

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420869

研究課題名(和文)液体に溶存するネプツニウムの陽イオン-陽イオン相互反応に関する研究

研究課題名(英文) Study on cation-cation interaction of neptunium in concentrated aqueous 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) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ金属元素及びアルカリ土類金属元素の塩化物溶液中に溶存するネプツニルイオンの配位環境をラマン分光分析法をもちいて研究した。5価及び6価のネプツニウムのイルイオンについて対称伸縮振動モードが観測された。加えて、5価のネプツニウムのイルイオンについては逆(非)対称伸縮モードが観測された。このことは、ネプツニルイオンと溶媒を形成するカチオンとの相互作用が発現したことを示す。高い分極力を有する溶媒カチオンは、より強くネプツニルの酸素原子と相互作用することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Coordination circumstance of neptunyl ion in concentrated alkali and alkaline earth chloride solutions was analyzed by Raman spectrometry. The symmetric stretch mode of neptunyl (V) and (VI), and the asymmetric stretch mode of neptunyl (V) were found. The high Raman intensity of the asymmetric stretch mode indicates a definite cation-cation interaction between neptunyl (V) and solvent cations. It was found that the solvent alkali and alkaline earth cations having larger polarizing power strongly contact with O of neptunyl.

研究分野：同位体化学

キーワード：ネプツニウム ラマン分光分析法 ウラン カチオン 分子振動 イルイオン

1. 研究開始当初の背景

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) 及び核分裂生成物 (FP: fission products) が生成蓄積される。放射性廃棄物処理処分の問題は原子力分野において避けて通れない課題であり、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。ネプツニウム (Np)、プルトニウム (Pu)、アメリシウム (Am) 及びキュリウム (Cm) は、核燃料サイクルにおいて主要な超ウラン元素である。Np は、主にウラン (U) の中性子捕獲反応と Am の放射壊変によって生成する。Np の代表的な核種は半減期 214 万年の ^{237}Np であり、 γ 線を放出する核種である。高レベル廃棄物中に含まれる ^{237}Np は長期にわたって残留する核種であり、その化学挙動を知ることは安全評価の観点からも重要である。

高レベル放射性廃液は酸性度の高い硝酸溶液である。酸性溶液に溶存する Np は Np(III) から Np(VI) の原子価をとり、このうち Np(V) のイオンは最も安定に溶存している。Np(V) 及び Np(VI) の高原子価状態のネプツニウムは、酸素が結合したネプツニルイオン (NpO_2^+ 及び NpO_2^{2+}) として溶存する。ネプツニルイオンはネプツニウムと酸素が直線的に化学結合したイオンであり、 $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$ 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ネプツニウムに配位する。

ウラニルイオン (UO_2^{2+}) を用いた化学研究において、赤道面上における配位子と U の相互作用は $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 分子の化学結合強度を変えることが分かってきた。このため、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 分子の分子振動を調査することにより、ウラニルの錯生成に関する情報を得ることができる。一方、取り扱いの難しさから、ネプツニルについて $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$ 分子の分子振動を研究している報告例は少なく、分子振動と赤道面を介する錯生成の相関には不明な点も多い。

Np は、ネプツニルイオンの酸素を介して、溶液中に共存する他の陽イオンと錯イオンを生成することがある。この現象は陽イオン-陽イオン相互作用 (CCI: cation-cation interaction) と呼ばれ、5 価のアクチニドに顕著な反応である。CCI は、1961 年に NpO_2^+ の錯生成について発見された現象であるが、その後ネプツニウムについて報告された論文数は 18 報しかない。

そこで、溶液中に溶存するネプツニルイオンについて、陽イオン・陰イオンとの相互作用を吸光分光分析法及びラマン分光分析法を用いて詳細に調査した。特に CCI については、分光分析、分子振動解析及び分子軌道計算を行い、発現機構の理論的解釈を行った。

2. 研究の目的

本研究は、種々の溶液に溶存する Np の配位環境を、吸光分光分析法及びラマン分光分

析法を用いて明らかにすることを目的としている。共存する陽イオン・陰イオンの種類や濃度を変えながら、分光分析法を用いてネプツニルイオンの赤道面及び酸素を介してのイオン間相互作用を調査する。特に、ネプツニルイオンと共存する陽イオンとの相互作用である、CCI の発現機構を明らかにする。分子軌道計算法を用いてネプツニル錯体の分子内振動を計算評価し、量子化学的見地から分光分析結果を理解する。

Np(V) は紫外可視近赤外領域に吸光帯を有し、近赤外領域の吸光帯は錯生成に対して感受性が高い。ネプツニルイオンの赤道面及び酸素を介してのイオン間相互作用により生じる、吸光帯の分裂や吸光波長の変化を調査し、錯生成反応を明らかにする。

