

解 説

不定比化合物の熱力学

辻 利秀

(受取日：2000年2月4日，受理日：2000年2月15日)

Thermodynamics of Non-stoichiometric Compounds

Toshihide Tsuji

(Received February 4, 2000, Accepted February 15, 2000)

Thermodynamics of non-stoichiometric compounds, mainly having a fluorite type crystal structure, is briefly reviewed in terms of phase diagram and defect structures at high temperature, standard formation enthalpy and heat capacity, effect of lattice constants on chemical composition of non-stoichiometric compounds doped with various cations, thermal expansion and mechanical properties such as Debye temperature, Grüneisen constant and adiabatic bulk modulus.

1. はじめに

不定比化合物 (Non-stoichiometric Compounds, Bertholides) は化学の基本法則である定比例の法則が単純な意味で適用できない化合物である。別の言い方をすれば不定比化合物は、その物性が組成と共に連続的に変化する物質とも云える。広義には、ある一つの化合物のみでなく他の化合物との固溶体をも含んで定義される。

一方、定比化合物 (Stoichiometric Compounds, Daltonides) は定比例の法則が適用しうる化合物として定義される。定比化合物は不定比化合物のある特定の組成を意味するとも考えられる。

ここでは、広義な意味での不定比化合物 (主として萤石型酸化物) の熱力学について述べる。

なお、不定比化合物全般の記述については、たとえば、小菅の参考書¹⁾がある。また、不定比化合物の定義やその安定領域に関しては谷口²⁾の総説が、不定比化合物の熱容量に関しては稲場と内藤³⁾の解説が、萤石型化合物の高温熱容量には大橋ら⁴⁾の解説があるので、それらを参照されたい。

2. 高温相平衡と欠陥構造

ギブズの相律によれば、成分の数を C 、相の数を P とすれば、系の自由度 F は

$$F = C + 2 - P \quad (1)$$

で表される。

2成分系酸化物では、 $C=2$ なので (1) 式から $F=4-P$ となる。たとえば、 $P=3$ (2固相と1気相) なら $F=1$ となり、一定温度 (T_1 または T_2) において平衡する二つの不定比酸化物 (たとえば MO_x と MO_y) の酸素分圧 P_{O_2} は、Fig.1 に示すように一義的に決まる。もし $P=2$ (1固体と1気相) なら $F=2$ となるので、固体酸化物について記述するためには、温度、酸素分圧、組成の3変数のうち、どれか二つを決定する必要がある。したがって、Fig.1 にハッチで示した領域では、一定温度における固体酸化物の組成 (O/M) は酸素分圧の連続関数となる。この固体酸化物が熱力学的な意味での不定比化合物 (MO_x と MO_y) である。

一定温度における不定比化合物 MO_x と MO_y のギブズエネルギー G の組成依存 O/M を Fig.2 に示す。いま、二つの不定比酸化物 MO_x と MO_y が共存するとき、両固相の酸素

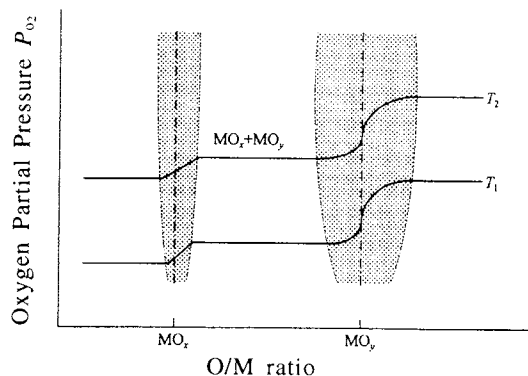


Fig.1 Relation between oxygen partial pressure P_{O_2} and O/M ratio at constant temperatures ($T_2 > T_1$).

(または金属)の化学ポテンシャル μ_0 (または μ_{Me})と気相における酸素ポテンシャル $\mu_{O_2}^{gas}$ は等しく、以下の関係式

$$\begin{aligned}\mu_{O}^{MO_x} &= \mu_O^{MO_y} = (1/2)\mu_{O_2}^{gas} \\ \mu_{Me}^{MO_x} &= \mu_{Me}^{MO_y} = (1/2)\mu_{Me}^{gas}\end{aligned}\quad (2)$$

が成立する。共存する2固相の酸素分圧ならびに金属の分圧は、 MO_x と MO_y のギブズエネルギー曲線に引いた共通接線の縦軸との2交点OとMからそれぞれ求められる。

Fig.2の組成領域 x_1 と x_2 の間では、二つの不定比酸化物 MO_x と MO_y が共存するときのギブズエネルギーは、不定比化合物 MO_x または MO_y がおのの単独で存在するときのギブズエネルギーより負の絶対値が大きいこと

$$G_{x_3}(C) = \alpha x_1 \cdot G_{x_1} + \alpha x_2 \cdot G_{x_2} > G_{x_3}(D) \quad (3)$$

が判り、この領域では2固相は共存する。“てこ”の原理から αx_1 と αx_2 は次式

$$\alpha x_1 = (x_2 - x_3)/(x_2 - x_1), \quad \alpha x_2 = (x_3 - x_1)/(x_2 - x_1)$$

で与えられる。また、図より組成が x_1 以下であれば不定比化合物 MO_x が、 x_2 以上であれば不定比化合物 MO_y が安定に存在することが判る。

高温相平衡図の表示法として**Fig.1**に示した(1)平衡酸素分圧—組成図(パラメーター:温度)の他に、(2)温度—組成図(パラメーター:平衡酸素分圧)と(3)平衡酸素分圧—温度図(パラメーター:組成)の二方法がある。⁵⁾通常は(2)温度—組成図(パラメーター:平衡酸素分圧)が採用されているが、相平衡図に酸素分圧をパラメーターとして描かれている例は少ない。(3)平衡酸素分圧—温度図(パラメーター:組成)は化学ポテンシャル図とも呼ばれ、部分モル量の算出に用いられる。欠陥構造を議論する際に、有効であるU-O系の(1)平衡酸素分圧—組成図(パラメ

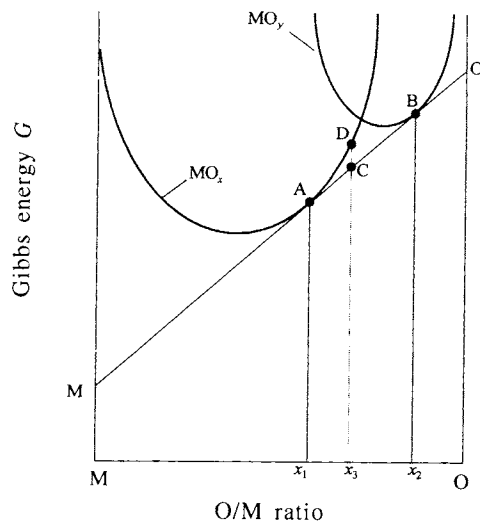


Fig.2 Gibbs energy of non-stoichiometric compounds MO_x and MO_y as a function of O/M ratio at constant temperature.

