

広域連携ホットラボ利用によるアクチノイド研究

(受託者)独立行政法人日本原子力研究開発機構

(研究代表者)湊和生 原子力基礎工学研究部門

(再委託先)国立大学法人東北大学、国立大学法人京都大学、
国立大学法人新潟大学、国立大学法人東京大学

(研究開発期間)平成20年度～22年度

1. 研究開発の背景とねらい

ウランとトリウムのみならず、超ウラン元素のネプツニウム、プルトニウム、アメリシウム、キュリウムなどのアクチノイドを対象とした基礎・基盤研究は、核燃料、再処理、地層処分などの原子力技術の根幹を支えるものであり、原子力技術の開発や持続的発展のために不可欠である。また、アクチノイド研究には、特別な研究施設・設備が必要であり、その研究開発活動のためのインフラの整備が着実に推進されている必要がある。

本事業では、アクチノイドを広範に取り扱うことができる基礎・基盤研究のための複数のホットラボ施設の広域連携のもとに、知的連携を図るため、研究活動の相互乗り入れや実験試料の相互移動など、研究ネットワークの整備にも留意しながら、核燃料、再処理、地層処分に係る基礎・基盤的な研究として、アクチノイドの(1)固体物性に関する研究、(2)溶液化学に関する研究、及び(3)固液界面に関する研究を実施した。広域連携ホットラボ施設の特長を生かし、超ウラン元素を用いた実験を行うとともに、最先端のナノ解析手法の一つである核磁気共鳴(NMR)測定や先端的な分光学的実験手法である放射光XAFS(X線吸収微細構造)測定を適用するなどして、アクチノイド化合物の物性・電子構造、電解質溶液中のアクチノイドイオンや錯体の化学挙動、及び地下環境の超ウラン元素化学の基礎的知見の蓄積を図り、革新的原子力技術の持続的な発展に貢献することを目標とした[1]。本事業の全体像を図1に示す。

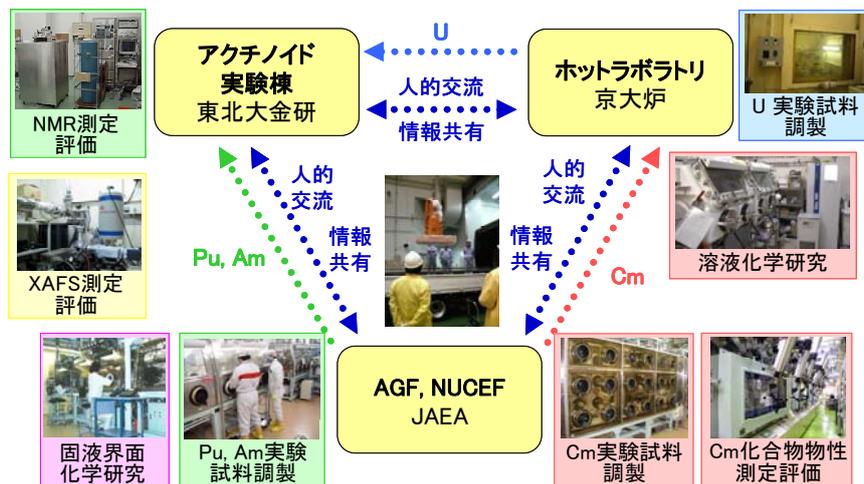


図1 ホットラボ施設の連携によるアクチノイド研究

2. 研究開発成果

(1) アクチノイドの固体物性に関する研究

アクチノイド化合物のNMR測定、キュリウム化合物の物性測定評価、及びアメリシウム化合物のXAFS測定を実施した。アクチノイド化合物の電子論的理解が進めば経験パラメータを用いない

物性予測の精度を高めることができ、核燃料、核燃料サイクル関連技術の効率的開発が可能となる。また、超ウラン元素化合物の物性は、新型燃料の設計や挙動評価の基礎データとなる。

