

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 Ichiyanagi²

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)

<u>アブストラクト</u>:

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 Y_2O_3 (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

<u>1. はじめに</u>:

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能向上への要求 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。

<u>2.実験</u>:

- 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㈱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 ℃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×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 (ΔE/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15ns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 2θ=15°付近のピークを 示す。このピークにおいて、遅延時間が5ns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15ns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 したためと考えらえる。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。



<u>4. まとめ:</u>

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。

<u>謝辞</u>

本課題を遂行するにあたり、多くの PF-AR NW14A のビームライン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. Ichiyanagi, S. Nozawa, Y. Hironaka, K. G. Nakamura, T. Sato, A. Tomita, S. Koshihara, J. Appl. Phys, 91, 231918 (2007)

[2] J. Hu, K. Ichiyanagi, 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

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。)