

新型钍基类 MOX 燃料的制备和第一性原理研究

赵石^{1,2}, 魏强林^{1,2,3,*}, 刘义保^{1,2}, 刘豪杰², 李凯旋²

(1. 东华理工大学核技术应用教育部工程研究中心, 江西南昌 330013; 2. 东华理工大学核科学与工程学院, 江西南昌 330013;
3. 东华理工大学江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西南昌 330013)

摘要: 为研究钍基类 MOX (Th-MOX) 燃料 $\text{Th}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$ 的结构及性质, 以性质相近的 Ce 原子替代 Pu 原子, 采用溶胶-凝胶法在不同烧结温度下制备了 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$), 利用 XRD、SEM 和拉曼光谱仪对其形貌和结构进行了表征, 同时采用基于密度泛函理论的第一性原理计算软件 VASP 计算了 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的晶格常数和电子态密度。实验结果表明: 制备得到的 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 在致密性和颗粒均匀性方面表现出良好的性能。随烧结温度的升高, 密度先增大后减小 (最高达到理论密度的 98.4%), 晶界迁移使晶粒尺寸增大。混合氧化物在形成的过程中晶格中产生了氧缺位, 随着体系中 Th 含量的增加, 晶粒尺寸减小、能量带隙增大、导带宽度减小, Th 原子的局域态密度增大, Ce 原子的局域态密度减小, 原子半径的差异导致晶格常数、Th—O 键和 Ce—O 键的平均键长增大, $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 晶格常数的计算值与实验值吻合良好。

关键词: 钍基类 MOX 燃料; 溶胶-凝胶法; 第一性原理; 态密度

中图分类号: TL272

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2024)10-2189-09

doi: 10.7538/yzk.2023.youxian.0757

Preparation and First-principles Study of New Thorium-based MOX Fuel

ZHAO Shi^{1,2}, WEI Qianglin^{1,2,3,*}, LIU Yibao^{1,2}, LIU Haojie², LI Kaixuan²

(1. Engineering Research Center of Nuclear Technology Application, Ministry of Education, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2. School of Nuclear Science and Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 3. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: The development of thorium-based nuclear fuel is of significance for the long-term sustainable development of nuclear power. Among these, $\text{Th}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$ stands as a highly promising nuclear fuel with proven applications in various reactor types. This study aims to explore the structural and qualitative characteristics of thorium-based mixed oxide (Th-MOX) fuel $\text{Th}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$. With the substitution of Ce for Pu, the sol-gel method was employed to synthesize $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) at varying sintering temperatures (800, 1 000, 1 200, 1 400, 1 600 °C). The morphology and structure of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and Raman spectrometer. The lattice constant and electronic density of state (DOS) of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ were calculated using the first-principles calculation software VASP based on density

收稿日期: 2023-10-25; 修回日期: 2023-12-22

基金项目: 核技术应用教育部工程研究中心开放基金(HJSJYB2021-9); 东华理工大学博士启动基金(DHBK2021005); 江西省质谱科学与仪器重点实验室开放基金(JXMS202111)

* 通信作者: 魏强林

functional theory. The experimental findings demonstrate that the prepared $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ material exhibits excellent properties in terms of density and particle uniformity. With the increase in sintering temperature, the results of density testing indicate that the material's density exhibits a trend of initially increasing and then decreasing, ultimately reaching a maximum of 98.4% of the theoretical density. This phenomenon occurs due to as the sintering temperature increases, the diffusion process induces the migration of grain boundaries, enlarging the contact area between grains and reducing the presence of pores, thereby increasing the material density. However, further elevating the sintering temperature results in the formation of a liquid phase on the material surface, impeding the migration of grain boundaries. This leads to an expansion of gaps between particles, an increase in the number of pores, and ultimately a reduction in density. The XRD analysis reveals that variations in sintering temperature have a negligible effect on the lattice constant of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$. Nevertheless, the grain size demonstrates a trend of initial enlargement followed by reduction as the sintering temperature increases, indicative of a migration-driven process. SEM images reveal a uniformly dense structure in samples sintered at 1400 °C. In comparison to CeO_2 and ThO_2 , the Raman spectrum of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$) reveals an additional, relatively weaker peak at around 582 cm^{-1} , suggesting the occurrence of oxygen vacancies within the lattice during the formation process of the mixed oxide. In addition, as the Th content increases in the mixed oxide, there is a reduction in grain size, an expansion of the bandgap, and a narrowing of the conduction band width, the differences in atomic radii contribute to an increase in the average bond length of the lattice constant, Th—O bond and Ce—O bond. The lattice constant of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$, as determined through VASP calculations, closely match experimental value and follow Vegard's law. The local DOS (LDOS) of Th and Ce atoms increases with the increase of the element content. Near 2.2 eV, the LDOS of Th atom is very low but Ce atom is very large due to the contribution of Ce 4f state electrons. This study offers a practical approach for the preparation of Th-MOX fuels.