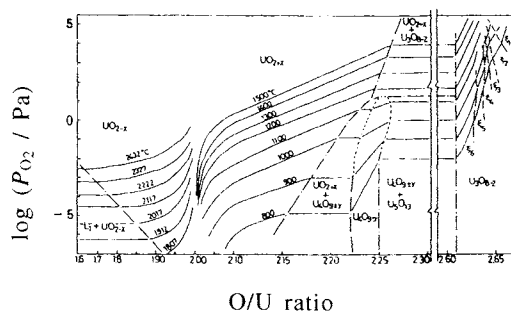


Fig.3 Relation between $\log P_{O_2}$ and O/U ratio in the U-O system.⁶⁾

ーター:温度)を**Fig.3**⁶⁾に示す。U-O系には、螢石型結晶構造の UO_2 を基本構造とするU(IV)からなるイオン性の化合物と、 ReO_3 型結晶構造の $\alpha-UO_3$ を基本構造とするU(VI)からなる共有性の化合物がある。前者には UO_{2+x} 、 U_4O_{9+y} などがあり、後者には U_5O_{13} 、 U_3O_8 がある。

高温相平衡図の作製や欠陥構造を知るには酸素分圧の測定ならびにその制御は重要である。⁵⁾酸素分圧測定用の酸素センサーには、不定比酸化物型酸素センサーと固体電解質型酸素センサーの二種類がある。前者の酸素センサーは不定比酸化物(p型 CoO 、n型 TiO_2 、n,p型 $BaTiO_3$)の電気伝導率が酸素分圧により連続的に変化することを利用する。⁵⁾**Fig.4**に、1273 K、酸素中で規格化した高純度原子炉級酸化コバルトの電気抵抗 R/R_0 (R_0 : 1.013×10^5 Paの酸素中での抵

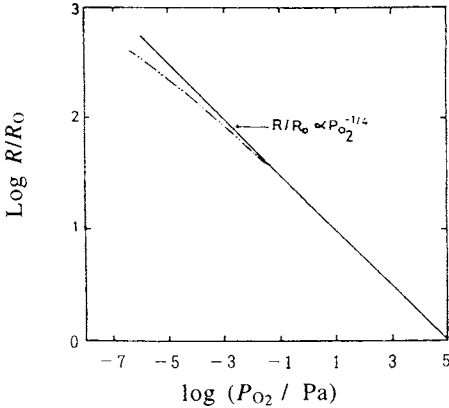


Fig. 4 Relation $\log R/R_0$ and $\log P_{O_2}$ at 1273 K for non-stoichiometric $Co_{1-x}O$. (— wire; - - - pellet).⁷⁾

抗)と酸素分圧の関係を示す。⁷⁾ その原理は電気抵抗 R を測定することにより、**Fig. 4**の直線を用いて、気相の酸素分圧を求めるものである。電気抵抗の酸素分圧依存は以下に示す欠陥構造の式から算出しうる。

不定比酸化コバルトは金属不足型の p 型半導体なので、気相の酸素分圧を上げると気相の酸素が酸化コバルトの酸素格子点 O_O^x を占め、コバルトイオン格子点は空格子 V_{Co} となる。その時の化学平衡式はKröger-Vink表示法を用いると、次式となる。

$$(1/2)O_2 = V_{Co} + O_O^x, K_1 = [V_{Co}][O_O^x] / P_{O_2}^{1/2} \quad (4)$$

ここで、 K_1 は(4)式の平衡定数、 $[]$ は濃度を表わす。(4)式で生成した空格子が解離したとすると

$$V_{Co} = V_{Co'} + h^+, K_2 = [V_{Co'}] \cdot [h^+] / [V_{Co}] \quad (5)$$

となる。ここで、 h^+ はホール、 $V_{Co'}$ はコバルトイオン格子点での1価にイオン化した空格子、 K_2 は(5)式の平衡定数である。電気的中性条件 $[V_{Co'}] = [h^+]$ と(4), (5)式より

$$[h^+] = (K_1 \cdot K_2)^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/4} \quad (6)$$

をうる。ホールの移動度が酸素分圧に依存しないとすれば

$$R \propto 1 / [h^+] \propto P_{O_2}^{-1/4} \quad (7)$$

となり、**Fig. 4**の酸化コバルト線の実験結果を説明しうる。

固体電解質型酸素センサーの原理は、固体電池 $P_{O_2}^A / (ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08} / P_{O_2}^C$ の両極における化学反応式 $2O^2- = O_2 + 4e^-$ の正反応と逆反応に対応したネルンスト式

$$E = (RT/4Fr) \cdot \ln (P_{O_2}^C / P_{O_2}^A) \quad (8)$$

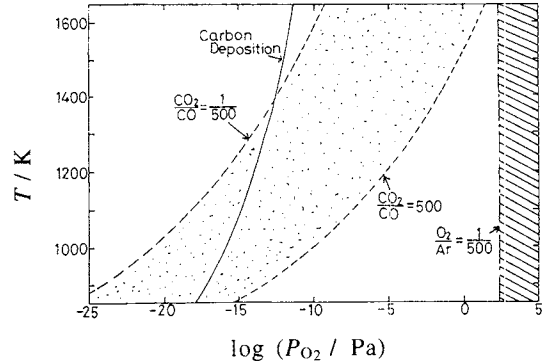


Fig. 5 Controllable oxygen partial pressure range using Ar- O_2 and CO- CO_2 gas mixtures, where mixing ratios of gases are assumed to be within the range from 1/500 to 500.

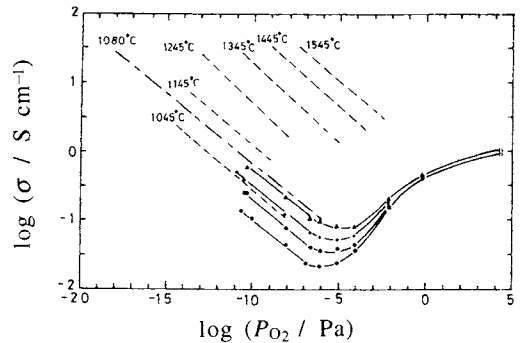


Fig. 6 Dependence of the electrical conductivity (σ) on oxygen partial pressure (P_{O_2}) for PuO_{2-x} at various temperatures.¹²⁾ ●: 950 °C; ○: 1000 °C; +: 1050 °C; △: 1100 °C (ref. 12); - - - - (ref. 13); - - - - (ref. 14).

の起電力 E から算出する。ここで、 Fr はファラデー定数である。一方の極 $P_{O_2}^C$ を酸素分圧既知(基準酸素濃度)の空気または酸素極とすれば、一定温度における固体電池の起電力 E を測定することにより、(8)式から未知の酸素分圧 $P_{O_2}^A$ を知ることができる。これが固体電解質型酸素センサーの測定原理である。⁵⁾

一般に、酸素分圧の制御は $Ar-O_2$ 、 $CO-CO_2$ 、 H_2-H_2O などのガス混合法により行われている。⁸⁻¹¹⁾ 混合比1/500～500において酸素分圧の制御が可能な領域を**Fig. 5**)に示す。安定化ジルコニアに定電流を供給すると、ファラデーの法則に従い、酸素が Ar または H_2 ガス中へ出し入れしうるので、1023 Kにおいてそれぞれ $P_{O_2} = 10^{-1} \sim 10^{-2}$ Pa, $10^{-20} \sim 10^{-24}$ Paと酸素分圧制御領域を拡大することが可能となる。⁵⁾

不定比化合物 PuO_{2-x} の電気伝導率の酸素分圧依存を

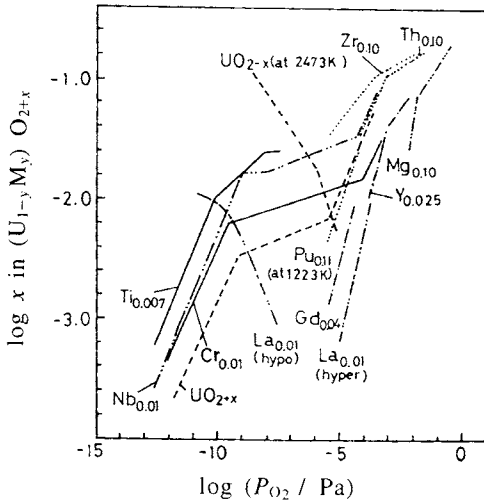
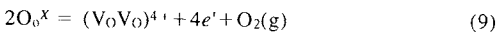


Fig.7 Dependence of x on oxygen partial pressure (P_{O_2}) for $U_{1-y}M_yO_{2\pm x}$ at about 1282 K.¹⁶⁾

