

平成22年5月18日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2006～2010

課題番号：18360456

研究課題名（和文） 熔融塩中での Pu 及び Np の溶存状態分析の研究

研究課題名（英文） Analysis of chemical circumstances of Pu and Np in molten salts

研究代表者

山名 元 (YAMANA HAJIMU)

京都大学・原子炉実験所・教授

研究者番号：30283683

研究成果の概要（和文）：

核燃料サイクルにおける次世代の再処理技術としての乾式再処理への期待が大きい。本研究では、使用済燃料中に含まれるアクチノイド An 元素、特にプルトニウム Pu およびネプツニウム Np に注目し、溶液中での An の溶存状態及び電気化学的特性について調査した。その結果、Pu について Pu^{3+} 、 Pu^{4+} 、 PuO_2^+ 、 PuO_2^{2+} 、Np について Np^{3+} 、 Np^{4+} 、 NpO_2^+ として溶存することをスペクトル測定によって確認し、 $\text{Pu}^{4+}|\text{Pu}^{3+}$ 、 $\text{Np}^{4+}|\text{Np}^{3+}$ 及び $\text{Np}^{3+}|\text{Np}$ の酸化還元電位を決定することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

Pyrochemical reprocessing has been proposed as an alternative to the currently used aqueous process for nuclear spent fuels. In this study, chemical circumstances and electrochemical properties of plutonium and neptunium, which were one of the actinide elements for spent nuclear fuel, were investigated. As a result, chemical species of Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} , Np^{3+} , Np^{4+} , and NpO_2^+ were confirmed by spectrophotometric measurement and standard redox potential for the $\text{Pu}^{4+}|\text{Pu}^{3+}$, $\text{Np}^{4+}|\text{Np}^{3+}$, and $\text{Np}^{3+}|\text{Np}$ couples were determined.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2007年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
総計	8,400,000	2,520,000	10,920,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学 原子力学

キーワード：燃料サイクル

1. 研究開始当初の背景
核燃料サイクルの高度化への取り組みが進

められているが、次世代の再処理技術としての乾式再処理への期待が大きい。乾式再処理

技術では数百度のアルカリ塩化物熔融塩を溶媒として、電気化学的手法、還元剤を用いた手法、沈澱法などを利用して、アクチノイド (An) 元素の分離回収が行なわれる。乾式再処理系での An 元素 (例えばウラン U、プルトニウム Pu、ネプツニウム Np) の分離回収特性 (分離回収効率や化学的な制御性) はそれらイオンの熔融塩中での活量係数の変化に強く依存するが、An イオンの熔融塩中での活量係数は、An ドイオンと熔融塩の相互作用、すなわち、An 陽イオンと塩化物陰イオンとの錯形成や、近接したアルカリイオンや共存イオンの影響によって決まる。このため、An 元素の分離回収をうまく制御するには、熔融塩の組成、温度、共存イオンの存在などに応じてこれらのイオンがどのような相互作用を受けているか、すなわち、熔融塩中の An イオンの溶存状態 (錯体の構造、配位子の結合力、原子間距離、錯体の対称性、錯体のひずみなど) を解明しておくことが重要である。活量係数や酸化還元電位の変化が、如何なる錯体状況の変化によるものであるかを実験的に把握することは工学的な観点から重要であるとともに、An 元素と熔融塩の特徴的な相互作用について知ることは An 化学の基礎として大変重要である。また、An の吸光分光データは、乾式再処理工程における An 濃度のオンライン分析手法を開発する上でも極めて重要なデータである。しかしながら、核燃料サイクルにおいて益々重要度を増している TRU 元素の熔融塩中での溶存状態研究は模擬物質や計算化学を主体に行なわれており、実際の実験データが全くない。の An イオンは溶液中で III, IV, V, VI の化学種を有すると考えられ、これらの原子価の化学状態や酸化還元特性を評価することは、錯体構造化学に知見を与えるのみならず、熔融塩再処理における分離回収の高度化につながる。

