

(様式第5号)

ナノサイズ空孔欠陥の導入による熱電材料改質 Modification of thermoelectric materials by introduction of nano-scale vacancy clusters

坂本 寛¹、大塚 哲平²、橋爪 健一²

Kan SAKAMOTO, Teppei OTSUKA, Kenichi HASHIZUME

1：日本核燃料開発株、2：九州大学

1: Nippon Nuclear Fuel Development, 2: Kyushu University

1. 概要

ナノサイズ空孔欠陥の導入によりセラミクス熱電材料を改質する方法を模索するため、予備試験として空孔欠陥生成に必要な添加元素の固溶を XANES 測定により確認できるかを調べた。鉄もしくはニオブを混合したジルコニアの追加測定から、添加元素の固溶を XANES 測定で確認できることが確認された。

(English)

To establish the method of modification of the thermoelectric ceramics by introduction of nano-scale vacancy clusters, the XANES measurements were examined as the method to confirm the dissolution of additive elements that is required to introduction of the vacancy. The additional measurements with iron or niobium mixed zirconia proved the capability of XANES measurements for confirmation of dissolution of additive elements.

2. 背景と目的

熱電材料の性能向上には、電気伝導度の向上と熱伝導度の抑制が求められる。高温安定性に優れるセラミクス材料は、材料マトリクス内に積極的に空孔欠陥を導入し、その空孔欠陥のサブナノ～ナノサイズ構造を制御することで、高温安定性を担保しながら効果的にフォノン散乱を増加させ、格子熱伝導率を低減することが可能ではないかと期待される。このような観点からナノサイズ空孔欠陥の導入によりセラミクス熱電材料を改質する方法を模索している。空孔欠陥を導入する方法はいくつか挙げられるが、本研究では価数の異なる元素を固溶させることで酸素空孔欠陥を導入する方法を採用している。前実験では、予備試験として元素の固溶が XANES 測定で確認できるのかを検証するため、高温で焼結した鉄もしくはニオブ添加ジルコニアを用いた XANES 測定を実施した。その結果、XANES 測定により固溶が確認できる可能性が示唆されたが、より確実な検証として同一濃度の混合材を用いる試験が必要であることが明らかとなった。

本試験では、このような背景から焼結前の混合試料を用いた同様の XANES 測定を行い、その結果を前試験と直接比較することで、添加元素の固溶を XANES 測定から判断できるのかを検証した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

ボールミル混合法で ZrO_2 粉末に表1に示す割合の Fe_2O_3 もしくは Nb_2O_5 を均一に分散させた。なお、表1には比較のため、前報告で示した焼結後の試験片についての情報も示している。各試料は、導電性カーボンテープ上に均一に粉末を分散させて Fe K 吸収端 (鉄混合試料) 及び Nb K 吸収端 (ニオブ混合試料) での XANES 測定 (転換電子収量法) をそれぞれ BL11、BL07 で行った。

4. 実験結果と考察

XANES 測定結果を図1 ($ZrO_2-Fe_2O_3$ 試料)、図2 ($ZrO_2-Nb_2O_5$ 試料) に示している。

$ZrO_2-Fe_2O_3$ 試料については、図1(a)で示すように、混合試料では Fe_2O_3 と同一の XANES スペクトルが得られた。ただし、最も濃度の低い $ZrO_2-0.2wt.\%Fe_2O_3$ 試料は解析可能な XANES スペクトルが

得られなかったため、同図には含めていない。一方、前報告で示した焼結試料の XANES スペクトルでは、 $ZrO_2-0.5wt.\%Fe_2O_3$ 試料で混合試料と異なるスペクトルが得られた。図 1 (c) には、 $ZrO_2-0.5wt.\%Fe_2O_3$ 試料について混合試料と焼結試料を直接比較しているが、焼結試料では図中の A のみにピークが見られるが、混合試料では A、B、C の全てにピークが見られている。吸収端エネルギーには差が見られないことから、焼結処理により鉄の価数 (+3) は変化しないが、周辺原子の種類や配置が変化したものと推測される。すなわち、鉄がジルコニアに固溶したため、スペクトル形状が変化したものと推測される。

$ZrO_2-Nb_2O_5$ 試料については、図2(a)で示すように、混合試料では Nb_2O_5 と同一のXANESスペクトルが得られた。一方、前報告で示した焼結試料のXANESスペクトルでは、いずれの試料も混合試料と異なるスペクトルが得られた。図 1 (c) には、 $ZrO_2-1wt.\%Nb_2O_5$ 試料について混合試料と焼結試料を直接比較しているが、焼結試料では図中のAのみにピークが見られるが、混合試料ではA、B両者にピークが見られている。吸収端エネルギーには差が見られないことから、焼結処理によりニオブの価数 (+5) は変化しないが、周辺原子の種類や配置が変化したものと推測される。ただし、前報で報告したXRD測定結果から判断すると、XANESスペクトル変化からは、ニオブがジルコニアマトリクス中に固溶した場合と、 $Zr_6Nb_2O_{17}$ と推定される化合物となる場合の識別は容易でないと思われる。ニオブの場合には、本焼結手法、雰囲気では固溶によるXANESスペクトル変化は確認できるが、一部が $Zr_6Nb_2O_{17}$ と推定される化合物に変化しても判別つかないため、注意が必要であることが明らかとなった。