ネプツニルイオン (NpO_2^+ 及び NpO_2^{2+}) はネプツニウムと酸素が直線的に化学結合したイオンであるため、 $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$ 分子の対称伸縮振動はラマン活性である。ネプツニルイオンの赤道面における配位状況が変化すると、 $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$ 分子の分極率が変化し、同分子のラマン振動強度が変化する。また、ネプツニルイオンの酸素を介して陽イオンが接触すると、 $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$ 分子の非対称振動に関する光散乱がラマンスペクトルに観測される。スペクトルの変化を精密に解析することにより、ネプツニルイオンの錯生成反応を明らかにする。

ラマン分光実験から得られた分子振動を再現する最適なネプツニル錯体構造を密度汎関数法を用いて決定する。計算評価した錯体における電子雲の空間的な広がりから、電子遷移の遷移確率や遷移エネルギーを定量的に議論し、実験から得られた吸光スペクトルの妥当性を評価する。実験結果と計算結果の両者から、ネプツニルイオンに近接する陽イオン・陰イオンとの相互作用を理解する。

3. 研究の方法

Np を用いた試験について、実験系は塩化物系とした。 ^{237}Np を含有する硝酸溶液を出発原料とした。溶液をテフロンバイアルに分取して赤外線ランプを用いて乾固した。そこに塩酸を添加して乾固する作業を 2 回繰り返し、化学形を塩化ネプツニルに調整した。溶媒として、アルカリ元素 (Li 及び Cs) の塩化物及びアルカリ土類元素 (Ca 及び Ba) の塩化物を用い、それぞれの濃厚溶液を調製した。比較対象として、 1 mol dm^{-3} (M) 塩酸試料も調製した。乾固した塩化ネプツニルを、調製した塩化物溶液に溶解した。

調製した試料を蓋付き石英セル (光路長 2 mm) に封入した。1 試料の容量は $50 \mu\text{L}$ 、 ^{237}Np 濃度は 0.01 M、その放射能は 5,000 Bq である。紫外可視近赤外吸光分光光度計 (日本分光製) を用いて、可視 - 近赤外領域の吸光ピークを詳細に評価し、溶存する Np の原子価を評価した。同試料に対して、ラマン分光光度計 (日本分光製) を使用し、ネプツニルイオンの $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$ 分子の対称伸縮振動に関する

ラマンシフトを測定した。密度汎関数法に基づく分子軌道計算により、ネプツニルの水和錯体及び水和塩化物錯体の安定化構造及び分子振動の解析を行い、実験結果との比較を行った。Npの結果を理解するための比較参考として、Npと同様な試験をUについても行った。

4. 研究成果

可視-近赤外領域の吸光ピークから、溶液内にはNp(V)のネプツニルとNp(VI)のネプツニルが共存することを確認した。分光分析を行っている期間中に、酸化還元反応の進行は観測されなかった。これは、蓋付の容量の小さな石英セルを厳封することで、空気との接触を制限したためである。原子価の異なるNpを共存させることで、Np(VI)の配位環境変化とNp(V)の配位環境変化を同時に観測することができ、原子価の差異による配位子置換反応の影響を評価できる利点がある。

ウラニルイオンの $O=U=O$ 分子の赤道面($O=U=O$ 軸に対する 90° 方向の面)において、配位子はUに配位する。配位状況が変化するとウラニルイオンの分極率が変化するため、 $O=U=O$ 分子のラマン振動強度が変化することが分かっている。本研究において、ラマン分光分析から、Np(VI)について、分子振動エネルギーは、系中の塩素濃度の増加に伴い減少することが明らかになった。このことはすなわち、ウラニル同様、ネプツニルイオンの赤道面の水和水が塩素イオンで置換されることにより、 $O=Np=O$ 分子の対称伸縮振動エネルギーが緩和されていることを意味する。図1に $Np^{VI}O_2^{2+}$ 及び $UO_2^{VI,2+}$ のラマンシフト、 $O=Np=O$ 及び $O=U=O$ の全対象伸縮振動(ν_1)の関係を示す。

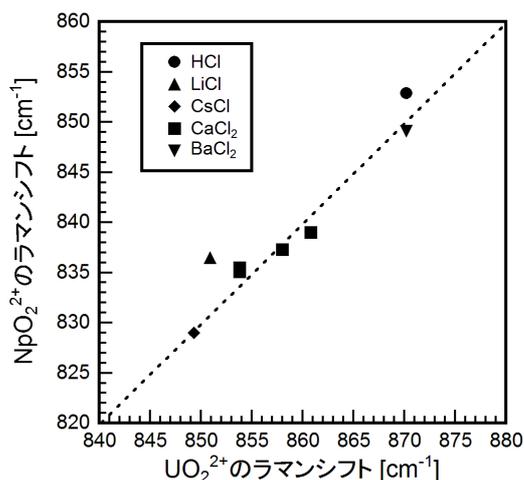


図1 塩化物溶液中のネプツニル及びウラニルのラマンシフト(1 M HCl 及び濃厚塩化物溶液系)

