

Title	Structural Studies on Solvent-Extraction Complexes of Uranyl (VI) Nitrate and Lanthanide (III) Nitrates
Author(s)	坂本, 純
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42885
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	坂本純
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 16380 号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Structural Studies on Solvent-Extraction Complexes of Uranyl (VI) Nitrate and Lanthanide (III) Nitrates (硝酸ウラニル(VI)及びランタニド(III)硝酸塩の溶媒抽出錯体の構造化学的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 桂 正弘 (副査) 教授 山中 伸介 助教授 山本 孝夫

論文内容の要旨

本論文は、主として核燃料の再処理プロセス中の溶媒抽出工程で形成される溶媒抽出錯体の構造を分光学的手法及び単結晶X線構造解析法を用いて調べている。PUREX法において、セリウムに着目し、その抽出挙動及び抽出錯体の分子構造について調べている。次に、TRUEX法で使用されているCMPOの抽出錯体の基礎的物性データを求めるため、希土類元素及びアクチニドとしてウランを用いて、その配位構造を調べている。さらに次世代の抽出剤として注目されているアミド化合物やTBPの代替化合物になる可能性をもつモノアミド化合物について、種々の抽出剤を合成し、分子構造について調べている。さらに、アミド抽出剤と硝酸ウラニルとの錯体を合成し、その分子構造を調べている。以下の七章により構成されている。

第一章では、序論として本研究の背景及び目的について述べている。現在行われている核燃料再処理法について問題点を述べ、さらに次世代の抽出剤として注目されているアミド化合物やTBPの代替化合物になる可能性をもつモノアミド化合物の新しい抽出剤としての開発と、核分裂生成物に多量に存在する希土類元素や超ウラン元素との抽出錯体について構造化学的性質の調査の重要性を指摘している。

第二章では、核分裂生成物の中で重要なもののひとつであるセリウムに着目し、TBP-HNO₃抽出系において、TBP濃度、硝酸濃度など諸条件を変化させ、PUREX法で考えられる条件を再現し、TBPとの錯形成及び光還元挙動を元素分析、赤外・可視紫外吸収スペクトル、磁化率の測定より解析している。

第三章では、TBPの類似化合物であるTPPO、TPAOを用いてランタニド硝酸塩との抽出錯体を合成し、単結晶X線構造解析を行って、分子構造を調べている。さらにその結果を用いて固体を形成しないランタニド-TBP錯体の構造を検討、推定している。また、BPY(ビピリジン)やPHEN(フェナンスロリン)と希土類の錯体を合成し、分子構造を調べた。また強酸性下でも金属イオンと錯形成すると報告されているイミダゾール化合物の1つとして、DBIZ(ジベンゾイミダゾール)を合成し、単結晶X線構造解析を行って、分子構造を求めている。

第四章では、TRUEX法で使用されているCMPOと種々の元素との抽出錯体の基礎的物性データを求めるため、アクチニドとしてウラン及び希土類元素を用いて、錯体を合成し、元素分析、赤外・可視紫外吸収スペクトルやNMRの測定を行い、その配位構造を求めた。ウラニル錯体についてはHorwitzらの報告とは異なる結果になることについて調べている。

第五章では、モノアミド化合物及びその硝酸ウラニル錯体を合成し、単結晶X線構造解析を行って、その分子構造

を調べている。現在まで硝酸ウラニルに2分子の配位子が結合した錯体構造はすべてトランス型しか報告されていなかったが、今回はじめてシス型の構造を持つものを見つけている。

第六章はジアミド化合物を合成し、その単結晶を作成し、単結晶X線構造解析を行って、その分子構造を調べた。また、硝酸ウラニルとの錯体を合成し、その単結晶を作成し、単結晶X線構造解析を行って、ウラニル抽出錯体の分子構造を調べている。

第七章は結論であり、本研究で得られた成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

現行の再処理プロセスである PUREX プロセスにおいては、ウランおよびプルトニウムは抽出、回収されるが、高レベルの放射性元素であるアメリシウム、キュリウム等のマイナーアクチニドは、他の核分裂生成物とともに抽出残液に残り、この抽出残液は濃縮、減容、ガラス固化した後、深地層処分される計画である。高レベル廃液からマイナーアクチニド等を抽出分離し廃棄物の更なる減容化を計り、分離したマイナーアクチニド等長寿命核種を原子炉や大強度陽子加速器を用いて非放射性核種あるいは短寿命核種への核変換する「群分離・核変換サイクル」が提唱されている。その為、これらの処理プロセスを推進する新しい抽出剤の開発が強く望まれている。現在、高レベル廃液からのマイナーアクチニドの抽出、回収のために、いくつかの処理プロセス及び抽出剤が現在までに開発されているが、新しい抽出剤を用いた場合の種々の元素との抽出錯体の構造化学的性質に関する基礎データは、不足しているのが現状で、これらを詳しく調査する必要がある。希土類元素は f 軌道電子を有し、アクチニド元素との化学的挙動の類似点が多いので、核燃料元素の模擬物質としてしばしば用いられる。また、核分裂生成物には多量の希土類元素が含まれるので、希土類錯体に関する構造化学的知見は、抽出剤の設計上欠くことのできない有用な情報となる。

本研究は、PUREX 法においてセリウムに着目し、その抽出挙動及び抽出錯体の分子構造について調べている。次に、TRUEX 法で使用されている CMPO の抽出錯体の基礎的物性データを求めるため、希土類元素及びアクチニドとしてウランを用いて、その配位構造を調べている。さらに次世代の抽出剤として注目されているアミド化合物や TBP の代替化合物になる可能性をもつモノアミド化合物やジアミド化合物について、種々の抽出錯体を合成し、分子構造について調べている。主な成果は以下のように要約できる。

- (1)希土類元素としてセリウムを用いて、TBP-硝酸抽出系について錯化挙動、抽出挙動を明らかにした。有機相に抽出された4価のセリウムがTBPの存在下で3価に還元されるメカニズムにおいて光が関与していることを見出している。これらの抽出挙動は核燃料再処理工程のプロセス設計の一助と成り得る。
- (2)希土類元素とTBPの類似化合物であるTPPO、TPAOを用いて抽出錯体を合成し、単結晶X線構造解析を行って、分子構造を調べている。さらにその結果を用いて固体を形成しないランタニド-TBP錯体の構造を検討、推定している。また、これらの結果は、使用済燃料の再処理過程で生成される抽出錯体の構造を調査する為の基礎データとなり得る。
- (3)TRUEX法の適用性の評価、検討を行うため、これまで報告のない硝酸ウラニルの抽出錯体の構造化学的データをNMR測定により求め、硝酸ウラニル-CMPO錯体の配位構造を明らかにしている。
- (4)硝酸ウラニルと次世代抽出剤として着目されているモノアミド及びジアミド化合物との抽出錯体を合成し、単結晶X線構造解析を行って、分子構造を調べている。これらの結果は、使用済燃料の再処理過程で生成される抽出錯体の構造を調査する為の基礎データとなり得る。また、従来報告されている硝酸ウラニルに2分子の配位子が結合した錯体構造はすべてトランス型のみであるが、今回はじめてシス型の構造を持つものを見つけている。

以上のように、本論文は抽出錯体の抽出挙動、構造化学的評価、分光学的評価及び次世代抽出剤の開発に関する非常に有益な知見を提供している。本研究で得られた知見は、原子力工学の発展に重要な寄与をするもので、加えて、金属精錬分野の進展にも寄与するものであると評価される。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。