

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19760611

研究課題名 (和文) 水和物溶融体を媒体とするウランの電解還元法による回収

研究課題名 (英文) Recovery of uranium based on electrochemical reduction in hydrate melt

研究代表者

上原 章寛 (UEHARA AKIHIRO)

研究者番号：30402952

研究成果の概要：

無機物でかつ常温で液体である「水和物溶融体」を用い、次のことを明らかにした。(1) ウランイオンはU(VI) からU(V)に電気化学的に還元されその後不均化反応によってU(VI)及びU(IV)を生成する。このとき、U(IV)は UO_2 として電析する。(2) 水和物溶融体中に溶存するウランイオンの錯体環境についてX線吸収微細構造 (XAFS) を用いて調べた結果、希薄な溶液中で観察されているウランイオンの錯体環境と全く異なることを明にした。以上の知見は、濃厚電解質である水和物溶融体に溶存するイオンの錯体環境の理解に寄与するのみならず、より安全な媒体を用いた使用済燃料の再処理技術にも寄与するものと考えられる。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|------|-----------|---------|-----------|
| 19年度 | 2,100,000 | 0 | 2,100,000 |
| 20年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 2,700,000 | 180,000 | 2,880,000 |

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：電解還元、ウラン、水和物溶融体

1. 研究開始当初の背景

使用済燃料の再処理技術として現在 PUREX による湿式再処理法が適用されているほか、高温溶融塩に代表される乾式再処理法が検討されている。また、基礎研究のみにとどまっているが、有機溶媒を用いた研究、近年では常温溶融塩 (イオン液体) を用いた再処理が検討されている。いずれの溶媒についても溶媒の化学的特性を活かしたウランの回収を目指したものである。同時にそれぞれの媒

体の性質上、再処理技術に問題があるのも実情である。例えば、水溶液を用いる湿式再処理法 (a) では、常温で取扱いできるため操作性安全性に優れている半面、反応経路が長いあるいは廃液量が多いなどの問題点を有する。乾式再処理法 (b) では、溶媒を繰り返し用いることが出来るが、媒体が高温で取扱いが困難で危険性を有する。また、イオン液体 (c) および有機溶媒 (d) は、有機物質であるため、地球環境へ及ぼす負荷が大きい、

放射線による分解は避けられないなどの問題を有する。一方、応募者は、これまで、水と有機溶媒を用いたイオンの分離、および溶解塩中のイオンの電気化学的挙動について研究してきた。この研究の過程で、水溶液、溶解塩でもないあるいはどちらの物性を有すると考えられる、たとえば、塩化カルシウム六水和物に代表されるような水和物溶解体に注目した。水和物溶解体 (e) は、室温で液体 (融点 30°C) として存在するため、常温で高温溶解塩再処理を適用可能とする。このことは、廃棄物量の低減および操作性、安全性の向上につながる。また、無機物質であるため、放射線による分解や地球環境への負荷などの問題を回避できるのみならず、伝導度が高いため金属イオンの溶解度も高いので再処理装置の小型化が期待される液体であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、今までの再処理に用いられてきた媒体の代わりに新しく水和物溶解体を用いてウランの電解還元による回収を目指す。まず、水和物溶解体中のウランの化学状態について電気化学的手法及び分光的手法を用いて研究する。水和物溶解体を用いた研究報告例は、溶媒物性に関する研究、溶存金属イオンの化学状態に関する研究、溶存イオンの電気化学的研究など、いくつかあるが、水和物溶解体を用いてウランの分離について電気化学的に検討された報告例はない。

3. 研究の方法

3.1. 分光測定による水和物溶解体中のウランイオンの化学状態の調査

ウランイオンとして U^{4+} および UO_2^{2+} を用いて、水和物溶解体中における吸収スペクトルあるいはラマンスペクトルを測定する。得られた結果と報告されている水溶液や溶解塩中のウランの化学状態を比較し、錯体構造および溶媒和に関する情報を取得する。また、水を添加することによって水和数を変化させ、水和状態の変化の様子を調査する。さらに、塩のアニオンあるいはカチオンが異なる水和物溶解体を用いて、ウランイオンとアニオン、カチオンとの相互作用の大きさを評価する。

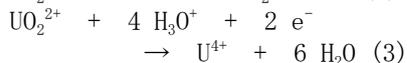
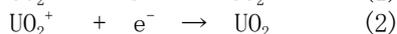
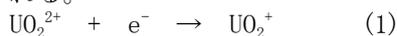
3.2. 電気化学的手法を用いたウランイオンの酸化還元反応の調査

