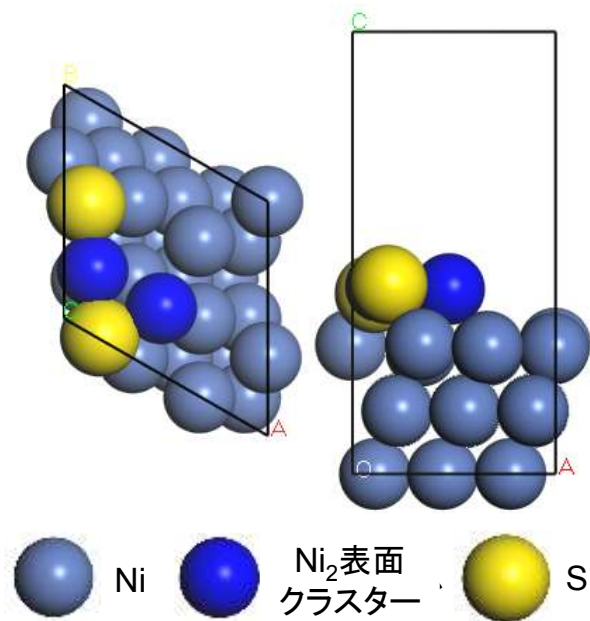
エネルギーをまとめる。Ni<sub>3</sub>S<sub>n</sub> 複合体も計算時間短縮の為に Ni<sub>3</sub>S 複合体と Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 複合体は 3×3 スーパーセルでの結果を示し、Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体は 3×3 スーパーセルと 6×6 スーパーセルでの結果を示す。



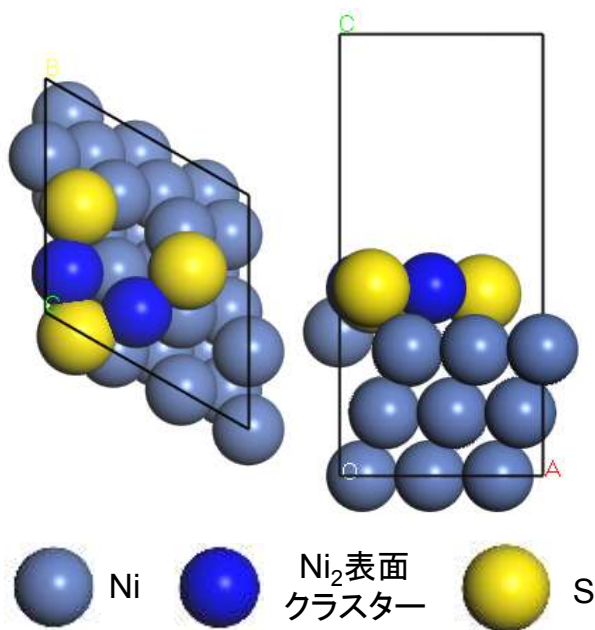
**Fig. 42** NiS 複合体の Ni(111)表面上における最安定構造



**Fig. 43** Ni<sub>2</sub>S 複合体の Ni(111)表面上における最安定構造

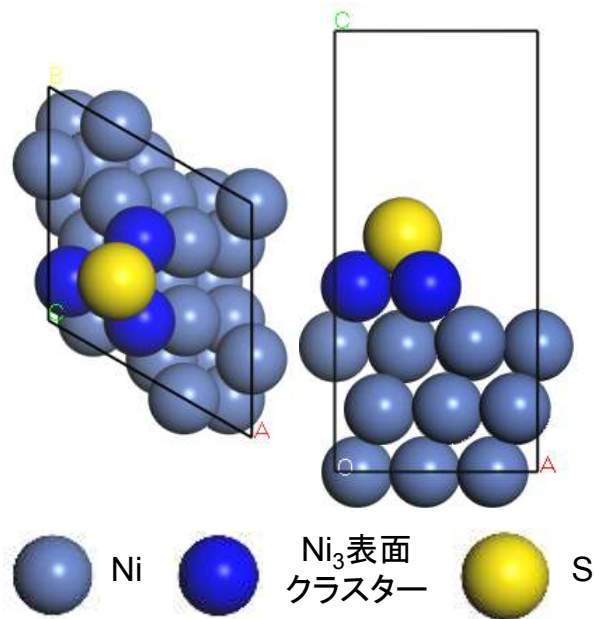


**Fig. 44** Ni<sub>12</sub>S<sub>2</sub> 複合体の Ni(111)表面上における最安定構造

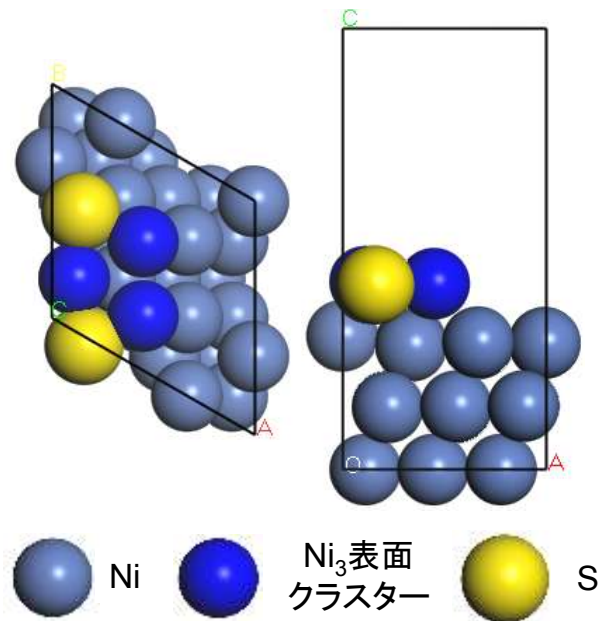


**Fig. 45** Ni<sub>12</sub>S<sub>3</sub> 複合体の Ni(111)表面上における最安定構造





**Fig. 46** Ni<sub>3</sub>S 複合体の Ni(111)表面上における最安定構造



**Fig. 47** Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 複合体の Ni(111)表面上における最安定構造

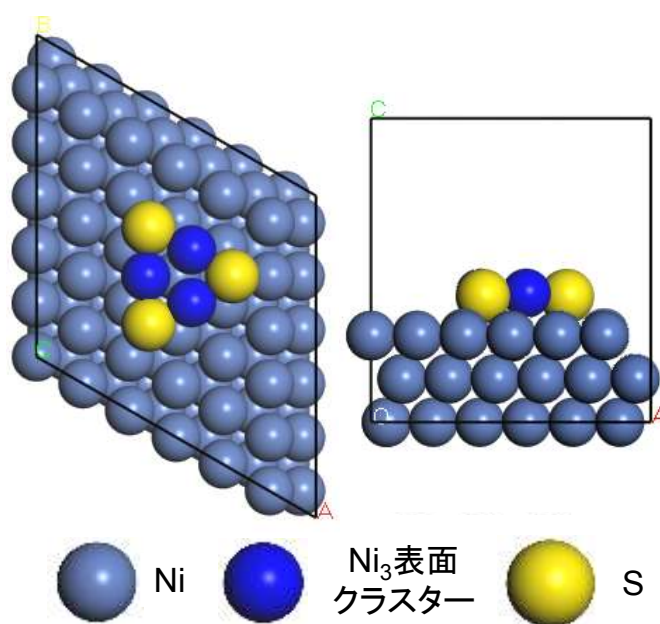


Fig. 48  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体の Ni(111)表面上における最安定構造

Table 12 各 Ni-S 複合体の Ni(111)表面への 0 K における形成エネルギー( $\text{Ni}_3\text{S}_3$  における)内の値は  $6 \times 6$  スーパーセルを用いた場合の値)

組成	0 K における形成エネルギー / eV
NiS	-1.048
$\text{Ni}_2\text{S}$	0.242
$\text{Ni}_2\text{S}_2$	0.171
$\text{Ni}_2\text{S}_3$	-4.612
$\text{Ni}_3\text{S}$	0.004
$\text{Ni}_3\text{S}_2$	-2.032
$\text{Ni}_3\text{S}_3$	-4.098 (-4.994)

Table 13 DFT 計算によって得られた NiS 複合体及び  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体の NiS 当たりのゼロ点エネルギー及び 1073 K におけるエンタルピー・エントロピー

	ゼロ点エネルギー / eV	エンタルピー / eV	エントロピー / $\text{eVK}^{-1}$
NiS 複合体	0.073	0.836	$1.264 \times 10^{-3}$
$\text{Ni}_3\text{S}_3$ 複合体	0.075	0.651	$1.224 \times 10^{-3}$

表から酸素の場合と同様の組成である  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体が最も Ni(111)表面上において安定な複合体組成となることが分かる。また、0 K における形成エネルギーの大きさに関しても酸素の場合と同様に、Ni(111)表面上で NiH 複合体や Ni 表面クラスターと比べて非常に安定となっていることが分かる。被覆率の影響は  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体が  $\text{Ni}_3\text{H}_3$  複合体と  $\text{Ni}_3\text{O}_3$  複合

体と比べて最も大きく、 $3 \times 3$  と  $6 \times 6$  スーパーセルでの  $0 \text{ K}$  における形成エネルギーの差が  $0.896 \text{ eV}$  となる。このような  $0 \text{ K}$  における形成エネルギーの被覆率による変化は 4.3 で述べたように、複合体間の反発相互作用によるものである。したがって  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体の評価は  $\text{Ni}_3\text{O}_3$  複合体同様に複合体間での相互作用の小さな  $6 \times 6$  スーパーセルを用いて求められた結果を用いる。

Table 13 に  $\text{NiS}$  複合体と  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体の  $\text{NiS}$  当たりのゼロ点エネルギー及び  $1073 \text{ K}$  におけるエンタルピー・エントロピーの DFT 計算による値を示す。また、Fig. 49 にこれらの値を用いて計算した、 $\text{H}_2\text{S}$  濃度に依存した  $1073 \text{ K}$  における  $\text{NiS}$  複合体、 $\text{Ni}_2\text{S}_3$  複合体と  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体の形成エネルギー変化を示す。このとき硫黄源として硫化水素を仮定し、全圧は  $1 \text{ atm}$  の条件を仮定した。

図から、 $\text{NiS}$  複合体と  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体は  $1073 \text{ K}$  においても共に安定な組成で、 $10 \text{ ppb}$  程度の  $\text{H}_2\text{S}$  の存在によって  $\text{Ni}$  アドアトムに比べて安定となることが分かる。さらに  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体に関しては  $100 \text{ ppb}$  程度の  $\text{H}_2\text{S}$  が存在すると形成エネルギーが負となり、非常に安定な  $\text{Ni}$  複合体の組成であることが分かる。

