

平成 29 年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業  
英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

ウラン選択性沈殿剤を用いた  
トリウム燃料簡易再処理技術基盤研究

成果報告書

平成 30 年 3 月  
国立大学法人東京工業大学

本報告書は、文部科学省の英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業による委託業務として、国立大学法人東京工業大学が実施した平成 27-29 年度「ウラン選択性沈殿剤を用いたトリウム燃料簡易再処理技術基盤研究」の成果を取りまとめたものです。

## 目次

	頁
概略	iv
1. はじめに	1
2. 業務計画	
2.1 全体計画	3
3. 業務の実施内容及び成果	
3.1 ウラン沈殿の構造特性および溶解基礎物性の解明	4
3.1.1 候補沈殿剤を含む硝酸ウラニル沈殿の構造特性 (H27～H29)	5
(1) 候補沈殿剤の選定および合成	5
(2) 候補沈殿剤を含む硝酸ウラニル沈殿の合成	10
(3) 候補沈殿剤を含む硝酸ウラニル沈殿の結晶構造解析	12
3.1.2 硝酸ウラニル沈殿の溶解度測定 (H27～28)	23
(1) 硝酸ウラニル沈殿の溶解度	23
3.2 U, Th 沈殿挙動の解明	26
3.2.1 $UO_2^{2+}$ 沈殿試験 (H27～29)	26
3.2.2 $Th^{4+}$ 沈殿試験および沈殿剤との錯形成相互作用の解明 (H28～29)	29
(1) $Th^{4+}$ 沈殿試験	29
(2) 4価金属イオンと沈殿剤との錯形成相互作用の解明	36
3.2.3 $UO_2^{2+}$ - $Th^{4+}$ 相互分離試験 (H29)	38
3.3 研究推進	42
4. 結言	44
4.1 本研究のまとめ	44
4.2 今後の展望	45
参考文献	46

## 表一覧

表 3. 1. 1-1.	候補沈殿剤および従来型 NRP の $\log R_{0/W}$ . . . . .	9
表 3. 1. 1-2.	各候補沈殿剤における硝酸ウラニル沈殿調製結果のまとめ . . . . .	11
表 3. 1. 1-3.	架橋 NRP L2, L3, L4, L5 を含む硝酸ウラニル沈殿の結晶学パラメータ . . . . .	12
表 3. 1. 1-4.	架橋 NRP L6, L8, L11, L12 を含む硝酸ウラニル沈殿の結晶学パラメータ . . . . .	13
表 3. 1. 2-1.	硝酸ウラニル沈殿の溶解度および見かけの溶解度積 . . . . .	24
表 3. 2. 1-1.	各候補沈殿剤による 3 M 硝酸水溶液からの $UO_2^{2+}$ 沈殿挙動 . . . . .	27
表 3. 2. 1-2.	$F^-$ , $Al^{3+}$ 存在下での各候補沈殿剤による 3 M 硝酸水溶液からの $UO_2^{2+}$ 沈殿率 . . . . .	28
表 3. 2. 2-1.	各候補沈殿剤による 3 M 硝酸水溶液からの 4 価金属イオン沈殿挙動 . . . . .	30
表 3. 2. 2-2.	架橋 NRP L6, L8 を含む $Th^{4+}$ および $U^{4+}$ 沈殿の結晶学パラメータ . . . . .	31

## 図一覧

図 1-1.	2-ピロリドン誘導体 (NRP) および環状尿素化合物 (CU) の構造式 . . . . .	1
図 1-2.	硝酸ウラニル沈殿の例 . . . . .	1
図 1-3.	高選択・制御性沈殿剤による高度化沈殿法 再処理システム . . . . .	2
図 2. 1-1.	本業務の全体計画 . . . . .	3
図 3. 1-1.	沈殿剤分子設計戦略 . . . . .	4
図 3. 1. 1-1.	本研究で検討を行った沈殿剤候補の分子構造 . . . . .	5
図 3. 1. 1-2.	架橋 NRP 合成経路 . . . . .	6
図 3. 1. 1-3.	溶液拡散に基づく候補沈殿剤を含む硝酸ウラニル沈殿結晶調製法 . . . . .	10
図 3. 1. 1-4.	L2 を含む硝酸ウラニル沈殿 $[UO_2(NO_3)_2(L2)]_n$ の分子構造 . . . . .	14
図 3. 1. 1-5.	$[UO_2(NO_3)_2(L2)]_n$ の非対称単位 . . . . .	14
図 3. 1. 1-6.	L3 を含む硝酸ウラニル沈殿 $[UO_2(NO_3)_2(L3)]_2$ の分子構造 . . . . .	15
図 3. 1. 1-7.	$[UO_2(NO_3)_2(L3)]_2$ の非対称単位 . . . . .	15
図 3. 1. 1-8.	L4 を含む硝酸ウラニル沈殿 $[UO_2(NO_3)_2(L4)]_n$ の分子構造 . . . . .	16
図 3. 1. 1-9.	$[UO_2(NO_3)_2(L4)]_n$ の非対称単位 . . . . .	16
図 3. 1. 1-10.	L5 を含む硝酸ウラニル沈殿 $[UO_2(NO_3)_2(L5)]_n$ の分子構造 . . . . .	17
図 3. 1. 1-11.	$[UO_2(NO_3)_2(L5)]_n$ の非対称単位 . . . . .	17
図 3. 1. 1-12.	L6 を含む硝酸ウラニル沈殿 $[UO_2(NO_3)_2(L6)]_n$ の分子構造 . . . . .	18
図 3. 1. 1-13.	$[UO_2(NO_3)_2(L6)]_n$ の非対称単位 . . . . .	18
図 3. 1. 1-14.	L8 を含む硝酸ウラニル沈殿 $[UO_2(NO_3)_2(L8)]_n$ の分子構造 . . . . .	19
図 3. 1. 1-15.	$[UO_2(NO_3)_2(L8)]_n$ の非対称単位 . . . . .	19
図 3. 1. 1-16.	L11 を含む硝酸ウラニル沈殿 $[UO_2(NO_3)_2(L11)]_n$ の分子構造 . . . . .	20
図 3. 1. 1-17.	$[UO_2(NO_3)_2(L11)]_n$ の非対称単位 . . . . .	20
図 3. 1. 1-18.	L12 を含む硝酸ウラニル沈殿 $[UO_2(NO_3)_2(L12)]_n$ の分子構造 . . . . .	21
図 3. 1. 1-19.	$[UO_2(NO_3)_2(L12)]_n$ の非対称単位 . . . . .	21

図 3. 1. 2-1.	異なる硝酸濃度における硝酸ウラニル沈殿の溶解度	25
図 3. 2. 1-1.	使用済みトリウム燃料溶解液における F <sup>-</sup> および UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> の錯体分布図	28
図 3. 2. 2-1.	L6 を含む硝酸トリウム(IV)沈殿(HL6) <sub>2</sub> [Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]の分子構造	32
図 3. 2. 2-2.	L6 を含む硝酸ウラン(IV)沈殿(HL6) <sub>2</sub> [U(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]の分子構造	33
図 3. 2. 2-3.	L8 を含む硝酸トリウム(IV)沈殿(HL8) <sub>2</sub> [Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]の分子構造	34
図 3. 2. 2-4.	L8 を含む硝酸ウラン(IV)沈殿(HL8) <sub>2</sub> [U(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]の分子構造	35
図 3. 2. 2-5.	Zr <sup>4+</sup> 選択電極作成手順および測定系の模式図	36
図 3. 2. 2-6.	異なる Zr <sup>4+</sup> 濃度における Zr <sup>4+</sup> 選択電極の電位応答	37
図 3. 2. 2-7.	沈殿剤濃度に対する Zr <sup>4+</sup> 選択電極の電位応答	37
図 3. 2. 3-1.	使用済みトリウム燃料沈殿法再処理技術へ適用が期待される候補沈殿剤	38
図 3. 2. 3-2.	L5, L6, L8, L12 による UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> -Th <sup>4+</sup> 混合系沈殿試験で得られた上澄み液の WDXRF スペクトル	39
図 3. 2. 3-3.	L5, L6, L8, L12 による UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> -Th <sup>4+</sup> 混合系沈殿試験結果	39
図 3. 2. 3-4.	使用済みトリウム燃料に対する UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> -Th <sup>4+</sup> 相互分離・単独回収再処理シナリオ	40
図 3. 2. 3-5.	使用済みトリウム燃料に対する UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> -Th <sup>4+</sup> 部分分離・共回収再処理シナリオ(その1)	40
図 3. 2. 3-6.	使用済みトリウム燃料に対する UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> -Th <sup>4+</sup> 部分分離・共回収再処理シナリオ(その2)	41
図 3. 2. 3-7.	使用済みトリウム燃料に対する UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> -Th <sup>4+</sup> 一括回収再処理シナリオ	41

#### 略語一覧

ATR	:	Attenuated Total Reflection	(全反射測定法)
CDCl <sub>3</sub>	:	Chloroform-d <sub>3</sub>	(クロロホルム-d <sub>3</sub> )
C <sub>p</sub>	:	Compactness Parameter	(コンパクトネスパラメーター)
CU	:	Cyclic Urea	(環状尿素化合物)
DF	:	Decontamination Factor	(除染係数)
DMSO-d <sub>6</sub>	:	Dimethyl Sulfoxide-d <sub>6</sub>	(ジメチルスルホキシド-d <sub>6</sub> )
FP	:	Fission Product	(核分裂生成物)
ICP-AES	:	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy	(誘導結合プラズマ発光分析)
IR	:	Infrared Spectroscopy	(赤外吸収分光)
K <sub>sp</sub> '	:	Effective Solubility Product	(見かけの溶解度積)
log P <sub>0/W</sub>	:	Partitioning Coefficient in 1-Octanol/Water System	(1-オクタノール/水系における分配係数)
M	:	Molarity in mol·dm <sup>-3</sup>	(容量モル濃度, mol·dm <sup>-3</sup> )
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA	:	Ethylenediaminetetraacetic Acid Disodium Salt	(エチレンジアミン二ナトリウム塩)
NMR	:	Nuclear Magnetic Resonance	(核磁気共鳴)

NRP	:	<i>N</i> -Alkylated 2-Pyrrolidone	( <i>N</i> -アルキル化 2-ピロリドン)
<i>o</i> -NPOE	:	<i>o</i> -Nitrophenyl octyl ether	( <i>o</i> -ニトロフェニルオクチルエーテル)
PUREX	:	Plutonium-Uranium Redox Extraction	(プルトニウム-ウラン酸化還元抽出法)
PVC	:	Poly(vinylchloride)	(ポリ(塩化ビニル))
TBP	:	Tri- <i>n</i> -butyl Phosphate	(リン酸トリ- <i>n</i> -ブチル)
THF	:	Tetrahydrofuran	(テトラヒドロフラン)
TMS	:	Tetramethylsilane	(テトラメチルシラン)
TOPO	:	Tri- <i>n</i> -octylphosphine Oxide	(トリ- <i>n</i> -オクチルホスフィンオキシド)
WDXRF	:	Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence	(波長分散型蛍光 X 線)

## 概略

使用済み核燃料の再処理および核燃料サイクルの実現は、今後ますます増加する世界のエネルギー需要を満たす上で非常に重要である。世界的なウラン資源獲得競争の激化や残すところ 100 年程度とされるウランの可採年数に対する懸念から、現行のウラン燃料に代わる有望かつ現実的なバックアップ策の一つとしてトリウム利用が挙げられる。しかしながら、提唱されている使用済みトリウム燃料の再処理法はウラン燃料サイクルで用いられる PUREX 法を倣ってはいるものの、未だ開発段階の域を出ない。この現状を打開するためにはトリウム燃料再処理技術をその原理から抜本的に改革する必要がある。本研究では、過去に我々が開発した高速増殖炉からの使用済みウラン燃料に対する沈殿法再処理技術に基づくウラン選択性沈殿剤を用いたトリウム燃料簡易再処理基盤技術の開発を目的として、「1. ウラン沈殿の構造特性・溶解基礎物性の解明」および「2. U, Th 沈殿挙動の解明」の 2 項目について検討した。ここでは【 $10^{-3}$  M 以下の  $\text{UO}_2^{2+}$  溶解度】および【 $\text{Th}^{4+}$  液相保持】を同時に達成する性能を有する新規沈殿剤の開発を行い、沈殿法による  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$  相互分離の実証を到達目標とする。

「1. ウラン沈殿の構造特性および溶解基礎物性の解明」において、硝酸ウラニル沈殿の結晶中における錯体分子構造や分子間相互作用など構造特性に関する知見および硝酸ウラニル沈殿の溶解度データを取得した。まず、沈殿剤に対する上記要求性能を満たすため、硝酸ウラニル配位高分子の生成や硝酸ウラニル錯体間の水素結合ネットワークの形成を期待可能な沈殿剤分子設計を行い、架橋部位を有する 2-ピロリドン誘導体(架橋 NRP)と水素結合性環状尿素化合物(CU)を候補沈殿剤として選定した。架橋 NRP 計 14 種および水素結合性 CU 計 5 種を用いて硝酸ウラニル沈殿の合成を試みたところ、架橋 NRP の内 9 種において硝酸ウラニル沈殿の黄色結晶の取得に成功した。単結晶 X 線構造解析を用いてこれら硝酸ウラニル沈殿の構造解析を行い、期待した通りの 1 次元配位高分子の形成が多くの系で認められた。1 例のみ配位高分子を形成しない架橋 NRP を含む硝酸ウラニル沈殿が得られており、2-ピロリドン部位を結ぶ架橋部位の構造が重要な役割を担うことが判明した。その他各種検討を経て、 $\text{UO}_2^{2+}$  に対する沈殿剤としての架橋 NRP 分子設計指針は、【左右対称な分子構造】、【架橋部位の炭素数 4 以上】、【架橋 NRP 自体の水溶性】であることを明らかにした。また、水素結合性 CU についてはいずれも硝酸ウラニル沈殿を生じなかった。配位結合を介した 1 次元配位高分子形成によって硝酸ウラニル沈殿を生成可能な架橋 NRP について更なる検討を進めることとした。架橋 NRP を含む各硝酸ウラニル沈殿の溶解度を測定したところ、5 種類の系で沈殿剤開発目標のひとつである【 $10^{-3}$  M 以下の  $\text{UO}_2^{2+}$  溶解度】を達成もしくは硝酸濃度条件の制御により達成可能であることが明らかとなった。ここで得られた各硝酸ウラニル沈殿の溶解度は、これまでの開発指針であった沈殿剤の疎水性とはあまり関係なく、代わりに結晶中でのパッキング効率と良い相関を示すことが判明した。また、各硝酸ウラニル沈殿の溶解度データから見かけの溶解度積をそれぞれ求めることにより、異なる条件においてもこれらの溶解性の定量的評価を可能とした。

「2. U, Th 沈殿挙動の解明」において、候補沈殿剤として選定した計 5 種類の架橋 NRP を添加した際の硝酸水溶液系における  $\text{UO}_2^{2+}$  や  $\text{Th}^{4+}$  の沈殿挙動を詳細に理解するため、各種沈殿試験を実施した。 $\text{UO}_2^{2+}$  単独系において各種架橋 NRP を用いた沈殿試験を行った結果、ほとんどの系において 90% 以上の  $\text{UO}_2^{2+}$  沈殿率を達成し、特に 1,4-シクロヘキシレン基(L6)および *p*-キシリレン基(L12)を架橋部位として持つ沈殿剤はそれぞれ 99.6%, 99.9% という非常に高い沈殿率を記録

した。また、使用済みトリウム燃料を溶解する際に F や  $Al^{3+}$  が添加されるが、これら夾雑イオン存在下でも  $UO_2^{2+}$  の沈殿挙動はほとんど影響を受けないことが明らかとなった。 $Th^{4+}$  単独系において各種架橋 NRP を用いた沈殿試験を行った結果、*n*-ブチレン基(L5)および *p*-キシリレン基(L12)を有する架橋 NRP を用いた場合は  $Th^{4+}$  が沈殿しないことを確認した。従って、これら沈殿剤は本研究における開発目標のひとつである【 $Th^{4+}$ 液相保持】を満足する。一方、1,4-シクロヘキシレン基(L6)および 1,2-シクロヘキシレン基(L8)を有する架橋 NRP を用いた場合は  $Th^{4+}$  の沈殿が生成することが判明した。ただし、ここで得られた  $Th^{4+}$  沈殿はろ過性の良好な粉末状微結晶沈殿であり、我々の過去の検討で見られた従来型 NRP を含みろ過による分離が著しく困難なアクチノイド 4 価オイル状沈殿とはまったく異なるものである。従って、 $Th^{4+}$  沈殿生成は当初予期していなかった結果ではあるものの、使用済みトリウム燃料再処理において必要に応じて  $Th^{4+}$  沈殿回収の可能性を新たに示すに至った。また、 $Th^{4+}$  と沈殿剤の錯形成相互作用の有無を明らかにするため、 $Th^{4+}$  の模擬物質である  $Zr^{4+}$  について電位差滴定を用いた実験を行った。その結果、溶液中に含まれる  $Zr^{4+}$  濃度の 10 倍程度まで各架橋 NRP を加えた場合でも電位差に顕著な変化は確認されなかった。これは、溶液中において  $Zr^{4+}$  と沈殿剤が錯形成相互作用をほとんど示さないことを示す。以上の検討結果に基づき、上記 L5, L6, L8, L12 を使用済みトリウム燃料に対する沈殿法再処理技術への適用が期待される候補沈殿剤として選定し、 $UO_2^{2+}$ - $Th^{4+}$  混合系における沈殿試験を実施した。その結果、*n*-ブチレン基を有する L5 を用いた系で  $UO_2^{2+}$  沈殿率が 99% 以上であるのに対し  $Th^{4+}$  沈殿率は 2.8% であった (DF = 141)。従って、 $UO_2^{2+}$  の選択的かつ高効率沈殿生成および大部分の  $Th^{4+}$  の液相保持に成功し、 $UO_2^{2+}$ - $Th^{4+}$  の相互分離を達成した。1,4-シクロヘキシレン基の L6 および *p*-キシリレン基の L12 を用いた場合は、 $UO_2^{2+}$  沈殿率が 60% 前後、 $Th^{4+}$  沈殿率は 2~5% 程度であり、 $UO_2^{2+}$  の完全な沈殿分離には至らないものの、 $UO_2^{2+}$  の沈殿生成が選択的に進行することを確認した。1,2-シクロヘキシレン基を有する L8 を用いた場合、 $UO_2^{2+}$  の沈殿はまったく生成せず、13.6% の  $Th^{4+}$  が沈殿した。沈殿剤の添加量から考えてほぼすべての L8 が  $Th^{4+}$  の沈殿生成に与ることが示唆されており、このことは L8 を用いた系では  $Th^{4+}$  の沈殿生成が  $UO_2^{2+}$  よりも選択的に進行することを意味する。

以上本研究で得られた成果を総合し、沈殿剤の適切な選択によって当初の目標であった  $UO_2^{2+}$ - $Th^{4+}$  相互分離のみならず、 $UO_2^{2+}$ - $Th^{4+}$  共回収の可能性も含めた様々な使用済みトリウム燃料に対する沈殿法再処理シナリオについて考察を行った。その結果、基本路線である  $UO_2^{2+}$ - $Th^{4+}$  相互分離・単独回収シナリオはもちろんのこと、 $UO_2^{2+}$ - $Th^{4+}$  部分分離・共回収(① $UO_2^{2+}$  選択的、② $Th^{4+}$  選択的)および  $UO_2^{2+}$ - $Th^{4+}$  一括回収といった多様な再処理シナリオを構築するに至った。

本研究では  $UO_2^{2+}$ - $Th^{4+}$  相互分離に焦点を当てて沈殿剤開発および  $UO_2^{2+}$ ,  $Th^{4+}$  沈殿挙動の解明を行った。実際の使用済みトリウム燃料再処理においては核分裂生成物(FP)等が共存するため、除染性の評価が今後検討すべき課題として挙げられる。また、今回開発した沈殿剤はいずれも有機物であることから、それらの放射線分解挙動についても理解を深める必要がある。本研究で得られた成果および沈殿法再処理技術基盤は使用済みトリウム燃料再処理に限定されるものではなく、軽水炉、高速(増殖)炉、MOX 燃料など現行および将来の使用済みウラン燃料再処理へも十分適用可能である。研究開発指針の主軸である錯体化学を駆使した  $UO_2^{2+}$  の高効率・選択的沈殿生成だけでなく、今回新たに見出された  $Th^{4+}$  および  $U^{4+}$  沈殿分離の可能性も踏まえたうえで、要求に応じて柔軟に対応可能な再処理技術の構築および発展に大いに貢献するものと期待される。

## 1. はじめに

使用済み核燃料の再処理および核燃料サイクルの実現は、今後ますます増加する世界のエネルギー需要を満たす上で非常に重要である。これまでの我が国の再処理研究は、主としてウラン燃料を前提とした核燃料サイクルに限定的であるが、革新炉開発等に見られるように次世代の再処理研究では柔軟なアイデアに基づく多様性があるべきである。特に発展途上国等における世界的な原子力利用気運の高まりに伴い、ウラン資源の獲得競争が今後ますます激化することが懸念されている。また、ウランの可採年数は残すところ 100 年程度とされていることから、ウラン資源の枯渇よりも十分前に予め有望なバックアップ策を検討しておく必要がある。

トリウムはウランと比較して豊富な資源量を誇り、天然存在比 100%を占める  $^{232}\text{Th}$  自体は核分裂性でないものの、核分裂性  $^{233}\text{U}$  の親物質としての有用性が広く認知されている。また、高エネルギーガンマ線を放出する娘核種  $^{208}\text{Tl}$  の存在や回収  $^{233}\text{U}$  中の  $^{232}\text{U}$  の混在等によって高い核拡散抵抗性も担保出来ることから、トリウムの利用はウランに代わる現実的な核燃料サイクルの方向性の一つとして実用性が高い[1]。実際、インドでは豊富なトリウム埋蔵量に基づいて核燃料となる  $^{233}\text{U}$  の増殖・回収・利用を目的としたトリウム燃料サイクルが国策として推進されており、近い将来高速増殖炉のブランケット燃料として装荷されたトリウム酸化物燃料の再処理が予定されている。このトリウム燃料再処理においては、リン酸トリブチル(TBP)を用いた溶媒抽出に基づく Interim-23 法や THOREX 法が提案されているが、1950 年代に米国オークリッジ国立研究所で開発されたものが発端であり[2, 3]、約 60 年が経過した現在でも依然として開発段階の域を出ない。この現状を打開するためにはトリウム燃料再処理技術をその原理から抜本的に見直す必要がある。

過去に我々は、窒素上にアルキル基を有する 2-ピロリドン誘導体(N-Alkyl-2-pyrrolidone, NRP, 図 1-1)や環状尿素化合物(Cyclic Urea, CU, 図 1-1)が硝酸水溶液から  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{NRP}, \text{CU}$ , 例: 図 1-2)を沈殿させることを見出した。その後の検討により、この沈殿現象は 6 価のアクチノイドに非常に選択的であり、同じ U, Pu でも 4 価の状態や他の核分裂生成物(FP)元素は基本的に沈殿しないことが明らかになっている。この選択的沈殿現象は、アクチノイドが 6 価という酸化状態で  $[\text{O}=\text{M}=\text{O}]^{2+}$  というアクチニルイオン構造( $\text{MO}_2^{2+}$ )を持ち、図 1-2 のように 2 個の硝酸イオンおよび 2 個の NRP もしくは CU と不溶性の安定な硝酸アクチニル錯体  $\text{MO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})_2$  ( $\text{M} = \text{U}, \text{Pu}$ ;  $\text{L} = \text{NRP}, \text{CU}$ )を形成することに専ら由来している。一方、 $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ , その他 FP はこのような不溶性錯体を形成しない。以上の原理に基づいて、特に NRP について我々は学術的および工学的な面から検討することにより、高速増殖炉からのウラン酸化物燃料に対する再処理法の開発を行ってきた(図 1-3)。

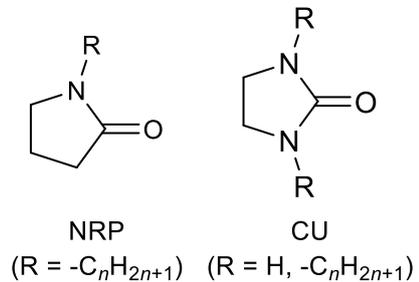


図 1-1. 2-ピロリドン誘導体(NRP)および環状尿素化合物(CU)の構造式。

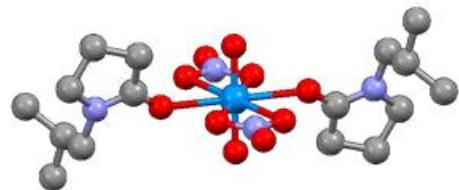


図 1-2. 硝酸ウラニル沈殿の例。  
(水色 : U, 黒 : C, 赤 : O, 紫 : N).

