

酸素分離膜 BSCF の電気伝導に及ぼす応力・ひずみの影響

Stress/Strain Effect on Electrical Conduction of Oxygen Separation Membrane BSCF

研究代表者 埼玉大学 大学院理工学研究科 人間支援・生産科学部門 荒木稚子
共同協力者 ユーリッヒ研究所 エネルギー・環境第二部門 ユーゲン・マルツベンダー

1. 研究の目的

Ba-Sr-Co-Fe 酸化物は、電子と酸素イオンの両方が伝導する混合伝導体であり、酸素燃焼技術における酸素分離膜や固体酸化物型燃料電池の空気極材料としての利用が期待されている。実用における酸素分離膜は、機械的さらに熱的・化学的要因によって、大きな応力が生じることが予想される。このような過大な応力は、破損・破壊事故につながる危険性に加え、分離性能に及ぼす影響が懸念されている。一方、適切な応力・ひずみを能動的に利用することは、伝導性能ひいては分離性能の向上につながることを期待される。

本研究では、Ba-Sr-Co-Fe 酸化物の安全な利用と分離性能の向上を目指し、電気伝導に及ぼす応力の影響を明らかにすることを目的とする。

2. 研究の内容・成果

(1) 研究内容

本研究では、酸素分離膜として有望な $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ (以降 BSCF) を研究対象材料とする。一軸圧縮応力下で伝導率測定を行い、応力と電気伝導率の関係

を調べる。図 1 に試験概要を示す。試験片は、円柱試験片 ($\phi 3 \times 12 \text{ mm}^3$) を四分の一に切断した扇柱形状を用いる。一軸応力負荷には万能材料試験機 (AGS-H, 島津製作所)、試験片加熱は管状炉 (NPC-T03, 日東化学) と温度コントローラ (FKC-31, 東京硝子器機)、電気伝導率 (抵抗) 測定には LCR メータ (Hioki3522-50, 日置電機) を用いた。応力負荷条件は、変位速度約 0.1 mm/min 、最大応力 110 MPa とする。温度条件は、室温から 1273 K とする。電気伝導率の測定には、直流四端子法を用いる。

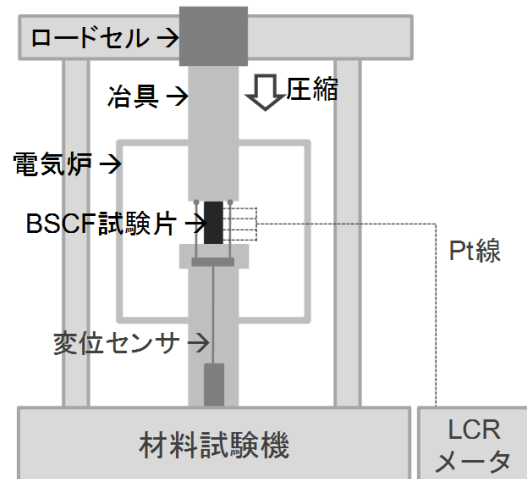


図 1 試験概要図

応力負荷下で測定される電気抵抗 R の変化は下式で表される。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta \rho}{\rho} + \frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta A}{A} = (\pi E + 1 + 2\nu)S$$

ここで、 ρ は抵抗率、 l は試験片長さ、 A は断面積、 π はピエゾ係数、 E はヤング率、 ν はポアソン比、 S は応力である。応力下での電気伝導率変化の指標として π 係数を用いる。また、応力負荷下の測定とは別に、応力無負荷下において電気伝導率の温度依存性の連続測定を行った。

(2) 研究成果

・電気伝導率の温度依存性

図2に、100 K から 1273 K で測定した BSCF の電気伝導率の温度依存性を示す。低温から室温では、伝導率は急激に増大し、300 K 付近で変曲点を示した。室温から 800 K 付近まででは温度の上昇に伴い伝導率が大きくなる半導体的な温度依存性を示した。800 K 以上ではほぼ一定であり、1050 K 付近でわずかな変化が確認された。800 K 以上での伝導率の変化は、酸素空孔の生成に伴う遷移金属イオンの還元（4価から2価）に、1050 K での変化はさらなる還元（3価から2価）に起因するものと考えられる。

