ナノマテリアル機能創製研究事業(平成 21~22 年度) f 電子系酸化物のナノ構造制御による高品位燃料開発とスピン物性開拓

山村朝雄・李徳新・本間佳哉・四竈樹男

概要

f電子系酸化物のナノ構造制御を目的として低温低圧での水熱合成法の開発を中心に進め、アルデヒド添加剤による 100°C までの低温低圧での UO_{2+x}を調製と不定比性 x の制御を可能にするとともに、超高温(1300°C)固相反応以外の調製法がなかったパイロクロア酸化物 Ln₂Ti₂O₇の調製を 450°C の水熱法で可能にした。このスピンアイス凍結現象を示すDy₂Ti₂O₇ と Ho₂Ti₂O₇ では、二つの過程(熱的単一イオン緩和過程と量子力学的スピントンネル)を経由するスピンフラストレーションであることが分かった。また、²⁴¹Am 線源となる Am-Pd 合金を調製するとともに、ゲルマニウム半導体検出器を備えた分光装置を整備し、²³⁷Np 発光メスバウアー分光の測定を可能とした。これらにより、高品位燃料に向けたナノ構造制御と検出、f 電子系複合酸化物のスピン秩序状態の研究に対する確固たる基盤を確立した。

1. 本研究の背景と目的

酸化物超伝導体、酸化物半導体の例を引くまでもなく酸化物は重要な材料であり、希土 類、アクチノイドの酸化物でもf電子の機能に基づく材料が利用されている。原子炉燃料 である二酸化ウランや、我が国でもプルサーマル発電で利用が開始された混合酸化物 (MOX)燃料である二酸化アクチノイドの混合物は、原子核の核的性質とともに酸化物の 耐熱性、耐照射性の機能が利用された好例である。私たちは、従来、原子力における酸化 物の関わる工程が水熱合成を導入すること改良の余地があることを見いだし、文科省原子 カシステム研究開発事業「超臨界水利用 MOX 燃料リサイクルと材料健全性に関する技術 開発」(平成 19 年度から 21 年度)を進めてきた。この過程で、二酸化ウラン UO_{2+x} 結晶 は 60-100°C 程度の「常圧」下で生成することを見いだした[1]。

この常圧での温水中で二酸化ウランが生成することの、学理および応用へのインパクト は決して小さくない。低温で二酸化ウラン結晶が生成するために、酸化物生成前のウラン の酸化数を結晶中と同じ4価にしておく必要があることは当然としても、酸化物化過程は CeO₂においても160°Cという耐圧容器を要する温度が必要とされてきた。私たちは、アル デヒドという有機添加物の介在により、酸化物化過程および結晶過程が迅速に進行するこ とを突き止めた。結晶化過程では有機添加物の種類によって異なる晶系の結晶ができるこ とが、界面での整列作用として知られている。しかし、その前の酸化物化過程への効果と なると結晶形成テンプレート[2]のようなものであると考えられ、今後の大きな発展が見込 まれる。

応用面でのインパクトはさらに大きい。産業において高圧用装置は高価であること、リ ークや爆発をもたらす腐食防止が困難であるため避けるべきものと考えられており、私た ちの常圧の水熱法は実際に歓迎された。内容物が放射性である原子力用途であれば、高圧 過程を避けたいのはなおさらのこととなる。私たちの開発した方法では、MOX 燃料製造 のために必要であった多段階のプロセス(アクチノイド6価酸化物の焙焼、アクチノイド 4 価酸化物への水素還元、粉砕、混合、造粒、顆粒サイズの選別)を、一段の常圧水熱法 で代替する[1]。この一段の水熱法において、酸化物の結晶形、粒径、O/U比の制御を行え る。

本研究では、このような低温低圧水熱法による二酸化ウラン UO_{2+x}の合成を詳細に検討 し、作用機序の解明を行うこと(2.1項)、また、この方法を援用して、マッフル式電気炉 で到達できない 1300-1700°C もの「超高温」の固相反応で調製されたf電子系複合酸化物 の調製法の開発を行うこと(2.2項)を目指した。この二酸化ウランの調製法に関連して、 私たちがすでに(U,Np)O₂の水熱合成を可能にしているが、この方法で調製された原子炉燃 料の改良法に向けて、結晶格子中のネプツニウム周りのナノ構造の検出(2.3項)を通じ てナノ構造制御をめざすことを行った。最後に、f電子系複合酸化物の調製法の開発を通 じて、二酸化ウランと同様の立方晶で、四面体格子をもつパイロクロアのスピンフラスト レーション、メモリ効果を目指して検討をおこない(2.4項)、今後の水熱法による化合物 開発の基盤をつくることを狙った(図 1-1)。



図 1-1 本研究の発展スキーム(社会のニーズと私たちのシーズの関係)

2. 実験内容と成果

2.1 低温低圧水熱法による二酸化アクチノイドのナノ構造制御

2.1.1 はじめに

私たちは、従来、原子力における酸化物の関わる工程が水熱合成を導入すること改良の 余地があることを見いだし、文科省原子力システム研究開発事業「超臨界水利用 MOX 燃 料リサイクルと材料健全性に関する技術開発」(平成 19 年度から 21 年度)を進めてきた。 この過程で、アルデヒドという有機添加物の介在により、二酸化ウラン UO2+x 結晶は 60-100°C 程度の「常圧」下で生成することを見いだした[1]。結晶化過程では有機添加物の 種類によって異なる晶系の結晶ができることが、界面での整列作用として知られている。 しかし、その前の酸化物化過程への効果となると結晶形成テンプレート[2]のようなもので あると考えられ、今後の大きな発展が見込まれることから詳細な検討をおこなった。

2.1.2 水熱合成

水熱合成のための反応容器は、本体はハステロイ C-276 製、フタはインコネル製であり、 シールには SUS316 製の厚み 1 mm の O-リングをそれぞれ作製して用いた。加熱には 150 W のカートリッジヒーター5 本により反応温度(*T*proc)まで昇温した(反応温度 450°C の場 合に昇温に要する時間は約 25 分間)。30 分間反応温度を維持した後、ヒーターの加熱を止 め、冷却水を循環するアルミ板を反応容器に密着することにより室温まで冷却し(同約 30 分間)、開封した。内容物を取り出し、遠心分離器により上澄みを分離し、固体を数回純水 により洗浄したのち、真空乾燥を行った。生成物の目視と、XRD、SEM、TGA、元素分析、 磁性の測定を行った(図 2.1-1)。



図 2.1-1 本研究で採用した水熱合成法の概要

2.1-3 生成物の同定

プロピオンアルデヒドに加えて、シクロヘキサンカルボキシアルデヒドを添加した場合 でも 100°C までの低温で UO₂が生成した(図 2.1-2)。収率の点でもシクロヘキサンカルボ キシアルデヒドの方が高い結果を示した。一方、反応温度が 170°C 以下になると明確な結 晶の形を確認できなかった。一方、プロピオンアルデヒドについては低温に至るまで結晶 の形が維持された(図 2.1-3)。アルデヒドはアルコールがカルボン酸にまで酸化される間 にある中間体であり、酸化剤としても還元剤としても機能する非常に反応しやすい物質で あり、この機能が UO₂の酸化物化における活性化エネルギー低下の機能を果たしているこ とを示唆する。 これら生成物の XRD には、蛍石構造に基づく反射以外の不純物は含まれなかった。XRD のリートベルト解析により決定された格子定数の水熱反応温度に対するプロットを図 2.1-4 に示す。エタノールの 450°C での反応では格子定数が 5.469Å と UO₂の文献値に一致 する。反応温度が低くなるに従い、格子定数が小さくなり、CA や AA では 5.44Å と、UO_{2.2} に対応する。ここで、PA では格子定数の低下が低く、添加剤の種類により、水熱合成温度 と不定比性の対応が異なることも判明した。

 UO_{2+x} の熱重量分析 (TGA) では、800°C までの昇温において、重量は2段階の減少を 示す。これは350°C 付近で $UO_{2+x} \rightarrow UO_{2.35}$ という蛍石構造における最大限の酸化、その 後 U_3O_8 までの酸化として理解できる[3]。本研究で調製された試料の TGA (図 2.1-5) に よれば、いずれの試料も温度の上昇とともに重量が減少した。図 2.1-5 の結果は、このよ うな UO_{2+x} の単純な酸化による重量増大とは明らかに異なる。温度上昇とともに重量減少 を示すことから有機物の寄与を考える必要がある。

有機物混入を検討する観点から、試料の元素分析を行った。ウラン、水素、炭素、窒素の分析結果を得て、図 2.1-4 より決定したウラン酸化物 UO_{2+x} を除外した有機物の組成分析の結果を反応温度(*T*_{proc})に対して示す(図 2.1-6)。この結果によれば、450°C においてはいずれも有機物の取り込みは少なく、例えばエタノールではほとんどないことを示す。水熱合成温度の低下とともに、アセトアルデヒド(AA)に示されるように、水素、炭素含有量は 300°C で極大を迎えてその後減少するが、酸素含有量は単調増加を示した。例えば、この AA の結果は、図 2.1-5 の傾向と一致する。すなわち、図 2.1-5 ではいずれの反応温度での TGA も 450°C までで重量変化を完了し、これ以上の温度で重量変化を示さない。加えて、重量変化が最大であるのは、反応

温度 300℃ の物質である。

図 2.1-6 の結果より、300°C における 試料の典型的な組成を評価すると、AA に対して UO_{2.1}(C₅H₅O_{2.5})、CA に対し て UO_{2+x}(C_{1.5}H₂O)であることが判明 した。

ここで、一つの疑問が生じる。生成 物であるウラン酸化物にこのような有 機物の取り込みがあるとすれば、図 2.1-4 に示す格子定数の低下は有機物 の取り込みと関係する可能性は排除で きるか、という疑問である。これにつ いては、以下で再び検討する。



図 2.1-2 シクロヘキサンカルボキシアルデヒ ド (CA) 添加水熱合成で生成した UO₂の XRD (反応温度 T_{proc}: 450°C~100°C)



図 2.1-3 プロピオンアルデヒド (PA) の実験で得られた UO₂の SEM 画像 (5,000 倍) と 粒径分布 (反応温度 T_{proc} はヒストグラム中に示す)



