



先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2015I005

研究責任者： 犬飼浩之、株式会社ノリタケカンパニーリミテド

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 PF-AR NW14A

利用期間： 2015年11月2日

SOFC用イオン伝導材料のレーザー衝撃による結晶構造時分割測定 Phase transition in laser-shocked ion conductor materials for SOFC observed by nanosecond time-resolve x-ray diffraction

犬飼浩之¹、村上歩¹、一柳光平²
Koji Inukai¹, Ayumi Murakami¹, Kouhei Ichiyangi²

¹株式会社ノリタケカンパニーリミテド、²高エネルギー加速器研究機構

¹Noritake Co.,Ltd.

²High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

アブストラクト：

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) 用イオン伝導材料にパルスレーザーで衝撃を与えて、ナノ秒オーダーの高速で起こるジルコニアの結晶構造の遷移について、ナノ秒時分割 X 線回折で室温にて評価した。5 mol% イットリアが添加された正方晶ジルコニアにおいて、レーザーによる衝撃を受けて 15 ns には正方晶の一部が単斜晶へ変化することを捉えることができた。

The real time observation of crystal structure change of laser-shocked ion conductor for Solid oxide fuel cell (SOFC) was performed by nanosecond time-resolve x-ray diffraction at room temperature. At delay time of 15 ns from laser shock, the tetragonal to monoclinic phase transition was observed for Y₂O₃ (5 mol%) doped tetragonal zirconia.

キーワード： ジルコニア、応力誘起相変態、時間分解散乱測定

1. はじめに：

省エネルギー化、二酸化炭素排出抑制を背景に、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) が実用化されてきている。また、高効率であるため、災害リスク対策としての分散型電源や環境低負荷の自動車用電源として期待されている。燃料の選択範囲が広い SOFC は環境・エネルギー分野において重要性が高く、国際的なニーズも増してきている。

電解質材料や燃料極材料として用いられるジルコニアは、電気的な特性のみならず、高い強度や靱性を有する構造体としての役割も果たしている。実用適用範囲の拡大に対して強度、靱性、ガス耐性などの材料耐久性向上への要求が高まってきている。イットリアなどの添加物により部分安定化あるいは安定化されたジルコニアは、衝撃を受けた瞬間の結晶構造の変化によって、すぐれた機械的特性を発現するものと考えられている。しかしながら、高強度化や高靱性化の検討は静的条件での検証が多く、衝撃

を受けた瞬間に誘発される構造変化をとらえていないため、耐衝撃性能向上の本質が解明できていない。本研究では、ジルコニアのバルク体にパルスレーザーで衝撃を与えて超高速で起こる結晶構造の遷移過程を観察し、高強度化や高靱性化、高温ガス耐性化への新たな指針を得ることを目的とする。これらの挙動は静的検討では確認できないため、本試験は動的挙動の解明に有用である。

2. 実験：

2.1 サンプルの作製

2.1.1 ジルコニアの作製

5mol% イットリアによって部分安定化された正方晶ジルコニア粉末 (KZ-5YF, 共立マテリアル(株)製) を原料粉末として用いた。

粉末、バインダー及び溶剤を加え、ジルコニアボールでボールミル混合を行い、スラリーを得た。スラリーを用いてドクターブレード法でグリーンシートを作製後、1450 °C で 12 h 焼成し、

50 μm の厚みのジルコニア基板を作製した。ジルコニア基板は測定用に10 mm \times 10 mmの大きさに切断した。

2.1.2 測定サンプルの作製

アブレーターとして3 μm 厚みのアルミを測定サンプルのジルコニア基板にエポキシ樹脂で張り付けた後、サンプルホルダーに接着した。

2.2 測定

図1に装置の概略図を示す[1]。赤色と黄色のラインは、それぞれレーザーのポンプ光とプローブ光のX線の経路である。ポンプ光とプローブ光の遅延時間は遅延発生器によって制御した。ポンプ光は、Nd:Glass laser (10 J/pulse, パルス幅12 ns, 波長1064 nm) を用い、400 μm ϕ 集光によるレーザー駆動衝撃波をジルコニア基板に与えた。プローブ光は、15.6 keV ($\Delta E/E = 1.4\%$), パルス幅100 psの1パルスである。2次元散乱パターンはCCDカメラで記録した。

