

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：37128

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560789

研究課題名(和文) 蛍石型酸化物における酸素イオンフレンケル対の特異な挙動

研究課題名(英文) Characteristic behavior of oxygen ion Frenkel pairs in fluorite structure oxide

研究代表者

椎山 謙一 (SHIYAMA, KENICHI)

純真学園大学・保健医療学部・准教授

研究者番号：30243900

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：核燃料UO₂の模擬材料あるいは固体酸化物型燃料電池の電解質としての酸化セリウムの格子欠陥の挙動を明らかにするために、酸素イオンおよびセリウムイオンフレンケル対の挙動を分子動力学法を用いて調べた。

その結果、(1) 酸素イオンおよびセリウムイオン空孔あるいは格子間イオンは、 $\langle 100 \rangle$ 方向に移動しやすいこと、(2) 複数の格子間酸素イオンは(111)面上の酸素イオン層間に集合することがわかった。

研究成果の概要(英文)：The behaviors of oxygen ion and cerium ion Frenkel Pairs in cerium dioxide (CeO₂) were investigated using molecular dynamics simulations to clarify the behavior of defects in CeO₂, in connection to their applications as surrogate materials for uranium oxides and electrolyte of solid oxide fuel cells.

The results show that (1) a single oxygen ion and cerium ion vacancy or interstitial tends to move to $\langle 100 \rangle$ direction and (2) plural oxygen interstitials aggregate on (111) plane between oxygen layers.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：分子動力学 格子欠陥 イオン結晶 セラミックス 原子力エネルギー

1. 研究開始当初の背景

我々のグループは、螢石型結晶構造を有する酸化物セラミックスである CeO₂ に 1000 keV 電子を照射すると、選択的にはじき出された酸素イオンが{111}面に集合した転位ループが形成されることを見いだした。同様な欠陥集合体は、同じ螢石型結晶構造をもつ ZrO₂ や CaF₂ でも観察されており、格子間原子や空孔の挙動には螢石型結晶に特有で共通な性質があるものと考えられる。特に、クーロン力で斥力が働く陰イオンである酸素イオンあるいはフッ素イオン同士が、螢石型の結晶格子の中で何故に集合するのかは、極めて興味深い。

同様に螢石型結晶構造をもつ酸化物としては原子力燃料の UO₂ がある。UO₂ 燃料ペレットが高燃焼度 (55 GWd/t 以上) まで使用されると、その外周部でリム組織と呼ばれる結晶の細粒化とポアの発生が報告されている。そのため将来の商用炉における高燃焼度化に対する健全性が懸念されており、リム組織形成の機構解明が急がれている。リム組織の形成には照射欠陥の蓄積が大きく関わっていると考えられているが、UO₂ の取扱施設が限られており法的な規制も強いために、物性の類似点が多い CeO₂ を模擬試料として、格子欠陥の生成と挙動に関する研究が進められている。一方、CeO₂ は高い酸素イオン移動度を持つために、固体酸化物型燃料電池の電解質としても期待されており、酸素イオンならびに酸素空孔の動的挙動やそれを支配している機構に関する理解は、燃料電池の開発の観点から極めて重要である。

これらの研究動向を背景として、CeO₂ 中の格子欠陥の生成や挙動を明らかにするために、分子動力学法による計算機シミュレーションを進めてきた。これまでに、格子間酸素イオンおよび酸素イオン空孔から成るフレネル対の再結合挙動に関する検討を進め、フレネル対は結晶中の距離や方向によって再結合挙動が異なり、強い異方性があることを明らかにした。さらに、4 対のフレネル対を共存させた場合において、格子間酸素イオンが(111)面上の酸素イオン層間に集合する傾向を示唆する結果を得た。しかしながら、これらは研究途上の結果であり、今後さらに継続的に研究を発展・展開することによって、酸素イオンや酸素空孔の具体的な挙動に関する理解を深める必要がある。

表 1 分子動力学計算に用いたポテンシャルパラメーター。

	A (eV)	()	C (eV)
Ce-O	1176.3	0.3810	0.0
O-O	22760	0.1490	27.89

2. 研究の目的

以上の背景に基づき、本研究では特に、(1) 多数の酸素イオンフレネル対存在下におけるフレネル対挙動、および(2) 酸素イオン・セリウムイオンフレネル対共存下におけるフレネル対挙動を調べることで、螢石型結晶構造を有する酸化物セラミックスにおける格子欠陥の挙動に関する理解を深め、その機構を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

