

JAERI-Research

95-027



アルカリ土類金属との
プルトニウム複合酸化物の調製
(共同研究)

1995年3月

鈴木康文・中島邦久・岩井 孝・大道敏彦・山脇道夫*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1995

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷(株)

アルカリ土類金属とのプルトニウム複合酸化物の調製

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部

鈴木 康文・中島 邦久・岩井 孝

大道 敏彦¹・山脇 道夫^{*}

(1995年3月6日受理)

ストロンチウム及びバリウムとプルトニウムの複合酸化物のなかで、プルトニウムが4価をとる化合物、 SuPuO_3 及び BaPuO_3 を調製し、その結晶構造を解析した。ストロンチウム及びバリウムの炭酸塩と二酸化プルトニウムの混合粉末成型体を小孔付きセル内に置き、アルゴンガス雰囲気中で加熱することにより、ほぼ単相の複合酸化物を得た。その結晶構造は、立方晶が僅かに変形した斜方晶であることが確認された。

本報告書は、東京大学との共同研究の成果である。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根2-4

+ 安定化プルトニウム燃料・燃焼法研究特別チーム

* 東京大学

Synthesis of Complex Plutonium Oxides with Alkaline-earth Metals

Yasufumi SUZUKI, Kuniyisa NAKAJIMA, Takashi IWAI, Toshihiko Ohmichi⁺
and Michio YAMAWAKI*

Department of Chemistry and Fuel Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received March 6, 1995)

Complex plutonium(IV) oxides with strontium and barium, SrPuO_3 and BaPuO_3 , were synthesized and their crystal structure was analyzed. Compacted mixture of plutonium dioxide powder and the carbonate of strontium or barium was heated in a stream of argon gas using a cell with a small orifice. The products obtained were found to be composed of a nearly single phase showing the structure of orthorhombic slightly distorted from cubic.

Keywords: Plutonium Oxides, Complex Oxides, Alkaline-earth Metals, Crystal Structure, Synthesis, Orthorhombic

This research report is the result of the joint study with University of Tokyo.

⁺ Excess Plutonium Disposition Fuel Research and Development Team

* University of Tokyo

目 次

1. はじめに	1
2. アルカリ土類金属を含むプルトニウム複合酸化物の結晶構造と調製法	2
2.1 複合酸化物の結晶構造	2
2.2 複合酸化物の調製法	4
3. 実験方法	6
3.1 試料調製	6
3.2 X線回折	6
4. 実験結果	7
4.1 生成反応	7
4.2 結晶構造	8
5. 考 察	9
6. まとめ	10
謝 辞	11
参考文献	12

Contents

1. Introduction	1
2. Preparation Method of Complex Plutonium Oxides with Alkaline-earth Metals and Their Crystal Structure	2
2.1 Crystal Structure of Complex Oxides	2
2.2 Preparation Method of Complex Oxides	4
3. Experimental	6
3.1 Sample Preparation	6
3.2 X-ray Diffraction	6
4. Results	7
4.1 Synthesis Reaction	7
4.2 Crystal Structure	8
5. Discussion	9
6. Summary	10
Acknowledgement	11
References	12

1. はじめに

軽水炉におけるプルトニウム富化燃料、いわゆるプルサーマル燃料の先行的照射試験が実施され、本格的導入の計画も予定されている等、今後、プルトニウムを含む燃料の利用の枠組みが広がりつつある状況が生まれている。このような動向のなかで、特に、酸化物燃料中におけるプルトニウムの挙動を把握することは、燃料ふるまいを理解してプルトニウム含有燃料の開発を進める上で、今後ますます重要性を増すことが予想される。

原子炉燃料としてのプルトニウムの取扱経験については、我国では高速炉条件でのMOX燃料の使用実績が豊富であるものの、軽水炉環境での実績は僅かであり、燃料挙動の理解のためには高速炉燃料に係る情報に依存せざるを得ないのが実状である。しかし、軽水炉燃料は高速炉燃料と比べてプルトニウム富化度が異なることその他、運転条件、使用環境にも大きな相違が存在する。このため、軽水炉燃料を含めてプルトニウムの挙動を的確に把握して行くためには更に情報を蓄積する必要がある。特に化学的な視点から見た場合、プルトニウムを含んだ系については、例えば、核分裂生成物とプルトニウムの複合酸化物の熱力学諸量に関する情報が乏しい等、データの充実が不可欠となっている。プルトニウムの燃焼のための新しい燃料を考える場合には、この要請はさらに切実なものとなる。化学的な視点から燃料ふるまいをとりまとめた報告は、高速炉燃料に関する情報を中心としたKleykampの報告⁽¹⁾があるが、情報が限られていることから、全体を把握できるものにはなっていない。このようなことから、軽水炉にかぎらず、今後のプルトニウムの利用拡大を考慮にいたった場合には、特にプルトニウム、さらにはネプツニウム等のマイナーアクチノイドと関連づけた研究が望まれる。

このような背景のもとに日本原子力研究所（原研）と東京大学（東大）は、アクチノイドの複合酸化物の蒸発挙動の把握と熱力諸量の算出を主たる目標として、共同研究「アクチノイド化合物の気相－固相の平衡に関する研究」を平成5年度から開始した。この共同研究において、東大はウランの複合酸化物を、原研ではネプツニウム及びプルトニウムの複合酸化物を中心に研究を進める方針としている。今回の試験では、その第一段階としてアクチノイド化合物の中から、主要な核分裂生成物であるバリウム及びストロンチウムとプルトニウムとの複合酸化物を選択し、その結晶構造及び調製法を調査した。また、これらの複合酸化物のなかで気相－固相平衡の試験対象としてプルトニウムが4価の原子価をとる化合物、BaPuO₃及びSrPuO₃を選び、それらの調製試験を行った。本報告書はこれらの調査及び試験研究結果をとりまとめたものである。

2. アルカリ土類金属を含むプルトニウム複合酸化物の結晶構造と調製法

2. 1 複合酸化物の結晶構造

プルトニウム(Pu)は多くの複合酸化物を形成するが、ここでは3価、4価、5価及び6価の原子価状態をとり得ることが知られている。アルカリ土類金属のバリウム(Ba)及びストロンチウム(Sr)との複合酸化物では、主に4価と6価の化合物の存在が認められている¹⁾。これまでにPu等のアクチノイドの複合酸化物の結晶構造等について、幾つかのとりまとめが行われているが、ここではMorss⁽²⁾によってまとめられたデータをもとにして整理し直したものをTable1に示す。なお、比較検討のため、Pu以外にウラン(U)及びネプツニウム(Np)の複合酸化物についても併せて記載した。アルカリ土類金属とアクチノイドの複合酸化物については、主には、MAn(IV)O₃、MAn(VI)O₄及びM₃An(VI)O₆(M=Ba, Sr An=U, Np, Pu)の形の化合物の存在が認められている。

Puが4価の原子価をとる場合には、その複合酸化物としてペロブスカイト構造をもつBaPuO₃及びSrPuO₃の存在が確認されている。このうちBaPuO₃については、過去に二種類の結晶構造、立方晶と斜方晶が報告されている。Chackraburtttyらによれば1,100°Cで調製されたBaPuO₃は立方晶を示し、1,600°Cで斜方晶構造を示す⁽³⁾。しかし、Russellらは1,650°Cで調製したBaPuO₃についても立方晶構造であると報告している⁽⁴⁾。これに対して、Christophらは1,470Kで調製した試料について中性子回折により構造解析を行ない、斜方晶であることを報告している⁽⁵⁾。しかし、その格子定数の値はChackraburtttyの報告した斜方晶の値⁽³⁾と異なっていることに注意を要する。これまでの情報をまとめると、過去に立方晶と報告されていたものは、そのX線回折線にスプリット等が認めらると述べられており⁽⁴⁾、正確には、ペロブスカイト構造の立方晶が歪んだ構造(distorted cubic)、すなわち斜方晶と考えるのが妥当と思われる。なお、Chackraburtttyらにより指摘された高温における相変態については、Chackraburtttyら及びChristophらによって与えられた格子定数に相違が見られること等から更に検討が必要と考えられる。

