

研 究 課 題 名

シリサイド半導体による Si 系薄膜結晶太陽電池

研究代表者名
筑波大学・数理物質科学研究科・末益崇

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・宇佐美徳隆

1. はじめに

半導体 BaSi_2 は、バンドギャップが約 1.3eV と Si より大きく、光吸収係数が 1.5eV で結晶 Si の 100 倍と、薄膜太陽電池材料である CIGS 系に匹敵するほど極めて大きく、Si(111)基板に a 軸配向で格子整合してエピタキシャル成長が可能である。さらに、不純物ドーピングにより伝導型・キャリア密度の制御が可能という太陽電池材料として優れた特徴を有する。申請者は、 SiO_2 基板上に、 $\langle 111 \rangle$ 配向した単結晶ライクな高品質 Si 薄膜多結晶（膜厚約 $0.1\ \mu\text{m}$ ）を成長する技術を利用して、さらに、新材料である BaSi_2 の高品質薄膜多結晶（膜厚約 $1\ \mu\text{m}$ ）の pn 接合を $\langle 111 \rangle$ -Si/ SiO_2 基板にエピタキシャル成長することで、高効率な薄膜結晶太陽電池を実現することを目指している。本研究では、結晶物理学および太陽電池の分野において長年の経験と知識、さらに研究設備を有する宇佐美徳隆氏と共同研究を行うことで、上記の研究を強力に推進し、目標を達成することを目的とする。

2. 研究経過

これまでの研究で、Al 誘起層交換成長法(Aluminum-Induced-Crystallization; AIC 法)を基本成長技術として、 SiO_2 (石英)基板上に Si 多結晶膜を成長し、表面積の 9 割以上で $\langle 111 \rangle$ 配向した Si 多結晶膜の形成に成功している。この成果を基礎として、Al ドープ ZnO(AZO)透明導電膜を電極に用いることを想定し、AZO 膜/ SiO_2 基板上に $\langle 111 \rangle$ 配向した Si 膜を形成することを目指して実験を行った。

3. 研究成果

SiO_2 基板上で $\langle 111 \rangle$ 配向 Si 膜が得られたのと同じ成長条件を用いて、AZO/ SiO_2 基板上で AIC 法を行うと、 $\langle 111 \rangle$ 配向ではなく $\langle 100 \rangle$ 配向した Si 多結晶膜が得られた。 SiO_2 上と AZO 上で Si の優先配向面が異なる原因が、基板表面の結晶性にあるのか、それとも表面粗さにあるのか、両者を切り分けるために、様々な表面粗さをもつ SiO_2 基板および AZO/ SiO_2 基板を用いて、AIC 法で Si 多結晶膜の形成を行った。また、AIC-Si の結晶サイズが、Si/Al 界面の酸化層の厚さで制御できるか調べるため、Si/Al 界面に様々な厚さ(1-10 nm)の SiO_2 膜をスパッタし、AIC-Si の結晶サイズを EBSP 法により調べた。その結果、 SiO_2 上の AIC-Si 膜は、 SiO_2 表面が粗れると $\langle 100 \rangle$ 配向になりやすいこと、Si/Al 界面の SiO_2 膜が厚くなるに従い、AIC-Si の結晶サイズが大きくなることが確かめられた。特に、後者の実験結果については、Si/Al 界面に挿入した SiO_2 膜が Al 中への Si 原子の拡散バリアとなり、Al 層中の Si 結晶核の密度が減少し、このため各 Si 結晶核が十分大きな結晶サイズまで成長できたと考えている。AIC-Si の優先配向面に与える AZO の結晶性の影響については、結晶性を排除するために AZO 上にアモルファス層である SiO_2 を堆積して AIC 成長を行った。その結果、 SiO_2 /AZO 上の AIC-Si は、AZO 上の AIC-Si と同様に $\langle 100 \rangle$ 配向する傾向が見られた。しかし、AZO 基板表面は SiO_2 基板表面に比べて表面が元々粗れており、そのため、AIC-Si の優先配向面を決めるのが、基板表面の結晶性にあるのか、それとも表面粗さにあるのか、区別するには至らなかった。

