

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23360431

研究課題名(和文)核燃料酸化物における酸素不定比に起因する欠陥構造の解明

研究課題名(英文)Fundamental study on defect structure derived from oxygen non-stoichiometry of nuclear fuel oxides

研究代表者

逢坂 正彦(Osaka, Masahiko)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・福島研究開発部門・大洗研究開発センター・福島燃料材料試験部・主任研究員

研究者番号：10421471

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：希土類元素(RE)をドープしたセリウム(Ce)酸化物(以下、RDC)を対象として、実験及び計算科学手法により、酸素不定比に起因する欠陥構造の探索と酸素ポテンシャルのモデル化を行った。酸素不定比の変化により酸素イオン分布が変化することを明らかにし、RE種類を考慮した化学熱力学法によるRDCの酸素ポテンシャルモデルを構築した。

研究成果の概要(英文)：Investigation on defect structure of rare earth-doped Ce oxides (RDC) derived from oxygen non-stoichiometry was carried out. Modeling of oxygen potential, which is closely related with defect structure, was also done. It was revealed that oxygen ion distribution was changed according to oxygen non-stoichiometry. Chemical thermodynamic model for RDC oxygen potential was constructed incorporating effects of different REs.

研究分野：核燃料工学

キーワード：酸素不定比 酸素ポテンシャル 欠陥構造 結晶構造解析 最大エントロピー法 化学熱力学法 第一原理計算 酸素イオンサイト

### 1. 研究開始当初の背景

原子炉燃料  $UO_2$  の継続的改良による安全性向上のためには、燃焼した燃料の物理化学特性を正確に評価する必要がある。 $UO_2$  と希土類元素 (以下、RE) からなる酸化物固溶体  $(U,RE)O_{2+x}$  については、収率が高い RE の核分裂生成物 (以下、FP) が  $UO_2$  燃料の物理化学特性に与える影響を評価するために有用な化合物であることから、これまでに多くの研究がなされてきた。とりわけ、融点、熱伝導率、相状態、拡散係数等の物理化学特性は、酸素不定比  $x$  (または酸素と金属の原子数比である O/M 比;  $O/M = 2.00 \pm x$ ) と、それに起因する酸素空孔、RE ドープメントおよびそれらのクラスター等の欠陥種からなる欠陥構造に支配されることから、欠陥構造と O/M 比の相関解明が不可欠である。

欠陥構造は、主に熱力学量 (酸素ポテンシャル) や電気伝導率などのバルク量と O/M 比の相関から見積もられてきたが、これはあくまでも推定でしかない。近年、放射光分析や核磁気共鳴測定等により、電子状態や分子・原子レベルの情報等、欠陥構造に直接関係を有する諸量の実験的決定、第一原理計算による電子状態評価等が行われているが、実験と計算を系統的に組み合わせた酸素不定比に起因する欠陥構造解明のための研究はこれまでに無かった。

### 2. 研究の目的

本研究では、回折実験から得られる結晶構造・原子核密度分布異方性、熱力学評価から得られる欠陥構造情報、および、第一原理計算から得られる欠陥種生成エネルギーを各々の評価に相互フィードバックしながら総合的に評価することにより、 $(U,RE)O_{2+x}$  について、酸素不定比に起因する欠陥構造と O/M 比の相関を解明することを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、物理化学特性が  $(U,RE)O_{2+x}$  と類似し、非放射性であるため研究を効果的に進めることができる  $CeO_2$  に RE を固溶させた  $(Ce,RE)O_{2-x}$  を対象とし、(1) 熱力学評価、(2) 構造解析、及び(3) 第一原理計算の 3 つの研究を行った。

#### (1) 熱力学評価

核燃料の熱力学量として最も重要であり欠陥構造と密接な関係を有する酸素ポテンシャルを対象として、 $(Ce,RE)O_{2-x}$  酸素ポテンシャルの化学熱力学法による解析を行い、RE 種類が酸素ポテンシャルに与える影響を評価した。