SrPuO₃については、まずRussell⁽⁴⁾らによって調製が試みられているが、構造解析にまで至らず、その後にKellerにより擬立方晶であることが報告された⁽⁶⁾。しかし、その後の論文⁽⁷⁾では斜方

¹⁾Keller⁽⁶⁾により唯一3価の化合物BaO•Pu₂O₃の生成について報告があるが、ここでは除外した。また、5価のBa化合物の合成が試みられた⁽⁶⁾が、成功していない。

晶であることが記述されている²。その格子定数は、セルの大きさが異なっているものの、BaPuO₃についてChristoph⁽⁵⁾が報告した値に近く、BaPuO₃と類似の構造をもつと考えることができる。

6価の原子価をもつプルトニウムの複合酸化物としては、MPuO₄及びM₃PuO₆(M=Ba,Sr)の化学式をもつ化合物が報告されている。このうちBaPuO₄については、熱力学的に存在し得ないことが指摘されている⁽⁸⁾。一方、SrPuO₄については、Kellerによりその存在が確認されており、SrNpO₄と同じく斜方面体晶であると報告されている⁽⁸⁾。BaPuO₄に比べてSrPuO₄が安定であるのは、結晶構造の相違に起因し、SrPuO₄の格子エネルギーがより大きいことが指摘されている⁽⁹⁾。Ba₃PuO₆及びSr₃PuO₆については、必ずしも十分に解明が進んでいない。Ba₃PuO₆については、Kellerにより(NH₄)₃FeF₆型の擬立方晶であると報告されている⁽⁶⁾。しかし、当時KellerはBa₃UO₆についても同じく擬立方晶と報告していた⁽⁸⁾が、その後Kemmler-SackらによりBa₃UO₆は三斜晶であるとの指摘が行われており⁽¹⁰⁾、Ba₃PuO₆の正確な構造については確認試験が必要と考えられる。Sr₃PuO₆については、合成に関する報告があるものの、その構造については(NH₄)₃FeF₆型立方晶構造でない⁽¹¹⁾と述べられているのみであり⁽¹¹⁾、その構造解析の結果は不明である。Table1には示していないが、Ba₃PuO₆及びSr₃PuO₆の混合物、Ba_{3-x}Sr_xPuO₆(0.5<x<2.5)の存在が確認されている。これらの化合物の結晶構造については、立方晶(格子定数は、Ba₂SrPuO₆及びBaSr₂PuO₆について、それぞれ0.8780 nm及び0.8717 nm)と報告されている⁽⁶⁾。また、Ba₃PuO_{5.5}の存在も報告されている⁽⁶⁾。

Table2には、MAnO₃、MAnO₄及びM₃AnO₆の化学形態をもつBa及びSrとU、Np、Puのアクチノイドとの複合酸化物の結晶構造を整理比較した。この表からMAnO₃の場合には、Ba及びSrに対して立方晶あるいは斜方晶を示しており、この結晶構造の相違が測定精度等に起因している可能性があることを考え合わせると、Ba及びSrが共通の結晶構造を有する傾向をもつと理解することができる。すなわち、このグループの結晶構造はいわゆるペロブスカイト構造といわれるものであり、理想型(単純立方晶)から若干歪んだ構造であると考えられる⁽²⁾。これに対してMAnO₄については、Baの化合物が斜方晶であるのに対してSrの化合物は斜方面体構造をもち、同じアルカリ土類金属でもBaとSrでは異なる結晶構造をとる。斜方晶を示すグループの構造はK₂NiF₄型であり、AnO₆八面体の頂点を共有する。これに対して斜方面体構造をもつα-SrUO₄等は変形CaF₂型構造に分類される⁽²⁾。なお、前述のようにBaPuO₄は熱力学的に存在し得ないと指摘されていることに留意を要する⁽⁸⁾。M₃AnO₆については、ペロブスカイト構造をもつと説明されており⁽²⁾、Baとの化合物は擬立方晶構造を示すが、Srの化合物はSr₃UO₆が単斜晶と報告されている^(7,12)他、Sr₃NpO₆やSr₃PuO₆の結晶構造は明確になっていない。このように同じ化学

²Kellerの原論文では単斜晶と記述されているが、与えられている格子定数は斜方晶のものであり、ここではMorss⁽²⁾に従い、斜方晶とした。

式の化合物でも結晶構造に相違が生ずる理由を整理するとともに、例えば、 Ba_3AnO_6 や Sr_3AnO_6 がU、Np、Puの順にその安定性が低下する傾向をもつ⁽¹³⁾ことなどから理解されるように、蒸発過程や熱力学諸量に与える影響を調べることは興味深いものと考えられる。

Ba及びSrとPuの複合酸化物の結晶構造は、上述のように、概して複雑なものが多く、例えば $BaPuO_3$ のように当初は立方晶と報告されていた⁽⁴⁾ものが中性子回折によってはじめて正確な構造（ペロブスカイト構造が歪んだ斜方晶⁽⁵⁾）が決められたものがある。Table1に示された結晶構造に関する報告に関しては、一部の化合物については、1960年代前半の古い時代の報告に限られているものも少なからずあって、改めて正確に構造解析を実施することも意義深いものと考えられる。同時に同じ形の化学式をもつPu化合物でもBaとSrとでは異なる結晶構造を示すものがあり、これまでも多くの議論が行われているが、改めてその固溶体等の結晶構造を調べることも興味深いものと言える。

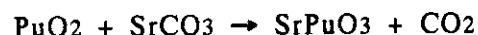
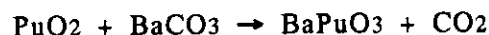
2. 2 複合酸化物の調製法

アクチノイドの複合酸化物の調製法は文献(14)に、また、Puの複合酸化物については文献(9)及び(11)にまとめて紹介されている。

$BaPuO_3$ あるいは $SrPuO_3$ などのアルカリ土類金属とPuの複合酸化物は、アルカリ土類金属の酸化物、BaOあるいはSrOと PuO_2 を出発物質として、その混合粉末をアルゴンガスあるいは水素ガス中において加熱することによって、次の反応式にしたがって調製することが可能である。この場合、低温処理で調製されたできるだけ活性な PuO_2 粉末を使用することが望ましい^(14,15)。



反応速度の面からは上記のようにアルカリ土類金属の一酸化物を利用するのが有利と考えられているが、その取扱上の容易性から、一酸化物に替えて炭酸塩あるいは硝酸塩が使われる場合が一般的である。これまでの例では、特に、炭酸塩が使用される場合が多い。炭酸塩の場合には次式に従って反応が進み、炭酸塩の分解によって生成するアルカリ土類金属の一酸化物が反応に関与するものと考えられる。



$BaCO_3$ と PuO_2 を1:1の割合で混合して、空気中において1,500°Cあるいは1,650°Cで1時間から

3時間加熱した結果では、生成物はPuO₂とBaPuO₃との混合物であり⁽⁴⁾、BaOあるいはBaCO₃の蒸発による損耗が顕著となっている。BaPuO₃を調製する場合、真空雰囲気はBaO等の蒸発による損耗があるために不利であり、高純度の不活性ガス雰囲気が推奨されている⁽¹⁴⁾。また、低温での反応と粉碎・再成型を繰り返して行う必要性についても指摘されている⁽¹⁴⁾。なお、Christophらは1,470KでPuO₂とBaCO₃を1:1の混合比で第2相のないBaPuO₃を調製したと報告している⁽⁵⁾。一方、PuO₂を含まないBaPuO₃を得るためには、BaOあるいはBaCO₃を2から3倍の過剰に添加して水素中で加熱し、過剰のBaOをメタノールで除去する方法も提案されている⁽⁹⁾。なお、PuO₂の残留を確認するためにはX線回折では不十分とされ、希釈酸（例えば、1M HCl）で溶解し、残さのないことを確認する方法が採られている⁽⁵⁾。

