

使用済み核燃料再処理技術基盤構築のための
アクチノイド錯体化学国際共同研究

International Collaboration on Actinide Coordination Chemistry for Development of
Fundamental Technology of Advanced Reprocessing Process for Spent Nuclear Fuels

鷹尾康一郎，科学技術創成研究院先導原子力研究所

原子力利用に伴って必然的に発生する使用済み核燃料や放射性廃棄物の適切な処理および処分を含む整合性ある核燃料サイクルの実現は、原子力の恩恵を享受してきた現代に生きる我々の将来世代に対する責務である。核燃料サイクルの社会実装基板を形成するためには、使用済み核燃料再処理など分離技術の基本をなすアクチノイド錯体化学に対する理解を深めることが肝要である。ただし、すべてのアクチノイド元素は例外なく放射性であるため、その取扱いには使用許可を取得した管理区域を必要とし、作業従事者および周辺環境に対する放射線防護の観点から厳密な管理の下に使用されなければならない。この状況はアクチノイドを用いた実験研究における安全を喫すために避けられず、放射能を持たない他の元素と比較して研究開発の進展に大きな制約が課される。東京工業大学 科学技術創成研究院 先導原子力研究所にはアクチノイド元素のうち主要な核燃料物質であるウランおよびトリウムの化学実験を実施可能な管理区域が設置されており、厳しい制約のもとに使用済み核燃料の再処理や放射性廃棄物の処理・処分など核燃料サイクルにおいて特に重要な課題の根幹を支えるアクチノイド錯体化学の先端研究を精力的に推進している。

その一環として、我々は文科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」による受託研究として「ウラン選択性沈殿剤を用いた使用済みトリウム燃料簡易再処理技術基盤研究」をはじめとして使用済み核燃料再処理新技術開発を実施している。その顕著な成果のひとつとして、従来技術では困難であったウラン4価およびトリウム4価の選択的沈殿分離・回収に成功した。これらの成果に基づき、我々は様々な原子力システムに柔軟に対応可能な汎用性の高い使用済み核燃料再処理技術基盤の構築を進めている。

一方、このような核燃料サイクル基盤技術を社会実装するためには学内で使用可能なウランとトリウムのみに着目するだけでは不十分であり、核燃料サイクルにおいて同じく重要なネプツニウムやプルトニウムといった超ウラン元素も含めた5f電子の振舞いに起因するアクチノイド系列の系統的理解を与えることが必須である。東工大WRHI事業特任准教授である津島悟氏の所属するHelmholtz Zentrum Dresden Rossendorf (HZDR, ドイツ)では、ネプツニウムやプルトニウムなどを使用した化学実験を実施可能であり、グローブボックスや単結晶X線構造解析装置などアクチノイド錯体化学の実験研究を進める上で必要となる設備が管理区域内に完備されている。本提案では、科学技術創成研究院とHZDRの間で締結した部局間協定を活用し、また欧州の地の利を生かしてスウェーデン王立工科大(KTH)へも国際共同研究の輪を広げることにより、使用済み核燃料再処理技術基盤構築のためのアクチノイド錯体化学国際共同研究を実施する。

近年我々は、図1に示す化合物(架橋NRP)が使用済み核燃料溶解液を模した硝酸水溶液に含まれるウラン4価やトリウム4価を選択的かつ効率的に沈殿させ得ることを見出した。結晶構造解析の結果、得られた沈殿物は $(HL)_2[M(NO_3)_6]$ ($M = U, Th, L =$ 架橋NRP)という共通組成をもつヘキサニートラ錯塩であることが判明している。価数の同じアクチノイドは互いに類似した化学的性質を持つことが知られており、核燃料サイクルにおいて特に重要なネプツニウム4価およびプルトニウム4価についても同様の挙動を示すと期待される。ただし、これら超ウラン元素はウランやトリウムとは比較にならないほど高い放射能を示すことを考慮し、限られた渡航期間内に着実に成果を上げるためには比較的取り扱いの容易なネプツニウム4価に焦点を絞ることが賢明と思われる。以上の背景に基づき、本国際共同研究では高汎用性使用済み核燃料再処理技術基盤構築に資するアクチノイド錯体化学に対する系統的理解を深めるための重要な布石として、ネプツニウム4価錯体の合成と分子構造の解明を目的とした。

まず、ウラン4価およびトリウム4価に対する選択的沈殿剤である2種類の架橋NRP (図1)をシュotten-バウマン反応および分子内環化反応を経て合成した。次に、ドイツHZDRの管理区域内設置のネプツニウム専用グローブボックス内にて $NpCl_4(DME)_2$ を溶解した3 M硝酸水溶液とL1を含む3 M硝酸水溶液を $Np^{4+}:L1$ のモル比が1:1となるように混合し、錯体の合成を行った(図2左)。反応溶液を1晩静置した結果、図3左に示す無色の結晶を得た。この結晶について、単結晶X線回折による構造解析(図2右)を行った結果、この化合物は

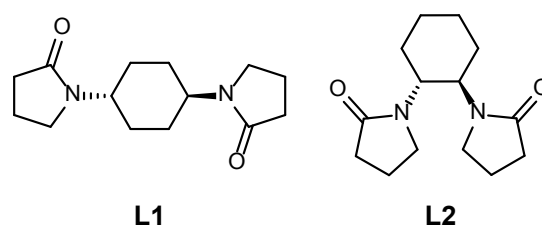


図1. 架橋 NRP の分子構造.