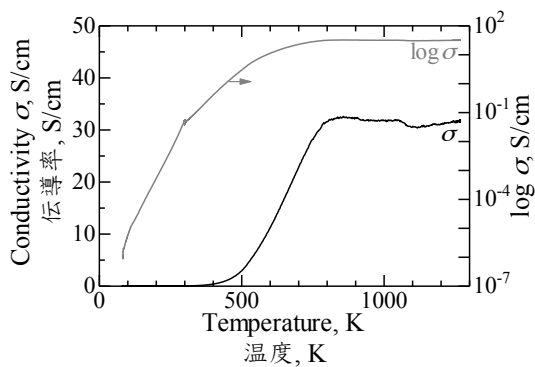


図2 電気伝導率の温度依存性

・応力下での電気伝導率（室温）

図3に、室温において応力負荷下で測定した伝導率の一例を示す。ここでは、3回の負荷・除荷（110 MPa）を繰り返している。応力負荷に伴い伝導率が急増し、除荷に伴い急減することがわかる。（注：応力無負荷時および応力保持時の伝導率の変動は、図2に見られるように温度変化に伴う不可避な変動である。）

図4に、室温における応力と伝導率の関係を示す。これより、応力負荷・除荷に伴い、伝導率がほぼ線形に増加・減少しており、いずれの負荷・除荷の場合も同様の傾きを示す。応力 110 MPa に対して伝導率は約 2.1%変化することがわかる。

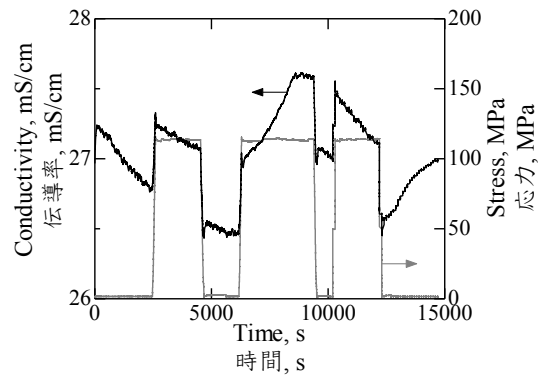


図3 応力負荷下での伝導率（室温）

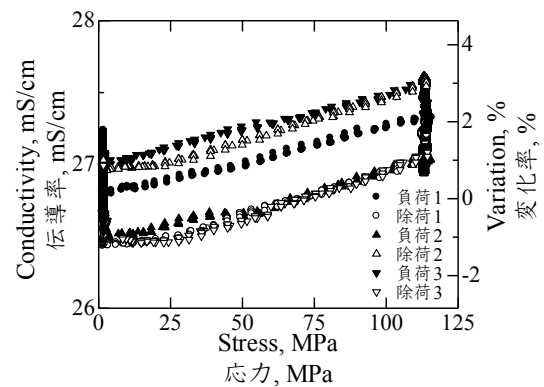


図4 応力と伝導率の関係（室温）

・応力と伝導率の関係

図 3, 4 に示した室温の結果と同様, 高温 493~1273 K においても, 一軸圧縮応力負荷時に電気伝導率は増加し, 除荷時に減少する結果が得られた. 表 1 に, 各温度での 50 MPa あたりの伝導率の変化率 (Total) をまとめる. (ただし, 1273 K では, 応力保持時に大きなクリープ変形が生じたため, 結果から除いている. 1073 K においても, 若干のクリープ変形が確認された.)

2.(1)で説明したように, 測定された抵抗の変化は, 応力負荷下における幾何学的形状 (試験片長さ l および断面積 A) の変化にも起因する. そのため, 測定された伝導率の変化より, 幾何学的形状変化分を差し引いて, 応力の影響を議論する必要がある. そこで, 弾性係数 (ヤング率 E およびポアソン比 ν) を用いて, 幾何学的形状による伝導率の変化率と piezo 伝導による変化率, さらに π 係数を計算した. 計算に用いた物性値と結果を表 1 にまとめる. これより, 幾何学的形状による伝導率変化は, piezo 伝導に比較して一桁小さいことがわかる. 室温において π 係数は若干低い値を示すが, 473~873 K においてはほぼ一定値 ($\sim 20 \times 10^{-11} / \text{Pa}$) を示すことがわかった.

