

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6599340号
(P6599340)

(45) 発行日 令和1年10月30日(2019.10.30)

(24) 登録日 令和1年10月11日(2019.10.11)

(51) Int. Cl.	F 1	
CO 1 G 43/025 (2006.01)	CO 1 G 43/025	
CO 1 F 15/00 (2006.01)	CO 1 F 15/00	
CO 1 F 17/00 (2006.01)	CO 1 F 17/00	A
G 2 1 C 3/62 (2006.01)	G 2 1 C 3/62	3 0 0
CO 1 G 43/00 (2006.01)	G 2 1 C 3/62	7 0 0
請求項の数 40 (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-546467 (P2016-546467)	(73) 特許権者	591015050 オラノ・サイクル フランス・F-92400・クールブヴォ ア・プラス・ジャン・ミリエ・1・トゥー ル・アレヴァ
(86) (22) 出願日	平成27年1月14日(2015.1.14)	(73) 特許権者	502124444 コミッサリア ア レネルジー アトミー クエ オ ゼネルジ ザルタナティヴ フランス国 エフー75015 パリ、 バテイマン 「ル ポナン デー」、 リュ ルブラン 25
(65) 公表番号	特表2017-507102 (P2017-507102A)	(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(43) 公表日	平成29年3月16日(2017.3.16)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/050603		
(87) 国際公開番号	W02015/107086		
(87) 国際公開日	平成27年7月23日(2015.7.23)		
審査請求日	平成29年12月26日(2017.12.26)		
(31) 優先権主張番号	1450276		
(32) 優先日	平成26年1月14日(2014.1.14)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)		
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物粉末の調製方法、金属酸化物ペレットの製造方法、これらの方法によって得られる粉末及びペレット、並びにそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

各金属が (I I I) から (V I) の間の酸化数を有する、少なくとも 1 種の金属の酸化物の粉末を調製する方法であって、連続的に且つこの順序で、

(a) 各金属について、前記金属のカチオンの少なくとも 1 種の塩を含む水溶液を、水酸化物を含む化合物と反応させて、前記少なくとも 1 種の金属の水和酸化物の沈殿物をもたらす工程と、

(b) 得られた前記沈殿物を分離する工程と、

(c) 前記分離された沈殿物を有機プロトン性極性溶媒と接触させる工程と、

(d) 前記沈殿物を真空乾燥させることにより前記有機プロトン性極性溶媒を除去して、前記少なくとも 1 種の金属の水和酸化物の粉末をもたらす工程であって、前記粉末は、その平均直径が 1 μ m 以下の粒子から形成される、工程とを含む方法。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 種の金属の水和酸化物の粉末が、その平均直径が 1 0 0 n m 以下の粒子から形成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 種の金属の水和酸化物の粉末が、その平均直径が 2 0 n m 以下の粒子から形成される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記少なくとも1種の金属の水和酸化物の粉末が、その平均直径が10 nm以下の粒子から形成される、請求項2に記載の方法。

【請求項5】

前記少なくとも1種の金属の水和酸化物の粉末が、BET法に従って測定して、 $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の比表面積を有する、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記少なくとも1種の金属の水和酸化物の粉末が、BET法に従って測定して、 $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の比表面積を有する、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記少なくとも1種の金属の水和酸化物の粉末が、BET法に従って測定して、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の比表面積を有する、請求項5に記載の方法。 10

【請求項8】

工程(b)の後且つ工程(c)の前に、前記分離された沈殿物を洗浄する工程であって、この洗浄がプロトン性溶媒によって行われる工程を更に含む、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

前記洗浄する工程が、水との混合物中で、プロトン性溶媒によって行われる、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

この水が脱イオン水である、請求項9に記載の方法。 20

【請求項11】

工程(d)の後に、
(e)前記少なくとも1種の金属の水和酸化物の粉末を熱処理して、前記少なくとも1種の金属の無水酸化物の粉末をもたらす工程を更に含む、請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

各金属が、アクチニド、ランタニド及び遷移金属から選択される、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

前記金属がアクチニドであり、U、Th、Pu、Np、Am及びCmからなる群の化学元素から選択される、請求項12に記載の方法。 30

【請求項14】

前記金属がランタニドであり、Ce、Gd、Nd、Sm及びEuからなる群の化学元素から選択される、請求項12に記載の方法。

【請求項15】

前記金属が遷移金属であり、Ti、Cr、Zr、Sc、Y及びHfからなる群の化学元素から選択される、請求項12に記載の方法。

【請求項16】

前記少なくとも1種の金属の水和酸化物が、単一酸化物である、請求項1から15のいずれか一項に記載の方法。 40

【請求項17】

前記単一酸化物が、 UO_{2+} 、 UO_3 、 U_3O_8 、 CeO_{2-} 、 ThO_2 、 PuO_{2-} 、 NpO_{2+} 、 ZrO_2 及び HfO_2 から選択される、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

前記少なくとも1種の金属の水和酸化物が、混合酸化物である、請求項1から15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

前記混合酸化物が、 $(\text{U}, \text{Ce})\text{O}_{2\pm}$ 、 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2\pm}$ 、 $(\text{U}, \text{Am})\text{O}_{2\pm}$ 、 $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_{2+}$ 、 $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_{2-}$ 、 $(\text{U}, \text{Gd})\text{O}_{2\pm}$ 、 $(\text{Th}$ 50

、 $(Pu)O_2$ 、 $(Th, Y)O_2$ 及び $(U, Pu, Am)O_{2 \pm}$ から選択される、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

各金属について、前記少なくとも 1 種の金属のカチオンの塩が、硫酸塩、硝酸塩、塩化物又は臭化物等のハロゲン化物から選択される、請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

前記水酸化物を含む化合物が、水酸化アンモニウム又は水酸化ヒドラジニウムである、請求項 1 から 20 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 22】

前記水酸化物を含む化合物のモル含量が、前記少なくとも 1 種の金属のカチオンの総モル含量に対して過剰である、請求項 1 から 21 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

前記水酸化物を含む化合物のモル含量が、前記少なくとも 1 種の金属のカチオンの総モル含量に対して、150% から 600% の間である、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記水酸化物を含む化合物のモル含量が、前記少なくとも 1 種の金属のカチオンの総モル含量に対して、300% から 500% の間である、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 25】

前記有機プロトン性極性溶媒が、アルコール、カルボン酸及び第一級アミンから選択される、請求項 1 から 24 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 26】

前記有機プロトン性極性溶媒がアルコールである場合、このアルコールは、モノアルコール又はジオールである、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

このアルコールが、メタノール、エタノール及びエタンジオールからなる群から選択される、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記真空乾燥が、真空マニフォールドによって行われる、請求項 1 から 27 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 29】

各金属が (III) から (VI) の間の酸化数を有する、少なくとも 1 種の金属の水和酸化物の粉末であって、前記粉末は、その平均直径が $1 \mu m$ 以下の粒子により形成され、BET 法に従って測定して、 $100 m^2 / g$ 以上の比表面積を有し、各金属が、アクチニド及びランタニドから選択される、粉末。

【請求項 30】

核燃料を製造するための、請求項 29 に記載の粉末の使用。

【請求項 31】

触媒担体としての、請求項 29 に記載の粉末の使用。

【請求項 32】

八酸化三ウラン U_3O_8 を調製するための、前記金属がウランである、請求項 29 に記載の粉末の使用。

【請求項 33】

フッ化水素化プロセスにおける、請求項 29 に記載の粉末の使用。

【請求項 34】

イオン伝導体を製造するための、請求項 29 に記載の粉末の使用。

【請求項 35】

セラミックスを製造するための、請求項 29 に記載の粉末の使用。

【請求項 36】

各金属が (III) から (VI) の間の酸化数を有する、少なくとも 1 種の金属の酸化

10

20

30

40

50

物のペレットを製造する方法であって、連続的に且つこの順序で、

(1) 請求項 1 から 28 のいずれか一項に記載の方法を実施することによって、各金属が (III) から (VI) の間の酸化数を有する、少なくとも 1 種の金属の酸化物の粉末を調製する工程と、

(2) 前記粉末を圧縮する工程と、

(3) 前記圧縮された粉末を熱処理して、前記少なくとも 1 種の金属の酸化物のペレットをもたらす工程と

を含む方法。

【請求項 37】

前記少なくとも 1 種の金属の酸化物のペレットが、少なくとも 90% の密度を有する、請求項 36 に記載の方法。 10

【請求項 38】

前記少なくとも 1 種の金属の酸化物のペレットが、少なくとも 95% の密度を有する、請求項 37 に記載の方法。

【請求項 39】

前記熱処理する工程 (3) が、室温から 1600 以下の温度まで伸びる温度勾配を適用することによって行われる、請求項 36 から 38 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 40】

前記熱処理する工程 (3) が、室温から 1400 以下の温度まで伸びる温度勾配を適用することによって行われる、請求項 39 に記載の方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属酸化物の粉末を調製する方法であって、この金属酸化物は (III) から (VI) の間の酸化数を有する少なくとも 1 種の金属の酸化物である、方法に関する。

【0002】

本発明はまた、上述の方法で調製される金属酸化物の粉末から金属酸化物のペレットを製造する方法に関する。

【0003】

本発明は、強い反応性を有する金属酸化物の粉末及び金属酸化物のペレットが得られることを可能にする。これらの強い反応性特性は、本発明の方法によって調製される金属酸化物の粉末を形成する粒子の粒子サイズに密接に関係し、この粉末は非常に高い比表面積を有する。 30

【0004】

得られた粉末は、酸化ウラン若しくは酸化セリウムの粉末等の単一金属酸化物の粉末、又は更にはウランとセリウムとの混合酸化物、セリウムとガドリニウムとの混合酸化物、若しくはウランとプルトニウムとの混合酸化物の粉末等の混合金属酸化物の粉末であり得る。

【0005】

本発明による方法によって得られる粉末及びペレットは、多くの分野、特に原子力産業の分野又はイオン伝導体の分野で使用され得る。 40

【背景技術】

【0006】

原子力産業の分野で使用されるアクチニド及び / 又はランタニドの酸化物のうちで、二酸化ウラン UO_2 並びに一部のウランベースの混合酸化物、例えば、ウランとプルトニウムとの混合酸化物 $(U, Pu)O_2$ 、又はウランとトリウムとの混合酸化物 $(U, Th)O_2$ は、核燃料の製造のための最も普通に使用される金属混合酸化物の一部である。

【0007】

これらの単一又は混合金属酸化物は、従来は圧縮及び焼結ペレットの形態であり、これらは、原子力産業により課せられたいくつかの要件を満たさなければならない。これらの 50

要件のうちで、このような核燃料のペレットは、典型的には95%以上の、高い密度を有しなければならない。

【0008】

ペレットの最終密度は、特にペレットがそれから得られる金属酸化物の粉末の特性、特に前記粉末の反応性の関数である。それは、均一性、不純物の非存在等の粉末の他のパラメータ、及び焼結パラメータ等のプロセスパラメータの関数でもある。

【0009】

反応性は、ペレットを形成する粉末の粒子の比表面積に関係する特性であるので、その結果として、その平均直径ができる限り低い金属酸化物の粒子を含む核燃料ペレットを製造する方法を提供するために、多くの研究が行われてきた。

