

## EXAFS 解析による二元系希土類酸化物の希土類 - 酸素間距離の評価

中川貴<sup>1\*</sup>、山之内雅也<sup>1</sup>、小薄孝裕<sup>1</sup>、祐谷将人<sup>1</sup>、山本孝夫<sup>1</sup>、江村修一<sup>2</sup>

<sup>1</sup>大阪大学大学院工学研究科、<sup>2</sup>大阪大学産業科学研究所

nakagawa@nucl.eng.osaka-u.ac.jp

**はじめに** 近年、商業炉用原子炉燃料の高燃焼度化が検討されている。高燃焼度化が進むと F.P. の収量も増加する。そのため、F.P.の中に多く含まれる希土類元素の燃料中における挙動の解析は非常に重要である。使用済み燃料中では、希土類元素は一般に蛍石型構造の燃料母体に固溶している。希土類は酸化物として通常 3 価が安定であり、A 型(hexagonal)、B 型(monoclinic)、C 型(cubic) 結晶構造のいずれかをとる。従って、ある濃度を越えると、第 2 相として希土類酸化物が析出する可能性がある。核燃料の健全性を考えると、希土類酸化物同士の固溶性や固溶体中の化学状態を研究する事は重要である。しかし、二元系希土類酸化物の状態図の多くは未整備のままである。化学的に類似性の高い希土類元素が二種類含まれると、個々の希土類元素の周囲の環境を調査することは困難である。本研究では、このような物質系の構造調査に K 端 EXAFS 法を採用した。今回は特に蛍石型構造の CeO<sub>2</sub> をベースとした Ce-Pr、Ce-Nd 及び Ce-Sm 二元系酸化物を作成し、蛍石型単相領域での各々の希土類 K 端 EXAFS 解析を行ったのでその結果を報告する。

**実験** 試料合成には、レアメタリック社から購入した純度が 99.99% の CeO<sub>2</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を用いた。CeO<sub>2</sub> と対象とする希土類酸化物を所定比 (原子比で組成  $x = \text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Ln})$ ) を 0 から 1 まで 0.1 刻み (Ln = Pr、Nd または Sm) 秤量した後に遊星ボールミルで混合した。この混合粉末をペレット状に成型し、大気中・1450 °C に 12 時間保持した。この粉碎・ペレット化・熱処理工程を三回繰り返した。生成物の X 線回折と K 端 XAFS 測定を行い、X 線回折から長距離秩序を、K 端 XAFS からは短距離秩序の情報を得た。XAFS 測定用試料は、吸収端でのエッジジャンプが 1 程度になるように、直径 7mm のペレットに成型した。測定する元素の濃度が高い試料に対しては希釈剤としてアルミナを適量加えた。各希土類成分の K 端吸収スペクトル測定は SPring-8 の BL01B1 を用いて室温透過型で測定した。X 線は Si(311)面で単色化し、高調波は Rh ミラー (傾き 1.1 mrad) で除去した。I<sub>0</sub>、I の測定には電離箱を使用し、ガスは I<sub>0</sub> 用として Kr25%+Ar75%、I 用として Xe100%を採用した。EXAFS データの解

析には、ATOMS、FEFF7.02、AUTOBK、FEFFIT プログラムを使用した。今回測定した CeK、PrK、NdK、SmK 吸収端のエネルギーはそれぞれ 40450eV、41999eV、43578eV、46835eV である。

**結果** X 線回折の結果から、Ce-Pr 二元系酸化物では  $x \geq 0.7$  で、Ce-Nd 系と Ce-Sm 系では  $x \geq 0.6$  の組成範囲で蛍石型固溶体単相をとることがわかった。今回はこの領域の EXAFS 解析を行い、最近接酸素原子までの距離の決定を試みた。解析に用いた理論モデルは、各混合比  $x$  について X 線回折から決定された格子定数をもつ蛍石型構造を用いた。

