

遷移金属を含む三元系ウラン酸化物中の U(V) の XAFS による局所構造解析

*秋山 大輔¹, 永井 崇之², 岡本 芳浩², 桐島 陽¹, 佐藤 修彰^{1,2}

¹ 東北大, ² JAEA

UO₂、U₃O₈、UO₃ 等のウラン酸化物に含まれるウランは一般的に 4 価、6 価を取ることで知られている。一方、5 価のウラン酸化物は化合物も少なく、基礎的なデータも少ない。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、その評価を行った。

キーワード：ウラン酸化物、遷移金属、XAFS、5 価ウラン

1. 緒言

ウラン酸化物は UO₂、U₃O₈、UO₃ 等 4 価、6 価のウランからなる酸化物として知られている。ウランの原子価が 5 価の U₂O₅ も存在するが、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

ウラン酸化物は、東北大学多元物質科学研究所で保管している U₃O₈ に加え、それを還元処理して UO₂ を作製し、使用した。遷移金属元素 M=Cr, Fe, Co, Cu はそれぞれの元素の金属または酸化物を用いた。合成する三元系ウラン酸化物は、表 1 に示す条件で加熱処理を行い、XRD を用いてそれぞれの化合物が合成できていることを確認した。得られた三元系ウラン酸化物は KEK-PF にて XAFS 分析を行った。

表. 三元系ウラン酸化物の合成条件

生成物	出発物質	温度 (°C)	加熱時間	雰囲気
CrUO ₄	UO ₂ +Cr	1200	24 h	Ar+2%O ₂
FeUO ₄	U ₃ O ₈ +Fe ₃ O ₄	1050	14 d	Vacuum
CoUO ₄	U ₃ O ₈ +3CoO	1000	8 h	Air
CuUO ₄	3CuO+U ₃ O ₈	870	8 h	Air

3. 結果およびまとめ

MUO₄ は、表 1 の条件でそれぞれ合成できることが確認された。これらの XAFS 分析を行った結果、CrUO₄、FeUO₄ の場合 U^{IV}O₂ と U^{VI}O₃ の間に U(L_{III}) 吸収端が確認されたことからウランは 5 価であると考えられる。一方、M=Co の場合は 5 価と 6 価の混在、M= Cu の場合は UO₃ の吸収端とほぼ同様であり、ウランは 6 価であると推察された。これは、MUO₄ 中におけるそれぞれの遷移金属元素の価数が Cr, Fe は 3 価、Co は主に 2 価、Cu は 2 価であるためと考えられる。

*Daisuke Akiyama¹, Takayuki Nagai², Yoshihiro Okamoto², Akira Kirishima¹, Nobuaki Sato^{1,2}

¹Tohoku univ., ²JAEA