10

【0010】

従来、核燃料ペレットを製造する方法は、核燃料ペレットの組成物の一部である金属酸化物の粉末で存在する金属の可溶性塩の水溶液をもとにした、いくつかの連続工程を含む。このような可溶性金属塩は一般的に、考えられる金属の硝酸塩又は硫酸塩からなる。

【0011】

したがって、本明細書の最後で文献[1]として参照される英国特許第1,128,838号には、核反応器で使用可能なウランとプルトニウムとの酸化物の燃料要素を調製する方法が記載されている。この方法では、ウラン及びプルトニウムは、急速に且つそれらの濾過を可能にする形態で水溶液から共沈殿し、次いで、乾燥される。より特定すると、文献[1]に記載された方法は、連続的に且つこの順序で：

20

(a) 硝酸ウラニル及び硝酸プルトニウムの溶液を水酸化アンモニウムと、1に近いウラニウムとプルトニウムとのモル濃度比で接触させて、二ウラン酸ウラン及びプルトニウムの水和酸化物の密接な混合物の共沈殿をもたらす工程と、

(b) 沈殿物を従来の濾過装置で濾過する工程と、

(c) 濾過された沈殿物を水及びアセトンで数回洗浄する工程と、

(d) 洗浄された沈殿物を空気乾燥させる工程と、次いで、

(e) ウラン及びプルトニウムを含む化合物をウラン及びプルトニウムの酸化物の容易に焼結可能な粉末に変換するために、乾燥された沈殿物を、二水素を含む還元雰囲気下で600 から900 の間の温度で還元する工程とを含む。

30

【0012】

文献[1]によれば、この粉末は、ボールミル、次いで、「リニアインチ当たり325個の開口部を有する」篩を通過することができ、また、得られるウラン及びプルトニウムの酸化物の粉末を形成する粒子の直径は、数十マイクロメートル程度であることを示す。

【0013】

文献[1]に記載された方法は、工程(e)の最後に得られる粉末を高圧下で圧縮するさらなる工程、続いて、ウラン及びプルトニウムの酸化物のペレットを得るための焼結工程も含み得る。

【0014】

文献[1]に記載された調製方法の主な欠点は、それが含む比較的多くの連続工程にある。更に、この方法では、600 から900 の間の温度で行われるので、エネルギーを消費する還元工程(e)、その上、粉末を構成する粒子のできる限り低い直径を得るためのさらなる粉砕工程が実施される。

40

【0015】

文献[2]として参照される、米国特許第4,314,952号は、核反応器で使用されることが意図される、二酸化ウラン UO_2 のペレットを製造する方法に関し、これらのペレットは、高い質量密度の他に、50 μm より高い、有利には約50 μm から1000 μm の間である、その構成粒子のサイズも有する。文献[2]に記載された方法は、連続して且つこの順序で：

(a) 硝酸ウラニルを硫黄源、一般的には硫酸と、300 から400 の間の温度で

50

接触させて、三酸化ウランを含有する硫黄をもたらす工程と、

(b) この三酸化ウランを硝酸アンモニウムと接触させて、硫黄含有の不溶性ウラン酸アンモニウムを含む懸濁液をもたらす工程と、

(c) この懸濁液を水酸化アンモニウムと接触させて、不溶性ウラン酸アンモニウムとして溶液中に残ったままのウランを沈殿させる工程と、

(d) ウラン酸アンモニウムを回収し、次いで、乾燥させる工程と、

(e) 乾燥させたウラン酸アンモニウムを二酸化ウラン UO_2 に還元する工程と、

(f) 二酸化ウランをペレットとして圧縮する工程と、次いで、

(g) 前記ペレットを、二水素雰囲気下で高温にて焼結させる工程と

を含む。

10

【0016】

高温で行う還元工程を含めて、比較的多数の工程を必要とすることに加えて、文献[2]に記載された二酸化ウランペレットを製造する方法は、別の主な欠点として、硫黄含有化合物を生成せざるを得ない。

【0017】

文献[3]として参照される、米国特許第4,382,885号も、ペレットの形態を有する核燃料の製造に関し、これらのペレットは、それら自体焼結球体によって形成される。これらの焼結球体は、核分裂性物質からできており、 $100\mu m$ から $1000\mu m$ の間程度の直径を有する。したがって、この方法は、篩にかけられた懸濁液をノズルに通すことによって液滴を形成する工程を含めて、10以上の工程を含む。より正確には、懸濁液は、水酸化アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、シュウ酸及びこれらの混合物から選択される試薬の存在下で1種又は複数のアクチニド塩の溶液によって形成される。次いで、これらの懸濁液滴は、アンモニアガス、次いで、濃水酸化アンモニウム溶液と接触して、ゲル化することによって前記液滴を固化球体に変換する。洗浄し、オープン中150から400の間の温度で乾燥させた後、次いで、乾燥させた球体は、400から800の間の温度で焼成され、ペレットとして圧縮され、次いで、これは、1450から1700の間の温度で焼結される。

20

【0018】

文献[3]に記載された方法は、ノズルによって液滴を形成し、次いで、これらの液滴をアンモニアガスと接触させてゲル化球体を形成することにあるものとして、それらの一部が特に複雑な実施のものである、過度に多くの工程を特徴とする。

30

【0019】

文献[4]として参照される、米国特許第4,971,734号には、式 M_xO_y を有する焼結酸化物の核燃料ペレットを得るための方法が記載され、Mは、核燃料ペレットの製造する際に慣用的に使用される1種又は複数の化学元素、例えば、ウラン、プルトニウム、トリウム、セリウム、ガドリニウム又は更にはハフニウムを表す。

【0020】

文献[4]に記載された方法は、連続的に且つこの順序で：

(a) 元素Mの1種又は複数の塩を含む溶液を、過酸化水素及びアンモニアによって処理し、過酸化物沈殿物をもたらす工程と、

40

(b) 沈殿物を濾過する工程と、

(c) 濾過された沈殿物を焼成する工程と、

(d) 焼成された沈殿物をオープン中で還元し、酸化物の中間粉末をもたらす工程と、次いで、

(e) 中間粉末を押圧する工程と、次いで、

(f) 押圧された中間粉末を焼結させ、一般的に96%より高い、非常に強い密度を有する焼結酸化物ペレットを得ることに至る工程とを含む。

【0021】

文献[4]には、制御された狭サイズ粒子を有する球体粒子によって形成された、中間

50

粉末が、追加の粉碎、篩分け及び/又は造粒工程なしに得られることが記載されているが、しかしながら、この中間粉末は、「熱処理の間に形成した可能性がある集塊から放出される」ことが示されている。

【0022】

すべての上記方法のように、文献[4]の方法では、特にエネルギーを消費する工程、すなわち、焼成工程及び還元工程が実施される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0023】

【特許文献1】英国特許第1,128,838号明細書

10

【特許文献2】米国特許第4,314,952号明細書

【特許文献3】米国特許第4,382,885号明細書

【特許文献4】米国特許第4,971,734号明細書

【非特許文献】

【0024】

【非特許文献1】N. Hingantら、「Preparation, sintering and leaching of optimized uranium thorium dioxides」、Journal of Nuclear materials、385(2009年)、400~406頁

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0025】

その結果として、本発明の目的は、従来技術の欠点を克服し、文献[1]から文献[3]に記載されたもののような、従来技術の調製方法のものに対して減少した数の工程で、強い反応性及び可能な限り細かい粒子サイズ、特に1 μ m以下、有利には100nm以下の平均粒子直径を有して、粉末が得られることを可能にする、各金属が、(III)と(VI)の間、特に(III)、(IV)及び/又は(VI、特に(III)及び/又は(IV)の酸化数を有する、少なくとも1種の金属の酸化物の粉末を調製する方法を提供することである。特に、この方法は、このような粒子サイズが粉碎工程の非存在下で達成されることを可能にすべきである。

30

【0026】

この方法は、少なくとも1種の金属のこのような酸化物の粉末が、特に熱エネルギーを消費する工程、例えば、100を超えての乾燥工程、焼成工程及び/又は還元工程の非存在下で得られることを更に可能にすべきである。

【0027】

より一般的には、本発明による方法は、可能な限り直接的でなければならず、技術的及び経済的に最適化される工業的实施を可能にすべきである。

【課題を解決するための手段】

【0028】

各金属が(III)から(VI)の間の酸化数を有する、少なくとも1種の金属の酸化物の粉末を最初に調製する方法によって、前に述べられた目的、及びその他は達成される。

40

【0029】

ちょうど述べられ、且つ本出願で使用される語句「・・・から・・・の間に」は、この区間の値だけでなく、この区間の両端の値も規定すると理解されなければならないことが特定される。

【0030】

したがって、本方法は、各金属が、(III)、(IV)、(V)、及び/又は(VI)、特に(III)、(IV)及び/又は(VI)、特に(III)及び/又は(IV)の酸化数を有する、少なくとも1種の金属の酸化物の粉末を調製することを可能にする。

50

【0031】

本発明によれば、この方法は、連続的に且つこの順序で：

(a) 各金属について、前記金属のカチオンの少なくとも1種の塩を含む水溶液を、水酸化物を含む化合物と反応させて、前記少なくとも1種の金属の水和酸化物の沈殿物をもたらす工程と、

(b) 得られた沈殿物を分離する工程と、

(c) 分離された沈殿物を有機プロトン性極性溶媒と接触させる工程と、

(d) 沈殿物を真空乾燥させることにより有機プロトン性極性溶媒を除去して、前記少なくとも1種の金属の水和酸化物の粉末をもたらす工程であって、前記粉末は、その平均直径が1 μm 以下の粒子から形成される、工程とを含む。

10

【0032】

したがって、本発明による方法は、文献[1]から文献[3]に記載されたもののような従来技術の方法とは違って、強い反応性を有する金属酸化物の粉末が、特に制限された数の工程で得られることを可能にする。

【0033】

より特定すると、本発明による方法は、この金属酸化物の粉末が、還元、比較的高い(典型的には100より高い)温度での乾燥、焼成及び/又は粉碎のさらなる工程の非存在下で、特に細かい粒子サイズを有して得られることを可能にする。

【0034】

このような粒子サイズを有するこの粉末を得ることは、本方法の工程(a)から工程(d)の特定の組合せから、特に以下で見られるように、水和金属酸化物が沈殿することを可能にする試薬として水酸化物を含む化合物、及び前もって有機プロトン性極性溶媒中に入れられたこの水和金属酸化物を真空乾燥させる工程の選択から生じる。

20

【0035】

以後に記載される特定の実施形態の詳細な開示からはっきりと明らかなように、本発明者らは、各金属について、前記金属のカチオンの少なくとも1種の塩を含む水溶液が、水酸化物を含む化合物と反応する場合、前記少なくとも1種の金属の水和酸化物の沈殿物が最初に形成されることが認められている。しかしながら、この水和金属酸化物の沈殿物は特に反応性の化合物であるので、それは、この水和金属酸化物がそれ自体で非晶質構造から結晶構造に徐々に変化することを考えれば、前記少なくとも1種の金属の水和酸化物の沈殿物に転換されるべく自発的に変化する。水和金属酸化物の水和金属酸化物へのこの転換は、沈殿物の物理化学的特性の変更の非存在下で起こり、これは特にその反応性を維持する。