上記の目的を遂行するために、本研究では、分子動力学法を用いて CeO₂ 中のフレネル対挙動を明らかにすることを主要な課題とした。分子動力学計算は以下の観点に基づいて行った。(1) 多数の酸素イオンフレネル対存在下におけるフレネル対挙動、(2) 酸素イオン・セリウムイオンフレネル対共存下におけるフレネル対挙動

分子動力学計算は GULP (General Utility Lattice Program) コードまたは SCIGRESS (旧: Materials Explorer) を用いた。イオン間ポテンシャル (r) はバッキングムポテンシャルにクーロンポテンシャルを加えたもので、式

$$(r) = q_i q_j / r + A \exp(-r/\rho) - C/r^6$$

で表わされる。ここで、 q はイオンの電荷、 r はイオン間距離、 A , ρ , C はパラメーターである。なお、パラメーターは CeO₂ の物性値を良く再現するように Arima によって提案された値を採用した。それらの値を表 1 に示す。計算では統計集団として、原子数・圧力・温度が一定の NPT アンサンブルを適用し、温度は 300-1200 K、圧力は 0.1 MPa とした。計算セルの大きさは基本的に、CeO₂ 結晶の単位胞を 1 単位とした $5 \times 5 \times 5$ とした。このセル中にはセリウムイオンが 500 個、酸素イオンが 1000 個の合計 1500 個の原子を含む。計算の精度を決める時間ステップは 0.2 fs とした。

(1) 多数の酸素イオンフレネル対存在下におけるフレネル対挙動

計算セルに導入する酸素イオンフレネル対の数を 4 対とした。格子間イオンと空孔が導入直後に再結合しないように、格子間イオンと空孔の距離を第 7 隣接離れた。また、格子間イオン同士の距離は第 3 隣接以上離れた。フレネル対導入後の分子動力学計算を行った。

(2) 酸素イオン・セリウムイオンフレネル対共存下におけるフレネル対挙動

セリウムイオンフレネル対単独存在下におけるフレネル対挙動

セリウムイオンフレネル対を 1 対計算セル中に導入した。フレネル対間の距離を第 1 隣接 (距離: 0.271 nm) から第 7 隣接 (距離: 1.12 nm) まで変化させてフレネル対導入後の分子動力学計算を行った。図 1 に、第 1 隣接から第 4 隣接までのセリウムイオン

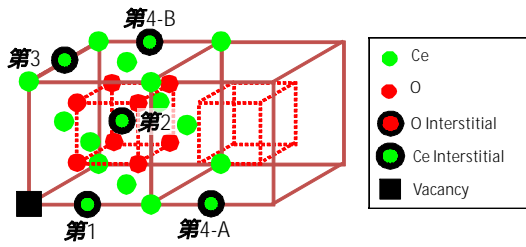


図1 セリウムイオンフレンケル対の位置。図中で空孔は黒四角であらわしている。

フレンケル対の位置を示す。

酸素イオン・セリウムイオンフレンケル対共存下におけるフレンケル対挙動

酸素イオンおよびセリウムイオンフレンケル対をそれぞれ1対、合計2対を計算セル中に同時に導入した。計算開始直後に格子間イオンと空孔が直接再結合をしないように、フレンケル対すなわち、格子間イオンと空孔の距離を第7隣接離した。フレンケル対間の距離を第1隣接から第7隣接まで変化させてフレンケル対導入後の分子動力学計算を行った。

4. 研究成果

(1) 多数の酸素イオンフレンケル対存在下におけるフレンケル対挙動

温度 300 K において、酸素イオンフレンケル対を 4 対導入後の分子動力学計算を行った結果を図 2 に示す。図で、上図が [110] 方向から、下図が [112] 方向から見た図である。また、上図の左から導入直後 ($t=0$ s)、導入後 0.06 ps 後、導入後 10 ps 後の図であり、下図は導入後 10 ps 後の図である。なお、格子間酸素イオンを白丸で示している。導入直後は互いに離れていた格子間酸素イオンは 0.06 ps 後にお互いに接近、集合し、その後

