卒業論文

SOFC 電解質における酸素イオンの 拡散過程の原子シミュレーション

p.1~p.46 完

2011年2月4日提出 指導教員 泉 聡志 准教授 90188 木村 浩明

目次

第1章	序論		8
1.1	背景		8
1.2	本研究	究の目的	9
1.3	本論	文の構成	9
第2章	解析⁼	手法	10
2.1	分子	動力学法	10
	2.1.1	ポテンシャル関数	10
	2.1.2	Ewald 法	10
	2.1.3	Ewald 法におけるパラメータの決定	11
	2.1.4	物理量の計算・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	12
2.2	Nudg	ged Elastic Band Method	14
2.3	Kine	tic Monte Carlo Method	16
2.4	シミ	ュレーション手法の比較	17
2.5	解析	手法	18
	2.5.1	活性化エネルギーの導出	18
		平均二乗変位	18
		拡散係数	18
		活性化エネルギー	18
	2.5.2	解析モデル	19
		MD 法,KMC 法を行う際の解析モデル	19
		NEB 法を行う際の解析モデル	20
	2.5.3	解析条件....................................	20
	2.5.4	解析プログラム	21
第3章	解析約	结果	22
3.1	NEB	法による移動エネルギーの導出	22

	3.1.1	解析手法	22
	3.1.2	解析結果....................................	22
3.2	MD 🎙	去によるシミュレーションの結果.................................	26
	3.2.1	解析手法	26
	3.2.2	解析結果....................................	26
		平均二乗变位	26
		拡散係数	27
		活性化エネルギー	27
		構造解析....................................	28
3.3	KMC	〕法によるシミュレーションの結果	29
	3.3.1	解析手法....................................	29
		解析モデル....................................	29
	3.3.2	解析結果....................................	29
		平均二乗变位	29
		拡散係数	30
		活性化エネルギー	30
		構造解析....................................	31
第4章	考察		32
4.1	NEB	法による。O ²⁻ 拡散の発生頻度に対する考察	32
4.2	手法律	五のシミュレーション結果の比較	32
4.3	得られ	1000	34
110	4.3.1		34
	4.3.2	移動エネルギーの修正した KMC 法	35
		移動エネルギーの修正手法	36
		平均二乗变位	36
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	36
		活性化エネルギー	37
		構造解析	37
		移動エネルギーの修正前後での比較	38
	4.3.3	MD 法での O ²⁻ 空孔の拡散について	39

第5章 結論

5.1	本研究の結論....................................	43
5.2	今後の課題	43
参考文献		44
謝辞		45

図目次

1.1	燃料電池の模式図	8
2.1	計算誤差の $lpha$, $r_{ m c}$ 依存性	12
2.2	計算誤差の $lpha$, $\left m{h} ight _{ ext{max}}$ 依存性	12
2.3	Minimum energy path	15
2.4	空孔の拡散方向....................................	16
2.5	O^{2-} 空孔が 1 つだけ存在する場合の解析モデル \ldots	19
2.6	$ m Y_2O_3$ の濃度を $8~[m mol\%]$ とした場合の解析モデル \ldots \ldots \ldots	20
2.7	O ²⁻ 空孔の第1近傍の影響を調べるための NEB 法の解析モデル	21
3.1	Zr Zr Zr Zr Zr Zr σ minimum energy path	23
3.2	Zr Zr Zr Zr Zr Y σ minimum energy path	23
3.3	Zr Zr Zr Zr Zr Zr の拡散の様子	24
3.4	MD 法における,空孔1つのモデルに対する平均二乗変位	26
3.5	MD 法における, $\mathrm{Y}_2\mathrm{O}_3$ の濃度が $8~\mathrm{[mol\%]}$ のモデルに対する平均二乗変位 \ldots \ldots	27
3.6	MD 法における,空孔1つのモデルに対するアレニウスプロット	28
3.7	MD 法における, $\mathrm{Y}_2\mathrm{O}_3$ の濃度が $8~\mathrm{[mol\%]}$ のモデルに対するアレニウスプロット \ldots	28
3.8	KMC 法における,空孔1つのモデルに対する平均二乗変位	29
3.9	KMC 法における, $\mathrm{Y}_2\mathrm{O}_3$ の濃度が $8 \; [\mathrm{mol}\%]$ のモデルに対する平均二乗変位 \ldots \ldots	30
3.10	KMC 法における,空孔1つのモデルに対するアレニウスプロット	31
3.11	KMC 法における, $\mathrm{Y}_2\mathrm{O}_3$ の濃度が $8 \; [\mathrm{mol}\%]$ のモデルに対するアレニウスプロット	31
4.1	空孔 1 つのモデルに対するアレニウスプロット	32
4.2	$ m Y_2O_3$ の濃度が $ m 8~[mol\%]$ のモデルに対するアレニウスプロット \ldots \ldots \ldots	33
4.3	Y ³⁺ の影響を調べるための NEB 法の解析モデル	34
4.4	Y ³⁺ 近傍の O ²⁻ 空孔拡散に対する minimum energy path	35
4.5	移動エネルギーの修正手法....................................	36

4.6	移動エネルギーを修正した KMC 法における,平均二乗変位...........	37
4.7	$ m Y_2O_3$ の濃度が $ m 8~[mol\%]$ のモデルに対するアレニウスプロット \ldots \ldots \ldots	38
4.8	空孔の移動距離に関するアレニウスプロット	42

表目次

2.1	本研究で用いた Buckingham ポテンシャルのパラメータ	11
3.1	陽イオンの組み合わせ毎の移動エネルギー	25
3.2	MD 法における,空孔が一つのモデルに対する自己拡散係数	27
3.3	MD 法における $\mathrm{Y}_2\mathrm{O}_3$ の濃度が $8 \; [\mathrm{mol}\%]$ のモデルに対する自己拡散係数 \ldots \ldots \ldots	27
3.4	MD 法により計算した活性化エネルギー	28
3.5	MD 法後の空孔周辺の Y ³⁺ の個数の平均値............................	28
3.6	KMC 法における,空孔が一つのモデルに対する自己拡散係数...........	30
3.7	KMC 法における $\mathrm{Y}_2\mathrm{O}_3$ の濃度が $8 \; [\mathrm{mol}\%]$ のモデルに対する自己拡散係数 \ldots \ldots \ldots	30
3.8	KMC 法により計算した活性化エネルギー	31
3.9	KMC 法後の空孔周辺の Y ³⁺ の個数の平均値	31
4.1	移動エネルギーを修正した KMC 法における自己拡散係数	36
4.2	それぞれの解析手法における活性化エネルギー	37
4.3	KMC 法後の空孔周辺の Y ³⁺ の個数の平均値	38
44	O ²⁻ 毎の ⁻ 乗変位	40

第1章 序論

1.1 背景

近年,二酸化炭素の排出による環境汚染や化石燃料の枯渇が大きな問題となってきており,化石燃料に 依存せず環境を汚染しない新たなエネルギー源が求められている.

新たなエネルギー源の一つとして,排出ガスが水であるため環境を汚染せず,化学エネルギーを直接電 気エネルギーに変換するため高い発電効率が期待できる燃料電池が近年大きな注目を集めている.

特に,固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell;以下,SOFC)は,高温で作動するため高い発電 効率が期待でき,複合発電のトッピングサイクルとして用いることで発電効率を 60% 以上まで上げるこ とが可能であると期待されている.[1]

SOFC の構造の模式図を図 1.1 に示す.カソード側で O₂ が還元され, O²⁻ となり, イオン導電性を示 す電解質中を通りアノード側へと移動する.アノード側では移動してきた O²⁻ により水素が酸化される. これらの化学反応により生じる電子 e⁻ は電解質中を移動できないため, 電極間に起電力が生じる.



