

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) の水蒸気・二酸化炭素共電解では、電極表面への反応物の吸着と表面拡散が重要である。本研究では、古典分子動力学法を用いて、1000 K における YSZ 表面上の H_2O 、 CO_2 、 H_2 および CO の競合吸着と輸送を解析した。 H_2O は他のガス種に比べて優先的に吸着し、吸着量の増加に伴って強く束縛された吸着状態から弱く束縛された状態への遷移が観察された。その結果、表面拡散は低吸着量域での吸着サイト間ホッピングから、高吸着量域での脱離・再吸着を介した高速な移動へ遷移することが分かった。

1 緒言

再生可能エネルギーの導入拡大に伴い、余剰電力を化学エネルギーとして貯蔵する Power-to-Gas 技術が注目されている。中でも、固体酸化物形電解セル (SOEC) は、高温で H_2O と CO_2 を共電解することにより、炭化水素燃料の原料となる H_2/CO 合成ガスを高効率に製造できる [1]。SOEC の Ni-YSZ 多孔質カソードでは、気相、電子伝導体およびイオン伝導体が接する三相界面 (TPB) で電気化学反応が進行する [2]。反応物の吸着と表面拡散は TPB への輸送経路であり [3]、YSZ 表面における多成分ガスの競合吸着と移動機構の理解が重要である。しかし、高温・多成分環境における吸着状態や表面拡散を実験的に直接観測することは難しい。そこで本研究では、古典分子動力学 (MD) 法を用い、1000 K における YSZ 表面上の H_2O 、 CO_2 、 H_2 および CO の競合吸着を解析した。特に、 H_2O 分圧に伴う吸着状態と表面拡散機構の変化を明らかにすることを目的とした。本研究の詳細は [4] を参照されたい。

2 計算手法

計算モデル：表面方位を (001) とした 8 mol% YSZ スラブを用い、面内寸法を $71.41 \times 71.41 \text{ \AA}^2$ 、

厚さを $19.09 \text{ \AA}$ とした。YSZ 内部には Coulomb-Buckingham ポテンシャル [5]、気体分子間および気体-YSZ 間には Lennard-Jones ポテンシャルと Coulomb ポテンシャルを用いた。気体分子は固定電荷を持つ非反応性の剛体モデルとして扱った。

計算条件：古典 MD 計算は LAMMPS[6] を用い、1000 K の NVT アンサンブル、時間刻み 2.0 fs で行った。系内の CO_2 、 H_2 および CO を各 20 分子に固定し、導入する H_2O を 0 から 1750 分子まで 250 分子刻みで変化させた。これにより、各共存ガスの分圧を約 1 atm に保ちながら、平衡後の H_2O 分圧を約 0–0.4 atm とした。各条件について 3.0 ns の平衡化計算と 3.0 ns の本計算を行った。

気相分子数が少ないため、ビリアルから得られる瞬時圧力は大きく変動する。そこで、1000 K、1 atm の事前計算で得た数密度を基準とし、気相領域の時間平均数密度から $P_i = [(N_{i,\text{gas}}/V_{\text{gas}})/(N_{i,\text{ref}}/V_{i,\text{ref}})]P_{i,\text{ref}}$ として各成分の分圧を評価した。

吸着状態の分類： H_2O の酸素原子 O_W と表面カチオンとの距離が、Zr では $2.5 \text{ \AA}$ 、Y では $3.0 \text{ \AA}$ 未満の場合を配位と判定した。配位カチオン数により、吸着位置を on-top (1 個)、bridge (2 個)、hollow (3 個以上) および none (0 個) に分類した。さらに、 $\text{O}_{\text{YSZ}}-\text{O}_\text{W}$ 距離が $3.5 \text{ \AA}$ 未満かつ $\text{O}_{\text{YSZ}}-\text{H}-\text{O}_\text{W}$ 角が 150° より大きい場合を水素結合とし、その本数と吸着位置を組み合わせで吸着状態を分類

した．これらの距離しきい値は，各原子対の動径分布関数に基づいて定めた．

拡散係数： H_2O 吸着領域を inside ($15 \leq z \leq 19 \text{ \AA}$), outside ($19 \leq z \leq 30 \text{ \AA}$) および total ($15 \leq z \leq 30 \text{ \AA}$) に分け，各領域に計算時間中とどまった分子を解析した．表面に平行な x, y 方向の平均二乗変位 MSD_{xy} から，Einstein の関係 $D = \lim_{t \rightarrow \infty} \text{MSD}_{xy}(t)/(4t)$ を用いて二次元拡散係数を算出した．

