

原子力システム研究開発事業 – 基礎研究開発分野 –
若手対象型 事後評価総合所見公表用フォーマット

<p>研究開発課題名（研究機関名） 不溶性陽極を用いた革新的酸化物乾式再処理プロセス技術の開発（国立大学法人京都大学）</p> <p>研究開発担当者 機関名：国立大学法人京都大学 総括代表者：後藤琢也</p> <p>研究期間及び予算額 平成17年度～平成19年度（3年計画）40,909千円</p>	
項目	要 約
<p>1. 当初の目的・目標</p>	<p>原子力発電では、使用済燃料を分離・回収により、再処理・再利用することが重要である。この再処理プロセスの候補要素技術として、熔融塩を媒質に用いる直接電解還元法と間接電解還元法に大別される再処理が提案されているが、このいずれの方法においても、酸素発生電極を陽極に用いることが望まれている。</p> <p>一方、筆者らは、ダイヤモンド電極が熔融塩中で酸素発生電極として作動することを原理的に確認し、これを陽極に用いる革新的電解プロセスの提案に行った。本事業は熔融塩中でダイヤモンド電極を不溶性酸素発生陽極として利用した新たな使用済み酸化物燃料の還元プロセスの開発を目標とする。具体的には、次の事業項目について試験及び総括を行う。</p> <p>【事業項目1：酸素電極反応の解析】 酸化物還元の基本データとなる酸素電極反応を解析することを目的とし、以下の検討を行う。</p> <p>①電気化学測定セル・電極の開発 ②酸素電極反応の平衡論的解析実験 ③酸素電極反応の速度論的解析実験</p> <p>【事業項目2：酸化物の電極挙動解析】 電解試験に必要な酸化物の還元電位、電流を推算することを目的とし、以下の検討を行う。</p> <p>①酸化物の溶解度測定 ②酸化物の還元電位の算出</p> <p>【事業項目3：電解試験・分析評価】 金属酸化物還元およびリチウム・酸素回収を目的とし、以下の検討を行う。</p> <p>①電解セル・電極の開発 ②金属酸化物還元電解試験 ③リチウム・酸素回収電解試験 ④電極・熔融塩の分析評価</p>

	<p>【事業全体】を通じて</p> <p>上述の検討を通して、熔融塩中でダイヤモンド電極を不溶性酸素発生陽極として利用した新たな酸化物還元プロセスに資する電解パラメータの集積・整理を行い、最終的には、陽極で酸素発生のみが進行し、電極中に炭素等の不純物の無い高純度金属回収プロセスの開発を目指す。</p>
<p>2. 研究成果</p> <ul style="list-style-type: none"> ・当初予定の成果 ・特筆すべき成果 ・副次的な成果 ・論文、特許等 	<p>【事業項目1：酸素電極反応の解析】</p> <p>① 電気化学測定用セル・電極の開発</p> <p>酸素雰囲気下で、正確に電気化学測定できる測定用セルおよび電極の試作を行った。</p> <p>石英製ホルダーとステンレス製フランジを組み合わせた電気化学測定用セルを試作し、酸素分圧を正確に制御でき、再現性良く、電気化学測定ができることを確認した。また、試作したダイヤモンド電極が酸素発生電極として機能すること、及びニオブ基板の電極よりシリコン基板の電極の方が酸素発生電極として安定することがわかった。</p> <p>② 酸素電極反応の平衡論的解析実験</p> <p>ダイヤモンド電極を用い、酸素電極反応の浸漬電位について、熔融塩中の酸素イオン濃度および雰囲気中の酸素分圧依存性を検討した結果、2電子反応のネルンスト式、</p> $E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}} = (2.476 \pm 0.002) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}^{1/2}}{X_{\text{O}^{2-}}}$ <p>に従うことがわかった。これは、測定された浸漬電位が、酸素電極反応の平衡電位と同じであることを示している。</p> <p>また、この式を用いることにより、熔融塩中の酸素イオンに関する標準式量酸化還元電位、標準化学ポテンシャル等の熱化学データの集積が可能となった。例えば、723 Kにおける熔融 LiCl-KCl 中の酸素イオンの標準化学ポテンシャルは、228 KJ mol⁻¹と求めることができる。</p> <p>③ 酸素電極反応の速度論的解析実験</p> <p>酸素電極反応の速度論的解析実験を実施し、クロノポテンシオメトリーによるO²⁻の拡散係数の測定法が確立できた。この手法により、拡散係数の算出を行った結果、723 Kで7 × 10⁻⁷ cm² s⁻¹であることを明らかにした。また、電解浴温度が高いほど、拡散係数も大きくなることが明らかになった。更に、電解電位が高いほど、酸素発生速度は速くなるという相関関係を明らかにした。</p> <p>【事業項目2：酸化物の電極挙動解析】</p> <p>① 酸化物の溶解度測定</p> <p>使用済み酸化物燃料に含まれることが考えられる酸化物について</p>