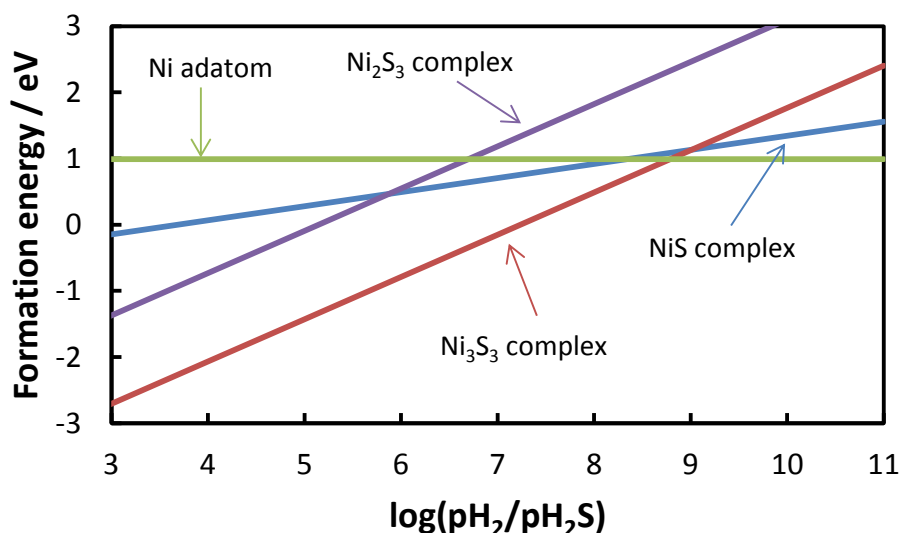
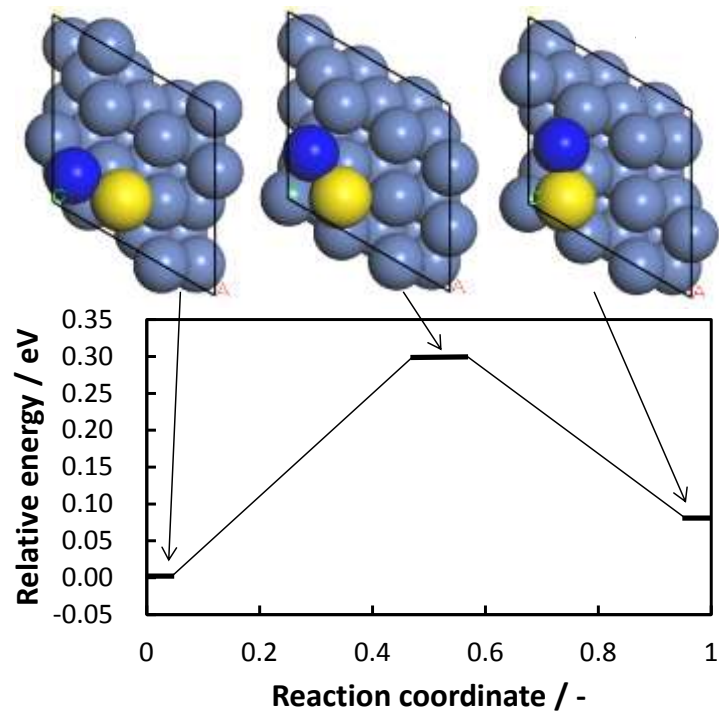


Fig. 49 1073 K における  $\text{NiS}$  複合体、 $\text{Ni}_2\text{S}_3$  複合体、 $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体形成エネルギーの  $\text{H}_2\text{S}$  分圧による変化

次に Fig.50-51 に  $\text{NiS}$  複合体と  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体の拡散に関する最小エネルギー経路とそ  
のときの始状態、遷移状態と終状態の構造を示す。図から  $\text{NiS}$  複合体拡散の活性化障壁は  $0.299$ 、 $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体拡散の活性化障壁は  $0.610 \text{ eV}$  となる。この時に得られた遷移状態での振動数解析により  $\text{NiS}$  複合体と  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体の  $\text{Ni}(111)$  表面上での拡散の前指数因子が求められる。



**Fig. 50** NiS 複合体拡散の最小エネルギー経路と始状態・遷移状態・終状態での構造

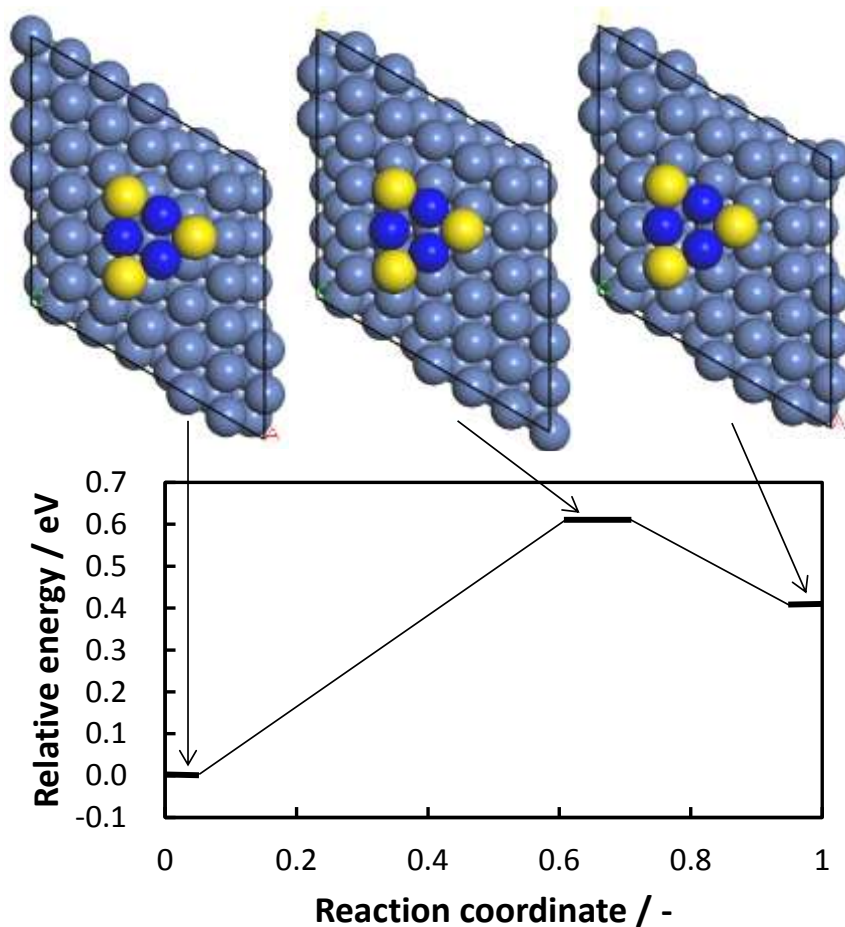


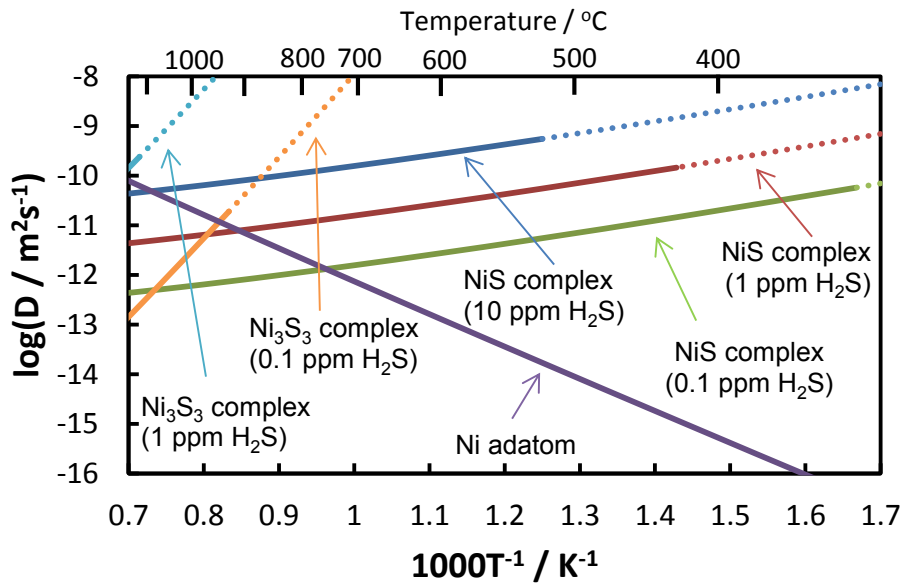
Fig. 51 Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体拡散の最小エネルギー経路と始状態・遷移状態・終状態での構造

Table 14 NiS 及び Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 拡散の活性化障壁と前指数因子

	活性化障壁 / eV	前指数因子 / m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
NiS	0.299	5.93 × 10 <sup>-8</sup>
Ni <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	0.610	1.11 × 10 <sup>-7</sup>

Table 14 に NiS 複合体と Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体の活性化障壁と前指数因子をまとめる。表から硫黄と結合した Ni 複合体の拡散に関しても、酸素原子との Ni 複合体と同様に硫黄は活性化障壁を増加させ前指数因子を低下させる効果を持つことが分かる。

これらの値を用いて NiS 複合体や Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体による Ni(111)表面上における Ni 表面自己拡散係数が求められ、Fig. 52 に H<sub>2</sub>S 濃度に依存した NiS 複合体及び Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体による Ni 表面自己拡散係数の Arrhenius プロットを示す。



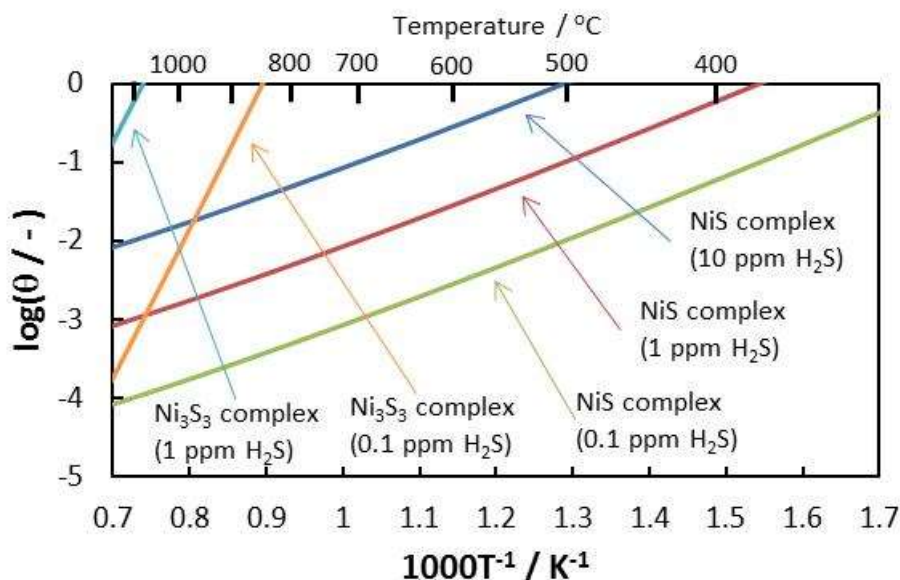
**Fig. 52** H<sub>2</sub>S 濃度に依存した NiS 複合体、Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体による Ni 表面自己拡散係数の Arrhenius プロット(NiS 複合体、Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体の被覆率が 1 を超える領域は破線で表記)

図からわかるように NiS 複合体及び Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体による Ni 表面自己拡散は見かけ上活性化エネルギーが負となる挙動をとっていることが分かる。これは同じ H<sub>2</sub>S 濃度の場合、複合体形成エネルギーが温度の減少によって低下することで表面上での複合体濃度が温度の低下とともに増加するためである。また、Fig. 52 に示す Arrhenius プロットは Fig. 53 に示す温度・H<sub>2</sub>S 濃度に依存した NiS 複合体及び Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体の Ni(111)表面上の被覆率が 1 以下の領域を実線、1 以上の領域を破線で示した。これは本研究においては被覆率が 1 以上の領域、つまり硫黄と Ni の複合体の集合によって形成される Ni 硫化物層の形成を考慮していないためである。