レーザーによる衝撃からの遅延時間は5 nsおよび15 nsとし、レーザーを照射する前のジルコニアの結晶構造との結晶構造変化を調べた。

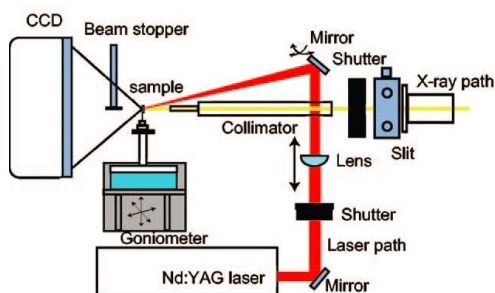


図1 装置の概略図 [1]

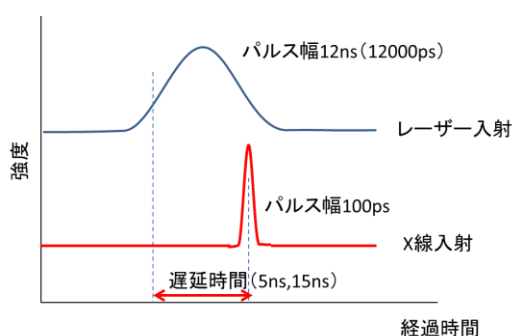


図2 レーザーと入射 X 線との時間関係

3. 結果および考察：

図3に示すように、正方晶ジルコニアと特定できるXRDパターンが得られた。

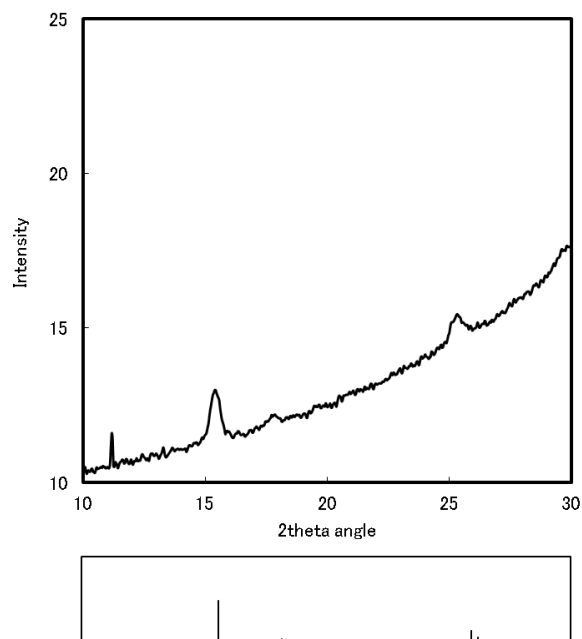


図3 XRD パターン (下図のパターンは正方晶のピーク位置を示す。)

図4(a)(b)に、遅延時間がそれぞれ5 nsおよび15 nsにおけるレーザー照射前後の正方晶の(011)に帰属される $2\theta = 15^\circ$ 付近のピークを示す。このピークにおいて、遅延時間が5 nsの場合では、レーザー照射前と照射後に違いは認められなかった。一方、遅延時間が15 nsの場合では、このピークの強度低下と 16° 付近に新たなピークが認められた。図4(c)で示すように、レーザー照射前後の強度の差分において、明白な変化となっている。これは、ジルコニアの結晶構造において、正方晶の一部が単斜晶へ変化したためと考えられる。この実験事実は、3mol% イットリアが添加されたジルコニアについて本手法で検証されたHuら[2]の結果と一致した。この実験により、5mol% イットリア添加のジルコニアについても、リアルタイムにジルコニアの応力誘起相変態機構による変化を捉えることができたと考えられる。今後、熱負荷やアンモニア燃料等によるガス被毒されたジルコニア材料の強度や靱性向上のために、添加元素種や添加量などの影響評価や解析が可能となると考えられる。