図 1.1 燃料電池の模式図

一般的な SOFC の作動温度は 1000 前後と高温であり, 効率が良いという利点がある一方, 起動に長時間を要してしまうことや, 材料的な制約が多くなってしまうことなどの問題が多く存在する.そこで,現在は作動温度を 800 以下に低温化した SOFC の開発が行われているが,低温で SOFC を作動させるためには電解質中のオーム抵抗の問題等が重要な課題となっている.

本研究では SOFC の電解質材料として最も一般的な材料である,イットリア安定化ジルコニア (Yttria-Stabilized Zirconia;以下,YSZ)を扱う.YSZ は結晶構造が不安定なジルコニア ZrO₂ に,イットリア Y₂O₃を数 mol% 添加し,安定化したものであり結晶構造は蛍石型の立方晶構造である.イットリウムの 原子価はジルコニウムより1つ少ないため,アクセプターとして作用する.Y₂O₃の濃度が高くなるほど O²⁻空孔も多く導入されるため,イットリアの濃度が低い領域では濃度が増すにつれて電解質の導電率 は増大するが,濃度が高くなると逆に導電率が低下するようになることが知られている.[2]

1.2 本研究の目的

YSZ 中の酸素イオンの拡散過程は完全には解明されておらず, SOFC をより高効率化し次世代エネル ギーとして普及させるためには拡散過程を解明し,より高効率化することが不可欠である.本研究では, 分子スケールでのシミュレーションを行うことで分子レベルで拡散過程を解析し,その結果から拡散過程 について新たな知見を得ることを目的とする.

1.3 本論文の構成

第1章 本研究の研究背景,及び研究目的について述べた.

- 第2章 本研究で用いる解析手法である, MD法, NEB法, KMC法についての説明, 及びそれらを用 いた解析手法について述べる.
- 第3章 それぞれの解析手法によって得られた解析結果について述べる.
- 第4章 第3章で得られた解析結果から,酸素イオンの拡散過程についてより詳細に解析を行う.
- 第5章 本研究で得られた結論について述べる.

第2章 解析手法

2.1 分子動力学法

分子動力学法 (Molecular Dynamics Method;以下,MD法)では,計算対象とする原子系を古典的力 学法則に支配される多質点系としモデル化し,各原子に対して Newton の運動方程式を適用する.運動 方程式から計算した加速度から,時間ステップ毎に数値積分により各原子の速度,位置を計算することで 原子の挙動を解析する.各原子に加わっている力や速度をもとに,各時間ステップ毎に系の力学量の瞬間 値が計算でき,さらに系の時間平均とアンサンブル平均が等しいというエルゴード性を仮定することによ り,圧力や温度といったマクロな物理量をも得ることが出来る.

2.1.1 ポテンシャル関数

MD 法における原子間力は,原子間の相互作用を特徴付ける経験的なポテンシャル関数を定義すること で計算する.本研究ではポテンシャル関数として,二体間ポテンシャルであり斥力と分散力の影響を表し ている Buckingham ポテンシャルにクーロン力の影響を加えたものを用いた.

距離 r_{ij} にある i 原子と j 原子間の二体間エネルギーを表現する関数形は (2.1) から (2.3) 式のように 表される.

$$\phi(r_{ij}) = \phi_{\text{buckingham}}(r_{ij}) + \phi_{\text{coulomb}}(r_{ij})$$
(2.1)

$$\phi_{\text{buckingham}}(r_{ij}) = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6}$$
(2.2)

$$\phi_{\text{coulomb}}\left(r_{ij}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{2.3}$$

ここで, $\phi_{\text{buckingham}}$, ϕ_{coulomb} がそれぞれ, Buckingham ポテンシャル, クーロン力による相互作用エネ ルギーを表す. q_i は i 原子の電荷を表す. ε_0 は誘電率であり, A, ρ , C は経験的に決められたパラメー タである. 表 2.1 に本研究で用いたパラメータを示す. [5]

2.1.2 Ewald 法

ポテンシャル関数において, 斥力, 分散力の項は原子間距離に対して早く収束するため, 一定の距離で 計算を打ち切ることで計算時間を短縮できる.しかし, クーロン相互作用はエネルギーが距離の-1乗に 比例するため収束が遅く, 精度よく原子間力を求めるには莫大な計算時間がかかってしまう.

表 2.1 本研究で用いた Buckingham ポテンシャルのパラメータ

	$A \; [eV]$	$\rho \; [\rm \AA]$	$C \ [eVÅ^6]$
$Y^{3+}-O^{2-}$	1366.35	0.348	19.6
$\mathrm{Zr}^{4+}\text{-}\mathrm{O}^{2-}$	1502.11	0.345	5.1
$O^{2-}-O^{2-}$	9547.96	0.224	32.0

この問題を解決するための方法として, Ewald 法がある.

Ewald 法はセル内の粒子の電荷の総和が0の時に用いることができ,実空間と逆格子空間に分解して 考えることで直接計算するよりも効率よく計算を行うことが出来る.

Ewald 法を用いてクーロン力を計算する式は (2.4) から (2.7) 式のようになる.

$$V_{\rm coulomb} = V_{\rm real} + V_{\rm wave} + V_{\rm self} \tag{2.4}$$

$$V_{\text{real}} = \frac{1}{2} \sum_{n} \sum_{i} \sum_{j}' \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\operatorname{erfc}\left(\alpha \left| \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n} \right|\right)}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|}$$
(2.5)

$$V_{\text{wave}} = \frac{2\pi}{\boldsymbol{a} \cdot (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c})} \sum_{\boldsymbol{K} \neq 0} \frac{1}{|\boldsymbol{K}|^2} \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{K}|^2}{4\alpha^2}\right) \sum_{i} \sum_{j} \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0} \cos\left(\boldsymbol{K} \cdot (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)\right)$$
(2.6)

$$V_{\text{self}} = -\sum_{i} \frac{q_i^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}$$
(2.7)

ここで,基本セルは各辺がそれぞれ a, b, c の平行六面体としており, V_{coulomb} は系全体のクーロン力に よるポテンシャルエネルギー, V_{real} , V_{wave} , V_{self} は Ewald 法を用いて式を分解した際の,実空間項,逆 空間項,自己エネルギー項である. \sum' は n = 0 のときに,和から i = j の場合を除くことを意味してい る. α は Ewald 法におけるパラメータであり,この値により実空間,逆空間での収束の速さが決定され る. L は基本セルの形状テンソルであり, $L = (a \ b \ c)$ と表され,n は整数で作られるベクトルである. K は逆格子ベクトルであり, (2.8) 式で表される

$$\boldsymbol{K} = \frac{2\pi}{\boldsymbol{a} \cdot (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c})} \begin{pmatrix} |\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}| h_x \\ |\boldsymbol{c} \times \boldsymbol{a}| h_y \\ |\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}| h_z \end{pmatrix} \quad h_x, h_y, h_z: 任意の整数$$
(2.8)

2.1.3 Ewald 法におけるパラメータの決定

Ewald 法において,パラメータ α は, (2.5) 式, (2.6) 式に示されるように,実空間では erfc ($\alpha |\mathbf{r}|$),逆 空間では exp $\left(-\frac{|G|^2}{4\alpha^2}\right)$ の項により,それぞれ 0 への収束の仕方を決定しており,式より明らかに, α が大 きければ実空間での収束は早く,逆空間での収束は遅くなる.逆に, α が小さければ実空間での収束は遅 くなり,逆空間での収束は早くなる.計算を無限に行うのならば,収束の速さは問題とならないが,有限 の和で精度良く計算することを目的として Ewald 法を導入しているため,計算精度と計算に必要な CPU 時間とのバランスを考慮した α の最適値を定める必要がある.この α の最適値は系によって異なるため, 以下の手順を用いて 2.5.2 節で示したモデルにおいて, α を決定した.なお,以降では実空間で計算を打 ち切る距離を r_c とし,逆空間に対しての計算を打ち切る基準としては (2.8) 式での整数のベクトル h の 絶対値の最大値 $|h|_{max}$ を用いる.

