

## Кислородный потенциал уран-цериевого оксида

Н. А. Иванова, В. Г. Баранов

---

Методами ЭДС твердоэлектролитной гальванической ячейки и твердофазного кулонометрического титрования проведено исследование кислородного потенциала в зависимости от температуры и величины нестехиометрии уран-цериевого оксида. Эта зависимость имеет сложный характер и определяется дефектностью структуры нестехиометрического оксида.

---

### Введение

Перспективное направление развития атомной энергетики — использование смешанного уран-плутониевого оксидного топлива  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$  в быстрых реакторах, что требует как можно более точного знания его термодинамических свойств, которые сильно зависят от изменения величины нестехиометрии  $x$  и кислородного потенциала [1, 2]. В связи с этим большое внимание уделяется выявлению основных закономерностей изменения термодинамических свойств легированного диоксида урана в зависимости от температуры и нестехиометрии [3–5]. Однако проведение непосредственных измерений по исследованию термодинамических свойств уран-плутониевого оксидного ядерного топлива является достаточно сложной задачей, поэтому данные по влиянию различных факторов на термодинамические свойства такого топлива немногочисленны. Для получения предварительных результатов по изучению термодинамических свойств уран-плутониевых оксидов  $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$  целесообразно проводить измерения на уран-цериевых оксидах [6, 7], поскольку церий является химическим аналогом плутония, но не относится к радиоактивным и токсичным материалам.

Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, проводимых ранее [8–12], кислородный потенциал сложных легированных оксидов, имеющий большое значение для прогнозирования поведения оксидного ядерного топлива промышленных реакторов при высоких выгораниях, изучен недостаточно. Кроме того, показано [3, 8] несовпадение опытных данных по

изучению термодинамических свойств уран-плутониевого оксидного ядерного топлива, полученных разными группами исследователей. В то же время недостаточный объем теоретических и экспериментальных исследований, а также реакторных испытаний, сдерживает усовершенствование оксидного ядерного топлива для атомной энергетики.

Поэтому, ввиду сложности и трудоемкости работы с уран-плутониевым оксидным топливом для прогнозирования его свойств и поведения, информативным является вне реакторное исследование изменения термодинамических свойств уран-цериевого оксидного ядерного топлива, содержащего 20 масс. %  $CeO_2$  (близкая концентрация плутония характерна для топлива быстрых реакторов). В связи с выше изложенным проведение подобного исследования по изучению термодинамических свойств оксидного ядерного топлива представляется актуальным.

Особенно эффективным для определения кислородного потенциала и величины нестехиометрии  $x$  (или отношения кислород/металл  $O/M = 2 \pm x$ , где  $M = U + Ce$ ) образца  $U_{0,718}Ce_{0,282}O_{2 \pm x}$  в настоящей работе было использование потенциометрического метода измерения ЭДС твердоэлектролитной гальванической ячейки в интервале температур 1123–1323 К с применением электрохимического дозированного изменения содержания кислорода в анализируемом образце путем твердофазного кулонометрического титрования при фиксированной температуре ячейки. Данные методы показали [13–15] свою перспективность, получили широкое распространение и обеспечивают проведение экспериментов без разрушения исследуемых образцов в широком интервале температур.

### Методика эксперимента

Твердоэлектролитная гальваническая ячейка (ТЭГЯ) представляет собой концентрационную относительно электродов ячейку, состоящую из твердого электролита с кислородно-анионной проводимостью, который разделяет два электродных пространства с разными парциальными давлениями кислорода.

