

原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ
研究炉・ホットラボ等活用研究プログラム 事後評価総合所見

研究開発課題名：広域連携ホットラボ利用によるアクチノイド研究													
研究代表者（研究機関名）：湊和生（独立行政法人日本原子力研究開発機構）													
再委託先研究責任者（研究機関名）：小無健司（国立大学法人東北大学）													
再委託先研究責任者（研究機関名）：藤井俊行（国立大学法人京都大学）													
再委託先研究責任者（研究機関名）：長崎晋也（国立大学法人東京大学）													
再委託先研究責任者（研究機関名）：大鳥範和（国立大学法人新潟大学）													
研究期間及び予算額：平成20年度～平成22年度（3年計画） 113 百万円													
項目	要 約												
1. 研究開発の概要	超ウラン元素を含むアクチノイドを取り扱えるホットラボ施設の広域連携のもとに、放射性廃棄物処分を含む革新的核燃料サイクル技術の創成に繋がるアクチノイドの固体物性、溶液化学及び固液界面に関する基礎・基盤研究を行う。取得データの蓄積を図り、革新的原子力技術の持続的な発展に貢献する。												
2. 総合評価	<table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td style="text-align: center; width: 50px;">A</td> <td>・アクチノイドの基礎基盤研究の広域連携体制を構築し、アメリカシウム酸化物のXAFSによる局所構造解析や、NMRによるアクチノイドの固体及び液体の研究、及び溶液化学や環境化学に関わるデータ取得など、優れた成果を挙げている。</td> </tr> <tr> <td></td> <td>S) 極めて優れた成果が挙げられている</td> </tr> <tr> <td></td> <td>A) 優れた成果が挙げられている</td> </tr> <tr> <td></td> <td>B) 一部を除き、相応の成果が挙げられている</td> </tr> <tr> <td></td> <td>C) 部分的な成果に留まっている</td> </tr> <tr> <td></td> <td>D) 成果がほとんど挙げられていない</td> </tr> </table>	A	・アクチノイドの基礎基盤研究の広域連携体制を構築し、アメリカシウム酸化物のXAFSによる局所構造解析や、NMRによるアクチノイドの固体及び液体の研究、及び溶液化学や環境化学に関わるデータ取得など、優れた成果を挙げている。		S) 極めて優れた成果が挙げられている		A) 優れた成果が挙げられている		B) 一部を除き、相応の成果が挙げられている		C) 部分的な成果に留まっている		D) 成果がほとんど挙げられていない
A	・アクチノイドの基礎基盤研究の広域連携体制を構築し、アメリカシウム酸化物のXAFSによる局所構造解析や、NMRによるアクチノイドの固体及び液体の研究、及び溶液化学や環境化学に関わるデータ取得など、優れた成果を挙げている。												
	S) 極めて優れた成果が挙げられている												
	A) 優れた成果が挙げられている												
	B) 一部を除き、相応の成果が挙げられている												
	C) 部分的な成果に留まっている												
	D) 成果がほとんど挙げられていない												
3. その他	・先般の東電福島第一原発の事故に対応する短期、中期、長期的な様々な問題、課題のうち、アクチノイドに関する事項も多く、関連する基礎基盤研究が不可欠とされるので、復旧への貢献を期待する。												

<p>1. 目的・目標</p>	<p>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。</p> <p>本研究では、アクチノイドを取り扱える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する。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。</p>
<p>2. 研究成果</p>	<p>【研究開発項目 1 固体物性に関する研究】</p> <p>[得られた成果]</p> <p>① 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 $\text{Ce}^{170}\text{O}_{2-x}$ を用いて、高温 NMR 装置の性能を ^{170}O-NMR 測定により確認した。これにより、高温での不定比酸化物の欠陥構造を NMR を用いて解析する世界的にユニークな手法を確立した。</p> <p>② 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。</p> <p>③ 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</p>

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、 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。

④ アメリシウム化合物については、不定比組成のアメリシウム酸化物として AmO_{2-x} 及び bcc 相 $\text{AmO}_{1.5+x}$ を調製し、 Am-L_3 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。