Fig.6¹²⁾に示す。±図において直線の傾きが $-1/5$ であることから、 PuO_{2-x} は n 型半導体であることが判る。また、この化合物において2種類の欠陥構造モデルが提案されている。その一つはChereau and Wadier¹³⁾による4重にイオン化した酸素複合欠陥(V_OV_O)⁴⁺モデルである。



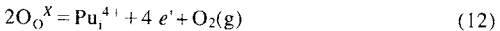
(9)式の平衡定数を K とすれば、

$$K = [(V_OV_O)^{4+}] [e']^4 P_{O_2} / [O_x]^2 \quad (10)$$

となる。電気的中性条件 $4[(V_OV_O)^{4+}] = [e']$ を(10)式に代入すると、電気伝導率の酸素分圧依存は

$$\sigma \propto [e'] \propto (4K)^{1/5} P_{O_2}^{-1/5} \quad (11)$$

となる。一方、Atlas and Schlehman¹⁴⁾は、次式の4価にイオン化した格子間プルトニウムモデル Pu_i^{4+}



$$\sigma \propto [e'] \propto P_{O_2}^{-1/5} \quad (13)$$

を提案している。定比からの“ずれ”が大きいと、密度が減少することから、前者のモデルが適当であると言われている。¹²⁾ また、Fig.6において、電気伝導率の傾きが n 型から p 型に変化している。電気伝導率の最小値 σ_{min} と半導体のバンドギャップ E_g との間に成立する関係式 $E_g(0\text{ K}) = -4.606 k_B [\log \sigma_{min} / d(1/T)]$ (k_B : ボルツマン定数)を用いると、図の傾きから $E_g(0\text{ K}) = 2.5\text{ eV}$ を得る。この値は光学的測定から求められた二酸化ウランのバンドギャップ 2.7 eV と良い対応を示している。¹⁵⁾

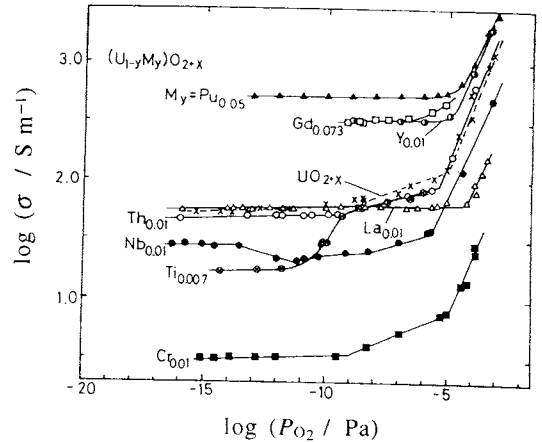
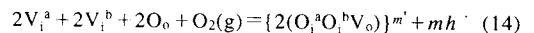


Fig.8 Dependence of the electrical conductivity (σ) on oxygen partial pressure (P_{O_2}) for $U_{1-y}M_yO_{2\pm x}$ at about 1282 K.¹⁶⁾

二酸化ウランおよび二酸化ウランに各種イオンをドーブした試料の酸素不定比(x)の酸素分圧依存をFig.7に、電気伝導率(σ)の酸素分圧依存をFig.8に示す。¹⁶⁻¹⁸⁾ Fig.7とFig.8に見られるように、未ドーブの二酸化ウランと比べて、ウラン(4価)より Y^{3+} , Gd^{3+} のような低原子価の陽イオンをドーブすると、酸素不定比および電気伝導率は増加しているが、逆に Nb^{5+} のような高原子価の陽イオンをドーブすると両者は減少している。前者の酸素不定比の増加については、置換型の場合、ドーブした陽イオンと電気的中性条件を保つため U^{4+} が U^{5+} に酸化される結果であると解釈されている。二酸化ウランの電気伝導はホール伝導なので、ドーブした陽イオンがホールの供与体となり、電気伝導率は増加するとして説明されている。一方、低原子価の陽イオンをドーブした場合には、上記と逆のことが生ずると考えればよい。また、 Th^{4+} のような4価の陽イオンをドーブしたとき、ウランの原子価は変わらないので、酸素不定比と電気伝導率はほとんど変化しない。¹⁶⁾

高酸素分圧領域では、未ドーブ二酸化ウランの酸素不定比(x)および電気伝導率(σ)の両方とも、酸素分圧の $1/2$ 乗に比例していることがFig.7とFig.8において見られる。この領域では



の欠陥生成反応式が成立する。ここで、 V_i^a と V_i^b は二つの格子間位置 a と b が空であることを、 $\{2(O_i^aO_i^bV_o)\}^{m'}$ は m' 価にイオン化したWillis型の複合欠陥を表す。(14)式において $m=1$ とおき、電気的中性条件 $[h'] = \{2(O_i^aO_i^bV_o)\}'$ を用いて、酸素分圧の $1/2$ 乗依存が説明できる。

中間酸素分圧領域ではFig.7とFig.8に見られるように、

Table 1 Defect structures for UO_{2+x} and $(\text{U}, \text{M})\text{O}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{metal}$).

phase	P_{O_2} region	$x \propto P_{\text{O}_2}^{1/n}$ n value	$\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{1/n'}$ n' value	defect model	neutrality conditions
UO_{2+x}	high	2	2	$\{2(\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}\text{Vo})\}'$	$[h^{\cdot}] = [\{2(\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}\text{Vo})\}']$
	intermediate	12	12	$\{2\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}2\text{Vo}\}^{5'}$	$[h^{\cdot}] = 5[\{2\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}2\text{Vo}\}^{5'}]$
	low	2	very large	$\{2\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}2\text{Vo}\}^{\times}$	$[h^{\cdot}] = [e^{\cdot}]$
$(\text{U}, \text{La})\text{O}_{2+x}$	high	2	2	$\{2(\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}\text{Vo})\}'$	$[h^{\cdot}] = [\{2(\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}\text{Vo})\}']$
	intermediate	1	very large	$\{2(\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}\text{Vo})\}'$ or $\{2(\text{V}_i^{\text{a}}\text{V}_i^{\text{b}}\text{O}_i)\}'$ or $\{2\text{V}_i^{\text{a}}\text{V}_i^{\text{b}}2\text{O}_i\}'$	$[h^{\cdot}] = [\text{La}_i^{\cdot}]$
$(\text{U}, \text{La})\text{O}_{2-x}$	low	-1 ~ -2	very large	$\{2\text{V}_i^{\text{a}}\text{V}_i^{\text{b}}2\text{O}_i\}'$	$[h^{\cdot}] = [\text{La}_i^{\cdot}]$
	high	very large	very large	$[\{2\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}2\text{Vo}\}^{5'}\text{Ti}_i^{4+}\}']$	$[h^{\cdot}] = [\{2\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}2\text{Vo}\}^{5'}\text{Ti}_i^{4+}\}'] = \text{Ti}_i^{\cdot}$
$(\text{U}, \text{Ti})\text{O}_{2+x}$	intermediate	4	4	$[\{2\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}2\text{Vo}\}^{5'}\text{Ti}_i^{4+}\}']$	$[h^{\cdot}] = [\{2\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}2\text{Vo}\}^{5'}\text{Ti}_i^{4+}\}']$
	low	2	very large	$[\{2\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}2\text{Vo}\}^{4'}\text{Ti}_i^{4+}\}^{\times}]$	$[h^{\cdot}] = [e^{\cdot}]$

Table 2 Enthalpies of formation (ΔH_f^0) and melting points (T_m) of lanthanide (Ln) and actinide (An) dioxides.¹⁹⁾

