

分子動力学法を用いた Ni/YSZ アノードにおける シンタリング及び誘起する劣化の解析

○許 競翔, 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 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)の燃料極材料である Ni と YSZ を混合した複合材料は、高い作動温度で Ni 粒子がシンタリングを起こすことで、燃料極における Ni の触媒活性が低下し、SOFC の電極特性が劣化することが問題となっている。ここで、Ni/YSZ 燃料極の空孔率に依存して Ni 粒子のシンタリングプロセスが変化するため[1]、空孔率がシンタリング及びシンタリングが誘起する劣化に与える影響を解明できれば、SOFC 燃料極の耐久性向上に役立つと考えられる。分子スケールで起こる Ni 粒子のシンタリングプロセスを解明するためには、分子動力学法が有効である。しかし、従来の分子動力学法では表面上における 2, 3 粒子の系しか計算できず、空孔率とシンタリングの関係は未解明であった。そこで、本研究では空孔率による影響を明らかにするため、Ni/YSZ 燃料極材料の多孔質構造を考慮可能な多粒子シミュレーション手法を開発し、異なる空孔率におけるシンタリング及びシンタリングが誘起する劣化の解析を分子動力学法により行った。

【方法】

本研究では分子動力学法を用い、多孔質構造による影響を考慮可能な Ni/YSZ 多粒子モデルシンタリングシミュレーションを行った。YSZ におけるイオン相互作用は Born-Mayer-Huggins ポテンシャルで表した。また、Ni と YSZ 間の相互作用は Morse ポテンシャルで表した[2]。

【結果】

空孔率とシンタリングによる劣化との関係を解明するために、空孔率が 0.25 と 0.45 の Ni/YSZ 多粒子モデルにおけるシンタリングシミュレーションを行った。Ni/YSZ 多粒子シンタリングシミュレーションの断面図を図 1 に示す。初期状態では、空孔率 0.25 (図 1(a)) と 0.45 (図 1(c)) の Ni/YSZ 多孔質構造において、三つの Ni 粒子が互いに離れて配置されている。500 ps 後には、空孔率 0.25 (図 1(b)) と 0.45 (図 1(d)) の Ni/YSZ 多孔質構造における三つの Ni 粒子がシンタリングした。空孔率 0.25 (図 1(b)) の黒丸で示された Ni 粒子が接している領域は空孔率 0.45 (図 1(d)) の場合より少ない。これは空孔率 0.25 の YSZ 粒子間の距離が小さく、Ni 粒子の動きを抑制したためである。従って、空孔率が小さいほどシンタリングが抑制できると考えられる。

燃料極における化学反応は Ni, YSZ, 気相が接する三相界面で起こる。そこで、異なる空孔率の Ni/YSZ 多粒子モデルでのシンタリングによる劣化を解析するために、三相界面長さを計算した。三相界面長さ(L_{tpb})と初期状態の三相界面長さ(L_{tpb0})の比の時間変化を図 2 に示す。時間が経つと、空孔率 0.25 と 0.45 における三相界面長さがシンタリングにより減少することが分かった。500 ps の時の三相界面長さの減少量は空孔率 0.25 と 0.45 でそれぞれ 5.61% と 17.3% となっており、空孔率 0.25 の方が劣化しにくいことを明らかにした。以上より、空孔率が減少すると、Ni 粒子のシンタリングが抑制され、触媒活性が劣化しにくいと考えられる。

【参考文献】

[1] B. Kenney et al., *Solid State Ionics* **178**, 297 (2007).

[2] J. Xu et al., *J. Phys. Chem. C* **117**, 9663 (2013).

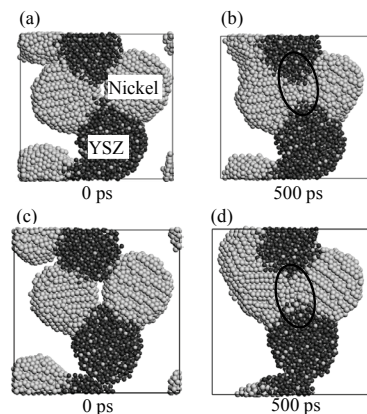


図 1. (a), (b)空孔率 0.25 と (c), (d)空孔率 0.45 の Ni/YSZ 多粒子シンタリングシミュレーションの断面図。

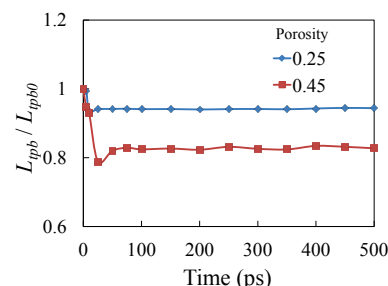


図 2. 空孔率 0.25 と 0.45 における三相界面長さの時間変化。