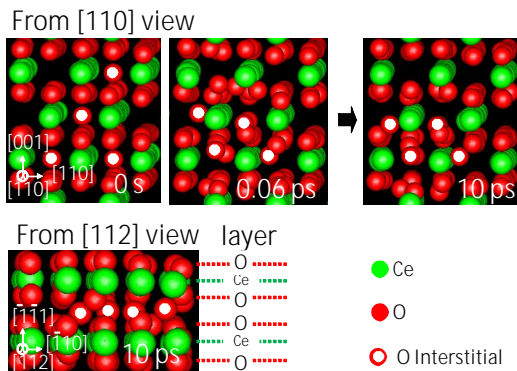


図2 酸素イオンフレンケル対を4対導入した後の原子配列。上図が[110]方向から、下図が[112]方向から見た図。格子間酸素イオンは白丸で示してある。

表2 セリウムイオンフレンケル対の位置および再結合結果。

FP間距離 (nm)	FP位置	V-I再結合
第1隣接 0.271	1/2<100>	(0.01 ps 以内)
第2隣接 0.469	1/2<111>	× (10 ps まで)
第3隣接 0.605	1/2<210>	
第4隣接 0.812	Aタイプ 1/2<221>	×
	Bタイプ 1/2<300>	×
第5隣接 0.897	1/2<311>	×
第6隣接 0.975	1/2<320>	×
第7隣接 1.12	Aタイプ 1/2<322>	×
	Bタイプ 1/2<410>	×

10 ps までそれらの位置は変わらなかった。10 ps 後の原子配列を [112] 方向から見ると 4 つの格子間酸素イオンは (111) 面上の酸素層間に位置していることがわかる。なお、全ての酸素空孔は、導入直後から 10 ps まで初期位置から移動しなかった。温度 600 K でも 300 K と同様の結果が得られた。

(2) 酸素イオン・セリウムイオンフレンケル対共存下におけるフレンケル対挙動

セリウムイオンフレンケル対単独存在下におけるフレンケル対挙動

セリウムイオンフレンケル対導入後の分子動力学計算結果を表 2 に示す。表にはフレンケル対間距離、フレンケル対の位置、およびフレンケル対における格子間イオンと空孔が再結合したかどうかを示している。フレンケル対の位置において、第 4 隣接および第 7 隣接のフレンケル対は、結晶の対称性より 2 つの位置関係がある。それらを A タイプおよび B タイプと表記した。また、表中で、格子間イオンと空孔が再結合した場合を × であらわし、10 ps までに再結合しなかった場合を × であらわした。

セリウムイオンフレンケル対の格子間イオンおよび空孔は、それらの距離が第 1 隣接のときは 0.01 ps 以内に第 3 隣接のときは 0.5 ps 以内に再結合した。これに対し、フレンケル対の距離が第 2 隣接、第 4 隣接、第 5 隣接、第 6 隣接、および第 7 隣接のときは 10 ps まで再結合しなかった。

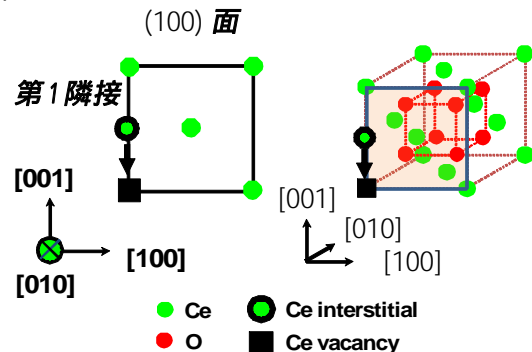


図3 セリウムイオンフレンケル対において、格子間イオンと空孔の距離が第1隣接の場合における再結合過程。格子間イオンの移動経路を矢印で示した。

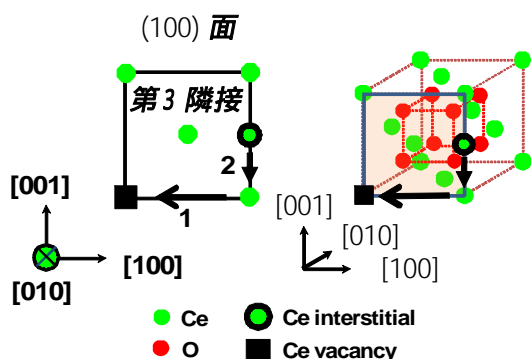


図4 セリウムイオンフレンケル対において、格子間イオンと空孔の距離が第3隣接の場合における再結合過程。格子間イオンの移動経路を矢印で、移動順序を番号で示した。

第1隣接の場合における格子間イオンと空孔の再結合過程を図3に示す。図では、右に鳥瞰図を左に(100)面を示している。第1隣接の格子間イオンと空孔は同じ(100)面上にある。格子間イオンと空孔は、図3中の矢印の方向、すなわち、 $\langle 100 \rangle$ 方向へ移動し直接再結合した。