SrPuO₃の調製の場合では、これまでに炭酸塩SrCO₃と一氧化物SrOの両方が利用されている。Russellら⁽⁴⁾は1:1の割合で炭酸塩と混合して1,500°Cで2時間加熱しているが、生成物にはPuO₂が相当量残留しており、炭酸塩の分解で生成したSrOの相当部分が反応に関与しないで損耗したことが示唆されている。反応を完了させるために、3倍のSrOを添加して1,300°Cで水素中で加熱し、残留するSrOをメタノールで除去する調製法も報告されている⁽⁹⁾が、SrOのメタノールへの溶解性については検討が必要と思われる。

上記の化合物を含め、MAnO₃(M=Ba, Sr, An=Th, Pa, U, Np, Pu)については、非化学量論組成の化合物、例えばBa_{1-x}UO₃やBaUO_{3+x}が生成する可能性が指摘されている⁽¹⁴⁾。BaUO₃の場合には酸素を過剰に含むことが考えられると述べられているが、X線回折では、BaOやBaUO_{3+x}は同定できないとされる⁽¹³⁾。

BaPuO₄は熱力学的に生成し得ないと報告されており、PuO₂を原料として調製することはできない^(8,11)。ただし、250°C以下の低温ではBa₃PuO₆の加水分解によって生成する可能性があると言われているが、確認されていない⁽¹¹⁾。SrPuO₄はSrOとPuO₂の混合物を酸素中において900°Cから1,200°Cで加熱することによって得られる⁽⁶⁾。

Ba₃PuO₆はPuO₂と3倍のBaO₂の混合物を酸素中で800°Cから1,300°Cで加熱することにより調製することができる⁽⁶⁾。また、炭酸塩を使っても調製できるが、硝酸塩の場合には反応が不完全になりやすいことが指摘されている⁽¹⁵⁾。Ba₃PuO₆は(NH₄)₃FeF₆型構造であり、加水分解を起こす⁽⁹⁾。この化合物は1,400°C以上では酸素を放出してBaPuO₃になる⁽⁶⁾。Sr₃PuO₆に関してはKeller⁽⁶⁾による試験例がある。SrOまたはSrCO₃とPuO₂との反応により調製され、Ba₃PuO₆と同じようにメタノールに不溶性であり、加水分解されると報告されている⁽⁹⁾が、その詳細は不明である。

³Ba_{1-x}UO₃やBaUO_{3+x}は、BaUO₃と同じペロブスカイト構造をもつ。

3. 実験方法

3. 1 試料調製

二酸化プルトニウム(PuO_2)粉末を空気中において770Kで約2時間加熱した後、めのう乳鉢でアルカリ土類金属の炭酸塩、 SrCO_3 あるいは BaCO_3 粉末と混合し、約300MPaの圧力で約6mm ϕ x5mmHの圧粉体に成型した。原料に使用した PuO_2 粉末は英国BNFL製のものであり、その特性については既に報告されている⁽¹⁶⁾。バリウム及びストロンチウムの炭酸塩、 BaCO_3 及び SrCO_3 粉末については、特級試薬を用いた。 PuO_2 と炭酸塩との混合比(Ba/Pu または Sr/Pu)については、約1:0.5、1:1.0、1:1.5及び1:3.0とした。

今回の試験では、反応条件の影響を調べるために試料セルの形状あるいは加熱雰囲気等を変化させて各種条件下で混合粉末圧粉体を加熱した。 BaCO_3 あるいは SrCO_3 と PuO_2 との混合比及び加熱条件等をTable3及びTable4に示す。加熱雰囲気については、主に高純度のアルゴンガスを使用したほか、蒸発による損耗状況を調べるために約 6×10^{-1} Paの真空条件においても試験を行った。試料セルについては、タンゲステン製の上部開放型の円筒セル(開放型)のほか、約1mm ϕ の小穴のあるふたつき白金セル(密閉型)を用いた。試料の取扱い及び加熱操作等は、高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス内に格納されている装置類⁽¹⁷⁾を使用した。

一部の試料については、反応条件を把握するため、示差熱分析を実施した。試験に使用した示差熱分析計の詳細は既に報告されている⁽¹⁸⁾。アルミナ製の試料セルを使用し、アルゴンガス雰囲気中において5K/minの昇温速度で1470Kまで加熱した。

反応生成物については、反応前後の重量を測定し、反応に伴う重量減少割合を求めた。なお、再加熱を行なった試料については、最初の原料段階からの重量変化に換算して評価した。

3. 2 X線回折

反応生成物については、 $\text{CuK}\alpha$ 線による粉末ディフラクトメータを用いたX線分析を実施し、存在相の同定及び格子定数の算出を行った。測定用試料の調製等の実験方法の詳細は既に報告されている⁽¹⁹⁾。格子定数の算出に当たっては、シリコン金属粉末を標準物質とした上で、最小二乗法によって計算を行なった。

4. 実験結果

4. 1 生成反応

Figure1には示差熱分析計を利用して、アルゴンガス雰囲気中において5K/minの昇温速度でPuO₂とBaCO₃の混合粉末圧粉体（混合比1:1.0）を加熱した時の示差熱分析データを示す。1,087K及び1,245KにおいてBaCO₃の変態（ $\alpha \rightarrow \beta$; 1,084K, $\beta \rightarrow \gamma$; 1,255K⁽²⁰⁾）を示すピークが観察されるが、BaPuO₃の生成に伴うピークは明確ではない。これはBaPuO₃の生成が緩やかに進行することを示唆するものと考えられる。この示差熱分析の結果では炭酸塩の γ 相への変態温度よりもやや高い温度、約1,300Kからベースラインの変化が認められていることから、この温度領域付近からBaPuO₃の生成反応が始まっている可能性が高い。また、同じくベースラインの変化から1,425K付近で反応が終了していることが推測される。

反応前の試料の色は、PuO₂粉末が黒緑色であるのに対し、BaCO₃及びSrCO₃が白色であるため、混合物は灰色を示すが、反応後では黒色、黒緑色あるいは褐色に変化した。Table 3及びTable 4には、反応条件とともに、反応に伴う重量減少割合及びX線回折による相同定結果が示されている。代表的なX線回折パターンについては、Fig.2及びFig.3に示すが、これまでの報告^(5,7)と一致する結果が得られている。以上の結果から以下の結論を導くことができる。

- (1)PuO₂とBaCO₃あるいはSrCO₃をほぼ1:1.0の割合で混合した試料については、理論的な重量減少の値（Ba系及びSr系試料に対してそれぞれ9.39%及び10.51%）よりも3から9%大きな重量減少を示した。X線回折による相同定ではBaPuO₃あるいはSrPuO₃と考えられる回折線の他に、PuO₂による微小の回折線が観察されたが、一部の試料ではPuO₂の回折線が認められないものがあった。また、極く微小なピークで同定できないものが含まれている。
- (2)PuO₂とBaCO₃あるいはSrCO₃をほぼ1:0.5の割合で混合した試料については、PuO₂の回折線強度が強くなる以外は混合比1:1.0の試料と大きな相違は認められていない。重量損失については、混合比が1:1.0の場合と同様に理論的な値（Ba系及びSr系試料に対してそれぞれ5.95%及び6.38%）よりも若干大きな値が観察された。
- (3)炭酸塩を過剰に加え、PuO₂とBaCO₃あるいはSrCO₃をほぼ1:1.5の割合で混合した試料については、X線回折ではPuO₂の回折線は観察されていない。しかし、過剰に添加した炭酸塩が酸化物と炭酸ガスに分解して蒸発すると仮定して求めた理論的な重量減少（Ba系及びSr系試料に対してそれぞれ24.98%及び23.91%）と比べると重量減少は小さく、BaやSrが酸化物あるいは炭酸塩の形で残留している可能性が高い。しかし、これらの酸化物等をX線回折で同定することはできなかった。

