

# TRU廃棄物からのアクチナイド分離回収法の開発

(公募型研究に関する共同研究報告書)

2002年5月

東北大学  
核燃料サイクル開発機構

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2002



2002年5月

## TRU 廃棄物からのアクチナイト分離回収法の開発

(公募型研究に関する共同研究報告書)

長谷川一樹\*、山村朝雄\*、塩川佳伸\*  
佐野雄一\*\*、青嶋 厚\*\*

## 要 旨

放射性廃棄物に含まれているアクチナイトと希土類は共にⅢ価が安定で、その化学的性質はよく似ているため、その分離は容易ではなくイオン交換法・溶媒抽出法・溶融塩中の電解法などの様々な分離法が検討されてきた。

よく知られているように、ウラン、ネプツニウム、ランタン、セリウム等の金属調製は従来乾式法で行われてきたが、我々は水溶液電位窓の外部領域を利用した定電流電解法によるアマルガム調製と得られたアマルガムの熱分解によって高純度金属が調製できることを明らかにしてきた。この研究過程で、酢酸緩衝溶液中のウランとセリウムの電解速度を比較すると、同じ電流密度でも両者に明らかな差があり、ウランのアマルガム化は速やかに進行するのに対して、セリウムの還元速度は非常に遅いことが明らかとなった。即ち、水溶液電解法はその操作性やこれに必要な装置などが非常に簡便であり、定電位電解法を適用すれば、新たな元素分離の可能性が拓かれる可能性がある。特に、Ⅲ価の希土類とアクチナイトの分離は原理的にクロマトグラフィに頼っているのが現状であり、これが単純な電解法で行えるならばTRU 廃棄物等の放射性廃棄物の処理が簡略化できる可能性がある。

本研究で対象としたアクチナイトと希土類の、規制電位 -1.90 V の定電位電解における還元速度はサマリウム、ユウロピウムを除くならば、アクチナイトと希土類では還元速度に大きな差が認められ、前者の還元速度は後者より速い。更に、両者では原子番号順に還元速度が遅くなる。即ち、アクチナイトではウラン、ネプツニウム、アメリシウムの順、即ち、原子番号順に遅くなり、希土類でもランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、ガドリニウムの順に遅くなる。

\* 東北大学

\*\* 東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部  
先進再処理技術開発グループ

May, 2002

Separation and recovery of actinides from the radioactive wastes  
(Document on Collaborative Study)

Kazuki Hasegawa\*, Tomoo Yamamura\*, Yoshinobu Shiokawa\*  
Yuichi Sano\*\* and Astushi Aoshima\*\*

Abstract

Separation of actinide and lanthanide has been the topical subject of the separation science in the treatment of high-level radioactive waste because of similar chemical property of their trivalent ions. To pursue the separation of the metal ions, therefore, various processes have been studied. Among them, the separation by ion exchange or solvent extraction has shown successful performance and also the reductive extraction in the molten salts provides good performance.

In the present work, kinetic difference in the amalgamation process of U(III), Np(III), Am(III), La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) and Gd(III) has been investigated for the separation of actinide and lanthanide using electrolysis in the outside the aqueous potential window.

The amalgamation rate of actinide and lanthanide increased with more negative cathode potential in the controlled potential electrolysis. Typical amalgamation rates of trivalent actinide ions are much rapid than lanthanide ions. The rates of actinide are rapid in the order of U, Np and Am, and those of lanthanide in the order Sm, Eu, La, Ce, Pr, Nd and Gd. The order of their amalgamation rate is inconsistent with the estimation from their reported amalgamation potentials  $E_a$ , taking into account the complexes with acetate ions.

---

\* Tohoku University

\* Recycle Process Technology Group, Advanced Fuel Recycle Technology Division,  
Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

## 目次

1. 緒言	1
2. 実験	3
2-1 試料溶液の調製	3
3. 定電位電解	4
3-1 電解セル	4
3-2 電解溶液	5
4. 結果と考察	8
4-1 アクチニドのアマルガム化挙動	8
4-1-1 マクロ及びトレーサー溶液を用いた予備実験	8
4-1-2 ウラン、ネプツニウム、アメリシウムのアマルガム化挙動	10
4-2 希土類のアマルガム化挙動	14
4-2-1 ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、ガドリニウムのアマルガム化挙動	14
4-2-2 サマリウム、ユウロピウムのアマルガム化挙動	17
4-2-3 アクチニドと希土類の分離	19
4-3 アマルガム化挙動に影響する因子	25
5. 結言	34
参考文献	35

## 図目次

図 1	Schematic current-potential curves for hydrogen evolution and amalgamation of actinide and lanthanide.	2
図 2	Flow sheet for recovery of $^{239}\text{Np}$	4
図 3	Schematic of the cell for controlled potential electrolysis of U, Np, Am, La, Ce, Pr, Nd and Gd	6
図 4	Schematic of the cell for controlled potential electrolysis of Sm and Eu	7
図 5	Amalgamation behavior of Ce(III) in macro and tracer scale concentration at several controlled potentials (V vs. Ag/AgCl)	8
図 6	Absorption spectrum of trivalent uranium in hydrochloric acid solution	10
図 7	Amalgamation behavior of U(III) at several controlled potentials	12
図 8	Amalgamation behavior of $^{239}\text{Np}(\text{III})$ at several controlled potentials	12
図 9	Amalgamation behavior of $^{241}\text{Am}(\text{III})$ at several controlled potentials	13
図 10	Amalgamation behavior of La(III) at several controlled potentials	14
図 11	Amalgamation behavior of Ce(III) at several controlled potentials	15
図 12	Amalgamation behavior of Pr(III) at several controlled potentials	15
図 13	Amalgamation behavior of Nd(III) at several controlled potentials	16
図 14	Amalgamation behavior of Gd(III) at several controlled potentials	16
図 15	Amalgamation behavior of Sm(III) at several controlled potentials	18
図 16	Amalgamation behavior of Sm(III) at several controlled potentials	18
図 17	Amalgamation behavior of actinides and lanthanides at the controlled potentials of -1.90 V	19

図 18 Separation factor of Np, Am, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd in reference to U by controlled potential electrolysis .....	20
図 19 Tafel plots for the amalgamation of trivalent actinides and lanthanides in the aqueous solution .....	22
図 20 Schematic of the arrangement of mercury cathode and reference electrode .....	24
図 21 Dependence of calculated amalgamation behavior on standard rate constant .....	33

## 表目次

表 1	SF <sub>M/U</sub> in electrolytic amalgamation and pyrometallurgical partitioning	21
表 2	Dependence of $IR_{sol}$ . drop on the length $L$ between reference electrode and mercury cathode	25
表 3	The amalgamation potentials Ea of investigated metal ions	28
表 4	Reported overall formation constant $\beta_i$ of actinides and lanthanides for acetate complexes	29
表 5	Revised overall formation constant $\beta_i$ at I = 0.5 calculated from Expanded Limiting Law	30
表 6	Fraction of chemical species $f_i$ in the acetate buffer solution	31
表 7	Negative shift from Ea by complexing with acetate ions	31
表 8	Selected property for amalgamation process	32

## 1 緒言

これまで、我々は水銀陰極を用いて水溶液電解法によるウラン、ネプツニウム、ランタン、セリウム等の金属調製を行ってきた。酢酸緩衝溶液におけるウランとセリウムの  $150 \text{ mA cm}^{-2}$  の定電流電解では、ウランのアマルガム化は比較的速やかに進行したが、セリウムの還元速度は非常に遅いことが判明した。一方、電流密度を約  $220 \text{ mA cm}^{-2}$  に増加させるとウランの還元速度は更に増加し、セリウムまたはランタンもアマルガム化の進行が観察されたが、その速度はウラン還元速度に比較して遅いことが判明した。このような観察から、ウランとランタン及びセリウムのアマルガム化速度の差を利用した分離の可能性が予想できる。

水素イオン還元反応及びアクチニドと希土類のアマルガム化反応の模式的な電流一電位曲線を Fig. 1 に示した。水溶液電位窓の外部領域での電解では、実線で示した水素イオン還元反応の電流一電位曲線が最も貴な電極電位を示す電極反応と考えられる。従ってその電流一電位曲線は、アクチニドと希土類のアマルガム化反応の電流一電位曲線より陽側に描かれている。本電解法のように緩衝溶液を電解液として用いた場合、電解過程の間水素イオン濃度はほぼ一定に保たれるため、仮に電流密度  $i_1$  で電解を行うと水素イオン還元反応により陰極電位は  $E_1$  に規制されると考えられる。そして点線で描いたアクチニドのアマルガム化反応の電流一電位曲線から、アクチニドも水素発生と同時に電位  $E_1$  でアマルガム化が進行することが推察される。一方、希土類は金属への標準還元電位から判るように、アクチニドに比べ更に電気的に活性である<sup>1)</sup>。このことからポーラログラフィー等により得られる希土類のアマルガム化電位は、アクチニドのアマルガム化電位より陰側の値が報告されている<sup>2-4)</sup>。従って、そのアマルガム化反応の電流一電位曲線は破線で示したように、アクチニドの曲線より更に陰側に存在すると考えられる。つまり電流密度  $i_1$  により生じる陰極電位  $E_1$  では、希土類のアマルガム化が困難なことが推察される。しかし更に大きな電流密度  $i_2$  で電解を行うと、規制される陰極電位はより陰側に移行し  $E_2$  に規制される。電位  $E_2$  では希土類も十分にアマルガム化が進行するが、アクチニドのアマルガム化反応に関与する還元電流も増加するため、アクチニドは希土類に比べ更に速いアマルガム化速度を示すと考えられる。

この仮想的な電流一電位曲線図から、ウランやランタン、セリウムの金属調製において観察された各々のアマルガム化挙動の解釈が行える。従って、水溶液電位窓の外部領域でも定電流電解により陰極電位が規制されるならば、図中に示した陰極電位  $E_1$  と  $E_2$  の間で規制した電位  $E$  による定電位電解も行えると考えられる。つまり水溶液電位窓の外部領域にアマルガム化電位をもつウランとランタン、セリウムの分離が定電位電解法によって行える可能性を示唆している。更に他のアクチニド、希土類元素のアマルガム化挙動を調べることで両元素間の分離も期待できる。

希土類元素と超ウラン元素の分離法の一つとして、溶融塩溶媒中での還元析出法が電力中央研究所等で検討されている<sup>5,6)</sup>。模擬廃液を用いた電解において析出物と溶融塩成分とは非平衡であるため、析出電位より予想される還元挙動は析出物中の各元素の活量変化やイオンの拡散等の速度的な因子にも影響を受けることが指摘されている。平衡電位のみを考慮した場合と実際の電解とを比較した際に、速度的な因子の影響を受けない平衡計算の方が実際の電解よりも分離については有利な結果を示すと考えられる。従って水溶液電解法によるアクチニドと希土類の分離を検討する場合にも、バルク電解における両者のアマルガム化速度の差を指標にするべきであろう。

本章では、アクチニドのウラン、ネプツニウム、アメリシウム及び希土類のランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウムの水溶液電位窓の外部領域での定電位電解によるアマルガム化挙動を観察し、両元素群の分離について検討した。

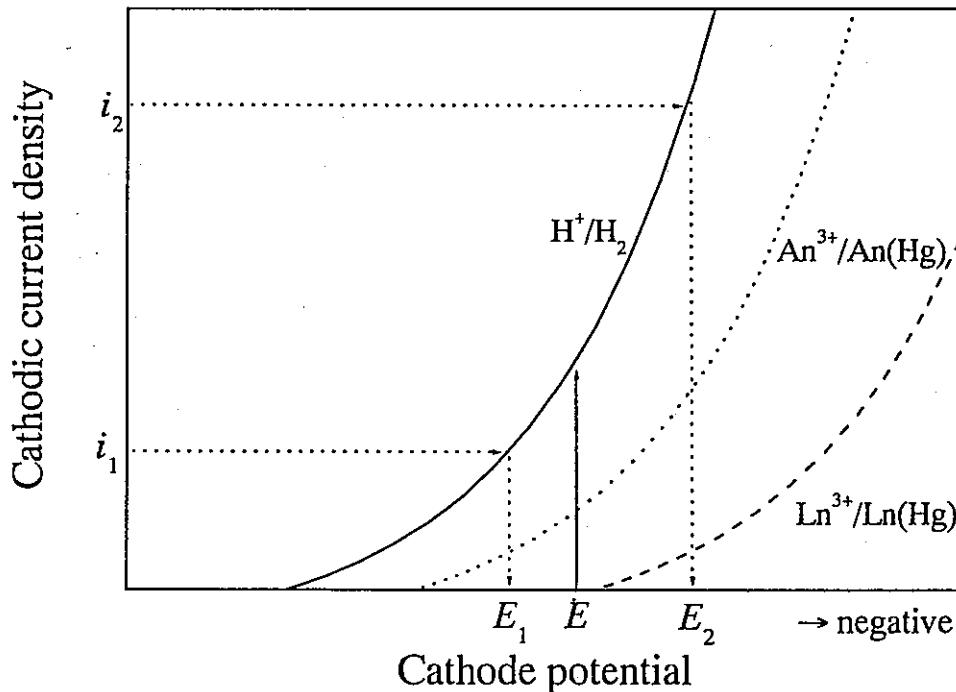


Fig.1 Schematic current-potential curves for hydrogen evolution and amalgamation of actinide and lanthanide.

## 2 実験

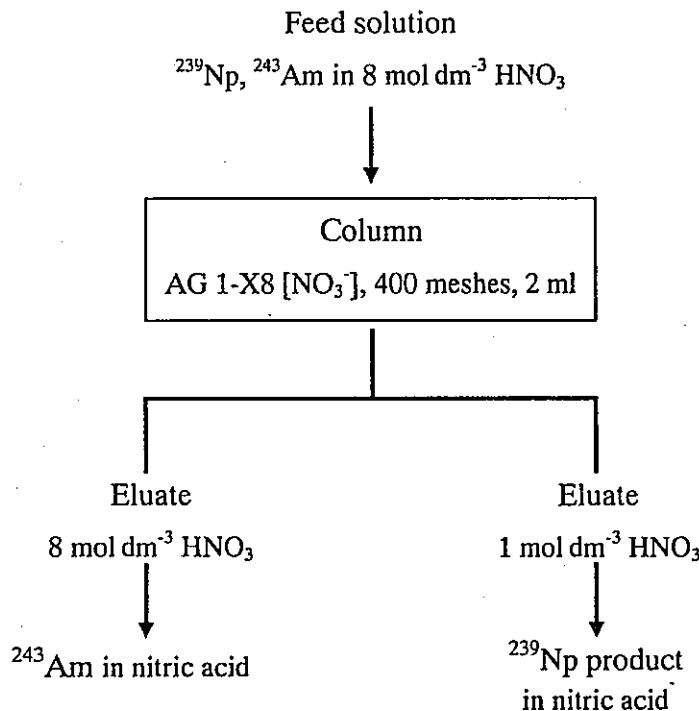
### 2-1 試料溶液の調製

ウラン、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウムの保存溶液は、すべて酸化物( $\text{UO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )より調製した。各々酸化物を  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸に溶解させ、過剰の酸を除くため乾固した後、 $1 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸溶液中に溶解して金属イオン濃度が約  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  の溶液を調製した。一方、酸化ウランと酸化セリウムは 35% 過酸化水素水を適時少量づつ加えながら  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸中に溶かした。この溶液を乾固した後、 $1 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸溶液中に溶解して約  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  の保存溶液とした。電解溶液は保存溶液から適時目的量分取して調製した。

ネプツニウムの実験では、放射性同位元素  $^{243}\text{Am}$  (半減期 7380 年) の娘核種  $^{239}\text{Np}$  (半減期 2.355 日) を使用した。ネプツニウムの分離には陰イオン交換樹脂(AG1-X8, Chloride form, 400 meshes) を用いた<sup>7)</sup>。陰イオン交換樹脂はカラム(容積 2 ml)に詰め、それぞれ  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  の水酸化ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩酸及び蒸留水をカラムに通してコンディショニングを行った<sup>8)</sup>。この後、 $8 \text{ mol dm}^{-3}$  硝酸をカラムに通し交換基を硝酸形に整えた。 $1 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸溶液に調整した  $^{243}\text{Am}$  溶液にアスコルビン酸を少量加え、ネプツニウムを IV 価に調整した。この溶液を乾固した後、 $8 \text{ mol dm}^{-3}$  硝酸溶液を加え残渣を溶解し、陰イオン交換樹脂カラムに通した。このカラムに  $8 \text{ mol dm}^{-3}$  硝酸を加え  $^{243}\text{Am}$  を溶出した後、 $1 \text{ mol dm}^{-3}$  硝酸により  $^{239}\text{Np}$  を溶離した。回収した  $^{239}\text{Np}$  溶液は乾固した後、含まれている有機物は王水による分解を 3 回繰り返して  $^{239}\text{Np}$  を調製した。操作のフローシートを Fig. 2 に示す。

アメリシウムの実験では、放射性同位元素  $^{241}\text{Am}$  (半減期 432.7 年、 $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  硝酸溶液) の保存溶液から目的量を分取して乾固した後、 $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸溶液に溶かし電解溶液を調製した。

トレーサー濃度におけるアマルガム化挙動の濃度依存性を検討するため、セリウムの放射性同位体元素  $^{144}\text{Ce}$  (半減期 289.4 日) を使用した。その保存溶液は  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸溶液に調整して、目的量を分取して電解溶液を得た。

Fig.2 Flow sheet for recovery of  $^{239}\text{Np}$ .

