

放射光XAFS測定によるアルカリ塩化物中の ウランイオン ($U^{VI}O_2^{2+}$) の局所構造評価

永井崇之^{1*}, 渡部 創¹, 上原章寛², 藤井俊行², 北脇慎一³, 小藤博英³, 岡本芳浩⁴

¹ 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

² 京都大学原子炉実験所 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2-1010

³ 日本原子力研究開発機構次世代原子力システム研究開発部門 〒319-1194 東海村村松 4-33

⁴ 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門 〒319-1195 東海村白方白根 2-4

1 はじめに

塩化物溶融塩を用いた乾式再処理プロセス研究の一環として、筆者らは溶融アルカリ塩化物中のウラン 6 価イオン ($U^{VI}O_2^{2+}$) から 5 価イオン ($U^{V}O_2^+$), ウラン 4 価イオン (U^{IV}) への還元反応を評価している [1]. 本研究では、上記手法により $U^{V}O_2^+$ を含む塩化物試料を調製し、放射光 XAFS 測定による凝固塩化物中の $U^{V}O_2^+$ 局所構造の評価を試みた。

2 実験

XAFS 試料は、京都大学原子炉実験所の乾燥 Ar ガス雰囲気電気炉付グローブボックスにおいて、以下の手順で調製し、KEK-PF へ移送した。

$U^{VI}O_2Cl_2$ 試料は、LiCl 無水試薬 (99.99%) と U_3O_8 粉末を石英管に入れて電気炉で 700°C に加熱し、 Cl_2 を供給して LiCl 中に $U^{VI}O_2Cl_2$ の状態で溶存させた後、冷却凝固した。 $U^{V}O_2Cl$ 試料は、溶融 $U^{VI}O_2Cl_2$ 試料中に W 網を浸漬して $U^{VI}O_2^{2+}$ を $U^{V}O_2^+$ へ還元させた後、冷却凝固した。 $U^{IV}Cl_4$ 試料は、溶融 $U^{VI}O_2Cl_2$ 試料中に W 網を浸漬した状態で Cl_2 を供給して $U^{VI}O_2^{2+}$ を U^{IV} へ還元させた後、冷却凝固した。各試料中の U 原子価は、凝固前の溶融状態で吸光分光測定により確認した。XAFS 試料は、これら凝固塩を乳鉢で粉碎し、試料毎に 1 g の粉末を分取してポリエチレン袋にシール封入し、ポリエチレン袋三重密封の状態です、XAFS 測定に供した。

XAFS 測定は、BL-27B の XAFS 測定装置を用いて、 U L_{III}-edge を対象に 16.9~18.2 KeV の範囲を蛍光法で 5 回繰り返した。

3 結果

図 1 に、蛍光法で測定した規格化 XANES スペクトルを示す。17.17keV 付近のスペクトルを比較すると、 $U^{IV}Cl_4$ 試料、 $U^{V}O_2Cl$ 試料、 $U^{VI}O_2Cl_2$ 試料の順にピーク位置が高エネルギー側にシフトすることが確認された。また、 $U^{V}O_2Cl$ 試料のスペクトル形状は、 $U^{IV}Cl_4$ 試料スペクトルと $U^{VI}O_2Cl_2$ 試料スペクトルとの中間的な形状を示した。なお、凝固した $U^{V}O_2Cl$ 試料を再溶解して吸光分光測定したところ、溶融状態で $U^{V}O_2^+$ 特有の吸収ピークを確認している。

次に、WinXas3.2 及び FEFF8.0 を用いて図 2 に示す $U^{V}O_2Cl$ 試料及び $U^{VI}O_2Cl_2$ 試料の EXAFS スペクトルを求め、錯イオンを $(UO_2Cl_4)^n$ の八面体構造と想

定して U 周辺の局所構造解析を試みた。U の S_0^2 を 1.0 とし解析した結果、 $U^{V}O_2Cl$ 試料の U-Cl 距離は $U^{VI}O_2Cl_2$ 試料より長くなり、 $U^{V}O_2Cl$ 試料の Cl 配位数は $U^{VI}O_2Cl_2$ 試料より少なくなることを確認した。

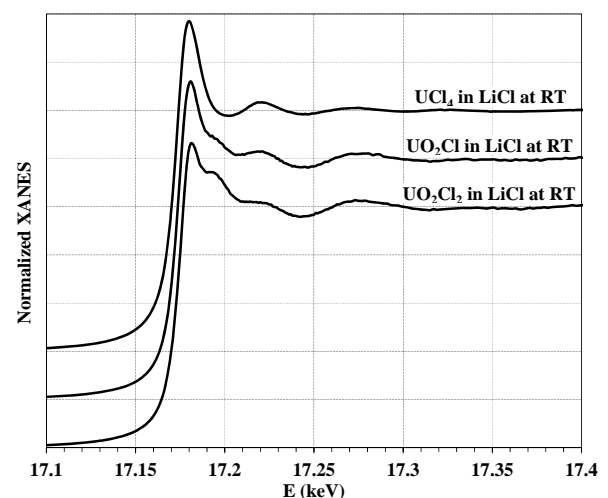


図 1 蛍光法による U 含有 LiCl 凝固塩中 U L_{III}-edge の規格化 XANES スペクトル

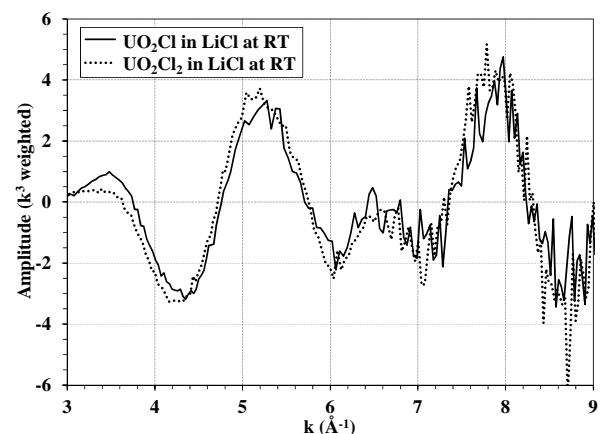


図 2 蛍光法による U 含有 LiCl 凝固塩中 U L_{III}-edge の EXAFS スペクトル

参考文献

[1] T. Nagai *et al.*, J. Nucl. Mater. **439** (2013) 1-6.

* nagai.takayuki00@jaea.go.jp