

○小倉鉄平、石元孝佳、南雲亮、古山通久

九州大学稲盛フロンティア研究センター(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

【緒言】

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る。その実用化のためには、長時間安定運転、すなわちセルの耐久性向上が必要不可欠である。中でも燃料、空気、電極材料などに由来する微量不純物が混入した場合、吸着・固溶などが起こりセル性能が化学的に劣化することが知られているが、このような劣化機構を検討するためには、実験だけでなく計算科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。本研究では代表的な不純物である硫黄による被毒メカニズムを解明するために、量子化学計算を用いて解析を行った。

【方法】

すべての計算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計算ソフトCASTEPにより実行した。交換・相関汎関数にはRPBEを用い、3層(下1層は固定)、 2×2 のNi(111)もしくはNi(100)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。

【結果】

硫黄原子はNi表面との相互作用が強く表面上に高濃度で存在しうることが既に知られているが、固溶についてはよく分かっていない。そこで、表面及び表面下における硫黄原子のBinding energyの被覆率依存性を検討した。Fig.1に示すようにきれいな表面上では表面硫黄の方がはるかにBinding energyは大きい、表面硫黄被覆率が上がるにつれ硫黄同士の反発的な相互作用によりBinding energyは小さくなり、被覆率0.3~0.4あたりで表面下硫黄の方が安定化する。つまり高被覆率時には一部の硫黄は固溶する可能性が示唆された。吸着エネルギーも含めた詳細な検討は当日報告する。

また表面硫黄の燃料極で起こりうる反応に与える影響について検討を行った。Fig.2にはメタン改質反応経路の表面硫黄被覆率依存性を示す。なお活性化エネルギーについては未だ検討中であるため、点線で示した。表面硫黄の影響により特にメタン分解吸着が大きな吸熱反応になっており、活性化エネルギーも増大することが示唆される。水素解離と比べるとその変化は大きく、直接改質を行った場合に硫黄被毒の影響を受けやすいことが予測された。詳細な解析結果については当日報告する。

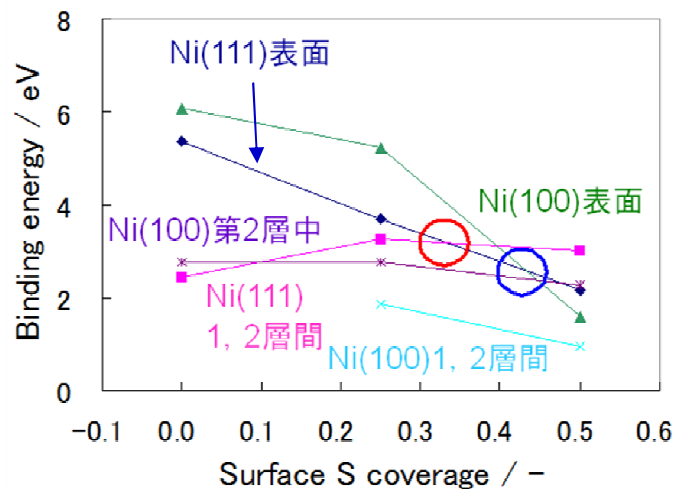


Fig.1 Sulfur binding energies on surfaces and in subsurfaces with various surface sulfur coverages

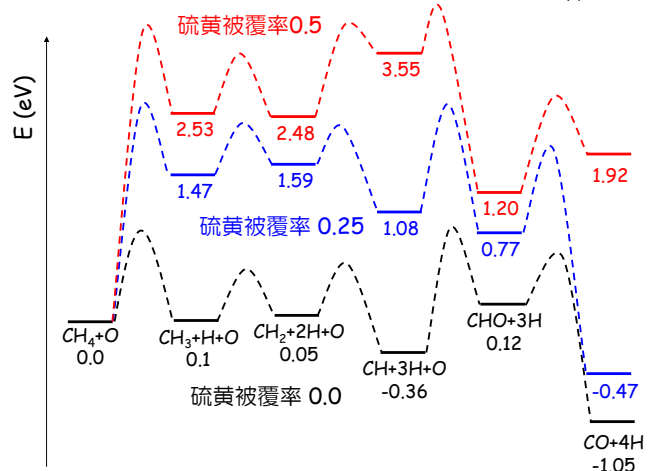


Fig.2 Potential energy surfaces of methane reforming pathways with various surface sulfur coverages