Key words: Th-MOX fuel; sol-gel method; first-principles; density of state

核能作为清洁能源,对实现我国双碳目标、优化能源结构有重要意义。在核电产业快速发展的同时,对铀资源的消耗也逐年加快,开发新型钍基燃料是确保核电长期稳定可持续发展的重要途径。与铀基燃料相比,钍基燃料具有许多优势:丰度更高、燃耗更高、储量更大、更少的裂变产物生成以及优越的中子和热物理性质^[1-2],地壳中钍元素的平均含量约为 0.002%,是铀元素平均含量的 3 倍。1973 年德国首先将钍钷混合氧化物燃料(Th-Pu MOX)用于试验沸水堆中^[3]。之后, Th-Pu MOX 在压水堆^[4]、CANDU 堆^[5]、重水堆^[6]中的应用也得到研究。然而,由于 Pu 具有极高放射性和毒性,实验中常以性质相似的 Ce 原子取代 Pu 原子进行研究^[7-8]。赵雷洪等^[9]采用柠檬酸法制备了 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 固溶体,并对固溶体的结构和还原性进行了研究。Mathews 等^[10]研究得出在 293~

1123 K 温度范围内 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的线性热膨胀系数随其中 Ce 含量的增加而增大。Cetinkaya 等^[11]采用热膨胀法研究了 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ($x=0.05, 0.25, 0.50$) 的烧结动力学、扩散机理和活化能。理论方面,Sevik 等^[12]使用基于第一性原理的平面波赝势法(PAW)研究了 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ($x=0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 0.875$) 的弹性和晶格动力学性质。Xiao 等^[13]基于第一性原理计算了 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的热力学性质。

相较于高温固相法、草酸沉淀法等粉体制备方法,以 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 为原料的溶胶-凝胶(sol-gel)法制备 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的实验条件更易实现,制备产物有良好的物化性质和均匀性^[14],有助于对 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的性质进行研究。同时,由于高放射性和毒性等限制,基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法的 VASP(Vienna Ab initio Simulation Package)可以突破实验条件限制,

结合实验开展模拟理论研究, 探索宏观物理性质和物质微观结构之间的关系。因此, 本文以实验与理论相结合的方法, 制备以 Ce 原子取代 Pu 原子的新型钍基类 MOX (Th-MOX) 燃料, 研究烧结温度对 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 晶体结构的影响, 并进一步探究其微观结构。

1 实验

1.1 材料与仪器

以 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, 郑州艾克姆化工有限公司) 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (AR 级, Adamas) 为原料, 以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (GR 级, 上海泰坦科技股份有限公司) 作为 pH 调节试剂。采用 X 射线衍射仪 (XRD, 德国布鲁克 D8-A25 型)、扫描电子显微镜 (SEM, 捷克 FEI NNS-450 型) 和拉曼光谱仪 (日本 HORIBA Scientific LabRAM HR Evolution) 等设备进行表征。

1.2 制备方法

本文采用的溶胶-凝胶法制备 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 钍基类 MOX 燃料的工艺流程如图 1 所示, 制备系统示意图如图 2 所示。根据目标产物 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) 称取一定摩尔比的 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, 加水溶解, 此时溶液的 $\text{pH} \approx 0.1 \sim 0.4$ 。将溶液置于集热式磁力搅拌器上, $85\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下持续搅拌加热, 反应过程中使用蠕动泵抽出溶液, 经冷凝管冷却至室温后通过酸度计

监测溶液的 pH 值, 缓慢滴加 8 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 控制溶液 $\text{pH} \approx 2.5 \sim 3.0$ 。待反应充分, 使用蠕动泵将溶液转移至 8 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中陈化 40 h , 陈化完成后使用 1% 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 洗涤。将洗涤后的凝胶球于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥 72 h , 研磨并使用压片机 (700 MPa) 压制成直径为 12 mm 的圆片。最后, 采用两段式烧结方案, 控制升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 先升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h 后继续升温至目标温度 ($800, 1\ 000, 1\ 200, 1\ 400, 1\ 600\text{ }^\circ\text{C}$) 并保温 5 h 。

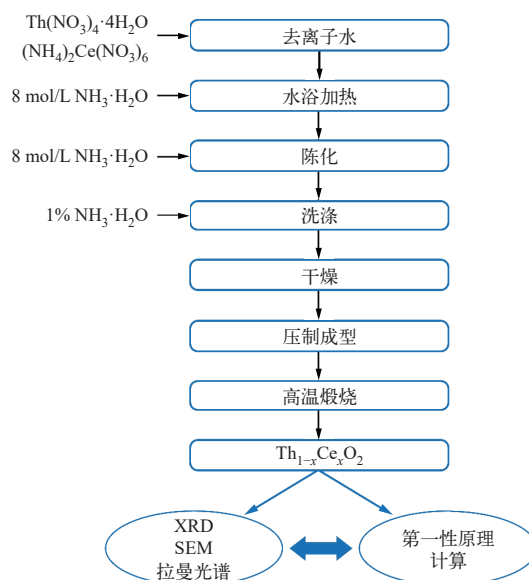


图 1 溶胶-凝胶法制备 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 工艺流程图
Fig. 1 Process flowsheet for preparation of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ by sol-gel method

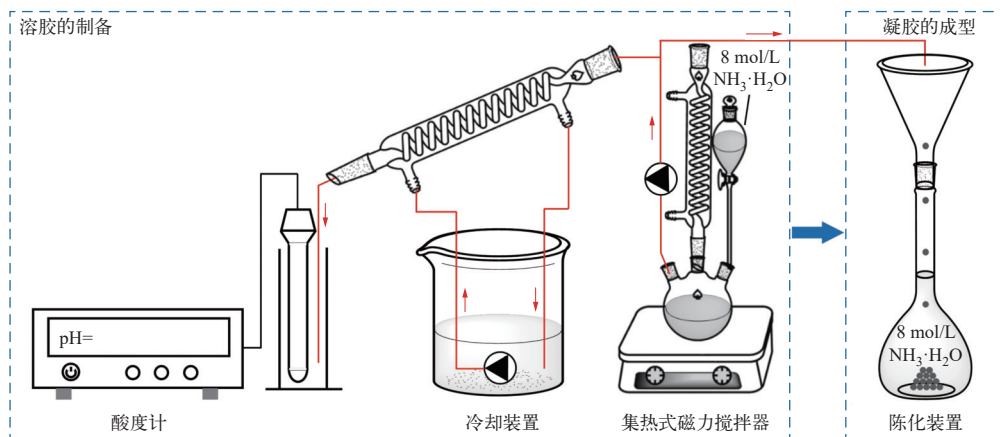


图 2 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 制备系统示意图
Fig. 2 Schematic diagram of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ preparation system