4. ま と め

AZO 透明導電膜を電極に用いることを想定し、AZO 膜/ SiO_2 基板上に AIC 法を用いて $\langle 111 \rangle$ 配向した Si 膜を形成することを目指して実験を行った。その結果、 SiO_2 上の AIC-Si 膜は、 SiO_2 表面が粗れると $\langle 111 \rangle$ 配向ではなく $\langle 100 \rangle$ 配向になりやすく、また、Si/Al 界面の SiO_2 膜が厚くなるに従い、AIC-Si の結晶サイズが大きくなることが分かった。今後は、 $\langle 111 \rangle$ -Si 層の実現にこだわることなく、AZO 上に形成した $\langle 100 \rangle$ -Si 層の上に、 BaSi_2 薄膜を結晶成長し、分光感度等の光学特性を評価する予定である。

バルク金属ガラスのガラス遷移温度以下における一定荷重下の変形特性

研究代表者名

宇部高専・機械工学科・藤田和孝

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・加藤秀実, 横山嘉彦, 宇部高専・機械工学科・徳永仁夫,
宇部高専・専攻科学生・三隅 孝祐, 河村祐平

1. はじめに

バルク金属ガラス (BMG) は、引張・圧縮強さ、疲労強度、破壊靱性等の機械的性質に優れていることが分かっているが、ガラス遷移温度 (T_g) 以下のクリープ現象については未だ調べられていない。この原因は、BMG の T_g は一般に 100~500 °C 程度と低いことからクリープの生じやすい高温下での使用が想定されていないためと考えられる。しかし、常温においてカールした BMG リボン材をそのまま長時間放置すると、その後平らな面に置いてもカールが若干残ることが観察されており、 T_g 以下の低い温度においても一定荷重 (または変位) 下において変形 (クリープ) またはリラクセーションが生じる可能性がある。実用上この現象を明らかにしておくことは重要である。そこで本研究では T_g 以下の温度における一定荷重下におけるバルク金属ガラスの変形特性を組成も変え検討する。

2. 研究経過

Zr₅₀Cu₃₀Al₁₀Ni₁₀ at.%BMG (Zr50) において、試験温度 (T) が 573 K と $T_g = 710$ K よりも十分に低い温度下においても結晶合金と酷似した遷移、定常、および加速域を有する明瞭なクリープ曲線が生じた。また、473K 下で行った試験では応力が引張強さに近い大きな値でも破断までに数カ月かかると予想されたため試験を中断し検討したが、遷移、定常クリープは確認されたため実験を継続すれば加速クリープ域も見られると予想された。これらのことより、Zr50 は T_g の約 200K 以上低い温度下においても結晶合金と同様のクリープ変形を示すことがわかった。このクリープ変形は、試験片平行部が一樣な伸びを生じたため、粘性流動による均一変形によって生じたものと考えられた。その後、局所的にくびれ、ひずみ速度が急激に速くなり複数のせん断帯が発生して不均一変形を生じ、剛体すべりを生じることなく最終的に引張破壊した。また、破面は金属ガラス特有のベイン模様を示し、依然としてガラス状態が維持されていた。

3. 研究成果

今回、最も良く用いられる共晶組成の Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ at.%BMG (Zr55) を用い、Zr50 と同一 T と同一応力 (σ) 条件下と、 T は同じで $\sigma / (\sigma_B$: 引張強さ) を同じにした条件下で実施するとともに、 $T=473$ K, $\sigma = 1250$ MPa ($\sigma_B = 1620$ MPa) 下の長時間試験を物質・材料研究機構・ハイブリッド材料センター・構造的機能研究グループ・土屋浩一先生、江村 聡先生にお願いし、実施した。同一 T と同一 σ 条件下においては、Zr55 の破断時間および定常クリープ速度は、Zr50 と比べてそれぞれ概略 1/10 倍と 10 倍を示し、同一 Zr 基 BMG であっても組成によりクリープ特性は大幅に異なることがわかった。また、 T は同じ 573 K で、 σ / σ_B を 0.66 と同じにした条件下で実施すると、両 BMG のクリープ曲線はほぼ一致した。細かく見ると、破断時間は T/T_g がやや高い Zr55 (Zr55 の $T/T_g=0.84$, Zr50 の $T/T_g=0.81$) がやや短く、しかし定常クリープ速度は逆にやや遅くなった。今後、 T/T_g も統一し、組成の影響を検討する。また、 $T = 473$ K, $\sigma = 1250$ MPa 下においては、約 9 カ月経過した現在、クリープひずみは約 3.5% を示しているが、未だ遷移クリープ域にあるとみられる。今後、定常クリープ域まで実施した後、中断し、構造変化や酸化の程度を検討する予定である。