### 3 定電位電解

#### 3-1 電解セル

ウラン、ネプツニウム、アメリシウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム及びガドリニウム溶液の定電位電解に使用したセルの模式図を Fig. 3 に示す。セルの基本的な構成は金属調製に使用した電解セルと同様である。しかし、取り扱う電解溶液量を  $50 \text{ ml}$  にしたため、セル容量は  $100 \text{ ml}$  とした。陽極室と陰極室の配置が非対称的な場合には電流密度の電極表面での不均一性が生じ、作用電極表面では異なる電位分布が生じることが知られている<sup>9)</sup>。この現象を防止するため、表面積  $1.8 \text{ cm}^2$ 、体積  $1.4 \text{ ml}$  の水銀プールを使用した。この結果、陰極電位の不均一性は電流密度  $200 - 1000 \text{ mA cm}^{-2}$  の範囲で  $5 \text{ mV}$  以内であった。また、白金板陽極を使用した電解では白金の酸化による溶解が認められたため、酸化物電極( $\text{IrO}_2/\text{Pt}$ )を使用した。この酸化物電極は以下の方法で製作した。塩化白金酸( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )溶液中で表面積  $1.8 \text{ cm}^2$  の白金板をカソード分極し白金黒を調製した後、 $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  塩化イリジウム酸ブタノール溶液を得られた白金黒に均一塗布し、大気中  $450^\circ\text{C}$  で 10 分間熱分解を行った。この工程を 3 回繰り返し最後の 1 回の熱処理は  $450^\circ\text{C}$  で 1 時間行い、酸化物電極を製作した。これらの熱処理前後の電極重量を測定した結果、単位面積当たりのイリジウム酸化物の付着量は  $4 \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2}$  の酸化物電極

が得られた。定電位電解用のセルでは、陽極室と陰極室を H<sup>+</sup>型陽イオン交換膜(旭化成工業株式会社 : Aciplex S-1002)で分離した。また、陽極室には 1 mol dm<sup>-3</sup> 硫酸溶液を満たし、電解中に陰極側で水素発生反応により消費される水素イオンを、陽極側の水の酸化反応で生じる水素イオンで補償した。電解溶液の攪拌にはスターラーを使用し、電解毎の回転数は一定とした。参照電極として銀・塩化銀電極(Ag/AgCl)を用い、水銀陰極の表面から約 1 mm の位置に固定した。アマルガム化挙動の観察において、ウラン、ネプツニウムの III 価溶液の再酸化を防止するため、蓋を設置した電解セル上部からアルゴンガスを供給して、不活性ガス雰囲気のもと電解を行った。

サマリウム、ユウロピウムのアマルガム化挙動の観察では多孔質の固形状アマルガムが生成し、ポテンショスタッフとの接続に使用した白金線と水銀プールの間で電気的な接続不良が生じた。この現象を防ぐためサマリウム、ユウロピウムの電解には、Fig. 4 の模式図に示す改良した電解セルを用いた。水銀陰極以外の構成は上述の電解セルと同様であるが、セル外部から内径 2 mm の毛細管ガラスを水銀プールに挿入することで、白金線周辺に固形状アマルガムが付着しない構造にした。

### 3-2 電解溶液

ウラン、ランタン、セリウムの金属調製におけるアマルガム電解合成の検討結果では、pH が約 3 の電解溶液においてそれら金属イオンのアマルガム化が定量的に進行した。従ってアマルガム化挙動の観察においても、酢酸濃度を約 1 mol dm<sup>-3</sup>、酢酸ナトリウム濃度を約 0.3 mol dm<sup>-3</sup> として pH=3.3 の電解溶液を用いることにした。また、電解液の電気伝導性を高めるため、支持電解質として塩化ナトリウムを 0.5 mol dm<sup>-3</sup> 添加した。トレーサー溶液を用いたネプツニウム、アメリシウム以外は、電解溶液の金属イオン濃度を  $5.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> に調整しアマルガム化挙動を観察した。

マクロ量の電解では、電解溶液中の金属イオンの濃度を ICP 発光分析によって測定し、アマルガム化反応の経時変化を観察した。試料溶液として電解溶液を 1 ml 採取して 1 mol dm<sup>-3</sup> 硝酸溶液 25 mL に希釈し、各元素の発光スペクトル線の強度を定量した。定量に使用したスペクトル線は U(385.958 nm), Ce(413.765 nm), La(408.672 nm), Pr(390.843 nm), Nd(401.225 nm), Sm(359.260 nm), Eu(381.966 nm), Gd(342.247 nm) である。採取した試料溶液の濃度領域では、発光強度は直線性を保ち相対測定が可能であった。

トレーサー量の電解では、経時変化測定用の試料溶液に含まれる元素をゲルマニウム半導体検出器または井戸型 NaI(Tl)シンチレーションカウンターで計測した。<sup>239</sup>Np については 228.2 keV のγ線をゲルマニウム半導体検出器で計測した。また、<sup>241</sup>Am と <sup>144</sup>Ce については各々 59.5 keV,

133.5 keV の $\gamma$ 線を井戸型 NaI(Tl)シンチレーションカウンターで計測した。測定の結果得られたカウント数の相対値から、電解溶液中の金属イオンの濃度変化を評価した。

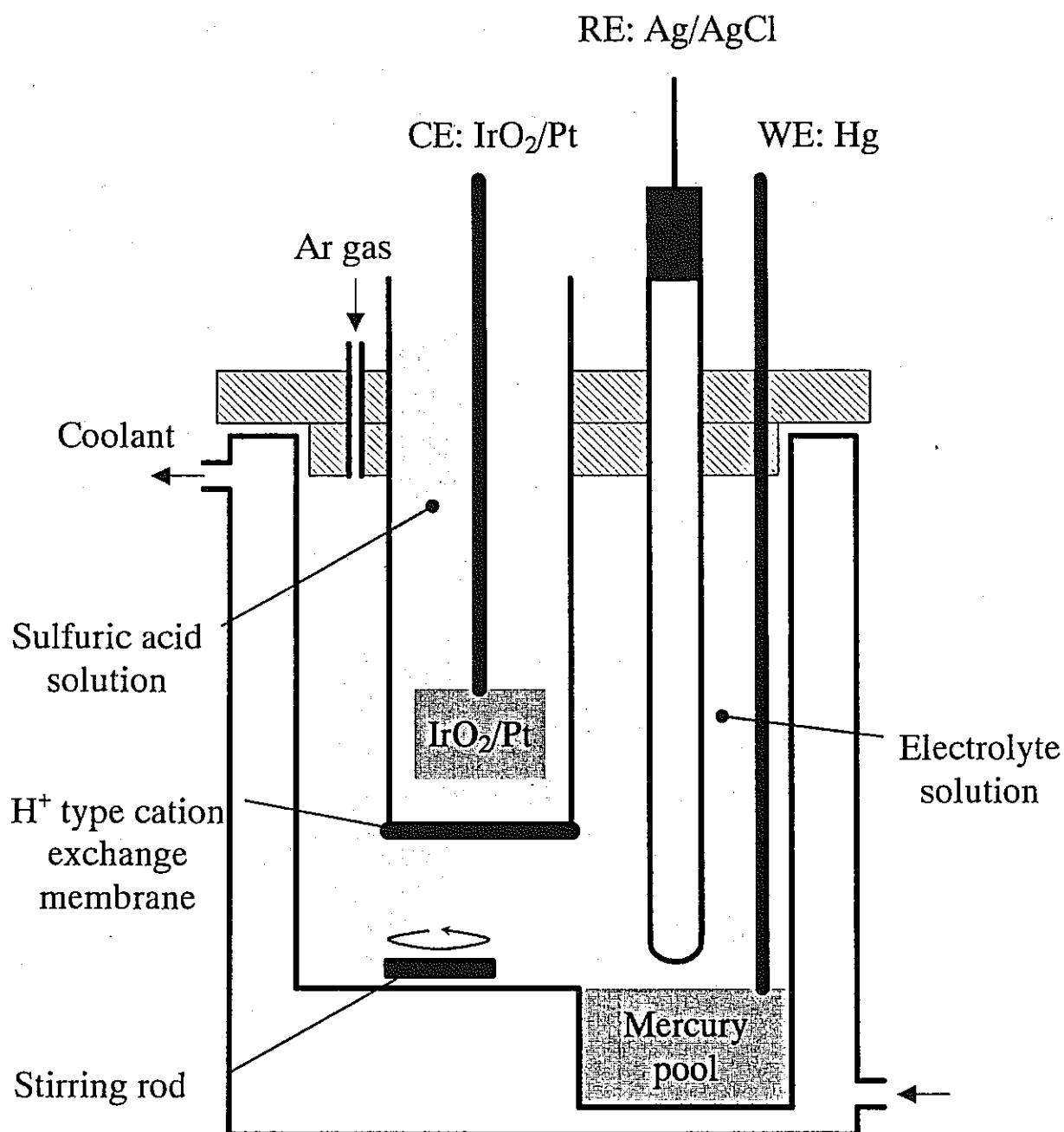


Fig. 3 Schematic of the cell for controlled potential electrolysis of U, Np, Am, La, Ce, Pr, Nd and Gd. Mercury pool: 1.4 ml, surface area: 1.8 cm<sup>2</sup>.

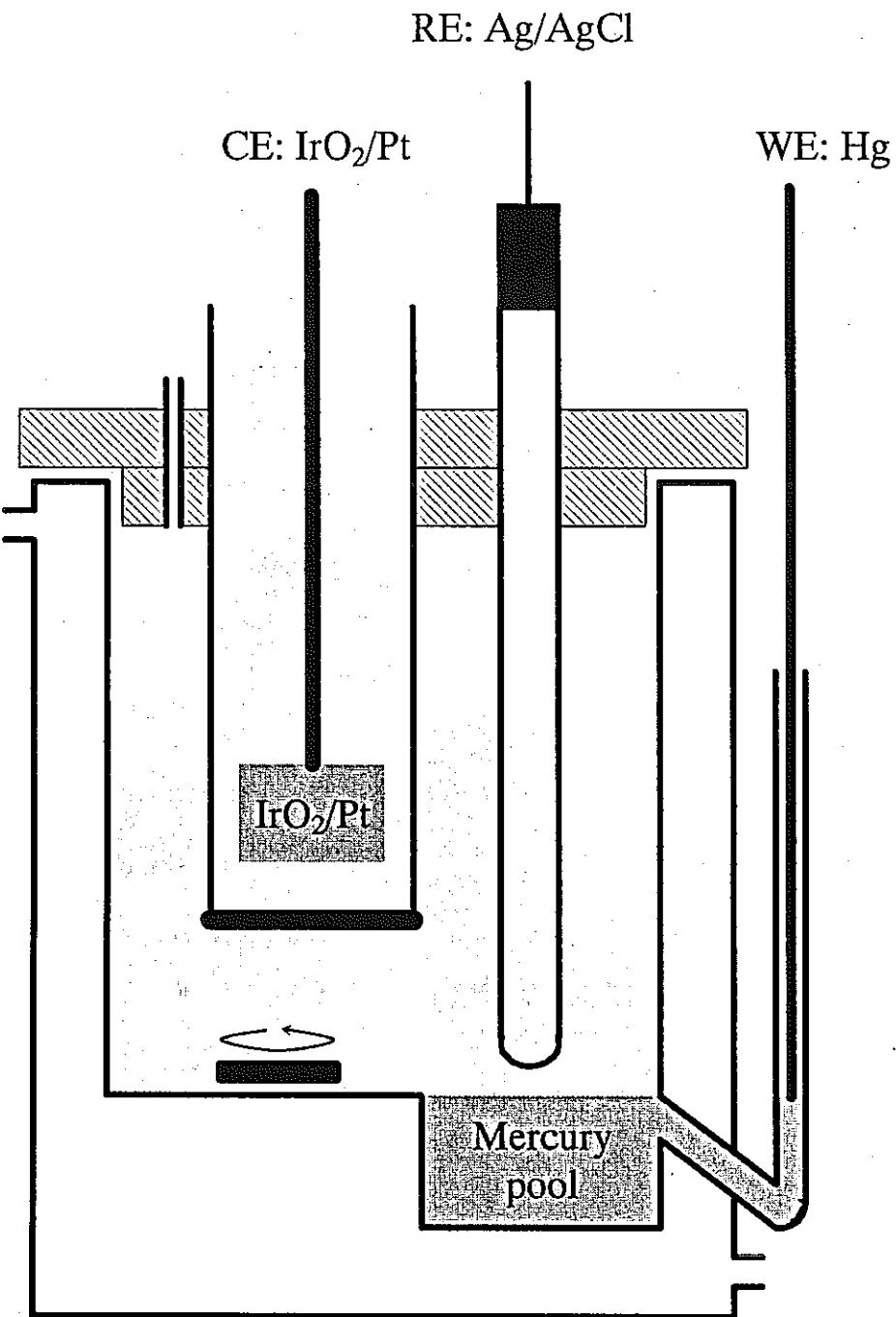


Fig. 4 Schematic of the cell for controlled potential electrolysis of Sm and Eu.  
Mercury pool: 3.8 ml, surface area: 1.8 cm<sup>2</sup>.