Ln	$\Delta H_f^0(\text{LnO}_2(\text{c}))$ (kJ mol ⁻¹)	$T_m(\text{LnO}_2(\text{c}))$ (°C)	An	$\Delta H_f^0(\text{AnO}_2(\text{c}))$ (kJ mol ⁻¹)	$T_m(\text{AnO}_2(\text{c}))$ (°C)
Ce	-1089	2341	Th	-1226	3220
Pr	-958	(dec.)	Pa	(-1109)	
			U	-1085	2840
			Np	-1074	2560
			Pu	-1056	2390
			Am	-932	(dec.)
			Cm	-911	(dec.)
Tb	-972		Bk	(-1021)	(dec.)
			Cf	(-858)	
			Es	(-763)	

二酸化ウランの酸素不定比および電気伝導率は酸素分圧の1/12乗に比例している。この領域では、複合欠陥 ($2\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}2\text{Vo}$)^{m'} を考えた次式

$$2\text{V}_i^{\text{a}} + \text{V}_i^{\text{b}} + 2\text{O}_i + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) = (2\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}2\text{Vo})^{m'} + m h^{\cdot} \quad (15)$$

において $m = 5$ とおき、電気的中性条件 $[h^{\cdot}] = 5[\{2\text{O}_i^{\text{a}}\text{O}_i^{\text{b}}2\text{Vo}\}^{5'}]$ を用い、酸素分圧の1/12乗依存が説明できる。

低酸素分圧領域では、(15)式で $m = 0$ とおき、酸素不定比 (x) は酸素分圧の1/2乗に比例し、電気伝導率は酸素分圧依存がないことを説明する。

Fig.7 と **Fig.8** に示す未ドーピング二酸化ウランおよび La^{3+} 、 Ti^{4+} をドーピングした二酸化ウランの酸素不定比と電気伝導率の酸素分圧の実験結果を説明する欠陥構造モデルが **Table 1** にまとめられている。¹⁶⁻¹⁸⁾ チタンをドーピングしたときのみ、

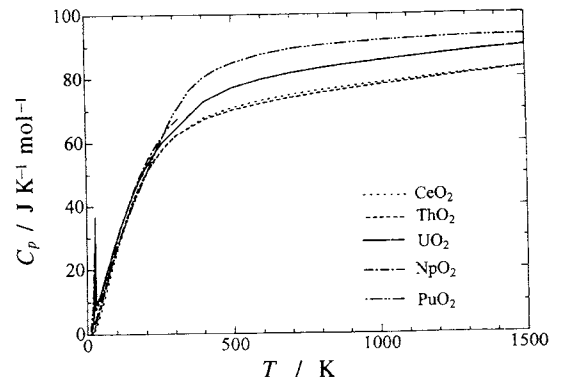


Fig.9 Dependence of heat capacity (C_p) on temperature for the stoichiometric CeO_2 , ThO_2 , UO_2 , NpO_2 and PuO_2 .

置換モデルではなく、格子間チタンと Willis 型の酸素複合欠陥が会合したモデルで説明しうることが表に示されている。

3. 蛍石型酸化物の標準生成エンタルピーと熱容量

定比ランタノイド二산화物 CeO_2 、 PrO_2 、 TbO_2 および定比アクチノイド二산화物 ThO_2 、 UO_2 、 NpO_2 、 PuO_2 、 AmO_2 、 CmO_2 の標準生成エンタルピーとその融点を **Table 2** に示す。¹⁹⁾ 表に見られるように、アクチノイド二酸化物の標準生成エンタルピーは原子番号の順にその絶対値が小さくなっている。また、アクチノイド二酸化物の標準生成エンタルピーは、予期されるようにその融点に比例してその絶対値が増加している。¹⁹⁾

定比セリウム二酸化物 CeO_2 および定比アクチノイド二

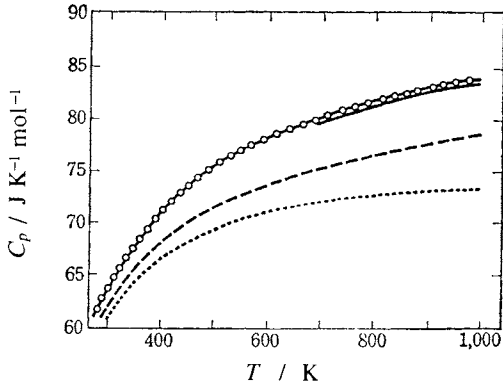


Fig.10 Dependence of heat capacity (C_p) on temperature for the stoichiometric UO_2 .

○—○: corrected experimental results;
 : C_1 ; - - - - - : $C_1 + C_d$;
 — : $C_1 + C_d + C_{sh}$

酸化物 ThO_2 , UO_2 , NpO_2 , PuO_2 の熱容量データを **Fig.9** に示す。²⁰⁾ 図に見られるように、定比 UO_2 では 30.4 K に、定比 NpO_2 では 25.2 K に、反磁性から常磁性への磁気異常がある。また図において、4f 電子を持たない $\text{CeO}_2(\text{Ce}^{4+})$ と 5f 電子を持たない $\text{ThO}_2(\text{Th}^{4+})$ の熱容量はほぼ一致し、高温での熱容量はデュロン・プティの値 $9R$ に近い。また、 $\text{UO}_2(\text{U}^{4+}: 5f^2)$, $\text{NpO}_2(\text{Np}^{4+}: 5f^3)$, $\text{PuO}_2(\text{Pu}^{4+}: 5f^4)$ の熱容量が 5f 電子の増加と共に増加しているのは、5f 電子の励起による寄与 (ショットキー熱容量) が增大するためである。

定比 UO_2 の熱容量が定積格子熱容量項 (C_1)、膨張項 (C_d)、ショットキー熱容量項 (C_{sh}) の和として解析されている結果を **Fig.10** に示す。^{6,21)} 低温では格子熱容量の寄与が大きいが、温度の上昇と共に膨張項とショットキー熱容量項の寄与が増大している。また、これら螢石型酸化物において、融解の前駆現象として熱容量異常が観測されているが、この点に関しては大橋ら⁴⁾ の解説を参照されたい。

4. 螢石型酸化物の格子定数の組成依存性

一般に、螢石型二酸化物固溶体の格子定数 a は酸素不定比 x とドーパント濃度 y の関数として次式

$$a = C + Bx + Ay \quad (16)$$

で表される。トリウムまたはプルトニウムイオンをドーブした二酸化ウラン²²⁾ ならびにハフニウムをドーブした二酸化セリウム²³⁾ の格子定数の組成依存性を **Fig.11** に示す。図には、以下に示す剛体球モデルと Kim の経験式から求めた計算値も示されている。また、図にみられるように、(16)式に従い、格子定数とドーパント濃度とは直線関係にある。

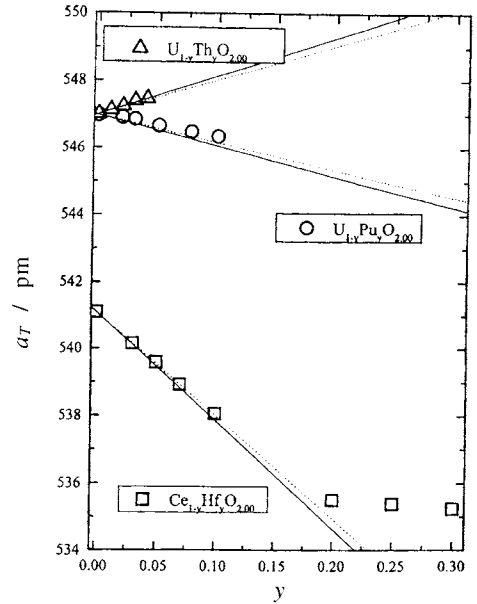


Fig.11 Dependence of lattice constant on y for $\text{Ce}_{1-y}\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{U}_{1-y}\text{Th}_2\text{O}_7$ and $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_2\text{O}_7$.^{22,23)}