当該研究は、主として「原子力システム研究開発事業『高選択性・制御性沈殿剤による高度化沈殿法再処理システムの開発』（平成 17-21 年度）」およびその後継研究として実施したものである[4-10]。

図 1-3 のウラン燃料簡易再処理技術における主たる目的の一つは、 $\text{Pu}^{4+}$ やその他 FP 元素等を溶液中に保持したまま  $\text{UO}_2^{2+}$ のみを選択的に

沈殿として粗分離することである。トリウムは水溶液中では通常 4 価でのみ安定であり、 $\text{U}^{4+}$ や  $\text{Pu}^{4+}$ と同様に  $\text{Th}^{4+}$ として存在する。同じ酸化状態でのアクチノイド元素の化学的挙動は一般に類似していることから、我々の沈殿法再処理技術における  $\text{Pu}^{4+}$ を  $\text{Th}^{4+}$ へ置き換えることでトリウム燃料再処理法としてこの技術を応用することが原理的に可能であることは想像に難くない。

我々が過去に提案および開発したウラン燃料に対する沈殿法再処理技術の完成度は既に高い水準にある一方で、トリウム燃料再処理の条件はウラン燃料のそれとは主に以下の点で大きく異なるため、トリウム燃料に特化した基盤技術開発を行う必要がある。

- (i) **U, Th 濃度**：トリウム燃料の燃焼度に大きく依存するが、溶解液中  $\text{Th}^{4+}$ 濃度  $1 \sim 1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} (= \text{M})$  に対して  $\text{UO}_2^{2+}$ 濃度は  $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ M}$  程度。
- (ii) **燃料溶解液成分**：トリウム酸化物燃料の溶解を促進するため、濃硝酸に加えてフッ化物イオン(F)の添加が必須。また、燃料溶解槽腐食防止のため溶解液へアルミニウムイオン( $\text{Al}^{3+}$ )を添加。燃料溶解後の液組成は、おおよそ硝酸 9 M, F<sup>-</sup> 0.05 M,  $\text{Al}^{3+}$  0.1 M。

(i)についての沈殿法再処理に対する要求は、 $\text{Th}^{4+}$ を溶液中に留めかつ  $\text{UO}_2^{2+}$ のみを選択的に沈殿させることはもちろんのこと、低い  $\text{UO}_2^{2+}$ 初期濃度でも効率的に沈殿を生じさせることである。このため、前頁図 1-2 のような  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})_2$  なる組成を持つ硝酸ウラニル沈殿の溶解度は出来る限り低いことが望ましい。また(ii)について、トリウム燃料溶解液中に含まれる F<sup>-</sup>は、 $\text{UO}_2^{2+}$ と錯体を作る傾向が強い。このため、 $\text{UO}_2^{2+}$ の沈殿挙動に影響を及ぼす可能性がある。同様に含まれる  $\text{Al}^{3+}$ の影響についても考慮しなければならず、トリウム燃料溶解液を想定した条件での硝酸ウラニル沈殿の溶解特性および沈殿挙動を定量的に解明する必要がある。更には、選択性の観点から沈殿剤と  $\text{Th}^{4+}$ の錯形成反応についても明らかにすることが重要である。これらの事項を踏まえた上で、本研究では NRP や CU 等のウラン選択性沈殿剤を用いたトリウム燃料簡易再処理基盤技術の開発を目的として、「(1) ウラン沈殿の構造特性・溶解基礎物性の解明」および「(2) U, Th 沈殿挙動の解明」の 2 項目について検討した。【 $10^{-3} \text{ M}$  以下の  $\text{UO}_2^{2+}$ 溶解度】および【 $\text{Th}^{4+}$ 液相保持】を同時に達成する性能を有する新規沈殿剤の開発を行い、【沈殿法による  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 相互分離の実証】を最終的な到達目標とする。

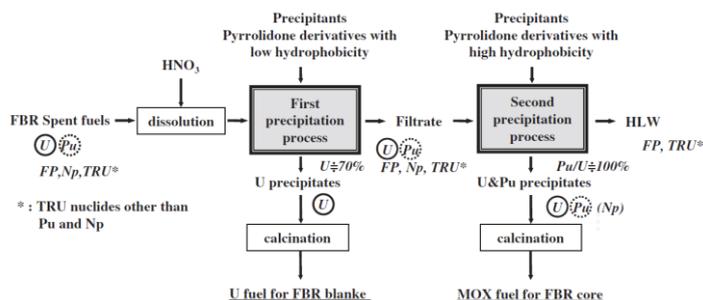


図 1-3. 高選択・制御性沈殿剤による高度化沈殿法再処理システム[4].

## 2. 業務計画

### 2.1 全体計画

本業務の全体計画図を図 2.1-1 に示す。各研究開発項目は、国立大学法人東京工業大学科学技術創成研究院先導原子力研究所内の他部門連携により実施する。

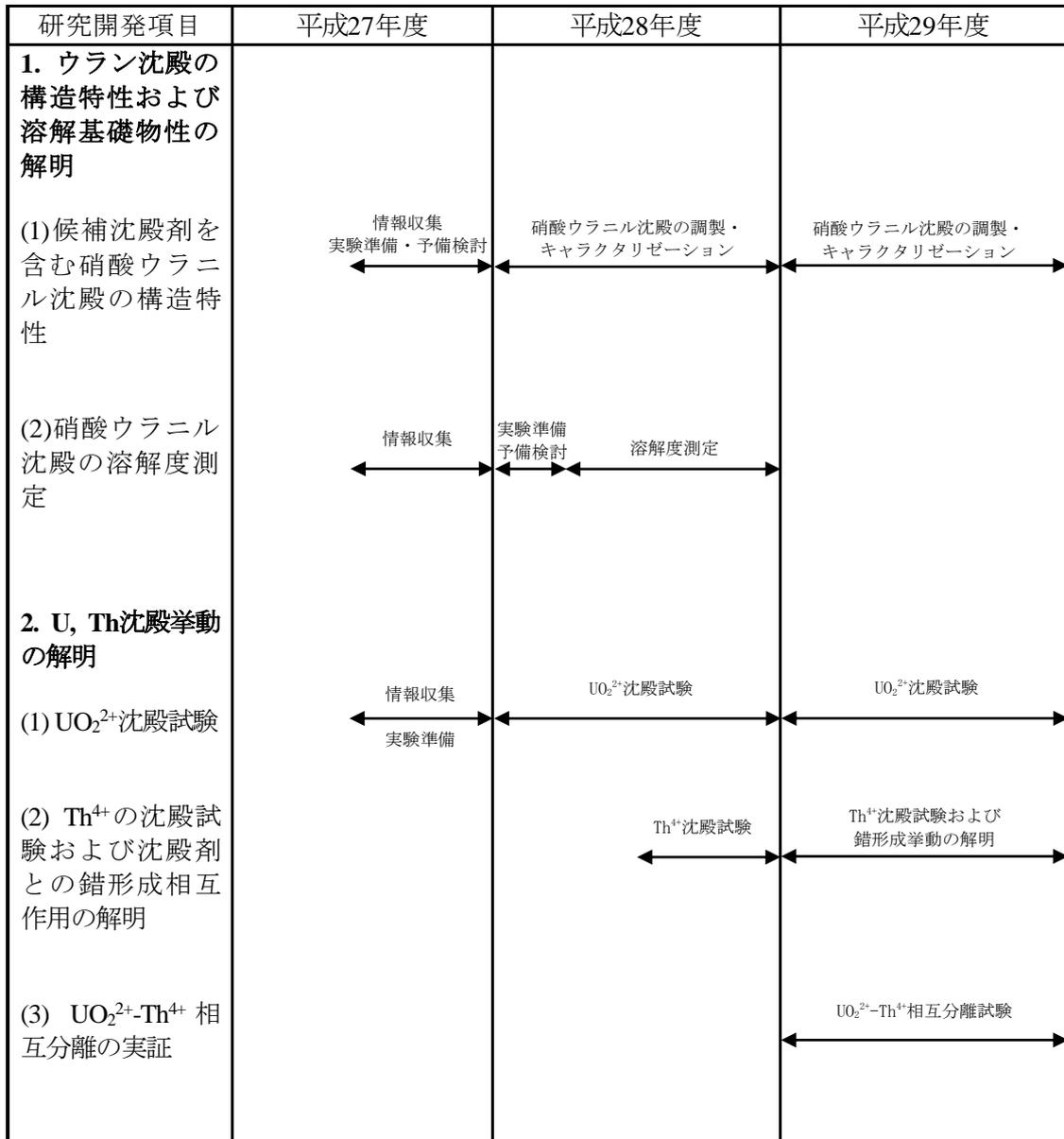


図 2.1-1. 本業務の全体計画.

### 3. 業務の実施内容及び成果

#### 3.1 ウラン沈殿の構造特性および溶解基礎物性の解明

$\text{UO}_2^{2+}$ に対する特異的選択性を保ちつつ生成する硝酸ウラニル沈殿の溶解度を出来る限り低下させるためには、沈殿剤の分子設計が重要となる。これまでの検討から、 $\text{UO}_2^{2+}$ 沈殿生成効率の向上にはNRP (図 1-1)の疎水性を高めることが有効であるが、同時に高疎水性NRPは $\text{Pu}^{4+}$  (もしくは模擬物質の $\text{U}^{4+}$ )のオイル状沈殿を生じさせる傾向も強いことが判明している[3]。過去の検討においては主にNRPの窒素上に導入するアルキル基の構造を変化させることによりNRPの疎水性を制御することで沈殿分離能の高度化を図ったが、硝酸ウラニル沈殿の溶解度が比較的高い( $> 10^{-2} \text{ M}$ )ため、トリウム燃料再処理への直接適用は難しい。このため、沈殿効率をより向上させるためには結晶工学的観点から新たな分子設計概念を取り入れる必要がある。本研究では架橋部位を挟んで2個以上の2-ピロリドン環を有する架橋NRP沈殿剤を開発し、不溶性1次元錯体分子鎖の形成により $\text{UO}_2^{2+}$ 沈殿効率の更なる向上を目指す(図 3.1.1-1 上)。また、2-ピロリドン環に含まれるアミド基は大きく分極した官能基であることから、架橋NRPは従来型NRPと比較して格段に低い疎水性を示すと考えられる。このため、架橋NRPは $\text{Th}^{4+}$ に対する沈殿能を示しにくく、結果として $\text{UO}_2^{2+}$ に対する特異的選択性の更なる向上が期待される。従って、トリウム燃料再処理においてもU/Th相互分離を達成する見込みが大いにある。更に、我々は $\text{Pu}^{4+}$ や $\text{U}^{4+}$ の液相保持のため敢えて低疎水性沈殿剤についても予備的に検討しており、窒素上に水素を有する水素結合性CU (図 1-1)がその疎水性の低さにもかかわらず $\text{UO}_2^{2+}$ に対する高い沈殿能を示すことを明らかにしている。これは硝酸ウラニル沈殿の錯体分子間に水素結合ネットワークが構築されることに起因する(図 3.1.1-1 下)。一方、水素結合性CUは $\text{U}^{4+}$ に対する沈殿能を示さないため、トリウム燃料再処理においてもU/Th相互分離を達成する可能性が期待される。本項目では硝酸ウラニル沈殿の分子構造および結晶構造を明らかにすると共に、トリウム燃料溶解液を想定した条件下における硝酸ウラニル沈殿の溶解度を求め、両者の相間を明らかにする。これにより沈殿剤分子設計指針の獲得を目指す。

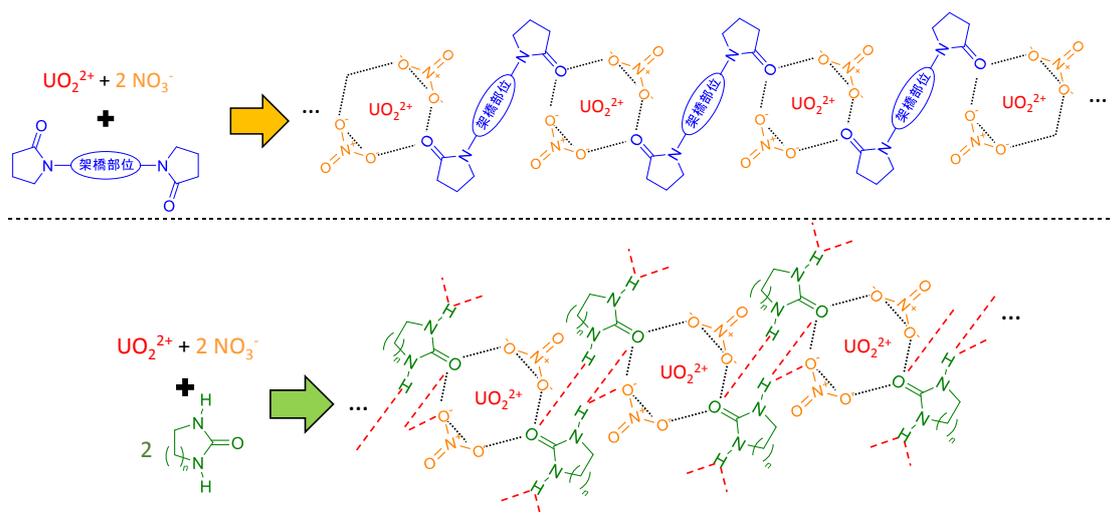


図 3.1-1. 沈殿剤分子設計戦略. 上：架橋 NRP による不溶性 1 次元錯体分子鎖の形成, 下：水素結合性 CU による錯体分子間水素結合ネットワークの構築(赤破線).

### 3.1.1 候補沈殿剤を含む硝酸ウラニル沈殿の構造特性 (平成 27-29 年度)

ここでは、過去の研究実績に基づいて沈殿剤分子構造を選定し、それらを用いて調製された硝酸ウラニル沈殿について結晶構造解析などの各種分析手法を用いて詳細なキャラクターゼーションを行うことにより、候補沈殿剤を含む硝酸ウラニル沈殿の基本的な構造特性を明らかにすることを目的とする。

#### (1) 候補沈殿剤の選定および合成

図 3.1.1-1 に本研究で検討を行った候補沈殿剤の分子構造を示す。架橋 NRP として **L1-L14**、および水素結合性 CU として **L15-L19** を選定した。架橋 NRP についてはいずれも市販されていないため、図 3.1.1-2 に示すようにショットテン-バウマン反応および分子内環化を経てそれぞれ合成を行った。

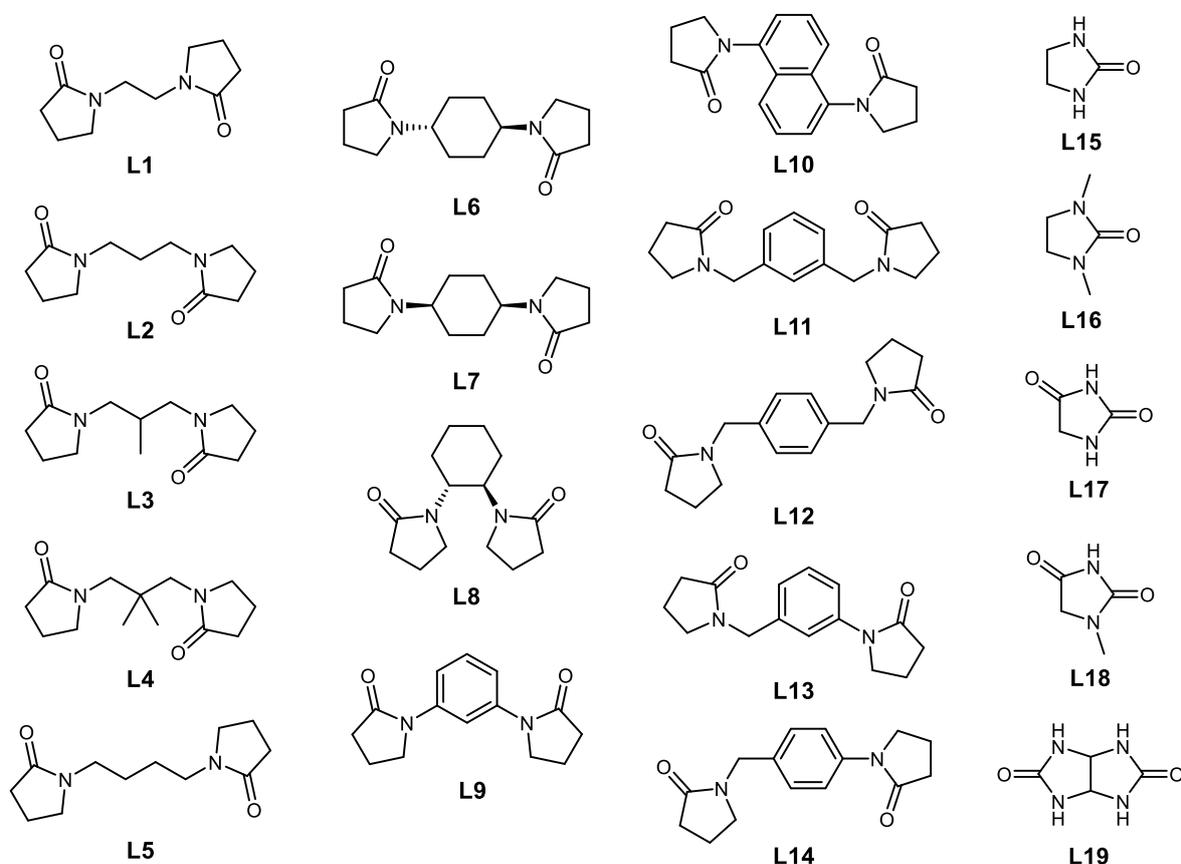
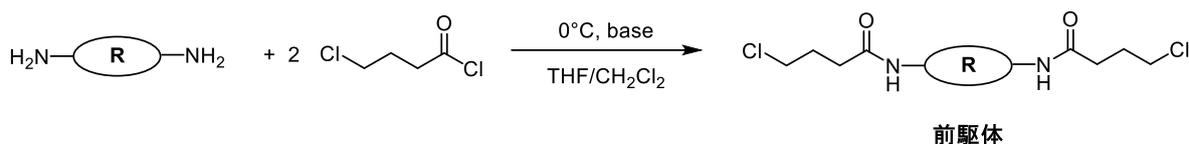


図 3.1.1-1. 本研究で検討を行った沈殿剤候補の分子構造

(**L1-L14**: 架橋 NRP, **L15-L19**: 水素結合性 CU).

これらの内、平成 29 年度に検討したものは、**L5, L6, L8, L11, L12** である。

### 1. Schotten-Baumann Reaction



### 2. Intramolecular Cyclization

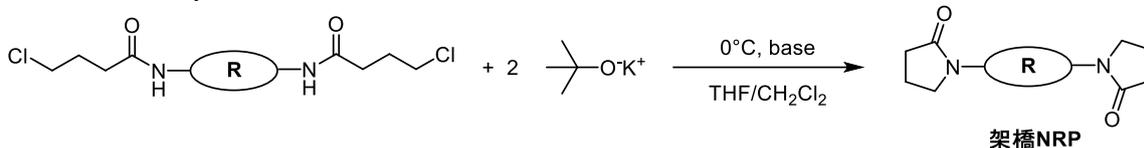


図 3.1.1-2. 架橋 NRP 合成経路.

以下に架橋 NRP の一般的な合成手順を示す。

**前駆体の合成：** ジアミン(15 mmol)のジクロロメタン溶液(50 mL)にピリジン数滴および 1-メチルイミダゾール(30 mmol)を加えて氷浴上でよく攪拌した。この混合物に 4-クロロブチリルクロリド(30 mmol)をゆっくりと滴下し、氷浴上で 2 時間～一晩攪拌した。蒸留水(20 mL)を加え、数分間攪拌した後に吸引ろ過を行い、固体残渣を水、エタノール、ジクロロメタン(各 5 mL)で洗浄した。得られた固体を真空デシケータ内で一晩乾燥した。

**架橋 NRP の合成：** 氷浴上の前駆体(6 mmol)を溶解したテトラヒドロフラン(THF)とジクロロメタン混合溶液(総量 40 mL)へ、カリウム *tert*-ブトキシド(14 mmol)の THF 溶液(80 mL)を 3 回に分けて 30 分毎に滴下した。この反応混合物を 2 時間～一晩攪拌した後、セライトろ過を行い、ろ液をロータリーエバポレータで減圧濃縮した。得られた固体残渣をジクロロメタン(50 mL)に溶解し、2 M 塩酸(3 mL)を加えて 1 時間攪拌した。分取したジクロロメタン相を硫酸マグネシウム上で乾燥し、ろ過により固形物を除去した後、液相をロータリーエバポレータで減圧濃縮することにより架橋 NRP を得た。必要に応じて酢酸エチル/エタノール混合溶媒を用いて再結晶を行った。総収率：40-70%

核磁気共鳴法(NMR, JEOL ECX-400P,  $^1\text{H}$ : 399.78 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.53 MHz), 赤外分光法(IR), 元素分析等を用いて得られた化合物の同定を行った。以下に各架橋 NRP (**L1-L14**)の同定結果を示す。

**L1:**  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ /ppm vs. TMS) 1.85 (quintet, 4H), 2.14 (t, 4H), 3.31 (s, 4H), 3.35 (t, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ /ppm vs. TMS) 174.68, 46.52, 39.47, 30.93, 18.15.

**L2:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ /ppm vs. TMS) 3.41 (t, 4H), 3.28 (t, 4H), 2.39 (t, 4H), 2.04 (quintet, 4H), 1.78 (quintet, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ /ppm vs. TMS) 175.0, 47.2, 40.0, 30.9, 25.1, 17.8. IR (diamond ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1685 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ).

**L3:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ /ppm vs. TMS) 3.42 (m, 4H), 3.24 (dd, 2H), 3.06 (dd, 2H), 2.39 (t, 4H), 2.22 (m, 1H), 2.04 (m, 4H), 0.91 (d, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ /ppm vs. TMS) 175.53, 48.47, 47.05, 31.11, 30.85, 18.29, 16.17.