При определении кислородного потенциала нестехиометрического оксида методом ЭДС анализируемый образец служит одним из электродов твердоэлектролитной гальванической ячейки. В качестве электрода сравнения используется материал с хорошо известными стабильными значениями кислородного потенциала в рабочем интервале температуры, например, равномолярная смесь Ni – NiO. Ячейку нагревают в вакууме и при достижении необходимой температуры  $T$  после установления равновесия за счет разности кислородных потенциалов анализируемого образца  $\Delta\bar{G}_{O_2}''$  и электрода сравнения  $\Delta\bar{G}_{O_2}'$  происходит перенос кислорода через электролит, в результате чего на потенциометрических выводах возникает ЭДС, величина которой  $E$  определяется уравнением Нернста [14]:

$$E = \frac{t_i}{4F} \cdot (\Delta\bar{G}_{O_2}'' - \Delta\bar{G}_{O_2}'), \quad (1)$$

где  $t_i$  — число переноса ионов,  $F$  — постоянная Фарадея.

Температурную зависимость кислородного потенциала сложных оксидов переменного состава определяли путем измерения ЭДС ТЭГЯ, в которой отсутствует перенос кислорода через газовую фазу от электрода сравнения к исследуемому образцу. Ячейка содержала платиновые потенциометрические выводы, анализируемый образец, твердый электролит  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , выполненный в виде пробирки, заполненной равномолярной смесью Ni – NiO, которая выполняла роль электрода сравнения.

Твердый электролит должен обладать преимущественно ионной проводимостью в рабочем интервале температур, то есть число переноса ионов  $t_i \geq 0,99$ . Поэтому после сборки установки проводили проверку ячейки, в которой воздух и смесь Ni – NiO использовали в качестве электродов с известными значениями кислородного потенциала. По измеренным значениям ЭДС ячейки  $E$  определяли величину ионной проводимости твердого электролита  $t_i$ . В результате тестирования ячейки было показано, что величина  $t_i$  составляет 0,992; это является подтверждением пригодности такой ячейки

для термодинамических исследований и аналитических измерений.

Для электрохимического изменения содержания кислорода в исследованном образце и построения концентрационных зависимостей кислородного потенциала сложного оксида использовался метод твердофазного кулонометрического титрования, который позволяет строго дозированно изменять состав нестехиометрических оксидов за счет пропускания постоянного тока через твердоэлектролитную гальваническую ячейку от внешнего источника.

Количество молей кислорода  $\Delta n_{O_2}$ , введенных в оксид или удаленных из него в ходе кулонометрического титрования, определяли из выражения [14]:

$$\Delta n_{O_2} = \frac{It}{4F}, \quad (2)$$

где  $I$  — сила тока,  $t$  — время титрования (время пропускания тока).

Изменение нестехиометрии  $\Delta x$  при кулонометрическом титровании образца  $U_{0,718}Ce_{0,282}O_{2 \pm x} + \Delta x$  рассчитывали из соотношения [14]:

$$\Delta x = \frac{M}{m} \cdot \frac{It}{2F}, \quad (3)$$

где  $M$  — молекулярная масса оксида;  $m$  — масса образца, которую выбирали как можно меньшей для обеспечения более быстрого достижения равновесных значений ЭДС ТЭГЯ.

Величину кислородного потенциала исследованного образца  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  определяли из уравнения [14]:

$$\Delta\bar{G}_{O_2} = 4EF + \Delta\bar{G}_{O_2}^{ref}, \quad (4)$$

где  $E$  — величина ЭДС ячейки, а  $\Delta\bar{G}_{O_2}^{ref}$  — кислородный потенциал электрода сравнения Ni – NiO, значение которого находили из выражения [14]:

$$\Delta\bar{G}_{O_2}^{ref} = a + bT, \quad (5)$$

где  $a = -476$  кДж/моль,  $b = 0,174$  кДж/(моль·К),  $T$  — температура, К.

Многократное повторение измерений после каждого изменения нестехиометрии образца  $U_{0,718}Ce_{0,282}O_{2 \pm x}$  равновесных значений ЭДС ячейки, в которой проводилось кулонометрическое окисление или восстановление, дает возможность построить концентрационные и температурные зависимости кислородного потенциала  $\Delta\bar{G}_{O_2} = f(O/M, T)$ , по усредненным данным, полученным при нагревах и охлаждениях, которые определялись как при окислении, так и при восстановлении при различных значениях температуры ячейки  $T$ .

