

種々の溶融塩化物浴中におけるネオジウムイオンの局所構造解析

Local structural analysis of neodymium cation in molten chlorides

松浦 治明¹⁾ 上原 章寛²⁾ 藤井 俊行²⁾ 深澤 一仁²⁾ 宇多 健詞²⁾
山名 元²⁾ 根津 篤¹⁾ 矢板 毅³⁾ 塩飽 秀啓³⁾

Haruaki MATSUURA, Akihiro UEHARA, Toshiyuki FUJII, Kazuhito FUKASAWA, Takeshi UDA,
Hajimu YAMANA, Atsushi NEZU, Tsuyoshi YAITA, Hideaki SHIWAKU

¹⁾ 東京工業大学 ²⁾ 京都大学 ³⁾ 日本原子力研究開発機構

(概要)種々の溶融塩化物浴中におけるネオジムカチオンの電気化学的挙動の相違を解明する研究の一環として、ネオジムカチオン周囲の局所構造情報取得を目的としたEXAFS測定を行った。高輝度のアンジュレータ光の特徴を活かして、セシウムやバリウム等の重金属を含む浴塩中に1mol%の濃度のネオジムカチオンが含まれた塩でさえ、他の測定の容易なスペクトルとの比較に充分堪えるデータを取得することができた。セシウムを浴に含む塩はカリウムやカルシウムを浴に含む塩よりネオジムカチオン—塩化物イオン間距離が短縮し、バリウムを浴に含む塩の場合は寧ろ伸びる傾向が見られ、今後の種々の浴中におけるイオン種の安定性を評価する上で有用な情報を得ることができた。

キーワード:

広域X線吸収微細構造、塩化ネオジム、塩化リチウム、塩化セシウム、塩化バリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム、溶融塩

1. 目的

核燃料の乾式再処理等高温プロセスの実現には、各々のプロセス段階における核燃料および核分裂生成物の化学的挙動の把握が必要である。ネオジムはそれ自体核分裂生成物の内の一つであるだけでなく、希土類元素のなかでも電気化学的に2価のカチオンを経由して酸化還元反応を起こす元素として知られ¹⁾、複数の原子価を取り得るアクチニド元素の代替としてその役割を求められることが多い元素のひとつである。溶融塩は主としてカチオンとアニオンのみから構成され、物理的に単純なモデルを立てやすい媒体で、電気化学的な性質と媒体の内部構造とに相關のありうることは容易に想像できるが、未だに種々の溶媒塩を用いた場合の酸化還元電位の偏倚の機構ですら完全に解明されていない。そこで本研究では、そのネオジムカチオンに着目し、塩化リチウム溶媒塩にカリウム、セシウム、カルシウム、バリウムカチオンが添加された場合に、その第一配位圏の塩化物イオンがどのように配位しているかの、ネオジムカチオンの局所的な情報を得、それを分光学的、電気化学的な研究成果²⁾の考察への一助とする目的として、広域X線吸収微細構造法(EXAFS)を用いた系統的な構造評価を行った。

2. 方法

EXAFSスペクトルは、ネオジムの溶媒塩に対する濃度が1-5mol%であることを考慮すると非常に透過力の強い高エネルギーのX線を用いる必要があり、Spring-8のBL11XUビームラインにて取得した。測定用の混合塩は全て無水の塩化物原料を乾燥アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で所定量溶融固化することにより生成した。それらの試料を溶媒塩として構成される全元素のX線吸収を加味し、光路長1.5mmを持つ漏斗型または5mm×10mmの角型の石英容器かを選択し、減圧下溶封した。ビームライン上に設置した電気炉³⁾内にて923Kに加熱し、溶融状態でのEXAFSスペクトルを透過法にて取得した。使用したモノクロメータの結晶面はSi 311面、NdのK吸収端43.571keV付近のEXAFSスペクトルをクイックスキャンモードで測定した。解析にはWinXAS 3.0⁴⁾を使用し、位相シフトと後方散乱因子はFEFF 8.01⁵⁾より得られた値を用い、カーブフィッティングによる構造パラメータ導出には、高温のスペクトルにおける非調和振動の効果が無視できないため、3次・4次のキュムラント項を導入した式を用いて、複数回の解析を行うことで最適化を図った。

3. 研究成果

アンジュレータ放射光を用いることにより例えれば $\text{NdCl}_3\text{-BaCl}_2\text{-LiCl}$ (1:10:89) のような、混合塩浴の X 線吸収が大きく目的元素の濃度の小さな塩でさえ、光路長 10 mm の石英容器に封入された試料を透過法にて 5 分程度で、他のより測定の容易な試料で得られたスペクトルと比較しても定量的な議論が可能なデータを取得できた。これは実際の電解条件とほぼ同等の濃度下での EXAFS スペクトルが取得できることを意味し、他のベンドディング磁石のビームラインでは達成することのできない画期的な成果である。

