

理論計算による酸素透過性ペロブスカイト酸化物の電子・イオン混合輸送メカニズム解明

研究代表者 名古屋工業大学 大学院工学研究科 教授 中山将伸

1. 研究背景

酸素透過性セラミックスは全固体酸化物燃料電池 (SOFC) における空気極材料としての利用が期待されており、これまでに多くの基礎・応用研究がなされてきた。SOFC は燃料電池の中でも作動温度域が 800 ~ 1000 °C となり高温であり、そのため単体での発電効率が高く、定置発電システムとして注目されている。しかし、SOFC はその作動温度の高さから以下のような材料選択性に関わるデメリットを有している。一つはデバイスの周辺材料が高い耐熱性・耐熱衝撃性を持ち、高温で強度を維持できるものに限られる点、もう一つはセル内部の電極/電解質界面において反応が生じないような材料の選択が必要になる点である。これらの問題を解消するため、SOFC 作動温度域の低温化が望まれている。600 ~ 700 °C という温度域で作動する SOFC は中温作動型固体酸化物形燃料電池 (Intermediate Temperature SOFC : IT-SOFC) と呼ばれており、以上のような背景から IT-SOFC に関する研究が進められている。

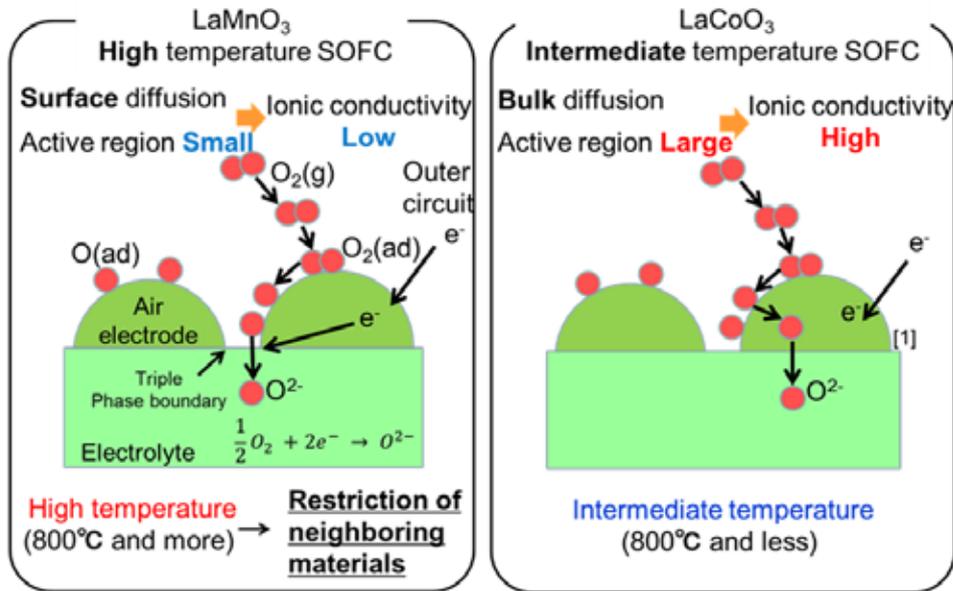


図1 空気極における $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ 反応の反応素過程モデル
(左) LaMnO₃型電極の場合 (右) LaCoO₃型電極の場合
詳細は本文に記載

Fleig.らは、SOFC を低温で作動させた場合、空気極における反応が律速になると報告している[1]。空気極では酸素分子が解離し電子を外部回路から受け取って酸化物イオンに

なる酸化還元反応過程が進行する。従来空気極材料として利用されてきた LaMnO_3 型ペロブスカイトでは図 1 (左) に示すように、電極粒子表面での酸素分子解離吸着が発生し、空気極、固体電解質、(気相) が接する三相界面 (Triple Phase Boundary: TPB) という限られた領域で $\text{O}_2 + 4e^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ の電荷移動反応が進行するため、速度論的に不利と考えられてきた。また、実際に高温下 (800°C 以上) での動作が前提であった。一方、近年注目されているペロブスカイト型 LaCoO_3 をベースとする材料では、図 1 (右) に示すように、解離した酸素が電極中の電子と結合し酸化物イオンとなって電極内部を拡散することができるため (従って LaCoO_3 は電子とイオンの混合伝導性を示す)、反応場は TPB に限ることはなくなったことから速度論的に有利であり、実際に 800°C 以下での燃料電池動作も確認されている。

