

JNC TY8400 2002-013

JNC TY8400 2002-013

乾式再処理工程溶媒中での放射性核種の 化学状態分析に関する研究

(公募型研究に関する共同研究報告書)

乾式再処理工程溶媒中での放射性核種の化学状態分析に関する研究

2002年3月

京都大学

核燃料サイクル開発機構

二〇〇二年三月

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



乾式再処理工程溶媒中での放射性核種の化学状態分析に関わる研究

(公募型研究に関する共同研究報告書)

山名 元^{*} 藤井 俊行^{*} Jiawei Sheng^{*}
山田 耕太^{*} 森山 裕丈^{*}
佐藤 史紀^{**} 北谷 文人^{**} 明珍 宗孝^{**}
小島 久雄^{***} 野村 茂雄^{****}

要旨

平成 11 年度から 13 年度にかけて、核燃料サイクル開発機構・公募研究の一環として、「乾式再処理工程溶媒中での放射性核種化学状態分析に関わる研究」を実施した。本報告書は、その研究成果をまとめたものである。本研究は、乾式再処理で使用される熔融塩や液体金属中でのアクチニドや FP 元素がどのような溶存状態で存在するかを、電気化学、分光学、熱力学的な視点から実験的に評価するものである。このため、熔融塩紫外可視分光装置の構築、熔融塩ボルタンメトリ系の構築、液体 Bi 中のランタニド金属の過剰自由エネルギー（活量）測定、ランタニドのサイクリックボルタンメトリ、ランタニドとアクチニドの熱力学的な系統性の考察、熔融塩中でのランタニドの 2 価の存在の研究、アクチニド用のボルタンメトリ機器の開発、を行った。この結果、熔融塩および液体 Bi 中でのランタニドおよびウランの溶存状態に関わる種々の実験的な知見を得た。

本研究は、京都大学と核燃料サイクル開発機構との共同研究として実施したものである。

* 京都大学

** 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 乾式プロセス Gr

*** 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

**** 東海事業所 環境保全・研究開発センター

Study of Chemical State Analysis of Radionuclides
in Solvents Used for Dry Reprocessing
(Document on Collaborative Study)

Hajimu Yamana*, Toshiyuki Fujii*, Jiawei Sheng*, Kouta Yamada* and Hirotake Moriyama*

Fuminori Sato**, Fumito Kitatani**, Munetaka Myochin**,

Hisao Ojima*** and Shigeo Nomura****

Abstract

A study of chemical state analysis of radionuclides dissolved in the solvents used for dry reprocessing was performed from 1999 to 2001 under the framework of Public Advertisement Research of Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC). This report is the summary of this study.

The objective of this study is to analyze the chemical state of the species of actinides and FP elements dissolved in the solvents used for dry reprocessing (molten salt and liquid metal), by means of electrochemistry, spectrophotometry, and thermodynamics.

For this purpose, apparatuses for UV/Vis absorption spectrophotometry and electrochemical measurement of molten salt samples, were developed. Measurement of the excess free energy (activity) of lanthanide metals in liquid Bi, cyclic voltammetry measurements of lanthanide chlorides in molten salt, analysis on the systematics of thermodynamic characteristics of lanthanides and actinides, and analysis on the existence of the divalent states of lanthanides in molten salt were carried out. An apparatus to be used for voltammetric study of actinide elements was developed.

As a result, various experimental knowledge about the chemical state of lanthanides and uranium dissolved in molten salt and liquid Bi was obtained.

* Kyoto University

** Tokai Works, Waste Management & Fuel Cycle Research Center,

Advanced Fuel Recycle Technology Division, Dry Process Technology Group

*** Tokai Works, Waste Management & Fuel Cycle Research Center, Advanced Fuel Recycle Technology Division

**** Tokai Works, Waste Management & Fuel Cycle Research Center

目次

はじめに	1
1. 溶融塩実験装置および実験系の開発	1
1.1 分光測定系の構築	2
1.2 電気化学測定系	6
2. 溶融塩中でのランタニドの紫外可視吸光分光	9
2.1 溶融塩中でのランタニドの吸収の特徴	9
2.2 吸収スペクトル温度の依存性	12
2.3 吸収スペクトルの濃度依存性	12
2.4 塩化ウランの吸収スペクトル	16
3. 溶融塩中でのランタニドのボルタンメトリの特徴	17
3.1 塩化物溶融塩中でのランタニドのボルタンメトリの特徴	17
3.2 電位スキャン速度(v)への依存性にみる電極反応の特徴	18
3.3 液体 Bi 作用極を用いた場合の還元の特徴	20
4. 液体 Bi 中での金属の活量係数の測定	22
4.1 実験手法	22
4.2 熱力学的背景	23
4.3 活量係数の濃度依存性	23
4.4 活量係数の温度依存性	24
4.5 Bi 中でのランタニドの過剰エンタルピー変化の系統性	25
4.6 Bi 中でのランタニドの過剰自由エネルギーの系統性	26
4.7 液体 Bi 中でのアクチニドの安定性について	26
5. ランタニドおよびウランのサイクリックボルタンメトリ	28
5.1 サイクリックボルタンメトリ測定	28
5.2 ボルタンメトリの結果	29
5.3 還元波の特徴	34
5.4 式量電位 E^0 の推定	35
6. ランタニドとアクチニドの熱力学的な系統性の考察	35
6.1 熱力学的な表現	35
6.2 溶融塩中および水溶液中での M^{3+} の系統性	38
6.3 液体 Bi 中での系統性	39
7. 塩化物溶融塩中での希土類 2 価の存在	40
7.1 ランタニドの 2 価の系統性	40
7.2 電解分光による Nd^{2+} の吸収の検出	42
8. アクチニド用のボルタンメトリ機器の開発	44
9. おわりに	46
参考文献	49

表目次

表-1	液体 Bi 中でのランタニドの過剰エンタルピー変化等の測定結果	25
表-2	還元抽出における $\log(D_M/D_{Li})$ 実測値	27
表-3	サイクリックボルタンメトリによる $Ln^{3+}-Ln^0$ の式量電位	35
表-4	適用した熱力学諸量	37

図目次

図-1	溶融塩紫外可視吸光分光装置立面図	2
図-2	溶融塩紫外可視吸光分光装置平面図	3
図-3	溶融塩紫外可視分光装置外観	4
図-4	セルホルダー	4
図-5(1)	セル (擦り合わせ型)	5
図-5(2)	セル (溶着型)	5
図-6	LiCl-KCl の紫外可視吸光スペクトル	6
図-7	ブランク塩の吸収特性 (近赤外領域)	6
図-8	電気化学測定用グローブボックス	7
図-9	内径 13φ のセルでの電極配置	8
図-10	溶融塩ボルタンメトリ測定系	8
図-11	Ho の吸収スペクトル	9
図-12	Nd の吸収スペクトル	10
図-13	Pr の吸収スペクトル	11
図-14	Gd の吸収スペクトル	11
図-15	吸収スペクトルの温度依存性 (Pr, Ho)	12
図-16	Pr の吸収スペクトルの濃度による変化	13
図-17	Nd の吸収スペクトルの濃度による変化	13
図-18	Gd の吸収スペクトルの濃度による変化	14
図-19	Ho の吸収スペクトルの濃度による変化	14
図-20	Pr の吸収スペクトルの濃度による変化	15
図-21	Nd の吸収スペクトルの濃度による変化	15
図-22	Ho の吸収スペクトルの濃度による変化	15
図-23	Gd の吸収スペクトルの濃度による変化	15
図-24(1)	UCl_3/UCl_4 の紫外可視吸光スペクトル	16
図-24(2)	UCl_3 の紫外可視吸光スペクトル	16
図-24(3)	UCl_4 の紫外可視吸光スペクトル	17
図-25	$LaCl_3$ のサイクリックボルタモグラム (613°C)	17
図-26	$LaCl_3$ のサイクリックボルタモグラム (613°C)	17

	18
図-27 還元電流ピーク値の $v^{1/2}$ 依存性	19
図-28 還元波ピーク電位の $v^{1/2}$ 依存性	19
図-29 BiCl_3 共存下での LaCl_3 のサイクリックボルタモグラム	20
図-30 -0.5V にて保持を行った場合の LaCl_3 のボルタモグラム	21
図-31 液体 Bi 中でのランタニドの活量係数の測定実験	22
図-32 Ho, Tb and La の液体 Bi 中での活量係数	23
図-33 $\text{Log } f_{\text{M(in Bi)}}$ の温度依存性	24
図-33 過剰エンタルピー変化の系統性	25
図-34 液体 Bi 中過剰自由エネルギーのモル体積依存性	26
図-35 Bi に対する f-元素の $\Delta H^{\text{ex}}[\text{M in Bi}]$ の系統性	28
図-36(1) $\text{LaCl}_3:\text{LiCl}-\text{KCl}$ 中でのサイクリックボルタモグラム (600°C)	30
図-36(2) $\text{CeCl}_3:\text{LiCl}-\text{KCl}$ 中でのサイクリックボルタモグラム (600°C)	30
図-36(3) $\text{PrCl}_3:\text{LiCl}-\text{KCl}$ 中でのサイクリックボルタモグラム (600°C)	31
図-36(4) $\text{NdCl}_3:\text{LiCl}-\text{KCl}$ 中でのサイクリックボルタモグラム (600°C)	31
図-36(5) $\text{GdCl}_3:\text{LiCl}-\text{KCl}$ 中でのサイクリックボルタモグラム (600°C)	32
図-36(6) $\text{TbCl}_3:\text{LiCl}-\text{KCl}$ 中でのサイクリックボルタモグラム (600°C)	32
図-36(7) $\text{DyCl}_3:\text{LiCl}-\text{KCl}$ 中でのサイクリックボルタモグラム (600°C)	33
図-36(8) $\text{HoCl}_3:\text{LiCl}-\text{KCl}$ 中でのサイクリックボルタモグラム (600°C)	33
図-37 Dy の還元ピーク電位のスキャン速度依存性	34
図-38 還元ピーク電位の電位スイープ速度依存度と移行係数	34
図-39 熱力学的な表現と関係	36
図-40 M^{3+} の式量電位	37
図-41 $\text{M}^{3+}\text{aq}, \text{MCl}_3 \text{ solid}, \text{MCl}_3 \text{ in S}$ の ΔG^{vap}	38
図-42 ガス基準を用いた系統性	39
図-43 $\Delta G_{\text{vap}}(\text{M metal})$ 及び $\Delta G_{\text{vap}}(\text{M in Bi})$	40
図-44 Sm の 3 価 \rightarrow 2 価の酸化還元波	41
図-45 Yb の 3 価 \rightarrow 2 価の酸化還元波	41
図-46 水溶液系と熔融塩系での $E^0_{\text{III-II}}$	41
図-47 電解分光セル	42
図-48 電解による NdCl_3 の吸収スペクトルの変化	43
図-49 電解終了後の 450-580nm の吸収バンドの強度の現象	44
図-50 アクチニド測定用ミニセル	44
図-51 大型セルを使用した UCl_4 のボルタンメトリ	45
図-52 ミニセルを使用した UCl_4 のボルタンメトリ	45
図-53 還元ピーク位置の温度依存性の比較	46

はじめに

先進リサイクルシステムの研究開発は、従来の設計にとらわれずに高速炉燃料サイクルの最適化を図るという観点で、極めて重要である。先進リサイクルシステムの候補技術として提案されている乾式再処理技術は、従来の湿式再処理にない特性を有しており、特に期待される技術の一つである。乾式再処理技術では熔融塩および液体金属を工程溶媒として使用し、酸素のない系での金属燃料の精製や酸素共存条件下での酸化物燃料の精製に利用できるが、それらの工程溶媒中での、アクチニドや FP 元素などの化学的挙動は決して単純ではない。これは、熔融塩および液体金属中において、各核種（元素）が様々な原子価や錯体構造をとったり、溶媒（熔融塩および液体金属）と複雑な相互作用を持つためである。これらの元素の溶存状態の違いは、これらの元素の電解や抽出を行うに際して、制御されるべき主反応自体を複雑にし化学平衡をシフトさせるために、再処理工程の設計やその信頼性に大きな影響を与える。特に、ロシア式の酸素共存の塩化物熔融塩系でのアクチニドや FP 元素に酸素が配位した複雑な溶存種の形成や、塩化物熔融塩中での錯イオンの形成、液体金属中でのクラスターの形成、は乾式再処理の化学を律していると言っても過言ではない。

以上のように、乾式再処理工程溶媒（熔融塩、液体金属）中におけるアクチニドや FP 元素の溶存状態（化学的な状態）について正確かつ定量的な情報を得ることは、乾式再処理工程の適切な設計を行う上で不可欠な基礎情報であると言って良い。本研究は、アクチニド元素および一部の重要な FP 元素に関して、熔融塩および液体金属中におけるそれらの溶存状態（原子価状態や溶媒との相互作用の状態：化学的な状態）を適切な分析手法を用いて分析し、乾式再処理のための定量的な基礎データとして明確化してゆくための基礎的な技術や情報を集約するという視点から進めたものである。熔融塩や液体金属中の溶質元素（一部の重要な FP 元素およびアクチニド元素）に対して、分光的な測定、電気化学的な測定、分配平衡の測定等を、信頼性の高い手法で行えるようにすること、更に、これらの分析手法によって得た情報に基づいて溶存状態を詳細に分析し、溶存種についての情報を得た上で、関連する熱力学的諸量や反応の定数を得ることとした。これらの情報から、溶媒と溶質の相互作用について理論的に考察すると共に、それらを、乾式溶媒中でのアクチニド元素および一部の重要な FP 元素化学的な特性に関する基礎データベースとして構築してゆくことを目的とした。

本研究においてこうして得られた基礎的な溶存化学状態に関する情報は、乾式再処理工程での主反応制御および工程設計のための基礎データとして利用できると期待されるとともに、乾式再処理工程における計量管理や工程管理のための分析技術を確立するための基礎データとして利用してゆくことが期待される。

1. 熔融塩実験装置および実験系の開発

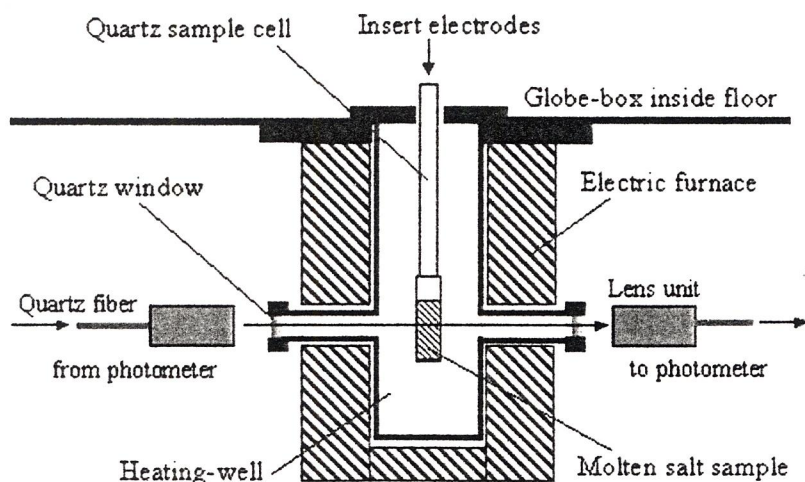
塩化物溶融塩中でのアクチニドやランタニドの溶存状態に関わる情報を得る上で、電気化学的な測定と、分光測定は不可欠の手法である。このため、不活性グローブボックスに電気炉を装着し、電気化学的な測定と紫外可視吸光分光測定を行える装置を構築した。

1.1 分光測定系の構築

溶融塩化物に溶解した溶質元素の紫外可視吸光分光を行うには、二つの方法がある[1]。一つは、不活性雰囲気中で準備した塩試料を石英管などに封じ込めた上で、それを大気中に設置した分光器において測定する方法である。もう一つの方法が本件で採用した方法であり、不活性のグローブボックスに測定系を装着し、試料の調整と測定が同じ場所でできるようにするものである。前者は装置的に楽であるが、試料を封じてしまうために、In-situ での測定が出来ず、また、試料の濃度などの条件を連続的に変えながら測定することが出来ない。更に、一度塩を凍らせるために化学的な条件が変化する可能性がある。本件では、試料の成分や濃度などを連続的に変更しながら測定が可能となるように、後者の方法を採用することとした。

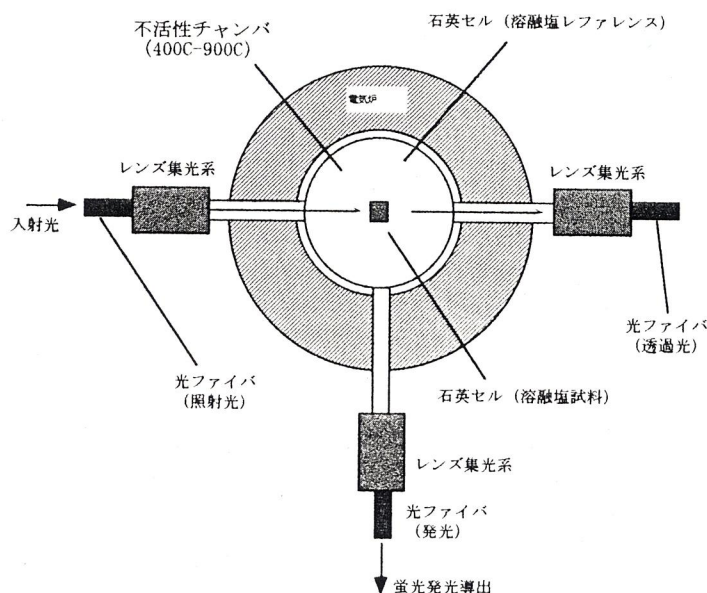
(1) グローブボックスと電気炉

不活性グローブボックスは、操作性の良さとコストパフォーマンスの良さから、M.Braun 社製の LabMaster を選定した。このグローブボックスには電気炉は標準装着されていないため、株式会社 榊美和製作所が分光測定用の専用の電気炉を設計して取り付けた。装置の概念を図一1および2に示した。グローブボックス床面と電気炉の接続部には、冷却水による冷却機能を持たせた O-リング接続を用いた。電気炉には、中央



図一1 溶融塩紫外可視吸光分光装置立面図

部分に直径約1 cmのステンレスの管（光導管）を径方向に貫通させてあり、この軸の中心部に、電気炉内に設置する石英の熔融塩セルが配置される。光導管の両端には石英の窓を取り付けられている。紫外可視分光光度計（Shimadzu-UV-3100PC）の試料室から光ファイバによって取り出された入射光は、レンズユニットにより平行光に変換され、この窓を介して熔融塩試験セルに照射される。入射光は4 mm径の平行光である。セルを透過した光は、光導管の反対側の窓から取り出されて、レンズユニットによりファイバにとりこまれ、スペクトロメータに戻される。この装置では、最高1173Kまでの温度で熔融塩試料の高温分光が可能である。塩化物イオンによる吸収が生じる260nm以下の紫外域と石英による吸収が生じる900nm以上の領域を除いて、紫外可視域での観測が可能である。



図一 2 熔融塩紫外可視吸光分光装置平面図

この装置では、乾燥 Ar による不活性雰囲気中の試料室内に石英セルに入れた熔融塩試料を設置した状態で、吸光スペクトルを測定できるので、試料の条件（濃度、ガス分圧、電気化学的なポテンシャル、温度、共存物質濃度など）を変更しながら In-situ な測定を行うことができる。光の取り出し口としては、180°方向の光導管に加えて、90°方向の導管を設置しており、紫外線励起による蛍光発光の分析も出来るように設計されている。蛍光発光は、90°方向の光導管を通して、同様に光ファイバで取り出されて、蛍光発光分析装置の受光部に接続される。

光軸の調整が大変重要になるために、レンズユニットの固定および調整メカニズムに特別の注意を払った。微調整機能がついたアルミニウム製の光学系保持のユニット

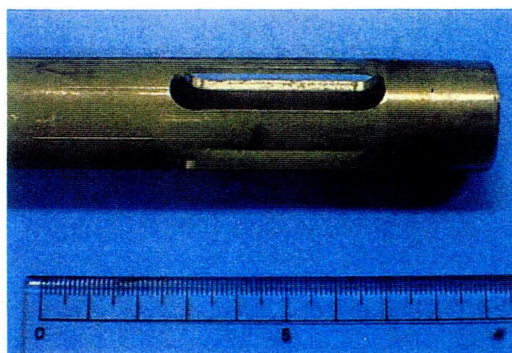
を用いた（図一3）。なお、この装置のスペクトロメータ部分とグローブボックス本体は、日本原子力研究所基礎研究からの研究支援によって設置したものであり、本研究では、光学系や電気炉関係の構築を行った。



図一3 溶融塩紫外可視分光装置外観

(2)光学セルの開発

溶融塩での吸光分光においては、レファレンス試料の測定が難しいが、本装置では、二種類のセル配置を考案した。一つは、溶質を含む試料セルと溶融塩だけの試料セルの二つを並列に並べ、両者を180度回転させることによって、同じ条件下で、試料とレファレンス試料の両方の測定を行うことが出来る方法である。しかしながら、この手法では、回転軸の微小なズレによるセルの角度の違いが両者の測定において大きく影響することが分



図一4 セルホルダー

かったため、2本のセルの測定を行うことは断念し、1本のセルを中心部分に固定して測定する方式を採用した（図-4）。溶質を含まないブランク塩の吸収スペクトルを先に測定し、溶質を含む試料の測定結果からそのスペクトルを差し引くという手法を採用した。

試料を入れる石英セルとしては、正確な距離の透明な平行面をもった吸光分光用のセルを用いた。これによって、吸光係数を正確に測定することができる。温度を高くした場合に、セルが破損すること、光ファイバによる光の導入の効率に制限があり光量が弱くなることなどが、工学的な課題としてあげられたが、市販セルを特殊加工することで実用に供した。光の透過する部分については、1cm角の透明セルを用いているが、グローブボックスからの挿入や上面からの操作を想定して、約30cmの石英管をその上に取り付けたものを考案した。図-5(1)は、擦り合わせによって石英のガイド管と透明セルを接合するタイプのものである。図-5(2)は、石英のガイド管と透明セルを溶着によって接合したタイプのものである。試用を繰り返した結果、図-5(2)のものが、セルの入り口部が広く電極などの設置の自由度が高いことや、温度変化などに強いことなどから、最も良好であることが分かった。