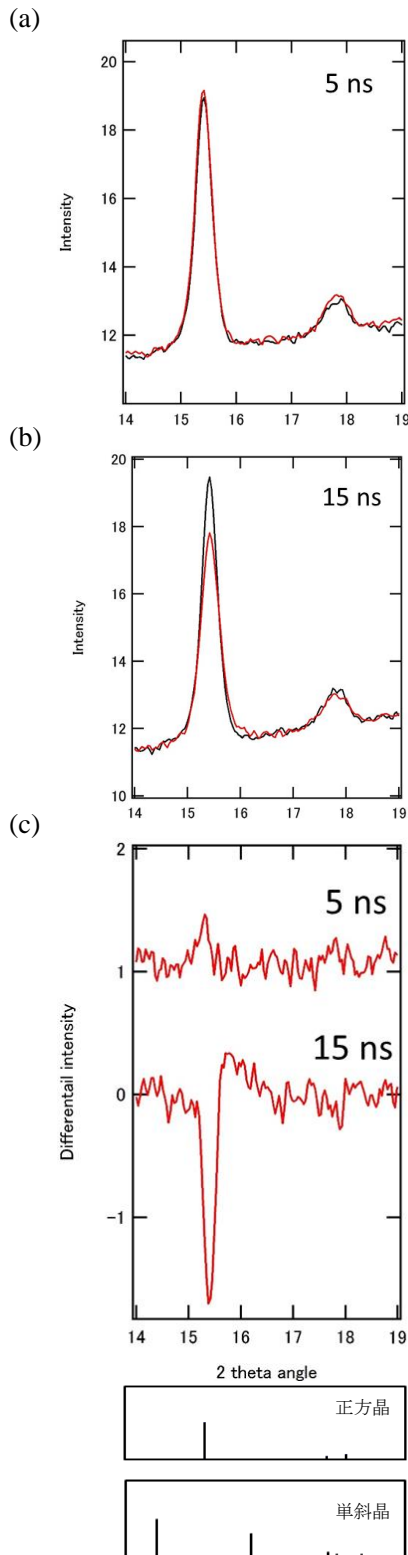


図4 レーザー照射前後の XRD パターン
 黒線：レーザー照射前、
 赤線：レーザー照射後
 (a)5ns 後、(b)15ns 後、
 (c)レーザー照射前後の差分
 (下図のパターンは正方晶及び単斜晶のピーク位置を示す。)

4. まとめ：

通常では静的条件ではリアルタイムでは観測できないジルコニアの応力相変態を時分割測定によって確かめることができた。今回得られた成果は、高強度化・高靱性化への開発に大きく貢献しうるものである。今後は、SOFCの工業化や開発に向けて、熱負荷やガス被毒への対策として、組成等の強度・靱性への影響評価を進めていく予定である。

なお、本研究は、文部科学省の先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業の補助をいただき、実施致しました。

謝辞

本課題を遂行するにあたり、多くの PF-AR NW14A のチームの方々に実験のご協力を賜りました。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] K. Ichianagi, S. Nozawa, Y. Hironaka, K. G. Nakamura, T. Sato, A. Tomita, S. Koshihara, J. Appl. Phys, 91, 231918 (2007)
 [2] J. Hu, K. Ichianagi, H. Takahashi, H. Koguchi, T. Akasaka, N. Kawai, S. Nozawa, T. Sato, Y. C. Sasaki, S. Adachi, K. G. Nakamura, J. Appl. Phys, 111, 053526 (2012)

成果発表状況： なし

koujiinukai@n.noritake.co.jp