

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22360403

研究課題名(和文) 乾式再処理・熔融塩系におけるアクチノイドイオンの活量係数決定メカニズムの解明

研究課題名(英文) Activity coefficient of actinide ions in molten salts for pyroprocess

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円、(間接経費) 4,170,000円

研究成果の概要(和文)：高温塩化物熔融塩におけるランタニドイオン及びアクチニドイオンの溶存状態について電気化学的手法及び分光学的手法を用いて調査した。ランタニドイオンの熔融塩中における安定性は、熔融塩を構成するカチオン(アルカリ金属イオン)との静電的な相互作用の関数で記述できることを明らかにした。熔融塩の種類に依存したランタニドイオンの熱力学的安定性の予測あるいはランタニドイオン相互の効率的な分離に役立つと期待される。

研究成果の概要(英文)：Thermodynamic stability and coordination structure of lanthanides (Ln) and actinides (An) complexes in various molten chloride mixtures were investigated by using electrochemical transient techniques and absorption spectrophotometry, respectively. It was found that the strength of Coulombic interaction between solvent cations and the Ln and An complexes is the basic factor to control the solvation effect of molten salt media on the thermodynamic stability of the complexes. It is useful information on the estimation on the thermodynamic stability of Ln depending on the composition of molten chlorides and mutual separation of Ln and An.

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：乾式再処理 活量係数 アクチニド ランタニド 熔融塩 錯体構造 電気化学 分光化学

1. 研究開始当初の背景

核燃料サイクルの高度化研究開発は、低炭素社会構築に向けての原子力長期利用の鍵を担うが、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程度のアルカリ塩化物溶融塩を溶媒として、電気化学的手法、還元剤を用いた手法、沈殿法などを利用して、アクチノイド元素の分離回収が行われる。次世代再処理には、主なアクチノイド元素 (U、Pu) に加えてマイナーアクチノイド (MA) の制御された分離が期待される。アクチノイド元素の分離回収特性 (分離回収効率や化学的な制御性) はそれらイオンの溶融塩中での活量係数の変化に強く依存する。このため、溶融塩の組成を変えることで、アクチノイドイオンの活量を、原子価状態に応じて選択的に制御することも可能で、乾式系では、湿式系で実現できないような分離を実現することが可能と期待される。

アクチノイドイオンの溶融塩中での活量係数は、アクチノイドイオンと溶融塩の相互作用、すなわち、アクチノイド陽イオンと塩化物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強く依存する。このため、アクチノイド元素の分離回収を制御するには、溶媒塩の組成、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、溶融塩中でのアクチノイドイオンの溶存状態 (錯体の構造、配位子の結合力、原子間距離、錯体の対称性、錯体のひずみ等) を解明しておくことが重要である。一方、アクチノイドイオンの活量係数の変化 (すなわち Gibbs エネルギー状態の変化) は、「イオンの第一次配位圏の状態」だけではなく、「第二次配位圏の状況」や「溶媒中での遠距離効果」を合わせた総合的な効果として現れるので、活量変化のメカニズムとして、「イオンの第一次配位圏の状態」の分析だけでは十分ではないと言える。

申請者らは今まで、溶融塩中での紫外可視近赤外分光法と電気化学的手法を組み合わせた「高温溶融塩電気化学分光法」を開発し、希土類、U、Pu、Np の溶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、核分裂生成物やウランの様々な原子価状態について、溶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、平成 18 年度から 21 年度に実施した科研費基盤 B 研究「溶融塩中での Pu 及び Np の溶存状態分析の研究」では、分光法と電気化学の組み合わせにより、溶融アルカリ塩化物中での Pu 及び Np の種々の原子価状態の溶存状態を調べてきた。これによって、溶媒塩や系の酸化還元電位の状況に応じた Pu 及び Np の錯イオンの状

況 (第一次配位圏) の変化について概ね理解することが出来た。しかしながら、主に電気化学測定によって実測した溶融塩組成などによるアクチノイドイオンの活量係数の変化を、第一次配位圏の変化の定性的な情報だけによって説明する事は出来ない。

2. 研究の目的

溶融塩中でのアクチノイドイオンの活量係数決定のメカニズムを明確にするには、吸光分光による第一次配位圏の定性情報だけでなく、第一次配位圏に関わる、より定量的な情報 (原子間距離や錯イオンの構造)、第二次配位圏の状況に関する情報、バルク溶媒塩との遠距離相互作用の影響の状況を、全てならぬかの実験的手法あるいは計算手法によって補強してゆくことが不可欠であるという判断に至っている。

