起電力法による非化学量論的 $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ 固溶体の 熱力学的性質の測定*

田 中 皓** 木 村 悦 治***
山 口 昭 雄**** 森 山 徐一郎****

Hiroshi Tanaka, Etsuji Kimura, Akio Yamaguchi and Joichiro Moriyama : Thermo-dynamic Properties of Non-Stoichiometric $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ Solid Solution by Electro-Motive Force Measurements.

The thermodynamic properties of $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ solid solution of compositions $(\text{U}_y\text{Th}_{1-y})\text{O}_{2+x}$ with y values of 0.295 to 0.048 and x values below 0.029 were determined by emf measurements. The oxygen concentration cells were of the type

or

and operated in the temperature range 900 to 1050°C.

From the emf values and these temperature dependence, partial molar free energies, enthalpies and entropies of solution of oxygen in the solid solutions were calculated.

Between these partial molar quantities and the mean valence of U ion in the solid solutions, there exist correlations which are nearly independent of the values of y . These results suggest that the non-stoichiometry of $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ solid solution is similar to that of UO_{2+x} .

(Received August 10, 1971)

I. 緒 言

$\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ 固溶体の熱力学的研究については, Anderson ら⁽¹⁾, Roberts ら⁽²⁾および Aronson ら⁽³⁾の報告があり, その UO_{2+x} に類似した非化学量論的性質を示すなど極めて興味ある現象が観察されている。すなわち, 固溶体中の酸素の溶解の自由エネルギー変化, エンタルピー変化およびエントロピー変化の値におよぼす Th の効果を検討してみると, 現在までに測定された組成においては, UO_{2+x} 中に不活性な物質が単に固溶したような現象, いわゆる不活性希釈効果⁽⁴⁾を示すことが認められている。この事実は, $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ 固溶体の非化学量論性が UO_{2+x} と同様のものであることを示唆するものと考えられる。したがってこの固溶体の非化学量論性をさらに詳しく観察することは, このようなイオン結晶の非化学量論性についての一般的性質に関する知見を得ることが出来るかもしれない。そこで著者らは現在までに測定されていないところの酸素量の少ない領域および Th 濃度については, Roberts ら⁽²⁾ および

Aronson ら⁽³⁾の測定したものの中間領域において, 起電力法を用いて固溶体中の酸素の溶解の自由エネルギー変化およびエントロピー変化の値を測定し, UO_{2+x} を含む在来の結果と比較し, この固溶体の非化学量論性について検討を行なった。

II. 実験 原 理

電解質として CaO で安定化された ZrO_2 を用い, 次を示すような固体電池を構成した。

(2)の構成のものは主として低酸素濃度のものに使用した。これは, (1)の構成を用いると起電力値が大きいため電池回路を閉じたときに生ずる酸素移行による組成変動を出来るだけ防止する意味と, 電解質壁自体を通過する酸素量を出来るだけ少なくする意味からである。(1), (2)に

(1) J. S. Anderson et al. : J. Chem. Soc. (London), **3** (1959), 3324.

(2) L. E. J. Roberts et al. : Proc. of the Second (I. N. International Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, **28** (1958), 215.

(3) S. Aronson and J. C. Clayton : J. Chem. Phys., **32** (1960), 749.

(4) L. E. J. Roberts and T. L. Markin : Proc. Brit. Ceram. Soc., **8** (1967), 201.

** 京都大学大学院 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto)

*** 京都大学大学院, 現在: 三菱金属鉱業株式会社 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto. Present address : Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd., Tokyo)

**** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

* 1971 年 4 月本会東京大会に発表

示すような酸素濃淡電池の与える平衡起電力値を E とすれば、次に示すような (3) 式が成立する。

$$E = - (1/4 F) \int_{\mu_{O_2}^I}^{\mu_{O_2}^{II}} t_{ion} d\mu_{O_2} \\ = - (RT/4 F) \ln (P_{O_2}^{II}/P_{O_2}^I) \quad (3)$$

ただし、

F : ファラデー定数, T : 絶対温度, R : 気体定数, $\mu_{O_2}^I, \mu_{O_2}^{II}$: 左右各極での酸素の化学ポテンシャル, $P_{O_2}^I, P_{O_2}^{II}$: 左右各極での酸素分圧, t_{ion} : 酸素イオンの輸率, 本実験の条件では $t_{O^{2-}}=1$ とおける。

