

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17H03407

研究課題名（和文）強弾性・混合伝導性酸化物におけるドメイン壁移動とイオン拡散の連成挙動の解明と制御

研究課題名（英文）Interaction between ferroelastic domain wall movement and oxygen-ion migration in mixed conducting oxides

研究代表者

荒木 稚子（Araki, Wakako）

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40359691

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：固体酸化物型燃料電池や酸素分離膜などのイオニクスデバイス材料としての利用が期待されるイオン伝導性およびイオン・電子混合伝導性を有するペロブスカイト型酸化物について、その力学的挙動とイオン欠損・拡散挙動、さらにその相関を明らかにすることを目的とした。対象材料の強弾性挙動の解明と制御方法の確立、応力下でのイオン欠損・拡散挙動の評価法の確立と一部解明を行った。さらに、全固体電池用リチウムイオン伝導性ペロブスカイト型酸化物の力学的およびイオン拡散挙動についても調査を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

燃料電池や全固体電池などのイオニクスデバイス材料としての利用が期待されるイオン伝導性およびイオン・電子混合伝導性を有するペロブスカイト型酸化物について、その力学的挙動とイオン欠損・拡散挙動、さらにその相関を明らかにすることを目的とした。様々なペロブスカイト型酸化物の力学的挙動の解明および制御、さらにイオン欠損・拡散挙動との関係を明らかにするとともに測定・解析技術を確立した。これらの成果は、今後のイオニクスデバイスの安全性や性能の向上に貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：The present research studied both the mechanics and ionic aspects of oxygen-ion conducting perovskite oxides for ionic devices such as fuel cells and separation membranes. The experimental methods and simulation techniques for the evaluations were developed, based on which the mechanical behaviour, especially ferroelastic behaviour, the ionic diffusion, and their correlation were partially elucidated. In addition, the mechanical behaviours and ionic diffusion in the lithium-ion conducting perovskites for all-solid-state batteries were investigated.

研究分野：材料力学

キーワード：強弾性 イオン伝導 混合伝導 ドメイン 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

酸素イオン・電子混合伝導性を有するペロブスカイト型酸化物は、固体酸化物型燃料電池や酸素分離膜などのイオニクスデバイス材料としての幅広い利用が期待されている。近年、本ペロブスカイト型酸化物のイオン伝導性を向上させる手法として力学的な応力・ひずみ負荷が注目されている。その一方で、当該材料は力学的応力・ひずみ下で極めて特異な力学的挙動（強弾性）を示すことが明らかにされている。

そこで本研究では、強弾性挙動とイオン拡散挙動の連成を解明した上で、強弾性ドメイン壁の制御によるイオン伝導性の向上を狙うことを目的とする。

2. 研究の目的

固体酸化物型燃料電池や酸素分離膜などのイオニクスデバイス材料としての利用が期待される、イオン伝導性およびイオン・電子混合伝導性を有するペロブスカイト型酸化物について、その力学的挙動とイオン欠損および拡散挙動、さらにそれらの相関を明らかにすることを目的とした。

その中でも特に、強弾性挙動の解明と制御方法の確立、応力下でのイオン欠損・拡散挙動の評価法の確立を目指した。さらに、燃料電池用酸素イオン伝導性および混合伝導性ペロブスカイト型酸化物だけでなく、全固体電池用リチウムイオン伝導性ペロブスカイト型酸化物についても力学的およびイオン拡散挙動について調査を行った。

3. 研究の方法

酸素イオン・電子混合伝導性を有するペロブスカイト型酸化物として、La-Sr-Co-Fe 酸化物を主な研究対象とした。そのほか、酸素イオン伝導性を有する酸化物やリチウムイオン伝導性を有する酸化物（例えば、Li-La-Ta-O, Li-La-Nb-O など）や、イオン伝導性を有さない強弾性ペロブスカイト型酸化物（例えば、添加元素のない La-Ga-O, La-Al-O など）などについても適宜調査を行った。