RE として Gd, Y, Sm 及び Nd が添加された  $(Ce,RE)O_{2-x}$  の酸素ポテンシャルデータを対象とし、Lindemer らによって開発された化学熱力学法 [1] による解析を適用した。 $(Ce,RE)O_{2-x}$  を Ce 酸化物と RE 酸化物の疑二元系で表し、それらの間の相互作用を考慮することにより、RE 種類が酸素ポテンシャル

に与える影響を評価した。

#### (2) 構造解析

原子数比で  $(Nd,Gd) : Ce = 1:4$  となるように  $Nd_2O_3$  もしくは  $Gd_2O_3$  を  $CeO_2$  に加えて混合粉碎した粉末を 200MPa にて加圧成型した後、熱処理を行った。熱処理した試料は、再度粉碎・混合・成型を行った。熱処理は、1300 -12 時間を 2 回、1500 -3 時間を 1 回、大気中にて行い、 $(Ce,RE)O_{2-x}$  試料を合成した。X 線回折実験は、CuK を用い、 $10 \sim 100^\circ$  の 2 角度範囲で室温にて実施した。X 線回折データについて、RIETAN-FP Code を用いたリートベルト法にて結晶構造解析を行い、さらに、リートベルト解析にて得られた結晶構造パラメータを基に PRIMA Code にて最大エントロピー法解析を行い、電子密度分布を解析した。

#### (3) 第一原理計算評価

既往研究にて実施した  $UO_{2+x}$  と  $CeO_{2+x}$  の第一原理計算手法をベースとして、電子状態計算 (DFT, LSDA+U) とクラスター展開法 (CEM) を組み合わせた手法により、RE として Ce を添加した  $(Ce, Nd)O_{2+x}$  についての計算を行った。計算は以下に示す 4 つの段階により実施した。

##### 1) 準備計算

$CeO_2$ -Fluorite と  $NdO_2$ -Fluorite に対して、計算条件と計算パラメータ、特に f-電子の強相関を反映する U 値を確認する。

##### 2) $(Ce,Nd)O_2$ -Fluorite に対するテスト計算

セル 1 個 ( $Ce_{4-x}Nd_xO_{8-x/2}$ ) 及び  $2 \times 1$  セル ( $Ce_{8-x}Nd_xO_{16-x/2}$ ) 体系のテスト計算を実行する。

##### 3) $2 \times 2 \times 2$ スーパーセル計算

$Ce_{32-x}Nd_xO_{64-x/2}$  ( $x=0.25$ ) における 5 種類の空孔配置に対して、電子状態解析を行う。

##### 4) $(Ce, Nd)O_{2+x}$ 系の安定な欠陥構造を系統的に調べるための計算

電子状態計算 (DFT) とクラスター展開法 (CEM) を組み合わせた手法により、 $(Ce_x,Nd_{1-x})O_2$  の基底状態安定性を解析する。

### 4. 研究成果

#### (1) 熱力学評価

化学熱力学法を用いて、RE として Gd, Y, Sm 及び Nd をドープした  $(Ce,RE)O_{2-x}$  の酸素ポテンシャルを解析して相互作用エネルギーを最適化することにより、実験値を高精度で再現することができた (図 1)。

図 1 から分かるとおり、化学熱力学法による実験値の再現精度は、従前より酸素ポテンシャルの予測モデルとして用いられてきた単一欠陥構造を仮定したモデルより大幅に高い。このことは、化学熱力学法の有効性を示すのみならず、 $(Ce,RE)O_{2-x}$  中の欠陥構造は単一では無く酸素不定比に応じて変化することを示唆するものである。また、本手法によって、異なる RE の添加が  $(Ce,RE)O_{2-x}$  の酸素ポテンシャルに与える影響も正確に再現することができた。しかしながら、その

