

# 新型三元铀(IV)氟化物的合成、 晶体结构和物化性质研究

张旭<sup>1,2</sup>, 张辉业<sup>2</sup>, 宋梦然<sup>2</sup>, 胡孔球<sup>2</sup>, 薄涛<sup>3</sup>,  
张萌<sup>1</sup>, 石伟群<sup>1,2,\*</sup>, 梅雷<sup>2,\*</sup>

1. 哈尔滨工程大学核科学与技术学院, 黑龙江 哈尔滨 230031;  
2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049;  
3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201

**摘要:** 新型铀基化合物的研究对于开发新型高效核燃料棒组件并促进贫铀资源利用具有重要意义。相较于铀氧化物, 铀氟化物的研究仍较为匮乏。本工作中, 通过水热条件下甲醇原位还原硝酸铀酰并与氟化铯配位的合成策略, 得到了三个含 Cs<sup>+</sup> 的新型铀(IV)氟化物: CsU<sub>3</sub>F<sub>13</sub>、Cs<sub>2</sub>U<sub>2</sub>F<sub>10</sub> 和 Cs<sub>2</sub>U<sub>4</sub>F<sub>18</sub>。使用单晶 X 射线衍射确定了三个化合物的晶体结构, 其中的 U<sup>4+</sup> 均与 F 原子构成九配位环境, 呈现出以 U(IV) 为金属节点的三维或者二维的复杂结构。针对氟化物物化性质表征方面的稀缺, 对三个化合物的光学性质、热力学行为和磁性行为进行了研究。结果表明: 三个化合物的紫外-可见光谱均具有典型的 U(IV) 特征带, 三个化合物在氮气氛围下在 120 °C 内能保持结构稳定; 三个化合物均为顺磁性, 有效磁矩为 1.82、2.77、2.40 μ<sub>B</sub> (玻尔磁子, 以 U 计), 所有磁性行为均符合 U(IV) 特征。进一步通过密度泛函理论计算了他们的带隙、晶格能和形成焓, 对三者比较发现, 化合物 1 具有最高的结构稳定性。该工作丰富了铀氟化物数据库, 并补充了相关的物化性质, 将为更多铀氟化物的研究提供参考。

**关键词:** 铀氟化物; 水热合成; 单晶结构分析; 物化性质

中图分类号: TL211.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2026)01-0068-10

doi: 10.7538/hhx.2024.YX.2024084

## Synthesis, Crystal Structure, and Physicochemical Properties of Novel Ternary Uranium(IV) Fluorides

ZHANG Xu<sup>1,2</sup>, ZHANG Huiye<sup>2</sup>, SONG Mengran<sup>2</sup>, HU Kongqiu<sup>2</sup>,  
BO Tao<sup>3</sup>, ZHANG Meng<sup>1</sup>, SHI Weiqun<sup>1,2,\*</sup>, MEI Lei<sup>2,\*</sup>

1. School of Nuclear Science and Technology, Harbin Engineering University, Harbin 230031, China;  
2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;  
3. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

**Abstract:** The research of new uranium-based compounds is of great significance for the development of new high-efficiency nuclear fuel rod assemblies and the promotion of depleted uranium resource

收稿日期: 2024-11-03; 修订日期: 2024-12-15

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(21925603); 国家自然科学基金资助项目(22122609, U2267223, U2167215); 中核集团青年英才项目(KY9020020015)

\* 通信联系人: 石伟群, 梅雷

utilization. Compared with uranium oxide compounds, of which the crystal structures and physical and chemical properties of inorganic uranium oxides have been extensively studied, the current research on uranium fluoride is still relatively scarce, despite  $UF_6$  being a common substance in uranium enrichment. This has sparked our great interest in the synthesis and physical and chemical properties of uranium fluorides. Additionally, there is controversy about the synthesis of uranium fluoride. Some reports claim that uranyl acetate and Cu salt catalysts are key to the synthesis, but this has been questioned. More work on the synthesis conditions for uranium fluorides are desirable to clarify these disputes. In this work, to enhance the understanding of the product types and synthesis conditions of ternary uranium fluorides, we employed a synthesis strategy involving *in-situ* reduction of uranyl nitrate by methanol under hydrothermal conditions and coordination with cesium fluoride without the use of catalysts to synthesize three new ternary uranium fluorides with cesium as the alkali metal:  $CsU_3F_{13}$ ,  $Cs_2U_2F_{10}$ , and  $Cs_2U_4F_{18}$ . Single crystal X-ray diffraction confirms that the  $U^{4+}$  in all three compounds form nine-coordinate environments with fluorine atoms, presenting complex three-dimensional or two-dimensional structures with U(IV) as the metal node. Due to the scarcity of characterization of the physical and chemical properties of fluorides, the optical properties, thermodynamic behaviors, and magnetic behaviors of the three compounds were studied. The UV-visible spectra of the three compounds exhibit typical U(IV) characteristic bands, with band gaps of 3.55, 4.13, and 4.23 eV, respectively. The structures of all three compounds can be maintained stable at 120 °C under a nitrogen atmosphere. The three compounds are paramagnetic, with effective magnetic moments of 1.82, 2.77, and 2.40  $\mu_B/U$ . The nonlinear relationship between magnetization and temperature in the low-temperature region indicates a singlet state of U(IV) at low temperatures. All magnetic behaviors are consistent with the characteristics of U(IV). Theoretical band gaps, lattice energies, and formation enthalpies of the three compounds were calculated using density functional theory. The formation enthalpies of the three compounds are -3.619, -3.560, and -3.455 eV/atom, and the lattice energies are 5.587, 5.307, and 5.285 eV/atom, respectively. Based on the formation enthalpies and lattice energies,  $CsU_3F_{13}$  is determined to be the most stable compound due to its higher crystal symmetry and three-dimensional framework structure. This work enriches the existing uranium fluoride database, provides detailed physical and chemical properties, and offers insights into the synthesis of novel ternary uranium fluorides.

