

Ni-YSZ サーメット燃料極における 電荷移動シミュレーション

藤原 健太 *1, 白川 善幸 *1
下坂 厚子 *1, 日高 重助 *1

Charge transfer Simulations at Grain Boundaries of the Ni-YSZ Cermets Electrode

Kenta FUJIWARA, Yoshiyuki SHIRAKAWA
Atsuko SHIMOSAKA and Jusuke HIDAKA

Hydrogen reactions have been investigated using a quantum chemical (DV-X α method) calculation around grain boundaries of Ni-YSZ cermet. The hydrogen atom reacted at a Ni interface and became a proton with electron transfer estimated from net charge distributions. Calculation results of overlap population between Ni and H supported a strong interaction on Ni-H. The proton was expected to move for YSZ side. At the YSZ interface, water molecules created by the proton and oxygen conducting through vacancies in YSZ. The reaction was also evaluated from results of overlap population, net charges and band structures.

Key Words : DV-X α method, Hydrogen reaction, Ni-YSZ cermet

1. 緒 論

地球温暖化の原因とされるCO₂問題, また天然資源の枯渇問題により, クリーンで高出力なエネルギーの開発が急務となっている。これらの要求を満たすエネルギー供給源に燃料電池が挙げられ, 中でも固体酸化物電解質燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC) は, 高い発電効率が期待できる点, システムが簡単である点, 熱化学的に安定である点において他の燃料電池に比べて優れ, 広く研究されている。

しかし, 現状の作動温度下では起動時間および構成材料の熱耐久性に対する要求が高コストの原因となり, 作動温度の低温化が課題とされ, その実現に低温下において出力の高い燃料極が求められている。

反応効率の高い燃料極の開発には, 発電プロセスにおいて支配的である水素反応を微視的に解明することが不可欠である。プロトンが関与するこの課題に対して, 量子力学を用いた電子状態計算から求める理論的知見は有用な指針を与えると考えられる。

本研究では, Ni-YSZ サーメット界面間での水素の挙動について, 水素のイオン化反応および水の生成反応の電子状態計算の結果について報告する。

*1 同志社大学 工学部

(〒610-0321 京田辺市多田羅都谷1-3)

2. Discrete Variational (DV)-X α 法

DV-X α 法について簡単に原理を示し, 計算方法について概説する。

系の電子状態を調べるには, まず, 構成原子の原子基底関数を求める必要がある。そこで Schrodinger 方程式(1)を解くことで, エネルギー固有値と軌道関数が得られる。

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V\right)\chi_i(\mathbf{r}) = E\chi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

V : ポテンシャルエネルギー

E : エネルギー固有値

$\chi_i(\mathbf{r})$: 軌道関数

ポテンシャルエネルギーには原子核からの引力, 他の電子からの斥力, また補正項としてパウリの原理を満たす交換相互作用項が含まれる。多電子系では Schrodinger 方程式を解析的に解くことはできないためセルフ・コンシステント・フィールド(SCF)法という近似法が用いられる。この方法では, ある一つの電子を考え, その電子が原子核と他の電子とで作る時間的に平均された場(SCF)の中を運動するとして, その電

子に関する方程式を計算し、次にその一電子に働く最も適切な平均場を求めていく。交換相互作用項を計算する際に、通常ハートリー・フォック法が用いられ、交換相互作用は取り入れられるが相関相互作用は考慮されないこと、また計算負荷が大きという欠点がある。X α 法ではこの欠点を補うために交換ポテンシャル V_{xc} を(2)式に示すような密度汎関数で表し、これによって得られるSchrödinger方程式は(3)式ようになる。

$$V_{xc}(r) = -3\alpha \left\{ \frac{3}{8\pi} \rho(r) \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_i \nu \frac{Z_\nu}{r_\nu} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 - 3\alpha \left\{ \frac{3}{8\pi} \rho(r) \right\}^{\frac{1}{3}} \right\} \chi_i(r) = \epsilon_i \cdot \chi_i(r) \quad (3)$$