このような背景において、本研究では、従来の研究を発展させ、溶融塩中でのアクチノイドイオンの活量係数決定メカニズムを解明することを目的として、アクチノイドイオン及び希土類イオンに対して、以下の実験と計算による分析的評価を進める。

- (1) 溶融塩中での溶質イオンに対するラマン分光測定による、第一次配位圏の結合状態分析
- (2) 溶融塩中での電気化学測定による、溶質イオンの活量係数変化の実測
- (3) 溶融塩中での溶質イオンに対する吸光分光分析
- (4) 分子軌道法第一原理計算 (Gaussian09) を用いた、第一次配位圏及び第二次配位圏の構造及びエネルギー状態の評価
- (5) 分子動力学計算による、第二次配位圏構造の推定とバルクとの遠距離相互作用の推定
- (6) 上記を補足する目的で、溶融塩中での溶質イオンに対する XAFS 測定による第一次配位圏の構造分析実験の試行
これによって、「イオンの第一次配位圏の錯イオンの状態 (原子間距離や配位数、エネルギー状態)」、「第二次配位圏の状態 (クラスターの構造とエネルギー状態)」、及び「溶媒中での遠距離効果 (クーロン相互作用)」の全てについて、実測の結果と計算評価を総合的に組み合わせ、活量係数決定のメカニズムを解明することを本研究の目的とする。

3. 研究の方法

種々の組成の溶融塩化物 (LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, CaCl₂ 等の混合物) 中で、U の各原子価状態 (UO₂²⁺, UO₂⁺, U⁴⁺, U³⁺ 等) 及び、を電気化学的手法 (電解) あるいはガス供給 (塩素、酸素) によって制御した上で、試料として作成する。土類元素の代

表としての Nd, Eu, La (Nd^{3+} , La^{3+} , Eu^{3+} , Eu^{2+} 等)についても同様に試料を作成する。

(1) ラマン分光測定

ラマン分光測定には、この試料をラマン測定専用のセルに密閉し、京大炉原子炉棟ホットラボに設置されているラマン分光測定装置に小型の加熱ステージあるいは小型電気炉を設置した上で測定を行う。試料は、U, Pu、希土類とする。溶融状態や冷却状態での測定を行う。

(2) 紫外可視近赤外吸光分光

吸光分光については、グローブボックスに設置された吸光分光装置を用いて、試料環境を調整しながら In-Situ で測定を行う。状況に応じて、電気化学装置と同時に測定を実施する。試料は、U, Pu、希土類とする。

(3) 電気化学測定

電気化学測定では、グローブボックス内で、サイクリックボルタンメトリ(CV)、ディファレンシャルボルタンメトリ(DPV)、クロノポテンシオメトリ(CP)を、グローブボックス内で実施する。試料は、U, Pu、希土類とする。

(4) XAFS 測定

XAFS 測定は、密閉試料を KEK-PF(高エネルギー加速器研究機構・構造化学研究所)に輸送し行うことになるが、XAFS の測定ポートに小型の電気炉を設置し透過法によるアクチノイドの XAFS の測定を行うには、安全上の理由や装置特有の問題があるため、当面、希土類を用いた測定を試行する。装置の改良などによって安全上の問題を解決出来る場合には、U を用いた測定を検討する。

4. 研究成果

(1) アルカリ塩化物溶融塩中の Nd の熱力学的安定性評価

電気化学測定法(サイクリックボルタンメトリ、ディファレンシャルパルスボルタンメトリ)を用いて決定した Nd^{3+} の生成ギブスエネルギーは、溶融塩のカチオンの分極率と極めてよい相関性を有し、LiCl のモル分率が高いほど、 Nd^{3+} 錯体が不安定化することが分かった。また、吸光分光測定によって、 Nd^{3+} 錯体(正8面体, NdCl_6^{3-})の対称性が LiCl のモル分率が高いほど低くなる結果を得た。紫外可視吸光分光によって得られた Nd^{3+} 錯体の局所構造は、電気化学測定によって得られた Nd^{3+} の熱力学的安定性と極めて相関性があることを明らかにした。