3 結果と考察

3.1 H_2O 分圧と吸着層

図 1 に表面に対し法線方向の質量密度分布を示す．図 1(a) に示すように，系内の H_2O 数の増加に伴い，YSZ 表面近傍の H_2O 密度と吸着量が増加した．また，密度分布には $z \approx 18 \text{ \AA}$ と $21 \text{ \AA}$ に二つのピークが現れた．前者は熱揺らぎにより乱れた最表面層内部に取り込まれた分子，後者は表面カチオンに吸着した分子に対応する． H_2O 吸着量の増加に伴い外側のピークは幅広くなり，わずかに気相側へ移動した．これは，安定な吸着サイトが順次占有され，より表面から離れた弱い吸着状態が形成されたためと考えられる．

この二層状の密度分布は，酸素空孔を介した YSZ 表面への水分子の取り込みと，その外側に形成される水和層を観測した実験結果 [7] とも整合する．また，多成分系における吸着の強さは $\text{H}_2\text{O} \gg \text{CO}_2 \sim \text{CO} \sim \text{H}_2$ の順となり，第一原理計算から得られた低吸着量条件での傾向 [8] と定性的に一致した．したがって，有限温度かつ高吸着量条件まで拡張した本計算においても， H_2O の強い極性と表面イオンとの相互作用が吸着選択性を支配すると考えられる．

一方，図 1(b-d) に示すように， CO_2 , H_2 および CO の表面近傍の密度は H_2O 吸着量の増加とともに減少している．したがって，多成分雰囲気でも H_2O が YSZ 表面へ優先的に吸着し，他の分子の表面サイトへの接近を妨げることが分かった．

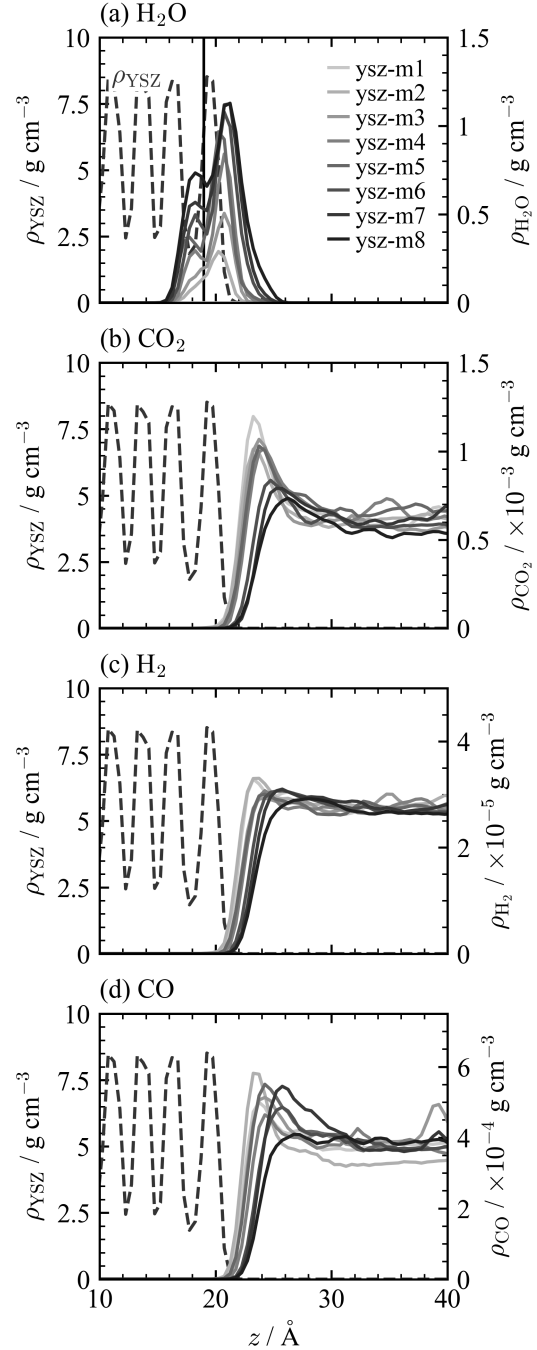


図 1 混合ガス条件における YSZ および各ガス種の質量密度分布．点線が YSZ 密度を，実線が各種ガスの密度を示す．

3.2 吸着層の分類

図 2 に H_2O 吸着量に対する各吸着状態の存在割合を示す。図に示すように、低吸着量域では on-top 2-HB, on-top 1-HB および bridge 2-HB が主要な吸着状態であった。これらは表面カチオンへの直接配位と水素結合を同時に形成するため、並進および回転運動が強く拘束された安定な構造である。bridge 2-HB の割合は吸着量によらずほぼ一定であったのに対し、吸着量の増加に伴って on-top 2-HB は減少し、on-top 1-HB は増加した。これは、吸着種間の相互作用や衝突などにより一時的に水素結合が切れた構造が増えるためだと考えられる。

