

(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<sup>1</sup>、大塚 哲平<sup>2</sup>、橋爪 健一<sup>2</sup>  
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

添加元素を固溶させたセラミクス材に、高温高圧でヘリウムを圧入してナノサイズ空孔欠陥を導入する方法を確立した。本試験では、高温高圧処理時に添加元素の化学状態変化が起こるのかを XANES 測定により確認し、固溶した添加元素の化学状態は変化しないことが明らかとなった。

#### (English)

We established the process to introduce nano-scale vacancy clusters into ceramic materials by using a combined technique of dissolution of additive elements and introduction of helium under high temperature and pressure. In the present study, the change of chemical states of additive elements under high temperature and pressure condition was examined by XANES measurements. It was confirmed that the additive elements dissolved in ceramic materials did not change under high temperature and pressure condition.

### 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 測定を実施して、XANES 測定により元素の固溶が確認できることを明らかにした。

本研究グループでは、その後の研究・開発により、鉄を固溶させたジルコニアに、高温高圧でヘリウムを圧入してナノサイズ空孔欠陥を導入する方法を確立した。本試験では、この高温高圧処理時に固溶した鉄の化学状態が変化しているのかを XANES 測定により確認することを目的とした。なお、試験では同様な手法でニオブ添加ジルコニア材に関する試験も実施したが、解析可能な XANES スペクトルが得られなかったため、その試験内容は省略する。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

ボールミル混合で  $ZrO_2$  粉末に表1に示す割合の  $Fe_2O_3$  を均一に分散させた ( $ZrO_2-Fe_2O_3$  混合試料)。この粉末試料を 150MPa で成型し、大気中で  $1600^\circ C \times 24h$  焼結、再粉碎した ( $ZrO_2-Fe_2O_3$  焼結試料)。次に、この焼結試料を 91MPa の He 雰囲気中で  $1000^\circ C \times 50h$  保持することで He を焼結試料内に圧入した ( $ZrO_2-Fe_2O_3$  焼結後 HIP 処理試料。なお、HIP は「熱間等方圧加圧法」の意味である)。なお、一部の HIP 処理試料は待機雰囲気において、 $1500^\circ C \times 1h$  でアニールした。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) での XANES 測定 (転換電子収量法) を BL11

で行った。

#### 4. 実験結果と考察

HIP 処理試料の TEM 観察結果例を図 1 に示している。図中に示されるように、HIP 処理により試料内に高密度の数 nm のナノサイズ空孔欠陥が導入されていることが確認できる。なお、同様な HIP 処理を施しても、添加元素を固溶させていない試料ではこのようなナノサイズ空孔欠陥は観察されていない。

これらのナノサイズ空孔欠陥が導入された試料の XANES 測定結果例を図 2 (ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料) に示している。

図 2(a) で示すように、Zr-0.5wt.%Fe 試料の場合、混合試料では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同一の XANES スペクトルが得られており、図中の A、B、C の全ての位置にピークが見られた。一方、焼結試料、HIP 処理試料、アニール試料では、A のみにピークが存在している。CASTEP を用いて計算した Fe K 吸収端における XANES スペクトルの計算結果 (図 3) では、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では A、B、C の 3 か所にピークが生じることが予測される。一方、置換固溶した場合には、B のピークが無くなることが予測されており、これら結果は置換固溶により XANES スペクトルが変化すると考えると XRD 試験結果とも整合する。なお、C の位置に存在するピークは置換固溶により低エネルギー側にシフトしているが、測定では明確なピークとしては認められなかった。

図 2(b) には、Zr-2.0wt.%Fe 試料の XANES 測定結果を示している。混合試料では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同様な XANES スペクトルが得られている。焼結後は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と置換固溶した場合の中間的な XANES スペクトルであり、一部のみが固溶したものと推測される。一方、HIP 処理後試料では明らかな価数変化が起こっており、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に類似した XANES スペクトルが得られた。XRD 試験では FeO と同定されたピークが混在しており、3 価よりも低価数に化学変化した点は整合するが、XRD 測定と XANES 測定では Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> なのか FeO であるのかについて結果が整合しなかった。この点については、今後の課題としたい。その後、アニール処理を施すと再び 3 価のみとなり、S/N が悪いために判断は難しいが、置換固溶した場合に類似した XANES スペクトルが観察された。

大部分の Fe が焼結により固溶していた Zr-0.5wt.%Fe 試料では、焼結後に HIP 処理やアニール処理を施しても化学状態変化は認められなかった。一方、一部のみが置換固溶していた Zr-2.0wt.%Fe 試料では、HIP 処理時に化学状態変化することが確認された。この化学状態変化の理解にはより詳細な試験が必要であるが、Zr-0.5wt.%Fe 試料の結果から類推すると、固溶していた一部の Fe の化学状態は変化せず、固溶できなかった Fe が低価数に変化したのではないかと推測する。なお、HIP 処理は金属 Mo の坩堝内で行うため還元雰囲気になることが確認されており、この還元雰囲気により固溶できなかった Fe (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が FeO もしくは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に還元されたものと推測される。HIP 処理後にアニール処理 (大気中、すなわち酸化雰囲気) を施すと 3 価として置換固溶した場合と同様な XANES スペクトルが得られたが、これは還元されていた FeO もしくは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が揮発する等して除去され、置換固溶していた一部の Fe のみが試料内に残存したためではないかと推測している。この点については、XRF 等の濃度分析により明らかにする予定である。以上の結果、推測から、高温高圧雰囲気においても固溶している添加元素 (Fe) の化学状態は変化しないものと推察された。