30

【0036】

例えば、濾過又は遠心分離によって、この水和金属酸化物により形成された沈殿物を分離後、この水和金属酸化物は、工程(c)の間に有機プロトン性極性溶媒と接触し、次いで、これは真空乾燥により除去される。この特定の工程(d)によって、有機プロトン性溶媒は、徐々に除去される。更に、水和金属酸化物及び有機プロトン性極性溶媒の沈殿物により形成された懸濁液は、均一に冷却され、これは、水和金属酸化物の粉末の反応性が維持されるように維持し、且つこの粉末を形成する粒子の塊状集積を回避することを可能にする。更に、真空乾燥は、有機プロトン性溶媒が単なる空気乾燥よりもより迅速に除去されること、又はオープン中乾燥の間に実施され得るものよりもより低い温度条件下で除去されることを可能にする。しかしながら、この真空乾燥工程(d)の間に、水和金属酸化物及び有機プロトン性極性溶媒の沈殿物により形成された懸濁液をわずかに加熱することが企図されてもよい。当然に、この乾燥工程に適用される真空は、選択された有機プロトン性極性溶媒、特にその飽和蒸気圧の値に適切なものである。

40

【0037】

本発明者らは、試薬、すなわち、水酸化物を含む化合物の選択と、特定の接触(c)工程及び乾燥(d)工程の選択との間で生じる実際の相乗効果の存在も強調してきたが、そ

50

の理由は、それらが、塊状集積しない水和金属酸化物の粉末の乾燥を企図することを可能にするからである。しかし、以下の実施例 1 及び実施例 4 で見られるように、別の試薬、すなわち、シュウ酸が選択される場合、得られた金属酸化物粉末の粒子は、前記粉末の乾燥条件にかかわらず、一緒に塊状集積したままである。

【 0 0 3 8 】

本発明による方法の有利な代替案によれば、前記少なくとも 1 種の金属の水和酸化物の粉末は、その平均直径が 1 0 0 n m 以下、有利には 2 0 n m 以下、好ましくは 1 0 n m 以下の粒子により形成される。

【 0 0 3 9 】

本発明による方法の有利な代替案によれば、前記少なくとも 1 種の金属の水和酸化物の粉末は、B E T 法に従って測定して、 $3 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、有利には $8 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、好ましくは $1 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の比表面積を有する。

10

【 0 0 4 0 】

水和金属酸化物の粉末の反応性を反映する、これらの比表面積の値は、空気乾燥により行われる有機プロトン性極性溶媒を除去する工程 (d) によって以外は、本発明による方法のものと同一の工程 (a) ~ 工程 (c) の実施により調製される同等の水和金属酸化物の粉末のものよりもはるかに高い。

【 0 0 4 1 】

本発明による方法の別の有利な代替案によれば、この方法は、工程 (b) の後及び工程 (c) の前に、例えば、濾過又は遠心分離によって、工程 (b) の間に分離された、前記少なくとも 1 種の金属の水和酸化物の沈殿物を洗浄する工程を更に含む。

20

【 0 0 4 2 】

この洗浄は、任意選択で水との混合物中、同じ溶媒又は異なる溶媒を 1 又は複数回通すことによって行うことができ、この (これらの) 溶媒は、好ましくはプロトン性溶媒である。

【 0 0 4 3 】

この洗浄は、特にエタノール又は水とエタノールとの混合物によって行うことができる。水が、水和された水和金属酸化物の沈殿物を洗浄するこの工程に用いられる場合、脱イオン水が好ましく使用される。

【 0 0 4 4 】

本発明による方法の別の有利な代替案によれば、この方法は、工程 (d) の後に：
(e) 前記少なくとも 1 種の金属の水和酸化物の粉末を熱処理して、前記少なくとも 1 種の金属の無水酸化物の粉末をもたらす工程を更に含む。

30

【 0 0 4 5 】

したがって、この工程 (e) の間に、工程 (d) の最後に得られた粉末の熱処理の作用下で、水和金属酸化物の対応する無水金属酸化物への完全な脱水が起こる。

【 0 0 4 6 】

水和金属酸化物の部分脱水も、工程 (d) それ自体の間、すなわち、真空乾燥による有機プロトン性極性溶媒の除去の間に起こることが示される。

40

【 0 0 4 7 】

既に前に述べられたように、本発明による少なくとも 1 種の金属の酸化物の粉末を調製する方法において、各金属は、(I I I) から (V I) の間、特に (I I I)、(I V) 及び / 又は (V I)、特に (I I I) 及び / 又は (I V) の酸化数を有する。

【 0 0 4 8 】

本発明の有利な代替案によれば、各金属は、アクチニド、ランタニド及び遷移金属から選択され、これらの金属は、必ず (I I I) から (V I) の間、特に (I I I)、(I V) 及び / 又は (V I)、特に (I I I) 及び / 又は (I V) の酸化数を有する。

【 0 0 4 9 】

金属がアクチニドである場合、それは、有利にはウラン U、トリウム T h、プルトニウ

50

ムPu、ネプツニウムNp、アメリシウムAm及びキュリウムCmからなる群の化学元素から選択される。

【0050】

金属がランタニドである場合、それは、有利にはセリウムCe、ガドリニウムGd、ネオジウムNd、サマリウムSm及びユウロピウムEuからなる群の化学元素から選択される。

【0051】

金属が遷移金属である場合、それは、有利にはチタンTi、クロムCr、ジルコニウムZr、スカンジウムSc、イットリウムY及びハフニウムHfからなる群の化学元素から選択される。

10

【0052】

例として、金属は、有利にはU(IV)、U(VI)、Th(IV)、Pu(III)、Pu(IV)、Pu(VI)、Am(III)、Np(IV)、Np(VI)、Ce(III)、Ce(IV)、Gd(III)、Nd(III)及びZr(IV)からなる群の化学元素から選択され得る。

【0053】

本発明による方法は、各金属が、(III)から(VI)の間、特に(III)、(IV)及び/又は(VI)、特に(III)及び/又は(IV)の酸化数を有する、少なくとも1種の金属の粉末の調製に関する。

【0054】

したがって、本発明の第1の実施形態によれば、本方法は、単一酸化物とも呼ばれる、単一金属の酸化物の粉末が調製されることを可能にする。したがって、この単一金属の酸化物の粉末は、特にアクチニド酸化物、ランタニド酸化物又は遷移金属酸化物の粉末であり得る。

20

【0055】

このような単一酸化物は、好ましくは二酸化ウラン UO_{2+x} 、三酸化ウラン UO_3 、八酸化三ウラン U_3O_8 、二酸化セリウム CeO_{2-x} 、二酸化トリウム ThO_2 、二酸化プルトニウム PuO_{2-x} 、二酸化ネプツニウム NpO_{2-x} 、二酸化ジルコニウム ZrO_2 及び二酸化ハフニウム HfO_2 から選択される。値は、考慮される酸化物を構成する金属に応じて可変である。典型的には、 x は、0から0.5の間であり、0の値は含まれ、0.5の値は排除される($0 < 0.5$)。

30

【0056】

本発明の第2の実施形態によれば、本方法はまた、混合酸化物とも呼ばれる、2種、3種又は更にはそれより多い金属の酸化物の粉末が、調製されることを可能にする。したがって、この2種、3種又はそれより多い金属の酸化物の粉末は、特にアクチニド混合酸化物、ランタニド混合酸化物又は遷移金属混合酸化物の粉末であり得る。それはまた、アクチニドとランタニドとの混合酸化物、アクチニドと遷移金属との混合酸化物、ランタニドと遷移金属との混合酸化物、又は更には、アクチニドとランタニドと遷移金属との混合酸化物の粉末であり得る。

【0057】

このような混合酸化物は、好ましくはウランとセリウムとの混合酸化物 $(U, Ce)O_{2 \pm}$ 、ウランとプルトニウムとの混合酸化物 $(U, Pu)O_{2 \pm}$ 、ウランとアメリシウムとの混合酸化物 $(U, Am)O_{2 \pm}$ 、ウランとトリウムとの混合酸化物 $(U, Th)O_{2+x}$ 、セリウムとガドリニウムとの混合酸化物 $(Ce, Gd)O_{2-x}$ 、ウランとガドリニウムとの混合酸化物 $(U, Gd)O_{2 \pm}$ 、トリウムとプルトニウムとの混合酸化物 $(Th, Pu)O_{2-x}$ 、トリウムとイットリウムとの混合酸化物 $(Th, Y)O_{2-x}$ 、並びにウランとプルトニウムとアメリシウムとの混合酸化物 $(U, Pu, Am)O_{2 \pm}$ から選択される。値は、考慮される混合酸化物を構成する金属に応じて可変である。典型的には、 x は、0から0.5の間であり、0の値は含まれ、0.5の値は排除される($0 < 0.5$)。

40

50

【0058】

工程(d)の最後に、この酸化物が単一酸化物又は混合酸化物であるかどうかにかかわらず、得られる前記少なくとも1種の金属の酸化物の粉末は、一般的には nH_2O と記される、水和形態での金属酸化物の粉末であることが示される。

【0059】

本発明の有利な代替案によれば、工程(a)において、各金属について、前記金属のカチオンの塩は、このカチオンが3価、4価、5価及び/又は6価であり得ることが考慮されれば、硫酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物から選択される。この塩がハロゲン化物である場合、塩化物又は臭化物が有利に使用され得る。

【0060】

本発明の目的のために、本方法の工程(a)で試薬として使用される水酸化物を含む化合物は、前記化合物の電気的中性を確保するために、少なくとも1種の水酸化物アニオン OH^- 及び少なくとも1種のカチオンを含む化合物である。

【0061】

例として、水酸化物を含む化合物のカチオンは、第一級、第二級若しくは第三級アンモニウム、又は単純にはアンモニウムカチオン NH_4^+ であり得る。カチオンはまた、ヒドラジニウムカチオン $N_2H_5^+$ であり得る。

【0062】

水酸化物を含む化合物のカチオンはまた、金属カチオン、特にアルカリ金属カチオン、例えば、ナトリウム Na 若しくはカリウム K 、又はアルカリ土類金属カチオン、例えば、カルシウム Ca 若しくはマグネシウム Mg であり得る。

【0063】

したがって、水酸化物を含む化合物は、水酸化アンモニウム NH_4OH 、水酸化ヒドラジニウム N_2H_5OH 、水酸化ナトリウム $NaOH$ 、水酸化カリウム KOH 、水酸化カルシウム $Ca(OH)_2$ 又は更には水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ から選択され得る。

【0064】

水酸化物を含む化合物はまた、アニオン OH^- が水溶液中で形成されることを可能にする化合物から生じ得る。例として、アンモニウムカチオン NH_4^+ 及び水酸化物アニオン OH^- を含む化合物は、塩としての水酸化アンモニウム NH_4OH 、又は水中でのアンモニア NH_3 の反応生成物から生じ得る。

【0065】

本発明の有利な代替案によれば、工程(a)において、水酸化物を含む化合物は、水酸化アンモニウム NH_4OH 、又は水酸化ヒドラジニウム N_2H_5OH である。

【0066】

本発明の有利な代替案によれば、工程(a)において、水酸化物を含む化合物のモル含量は、(III)から(VI)の間の酸化数を有する前記少なくとも1種の金属のカチオンの総モル含量に対して過剰である。この(これらの)カチオンは、考慮される前記金属の酸化数に応じて、3価、4価、5価及び/又は6価であることが示される。水酸化物を含む化合物のこのモル含量は、前記少なくとも1種の金属のカチオンの総モル含量に対して、有利には150%から600%の間、好ましくは300%から500%の間である。

