ショート・ノート

ディファレンシャルパルスボルタンメトリーによる NaCl-2CsCl 熔融塩中 Sm³⁺ 濃度測定への Pd²⁺ 共存の影響永井 崇之^{1,*}*Influence of Pd²⁺ Coexistence on Sm³⁺ Concentration Measurement in NaCl-2CsCl Molten Salt by Differential Pulse Voltammetry*

Takayuki NAGAI

KEYWORDS: dry reprocessing, differential pulse voltammetry, cyclic voltammetry, molten salt, sodium chloride, cesium chloride, samarium ion, palladium ion, under-potential deposition

現在, NaCl-2CsCl 熔融塩を用いた酸化物電解法による乾式再処理プロセスの研究開発が進められている。酸化物電解法プロセスでは, 熔融塩中へ溶解した使用済燃料から U と Pu を混合酸化物 (MOX) 顆粒として電解析出させ, マイナーアクチノイド (MA) を回収した後, 熔融塩に残留する核分裂生成物 (FP) イオンを除去し, 熔融塩を再利用する¹⁾。このプロセスの各工程を適切な条件で制御するには適宜, 熔融塩中の溶存イオン濃度を把握する必要がある。熔融塩中の溶存イオン濃度の迅速な測定が求められている。例えば, 電解による MOX 析出工程では, 熔融塩中に溶存する U, Pu 濃度を基に制御条件を調整するため, 熔融塩をサンプリングして U 濃度を吸光光度法, Pu 濃度を α 線測定法により測定することが検討された²⁾。しかし, 迅速に溶存イオン濃度を測定するには, サンプリング測定よりもその場測定での対応が望ましい。

筆者は, 溶媒中の溶存イオンの電気化学反応を高い感度で測定できるディファレンシャルパルスボルタンメトリー (DPV)^{3,4)} に着目し, NaCl-2CsCl 中の溶存イオン濃度のその場測定手法に, この DPV を適用することを検討している。酸化物電解法プロセスにおいて, 濃度を確認すべきイオン種は, U や Pu のほかに, FP として溶存する白金族元素や希土類元素がある。Pd や Rh 等の白金族元素は, MOX 析出工程において UO₂ や PuO₂ とともに析出する可能性があるため, MOX 析出工程前に Pd²⁺ 等の白金族イオンを除去する工程を要し, この除去工程で残留する白金族イオン濃度を測定する必要がある。また, Sm³⁺, Nd³⁺

等の希土類イオンは, MA 回収後の熔融塩に残留しており, これら残留イオンを除去して熔融塩を再利用するため, 熔融塩の精製において希土類イオン濃度を測定する必要がある。前報⁵⁾では, 希土類塩化物である SmCl₃ が酸化物電解法プロセスの熔融塩中に FP として含まれることから, SmCl₃ 等を添加した NaCl-2CsCl の DPV 測定を行い, NaCl-2CsCl 中の Sm³⁺ 濃度が測定電流ピーク値と比例し, このピーク値から Sm³⁺ 濃度が定量できることを確認した。一方, Sm³⁺ が白金族イオンと混在した条件を想定して Pd²⁺ が共存した場合, 作用極表面に Pd が析出して Sm³⁺ から Sm²⁺ への還元による測定電流ピーク値が, Sm³⁺ 単独条件よりも大きくなることが観察された。なお, 酸化物電解法プロセスにおける Sm³⁺ と Pd²⁺ の濃度は, 熔融塩中に投入する使用済燃料の組成や量, 工程の手順等によって異なるが, 燃料溶解後における熔融塩中の U 濃度を 1 mol/l 程度と仮定すると, 燃料溶解後の Sm³⁺ 濃度は 0.01~0.02 mol/l, Pd²⁺ 濃度は 0.02~0.03 mol/l と想定される。ここで, Sm³⁺ 等の希土類イオンは, MOX 析出工程から引続き燃料溶解工程へ熔融塩を数回サイクルすることも想定されるため, 熔融塩中に希土類イオンが蓄積され, 1~10回のサイクルが行われると仮定すると, Sm³⁺ 濃度は 0.01~0.20 mol/l となる。