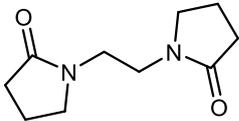
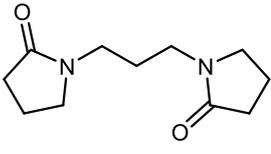
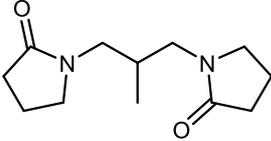
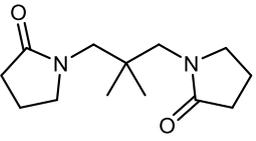
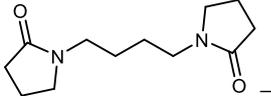
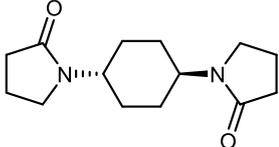
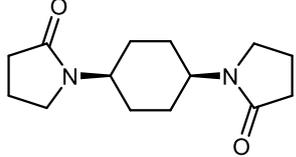
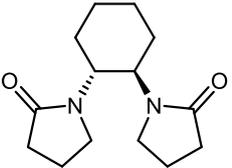
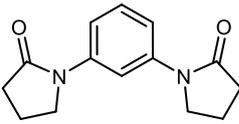
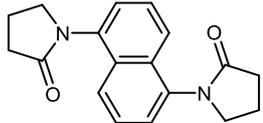
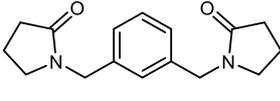
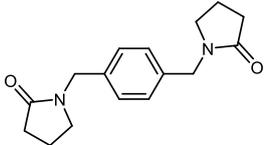
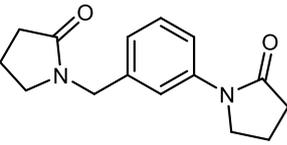
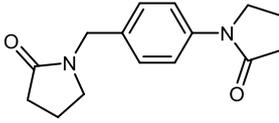
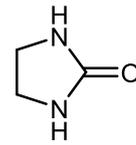
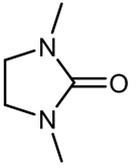
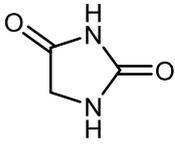
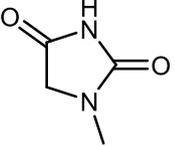
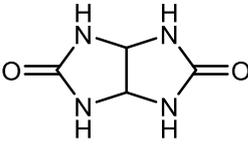
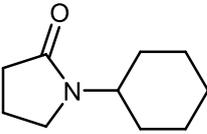
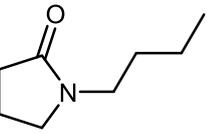
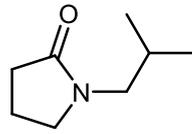
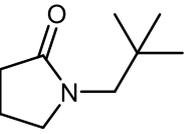
**L4:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ /ppm vs. TMS) 3.51 (t, 4H), 3.14 (s, 4H), 2.38 (t, 4H), 2.02 (quintet, 4H), 0.99 (s,

- 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 176.35, 52.94, 50.86, 39.42, 30.84, 25.13, 18.55.
- L5:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 3.37 (t, 4H), 3.28-3.31 (m, 4H), 2.38 (t, 4H), 2.02 (quintet, 4H), 1.50-1.54 (m, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 175.0, 47.1, 42.1, 32.0, 24.6, 17.9. IR (diamond ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1662 ( $\nu_{\text{C=O}}$ )
- L6:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 3.94-3.99 (m, 2H), 2.39 (t, 4H), 2.10 (quintet, 4H), 1.72-1.81 (m, 4H), 1.55-1.65 (m, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 174.5, 49.2, 42.7, 31.5, 28.6, 18.1. IR (diamond ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1659 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Elemental Analysis (%) Calcd. C 67.17, H 8.86, N 11.19; Found C 67.33, H 8.82, N 11.02.
- L7:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 4.04 (bs, 2H), 3.51 (t, 4H), 2.39 (t, 4H), 2.03 (quintet, 4H), 1.82-1.93 (m, 4H), 1.67-1.77 (m, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 175.02, 48.02, 45.73, 31.42, 27.18, 18.42.
- L8:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 4.03-4.05 (m, 2H), 3.52-3.57 (m, 2H), 3.24-3.30 (m, 2H), 2.23-2.39 (m, 4H), 1.92 (quintet, 4H), 1.53-1.57 (m, 2H), 1.32-1.37 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 175.1, 51.0, 43.0, 31.5, 29.5, 24.9, 18.3. IR (diamond ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1675 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Elemental Analysis (%) Calcd. C 67.17, H 8.86, N 11.19; Found C 66.41, H 9.01, N 10.86.
- L9:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 8.00 (t, 1H), 7.31-7.40 (m, 3H), 3.87 (t, 4H), 2.60 (t, 4H), 2.15 (quintet, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 175.0, 139.8, 129.0, 115.9, 111.8, 48.9, 32.8, 18.0. IR (diamond ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1683 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Elemental Analysis (%) Calcd. C 68.83, H 6.60, N 11.47; Found C 68.69, H 6.63, N 11.05.
- L10:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 7.75 (d, 2H), 7.54 (t, 2H), 7.40 (t, 2H), 3.85 (t, 4H), 2.71 (t, 4H), 2.34 (quintet, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 175.4, 136.2, 131.0, 126.6, 125.3, 123.1, 51.9, 31.5, 19.2. IR (diamond ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1681 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Elemental Analysis (%) Calcd. C 73.45, H 6.16, N 9.52; Found C 73.75, H 6.25, N 9.29.
- L11:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 7.30 (t, 1H), 7.15 (d, 2H), 7.01 (s, 4H), 4.44 (s, 4H), 3.26 (t, 4H), 2.46 t, 4H), 2.01 (quintet, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 175.1, 137.1, 129.1, 127.6, 127.2, 46.7, 46.4, 30.9, 17.7. IR (diamond ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1685 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ).
- L12:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 7.20 (s, 4H), 4.43 (s, 4H), 3.26 (t, 4H) < 2.45 (t, 4H), 2.00 (quintet, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 174.89, 128.36, 46.61, 46.21, 30.86, 17.71.
- L13:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 7.52 (s, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.33 (t?, 1H), 7.03 (d, 1H), 4.46 (s, 2H), 3.86 (t, 2H), 3.29 (t, 2H), 2.61 (t, 2H), 2.45 (t, 2H), 2.16 (quintet, 2H), 2.00 (quintet, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 175.15, 174.40, 139.83, 137.43, 129.23, 124.22, 119.70, 119.17, 48.90, 46.79, 46.66, 32.84, 31.03, 18.09, 17.87.
- L14:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 7.51 (dm, 2H), 7.25 (dm, 2H), 4.42 (s, 2H), 3.86 (t, 2H), 3.25 (t, 2H), 2.61 (t, 2H), 2.43 (t, 2H), 2.17 (quintet, 2H), 1.98 (quintet, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$  vs. TMS) 174.88, 174.22, 132.69, 128.68, 120.15, 48.77, 46.52, 46.06, 32.67, 30.94, 18.01, 17.70.

先に述べたように、我々の提案する沈殿法再処理において  $\text{UO}_2^{2+}$  に対する選択性を向上させるためには沈殿剤の疎水性を出来るだけ低下させる必要がある。ここでは、疎水性の尺度として 1-オクタノール/水分配比 ( $\log P_{\text{O/W}}$ ) を ChemDraw Professional (ver. 16.0.1.4) を用いた計算により求め、

いくつかの沈殿剤については実際に  $\log P_{O/w}$  を測定することで計算による評価の妥当性を確認した。得られた結果を表 3.1.1-1 に示す。 $\log P_{O/w}$  を実際に測定した **L2, L5, L6, L8, L9, L11** について、計算値と実測値が概ねよく一致していることが確認できる。従って、分子構造に基づいて求めた他の候補沈殿剤の  $\log P_{O/w}$  の計算値は妥当な値であると考えられる。表 3.1.1-1 より、本研究で提案している架橋 **NRP** は単分子内に 2 つの 2-ピロリドン環を有することにより期待した通り従来型 **NRP** よりも低い疎水性を示すことが明らかとなった。

表 3.1.1-1. 候補沈殿剤および従来型 NRP の  $\log P_{Ow}$  (黒字：計算値, 赤字：実測値)

L1	L2	L3	L4
			
-0.93	-0.82 -0.74	-0.33	0.29
L5	L6	L7	L8
			
0.37 -0.60	-0.09 -0.07	-0.09	0.19 0.35
L9	L10	L11	L12
			
0.61 0.59	1.61	0.75 0.37	0.75
L13	L14	L15	L16
			
0.68	0.68	-1.06	-0.59
L17	L18	L19	
			
-1.53	-1.29	-1.47	
NCP	NBP	NiBP	NNpP
			
1.21	0.90	0.88	1.42

## (2) 候補沈殿剤を含む硝酸ウラニル沈殿の合成

各候補沈殿剤について、図 3.1.1-3 に示す溶液拡散法を用いることにより硝酸ウラニル沈殿の調製を試みた。各候補沈殿剤について硝酸ウラニル沈殿生成の可否を表 3.1.1-2 にまとめる。ただし、**L9** および **L10** については水へほとんど溶解しないことから硝酸ウラニル沈殿の調製の実施自体を断念した。このことは、実際に沈殿法に基づく再処理を考える上で沈殿剤自体の溶解性も考慮すべきであることを示す重要な知見である。

架橋 NRP を用いた場合、架橋部位に含まれる炭素数が概ね 4 以上で左右対称な分子構造を持つ **L4, L5, L6, L8, L11, L12** において硝酸ウラニル沈殿と思われる黄色結晶性析出物が得られた。一方、架橋部位に含まれる炭素数の比較的少ない **L1, L2, L3** においては、溶液が完全に混合した後も沈殿生成が見られず、自然蒸発による濃縮を経てようやく硝酸ウラニル沈殿と思われる黄色結晶が析出した。また、**L7** (*cis*-体)は **L6** (*trans*-体)の構造異性体であるにもかかわらず、硝酸ウラニル沈殿の生成は見られなかった。更に **L9** や **L10** のように左右非対称な分子構造を持つ架橋 NRP の系でも硝酸ウラニル沈殿を生じなかった。以上の結果から、架橋 NRP の分子設計を適切に施すことにより、硝酸ウラニル沈殿を生成可能であることが示された。具体的には、【1. 左右対称な構造であること】、【2. 架橋部位の炭素数は 4 以上であること】、【3. 架橋 NRP 自体が硝酸水溶液へ易溶であること】の 3 点が、沈殿法再処理における沈殿剤としての架橋 NRP の分子設計指針であることが明らかとなった。

一方、水素結合性 CU を用いた場合には硝酸ウラニル沈殿の生成は見られなかった。これは溶液中に含まれる  $\text{UO}_2^{2+}$  総濃度が従来の再処理条件よりも格段に低い 0.05 M 程度であったため、図 3.1-1 で期待したような硝酸ウラニル錯体が凝集することにより水素結合ネットワークをうまく構築できなかったためであると考えられる。

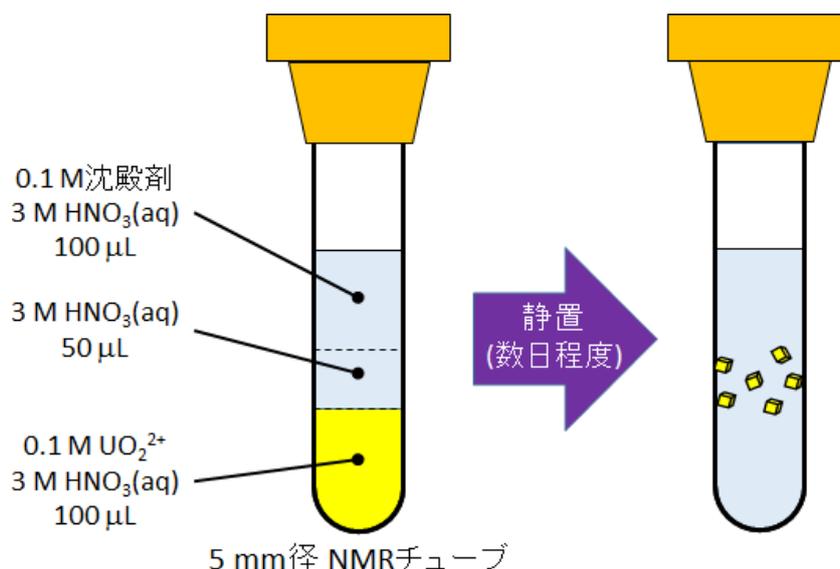
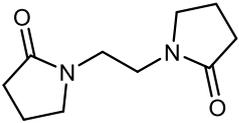
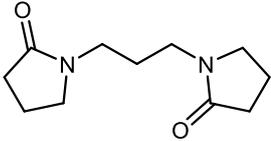
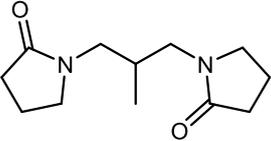
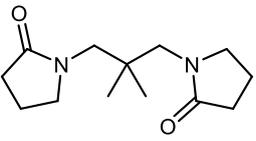
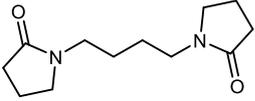
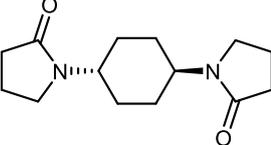
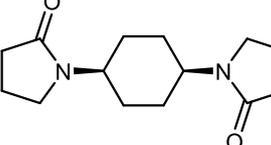
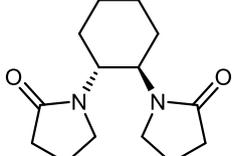
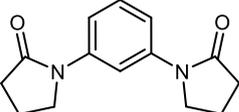
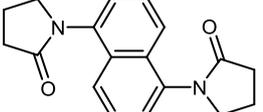
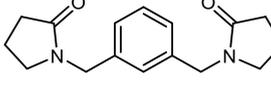
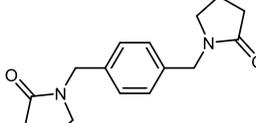
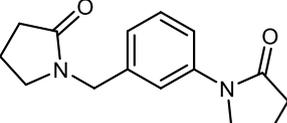
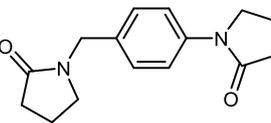
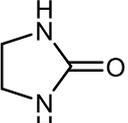
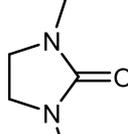
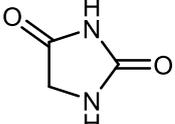
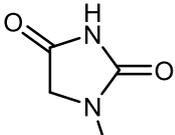
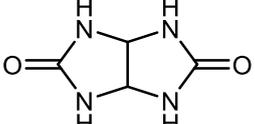


図 3.1.1-3. 溶液拡散に基づく候補沈殿剤を含む硝酸ウラニル沈殿結晶調製法。

表 3.1.1-2. 各候補沈殿剤における硝酸ウラニル沈殿調製結果のまとめ\*

<b>L1</b>	<b>L2</b>	<b>L3</b>	<b>L4</b>
			
△	△	△	○
<b>L5</b>	<b>L6</b>	<b>L7</b>	<b>L8</b>
			
○	○	×	○
<b>L9</b>	<b>L10</b>	<b>L11</b>	<b>L12</b>
			
不溶性のため検討不可	不溶性のため検討不可	○	○
<b>L13</b>	<b>L14</b>	<b>L15</b>	<b>L16</b>
			
×	×	×	×
<b>L17</b>	<b>L18</b>	<b>L19</b>	
			
×	×	×	

\*○：結晶性沈殿が生成. △：溶液拡散後は沈殿が見られないが、自然蒸発による濃縮を経て結晶性沈殿が生成. ×：沈殿生成見られず.

(3) 候補沈殿剤を含む硝酸ウラニル沈殿の結晶構造解析

3.1.1(2)において得られた **L2**, **L3**, **L4**, **L5**, **L6**, **L8**, **L11**, **L12** を含む各硝酸ウラニル沈殿について、単結晶 X 線回折(Rigaku RAXIS RAPID)による結晶構造解析を行った。**L1** についても結晶性の黄色沈殿は得られたものの、低い結晶性のため構造解析には至らなかった。表 3.1.1-3 および表 3.1.1-4 に各硝酸ウラニル沈殿の結晶学パラメータをまとめる。以下、各硝酸ウラニル沈殿の結晶構造解析結果について詳述する。

表 3.1.1-3. 架橋 NRP **L2**, **L3**, **L4**, **L5** を含む硝酸ウラニル沈殿の結晶学パラメータ

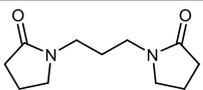
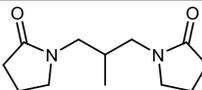
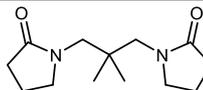
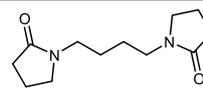
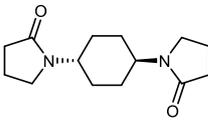
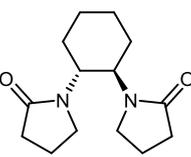
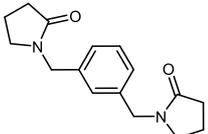
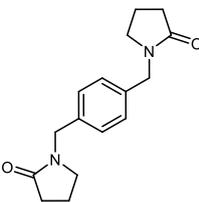
	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\mathbf{L2})]_n$	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\mathbf{L3})]_2$	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\mathbf{L4})]_n$	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\mathbf{L5})]_n$
ligand				
	<b>L2</b>	<b>L3</b>	<b>L4</b>	<b>L5</b>
formula	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{U}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_{20}\text{U}_2$	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{U}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{U}$
formula weight	604.31	1236.68	632.37	618.34
crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
space group	P-1	P-1	P-1	P-1
<i>a</i> (Å)	5.998(1)	9.9395(7)	6.8143(4)	5.8789(6)
<i>b</i> (Å)	11.534(2)	10.2592(7)	9.9029(5)	7.7353(9)
<i>c</i> (Å)	13.224(2)	10.8129(8)	15.1811(7)	10.3183(9)
$\alpha$ (°)	100.169(7)	72.770(5)	104.4174(13)	76.285(5)
$\beta$ (°)	95.142(7)	64.653(5)	93.0755(17)	76.522(5)
$\gamma$ (°)	100.614(7)	71.002(5)	92.3717(17)	78.018(6)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	878.0(3)	926.17(12)	989.16(9)	437.49(8)
<i>Z</i>	2	1	2	1
<i>T</i> (K)	183	183	183	93
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.286	2.217	2.123	2.347
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	9.306	8.825	8.265	9.341
obsd data (all)	3202	4201	4486	1992
<i>R</i> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0298	0.0527	0.0253	0.0284
<i>wR</i> (all)	0.0817	0.1275	0.0978	0.0676
GOF	1.049	1.045	1.153	1.088
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> )	2.59	5.28	1.28	3.50
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> )	-1.53	-3.06	-0.93	-2.47

表 3.1.1-4. 架橋 NRP **L6**, **L8**, **L11**, **L12** を含む硝酸ウラニル沈殿の結晶学パラメータ

	[UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )( <b>L6</b> )] <sub>n</sub>	[UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )( <b>L8</b> )] <sub>n</sub>	[UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )( <b>L11</b> )] <sub>n</sub>	[UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )( <b>L12</b> )] <sub>n</sub>
ligand				
	<b>L6</b>	<b>L8</b>	<b>L11</b>	<b>L12</b>
formula	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> U	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> U	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> U	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> U
formula weight	644.38	644.38	666.38	666.38
crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic	triclinic
space group	P-1	P-1	P2 <sub>1</sub> /n	P-1
<i>a</i> (Å)	5.8962(4)	9.9552(7)	11.5236(4)	6.9154(6)
<i>b</i> (Å)	7.6330(6)	10.0507(7)	9.4793(4)	8.5970(5)
<i>c</i> (Å)	11.0279(9)	10.1794(7)	19.7364(7)	8.8421(6)
<i>α</i> (°)	76.841(5)	90.900(6)	90	97.803(7)
<i>β</i> (°)	84.480(6)	106.750(8)	102.542(7)	95.643(7)
<i>γ</i> (°)	76.229(5)	90.412(6)	90	103.210(7)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	468.93	975.1(1)	2104.5(1)	502.45(6)
<i>Z</i>	1	2	4	1
<i>T</i> (K)	93	93	93	183
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.282	2.194	2.103	2.202
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	8.720	8.387	7.776	8.142
obsd data (all)	1704	4446	4822	2291
<i>R</i> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0174	0.0344	0.0371	0.0270
<i>wR</i> (all)	0.0393	0.0792	0.0888	0.0620
GOF	1.042	1.079	1.088	1.097
Δρ <sub>max</sub> (e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> )	1.89	2.99	2.60	2.54
Δρ <sub>min</sub> (e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> )	-0.93	-1.64	-1.35	-1.28

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L}2)]_n$  : 単結晶 X 線構造解析の結果得られた **L2** を含む硝酸ウラニル沈殿の分子構造を図 3.1.1-4 に示す。図 3.1-1 で期待した通り、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L}2)]_n$  という組成を持つ 1 次元配位高分子を形成することが明らかとなった。 $\text{UO}_2^{2+}$  部位の  $\text{U}=\text{O}$  結合距離は 1.76 Å、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  結合角は  $180^\circ$  であり、これらは  $\text{UO}_2^{2+}$  に一般的な構造的特徴である。また、 $\text{UO}_2^{2+}$  を軸としたエカトリアル面上に硝酸イオン 2 個をトランス位に配位しており、残る配位座には両側の **L2** がそれぞれ 2-ピロリドン環のカルボニル酸素を介して配位している。硝酸イオンおよび架橋 NRP との  $\text{U}-\text{O}$  結合距離はそれぞれ 2.52-2.55 Å, 2.36-2.37 Å であり、これらの値および配位構造はいずれも硝酸ウラニル錯体に特徴的な構造的特性である。図 3.1.1-5 に示すように、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L}2)]_n$  の非対称単位には  $\text{U}=\text{O}$  部位 2 個、硝酸イオン 2 個、**L2** 1 分子が含まれている。

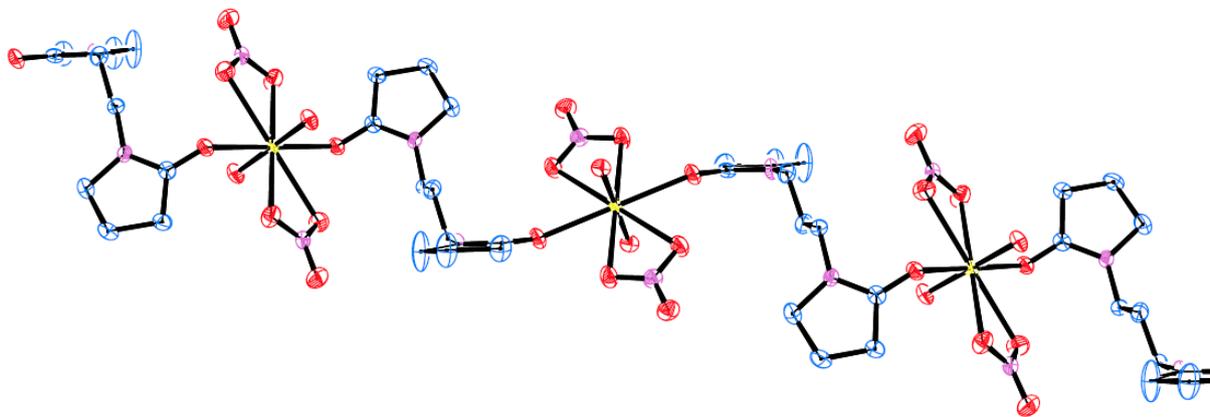


図 3.1.1-4. **L2** を含む硝酸ウラニル沈殿 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L}2)]_n$  の分子構造.  
(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N)

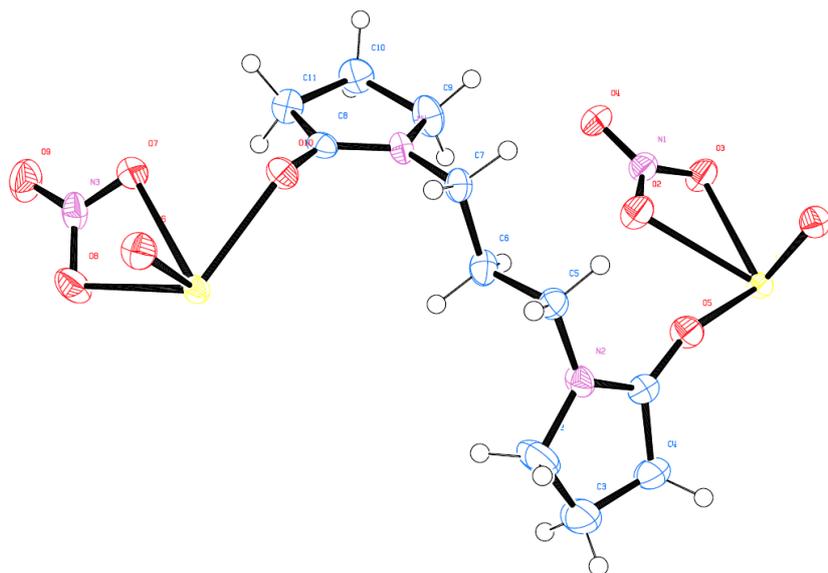


図 3.1.1-5.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L}2)]_n$  の非対称単位(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N, 白 : H).