【研究開発項目 2 溶液化学に関する研究】

[得られた成果]

① アクチノイドの溶液化学に関しては、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はない。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。

② 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。

③ 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。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。

④ 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熔融体試料を調製し、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。

⑤ 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熔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。

【研究開発項目3 固液界面に関する研究】

[得られた成果]

① 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。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。

【論文、特許等】

[論文発表]

- 1) Y. Tokunaga, M. Osaka, S. Kambe, S. Miwa, H. Sakai, H. Chudo, Y. Homma, Y. Shiokawa, ^{17}O NMR study in $(Pu_{0.91}Am_{0.09})O_2$, J. Nucl. Mater. 396, 107-111 (2010).
- 2) G. Okude, T. Fujii, A. Uehara, S. Sekimoto, K. Minato, H. Yamana, Unique extraction behavior of americium and curium in a system of TBP and calcium nitrate hydrate melt, Mater. Sci. Eng., 9, 012067 (2010).
- 3) K. Minato, K. Konashi, T. Fujii, A. Uehara, S. Nagasaki, N. Ohtori, Y. Tokunaga, S. Kambe, Basic actinide chemistry and physics research in close cooperation with hot laboratories: ACTILAB, Mater. Sci. Eng., 9, 012018 (2010).
- 4) 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 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and CaCl_2 , J. Radioanal. Nucl. Chem., 288, 181-187 (2011).

- 5) A. Uehara, T. Fujii, H. Matsuura, N. Sato, T. Nagai, K. Minato, H. Yamana, Y. Okamoto, EXAFS Analysis of Uranium(IV) and Thorium(IV) Complexes in CaCl_2 Hydrate Melts, Radiochimica. Acta, accepted. DOI 10.1524/rcpr.2011.0030

[口頭発表:国際会議]

- 1) G. Okude, T. Fujii, A. Uehara, S. Sekimoto K. Minato H. Yamana, Unique extraction behavior of americium and curium in a system of TBP and calcium nitrate hydrate melt, ACTINIDES 2009, San Francisco, California, USA, July 12-17, 2009.
- 2) K. Minato, K. Konashi, T. Fujii, A. Uehara, S. Nagasaki, N. Ohtori, Y. Tokunaga, S. Kambe, Basic actinide chemistry and physics research in close cooperation with hot laboratories: ACTILAB, ACTINIDES 2009, San Francisco, California, USA, July 12-17, 2009.
- 3) A. Uehara, T. Fujii, H. Matsuura, N. Sato, T. Nagai, K. Minato, H. Yamana, Y. Okamoto, EXAFS analysis of uranium(IV) and thorium(IV) complexes in $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hydrate melt, APSORC 09, Napa, California, USA, Nov. 29 - Dec. 4, 2009.
- 4) K. Minato, K. Konashi, T. Fujii, A. Uehara, S. Nagasaki, N. Ohtori, M. Akabori, M. Takano, H. Hayashi, Y. Morita, Y. Tokunaga, S. Kambe, M. Osaka, Basic Actinide Chemistry and Physics Research in the Framework of a Program ACTILAB, NuMat 2010, Karlsruhe, Germany, Sept. 4-7, 2010.
- 5) K. Minato, The network for actinide research in Japan, NUPYRO 2011, Kyoto, Jan. 11-12, 2011.
- 6) K. Minato, The network for actinide research in Japan: J-ACTINET, ACTINET-I3 Plenary Meeting, Marcoule, France, Feb. 1-3, 2011.
(招待講演)

[口頭発表:国内会議]

- 1) 奥出元気、藤井俊行、上原章寛、関本 俊、山名 元、湊 和生、硝酸カルシウム水和物熔融体からの Am(III) の溶媒抽出特性、日本原子力学会 2009 年春の年会、東京、平成 21 年 3 月 25 日。
- 2) 奥出元気、藤井俊行、上原章寛、関本 俊、山名 元、湊 和生、硝酸カルシウム水和物熔融体からの Am(III) および Cm(III) の溶媒抽出特