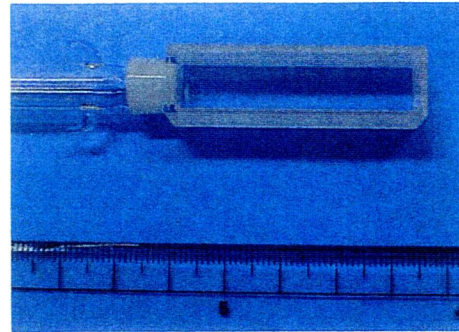


図-5(1) セル（擦り合わせ型）

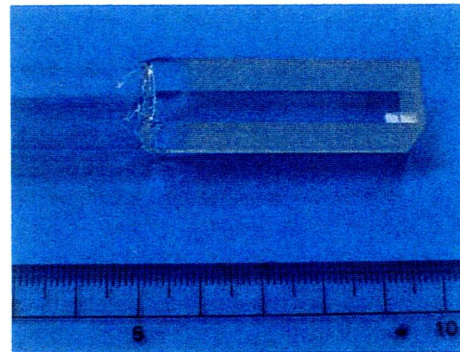
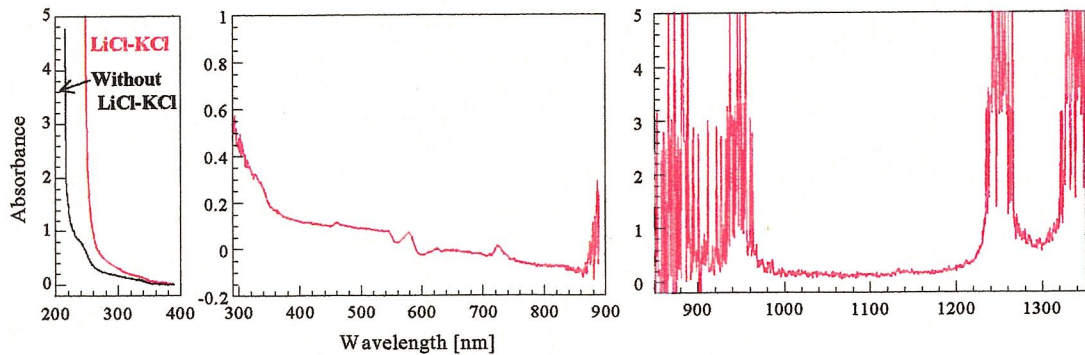


図-5(2) セル（溶着型）

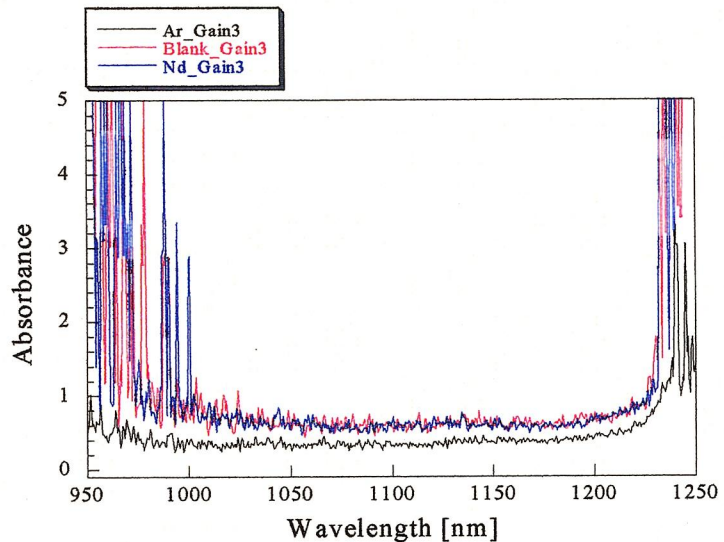
(3) ブランクの吸収特性

溶媒である LiCl-KCl 熔融塩中での紫外可視吸収の特性を調べた。図-6に、LiCl-KCl 溶媒塩だけのスペクトル（ブランク）を示した。590nm および 740nm 付近に溶媒塩による吸収があるものの、これらはバックグラウンドの処理により除けるので、250nm から 880nm までの波長領域で良好なスペクトルが取れることが分かる。スペクトルのバックグラウンドが傾いている傾向があるが、セルの配置の微妙な角度のずれに起因すると考えられる。



図—6 LiCl-KCl の紫外可視吸光スペクトル

この装置による、近赤外領域での吸収の特性を、Ar だけの状態、LiCl-KCl だけの状態、溶質として NdCl_3 を溶解した状態について、図—7 に示した。石英セルおよびファイバーによる吸収が大きく、1230nm 以上の領域では測定は不可能である。また、950nm から 1000nm の領域に、熔融塩による吸収が起こり、透明な領域は 1000nm から 1230nm までであることが分かった。



図—7 ブランク塩の吸収特性 (近赤外領域)

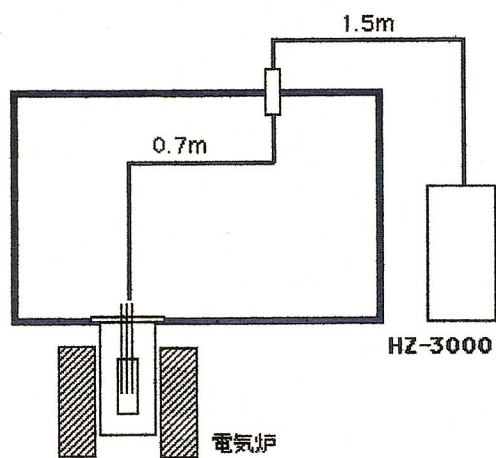
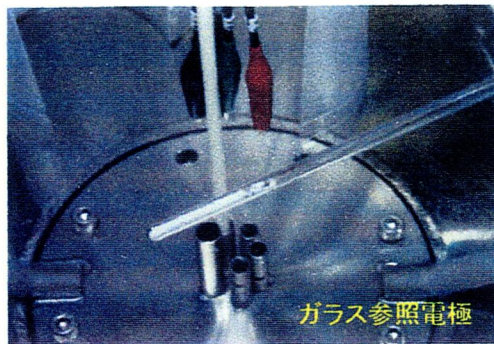
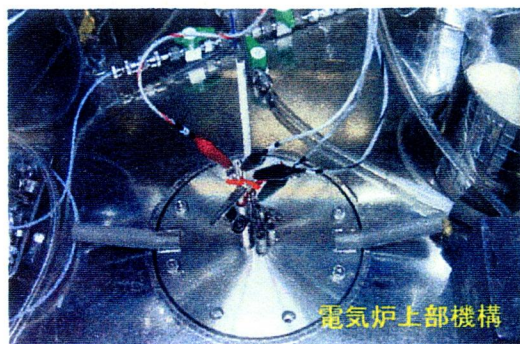
以上より、本熔融塩分光システムは、250nm から 880nm まで、1000nm から 1230nm までの波長領域において良好なスペクトルを観測することができる。

1.2 電気化学測定系

(1)測定系

既設の不活性グローブボックス内の電気炉を利用した、電気化学測定系の概念図および装置の上部の状況を図—8 に示した。分極測定装置 (HZ-3000 北斗電工 (株)) はグローブボックス外に設置されている。ケーブル長が約 2 m を超えるために、パルス方式の測定については、信号の伝達にやや問題があるが、速い応答を必要としないポ

ルタンメトリの測定は可能である。温度を安定化させるために、熔融塩試料セルは電気炉室内の上部より約 30cm 下に位置させた。



図一 8 電気化学測定用グローブボックス

(2)電極

作用極として Pt、W、Ta ワイヤー (全て 0.6mm φ) を石英キャピラに通し、それぞれの特性を調べた。LiCl-KCl 熔融塩でのブランク状態のボルタンメトリーにより、W が最も電位窓の広い事がわかったので、測定では W を使用することになった。使用した W ワイヤーあるいはロッドは (株) ニラコ製の 99.99% 純度のものである。対極にも同様に W を使用した。

参照極としては、AgCl を 4.85mol% のモル分率で LiCl-KCl に溶解した Ag-AgCl 電極を、先端部分を薄くしたガラス電極に入れて用いた。ガラス膜としてパイレックスガラス、リチウムガラス、バイコールガラスをそれぞれ試みた。バイコールガラスでは、膜の電導度が非常に低く、ボルタンメトリーにおいて正常な追従 (レスポンス) を示さないことが多かった。また 5% リチウムガラスを試作したが、熱に弱く、450°C の熔融塩中で破損したために利用を断念した。従ってガラス膜としてはパイレックスガラスが最も、使いやすいものであった。

(3)電解セル

当初、セルには内径 34.5mm φ のアルミナつぼを使用していたが、不純物が入りにくくまたサンプル量が少なくてすむ内径 13 mm φ の石英セルに変更して使用した。セルの構造は図-1 4 に

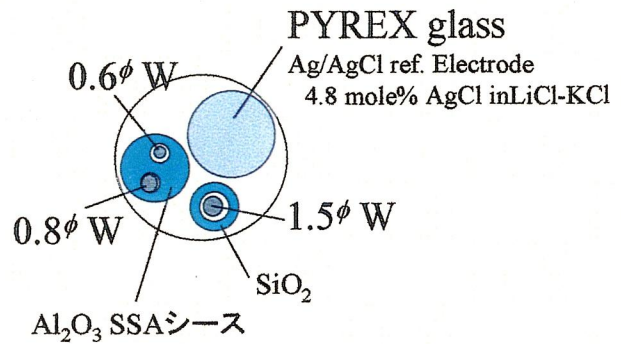


図-9 内径 13φ のセルでの電極配置

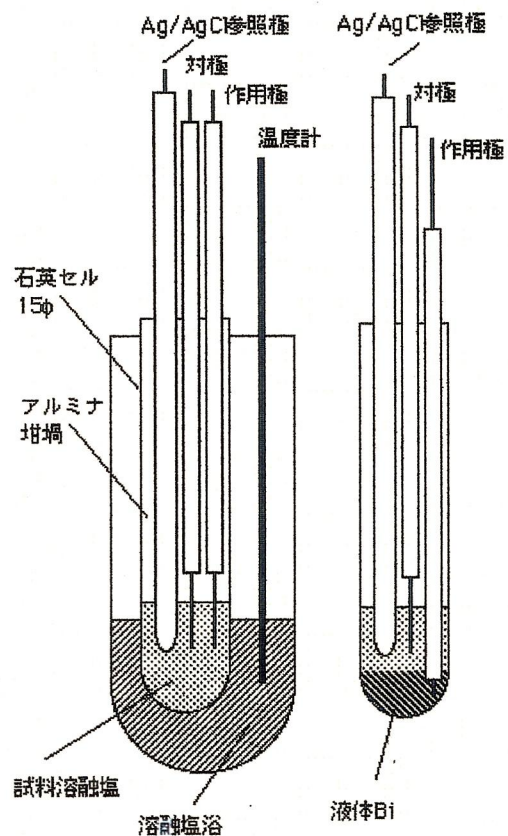


図-10 熔融塩ボルタンメトリー測定系

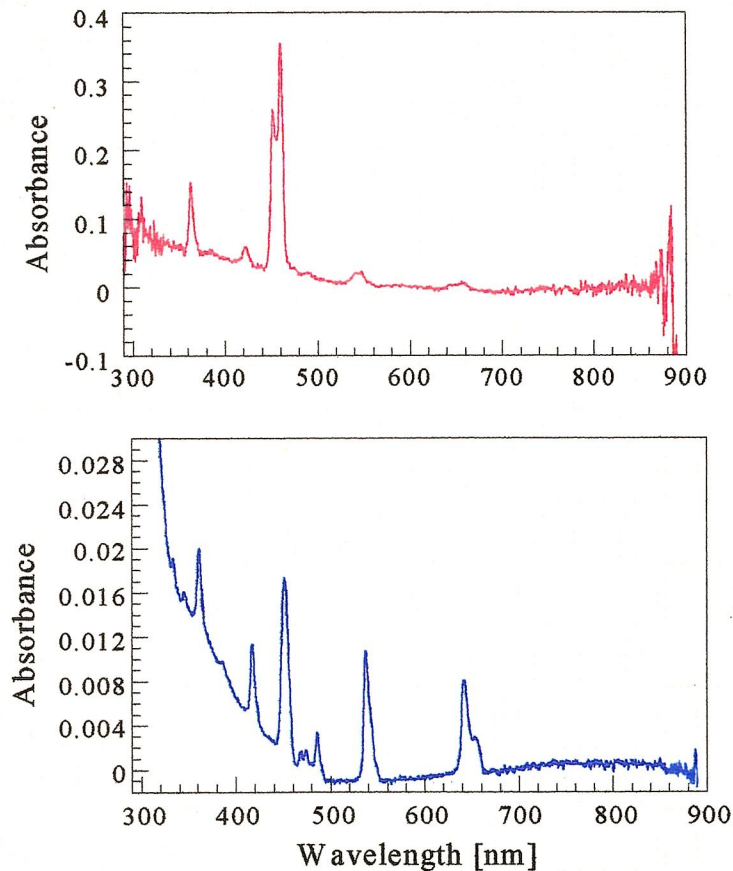
示す。外側のアルミナるつぼに熔融塩を入れて、これに石英分極セルを浸す構造となっている。これは、セルの温度の制御性を高めるためであり、熔融塩浴をヒートシンクとして用いたためである。参照極と二つのタングステン極は、先端をほぼ同じに揃えた上で、試料熔融塩に挿入した。

液体 Bi 陰極を用いる場合には、液体 Bi 相に熔融塩相から石英管で遮蔽した W リード線を挿入して、これを作用極として用いた。

2. 熔融塩中でのランタニドの紫外可視吸光分光

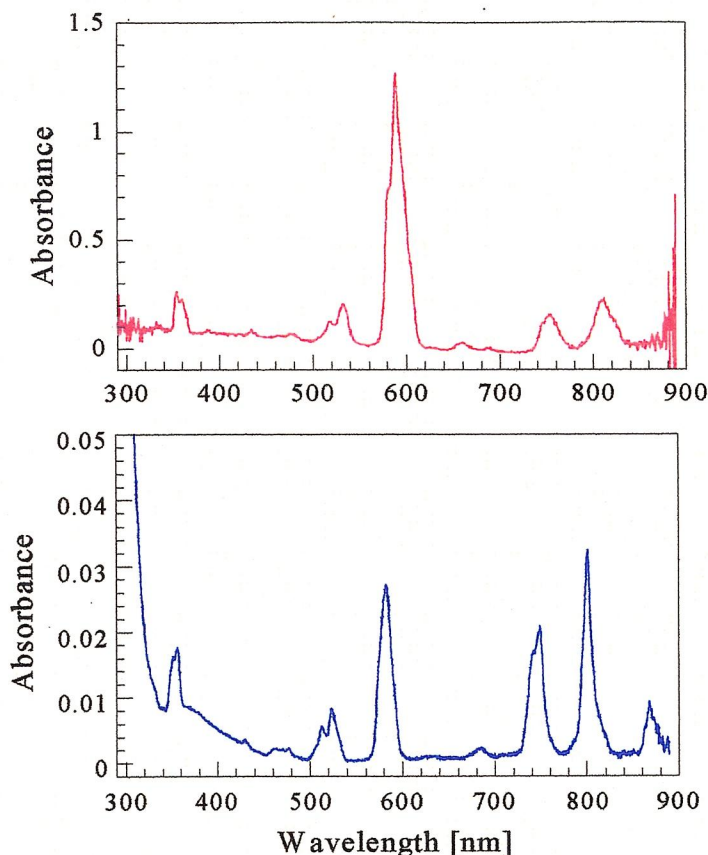
2.1 熔融塩中でのランタニドの吸収の特徴

これにより、LiCl-KCl 共晶塩中での Pr, Nd, Ho, Gd の吸収スペクトルを測定した。また、熔融塩中での吸収スペクトルと比較するために、14M LiCl 水溶液中での吸収スペクトルを測定した。図—1 1～1 4 に、Pr, Nd, Ho, Gd のスペクトルを、LiCl の濃い水溶液系で見られるスペクトルと対比して示した。いくつかの吸収が熔融塩中では相対的に低くなっていることがわかる。14M LiCl 溶液中では塩化物イオンと水分子を配位した錯イオンとして存在するのに対して、塩化物熔融塩中でのランタニドイオンは、対称性の良



図—1 1 Ho の吸収スペクトル a) LiCl-KCl 873K, b) 14M LiCl 水溶液・室温

い正八面体配位構造の塩化物イオン6配位の錯イオンとして存在しているためであり、f-f-遷移吸収がイオンの溶存環境を受けていることが分かる。電気双極子遷移としてのf-f-遷移は、ランタニド金属の周りの配位子場の影響を受ける。特に、配位子場の非対称性の増加により遷移確率が增強されることが多い。このことにより、熔融塩中でのランタニドの吸収スペクトルの観測によって、ランタニドイオン周りの配位の対象性のズレを間接的に観察することができると考えられる。[2][3]



図一12 Ndの吸収スペクトル a)LiCl-KCl 873K, b)14M LiCl水溶液・室温

最も吸光度の大きなf-f遷移吸収であるハイパーセンシティブな吸収は、水溶液中でのアコイオン錯体と、熔融塩化物中でのヘキサクロロ錯体で、大きくは差の無いことが分かる。一方、Prのように、スプリッティングが生じるケースが見られるケースでは、錯体の結合軌道の性格が現れていることによるもので興味深い。f軌道の配向性に起因する、リガンドフィールド効果によるスプリッティングであると考えられる。

電気双極子遷移と磁気双極子遷移がリガンドの配位状況によって相対的な強度を変えろという現象は、塩化物熔融塩中での塩素錯体の配位状況についての情報を間接的に与えることが分かる。特に、共有元素の影響や、塩素イオンの配位の違いなどの錯

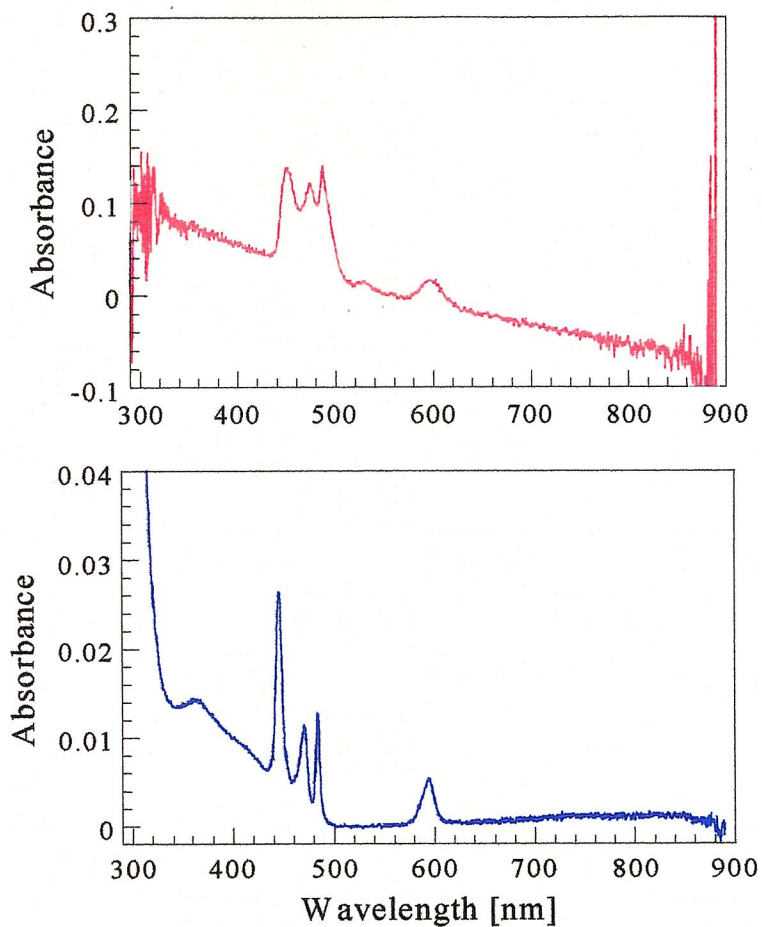


図-13 Prの吸収スペクトル a)LiCl-KCl 873K, b)14M LiCl水溶液・室温

体の状況の変化を評価できる可能性があることを示した。

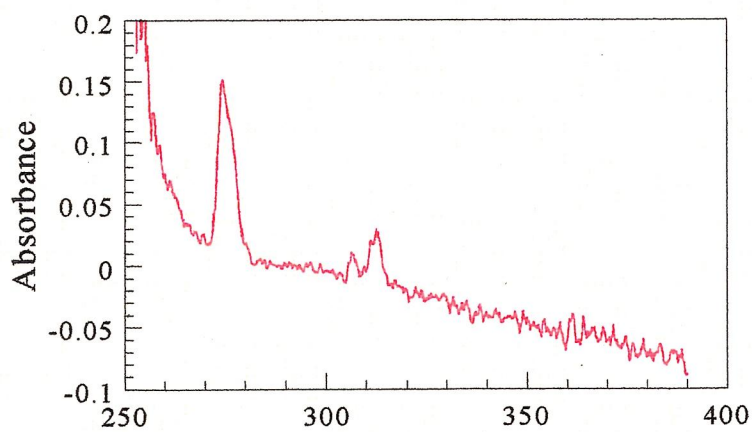
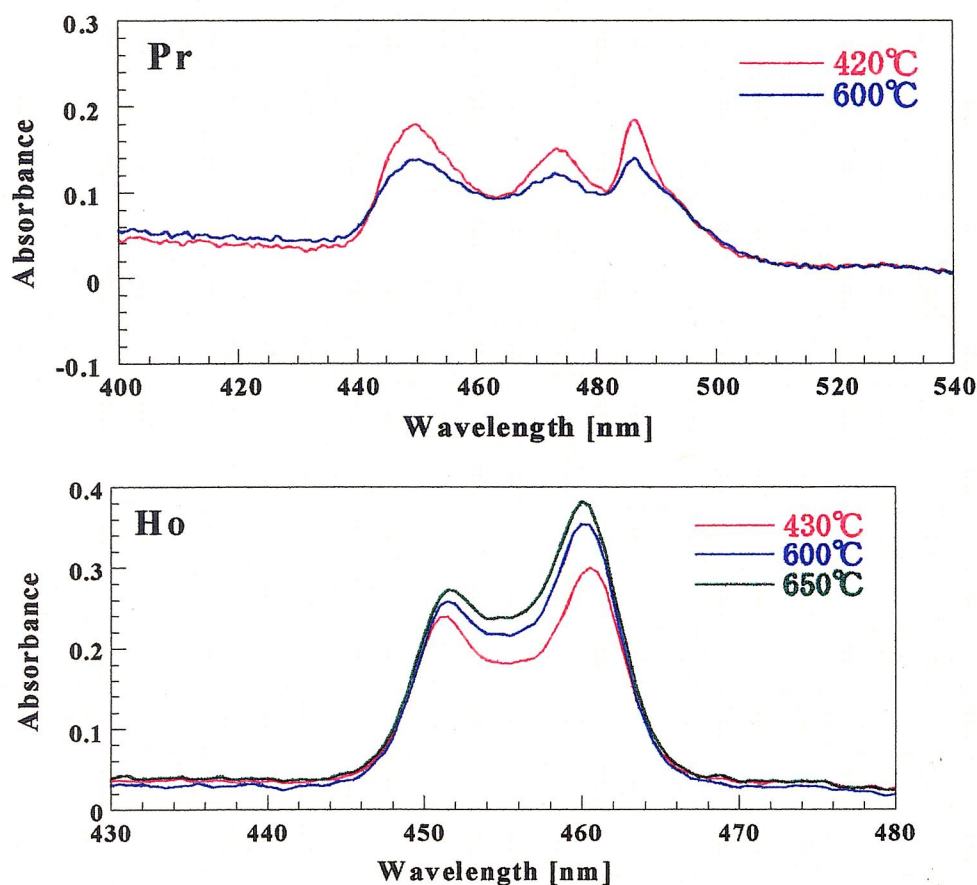