**[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L3)]<sub>2</sub>** : 単結晶 X 線構造解析の結果得られた **L3** を含む硝酸ウラニル沈殿の分子構造を図 3.1.1-6 に示す。図 3.1-1 での予想に反し、**L3** を含む硝酸ウラニル沈殿は[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L3)]<sub>2</sub> という組成を持つ 2 量体を形成することが明らかとなった。UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 部位の U=O 結合距離は 1.77 Å、O=U=O 結合角は 179.15°であり、これらは UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> に一般的な構造的特徴である。また、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> を軸としたエカトリアル面上に硝酸イオン 2 個をトランス位に配位しており、残る配位座には 2 量体構造を与えるように架橋している **L3** がそれぞれ 2-ピロリドン環のカルボニル酸素を介して配位している。硝酸イオンおよび架橋 NRP との U-O 結合距離はそれぞれ 2.52-2.55 Å, 2.36-2.40 Å であり、これらの値および配位構造はいずれも硝酸ウラニル錯体に特徴的な構造的特性である。図 3.1.1-7 に示すように、[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L3)]<sub>2</sub> の非対称単位には U=O 部位 2 個、硝酸イオン 2 個、**L3** 1 分子が含まれている。

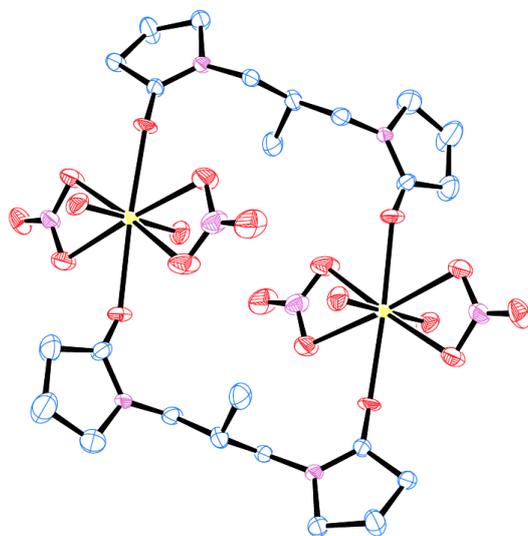


図 3.1.1-6. **L3** を含む硝酸ウラニル沈殿[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L3)]<sub>2</sub> の分子構造.  
(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N)

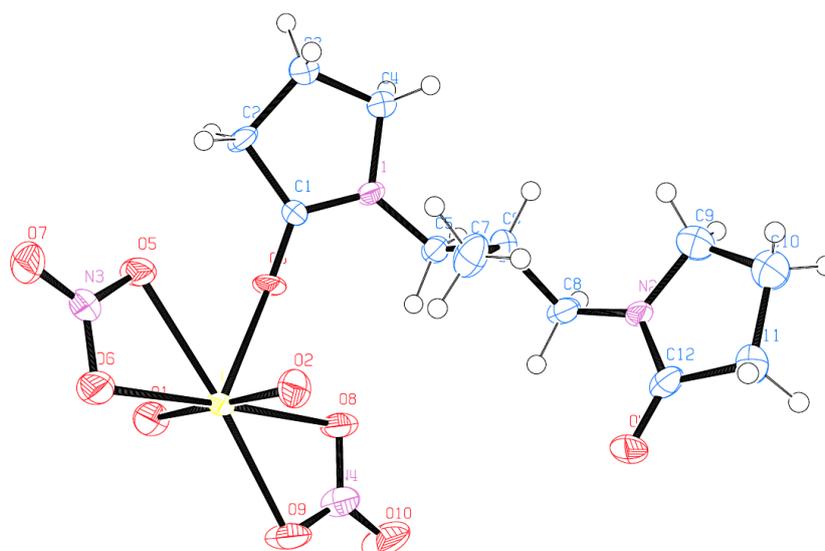


図 3.1.1-7. [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L3)]<sub>2</sub> の非対称単位(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N, 白 : H).

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L4})]_n$  : 単結晶 X 線構造解析の結果得られた **L4** を含む硝酸ウラニル沈殿の分子構造を図 3.1.1-4 に示す。図 3.1-1 で期待した通り、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L4})]_n$  という組成を持つ 1 次元配位高分子を形成することが明らかとなった。 $\text{UO}_2^{2+}$  部位の  $\text{U}=\text{O}$  結合距離は 1.75 Å、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  結合角は  $180^\circ$  であり、これらは  $\text{UO}_2^{2+}$  に一般的な構造的特徴である。また、 $\text{UO}_2^{2+}$  を軸としたエカトリアル面上に硝酸イオン 2 個をトランス位に配位しており、残る配位座には両側の **L4** がそれぞれ 2-ピロリドン環のカルボニル酸素を介して配位している。硝酸イオンおよび架橋 NRP との  $\text{U}-\text{O}$  結合距離はそれぞれ 2.53-2.55 Å, 2.37-2.38 Å であり、これらの値および配位構造はいずれも硝酸ウラニル錯体に特徴的な構造的特性である。図 3.1.1-5 に示すように、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L4})]_n$  の非対称単位には  $\text{U}=\text{O}$  部位 2 個、硝酸イオン 2 個、**L4** 1 分子が含まれている。

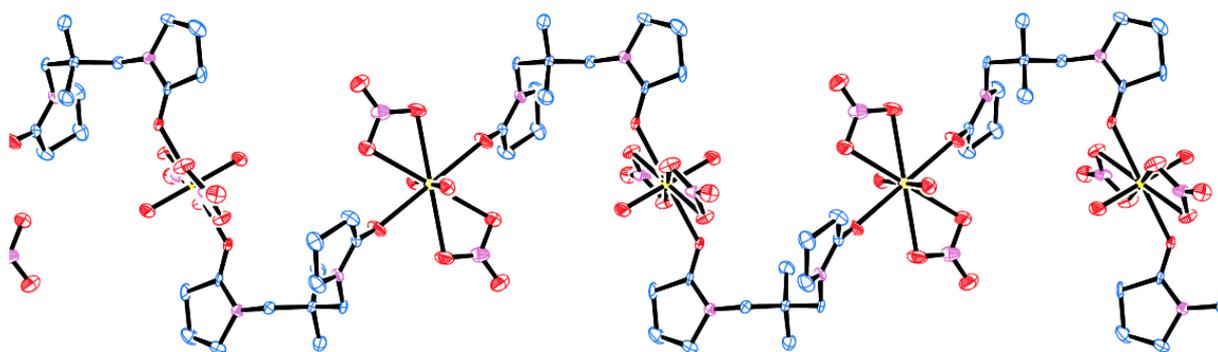


図 3.1.1-8. **L4** を含む硝酸ウラニル沈殿 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L4})]_n$  の分子構造.

(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N)

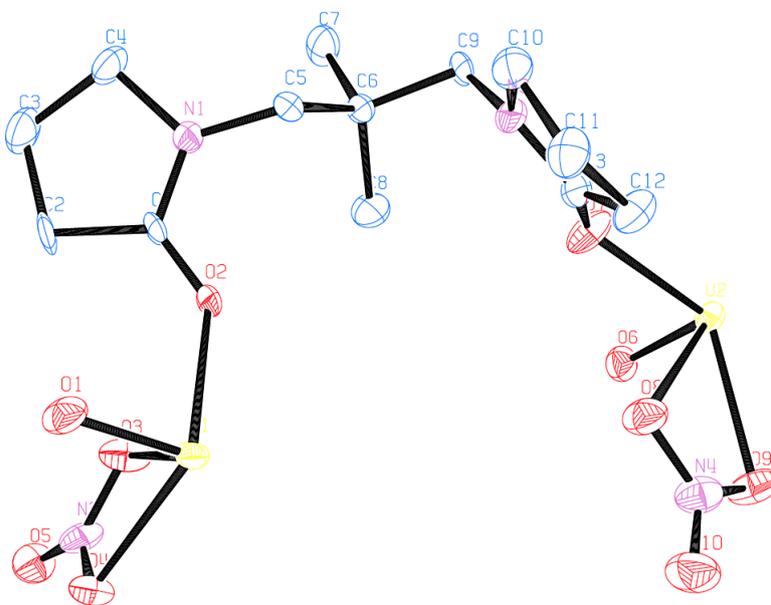


図 3.1.1-9.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L4})]_n$  の非対称単位(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N).

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L5})]_n$  : 単結晶 X 線構造解析の結果得られた **L5** を含む硝酸ウラニル沈殿の分子構造を図 3.1.1-10 に示す。図 3.1-1 で期待した通り、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L5})]_n$  という組成を持つ 1 次元配位高分子を形成することが明らかとなった。 $\text{UO}_2^{2+}$  部位の  $\text{U}=\text{O}$  結合距離は 1.77 Å、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  結合角は  $180^\circ$  であり、これらは  $\text{UO}_2^{2+}$  に一般的な構造的特徴である。また、 $\text{UO}_2^{2+}$  を軸としたエカトリアル面上に硝酸イオン 2 個をトランス位に配位しており、残る配位座には両側の **L5** がそれぞれ 2-ピロリドン環のカルボニル酸素を介して配位している。硝酸イオンおよび架橋 NRP との  $\text{U}-\text{O}$  結合距離はそれぞれ 2.53-2.56 Å, 2.36 Å であり、これらの値および配位構造はいずれも硝酸ウラニル錯体に特徴的な構造的特性である。図 3.1.1-11 に示すように、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L5})]_n$  の非対称単位には  $\text{U}=\text{O}$  部位 1 個、硝酸イオン 1 個、**L5** 0.5 分子が含まれている。

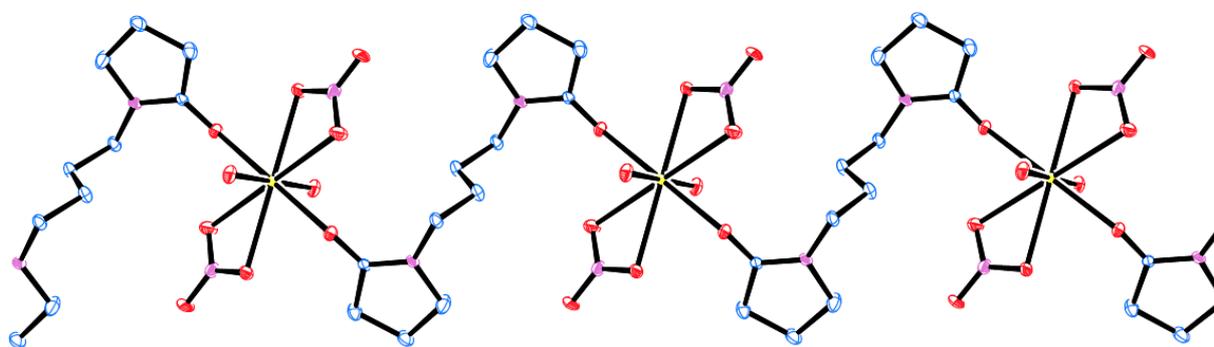


図 3.1.1-10. **L5** を含む硝酸ウラニル沈殿 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L5})]_n$  の分子構造。  
(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N). 平成 29 年度実施.

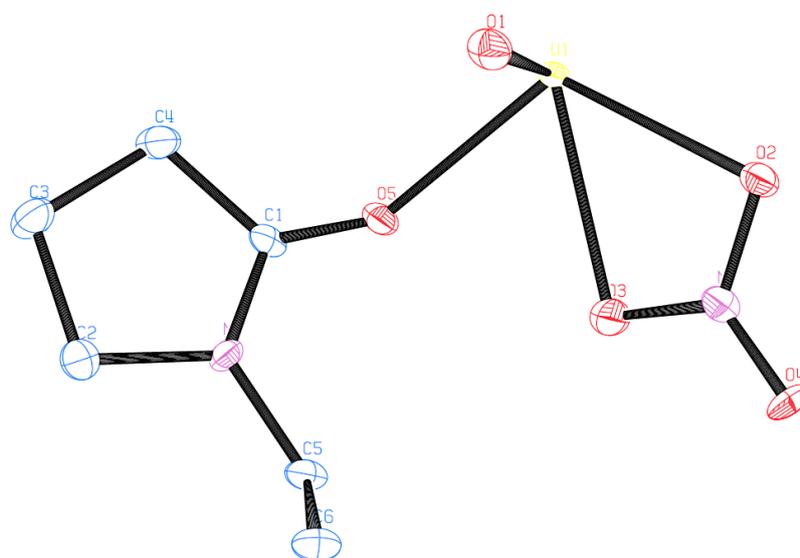


図 3.1.1-11.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L5})]_n$  の非対称単位(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N). 平成 29 年度実施.

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L6})]_n$  : 単結晶 X 線構造解析の結果得られた **L6** を含む硝酸ウラニル沈殿の分子構造を図 3.1.1-12 に示す。図 3.1.1-1 で期待した通り、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L6})]_n$  という組成を持つ 1 次元配位高分子を形成することが明らかとなった。 $\text{UO}_2^{2+}$  部位の  $\text{U}=\text{O}$  結合距離は 1.77 Å、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  結合角は  $180^\circ$  であり、これらは  $\text{UO}_2^{2+}$  に一般的な構造的特徴である。また、 $\text{UO}_2^{2+}$  を軸としたエカトリアル面上に硝酸イオン 2 個をトランス位に配位しており、残る配位座には両側の **L6** がそれぞれ 2-ピロリドン環のカルボニル酸素を介して配位している。硝酸イオンおよび架橋 NRP との  $\text{U}-\text{O}$  結合距離はそれぞれ 2.55 Å, 2.36 Å であり、これらの値および配位構造はいずれも硝酸ウラニル錯体に特徴的な構造的特性である。図 3.1.1-13 に示すように、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L6})]_n$  の非対称単位には  $\text{U}=\text{O}$  部位 1 個、硝酸イオン 1 個、**L6** 0.5 分子が含まれている。

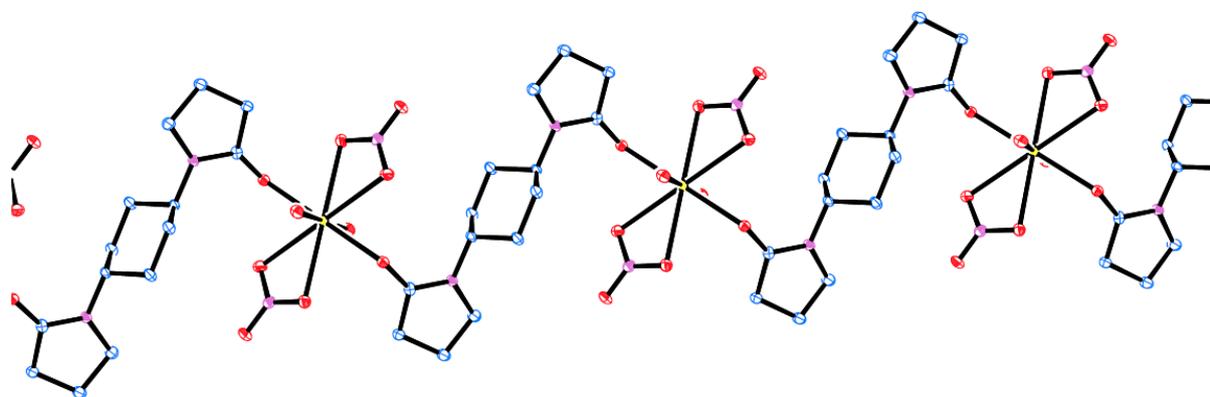


図 3.1.1-12. **L6** を含む硝酸ウラニル沈殿 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L6})]_n$  の分子構造。  
(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N). 平成 29 年度実施。

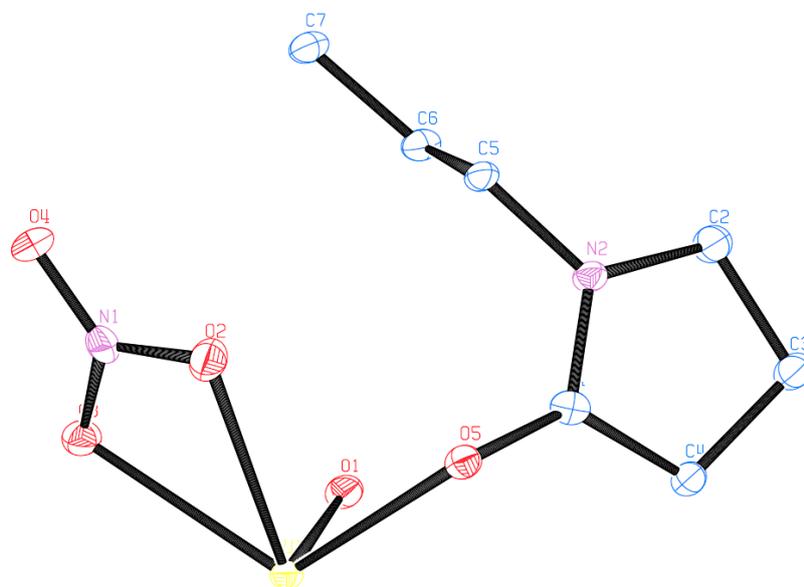


図 3.1.1-13.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L6})]_n$  の非対称単位(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N). 平成 29 年度実施。

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L}8)]_n$  : 単結晶 X 線構造解析の結果得られた **L8** を含む硝酸ウラニル沈殿の分子構造を図 3.1.1-14 に示す。図 3.1-1 で期待した通り、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L}8)]_n$  という組成を持つ 1 次元配位高分子を形成することが明らかとなった。 $\text{UO}_2^{2+}$  部位の  $\text{U}=\text{O}$  結合距離は 1.77 Å、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  結合角は  $180^\circ$  であり、これらは  $\text{UO}_2^{2+}$  に一般的な構造的特徴である。また、 $\text{UO}_2^{2+}$  を軸としたエカトリアル面上に硝酸イオン 2 個をトランス位に配位しており、残る配位座には両側の **L8** がそれぞれ 2-ピロリドン環のカルボニル酸素を介して配位している。硝酸イオンおよび架橋 NRP との  $\text{U}-\text{O}$  結合距離はそれぞれ 2.55 Å, 2.36 Å であり、これらの値および配位構造はいずれも硝酸ウラニル錯体に特徴的な構造的特性である。図 3.1.1-15 に示すように、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L}8)]_n$  の非対称単位には  $\text{UO}_2^{2+}$  1 個、硝酸イオン 2 個、**L8** 1 分子が含まれている。

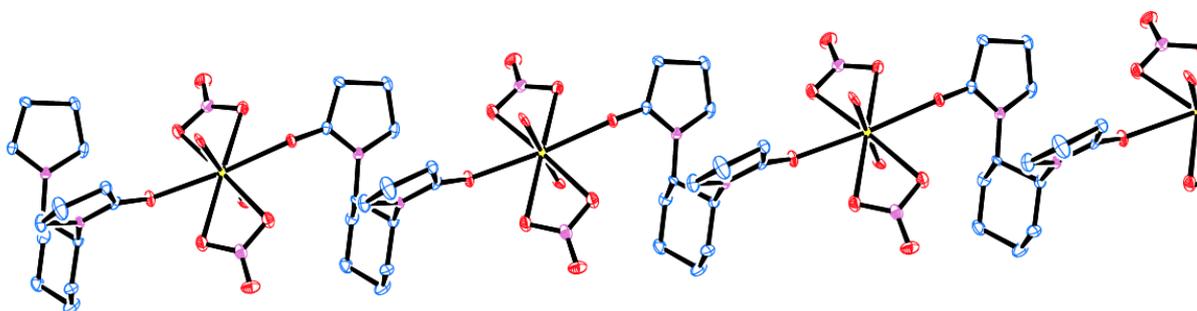


図 3.1.1-14. **L8** を含む硝酸ウラニル沈殿  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L}8)]_n$  の分子構造.

(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N). 平成 29 年度実施.

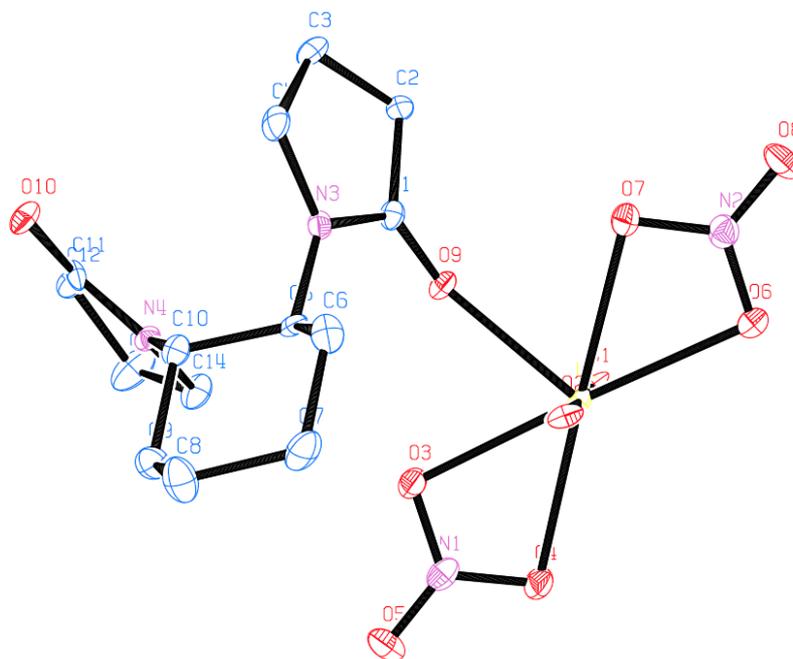


図 3.1.1-15.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L}8)]_n$  の非対称単位(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N). 平成 29 年度実施.

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L11})]_n$  : 単結晶 X 線構造解析の結果得られた **L11** を含む硝酸ウラニル沈殿の分子構造を図 3.1.1-16 に示す。図 3.1-1 で期待した通り、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L11})]_n$  という組成を持つ 1 次元配位高分子を形成することが明らかとなった。 $\text{UO}_2^{2+}$  部位の  $\text{U}=\text{O}$  結合距離は 1.77 Å、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  結合角は 178.87°であり、これらは  $\text{UO}_2^{2+}$  に一般的な構造的特徴である。また、 $\text{UO}_2^{2+}$  を軸としたエカトリアル面上に硝酸イオン 2 個をトランス位に配位しており、残る配位座には両側の **L11** がそれぞれ 2-ピロリドン環のカルボニル酸素を介して配位している。硝酸イオンおよび架橋 NRP との  $\text{U}-\text{O}$  結合距離はそれぞれ 2.51-2.54 Å, 2.38-2.39 Å であり、これらの値および配位構造はいずれも硝酸ウラニル錯体に特徴的な構造的特性である。図 3.1.1-17 に示すように、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L11})]_n$  の非対称単位には  $\text{UO}_2^{2+}$  1 個、硝酸イオン 2 個、**L11** 1 分子が含まれている。

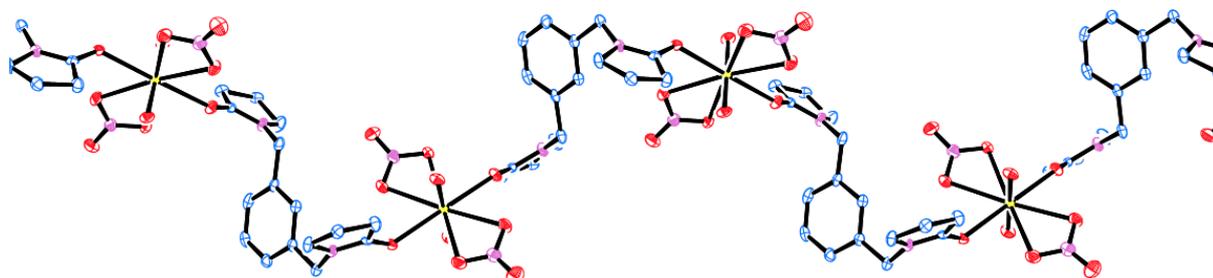


図 3.1.1-16. **L11** を含む硝酸ウラニル沈殿 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L11})]_n$  の分子構造。  
(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N). 平成 29 年度実施.