## 4 結果と考察

### 4-1 アクチニドのアマルガム化挙動

#### 4-1-1 マクロ及びトレーサー溶液を用いた予備実験

本研究ではネプツニウム、アメリシウムのアマルガム化挙動の観察において、各々トレーサー濃度の電解溶液を用いた。トレーサー溶液を用いた実験では放射性核種のガラスセルへの吸着やラジオコロイドの生成など、通常の濃度範囲では観察されないような現象が知られている<sup>10)</sup>。これらの現象が両金属イオンのアマルガム化反応の妨害となることが懸念される。そこで予備的実験として、セリウムの安定同位体元素をマクロ量使用した電解溶液  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  と、放射性同位元素  $^{144}\text{Ce}$  のトレーサー量の電解溶液  $1.3 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$  を用いて、両者のアマルガム化挙動を比較した。

規制電位  $-1.70, -1.80, -1.85, -1.90, -2.00 \text{ V}$  の定電位電解における、マクロ量及びトレーザー量のセリウムの還元速度を Fig. 5 に示す。電解途中の試料溶液の金属イオン濃度  $[M(\text{III})]_t$  と、電解溶液の初期濃度  $[M(\text{III})]_0$  の比  $[M(\text{III})]_t / [M(\text{III})]_0$  をログスケールで縦軸にプロットし、電解時間を横軸に示した。マクロ、トレーザー量の溶液を用いた定電位電解において、同一規制電位で両者の還元速度はほぼ一致した。また、還元電位を陰側に規制するに従って金属イオンのアマルガム

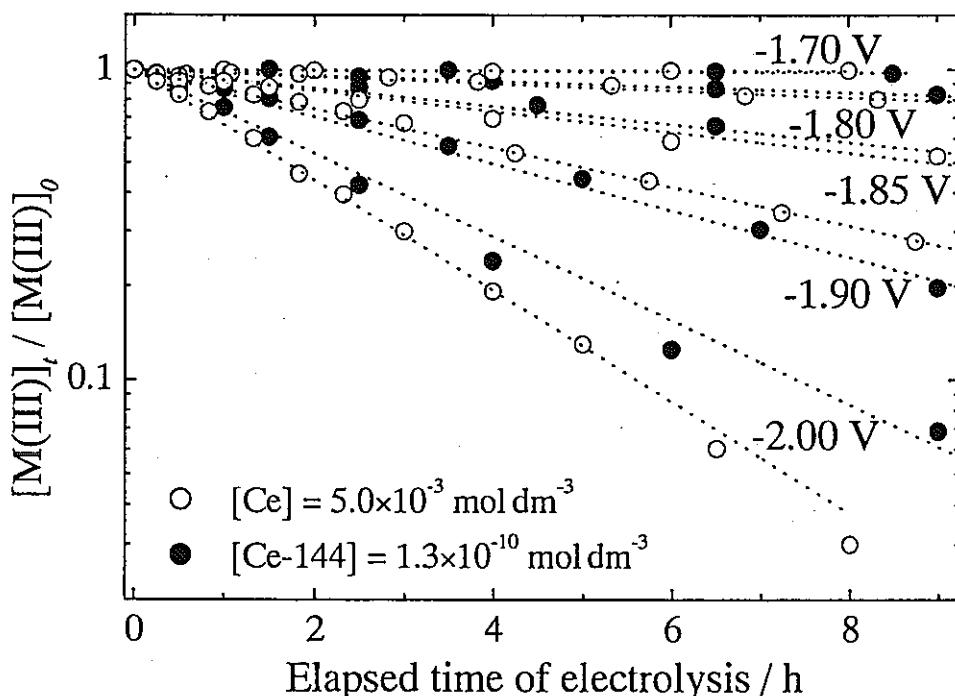
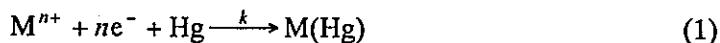


Fig. 5 Amalgamation behavior of Ce(III) in macro and tracer scale concentration at several controlled potentials (V vs. Ag/AgCl).

$[\text{HAc}] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{NaAc}] = 0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{HCl}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 3.3$ .

化速度が増加する傾向が明確に認められた。一例として -2.00 V の定電位電解で 8 時間後には、マクロ量のセリウムの電解溶液ではアマルガム化が約 97% 進行し、トレーサー量では約 93% である。水溶液電位窓の外部を利用した電解法では、水素イオン還元反応が競合するため水素気泡が陰極表面に発生する。このため同一規制電位のマクロ、トレーサー量の電解還元で陰極電位は必ずしも厳密に一致はしていないことも考えられる。しかし、Fig. 5 に示したようにセリウムのマクロ、トレーサー量のアマルガム化挙動には大きな差はないと判断できる。

ログスケールでプロットした濃度変化率は、異なる還元電位の電解においていずれも時間に対して直線的で、一次反応の還元が起こっていると考えられる。(1)式に示した金属イオンのアマルガム化反応で、還元方向の電荷移動速度を  $k [\text{cm s}^{-1}]$  とすると、バルク濃度の時間変化率は(2)式で表すことができる<sup>11)</sup>。ここで  $A$  は陰極表面積 [ $\text{cm}^2$ ]、 $V$  は電解溶液体積 [ $\text{cm}^3$ ]、 $D$  は拡散係数 [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]、 $d$  は拡散層 [ $\text{cm}$ ] である。



$$[\text{M}]_t = [\text{M}]_0 \exp \left[ -\frac{ADk}{V(D+dk)} t \right] \quad (2)$$

(5-2)式においてパラメーター  $k, D, d$  に着目すると、 $D \ll dk$  の場合(5-2)式は次のように近似できる。

$$[\text{M}]_t = [\text{M}]_0 \exp \left[ -\frac{AD}{Vd} t \right] \quad (3)$$

パラメーター  $D/d$  は物質移動速度  $m [\text{cm s}^{-1}]$  に相当し、還元速度は規制電位に依存しない拡散律速の電位領域における濃度変化を表している<sup>12)</sup>。

一方、 $D \gg dk$  の時、(5-2)式は次式に近似される。

$$[\text{M}]_t = [\text{M}]_0 \exp \left[ -\frac{Ak}{V} t \right] \quad (4)$$

(5-4)式の金属イオンの濃度変化は物質移動過程に依存せず、電極反応において電荷移動が律速過程の場合の濃度変化率を表している。また、電荷移動速度は標準速度定数  $k^\circ [\text{cm s}^{-1}]$ 、移動係数  $a$ 、気体定数  $R [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$ 、ファラデー一定数  $F [\text{C mol}^{-1}]$ 、温度  $T [\text{K}]$ 、陰極電位  $E [\text{V}]$ 、アマルガム化電位  $E_a [\text{V}]$  によって(5-5)式で表される。

$$k = k^\circ \exp \left[ -\frac{anF(E - E_a)}{RT} \right] \quad (5)$$

(5-5)式から、陰極電位  $E$  がアマルガム化電位  $E_a$  に対してより陰側であるほど、電荷移動速度は指数関数的に増すことになる。つまり、電荷移動速度の増加は金属イオンの大きな濃度減少をもたらすことになり、Fig. 5 で示した還元速度の電位依存性を簡潔に表している。従って、測定さ

れたアマルガム化挙動の還元速度図には、実験値と共に一次指數関数を最小自乗法によりフィッティングした点線も示した。

#### 4-1-2 ウラン、ネプツニウム、アメリシウムのアマルガム化挙動

アクチニドのウラン、ネプツニウム、アメリシウムは水溶液中で幾つかの高酸化状態を示し、ウランは VI 価、ネプツニウムは V 価、アメリシウムは III 価が安定なことが知られている<sup>13)</sup>。一方、希土類はセリウムの IV 価、サマリウム、ユウロピウムの II 価など存在するが、水溶液中では III 価が安定である。アクチニド、希土類のアマルガム化挙動を観察する際に、III 価状態に調整された電解溶液を用いた還元速度の比較が必要となる。従ってウラン、ネプツニウム、アメリシウムのアマルガム化挙動を電解還元によって観察する際に、溶液中の金属イオンの価数を III 価に調整した電解溶液を調製した。

ウラン VI 価の保存溶液から分取した試料溶液はあらかじめ  $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸溶液中で、電位 -1.0 V [V vs. Ag/AgCl] の定電位還元を約 15 分間行って III 価溶液を調製した。この間、電解溶液は VI 価溶液に特有の黄色から鮮緑色、そして黒緑色と変化する。この黒緑色溶液の吸収スペクトルを Fig. 6 に示す。

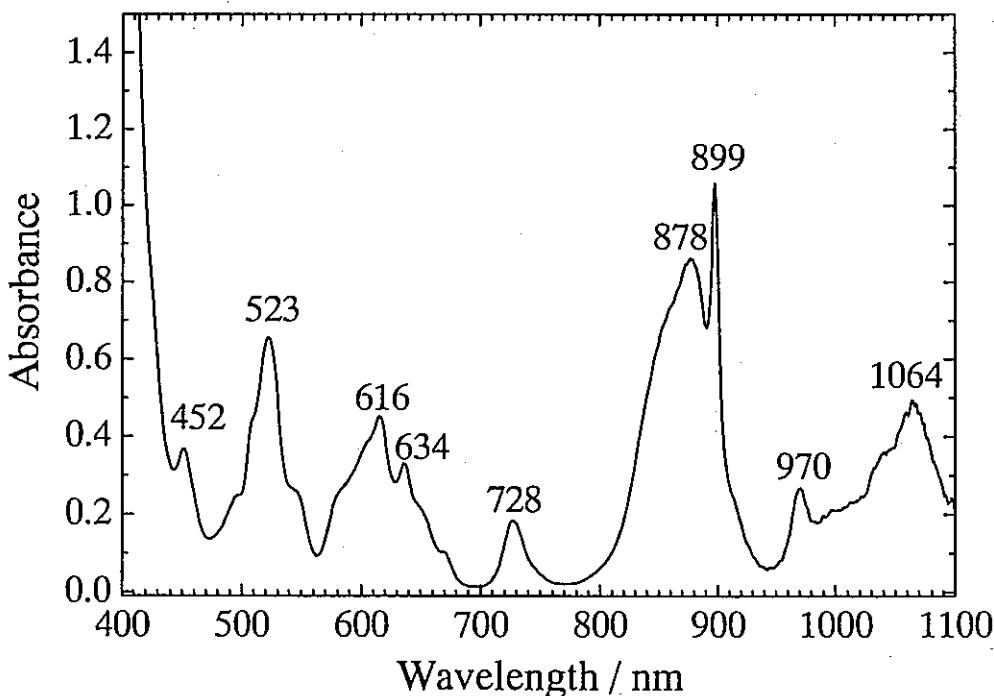


Fig. 6 Absorption spectrum of trivalent uranium in hydrochloric acid solution.  
 $[U] = 8.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[HCl] = 1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .

452, 523, 616, 634, 728, 878, 899, 970, 1064 nm がウラン III 値のピークを示すと考えられる<sup>14)</sup>。一方、ウラン IV 値のピークは実質的に観察されず、ウラン III 値が支配的な溶液が電解還元によって調製できた。この後、支持電解質として塩化ナトリウムを加え、酢酸及び酢酸ナトリウムで pH を約 3.3 に調整し、50 ml 電解溶液としてウラン III 値のアマルガム化挙動を観察した。ネプツニウムもウラン電解溶液と同様にあらかじめ電位 -1.0 V [V vs. Ag/AgCl] で電解還元を施した。トレーサー濃度であるため目視による溶液の変色は確認できないが、15 分間の電解により III 値溶液を調製したと判断した。この後、支持電解質、酢酸緩衝溶液を加え 50 ml 電解溶液とした。III 値が安定であるアメリシウムは、その保存溶液から目的量分取した後、支持電解質、酢酸緩衝溶液を加え 50 ml の電解溶液を準備した。

Figs. 7-9 にウラン、ネプツニウム、アメリシウム溶液の定電位電解による還元速度を示す。規制電位を -1.70 から -2.00 V [V vs. Ag/AgCl] の間で 50 mV ごとに設定した電解における濃度変化をプロットした。ウラン、ネプツニウム、アメリシウム共に、規制電位 -1.70 V の電解でそのアマルガム化はほとんど進行しない。そして、還元電位を更に陰側に規制するとアマルガム化が進行し始め、過電圧の増加に従って還元速度が増す傾向が得られた。実線で示した -1.90 V での定電位電解によるそれぞれの還元速度に着目すると、ウランは 99% のアマルガム化に約 3 時間を要し、ネプツニウムは約 4 時間、アメリシウムは約 5 時間必要である。他の規制電位における還元速度の比較でも同様の傾向が認められ、これら 3 元素のうち最も速やかにアマルガム化されるのはウラン、次いでネプツニウム、アメリシウムであり、原子番号の増加に従って還元速度は遅くなることが判明した。

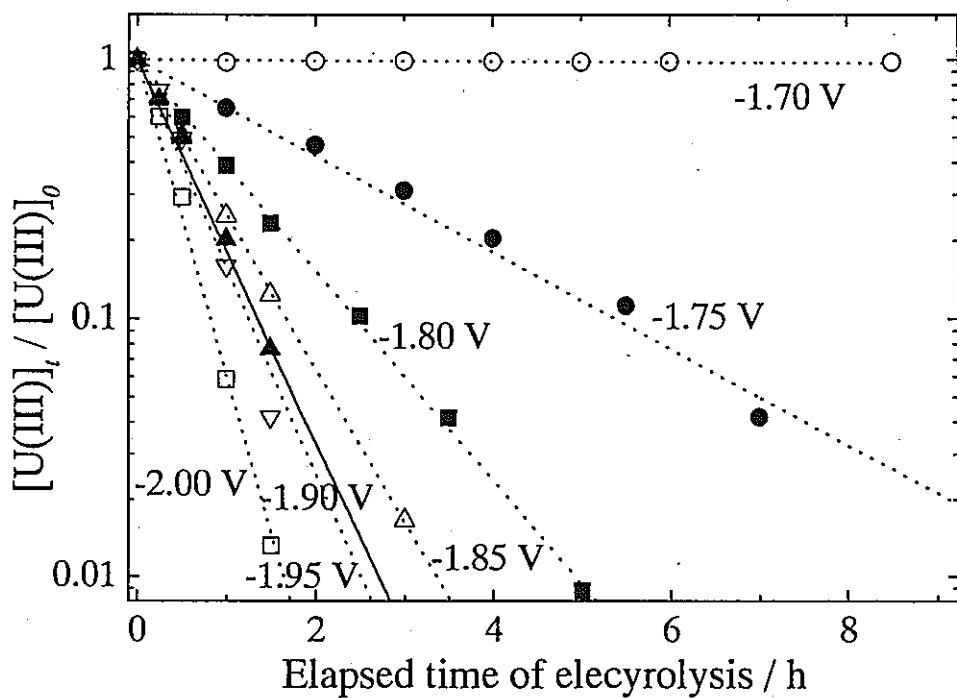


Fig. 7 Amalgamation behavior of U(III) at several controlled potentials (V vs. Ag/AgCl).  $[U] = 5.0 \times 10^{-3}$  mol dm $^{-3}$ ,  $[HAc] = 1.0$  mol dm $^{-3}$ ,  $[NaAc] = 0.3$  mol dm $^{-3}$ ,  $[NaCl] = 0.5$  mol dm $^{-3}$ ,  $[HCl] = 1.0 \times 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$ , pH = 3.3.

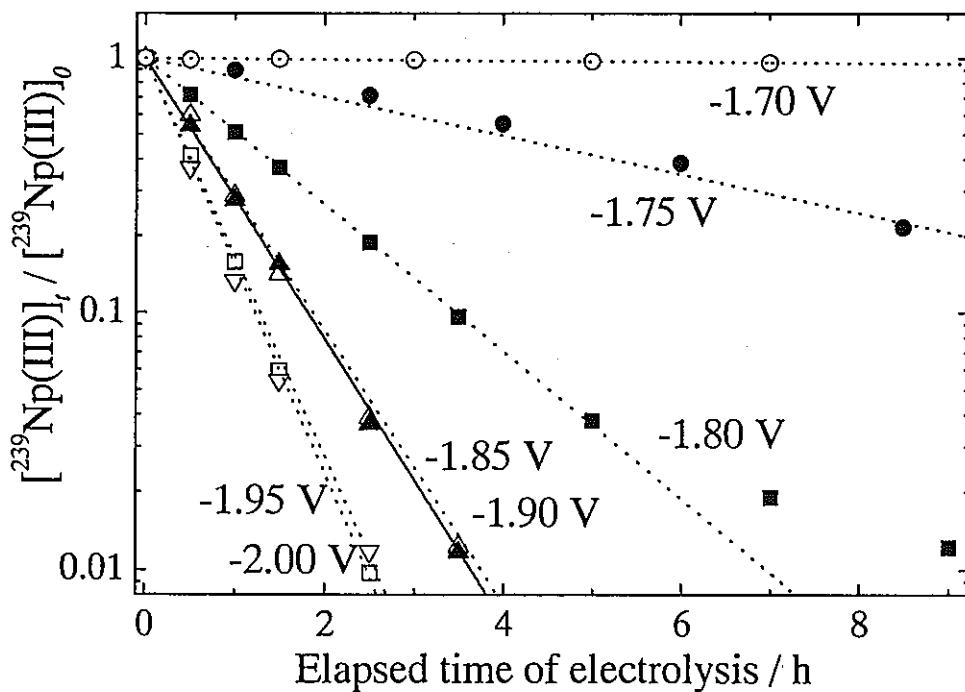


Fig. 8 Amalgamation behavior of  $^{239}\text{Np(III)}$  at several controlled potentials (V vs. Ag/AgCl).  $[\text{Np}] = 1.3 \times 10^{-12}$  mol dm $^{-3}$ ,  $[HAc] = 1.0$  mol dm $^{-3}$ ,  $[NaAc] = 0.3$  mol dm $^{-3}$ ,  $[NaCl] = 0.5$  mol dm $^{-3}$ ,  $[HCl] = 1.0 \times 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$ , pH = 3.3.