2. 研究の目的

申請者らは、熔融塩中での紫外可視近赤外吸光分光法と電気化学的手法を組み合わせ「高温熔融塩電気化学分光法」を開発し、希土類や U の熔融塩中での溶存状態の分析を行ってきた。この手法により、核分裂生成物や U の様々な原子価状態について、熔融塩の条件に応じて錯体の配位状況が変化していることを調べてきた。特に Pu を少量入手しその分光研究の準備を進めてきたことは国内大学において唯一の取り組みである。本件では、申請者らの所有する Pu 試料と、新たに購入する Np 試料を用いて、種類の熔融塩条件下での Pu 及び Np の溶存状態を。高温熔融塩電気化学分光法を用いて詳細に調べる。この吸収スペクトルの結果を解析し、熔融塩条件が各イオンの錯体状況にどのよう

に影響を与えているかを解析する。

3. 研究の方法

実験は、京都大学原子炉実験所ホットラボラトリジュニアケープ室にて設置されているグローブボックス (GB) 内で行なった。GB 内は酸素と水分が 1ppm 以下に制御されたアルゴンの不活性雰囲気である。熔融塩実験は GB に付属している電気炉を用いて 650-750 度の温度内で行なった。吸光分光測定は、分光セル付き石英管中に試料を投入、電気炉内で溶解させた状態でその場測定を行なった。電気炉にはあらかじめ光が透過するための窓が設置されており、分光装置の光源より光ファイバーにて伝送された光を透過させた。Pu 及び Np の原子価調整は塩素、酸素、水素アルゴン混合ガス、を一定時間通気することによって行なった。ガスを通気しながら in-situ で吸光分光測定を行ない、Pu 及び Np の化学状態の変化をモニターした。電気化学測定装置及び電極を用いて酸化還元電位を測定した。電極は三電極式で参照電極、対極として銀 | 銀イオン電極を用い、作用極としてピログラファイトカーボン電極を用いた。作業中及び作業後に実験者及び GB 等接続部に放射能汚染がないことをサーベイメータにより確認した。

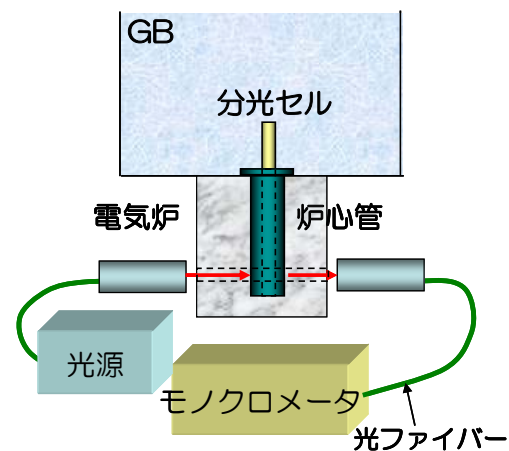


図1 実験装置 (概略図)

得られたデータと文献を比較し、データの妥当性を評価するとともに、錯体の対称性や工学的な見地について考察した。

4. 研究成果

(1) Pu の吸光分光実験と電気化学実験

ナトリウムとセシウムの共晶塩化物塩、NaCl-2CsCl を基本とするアルカリ塩化物熔融塩中で、Pu の各原子価状態 (Pu⁴⁺および Pu³⁺) をガス供給によって制御した上で、それぞれの紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定した。原子価を制御するガスとしては、塩素ガスを用い、その塩素ガスとアルゴンガ

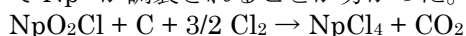
スの混合ガスを用いることにより、塩素ガスの分圧を制御した。分圧を制御することにより、 Pu^{4+} と Pu^{3+} の平衡反応を制御し、またその酸化還元反応の可逆性を確認した。温度条件としては650度から750度の温度条件下における紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定し温度依存性を確認した。 Pu^{3+} および Pu^{4+} の原子価状態について、電気化学測定を行い、酸化還元平衡電位を評価した。 Pu の各原子価状態が示す吸収スペクトルについて、実験条件を変えることによる吸収強度の変化、吸収ピークエネルギーのシフト、吸収ピークの分裂を観察した。これらの結果から、 Pu 塩化物錯体の対称性は、共存するアルカリイオンの分極性や塩化物イオンの電子供与性に強く依存することを確認した。