影響は本研究において解析した範囲では大きくないことが分かったため、構造解析及び第一原理計算においてはNd(一部Gd)を添加REの代表として評価を行うこととした。

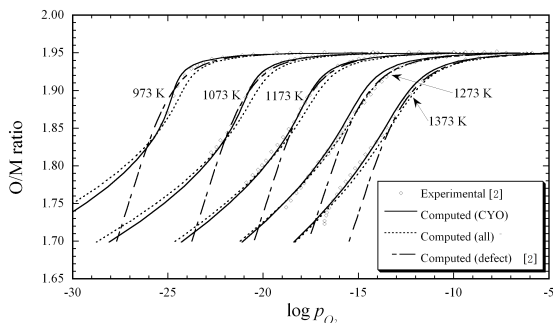


図1 化学熱力学法による(Ce<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>)O<sub>2-x</sub>の酸素ポテンシャル再現結果；図中の”Computed(CYO)”が化学熱力学法による計算結果、”Computed(defect)”は単一欠陥構造を仮定した場合の再現モデルを示す。酸素ポテンシャルは  $RT \log p_{O_2}$  で表される。

### (2) 構造解析

リートベルト解析の結果、Ce<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>1.95</sub> および Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.95</sub> の結晶構造は、無添加のCeO<sub>2</sub>やUO<sub>2</sub>と同じ空間群 *Fm-3m* の萤石型構造をとることがわかった。20 at%のNdを添加することで格子定数は0.63%増加、Gdの添加では0.10%の増加がみられた。

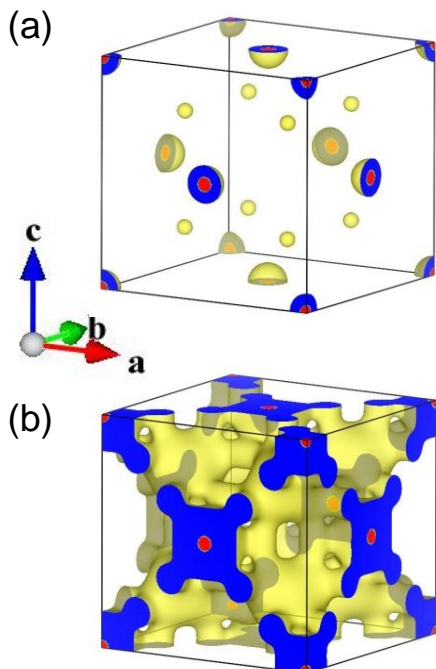


図2 Ce<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>1.95</sub>の電子密度分布；等電子密度レベル：(a) 20 e/ <sup>3</sup> (b) 0.4 e/ <sup>3</sup>

図2にCe<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>1.95</sub>の電子密度分布を示す。図2(a)は、等電子密度レベル：20 e/ <sup>3</sup>における電子密度分布であるが、リートベルト法による結晶構造解析結果との比較により、単位胞のコーナーと面心を占める大きな球状の電子密度分布は金属イオン(Ceおよび

Nd)に帰属するものと判断できる。また、小さな球は酸素イオンによる電子密度分布に由来することが判る。Fig.1 (b)には0.4 e/ <sup>3</sup>における電子密度分布を示す。電子は各サイトから広がり、酸素イオン-酸素イオン間および酸素イオン-金属イオン間に3次的に拡散していることが判る。

図3には(004)面における2次元電子密度分布を示す。本図では最も密度が高い点に酸素イオンが位置しているが、それら酸素イオン-酸素イオン間に電子の拡散経路を示唆するパスが見取れ、そのパスの形状や密度は添加物によって変化していることが判った。