- (4)上記の(1)から(3)の試料を主に 6×10^{-1} Paの真空中で再加熱した結果では、混合比が1:0.5及び1:1.0のものはBa系及びSr系の試料ともに重量減少が漸増し、同時にX線回折で同定されるPuO₂の回折線強度も併せて増加する傾向を示す。これに対して混合比が1:1.5の試料については、混合比が1:0.5及び1:1.0の試料と共通点が多いものの、Ba系とSr系の試料で異なった事象も見られた。即ち、真空において1800Kで熱処理を施した試料ではBa系の試料の方がはるかに大きな重量損失を示した。炭酸塩を過剰に添加した場合でも真空中で再加熱を行うとPuO₂の生成が認められた。
- (5)PuO₂とBaCO₃あるいはSrCO₃をほぼ1:3.0の割合で混合した試料については、混合割合が1:1.0あるいは1:1.5の試料と比べて異なる挙動が観察された。まず、Ba系の試料では28.26%と大きな重量減少が見られた。しかし、余剰のBaCO₃が全て蒸発するとした場合の計算値(50.8%)よりは十分に小さい数字となっている。X線回折の結果では、全体のX線強度が弱く、かつ、X線回折測定時の試料変質時にみられるようなバックグラウンドの変動も観察された。存在相の同定は未了であるが、BaPuO₃に対応する回折線は確認できていない。これに対してSr系の試料では、理論的な重量損失値はBa系試料と同程度(47.5%)であるが、観察された重量減少は、Ba系試料よりも更に小さい。X線回折の結果では、未知の小さな回折線の他にはSrPuO₃が主要な同定相であった。以上のように同じ混合比でも重量損失及びX線回折ともにBa系とSr系では全く対照的な現象が観察された。

4. 2 結晶構造

Table 5は、PuO₂とBaCO₃あるいはSrCO₃との混合比が1:0.5から1:1.5の試料について、得られたBaPuO₃及びSrPuO₃のX線回折結果をまとめたものである。

BaPuO₃については、PuO₂の共存の有無に拘わらず、低角度では立方晶と同じ回折パターンがえられているが、高角度側では、立方晶の場合には1本の回折線がスプリットしており、Christophが報告しているように、ペロブスカイト構造立方晶が理想的な形から歪んだ斜方晶とするのが妥当であると結論される。このBaPuO₃の格子定数は、PuO₂とBaCO₃を1:1.0で混合した試料の場合で、 $a=0.6218 \pm 0.0005$ nm、 $b=0.6190 \pm 0.0006$ nm、 $c=0.8736 \pm 0.0008$ nmであり、やはりChristophの報告した値⁽⁶⁾に近い結果が得られた。なお、Chackraburtyらによって指摘された高温での斜方晶($a=0.5795$ nm、 $b=0.5861$ nm、 $c=0.5983$ nm)⁽⁶⁾に対応するX線回折パターンは、今回の試験では得られなかった。SrPuO₃については、BaPuO₃と異なり、低角度側でも回折線の明瞭な分離が認められ、混合比が1:1.0の試料で、格子定数が $a=0.59876 \pm 0.00013$ nm、 $b=0.42728 \pm 0.00011$ nm、 $c=0.61210 \pm 0.00014$ nmの斜方晶であることが確認された。この値はKellerによって報告されたもの⁽⁶⁾に近い。試料組成が変化した場合の格子定数については、

Table5からわかるように、 SrPuO_3 及び BaPuO_3 ともに混合比が1:1.0と1:1.5の試料で有意の差が認められないのに対して混合比が1:0.5の試料で低下する傾向が見られた。

5. 考察

今回の試験では、 PuO_2 とBaあるいはSrの炭酸塩(BaCO_3 あるいは SrCO_3)を用いてPuの複合酸化物を合成したが、 PuO_2 と炭酸塩との混合比あるいはBa及びSrの相違が反応挙動に微妙に影響を与えていることが確認できた。混合比(Ba/PuあるいはSr/Pu)が1:0.5及び1:1.0の試料では、Ba系及びSr系の試料ともに同様の挙動を示し、Russellら⁽⁴⁾によって指摘されているように反応に関与しない若干の炭酸塩の損耗が認められた。しかし、損耗はRussellらの報告で述べられているような大きなものではなく、10%以下であった。これは微細な粉末を使用し、よく混合した上で圧粉体状にした効果があらわれたものと考えられ、反応温度や雰囲気条件を更に検討することによってChristophら⁽⁶⁾のように1:1の混合比で PuO_2 を含まない試料の調製の可能性が残されているものと考えられる。反応温度については、示差熱分析によって約1,300Kから反応が進行すると示唆されていることから、1,400K程度の温度設定が考えられる。

今回の試験では炭酸塩の損耗を比較的小さく抑制することができたが、 PuO_2 を全く含まない BaPuO_3 や SrPuO_3 を調製するためには、やはり過剰の炭酸塩を添加することも検討が必要である。混合比を1:1.5とした場合には、少なくともX線回折で PuO_2 が認められない試料を得ることができた。しかし、重量変化から判断して、過剰の炭酸塩の添加に伴い、BaO等の酸化物(あるいは炭酸塩)が残留していることが推測される。炭酸塩は、例えば BaCO_3 の場合、融点は2,013K(90atm)であり、1,723Kでは解離 CO_2 圧が1気圧になる⁽²⁰⁾。一方、 SrCO_3 は融点が1,770K(60atm)であり、約1,170Kから CO_2 とSrOとに分解を始め、解離圧は1,524Kで1気圧となる⁽²⁰⁾。従って、今回の試験条件では過剰に添加した炭酸塩は一酸化物に分解した上で試料内に残留しているものと推定される。しかし、BaOはX線回折で同定できないと指摘されており⁽¹⁴⁾、その存在状況は現段階で結論づけることはできない。残留するBaO等を除去するために継続して加熱した場合、過剰な酸化物を蒸発によって減少させることができるが、 BaPuO_3 等の複合酸化物自体の分解が進行することが今回の試験結果から推測される。このため、過剰のBaOあるいはSrO及び PuO_2 のない単相の複合酸化物を得るためには、過剰の炭酸塩を添加した上で、密閉系のセルを用いて比較的低温で処理を行い、残留したBaO等の酸化物をエタノールで除去することも検討する必要がある。

混合比(Ba/PuあるいはSr/Pu)が1:3.0の試料では、その生成物に異なる現象が認められた。特に、Ba系の試料では存在相の同定に成功していない。この組成比の場合、立方晶構造($a=0.8844$

Table5からわかるように、 SrPuO_3 及び BaPuO_3 ともに混合比が1:1.0と1:1.5の試料で有意の差が認められないのに対して混合比が1:0.5の試料で低下する傾向が見られた。

5. 考察

今回の試験では、 PuO_2 とBaあるいはSrの炭酸塩(BaCO_3 あるいは SrCO_3)を用いてPuの複合酸化物を合成したが、 PuO_2 と炭酸塩との混合比あるいはBa及びSrの相違が反応挙動に微妙に影響を与えていることが確認できた。混合比(Ba/PuあるいはSr/Pu)が1:0.5及び1:1.0の試料では、Ba系及びSr系の試料ともに同様の挙動を示し、Russellら⁽⁴⁾によって指摘されているように反応に関与しない若干の炭酸塩の損耗が認められた。しかし、損耗はRussellらの報告で述べられているような大きなものではなく、10%以下であった。これは微細な粉末を使用し、よく混合した上で圧粉体状にした効果があらわれたものと考えられ、反応温度や雰囲気条件を更に検討することによってChristophら⁽⁶⁾のように1:1の混合比で PuO_2 を含まない試料の調製の可能性が残されているものと考えられる。反応温度については、示差熱分析によって約1,300Kから反応が進行すると示唆されていることから、1,400K程度の温度設定が考えられる。

今回の試験では炭酸塩の損耗を比較的小さく抑制することができたが、 PuO_2 を全く含まない BaPuO_3 や SrPuO_3 を調製するためには、やはり過剰の炭酸塩を添加することも検討が必要である。混合比を1:1.5とした場合には、少なくともX線回折で PuO_2 が認められない試料を得ることができた。しかし、重量変化から判断して、過剰の炭酸塩の添加に伴い、BaO等の酸化物(あるいは炭酸塩)が残留していることが推測される。炭酸塩は、例えば BaCO_3 の場合、融点は2,013K(90atm)であり、1,723Kでは解離 CO_2 圧が1気圧になる⁽²⁰⁾。一方、 SrCO_3 は融点が1,770K(60atm)であり、約1,170Kから CO_2 とSrOとに分解を始め、解離圧は1,524Kで1気圧となる⁽²⁰⁾。従って、今回の試験条件では過剰に添加した炭酸塩は一酸化物に分解した上で試料内に残留しているものと推定される。しかし、BaOはX線回折で同定できないと指摘されており⁽¹⁴⁾、その存在状況は現段階で結論づけることはできない。残留するBaO等を除去するために継続して加熱した場合、過剰な酸化物を蒸発によって減少させることができるが、 BaPuO_3 等の複合酸化物自体の分解が進行することが今回の試験結果から推測される。このため、過剰のBaOあるいはSrO及び PuO_2 のない単相の複合酸化物を得るためには、過剰の炭酸塩を添加した上で、密閉系のセルを用いて比較的低温で処理を行い、残留したBaO等の酸化物をエタノールで除去することも検討する必要がある。

