研 究

(CeO₂)_{1-x}(YO_{1.5})_x の合成と弾性特性の評価に関する研究佐藤 一永^{☆1}, 橋田 俊之^{☆2}, 鈴木 研^{☆2}, 湯上 浩雄^{☆3}, 川田 達也^{☆1}, 水崎純一郎^{☆1}^{☆1} 東北大学多元物質科学研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.^{☆2} 東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11.^{☆3} 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.Evaluation of Elastic Property of (CeO₂)_{1-x}(YO_{1.5})_x CeramicsKazuhisa Sato^{☆1}, Toshiyuki Hashida^{☆2}, Ken Suzuki^{☆2}, Hiroo Yugami^{☆3},
Tatsuya Kawada^{☆1} and Junichiro Mizusaki^{☆1}^{☆1} Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577.^{☆2} Fracture and Reliability Research Institute, Tohoku University, 6-6-11 Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579.^{☆3} Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-11 Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579.

Received July 13, 2005

SYNOPSIS

The influences of the sintering additive content of Y₂O₃ on elastic modulus of ceria ceramics were investigated by small punch (SP) testing method and molecular dynamics (MD) method. Y₂O₃ doped ceria powders with a composition of (CeO₂)_{1-x}(YO_{1.5})_x (x=0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40) were prepared by a co-precipitation method. The powders were compacted by die pressing (50 MPa) followed by cold isostatic pressing (120 MPa), and sintered at 1500°C in air for 5 h. The elastic modulus was decreased significantly with increasing additive contents of the Y₂O₃ oxides. Especially, it tended to exhibit a minimum value at 10~20 mol%. However, ionic conductivity increased with increasing additive content of the Y₂O₃ oxides, exhibited a maximum value at 15 mol%. Calculation model and interatomic potential were shown to be useful to evaluate the elastic property.

KEY WORDS

solid oxide fuel cell, ceria ceramics, elastic modulus, small punch (SP) testing method, molecular dynamics (MD) method

1 緒 言

固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) は高温発電システム (600°C~1000°C) であり, マイクロガスタービンと併用することにより発電効率を最大70%程度まで向上させることが可能である^{1,2)}. しかし, 高い作動温度条件下では, セルおよび周辺構成材料はセラミックス材に限定されるため, 機械的特性における信頼性の低さが問題となる. そこで, 近年, 周辺構成材料に金属が使用できる 600°C~800°C まで作動温度を中・低温化することにより信頼性を向上させる研究が行われている. 現在, 電解質の主流であるYSZ (Ytria Stabilized Zirconia) は, 中・低温領域では十分な酸素イオン導電性を保持しないことから必要な効率を得ることができない. そこで, 中・低温領域でも高いイオン導電性を示す電解質材料が開発されている. セリア系セラミックスは純セリアに希土類酸化物を固溶することにより極めて高い酸素イオン導電性を示すことが知られている³⁾. そのため, セリア系セラミッ

クスは中・低温発電用電解質として期待されており, 電気的特性に関する多くの研究⁴⁻¹¹⁾がなされている. しかしながら, 実用化するために重要な機械的特性に関する研究は系統的な研究がなされていない. そこで, 著者らはこれまで室温環境下におけるセリア系セラミックスの機械的特性を系統的に評価してきた^{12,13)}. 本研究では高温環境下における (CeO₂)_{1-x}(YO_{1.5})_x の機械的特性評価をスモールパンチ (SP) 法および分子動力学 (MD) 法を用いて行った.

2 実験方法

2.1 実験方法

本試験には, セリア系セラミックスを供した. 所定量の CeO₂ (純度 99.9%, 阿南化成(株)製) に Y₂O₃ (純度 99.9%, 阿南化成(株)製) の金属酸化物を共沈法にて添加したセリア粉末を準備した (以後, YDC と略記). 純 CeO₂ に添加した Y₂O₃ の濃度は 0, 10, 15, 20, 30, 40 mol% である.

焼結体の縦弾性係数は小型試験法であるスモールパンチ (SP) 試験法^{12,13)}を用いた。SP試験は25℃～1000℃まで温度設定が可能な高温低速試験機を用いクロスヘッド速度0.1 mm/minで実施した。試験片は周辺単純支持し、先端が球状のパンチャーにより中央部に負荷を作用させた。荷重線上の変位は、Al₂O₃製ロッドを試験片裏面に接触させ、ロッドの移動量を作動トランス型変位計で計測することにより求めた。試験温度は25℃、600℃の2通りであり、炉内部にArガスを封入した状態で所定の温度まで100℃/hで昇温した後、最低2時間保持してから実験を行った。