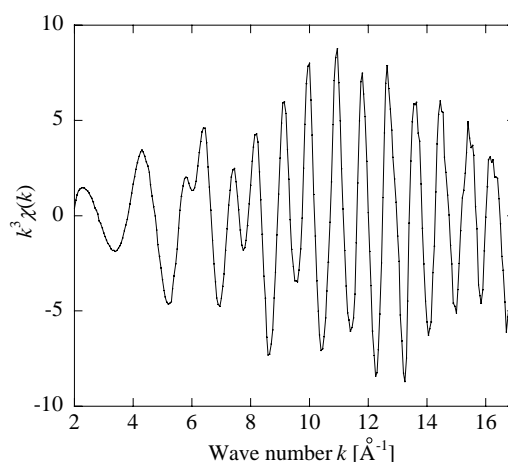


図1 Ce-Nd二元系酸化物 $x = 0.7$ のCeK端EXAFS関数。  
 $k^3$ の重みを付けている。

紙面の都合で以下 Ce-Nd 系の結果についてのみ詳細を説明する。図 1 に  $x=0.7$  の CeK 端 EXAFS 関数  $k^3\chi(k)$  を示す。この図から、良好な S/N 比をもつ EXAFS 振動が得られていることがわかる。フーリエ変換プロセスは酸素原子の散乱によるピークを強調するために  $k_{\max}$  を比較的小さくとり、重み  $k^n$  も  $n=1$  にした。フーリエ変換範囲  $k_{\min}$  と  $k_{\max}$  には  $\chi(k)$  がほぼゼロになるような  $k$  を選択し、Hanning 窓関数を掛ける範囲は  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  に固定した。また逆フーリエ変換プロセスでの  $R$  の範囲は、R.D.F.の最近接ピークが含まれるように選択し (CeK 端 EXAFS 解析(以下 CeK fit)の場合  $R_{\min}=0.8 \text{ \AA}$  と  $R_{\max}=2.7 \text{ \AA}$ 、NdK 端 EXAFS 解析(以下 NdK fit)では  $R_{\min}=0.7 \text{ \AA}$ 、 $R_{\max}=2.6 \text{ \AA}$  に固定) 窓関数を掛ける範囲はいずれも  $0.05 \text{ \AA}$  に固定した。フィッティングに用いたパラメータは  $\Delta E_0$ 、 $\Delta R$ 、 $\sigma^2$ 、 $S_0^2$  であった。フィッティングの精度を表す  $R$ -factor は CeK fit、NdK fit いずれの場合でも 2.3% 以下であった。また、それぞれの初期値をいろいろ変えて最小二乗フィットを行い、ほぼ同じ値への収束を確認した。 $S_0^2$  は組成にかかわらず CeK fit で 1.0 程度、NdK fit で 0.8 程度の値となった。表 1 にフィッティングにより得られた最適パラメータの値と、フーリエ変換範囲を示している。 $\sigma^2$  と  $\Delta E_0$  の値も  $x$  の依存性をあまり示さず、妥当な値と考えられる。

表 1 Ce-Nd 二元系酸化物の蛍石型固溶領域の Ce 及び NdK 端 EXAFS 解析で得られたパラメータとフーリエ変換範囲

	組成 $x$	$E_0$ [eV]	$R_{\text{Ln-O}}$ [ ]	$\sigma^2$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$R$ -factor	$k_{\text{mini}}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$k_{\text{max}}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]
CeK 端	0.6	-5.7	2.313	0.0064	0.019	2.0	12.2
	0.7	-5.8	2.319	0.0071	0.015	2.0	12.2
	0.8	-6.0	2.327	0.0063	0.017	2.0	12.2
	0.9	-5.5	2.340	0.0058	0.017	2.0	12.2
	1.0	-5.4	2.343	0.0037	0.023	2.0	11.5
NdK 端	0.6	-6.4	2.458	0.0083	0.013	2.7	12.5
	0.7	-6.4	2.466	0.0071	0.017	2.7	12.6
	0.8	-6.4	2.467	0.0059	0.019	2.7	12.5

図 2 には、このような手順により得られた最近接酸素原子との距離  $R_{\text{Ce-O}}$  と  $R_{\text{Nd-O}}$  が Ce 比  $x$  に対してプロットされている。X 線回折で決めた格子定数から算出した平均希土類 - 酸素原子間距離(以後  $R_{\text{XRD}}$  と呼ぶ)も併せてプロットしている。どの組成でも  $R_{\text{Nd-O}}$  の方が  $R_{\text{Ce-O}}$  よりおよそ 0.14

長いことがわかる。 $R_{\text{Ce-O}}$  と  $R_{\text{Nd-O}}$  を線形結合することにより計算される平均希土類 - 酸素原子間距離  $xR_{\text{Ce-O}}+(1-x)R_{\text{Nd-O}}$ (以後  $R_{\text{EXAFS}}$  と呼ぶ)も図中にプロットしている。 $R_{\text{XRD}}$  と  $R_{\text{EXAFS}}$  の値が良く一致している。このことは Ce と Nd が完全にランダムに固溶していることを示している。また、 $R_{\text{XRD}}$  は Ce 比  $x$  が増加するにつれて減少傾向を示しているが、 $R_{\text{Ce-O}}$  と  $R_{\text{Nd-O}}$  は逆に増加傾向を示す。これは、組成の増加に伴う原子間距離の増加に比べ、原子間距離の短い元素への置換の効果が大きいため起こる現象で、長距離秩序と短距離秩序の傾向は必ずしも一致しないことを示している。同様の現象は Ce-Sm 二元系酸化物でも見られた。

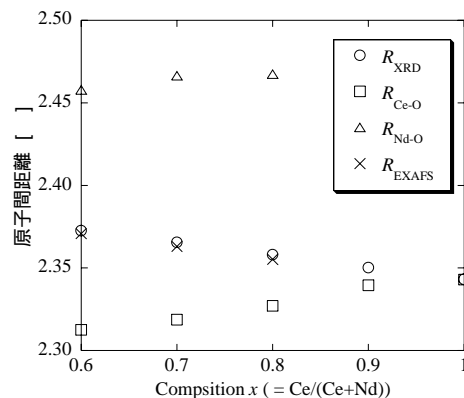


図2 Ce-Nd二元系酸化物中の希土類-酸素間距離と組成の関係