

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22760534

研究課題名（和文） 非平衡第一原理計算を基盤とした電流密度計算による燃料電池
メソスケールモデリング

研究課題名（英文） Meso-scale modeling of Solid Oxide Fuel Cells based on
non-equilibrium first principles calculations

研究代表者

多田 朋史（TADA TOMOFUMI）

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：40376512

研究成果の概要（和文）：固体酸化物形燃料電池の酸化物/燃料/電極の三相界面設計を理論的に行うべく、三相界面を含むメソスケール動的モンテカルロプログラムを開発し、電流密度計算を大規模長時間スケールで実行可能となるシミュレーション体制の基盤を構築した。合わせて、第一原理計算による反応解析を同モデル界面で実行し、メソスケール動的モンテカルロプログラムの実行に必要な速度論的データの取得に成功した。

研究成果の概要（英文）：To design efficient hetero interfaces for Solid Oxide Fuel Cells, I developed a meso-scale kinetic Monte Carlo program from scratch to investigate the relationship between the interface structure of Oxide/Fuel/Electrodes and output current density. This program will enable us to calculate current density depending on the 3D complex structures of Solid Oxide Fuel Cells anode. In addition, the kinetic data of each reaction required in the kinetic Monte Carlo were successfully obtained using first principles electronic structure calculations.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：燃料電池、第一原理計算、局所反応場、イオン輸送

1. 研究開始当初の背景

近年の地球環境問題や化石燃料の枯渇問題への対策として、無尽蔵に存在する水素を燃料としてクリーンに発電できる燃料電池に、世界的な規模で大きな期待が寄せられている。中でも高温で作動する固体酸化物形燃

料電池(SOFC)は非常に高いエネルギー変換効率が期待でき、精力的に開発が進められている。酸素イオン伝導体からなる SOFC を例にとると、燃料電池は酸素イオン伝導体である固体酸化物が燃料極と空気極に挟まれた構造をしており、燃料極で取り込まれた燃料(H₂)と固体酸化物中を流れてきた酸素イオ

ン(O2-)が反応して水(H2O)が生成する過程で放電される電子を外部回路に取り出すことで発電がなされる。燃料電池の発電効率・電流密度を高めるための設計には、イオン伝導体中のイオン伝導と電極反応の微視的理解、そして個々の素過程の結果得られる電流密度ものの、実験・理論の両面から多くの研究がなされており、イオン伝導メカニズムをミクロスコピックなレベルから把握することが可能となってきた。しかしながら、電極反応に関してはその研究のほとんどが実験によるものであり、ミクロスコピックレベルで電極反応の本当の姿を捉えるには至っておらず、電池設計における一つの課題となっている。無論、電極反応と電流密度との相関においてもその微視的理解は不十分なままである。この微視的観点からの理解においては第一原理計算等の理論研究の果たす役割が大変大きいものの、このような理論研究がこれまで電極反応をターゲットにすることを避けてきたのには大きな理由がいくつかある：【1】電極反応は電気化学反応であり、反応解析にて電極電位を固定できる計算が必要になる、【2】電極反応の素過程として考えるべき過程があまりにも多い、【3】電極反応の反応場（活性点）は金属・分子・固体電解質からなる高度に複雑なヘテロ接合界面であるため、その反応場の構造そのものが分かっていない、という根本的な問題が存在する。「理由1」に関しては、近年の電子状態計算理論の発展によりいくつかの第一原理計算手法が適用可能になってきている。「理由2」に関しては計算を実行できる状況まで進めば妥当な反応経路の想定と計算手順の適切な設定により確実にクリアできる。一方で、「理由3」に関しては何らかの“妥当そうな構造”を仮定するというのがこれまでの定石であったが、本代表者により電極反応場を「化学的に軟らかい/硬い場」として捉えることによりそれぞれの反応場で起こりうる反応/イオン移動過程の特性が系統的に分類できることが見い出され、複雑で膨大な数のパターンが現れうるヘテロ接合界面をそのまま取り扱うことなく、「化学的に軟らかい/硬い場」の概念のもとにヘテロ接合界面の