**Key words:** uranium fluoride; hydrothermal method; single-crystal structure analysis; physicochemical properties

铀是裂变反应堆核材料的重要组成部分,与铀相关的化学与材料研究有助于开发新型高效核燃料棒组件及促进贫铀资源利用<sup>[1]</sup>。铀元素的氧化态可从+2价逐级变化到+6价,较为常见的化学形式为铀酰阳离子( $UO_2^{2+}$ ),其具有较为特征的两个轴向氧原子。目前关于无机铀氧化物的结构研究最受关注<sup>[2-6]</sup>,现存的无机晶体数据库中已有2578例铀氧化物晶体结构。它们的物化性质和应用也已被广泛研究,如光电催化<sup>[7]</sup>、发光材料<sup>[8]</sup>、核素固化<sup>[9]</sup>等。尽管 $UF_6$ 是铀浓缩中常见的物质,但是相对于铀氧化物而言,目前对于铀氟化物的报道相对较少,无机晶体数据库中的铀氟化物仅有200多例<sup>[10]</sup>。而且,铀氟化物以U(IV)为结构主导的特点与价态丰富多样的铀氧化物完

全不同,较大的 $U^{4+}$ 阳离子具有更多的配位位点,可用于形成更复杂的晶体结构,如 $[UF_n]$ 多面体之间通过共点、共面或共棱连接可形成零维(0D)簇状<sup>[11]</sup>、一维(1D)链状<sup>[12]</sup>、二维(2D)片状<sup>[13]</sup>或三维(3D)框架<sup>[14]</sup>等不同类型的结构类型。

铀氟化物的报道已有五十多年的历史,已报道的铀氟化物以三元铀氟化物为主。1970年左右报道过三例铀氟化物晶体结构: $KU_2F_9$ <sup>[12]</sup>、 $CsU_6F_{25}$ <sup>[15]</sup>、 $CsU_2F_9$ <sup>[16]</sup>,然而文献仅给出这些氟化物简单的晶体数据信息,合成信息和物化性质表征要么未提及要么仅简单报道。相关报道少的原因之一是氟化物的合成具有挑战性,首先铀氟化物必须在无氧环境下进行以防止氧化物的形成,其次氟离子的高腐蚀性使得其合成条件更具限

制性<sup>[17]</sup>, 这些问题使得人们对铀氟化物的合成和物化性质极具兴趣。2014年, 文献[17-18]使用水热法合成了一系列三元铀氟化物, 作者声称合成的关键是乙酸铀酰以及作为催化剂的Cu盐。乙酸铀酰可实现将铀源和还原剂以同一单体形式存在, Cu盐则可催化铀酰溶液中生成 $U_3F_{12}(H_2O)$ 以及促进大单晶的合成。然而, 这种合成方案并非万无一失, 文献[19]曾报道过使用该两种反应物但无法得到目标产物的情况。2018年也曾有报道<sup>[10]</sup>质疑过Cu催化剂的必要性和起始材料的选择问题, 该报道使用 $UO_2$ 为反应铀源合成出两例含 $Na^+$ 的三元氟化物单晶。从已有文献调研可以看出, 关于三元铀氟化物的合成条件仍处于探索阶段。新型三元铀氟化物的制备与表征, 对于澄清其合成条件的关键要素并理解其物化性质具有重要意义。

因此, 为了完善三元铀氟化物的产物类型和合成条件, 选择甲醇作为还原剂并使用硝酸铀酰作为铀源, 在不使用催化剂的情况下合成三个含 $Cs^+$ 的三元铀氟化物, 以得到高质量的单晶产物。通过单晶X射线衍射确定单晶产物的结构, 并对其光学性质、热力学行为和磁性行为进行研究。为深入理解铀氟化物形成的驱动力和结构稳定性, 使用密度泛函理论(DFT)计算这些三元铀氟化物单晶结构的晶格能和生成焓变化, 并对其结构稳定性进行比较和讨论。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硝酸铀酰( $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), 纯度99%, 中国科学院高能物理研究所核能化学实验室自制;

$CsF$ , 纯度98%, 北京伊诺凯科技有限公司; 甲醇, 纯度99.5%, 国药集团药业股份有限公司;  $HF$ , 纯度 $\geq 40\%$ , 麦克林公司。警告: 尽管使用的铀前体为贫铀, 但应遵循处理放射性物质的标准安全措施。 $HF$ 应在通风良好的通风橱中处理, 并应注意采取适当的安全预防措施。

D8 VENTURE 单晶X射线衍射仪(SXRD)、D8 ADVANCE 粉末X射线衍射仪(PXRD), 瑞士Bruker公司; PPMS-9 磁化仪, 美国Quantum Design公司; UH4150 紫外可见吸收光谱仪, 日本Hitachi公司; Q500 热分析仪, 美国TA公司。

### 1.2 晶体合成

本工作中的化合物均使用水热法生长, 反应容器为带聚四氟乙烯衬里的20 mL Parr型热压釜。在反应釜的聚四氟乙烯衬里中加入200  $\mu L$  0.5 mol/L  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  溶液、2 mL 甲醇和1 mL  $HF$ 。向这些混合物中分别添加0.5、2.0、4.5 mmol的 $CsF$ 以制备化合物1—3。将反应物充分混合后密封反应釜放置鼓风烘箱中, 反应温度200  $^{\circ}C$ , 反应时间36 h。反应结束后等待反应釜冷却至室温, 用大量去离子水稀释洗涤, 化合物1得到了翠绿色块状晶体, 化合物2和化合物3则为翠绿色长条状晶体(图1), 产率分别约为74%、85%和38%(基于铀计算)。

### 1.3 材料表征

所有单晶均使用配备 $Mo K\alpha$  X射线源( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ )和CMOS PHOTON 100探测器的单晶X射线衍射仪在270 K下进行数据收集。原始数据经APEX3处理以获取初步结构, 并使用SADABS程序进行执行。使用Olex2软件对所有数据进行精修<sup>[20]</sup>, 所有原子均采用各向异性

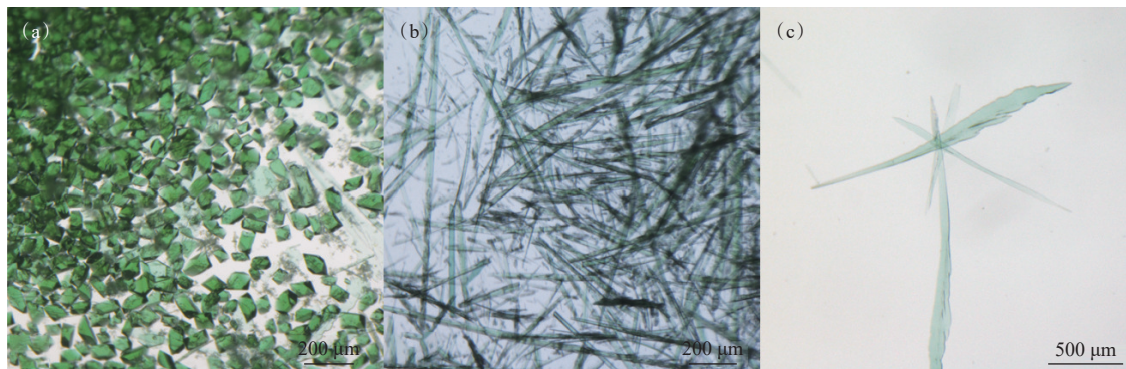


图1 化合物1(a)、2(b)、3(c)的光学照片

Fig. 1 Optical images of compounds 1(a), 2(b), and 3(c)