1.3 第一性原理计算

首先, 在 ThO_2 单胞基础上扩胞建立 $2 \times 1 \times 1$

ThO_2 超胞模型。考虑 Ce 原子所有可能存在的替换位置, 采取定位取代的方式, 建立一系列不同

Ce 浓度的 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) 结构模型。基于能量最低原理, 确定了 3 种 Ce 浓度 Th-MOX 的稳态结构, 特定 Ce 浓度体系总能量最低的结构模型如图 3 所示, 进而计算了 Th-MOX 的结构参数和电子性质。

$\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 结构优化采用缀加平面波方法描述电子和离子间相互作用, 电子间交换关联作用采用 Perdew 等^[15]、Blöchl^[16] 开发的 GGA 赝势进行描述, 截断能为 520 eV。布里渊区采用分割基

矢法, 所有计算均考虑了自旋极化, 积分路径为 Gaussian。优化 2 倍单胞时 K 点网格为 $9 \times 5 \times 9$ 。收敛标准设为原子间作用力小于 $0.02 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$, 自洽场近似法 (SCF) 收敛精度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ 。以 Th 的 $6s^2 7s^2 6p^6 6d^1 5f^1$ 、Ce 的 $5s^2 6s^2 5p^6 5d^1 4f^1$ 和 O 的 $2s^2 2p^4$ 电子作为价电子, Th 5f 和 Ce 4f 态电子间强的在位排斥能使用 LDA+U 和 GGA+U 公式化形式, 对于 Th 5f 和 Ce 4f 态电子, 有效库仑相关作用能 $U_{\text{eff}}(U-J)$ 分别设置为 4 eV 和 5 eV。

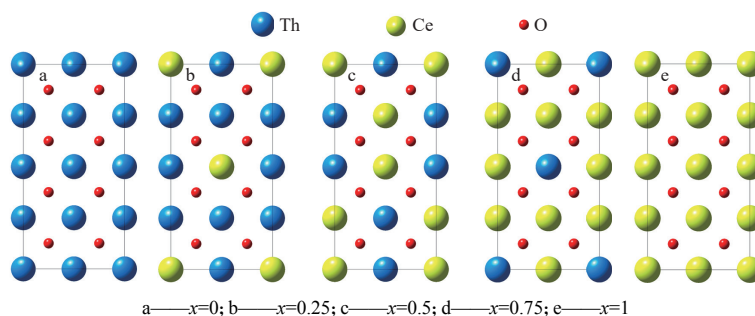


图 3 体系总能量最低时 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的结构模型图

Fig. 3 Structure model diagram of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ at the lowest total energy of system

2 结果与讨论

2.1 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 制备与表征

2.1.1 密度 经 800、1 000、1 200、1 400、1 600 °C 烧结后的 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) 如图 4 所示。可以观察到烧结后的 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 体积明显减小, 不同温度烧结后的 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 颜色存在显著差异。

采用阿基米德排水法测得 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的密度, 其随烧结温度的变化如图 5 所示, 理论密度 (TD)

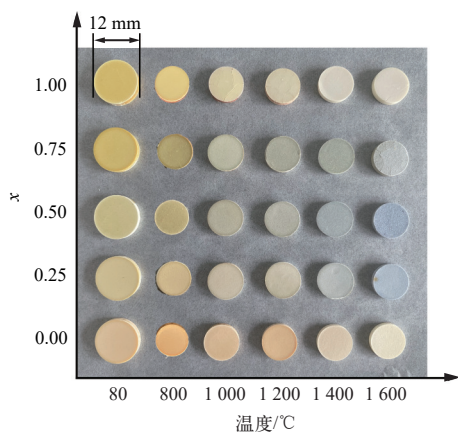


图 4 不同温度烧结后的 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$

Fig. 4 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ sintered at different temperatures

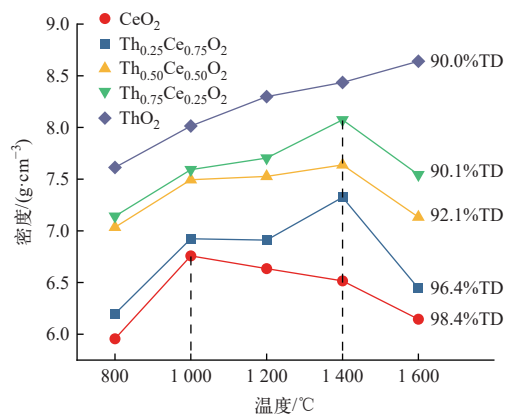


图 5 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 密度随烧结温度的变化

Fig. 5 Density change of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ with sintering temperature

根据 VASP 软件计算得到的晶格常数求得。CeO₂ 的密度随烧结温度的升高先增大后减小, 在 1 000 °C 时达到最大值 (6.76 g/cm^3 , 98.4%TD)。Th_{0.25}Ce_{0.75}O₂、Th_{0.50}Ce_{0.50}O₂ 和 Th_{0.75}Ce_{0.25}O₂ 的密度同样随烧结温度的升高先增大后减小, 在 1 400 °C 时达到最大值, 分别为 7.32 、 7.64 和 8.07 g/cm^3 。ThO₂ 的密度始终随烧结温度的升高而增大, 1 600 °C 烧结时密度达到 8.64 g/cm^3 (90.0%TD)。

