

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25709063

研究課題名(和文)混合伝導性ペロブスカイト型酸化物の超弾性挙動とイオン伝導

研究課題名(英文) Ferroelasticity and ionic conductivity of mixed-conductive perovskite oxides

研究代表者

荒木 稚子 (ARAKI, Wakako)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：40359691

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酸素イオンおよび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、その強弾性挙動と酸素イオン伝導を調べた。ランタンコバルト酸化物をはじめとする様々なランタン系ペロブスカイト型酸化物の、広い温度域での強弾性挙動を、実験的および解析的手法により明らかにした。また、本材料が高温で一軸圧縮応力を受けるときの、酸素イオン欠損量および酸素イオン伝導特性の評価手法を確立し、圧縮応力とイオン欠損量・伝導率に相関があることを示唆する結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：The present study investigated ferroelasticity and ionic conductivity of mixed ionic-electronic conductive perovskite oxides. The present experimental and analytical results elucidated the ferroelastic mechanical behaviours of various lanthanum-based perovskite oxides such as LaCoO_{3-d} in a wide range of temperature. Additionally, new techniques for evaluating the oxygen deficiency and ionic conductivity of these materials under uniaxial compression at elevated temperature was established. The result suggests the effect of compressive stress on the deficiency and conductivity.

研究分野：材料力学，破壊力学，固体力学，固体イオニクス

キーワード：強弾性 イオン伝導 混合伝導 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

酸素燃焼技術や固体酸化物型燃料電池(SOFC)の性能向上は、近年の環境・エネルギー問題の解決のため喫緊の課題である。酸素イオン・電子混合伝導体は、酸素燃焼技術の酸素分離膜や SOFC の空気極材料としての利用が期待されている。特に、高い酸素イオン伝導性を有する混合伝導体の研究開発が国内外で活発に行われている。(電子伝導性より桁違いに低いため。)一方、力学的観点からは、実用における混合伝導体は、過大な応力下にあることが指摘されている。例えば酸素分離膜は、高温かつ物理的拘束状態で使用されるために熱ひずみが発生し、さらに分離膜前後で大きな酸素分圧差(酸素空孔分布)があるために化学ひずみが発生する。これらのひずみは過大な応力を引き起こすため、破損・破壊事故やイオン伝導性能そのものへの影響が懸念されている。

したがって、混合伝導体の力学的特性を明らかにすることは、酸素燃焼技術や SOFC の安全性を確保する上で必須であり、また力学的な応力・ひずみが及ぼす酸素イオン伝導性への影響を解明することは、当該技術の性能保証上、非常に重要である上、さらには、力学的ひずみによるイオン伝導率向上の可能性が示されれば、混合伝導体の材料開発において新たな知見を与えることが期待される。

近年の研究成果により、これらの混合伝導体が極めて特異な力学的挙動(強弾性)を示すことが明らかになっている。一般の弾性材料とは大きく異なり、本材料の応力・ひずみ関係は強い非線形、ヒステリシス、不可逆変形を示す上、荷重・熱履歴に大きく依存し、複雑な挙動を示す。本材料の安全な利用、さらに応力・ひずみがイオン伝導に及ぼす影響を考察する上では、このような特異な力学的挙動の全容を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

酸素イオン・電子混合伝導体であるペロブスカイト型酸化物は、環境・エネルギー材料としての利用が期待されている。一方、力学的には極めて特異な挙動(強弾性)を示すことが、近年明らかになっている。本研究では、一軸応力下での特異な強弾性挙動および伝導性能(特に酸素イオン伝導)を明らかにすることを目的とする。これにより、本材料の安全な利用を確保すると同時に、力学的効果による伝導性の向上を目指す。

3. 研究の方法

(1) 応力下での強弾性挙動

固相反応法を用い、ランタン系ペロブスカイト型酸化物の作製を行った。添加元素として、A サイトにストロンチウム、B サイトにコバルト、鉄、アルミニウム、ガリウムを用いた。作製した試験片の一部を鏡面研磨し、強弾性ドメインの観察を行った。強弾性挙動の評価として、一軸圧縮応力負荷試験を行っ

