

Title	二酸化ウランの電気伝導機構に関する研究
Author(s)	飯田, 昌二
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/29870">http://hdl.handle.net/11094/29870</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 25 】

氏名・(本籍)	飯 田 昌 二
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 5 7 6 号
学位授与の日付	昭 和 4 4 年 1 月 2 9 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	二酸化ウランの電気伝導機構に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 犬石 嘉雄 (副査) 教授 山中千代衛 教授 川辺 和夫 教授 佐野 忠雄 教授 中井 順吉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は原子炉核燃料の二酸化ウランの電気的性質につき行われた研究結果を述べたもので、5章よりなっている。

第1章は本論文の概論であり、過去に行われた酸素過剰型二酸化ウラン ( $UO_2+x$ ) に比較し、金属過剰型二酸化ウラン ( $UO_2-x$ ) を取上げた意義、今迄不明確であった電気的性質の取上げるべき問題点をのべている。

第2章は二酸化ウランの電子伝導機構について述べたもので、次の三節よりなる。

第1節では多結晶と単結晶の電気伝導度の比較を行い、粒界の性質を検討した。その結果、多結晶には  $3.6 \times 10^{-2} eV$  程度の低い電位障壁はあるが、電気伝導度に与える影響は小さく、電気伝導度に影響を与えるものは、粒界より試料の O/U 比や不純物である事が見出された。

第2節では電気伝導度の過渡特性と U/O 比の関係及びドリフト易動度の測定を行った。その結果温度  $400^\circ C$  以上では、O/U 比による試料間の電気伝導度の差異は小さくなり、 $400^\circ C$  以下では O/U 比に依存する事が判った。

ドリフト易動度の値は室温で  $0.2 cm^2/volt \cdot sec$  の程度であり、この値は温度上昇と共に増加するのが見出された。

又、金属過剰型二酸化ウランの電流担体として、未結合の過剰ウラン原子が電子を供給しているものと推定された。

第2節は熱起電力を調べた結果をのべている。すなわち  $UO_2+x$  の性質と逆に、温度上昇と共に熱起電力は増加し  $400 \sim 500^\circ C$  以上では一定となり且つ符号は負であった。また、熱起電力は  $-1 \sim -10 mV/^\circ C$  程度の比較的大きい事が判った。之等の結果から電気伝導度の温度変化には、自由電子数の変化より易動度の温度変化の方が大きい影響を与えると推定された。

第3章は直流電流を流し電気分解を行ってイオン伝導のあることを確めたものである。即ち陰極側と陽極側の O/U 比が通電前と変った事、陰極側に金属ウランが析出した事及び、酸素ガスの発生が夫々認められた事、電気伝導度も通電後は陰極側では増加した事を述べている。次にイオンの易動度を析出物量より求め、1000°C に於て酸素イオンの易動度は  $7.8 \times 10^{-6}$  cm/volt · sec, ウラン・イオンの易動度は  $2.9 \times 10^{-6}$  cm/volt · sec で約酸素イオンの 1/3 の値である事が判明した。又、イオンの移動機構として、Schottky 欠陥が存在しているのではないかと推定している。

イオンの輸率は温度と共に増加し、温度上昇と共にイオン伝導の割合が増加する事が確められた。

第4章は二酸化ウランのエネルギー準位についてのべたもので、2節よりなる。

第1節では二酸化ウランの光電導の結果より、伝導帯底より下方に 2.2 eV 及び 5 eV に特有な準位のある事が見出されたことを述べている。

第2節では各種のエネルギー準位の測定結果を比較し二酸化ウランに特有な準位を求めた。その結果 O/U 比に依存しない準位が伝導帯下 5.2 及び 1.2 eV 付近に夫々見出された。又 O/U 比が2より減少するに従い、1 eV 以下の浅い準位の数は増加する事が判った。

次に O/U 比に依存しない二酸化ウランのエネルギー準位はウランの電子状態より検討し、(6 s) (6 p) が充満帯に、(6 d) (6 f) が伝導帯になり、この間が準位として観測されるのではないかと推定された。

第5章は第1章より第4章迄の結果を整理し金属過剰型二酸化ウランの電氣的性質を概観した。

本研究で明らかにされた二酸化ウランの諸性質は、原子炉工学の材料問題の諸検討に必要な基礎資料として活用されるものである。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は原子炉材料として重要な二酸化ウランの電氣的性質をとくに金属過剰型の試料について基礎的に詳しくしらべ、その結果に物性論的考察を加えたもので、幾多の新知見を得ている。たとえば二酸化ウランの結晶粒界の電気伝導に及ぼす影響を明らかにし、その電気伝導の温度特性が O/U 比によらない高温部分 (>400°C) と O/U 比に敏感な低温部分に分れることを見出している。また、Shockley-Haynes 法を用いて電子のドリフト移動度を実測しその値が温度と共に上昇することから Hopping Polaron 模型を提出し、過剰ウランがドナーになることを明らかにしている。さらに電気分解を行い発生ガス分析などから高温でのイオン移動度、輸率を求め酸素イオンが動きやすいことを見出している。さらに光電導、熱グロー電流などの実験から二酸化ウラン中の不純物準位を解明している。

さらに金属過剰型二酸化ウランの熱起電力をはじめて測定し電流担体が電子であることを明らかにすると共にそれがこれまで測定された金属不足型のものとはかなり異ったふるまいを示すこと、400°C 位までは温度と共に熱起電力が増大することを明らかにしている。

上述の結果は単に電気物性工学的に興味があるのみならず、原子炉中の二酸化ウランの熱起力の直

接発電への応用や、それによる物質移動など原子力・電気工学の分野で実用上重要な知見をあたえるものである。

したがって本論文は博士論文として価値あるものと認める。