

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2005～2008
 課題番号：17560739
 研究課題名（和文） 照射誘起電力現象を利用したエネルギー変換素子開発に関する研究
 研究課題名（英文） Study on Development of Energy Transfer Devices Using
 Radiation-induced Electromotive Force Phenomena
 研究代表者
 四竈 樹男（SHIKAMA TATSUO）
 東北大学・金属材料研究所・教授
 研究者番号：30196035

研究成果の概要：

放射線照射環境下のセラミックス/電極材料システムにおいて、 10^3 - 10^6 倍にも及ぶ照射誘起電力が発生することがわかっている。本研究では、照射誘起電力現象の機構を解明し、この現象が原子炉炉心計測機器、核融合プラズマ診断機器等の放射線下で使用される電気機器に及ぼす影響を定量評価し、この現象を記述する定量モデルを構築した。さらに、得られた基礎的知見を元に、この現象を有効に利用した変換効率が高く寿命の長い放射線エネルギー/電気エネルギー変換素子の開発を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	1,200,000	0	1,200,000
2006年度	800,000	0	800,000
2007年度	700,000	210,000	910,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
総計	3,400,000	420,000	3,820,000

研究分野：原子力材料

科研費の分科・細目：原子力・エネルギー

キーワード：放射線エネルギー、プロトン伝導性酸化物、高エネルギー中性子、原子炉、電子伝導

1. 研究開始当初の背景

放射線エネルギーを電氣的エネルギーに直接変換する方法としては、放射線による励起過程を利用して電荷を空間的に分離する

方法と、励起過程を利用した電荷担体の易動度の大幅な増大を利用した変換効率の増大が考えられる。放射線照射下で絶縁セラミックス中の水素(プロトン)の易動度が大幅に

増加することがこれまで間接的な実験データから推測されている。

2. 研究の目的

本研究では、酸化物プロトン伝導体の電気伝導率を広い温度領域において照射下で測定することにより、酸化物中の電子及びプロトンの易動度を評価する。また、照射下で生ずる照射誘起起電力と電荷易動度との関係を検討し、照射誘起起電力を最大限に引き出す条件を見出すことを目標とした。

3. 研究の方法

使用された試料は寸法約 $8 \cdot x1.0t \text{ mm}^3$ のプロトン導電性酸化物セラミックス ($\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$) であった。試料片面には寸法約 $8 \cdot x1.0x10^{-3}t \text{ mm}^3$ の Zr 膜、もう一方の面には ZrO_2 膜が蒸着された。試料全体を 493 K に加熱保持し、Zr 膜側に 10 keVH_2^+ イオンを照射量約 $5x10^{17} \text{ ions/cm}^2$ まで注入することで水素を吸収させた。寸法 $3 \cdot x0.5t \text{ mm}^3$ の Pt の電極を試料に銀ペーストで取り付け、アルミナと銅の試料ホルダーで固定した。試料ホルダーをヘリウムガス雰囲気のカプセル内に設置し、日本原子力研究所大洗研究所材料試験炉 (JMTR : Japan Materials Testing Reactor) (第 151 サイクル) の照射孔 (N-6) に挿下した。高速および熱中性子束は中性子照射 Fe モニターからそれぞれ $1.05x10^{17}$ 、 $1.38x10^{18} \text{ n/m}^2\text{s}$ 、高速および熱中性子照射量はそれぞれ $2.62x10^{23}$ 、 $3.46x10^{24} \text{ n/m}^2$ (照射時間 : 696 時間 35 分)、ガンマ線線量率は $1.1 \sim 2.0 \text{ kGy/s}$ と評価された。熱出力の増加に伴う温度上昇は熱電対により確認された。50 MW の熱出力に達したとき、カプセル中心の温度はヘリウムガス導入の調節により約 473 K に保持された。各熱出力において、 $+30 \sim -30 \text{ V}$ までの電圧を印加したときの電流値を微弱電流計を用いて測定し、原子炉照射下における $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ の電気伝導度をその場で測定した。さらに水素を注入していない試料の電気伝導度と比較した。

また、スペイン原子力研究所に設置された Van de Graaff 加速器を用いて、 1.8 MeV の高エネルギーの電子線を 473 K および真空中で照射した。放射線吸収線量率を $10 \sim 1000 \text{ Gy/s}$ まで変化させ、 $+10 \text{ V}$ の電圧を印加したときの電流値を微弱電流計を用いて測定し、水素供給された $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ の RIC を観測した。また、照射効果による欠陥および電子状態の変化等を調べるため、光吸収および XPS 測定も行われた。