図-14 Gdの吸収スペクトル LiCl-KCl 873K

2.2 吸収スペクトルの温度依存性

PrおよびHoはいずれも400-500nmの領域に、ハイパーセンシティブな吸収を持つ。これらの元素について、420℃と600℃(650℃)において吸光スペクトルを測定した。Prについては、低温度においては吸収がやや分裂した上で吸光度が増加し、高温の方がピークは鈍くなる。これに対して、Hoでは、温度の増加に伴って、吸光度が増加してゆくことが確認された。即ち、PrとHoで、温度に対する依存性が逆になることが分かった。いずれも $f-f$ 遷移であるため、ランタノイドイオンの配位子の状況の温度依存性が反映されているものと考えられる。



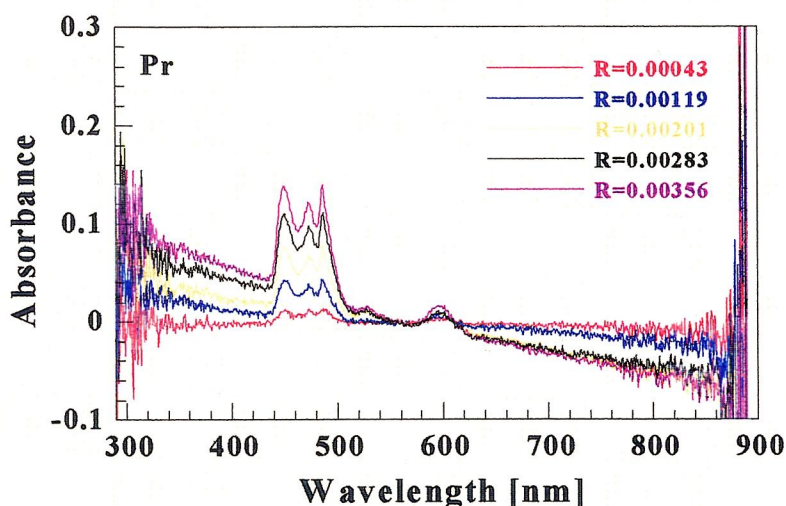
図一15 吸収スペクトルの温度依存性 (Pr, Ho)

2.3 吸収スペクトルの濃度依存性

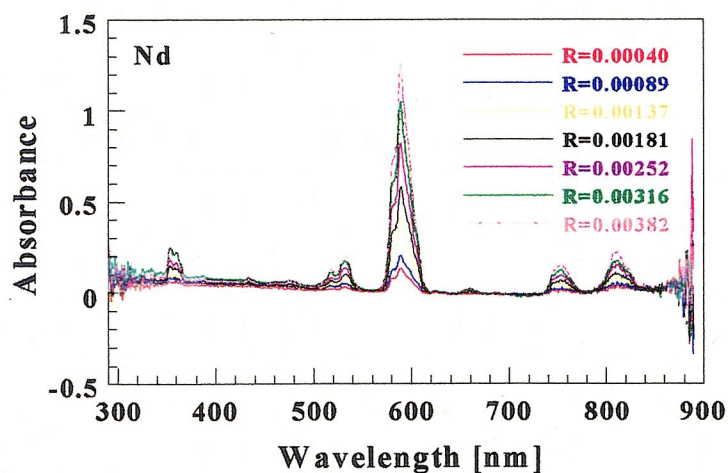
熔融塩中でのFP元素の濃度の分析を紫外可視吸光度法で行うことは、最も基本的な分析手法の一つとして大いに期待される。ランタノイド元素の濃度を連続的に変化させることによって、吸光度の変化を調べた。図一16、17、18、19には、濃度

を変化させた場合の吸収スペクトルの変化を示した。図中の R は、溶融塩に対する溶質のモル比を示す。溶質を段階的にセルに投入するごとに、スペクトルのバックグラウンドが徐々に左上がり傾いて行くという現象が見られた。これは、おそらく、溶質試料の投入によって、溶媒塩の物性が変化したためであると考えられる。屈折率などが微量の溶質の増加によって変化しているとすると、大変興味深い現象である。

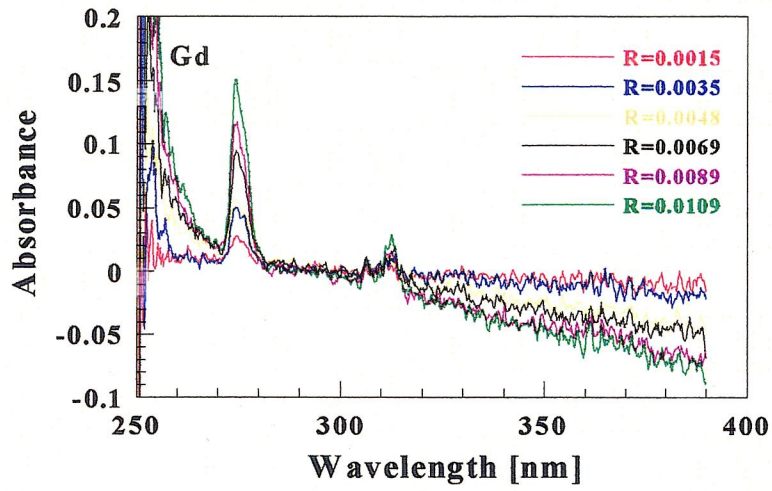
図一16～19では、このバックグラウンドの変化を考慮するために、主ピークの長波長側の一点を基準点として設定し、そこからの相対的なピーク高さで、吸光度の変化を表した。その結果が、図一20～23に示したものである。



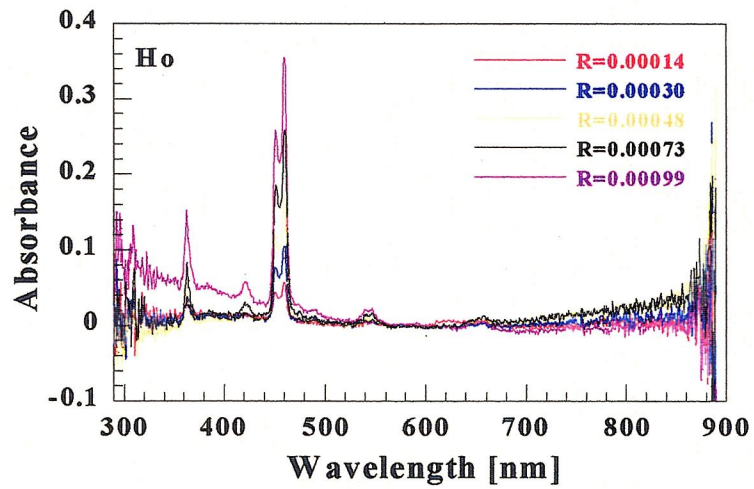
図一16 Prの吸収スペクトルの濃度による変化



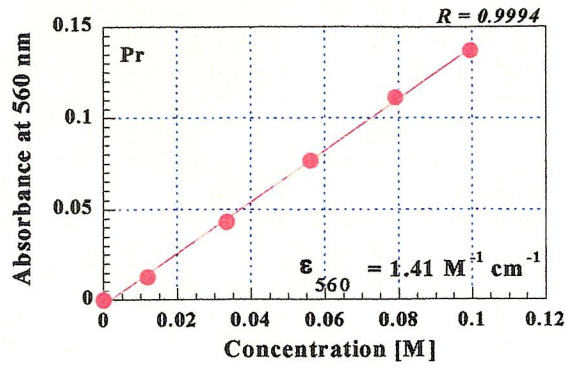
図一17 Ndの吸収スペクトルの濃度による変化



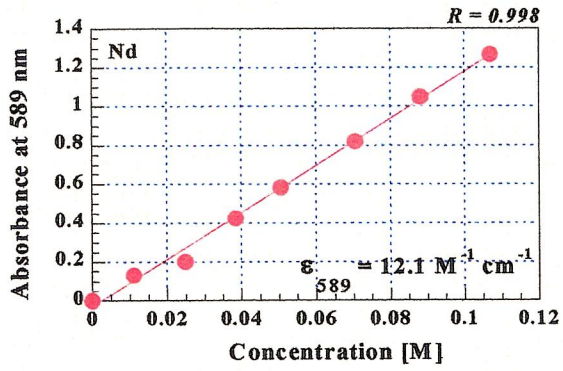
図一18 Gdの吸収スペクトルの濃度による変化



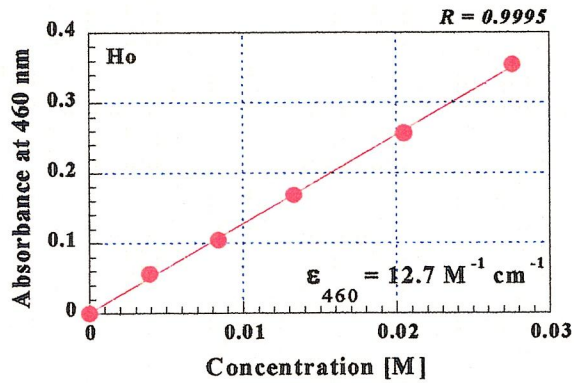
図一19 Hoの吸収スペクトルの濃度による変化



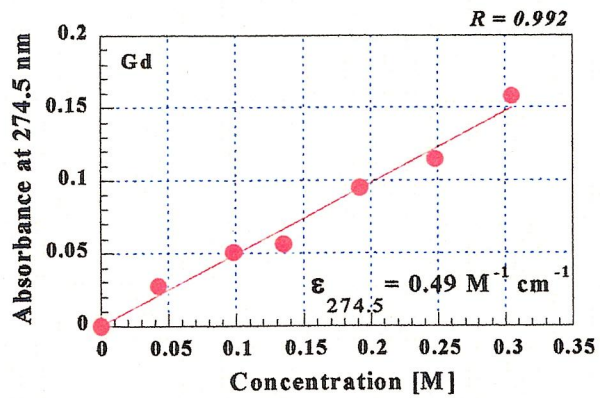
図一20 Prの吸収スペクトルの濃度による変化



図一21 Ndの吸収スペクトルの濃度による変化



図一22 Hoの吸収スペクトルの濃度による変化

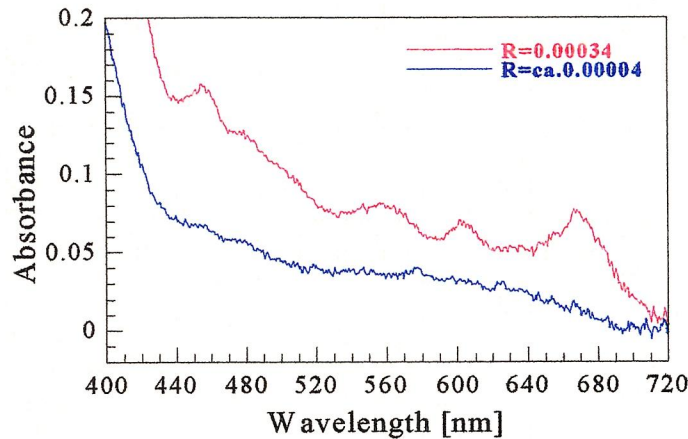


図一23 Gdの吸収スペクトルの濃度による変化

上記のように、バックグラウンドの変化を補正して、ピーク強度の相対的な変化をランタニドの濃度の対してプロットすると、大変良い直線依存性が得られた。この直線の傾きより得られた、モル吸光係数 (ϵ) を図中に記載した。この吸光度と濃度の直線的な関係は、非常によく、吸光度法によって溶質の濃度の定量分析が可能であることを示している。ハイパーセンシティブな吸収ピークだけでなく、他の吸収ピークにも良い直線依存性が見られることを確認した。

2.4 塩化ウランの吸収スペクトル

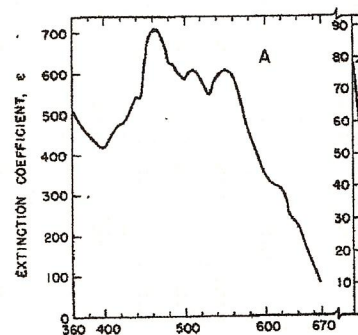
酸素非共存系でのウランの溶存状態を分析するために、 UCl_4 の吸光度分析を行った。ウランの無水塩化物として信頼できる試料がないため、東北大学多元物質研究所において無水塩化ウランの調整を行った。二酸化ウランと四塩化炭素を反応させ、生成した UCl_4 を揮発させて調整したものである。LiCl-KCl に UCl_4 を 873K で溶解させて得



図一2 4(1) UCl_3/UCl_4 の紫外可視吸光スペクトル

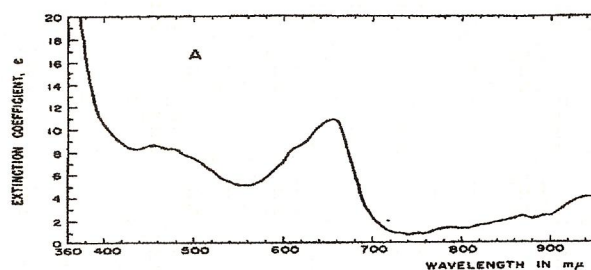
たスペクトルが図一2 4(1)である。図中の R は溶媒塩に対するウランのモル分率である。図一2 4(2)(3)には、文献に報告されている 400 °C において測定された UCl_4 , UCl_3 のスペクトルを示した。

スペクトルから、 UCl_4 と UCl_3 が共存していることが分かる。873K の温度条件での両者間の平衡が達成されている状況にあったと思われる。この測定においては、光量が不足していたために、吸光度による両者の定量が難しいが、装置の光量を増すことによって、両者間の平衡状態



図一2 4(2) UCl_3 の紫外可視吸光スペクトル[4]

を、紫外可視吸光分光によって行えることが分かる。また、これらの吸収によって、ANLでの金属精製法、ロシアによる酸化物の精製法のどちらにおいても、3価および4価のウランの存在を確認できることが分かる。



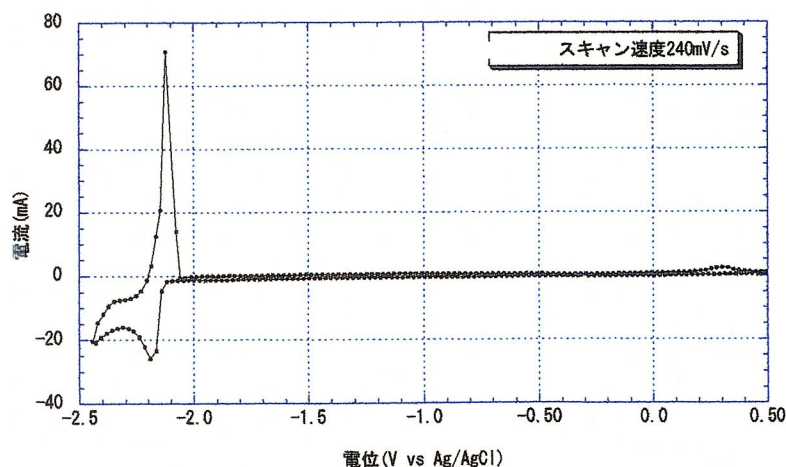
図—2 4(3) UCl_4 の紫外可視吸光スペクトル[4]

3. 熔融塩中でのランタンのボルタンメトリの特徴

3.1 塩化物熔融塩中でのランタニドのボルタンメトリの特徴

ランタニドの3塩化物を熔融塩中で金属状態まで電気化学的に還元する際の反応を調べて、ランタニドの系統性や熱力学的な特徴を調べる。そのために、サイクリックボルタンメトリ (CV) により電極反応の特徴を調べた。

内径 13 mm φ の石英セルに $LiCl-KCl$ 共晶組成塩 4.687g (84.33mmol) を入れ、 $LiCl-KCl$ 136.873g の入った塩浴内に浸漬した。電気炉により所定の温度に制御した。対極(W ワイヤ 0.6mm φ)、作用極(W ワイヤ 0.6mm φ)、参照極を石英セルに入れ熔融塩中につけて、溶質を含まない Blank の CV 測定を行い、次に石英セルに $LaCl_3$ 0.037g (0.151mmol) を入れ、 $LaCl_3$ の CV を行った。 $LaCl_3$ の CV では、熔融塩の温度条件を 453°C、502°C、567°C、613°C、653°C とし、それぞれの温度で、電位掃引速度を 240mV/s、200mV/s、160mV/s、120mV/s、80mV/s、40mV/s と変



図—2 5 $LaCl_3$ のサイクリックボルタモグラム (613°C)
 $LaCl_3$:0.151 m mol/ $LiCl-KCl$:84.33 m mol

化させて測定を行った。事前に行った、溶媒塩だけの CV によって、溶媒中に酸素および水が存在していないことを確認した。

図-25 に、613°C における LaCl_3 の電位掃引速度（スキャン速度：mV/s）120 mV/s でのサイクリックボルタンメトリー(CV)の結果を示した。また、様々な電位スキャン速度での結果について還元波の状況を図-26 に示した。

図-24 にられるように、 LaCl_3 の酸化波および還元波は同様の正負の電流値を示さない。これは、還元体が析出状態にある場合の特徴である。

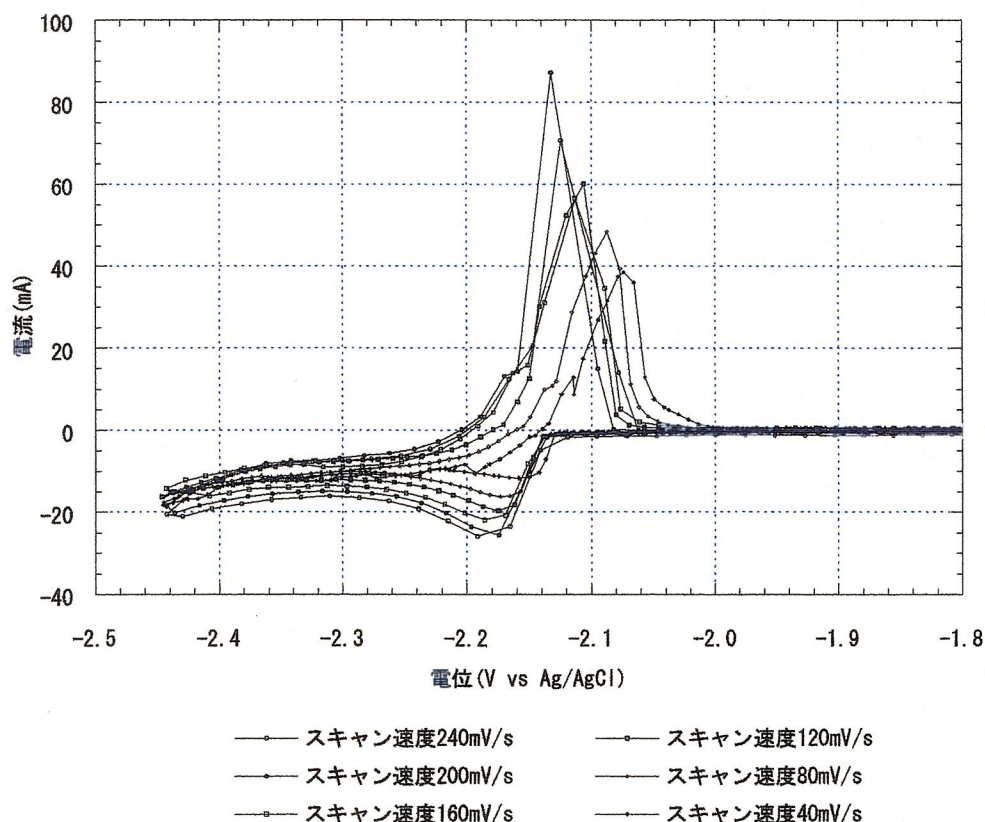


図-26 LaCl_3 のサイクリックボルタモグラム (613 °C)

図-26 においては、電位スキャン速度(ν)が高くなると、還元波ピーク電位(E_{pc})の値が負側に移動することがわかる。一方、酸化波もスキャン速度に応じて負側に移動しているが、これは、金属状の La が W 表面に析出し、この再溶解が起こっているためと考えられる。酸化波が、スキャン速度が遅いほど大きくなる現象も、このためであると考えられる。

