

## 難燃性低気化熱希釈剤と CHON 抽出剤を用いたプロセスによる MA 分別保管技術の開発

### (10) 低温水熱法による蛍石構造金属酸化物の合成

Development of Minor Actinides separation and storage technology by process using flame-retardant and low heat of vaporization diluent and CHON

(10) Synthesis of fluorite-structured metal oxides by low-temperature hydrothermal method

\*田端千紘<sup>1</sup>, 中瀬正彦<sup>2</sup>, 針貝美樹<sup>2</sup>, 白崎謙次<sup>3</sup>, 山村朝雄<sup>1</sup>, 柿木 浩一<sup>4</sup>,  
小川 尚樹<sup>4</sup>, 濱口 涼吉<sup>4</sup>, 塚本 泰介<sup>4</sup>, 島田 隆<sup>4</sup>

<sup>1</sup>京大, <sup>2</sup>東工大, <sup>3</sup>東北大, <sup>4</sup>MHI

ネプツニウムを含んだウランおよびセリウムの蛍石構造酸化物の低温水熱合成実験を行った。我々はこれまで、超臨界条件におけるネプツニウム固溶体の水熱合成に成功してきたが、高温・高圧環境は安全管理上のリスクを伴うため、より穏やかな環境での合成方法の開発を目指した。4 価ウランおよびセリウムの硝酸溶液に、4 価ネプツニウムを金属イオンモル比 8% まで添加したものを出発溶液とし、水熱合成促進剤としてアミン試薬を添加した系について水熱合成を行った。その結果、150°C以下でネプツニウムを取り込んだウランおよびセリウム二酸化物固溶体が生成することを確認した。

**キーワード:** アクチノイド, ランタノイド, ネプツニウム, 蛍石構造酸化物

**1. 緒言** 高レベル放射性廃棄物から分離したマイナーアクチノイドを、保管に適した安定した固体状態に変換する方法として、金属酸化物の水熱合成法が有望視されている。最近、我々は超臨界状態で少量のネプツニウムを含む二酸化ウランの固溶体の生成に成功し、ネプツニウムを安定な蛍石構造のウランマトリックス内に閉じ込めることが可能であることを示した。しかし、超臨界水のような高温高圧の環境を維持することは実際のプロセスでは容易ではなく、よりマイルドな温度・圧力の環境で実現できる方法の開発が望まれている。そこで我々は、出発溶液にアルデヒドなどの還元剤を添加することで、100°C前後の低温で二酸化ウランの水熱合成が可能になることを実証した。本研究では、この低温水熱合成法をネプツニウムドーブ系に適用し、ネプツニウムが固溶した蛍石結晶構造の二酸化ウランを生成することを目的とした。

**2. 実験条件** 水熱合成実験はバッチ式装置を用いて行った。Np : U の比率 (物質量) がそれぞれ 0 : 100, 1 : 99, 3 : 93, 8 : 92 になるように調製した硝酸溶液に還元剤としてのアミン試薬を加えた後、バイアルに封入した。これらのバイアルを加熱反応器に入れ、100~150°Cで 8 時間加熱した。放冷後、遠心分離により固液分離し、固体を粉末 XRD で分析した。また、核燃料物質を含まない模擬系として、セリウムとネプツニウムの組み合わせについても同様の水熱合成実験を行い、得られた上澄みと固化生成物中の Np と Ce の濃度を ICP-MS によって定量した。

**3. 結果と考察** 水熱合成の結果、U-Np 系では黒色の粉末固体が、Ce-Np 系では褐色を帯びた薄紫色の粉末固体が得られた (Fig. 1)。これらの粉末の XRD パターンは、蛍石構造 (空間群  $Fm\bar{3}m$ ) で説明でき、他の形態の酸化物の混入は見られなかった。XRD パターンから得られた U-Np 系の格子定数は、Np 濃度の増加に伴って縮小する振る舞いが見られた。これは、Np イオンが蛍石構造マトリックスに固溶体として取り込まれていることを示している。また、ICP-MS 分析の結果、固化体中の Np と Ce の濃度比が調製条件から予想される値とほぼ一致しており、上澄み液中ではこれらの元素濃度は検出感度以下であったことから、水熱反応によって金属イオンがほぼ全て固体に移行したと考えられる。この結果から、Ce-Np 系においても、Ce イオンが形成する蛍石構造のマトリックスに Np イオンが固溶したと結論できる。

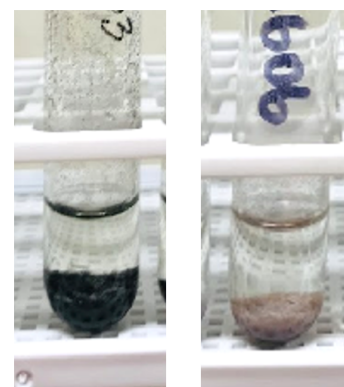


Fig. 1 水熱合成によって得られた酸化物固溶体と上澄み液 (左 : U-Np 系, 右 : Ce-Np 系)

**4. 謝辞** 東北大学金属材料研究所の共同利用研究 (課題番号 20F0029) によって実施した。

\*Chihiro Tabata<sup>1</sup>, Masahiko Nakase<sup>2</sup>, Miki Harigai<sup>2</sup>, Kenji Shirasaki<sup>3</sup>, and Tomoo Yamamura<sup>1</sup>, Koichi Kakinoki<sup>4</sup>, Naoki Ogawa<sup>4</sup>, Ryokichi Hamaguchi<sup>4</sup>, Taisuke Tsukamoto<sup>4</sup>, Takashi Shimada<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Kyoto Univ., <sup>2</sup>Tokyo Tech, <sup>3</sup>Tohoku Univ., <sup>4</sup>MHI