热参数修正。使用 PPMS-9 磁化仪对化合物进行了磁性测试 (VSM), 在 0.1 T 的外加磁场下, 从 2~400 K 进行了零场冷却磁化率测量。根据在 30 K 时使用 VSM 和直流 (DC) 扫描模式测量的原始磁矩之间的差异对原始数据进行了校正。使用配备 Cu K $\alpha$  X 射线 ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) 的粉末 X 射线衍射仪在室温下以  $5^\circ/\text{min}$  测试 PXRD 数据。使用配备积分球的紫外可见吸收光谱仪记录室温下化合物 1、2 和 3 的 UV-Vis 吸收光谱, 并使用 Kubelka-Munk 方程在波长 200~900 nm 内转换为吸光度。通过 Q500 热分析仪测量了化合物 1、2 和 3 的热重数据 (TGA)。干燥的晶体样品被称重并放入 Pt 坩埚中, 盖上盖子后在氮气气氛下以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率在 30~800  $^\circ\text{C}$  范围内进行测量。

#### 1.4 DFT 计算

使用 Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) 计算了化合物 1—3 的生成焓和晶格能<sup>[21]</sup>。投影缀加波 (PAW) 方法描述了原子核与电子之间的相互作用<sup>[22]</sup>, Perdew-Burke-Ernzerh 广义梯度近似 (PBE-GGA) 方法交换-相关函数描述了化合物的总能量<sup>[23]</sup>。采用了 Dudarev 等<sup>[24]</sup> 开发的 DFT+U 方法来处理 5f 电子的强局域库仑相互作用。在所有计算中, U 元素的 Hubbard 校正为 4.0 eV, 所有自旋极化计算均使用 550 eV 的平面波截断能, 并采用 0.1 eV 的高斯平滑值。每次计算的电子步骤使用  $10^{-5}$  eV 的准则, 离子弛豫步骤准则为  $10^{-2}$  eV/ $\text{\AA}$ 。使用  $4\times 4\times 4$  Monkhorst-Pack k 点网格进行布里渊区积分。形成焓 ( $\Delta H_f$ ) 通过以下方式进行计算:

$$\Delta H_f = E_{\text{tot}} - \sum_i \mu_i x_i$$

式中:  $E_{\text{tot}}$  是化合物的 DFT 总能量,  $\mu_i$  是元素 i 的化学势,  $x_i$  是元素 i 在化合物中的量。以化合物 1 为例, 晶格能量 ( $E_{\text{lattice}}$ ) 通过以下方程计算:

$$E_{\text{lattice}} = (6E_{\text{U}^{4+}} + 2E_{\text{Cs}^+} + 26E_{\text{F}^-}) - E_{\text{tot}}$$

式中:  $E_{\text{U}^{4+}}$ 、 $E_{\text{Cs}^+}$  和  $E_{\text{F}^-}$  分别是  $\text{U}^{4+}$ 、 $\text{Cs}^+$  和  $\text{F}^-$  的 DFT 能量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构描述

表 1 为化合物 1—3 的主要晶体学数据, 表 2 为三个化合物的具体 U-F 键长。

由表 1 可知, 化合物 1 结晶于正交晶系的  $Pmc2_1$  空间群, 不对称单元包括两个化学上不等价的 U

表 1 化合物 1—3 的晶体数据

参数	化合物1	化合物2	化合物3
颜色	绿色	绿色	绿色
分子式	$\text{CsU}_3\text{F}_{13}$	$\text{Cs}_2\text{U}_2\text{F}_{10}$	$\text{Cs}_2\text{U}_4\text{F}_{18}$
分子量	1093.971	465.94	798.947
CCDC 编号	2384977	2392604	2394470
空间群	$Pmc2_1$	$P\bar{1}$	$C2/c$
晶系	正交晶系	三斜晶系	单斜晶系
$a/\text{\AA}$	8.0333(4)	8.3226(15)	15.6423(8)
$b/\text{\AA}$	7.4806(4)	8.3972(12)	7.0913(4)
$c/\text{\AA}$	8.4485(4)	8.8515(18)	8.6957(4)
$\alpha/^\circ$	90	110.615(17)	90
$\beta/^\circ$	90	112.587(18)	118.070(2)
$\gamma/^\circ$	90	102.605(15)	90
$V/\text{\AA}^3$	507.70(4)	487.82(17)	851.11(8)
$Z$	2	4	4
$\mu/\text{mm}^{-1}$	51.428	40.619	42.318
$R_{\text{int}}$	0.0779	0.0672	0.0649
$R_1$	0.0220	0.0696	0.0338
$wR_2$	0.0491	0.2011	0.0812

注: CCDC 指剑桥晶体数据中心;  $a$ 、 $b$  和  $c$  指晶胞的三组棱长;  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  指三组棱相互间的夹角;  $V$  指晶胞体积;  $Z$  指单位晶胞中所含分子数;  $\mu$  指吸收系数;  $R_{\text{int}}$  指等效衍射点的等效性;  $R_1$  指基于 F 的未加权残差因子;  $wR_2$  指基于 F<sup>2</sup> 的加权残差因子。

