固体酸化物形燃料電池の電解質におけるカチオンの拡散経路の理論解析

林 敬堂^{a,b}, 石元 孝佳^{b,c}, 古山 通久^{a,b,c,d*}

^a九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

^b科学技術振興機構 CREST, 〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

^c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

^d九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

e-mail: koyama@ifrc.kyushu-u.ac.jp

(Received: August 7, 2015; Accepted for publication: August 25, 2015; Online publication: October 24, 2015)

Cation diffusions at materials interfaces in solid oxide fuel cell (SOFC) potentially cause degradations of cell performance during long-term operation. We investigate the cation diffusion mechanism in yttria stabilized zirconia (YSZ), as a first step to clarify the cation diffusion mechanism at SOFC interface. Molecular dynamics simulation combined with the metadynamics method are used to simulate cation jumps in this study. Y^{3+} and Sr^{2+} migration mechanisms in YSZ are discussed on the basis of cation jumps observed by using the metadynamics method.

キーワード: Molecular dynamics, Metadynamics, Cation diffusion

1 はじめに

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は高効率でクリーンな発電システムとして注目されている。SOFCでは空気極にランタニウムコバルトフェライト(LSCF), 反応防止層にガドリニウムドープセリア(GDC), 電解質にイットリア安定化ジルコニア(YSZ)などが用いられる。このSOFCでは空気極の Sr^{2+} が反応防止層を通過して電解質へと拡散し, 絶縁性物質が析出することにより電解質の電気伝導性が低下する [1]。このようなカチオン拡散がSOFCの劣化要因の一つとなっているためSrなどのカチオンの拡散メカニズムの解析が重要である。分子動力学(MD)法はこのような原子スケールの現象の解析に用いられるが, 通常のMDシミュレーション時間ではカチオンの拡散はとらえることが困難である。そのため, 付加ポテンシャルを加えることによって反応の確率を上げるメタダイナミクス法が有効である [2]。SOFCの空気極から電解質までのカチオンの拡散の全体像を捕らえるためには, LSCF, GDC, YSZとそれらの界面の5つに分け, 各部での拡散を解析する必要がある。本研究では, その第一歩としてバルクのYSZ内でのYとSrの拡散経路とメカニズムを解析した。

2 方法

Figure 1に使用したYSZとその局所構造を示す。立方晶蛍石型構造において酸素の配位数は4, カチオンの配位数は8である。本研究では Y_2O_3 を8 mol %ドープしたYSZおよび Sr^{2+} を1つ含むYSZのモデルを使用した。4 × 4 × 4のスーパーセルを用い, カチオン拡散の起点のため Zr^{4+} を1つ, 対応して酸素を2つ取り除いた。計算には古典分子動力学計算ソフトLAMMPSを使用し, 原子間ポテンシャルにBorn-Mayer-Huggins (BMH)ポテン

Figure 1. a) Structure of the YSZ model and b) local structure. Light blue, blue, and red spheres represent zirconium, yttrium and oxygen atoms, respectively.

Figure 2. Migration pathway of Y^{3+} . Red, blue, yellow, and gray spheres represent oxygen, yttrium, cation vacancy and oxygen vacancy, respectively.

シャル [3]を使用した。計算は1000 K, 1atmのNPTアンサンブルで行い、積分時間2fsで200psのシミュレーションを行った。

3 結果

3.1 YSZ中の Y^{3+} の移動

本研究のシミュレーションの時間内においてYSZ中における Y^{3+} の移動は数回見られた。一方、 Zr^{4+} の移動はシミュレーション中には見られなかった。 Y^{3+} の移動経路をFigure 2に示す。Figure 2 a)に初期, b)に移動開始時, c)に移動中, d)に移動後の構造を示す。初期 (Figure 2 a)) ではYの酸素配位数は8であったが、移動直前 (Figure 2 b))にはYの酸素配位数は7であった。移動中 (Figure 2 c))にカチオンとカチオン空孔との間の2つの酸素格子点は酸素が2つ占有しておりカチオンはこの2つの酸素を避けるように移動し、カチオン移動過程において2つの酸素はゲートを開けるように変位した。移動後 (Figure 2 d)) 押しのけられた2つの酸素は格子位置には戻らず歪んだ構造が見られた。

3.2 YSZ中の Sr^{2+} 拡散

本研究のシミュレーションの時間内において Sr^{2+} を含むYSZ中における Sr^{2+} の移動は Y^{2+} の移動に比べ移動頻度が高く、移動速度の増加も見られた。一方、 Zr^{4+} 、 Y^{3+} の移動は見られなかった。 Sr^{2+} の移動経路をFigure 3に

Figure 3. Migration pathway of Sr^{2+} . Red, green, yellow, and gray spheres represent oxygen, strontium, cation vacancy and oxygen vacancy, respectively.

示す。Figure 3 a)に初期, b)に移動開始時, c)に移動中, d)に移動後の構造を示す。初期 (Figure 3 a)) において Sr^{2+} の酸素配位数は6であり、移動直前 (Figure 3 b))においても同様であった。拡散中 (Figure 3 c))、カチオンとカチオン空孔との間の2つの酸素格子点には酸素が1つあり、酸素空孔が存在していた。 Sr^{2+} は2つの酸素格子点のうち酸素に近い経路で移動した。移動中2つの酸素格子点の酸素は移動せず、拡散後 (Figure 3 d))も Sr^{2+} の拡散に影響を受けなかった。

4 結論

メタダイナミクス分子動力学法を用いることにより酸化物中のカチオン移動現象をとらえることができた。YSZ中における Y^{3+} および Sr^{2+} の移動プロセスにおいて、それらの移動経路はカチオン周りの酸素の配置と連成している現象が見られた。今後、一般的な拡散メカニズムを議論する端緒となる知見を得ることができた。

参考文献

- [1] M. Z. Khan, R. H. Song, S. B. Lee, J. W. Lee, T. H. Lim, S. J. Park, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 20799 (2014). [\[CrossRef\]](#)
- [2] U. Aschauer, P. Bowen, S. C. Parker, *Acta Mater.*, **57**, 4765 (2009). [\[CrossRef\]](#)
- [3] K. Suzuki, M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, H. Takada, A. Fahmi, A. Chatterjee, K. Teraishi, A. Miyamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1502 (1998). [\[CrossRef\]](#)