図 2.1-4 種々の添加剤と温度で水熱合成された試料の格子定数と、これらの既報[4]による不定比性との対応



図 2.1-5 アセトアルデヒド(AA)を添加 し種々の温度で水熱合成した試料の熱重 量分析(TGA)結果



図 2.1-6 UO₂ に対する CHNO 元素の比率 の水熱合成温度 (T_{proc}) に対する依存性

2.1.4 磁性の検討

蛍石構造の結晶構造をもつ UO₂において U⁴⁺は 5 f^2 配置であり、 $T_N = 30.8$ K 以下で反強磁性 (AF) 秩序を示す。磁気構造は横方向 triple-q 構造であり、1.74 μ_B /atom-U の秩序モーメントを持つ[5]。 T_N 以上の温度では常磁性であり、2.8-3.1 μ_B /atom-U の磁気モーメントを有する。他方、不定比二酸化ウラン、すなわち UO_{2+x} では、U⁴⁺の一部において U⁵⁺あるいは U⁶⁺への酸化があると理解されている。X 線光電子分光 (XPS)の結果によれば、x = 0.09において U⁴⁺と U⁶⁺が存在する[6]。さらに、温度とともに μ_{eff} と|□_P|が減少すること、x > 0.1に対しては帯磁率曲線が 4 K にピークをもつことが知られている[7]。

 UO_2 と他の酸化物の固溶体 $M_yU_{1-y}O_{2+x}$ の研究[8]より、 UO_2 に非磁性イオンや磁性イオンが不純物として混入するとどのような磁性を示すかが知られている。 $M = Th^{4+}$ (5 f^0)、 La³⁺ (4 f^0)、Zr⁴⁺ (4 d^0)のような非磁性イオンの混入の場合、非磁性イオン Mの濃度の増大 とともに μ_{eff} と T_N が低下する。 U^{6+} は 5 f^0 であり、この混入の場合にも同様の挙動が予想 される。 $M = Pr^{3+}$ (4 f^2)、Nd³⁺ (4 f^3)のような磁性イオンの混入の場合、 T_N は一定であるが、 T_N 以下の帯磁率が反強磁性のように低下せず、温度の減少とともに増大する。 U^{5+} (5 f^1) の混入の場合にも同様の挙動が期待できる。

メタノールを添加剤として、450°C で調製した試料は、x~0.01 であると同定され、この Field Cooling (FC)、Zero-Field Cooling (ZFC) での帯磁率を図 2.1-7 に示す。この帯磁率 曲線は基本的に UO_2 と同様のものである。エタノールやメタノールを添加して 450°C で生成した試料の帯磁率曲線は、30 K 以下の温度で FC と ZFC の違いを生じることから、 $T_N = 30 \text{ K}$ という UO_2 の文献[5]と一致する。他方、 T_N 以下の温度で帯磁率が増大する傾向を示すことが異なるが、これは常磁性イオン (U^{5+})が U^{4+} に加わったことを示す。 T_N 以下の温度で、FC 帯磁率が、ZFC 帯磁率より大きいことから、 T_N 以下の温度では強磁性成分が存在することを示す。もう一つの相違点は、 $T_N = 30 \text{ K}$ に加えて、3 K に弱いピークが観察できることであり、 $T_N = 3 \text{ K}$ と反強磁性的相互作用の弱い成分があると考えることができる。

他方、アセトアルデヒド (AA) を添加剤とした場合 (図 2.1-8)、温度が 450°C のとき ($x \sim 0.06$) ではこれとほぼ同様であるが、140°C のとき ($x \sim 0.12$) には $T_{\rm N} = 30$ K の AF 転移 が消失し、3 K の弱い AF 的相互作用をもつ物質に変化することがわかる。これより、低い $T_{\rm proc}$ では、各パラメータは UO_{2+x} として報告されている値に近づく。すなわち、 $T_{\rm proc}$ の低下とともに $\Theta_{\rm p}$ は増大することから、強磁性相互作用の影響が増大する傾向が示唆される。他方、 $T_{\rm proc}$ の低下とともに $\mu_{\rm eff}$ は低下し、結合性あるいは配位子場の影響の強さを示唆する。この $\Theta_{\rm p}$ は UO_{2+x} よりも依然として大きいといえる。 $T_{\rm proc} = 450^{\circ}$ C においても、生成物は UO_{2+x} と同一ではない。この結果を表 2.1-1 に示す。



図 2.1-7 メタノール添加 450°C 条件で生成 した試料の帯磁率曲線(●は FC、○は ZFC)



図 2.1-8 AA 添加で生成した試料の帯磁率 曲線(上は 450℃ 条件、下は 140℃ 条件)

Additive	Preparation Condition	x	Magnetic Properties	$\mu_{ m eff}$ / $\mu_{ m B}$	\Box_p / K	Oxidation state of U	
MeOH	450%	0.01	Similar to UO_2 .	2.9	-209	. 4 . 5	
AA	430 C	-0.06	paramagnetic ions.	2.1	-82	+4, +3	
	140°C	-0.12	Disappearance of <i>T</i> N due to too weak AF. Inclusion of diamagnetic ions.	1.2	-12	+4, +6	

表 2.1-1 添加剤と反応温度の違いによる不定比性 x と帯磁率曲線の結果のまとめ

2.1.5 まとめ

U(IV)にアルデヒドを作用させることにより、100°C までの低温低圧で UO_{2+x}を調製でき、添加剤の種類により x を調整できることがわかった。XRD の結果に基づき、生成物は純粋な UO_{2+x} であると同定した。高い T_{proc} (450°C) における水熱合成では、生成物は $T_{\text{N}} \sim 30$ K を有する UO₂ であり、不純物として U⁵⁺を微量 (x ~ 0.01) に含有する。低い T_{proc} では、 x > 0.06 において何らかの有機物を含む。U⁴⁺の酸化による U⁶⁺の含有とともに、反強磁性的挙動が消失する。アクチノイド酸化物の水熱合成に対して図 2.1-9 のような反応機構が提案された。



図 2.1-9 ウランおよびトリウムの水熱合成に対して提案された反応機構

2.2 水熱合成法による複合酸化物の合成

2.2.1 複合酸化物とパイロクロア酸化物

複合酸化物は金属酸化物と同様にオキソ酸イオンを含まない、酸素との共有結合性に基 づく二種以上の金属原子の結合組み合わせと立体構造により多用な物性を示す。光触媒や 酸化触媒に用いられる複合酸化物では酸性を示すものもあるが、一般には塩基性である。 単一金属酸化物と比較して、金属イオンや酸素イオンの配位状態、結合状態、電子状態が 複雑になった結果、構造的あるいは電子的な欠損・欠陥が導入されて磁気デバイスやキャ パシター等に有用な特性が現れる。賦活物質や電極触媒等として固体酸化物燃料電池に用 いられるものもある。

希土類(Ln)のパイロクロア酸化物Ln₂Ti₂O₇(Ln = Sm - Lu)において、Ln が四面体 の頂点を占め、Ln のスピン間にアイスルールに基づくフラストレーション(スピンアイス、 スピンリキッドなど)を生じる。スピンアイスは Dy_2 Ti₂O₇等において見られ、四面体格 子単位における「アイスルール」[9]に基づくフラストレーションを生じる。興味深いこと は、同じパイロクロア酸化物でも、 Y_2 Mo₂O₇においては正三角形格子単位においてスピン フラストレーションを生じることと、この際に磁性原子 Y^{3+} 以外の非磁性原子配置 disorder の寄与があることである。スピンアイスにおける、この非磁性原子配置 disorder の寄与は 研究されていない。また、スピンフラストレーション系においては、一般にメモリ効果が 観察できるため、記憶素子の基礎研究の一つでもある。希土類パイロクロア酸化物の調製 が容易であれば、この領域の研究は大きく進展すると期待できる。

2.2.1 f 電子系複合酸化物とパイロクロア酸化物

複合酸化物の調製法としては、通常、複数金属酸化物(あるいは無機塩)を均一に混合 し焼成する「固相反応」が採用されるが、均一性・良好な結晶性のためには(ときには 1700℃ もの)超高温が必要である。この超高温条件で、さらに酸化還元のためガス雰囲気制御を 要する場合があり実験的な困難を伴う。このような固相反応の欠点を補う方法として、ゾ ルゲル法、水熱法がある。ゾルゲル法では金属元素のアルコキシド溶液からゾルをつくり 溶媒を除去したゲルを調製し、この熱分解により酸化物を得る。ゾルの調製は金属アルコ キシドの加水分解のしやすさに依存するため、ゾルの調製が困難である。水熱法では、臨 界点(374℃、22MPa)を挟んでその上下で、それぞれ有機物、無機物の溶解度が高く、均 一な反応場が期待できが、20-40 MPaの高圧を要する。超高温を要する固相反応で焼成さ れる複合酸化物が、500℃ 程度の水熱法で調製できれば大変に実験を行いやすく好都合で あろう。しかし、希土類パイロクロア酸化物を固相反応での調製には一定の困難を伴う。 Ln₂Ti₂O₇の従来の調製法はLn₂O₃とTiO₂を超高温(1300℃ 程度)で焼結することにより 調製することである。「超高温」と記すのは、汎用の「ニクロム線加熱式電気炉」の耐用温 度 1150℃を超過する温度であるという意味である。さらには、Y₂Mo₂O₇の調製には 1400℃ の温度条件下でアルゴン雰囲気制御を行う必要があり、実験的な難易度が高い。

ペロブスカイト系複合酸化物では溶媒熱合成や水熱合成の研究が行われた[10]。また、 パイロクロア酸化物のうち、 $Ln_2Sn_2O_7$ (Ln = La-Yb)では、ほぼ中性で $Ln(NO_3)_3$ と Na_2SnO_3 の水溶液から一段で結晶化することが知られている。また、 $(A^{2+})_2(Ti^{5+})_2O_6O'$ としてカルシウムニオブ酸塩またはタンタル酸塩の調製は、100°C、95%エタノールで5族金属エトキ シドと硝酸カルシウムから一段階で調製される。しかし、チタン系パイロクロア酸化物で は水熱合成の研究例は皆無である。超高温条件下や、さらに雰囲気制御が必要な希土類パ イロクロア酸化物の調製が、500°C 程度での水熱合成で可能になれば、スピンフラストレ ーション物理に対して大きな波及効果があろう。

複合酸化物の水熱合成が一般には未確立であることに鑑み、以下の道筋で研究を進めた。 すなわち、はじめにウラン以外での雰囲気制御技術の習得のために $V^{III}_{2}O_{3}$ の調製を検討 (2.2.2 項)し、パイロクロアと同じ立方晶のスピネル $Zn^{II}V^{III}_{2}O_{4}$ の調製条件の検討(2.2.3 項)を行う。このような基礎技術の開発の上で、パイロクロア $Ln_{2}Ti_{2}O_{7}$ の水熱合成条件の 検討(2.2.5 項)に進むことにした。