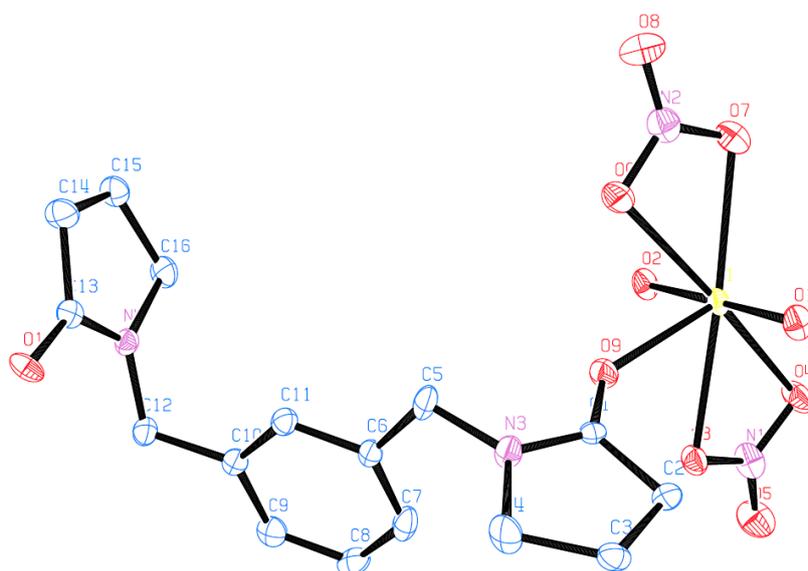


図 3.1.1-17.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L11})]_n$  の非対称単位(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N). 平成 29 年度実施.

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L12})]_n$  : 単結晶 X 線構造解析の結果得られた **L12** を含む硝酸ウラニル沈殿の分子構造を図 3.1.1-18 に示す。図 3.1-1 で期待した通り、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L12})]_n$  という組成を持つ 1 次元配位高分子を形成することが明らかとなった。 $\text{UO}_2^{2+}$  部位の  $\text{U}=\text{O}$  結合距離は 1.76 Å、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  結合角は  $180^\circ$  であり、これらは  $\text{UO}_2^{2+}$  に一般的な構造的特徴である。また、 $\text{UO}_2^{2+}$  を軸としたエカトリアル面上に硝酸イオン 2 個をトランス位に配位しており、残る配位座には両側の **L12** がそれぞれ 2-ピロリドン環のカルボニル酸素を介して配位している。硝酸イオンおよび架橋 NRP との  $\text{U}-\text{O}$  結合距離はそれぞれ 2.51-2.52 Å, 2.40 Å であり、これらの値および配位構造はいずれも硝酸ウラニル錯体に特徴的な構造的特性である。図 3.1.1-19 に示すように、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L12})]_n$  の非対称単位には  $\text{U}=\text{O}$  部位 1 個、硝酸イオン 1 個、**L12** 0.5 分子が含まれている。

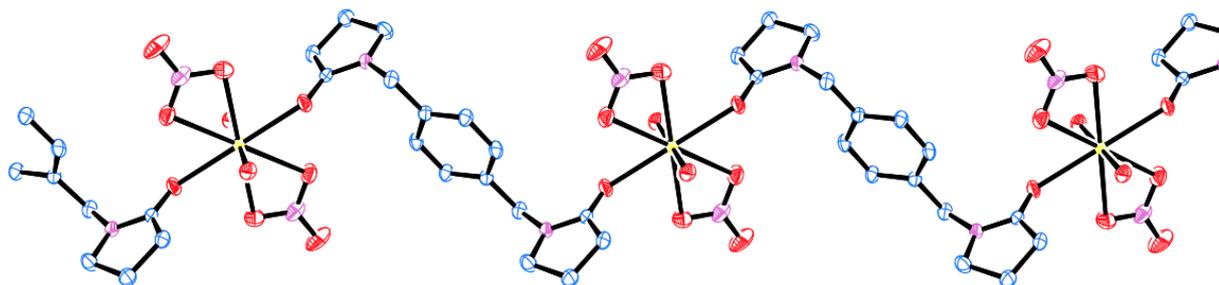


図 3.1.1-18. **L12** を含む硝酸ウラニル沈殿 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L12})]_n$  の分子構造.  
(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N). 平成 29 年度実施.

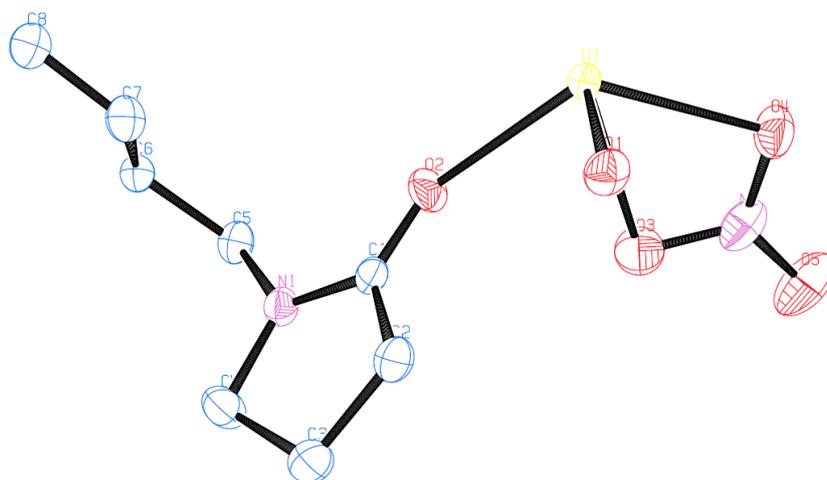


図 3.1.1-19.  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L12})]_n$  の非対称単位(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N). 平成 29 年度実施.

以上、候補沈殿剤を含む硝酸ウラニル沈殿の結晶構造解析を行った結果、一部例外はあるものの概して架橋 NRP と  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  部位が直鎖状に連結した 1 次元配位高分子が期待通り形成されることを確認した。硝酸ウラニル錯体によく見られる構造特性が現れていることから、 $\text{UO}_2^{2+}$  周囲に安定な配位構造が形成されているものと思われる。一方、**L3** を含む硝酸ウラニル沈殿の場合には配位高分子の形成は見られず、代わりに 2 量体の生成が確認された。2 量体の生成はこの一例のみに留まるため詳細は不明であるが、2-ピロリドン環に挟まれた架橋部位の主鎖の炭素数が 3 である類似架橋 NRP (**L2**, **L4**) では予想通り配位高分子が生成していることから、架橋部位の構造が配位高分子の形成の可否に大きく寄与するものと思われる。

### 3.1.2 硝酸ウラニル沈殿の溶解度測定 (平成 27-28 年度)

ここでは、溶解性の観点から沈殿剤開発における分子設計指針の取得並びに沈殿条件最適化のための基礎データ整備のため、各硝酸ウラニル沈殿の溶解度および見かけの溶解度積の取得を目的とする。

#### (1) 硝酸ウラニル沈殿の溶解度

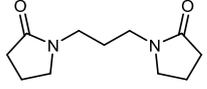
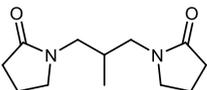
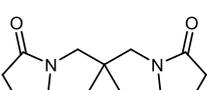
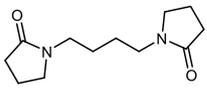
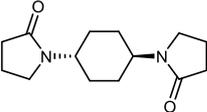
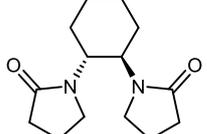
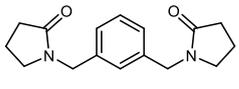
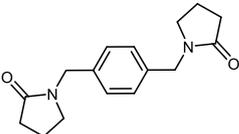
表 3.1.1-2 より硝酸ウラニル沈殿を生成可能な沈殿剤は **L2, L3, L4, L5, L6, L8, L11, L12** であることが判明しており、これらを含む各硝酸ウラニル沈殿の 3 M 硝酸水溶液中での溶解度を求めた。まず、十分な量の各硝酸ウラニル沈殿と 3 M 硝酸水溶液 1 mL をガスクロバイアル中で混合し、25°C にて 24 時間保持した後の上澄み液に含まれるウラン濃度を誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES, Thermo Fisher iCAP DUO 7200)により定量した。また、見かけの溶解度積( $K_{SP}'$ )については既報に基づき 3.1.2-1 式より求めた。

$$K_{SP}' = [UO_2^{2+}][NO_3^-]^2[L] \quad (3.1.2-1)$$

ここで[L]は溶液中の沈殿剤濃度を表わしており、 $[L] = [UO_2^{2+}]$ である。得られた結果を表 3.1.2-1 に示す。**L2, L3, L4** を含む硝酸ウラニル沈殿の溶解度は  $10^{-2} \sim 10^{-1}$  M の比較的高い値となった。即ち、これら沈殿剤の  $UO_2^{2+}$  に対する沈殿効率従来型 NRP である NCP, NBP, NiBP (表 3.1.1-1 参照)とさほど変わらない[7]。一方、**L5, L6, L8, L11, L12** を含む硝酸ウラニル沈殿の溶解度は  $10^{-3}$  M 台以下もしくはそれに迫る勢いであり、特に **L12** の系に至っては  $1.3 \times 10^{-4}$  M という格段に低い値を記録している。1 章で述べた通り本研究の背景として位置づけられる使用済みトリウム燃料再処理において回収すべき  $UO_2^{2+}$  濃度は  $10^{-2} \sim 10^{-1}$  M 程度であることから、効率的な U 回収のためには硝酸ウラニル沈殿の溶解度を出来る限り低減する必要がある。本研究では沈殿剤開発目標のひとつとして【 $UO_2^{2+}$  溶解度  $10^{-3}$  M 以下】を掲げており、**L5, L6, L8, L11, L12** について得られた溶解度データはこの目標を達成もしくは達成を期待させるに十分であり、使用済みトリウム燃料に対する沈殿法再処理技術の適用性に現実味を持たせることを可能とする。

過去の検討において従来型の NRP を用いていた際には、沈殿剤の疎水性と硝酸ウラニル沈殿の溶解度に強い相関が見られた。ただし、従来の疎水性に基づく沈殿剤分子設計指針では疎水性の向上とともに沈殿効率は向上するものの、同時に選択性が低下することが課題として認知されていた。表 3.1.2-1 中、本研究で得られた溶解度データを各架橋 NRP の  $\log P_{OW}$  (計算値, 表 3.1.1-1 より引用)と各硝酸ウラニル沈殿の溶解度について見てみると、顕著な相関関係は特に確認されない。従って、本研究では【配位高分子の形成による沈殿効率の向上】と【沈殿剤の疎水性低下による選択性の向上】を念頭に置いた沈殿剤分子設計を行った結果として、疎水性に基づく沈殿効率の制御という従来概念における限界の克服に成功した。一方、架橋 NRP の窒素上置換基の炭素 1 個当たりが結晶中で占める平均体積を硝酸ウラニル沈殿結晶のパッキング効率を表す尺度として我々が過去[5]に定義したコンパクトネスパラメータ,  $C_p$  について着目すると、溶解度と比較的良好な相関関係が認められる。もちろん 1 種類のみ要因によって沈殿効率が決定されるわけではないが、本研究における一連の系では沈殿剤分子設計によるパッキング効率の高い硝酸ウラニル配位高分子の形成が  $UO_2^{2+}$  沈殿効率の向上に重要であると考えられる。

表 3.1.2-1. 硝酸ウラニル沈殿の溶解度および見かけの溶解度積

沈殿剤	溶解度 (3 M 硝酸) /10 <sup>-3</sup> M	見かけの溶解度積 log $K_{sp}'$	log $P_{O/W}^*$	$C_P / \text{Å}^{3**}$
 <b>L2</b>	102	-0.97	-0.82	21.4
 <b>L3</b>	101	-1.04	-0.33	-
 <b>L4</b>	37.5	-1.90	0.29	23.9
 <b>L5</b>	9.97	-3.04	0.37	15.6
 <b>L6</b>	2.49	-4.25	-0.09	15.6
 <b>L8</b>	14.8	-2.70	0.19	18.8
 <b>L11</b>	18.9	-2.48	0.75	18.8
 <b>L12</b>	0.13	-6.82	0.75	15.9

\*表 3.1.1-1 より計算値を引用. \*\*コンパクトネスパラメータ : NRP の窒素上置換基の炭素 1 個当りが結晶中で占める平均体積.

更に、異なる硝酸濃度条件における **L5**, **L6**, **L8** を含む各硝酸ウラニル沈殿の溶解度を同様の試験手順により求めた。その結果を図 3.1.2-1 に示す。硝酸濃度の増加とともに溶解度が減少する傾向が確認されており、3 M 硝酸水溶液系では目標の【 $\text{UO}_2^{2+}$ 溶解度  $10^{-3}$  M 以下】にわずかに及ばない **L8** についても 5 M 以上に硝酸濃度を増加させるなど条件を適切に設定することにより目標値をクリアすることが可能である。

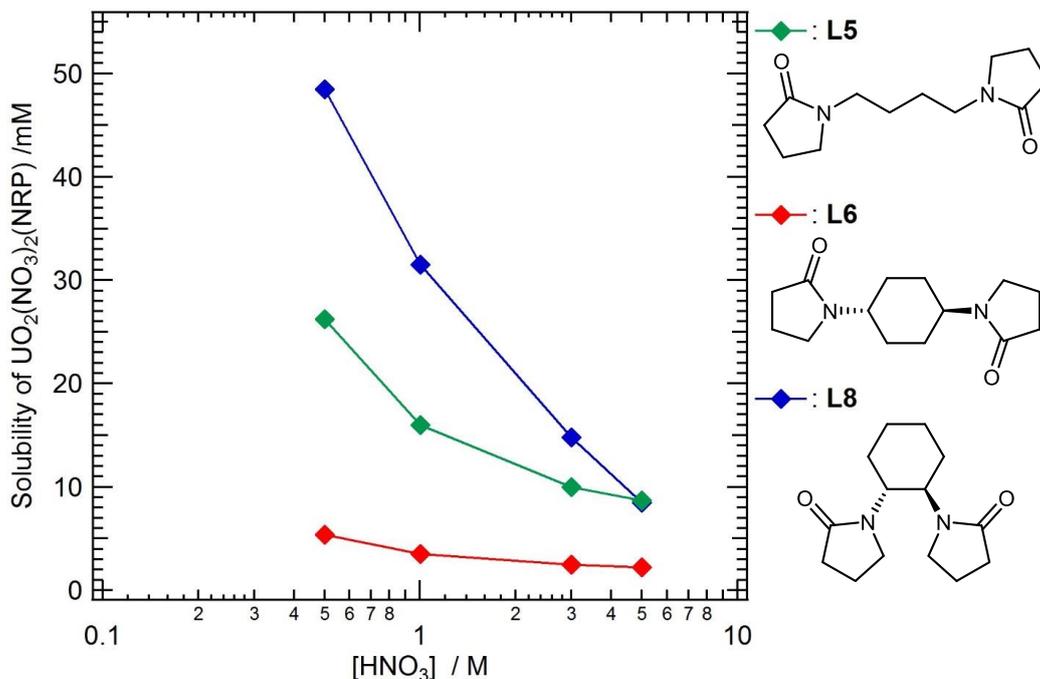


図 3.1.2-1. 異なる硝酸濃度における硝酸ウラニル沈殿の溶解度.

## 3.2 U, Th 沈殿挙動の解明

図 3.1.1-1 に示した分子設計戦略に従って選定した新規架橋 NRP 沈殿剤について、トリウム燃料再処理を前提とした条件下での U/Th 分離特性を定量的に評価する必要がある。過去に実施した硝酸水溶液系における既存の NRP を用いた  $\text{UO}_2^{2+}$  の沈殿試験で得られた研究成果との比較も重要であるが、特にトリウム燃料再処理への適用性を検討する上では燃料溶解液を想定した  $\text{F}^-$  や  $\text{Al}^{3+}$  を含む硝酸水溶液系での検証が必須である。また、これまでに判明している  $\text{U}^{4+}$  や  $\text{Pu}^{4+}$  の沈殿挙動から、沈殿剤の適切な選択によって  $\text{Th}^{4+}$  を溶液中に保持可能であることが期待されるが、これを定量的に実証しなければならない。本節では、3.1 で得られる硝酸ウラニル沈殿の構造特性および溶解基礎物性に関する知見を基に、各  $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$  単独系および  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$  混合系の沈殿試験を主として実施する。加えて、燃料溶解液から  $\text{Th}^{4+}$  を沈殿させないためには沈殿剤と  $\text{Th}^{4+}$  の錯形成相互作用を詳細に理解することも必要である。以上の検討を経て、トリウム燃料溶解液条件における  $\text{UO}_2^{2+}$  の選択的沈殿および  $\text{Th}^{4+}$  の液相保持の可能性について検証し、本研究の最終具体目標である  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$  相互分離の実証を目指す。

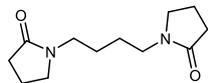
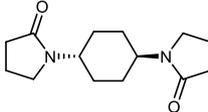
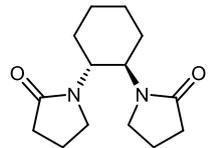
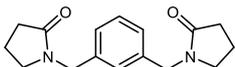
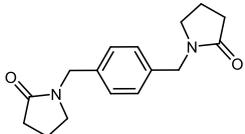
### 3.2.1 $\text{UO}_2^{2+}$ 沈殿試験 (平成 27-29 年度)

ここでは、3.1 節で得られたウラン沈殿の構造特性および溶解基礎物性に関する知見に基づいて候補沈殿剤として **L5**, **L6**, **L8**, **L11**, **L12** を選定し、硝酸水溶液系における  $\text{UO}_2^{2+}$  沈殿試験を実施した。また、使用済みトリウム燃料再処理における燃料溶解液を想定して溶解工程で添加される  $\text{F}^-$  や  $\text{Al}^{3+}$  といった夾雑物が  $\text{UO}_2^{2+}$  沈殿挙動に及ぼす影響の有無を検討した。

まず、3 M 硝酸水溶液系における **L5**, **L6**, **L8**, **L11**, **L12** による  $\text{UO}_2^{2+}$  沈殿試験を行った。0.13 M  $\text{UO}_2^{2+}$  を含む 3 M 硝酸水溶液に各沈殿剤を  $\text{UO}_2^{2+}$  に対して等モルとなるように加えた後、激しく攪拌した。遠心分離により固液分離後、採取した上澄み液に対して ICP-AES 分析を行うことにより液相に残った  $\text{UO}_2^{2+}$  濃度を定量し、初期  $\text{UO}_2^{2+}$  濃度との比較から沈殿率を求めた。得られた結果を溶解度データと共に表 3.2.1-1 に示す。 $\text{UO}_2^{2+}$  沈殿率と各硝酸ウラニル沈殿の溶解度には良い相関が認められる。表 3.2.1-1 中で最も高い溶解度を示す **L11** については沈殿率が最も低い値となっており、使用済みトリウム燃料の再処理における効率的な U 回収という観点からは十分な性能とは言えない。一方、**L5**, **L6**, **L8**, **L12** についてはいずれも 90% 以上の沈殿率を達成しており、沈殿法再処理技術へ十分な適用性が見込まれる。特に **L6** および **L12** については  $\text{UO}_2^{2+}$  初期濃度 0.13 M の条件においてそれぞれ 99.6%, 99.9% の沈殿率を達成しており、非常に性能の高い沈殿剤として大いに期待される。

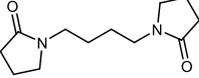
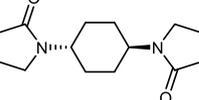
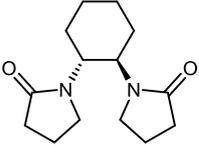
また、使用済みトリウム燃料の再処理における燃料溶解液を想定して  $\text{F}^-$  や  $\text{Al}^{3+}$  が夾雑イオンとして存在する場合の  $\text{UO}_2^{2+}$  沈殿試験についても実施した。得られた結果を表 3.2.1-2 に示す。結果として、0.07 M  $\text{F}^-$  および 0.07 M  $\text{F}^-$  と 0.15 M  $\text{Al}^{3+}$  を添加しても  $\text{UO}_2^{2+}$  の沈殿率はほとんど影響を受けないことが明らかとなった。特に  $\text{F}^-$  の場合、 $\text{UO}_2^{2+}$  と錯体を作る傾向が強いことが知られているが、 $\text{Th}^{4+}$  の存在や  $\text{Al}^{3+}$  の添加により  $\text{ThF}_3^+$  や  $\text{AlF}_2^+$  が支配的に生成し、 $\text{UO}_2^{2+}$  は実質的に  $\text{F}^-$  と相互作用しないことが熱力学的[11]に予想されており(図 3.2.1-1)、今回の沈殿試験においてそれを実証するに至った。

表 3.2.1-1. 各候補沈殿剤による 3 M 硝酸水溶液からの  $\text{UO}_2^{2+}$ 沈殿挙動  
(初期  $\text{UO}_2^{2+}$ 濃度 : 0.13 M)

沈殿剤	沈殿率 /%	溶解度 / $10^{-3}$ M*
 <b>L5</b>	94.1	9.97
 <b>L6</b>	99.6	2.49
 <b>L8</b>	91.8	14.8
 <b>L11</b>	71.3	18.9
 <b>L12</b>	99.9	0.13

\*表 3.1.2-1 より引用.

表 3.2.1-2. F<sup>-</sup>, Al<sup>3+</sup>存在下での各候補沈殿剤による 3 M 硝酸水溶液からの UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>沈殿率(%)

沈殿剤	3 M 硝酸	3 M 硝酸 + 0.07 M F <sup>-</sup>	3 M 硝酸 + 0.07 M F <sup>-</sup> + 0.15 M Al <sup>3+</sup>
 <b>L5</b>	94.1	92.9	95.4
 <b>L6</b>	99.6	98.1	98.8
 <b>L8</b>	91.8	88.9	92.1

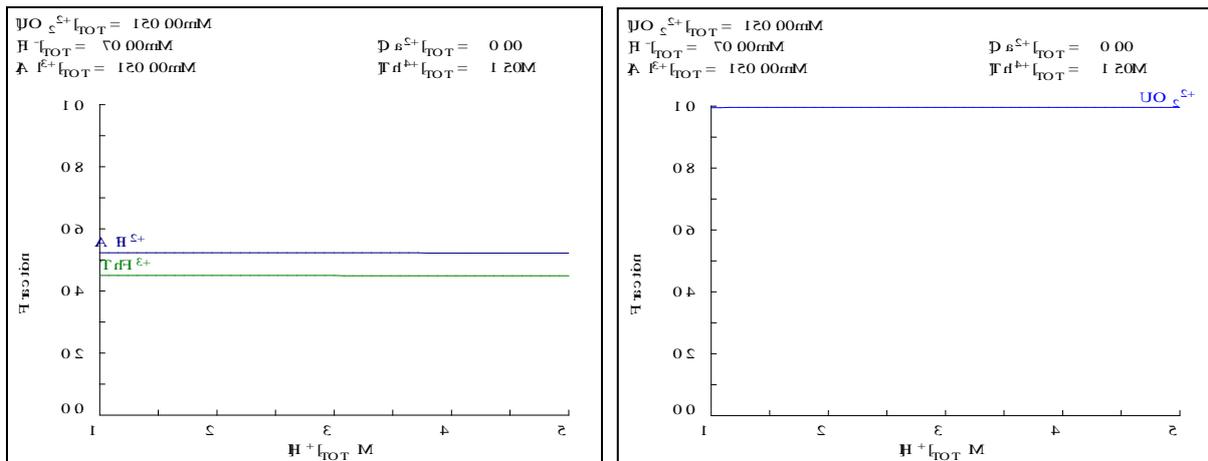


図 3.2.1-1. 使用済みトリウム燃料溶解液における F<sup>-</sup> (左)および UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (右)の錯体分布図.