【0067】

本発明の有利な代替案によれば、工程(c)において、有機プロトン性極性溶媒は、カルボン酸、第一級アミン及びアルコールから選択される。

【0068】

有機プロトン性極性溶媒がカルボン酸である場合、このカルボン酸は、特にギ酸、酢酸及びプロピオン酸から選択され得る。

【0069】

有機プロトン性極性溶媒が第一級アミンである場合、この第一級アミンは、特にメチルアミン、エチルアミン及びイソプロピルアミンから選択され得る。

【0070】

10

20

30

40

50

有機プロトン性極性溶媒がアルコールである場合、このアルコールは、特にモノアルコール又はジオールであり得る。このようなアルコールは、好ましくは、メタノール、エタノール及びエタンジオールからなる群から選択される。

【0071】

本発明の有利な代替案によれば、工程(d)において、真空マニフォールドによって真空乾燥が行われ、この真空マニフォールドは、水和金属酸化物及び有機プロトン性極性溶媒の沈殿物により形成された懸濁液を含むフラスコの内部空間に真空を作り出すことと、同じフラスコにガス、特に二窒素、アルゴン又はヘリウム等の不活性ガスを導入することによってこの真空を解除することの両方を可能にする。代わりに、還元ガスが導入される。

10

【0072】

懸濁液の有機プロトン性極性溶媒の蒸発を促進し、その最も乾燥した形態で水和金属酸化物の粉末を得るために、攪拌下に(under steering)、水和金属酸化物及び有機プロトン性極性溶媒の沈殿物によって形成された懸濁液を加熱及び/又は保持することが特に有利である。

【0073】

第2に、本発明は、この方法の有利な特性を単独で又は組み合わせて選択され得る、上に規定されたとおりの調製方法の実施によって得られる、各金属が(III)から(VI)の間、特に(III)、(IV)及び/又は(VI)、特に(III)及び/又は(IV)の酸化数を有する、少なくとも1種の金属の酸化物の粉末に関する。

20

【0074】

第3に、本発明は、各金属が(III)から(VI)の間、特に(III)、(IV)及び/又は(VI)、特に(III)及び/又は(IV)の酸化数を有する、少なくとも1種の金属の酸化物のこのような粉末の種々の使用に関する。

【0075】

本発明によれば、この少なくとも1種の金属の酸化物の粉末は、核燃料を製造するために使用され得る。

【0076】

本発明によれば、この少なくとも1種の金属の酸化物の粉末は、触媒担体としても使用され得る。

30

【0077】

本発明によれば、この少なくとも1種の金属の酸化物の粉末は、この金属がウランである場合、八酸化三ウランの U_3O_8 調製にも使用され得る。

【0078】

本発明によれば、この少なくとも1種の金属の酸化物の粉末は、フッ化水素化プロセスにも使用され得る。

【0079】

本発明によれば、この少なくとも1種の金属の酸化物の粉末は、イオン伝導体、例えば、固体酸化物型燃料電池(SOFC)又は酸素測定プローブのための固体電解質の製造にも使用され得る。

40

【0080】

本発明によれば、この少なくとも1種の金属の酸化物の粉末は、セラミックスの製造にも使用され得る。「酸化物セラミックス」とも呼ばれる、このようなセラミックスは、特に核燃料ペレット又はイオン伝導体として使用することができ、このイオン伝導体は恐らくは、前に述べたように、SOFC電池又は酸素測定プローブのための固体電解質である。

【0081】

第4に、本発明は、各金属が(III)から(VI)の間、特に(III)、(IV)及び/又は(VI)、特に(III)及び/又は(IV)の酸化数を有する、少なくとも1種の金属の酸化物のペレットを製造する方法に関する。

50

【 0 0 8 2 】

本発明によれば、この方法は、連続的且つこの順序で：

(1) 上に規定したとおりの方法を実施することによって、各金属が (I I I) から (V I) の間の酸化数を有する、少なくとも 1 種の金属の酸化物の粉末を調製する工程であって、この方法の有利な特性は恐らくは単独で又は組み合わせて選択され得る工程と、

(2) 粉末を圧縮する工程と、

(3) 圧縮された粉末を熱処理して、少なくとも 1 種の金属の酸化物のペレットをもたらす工程と

を含む。

【 0 0 8 3 】

言い換えれば、各金属が (I I I) から (V I) の間の酸化数を有する、少なくとも 1 種の金属の酸化物のペレットを製造する方法は、連続的に且つこの順序で：

(a) 各金属について、前記金属のカチオンの少なくとも 1 種の塩を含む水溶液を、水酸化物を含む化合物と反応させて、前記少なくとも 1 種の金属の水和酸化物の沈殿物をもたらす工程と、

(b) 得られた沈殿物を分離する工程と、

(c) 分離された沈殿物を有機プロトン性極性溶媒と接触させる工程と、

(d) 沈殿物を真空乾燥させることにより有機プロトン性極性溶媒を除去して、前記少なくとも 1 種の金属の水和酸化物の粉末をもたらす工程であって、前記粉末は、その平均直径が $1\mu\text{m}$ 以下の粒子から形成される、工程と、

(e) 粉末を圧縮する工程と、

(f) 圧縮された粉末を熱処理して、少なくとも 1 種の金属の酸化物のペレットをもたらす工程と

を含む。

【 0 0 8 4 】

したがって、本発明による方法は、文献 [1] から文献 [3] に記載されたもののような従来技術の方法とは違って、特に制限数の工程で高い密度を有する金属酸化物のペレットを得ることを可能にする。

【 0 0 8 5 】

更に、本発明による方法によって得られるようなこの金属酸化物のペレットは、非常に良好な機械的強度を有し、これは、このようなペレットのその後の取り扱いに明らかな利点である。

【 0 0 8 6 】

本発明による方法の有利な代替案によれば、少なくとも 1 種の金属の酸化物のペレットは、少なくとも 9 0 %、有利には少なくとも 9 5 % の密度を有する。

【 0 0 8 7 】

本発明による方法の別の有利な代替案によれば、熱処理の工程 (3)、又は工程 (f) は、室温から 1 6 0 0 以下、有利には 1 4 0 0 以下の温度に達する温度勾配を適用することによって行われる。したがって、圧縮ペレットの粒子の焼結が達成される。

【 0 0 8 8 】

本発明による方法によって前もって調製された、圧縮粉末の焼結を達成するために、工程 (3)、又は工程 (f) の間に適用されるこの最高温度は、従来技術の方法によって調製されている以外は圧縮されている粉末の焼結を達成するために必要であるものよりも、少なくとも 1 0 0 、又は更には少なくとも 3 0 0 低いことを強調することが重要である。したがって、本発明によって少なくとも 1 種の金属の酸化物のペレットを製造する方法は、前に述べたものに加えられる、熱エネルギー要件のさらなる低減のために明らかな利点を有し、これは、工程の数における劇的な限定等の、少なくとも 1 種の金属の酸化物の粉末を調製する方法に関係する。

【 0 0 8 9 】

第 5 に、本発明は、上に規定されたとおりの製造方法であって、この方法の有利な特性

10

20

30

40

50

は恐らくは単独又は組み合わせて選択される方法、の実施によって得られた、各金属が(III)から(VI)の間の酸化数を有する、少なくとも1種の金属の酸化物のペレットに関する。

【0090】

第6に、本発明は、各金属が(III)から(VI)の間の酸化数を有する、このような少なくとも1種の金属の酸化物のペレットの種々の使用に関する。

【0091】

本発明によれば、この少なくとも1種の金属の酸化物のペレットは、核燃料として使用され得る。

【0092】

本発明によれば、この少なくとも1種の金属の酸化物のペレットは、イオン伝導体としても使用することができ、このイオン伝導体は恐らくは、特に、前に述べたとおりに、固体酸化物型燃料電池(SOFC)又は酸素測定プローブのための固体電解質である。

【0093】

本発明のさらなる特定及び利点は、以下に続き且つ本発明による金属酸化物の例示的な合成(ここで、このような酸化物は単一又は混合酸化物であり、水和及び/又は無水であり得る)に関する補足的説明を読むとより明らかである。

【0094】

当然に、これらの実施例は、本発明の目的の例証としてのみ示され、いかなる仕方でもこの目的の限定と決して解釈されるべきではない。

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】実施例1の参照粉末の走査型電子顕微鏡によって作られた写真に対応する図である。

【図2A】実施例1の本発明による粉末の走査型電子顕微鏡によって作られた写真に対応する図である。

【図2B】実施例1の本発明による粉末の透過型電子顕微鏡によって作られた写真に対応する図である。

【図3】実施例1の本発明による粉末について、X線回折(XRD)分析技術によって得られたX線回折パターンを表し、前記X線のビームの回折角 2θ (2θ と記され、 $^\circ$ で表される)の関数として検出されたとおりの回折X線の強度(I と記され、任意単位 au で表される)の変化を反映する図である。

【図4】実施例1の本発明による粉末について、X線回折(XRD)分析技術によって30 から1100 の間で得られた温度X線回折パターンを表し、前記X線のビームの回折角 2θ (2θ と記され、 $^\circ$ で表される)の関数として検出されたとおりの回折X線の強度(I と記され、任意単位 au で表される)の変化を反映する図である。

【図5】適用された温度(T と記され、 $^\circ$ で表される)の関数として、実施例1の本発明による水和酸化ウラン(IV)の粉末の試料についての、相対重量損失(m と記され、 $\%$ で表される)の変化を反映する曲線を例証する図である。

【図6】適用された温度(T と記され、 $^\circ$ で表される)の関数として、参照ペレット及び実施例1の本発明による水和酸化ウラン(IV)の粉末の圧縮後に得られたペレットの相対線収縮(L/L_0 と記載され、 $\%$ で表される)の変化を反映する曲線を例証する図である。

【図7】焼結後の、実施例1の本発明によるペレットの走査型電子顕微鏡によって撮られた写真に対応する図である。

【図8】実施例2の本発明による粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)によって撮られた写真に対応する図である。

【図9】実施例2の本発明による粉末について、X線回折(XRD)分析技術によって得られたX線回折パターンを表し、前記X線のビームの回折角 2θ (2θ と記され、 $^\circ$ で表される)の関数として検出されたとおりの回折X線の強度(I と記され、任意単

10

20

30

40

50

位 au で表される) の変化を反映する図である。

【図 10A】実施例 4 の、混合物 A から及び溶媒としてエタノールの存在下で得られた、本発明による粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) によって撮られた写真に対応する図である。

【図 10B】実施例 4 の、混合物 B から及び溶媒としてエタノールの存在下で得られた、本発明による粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) によって撮られた写真に対応する図である。

【図 10C】実施例 4 の、混合物 C から及び溶媒としてエタノールの存在下で得られた、本発明による粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) によって撮られた写真に対応する図である。

【図 10D】実施例 4 の、混合物 A から及び溶媒として水の存在下で得られた、比較粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) によって撮られた写真に対応する図である。

【図 11】実施例 4 の、混合物 A、B 及び C から得られた粉末について、X 線回折 (XRD) 分析技術によって得られた X 線回折パターンを表し、前記 X 線のビームの回折角 2θ (2θ と記され、 $^\circ$ で表される) の関数として検出されたとおりの回折 X 線の強度 (I と記され、任意単位 au で表される) の変化を反映する図である。

