

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15203

研究課題名(和文) 混合原子価化合物UM3010(M=V, Nb, Ta)の原子価および構造の決定

研究課題名(英文) Determination of valence and structure of mixed-valence compound UM3010 (M=V, Nb, Ta)

研究代表者

秋山 大輔 (Akiyama, Daisuke)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80746751

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではUM3010(M=V, Nb, Ta)を合成したうえで、構造を明らかにするとともに、ウランの価数をXANESスペクトルから評価し、5価ウラン化合物の生成メカニズムを明らかにした。UM3010(M=V, Nb, Ta)の合成を行い、U LIII端における通常のXAFSと高分解能XANES(HERFD-XANES)を用いた分析を行った。その結果、UV3010はウランは5価より若干酸化されていることと、UNb3010とUTa3010中のウランはほぼ5価であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属元素とウランの化合物であるUM3010(M=V, Nb, Ta)については結晶構造に関する知見も少なく、ウランの原子価についても不明な部分が多い。本研究では高純度のUM3010(M=V, Nb, Ta)を合成したうえで、構造を明らかにするとともに、5価ウラン化合物の生成メカニズムを明らかにすることは、アクチノイドの化学の重要な知見である。

研究成果の概要(英文)：In this study, UM3010 (M=V, Nb, Ta) was synthesized and its structure was clarified, and the uranium valence was evaluated from XANES spectra to clarify the formation mechanism of pentavalent uranium compounds. UM3010 (M=V, Nb, Ta) was synthesized and analyzed using XAFS and high-resolution XANES (HERFD-XANES) analyses were performed. The results indicate that uranium is slightly more oxidized than pentavalent in UV3010 and that uranium in UNb3010 and UTa3010 is nearly pentavalent.

研究分野：原子力工学、アクチノイドの固体化学

キーワード：5価ウラン化合物 XAFS HERFD-XANES

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属元素とウランの化合物である  $UM_3O_{10}$  ( $M=V, Nb, Ta$ ) については結晶構造に関する知見も少なく、ウランの原子価についても不明な部分が多い。本研究では高純度の  $UM_3O_{10}$  ( $M=V, Nb, Ta$ ) を合成したうえで、構造を明らかにするとともに、ウランの価数を  $M_{IV}$  端 XANES スペクトルから評価する。ここから、5 価ウラン化合物の生成メカニズムを明らかにすることを目的とする。

### 2. 研究の目的

遷移金属元素及びアクチノイド元素は、一部化合物中で複数の原子価を取る。ウランは、酸化物中では 4 価及び 6 価もしくは混合原子価となり、5 価のみとなることはほとんどない。一方、遷移金属元素とウランの化合物は、ウランが 5 価を取るものや、5 価を含む混合原子価を取るものがある。混合原子価を取る場合、その電荷のバランスを決定することは困難であった。遷移金属元素とウランの化合物である  $UM_3O_{10}$  ( $M=V, Nb, Ta$ ) については結晶構造に関する知見も少なく、ウランの原子価についても不明な部分が多い。本研究では高純度  $UM_3O_{10}$  ( $M=V, Nb, Ta$ ) を合成したうえで、構造を明らかにするとともに、ウランの価数を  $M_{IV}$  端 XANES スペクトルから評価する。ここから、5 価ウラン化合物の生成メカニズムを明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

ウラン酸化物の標準試料として  $UO_2$ 、 $U_3O_8$ 、 $FeUO_4$ 、 $UO_3$  の  $U_{M_{IV}}$  端の XANES スペクトルを測定する。これらの標準試料を用いて、ウランの  $M_{IV}$  端における XANES 分析法を確立する。上記標準試料の測定と並行して、 $UM_3O_{10}$  ( $M=V, Nb, Ta$ ) の合成を行う。報告されている合成法を参考にしながら、最適な合成条件を決定する。得られた試料は粉末 X 線回折測定を行い同定する。合成した  $UM_3O_{10}$  ( $M=V, Nb, Ta$ ) は高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー (KEK-PF) にて、ウランの  $L_{III}$  端の XAFS スペクトル測定により原子間距離や配位数の結晶構造について評価する。さらに、ウランの  $M_{IV}$  端の XANES スペクトル測定により原子価を評価する。ウランの原子価は、標準試料の結果と比較して決定する。また、バナジウム、ニオブ、タンタルも複数の電荷を取るため、XANES スペクトル測定により原子価を評価する。以上の項目を実施することにより、混合原子価をとる  $UM_3O_{10}$  ( $M=V, Nb, Ta$ ) 中のウランの原子価及び構造を決定するとともに、ウランの原子価が 5 価となる生成メカニズムを明らかにすることを目的とする。

