

固体酸化物形燃料電池における
ヘテロ接合界面の化学的特性に関する電子状態計算
(東大院工¹,CREST²) 多田朋史^{1,2}、渡邊聡¹

First principles study on the chemical properties of Ni/YSZ interface
(Univ. of Tokyo¹, CREST²) Tomofumi Tada^{1,2} and Satoshi Watanabe¹

【序】燃料電池、太陽電池等に代表されるエネルギー変換デバイスは、今後ますます深刻化が懸念される地球規模のエネルギー問題を解決するための重要なデバイスとして様々な方面で研究が展開されている。中でも、固体酸化物を用いた燃料電池（SOFC）は、その特徴としてクリーンな発電と極めて高いエネルギー変換効率が期待できるエネルギー変換デバイスである。しかしながら、持続的かつ理想的なエネルギー変換効率の達成には至っておらず、原子スケールでのエネルギー変換過程と金属/酸化物ヘテロ接合界面の安定性の理解、そしてそれを基盤としたデバイス設計が急務とされている。これを可能にする上で、原子、分子、界面等に関するナノスケールでの微視的性質の理解が必須となり、それゆえこれまでに多くの電子状態計算が金属/酸化物ヘテロ接合界面をターゲットとしてなされてきた。しかし、SOFCにおけるヘテロ接合界面とは、1000度を超える高温において金属と酸化物が接する界面であり、その接合構造は本質的に複雑なものである。一方、電子状態計算では計算コスト等の制限により接合界面のモデルは大変整った界面に必然的に限定されてしまう。よって、界面構造に関する現実系と計算モデルとの大きな違いを如何に結びつけるか、ということが原子スケールの計算を行う上での解決しなければならない大きな課題の一つとなる。

本研究では、SOFCの開発においてよく用いられる酸素イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア（以下、YSZ）と、ニッケル（Ni）とのヘテロ接合界面を計算対象とし、その界面の局所構造に依存した形で現れる化学的特性を明らかにすることで、より現実的なヘテロ接合界面モデルを構築する上で有効となるような新しい界面の定義を探索することを目的とする。（なお、実際の計算ではイットリウム添加量ゼロのYSZ、つまりジルコニア（ ZrO_2 ）を用いる）。

【方法】NiとYSZからなる界面は高い電気化学反応活性を示し、

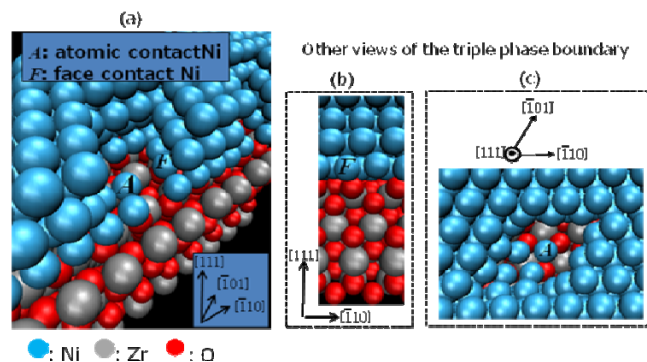


図1：点接触部と面接触部を含む、Ni/vacuum/ ZrO_2 三相界面モデル

それゆえ SOFC 燃料極としてよく用いられる。この反応場(界面)は金属(Ni)、固体電解質(YSZ)、気体(H₂)で構成されるがゆえに三相界面と呼ばれる複雑な接合界面である。この接合構造モデルの構築に際して、以下の二つのケースを考える。1：金属の高い熱膨張率・優れた展性を考えると金属と固体電解質の界面において金属原子の無秩序な配置が現れ、極端な場合には金属単原子と固体電解質表面との「単原子接触」が現れうるであろう。2：それとは対照的に金属表面と固体電解質表面との整合性のよい界面構造が保たれたまま三相界面が現れることも考えうる。以下、こちらの界面を「面接触」界面とする。よって、三相界面の電子状態を考える上で、計算モデルに単原子接触部と面接触部を含むものが望ましい。そこで、図 1 に示したモデル (金属(Ni)、固体電解質(ZrO₂)) を用い、第一原理計算により電子状態計算を行い、界面の化学的性質の違いを検討した。

【結果と考察】単原子接触/面接触反応場を化学・物理的観点から特徴づけるため、それぞれの反応場における Ni 原子の状態密度 (局所状態密度) を図 2 に示した。単原子接触 Ni の状態密度は明らか

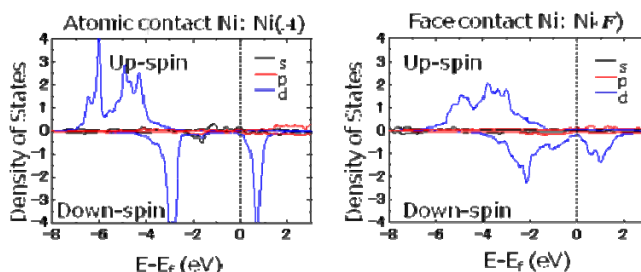


図 2: 点接触部における Ni の状態密度 (左) と面接触部における Ni の状態密度 (右)

なピーク構造を持っており、かつフェルミレベルにおける状態密度は大変小さい。一方、面接触 Ni の状態密度はピーク構造が緩和され単原子接触よりもブロードな状態密度分布となり、かつ単原子接触よりも大きな状態密度がフェルミレベルに現れている。この面接触 Ni の状態密度の特徴は反応・イオン移動等の外部摂動に対して柔軟に応答できる性質を「場」として持っていることに対応し、逆に単原子接触 Ni は外部摂動に対する応答の柔軟性が低い「場」と言える。つまり、面接触 Ni を含む反応場は化学的に「柔らかく」、単原子接触 Ni を含む反応場は化学的に「硬い」と定義出来ることになる (酸塩基概念の拡張)。実際、酸素引き抜き反応に対する「場」としての応答を計算した所、場としての化学的「硬さ」と「軟らかさ」で異なる様子を示すことが確認出来た[1]。

三相界面構造として単原子接触/面接触という両極端な接触構造がそれぞれ化学的「硬さ/軟らかさ」に一体一対応しており、三相界面ヘテロ接合構造として膨大なパターンを考えることなしに、化学的に「硬い/軟らかい」界面で起こりうる化学的素過程の詳細を明らかにすることで、反応場で展開されうる電気化学反応の全体像を効率よく理解・整理することが可能となるであろう。

[1] T. Tada and S. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* **113**, 17780 (2009).