— : Rigid model; - - - : Kim's model

結晶構造を考える上で、最も基本的な考え方が剛体球モデルである。このモデルでは、結晶中のイオンを半径が一定の剛体球であると仮定し、幾何学的な見地から構造を捉える。この剛体球モデルでは、平均陽イオン半径 (M.C.R.), 酸素のイオン半径 $r(\text{O}^{2-})$ 、螢石型構造をとる酸化物固溶体の格子定数との間には、次式

$$a = (4/\sqrt{3}) \cdot \{ \text{M.C.R.} + r(\text{O}^{2-}) \} \quad (17)$$

の関係がある。

UO_2 に 4 価のウランイオンより低原子価である n 価の M イオンを y 個ドーブした場合、定比組成 ($x=0$) の化学式が $(\text{M}_y\text{U}_{1-y})\text{O}_2 = \text{M}^{n+}_y\text{U}^{4+}_{1-(n-5)y}\text{U}^{5+}_{(4-n)y}\text{O}_2$ で表されるとすると、平均陽イオン半径 (M.C.R. / pm) は

$$\begin{aligned} \text{M.C.R.} = & r(\text{M}^{n+})y + r(\text{U}^{4+})\{1 + (n-5)y\} \\ & + r(\text{U}^{5+})(4-n)y \end{aligned} \quad (18)$$

となる。^{22,24)} なお、 $r(\text{M}^{n+})$ は配位数 8 を持つ n 価のドーパント陽イオンのイオン半径、 $r(\text{U}^{4+})$ は配位数 8 を持つ U^{4+} のイオン半径、 $r(\text{U}^{5+})$ は配位数 8 を持つ U^{5+} のイオン半径である。

したがって、格子定数の組成 y に対する傾き A は、(18)式に $r(\text{U}^{4+}) = 114 \text{ pm}$, $r(\text{U}^{5+}) = 103 \text{ pm}$ を代入した後、(17)式から

$$A = da/dy = (4/\sqrt{3}) \cdot \{ r(\text{M}^{n+}) + 11n - 158 \} \quad (19)$$

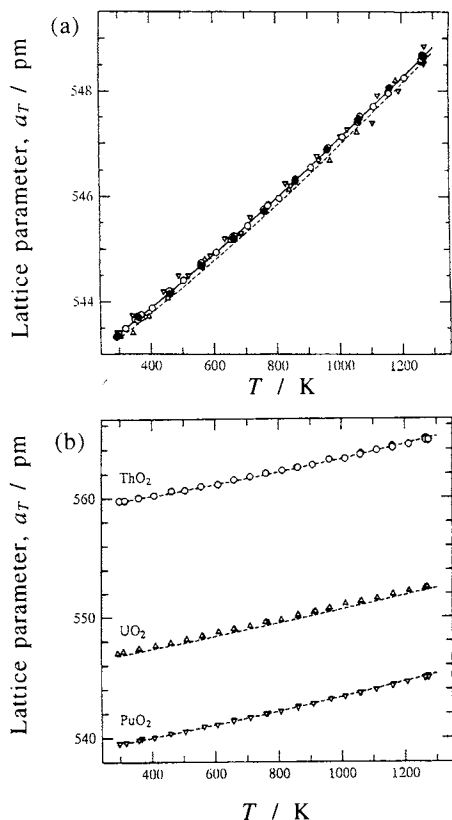


Fig.12

- (a) Thermal expansion of NpO_2 plotted as lattice parameter versus temperature. ●: in He-8 vol.% H_2 by Yamashita *et al.*²⁹⁾; ○: in air by Yamashita *et al.*²⁹⁾; △: Fahey *et al.*³¹⁾; ▽: Sudakov *et al.*³²⁾ Solid and broken lines indicate the calculated values using the regression equation obtained by Yamashita *et al.*²⁹⁾ and by Taylor³⁰⁾, respectively.
- (b) Thermal expansion of ThO_2 , UO_2 and PuO_2 plotted as lattice parameter versus temperature. ○: ThO_2 ; △: UO_2 ; ▽: PuO_2 by Yamashita *et al.*²⁹⁾ Broken lines indicate the calculated values using the regression equation obtained by Taylor.³⁰⁾

を得る。(19)式にShannonが報告しているイオン半径²⁵⁾の値を代入して求めた $(\text{M}_y\text{U}_{1-y})\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Th}, \text{Pu}$) 固溶体の計算値をFig.11に示す。また、 CeO_2 に HfO_2 をドーブしたとき、 Ce^{4+} の原子価が変わらないと考え、(18)式に $n = 4$ 、 $r(\text{U}^{4+})$ の代わりに $r(\text{Ce}^{4+})$ を代入した後、Shannonのイオン半径を用い、格子定数の組成 y に対する傾き A を計算した結果についてもFig.11に示す。

Kim²⁶⁾ は、螢石型二酸化物固溶体において、過去の研

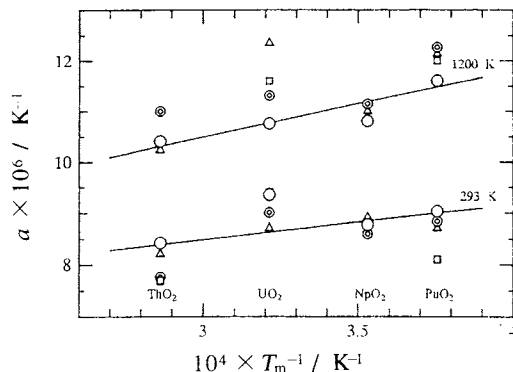


Fig.13 A comparison of linear thermal expansion coefficients for actinide dioxides as a function of their inverse melting temperatures. ○: Yamashita *et al.*²⁹⁾; □: TPRC²⁷⁾; ●: Taylor³⁰⁾; △: Fahey *et al.*³¹⁾

究を整理して、格子定数に対する一般的な経験式を導出した。彼は UO_2 と CeO_2 については、次式

$$\begin{aligned} a_{\text{U}} &= 546.8 + 20.6\Delta r_k \\ a_{\text{Ce}} &= 541.3 + 22.0\Delta r_k \end{aligned} \quad (20)$$

を提案している。ここで、 Δr_k はホストとドーパントイオンとのイオン半径の差である。Shannonのイオン半径と(20)式を用いて格子定数の組成依存について計算を行った結果のグラフをFig.11に示す。

Fig.11に見られるように、トリウムまたはプルトニウムをドーブした二酸化ウラン²²⁾ならびにハフニウムをドーブした二酸化セリウム²³⁾の格子定数の組成依存の傾きは、剛体球モデルおよびKimの経験式から求めた計算値と、ほぼ一致している。

5. 螢石型酸化物の熱膨張

5.1 定比アクチノイド二酸化物の熱膨張

多くの代表的な定比アクチノイド二酸化物 ThO_2 、 UO_2 、 PuO_2 の熱膨張データがTPRCに掲載されているが、データにかなりのバラツキが見られる。測定値のバラツキは測定法、試料の定比からのずれ、測定雰囲気、自己照射損傷による結晶内の格子歪み、不純物等によっている。²⁷⁾たとえば、 AmO_2 では、 ^{241}Am から放出される α 線の自己照射損傷による結晶内格子歪みのため、格子定数は製造から3ヵ月後に、537.7から539.5 pmへ増大すると報告されている。²⁸⁾

高温X線回折測定から求められた定比 NpO_2 ならびに、 ThO_2 、 UO_2 、 PuO_2 試料の格子定数(a_T / pm)の温度依存をそれぞれFig.12(a)と(b)に示す。²⁹⁾ 定比組成を維持する

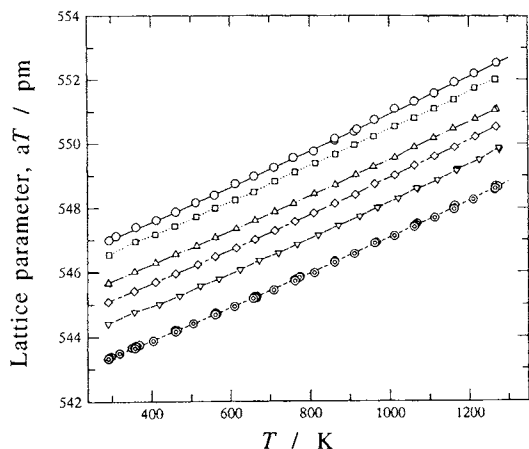


Fig.14 Thermal expansion of $U_{1-y}Np_yO_2$ solid solutions plotted as lattice parameter versus temperature.³³⁾
 ○: UO_2 ; □: $y=0.1$; △: $y=0.3$; ◇: $y=0.5$; ▽: $y=0.7$ and ●: NpO_2 .