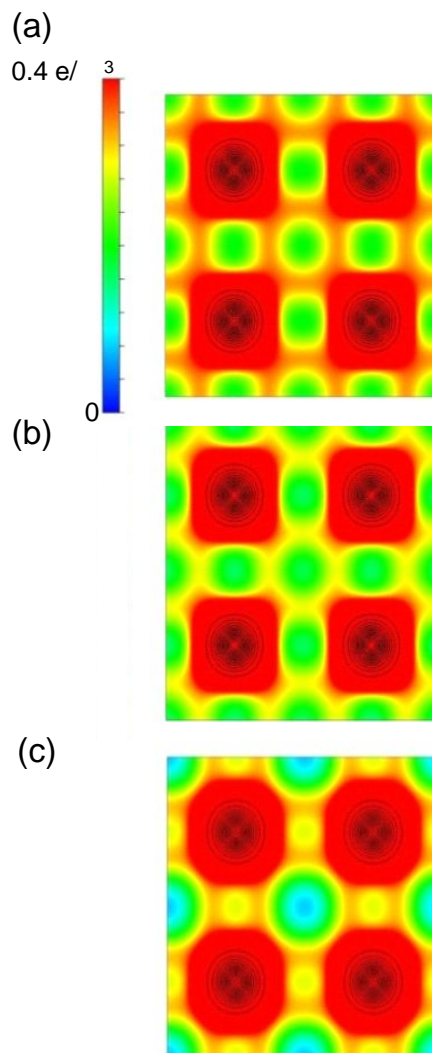


図3 (004)面における2次元電子密度分布；(a) CeO<sub>2</sub>, (b) Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.95</sub>及び(c) Ce<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>1.95</sub>。等電子密度レベル：0.0-0.4 e/ <sup>3</sup>。

### (3) 第一原理計算評価

1)-4)の計算結果を以下に示す。

#### 1) 準備計算

CeO<sub>2</sub>-Fluorite:

Ce: U=7.0, J=0.7, a<sub>0</sub>=5.49 Å

NdO<sub>2</sub>-Fluorite:

Nd, U=6.0, J=0, a<sub>0</sub>=5.68 Å

適切な電子構造が得られ、計算条件と計算パラメータ、特に、NdとCeの4f-電子の強相関を反映するUとJの値を確認することができた。

- 2) (Ce,Nd)O<sub>2</sub>-Fluorite に対するテスト計算  
 単一セル: Ce<sub>4-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>8-x/2</sub> (x=0.25), a<sub>0</sub>=5.32Å  
 2×1セル: Ce<sub>8-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>16-x/2</sub> (x=0.25), a<sub>0</sub>=10.67Å  
 Ndの原子半径はCeのものより小さいが、CeO<sub>2</sub>-Fluorite格子にドーピングしたNdは格子を膨張させる効果があり、2p-4fの結合に影響を与えることが分かった。
- 3) 2×2×2スーパーセル計算  
 Ce<sub>32-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>64-x/2</sub> (x=0.25)  
 酸素空孔とREが対を成すクラスターの安定構造を調べるため、2×2×2スーパーセルにおいて5種類の空孔を配置した体系の計算を行った(図4)。酸素空孔4個を平面(001)に近接して配置した構造の形成エネルギーは低く、最も安定であることを明らかにした。この結果は、(Ce,RE)O<sub>2-x</sub>中の欠陥構造として、ランダムに分布した酸素空孔よりクラスター型欠陥の安定性が高い可能性を示している。

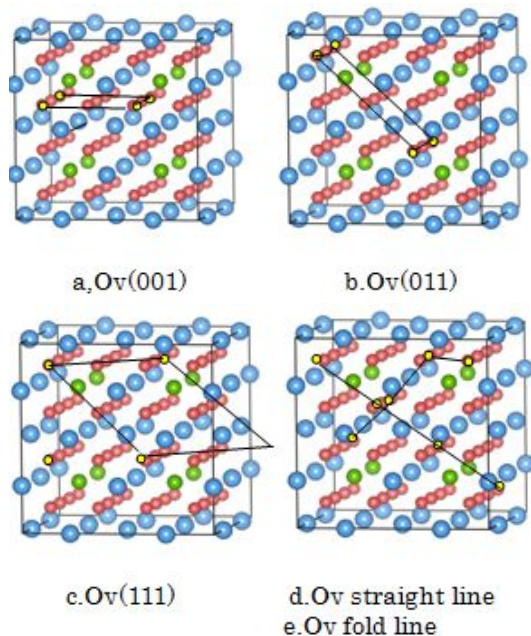


図4 Ce<sub>32-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>64-x/2</sub> (x=0.25)における5種類の空孔配置

