

Ni-YSZ サーマット燃料極粒界近傍における CO 反応の量子化学計算

白川 善幸^{*1}, 茂内 晋^{*1}
下坂 厚子^{*1}, 日高 重助^{*1}

Quantum Chemical Calculation of CO Reactions at Grain Boundaries of the Ni-YSZ Cermet Electrode

Yoshiyuki SHIRAKAWA, Shin SHIGENAI,
Atsuko SHIMOSAKA and Jusuke HIDAHA

CO reactions have been demonstrated using a hybrid simulation of quantum chemical (DV-X α method) and molecular dynamics calculations on Pt metal surface and around grain boundaries of Ni-YSZ cermet. Band structural changes for CO adsorptions on Pt surface showed a strong interaction between C and Pt atoms. An overlap between C 2p and Zr 5p orbital on the Ni-YSZ cermet surface was obtained in the present calculation. However, CO showed a soft adsorption on Ni metal surface. Interatomic potentials for the molecular dynamics simulation were determined by the analysis of electron distributions of CO on the Pt surface. Then, the molecular dynamics simulation was carried out in terms of the potentials. In this simulation, CO molecules reacted with O₂ and CO₂ desorption was simulated.

Key Words: DV-X α method, Molecular Dynamics Simulation, CO reaction, Adsorption, Ni-YSZ cermet

1. 緒 論

クリーンで高効率な次世代の発電システムとして注目されている燃料電池において、特に固体電解質型燃料電池は、高い作動温度により天然ガスを直接導入でき、システム全体をコンパクト化できる利点がある。しかし、さらに効率のよい中温領域への展開、電極の耐被毒性の向上などが求められ、新たな電池材料の開発が行われている。燃料極材料として注目されている Ni-YSZ サーマット¹⁾は白金のような貴金属ではないため、コスト面で有利である。しかし複合セラミックスである Ni-YSZ サーマットにも改善すべき課題は多く残されており、これを解決するためには、燃料極粒界近傍の反応を十分に理解する必要がある。燃料極については理論的解析や計算があまりなされておらず、実験では燃料極粒界付近での CO の電子状態を微視的に解明することは困難であると思われる。そこで、コンピューターシミュレーションを用いた理論的解明を行い、電極用セラミックス材料開発に有用な指針を与えるために、この材料に適したシミュレーション方法の構築を目的とした。本研究ではその第 1 段階として作成した Pt 表面ならびに Ni-YSZ 表面における CO 反応のためのハイブリッド計算方法について報告する。

2. Discrete Variational (DV) - X α 法

DV - X α 法²⁾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)式を解くことで、エネルギー固有値と軌道関数が得られる。

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

V : ポテンシャルエネルギー

E : エネルギー固有値

$\chi_i(r)$: 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という欠点と、計算負荷が大きという欠点がある。X 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 Schrodinger 方程式は(3)式ようになる。

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

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

ここで α は定数、 Z_i は電荷、 r_i 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目は、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。この結果より、原子間のイオン結合と共有結合の寄与を定量的に評価した。

3. クラスタモデル

白金燃料極粒界近傍の CO 反応の電子状態計算するために、クラスタモデルを設定した。白金の粒界近傍の CO が O₂ と反応し CO₂ となって脱離する際、その基底状態から遷移状態に至る電子状態変化を知るために、基底状態 (Fig 1 (a)) と遷移状態 (Fig 1 (b)) の 2 種類のクラスタモデルを用意した。

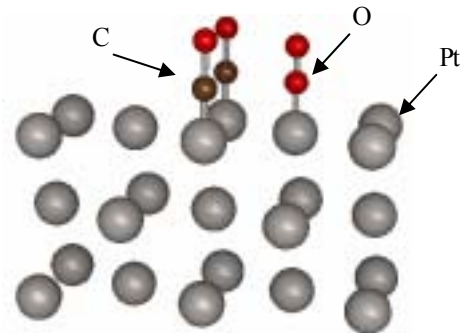


Fig.1 (a) Cluster model of the ground state

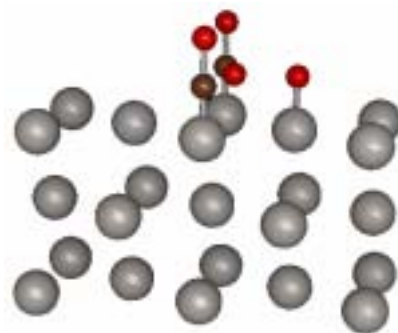


Fig.1 (b) Cluster model of a transition state

Ni-YSZ サーマット燃料極粒界近傍の CO 電子状態計算では, Fig 2(a)に示すように YSZ 側に CO 分子を配置したモデルと Ni 側に配置した Fig 2(b)に示すクラスターモデルを用いた. これは, 粒界において YSZ 側と Ni 側のどちらで CO の反応が起こり易いのかを知るためである.

