

# EXAFS 解析による螢石型二元系希土類酸化物中の酸素分布の評価

Estimation of Oxygen Distribution in Rare Earth Binary Oxides with Fluorite Crystal Structure by EXAFS Analysis

阪大・工 中川 貴 山之内雅也 小薄 孝裕  
NAKAGAWA Takashi YAMANOUCHI Masaya OSUKI Takahiro  
\*阪大・産研 山本 孝夫 江村 修一\*  
YAMAMOTO Takao EMURA Shuichi

Ce-Pr、Ce-Nd、Ce-Smの各二元系酸化物の螢石型固溶体の希土類  $K$  吸収端 XAFS 測定より、最近接酸素の原子間距離と配位数を求めた。Ce-Pr 系では酸素はほぼ均一に分布するが、Ce-Nd 系と Ce-Sm 系では Ce の周囲に酸素が偏って分布していることがわかった。

**キーワード** : Ce、Pr、Nd、Sm、二元系酸化物、XAFS、配位数

**【緒言】**商業炉用原子炉燃料の高燃焼度化が進むと F.P.の収量も増加する。核分裂核種の約 1/3 から希土類元素が生成するので、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。酸化物中では希土類は通常 3 価が安定であり、燃料母体中である濃度を越えると第 2 相として析出する可能性がある。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以上含まれると、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、このような物質系でも個々の元素の局所構造を調べることができる EXAFS 法を採用した。今回は特に螢石型構造の  $CeO_2$  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、螢石型単相領域での各々の希土類  $K$  端 EXAFS 解析から個々の元素の周囲の酸素分布を検討した。

**【実験】**(1)  $CeO_2$  と対象とする希土類酸化物を所定比 (原子比で組成  $x = Ce/(Ce+Ln)$  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。(2) この混合粉末をペレット状に成型し、大気中で 1450 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。(3) X 線回折で生成物を相同定した。(4) X 線吸収が適度になるよう試料の厚みを調整し、SPring8 の BL01B1 ビームラインで希土類  $K$  吸収端の室温透過型 XAFS 測定を行った。

**【結果と考察】**X 線回折の結果から、Ce-Pr 二元系酸化物では  $x \approx 0.7$  で、Ce-Nd 系と Ce-Sm 系では  $x \approx 0.6$  の組成範囲で螢石型固溶体単相となることがわかった。この領域で最近接酸素の EXAFS 解析を行い、原子間距離と配位数を求めた。得られた原子間距離から Shannon のイオン半径と配位数の関係<sup>1</sup>を用いて、酸素の配位数を算出し、EXAFS 解析で直接得られる配位数と一致するまで EXAFS フィッティングを繰り返した。Ce-Pr 系では、どの組成でも Ce と酸素との距離と Pr と酸素との距離がほぼ同じ値になったのに対し、Ce-Nd 系と Ce-Sm 系では Ce の方が他の希土類よりも短い距離に酸素が存在することがわかった。酸素の配位数に関しては、Pr は Ce とほぼ同数であったが、Nd や Sm は Ce に比べ約 0.6 個少ないことがわかった。右図に示すように Ce の最近接酸素の配位数は、Ce-Pr 系ではほとんど変化が見られないが、Ce-Nd 系と Ce-Sm 系ではほぼ同じ値になり、Ce 濃度が下がるにつれて直線的に減少していることがわかる。これらの結果は、Pr が Ce 同様に四価のイオンになるため Ce-Pr 系では酸素欠損量がほとんど変化しないのに対し、Nd や Sm は螢石構造中でも三価のイオンとして存在し、1 原子あたり 0.5 個の酸素空孔を伴って Ce とランダムに配置していることを意味する。

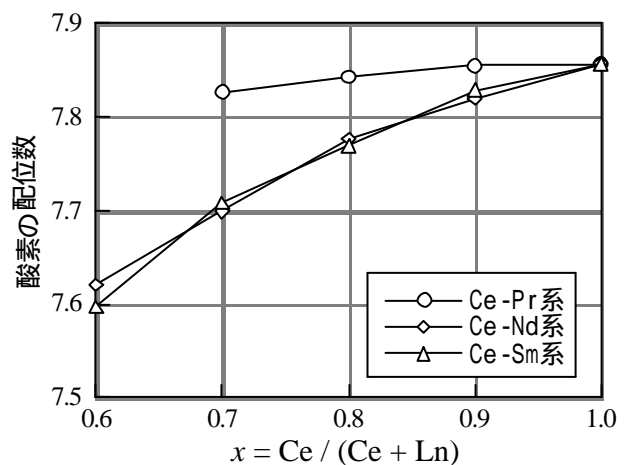


図 二元系酸化物中のCe濃度とCeの最近接酸素配位数の関係

## 参考文献

1 R. D. Shannon, *Acta Cryst. Sec. A*, 32(1976)751.