### Результаты и их обсуждение

Исследования кислородного потенциала проведены в широком диапазоне температур и при изменении отношения О/М от достехиометрического до застехиометрического. Это позволило получить экспериментальные зависимости и подтвердить воспроизводимость и достоверность результатов.

Концентрационные зависимости кислородного потенциала  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  уран-цериевого смешанного оксида  $U_{0,718}Ce_{0,282}O_{2\pm x}$  в до- и застехиометрических областях имеют более высокие значения, чем кислородный потенциал образцов  $UO_{2+x}$  [16, 17] и  $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2\pm x}$  [3] при тех же значениях О/М (рис. 1).

Поскольку экспериментальные значения кислородного потенциала анализируемых образцов получают в ограниченной области нестехиометрии и температур, то в этой связи важное значение имеет

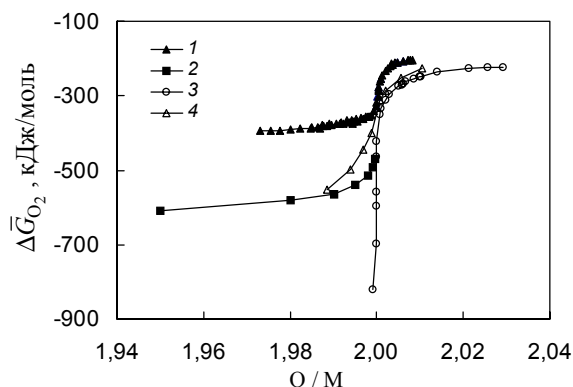


Рис. 1. Зависимости кислородного потенциала  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  от отношения кислород/металл при 1273 К для образцов: 1 –  $U_{0,718}Ce_{0,282}O_{2\pm x}$  (результаты данной работы), 2 –  $U_{0,975}Ce_{0,025}O_{2-x}$  [12], 3 –  $UO_{2+x}$  [16, 17], 4 –  $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2\pm x}$  [3].

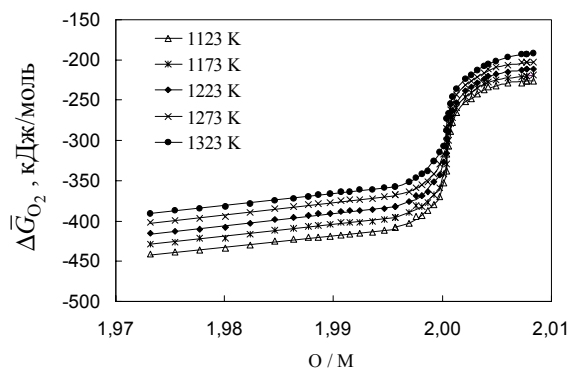


Рис. 2. Зависимости кислородного потенциала  $\Delta\bar{G}_{O_2}$  от отношения кислород/металл для образца  $U_{0,718}Ce_{0,282}O_{2\pm x}$  при температурах от 1123 до 1323 К.

определение зависимости  $\Delta\bar{G}_{O_2} = f(x, T)$  сложного оксида в аналитическом виде. Поэтому в данной работе зависимости кислородного потенциала исследованного образца  $U_{0,718}Ce_{0,282}O_{2\pm x}$  от величины нестехиометрии в диапазоне температур 1123 – 1323 К описаны аналитическими выражениями.

Результаты экспериментальных исследований по определению кислородного потенциала уран-цериевого оксида  $U_{0,718}Ce_{0,282}O_{2\pm x}$ , полученные с использованием метода ЭДС ТЭГЯ, от температуры в интервале значений О/М 1,9732 – 2,0084 представлены на рис.2, где также по аналитическим выражениям построены изотермические концентрационные зависимости кислородного потенциала для данного оксида. На основании экспериментальных данных проведен анализ влияния церия на кислородный потенциал диоксида урана. Присутствие церия в диоксиде урана значительно увеличивает его кислородный потенциал во всей исследованной области нестехиометрии в интервале температур 1123 – 1323 К (рис.1, кривая 1); это согласуется с имеющимися литературными данными для уран-цериевых оксидов в достехиометрической области (рис. 1, кривая 2) для  $U_{0,975}Ce_{0,025}O_{2-x}$  с малой добавкой оксида церия [8 – 10, 12].