4. ま と め

Zr 基 BMG においては、 T_g より 200 K 以上低い温度下においてもクリープ変形が生じ、その特性は組成により大きく異なることがわかった。ただし、 T と σ をそれぞれ T_g と σ_B で基準化した値を同じにすれば、クリープ曲線はほぼ一致すると見られた。

非ブロッホ系希土類合金における重い電子と超電導に関する研究

研究代表者

室蘭工業大学・工学部・村山茂幸

研究分担者

室蘭工業大学・工学部・雨海有佑、室蘭工業大学大学院・博士前期課程・吉井大輔
東北大学・金属材料研究所・高梨弘毅

1. はじめに

Ce を中心とした希土類金属間化合物における重い電子などの強相関電子状態は、 f 電子を持つ希土類サイトの周期性が重要とされているため、実験研究においては一般的に純良な単結晶試料による研究が行われる。そのため、構造不規則系に関する強相関電子の研究例は少ない。また、強相関 f 電子系の不規則性による効果は明らかではなく、その存在すら否定的に捉えられていた。構造不規則合金における研究のユニークな点として、任意の元素同士での試料作製が可能であり、その組成比を構造の変化を伴わずに任意で作製することができる。このことから、積極的な元素置換や組成変化を行うことが可能である。

我々はこれまでに Ce と 2 元金属間化合物を持たない Mn を相手元素にした構造不規則型(a -)CeMn および、2 元金属間化合物を持ち、過去に研究例のある a -CeRu を幅広い組成範囲で作製し、その基礎物性測定を行ってきた。その結果、両合金とも Ce 高濃度において重い電子が出現することが判明した。また、CeRu では、Ce 低濃度側で超伝導が観測された。このことは、結晶化合物で実現している強相関 f 電子が関与する重い電子状態や超伝導が電子状態をブロッホ関数で記述することのできない『非ブロッホ系』においても実現したことを指摘した。

これらの結果を受けて、インコヒーレントな強相関 f 電子が関与する非ブロッホ系希土類合金の磁性と伝導を明らかにすると共に、新たな物質探索に関する研究を進めている。

2. 研究経過

CeMn 合金は、Ce 低濃度でスピングラス的振る舞いを示すのに対し、Ce 高濃度では巨大な電子比熱係数 γ ($\sim 200 \text{ mJ/molK}^2$) や電気抵抗の低温で巨大な係数 A を伴った T^2 依存性など、重い電子的振る舞いが観測される。この重い電子状態を明らかにするため、Ce 高濃度側の Ce に対し、同じ希土類金属で f 電子を持たない Y で置換した a -Ce_xY_{80-x}Mn₂₀ 合金を作製した。磁化率は、 $x \leq 51$ の低温側で磁場中冷却とゼロ磁場冷却に分離するスピングラス的振る舞いが観測された。 $x \geq 62$ では、明確な磁気転移はなく Cuire-Weiss 的な常磁性的振る舞いを示した。Curie-Weiss 則の fit により得られた Weiss 温度 θ は、 $x \leq 28$ で $\theta \sim -5 \text{ K}$ とほぼ一定であるが、 $x \geq 51$ で絶対値が急激に増大する。比熱測定より、低温比熱は γT に従い、Ce 当たりで評価した γ は Ce 濃度に寄らず $\gamma \sim 200 \text{ mJ/molK}^2$ であった。Ce 低濃度側の電気抵抗は、温度の減少とともに単調に増加するが、 $x \geq 51$ では Kondo 効果に起因する $-\log T$ 依存性が明らかになった。さらに $x \geq 62$ では、 $-\log T$ 依存を示した後極大を示し、さらに温度が減少すると巨大な係数 A を伴った T^2 依存性を示す。また、 ^{55}Mn NMR によるスピン - 格子緩和時間 T_1 の測定結果から、電気抵抗で T^2 を示す温度範囲において $1/T_1 T = \text{一定}$ の関係が観測され、この合金系の低温でフェルミ液体状態であることが示唆された。これらの結果から、並進対称性のない非ブロッホ系においても coherent Kondo または重い電子状態が観測されたことを示唆する。