5. 今後の課題

第一原理計算によりスペクトル形状の変化の理論的考察を行う。また、ニオブについては他の価数 (例: +3) で固溶させる焼結条件を見出し、酸素空孔欠陥が生成できる条件を整える。

6. 参考文献

K. Sakamoto, K. Une, M. Aomi, K. Hashizume, "Depth profile of chemical states of alloying elements in oxide layer of Zr-based alloys", Progress in Nuclear Energy, 57 (2012) 101-105

7. 論文発表・特許

1. J. Matsunaga et al., "Helium Bubbles in UO_2 ", Extended abstract of 1st. ANFC, 1st. Asian Nuclear Fuel Conference, Osaka, Japan, March 22-23, 2012, S5-3, p64-65.
2. K. Sakamoto et al., "Effect of Vacancy Defects on Diffusion Behavior of Hydrogen in Oxide Layer of Zr-based Alloys", Extended abstract of 1st. ANFC, 1st. Asian Nuclear Fuel Conference, Osaka, Japan, March 22-23, 2012, PS-20, p106-107.

8. キーワード

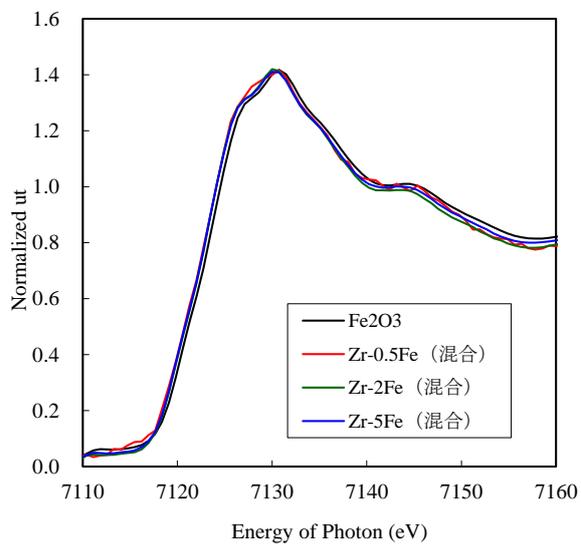
熱電材料、空孔欠陥、固溶

9. 研究成果公開について

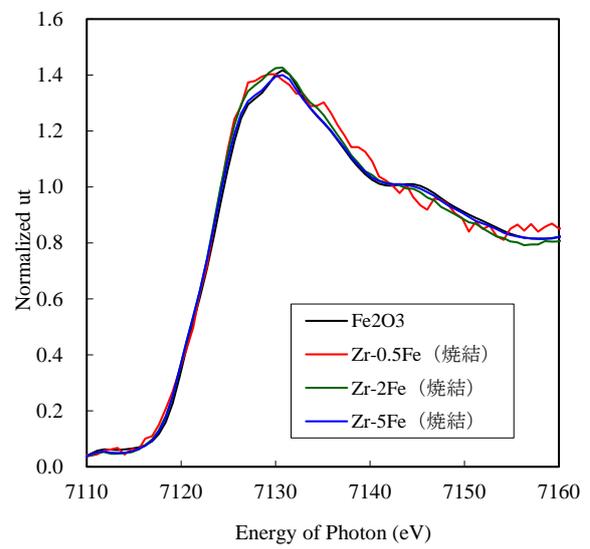
- ① 論文 (査読付) 発表の報告 (報告時期: 2013 年 9 月)

表1 XANES測定を行った混合試料の組成およびXRD結果

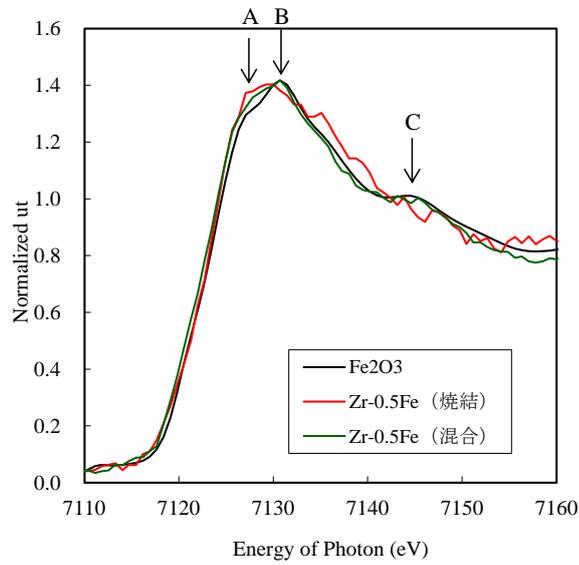
	組成 (金属wt.%)	XRD測定結果
$ZrO_2-Fe_2O_3$ 混合試料	0.2、0.5、2、5	
$ZrO_2-Nb_2O_5$ 混合試料	1、2.5、5、20	
$ZrO_2-Fe_2O_3$ 焼結試料 (前報告)	0.2、0.5、2、5	0.2、0.5wt.%Feでは全て単斜晶ジルコニアのピーク。2wt.%Fe以上では Fe_2O_3 のピークが混在。
$ZrO_2-Nb_2O_5$ 焼結試料 (前報告)	1、2.5、5、20	1wt.%Nbでは全て単斜晶ジルコニアのピーク。2.5wt.%Nb以上では $Zr_6Nb_2O_{17}$ と推定される化合物のピークが混在。



