

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：34504

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13740

研究課題名(和文) 表面拡散を含む流体反応連成による三相界面マルチスケール解析

研究課題名(英文) Multi-scale Analysis near Triple-Phase Boundary Combined with Fluid Dynamics, Kinetics, and Surface Diffusion

研究代表者

小倉 鉄平 (OGURA, Teppei)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：90552000

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、実験的に測定が困難な表面化学種の拡散係数を、従来の分子動力学法による計算ではなく、量子化学計算と遷移状態理論に基づく理論的な算出結果を元に簡便に予測する手法を確立した。さらに得られた拡散係数を用いて、気相対流拡散・表面拡散・吸着脱離・表面反応・電荷移動を全て考慮した、精度の高い三相界面マルチスケール解析を行い、物質輸送と反応が複雑に絡み合う三相界面特有の現象を解明する足掛かりを得ることができた。

研究成果の概要(英文)：We have established a new method to simply estimate surface diffusion coefficients which is difficult to measure in experiments. The method is based not on the conventional molecular dynamics calculations, but on the approximation from density functional theory and transition state theory. We have also performed sophisticated multi-scale analysis including all of convective gas diffusion, surface diffusion, adsorption, desorption, surface reaction and charge transfer. The analysis can help us to clarify specific phenomenon near triple-phase boundary where mass transport and reaction are complicated.

研究分野：計算化学

キーワード：マルチスケール 三相界面 表面拡散 燃料電池 量子化学計算 遷移状態理論

### 1. 研究開始当初の背景

現在、工業的に広く使われている触媒や電極の多くは、空孔・触媒・担体もしくは電解質から構成される三相界面を持っている。炭化水素改質触媒では三相界面から炭素が析出・成長し触媒劣化を引き起こすと言われており、燃料電池では三相界面において電荷移動反応が起きる。三相界面は局所的な構造であり、三相界面へもしくは三相界面からの物質輸送、すなわち劣化における炭素原子の拡散や電荷移動における反応・生成化学種の拡散は、触媒・電池性能を決める重要な要素である。反応や表面拡散のようなマイクロレベルな現象と劣化・電池特性といったマクロな現象の相関を考えるには、マルチスケール解析は有効な手段の一つである。しかし、総括反応を組み込んだ気相の拡散対流方程式を解く流体反応連成解析はよく行われているものの、表面拡散まで考慮した解析は少ない。

我々は近年、表面拡散を考慮した固体酸化物形燃料電池 (SOFC) 三相界面における反応シミュレータの開発を実施しており、重要な表面化学種の拡散係数は燃料電池特性に大きな影響を与えることを見出した。しかし、反応中間体である表面化学種の拡散係数は実験的測定が難しく、拡散係数の精度不足もしくはデータそのものの欠落が精度の高い解析の妨げになっていることから、本研究課題を開始するに至った。

### 2. 研究の目的

本研究では、実験的に測定が困難な表面化学種の拡散係数を、量子化学計算等を用いて理論的に算出する手法を確立する。さらに得られた拡散係数を用いて、気相対流拡散・表面拡散・吸着脱離・表面反応・電荷移動を全て考慮した、精度の高い三相界面マルチスケール解析を行い、物質輸送と反応が複雑に絡み合う三相界面特有の現象解明を目指す。

### 3. 研究の方法

研究初年度である平成 28 年度は、表面化学種の表面拡散係数の理論的算出手法を確立するため、下記の(1)~(3)を実施した。

- (1) 分子動力学法による Ni 表面の炭化水素系化学種の表面拡散係数の算出
- (2) 量子化学計算による Ni 表面の炭化水素系化学種の拡散遷移状態の探索、振動解析
- (3) 遷移状態理論の応用による表面拡散係数の算出手法の確立

最終年度となる平成 29 年度は、前年に得られた拡散係数を用いて、表面拡散を含む高精度マルチスケール解析を行うため、主に下記の(4)~(6)を実施した。

- (4) 水素を燃料とした三相界面反応シミュレータのメタン燃料への拡張
- (5) (3) で得られた拡散係数の組み込み、反応シミュレータへの対流拡散項の追加
- (6) 反応シミュレータを用いた高精度マルチスケール解析