電気抵抗で極大が観測される温度 T_{max} について考察した結果、電気抵抗の T^2 の係数 A と $T_{\text{max}} \propto 1/A^{0.5}$ の関係にあることが判明した。さらに、Weiss 温度 θ と $\theta = \theta_0 + 1.9T_{\text{max}}$ の関係にあることを見出した。これらの結果から、 T_{max} が Kondo 温度 T_K に関連したパラメータであるとともに非ブロッホ系における coherence の増大に関連したパラメータであることが考えられる。そこで本年度は、 a -Ce_xY_{80-x}Mn₂₀ 合金における熱膨張に着目した。熱膨張係数は、熱力学的に比熱と関連したパラメータであり、Kondo 効果や重い電子の形成など磁気的および電子的な寄与を観測することができる。

実験試料は、Ar アーク溶解によって母合金ターゲットを作製し dc 高速スパッタ装置により水冷された Cu 基板上に得られた。Cu 基板は、機械的研磨およびカーボンカッターにより除去した。構造評価は XRD により評価した。熱膨張の温度依存性を reference に Cu を用い、ストレインゲージ法により 5 ~ 250 K の温度範囲で測定した。また、 $4f$ 電子の寄与を明らかにするため、 $4f$ 電子を持たない a -Y₂₀Mn₈₀ の熱膨張測定も行った。

3. 研究成果

図1に $a\text{-Ce}_x\text{Y}_{80-x}\text{Mn}_{20}$ 合金の線膨張 $\Delta L/L$ の温度依存性を示す。 $\Delta L/L$ は、すべての試料において温度の減少とともに単調に減少する。 $x \leq 10$ の $\Delta L/L$ は、通常金属と同様な Debye 型の振る舞いが観測された。Ce 濃度が増加すると $\Delta L/L$ の変化量が増大し、 $x = 80$ では、150 K 以下で上に凸の温度依存性を示す。図2は、 $\Delta L/L$ を温度微分して得られた、熱膨張係数 α の温度依存性を示す。すべての試料で 150 K 以上の α は、ほぼ通常金属と同様な Debye 型の温度依存性を示すが、 α の値は Ce 濃度の増加とともに増加した。 $x = 0, 10$ の α は、低温まで Debye 曲線を示した。 $x = 51$ の α は、低温で Debye 型からずれて 30 K 以下でほぼ一定になる。 $x = 76$ の α は、50 K 以上の高温側の広い温度範囲でほぼ一定値を示し、50 K 以下の低温で減少する。 $x = 81$ の α は、100 K 以下の低温で温度の減少とともに急激に増大し、その後 40 K 付近で極大を形成し減少する。このように、低温での α の異常は Ce 濃度の増加とともに明らかになった。典型的なスピングラスでは熱膨張に影響を与えないことから、この合金系でもスピングラスによる熱膨張への影響はないと考えた。従って、この合金系の $x \geq 51$ における低温での α の異常は、Ce の 4f 電子によるものと考えられる。

そこで、格子の寄与と電子の寄与を除外するため α への 4f 電子の磁氣的寄与 α_{4f} を

$$\alpha_{4f} = \alpha(a\text{-Ce}_x\text{Y}_{80-x}\text{Mn}_{20}) - \alpha(a\text{-Y}_{80}\text{Mn}_{20}).$$