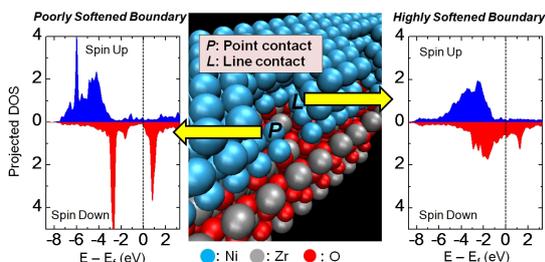


図 1:ヘテロ接合界面モデリングにおける「化学的に軟らかい/硬い場」

モデリング (図 1) が最小の労力で効率的に行えることが可能となっている。

2. 研究の目的

1 で述べた研究開始当初の背景をふまえ、本研究では電子状態計算法としてスタンダードな密度汎関数法に加え密度汎関数法を基盤とした非平衡グリーン関数法を採用し、この「局所反応場モデル」を用いることで電極電位を固定した状態で第一原理計算によるヘテロ接合局所反応場の電極反応解析・イオン輸送解析を実行し、ミクロスコピックなレベルでヘテロ接合界面における電気化学プロセスを明らかにする。さらに、そこから得られる速度論的情報（個々の電気化学プロセスにおける障壁データ）をもとに時間・空間スケールともに大規模な動的モンテカルロ計算 (meso-scale kinetic Monte Carlo (meso-kMC))法による燃料電池システム全体におけるイオンダイナミクスから電流密度を算出することで、ミクロスコピックな視点/モデル設計を保持し、かつ第一原理計算を基盤としたメソスケール燃料電池モデリングを可能にすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究は大きく分けて次の3つのパートから構成されている。

1) ヘテロ接合界面/反応場における電極反応とイオン輸送の経路解析を第一原理計算/非平衡グリーン関数第一原理計算により実行し、それぞれの素過程における活性障壁を決定する

2) 時間・空間スケールともに大規模な動的モンテカルロ計算 (meso-scale kinetic Monte Carlo (meso-kMC))を実行可能にすべく、並列化仕様の meso-kMC プログラムを開発する。

3) 上で求めた電極反応・イオン移動障壁データ等を利用し、燃料電池全体に対するイオンダイナミクスを meso-kMC 法により実行し、電流密度を求める。

meso-kMC 計算では、「硬い/軟らかい反応場・界面」の比率を自由に変えることができ、得られる電流密度と 1) 反応場・界面の化学的性質、2) 拡散層の厚み、3) 非定常拡散過程、等々との相関を明らかにすることで、燃料電池のメソスケールモデリングを可能とする研究体制を整え、より高効率な燃料電池の設計指針を導出する。

4. 研究成果

1) ヘテロ接合界面/反応場における電極反応とイオン輸送の経路解析：研究方法に

沿って、接合界面/反応場を第一原理計算で実行可能なモデルを構築後、想定される反応の各ステップについて反応障壁計算を実行した。具体的ターゲットは、Ni/YSZ 接合界面とした。その結果、燃料水素が酸化されるプロセスにおいて Ni/水素/YSZ の三相界面における反応において、水素スピルオーバーメカニズムが酸素スピルオーバーよりも起こりやすいという結果を得 (図 2)、既存の実験解釈と整合する結果を得た。ここで得られた各反応ステップに対して、どのプロセスが電極電位と強く関連したプロセスであるかを調べるべく、非平衡グリーン関数第一原理計算を用いた誘起電荷補償法を提案し、界面における化学的イベントによって電位がどのように変動するかを調べた。その結果、界面における金属的電子状態は比較的大きく広がっており、特定のプロセスに対して電位依存性が大きいというよりはむしろ、界面で起こるイベントそれぞれが反応の前後で同じ電位を共有するため依存性は小さいと考えるべきであることがわかった。一方、電極側のキャパシターを小さくすれば、個々のプロセスに依存して電位変動が大きくなる、ということも見いだした。よって、電極構造の設計に生かせる指針の一つを得た。

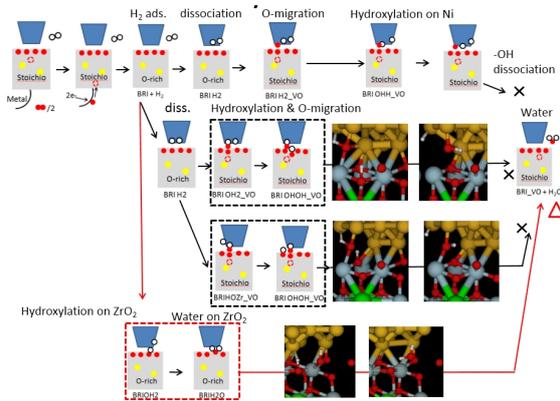


図 2: 点接触ヘテロ接合界面モデルを用いた燃料酸化反応の第一原理解析の概略。左上が始状態で、右端が終状態。始状態から上の経路 (黒) を経由して終状態に至るプロセスが酸素スピルオーバーに対応する。一方、水素スピルオーバーは赤の経路。

2) meso-scale kinetic Monte Carlo (meso-kMC) のプログラム開発と、それによるイオンダイナミクスシミュレーションから電流密度の算出: 本研究における最重要課題は、この meso-kMC による大規模長時間イオンダイナミクスシミュレーションである。

meso-kMC プログラムは特定の材料に限定されたプログラムにならないよう拡張性の高い枠組みで作られているが、ここでも 1 の課題と同様ターゲットは Ni/YSZ である。また、1 で得られた (得られるはずの) 燃料酸化反応の反応経路は多種多様となることが想定されるため、簡単に新しい反応を取り込むことができるようにも工夫されたプログラムである。加えて、実験で得られる 3次元電極実構造を反映した形で電流密度のメソスケールシミュレーションが実行可能となるプログラムになっている。(図 3)