た。強弾性挙動の評価パラメータを提案するとともに、温度およびひずみ速度依存性を調べた。また、分子動力学法を用い、強弾性発現機構について検討を行った。

(2) 応力下での酸素イオン欠損量・伝導率

クーロン滴定法で酸素イオン欠損量を、直流分極法で酸素イオン伝導率の測定を行った。各測定には、ランタンストロンチウムコバルト鉄酸化物を用いた。また、電子ブロッキング電極としてイットリア安定化ジルコニアを用いた。さらに、高温・一軸圧縮応力負荷下において、酸素イオン欠損量および伝導率の測定を行った。比較・参考のため、電子伝導体であるバリウムストロンチウムコバルト鉄酸化物についても、一軸圧縮応力負荷下において、力学的挙動および電気伝導率の測定を行った。

4. 研究成果

(1) 強弾性挙動

作製した多くの試験片の鏡面研磨面に、強弾性ドメインが明瞭に観察された。菱面体晶を有する材料については、応力・ひずみ線図の基本的な傾向として、温度が高くなるにつれて、傾きが大きくなり、臨界応力が高くなる一方、ヒステリシスが小さくなることがわかった[論文 3, 8, 発表 1, 5-7, 13, 16, 24]。ひずみ速度を大きくすると、上記と同様の傾向が見られた。ドメインスイッチングの際には、ポアソン比が 0.5 に近くなることがわかった[論文 2, 発表 1]。菱面体晶と斜方晶材料を比較すると、菱面体晶を有する材料の方が顕著な強弾性ドメインスイッチングを示すことがわかった[発表 7, *1]。緻密質だけではなく、多孔質材料についても、明確な強弾性挙動が確認された[論文 2, *2]。強磁性を有する材料については、磁性転移と強弾性の相関が示唆された[論文 8, 9, 14, 発表 23, 24]。さらに、菱面体晶について、分子動力学解析により、格子変形に基づき原子レベルでの強弾性発現メカニズムを説明した[論文 10, 発表 6]。

(2) 酸素イオン欠損量・伝導率

ランタンストロンチウムコバルト鉄酸化物について各測定を行った。クーロン滴定法により、低い酸素分圧下では、酸素イオン欠損量が大きくなることが確認された[発表 8, *3]。一軸圧縮応力下においては、低応力下では変化が小さいが、高応力下では欠損量が徐々に低下することがわかった[発表 8, *3]。本実験結果と、文献値を用いて提案した関係予測式は、いずれも一軸圧縮応力下で欠損量が小さくなるという傾向を示したが、両結果には差異が見られることから、さらなる考察が必要である。次に、直流分極法により酸素イオン伝導率を測定した。得られた時間・電圧曲線の切片と傾きを利用する二通りの評価法を用いた[発表 9]。切片による評価法で

は、応力負荷にともない伝導率が向上する傾向が見られたが、傾きによる評価法では、応力の影響は明確な影響はなかった。伝導率の変化は欠損量の変化に関係していると考えられることに加え、切片による評価法は界面の影響を無視できないこと[発表 9]、さらに両評価法において高応力下では試験片の破損が生じたこと等、課題も明らかとなった。また、分子動力学法を用いて応力下でのイオン拡散解析を行い、応力により拡散挙動が変化する可能性を示した。比較のために行ったバリウムストロンチウムコバルト鉄酸化物では、特異な機械的特性が観察されたとともに、電子伝導にはピエゾ伝導が確認された[論文 7, 発表 18]。

- *1 Wakako Araki, Kazutaka Takeda, Yoshio Arai. Mechanical Behaviour of Ferroelastic Lanthanum Metal Oxides LaMO₃ (M = Co, Al, Ga, Fe) (Submitted, Apr 2016).
- *2 Wakako Araki, Kazuto Shionoya, Yoshio Arai. Ferroelastic Mechanical Behaviour of Porous La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} (Submitted, Apr 2016).
- *3 Miaolong Qiu, Yoshio Arai, and Wakako Araki. Stress/Strain Effect on Non-Stoichiometry of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d}, 229th ECS Meeting, San Diego (Jun 2016).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文(全て査読あり)](計 18 件)