ここで α は定数、 Z_ν は電荷、 r_ν は原子核からの距離、 $\rho(r)$ は電荷密度である。

(3)式より求めた数値原子基底関数を用いて分子軌道を求める。その際、分子軌道が構成原子軌道の一次結合で表せるとする Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) 法を用いて(4)式で近似する。

$$\phi_i = \sum_j C_{ij} \chi_j \quad (4)$$

ϕ_i は分子軌道である。

いま原子軌道関数 χ_i が既知なので係数 C の値を求めることによって分子軌道が決定できる。この係数を得るために、分子についての1電子シュレディンガー方程式である(5)式を解く。

$$h(r)\phi(r) = \epsilon\phi(r) \quad (5)$$

ここで $h(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r)$ である。

しかし、ポテンシャルの中心が複数個あり、解析解が求められないため、変分法という近似法を用いる。

LCAO 法を用いて表した波動関数に対して、系のハミルトニアン H の真の期待値に最も近い ϵ を変分原理に基づいて求めるには、式(6)

$$F(\phi) = \int \phi^* h \phi dv - \epsilon \int \phi^* \phi dv \quad (6)$$

を用いて永年方程式

$$(\tilde{H} - \epsilon \tilde{S}) \tilde{C} = 0 \quad (7)$$

を計算することで係数 C が求まり、分子軌道のエネルギー固有値と軌道関数が求まる。ここで左辺括弧内の各項は、それぞれ共鳴積分と重なり積分の行列要素である。以上の方法で求めた分子軌道からマリケンのポピュレーション解析を行い、分子中の電荷の分布を計算した。

3. クラスタモデル

水素のイオン化反応をモデル1、水の生成反応をモデル2とし、それぞれ電子状態を計算した。両クラスタモデルを Figs. 1, 2 に示した。それぞれクラスタ界面間(2.64Å)の Ni 表面に、解離水素原子を配置し、状態1とした。水素原子の配置を YSZ 表面へ0.33Åずつ位置を変え、計9パターンを作成した。

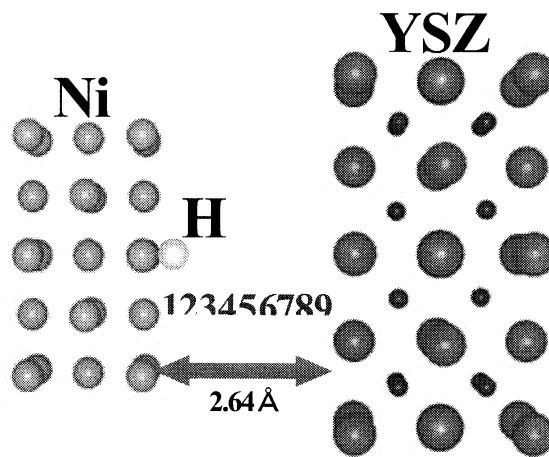


Fig. 1 Cluster model 1

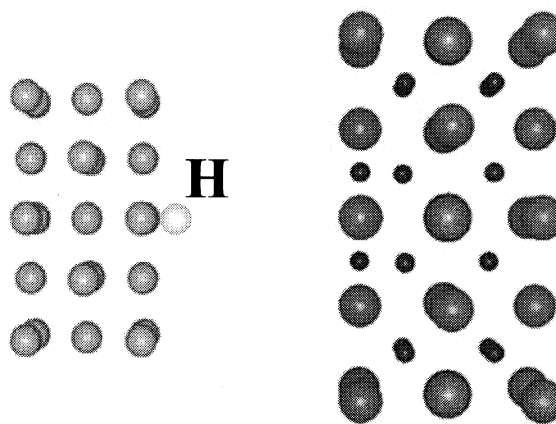


Fig. 2 Cluster model 2

4. 電子状態の計算結果

4-1. Model1

Fig. 3に各状態における H, Ni, Zrの Net Charge の変化を示した. 各プロットの比較から, 状態1~6に関して, 電子の授受が Ni-H 間で行われており, 電氣的相互作用が起こっていることがわかる. Zr-H 間には電子の授受は確認できず, 相互作用は微小だと考えられる. また, 状態2において H の有効電荷は最大値をとった. 状態7~9に関して, Zr-H 間に電子の授受が見られ, 相互作用が起こっていると考えられる. Ni-H 相互作用がより長距離まで及んでいることおよび H の有効電荷の最大値をとる状態が Ni 側に存在したことから, Ni-H 相互作用が Zr-H 相互作用より強く, 反応活性サイトは Ni 側に存在すると考えられる.

次に, Overlap Population Diagram の結果について検討した. Ni-H 間, Zr-H 間の Overlap Population Diagram の結合成分の面積比から, Ni-H 間の結合性が Zr-H 間より強力であることは明らかで, Net Charge の結果と一致した. さらに, Ni-H 間の各状態の比較を行った. 結合成分は, 状態 2, 3 においてフェルミ準位以下に広い分布幅をもち, 面積が著しく大きくなった. 反結合成分は状態 2, 3 において微小であり, 状態 4~9 にかけて低準位にシフトした. 以上より Ni-H 間は状態 2, 3 において強い結合性を有すると考察できる. 状態 2 における Ni-H 間の Overlap Population Diagram を Fig. 4 に示す.

