

固体酸化物形燃料電池の破壊特性に関する 分子動力学及び第一原理シミュレーション

○齋藤 慎一郎、坂之井 遼太、樋口 祐次、尾澤 伸樹、久保 百司

東北大学大学院工学研究科

(〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

【緒言】

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は作動温度が高く、電極において高い化学反応活性を持つ貴金属触媒が不要であり、高い発電効率が実現可能である。しかし、SOFCの電解質に使われているガドリニアドープセリア(GDC)はヒートサイクルによる破壊や性能劣化が問題となっている[1]。耐久性の向上のためには、様々なSOFC作動環境におけるGDC電解質の破壊メカニズムの解明が強く求められている。そこで本研究では、アノードでの電極反応で生成する水蒸気環境におけるGDCの破壊メカニズムを原子・分子レベルで明らかにするため、分子動力学(MD)及び第一原理シミュレーションを用いて、水がGDCの破壊プロセスに与える影響を検討した。

【方法】

本研究では、MD計算プログラムNEW-RYUDO及び密度汎関数法に基づく第一原理計算プログラムDMol³を用いて計算を行った。MD計算では、Born-Mayer-Hugginsポテンシャル及びKKY2 waterポテンシャルを用いた[2, 3]。また、密度汎関数法においては、汎関数にPW91(GGA)、基底関数にDNP、内殻電子の記述にEffective core potentialを用いた。

【結果】

GDC電解質の母材料であるCeO₂材料の機械特性は、粒界の存在に大きく影響されることが分かっている。粒界が存在するCeO₂材料の水蒸気環境下における破壊特性を調べるために、CeO₂の $\Sigma=9(221)$ 粒界にH₂Oを配置したモデル(図1(a))を作成し、分子動力学法による引張計算を行った。引張計算の結果を図1(b)に示す。ひずみが0.02のとき、H₂Oを配置した場合は、H₂OとCeO₂表面との化学反応によって粒界部分のCeにOH基が吸着した(図1(b))。また、図中の丸に示すようにCeO₂の結晶構造が変形した。次に比較のため、CeO₂の $\Sigma=9(221)$ 粒界にH₂Oを配置しないモデル(図2(a))を作成し、分子動力学法による引張計算を行った。引張計算の結果を図2(b)に示す。ひずみが0.02のとき、H₂Oを配置しないモデルでは図1(b)のような構造変化は見られなかった。よってCeO₂の $\Sigma=9(221)$ 粒界に水が存在すると、ひずみに対してCeO₂の結晶構造が変形しやすくなり、破壊の原因になると考えられる。次に、CeO₂の $\Sigma=9(221)$ 粒界にH₂Oを配置したモデルの引張計算で確認された水の化学反応について、第一原理シミュレーションを用いた解析を行った。その結果については当日発表する。

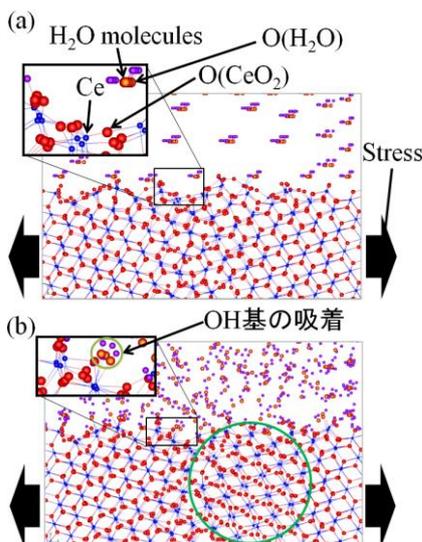


図1 CeO₂の $\Sigma=9(221)$ 粒界にH₂Oを配置したモデルの構造変化
(a)引張計算前 (b)引張計算後

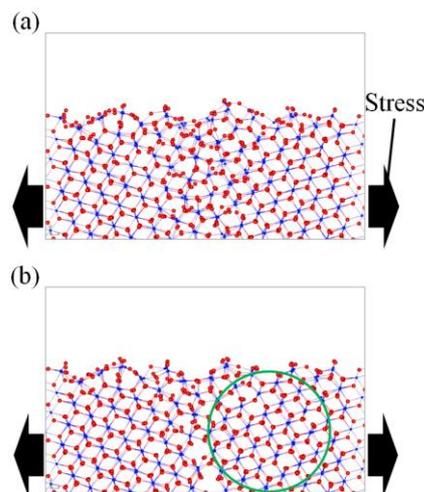


図2 CeO₂の $\Sigma=9(221)$ 粒界にH₂Oを配置しないモデルの構造変化
(a)引張計算前 (b)引張計算後

【参考文献】

- [1] K. Sato et al., *J. Mater. Sci.*, **39**, 5765 (2004).
 [2] H. Hayashi et al., *Solid State Ionics*, **131**, 281 (2000).
 [3] H. Sakuma et al., *Surf. Sci. Lett.*, **536**, 396 (2003).