固体イオニクス材料のひずみ効果測定に向けた等方圧印加装置の開発 _{千葉 琢史・井口 史匡}

「日本大学工学部紀要」 第 64 巻 第 1 号 別冊 令和 4 年 9 月

固体イオニクス材料のひずみ効果測定に向けた等方圧印加装置の開発 ^{千葉 琢史*・井口 史匡**}

Development of the isostatic pressing apparatus for the study of strain effects in solid-state ionic materials

Takumi CHIBA* and Fumitada IGUCHI**

Abstract

Systematic study of strain effect to the ionic conductivity in solid-state ionic materials was strongly required because large residual stress was introduced into solid-state energy conversion devices. In this study, the isostatic pressing apparatus, which had a specimen's chamber with a dimeter over 20mm, and could apply isostatic pressure over 200MPa, was developed. Combined a commercialized hand pressing machine, which could apply 150kN, and a piston & cylinder made of S45C, the isostatic pressing apparatus, which had the specimen's chamber with a diameter of 21mm, and could apply 200MPa normally, 400MPa max., was constructed. This apparatus showed preferable isostatic factor of 0.9.

Key words: Powder press, High pressure, All solid-state energy conversion devices, Solid oxide fuel cell (SOFC), All solid-state lithium ion battery (ASSLiB)

要 約

大きな残留応力が導入される全固体エネルギー変換デバイスにおいて、応力が固体イオニクス材料の イオン伝導に与える影響であるひずみ効果の体系的研究は非常に重要である。そこで、直径20mm以上の 試料室を有し、200MPa以上の等方圧を印加可能な等方圧印加装置の開発を行った。150kNの力を発生可 能なプレス機とS45C製のピストンシリンダーを組み合わせ、試料室が直径21mm、常用で200MPa、最大 400MPaの印加が可能な装置を作製した。本装置は静水圧性が0.9と良好な性能を示した。

キーワード:粉体プレス,高圧,全固体エネルギー変換デバイス,固体酸化物形燃料電池 (SOFC), 全固体リチウムイオン二次電池 (ASSLiB)

1. 緒 言

固体内部をイオンが伝導する固体電解質やそれに関連し た各種電子、イオン混合導電体からなる固体イオニクス材料 は、固体酸化物形燃料電池 (Solid oxide fuel cells: SOFC), それを転用した水蒸気電解器 (Solid oxide electrolysis cell: SOEC) や全固体リチウムイオン二次電池 (All solid state lithium ion battery: ASSLiB) に代表される全固体 エネルギー変換デバイスの主要構成材料である。全固体エ ネルギー変換デバイスは電極,電解質,集電体等が全て固 体で構成されており、界面間でせん断力が伝達される。そ のため、ポリマー型燃料電池、従来型の液体電解質を用い たリチウムイオン二次電池(LiB)と異なり作製, 運転時 に大きな残留応力が生じる。特に、充放電に伴い正極、負 極活物質が1%を超える大きな体積変化を示すASSLiBに おいては数百MPaを超える残留応力が予測されている¹⁾。 そのため、機械的な耐久性、信頼性の担保はASSLiBの開 発において重要なテーマとなりつつある。

一方, 固体内におけるイオン輸送はキャリアであるイオ

ンが結晶格子内の鞍点を通過,空格子点を介して移動する ホッピング機構に支配されており,ホッピングの際に要す る活性化エネルギーには電気的な排斥力に加え,鞍点をイ オンが通過する際に周囲の格子を局所的に変形させるのに 要する弾性ひずみエネルギーが含まれている。そのため, 固体のイオン導電体に外力として圧縮性の応力が加わると 外力分の仕事を要するため,イオン導電率が低下する²⁾。

このような外力がイオン導電率等の電気化学的な特性に 影響を与える現象はひずみ効果と呼称され、全固体エネル ギー変換デバイス、特にASSLiBにおいては全体の性能に 影響を与える可能性が示唆され、固体イオニクス材料が持 つひずみ効果の体系的な研究が必要とされている。しかし、 脆性で難焼結性を示すASSLiB材料においてひずみ効果を 体系的に研究するのは難しく現在までひずみ効果が報告さ れているのはペロブスカイト型のリチウムイオン導電体で あるLa_{1-x}Li_xTiO_{3- δ}(LLTO)のみである³⁾。研究が進まな い一つの原因として試験片を準備する困難さに加え、一定 以上の大きさで力を印加可能で且つ導電率を*in-situ*で計 測可能な装置が限られ材料の研究者がそれを容易に使えな いことが挙げられる。

