

放射光XAFS測定による各種アルカリ溶融塩中の ウラン錯イオンの局所構造解析

永井崇之^{1*}, 上原章寛², 藤井俊行², 北脇慎一³, 小藤博英³, 岡本芳浩⁴

¹ 日本原子力研究開発機構核燃料サイクル工学研究所 〒319-1194 東海村村松 4-33

² 京都大学原子炉実験所 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2-1010

³ 日本原子力研究開発機構次世代原子力システム研究開発部門 〒319-1194 東海村村松 4-33

⁴ 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門 〒319-1195 東海村白方白根 2-4

1 はじめに

塩化物溶融塩を用いた乾式再処理プロセス研究の一環として、筆者らは溶融アルカリ塩化物中におけるウランイオンの酸化還元反応やウラン錯イオンの構造を電気化学測定や吸光分光測定により評価[1,2]している。本研究では、溶媒であるアルカリ塩化物のカチオン半径によるウラン 4 価イオン (U^{4+}) の局所構造を評価するため、LiCl と CsCl の割合を変えた混合アルカリ塩化物中に UCl_4 を溶存させた試料を調製し、放射光 XAFS 測定を行った。

2 実験

XAFS 試料は、京都大学原子炉実験所の乾燥 Ar ガス雰囲気電気炉付グローブボックスにおいて、以下の手順で調製し、KEK-PF へ送付した。AAPL 製無水試薬 (純度 99.99%) の LiCl 及び CsCl を CsCl モル比 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 に秤量して石英丸底管内で 700 °C まで加熱して LiCl-CsCl 混合塩を調製した後、一旦冷却凝固させた。別の石英管に UCl_4 と凝固 LiCl-CsCl 混合塩を 5 mol% UCl_4 となるように装荷して 700 °C で溶融し、この状態で乾燥 Cl_2 ガスを塩中に供給し、その後 Ar ガスで残留 Cl_2 を掃気してから冷却凝固させた。凝固させた UCl_4 を含む塩を乳鉢で粉砕して、試料毎に 1 g の粉末を分取してポリエチレン袋にシール封入し、ポリエチレン袋三重密封の状態、XAFS 測定に供した。また、比較として UCl_4 顆粒を同様に封入して測定に供した。

XAFS 測定は、BL-27B の XAFS 測定装置を用いて、U L_{III} -edge を対象に 16.9~18.2 KeV の範囲を蛍光法で 5 回繰り返した。

3 結果

図 1 に、蛍光法で測定した規格化 XANES スペクトルを示す。17.2 keV 付近のスペクトル形状を比較すると、LiCl 単体に UCl_4 を溶存させたスペクトル (b) は UCl_4 顆粒のスペクトル (a) と類似していた。これに対し、LiCl-CsCl 混合塩及び CsCl 単体のスペクトル (c)~(g) は UCl_4 顆粒スペクトル (a) と異なり、また CsCl モル比に関係なく同様なパターンを示した。現在スペクトル解析を行っており、今後詳細な検討を行う予定であるが、溶融状態でない凝固塩の状態においても、LiCl 中における U^{4+} の局所構造が CsCl の添加によって変化すると考えられる。

この LiCl 単体と CsCl が含まれる混合塩組成との相異は、溶融 LiCl 中でのウランイオンの酸化還元電位や吸光スペクトルが LiCl-CsCl 混合塩中と異なる傾向を示すことと共通している。今後、得られた XAFS 測定結果と酸化還元電位や吸光スペクトル [1,2] 等のデータを比較し、塩化物組成によるウランイオンの局所構造への影響を解明する予定である。

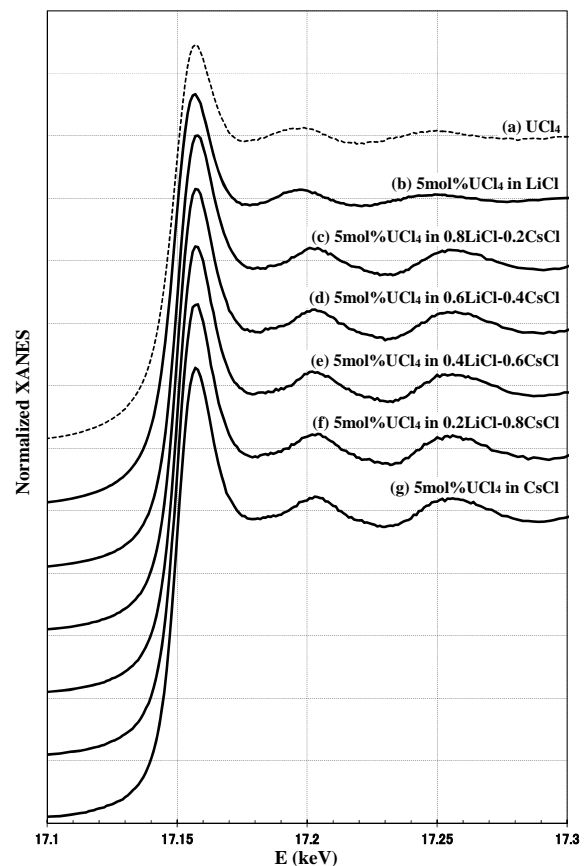


図 1 蛍光法による 5mol% UCl_4 含有 LiCl-CsCl 混合塩 (凝固塩) 中 U L_{III} -edge の規格化 XANES スペクトル

参考文献

- [1] T. Nagai *et al.*, J. Nucl. Mater. **414** (2011) 226.
[2] K. Fukasawa *et al.*, J. Nucl. Mater. **424** (2012) 17.

* nagai.takayuki00@jaea.go.jp