

(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㈱、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添加したジルコニアの XANES 測定から、添加元素の固溶を XANES 測定で確認できる可能性が指摘された。

(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 XANES measurements of iron or niobium doped zirconia showed the capabilities 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。本実験では、まず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ことを目的とした。

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 ZrO₂ 粉末に表1に示す割合の Fe₂O₃ もしくは Nb₂O₅ を均一に分散させ、同混合粉末を 1600℃ で 24 時間大気中で反応させた。冷却後、ボールミルで粉砕し、微粉化した。微粉化した各試料 XRD により反応生成物の同定を行った。

表1 組成および XRD 結果

	組成 (金属 wt.%)	XRD 測定結果
鉄添加ジルコニア	0.2、0.5、2、5	0.2、0.5 wt.% Fe では全て単斜晶ジルコニアのピーク。2 wt.% Fe 以上では Fe ₂ O ₃ のピークが混在。
ニオブ添加ジルコニア	1、2.5、5、20	1 wt.% Nb では全て単斜晶ジルコニアのピーク。2.5 wt.% Nb 以上では Zr ₆ Nb ₂ O ₁₇ と推定される化合物のピークが混在。

鉄添加ジルコニアについては、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 吸収端での XANES 測定（転換電子収量法）を BL11 で行った。ニオブ添加ジルコニアについては BN 粉末に希釈、分散させタブレット状に形成し、Nb K 吸収端での XANES 測定（透過法）を BL07 で行った。

4. 実験結果と考察

XANES 測定結果を図 1 に示している。

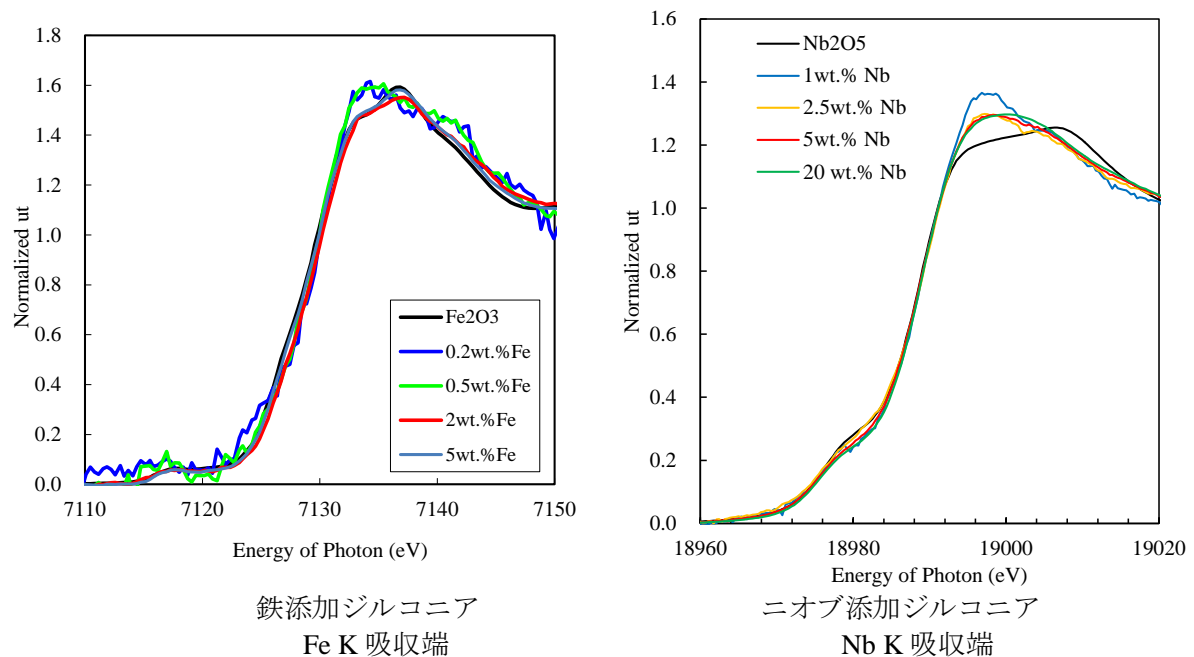


図 1 XANES 測定結果

鉄添加ジルコニアでは、測定された XANES スペクトルの吸収端エネルギーからいずれも+3 価であると推測される。また、2wt.%と 5wt.%はほぼ Fe_2O_3 と同一の XANES スペクトル形状であるが、0.2wt.%と 0.5wt.%では 7130~7140eV でのスペクトル形状が異なっている。XRD 測定結果と比較すると、0.2~0.5wt.%では添加された鉄は全量もしくは大部分ジルコニアマトリクスに+3 価で固溶していると考えられる。一方、より高い添加濃度では、添加された鉄は固溶できずに Fe_2O_3 として+3 価で存在していると考えられる。

ニオブ添加ジルコニアでは、測定された XANES スペクトルの吸収端エネルギーからいずれも+5 価であると推測される。また、いずれの XANES スペクトルも 19000eV 付近において Nb_2O_5 とは明らかに異なるスペクトル形状であるが、1wt.%Nb とより高い添加濃度では 18995eV 近傍でスペクトル形状が異なる。XRD 測定結果と比較すると、1wt.%では添加されたニオブは全量もしくは大部分ジルコニアマトリクスに+5 価で固溶していると考えられる。一方、より高い添加濃度では、添加されたニオブは固溶できずに一部もしくは大部分が $\text{Zr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$ と推定される化合物として+5 価で存在していると考えられる。

5. 今後の課題

低濃度での測定では S/N も低下するため、より確実な結論を得るためには、同添加濃度で高温で反応させなかった混合粉末試料の測定を行う必要がある。また、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。

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）