2.1.2 XRD 分析 对 5 种温度 (800、1 000、

1 200、1 400、1 600 °C)下烧结的 Th-MOX 进行 XRD 表征,结果如图 6 所示。未经高温烧结(80 °C 干燥后)几乎观察不到衍射峰,表明此时 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 处于非晶态。经高温烧结后 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 表现出晶体特征,X 射线衍射谱中出现明显的衍射峰,与标准谱匹配良好。 CeO_2 衍射峰强度随烧结温度的升高而增大,当烧结温度达到 1 400 °C 时衍射峰强度开始减小,如图 6a 所示。 $\text{Th}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$ 、 $\text{Th}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{O}_2$ 和 ThO_2 衍射峰强度均随烧结温度的升高而增大,当烧结温度达到 1 600 °C 时衍射峰强度减小,如图 6b、c、e 所示。 $\text{Th}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2$ 衍射峰强度随烧结温度的升高而增大,如图 6d 所示。根据 Debye-Scherrer 公式^[17],衍射峰强度的增大

是 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 结晶度和晶粒尺寸升高的结果,而衍射峰强度减小表明晶粒尺寸减小。1 400 °C 烧结后 Th-MOX 的 X 射线衍射谱如图 6f 所示。随着体系中 Th 含量的提高峰位向小角度方向移动,表明晶格常数逐渐增大,这是因为 Th 原子半径(5.60 Å)^[18] 大于 Ce 原子半径(5.41 Å)^[12]。

对 X 射线衍射谱分析得到不同烧结温度时 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的晶格常数,并由 Debye-Scherrer 公式^[17] 得到晶粒尺寸,结果如表 1 所列。 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 为面心立方晶型,晶格常数随 Th 含量的增加而增大,烧结温度对晶格常数的影响很小。 CeO_2 晶粒尺寸随烧结温度的升高而增大,在 1 600 °C 时减小, $\text{Th}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$ 、 $\text{Th}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{O}_2$ 、 $\text{Th}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2$ 和

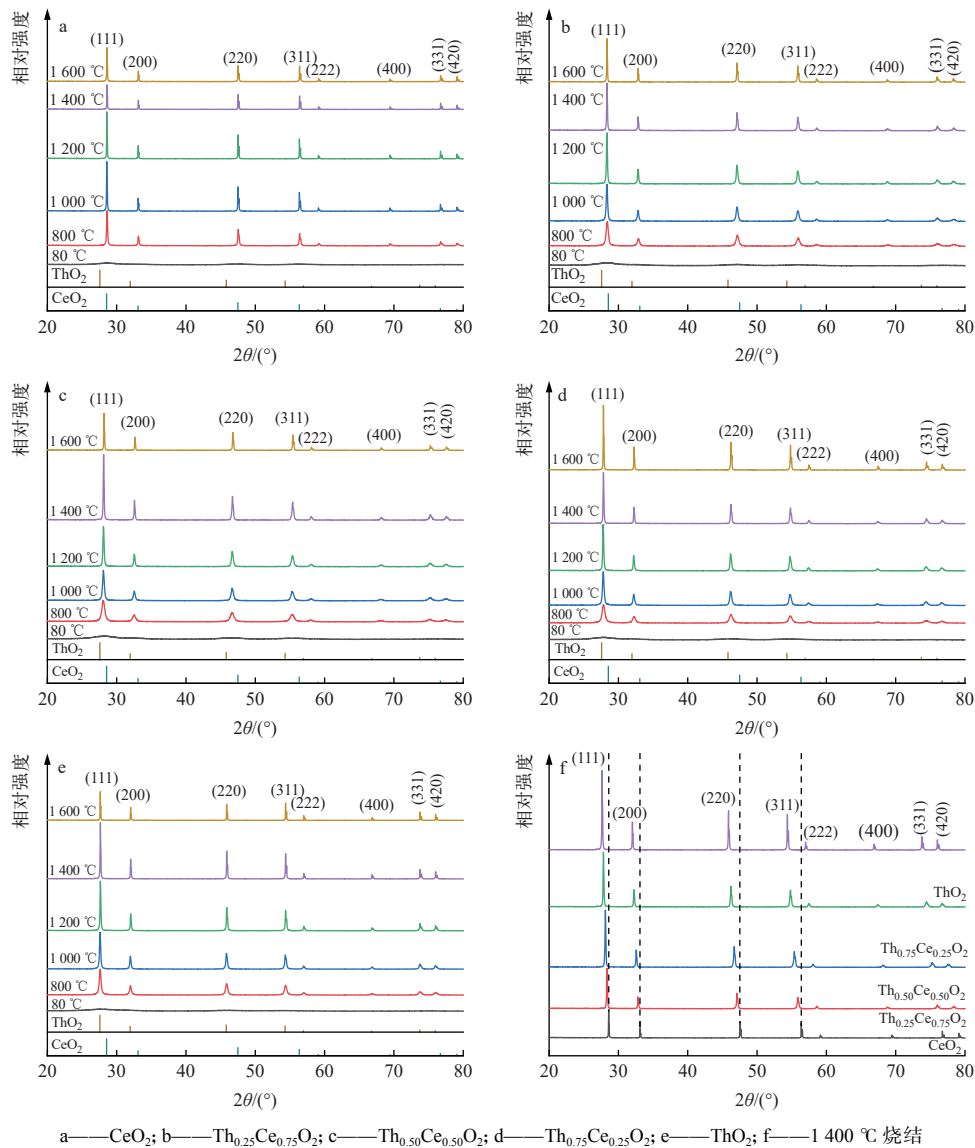


图 6 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的 X 射线衍射谱
Fig. 6 XRD spectra of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$

表 1 不同烧结温度时 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的晶格常数和晶粒尺寸
Table 1 Lattice constant and grain size of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ at different sintering temperatures

