

関西学院大学 研究成果報告

2021年 10月 20日

関西学院大学 学長殿

所属：理工学研究科
職名：博士研究員
氏名：若松 勝洋

以下のとおり、報告いたします。

研究制度	<input type="checkbox"/> 特別研究期間 <input type="checkbox"/> 自由研究期間 <input type="checkbox"/> 大学共同研究 <input type="checkbox"/> 個人特別研究費 <input checked="" type="checkbox"/> 博士研究員 ※国際共同研究交通費補助については別様式にて作成してください。
研究課題	酸化物電極材料の表面/界面に関する第一原理計算
研究実施場所	理工学研究科 先進エネルギーナノ工学専攻 小倉鉄平研究室 及び 吉川浩史研究室
研究期間	2021年 4月 1日 ~ 2021年 10月 31日 (7 ヶ月)

◆ 研究成果概要 (2、500字程度)

上記研究課題に即して実施したことを具体的に記述してください。

1. 量子化学計算を用いたNi/YSZ三相界面最適モデルの探索 (小倉研)

背景

固体酸化物形セル(SOCs)では、化学種の表面拡散を伴う電荷移動反応などの重要な現象は触媒、電解質、空気からなる三相界面(TPB)で起こると考えられている。TPBでの表面反応の理解は触媒及びセル性能の向上には不可欠であり、現在様々な研究が行われている¹⁾⁴⁾が、それらを評価するためのモデルは一意的に定まっていない。本研究においては、Niを電極触媒、YSZを電解質とするSOCsを対象とし、最適なTPBモデルの探索を行った。具体的には、まず、DFT計算を用いて、酸素空孔及びイットリウム原子位置やイットリウム含有量などを考慮し、YSZの2x2、2x4モデルの安定構造を特定した。その後、上記の結果から得られたYSZの最安定モデルを用いたNi/YSZ界面モデルについてNiの構造やエネルギー、界面安定性などを評価することでより最適なTPBモデルを検討した。

計算方法

本研究では、平面波基底を用いた密度汎関数法(DFT)計算をCASTEPを用いて実施した。YSZのイットリア濃度を4.35 mol%、9.1 mol% (高イオン伝導率が報告されている⁵⁾)とし、スラブモデルは2x2、2x4、3層のYSZ(111)を使用し、真空層15 Åとした。交換相関汎関数はGGA-PBE、cutoff energyを489.8 eV、k-pointsは4x4x1とした。また、スピン分極とDFT+Uを考慮し、擬ポテンシャルはOTFG-ultrasoftを利用した。Ni/YSZ界面モデルにおいては、本研究で得られた最安定の2x4 YSZ(9.1 mol%)モデルを用いて、Niはクラスター状モデル²⁾、帯状モデル^{3)、4)}などを考慮した。また、接触界

面についても(111)面と(100)面の両ケースを考慮してモデルを作成した。ただし、Ni/YSZ界面モデルにおいては計算収束性の向上のためDFT+Uを考慮せず、k-pointsは4x2x1とした。

結果・考察

ジルコニウム(Zr)原子2つをイットリウム(Y)原子に置換した2x2 YSZモデル(イットリア濃度9.1 mol%)より、酸素空孔はY原子から第2近接距離にあり2層目の酸素の位置にある場合、安定化することが判明した。これは、Y原子の八方位安定性より、第1近接に酸素空孔が存在しない方が安定になるためである。また、Y原子の配置より酸素空孔の位置の方が構造安定性に影響が大きいことが分かった。次に、Zr原子を2つY原子に置換した2x4 YSZモデル(4.35 mol%)では、1層目にY原子がある構造が安定化した。これは、イオン半径が小さいZr²⁺に大きいY³⁺を添加すると、結合長を変化させより安定な構造になるうとするため、表面である方がY原子の自由度が高く安定した構造が取りやすいことが理由であると考えられる。上記の知見をもとに、Zr原子を4つY原子に置換した2x4 YSZモデル(9.1 mol%)で得られた最安定構造は既往のモデル³⁾より0.18 eV安定であった。これは、既往のものより我々のモデルの方が酸素空孔を第2近接距離のY原子がより多く囲んでいるからであると考えられる。また、上記の最安定モデルを用いて、SOCsにおける触媒(Ni)、電解質(YSZ)、気相からなるNi/YSZ界面モデルの最安定構造探索を行った。(詳細はPD研究成果発表会にて報告)