NMR 測定は、通常、測定の容易さから低温で行われているが、核燃料として用いられるアクチノイド化合物では、例えば PuO_{2-x} のように、低温では高温と異なる相が出現してしまうものがある。それを回避するために、本研究では、世界でも類のない、アクチノイド化合物の高温 NMR 測定装置の開発に挑戦した。高温 NMR 装置を開発・整備するとともに、アクチノイド酸化物の不定比性を高温測定下で制御できる酸素分圧調整装置を整備した。不定比性を制御した $\text{Ce}^{17}\text{O}_{2-x}$ を用いて、高温 NMR 装置の性能を ^{17}O -NMR 測定により確認した。この装置を今後アクチノイド試料に適用するために試料閉じ込め機能を強化することで、アクチノイドの高温 NMR 実験を実現できる見通しとなった。

低温 NMR 測定では、酸素を ^{17}O で置換した試料 $(\text{Pu}, \text{Am})\text{O}_{2-x}$ の ^{17}O -NMR 測定により、プルトニウム酸化物への AmO_2 固溶の影響を明らかにした[2]ほか、Np 金属間化合物 NpPd_5Al_2 の Np 核と Al 核との相互作用を明らかにした。これらの超ウラン元素を含むアクチノイド化合物の NMR による研究は、世界をリードしている。

キュリウム (^{244}Cm) は、半減期が 18 年と短く放射性毒性が高いことから、マクロオーダーの試料取扱い施設は世界的にも限定されているとともに、純粋なキュリウムを用いての物性データの取得は困難であった。本研究では、キュリウム-プルトニウム混合酸化物から、イオン交換法、シュウ酸塩沈殿法等により高純度な ^{244}Cm 試料を分離回収した。得られたキュリウム試料を原料として、不純物の娘核種であるプルトニウムをほとんど含まない高純度なキュリウム窒化物及びキュリウム酸化物を合成し (図 2 参照)、 CmN 及び Cm_2O_3 の格子定数、自己照射損傷による格子定数の経時変化、及び熱膨張率について、それぞれ世界初のデータの取得に成功した[3]。

アメリシウム化合物の XAFS 測定では、不定比組成の AmO_{2-x} 及び bcc 相 $\text{AmO}_{1.5+x}$ を調製し、 $\text{Am-L}_{3\alpha}$ 吸収端の放射光 XAFS 測定を行い、Am 周りの局所構造に関する基礎データを取得した。 AmO_{2-x} の XAFS スペクトルは定比組成の AmO_2 とほぼ同様であること、bcc 相 $\text{AmO}_{1.5+x}$ は AmO_2 に比べて Am^{4+} と Am^{3+} の違いによる化学シフトが見られること、また、bcc 相 $\text{AmO}_{1.5+x}$ の XANES スペクトルは、hexagonal 相の $\text{AmO}_{1.5}$ の場合とほぼ同じ形状であることなど、アメリシウムの電子状態を反映した挙動を世界に先駆けて明らかにした。

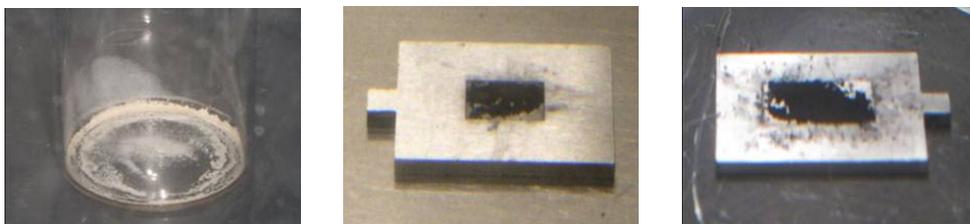


図 2 キュリウム試料の調製 (左から、Cm シュウ酸塩、Cm 窒化物、Cm 酸化物)

(2) アクチノイドの溶液化学に関する研究

電解質溶液中の Am、Cm イオンの化学挙動、電解質溶液中の Th イオンの化学挙動、電解質溶液中の U の化学挙動、及び電解質溶液中のアクチノイドイオンの分子動力学研究を実施した。革新的核燃料サイクル技術の実現のためには再処理技術の基礎である化学分離において、各種液体中におけるアクチノイド元素に関する化学的諸特性や挙動を解明することが重要である。これまで

