

PuO<sub>2</sub>とCeO<sub>2</sub>の欠陥平衡、電気伝導率及び酸素拡散係数の評価

Defect equilibria, electrical conductivity and oxygen diffusion

\*加藤 正人<sup>1</sup>, 中村 博樹<sup>1</sup>, 渡部 雅<sup>1</sup>, 町田 昌彦<sup>1</sup><sup>1</sup>日本原子力研究開発機構

PuO<sub>2</sub>とCeO<sub>2</sub>の酸素ポテンシャル及び第一原理計算から得られた結果を用いて欠陥平衡を評価し、Brouwerの図を作成した。また、欠陥平衡と、酸素拡散係数及び電気伝導率の関係を評価し、PuO<sub>2</sub>とCeO<sub>2</sub>の違いについて評価した。

**キーワード:** PuO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, 欠陥平衡、電気伝導、拡散係数

## 1. 緒言

PuO<sub>2</sub>とCeO<sub>2</sub>について、欠陥平衡を評価し、欠陥の生成エネルギーと、酸素ポテンシャル、酸素拡散係数及び電気伝導率の関係を評価することを目的とする。

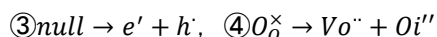
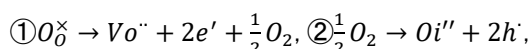
## 2. 結果

## 2-1. 第一原理計算

VASPコードを用いて、バンドギャップ、フレンケル欠陥の生成エネルギー、酸素空孔及び侵入酸素のマイグレーションエネルギーを計算した。

## 2-2. 欠陥平衡

定比組成近傍について次の4つの欠陥反応を考える。



PuO<sub>2</sub>とCeO<sub>2</sub>について、それぞれ、[e]=[h]、[V<sub>o</sub>]=[O<sub>i</sub>]を仮定

し、各欠陥反応の反応定数を評価することによって、Brouwerの図を作成することができた。

## 2-3. 酸素拡散係数

酸素自己拡散係数は次式で得られる。欠陥濃度[V<sub>o</sub><sup>••</sup>]及び[O<sub>i</sub><sup>''</sup>]は、Brouwerの図から得られた結果を用い、マイグレーションエネルギー $\Delta_m H_{Vo}$ 及び $\Delta_m H_{Oi}$ は、第一原理計算の結果を用いて評価した。

$$D^* = D_{Vo}^o [V_o^{\cdot\cdot}] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_m H_{Vo}}{RT}\right) + 2 \cdot D_{Oi}^o [O_i''] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_m H_{Oi}}{RT}\right)$$

## 2-4. 電気伝導率

図1にCeO<sub>2</sub>の電気伝導率の解析結果を示す。計算結果は実験値をよく再現しており、CeO<sub>2</sub>は定比組成近傍においてイオン電導 $\sigma_i$ が支配的であることがわかる。イオン電導の活性化エネルギーを260.2 kJ/molと得た。文献値の電気伝導及び自己拡散の活性化エネルギーとよく一致することを確認した。PuO<sub>2</sub>では、電子伝導 $\sigma_e$ が支配的であり[2]、両者のメカニズムは異なることを確認した。

## 3. 結論

PuO<sub>2</sub>とCeO<sub>2</sub>について、定比組成近傍において欠陥平衡の状態が異なり、それぞれ、電子的欠陥及びフレンケル欠陥が支配的であることを確認した。また、酸素ポテンシャル、拡散係数及び電気伝導率の間の関係について整合性を確認した。

**参考文献** [1] Naik & Tein, J. Phys. Chem. Solids, 39(1978) [2] Kato et al., Defect and Diffusion Forum, 375(2017)

\*Masato Kato<sup>1</sup>, Hiroki Nakamura<sup>1</sup>, Masahi Watanabe<sup>1</sup> and Masahiko Machida<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Japan Atomic Energy Agency

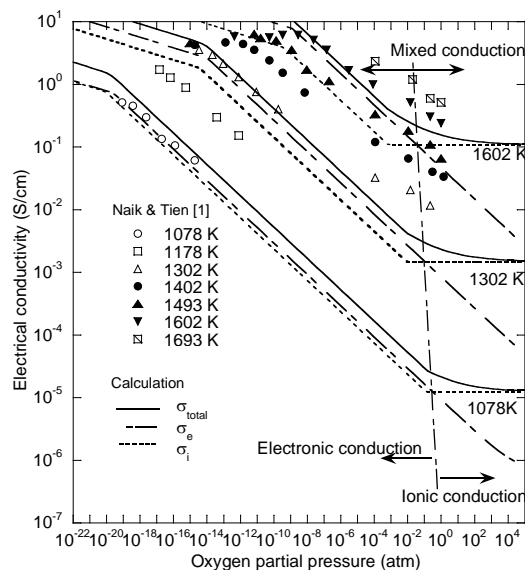


図1 CeO<sub>2</sub>の電気伝導率と酸素分圧の関係