

■ ウランから超ウランへ： ネプツニウム化合物への挑戦



超ウラン化合物研究グループ ■ 塩川佳伸 ■

1. はじめに

日本でのウラン化合物の研究は、昭和 63 年度より開始された文部省の重点領域研究（代表者東北大学理学部糟谷忠雄先生）が 1 つの契機になったと言えよう。この際に原料金属の輸入を依頼されたことがアクチニド金属に関心をもつ動機となった。他方、超ウラン化合物の研究はカールスルーエ、ロスアラモス等に限られているが、今後はウラン化合物の研究を基礎として、ネプツニウム化合物の研究に参加したいと考えている。しかし、“ウランと超ウランの化合物で何が違うのか？”と尋ねられても、答えに窮するのが実情である。

軽アクチニド (Th, Pa, U) と重アクチニド (Np, Pu) の単体には、大きな性質の違いが認められる。例えば、前者の帯磁率は温度に依らないが、後者の Np では 70K 付近で極大値、Pu では 50K 付近で極小値を示す。また、電気抵抗は前者では通常金属と同様に温度と共に増加するが、Pu は 100K で極大を示し、Np は U と Pu の中間の挙動をとる。

このような超ウラン金属の異常な性質がその化合物の性質にどのように反映されるのか？また、ウラン化合物と超ウラン化合物の性質の相違点は何か？など興味は尽きない。他方、研究遂行上の大きな問題の 1 つは超ウラン金属である。これは戦略物資であり、輸入は極めて難しい。

そこで本研究では、プルトニウムに比べて規制の緩やかなネプツニウムの化合物を研究対象とし、水溶液電解法による金属調製とフラックス法による結晶育成

によって、そのフェルミ面の解明を軸として研究を推進したいと考えている。

2. 乾式法によるアクチニド金属調製

ネプツニウム化合物の研究には、化合物原料としてその金属は不可欠である。ここでは、ネプツニウムに限らず、アクチニド金属の調製法を述べる。

アクチニドは代表的な電氣的に陽性な金属、つまり、容易に酸化され易い金属である。従って、その調製は湿式法ではなく、乾式法に頼ることになる。

希土類、ウラン、トリウム等の工業的及び実験室規模の調製には、ハロゲン化物のテルミット還元が広く採用されている。そこで、ウラン酸化物と四塩化炭素の反応で合成された塩化物を原料として、そのテルミット反応によって金属調製を試みた。



得られた金属は径 2mm 弱で、何とも薄汚い色であった。エッチングを繰り返しても、いわゆる金属光沢は認められなかった。これは反応物や生成物が目的の金属の中に混入していた結果であろう。この混入の原因を推察すると、小規模の金属調製法では、比重の差を利用した金属と反応物・生成物との分離は必ずしも円滑には進行しないのであろう。この分離は高純度な金属調製には欠かせないが、小規模の金属調製ではこれは容易ではないことに気づくまでに時間が必要であった。

図 1 には、アクチニドの蒸気圧と融点を示した。ここでは蒸気圧 (黒丸) は、 10^{-5} torr を与える温度で示し

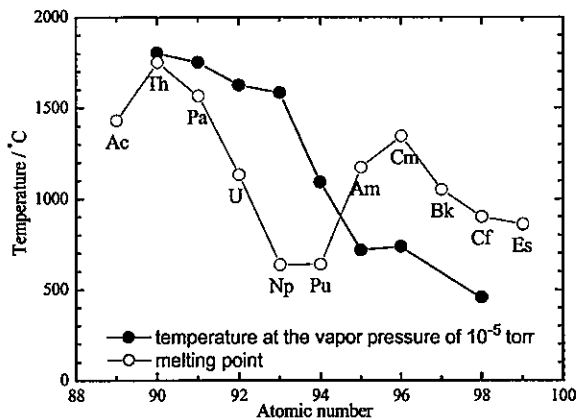


図1 アクチニド金属の融点と蒸気圧

ており、この温度が高い程、蒸気圧は低い。また、白丸は金属の融点を示している。

ネプツニウムやプルトニウムの融点は、アルミニウムと同様に低く約 600°C であるが、軽及び重アクチニドはより高い融点をもつ。この図から明らかなように、軽アクチニドの蒸気圧は低く、プルトニウム以降の重アクチニドでは高い。