ため、 NpO_2 、 ThO_2 、 PuO_2 試料は空気中にて、 UO_2 試料は $He/8\%H_2$ 気流中にて測定した格子定数の値で、その標準偏差は ± 0.02 pm である。²⁹⁾ 図中の点線は過去のデータを統計的にまとめた Taylor³⁰⁾ の推奨値である。Fig.12(a) の実線は山下²⁹⁾ が格子定数を、絶対温度の三次式

$$a_T = b_0 + b_1T + b_2T^2 + b_3T^3 \quad (21)$$

で近似して得た値である。(21)式における係数 b_0 、 b_1 、 b_2 、 b_3 は温度に依存しない定数である。山下²⁹⁾ の UO_2 と NpO_2 試料の実測値は Taylor のデータ³⁰⁾ より僅かに大きい。また、Fig.12(a)において、 NpO_2 のすべての実験値はほぼ一致している。^{31,32)}

一般に、固体の線熱膨張係数(α_T)は

$$\alpha_T = (1/a_{293})(da_T/dT) \quad (22)$$

で定義される。(22)式を用い、(21)式の温度微分と 293 K での格子定数から求めた 293 K と 1200 K における線熱膨張係数の値を Fig.13 に示す。^{27,29-31)} 図の横軸には各試料の融点が記載されている。固体の線熱膨張係数はその融点に反比例することが一般に知られている。アクチノイド二酸化物の融点が原子番号と共に減少しているの、図に見られるように 1200 K ではこの知見と一致している。しかし、293 K では、 UO_2 の線熱膨張係数が ThO_2 や PuO_2 試料の線熱膨張係数より大きいという点は興味深い。293 K におけるこの異常な挙動は、 UO_2 のデバイ温度 (182 K) が他の酸化物 (ThO_2 は 347 K, PuO_2 は 348 K) に比べ低いことと

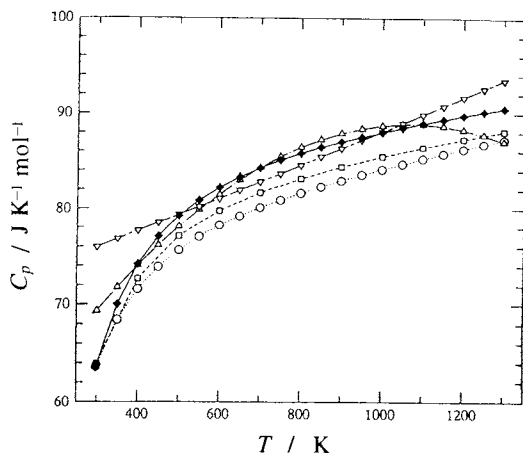


Fig.15 Estimated specific heat capacities of the stoichiometric UO_2 plotted against temperature.³³⁾
 (△) Eq. (21), (▽) Eq. (24), (◆) Eq.(25), (□) Moore and Kelley³⁷⁾ and (○) Fredrickson and Chasanov.³⁸⁾

関係していると思われる。

5.2 定比アクチノイド二酸化物固溶体の熱膨張

定比 $Np_xU_{1-y}O_{2.00}$ 固溶体の格子定数の温度依存を Fig.14 に示す。³³⁾ 室温から 1273 K までの温度範囲で、各試料の格子定数が温度の増加と共にスムーズに増加しており、すべての固溶体について相転移等がみられない。また、室温から 1273 K までの各温度における固溶体の格子定数は、ネプツニウム濃度 y の増加と共に減少しているのは、母体となるウランイオンに対し、ドーパントであるネプツニウムイオンのイオン半径が小さいためである。

5.3 熱膨張から熱容量の見積り

アクチノイド化合物のように多量の試料が入手困難である場合、ある一つのデータから他の情報が推定できれば有効である。この観点から固体の熱膨張係数より熱容量データが推定されている。^{23,33)}

熱力学的関係から、等圧熱容量 C_p は

$$C_p = \beta V / \kappa_a \gamma \quad (23)$$

で与えられる。ここで、 β は体積熱膨張係数、 V はモル体積、 κ_a は断熱圧縮率、 γ はグリユナイゼン定数である。一方、等方性の立方結晶では、 $\beta = 3\alpha$ (α : 線熱膨張係数) の関係が成立する。断熱圧縮率、グリユナイゼン定数の機械的性質が判れば、熱力学的関係式 (23) と、低・高温 X 線回折データから得られる線熱膨張係数とモル体積の値から、熱容量を見積もることが可能となる。

(a) 定比二酸化ウランの熱容量の概算

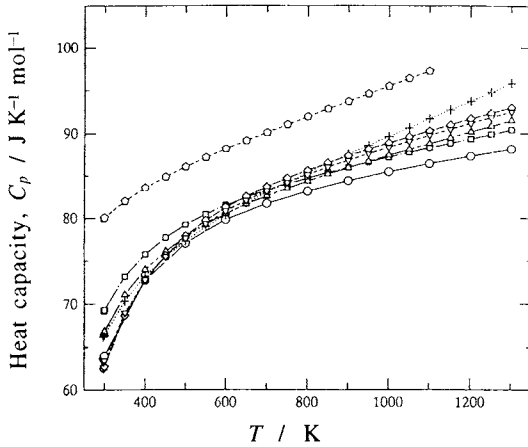


Fig.16 Estimated specific heat capacities of the stoichiometric NpO_2 and $\text{Np}_3\text{U}_{1-y}\text{O}_2$ solid solutions plotted against temperature.³³⁾ $\square$: $y=0.1$, $\triangle$: $y=0.3$, $\diamond$: $y=0.5$, ∇ : $y=0.7$, $+$ NpO_2 by Yamashita *et al.*³³⁾; $\circ$: UO_2 by Moore and Kelley³⁷⁾ and $\diamond$: NpO_2 by Arkhipov *et al.*⁴²⁾

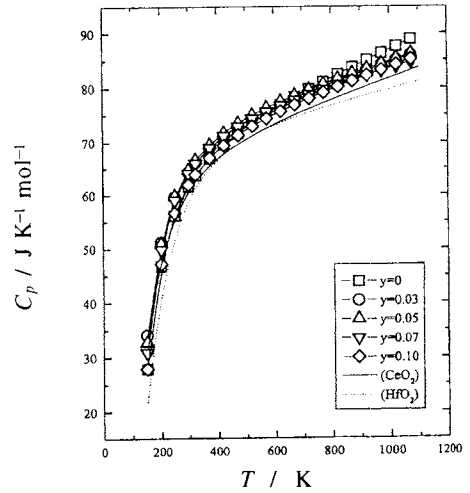


Fig.17 Estimated specific heat capacities of the stoichiometric $\text{Hf}_3\text{Ce}_{1-y}\text{O}_2$ solid solutions plotted against temperature. $\square$: $y=0$, $\circ$: $y=0.03$, $\triangle$: $y=0.05$, ∇ : $y=0.07$, $\diamond$: $y=0.10$ by Mitani *et al.*²³⁾; —: CeO_2 and: HfO_2 by MALT^{2,41)}