性、第4回 先進原子力科学技術に関する連携重点研究討論会、東海村、平成21年8月24日。

- 3) 奥出元気、藤井俊行、上原章寛、関本 俊、山名 元、湊 和生、塩化カルシウム水和物溶融体からの Am(III) の溶媒抽出特性、日本原子力学会 2009 年秋の大会、仙台、平成 21 年 9 月 18 日。
- 4) 藤井俊行、上原章寛、山名 元、京都大学原子炉実験所における再処理化学研究 (電解質溶液中の Th イオンの化学挙動)、トリウム燃料研究会、大阪、平成 22 年 1 月 18 日。
- 5) 奥出元気、藤井俊行、上原章寛、関本 俊、林 博和、赤堀光雄、湊 和生、山名 元、TBP による水和物溶融体からの 3 価アクチニドの溶媒抽出特性、京都大学原子炉実験所第 44 回学術講演会、熊取、平成 22 年 1 月 29 日。
- 6) 湊 和生、小無健司、藤井俊行、長崎晋也、大鳥範和、広域連携ホットラボ利用によるアクチノイド研究、日本原子力学会 2010 年春の年会、水戸、平成 22 年 3 月 26 日。
- 7) 奥出元気、藤井俊行、上原章寛、関本 俊、山名 元、林 博和、赤堀光雄、湊 和生、TBP による水和物溶融体からの 3 価アクチニドの溶媒抽出特性、日本原子力学会 2010 年春の年会、水戸、平成 22 年 3 月 28 日。
- 8) 永田 優、大鳥範和、上原章寛、藤井俊行、湊 和生、分子動力学法による UO_2Cl_2 水溶液の構造、日本原子力学会 2010 年春の年会、水戸、平成 22 年 3 月 28 日。
- 9) 藤井 俊行、上原 章寛、山名 元、湊 和生、濃厚電解質溶液中におけるアクチノイドイオンの化学挙動、第 393 基礎科学セミナー第 6 回 JAEA アクチノイド科学ネットワーク研究会、東海、平成 22 年 6 月 11 日。
- 10) 藤井 俊行、トリウムの溶液化学、日本学術振興会原子炉材料第 122 委員会、東京、平成 22 年 7 月 1 日。
- 11) 永田 優、大鳥 範和、藤井 俊行、上原 章寛、山名 元、湊 和生、MD 法による LiCl 系水和物溶融体中の UO_2^{2+} イオンの局所構造、第 42 回溶融塩化学討論会、函館、平成 22 年 9 月 9 日。
- 12) 林 博和、萩谷 弘通、森田 泰治、赤堀 光雄、湊 和生、Cm-Pu 混合酸化物からの Cm の分離回収試験、日本原子力学会 2010 年秋の大会、札幌、平成 22 年 9 月 16 日。
- 13) 湊 和生、日本アクチノイドネットワーク (J-ACTINET) の活動について、第 5 回アクチノイドセミナー、仙台、平成 22 年 11 月 19 日。
- 14) 藤井 俊行、上原 章寛、山名 元、神戸 振作、酒井 宏典、湊 和生、本間 佳哉、小無 健司、NMR スペクトル法によるウランの錯生成に関する研究、大洗研究会 (アクチノイド分野)、大洗、平成 22 年 11 月 30 日。

	<p>15) 藤井 俊行、上原 章寛、福谷 哲、高宮 幸一、関本 俊、奥村 良、山名 元、ホットラボラトリにおけるアクチノイド利用研究活性化、原子力関係設備の在り方を考えるシンポジウム、東京、平成 22 年 12 月 6 日.</p> <p>16) 湊 和生、小無健司、山名 元、山中伸介、長崎晋也、藤井俊行、池田泰久、佐藤正知、有田裕二、出光一哉、小山正史、日本アクチノイドネットワーク (J-ACTINET) による人材育成、日本原子力学会第 7 回再処理・リサイクル部会セミナー、東京、平成 23 年 1 月 19 日.</p> <p>17) 湊 和生、広域連携ホットラボ利用によるアクチノイド研究、原子力システム研究開発事業及び原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ「平成 22 年度成果報告会」、東京、平成 23 年 2 月 4 日.</p>
--	---