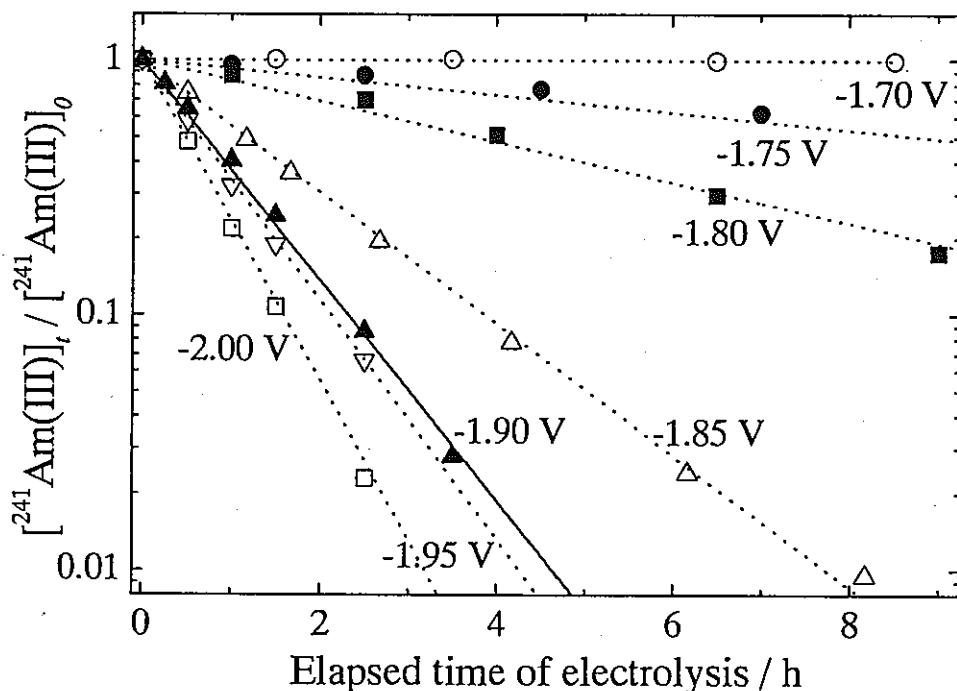


Fig. 9 Amalgamation behavior of  $^{241}\text{Am}(\text{III})$  at several controlled potentials (V vs. Ag/AgCl).  $[\text{Am}] = 7.9 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{HAc}] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{NaAc}] = 0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{HCl}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , pH = 3.3.

## 4-2 希土類のアマルガム化挙動

### 4-2-1 ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、ガドリニウムのアマルガム化挙動

III 優金属イオンが水溶液中で安定なランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、ガドリニウムは、保存溶液から目的量分取した後、支持電解質として塩化ナトリウムを加え、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液により pH を約 3.3 に調整した 50 ml の電解溶液を準備した。また、金属イオン濃度はウランと同じ  $5.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> で電解を行った。これら金属イオンの幾つかの還元電位における濃度変化率を Fig. 10 に示す。規制電位を陰側にするに従って、アクチニド同様に還元速度が増加する傾向が認められる。ランタン、セリウム、プラセオジムは比較的容易にアマルガム化が進行したが、ネオジム、ガドリニウムは陰側の規制電位でもそのアマルガム化が困難であった。実線で示した規制電位 -1.90 V の還元速度に着目すると、約 8 時間の電解でランタンは 94% のアマルガム化が進行し、セリウムは 70%、プラセオジムは 50%、ネオジムは 20%、ガドリニウムは 10% である。希土類元素イオンの定電位電解においても、原子番号が増加するに従って還元速度が遅くなる結果が得られた。しかしながら、これらの還元速度をウラン、ネプツニウム、アメリシウムと比較すると希土類のアマルガム化速度は極めて遅いことが明らかである。

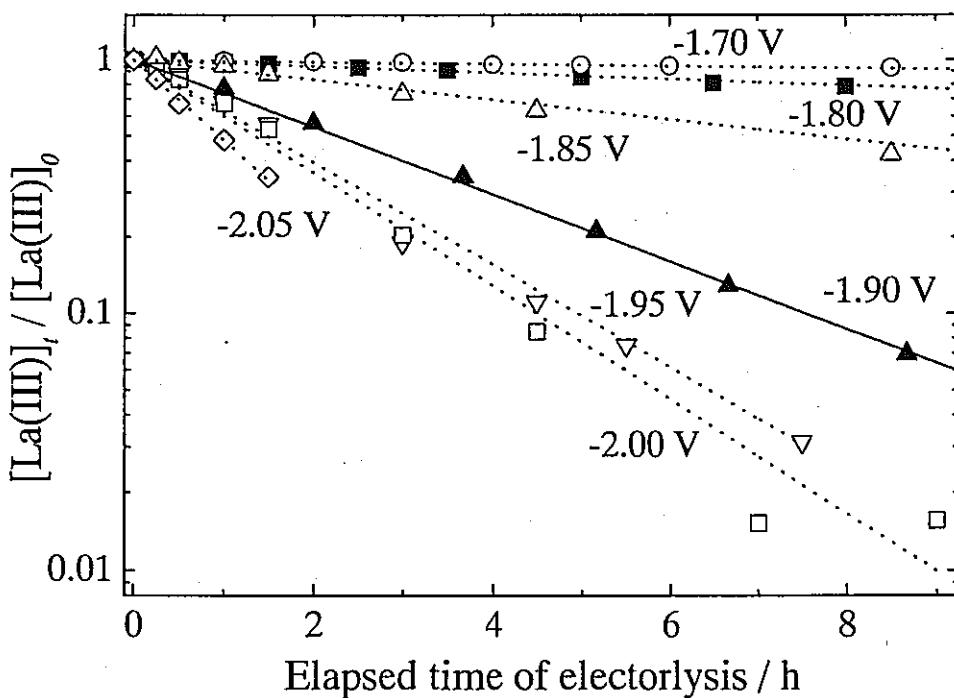


Fig.10 Amalgamation behavior of La(III) at several controlled potentials (V vs. Ag/AgCl).  $[La] = 5.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>,  $[HAc] = 1.0$  mol dm<sup>-3</sup>,  $[NaAc] = 0.3$  mol dm<sup>-3</sup>,  $[NaCl] = 0.5$  mol dm<sup>-3</sup>,  $[HCl] = 1.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>, pH = 3.3.

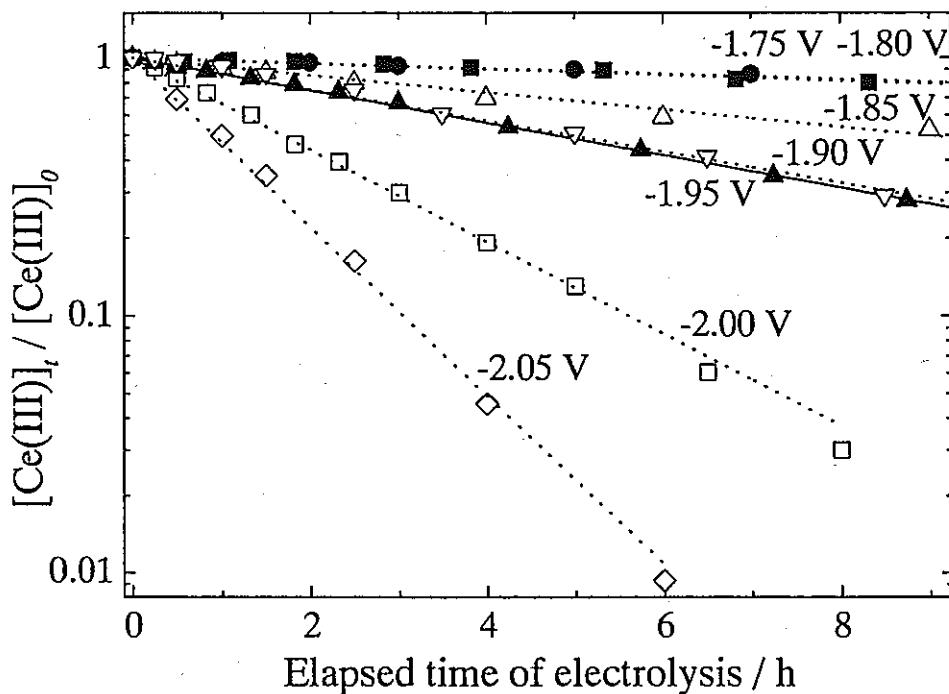


Fig. 11 Amalgamation behavior of Ce(III) at several controlled potentials (V vs. Ag/AgCl).  $[Ce] = 5.0 \times 10^{-3}$  mol dm $^{-3}$ ,  $[HAc] = 1.0$  mol dm $^{-3}$ ,  $[NaAc] = 0.3$  mol dm $^{-3}$ ,  $[NaCl] = 0.5$  mol dm $^{-3}$ ,  $[HCl] = 1.0 \times 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$ , pH = 3.3.

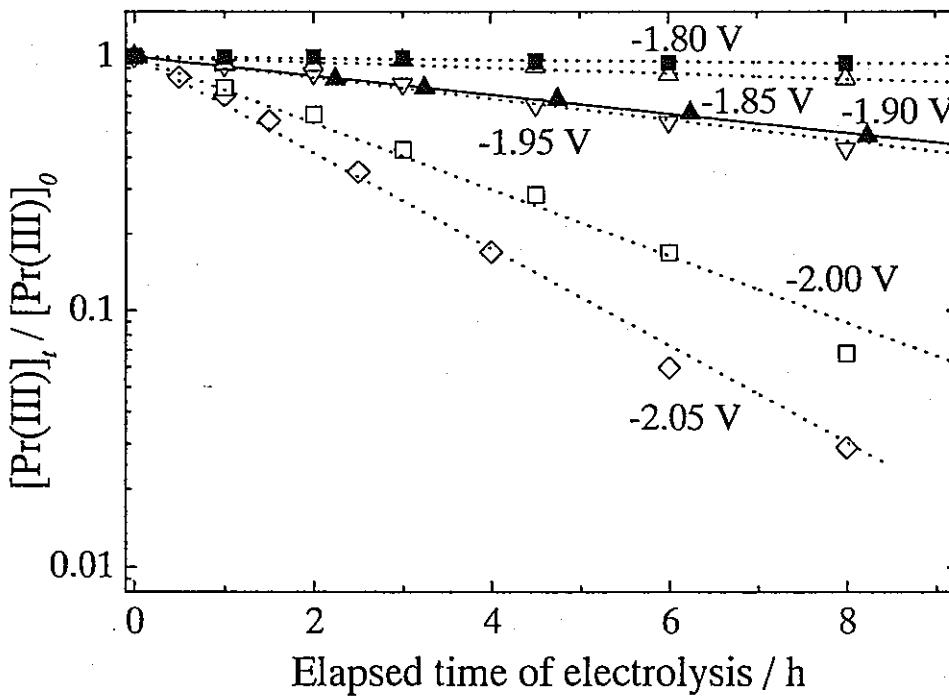


Fig. 12 Amalgamation behavior of Pr(III) at several controlled potentials (V vs. Ag/AgCl).  $[Pr] = 5.0 \times 10^{-3}$  mol dm $^{-3}$ ,  $[HAc] = 1.0$  mol dm $^{-3}$ ,  $[NaAc] = 0.3$  mol dm $^{-3}$ ,  $[NaCl] = 0.5$  mol dm $^{-3}$ ,  $[HCl] = 1.0 \times 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$ , pH = 3.3.

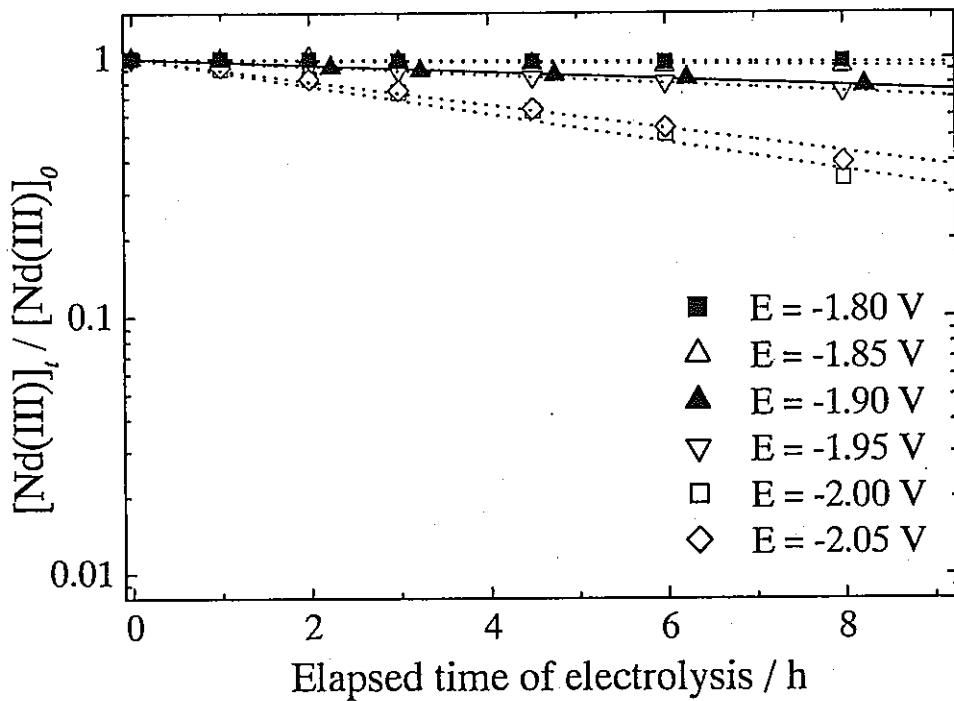


Fig. 13 Amalgamation behavior of Nd(III) at several controlled potentials (V vs. Ag/AgCl).  $[Nd] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[HAc] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[NaAc] = 0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[NaCl] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[HCl] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , pH = 3.3.