その溶解度を電気化学的手法で測定した。

その結果、酸素イオン濃度が未知の熔融塩中で、グラッシーカーボン電極でサイクリックボルタンメトリーを行うことにより、ピーク電流値から酸素イオン濃度を算出できることがわかった。さらに、酸素イオン濃度依存性から 723 K の熔融 LiCl-KCl 中への Li₂O の溶解度を 1.0 mol% と求めることができた。以上のことより、本年度開発した電気化学測定セルを利用することにより、簡易に酸化物イオン溶解度を測定できることが確認された。

② 酸化物の還元電位の算出

上記(1)②および(2)①の検討により得られたデータを基に、実際の電解時に必要となる酸化物の還元電位および酸素発生電位を算出した。

酸化物の還元電位の算出においては、(1)②から得られた酸素電極反応の平衡電位および(2)①で得られた溶解度を用いることで、酸化物の還元電位は、

$$E_{\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}^{2-}} = -3.800 + \frac{2.303RT}{2F} p\text{O}^{2-}$$

と表せることを明らかにした。この式を利用することで、任意の温度、酸化物イオン濃度における、酸化物の還元電位を算出することが可能となる。例えば、浴温 723 K、 $p\text{O}^{2-} = 1.96$ の場合は、酸素発生電位は、塩素ガス基準で、-1.0428 V と求めることができる。この様に、この式に試験温度、熔融塩中の酸化物イオン濃度を代入することで、試験条件について、熱力学的な観点から予測することが可能となり、特に、乾式再処理などの酸化物電解還元プロセスの熱力学的な観点からの可能性を検討する場合に有用であることが明らかになった。

【事業項目 3：電解試験・分析評価】

① 電解セル・電極の開発

酸素ゲッター金属をステンレスホルダもしくは、石英ホルダに内装し、これとステンレス製フランジを組み合わせた電解セルを設計・試作した。電解セル内の耐腐食性が向上し、酸素雰囲気を精確に制御することが可能となり、再現性良く電解試験ができることを確認した。また、電解試験に利用可能な酸化物ペレットの作製条件範囲を決定した。酸化物の保持電極として、ペレット試料と電解液との接触面が大きい接触型電極（集電体としてニッケルメッシュ[φ0.20-0.25 mm, 20 mesh]を用いる）を開発できた。これに酸化物を組み込むことで、再現性良く還元試験が可能となる電極が得られ、酸化物焼結体の還元特性について比較検討が可能となった。

② 金属酸化物還元試験

- ・ コールド試験

酸化物還元のコールド試験として、平成 17 年度に得られた電解パラメータを基に、 CeO_2 の定電位電解還元を行った結果、約 0.25 V vs. Li^+/Li 付近から金属に還元されることを確認した。還元速度は、浴温度に強く依存することを明らかにした。このことから、還元反応速度決定因子（律速過程）が、酸化物中の O^{2-} の固体内拡散であると特定した。

・ホット試験

コールド試験の結果を踏まえ浴温度を設定し、同様に、 UO_2 の定電位電解を行った結果、約 0.5 V vs. Li^+/Li 付近から金属に還元されることを確認した。また、酸化ウランの還元反応が CeO_2 に比べて速く、容易に還元されることが明らかとなった。焼結条件を変化させた試料について、還元速度を比較した結果、添加剤の有無にかかわらず、ほぼ一定であったが、試料の機械的強度を向上させるためには、添加剤例えば酸化イットリウムが有用であることが明らかとなった。

・試料形状が還元率に与える評価試験

平成 18 年度に確立した電解手法を基に、種々の金属酸化物の還元率評価試験を、試料形状としてペレット及び粉末の酸化物を用いて実施し、試料形状が還元率に与える影響について評価した。この際の評価は、陽極から発生するガスの定量分析、電極の分析および通電電気量から総合的に実施した。粉末試料が装填可能な電極を作成した。酸化ウラン粉末を用いて電気化学測定を行った結果、金属に還元される電位が、平成 18 年度のペレット試験片と同様であったことから、作成した電極が正常に動作することが確認された。当該電極を用いて、酸化ランタン、酸化ガドリニウムについて還元率評価試験を行い、通電電気量、ガスの定量分析、および電極の分析結果から、粉末、ペレットいずれでもほぼ還元率 100 % であり、試料形状が還元率には影響を与えないことを明らかとした。

③ リチウム・酸素回収電解試験

・分離回収試験（原理実証試験）

ダイヤモンド陽極とアルミニウム陰極を組み込んだ電解用セルで電解することで陽極より酸素ガスを、また、陰極では、リチウムを回収できることを明らかにした。

この際の電解試験条件として、定電位電解および定電流電解、いずれの方法でも可能であることを見出し、いずれの電解方式でも回収率は、反応のクーロン効率からほぼ 100 % であることを明らかにした。

