

平成 21 年 6 月 19 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18760660  
 研究課題名 (和文) アメリシウムの酸化と安定化の系統的研究と 3 価キュリウム等との相互分離への応用  
 研究課題名 (英文) Studies of the oxidation and stabilization of Am and the mutual separation from Cm(III)  
 研究代表者  
 北辻 章浩 (KITATSUJI YOSHIHIRO)  
 独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究副主幹  
 研究者番号：30354898

研究成果の概要：水溶液中で 3 価が安定なアメリシウムイオンを酸化する事により原子価を変化させ、化学的性質の類似している 3 価キュリウムイオンや 3 価ランタノイドイオンと高選択的に分離する新しい分離法の開発を目指し、基礎データとなるアメリシウムの酸化還元反応の詳細を調べた。また、電解に用いた炭素電極が、電解処理を施すことにより特定の酸化状態のイオンに対して吸着能力を持つことを明らかにし、その吸着特性を調べた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,700,000	0	1,700,000
2007 年度	800,000	0	800,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	240,000	3,540,000

研究分野：原子力工学・溶液化学・分析化学  
 科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：アメリシウム、酸化、電気化学、酸化還元電位

## 1. 研究開始当初の背景

使用済燃料に含まれる U, Pu などの核燃料物質や Np, Am などのマイナーアクチノイドを核分裂生成物から分離する技術の確立は、将来の FBR を中心とする核燃料サイクルの分離プロセス開発において最重要課題である。なかでも、Am を単離する分離技術の開発は、最終処分される放射性廃棄物による環境負荷を大きく低減することを目的とした Am や Cm などの分離変換技術の確立に欠かせない。特に、現在の技術では Am との相互分離が困難な Cm は、中性子放出体であり発熱性も高いため、Am と Cm を分離することは、マイナー

アクチノイドを含む FBR 燃料や照射ターゲットなどの設計や製造を行う上で、遮へい等の問題を緩和するために要求されている技術である。

溶液内のアクチノイドイオンの挙動を正確に把握し、かつ、精密に制御できれば、選択性の高い分離法の開発につながる。アクチノイドのうち U, Np 及び Pu は溶液中で 3 価から 6 価までの多様な原子価状態をとるため、これらのイオンの分離には原子価状態の違いによる化学的性質の差を利用した手法が採られている。一方、Am や Cm は 3 価が安定な原子価状態であり、同じく 3 価の原子価

状態をとるランタノイド(Ln)とは、その化学的性質の類似性により高い選択性をもつ分離を行うことは難しい。ここで、Amについては不安定であるが、酸性溶液中で3価より高次の4価や6価の原子価状態をとり得るため、Amを酸化することによりCmやLnからの高選択的な分離が期待できる。しかし、これまでにAmの酸化還元に関する電気化学的研究は限られたものしかなく、また、応用研究についても、Amを効率良く酸化し、酸化したAmを安定に保ちながら分離する、実用的な技術は確立されていない。

## 2. 研究の目的

(1) Amの新規分離法の開発を念頭に、これまで基礎研究が不足している種々の溶液条件下におけるAmの酸化還元、特に配位子共存下でのAmの酸化還元反応データを取得し、配位子との錯生成による酸化還元電位や反応速度、安定性の変化を系統的に調べる。

(2) 取得した基礎データに基づき、電解によるAmの迅速な酸化法を確立する。更に、そのAm酸化技術を適用し、Am新規な分離法開発を目指す。

## 3. 研究の方法

(1) フロー電解-分光装置セルによるAmの電解酸化

カラム電極電解法は、グラッシカーボン繊維電極材を管状電解隔膜に充填し、その繊維の間に試料溶液を流しながら電解するため、迅速、定量的、かつ繰り返し反応させることができ、不安定な高原子価Amイオンの電解生成に適した電解法であると考えた。電位窓外の酸化還元を測定し、また、比放射能が高く取扱量に制限がある $^{241}\text{Am}$ を $10^{-5}\text{M}$