1. 基本構造となるモデルを作成する

- 2. *α* の暫定値を定める
- 3. 定めた α に対して, r_c , $|h|_{max}$ を十分大きくとり, この時のポテンシャルエネルギー V_0 と, ある 原子にかかっているある方向に対する力 F_0 の値を正しい値であるとみなす.
- 4. $|m{h}|_{\max}$ を大きな値で固定し, $r_{
 m c}$ を変化させ,その時のポテンシャルエネルギーV,力Fを計算する.
- 5. 同様に, $r_{\rm c}$ を大きな値で固定し, $|\mathbf{h}|_{\rm max}$ を変化させ,その時のポテンシャルエネルギーV,力Fを計算する.
- 6. 以上の結果から,計算効率と計算精度のバランスを考え, α , $r_{\rm c}$, $|h|_{\rm max}$ を決定する.

:結果を図2.1,図2.2に示す.以上より,lpha=0.3, $r_{
m c}=10.0$ $[
m \AA]$, $|m h|_{
m max}=10$ を用いることとした.



図 2.1 計算誤差の α , $r_{\rm c}$ 依存性

図 2.2 計算誤差の α , $|h|_{max}$ 依存性

2.1.4 物理量の計算

MD 法でシミュレーションを行う際, 各原子に働く力 F や, 系全体の応力 P は, ポテンシャル関数から計算することによって求めることができる.力を求める式は (2.9) から (2.12) 式, 応力を求める式は

(2.13) から (2.18) 式のように表される.

$$F_{i} = -\frac{\partial V_{\text{all}}}{\partial r_{i}}$$

$$= F_{\text{buckingham }i} + F_{\text{real }i} + F_{\text{wave }i}$$
(2.9)

$$F_{\text{buckingham }i} = \sum_{n} \sum_{j}^{\prime} \left\{ \frac{A}{\rho} \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{r}_{i} - \boldsymbol{r}_{j} + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|}{\rho}\right) - 6\frac{C}{|\boldsymbol{r}_{i} - \boldsymbol{r}_{j} + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|^{7}} \right\} \times \frac{\boldsymbol{r}_{i} - \boldsymbol{r}_{j} + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}}{|\boldsymbol{r}_{i} - \boldsymbol{r}_{j} + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|}$$
(2.10)

$$F_{\text{real }i} = \sum_{\boldsymbol{n}} \sum_{j}^{\prime} \frac{q_{i}q_{j}}{4\pi\varepsilon_{0}} \left\{ \frac{\operatorname{erfc}\left(\alpha \left|\boldsymbol{r}_{i}-\boldsymbol{r}_{j}+\boldsymbol{L}\boldsymbol{n}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}_{i}-\boldsymbol{r}_{j}+\boldsymbol{L}\boldsymbol{n}\right|^{2}} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp\left(-\alpha^{2}\left|\boldsymbol{r}_{i}-\boldsymbol{r}_{j}+\boldsymbol{L}\boldsymbol{n}\right|^{2}\right)}{\left|\boldsymbol{r}_{i}-\boldsymbol{r}_{j}+\boldsymbol{L}\boldsymbol{n}\right|} \right\} \times \frac{\boldsymbol{r}_{i}-\boldsymbol{r}_{j}+\boldsymbol{L}\boldsymbol{n}}{\left|\boldsymbol{r}_{i}-\boldsymbol{r}_{j}+\boldsymbol{L}\boldsymbol{n}\right|}$$
(2.11)

$$\boldsymbol{F}_{\text{wave }i} = \frac{4\pi}{\boldsymbol{a} \cdot (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c})} \sum_{\boldsymbol{K} \neq 0} \frac{\boldsymbol{K}}{|\boldsymbol{K}|^2} \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{K}|^2}{4\alpha^2}\right) \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0} \sin\left\{\boldsymbol{K} \cdot (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)\right\}$$
(2.12)

$$\langle \boldsymbol{P} \rangle = \langle \boldsymbol{P}_{\text{kinetic}} + \boldsymbol{P}_{\text{potential}} \rangle$$
 (2.13)

$$\boldsymbol{P}_{\text{kinetic}} = \frac{1}{\boldsymbol{a} \cdot (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c})} \sum_{i} m_{i} \boldsymbol{v}_{i} \otimes \boldsymbol{v}_{i}$$
(2.14)

$$P_{\text{potential}} = \frac{1}{\boldsymbol{a} \cdot (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c})} \sum_{i} \boldsymbol{r}_{i} \otimes \boldsymbol{F}_{i}$$

$$= \frac{1}{\boldsymbol{a} \cdot (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c})} \left(\boldsymbol{P}_{\text{buckingham}} + \boldsymbol{P}_{\text{real}} + \boldsymbol{P}_{\text{wave}} \right)$$

$$P_{\text{buckingham}} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{i} \sum_{i} \left\{ \frac{A}{i} \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{r}_{i} - \boldsymbol{r}_{j} + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|}{2} \right) - 6 \frac{C}{1 - 1 - 1 - 1} \right\}$$

$$(2.15)$$

$$P_{\text{real}} = \frac{1}{2} \sum_{n} \sum_{j}' \left\{ \frac{\operatorname{erfc}\left(\alpha \left| \boldsymbol{r}_{i} - \boldsymbol{r}_{j} + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n} \right| \right)}{\left| \boldsymbol{r}_{i} - \boldsymbol{r}_{j} + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n} \right|^{2}} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp\left(-\alpha^{2} \left| \boldsymbol{r}_{i} - \boldsymbol{r}_{j} + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n} \right|^{2}\right)}{\left| \boldsymbol{r}_{i} - \boldsymbol{r}_{j} + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n} \right|} \right\} \times \frac{(\boldsymbol{r}_{i} - \boldsymbol{r}_{j} + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}) \otimes (\boldsymbol{r}_{i} - \boldsymbol{r}_{j} + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n})}{\left| \boldsymbol{r}_{i} - \boldsymbol{r}_{j} + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n} \right|}$$
(2.17)

$$P_{\text{wave}} = \frac{2\pi}{\boldsymbol{a} \cdot (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c})} \sum_{\boldsymbol{K} \neq 0} \frac{1}{|\boldsymbol{K}|^2} \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{K}|^2}{4\alpha^2}\right) \left(\sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0} \cos\left\{\boldsymbol{K} \cdot (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)\right\}\right) \\ \times \left(\boldsymbol{I} - 2\left(\frac{1}{|\boldsymbol{K}|^2} + \frac{1}{4\alpha^2}\right) \boldsymbol{K} \otimes \boldsymbol{K}\right)$$
(2.18)

ここで, V_{all} は系全体のポテンシャルエネルギーを表す. F_i は i 原子に加わる力を, P は系全体の応 カテンソルを表す.添え字 buckingham,real,wave は, それぞれ Buckingham ポテンシャル, ewald 法 の実空間項, ewald 法の逆空間項からの寄与分を表す. P_{kinetic} は応力の運動エネルギーに関する項を, $P_{\text{potential}}$ は応力のポテンシャルエネルギーに関する項を表す. m_i は i 原子の質量を, v_i は i 原子の速度 を表す.