として見積もった。図3に α_{4f} の温度依存性を示す。 α_{4f} の値は、Ce 濃度の増加とともに増加した。 $x = 10$ の α_{4f} は、小さくほぼ一定である。 $x = 51, 76, 81$ の α_{4f} は、それぞれ 20 K, 40 K, 30 K 付近に極大を示す。このような低温での α の増大は Ce 系結晶化合物でも観測され、この増大の起源は、Kondo 効果による Ce^{3+} イオンの 6 重縮退の結晶場分裂や重い電子の形成などで説明されている。本研究の合金系では、 $x \geq 51$ の電気抵抗における $-\log T$ 依存性を Ce サイトでの Kondo 効果の証拠として報告している。従って、 $x = 51$ における α_{4f} の極大は、Kondo 効果または結晶場効果によることが示唆される。一方、 $x \geq 62$ の電気抵抗では、 $-\log T$ の後に極大温度 $T_{\max}$ を持ち、さらに温度が減少すると AT^2 に従う coherent Kondo すなわち重い電子状態を形成することが指摘されている。また、Weiss 温度 θ は、 $x \geq 62$ で Ce 濃度とともに増大し $T_{\max}$ と比例関係にあり、coherence に関連したスケールパラメータとして指摘されている。 $x \geq 62$ における α_{4f} の増大は、 $T_{\max}$ や θ の増大に関連していることが示唆される。従って、極大を伴った低温での α_{4f} の増大は、この合金系における Ce の 4f 電子による重い電子状態の形成によって出現したことが考えられる。

4. ま と め

今回は、 $a\text{-Ce}_x\text{Y}_{80-x}\text{Mn}_{20}$ 合金に対し熱膨張の温度依存性を測定した。線膨張 $\Delta L/L$ を温度微分して得られた、熱膨張係数 α は、Ce 高濃度で温度の減少とともに急激な増大を示し通常のデバイ型から大きくずれる。このずれの起源が Ce 4f 電子によるものと考え、Ce の 4f 電子の磁氣的な寄与を明らかにするため α_{4f} を見積もった。その結果、電気抵抗の $T_{\max}$ や Weiss 温度 θ との比較より低温での α_{4f} の増大が重い電子の形成に関連したものであることが考えられる。

発表論文

Y. Amakai, S. Murayama, Y. Obi, H. Takano, N. Momono and K. Takanashi, Thermal expansion of structure-disordered heavy-fermion Ce alloys, J. Phys. Soc. Jpn, **80**(2011), in press.

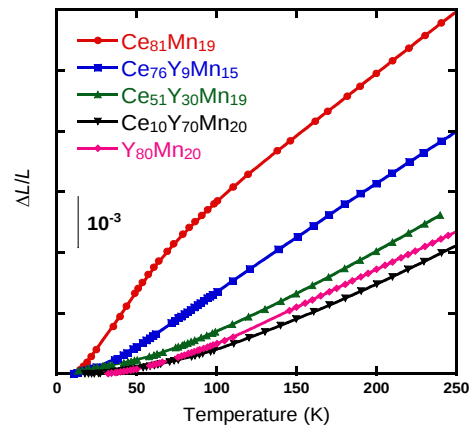


Fig. 1 Temperature dependence of the linear thermal expansion $\Delta L/L$ for $a\text{-Ce}_x\text{Y}_{80-x}\text{Mn}_{20}$ alloys

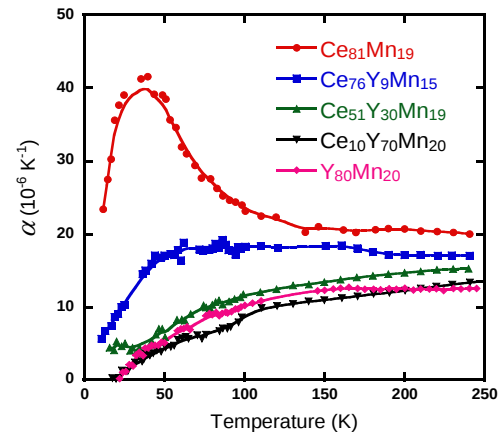


Fig. 2 Temperature dependence of the thermal expansion coefficient α for $a\text{-Ce}_x\text{Y}_{80-x}\text{Mn}_{20}$ alloys.