混合比(Ba/PuあるいはSr/Pu)が1:3.0の試料では、その生成物に異なる現象が認められた。特に、Ba系の試料では存在相の同定に成功していない。この組成比の場合、立方晶構造($a=0.8844$

nm)のBa₃PuO₆の生成の可能性も否定できないが、この化合物に対応する回折線も確認できていない。不活性ガス雰囲気中でこのBa₃PuO₆が生成するためには、炭酸塩BaCO₃が分解してCO+CO₂ガスを生成する等の条件が必要となる。また、X線回折像が不鮮明であったことから、この場合の生成物に潮解性のものが含まれていて、X線回折中に変質したことも考えられる。Ba₃PuO₆は水により加水分解を起こすと指摘されており⁹⁾、Ba₃PuO₆の取扱いについては留意が必要と思われる。一方、Sr系の試料では、3倍のSrCO₃を加えたにもかかわらず、Ba系試料とは対照的に、明瞭にSrPuO₃が確認された。Ba₃PuO₆が(NH₄)FeF₆型立方晶構造を示すことが明らかにされているのに対し、Sr₃PuO₆では結晶構造が解明されていない等不明な点が多く、Ba系とSr系の比較検討は興味深い事象と考えられる。今回の試験では、一条件でのみの加熱実験であり、例えば、酸素気流中で加熱する等、更に検討を加えることが必要である。

BaPuO₃及びSrPuO₃の結晶構造と格子定数については、これまでに報告されている結果と基本的に一致しており、厳密にはペロブスカイト構造立方晶が歪んだ斜方晶と結論づけることができる。ただし、その格子定数が原料混合比によって有意に変動している可能性があり、このことは、これらの化合物が組成幅を持っていることを示唆する。この点については、さらに詳細に調べていく必要がある。

6. まとめ

本報告書ではバリウム及びストロンチウムとプルトニウムとの化合物を中心としてアルカリ土類金属とアクチノイド元素との複合酸化物の結晶構造について調査・整理するとともに、4価のプルトニウムとバリウム及びストロンチウムの化合物MPuO₃(M=Ba,Sr)を調製した。その結果、以下の結果を得た。

- (1)PuO₂とBaCO₃あるいはSrCO₃との混合比(Ba/PuあるいはSr/Pu)が1:0.5、1:1.0及び1:1.5の試料では、ペロブスカイト構造が歪んだ斜方晶構造をもつBaPuO₃あるいはSrPuO₃の生成が確認された。これらの化合物の格子定数は、ほぼ単相で存在するBaPuO₃及びSrPuO₃について、それぞれa=0.6218±0.0005nm、b=0.6190±0.0006 nm、c=0.8736±0.0008 nm及びa=0.59876±0.00013 nm、b=0.42728±0.00011 nm、c=0.61210±0.00014 nmであった。
- (2)PuO₂を含まないBaPuO₃及びSrPuO₃を調製するためには、過剰の炭酸塩を加えた上で密閉系の試料セルを用いて処理をする必要がある。また、加熱操作によって過剰のBaO（あるいはBaCO₃）やSrO（あるいはSrCO₃）を除去しようとした場合には複合酸化物自体の分解を招くおそれがある。

nm)の Ba_3PuO_6 の生成の可能性も否定できないが、この化合物に対応する回折線も確認できていない。不活性ガス雰囲気中でこの Ba_3PuO_6 が生成するためには、炭酸塩 $BaCO_3$ が分解して $CO+CO_2$ ガスを生成する等の条件が必要となる。また、X線回折像が不鮮明であったことから、この場合の生成物に潮解性のものが含まれていて、X線回折中に変質したことも考えられる。 Ba_3PuO_6 は水により加水分解を起こすと指摘されており⁽⁹⁾、 Ba_3PuO_6 の取扱いについては留意が必要と思われる。一方、Sr系の試料では、3倍の $SrCO_3$ を加えたにもかかわらず、Ba系試料とは対照的に、明瞭に $SrPuO_3$ が確認された。 Ba_3PuO_6 が $(NH_4)FeF_6$ 型立方晶構造を示すことが明らかにされているのに対し、 Sr_3PuO_6 では結晶構造が解明されていない等不明な点が多く、Ba系とSr系の比較検討は興味深い事象と考えられる。今回の試験では、一条件でのみの加熱実験であり、例えば、酸素気流中で加熱する等、更に検討を加えることが必要である。

$BaPuO_3$ 及び $SrPuO_3$ の結晶構造と格子定数については、これまでに報告されている結果と基本的に一致しており、厳密にはペロブスカイト構造立方晶が歪んだ斜方晶と結論づけることができる。ただし、その格子定数が原料混合比によって有意に変動している可能性があり、このことは、これらの化合物が組成幅を持っていることを示唆する。この点については、さらに詳細に調べていく必要がある。

6. まとめ

本報告書ではバリウム及びストロンチウムとプルトニウムとの化合物を中心としてアルカリ土類金属とアクチノイド元素との複合酸化物の結晶構造について調査・整理するとともに、4価のプルトニウムとバリウム及びストロンチウムの化合物 $MPuO_3$ ($M=Ba, Sr$)を調製した。その結果、以下の結果を得た。

- (1) PuO_2 と $BaCO_3$ あるいは $SrCO_3$ との混合比(Ba/Pu あるいは Sr/Pu)が1:0.5、1:1.0及び1:1.5の試料では、ペロブスカイト構造が歪んだ斜方晶構造をもつ $BaPuO_3$ あるいは $SrPuO_3$ の生成が確認された。これらの化合物の格子定数は、ほぼ単相で存在する $BaPuO_3$ 及び $SrPuO_3$ について、それぞれ $a=0.6218\pm 0.0005$ nm、 $b=0.6190\pm 0.0006$ nm、 $c=0.8736\pm 0.0008$ nm及び $a=0.59876\pm 0.00013$ nm、 $b=0.42728\pm 0.00011$ nm、 $c=0.61210\pm 0.00014$ nmであった。
- (2) PuO_2 を含まない $BaPuO_3$ 及び $SrPuO_3$ を調製するためには、過剰の炭酸塩を加えた上で密閉系の試料セルを用いて処理をする必要がある。また、加熱操作によって過剰の BaO （あるいは $BaCO_3$ ）や SrO （あるいは $SrCO_3$ ）を除去しようとした場合には複合酸化物自体の分解を招くおそれがある。

(3)混合比が1:3.0の試料については、Ba系とSr系の試料で全く異なった挙動が観察されており、今後Ba₃PuO₆やSr₃PuO₆の生成の可能性も含めて検討する必要がある。

今後はBaPuO₃やSrPuO₃以外のアルカリ土類金属とプルトニウムの複合酸化物の調製試験を進めるとともに、ネプツニウムの複合酸化物についても研究の対象を広げて行く予定である。また、この試験を通じて得られた試料を利用してプルトニウムやネプツニウムの複合酸化物の蒸発挙動に関する研究を実施する計画である。

謝辞

本研究をご支援、ご鞭撻を頂いた半田宗男燃料研究部長、星三千男燃料研究部次長及び福田幸朔燃料照射研究室長に謝意を表します。また、試験研究に全般にわたって協力頂いたTRU燃料研究室各位及び格子定数の算出にご助力頂いた林君夫副主任研究員に謝意を表します。

(3)混合比が1:3.0の試料については、Ba系とSr系の試料で全く異なった挙動が観察されており、今後Ba₃PuO₆やSr₃PuO₆の生成の可能性も含めて検討する必要がある。