Ni-H 間における DOS の比較を行った. 各図ともバンド幅の広い sp バンドの中にバンド幅の狭い d バンドが重なる構造をとっており, Ni については, 小規模のクラスターながらも金属の特徴がよく表現されていることが確認できた. 状態 2, 3 について Overlap Population Diagram の結果と比較すると, -3eV から -6eV にかけて H 1s, Ni 4p 軌道のバンドが重なっており, Overlap Population Diagram の結果を裏付けた. さらに状態 2 に関しては Ni 3d 軌道のバンドも重なっており, 状態 3 よりも Ni-H の結合性は強いと考えられる. 以上の結果より状態 2 近傍においてイオン化反応は高活性であると考えられる. 状態 2 における Ni-H 間の Density of States を Fig. 5 に示す.

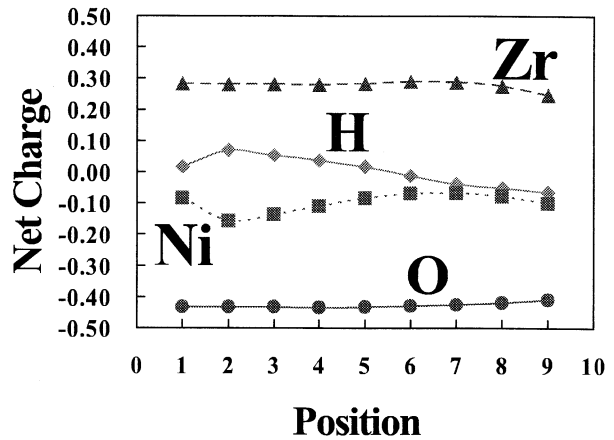


Fig. 3 Net Charge of Ni, Zr, H at each states in model 1

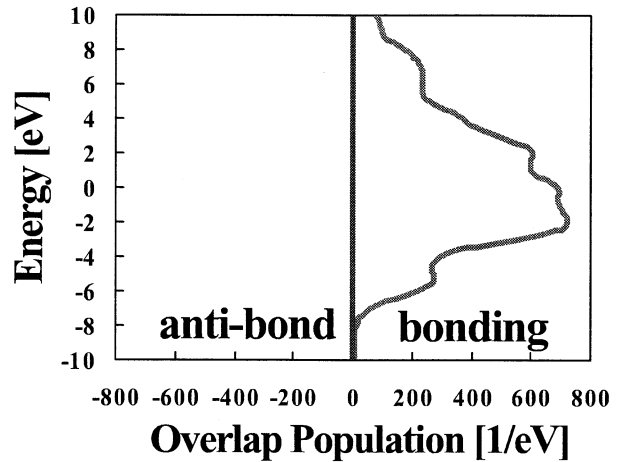


Fig. 4 Overlap Population Diagram between Ni and H at state 2

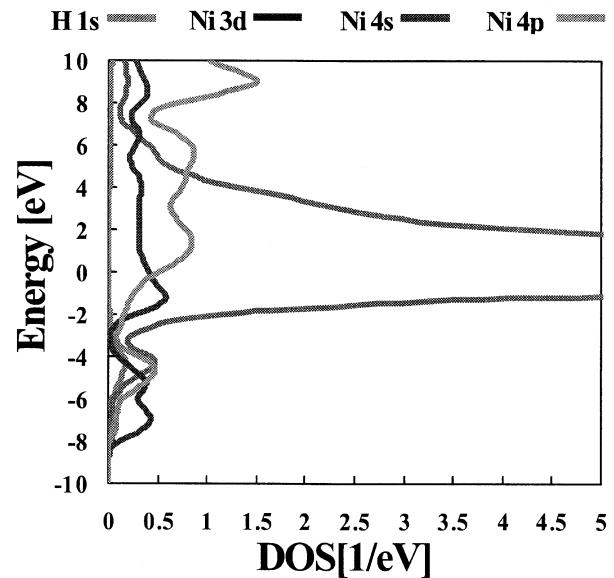


Fig. 5 Density of States at state 2

4.2 Model2

model1 において水素のイオン化反応が状態 1~6 で起こることが推測されたため, model2 においては状態 7,8,9 について検討した.

Fig. 6 に状態 7,8,9 における H, Ni, Zr, O の Net Charge の変化を示した. Ni, Zr については電荷移動量がほぼ一定であるため, モデル1の結果を考慮すると, O-H 間に強力な電気的相互作用が存在すると考えられる. O-H 間距離が縮まるほど結合成分の面積は大きくなり, 状態 9 において最大となった. Fig. 7 に O-H 間の状態 9 における Overlap Population Diagram を示した. この結果は Net Charge の結果と対応した.