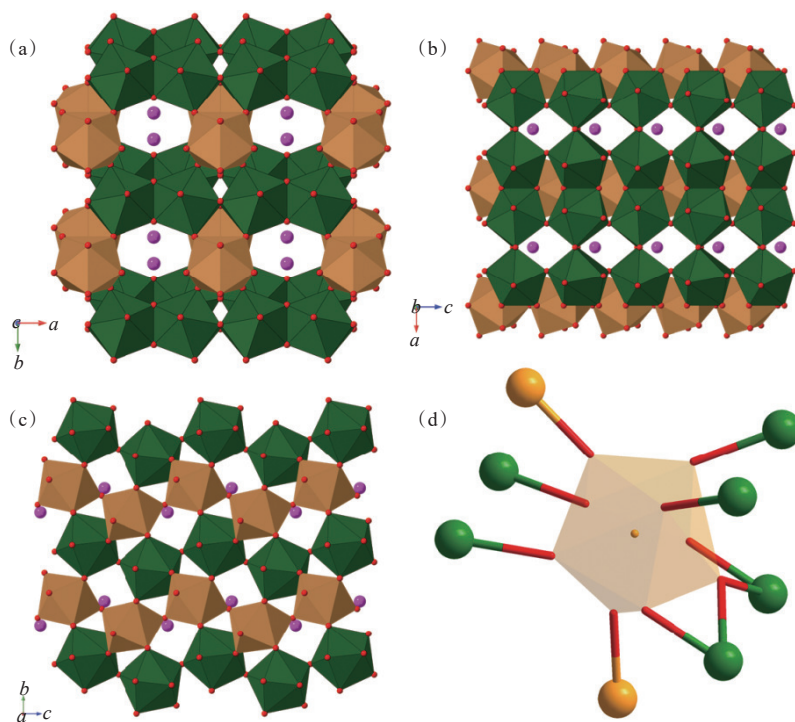
位点和一个 Cs 位点。结构的主体框架中只包括两种 BBUs (basic building units, 基本构筑单元), 即以 U 和 F 构成的两种  $[\text{UF}_9]$  多面体, 两种  $[\text{UF}_9]$  多面体分别通过共棱或者共点连接构成一个正六边形 3D 骨架 (图 2(a))。如图 2(a) 所示, 沿  $c$  轴观察发现正六边形 3D 骨架互相连接形成类“蜂巢状”结构, “蜂巢”内被游离的  $\text{Cs}^+$  所占据。沿  $b$  轴观察  $[\text{UF}_9]$  多面体则沿水平和垂直方向以重复单元无限延伸, 形成了一个较小的平行四边形环 (图 2(b))。为了更好地观察两种 U 位点的配位模式, 分别用橙色和绿色代表 U1 和 U2。沿  $a$  方向可以看出 U1 和 U2 均呈现为锯齿形的链状结构 (图 2(c)), 两种 U-F 链沿  $c$  轴堆叠构成了图 2(b) 的最终结构。具体研究了两种 U 中心和 F 的配位环境, U-F 键长范围分别为 2.13(2)~2.74(2)  $\text{\AA}$  和 2.10(2)~2.75(2)  $\text{\AA}$ 。通过键价和 (Bond Valance Sum) 公式计算了 U1 和 U2 的价态值为 4.07 和 4.04<sup>[25]</sup>, 这说明两个铀位点均为  $\text{U}^{4+}$ 。以  $[\text{UF}_9]$  (U1 中心) 为单元研究 U1 和 U2 之间的具体配位环境

表2 化合物1—3的U-F键长

Table 2 U-F bond distance for compounds 1—3

Å

化合物1		化合物2		化合物2		化合物3			
U1-F4	2.51(2)	U2-F1	2.317(19)	U1-F1	2.272(17)	U2-F1	2.317(19)	U1-F4	2.369(6)
U1-F4	2.41(2)	U2-F3	2.324(18)	U1-F2	2.13(2)	U2-F3	2.324(18)	U1-F4	2.303(6)
U1-F1	2.272(17)	U2-F4	2.75(2)	U1-F3	2.294(19)	U2-F4 <sup>1</sup>	2.75(2)	U1-F1 <sup>3</sup>	2.348(6)
U1-F2	2.13(2)	U2-F6	2.331(19)	U1-F4 <sup>1</sup>	2.51(2)	U2-F6	2.331(19)	U1-F1	2.325(6)
U1-F3	2.29(2)	U2-F7	2.12(2)	U1-F4	2.41(2)	U2-F7	2.12(2)	U1-F3	2.318(6)
U1-F5	2.13(2)	U2-F8	2.404(19)	U1-F5	2.13(2)	U2-F8	2.501(18)	U1-F3	2.320(6)
U1-F6	2.328(19)	U2-F8	2.501(18)	U1-F6	2.328(19)	U2-F8	2.404(18)	U1-F2	2.434(6)
U1-F8	2.74(2)	U2-F9	2.10(2)	U1-F8	2.74(2)	U2-F9	2.10(2)	U1-F2	2.300(6)
U1-F10	2.353(17)	U2-F10	2.391(18)	U1-F10	2.353(17)	U2-F10	2.391(18)	U1-F5	2.321(15)



橙色代表U1, 绿色代表U2, 红色代表F, 紫色代表Cs;

(a)——沿  $c$  轴方向的3D结构示意图, (b)——沿  $b$  轴方向的平行四边形环示意图,

(c)——U1和U2构成的S形链状结构, (d)——两个U位点的配位环境。

图2 化合物1的晶体结构

Fig. 2 Crystal structure of compound 1

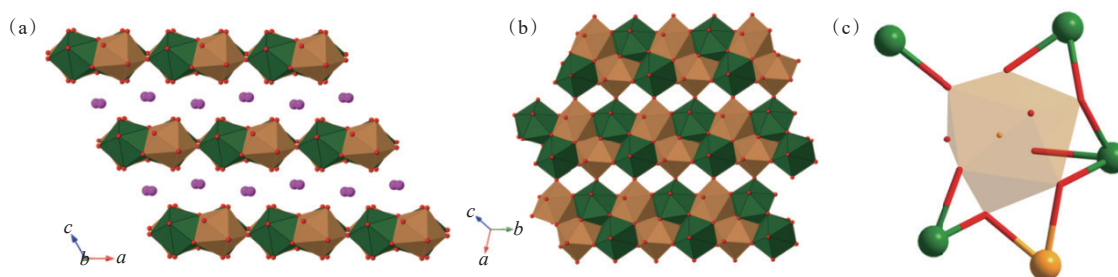
(图2(d)), 可以发现分别存在共棱和共点配位两种情况。 $[\text{UF}_9]$ (U1中心)的所有F均参与邻近轴中心的配位, 其中六个F与四个U2和两个U1相连构成共点配位, 而剩余三个F则与另外两个U1依次螯合配位(F5为 $\mu_3$ 连接), 并实现与中心U1单元的共棱连接。化合物1与先前报道的 $\text{RbU}_3\text{F}_{13}$ 结构类似<sup>[18]</sup>, 其也具有由 $[\text{UF}_9]$ 多面体共点和共边组成的三维框架,  $\text{Rb}^+$ 位于框架组成的六

边形通道内。

化合物2结晶于三斜晶系的 $P\bar{1}$ 空间群, 不对称单元包括两个化学上不等价的U位点和两个Cs位点。结构中含有两种由两个U位点和F构成的 $[\text{UF}_9]\text{BBUs}$ , 两种BBUs通过共棱、共面和共点配位构成了2D层状结构,  $\text{Cs}^+$ 位于层间内(图3(a))。同样地, 分别用橙色和绿色代表U1和U2分析了层状单元的构成。如图3(b)所示,