#### 5. 今後の課題

ニオブ添加ジルコニア材のスペクトル測定を工夫し、解析可能なスペクトルを得る。

#### 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<sub>2</sub>", 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

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 <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 混合試料 (前報告)	0.2、0.5、2、5	全て単斜晶ジルコニアのピーク。0.5wt.%Fe以上ではFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のピークが混在。
ZrO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 焼結試料 (前報告)	0.2、0.5、2、5	全て単斜晶ジルコニアのピーク。2.0wt.%Fe以上ではFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のピークが混在。
ZrO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 焼結後HIP処理試料 (本報告)	0.2、0.5、2、5	全て単斜晶ジルコニアのピーク。2.0wt.%Fe以上ではFeOのピークが混在。
ZrO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HIP後アニール試料 (本報告)	0.5、2	測定せず

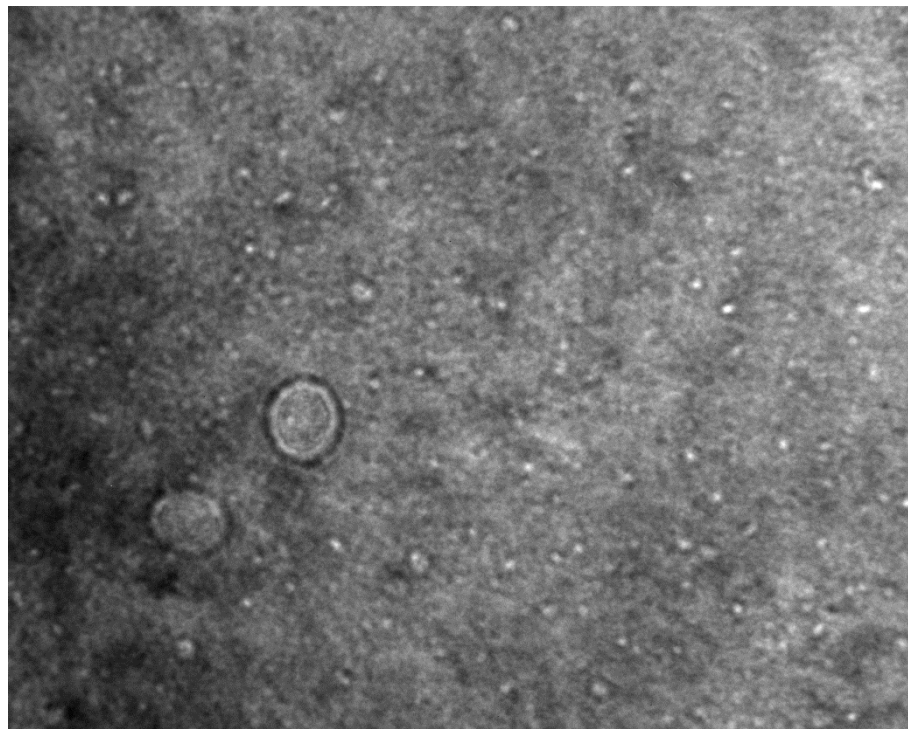
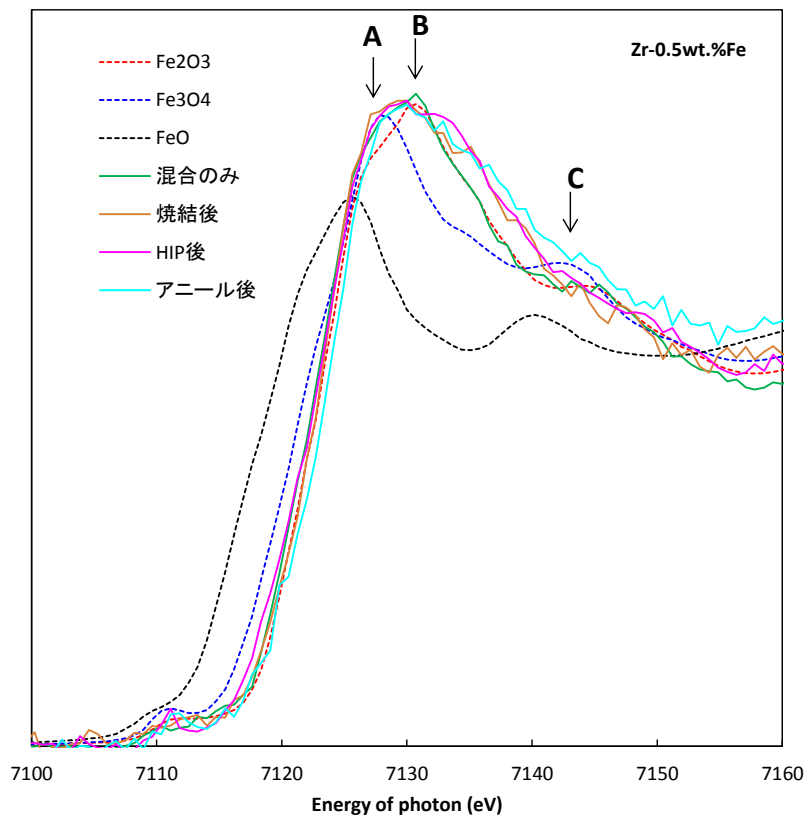
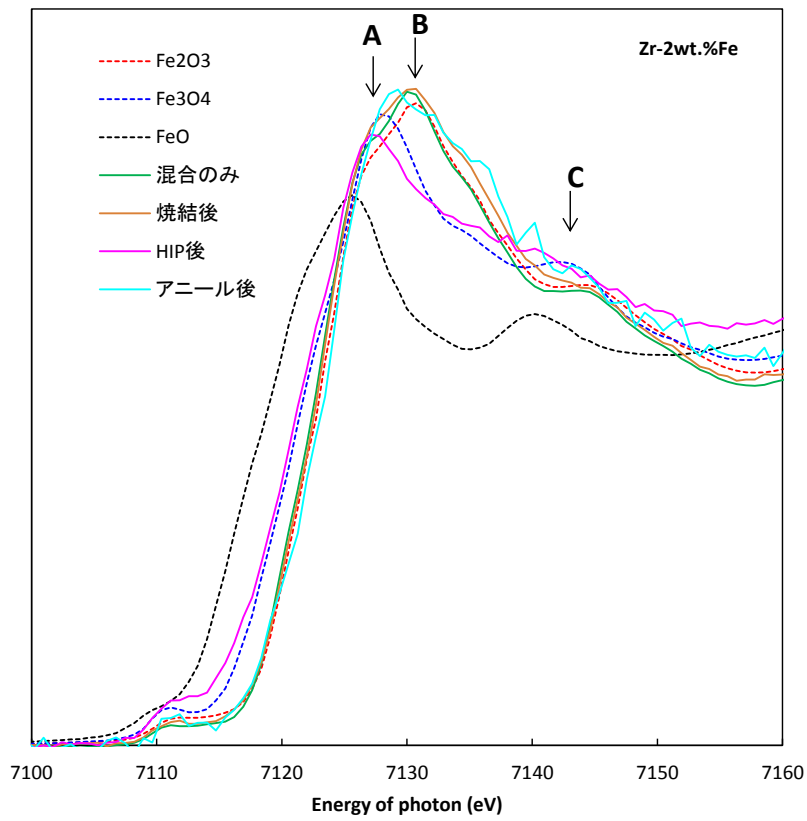