### 3.2.2 Th<sup>4+</sup>沈殿試験および沈殿剤との錯形成相互作用の解明 (平成 28-29 年度)

ここでは、U/Th 相互分離に向けて各候補沈殿剤を加えた際の Th<sup>4+</sup>の沈殿挙動および錯形成相互作用を明らかにすることを目的とする。これらの知見は、Th<sup>4+</sup>を液相に保持しつつ UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>のみの選択的に沈殿するという本研究の最終目標を達成するために不可欠である。

#### (1) Th<sup>4+</sup>沈殿試験

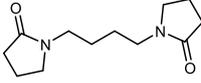
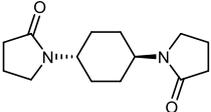
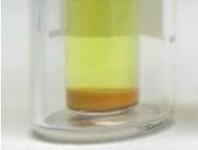
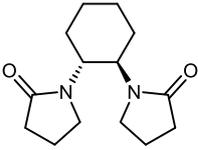
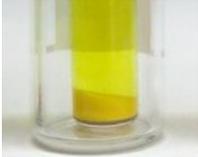
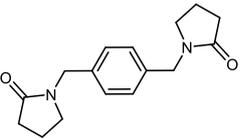
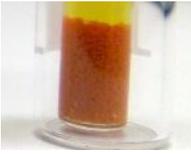
3.1 節で得られたウラン沈殿の構造特性および溶解基礎物性に関する知見および 3.2.1 項で得られた UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>沈殿試験の結果に基づき、候補沈殿剤として **L5, L6, L8, L12** を選定し、硝酸水溶液系における Th<sup>4+</sup>沈殿試験を実施した。また、Th<sup>4+</sup>の沈殿挙動を系統的に理解するため、類似の 4 価金属イオン(U<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>)についても同様の沈殿試験を実施した。

3 M 硝酸水溶液系における **L5, L6, L8, L12** による Th<sup>4+</sup>沈殿試験を行った。0.11 M Th<sup>4+</sup>を含む 3 M 硝酸水溶液に各沈殿剤を Th<sup>4+</sup>に対して等モルとなるように加えた後、激しく攪拌した。沈殿生成の有無を目視により確認し、沈殿が生じた試料については遠心分離による固液分離を行った。採取した上澄み液に対して ICP-AES 分析を行うことにより液相に残った Th<sup>4+</sup>濃度を定量し、初期 Th<sup>4+</sup>濃度との比較から沈殿率を求めた。同様の沈殿試験を U<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>についても実施した。各 4 価金属イオンについて沈殿生成の有無も含め得られた結果を表 3.2.2-1 に示す。まず主目的である Th<sup>4+</sup>の沈殿挙動について着目すると、**L5, L12** では沈殿しないのに対して **L6, L8** では沈殿が生成するといったように沈殿剤の種類によって Th<sup>4+</sup>沈殿生成の有無が異なるという結果が得られた。同じくアクチノイド系列に属する U<sup>4+</sup>についても同様の傾向が確認されている。**L6** および **L8** の系では予想に反して Th<sup>4+</sup>の沈殿が確認されたが、生成した沈殿はろ過性の良好な粉末状の微結晶沈殿であり、従来型 NRP を U<sup>4+</sup>や Pu<sup>4+</sup>に対して使用した場合に生じるろ過による固液分離が著しく困難なオイル状沈殿とはまったく異なるものである。従って、Th<sup>4+</sup>の沈殿生成は当初予期しない結果ではあるものの、使用済みトリウム燃料再処理において必要に応じて Th<sup>4+</sup>沈殿回収の可能性を新たに示すものである。一方、Ce<sup>4+</sup>は全ての沈殿剤について沈殿が見られたのに対し、Zr<sup>4+</sup>は全ての沈殿剤について沈殿しないということが明らかとなった。ここで用いた候補沈殿剤による沈殿挙動はアクチノイド元素同士では類似しているものの、同様に 4 価金属イオンである Ce<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>はまったく異なる挙動を示す。その詳細については明らかでないが、そもそもの元素としての性質、f 軌道もしくは f 電子の有無および振舞い、イオン半径に基づく静電的な性質等のどれかもしくは複数に起因するものと考えられる。また、本試験では椅子型の配座を示す剛直性の高いシクロヘキシレン基を架橋部位として有する **L6, L8** は Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>を沈殿させるのに対し、様々な配座を取ることが可能な比較的柔軟性の高い *n*-ブチレン基や *p*-キシリレン基を架橋部位として有する **L5** および **L12** は Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>を沈殿させないことが確認されている。従って、Th<sup>4+</sup>を含むアクチノイド(IV)沈殿生成の可否は、沈殿剤分子構造と強い相関があると考えられる。

**L6, L8** を含む Th<sup>4+</sup>および U<sup>4+</sup>の沈殿について、図 3.1.1-3 と同様の溶液拡散法を用いて結晶化を試みた。その結果、各々の組合せについて良好な結晶性沈殿が得られたため、それらの単結晶 X 線回折(Rigaku RAXIS RAPID)による結晶構造解析を行った。表 3.2.2-2 に各 **L6, L8** を含む Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>沈殿の結晶学パラメータをまとめる。以下、各 **L6, L8** を含む Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>沈殿の結晶構造解析結果について詳述する。

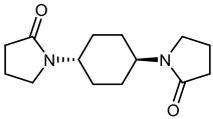
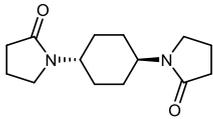
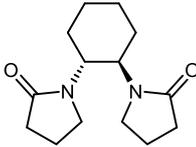
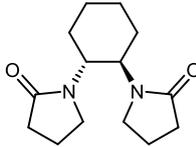
表 3.2.2-1. 各候補沈殿剤による 3 M 硝酸水溶液からの 4 価金属イオン沈殿挙動

(4 価金属イオン初期濃度 : 0.11 M)

	Th <sup>4+</sup> (1.21 Å)*	U <sup>4+</sup> (1.00 Å)*	Ce <sup>4+</sup> (0.97 Å)*	Zr <sup>4+</sup> (< 0.97 Å)*
			沈殿生成 35.0%	
 <b>L5</b>	沈殿せず	沈殿せず		沈殿せず
	沈殿生成 40.5%	沈殿生成 41.4%	沈殿生成 87.6%	
 <b>L6</b>				沈殿せず
	沈殿生成 42.2%	沈殿生成 43.3%	沈殿生成 48.4%	
 <b>L8</b>				沈殿せず
			沈殿生成 61.2%	
 <b>L12</b>	沈殿せず	沈殿せず		沈殿せず

\*配位数 12 におけるイオン半径. Zr<sup>4+</sup>については直接のデータなし.

表 3.2.2-2. 架橋 NRPL6, L8 を含む Th<sup>4+</sup>および U<sup>4+</sup>沈殿の結晶学パラメータ

	(HL6) <sub>2</sub> [Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]	(HL6) <sub>2</sub> [U(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]	(HL8) <sub>2</sub> [Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]	(HL8) <sub>2</sub> [U(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]
ligand				
	<b>L6</b>	<b>L6</b>	<b>L8</b>	<b>L8</b>
formula	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> N <sub>10</sub> O <sub>22</sub> Th	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> N <sub>10</sub> O <sub>22</sub> U	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> N <sub>10</sub> O <sub>22</sub> Th	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> N <sub>10</sub> O <sub>22</sub> U
formula weight	1106.76	1112.75	1106.76	1112.75
crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	C2/c	C2/c	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> (Å)	18.1691(11)	18.1450(13)	9.8552(6)	9.8209(7)
<i>b</i> (Å)	11.0046(8)	10.9924(7)	10.7719(7)	10.7349(7)
<i>c</i> (Å)	21.7985(15)	21.7285(16)	19.5997(11)	19.5561(13)
<i>α</i> (°)	90	90	90	90
<i>β</i> (°)	109.689(8)	109.869(8)	103.652(7)	103.234(7)
<i>γ</i> (°)	90	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	4103.6(5)	4075.9(5)	2021.9(2)	2007.0(3)
<i>Z</i>	4	4	2	2
<i>T</i> (K)	93	103	93	93
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.791	1.813	1.818	1.841
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	3.749	4.080	3.805	4.143
obsd data (all)	4700	4661	4602	4583
<i>R</i> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0450	0.0430	0.0469	0.0583
<i>wR</i> (all)	0.0932	0.0848	0.1064	0.1393
GOF	1.104	1.058	1.020	1.032
Δρ <sub>max</sub> (e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> )	1.50	1.02	1.12	1.62
Δρ <sub>min</sub> (e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> )	-1.26	-1.62	-1.32	-2.04

**(HL6)<sub>2</sub>[Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]** : 単結晶 X 線構造解析の結果得られた **L6** を含む Th<sup>4+</sup>沈殿の分子構造を図 3.2.2-1 に示す。Th<sup>4+</sup>は 2 座配位の硝酸イオン 6 個を配位することにより [Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> という錯アニオンを形成しており、**L6** と Th<sup>4+</sup>の間には配位結合が存在しないことが明らかとなった。この化合物中で [Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> の負電荷を補うためには対カチオンが必要であるが、カチオンと思われる他の元素の存在は確認されなかった。X 線構造解析では水素原子の存在および位置を決定することは困難であるが、**L6** の 2-ピロリドン環カルボニル酸素に水素イオンが付加することにより対カチオンを形成しているものと思われる。実際に元素分析を行ったところ、**(HL6)<sub>2</sub>[Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]** (C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>N<sub>10</sub>O<sub>22</sub>Th) に対する計算値は C 30.39%, H 4.19%, N 12.66% であるのに対し、実測値は C 30.55%, H 4.27%, N 12.60% と良い一致を示した。即ち、ここで得られた **L6** を含む硝酸トリウム(IV)沈殿の組成は **(HL6)<sub>2</sub>[Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]** であると結論付けられる。この化合物における Th-O 結合距離は 2.56-2.57 Å であり、これは [Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> に特徴的な構造的性質である。

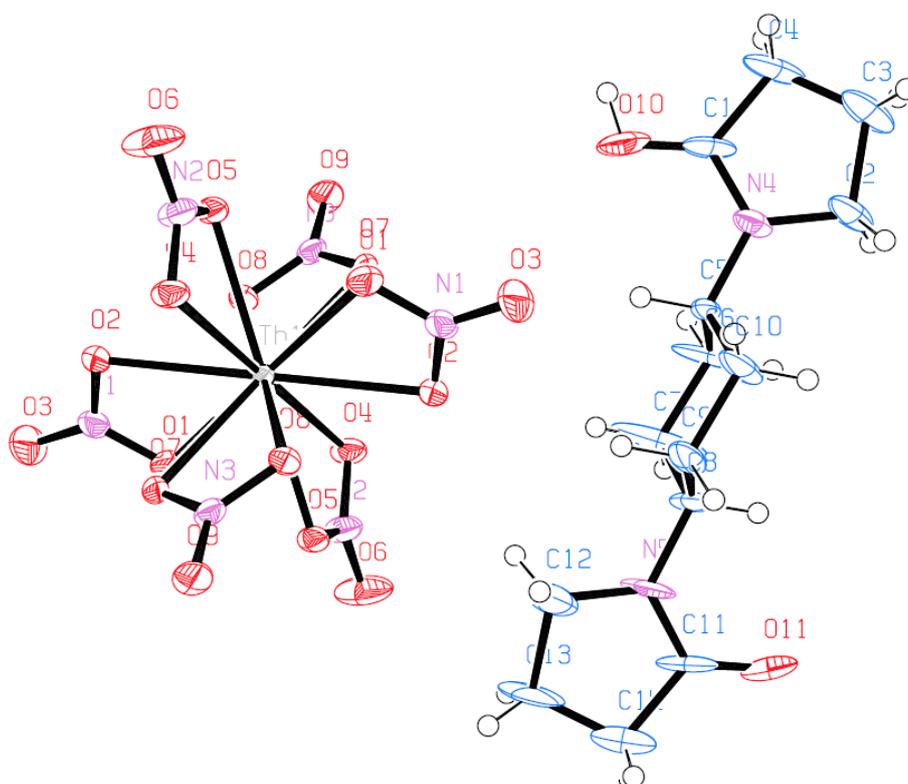


図 3.2.2-1. **L6** を含む硝酸トリウム(IV)沈殿 **(HL6)<sub>2</sub>[Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]** の分子構造。  
(灰色 : Th, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N, 白 : H). 平成 29 年度実施.

**(HL6)<sub>2</sub>[U(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]** : 単結晶 X 線構造解析の結果得られた **L6** を含む U<sup>4+</sup>沈殿の分子構造を図 3.2.2-2 に示す。U<sup>4+</sup>は 2 座配位の硝酸イオン 6 個を配位することにより[U(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>という錯アニオンを形成しており、**L6** と U<sup>4+</sup>の間には配位結合が存在しないことが明らかとなった。この化合物中で[U(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>の負電荷を補うためには対カチオンが必要であるが、カチオンと思われる他の元素の存在は確認されなかった。X 線構造解析では水素原子の存在および位置を決定することは困難であるが、**L6** の 2-ピロリドン環カルボニル酸素に水素イオンが付加することにより対カチオンを形成しているものと思われる。実際に元素分析を行ったところ、**(HL6)<sub>2</sub>[U(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]** (C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>N<sub>10</sub>O<sub>22</sub>U)に対する計算値は C 30.20%, H 4.25%, N 12.58%であるのに対し、実測値は C 29.87%, H 4.19%, N 12.30%と良い一致を示した。即ち、ここで得られた **L6** を含む硝酸ウラン(IV)沈殿の組成は**(HL6)<sub>2</sub>[U(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]**であると結論付けられる。この化合物における U-O 結合距離は 2.51-2.52 Å であり、これは[U(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>に特徴的な構造的性質である。

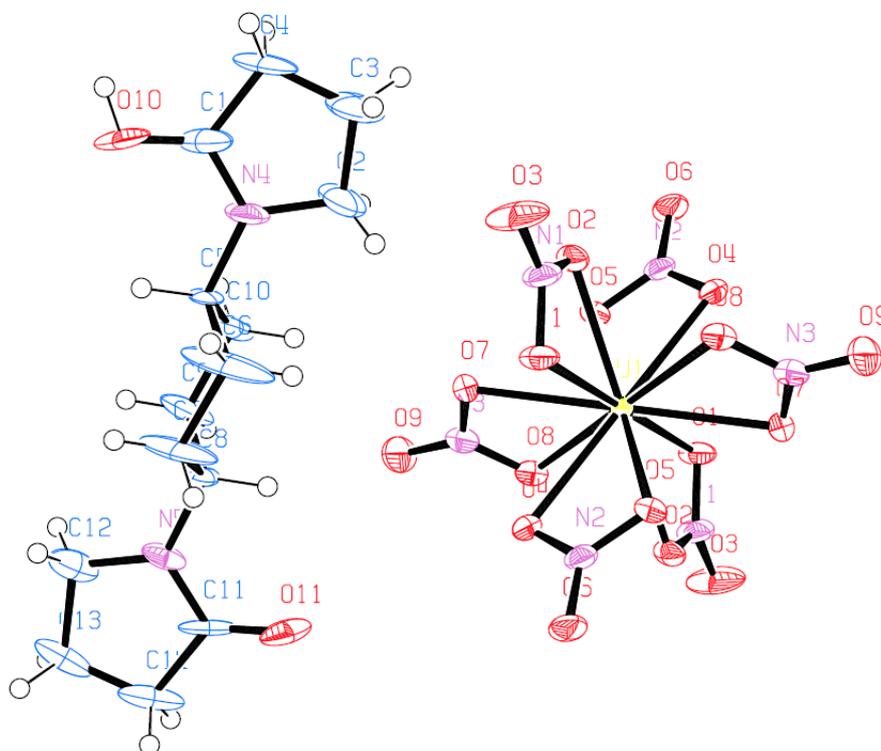


図 3.2.2-2. **L6** を含む硝酸ウラン(IV)沈殿**(HL6)<sub>2</sub>[U(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]**の分子構造。  
(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N, 白 : H). 平成 29 年度実施。

**(HL8)<sub>2</sub>[Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]** : 単結晶 X 線構造解析の結果得られた **L8** を含む Th<sup>4+</sup>沈殿の分子構造を図 3.2.2-3 に示す。Th<sup>4+</sup>は 2 座配位の硝酸イオン 6 個を配位することにより [Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> という錯アニオンを形成しており、**L8** と Th<sup>4+</sup>の間には配位結合が存在しないことが明らかとなった。この化合物中で [Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> の負電荷を補うためには対カチオンが必要であるが、カチオンと思われる他の元素の存在は確認されなかった。X 線構造解析では水素原子の存在および位置を決定することは困難であるが、**L8** の 2-ピロリドン環カルボニル酸素に水素イオンが付加することにより対カチオンを形成しているものと思われる。収量の関係で元素分析を行うには至っていないが、本節で述べる他の類似化合物との関連から、ここで得られた **L8** を含む硝酸トリウム(IV)沈殿の組成は **(HL8)<sub>2</sub>[Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]** であると結論付けられる。この化合物における Th-O 結合距離は 2.55-2.57 Å であり、これは [Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> に特徴的な構造的性質である。

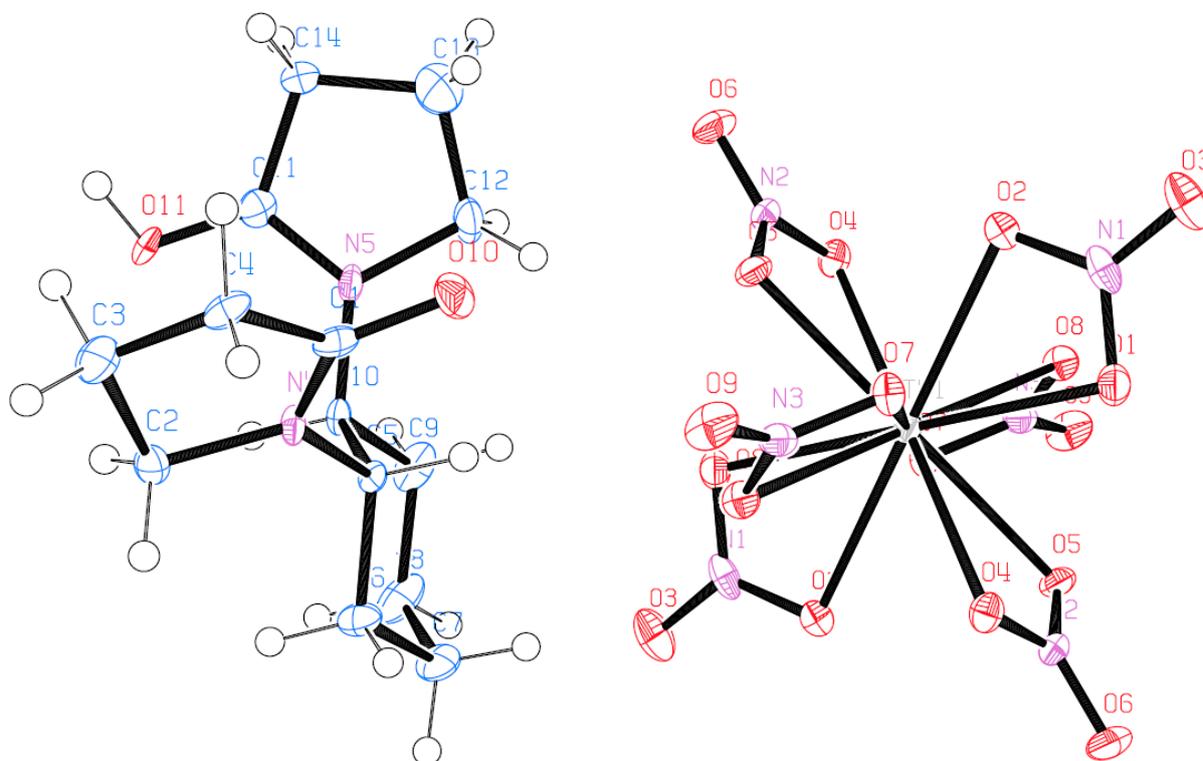


図 3.2.2-3. **L8** を含む硝酸トリウム(IV)沈殿 **(HL8)<sub>2</sub>[Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]** の分子構造.

(灰色 : Th, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N, 白 : H). 平成 29 年度実施.

**(HL8)<sub>2</sub>[U(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]** : 単結晶 X 線構造解析の結果得られた **L8** を含む U<sup>4+</sup>沈殿の分子構造を図 3.2.2-4 に示す。U<sup>4+</sup>は 2 座配位の硝酸イオン 6 個を配位することにより[U(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>という錯アニオンを形成しており、**L8** と U<sup>4+</sup>の間には配位結合が存在しないことが明らかとなった。この化合物中で[U(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>の負電荷を補うためには対カチオンが必要であるが、カチオンと思われる他の元素の存在は確認されなかった。X 線構造解析では水素原子の存在および位置を決定することは困難であるが、**L8** の 2-ピロリドン環カルボニル酸素に水素イオンが付加することにより対カチオンを形成しているものと思われる。実際に元素分析を行ったところ、**(HL8)<sub>2</sub>[U(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]** (C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>N<sub>10</sub>O<sub>22</sub>U)に対する計算値は C 30.20%, H 4.25%, N 12.58%であるのに対し、実測値は C 30.12%, H 4.10%, N 12.27%と良い一致を示した。即ち、ここで得られた **L8** を含む硝酸ウラン(IV)沈殿の組成は**(HL8)<sub>2</sub>[U(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]**であると結論付けられる。この化合物における U-O 結合距離は 2.50-2.52 Å であり、これは[U(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>に特徴的な構造的性質である。

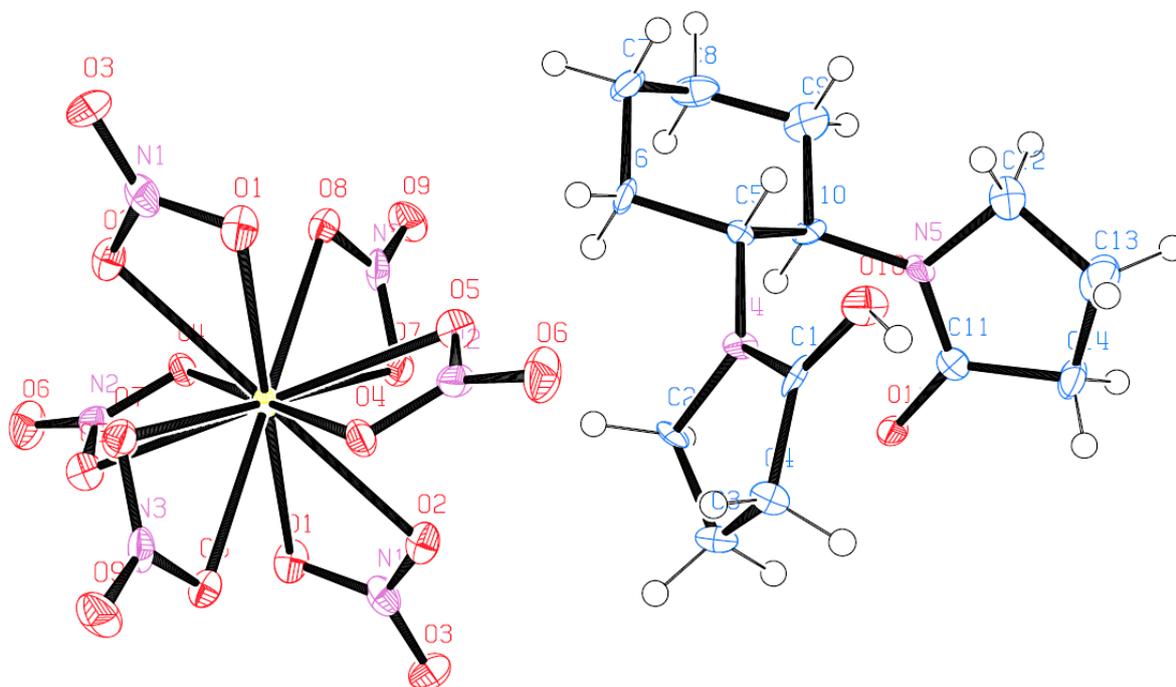


図 3.2.2-4. **L8** を含む硝酸ウラン(IV)沈殿**(HL8)<sub>2</sub>[U(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]**の分子構造.