3.2 電位スキャン速度(ν)への依存性にみる電極反応の特徴

図-27 に、還元波ピーク電流(I_{pc})の電位スキャン速度(ν)の 1/2 乗への依存性を示した。不溶解性のプロダクトを持つ酸化体の CV では、反応が可逆である場合、 I_{pc}

ーク電流とスキャン速度の間には、式(1)が成り立つ。

$$I_{pc} = 0.611n^{3/2}F^{3/2}C_d(1/RT)^{1/2}v^{1/2}D_0^{1/2}A \quad (1) \quad (\text{可逆系})$$

$$I_{pc} = 0.496nF D_0^{1/2}AC_d(\alpha n_\alpha F/RT)^{1/2}v^{1/2} \quad (2) \quad (\text{非可逆系})$$

式(1)は可逆な系において成立する。図-27では、いずれの温度においても、ピーク電流値は良い直線性を示して、電位スキャン速度(v)の $1/2$ 乗に依存している。系に非可逆性があると、非可逆系の式(2)における α にスキャン速度依存性がある場合には直線性を失うと考えられるので、ランタンの還元電極反応は、比較的可逆な系に近いことが示唆される。あるいは、準可逆な系であるとしても、 α がスキャン速度に寄らず一定に近いということが分かる。

可逆系の析出系反応での、還元ピーク電位は(3)式で与えられ、電位スキャン速度には依存しない。

$$E_{pc} = E^0 - RT/nF \ln \gamma N - 0.854RT/nF \quad (3)$$

図-28は、還元ピークの電位スキャン速度依存性を示したものであるが、低温域 453°C 、 502°C 、 567°C では E_{pc} は $v^{1/2}$ に依存して変化しているが、高温域 613°C 、 653°C では E_{pc} は $v^{1/2}$ への依存性が低くなっていることが分かる。このことから、 567°C までの低温では W 表面での電極反応は非可逆性をもっており、 613°C 以上では可逆性が高まると考えられる。図-26では、高温条件でも、スキャン速度が速くなると電位が変動する傾向が見られ、タングステン表面での電極反応は、温度とスキャン速度によって影響を受けていることが示唆される。熔融塩温度による可逆性の違い、即ち電極での電子交換速度の違いは、熔融塩中溶質と電極との電子交換のメカニズムについての情報を与えるものと期待される。

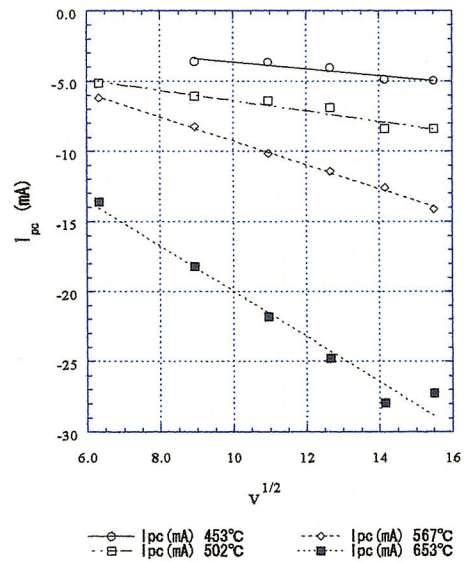


図-27 還元電流ピーク値の $v^{1/2}$ 依存性

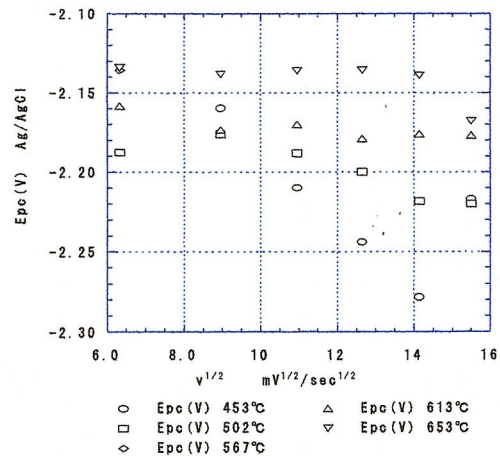
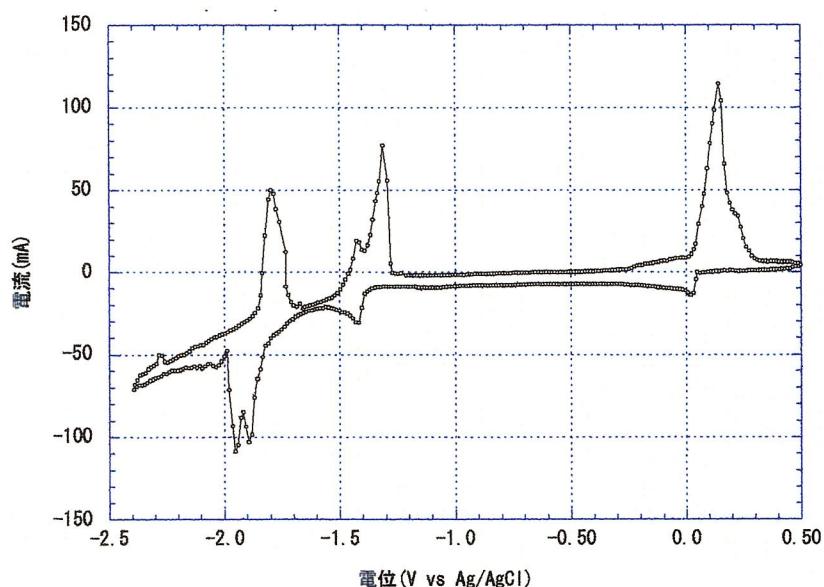


図-28 還元波ピーク電位の $v^{1/2}$ 依存性

3.3 液体 Bi 作用極を用いた場合の還元の特徴

石英セルに LiCl-KCl 共晶組成塩 4.541g (81.71mmol) と金属 Bi 20.744g (99.26mmol) を入れ、塩浴内につけて、電気炉で約 500°C に制御した。次に、BiCl₃ 0.097g (0.308mmol) を石英セルに加えた (上相に溶解)。対極(W ワイヤー 0.6mm φ)、作用極(W ワイヤー 0.6mm φ)、参照極(5.08mmol%Ag/AgCl, 3-2 と同じ作り) を石英セルの上層 (熔融塩) につけて、502°C で BiCl₃ の CV を行った。次に同じセルに LaCl₃ 0.102g(0.416mmol) を加え、503°C で BiCl₃ 共存系において LaCl₃ の CV を行った。電位掃引速度 240mV/s、200mV/s、160mV/s、120mV/s、80mV/s、40mV/s と変化させて測定を行った。



図一 29 BiCl₃ 共存下での LaCl₃ のサイクリックボルタモグラム

電位をあらかじめ、-0.5V で 10s、30s、60s、90s、120s 保持してからの、CV を 503°C で行った。これは、事前に作用極表面に金属 Bi の析出を促進することで、La の電析の変化を確認するための実験である。保持時間の差は作用極表面に析出させる金属 Bi の量に差をつけるためである。-0.5V での保持終了後直ちに、CV を開始した。

図一 29 に、熔融塩中に BiCl₃ を共存させた場合の、LaCl₃ のボルタモグラムを示した。図中の 0V 付近に見られる還元および酸化波は Bi³⁺ のものである。大きな特徴は、非共存系で見られた LaCl₃ の -2.18V(V vs Ag/AgCl) 付近の還元波が消えて、 $E_{pc1} = -1.956$ (V vs Ag/AgCl)、 $E_{pc2} = -1.896$ (V vs Ag/AgCl) の二つの還元波が出現したことである。また、 $E_{pc3} = -1.42$ (V vs Ag/AgCl) に新たなピークが表れた。これらの還元波は、La と Bi との同時還元によって安定な化合物を形成するために生じたものと思

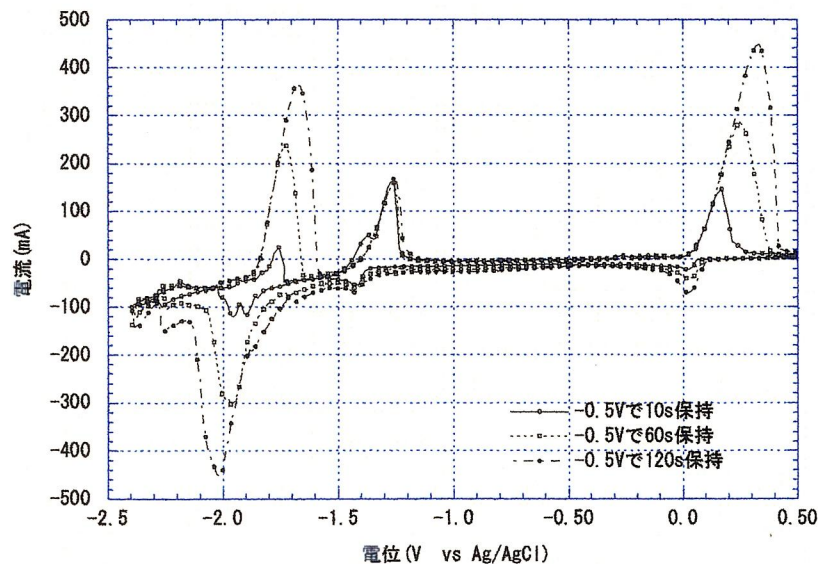
われる。

液体 Bi 中での La の過剰自由エネルギーとして、 $\Delta G^{ex}[\text{La in Bi}]$ の値は-199.9 kJ/mol と報告されているが[5]、これは、液体 Bi に溶解した状態の LaBi クラスターの生成自由エネルギーに相当する。これは次式によって約 0.691V の電位差に相当する。

$E_{pc} = -1.42$ (V vs Ag/AgCl)のピークは、-2.188V から正電位側に 0.691V シフトした波と解釈され、従って、-1.42V の還元ピークは La^{3+} が還元をうけて W 表面に析出した液体 Bi にとりこまれる反応に起因していると考えられる。

$$\Delta E^{ex}[\text{La in Bi}] = -\Delta G^{ex}[\text{La in Bi}]/nF = -(-199900)/3 \times 96500 = 0.691[\text{V}] \quad (4)$$

$E_{pc} = -2.0, -1.95, -1.9, -1.85$ (V)付近にでている還元ピークは次式で洗わされるような La と Bi の金属間化合物(LaBi, LaBi₂)の形成によるものと考えられる。



図—3 0 -0.5Vにて保持を行った場合の LaCl_3 のボルタモグラム

図—3 0 に、溶融塩中に BiCl_3 を共存させた状態で、-0.5V(Ag/AgCl)において保持する時間を変えて、その後、陰電位側にスキャンした場合の、 LaCl_3 のボルタモグラムを示した。

-0.5V (vs. Ag/AgCl)での保持時間が、長くなるにつれて、還元波、酸化波ともに大きくなって行くことが観測された。これは、保持時間が長くなるにつれて、W 作用極表面に還元析出する Bi 金属の量が多くなり、La の還元の際しての金属間化合物の形成の速度が高まるためであると考えられる。-1.42(V vs Ag/AgCl)の還元ピークはあ

まり成長しないが、これは、La の還元が、既に電極表面上に形成されている Bi の液膜に還元抽出される反応となっており La 自体の拡散に律されていることを示唆するものと思われる。これに対して、 $-2.0, -1.95, -1.9, -1.85(V)$ 付近の還元ピークは $-0.5V$ での保持時間に大きく依存しており、電極表面での定比の金属間化合物の形成が、電極表面で Bi の濃度に依存して行われることを示唆するものと考えられる。

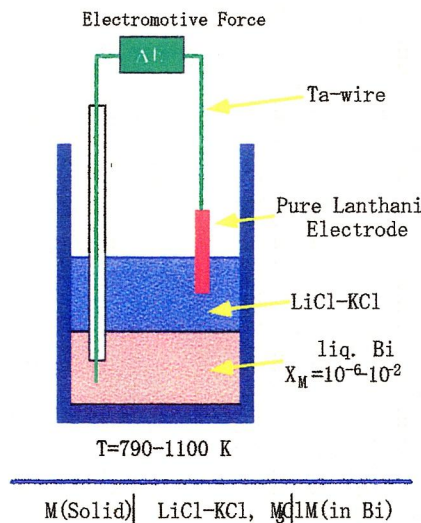
液体 Bi を使った乾式再処理においては、この現象が大きく影響するものと考えられる。

4. 液体 Bi 中での金属の活量係数の測定

アクチニドやランタニドの金属が、他の液体金属に溶解している状態では、溶質金属は溶媒金属とクラスターを形成していると考えられ、大変大きなエネルギー的安定化を得る。この過剰自由エネルギー変化は、電位差にして数百 mV 近い大きさとなる。液体金属溶媒にウランや FP を還元抽出して回収するためには、液体 Bi 中でのウランや関連する元素の過剰自由エネルギーを正確に測定しておくことが必要である。本件では、いくつかの希土類金属の Bi 中での熱力学的な安定性を、起電力測定法により直接測定する実験を実施した。これは、金属をウランを用いて同様の測定を行うための準備実験であるとともに、希土類元素とアクチニド元素が Bi と合金形成する際の熱力学特性の系統性を比較して基礎データ獲得のための実験である。

4.1 実験手法

図—3 1 に、起電力測定実験の構成を示した。La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho を測



M (solid) / MCl_3 in LiCl+KCl / M(in Bi) M : ランタニド金属

図—3 1 液体 Bi 中でのランタニドの活量係数の測定実験

定対象とした。塩化物溶融塩と液体 Bi を装荷したアルミナ坩堝において、次のセルを構成し、ランタニド純金属とランタニド-Bi 液体合金間の起電力を測定した。液体 Bi 相中でのランタニド金属の濃度は、ICP-AES により分析した。

4.2 熱力学的背景

M(solid) と M(in B) の間の起電力 (ΔE) は、モル分率($\ln x$)の関数として、(7)により与えられる。ここで、 $\mu_{M(in B)}^{ex}$ は溶質金属 M の溶媒金属 B 中での活量係数である。 $\Delta\mu_M^{fusion}$ は溶質金属の溶融に際しての化学ポテンシャル変化であり、溶融の自由エネルギー変化である ΔG_M^{fusion} に等しい。

$$\Delta E = \frac{1}{nF} \Delta\mu_M^{fusion} - \frac{RT}{nF} \ln x_{M(in B)} - \frac{1}{nF} \mu_{M(in B)}^{ex} \tag{7}$$

$\mu_{M(in B)}^{ex}$ は金属 M の B 中における過剰化学ポテンシャルであり、過剰自由エネルギーに等しい ($\Delta G^{ex}[M \text{ in } B]$)。結果的に、式(8)(9)によって過剰自由エネルギーと活量係数($\ln f_{M(in B)}$)を知ることができる。

$$\Delta G^{ex}[M \text{ in } B] = -nF\Delta E - \Delta G_M^{fusion} - RT \ln x_{M(in B)} \tag{8}$$

$$\Delta G^{ex}[M \text{ in } B] = RT \ln f_{M(in B)} \tag{9}$$

4.3 活量係数の濃度依存性

図-3 2 に、Ho, Tb, La について測定した活量係数の結果を示した。図-3 2 によって、それぞれの活量係数に濃度依存のあることが確認された。金属を Bi に大量に

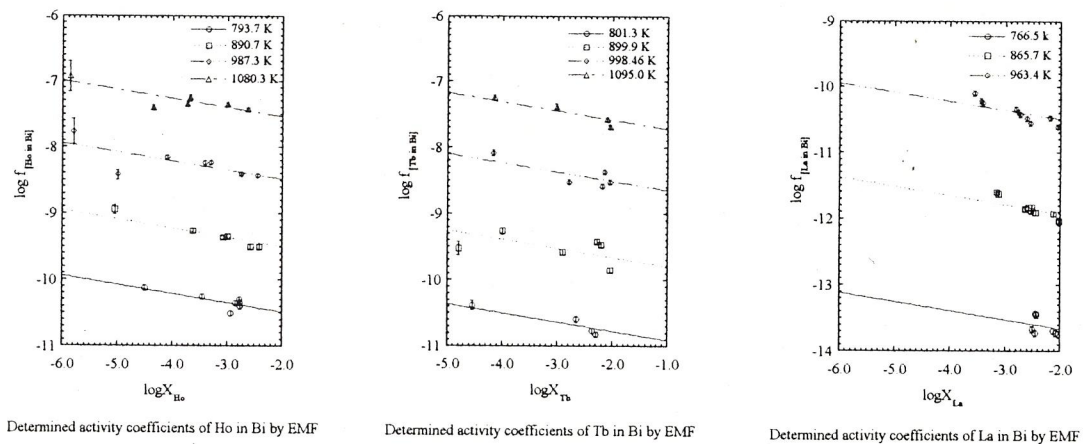


図-3 2 Ho, Tb and La の液体 Bi 中での活量係数

電解抽出する系では、金属間化合物の沈殿が生成し、液相中での金属濃度は飽和濃度となる。

他の元素についても、類似した濃度依存性が認められた。

4.4 活量係数の温度依存性

図-33は、4つの元素について活量係数の温度の逆数への依存性を示したものであ

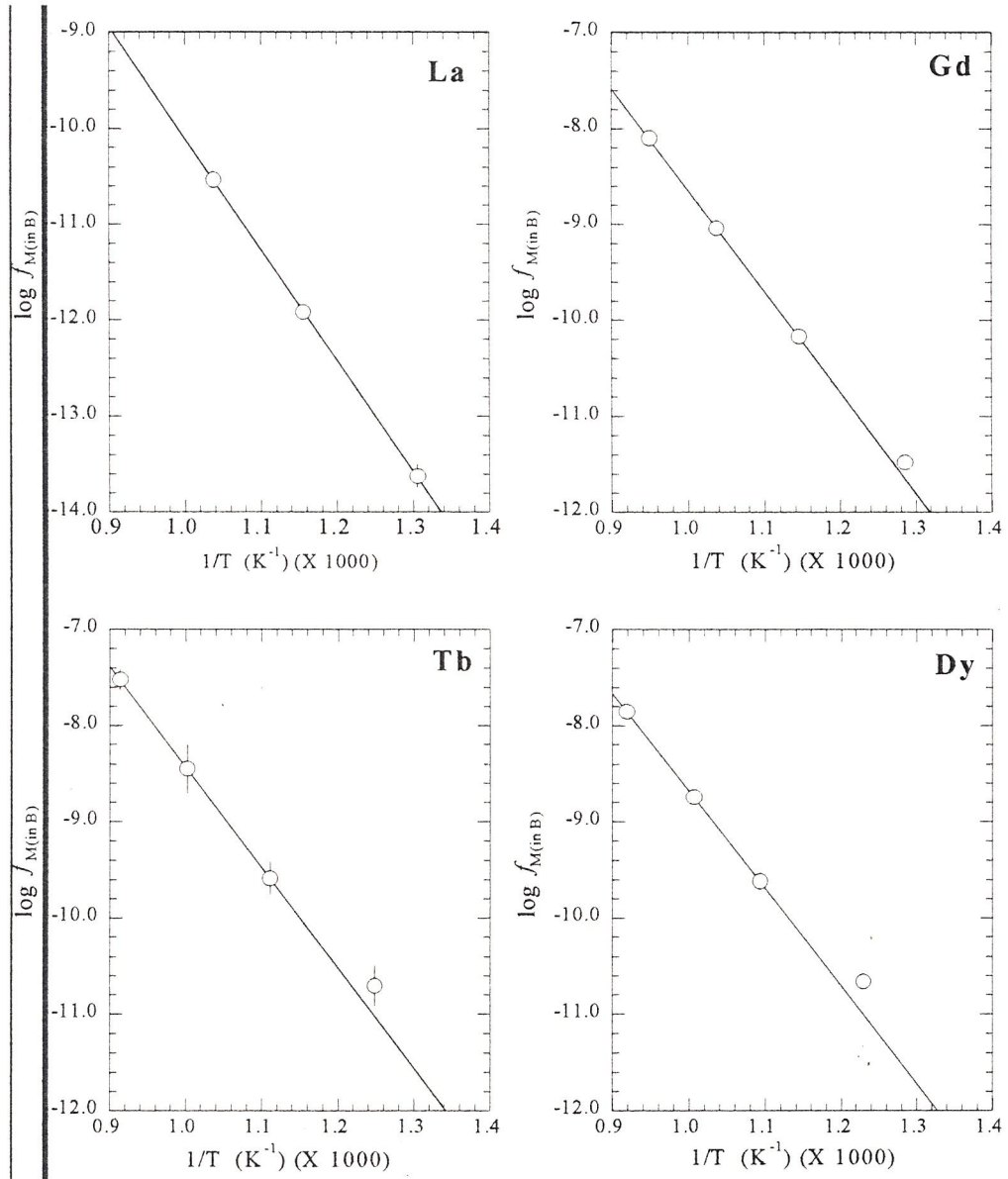


図-33 $\log f_{M(\text{in B})}$ の温度依存性

る。活量係数 $\log f$ はギブスエネルギーのディメンジョンを持つので、 $\log f$ が $1/T$ に直線的に依存するという事は、その領域で過剰エンタルピー変化 ΔH^{ex} とエントロピー変化 ΔS^{ex} が一定であることを意味する。これに対して、図-33に見られるように、

最も低温側で $\log f$ が直線性からずれる傾向が見られた。これは、500°C以下の低温の領域では、液体 Bi 中でのランタニドの溶存状態が、高温の状態から多少変化していることを伺わせる。