・長時間耐久試験

平成 18 年度に確立した電解手法を基に、連続的なリチウム・酸素回収電解試験を行い、電気化学的に、リチウムを連続的に分離・回収し、

その回収効率と電解時間の関係性を評価した。ダイヤモンド電極を陽極として、対極にアルミニウム用い、定電流電解と定電位電解を組み合わせるリチウム・酸素回収電解試験を行ったところ、飽和量存在する酸化物イオンおよびリチウムイオンをそれぞれ、電気化学的に酸素ガスおよびリチウムとして連続的に分離・回収除去できることが確認された。電解時間に関わらずダイヤモンド電極の消耗は無く、長時間電解による回収効率の劣化は確認されなかった。

④ 電極・熔融塩の分析評価

・電極表面・熔融塩の分析方法の確立

②および③の電解試験前後での電極の分析評価には、電解質中でのその場分析（電気化学測定）により、形成相を分析評価することが最も有効であることを明らかとした。この分析手法によれば、熔融塩に浸漬させたままの電極の迅速分析評価（所要時間：数〜数十秒）が可能となる。例えば、電解中に電解処理が正常に進行しているか否かを判定する際に、電解槽から取り出すことなく電解条件と電解生成物との相関を明らかにできるため、即座に電解条件の修正が可能となり、電解中の電解パラメータの精度を向上させることが可能となる分析手法であることが分かった。更に、熔融塩についても、同様にその場分析により、浴の状態を評価することが可能となった。以上より、長時間電解をする際の電気化学パラメータの精度向上の手法として、本分析手法が有用である展望が得られた。

・電極表面・熔融塩の物理的・化学的分析評価

平成18年度の成果に基づき、電極表面・熔融塩の物理的・化学的分析方法を検討した。これに基づき、連続的なリチウム・酸素回収電解試験の電解試験前後の電極表面（陰極・陽極）および熔融塩について分析評価を行い、陽極の耐久性評価を行った。電解前後の電極の物理的分析方法として、顕微ラマン分光測定が耐久性評価に適していることを明らかにした。これにより、電解前の試験片に、s p 2カーボン即ちグラファイトに帰属できる炭素が検出された電極で電解を行うと、ダイヤモンド電極が消耗し、この消耗がs p 2カーボン由来であることが分かった。また、電解前の電極には、陽極についての耐久性評価が電解前に可能となる評価方法を見出し、これにより、陽極の耐久性を向上させることに成功した。さらに、電解前後および電解中の熔融塩の化学的分析方法として電解中にダイヤモンド電極を作用極とするサイクリックボルタンメトリーを施すことにより、熔融塩に含まれる酸化物イオン濃度の分析評価が可能となった。

【事業全体】を通じて

熔融塩中でs p 2カーボンを含まない膜厚 20 ミクロンダイヤモンド

電極は、自身が陽極溶解することなく、従来除去が困難であった酸化物イオンのみを、十分な速さで酸素ガスとして除去できることを明らかにした。この電極を陽極として利用することで、間接酸化物還元の際の蓄積が問題となる酸化リチウムをリチウムおよび酸素ガスとして、電流効率 100%で回収できる電解プロセスを実証した。さらに、陰極に配した酸化物が高純度金属として回収プロセスにも、ダイヤモンド電極を陽極に配した電解セルを用いることで、陽極からは、酸素ガスが、陰極では高純度金属が、電流効率ほぼ 100%で回収できるプロセスを実証した。

本事業により提案された電解プロセスは、従来の電解乾式法と比較して、1) 除去が困難であった酸化物イオンのみを、十分な速さで酸素ガスとして除去できること、2) 電解パラメータの判定に、電解質中でのその場分析（電気化学測定）により、電極表面の形成相を分析評価すること、また、熔融塩についても、ダイヤモンド電極を用いるその場分析（電気化学測定）により浴の酸化物イオン濃度の分析評価することで、電解条件修正が、電解を中断することなく迅速に行えること、3) ダイヤモンド陽極を用いることで、陽極反応として酸素ガス発生のみであるため、清浄な電解浴が維持でき、陽極および浴の交換を必要とせず、結果的に電解プロセスに伴う廃棄物を排出しないことが期待できる新たな酸化物還元プロセスを提案・開発できた。なお上記の通り、本事業項目を実施したことにより、所期の目標は達成できたが、今後の更なる実用化を考えた場合、本事業項目により得られたデータを元にしたスケールアップした装置を用い、実際の使用済み燃料を用いた耐久評価試験が必要である。一方、本事業で得られた波及的成果として、本事業で提案・実証したプロセスを模することで、一般的な金属酸化物を出発物質とする新たな金属精錬プロセスへの展開が期待される。本プロセスの特筆すべき点として、従来熔融塩中で陽極として比較利用されていたグラッシカーボンや貴金属が全て・消耗し、電解質である熔融塩中に上述の陽極材料が溶解するため、結果的に熔融塩の交換を余儀なくされた。しかしながら、本提案のダイヤモンド電極を利用することにより、熔融塩の交換が必要ないプロセスの原理が提案できた。