### 4. 研究成果

$UV_3O_{10}$ 、 $UNb_3O_{10}$ 、 $UTa_3O_{10}$  はそれぞれ表 1 に従って合成を行い、XRD によりそれぞれの結晶相が合成できていることを確認した。これらの試料は標準物質の  $UO_2$ 、 $U_3O_8$ 、 $FeUO_4$ 、 $UO_3$  とともに KEK-PF にて XANES 分析を行った。標準物質の  $U_{L_{III}}$  端の XANES スペクトルの一次微分を行い、そのピーク位置から変曲点のエネルギーを導出した。この変曲点のエネルギーを表 2 にまとめた。変曲点のエネルギーとウランの原子価の一次方程式を導出した。

$$\text{ウランの原子価} = 5.9631 \times 10^2 \times E(\text{keV}) - 1.0233 \times 10^4 \quad (1)$$

この一次方程式を用いてウランの原子価を定量的に評価した。続いて  $UM_3O_{10}$  ( $M=V, Nb, Ta$ ) の  $U_{L_{III}}$  端の XAFS 測定を行い、変曲点のエネルギーを導出した。式(1)を用いて  $UM_3O_{10}$  ( $M=V, Nb, Ta$ ) 中のウランの原子価を求めた。その結果を表 3 に示す。

図 1 に  $UM_3O_{10}$  ( $M=V, Nb, Ta$ ) の  $U_{L_{III}}$ 、 $V_{K}$ 、 $Nb_{K}$ 、 $Ta_{L_{III}}$  端の XANES スペクトルを示す。 $U_{L_{III}}$  端の XANES スペクトルは前述したとおり変曲点のエネルギーからウランの原子価を導出した。一方、バナジウム、ニオブ、タンタルは原子価の定量評価は困難だったが、バナジウムは  $V_2O_5$  のスペクトルと似ているため主に 5 価であると考えられるが、プリエッジ以降の立ち上がりは低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。 $UNb_3O_{10}$ 、 $UTa_3O_{10}$  はそれぞれ  $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$  と一致したため 5 価であると考えられる。図 2 に  $UM_3O_{10}$  ( $M=V, Nb, Ta$ ) の  $U_{L_{III}}$  端における EXAFS 関数と動径構造関数を示す。EXAFS 関数より、 $UNb_3O_{10}$  及び  $UTa_3O_{10}$  は似ているが、 $UV_3O_{10}$  は低波数側への位相のシフト及び振幅がやや大きくなった。動径構造関数は、 $UNb_3O_{10}$  及び  $UTa_3O_{10}$  は似ているが、 $UV_3O_{10}$  は第 1 ピークが短い位置に出ている。これは  $UV_3O_{10}$  中のウランがやや 5 価入り酸化していることを示唆している。図 1、2 よりウランとバナジウム、ニオブ、タンタルの原子価を表 4 にまとめる。ウランについては表 3 の結果と傾向が一致した。5 価ウランと遷移金属元素の複合酸化物は、ウランと遷移金属元素と酸化還元反応により電気的中性を補償し、ウランが 5 価より酸化した場合は遷移金属元素が還元されることで結晶相を生成することが示唆された。 $U_{L_{III}}$  端における XANES スペクトルからウランの原子価の定量評価方法を確立したが、さらに高分解能 XANES (HERFD-XANES) を用いて  $UM_3O_{10}$  ( $M=V, Nb, Ta$ ) の  $U_{L_{III}}$  端における XANES 測定を行いウランの原子価について評価を行った。比較として、SDD を用いた蛍光法での XANES ス

ペクトルを図 3(a)に示す。この結果、透過法で分析した図 1(a)の結果をよく一致していることがわかる。HERFD-XANES の結果を図 3(a)に示す。その結果、明確なピーク分裂は観測できず、単一のピークのみ確認された。また、図 1(a)と同様に  $UV_3O_{10}$  のスペクトルのみ高エネルギー側にシフトしていることが確認されたことから、ウランが 5 価から若干酸化していることが HERFD-XANES 測定の結果からも示された。