表 2.2-1 f 電子系酸化物材料

役割	化合物	用途		
びか	(Y, Sm, Lu, Ca) ₃ (Fe, Ge) ₅ O ₁₂	磁気光学素子		
	$La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$	磁気センサー		
楼进桥用州	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	酸化物高温超伝導体		
₩ 但 付 共 化	CeO ₂	炭化水素酸化触媒		
電子遷移	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	赤色蛍光体		
固体電解質	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	酸素センサー		
原子核的性質、	Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃	原子炉材料		
耐熱性、耐照射性	UO ₂ , (U,Pu)O ₂	原子炉燃料		

表 2.2-2 パイロクロア酸化物において、Dy₂Ti₂O₇に典型的に見られるスピンアイスと、 Y₂Mo₂O₇に典型的に見られるスピングラス

	スピンアイス	スピングラス
格子単位	四面体	正三角形
スピンフラストレーション	アイスルール	有り
非磁性原子配置 disorder	無し?	有り
着目したパイロクロア酸化物	Dy ₂ Ti ₂ O ₇	Y ₂ Mo ₂ O ₇

2.2.2 雰囲気制御技術の習得のための V^Ⅲ₂O₃の調製の検討

2.2.2.1 はじめに

バナジウム酸化物の諸性質、製造法(表 2.2.2-1)によれば V_2O_3 の調製法は固気反応に よるものであることが理解できる。SciFinderによる検索結果(表 2.2.2-2)によれば、現在 の中心的トピックは準安定の結晶構造や、ナノロッド、山嵐、あるいは花のような形状の ナノ粒子である。 V_2O_3 の調製を水熱合成のみでしているものは、1件(文献 7)あるが、 これは V_2O_5 粒子を固体粒子のままで還元しているものであり、私たちが考えているもの とは異なる。

バナジウム酸化物調製では、酸化状態制御が重要であるため、 V_2O_3 の水熱合成に必要な 雰囲気制御方法を検討することを目的とする。私たちの方法では、350°C 程度で可能で、 硫酸バナジル水溶液から出発して V_2O_3 を生成する。

表 2.2.2-1 種々のバナジウム酸化数(m)に対応したバナジウム酸化物の晶系、製法[11]

組成式	т	晶系	製法
VO	2	等軸晶系	VO_3 または V_2O_5 をカリウムで還元して得られる。 $VOCl_3$ を
			気化させ、赤熱炭素表面上で水素還元しても得られる。
		立方晶系	原料をアルミナボートに入れ、石英管中に真空封入し、
		(NaCl型)	1200-1600℃で加熱する。 (V ₂ O ₃ + V → 3VO)
V ₂ O ₃	3	三方晶系	酸化バナジウム(V)を精製水素気流中で約 600°C、21 時間還元
		(菱面体	した後、900°C、5-6 時間還元を続ける。 $(V_2O_5 + 2H_2 \rightarrow V_2O_3)$
		晶系)	+ 2H ₂ O)
V ₃ O ₅	3.3	単斜晶系	
$V_n O_{(2n-1)}$	4-2/ <i>n</i>		化学量論比の酸化バナシウム(III)と酸化バナジウム(V)を混合
			し、800-1000℃で真空石英管に封入し、2~20日間加熱する。
VO ₂	4	立方晶系	等モルの V_2O_5 と V_2O_3 の赤熱状態での反応で得られる。 V_2O_5
		ルチル型	を炭素で還元しても得られる。
		単斜晶系	化学量論比の V ₂ O ₅ と穏やかな還元剤 (V ₂ O ₃ , C, CO, SO ₂ ある
			いはシュウ酸)を石英管に真空封入し、600°Cで加熱したのち
			750-800℃に加熱する(合計 40-60 時間)。
V ₆ O ₁₃	4.3	単斜晶形	混合物を石英管に真空封入し、 750-800℃ で 48 時間加熱す
			る。(550-650℃で10日以上でもよい。)二酸化硫黄気流中で
			酸化バナジウム(V)微粉末の 500-650°C 長時間加熱でもよい。
V ₃ O ₇	4.7	単斜晶系	(1)化学量論比の混合物 $(5V_2O_5 + V_2O_3 \rightarrow 4V_3O_7)$ を石英管
			中に真空封入し、550-650℃で10-20日間加熱。(2) NH ₄ VO ₃
			の真空中または不活性雰囲気中の昇温熱分解(毎分 10°C で昇
			温し 500°C 到達後約 2 時間保持)。
V ₂ O ₅	5	斜方晶系	金属バナジウムの小片を酸素中で焼くか、NH ₄ VO ₃ を300℃
			程度で熱分解して得られる。

表 2.2.2-2 V₂O₃の調製法に関する文献のまとめ ^{a)}

		1	1
Entry	文献	内容	詳細
1	[12]	V ₂ O ₅ 溶媒熱還元による準安定	溶媒:ホルムアルデヒド or イソプロパノ
		単斜晶 VO ₂ 相ナノロッド生成	$-\nu_{\circ}$
2	[13]	遷移金属アルコキシドとベンジ	200-220℃ という低温にもかかわらず硬度
		ルアルコールによる V2O3 ナノ	に結晶性のよい粒子が得られた。
		結晶の調製	
3	[14]	準安定 V ₂ O ₃ のポーラス山嵐様	V ₂ O ₃ は体心立方 bixbyite 構造であり、熱
		ナノ構造の調製	安定な菱面対称の V ₂ O ₃ から 510℃ 以上で
			生成した。
4	[15]	溶媒熱合成による花様の V ₂ O ₃	V ₂ O ₅ 粉末(和光、0.364g)を30mL無水
		ナノフレークの調製	エタノールに激しい撹拌(室温、4h)し、
			オレンジ色の分散液を得て、オートクレー
			ブで5日間180°Cに保つ。生成物を数回洗
			浄し、真空中室温で乾燥させた後、400°C
			で8hアニール。
5	[16]	VO ₂ を還元雰囲気で 800℃ 加熱	
		し、V ₂ O ₃ ナノロッドの調製	
6	[17]	Li ₂ O-V ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ 体系。	
7	[18]	V ₂ O ₅ の水熱合成によるV ₂ O ₃ の	1,6-ジアミノヘキサンと水を金属1に対し
		単相物質の球状粒子の調製。	て各々1、269の比率で仕込み、240°C、48
			hの反応条件。V ₂ O ₅ はほとんど溶解しな
			いため不均一反応である。
8	[19]	バナジウム酸化物スクロールの	V ₂ O ₅ とドデシルアミンの懸濁液を水熱処
		還元による V ₂ O ₃ および VO ₂ (ル	理してバナジウム酸化物(V2O5-δ)ナノ
		チル)の調製	スクロールを得て、5%H2:95%N2雰囲気下
			で加熱還元。短時間・低温ではルチル VO2、
			高温では V ₂ O ₃ を得る。
9	[20]	層状リチウム-バナジウム酸化	V ₂ O ₃ とLiOH・H ₂ Oの水熱合成(180°C)
		物 Li _x V _v O ₂ の調製	による。 (<i>x</i> = 0.86、; <i>y</i> = 0.8)

a) 2011 年 3 月 8 日現在。SciFinder で「 V_2O_3 and (hydrothermal synthesis or solvothermal synthesis)」の検索を行い適合した 71 件のうち、特に関連する文献 9 件。

2.2.2.2 研究経過

出発物質の硫酸バナジルのバナジウムは4価であり、これを3価に還元するのは水熱合成時の有機添加物の役割である。硫酸バナジルから出発して無添加条件あるいは酸化条件で450°C、30分間の水熱合成(図2.2.2-1)では、添加物無では同じ4価の VO_2 を生成し、NaNO₃の添加で一部は5価 V_2O_5 を生成する。他方、還元性有機物を添加した場合には、プロピオンアルデヒド(PA)添加によりバナジウム還元が進行し、さらにNaNO₃もしくは炭酸アンモニウムの添加で、完全に3価への還元が完了し V_2O_3 のみ生成することが分かった(図2.2.2-2)。還元性有機物として、エタノールとアルデヒドを比較したところ、エタノールよりアルデヒドの方が、低温での V_2O_3 調製に有利であることが判明した(図2.2.2-3)。

 $V^{IV}OSO_4$ から還元剤を加えた 350°C、30 分の水熱法で V_2O_3 を合成できたこと、アルコールよりアルデヒドの方が低温で還元が進行することを結論として得た。

反応機構の詳細な検討が今後必要であるが、現段階では文献[21]に従えば、以下のよう に還元反応(2.2.2-1)、加水分解反応(2.2.2-2)、酸化物化反応(2.2.2-3)の順で生じると言える だろう。

$VO^{2+} \rightarrow V^{3+}$	(2.2.2-1)
$V^{3+} + 3 \text{ OH}^- \rightarrow V(\text{OH})_3$	(2.2.2-2)
$2 \operatorname{V(OH)}_3 \rightarrow \operatorname{V_2O_3(s)} + 3 \operatorname{H_2O}$	(2.2.2-3)

ここで、加水分解反応(2.2.2-2)を次のように書いても良い。

$$V^{3+} + 3 H_2O \rightarrow V(OH)_3 + 3 H^+$$
 (2.2.2-4)

なお、水酸化物 V(OH)₃の溶解度は不明であるが、かなり沈殿しやすい物質と考えられるので、(2.2.2-2) もしくは (2.2.2-4)から(2.2.2-3)の過程は均一反応と不均一反応の中間的な 過程である。



図 2.2.2-1 硫酸バナジルから出発して 無添加条件あるいは酸化条件で 450℃、 30 分間の水熱合成生成物の XRD



図 2.2.2-2 硫酸バナジルに還元のため の添加物とともに 390℃、30 分間の水熱 合成生成物の XRD



図 2.2.2-3 硫酸バナジルにエタノールあるい はアルデヒドを添加した 30 分間の水熱合成生 成物の XRD

2.2.3 **立方晶のスピネル Zn^{II}V^{III}₂O**₄ の調製条件の検討

2.2.3.1 はじめに

前項で、4 価バナジウムを出発物質として 3 価バナジウムの酸化物 V2O3 の水熱合成に おいて 350°C の条件と還元剤が必要であることが判明した。この知見に基づいて、立方晶 スピネル構造の複合酸化物 ZnV₂O₄ の合成条件検討した。