そこで我々は、多種多様な固体イオニクス材料にASSLiB のひずみ効果を有意に観察可能となる力を等方的に印加し

令和4年4月23日受理

^{*}東北大学大学院工学研究科機械機能創成専攻

^{**}日本大学工学部機械工学科

つつインピーダンスを*in-situ*評価でき,且つ, 簡便に多種の試料を評価可能な等方圧印加装置の開発を目指した。

2. 装置概要

数GPaに到達する高圧実験においては、パスカルの原理 を利用し一軸からの力を等方圧に変換するピストン-シリ ンダー型、タングステンカーバイドやダイアモンドのアン ビルを用いる対向アンビル型、マルチアンビル型等多様な 圧力印加装置が用いられている。しかし、アンビル型は高 圧が得られる反面、試験装置全体に占める試料室の容積が 小さく、導電率を*in-situ*計測する用途としては不向きだと 考えられた。そこで、本装置はピストン-シリンダー型を 採用し、一軸プレス機と組み合わせることで所定の圧力を 得ることにした。

ー軸プレス機の選定は、十分な大きさの試料室(ϕ 20 mm以上)に対して200MPa以上の等方圧を加えることが 可能な力を発生でき(およそ6トン以上)、且つ運搬に耐 えることを条件とし、重量が56kgで15トンまで加圧可能 な一軸油圧プレス機(アズワン、ハイプレッシャージャッ キ J-15)を選択した。

高圧実験では圧力を保持するためにピストン,シリン ダー,アンビル自体が変形や破壊を起こさないことが重要 であり,アンビルにはタングステンカーバイドやダイアモ ンド,シリンダーには引張強さが1GPaを超えるマルエー ジング鋼や銅ベリリウム合金が用いられる。しかし,いず れの材料も入手性,加工性の観点からは使い難く,本研究 における応力の範囲では熱処理を施した機械用炭素鋼でも 破壊されないことからピストン,シリンダーを構成する材 料には市販の機械構造用炭素鋼(S45C)を用いた。

ピストンからの荷重を等方圧に変換し, 試料に伝える圧 力媒体には電気的な絶縁性が高く, 反応性が低く, 媒体の 流出を防ぐことが容易で且つ将来的な高温計測に適用でき るという条件を設定し, 液体ではなく固体圧力媒体を用い ることとした。酸化鉄, 酸化亜鉛, パイロフィライト, グ ラファイト等の粉末圧力媒体から絶縁性, 高温での安定性 を考慮し, さらに内部摩擦係数が0.07と他の粉末より小さ く良好な等方圧が得られると期待できることから窒化ホウ 素 (デンカ, デンカボロンナイトライドSGP)を選択した。

これらの機器を組み合わせ作製した等方圧印加装置の外 観を図1に示す。一軸の荷重から等方圧への変換に用い るピストン-シリンダーはS45Cで作製し、ピストンの直径 は20mm, 試料室内径はピストンとのクリアランスを考え 21mm, シリンダー外径はシリンダーの剛性を担保するた め120mmとした。このピストン-シリンダーを油圧プレス 機にセットし、ピストンと下部プラグ間に最大9トン(プ レス機の安全上の実用上限値)の荷重を加える。また本プ レス機は手動で加圧するため荷重維持時に荷重の減少が起 こる。さらに油圧プレス機に付属している圧力計はアナロ グ式であり荷重の読み取り精度が高くない。そこで正確な 荷重を求めるためロードセル(共和電業, LZ-20)を軸上 に挿入し、ロードセルの計測値を実際の荷重とし、それに 基づき圧力を計算した。本装置を用いることで荷重9トン (≒90kN)時に260MPaの応力がピストンに生じることと なる。この力がピストンから試料室内の窒化ホウ素粉末を 介し試料室内全域に伝達されることで260MPaの等方圧を 得る計画である。また最大荷重時には430MPaまで圧力を 増大させることが可能であり、全固体エネルギー変換デバ イスのひずみ効果を研究するには必要十分な値が得られる。 また*in-situ*で導電率を計測、また将来的に温度を測るため の配線や熱電対を導入するために、下部プラグには6個の 穴を開けた。しかし、窒化ホウ素は流動性が高く、導入後 穴から粉末が流出してしまうため配線取り出し後の穴は紫 外線硬化樹脂(BONDIC Japan, BONDIC)で封止する ことで最大荷重まで穴からの窒化ホウ素流出を抑止してい る。