さらに、高吸着量域では水素結合を持たない on-top 0-HB と、カチオンに配位せず一本の水素結合のみで瞬間的に形成される none 1-HB の割合が増加した。これらの状態は表面との結合が弱く、分子の配向自由度が大きい。分子が密集した吸着層では、強い配位と複数の水素結合を同時に維持することが難しくなる一方、配向自由度の大きい状態は充填とエントロピーの点で有利となる。すなわち、 H_2O 吸着量の増加により、吸着層は強固な配位・水素結合構造を主体とする状態から、弱く束縛された分子を含む状態へ遷移したと考えられる。

単分子層に近い条件での H_2O 一分子当たりの投影面積は $10.9 \text{ \AA}^2$ であった。これは、水吸着熱の変曲点から推定された約 $10 \text{ \AA}^2$ という実験値に近い [9]。吸着サイトの飽和と弱吸着状態の増加が同程度の吸着量で現れることから、本分類は吸着層の構造転移を正しく捉えていると考えられる。

3.3 表面拡散

図 3 に total, outside, inside 領域の表面拡散係数と H_2O 分圧の H_2O 吸着量依存性を示す。図 3(a) に示すように、得られた H_2O 表面拡散係数はおおむね $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ のオーダーであり、単純なホッピングモデルによる従来の推算値 (約 $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, 不確かさ 2-3 桁) の範囲内であった [3]。outside 領域の値は inside 領域より常に大きく、YSZ 最表面の外側に存在する分子が表面輸送を主に担うことが分かった。また、outside 領域の拡散係数は吸着量に対して単調には変化せず、低吸着量域で緩やかに増加した後、 H_2O 吸着量が $2.9 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2}$

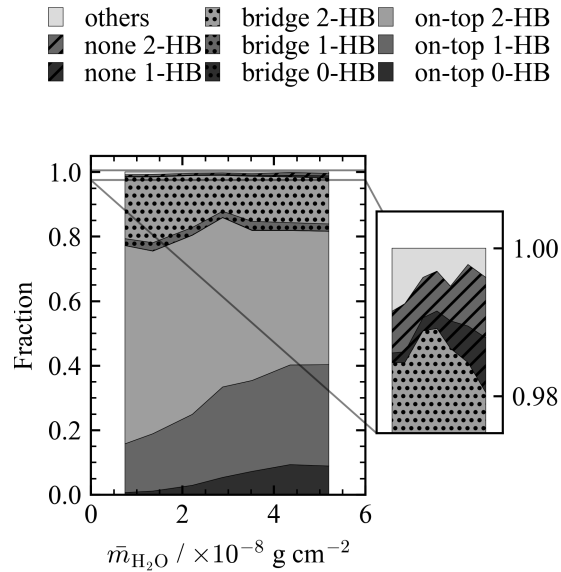


図 2 H_2O 吸着量に対する各吸着状態の存在割合。

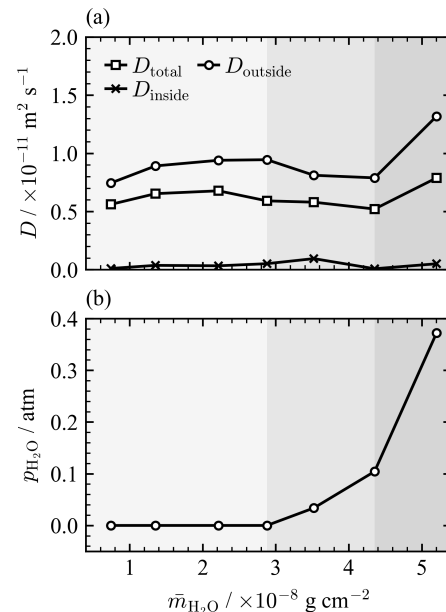


図 3 H_2O 吸着量に対する (a) 表面拡散係数および (b) 気相分圧。

を超えると減少し、 $4.5 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2}$ 以上で増加した。

この非単調な変化は、 H_2O 吸着量に応じた吸着状態と輸送機構の変化から、低・中・高吸着量域の三領域に分けて説明できる。低吸着量域では、吸着分子間の衝突を含む分子間相互作用が増加することで、吸着構造の揺らぎが大きくなる。このとき、吸着分子は水素結合の切断・再形成と分子回転を伴いながら隣接する安定サイトへホッピングするため、吸着量の増加とともにサイト間移動が緩やかに促

