

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360389

研究課題名(和文)酸素格子欠陥構造に基づく不定比性酸化物燃料の機構論的物性モデルの研究

研究課題名(英文)Study of mechanistic model of nonstoichiometric nuclear fuel based on oxygen defect

研究代表者

小無 健司 (Konashi, Kenji)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：10250812

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：酸化物燃料の設計および挙動解析には実験データと照射実験が必要である。この研究では計算科学とナノ解析手法により物性の理解深めることを目的とした。第一原理計算により酸素格子欠陥を含む非化学量論組成のPuO_{2-x}の酸素ポテンシャルを計算した。これを実験値と比較した結果、O/Pu比が2.00-1.98の間で良い一致を示した。欠陥濃度が多くなると欠陥同士の相互作用が必要となることが分かった。ラマン分光および放射光を用いたXAFS解析により酸素の格子欠陥を実験的に調べ第一原理計算結果との比較により、酸化物燃料の物性モデルを構築した。

研究成果の概要(英文)：Design and performance analysis of mixed oxide fuels requires empirical data and irradiation testing. In this study, computational and nanoscale characterization tools were used for better understanding of material properties. First principles calculations have been done for PuO_{2-x}, which is non-stoichiometry compound with oxygen vacancies. Oxygen chemical potentials near the stoichiometry were evaluated with calculated formation energy of single vacancy. Comparison of the calculated results with experimental values shows good agreement in the range of O/Pu ratio from 2.00 to 1.98. Since the density of the oxygen vacancy is large for low O/Pu samples, vacancy-vacancy interaction should be taken into account. Raman scattering experiments have been done for CeO_{2-x}, which was used surrogate of PuO_{2-x} to avoid a problem of handling alpha-emitter radioisotope. Samples of CeO_{2-x} are also being characterized by means of the CeK-edge X-ray absorption fine structure (XAFS).

研究分野：原子力

キーワード：核燃料 格子欠陥 ラマン分光 XAFS

1. 研究開始当初の背景

酸化物燃料の重要な特徴の一つに不定比性がある。酸化物燃料は、酸素対ウラン比またはプルトニウム対酸素比が整数(1対2)からずれた値(例えば UO_{2+x} 、 PuO_{2-x})をとることができる、いわゆる不定比組成化合物である。この不定比性は酸化物燃料の性能を左右する物性値に大きな影響を与える。そのため、多くの物性値はこの不定比性をパラメータとして評価される。特に、酸素の化学ポテンシャル($G_{O_2} = RT \ln(P_{O_2})$)、以降「酸素ポテンシャル」という)燃料内の化学反応を支配する重要なパラメータであるため酸化物燃料研究の初期(1960年代)から、不定比組成との関係が繰り返し議論されてきた。例えば酸化物燃料内での核分裂生成物の析出挙動や被覆管との腐食反応は酸素ポテンシャルによって大きく変化する。

O/M比と酸素ポテンシャルの関係は、1973年にANLのBlackburnが化学平衡モデルを用いて解析した。その後、当時ロスアラモスのStan-Cristeaが欠陥化学モデルを用いて格子欠陥の立場から解析を試みている。これらは、いずれもモデルのパラメータを実験値を用いて決定している。これに対して、第一原理手法は実験値の用いることなく決定できる点が特徴である。本研究は、不定非組成が燃料の特性に及ぼす影響を微視的観点から理解しようとするものである。

2. 研究の目的

原子炉用酸化物燃料の設計及び解析に不可欠な物性モデルは、実験データに基づいた経験的な物性モデルがこれまで用いられてきた。これに対して、科学技術の進展を反映し、最新の知見、即ち、新しい実験データと物理的理論の両方に基づいた機構論的モデルを作成し、より予測精度が高く適用範囲の広い物性モデルの開発を目指す。

酸化物燃料は、酸素格子欠陥構造を持った不定比性酸化物である。本研究ではラマン分光および放射光を用いたXAFS解析により酸素の格子欠陥を実験的に調べ第一原理計算結果との比較により、酸化物燃料の物性モデルを構築する。

3. 研究の方法

第一原理計算による電子論的理論評、価原子間相互作用を微視的に捉えることが出来るラマン分光法、酸素格子欠陥の近傍電子状態を捉えることが出来るエックス線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure(XAFS))測定の手法を相補的に用いて酸化物燃料中の酸素格子欠陥の微視的描像を描く。

