

UM₃O₁₀(M=V, Nb, Ta)に含まれるウランの原子価の決定 Determination of the uranium oxidation states in UM₃O₁₀(M=V, Nb, Ta)

秋山大輔¹, 岡本芳浩², 永井崇之³, 有馬立身⁴, 佐々木隆之⁵

¹ 東北大学・多元物質科学研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

² 日本原子力研究開発機構・物質科学研究センター, 〒679-5148 佐用町光都 1-1-1

³ 日本原子力研究開発機構・核燃料サイクル工学研究所, 〒319-1194 東海村村松 4-33

⁴ 九州大学大学院工学研究院, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

⁵ 京都大学 工学研究科, 〒615-8530 京都府京都市西京区京都大学桂

Daisuke AKIYAMA^{1,*}, Yoshihiro OKAMOTO², Takayuki NAGAI³, Tatsumi ARIMA⁴, Takayuki SASAKI⁵

¹IMRAM, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai, 980-8577, Japan

²Materials Sciences Research Center, JAEA, 1-4-1 Koto, Sayo-cho, 679-5148, Japan

³Nuclear Fuel Cycle Engineering Lab., JAEA, 4-33 Muramatsu, Tokai-mura, 319-1194, Japan

⁴Faculty of Engineering, Kyushu University, 744 Moto-oka, Nishi, Fukuoka, 819-0395, Japan

⁵Department of Nuclear Engineering, Kyoto University, Kyoto-daigaku-Katsura, Nishikyō, Kyoto 615-8540, Japan

1 はじめに

ウラン酸化物はUの原子価が4価、5価、6価からなる酸化物として知られており、UO₂、U₃O₇、U₃O₈、UO₃等が存在する。このうち、Uの原子価が4価、6価の酸化物はUO₂、UO₃であるが、5価のU₂O₅は高温、高圧の特殊な条件で合成する必要があるため、大気圧中では合成することができない。そのため、ウランの原子価が5価のウラン酸化物の基礎データは4価、6価のウラン酸化物に比べ報告が少ない。そこで本研究では遷移金属を含む三元系ウラン酸化物UM₃O₁₀(M=V, Nb, Ta)を合成し、さらにXAFS分析によりウランの局所構造を解析し、5価のウランを含むウラン酸化物の基礎データを取得することを目的とした。

2 実験

XAFS測定を行ったUM₃O₁₀(M=V, Nb, Ta)は各原料粉末を所定のモル比となるように秤量した後、混合、加熱処理を行うことで合成した。詳細な合成方法を表1に示す。また、合成できていることを確認するためXRD測定を行った。

合成したUM₃O₁₀(M=V, Nb, Ta)はXAFS測定を行うためスコッチテープに薄く塗布した後、さらにスコッチテープで試料を挟んで固定した。なお本試料は核燃料物質であるUを含むため、さらにポリ袋で2重に封入した状態(3重封入)でU_{LIII}端を透過法、V_K端、Nb_K端、Ta_{LIII}端を蛍光法でXAFS測定した。また、Uの標準試料としてU^{IV}O₂、FeU^{VO}₄、U^{2V+VI}₃O₈、U^{VI}O₃を、Vの標準試料としてV^{III}₂O₃、V^V₂O₅を、Nbの標準試料としてNb^{IV}O₂、Nb^V₂O₅を、Taの標準試料としてTa^V₂O₅を使用した。

表 1. UM₃O₁₀(M=V, Nb, Ta)の合成方法

化合物	初期物質	雰囲気	温度	時間
UV ₃ O ₁₀	$\frac{1}{3}U_3O_8 + \frac{17}{12}V_2O_5 + \frac{1}{12}V_2O_3$	真空	550°C	7d
UNb ₃ O ₁₀	$\frac{1}{3}U_3O_8 + \frac{1}{3}Nb_2O_5 + \frac{1}{3}Nb_2O_5$	真空	1100°C	24h
UTa ₃ O ₁₀	UO ₂ (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O + $\frac{3}{2}Ta_2O_5$	大気	1400°C	2h*

