

平成22年 5月21日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760061

研究課題名(和文) 化学ポテンシャル下における機能性酸化物の酸素欠陥とその機械的特性

研究課題名(英文) Correlation between oxygen vacancy and mechanical properties in oxide under chemical potential

研究代表者

佐藤 一永 (SATO KAZUHISA)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50422077

研究成果の概要(和文)：固体酸化物形燃料電池(SOFC)の構成材料である、機能性酸化物材料の欠陥濃度と機械的特性の変化挙動について世界に先駆けて実験的に評価することに成功した。これまで、ドーパントの変化による機械的特性変化については、いくつか行われてきたが、欠陥濃度のみを制御することで評価することは実現不可能だった、本研究では、酸素不定比性を利用することにより、環境変化で欠陥濃度を制御し、弾性特性ならびに破壊強度を系統的に評価した。そのために、酸素濃度をppmオーダーまで制御することができる装置を開発し、温度と酸素濃度を制御した環境で試験を行った。弾性特性は酸素欠陥濃度の上昇に伴い、低下するが破壊強度はほとんど変化しないことがわかった。

研究成果の概要(英文)：For the commercialization of solid oxide fuel cell (SOFC), in addition to the electrical reliability, it is also important to ensure the mechanical reliability of SOFC. Thus, the establishment of a suitable mechanical testing method under various temperatures and oxygen partial pressure conditions is a prerequisite for the development of reliable SOFCs. This paper presents the experimental results of the investigation of elastic modulus and fracture strength on the SOFC components under reducing conditions. An in-situ mechanical testing method was developed in order to investigate the elastic modulus and fracture strength of solid oxide fuel cells components under high oxidizing/reducing environments. The elastic modulus was shown to change under reducing condition, and the behavior was most likely due to non-stoichiometry. It was demonstrated that the in-situ mechanical testing method enabled us to estimate the internal stress in the SOFC cell and stack.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：機械工学

科研費の分科・細目：機械材料・材料力学

キーワード：固体酸化物形燃料電池、機能性酸化物、酸素不定比性、機械的特性、電気化学的特性

### 1. 研究開始当初の背景

機能性酸化物材料は強誘電性、イオン・電子伝導性、触媒機能性、磁性など多くの機能性を有するため、応用範囲が極めて広い。これらの材料を用いた電気化学デバイスの設計において、酸素欠陥量は材料の電気・化学反応性を左右するメインファクターであり、温度および化学ポテンシャル（雰囲気）の関数としてほぼ理解されつつある。一方、化学ポテンシャル下（酸化、還元）における機械的特性の定量的・体系的な整理は、これまで行われてこなかった。機械的特性の研究が立ち遅れてきた理由の一つに、高温・制御雰囲気下において機械的特性を測定することの困難さがある。例えば、わずかな化学ポテンシャルの変化により大きく変化する欠陥量を制御するためには、ガスリークや温度のばらつきはほとんど許容されない。これを応力下で行うことは極めて困難である。しかしながら、高温機能性酸化物は、化学ポテンシャル下で使用される場合が多いため、このような環境で評価できる評価法の早期開発が強く望まれている。

申請者らは、科研費（若手スタートアップ：固体酸化物燃料電池の信頼性・耐久性評価手法および設計手法の開発（2005～2007年度））で行われた研究において、酸化物に固溶する材料の量を系統的に変化させて内在する欠陥量を制御し、大気環境下での電気的特性ならびに機械的特性の変化挙動の関係性を世界に先駆けて実験と計算で証明した。加えて、高温酸化環境と低濃度酸素環境における機械的特性の評価を行うことにより大きく機械的特性が変化する挙動が確認された。以上の結果は、酸素欠陥量と機械的特性に関係性があることを示しており、定量的かつ体系的に研究する動機に至った。

### 2. 研究の目的

本研究は、“化学ポテンシャル下（酸化、還元）における高温機能性酸化物の酸素欠陥・機械的特性ならびに電気的特性の関係性を定量的に評価し、化学熱力学的視点および計算科学的視点から体系的に整理する”ことを目的とする。特に、固体酸化物燃料電池(SOFC)の電解質材料であるセリア系酸化物（酸素不定比性材料）およびイットリア安定化ジルコニア（酸素定比材料）をケーススタディとして研究を遂行する。

### 3. 研究の方法

化学ポテンシャル下における機械的基礎特性評価法の開発を行った。特に、p p mオー

ダーの酸素濃度の制御可能な環境チャンバーに力を入れた。また、分子動力学法を用いて、酸素欠陥濃度と弾性特性の相関について検討を行う。

### 4. 研究成果

化学ポテンシャル下における機械的基礎特性評価法の開発を成功した。本装置を用いて弾性特性ならびに破壊強度の欠陥依存性について検討を行った。本試験により得られた800°Cにおける酸素分圧と縦弾性係数の関係を図1に示す。併せてY. Wangらによって得られた室温大気環境中における縦弾性係数のデータも示す。クエンチ法によって得られた結果では、還元環境で還元処理したものは縦弾性係数が減少していたが、開発した試験装置を用いて測定したIn-situ試験においても還元環境中において縦弾性係数が減少した。しかし、縦弾性係数の減少度合いは本章の結果の方が小さく、両者の減少の傾向は大きく異なる。これは急冷、試験温度が室温であること、試験片の再酸化といったクエンチ特有のノイズの影響である可能性があり、高温還元環境中における縦弾性係数は、In situ試験によって評価を行わなければならないと考えられる。

