

高温電解セルスタック・電解装置の開発

水素発生極の共電解シミュレーション検討

郭 玉婷, 谷内 太陽, 岸本 将史, 岩井 裕

京都大学

固体酸化物形電解セル (SOEC) を用いた水蒸気・二酸化炭素 ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) 共電解が注目されている. $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共電解の電解効率向上のためには分子レベルでの現象理解が重要であるが, 高温条件下の実験による分析は困難である. そこで本研究では, SOEC のカソード材料として広く用いられる Ni-YSZ 混合多孔質と $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{CO}$ ガスの間に生じる相互作用を分子動力学により再現し, ガス分子の吸着・表面拡散現象について解析した.

1 緒言

近年, 固体酸化物形電解セル (SOEC) を利用したエネルギーキャリア生成手法が注目されている. SOEC は高温 ($600\sim 850^\circ\text{C}$) で作動し, エネルギー変換効率が高いデバイスとして知られている. また, 水蒸気と二酸化炭素を同時に電解すること ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共電解) が可能である. $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共電解では, 水素と一酸化炭素を含む合成ガスが生成し, この合成ガスを起点としてメタンなどの有用な炭化水素化合物を合成することも可能である.

$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共電解において, 水蒸気や二酸化炭素の電解反応は SOEC の多孔質カソード内部で生じる. 反応を詳細に見ると, 水蒸気や二酸化炭素がカソード表面へ吸着したのち, 表面拡散によって, 気相, 電子伝導体, イオン伝導体の界面である三相界面 (TPB) に到達すると考えられる. したがって, TPB 近傍での吸着や表面拡散といった素過程を調べるのが重要である. SOEC カソード材料として, ニッケル (Ni) とイットリア安定化ジルコニア (YSZ) の混合多孔質 (Ni-YSZ) が広く用いられる.

本研究では, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共電解時における Ni および YSZ 表面でのガス吸着および表面拡散現象を解析することを目的とした. 高温条件下における表面とガス分子の相互作用を分子動力学 (MD) を用いて再現し, 実験的には観測が困難な素反応の理解に資する知見を得ることができた.

2 計算手法

H_2O 分子には TIP4P/2005 モデル[1], CO_2 分子には TraPPE モデル[2], H_2 分子には Darkrim らのモデル[3], CO 分子には Sirjoosingh らのモデル[4]を用いた. Ni には Morse ポテンシャル[5]を, YSZ には Coulomb-Buckingham ポテンシャル[6]を用いた. 異種物質間相互作用にはクーロンポテンシャルと Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルを用い, パラメータは Universal Force Field (UFF) [7]に Lorentz-Berthelot 則を適用することにより算出した.

図1のような固気界面系を構築した. NVT アンサンブル下で 3 ns 間の計算を行い, 吸着平衡を達成したのち, NVT アンサンブル下で 3 ns 間の計算を行い解析を行なった. 時間ステップは 2 fs, 温度は 1000 K とし, xyz 方向の周期境界条件を課した. Morse ポテンシャル及び Buckingham ポテンシャルのカットオフ距離は 10 Å, LJ ポテンシャルのカットオフ距離は 15 Å とし, PPPM 法により長距離力の計算を行った.

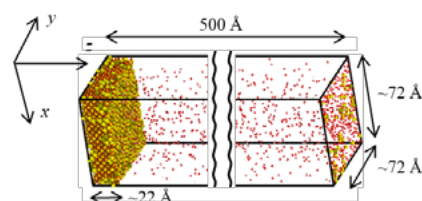


Fig. 1. Schematic picture of simulation system.

