

## PuO<sub>2</sub> と CeO<sub>2</sub> の欠陥平衡と酸素ポテンシャル

Defect equilibria and oxygen potential of PuO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>

\*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>

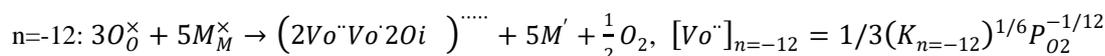
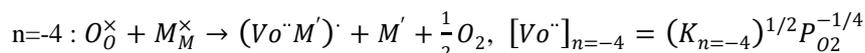
<sup>1</sup>原子力機構

PuO<sub>2</sub> と CeO<sub>2</sub> は、螢石構造をもつ酸素不定性の化合物である。不定比性を評価するために不可欠な酸素ポテンシャルの測定結果と、第一原理計算によって得られた欠陥生成エネルギーを用いて Brouwer の図を作図し、酸素ポテンシャルについて欠陥化学を用いた評価を行った。

**キーワード** : PuO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, 酸素ポテンシャル、第 1 原理計算、欠陥化学

**1. 緒言** : 核燃料物質である PuO<sub>2</sub> の基礎物性は、実験の困難さから十分な理解が進んでいない。CeO<sub>2</sub> は、PuO<sub>2</sub> と同じ螢石構造を有し、基礎物性も良く似ているため、模擬材料として用いられ実験が行われている。本研究では、これらの酸化物の酸素ポテンシャルの実験データと、第一原理計算によって得られた欠陥生成エネルギーを用いて欠陥化学の手法を用いて解析し、欠陥化学と酸素ポテンシャルの関係を評価した。

**2. 評価・解析** : 図1に 1773K における酸素ポテンシャルの測定データを示す。酸素分圧と定比組成からのずれ  $x$  の関係を示すが、不定比性の領域において  $x \propto P_{O_2}^{1/n}$  の関係に従うことが知られている。ここで、 $n$  は、欠陥タイプに依存する定数である。図を見ると、PuO<sub>2</sub> 及び CeO<sub>2</sub> の実験データは、 $n=4$  の関係に従い、CeO<sub>2</sub> の低酸素分圧領域については  $n=4$  から  $n=12$  の関係に変化する。 $n=4$  の領域は、CeO<sub>2</sub> の酸素ポテンシャルは、PuO<sub>2</sub> に比べて約 160 kJ/mol 高い値である。各領域について、以下の欠陥反応を仮定した。



酸素ポテンシャルの実験データは、O/M 比の低い領域のデータは存在するが、定比組成近傍については実験上の難しさから存在しない。そのため、第一原理計算から得られた点欠陥の生成エネルギーを用いて評価した。

第一原理計算により、点欠陥の生成エネルギーを計算し、PuO<sub>2</sub> 及び CeO<sub>2</sub> のフレンケル欠陥の生成エネルギーをそれぞれ 442 及び 385 kJ/mol と得た。PuO<sub>2</sub> 及び CeO<sub>2</sub> の定比性において、それぞれ電子的欠陥及びフレンケル欠陥の濃度が支配的と仮定して解析し、Brouwer の図を作成した。酸素空孔濃度が  $x$  に直接対応すると仮定して解析した結果、図中の実線を得た。

**3. まとめ** : 実験データと第一原理計算結果を合わせて評価することにより、酸素ポテンシャルと欠陥平衡の関係を Brouwer の図として記述することができた。また、本手法は酸素拡散係数、機械物性及び熱物性の評価へ拡張することが期待される。

**参考文献** : [1] K. Suzuki et al. *J Am Ceram Soc.* 2018;1-15.

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

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

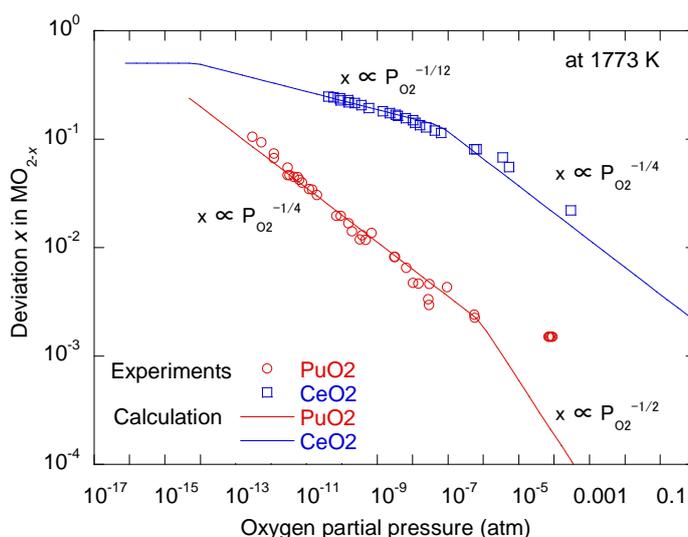


図 1 酸素分圧と X の関係 (1773 K)