

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14908

研究課題名(和文)5価のウランと遷移金属の混合酸化物生成メカニズムの解明

研究課題名(英文)Clarifying generation mechanism of mixed oxides consisting of U(V) and transition metal

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ウラン化合物に含まれるウランの価数は4価、6価が最も一般的である。本研究では生成がほとんど確認されていない5価のウラン化合物に着目し、その生成メカニズムを解明することを目的としている。遷移金属とウランの化合物の合成を行い、これらの試料を放射光施設のKEK-PFにてU-LIII吸収端のXAFS測定を行った。UO₂、UO₃の標準試料のXANESスペクトルと比較し、CuUO₄は6価、FeUO₄、CrUO₄、NiU₂O₆は5価であると推察された。また新たにCoUO₄は5価と6価の混合電子価を取る可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的な特色は、これまで確立されていない5価のウランと遷移金属元素の混合酸化物を合成法を確立し、5価のウラン化合物のXAFS解析を行い、5価のウランと遷移金属の反応について基礎的なデータを取得するとともに、その反応メカニズムについて評価することである。これまでのウランと遷移金属の混合酸化物に関する報告はアクチノイド化合物の基礎データの取得を主目的としている。本研究ではさらに、福島第一原子力発電所事故で生じた燃料デブリの性状についても評価することを目的としており、燃料デブリの取り出しや処理、処分プロセスの検討においても重要となり、福島第一原子力発電所事故の収束に大きく貢献する。

研究成果の概要(英文)：It is common that the states of uranium in most uranium compounds are U⁴⁺ and U⁶⁺. In this study, the pentavalent state, U⁵⁺, is focused on and synthesized this compounds for the purpose of clarifying the generation mechanism of U(V) compounds which are composed of U(V) and transition metals. Then, these compounds are analysed by XAFS analysis at KEK-PF. Comparing U⁴⁺ and U⁶⁺ compounds, UO₂ and UO₃, it appears that the oxidation state of uranium in CuUO₄ is U⁶⁺ and in FeUO₄, CrUO₄, NiU₂O₆ is U⁵⁺. Furthermore, it is included that the oxidation state of uranium in CoUO₄ is U⁵⁺ and U⁶⁺.

研究分野：原子力バックエンド

キーワード：5価ウラン化合物 遷移金属 XAFS

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ウランは、トリウムを除く他のアクチノイドと比べ天然に多く存在し、核燃料としても利用されることからその物性についてこれまで数多く研究されてきた。アクチノイドの特徴とされる 5f 電子に起因して、ウランは 0 ~ +6 価という広い酸化状態をとることが知られている。酸化物については、4 価の UO_2 、6 価の UO_3 や混合原子価の U_3O_8 等の化合物は 1000 以下の温度、大気圧下で生成することが可能かつ安定な化合物である一方、5 価の酸化物 (U_2O_5) は高温、高圧 (>15 kbar) 下という特別な条件でなければ生成することができない。酸化物に限らず一般的にウランが 5 価の化合物は安定に存在することが少ないため、以前から 5 価のウラン化合物に対する関心は高く、合成法や物性に関する研究が数多く行われてきた。無機化合物の中でも、ウランと遷移金属元素の混合酸化物は 5 価とみられるウラン化合物の中でも例外的に、大気中で安定な物質として存在する。また 2011 年 3 月福島第一原子力発電所事故で生じた燃料デブリは燃料の主成分であるウランと被覆管として用いられるジルカロイ、原子炉構造材として用いられるステンレス等が反応したことが予想されており、そのうちステンレスの主成分は鉄、クロム、ニッケル等の遷移金属元素であることから、燃料デブリの性状把握のためにはウランと遷移金属元素の反応について基礎的知見を得ることは非常に重要である。過去の研究において、 UO_2 とステンレスを酸化雰囲気中で加熱処理すると (Fe, Cr) UO_4 というウラン、鉄、クロムの混合酸化物が生成することを確認しているが、燃料デブリの性状を把握するためにはウランと遷移金属元素の反応メカニズムを解明する必要がある。純粋なウランと遷移金属の混合酸化物の合成法についても確立されていないため、合成法から再検討し、XAFS 解析を行っていくことが求められる。そのため、ウランが 5 価をとる遷移金属との混合酸化物は合成法についても再検討する必要があり、さらに XAFS 解析を行うことで 5 価のウラン化合物に関する基礎的知見を得ることは、アクチノイド化学の分野においても非常に重要であり、また原子炉の廃炉についても貢献することが期待される。