このように空気極性能について本質的な改善があったにもかかわらず、未だ空気極は反応律速に影響を及ぼしていると考えられており、更なる改善が求められている。現象論的にはペロブスカイト型構造の組成制御が広く試みられており、La サイトに Sr, Co サイトに Fe をドーピングし、更に熱膨張率を固体電解質材料とフィットするために $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF6428) などの複雑組成が代表的な実用材料として提案されている[2]。図 2 は LSCF6428 の結晶構造を示している。

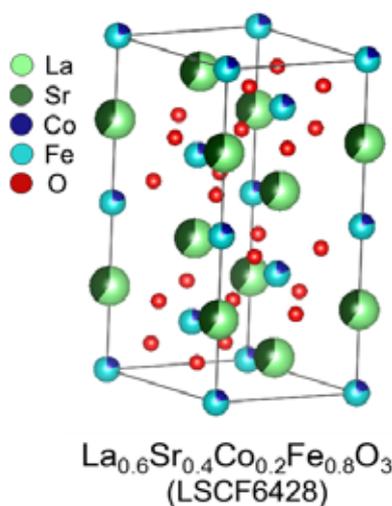


図 2 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ の結晶構造 (六方晶)
(酸素の一部が空孔となることでイオン伝導性を示す)

LSCF 電極を用いた定置型 SOFC は家庭利用に販売されたこともあるが、環境問題にインパクトを与えるような本格的普及のためには、更なる空気極材料の性能向上が必要である。しかし図 1 に示したように反応過程は複雑であり、個々の素過程に対する定量的な評価は根本的な課題解決のために必要である。そこで本研究では、主として第一原理計算を用いて LaCoO_3 およびそのカチオン置換化合物に対して電子構造的観点から空気極の燃料

電池特性について調査した。実験的手法による計算データの検証も一部実施した。特に既往の第一原理計算における研究では、後述するように電子間相互作用に一般化勾配近似 (GGA) を用いた報告が大半であるが、本研究では遷移金属における局在電子としての振る舞いが空気極反応に重要であると考え、ハバードのオンサイト・クーロン相互作用を加味した GGA+U 法により計算を行った[3]。また、バルクにおけるイオンの拡散だけでなく表面における反応律速についてもあわせて検討した。

2. 研究方法

本研究では主にモデル材料としてペロブスカイト型 LaCoO_3 および実用に供せられているカチオン置換体 (例: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$) に対して計算および実験を行った。