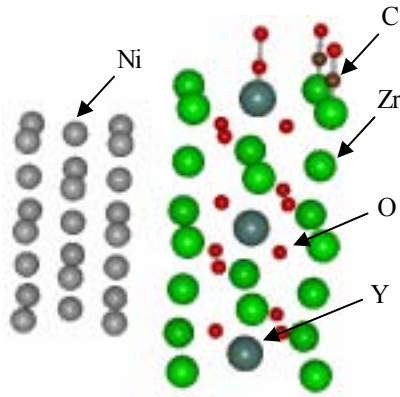


Fig.2(a) Cluster model of the ground state on YSZ surface

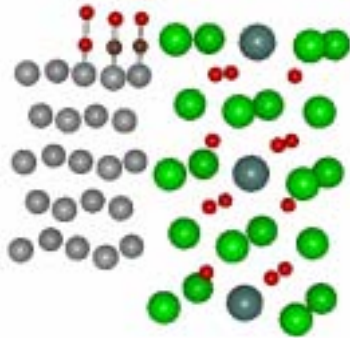


Fig.2(b) Cluster model of the ground state on Ni surface

4. 電子状態の計算結果

計算例として Pt クラスターモデルの基底状態の状態密度を Fig3 に示す. また YSZ 側に CO が吸着したモデルの状態密度を Fig4 に, さらに Ni 側に CO が吸着したモデルの基底状態を Fig5 に示す. Pt の基底状態と遷移状態の状態密度の比較から, 基底状態の状態密度では -7eV 付近で C の 2p 軌道のバンドと Pt の 5d 軌道のバンドが重なっており, 混成軌道が形成されることで Pt-C 間の結合は強くなっていることがわかる. また, 基底状態と遷移状態ではその構造が大きく異なっている. YSZ 側の状態密度の結果から, C の 2p 軌道と Zr の 5p 軌道のバンドの重なりにより混成軌道を形成しているが, 遷移状態の状態密度と比較してバンドの変化がほとんどみられない. この結果により Pt

への CO 吸着機構と YSZ への CO 吸着機構は異なっていると考えられる. Ni 側に CO を配置した場合, C の 2p 軌道と Ni の 3d 軌道とバンドの重なりが小さく Ni 側では CO の吸着は起こっていないと考えられる.

次に, 各クラスターモデルに対応する有効電荷を計算した結果, Pt-C, Zr-C 間の電荷移動をみると Zr-C 間の方が Pt-C 間よりも電荷の移動が大きいことがわかった. また, Zr-C 間よりも Pt-C 間の有効共有電荷が大きいことから Pt-C 間は共有結合性の寄与が大きく, Zr-C 間はイオン結合性の寄与が大きいことがわかる.

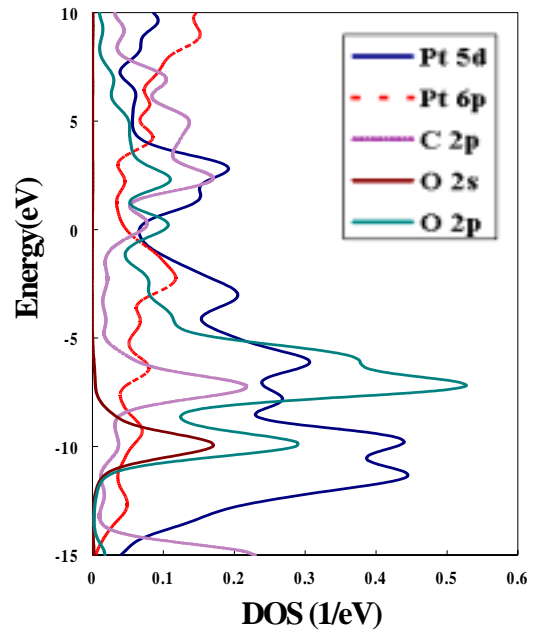


Fig.3 Density of State of Pt cluster model in ground state.