- (1) Wakako Araki, Masashi Miyashita, and Yoshio Arai. Strontium Surface Segregation in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} Subjected to Mechanical Stress, Solid State Ionics (Accepted in Apr 2016).
- (2) Ying Zou, Wakako Araki, Maria Balaguer, Jürgen Malzbender. Elastic Properties of Freeze-Cast La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d}, Journal of the European Ceramic Society 36, 1651-1657 (2016).
- (3) Wakako Araki, Takehiro Abe, and Yoshio Arai. Anomalous Variation of the Mechanical Behaviour of Ferroelastic La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} over the Ferro-to-Paramagnetic Transition, Scripta Materialia 99, 9-12 (2015).
- (4) AKM Asif Iqbal, Songchun Chen, Yoshio Arai, Wakako Araki. Study on stress evolution in SiC particles during crack propagation in cast hybrid metal matrix composites using Raman spectroscopy, Engineering Failure Analysis 52, 109-115 (2015)
- (5) Islam Md Nurul, Yoshio Arai, and Wakako Araki. Use of Ultrasonic Back-Reflection Intensity for Predicting the Onset of Crack Growth due to Low-cycle Fatigue in Stainless Steel under Block Loading, Ultrasonics 56, 354-360 (2015).
- (6) Wakako Araki, Toru Yamaguchi, Yoshio Arai, and Jürgen Malzbender. Strontium Surface Segregation in La_{0.58}Sr_{0.42}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} Annealed under Compression, Solid State Ionics 268, 1-6 (2014).
- (7) Wakako Araki, Yu Takemura, Yoshio Arai, and Jürgen Malzbender. Electrical Conductivity of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} under Uniaxial Compression at Elevated Temperatures, Journal of the Electrochemical Society 161, F3001-F3004 (2014).
- (8) Wakako Araki, Takehiro Abe, and Yoshio Arai. Ferroelasticity and Spin-State Transitions of LaCoO₃, Journal of Applied Physics 116, 043513 (2014).
- (9) Wakako Araki, Yoshio Arai, and Jürgen Malzbender. Transitions of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} and La_{0.58}Sr_{0.42}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d}, Materials Letters 132, 295-297 (2014).
- (10) Wakako Araki, Yoshio Arai, and Jürgen Malzbender. Molecular Dynamics Study on the Nature of Ferroelasticity and Piezoconductivity of Lanthanum Cobaltite, Solid State Ionics 262, 504-507 (2014).
- (11) AKM Asif Iqbal, Yoshio Arai, and Wakako Araki. Fatigue Crack Growth Mechanism in Cast Hybrid Metal Matrix Composite Reinforced with SiC Particles and Al₂O₃ Whiskers, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 24, s1-s13 (2014).
- (12) Wakako Araki. Oxygen-ion Transfer between Ytria Stabilised Zirconia Single Crystals under Mechanical Contact Stress, Electrochimica Acta Vol 109, pp 322-327 (2013).
- (13) Wakako Araki, Hidenori Azuma, Takahiro Yota, Yoshio Arai, and Jürgen Malzbender. Mechanical Characteristics of Electrolytes assessed with Resonant Ultrasound Spectroscopy, Fuel Cells Vol 13, No 4, pp 542-548 (2013).
- (14) Wakako Araki, Jürgen Malzbender. Mechanical Behaviour of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} under Uniaxial Compression, Scripta Materialia Vol 69, No 3, pp 278-281