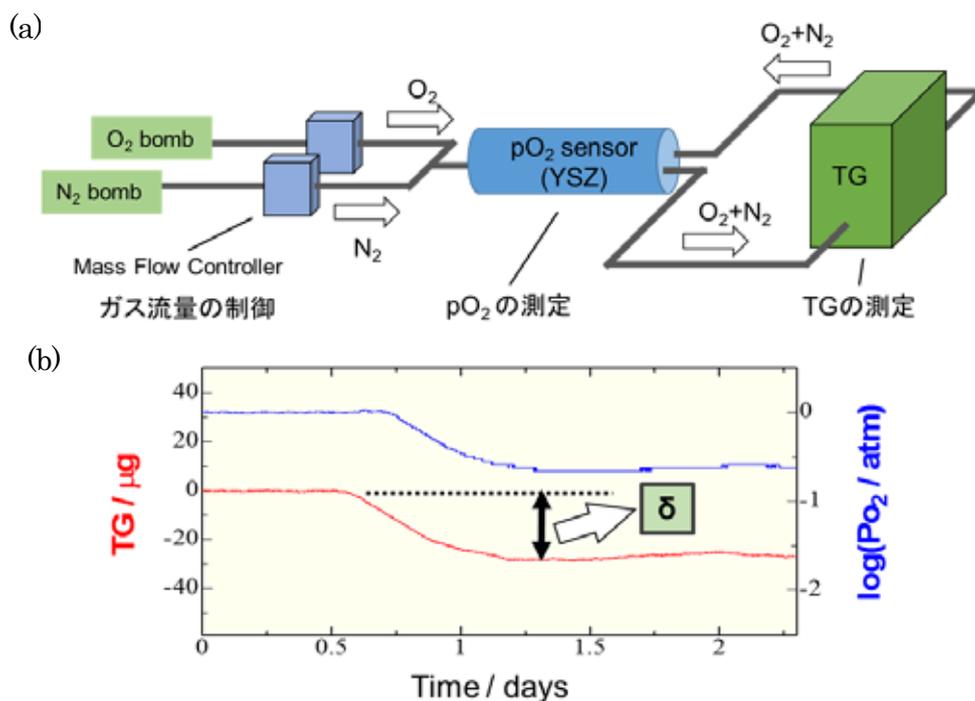


図3 (a) 装置概要：質量フローコントローラーで混合ガスを精製し、後続のジルコニアセンサーで酸素分圧を測定した後に、TG測定を実施する。
(b)は測定例であり、約0.5日後に酸素分圧を減少させたときのTG指示値の変化を図示している。一定値に安定したときの差から酸素欠陥量を導出している。

サンプルの合成は出発原料として La_2O_3 と SrCO_3 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 を用い、化学量論組成となるようそれぞれ秤量し、メノウ乳鉢で混合した。なお、 La_2O_3 は吸湿性が高いためあらかじめ 1000°C で1時間乾燥させたものを用いた。その後エタノールを溶媒として用いた湿式ボールミルで試料の混合を行い、乾燥させた。一軸加圧成形機でペレット化した後、 800°C で5時間仮焼した。冷却後再び湿式ボールミル、乾燥、ペレット化を行い、 1300°C

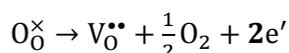
°Cで6時間本焼した。得られたサンプルに対して、混合ガスまたはジルコニア酸素ポンプで酸素分圧を制御した条件下で熱天秤測定を実施し、欠陥生成反応の温度・酸素分圧依存性を検証した。図3(a)に実験装置の概略を、(b)に測定例を示す。

本研究の第一原理計算は、密度汎関数法 (DFT) に基づくプログラム Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)[4]を用いて、PAW法により行った。平面波の基底関数のカットオフエネルギーは全て 500 eV とした。計算の入力パラメーターの初期構造には結晶構造データベース Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)を参照している。例えば組成 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ で表される物質については、六方晶 $R\bar{3}c$ 構造を参照した。また比較のため、立方晶 $Pm\bar{3}m$ 構造についてもあわせて計算対象としている。同一結晶学サイトに二種類以上のイオン (または空孔) が占有するケースに対応するため、超構造セル (約 100~200 原子になるようにサイズを調整) を作成して計算を行った。必要に応じて遺伝的アルゴリズムの適用も実施した。電子交換相互作用の近似については、非局在電子を仮定する場合は GGA 法、局在電子を仮定する場合には GGA+U 法を適用した。オンサイト・クーロン相互作用による U 値は後周期元素である Co および Fe に対して 5 eV とした。その他の事例については、線形応答理論による U 値の決定法[5]や参考文献[6]等を参照した。局在電子を仮定する場合には、電子やホール配列自由度が発生するため、入力構造パラメーターの僅かな差異により一義的な構造緩和結果を得ることが困難になる。そこで、本研究では Ramping 法[7]を用いることで、ヒューリスティックに電子・ホールの配列を決定した。

LaCoO_3 および関連材料の表面構造計算については、三方晶 $R\bar{3}c$ 基準の結晶面 $\{100\}, \{110\}, \{1-10\}$ に対応する表面(スラブ)モデル(100 原子程度)を構築した。 LaCoO_3 は酸素不定比性を示すため、非化学量論組成の表面を考慮して、各表面エネルギーを第一原理計算により算出した。そして最安定粒子形態(Wulff Shape)を求めた。

3. 結果と考察

酸素空孔は主たるペロブスカイト型酸素透過材料における主たるイオン伝導キャリアであることが知られている。従って酸素空孔の生成量を考察することで格子内イオン拡散の評価が可能である。 LaCoO_3 および LSCF6428 どちらのケースでも酸素空孔生成に対して Co が還元する (電子ドーピング) ような電荷補償機構 (後述) が考えられる。一方、LSCF6428 では La^{3+} サイトへの Sr^{2+} のドーピングによる電荷補償の結果により酸素空孔が発生する外因性欠陥モデルも考えられる。外因性欠陥生成が前者に影響を及ぼさないと単純化した場合、どちらのペロブスカイト型材料における酸素空孔生成反応は、Kröger-Vink の表記法を用いると、