2.2 計算方法

YDCの結晶構造は、螢石型面心立方構造のCeO₂をもとに作製した。YDCではY³⁺イオンがCe⁴⁺と置換して陽イオン格子位置に入り、電気的中性を維持するため酸素空孔が形成される。本研究で用いた構造は、Y₂O₃の添加量を実験同様それぞれ、10, 15, 20, 30, 40 mol%とし、各カチオンによるCeの部分置換と酸化物イオンの除去を電荷補償による空孔として一致させることによってモデル化した。またこのカチオンの部分置換はユニットセル内にランダムに行い、酸素空孔の生成はY-Yの隣になるように生成した。

MD計算は河村らが開発したMXDORTOプログラム¹⁴⁾を用いて行った。原子間ポテンシャルには、Born-Mayer-Huggins (BMH)ポテンシャルと類似式である静電ポテンシャル、近接交換反発ポテンシャルからなる2体中心力ポテンシャルを採用した(式1)。

$$U_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + f_0 (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

ここで、 Z_i はイオンの電荷、 e は電気素量、 f_0 は定数($f_0=1 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$)、 r_{ij} は原子*i*と原子*j*の距離、 a , b および c は各原子の大きさと硬さを表す原子固有のパラメータである。パラメータのうち、電荷 Z_i はイオン性を85%と仮定して、Ce, Y, Oに対して、各々3.40, 2.55, -1.70の値を用いた。様々な固体材料の結晶構造を再現するように経験的に決められた式(1)のポテンシャルに対するパラメータをTable 1に示す。モデルはInabaらが行った電気特性モデルを用いた¹⁵⁾。粒子数、体積、温度一定のNVTアンサンブルで、一軸、静水圧環境を模擬した。粒子数は約4000である。また、体積および温度はスケー

リング法で制御した。一軸変形([100]方向)を行い、横方向の変形を固定し、 C_{11} および C_{12} を決めた(Fig.1)。 $C_{11} = \sigma_{xx}/\varepsilon_{xx}$ 、 $C_{12} = \sigma_{yy}/\varepsilon_{xx}$ である。 σ_{xx} 、 σ_{yy} および σ_{zz} は変形によって生じる応力で以下のように表される¹⁶⁾。

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{1}{A} \sum_{i < j} \frac{F(r_{ij})}{r_{ij}} (\Delta x_{ij})^2, \\ \sigma_{yy} &= \frac{1}{A} \sum_{i < j} \frac{F(r_{ij})}{r_{ij}} (\Delta y_{ij})^2, \\ \sigma_{zz} &= \frac{1}{A} \sum_{i < j} \frac{F(r_{ij})}{r_{ij}} (\Delta z_{ij})^2, \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 A は格子の面積、 r_{ij} と $F(r_{ij})$ はそれぞれ原子*i*から*j*の距離と力を表す。また、 ε_{xx} はひずみで $\varepsilon_{xx} = (\text{box}(x) - \text{box}(x_0)) / \text{box}(x_0)$ と表される。 $\text{box}(x_0)$ および $\text{box}(x)$ はそれぞれ変形前と変形後の格子一辺の長さを表す。本計算においてひずみ ε_{xx} は0～0.002とした。

3 結果および考察

本研究で検討した(CeO₂)_{1-x}(YO_{1.5})_xのX線回折図をFig.2に示す。Y₂O₃の添加量に関わらず全ての試料において、立方晶螢石型特有の回折パターンとなっており、単一相であることを確認した。また、X線回折の結果より求めた格子定数もY₂O₃の添加量に対して直線的に変化していることから、本研究で共沈法により作製した試料は40 mol%までの範囲内において固溶体を形成しているものと考えられる。

続いて作製した固溶体を用いてSP試験法により縦弾性係数を評価した。25℃および600℃においてY₂O₃の固溶量に依存せずYDCの破壊は全て脆性的であった。Fig.3にSP試験で得

Fig.1 The calculation model of (CeO₂)_{1-x}(YO_{1.5})_x.

Table 1 Potential Parameters used in the present study.

Ion	Parameter			
	Z_i	a (nm)	b (nm)	c (J ^{0.5} (nm) ³ mol ^{-0.5})
O	-1.70	1.5678	0.0865	27.0
Ce	3.40	2.2628	0.2386	0
Y	2.55	2.0290	0.2050	0

Fig.2 X-ray diffraction pattern of $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{YO}_{1.5})_x$.