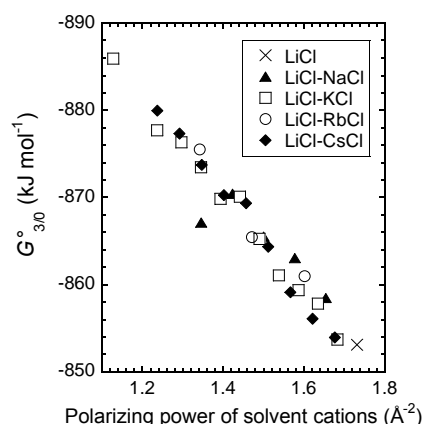


図 1. Nd 錯体の生成自由エネルギーと溶媒塩分極率の関係

(2) XAFS によるアルカリ塩化物溶融塩中の Nd 錯体の構造

種々の溶媒塩中の Nd の第一配位圏の局所的な塩化物イオン配位情報を得るため、広域 X 線吸収微細構造法(EXAFS)を用いた系統的な構造評価を行った。溶媒塩としては、LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl を基本要素とし、これらを混ぜ合わせた混合塩や共晶組成の塩を溶媒塩として用いた。EXAFS スペクトルは SPring-8 の BL11XU ビームラインにて取得した。ビームライン上に設置した電気炉内にて 923 K に加熱し、溶融状態での Nd の K 吸収端 43.571 keV 付近の EXAFS スペクトルを、透過法のクイックスキャンにて取得した。 NdCl_3 が 1 mol% の濃度で含まれる LiCl 浴のうち、10mol%分が KCl, CsCl, CaCl_2 , BaCl_2 に置き換わった場合の混合塩について EXAFS 振動を得た。Nd-Cl 間の距離は LiCl 単独浴の場合を基準にすると、K, Ca ではあまり変わらず、Cs では短縮し、Ba では伸びている。EXAFS によって得られる情報は Nd の第一配位圏に限定されるが、Nd が非常に希薄に含まれる場合においてさえ、第二配位圏に存在しえる溶媒カチオンによってその配位構造に影響を及ぼしていることが分かった。

(3) 各種ランタニドイオンの溶融塩中における安定性評価

LiCl-KCl 混合溶融塩中において、Ln(ランタン La, セリウム Ce, プラセオジム Pr, エルビウム Er, テルビウム Tb)の塩化物錯体の安定性について調査した。溶媒塩の分極率が小さいとき、 LnCl_3 は 6 配位錯体を形成するため、Ln 錯体の安定性は Ln イオンの半径に対して直線関係を示すことが分かった。一方、分極率が大きいとき、イオン半径の大きい La 及び Ce 錯体は 6 配位以上の錯体を形成するため、Ln のイオン半径に対して直線関係を示さず La 及び Ce は他の Ln に比べてより安定化されることが分かった。本年度より新たにラマン分光法を測定系に導入し、紫外可視吸光分光法や電気化学測定法によって得られた結果とともに

錯体の配位環境について調査した。各種 Ln イオンを含む塩化物溶融塩中においてラマンスペクトルを測定したところ、Ln に配位する6つのCl との伸縮振動に起因するラマンシフトを観察した。この振動は Ln 錯体の対称性を評価するための指標になり、イオン半径の大きい La 及び Ce の錯体は、イオン半径の小さい Ln に比べてより対称性が低い(錯体のひずみ大きい)ことを示した。

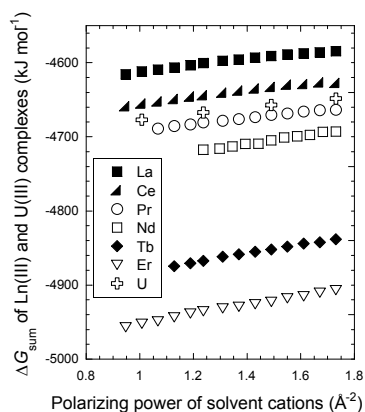


図2. 各種 Ln 及び U 錯体の生成自由エネルギーと溶媒塩分極率の関係

(4) 塩化物溶融塩中のアクチノイドイオンの溶存状態研究

ウランイオン UO_2^{2+} (VI) の配位環境に及ぼす溶媒塩イオンの影響についてラマン分光法を用いて調査した。 UO_2^{2+} を含む溶融 LiCl-KCl 共晶塩においてラマンスペクトルを測定したところ、 $O=U=O$ 伸縮振動、U-Cl 伸縮振動及び $O-U-Cl$ 変角振動に起因するピークが観察された。特に、 $O=U=O$ 伸縮振動と U-Cl 伸縮振動は、アルカリ金属イオンの分極率に依存してシフトすることが分かった。一方、溶融塩中におけるランタニドイオンの安定性がアルカリ金属イオンの分極性とよい相関性を示し分極率が大きいほど錯体が不安定化することを明らかにしている。本研究の結果はアクチノイドイオンの錯体の安定性はランタニドイオンのそれと同様の挙動であることを示した。