Fig. 53 から NiS 複合体及び Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体の被覆率が H<sub>2</sub>S 濃度の上昇と温度の減少によって増加していることが分かる。このことが上で述べた NiS 複合体や Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体による Ni 表面自己拡散が見かけ上活性化エネルギーが負となる挙動を取る原因である。しかし、Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体に関しては多くの条件が 1 以上の高い被覆率を示し、例えば 1073 K・0.1 ppm の H<sub>2</sub>S 濃度の条件では NiS 複合体の被覆率に比べて 3 桁以上大きな被覆率となっている。このように、Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体の被覆率が NiS 複合体の被覆率よりも大きくなっているのは、Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体の形成機構を考慮していないためだと考えられる。Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体の形成が、Ni<sub>3</sub> 表面クラスターへの硫黄原子の結合や NiS 複合体同士の結合によって生じると仮定すると、実際の Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体の平衡濃度は Ni<sub>3</sub> 表面クラスターや NiS 複合体の濃度によって決定される。このことは、Ni<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 複合体の Ni(111)表面上における濃度を得るためには 4.2.における水素雰囲気下での Ni<sub>2</sub> 表面クラスターや Ni<sub>3</sub> 表面クラスターの形成と同様に、形成過程を

考慮しての反応シミュレーションの実行が必要であることを示す。また、Table 11 に示される 0 K における  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体の形成エネルギーは被覆率が 0.08 となる  $6 \times 6$  スーパーセルを用いた場合に比べて被覆率が 0.33 となる  $3 \times 3$  スーパーセルを用いた場合の値が約 0.9 eV 大きくなっている。このことは  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体間に反発相互作用が働くことにより形成エネルギーが被覆率とともに増加していくことを示し、この形成エネルギーへの被覆率依存性も  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体や Ni 硫化物層の形成過程を考える際に考慮する必要があることを意味する。また、高被覆率の場合においては拡散種間の相互作用を拡散係数の計算においても考慮する必要があることが知られている[130]。これらのことから、Fig. 52 と 53 に示された  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体による Ni 表面自己拡散係数や Ni(111) 表面上の被覆率は参考値であると言える。

しかし、NiS 複合体の被覆率に関しては 10 ppm の  $\text{H}_2\text{S}$  濃度においても 900 K 程度の温度で約 20 % と小さいことから比較的広い範囲において上に述べた複合体間の相互作用の形成エネルギーや拡散係数への影響は無視できる。したがって、実際には  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体や Ni 硫化物層の形成が生じる前に NiS 複合体による Ni 表面自己拡散の促進が生じていると考えられる。より具体的には、Ni の表面拡散は  $\text{H}_2\text{S}$  濃度が数 ppm ~ 数 10 ppm となる領域において 1000 K 程度の温度においても 1 桁 ~ 2 桁 Ni の表面自己拡散を促進し、Ni 硫化物層が形成されていない場合は温度が低下していくほどその促進効果は大きくなると考えられる。



**Fig. 53** 温度・ $\text{H}_2\text{S}$  濃度に依存した NiS 複合体及び  $\text{Ni}_3\text{S}_3$  複合体の Ni(111) 表面上の被覆率 (Ni $_3$ S $_3$  複合体の被覆率は参考値)

## 5. 表面拡散係数変化を考慮したフェーズフィールドシミュレーション

### 5.1. 解析方法

本研究において PF シミュレーションの解析は、TPB 密度と連結度(Percolation degree)に着目して行った。TPB 密度は電気化学反応の生じる TPB がどれだけ存在しているのかを表す量であり、TPB 密度の減少は SOFC 燃料極における電気化学性能の低下と密接に関連している。また、連結度は空間的に相がどれだけつながっているのかを表す値であり、連結度の低下は孤立した相が増加していることを表す。

まず本研究では、TPB 長さの算出のために次のように TPB を定義した：最初に四つのボクセルを取り、これらのボクセル内に Ni 相、YSZ 相と空孔相の三つの異なる相が含まれるのかを判定する。三つの異なる相が含まれている場合にこれら二つの対角線上に存在する相がそれぞれ異なっていると四つのボクセルが共有しているボクセルのエッジが TPB と定義される。この判定を全てのボクセルのエッジに対して行い全 TPB 長さを算出した後に、TPB の長さをシミュレーションセルの体積で割ることで TPB 密度を算出した。

次に連結度の算出のためにまず Hoshen と Kopelman によって開発されたアルゴリズム[131]を利用したプログラムの作成によりクラスターごとのラベル付けを行った。このラベル付けによって空間的に独立なクラスターが特定される。この独立なクラスターごとにクラスターが z 軸方向に繋がっているか、つまりシミュレーションセルの最下部と最上部に同じクラスターが存在するかを判定する。このように算出された空間的に繋がっているクラスターの全ボクセル数を全クラスターのボクセル数で割ることで連結度が算出される。このように算出された連結度に関して本研究では、Ni 相のみに着目した。なぜならば YSZ 相は移動しないとしてシミュレーションを行うため、YSZ 相の連結度は常に 96.5 % で一定となり、Ni 相の連結度のみが時間とともに変化するためである。

### 5.2. 表面拡散を想定したシミュレーション

まず表面拡散を想定したシミュレーションの妥当性の評価を行った。本研究では、Ni-Ni 界面での Ni 粒界拡散による粒界面の移動を考慮したシミュレーションも行うため、粒界面の移動度に関しても設定する必要がある。Ni の粒界拡散係数は不純物や粒界の種類によっても変化することが報告されている[132]が同様のシミュレーションを行っている研



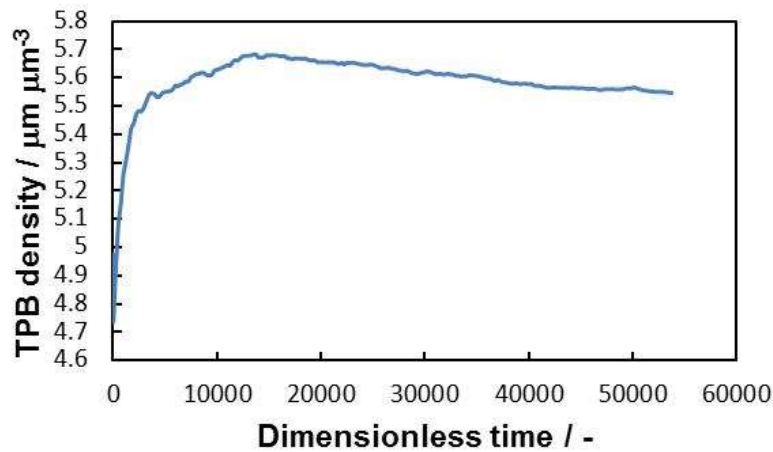
究では、Fig. 15 に示すように Ni の粒界拡散係数と表面拡散係数が比較的近い値を持つため、表面拡散係数と粒界拡散係数がどちらも  $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  の値を持つと仮定し、粒界面の移動度  $L=1.0$  として計算を行っている。しかし、Ni 粒界拡散が支配的と仮定し、Ni-Ni 界面での粒界拡散のみを考慮してシミュレーションを行った Jiao と Shikazono のシミュレーション[33]では、シミュレーション結果と実験結果との比較により Ni の粒界拡散係数は  $3.8 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$  になると報告している。そのため本研究では、この値に近い  $10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$  を Ni の粒界拡散係数として仮定し、表面拡散係数には  $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  を仮定する。したがって、表面拡散を想定した場合の Ni 相の移動度  $M$  を 1.0 に設定した場合の粒界面の移動度  $L$  を  $10^{-8}$  に設定した。この設定を用いて 510000 ステップ計算した時の TPB 密度の変化と連結度の変化を Fig. 54 と 55 に示す。

図から、TPB 密度が最初に増加し最大値を取った後に減少する挙動を取っていることと、連結度がある時間で大きく減少した後ほとんど変化しない挙動を取ることが分かる。この TPB 密度変化挙動は粒界拡散のみを想定してシミュレーションを行った Jiao と Shikazono による実験やシミュレーションとは異なる挙動となる。この原因としては、FIB-SEM 画像から得られた構造に直接周期境界条件を適用し、シミュレーションを実行する前に smoothed boundary method (SBM)[133、134]を用いた境界の平滑化を行っているが、これには Ni-Ni 界面の平滑化が含まれていないためこの Ni-Ni 界面構造の構造緩和がこのような TPB 密度の増加に影響していると考えられる。このことを確認するために Fig. 56(a)にシミュレーションの初期構造の断面図、(b)に初期構造から TPB 密度が最大となる時間との間での Ni 相の変化を示す。Fig. 56(a)の Ni 相と YSZ 相内の黒い線が Ni 同士と YSZ 同士の粒界を示し、Fig. 56(b)に示されるように、TPB 密度が増加しているシミュレーションの初期段階では Fig. 56(a)に示される Ni-Ni 粒界の部分の Ni 相が減少し Ni 粒子の表面へ移動が生じている。このような Ni-Ni 粒界から Ni 表面への Ni 相の移動が、Ni-Ni 界面構造の構造緩和の為に生じているため TPB 密度はシミュレーションの初期に増加する。したがってシミュレーション初期における TPB 密度の増加を防ぐために、Ni-Ni 界面の影響を考慮した境界の平滑化方法の開発により、あらかじめ Ni-Ni 界面構造の緩和を行うことが今後必要となる。

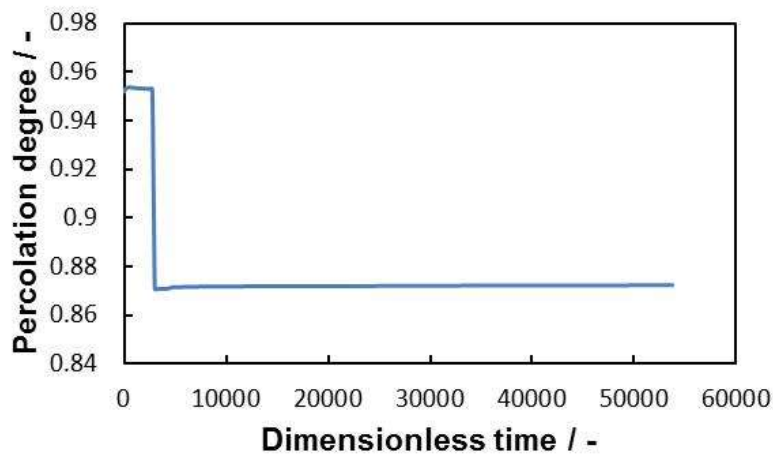
連結度の大きな変化が生じている原因を探るために、Fig. 57(a)と(b)にそれぞれ初期構造と無次元時間 22750 後の構造での連結している Ni 相と孤立している Ni 相を示す。青色が連結している Ni 相を示し、赤色が孤立している Ni 相を示す。図から、シミュレーションの進行によって大きく孤立した Ni 相が形成されていることが分かる。この孤立した Ni 相の形成が大きな連結度の低下を導いた原因と考えられる。

また、TPB 密度が減少している領域に関して TPB 密度の減少率を見てみると本研究で得られた値は単位無次元時間当たり  $3.50 \times 10^{-6} \mu\text{m} \mu\text{m}^{-3}$  となり、Jiao と Shikazono による実験をよく再現しているシミュレーション[82]で観測された単位無次元時間当たり  $2.21 \times 10^{-5} \mu\text{m} \mu\text{m}^{-3}$  となる初期の TPB 密度の減少率と比べて 1桁小さな値となっていた。このこ