られた 25℃ および 600℃ における YDC の縦弾性係数 E_{SP} と Y_2O_3 の添加量の関係を示す。また、二端子法により求めた 600℃ におけるイオン導電率と Y_2O_3 の添加量の関係も併せて示す。 E_{SP} は試験温度に依存せず Y_2O_3 を純 CeO_2 に添加することにより低下し、添加量 15～20 mol% で極小値を示した後、上昇する傾向が観察された。イオン導電率は縦弾性係数とは反対に、希土類酸化物の添加量の増加とともに上昇し、15 mol% で極大値を示した後、低下することが観察された。温度の上昇とともにイオン導電率は上昇するが 700℃, 800℃ においても 600℃ とほぼ同じ傾向が見られた。これにより、YDC に関しては電気的特性と弾性特性が負の相関にあることがわかった。

そこで、これまで行われているイオン伝導モデルを用いて縦弾性係数の予測ができるかを検証するために分子動力学計算を行った。 C_{11} および C_{12} をもとに以下の式から体積弾性率 B および縦弾性係数 E を求めた¹⁷⁾。また、ここではポアソン比は 0.33 とした⁸⁾。

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (3)$$

$$E = 3(1 - 2\nu)B \quad (4)$$

600℃ における YDC の縦弾性係数の計算結果を SP 法によって求めた実験値と比較して Fig.4 に示す。酸素イオン導電率同様、グラフは $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{YO}_{1.5})_{0.1}$ の縦弾性係数 $E_{10\text{YDC}}$ の実験値および計算値で規格化したものである。計算値、実験値ともに Y_2O_3 を 20 mol% 添加した組成で縦弾性係数は最小値を示し、定性的に一致した。これより、本計算に用いたモデルおよびイオン間ポテンシャルは縦弾性係数を予測するのに妥当であることがわかった。

Fig.3 Elastic modulus E_{SP} and ionic conductivity σ of $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{YO}_{1.5})_x$ as a function of the dopant content. Fig.4 Normalized elastic modulus of $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{YO}_{1.5})_x$ as a function of the dopant content (SP method and MD method).

この計算結果を基に、 Y_2O_3 添加による YDC の縦弾性係数の変化メカニズムの検討を行った。

一般的に材料内部に空孔などの欠陥が存在すると完全緻密な材料に比べて低い弾性特性を示す¹⁸⁾。本来であれば希土類酸化物の添加量の増大に伴い酸素空孔のミクロ欠陥が増加するので縦弾性係数は低下する。それに対して、本研究で用いた YDC は Y_2O_3 の添加量が 30 mol% 以降、縦弾性係数が上昇する傾向が見られた。これは、 Y_2O_3 の添加により材料内の剛性が局所的に高くなったことが原因であると予想される。

そこで、 Y_2O_3 添加による原子間の距離の変化について検討

Fig.5 Distance of cation as a function of the strain (15 mol%).

Fig.6 Distance of cation as a function of the strain (40 mol%).

した。Y₂O₃を添加してセルにひずみを加えた場合に生じるカチオン同士の距離の変化をFig.5およびFig.6に示す。Y₂O₃を15 mol%添加した場合のCe-CeおよびY-Y間の距離はそれぞれ38.2 nm, 37.8 nmであった。1.2%ひずみを加えることによりY-Y, Ce-Ceそれぞれ, 38.7 nm, 38.3 nmまで伸びた(Fig.4)。40 mol%添加した場合, 無ひずみでCe-CeおよびY-Y間の距離はそれぞれ37.8 nm, 37.0 nmでカチオン間の距離が15 mol%に比べて2%以上も短くなった(Fig.5)。15 mol%では, Ce-Ce, Y-Y間の距離の差は, 0.4 nmであるのに対し, 40 mol%では0.8 nmとなっており, Y₂O₃の添加量を増やすことにより材料内部に局所的なひずみが生じていることがわかった。また, Ce-Ceの距離は0.1%のひずみを加えた段階で15 mol%のそれと同等の値を示すことになるが, これは, Y₂O₃添加により初期にひずんだCe-Ceが元の状態に戻ったと考えられる。ただし, それ以降の伸びはCe-CeおよびY-Yともほとんど伸びず, Y₂O₃の添加によりカチオン間, 特にY-Y間の結合が強化された。つまり, 変形しにくくなったことがわかる。したがって, Y₂O₃添加量が多い組成では, Y-Yの絶対量が増えて, 弾性率が増加すると考えられる。縦弾性係数はY₂O₃添加量増加による酸素空孔の増大と, カチオン間の結合の増加によるトレードオフ効果によりピークがあるものと考えられる。

4 結 言

本研究ではセリア系セラミックスの縦弾性係数に及ぼす希土類酸化物の影響についてY₂O₃を添加物の対象として用い, 添加量を系統的に変化させて検討した。SP試験法とMD法を用いて縦弾性係数の評価を行った。以下に得られた知見を示す。

