

固体酸化物形燃料電池電極における 網羅的安定表面構造の探索と酸素解離反応機構の解析

○古山通久¹、多田朋史²、佐藤賢治¹、劉 世学¹、石元孝佳¹

¹九州大学稲盛フロンティア研究センター

²東京工業大学 元素戦略研究センター

【緒言】

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は高効率な発電システムとして期待されており、さらなる高性能化に向けて SOFC の電極性能の向上が求められている。特に酸素の取り込まれるカソード電極の性能決定因子の一つとしてカソード材料として用いられるドーブ型 LaCoO_3 系酸化物の電子状態の影響が考えられる。電子状態制御によりカソード材料表面での酸素の吸着・解離を促進することができれば高効率電極材料の設計指針を得ることが期待される。SOFC 動作環境下における LaCoO_3 系酸化物表面での酸素解離反応に着目すると、Co イオンのスピン状態変化、ドーブした Sr などの偏析、酸素空孔の分布などが複雑に影響を及ぼしあっていると考えられる。しかしこれまでの理論計算は制限されたスピン状態で Sr 偏析のない理想的な表面モデルを用いた現象の理解にとどまっている。

申請者らは Sr ドーブ型の $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ のより現実的な表面モデル構造を用いて酸素の吸着・解離反応の第一原理計算に取り組んできた[1,2]。しかし、4 元系であるため、La と Sr の配置、酸素空孔位置、酸素吸着サイト、酸素の解離吸着サイト、Co のスピン状態の組み合わせは 44 原子程度の系であっても数千通りにもなり、安定構造を求めるだけでも通常の計算機環境では多くの年月をかける必要がある。

以上の観点から本申請では $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ 実構造表面を反映したモデルを用いて分散並列計算による網羅的安定表面構造の探索を実施し、世界を圧倒的にリードする成果を生み出すことに挑戦した。

【方法】

ABO_3 で示されるペロブスカイト構造では、AO 面で終端された(001)表面が安定であることが知られている。そこで本研究では、 $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ の表面構造モデルとして、図 1 に示す $\text{La}_6\text{Sr}_6\text{Co}_8\text{O}_{24}$ の組成のモデルを作成した。表面第 1 層は $\text{La}(\text{Sr})\text{O}$ 面、次いで CoO_2 面、と構成される 5 層の構造モデルとした。この表面モデルでは、La/Sr 原子配置(6 通り)、酸素空孔位置(16 通り)、酸素吸着サイト(4 通り)、酸素解離吸着サイト(4 通り)の組み合わせ(1536 通り)が想定される。実際には、Co のスピン状態として低スピン、中間スピン、高スピン状態が考えられるが、著者らの先行研究から中間スピン状態を前提とした。さらに、Sr を Ca およ

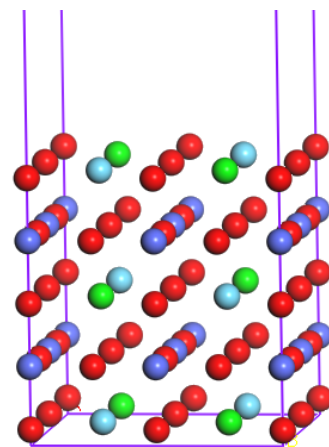


図 1 $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ 表面構造モデル

び Ba に置換した系、Co の一部またはすべてを Fe に置換した系にも取り組み、材料の影響についても調べた。

本研究では、第一原理計算ソフトウェアとして、密度汎関数理論に基づく Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)[3,4]を使用した。交換相関汎関数には一般化密度勾配近似の PBE[5]を使用し、平面波基底のカットオフエネルギーを 400 eV とした。