4. 研究成果

原子炉照射の場合、水素供給した試料および水素供給していない試料の電気伝導度は熱出力の増加と共に増加し、50 MW における

伝導度は 0 MW における伝導度の約 3~4 桁以上高い値 (RIC) を示した。また、水素供給した試料の電気伝導度は水素供給していない電気伝導度より 1 桁以上高い値を示した。さらに、水素供給していない試料の電気伝導度の線量率依存性は電子励起モデルを基に求めた理論値と一致するが、水素供給した試料の電気伝導度の線量率依存性は理論値と一致しないことがわかった。これらの結果は、電子励起以外に水素が照射誘起効果によりキャリアーとして移動したためと考えられる。次に、照射温度約 473 K および 50MW 原子炉熱出力一定における電気伝導度の照射量依存性の結果から、水素供給していない試料の電気伝導度は照射量に依存せず一定であるが、水素供給した試料の電気伝導度は照射量増加と共に減少し、高速中性子照射量約 $5.0x10^{22} \text{ n/m}^2$ で一定値に達することがわかった。これは、水素濃度の減少および生成された欠陥による水素の散乱によって生じると考えられる。

電子線照射の場合、水素供給されたおよび水素供給されていない $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ の RIC の値は、線量率を 100 および 300 Gy/s に変化させると、照射前の伝導度よりそれぞれ約 2 および 3 桁まで増加することがわかった。また、300 Gy/s までは水素供給された $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ の RIC は水素供給されていない $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ の RIC より約 1 桁高い値を示し、水素のイオン化 (プロトン) を伴う照射誘起拡散現象が観察された。一方、300 Gy/s 以上においては、RIC は線量率および水素濃度にも依存せず一定であった。1000 Gy/s まで照射された $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ について XPS 測定を行った結果、Ce 3d 内殻電子準位の $\text{Ce}^{4+} (4f^0, 4f^2)$ および $\text{Ce}^{3+} (4f^1)$ のピークが照射によって高エネルギー側へシフトしたことから、セリウム水酸化物 (OH 基) が形成されたと考えられる。さらに、バリウム水酸化物による光吸収が確認されたことから、高線量率照射において、RIC が水素濃度に影響しない理由は、水素だけでなく酸素のイオン化が電子励起および電離により促進され、酸素イオン伝導がプロトン伝導より支配的になったこと、また、プロトンが酸素イオンとの結合により捕捉され、プロトン伝導が抑制されたことが考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

① B. Tsuchiya, A. Morono, E. R. Hodgson, S. Nagata, T. Shikama, "Effects of Ionization on Migration of Hydrogen Doped into $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$.", Solid State Ionics,

査読あり, to be published.

②B. Tsuchiya, A. Morono, S. M. González, E. R. Hodgson, S. Nagata, K. Toh, T. Shikama, "Dose Dependence of Radiation Induced Conductivity in Hydrogen Doped Perovskite-type Oxide Ceramics at Elevated Temperature of 473 K", J. Nucl. Mater., 査読あり, to be published.

③T. Shikama, S. Nagata, B. Tsuchiya, "Status of development of functional materials with perspective on beyond-ITER", FUSION ENGINEERING AND DESIGN, 査読あり, 83(7-9), 976-982, 2008.

④T. Tanaka, B. Tsuchiya, F. Sato, T. Shikama, T. Iida, T. Muroga, "Examination of Electrical Insulating Performance of Er2O3 Ceramic Coating under Ion Beam Irradiation", Fusion Engineering and Design, 査読あり, 83, 1300-1303, 2008.

⑤B. Tsuchiya, A. Morono, E. R. Hodgson, S. Nagata, T. Shikama, "Change in Hydrogen Absorption Characteristic of SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃ by Electron Beam Modification", Solid State Ionics, 査読あり, 179, 909-912, 2008.

⑥田中照也、室賀健夫、四竈樹男、土屋文、鳴井実、西谷健夫、飯田敏行、佐藤文信、池田稔治、鈴木晶大、"液体ブランケット用セラミック被覆材料の照射下電気絶縁特性"、J. Plasma Fusion Res. 査読あり, Vol. 83, No. 4, 391-396, 2007.

⑦T. Shikama, B. Tsuchiya, E. R. Hodgson, "Effects of Neutron Irradiation on the Properties of Functional Materials for Fusion Applications: Role of Hydrogen in Radiation Effects on Oxide Ceramics", J. Nucl. Mater., 査読あり, 367-370, 995-1002, 2007.

⑧B. Tsuchiya, T. Shikama, S. Nagata, K. Toh, M. Narui, M. Yamazaki, "Radiation Enhanced Diffusion of Hydrogen in Insulating Materials under Reactor Irradiation", J. Nucl. Mater., 査読あり, 367-370, 1073-1078, 2007.

