

# CeN-GdN 系、CeO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の希土類元素の原子価の調査(I)

## ～XAFS 測定～

401

Investigation on valences of rare-earth elements in CeN-GdN and CeO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems (I)  
- XAFS measurements -

阪大・工	中川 貴	小薄 孝裕	山之内雅也	加納 正孝
	NAKAGAWA Takashi	OSUKI Takahiro	YAMANOUCI Masaya	KANO Masataka
*阪大・産研	山本 孝夫	桂 正弘	江村 修一*	
	YAMAMOTO Takao	KATSURA Masahiro	EMURA Shuichi	

CeN-GdN 系と CeO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系において XAFS 測定から希土類の原子価の変化を調べたところ、磁化測定からの結果とほぼ一致した。

キーワード：Ce、Gd、酸化物、窒化物、XAFS、原子価

**【緒言】** 核分裂収率の高い希土類元素の核燃料物質中への固溶挙動や配位数などの局所構造の研究は、燃料体の健全性評価の観点から重要である。しかし、燃焼後の核燃料は複雑な多元化合物となっており、個々の元素の化学状態や局所構造の評価には大きな困難が伴う。XAFS 測定は他元素の共存下でも、着目元素の原子価などの化学状態や周辺に存在する原子の種類や数といった局所構造に関する情報を与えることができる。本研究は核燃料のような多元系への適用を視野に含めて進めているが、ここでは Ce-Gd 二元系の酸化物と窒化物中での XAFS 測定による原子価評価の結果を報告する。

**【実験】** (1)CeO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元系酸化物の試料は、CeO<sub>2</sub> と Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を所定の比で混合し、ペレットに成形した後、大気中 1450 °C で 12 時間焼成することで調合した。(2)CeN-GdN 二元系窒化物の試料は、CeO<sub>2</sub> と Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合物を 1450 °C で炭素熱還元し、1200 °C でアンモニア窒化することで調合した。(3)ペレットを粉末化し、生成物を X 線回折で同定した。(4)X 線吸収が適度になるよう試料の厚みを調整し、室温で XAFS 測定を行った。

**【結果と考察】** XAFS スペクトルは、対象元素の電子状態を反映する XANES 領域と、周辺原子による光電子の干渉を介して局所構造を反映する EXAFS 領域とに分けられる。図は、CeN-GdN 二元系での CeL<sub>III</sub> 端の XANES 領域のスペクトルである。比較のため、Ce が四価である CeO<sub>2</sub> と、三価である CeF<sub>3</sub> および Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のデータも載せている。CeO<sub>2</sub> は 5731eV と 5736eV 付近に、CeF<sub>3</sub> と Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 5727eV 付近にピークが現れる。これに対して、CeN (x = 1) のスペクトルには三価に対応する 5727eV 付近のピークと四価に起因すると見られる 5736eV 付近にピークが観測され、Malterre らの報告<sup>1</sup>とよく一致している。窒化物固溶体では、Ce の濃度の高い場合 (x ≥ 0.7) は CeN と非常によく似たスペクトルになっている。一方、Ce 濃度が低い場合 (x ≤ 0.5) は 5727eV のピークが目立ち、Ce はほぼ三価であることを示している。この原子価の変化は、磁化測定から評価した結果とほぼ一致している。発表では、酸化物の結果も報告する。

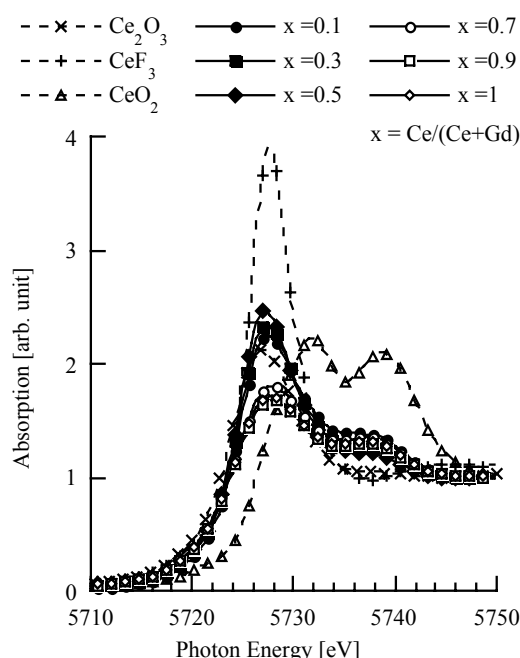


図 CeN-GdN 二元系窒化物および標準物質 (CeO<sub>2</sub>, CeF<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の CeL<sub>III</sub> 端の XANES スペクトル

[1] D. Malterre et al., *Europhys. Lett.*, **15(6)** (1991)687.