(1), (2) の電池において, 照合電極である左極の酸素ポテンシャル値が既知なので, (3) 式から, 測定起電力値を用いて固溶体の平衡酸素ポテンシャル値を次の (4) 式に示すように計算することが出来る。

$$\Delta \bar{G}(O_2) = -4EF + RT \ln P_{O_2}^I \quad (4)$$

また, 固溶体中の酸素の溶解のエントロピー変化およびエンタルピー変化は, 次の (5), (6) 式にしたがって計算された。

$$\Delta \bar{S}(O_2) = - (\partial \Delta \bar{G}(O_2) / \partial T) \\ = 4F (\partial E / \partial T) - R \ln P_{O_2}^I \quad (5)$$

$$\Delta \bar{H}(O_2) = \Delta \bar{G}(O_2) + T \Delta \bar{S}(O_2) \quad (6)$$

ここに, $P_{O_2}^I$ は (1), (2) の電池の左極の示す平衡酸素分圧である。

III. 実験方法および操作

1. 試料調製

固溶体は別報⁽⁵⁾で述べたように共沈法により, U/Th 比で, 29.5/70.5, 24.5/75.5, 19.6/80.4, 9.8/90.2 および 4.8/95.2 に相当するものを調製した。1350°C で焼結後, 800°C で水素還元処理を行なったものを出発試料とした。この出発試料をそのままの状態であるいは, 適量酸化させて, それを石英管に真空封入し, 800°C で約 1 週間かけて焼鈍をかねた均一化処理を行なったものを実験に供した。また一部の試料は 1350°C の焼結後, 800°C で約 1 週間, 焼鈍を行ない, ついで水素還元し, それを, y の値の異なるものと一緒に同一の石英管に封入し, 950°C で約 20 時間加熱処理したものを実験に供した。

照合電極の一部として用いた, Ni+NiO 混合体は, Ni, NiO の各粉末を混合し, それを 4t/cm² の圧力で 12mmφ, 厚さ 3~4mm の圧粉体に成型し, それを約 1100°C, アルゴンガス雰囲気下で焼結を行なって得た。

2. 電池系および起電力測定

電池の構成部分を Fig.1 に図示した。電解質としては, 一端を平らな底で封じたパイプ状の CaO で安定化された ZrO₂ の焼結体 (日本化学陶業および Zircoa 社 (米国) 製) を

Fig.1 Cell assembly in reaction tube

用いた。ベレット状の試料表面を十分研摩後, Fig.1 に図示したように, 透明石英製反応管内に電池系を設置し, 室温で真空処理を行なった後, 脱酸アルゴンガス ($P_{O_2} < 10^{-15}$ atm) を反応管内に導入して封じこんだ。このような操作について, 電池系を電気炉を用いてまず 950°C 程度に加熱し, その温度で約 5 時間保持した後, 900~1050°C の温度範囲で, 昇降温を繰返してポテンショメーターを用いて起電力値を測定した。

起電力値は 1 時間で ± 0.1 mV 以下の変動に止まる点をもって平衡に達したものとした。各平衡起電力値を得るには約 3~4 時間程度を要した。電池は最初の平衡起電力値を得てから, 約 20 時間程度稼働させたが, その測定期間中, 起電力値の再現性は本実験の誤差範囲内 (± 0.5 mV) で十分満足すべきものと認められた。

3. 固溶体中の過剰酸素量 x の測定

起電力の測定終了後, 試料を反応管内で約 10~30°C/min の速度で冷却させ, 室温で反応管より取り出した後ただちに精密級化学天秤を用いてその重量を測定した。その後熱天秤を用いて 800°C で水素還元を行ない, 重量変化が認められなくなった時点で, 試料を反応管の室温部分までつり上げて冷却させ, それを精密級化学天秤を用いて重量を測定し, 還元処理による重量変化から x の値を計算した。本実験で得られた x の値の推定誤差は ± 0.0006 と計算された。ところで水素還元処理に対応する場合を $x=0$ と仮定したことについては y の値により還元後の x の値が異なることが考えられるが, この条件では x の値自体が非常に小さいことから, y による差は誤差範囲内に十分入るものと推定される。一方, 水素還元処理により固溶体が亜化学量論組成になることも考えられるが, この場合には, 本実験で得られた x の値は, 実際より大きいものを表わすことになる。しかしこの点については, よくわかっていないの

(5) 田中, 木村, 山口, 森山: 金属学会誌, **36**(1972), 183.