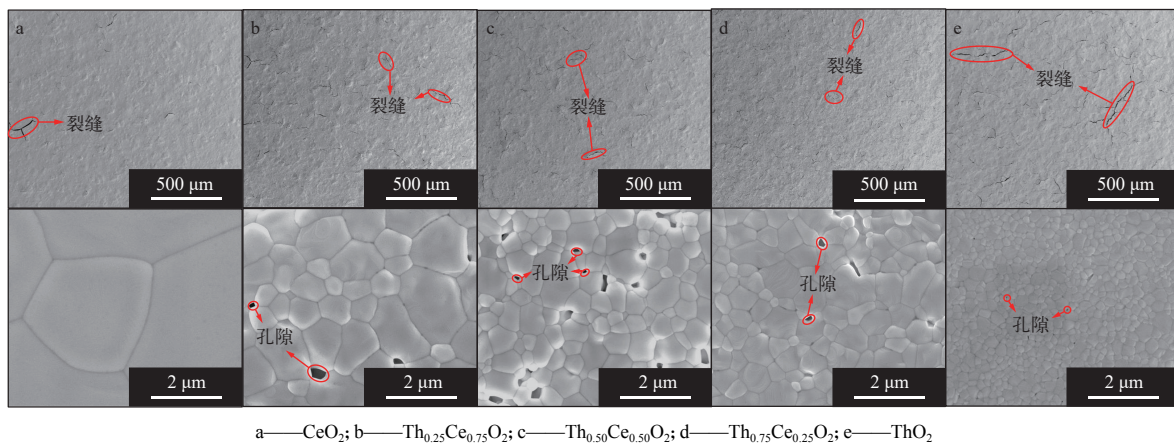
材料	晶格常数/Å					晶粒尺寸/Å				
	800 °C	1 000 °C	1 200 °C	1 400 °C	1 600 °C	800 °C	1 000 °C	1 200 °C	1 400 °C	1 600 °C
CeO_2	5.406 5	5.409 2	5.409 4	5.408 1	5.407 9	337	739	1 246	1 302	864
$\text{Th}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$	5.448 4	5.453 6	5.453 9	5.452 3	5.452 9	172	237	292	354	402
$\text{Th}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{O}_2$	5.506 2	5.503 7	5.501 6	5.497 2	5.494 0	143	224	299	347	414
$\text{Th}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2$	5.553 9	5.558 3	5.558 1	5.551 4	5.549 0	134	192	252	327	403
ThO_2	5.595 2	5.596 2	5.591 5	5.591 8	5.593 4	163	206	264	307	412

ThO_2 的晶粒尺寸始终随烧结温度的升高而增大。当烧结温度升高, 由于扩散作用使晶界迁移, 晶粒间接触面积增大, 气孔减少, 晶粒长大; 当烧结温度过高时, 材料表面产生的液相阻滞了晶界的迁移, 导致颗粒间的间隙增加, 气孔增多^[19]。气孔减少, 样品的致密性提高, 反之样品的致密性降低, 这是导致样品密度随烧结温度升高先增大后减小的原因。

2.1.3 SEM 表征 1 400 °C 烧结后 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的 SEM 表征如图 7 所示。干燥后的凝胶球经压片烧结后致密均匀, 表面存在少许裂纹和孔隙。烧结过程中产生的烧结颈、晶界清晰可见, 晶粒尺寸

随 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 中 Th 含量的增大而减小。

2.1.4 拉曼光谱分析 1 400 °C 烧结后 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的拉曼光谱如图 8 所示。 CeO_2 在 467 cm^{-1} 处有 1 个 Ce—O—Ce 对称伸缩振动的 F_{2g} 模式拉曼活性很强的峰, ThO_2 在 469 cm^{-1} 处有 1 个 F_{2g} 模式拉曼活性很强的峰。 $\text{Th}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$ 、 $\text{Th}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{O}_2$ 和 $\text{Th}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2$ 除在 465 cm^{-1} 附近出现 F_{2g} 模式拉曼活性峰, 在 591 、 582 和 574 cm^{-1} 还存在 1 个强度较低的拉曼峰, 具有红外活性的 F_{1u} 纵向光学 (ILO) 模式, 可能是由于缺陷的存在导致选择定则失效^[20-21], 此缺陷是 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 固溶体形成过程中晶格中产生的氧缺位^[9]。



a— CeO_2 ; b— $\text{Th}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$; c— $\text{Th}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{O}_2$; d— $\text{Th}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2$; e— ThO_2

图 7 1 400 °C 烧结后 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的 SEM 图像

Fig. 7 SEM image of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ sintered at 1 400 °C

2.2 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 第一性原理计算

2.2.1 结构参数和体系稳定性 使用 GGA+U 方法计算了 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的晶格常数, 并与实验值比较, 结果如表 2 所列。本文以 1 400 °C 烧结制备的 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的晶格常数与 Shvareva 等^[22] 在 1 500 °C 烧结得到的测量值吻合很好, 计算值与本文实验

值基本一致, 遵循 Vegard 定律。根据计算值与实验值的相对误差, 使用 GGA+U 方法计算出的 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的晶格常数略高于实验值(最大约为 1.73%), 这是由于 GGA 交换关联势会高估晶格常数。表 3 列出了 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的 Th—O 和 Ce—O 平均键长, 可以看到, 随着 Th 原子占比的增大,

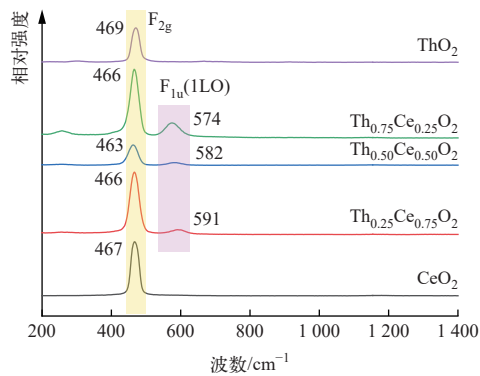


图 8 1400 °C 烧结后 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的拉曼光谱

Fig. 8 Raman spectra of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ sintered at 1400 °C