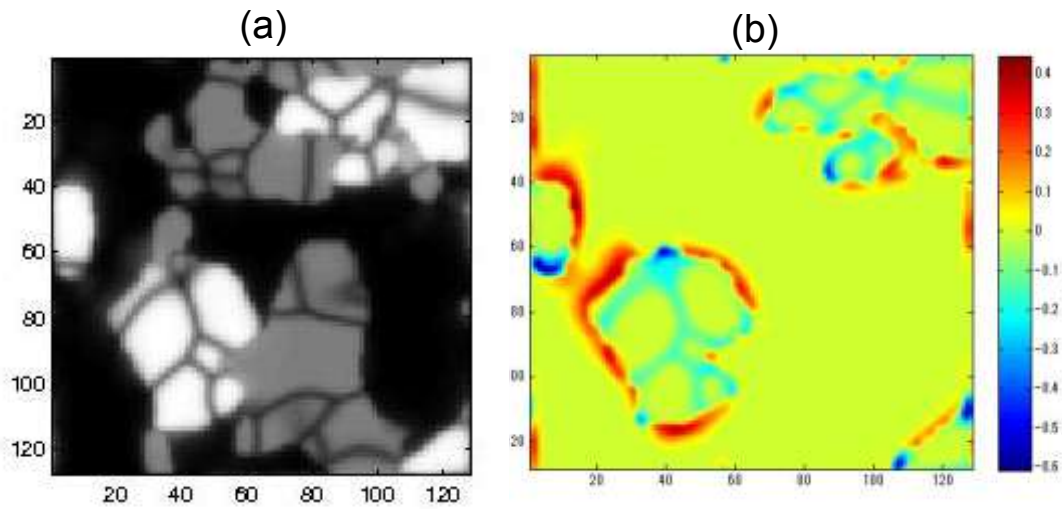
とは、Ni-Ni 界面での Ni 粒界拡散のみを想定した PF シミュレーションと実験結果との比較によって得られた Ni 粒界拡散係数を元に設定した Ni 表面拡散係数 $D_{surf}$ と Ni 粒界拡散係数 $D_{GB}$ の比 $D_{surf}:D_{GB} = 1:1 \times 10^{-8}$ が実際の SOFC 動作環境下での Ni 表面拡散係数と Ni 粒界拡散係数の比とは異なっていることを示している。そのため、この Ni 表面拡散係数と Ni 粒界拡散係数の比の違いが TPB 密度の変化に与える影響についても検討を行う必要がある。



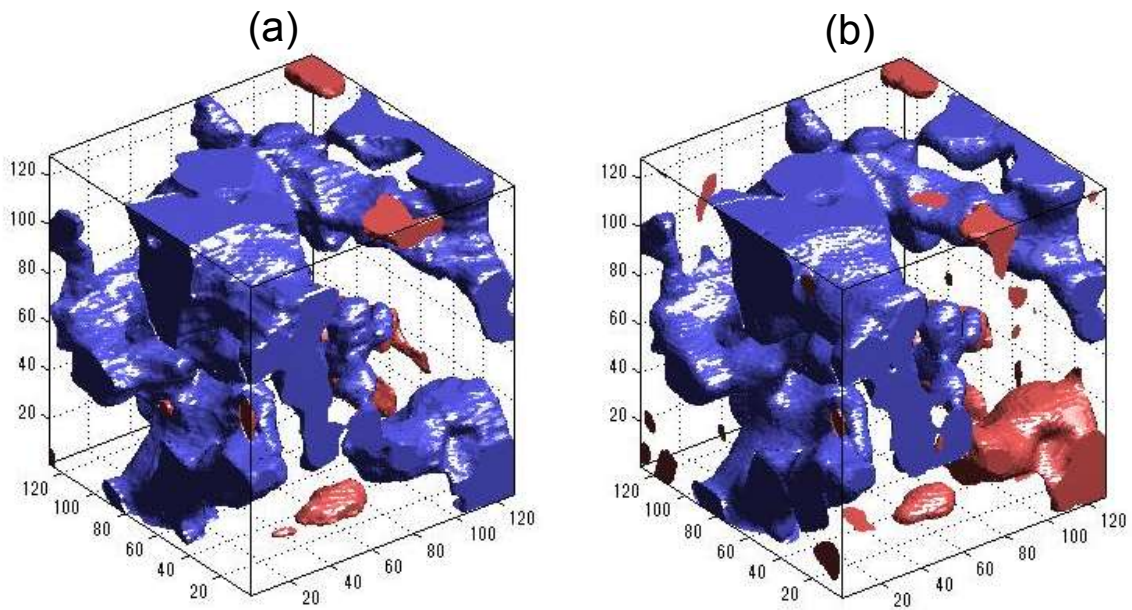
**Fig. 54** Ni 表面拡散係数 $D_{surf}$ と Ni 粒界拡散係数 $D_{GB}$ の比 $D_{surf}:D_{GB} = 1:1 \times 10^{-8}$ を想定した場合での TPB 密度の変化



**Fig. 55** Ni 表面拡散係数 $D_{surf}$ と Ni 粒界拡散係数 $D_{GB}$ の比 $D_{surf}:D_{GB} = 1:1 \times 10^{-8}$ を想定した場合での連結度の変化



**Fig. 56** (a)シミュレーションに使用した初期構造(白 : Ni、灰色 : YSZ、黒 : 空孔)及び(b)シミュレーション初期での Ni 相の変化



**Fig. 57** (a)初期構造と無次元時間 22750 後の構造の Ni 相(青 : 連結している Ni 相、赤 : 孤立している Ni 相)

### 5.3. Ni 粒界拡散係数の影響を考慮したシミュレーション

5.2.において粒界面の移動に寄与する Ni 粒界拡散係数の値は Ni-Ni 界面での Ni 粒界

拡散のみを考慮した PF シミュレーションと実験との比較によって得られた値とは異なっていることが示唆された。そのため、Ni 表面拡散係数 $D_{surf}$ と Ni 粒界拡散係数 $D_{GB}$ の比が TPB 密度の変化などへ与える影響を検討するために、Ni 粒界拡散として  $10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  と  $10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  の二つの値を想定した。つまり、Ni 表面拡散係数 $D_{surf}$ と Ni 粒界拡散係数 $D_{GB}$ の比が  $D_{surf}:D_{GB} = 1:1$ と  $D_{surf}:D_{GB} = 1:1 \times 10^{-4}$ の場合での PF シミュレーションを実行した。この時の TPB 密度変化及び連結度の変化を Fig. 58 と 59 にそれぞれ示す。

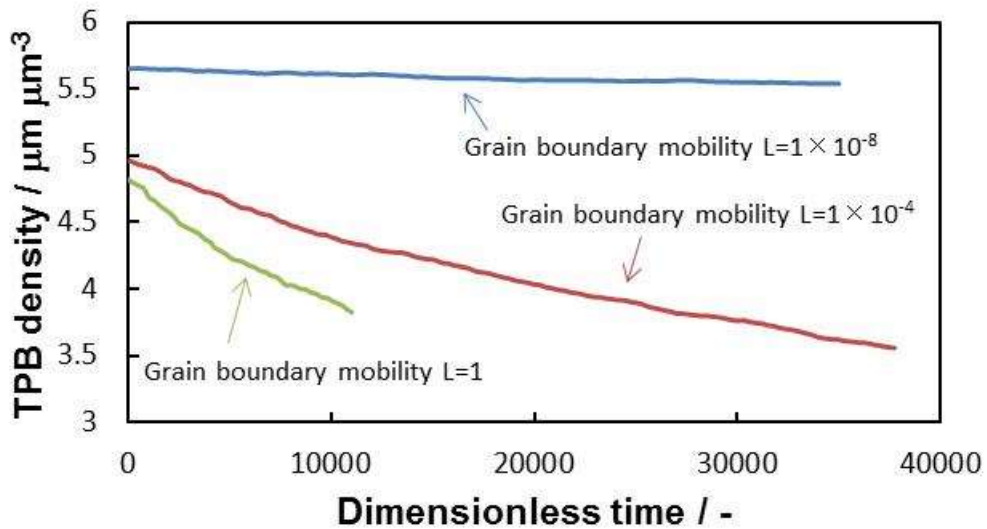


Fig. 58 TPB 密度変化への粒界移動度  $L$  の影響

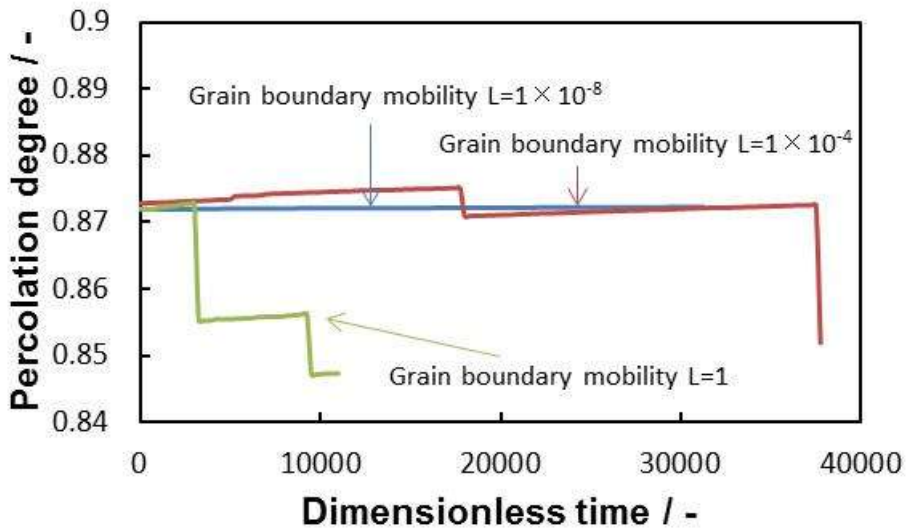


Fig. 59 連結度変化への粒界移動度  $L$  の影響

どの Ni 表面拡散係数と Ni 粒界拡散係数の比の場合においても、5.2.に示したように構

造緩和の影響によって TPB 密度のシミュレーション初期の増加が見られたため、Fig. 58 と 59 は TPB 密度が最大値を取った時間からの変化のみを示している。Fig. 58 と 59 からわかるように、Ni 粒界拡散係数を大きくしていくと TPB 密度の減少量や連結度の減少が大きくなっていることが分かる。この時の TPB 密度の減少率は Ni 表面拡散係数と Ni 粒界拡散係数の比が  $D_{surf}:D_{GB} = 1:1 \times 10^{-4}$  の場合は単位無次元時間当たり  $3.51 \times 10^{-5} \mu\text{m} \mu\text{m}^{-3}$ 、 $D_{surf}:D_{GB} = 1:1$  の場合は単位無次元時間当たり  $8.72 \times 10^{-5} \mu\text{m} \mu\text{m}^{-3}$  となった。実験とよく一致しているシミュレーションで得られている値は単位無次元時間当たり  $2.21 \times 10^{-5} \mu\text{m} \mu\text{m}^{-3}$  であるので、Ni 表面拡散係数と Ni 粒界拡散係数の比が  $D_{surf}:D_{GB} = 1:1 \times 10^{-4}$  の場合に実験での値と近くなっていることが分かる。このことは、実際の SOFC 動作環境下では Ni の表面拡散係数が Fig. 15 に示すような真空中での実験値よりも実際は大きな値を持つか、Ni の粒界拡散係数が小さな値を持っていることを示唆している。特に、Ni 表面拡散は Table 9 に示すように、水素雰囲気下では真空中で測定された値よりも大きな値を持つことが報告されていることや、水蒸気存在によって Ni のシンタリングによる劣化が促進されていることが報告されているため、Ni の表面拡散係数は実際の SOFC 動作中は真空中で測定された値よりも大きな表面拡散係数を持つことが考えられる。また、連結度の大きな低下は Fig. 57 に示したものと同様に、大きく孤立した Ni 相の形成によって生じた。