実験においては、いずれの材料も固相反応法を用いて作製を行った。作製試料の結晶構造および粒構造の評価は、X線回折および電子顕微鏡観察を用いた。強弾性ドメインの観察のために、試料表面は鏡面研磨を行った。力学的挙動の評価は、主に一軸圧縮試験により行った。必要に応じてインデンテーション法を用いた。あわせて、熱機械分析装置を用いて、熱機械的挙動の評価を行った。力学試験の評価温度範囲は、低温（77K）から高温（1273K）とした。

また、イオン欠損および伝導評価のため、電子ブロック電極（主にイットリア添加安定化ジルコニア YSZ）を利用したクーロン滴定および直流分極法による測定を行った。また緩和法によるイオン伝導性能評価についても検討を行った。イオン伝導性の評価温度範囲は、イオン伝導主によって低温（193K）から高温（1273K）とした。

一方、数値解析においては、分子動力学法（Materials explorer）を用いて、各種材料について各種イオン拡散挙動および力学的挙動の解析を行った。また必要に応じて、有限要素法（Abaqus）を用いて応力・変形解析を行った。

4. 研究成果

強弾性とイオン伝導性、およびその相関について、本研究で得られた成果と成果発表媒体を、以下にあわせて示す。

- 一般的な強弾性材料の力学的挙動のミクロ評価方法について検討を行った。有限要素解析の結果を基に、ナノインデンテーションにより強弾性挙動の予測が可能であることを明らかにし、さらに強弾性特性（応力 - ひずみ線図）の評価方法を提案した。（日本機械学会 2018 年度年次大会 J0310204）
- 一方、解析と並行して実験を行い比較することで、現状のインデンテーション装置の有する変位分解能では正確な評価が難しいことを示した上で、目的とする強弾性評価に必要なとされる条件を示した。（Journal of the European Ceramic Society 38, 4495-4501 (2018)）
- 試料作製時における温度および/あるいは予備応力負荷条件によって、強弾性ドメイン構造

ひいては強弾性挙動を制御することに成功した。例えば、室温で 1%程度の大きなひずみを生じるセラミックスの作製に成功した。(日本機械学会 M&M 2019 材料力学カンファレンス OS0216)

