

## 酸化物核燃料における酸素空孔のナノ解析

### Nanoscopic Analysis of Oxygen Vacancy in Nuclear Oxide Fuel

\*小無 健司<sup>1</sup>, 八登 唯夫<sup>1</sup>, 加藤 正人<sup>2</sup>, 渡部 雅<sup>2</sup>, 矢板 毅<sup>2</sup>,

塩飽 秀啓<sup>2</sup>, 小林 徹<sup>2</sup>, 源 聡<sup>3</sup>, 森 一樹<sup>4</sup>

<sup>1</sup>東北大学, <sup>2</sup>原子力機構, <sup>3</sup>NIMS, <sup>4</sup>CTC

酸化物核燃料における不定比組成と酸素ポテンシャルの関係を、理論的手法（第一原理計算）、実験的手法（ラマン分光法、XAFS 測定）を用いて微視的観点から考察する。

**キーワード**：核燃料，酸素空孔，ナノ解析

#### 1. はじめに

Pu 酸化物又は Pu を含んだ混合酸化物（MOX）は、酸素不足型の不定比性化合物である。即ち酸素空孔を含んだ不完全結晶である。本研究では、Pu 酸化物の酸素空孔を理論的手法（第一原理計算）、実験的手法（ラマン分光法、XAFS（X 線吸収微細構造）測定）を用いて微視的観点から研究し、不定比組成が酸化物燃料の重要な物性の一つである酸素ポテンシャルに及ぼす影響を考察する。

#### 2. ナノ解析

##### 2-1. 第一原理計算結果<sup>[1]</sup>

第一原理計算を実施したところ Pu 酸化物の結晶格子から酸素を取り除くと、酸素に引き寄せられていた 2 個の電子の一部は酸素空孔に最近接の 4 つの Pu の軌道に入り酸素空孔の周辺に留まる事が示された。この電子密度の変化によって空孔周りの原子配置が結晶格子位置から図 1 に示すように変位する。

##### 2-2. XAFS 実験結果

大型放射光施設 SPring-8 を用いて XAFS 実験を実施した。実験には Pu 酸化物の代わりに Ce 酸化物を用いた。還元により O/Ce 比が 2 から下がると Ce の XAFS スペクトルの K 端が低エネルギー側にシフトすることが示された。これは、酸素空孔近くの Ce の原子価が +4 から +3 に変化していることを示す。

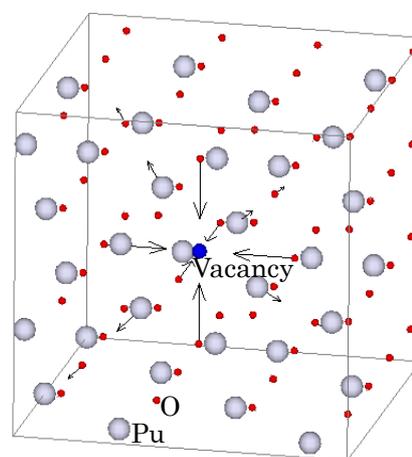


図 1 酸素空孔周りの格子の歪み

##### 2-3. Raman 分光結果

本実験にも Pu 酸化物の代わりに Ce 酸化物を用いた。Raman 分光によって原子間の振動モード（F2g）を調べた。その結果、酸素空孔密度の増加によりピークが低端数側にシフトするが、O/Ce 比が 1.98 よりも小さくなるとピークのシフトの量が小さくなることが分かった。これは酸素空孔密度の増加により空孔-空孔間相互作用が大きくなったことを示す。

#### 3. 酸素ポテンシャルモデル

上記のナノ解析の解析結果を用いた Pu 酸化物の酸素ポテンシャルモデルを下記に示す。

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

ここで、 $x$ ：定比組成からのずれ、 $g_{vo}$ ：空孔生成エネルギー（4.2eV）、 $z_o$ ：酸素の配位数、 $\xi_{vo}$ ：相互作用エネルギー（-0.3eV）、 $k_B$ ：Boltzman 定数を表す。

#### 参考文献

[1] Minamoto, M. Kato and K. Konashi, J. Nucl. Mater. 412, 3(2011) 338-341.

\*Kenji Konashi<sup>1</sup>, Tadao Yato<sup>1</sup>, Masato Kato<sup>2</sup>, Masashi Watanabe<sup>2</sup>, Tsuyoshi Yaita<sup>2</sup>, Hideaki Shiwaku<sup>2</sup>, Touru Kobayashi<sup>2</sup>, Satoshi Minamoto<sup>3</sup>, Kazuki Mori<sup>4</sup>, <sup>1</sup>Tohoku Univ., <sup>2</sup>JAEA, <sup>3</sup>NIMS, <sup>4</sup>CTC