两种  $[UF_9]$  多面体首先通过共棱或共面连接构成了双链结构, 随后双链中的 U1 和 U2 又共享 F 组成了最终的 2D 层状结构。U1 和 U2 同样均为九配位环境, U-F 键距范围分别为  $2.13(2) \sim 2.74(2)$  Å 和  $2.10(2) \sim 2.75(2)$  Å。U1 和 U2 的键价和计算值为 4.25 和 4.19<sup>[25]</sup>, 说明两个位点均为  $U^{4+}$ 。以  $[UF_9]$ (U1 中心) 为中心单元研究其与邻近 U 单元的连接情况(图 3(c))。  $[UF_9]$ (U1 中心) 有两个 F 未与邻近 U 中心配位, 剩余七个 F 位点则进一

步被邻近四个 U2 和一个 U1 共享, 包括: 一个 F 与一个 U2 共点配位, 五个 F 与三个 U2 和一个 U1 依次共棱相连(F4 和 F8 为  $\mu_3$  连接), 还有一个 F 原子进一步参与其中一个 U2 的配位, 从而构成了与中心 U1 单元的共面连接。在已报道<sup>[18, 26]</sup>过的铀氟化合物中, 化合物 2 与  $RbUF_5$  和  $TiUF_5$  同构。这两个化合物同样具备由  $UF_9$  多面体共点、共边和共面配位的二维层状结构, 层间由  $Rb^+$  和  $Ti^+$  分隔开来。



橙色代表 U1, 绿色代表 U2, 红色代表 F, 紫色代表 Cs;

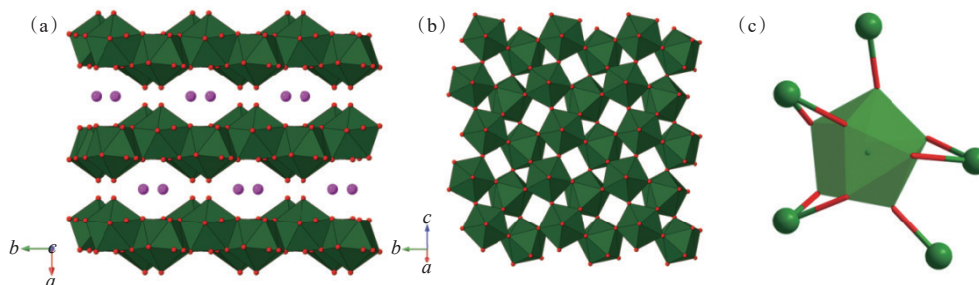
(a)——沿  $b$  轴方向的 2D 结构示意图, (b)——U1 和 U2 构成的双链结构, (c)——两个 U 位点的配位环境。

图 3 化合物 2 的晶体结构

Fig. 3 Crystal structure of compound 2

化合物 3 结晶于单斜晶系的  $C2/c$  空间群, 不对称单元包括一个化学上不等价的 U 位点和一个 Cs 位点。这与先前报道<sup>[16]</sup>的数据一致, 由于该报道中晶体结构是使用四圆衍射仪测试得到的, 对结构的合成和描述较粗糙, 本工作重新仔细分析了该晶体结构并补充了一些物化性质。化合物 3 结构中仅存在 U1 和 F 构成的  $[UF_9]$ BBUs, 其自身沿  $c$  轴通过共棱或者共点方式堆叠形成了大波浪状的 2D 层状结构,  $Cs^+$  位于“双碗状”的层间位置中(图 4(a))。相比于化合物 1 的“蜂窝

状”的正六边形 3D 骨架, 化合物 3 少了一个 U 位点使得正六边形骨架少了轴向两条边而变成一个“双碗状”的 2D 层状结构。沿着  $ac$  平面  $[UF_9]$  共享棱或共享角构成的曲折链相互连接构成了其结构中的层(图 4(b))。U1 和 9 个 F 连接构成  $[UF_9]$  不规则的多面体, U-F 键长为  $2.300(6) \sim 2.434(6)$  Å。对 U 进行键价和算, 结果为 3.75, 这与  $U^{4+}$  的预期值一致<sup>[25]</sup>。进一步分析了  $[UF_9]$  与邻近 U 单元的连接情况(图 4(c)), 可以发现: 除了一个单连接的 F 原子外, 每个 U 中心的剩余八个



绿色代表 U, 红色代表 F, 紫色代表 Cs;

(a)——沿  $c$  轴方向的 2D 结构示意图, (b)——沿  $ac$  轴方向的 UF 层示意图, (c)——U 位点的配位环境。

图 4 化合物 3 的晶体结构

Fig. 4 Crystal structure of compound 3

F原子均与邻近U中心共享。其中六个F原子两两一组与三个邻近U中心共棱连接,另外两个F与两个邻近U中心连接。在先前的文献报道<sup>[16]</sup>中,作者认为 $[\text{UF}_9]$ 多面体仅通过边共享。通过本工作对化合物3的晶体结构重新测试和分析,本课题组认为该说法是不准确的。

表3总结了部分三元铀氟化物的合成条件。目前报道的铀氟化物时间跨度较大,早期的化合物合成条件均不详细,仅简略提到部分合成

内容。近些年的文献<sup>[10, 12, 15, 17-18]</sup>报道中,使用的铀源包括 $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{UF}_4$ 和 $\text{UO}_2$ ,尽管 $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可同时作为反应物和催化剂,但该条件下需要催化剂的加入并且反应时间较长。 $\text{UO}_2$ 和 $\text{UF}_4$ 本就是U(IV)的铀源,且使用 $\text{UF}_4$ 作为铀源时产物中会有杂质生成。本工作直接使用 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和甲醇反应,不需要使用催化剂,可在较短的反应时间内得到纯相的铀氟化物,提供了一种简易的三元铀氟化物合成方式。