【図 12】適用された温度 (T と記され、 $^\circ C$ で表される) 及び時間 (t と記され、時間 で表される) の関数として、参照ペレット及び実施例 4 の本発明によるウラン (IV) とセリウム (IV) との混合酸化物の粉末を圧縮後に得られたペレットのそれぞれの相対線収縮 (L/L_0 と記され、 $\%$ で表される) の変化を反映する曲線を例証する図である。

【図 13】焼結後に、混合物 A ($x = 0.1$) から得られた、実施例 4 の本発明によるペレットの走査型電子顕微鏡によって撮られた写真に対応する図である。

【図 14】実施例 5 の本発明による粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) によって撮られた写真に対応する図である。

【図 15】実施例 5 の本発明による粉末について、X 線回折 (XRD) 分析技術によって得られた X 線回折パターンを表し、前記 X 線のビームの回折角 2θ (2θ と記され、 $^\circ$ で表される) の関数として検出されたとおりの回折 X 線の強度 (I と記され、任意単位 au で表される) の変化を反映する図である。

【図 16】実施例 6 の本発明による粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) によって撮られた写真に対応する図である。

【図 17】実施例 6 の本発明による粉末について、X 線回折 (XRD) 分析技術によって得られた X 線回折パターンを表し、前記 X 線のビームの回折角 2θ (2θ と記され、 $^\circ$ で表される) の関数として検出されたとおりの回折 X 線の強度 (I と記され、任意単位 au で表される) の変化を反映する図である。

【発明を実施するための形態】

【0096】

(実施例 1)

水和及び無水酸化ウラン (IV) の合成

塩化ウラン (IV) を含む水溶液の調製

水和酸化ウラン (IV)、次いで、無水酸化ウラン (IV) の合成のために、塩化ウランを含む水溶液を金属ウラン U^0 から調製した。

【0097】

このために、金属ウランチップを、2 モル/l のモル濃度の塩酸で洗浄して、それらを被覆する酸化物層を除去した。洗浄されたウラン U^0 チップを、6 モル/l のモル濃度の塩酸溶液に導入した。この導入は、反応暴走を回避するために前記チップを一つずつ導入することによって行った。

【0098】

前記チップを塩酸溶液に溶解させた後、塩化ウラン (IV) を含む溶液が得られ、この細粒を遠心分離により分離する。

【0099】

10

20

30

40

50

このようにして得られたこの塩化ウラン (I V) を含む水溶液を、用量計量アッセイ (dosage metric assay) 及び誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP - AES) によって滴定する。

【 0 1 0 0 】

水和酸化ウラン (I V) の合成

水和酸化ウラン (I V) の合成は、上で調製したとおりの塩化ウラン (I V) の水溶液に、水溶液中塩化ウランのモル含量に対して 4 0 0 % のモル含量で水酸化アンモニウムを添加することによって行った。この添加は、室温で、5 0 0 r p m の速度にて攪拌下で行った。攪拌を、1 時間の期間維持した。

【 0 1 0 1 】

この時間の最後に、沈殿物が得られた。沈殿物を濾過後、濾液の ICP - AES による分析は、9 9 . 9 % 以上の沈殿収率で定量的ウラン沈殿を示す。

【 0 1 0 2 】

脱イオン水、次いでエタノールで数回洗浄し、いずれの残留酸痕跡も除去されることを可能にした後、4 0 0 0 r p m の速度で遠心分離によって液相から沈殿物を分離する。このようにして得られた沈殿物を 2 つの部分に分ける。

【 0 1 0 3 】

次いで、沈殿物の第 1 の部分を空気乾燥に、室温で大気圧下に 2 4 時間かける。この空気乾燥工程後に得られた粉末を分析した。

【 0 1 0 4 】

液体窒素の沸点 (- 1 9 6) で窒素吸着によって、BET に従って測定して比表面積は、3 0 m² / g 程度である。

【 0 1 0 5 】

この粉末の形態学的研究も、走査型電子顕微鏡法 (SEM) によって行った。図 1 に例証される、対応する写真は、粉末を形成する粒子が強く塊状集積されていることを示す。

【 0 1 0 6 】

そして次に、沈殿物の第 2 の部分を、エタノールが入ったフラスコに導入する。

【 0 1 0 7 】

沈殿物中に存在するエタノールの低温での急速な蒸発を可能にするために、真空マニフォールドによって 1 0 0 P a (1 ミリバール) より低い動的真空下にフラスコを置く。同時に、沈殿物を 5 0 0 r p m の速度にて 4 0 の温度で攪拌する。

【 0 1 0 8 】

このエタノール蒸発工程の最後に、粉末が得られる。この粉末の攪拌を 5 分間維持し、次いで、真空マニフォールドによってフラスコ中に二窒素 N₂ を導入することにより真空を解除して、ウラン (I V) の酸化を回避する。

【 0 1 0 9 】

沈殿物の第 2 の部分の真空乾燥工程後に得られたとおりのこの粉末を分析した。

【 0 1 1 0 】

液体窒素の沸点 (- 1 9 6) で窒素吸着によって、BET に従って測定して比表面積は、1 5 0 m² / g 程度である。大きな比表面積に対応する、この値は、このようにして得られた粉末の強い反応性を反映し、この反応性は、空気乾燥によって得られる粉末よりも顕著に高い。

【 0 1 1 1 】

この真空乾燥粉末の形態学的研究も、走査型電子顕微鏡法 (SEM) により行った。図 2 A に例証される、対応する写真は、この粉末が塊状集積しないこと、及びそれがナノサイズ粒子から構成されることを示す。他方で、この観察は、図 2 B に例証される透過型電子顕微鏡法 (TEM) により作られた写真により確認される。事実、図 2 B のこの写真は、約 1 0 ナノメートル程度での粒子の存在を強調する。

【 0 1 1 2 】

沈殿物の第 2 の部分で行われたこの真空乾燥工程の最後に、凝集体を形成せず、且つ同

10

20

30

40

50

じ沈殿物の空気乾燥が行われる場合に得られる粉末のものに対して非常に増加した反応性を有する粉末が得られる。

【0113】

この真空乾燥粉末の粒子の構造を決定するために、X線回折(XRD)分析を行った。対応するX線回折パターンを図3に例証するが、約 43.5° 及び 50.5° の角 2θ の値に位置し、星印(*)により印された2つの最大ピークは、粉末試料担体により回折されたX線の強度に対応することが考慮される。

【0114】

このようにして得られたX線回折パターンは、二酸化アクチニドの特徴である、空間群Fm-3mの、蛍石型面心立方結晶学的構造を示唆することが認められた。他方で、このX線回折パターンも、粉末を形成する粒子により示された低い結晶性を強調する。

10

【0115】

ラマン分光測定による補足的分析により、OH基の特徴的振動バンドの非存在が強調され、水和酸化物の存在が確認される。

【0116】

XRD及びラマン分光法によるこれらの分析は、塩化ウランを水酸化アンモニウムと反応させた後に起こる反応現象の説明を可能にする。

【0117】

事実、水酸化アンモニウムと接触して、塩化ウラン水溶液中に存在するカチオン U^{4+} は、以下の化学反応(1)に従って、水酸化ウラン(IV)として沈殿する。

20

【0118】

【化1】



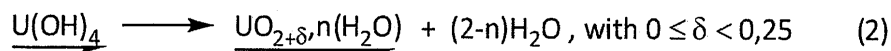
【0119】

しかし、この水酸化ウラン(IV) $U(OH)_4$ 沈殿物は、以下の化学反応(2)に従って、水和酸化ウラン(IV)の形成へと自発的に変化する非常に反応性の高い化合物である。

【0120】

30

【化2】



【0121】

水和酸化ウラン(IV)の熱処理

*第1の熱処理において、温度の関数としての水和酸化ウラン(IV)の粉末の結晶性の変化の追跡を行った。この熱処理は、30 から1100 に増加する温度勾配の適用によって、二窒素の存在下で、不活性雰囲気下にてその場で行った。

【0122】

40

このようにして得られ及び図4に例証されるX線回折パターンは、蛍石型面心立方結晶学的構造がこの第1の熱処理の間に保存されること、及び粉末の結晶性が600 の適用温度から顕著に改善されることを示す。

【0123】

*第2の熱処理の間に、水和酸化ウラン(IV)の粉末の完全脱水を、不活性雰囲気下で、より正確にはアルゴン下で行った。

【0124】

この脱水に、適用された温度の関数として水和酸化ウラン(IV)の粉末試料の重量の変化を観察するために、熱重量分析が続いた。対応する曲線を図5に例証する。

【0125】

50

この図5を参照することにより、粉末の脱水が、450程度の温度で完了される単一工程で起こることが観察される。この温度の値から、相対重量損失の最高値が到達される。10%程度であるこの値は、水和酸化ウラン(IV)の無水酸化ウラン(IV)への完全脱水に対応する。図5の曲線で観察されるこの相対重量損失は、1.5~2の水分子の損失に対応する。

【0126】

水和酸化ウラン(IV)の圧縮

真空乾燥工程後に得られたとおりの水和酸化ウラン(IV)の粉末は、500MPaの圧力での一軸押圧(uniaxial pressing)によって圧縮される。「ペレット化」とも呼ばれる、この圧縮は、40%から45%の間の密度を有するグリーンペレットを得ることを可能にした。

10

【0127】

水和酸化ウラン(IV)の高密度化

この圧縮ペレットの線収縮の追跡を、温度の関数として膨張率測定によって行った。得られた対応する曲線を図6に例証する。

【0128】

この図6の曲線は、水和酸化ウラン(IV)の無水酸化ウラン(IV)への脱水が起こる温度区間に対応する、室温から約800の温度に伸びる第1の部分、及びペレットを形成する無水酸化ウラン(IV)粒子の焼結が起こる温度区間に対応する、約800から約1600に伸びる第2の部分の、2つの部分を有する。

20

【0129】

比較として、同じ図6において、以後文献[5]として参照される、N. Hingantら、「Preparation, sintering and leaching of optimized uranium thorium dioxides」、Journal of Nuclear materials、385(2009年)、400~406頁)による刊行物に記載された方法によって調製された粉末から行われた以外は、前のペレットと同じ条件下で圧縮された参照ペレットの線収縮曲線を報告する。

【0130】

文献[5]の方法に従って得られた粉末は、この方法の最後に得られたこれらの粒子が約5 μ m~10 μ mの辺の四角プレートとして塊状集積されていることを考えれば、約1 μ mの粒子を有することが示される。この塊状集積現象は、乾燥工程が、空气中で、又は更には本発明による調製方法の工程(c)及び工程(d)の特徴に従って行われるかどうかにかかわらず、乾燥の前後の両方で生じる。

30

【0131】

したがって、参照ペレットに関して最高線収縮速度は1600以上の温度で達成されるが、一方でそれは、本発明による方法によって得られたペレットに関して1200程度の温度で到達され、すなわち、利得は400程度であることが認められる。

【0132】

幾何学的測定は、膨張率測定分析の最後に、本発明による方法によって得られたペレットを特徴付けることを可能にした。このような幾何学的測定は、得られた材料が95%の密度を有して、高密度材料であることを示す。

40

【0133】

この観察は、熱処理後に得られたこの同じペレットの図7の顕微鏡写真(SEM)によって確認される。この写真は、無水酸化ウランのペレットの焼結後に得られた材料が特に高密度であることを明らかに強調している。