4. 研究成果

本研究では、核燃料の物性において大きな役割を果たす不定比性について、微視的観点から研究し酸素の化学ポテンシャル(酸素ポ

テンシャル)の機構論的物性モデルの構築を目指す。

(1) 第一原理計算による酸素ポテンシャルモデル

酸化物燃料の中で取り扱いが難しいため実験データが限られているPuO₂を取り上げる。PuO₂中の酸素格子欠陥生成エネルギーは第一原理計算結果を用いて、次の様に計算することが出来る。即ち完全結晶PuO₃₂₀₆₄のスーパーセルの計算と、そこから酸素を一個取り除いたPuO₃₂₀₆₃スーパーセルのエネルギー差から欠陥生成エネルギーが計算できる。VASP(Vienna Ab Initio Simulation Package)を用いた計算の結果、欠陥生成エネルギーは4.201 eVと計算された。低濃度の酸素欠陥が存在する場合の固相の自由エネルギーは次の式で表すことが出来る。

$$G_{PuO_{2-x}} = N \cdot \mu_{PuO_2} + (2N - N_{O(O)})g_{vo} + \frac{z_0}{2} \frac{(2N - N_{O(O)})^2}{N} \xi_{vo} + k_B T \left\{ N_{O(O)} \ln \frac{N_{O(O)}}{2N} + (2N - N_{O(O)}) \ln \frac{(2N - N_{O(O)})}{2N} \right\}$$

ここで g_{vo} は酸素の格子欠陥生成エネルギーであり、 ξ_{vo} は格子欠陥間の相互作用エネルギーである。この式を、非化学量論組成(x)、化学ポテンシャルの定義、 $\mu_{O(O)} = \partial G / \partial N_{O(O)}$ を用いて書き直す。この際、化学ポテンシャルと酸素分圧の関係、

$$\mu_{O(O)} = k_B T \ln(a_O) = \frac{1}{2} k_B T \ln(P_{O_2})$$

及び、

$$2N - xN = N_{O(O)}$$

を用いると平衡状態での化学ポテンシャルは次の様に表すことができる。

$$\frac{1}{2} \ln(P_{O_2}) = -\ln\left(\frac{x}{2-x}\right) - \frac{g_{vo}}{k_B T} - \frac{z_0 \xi_{vo}}{2k_B T} x$$

この式の g_{vo} としては、上述した第一原理計算結果4.201eVを用いる。一方、酸素欠陥の相互作用エネルギー ξ_{vo} は第一原理計算からも求めることが出来るが、多くの原子を含んだ計算モデルを用いる必要があり計算時間がかかるため実施されていない。ここでは、これを酸素分圧の実験値(1100)から求めると-0.3eVとなる。この2つの係数、 g_{vo} と ξ_{vo} を用いて上式により酸素ポテンシャルを計算したものを図1に実験値と比較して示す。両者は良く一致している。今後、 ξ_{vo} が第一原理計算から算出できれば、実験値を用いないはじめての酸素ポテンシャルモデルが構築できる。

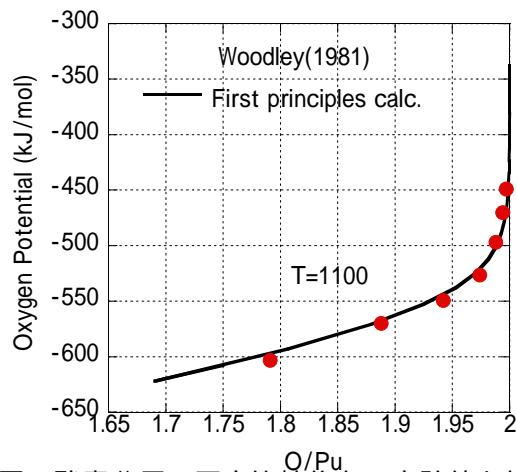


図1 酸素分圧の不定比性依存の実験値と計算値の比較

(2) 実験による酸素格子欠陥構造の研究

第一原理計算は、実験データを用いずに物性値を予測できるが、計算の妥当性を議論する必要がある。そこで、酸素格子結果によるラマンスペクトルのピークシフトを測定し計算値との比較により第一原理計算の妥当性の評価を試みた。

試料作成

放射性物質の取り扱いの困難さを避けるためPuの代わりにCeを用いた。Ceは酸化物の結晶構造および格子欠陥の生成が類似していることよりPuの模擬物質として広く使用されている。本研究では、 PuO_{2-x} および混合酸化物燃料($\text{Pu,U})\text{O}_{2-x}$ の模擬試料として CeO_{2-x} および $(\text{Ce,U})\text{O}_{2-x}$ を作製した。