表3 已报道的三元铀氟化物的合成条件

Table 3 Synthesis conditions of reported ternary uranium fluorides

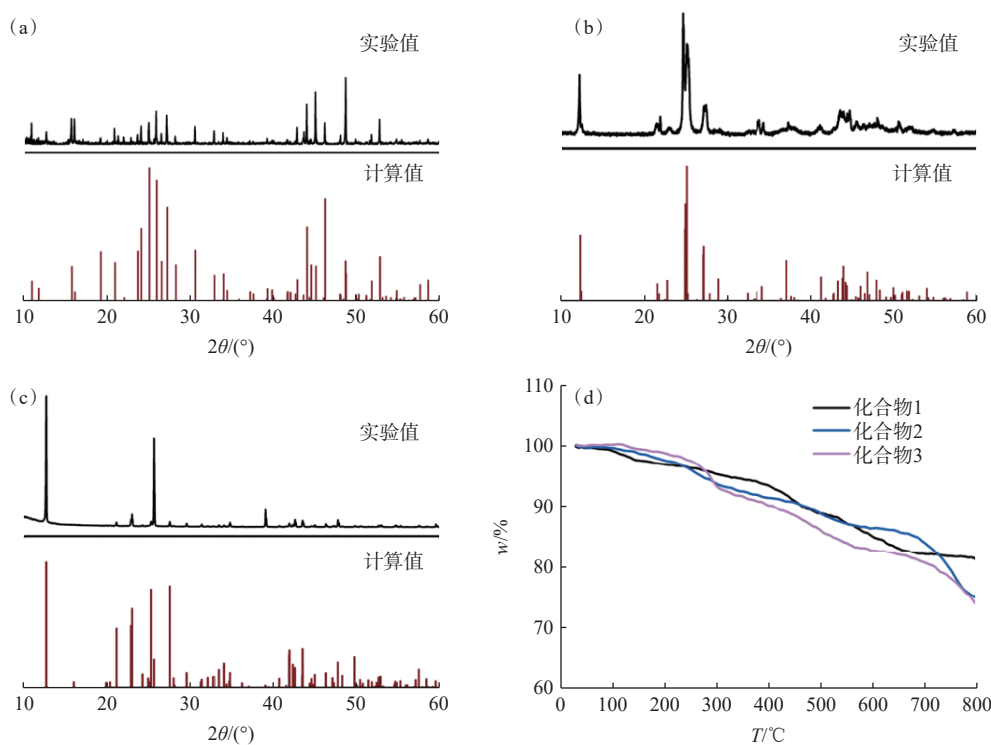
产物	反应物	还原剂	催化剂	合成温度及时间	降温速率
$(\text{K, Li, Rb})_2\text{U}_3\text{F}_9$ <sup>[18]</sup>	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{O}$ , HF, (K, Li, Rb)F	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	200 °C, 24 h	6 °C/h
$\text{Na}_2\text{U}_3\text{F}_9$ <sup>[17]</sup>	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{UF}_4$ , $\text{H}_2\text{O}$ , HF, NaF	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/$ 甲醇	无	200 °C, 24 h/36 h	自然冷却
$\text{KU}_2\text{F}_9$ <sup>[12]</sup>	KF, $\text{UF}_4$	无	无	765 °C	
$\text{CsU}_6\text{F}_{25}$ <sup>[15]</sup>	CsF, $\text{UF}_4$	无	无		
$\text{NaUF}_5$ <sup>[10]</sup>	NaF, $\text{UO}_2$ , HF	无	无	200 °C, 24 h	5 °C/h
化合物1—3	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , CsF, HF	甲醇	无	200 °C, 36 h	自然冷却

## 2.2 化合物1—3的表征

化合物1—3的X射线粉末衍射(PXRD)结果示于图5(a—c)。图5(a—c)中,黑色线条代表每个化合物由粉末衍射仪测得的PXRD实验结果,红色线条代表利用Diamond软件基于相应化合物的单晶数据模拟得到的PXRD结果。由图5(a—c)可以看出,实验结果和模拟结果较为吻合,这说明合成的三个化合物均得到了纯相,可以更好地进行后续的一系列表征。为了研究铀氟化物的热化学行为,将化合物1—3在氮气氛围中加热并通过热重曲线(TGA)进行分析,结果示于图5(d)。在氮气中进行热分析是为了避免空气氛围中可能出现的铀氟化物被氧气氧化的问题。如图5(d)所示,三个化合物均在120 °C内保持稳定,随后材料开始缓慢地持续失重。即使有部分失重,但三个化合物在800 °C未完全分解,说明均具有良好的热稳定性。

图6(a)为化合物1—3的UV-Vis吸收光谱。由于三个化合物均为U(IV)化合物,因此其光谱较为相似,吸收带均主要与 $\text{U}^{4+}$ 的f-f跃迁相关<sup>[27]</sup>,也说明了U(IV)的存在。在450~500、555、600~

670、750~900 nm位置处的一系列吸收带被指定为从基态到 $^3H_4$ 到 $^1I_6$ 、 $^3P_1$ 、 $^1G_4+^1D_2+^3P_0$ 、 $^3H_6$ 的跃迁<sup>[28-29]</sup>。根据Kubelka-Munk函数拟合了三个化合物的带隙( $E_g$ ),分别为3.55、4.13、4.23 eV(图6(b))。这说明铀氟化物均具有绝缘体性质,与大部分铀氧化物不同。由于U(IV)的5f轨道具有两个未成对的电子,可以导致化合物表现出磁性行为<sup>[18]</sup>。研究了化合物1—3在0~400 K的摩尔磁化率与温度的关系,结果示于图6(c—f)。如图6(c—f)所示,摩尔磁化率 $\chi$ 随着温度 $T$ 的升高开始下降最终趋于平稳,表明三个化合物均为顺磁性,低温区域内与温度无关的顺磁性也是U(IV)的典型特征(图6(c))。使用 $2.827(\chi T)^{1/2}$ 公式计算三个化合物的有效磁矩,在300 K时得到化合物1—3的有效磁矩分别为1.82、2.77、2.40  $\mu_B$ (以U计),均在U(IV)的1.8~3.8  $\mu_B$ 磁矩范围内(图6(d))<sup>[30]</sup>。图6(f)展示了 $\chi T$ 与温度的关系曲线,随着温度降低 $\chi T$ 下降最终趋于零,这是由于热激发态的消失所致<sup>[31]</sup>。反转磁化率随温度变化的曲线示于图6(e)。如图6(e)所示,可以观察到三重态到单态的磁性转变<sup>[18]</sup>。以上三个化合物的所有磁性行为均符合U(IV)特征。



黑线: 实验数据, 红线: 模拟数据;