表一 液体 Bi 中でのランタニドの過剰エンタルピー変化等の測定結果

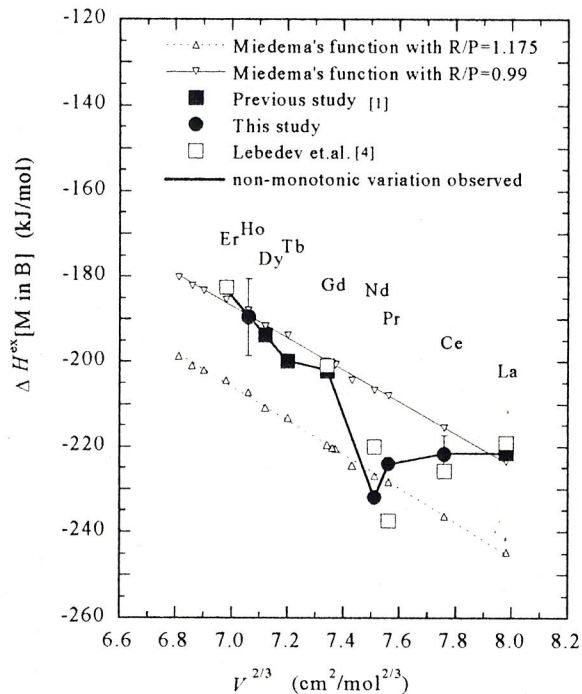
	$V^{2/3}(\text{cm}^2/\text{mol}^{2/3})$	$\Delta H^{\text{ex}} [\text{M in B}] \text{ (kJ/mol)}$		$\Delta S^{\text{ex}} [\text{M in B}] \text{ (J/mol)}$	
		Lebedev <i>et al.</i> ^{a)}	this study	Lebedev <i>et al.</i> ^{a)}	this study
La	7.98	-219.15	-221.54 ± 2.31 ^{b)}	-22.93	-28.11 ± 2.71 ^{b)}
Ce	7.76	-225.77	-221.81 ± 4.41	-45.96	-29.51 ± 5.17
Pr	7.56	-237.45	-224.21 ± 0.05	-63.31	-37.23 ± 0.05
Nd	7.51	-220.07	-232.02 ± 0.18	-42.68	-35.36 ± 0.19
Pm	7.43				
Sm	7.37				
Eu	7.36				
Gd	7.34	-200.89	-202.25 ± 1.80 ^{b)}	-30.95	-36.84 ± 1.88 ^{b)}
Tb	7.2		-199.83 ± 0.55 ^{b)}		-38.49 ± 0.56 ^{b)}
Dy	7.12		-193.80 ± 0.99 ^{b)}		-27.65 ± 1.00 ^{b)}
Ho	7.06		-189.55 ± 9.07		-31.44 ± 9.29
Er	6.98	-182.46		-32.75	
Tm	6.9				
Yb	6.86				
Lu	6.81				

a) reference [5] b)公表済み[6]

モル分率が 5×10^{-3} 程度条件での過剰ギブスエネルギーを求め、その温度依存性から過剰エンタルピー変化 $\Delta H^{\text{ex}} [\text{M in B}]$ とエントロピー変化 $\Delta S^{\text{ex}} [\text{M in B}]$ を決定した。決定されたこれらの値を表一に列挙した。

4.5 Bi 中でのランタニドの過剰エンタルピー変化の系統性

二つの金属 A と B を混合する際の混合エンタルピー変化については、半経験的で古典的なモデル (Miedema のモデル) によって[7][8]、次式で与えられることが知られている。



図一 3 3 過剰エンタルピー変化の系統性

$$\Delta H_{sol} [A \text{ in } B] = V^{2/3} \frac{2P}{n_b(A)^{-1/3} + n_b(B)^{-1/3}} \left[-(\Delta\phi)^2 + \frac{Q}{P} (\Delta n_b^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right] \quad (10)$$

ここで、 V は金属 A のモル体積、 $n_b(A)$ と $n_b(B)$ はそれぞれの Wigner-Seitz セル境界での電子密度、 $\Delta\phi$ は電気陰性度の差、 P, Q, R は元素の組み合わせに特徴的な定数である。図-3 3は、本研究で測定した過剰エンタルピー変化 $\Delta H^{ex} [M \text{ in } B]$ を、それぞれのモル体積 $V^{2/3}$ に対してプロットしたものであるが、定数 R/P を 0.99 とした時に、La, Gd, Tb, Dy については、良い直線依存性を示し、(9)式による計算と良く合うことが分かる。一方、引用文献から得られた Pr, Ce, Nd の値はこの直線から、より負の側にずれることが分かる。このことから、Bi との合金形成の安定性においては、大半のランタニドが Miedema のモデルに従う単調な変化を示すのに対して、Pr, Ce, Nd はやや特異な特性を示すものと考えられる。

4.6 Bi 中でのランタニドの過剰自由エネルギーの系統性

上記の過剰エンタルピー変化の系統性に基づいて、過剰自由エネルギー変化の系統性を評価した。過剰エンタルピー変化と、過剰エントロピー変化の関係から、900K では過剰自由エネルギー変化 ($\Delta G^{ex} [MCl_3 \text{ in } S]$) が、 $V^{2/3}$ に対して直線性を示す。この依存性を図-3 4に示した。この関係は、自由エネルギー変化について議論する際に便利である。

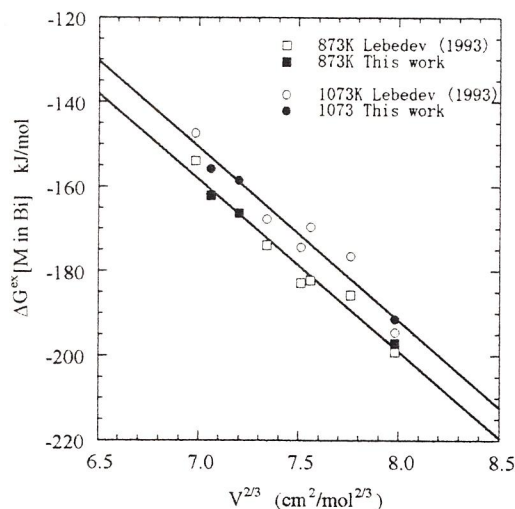


図-3 4 液体 Bi 中過剰自由エネルギーのモル体積依存性

4.7 液体 Bi 中でのアクチニドの安定性について

アクチニド元素は放射性でありその取り扱い許容量が限られている。このために、ラン

タニドのようにマクロ量を使用して液体金属中での活量を測定することが出来ず、 $\Delta G^{\text{ex}}[\text{M in B}]$ や $\Delta H^{\text{ex}}[\text{M in B}]$ を直接測定で知ることが出来ない。このために、アクチニドの $\Delta H^{\text{ex}}[\text{M in B}]$ を、実験的に得られた抽出性 $\log(D_M/D_{Li}^3)$ (表—2) から、次の還元抽出の熱力学的関係を表した式を用いて推定するという試みを行った。

$$\begin{aligned} \log(D_M/D_{Li}^3) = & -\frac{1}{2.3RT} \{ \Delta G^{\text{fusion}}_M + \Delta G^{\text{ex}}[\text{M in B}] \} \\ & + \frac{1}{2.3RT} \{ \Delta G_f^\circ[\text{MCl}_3, \text{liq}] + \Delta G^{\text{ex}}[\text{MCl}_3 \text{ in S}] \} \\ & + \frac{3}{2.3RT} \{ \Delta G_f^\circ[\text{Li}, \text{liq}] + \Delta G^{\text{ex}}[\text{Li in B}] \} \\ & - \frac{3}{2.3RT} \{ \Delta G_f^\circ[\text{LiCl}, \text{liq}] + \Delta G^{\text{ex}}[\text{LiCl in S}] \} \end{aligned}$$

アクチニドのうち Am と Cm についての $\Delta G^{\text{ex}}[\text{MCl}_3 \text{ in S}]$ が不明であるために、U と Pu の $\Delta G^{\text{ex}}[\text{MCl}_3 \text{ in S}]$ の平均値を通りランタニドと平行な直線関係に従うと仮定し、それらのイオン半径から推定した。こうして得たアクチニドの $\Delta H^{\text{ex}}[\text{M in B}]$ を、ランタニドの実測値などと共に図—35に示した。図中でU と Pu については、Lebedev[5]によって実測された値を示してある。ランタンニドと同様に、Miedema のモデルによって、アクチニドの $\Delta H^{\text{ex}}[\text{M in B}]$ を計算によって推定する試みを行った。アクチニド金属の電子密度 (n_b) のデータが不足しているため、これをアクチニド金属の体積弾性率から推定した。上記の Pu についての $\Delta H^{\text{ex}}[\text{M in B}]$ の文献値を満たすには、定数 R/P が 1.90 でなければならないことが分かった。R/P=1.90 を他のアクチニドにも適用して計算したものが図—35中に示してある。Am と Cm についての計算値が、抽出性からの推定値と比較的良く一致することが分かった。

表—2 還元抽出における $\log(D_M/D_{Li})$ 実測値[9]

	Zn 873K	Zn 1073K	Bi 873K	Bi 1073K
La	10.879	8.903	6.605	5.328
Ce	11.197	9.226	6.713	5.668
Pr	11.578	9.558	6.911	5.664
Nd	10.935	8.920	6.648	5.608
Pm				
Sm	6.665	5.208	3.492	3.136
Eu	5.110	3.555	2.617	1.873
Gd	10.638	8.667	6.478	5.206
Tb	11.195	9.352	6.389	5.071
Dy	10.829	9.693		
Ho	11.010	9.298		
Er	10.829	9.386		
Tm	10.558	8.776	5.708	5.011
Yb	6.474	4.929	2.568	1.815
Lu	10.356	8.899		
Am	12.353	10.309	9.485	8.056
Cm	11.984	10.040	9.113	7.690

図-35の結果、アクチニドのうちPu,Am,CmがR/P=1.90でランタニドの直線的な系統性に近い傾向を示していることが伺える。これに対して、NpやUはこの直線的な系統性よりも大きく正に寄っている事が分かる。ここに示すアクチニドの ΔH^{ex} [M in B]は多くの推定が含まれた結果得られたものであるから断定的な事は言えないが、粗い仮説として、液体Biとの親和性に関しては、Pu、Am、Cmが同じような系統性に従うグループを形成し、一方、UやNpはこの系統性から大きく外れているという見方が可能である。[10]

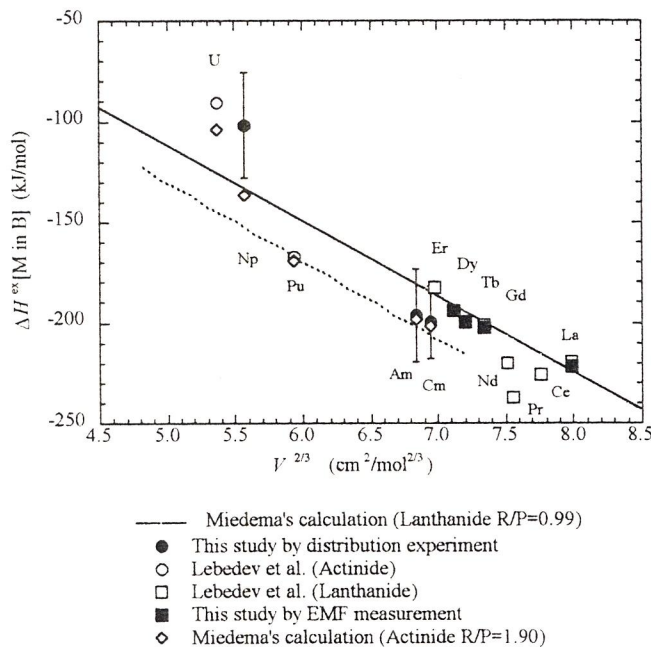


図-35 Biに対するf-元素の ΔH^{ex} [M in B]の系統性

5. ランタニドおよびウランのサイクリックボルタンメトリ

熔融LiCl-KCl中での3価ランタニドの還元挙動を、サイクリックボルタンメトリによって調べた。これは Ln^{3+} より Ln^0 への還元を系統的に調べることによって、 Ln^{3+} の溶存種の熱力学的な特性を知るためである。

5.1 サイクリックボルタンメトリ測定

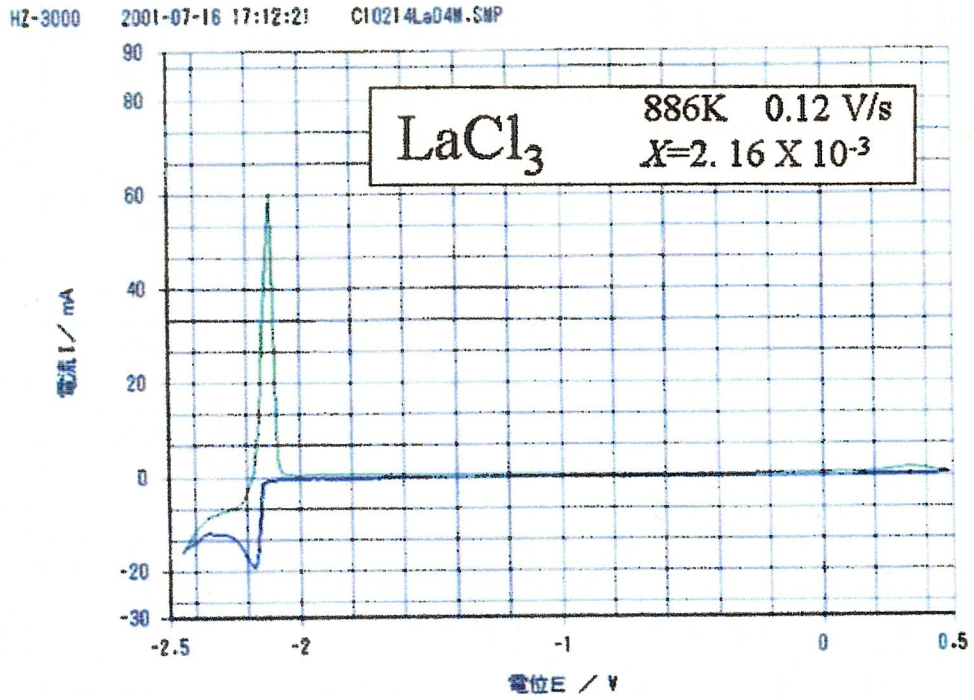
LiCl-KCl共晶熔融塩中にランタニドの3塩化物(以後、 MCl_3)を溶解してサイクリックボルタンメトリ(CV)を適用し、ランタニドの 3^+ 状態から金属状態への還元電位を調べた。La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Hoについて測定を行った。溶質のモル分率は0.005~0.01の範囲とし、測定は873Kにおいて行った。参照電極は、パイレックスガラスに封じた0.485 mole%のAg/AgCl電極である。反応が可逆と近似できるものと仮定して、還元ピークの電位から理論式を用いて式量電位(formal potential)を推定した。ランタ

ニド3塩化物の液体の標準生成自由エネルギー変化に相当する電位差と得られた式量電位の差より、 MCl_3 のLiCl-KCl共晶塩中での過剰自由エネルギー ($\Delta G^{ex}[MCl_3 \text{ in S}]$) を推定した。

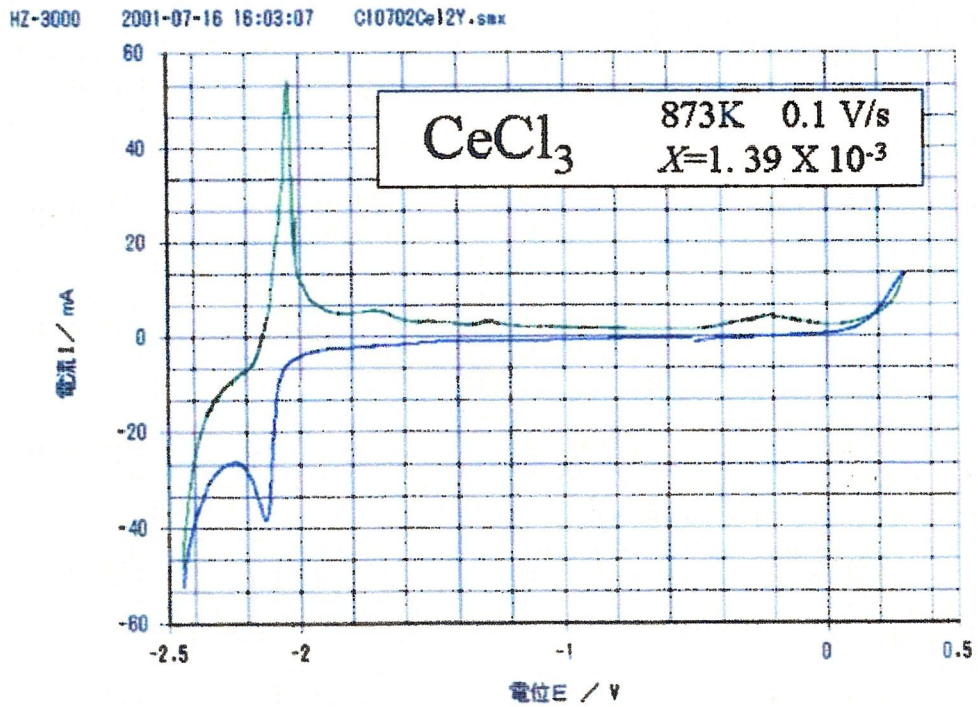
5.2 ボルタンメトリの結果

図-36に、ランタニドのボルタモグラムを示した。購入した無水ランタニド塩化物試薬にはわずかの水分が含まれている。このため、低温での真空乾燥を行って自由水を除いた後、600°C程度の高温にすることで結晶水として残っている水分をランタニド酸化物に転換した。これをLiCl-KClに溶解した上で、酸化物あるいは酸化塩化物としての沈殿をガラスフィルタによって除去した上澄み液を試料として使用した。このため、微量の酸素イオンが含まれている可能性がある。しかしながら、 Ln^{3+} から Ln^0 までの還元ピーク自体には問題はないと考えられる。PrやCeで正によった領域でいくつかの酸化波が見られるが、酸素イオンに起因するものであると考えられる。-2.0V vs Ag/AgClよりも負側に見られる Ln^{3+} から Ln^0 までの還元波は、いずれの元素においても類似しているが、詳細な波の形状には微妙な差がある。これは、元素間での可逆性の違いが現れているものと考えられる。

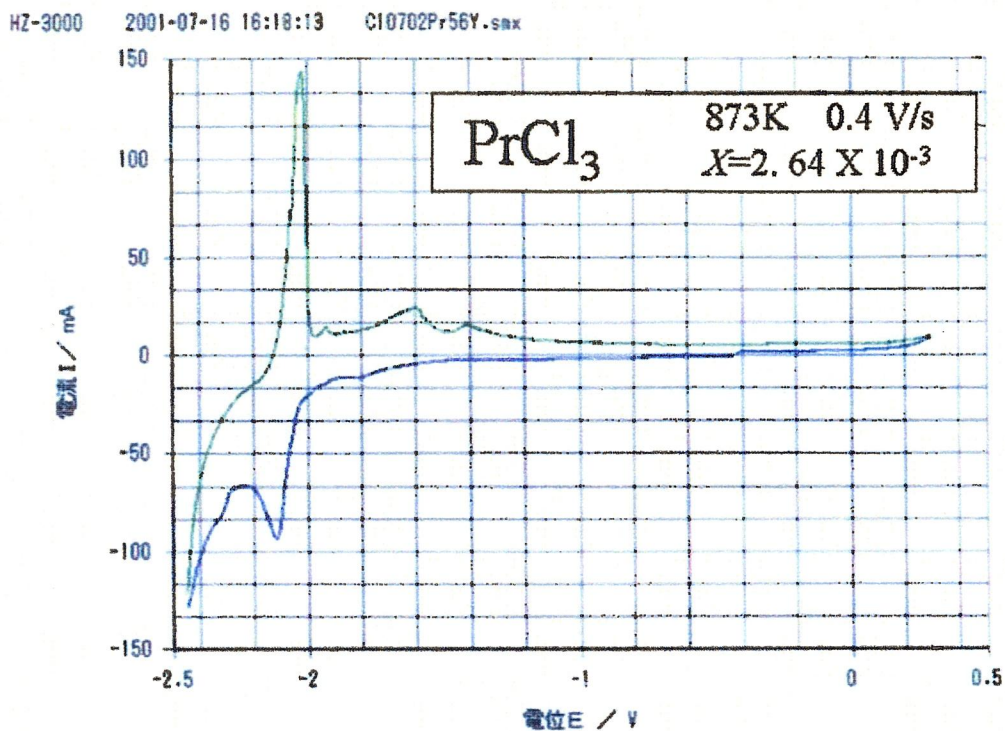
NdとDyについては、主還元波の正側に小さな還元波が見られるが、これは、3価から2価への還元波と考えられる(後述)。



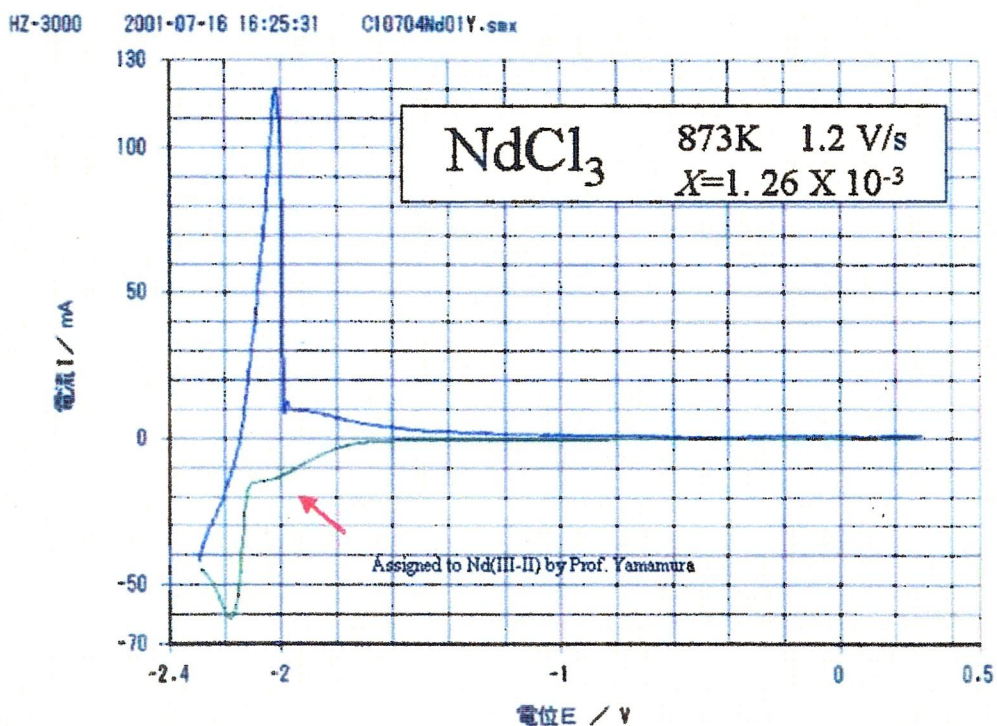
図—3 6 (1) LaCl₃: LiCl-KCl 中でのサイクリックボルタモグラム(600°C)