#### 5.4. 表面拡散係数の変化を考慮したシミュレーション

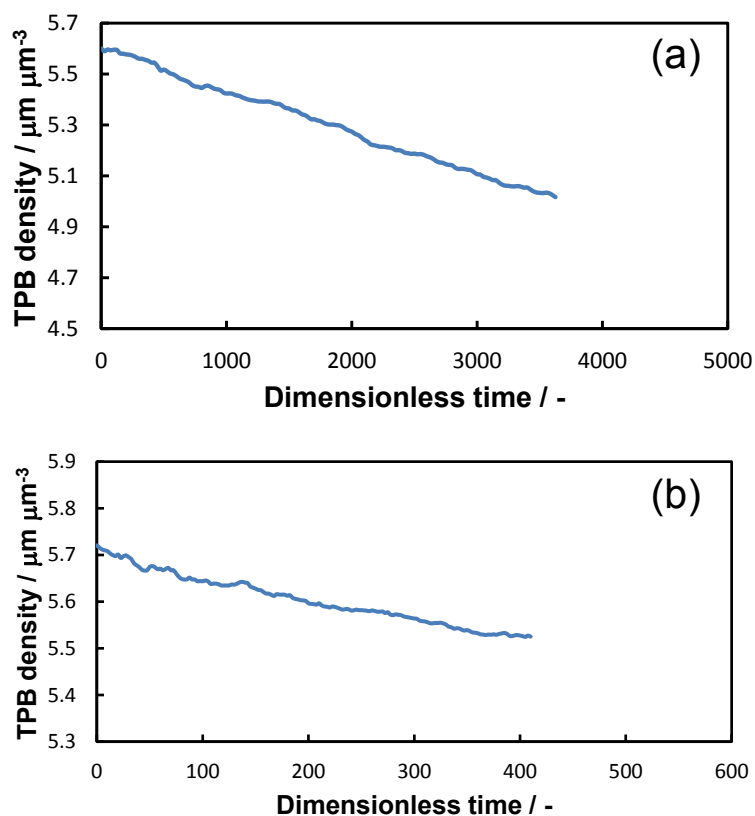
第 4 章において不純物として硫黄が存在した場合に Ni の表面拡散が促進されることが示された。Fig. 52 から、1000 K において  $\text{H}_2\text{S}$  濃度が 1 ppm、10 ppm となると NiS 複合体によって生じる Ni の表面拡散係数は Ni アドアトムによる Ni の表面拡散係数よりもそれぞれ 10 倍と 100 倍程度大きくなる。このような Ni の表面拡散係数が 10 倍、100 倍となった場合を想定したシミュレーションを行うために、Ni 相の移動度  $M$  を 10 と 100 に増やしたシミュレーションを行う。また、5.3.において Ni 表面拡散係数と Ni 粒界拡散係数の比が  $D_{surf}:D_{GB} = 1:1 \times 10^{-4}$  の場合に単位無次元時間当たりの TPB 密度の変化量が実験をよく再現するシミュレーションによって得られた値と同等の値が得られることを示したため、ここでは Ni 粒界拡散係数に  $10^{-15} \text{m}^2\text{s}^{-1}$  を想定する。

本研究ではまず、移動度  $M$  のみを 10 と 100 に変更したシミュレーションを行ったが、どちらの場合も Ni 相の体積分率が短いステップで大きく増減するという結果になった。このとき本研究では、Ni の体積分率が初期構造に比べて  $\pm 10\%$  以上変化した場合に体積分率の増減が過剰だと判定し、シミュレーションを停止させた。このような大きな体積分率の変化は 1 ステップでの相の移動が大きすぎるために生じたと考えられる。

そこで本研究では、Hu と Henager Jr.が行った温度に依存して変化するバルク内の空孔移動の PF シミュレーション[135]で行った手法と同様に、タイムステップを変化させて

シミュレーションを行った。Hu と Henager Jr.の論文では、空孔の移動度  $M$  が 1 の時にタイムステップを 0.1 とし、移動度  $M$  を 10 と 100 に増やした場合に、タイムステップを 0.005 と 0.0005 に変更してシミュレーションを行っていた。そこで本研究でも同様に、移動度  $M$  の変化に応じてタイムステップを移動度  $M=1$  の場合の 0.05 から変更したシミュレーションを行った。具体的には移動度  $M$  が 10 の場合は 0.0025、100 の場合は 0.00025 と、移動度を 10 倍、100 倍としたときにタイムステップを 1/20、1/200 に設定してシミュレーションを行った。この時に大きな体積分率の変化は見られなかったため、本研究ではこのタイムステップを用いてシミュレーションを行った。この時、粒界拡散による粒界の移動度  $L$  は  $10^{-4}$  に固定したまま、表面拡散による Ni 相の移動度  $M$  のみを 10 と 100 に増加させてシミュレーションを行った。また、どちらの場合においても Ni-Ni 界面構造の緩和によるシミュレーション初期の TPB 密度の増加が見られたため結果には TPB 密度が最大となった点からの変化を示す。

この時に得られた TPB 密度と連結度の変化を Fig. 60 と 61 に示す。



**Fig. 60** Ni 相の相対移動度を(a)10 倍と(b)100 倍増加させた場合の TPB 密度の変化

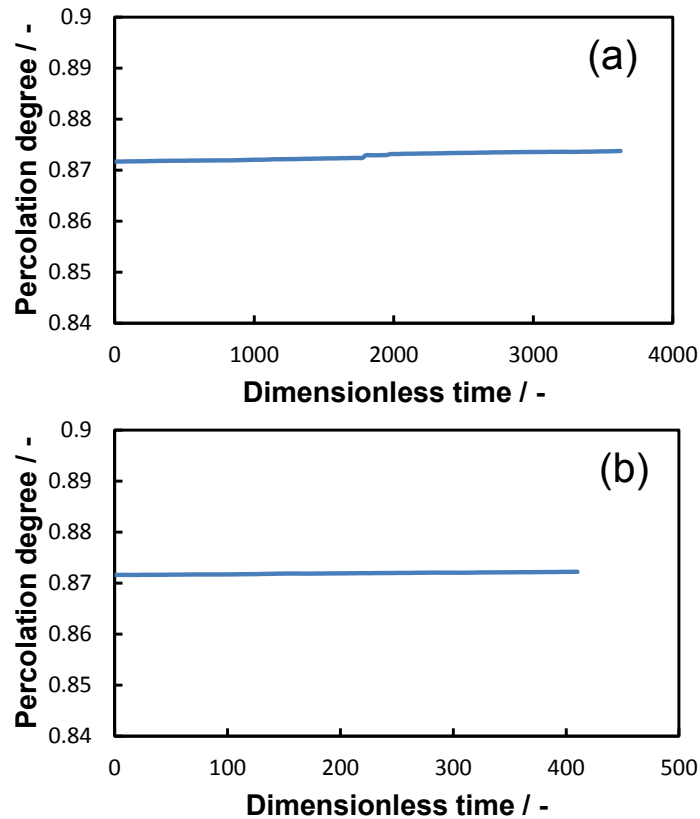


Fig. 61 Ni 相の相対移動度を(a)10 倍と(b)100 倍増加させた場合の連結度の変化

Fig. 60 から、Ni 相の移動度を 10 倍と 100 倍に増加させた場合単位無次元時間当たりの TPB 密度の変化量はそれぞれ  $1.6 \times 10^{-4} \mu\text{m} \mu\text{m}^{-3}$  と  $4.5 \times 10^{-4} \mu\text{m} \mu\text{m}^{-3}$  となった。これは 5.3.によって得られた TPB 密度の変化量の 4.7 倍と 12.7 倍に相当する。このことは表面拡散の促進によって Ni のシンタリングが促進されることを反映している。しかし、Ni 相の移動度の増加量に比べて実際に促進された TPB 密度の変化量は小さな値となっている。これは、Ni の粒界拡散による Ni 粒界面の移動度はすべて  $10^{-4}$  の値のシミュレーションであり、Ni 相の移動度が大きいほど Ni 粒界面の移動度が相対的に小さくなっていることが原因である。また、連結度の変化は Fig. 55 や 59 に示すような大きな変化が見られなかったが、これは Ni-Ni 界面の緩和によって TPB 密度の増加が生じている間に連結度の大きな減少が生じたためである。

このように、Ni 表面拡散係数の変化を取り込んだ微構造発展の PF シミュレーションは Hu と Henager Jr.がバルク内での空孔移動に関するシミュレーションで示したように、変化した移動度に適したタイムステップを選択することで行えることが示された。このことは、時間での表面拡散係数変化や表面拡散係数の位置による変化を考慮するようなシミュレーションを行うためには、最も大きな移動度に合わせてタイムステップを変更しなければならないことを意味する。

またここまでの計算は全て無次元時間を用いて評価を行ってきたが、この無次元時間はボクセルの1辺の長さ(41.2 nm)、Ni表面拡散係数( $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )と1 nmと仮定したNi表面拡散の拡散層厚さを用いて実時間と対応付けられる[32]。これらの値を用いた場合、単位無次元時間はおよそ8.1秒に相当するため、無次元時間50000程度のシミュレーションがおよそ実時間の120時間に対応する。つまり、5.3と5.4で示されたNi粒界の移動度が $10^{-4}$ の場合にNi相の移動度を1、10、100としたときのシミュレーションは実時間においてそれぞれ約90時間、10時間と1時間のシミュレーションに対応する。この時、TPB密度の変化率は実時間においてそれぞれ0.31%/hr、1.30%/hr、3.47%/hrとなる。移動度を1とした場合においてもこのように大きなTPB密度の変化率を示すのは本研究のシミュレーションが実時間において100時間程度のシミュレーションに対応するためであり、初期の100時間程度での大きなTPB密度の減少はFaesらの実験[14]において報告されている。Faesらの実験では初期の158時間で約40%の劣化を示し、本研究のシミュレーションでは実時間において90時間に相当するシミュレーションが約30%の劣化を示したことから、本研究のシミュレーション結果は実験と定量的に一致している。実験はこのような初期の大きな劣化の後には、YSZ骨格がNiの粒成長を抑制することでNiのシンタリングによる劣化の速度が遅くなることを報告しているため、本研究で算出した大きなTPB密度の変化率は時間とともに減少していくことが考えられる。