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 19件)

T. Fujii, T. Uda, Y. Iwadate, T. Nagai, A. Uehara, H. Yamana, Raman spectroscopic study of uranyl complex in alkali chloride melts, J. Nucl. Mater., 440, 1-3 (2013) 575-579, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.04.010. 査読有

T. Nagai, A. Uehara, T. Fujii, H. Yamana, Reduction behavior of UO_2^{2+} in molten LiCl-RbCl and LiCl-KCl eutectics by using tungsten, J. Nucl. Mater., 439, 1-3 (2013) 1-6, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.03.078. 査読有

A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, O. Shirai, H. Yamana, Spectrophotometric and electrochemical study of neptunium ions in molten NaCl-CsCl eutectic, J. Nucl. Mater., 437, 1-3 (2013) 166-170, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.02.003. 査読有

T. Nagai, N. Sato, S. Kitawaki, A. Uehara, T. Fujii, H. Yamana, M. Myochin, Synthesis and investigation of uranyl molybdate UO_2MoO_4 , J. Nucl. Mater. 433, 1-3(2013) 397-403, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.10.010. 査読有

A. Uehara, O. Shirai, T. Fujii, T. Nagai, H. Yamana, Electrochemical deposition of uranium oxide in highly concentrated calcium chloride, J Appl Electrochem (2012) 42:455-461, DOI: 10.1007/s10800-012-0420-6. 査読有

K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, N. Sato, T. Fujii, H. Yamana, Thermodynamic properties of trivalent lanthanide and actinide ions in molten mixtures of LiCl and KCl, Journal of Nuclear Materials 424 (2012) 17-22. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.01.009. 査読有

T. Nagai A. Uehara, M. Fukushima, M. Myochin, T. Fujii, N. Sato, and H. Yamana Absorption spectra and cyclic voltammograms of uranium species in molten lithium molybdate-sodium molybdate eutectic at 550 °C, Proc. Radiochim. Acta, 1, (2011) 151-155. DOI: 10.1524/rcpr.2011.0028. 査読有

K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, Electrochemical and spectrophotometric study on trivalent neodymium ion in molten binary mixtures of LiCl and alkali earth chlorides, J. Nucl. Mater. 414 (2011) 265-269. DOI:

10.1016/j.jnucmat.2011.04.002. 査読有

A. Uehara, T. Fujii, H. Matsuura, N. Sato, T. Nagai, K. Minato, H. Yamana and Y. Okamoto, EXAFS analysis of uranium(IV) and thorium(IV) complexes in concentrated CaCl₂ solutions, Proc. Radiochim. Acta, 1, (2011) 161 - 165. DOI: 10.1524/rcpr.2011.0030. 査読有

T. Nagai, A. Uehara, T. Fujii, N. Sato, and H. Yamana, Electrochemical behavior and electronic absorption spectra of uranium trivalent ions in molten LiCl-CsCl mixtures, J. Nucl. Mater. 414 (2011) 226-231. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.03.048. 査読有

A. Uehara, K. Fukasawa, T. Nagai, T. Fujii, and H. Yamana, Separation of Nd metal by using disproportionation reaction of Nd(II) in molten chlorides, J. Nucl. Mater. 414 (2011) 336-339. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.05.004. 査読有

T.-J. Kim, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, Quantitative analysis of Eu²⁺ and Eu³⁺ in LiCl-KCl eutectic melt by spectrophotometry and electrochemistry, J. Nucl. Mater., 409(3) (2011) 188-193. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2010.12.004. 査読有

K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, Electrochemical and spectrophotometric study on neodymium ions in molten alkali chloride mixtures J. Alloys and Compds. 509(2011)5112-5118. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.01.192. 査読有

T. Fujii, G. Okude, A. Uehara, S. Sekimoto, H. Hayashi, M. Akabori, K. Minato, H. Yamana, Coordination characteristics of trivalent lanthanides and actinides in molten hydrate salts of Ca(NO₃)₂ and CaCl₂, J. Radioanal. Nucl. Chem. 288 (2011) 181-187. DOI: 10.1007/s10967-010-0907-8. 査読有

K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii and H. Yamana, Electrochemical