(a) $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合試料

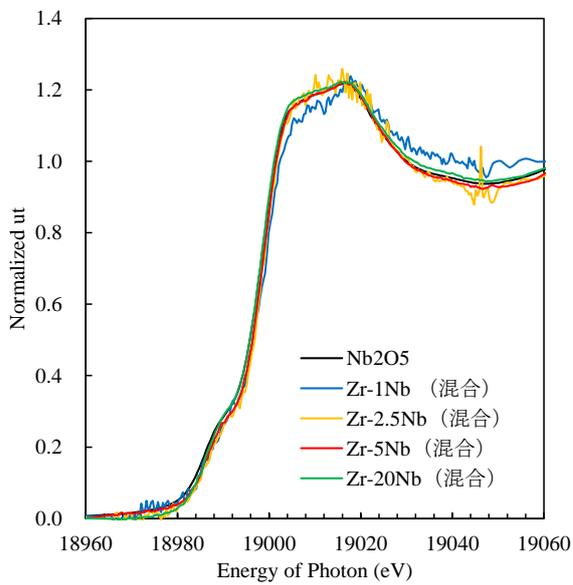


(b) $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 焼結試料 (前報告)

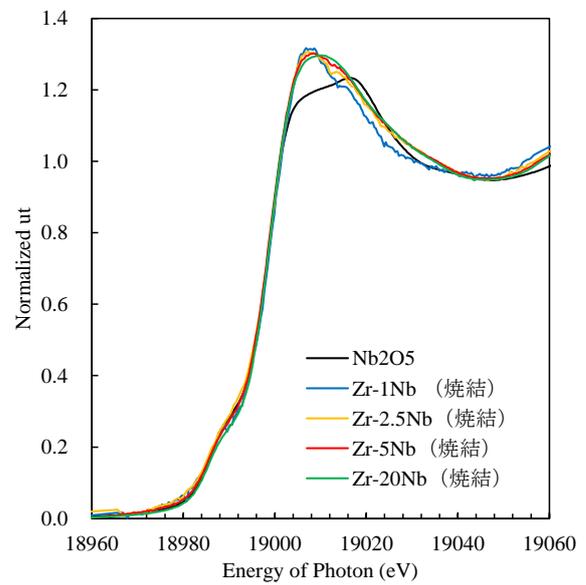


(c) $\text{ZrO}_2\text{-0.5wt.\%Fe}_2\text{O}_3$ 混合試料及び焼結試料の Fe K 吸収端 XANES スペクトル比較

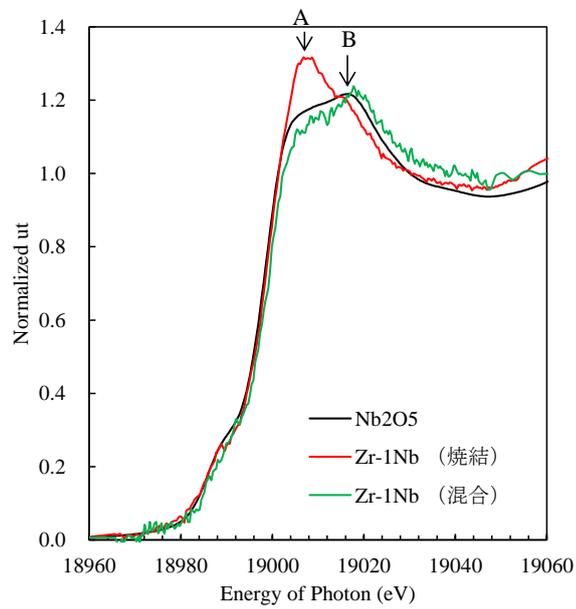
図 1 $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ XANES 測定結果



(a) $ZrO_2-Nb_2O_5$ 混合試料



(b) $ZrO_2-Nb_2O_5$ 焼結試料 (前報告)



(c) $ZrO_2-1\text{wt.}\%Nb_2O_5$ 混合試料及び焼結試料の Nb K 吸収端 XANES スペクトル比較

図 2 $ZrO_2-Nb_2O_5$ XANES 測定結果