定比二酸化ウランの格子定数 a_T の温度依存性を(21)式と以下に示す式

$$a_T = b_0 + b_1T + b_2T^2 \quad (24)$$

$$a_T = b_0 + b_1T + b_2T^2 + b_3/T \quad (25)$$

でフィッティングした結果、(21)式、(24)式、(25)式の標準偏差は、それぞれ0.040, 0.043, 0.041であり、大きな差はなかったと報告されている。³³⁾ これらの三式を(22)式に代入した後、(23)式を用いて熱容量の見積もりが以下に示すように行われている。³³⁾

二酸化ウランの場合には、機械的性質がかなりよく知られている。 UO_2 のグリュナイゼン定数として $\gamma = 1.9 \pm 0.1$ ³⁴⁾が報告されている。断熱圧縮率 κ_a は、次の関係式

$$\kappa_a = \{ 3(1 - 2\sigma) \} / E_a \quad (26)$$

から計算しうる。ここで、 σ はポアソン比、 E_a はヤング率である。 UO_2 についてのこれらの値の報告値、 $\sigma = 0.317$,³⁵⁾ $E_a = 2.28 \times 10^{11} \text{ Pa}$ ³⁶⁾と、(26)式から $\kappa_a(\text{UO}_2) = 4.82 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ が求まる。グリュナイゼン定数と断熱圧縮率が温度に依存しないと仮定すれば、これらの機械的物性値、熱力学的関係式(23)、熱膨張係数の実測値から UO_2 の熱容量がFig.15に示すように見積られる。図には、信頼性が高い定圧熱容量データである Moore and Kelly³⁷⁾と Fredrickson and Chasanov³⁸⁾の実測値が示されている。図に見られるように、一般によく用いられる熱容量の温度依存 $C_p = c_0 + c_1T$

$+ c_2/T^2$ を温度で積分した形に相当する(25)式がもっとも優れており、定圧熱容量を約5%の誤差で見積りうる。また、298 Kにおける二酸化ウランの定圧熱容量の推定値 ($63.52 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) は、実測値 ($63.60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) と良く一致している。³⁹⁾

Padel and De Novion³⁵⁾によれば、二酸化ウランのヤング率は温度と共に減少し、1273 Kでの値は室温の値の約90%である。定圧熱容量はヤング率に比例するので、材料のヤング率の温度依存を考慮すれば、定圧熱容量の計算値と実測値の差はより小さくなる。さらに、 κ_a や γ の値が実測されると本方法により、より正確な定圧熱容量の推定が可能となる。

(b) $\text{Np}_3\text{U}_{1-y}\text{O}_{2.00}$ 固溶体の熱容量の見積り

NpO_2 , $\text{Np}_3\text{U}_{1-y}\text{O}_{2.00}$ 固溶体の γ の値は報告されていないので、 UO_2 の値 $\gamma = 1.9 \pm 0.1$ ³⁴⁾を用い、 NpO_2 の κ_a についても、その値が報告されていないため、298 Kにおける熱容量の値、 $C_p = 66.22 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ ⁴⁰⁾から、熱力学関係式(23)を用いて、 κ_a を逆算する。また、各ネプツニウム組成の κ_a は $\kappa_a(\text{Np}_3\text{U}_{1-y}\text{O}_{2.00}) = y\kappa_a(\text{NpO}_2) + (1-y)\kappa_a(\text{UO}_2)$ の関係式から算出する。これらの機械的性質は温度に依存すると思われるが、ここでは第0次近似として温度によらないと仮定する。なお、モル体積については実験で得られた格子定数の値から計算する。

室温における線熱膨張係数の概算値を熱容量の報告値で補正を行い、求めた概算値をFig.16に示す。³³⁾ 図から、ネ

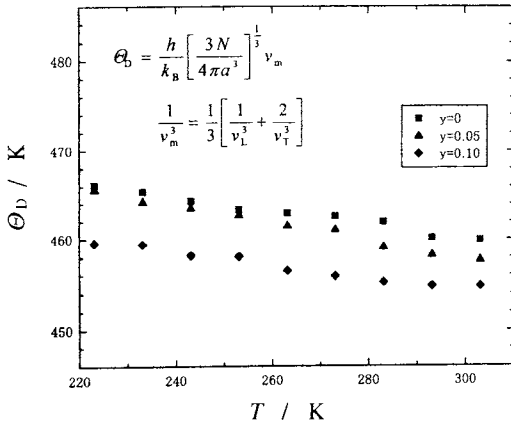


Fig.18 Dependence of Debye temperature of the stoichiometric $\text{Hf}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ solid solutions against temperature.⁴³⁾

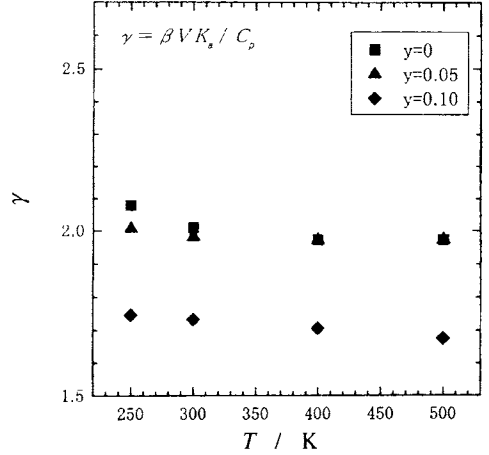


Fig.20 Dependence of Grüneisen constant of the stoichiometric $\text{Hf}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ solid solutions against temperature.⁴³⁾

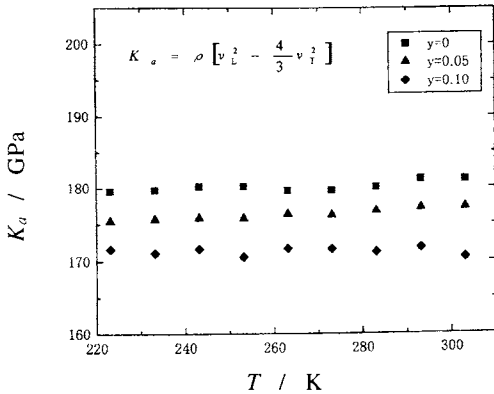


Fig.19 Dependence of adiabatic bulk modulus of the stoichiometric $\text{Hf}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ solid solutions against temperature.⁴³⁾

プツニウム濃度の増加とともに熱容量の概算値が大きくなる傾向を示し、これは文献値の傾向と一致している。⁴¹⁾

(c) 定比($\text{Hf}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$) 固溶体の熱膨張から熱容量の見積り

CeO_2 , HfO_2 , ($\text{Hf}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$) 固溶体の γ の値はいずれも報告されていないので、 UO_2 の値 $\gamma = 1.9 \pm 0.1$ ³⁴⁾ を、 CeO_2 と HfO_2 の κ_a については、298 K における熱容量の値⁴²⁾ から、熱力学関係式 (23) を用いて、その逆算を行う。また、各ハフニウム濃度の κ_a は、(b) に示した $\kappa_a(\text{Np}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_{2.00})$ と同様にして算出する。モル体積については、実験で得られた格子定数の値から計算する。以上の値を用い、(22) と (23) 式から推定された熱容量の結果を Fig.17 に示す。²³⁾ 図から、ハフニウム濃度の増加とともに熱容量の概算値が大きくな