以上、所期の目標を達成した。

期間内に得られた結果について現在論文準備中である。

<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 目的・目標の設定の妥当性 ・ 研究計画設定の妥当性 ・ 研究費用の妥当性 ・ 研究の進捗状況 ・ 研究交流 ・ 研究者の研究能力 	<p>【目的・目標の設定の妥当性】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 乾式再処理において、従来の熔融塩電解法の弱点を克服するため、開発者らが新たに見出した新機能を持つ電極を利用した革新的な還元プロセスを開発とするという目標は明確で、妥当である。 ・ 熔融塩中でダイヤモンド電極を不溶性酸素発生陽極として利用した新たな使用済み酸化物燃料の還元プロセスの開発として、酸素電極反応の解析、酸化物の電極挙動解析、電解試験・分析評価を実施することは妥当であった。ただし、本電極を用いることにより電解プロセスそのものが画期的に改良されるわけではなく、電解効率や操作性の向上が期待できるのみであり、それほど革新的とは思われない。一般的な金属酸化物を含め、新しい還元プロセスを提案できるところに意義がある。 <p>【研究計画設定の妥当性、研究の進捗状況】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 研究期間の設定・内容は妥当であり、各項目に対して、概ね計画通りに実施されている。 ・ ただし、金属酸化物還元電解試験では、はじめにペレット状の試験体で行い、次年度に粉末状試料の試験を行うことにより両者の比較を行っているが、通常やり方とは順番が逆となっていた。また、ダイヤモンド電極にかかわる電気化学的な特性や、熔融塩中の酸素の挙動特性にかかわるデータは、主に初年度に取得・評価されており、続く二年間は、酸化物の電解試験、リチウムの回収試験、および電極・塩のモニターリングとなっている。特に、二年目と三年目は、内容的には類似の試験を行っていることから、さらに効率的に研究を遂行することも可能であったのではないかと思われる。 ・ 電解中に、その場で分析評価し、直ちに電解条件設定に反映させる電解方法を確立している。 ・ 外部機関との連携無しに研究を遂行している事等から、費用対効果は他と比べて大きかったものと評価できる。 <p>【研究交流、人材育成、研究者の研究能力、成果】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 不活性なダイヤモンド電極を用いることにより、これまで正確に評価されていなかった熔融塩中での電解による酸素の発生や挙動を明らかにしている。特に、酸素の拡散係数は、ダイヤモンド電極を用いることにより初めて得られた知見である。また、リチウム還元後の酸化リチウムの回収に見通しが得られたことも評価できる成果で
--	--

	<p>あった。</p> <ul style="list-style-type: none"> 設定された事業項目に対して期待された結果が得られており、その成果は、乾式再処理に寄与するのみならず、広く熔融塩を利用した精錬プロセスに応用できることが期待できるものと考えられる。
4. その他	<ul style="list-style-type: none"> 新しいタイプの電極であるため、酸化ウランへの適用ばかりでなく、一般的な金属酸化物を含めた新しい還元プロセスの提案への展開も期待する。
5. 総合評価	<ul style="list-style-type: none"> 従来全く報告例のない不溶性陽極を用いたプロセスであり、その獨創性および新規性は一定の評価ができる。 二酸化ウランの電解還元技術は、世界的には、すでに数 kg オーダーの工学規模レベルでの試験が計画・実施されている。本研究で良い成果を得ているダイヤモンド電極が、このような工学規模での利用が可能か早めに見通しを得るべきである。可能性が認められるのであれば、かなり有望な技術と思われることから、今後のさらなる展開が期待できる。 かなり大きな電極まで製造可能なようであるので、ウランを用いた大型試験を実施すべきである。また、大型の電極の製造方法の検討や使用中の安定性の評価のための研究を進めることも必要である。 実用化を見据えたプロセスを想定した場合、さらにスケールアップなどが必要である。その際、本事業で取得されてデータ以外に、電極での熱収支データや電流密度分布等の化学工学的なデータ収集が必要になるものと考えられる。 研究成果は、今後早い時期に論文による外部への発表を行うべきである。 <p>A) 想定以上の成果が得られ、今後期待できる。</p> <p><input checked="" type="radio"/> B) 想定通りの成果が得られ、今後期待できる。</p> <p>C) 想定通りの成果が一部得られなかった。</p> <p>D) 想定通りの成果が全く得られなかった。</p>