2.2.3.2 研究経過

種々のバナジウムおよび亜鉛の組み合わせで検討を行い(表 2.2.3-1)、出発物質として シュウ酸バナジル(IV)と酢酸亜鉛を選定した。ここから出発して、有機添加物の有無や種 類を検討したところ、添加物無やエタノール添加では V_2O_3 不純物を生成することがわか った(図 2.2.3-1)。温度のパラメータも重要であり、350°C 以上で ZnV_2O_4 は生成するが、 V_2O_3 不純物が生じ始める、450°C でも V_2O_3 は残存することが分かった(図 2.2.3-2)。 V_2O_3 の残存を防ぐために、化学量論比より亜鉛の仕込み量を若干多めにしたところ、 V_2O_3 の不 純物生成を完全に抑制できた。

以上まとめると、出発物質 $(V^{IV}OC_2O_4 + Zn(CH_3COO)_2)$ により 390°C、30 分で ZnV_2O_4 が生成することが分かった。さらに、 V_2O_3 の不純物を抑制するには、化学量論比 (Zn: V = 1:2) より Zn の仕込み量大 (1.3:2) が必要であることが判明した (図 2.2.3-3)。



図 2.2.3-1 シュウ酸バナジル(IV)と酢酸 亜鉛に種々の有機添加物から 390℃、30 分間の水熱合成生成物の XRD



図 2.2.3-2 シュウ酸バナジル(IV)、酢酸 亜鉛と添加物の種々の温度における 30 分間の水熱合成生成物の XRD



図 2.2.3-3 390℃、30 分間の水熱合成におい て、シュウ酸バナジル(IV)と酢酸亜鉛の仕込 み比を変えた場合の生成物の XRD

	Pr^{3+}	$\Pr(CH_3COO)_3 \\ \cdot n H_2O$															
ランタノイド	ce^{3+}	Ce(CH ₃ COO) ₃ • H ₂ O															
	La^{3+}	La(CH ₃ COO) ₃ • nH ₂ O		A, B, C, C+E, E $\rightarrow \times$													
	Mn^{2+}	Mn(CH ₃ COO) ₂ • 4 H ₂ O	$\stackrel{\mathrm{E}}{\to}{\mathrm{MnV}}_{2}{\mathrm{O}}_{4} riangle$	$\begin{array}{l} A, E, F, D+E \\ \rightarrow MnV_2O_5 \end{array} \bigtriangleup$	$F \rightarrow MnV_2O_5 \bigtriangleup$				× ↑4								
遷移金属	Zn^{2+}	$\frac{\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2}{\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}}$	$\stackrel{E, F}{\to} _{ZnV_2O_4} \bigtriangleup$	$\begin{array}{l} A, D, D+E \\ \rightarrow ZnV_2O_4 \\ F \rightarrow ZnV_2O_4 \end{array} \\ \end{array}$	$E \rightarrow ZnV_2O_4 \bigtriangleup F \rightarrow E \rightarrow ZnV_2O_4 \bigcirc$	F→×			F→×				$F \rightarrow \times \times$				
	Fe^{2+}	${ m FeSO}_4 \cdot 7 { m H}_2 { m O}$		A→×	F→×	$\stackrel{E \rightarrow}{v_2 o_3 \bigcirc}$			$egin{array}{c} A o imes \ D o \ D o \ E o \ E o \ V_{2} O_2 \ V_2 O_3 o \ V_2 o \ V_3$	F→××						E→×	
アルカリ土類	Mg^{2+}	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$\stackrel{E ightarrow}{\operatorname{MgV}} \stackrel{W ightarrow}{\operatorname{MgV}} _{F ightarrow \times}$	$\stackrel{A\rightarrow}{\underset{F\rightarrow\times}{\operatorname{MgV}}}_{04}$	F→×	$ \begin{array}{c} \mathbf{A} \rightarrow \times \times \\ \mathbf{E}, \mathbf{C} + \mathbf{E} \\ \rightarrow \mathbf{VO_2} \triangle \end{array} $		$\begin{array}{c} A \rightarrow \\ Mg_{0.01}V_2O_5 \triangle \\ E \rightarrow V_2O_3 \triangle \\ D \rightarrow \times \end{array}$	F→×	$\stackrel{E \rightarrow}{\operatorname{Mg}}_{0.01}\operatorname{V2O5} \bigtriangleup$	C C	$\stackrel{A \rightarrow}{\underset{E, D \rightarrow \times}{\operatorname{Mg}_{0.01}}} {\operatorname{V2O5}} \cap$		$\stackrel{A\rightarrow}{v_2o_3} \bigtriangleup$	$\stackrel{A, E \rightarrow}{Mg_{0.01}V_2O_5} \bigtriangleup$	E→×	
リ金属	Na^+	NaNO ₃					$\stackrel{\mathrm{A}}{\mathrm{VO}_2} \bigcirc$	$\stackrel{D, E \rightarrow}{v_2 o_3 \bigcirc}$	$\begin{array}{c} D \rightarrow \\ V_2 O_3 \triangle \\ E, F \rightarrow \\ V_2 O_3 \bigcirc \end{array}$	$\stackrel{E, F \rightarrow}{v_2 o_3 \triangle}$						$E \rightarrow \times$	
アルカ	Li^+	$Li(OH)$ · H_2O											$G \rightarrow \times \times$				
	添加物	なし					$\stackrel{ m A}{ m VO_2} \supseteq$	$C+E \rightarrow V_2O_3 \bigcirc$	$\overset{\mathrm{A}}{\operatorname{vo}_2} {\scriptscriptstyle \bigtriangleup}$	$\stackrel{C+F\rightarrow}{v_2o_3} \triangle$						E, C+E →×	
	医遗疗	ñ ℃ C	450	390	350	250	450	390	350	300	250	390	350	300	250	390	200
ナジウム	出発物質	化合物		VOC.0.	• <i>n</i> H ₂ O				$V0S0_4 \cdot n$ H ₂ 0					NH4 VU3		V ₂ (SO ₄)3	· n n2u
~	, ,	酸化数					\geq						11	>		III	,

表 2.2.3-1 バナジウム複合酸化物の水熱条件と生成物。矢印の左側には水熱合成時に添加した有機添加物 a)、右側には生成物の評価 b)を示す。

2.2.4 バナジウムの酸化物、複合酸化物の水熱合成のまとめ

従来の知見(表 2.2.2-1、表 2.2.2-2)の上に今回の成果(2.2.2 および 2.2.3 項)を図示すると、従来は+3 価の調製に+4 価を出発物質とする発想がなかったこと、本方法によれば一般に低温で水熱合成可能であることが理解できる(図 2.2.4-1)。ZnV₂O₄については1件の低温(180°C、18 h)の溶媒熱合成の例がある。



図 2.2.4-1 バナジウムの酸化物、複合酸化物の水熱合成のまとめ

2.2.5 パイロクロア酸化物 Ln₂Ti₂O₇の水熱合成条件の検討

2.2.5.1 はじめに

アルデヒド添加法の発展として、ウランとバナジウムの無機化学的類似性に基づいて VO₂、V₂O₃の低温水熱法を開発した。この上で、ZnV₂O₄をはじめとする複合酸化物の調 製を、通常 800-1000℃ を要する高温固態焼結法と比較してより低温である 300-400℃ で実 施できる水熱法を開発した。

2.2.5.2 研究経過

パイロクロア酸化物 Ln2Ti2O7 の水熱条件について全く情報が無かったため、まずホル ミウム系でおおまかな条件を検討(表 2.2.5-1)して、出発系の溶液において沈殿や懸濁な く溶解していることが重要であることを見いだした。ランタノイド出発物質の水に対する 溶解度は一般に低いため、溶解することを第一に検討して酢酸ランタノイドを選定した。 出発溶液が溶解しているという条件を満たしながら、種々の条件での検討を行った(表 2.2.5-2)。チタン出発物質を種々に変えた検討をおこない、[TiO(C₂O₄)₂]K₂を選定した(図 2.2.5-1)。この組み合わせにおいて、有機添加剤を変えたところ、炭酸アンモニウム、ある いはこれと PA の添加により、単相の目的物質を得た(図 2.2.5-2)。以降、炭酸アンモニウ ムを添加剤とする。最後に希土類をサマリウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウ ムと変えた実験を行ったところ、ジスプロシウム化合物が最も低温で合成され(450°C)、 次いでホルミウム化合物(500°C)であった。サマリウム化合物、エルビウム化合物は 500°C まででは調製されなかった(図 2.2.5-3)。

2.2.5.3 結論

本研究において、超高温(1300°C) 固相反応以外の調製法がなかったパイロクロア酸化物 Ln₂Ti₂O₇において、水熱法により、450°C での調製が可能になったことは大変大きな進歩である。今後、この調製方法の研究を活発にする契機となりうるだけでなく、種々のパイロクロア化合物の研究が進展していくための波及効果となり得る。

今後、反応時間を長くすること、反応温度を 550℃ まで高めること、炭酸アンモニウムよりも低温で水熱合成が進行する添加物を見いだすこと、等により、良好なパイロクロア酸化物 Ln₂Ti₂O₇ を得られるように検討していくことが課題である。

表 2.2.5-1 Ho(NO ₃)3 d	と各種添加物による	Ho ₂ Ti ₂ O ₇ の生成物の評価
-----------------------------------	-----------	--

Entry	反応 時間 /h	反応 温度 /℃	水 /mL	チタン 出発物質	エタノ ール量 /mL	1M HNO3量 /mL	生成物評価 ^{a)}	
1	2.5					0.4	×	
2	1.0	500	2.6		0		×	
3							×	
4							×	
5			2	$\Pi(OC_4\Pi_9)_4$	1		×	
6	0.5		1		2		×	
7	0.5	450	0		3	0	×	
8			2		1	0	×	
9			2		1	0	Δ	

a) 生成物の評価については、 $Ln_2Ti_2O_7$ の単一相(〇)、 $Ln_2Ti_2O_7$ 以外の不純物あり(Δ)、 固相あり(×)で示す。

表 2.2.5-2 希土類パイロクロアの水熱条件と生成物。矢印の左側には水熱合成時に添加した有機添加物 ^{a)}、右側には生成物の評価 ^{b)}を示す。

希土類出発物質		反応温	チタン出発物質					
Ln	化合物	度/°C		TiO(acac) ₂	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	$\begin{array}{c} \text{Ti(OCH_3)_4} \\ \bullet (\text{CH_3OH})_{\chi} \end{array}$		
		500	$C \rightarrow \Delta$					
	$Sm(CH_{2}COO)$	450	$\begin{array}{c} C, C+E \\ \rightarrow \Delta \end{array}$					
Sm	4H ₂ O	390						
	-	350						
		300						
		500	$\begin{array}{c} A \rightarrow \Delta \\ C \rightarrow \bigcirc \end{array}$	$C \rightarrow \Delta$	$C \rightarrow \Delta$	$C \rightarrow \Delta$		
	$_{4H_2O}^{Dy(CH_3COO)_3}$ ·	450	A, B, $D \rightarrow \Delta$ C, C+E $\rightarrow \bigcirc$	$A \rightarrow \Delta$	$A \rightarrow \Delta$	$A \rightarrow \Delta$		
Dy		390	$\begin{array}{c} A, C, D, C+E \\ \rightarrow \Delta \end{array}$	$\begin{array}{c} A, B, D+E \\ \rightarrow \times \end{array}$				
		350	$C \rightarrow \Delta$					
		300	$C \rightarrow \times$					
		500	C→○					
		450	$\begin{array}{c} A, C, C+E \\ \rightarrow \Delta \end{array}$					
Но	4H ₂ O	390	$C \rightarrow \Delta$					
	-	350						
		300						
		500	$C \rightarrow \Delta$					
	$Er(CH_2COO)_2$ ·	450	A, C+E $\rightarrow \Delta$					
Er	4H ₂ O	390						
		350						
		300						

a) 添加物なし(A)、NaNO₃(B)、(NH₄)₂CO₃(C)、エタノール(D)、プロピオンアルデ ヒド(E)、シクロヘキサンカルボキシアルデヒド(F)で示す。