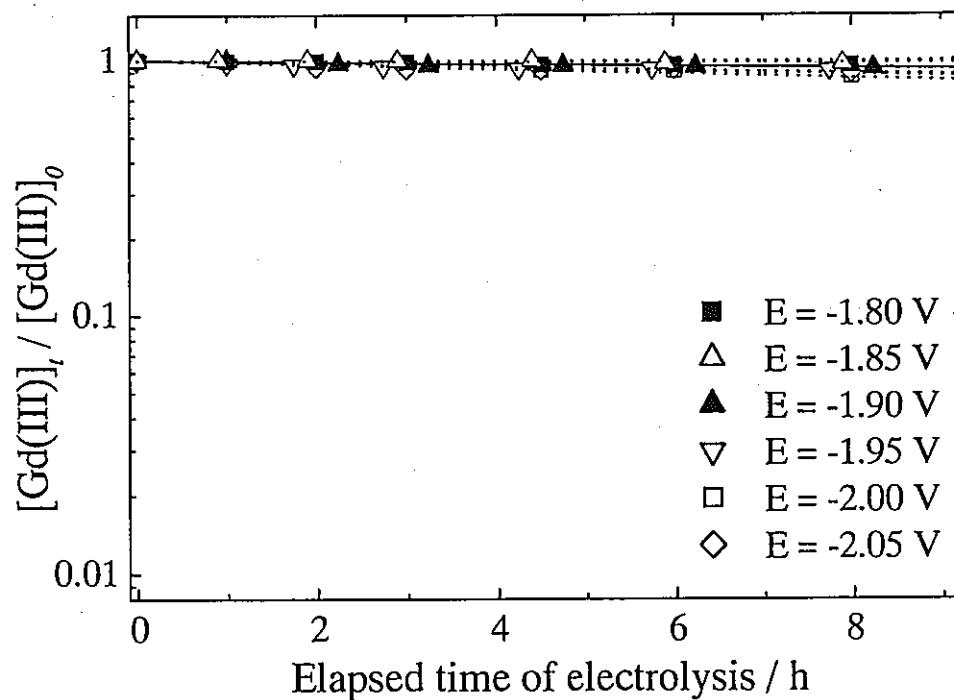


Fig. 14 Amalgamation behavior of Gd(III) at several controlled potentials (V vs. Ag/AgCl).  $[Gd] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[HAc] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[NaAc] = 0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[NaCl] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[HCl] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , pH = 3.3.

#### 4-2-2 サマリウム、ユウロピウムのアマルガム化挙動

III 儘金属イオジが水溶液中で安定なサマリウム、ユウロピウムも保存溶液から目的量分取した後、支持電解質、酢酸緩衝溶液を加え pH が約 3.3 の電解溶液を準備した。両者共に金属イオン濃度は  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  に調整した。Figs. 11 と 12 に規制電位 -1.80, -1.90, -2.00 V の定電位電解によるサマリウム、ユウロピウムの濃度変化率を示す。アクチニド、他の希土類と同様に還元電位を陰側に規制するに従って還元速度が増す傾向が得られた。しかし、サマリウム、ユウロピウムはこれまで検討した元素と比較して、その濃度減少率は一次指數関数に従っていない。サマリウムの電位 -1.80 V、ユウロピウムの電位 -1.90, -2.00 V の還元速度に示されるように、電解初期の濃度変化に比べ、電解後半では金属イオン濃度の減少率が少ない。

サマリウム、ユウロピウムではアマルガム化の進行と共に、水銀陰極内部に多孔質の固形状アマルガムの生成が認められた。E. I. Onstott が行った両元素のクエン酸緩衝溶液を用いたアマルガム電解合成の結果、水銀陰極と別個に存在する固形状アマルガムの存在は報告されている<sup>15)</sup>。このため Fig. 3 に示した模式図のような電解セルを使用して電解を行うと、水銀プールに直に挿入した白金線周辺に多孔質状のアマルガムが付着し電気的な接続不良が生じた。この電解途中の接続不良を防止するためサマリウム、ユウロピウムの定電位電解は、Fig. 4 に示した電解セルの模式図のように水銀と白金線の接触部分をアマルガムの生成が起きる部分と距離をおいたセルを使用した。改良したセルを用いた電解では電気的接続不良が起こらないが、水銀陰極の側面及び底部に表面にまで生成する多孔質状アマルガムが確認された。長時間の電解でサマリウム、ユウロピウムのアマルガムが電解溶液に部分的に接触し、両元素の再酸化により溶液中の金属イオン濃度に影響を与える可能性が考えられる。従って Figs. 15 と 16 のフィッティング曲線は、サマリウム、ユウロピウムの濃度減少率が直線的な電解初期の値についてプロットした。実線で示した電位 -1.90 V の還元速度に着目するとサマリウムは 2 時間の電解で約 80%、ユウロピウムは約 70% のアマルガム化が進行する。この結果を Fig. 10 に示したランタンの還元速度と比較すると、電位 -1.90 V の定電位電解でランタンのアマルガム化の進行度は 2 時間で約 50% であり、同時間内の反応進行度はサマリウム、ユウロピウムの方がはるかに速い。

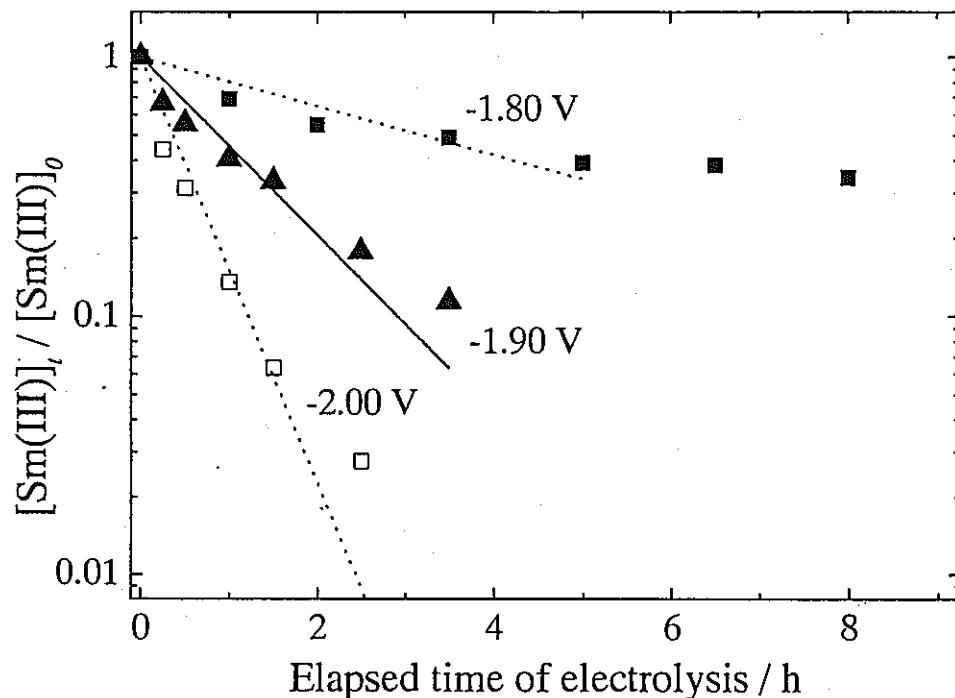


Fig. 15. Amalgamation behavior of Sm(III) at several controlled potentials (V vs. Ag/AgCl).  
 $[Sm] = 5.0 \times 10^{-3}$  mol dm $^{-3}$ ,  $[HAc] = 1.0$  mol dm $^{-3}$ ,  $[NaAc] = 0.3$  mol dm $^{-3}$ ,  $[NaCl] = 0.5$  mol dm $^{-3}$ ,  $[HCl] = 1.0 \times 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$ , pH = 3.3.

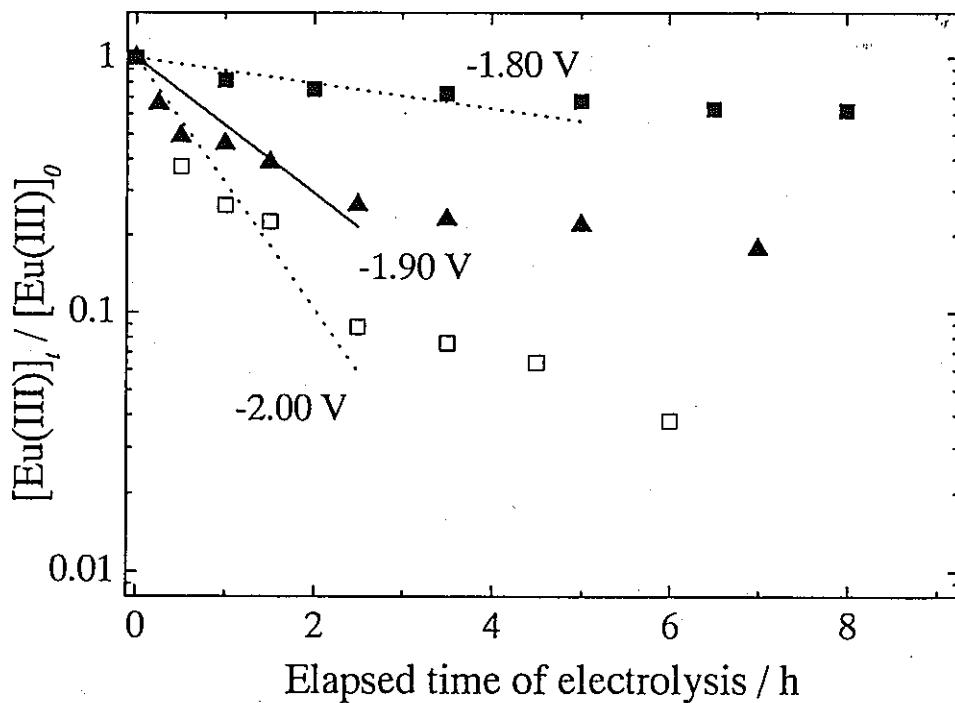


Fig. 16. Amalgamation behavior of Sm(III) at several controlled potentials (V vs. Ag/AgCl).  
 $[Sm] = 5.0 \times 10^{-3}$  mol dm $^{-3}$ ,  $[HAc] = 1.0$  mol dm $^{-3}$ ,  $[NaAc] = 0.3$  mol dm $^{-3}$ ,  $[NaCl] = 0.5$  mol dm $^{-3}$ ,  $[HCl] = 1.0 \times 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$ , pH = 3.3.

#### 4-2-3 アクチニドと希土類の分離

Fig. 17 には本研究で対象としたアクチニドと希土類の、規制電位 -1.90 V の定電位電解における還元速度を示す。ウラン、ネプツニウム、アメリシウムとサマリウム、ユウロピウムを除く希土類の間には明確な還元速度の差が認められる。この結果は電位窓外部領域での水溶液電解法により、アマルガム化の速度差を利用したアクチニドと希土類の分離の可能性を示唆している。本節では水溶液電解法による、ウランに対する各元素の分離係数を評価した。

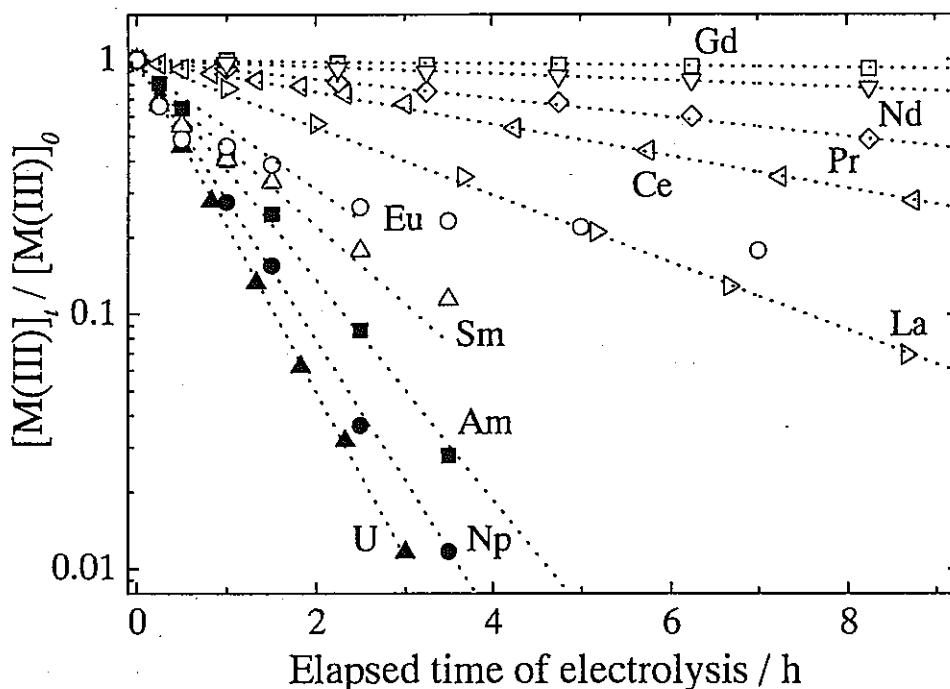


Fig. 17 Amalgamation behavior of actinides and lanthanides at the controlled potentials of -1.90 V (V vs. Ag/AgCl).

ウランに対する分離係数(Separation Factor)は次式で定義される。

$$SF_{M/U} = (S_M / H_M) / (S_U / H_U) \quad (6)$$

$S$ : Mole fraction in the catholyte solution [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]

$H$ : Mole fraction in the mercury phase [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]

M: Np, Am, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd

(5-6)式において  $S$  は電解溶液中の金属イオン濃度、 $H$  は水銀陰極中の金属濃度であり、下つきの M と U はそれぞれ分離対象の元素とウランの濃度であることを示している。本来、ウランと分離対象元素が共存する混合溶液における電解結果から、分離係数は算出できる。実際、ランタン、

セリウムとプラセオジムの一部は、ウランとの混合溶液で定電位電解を行った。しかし、ウランと別個に電解を行ったアメリシウム、ネプツニウム、ネオジム、ガドリニウムについても各規制電位における分離係数を評価した。

ウランのアマルガム化が 99% 完了した電解時間における  $S_U/H_U$  値と、同じ時間が経過した時点での対象元素の  $S_M/H_M$  値から算出した分離係数を Fig. 18 に示す。分離係数は各元素について規制電位に対してプロットした。希土類に比べウランと同程度の還元速度を示したネプツニウム、アメリシウムの分離係数は、数十程度の分離係数を示す。一方、希土類はサマリウム、ユウロピウムの数十程度の分離係数から、数万程度を示すガドリニウムまで広範囲の値を示す。また、全体的に規制電位が -1.80 V から -2.00 V へと、陰側で行った定電位電解より得られる分離係数ほど低下する傾向が認められる。

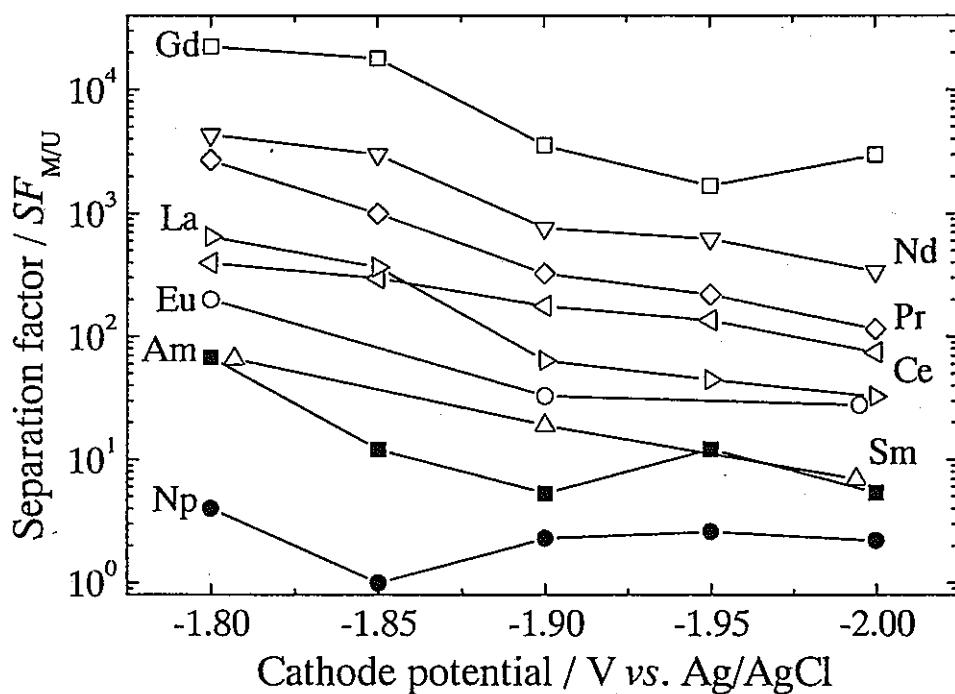


Fig. 18 Separation factor of Np, Am, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd in reference to U by controlled potential electrolysis.