図1 HIP処理試料のTEM観察例  
(Zr-2.0wt.%Fe)

\*写真中の数nmの白い点(ナノサイズ空孔欠陥)が一様に分布している



(a) Zr-0.5wt.%Fe



(b) Zr-2.0wt.%Fe

図2 ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の XANES 測定結果例

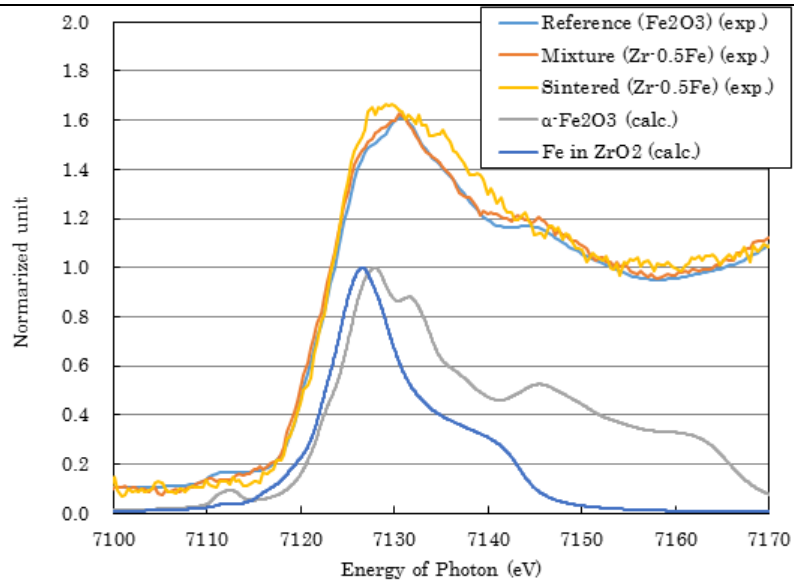


図3 CASTEPを用いて計算したFe-K吸収端でのXANESスペクトル  
 (凡例：Referenceは $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の測定結果、MixtureはZr-0.5wt.%Fe混合試料の測定結果、SinteredはZr-0.5wt.%Fe焼結試料の測定結果、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のCASTEP計算結果、Fe in  $\text{ZrO}_2$ はZrにFeが置換固溶した場合のCASTEP計算結果)