で、本実験では従来より同じ系に用いられている方法を採用し⁽²⁾⁽³⁾⁽⁶⁾、これらによる誤差は無視出来るとした。

IV. 実験結果

Figs. 2, 3, 4 に電池 (1) の構成で示す平衡起電力値の温度依存性を図示した。この場合、電池 (2) の構成で測定し得られた起電力値は (7) 式の関係⁽⁷⁾を用いて電池 (1) の構成の場合の起電力値へ変換した。

$$\Delta G(\text{O}_2)_{\text{Ni-NiO}} = -112470 + 41.16 T \text{ cal/mol} \quad (7)$$

Figs. 2, 3, 4 でみられるように、各試料共、起電力値の温度依存性はほぼ直線とみなされた。また水素還元後同一の石英管内に封入して処理を行なった試料については、 ± 1 mV 以下の誤差で、 y の値によらず起電力値およびその温度依存性が、ほぼ一致するという現象が観察された。これらの得られた起電力値およびその温度依存性の結果から、(4), (5), (6) 式を用いて固溶体中の酸素の溶解の相対部分モル量が計算されたが、それらの 1250°K の値を Table 1 にまとめて示した。

Fig. 2 Results of E.M.F. measurements at various temperatures for cell (1)

A: Heat treated in a quartz capsule together with different y specimens after reduction by hydrogen

Fig. 3 Results of E.M.F. measurements at various temperatures for cell (1)

Fig. 4 Results of E.M.F. measurements at various temperatures for cell (1)

Table 1 Partial molar free energies, enthalpies and entropies of solution of oxygen in $(\text{U}_y\text{Th}_{1-y})\text{O}_{2+x}$ at 1250°K

y	x (± 0.0006)	$-\Delta \bar{G}(\text{O}_2)$ kcal/mol	$-\Delta \bar{H}(\text{O}_2)$ kcal/mol	$-\Delta \bar{S}(\text{O}_2)$ e. u./mol
0.295	0.0002*	89.5	107.0	14
0.295	0.0003**	84.7	97.2	10
0.295	0.0020	56.1	57.4	1
0.295	0.0148	50.4	65.4	12
0.295	0.0289	47.9	71.6	19
0.245	0.0001*	89.4	106.9	14
0.245	0.0007	59.0	62.8	3
0.245	0.0074	53.3	59.5	5
0.245	0.0196	49.0	64.0	12
0.196	0.0001*	89.5	107.0	14
0.196	0.0012	61.4	72.6	9
0.196	0.0078	50.0	65.0	12
0.196	0.0186	45.0	71.2	21
0.098	0.0036	50.8	64.5	11
0.098	0.0120	42.1	72.1	24
0.048	0.0031	46.5	62.7	13

* Heat treated in a quartz capsule together with different y specimens after reduction by hydrogen
** Slight oxidation of $x = 0.0002$ by short circuit of cell

V. 考 察

$\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ 固溶体の酸化現象、結晶学的観察⁽⁶⁾および電気伝導度測定⁽⁵⁾などの結果から、この固溶体中に酸素が入り込む際に U^{4+} イオンが U^{5+} イオンに酸化され、格子間侵入酸素イオンを形成するという反応が生ずると考えられる。このことは、たとえば Cohen ら⁽⁶⁾、Anderson ら⁽¹⁾が格子定数と過剰酸素量との関係をしらべた結果、固溶体中の U イオンの平均原子価の値、すなわち $(4+2x/y)$ が 4 から 5 までは、格子定数は過剰酸素量 x の増加に対して減少を示すが、5 以上からは異常に増加するということを認めている。これは平均原子価が 4 から 5 までは、 U^{5+} イオンの形成を、5 以上では $(\text{UO}_2)^{2+}$ というイオングループの形成を示唆している。また Cohen ら⁽⁶⁾は、近赤外吸収を用いて $(\text{U}_{0.301}\text{Th}_{0.699})\text{O}_{2+x}$ の x の変化に伴う U イオンの変化について観察しているが、この結果によると、平均原子価 4.02 から少なくとも 4.7 程度までは、 U^{5+} の形成だけで

(6) I. Cohen and R. M. Berman : J. Nuc. Mat., 18 (1966), 77.