で示すことができる。従って、欠陥平衡とボルツマン因子を考慮すると、

$$\frac{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}[e']^2}{[O_{\text{O}}^{\times}]} = \exp\left(-\frac{E_V}{k_B T}\right)$$

と表すことができる。ここで E_V は欠陥生成エネルギーを示す。

図 4 は合成した(a) LaCoO_3 および(b) LSCF6428 材料に対して酸素分圧制御下で熱重量測定を行った結果である。例として 800°C で測定した結果を示している。関係式より空孔濃度に対して酸素分圧の $1/6$ 乗が比例関係になることが示唆されるが、実験的にも当該の関係が確認された。この結果を式に当てはめることで欠陥生成エネルギーは LaCoO_3 および LSCF6428 でそれぞれ 1.6eV および 1.2eV になることが確認された。この結果は 700K - 800K の温度域でほぼ一定になることを確認している。

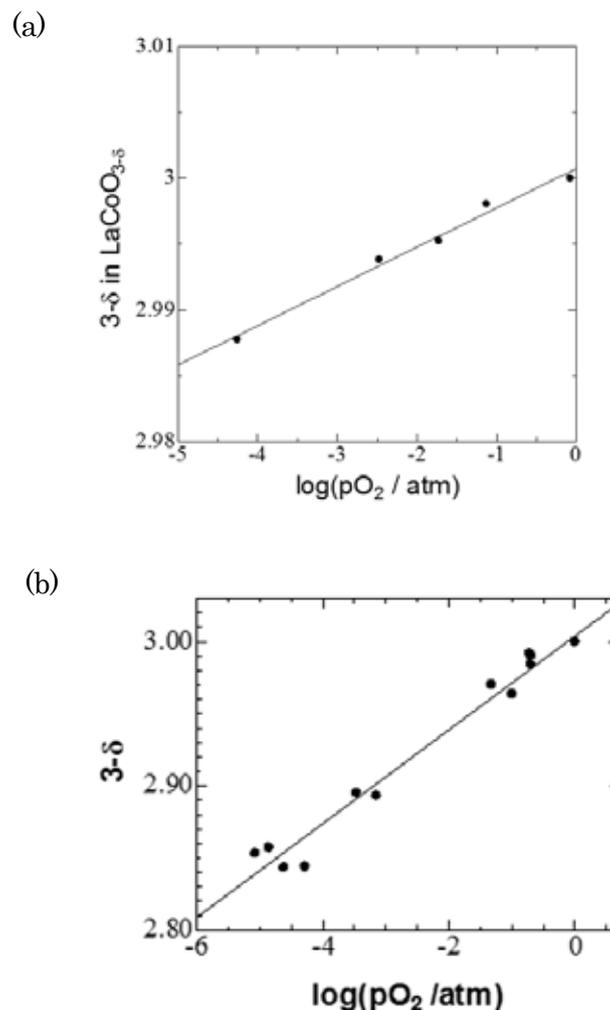


図 4 (a) LaCoO_3 および(b) LSCF6428 の熱重量測定結果

(酸素分圧と欠陥生成量の関係から欠陥生成エネルギーが 1.2eV 程度であることを確認した。なお図は 800K における結果である)

一方、第一原理計算により酸素空孔生成エネルギーの計算を GGA 法および GGA+U 法でそれぞれ実施した。なお、LSCF6428 はカチオンの配置自由度より 50 種以上の多数のイオンの配列モデルを考慮し検証した。また酸素分子のエネルギーについては Wang らの方法を参考に実験値（比熱測定結果）を利用することで 800 K 0.2atm のエネルギーに変換した。