る傾向を示し、これは文献値の傾向と一致している。⁴²⁾

6. 蛍石型酸化物のデバイ温度、 グリュナイゼン定数、断熱体積弾性係数

デバイ温度 Θ_D は縦音速 v_L と横音速 v_T を用いると、次式

$$\Theta_D = (h/k_B) \cdot [(3N)/(4\pi a^3)]^{1/3} v_m \quad (27)$$

で表される。ここで、 h はプランクの定数、 k_B はボルツマン定数、 N は単位胞当たりの原子数、 a^3 は単位胞の体積である。また、平均音速 v_m は

$$1/v_m^3 = (1/3) [(1/v_L^3) + (2/v_T^3)]$$

で与えられる。

超音波測定装置を用いて、定比 ($\text{Hf}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$) 固溶体試料の縦音速 v_L と横音速 v_T を液体窒素温度から室温の温度範囲で求め、(27) 式から各温度におけるデバイ温度 Θ_D が算出されている。このようにして求められた ($\text{Hf}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$) 固溶体試料に関するデバイ温度 Θ_D の温度依存を Fig.18 に示す。⁴³⁾ 室温から液体窒素温度の範囲で、デバイ温度は温度の上昇と共にわずかに減少している。また、ハフニウムの添加量と共にデバイ温度が減少していることから、試料は柔らかくなっていると言える。

断熱体積弾性係数 K_a (断熱圧縮率 κ_a の逆数) は、試料の密度を ρ とすれば

$$K_a = \rho [v_L^2 - (4/3)v_T^2] \quad (28)$$

で与えられる。定比 ($\text{Hf}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$) 固溶体試料の断熱体積弾性係数 K_a の温度依存を Fig.19⁴³⁾ に示す。断熱体積弾性係

数はハフニウムの添加量と共に減少しているが、その温度依存性はほとんどみられず、熱膨張から熱容量の見積りの際に行われた K_a が一定という仮定を支持する。

熱力学関係式(23)を用い、熱容量からグリユナイゼン定数 γ を求めた結果がFig.20⁴³⁾に示されている。 γ についても測定温度範囲では、その温度依存性がほとんどなく、 κ_a と同様、熱膨張から熱容量の見積りの際に行われた γ が一定という仮定を支持する。しかし、ハフニウムの添加量を増加すると、グリユナイゼン定数はわずかに減少しており、固溶体の組成によらず一定とした仮定については再検討する必要がある。

最後に、本解説の記事内容について御教示頂いた名古屋大学名誉教授 内藤奎爾先生に深く感謝いたします。

文 献

- 小菅皓二, 不定比化合物の化学, 培風館 (1985).
- 谷口雅男, 熱測定 **5**, 19 (1978).
- 稲場秀明, 内藤奎爾, 熱測定 **4**, 10 (1977).
- 大橋東洋, 有田裕二, 松井恒雄, 熱測定 **24**, 127 (1997).
- 辻 利秀, 熱測定 **17**, 41 (1990).
- 内藤奎爾, “原子炉化学 上, 下”, 東京大学出版会 (1978).
- 内藤奎爾, 辻 利秀, 化学工業 **54**, 518 (1976).
- K. Naito, T. Tsuji, and S. Watanabe, *Solid State Ionics* **1**, 509 (1980).
- K. Naito, T. Tsuji, S. Watanabe, and H. Sakai, *Solid State Ionics* **3/4**, 635 (1981).
- N. Fukatsu, I. Osawa, and Z. Kozuka, *Trans. JIM* **19**, 25 (1978).
- A. Caneiro, M. Bonnat, and J. Fouletier, *J. Appl. Electrochem.* **11**, 83 (1981).
- K. Naito, T. Tsuji, K. Ohuchi, T. Yahata, T. Yamashita, and H. Tagawa, *J. Nucl. Mater.* **95**, 181 (1980).
- P. Chereau and J. F. Wadier, *J. Nucl. Mater.* **46**, 1 (1973).
- L. M. Atlas and G. J. Schlehman, in: *Thermodynamics*, Vol. II (IAEA, Vienna, 1966) p.407.
- R. J. Ackermann, R. J. Thorn, and G. J. Winslow, *J. Opt. Soc. Am.* **49**, 1107 (1959).
- K. Naito, T. Tsuji, and T. Matsui, “Nonstoichiometric Compounds”, Edited by J. Nowotny and W. Weppner, Kluwer Academic Publisher (1989).
- T. Matsui and K. Naito, *J. Nucl. Mater.* **138**, 19 (1986).
- T. Tsuji, T. Matsui, M. Abe, and K. Naito, *J. Nucl. Mater.* **168**, 151 (1989).
- J. Katz, G. T. Seaborg, and L. R. Morss, “The Chemistry of the Actinide Elements 2nd Edition”, Vol.2, Chapman and Hall (1986).
- Y. S. Touloukian, R. K. Kibby, R. E. Taylor, and T. Y. R. Lee, in: *Thermophysical Properties of Matter*, Plenum, New York, Washington (1970), Specific Heat of Nonmetallic Solids, Vol.5.
- F. Grønvold, N. J. Kveseth, A. Sveen, and J. Tichy, *J. Chem. Thermodyn.* **2**, 665 (1970).
- T. Tsuji, M. Iwashita, T. Yamashita, and K. Ohuchi, *J. Alloys and Compounds* **271-273**, 391 (1998).
- 三谷浩正, 山村泰久, 辻 利秀, 第24回固体イオニクス討論会講演要旨集, p.63 (1998).
- T. Fujino and C. Miyake, in: A. J. Freeman, C. Keller (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, Vol.6, Elsevier, Amsterdam, p.155 (1991).
- R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).
- D. J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1415 (1989).
- Y. S. Touloukian, ed., in: *Thermophysical Properties of Matter*, Vol.13, IFI/Plenum, New York (1977).
- C. Keller, in: *The Chemistry of the Transuranium Elements Vol.3* (1971).
- T. Yamashita, N. Nitani, T. Tsuji, and H. Inagaki, *J. Nucl. Mater.* **245**, 72 (1997).
- D. Taylor, *Br. Ceram. Trans. J.* **83**, 32 (1984).
- J. A. Fahey, R. P. Turcotte, and T. D. Chikalla, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 459 (1974).
- L. V. Sudakov, I. I. Kapshukov, and V. M. Solntsev, *At. Energy* **35**, 128 (1973).
- T. Yamashita, N. Nitani, T. Tsuji, and T. Kato, *J. Nucl. Mater.* **247**, 90 (1997).
- A. C. Momin and M. D. Karkhanavala, *High Temp. Sci.* **10**, 45(1978).
- A. Padel and C. De Novion, *J. Nucl. Mater.* **33**, 40 (1969).
- J. B. Wachtman Jr., M. L. Wheat, H. J. Anderson, and J. L. Bates, *J. Nucl. Mater.* **16**, 39 (1965).
- G. E. Moore and K. K. Kelley, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2105 (1947).
- D. R. Fredrickson and M. G. Chasanov, *J. Chem. Thermodyn.* **2**, 623 (1970).
- J. J. Huntzicker and E. F. Westrum, *J. Chem. Phys.* **21**, 1884 (1953).
- E. F. Westrum Jr., J. B. Hatcher, and D. W. Osborne, *J. Chem. Phys.* **21**, 419 (1953).
- V. A. Arkhipov, E. A. Gutina, V. N. Dobretsov, and V. A. Ustinov, *Radiokhimiya*, **16**, 123 (1974).
- 日本熱測定学会編, “熱力学データベース MALT2” ,

科学技術社 (1992).

- 43) 中島典行, 三谷浩正, 山村泰久, 辻 利秀, 第35回熱測定討論会 (1999).

要 旨

この解説では, 主として螢石型結晶構造を有する不定比化合物の高温相平衡と欠陥構造, 標準生成エンタルピーと熱容量, 格子定数の組成依存性, 熱膨張, 機械的性質(デバイ温度, グリュナイゼン数, 断熱体積弾性係数)について, 熱力学の観点から簡潔にまとめた。



辻 利秀 Toshihide Tsuji

北陸先端科学技術大学院大学新素材センター,
Center for New Materials, Japan Advanced
Institute of Science and Technology,
Hokuriku, TEL. 0761-51-1450, FAX. 0761-
51-1455, e-mail: tsuji@jaist.ac.jp

研究テーマ: 高温エネルギー材料の熱物
性・電子物性
趣味: テニス