

## ジカルバミド誘導体を用いた硝酸水溶液中における U(VI)沈殿メカニズムの検討

(東京科学大ゼロカーボン研<sup>1</sup>・HZDR<sup>2</sup>) ○野島 慎人<sup>1</sup>・津島 悟<sup>1,2</sup>・鷹尾 康一郎<sup>1</sup>  
 Investigation of U(VI) Precipitation Mechanism in Aqueous Nitric Acid Solutions Using Dicarbamide Derivatives (<sup>1</sup>Institute of Science Tokyo, <sup>2</sup>Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf) ○Makito Nojima,<sup>1</sup> Satoru Tsushima,<sup>1,2</sup> Koichiro Takao<sup>1</sup>

An advanced reprocessing technology of spent nuclear fuels has been proposed for recovering U(VI) as insoluble nitrate complexes through coordination with carbamide derivatives. While utilization of carbamide derivatives is known to exhibit lower solubility of U(VI) compared to those in use of other functional groups, its mechanistic aspect is still not well explored. In this study, we investigated how dicarbamide works for the U recovery, and revealed that its higher polarizability results in the lower solubility of U(VI).

*Keywords* : Nuclear Fuel Reprocessing, Carbamide, Precipitation, Coordination Polymer

ジアミド系配位子との錯形成により難溶性硝酸  $\text{UO}_2^{2+}$  錯体が生成することに基づき、使用済み核燃料からウランを沈殿回収する簡易・高汎用次世代再処理技術が提案されている<sup>1)</sup>。ジカルバミド誘導体も同様に  $\text{UO}_2^{2+}$  沈殿能を示し、類似構造を有するジアミド系配位子を用いた場合と比較してより低い溶解度を示す。<sup>2)</sup>本研究ではジカルバミド誘導体を用いた場合における  $\text{UO}_2^{2+}$  沈殿生成メカニズムの解明を目的とした。

新規カルバミド誘導体 L1 (図 1) と硝酸ウランを硝酸水溶液中で反応させることにより、一次元配位高分子  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L1}]_n$  (図 2) の黄色結晶性沈殿を得た。この化合物の硝酸水溶液中での溶解度は 0.58 mM であることから、類似構造を有する既報の環状ジアミド系配位子 L2 (図 1,  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L2}]_n$  の溶解度: 2.5 mM)<sup>2)</sup> と比べて L1 は  $\text{UO}_2^{2+}$  沈殿剤としてより優れることが明らかとなった。DFT 計算及び NBO 解析を行った結果、U に配位したカルボニル O は  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L1}]_n$  においてより大きく分極していることが分かった。これにより、L1 の U に対する配位がより強くなり、錯体の熱力学的安定性が向上することにより、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L1}]_n$  はより低い溶解度を示したと考えられる。

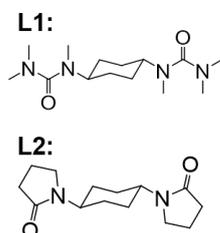


図 1. 配位子構造.

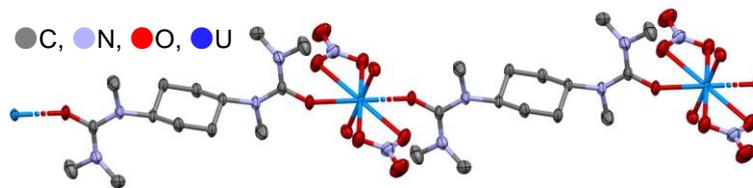


図 2. 一次元配位高分子  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L1}]_n$  の結晶構造.

1) K. Takao *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 3443–3459. 2) B. Vats *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 17529–17536. 3) H. Kazama *et al.*, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 13530–13534.