表 1.  $UM_3O_{10}$  (M=V, Nb, Ta) の合成方法

	合成方法
$UV_3O_{10}$	$V_2O_5$ 、 $V_2O_3$ 、 $U_3O_8$ を化学量論比で秤量、混合し石英管に真空封入して 550 で 168 時間加熱処理
$UNb_3O_{10}$	$NbO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $U_3O_8$ を化学量論比で秤量、混合し石英管に真空封入して 1100 で 24 時間加熱処理
$UTa_3O_{10}$	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Ta_2O_5$ を化学量論比で秤量、混合し大気雰囲気中で 1400 で 2 時間加熱処理後、900 で 160 時間かけて冷却後、室温まで自然放冷

表 2. ウラン標準物質の U  $L_{III}$  端の変曲点のエネルギー

ウラン標準物質	変曲点 (keV)	U の原子価
$UO_2$	17.1674	4.00
$FeUO_4$	17.1689	5.00
$U_3O_8$	17.1697	5.33
$UO_3$	17.1707	6.00

表 3.  $UM_3O_{10}$  (M=V, Nb, Ta) の U  $L_{III}$  端の変曲点のエネルギーと U の原子価

ウラン標準物質	変曲点 (keV)	U の原子価
$UV_3O_{10}$	17.1701	5.62
$UNb_3O_{10}$	17.1687	4.78
$UTa_3O_{10}$	17.1692	5.08

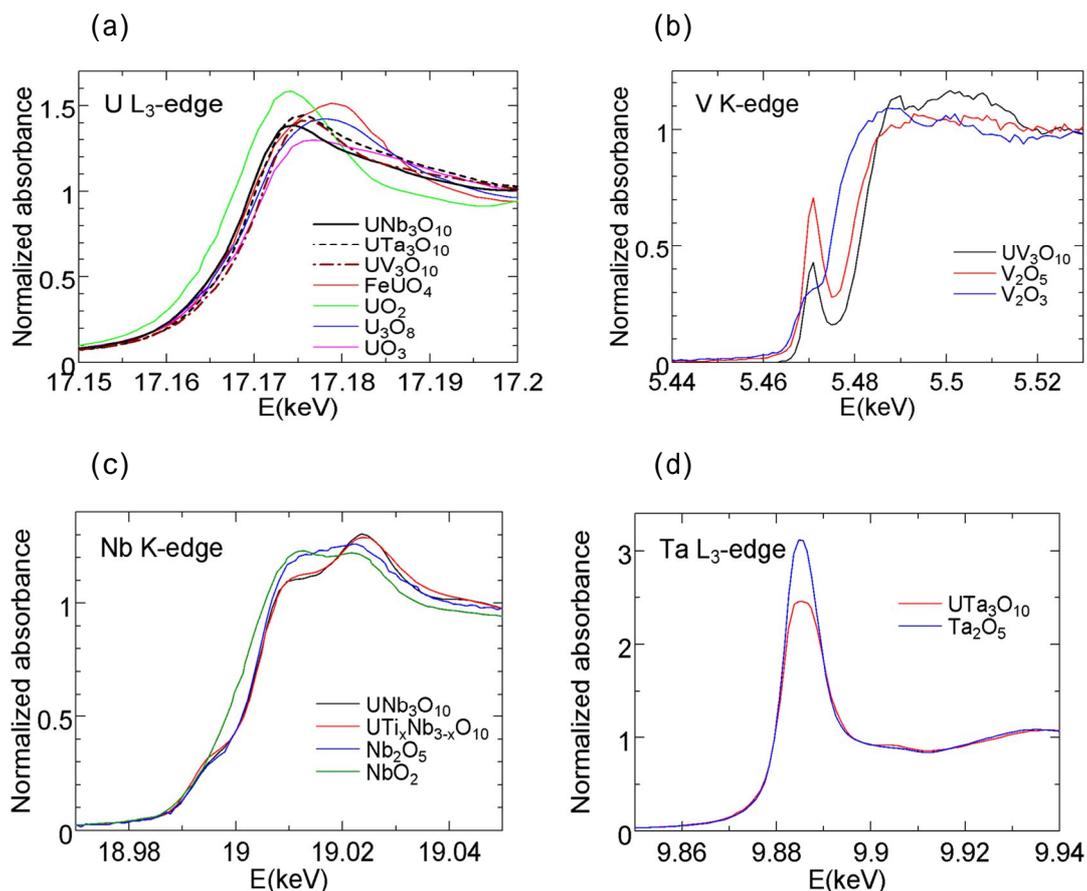


図 1.  $UM_3O_{10}$  (M=V, Nb, Ta) の XANES スペクトル (a) U  $L_{III}$ , (b) V  $K$ , (c) Nb  $K$ , (d) Ta  $L_{III}$