Table 1 には中程度の分離係数が得られた規制電位 -1.90 V での定電位電解による分離係数を示す。また、放射性廃棄物中のアクチニドと希土類の分離法の一つとして提案されている、溶融塩溶媒中の液体金属への金属還元抽出法による分離係数も、参考のため表中に記載してある<sup>16)</sup>。希土類中でも比較的速やかにアマルガム化されるサマリウム、ユウロピウムの分離係数は、金属

還元抽出法と比較して低い結果を示す。しかし、これら 2 元素以外の値を比較すると、本手法の分離係数は金属還元抽出法による値と遜色ない結果が得られている。従って、本研究は水溶液電位窓の外部領域を利用した水溶液電解法により、アクチニドと希土類の分離の可能性を示したと言えよう。

サマリウム、ユウロピウムは水溶液中で II 値金属イオンとして存在できるため、そのアマルガム化反応において中間状態として II 値金属イオンを経由したアマルガム化反応が報告されている<sup>17, 18)</sup>。両元素の分離係数を改善する方策として、II 値金属イオンを優先的にキレート配位子により水溶液中で安定化させ、その還元速度を遅くすることが期待できる。実際、クラウンエーテルと呼ばれる環状ポリエーテルは、環の口径に近いイオン半径の金属イオンと安定な錯体を形成する。なかでも 16-クラウン-6 はストロンチウム(Sr<sup>2+</sup> 127 pm)、バリウム(Ba<sup>2+</sup> 143 pm)や鉛(Pb<sup>2+</sup> 132 pm)等の II 値金属イオンと 1:1 錯体を形成することが知られ、ラジオポーラログラフィーによりサマリウム(Sm<sup>2+</sup> 111 pm)、ユウロピウム(Eu<sup>2+</sup> 112 pm)、イッテルビウム(Yb<sup>2+</sup> 113 pm)も同様に 1:1 の錯形成によって安定化することが報告されている<sup>19, 20)</sup>。

Table 1  $SF_{M/U}$  in electrolytic amalgamation and pyrometallurgical partitioning

M	Electrolytic Amalgamation	Pyrometallurgical partitioning <sup>†</sup>	
		LiCl-KCl/Cd	LiCl-KCl/Bi
U	1	1	1
Np	2.3	1.9	$1.1 \times 10^1$
Am	5.3	1.1	-
La	$6.4 \times 10^1$	$1.31 \times 10^2$	$2.53 \times 10^3$
Ce	$1.8 \times 10^2$	$4.9 \times 10^1$	$8.34 \times 10^2$
Pr	$3.3 \times 10^2$	$4.2 \times 10^1$	$9.22 \times 10^2$
Nd	$7.6 \times 10^2$	$4.5 \times 10^1$	$9.33 \times 10^2$
Sm	$1.9 \times 10^1$	$5.79 \times 10^5$	$2.07 \times 10^5$
Eu	$3.3 \times 10^1$	$2.48 \times 10^6$	$1.38 \times 10^6$
Gd	$3.6 \times 10^3$	$1.79 \times 10^2$	$1.04 \times 10^4$

\* Values of the controlled potential at -1.90 V, † Ref. (16)

本研究で検討したアクチニド、希土類の水溶液中でのターフェルプロットを Fig. 19 に示す。Figs. 7–16 に示したアクチニド、希土類の還元速度が一次指数関数に良く一致した電位領域で、フィッティングした関数を用いて金属イオンの濃度変化量から電解開始時( $t = 0$ )の反応電流密度  $i [\text{A cm}^{-2}]$  を算出し、陰極電位  $E [\text{V vs. Ag/AgCl}]$  に対してプロットした。またトレーサー量で電解を行ったネプツニウム、アメリシウムについては、その金属イオン濃度を他元素と同じ  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  に換算してプロットを行った。

希土類のプロットの傾きは、ランタン、セリウムで陰極電位が -1.75 から -2.05 V の範囲ではほぼ直線性を示し、プラセオジム、ネオジム、ガドリニウムは -1.80 から -2.05 V、サマリウム、ユウロピウムは -1.80 から -2.00 V の電位領域でほぼ同じ傾きを示す直線性を保っている。一方、アクチニドのプロットは、-1.75 から -1.90 V の間で希土類のプロットと同じ傾きをもつ直線性を保つが、-1.90 V より陰側の電位領域ではその直線性からずれを生じている。

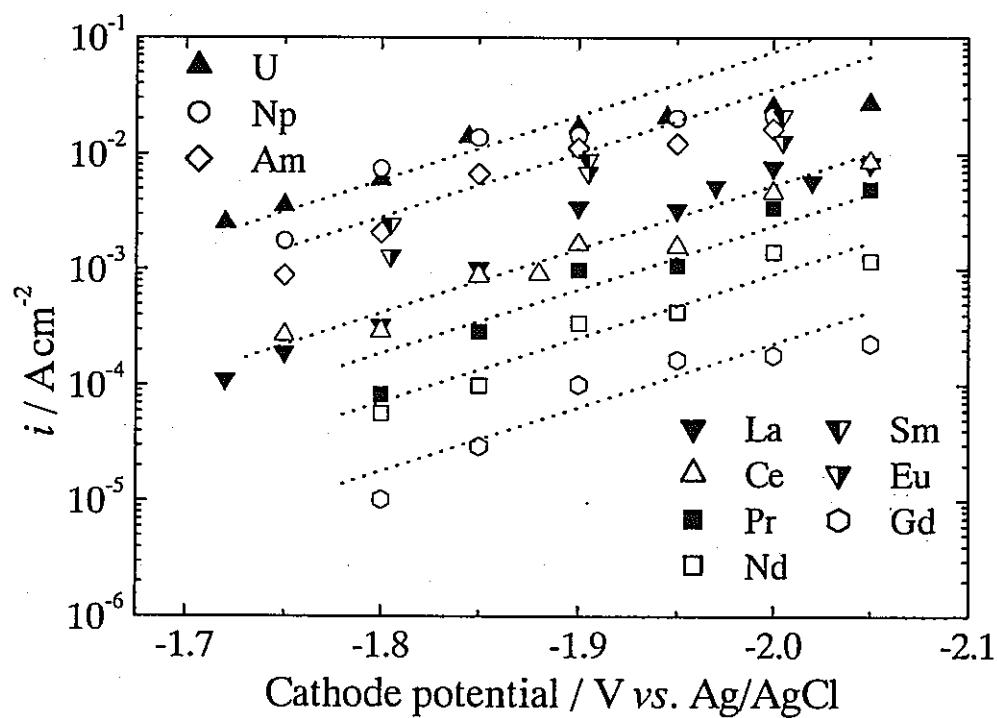


Fig. 19 Tafel plots for the amalgamation of trivalent actinides and lanthanides in the aqueous solution.

電極反応は溶液と電極相との界面で進行する電荷移動過程と、反応に関与する物質の電極/溶液界面への補給・除去を担う拡散、泳動及び攪拌による物質移動過程に影響される。本研究の電解溶液には支持電解質として塩化ナトリウムを添加し、また溶液の攪拌もスターラーにより同一

条件で行った。(5)式に示したように、電荷移動速度は規制電位の増加により指數関数的に増加する。一方、物質移動速度は電位依存性をもたない。従ってより陰側の電位領域において、ウラン、ネプツニウム、アメリシウムの反応電流密度で直線性からずれが観測されるのは、電荷移動過程に対して物質移動過程が支配的な拡散律速の電位領域で電解が行われたことに由来すると考えられる。その結果、分離係数を示したFig. 18において、規制した陰極電位が陰側になるに従い分離係数は低下する傾向が認められる。これはFig. 19のターフェルプロットから明らかなように、還元電位を陰側に規制するに従ってアクチニドと希土類のアマルガム化速度が近接するためである。しかし、電解溶液の攪拌を更に激しく行うことで、金属イオンの輸送速度は増加すると期待できる。ウランに対する希土類の分離係数は、電解溶液の攪拌条件により更に改善されると考えられる。

一方、電極反応における反応電流密度  $i$  [A cm<sup>-2</sup>] と過電圧  $\eta$  [V] の関係を示すターフェルの式は次式で表される。

$$\log i = \log i_0 - \frac{\alpha nF}{2.3RT} \eta \quad (7)$$

(7)式中で  $F$  はファラデー定数 [C mol<sup>-1</sup>]、 $R$  は気体定数 [J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>]、 $T$  は温度 [K]、 $n$  は反応に関与する電子数を表す。また、 $i_0$ 、 $\alpha$  はそれぞれ交換電流密度 [A cm<sup>-2</sup>]、移行係数と呼ばれ電極反応の速度論的パラメーターである。(5-7)式より陰極電位  $E$  とアマルガム化電位  $E_a$  の差である過電圧に対して反応電流密度  $i$  をプロットすれば、移行係数と交換電流密度が得られることになる。しかし、本手法で過電圧を用いこれらパラメーターを評価することは、次のような理由で困難と思われる。

電位窓外部を利用した水溶液電解法による金属イオンのアマルガム化反応では、その反応に大きな電流密度が必要とされ、また競合反応として水素発生反応を伴う。このため参照電極と水銀陰極間には溶液抵抗及び気泡抵抗による  $IR_{sol}$  降下が存在する。従ってポテンショスタットで規制した陰極電位  $E$  は、電極反応速度に直接影響する電位、つまりヘルムホルツ二重層にかかっている電位差とは異なることが推察される。水素発生が複雑なことから気泡抵抗を無視すると溶液伝導度に依存する溶液抵抗  $R_{sol}$  [ $\Omega$ ] は、陰極表面積  $S$  [cm<sup>2</sup>]、参照電極と陰極間の距離  $L$  [cm]、電気伝導率  $\chi$  [ $\Omega^{-1}$  cm<sup>-1</sup>] から次式で表される。

$$R_{sol} = \frac{L}{S} \times \frac{1}{\chi} \quad (8)$$

また、電解電流  $I$  [A] を用いると、(5-8)式から  $IR_{sol}$  降下 [V] は次式になる。

$$IR_{sol} = I \times \frac{L}{S} \times \frac{1}{\chi} \quad (9)$$

ここでは(9)式を使用して  $IR_{sol}$  降下の電極間距離  $L$  に対する依存性の評価を試みた。

Fig. 20 には本実験の参考電極と水銀陰極の模式的な位置関係を示した。(9)式において水銀陰極の表面積  $S$  は、電解溶液に接する斜線で示した陰極の上面部分に相当する。そしてこの陰極表面から参考電極先端のセラミック液絡部までの間隔を距離  $L$  とした。この電極間距離  $L$  を本実験では 0.1 cm に設定したが、仮想的に 0.01 cm 及び 0.005 cm でも同様に計算した。電解溶液の導電率は支持電解質に用いた塩化ナトリウムが主に担うと仮定して、 $0.5 \text{ mol dm}^{-3}, 25^\circ\text{C}$  でのモル伝導率  $A = 93.6 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$  より電気伝導率  $\chi = 4.86 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  とした<sup>21)</sup>。

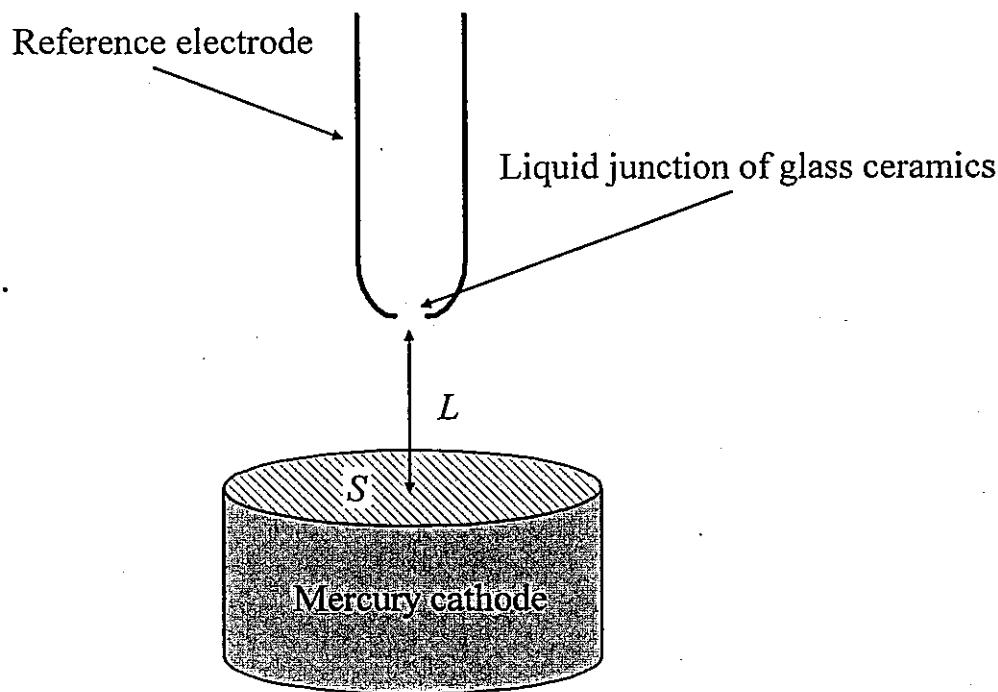


Fig. 20 Schematic of the arrangement of mercury cathode and reference electrode.