2. 研究の目的

ウラン酸化物と遷移金属酸化物を加熱処理により混合酸化物の合成を行う。ウランが 5 価となる際の混合酸化物は、遷移金属元素が 2 価の場合、 $M^{2+}U^{5+}_2O^{2-}_6$ (M: 遷移金属元素) となり、3 価の場合 $M^{3+}U^{5+}_2O^{2-}_4$ となることが予想される。そこで対象とする遷移金属元素は、第一遷移金属元素の 2 価で安定な Ni や、2 価や 3 価を取る Cr, Fe, Co 等とし、ウランが 5 価の混合酸化物の合成を目指す。合成したウラン化合物は XAFS 測定を行い、ウラン化合物の標準物質とのエクス線吸収端近傍構造 (XANES) 領域の比較からウラン化合物中のウランの価数について評価する。

3. 研究の方法

ウランと遷移金属との混合酸化物について Ni, Fe, Cr, Co 等を混合比や加熱時間、温度等の加熱条件を変化させて、加熱処理を行う。1200 までの温度域では石英反応管及び石英ポートを用いて、1200 以上の温度域ではアルミナ管及びアルミナポートを用いて加熱処理を行う。また、真空状態で加熱処理を行う場合は、石英管に混合試料を真空封入し、電気炉内で加熱する。加熱処理後の試料は粉末 X 線回折法 (XRD) により生成した相の確認を行い、さらに走査型電子顕微鏡 / エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM/EDX) を用いて構造解析及び組成分析を行い、生成物について評価を行うことで、ウランと遷移金属の混合酸化物の生成条件について調査を行う。この際、生成する混合酸化物単相となる条件を混合比や加熱時間、温度等を変化させて求めるが、単相とならない場合は化学処理を行い分離する。例えば、硝酸処理を行うことで混合酸化物が溶解せず、不純物として生成したウラン酸化物のみ溶解させて分離する。合成した混合酸化物試料は、放射光施設に輸送し、XAFS 測定を行う。

4. 研究成果

(1) MUO_4 (M: Cr, Fe, Co, Cu) 及び NiU_2O_6 の合成法の確立

Cr UO_4 の合成

UO_2 と金属 Cr を混合し、1200、酸化雰囲気 ($Ar+2\%O_2$) 下で 24 時間加熱処理を行い、以下の反応で Cr UO_4 を合成した。



さらに、不純物として UO_2 が酸化して生じた U_3O_8 が微量存在していたため、1M HNO_3 に浸漬させ、 U_3O_8 の除去処理を行った。

Fe UO_4 の合成

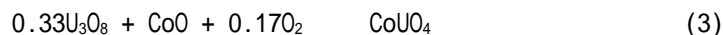
U_3O_8 と Fe_3O_4 を混合し、石英管に真空封入した後に 1050 で 14 日間加熱処理を行い、以下の反応で Fe UO_4 を合成した。



さらに、不純物として U_3O_8 が微量存在していたため、1M HNO_3 に浸漬させ、 U_3O_8 の除去処理を行った。

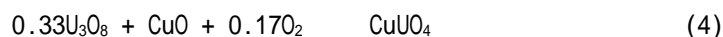
CoUO₄ の合成

U_3O_8 と CoO を混合し、1000、大気雰囲気下で8時間加熱処理を行い、以下の反応で CoUO_4 を合成した。



CuUO₄ の合成

U_3O_8 と CuO を混合し、870、大気雰囲気下で8時間加熱処理を行い、以下の反応で CuUO_4 を合成した。



NiU₂O₆ の合成

UO_2 、 UO_3 と NiO を混合し、石英管に真空封入した後に900で7時間加熱処理を行い、以下の反応で NiU_2O_6 を合成した。



上記の MUO_4 (M: Cr, Fe, Co, Cu) 及び NiU_2O_6 の合成法について、表1にまとめる。

表1. MUO_4 (M: Cr, Fe, Co, Cu) 及び NiU_2O_6 の合成法のまとめ

生成物	出発物質	温度 ()	加熱時間	雰囲気	酸処理
CrUO_4	UO_2+Cr	1200	24 h	$\text{Ar}+2\%\text{O}_2$	1M HNO_3
FeUO_4	$\text{U}_3\text{O}_8+\text{Fe}_3\text{O}_4$	1050	14 d	Vacuum	1M HNO_3
CoUO_4	$\text{U}_3\text{O}_8+3\text{CoO}$	1000	8 h	Air	-
CuUO_4	$\text{U}_3\text{O}_8+3\text{CuO}$	870	8 h	Air	-
NiU_2O_6	$\text{UO}_2+\text{UO}_3+\text{NiO}$	900	7 h	Vacuum	-