(2) Np の試料調整

Np の放射性同位体試料を入手し無水塩化物塩に転換する乾固作業を行った。 ^{237}Np 試料（塩化物水溶液（1cc, 200 kBq, 約 30 mg）を2つ（400 kBq, 60 mg））入手した。この溶液試料を蒸発乾固した。

(3) 各種原子価の Np の吸光分光特性評価

乾固した Np 試料をグローブボックス内、650度の電気炉内において CsCl 熔融塩とともに溶解した。なお、Np は酸化物として存在するため、塩素ガスを通気することによって NpO_2^+ として溶解した。Pu の場合、 PuO_2^+ が溶存している熔融塩に塩素ガスを通気することによって Pu^{4+} が生成するが、Np の場合、溶存種である NpO_2^+ は、塩素ガスのみによって還元されず、炭素を用いることによって Np^{4+} が調製されることが分かった。



得られた Np^{4+} を含む熔融塩を本研究室で独自に開発された分光セル付きの石英セル中に投入し、吸光分光測定を用いた。用いた装置は光源及び光ファイバーを組み合わせた吸光分光分析装置である。得られた Np^{4+} 吸収スペクトルは、既報の LiCl-KCl 熔融塩中の吸収スペクトルと異なり、本研究で用いた CsCl 熔融塩のほうが LiCl-KCl 熔融塩に比べて Np 錯体の安定性(対称性)が高いことを示

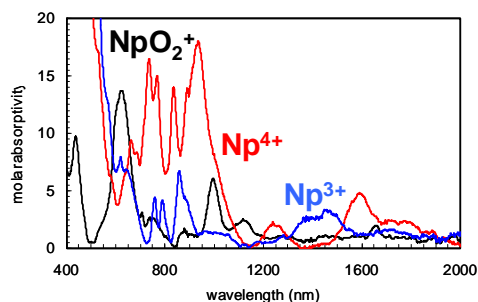
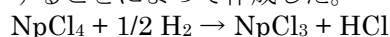


図2 Np の吸収スペクトル

唆する結果を得た。

Np^{3+} は Np^{4+} に水素アルゴン混合ガスを通気することによって作成した。



一方、 NpO_2^{2+} を作成するために NpO_2^+ に塩素ガスあるいは塩素酸素混合ガスを通気したが、 NpO_2^{2+} の生成は確認されなかった。これは用いた熔融塩中では、 NpO_2^{2+} が極めて不安定であることを示す。

(4) 酸化還元挙動調査及び酸化還元電位の決定

予測される Np の酸化還元反応は、 $\text{NpO}_2^+/\text{NpO}_2$ 、 $\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}$ 及び Np^{3+}/Np である。これらの酸化還元反応を調べるための電気化学測定法としてサイクリックボルタンメトリーを用いた。同法を用いれば Np の酸化還元電位を決定できるのみならず、電極とイオンの反応における可逆性、速度定数、拡散定数を決定することができる。なお、これらの物理化学定数は、再処理において電解セルの形状設計、あるいは電解条件の設計に役立つ基礎データとなる。本実験ではサイクリックボルタンメトリーのほか、クロノポテンシオメトリー、クロノアンペロメトリー、ディファレンシャルパルスボルタンメトリーなどの電気化学測定法を用いて、Np イオンの酸化還元特性について明らかにした。本実験で用いた塩化物熔融塩(NaCl-2CsCl)中では UO_2^+ に比べて NpO_2^+ が極めて安定に溶存することが分かった。また、 $\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}$ の酸化還元反応は可逆であることを確認するとともに酸化還元電位を決定した。