Зная кислородный потенциал образца на основе диоксида урана, можно провести расчет парциального давления кислорода над оксидом в широком интервале температур и областях нестехиометрии, используя соотношение [18]:

$$\Delta\bar{G}_{O_2} = RT \cdot \ln \frac{P_{O_2}}{P_0}, \quad (6)$$

где  $P_{O_2}$  — равновесное парциальное давление кислорода над оксидом при температуре  $T$ ,  $P_0$  — стандартное начальное парциальное давление кислорода ( $P_0 = 1$  атм),  $R$  — газовая постоянная.

Зависимость величины нестехиометрии  $x$  от равновесного парциального давления кислорода  $P_{O_2}$  над образцом описывается выражением [14, 19]:

$$x = (O/M) - 2 = K \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{1/n}, \quad (7)$$

где  $K$  — константа, а  $n$  — величина, зависящая от типа доминирующих атомных дефектов. Используя результаты кулонометрического титрования, методом наименьших квадратов подбиралось такое значение

$n$ , при котором зависимость  $\Delta x = K \left\{ \Delta \left( P_{O_2}^{1/n} \right) \right\}$  — прямолинейная, то есть  $K = \text{const}$ . Из наклона

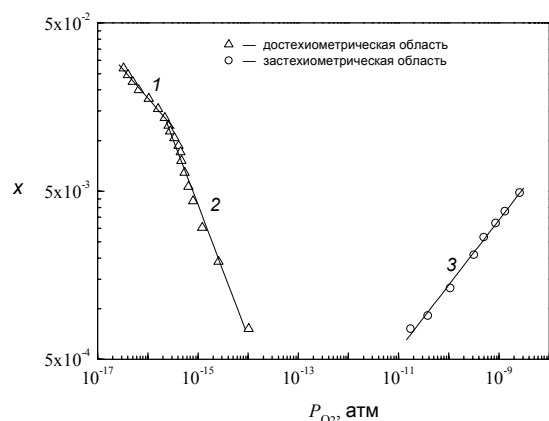


Рис. 3. Зависимости величины нестехиометрии  $x$  от парциального давления кислорода  $P_{O_2}$  над образцом  $U_{0,718}Ce_{0,282}O_{2 \pm x}$  при 1273 К: 1 –  $x = 10^{-7} \cdot P_{O_2}^{-0,35}$ , 2 –  $x = 10^{-14} \cdot P_{O_2}^{-0,7}$ , 3 –  $x = 10 \cdot P_{O_2}^{1/3}$ .

прямой  $\Delta x = K \left\{ \Delta \left( P_{O_2}^{1/n} \right) \right\}$  оценивали величину  $K$ , которая вместе с ранее выбранным значением  $n$  позволяет по уравнению (7) рассчитать величину нестехиометрии для заданного значения парциального давления кислорода  $P_{O_2}$  над образцом [19, 20].

При введении в  $UO_2$  церия зависимость величины нестехиометрии от парциального давления кислорода над исследованным оксидом — сложная, вследствие чего показатель степени  $n$  может быть определен лишь для некоторого интервала О/М от 1,9731 до 1,9992 и от 2,0008 до 2,0049 соответственно для достехиометрической и застехиометрической областей.

На рис.3 в графическом и аналитическом виде представлены зависимости величины нестехиометрии от парциального давления кислорода  $x = f(P_{O_2})$  над уран-цериевым оксидом  $U_{0,718}Ce_{0,282}O_{2 \pm x}$  при  $T = 1273$  К. Видно, что перегиб на этих зависимостях соответствует изменению типа сложного кислородного дефекта в анионной подрешетке в исследованных областях нестехиометрии и температур, состоящего из кислородной вакансии, связанной в единый комплекс с катионами урана и церия.