【0134】

(実施例2)

水和酸化セリウム(IV)の合成

硫酸セリウム(IV)を含む水溶液の調製

水和酸化セリウム(IV)の合成のために、水和硫酸セリウムを脱イオン水に溶解させ

50

、次いで、依然として脱イオン水中で希釈して、所望の濃度に到達させることによって、硫酸セリウム（Ⅳ）を含む水溶液を調製した。

【0135】

硫酸セリウム（Ⅳ）の吸湿特性に関連する誤りを最小限にするために、硫酸セリウム（Ⅳ）を含むこの水溶液を誘導結合プラズマ原子発光分析（ICP-AES）によって滴定する。

【0136】

水和酸化セリウム（Ⅳ）の合成

上で調製したとおりの硫酸セリウム水溶液に、水溶液中の硫酸セリウム（Ⅳ）のモル含量に対して400%のモル含量で水酸化アンモニウムを添加することによって、水和酸化セリウム（Ⅳ）の合成を行った。この添加は、室温で、及び500rpmの速度にて攪拌下で行った。攪拌を、1時間の期間維持した。

10

【0137】

この時間の最後に、沈殿物が得られた。沈殿物を濾過後、濾液のICP-AESによる分析は、99.9%以上の沈殿収率でセリウムの定量的沈殿を示す。

【0138】

脱イオン水、次いでエタノールで数回洗浄し、いずれの残留酸痕跡も除去されることを可能にした後、4000rpmの速度で遠心分離によって液相から沈殿物を分離する。

【0139】

次いで、このようにして得られた沈殿物を、エタノールの入ったフラスコに導入する。次いで、沈殿物及びエタノールを含むフラスコを、真空マニフォールドによって100Pa（1ミリバール）より低い動的真空下に置く。沈殿物を、40℃の温度で500rpmの速度にて攪拌して、エタノールの蒸発を可能にする。

20

【0140】

このエタノール蒸発工程の最後に、粉末が得られる。この粉末の攪拌を5分間維持し、次いで、真空を解除する。

【0141】

沈殿物の真空乾燥工程後に得られたとおりのこの粉末を分析した。

【0142】

液体窒素の沸点（-196℃）で窒素吸着によって、BETに従って測定して比表面積は、120m²/g程度であり、この値は、かなりの比表面積に対応し、これは、このようにして得られた粉末の強い反応性を反映する。

30

【0143】

この粉末の形態学的研究も、走査型電子顕微鏡法（SEM）によって行った。図8に例証される、対応する写真は、この粉末が塊状集積しないこと、及びそれがナノスケール粒子から構成されることを示す。

【0144】

沈殿物から得られた粉末の粒子の構造を決定するために、X線回折（XRD）分析を行った。対応するX線回折パターンを図9に例証するが、約43°、50°及び75°の角2θの値に位置し、星印（*）により印された3つの最大ピークは、粉末試料担体により回折されたX線の強度に対応することが考慮される。

40

【0145】

このようにして得られたX線回折パターンは、二酸化セリウムの特徴である、空間群Fm-3mの蛍石型面心立方結晶学的構造を明らかにすることが認められる。他方で、このX線回折パターンは、粉末を形成する粒子により示された低い結晶性も強調する。

【0146】

ラマン分光測定による補足的分析により、OH基の特徴的振動バンドの非存在が強調され、水和酸化物の存在が確認される。

【0147】

XRD及びラマン分光測定によるこれらの分析は、硫酸セリウムを水酸化アンモニウム

50

と反応させた後に起こる反応現象の説明を可能にする。

【0148】

事実、水酸化アンモニウムと接触して、硫酸セリウム(IV)水溶液中に存在するカチオン Ce^{4+} は、以下の化学反応(3)に従って、水酸化セリウム(IV)として沈殿する。

【0149】

【化3】



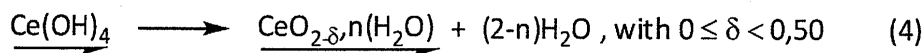
10

【0150】

しかし、この水酸化セリウム(IV) $Ce(OH)_4$ 沈殿物は、以下の化学反応(4)に従って、水和酸化セリウム(IV)の形成へと自発的に変化する非常に反応性の高い化合物である。

【0151】

【化4】



【0152】

(実施例3)

水和酸化トリウム(IV)の合成

硝酸トリウム(IV)を含む水溶液の調製

水和酸化トリウム(IV)の合成のために、水和硝酸トリウムを6モル/lのモル濃度で塩酸に溶解させることによって、硝酸トリウム(IV)を含む水溶液を調製した。

【0153】

硝酸トリウムの吸湿特性に関連する誤りを最小限にするために、硝酸トリウム(IV)を含むこの水溶液を誘導結合プラズマ原子発光分析(ICP-AES)によって滴定する。

【0154】

水和酸化トリウム(IV)の合成

上で調製したとおりの硝酸トリウム水溶液に、水溶液中の硝酸トリウム(IV)のモル含量に対して400%のモル含量で水酸化アンモニウムを添加することによって、水和酸化トリウム(IV)の合成を行った。この添加は、室温で、及び500rpmの速度にて攪拌下で行った。攪拌を、1時間の期間維持した。

【0155】

この時間の最後に、沈殿物が得られた。沈殿物を濾過後、濾液のICP-AESによる分析は、99.9%以上の沈殿収率でトリウムの定量的沈殿を示す。

【0156】

脱イオン水、次いでエタノールで数回洗浄し、いずれの残留酸痕跡も除去されることを可能にした後、4000rpmの速度で遠心分離によって液相から沈殿物を分離する。

【0157】

次いで、このようにして得られた沈殿物を、エタノールが入ったフラスコに導入する。次いで、沈殿物及びエタノールを含むフラスコを、真空マニフォールドによって100Pa(1ミリバール)より低い動的真空下に置く。沈殿物を、40の温度で500rpmの速度にて攪拌して、エタノールの蒸発を可能にする。

【0158】

このエタノール蒸発工程の最後に、粉末が得られる。この粉末の攪拌を5分間維持し、次いで、真空を解除する。

【0159】

50

沈殿物の真空乾燥工程後に得られたとおりのこの粉末を分析した。

【0160】

液体窒素の沸点（-196）で窒素吸着によって、BETに従って測定して比表面積は、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ より高く、この値は、非常にかんりの比表面積に対応し、これは、このようにして得られた粉末の非常に強い反応性を反映する。

【0161】

本発明による方法によって得られたとおりの実施例1及び実施例2の粉末の場合のように、補足的分析は、得られた粉末が水和酸化トリウム（IV）であることを示す。

【0162】

事実、水酸化アンモニウムと接触して、硝酸トリウム（IV）水溶液中に存在するカチオン Th^{4+} は、以下の化学反応（5）に従って、水酸化トリウム（IV）として沈殿する。

【0163】

【化5】

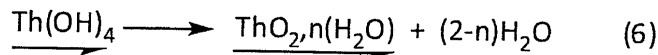


【0164】

しかし、この水酸化トリウム（IV） $\text{Th}(\text{OH})_4$ の沈殿物は、以下の化学反応（6）に従って、水和酸化トリウム（IV）の形成へと自発的に変化する非常に反応性の高い化合物である。

【0165】

【化6】



【0166】

（実施例4）

水和及び無水のウラン（IV）とセリウム（IV）との混合酸化物の合成
水溶液の調製

実施例1におけるとおりに、金属ウラン U^0 を塩酸（6M）に溶解させることによって、塩化ウラン（IV）を含む水溶液を調製した。

【0167】

実施例2におけるとおりに、水和硫酸セリウムを脱イオン水に溶解させ、次いで、依然として脱イオン水中で希釈して、所望の濃度に到達させることによって、硫酸セリウム（IV）を含む水溶液を調製した。

【0168】

前のおりに、これらの水溶液のそれぞれを、用量色アッセイ及びICP-AESにより滴定した。

【0169】

ウラン（IV）とセリウム（IV）との水和混合酸化物の合成

以下のtable 1（表1）に報告されるとおりに、それぞれ、 x 及び $(1-x)$ と記される、元素セリウム及びウランの化学量論で、前の工程で調製したとおりの水溶液から、A、B及びCと記される、3種類の混合物を作製した。

【0170】

10

20

30

40

【表 1】

[表 1]

混合物	A	B	C
x, [Ce ⁴⁺]	0.1	0.2	0.45
(1-x), [U ⁴⁺]	0.9	0.8	0.55

【 0 1 7 1 】

上で調製したとおりの混合物 A から混合物 C のそれぞれに、混合物 A から混合物 C 中に存在する塩化ウラン (I V) 及び硫酸セリウム (I V) のモル含量の合計に対して 4 0 0 % のモル含量で水酸化アンモニウムを添加することによって、ウラン (I V) とセリウム (I V) との水和混合酸化物の合成を行った。3 つの試験において、水酸化アンモニウムの添加は、室温で、及び 5 0 0 r p m の速度にて攪拌下で行った。攪拌を、1 時間の期間維持した。

10

【 0 1 7 2 】

この時間の最後に、沈殿物が得られた。これらの沈殿物を濾過後、濾液のそれぞれの I C P - A E S による分析は、9 9 . 9 % 以上の沈殿収率でウラン及びセリウムの定量的沈殿を示す。

【 0 1 7 3 】

脱イオン水、次いでエタノールで数回洗浄し、いずれの残留酸痕跡も除去されることを可能にした後、4 0 0 0 r p m の速度で遠心分離によって液相から沈殿物のそれぞれを分離する。

20

【 0 1 7 4 】

次いで、このようにして分離された沈殿物のそれぞれを、エタノール又は水のいずれかである溶媒と接触させる。

【 0 1 7 5 】

このために、このようにして得られたそれぞれの沈殿物を、考慮される溶媒の入ったフラスコに導入する。次いで、沈殿物及び溶媒を含むフラスコを、真空マニフォールドによって 1 0 0 P a (1 ミリバール) より低い動的真空下に置く。沈殿物を、4 0 の温度で、5 0 0 r p m の速度で攪拌して、溶媒の蒸発を可能にする。

30

【 0 1 7 6 】

この溶媒蒸発工程の最後に、粉末が得られる。この粉末の攪拌を 5 分間維持し、次いで、真空マニフォールドによってフラスコ中に窒素 N₂ を導入することによって、真空を解除して、ウラン (I V) の酸化を回避する。

【 0 1 7 7 】

沈殿物のそれぞれの真空乾燥工程後に得られたとおりの粉末を分析した。

【 0 1 7 8 】

粉末のそれぞれについて、液体窒素の沸点 (- 1 9 6) で窒素吸着によって、B E T に従って測定して比表面積は、沈殿物のそれぞれがそれらと接触した溶媒がエタノールである場合、1 0 0 m² / g から 1 5 0 m² / g の間の値の区間にある。大きな比表面積を特徴付ける、このような値は、混合物 A から混合物 C で得られた、本発明による粉末の強い反応性を反映する。

40

【 0 1 7 9 】

しかし、水が溶媒として使用された場合、これらの比表面積の同じ値は、前のものよりも低いことが認められ、その理由は、それらが 1 0 m² / g から 3 0 m² / g の間の区間にあるからである。

【 0 1 8 0 】

溶媒としてエタノールと接触後に得られた、本発明による 3 種類の粉末の形態学的研究も、走査型電子顕微鏡法 (S E M) によって行った。図 1 0 A、図 1 0 B 及び図 1 0 C に