表 2 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 晶格常数的计算值与实验值

Table 2 Calculated and experimental values of lattice constant of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$

材料	晶格常数/Å			相对误差/%
	计算值	实验值	参考实验值 ^[22]	
CeO_2	5.501 4	5.408 1	5.411 0	1.73
$\text{Th}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$	5.545 0	5.452 3		1.70
$\text{Th}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{O}_2$	5.590 0	5.497 2	5.505 0	1.69
$\text{Th}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2$	5.632 0	5.551 4		1.45
ThO_2	5.674 8	5.591 8	5.598 0	1.48

表 3 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 的 Th—O 和 Ce—O 平均键长

Table 3 Th—O and Ce—O average bond length of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$

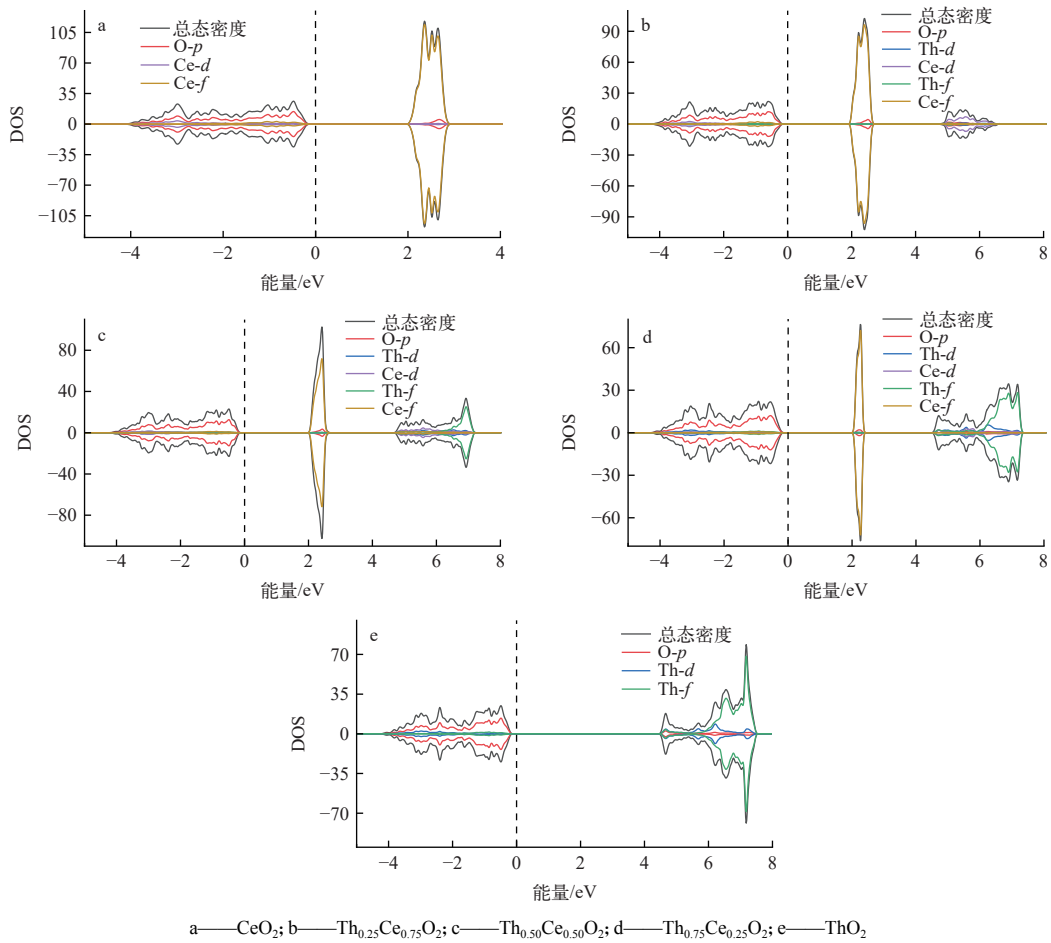
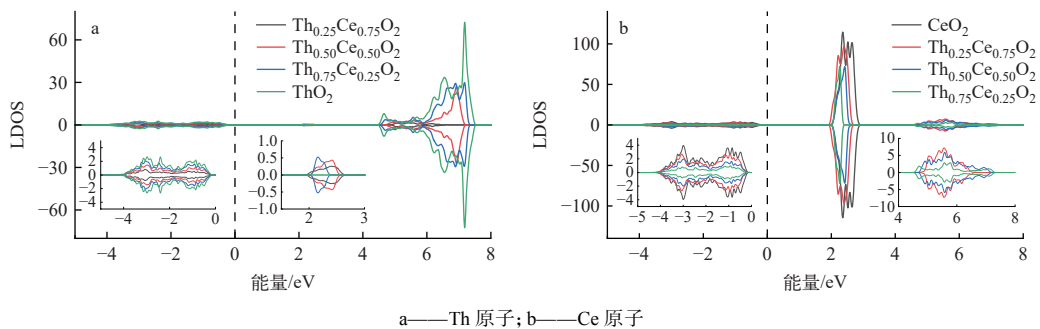
键型	平均键长/Å				
	CeO_2	$\text{Th}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$	$\text{Th}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{O}_2$	$\text{Th}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2$	ThO_2
Th—O	2.427	2.438	2.447	2.457	
Ce—O	2.382	2.392	2.403	2.414	