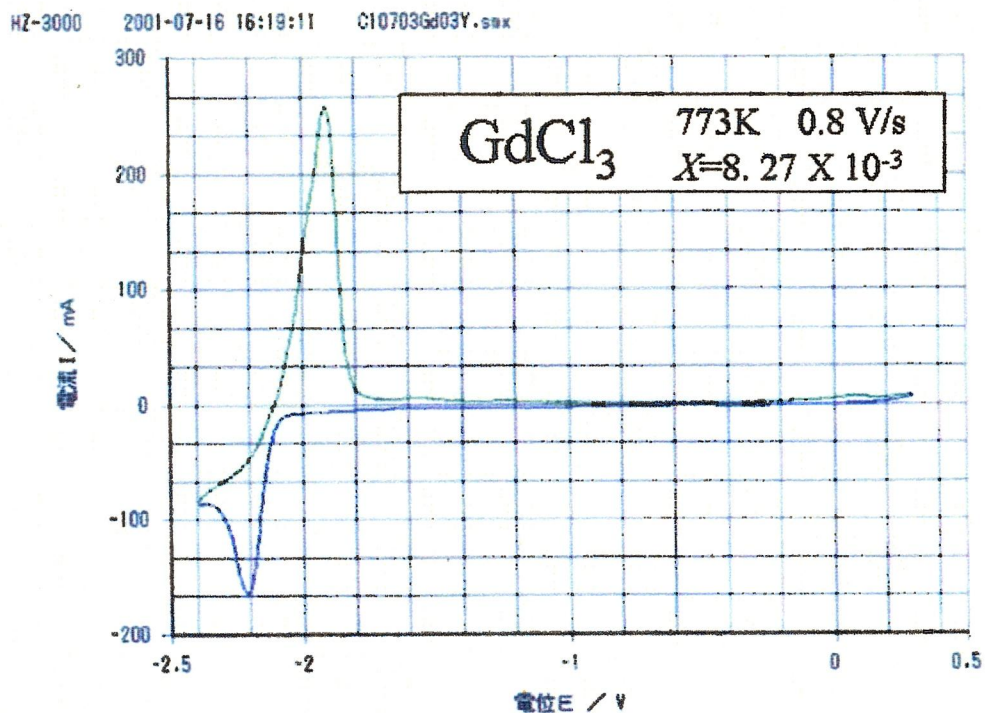
図—3 6 (2) CeCl₃: LiCl-KCl 中でのサイクリックボルタモグラム(600°C)



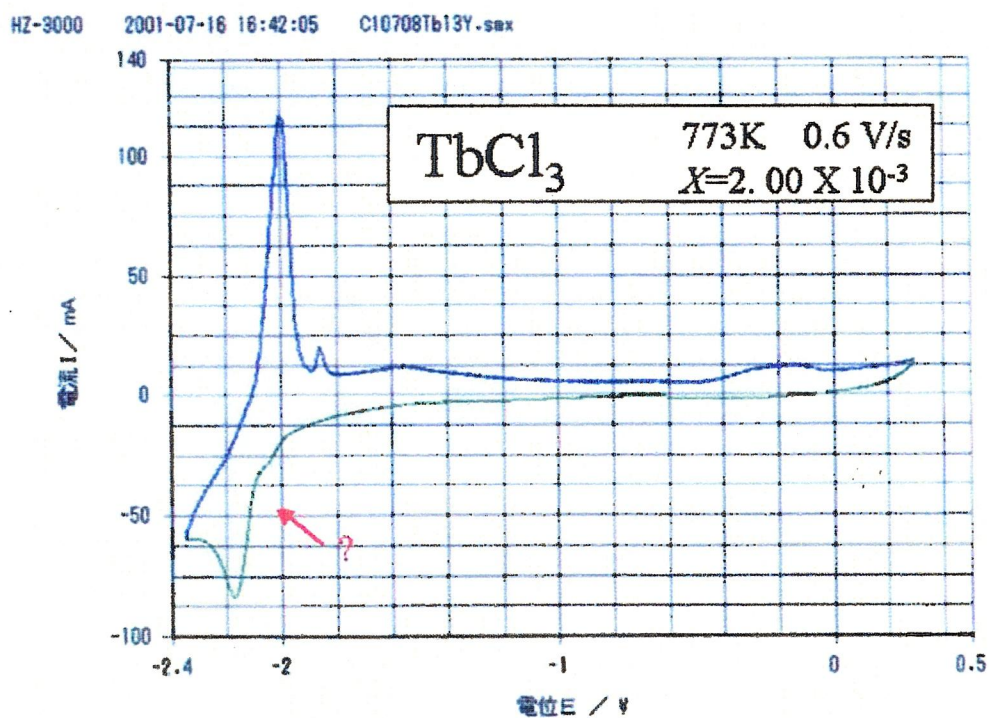
図—3 6 (3) PrCl₃: LiCl-KCL 中でのサイクリックボルタモグラム(600°C)



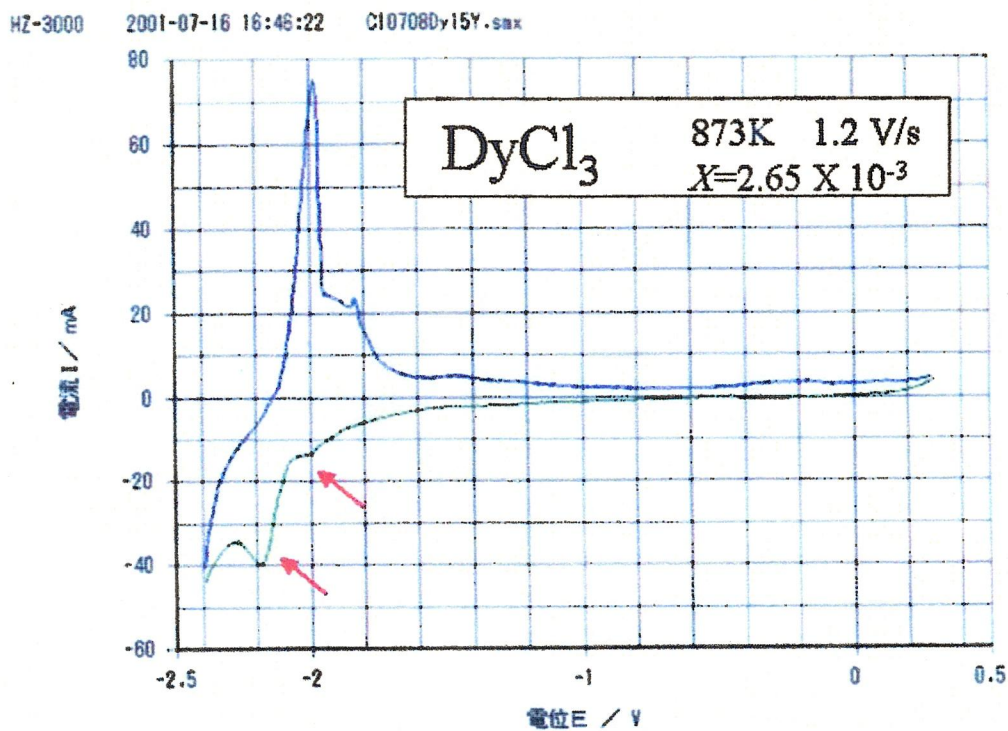
図—3 6 (4) NdCl₃: LiCl-KCL 中でのサイクリックボルタモグラム(600°C)



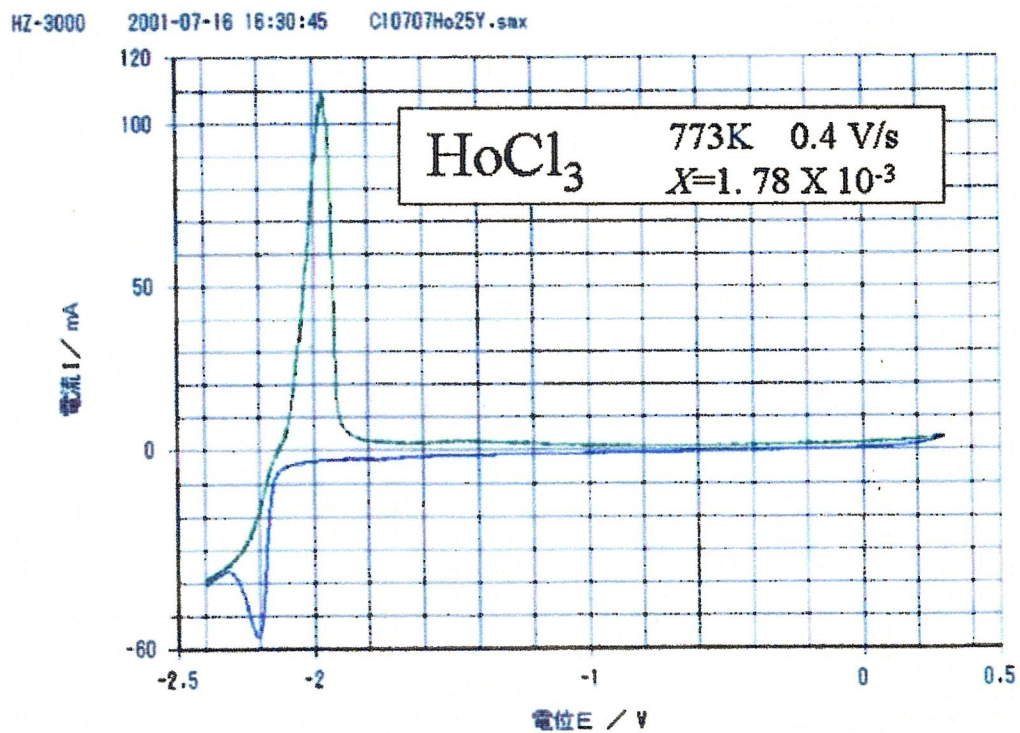
図—3 6 (5) GdCl₃: LiCl-KCL 中でのサイクリックボルタモグラム(600°C)



図—3 6 (6) TbCl₃: LiCl-KCL 中でのサイクリックボルタモグラム(600°C)



図一 3 6 (7) DyCl₃: LiCl-KCL 中でのサイクリックボルタモグラム(600°C)



図一 3 6 (8) HoCl₃: LiCl-KCL 中でのサイクリックボルタモグラム(600°C)

5.3 還元波の特徴

773K での結果では、遅いスイープ速度に対しても弱い電位のシフトが観測され、反応が準可逆であることが示された。代表例として、Dy の還元ピーク電位のスキャン速度への依存性を、図-37 に示した。

873K では、ピーク電位の電位スイープ速度への依存性は小さくなることが多く、873K では概ね可逆として扱えると考えられた。図-38 に、観測された還元ピーク電位の電位スイープ速度への依存性の傾きをまとめた。

873K では、多くの元素の移行係数 α は 0.7 より大きくなっていると考えられる。これに対して 773K では、多くの元素が 0.5 より低い値となっており、低温度における移行係数 α が低くなっている可能性を示唆するものと考えられる。更に、移行係数に、元素毎の違いが見えることは大変興味深い。

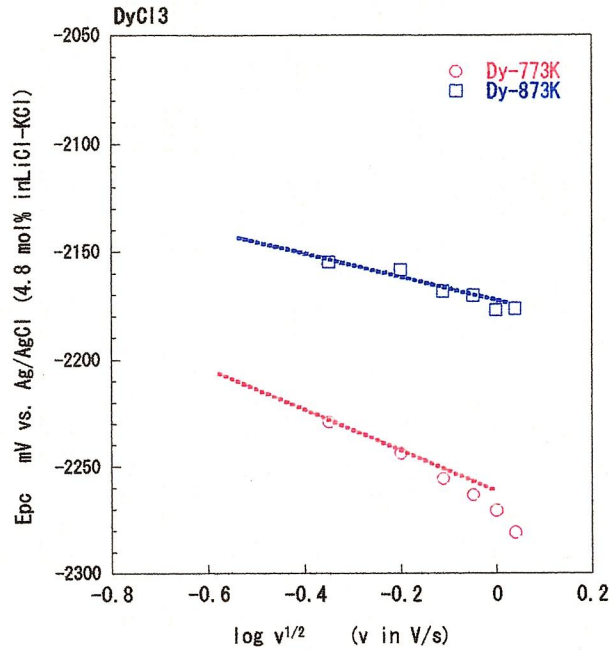


図-37 Dy の還元ピーク電位のスキャン速度依存性

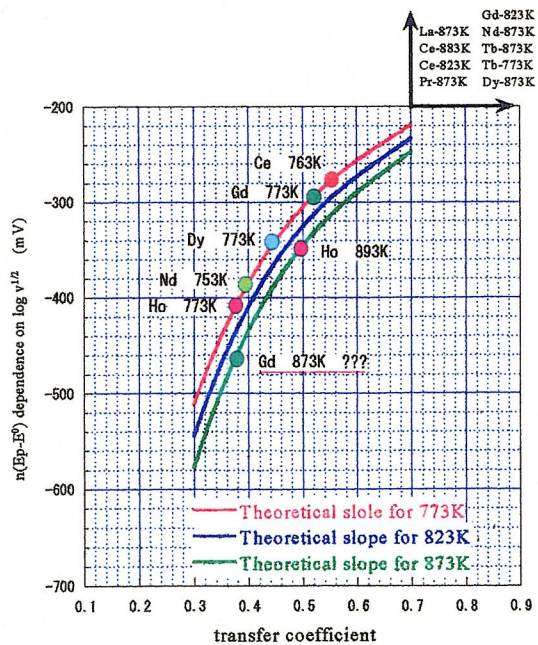


図-38 還元ピーク電位の電位スイープ速度依存性と移行係数

5.4 式量電位 E^0 の推定

比較的低い電位スイープ速度で 873K において得られた還元ピーク電位から、反応が可逆と近似できるものと想定して、873K でのランタニドの 3 価—0 価間の式量電位を推定した。ランタニド 3 塩化物の液体の標準生成自由エネルギー変化に相当する電位差と、得られた式量電位の差より、 LnCl_3 の LiCl-KCl 共晶塩中での過剰自由エネルギー ($\Delta G^{\text{ex}}[\text{MCl}_3 \text{ in S}]$) を推定した。塩中での過剰自由エネルギーは、ランタニドカチオンの塩化物イオンとの錯形成や、錯体種の塩中での親和性を総合的に表すものと考えられる。

表—3 サイクリックボルタンメトリによる Ln^{3+} - Ln^0 の式量電位

	標準生成自由エネルギー相当電位	Li-KCl中式量電位
	V vs. Cl_2/Cl^-	V vs. Cl_2/Cl^-
La	-2.921	-3.061
Ce	-2.877	-3.007
Pr	-2.884	-3.003
Nd	-2.842	-3.028
Gd	-2.750	-3.021
Tb	-2.711	-2.982
Dy	-2.686	-3.050
Ho	-2.709	-2.982

6. ランタニドとアクチニドの熱力学的な系統性の考察

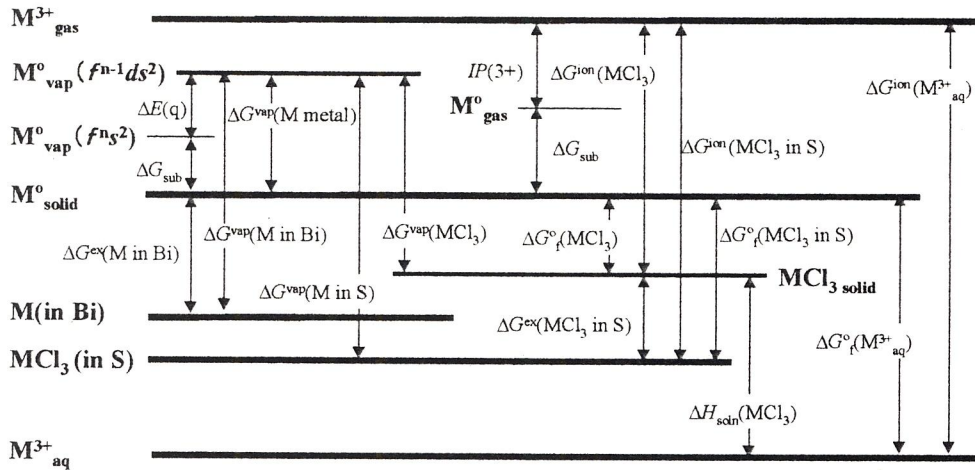
熔融塩中あるいは液体金属中でのランタニドおよびアクチニドの熱力学的な安定性は、それらの元素群の特徴を反映して、ある種の系統性を示すと考えられる。この系統性を理解し、また理論的にそのメカニズムを知ることは、乾式再処理における、これらの元素の挙動を解析する上での基礎的な知見として極めて重要である。本研究での測定結果を利用して、この系統性の解析を試みた。

6.1 熱力学的な表現

f 元素の熱力学的な諸量の関係を図—39 に示した。(in S) と (in Bi) は、それぞれ、熔融塩相と液体 Bi 相に溶けた状態であることを意味する。水相中の M^{3+} はいわゆるアコイオンであり、 $\text{M}^{3+}\text{aq.}$ と表す。一般的に、熱力学的な自由エネルギー変化は、元素の金属状態を基準として定義される。しかしながら、元素固有の金属状態には、固有の結晶学的な違いや金属結合エネルギーなどの違いがあるため、元素相互の比較を行う場合には、金属基準を使うことが混乱を引き起こす可能性がある。この点を改良するために、

仮想的な金属蒸気 M°_{vap} と真空中の 3 価イオン M^{3+}_{gas} を定義する。これらは、図—3 9 に示した Born-Haber サイクルの扱いによって定義される。

M°_{vap} は $f^{-1}s^2d$ の電子構造を持った金属の蒸気を意味する。 M^{3+}_{gas} 真空中にある 3 価のイオンを意味する。IP(3+) 原子から 3 つの電子を取り去るために必要なイオン化エネルギーである。 ΔG_{sub} は金属 M の蒸発に際してのギブスエネルギー変化を意味する。873 K での $\Delta G_f^{\circ}(MCl_3 \text{ in S})$ は CV の実験で得られた LiCl-KCl 中での $M^{3+}-M^{\circ}$ の形式電位に相当する。873 K でのアクチニドの $\Delta G_f^{\circ}(MCl_3 \text{ in S})$ については報告がないので 450 C° において求められた値から推定した[11][12]。この補正のためには、ランタニドについて実験で求めた $\Delta G_f^{\circ}(MCl_3 \text{ in S})$ の温度依存性をアクチニドにも適用できると仮定した。従って、アクチニドの $\Delta G_f^{\circ}(MCl_3 \text{ in S})$ には誤差が含まれる。ランタニドの $\Delta G^{\text{ex}}(M \text{ in Bi})$ は起電力測定 (EMF) より求め、アクチニドの $\Delta G^{\text{ex}}(M \text{ in Bi})$ は推定値を用いた[10]。 $\Delta G_f^{\circ}(M^{3+} \text{ aq})$, $\Delta G_f^{\circ}(MCl_3)$, $\Delta G_{\text{soln}}(MCl_3)$, ΔG_{sub} , IP(3+) および $\Delta E(q)$ は文献より引用した[13]。873 K でのアクチニドの ΔG_{sub} は、昇華に伴うエントロピー変化が 0.122 kJ/mol であるとして計算にて求めた。 $\Delta E(q)$ は、電子配置 $f^{-1}s^2d$ と f^0s^2 のエネルギー差であり、引用値である。主な諸量の関係は次の一連の式によって定義される。



図—3 9 熱力学的な表現と関係

$$\Delta G^{\text{vap}}(M \text{ metal}) = \Delta G_{\text{sub}} + \Delta E(q) \quad (\Delta E(q) > 0) \quad (11)$$

$$\Delta G^{\text{vap}}(M \text{ metal}) = \Delta G_{\text{sub}} \quad (\Delta E(q) < 0) \quad (12)$$

$$\Delta G^{\text{vap}}(M \text{ in Bi}) = \Delta G^{\text{ex}}(M \text{ in Bi}) - \Delta G^{\text{vap}}(M \text{ metal}) \quad (13)$$

$$\Delta G^{\text{vap}}(M \text{ in S}) = \Delta G_f^{\circ}(MCl_3 \text{ in S}) - \Delta G^{\text{vap}}(M \text{ metal}) \quad (14)$$

$$\Delta G^{\text{vap}}(MCl_3) = \Delta G_f^{\circ}(MCl_3) - \Delta G^{\text{vap}}(M \text{ metal}) \quad (15)$$

$$\Delta G^{\text{ion}}(M^+ \text{ aq}) = \Delta G_f^{\circ}(M^+ \text{ aq}) - (\Delta G_{\text{sub}} + IP(3+)) - 3\Delta G_f^{\circ}(H_2O) \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{ion*}(M^+aq) &= \Delta G_f^\circ(M^+aq) - (\Delta G_{sub} + IP(3+)) \\ &= \Delta G^{ion}(M^+aq) + 3\Delta G_f^\circ(H_2O) \end{aligned} \quad (17)$$

$$\Delta G^{ion}(MCl_3 \text{ in S}) = \Delta G_f^\circ(MCl_3 \text{ in S}) - (\Delta G_{sub} + IP(3+)) - 3\Delta G_f^\circ(Cl^- \text{ in S}) \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{ion*}(MCl_3 \text{ in S}) &= \Delta G_f^\circ(MCl_3 \text{ in S}) - (\Delta G_{sub} + IP(3+)) \\ &= \Delta G^{ion}(MCl_3 \text{ in S}) + 3\Delta G_f^\circ(Cl^- \text{ in S}) \end{aligned} \quad (19)$$

$$\Delta G^{ion}(MCl_3) = \Delta G_f^\circ(MCl_3) - (\Delta G_{sub} + IP(3+)) - 3\Delta G_f^\circ(Cl^- \text{ in solid}) \quad (20)$$