本報では, NaCl-2CsCl 中に Sm³⁺, Pd²⁺ 共存条件下 DPV 等の電気化学測定を行い, DPV による NaCl-2CsCl 中 Sm³⁺ 濃度測定に与える Pd²⁺ の影響を確認した。

1. 実験方法

測定実験は, 前報⁵⁾と同様, 乾燥アルゴンガス雰囲気中の電気炉付グローブボックス内で, 試料および電極を石英製セルに入れて電気炉へ収納し, 試料が熔融して 923 K に安定したことを確認後, 電気化学測定システム HAG-5001 (北斗電工製) を用いて, DPV 測定およびサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。試料は, 純度 99.99% の AAPL 製無水塩化物試薬 NaCl-2CsCl 共晶塩, SmCl₃, PdCl₂ を用いて調製し, 電極は, 作用極に 1 mmφ Pt 線, 対極に 3 mmφ グラッシカーボン棒, 参照極にパイレックス管/4.85 mol% AgCl 含有 NaCl-2CsCl/0.5 mmφ Ag 線を用いた。DPV 測定は, Fig. 1 に示す時間 $t_{\text{pulse}} = 10$ ms, 電位差 $V_{\text{pulse}} = 50$ mV のパルス印加してパルス印加 1 ms 前の電流値 I_{step} とパルス終端 1 ms 前の電流値 I_{pulse} から, 電流値の差 $\Delta I (= I_{\text{pulse}} - I_{\text{step}})$ を求めた。ここで, ΔI のピーク値 ΔI_{peak} は, 電気化学反応が可逆であれば (1) 式で与えられ, 準可逆および非可逆であっても熔融塩中の酸化体濃度 C_0 と ΔI_{peak} は比例関係が成り立つ⁴⁾。(1) 式の R は気体定数, F はファラデー定数, D_0 は酸化体の拡散係数を示し, Sm³⁺ から Sm²⁺ への還元反応の電子数は $n=1$, Pd²⁺ から Pd への析出反応は $n=2$ となる。

$$\Delta I_{\text{peak}} = nFC_0(D_0/\pi t_{\text{pulse}})^{1/2} \cdot (1-\sigma)/(1+\sigma)$$

¹ 核燃料サイクル開発機構 社内公募型研究推進室 (Innov. Res. Promot. Office, Japan Nucl. Cycle Develop. Inst.)

(2004年 8月6日 受理; 2004年 11月25日 査読通過)

* 著者連絡先: Tel. 029-282-1111, Fax. 029-282-9098, E-mail: nag@tokai.jnc.go.jp

Fig. 1 Potential program and sampling scheme for this differential pulse voltammetry

$$\sigma = \exp \{ (nF/RT) (V_{\text{pulse}}/2) \} \quad (1)$$

実験では、まず DPV による NaCl-2CsCl 中の Pd^{2+} 濃度測定の可能性を確認し、次に Sm^{3+} と Pd^{2+} が共存する条件で DPV 測定を行い、 Pd^{2+} 共存による測定電流 ΔI への影響を確認した。また、 Pd^{2+} 共存条件から電解析出による Pd^{2+} 除去と DPV 測定を繰り返し、測定電流 ΔI の変化を観察した。本 DPV 測定では、酸化物電解法プロセスにおける燃料溶解後の熔融塩中の Pd^{2+} 濃度が 0.02 ~ 0.03 mol/l と想定されることから、 Pd^{2+} 濃度を 0.0062 ~ 0.0257 mol/l の条件で実施した。

