



# エネルギーサイクルに関わる放射化学研究 と核化学研究

環境エネルギー工学専攻 エネルギー量子工学コース  
量子システム化学工学領域 教授 藤井 俊行

## 1. はじめに

本研究室は、2016年4月に工学研究科環境・エネルギー工学専攻、エネルギー量子工学コースの1領域としてスタートした。筆者は、1999年6月に工学研究科原子力工学専攻博士後期課程を修了して以来、26年にわたり、放射化学や核化学に基づく原子力学に関わる化学研究に従事してきた。核燃料物質や放射性同位元素の利用の基礎研究は大学が担うべき大切な研究であると考えている。現在、原子力バックエンドプロセスに関わる化学に加えて、医療用アイソトープ製造に供する原材料調製に関わる同位体化学研究や、蓄電用電解質溶液の基礎化学研究も行っている。いずれの分野においても、放射化学、放射線化学、核化学に関する深い知見が要求される。筆者はそのような、量子線利用を主眼に据えた化学研究に取り組んでいる。本稿では、それら化学研究の概要を解説するとともに国内外研究者たちとの協力研究に展開された例を紹介する。

## 2. 新規バッテリー電解質溶液の探索

ウランおよび超ウラン元素が酸化性溶液内に溶存する化学種として、イルイオンというオキシカチオンが挙げられる。遷移金属元素、特にバナジウムは、ネプツニルの酸化還元特性と似ていることから、実験室レベルでのその化学実験は興味深い。ネプツニルの酸化還元反応、特に高原子価種の不均化反応は、廃液を保管する鋼材の腐食の原因となるため、バナジルの酸化還元挙動の解明は、有意である。この解明を電気化学的分析手法を用いて進める中で、バナジルに錯生成を促す化学物質の添加が、酸化還元電位のシフトおよび電流密度に変化をもたらすことが明らかになった。すなわち、この研究はバナジウムレドックスフローバッテリー（VRFB）の電解質探索に有効であることが明らかになった。電流密度を高く保つためには溶質となるバナジウムイオン濃度を高く保つ必要があるが、溶質濃度を高めるためには、バナジウムの重合種を増やすことが効果的である。ただし、溶液の酸性度を低く保つ必要性が生じるため、水酸化物重合種の沈殿反応が競合する事があり、また、重合種内の隣り合うバナジウム原子間の電荷移動と単一のバナジウムイオンのそれとの区別が難しくなるという難点が生じる。このような困難さを打開するためには、バナジウムが重合する分子量を、添加剤によってコントロールすることが有効であろう。例えば、リン酸塩やアンモニウム塩の添加が挙げられる。現在、添加剤の候補として、他の遷移金属イルイオンの機能の検証に取り組んでいる。

これまでに、国立研究所である JAEA（日本原子力研究開発機構）とは、ウランやネプツニウムを利用した錯生成の研究協力を行った実績があり、本 VRFB 研究から得られる知見は、ウランのレドックスフローバッテリー研究に資することが出来ると考え、研究者間の意見交換を開始している。図1は、令和7年度夏期実習に学生が参加した実習風景である。核燃料物質使用施設内において、ウランを用いた電気化学試験を行い、VRFB 研究で検討している薬品

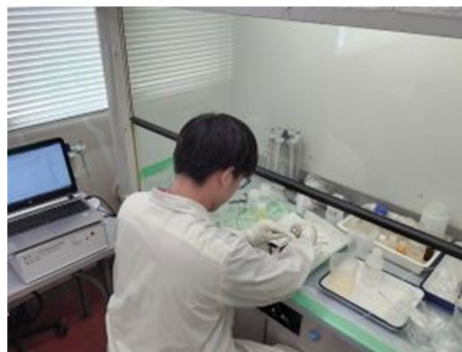


図1 ウランを用いた学生実習の様子

を添加する事による、酸化還元反応挙動の変化を観測している。同様な研究協力を QST（量子科学技術研究開発機構）とも開始している。

### 3. 原子力バックエンド工学に資する化学研究

福島第一原子力発電所事故において環境に放出された放射性物質の移行挙動を正確に追跡するトレーサビリティ研究は、放出源を特定するための重要な手法になるであろう。自然環境で観測されるプルトニウムの起源は、核実験において大気に放出された放射性粒子、および、チェルノブイリ原子力発電所事故によって放出されたその混合物であると考えられてきたが、これに加えて、福島第一原子力発電所事故において環境に放出されたプルトニウムが汚染源に加わった。同位体組成を精密に分析するためには、通例マル