(HL1)₂[Np(NO₃)₆]錯体であり図3右に示す分子構造を持つことが明らかになった。図1のL2についても同様の検討を行い、やはり(HL2)₂[Np(NO₃)₆]という組成を持つ無色結晶が得られた。これまでに東工大にて実施したU⁴⁺、Th⁴⁺についての検討においても同様の結晶構造解析結果が得られており、このような錯形成反応がアクチノイド4価の錯体化学に共通する性質であることが確認された。[Np(NO₃)₆]²⁻の分子構造はL1, L2いずれの場合においてもほぼ同一であり、結晶構造中で架橋NRPとの水素結合ポリマーを形成することにより安定化された水素イオン(H⁺)が対カチオンとして含まれる。H⁺は最も大きい水和エンタルピーを示すことが知られているが、今回得られた(HL)₂[Np(NO₃)₆] (L = L1, L2)は水溶液系で合成されたにもかかわらずH⁺からの完全な脱水和を達成した数少ない例として大変興味深い。また、錯体合成時の上澄み液に含まれるNp濃度をガンマ線の強度に基づいて求めたところ、L1, L2各々の系におけるNp沈殿率はそれぞれ87%, 90%であった。この結果から、3 M 硝酸水溶液中における(HL1)₂[Np(NO₃)₆]および(HL2)₂[Np(NO₃)₆]の溶解度はそれぞれ3.3 mM, 2.5 mMと見積もられる。溶解度の点においてもU⁴⁺、Th⁴⁺の値とほぼ同等であり、アクチノイド4価の類似性を再確認した。また、今回はネプツニウムについての実験を行ったが、本国際共同研究の次の展開として核燃料サイクルにおける最重要元素であるプルトニウムを用いた錯体合成および構造解析を実施するという方向性で両者の合意に至った。一連の国際共同研究において得られた成果の一部については速報として原稿をまとめ、*Angewandte Chemie International Edition* (IF = 12.102)誌上での論文発表(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 240-243)を行った。ドイツでの共同実験を行った後、鷹尾については更にスウェーデンに移動し、KTHのProf. Ingmar GrentheおよびProf. Zoltan Szaboを訪問した。ドイツでの研究成果も交えながら核燃料サイクルにかかる最新のアクチノイド錯体化学先進基盤研究について情報交換を行い、今後の国際共同研究の方向性について議論した。



図 2. HZDR での実験の様子。
左：グローブボックス中での錯体合成. 右：単結晶 X 線回折実験.

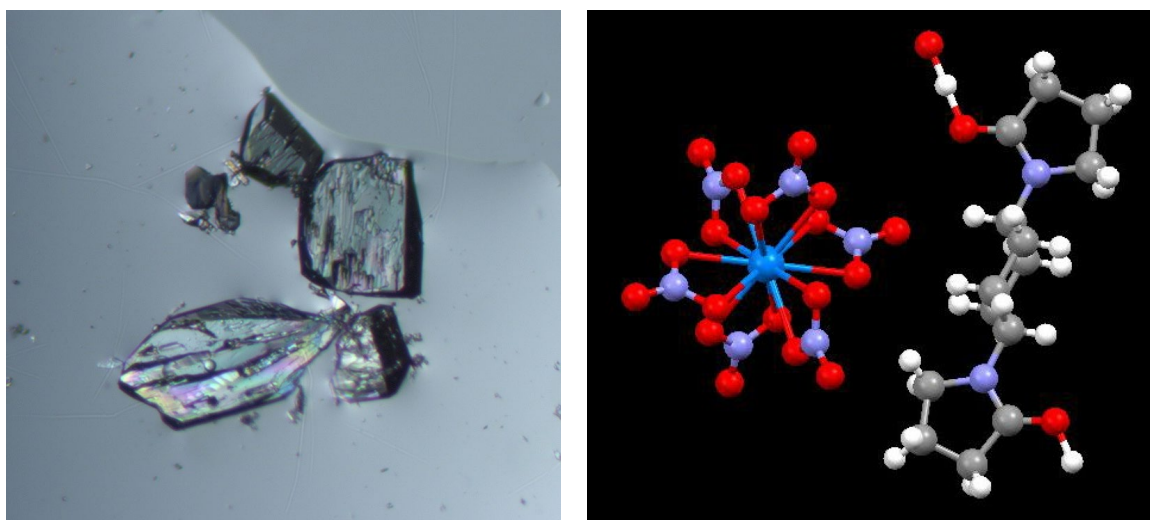


図 3. (HL1)₂[Np(NO₃)₆]錯体無色結晶の光学顕微鏡写真(左)および単結晶 X 線構造解析の結果得られた錯体分子構造(右)。
(青：Np, 赤：O, 紫：N, 灰色：C, 白：H).