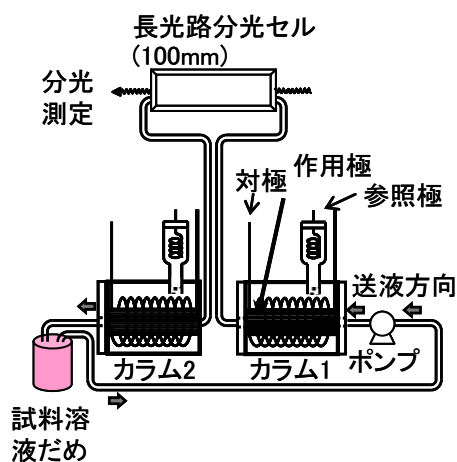


図1 フローカラム電極電解・分光セル概念図

程度の低濃度で測定するために、カラム電極電解直後の試料流出液を速やかに分光セルに導き光吸収測定できるフロー電解-分光装置を作製して用いた。内径8mmφの多孔質のバイコールガラス管を電解隔膜として用い、管内に作用極であるグラッシカーボン繊維(東海カーボン社製GC-20、径約 $11\mu\text{m}$ )を充填し、隔膜外に対極および銀/塩化銀参照電極を設置したカラム電極を作成して用いた。分光セルとしてオーシャンオプティクス社製の光路長100mmのフロー型分光セルを用いた。二つのカラム電極および分光セルを接続し、一段目のカラム電極で電解電位を変化させながら流出液中のAm濃度を分光セルで原子価別定量し、電解電位-イオン濃度関係曲線を得た。(図1参照)測定後の試料溶液は二段目のカラム電極で定電位差電解することにより原子価を再調製し、再度第一段カラム電極に循環させることにより6mL程度の試料溶液量での測定を可能にした。

(2) グラッシカーボン繊維電極へのアクチノイドの電解吸着

カラム電極内のグラッシカーボンを所定の電位で一定時間、定電位差電解して電極の前処理をした。ポンプを用いて試料溶液を一定流速で作用電極間の間隙を通しながら、電位を一定速度で走査して電流を記録し、クーロポテンシオグラムを得た。カラム電極からの流出液を液体シンチレーションカウンターで放射能測定してアクチノイドイオン濃度を定量し、吸着量を求めた。

## 4. 研究成果

(1) Amの電解酸化挙動および高酸化状態イオンの安定性

炭酸系溶液[ $1\text{M}(\text{Na}, \text{H})_2\text{CO}_3$ ]中でのAm(III)を電解したところ、+600mVより正電位でAm

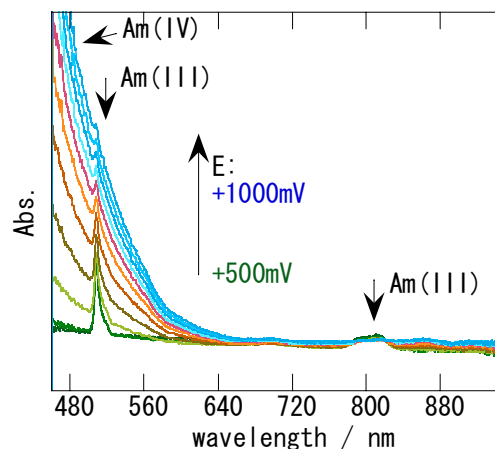


図2 電解によるAm(III)のスペクトル変化  
Soln.  $1\text{M}(\text{Na}, \text{H})_2\text{CO}_3$  pH10.8  
Am  $5 \times 10^{-5}\text{M}$   
Flow rate: 1 ml/min

の光吸収スペクトルに変化が現れた。(図2参照) pHを変化させた溶液を用いた電解酸化実験を行い、電解電位-イオン濃度関係曲線を取得した。図3は、溶液pHを8.74から10.8まで変化させた測定結果を比較したものである。+0.73 V vs SSEにAm(III)→(IV)の酸化波を観測した。この半波電位は溶液のpHによらずほぼ一定であった。

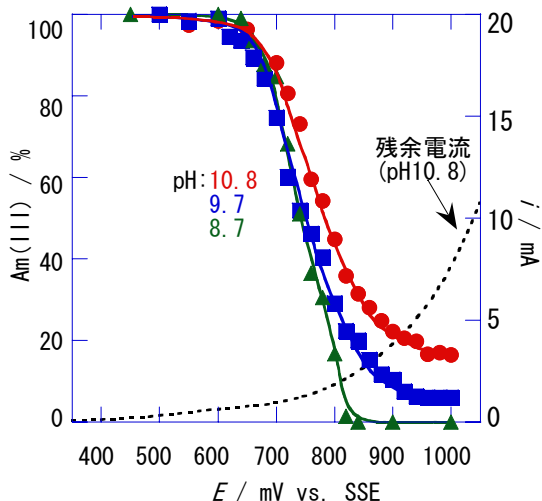


図3 Am(III)の電解酸化の電位-イオン濃度関係曲線

Soln. 1 M(Na, H)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pH 8.7, 9.7, 10.8  
Flow rate: 1 ml/min

また、第一段目のカラム電極で+1.0 Vで電解酸化して調製したAm(IV)を、第二段目のカラム電極で電解還元した電位-イオン濃度関係曲線には、+0.72 Vに半波電位を持つAm(III)への還元波を観測した。このAm(III)/(IV)の酸化還元は可逆性を示した。pH 8.7の溶液で、充分な正電位を印加して電解すると、流出液中にはAm(III)は観測されず、Am(III)は定量的に酸化された。図中に破線で示した残余電流と比較すると明らかなように、同電位領域は電位窓外ではあるが、ほぼ完全にAm(IV)を酸化調製することに成功した。