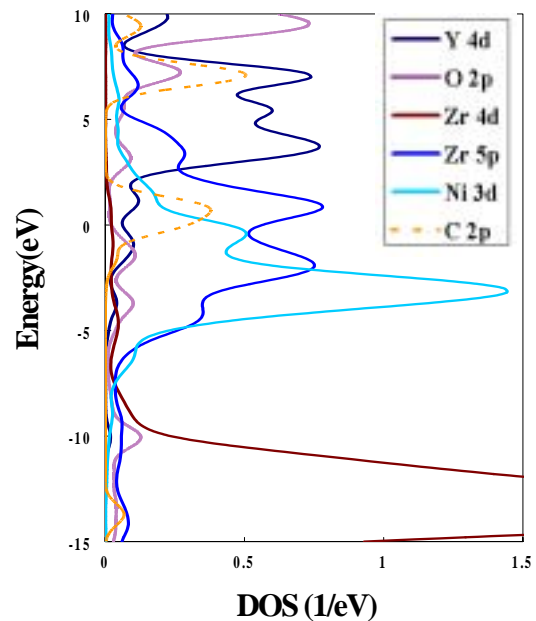


Fig.4 Density of state of YSZ cluster model in ground state

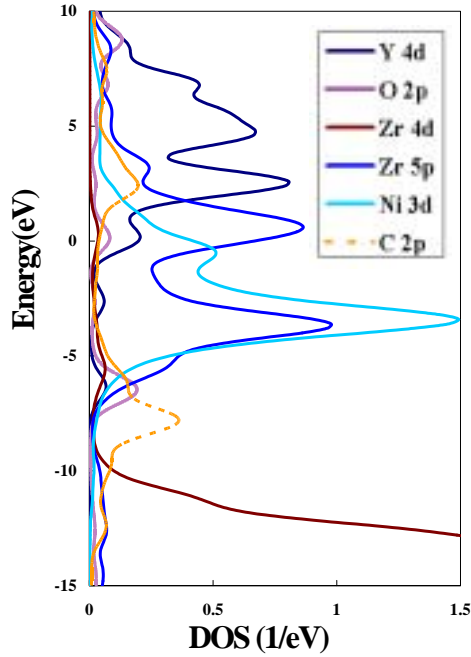


Fig. 5 Density of State of Ni cluster model in ground state.

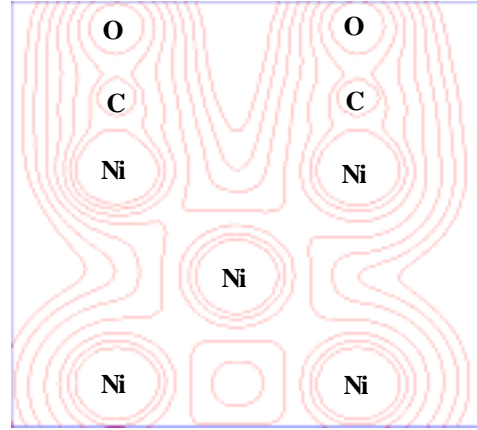


Fig.8 Electron density map of Ni surface

Pt クラスタモデルの基底状態と遷移状態の電子密度を Fig6 に、Ni-YSZ クラスタモデルの YSZ 側に CO が吸着した基底状態の電子密度を Fig7 に、Ni 側に CO が吸着した基底状態の電子密度を Fig8 に示す。