Th—O 和 Ce—O 的平均键长逐渐增大。

2.2.2 态密度 电子的态密度(DOS)能够反映体系内电子的能量分布及电子性质, CeO_2 、 $\text{Th}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$ 、 $\text{Th}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{O}_2$ 、 $\text{Th}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2$ 和 ThO_2 各个原子的 DOS 和分波态密度(PDOS)如图 9 所示。 CeO_2 的电子 DOS 如图 9a 所示, 费米能级处(如虚线所示)DOS 为零。 $\text{Ce } 5d$ 与 $\text{O } 2p$ 态电子在 -3 eV 附近出现多个杂化峰, $\text{Ce } 4f$ 态电子 DOS 主要集中在 $2\sim 3 \text{ eV}$ 之间, $\text{Ce } 4f$ 与 $\text{O } 2p$ 态电子在 2.5 eV 杂化。如图 9b 所示, $\text{Th}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$ 的

$\text{Th } 6d$ 态电子 DOS 主要集中分布在 -3 eV 和 5.5 eV 附近, 在 -3 eV 和 5.5 eV 附近与 $\text{Ce } 5d$ 和 $\text{O } 2p$ 态电子杂化, $\text{Th } 5f$ 态电子也主要在 5.1 eV 附近分布, 导致导带顶向高能量处移动, 且与 $\text{Ce } 5d$ 和 $\text{O } 2p$ 态电子杂化。如图 9c 所示, $\text{Th}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{O}_2$ 的 $\text{Th } 6d$ 态电子 DOS 主要集中在 7 eV 附近, 导带能量最高处向高能量处移动; $\text{Ce } 4f$ 态电子在 2.2 eV 附近的 PDOS 宽度变宽, $\text{O } 2p$ 与 $\text{Ce } 4f$ 态电子的杂化增强。如图 9d 所示, $\text{Th}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_2$ 的 $\text{O } 2p$ 态电子 DOS 主要集中在 $-4\sim 0 \text{ eV}$ 、 $4.5 \text{ eV}\sim 7.3 \text{ eV}$ 和 2.4 eV 附近处。在 -3 eV 附近, 出现 $\text{Ce } 5d$ 、 $\text{Th } 6d$ 和 $\text{O } 2p$ 态电子的杂化峰, 该处主要为 $\text{Th } 6d$ 和 $\text{O } 2p$ 态电子贡献; 在 -1 eV 附近, 出现 $\text{Ce } 4f$ 、 $\text{Th } 5f$ 与 $\text{O } 2p$ 态电子的杂化峰, 该处 $\text{Th } 5f$ 态电子 DOS 高于 $\text{Ce } 4f$ 态电子 DOS; 在 5.6 eV 附近, 出现 $\text{Ce } 5d$ 、 $\text{Th } 5f$ 和 $\text{Th } 6d$ 的杂化峰, 该处 $\text{Th } 6d$ 态电子 DOS 与 $\text{Ce } 5d$ 态电子 DOS 相当; $\text{Ce } 4f$ 态电子 DOS 主要集中在 2.2 eV 附近并与部分 $\text{O } 2p$ 态电子杂化, 且由于 $\text{Ce } 4f$ 态电子在 2.2 eV 附近占据, 导致 ThO_2 与 CeO_2 混合后的混合氧化物带隙相对于纯 ThO_2 急剧缩短。如图 9e 所示, ThO_2 费米能级处于 DOS 为零的区间, 计算出的能量带隙为 4.6 eV , 与 Ghosh 等^[1]的理论值 4.72 eV 基本吻合, 但比实验值 5.75 eV 要小^[23], 因为 GGA+U 交换关联势会低估能量带隙。费米能级以下(价带)的 DOS 主要来自 $\text{O } 2p$ 和 $\text{Th } 6d$ 态电子的杂化贡献, $\text{Th } 5f$ 态电子只在靠近费米能级处有微小的贡献。费米能级以上(导带)的 DOS 主要由 $\text{Th } 5f$ 态电子和部分 $\text{O } 2p$ 、 $\text{Th } 6d$ 态电子所贡献, $\text{Th } 5f$ 态电子贡献最主要在 $6\sim 7.5 \text{ eV}$ 之间, 然而 $\text{Th } 6d$ 态电子对导带的贡献主要在 $4.5\sim 7.5 \text{ eV}$ 之间, 相比之下, $\text{O } 2p$ 态电子在整个价带都有贡献。

图 10 所示为 $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ 中 Th 原子和 Ce 原子的局域态密度(LDOS)。如图 10a 所示, 在价带能量区间内, Th 原子的 LDOS 随 Th 含量的升高而增大; 在 2.2 eV 附近, Th 原子的 LDOS 很小; 在 $4\sim 8 \text{ eV}$ 能量区间内, Th 原子的 LDOS 同样随 Th 比例的升高而增大。如图 10b 所示, 在价带能量区间内, Ce 原子的 LDOS 同样随 Ce 含量的升高而增大, 相较于 Th 原子, Ce 原子在 2.2 eV 附近的 LDOS 很大, 这是由于 $\text{Ce } 4f$ 态电子的贡献; $4\sim 8 \text{ eV}$ 能量区间内, Ce 原子的 LDOS 很小。

图9 GGA+U计算的Th_{1-x}Ce_xO₂的DOS和PDOSFig. 9 DOS and PDOS of Th_{1-x}Ce_xO₂ calculated by GGA+U图10 Th_{1-x}Ce_xO₂中Th原子和Ce原子的LDOSFig. 10 LDOS of Th and Ce in Th_{1-x}Ce_xO₂

3 结论

本文以Ce原子取代Pu原子,采用溶胶-凝胶法制备钍基类MOX燃料Th_{1-x}Ce_xO₂,通过XRD研究了烧结温度对Th_{1-x}Ce_xO晶体结构的影响,并对1400℃烧结后的Th_{1-x}Ce_xO进行SEM和拉曼光谱表征,同时根据基于DFT的第一性原理计算了Th_{1-x}Ce_xO的晶格常数和DOS。采用溶胶-凝胶法