今後はBaPuO₃やSrPuO₃以外のアルカリ土類金属とプルトニウムの複合酸化物の調製試験を進めるとともに、ネプツニウムの複合酸化物についても研究の対象を広げて行く予定である。また、この試験を通じて得られた試料を利用してプルトニウムやネプツニウムの複合酸化物の蒸発挙動に関する研究を実施する計画である。

謝辞

本研究をご支援、ご鞭撻を頂いた半田宗男燃料研究部長、星三千男燃料研究部次長及び福田幸朔燃料照射研究室長に謝意を表します。また、試験研究に全般にわたって協力頂いたTRU燃料研究室各位及び格子定数の算出にご助力頂いた林君夫副主任研究員に謝意を表します。

参考文献

1. H. Kleykamp, *J. Nucl. Mater.*, 131, 221 (1985).
2. L. R. Morss, *Actinides in Perspective*, Pergamon, Oxford (1982) p.381.
3. D. M. Chackraburty, N. C. Jayadevan and C. K. Sivaramakrishnan, *Acta Cryst.*, 16, 1060 (1963).
4. L. E. Russell, J. D. L. Harrison and N. H. Brett, *J. Nucl. Mater.*, 2, 310 (1960).
5. G. G. Christoph, A. C. Larson, P. G. Eller, J. D. Purson, J. D. Zahrt, R. A. Penneman and G. H. Rinehart, *Acta Cryst.*, B44, 575 (1988).
6. C. Keller, *Nukleonik*, 4, 271 (1962).
7. C. Keller, *MTP Review of Science(Inorg. Chem.)*, Ser. 1, Vol. 7, Butterworths, London (1972) p.47.
8. C. Keller, *Nukleonik*, 5, 89 (1963).
9. O. J. Wick edited, *Plutonium Handbook I*, Gordon and Breach, New York (1967) p.346.
10. S. Kemmler-Sack, I. Jooss, *Z. anorg. allg. Chem.*, 440, 203 (1978).
11. J. M. Cleveland, *The Chemistry of Plutonium*, Amer. Nucl. Soc., Illinois (1979) p.302.
12. B. O. Loopstra, H. M. Rietveld, *Acta Cryst.*, B25, 787 (1969).
13. C. Keller, *J. Less-common Met.*, 121, 15 (1986).
14. G. Meyer et al., *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, Kluwer Academic Pub. (1991) p.247.
15. J. Fuger, *J. Nucl. Mater.*, 130, 253 (1985).
16. Y. Suzuki, Y. Arai, T. Sasayama, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 20 (1983) 603.
17. Y. Suzuki, Y. Arai, T. Sasayama, A. Maeda, T. Ohmichi, M. Handa, *日本原子力学会誌*, 34, 66 (1992).
18. Y. Suzuki, T. Sasayama, JAERI-M 89-163 (1989).
19. A. Maeda, T. Iwai, T. Ohmichi and M. Handa, IAEA-TECDOC-466, 35 (1988).
20. 化学大辞典編集委員会編、化学大辞典、共立出版、東京(1974).
21. S. A. Barrett, A. J. Jacobson, B. C. Tofield, B. E. F. Fender, *Acta Cryst*, B38, 2775 (1982).
22. L. R. Morss, P. G. Eller, *Radiochimica*, 47, 51 (1989).
23. J. Goudiakas, R. G. Haire, J. Fuger, *Chem. Thermodynamics*, 22, 577 (1990).
24. A. H. Reis, JR., H. R. Hoekstra, E. Gebert, S. W. Peterson, *J. inorg. nucl. Chem.*, 38, 1481 (1976).
25. T. Fujino, N. Masaki, H. Tagawa, *Z. Krist.* 145, 299 (1977).
26. J. O. Sawyer, *J. inorg. nucl. Chem.*, 34, 3268 (1972).
27. J. Fuger, *Seminor at Tokaimura*, May 27 (1992).
28. U. Treiber, A. J. Griffiths, S. Kemmler-Sack, *Z. anorg. allg. Chem.*, 473, 171 (1981).
29. E. H. P. Cordfunke, B. O. Loopstra, *J. inorg. nucl. Chem.*, 29, 51 (1967).

Table 1 Crystal structure of complex actinide oxides with alkaline-earth metals

原子価	化学形態	結晶構造	格子定数(nm, degree)	文献	
III	Sr_2UO_6	monoclinic	$a=0.81043, b=0.56614, c=1.19185, \beta=108.985$	Loopstra(1969) ^(1,2)	
	BaPu_2O_4	orthor(?)		Keller(1972) ⁽⁷⁾	
IV	BaUO_3	orthor	$a=0.62094, b=0.87987, c=0.62370$	Barrett(1982) ^(2,1)	
		cubic	$a=0.4411$	Morss(1982) ⁽²⁾	
	SrUO_3	orthorhombic	$a=0.6101, b=0.860, c=0.617$	Morss(1982) ⁽²⁾	
	BaNpO_3	cubic	$a=0.4384$	Keller(1963) ⁽⁸⁾	
	SrNpO_3	報告が見当たらない。			
	$\alpha\text{-BaPuO}_3$	cubic	$a=0.43839$	Morss(1989) ^(2,2)	
			$a=0.4373$	Chackraburttty(1963) ⁽⁵⁾	
			$a=0.439$	Russell(1960) ⁽⁴⁾	
	$\beta\text{-BaPuO}_3$	orthorhombic	$a=0.5795, b=0.5861, c=0.5983$	Chackraburttty(1963) ⁽³⁾	
			$a=0.6219, b=0.6193, c=0.8744$	Christoph(1988) ⁽⁶⁾	
	SrPuO_3	monoclinic		Goudiakas(1990) ^(2,3)	
		pseudo-cubic	$a=0.428$	Keller(1962) ⁽⁸⁾	
orthorhombic		$a=0.5980, b=0.4276, c=0.6114$	Keller(1972) ⁽⁷⁾		
VI	BaUO_4	orthorhombic	$a=0.5744, b=0.8136, c=0.8237$	Reis(1976) ^(2,4)	
			$a=0.57533, b=0.81411, c=0.82335$	Loopstra(1969) ^(1,2)	
	$\alpha\text{-SrUO}_4$	rhomb	$a=0.6551, \alpha=34.82$ [metastable <770°C]	Fujino(1977) ^(2,5)	
			$a=0.654, \alpha=35.53$	Keller(1972) ⁽⁷⁾	
	$\beta\text{-SrUO}_4$	orthorhombic	$a=0.5493, b=0.7983, c=0.8128$	Sawyer(1972) ^(2,6)	
			$a=0.54896, b=0.79770, c=0.81297$	Loopstra(1969) ^(1,2)	
	$\gamma\text{-SrUO}_4$	rhomb	$a=0.6542, \alpha=35.54$ [stable >1230°C]	Fujino(1977) ^(2,5)	
	BaNpO_4	orthorhombic	$a=0.5730, b=0.8089, c=0.8167$	Keller(1963) ⁽⁸⁾	
	SrNpO_4	rhomb	$a=0.6461, \alpha=35.87$	Fuger(1992) ^(2,7)	
			$a=0.6522, \alpha=35.44$	Keller(1963) ⁽⁸⁾	
	BaPuO_4	存在しない			Keller(1963) ⁽⁸⁾
	SrPuO_4	rhomb	$a=0.651, \alpha=35.41$	Keller(1963) ⁽⁸⁾	
	Ba_3UO_6	triclinic	$a=1.2536, b=1.2600, c=1.7960$ $\alpha=90.1, \beta=90.2, \gamma=90.0$	Kemmler-Sack(1978) ^(1,0)	
		tetragonal	$a=1.2624, c=1.7534$ [$\text{Ba}_2^{7/8}\text{UO}_6^{7/8}$]	Treiber(1981) ^(2,8)	
		pseudo-cubic	$a=0.889$	Keller(1972) ⁽⁷⁾	
	Sr_3UO_6	monoclinic	$a=0.5959, b=0.6180, c=0.8554, \beta=90.19$	Loopstra(1969) ^(1,2)	
			$a=0.59588, b=0.61795, c=0.85535, \beta=90.192$	Keller(1972) ⁽⁷⁾	
	Ba_3NpO_6	pseudo-cubic	$a=0.8860$	Keller(1963) ⁽⁸⁾	
Sr_3NpO_6	?		Fuger(1992) ^(2,7)		
Ba_3PuO_6	pseudo-cubic	$a=0.8844$	Keller(1962) ⁽⁸⁾		
Sr_3PuO_6	?		(11)		
BaU_2O_7	tetragonal	$a=0.7128, c=1.195$	Keller(1972) ⁽⁷⁾		
$\text{Sr}_2\text{U}_3\text{O}_{11}$	triclinic	$a=c=0.6484, b=0.6523, \alpha=\gamma=35.44, \beta=36.10$	Cordfunke(1967) ^(2,9)		
$\text{SrU}_4\text{O}_{13}$	monocl	$a=0.6734, b=0.4193, c=0.4065, \beta=90.16$	Cordfunke(1967) ^(2,9)		
$\text{Ba}_2\text{U}_3\text{O}_{11}$?		Keller(1972) ⁽⁷⁾		