^{b)} $Ln_2Ti_2O_7$ の単一相(〇)、 $Ln_2Ti_2O_7$ 以外の不純物あり(△)、固相あり(×)で示す。



図 2.2.5-1 酢酸ジスプロシウムとの 450℃、30分間の水熱合成で、チタン出 発物質を種々に変えた場合の生成物の XRD



図 2.2.5-2 酢酸ジスプロシウムと酸化 チタンシュウ酸カリウムとの 450°C 30 分間の水熱合成で、有機添加剤を種々に 変えた場合の生成物の XRD



図 2.2.5-3 希土類酢酸塩と酸化チタンシュウ酸カリウムとの 30 分間の水熱合成で、希土 類と反応温度を種々に変えた場合の生成物の XRD

2.3 メスバウアー法による高品位酸化物燃料の評価

2.3.1 はじめに

ネプツニウムの化学状態は、アメリシウムの化学状態に加え α 壊変での反跳や格子欠陥 形成の過程を反映する。²⁴¹Am や ²³⁷Np などの主要マイナーアクチノイドは、使用済み酸 化物燃料中の構造的(欠陥を含む)、化学的、熱的、放射線的特性を大きく左右する。マイ ナーアクチノイドであるネプツニウムの価数状態、電荷状態、磁気状態を敏感に観測でき るプローブとして ²³⁷Np メスバウアー分光が知られている。メスバウアー分光法は γ 線エ ネルギーの線幅が極めて狭いことを利用した測定法であり、 γ 線源と吸収体に対して電子 系との超微細相互作用を反映した共鳴核の相対的エネルギー準位、分裂幅を正確に決定で きる。1970 年代にはドイツの G.M. Kalvius により定常的な分光技術として確立した。アメ リカ、ヨーロッパ、ロシアの主要原子力機関においてその分光法は普及したが、冷戦後は、 欧州超ウラン元素研究所(ITU)においてその技術が継承されるのみとなった。我が国で は、日本原子力研究開発機構(JAEA)の佐伯、中田らが 1990 年代前半に ²³⁷Np メスバウ アー分光に着手し、ネプツニウム錯体の価数評価に対して一定の成果を収めた。しかし、 ロシアから購入した ²⁴¹Am 金属線源(200 MBq)の劣化により、ネプツニウム磁性化合物 や酸化物燃料の評価を行うには至っていない。

本研究では、吸収体として化学量論比のネプツニウム二酸化物、線源として²⁴¹Amを微量に含むプルトニウム二酸化物を用いて、²⁴¹Amがα壊変して生じた²³⁷Npの化学状態を解析する。また本研究では、各種ネプツニウム化合物の電子状態解析プローブとして²³⁷Npメスバウアー分光を定常化するための²⁴¹Am線源の製造法についても検討する。

2.3.2 ²³⁷Np メスバウアー分光のための ²⁴¹Am 線源

²³⁷Np メスバウアー分光は、励起状態である I = -5/2 から基底状態である I = +5/2 への 59.54 keV の γ 遷移を用いる。励起準位の寿命が非常に長い ($\tau_{1/2} = 59.54$ ns) ため、不確定 性原理により ²³⁷Np メスバウアー分光の自然幅が極めてシャープ ($\Gamma_{nat} = 0.07$ mm/s) なス ペクトルが期待できる特徴がある。J.A. Stone と W.L. Pillinger は 1964 年に初めて ²³⁷Np メ スバウアー分光の観測に成功し、その線源として ²³⁷U と ²⁴¹Am を比較検討した。マトリ ックス内に損傷をもたらす α 壊変を伴う ²⁴¹Am よりも、 β 壊変を伴う ²³⁷U の方が無反跳 分率が高いため大きな分光強度が得られることを示した。しかし、²³⁷U は高濃縮の ²³⁶U を中性子照射する必要があり、しかも半減期もきわめて短いため、線源としての利用は困 難である。このような経緯で半減期の長い ²⁴¹Am を線源とした ²³⁷Np メスバウアー分光が 普及した。

α 壊変は²⁴¹Am 線源そのものに後遺効果をもたらし²³⁷Npのスペクトルを大きく変える (図 2.3-1) ため、線源におけるアメリシウムのマトリックスの選択は重要である。表 2.3 -1 に過去に検討された²³⁷Npメスバウアー分光用²⁴¹Am 線源を示す。²⁴¹Am-Th 合金が線 幅の狭いシングルピークを示す良好な線源であることが報告されているが、経年変化など が未知数である。そこで、²⁴¹Am 金属線源が比較的半値幅が狭く、長期間利用可能な標準 線源として ITU などでは現在も利用されている。しかし、アメリシウム金属単体は化学的 に活性で大気中では急激に酸化するため、密封の製造技術が問題となる、一方、酸化物線 源はα壊変により生成された複数のネプツニウム価数状態がスペクトルに反映されてしま い、単一のピークは得られない。また、酸化しにくい²⁴¹Am-Cu 合金や²⁴¹AmPt₅ 金属化合物も検討されているが、単相とならないために線幅が広くなっている。

合金としてアメリシウムと単相が得られるパラジウム合金を採用し、この調製法として カップリング・リダクション法を採用した。アメリシウムの2元系状態図は、実験の制約 から数少ない組み合わせで知られているだけであるが、図 2.3-2 に示す Am-Pd 系がロシア の V.M. Radochenko らにより報告されている。彼らは AmO₂酸化物とパラジウムの粉末試 料を還元雰囲気中でカップリング・リダクション法により多数の組成の合金、金属間化合 物を作成して実験的に状態図を決定している。ここで注目すべき点は、パラジウムへのア メリシウムの固溶限は 10%にも達していることであり、この範囲ではパラジウムの fcc 格 子の中にアメリシウムを均一に分散させることが可能である。彼らは同様な方法で Am-Pt 系状態図も作成しているが、室温ではアメリシウムの白金マトリクスへの単一固溶はなく、 Pt-Am 合金と AmPt5 金属間化合物の混合相となることが報告されており、表 2.3-1 の ²⁴¹AmPt5</sup>の線源で線幅の広いスペクトルとなってしまうことも理解できる。ここで用いら れたカップリング・リダクション法は

$$AmO_{2}(s) + Pd(s) + H_{2} \xrightarrow{900^{\circ}C} AmPd + H_{2}O$$
(2.3-1)

で示されるように雰囲気ガス調整可能な電気炉だけで作製可能なため、酸化物としてのみ 入手可能なアメリシウムをグローブボックス内で作業するには適している。

²³⁷Np メスバウアー分光では、通常は基準となる線源に対して、吸収体の核準位の変位 や分裂を観測する(吸収メスバウアー分光)が、基準となる吸収体に対する線源の核準位 の変位や分裂を観測(発光メスバウアー分光)してもよい。前者のためには、線幅の狭い 単一の準位をもつ線源が必要であり、²⁴¹Am-Pd 合金はまさしくその候補と言える。





図 2.3-2 Am-Pd 系の 2 元系状態図

表 2.3-1 検討された ²³⁷Np メスバウアー用線源

線源	半值幅 /mm s ⁻¹	特徴、問題
AmO ₂	3.4	4価、5価のピーク分裂
UO ₂ マトリックス 中の ²⁴¹ Am	6	核燃、サブピーク
Am_2O_3	~200 (合計)	多数ピーク分裂、常磁性緩和
²⁴¹ Am 金属	4.1	酸化
²⁴¹ Am-Th 合金	2.5	経年劣化
²⁴¹ Am-Cu 合金	10.8	析出、不均一
²⁴¹ AmPt ₅	14	AmPt ₂ 、AmPt の混在

2.3.3 実験方法

東北大学・金属材料研究所・附属量子エネルギー材料科学国際研究センター・アクチノイ ド元素実験棟に²³⁷Npメスバウアー分光器(図 2.3-4)を設置した。高強度のy線を遮蔽す るようにクライオスタットの周囲に鉛を巻き付けると同時に、非密封α核種である²⁴¹Am の体内被曝を避けるために、線源の着脱時にバッグイン・バッグアウトできるシステムを 導入した。専用のビニールバック、および線源にドップラー速度を与える加振機(トラン スデューサ)を上下動する架台システムを工夫した。さらに本予算で、²⁴¹Am線源からの y線を、²³⁷Np吸収体からのy線と完全に分離して S/N を向上させるために、本研究予算で Ge 半導体検出器(CANBERA 社製 GE1015R)を購入した。

表 2.3-2 に本研究で用いた ²³⁷Np 発光メスバウアー分光用線源とその測定条件をまとめた。このうち、JAEA の大洗・AGF 施設において所有していた製造・精製時より年数を経

た PuO_2 酸化物では β 壊変により 110 MBq の ²⁴¹Am が生成しており線源として十分な放射能 を有している (表 2.3-3)。

線源を利用するには、GBq オーダーの非密封 RI の使用に関する変更申請が必要である。 ²³⁷Np メスバウアー分光器内を 3 GBq までの ²⁴¹Am を使用可能とする許可申請を行った(平 成 21 年 3 月)。

カップリング・リダクション法は JAEA・原 子科学研究所のプルトニウム研究棟で取り扱い 可能な 37 MBq の微量な ²⁴¹Am で実験した。カ ップリング・リダクション法の予備実験として は UO₂ とパラジウムの反応性をX線回折によ り確認した。



図 2.3-4 メスバウアー分光器の写真 (右端は購入した半導体検出器)