## 5.5. マルチスケール解析スキームの提案

以上のことから、Fig. 62 に示すようなシンタリング特性解析に向けたマルチスケール解析スキームの提案を行う。

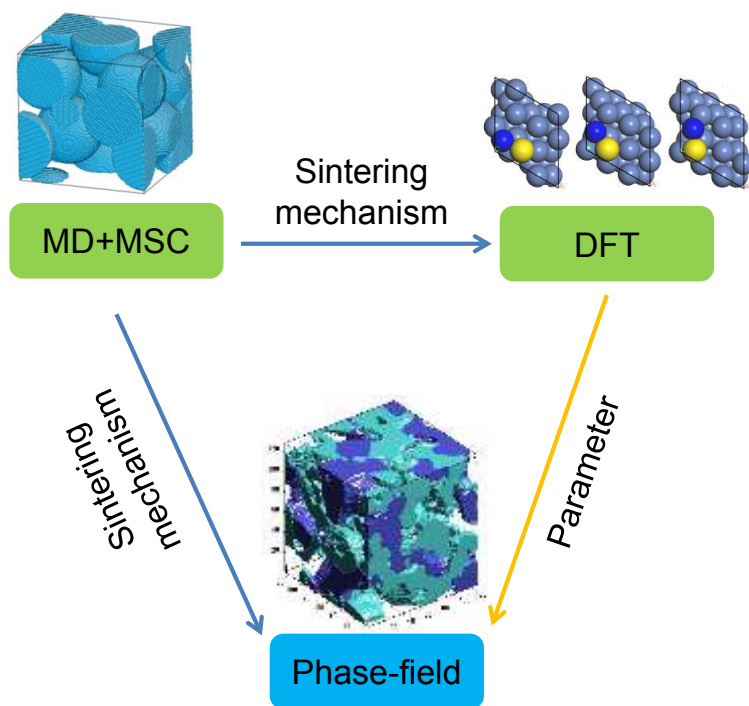


Fig. 62 SOFC 燃料極シンタリング特性に関するマルチスケール解析のスキーム

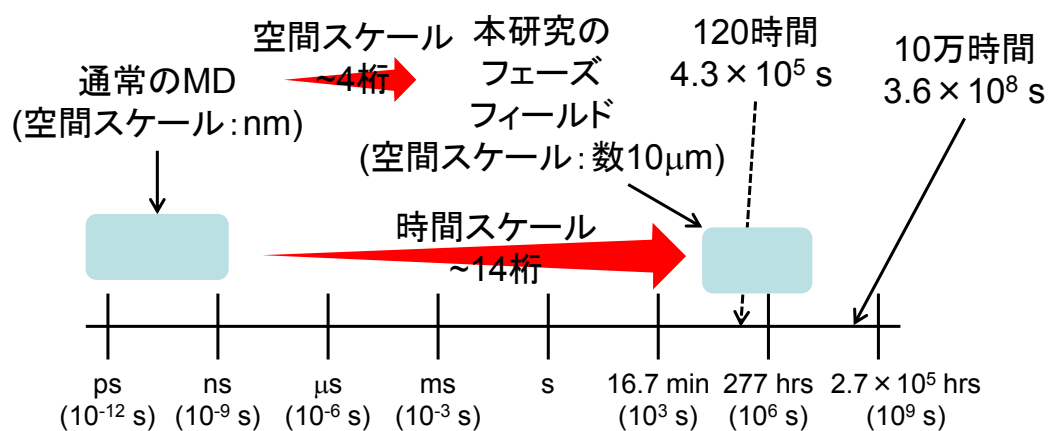
これは、(i)MD シミュレーションと MSC 解析によるシンタリング機構特定、(ii)DFT 計算によるシンタリングへ影響を及ぼす物性である Ni 表面拡散への燃料極内の雰囲気の影響を考慮した Ni 表面自己拡散係数の算出と(iii)解析されたシンタリング機構と導出されたパラメータを用いた実スケールでの解析からなる。

本研究では Ni-YSZ サーメット電極を対象として、Ni シンタリング機構特定と Ni 表面拡散係数の導出を行い、表面拡散係数の変化がシンタリングへ与える影響を解析するための手法の提案を行った。本研究では Ni 表面拡散係数の変化に着目した PF シミュレーションを第 5 章において行ったが、第 3 章で示したように Ni 粒子の粒径が大きくなると粒界拡散のシンタリングへの寄与が大きくなることが予測され、実際に粒界拡散による粒界面の移動度を表す粒界移動度の変化がシンタリング挙動へ影響することも第 5 章に示された。この様に Ni のシンタリング現象は Ni の表面拡散と粒界拡散が共に重要な拡散機構であり、本研究で提案したマルチスケール解析のためのスキームは表面拡散への影響だけでなく粒界拡散の影響についても考慮できる。

したがって、原子スケールでのシンタリング機構の解析と着目する拡散機構への燃料種構成ガスの影響の第一原理解析に基づいて実行するマルチスケールでのシンタリング現象解析という本研究で提案するスキームは表面拡散係数の変化のみならず、Ni 粒界拡散係数の変化に着目した場合においても適用可能であると考えられる。

これにより、原子スケールでのシンタリング機構の解析と拡散係数の算出に基づくシンタリング現象のマルチスケール解析が特に雰囲気の違いといった動作条件がシンタリング特性に与える影響の予測に有効な手法であることが示された。

また本スキームにより、本研究では Fig. 63 に示すように静的な計算である DFT 計算やナノ秒の時間スケールである MD シミュレーションの結果に基づいて 100 時間程度の PF シミュレーションを実行した。このことは本研究で実行した、DFT 計算や MD シミュレーションによって得られた情報を用いた PF シミュレーションは時間・空間スケールを時間スケールで約 14 桁、空間スケールで約 3 桁スケールを拡張することに成功したことを意味する。実際の SOFC 燃料極に求められる 10 万時間以上の Ni のシンタリング特性の予測との間には約 3 桁の時間スケールの違いがあるが、これは今後大規模計算機の利用やより高速なシミュレーションコードの開発により加速試験となる条件でのシミュレーションなどによって十分に実現可能であると考えられる。



**Fig. 63** 本研究で提案されるマルチスケール解析スキームにより達成される空間・時間スケールの拡張

## 6. 結言

本研究では、実際の SOFC 動作環境下を想定した Ni-YSZ 燃料極内での燃料種を構成する元素の影響を考慮した Ni シンタリング特性の予測に向けて、原子スケールでの拡散現象の解析に基づいたマルチスケールシンタリングシミュレーションのためのスキームの構築を目的とした。

このスキームを実現する手法として、多孔質構造を用いた MD シミュレーションと MSC を用いた解析手法の開発、DFT 計算を用いた Ni 表面上における燃料ガス種と Ni アドアトムとの Ni 複合体の形成と拡散に関する解析とこれにより算出された Ni 表面拡散係数の変化を取り込んだ PF シミュレーションを選択した。

第 3 章では多孔質構造を用いた MD シミュレーションを実行し、長時間のシンタリングを模擬するための初期相対密度を変化させたシミュレーションの足し合わせと MSC を用いた解析から表面拡散が支配的となるという結果を得た。この結果はナノ粒子を用いた実験と一致する結果であり、表面拡散と粒界拡散を同時に考慮したシンタリングモデルを用いた考察により、表面拡散の寄与は粒径の増加とともに減少し代わりに粒界拡散の寄与が増加していくという結論が得られた。

第 4 章では、DFT 計算によって Ni の拡散係数の算出と複合体の形成と拡散が Ni 表面拡散へ与える影響を求めた。Ni の拡散係数は Ni アドアトムの Ni(111)面における拡散が真空中において測定された実験結果と比較的一致するという結果を得た。燃料ガス種の影響として水素、酸素と硫黄の三種類の元素との Ni 複合体形成を考慮し、Ni アドアトムと形成する複合体の安定な組成、複合体の形成エネルギーや Ni 複合体によって生じる Ni 表面自己拡散係数を算出した。その結果、水素は複合体形成以外のメカニズムによって Ni 表面自己拡散を促進することが明らかとなり、硫黄は温度の低下と H<sub>2</sub>S 濃度の増加により Ni 表面自己拡散を促進することを明らかにした。

第 5 章では、DFT 計算によって得られた表面拡散による Ni 相の移動を想定した PF シミュレーションを行った。ここでは粒界拡散による粒界面の移動度が PF シミュレーションへ影響を与えることが示され、MD シミュレーションとモデルからの考察で示されたように Ni のシンタリングには表面拡散と粒界拡散の両方が十分に影響を与えていることが示された。この時 Ni 表面拡散係数と粒界拡散係数の比は  $D_{surf}:D_{GB} = 1:1 \times 10^{-4}$  の場合に実験によって得られた TPB 密度の変化率をよく再現することが分かった。また、Ni 表面拡散の変化をバルク内における空孔拡散の変化を考慮した PF シミュレーションのためにとられた手法と同様に、表面移動度とタイムステップを変更することで考慮した。これにより表面拡散の促進によりシンタリングも促進されることが再現された。また、この PF シミュレーションは 1 辺 5.27  $\mu\text{m}$  の構造を用いて実時間で 100 時間程度のシミュレーションを行うことで、DFT 計算や MD の空間・時間スケールをそれぞれ約 4 桁と 14 桁拡張することに成

功した。

これらのことから、着目する燃料ガスに含まれる元素が Ni 表面拡散へ与える影響の DFT 計算による算出と DFT 計算によって得られた表面拡散係数の変化を考慮した PF シミュレーションが実際の SOFC 動作環境を考慮した際の Ni シンタリング特性予測において有効な手法であることが示された。本研究では、Ni 表面上における Ni アドアトムとの Ni 複合体の形成と Ni 複合体の Ni 表面上における濃度が平衡に達している場合での Ni 複合体によって生じる Ni 表面自己拡散に着目したが、このようなマルチスケール解析スキームは粒界拡散や体積拡散に着目した場合でも、各拡散機構での Ni 相の移動をそれぞれ考慮したシミュレーションを行うことで適用可能であると考えられる。

本研究では、MD シミュレーションと MSC を組み合わせた解析によるシンタリング機構特定、特定された拡散機構への燃料構成ガス種の影響の DFT 計算を用いた解析とこれらの拡散機構と算出された燃料構成ガスの影響を考慮した PF シミュレーションを用いた長時間のシンタリング挙動の解析というマルチスケール解析のスキームを構築した。これにより、様々な燃料組成や不純物濃度といった動作条件の違いに関する燃料極における Ni のシンタリング特性の解析が可能となり、シミュレーションによる長時間の発電特性予測への道が拓かれたと考える。

本研究で構築したスキームを今後実践的に活用していくための課題や方向性について以下に示す。

本研究では MD シミュレーションはナノ粒子からなる多孔質構造を用いた複数のシミュレーションの結果の足し合わせを MSC 理論に基づいて解析したが、低い温度でのシミュレーション結果を用いた解析や粒径が大きいモデルを用いたシミュレーション結果の解析では最終的に得られるシンタリングの活性化エネルギーの誤差が大きくなっていった。このような、シミュレーション中に生じる相対密度変化が遅い領域では十分な密度変化が生じるだけの時間のシミュレーションを行うことで精度の向上が見込まれる。このことは、特に実際に使用されている  $\mu\text{m}$  スケールの粒子を想定した場合や YSZ などのよりシンタリング速度が遅い材料を想定した場合に対する解析で重要となる。このような問題の解決には、大規模計算機の使用や原子間ポテンシャルにバイアスを掛けた加速分子動力学法[136]やメタダイナミクス法[137]のような手法が有効であると考えられる。これにより、本研究ではモデルによる考察に留まっていた実際に使用される粒子の大きさやサーメット構造の影響を考慮することが可能となり、実際に使用される SOFC 燃料極構造における Ni のシンタリングを支配する拡散機構の直接的な解析に繋げることが可能となる。