Table 2 Comparison of crystal structure of complex actinide oxides with alkaline-earth metals

形態	アルカリ土類金属 (M)	アクチノイド金属 (An)		
		ウラン	ネプツニウム	プルトニウム
MAnO ₃	バリウム	斜方 (立方)	— (立方)	斜方 (立方)
	ストロンチウム	斜方	—	斜方 (立方)
MAnO ₄	バリウム	斜方	斜方	存在しない
	ストロンチウム	斜方面体 斜方	斜方面体	斜方面体
M ₃ AnO ₆	バリウム	— (立方)	— (立方)	— (立方)
	ストロンチウム	単斜	—	—

注；括弧内については、古い報告書からの引用であり、検討が必要と考えられる。

Table 3 Experimental conditions and results for synthesis of BaPuO₃

サンプル名	組成	試料履歴	加熱条件			反応生成物			
			雰囲気	セル形状	温度(K)	時間(min)	色	重量減少率(%)	X線回折による相同定
BA-01	1. 001		Ar	開放型	~1400	100	赤褐色	9.97	s-BaPuO ₃ , f-PuO ₂
BA-02	1. 001		Ar	DTA	1470	5K/min	-	9.70	s-BaPuO ₃ , f-PuO ₂
BA-03	1. 001	BA-01再加熱	Ar	開放型	1660	60	-	-	s-BaPuO ₃
BA-04	1. 001		Ar	開放型	~1400	45	-	9.72	s-BaPuO ₃ , f-PuO ₂
BA-05	1. 053		Ar	開放型	~1400	45	-	9.82	s-BaPuO ₃ , f-PuO ₂
BA-06	0. 516		Ar	密閉型	1660	100	赤褐色	6.48	s-BaPuO ₃ , s-PuO ₂
BA-07	1. 517		Ar	密閉型	1660	100	緑褐色	12.53	s-BaPuO ₃
BA-08	0. 516	BA-06再加熱	Ar	開放型	1660	100	-	7.21	-
BA-09	1. 517	BA-07再加熱	Ar	開放型	1660	100	-	15.13	-
BA-10	1. 001	BA-02再加熱	VAC	開放型	1800	100	-	13.02	-
BA-11	1. 001	BA-03再加熱	VAC	開放型	1800	100	緑褐色	12.64	s-BaPuO ₃ , m-PuO ₂
BA-12	0. 516	BA-08再加熱	VAC	開放型	1800	100	赤褐色	10.43	s-BaPuO ₃ , s-PuO ₂
BA-13	1. 517	BA-09再加熱	VAC	開放型	1800	100	赤褐色	23.94	s-BaPuO ₃ , w-PuO ₂
BT-01	3. 010		Ar	密閉型	1660	100	-	28.26	-

Table 4 Experimental conditions and results for synthesis of SrPuO₃

サンプル名	組成	試料履歴	加熱条件			反応生成物			
			雰囲気	セル形状	温度(K)	時間(min)	色	重量減少率(%)	X線回折による相同定
SR-01	0.999		Ar	開放型	~1400	90	-	11.33	s-SrPuO ₃ , w-PuO ₂
SR-02	0.999		Ar	密閉型	~1400	90	-	11.46	s-SrPuO ₃ , f-PuO ₂
SR-03	0.999	SR-02再加熱	Ar	密閉型	1660	75	黒褐色	-	s-SrPuO ₃
SR-04	0.999	SR-01再加熱	Ar	開放型	1660	75	褐色	-	s-SrPuO ₃ , w-PuO ₂
SR-05	0.498		Ar	密閉型	1660	180	褐色	6.45	s-SrPuO ₃ , s-PuO ₂
SR-06	1.512		Ar	密閉型	1660	180	黒色	14.40	s-SrPuO ₃
SR-07	0.498	SR-05再加熱	Ar	開放型	1660	100	-	6.66	-
SR-08	1.512	SR-06再加熱	Ar	開放型	1660	100	-	14.51	-
SR-09	0.999	SR-03再加熱	VAC	開放型	1800	100	黒褐色	-	s-SrPuO ₃
SR-10	0.498	SR-07再加熱	VAC	開放型	1800	100	黒褐色	5.55	s-SrPuO ₃ , m-PuO ₂
SR-11	0.999	SR-04再加熱	VAC	開放型	1800	100	-	-	-
SR-12	1.512	SR-08再加熱	VAC	開放型	1800	100	黒褐色	15.92	s-SrPuO ₃ , m-PuO ₂
ST-01	3.011		Ar	密閉型	1660	100	-	19.50	s-SrPuO ₃

Table 5 Lattice parameter of BaPuO₃ and SrPuO₃

Sample No.	Ba/Pu or Sr/Pu	Lattice Parameter (nm)
BA-06	0.5	a=0.6199 ± 0.0011, b=0.6179 ± 0.0009, c=0.8719 ± 0.0011
BA-03	1.0	a=0.6218 ± 0.0005, b=0.6190 ± 0.0006, c=0.8736 ± 0.0008
BA-07	1.5	a=0.6200 ± 0.0008, b=0.6191 ± 0.0007, c=0.8734 ± 0.0007
SR-10	0.5	a=0.5984 ± 0.0005, b=0.4269 ± 0.0002, c=0.6117 ± 0.0005
SR-03	1.0	a=0.5988 ± 0.0001, b=0.4273 ± 0.0001, c=0.6121 ± 0.0001
SR-06	1.5	a=0.5987 ± 0.0002, b=0.4273 ± 0.0001, c=0.6121 ± 0.0001