図1において表示されているラマンシフトの波数範囲はそれぞれ 40 cm^{-1} である。同じエネルギー幅で、6個のネプツニル及びウラニルの ν_1 振動は、傾き1の直線的な相関が

あることが分かる。このことは、Cl⁻イオンがウラニルイオン及びネプツニルイオンの赤道面に配位することによる錯体の電子構造変化の度合いが似ていることを示唆する。分子軌道計算においても、同様な結果が得られた。一方、Np(V)に関する $Np^{VO_2^+}$ の ν_3 振動は系が変わっても、エネルギーの変化が小さかった。分子軌道計算においても、Np(V)のネプツニルイオンは赤道面の配位環境変化に対して不感であることが示唆された。

濃厚なLiCl溶液(及びCaCl₂溶液)系において、本来ラマン活性であるNp(V)のネプツニルイオンの ν_1 振動が不活性になり、 800 cm^{-1} 付近に新たなラマンシフトが観測された。

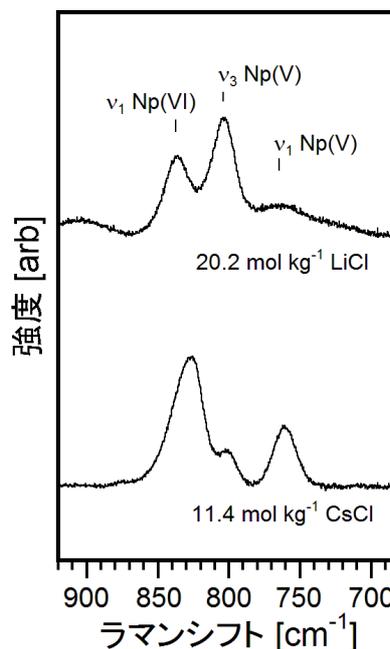


図2 塩化リチウム及び塩化セシウムの濃厚溶液に溶解するネプツニルのラマンスペクトル

このピークはNp(V)のネプツニルイオンの逆(非)対称伸縮振動(ν_3)である。 ν_3 振動は赤外活性(すなわちラマン活性ではない)であるため、 $O=Np=O$ の酸素が溶媒カチオンと近接することにより、X-Y-X型の分子がX-Y-Z型の分子に変化したこと、すなわち、ネプツニルイオンと溶媒カチオンとのCCIが起こったことを示唆する。分子軌道計算の結果は、 $O_A=Np=O_B$ の O_A のみ質量を重くすると、 ν_3 振動の活性度が上がることを示した。このことは、 $O=Np=O$ 分子の酸素がLiカチオンと干渉し、酸素原子の見かけの質量数が変化した可能性を示唆する。

溶媒カチオンの分極力は、価数をZ、イオン半径をrとすると、 Z/r^2 として表すことができる。本研究において、CCIは、溶媒カチオンの分極力の高い系で発現することが分かった。吸光分光分析、ラマン分光分析及び分子軌道計算のネプツニル及びウラニルの結果から、アルカリ及びアルカリ土類元素の濃厚塩化物系においてNp(V)に特有なCCIを

発見し、その発現はネプツニルイオンの酸素原子と高い分極力を持つ溶媒カチオンの相互作用が原因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, Theoretical and Experimental Study of the Vibrational Frequencies of UO_2^{2+} and NpO_2^{2+} in Highly Concentrated Chloride Solutions, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 査読有, 303(1), 1015-1020 (2015).

DOI 10.1007/s10967-014-3340-6

〔学会発表〕(計3件)

藤井俊行, 上原章寛, 電解質溶液中に溶存するアクチノイド及びランタノイド錯体の分光分析, 第75回マテリアルズ・テラリング研究会, 2016年12月17日, 京都大学芝蘭会館.

藤井俊行, 上原章寛, 芝原雄司, 濃厚塩化物溶液中における5価ネプツニウムの陽イオン-陽イオン相互作用, 日本原子力学会2016年秋の大会, 2016年9月7日, 久留米シティプラザ.

藤井俊行, 上原章寛, 芝原雄司, 高宮幸一, 笠松良崇, 飯塚政利, 京都大学原子炉実験所ホットラボラトリを利用したアクチノイド物理化学研究, 日本アクチノイドネットワークJ-ACTINET勉強会, 2015年5月28日, 大阪大学A1棟.

6. 研究組織

(1) 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