(黄 : U, 赤 : O, 青 : C, 紫 : N, 白 : H). 平成 29 年度実施.

## (2) 4価金属イオンと沈殿剤との錯形成相互作用の解明

本研究で我々の提案する使用済みトリウム燃料に対する沈殿法再処理技術開発において選択的U回収を達成するためには、沈殿剤添加後も $\text{Th}^{4+}$ を溶液中に保持しておく必要がある。このためには溶液中での $\text{Th}^{4+}$ と沈殿剤との錯形成相互作用について理解を深めることが重要である。3.2.2(1)にて**L5**および**L12**が $\text{Th}^{4+}$ 等アクチノイド4価を沈殿させないのに対し、**L6**および**L8**を用いた場合には $\text{Th}^{4+}$ 等アクチノイド4価が予期せずして結晶性の沈殿を生じることが判明した。従って、後者の系では溶液中における $\text{Th}^{4+}$ と沈殿剤の錯形成相互作用に関する情報を取得することが困難である。従って、ここでは上記候補沈殿剤のいずれを用いた場合でも沈殿生成の見られなかった $\text{Zr}^{4+}$ を $\text{Th}^{4+}$ の模擬物質として採用し、溶液中における $\text{Zr}^{4+}$ と各候補沈殿剤の錯形成相互作用について検討を行った。

この課題を進めるにあたり、まず研究手法の選定が必要である。文献調査[11-16]の結果、もっとも適切な手法として $\text{Zr}^{4+}$ 選択電極を用いた電位差滴定を採用することにした。まず、図3.2.2-5の手順[13]に従って $\text{Zr}^{4+}$ 選択電極を作製した。ポリ(塩化ビニル)(PVC, 129 mg), トリオクチルホスフィンオキシド(TOPO, 10 mg), *o*-ニトロフェニルオクチルエーテル(*o*-NPOE, 359 mg)をテトラヒドロフラン(THF, 7 mL)に溶解し、外径60 mmのペトリ皿に注いだ。THFを自然蒸発させた後に得られた $\text{Zr}^{4+}$ 応答膜をガラス管の片方の端にエポキシ樹脂で接着した。0.1 M  $\text{Zr}^{4+}$ 水溶液を内部液として加え、ラバーセパタムを介して銀/塩化銀電極をガラス管内部に挿入した。

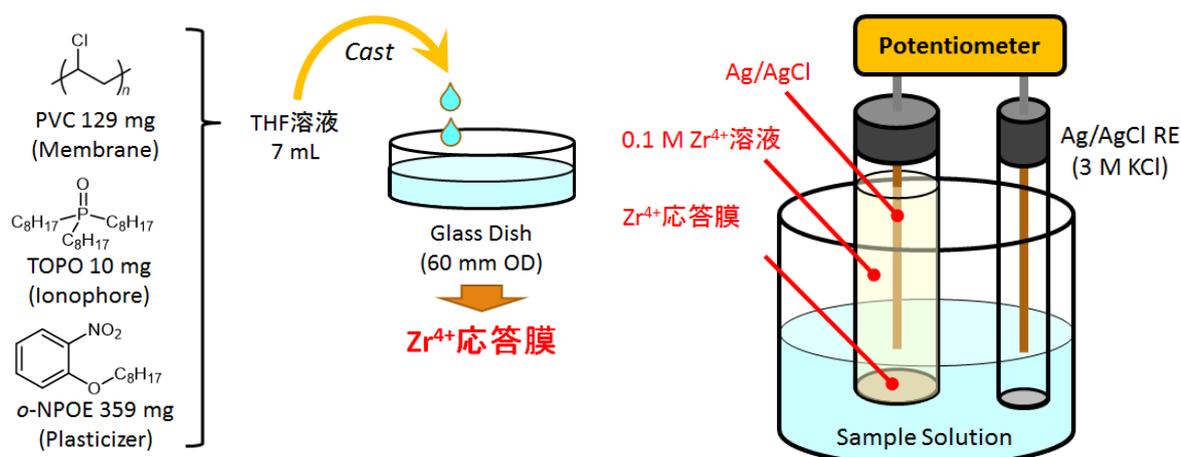


図 3.2.2-5.  $\text{Zr}^{4+}$ 選択電極作成手順および測定系の模式図 (平成 29 年度実施).

電位差計に自作した $\text{Zr}^{4+}$ 選択電極および銀/塩化銀参照電極を接続し、各電極先端を試料溶液に浸すことで測定系を構築した(図3.2.2-5)。まず、 $\text{Zr}^{4+}$ 選択電極が正しく応答することを確認するために、試料溶液として既知濃度の $\text{Zr}^{4+}$ 溶液を用いた場合の電位差を測定した。得られた結果を図3.2.2-6に示す。結果として、 $\text{Zr}^{4+}$ 選択電極の示す電位差は $\text{Zr}^{4+}$ 濃度の対数に対して直線的に変化(Nernst応答)したことから、この電極が正常に機能することが確認された。また、日数の経過とともに電位ドリフトが見られており、その大きさは $-2.7 \text{ mV/day}$ であった。

次に溶液中における $\text{Zr}^{4+}$ と沈殿剤の錯形成相互作用について $\text{Zr}^{4+}$ 選択電極を用いた検討を行った。ここでは3.2.2(1)において得られた結果に基づき、 $\text{Th}^{4+}$ 沈殿生成の有無に応じて**L5**および**L6**を沈殿剤の代表として選定した。沈殿剤濃度の増加に伴う $\text{Zr}^{4+}$ 選択電極の電位応答を図3.2.2-7に示す。**L5**もしくは**L6**を $\text{Zr}^{4+}$ 濃度( $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ )の10倍程度まで加えた場合でも、電位差の変化

は最大で 3.6 mV に留まっており、顕著な変化は確認されなかった。一方、 $Zr^{4+}$  と強固な錯体を形成することが知られているエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩( $Na_2H_2EDTA$ , [11])を添加した場合は、同図に示すように明瞭な電位差の変化が観測された。従って、溶液中において  $Zr^{4+}$  と各沈殿剤は錯形成相互作用をほとんど示さないと考えられる。3.2.2(1)において述べたように、 $Th^{4+}$  および  $U^{4+}$  を沈殿させることが可能な **L6** および **L8** においてもこれらアクチノイド 4 価とは錯形成相互作用をしないことが各結晶構造中で確認されており、この点からも今回の結果は妥当である。

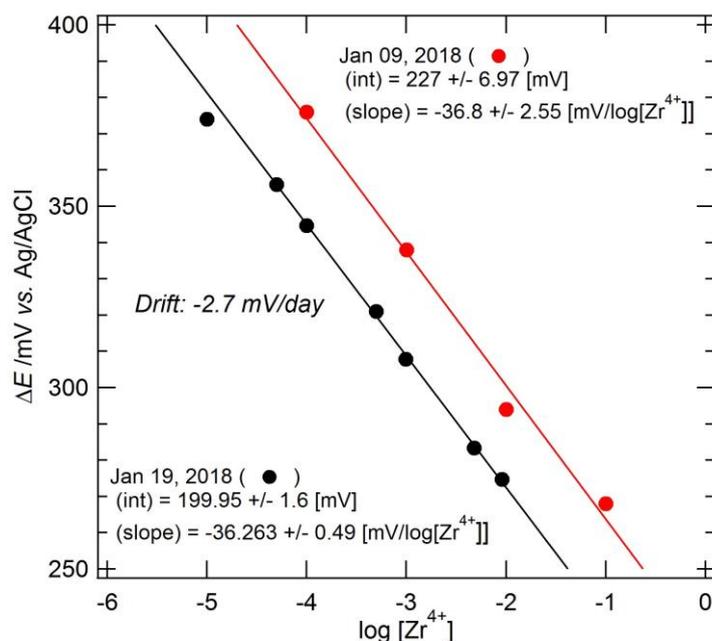


図 3.2.2-6. 異なる  $Zr^{4+}$  濃度における  $Zr^{4+}$  選択電極の電位応答 (平成 29 年度実施).

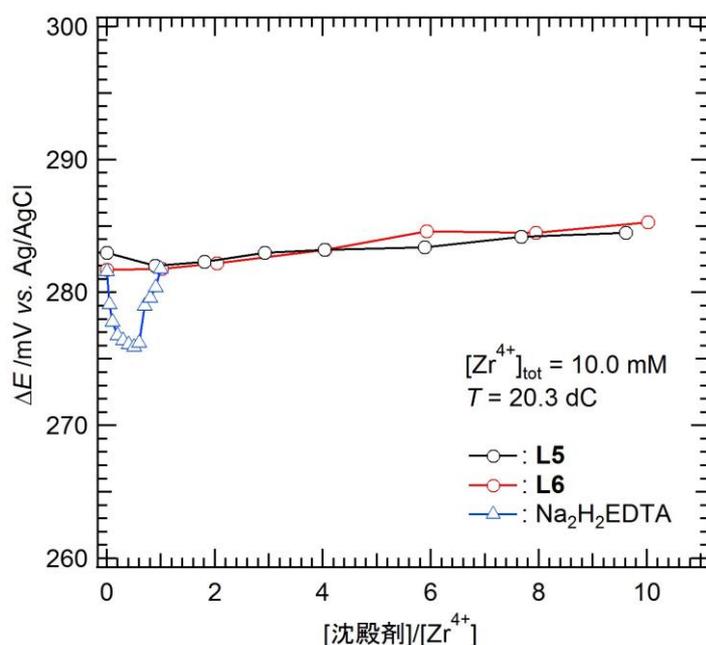


図 3.2.2-7. 沈殿剤濃度に対する  $Zr^{4+}$  選択電極の電位応答 (平成 29 年度実施).

### 3.2.3 $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 相互分離試験 (平成 29 年度)

ここまでの検討結果に基づき、使用済みトリウム燃料に対する沈殿法再処理技術への適用が期待される候補沈殿剤として、図 3.2.3-1 に示す 4 種の沈殿剤を選定するに至った。本研究の最終目標は、沈殿法による  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ の相互分離であり、このためには  $\text{UO}_2^{2+}$ を選択的に沈殿させかつ  $\text{Th}^{4+}$ を沈殿させない沈殿剤を見出すことが必要である。上記検討を進めた結果、架橋 NRP である **L5** および **L12** はまさにこの要求を満たし得る沈殿剤として期待される。一方、高い  $\text{UO}_2^{2+}$ 沈殿効率を誇る **L6** および **L8** は  $\text{Th}^{4+}$ はる過性の良好な粉末状結晶性沈殿を与えることが新たに見出された。これは我々が過去に検討を進めてきた従来型 NRP で見られた液相からの分離が著しく困難なアクチノイド 4 価オイル状沈殿とは一線を画するものであり、 $\text{UO}_2^{2+}$ のみならず  $\text{Th}^{4+}$ の沈殿回収の達成を期待させるものである。本項では、 $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 混合系へ **L5**, **L6**, **L8**, **L12** を添加した場合の  $\text{UO}_2^{2+}$ および  $\text{Th}^{4+}$ 沈殿試験を実施した。

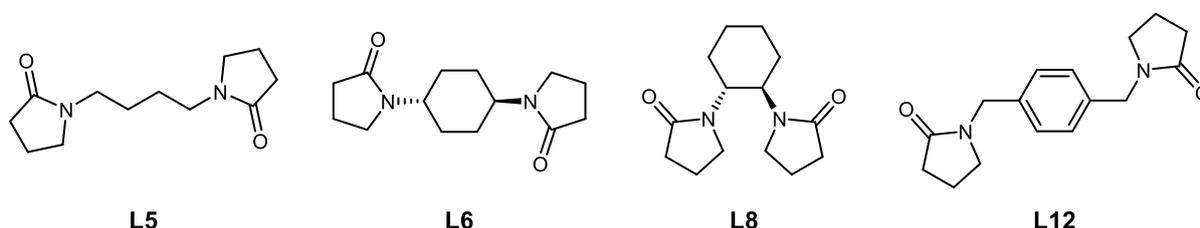


図 3.2.3-1. 使用済みトリウム燃料沈殿法再処理技術へ適用が期待される候補沈殿剤。

ガスクロバイアルに分取した 1 M  $\text{Th}^{4+}$ および 0.25 M  $\text{UO}_2^{2+}$ を含む 3 M 硝酸水溶液(0.5 mL)へ  $\text{UO}_2^{2+}$ に対して等モル量となるように沈殿剤 **L5**, **L6**, **L8** もしくは **L12** を加えた。混合物を激しく攪拌後、上澄み液に含まれる  $\text{UO}_2^{2+}$ および  $\text{Th}^{4+}$ の各濃度を波長分散型蛍光 X 線分析装置(WDXRF, Rigaku Supermini200)および ICP-AES により定量した。得られた WDXRF スペクトルを図 3.2.3-2 に示す。また、ICP-AES 分析において  $\text{Th}$  の定量は可能であったのに対し、 $\text{U}$  については発光線が  $\text{Th}$  と干渉するため信頼性の高い結果を得ることは出来なかった。これらの結果に基づき、 $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 混合系における  $\text{UO}_2^{2+}$ および  $\text{Th}^{4+}$ の沈殿挙動を見積もった結果を図 3.2.3-3 に示す。

**L5** を用いた  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 混合系沈殿試験において、 $\text{UO}_2^{2+}$ 沈殿率は 99%以上、 $\text{Th}^{4+}$ 沈殿率は 2.8%であった。**L5** を用いることにより、初期濃度として  $\text{UO}_2^{2+}$ の 4 倍もの  $\text{Th}^{4+}$ が存在する条件にもかかわらず  $\text{UO}_2^{2+}$ の選択的かつ高効率沈殿生成および大部分の  $\text{Th}^{4+}$ の液相保持に成功しており、この系で  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ の相互分離を達成した。**L5** による  $\text{UO}_2^{2+}$ に対する  $\text{Th}^{4+}$ 除染係数(DF)は 141 であった。

**L6** を用いた  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 混合系沈殿試験において、 $\text{UO}_2^{2+}$ 沈殿率は 60.7%、 $\text{Th}^{4+}$ 沈殿率は 2.6%であった。**L6** を用いた場合は  $\text{UO}_2^{2+}$ の完全な沈殿分離には至らなかったが、 $\text{UO}_2^{2+}$ の沈殿生成が選択的に進行することを確認した。**L6** による  $\text{UO}_2^{2+}$ に対する  $\text{Th}^{4+}$ の DF は 93 であった。

**L8** を用いた  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 混合系沈殿試験において、 $\text{UO}_2^{2+}$ 沈殿率は 0%、 $\text{Th}^{4+}$ 沈殿率は 13.6%であった。**L8** を用いた場合は  $\text{UO}_2^{2+}$ よりも  $\text{Th}^{4+}$ の沈殿生成が優先されることが判明した。図 3.2.2-3 で示した通り、 $\text{Th}^{4+}$ は 2 個の **L8** を伴って(HL8) $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ として沈殿する。今回添加した **L8** の濃度は  $\text{UO}_2^{2+}$ 初期濃度と等しい 0.25 M であり、これがすべて  $\text{Th}^{4+}$ の沈殿生成に与った場合、 $\text{Th}^{4+}$ 沈殿率は 13%程度となる。この値は実際の  $\text{Th}^{4+}$ 沈殿率とよく一致することから、 $\text{UO}_2^{2+}$ と  $\text{Th}^{4+}$ の

初期濃度の差はあるものの **L8** を用いた系では  $\text{Th}^{4+}$  が優先的に沈殿する傾向が強いと考えられる。**L8** による  $\text{UO}_2^{2+}$  に対する  $\text{Th}^{4+}$  の DF については  $\text{UO}_2^{2+}$  が沈殿しなかったため求めている。

**L12** を用いた  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$  混合系沈殿試験において、 $\text{UO}_2^{2+}$  沈殿率は 58.9%、 $\text{Th}^{4+}$  沈殿率は 5.4% であった。**L12** を用いた場合は  $\text{UO}_2^{2+}$  の完全な沈殿分離には至らなかったが、 $\text{UO}_2^{2+}$  の沈殿生成が選択的に進行することを確認した。**L12** による  $\text{UO}_2^{2+}$  に対する  $\text{Th}^{4+}$  の DF は 44 であった。

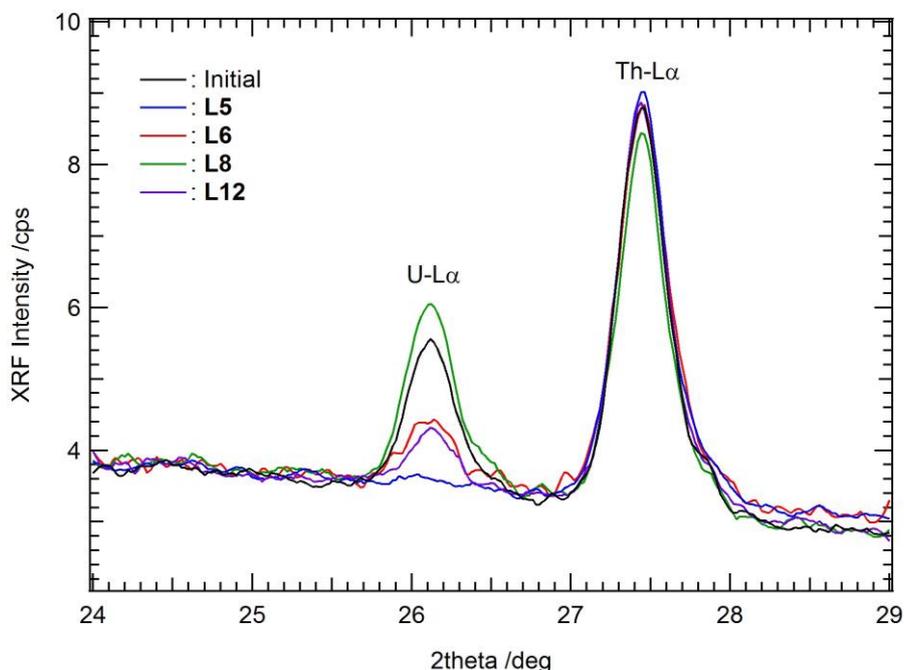


図 3.2.3-2. **L5, L6, L8, L12** による  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$  混合系沈殿試験で得られた上澄み液の WDXRF スペクトル。

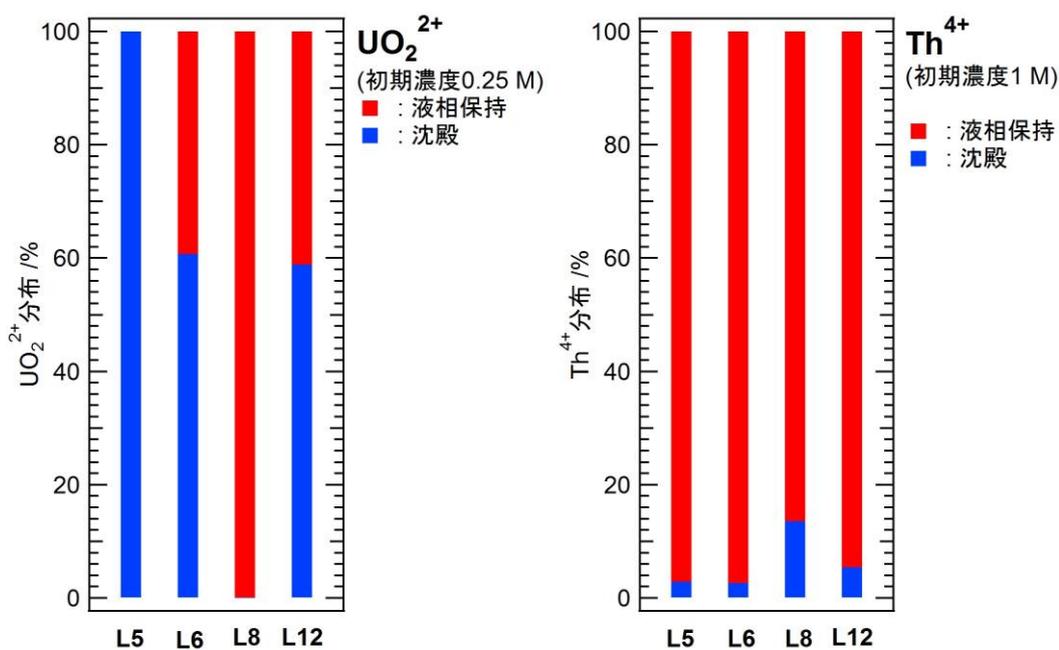


図 3.2.3-3. **L5, L6, L8, L12** による  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$  混合系沈殿試験結果。

以上本研究において得られた各成果に基づき、沈殿剤の適切な選択によって当初の目標であった  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 相互分離のみならず、 $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 共回収の可能性も含めた多様な再処理シナリオの構築が大いに期待される。まず基本路線である  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 相互分離・単独回収再処理シナリオを図 3.2.3-4 に示す。この場合、最初に **L5** を用いることにより  $\text{UO}_2^{2+}$  を選択的かつ高効率に沈殿分離し、その後 **L6** もしくは **L8** を用いることにより  $\text{Th}^{4+}$  の沈殿回収を達成する。

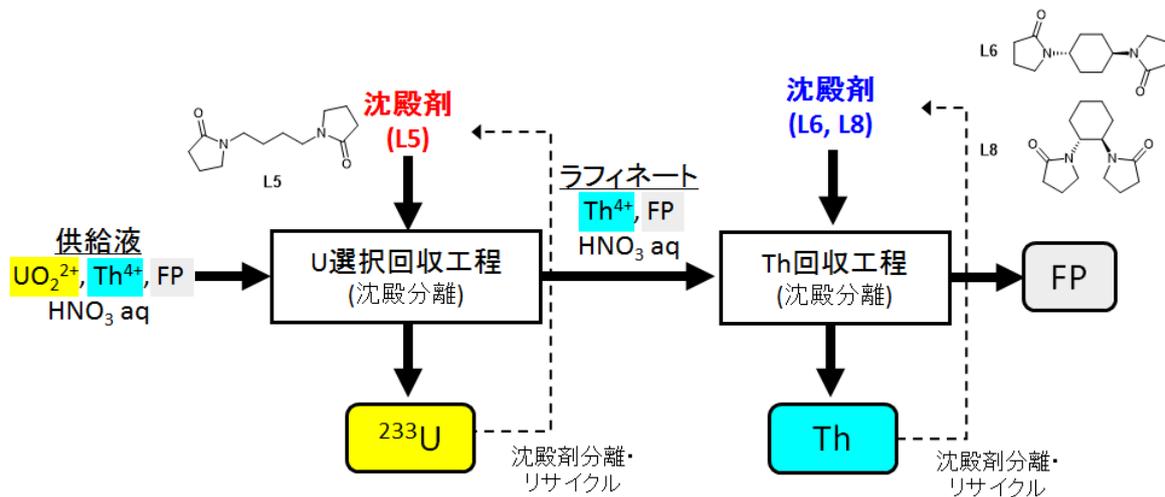


図 3.2.3-4. 使用済みトリウム燃料に対する  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 相互分離・単独回収再処理シナリオ。