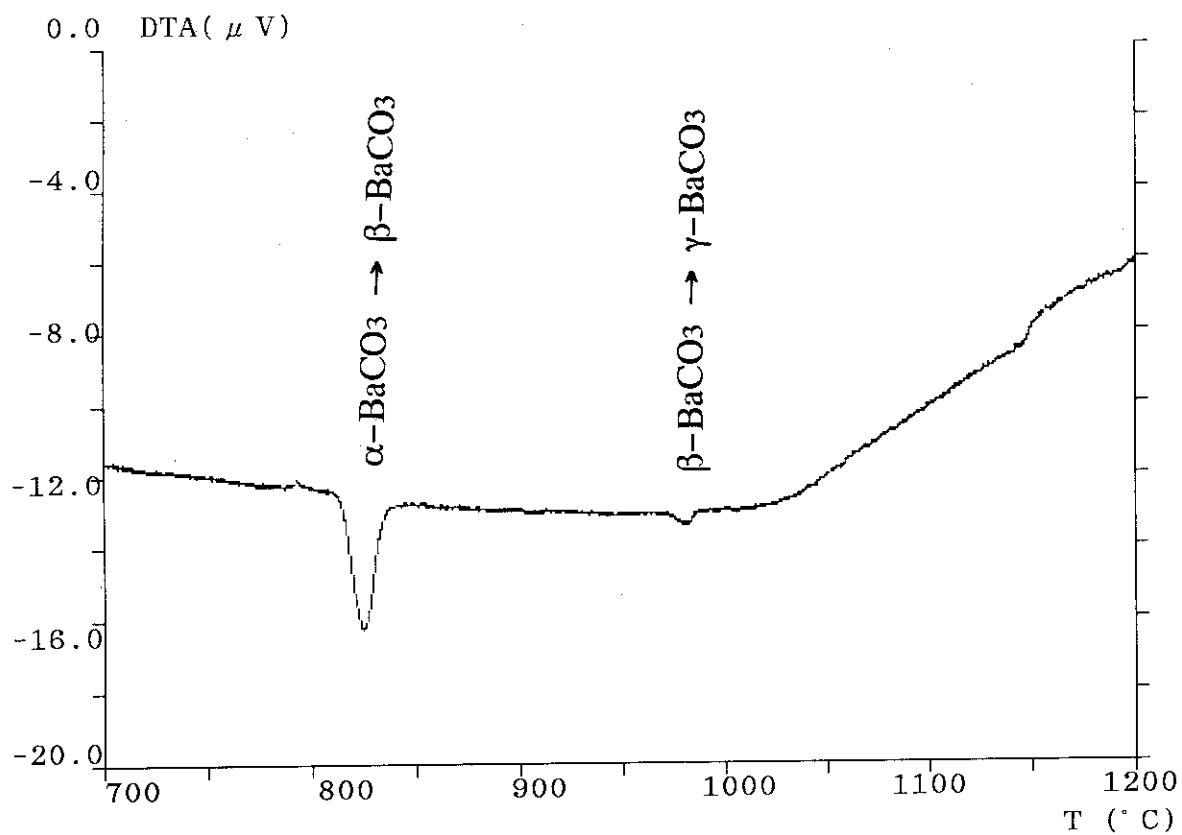


Fig.1 DTA curve for synthesis of BaPuO₃ from PuO₂ and BaCO₃

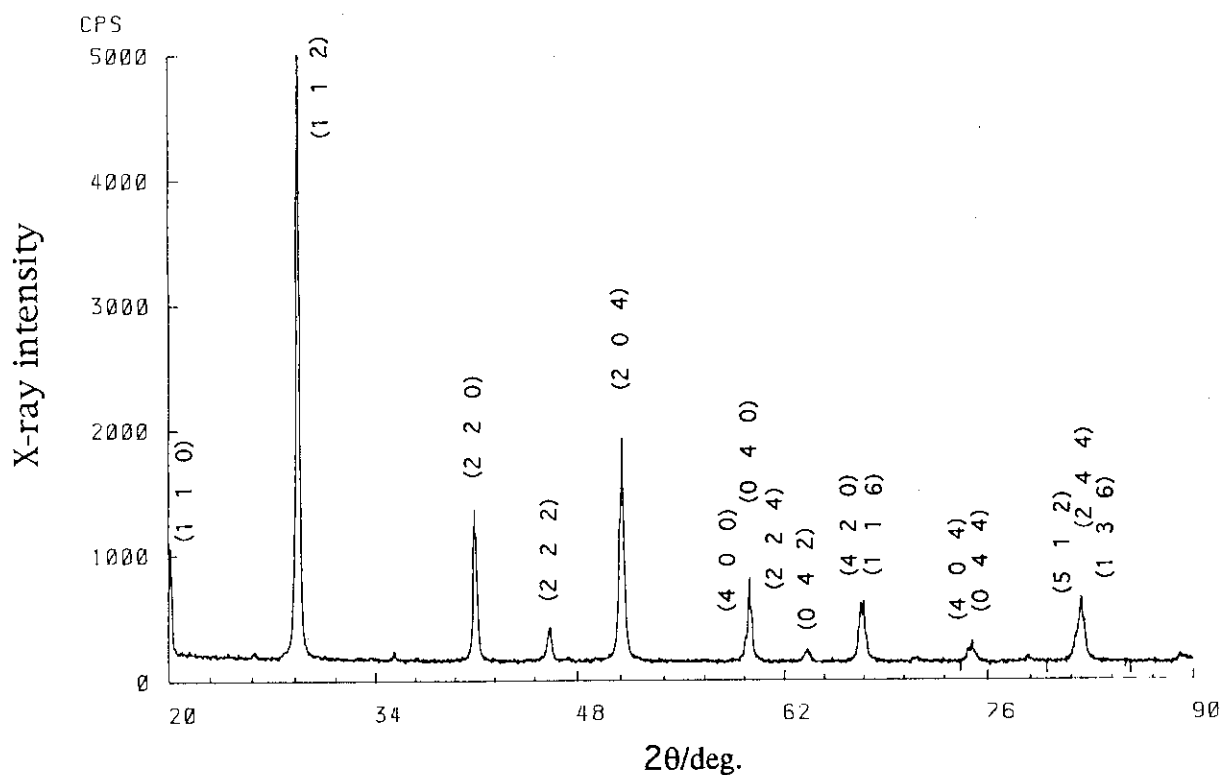


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of BaPuO₃

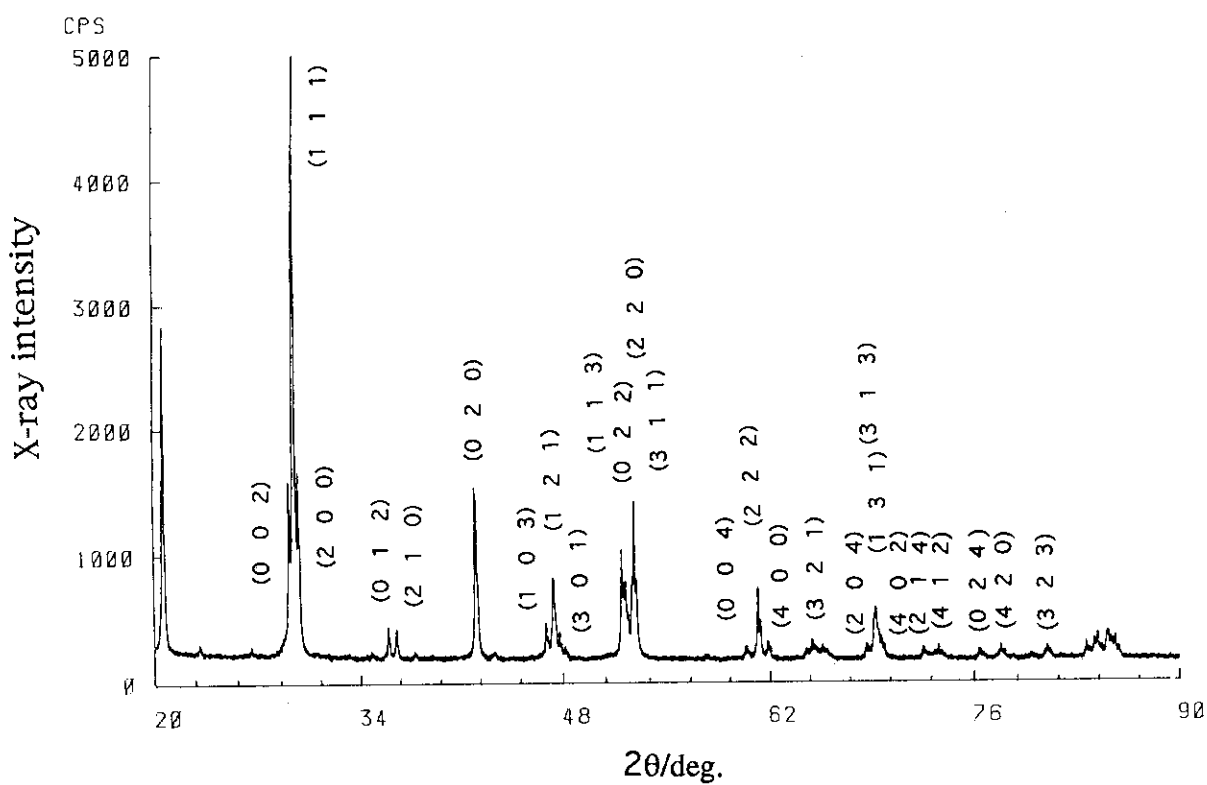


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of SrPuO₃