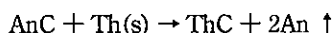
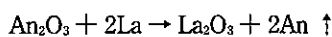
金属調製において、反応物や生成物の中からの目的金属の分離は相分離に基づくものであるが、この分離の良し悪しによって、純度は大きく影響される。

蒸気圧の低いトリウムやプロトアクチニウムの高純度金属の調製には、ヨウ化物の熱分解法が採用されている。これは、ヨウ化トリウムを昇華させ、高温で熱分解する手法である。この方法では得られるトリウム金属は反応物や生成物から単離されて析出する。



この反応の利点は反応系から気相の化合物が分離され、その熱分解によって金属が単離される点にある。これが高純度金属調製には欠かせない条件の1つであろう。しかし、この方法は、原子番号と共にヨウ化物の安定性が増すため、ウラン以降の元素には適用できない。

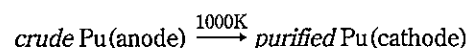
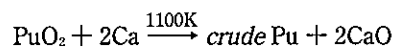
一方、図1に示した様に蒸気圧の高い重アクチニドでは、酸化物をランタンで還元し、反応系から蒸気圧の差を利用して目的金属を単離する手法が採用され、高い純度の金属が得られるとされている。即ち、酸化物や炭化物のランタン金属やトリウム金属による還元法である。



しかし、プルトニウムより軽い元素、ウランとネプツニウムでは、図1で示したように蒸気圧が低く、気

相を利用した金属の分離は困難である。

他方、ウラン、ネプツニウム、プルトニウムでは、その酸化物を還元し、得られた粗金属を熔融塩電解によって電解精製する手法も知られ、極めて高い純度の金属が得られるとされている。この反応は

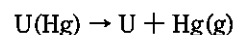
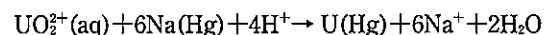


と表現でき、大規模な高純度金属調製法として知られている。しかし、小規模な場合には、金属の収率が極端に低下する。これは熔融塩電解時に金属が溶媒中に分散し、凝集しないためと推定されている。

従って、蒸気圧が低く、また、ヨウ化物が安定なウランやネプツニウムでは、乾式法によって実験室規模で高純度金属を調製するのは困難であろう。

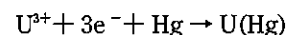
3. 湿式法によるウラン、ネプツニウムの金属調製法

他方、上述の乾式法ではなく、湿式法によるアクチニド金属調製が原研の小林義威博士によって提案されている。この手法は、水溶液中の U (VI) をナトリウムアマルガムで還元してウランアマルガムを合成した後、これを熱分解することによって、ウラン金属を得る方法である。この反応は



と表すことができる。この特徴は、湿式法による電気的に陽性な金属の調製、にある。更に、粉末物質間の固相反応ではなく、水溶液中での反応を利用するため、その装置は単純で調製が容易であることは特筆すべきであろう。しかし、ナトリウムアマルガムはウランだけでなく、水とも反応するため、実際にはかなり激しい反応と予想できる。

そこで、我々は、水銀陰極を用いた水溶液電解によるウランアマルガムの合成を試みることにした。



このウランの析出電位は水溶液の電位窓の外部にあり、アマルガム化電位は水素発生電位より負側に存在するため、この反応が定量的に進むか否に不安があったのも事実である。実際、実験を開始した当初は電解

