

2P131

固体酸化物形燃料電池の高性能化・高耐久化に向けた 計算化学的アプローチ

(九大稻盛セ)

○小倉鉄平・中尾和英・本山雅孝・石元孝佳・古山通久

【序論】

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、複合システム化により 60%を大きく超える発電効率が期待できる究極のエネルギー変換技術であり、水素だけでなく炭化水素系ガス、石炭ガス、バイオガスなどの多様な燃料種が想定可能な“フレキシブルな燃料電池”である。しかし、実燃料ガスには付臭剤などの硫黄系化合物を始めとするアンモニア、塩素、シリコン系化合物といった不純物成分が含まれていることが多い。これらの微量成分がセルスタックに混入した場合、SOFC 発電特性の低下や劣化を引き起こし耐久性を左右することが知られている。例えば硫化水素が SOFC 燃料極に混入した場合には、電圧の低下だけでなく炭素析出、Ni のシタリングや酸化の促進といった複合的な被毒効果を含む非常に複雑な挙動を示す[1]。SOFC 実用化のためにはこのような複雑な不純物被毒による劣化機構の化学的解明が必要であり、実験だけでなく計算化学的手法を用いた原子・分子レベルでの解析が有効な手段となる。例えば、Wang らによって混入した硫化水素は Ni 表面で速やかに解離し、硫黄原子となって表面を覆う事が報告されており[2]、また Galea らは表面硫黄被覆率の上昇に伴い水素解離の活性化エネルギーが上昇するという結果を示した[3]。しかし硫化水素の複合被毒効果を解明するには、更に Ni のシタリングや酸化への硫黄原子の影響や、他の燃料種、特に炭素系化合物の反応に関する吸着硫黄の影響などに関する解析が必要である。本発表では、このような硫黄被毒解析を始めとする、固体酸化物形燃料電池の高性能化・高耐久化に向けた量子化学計算を主体とする計算化学的アプローチ及びその結果について報告する。

【方法】

硫黄被毒解析については、エネルギー計算には平面波基底関数系-擬ポテンシャル法に基づいた密度汎関数法(DFT)計算ソフト CASTEP [4]を用いた。交換相互作用は PBE を用いて見積もり、3 層(下 1 層は固定)、2x2 もしくは 3x3 Ni(111)もしくは (100)表面スラブモデルを使用した。カットオフエネルギー値は 400 eV とし、(4,4,1) k 点でサンプリングを行った。遷移状態探索には LST/QST 法、もしくは初期構造周辺の Hessian 算出を利用した独自アルゴリズムを用いた。さらに、得られた量子化学計算結果から素反応速度定数の硫黄被覆率依存性を算出し、既に構築してある被毒無し条件における Ni(111)表面でのメタン改質反応機構[5]に追加することで、硫黄被毒条件化での SOFC 反応機構を新たに構築した。連続槽型反応器を仮定して典型的 SOFC 運転条件における反応シミュレーションを行った。

【結果】

本稿では炭化水素改質反応に関する硫黄の影響に関する主な解析結果を示す。H, C, O から成る種々の表面化学種を考慮し、硫黄原子との共吸着構造の最適化を行った。どの化学種においても硫黄原子との反発による結合エネルギーの減少が見られ、 CH_3^* などの一部の化学種は安定サイトが変化した。Ni(111)表面における主要なメタン改質反応経路における各反応エネルギー、及びその表面硫黄被覆率による変化を計算した所、特にメタンの解離吸着反応エネルギーが大きく増加した。被覆率 0.0 から 0.5 の変化におけるエネルギー上昇幅+2.52 eV は水素解離の+1.42 eV と比較すると非常に大きい。以上から、硫化水素被毒時には硫黄被覆による活性サイトの物理的な減少だけでなく、化学的相互作用による反応性低下の相乗効果により Ni 表面での燃料分解が阻害され、特にメタン改質は大きく影響を受けることが分かった。

更に硫黄存在時の炭素原子の挙動は面方位によって異なる事がわかった。図 1 から分かるように Ni(111)面では炭素原子は硫黄原子と結合を作って安定化してしまうのに対し、(100)面では硫黄存在時に表面下にもぐりこむような最適化構造をとった。炭素析出の前駆体として固溶炭素の存在が示唆されているが[6]、硫黄が炭素の固溶を促進する事により炭素析出が進む可能性を示しており興味深い。

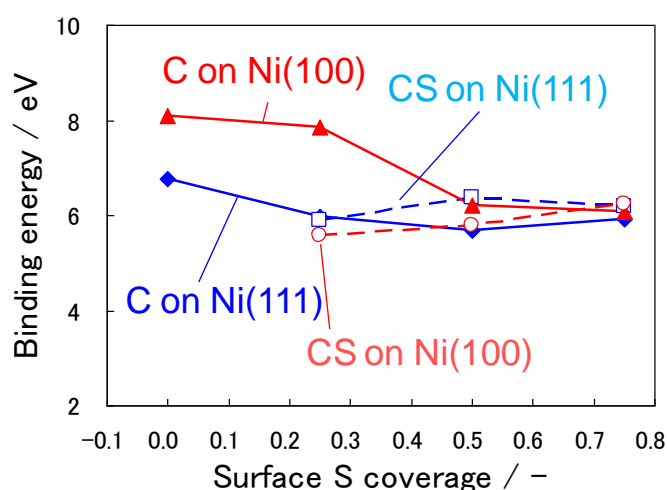


図 1 C 及び CS の結合エネルギーの硫黄被覆率依存性

Subsurface 硫黄の Ni シンタリングに与える影響や、他の不純物に関する解析結果については当日報告する。

【謝辞】

本研究の一部は、(株)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)および京セラ(株)の助成により行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

- [1]K. Sasaki et al., *ECS Trans.*, **7**, 1675 (2007).
- [2]J.H. Wang, M. Liu, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2212 (2007).
- [3]N.M. Galea, E.S. Kadantsev, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14457 (2007).
- [4]S.J. Clark et al., *Z. Kristallogr.*, **220**, 567 (2005) and CASTEP official web site: <http://www.castep.org/>.
- [5]D.W. Blaylock, T. Ogura, W.H. Green and G.J.O. Beran, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 4898 (2009).
- [6]J.Xu, M. Saeys, *Int. J. Nanosci. C*, **6**, 131 (2007).