(2) MUO_4 (M: Cr, Fe, Co, Cu) の XAFS 分析

(1)で確立した合成法を用いて MUO_4 (M: Cr, Fe, Co, Cu) の XAFS 分析を KEK-PF の BL27B にて行った。ウランは U_{LIII} 端を透過法で測定し、遷移金属元素はそれぞれ蛍光法で K 端を測定した。結果の一部として図1に U_{LIII} 端の XANES スペクトルを示す。標準物質として U(IV) の UO_2 、U(VI) の UO_3 を用いた。これらと比較すると、 CrUO_4 、 FeUO_4 が UO_2 と UO_3 の特に CuUO_4 のスペクトルのピーク位置が高エネルギー側にシフトしており、6 価であることが示唆された。さらに、図2に U_{LIII} 端の EXAFS 領域をフーリエ変換した結果を示す。 CrUO_4 と FeUO_4 は直方晶系で空間群が Pbcn であると報告されており、結晶構造が同じためよく似た結果となっている。また、 CoUO_4 のシグナルが弱いのは5 価と6 価が混在しており、ウランの配位構造が単一でないためと考えられる。

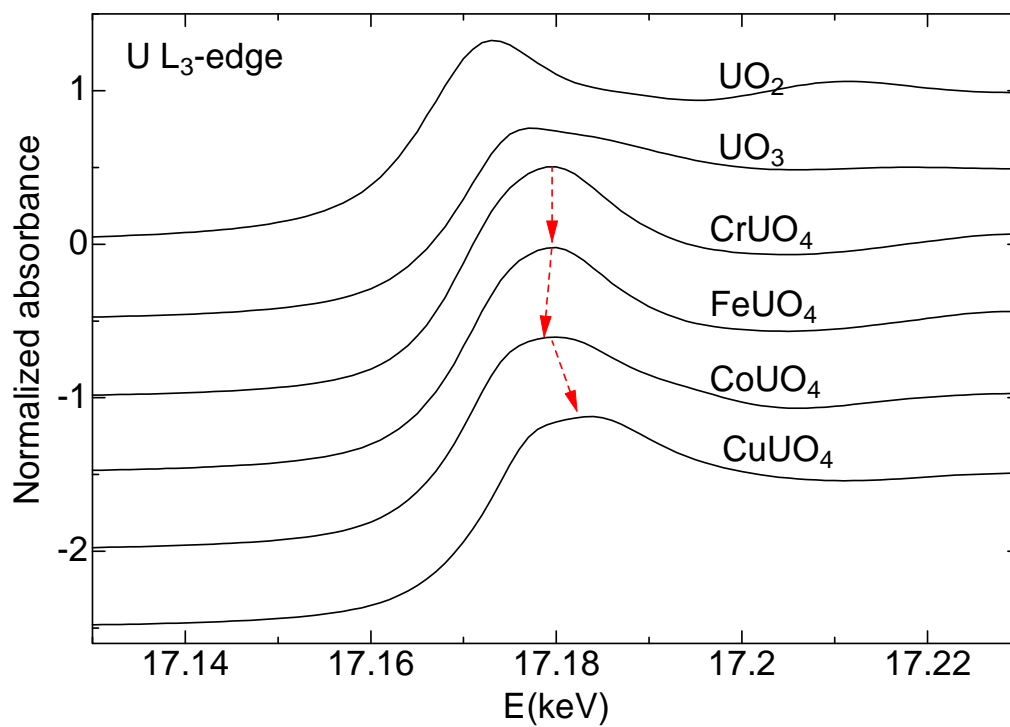


図 1. U_{LIII} 吸収端の XANES スペクトル(UO₂, UO₃, MUO₄)