*UTa₃O₁₀は加熱後に、3°C/minで900°Cまで冷却した後、900°Cから室温まで急冷

3 結果および考察

合成したUM₃O₁₀(M=V, Nb, Ta)のXRD測定結果を図1に示す。図1より、それぞれ文献値の結果とよく一致していることが確認された。しかし、UV₃O₁₀については出発物質のV₂O₃とV₂O₅とみられる小さいピークが見られたことから、一部未反応の成分が残存していると考えられる。続いて図2にU_{LIII}端のXANESの結果を示す。この結果、UNb₃O₁₀及びUTa₃O₁₀のホワイトラインがUの5価標準であるFeUO₄とほぼ一致していることから、Uの原子価は5価であると考えられる。一方、UV₃O₁₀のホワイトラインはFeUO₄に比べ若干高エネルギー側にシフトしていた。図3はV_K端のXANESの結果を示しており、UV₃O₁₀とV₂O₅が似ていることから、5価であると考えられる。しかし、プリエッジ以降の立ち上がりが高エネルギー側にシフトしており、4価の混在が考えられる。図4、図5はそれぞれNb_K端とTa_{LIII}端のXANEの結果を示しており、それぞれ5

価標準の Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 とよく一致していることから Nb、Ta は 5 価であると考えられる。 UM_3O_{10} ($M=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) に含まれる U 及び V、Nb、Ta の原子価についてまとめた結果を表 2 に示す。

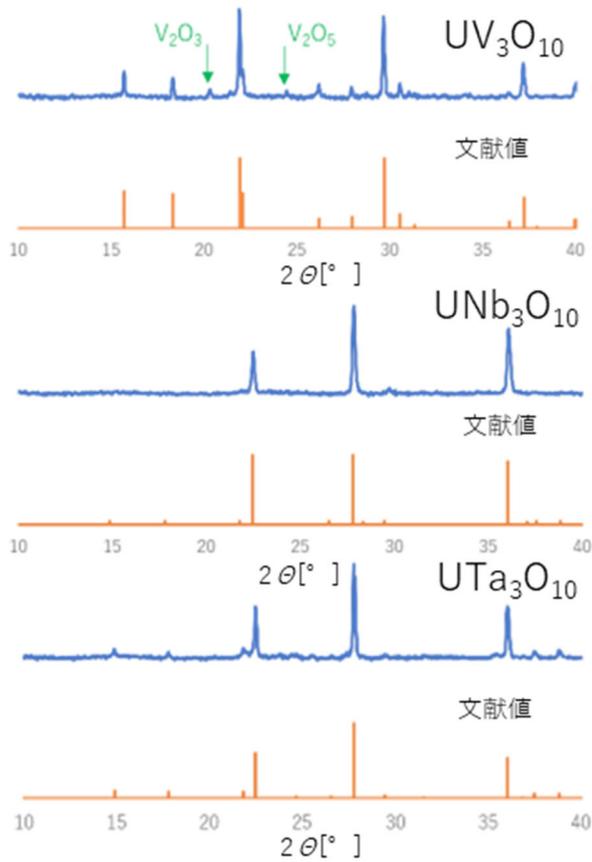


図 1. UM_3O_{10} ($M=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) の XRD 測定結果

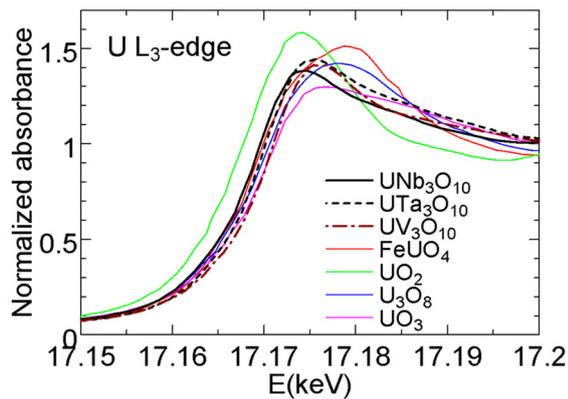


図 2. UM_3O_{10} ($M=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) の U L_{III} 端 XANES スペクトル