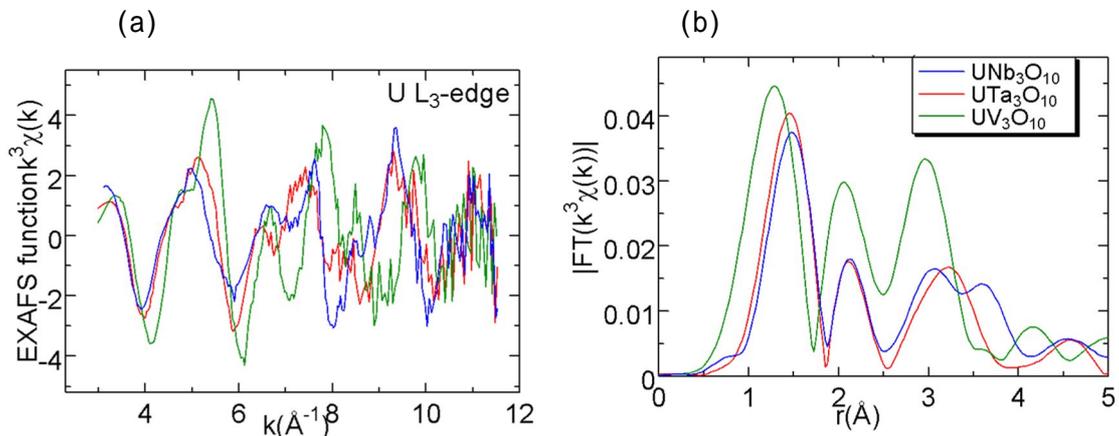


図 2.  $\text{UM}_3\text{O}_{10}$  ( $M=\text{V, Nb, Ta}$ ) の  $\text{U}_{L_{III}}$  端における (a) EXAFS 関数と (b) 動径構造関数

表 4.  $\text{UM}_3\text{O}_{10}$  ( $M=\text{V, Nb, Ta}$ ) 中の U、V、Nb、Ta の原子価

	U-L <sub>3</sub>	Nb-K, Ta-L <sub>3</sub> , V-K
UNb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	5 価	Nb は 5 価
UTa <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	5 価	Ta は 5 価
UV <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	5 価だが 6 価が混在	V は 5 価だが 4 価が混在

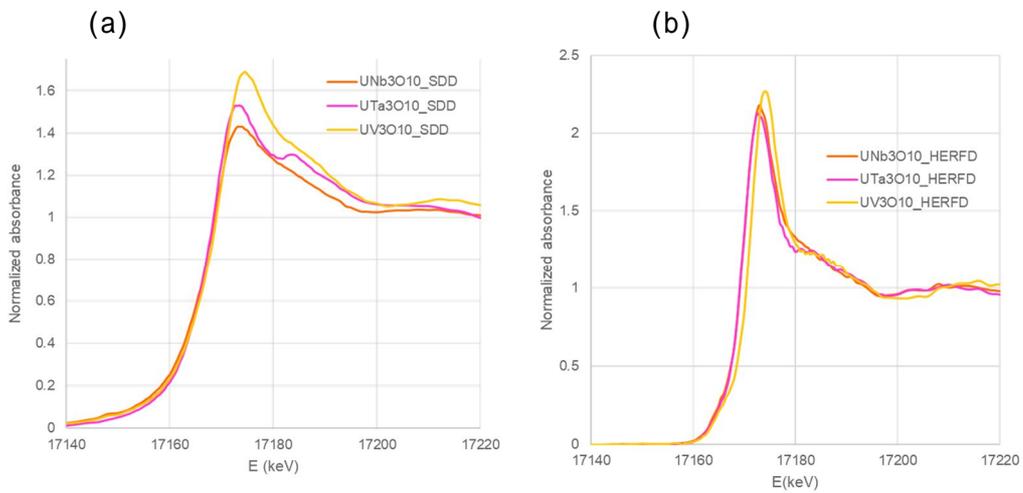


図 3.  $\text{UM}_3\text{O}_{10}$  ( $M=\text{V, Nb, Ta}$ ) の  $\text{U}_{L_{III}}$  端における XANES スペクトル (a) SDD と (b) HEPFD-XANES

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Akiyama Daisuke, Mishima Tomoki, Okamoto Yoshihiro, Kirishima Akira	4. 巻 42
2. 論文標題 Dry synthesis of brannerite (U <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) by mechanochemical treatment	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 High Temperature Materials and Processes	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1515/htmp-2022-0268	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------