Table 2 に電極間距離 0.1, 0.01, 0.005 cm について計算した  $IR_{sol}$  降下をまとめた。第 1 列と 2 列には定電位電解においてポテンショスタットにより規制された陰極電位  $E$  と、その電位で流れる電解電流  $I$  をそれぞれ表示した。それらの電解条件において(9)式から計算される  $IR_{sol}$  降下を、3 種類の電極間距離について第 3 列から 5 列に示した。また  $IR_{sol}$  降下を補正した陰極電位  $E - IR_{sol}$  を各距離について第 6 列から 8 列に示した。ポテンショスタットにより陰極電位  $E$  を -1.70 から -2.05 V へ陰側に変化させた場合に、電極間距離 0.1 cm から計算される  $IR_{sol}$  降下を補正した陰極電位  $E - IR_{sol}$  は -1.68 から -0.12 V へ陽側に変化する。一方、仮想的な距離 0.01 cm と 0.005 cm から計算される補正した陰極電位  $E - IR_{sol}$  は、それぞれ -1.70 から -1.86 V と -1.70 から -1.95 V

に陰側へ変化する傾向が認められる。

Table 2 Dependence of  $IR_{sol.}$  drop on the length  $L$  between reference electrode and mercury cathode

$E$ [V vs. Ag/AgCl]	[A]	$IR_{sol.}$ [V]			$E - IR_{sol.}$ [V vs. Ag/AgCl]		
		0.1 [cm]	0.01 [cm]	0.005 [cm]	0.1 [cm]	0.01 [cm]	0.005 [cm]
-1.70	-0.02	-0.019	0.00	0.00	-1.68	-1.70	-1.70
-1.75	-0.06	-0.069	-0.01	0.00	-1.68	-1.74	-1.75
-1.80	-0.18	-0.222	-0.02	0.01	-1.58	-1.78	-1.79
-1.85	-0.40	-0.481	-0.05	-0.02	-1.37	-1.80	-1.83
-1.90	-0.63	-0.767	-0.08	-0.04	-1.13	-1.82	-1.86
-1.95	-0.91	-1.106	-0.11	-0.06	-0.84	-1.84	-1.89
-2.00	-1.30	-1.566	-0.16	-0.08	-0.43	-1.84	-1.92
-2.05	-1.60	-1.931	-0.19	-0.10	-0.12	-1.86	-1.95

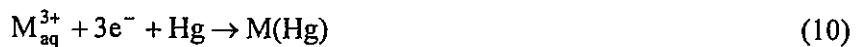
定電位電解によるアクチニド、希土類の金属イオンのアマルガムへの還元速度を示した Figs. 7 – 16 では、ポテンショスタットで規制した陰極電位  $E$  が陰側に変化する従って還元速度が増加する傾向が認められた。規制電位が陰側に移行すればより大きな過電圧が得られるため、アマルガム化反応の速度が増すと考えられる。従ってポテンショスタットで規制した陰極電位  $E$  が陰側に変化すれば  $IR_{sol.}$  降下を補正した陰極電位  $E - IR_{sol.}$  も、表中の仮想的な距離 0.01, 0.005 cm から得られる値のように陰側に変化する必要がある。つまり電解開始以前に設定した電極間距離 0.1 cm は、電解進行中にはさらに狭くなることが考えられる。本実験では水溶液電位窓の外部領域を利用しているので、Fig. 20 に示した水銀陰極の上面から多くの水素が発生する。しかし陰極の側面及び底部でもわずかに水素発生が起り、気泡がセル壁と水銀の間に留まる現象が観察された。この結果、陰極表面が参照電極に接近する可能性が考えられる。

溶液抵抗のみ考慮し単純化した  $IR_{sol.}$  降下の陰極電位への寄与を考察したが、水溶液電位窓外部領域を利用した定電位電解法では水素発生反応が陰極電位に及ぼす影響は大きい。従って、本節で紹介したアクチニドと希土類のターフェルプロットから、交換電流密度  $i_0$  や移動係数  $a$  の定量的な評価は困難かと思われる。

#### 4-3 アマルガム化挙動に影響する因子

本研究では水溶液電位窓の外部領域を利用した定電位電解法を、幾つかのアクチニド、希土

類元素に適用した。同一規制電位の各元素の還元速度を比較した結果、(5-10)式で表されるアマルガム化反応はウラン、ネプツニウム、アメリシウムと原子番号が増加するにつれてその還元速度が遅くなる傾向が認められた。また、希土類については II 値金属イオンの存在するサマリウム、次いでユウロピウムが比較的に速い還元速度を示し、これらに引き続きランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、ガドリニウムとアクチニド同様に、原子番号の増加に従って還元速度が減少した。



アクチニド：速い  $\overrightarrow{U \ Np \ Am}$  遅い

希土類： 速い  $\overrightarrow{Sm \ Eu \ La \ Ce \ Pr \ Nd \ Gd}$  遅い

(10)式でこれら金属イオンのアマルガム化速度、つまり水溶液中の金属イオンの濃度変化率は、電解の反応電流値と密接に関係する。

ここで、次の酸化還元反応を考える。



(11)式で  $\nu$  と  $k$  はそれぞれ電極の単位面積当たりの反応速度 [ $mol s^{-1} cm^{-2}$ ] と速度定数 [ $cm s^{-1}$ ] を表し、下つきの  $f$  及び  $b$  はそれぞれ還元方向及び酸化方向の反応を示す。酸化体  $O$  及び還元体  $R$  の電極表面濃度（電極からの距離  $x=0$ 、時間  $t$  における濃度）をそれぞれ  $C_O(0, t)$  と  $C_R(0, t)$  [ $mol cm^{-3}$ ] とすると、各反応速度は次式のように表すことができる。

$$\nu_f = k_f C_O(0, t) \quad (12)$$

$$\nu_b = k_b C_R(0, t) \quad (13)$$

ファラデーの法則より、電気量  $Q[C]$  と電解によって消費された  $O$  あるいは生成した  $R$  の正味のモル数  $N[mol]$  の間には

$$Q = -nFN \quad (14)$$

の関係があるので、反応電流  $I[A = C s^{-1}]$  は次式で表されることになる。

$$I \equiv \frac{dQ}{dt} = -nF \frac{dN}{dt} \quad (15)$$

この式で  $dN/dt [mol s^{-1}]$  は電極反応速度  $\nu [mol s^{-1} cm^{-2}]$  に電極表面積  $A [cm^2]$  を乗じたものにほかならず、(5-15)式は次のように表される。

$$I = -nFA\nu, \quad \nu = \nu_f - \nu_b \quad (16)$$

つまり、反応電流値は電極反応速度を反映している。従って、電極反応における電流密度  $i [A cm^{-2}]$  と電極電位  $E[V]$  の関係を表した次の Butler-Volmer の式から、アマルガム化の還元速度につ

いて考察が可能である。

$$i = nFk^\circ(C_0^*)^{1-a}(C_R^*)^a \left\{ \frac{C_0(0,t)}{C_0^*} \exp\left[-\frac{anF(E - E^\circ)}{RT}\right] - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} \exp\left[\frac{(1-a)nF(E - E^\circ)}{RT}\right] \right\} \quad (17)$$

(17)式において  $E^\circ$  は酸化還元反応の式量電位 [V]、 $k^\circ$  は標準速度定数 [ $\text{cm s}^{-1}$ ]、 $a$  は移動係数、 $n$  は反応に関与する電子数、 $F$  はファラデー定数 [ $\text{C mol}^{-1}$ ]、 $R$  は気体定数 [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]、 $T$  は温度 [K]、そして  $C_0^*$ 、 $C_R^*$  はバルク溶液の酸化体及び還元体濃度 [ $\text{mol cm}^{-3}$ ] を示している。(17)式における電極界面とバルク濃度の比  $C(0,t)/C^*$  は物質移動過程の影響を表しており、溶液を十分に攪拌している時や電流密度が非常に小さい場合は 1 に近似され次式のようになる。

$$i = nFk^\circ(C_0^*)^{1-a}(C_R^*)^a \left\{ \exp\left[-\frac{anF(E - E^\circ)}{RT}\right] - \exp\left[\frac{(1-a)nF(E - E^\circ)}{RT}\right] \right\} \quad (18)$$

この式から判るように、電極反応の速度は熱力学的因子である式量電位  $E^\circ$ 、速度論的因素の標準速度定数  $k^\circ$  及び移動係数  $a$  に影響される。式量電位、標準速度定数は電極反応に固有のパラメーターである。標準速度定数は平衡状態での  $k_f$  及び  $k_b$  に等しく、電極反応の速度論的因素を表す。その値が大きいほど電極反応は速やかに平衡に達し、小さい場合には反応が遅い。また、(12)と(13)式中の速度定数  $k_f$  及び  $k_b$  は  $k^\circ$  を用いて次式で表され、電極電位を正又は負に大きくすることでその値を変化させることができる。

$$k_f = k^\circ \exp\left[-\frac{anF(E - E^\circ)}{RT}\right] \quad (19)$$

$$k_b = k^\circ \exp\left[\frac{(1-a)nF(E - E^\circ)}{RT}\right] \quad (20)$$

一方、移動係数は電位に依存せず通常の理論的取り扱いでは  $a = 0.5$  として扱われるが、厳密にはその電位依存性が予測されている<sup>22)</sup>。

本研究で行った金属イオンの電解還元によるアマルガム化反応を考察する場合、簡略化のため酸化に寄与する項は無視し、還元に寄与する右辺第一項のみで Butler-Volmer の式を表すと次のようになる。

$$i = nFk^\circ(C_0^*)^{1-a}(C_R^*)^a \exp\left[-\frac{anF(E - E^\circ)}{RT}\right] \quad (21)$$

(21)式の式量電位  $E^\circ$  は、本研究においてアマルガム化反応が進行する電位であるアマルガム化電位  $E_a$  に相当すると考えてよい。先に述べたように、アクチニド、希土類のアマルガム化の還元速度は、原子番号の増加に従って遅くなることが判明した。従って(21)式において、アマルガム化電位に着目した場合、同一規制電位  $E$  の電解還元で小さい還元電流密度が生じる、つまり還

還元速度が遅くなるためには、アクチニド、希土類のアマルガム化電位  $E_a$  は原子番号の増加に従って陰側の値に変化する必要がある。

一方、ポーラログラフィー、ラジオポーラログラフィー等によって測定された半波電位即ちアマルガム化電位  $E_a$  を Table 3 にまとめた<sup>2-4)</sup>。半波電位は pH など溶液条件に依存するため、同一元素でも測定者により報告される値は数百 mV の差を示している。しかし、表に示したアクチニド、希土類のアマルガム化電位は全体的に原子番号の増加に従って陽側の値に変化する傾向をもつ。Table 3 に示したアマルガム化電位と(21)式から予想されるアマルガム化挙動は、原子番号の増加に従って還元速度が速くなり、本研究のアクチニド、希土類のバルク電解から得られた還元速度の傾向とは必ずしも一致しない。この原因について以下に述べる。

Table 3 The amalgamation potentials  $E_a$  of investigated metal ions

	U	Np	Am	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
$E_a$ [V: NHE]	-1.65 <sup>a</sup>	-1.78 <sup>a</sup>	-1.61 <sup>a</sup>	-1.65 <sup>b</sup>	-1.63 <sup>b</sup>	-1.62 <sup>b</sup>	-1.61 <sup>b</sup>	-1.60 <sup>b</sup>	-1.70 <sup>b</sup>	-1.60 <sup>b</sup>
				-1.90 <sup>a</sup>		-1.68 <sup>a</sup>	-1.75 <sup>a</sup>	-1.77 <sup>c</sup>	-1.73 <sup>c</sup>	-1.62 <sup>c</sup>
						-1.72 <sup>a</sup>		-1.83 <sup>a</sup>	-1.88 <sup>a</sup>	-1.83 <sup>a</sup>
								-1.71 <sup>a</sup>		-1.78 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ref. (2), <sup>b</sup> Ref. (3), <sup>c</sup> Ref. (4)

本研究の定電位電解では、酢酸緩衝液により電解溶液の pH を約 3.3 に調整した。従って、酢酸イオンとアクチニド、希土類イオンの錯体が生成して、アマルガム化電位に変化が生じる可能性が考えられる。そこでこれら元素の電解溶液中での酢酸錯体の存在割合を求め、その寄与の評価を試みた<sup>23, 24)</sup>。金属イオンのアマルガム化電位  $E_a$  と電極電位  $E$  の関係は、ネルンストの式より次式で表される。

$$E = E_a + \frac{0.059}{n} \log \frac{\gamma_{M,aq} [M^{n+}]_{aq}}{\gamma_{M,Hg} [M]_{Hg}} \quad (22)$$

(22)式において  $n$  は反応に関与する電子数、 $\gamma_{M,aq}$  と  $\gamma_{M,Hg}$  は金属 M の活量係数、 $[M^{n+}]_{aq}$  と  $[M]_{Hg}$  は濃度を示し、下つきの aq と Hg がそれぞれ水相、水銀相中のパラメーターであることを示す。全金属濃度  $C_M$  および錯形成していない金属イオンの分率  $f_0$  を用いると、電解溶液中の濃度は  $[M^{n+}] = f_0 C_M$  と表すことができる。この関係から錯形成の効果を含む次式が得られる。

$$E = E_a + \frac{0.059}{n} \log f_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{\gamma_{M,\text{ag}}}{\gamma_{M,\text{Hg}}} + \frac{0.059}{n} \log \frac{C_M}{[\text{M}]_{\text{Hg}}} \quad (23)$$

あるいは

$$E = E_a + \frac{0.059}{n} \log \frac{C_M}{[\text{M}]_{\text{Hg}}} \quad (24)$$

(23)式で右辺第二項が錯形成によるアマルガム化電位低下の効果を担う。また、錯形成と活量係数の効果を表す項をまとめた(24)式で、 $E_a$ はアマルガム化の式量電位に相当する。

報告されているアクチニド、希土類の酢酸錯体の全生成定数  $\beta_i$  を Table 4 に示す<sup>25-29</sup>。ウランとネプツニウムについて、A. I. Moskvin により測定された酢酸錯体の全生成定数は、他元素に比較して若干大きな値で報告され、その値には少なからず疑問が生じる。しかし、これら 2 元素については他に報告例が無いので、表中の値を用いることにした。

Table 4 Reported overall formation constant  $\beta_i$  of actinides and lanthanides for acetate complexes

	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$
U <sup>a*</sup>	$10^{2.68}$	$10^{5.03}$	$10^{6.60}$
Np <sup>a*</sup>	$10^{2.77}$	$10^{5.04}$	$10^{6.58}$
Am <sup>b**</sup>	$10^{1.99}$	$10^{3.28}$	$10^{3.90}$
La <sup>c†</sup>	$10^{1.80}$	$10^{2.82}$	$10^{3.53}$
Ce <sup>c†</sup>	$10^{1.91}$	$10^{3.09}$	$10^{3.68}$
Pr <sup>d†</sup>	$10^{2.01}$	$10^{3.41}$	-
Nd <sup>d†</sup>	$10^{2.10}$	$10^{3.59}$	-
Sm <sup>d†</sup>	$10^{2.17}$	$10^{3.76}$	-
Eu <sup>b**</sup>	$10^{1.96}$	$10^{3.19}$	$10^{3.79}$
Gd <sup>c†</sup>	$10^{2.02}$	$10^{3.47}$	$10^{4.26}$

<sup>a</sup> Ref. (25), <sup>b</sup> Ref. (26), <sup>c</sup> Ref. (27, 28), <sup>d</sup> Ref. (29)

\* $I=0$ , \*\* $I=0.5$ , † $I=0.1$ .

イオン強度  $I$  の溶液中の電荷  $z_i$  をもつイオン  $i$  の活量係数  $\gamma_i$  を表す拡張極限法則(Expanded Limiting Law)は次式で表される。

$$-\log \gamma_i = \frac{z_i^2 0.5091 \sqrt{I}}{1 + 0.3291 \times 10^8 a \sqrt{I}} \quad (25)$$

本研究の定電位電解に用いた電解溶液は、支持電解質として塩化ナトリウムを  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $I = 0.5$ ) 含む。そこでイオン強度  $I = 0.5$ 、イオン径パラメーター  $a$  を  $4.8 \times 10^{-8} \text{ cm}$  として、(25)式からアクチニド、希土類の酢酸錯体の全生成定数を活量補正した<sup>30)</sup>。同様に酢酸の酸解離定数  $pK_a = 4.76$  も補正して、4.42とした。Table 5 にイオン強度  $I = 0.5$  で補正したアクチニド、希土類の全生成定数を示す。

Table 5 Revised overall formation constant  $\beta_i$   
at  $I = 0.5$  calculated from Expanded Limiting Law

	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$
U	$10^{1.66}$	$10^{3.33}$	$10^{4.56}$
Np	$10^{1.75}$	$10^{3.34}$	$10^{4.54}$
Am	$10^{1.99}$	$10^{3.28}$	$10^{3.90}$
La	$10^{1.42}$	$10^{2.19}$	$10^{2.78}$
Ce	$10^{1.53}$	$10^{2.46}$	$10^{2.93}$
Pr	$10^{1.63}$	$10^{2.78}$	-
Nd	$10^{1.72}$	$10^{2.96}$	-
Sm	$10^{1.79}$	$10^{3.13}$	-
Eu	$10^{1.96}$	$10^{3.19}$	$10^{3.79}$
Gd	$10^{1.64}$	$10^{2.84}$	$10^{3.51}$

Reported value at  $I = 0.5$ .