図1 等方圧印加装置

3. 等方圧評価試験

等方圧印加装置で物性を評価する際に重要となるのは加 えた力に対してどれだけの圧力が生み出されているのか, また加える圧力の等方性である。そのため被測定物以外の 参照試料を用いた校正が広く行われている。例えば高圧下 のラマン散乱分光計測ではルビーの蛍光線が示す圧力依存 性が使われ⁴⁾,導電率計測ではマンガニンやコンスタンタ ンの抵抗が示す圧力依存性⁵⁾や,ビスマスの構造相転移 に伴う導電率変化⁶⁾が用いられる。しかし,ビスマスの 相転移は2.54GPaで起き,マンガニン,コンスタンタンも 1GPa以下では線形的な変化量を示さない等,本装置の応 力範囲で校正に用いるには適切ではなかった。そこで本研 究ではシリンダー外周部に生じる周方向,軸方向ひずみの 荷重依存性から試料室内部の応力状態を材料力学的に評価 し,圧力とその等方性について校正を行うこととした。

図2にピストンから荷重(Load)が加わった際の応力 状態を示す模式図と、シリンダー外周に張り付けた軸、周 方向ひずみの測定用ひずみゲージ(共和電業, KFGS-02-120-C1-11 L1M2R)の様子をそれぞれ示す。シリンダー

の高さは65mmであり窒化ホウ素粉末をシリンダー一杯に 充填して加圧すると、加圧に伴い窒化ホウ素は圧縮され、 実際に荷重が加えられるのは下部プラグから30mmの位置 まで圧縮される。ピストン下面に生じる圧力Pは荷重Load とピストン断面積Aから求められる。ピストン下面の圧力 Pが試料室内の等方圧にどのくらい変換されているかの割 合を静水圧性 a と定義し, 試料室側面, 底面にかかる圧力 P_{side} を aPとする。シリンダーの上部は固定されておらず であり試料室の内側も上下方向に拘束がない。そのためシ リンダー外周に生じる周方向ひずみ、軸方向ひずみは試料 室に加わる内圧により、内圧を受ける厚肉円筒と類似する。 しかし、シリンダーの高さの半分程度までしか、圧力が加 わっていないため、内圧を受ける下部の変形を上部が拘束 し周方向ひずみが減少する形となる。そこで本研究では, 周方向のひずみを計測するひずみゲージをシリンダー底部 から15mm, 33.5mm, 55mmの3ヶ所に, 軸方向のひず みを計測するひずみゲージは底部から15mmの位置のみに 張り付け、荷重を加えた際の軸、周方向ひずみを計測した。 またANSYSを用いた有限要素法解析により各位置におけ る周方向ひずみを荷重(Load)一定の条件下で静水圧性 1, 0.75, 0.5において求め、実際に荷重を加えた際に観 察される周方向ひずみと比較することで静水圧性 α の評価 を行った。