に、希薄溶液中での化学挙動は精力的に研究されているが、革新的な分離技術の創成に繋がる可能性のある、濃厚電解質溶液中での挙動に関する研究は多くない。本研究では、未だ解明が進んでいない、それらの媒体中でアクチノイドの挙動データを取得した。

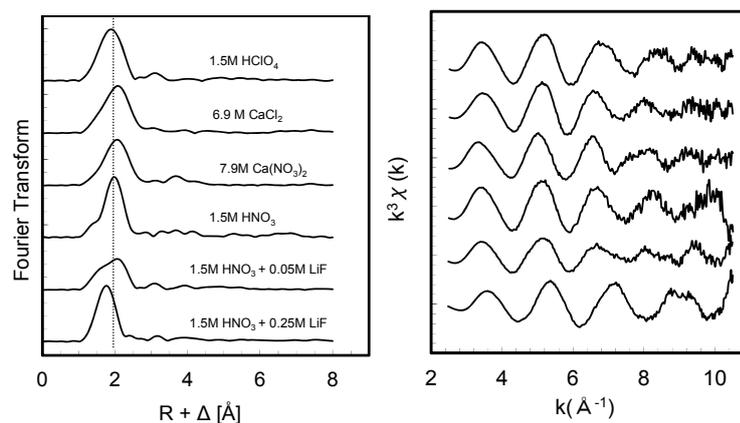
原子力機構から輸送・供給された高純度な ^{244}Cm 試料を用いて、水和物溶融体—PUREX 溶媒の二相系での分配実験を行い、アメリカシウムとキュリウムの分配比を決定した。得られた分配比から、抽出平衡を明らかにするとともに、4f 電子と 5f 電子の違いによる分配挙動の違いを明らかにした。本研究は、PUREX 法の水相の代替物として、水和物溶融体という濃厚電解質溶液を用いるものであり、PUREX 法では抽出されにくい 3 価のアメリカシウム、キュリウムを水和物溶融体を用いることにより効率的に抽出できることを定量的に明らかにしたユニークな成果である [4, 5]。

また、 Th^{4+} を含む様々な濃度の塩化カルシウム水和物を調製し、 Th-L_3 吸収端 (16.27 keV) の放射光 XAFS 測定を行い、 Th イオンの第一配位圏に位置する水分子と Cl^- の個数、及び Th イオンと水分子の酸素原子間距離あるいは Cl 原子間距離を評価した (図 3)。濃厚塩化カルシウム水溶液中では Th の配位座は H_2O から Cl に置換されるものの、配位数の総数には変化がないことが明らかにしたほか、 Th の配位環境に及ぼす過塩素酸イオン、塩化物イオン等のアニオンの影響を世界に先駆けて系統的に明らかにした [6]。

さらに、 UO_2^{2+} イオンを含有する濃厚電解質溶液を調製し、フーリエ変換型赤外分光光度測定により溶液試料中に含有される水分子の挙動を明らかにした。 ^{235}U を濃縮した UO_2^{2+} イオンを含む水和物溶融体試料を調製し、NMR 測定を行った。 ^{17}O -NMR 測定では、NMR スペクトルの観測に成功した。世界的に未だ実現していない溶液系の ^{235}U -NMR 測定にも挑んだ。共鳴ピークは観測できなかったが、今後の、溶液系での ^{235}U -NMR 測定において、磁場感受性を高める方向性の示唆を得た。

電解質溶液中のアクチノイドイオンの分子動力学研究では、 UO_2^{2+} イオンを含む水和物溶融体及び濃厚電解質溶液について、第一原理計算による相互作用ポテンシャルの最適化及び分子動力学計算を行い、水分子、塩化物イオンなどの配位構造を明らかにしたほか、アクチノイドイオンを含む濃厚溶液系では分極を考慮した計算が有効であることを明らかにした。基礎実験と計算科学を結びつける有力な手法を明らかにした。

図 3 様々な濃度の塩化カルシウム水和物の XAFS 測定結果 (左：動径構造関数 右：XAFS 関数)



(3) アクチノイドの固液界面に関する研究

処分リスク定量化のための地下環境 TRU 化学の研究を実施した。高速炉・プルトニウム利用を含む次世代核燃料サイクルにおいては、放射性廃棄物処分などの環境リスクへの対応についてもサイクル全体を見渡して最適化された設計が不可欠である。