2. 実験結果および考察

(1) NaCl-2CsCl 中の Pd^{2+} 濃度測定の可能性

DPV による NaCl-2CsCl 中の Sm^{3+} 濃度測定は、 Sm^{3+} 単独条件で ΔI_{peak} から Sm^{3+} 濃度が定量できることを確認している⁵⁾。酸化物電解法プロセスにおける燃料溶解後の熔融塩中の Sm^{3+} 濃度は 0.01 ~ 0.20 mol/l と想定され、Fig. 2 に Fig. 1 の測定条件で得られる Sm^{3+} 濃度想定範囲での NaCl-2CsCl 中の Sm^{3+} 濃度と ΔI_{peak} の関係を示す。

本実験では、DPV による NaCl-2CsCl 中の Pd^{2+} 濃度測定の可能性を確認するため、NaCl-2CsCl 中へ PdCl_2 を添加して Fig. 1 の測定条件で DPV 測定を行った。その結果、Fig. 3 に示すように、-0.7 V (vs. Cl_2/Cl^-) 付近で Pd^{2+} から Pd への析出による電流ピーク値 ΔI_{peak} が現れ、NaCl-2CsCl 中の Pd^{2+} 濃度が高くなるに従って ΔI_{peak} が増加した。この ΔI_{peak} と NaCl-2CsCl 中の Pd^{2+} 濃度の関係は、Fig. 4 に示すように、比例関係となり、DPV による Sm^{3+} 濃度測定と同様、 Pd^{2+} 濃度も DPV により測定できることがわかった。つまり、想定した燃料溶解後の熔融塩中の Pd^{2+} 濃度 0.02 ~ 0.03 mol/l から白金族イオンを除去する工程において、 Pd^{2+} 濃度が徐々に低下する状況を、DPV 測定により把握することが期待できる。

Fig. 2 Peak current density ΔI_{peak} for various concentrations of samarium chloride in NaCl-2CsCl at 923 K

Fig. 3 Differential pulse voltammograms for palladium chloride in NaCl-2CsCl at 923 K

Fig. 4 Peak current density ΔI_{peak} for various concentrations of palladium chloride in NaCl-2CsCl at 923 K

(2) Sm^{3+} , Pd^{2+} 共存条件での DPV 測定結果の確認

前報⁵⁾では, Sm^{3+} と Pd^{2+} の共存条件で DPV 測定を行った場合, Sm^{3+} の還元による電流ピーク値 ΔI_{peak} が Sm^{3+} 単独条件よりも大きくなり, その原因を作用極表面への Pd 析出による作用極表面積の増大であると推定した。

そこで, 再度 Sm^{3+} と Pd^{2+} の共存条件での DPV 測定を行い, Sm^{3+} , Pd^{2+} の還元による $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Sm})$, $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Pd})$ について Sm^{3+} , Pd^{2+} 単独条件と比較を行った。その結果, Fig. 5 に示すように, -0.7 V 付近に現れる $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Pd})$ は Sm^{3+} 共存条件と Pd^{2+} 単独条件に差はなく, 共存条件でも DPV による Pd^{2+} 濃度測定が可能であることがわかった。一方, -2.1 V 付近に現れる $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Sm})$ は Pd^{2+} 共存条件の方が Sm^{3+} 単独条件よりも大きな値を示し, $-2.0 \sim -2.4 \text{ V}$ の測定電流 ΔI の形状に 2 つのピークが観察された。この Pd^{2+} 共存による $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Sm})$ の増加および ΔI の形状変化は, 後述する Fig. 8 に示す Pd^{2+} 濃度 0.0108 mol/l においても観察され, $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Sm})$ の増加は共存する Pd^{2+} 濃度と相関が認められなかった。

このことから, 前報⁵⁾で推定した Sm^{3+} と Pd^{2+} の共存条件で, Sm^{3+} の還元による電流ピーク値 $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Sm})$ が Sm^{3+} 単独条件よりも大きくなる原因は, Pd 析出による作用極表面積の増大以外に, 作用極表面に析出した Pd と Sm^{3+} または Sm^{2+} との反応が含まれることが予想される。また, $-2.0 \sim -2.4 \text{ V}$ の測定電流 ΔI の形状に 2 つのピークが観察されることから, この $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Sm})$ が現れる電位付近では 2 種類以上の反応が関与していると考えられる。