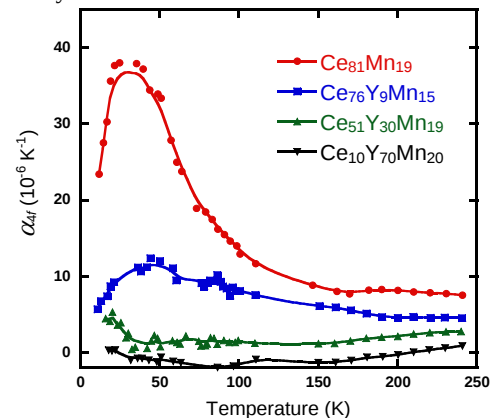


Fig. 3 Temperature dependence of α_{4f} for $a\text{-Ce}_x\text{Y}_{80-x}\text{Mn}_{20}$ alloys.

研 究 課 題 名

核燃料サイクルに関わるアクチノイド固液反応の基礎と応用

研究代表者名

京都大学大学院・工学研究科・佐々木隆之

研究分担者名

東北大学多元物質科学研究所 佐藤修彰・桐島 陽

日本原子力研究開発機構 大貫敏彦

京都大学原子炉実験所 上原章寛・山名 元・藤井俊行・森山裕丈

東京工業大学 松浦治明

1. はじめに

核燃料サイクルをより安全で有効に利用するためのシステムを確立する上で、使用済燃料再処理や廃棄物地層処分に関する工学基礎研究は不可欠である。特に、次世代の使用済燃料再処理や廃棄物地層処分の技術の基盤として、物理化学に立脚したアクチノイドの反応プロセスの新たな理解とその応用が欠かすことができない。本研究では2つの反応場に着眼して、アクチノイドの固液反応場に関する物理化学的研究を行った。(1) 使用済燃料再処理の効率的な方法として知られる乾式再処理として、新たな反応媒体である常温溶融塩における電解還元によりアクチノイド固相を回収する方法の確立を目指した。この方法の確立のために、アクチノイドの水和物溶融体中における錯体構造、溶媒和、酸化還元特性等に関する物理化学（電気化学、分光学）的知見を得て、従来の反応媒体である高温溶融塩中における知見と比較検証を試みた。(2) 放射性廃棄物処分の長期安全評価においては、考えられる地下水中の様々な有機酸や微生物の存在下でのアクチノイドの溶解度の評価が重要である。この溶解度の評価には、錯体および固相を形成する複雑な平衡系を熱力学的に理解する必要がある。申請者は、有機酸や微生物による錯生成反応と加水分解固相形成との競争反応の理解を目指した。

2. 研究経過

水和物溶融体を用いた電解還元回収法の開発においては、同溶融体中における金属の酸化還元電位をサイクリックボルタンメトリなどの電気化学的手法により評価するとともに、分光学的手法等により、錯体構造・組成および溶媒和に関する情報を得ることができる。既に得られている水溶液ならびに溶融塩中でのデータとこれらを比較し、錯体の物理化学的特性の理解に資するとともに、同法の実用性を評価するための基礎知見として有用である。構造の異なる有機酸共存下で生成するトリウム固相については、熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) および X 線分析 (XRD, XAFS) による検討を進めてきた。これらにより得られた知見に加え、元素分析および ICP 発光分析元素分析を行うことで、カルボン酸共存下における溶解度制限固相の理解が格段に進むと期待される。また、数年を経た試料の分析から、長期安定性評価において重要な固相状態の時間変化について明らかにすることができる。なお、用いる人工起源の有機酸（放射線分解生成物）は、処分場地下水中での存在が想定されると同時に、フミン酸などの天然有機酸構造のモデル物質である。これらがアクチノイド固相形成に与える影響を示すことは、核種移行挙動の熱力学的な予測に資するものと考えられる。