LaCoO₃ においては、GGA 法で 2.47eV、GGA+U 法で 1.52eV と大きく値が異なる結果となった。実験値(1.6eV)と比較した場合、GGA+U 法がよい一致を示している。また、LSCF6428 においては、GGA 法による欠陥生成エネルギーが 2.7-3.1eV の範囲で分布したのに対し、GGA+U 法では 1.2-2.0eV の範囲で分布することが明らかとなった。このうち酸素空孔生成エネルギーは安定な生成ルートを選択すると考えられるので、実験値(1.2eV)と比較した場合、GGA+U 法(1.2eV)とよい一致を示すことが示唆された。

以上の実験・計算結果から LaCoO₃、LSCF6428 いずれにおいても GGA 法は実験値を再現できない一方、GGA+U 法は実験値により一致を示すことが明らかとなった。GGA+U 法ではオンサイト・クーロン相互作用を導入しているため、局在電子の振るまいを再現することができる。従って、酸素空孔生成過程においては遷移金属で生起する局在電子の関与が重要であることがわかる。具体的には生成した酸素空孔の相対電荷(+2 価)を局所中和することで空孔生成を安定化させるものと考えられる。以上から、イオン伝導に必須の酸素空孔生成の観点では、遷移金属上に生起する局在電子との相互作用が 1eV 以上の結合エネルギー安定化を実現していることが明らかになった。また、これまでの第一原理計算による報告はほぼ GGA 法の結果に限られており[8-10]、今後は局在電子を仮定した計算法による研究指針を提案することができた。

冒頭に述べたように、空気極での酸化物イオンの生成過程は、表面での電荷移動反応が律速になるという報告がある。本研究では、上述の局在電子の知見をもとに LaCoO₃ および Sr ドープした LaCoO₃ における表面構造について、第一原理計算により検討を行った。

表 1 に LaCoO₃ の各結晶面に対する表面エネルギー γ の計算結果を示す。なお表 1 に示した結果は化学量論組成のモデルの結果に限定している。得られた結果より酸素末端の{110}面が最も安定であった。一方、もっとも不安定な表面は Co 末端の{111}面であり、CoO₆ 八面体を維持している表面構造ほど安定であることが分かった。

酸素の不定比性を考慮した (La:Co 比は一定) 表面モデルも加えて計算を行った。このときの表面エネルギー γ は、

$$\gamma = \frac{(E_{slab} + N_O \mu_O) - E_{bulk}}{2S}$$

で表記することができる。ここで E_{slab} , E_{bulk} はスラブモデルとバルクモデルのエネルギーを示しており、 N_O および μ_O は過不足の酸素モル数と酸素の化学ポテンシャルを示す。また S は表面の表面積を示すものとする。

さらに酸素の化学ポテンシャルは以下の式により酸素分圧と温度の関数で示すことが可

能である。

$$\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}_2}^* / 2 + k_B T \ln P_{\text{O}_2}$$

以上の式を総合して、各結晶面の表面エネルギーをプロットしたものが図 5 になる（酸素分圧は 0.2 atm として固定）。化学量論組成に対して低温では酸素過剰な表面が、高温では酸素不足の表面が生成することが明らかとなった。

表 1 LaCoO₃の各結晶面に対する表面エネルギーの計算結果

結晶面	終端層	表面エネルギー γ [eV/Å ²]
{100}	LaO ₃	0.077
{110}	LaO	0.068
{111}	Co	0.128
{1-10}	O	0.050
{1-11}	LaCoO ₃	0.072

図 6 は図 5 の結果に対応して計算された Wulff 理論[11]に基づく安定結晶外形の変化を示している。主たる結晶面は{110}面と{1-10}面であり、温度上昇に伴い{1-10}面の割合が増えていくことがわかった。IT-SOFC として利用される 800°C以下での領域では、今回の計算結果によると結晶外表面は基本的に酸素過剰組成になる。これは、大気中の酸素が吸着解離するプロセスにおいては表面に酸素空孔サイトが減少するため、速度論的に不利になると考えられる。詳細な構造解析を行った結果、{1-10}面は表面に CoO₅ ピラミッドが形成するため多数の O 空孔サイトが形成しているが、{110}面では全ての Co は八面体配位を構成するため酸素空孔サイトがないことがわかった。このことから{1-10}面の表面エネルギーが安定になるほど反応速度論的に有利な表面が優勢的に形成されると考えられる。