### Выводы

По результатам экспериментальных данных установлены аналитические выражения кислородного потенциала диоксида урана, легированного 20 масс. % оксида церия в интервале значений О/М от 1,9732 до 2,0084 в диапазоне температур

1123 – 1323 К, которые позволяют вычислить равновесное парциальное давление кислорода над образцом или связать его с особенностями дефектной структуры и определять значения кислородного потенциала уран-цериевого оксида в широких интервалах нестехиометрии.

Показано, что вблизи стехиометрического состава наблюдается сильная зависимость кислородного потенциала от О/М, причем  $\Delta \bar{G}_{O_2}$  изменяется от –370 до –300 кДж/моль в исследованном интервале температур, но с увеличением отклонения отношения О/М от стехиометрического значения в достехиометрической области эта зависимость ослабевает; в застехиометрической области значения кислородного потенциала для каждой температуры измерений при изменении нестехиометрии имеют менее сильную зависимость. В области застехиометрии при величинах  $x$  более 0,005 значения кислородного потенциала оксида  $U_{0,718}Ce_{0,282}O_{2+x}$  практически перестают быть функцией отношения О/М.

### Литература

- Kandan R., Babu R., Nagarajan K., Vasudeva Rao P.R. J. Nucl. Mater., 2004, v. 324, p. 215.
- Masato Kato, Tetsuya Tamura, Kenji Konashi, Shigenori Aono. J. Nucl. Mater., 2005, v. 344, p. 235.
- Vasudeva Rao P.R., Anthonysamy S., Krishnaiah M.V., Chandramouli V. J. Nucl. Mater., 2006, v. 348, p. 329.
- Masayuki Hirota, Ken Kurosaki, Daigo Setoyama, Masato Kato. J. Nucl. Mater., 2005, v. 344, p. 84.
- Masahiko Osaka, Takashi Namekawa, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka - J. Nucl. Mater., 2005, v. 344, p. 230.
- Young-Woo Lee, Si-Hyung Kim, Dong-Joo Kim, Yeon-Ku Kim. J. Nucl. Mater., 2005, v. 344, p. 254.
- Ashish Jain, K. Ananthasivan, S. Anthonysamy, P.R. Vasudeva Rao. J. Nucl. Mater., 2005, v. 345, p. 245.
- Woodly R.E., Adamson M.G. J. Nucl. Mater., 1979, v.82, p. 65.
- Chilton G., Edwards J. In: Thermodynamics. Proc. Symp. 1979. Vienna: IAEA, 1980, v. 1, p. 357.
- Norris D.I., Kay P. J. Nucl. Mater., 1983, v. 116, p. 184.
- Markin T.L., Crouch E.C. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, v. 32, p. 77.
- Woodley R.E. J. Nucl. Mater., 1978, v. 74, p. 290.
- Florence T.M. In: Proc. Symp. on Analytical Methods in the Nuclear Fuel Cycles. Vienna: IAEA, 1971, p. 45.
- Третьяков Ю. Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: МГУ, 1974, с.364.
- Иванова Н.А., Годин Ю.Г., Баранов В.Г. Неорганические материалы, 2003, т. 39, № 7 с. 837.
- Markin T.L., Bones R.J. Report AERE-R 4178, 1962, part 2, p. 13.
- Matsui T., Naito K. J. of the Less-Common Metals, 1986, v. 121, p. 279.

18. Годин Ю.Г. Оксидное топливо в ЯЭУ. М.: МИФИ, 1986, с.88.
19. Tretyakov Yu.D. , Komarov V.F., Prosvirnina N.A., Kutsenok I.B. J. Solid State Chem., 1971, v. 5, p. 157.
20. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975, с. 396.

***Иванова Наталья Анатольевна** — Московский инженерно-физический институт (государственный университет), кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области физического материаловедения.*

***Баранов Виталий Георгиевич** — Московский инженерно-физический институт (государственный университет), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заведующий научно-исследовательским сектором. Специалист в области физики ядерного топлива.*