格子間イオンと空孔の距離が第3隣接の場合における再結合過程を図4に示した。図4でも、図3と同様に、右に鳥瞰図を左に(100)面を示している。第3隣接の格子間イオンと空孔も第1隣接と同様に同じ(100)面上にある。第3隣接の場合は、格子間イオンと空孔は直接再結合せず、図4中の番号で示したように、まず、空孔の隣に位置するセリウムイオンが空孔へ移動(図中の1)する。すると、その位置が空孔となる。そして、その空孔へ格子間イオンが移動する(図中の2)ことで、再結合が完了する。この場合も、格子間イオンまたは空孔の移動方向は矢印で示したように、 $\langle 100 \rangle$ 方向であった。

第1隣接および第3隣接における再結合過程から、セリウム格子間イオンまたはセリウムイオン空孔は、 $\langle 100 \rangle$ 方向へ移動しやすいことがわかる。

酸素イオン・セリウムイオンフレンケル対共存下におけるフレンケル対挙動

酸素イオンおよびセリウムイオンフレンケル対をそれぞれ1対、合計2対を導入した後、分子動力学計算を行った。

その結果、酸素イオンおよびセリウムイオンフレンケル対が共存している場合も、それらフレンケル対の挙動は、それらが単独で存在するときの挙動と同じであった。すなわち、酸素イオンフレンケル対の再結合過程はこれまでに知られている挙動と同じく、第1隣接、第2隣接、第4隣接(Aタイプ)、第7隣接(Aタイプ)は再結合、それ以外の第3隣接、第4隣接(Bタイプ)、第5隣接、第6隣接、および第7隣接(Bタイプ)は10 psまで再結合しなかった。この結果から、酸素

イオンフレンケル対とセリウムイオンフレンケル対が共存する場合も、酸素イオンフレンケル対は $\langle 100 \rangle$ 方向に移動しやすいことがわかる。また、セリウムイオンフレンケル対の再結合過程においては、同様の結果となった(表2)。この結果から、酸素イオン・セリウムイオンフレンケル対が共存する場合も、セリウムイオンまたは空孔は $\langle 100 \rangle$ 方向へ移動しやすいことがわかる。

なお、異種イオンの空孔と格子間イオンが再結合することはなかった。すなわち、格子間酸素イオンとセリウムイオン空孔との再結合あるいは、格子間セリウムイオンと酸素イオン空孔との再結合はなかった。

5. 主な発表論文等

[学会発表](計4件)

椎山謙一、高木聖也、安田和弘、松村晶、Alain Chartier、Constantin Meis、「酸化セリウム中のフレンケル対挙動」、日本金属学会2013年秋期(第153回)講演大会、2013年9月、金沢

椎山謙一、高木聖也、安田和弘、松村晶、Alain Chartier、Constantin Meis、「酸化セリウム中の酸素・セリウムイオンフレンケル対の挙動」、日本金属学会2013年春期大会、2013年3月28日、東京

椎山謙一、高木聖也、安田和弘、松村晶、Alain Chartier、Constantin Meis、「酸化セリウムにおける酸素・セリウムイオンフレンケル対の挙動」、第26回分子シミュレーション討論会、2012年11月、福岡

椎山謙一、安田和弘、松村晶、Alain Chartier、Constantin Meis、「酸化セリウムにおける酸素およびセリウムイオンフレンケル対の挙動」、日本金属学会2012年春期大会、2012年3月28日、横浜

6. 研究組織

(1)研究代表者

椎山謙一 (SHIYAMA KENICHI)
純真学園大学・保健医療学部・准教授
研究者番号：30243900

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

松村 晶 (MATSUMURA SYO)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：60150520

安田和弘 (YASUDA KAZUHIRO)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：80253491