- (1) 純CeO₂にY₂O₃を添加することにより, 40 mol%までの範囲内でCeO₂固溶体を作製することができた。
- (2) 縦弾性係数は, Y₂O₃を添加することにより, 純CeO₂に対して低下する傾向が観察された。特に添加量が10～20

mol%で最も小さな値を与える傾向を示した。反対にイオン導電率は増加する傾向が見られ, 15 mol%で最大値を示した。

- (3) MD法により, 縦弾性係数のY₂O₃の添加量に対する変化挙動が評価でき, 本研究で用いたモデルおよびイオン間ポテンシャルの妥当性を示すことができた。
- (4) Y₂O₃の添加量の増加に伴い, カチオン, 特にY-Y間が変形しにくいことがわかった。また, 一定のひずみに対してYの多い領域では高い応力が発生することがわかり, 局所的に剛性が高くなることがわかった。縦弾性係数は酸素空孔が増加すると低くなると考えられるため, Y₂O₃の添加量の増加に伴い低下する。したがって, このトレードオフ効果により酸素イオン導電率同様, 縦弾性係数も極値があるものと考えられる。

実験および計算の結果より, セリア系セラミックスにおいては, 電気的特性と機械的特性の両立が難しいことがわかった。そのため, セリア系セラミックスを使用する場合, 使用条件を十分検討して設計する必要があることがわかる。また, 分子動力学法を用いて, 電気的特性のみならず, 機械的特性の予測も可能であることがわかった。

謝 辞

本研究は, 文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「高温ナノイオニクスを基盤とするヘテロ界面制御フロンティア」(課題番号439), 21世紀COEプログラム「ナノテクノロジー基盤機械科学フロンティア」および「流動ダイナミクス国際研究教育拠点」の支援を受けて行われたものです。

文 献

- 1) N.Q.Minh: "Ceramic Fuel Cells", J. Am. Ceram. Soc., 76(1993) 563-588.

- 2) S.C.Singhal: "Advances in solid oxide fuel cell technology", Solid State Ionics, **135**(2000)305-313.
- 3) H.Inaba et al.: "Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} based solid electrolytes", Solid State Ionics, **83**(1996)1-16.
- 4) M.Mogensen et al.: "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria", Solid State Ionics, **129**(2000) 63-94.
- 5) H.Yahiro et al.: "Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell", Solid State Ionics, **36**(1989)71-75.
- 6) C.Tian et al.: "Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO₂ doped with Y₂O₃", Solid State Ionics, **134**(2000)89-102.
- 7) S.Sameshima et al.: "Thermal and mechanical properties of rare earth-doped ceria ceramics", Material Chemistry and Physics, **61**(1999)31-35.
- 8) A.Atkinson and A.Selcuk: "Mechanical behaviour of ceramic oxygen ion-conducting membranes", Solid State Ionics, **134** (2000)59-66.
- 9) N.Sammes et al.: "The Structural and Mechanical Properties of (CeO₂)_{1-x}(Gd₂O₃)_x Electrolytes", DENKI KAGAKU, **64**(1996) 674-680.
- 10) J.Van Herle et al.: "Concept and technology of SOFC for electric vehicles", Solid State Ionics, **132**(2000)333-342.
- 11) O.Bellon et al.: "Mechanical properties and electrochemical characterisation of extruded doped cerium oxide for use as an electrolyte for solid oxide fuel cells", Journal of Power Sources, **75**(1998)116-121.
- 12) K.Sato, H.Yugami and T.Hashida: "Evaluation of the Effect of Rare-earth Oxides on Fracture Properties of Ceria Ceramics by Small Specimen Method", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Vol.70, No.690(2004)321-326.
- 13) K.Sato, H.Yugami and T.Hashida: "Effect of Rare-earth Oxides on Fracture Properties of Ceria Ceramics", Journal of Materials Science, **39**(2004)5765-5770.
- 14) K.Kawamura, F.Yonezawa Editor, Molecular Dynamics Simulations Springer, Berlin, (1992)p.88.
- 15) H.Inaba et al.: "Molecular dynamics simulation of gadolinia-doped ceria", Solid State Ionics, **122**(1999)95-103.
- 16) W.Sekkal et al.: "Molecular Dynamics simulations of uniaxial and hydrostatic compression of C70 in the disordered phase", Computational Materials Science, **9**(1998)295-302.
- 17) D.J.Green: An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics, Cambridge University Press, Cambridge, (1998)p. 87.
- 18) J.D.Eshelby: Proc. Roy. Soc., **241A**(1957)376-380.