

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760827

研究課題名(和文) 含水溶融塩中のウラニル及びネプツニルのラマン分光分析研究

研究課題名(英文) Raman spectroscopic study on uranyl and neptunyl species in hydrate melts

研究代表者

藤井 俊行 (Fujii, Toshiyuki)

京都大学・原子炉実験所・准教授

研究者番号：10314296

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：水和塩化物溶融体中に溶存するウラニル及びネプツニルの分子振動をラマン分光法と分子軌道法を用いて調査した。ラマンシフトは溶媒中の塩素濃度の増加につれて減少した。このことはアクチニルの赤道面における水和水が塩化物イオンに置換されたことを意味する。分子軌道計算による分子振動解析の結果は、ラマン分光分析結果と一致した。分光学的手法と計算化学的手法を用いて高濃度電解質溶液中の配位子置換反応に関する知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Intramolecular vibrational frequency of uranyl and neptunyl species in hydrate chloride melts was studied by Raman spectrometry and ab initio calculations. The Raman frequency experimentally obtained decreased with the increase of concentration of Cl in solvent chlorides. This is attributable to that hydration water molecules at the equatorial plane of actinyl are substituted by chloride ions. This was consistent with the calculation results.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：ラマン分光分析 ウラン ネプツニウム 塩化物 水和

1. 研究開始当初の背景

核燃料サイクルの見直しや高度化の検討が世界的に進められており、放射性廃棄物の処理処分に関連する、アクチニドを用いた化学研究の必然性はより一層高まっている。原子力発電に利用された使用済燃料中には長寿命で毒性の高い超ウラン元素(TRU: transuranic elements)並びに長寿命核分裂生成物(LLFP: long-lived fission products)が生成蓄積される。高レベル放射性廃棄物の処理処分を目的とした分離技術や核変換技術に関する研究開発が行われているが、着実に研究開発を進めるためには TRU や LLFP に関する核的特性及び化学挙動を詳細に解明することが重要である。

使用済燃料再処理施設で用いられる PUREX 工程において、溶解行程の溶解液及び抽出行程の水相として硝酸溶液が用いられる。また、抽出行程の有機相として抽出剤であるリン酸トリブチル(TBP: tri-n-butyl phosphate)を含むドデカン溶液が用いられる。アルカリ元素、アルカリ土類元素、及びランタニド元素は、PUREX 行程において抽出されにくい元素群である。高レベル廃液中に溶存する、原子価が 3 価であるランタニド核種、アメリカウム、及びキュリウムは、濃硝酸を用いて核種への水和を抑制しない限り、TBP による抽出は難しい。しかしながら、濃硝酸を用いなくとも、高濃度の電解質溶液による塩析効果を用いれば、核種への水和を抑制し抽出率を向上できる。

高濃度電解質溶液の特性に着目し、藤井らは濃厚硝酸カルシウム溶液を用いて、f 元素(アクチニド・ランタニド元素)に関して、ラマン分光法、蛍光分光法、蛍光寿命分析法、X 線吸収端微細構造分析法、等を用いて多角的に研究を行っている。硝酸系以外の濃厚系における f 元素

の挙動は興味深い。そこで、塩化物系の含水溶融塩中に溶存するウラン及びネプツニウムの錯生成環境を、ラマン分光分析法を用いて詳細に調査した。

2. 研究の目的

本研究は、含水溶融塩中に溶存するウランとネプツニウムの配位環境を、ラマン分光分析法を用いて明らかにすることが目的である。種々の含水溶融塩系について、ラマン分光分析を用いて分子振動解析を行う。分子軌道計算法を用いた計算化学研究を行い、分子振動エネルギーを評価し、分光分析結果を解析する。

含水溶融塩中に溶存する高原子価状態のウランとネプツニウムは、オキシイオンであるウラニルイオン(UO_2^{2+})及びネプツニルイオン(NpO_2^+ 、 NpO_2^{2+})を形成する。これらアクチニドのオキシイオンをアクチニルイオンと呼ぶ。アクチニルイオンはアクチニドと酸素が直線的に化学結合したイオンであり、 $\text{O}=\text{An}=\text{O}$ 分子($\text{An}: \text{U}$ 及び Np)の全対称振動はラマン活性である。 $\text{O}=\text{An}=\text{O}$ 分子のラマン振動強度変化を精密に測定することにより、含水溶融塩中のウラニル及びネプツニルイオンの錯生成反応を明らかにする。