混合酸化物粉末の作製方法としては、一般に、2種類の酸化物粉末を機械的に混合する乾式法と前駆体の硝酸溶液の段階で混合した後、酸化物に転換する湿式法がある。今回は、実験室レベルで簡便であり、均一性確保が容易な方法である湿式法を用いた。本研究では、CeとUの硝酸塩を水に溶解して共沈法により作製した沈殿物を約120℃で乾燥した。乾燥物を大気中700℃で焙焼し、さらに、Ar-4% H_2 中700℃で還元することで、 $(\text{Ce,U})\text{O}_2$ 固溶体を作製出来た。これを高温で焼結、O/M調整することにより $(\text{Ce}_{0.2}\text{U}_{0.8})\text{O}_{2-x}$ ($x=0.00-0.05$)、 $(\text{Ce}_{0.1}\text{U}_{0.9})\text{O}_{2-x}$ ($x=0.00-0.02$)の試料を作製した。

本研究では、 CeO_{2-x} および $(\text{Ce,U})\text{O}_{2-x}$ に加えて $(\text{Ce,Lu})\text{O}_{2-x}$ を作成した。Luは酸化物中では価をとるため CeO_{2-x} にLuの添加量によってO/M ($M=\text{Ce}+\text{Lu}$)を調節することが出来る。また、 $\text{CeO}_{2.00}$ にLuを添加すると格子定数が増加する。この増加量はLuの添加量の広い範囲で直線関係にあることが分かっている。これは、Luが CeO_{2-x} の結晶格子中のCeと置換しており、かつ均一に分布していることを意味する。即ちLu同士の相互作用が小さいと考えることが出来る。 $(\text{Ce,Lu})\text{O}_{2-x}$ でのラマン

分光の結果を CeO_{2-x} の結果と比較することにより、両者の欠陥構造の相違がスペクトルにおよぼす影響を評価出来る。

ラマン分光試験

CeO_{2-x} と $(\text{Ce,Lu})\text{O}_{2-x}$ についてラマン分光スペクトル測定を実施した。この結果より酸素格子欠陥濃度が増加するにつれて変化するO/M比とラマン分光スペクトルのピークシフトの関係を評価した。測定は室温のみならず高温(700℃)でも実施した。酸化物燃料は、原子炉運転時は高温になっており室温に冷却した場合は高温時と別の相が析出する可能性があるためである。測定に用いた装置を図2に示す。高温におけるO/M比を維持するため、酸素分圧調整装置を用いて試料の雰囲気制御している。

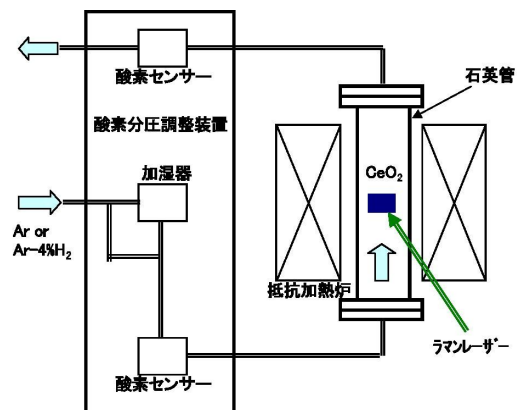


図2 酸素分圧制御型高温ラマン分光測定装置の概念図

CeO_{2-x} の高温(700℃)での測定結果の例を図3に示す。 CeO_{2-x} の場合は、不定比性が小さい領域、即ち酸素の格子欠陥が希薄な場合は、点欠陥のみの効果を考慮すれば十分であるが、酸素の格子欠陥が多くなるにつれて、格子欠陥同士の相互作用の考慮が必要になることが示されている。これは上に示した第一原理計算を用いて解析した酸素ポテンシャルの解析結果と同一の傾向である。

図3には、比較のため $(\text{Ce,Lu})\text{O}_{2-x}$ の結果(室温)も示してある。 $(\text{Ce,Lu})\text{O}_{2-x}$ の場合は、Lu元素は格子上のCeに置換して存在し、酸素の格子欠陥もLu元素の近傍に位置すると考えられる。そのため、酸素の格子欠陥は移動することが少なく、格子欠陥同士の相互作用が小さいと推定される。図3に示すように、 CeO_{2-x} に比べて広いO/M比(酸素-金属比)の領域で、 CeO_{2-x} 中へのランタンの添加量に対して直線的にピーク位置が変化している。これは、Luが均一に分布しLu同士の相互作用が小さいことを意味する。これに対して CeO_{2-x} 試料では1.98付近になると酸素格子欠陥同士の相互作用が大きくなり直線化からずれることが特徴である。

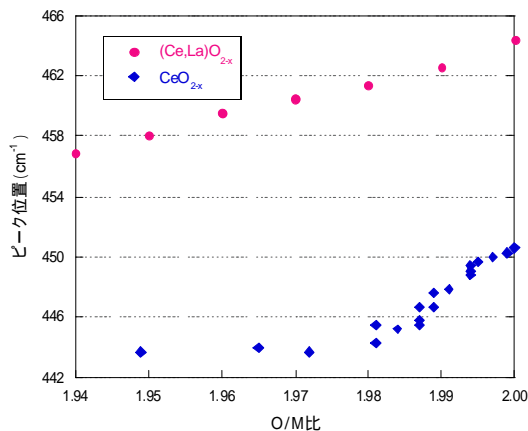


図3 CeO_{2-x} 焼結体 (700) (Ce, La)O_{2-x} 焼結体 (室温) のピークシフトの比較 (O/M=O/(Ce+La))