また、燃料ガスに含まれる原子が Ni の表面拡散に与える影響の解析として本研究では、水素、酸素と硫黄に着目して解析を行ったが、実際の燃料極内にはより多くの元素が含まれているため、より多くの原子に対して解析を行っていくことがより複雑な SOFC 動作条件を考慮した Ni の表面拡散係数の解析にとって重要となる。さらに、本研究での Ni 表面自己拡散係数の算出は表面上で平衡濃度に達した Ni 複合体によって生じる Ni 表面自己拡

散を仮定して行ったが、本研究で示されたNi<sub>2</sub>表面クラスターやNi<sub>3</sub>表面クラスターの拡散、水素によるNi表面自己拡散の促進やNi<sub>3</sub>S<sub>3</sub>複合体の形成を考慮するには実際のNi表面上における拡散種の濃度の算出やNi複合体の形成以外の拡散促進機構の解明が重要となる。また硫黄とのNi複合体形成に関しては、Ni複合体の形成と拡散によってNi硫化物層がNi表面上に形成される可能性も示された。このような問題の解決には、燃料ガス種のNi表面への吸着や表面吸着種とNiアドアトムの結合によるNi複合体の形成などの素過程をより詳細に考慮した反応拡散方程式を用いた反応シミュレーションや吸着種間の相互作用を考慮に入れた計算が有効な手法となる。このような、より複雑な状況下でのNi表面自己拡散係数の算出は、炭化水素系燃料の使用などを想定した場合のNiのシンタリング特性の予測に向けて重要となる。

最後に、本研究のPFシミュレーションではNiの表面拡散係数の促進によってシンタリングによる劣化が促進することが示され、Ni表面拡散によるNi相の移動とNi-Ni粒子間でのNi粒界拡散による粒界面の移動の影響に着目した解析を行ったが、実際のSOFC動作環境下では動作条件によってNiの拡散だけでなく表面エネルギーも変化することが予想される。したがって、SOFC動作環境下でのNi表面エネルギーの算出や表面エネルギーがシンタリング挙動へ与える影響の解析もより正確なシンタリング特性予測に向けては重要になる。また、本研究での100時間程度のPFシミュレーションから実際のSOFCに求められる10万時間の寿命の予測に向けては時間スケールを約3桁拡大する必要があるが、このことは大規模計算機の使用やより高速に動作するシミュレーションコードの開発などによって達成されることが考えられる。

この様に、本研究で提案した(i)MDシミュレーションとMSC解析によるシンタリング機構特定、(ii)DFT計算によるシンタリングへ影響を及ぼす物性であるNi表面拡散への燃料構成ガスの影響を考慮したNi表面自己拡散係数の算出と(iii)解析されたシンタリング機構と導出されたパラメータを用いたメソスケール解析の三つの手法を用いたSOFC燃料極のNiシンタリングの特性予測のマルチスケール解析スキームの各手法の課題の解決は時間・空間スケールのさらなる拡張やより多くの燃料極雰囲気などを想定したシミュレーションを可能とする。したがって、本研究で提案したマルチスケール解析スキームの更なる発展は、水素燃料のみならず多種多様な燃料を用いた場合でのSOFC燃料極におけるNiのシンタリングによる劣化挙動の予測への展開を可能とする。また、様々な動作環境下でのTPB密度変化の実験による測定や、SOFC動作環境下を想定したNi表面自己拡散係数や粒界自己拡散係数の測定は本研究で提案されたマルチスケール解析スキームの妥当性を評価し、求められる10万時間のNiのシンタリングによる劣化挙動のシミュレーション結果に基づくモデル化を可能とする。

## 謝辞

本研究を行うに当たり、ご指導ご鞭撻下さいました古山通久教授、石元孝佳特任助教に心より感謝いたします。お忙しい中副査を引き受けいただいた佐々木一成教授、三浦秀士教授に心より感謝いたします。また、現・関西学院大学理工学部物理学科の小倉鉄平准教授、現・九州工業大学情報工学研究院の河野晴彦准教授、学術研究員の Mahesh Datt Bhatt さん、屋山巴さん、Mohammad Shahjahan さん、劉世学さん、Leton Chandra Saha さん、劉淑生さんにも研究を進めていくうえで様々なご助言をいただきました。感謝いたします。さらに、シンタリング解析とフェーズフィールドシミュレーションに関して貴重なご助言を下さいました東京大学生産技術研究所の鹿園直毅教授、原祥太郎特任講師、焦震鈞助教、分子動力学法に関してご助言を下さいました東京大学生産技術研究所の梅野宜崇准教授、Albert Iskandarov 博士研究員、久保淳さんにも感謝いたします。

本研究の一部は科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業(CREST)における研究領域「エネルギー高効率利用のための相界面科学」の研究課題「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」の支援と日本学術振興会(JSPS)科研費特別研究員奨励費の助成を受けて行われました。稲盛フロンティア研究センターの研究活動は京セラ株式会社の支援により行われました。また、DFT 計算の一部には九州大学情報基盤研究開発センターの高性能アプリケーションサーバ HA80000 を利用しました。関係各位に感謝いたします。

最後に、研究生生活を送るにあたって様々な面で支えてくださいました研究室のスタッフである佐藤賢治さん、占部慶子さん、菊川英樹さん、清水美幸さん、博士課程 3 年の Taufiq bin Nur さん、博士課程 2 年の Adi Saputra さん、博士課程 1 年の Nor Diana Binti Zulkifli さん、修士課程 2 年の堤竜輝君、三原和也君、修士課程 1 年の Rivera Rocabado David Samuel 君、林敬堂君、学部 4 年の北詰有人君、山本周君やこれまでの 5 年間で出会った方々と家族に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] IPCC, “*Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*”, Technical Summary, 2014.
- [2] 独立行政法人国立環境研究所温室効果ガスインベントリオフィス 附属書I国の温室効果ガス排出量と京都議定書達成状況(2014年提出版(第一約束期間まとめ)).
- [3] 独立行政法人国立環境研究所温室効果ガスインベントリオフィス 日本の温室効果ガス排出量データ(1990~2013年度速報値).
- [4] JX 日鉱日石エネルギープレスリリース  
([http://www.no.e.jx-group.co.jp/newsrelease/2011/20111018\\_01\\_0960492.html](http://www.no.e.jx-group.co.jp/newsrelease/2011/20111018_01_0960492.html)) (Data of access: 2014/01/20).
- [5] H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, and A. Mai, *J. Power Sources*, **182**, 400-412 (2008).
- [6] A. Hagen, R. Barfod, P. V. Hendriksen, Y. L. Liu, and S. Ramousse, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1165-A1171 (2006).
- [7] M. Gong, X. Liu, J. Trembly, and C. Johnson, *J. Power Sources*, **168**, 289-298 (2007).
- [8] T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki, and M. Aizawa, *J. Power Sources*, **112**, 588-595 (2002).
- [9] H. He, and J. M. Hill, *Appl. Catal. A*, **317**, 284-292 (2007).
- [10] A. Mitterdorfer, and L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, **111**, 185-218 (1998).
- [11] D. Waldbillig, A. Wood, and D. G. Ivey, *J. Power Sources*, **145**, 206-215 (2005).
- [12] D. Simwonis, F. Tietz, and D. Stöver, *Solid State Ionics*, **132**, 241-251 (2000).
- [13] P. Tanasini, M. Cannarozzo, P. Costamagna, A. Faes, J. Van Herle, A. Hessler-Wyser, and C. Comninellis, *Fuel Cells*, **9**, 740-752 (2009).
- [14] A. Faes, A. Hessler-Wyser, D. Presvytes, C. G. Vayenas, and J. Van Herle, *Fuel Cells*, **9**, 841-851 (2009).
- [15] T. Klemensø, and M. Mogensen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3582-3588 (2007).
- [16] M. Hanasaki, C. Uryu, T. Daio, T. Kawabata, Y. Tachikawa, S. M. Lyth, Y. Shiratori, S. Taniguchi, and K. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, F850-F860 (2014).
- [17] M. H. Philatie, A. Kaiser, M. Mogensen, and M. Chen, *Solid State Ionics*, **189**, 82-90 (2011).
- [18] T. Matsui, R. Kishida, J.-Y. Kim, H. Muroyama, and K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B776-B781 (2010).
- [19] Y.-H. Lee, H. Muroyama, T. Matsui, and K. Eguchi, *J. Power Sources*, **262**, 451-456 (2014).

- [20] A. Hauch, M. Mogensen, and A. Hagen, *Solid State Ionics*, **192**, 547-551 (2011).
- [21] L. Holzer, B. Iwanschitz, Th. Hocker, B. Münch, M. Prestat, D. Wiedenmann, U. Vogt, P. Holtappels, J. Sfeir, A. Mai, and Th. Graule, *J. Power Sources*, **196**, 1279-1294 (2011).
- [22] J. Sehested, J. A. P. Gelten, I. N. Remediakis, H. Bengaard, and J. K. Nørskov, *J. Catal.*, **223**, 432-443 (2004).
- [23] J. Sehested, *Catal. Today*, **111**, 103-110 (2006).
- [24] D. Sarantaridis, R. J. Chater, and A. Atkinson, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B467-B472 (2008).
- [25] A. Atkinson, *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 437-470 (1985).
- [26] X. Liu, L. Martin, G. Delette, J. Laurencin, D. Bouvard, and T. Delahaye, *J. Power Sources*, **196**, 2046-2054 (2011).
- [27] Y. Zhanh, C. Xia, and M. Ni, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **37**, 3392-3402 (2012).
- [28] X. Wang, and A. Atkinson, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, F605-F614 (2014).
- [29] S. Gao, J. Li, and Z. Lin, *J. Power Sources*, **255**, 144-150 (2014).
- [30] H.-Y. Chen, H.-C. Yu, J. S. Cronin, J. R. Wilson, S. A. Bernett, and K. Thornton, *J. Power Sources*, **196**, 1333-1337 (2011).
- [31] Q. Li, L. Liang, K. Gerdes, and L.-Q. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 033909 (2012).
- [32] Abdeljawad, B. Völker, R. Davis, R. M. McMeeking, and M. Haataja, *J. Power Sources*, **255**, 319-331 (2014).
- [33] Z. Jiao, and N. Shikazono, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, F577-F582 (2014).
- [34] W. Xu, X. Sun, D. Li, S. Ryu, and M. A. Khaleel, *Comput. Mater. Sci.*, **68**, 152-159 (2013).
- [35] F. Abdeljawad, and M. Haataja, *J. Appl. Phys.*, **114**, 183519 (2013).
- [36] E. A. Olevsky, *Mater. Sci. Eng.*, **23**, 41-100 (1998).
- [37] Y. U. Wang, *Acta Mater.*, **54**, 953-961 (2006).
- [38] V. Tikare, M. Braginsky, D. Bouvard, and A. Vagnon, *Comput. Mater. Sci.*, **48**, 317-325 (2010).
- [39] L. J. Lewis, P. Jensen, and J.-L. Barrat, *Phys. Rev. B*, **56**, 2248-2257 (1997).
- [40] J. S. Raut, R. B. Bhagat, and K. A. Fichthom, *Nanostruct. Mater.*, **10**, 837-851 (1998).
- [41] P. Zeng, S. Zajac, P. C. Clapp, and J. A. Rifkin, *Mater. Sci. Eng. A*, **252**, 301-306 (1998).
- [42] F. Ding, A. Rosén, and K. Bolton, *Phys. Rev. B*, **70**, 075416 (2004).
- [43] L. Ding, R. L. Davidchack, and J. Pan, *Comput. Mater. Sci.*, **45**, 247-256 (2009).
- [44] A. Moitra, S. Kim, S.-G. Kim, S. J. Park, R. M. German, and M. F. Horstmeyer, *Acta*