表 2.3-2 発光メスバウアー分光測定に用いた ²⁴¹Am 線源と測定条件

製造者	調製法	組成	²⁴¹ Am 放射能 /MBq	測定温度 /K
AGF (JAEA・大洗)	Pu 酸化物中の ²⁴¹ Am生成	(Pu-9.8%Am)O ₂	110	3.5
JAEA・東海	カップリング・リダ クション法	Pd-5%Am	37	10
独・マインツ大	アーク溶解(製造よ り約 40 年経過)	Th-5% Am	920	3.5

表 2.3-3 経年により²⁴¹Am が生成した PuO2 酸化物の組成

核種	半減期 /y	放射能 /MBq	放射能比 /%	重量 /mg	原子比 /at%
²³⁸ Pu	87.7	5.4	0.58	0.01	0.1
²³⁹ Pu	24130	7.6	0.82	3.31	37.91
²⁴⁰ Pu	6570	33	3.56	3.94	44.82
²⁴¹ Pu	14.36	770	83.15	0.2	2.29
²⁴² Pu	376000	0.065	0.01	0.45	5.05
²⁴¹ Am	432	110	11.88	0.87	9.82

2.3.4 分光器の改良(半導体検出器の導入等)と性能評価

本研究では既存の分光器に対して、以下 4 点の改良を行った。すなわち、(1) 冷凍機の 機械振動の影響軽減、(2) 線源駆動系全体を電動で上下動可能とすること、(3) 非密封線源 の安全な着脱を可能にすること、(4) 高分解能検出器(半導体検出器)の導入、である。 図 2.3-4 に示すような²³⁷Np メスバウアー分光専用機とした。

付加するドップラー速度が大きい²³⁷Npメスバウアー分光では⁵⁷Feメスバウアー分光ほどの高分解能は必要としないが、装置分解能は線源の分解能よりはるかに高いことが必須である。²³⁷Npメスバウアー分光装置の性能評価として、冷凍機型クライオスタット内に線源(⁵⁷Co-Rh)と吸収体(α -Fe)の双方を装填して実験した。クライオスタットの底に線源が達するように加振棒を長尺に変更すると、線幅は0.45 mm/sから0.73 mm/sに広がった。しかし、²⁴¹Am 線源は最も分解能の高い²⁴¹Am-Th 合金でも2.5 mm/sに達するため、この冷凍機型分光器内で²³⁷Npメスバウアー分光測定が十分可能である。

試料	反応プロセス	強度比 /% ^{a)}	合金化度 /% ^{b)}
Pd-5%U	混合後	10.5 ± 0.6	0
	800°C-1hr	11.1 ± 0.6	~ 0 (-6±13)
	800°C-10hr	7 ± 0.4	33 ± 8
	1000°C-10hr	4.8 ± 0.3	54 ± 6
	800°C-2hr	33 ± 5	
	900°C-7.5hr	41±7	
Pd-5%Am	900°C-5hr	120 ± 20	
$I_{111}(\text{AmO}_2)$	$\frac{)}{-} \times 100$		

表 2.3-4 X 線回折における AnO2 (111)と Pd (111)ピークの積分強度比と試算した合金化度

a) $I_{111}(Pd)$

b) $\left(1 - \frac{I_{111}(\text{UO}_2)}{I_{111}(\text{Pd})}\right) \times 100$

b) $(I_{111}(Fu))$

2.3.3 カップリング・リダクション法による Am-Pd 合金の評価

予備実験として、U-Pd系に対してカップリング・リダクション法の熱処理温度、熱処理 時間の評価を行った。ウランのパラジウムへの固溶限は 9%であり、近傍には U011Pd089 のラインコンパウンドが存在することを考慮して、混合比は 5%U-Pd とした。まず、管理 区域実験室(金研・大洗センター・アクチノイド棟)のグローブボックス(GB)外で試料 作製を行った。図 2.3-3(上段)は Ar-3%H2雰囲気中、800°Cと1000°Cの温度で固相反応 させた 5% U-Pd 試料の X 線回折パターンである。800℃ については 1 時間と 10 時間の熱処 理を行った。比較のために未処理の 5%U-Pd 混合粉末の結果もプロットしてある。一見す ると、熱処理により UO2のピーク高さが大きく減少しているように見える。ここではさら に表 2.3-4 に示すように、UO2 と Pd の(111)ブラッグピークの積分強度比から、反応の進行 度を定量評価した。定量性を高めるために、予め UO2 単体を Ar+H2 雰囲気で焼成して結 晶歪の緩和と化学量論組成への調整を図っておいた。結晶粒がランダムな配向であり、UO2 のブラッグピークに反映されないウランはパラジウムに固溶していると仮定すると、合金 化度を試算することができる。800℃、1時間の熱処理では殆ど反応が進んでおらず、800℃、 10 時間の熱処理でも3割程度が反応しているに過ぎない。さらに1000℃、10時間の熱処 理においても UO2 の半分強が合金化しているだけで、未反応 UO2 の合金化には熱処理の 温度を上げるか反応時間を増やす必要がある。

以上を踏まえて、JAEA のプルトニウム研究棟内の GB で、Pd-5%Am 線源に相当する微量の Pd-5%U および Pd-5%Am に対してカップリング・リダクション法を行った。ただし、GB 内では、炉は 900°C までが加熱可能であり、運転時間は日中のみに制限されている。GB 内で固相反応させた Pd-5%U のX線回折パターンを図 2.3-3 (下段) に示す。ボックス内で作成した試料の強度比 $I_{111}(UO_2)/I_{111}(Pd)$ および $I_{111}(AmO_2)/I_{111}(Pd)$ はいずれもボックス外の結果に比べ大きな値となった。これは微量試料の秤量を十分な精度で行えないために 5%よりも多く酸化物を添加した可能性がある。Pd-5%Am においては酸化物のピークが

ブロードになっていることから、原料の AmO₂ 自身が自己照射により変質していたと推測 される。このような状況で Pd-5%Am の固相反応における熱処理温度と反応時間は不十分 であったが、作業工程の制限から、専用のアルミ容器に密閉して²⁴¹Am 合金線源とした。



図 2.3-3 U-Pd 系と Am-Pd 系試料の X線回折。(上段) GB 外の予備実験、(下段) GB 外の微量 試料実験

2.3.5 ²³⁷Np 発光メスバウアー分光測定

ドイツ・マインツ大学の Gutlich 教授の好意により Th-5%Am 合金線源を所定の輸入手続 きを経て入手した。図 2.3-5 に Th-5%Am 線源の ²³⁷Np 発光メスバウアースペクトルを示す (吸収体は NpO₂)。製造から既に 40 年以上の歳月が経っている。アイソマーシフト-22 mm/s の位置にある線幅 10 mm/s 程度の主要な発光ピークに加え、ブロードな肩構造が左右 に広がっている。自己照射による欠陥の蓄積や、酸化による Am₂O₃ の生成などにより線 源が変質していることが考えられる。このような状況で、長期安定使用が可能でしかも線 幅が狭いことが期待できる ²⁴¹Am-Pd 合金線源の製造を計画した。

数日の測定十分な S/N の発光スペクトルを得るには、譲渡を受けた Th-5%Am 合金線源 程度の GBq オーダーの放射能が望ましいが、まず JAEA のプルトニウム研究棟内で取り扱 い可能な 37 MBq の ²⁴¹AmO₂に対してパラジウムとの合金化を試みた。そのため、吸収体 の²³⁷Npの娘核種である ²³³Paからのy線の方が²⁴¹Amよりも高強度になる可能性があり、 選択的に分光する必要がある。検出効率の高い NaI シンチレータで測定すると両者のスペ クトルが重なってしまうが、ここでは半導体検出器を使っている。波高分析器を用いて吸 収体透過後の 59.54 keV の y 線を選択的に分光可能であった。この条件で測定した ²³⁷Np 発光メスバウアースペクトルには、アイソマーシフト-4.2 mm/s と-26.7 mm/s に半値幅 9.9 mm/s と 6.4 mm/s の発光ピークが観測された。これらは、AmO₂ 酸化物において α 壊変の 後遺効果により生成した Np⁴⁺と Np⁵⁺の励起準位に対応しているものと考えられる。合金 では自由電子のスクリーニングにより α 壊変により導入されたイオン状態は直ぐに緩和し てしまうと考えられ、合金化が十分に進行していないと推察される。一方、アイソマーシ フト-20.6 mm/s の位置には半値幅 0.5 mm/s のシャープなピークが見られる。これが合金中 の ²⁴¹Am からの発光によるものか、単なるノイズなのか現状では判断できない。さらに合 金化を進行させた高強度の線源を用いた実験が今後必要である。

本研究課題とは独立に JAEA の徳永、神戸らは NMR 分光によるアクチノイド二酸化物 AnO₂ の多極子秩序の研究を行っていた。本研究進行中に JAEA の逢坂が作製した (Pu,Am)O₂ 酸化物を東北大・金研のアクチノイド元素実験棟に輸送したので、これを線源 とした ²³⁷Np 発光メスバウアー分光を行った。図 2.3-6 は(Pu,Am)O₂ 酸化物を線源位置にと NpO₂ を吸収体位置に配置した時の NaI シンチレータで観測した γ 線スペクトルである。 この酸化物の中には ²⁴¹Pu が β 壊変して生成した ²⁴¹Am が 110 MBq 存在する。やはり線源 からの γ 線は吸収体からより強度は弱いが、青くハッチングした肩構造としとて観測可能 であった。この領域を選別して測定すると図 2.3-7 のメスバウアースペクトルが得られた。 酸化物線源特有の 2 本のピークが観測され、固相反応過程における未反応の ²⁴¹AmO₂ から の発光メスバウアースペクトル同様に、Np⁴⁺と Np⁵⁺の励起準位に対応しているものと考え られる。しかし、ピークの位置はそれぞれ-1.1 mm/s と-23.8 mm/s となっており、混晶の (Pu,Am)O₂ と純粋な AmO₂ ではピークの位置が僅かにずれている。この違いは結合状態や 欠陥状態を反映しているものと推察される。スペクトルの解析結果を表 2.3-5 に纏めた。

最後に、この(Pu,Am)O₂酸化物に対してもパラジウムとカップリング・リダクション法 を適用して合金線源の製造を試みた。試料作製の工程は全て JAEA の AGF 施設で行なわれ た。図 2.3-8 に示すように半導体検出器の利用により線源と吸収体からの y 線を分離検出 すること可能となった。合金化により 4 価と 5 価の Np ピークは消失し、図 2.3-9 のように 線幅の狭い単一ピークとなった。