- 多孔質強弾性(かつ酸素イオン伝導性)セラミックスを作製し、室温におけるクリープ挙動について評価を行った。クリープ挙動と、空孔率およびクリープ応力値との関係を明らかにした。(Processes 8,1346 (2020))
- 高温かつ低酸素分圧下で熱処理を行い試料内の酸素欠損量を変えることによって、強弾性特性を制御できることを示した。酸素欠損量の増加に伴い結晶構造が変わることによって、強弾性ドメインさらには強弾性挙動がほぼ消滅することを示した。加えて、強弾性ととも強磁性特性が変化することを示した。(22nd International Conference on Solid State Ionics, FM-042 他)
- 対象セラミックスの機械的およびイオン拡散挙動に関する新たな知見として、試料内に酸素欠損を極端に不均一に導入することによって、巨大な残留応力が発生するため、試料が自発的に破壊する可能性があることを示した(日本機械学会 関東支部 第 25 期総会・講演会, 19C16)
- 分子動力学解析により、(イオン伝導性を持たない)ペロブスカイト酸化物における酸素八面体の不規則配列が、力学的挙動に影響を与えることを示唆する結果を示した。(令和元年度埼玉大学修士論文)
- 電子ブロック電極法およびクーロン滴定法を用い、高温および応力負荷下において、酸素欠損量の変化を測定する手法を確立した。応力下で欠損量は変化するものの、その変化量は小さいことを示した上で、相関を示す式を提案した。(Electrochimica Acta 253, 339-343 (2017) 他)
- クーロン滴定と同様の電子ブロック電極を用いた試験片を用い、直流分極法によるイオン伝導性能の評価を試みたが、本手法によるイオン伝導評価は難しいことを示した。その上で、緩和法による評価の可能性を示した。一方で、応力負荷により固体界面におけるイオン伝導が格段に向上することを明らかにした。(令和元年度埼玉大学修士論文, 同二年度埼玉大学卒業論文)
- さらに、LSCF と同様にペロブスカイト構造を有するリチウムイオン伝導性酸化物についても、ドメイン構造および擬弾性挙動を確認し、特定条件下で両者の相関を明らかにした。(論文投稿中)
- 添加元素およびリチウム添加量の異なるリチウムイオン伝導性酸化物を作製し、熱機械分析およびイオン伝導率測定を、(室温を含む)やや広い温度範囲で行うことによって、当該材料の室温付近での異様な膨張・収縮挙動を明らかにするとともに、熱機械特性とイオン拡散挙動に密接な相関があることを明らかにした。(Ceramics International 46, 6270-6275 (2020) 他)
- 分子動力学解析を用いて、リチウムイオン分布の三次元秩序が異なるモデルを作成し、構造・拡散解析(伝導率、活性化エネルギー、ボトルネックサイズ等)を行うことにより、構造秩序とイオン拡散挙動の関係を示した。あわせて、拡散解析に適切なポテンシャルパラメータを提案した。(論文投稿中)
- 分子動力学解析を用いて、様々なドメインライク構造(ドメイン交差角度やドメイン内の三次元秩序など)を有するイオン伝導性酸化物モデルの作成に成功し、力学的特性の評価手法を確立した。本手法を用い、ドメイン構造が力学的特性におよぼす影響および力学的異方性を明らかにした。(The 7th Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures, F-5 および 日本機械学会 M&M 2021 材料力学カンファレンス発表予定)
- 上記解析と同じく、ドメインライク構造を有するモデルについてイオン拡散解析を行った。様々なドメインおよびドメイン壁構造について検討を行い、イオン拡散挙動におよぼすドメイン(壁)の影響を明らかにした。(日本機械学会 M&M 2021 材料力学カンファレンス発表予定)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件／うち国際共著 9件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Roy Biplav Kumar, Korkolis Yannis P., Arai Yoshio, Araki Wakako, Iijima Takafumi, Kouyama Jin	4. 巻 64
2. 論文標題 A study of forming of thin-walled hemispheres by mandrel-free spinning of commercially pure aluminum tubes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Manufacturing Processes	6. 最初と最後の頁 306 ~ 322
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmapro.2020.12.036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Arnauda Barbara, Akbari-Fakhrabadi Ali, Orlovskaya Nina, Meruane Viviana, Araki Wakako	4. 巻 8
2. 論文標題 Room Temperature Ferroelastic Creep Behavior of Porous (La _{0.6} Sr _{0.4}) _{0.95} Co _{0.2} Fe _{0.803} -	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Processes	6. 最初と最後の頁 1346 ~ 1346
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/pr8111346	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Roy Biplav Kumar, Korkolis Yannis P., Arai Yoshio, Araki Wakako, Iijima Takafumi, Kouyama Jin	4. 巻 110
2. 論文標題 Experimental and numerical investigation of deformation characteristics during tube spinning	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The International Journal of Advanced Manufacturing Technology	6. 最初と最後の頁 1851 ~ 1867
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00170-020-05864-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Araki Wakako, Matsumoto Asato, Arai Yoshio, Yamada Noriyasu, Malzbender Juergen, Gonzalez-Julian Jesus	4. 巻 12
2. 論文標題 Lifetime estimation of Cr ₂ AlC MAX phase foam based on long-term oxidation and fracture mechanisms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materialia	6. 最初と最後の頁 100718 ~ 100718
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtla.2020.100718	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Araki Wakako, Nagakura Yasuhiro, Arai Yoshio	4. 巻 46
2. 論文標題 Thermo-mechanical behaviours of Li ₃ La _{1/3} -M ₀₃ (M = Ta and Nb)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 6270 ~ 6275
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2019.11.097	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Araki Wakako, Gonzalez-Julian Jesus, Malzbender Juergen	4. 巻 39
2. 論文標題 High temperature compressive creep of dense and porous Cr ₂ AlC in air	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 3660 ~ 3667
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.047	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Islam Md. Nurul, Araki Wakako, Arai Yoshio	4. 巻 54
2. 論文標題 Mechanical properties of ferroelastic La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} with various porosities and pore sizes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 5256 ~ 5265
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-018-03268-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Araki Wakako, Yoshinaga Atsushi, Arai Yoshio	4. 巻 237
2. 論文標題 Self-pulverisation oxides added with lanthanum oxide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 236 ~ 239
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2018.11.111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Araki Wakako, Wang Xin, Atkinson Alan	4. 巻 38
2. 論文標題 Can ferroelasticity be evaluated by nanoindentation?	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 4495 ~ 4501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.030	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Harada Shunsuke, Arai Yoshio, Araki Wakako, Iijima Takafumi, Kurosawa Akimoto, Ohbuchi Tomoyuki, Sasaki Noriyuki	4. 巻 190
2. 論文標題 A simplified method for predicting burst pressure of type III filament-wound CFRP composite vessels considering the inhomogeneity of fiber packing	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Composite Structures	6. 最初と最後の頁 79 ~ 90
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.compstruct.2018.02.011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Araki Wakako, Miaolong Qiu, Arai Yoshio	4. 巻 253
2. 論文標題 Oxygen non-stoichiometry of La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} under uniaxial compression evaluated by coulometric titration	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 339 ~ 343
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2017.09.073	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Islam M.N., Araki W., Arai Y.	4. 巻 43
2. 論文標題 Mechanical behavior of ferroelastic porous La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} prepared with different pore formers	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 14989 ~ 14995
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2017.08.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Islam M.N., Araki W., Arai Y.	4. 巻 37
2. 論文標題 Mechanical behavior of ferroelastic LaAlO ₃	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 1665 ~ 1671
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