進され、拡散係数は増加する。中吸着量域の開始点では、気相中の H_2O 分圧が急増する。これは、安定な吸着サイトがほぼ飽和し、追加した H_2O が表面に吸着しにくくなったことを示している。さらに吸着量が増加すると、隣接する空きサイトの減少によるサイトブロッキングに加え、表面内で分子が混雑することによって水素結合の交換も遅くなる。その結果、サイト間ホッピングが抑制され、拡散係数は低下する。高吸着量域では、外側吸着層の局所的な充填がほぼ飽和する一方、on-top 0-HB や none 1-HB のような、表面に弱く束縛された吸着状態の割合が増加する。これらの分子は表面ポテンシャルによる拘束が弱いため、特定の吸着サイトから一時的に脱離し、離れた位置へ再吸着できる。この脱離・再吸着を介した長距離移動がサイト間ホッピングに代わって主要な輸送経路となることで、拡散係数が急増したと考えられる。

代表的なホッピング経路としては、on-top 2-HB の分子が水素結合を一本切断して on-top 1-HB となり、隣接サイトへ移動した後に水素結合を再形成した。また、表面カチオンから部分的に離れて一時的に bridge 2-HB を経由する経路も確認された。これに対し、高吸着量域の弱吸着分子は、外側吸着層内にとどまりながら特定サイトを離れ、短時間で離れた位置へ再吸着した。この経路は強吸着状態間のホッピングより長い変位を可能にしたと考えられる。

以上より、YSZ 表面の H_2O 輸送は一定の拡散係数では表せず、局所的な H_2O 吸着量に応じて支配機構が変化することが示された。実際のカソードにおける H_2O 吸着量は、気相からの供給と電気化学反応による消費の釣り合いで決まる。供給が優勢な高吸着量域では脱離-再吸着による高速輸送が生じる一方、消費が優勢な低吸着量域では強吸着サイト間の遅い移動が支配的となる。したがって、SOEC カソードの反応・輸送モデルには、 H_2O 吸着量に依存する表面拡散係数を導入する必要がある。この考え方は、共電解条件で H_2O 分圧が電極応答に影響する実験結果 [10] とも整合する。

ただし、本計算では非反応性力場を用いているため、 ZrO_2 表面で報告されているようなプロトン移動を介した輸送 [11] は記述できない。また、固定電荷モデルでは界面分極や電荷移動を陽に扱わないため、吸着エネルギーや表面滞在時間の絶対値につ

いては慎重な解釈が必要である。その一方で、全条件を同一の力場で系統的に比較していることから、 H_2O 吸着量に応じた吸着状態および輸送機構の相対的な変化は捉えられている。したがって、本研究の結果は、反応過程を除いた競合吸着と表面輸送の基本的な挙動を示すものであり、将来的に解離反応や電荷移動を考慮した解析を行う際の基準として位置付けられる。

4 結言

古典 MD 計算により、多成分雰囲気下の YSZ 表面では H_2O が優先的に吸着し、共存ガスの表面濃度を低下させることを示した。低吸着量域ではカチオン配位と水素結合を伴う強吸着状態が支配的であったが、吸着量の増加とともに弱吸着状態が増加した。その結果、 H_2O の表面輸送は、安定サイト間のホッピングから脱離-再吸着を介する高速な機構へ遷移した。これらの結果は、SOEC カソードにおける反応物輸送を記述する際に、 H_2O 吸着量と吸着状態の変化を考慮することの重要性を示す。

参考文献

- [1] A. Hauch et al., *Science*, **370**, eaba6118 (2020).
- [2] J. T. Irvine et al., *Nat. Energy*, **1**, 15014 (2016).
- [3] M. Vogler et al., *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B663 (2009).
- [4] T. Taniuchi et al., *Appl. Surf. Sci.*, **733**, 166638 (2026).
- [5] H. W. Brinkman et al., *Chem. Phys. Lett.*, **247**, 386–390 (1995).
- [6] A. P. Thompson et al., *Comput. Phys. Commun.*, **271**, 108171 (2022).
- [7] B. Hou et al., *J. Phys. Chem. C*, **120**, 29089–29097 (2016).
- [8] A. Cadi-Essadek et al., *Surf. Sci.*, **653**, 153–162 (2016).
- [9] J. W. Drazin and R. H. R. Castro, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10131–10142 (2014).
- [10] W. Zhang et al., *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**, 29911–29920 (2017).
- [11] R. Sato et al., *J. Phys. Chem. C*, **119**, 28925–28933 (2015).