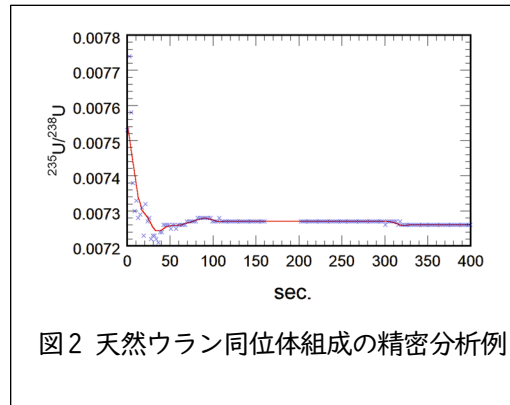


図2 天然ウラン同位体組成の精密分析例

チコレクター型質量分析計が用いられる。イオン源として金属フィラメントを用いる熱イオン化法を用いる質量分析計を用いて、ウランの同位体組成を分析した例を図2に示す。イオン化プロトコルとしては、正確性が高いとされるトータルエバポレーション法を用いた。分析した天然ウラン重量は 10 ナノグラムである。分析精度は天然組成から 0.6%以内で評価でき、極微量の分析で正確な値を得ることに成功した。この知見を基に、原子力事故で環境に放出された、レアアースやレアメタル等、核分裂生成物元素の極微量精密同位体分析を行い、高い信頼性を有するトレーサビリティ研究へと展開したいと考えている。

原子力発電所において中性子に曝されている鋼材は放射化するが、コバルト等の構造材に含まれる元素の中には、強く放射化される成分があるため炉内を循環する沸騰水へのそれら放射化物の溶出には注意を要する。鋼材表面を亜鉛の水酸化物で被膜することでそれらの溶出を抑制することが出来るが、亜鉛の使用に際しては、天然同位体である  $^{64}\text{Zn}$  の中性子捕獲反応を経て生成する  $^{65}\text{Zn}$  が、高エネルギーのガンマ線を放出するため、注意が必要となる。このことから、質量数 64 より重たい亜鉛同位体を濃縮、すなわち  $^{64}\text{Zn}$  を減損させた亜鉛を調製することが出来れば、この目的において  $^{65}\text{Zn}$  の生成を抑制することが出来る。クラウンエーテル等の大環状化合物は、亜鉛の同位体識別能が高い事が知られている。この基礎的なメカニズム解明は国際的な枠組みで取り組まれている。亜鉛を溶質とする水相と、大環状化合物が溶存する有機溶媒を接触させる溶媒抽出法、もしくは、大環状化合物を担持する樹脂に亜鉛が溶存する水溶液を注入する液体クロマトグラフ法を用いて、精密な同位体分析を行ったところ、これらの系において明確な同位体分別が発現している事が分かった。この事は、多段の配位子置換反応を行う化学交換法によって、 $^{64}\text{Zn}$  減損亜鉛製品を製造できる可能性を示唆する。同位体分別の精密分析に並行して、鋼材に対する水酸化亜鉛の被膜処理を電気化学的電析手法を用いて検討し、更に、被膜処理済鋼材を中性子場に曝して、その放射化挙動を調査した。図3に、試験結果の1例を示す。模擬鋼材として SUS304H 箔を用い、天然同位体組成の硝酸亜鉛溶液を用いて箔上に亜鉛被膜処理を行った。中性子照射試験は、京都大学研究用原子炉の中性子照射設備を利用した。生成した  $^{65}\text{Zn}$  から放射される 1115keV のガンマ線が確認された。化学交換法を用いて製造した  $^{64}\text{Zn}$  減損材料を被膜した鋼材からの高エネルギーガンマ線の低減が期待できる。

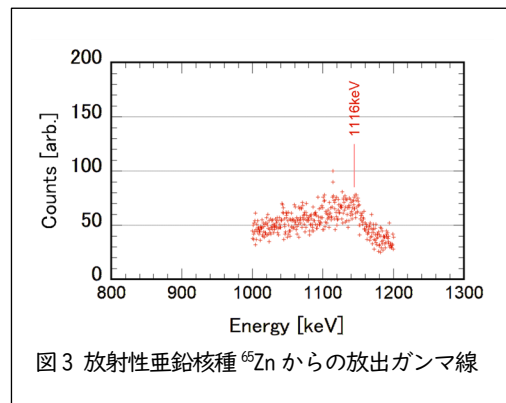


図3 放射性亜鉛核種  $^{65}\text{Zn}$  からの放出ガンマ線

### 4. 医療用アイソトープ製造に資する同位体濃縮技術

医療用アイソトープとして用いられる  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  はモリブデンの放射性核種である  $^{99}\text{Mo}$  の子孫核種である。 $^{99}\text{Mo}$  はウラン