2.2 Nudged Elastic Band Method

隣のサイトが空孔の際に, O²⁻ がそのサイトへ拡散するために必要なエネルギーの大きさは, O²⁻ の 拡散過程を知る上で重要である.しかし, MD 法を用いて拡散に要するエネルギーを直接計算すること は,他の原子の振動などによっても系全体のエネルギーが変化するため困難である.これを計算するた め,反応経路とエネルギーとを正確に求めることができる Nudged Elastic Band Method (以下 NEB 法)を採用した.

NEB 法はジャンプ前後の状態を用いて,それら2 つの状態を結ぶエネルギー経路の中で最もエネル ギーの低くなるもの,すなわち最小エネルギー経路 (Minimum Energy Path;以下 MEP)を探索する手 法である.

NEB 法では初期状態と最終状態の間を線形補間によりいくつかのイメージに分割し,隣接するイメージを仮想的なバネで結ぶ.各中間イメージに作用する力 \vec{F}_i^0 を以下の式 (2.19)のように経路に垂直なポテンシャルエネルギーの勾配と経路に平行なばね力の和として表現する.

$$\vec{F}_{i}^{0} = -\vec{\nabla}V\left(\vec{R}_{i}\right)\Big|_{\perp} + \left(\vec{F}_{i}^{S}\cdot\hat{\boldsymbol{\pi}}_{||}\right)\hat{\boldsymbol{\pi}}_{||}$$

$$(2.19)$$

 $ec{R_i}:i$ 番目の位相点の位置ベクトルV:ポテンシャルエネルギー $\hat{\pi}_{||}:$ 経路の接線方向単位ベクトル

そして、この \vec{F}_i^0 を最小化するように位相点の位置を決定することにより、MEP を探し出す、図 2.3 に MEP の模式図と、本研究における MEP の各位置に対する解析モデルのスナップショットを示す.ただ し、スナップショットでは転位の様子を確認しやすいよう、解析モデルの一部を拡大して表示してある.ここで、reaction coodinate は初期状態から最終状態へ原子が拡散する過程の進行度合いを表す 1 次元の 座標であり、初期状態から最終状態の拡散経路長によって規格化を行っている.MEP 上のエネルギーの 極大点 (鞍点) が O^{2-} がそのサイトへ拡散するために必要なエネルギーの大きさとなり、移動エネルギー (Migration Energy) $E_{\rm mig}$ と定義する.



 $\boxtimes 2.3$ Minimum energy path

2.3 Kinetic Monte Carlo Method

Kinetic Monte Carlo Method(以下, KMC法) では, NEB 法によって求めた移動エネルギーをもと に,各事象がポワソン過程に従うと仮定し確率的に取り扱うことで解析を行う.単位時間当たりに事象 *i* が起きる確率は NEB 法により求めた移動エネルギー *E*_{mig *i*} を用いて式 (2.20) で表される. [4]

$$P_{i} = \nu \exp\left(\frac{\Delta S_{m\,i}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{mig}\,i}}{kT}\right)$$
$$= D_{0} \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{mig}\,i}}{kT}\right)$$
(2.20)

ここで, P_i は事象 i が単位時間当たりに生じる確率, $E_{\text{mig}\,i}$ は事象 i の移動エネルギーであり, k はボル ツマン定数, T は系の絶対温度, ν は粒子の振動数, $\Delta S_{m\,i}$ はエントロピーである.本研究では ν , $\Delta S_{m\,i}$ について,温度やモデルの違いによる影響は小さいため,定数であると仮定し,頻度因子 D_0 として表 す.また, D_0 の値は 2.5.2 節で述べる O^{2-} 空孔が 1 つのモデルでの MD 法の結果と合わせこみを行い, $D_0 = 2.35 \times 10^{-3}$ [1/fs] とした.

本研究における KMC 法のアルゴリズムは以下のようになる.

1. 初期配置を作成する

2. 全ての事象について確率 P_i を計算し,疑似乱数 χ_1 を用いて発生する事象を選択する. YSZ の O^{2-} 拡散においては, O^{2-} 空孔は図 2.4 に示すように拡散できるため,それぞれの O^{2-} 空孔の第 1 近傍にある O^{2-} の数が事象の数となる.



図 2.4 空孔の拡散方向

3. 疑似乱数 χ_2 を発生させ,式 (2.21) を用いて時間ステップ Δt を計算する.

$$\Delta t = -\frac{\ln\left(\chi_2\right)}{\sum_i P_i} \tag{2.21}$$

4. 選択した事象により,配置を作成しなおす.

5.2から4を繰り返す

2.4 シミュレーション手法の比較

MD 法と KMC 法は共に分子レベルでのシミュレーション手法であるが,それぞれの方法について利点 と欠点がある.MD 法では運動方程式に基づくため,解析の精度が高く,時間平均をとることにより様々 な物理量を計算することが出来るが,時間ステップが 10⁻¹⁵ 秒のオーダーであるため,発生頻度の低い現 象をシミュレーションしようとする場合に時間スケールの問題を解決することが困難である.一方 KMC 法では時間ステップを現象の発生確率から計算するため,発生頻度の低い現象であっても解析を行うこと が出来るが,周辺の状況の全てについて場合分けして移動エネルギーを計算しておくということは不可能 であるため,事象の場合分けの際に無視した条件の影響により異なる結果が生じてしまう恐れがあるとい う問題がある.

本研究では両方の手法でシミュレーションを行い,その結果を比較することで KMC 法で無視した条件 が拡散にどのような影響を与えているかを考察する.

2.5 解析手法

2.5.1 活性化エネルギーの導出

O²⁻ イオンの拡散速度が SOFC の電解質としての性質を大きく決定づける要素となるため, 拡散のし やすさを決定する系全体での活性化エネルギーを求めることは極めて重要である.本節では活性化エネル ギーの導出手法について述べる.

平均二乗变位

MD 法, KMC 法のシミュレーションにより, 拡散により粒子がどのくらいの距離を動いたかを表す平均二乗変位 (Mean Square Displacement; 以下, MSD) を計算する. MSD とは, 時刻 t における各粒子の移動距離の二乗を, 粒子数で割ることで平均したものであり, 式 (2.22) と表される. [3]

$$MSD = \frac{1}{n} \sum_{i}^{n} |r_i(t) - r_i(0)|^2$$
(2.22)

ここで, n は粒子数であり,本研究では系全体での O^{2-} の数となる.

拡散係数

シミュレーションによって求めた MSD の値から,式 (2.23) に示すアインシュタインの式により各温度 毎の自己拡散係数を計算する.

$$D = \frac{\text{MSD}}{6t} \tag{2.23}$$

ここで, D は自己拡散係数を, MSD は時刻 t での平均二乗変位を表す.平均二乗変位は t が小さいとき に非直線的な増加を示し,大きな t では t に比例した直線的な増加を示すため,十分に t を大きくとった 際の近似直線の傾きから自己拡散係数を計算できる. [3]

活性化エネルギー

自己拡散係数 D は式 (2.25) のように表すことが出来る.[4]

$$D = a^2 \nu N_v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{kT}\right)$$
(2.24)

$$= D_0 \exp\left(-\frac{E_{\rm act}}{kT}\right) \tag{2.25}$$

ここで, N_v は空孔の分率, ΔS_m はエントロピー, a は拡散において一回のジャンプによる移動距離の平均値である. N_v , ΔS_m , a の温度による変化は小さいため,定数であると仮定し,頻度因子 D_0 として表した.また, E_{act} は系全体で実質的に拡散に要しているエネルギーを表す,活性化エネルギーである.この式により,シミュレーションで計算した温度毎の自己拡散係数を基にアレニウスプロットを作成することで,その傾きから活性化エネルギーを計算することが出来る.