XAFS 試験

XAFS スペクトル解析は、酸化物の酸素格子欠陥のより局所状態を解析するのに有力な方法である。XAFS はそのエネルギー領域によってエクス線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure、以下 XANES と表す) とを広域エクス線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure、以下 EXAFS と表す) に分けられる。XANES からは電子状態 (価数) 対称性などの情報が得られ、EXAFS からは配位数、結合距離などの情報が得られる。例えば、CeO_{2-x} を用いた EXAFS の実験により酸素の格子欠陥により結晶全体の格子定数は増加するが、格子欠陥近くの Ce-O 間の結合距離が短くなる等の格子欠陥近傍の局所的な構造の情報が得られる。

XAFS 測定は、大型放射光施設 SPring-8 (8 GeV, 100mA) の高輝度放射光で実施した。測定には Ce の K 端 (40.45keV) を用いた。XAFS 測定には透過法と蛍光法があるが、固体内部の情報を得るため透過法を用いた。透過法では、X 線の吸収を考慮する必要があるため作成した焼結試料を一端粉碎し BN (窒化ホウ素) で 10 倍程度に希釈して用いた。

図4に室温での CeO_{2-x} の XANES の結果を示す。酸素の格子欠陥により Ce の電子状態 (価数) が変化していることが分かる。この研究では、Ce を Pu の模擬として用いている。混合酸化物燃料では、酸素の格子欠陥は Pu イオンの近傍に位置し Pu イオンの価数を変化させることを意味している。

まとめ

第一原理計算結果から導き出された酸素ポテンシャルの機構論的モデルでは、酸素格子欠陥の影響を次のように表している。化学量論組成から酸素の格子欠陥密度が増加するにつれて酸素ポテンシャルが低下する。

格子欠陥濃度が増加し O/M が約 1.98 に達すると格子欠陥同士の相互作用が無視できなくなり酸素ポテンシャルの低下が緩やかになる。この理論的な解釈は、ラマン測定でのピークシフトの O/M 依存性と同一傾向を示す。また、XAFS 測定での Ce イオン (Pu イオンの模擬) の価数変化とも矛盾しないことが明らかとなった。

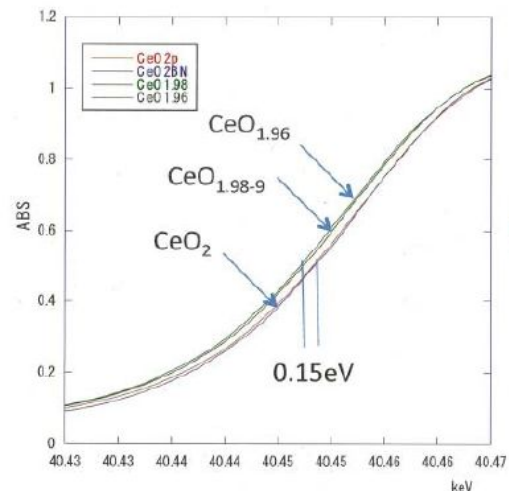


図4 CeO_{2-x} 焼結体の室温 XAFS 測定結果

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

T. Uchida, T. Sunaoshi, K. Konashi, M. Kato, 'Thermal expansion of PuO₂', Journal of Nuclear Materials, 査読有り, 452 (2014) 281-284
DOI: 10.1016/j.jnucmat.2014.05.039

H. Wang and K. Konashi, 'LDA plus U study of Pu and PuO₂ on ground state with spin-orbital coupling', J. Alloys and Compounds, 査読有り, 533(2012)53-57.
DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.03.117

[学会発表] (計1件)

内田哲平、加藤正人、小無健司、八登唯夫、櫻原達也、田中知
ラマン分光法を用いた不定比性酸化物の格子欠陥の研究 CeO_{2-x} の高温測定
日本原子力学会 2013 年秋の大会、2013 年 9 月 4 日、八戸工業大学、青森県八戸市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小無 健司 (KONASHI, Kenji)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 10250812

(2) 研究分担者

矢板 毅 (YAITA, Tsuyoshi)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量
子ビーム応用研究部門・研究主幹
研究者番号： 40370481

(3)連携研究者

田中 知 (TANAKA, Satoru)
東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授
研究者番号： 10114547

加藤 正人 (KATO, Masato)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・次
世代部門燃料技術開発 G・グループリーダ
ー
研究者番号： 20421753