3 結果

3.1 吸着解析

$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{CO}$ ガスの $\text{Ni}(001)$ および $\text{YSZ}(001)$ 表面への吸着を評価するため、約 4~5 atm の気相圧力で単一ガス雰囲気下での z 方向のガス質量密度分布を計算した。(ただし、YSZ 表面と H_2O からなる系については吸着の度合いが顕著であったため、気相圧力 1 atm で計算している。) 図 1(a) は Ni 表面の結果を、(b) は YSZ 表面の結果を示す。ここで、気相領域の密度は、バルク領域 ($40 \leq z \leq 460 \text{ \AA}$) の密度で除することによる規格化を行った。図 1(a) より $\text{Ni}(001)$ 表面では反応で生じるいずれのガス種についても吸着が見られない一方で、図 1(b) より、YSZ(001) 表面では H_2O の非常に強い吸着と CO_2 の弱い吸着が見られることがわかった。また、混合ガス雰囲気下でも YSZ への H_2O 吸着が他のガス種の吸着を抑制する競争吸着現象も観察された。

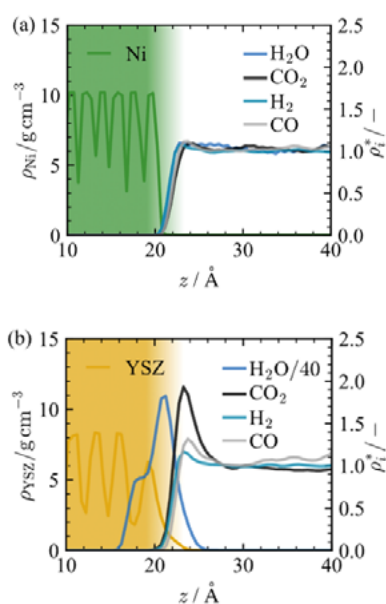


Fig. 2. Normalized mass density distribution of $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{CO}$ in z direction.

3.2 表面拡散解析

吸着が特に顕著であった YSZ(001) 表面への H_2O に関して表面拡散を調べた。この際、 H_2O の気相分圧を変えて拡散係数の吸着量 (θ_{total}) 依存性を評価した。結果を図 3 に示す。ここで、YSZ 表面の H_2O は最表面の内部 (inside) と外部 (outside) の両方に吸着層を形成したため、それぞれの領域とそれら

の合計領域における拡散係数、 D_{inside} , D_{outside} , D_{total} を示している。図 3 より、表面との相互作用が比較的弱く、動きやすい outside 領域の拡散が顕著であることが分かる。さらに、 $\theta_{\text{total}} \sim 0.15 \text{ \AA}^{-2}$ 付近で outside 領域の拡散が急激に増加している。この現象を詳しく調べるため、吸着構造の分類や吸着種間に働く力の解析を行なった。その結果、 $\theta_{\text{total}} \sim 0.15 \text{ \AA}^{-2}$ 付近で、表面拡散が生じにくい (吸着の強い) サイトが飽和し、吸着の弱いサイトへの吸着が進行したことや、吸着種間の平均距離が減少し、斥力が増大したことが一因となっていることが示された。

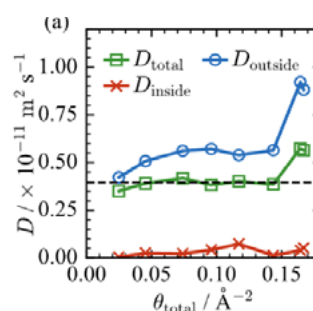


Fig. 3. H_2O adsorption amount dependence of H_2O surface diffusion coefficient on the YSZ(001).

4 結言

本研究により、SOEC 共電解における主たる反応経路に関する知見が得られた。 H_2O 分子は YSZ 表面に吸着し、その表面上を輸送される一方で、 CO_2 は YSZ への吸着が弱く表面輸送は比較的少ない。さらに、YSZ 上における H_2O の表面輸送は、吸着量によって劇的に向上する可能性が示唆された。

5 参考文献

- [1] Abascal, J. L., et al., *J. Chem. Phys.*, 123(23). 2005.
- [2] Potoff, J. J., et al., *AIChE J.*, 47(7). 2001.
- [3] Darkrim, F., et al., *J. Chem. Phys.*, 109. 1998.
- [4] Sirjoosingh, A., et al., *J. Chem. Phys.*, 114. 2010.
- [5] Girifalco, L. A., et al., *Phys. Rev.*, 114. 1959.
- [6] Brinkman, H. W., et al., *Chem. Phys. Lett.*, 247(4-6). 1995.
- [7] Rappe, A. K., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 114. 1992.