2.5.2 解析モデル

MD 法, KMC 法を行う際の解析モデル

図 2.5,図 2.6 に,MD 法,KMC 法における解析モデルを示す.Zr⁴⁺ を灰色,Y³⁺ を赤色,O²⁻ を青 色で表している.図 2.5 のように系に O²⁻ 空孔が1つだけ存在するモデルと,図 2.6 のように Y₂O₃の 濃度を 8 [mol%] とした際のモデルの2種類について解析を行った.どちらの場合も原子数は O²⁻ 空孔 を含めて 1500 個とし,系の圧力が0 [MPa] になるようにイットリアの濃度や温度毎にセルサイズを調整 した.Y³⁺,O²⁻ 空孔の位置はまず乱数を用いて配置し,その後 MD 法で十分長い時間シミュレーショ ンを行ったものを初期状態とした.



図 2.5 O²⁻ 空孔が 1 つだけ存在する場合の解析モデル



図 2.6 Y₂O₃ の濃度を 8 [mol%] とした場合の解析モデル

NEB 法を行う際の解析モデル

図 2.7 に NEB 法における解析モデルを示す.緑色の四角は O^{2-} 空孔を表している.第1 近傍の影響 が最も大きいものと考え,拡散前と拡散後にある 6 個の陽イオンに着目した.図 2.7 中の 1~6 にはそれ ぞれ Zr^{4+} または Y^{3+} のいずれかの陽イオンが入り,陽イオンの組み合わせを変えて NEB 法を行うこと で,それぞれの移動エネルギーを計算した.第2 近傍以降の影響を少なくするために,周辺の陽イオンは 全て Zr^{4+} とし,電荷の総和を 0 とするために必要な最低限の数だけ Zr^{4+} を Y^{3+} に置き換え, O^{2-} を 空孔に置き換えた.以降 NEB 法において第1 近傍の陽イオンの組み合わせを示す際は 1 2 3 4 5 6 の順 に元素記号を並べることで表す.

2.5.3 解析条件

MD 法及び, NEB 法を行う際, ポテンシャル関数には (2.1.1) 節で述べた Buckingham ポテンシャル にクーロン力の影響を加えたものを用いた.また,差分法により原子の位置・速度を計算する際の時間ス テップは1 [step] = 0.54 [fs] とし,境界条件は x, y, z 方向について周期境界を用いた.



図 2.7 O²⁻ 空孔の第1近傍の影響を調べるための NEB 法の解析モデル

2.5.4 解析プログラム

MD 法及び, NEB 法の解析プログラムとしては, 当研究室で使用しているものを一部改良して用い, KMC 法の解析プログラムとしては自作したものを用いた.

ビジュアライゼーションソフトウェアには,フリーウェアの原子配列可視化ソフトである Atom Eye を使用した.

第3章 解析結果

3.1 NEB 法による移動エネルギーの導出

3.1.1 解析手法

3.1.2 解析結果

図 2.7 に示したモデルに対する代表的な例として,組み合わせが Zr Zr Zr Zr Zr Zr である場合の MEP を図 3.1 に,Y Zr Zr Zr Zr Zr である場合 MEP を図 3.2 に示す.図 3.1 において位相点 0 が初期状態で のエネルギーを,位相点 8 が最終状態でのエネルギーを表しており,補間した位相点 1 から 7 までのエ ネルギーが最小化されるように曲線で結んでいる.このグラフにおける鞍点,すなわち位相点 4 でのエネ ルギーが移動エネルギーに相当する.また,O²⁻の拡散の様子を示すため、図 3.1 の各位相点における 解析モデルのスナップショットを図 3.3 に示す.転位の様子を確認しやすいよう解析モデルの一部を拡大 して表示してある.



 \boxtimes 3.1 – Zr Zr Zr Zr Zr Zr Zr
 ${\mathfrak O}$ minimum energy path



 \boxtimes 3.2 Zr Zr Zr Zr Zr Zr Y ${\cal O}$ minimum energy path







(c) Reaction coordinate=0.250





(d) Reaction coordinate=0.375



(b) Reaction coordinate=0.125

(e) Reaction coordinate=0.500



(f) Reaction coordinate=0.625



(g) Reaction coordinate=0.750



(h) Reaction coordinate=0.875

図 3.3 Zr Zr Zr Zr Zr Zr O拡散の様子



(i) Final state

その他の組み合わせについても同様の解析を行った.組み合わせ毎の移動エネルギーを表 3.1 に示す. なお,実際に O²⁻ が間を通ることになる3番と4番の陽イオンの影響が特に強いと考えられるため,3 番と4番の組み合わせ毎に分けて表記した.

1	2	0		(a) Zr-Zr									
		3	4	5	6	$E_{\rm mig}[eV]$							
Zr	Zr	Zr	\mathbf{Zr}	Zr	Zr	0.33							
Υ	Zr	Zr	Zr	\mathbf{Zr}	Zr	0.35							
Υ	Υ	Zr	Zr	\mathbf{Zr}	Zr	0.45							
Υ	Zr	Zr	\mathbf{Zr}	Υ	Zr	0.25							
Zr	Υ	Zr	\mathbf{Zr}	Υ	\mathbf{Zr}	0.30							
Υ	Υ	Zr	\mathbf{Zr}	Υ	Zr	0.34							
Zr	Zr	Zr	\mathbf{Zr}	\mathbf{Zr}	Y	0.18							
Zr	Zr	Zr	Zr	Υ	Y	0.00							
Zr	Υ	Zr	Zr	Υ	Y	0.04							
Y	Υ	Zr	Zr	Υ	Υ	0.12							

表 3.1 陽イオンの組み合わせ毎の移動エネルギー

(b) Zr-Y										
1	2	3	4	5	6	$\mathrm{E}_{\mathrm{mig}}[\mathrm{eV}]$				
Zr	Zr	Υ	Zr	Zr	Zr	0.78				
Υ	Zr	Υ	Zr	Υ	Υ	0.85				
\mathbf{Zr}	Υ	Υ	Zr	Υ	Zr	*				
Y	Υ	Υ	Zr	Υ	\mathbf{Zr}	0.64				
Υ	Υ	Υ	Zr	Υ	Υ	0.42				
\mathbf{Zr}	Zr	Zr	Υ	Zr	Υ	0.60				
Zr	Υ	Zr	Υ	Υ	Υ	0.41				

 E_{mig} が*の組み合わせは初期状態が不安 定となり計算できなかった

	(c) Y-Y									
1	2	3	4	5	6	$\mathrm{E}_{\mathrm{mig}}[\mathrm{eV}]$				
Zr	Zr	Y	Y	\mathbf{Zr}	\mathbf{Zr}	1.40				
Υ	Zr	Y	Y	Zr	Zr	1.42				
Υ	Y	Y	Y	Zr	Zr	1.15				
Υ	Zr	Y	Y	Υ	Zr	1.26				
Zr	Y	Y	Y	Υ	Zr	1.23				
Υ	Y	Y	Y	Υ	Zr	1.06				
Υ	Y	Y	Y	Y	Y	0.86				
Zr	Zr	Y	Y	Zr	Υ	1.15				
Zr	Zr	Y	Y	Υ	Υ	0.93				

0.96

Zr Y Y Y Y Y

3.2 MD 法によるシミュレーションの結果

3.2.1 解析手法

2.5.2 節に示した 2 つのモデルに対してシミュレーションを行った. O²⁻ 空孔が 1 つのモデルに対しては 1400, 1600, 1800, 2000, 2200 [K] の温度について, Y₂O₃ の濃度が 8[mol%] のモデルに対しては 1000, 1100, 1200, 1300, 1500, 1800 [K] の温度についてシミュレーションを行った.