- (2013).
- (15) Wakako Araki, Dai Hanashiro, Yoshio Arai, and Jürgen Malzbender. Fracture Mechanism of Scandia-Doped Zirconia, Acta Materialia Vol 61, pp 3082-3089 (2013).
- (16) AKM Asif Iqbal, Yoshio Arai, and Wakako Araki. Mechanism of Crack Growth during Fatigue in Cast Hybrid Metal Matrix Composite Reinforced with SiC Particles and Al₂O₃ Whiskers, Open Journal of Composite Materials Vol 3, No 4, pp 97-106 (2013).
- (17) AKM Asif Iqbal, Yoshio Arai, and Wakako Araki. Effect of Hybrid Reinforcement on Crack Initiation and Early Propagation Mechanisms in Cast Metal Matrix Composites during Low Cycle Fatigue, Materials and Design 45, pp 241-252 (2013).
- (18) 荒木 稚子, 荒居 善雄, ユージェン マルツベンダー. SOFC 電解質および空気極材料のイオン・電子伝導率に及ぼす応力・ひずみの影響. 燃料電池, Vol 13, No 2, pp 35-40 (2013).

〔学会発表〕(計 24 件)

- (1) Wakako Araki, Takehiro Abe, and Yoshio Arai. Anomalous Mechanical Behaviour of Lanthanum Strontium Cobalt Iron Oxides, International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2015, OS-15-1, Toyohashi (6 Oct 2015).
- (2) Wakako Araki, Wataru Tanii, Yoshio Arai. Strontium segregation phenomena in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ subjected to mechanical stress, 111, ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV, Glasgow (28 July 2015). / Wakako Araki, Wataru Tanii, Yoshio Arai. Strontium segregation phenomena in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ subjected to mechanical stress, 111, ECS Transactions Vol 68, No 1, pp 681-686 (2015).
- (3) Wakako Araki, Toru Yamaguchi, Yoshio Arai, Jürgen Malzbender. Strontium surface segregation in La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ under mechanical stress, 08A.3, 13th International Conference on Inorganic Membrane, Brisbane (9 July 2014).
- (4) Wakako Araki, Yoshio Arai, Jürgen Malzbender. Oxygen-Ion Transfer Between YSZ/YSZ and YSZ/LSCF Under Mechanical Contact Stress, ECS 224th Meeting, San Francisco (31 Oct 2013). / Wakako Araki, Yoshio Arai, and Jürgen Malzbender. Oxygen-Ion Transfer between YSZ/YSZ and YSZ/LSCF under Mechanical Contact Stress, ECS Transactions Vol 58, No 2, pp 275-281 (2013).
- (5) Wakako Araki, Bingxin Huang, Jürgen Malzbender. Interaction of Ferroelastic Domains and Mechanical Loading for La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃, 13th International Conference of the European Ceramic Society, 64, Limoges (23 June 2013).
- (6) Wakako Araki, Jürgen Malzbender. Ferroelasticity and Piezoconductivity of La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃, The 19th International Conference on Solid State Ionics, E-035, Kyoto (2 June 2013).
- (7) 武田 和崇, 荒木 稚子, 荒居 善雄. ランタン系ペロブスカイト型酸化物の強弾性, GS0701-164, 日本機械学会 M&M 2015 材料力学カンファレンス, 日吉 (2015年11月23日)
- (8) キュウ ビョウリュウ, 荒木 稚子, 荒居 善雄. 酸素分離膜の酸素不足比性におよぼす応力の影響, PS0008-220, 日本機械学会 M&M 2015 材料力学カンファレンス, 日吉 (2015年11月21日)
- (9) 大塚 直紀, 荒木 稚子, 荒居 善雄. 酸素分離膜におけるイオン伝導におよぼす応力の影響, PS0013-240, 日本機械学会 M&M 2015 材料力学カンファレンス, 日吉 (2015年11月21日)
- (10) 笠井 雄太, 荒居 善雄, 荒木 稚子. 単結晶シリコン太陽電池モジュールの発電効率および欠陥評価, PS0023-333, 日本機械学会 M&M 2015 材料力学カンファレンス, 日吉 (2015年11月21日)
- (11) 原田 俊佑, 荒居 善雄, 荒木 稚子, 風間 均. 投擲型消火用具の衝突シミュレーションを用いた最適切欠き形状の設計, PS0024-338, 日本機械学会 M&M 2015 材料力学カンファレンス, 日吉 (2015年11月21日)
- (12) 倉田 大樹, 荒居 善雄, 荒木 稚子, 飯島 孝文, 黒澤 彬元, 大淵 智之, 佐々木 教行. 3層構造 CFRP 複合圧力容器の破壊開始位置の評価, PS0026-392, 日本機械学会 M&M 2015 材料力学カンファレンス, 日吉 (2015年11月21日)
- (13) 荒木 稚子, 荒居 善雄. 強弾性セラミックスの破面, 日本材料学会 第 13 回 フラクトグラフィシンポジウム, 01, 草津 (2014年11月14日)
- (14) Asif AKM Iqbal, 荒居 善雄, 荒木 稚子. 金属基複合材料の疲労き裂進展メカニズムに及ぼすハイブリッド強化の影響, 日本材料学会 第 13 回 フラクトグラフ