状態 9 において O 2p 軌道 -5eV 付近で H 1s と重なる形状のバンドが出現し, Overlap Population Diagram の結果と一致する. Fig. 8 に O-H 間の状態 9 における DOS を示す.

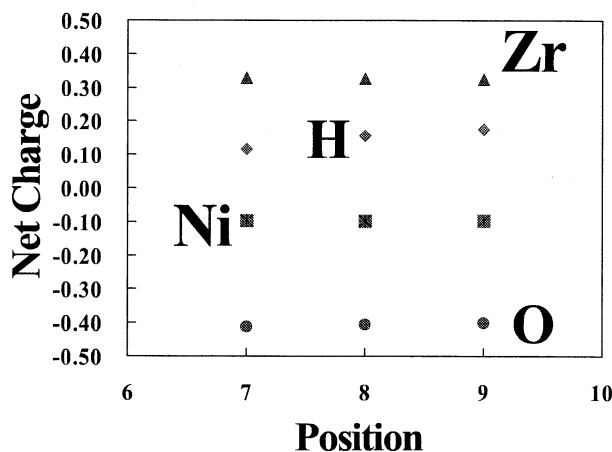


Fig. 6 Net Charge of Ni, Zr, H, O in model 2

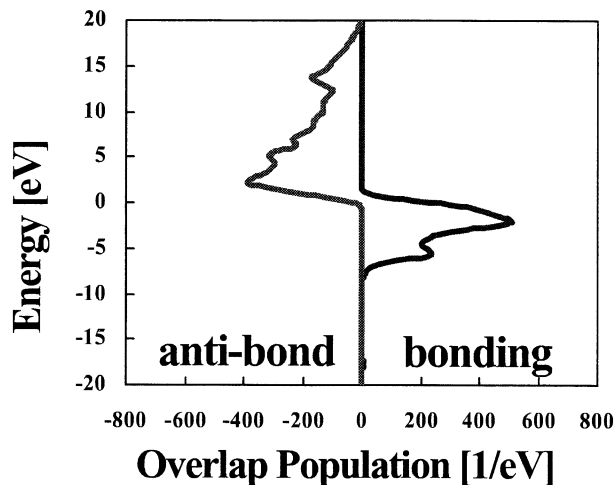


Fig. 7 Overlap Population Diagram between O and H at state 9 in model 2.

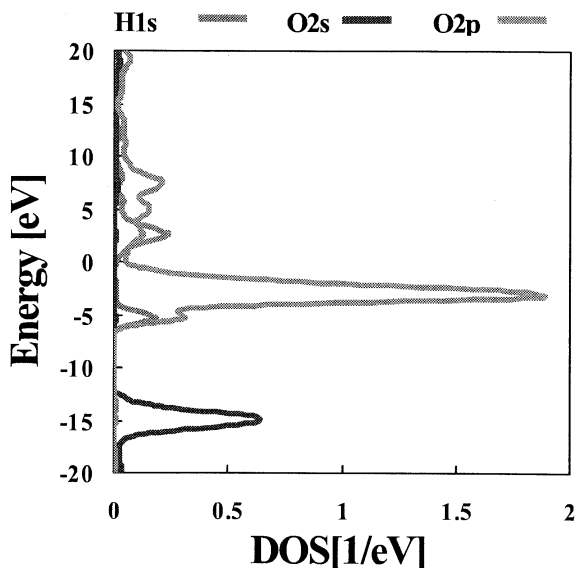


Fig. 8 Density of state between O-H at state 9.

5. 結 論

本稿では DV-X α 法を用いて, 界面間での水素の挙動について, Net Charge, Overlap Population, Density of States から, 水素のイオン化反応および水の生成反応を検討した.

水素のイオン化反応に関して, Net Charge の結果から Ni との相互作用により起こることが明らかとなり, Overlap Population, Density of States の結果から反応が状態 2 近傍において高活性となると考えられる.

水の生成反応に関して, Net Charge の結果から O との相互作用により起こることが確認でき, Overlap Population の結果から状態 9 近傍において高活性となることがわかった.

この結果から界面間での解離水素原子は, 状態 2 でプロトンとなり, 状態 9 へ移動し, 酸素と結合し水が生成されるという挙動が推測される.

今後, 分子動力学法をハイブリッドすることで界面間の水素挙動はより詳細に再現されると思われる.

6. 文 献

- (1) A.Bieberle and L.J.Gauckler, Solid State Ionics 146 (2002) 23.
- (2) H.Adachi, M.Tsukada and C.Satoko J. Phys. Soc. Jpn., 45(1978) 875.
- (3) F.Willaime and C.Massobrio, Phys. Rev. B 43 (1991) 11653.