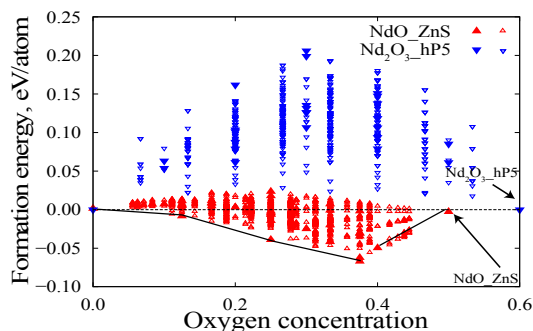


図5 DFT+CEMによるNdO<sub>x</sub>の基底状態解析例(各酸素濃度での形成エネルギー)

- 4) (Ce, Nd)O<sub>2-x</sub>系の安定な欠陥構造を系統的に調べるための計算  
 DFTとCEMを組み合わせた手法により、NdO<sub>x</sub>の計算を行った結果を図5に示す。

<引用文献>

- [1] T. B. Lindemer, T. M. Besmann, J. Nucl. Mater. 130 (1985) 473.  
 [2] T. Otake, H. Yugami, K. Yashiro, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, Solid State Ionics 161 (2003) 181.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

T. Taguchi, N. Igawa, A. Birumachi, H. Asaoka, S. Miwa, M. Osaka, Crystal structure and electron density distribution analyses of Nd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> for electrolyte by Rietveld/maximum entropy method, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Accepted.

[学会発表](計4件)

Ying Chen, First-principles Modeling of Defects Behavior in Nuclear Fuels (Invited lecture), Mar. 9, 2015, School of Nuclear Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University

Ying Chen, First-principles study of some rare-earth oxides (Invited talk), Ångström Workshop, Dec. 20, 2014, Ångström Laboratory, Uppsala University, Sweden

T. Taguchi, N. Igawa, S. Miwa, A. Birumachi, H. Asaoka, M. Osaka, Crystal structure and electron density distribution analyses of Nd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> for electrolyte by Rietveld/maximum entropy method, The 7<sup>th</sup> International Symposium on Surface Science, 2014.11.2-6, Matsue, Japan.

田口富嗣, 三輪周平, 井川直樹, 美留町厚, 山口憲司, 逢坂正彦, 核燃料模擬材料セリア固溶体の電子密度分布における添加物効果, 日本セラミックス協会 第26回秋季シンポジウム, H25.9.4-6, 信州大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

逢坂 正彦 (OSAKA, Masahiko)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・福島研究開発部門・大洗研究開発センター・福島燃料材料試験部・主任研究員

研究者番号: 10421471

(2)研究分担者

田中 康介 (TANAKA, Kosuke)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・福島  
研究開発部門・大洗研究開発センター・福島  
燃料材料試験部・主任研究員

研究者番号：20421779

田口 富嗣 (TAGUCHI, Tomitsugu)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子  
力科学研究部門・量子ビーム応用研究センタ  
ー・主任研究員

研究者番号：50354832

陳 迎 (CHEN, Ying)

東北大学・工学系研究院・教授

研究者番号：40372403

佐藤 勇 (SATO, Isamu)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・福島  
研究開発部門・大洗研究開発センター・福島  
燃料材料試験部・副主任研究員

研究者番号：80421783

三輪 周平 (MIWA, Shuhei)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・福島  
研究開発部門・大洗研究開発センター・福島  
燃料材料試験部・研究員

研究者番号：50421780

井川 直樹 (IGAWA, Naoki)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子  
力科学研究部門・量子ビーム応用研究センタ  
ー・主任研究員

研究者番号：60354833