超ウラン元素のネプツニウムの鉱物への収着挙動について、処分環境として想定される還元雰

囲気及び比較としての大気雰囲気において、マグネタイトへの収着・脱離実験を行い、 NpO_2^+ 収着挙動への pH、イオン強度、溶存有機物などの影響を明らかにした。Np の比較として U を用いた大気雰囲気での収着実験もを行い、 NpO_2^+ と同様に UO_2^{2+} の収着挙動への pH、溶存有機物の影響を確認した(図 4)。世界に先駆けて、Np の地下環境中における化学的振る舞いを系統的に明らかにした。

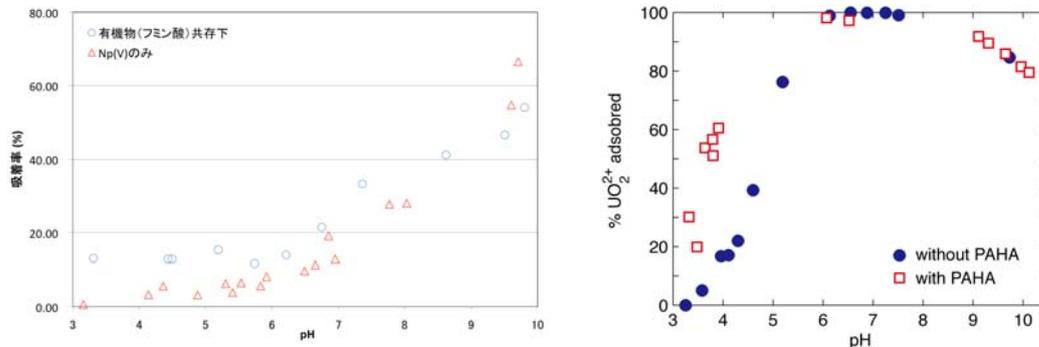


図 4 フミン酸共存/非共存下のマグネタイトに対する(左) NpO_2^+ 及び(右) UO_2^{2+} 収着の pH 依存性

3. 今後の展望

研究者の交流に基づく知的連携、及び当該ホットラボ施設の特長を生かした研究と他のホットラボ施設の有用な実験装置を用いた研究とを実験試料の相互移動などにより結びつける施設連携により、単独の施設では成し得ない、プルトニウム-アメリシウム混合酸化物やウラン含有水和物溶融体の NMR による研究、アメリシウム酸化物やトリウム含有水和物溶融体の放射光 XAFS による研究、濃厚電解質溶液中でのキュリウムの挙動研究などを展開することができた。また、これらを通して、若い研究者に視野を広げる機会を与え、人材の育成に貢献するとともに、世界的に優れた成果を挙げることができ、それぞれのホットラボ施設の利用活性化を達成した。

今後は、この仕組みの有用性、重要性を外部にも広く説明し、外部資金の獲得により継続・発展させることに努めるとともに、自己資金を持ち寄ることなどにより、この活動を絶やさないように努める。

4. 参考文献

- [1] K. Minato, et al., Basic actinide chemistry and physics research in close cooperation with hot laboratories: ACTILAB, Mater. Sci. Eng. 9, 012018 (2010).
- [2] Y. Tokunaga, et al., ^{17}O NMR study in $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_2$, J. Nucl. Mater. 396, 107-111 (2010).
- [3] K. Minato, et al., Basic actinide chemistry and physics research in the framework of a program ACTILAB, NuMat 2010, Karlsruhe, Germany, Oct. 4-7, 2010.
- [4] G. Okude, et al., Unique extraction behavior of americium and curium in a system of TBP and calcium nitrate hydrate melt, Mater. Sci. Eng. 9, 012067 (2010).
- [5] T. Fujii, et al., Coordination characteristics of trivalent lanthanides and actinides in molten hydrate salts of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and CaCl_2 , J. Radioanal. Nucl. Chem. 288, 181-187 (2011).
- [6] A. Uehara, et al., EXAFS analysis of uranium(IV) and thorium(IV) complexes in CaCl_2 hydrate melts, Proc. Radiochim. Acta 1, 161-165 (2011).