【結果】

本研究では 128 ノードを 16 ノード (256 コア) × 8 として分割使用し、網羅的安定性・反応経路解析のための第一原理計算を行った。表 1 には、実施した計算数を示す。それぞれ La(Sr)CoO₃、La(Ba)CoO₃、La(Ca)CoO₃、La(Sr)FeO₃、La(Sr)Co(Fe)O₃ の 5 通りの組成について安定性を議論するためには 51 通りの配置構造が考えられた。対称系は電子状態が複雑であり、同一条件での計算であっても異なる結果が得られることがあり得るため、同一条件での再計算で確認することとしそれぞれ 102 通りの計算を実施した。また、同一条件でも異なる計算結果が得られた場合や、所定の電子スピン状態と異なる電子状態が得られた場合については、追加の再計算を実施した。ただし、La(Sr)CoO₃ についてはプロジェクト開始前に安定性計算は終了しており、La(Sr)Co(Fe)O₃ については、計算資源の関係で 51 通りの計算を実施するにとどめ、プロジェクト終了後の計算で補完することとした。また、SOFC のモデル電極である La(Sr)CoO₃ については、酸素解離に関して網羅的計算を実施した。電極材料である La(Sr)CoO₃ の電子状態の計算困難さに加えて、酸素分子の電子状態も考慮する必要があるため、計算の収束安定性の確認も含めた計算を多数実施した。さらに、La(Sr)CoO₃ と電解質界面における反応活性を調べる目的で、La(Sr)CoO₃ と CeO₂ との界面モデルを構築し、379 通りの計算を実施した。本プロジェクト期間において 2958 通りの計算を実施することができ、本分野における学術の飛躍的な推進に資する結果を得ることができた。

表 1 網羅的安定性・反応経路解析の計算数

材料組成	安定性計算数	安定性再計算数	O ₂ 吸着総計算数	O ₂ 吸着再計算数
La(Sr)CoO ₃	NA	NA	2222	2184
La(Ba)CoO ₃	102	51	NA	NA
La(Ca)CoO ₃	102	51	NA	NA
La(Sr)FeO ₃	102	51	NA	NA
La(Sr)Co(Fe)O ₃	51	0	NA	NA
La(Sr)CoO ₃ /CeO ₂	379	155	NA	NA

【まとめと展望】

本プロジェクトでは、高効率燃料電池システムの実現に資する電極創製のため、網羅的安定性・反応経路解析を実施した。本プロジェクトは 4~6 月の期間で実施したが、7 月~3 月の 9 か月の期間で当研究室において実施した継続計算から概算すると、本プロジェクトの計算結果は、およそ 5 年の研究加速に相当する成果と言える。得られた成果を広く発信するとともに、さらなる発展研究の展開により高活性電極の創製につなげていくことが期待できる。

【参考文献】

- [1] T. Ishimoto, K. Sato, T. Tada, K. Amezawa, and M. Koyama, *ECS Trans.*, **68**(1), 651 (2015).
- [2] T. Ishimoto, Y. Ito, T. Tada, R. Oike, T. Nakamura, K. Amezawa, and M. Koyama, *Solid State Ionics*, **285**, 195 (2016).
- [3] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993).
- [4] G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).

【成果発表リスト】

学会発表

1. M. Koyama, Theoretical Approach for Solid Oxide Fuel Cell Electrode, Solid-Gas Electrochemical Interfaces 2 (SGEI-2) Symposium at the 231st ECS Meeting, New Orleans, LA, USA, 2017.5.28-6.2 (招待講演)
2. M. Koyama, Computational Chemistry Study on Functional Materials for Fuel Cell Applications, 12th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII), Changsha, China, 2016.10.14-19 (招待講演)
3. M. Koyama, Application of Computational Chemistry to Solid Oxide Fuel Cell Electrodes, 2016 Asian SOFC Symposium Tokyo, Japan, 2016.9.4-7 (招待講演)
4. T. Ishimoto, M. Koyama, Density Functional Theory Study of Sr Segregation and Reactivity on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ Surface, EMN Meeting on Fuel Cell, Jeju, 2016.5.23-27 (招待講演)
5. T. Ishimoto, K. Sato, M. Koyama, Theoretical Study of Sr Segregation and Reactivity on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ by Density Functional Theory Calculation, 2016 Asian SOFC Symposium, Tokyo, Japan, 2016.9.4-7
6. 石元孝佳, 佐藤賢治, 古山通久, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 表面での酸素還元反応に関する理論解析, 第 25 回 SOFC 研究発表会, 東京, 2016.12.15-16