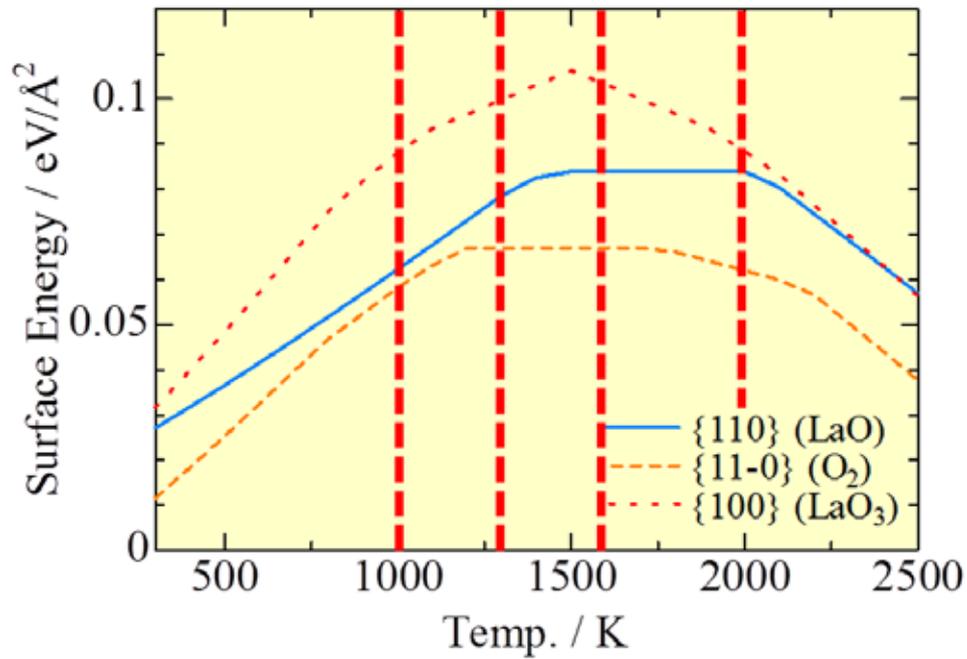


図5 各結晶面の表面エネルギーの温度依存性

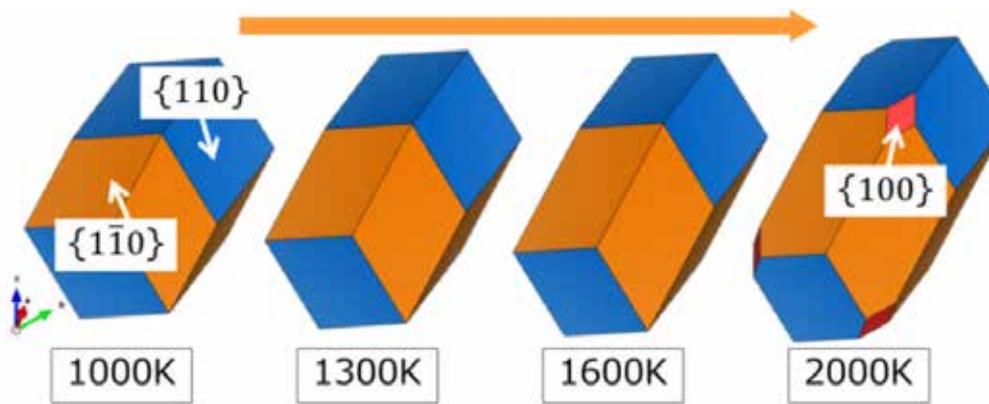


図6 図5の結果から導出された結晶外形図の温度依存性

以上の知見をもとに、これまで経験的に IT-SOFC 特性向上に有利であるとされてきた Sr ドープの効果について検討した。表面スラブモデルに対して Sr を La サイトに置換したところ、{110}および{1-10}のどちらのモデルにおいても表面第一層で最安定（他の層に対して 0.15 eV/Sr 以上安定化）になることが確認された。このことから Sr ドープを行うことで表面の特性に大きく影響を与えることが示唆された。さらに Sr ドープの有無により酸素の吸着解離エネルギーの影響について検討した結果を図7に示す。吸着解離エネルギーは前述したように{1-10}では酸素空孔サイトが表面上に存在するため低くなっている。