一方、サイクリックボルタンメトリーを用

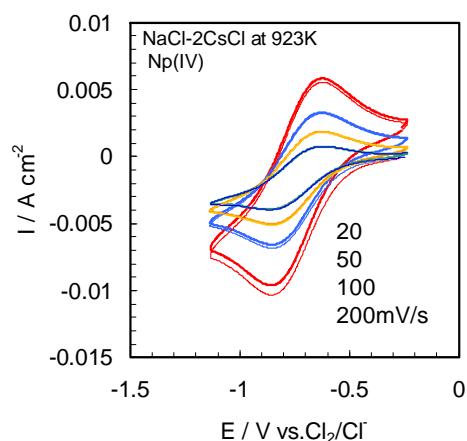


図3 $\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}$ のボルタモグラム

いて $\text{NpO}_2^+/\text{NpO}_2$ の酸化還元反応を調べた結果、おおよその酸化還元電位は得られたものの、反応が非可逆であったため正確な電位の決定はできなかった。また、 Np^{3+}/Np の酸化還元反応についてサイクリックボルタンメ

トリー及びクロノポテンシオメトリーによって調べた結果、Np の析出反応に起因する酸化還元ピークのみならず Np と電極材である炭素との炭化物生成に起因するピークも観察された。

(5)本研究で得られた工学的知見について
今までの Pu 及び Np の高温実験で用いられている熔融塩組成は LiCl-KCl 共晶塩がほとんどであった。本研究で用いた NaCl-CsCl 共晶塩中での Pu 及び Np の酸化還元データは研究例がほとんどなく、実用的にもきわめて貴重な実験データとなる。

本研究で得られた Pu 及び Np の酸化還元電位と U の電位を工学的な見地から比較した。まず、酸化物として An を電解回収するとき、UO₂ の析出電位は NpO₂ の析出電位に近いと、同時回収が可能である。しかし、U, Pu 混合酸化物を得るには、PuO₂ の析出電位が UO₂ や NpO₂ に比べて正電位であるため、たとえば塩素ガス通気によって酸化性な雰囲気を保ちながら PuO₂ のようなオキシオン種で溶存させながら電解する必要がある。一方、An を金属として電解回収するとき、不活性雰囲気ではこれら U, Pu 及び Np を一括回収することが期待される。但し、この際の電解電位が十分に負電位であるため他のイオン種、例えば白金族などの核分裂生成物も同時に析出回収されるため、白金族イオンを事前に撤去する前処理が必要となる。

また、本研究で Pu 及び Np の吸光分光スペクトルデータを得た。Pu の吸光スペクトルは強度が弱く実用への応用は困難であるものの、Np の吸光分光データは、塩中の濃度の簡易測定的基础情報としても有用であることを示唆した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- (1) A. Uehara, O. Shirai, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, Spectroelectrochemistry and electrochemistry of Europium Ion in Alkali Chloride Melts, Zeitschrift für Naturforschung, 62a (2007) 191-196. 査読有
- (2) T. Fujii, T. Nagai, A. Uehara, H. Yamana, Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride III. Absorption characteristics of trivalent samarium, dysprosium, holmium, and erbium in various molten chlorides, Journal of Alloys and Compounds 441 (2007) L10-L13. 査読有
- (3) O. Shirai, T. Nagai, A. Uehara, H.

Yamana, Electrochemical properties of the Ag⁺|Ag and other reference electrodes in the LiCl-KCl eutectic melts Journal of Alloys and Compounds, 456, 498-502, (2008). 査読有