3.2.2 解析結果

平均二乗変位

図 3.4, 図 3.5 に,それぞれのモデルに対して MD 法によってシミュレーションを行った際の平均二乗 変位を示す.計算ステップは全てのモデルに対して 500,000 ステップとした.また,この結果は条件毎に 初期配置を変え3回ずつシミュレーションを行った平均値であり,50,000 ステップ毎にプロットしてい る.



図 3.4 MD 法における, 空孔 1 つのモデルに対する平均二乗変位



図 3.5 MD 法における, Y₂O₃の濃度が 8 [mol%] のモデルに対する平均二乗変位

拡散係数

平均二乗変位を最小二乗法により直線で近似することで,拡散係数を導出した.表 3.2,表 3.3 に解析 モデル毎の各温度に対する自己拡散係数を示す.

 温度 [K]	1400	1600	1800	2000	2200
$D [\times 10^{-3} \text{\AA}^2/\text{ps}]$	0.547	0.864	1.073	1.409	1.491

表 3.2 MD 法における, 空孔が一つのモデルに対する自己拡散係数

表 3.3 MD 法における Y_2O_3 の濃度が $8 \mod \%$ のモデルに対する自己拡散係数

温度 [K]	1000	1100	1200	1300	1500	1800
$D \; [\times 10^{-3} \text{\AA}^2/\text{ps}]$	0.423	0.781	1.308	1.848	3.739	7.598

活性化エネルギー

温度毎の拡散係数の値からアレニウスプロットを作成することにより,それぞれのモデルに対して活性 化エネルギーを導出した.図 3.6,図 3.7 に解析モデル毎のアレニウスプロットを示す.また,アレニウ スプロットの傾きから導出した活性化エネルギーの値を表 3.4 に示す.



表 3.4 MD 法により計算した活性化エネルギー

図 3.6 MD 法における , 空孔 1 つのモデルに対 するアレニウスプロット

図 3.7 MD 法における,Y₂O₃の濃度が 8 [mol%]のモデルに対するアレニウスプロット

構造解析

表 3.5 に , Y_2O_3 の濃度が 8 [mol%] のモデルでのシミュレーション後の空孔周辺の Y^{3+} の個数の空孔 当たりの平均値を示す .

温度 [K]	1000	1100	1200	1300	1500	1800
第一近傍	0.40	0.32	0.32	0.43	0.36	0.38
第二近傍	3.49	3.50	3.33	3.29	3.36	3.15

表 3.5 MD 法後の空孔周辺の Y³⁺ の個数の平均値

3.3 KMC 法によるシミュレーションの結果

3.3.1 解析手法

解析モデル

2.5.2 節に示した 2 つのモデルに対してシミュレーションを行った.空孔が 1 つのモデルに対しては 1400,1600,1800,2000,2200 [K] の温度について,Y₂O₃の濃度が 8 [mol%] のモデルに対しては 1000, 1200,1400,1600,1800 [K] の温度についてシミュレーションを行った.移動エネルギーは表 3.1 に示 した結果を用い,初期状態が不安定であったため NEB 法が行えなかった組み合わせに関しては事象の生 起確率を 0 とした.

3.3.2 解析結果

平均二乗变位

図 3.8, 図 3.9 に,それぞれのモデルに対して KMC 法によってシミュレーションを行った際の平均二 乗変位を示す.計算ステップは全てのモデルに対して 1,000,000 ステップとした.また,この結果は条件 毎に初期配置を変え3回ずつシミュレーションを行った平均値であり,100,000 ステップ毎にプロットし ている.



図 3.8 KMC 法における, 空孔 1 つのモデルに対する平均二乗変位



図 3.9 KMC 法における, Y₂O₃の濃度が 8 [mol%] のモデルに対する平均二乗変位

拡散係数

平均二乗変位を最小二乗法により直線で近似することで,拡散係数を導出した.表 3.6,表 3.7 に解析 モデル毎の各温度に対する自己拡散係数を示す.

	表 3.6	KMC 法における	, 空孔が一つのモデ	「ルに対する自己拡散係数
--	-------	-----------	------------	--------------

温度 [K]	1400	1600	1800	2000	2200
$D \; [\times 10^{-3} \mathrm{\AA^2/ps}]$	0.591	0.834	1.069	1.394	1.628

表 3.7 KMC 法における Y_2O_3 の濃度が 8 [mol%] のモデルに対する自己拡散係数

温度 [K]	1000	1200	1400	1600	1800
$D [\times 10^{-2} \text{\AA}^2/\text{ps}]$	0.573	1.027	1.656	2.298	3.273

活性化エネルギー

温度毎の拡散係数の値からアレニウスプロットを作成することにより,それぞれのモデルに対して活性 化エネルギーを導出した.図 3.10,図 3.11 に解析モデル毎のアレニウスプロットを示す.また,アレニ ウスプロットの傾きから導出した活性化エネルギーの値を表 3.8 に示す.



表 3.8 KMC 法により計算した活性化エネルギー

図 3.11 KMC 法における, Y₂O₃ の濃度が 8 [mol%] のモデルに対するアレニウスプロット

構造解析

表 3.9 に, Y_2O_3 の濃度が 8 [mol%] のモデルでのシミュレーション後の空孔周辺の Y^{3+} の個数の空孔 当たりの平均値を示す.

温度 [K]	1000	1200	1400	1600	1800
第一近傍	0.14	0.15	0.12	0.18	0.16
第二近傍	1.83	1.92	1.68	1.73	1.83

表 3.9 KMC 法後の空孔周辺の Y³⁺の個数の平均値

図 3.10 KMC 法における , 空孔 1 つのモデルに 対するアレニウスプロット

第4章 考察

4.1 NEB 法による, O²⁻ 拡散の発生頻度に対する考察

3.1 に示したように,拡散前後の第1近傍である6個の陽イオンの組み合わせにより,O²⁻の移動エネルギーは大きな影響を受ける.特にO²⁻が間を通る3番と4番の陽イオンによる影響は大きく,3番と4番の組み合わせ毎に平均値をとると,Zr-Zr間は0.236 [eV],Zr-Y間は0.629 [eV],Y-Y間は1.142 [eV] となる.このことから,YSZ 中のO²⁻の拡散現象はそのほとんどがZr-Zr間の拡散であり,Zr-Y間,Y-Y間は通らないということが言える.

4.2 手法毎のシミュレーション結果の比較

3 で示した活性化エネルギーをモデル毎にまとめて図 4.1,図 4.2 に示す.



図 4.1 空孔 1 つのモデルに対するアレニウスプロット



図 4.2 Y_2O_3 の濃度が 8 [mol%]のモデルに対するアレニウスプロット

図からわかるように,空孔が1つのモデルでは KMC 法と MD 法での活性化エネルギーはほぼ等しく なったが,Y₂O₃の濃度が8 [mol%] のモデルでは MD 法と KMC 法で大きく異なってしまっている.ま た,KMC 法での活性化エネルギーは2つのモデルで大きな差が無いことから,第一近傍の陽イオンの配 置だけを見るのでは活性化エネルギーが高くなる要因を再現出来ていないと考えられる.