アクチニルイオンの分子構造を汎密度関数法(分子軌道計算法)を用いて決定し、分子振動を評価する。特に、 $\text{O}=\text{An}=\text{O}$ 分子の全対称振動エネルギーを評価し、ラマン分光分析の実験結果と比較する。実験結果を再現できる最適な分子構造を計算評価する。

分光学的知見と計算化学的知見を統合し、高原子価アクチニドイオンの高濃度電解質溶液中における溶存状態を解明する。

3. 研究の方法

含水溶融塩としては低融点のアルカリ

元素及びアルカリ土類元素の塩化物塩の含水塩を用いた。融解後は主に室温にて取り扱った。ウランについては、天然ウランの八酸化三ウランを、塩酸を用いて溶解・乾固し化学形を調整した。ネプツニウムについては ^{237}Np の硝酸溶液を乾固し、塩化物溶融体に溶解した。アクチニドの溶質濃度は 0.01 mol dm^{-3} である。

分光分析手法としてラマン分光法を用い、吸光分光分析を行って溶存状態の情報を補完した。吸光分光分析には紫外可視近赤外吸光分光光度計(島津製作所製、UV-3100)を用いた。

ラマン分光光度計(日本分光製、NRS-3100)を用いて融体に溶存するアクチニル化学種の分子振動を分析した。ウラニルイオンの $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ のラマン振動に着目し、その振動エネルギー及びスペクトル強度と含水溶融塩の種類や含水量との関係を調査した。ウランの分析から得られた情報を基に、塩化カルシウム系についてネプツニウムの分析を行った。ネプツニルイオンの $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$ のラマン振動に着目し、ウランと同様なラマン分光分析を行った。化学実験及び分光分析はすべて、京都大学原子炉実験所、ホットラボラトリにて行った。

分子軌道計算により、ウラニルの水和錯体、ネプツニルの水和錯体、塩化ウラニル錯体、及び塩化ネプツニル錯体の計算を行った。計算には相対論を考慮した密度汎関数法を用いた。

4. 研究成果

アクチニルイオンの $\text{O}=\text{An}=\text{O}$ 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び、配位子はこの面上においてアクチニドに配位する。配位状況が変化するとアクチニルイオンの分極率が変化するため、 $\text{O}=\text{An}=\text{O}$ 分子のラマン振動強度は変化する。

調製した塩化物融体試料についてラマン分光分析を行った。塩化カルシウム系に関する結果を図1に示す。

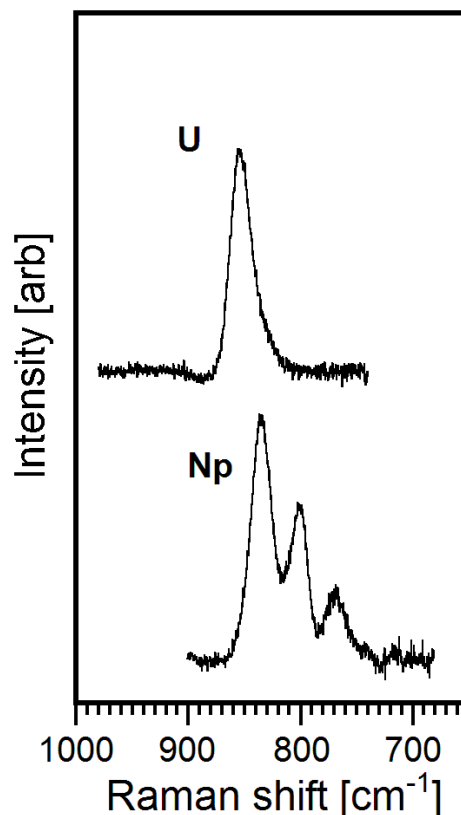


図1 塩化カルシウム含水溶融塩に溶存するウラニル及びネプツニルのラマンスペクトル

種々の塩化物系においてラマン分光分析を行い、 $849 \sim 872 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域に $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ の対称伸縮運動 (ν_1 モード) に関するラマンピークを観測した。ネプツニウムについては6個のネプツニル及び5個のネプツニルについて $680 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域にネプツニルイオンの分子振動に起因するラマンピークを観測した。この振動エネルギーは溶媒塩の種類によって波数がシフトすることが明らかになった。