(3) CV 測定による Sm^{3+} , Pd^{2+} 共存の影響確認

Sm^{3+} と Pd^{2+} の共存条件での DPV 測定で, $-2.0 \sim -2.4 \text{ V}$ の測定電流 ΔI の形状に 2 つのピークが観察されたことから, Sm^{3+} 単独条件と Sm^{3+} , Pd^{2+} 共存条件にお

ける酸化還元反応の相異を確認するため, Fig. 6 に示す CV 測定を行った。

Sm^{3+} 単独条件では, -2.24 V に Sm^{3+} から Sm^{2+} への還元電流のピークと -2.02 V に Sm^{2+} から Sm^{3+} への酸化電流のピークが観察された。これら還元電流, 酸化電流のピークは, 電位掃引速度を $0.1, 0.3, 1.0 \text{ V/s}$ と変えても等しい電位に現れ, また電流ピーク値が掃引速度の平方根に比例することから, $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ の可逆的な酸化還元反応であると考えられる。これら酸化電流ピークと還元電流ピークの電位差は, 可逆的な酸化還元反応であれば, 理論的に 0.176 V と算出されるが, Fig. 6 に示した結果では 0.22 V と若干大きな値を示した。この原因は, 作用極に $1 \text{ mm}\phi$ Pt 線を用いたことが影響している可能性が考えられるが, 正確な原因は不明である。なお, Sm^{3+} から Sm^{2+} への還元電流ピークよりさらに卑側まで電位を掃引すると, -2.9 V 付近で Sm^{2+} から Sm への析出による還元電流の増加が観察された。

Sm^{3+} , Pd^{2+} 共存条件では, Pd^{2+} が作用極表面に Pd として析出する電流ピークは -0.7 V 付近に現れ, -0.8 V より貴側に析出した Pd が溶解する電流が増加した。また, Sm^{3+} 単独条件で観察された $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 反応の電位領域では, 還元電流が -2.1 V 付近から卑側へ増加し, 酸化電流は -2.1 V 付近から貴側に急激なピークが現れた。これら酸化電流, 還元電流は, Sm^{3+} 単独条件で測定した $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 反応の電流値を大きく超えていた。還元電流のピークは -2.12 V で急激に増加して最大値が -2.20 V に, 酸化電流のピークは最大値が -2.07 V に現れた。掃引速度を $0.1, 0.3, 1.0 \text{ V/s}$ と変えると, 還元電流のピークは卑側に, 酸化電流のピークは貴側に移動し, 電流ピーク値は掃引速度の平方根に対し比例関係を示さなかった。掃引速度 0.1 V/s での酸化電流と還元電流との最大ピーク間の電位差は 0.13 V であり, Sm^{3+} 単独条件で測定した

Fig. 5 Differential pulse voltammogram for mixture of samarium chloride and palladium chloride in NaCl-2CsCl at 923 K

Fig. 6 Cyclic voltammogram for mixture of samarium chloride and palladium chloride in NaCl-2CsCl at 923 K

ピーク間電位差と比べて小さくなった。なお、 -2.12 V の還元電流の増加をピークとした場合、ピーク間電位差は 0.05 V とさらに小さくなる。

この Sm^{3+} , Pd^{2+} 共存条件での CV 測定結果は、Pd を表面に析出させた Au 電極を用いて硫酸銅を含む硫酸溶液中の Cu^{2+}/Cu 酸化還元反応の CV 測定結果⁶⁾と類似していると考えられる。この報告⁶⁾によれば、Pd 表面での Cu^{2+}/Cu 反応の電流ピーク間電位差は 0.02 V (電位掃引速度 0.005 V/s) と狭く、この反応がアンダーポテンシャル析出 (UPD) であり、多結晶性の Pd 表面では同じ硫酸溶液環境において 3 種類の UPD 電位が存在する。この Pd 表面の金属イオンの吸着については、過塩素酸水溶液中の Tl^+ , Pb^+ , Cd^{2+} , Bi^{3+} が酸化還元平衡電位よりも貴側の電位で金属として吸着されること⁷⁾、つまり UPD 反応を生じることが報告されており、本実験で Pt 作用極に析出した Pd 表面に Sm が析出する UPD 反応が起きる可能性は十分に考えられる。

