

○松山 健男、中村 美穂、尾澤 伸樹、島崎 智実、久保 百司

東北大学工学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

## 1. 緒言

固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)は作動温度が高いため、反応を促進するための触媒が不要である。また、極めて高い発電効率が実現可能であり、二酸化炭素の排出量の少なさからクリーンエネルギー変換技術として期待されている。これらの利点より、現在世界各地で SOFC の研究が進められている。しかし、SOFC の実用化には発電性能だけでなく、耐久性が重要課題となっている。

現在、SOFC の主な構成材料はセラミックスであり、機械的に脆弱であるため、機械的特性が重要になる。本研究では SOFC の代表的な構成材料であるイットリア安定化ジルコニア(Yttria Stabilized Zirconia :YSZ)の機械特性を分子シミュレーションにより評価を行った。

## 2. 計算方法

今回のシミュレーションでは、分子動力学計算プログラム NEW-RYUDO 及び DFT(密度汎関数法)を使った量子力学プログラム Dmol<sup>3</sup> を用いて計算を行った。分子動力学において用いたポテンシャルは、Born-Mayer-Huggins (BMH)ポテンシャルである。BMH ポテンシャルの式を下記に示す。

$$E = \frac{Z_i Z_j}{r} e^2 + f_0(b_i + b_j) \exp \frac{a_i + a_j - r}{b_i + b_j} \quad (1)$$

量子力学プログラムの計算条件としては、汎関数には PW91(GGA) functional, 基底関数には DNP basis set, 内殻電子の計算には Effective core potential を用いた。

また、エネルギー  $E$ 、ヤング率  $Y$  及び歪  $\varepsilon$  の関係式は下記のように表される。

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{2} Y \varepsilon^2 \quad (2)$$

ここで  $V$  はユニットセルの体積である。

## 3. 結果及び検討

一般的な材料では温度が上昇するにつれヤング率が減少する。これに対し、Giraud<sup>1)</sup>らが報告した YSZ のヤング率の温度特性では、温度が約 600°C まで上昇すると、ヤング率が再び大きくなることが示されている。しかし、そのメカニズムについてはまだ解明されていない。また、ヤング率の不規則なふるまいも報告されている。そこで、分子動力学法によってその詳細について調べた。まずは bulk モデルを作成し計算を行い、ヤング率に影響を与える熱膨張率について調べた。その計算結果を図 1 に示す。また、ヤング率の計算結果を図 2 に示す。同図より、bulk モデルの計算では熱膨張率及びヤング率には不規則なふるまいを確認出来なかった。そこで、次に YSZ のナノ粒子モデルを作成し、圧縮後計算を行

った。その熱膨張率の計算結果を図3、ヤング率の計算結果を図4に示す。これらの図よりナノ粒子モデルでは、bulkモデルとは異なり熱膨張率及びヤング率の不規則なふるまいを確認した。これらの不規則なふるまいは粒界の影響であると考えられる。

次にYSZの相転移について調べた。Gibson<sup>2)</sup>らは熱膨張率が約650°Cで変化し、第2種相転移が起こることを報告した。また、ジルコニアは高温になるにつれて単斜晶が正方晶に転移することが報告されている<sup>3)</sup>。そのためYSZのヤング率が上昇するのはジルコニアの相転移によるものだと考えられる。そこで、単斜晶及び正方晶のヤング率についてDmol<sup>3</sup>を用いて計算を行った。

計算結果より最小二乗法を用いてフィッティングを行い、ヤング率の計算を行った。その結果、正方晶のヤング率が522GPa、単斜晶のヤング率が363, 385, 395GPaであった。つまり、正方晶のヤング率は単斜晶のヤング率に比べ高くなっていることがわかる。よって、ヤング率が再び上昇に転じるのは、単斜晶から正方晶の相転移が影響していることが考えられる。

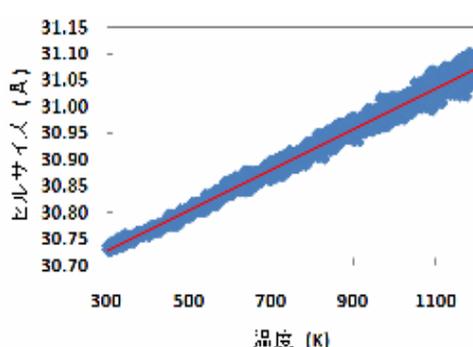


図1 YSZ bulk モデルの熱膨張

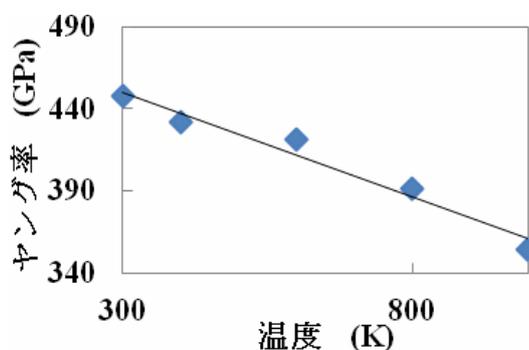


図2 YSZ bulk モデルのヤング率

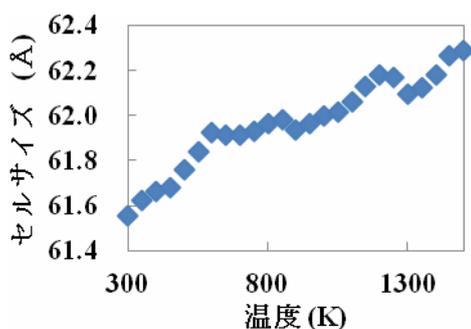


図3 YSZ ナノ粒子モデルの熱膨張

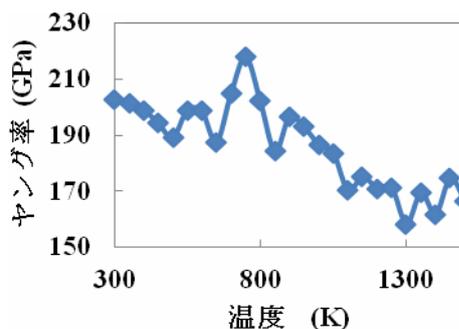


図4 YSZ ナノ粒子モデルのヤング率

#### 4. 結言

本研究では分子動力学計算においてヤング率の不規則なふるまいを再現した。DFT 計算では結晶構造によるヤング率の違いを示し、相転移がヤング率に与える影響を論じた。

#### 参考文献

- 1) S. Giraud and J. Canel, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 77-83 (2008).
- 2) I. R. Gibson and J. T. S. Irvine, *J. Mater. Chem.*, **6**, 895-898 (1996).
- 3) M. Yoshimura, *Kidorui.*, **14**, 46 (1989).