⑨B. Tsuchiya, S. Nagata, K. Saito, K. Toh, T. Shikama, "Radiation Induced Phenomena on Electronic and Protonic Conductions of Compact Hydride-Electrolyte Fuel Cell", Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 査読なし, 133-137, 2007.

⑩K. Toh, T. Shikama, S. Nagata, B. Tsuchiya, "Search for Luminescent Materials under 14 MeV Neutron Irradiation", J. Nucl. Mater., 査読あり, 367-370, 1128-1132, 2007.

⑪T. Shikama, B. Tsuchiya, S. Nagata, K.

Toh, "Electrical Conductivity of Proton Conductive Ceramics under Reactor Irradiation", Advances in Science and Technology, 査読あり, 45, 1974-1979, 2006.

⑫T. Shikama, K. Toh, S. Nagata, B. Tsuchiya, "Optical Dosimetry for Ionizing Radiation Fields by Infrared Radioluminescence", Measurement Science and Technology, 査読あり, 242・1-2, 1103-1106, 2006.

⑬T. Shikama, K. Toh, S. Nagata, B. Tsuchiya, "Radiation Sensitive Scintillator /Optical Fiber System for Radiation Dosimetry in Burning Plasma Machine", Nuclear Fusion, 査読あり, 46, 46-50, 2006.

[学会発表] (計9件)

①T. Shikama, S. Nagata, B. Tsuchiya, "Status of Research Reactors in Japan", IAEA 2nd TWGRR(Technical Working Group on Research Reactors) Meeting, Vienna, Austria, February 9, 2009.

②T. Shikama, S. Nagata, B. Tsuchiya, "Study of Irradiation Effects in Materials with High-Neutron-Flux Fission Reactors", IAEA Technical Meeting on Research Reactor Application for Materials under High Neutron Fluence, Vienna, Austria, November 17, 2008.

③B. Tsuchiya, A. Morono, E. R. Hodgson, S. Nagata, T. Shikama, "Effects of Ionization on Migration of Hydrogen Doped into BaCe_{0.9}Y_{0.1}O₃.", 14th Int. Conf. on Solid State Proton Conductors, Kyoto, Japan, September 8-11, 2008.

④土屋文、金宰煥、永田晋二、四竈樹男、鳴井実、山崎正徳、相沢雅夫、正治章、高橋広幸、塙修、茂垣隆久、"水蒸気環境下における酸化セラミックスの電気特性に対する放射線誘起効果"、日本原子力学会 春の大会 (大阪大学 2008年3月26-28日) 講演番号 F11

⑤T. Shikama, S. Nagata, B. Tsuchiya, "Ion beam analyses on radiation effects in ceramics", The 13rd International Conference on Fusion Reactor Material, Nice, France, December 10, 2007.

⑥B. Tsuchiya, A. Morono, S. M. González, E. R. Hodgson, S. Nagata, K. Toh, T. Shikama, "Dose Dependence of Radiation Induced Conductivity in Hydrogen Doped Perovskite-type Oxide Ceramics at Elevated Temperature of 473 K", 13th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, Nice, France, December 10-14, 2007.

⑦T. Shikama, S. Nagata, B. Tsuchiya, "Radiation effects in functional ceramics for diagnostics of burning plasmas", The third European Workshop on Optical Fibre Sensors, Naples, Italy, July 3, 2007.

⑧土屋文、永田晋二、藤健太郎、四竈樹男、"水素含有酸化物セラミックスにおける電子線照射誘起伝導度の線量率依存性"、日本原子力学会 春の大会(名古屋大学 2007 年 3 月 27-29 日) 講演番号 M01

⑨土屋文、永田晋二、藤健太郎、四竈樹男、"照射誘起効果による酸化物セラミックスの水素吸収特性の変化"、日本原子力学会 春の大会(日本原子力研究開発機構 2006 年 3 月) 講演番号 G27

6. 研究組織

(1) 研究代表者

四竈 樹男 (SHIKAMA TATSUO)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：30196365

(2) 研究分担者

永田 晋二 (NAGATA SHINJI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：40208012

鳴井 實 (NARUI MINORU)

東北大学・金属材料研究所・助手

研究者番号：20250821

土屋 文 (TSYUCHIYA BUN)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：90302215

藤 健太郎 (TOH KENTAROU)

日本原子力研究開発機構・J-PARK センター・研究員

研究者番号：40344717

藤 塚正和 (HUJIOKA MASARU)

物質・材料研究機構・材料基盤情報ステーション・主幹研究員

研究者番号：70354230

(3) 連携研究者

無し