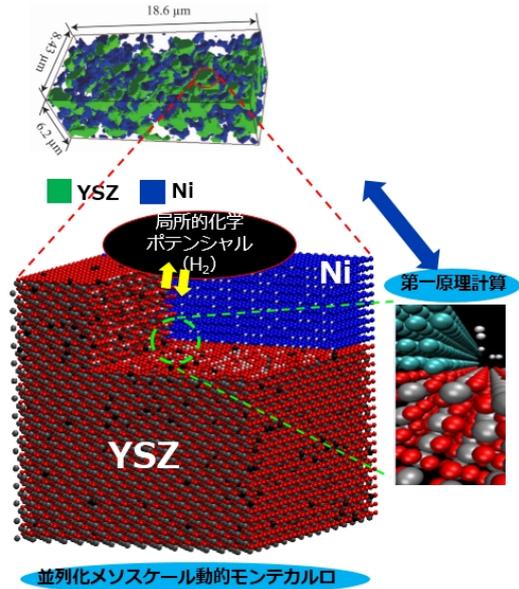


図 3: 並列化動的モンテカルロ法の概略図。FIB-SEM などにより得られる電極サーメット実構造情報 (上図) から、原子レベルの三次元構造体を構築し (下図)、領域分割によって動的モンテカルロ計算を実行する。必要な速度論的情報は第一原理計算から得ておく (右図)。

研究方法にもとづき動的モンテカルロ計算をメソスケールで実行するための並列化動的モンテカルロプログラムのコード開発を行った。その成果として、任意のユニット構造体を三次元的に積み上げ、その巨大構造体に対して発生可能な反応・イオン移動イベントをリストアップし動的モンテカルロ計算が実行できるものとして開発することに成功し、さらにはこの計算プログラムが並列化されて実行されるため、通常の動的モンテカルロ計算では到達しえない時間・空間スケールのダイナミクスを行えるという特徴を

有するものとなった。ただし、この並列化への取り組みは当初想定していたものより大変困難を極め、特に動的モンテカルロアルゴリズムと並列化アルゴリズムに内在する相反するコンセプトが存在することから、並列化を導入する上でアルゴリズムの変更を検討する必要性が生じた。このため、プログラム開発に最終年度の時間のほとんどを割いてしまったため電流密度算出に関してはテストプログラム程度の結果(図4)のみが得られたという状況であるが、当初の目的である並列化大規模動的モンテカルロ計算プログラムの開発と実行にまで到達したという点において十分な成果が得られたと言える。このメソスケール動的モンテカルロシミュレーションプログラムの有効性は、燃料電池研究はもちろんさらに多方面における適用が想定できここでの成果は大変大きいものと言える。

**還元雰囲気($P_{O_2}=10^{-22}$ atm)における
交換電流密度(+Z方向)**

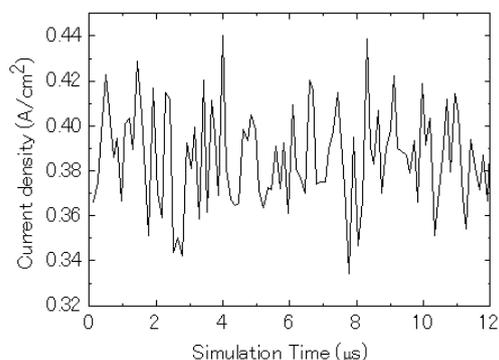


図4：還元雰囲気における Z 方向の交換電流密度の時間変。計算に用いた SOFC 燃料極三次元構造モデルは図3にて示したものとした。なお、交換電流であるがゆえ、-Z 方向の電流値は上図のものと同じ大きさの電流値となる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

① S. Kasamatsu, T. Tada, and S. Watanabe, Solid State Ionics, 査読有、226, 2012, 62-70
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2012.08.009>

② S. Kasamatsu, T. Tada, and S. Watanabe,

e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 査読有、8, 2010, 93-100
<http://dx.doi.org/10.1380/ejsnt.2010.93>

[学会発表] (計 23 件)

① T. Tada, First principles calculations of fuel oxidation reactions at the triple phase boundary in Solid Oxide Fuel Cells, SNU-UT Workshop on Defect Chemical Nature of Advanced Materials (招待講演), 2012 年 3 月 29, University of Tokyo, Japan

② T. Tada and S. Watanabe, Nanoscale and multiscale simulations on ion motion and chemical reactions in SOFC, SNU-UT Workshop on Defect Chemical Nature of 244th American Chemical Society National Meeting (招待講演)、2012 年 08 月 19 日 Philadelphia, U.S.A.

③ T. Tada and S. Watanabe, First principles calculations of the chemical reactions at the triple phase boundary in Solid Oxide Fuel Cells, BIT's 2nd Annual Congress of Nanoscience and Nanotechnology 2012 (招待講演) 2012 年 10 月 26 日, Qingdao, China

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

多田 朋史 (TADA TOMOFUMI)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：40376512