[学会発表] 計6件(うち招待講演 0件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Wakako Araki, Naoto Otomo, and Yoshio Arai
2. 発表標題 Oxygen Deficiency and Ferroelastic Behaviour of La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}
3. 学会等名 22nd International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wakako Araki, Yasuhiro Nagakura, and Yoshio Arai
2. 発表標題 Thermo-Mechanical and Mechanical Behaviour of Li _{3x} La _{1/3-x} TaO ₃ and Li _{3x} La _{1/3-x} NbO ₃ (3x = 0.00-0.18)
3. 学会等名 22nd International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田村 龍希, 荒木 稚子, 山田 典靖, 荒居 善雄
2. 発表標題 ドメイン配向を制御したLaCoO ₃ の作製
3. 学会等名 日本機械学会 M&M 2019 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田澤 与生, 荒木 稚子, 山田 典靖, 荒居 善雄
2. 発表標題 La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} の酸素イオン伝導率に及ぼす応力の影響
3. 学会等名 日本機械学会 M&M 2019 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永倉 康博, 荒木 稚子, 荒居 善雄
2. 発表標題 全固体電池用電解質(La, Li)NbO ₃ の機械的特性
3. 学会等名 日本機械学会 2018年度年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中里 佳樹, 荒木 稚子, 荒居 善雄
2. 発表標題 LSCFの酸素欠損が強弾性挙動におよぼす影響
3. 学会等名 日本機械学会 関東支部 第25期総会・講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	佐藤 一永 (Sato Kazuhisa) (50422077)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	荒居 善雄 (Arai Yoshio) (70175959)	埼玉大学・理工学研究科・教授 (12401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
英国	インペリアルカレッジ			
ドイツ	ユーリッヒ研究所	アーヘン工科大学		
チリ	チリ大学			
バングラデシュ	ラジシャヒ工科大学			