SOFC カソード表面における酸素吸着・電荷移動反応の 第一原理分子動力学法シミュレーション

Ab initio molecular dynamics simulation of oxygen adsorption and electron transfer on SOFC cathode

○ 杉浦進弥 (東大)

正 澁田靖 (東大)

Shinya Sugiura, The University of Tokyo

Yasushi Shibuta, The University of Tokyo

下條冬樹 (熊本大)

山口周 (東大)

Fuyuki Shimojo, Kumamoto University

Shu Yamaguchi, The University of Tokyo

Key Words: *Ab initio* molecular dynamics simulation, solid oxide fuel cell

We have investigated adsorption and subsequent dissociation of oxygen molecules on the NiO surface with and without vacancies by *ab initio* molecular dynamics simulation to understand the elementary process of the oxygen reduction reaction in the SOFC cathode. Oxygen molecules were adsorbed both on the surfaces with and without vacancy. However, dissociation was confirmed only on the surface with oxygen vacancy. It is because positive charge of the Ni atoms near the oxygen vacancy was smaller than that without vacancy and electron of adsorbed oxygen molecules is transferred toward the Ni atoms resulting in the decrease of the strength of O-O bond in the oxygen molecule.

1. 緒言

近年の環境問題の対策として、二酸化炭素の排出を大幅に低減できる燃料電池の開発が重要となっている。燃料電池の方式の一つである固体酸化物形燃料電池(SOFC)では、固体電解質の表面における酸素の還元反応速度の向上が課題となっており、先行研究では、 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ の薄膜をカソードとしたYSZの表面の反応を交流インピーダンス測定から調べている[1]が、その反応機構はいまだ判明していない。本研究では、酸化物表面における電荷移動の詳細、酸素分子の開裂・電荷移動反応について、第一原理分子動力学(MD)法を用いたシミュレーションによる解明を目指し、SOFCの酸化物カソード材料のモデル系として酸化ニッケル表面での酸素の解離反応と空孔が解離反応に与える影響を検討した。

2. 計算方法

酸素空孔を有する酸化ニッケル及び有さない酸化ニッケル表面における酸素分子の解離過程を第一原理 MD 法[2][3]により計算した。平面波基底の密度汎関数法により電子状態を計算し、得られた波動関数から原子に働くHellman-Feynman力を算出し、動力学計算を行った。交換相関ポテンシャルには密度勾配近似(GGA)を、電子状態計算には、PAW法を使用した。平面波のカットオフエネルギーは、電子の波動関数に対して30 Ry、電荷密度に対して300 Ryとした。図1に示すように $8.356 \times 8.356 \times 12 \text{ \AA}$ の周期境界領域内で、ニッケルを24原子、酸素を24原子で構成された酸化ニッケル(100)面及び酸素原子とその下のニッケル原子を取り除いた表面上に酸素分子8個配置したものを初期状態とし、時間刻みは0.242 fsとし、1000 Kの温度で、10000 step

Fig. 1 Initial configuration of the calculation cell of (a) NiO without vacancy and (b) NiO with an oxygen vacancy on the surface and a nickel vacancy below the oxygen vacancy.

の計算を行った。

3. 計算結果

図2に、1000Kにおける空孔が存在しない酸化ニッケル(100)面への酸素分子の吸着様子を示す。空孔が存在しない系では、酸素分子が表面のニッケル原子と結合、吸着したが、計算時間内での酸素分子の解離は見られなかった。図2のように酸素分子は酸化ニッケルの単位格子の対角線上にあるニッケル原子に結合していることが分かる。図3に空孔が存在しない酸化ニッケルに吸着した酸素原子とニッケル原子との波動関数の重なりを表すBond-Overlap-populations (OVP)の経時変化を示す。約400fsでO1-Ni1の値が増加していることから酸素分子が酸化ニッケルの表面に吸着、結合していることが分かる。

図4に、1000Kにおける表面に酸素空孔が存在する酸化ニッケル(100)面への酸素分子の吸着、解離の様子を示す。表面に酸素空孔が存在する系では酸素分子が表面のニッケル原子と結合、吸着し、解離が起きた。図4のように酸素空孔に

解離した酸素分子が入った。図 5 に表面に酸素空孔が存在する酸化ニッケルに吸着した酸素原子とニッケル原子との波動関数の重なりを表す OVP の経時変化を示す。450 fs あたりで、酸素分子間の結合が開裂し、酸素原子とニッケル原子の結合が強まった。また、酸素分子が表面の酸素空孔に入った直後に酸素分子の解離が起きたことが分かった。

図 6、図 7 にそれぞれの系における吸着に関わったニッケル原子と酸素分子の Mulliken population の変化を示す。図 6、図 7 のように表面に酸素空孔が存在する系では初期状態におけるニッケル原子の正の帯電が小さく、それにより酸素分子が吸着し、電子を奪うことにより、酸素分子の解離が起きていると考えられる。

4. 結言

本研究では、第一原理 MD 法を用いて酸化ニッケル表面で空孔が解離反応に与える影響を解析した。その結果、酸化ニッケル表面に酸素空孔が存在する系では、酸素分子の解離が確認された。これは酸素原子がないことによるニッケル原子の正の電荷の偏りが小さいことに起因している。

【参考文献】

- [1] W. Jung, H. L. Tuller., Adv. Energy Mater., 1 (2011) 1184.
- [2] F. Shimojo, Sci. Technol. Adv. Mater., 8 (2007) 504.
- [3] Y. Shibuta et al., Chem. Phys. Lett., 565 (2013) 92.

Fig. 2 Snapshots of atomic configuration during the adsorption of oxygen molecules on the NiO surface without vacancy.

Fig. 3 Time series of bond-overlap-population for the adsorption of oxygen molecules on the NiO surface without vacancy.

Fig. 4 Snapshots of atomic configuration during the dissociation of an oxygen molecule on the NiO surface with oxygen vacancy.

Fig. 5 Time series of bond-overlap-population for the dissociation of the oxygen molecule on the NiO surface with oxygen vacancy.

Fig. 6 Mulliken population analysis of Ni atoms.

Fig. 7 Mulliken population analysis of O₂ molecules.