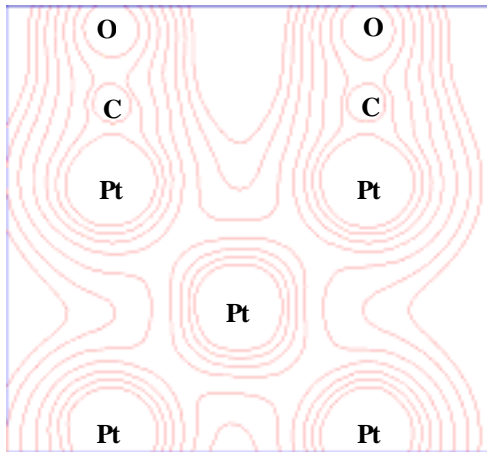


Fig.6 Electron density map of Pt surface

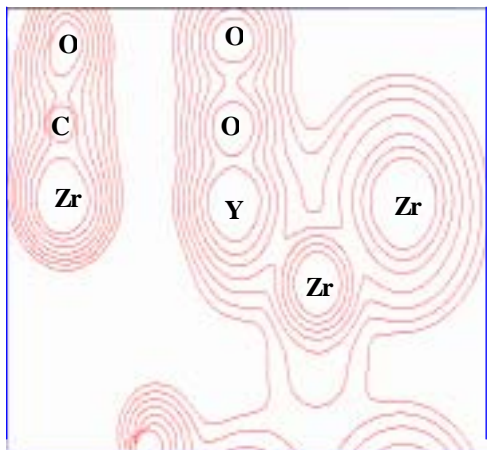


Fig. 7 Electron density map of YSZ surface

5. 分子動力学シミュレーション

Pt ならびに Ni - YSZ サーメットに吸着した CO の電子状態を基にポテンシャルを決定し、CO 反応挙動を明らかにするため分子動力学シミュレーションを行った。Pt 燃料極の初期構造として Pt 256 個、C 16 個、O 16 個を Pt が fcc 構造となるように配置した。系のアンサンブルとして粒子数、体積、温度一定のカノニカルアンサンブルを用いた。また 1 ステップあたりの時間は 3.5ps とした。

MD シミュレーションに用いたポテンシャル関数としては、Pt-Pt については(6)式に示す Rosato-Guillope-Legrand potential⁹⁾を用いた。

$$\Phi = \sum_i (E_b^i + E_r^i) \quad (6)$$

$$E_r^i = \sum_j A \cdot \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right]$$

$$E_b^i = - \sqrt{\sum_{i \neq j} \xi^2 \cdot \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right]}$$

ここで Pt 原子間の最近接距離をあらわすパラメータ r_0 は DV-X α 計算結果を参考にした。

Pt-C, Pt-O, C-O, C-C, O-O 間の二体ポテンシャルには次式に示すポテンシャルを用いた。

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + f_0 (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} + f_0 D_{ij} \left[\exp\{-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{eij})\} - 2 \exp\{-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{eij})\} \right]$$

右辺第一項はクーロン項，第二項は斥力項，第三項はファン・デア・ワールスカの項，第四項は共有結合性を表現するモース項である．各パラメータは電子状態の結果を基に決定した．シミュレーションのスナップショットを Fig.9 ならびに Fig.10 に示す．それぞれ Pt 表面における CO 分子の吸着と CO と解離酸素が反応し CO₂ が生成，離脱する様子を示している．

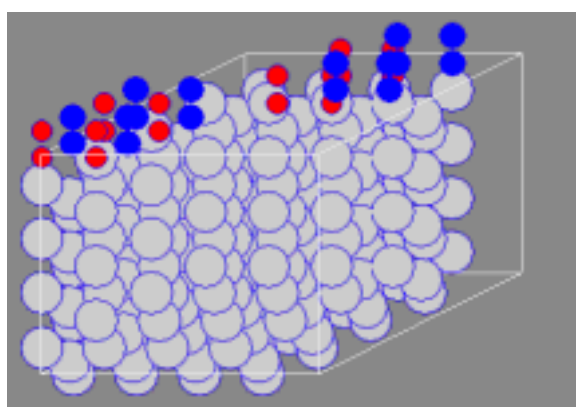


Fig.9 Adsorption of CO molecules on Pt surface by molecular dynamics simulation.

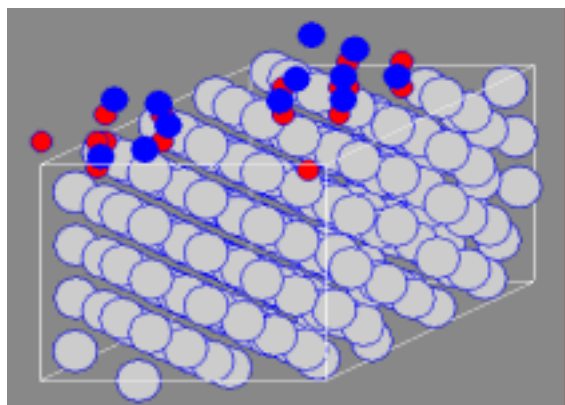


Fig.10 CO reactions on Pt surface by molecular dynamics simulation.

平衡状態の構造をみると Pt-C 間の結合は強いいため Pt から C が離れず，O₂ は他の原子よりも速い速度で拡散し C 原子と結合し CO 分子となりやがて CO₂ となって Pt 原子から脱離しようとしている挙動が再現されている。

6. 結 論

量子化学計算と分子動力学法をハイブリッドした方法で，Pt 電極ならびに Ni-YSZ サーマット電極における CO 分子吸着と CO₂ 生成，離脱プロセスについてシミュレーションを行った．この方法で CO 反応が十分再現されており，新しいハイブリッドシミュレーション開発に有益な情報が得られた．

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.