図 2.3-5 Th-5% Am 合金線源に対する ²³⁷Np 発光メスバウアー 分光

ピーク1 (Np⁴⁺) ピーク2 (Np⁵⁺) ピーク3 線幅 線幅 相対 線源 位置 相対 線幅 相対 位置 位置 /mm s⁻¹ /mm s⁻¹ 面積 /mm s⁻¹ 面積 /mm /mm s⁻¹ 面積 /mm s⁻¹ s⁻¹ /% /% /% (Pu_{0.90}Am_{0.10})O₂ -1.1 13.9 52 23.8 11.6 48 $AmO_2 + Pd$ -4.2 9.9 60 -26.7 6.4 35 (-20.6) -0.5 -5 -14 $(Th_{0.95}Am_{0.05})$ (-1.4) (>20) (-22.5)



図 2.3-6 (Pu,Am)O₂酸化物線源と NpO₂吸収体に対する γ線スペクトル



図 2.3-7 (Pu,Am)O2 酸化物線源に対する ²³⁷Np 発光メスバウアー分光

表 2.3-5²³⁷Np 発光メスバウアースペクトルにおける観測ピーク



図 2.3-8 半導体検出器による (Pu,Am)-Pd 合金線源と NpO₂ 吸収体の γ 線分離 ²³⁷Np 発光メスバウアー分光



図 2.3-9 (Pu,Am)O₂酸化物線源と(Pu,Am)-Pd 合金線源に対するメスバウアー発光スペクトル

2.3.6 まとめ

本研究では、Th-5%Am 合金、Pd-5%Am 合金化試料および(Pu,Am)O₂酸化物を²⁴¹Am 線 源として²³⁷Np 発光メスバウアー分光実験を行った。輸入した Th-5%Am 線源は経年劣化 により非常にブロードな発光となった。カップリング・リダクション法で準備した Pd-5%Am 試料は十分な合金化が進行しておらず、AmO₂中の²⁴¹Am からの2つの発光ピ ークが観測された。僅かにアイソマーシフト-21 mm/s の位置にシャープなピークが観測さ れた。十分な熱処理により Pd-Am 合金中の²⁴¹Am 線源のみによる分解能の高い²³⁷Np 発 光メスバウアー分光の測定が可能と期待できる。ウラン酸化物および希土類酸化物の固相 反応実験より、ガス混合比は Ar-3%H₂、加熱温度は 1200°C、反応時間は 24 時間以上が望 ましい。

2種類の酸化物線源のアイソマーシフトの違いは、線源マトリックスの化学状態を反映 しており、²³⁷Np メスバウアー分光は酸化物燃料の評価に有効なプローブとして期待が持 たれる。現在、JAEA の NUCEF において、1 GBq 程度の高強度 ²⁴¹Am 合金線源を既に製 造し、²³⁷Np メスバウアー分光を定常的に計測できるようにするための輸送の準備を進め ている。

2.4 f 電子系複合酸化物の特異なスピン秩序の研究

2.4.1 はじめに

近年、物性・統計物理学の分野において「フラストレーション」という概念が注目を集めている。これは、スピンや電荷の自由度が有効的に働き、かつ、幾何学的構造や電子数が特別な場合に、様々な最適化条件が互いに競合し、系がそれらを同時に満たすことが出来ないような状況を指す。フラストレーション状態の物質は、最適化条件が存在しないために、系は一般に不安定となりやすく、大きな揺らぎの効果が発現したり、時には予測不可能な振る舞いをし、非フラストレート系では見られない新しいタイプの熱力学的状態や相が実現される。特に、幾何学的フラストレーションに起因したスピンアイスや、スピングラス、スピンのランダム凍結と長距離磁気秩序の共存、重い電子的挙動等、興味深い物性について、最近では急速な展開研究を見せつつある[22]。そのなか、パイロクロア格子と秩序化した単斜格子上でそれぞれ幾何学的フラストレーション実現する複合酸化物Ln₂Ti₂O₇(Ln = Dy, Ho)とCu₂CoB₂O₆は大変魅力的な系である。

 $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln = Dy, Ho) はパイロクロア化合物と呼ばれる物質群 $A_2B_2O_7$ (A=f 電子系元素 素、B=d 電子系元素) に属する。これらの物質は約 50 mK まで長距離秩序を示さず、巨 視的に縮退したスピンアイスという磁気フラストレーション基底状態の存在が確認された [9]。交流磁化率の温度変化曲線では二つピークが観測され、そのアイス凍結状態は二つの 過程を通って実現することを交流磁化率の測定から確認した。しかし、二つ過程の動力学 特徴及びその外部磁場の依存性について今まで明らかにしてない。我々は $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln =Dy, Ho) におけるスピンアイス状態を表徴する動力学パラメータ、特にこれらのパラメー タの外部磁場依存性を解明するために、様々な外部磁場をかけて二つ試料の交流磁化率の 温度及び周波数変化を測定し、動力学解析を行った。その結果、磁場中強磁性的な相互作 用が増強する傾向が発見した。また、アイス状態の発生温度は周波数に強く依存し、低周 波数範囲と高周波数範囲での動力学緩和過程が異なるメカニズムにより誘起するものと強 く示した。一方、Cu₂CoB₂O₆はリボン型ホウ酸塩に属し、秩序化した単斜晶系の結晶構造 を持つにもかかわらず、低温で典型的なスピングラス特徴、即ち不可逆磁性及び交流磁化 率の周波数依存性を示す[23]。しかし、他の物性測定およびスピングラス状態の動力学解 析など報告されない。我々は、この物質に対して、様々な外部磁場中の DC 磁化率、磁気 メモリ効果、特に、交流磁化率の周波数及び外部磁場依存性を測定し、測定結果の動力学 解析を行った。磁場中 Cu₂CoB₂O₆のスピンフラストレーション状態の特徴を明らかにした。

私たちは、これらの物質の基礎物性、特に、交流磁化率の周波数(ω)および外部磁場 (H_{dc})依存性を測定し、測定結果の動力学解析を行った。磁場中スピン・フラストレー ション状態の特徴を明らかにした。

2.4.2 実験方法

購入した高温電気炉(ADVANTEC 社製 FUH732PA)を利用して,高温固態焼結法 (1300℃×75h)で Dy₂Ti₂O₇ と Ho₂Ti₂O₇ の単一相化合物を作成した。リボン型ホウ酸塩 Cu₂CoB₂O₆は、東京工業大学の Dr. He により提供された。

2.4.3 スピンアイス凍結現象

 $Dy_2Ti_2O_7$ (図 2.4-1)と $Ho_2Ti_2O_7$ (図 2.4-2)の磁場中での交流磁化率の結果によれば、 一定の磁場と周波数の範囲に限っては、両者ともに「two peak structure」が現れる。この ことは、スピンアイス凍結状態が二つの過程を経由して実現することを示す。二つピーク の位置(T_{f1} , T_{f2})は周波数の減少とともに低温側に移動し、ガラス様凍結現象が観測された。 その高温過程($T > T_{f1}$)と低温過程($T_{f2} < T < T_{f1}$)はそれぞれ、熱的に活性化された単一 イオン緩和過程と量子力学的スピントンネルとして理解できる[24, 25]。

 $Ho_2Ti_2O_7$ の転移温度 T_{f1} (図 2.4-3) および T_{f2} (図 2.4-4) の外部磁場依存性において、 典型的なスピングラス物質の特徴と異なり、 T_{f1} および T_{f2} は外部磁場の増加とともに高温 側に移動する。このことは強磁性的な相互作用の影響がかなり重要であることを示唆した。 7-10 kOe の磁場範囲で、低周波数側 (0.1-10 Hz)の T_{f1} の周波数変化率 δT_{f1} は、高周波数側

(30-1000 Hz) の δT_{fl} よりはるかに大きい、異なる動力学緩和過程と対応すると考えられる(図 2.4-5)。なお、30-1000 Hz の範囲で、 T_{f2} の周波数依存性も観測され、 T_{f2} の周波数変化率 δT_{f2} は磁場の増加とともに小さくなる (図 2.4-6)。なお、Vogel-Fulcher 則に従う交流磁化率の周波数依存性は次式で表される。

$$\delta T_{\rm f} = \frac{\Delta T_{\rm f}}{T_{\rm f} \Delta \log \omega} \tag{2.4-1}$$

更に、Vogel-Fulcher 則におけるアレニウス式

$$\omega = \omega_0 \exp \frac{-E_a}{k_B T_{f1}} \tag{2.4-2}$$

を利用した 0.1-10 Hz 範囲の T_{f1} の周波数依存性を fitting した。図 2.4-7 にその fitting 結果 を示す。平均励起エネルギー E_a および特徴周波数 ω_0 は外部磁場とともに増加する。以上の

測定結果により、Ho₂Ti₂O₇のスピンアイス凍結状態は二つの過程を通って実現する。磁場 中強磁性的な相互作用が増強する傾向がある。また、高温側のアイス状態の発生温度(*T_{f1}*) は周波数に強く依存し、0.1-10 Hz および 30-1000 Hz の周波数範囲での動力学緩和過程が 異なるメカニズムにより誘起するものと考えられる。

類似の現象が $Dy_2Ti_2O_7$ においても観測された。例えば、 $H_{dc} = 3000 \text{ Oe}$ 、100 Hz $\leq \omega \Box \leq 1000$ Hz の範囲で周波数を変化すると、 $Dy_2Ti_2O_7$ の交流磁化率の低温ピーク温度 T_{f1} の周波数変化率 δT_{f1} は 0.341 であり、高温ピーク温度 T_{f2} の周波数変化率 δT_{f2} は 0.222 である。また、 Ho₂Ti₂O₇ と同様、 δT_{f1} と δT_{f2} は外部磁場および周波数範囲の変化に敏感に変化する。



図 2.4-1 3000 Oe の直流磁場下で測定さ れた Dy₂Ti₂O₇の様々な周波数での交流 帯磁率の実成分の温度依存性



図 2.4-2 7000 Oe の直流磁場下で測定さ れた Ho₂Ti₂O₇の様々な周波数での交流 帯磁率の実成分の温度依存性



図 2.4-3 様々な周波数で測定された Ho₂Ti₂O₇の遷移温度 *T*_{f1}の磁場依存性



図 2.4-4 様々な周波数で測定された Ho₂Ti₂O₇の遷移温度 *T*_{f2}の磁場依存性



図 2.4-5 様々な周波数で測定された Ho₂Ti₂O₇の*る*T_{fl}の磁場依存性





図 2.4-7 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の $T_{f1}(\omega)$ データのアレニウス式 (2.4–2)による解析で決定された E_a と ω_0 の磁場依存性