次に,表 3.5,3.9 に示したシミュレーション後の空孔周辺の Y^{3+} の個数の空孔当たりの平均値につい て考える.ランダムに配置した場合の理論値は Y_2O_3 の濃度が 8 [mol%] の際, Y^{3+} と Zr^{4+} の存在比は 4:23 となるため,第1近傍が 0.592 個,第2 近傍が 1.778 個となる.ランダムに配置した場合と MD 法 を行った後の場合を比較すると,第1近傍にある Y^{3+} の個数は少なくなり,第2 近傍にある Y^{3+} の個数 は多くなっている.このことから空孔は Y^{3+} の第1 近傍にある時は不安定となり,第2 近傍にある時に 安定となると考えられる.

一方, KMC 法を行った後の場合では第1近傍にある Y³⁺の個数が少なくなるという点は MD 法と同じ結果が出ているが,第2近傍にある Y³⁺の個数はランダムに配置した場合の理論値とほとんど同じとなっている.このことから,第2近傍の影響が再現出来ていないことが, MD 法と KMC 法の結果の差の原因であると考えられる.

4.3 得られた結論に対する考察

4.3.1 NEB 法による検証

第2近傍にある Y³⁺ の影響を検証するため,図4.3 に示すモデルを用いて Y³⁺ から O²⁻ 空孔が遠ざ かっていく際の MEP を計算した.



図 4.3 Y³⁺ の影響を調べるための NEB 法の解析モデル

図 4.4 に,図 4.3 に示したモデルに対する MEP と,拡散過程での空孔の位置を示す. O^{2-} 空孔が Y³⁺の第 2 近傍から長距離拡散しようとする際,まず隣の格子点に移動し,その後さらに Y³⁺から離れる方向に拡散しなければならない.しかし,図 4.4 の MEP からわかるように,隣の格子点に移動した状態での移動エネルギーは Y³⁺から離れる方向に拡散するための移動エネルギーのほうが第 2 近傍に戻るものよりも遥かに大きいため,Y³⁺から離れる方向への拡散よりも第 2 近傍へ戻る拡散のほうが生じやすくなる.そのため O^{2-} 空孔はほとんどの拡散現象が第 2 近傍で同じ O^{2-} イオンと位置を交換するだけとなってしまい, O^{2-} の拡散への寄与が小さくなってしまうと考えられる.

また,図 4.4 の (b) から (c),もしくは (c) から (b) へと空孔が拡散する場合,もし第1近傍しか見な かった場合は周囲の陽イオンの組み合わせは Zr Zr Zr Zr Zr Zr Zr となり,どちらの移動エネルギーも同じ になってしまうため KMC 法でのシミュレーションでは第2近傍で安定となることが再現されず,活性化 エネルギーが低くなっていたと考えられる.



4.3.2 移動エネルギーの修正した KMC 法

第2近傍の影響を KMC 法に取り入れるため,移動エネルギーを NEB 法での結果を基に第二近傍にある Y³⁺の個数で修正してシミュレーションを行った.

移動エネルギーの修正手法

移動エネルギーを修正した KMC 法を行う際の修正手法について述べる. 拡散前後に第2近傍にある Y³⁺の数を数え上げ,式 (4.1) に示す計算式で移動エネルギーを修正した.

$$E_{\text{modify}} = E_{\text{NEB}} - 0.17Y_1 + 0.09Y_2 - 0.10Y_3 + 0.09Y_4$$
(4.1)

ここで, E_{modify} は修正後の移動エネルギー, E_{NEB} は NEB 法により計算した,第1近傍のみの組み合わせから決まる移動エネルギー, Y_i は拡散前後の第2近傍にある陽イオンについて,図4.5のi番の位置にある Y^{3+} の個数である.



図 4.5 移動エネルギーの修正手法

平均二乗变位

図 4.6 に, Y₂O₃ の濃度が 8 [mol%] のモデルに対して移動エネルギーを修正した KMC 法によって シミュレーションを行った際の平均二乗変位を示す.計算ステップは 1,000,000 ステップとし, 1000, 1200,1400,1600,1800 [K] の温度についてシミュレーションを行った.また,この結果は条件毎に初期 配置を変え 3 回ずつシミュレーションを行った平均値であり,100,000 ステップ毎にプロットしている.

拡散係数

表 4.1 に,平均二乗変位を直線で近似することで導出した拡散係数を示す.

表 4.1 移動エネルギーを修正した KMC 法における自己拡散係数

 温度 [K]	1000	1200	1400	1600	1800
$D [\times 10^{-2} \text{\AA}^2/\text{ps}]$	0.314	0.644	1.069	1.608	1.874



図 4.6 移動エネルギーを修正した KMC 法における, 平均二乗変位

活性化エネルギー

図 4.7 に移動エネルギーを修正した KMC 法により作成したアレニウスプロットを,表??に活性化エネ ルギーを示す.比較のため MD 法,移動エネルギーを修正していない KMC 法によるものも記してある.

	KMC 法			
	移動エネルギーの修正無し	移動エネルギーの修正有り	MD /A	
$E_{\rm act}[{\rm eV}]$	0.330	0.356	0.558	

表 4.2 それぞれの解析手法における活性化エネルギー

構造解析

表 4.3 に,移動エネルギーを修正した KMC 法によるシミュレーション後の空孔周辺の Y³⁺ の個数の 空孔当たりの平均値を示す.比較のため移動エネルギーを修正していない KMC 法によるものも記して ある.



図 4.7 Y_2O_3 の濃度が 8 [mol%]のモデルに対するアレニウスプロット

温度 [K]		1000	1200	1400	1600	1800
第1近傍	修正無し	0.14	0.15	0.12	0.18	0.16
	修正有り	0.88	0.78	0.73	0.77	0.73
第2近傍	修正無し	1.83	1.92	1.68	1.73	1.83
	修正有り	3.83	3.97	3.81	3.75	3.49

表 4.3 KMC 法後の空孔周辺の Y³⁺の個数の平均値

移動エネルギーの修正前後での比較

移動エネルギーを修正した結果,修正前に比べ活性化エネルギーは増加し,空孔の第2近傍の陽イオンの個数も MD 法に近づいた.よって,第2近傍の影響は大きく,第2近傍についても考慮することは有効であるといえる.しかし,移動エネルギーが低いパスが生じるため現在の手法では,ステップ毎の現象が独立であるという KMC 法での仮定が成り立たなくなってしまう.そのため,さらに精度を上げるためには移動した空孔がすぐにまた移動するような事象を含めて KMC 法を行う必要がある.

4.3.3 MD 法での O²⁻ 空孔の拡散について

4.3.1 で述べたように, O^{2-} 空孔の挙動は, Y^{3+} の第2近傍周辺での振動が最も多くなる.従って1回のジャンプの移動エネルギーからだけでは系全体の活性化エネルギーを推測することはできず,第2近傍の影響が無くなるところまで拡散するためのエネルギーが重要となる. Y^{3+} の第2近傍から, Y^{3+} の影響がなくなるまで拡散するために必要なエネルギー E^*_{vacancy} を推定するため, それぞれの O^{2-} 空孔の移動距離について考察した.

空孔の移動距離を調べるため,Y₂O₃の濃度が8 [mol%]のモデルに対してシミュレーション前後での それぞれの空孔の移動距離を測定した.周辺構造により空孔の拡散のしやすさが異なるかを調べるため, このシミュレーションでは全ての温度で初期配置は同じにしてある.表4.4 に,それぞれの空孔の移動距 離の二乗変位を示す.ただし,空孔は常に格子点上にあるものとし,距離は一回のジャンプあたりの移動 距離で無次元化している.