一方、電解酸化により調製したAm(IV)は不安定であり、静置により自然に再還元された。およそ1時間でAm(III)に完全に再還元された。また、pHが大きいほどより不安定であり再還元速度が大きい。

炭酸系以外の溶液についても同様に電解酸化を試みた。硝酸、過塩素酸、硫酸などの各種酸溶液、あるいは、アクチノイドイオンと強く錯生成することで知られる、エチレンジアミン4酢酸、テトラエチルジグリコールアミドなどの水溶性配位子を共存させた溶液を用いたが、いずれの溶液系においてもAm(III)の光吸収スペクトルに変化は現われず、Am(III)が酸化されることはなかった。

このように炭酸系以外の溶液ではAmを電解酸化することは非常に困難である。

## (2) アクチノイドの電解吸着分離

カラム電極電解法に用いるグラッシーカーボン繊維の前処理として電解酸化を施したところ、アクチノイドイオンに対して吸着能をもたせることができた。

図4は+1.8Vで陽極処理したカラム電極にウラニルイオンを送液し、流出液中のウラニルイオン濃度の変化を調べたものである。電解前処理時間の増加と共に流出液中のウラニルイオン濃度が低下する、すなわち電極表面にウラニルイオンが吸着することが分かる。

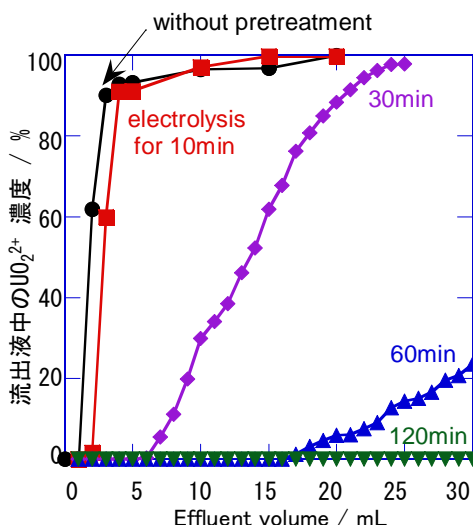


図4 グラッシーカーボンへのUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>吸着の電解処理効果

溶液: 10<sup>-4</sup> M UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> + 0.1 M NaClO<sub>4</sub> (pH4.0)  
電解電位: +1.8V vs SSE

表1は+1.8Vで電解酸化処理したグラッシーカーボンを用いたカラム電極に、各種酸濃度の試料溶液を流し、その流出液中のアクチノイドイオンの濃度変化を調べた結果である。3価イオンはpH 1.0以上、6価イオンはpH3.0以上の溶液からほぼ全てグラッシーカーボン繊維に吸着され、溶液中から除去できる。

表1 アクチノイドの回収率

	Removal of actinide ions / %		
	An <sup>3+</sup>	AnO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	AnO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
pH 0	<1.0	<0.1	<0.5
pH 1.0	>99.9	<0.1	<0.5
pH 3.0	>99.9	70	>99.9
pH 4.0	>99.9	74	>99.9

これらの結果に基づき、Np(V)をNp(III)に電解還元しながらカラム電極を通したところ完全に吸着除去する事ができた。同法によりこれまで吸着分離が困難であった Np(V)の吸着除去が簡単かつ完全に行えることが分かった。

同法は、非常に簡便、高効率であり、試薬の添加を必要としない利点を有する。このような電解-吸着に基づく分離法は、高原子価 Am イオンのような不安定なイオンを電解生成しながらその場で分離することが可能であることから新しい分離法としての展開が期待できる。

## 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)

[学会発表] (計3件)

YOSHIHIRO KITATSUJI, TAKAUMI KIMURA, SORIN KIHARA, Electrolytic Control of Oxidation State and Removal of Neptunium Ion based on Reduction and Adsorption on the Carbon Fiber Electrode 6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry 平成20年3月18日 ブラジル

北辻章浩, 木村貴海, 木原壯林 カーボン繊維電極によるアクチノイドの原子価調整と吸着分離 日本原子力学会 2008年秋の大会 2008年9月4日 高知県香美市 高知工科大学

北辻章浩, 木村貴海, 木原壯林 カラム電極によるAm(III)の電解酸化 第54回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会 2008年11月22日 熊本県熊本市 熊本大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

北辻 章浩 (KITATSUJI YOSHIHIRO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構  
原子力基礎工学研究部門 研究副主幹  
研究者番号：30354898