図 2.4-6 様々な周波数で測定された Ho₂Ti₂O₇の*る*T_{f2}の磁場依存性

2.4.4 スピングラス物質 Cu₂CoB₂0₆

Cu₂CoB₂O₆の磁性の測定結果の一部は図 2.4-8-図 2.4-10 に示す。以下 3 つの新しい実験 結果を得た。

第一に、 $T_f \sim 5.40$ K 近傍で AC 帯磁率の実部 (χ_{ac} ') にピークが現れた。このピーク温度 T_f は周波数に敏感に依存し、 $\omega = 0.1$ Hz の 5.40 K から $\omega = 1000$ Hz の 5.69 K まで移動した (図 2.4-8)。 T_f の周波数依存性は Vogel-Fulcher 則に従い、計算式(2.4-1)により計算した結 果、 T_f の周波数変化率 $\Box T_f$ は 0.013 であり、1 kOe までの外部磁場をかけると、 δT_f は 0.003 まで減少する。なお、Vogel-Fulcher 則のアレニウス式 (2.4-2)、および臨界緩和に対する関 係式

$$\tau_{\rm max} = \tau_0 \left(\frac{T_f}{T_S} - 1\right)^{z\nu} \tag{2.4-3}$$

を利用して、 T_f の周波数依存性を fitting した結果、以下の動力学パラメータを得られた: 静態スピン凍結温度 T_s = 3.3 K、 動力学臨界指数 zv = 70.4、特徴温度 T_0 = 4.68 K、平均励 起エネルギー $E_a = 7.0 k_B T_{So}$

第二に、DC 帯磁率の測定結果、低温側で明らかな不可逆磁性、即ち FC-ZFC 効果が観測 された(図 2.4-9)。磁場が大きくなると、*T_{ir}*は *H*^{0.057}に比例して減少し、「AT line」が示さ れた振舞いと異なる。

第三に、 T_f 以下の温度で、明らかな磁気メモリー効果が観測された(図 2.4-10)。その他、 磁化の測定により、T = 4.5 K で残留磁化が観測され、この残留磁化の緩和時間は非常に長 く、対数関数

$$M_{IRM}(t) = M_0 - S\ln(t+t_0)$$

(2.4-4)

に従う。以上の事実により、 $Cu_2CoB_2O_6$ は典型的なスピングラス物質であると考えられる。 T_f の磁場依存性は「AT line」に従わないことが確認した。X線回折の測定結果は、 $Cu_2CoB_2O_6$ は秩序化した単斜晶系化合物であると示したが、明らかなスピングラス効果が観測されたから、この物質にはある種類の無秩序の構造がある程度で存在すると考えられる。



図 2.4-8 様々な交流磁場中での Cu₂CoB₂O₆の交流帯磁率の実成分の温 度依存性



(●)磁化の温度依存性



Fig. 2.4-10 冷却過程において T=4.2 K で 2
h 停止した場合としない場合における
H=10 Oe で Cu₂CoB₂O₆に対して測定された2つの ZFC 磁化曲線の差分

2.4.5 まとめ

スピンアイス凍結現象を示す $Dy_2Ti_2O_7 \ge Ho_2Ti_2O_7$ の磁場中での交流磁化率の結果によ れば、一定の磁場と周波数の範囲に限っては、両者ともに「two peak structure」が現れ、 スピンアイス凍結状態が二つの過程を経由して実現することを示す。二つピークの位置(T_{f1} , T_{f2})は周波数の減少とともに低温側に移動し、ガラス様凍結現象が観測された。その高温過 程 ($T > T_{f1}$) と低温過程 ($T_{f2} < T < T_{f1}$)はそれぞれ、熱的に活性化された単一イオン緩和 過程と量子力学的スピントンネルとして理解でき、磁場中強磁性的な相互作用が増強する 傾向がある。また、高温側のアイス状態の発生温度 (T_{f1})は周波数に強く依存し、0.1-10 Hz および 30-1000 Hzの周波数範囲での動力学緩和過程が異なるメカニズムにより誘起するも のと考えられる。

本研究から Cu₂CoB₂O₆は典型的なスピングラス物質であると考えられる。*T_f*の磁場依存 性は「AT line」に従わないことを確認した。X線回折の測定結果は、Cu₂CoB₂O₆は秩序化 した単斜晶系化合物であると示したが、明らかなスピングラス効果が観測されたから、こ の物質にはある種類の無秩序の構造がある程度で存在すると考えられる。

3. 結び

2年にわたって集中的に酸化物および複合酸化物の調製法、スピン物性およびメスバウ アー分光に関するプロジェクトを進めさせていただくことができ、多くの萌芽的な成果を 得ることができたと考えております。この機会を与えて下さったことに感謝いたします。

4. 参考文献

- [1] 山村朝雄,白崎謙次,佐藤伊佐務,冨安博,森知紀,アクチノイド酸化物の結晶の製造 方法. PCT/JP2009/055458, 2009.
- [2] N. Xu, W. Shi, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, P. Cheng, Inorg, Chem., 47 (2008) 8748.
- [3] K. T. Scott, K. T. Harrison, J. Nucl. Mater., 8 (1963) 307.
- [4] V. A. Alekseyev, L. A. Anan'yeva, R. P. Rafal'skiy, Int. Geology Rev., 23 (1981) 1229.
- [5] J. Faber, G. H. Lander, Phys. Rev. B, 14 (1976) 1151.
- [6] G. Rousseau, M. Fattahi, B. Grambow, L. Desgranges, F. Boucher, G. Ouvrard, N. Millot, J. C. Niepce, J. Solid State Chem., 182 (2009) 2591.
- [7] A. Arrott, J. E. Goldman, Phys. Rev., 108 (1957) 948.
- [8] 日夏幸雄,日本原子力学会誌,36(1994)714.
- [9] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, B. S. Shastry, Nature, 399 (1999) 333.
- [10] D. R. Modeshia, R. I. Walton, Chem. Soc. Rev., 39 (2010) 4303.
- [11] 山添曻, 金属酸化物と複合酸化物 (田部浩三, 清山哲郎,笛木和雄 編集), 講談社, 東京, 1978.
- [12] S. A. Corr, M. Grossman, Y. Shi, K. R. Heier, G. D. Stucky, R. Seshadri, J. Mater. Chem., 19 (2009) 4362.
- [13] N. Pinna, M. Antonietti, M. Niederberger, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 250 (2004) 211.
- [14] Y. Xu, L. Zheng, C. Wu, F. Qi, Y. Xie, Chem. Eur. J., 17 (2011) 384.
- [15] H. Liu, Y. Wang, H. Li, W. Yang, H. Zhou, Chem. Phys. Chem., 11 (2010) 3273.

- [16] A. C. Santulli, W. Xu, J. B. Parise, L. Wu, M. C. Aronson, F. Zhang, C.-Y. Nam, C. T. Black, A. L. Tiano, S. S. Wong, Phys. Chem. Chem. Phys., 11 (2009) 3718.
- [17] S. Das, X. Ma, X. Zong, A. Niazi, D. C. Johnston, Phys. Rev. B, 74 (2006) 184417.
- [18] F. Sediri, N. Gharbi, Mater. Sci. Engineer. B, 123 (2005) 136.
- [19] S. A. Corr, M. Grossman, J. D. Furman, B. C. Melot, A. K. Cheetham, K. R. Heier, R. Seshadri, Chem. Mater., 20 (2008) 6396.
- [20] K. Ozawa, L. Wang, H. Fujii, M. Eguchi, M. Hase, H. Yamaguchi, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A117.
- [21] J. P. Jorivet, M. Henry, Metal Oxide Chemistry and Synthesis, J. Livage, E. Bescher, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2000.
- [22] ホームページ (<u>http://www.frustration.jp</u>)
- [23] Z. He, T. Kyomen, M. Itoh, Phys. Rev. B, 70 (2004) 134431.
- [24] J. Snyder, J. S. Slusky, R. J. Cava, P. Schiffer, Nature, 413 (2001) 48.
- [25] G. Ehlers, A. L. Cornelius, M. Orendac, M. Kajnakova, T. Fennell, S. T. Bramwell, J. S. Gardner, J. Phys. Condensed Matter, 15 (2003) L9.

5. 発表論文

- [1] D. X. Li, S. Nimori, T. Shikama, Giant and anisotropic magnetocaloric effect in antiferromagnetic single crystalline DySb, Solid State Communs. 150 (2010) 1865.
- [2] D. X. Li, A. Kimura, Y. Haga, S. Nimori and T. Shikama, Magnetic anisotropy and spin-glass behavior in single crystalline U₂PdSi₃, J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 076003.
- [3] D. X. Li, T. Yamamura, K. Yubuta, S. Nimori, Y. Haga, T. Shikama, Evidence for spin-glass state in nonmagnetic atom disorder compound Pr₂AgIn₃, International Conference on Frustration in Condensed Matter (ICFCM), Jan. 11-14, 2011, Sendai, Japan (Journal of Physics: Conference Series, (2011) 印刷中.)
- [4] T. Yamamura, X. Wu, S. Ohta, K. Shirasaki, H. Sakuraba, I. Satoh, T. Shikama, Vanadium solid-salt battery: Solid state with two redox couples, J. Power Sources, 196 (2011) 4003.

(特許)

- 3. 山村朝雄, 白崎謙次, 佐藤伊佐務 アルデヒドを用いた水熱合成反応の制御方法. 特 願 2010-147780 (2010).
- 山村朝雄,佐藤伊佐務,吴雄偉,櫻庭大樹,白崎謙次,大田卓 バナジウム電池. PCT/JP2010/68423, (2009).
- 2. 山村朝雄, 冨安博 電極用エレメントおよびそれを用いた二次電池. 特願 2011-130744, (2011).

1)Title

Nano-structure control of oxides with *f*-electron elements for high-grade nuclear-fuel and spin physics

2)Name

T. Yamamura, D.X. Li, Y. Homma, T. Shikama

3)Abstract

The hydrothermal synthesis under low-temperature and low-pressure conditions was systematically studied. With an aid of aldehyde additives, the preparation of UO_{2+x} under the low-temperature conditions up to 100°C was enabled as well as the control of non-stoichiometry x. A preparation of pyrochlore oxide $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln: lanthanides), whose conventional preparation was limited to solid phase reactions under "ultrahigh" temperatures (>1300°C), was successfully carried out by hydrothermal method under low temperature at 450°C. A firm basis for nanostructure control of oxides with *f*-electron elements was attained by the development of the nano-structured detection around actinide atoms for the high-grade fuel by ²³⁷Np Mossbauer spectroscopy and the studies of spin frustration in the pyrochlore oxides $Ln_2Ti_2O_7$.