水和物溶解体中のウランの酸化還元反応について電気化学装置を用いて調査する。用いる電気化学測定法は、サイクリックボルタンメトリー、ディファレンシャルパルスボルタンメトリー、回転電極を用いるリニアスイープボルタンメトリーである。観察された電

位及び電流ピークをもとに、標準酸化還元電位を見積もり、拡散係数、速度定数など速度論的な情報も同時に取得する。必要に応じて、定電位電解を行い、酸化還元反応によって得られた化学種を同定する。なお、化学種を同定する手法として、紫外可視吸光分光法、ラマン分光法、X線回折法を用いる。電気化学測定においても、分光測定のとおり同様に、水和数の変化あるいは水和物溶解体の種類による酸化還元電位の変化を評価し、ウランイオンとその周囲に存在する水分子あるいはアニオン、カチオンとの錯生成の大きさを予測する。

4. 研究成果

$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 中での UO_2^{2+} の酸化還元反応について調査した。0 V (vs. SSE) 付近に UO_2^{2+} の還元反応に起因する2段の還元ピークが観察された。1段目のピーク ($I_{c,1}$) は2段目のピーク ($I_{c,2}$) に約 50 mV 正電位に観察されていたため、回転電極を用いて反応を調査した。その結果、 $I_{c,1}$ の限界電流値は UO_2^{2+} の濃度および回転数の平方根にそれぞれ比例したため、この反応は UO_2^{2+} の拡散律速で可逆な1電子反応であった。従って $I_{c,1}$ は、-0.040 V に半波電位を持つ UO_2^{2+}/UO_2^+ の反応に起因することが分かった (式 1)。一方、 $I_{c,2}$ は明確な限界電流が観察されず解析できなかった。この電位で生じる反応を確定するために、定電位差電解を行なった。電解によって生じた沈殿物をろ過した後、X線回折分析を行なった結果、沈殿物は UO_2 であることが分かった (式 2)。上述の反応は、水溶液 (例えば 1M $HClO_4$) 中で生じる反応 (式 3) と異なる。その理由は、 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 中の H_2O が Ca^{2+} に水和し、プロトン解離しないためであると考えられる。



これらの溶液による反応の違いは UO_2^{2+} の配位環境の違いが原因であると思われる。XAFS 測定の結果、1M $HClO_4$ 中で予測される錯体は H_2O が 5 配位した $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ であるが、 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 中では H_2O と Cl^- がそれぞれ 2 配位した $[UO_2(Cl)_2(H_2O)_2]$ であることがわかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- (1) 上原章寛, 溶解塩系におけるアクチノイドの化学, ぶんせき, 話題, 4 (2008) 183.
- (2) 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. 査読あり

(3) A. Uehara, O. Shirai, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, Spectroelectrochemistry and electrochemistry of Europium Ion in Alkali Chloride Melts, *Zeitschrift für Naturforschung*, 62a, 191-196 (2007) 査読あり

(4) 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. 査読あり

〔学会発表〕(計6件)

(1) 上原章寛、京都大学原子炉実験所におけるアクチノイド化合物化学研究(1)濃厚熔融体中でのアクチノイドイオンの化学状態；価数不安定性をもつアクチノイド化合物に特有の新奇量子状態に関する研究会(2008/9/26, 東北大学金属材料研究所)

(2) 上原章寛、京大炉のアクティビティ紹介(濃厚熔融体中でのアクチノイドイオンの分光電気化学研究)；東北大 大洗研究会(アクチノイド分野)合同 J-ACTINET2008(2008/10/2 東北大学東京分室)

(3) 上原章寛、藤井俊行、永井崇之、岡本芳浩、白井理、松浦治明、山名元、塩化カルシウム水和物熔融体中でのウランイオンの電極反応、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, 23日、熊本大学

(4) 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 by Absorption Spectrophotometry, Plutonium Futures- "The Science" 2008 Dijon, France 7 - 11 July, 2008

(5) A. Uehara, Y. Okamoto, T. Fujii, H. Matsuura, N. Sato and H. Yamana, XAFS Studies of Uranium Ions in Calcium Chloride Hydrate Melts, Actinide-XAS -2008 Saint-Aubin, France 15-17 July, 2008 E

(6) A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, T. J. Kim, O. Shirai, H. Yamana, Spectroelectrochemical Study of Np in the Molten NaCl-CsCl Eutectic. EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids Copenhagen Aug. 24 - 30, 2008

6. 研究組織

研究代表者 上原 章寛 (UEHARA AKIHIRO)
京都大学・原子炉実験所・助教
研究者番号 30402952