

令和 2 年 5 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03521

研究課題名(和文) 電解質溶液中に溶存するウラニル及びモリブデニル錯体の分光電気化学研究

研究課題名(英文) Spectroelectrochemical study on uranyl and molybdenyl complexes in electrolyte solutions

研究代表者

藤井 俊行 (Fujii, Toshiyuki)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：10314296

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：核燃料物質及び核分裂生成物の廃棄物処理処分に関連する化学研究の一環として、硝酸溶液中に存在するウラン、モリブデン、バナジウム等の原子価を、電気化学的手法を用いて制御しながら、溶存錯体種を吸光分光分析法ラマン分光分析法を用いて分析する、分光電気化学分析法を開発し溶存オキシカチオン種の錯生成に関する知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ウラニルの化学挙動を理解する対象として、モリブデニルおよびバナジルの錯生成に関する電気化学情報および、イルイオンの分子振動情報を得た。これらのデータは、核種を選択的に分離・回収するために必要となる基礎的な情報であり、放射性廃棄物処理処分の問題に直面している原子力分野において、工学的に有意であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Complexation of uranium, molybdenum, and vanadium in nitric acid solutions was analyzed by spectroelectrochemical methods. Information on chemical behavior of their -yl ions was obtained.

研究分野：同位体化学

キーワード：ウラン モリブデン バナジウム 電気化学分析法 吸光分光分析 ラマン分光分析 オキシカチオン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子力発電で発生した使用済燃料中には、毒性の高い超ウラン元素及び核分裂生成物が生成している。使用済燃料を化学処理した際に発生する高レベル放射性廃液の取扱いに関する問題は、原子力分野において避けて通れない課題であり、日本、アメリカ、フランス等、多くの国でその処理法が検討されている。代表的な処理法の一つである溶媒抽出法においては、核種選択性の高い抽出剤を開発し、それを含む有機溶媒と高レベル放射性廃液とを接触させることで、核燃料物質、超ウラン元素及び核分裂生成物を相互分離する。

モリブデンは、使用済燃料を酸溶解した際に、不溶性残渣と高レベル放射性廃液に分配する主要な核分裂生成物元素の一つである。高酸性度の硝酸溶液中においてはモリブデニルイオン (MoO_2^{2+}) という陽イオンとして存在するが、酸性度が低くなるとモリブデン酸 (MoO_4^{2-}) すなわち陰イオンとなるため、ウランイオンの対イオンとして振る舞うことがある。モリブデンの濃度が高くなると重合種やコロイドを生成するため、液体中のモリブデンの化学は複雑である。日本原子力学会 2016 年秋の大会「放射性廃棄物処理」のセッションにおいても、モリブデンの抽出実験結果の再現性が悪いことが議論されており、上述のモリブデンの化学の難しさが深く関連していると考えられる。

酸性溶液に溶存するウランは 4 価もしくは 6 価の原子価をとり、このうち 6 価のイオンが安定である。6 価という高原子価状態のウランは、酸素が結合したオキシカチオン、すなわちウラニルイオン (UO_2^{2+}) として溶存する。ウラニルイオンはウランと酸素が直線的に化学結合したイオンであり、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 分子を縦軸として捉え、それに対し 90° 方向の面を赤道面と呼ぶ。配位子はこの赤道面上においてウランに配位する。酸性溶液に溶存するモリブデンは 3~6 価の原子価をとり、硝酸系においては 6 価のイオンが安定である。モリブデンのオキシカチオンであるモリブデニルイオン (MoO_2^{2+}) の $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ 結合は UO_2^{2+} とは異なり、非直線型であることもある。 UO_2^{2+} の化学研究において、配位子とウランの相互作用が $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 分子の化学結合強度を変えることが分かってきた (T. Fujii et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 2015)。このため、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 及び $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ 分子の分子振動を調査することにより、ウラニル及びモリブデニルの錯生成に関する情報を得ることができ、両者を比較することにより、f 元素と d 元素の錯生成の違いを議論することができる。

本研究では、モリブデン、バナジウム等のオキシカチオンについて、原子価を電気化学的に制御しながら溶存錯体の化学状態を吸光分光法およびラマン分光分析法を用いて詳細に調査する。また、分子軌道計算を行い、量子化学的見地から、実験結果の理論的解釈を行う。

2. 研究の目的

本研究は、種々の溶液に溶存するモリブデンのオキシカチオンの配位環境を、分子振動の変化に着目して調査し、f 元素と d 元素の錯生成の違いについて知見を得ることを目的としている。

3. 研究の方法

分析手法としては、電気化学的手法を用いて溶質元素の原子価を制御しながら分光分析を行う、in-situ(その場分析)分光電気化学分析法を用いる。溶質濃度、溶液の種類、液内電位等を変えながら、分光分析法を用いてモリブデニルイオンの配位子置換反応を詳細に調査する。また、電気化学的に液内電位を還元雰囲気に変化させることで、オキシカチオンから酸素が離脱するメカニズムを明らかにする。分子軌道計算法を用いてオキシカチオン錯体の分子振動を計算評価し、量子化学的見地から分光分析結果を理解する。