また、Y. Wangらによって測定されたものと比較すると、絶対値も縦弾性係数減少の度合いも若干違う結果が得られた。Y. Wangらはナノインデンテーション法を用いており、この試験法では試験片表面数百nmの領域の物性を測定する。この場合問題と成り得る事項は、試験片表面が再酸化した場合その影響を大きく受けてしまう点、試験結果が粒内の影響を反映したものとなるため、粒界の影響をみることができないという点が考えられ、本試験法は、酸素欠陥と機械的特性の相関関係を知る上で極めて重要な手法であることが示された。

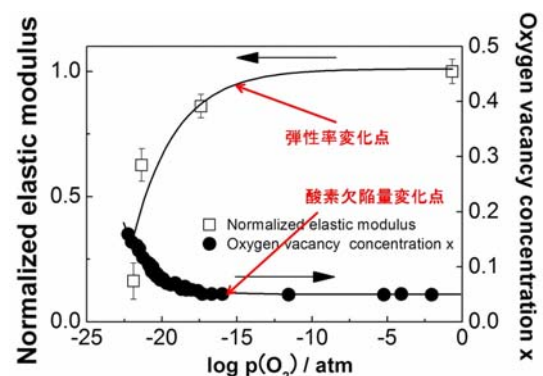


図1 酸素欠陥量に対する弾性特性の変化挙動 (欠陥凍結法による) 業績2

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

1. Kazuhisa Sato, Ken Suzuki, Keiji Yashiro, Tatsuya Kawada, Hiroo Yugami, Toshiyuki Hashida, Alan Atkinson, Junichiro Mizusaki, Effect of Y2O3 addition on the conductivity and elastic modulus of  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ , Solid State Ionics, 180, 1220-1225(2009)、査読有
2. Fumimasa Horikiri, Kazuhisa Sato, Keiji Yashiro, Tatsuya Kawada, Junichiro Mizusaki, Design Concept for the High Temperature Photoelectronic Devices Using SrTiO<sub>3</sub>, Journal of the Electrochemical Society, 156(7), 107-113(2009)、査読有
3. Takashi Nakamura, Keiji Yashiro, Kazuhisa Sato, Junichiro Mizusaki, Thermodynamic quantities and defect equilibrium in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ , Journal of Solid State Chemistry, 182, 1121-1128(2009)、査読有
4. Masatsugu Oishi, Satoshi Akoshima, Keiji Yashiro, Kazuhisa Sato, Junichiro Mizusaki, Tatsuya Kawada, Defect structure analysis of B-site doped perovskite-type proton conducting oxide BaCeO<sub>3</sub> Part1: The defect concentration of BaCeO<sub>3</sub> 9M0.103- $\delta$  (M=Y and Yb), Solid State Ionics, 180, 127-131(2009)、査読有
5. Masatsugu Oishi, Keiji Yashiro, Kazuhisa Sato, Junichiro Mizusaki, Naoto Kitamura, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada, Yoshiharu Uchimoto, Oxygen nonstoichiometry of the perovskite-type oxides BaCeO<sub>3</sub> 9M0.103- $\delta$  (M:Y, Yb, Sm, Tb, and Nd), Solid State Ionics, 179, 529-535(2008)、査読有
6. Masatsugu Oishi, Satoshi Akoshima, Keiji Yashiro, Kazuhisa Sato, Junichiro Mizusaki, Tatsuya Kawada, Defect structure analysis of B-site doped perovskite-type proton conducting oxide BaCeO<sub>3</sub>, Solid State Ionics, 179, 2240-2247(2008.12)、査読有

[学会発表] (計6件)

1. 佐藤一永, SOFCの信頼性・耐久性向上に向けた機械的解析, 第77回SOFC研究会, 東京, (2009.11.12)
2. 佐藤一永, 熊田圭吾, 橋田俊之, 水崎純一郎, AE法と電気化学的手法を併用した固体酸化物燃料電池の劣化挙動評価, 日本機械

学会 2009年度年次大会, 日本, 盛岡, (2009.9.16)

3. Kazuhisa Sato, Keiji Yashiro, Toshiyuki Hashida, Junichiro Mizusaki, Chemically-induced stress of fuel cell laminate under oxidizing/reducing gradient condition, 17th International Conference on Composite Materials, Edinburgh, UK(2009.6.29)
4. Kazuhisa Sato, Keiji Yashiro, Toshiyuki Hashida, Junichiro Mizusaki, Thermal and chemically induced stress of solid oxide fuel cell laminate under oxidizing / reducing gradient condition, 8th International Congress on THERMAL STRESSES, Illinois, USA(2009.6.3)
5. 佐藤一永, 八代圭司, 井口史匡, 古山通久, 雨澤浩史, 寺田賢二郎, 湯上浩雄, 橋田俊之, 水崎純一郎, 川田達也, SOFCの信頼性評価のための機械的解析 (Mechanical analysis for reliability evaluation of SOFC), 第17回SOFC研究発表会, 日本, 東京, (2008.12.19)
6. Kazuhisa Sato, Keiji Yashiro, Tatsuya Kawada, Hiroo Yugami, Toshiyuki Hashida, Junichiro Mizusaki, Evaluation Method for Mechanical Performance of Solid Oxide Fuel Cell under Simulated Operating Conditions ASME 6th International Fuel Cell Science, Engineering & Technology Conference, USA, Denver, (2008.6.17)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 複合金属酸化物およびその製造法、並びにそれを用いた電極材料、電極および固体酸化物形燃料電池

発明者: 水崎純一郎、佐藤一永、八代圭司

権利者: 水崎純一郎、佐藤一永、八代圭司

種類: 特許

番号: 特願 2009-199934

出願年月日: 2009年8月31日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/mizusaki/index-j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 一永 (SATO KAZUHISA)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50422077

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：