(3) まとめ

本研究では, BSCF の電気伝導率について, その温度依存性および一軸圧縮応力下での伝導率 (piezo 伝導) を測定した.

- ・応力無負荷下で, 100 K~1273 K における BSCF の電気伝導率の温度依存性を明らかにした. 800 K 以上においては, 酸素イオン空孔生成に伴う B サイトイオン (遷移金属イオン) の還元による伝導率の変化を示すことがわかった.

- ・一軸圧縮応力負荷により電気伝導率が変化することを明らかにした. 293 K~1273 K において, 応力負荷・除荷時に, 伝導率はほぼ線形に増加・減少することがわかった. (1073 K 以上ではクリープ変形が生じることが確認された.)

- ・幾何学的形状による伝導率の変化を計算したところ, いずれの温度においても, piezo 伝導に比較して一桁近く小さいことがわかった.

- ・各温度での piezo 伝導を計算し, π 係数の温度依存性を明らかにした. 室温において若干低い値を示す一方, 473~873 K においてはほぼ一定値 ($\sim 20 \times 10^{-11} / \text{Pa}$) を示すことがわかった. また, 過去に報告された La-Sr-Co-Fe 酸化物の π 係数と比較して, 二倍程度大きな値を示すことがわかった.

表 1 各温度での電気伝導率の変化率

T, K	E, GPa	ν	Total, %	Geometric, %	Piezo, %	$\pi, 10^{-11}, \text{Pa}^{-1}$
298	58	0.3	0.9	0.1	0.8	15
473	45	0.3	1.5	0.2	1.3	26
673	46	0.3	1.2	0.2	1.0	21
873	44	0.3	1.2	0.2	1.0	21
1073	47	0.3	1.1	0.2	0.9	19

3. 今後の研究の方向・課題

(1) 応力とイオン伝導率

本研究では、BSCF について、一軸圧縮応力負荷下での電気伝導率の評価を行った。BSCF は酸素イオンと電子伝導の混合伝導体であるが、イオン伝導率に比べて電子伝導率は数桁大きいことが知られており、今回測定した伝導率は電子伝導率に等しいと考えられる。一方、イオン伝導率は、酸素分離膜や SOFC 空気極の性能を決定する重要な特性であることから、今後は応力下でのイオン伝導率の評価を行う必要がある。現在、別の材料系について、電子ブロッキング電極を用い、一軸応力下でのイオン伝導評価を試みている。

(2) 室温付近での特異な挙動

図 1 に示した通り、電気伝導率の温度依存性は、300 K, 800 K, 1050 K 付近で特徴的な挙動を示す。800 K および 1050 K における変化は、過去の文献より、酸素空孔の生成に伴う遷移金属イオンの還元により説明される。一方、300 K 付近での変化は、今回の研究で、はじめて確認された現象であり、その原因は明らかになっていない。

近年の研究代表者の成果により、300 K 付近においては、弾性率、線膨張係数、磁化率ともに、特異な挙動を示すことが明らかになっている。材料の本質を理解する上で 300 K 付近でのこれらの諸物性の変化の原因を解明することは重要である。今後は、300 K 以下における、応力下での伝導率の変化を調べていきたいと考えている。

(3) 高温ひずみ測定

本研究において、室温～1073K において、応力と伝導率の関係および π 係数の温度依存性を明らかにした。一方、ひずみの評価（力学的特性）は一部文献値を参照した。今後は、高温でのひずみ測定システムの完成を目指す。

(4) 様々な酸化物のピエゾ伝導

本研究では、Ba-Sr-Co-Fe 酸化物を研究対象とした。研究代表者らは過去に、La-Sr-Co-Fe 酸化物について同様の研究を行っている。現在、他の酸化物について、応力下での伝導率を調べており、現象を体系的にまとめていきたいと考えている。

4. 成果の発表・論文等

(1) Wakako Araki, Yu Takemura, Yoshio Arai, and Jürgen Malzbender. Electrical Conductivity of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ under Uniaxial Compression at Elevated Temperatures, *Journal of the Electrochemical Society* **161**, F3001-F3004 (2014).

(2) Wakako Araki, Yoshio Arai, and Jürgen Malzbender. Transitions of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, *Materials Letters* **132**, 295-297 (2014).

(3) 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 (2014年7月)

(3) 柁宜田 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 (2014 年 7 月)