$^{235}\text{U}$  の核分裂生成物として生成するが、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$  薬剤へのウランの汚染の懸念から、他の核反応に基づく  $^{99}\text{Mo}$  の製造法が検討されている。安定同位体  $^{98}\text{Mo}$  を標的とした中性子捕獲反応を用いる事で  $^{99}\text{Mo}$  を製造することができる。また、安定同位体  $^{100}\text{Mo}$  に高エネルギーのガンマ線を照射して、中性子を減損させる光核反応、もしくは高速中性子を照射して、中性子を減損させる散乱反応、を用いる事で  $^{99}\text{Mo}$  を製造することができる。前節にて記した、化学的手法を用いて、 $^{98}\text{Mo}$  や  $^{100}\text{Mo}$  を濃縮することが出来れば、そのモリブデンを  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  製造時の標的材料として供することでアイソトープ製造効率を高めることが出来るであろう。

### 3. おわりに

筆者は本稿執筆時点で、大阪大学の核燃料物質管理室室長として、大阪大学における、核燃料物質の利用と管理に関する安全文化の醸成に努めている。この取り組みは、放射性物質を用いる学内外の研究者からも広く支持されており、特に学外研究者達との研究協力を促進している。放射性物質を用いる、もしくは放射性物質に関わる筆者らの化学研究が原子力学等を対象とする安全工学の一助になれば幸いである。

### 参考文献

- 1) 「原子力アゴラ」調査専門委員会, 我が国における大学等核燃および RI 研究施設の在り方について, 日本原子力学会誌, 61 (2019) 37.
- 2) 矢次修蔵, 上原章寛, 佐藤慎也, 杉原英幸, 加藤千図, 藤井俊行, 硝酸溶液に溶存するバナジウムの分光電気化学分析, Proc. 54<sup>th</sup> KURNS Sci., Mtg., vol.54, p.47 (2020).
- 3) 横山裕己, 上原章寛, 加藤千図, 藤井俊行, VRFB 反応体としてのデカバナジン酸イオンの電気化学分析, 日本原子力学会 2023 年秋の大会要旨集, IB01 (2023).
- 4) T. Fujii, A. Uehara, Y. Kitatsuji, H. Yamana, Theoretical and Experimental Study of the Vibrational Frequencies of  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{NpO}_2^{2+}$  in Highly Concentrated Chloride Solutions, J. Radioanal. Nucl. Chem., 303 (2015)1015.
- 5) T. Fujii, Y. Shibahara, C. Kato, A. Uehara, Cation-Cation Interaction between  $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}^{2+}$  and  $\text{Li}^+$  in a Concentrated  $\text{LiCl}$  Solution, Prog. Nucl. Sci. Technol., 5 (2018) 41.
- 6) Y. Shibahara, T. Kubota, T. Fujii, S. Fukutani, K. Takamiya, M. Konno, S. Mizuno, H. Yamana, Determination of Isotopic Ratios of Plutonium and Uranium in Soil Samples by Thermal Ionization Mass Spectrometry, J. Radioanal. Nucl. Chem., 307, (2016) 2281.
- 7) 玉井洸希, 芝原雄司, 福谷 哲, 赤松星哉, 岡田一輝, 藤井俊行, 日本原子力学会 2025 年秋の大会要旨集, ID04 (2025).

## 研究室紹介

---

- 8) K. Nishizawa, T. Miki, T. Satoyama, T. Fujii, T. Yamamoto, Enrichment of Zinc Isotopes by a Liquid Membrane System Using a Crown Ether, *Sep. Sci. Technol.*, 33 (1998) 991.
- 9) T. Fujii, C. Kato, B. Mahan, F. Moynier, Study on the Isotope Fractionation of Zinc in Complexation with Macrocyclic Polyethers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 647 (2021) 599.
- 10) 赤松星哉, 加藤千図, 麻生陸也, 岡田一輝, 福谷 哲, 中田亮一, 永石一弥, 若木重行, 藤井俊行, アザクラウンエーテルを用いた化学交換法における亜鉛の同位体分別, 同位体科学, in press.
- 11) T. Fujii, S. Akamatsu, A. Uehara, S. Fukutani, Neutron Irradiation of Zn-Coated Stainless Steel Foil, *KURNS Prog. Rep.* 2024, p. 244 (2025).
- 12) 岡田一輝, 中田亮一, 永石一弥, 福谷 哲, 上原章寛, 加藤千図, 藤井俊行, モリブデンの動的同位体効果の研究, *Proc. 59<sup>th</sup> KURNS, Sci., Mtg.*, p.46 (2025).