Study of Neodymium Ions in Molten Chlorides, Green Energy and Technology, ISSN 1865-3529, Zero-Carbon Energy Kyoto 2009, Springer Japan, DOI 10.1007/978-4-431-99779-5, 2010. 査読有

H. Yamana, A. Uehara, T. Nagai, K. Fukasawa, and T. Fujii, Am/Cm Separation in Molten Chloride Melt Utilizing the Divalency of Am, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 9 (2010) 012069. doi:10.1088/1757-899X/9/1/012069. 査読有

T. Fujii, G. Okude, A. Uehara, and H. Yamana, Study on Coordination Characteristics of Neptunium and Uranium Ions in Calcium Nitrate Hydrate Melt by Raman Spectrometry and UV/Vis/NIR Spectrometry, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 9 (2010) 012061 (1-7). doi:10.1088/1757-899X/9/1/012061. 査読有

T. Nagai, A. Uehara, T. Fujii, N. Sato and H. Yamana, Electronic absorption spectra of U³⁺ and U⁴⁺ in molten LiCl-RbCl eutectic, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 9 (2010) 012050 (1-8). doi:10.1088/1757-899X/9/1/012050. 査読有

A. Uehara, T. Fujii, T. Nagai, O. Shirai, N. Sato and H. Yamana, Electrochemical characteristics of uranium ions in calcium chloride hydrate melts, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 9 (2010) 012080. doi:10.1088/1757-899X/9/1/012080. 査読有

[学会発表](計 11 件)

深澤一仁, 上原章寛, 藤井俊行, 山名元, 永井崇之, 熔融塩化物中でのランタニドイオンの化学特性, 日本原子力学会 2011年春の年会, D50.3月30日, 福井大学

上原章寛, 藤井俊行, 山名元, 深澤一仁, (JAEA) 永井崇之, 熔融塩中の Nd(II)の不均化反応を利用した Nd の分離, 日本原子力学会 2011年春の年会, D51.3月30日, 福井大学

深澤一仁, 上原章寛, 藤井俊行, 山名元, (JAEA) 永井崇之, 溶融塩化物中における U(III)イオンの電気化学的および分光学的研究, 日本原子力学会 2011年秋の大会, C50.3月30日、福井大学

上原章寛, 藤井俊行, 永井崇之, 深澤一仁, 山名元, アルカリ塩化物溶融塩中でのウランイオンの溶解度測定, 日本原子力学会 2010年春の年会, p. 436.3月26日、茨城大学

永井崇之, 平野弘康, 上原章寛, 藤井俊行, 山名元, 深澤一仁, 塩化物溶融塩中でのアクチニドオキソイオンの還元反応に関する基礎研究;(1)溶融塩中ウラニルイオンのウランイオンへの還元方法の検討, 日本原子力学会 2010年秋の大会, A44.9月15日北海道大学

深澤一仁, 上原章寛, 藤井俊行, 山名元, 永井崇之, 溶融塩化物中でのネオジウムイオンの化学特性に関する実験的および計算化学的研究, 日本原子力学会 2010年秋の大会 2010年, A45. 9月15日, 北海道大学

A. Uehara, K. Fukasawa, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, Separation by Using NdCl_2 Reduced from NdCl_3 in Molten Chlorides, Nuclear Materials 2010, Karlsruhe Germany. 2010/10/4.

K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, Electrochemical and Spectrophotometrical Study of Neodymium Trivalent Ion in Molten Binary Mixtures of LiCl and Alkali Earth Chlorides, Nuclear Materials, 2010, Karlsruhe Germany. 2010/10/4.

A. Uehara, O. Shirai, T. Fujii, T. Nagai, N. Sato, H. Yamana Formation of Uranium Fluoride Complex by Addition of Fluoride Ion to Molten NaCl-CsCl Eutectic, MS 9, 2011 Norway Trondheim. 2011/06/11.

T. Fujii, A. Uehara, K. Fukasawa, T. Uda, T. Nagai, N. Sato, and H. Yamana, Thermodynamic Properties of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Alkali Chloride and Alkaline Earth Chloride

Mixtures, International symposium on molten salts and ionic liquids 2011, Mexico, Cancun. 2011/11/27.

H. Yamana, K. Fukasawa, T. Fujii, T. Nagai, and A. Uehara, On the Utilization of the Divalency of Actinides and Lanthanides for their Effective Separation, Global 2011, Japan, Makuhari. 2011/12/11.

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