### 4. 研究成果

(1) 研究対象とする三相界面については、SOFC 燃料極においてメタンを燃料とした系を考えた。まず、比較の対象として、従来の方法である分子動力学計算を行い、速度の自己相関係数より拡散定数を算出した。分子動力学計算には FORCITE-PLUS (ダッソー・システムズ・パイオピア社) を用いた。文献もしくは量子化学計算結果を元に Ni, C, H, O の 4 元素系のポテンシャルを準備し、 $10 \times 10 \times 10$  の Ni 原子からなる Ni (111) 面スラブモデルを作成し、その上にメタン燃料系で生成する炭化水素系化学種を吸着させたモデルを使用した。温度を変えてシミュレーションを行い、拡散係数の温度依存性を活性化エネルギーと Pre-exponential Factor に分けて算出した。図 1 に、結果の一例として炭素原子の拡散係数の温度依存性を示す。

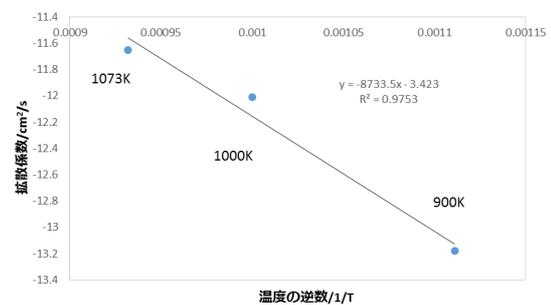


図 1 分子動力学計算により算出した炭素原子の表面拡散係数の温度依存性

(2) 新規な表面拡散係数の算出に向けて、量子化学計算により、上述の炭化水素系化学種の Ni (111) 面における吸着構造及び拡散遷移状態の構造最適化を行った。量子化学計算には、平面波・擬ポテンシャル法による DFT ソフトウェア CASTEP (ダッソー・システムズ・パイオピア社) を用いた。表面には複数のサイトが考えられるが、エネルギーを比較し、最も安定なサイトへの吸着およびそこから隣のサイトへの拡散を考えた。更に、得られた構造における振動解析を行い、遷移状態については負の振動数を持つ一次の鞍点であることを確認した。

(3) (2) の振動解析により得られた振動数から、始状態である吸着構造及び拡散遷移状態それぞれに対して、調和振動子近似により分配関数を算出した。遷移状態理論においては、反応座標を除いた始状態と拡散遷移状態の分配関数の比を用いて、速度定数の Pre-exponential Factor を算出することが出来る。まずは、同様に Pre-exponential Factor を算出し、(1) で求めた表面拡散における Pre-exponential Factor や文献値と比較した。量子化学計算で得られた基準振動数を用いて求めたそれぞれの化学種の拡散係数の定数項  $D_0$  と活性化エネルギー  $E_a$ 、及び 1073K の拡散係数  $D(T=1073 \text{ K})$  を表 1 に示す。

表1.  $D_0$  と  $E_a$  及び 1073K の  $D$

	$D_0$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$E_a$ (kcal/mol)	$D(T=1073\text{K})$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
H	$9.64 \times 10^{-4}$	3.8	$1.62 \times 10^{-4}$
C	$7.88 \times 10^{-4}$	11.2	$4.10 \times 10^{-6}$
O	$5.66 \times 10^{-4}$	11.6	$2.48 \times 10^{-6}$
CO	$1.44 \times 10^{-4}$	2.4	$4.71 \times 10^{-5}$

活性化エネルギーの影響から、拡散係数は 1073 K で  $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  と化学種によってばらつきがあることが分かる。結果の検証のため、炭素原子の拡散係数を MD 計算で算出した所、1073 K では  $9.10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  であった。量子化学計算による結果の方が 1/2 程度小さいが、妥当な値が得られていると考えられる。調和振動子近似を用いて  $E_a$  と質量から反応座標に対応する基準振動数  $\nu_{FT}$  を見積もり、他の振動数は変化しないと近似した以下の式を用いて求めた値は 2 倍以内の誤差に収まった。

$$k \approx \frac{3RT}{N_A h q_{FT}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

(4) 既に、水素を燃料とした SOFC 三相界面反応シミュレータは in-house コードにて開発済みである。そこで、本シミュレータをメタン燃料に拡張するため、メタンの Ni 表面における素反応、及び CO の三相界面における電荷移動反応を追加した。メタンの反応機構は、応募者らが量子化学計算を元に構築したメタン水蒸気改質の反応機構を用い、CO の三相界面における電荷移動反応については文献値を使用した。化学種の追加に伴い支配方程式の数が増えるため、適宜必要な部分のコードの改良を行い、最終的にメタンを燃料とした場合に対して、図 2 に示すようなパターン電極における過電圧と電流密度の関係性を得た。

