CeO_{2-x}における酸素空孔の秩序化

Oxygen vacancy ordering in CeO_{2-x}

*小無 健司[1]，吉田 健太[1]，八登 唯夫[1]，永井 康介[1]，加藤 正人[2]，森 一樹[3]
[1]東北大学，[2]原子力機構，[3]CTC

低 O/Ce 比のセリウム酸化物(CeO_{2-x})における酸素空孔の秩序化を球面収差補正透過電子顕微鏡法(AC-TEM)により初めて見出した。

キーワード：透過電子顕微鏡，核燃料，酸素空孔

1. 緒言

CeO_{2-x} は非放射性物質でありその取り扱いの容易さからプルトニウム酸化物(PuO_{2-x})の代替物質として研究に利用される。CeO_{2-x} は、酸素不足型の不定比性化合物であり酸素空孔を含んだ不完全結晶である。その O/Ce 比は化学的性質（酸素ポテンシャル等）や熱的性質（比熱等）に大きな影響を及ぼす。これまで酸素空孔について理論的手法（第一原理計算）、実験的手法（ラマン分光法、XAFS）を用いて微視的観点から研究してきた[1]。本研究では、透過電子顕微鏡を用いて CeO_{2-x} の酸素空孔を直接観察した。

2. 球面収差補正透過電子顕微鏡観察

球面収差補正透過電子顕微鏡法(AC-TEM)は酸素原子など軽元素の欠陥構造を視角化できる観察法である[2]。実験試料には、焼結 CeO_2 ペレットを低酸素雰囲気で還元しそれを粉砕して用いた。還元および未還元の酸素原子カラムを AC-TEM により直視観察した。図 1(a)に示されるような粉砕試料片の観察領域において、<100>晶帯軸入射に傾斜し(図 1(b))、80 万倍の結晶構造像を取得した。その結果、還元 CeO_{2-x} には、未還元の CeO_2 には存在しない周期的な欠陥構造（図 2 中矢印）が観察された。この欠陥構造は、画像シミュレーターで計算した理論的な結晶構造像との比較することで、酸素欠陥の秩序化を示唆した。また、GPA アルゴリズムを用いた 2 次元的な歪み分布解析は CeO_2 に結晶粒内に1～2%の均一な格子の膨張が現れていることを明らかにした。

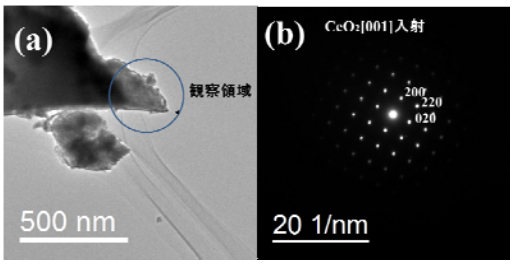

図 1 (a)低倍率 TEM、(b)制限視野回折図形

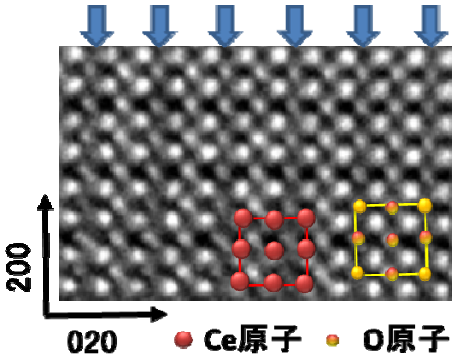

図 2 還元 CeO_{2-x} の AC-TEM 像

3. 考察

第一原理計算結果[1]によれば、酸素空孔の生成によって Ce-O 間の化学結合が切断されることにより、酸素空孔に最近接の 4 つの Ce は酸素空孔から一様に遠ざかる方向に移動する。一方、酸素空孔に最近接の 6 つの O 原子は、酸素空孔を埋めるために酸素空孔に一様に近づく方向に移動する。このように酸素空孔の周りの原子が空間対称性良く変位するため結晶構造が変わらず空孔が秩序化したものと考えられる。

4. 結論

本研究では、原子カラムの空間分解能を有する AC-TEM を CeO_{2-x} に適用し、酸素還元初期過程における酸素空孔の秩序化を直視観察することに成功した。

参考文献

[1] 小無他、「酸化物核燃料における酸素空孔のナノ解析」、日本原子力学会 2016 春の年会、3G09.

[2] K. Yoshida, T. Kawai, T. Nambara, S. Tanemura, K. Saitoh and N. Tanaka, Nanotech., 17 (2006) 3944-3950.

*Kenji Konashi[1], Kenta Yoshida[1], Noboru Yato[1], Yasuyoshi Nagai[1], Masato Kato[2], Kazuki Mori[3], [1]Tohoku Univ., [2]JAEA, [3]CTC