50

例証される、対応する写真は、3種類の粉末が塊状集積しないこと、及びそれらはナノサイズ粒子から構成されることを示す。

【0181】

比較として、溶媒としての水と接触後以外は、混合物Aから得られた比較粉末の図10Dの写真は、マイクロサイズ塊状集積物から構成される、塊状集積粉末を示す。

【0182】

本発明による3種類の粉末の粒子の構造を決定するために、X線回折(XRD)分析を行った。対応するX線回折パターンを図11に例証する。

【0183】

図11のX線回折パターンはすべて、アクチニド混合二酸化物の特徴である、空間群Fm-3mの、蛍石型面心立方結晶学的構造を有する固体の存在を明らかにすることが認められる。他方で、これらのX線回折パターンも、これらの3種類の粉末を形成する粒子によって示される低い結晶性を強調している。

10

【0184】

ラマン分光測定による補足的分析により、OH基の特徴的振動バンドの非存在が強調され、水和混合酸化物の存在が確認される。

【0185】

XRD及びラマン分光測定によるこれらの分析は、塩化ウラン(IV)及び硫酸セリウム(IV)を水酸化アンモニウムと反応させた後に起こる反応現象の説明を可能にする。

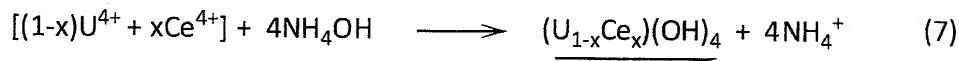
【0186】

事実、水酸化アンモニウムと接触して、混合物Aから混合物Cの沈殿物中に存在するカチオン U^{4+} 及び Ce^{4+} は、以下の化学反応(7)に従って、ウラン(IV)とセリウム(IV)との混合水酸化物として沈殿する。

20

【0187】

【化7】



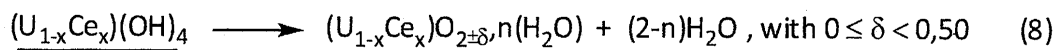
【0188】

しかし、このウラン(IV)とセリウム(IV)との混合水酸化物沈殿物は、以下の化学反応(8)に従って、ウラン(IV)とセリウム(IV)との水和混合酸化物の形成へと自発的に変化する非常に反応性の高い化合物である。

30

【0189】

【化8】



【0190】

ウラン(IV)とセリウム(IV)との水和混合酸化物の圧縮

混合物Aから混合物Cで得られたとおりの、本発明によるウラン(IV)とセリウム(IV)との水和混合酸化物の粉末を、500MPaの圧力での一軸押圧により圧縮した。このようにして得られたグリーンペレットはすべて、40%から45%の間の密度を示す。

40

【0191】

ウラン(IV)とセリウム(IV)との水和混合酸化物の焼結

この圧縮ペレットの線収縮の追跡を、温度の関数として膨張率測定によって行った。得られた3つの対応する曲線を図12に例証する。

【0192】

これらの図12の曲線は、ウラン(IV)とセリウム(IV)との水和混合酸化物のウラン(IV)とセリウム(IV)との無水混合酸化物への脱水が起こる温度区間に対応す

50

る、室温から約900の温度に伸びる第1の部分、及びペレットのそれぞれを形成するウラン(IV)とセリウム(IV)との無水混合酸化物の粒子の焼結が起こる温度区間に対応する、約900から約1600に伸びる第2の部分の、2つの部分を有する。

【0193】

比較として、同じ図12において、以後文献[5]に記載された方法によって調製された粉末から作られた以外は、ウラン(IV)とセリウム(IV)との混合酸化物のペレットと同じ条件に従って圧縮された参照ペレットの線収縮曲線を報告する。

【0194】

したがって、参照ペレットに関して線収縮の最高速度は約1600の温度で達成されるが、一方でそれは、本発明による方法によって得られたペレットに関して1100から1200程度の温度で到達され、すなわち、利得は400から500程度であることが認められる。

10

【0195】

幾何学的測定は、膨張率測定分析の最後に、得られたペレットが、本発明による方法によって、混合物A($x = 0.1$)から、特徴付けられることを可能にする。このような幾何学的測定は、得られた材料が95%の密度を有して、高密度材料であることを示す。

【0196】

この観察は、熱処理後に得られたこの同じペレットの図13の顕微鏡写真(SEM)によって確認される。この写真は、ウラン(IV)とセリウム(IV)との無水混合酸化物($x = 0.1$)のペレットの焼結後に得られた材料が、特に高密度であることを明らかに強調している。

20

【0197】

(実施例5)

セリウム(IV)とガドリニウム(III)との水和混合酸化物の合成

水溶液の調製

水和塩化セリウム(III)を脱イオン水に溶解させ、次いで、依然として脱イオン水中で希釈して、所望の濃度に到達させることによって、塩化セリウム(III)を含む水溶液を調製した。

【0198】

水和塩化ガドリニウム(III)を脱イオン水に溶解させ、次いで、依然として脱イオン水中で希釈して、所望の濃度に到達させることによって、塩化ガドリニウム(III)を含む水溶液を調製した。

30

【0199】

前のように、これらの水溶液のそれぞれを、用量色アッセイ及びICP-AESにより滴定した。

【0200】

セリウム(IV)とガドリニウム(III)との水和混合酸化物の合成

Dと記される、混合物を、zと記される、ガドリニウム元素の20%のモル比率($z = 0.2$)で、前の工程で調製されたとおりの水溶液から作製した。

【0201】

40

上で調製されたとおりの混合物Dに、混合物D中に存在する塩化セリウム(III)及び塩化ガドリニウム(III)のモル含量の合計に対して400%のモル含量で水酸化アンモニウムを添加することによって、セリウム(IV)とガドリニウム(III)との水和混合酸化物の合成を行った。水酸化アンモニウムのこの添加は、室温で、及び500rpmの速度にて攪拌下で行った。攪拌を、1時間の期間維持した。

【0202】

この時間の最後に、沈殿物が得られた。沈殿物を濾過後、濾液のICP-AESによる分析は、99.9%以上の沈殿収率でセリウム及びガドリニウムの定量的沈殿を示す。

【0203】

脱イオン水、次いでエタノールで数回洗浄し、いずれの残留酸痕跡も除去されることを

50

可能にした後、4000rpmの速度で遠心分離によって液相から沈殿物を分離する。

【0204】

このようにして得られた沈殿物を、エタノールが入ったフラスコに導入する。次いで、沈殿物及びエタノールを含むフラスコを、真空マニフォールドによって100Pa(1ミリバール)より低い動的真空下に置く。沈殿物を、40℃の温度で、500rpmの速度で攪拌して、エタノールの蒸発を可能にする。

【0205】

このエタノール蒸発工程の最後に、粉末が得られる。この粉末の攪拌を5分間維持し、次いで、真空を解除する。

【0206】

沈殿物の真空乾燥工程後に得られたとおりの粉末を分析した。

【0207】

液体窒素の沸点(-196℃)で窒素吸着によって、BETに従って測定して比表面積は、100m²/gから130m²/gの間の値区間にある。かなりの比表面積に対応するこの値は、このようにして得られた粉末の強い活性を反映する。

【0208】

粉末の形態学的研究も、走査型電子顕微鏡法(SEM)によって行った。図14に例証される、対応する写真は、この粉末が塊状集積しないこと、及びそれがナノサイズ粒子から構成されることを示す。

【0209】

この粉末の粒子の組成を決定するために、X線回折(XRD)分析を行った。対応するX線回折パターンを図15に例証する。

【0210】

図15のX線回折パターンは、二酸化セリウムの特徴である、空間群Fm-3mの螢石型面心立方結晶学的構造を有する固体の存在を明らかにすることが認められる。他方で、このX線回折パターンは、粉末を形成する粒子により示された低い結晶性も強調する。

【0211】

ラマン分光測定による補足的分析により、OH基の特徴的振動バンドの非存在が強調され、水和酸化物の存在が確認される。

【0212】

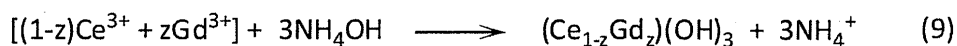
XRD及びラマン分光測定によるこれらの分析は、塩化セリウム(III)及び塩化ガドリニウム(III)を水酸化アンモニウムと反応させた後に起こる反応現象の説明を可能にする。

【0213】

事実、水酸化アンモニウムと接触して、混合物D中に存在するカチオンCe³⁺及びGd³⁺は、以下の化学反応(9)に従って、セリウム(III)とガドリニウム(III)との混合水酸化物として沈殿する。

【0214】

【化9】



【0215】

しかし、このセリウム(III)とガドリニウム(III)との混合水酸化物の沈殿物は、以下の化学反応(10)に従って、セリウム(IV)とガドリニウム(III)との水和混合酸化物の形成へと自発的に変化する非常に反応性の高い化合物である。

【0216】

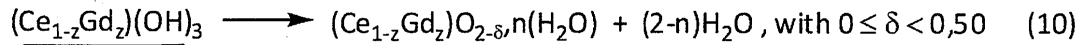
10

20

30

40

【化 1 0】



【 0 2 1 7 】

(実施例 6)

トリウム (I V) とウラン (V I) との水和混合酸化物の合成

水溶液の調製

U O ₄、4 H ₂ O としてウランを硝酸 (6 M) に溶解させることによって、硝酸ウラン (V I) を含む水溶液を調製した。

10

【 0 2 1 8 】

水和硝酸トリウムを 6 モル / L のモル濃度で塩酸に溶解させることによって、硝酸トリウム (I V) を含む水溶液を調製した。

【 0 2 1 9 】

硝酸トリウム (I V) の吸湿特性に関連する誤りを最小限にするために、硝酸トリウム (I V) を含むこの水溶液を誘導結合プラズマ原子発光分析 (I C P - A E S) によって滴定した。

【 0 2 2 0 】

トリウム (I V) とウラン (V I) との水和混合酸化物の合成

E と記される、混合物を、0 . 8 及び 0 . 2 の、元素トリウム及びウランの、それぞれの化学量論で、前の工程で調製されたとおりの水溶液から作製した。

20

【 0 2 2 1 】

上で調製したとおりの混合物 E に、混合物 E 中に存在する硝酸トリウム (I V) 及び硝酸ウラン (V I) のモル含量の合計に対して 4 0 0 % のモル含量で水酸化アンモニウムを添加することによって、トリウム (I V) とウラン (V I) との水和混合酸化物の合成を行った。この水酸化アンモニアの添加は、室温で、及び 5 0 0 r p m の速度で攪拌下にて行った。攪拌を、1 時間の期間維持した。

【 0 2 2 2 】

この時間の最後に、沈殿物が得られた。沈殿物を濾過後、濾液の I C P - A E S による分析は、9 9 . 9 % 以上の沈殿収率でウラン及びトリウムの定量的沈殿を示す。

30

【 0 2 2 3 】

脱イオン水、次いでエタノールで数回洗浄し、いずれの残留酸痕跡も除去されることを可能にした後、4 0 0 0 r p m の速度で遠心分離によって液相から沈殿物を分離する。

【 0 2 2 4 】

このようにして得られた沈殿物を、エタノールの入ったフラスコに導入する。次いで、沈殿物及びエタノールを含むフラスコを、真空マニフォールドによって 1 0 0 P a (1 ミリバール) より低い動的真空下に置く。沈殿物を、4 0 ° の温度で、5 0 0 r p m の速度で攪拌して、エタノールの蒸発を可能にする。