制备高温烧结的Th_{1-x}Ce_xO(x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1)凝胶球体积减小,不同Th、Ce含量在不同烧结温度下呈现颜色差异。烧结温度对密度和晶粒尺寸具有显著影响,但对晶格常数的影响很小,选择合适的烧结温度是制备Th-MOX燃料的关键因素。结果表明1400℃烧结得到的Th_{1-x}Ce_xO致密性、均匀性、晶界清晰度最佳。第一性原理计算结果

与实验结果吻合较好,晶格常数的变化遵循 Vegard 定律, Th—O、Ce—O 键长和能量带隙随体系中 Th 含量的增加而增大,导带顶向高能处移动,Ce 4f 态电子 DOS 在 2.2 eV 附近处逐渐展宽。在价带和高能(4~8 eV)区间,Th 原子和 Ce 原子的 LDOS 随该原子含量的升高而增大;在 2.2 eV 附近,Th 原子的 LDOS 很小,Ce 原子由于 Ce 4f 态电子的贡献,LDOS 很大。

参考文献:

- [1] GHOSH P S, ARYA A. Structural, thermodynamic, electronic and elastic properties of $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ and $\text{Th}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$ mixed oxides[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2020, 22(11): 6406-6417.
- [2] CAO J, COHEN A, HANSEN J, et al. China-U. S. cooperation to advance nuclear power[J]. *Science*, 2016, 353(6299): 547-548.
- [3] 周邦新. 核反应堆材料[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2021: 240.
- [4] ALHAJ M Y, BADAWI A, ABOU-GABAL H H, et al. Partial loading of thorium-plutonium fuel in a pressurized water reactor[J]. *Nuclear Technology*, 2016, 194(3): 314-323.
- [5] MOHAMED N M A, BADAWI A. Use of thorium-plutonium MOX in the inner pins of CANDU fuel bundles[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2016, 91: 49-55.
- [6] MARSHALKIN V E, POVYSHEV V M. Utilization of non-weapons-grade plutonium and highly enriched uranium with breeding of the ^{233}U isotope in the VVER reactors using thorium and heavy water[J]. *Physics of Atomic Nuclei*, 2015, 78(11): 1287-1300.
- [7] KIM H S, JOUNG C Y, LEE B H, et al. Applicability of CeO_2 as a surrogate for PuO_2 in a MOX fuel development[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 378(1): 98-104.
- [8] KANCHANA V, VAITHEESWARAN G, SVANE A, et al. First-principles study of elastic properties of CeO_2 , ThO_2 and PoO_2 [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, 18(42): 9615-9624.
- [9] 赵雷洪, 刘广宇, 罗孟飞, 等. $\text{Ce}_x\text{Th}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体的制备和表征[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(2): 288-291.
ZHAO Leihong, LIU Guangyu, LUO Mengfei, et al. Preparation and characterization of $\text{Ce}_x\text{Th}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2004, 22(2): 288-291(in Chinese).
- [10] MATHEWS M D, AMBEKAR B R, TYAGI A K. Bulk thermal expansion studies of $\text{Th}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ in the complete solid solution range[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2001, 288(1): 83-85.
- [11] CETINKAYA B, TEL H, YAYLI A. Study on sintering kinetics of $(\text{Th}_x\text{Ce}_{1-x})\text{O}_2$ ceramic pellets prepared via sol-gel method[J]. *Nuclear Technology*, 2020, 206(5): 717-727.
- [12] SEVIK C, ÇAĞIN T. Mechanical and electronic properties of CeO_2 , ThO_2 , and (Ce, Th) O_2 alloys[J]. *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics*, 2009, 80(1): 014108.
- [13] XIAO H Y, ZHANG Y, WEBER W J. Thermodynamic properties of $\text{Ce}_x\text{Th}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution from first-principles calculations[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(2): 467-476.
- [14] ÇETINKAYA B, TEL H. Preparation and characterization of sol-gel derived $(\text{Th}_x\text{Ce}_{1-x})\text{O}_2$ microspheres[J]. *Radiochimica Acta*, 2018, 106(1): 15-20.
- [15] PERDEW J P, BURKE K, WANG Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system[J]. *Physical Review B, Condensed Matter*, 1996, 54(23): 16533-16539.
- [16] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B, Condensed Matter*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [17] TANNER B K. X-ray diffraction topography[M]. New York: Pergamon Press, 1976.
- [18] IDIRI M, LE BIHAN T, HEATHMAN S, et al. Behavior of actinide dioxides under pressure: UO_2 and ThO_2 [J]. *Physical Review B*, 2004, 70: 014113.
- [19] BOUALA G I N, CLAVIER N, LÉCHELLE J, et al. High-temperature electron microscopy study of ThO_2 microspheres sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(2): 727-738.
- [20] WEBER W H, HASS K C, MCBRIDE J R. Raman study of CeO_2 : Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects[J]. *Physical Review B, Condensed Matter*, 1993, 48(1): 178-185.
- [21] NAKAJIMA A, YOSHIHARA A, ISHIGAME M. Defect-induced Raman spectra in doped CeO_2 [J]. *Physical Review B, Condensed Matter*, 1994, 50(18): 13297-13307.
- [22] SHVAREVA T Y, ALEXANDROV V, ASTA M, et al. Energetics of mixing in ThO_2 - CeO_2 fluorite solid solutions[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 419(1-3): 72-75.
- [23] RODINE E T, LAND P L. Electronic defect structure of single-crystal ThO_2 by thermoluminescence[J]. *Physical Review B*, 1971, 4(8): 2701-2724.