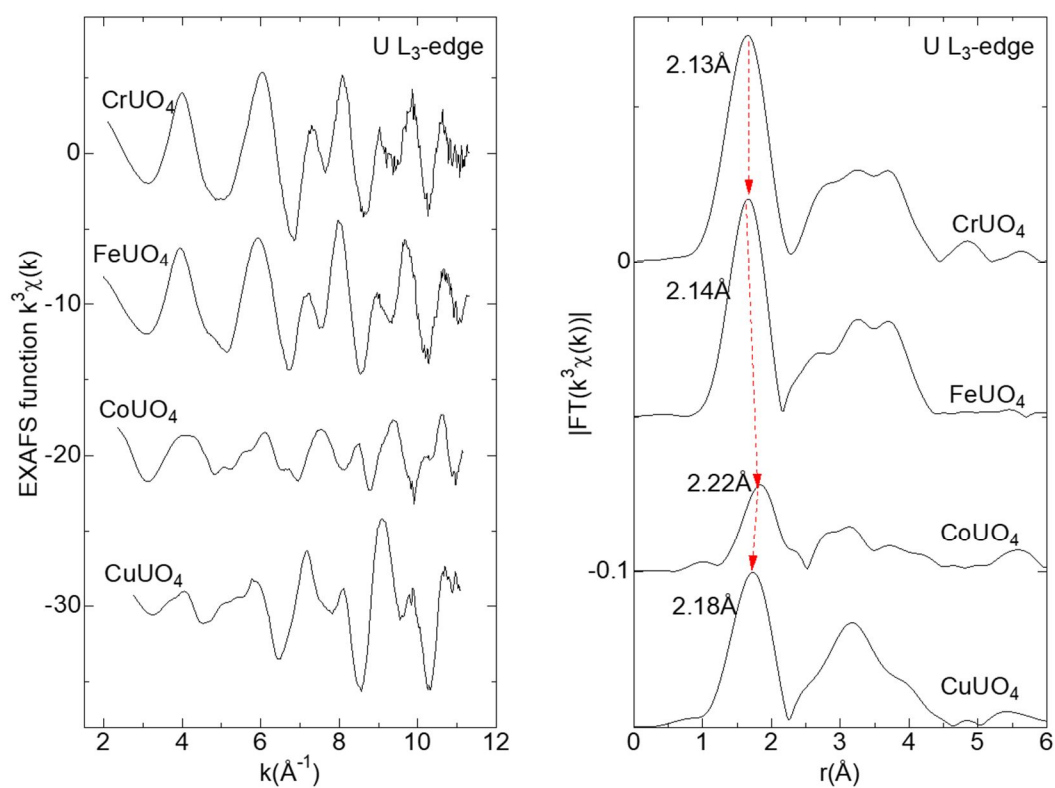


図 2. U_{LIII} 吸収端の EXAFS 解析(UO₂, UO₃, MUO₄)

(3) まとめ

CrUO₄、FeUO₄ は U_{L111} 吸収端及び Fe_K 吸収端の XANES スペクトルより、ウランが 5 価、Fe が 3 価であることが確認された。CrUO₄ の U_{L111} 吸収端 XANES スペクトルも FeUO₄ とほぼ一致していたことから、Cr も 3 価であると予想される。CoUO₄ はこれまで Co は 2 価、U は 6 価であるとされていた^[1]が、XANES スペクトル及び EXAFS 解析により Co は 2 価と 3 価、U は 5 価と 6 価が混在している可能性があることを示した。CuUO₄ は XANES スペクトルより、ウランが 6 価、Cu が 2 価であることが確認された。EXAFS 解析の結果、Cu-O でヤーンテラー効果により構造が変形していることが確認された。

<引用文献>

[1] Murphy, Gabriel L., et al. "High-pressure synthesis, structural, and spectroscopic studies of the Ni-U-O system." *Inorganic chemistry* 57.21 (2018): 13847-13858.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 D. Akiyama, H. Akiyama, A. Uehara, K. Matsumoto, C. Numako, Y. Terada, T. Ina, S. Takeda, A.
2. 発表標題 Phase Analysis of UO ₂ - ZrO ₂ -S.S. system at high temperature under oxidizing condition
3. 学会等名 NuMat2018: The Nuclear Materials Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秋山大輔、桐島陽、佐藤修彰、永井崇之、岡本 芳浩
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本原子力学会2019年秋の大会
4. 発表年 2019年

〔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