(7) 大石、森山：未発表、投稿予定。

あると認めている。その他電気伝導度測定⁽⁵⁾の結果から、4.02 から少なくとも 4.3 程度までは U^{5+} の形成だけであるといえる。以上の結果から、U の平均原子価が 5 に達しない条件で、 U^{5+} , O_i^{2-} (格子間侵入酸素イオン) などの欠陥同士が相互作用をほとんど持たないと仮定すれば、 UO_2 - ThO_2 固溶体の酸化は次の (8) 式に示されるような形になるであろう⁽³⁾。

ただし、 $i.s.$ は格子間侵入位置を表わす。

Aronson ら⁽³⁾ はこの見地から、 UO_2 - ThO_2 固溶体中の酸素の溶解のエントロピー変化に対し次の (9) に示するような関係式を提唱している。

$$\Delta \bar{S}(O_2) = -2R \ln[x/(1-x)] - 4R \ln[2x/(y-2x)] + Q \quad (9)$$

ここに、 Q : 気相の酸素が固溶体に入るときのエントロピー変化および格子間侵入酸素イオンの振動エントロピーへの寄与を含む項。

彼らは Q の値として、 $y = 1.00, 0.90$ に対し -38 e.u. 、 $y = 0.70, 0.52, 0.29$ に対し -43 e.u. を与えれば、 x の値が約 0.02 以上では、実測値は (9) 式を比較的良好に満足することを認めている。 x の低いところでは、 Q の値が一定しなくなるが、前述の x の範囲では、固溶体中の酸素の配置のエントロピー変化は、 $U^{5+}-O_i^{2-}-U^{5+}$ 型の複合欠陥⁽⁴⁾ によりほぼ説明されることを示している。また $\Delta \bar{G}(O_2)$, $\Delta \bar{H}(O_2)$ についても同様の試みを行なったが (9) 式のような関係は見出していない。ところで、著者らは UO_2 - ThO_2 固溶体の電気伝導度の酸素分圧依存性について観察したが⁽⁵⁾、その結果この固溶体の非化学量論的性質の酸素分圧に対する関係が、 y の値に関係なく固溶体中の U イオンの平均原子価にほぼ依存し、かつそれが UO_{2+x} と類似のものであると考えられることを認めた。このことは、 UO_2 - ThO_2 固溶体中の酸素の挙動が、固溶体中の U^{5+} イオンの濃度に大部分関係していることを示唆している。そこで、この見地から、Aronson ら⁽³⁾ が取扱った領域をも含め、さらに x の値の低い領域にわたって、固溶体中の酸素の相対部分モル量と固溶体中の U の平均原子価との関係を、 UO_{2+x} についての起電力法による結果⁽⁸⁾⁽⁹⁾ を含めて検討を行なってみた。その結果を、Figs. 5, 6, 7 に図示した。これらの図からわかるように、エンタルピー変化およびエントロピー変化に、起電力法の欠点であるグラフ処理などにより値を得ることによる分散度がやや大きいことが認められるが、 y の値によらず、酸素の相対部分モル量は U の平均原子価にほぼ依存しており、かつ UO_{2+x} のそれとも比較的良好に一致することが認められた。また、本実験の結果では、平均原子価の低いところでのエンタルピー変化およびエントロ

Fig. 5 $\Delta \bar{G}(O_2)$ versus mean valence of U ion in $(U_yTh_{1-y})O_{2+x}$ and UO_{2+x}

Fig. 6 $\Delta \bar{H}(O_2)$ versus mean valence of U ion in $(U_yTh_{1-y})O_{2+x}$ and UO_{2+x}

Fig. 7 $\Delta \bar{S}(O_2)$ versus mean valence of U ion in $(U_yTh_{1-y})O_{2+x}$ and UO_{2+x}

ピー変化について、 UO_{2+x} の場合と同様、反転現象を示すことが観察された。この反転現象を示し始めるところに対応する平均原子価の値は、約 4.02 ~ 4.01 であると考えられる。反転現象を示す平均原子価以上の領域では、エントロピー変化が (9) 式の関係をほぼ満足することから、固溶体中の酸素の挙動は大部分 $U^{5+}-O_i^{2-}-U^{5+}$ 型の複合欠陥で説明されることが考えられるが、平均原子価がそれ以下の領域

(8) S. Aronson and J. Belle: J. Chem. Phys., **29** (1958), 151.