3. 研究成果

(1) トリウムの可溶性化合物ならびに還元雰囲気中におけるイオウとの反応生成物として、トリウム硫化物に着目し、気固反応によるトリウム硫化物の生成に関して、二硫化炭素を用いたトリウム酸化物の硫化挙動について調査した。昇温反応後の試料のXRD測定により得られた結果から、400～500℃においては蛍石型構造をもつThO₂相が安定であるが、600℃になると、ThO₂相のピークのほかに小さなピークが現れ、異なる相が生成され始めたことが分かった。さらに 700℃においては、ThOS相が現れ、900℃ではThOS相とThS₂相が混合し、1000℃ではThS₂単相となった。これらの結果は熱力学的な解釈によって説明できることが明らかとなった。また、塩化カルシウム 6 水和物溶融体中に塩化ウラニル (VI) 水和物を溶解しサイクリックボルタモグラムを測定することで、ウラニルイオンの酸化還元電極反応速度について評価した。参

照電極、作用電極、対極としてAg|AgCl、白金棒、白金網を用いた。−0.09Vに観察されたカソード電流は掃印速度 (0.005–0.5V/s) の平方根に比例し、 UO_2^+ の拡散律速であることがわかった。ここでアノード (0.005V) 電流について電位掃印速度が $>0.05\text{V/s}$ のとき準可逆なCVを与えた。 $\text{UO}_2^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{UO}_2^+ \text{ (1)}$

一方、電位掃印速度が遅いとき($<0.02\text{V/s}$)、2 段のアノードのピーク電位が観察された。掃印速度が早いときに観察されていたアノード(0.005V)のピーク電流が減少するとともに、0.15V付近に第 2 波のピークが観察された。0.005V/sでは、第 2 波のピークのみ観察された。この結果は UO_2^+ 不均化によってできたウラン(IV)の酸化反応に起因するものと予測される。そこで、まず UO_2^{2+} の電解還元によって UO_2^+ を作成し、不均化反応によって生成した物質を分析した結果、 UO_2 が確認された。したがってこのときの不均化反応は $2 \text{UO}_2^+ \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + \text{UO}_2 \text{ (2)}$ であることが予測される。電位掃印が遅いとき観察されたアノードは不均化によってできた UO_2 の酸化による。 $\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + 2\text{e}^- \text{ (3)}$

(2) 3 価アクチノイドの代替として、3 価希土類元素を用いて、溶解度への微生物の存在の影響を調べた。実験では、0.1mM の Ce(III)溶液にモデル微生物として酵母を添加し、溶液中の Ce 濃度の経時変化ならびに細胞の電子顕微鏡による分析を行った。その結果、溶液中の Ce 濃度は接触時間の増加とともに減少した。一方、酵母細胞表面には溶液にリンを添加しないにも係わらず、Ce リン酸塩鉱物が形成した。溶液中の Ce、P 濃度及び pH から activity-diagram を作成した。P 濃度は検出限界を下回るものもあったが、溶液中の化学組成はモナザイトの飽和条件を大きく上回るものであった。Eu を添加した場合の溶液中の有機物を SEC で調べた結果、有機物-Eu が確認できた。これらの結果から、Ce あるいは Eu が微生物から排出された有機物と錯体を形成したために、飽和条件を上回る濃度で存在するものと推察された。

4. ま と め

今年度の成果は以下のように要約される。使用済燃料再処理の効率的な方法の 1 つと考えられる乾式再処理に関する研究として、二硫化炭素とトリウム酸化物との反応に着目して研究を進めた。その結果、ThOS 相を経由して ThS_2 を生成することが分かった。今後、 ThS_2 の反応性、溶解性等の化学的性質を調べて、乾式処理プロセスへの硫化物の応用について検討するとともに処分分野におけるトリウム核種の挙動についての知見を得たい。また、水和物溶融体中の 6 価塩化ウラニル水和物のサイクリックボルタモグラムの測定し、ウラニルイオンの酸化還元電極反応速度を明らかにした。5 価ウラニルイオンの不均化反応速度が遅いため、電位を掃引する速度に依存して、観察される電極反応が異なることが分かった。有機物・微生物がアクチノイドの溶解度におよぼす影響について実験的検討を行った。その結果、微生物が 3 価アクチノイドを鉱物化する場となり得ること、および微生物から排出される有機物が 3 価アクチノイドと錯生成することにより、見かけの溶解度を高める可能性があることが明らかになった。