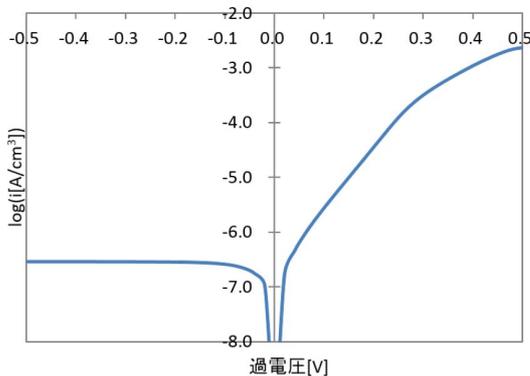


図 2 メタンを燃料とした場合の電流電圧特性

(5) (3) で得られた Ni 表面における炭化水素系化学種の表面拡散係数を反応シミュレータに追加し、表面拡散を含む流体反応連成

による三相界面反応解析が出来るようにした。更に、既存の反応シミュレータには、気相における対流拡散項が含まれていない(気相は均一と仮定している)ため、対流拡散項を追加し、気相における化学種の濃度分布も考慮できるように改良した。気相の拡散係数については、十分に精度の高い値が実験的に測定されているため、文献から引用した。これらの改良により、気相対流拡散・表面拡散・吸着脱離・表面反応・電荷移動を全て考慮した、精度の高い三相界面シミュレータが完成した。

(6) (5) で得られた三相界面シミュレータを用いて、高精度なマルチスケール解析を行った。具体的には、メタンを燃料とした場合の三相界面近傍の気相化学種の濃度分布及び各表面化学種の被覆率分布や、図 2 に示したような電流・電圧特性、更に図 3 に示すような拡散も含めた感度解析などを行った。本課題の主眼である表面拡散について着目すると、化学種 1 (YSZ 表面酸素原子) と化学種 16 (Ni 表面酸素原子) の表面拡散の感度が高く、これらの表面拡散が三相界面で重要な役割を果たしている事が分かる。これは反応 3 (酸素の YSZ から Ni へのスピルオーバー) が現反応機構では主要な電荷移動反応となっており、生成した Ni 表面酸素原子が Ni 表面で水素原子もしくは炭素原子と反応して消費される反応 13 および 14 の感度が高いことから、上述化学種の表面拡散の重要性が裏付けられる。

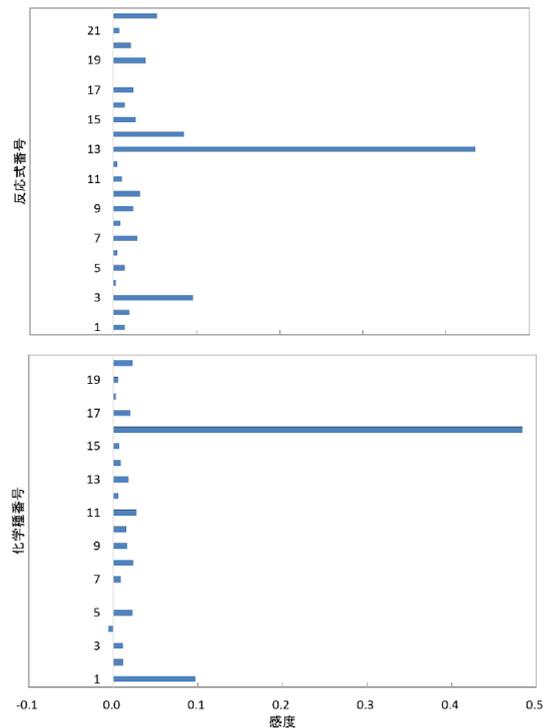


図 3 過電圧 0.2V における各表面反応速度定数(上図)および表面拡散係数(下図)の感度解析

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計3件)

荒谷 壮人, 田淵 貴久, 小倉 鉄平,  
「メタン利用 SOFC における三相界面近傍  
での反応計算解析」,  
第 121 回触媒討論会, 2018 年.

Teppei Ogura,  
"Computational Analysis Combined with  
Fluid Dynamics and Kinetics for SOFC  
Fueled by Methane,"  
BIT's 7th Annual World Congress of  
Nano Science & Technology  
(Nano-S&T-2017), 2017 年 (招待講演).

田川 雄一, 若松 勝洋, 小倉 鉄平,  
「Ni(111)表面における吸着種の拡散係数  
の量子化学計算による算出」,  
第 119 回触媒討論会, 2017 年.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

〔その他〕

研究者データベース

<http://researchers.kwansei.ac.jp/view?l=ja&u=200000108>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

小倉 鉄平 (OGURA, Tepei)  
関西学院大学・理工学部・准教授  
研究者番号: 9 0 5 5 2 0 0 0