(9) T. L. Markin and R. J. Bones: UKAEA, AERE-R-4042, 4178 (1962).

では、 UO_{2+x} の場合の結果⁽¹⁰⁾ から考えると、格子位置の酸素イオンの欠損による空孔の存在が無視出来なくなっているものと考えられる。このことは、電気伝導度の測定の結果からも、この領域が単に前述の複合欠陥による取扱いで、説明出来なかったことからもうかがえる。しかしながら、このように反転現象を示すが、全体としては固溶体中の酸素の挙動は U^{5+} の濃度に大部分依存していると考えられ、 Th^{4+} は過剰酸素に対してはほとんど不活性であると考えられる。以上のように $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ 固溶体中の酸素が、 UO_{2+x} 中のそれと同様の挙動を示すことの理由としては、主として次に挙げる点が考えられよう。

(1) UO_2 と ThO_2 とが CaF_2 型という同種の結晶構造を有し、かつ組成に対する格子定数の変化が、ほぼ Vegard の法則に従うこと⁽¹¹⁾。

(2) U^{4+} と Th^{4+} がそのイオン半径の大きさにおいて差が少ないこと (U^{4+} : 1.01 Å, Th^{4+} : 1.06 Å)⁽¹²⁾

(3) 本実験で取扱う範囲においては Th^{4+} の原子価に変化がないこと。

すなわち(1), (2)の点より U イオンと Th イオンとが固溶体中のカチオン位置でほとんど区別なく位置することが可能であり、さらに格子定数が Vegard の法則にほぼ従うことから、イオン間の相互作用が y の値によりほとんど変化しないことが考えられ、(3)の点より、固溶体の酸化が U イオンの酸化のみに限られることが考えられ、これらのことが、 UO_{2+x} と同様の挙動を示す理由と思われる。こ

のような現象は、他に $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ 固溶体の 11 ~ 30 mol% PuO_2 の組成の亜化学量論組成から超化学量論組成の両領域にわたるものについて⁽¹³⁾、および $\text{UO}_2\text{-CeO}_2$ 固溶体の約 50 ~ 80 mol% CeO_2 の組成のものを酸素分圧 0.21 atm で 900°C で処理した場合について⁽¹⁴⁾ 同様に観察されている。これらの固溶体についてもやはり、 $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ 固溶体について前に挙げた諸性質と同様の性質を示すことが知られている⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾。

以上本実験で取扱った範囲においては前述のように、 UO_{2+x} と同様の非化学量論性を有すると考えられるが、 y の値が 0.1 以下で U の平均原子価が高い領域では Th イオンの固溶体の酸化に対する妨害作用が生ずると考えられることが電気伝導度測定の結果から示唆されており、この固溶体の非化学量論性をさらに明らかにするには、Th 濃度のさらに高い領域およびその高酸化状態での検討が必要であると考えられる。

VI. 総 括

(1) 下記に示すような固体電池を構成し、900 ~ 1050°C の温度範囲で測定し、安定な起電力値が得られた。

(2) 上記の電池により測定される起電力値およびその温度依存性に関する結果を用いて、固溶体中の酸素の溶解の相対部分モル量が計算されたが、それらの値と U の平均原子価との関係を検討した結果、 $x < 0.029$, $0.048 \leq y \leq 0.295$ の範囲では、ほぼ y の値によらない相関が存在した。

(3) 以上の結果から、 $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ 固溶体の非化学量論性は UO_{2+x} のそれとほぼ同様のものであると考えられる。

本実験の遂行にあたり、ご協力頂いた野沢 博工学士に謝意を表します。

(10) R.J.Ackermann, R.J.Thorn and G.H.Winslow: J.Opt.Soc.Am., **49**(1959), 1107.

(11) J.A.Christensen: HW-76559 (1963).

(12) 桐山, 桐山: 構造無機化学, 共立出版, (1966).

(13) T.L.Markin and E.J.McIver: Third International Conf.on Plutonium, (1965).

(14) T.L.Markin and E.C.Crouch: J. Inorg. Nucl. Chem., **32**(1970), 77.

(15) W.L.Lyon and W.E.Baily: ANS Meeting in Washington, D.C., 1965.