図 1 は NdCl_3 が 1 mol% の濃度で含まれる LiCl 浴のうちの 10 mol% 分が KCl, CsCl, CaCl₂, BaCl₂ に置き換わった場合の混合塩について得られた EXAFS 振動と、ネオジムカチオン周囲の塩化物イオンの配位数を 6 に固定した場合の複数回のカーブフィッティングによる解析結果である。Nd-Cl 間の距離は LiCl 単独浴の場合を基準にすると、カリウム、カルシウムではほぼ変わらず、セシウムでは短縮し、バリウムではむしろ伸びている。これは、溶融 LaCl_3 や YCl_3 等についてこれまで得られている局所構造に関する総合的な知見⁶⁾ に一部沿っているものと解釈できる。しかしながらより興味深い知見として、ある構造パラメータ群には溶媒塩の濃度に対する依存性がみられ、例えば CsCl と BaCl₂ が溶媒塩としてより多く添加された場合、Nd-Cl 間距離は短縮して、デバイワラー因子は増加し、近傍構造の対称性からのずれを示す C_3 キュムラントの値は減少するといった複雑な傾向を示していることが分かった。

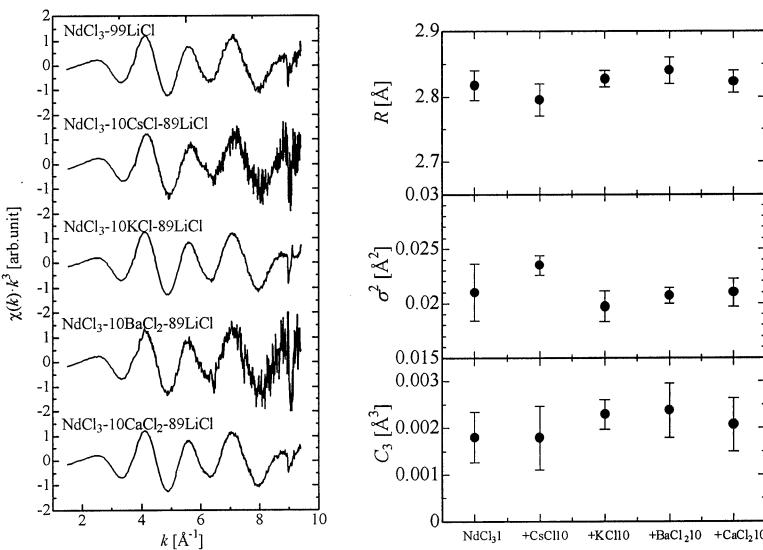


図 1 NdCl_3 が 1 mol% 各種溶媒塩に含まれる場合の EXAFS 振動
(左) およびフィッティングによって得られた構造パラメータ (右)

4. 結論・考察

EXAFS によって得られる情報はネオジムカチオンの第一配位圏に限定されるものの、ネオジムカチオンが非常に希薄に含まれる場合においてでさえ、第二配位圏に存在する溶媒カチオンによってその配位構造に影響を及ぼしうることが分かった。リチウムカチオンがアルカリカチオンに置換される場合と、アルカリ土類カチオンに置換される場合とでは若干、構造パラメータの濃度依存性の異なる傾向が見受けられた。カチオンの原子価が大きくなると、第一近傍に存在するアニオンとの間に働くイオン間相互作用はより数密度の変化に対して敏感になるため、イオン半径が大きくアニオンの配位数をより大きくとることのできるバリウムカチオンが添加された場合の複雑な構造パラメータの傾向についてより詳しく見ることで、今後新たな知見が得られるかもしれない。これは、既報²⁾により指摘されている、Ba 添加による異常なふるまいを議論する一つの有力な情報となりうる。

5. 引用(参照)文献等

- 1) H. Yamana, B. G. Park, O. Shirai, T. Fujii, A. Uehara, H. Moriyama, J. Alloys Compd, 408-412, 66, 2006
- 2) K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, J. Nucl. Mater, 414, 265, 2011; K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, J. Alloys Compd, 509, 5112, 2011
- 3) H. Matsuura, S. Watanabe, T. Sakamoto, T. Kanuma, K. Naoi, M. Hatcho, N. Kitamura, H. Akatsuka, A. K. Adya, T. Honma, T. Uruga, N. Umesaki, J. Alloys. Compd, 408-412, 80, 2006
- 4) T. Ressler, J. Synchrotron Rad, 5, 118, 1998
- 5) A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, Phys. Rev. B, 58, 7565, 1998
- 6) Y. Okamoto, M. Akabori, H. Motohashi, H. Shiwaku, T. Ogawa, J. Synchrotron Rad, 8, 1191, 2001; Y. Okamoto, S. Suzuki, H. Shiwaku, A. Ikeda-Ohno, T. Yaita, P. A. Madden, J. Phys. Chem. A, 114, 4664, 2010

本研究は科研費補助金基盤研究 (B) 22360403 「乾式再処理・溶融塩系におけるアクチノイドイオンの活量決定メカニズムの解明」の援助を得て実施された。記して謝意を表する。