Table 5 にまとめた全生成定数と補正した酢酸の酸解離定数を用いて、酢酸イオン  $[\text{Ac}^-] = 1.30 \text{ mol dm}^{-3}$  を含む  $\text{pH} = 3.3$  の電解溶液における、酢酸錯体の存在割合を計算した結果を Table 6 に示す。アクチニド、希土類では錯形成していない金属イオンは数% 程度であり、前者は 2 又は 3 配位した錯体が支配的で、後者は 1 または 2 配位の錯体が主に存在する傾向が得られている。

計算された金属イオン  $M^{3+}$  の分率  $f_0$  から、(23)式の右辺第二項で表されるアマルガム化電位  $E_a$  からのずれを Table 7 に示した。これら元素のアマルガム化反応に関与する電子数は  $n=3$  とした。錯形成により 10 から 30 mV 程度の電位降下を生じるが、アクチニド、希土類グループ内における電位差はいずれも約 10 mV である。

これらの寄与を Table 3 に示したアマルガム化電位に加味しても、原子番号の増加につれてその値が陰側に変化する傾向は認め難い。従って、これら元素のアマルガム化電位の差異のみから、本研究で得られたような還元速度の傾向を説明することは難しいと考えられる。

Table 6 Fraction of chemical species  $f_i$  in the acetate buffer solution (%)

	$f_0: M^{3+}$	$f_1: ML^{2+}$	$f_2: ML_2^+$	$f_3: ML_3$
U	2	8	35	55
Np	2	10	36	52
Am	3	28	50	19
La	19	47	25	9
Ce	14	43	34	9
Pr	10	39	51	-
Nd	8	36	56	-
Sm	6	32	62	-
Eu	6	30	50	14
Gd	8	30	44	18

L denotes acetate ion.

Table 7 Negative shift from  $E_a$  by complexing with acetate ions [V]

	U	Np	Am	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
$\frac{0.059}{n} \log \beta_0$	-0.03	-0.03	-0.03	-0.01	-0.02	-0.02	-0.02	-0.03	-0.03	-0.02
$n = 3$										

数多くの元素のアマルガム化反応について C. Guminski は、報告されているアマルガム化電位  $E_a$ 、標準速度定数  $k^\circ$  及び水銀中の溶解度  $S_M$  の調査を行った<sup>31)</sup>。本実験で用いたアクチニド、希土類のうち、文献中に記載されている元素について調べられた値を Table 8 に示す。サマリウム、ユウロピウム以外の希土類について約 -1.1 V のアマルガム化電位が報告されている。しかし本実験でアクチニド、希土類金属イオンは、陰極電位 -1.70 V vs. Ag/AgCl で全くアマルガム化の進行が認められなかった。また Table 8 に示したアマルガム化電位とはあまりにも異なることを考慮すると、C. Guminski がまとめたこれら元素のアマルガム化電位には少なからず疑問が生じる。

一方、アマルガム化反応の標準速度定数については、準可逆反応程度の  $10^{-3}$  から  $10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$  の値が報告されている。

Table 8 Selected property for amalgamation process<sup>31)</sup>

	U	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
$E_a$ [V: NHE]	-	-1.2	-1.11	-1.1	-1.1	-1.68	-1.80	-1.1
$k^\circ$ [ $\text{cm s}^{-1}$ ]	-	$1.3 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-4}$	-	$1 \times 10^{-3}$	$\sim 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$\sim 10^{-5}$
$S_M$ [mol %]	$4.5 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-2}$	$9 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-2}$	0.1	$7 \times 10^{-3}$

$E_a$ : Amalgamation potential,  $k^\circ$ : Standard rate constant,  $S_M$ : Solubility in mercury.

そこでバルク電解において電荷移動が律速過程である場合の金属イオンの濃度変化率を表す(4)式と電荷移動速度を示す(5)式を用いて、標準速度定数  $k^\circ$  が  $2 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$  の時の還元速度を求めた。(4)式中のパラメーターで電極面積及び溶液体積は、本実験の電解条件と同じ各々  $A = 1.8 \text{ cm}^2$  と  $V = 50 \text{ ml}$  で計算した。また、(5-5)式中で反応に関与する電子数は  $n = 3$ 、移動係数は標準的な値の  $a = 0.5$ 、規制電位及びアマルガム化電位は便宜的にそれぞれ  $E = -1.7 \text{ V}$  [V vs. NHE],  $E_a = -1.68 \text{ V}$  [V vs. NHE] を用いた。

これらの値を用いて計算した還元速度を Fig. 21 に示す。約 6 時間の定電位電解によりアマルガム化の進行の割合は、標準速度定数  $k^\circ$  が  $2 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$  についてそれぞれ 99, 90, 70, 30% になる。アマルガム化電位が等しい電極反応でも、その還元速度は標準速度定数  $k^\circ$  に対して大きな依存性をもつことが明らかである。従って、アクチニド、希土類の電解還元によるアマルガム化反応では、電極反応の熱力学的なパラメーターであるアマルガム化電位  $E_a$  だけでなく、速度論的因素である標準速度定数  $k^\circ$  も密接に関与していることが推察される。

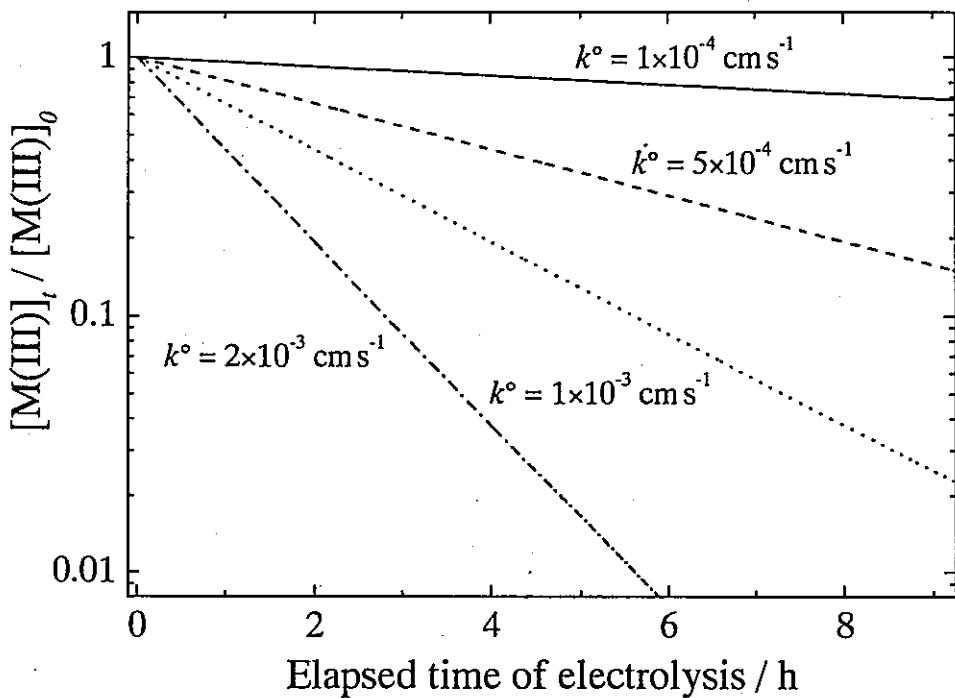


Fig. 21 Dependence of calculated amalgamation behavior on standard rate constant.  
 $E = -1.70 \text{ V}$ ,  $E_a = -1.68 \text{ V}$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $n = 3$ ,  $A = 1.8 \text{ cm}^2$ ,  $V = 50 \text{ cm}^3$ .

また本研究のバルク電解によるアマルガム化挙動の観測では、トレーサー濃度の電解溶液を用いたネプツニウム、アメリシウムを除いて、電解溶液の金属イオン濃度は  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 、その体積は 50 ml とした。この場合、電解溶液中の金属イオンの 1% がアマルガム化した時点で、水銀中での金属の存在比は  $3 \times 10^{-2} \text{ mol \%}$  である。更にアマルガム化が進行して 99% が還元された場合は、その存在比は 0.3 mol % まで増加する。

一方、Table 8 に示した溶解度  $S_M$  はユウロピウムで 0.1 mol %、他の元素は更に少なく  $4.5 \times 10^{-3}$  から  $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol \%}$  の値が報告されている。バルク電解により溶解度以上の金属が水銀中に存在できるのは、アクチニドや希土類が水銀との金属間化合物( $Hg_xM_y$ )を形成することが指摘される。このようなことから、本研究でバルク電解により観測したアクチニド、希土類のアマルガム化速度の違いには、電極反応の速度論的因素である標準速度定数  $k^\circ$  に加え、金属間化合物の生成速度や拡散速度が寄与する可能性も考慮する必要がある。

本研究によって、アクチニドと希土類のアマルガム化速度は Fig. 17 に示したように、大きな差を生じるため、これを用いた両元素の分離の可能性が判明した。このことは新たな知見であり、興味深い結果である。

## 5. 結言

水溶液電位窓外部における定電位電解により、ウラン、ネプツニウム、アメリシウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウムのアマルガム化反応を検討した。

これら金属イオンのアマルガム化挙動を観察した結果、規制電位が陰側に移行するに従ってアマルガム化の速度も増加した。この傾向は電位窓内部での電極反応が示す挙動と一致する。

定電位電解によるアマルガム化挙動の観察から、II 値金属イオンの存在するサマリウム、ユウロピウムを除く希土類と比較して、アクチニドは速やかにアマルガム化することが判った。

これら元素の還元速度の差を利用して水溶液電解法による分離を検討した。ウランに対する他元素の分離係数を算出した結果、溶融塩溶媒中での液体金属による金属還元抽出法の分離係数と遜色ない値が得られた。水溶液電位窓の外部領域における電解法により、アクチニドとサマリウム、ユウロピウムを除く希土類の分離が行える可能性が認められた。

サマリウムとユウロピウムは、アメリシウムに近いアマルガム化速度を示すため、同一規制電位の電解還元において他のアクチニドと同程度の量がアマルガムとして回収される。これら 2 元素についてはアマルガム化反応の中間状態で生成する II 値金属イオンを、クラウンエーテル等によって II 値イオンを選択的に安定させアマルガム化速度を遅くすることが提案される。

同一規制電位でアマルガム化挙動を比較した結果、アクチニドはウラン、ネプツニウム、アメリシウムと原子番号が増すに従い、その還元速度が遅くなる傾向が得られた。また、希土類ではサマリウム、ユウロピウムが最も速く還元され、次にランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、ガドリニウムと原子番号が増すにつれて還元速度が遅くなる結果が得られた。

本実験で得られたこれら元素のアマルガム化挙動は、そのアマルガム化電位  $E_g$  の差を考慮して予想される傾向とは必ずしも一致しない。従って、これら金属イオンのアマルガム化反応において、熱力学的な因子であるアマルガム化電位  $E_g$  のみでなく、電極反応の速度論的なパラメーターである標準速度定数  $k^*$  も密接に関与している可能性が推察できる。

また本研究ではバルク電解によりこれら金属イオンのアマルガム化反応を検討したため、溶解度以上の金属が水銀中に存在する場合もある。このことによって、水銀との金属間化合物が陰極中に形成され、その生成速度や拡散速度がアマルガム化速度に少なからず影響すると考えられる。

## 参考文献

- 1) L. R. Morss, in K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, G. R. Choppin and G. H. Lander (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 18 - Lanthanides/Actinides: Chemistry, Elsevier Science Publisher B. V., 1994, Chap. 122.
- 2) H. Yamana and H. Moriyama, Feasibility of the separation of americium, curium and lanthanides by electrolytic amalgamation technique, *J. Nucl. Sci. Tech.*, 34, 288(1997).
- 3) A. Iwasè, 摘下水銀電極における、セリウム、ツリウムおよびルテチウムの還元, *Nippon kagaku zassi*, 81, 1706(1960).
- 4) I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience Publisher, Inc., N. Y., 440(1952).
- 5) 井上正, 倉田正輝, 坂村義治, 土方孝敏, 木下賢介, 中村勤也, 小林邦明, 小長谷秀明, 東達弘: 電力中央研究所報告 総合報告 T39(1995).
- 6) 井上正, 倉田正輝, 坂村義治, 土方孝敏, 木下賢介, 魚住浩一, 加藤徹也: 電力中央研究所報告 総合報告 T57(1998).
- 7) F. Ichikawa, A Study on Anion Exchange Separation of Neptunium from Irradiated Uranium, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 31, 778(1958).
- 8) 日本分析学会編集: 「分離分析」, 朝倉書店, 85(1998).
- 9) G. L. Booman and W. B. Holbrook, Electroanalytical Controlled-Potential Instrumentation, *Anal. Chem.*, 35, 1793(1963).
- 10) 村上悠紀雄, 佐野博敏, 鈴木康雄, 中原弘道 共著: 「基礎放射化学」, 丸善, 147(1994).
- 11) E. I. Onstott, Separation of Lanthanons at Amalgam Cathodes. III. Electrochemical Fractionation of the Lanthanons at a Lithium Amalgam Cathode, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 4451(1959).
- 12) A. J. Bard and L. R. Faulkner (eds.), *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, 377(1980).
- 13) G. R. Choppin and E. N. Rizkalla, in K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, G. R. Choppin and G. H. Lander (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 18 - Lanthanides/Actinides: Chemistry, Elsevier Science Publisher B. V., 1994, Chap. 128.
- 14) A. Sato and S. Suzuki, Studies of the Behavior of Trivalent Uranium in an Aqueous Solution. II Absorption Spectra and Ion Exchange Behavior in various Acid Solutions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41, 2650(1968).
- 15) E. I. Onstott, The Separation of Europium from Samarium by Electrolysis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 2129(1955).

- 16) M. Kurata, Y. Sakamura, T. Hijikata, K. Kinoshita, Distribution behavior of uranium, neptunium, rare-earth elements (Y,La,Ce,Nd,Sm,Eu,Gd) and alkaline-earth metals (Sr,Ba) between molten LiCl-KCl eutectic salt and liquid cadmium or bismuth, *J. Nucl. Mater.*, 227, 110(1995).
- 17) A. Timnick and G. Glockler, The Half-wave Potential of Samarium, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1347(1948).
- 18) B F. Myasoedov, Y. M. Kulyako and I. S. Sklyarenko, Electrochemical Reduction of Americium and Some Rare Earth Elements in Acetonitrile, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 827(1976).
- 19) H. Yamana, T. Mitsugashira, Y. Shiokawa and S. Suzuki, Stepwise Reduction of Samarium and Ytterbium in the Polarographic Reduction Process in the Presence of 1,4,7,10,16-Hexaoxacyclooctadecane, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 2615(1982).
- 20) Y. Shiokawa and S. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 2910(1984).
- 21) 日本化学会 編：「改訂4版 化学便覧 基礎編 II」，丸善，448(1993).
- 22) 大堀利行, 加納健司, 桑畠進 著：「ベーシック電気化学」，化学同人，92(2000).
- 23) H. Freiser 著・朽山修 訳：「分析化学」，東京化学同人，66(1994).
- 24) H. Freiser, Q. Fernando 共著・藤永太一郎, 関戸栄一 共訳：「イオン平衡」，化学同人，164(1995).
- 25) A. N. Moskvin, Soviet Radiochemistry, Complex formation of the actinide with anions of acids in aqueous solutions, 11, 447 (1969).
- 26) I. Grenthe, On the Stability of the Acetate, Glycolate and Thioglycolate Complexes of Tervalent Europium and Americium, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1695(1962).
- 27) P. K. Migal and N. G. Chebotar, Acetato-complexes of lanthanum in water-ethanol solutions, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12, 630(1967).
- 28) P. K. Migal, N. G. Chebotar and A. M. Sorochinskaya, Acetato complexes of lanthanum, cerium, praseodymium, and neodymium in aqueous dioxan solutions, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 16, 53 (1971).
- 29) E. L. Shock and C. M. Koretsky, Metal-Organic Complexes in Geochemical Processes-Calculation of Standard Partial molal thermodynamic Properties of Aqueous Acetate Complexes at High-pressure and temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 57, 4899(1993).
- 30) 喜多英明, 魚崎浩平 共著：「電気化学の基礎」，技報堂出版，64(1995).
- 31) C. Gumiński, Selected Properties of simple Amalgams, *J. Mater. Sci.*, 24, 2661(1989).