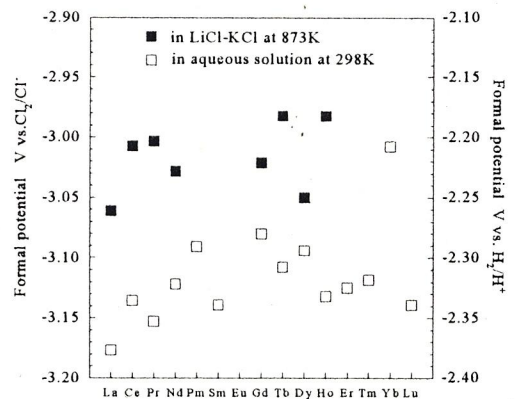
$$\begin{aligned} \Delta G^{ion*}(MCl_3) &= \Delta G_f^\circ(MCl_3) - (\Delta G_{sub} + IP(3+)) \\ &= \Delta G^{ion}(MCl_3) + 3\Delta G_f^\circ(Cl^- \text{ in solid}) \end{aligned} \quad (21)$$

表一 4 適用した熱力学諸量

	Ionic radius (X10 ¹⁰ m) ^{a)}		$\Delta G_f^\circ(MCl_3 \text{ solid})$	$\Delta G_f^\circ(M^{3+} \text{ aq})$ d)	$\Delta G_f^\circ(MCl_3 \text{ in S})$	$\Delta G^{*}(M \text{ in Bi})$	ΔH_{sub} d)	ΔG_{sub}	Ionization ^{d)}	ΔE (q) d)
	CN=6	CN=8	at 873K kJ/mol	at 298K kJ/mol	at 873K kJ/mol	at 873K kJ/mol	kJ/mol	at 873K kJ/mol	Potential	kJ/mol
La	1.032	1.216	-857.7 b)	-688	-886.0 e)	-194.6 e)	431.0	322.6 b)	3456	-181.8
Ce	1.010	1.196	-840.2	-676	-870.4	-194.8	420.1	318.1	3530	-57.0
Pr	0.990	1.179	-843.1	-681	-869.2	-189.4	356.9	256.7	3633	53.0
Nd	0.983	1.163	-830.1	-672	-876.5	-198.5	326.9	226.8	3701	80.9
Pm	0.970	1.144		-663			318.0		3709	96.0
Sm	0.958	1.132	-808.4	-677			206.7	108.9	3871	185.0
Eu	0.947	1.120	-712.9	-576			177.4	81.3	4036	300.0
Gd	0.938	1.107	-796.2	-660	-874.4	-164.3	397.5	288.4	3749	-131.0
Tb	0.923	1.095	-782.5	-668	-863.2	-160.4	388.7	277.0	3802	3.4
Dy	0.912	1.083	-779.9	-664	-882.8	-164.6	290.4	187.5	3899	90.5
Ho	0.901	1.072	-789.3	-675	-863.2	-154.6	300.6	198.3	3923	100.2
Er	0.890	1.062	-781.1	-673		-144.0	311.9	214.5	3934	85.9
Tm	0.880	1.052	-777.2	-671			232.2	133.6	4045	157.0
Yb	0.868	1.042		-639			155.6	61.1	4194	277.4
Lu	0.861	1.032		-677			427.6	312.5	3887	
U	1.025	1.160	672.3 c)	-476	-676.6 f)	-65.7 g)	531.4	424.9 h)	3627	-84.0
Np	1.010	1.141	707.4	-515	-734.8	-78.8	464.8	358.3	3702	-33.9
Pu	1.000	1.123	760.6	-577	-766.4	-135.2	343.1	236.6	3769	75.5
Am	0.975	1.106	787.4	-603	-808.1	-173.4	284.1	177.6	3847	127.8
Cm	0.960	1.094		-594		-176.9	387.4	280.9	3774	-14.5

- a) Ref. [10]
- b) Ref. [11]
- c) Estimated by this study
- d) Ref. [9]
- e) Experimentally determined by this study, and Ref. [2][3]
- f) Estimated from the value at 723K. Ref. [7][8]
- g) Estimated from the results of reductive extraction distribution between LiCl-KCl and liquid Bi[3][12]
- h) Estimated from ΔH_{sub} and $\Delta S=0.122$ kJ/mol

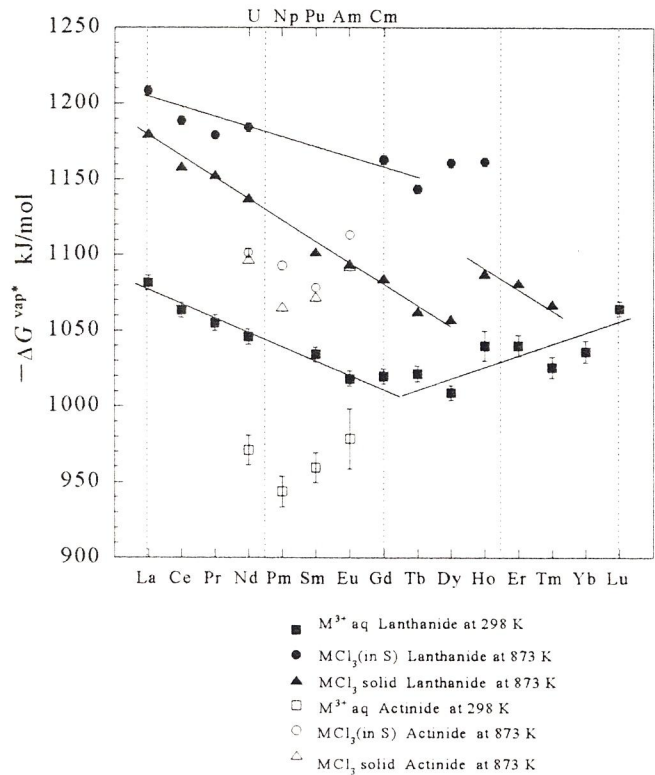
ΔG^{ion*} は式(17), (19), (21)によって定義されるが, 未知の $\Delta G_f^\circ(H_2O)$, $\Delta G_f^\circ(Cl^- \text{ in S})$, $\Delta G_f^\circ(Cl^- \text{ in solid})$ を含む。しかし, 元素間の相互比較においては, これらの共通の値がキャンセルされ, ΔG^{ion*} が, ΔG^{ion} の元素間の比較をする上で十分な情報を与えると期待される。本件で採用した主要な熱力学諸量を表一4にまとめた。



図一 4 0 M³⁺の式量電位

6.2 熔融塩中および水溶液中での M^{3+} の系統性

図一40に LiCl-KCl 中での 873K での M^{3+} - M^0 の式量電位を 298K での水相での値と比較して示したが、強い系統性は見えない。これに対して、ランタニド塩化物の水への溶解の自由エネルギーである $\Delta G_{\text{soln}}(\text{MCl}_3)$ は、熔融塩中での MCl_3 の過剰自由エネルギー変化に似た系統性を示す。このことは、水および熔融塩による MCl_3 の結晶の溶解のメカニズムが似たものであることを示唆する。水溶液中では、 M^{3+} イオンは8個あるいは9個の水和水を配位したアコイオンとして存在している。一方、熔融塩化物中での M^{3+} イオンは、ヘキサクロロ錯体として溶存しているといわれている。水和も塩化物イオンの配位も共有結合性の少ない静電的な相互作用によると考えられるので、この一致は理解できる。



図一41 M^{3+} aq, MCl_3 solid, MCl_3 in S の ΔG^{vap}

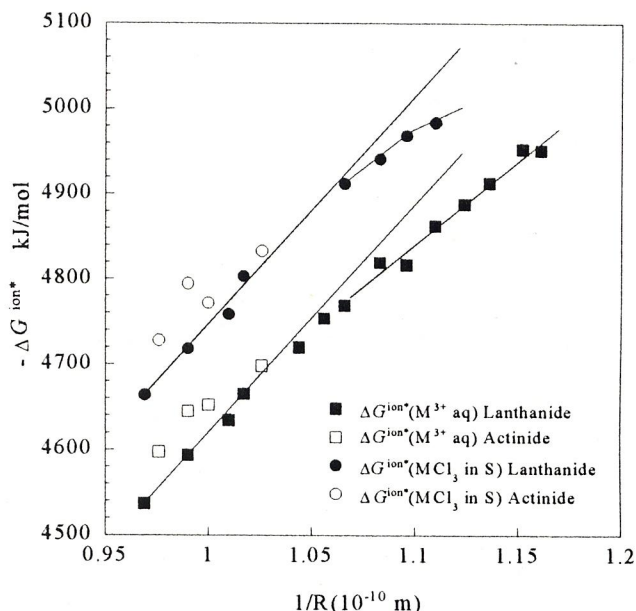
ランタニドのアクチニドの金属結晶は、それぞれ元素毎

に特有の性質を有する。このために、金属を基準として標準変化の値は、元素間の相互比較においては、均一性を欠くことになる。この基準としてのばらつきを解消するために、仮想的な金属の蒸気の状態を導入した。多くのランタニドやアクチニドの金属蒸気は、 f^2s^2d の電子構造を持った2価の蒸気を形成する傾向がある。このために、すべての元素について(f^1s^2d) の電子構造を持った金属状態に統一するために、 $\Delta E(q)$ によるエネルギー補正を行った。この関係は図一39に見ることができる。

$\Delta G^{\text{ap}}(\text{MCl}_3 \text{ in S})$, $\Delta G^{\text{ap}}(\text{MCl}_3 \text{ solid})$ 及び $\Delta G^{\text{ap}}(M^{3+} \text{ aq})$ を、図一41に系列の順序にプロットした。ランタンニド $\Delta G^{\text{ap}}(M^{3+} \text{ aq})$ はV字の形をした系統性を示すが、これは Brewer と Nugent によって指摘されたものである[14][15]。ランタニドの $\Delta G^{\text{ap}}(\text{MCl}_3 \text{ solid})$ は Dy までの領域において、湿式の系よりも傾きの強い変化を示す。この線形の $\Delta G^{\text{ap}}(\text{MCl}_3 \text{ solid})$ の依存性はこれらの化合物の生成が、元素のイオン半径に従った単調な系統性に乗っていることを示している。熔融塩中の $\Delta G^{\text{ap}}(\text{MCl}_3 \text{ in S})$ は、湿式の

系の $\Delta G^{\text{aq}}(\text{M}^{3+} \text{aq})$ と平行な傾きで減少するが、 $\Delta G^{\text{aq}}(\text{MCl}_3 \text{ in S})$ の変化は完全に線形ではなく、波のような変化を示していることが分かる。この波状の $\Delta G^{\text{aq}}(\text{MCl}_3 \text{ in S})$ 変化が、塩化物溶融塩中での M^{3+} の特徴であると考えられる。これは、溶融塩中での M^{3+} の溶存状態が、 MCl_3 固体に見られるような単調なイオン半径依存のものではなく、元素の個性が反映されているものと理解できる。これは、 M^{3+} への静電相互作用による塩化物イオンの配位に加えて、小さなイオンである Li^+ と K^+ が錯形成において影響している事、あるいは溶融塩の構造との親和性など元素に固有な影響が出ているためであると考えられる。 $\Delta G^{\text{aq}}(\text{MCl}_3 \text{ in S})$ の波状の変化が、水溶液系におけるいわゆるテトラド効果に似ていることは着目に値する。

アクチニドの系統性は単調ではなく、U から Am にかけてU-字型の傾向を示す。このことは、アクチニドイオンと H_2O や Cl^- の相互作用が単調なイオン半径依存ではなく、 $5f$ 軌道が関与した共有結合性を持っていることを暗示させる。



図—4 2 ガス基準を用いた系統性

ガスイオン状態の基準を採用することによって、これらの系統性はもっと理解しやすい(図—4 2)。 $\Delta G^{\text{ion}*}(\text{MCl}_3 \text{ in S})$ と $\Delta G^{\text{ion}*}(\text{M}^{3+} \text{aq})$ は、水分子や塩化物イオンを真空中にあるガス状のカチオンの周りに配位する際に発生する自由エネルギー変化を意味する。そのイオン半径の逆数への依存性を調べることで、水や塩化物イオンの、静電的な配位からの乱れの存在について知ることができる。図—4 2に見られるように、ランタニドの $\Delta G^{\text{ion}*}(\text{M}^{3+} \text{aq})$ は、違う傾きを持った二つの領域に分かれる。このことは、アクトイオンの水和数が途中で変わることを示しているものと考えられる。 $\Delta G^{\text{ion}*}(\text{MCl}_3 \text{ in S})$ の場合は、最初は $\Delta G^{\text{ion}*}(\text{M}^{3+} \text{aq})$ と同じ傾きで減少するにも関わらず重希土にいたって徐々に傾きを失う傾向がある。この重希土領域での傾きの減少の仕方の微妙な違いが溶融塩系での特徴であり、イオン半径の減少に伴って重希土領域において顕在化するものではないかと考えられる。 Cl^- 同士の反発などがその原因ではないかと推測される。

6.3 液体 Bi 中での系統性

ランタニド金属の液体 Bi 中での安定性については既報で報告してきた[6][10][16]。液体 Bi 中でのランタニド金属の過剰エンタルピー変化が, Ce, Pr, 及び Nd 以外の元素が, 各金属のモル体積の 2/3 乗に直線的な依存するのに対して, Ce, Pr, 及び Nd は直線依存から外れることを指摘した。この直線依存は, 液体金属合金に関わる半経験則である Miedema の方法から予測されることである。アクチニドに関しては, Pu, Am 及び Cm がランタニドと同様に直線依存性を示すと考えられる。この

依存性を, 金属蒸気基準にて再考察した結果を, 図-4 3 に示した。3 価の金属が 3 価の金属蒸気になる際の自由エネルギー変化を意味する $\Delta G^{vap}(M\ metal)$ は, ランタニドの場合, Dy まで良い直線性を示していることが分かる。このことは, ランタニド金属の凝集エネルギーが Dy までは単調な系統性に従って減少していることを示す。一方, 中希土における $\Delta G^{vap}(M\ in\ Bi)$ は, この直線から外れて増加を示図-4 3 においてアクチニドは, ランタニドとまったく異なった系統性を示す。アクチニドのうちの Am 及び Cm はランタニドの粗い系統性に一致し, これらの 2 元素がランタニドに似た位置付けにあることを示唆する。

アクチニドの $\Delta G^{vap}(M\ metal)$ の急な減少は, Np や Pu の 5f 電子が, 自身の金属結合に関わっていること, さらに, Bi 中での金属結合になんらかの形で関わっていることを伺わせる。重希土においては, 金属結合に別な要素が関わっていることを示唆している。

7. 塩化物熔融塩中での希土類 2 価の存在

7.1 ランタニド 2 価の系統性

ランタニド元素は, 通常 3 価として安定に存在するが, いくつかのランタニドについては, 不安定ながら 2 価として存在し得る。分離において重要な対象である Am も同様に 2 価の状態を持つと考えられ, 電解精製の工程において 2 価の存在がその性能に影響を与える可能性もある。そこで, ランタニドの 2 価状態について系統的に調べることにした。

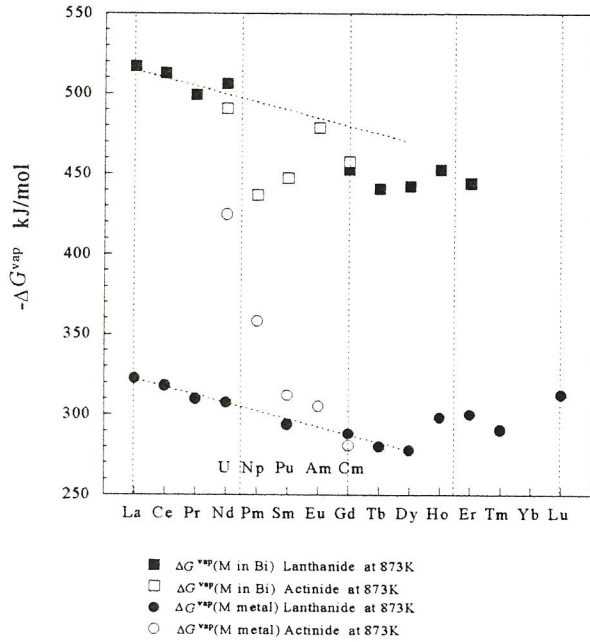


図-4 3 $\Delta G^{vap}(M\ metal)$ 及び $\Delta G^{vap}(M\ in\ Bi)$

各ランタニドの電子配置 $f^{n-1}s^2d^1$ と $f^n s^2$ のエネルギー差の計算値によると[17], Eu, Sm 及び Yb が最も安定な 2 価状態を持つが, Pr, Nd, Pm, Dy, Ho, Er などは不安定ながら 2 価状態を持ち得る[18]。水溶液中では, 水や水素イオンによる酸化還元が存在するために, 2 価として存在できるのは Eu, Sm, Yb のみであるが, 強い酸化

性のない塩化物溶融塩中では, Pr, Nd, Pm, Dy, Ho, Er も 2 価状態として存在し得ることが期待される。したがって, 溶融塩はランタニドなどの 2 価状態を調べるのに適した溶媒であると言える[18]。また, これらの 2 価の存在が, 乾式再処理の過程において精製工程の性能に関わる場合がありえる。

塩化物溶融塩中での CV によって, 2 価状態が比較的安定な Sm と Yb の 3+ より 2+ への還元波を観測し, その式量電位を推定した (E°_{III-II})。標準電位は, これらの酸化還元反応が可逆であると仮定して求めた。

Nd と Dy については, 3+ より金属状態までの還元波の少し正電位側に観測された還元波を, Nd と Dy の 3+ より 2+ への還元波であると考えた。Eu の E°_{III-II} については, 文献値を利用した。水溶液系での E°_{III-II} として報告されている値と, 溶融塩中で求めたこれらの 5 元素の E°_{III-II} の相関を図-4

6 に示した[17]。大変良い直線関係が見られることから, アコイオンであれ溶融塩中で

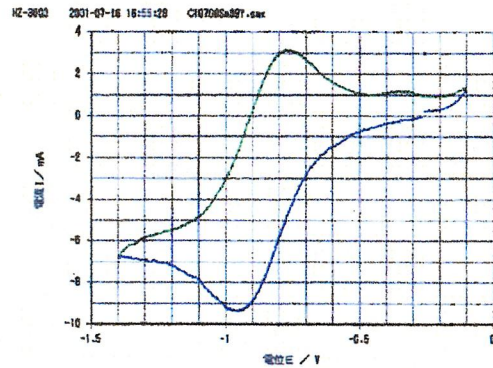


図-4-4 Sm の 3 価 → 2 価の酸化還元波

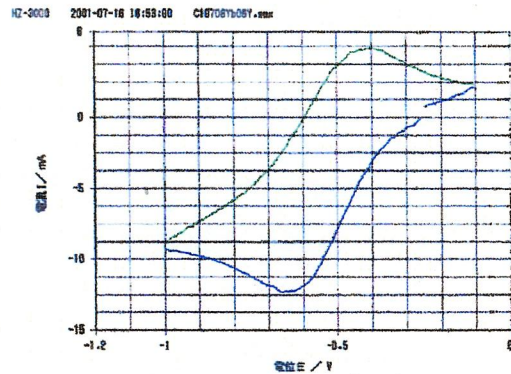


図-4-5 Yb の 3 価 → 2 価の酸化還元波

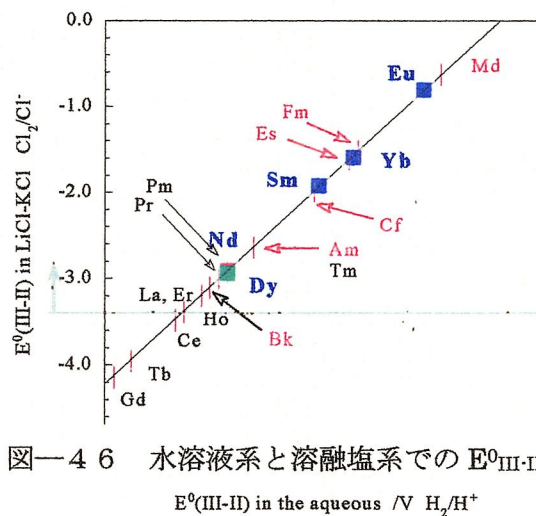


図-4-6 水溶液系と溶融塩系での E°_{III-II}
 E°_{III-II} in the aqueous / $V H_2/H^+$

の錯体であれ、3+より 2+への還元が、その配位環境にあまり左右されないで決まっていることが伺える。また、湿式の電位のデータから見ると、熔融塩中で Tm, Pr についても 2 価状態が観測できる可能性が指摘される。

7.2 電解分光による Nd^{2+} の吸収の検出

Nd および Dy の 2 価状態については、ボルタメトリにおいて過渡的に存在しているように見えるが、分光的にはそれが確認されていない。そこで、本研究で開発した熔融塩分光装置を用いて、塩化物熔融塩中で陰極に陰電位をかけた状態下で紫外可視吸光分光を行うことで、 Nd^{2+} の存在を確認することとした。図-47 が、熔融塩電解分光に用いたセルである。透明石英セルに NdCl_3 を含む LiCl-KCl を入れ、光路においてなるべく面積が大きくなるようなタングステンの作用極を設置した。タングステンのワイヤを曲げたもの、あるいはタングステンのメッシュを電極にしたものなどを用いた。吸光分光用の光はこのタングステン作用極の近傍を通過する。試料の液面付近に、パイレックスガラス膜で隔離された参照極と対極を設置した。