向れる毎日			温度	[K]		
全北の留ち	1000	1100	1200	1300	1500	1800
1	4	33	13	2	24	260
2	0	26	0	1	69	54
3	1	19	50	29	42	290
4	5	29	9	53	1	85
5	0	14	4	6	89	11
6	0	0	0	0	6	186
7	2	10	26	0	26	62
8	0	1	46	5	25	186
9	0	3	29	10	19	94
10	0	0	0	6	43	2
11	0	0	30	18	61	270
12	6	14	5	6	3	96
13	2	4	17	0	41	74
14	1	2	2	0	286	2
15	5	97	33	2	27	21
16	0	0	0	0	0	30
17	0	13	1	62	5	160
18	26	0	6	37	174	2
19	2	0	14	6	129	307
20	0	0	1	9	40	77
21	0	0	110	8	65	146
22	1	3	10	30	21	17
23	13	26	0	30	49	1
24	50	0	0	2	86	66
25	1	0	0	20	187	44
26	0	0	1	44	8	129
27	0	0	2	1	5	174
28	1	1	0	50	40	117
29	2	1	1	5	2	81
30	0	5	18	6	9	105
31	13	9	5	19	68	84
32	9	18	9	9	21	29
33	0	0	1	0	75	98
34	0	0	10	0	0	0
35	24	14	5	41	90	53
36	2	1	12	85	34	210
37	1	1	5	25	4	74

表 4.4 O²⁻ 毎の二乗変位

表 4.4 に示したようにシミュレーション前後での O^{2-} 空孔の移動距離は 0 に近いものが多くある.こ のような空孔はシミュレーションの期間で常に初期位置の周辺にあったためと考えられるため,移動距離 が少ないものの個数から E^*_{vacancy} を計算することが出来る.単位時間あたりに第 2 近傍から十分離れる 確率を R とすると,時刻 t での移動距離が少ない空孔の個数 N は式 (4.2) と表せる.[7]

$$N = N_0 \exp\left(-Rt\right) \tag{4.2}$$

ここで N_0 は系全体での O^{2-} 空孔の個数を表す. また,確率 R は式 (4.3) と表せる.

$$R = R_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{vacancy}}^*}{kT}\right) \tag{4.3}$$

ここで, R_0 は,頻度因子である.式(4.2),式(4.3)を E^*_{vacancy} について解くと,式(4.4)のようになる ため,アレニウスプロットの傾きから E^*_{vacancy} を計算できる.

$$-\frac{E_{\text{vacancy}}^*}{T} = k \ln \frac{1}{R_0 t} + k \ln \left(-\ln \left(\frac{N}{N_0}\right)\right)$$
(4.4)

図 4.8 に,式 (4.4) によるアレニウスプロットを示す.移動距離が少ないと判断する基準は,一回のジャンプあたりの移動距離で無次元化した距離での二乗変位が 10 未満のものとした.これにより, E^*_{vacancy} は 0.478 [eV] と計算できる. MD 法によって算出した活性化エネルギーが 0.558 [eV] であるため, O^{2-} 空孔が Y³⁺の構造により生じる安定な位置から抜け出し,拡散に関与できるようになることが YSZ 中の O^{2-} の拡散過程における律速段階となっていると考えられる.

また,この事象は第2近傍に存在する Y³⁺の影響によるものが大きいため,移動前後の第1近傍に存 在する陽イオンだけから移動エネルギーを計算した KMC 法では再現できなく,空孔が1つのモデルでは Y³⁺ も少ないため第2近傍に Y³⁺ が存在することはほとんどない.そのため空孔が1つのモデルでは KMC 法と MD 法で計算結果がほぼ一致し,Y₂O₃の濃度が8[mol%]のモデルでは MD 法の活性化エネ ルギーのほうが高くなるという結果になったと考えられる.





第5章 結論

5.1 本研究の結論

本研究により,以下の結論が得られた.

- YSZ の空孔拡散において Y-Zr 間, Y-Y 間を O²⁻ が通る事象は生じにくく, ほとんどは Zr-Zr 間 を通る事象である.
- O²⁻ 空孔は Y³⁺ の第 2 近傍に引き寄せられるため,拡散現象がその周辺に集中してしまい O²⁻
 の拡散への寄与が小さくなってしまう.そのため安定な位置から O²⁻ 空孔が十分離れることが拡 散過程における律速段階となっている.
- 第2近傍以降に存在する Y³⁺の影響により,活性化エネルギーが低下するパスが生じるため,各事象が独立であるとはいえなくなる.そのため YSZ 中の O²⁻の拡散過程を KMC 法で精度よく シミュレーションを行うためには,1つのパスを拡散する事象だけでなく,連続して拡散が起こる 事象をも含めなければならない.

5.2 今後の課題

- 本研究では第2近傍に存在するY³⁺の影響を考慮する際,Y³⁺が1個存在する場合についてのみを考慮し,KMC法に影響を加える際も単純に加算されるものと仮定している.しかし,MD法でのシミュレーションでは第2近傍には平均で3個以上Y³⁺が存在しているため,第2近傍に複数Y³⁺が存在する場合の解析により,新たな知見が得られる可能性がある.
- 第3近傍以降の Y³⁺ の影響についても考慮することにより, O^{2−} の挙動についてのより詳細な知見が得られると考えられる。
- KMC 法を行う際, ν, ΔS_{mi} の値は定数であると仮定して計算を行った.しかし,現実には周辺の状況などで変化するものであると考えられる.そのため,これらの値をより詳しく計算することにより,新たな知見が得られると考えられる.

参考文献

- [1] 小野 仁意,野田 賢,長谷部 伸治: "固体酸化物型燃料電池複合発電システムの最適設計",化学工学論 文集, Vol. 33, pp.453-462 (2007).
- [2] (社) 日本セラミックス協会編. "環境調和型新材料シリーズ 燃料電池材料". 日刊工業新聞社, 2007.
- [3] 岡崎進: コンピュータシミュレーションの基礎. 化学同人, 2000.
- [4] 幾原雄一: "セラミック材料の物理 結晶と界面 ".日刊工業新聞社, 1999.
- [5] R. Devanathan, S. Thevuthasan and J. D. Gale : "Defect interactions and ionic transport in scandia stabilized zirconia", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11,5506-5511,2009
- [6] R. Pornprasetsuk, P. Ramanarayanan, C. B. Musgrave and F. B. Prinz: "Predicting ionic conductivity of solid oxide fuel cell electrolyte from first principles", J. of Applied Physics, 98, 103513 (Oct. 2005)
- [7] 市川昌弘:"信頼性工学". 裳華房, 1990.

謝辞

本研究を進めるにあたり、お世話になった酒井・泉研究室の皆様、ありがとうございました、

指導教員である泉先生には様々なアドバイスをいただき,研究に詰まった時などにアドバイスを下さ り,大変助かりました。ありがとうございます。

原先生にはシミュレーションの基礎的な内容からテーマの選択,研究の進め方に至るまで非常にお世話 になりました.お忙しい中毎日のように相談に乗ってくださり,深く感謝しております。

修士2年の森さん,修士1年の田中さんには,研究テーマが近いこともあり,様々な相談にのっていた だきました.忙しい中親身になってアドバイスしていただき,ありがとうございました.以上、簡単で はありますが謝辞にかえさせていただきます。 以上

卒業論文

p.1~p.46 完

<u>2011年2月4日提出</u> <u>90188 木村 浩明</u>