ウラン試料(塩酸溶液、含水アルカリ塩化物溶融体、含水アルカリ土類塩化物溶融体)について、詳細なラマン分光分析を行った。波数 $849 \sim 872 \text{ cm}^{-1}$ に観測される $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ の対称伸縮運動 (ν_1 モード) のラマンピークについて、半値幅と溶媒の関係

を評価した。結果を図2に示す。

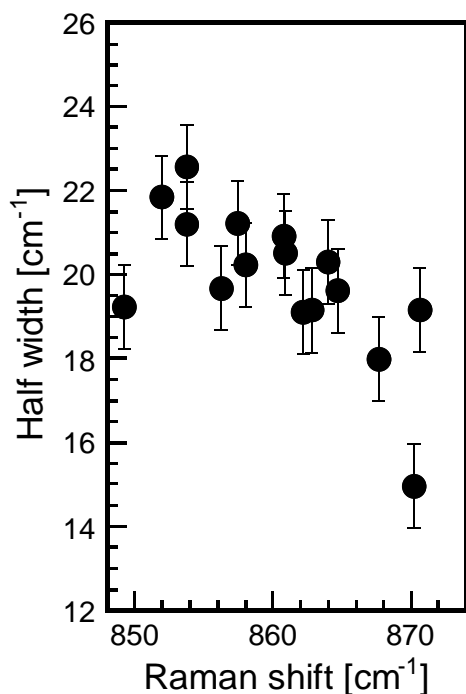


図2 濃厚塩化物系におけるウラニルのラマンピークの半値幅とラマンシフトの関係

ラマンシフトは溶媒中の塩化物イオン濃度が増加するにつれて低波数側にシフトし、ラマンピークは半値幅が増加することが明らかになった。ウラニルの赤道面に配位する塩化物イオンの個数の異なる錯体が共存していること、すなわち、塩化物イオン濃度の増加に従い、赤道面の水和水が塩化物イオンに置換されていることが明らかになった。ラマンシフトの波数の減少も水和水が塩化物イオンに置換されていることを示すため、半値幅の解析は溶存状態の解析に有効であることが明らかになった。

ネプツニウムを含有する含水塩化カルシウム溶融体を調製し、ラマン分光分析を行った。5価と6価のネプツニウムに関するラマンスペクトルを取得した。ラマンシフトが示すネプツニルの溶存状態は、ウラニルから推測される塩化物イオンが配位した溶存状態に近いことが明らかになった。

分子軌道計算については、密度汎関数法

の計算手法を検討し、ウラニル及びネプツニルの赤道面に水和水が配位した水和錯体及び水和水と塩化物イオンが配位した際の錯イオンについて計算を行った。ウラニル及びネプツニルの全対称伸縮振動エネルギーを計算したところ、塩化物錯体は水和錯体よりも小さな値を示した。すなわち、赤道面の水和水が塩化物イオンに置換するにつれて、ラマンシフトは小さくなり、このことはラマン分光分析実験の結果を支持するものであることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Toshiyuki FUJII, Akihiro UEHARA, Yoshihiro KITATSUJI, and Hajimu YAMANA, Raman Spectroscopic Study on $\text{NpO}_2^{+}\text{-Ca}^{2+}$ Interaction in Highly Concentrated Calcium Chloride, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 査読有, DOI:10.1007/s10967-014-3130-1.

〔学会発表〕(計2件)

Raman Spectroscopic Study on Uranyl and Neptunyl Complexes in Highly Concentrated Calcium Chloride, Toshiyuki FUJII, Akihiro UEHARA, Yoshihiro KITATSUJI, and Hajimu YAMANA, *Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry '13 (APSORC'13)*, Kanazawa Bunka Hall, Kanazawa, Japan, September 25, 2013.

Raman Spectroscopic Study on Uranyl and Neptunyl Complexes in Concentrated Chloride Solutions, Toshiyuki FUJII, Akihiro UEHARA, Yoshihiro KITATSUJI, and Hajimu YAMANA, *ACTINIDES 2013*, Congress Center, Karlsruhe, Germany, July 24, 2013.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

藤井 俊行 (TOSHIYUKI FUJII)

京都大学・原子炉実験所・准教授

研究者番号：10314296