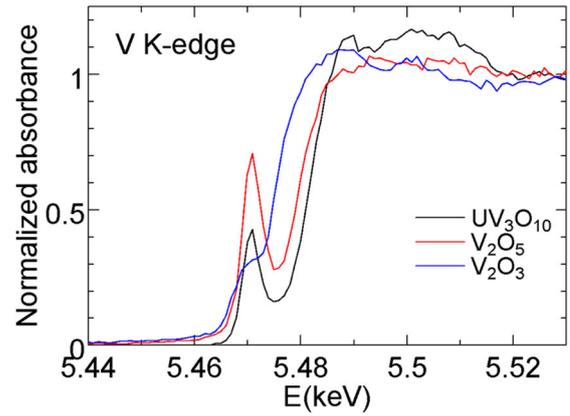


図 3. UV_3O_{10} の V K 端 XANES スペクトル

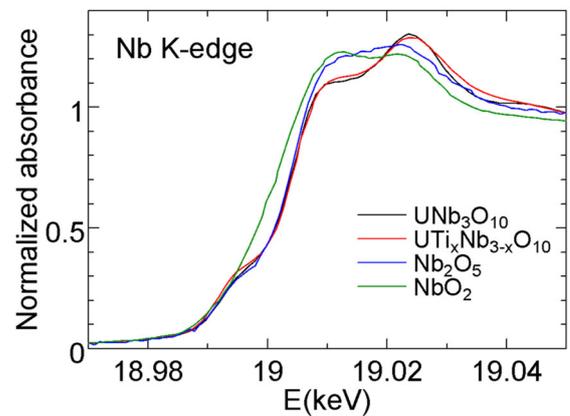


図 4. $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ の Nb K 端 XANES スペクトル

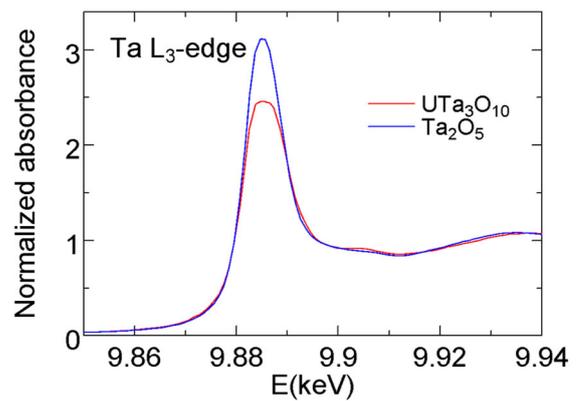


図 5. $\text{UTa}_3\text{O}_{10}$ の Ta L_{III} 端 XANES スペクトル

表 2. UM_3O_{10} ($M=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) の原子価評価まとめ

化合物	U- L_{III}	V-K, Nb-K, Ta- L_{III} ,
UV_3O_{10}	5 価 (6 価混在)	V: 5 価(4 価混在)
$\text{UNb}_3\text{O}_{10}$	5 価	Nb: 5 価
$\text{UTa}_3\text{O}_{10}$	5 価	Ta: 5 価

4 まとめ

UNb₃O₁₀及びUTa₃O₁₀は不純物をほぼ含まない化合物を合成することができ、U, Nb, Taの原子価が5価であることを確認した。一方、UV₃O₁₀は合成過程で不純物が混入した可能性があり、今後UV₃O₁₀の高純度化を試み、再測定を行う予定である。

謝辞

BL27の実験において、宇佐美先生及び放射線管理室の方々にご協力頂きました。ここに謝意を表します。

* d.akiyam@tohoku.ac.jp