次に  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 部分分離・共回収再処理シナリオ(その 1)を図 3.2.3-5 に示す。ここでは、最初に **L5**, **L6**, **L12** を用いることにより  $\text{UO}_2^{2+}$  を選択的に沈殿分離する。ただし、この場合の  $\text{UO}_2^{2+}$  沈殿率を意図的に下げて  $\text{UO}_2^{2+}$  をラフィネート中に残すことにより後段の U/Th 共回収工程における  $^{233}\text{U}$  富化度を調整することが可能となる。その後、**L6** もしくは **L8** を用いることにより  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$  の共沈回収を達成する。

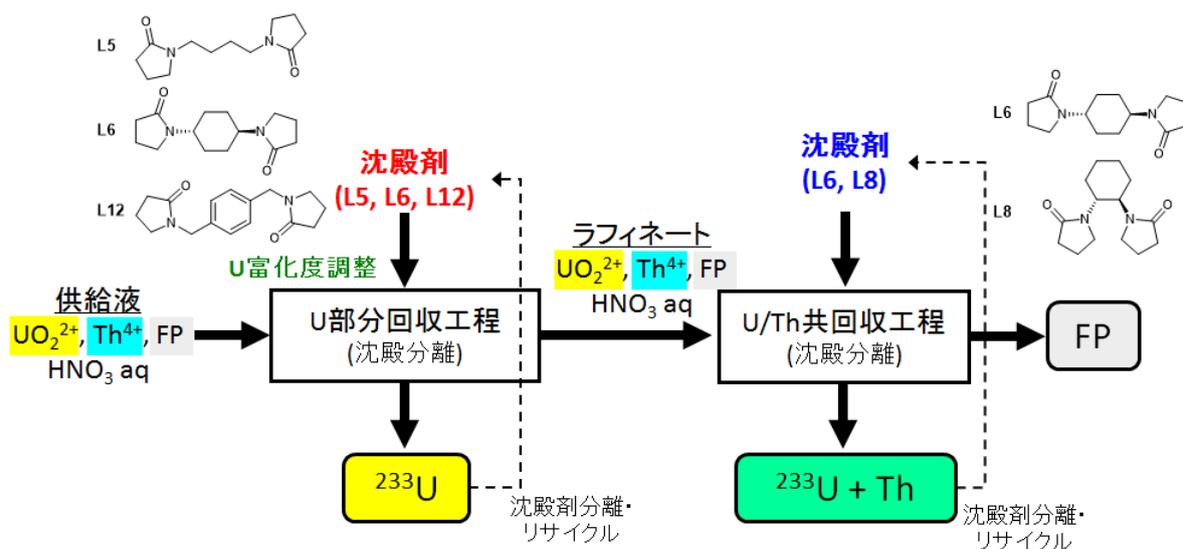


図 3.2.3-5. 使用済みトリウム燃料に対する  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 部分分離・共回収再処理シナリオ(その 1)。

また、 $\text{Th}^{4+}$ に対して選択性を有する **L8** を用いることにより  $\text{Th}^{4+}$ を先に沈殿分離することも可能である。この観点において設計した  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 部分分離・共回収再処理シナリオ(その 2)を図 3.2.3-6 に示す。ここでは、最初に **L8** を用いることにより  $\text{Th}^{4+}$ を選択的に沈殿分離する。ただし、この場合の  $\text{Th}^{4+}$ 沈殿率を意図的に下げて  $\text{Th}^{4+}$ をラフィネート中に残すことにより後段の  $\text{U}/\text{Th}$  共回収工程における  $\text{U}/\text{Th}$  比を調整することが可能となる。その後、**L6** もしくは **L8** を用いることにより  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ の共沈回収を達成する。この再処理プロセスでは  $^{233}\text{U}$  を単離しないため、核拡散抵抗性の担保が期待される。

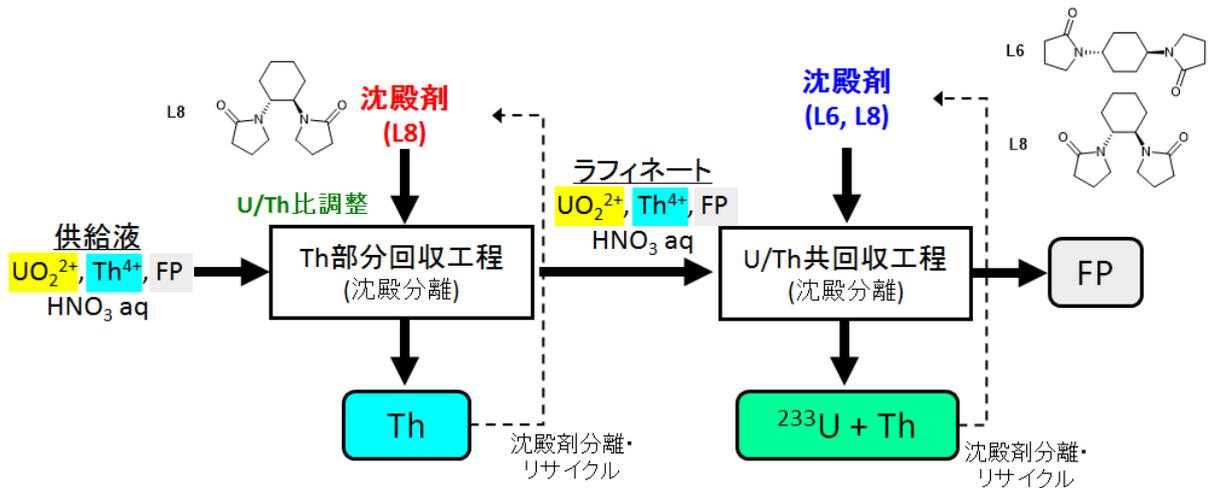


図 3.2.3-6. 使用済みトリウム燃料に対する  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 部分分離・共回収再処理シナリオ(その 2)。

最後に、 $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 一括回収再処理シナリオを図 3.2.3-7 に示す。ここでは、 $\text{UO}_2^{2+}$ および  $\text{Th}^{4+}$ 双方に対する沈殿能を有する **L6** もしくは **L8** を用いることにより、 $\text{UO}_2^{2+}$ と  $\text{Th}^{4+}$ を一括して沈殿分離する。これにより単一段沈殿処理による核燃料物質の一括回収化可能となり、また敢えて  $^{233}\text{U}$  と  $\text{Th}$  を分離しないことによって核拡散抵抗性の高い再処理プロセスを構築可能となる。

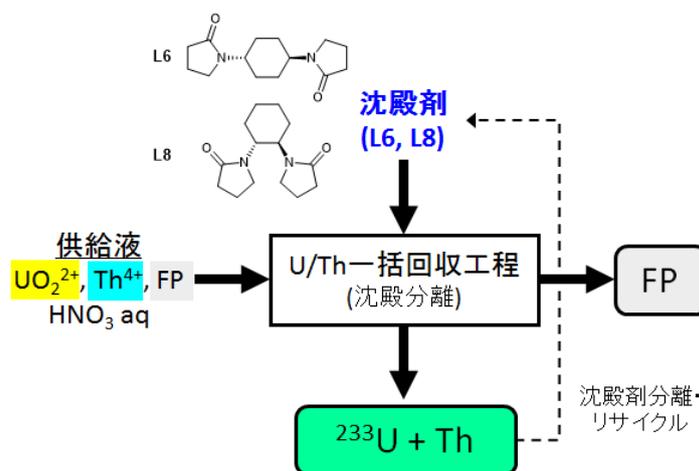


図 3.2.3-7. 使用済みトリウム燃料に対する  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 一括回収再処理シナリオ。

### 3.3 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めた。具体的には、業務参加者間での進捗状況報告を都度実施し、硝酸ウラニル沈殿の1次元配位高分子形成および沈殿剤自の分子設計、 $\text{UO}_2^{2+}$ および $\text{Th}^{4+}$ の沈殿挙動、 $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 相互分離の可能性等、研究の方向性を業務参加者全体で議論した。成果報告についても積極的に取り組み、これまでに原著論文2報、国際会議での発表5件、国内学会での発表6件を報告している。以下に成果報告実績を列挙する。

#### 成果報告実績

##### ● 原著論文(2件)

1. Kazama, H.; Tsushima, S.; Ikeda, Y.; Takao, K. "Molecular and Crystal Structures of Uranyl Nitrate Coordination Polymers with Double-Headed 2-Pyrrolidone Derivatives" *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13530-13534. [doi:10.1021/acs.inorgchem.7b02250](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02250)
2. Takao, K.; Ikeda, Y.; Kazama, H. "New concept for molecular design of *N*-substituted 2-pyrrolidone derivatives towards advanced reprocessing method for spent  $\text{ThO}_2$  fuels" *Energy Procedia*, **2017**, *131*, 157-162. [doi: 10.1016/j.egypro.2017.09.422](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.422)

##### ● 国際会議発表(5件)

1. Takao, K.; Kazama, H.; Ikeda, Y. "Fundamental Study on Simple and Versatile Reprocessing Method for Spent Nuclear Fuels by Using Uranium-selective Precipitant" GLOBAL2017 International Nuclear Fuel Cycle Conference (*GLOBAL2017*), EA-349, Seoul, Republic of Korea (September 24-27, 2017).
2. Kazama, H.; Ikeda, Y.; Takao, K. "Synthesis and Characterization of 1-D Coordination Polymer Chains of Uranyl Nitrates with Double-Headed 2-Pyrrolidone Derivatives" Actinides 2017, ThB-8, Sendai, Japan (July 9-14, 2017).
3. Takao, K.; Kazama, H.; Ikeda, Y. "New Concept for Molecular Design of *N*-Substituted 2-Pyrrolidone Derivatives towards Advanced Reprocessing Method for Thorium Spent Fuels" The 5th International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (*INES-5*), Tokyo, Japan (October 31-November 2, 2016).
4. Kazama, H.; Ikeda, Y.; Takao, K. "Synthesis and Characterization of Double-Headed 2-Pyrrolidone Derivatives towards Advanced Reprocessing Method for Thorium Spent Fuels" The 5th International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (*INES-5*), Tokyo, Japan (October 31-November 2, 2016).
5. Takao, K.; Ikeda, Y. "Molecular and Crystal Structures of Uranyl Nitrate Complexes Bearing *N*-Substituted 2-Pyrrolidone Derivatives: Towards New Aspect of Nuclear Fuel Reprocessing" 251st American Chemical Society National Meeting & Exposition, San Diego, USA (March 13-17, 2016).

##### ● 国内学会発表(6件)

1. 風間裕行, 池田泰久, 鷹尾康一郎 "架橋ピロリドン誘導体を有する4価金属錯体の合成と溶解性評価" 第67回錯体化学討論会, 北海道大学, 3PA-036 (2017).
2. 風間裕行, 津島悟, 池田泰久, 鷹尾康一郎 "ウラン選択性沈殿剤を用いたトリウム燃料簡易再

- 処理技術基盤研究 (3) 4 価金属イオンに対する架橋ピロリドン誘導体の沈殿能評価" 日本原子力学会 2017 年秋の大会, 北海道大学, 2K11 (2017).
3. 風間裕行, 池田泰久, 鷹尾康一郎 "ウラン選択性沈殿剤を用いたトリウム燃料簡易再処理技術基盤研究 (2) 架橋ピロリドン誘導体の性能評価" 日本原子力学会 2017 年春の年会, 東海大学, 3I12 (2017).
  4. 鷹尾康一郎, 風間裕行 "ウラン選択性沈殿剤を用いたトリウム燃料簡易再処理技術基盤研究 (1) -ピロリドン系沈殿剤の分子設計-" 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 久留米シティプラザ, 1H07 (2016).
  5. 鷹尾康一郎, 風間裕行 "Synthesis and Characterization of Uranyl Nitrate 1-Dimensional Chain Complexes Bridged by Double-Headed Pyrrolidone Derivatives" 第 66 回錯体化学討論会, 福岡大学, 2Aa-13 (2016).
  6. 風間裕行, 鷹尾康一郎 "[Cu(acac)(tmen)]<sup>+</sup>のソルバトクロミズムを利用した架橋ピロリドン誘導体のドナー数評価" 第 66 回錯体化学討論会, 福岡大学, 1Fb-13 (2016).

## 4. 結言

### 4.1 本研究のまとめ

本研究では、過去に我々が開発した高速増殖炉からの使用済みウラン燃料に対する沈殿法再処理技術に基づくウラン選択性沈殿剤を用いたトリウム燃料簡易再処理基盤技術の開発を目的として、「1. ウラン沈殿の構造特性・溶解基礎物性の解明」および「2. U, Th 沈殿挙動の解明」の2項目について検討した。

「1. ウラン沈殿の構造特性および溶解基礎物性の解明」において、硝酸ウラニル沈殿の結晶中における錯体分子構造や分子間相互作用など構造特性に関する知見および硝酸ウラニル沈殿の溶解度データを取得した。まず、沈殿剤に対する上記要求性能を満たすため、硝酸ウラニル配位高分子の生成や硝酸ウラニル錯体間の水素結合ネットワークの形成を期待可能な沈殿剤分子設計を行い、架橋部位を有する 2-ピロリドン誘導体(架橋 NRP)と水素結合性環状尿素化合物(CU)を候補沈殿剤として選定した。架橋 NRP 計 14 種および水素結合性 CU 計 5 種を用いて硝酸ウラニル沈殿の合成を試みたところ、架橋 NRP の内 9 種において硝酸ウラニル沈殿の黄色結晶の取得に成功した。単結晶 X 線構造解析を用いてこれら硝酸ウラニル沈殿の構造解析を行い、期待した通りの 1 次元配位高分子の形成が多く、多くの系で認められた。1 例のみ配位高分子を形成しない架橋 NRP を含む硝酸ウラニル沈殿が得られており、2-ピロリドン部位を結ぶ架橋部位の構造が重要な役割を担うことが判明した。その他各種検討を経て、 $\text{UO}_2^{2+}$ に対する沈殿剤としての架橋 NRP 分子設計指針は、【左右対称な分子構造】、【架橋部位の炭素数 4 以上】、【架橋 NRP 自体の水溶性】であることを明らかにした。また、水素結合性 CU についてはいずれも硝酸ウラニル沈殿を生じなかった。配位結合を介した 1 次元配位高分子形成によって硝酸ウラニル沈殿を生成可能な架橋 NRP について更なる検討を進めることとした。架橋 NRP を含む各硝酸ウラニル沈殿の溶解度を測定したところ、5 種類の系で沈殿剤開発目標のひとつである【 $10^{-3}$  M 以下の  $\text{UO}_2^{2+}$ 溶解度】を達成もしくは硝酸濃度条件の制御により達成可能であることが明らかとなった。ここで得られた各硝酸ウラニル沈殿の溶解度は、これまでの開発指針であった沈殿剤の疎水性とはあまり関係なく、代わりに結晶中でのパッキング効率と良い相関を示すことが判明した。また、各硝酸ウラニル沈殿の溶解度データから見かけの溶解度積をそれぞれ求めることにより、異なる条件においてもこれらの溶解性の定量的評価を可能とした。

「2. U, Th 沈殿挙動の解明」において、候補沈殿剤として選定した計 5 種類の架橋 NRP を添加した際の硝酸水溶液系における  $\text{UO}_2^{2+}$ や  $\text{Th}^{4+}$ の沈殿挙動を詳細に理解するため、各種沈殿試験を実施した。 $\text{UO}_2^{2+}$ 単独系において各種架橋 NRP を用いた沈殿試験を行った結果、ほとんどの系において 90%以上の  $\text{UO}_2^{2+}$ 沈殿率を達成し、特に 1,4-シクロヘキシレン基(L6)および *p*-キシリレン基(L12)を架橋部位として持つ沈殿剤はそれぞれ 99.6%, 99.9%という非常に高い沈殿率を記録した。また、使用済みトリウム燃料を溶解する際に F<sup>-</sup>や Al<sup>3+</sup>が添加されるが、これら夾雑イオン存在下でも  $\text{UO}_2^{2+}$ の沈殿挙動はほとんど影響を受けないことが明らかとなった。 $\text{Th}^{4+}$ 単独系において各種架橋 NRP を用いた沈殿試験を行った結果、*n*-ブチレン基(L5)および *p*-キシリレン基(L12)を有する架橋 NRP を用いた場合は  $\text{Th}^{4+}$ が沈殿しないことを確認した。従って、これら沈殿剤は本研究における開発目標のひとつである【 $\text{Th}^{4+}$ 液相保持】を満足する。一方、1,4-シクロヘキシレン基(L6)および 1,2-シクロヘキシレン基(L8)を有する架橋 NRP を用いた場合は  $\text{Th}^{4+}$ の沈殿が生成することが判明した。ただし、ここで得られた  $\text{Th}^{4+}$ 沈殿はろ過性の良好な粉末状微結晶沈殿で

あり、我々の過去の検討で見られた従来型 NRP を含みろ過による分離が著しく困難なアクチノイド 4 価オイル状沈殿とはまったく異なるものである。従って、 $\text{Th}^{4+}$ 沈殿生成は当初予期していなかった結果ではあるものの、使用済みトリウム燃料再処理において必要に応じて  $\text{Th}^{4+}$ 沈殿回収の可能性を新たに示すに至った。架橋 NRP による  $\text{Th}^{4+}$ を含むアクチノイド(IV)沈殿生成の可否と沈殿剤分子構造の剛直性に強い相関が認められた。また、 $\text{Th}^{4+}$ と沈殿剤の錯形成相互作用の有無を明らかにするため、 $\text{Th}^{4+}$ の模擬物質である  $\text{Zr}^{4+}$ について電位差滴定を用いた実験を行った。その結果、溶液中に含まれる  $\text{Zr}^{4+}$ 濃度の 10 倍程度まで各架橋 NRP を加えた場合でも電位差に顕著な変化は確認されなかった。これは、溶液中において  $\text{Zr}^{4+}$ と沈殿剤が錯形成相互作用をほとんど示さないことを示す。以上の検討結果に基づき、上記 **L5, L6, L8, L12** を使用済みトリウム燃料に対する沈殿法再処理技術への適用が期待される候補沈殿剤として選定し、 $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 混合系における沈殿試験を実施した。その結果、*n*-ブチレン基を有する **L5** を用いた系で  $\text{UO}_2^{2+}$ 沈殿率が 99%以上であるのに対し  $\text{Th}^{4+}$ 沈殿率は 2.8%であった。従って、 $\text{UO}_2^{2+}$ の選択的かつ高効率沈殿生成および大部分の  $\text{Th}^{4+}$ の液相保持に成功し、 $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ の相互分離を達成した。1,4-シクロヘキシレン基の **L6** および *p*-キシリレン基の **L12** を用いた場合は、 $\text{UO}_2^{2+}$ 沈殿率が 60%前後、 $\text{Th}^{4+}$ 沈殿率は 2~5%程度であり、 $\text{UO}_2^{2+}$ の完全な沈殿分離には至らないものの、 $\text{UO}_2^{2+}$ の沈殿生成が選択的に進行することを確認した。1,2-シクロヘキシレン基を有する **L8** を用いた場合、 $\text{UO}_2^{2+}$ の沈殿はまったく生成せず、13.6%の  $\text{Th}^{4+}$ が沈殿した。沈殿剤の添加量から考えてほぼすべての **L8** が  $\text{Th}^{4+}$ の沈殿生成に与ることが示唆されており、このことは **L8** を用いた系では  $\text{Th}^{4+}$ の沈殿生成が  $\text{UO}_2^{2+}$ よりも選択的に進行することを意味する。

以上本研究で得られた成果を総合し、沈殿剤の適切な選択によって当初の目標であった  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 相互分離のみならず、 $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 共回収の可能性も含めた様々な使用済みトリウム燃料に対する沈殿法再処理シナリオについて考察を行った。その結果、基本路線である  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 相互分離・単独回収シナリオはもちろんのこと、 $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 部分分離・共回収(① $\text{UO}_2^{2+}$ 選択的、② $\text{Th}^{4+}$ 選択的)および  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 一括回収といった多様な再処理シナリオを構築するに至った。

## 4.2 今後の展望

本研究では  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$ 相互分離に焦点を当てて沈殿剤開発および  $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 沈殿挙動の解明を行った。実際の使用済みトリウム燃料再処理においては核分裂生成物(FP)等が共存するため、除染性の評価が今後検討すべき課題として挙げられる。また、今回開発した沈殿剤はいずれも有機物であることから、それらの放射線分解挙動についても理解を深める必要がある。本研究で得られた成果および沈殿法再処理技術基盤は使用済みトリウム燃料再処理に限定されるものではなく、軽水炉、高速(増殖)炉、MOX 燃料など現行および将来の使用済みウラン燃料再処理へも十分適用可能である。研究開発指針の主軸である錯体化学を駆使した  $\text{UO}_2^{2+}$ の高効率・選択的沈殿生成だけでなく、今回新たに見出されたアクチノイド 4 価沈殿分離の可能性も踏まえたうえで、要求に応じて柔軟に対応可能な再処理技術の構築および発展に大いに貢献するものと期待される。

## 参考文献

- [1] “Introduction of Thorium in the Nuclear Fuel Cycle”, OECD-NEA No.7224 (2015).
- [2] R. H. Rainey, J. G. Moore, “Laboratory Development of the Acid Thorex Process for Recovery of Consolidated Edison Thorium Reactor Fuel”, ORNL-3155 (1962).
- [3] M. Benedict, T. H. Pigford, H. W. Levi, “Nuclear Chemical Engineering” 2nd Ed., McGraw-Hill (1981).
- [4] Y. Morita, K. Takao, S.-Y. Kim, Y. Kawata, M. Harada, M. Nogami, K. Nishimura, Y. Ikeda, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2009**, *46*, 1129-1136.
- [5] K. Takao, K. Noda, Y. Morita, K. Nishimura, Y. Ikeda, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2364-2376.
- [6] S.-Y. Kim, K. Takao, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Kawata, Y. Morita, K. Nishimura, Y. Ikeda, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2033-2036.
- [7] K. Takao, K. Noda, M. Nogami, Y. Sugiyama, M. Harada, Y. Morita, K. Nishimura, Y. Ikeda, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2009**, *46*, 995-999.
- [8] K. Takao, Y. Kawata, M. Nogami, M. Harada, Y. Morita, K. Nishimura, Y. Ikeda, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2015**, *52*, 294-298.
- [9] T. Suzuki, T. Kawasaki, K. Takao, M. Harada, M. Nogami, Y. Ikeda, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2012**, *49*, 1010-1017.
- [10] T. Suzuki, K. Takao, T. Kawasaki, M. Harada, M. Nogami, Y. Ikeda, *Polyhedron*, **2015**, *96*, 102-106.
- [11] A. E. Martell, R. M. Smith, R. J. Motekaitis, “Database 46: NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes”, Ver. 8, Texas A&M University, College Station, TX (2004).
- [12] S. Tyagi, H. Agarwal, S. Ikram, M. K. Gupta, S. Singh, *Anal. Bioanal. Electrochem.* **2011**, *3*, 436-449.
- [13] S. S. M. Hassan, E. M. Elnemma, A. M. Y. Attawiya, *Electroanalysis*, **2008**, *20*, 2063-2069.
- [14] S. Chandra, H. Agarwal, C. K. Singh, S. K. Sindhu, P. Kumar, *Indian J. Chem.* **2005**, *44A*, 2060-2063.
- [15] P. Hassanzadeh, M. R. Yaftian, Z. Bahari, D. Matt, *J. Chin. Chem. Soc.* **2006**, *53*, 1113-1118.
- [16] H. A. Arida, M. A. Ahmed, A. M. El-Saied, *Sensors*, **2003**, *3*, 424-437.