図3にシリンダー作製後最初に加圧した際のシリンダー 底部から15mmの位置に張り付けた周方向,軸方向ひずみ ゲージのひずみを示す。図中に示すように荷重を加えると

それぞれ正(伸張)、負(圧縮)の周方向、軸方向ひずみ が生じ、最大荷重150kN時点でのひずみは88 µε、-20µεで あった。また、除荷後、周方向ひずみは0には戻らず25μεの 残留ひずみ ε,が残った。また図中には記載していないが, 2回目以降の加圧過程では荷重150kNで双方のひずみは初 回と同じ値に到達した。本研究で用いたS45Cの規格によ ると降伏応力は焼きならしで345MPa以上,焼き入れ焼き 戻しで490MPa以上とされている。後熱処理の指定をして いないため345MPa付近に降伏点があるとすると ε_nは荷重 が増えていく過程で試料室内面が降伏、塑性変形した結果 生じた残留ひずみと考えるのが妥当である。残留ひずみを 考慮すると周方向ひずみと軸方向ひずみのひずみ量の比は 3:1となる。S45Cのポワソン比は0.3であり厚肉円筒に おける周方向と軸方向のひずみの比はポワソン比に相当す ることから外周の変形は試料室内壁に加わる内圧の影響で あることが確認できた。また残留ひずみに加え図3の荷重. ひずみ曲線からは同一の荷重に対して加圧時はひずみ量が 小さく、減圧時にはひずみ量が大きく計測されるヒステリ シスが生じていることが読み取れる。この原因としてピス トンとシリンダー境界に働く摩擦力が考えられる。窒化ホ ウ素粉末は流動性が高いため、ピストン挿入時にはピスト ンとシリンダーの隙間に侵入している。さらに、ピストン とシリンダーが一部接した状態で加圧されることもあった。 摩擦力は加圧,減圧の双方で反力として作用するため,定 性的にヒステリシスの要因を説明可能である。しかし、摩 擦力の評価は、摩擦係数とピストン、シリンダー境界面に 垂直に働く押しつけ力、双方の情報が必要であり、定量的 な評価は現時点では行えておらずこのヒステリシスの原因 解明は今後の課題である。



図3 初回加圧時の周,軸方向ひずみ

最後に60kNの荷重を加えた際に3ヶ所の周方向ひずみ ゲージで観察された周方向ひずみと, Loadを60kNとし静 水圧性 a を1,0.75,0.5の3条件で計算した有限要素法 解析の結果を比較する(図4)。有限要素法解析の結果は シリンダー下部から上部にかけて周方向ひずみは線形的に 減少することを示している。さらに下部から55mm付近を 境にひずみの極性が正(伸張)から負(圧縮)へ変化して いる。これは下部から30mmまで内圧がかかり周方向に膨 張するのを上部が拘束し、その反力、反モーメントが加わっ たためと考えられる。静水圧性1から0.5まで変化させた 3つの結果においてもひずみの絶対値が変わるだけで変化 の傾向は同じである。測定した周方向ひずみと有限要素法 の解析結果を比較すると、ひずみのシリンダー下部からの 変化はひずみの極性が変化する位置まで有限要素法による 解析結果とよく一致している。またその傾きは静水圧性1, 0.75, 0.5に対してそれぞれ-6.97, -5.32, -3.66であるのに 対し、実測したひずみの傾きは-6.86であり静水圧性が1 の傾きに近かった。切片の値まで含めて考慮すると静水圧 性は0.9程度が得られていると考えられる。この値は一般 的な固体圧力媒体を用いた高圧装置の中ではかなり高いも のであり、本装置を用いることでひずみ効果をより高い精 度で評価できると考えられる。



4. 結 言

本研究においては、固体イオニクス材料のイオン導電率 に対するひずみ効果を、容易に観察できる等方圧印加装置 を油圧プレス機、ピストンシリンダー型治具、固体圧力媒 体を用い作製した。作製した装置は直径21mmの十分な大 きさの試料室を持ち、最大で150kNの荷重を繰り返し印加 可能で、常用で200MPa、最大時には400MPaを超える圧 力を試料に対して加えることができるひずみ効果の研究に 十分貢献することが可能なものとなった。

謝 辞

本研究の一部は科研費,豊田理化学研究所の助成により 実施されました。

参考文献

- ・董一穎,酸化物系全固体リチウムイオン二次電池における機 ・械特性および応力状態評価,東北大学修士学位論文(2021).
- 2) G.A. Samara, High-Pressure Studies of Ionic-Conductivity in Solids, Solid State Phys., 38, 1 (1984).
- 3) Y. Inaguma, et al., The Effect of the Hydrostatic-Pressure on the Ionic-Conductivity in a Perovskite Lanthanum Lithium Titanate, Journal of the Electrochemical Society, 142, L8 (1995).
- 4) F. Iguchi, et al., Study of Raman peak shift under applied isostatic pressure in rare-earth-doped ceria for evaluation of quantitative stress conditions in SOFCs, Solid State Ionics, 225, 99 (2012).
- 5)山本哲夫他,固体圧力媒体中におけるマンガニン及びコンス タンタンの電気抵抗,圧力技術,21,16 (1983).
- 6) 毛利信夫他, 高圧技術ハンドブック, 丸善, (2007).