イシンポジウム, 03, 草津 (2014 年 11 月 14 日)

- (15) 祢宜田 光彰, 荒木 稚子, 荒居 善雄 .
バリウムコバルト酸化物の室温付近における機械的挙動の解明, OS1604, 日本機械学会 M&M 2014 材料力学カンファレンス, 福島 (2014 年 7 月 21 日)
- (16) 阿部 剛大, 荒木 稚子, 荒居 善雄 .
La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} の強弾性特性の温度依存性, OS1606, 日本機械学会 M&M 2014 材料力学カンファレンス, 福島 (2014 年 7 月 21 日)
- (17) 荒木 稚子, 山口 徹, 荒居 善雄 . LSCF の Sr 表面析出に及ぼす応力の影響, OS1607, 日本機械学会 M&M 2014 材料力学カンファレンス, 福島 (2014 年 7 月 21 日)
- (18) 竹村 悠, 荒木 稚子, 荒居 善雄 . 酸素分離膜の電気伝導性に及ぼす応力の影響, OS1612, 日本機械学会 M&M 2014 材料力学カンファレンス, 福島 (2014 年 7 月 21 日)
- (19) 古和田 岳, 荒居 善雄, 荒木 稚子 . 超音波の干渉を用いた屈折した内面きずの高精度非破壊検出, PS04, 日本機械学会 M&M 2014 材料力学カンファレンス, 福島 (2014 年 7 月 21 日)
- (20) 蓼沼 克哉, 荒居 善雄, 荒木 稚子 . 信号用リレーの銀接点における表面損傷メカニズムの解明, PS13, 日本機械学会 M&M 2014 材料力学カンファレンス, 福島 (2014 年 7 月 21 日)
- (21) 武田 泰彰, 荒居 善雄, 荒木 稚子 . ラマン分光法を用いた SiC 粒子強化複合材料の剥離応力測定, PS16, 日本機械学会 M&M 2014 材料力学カンファレンス, 福島 (2014 年 7 月 21 日)
- (22) 大柿 佑介, 荒木 稚子, 荒居 善雄 . 安定化ジルコニアの高温・応力下におけるラマン分光測定, PS19, 日本機械学会 M&M 2014 材料力学カンファレンス, 福島 (2014 年 7 月 21 日)
- (23) 荒木 稚子, 荒居 善雄 . LSCF および BSCF の電気伝導率と帯磁率, 2I09, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 日吉 (2013 年 3 月 18 日)
- (24) 阿部 剛大, 荒木 稚子, 荒居 善雄 . ランタンコバルト酸化物の強弾性特性の温度依存性, 1P137, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 日吉 (2013 年 3 月 17 日)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒木 稚子 (ARAKI, Wakako)
埼玉大学 大学院理工学研究科 准教授
研究者番号: 40359691

(2) 研究協力者

ユージェン マルツベンダー (Jürgen Malzbender)