- (4) T. Fujii, A. Uehara, T. Nagai, Tack-Jin Kim, N. Sato, Y. Sakamura and H. Yamana, Electronic Absorption Spectra of U(IV) in Molten LiCl-SrCl₂ and CsCl-SrCl₂, Electrochemistry 77 No.8 (2009) 667-669. 査読有
- (5) T. Nagai, A. Uehara, T. Fujii, O. Shirai, M. Myochin, H. Yamana, Redox equilibria of Pu⁴⁺/Pu³⁺ and PuO₂²⁺/Pu⁴⁺ couples in molten NaCl-CsCl eutectic as measured by absorption spectrophotometry, Radiochimica Acta, 97 (2009)209-212. 査読有
- (6) A. Uehara, O. Shirai, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, Electrochemical Redox Reactions of Chromium and Iron Ions in Molten NaCl-2CsCl Eutectic for Pyro-Reprocessing of Nuclear Fuels, Journal of Applied Electrochemistry, 39 (2009) 827-835. 査読有
- (7) 上原章寛, 熔融塩系におけるアクチノイドの化学, ぶんせき、話題, 4 (2008) 183-184. 査読無
- (8) A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, O. Shirai, N. Sato, H. Yamana, Spectroelectrochemical Analysis of Neptunium Ions in Molten CsCl Melts, PR7-4, KURRI Prog.rep. 2007, 143. 査読無
- (9) T. Nagai, A. Uehara, T. Fujii, O. Shirai, N. Sato, M. Myochin, H. Yamana, Study on Chemical Property of Actinide Ions in Molten Chlorides PR7-4, KURRI Prog.rep. 2007, 147. 査読無

[学会発表] (計 10 件)

- (1) 上原章寛、他 Spectroelectrochemical Study of Actinide Ions in Molten Salt、日本学術振興会拠点大学交流事業 2007 年 12 月 13 日、ソウル大学・韓国
- (2) 藤井俊行、他 Electronic Absorption Spectra of Lanthanide And Actinide Ions in Chloride Melts、Japan-Korea Workshop on Nuclear Pyroprocessing (NUPYRO2008) 2008 年 1 月 17-18 日、芝蘭会館 (京都)
- (3) 上原章寛、他 Spectroelectrochemical Study of Neptunium ions in

- NaCl-2CsCl Melt 、 Japan-Korea Workshop on Nuclear Pyroprocessing (NUPYRO2008) 2008年1月17-18日、芝蘭会館(京都)
- (4) 上原章寛、他、熔融塩中における Np の分光電気化学研究、日本原子力学会 2008 年春の大会、2008 年 3 月 26-28 日、大阪大学
 - (5) 上原章寛、他、Spectroelectrochemical Study of Np in the Molten NaCl-CsCl Eutectic、EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids、Aug. 24 – 30, 2008、Copenhagen, Denmark
 - (6) 永井崇之、他、Redox Equilibria of Pu⁴⁺/Pu³⁺ and PuO₂²⁺/Pu⁴⁺ Couples in Molten NaCl-CsCl Eutectic as Measured by Absorption Spectrophotometry 、 Plutonium Futures 2008, July 7-11, 2008, France Dijon.
 - (7) 上原章寛、他、NaCl-CsCl 共晶塩中における Np イオンの分光電気化学測定研究、日本原子力学会 2008 年秋の大会、2008 年 9 月 4-6 日、高知工科大学
 - (8) 永井崇之、他、Electronic absorption spectra of U³⁺ and U⁴⁺ in molten LiCl-RbCl eutectic、Actinides2009, July, 14, 2009、サンフランシスコ
 - (9) 深澤一仁、他、熔融塩化物中でのネオジウムイオンの分光電気化学、熔融塩討論会、2009 年 11 月 19 日、京都大学
 - (10) 上原章寛、他、アルカリ塩化物熔融塩中でのウランイオンの溶解度測定、日本原子力学会春の大会、2010 年 3 月 27 日、茨城大学

[その他]

ホームページ等

<http://hlweb.rri.kyoto-u.ac.jp/npc-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山名 元 (YAMANA HAJIMU)
京都大学・原子炉実験所・教授
研究者番号：30283683

(2) 研究分担者

藤井 俊行 (FUJII TOSHIYUKI)
京都大学・原子炉実験所・准教授
研究者番号：10314296
上原 章寛 (UEHARA AKIHIRO)
京都大学・原子炉実験所・助教
研究者番号：30402952