結果からは、Sr ドープをすることで 0.15 eV 程度低下することが明らかになった。このことから、表面でのイオン交換速度向上が説明できた。

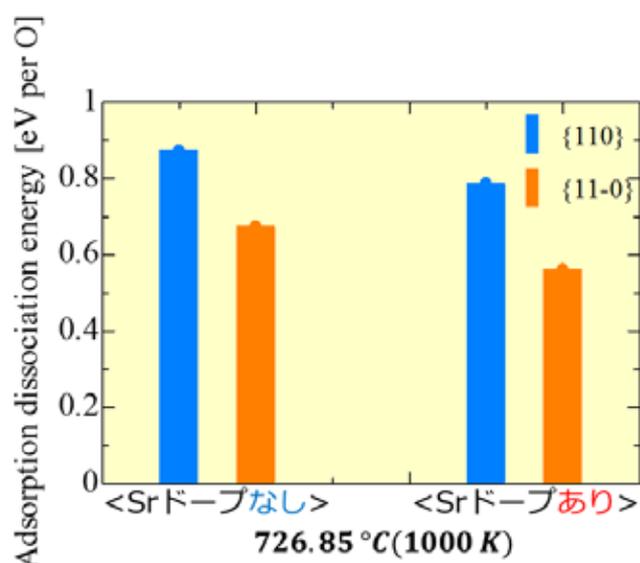


図 7 Sr ドープの有無による酸素の吸着解離エネルギーの計算結果

4. 結論

IT-SOFC 材料として期待される LaCoO_3 およびその派生材料について、燃料電池特性を最適化する観点から反応機構を第一原理計算で検討した。これまでも同様に第一原理計算による研究成果が報告されているが、多くは GGA 法による成果であった。本研究では局在電子の効果を考慮した GGA+U 法を適用して、酸素空孔生成エネルギーとの比較を実験値と比較しながら議論した。その結果、GGA/GGA+U 法では 1eV 近くの大きな空孔生成エネルギーの差が示唆され、実験結果に対して GGA+U 法の計算結果で非常によい一致を示すことが明らかにされた。これは局在電子が生成した酸素空孔の電荷を局所中和するためであると考えられる。このように電子と酸化物イオン（空孔）は強い結合で結ばれ相互作用しながら伝導や反応をしていることが示唆された。

以上の知見をもとに表面における酸素交換反応の検討を行ったところ、以下の知見を今回初めて得ることができた。

- 1) LaCoO_3 型材料では広い温度領域で {110}, {11-0} 表面が安定である。
- 2) SOFC 作動環境 ($P(\text{O}_2)=0.2 \text{ atm}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$) では、{11-0} の表面活性が高いことが示唆される。
- 3) Sr 置換によって、酸素欠損のある表面が安定化し活性の高い {11-0} 面積割合が増加する。また活性化自体も上昇する。

これらの知見は、これまで経験的に組成最適化が行われてきた IT-SOFC 空気極材料に

対して、材料設計指針を与えるものとして期待される。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成により実施された。また本研究の遂行にあたって名古屋工業大学学生の中村友昭氏、西井克弥氏、渡邊健太郎氏には多大なる協力を得た。関係各位に深く感謝する。

引用文献

- [1] J. Fleig, *J. Power Sources*, 105, 228-238 (2002)
- [2] J. Elshof et al., *Appl. Catal. A: Gen.* 130, 195 (1995)
- [3] Nakayama et al. *PCCP*, 14, 6079-6084 (2012)
- [4] G. Kresse et al. *Phys. Rev. B*, 54:11169, (1996).
- [5] M. Cococcioni et al.. *Phys. Rev.B* 71, 035105 (2005)
- [6] Jain et al. *Phys. Rev. B*, 84, 045115 (2011)
- [7] Meredig et al. *Phys. Rev. B* 82, 195128 (2010)
- [8] R. Merkle et al. *J. Electrochem. Soc.* 159, 2, B219-B226(2012)
- [9] M. M. Kukulja et al. *J. Phys. Chem. C*, 116, 35, 18605-18611(2012)
- [10] Mastrikov et a., *PCCP*, 15, 3, 911-918(2013)
- [11] G. Wulff, et al., *Z. Kristallogr. Mineral.* 34, 449-530 (1901)