【 0 2 2 5 】

このエタノール蒸発工程の最後に、粉末が得られる。この粉末の攪拌を 5 分間維持し、次いで、真空マニフォールドによってフラスコ中に二窒素 N ₂ を導入することにより真空を解除する。

40

【 0 2 2 6 】

沈殿物の真空乾燥工程後に得られたとおりの粉末を分析した。

【 0 2 2 7 】

この粉末について、液体窒素の沸点 (- 1 9 6 °) で窒素吸着によって、B E T に従って測定して比表面積は、1 0 0 m ² / g よりも高い。大きな比表面積を特徴付ける、このような値は、混合物 E から得られた粉末の強い反応性を反映する。

【 0 2 2 8 】

粉末の形態学的研究も、走査型電子顕微鏡法 (S E M) によって行った。図 1 6 に例証

50

される、対応する写真は、この粉末が塊状集積しないこと、及びそれがナノサイズ粒子から構成されることを示す。

【 0 2 2 9 】

この粉末の粒子の構造を決定するために、X線回折（XRD）分析を行った。対応するX線回折パターンを図17に例証する。

【 0 2 3 0 】

図17のX線回折パターンは、アクチニド混合二酸化物の特徴である、空間群Fm-3mの螢石型面心立方結晶学的構造を有する固体の存在を明らかにすることが認められる。他方で、このX線回折パターンは、この粉末を形成する粒子により示された低い結晶性も強調する。

【 図 1 】

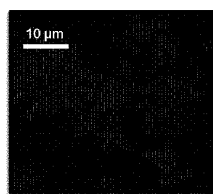


FIG. 1

【 図 2 A - 2 B 】



FIG. 2A



FIG. 2B

【 図 3 】

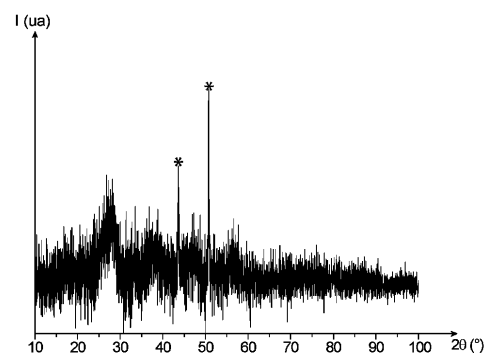


FIG. 3

【 図 4 】

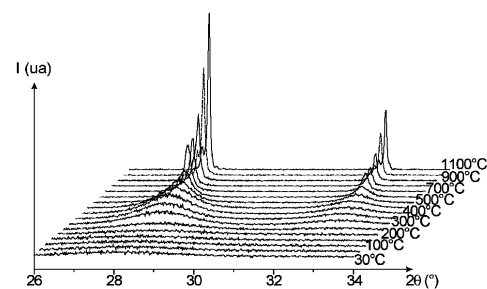
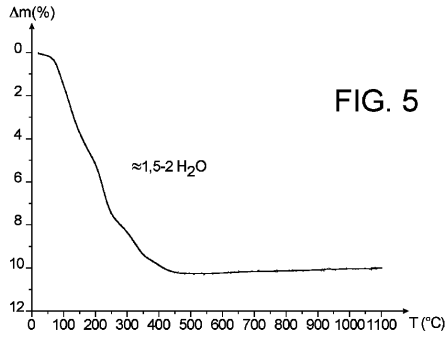
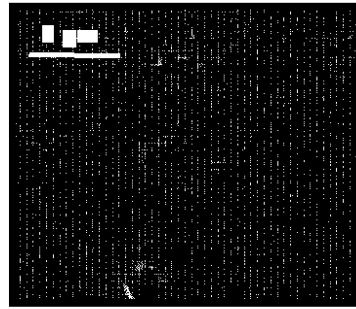


FIG. 4

【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】

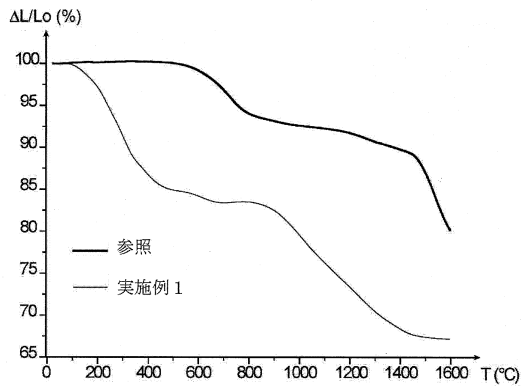
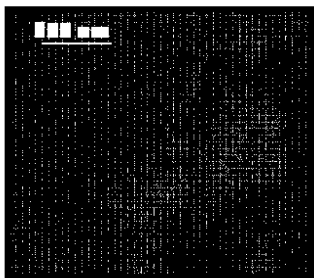


FIG. 7

【 図 8 】

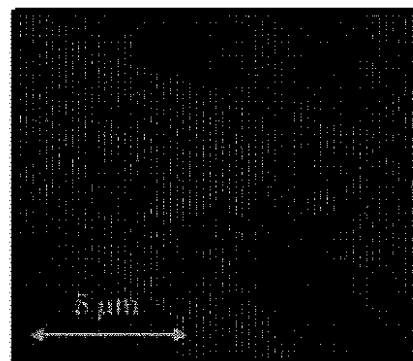


【 図 10 A - 10 C 】



FIG. 8

【 図 10 D 】



【 図 9 】

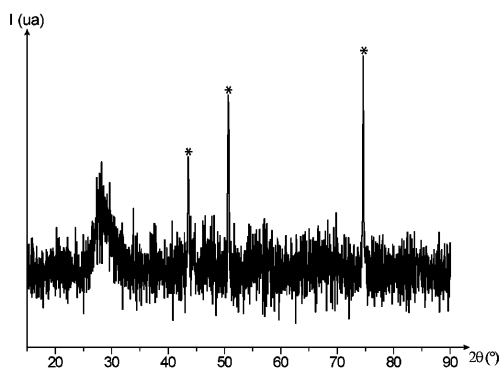


FIG. 10D

FIG. 9

【 1 1 】

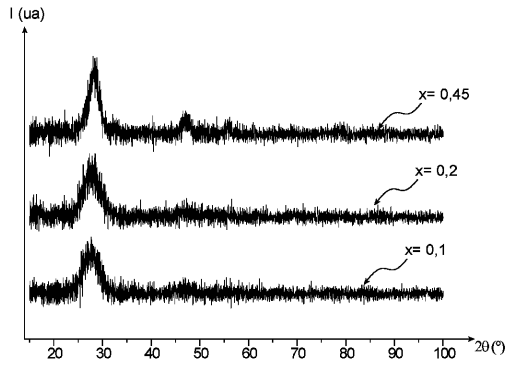
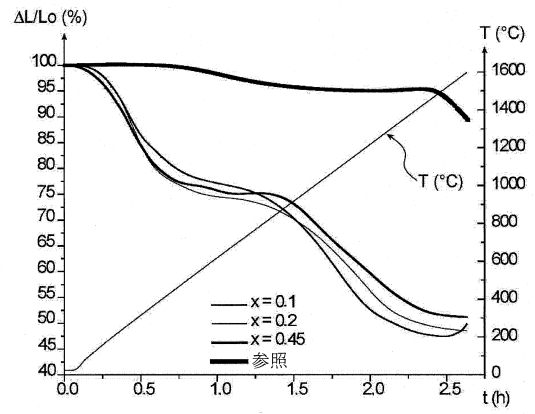


FIG. 11

【 1 2 】



【 1 3 】

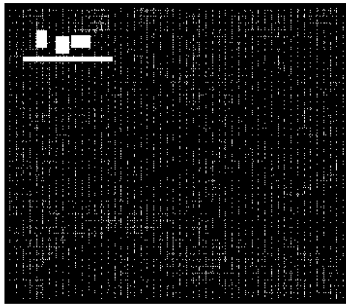


FIG. 13

【 1 4 】

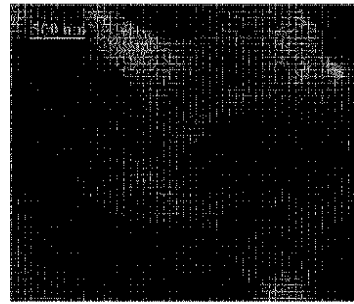


FIG. 14

【 15 】

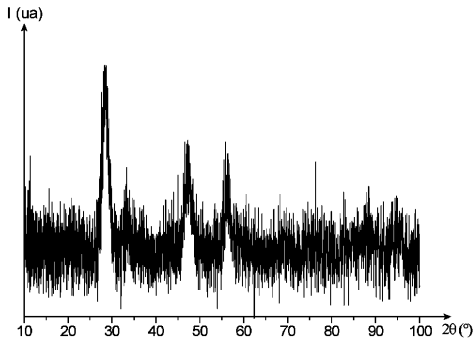


FIG. 15

【 16 】

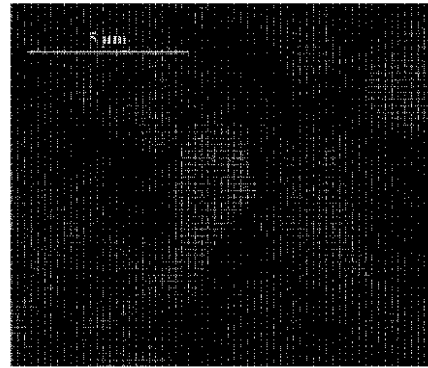


FIG. 16

【 17 】

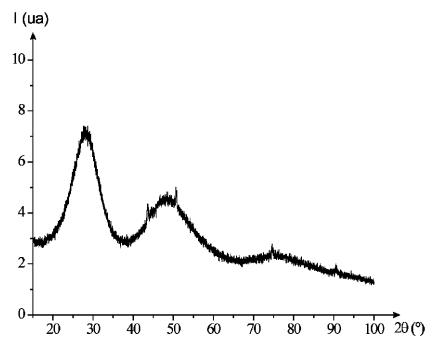


FIG. 17

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 G 43/00 A

(74)代理人 100133400

弁理士 阿部 達彦

(72)発明者 ジュリアン・マルティネ

フランス・30700・ユゼス・シュマン・デュ・パラディ・1・ラ・トゥール・デュ・ロワ・パ
ティマン・ベー・アパルトマン134

(72)発明者 ファビアン・オーデュベール

フランス・84160・カドネ・リュ・サン・ジャン・(番地なし)・ラ・コクシネル

(72)発明者 ニコラ・クラヴィエ

フランス・30150・ソヴテール・ロティスモン・デュ・ガルーヤ・154

(72)発明者 ニコラ・ダシュー

フランス・30650・ロシュフォール・デュ・ガール・アンパッス・デ・ブガンヴィレ・41

審査官 手島 理

(56)参考文献 特開2009-274897(JP,A)

特開2007-169085(JP,A)

特開2005-170775(JP,A)

中国特許出願公開第1850621(CN,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 G 2 5 / 0 0 - 4 7 / 0 0

C 0 1 G 4 9 / 1 0 - 9 9 / 0 0

G 2 1 C 3 / 0 0 - 3 / 6 4

G 2 1 C 2 1 / 0 0 - 2 1 / 1 8