(a)——化合物1, (b)——化合物2, (c)——化合物3, (d)——化合物1—3在氮气中的热重曲线。

图5 X射线粉末衍射分析结果和热重曲线

Fig. 5 PXRD analyses results and thermogravimetric curves

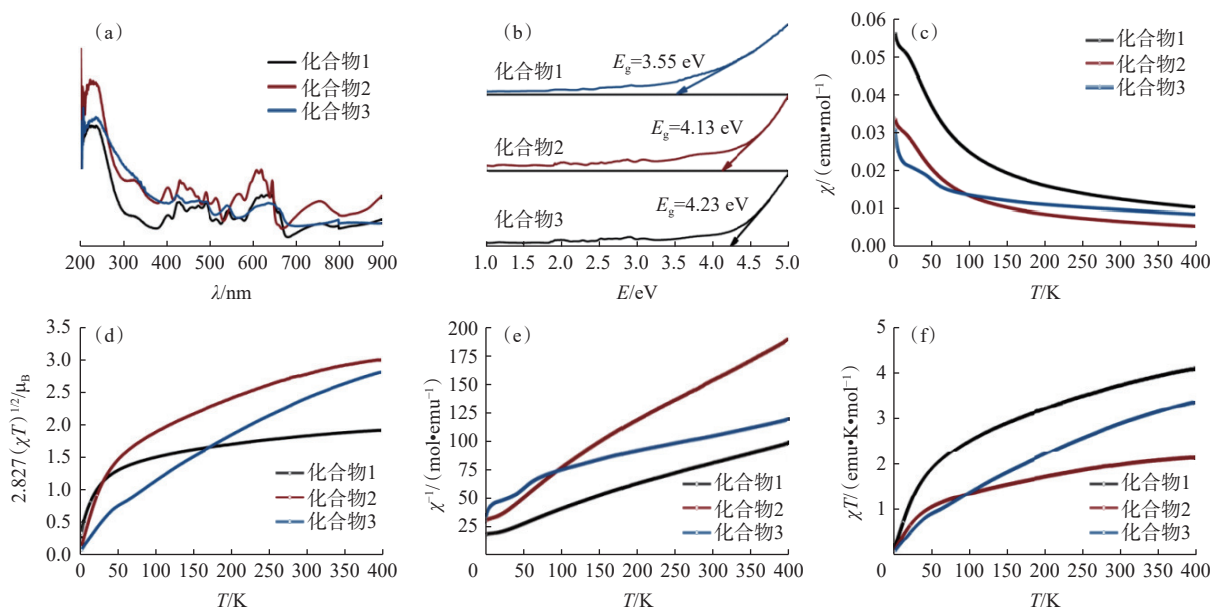


图6 化合物1—3的紫外可见吸收光谱(a)、带隙(b)、摩尔磁化率曲线(c)、有效磁矩(d)、反转磁化率曲线(e)、 $\chi T$ 与温度的关系曲线(f)

Fig. 6 Characterization results of compounds 1-3: UV-visible spectra(a), band gap(b), molar magnetic susceptibility curve(c), effective magnetic moment(d), inverse magnetic susceptibility curve(e) and plot of  $\chi T$  vs. temperature(f)

### 2.3 DFT 计算

基于密度泛函理论对化合物1—3的理论带

隙、晶格能和生成焓进行了评估, 结果示于图7。

根据图7所示的态密度图(DOS)计算了三个化合物

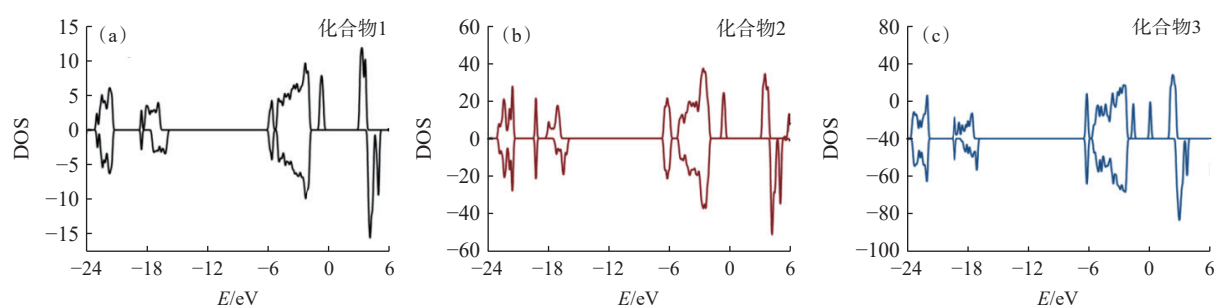


图7 化合物1(a)、化合物2(b)、化合物3(c)的总态密度

Fig. 7 Total and projected density of states for compound 1(a), compound 2(b), and compound 3(c)

的带隙,分别为2.95、3.11、3.65 eV。与UV-Vis得到的带隙相比,DFT计算得到的带隙均更小,这是因为DFT+Ud会通过自旋极化计算降低最终带隙值<sup>[32]</sup>。生成焓可以了解哪种化合物更稳定,化合物1—3的生成焓分别为-3.619 eV(以原子计,下同)、-3.560 eV和-3.455 eV,稳定性排序为化合物1>2>3,这与热重结果中三个化合物的失重结果一致,化合物1表现出最高的稳定性。晶格能为离子晶格解离时所需要的能量,是反映化合物稳定性的一个参数。化合物1—3的晶格能为5.587 eV(以原子计,下同)、5.307 eV和5.285 eV,与生成焓大小趋势一致。这两个参数均说明化合物1更有利于形成,并且在水中最不容易溶解。造成这些性质差异的原因可能是化合物1具有更高的结晶对称性及其3D框架结构<sup>[10]</sup>。而化合物3虽然比化合物2对称性更高,但其层间距却大于化合物2,这也是影响稳定性的原因之一。

### 3 结论

通过水热条件下甲醇原位还原硝酸铀酰并与氟化铯配位的合成策略合成了三个含Cs的三元铀氟化物,并探索了他们的光学性质、热稳定性和磁性行为,得出以下结论。

(1) [UF<sub>6</sub>]通过不同的配位模式构成了三种化合物的3D和2D结构。化合物1呈现出类“蜂巢状”的3D孔道结构,化合物2和化合物3为不同层状类型的2D层状结构。

(2)总结了目前三元铀氟化物的合成方法,本工作使用U(VI)为初始铀源并且不需要催化剂即可得到U(IV)产物,这是与先前报道的合成方法最大的区别。

(3)三个化合物的UV-Vis吸收光谱为典型的U(IV)特征峰,带隙宽度均大于3.5 eV说明其

为绝缘体性质。TGA结果显示,在氮气氛围下三个化合物在120 ℃内结构保持稳定。摩尔磁化率与温度的关系表明,U(IV)在低温下呈现单态状态。且三个化合物的磁矩分别为1.82、2.77、2.40 μ<sub>B</sub>(以U计),均符合U(IV)的磁性特征。