4. 研究成果

モリブデンの溶存状態分析について以下の知見を得た。

100 mM Mo を含む HNO_3 のラマンスペクトルから、 $[\text{HNO}_3] = 0.01 \text{ M}$ の場合は七量体オキシアニオン、 $[\text{HNO}_3] = 0.03 \text{ M}$ の場合は $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ 、 0.10 $[\text{HNO}_3]$ 0.30 M の場合は $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$ 、 $[\text{HNO}_3]$

1.00 M の場合はオキシカチオンが支配的に溶存していることが示唆された。

50 mM Mo を含む HNO_3 のラマンスペクトルから、 $[\text{HNO}_3] = 0.03 \text{ M}$ の場合は $\text{Mo}_6\text{O}_{26}^{4-}$ 、 0.10 $[\text{HNO}_3]$ 0.30 M の場合は $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$ 、 $[\text{HNO}_3]$ 1.00 M の場合はオキシカチオンが支配的に溶存していることが示唆された。100 mM Mo の場合と異なる結果が得られたが、 $[\text{HNO}_3]$ 1.00 M の場合はオキシカチオンが支配的に溶存しており、 $[\text{HNO}_3]$ 1.00 M の場合はポリオキシアニオンが支配的に溶存しているという点は同じであった。

高レベル廃液中の Mo 濃度条件として想定されている 10 mM Mo を含む HNO_3 のラマンスペクトルは、いずれのポリオキソアニオンとも同定されなかった。2 mM [Mo] の場合二量体オキシカチオンが支配的に溶存するという報告から、10 mM Mo を含む HNO_3 では二量体オキシカチオンが支配的に溶存していると考えられる。X 線回折などの手法によって溶存化学種を定性的に把握し、その上で本研究や文献の結果を再度解析することで、溶存種の特定や重合反応の平衡定数に関する定量的な知見が得られると期待できる。

Mo の酸化還元挙動分析について以下の知見を得た。

100 mM Mo(VI) を含む HNO_3 のラマン分光によって同定された Mo 化学種のサイクリックボルタモグラムを得た。サイクリックボルタモグラムからモリブデンブルーの生成は電気化学的に非可逆反応であると考えられる。モリブデンブルー (Mo(V)) 生成条件は 0.1 M HNO_3 が最も適していると考えられる。

1 ~ 100 mM Mo を含む 0.1 M HNO_3 のサイクリックボルタモグラムを得た。[Mo] 10 mM でモリブデンブルーの生成が確認された。電解により生成されたモリブデンブルーは、大気に触れた状態で約 1 日放置すると Mo(VI) に酸化した。

電解実験から、[Mo] 2 mM ではモリブデンブルーは生成されないことが示唆された。

モリブデンブルーの生成条件は、文献から $\text{pH} = 0.8 \sim 3.0$ であるが、本研究から [Mo] 5 mM であると推定された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 佐藤慎也, 矢次修蔵, 杉原英幸, 上原章寛, 加藤千図, 藤井俊行	4. 巻 54
2. 論文標題 使用済み燃料再処理工程におけるモリブデンの酸化還元挙動	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 京都大学複合原子力科学研究所学術講演会報文集	6. 最初と最後の頁 39
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 矢次修蔵, 上原章寛, 佐藤慎也, 杉原英幸, 加藤千図, 藤井俊行	4. 巻 54
2. 論文標題 硝酸溶液に溶存するバナジウムの分光電気化学分析	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 京都大学複合原子力科学研究所学術講演会報文集	6. 最初と最後の頁 47
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 川上 貴大, 荒木 優太, 守田 美咲, 上原 章寛, 福谷 哲, 津幡 靖宏, 松村 達郎, 加藤 千図, 藤井 俊行,
2. 発表標題 硝酸溶液からのセレンの溶媒抽出特性
3. 学会等名 日本原子力学会2018春の年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒木 優太, 守田 美咲, 川上 貴大, 上原 章寛, 福谷 哲, 津幡 靖宏, 松村 達郎, 加藤 千図, 藤井 俊行,
2. 発表標題 新規抽出剤を用いての硝酸溶液からのパラジウム及びニッケルの溶媒抽出特性
3. 学会等名 日本原子力学会2018春の年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田野城 一希,加藤 千図,大野 剛,坂田 周平,上原 章寛,福谷 哲,関本 俊,大槻 勤,藤井 俊行
2. 発表標題 クラウンエーテルを用いた化学交換法によるモリブデンの同位体分離
3. 学会等名 日本原子力学会2018春の年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 守田 美咲,荒木 優太,川上 貴大,上原 章寛,福谷 哲,津幡 靖宏,松村 達郎,加藤 千図,藤井 俊行,
2. 発表標題 群分離プロセスにおける硝酸溶液からのロジウムの溶媒抽出特性
3. 学会等名 日本原子力学会2018春の年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 慎也,上原 章寛,矢次 修蔵,加藤 千図,藤井 俊行,
2. 発表標題 硝酸溶液中におけるモリブデンの電気化学分析
3. 学会等名 日本原子力学会2018春の年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤 千図 ¹ ,藤井 俊行,Moynier Frederic,浅井 久瑠美,阿部 穰里,
2. 発表標題 ガリウム水和錯体間の同位体分別の理論計算
3. 学会等名 日本原子力学会2018春の年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----