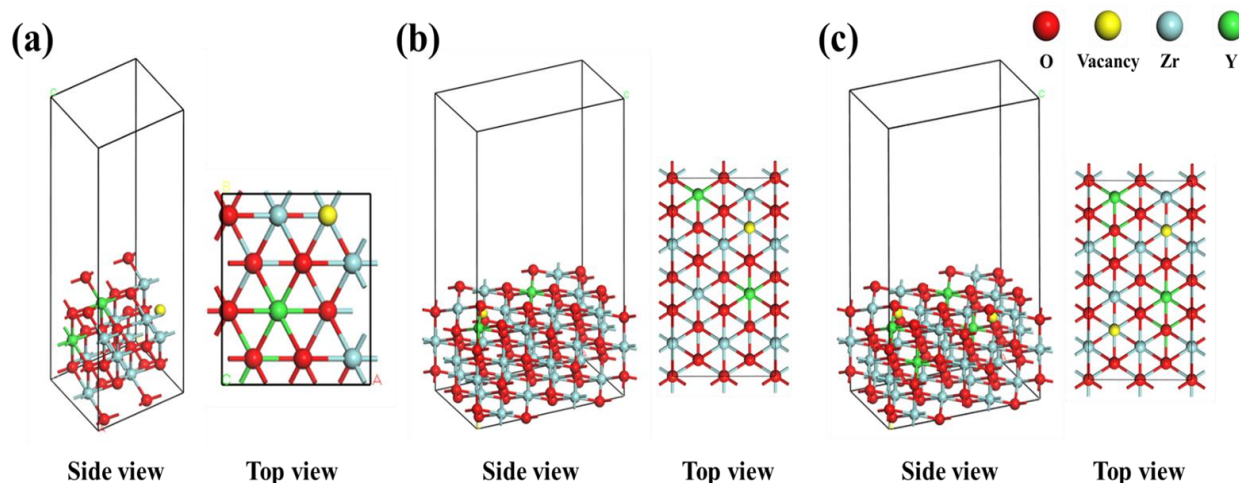


図1 各YSZモデルの最安定構造

参考文献

- 1) M. Shishkin and T. Ziegler, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19662 (2008).
- 2) A. C.-Essadek et al, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 19463 (2018).
- 3) M. Shishkin and T. Ziegler, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 21667 (2009).
- 4) S. Liu et al, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 27603 (2015).
- 5) T. H. Etsell and S. N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70**, 339 (1970).

その他

以下の研究テーマについても従事した。(詳細はPD研究成果発表会にて報告)

2. 固体酸化物形燃料電池材料の研究(ZrO₂/CeO₂ 金属酸化物ヘテロ構造界面) (小倉研)
3. 反応力場を用いた炭素電気材料の調製過程に関する分子動力学計算解析 (小倉研)
4. ナノカーボンと金属錯体からなる複合体の電池電極特性 (吉川研)
5. 水素結合型有機フレームワーク(HOF)の合成と電極特性評価 (吉川研)

上記研究に関連する内容にて国際ジャーナルを執筆・投稿予定であり、4.に関しては研究資金「分子・物質合成プラットフォーム試行的利用 若手研究者枠」、大学共同利用機関法人自然科学研究機構分子科学研究所、2021年(200,000円)を獲得している。さらに、上記研究内容以外でも国際ジャーナルACS Applied Materials & Interfaces(Takeshi Shimizu et al.)、学術雑誌等または商業誌における解説、総説としてマテリアルステージ(若松勝洋、小倉鉄平)を投稿・掲載されている。

以上

提出期限：研究期間終了後2ヶ月以内

※個人特別研究費：研究費支給年度終了後2ヶ月以内 博士研究員：期間終了まで

提出先：研究推進社会連携機構 (NUC)

※特別研究期間、自由研究期間の報告は所属長、博士研究員は研究科委員長を経て提出してください。

◆研究成果概要は、大学ホームページにて公開します。研究遂行上大学ホームページでの公開に支障がある場合は研究推進社会連携機構までご連絡ください。