- Mater.*, **58**, 3939-3951 (2010).
- [45] P. Song, and D. Wen, *J. Nanopart. Res.*, **1**, 823-829 (2010).
- [46] B. Buesser, A. J. Gröhn, and S. E. Pratsnis, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11030-11035 (2011).
- [47] N. H. Nguyen, R. Henning, and J. Z. Wen, *J. Nanopart. Res.*, **13**, 803-815 (2011).
- [48] F. Hussain, S. S. Hayat, M. Imran, S. A. Ahmad, and F. Bouafia, *Comput. Mater. Sci.*, **65**, 264-268 (2012).
- [49] J. Xu, R. Sakanoi, Y. Higuhi, N. Ozawa, K. Sato, T. Hashida, M. Kubo, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 9663-9672 (2013).
- [50] B. Cheng, and A. H. W. Ngan, *Comput. Mater. Sci.*, **74**, 1-11 (2013).
- [51] H. Su, and D. L. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 3211-3217 (1996).
- [52] K. Nakao, T. Ishimoto, and M. Koyama, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 15766-15772 (2014).
- [53] J. D. Hansen, R. P. Rusin, M.-H. Teng, and D. L. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1129-1135 (1992).
- [54] R. R. Thridandapani, D. C. Folz, and D. E. Clark, *Mater. Sci. Technol.*, **22**, 105706 (2011).
- [55] V. Pouchly, K. Maca, and Z. Shen, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33**, 2275-2283 (2013).
- [56] K. Rajeswari, S. Padhi, A. R. S. Reddy, and R. Johnson, *Ceram. Int.*, **39**, 4985-4990 (2013).
- [57] J. Sehested, N. W. Larsen, H. Falsig, and B. Hinnemann, *Catal. Today*, **228**, 22-31 (2014).
- [58] S. Horch, H. T. Lorensen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, and F. Besenbacher, *Nature*, **398**, 134-136 (1999).
- [59] P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 606 (2000).
- [60] W. L. Ling, N. C. Bartelt, K. Pohl, J. de la Figuera, R. Q. Hwang, and K. F. McCarty, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 166101 (2004).
- [61] M. Shen, D.-J. Liu, C. J. Jenks, P. A. Thiel, and J. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **130**, 094701 (2009).
- [62] D. B. Rasmussen, T. V. W. Janssens, B. Temel, T. Bligaard, B. Hinnemann, S. Helveg, and J. Sehested, *J. Catal.*, **293**, 205-214 (2012).
- [63] G. S. Parkinson, Z. Novotny, G. Argentero, M. Schmid, J. Pavelec, R. Kosak, P. Blaha, and U. Diebold, *Nature Mater.*, **12**, 724-728 (2013).
- [64] F. Liu, W. Hu, H. Deng, S. Xiao, X. Li, W. Luo, and J. Yang, *Comput. Mater. Sci.*, **47**, 501-505 (2009).
- [65] D. G. Sangiovanni, D. Edström, L. Hultman, I. Petrov, J. E. Greene, and V. Chirita, *Surf. Sci.*, **627**, 34-41 (2014).

- [66] S. Nosé, *J. Chem. Phys.*, **81**, 511-519 (1984).
- [67] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A*, **31**, 1695-1697 (1985).
- [68] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman, *J. Chem. Phys.*, **97**, 2635-2643 (1992).
- [69] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 864-871 (1964).
- [70] D. C. Blaine, S. J. Park, P. Suri, and R. M. German, *Metall. Mater. Trans. A*, **37**, 2827-2835 (2006).
- [71] A. S. Dalton, and E. G. Seebauer, *Surf. Sci.*, **601**, 728-734 (2007).
- [72] S. Y. Kim, I.-H. Lee, and S. Jun, *Phys. Rev. B*, **76**, 245407 (2007).
- [73] C. H. Shomate, *J. Phys. Chem.*, **58**, 368-372 (1954).
- [74] <http://webbook.nist.gov/chemistry> (Data of access: 2014/01/20).
- [75] <http://kinetics.nist.gov/janaf> (Data of access: 2014/01/20).
- [76] G. H. Vineyard, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 121-127 (1957).
- [77] L. T. Kong, and L. J. Lewis, *Phys. Rev. B*, **74**, 073412 (2006).
- [78] L. T. Kong, and L. J. Lewis, *Phys. Rev. B*, **77**, 165422 (2008).
- [79] J. W. Cahn, and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 258-267 (1958).
- [80] S. M. Allen, and J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **27**, 1085-1095 (1979).
- [81] S. Hara, K. Shikata, N. Shikazono, S. Izumi, S. Sakai, *ECS Trans.*, **57**, 2857-2863 (2013).
- [82] Z. Jiao, and N. Shikazono, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F709-F715 (2013).
- [83] L. Q. Chen, and J. Shen, *Comput. Phys. Commun.*, **108**, 147-158 (1998).
- [84] J. Zhu, L.-Q. Chen, J. Shen, and V. Tikare, *Phys. Rev. E*, **60**, 3564-3572 (1999).
- [85] M. Koyama, K. Ogiya, T. Hattori, H. Fukunaga, A. Suzuki, R. Sahnoun, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, C. A. Del Carpio, and A. Miyamoto, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **7**, 55-62 (2008).
- [86] <http://lammps.sandia.gov> (Data of access: 2014/01/20).
- [87] S. Plimpton, *J. Comp. Phys.*, **117**, 1-19 (1995).
- [88] Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B*, **59**, 3393-3407 (1999).
- [89] J. E. Angelo, N. R. Moody, and M. I. Baskes, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **3**, 289-308 (1995).
- [90] G. Kresse, and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **47**, 558-561 (1993).
- [91] G. Kresse, and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169-11186 (1996).
- [92] G. Kresse, and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.*, **6**, 15-50 (1996).
- [93] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785-789 (1988).
- [94] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868 (1996).

- [95] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, **50**, 17953-17979 (1994).
- [96] G. Kresse, and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, **59**, 1758-1775 (1999).
- [97] H. J. Monkhorst, and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188-5192 (1976).
- [98] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9901-9904 (2000).
- [99] G. Henkelman, and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9978-9985 (2000).
- [100] A. R. Wazzan, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3596-3599 (1965).
- [101] K. Maier, H. Mehrer, E. Lessmann, and W. Schüle, *Phys. Status Solidi B*, **78**, 689-698 (1976).
- [102] B. Bokstein, H. Bröse, L. Trusov, and T. Khvostantseva, *Nanostruct. Mater.*, **6**, 873-876 (1995).
- [103] A. P. Zhilyaev, G. V. Nurislamova, S. Suriñach, M. D. Baró, and T. G. Langdon, *Mater. Phys. Mech.*, **5**, 23-30 (2002).
- [104] J. Spingarn, B. Jacobson, and W. Nix, *Thin Solid Films*, **45**, 507-515 (1977).
- [105] P. Neuhaus and C. Herzig, *Z. Metallkd.*, **79**, 595-599 (1988).
- [106] S. Karashima, H. Oikawa, and T. Motomiya, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **10**, 205-209 (1969).
- [107] S. V. Divinski, G. Reglitz, and G. Wilde, *Acta Mater.*, **58**, 386-395 (2010).
- [108] V. Rothova, J. Bursik, M. Svoboda, and J. Cermák, *Mater. Sci. Forum*, **245**, 567-568 (2008).
- [109] S. Frank, Dipl. Thesis, Münster University, 1995.
- [110] S. Z. Bokstein, S. T. Kishkin, Y. M. Mishin, and I. M. Razumovskii, *Akad. Nauk. SSSR*, **280**, 1125 (1985).
- [111] A. J. Melmed, *J. Appl. Phys.*, **38**, 1885-1892 (1967).
- [112] H. Bonzel and E. Latta, *Surf. Sci.*, **76**, 275-295 (1978).
- [113] J. Wolfe and H. Waert, "The Structure and Chemistry of Solid Surfaces", edited by G. Somorjai, Wiley, New York, 1969, p. 32.
- [114] A. Graham, W. Silvestri, and J. Toennies, "Surface Diffusion in Atomistic and Collective Processes", edited by M. Tringides, Plenum, New York, 1997.
- [115] J. Blakely and H. Mykura, *Acta Metall.*, **9**, 23-31 (1961).
- [116] H. Bonzel and N. Gjostein, *J. Appl. Phys.*, **39**, 3480-3491 (1968).
- [117] S. Tsyganov, J. Kästner, B. Rellinghaus, T. Kauffeldt, F. Westerhoff, and D. Wolf, *Phys. Rev. B*, **75**, 045421 (2007).
- [118] Y. K. Moon, J. K. Lee, J. G. Kim, M. Y. Jung, J. B. Lee, and S. H. Kim, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 928-932 (2009).
- [119] B. B. Panigrahi, *Mater. Sci. Eng. A*, **460-461**, 7-13 (2007).

- [120] F. Wakai, and K. A. Brakke, *Acta Mater.*, **59**, 5379-5387 (2011).
- [121] P. Lohsoontorn, D. J. L. Brett, and N. P. Brandon, *J. Power Sources*, **175**, 60-67 (2008).
- [122] M. Andersson, H. Nakajima, T. Kitahara, A. Shimizu, T. Koshiyama, H. Paradis, J. Yuan, and B. Sundén, *Int. J. Heat Mass Tran.*, **77**, 1008-1022 (2014).
- [123] P. Lohsoontorn, D. J. L. Brett, and N. P. Brandon, *J. Power Sources*, **183**, 232-239 (2008).
- [124] C. L. Liu, J. M. Cohen, J. B. Adams, and A. F. Voter, *Surf. Sci.*, **253**, 334-344 (1991).
- [125] B. Mills, P. Douglas, and G. M. Leak, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245**, 1291-296 (1969).
- [126] J. Jaunet, Ph. D. Thesis, University of Paris, 1980.
- [127] N. Azzeri and R. L. Colombo, *Metallogr.*, **9**, 233-244 (1976).
- [128] J. Yu, K. M. Rosso, and S. M. Bruemmer, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 1948-1954 (2012).
- [129] R. D. Holmes, H. St. C. O'Neill, and R. J. Arculus, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2439-2452 (1986).
- [130] S. J. Manzi, G. A. Ranzuglia, and V. D. Pereyra, *Phys. Rev. B*, **70**, 062104 (2009).
- [131] J. Hoshen, and R. Kopelman, *Phys. Rev. B*, **14**, 3438-3445 (1976).
- [132] M. Upmanyu, D. J. Srolovitz, L. S. Shvindlerman, and G. Gottstein, *Acta Mater.*, **47**, 3901-3914 (1999).
- [133] H.-C. Yu, H.-Y. Chen, and K. Thornton, arXiv:0912.1288.
- [134] A. Bueno-Orovio, and V. M. Perez-Garcia, *Numer. Math. Part. Differ. Equat.*, **22**, 435-448 (2006).
- [135] S. Y. Hu, and C. H. Henager Jr., *Acta Mater.*, **58**, 3230-3237 (2010).
- [136] Y. Abe, *Comput. Mater. Sci.*, **74**, 23-26 (2013).
- [137] S. Angioletti-Uberti, M. Ceriotti, P. D. Lee, and M. W. Finnis, *Phys. Rev. B*, **81**, 125416 (2010).