そこで、Fig. 6 の Sm^{3+} , Pd^{2+} 共存条件で -2.20 V に現れた還元電流ピークが、Pd 表面での Sm イオンの析出反応であることを確認するため、 $1\text{ mm}\phi$ Pt 線表面に Pd を電解析出させた作用極を用いて Sm^{3+} 単独条件での CV 測定を行った。その結果、Fig. 7 に示すように、Pt 作用極をそのまま用いた場合と比べて還元電流は急激に増加し、Pd 表面での Sm^{3+} から Sm^{2+} への還元反応に加えて Sm イオンの析出反応が生じていると考えられる。この還元電流のピークは -2.12 V に現れ、Fig. 6 で観察された還元電流が急激に増加した -2.12 V と一致した。電位掃引速度を 0.1 , 0.3 , 1.0 V/s と変えると、この還元電流ピークの電位は卑側に移動した。

以上のことから、 Sm^{3+} , Pd^{2+} 共存条件で DPV 測定を行った場合、 -0.7 V 付近で作用極表面に Pd が析出し、 -2.0 V 付近で Sm^{3+} から Sm^{2+} への還元が始まり、 -2.1

V 付近から Sm^{2+} が UPD 反応により Pd 表面に吸着されて Pd-Sm 化合物を生成したものと推定される。また Fig. 6 に示す共存条件の CV 結果では、 -2.1 V 付近の大きな酸化電流ピーク以外に -1.8 V 付近にも酸化電流のピークが確認できることから、Pd 表面に複数の Pd-Sm 化合物が生成すると予想できるが、この化合物の組成について現時点で推定はできない。

(4) Sm^{3+} 濃度測定が可能な Pd^{2+} 許容濃度の検討

Sm^{3+} , Pd^{2+} 共存条件では、Pd が作用極に析出して Pd 表面で Sm イオンの UPD 反応が生じるため、DPV による Sm^{3+} 濃度測定は困難と考えられる。そこで、 Sm^{3+} 濃度測定に影響を与えない Pd^{2+} 濃度範囲を確認するため、 Sm^{3+} , Pd^{2+} 共存条件から Pt メッシュを陰極に用いて -0.837 V の定電位電解による Pd^{2+} の析出除去を繰り返し、Pt 線作用極を用いて DPV 測定を行った。

その結果、Fig. 8 に示すように、電解による Pd^{2+} の析出除去が進むに従い、 -0.7 V 付近の Pd^{2+}/Pd 還元反応による電流ピーク値 $\Delta I_{\text{peak(Pd)}}$ が減少し、 -2.1 V 付近の測定電流 ΔI の形状が Sm^{3+} 単独条件での ΔI の形状に近付き、計 500 s の電解後の $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応による電流ピーク値 $\Delta I_{\text{peak(Sm)}}$ が、Fig. 2 の Sm^{3+} 濃度 $-\Delta I_{\text{peak(Sm)}}$ の関係と一致することが確認できた。ここで、Fig. 4 の Pd^{2+} 濃度 $-\Delta I_{\text{peak(Pd)}}$ の関係を基に、Fig. 8 の電解 500 s 後の $\Delta I_{\text{peak(Pd)}} = -6.4\text{ mA/cm}^2$ から Pd^{2+} 濃度を算出すると 0.0022 mol/l となった。

そこで、 Pd^{2+} 濃度 0.0024 mol/l , Sm^{3+} 濃度 0.0943 mol/l の共存条件で DPV 測定を行った結果、 Sm^{3+} 単独条件で Fig. 2 の関係から算出される $\Delta I_{\text{peak(Sm)}}$ よりも 6.5% 大きな値を示した。この 6.5% の $\Delta I_{\text{peak(Sm)}}$ の増加は、DPV 測定中に Pt 線作用極表面に析出する Pd によって作用極表面積が増加することが原因の一つと考えられる。し