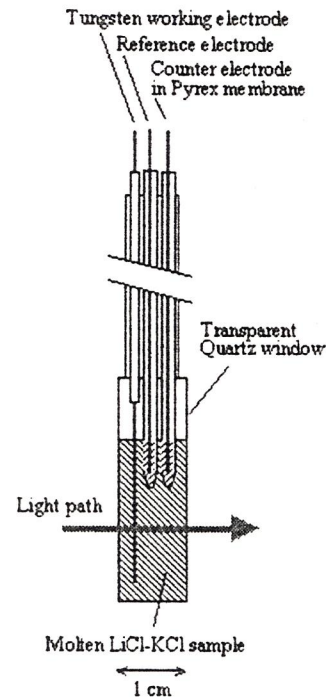


図-47 電解分光セル

図-48 は、873K で LiCl-KCl 共晶塩中に溶解した NdCl_3 の可視領域での吸収スペクトルである。電解開始前(a)、タングステンのコイル状の作用電極により Ag/AgCl 電極に対して -1.9V の電位をかけた状態で 13 分経過したもの(b)、電解を終了ししばらく放置した状態のもの(c)を対比して示した。陰電位を印加する前は、500nm 付近には顕著な吸収はなく、590nm 付近に $f-f$ 遷移吸収のピークが見えるだけであるが、陰電位を印加すると 450-580nm の領域において、ブロードな吸収が増加する。この吸収は、陰電位を停止すると、約 2 分程度で消滅することがわかった。一般的に、ランタニドの 2 価はこの領域にブロードな吸収バンドを示すことが、有機溶液中での吸光分光によって知られている。Nd については、有機溶媒の THF の中で 2 ヨウ化物が与えるスペクトルが報告されているが[19]、今回観測された広い吸収は、これに大変近い。このことから、この広い吸収バンドは、作用極の表面で生成した Nd^{2+} の $4f^8$ から $4f^25d^1$ の電子状態への遷移であると推定される。

図-49 には、450-580nm のブロードな吸収バンドの強度の、電解終了後の経時変化を示した。電解終了後約、2 分程度で、この吸収バンドは消滅していることがわかる。こ

のことから、電極表面で陰電位によって生成した Nd^{2+} は不安定なものであることが分かる。生成した Nd^{2+} は、次式によって、付均化反応が起こりえる。

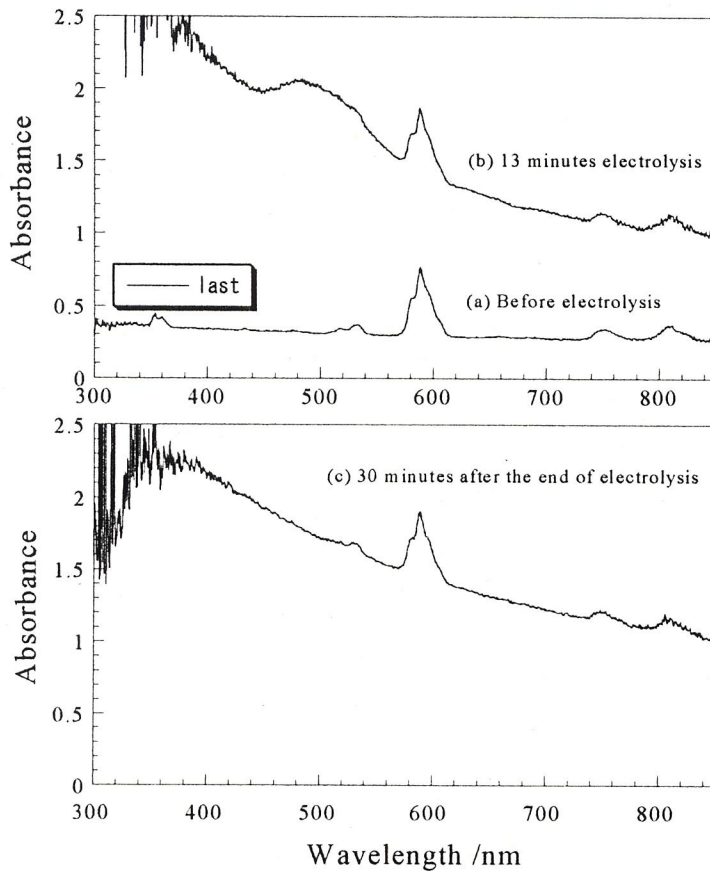


この反応は、半セル反応(23)(24)に分けて考えることができる。



反応(22)の自由エネルギー変化は、次の式で表される。

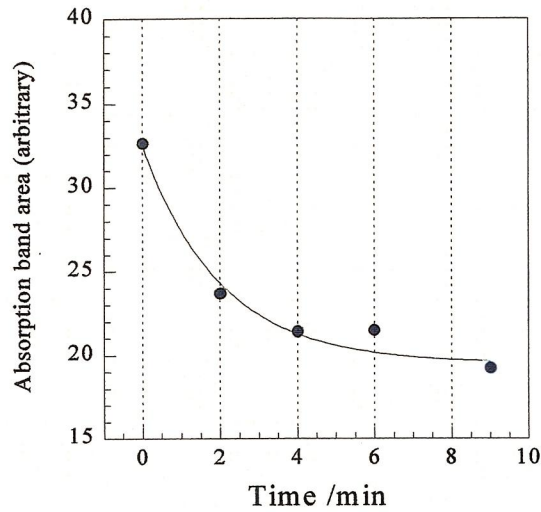
$$\Delta G^\circ(1) = 3F(E^{\circ*}(2) - E^{\circ*}(3)), \quad (25)$$



図一 48 電解による NdCl_3 の吸収スペクトルの変化

$E^{\circ*}(2)$ は $E^{\circ*}(3)$ は反応(23)(24)の式量電位である。サイクリックボルタンメトリーの結果より、 -2.91 ± 0.06 と -3.03 ± 0.02 vs. Cl_2/Cl^- と推定された。この値を式(4)に適用すると、 $\Delta G^\circ(1) = 34.7 \text{ kJ/mol}$ が得られる。この正の値は、不均化反応の平衡が達成されると、その反応はほとんど左がわに偏ることを意味するが、実際の電極表面では、生成する Nd^0 が金属フォグとなり、これがバルク中に拡

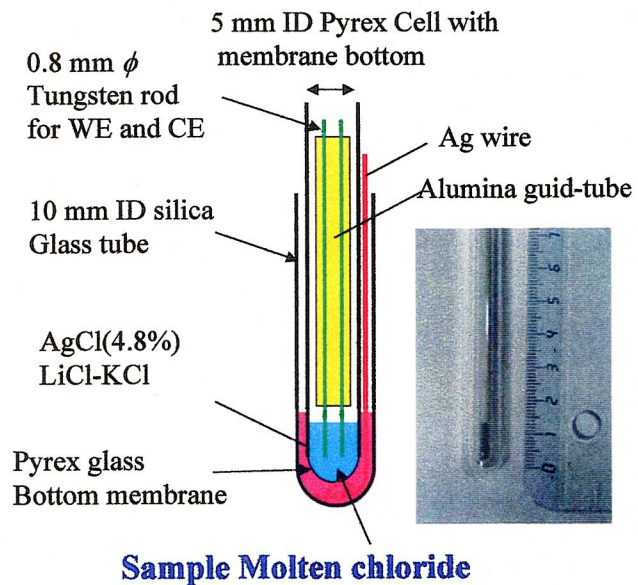
散してゆくために、反応は右に向けて進行するものと考えられる。



図一49 電解終了後の450-580nmの吸収バンドの強度の減少

8. アクチニド用のボルタンメトリ機器の開発

本研究では TRU など放射性的のアクチニド元素の電気化学的な特性を実験的に調べることを目標としてきた。安全上の理由により、Am, Np などを用いたボルタンメトリの実施は本研究期間中には出来なかったが、この測定を実現するためのセルの開発を行った。セルの開発は、可能なかぎり少量の試料でボルタンメトリを可能にすることである。また、放射性的の元素を使用するため、試料の調整から測定までを、可能なかぎり限定された容器に閉じ込めて行うことである。



図一50 アクチニド測定用ミニセル

このような視点から、アクチニドのボルタンメトリ用のミニセルの開発を行った。

本件で考案したセルは図-50に示した構造である。

底が薄肉になった内径 5mm のパイプックス管が試料容器となる。約 0.2g の熔融塩試料を入れたこの試料管を、4.85mole%の Ag-AgCl 参照極の熔融塩に浸す。これにより、外側が参照極となり内側が小さな試料極となったセルとなる。電極は作用極と対極を 0.8mm のタングステンロッドを絶縁材を通して平行に挿入したものである。

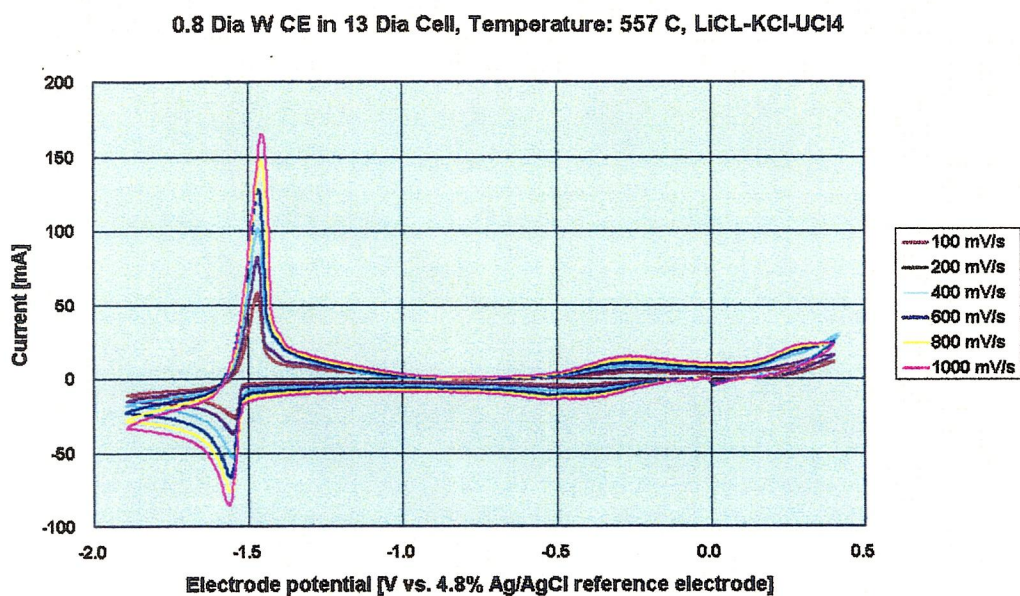


図-51 大型のセルを使用した UCl₄ のボルタンメトリ

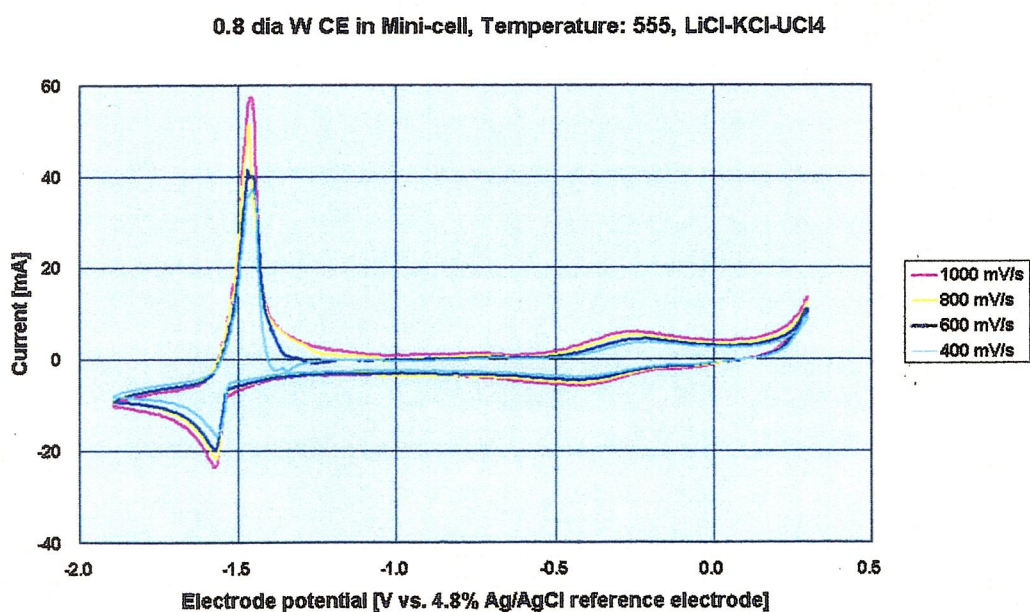


図-52 ミニセルを使用した UCl₄ のボルタンメトリ

このセルが参照極の配置や系の小ささによって、ボルタンメトリの正常な測定を阻害されないかどうかを、 UCl_4 を用いたサイクリックボルタンメトリによって検証する実験を行った。大型のセルとミニセルを使った UCl_4 のボルタモグラムを図-5 1、5 2 に示した。 UCl_4-UCl_3 の酸化還元波が約-0.3 V(Ag-AgCl)に、 U^{3+} の金属までの還元波が-1.6Vに観測される。両者のボルタモグラムには大きな差異はなく、ミニセルが十分な信頼性を有していることが分かる。

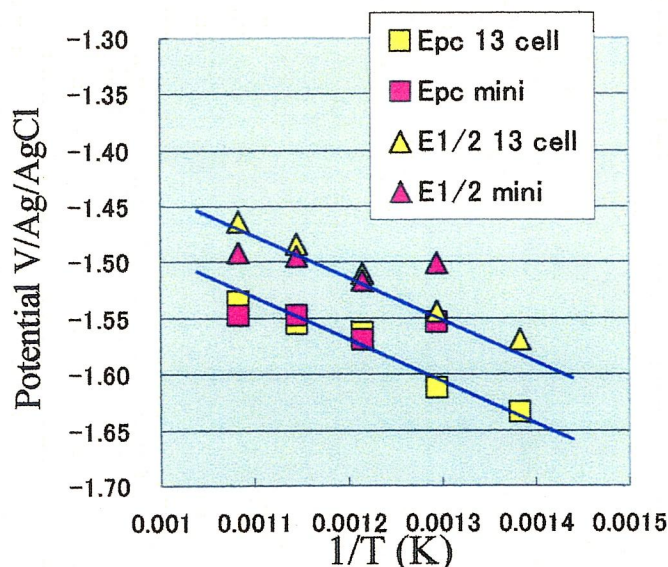


図-5 3 還元ピーク位置の温度依存性の比較

図-5 3には、両方のセルによる還元ピークポテンシャルとその半波電位の比較を、異なる温度において行った結果を示した。高温では、約 30mV 程度以内の差異で一致すると見てよい。低温では 50mV を越える差異が認められるが、これは非可逆性の出現がミニセルで顕著に効いてきている可能性がある。このセルで必要とされるアクチニド試料の量は、約 3.6mg 程度と見積もられ、微量の試料量で電気化学測定が可能となることが強く期待される。

9. おわりに

以上の研究によって、熔融塩および液体金属中でのアクチニドおよびランタニドの溶存状態分析に関して、以下のような成果を得た。

9.1 熔融塩紫外可視分光装置の構築

本研究においては、塩化物熔融塩を試験対象とした不活性グローブボックスと一体に

なった、紫外可視吸光分光装置を構築した。この装置を用いることによって、条件を変化させながら In-situ での紫外可視吸光分光測定を実施することができるようになった。光ファイバーを用いたスペクトロメータとの連結、グローブボックスの操作性、特殊な加工により作る石英セルの多様性などの点で、この装置は大変有効である。この装置を用いて、ウランおよびランタニドの紫外可視吸光スペクトルを測定した。このスペクトルの構造を解析することによって、熔融塩中での塩化物錯イオンの状況を間接的に評価できるものと期待される。ランタニドについては、特にハイパーセンシティブな吸収を用いて、吸光度による定量分析が可能であることを示した。4つのランタニド元素のピークのモル吸光係数を求めた。また、ウランの塩化物の吸光分析を行い、3価と4価の定量が可能であることを示した。

9.2 熔融塩ボルタンメトリ系の構築

熔融塩系での電気化学測定のためのセルおよび電極の系を構築した。この電気化学測定系は、少量のサンプルで電気化学的な還元挙動を測定することが出来、FP やアクチニドの電気化学的な特性を調べるのに有効である。La を用いたサイクリックボルタンメトリによって、ランタニドの 3 価から金属状態までの還元の特徴を調べた。この結果、タングステン作用極での還元反応が、低い温度において非可逆性を持つことを確認した。この系を用いて、熔融塩中でのボルタンメトリが有効に行えることを示した。

9.3 液体 Bi 中でのランタニド金属の過剰自由エネルギー（活量）測定

液体 Bi 電極とランタニド金属間の起電力測定 (EMF) によって、液体 Bi 中でのランタニド金属の過剰自由エネルギー（活量）を測定した。La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho について測定を行い、それらの温度依存性から、過剰エンタルピー変化および過剰エントロピー変化を求めた。それぞれの過剰自由エネルギーにわずかながら濃度依存性のあることを確認した。また、低温度において活量係数にずれが生じることを確認した。液体 Bi 中でのランタニド金属の過剰エンタルピー変化が、古典的な合金形成のエンタルピー変化のモデルに沿う元素と沿わない元素があることが分かった。更に、アクチニドの液体 Bi 中での過剰エンタルピー変化を、還元抽出の結果から推定する試みを行い、その系統性が、ランタニドのモル体積の 2/3 乗への直線的依存に平行したものであることを指摘した。

9.4 ランタニドのサイクリックボルタンメトリ

ランタニドの 3 塩化物の LiCl-KCl 中でのサイクリックボルタンメトリを行い、 Ln^{3+} より Ln^0 への還元特性を調べた。この結果、還元反応の式量電位を求めた。更に、電極反応の非可逆性には元素によって違いがあり、今後のランタニドの電気化学的な測定において注意が必要であることを指摘した。

9.5 ランタニドとアクチニドの熱力学的な系統性の考察

熔融塩中および液体 Bi 中でのランタニドとアクチニドの過剰関数の系統性を、熱力学的な視点から解析した。本研究で実験的に求めた熔融塩中および液体 Bi 中でのランタニドとアクチニドの過剰エンタルピー変化及び自由エネルギー変化を、固体金属、仮想的なガス原子状態、などのいくつかの基準で表現してその系統性を評価した。水溶液系との比較を行うために、水溶液の同様の諸量との対比を行った。その結果、熔融塩中でのランタニド 3 価の示す系統性は、水溶液のそれと幾分異なることを指摘した。

9.6 熔融塩中でのランタニドの 2 価の存在の研究

Nd と Dy については、サイクリックボルタンメトリにより、3 価から 2 価への還元波を観測した。湿式での 3 価から 2 価への還元ポテンシャルと熔融塩系でのそれを比較することにより、両者が良い相関を持つことを指摘した。Nd²⁺が熔融塩中で生成することを実証するために、電解と熔融塩分光を組み合わせて実験系を構築し、陰電位をかけた状態での NdCl₃ の紫外可視吸光スペクトルを観察した。その結果、電位をかけた状態で、Nd²⁺の吸収と見られるブロードな吸収帯を、450-580nm 部分に観測した。この吸収は電解の終了とともに速やかに消滅することを確認した。

9.7 アクチニド用のボルタンメトリ機器の開発

TRU の電気化学的測定を可能とするために、微量の試料でボルタンメトリを行えるセルの開発を行い、これによる UCl₄ のボルタンメトリを行った。大型のセルとミニセルを使ったボルタンメトリの結果、UCl₄-UCl₃ の酸化還元波、U³⁺の金属までの還元波ともに、特に温度が高い条件では大きな差異はなく、ミニセルが十分な信頼性を有していることが分かる。また、これによってウランの電解還元挙動を確認することが出来た。

引用文献

- [1] Ed. J. Braunstein et.al., *Advances in Molten Salt Chemistry Volume 3*, Plenum Press, New York,(1971)
- [2] C. V. Banks, M. R. Heusinkveld, and J. W. O'Laughlin, *Anal. Chem.*, 33(9), 1235 (1961)
- [3] S. Cotton, *Lanthanides and Actinides*, MacMillan Education LTD., 1991
- [4] D. M. Gruen, and R. L. McBeth, *J. Inorg. Nuck. Chem.*, 9, 290-301 (1959)
- [5] V.A. Lebedev, "Selectivity of liquid metal electrodes in Molten halides"(1993) (in Russian).
- [6] Hajimu Yamana, Jiawei Sheng, Naohiko Souda, Hirotake Moriyama, "Thermodynamic properties of lanthanide metals in liquid bismuth", *J. Nucl. Mat.*, 294(3), 232-240 (2001).
- [7] F.R. deBoer, R. Boom, W.C. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, "Cohesion in metals-transition metal alloys", North-Holland Physics Publishing, Amsterdam (1988).
- [8] J.A. Alonso, N.H. March, "Electrons in metals and alloys", Academic Press, London (1989).
- [9] H. Moriyama, H. Yamana, S. Nishikawa, S. Shibata, N. Wakayama, Y. Miyashita, K. Moritani, T. Mitsugashira, *J. Alloys and Compounds*, 271-273 (1998) pp587-591.
- [10] Hajimu Yamana, Jiawei Sheng, Keizo Kawamoto, Hirotake Moriyama, "Thermodynamic systematics of the formation of liquid alloys of f-elements with bismuth", *J. Nucl. Mat.* 294(1-2), 53-58 (2001).
- [11] Sakamura, Y., Hijikata, T., Kinoshita, K., Inoue, T., Storvick, T.S., Krueger, C.L., Roy, J.J., Grimmett, D.L., Fusselman, S.P., Gay, R.L., *J. Alloys and Compounds*, 271-273, 592-596 (1998)
- [12] Shirai, O., Iwai, T., Suzuki, Y., Sakamura, Y., Tanaka, H., *J. Alloys and Compounds*, 271-273, 685-688 (1998)
- [13] Morss, L.R.: *Comparative Thermochemical and Oxidation-Reduction Properties of Lanthanides and Actinides*. In : *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol.18-Lanthanides/Actinides:Chemistry, Chapter 122, Elsevier Science, Amsterdam 1994.
- [14] Nugent, L.J., Burnett, J.L., Morss, L.R., *J. Chem. Thermodyn.*, 5, 665 (1973)
- [15] David, F., Samhoun, K., Guilaumont, R., Edelstein, N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 69-74 (1978)

- [16] H. Yamana, N. Wakayama, N. Souda, H. Moriyama, *J. Nucl. Mater.* 278 (2000) pp37-47.
- [17] L. J. Nugent, R. D. Baybarz, and J. L. Burnett, *J. Phys. Chem.*, 77(12), 1528 (1973).
- [18] A. N. Kamenskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 29(2), 251 (1984).
- [19] A. N. Kamenskaya, N. B. Mikheev, and N. P. Kholmogorova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 28(10), 1420 (1983).