(4)对三个化合物的形成焓和晶格能进行第一原理计算,并以此比较了它们的稳定性。计算结果表明,化合物1具有最高的结构稳定性。

本工作丰富了现有的铀系氟化物体系,同时也对新型三元铀氟化物的合成探索提供了参考。

### 参考文献:

- [1] Juillerat C A, Klepov V V, Morrison G, et al. Flux crystal growth: a versatile technique to reveal the crystal chemistry of complex uranium oxides[J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(10): 3162-3181.
- [2] 李星君,胡孔球,梅雷,等.基于紫精配体的新型铀酰配位聚合物的合成、结构和光致变色性能[J].*核化学与放射化学*,2023,45(6):541-549.
- [3] 洪静,韩昌财,费泽杰,等.铀酰叠氮离子化合物的质谱分析与理论计算[J].*核化学与放射化学*,2023,45(5):466-476.
- [4] 张智渊,董越,邱雨晴,等.深度学习引导的高通量分子筛选用于铈铀的选择性配位[J].*核化学与放射化学*,2023,45(5):456-465.
- [5] 安然,孔明,胡万权,等.铀、钷族金属氮化碳配合物结构、成键和还原性质的密度泛函理论研究[J].*核化学与放射化学*,2023,45(5):436-443.
- [6] 王聪,王凯,胡淑贤.铀酰大环配体化合物的理论研究进展[J].*核化学与放射化学*,2023,45(5):377-388.
- [7] Chen T, Liu T, Pang B B, et al. Actinide-uranium single-atom catalysis for electrochemical nitrogen fixation[J]. *Sci Bull*, 2022, 67(19): 2001-2012.
- [8] Wang X Z, Song E H, Qin L J, et al. Fabrication of a wide color gamut pc-WLED surpassing 107% NTSC based on a robust luminescent uranyl phosphate[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(16): 6329-6337.

- [9] Liu Z, Wanf L L, Ding C C, et al. Structural evolution and chemical durability of uranium-doped high-entropy pyrochlore[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(4): 5955-5961.
- [10] Chemey A T, Sperling J M, Albrecht-Schmitt T E. Expanding pentafluorouranates: hydrothermal synthesis and characterization of  $\beta$ -NaUF<sub>5</sub> and  $\beta$ -NaUF<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(50): 28642-28648.
- [11] Zachariassen W H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements: I: new structure types[J]. *Acta Crystallogr B*, 1948, 1(5): 265-268.
- [12] Brunton G. The crystal structure of KU<sub>2</sub>F<sub>9</sub>[J]. *Acta Crystallogr B*, 1969, 25(9): 1919-1921.
- [13] Alain C, Alain T, Monique P, et al. Disodium uranium(IV) fluoride[J]. *Acta Crystallogr B*, 1979, 35: 1198-1200.
- [14] Philip M A, Laura D, Arthur M, et al. Hydrothermal synthesis, structure, and magnetic properties of a layered organically templated uranium aquofluoride: [C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>][U<sub>2</sub>F<sub>10</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>[J]. *Inorg Chem*, 2001, 40: 886-890.
- [15] Brunton G. The crystal structure of CsU<sub>6</sub>F<sub>25</sub>[J]. *Acta Crystallogr B*, 1971, 27(1): 245-247.
- [16] Rosenzweig A, Ryan R R, Cromer D T. The crystal structure of cesium nonafluorodiuranate(IV), CsU<sub>2</sub>F<sub>9</sub>[J]. *Acta Crystallogr B*, 1973, 29(3): 460-462.
- [17] Klepov V V, Felder J B, Zur Loye H C. Synthetic strategies for the synthesis of ternary uranium(IV) and thorium(IV) fluorides[J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(9): 5597-5606.
- [18] Yeon J, Smith M D, Tapp J, et al. Mild hydrothermal crystal growth-structure and magnetic properties of ternary U(IV) containing[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53: 6289-6298.
- [19] Klepov V V, Pace A P, Calder S, et al. 3d-metal induced magnetic ordering on U(IV) atoms as a route toward U(IV) magnetic materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(9): 3838-3842.
- [20] Zhang X, Bo T, Huang Z W, et al. Exploring the valence diversity of uranium by flux growth of uranium silicate under inert atmosphere[J]. *Inorg Chem*, 2024, 63(11): 5281-5293.
- [21] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [22] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev B*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [24] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+U study[J]. *Phys Rev B*, 1996, 57(3): 1505-1509.
- [25] Brese N E, O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids[J]. *Acta Crystallogr B*, 1991, B47: 192-197.
- [26] Avignant P D, Manusouri I, Sabatier R, et al. Structure du fluorure de thallium(I) et d'uranium(IV)[J]. *Acta Crystallogr B*, 1980, B36: 664-666.
- [27] Benard P, Louer D, Dacheuxet N, et al. U(UO<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, a new mixed-valence uranium orthophosphate-*ab-initio* structure determination from powder diffraction data and optical and X-ray photoelectro spectra[J]. *Chem Mater*, 1994, 6(7): 1049-1058.
- [28] Nagai T, Uehara A, Fujii T, et al. Electronic absorption spectra of U<sup>3+</sup> and U<sup>4+</sup> in molten LiCl-RbCl eutectic[J]. *Mater Sci Eng*, 2010, 9: 012050-012057.
- [29] Jiang S L, Liu Y L, Wang L, et al. The coordination chemistry of f-block elements in molten salts[J]. *Chem-Eur J*, 2022, 28(60): e202201145-e202201157.
- [30] Morrison G, Ramanantoanina H, Urland W, et al. Flux synthesis, structure, properties, and theoretical magnetic study of uranium(IV)-containing A<sub>2</sub>USi<sub>6</sub>O<sub>15</sub>(A=K, Rb) with an intriguing green-to-purple, crystal-to-crystal structural transition in the K analogue[J]. *Inorg Chem*, 2015, 54(11): 5504-5511.
- [31] Yeon J, Smith M D, Tapp J, et al. Application of a mild hydrothermal approach containing an *in situ* reduction step to the growth of single crystals of the quaternary U(IV)-containing fluorides Na<sub>4</sub>MU<sub>6</sub>F<sub>30</sub> (M=Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup>) crystal growth, structures, and magnetic properties[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(10): 3955-3963.
- [32] Deason T K, Morrison G, Mofrad A, et al. Developing waste forms for transuranic elements: quaternary neptunium fluorides of the type Na<sub>x</sub>MNp<sub>6</sub>F<sub>30</sub>(M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Ga)[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(1): 465-475.