Fig. 7 Cyclic voltammogram of palladium deposition electrode for samarium chloride in NaCl-2CsCl at 923 K

Fig. 8 Differential pulse voltammograms for mixture of samarium chloride and palladium chloride in NaCl-2CsCl at 923 K while removing Pd^{2+} by electrolysis

かし、過去の DPV 測定実験の結果から、 Sm^{3+} 濃度 0.05 mol/l 以上の Sm^{3+} 単独条件では、 $\Delta I_{\text{peak}(\text{Sm})}$ は最大 $\pm 10\%$ の誤差が見込まれている。したがって、この 6.5% の $\Delta I_{\text{peak}(\text{Sm})}$ の増加は測定誤差 $\pm 10\%$ を含んでおり、増加した 6.5% がすべて作用極への Pd 析出が原因とは断定できない。この Pd 析出による作用極表面積の増加については、Pd 析出後の作用極表面の物理分析等による評価が必要と考えている。ただし、 Sm^{3+} 、 Pd^{2+} 共存条件では、 Pd^{2+} 濃度 0.0024 mol/l でも $\Delta I_{\text{peak}(\text{Sm})}$ の増加が確認されており、 $\Delta I_{\text{peak}(\text{Sm})}$ から Sm^{3+} 濃度を求めるには、 Pd^{2+} 濃度を 0.002 mol/l 程度に抑える必要がある。換言すれば、 Pd^{2+} 濃度を 0.002 mol/l 程度に抑えることによって、想定した熔融塩中の Sm^{3+} 濃度を DPV 測定により把握することが可能と考えられる。

3. まとめ

- (1) Pd^{2+} 濃度 0.0062~0.0257 mol/l の NaCl-2CsCl を用いて DPV 測定を行った結果、 Pd^{2+} /Pd 析出電位付近の電流ピーク値から Pd^{2+} 濃度が測定できることを確認した。
- (2) Sm^{3+} と Pd^{2+} の共存条件では、DPV により Pd^{2+} 濃度測定はできるが、 Sm^{3+} / Sm^{2+} 還元電位付近に別の反応が重なるため、 Sm^{3+} / Sm^{2+} 濃度が測定できないことを確認した。この Sm^{3+} / Sm^{2+} 還元電位付近の

別の反応は、作用極に析出した Pd 表面に Sm がアンダーポテンシャル析出するためと推定される。

- (3) Pd^{2+} が共存する条件で、DPV により Sm^{3+} 濃度を測定するには、 Pd^{2+} 濃度を 0.002 mol/l 程度に抑える必要があることを確認した。

— 参考文献 —

- 1) 天野 治, 他, “酸化物電解法の研究開発状況,” 「熔融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ報告書, JAERI-Conf 2001-016, p. 41 (2001).
- 2) 天野 治, 磯田 清, “酸化物燃料乾式再処理技術の開発(7); MOX 共析電解時の U, Pu 濃度の測定技術,” 原子力学会「2001年秋の大会」予稿集, N12, p. 811 (2001).
- 3) 逢坂哲彌, 他, “電気化学法—基礎測定マニュアル,” 講談社サイエンティフィク, p. 141 (1989).
- 4) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, p. 290 (2001).
- 5) 永井崇之, “ディファレンシャルパルスボルタンメトリーによる NaCl-2CsCl 熔融塩中 Sm^{3+} 濃度のその場測定,” 原子力と文論文誌, 2[4], 580 (2003).
- 6) H. Naohara, *et al.*, “Electrochemical layer-by-layer growth of palladium on an Au(111) electrode surface: Evidence for important role of adsorbed Pd complex,” *J. Phys. Chem. B*, 102 [22], 4366 (2003).
- 7) 三国房子, 高村 勉, “酸性溶液におけるパラジウム電極への金属カチオンの吸着,” 電気化学, 37, 852 (1969).