の進行が確認できなかつた。その後、実験室に戻ると濃紺色だった電解液が透明となっていた時の感激は忘れられない。

銅や鉄などの金属はそのイオンの水溶液中で電解されるのに対して、アルミニウムやウランなどの電氣的に陽性な金属は熔融塩中で電解される。このような水と熔融塩という2種類の溶媒の明確な区別が存在するため、アクチノイドイオンが水溶液電解で金属状態に還元されることを理解して頂くのは容易ではない。小生の先輩で熔融塩電気化学の大家である先生からは、あの話は本当ですか？と直接質問され、答えに詰まったこともある。更に、ITUで講演した際には、講演ではなく、van Geel 所長（当時）との議論に終始する羽目になった。終了後、参加した人達から講演は成功だったと祝福され、初めて安心する状況であった。しかし、その後、所長の専門が電気化学であることを知り、赤面する思いだった。

図2は pH = 1.0 と 3.3 における水銀電極における水素発生曲線を示す。この図から明らかなように pH の高い場合には、水素発生電位は負側にシフトする。今、pH = 1.0 と 3.3 で定電流電解する場合を例にとると、150 mA/cm² で電解する場合には、pH = 1.0 と 3.3 では、水銀電極の電位は各々 -1.52V と -1.82V に規制される。従って、アマルガム化電位が 1.80V のイオンは、pH = 1.0 では還元されないが、pH = 3.3 では

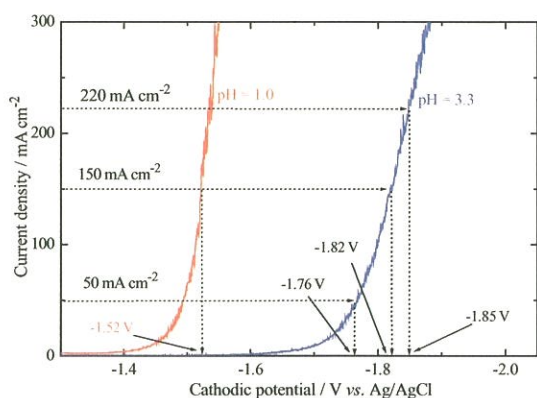


図2 pH = 1.0 と pH = 3.3 における水素発生曲線
 1 : [HAc] = 1.0 mol dm⁻³, [NaAc] = 0.1 mol dm⁻³, [NaCl] = 0.5 mol dm⁻³, pH = 1.0。
 2 : [HAc] = 1.0 mol dm⁻³, [NaAc] = 0.3 mol dm⁻³, [NaCl] = 0.5 mol dm⁻³, pH = 3.3。

アマルガム化できる。つまり、電氣的に陽性な金属でも、溶液の pH と電解電流密度を制御することによって、水溶液中で還元できるのである。

水溶液電解によって、ウランイオンは定量的にアマルガム化される。このアマルガムを真空中、1250°C で熱分解することによって金属が得られる。調製した金属の写真を図3に示す。この方法の特徴は、定量的な金属調製が可能であり、また、その純度は市販の金属より優れていることにある。表1には、金属原料としたウラン硝酸塩と調製した金属ウラン中の18種類の金属分析結果を、また、表2にはガス分析の結果を示す。

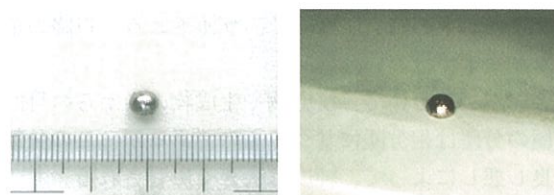


図3 湿式法により調製されたウラン金属（左）とネプツニウム金属（右）

この表に示したように、ウラン中の酸素の量は約 10ppm 以下であり、湿式法による調製でも、酸素量は少ない。表には、市販のウラン金属 (C-1 と C-2) の結果も示したが、明らかに、湿式法による金属の気体不純物が少ないことが判る。

4. フラックス法による単結晶の育成

フラックス法とは目的とする結晶の原料を高温の溶媒（フラックス）に溶かし込み、過飽和状態の溶液を徐々に冷却しながら、結晶を析出・成長させる手法である。この方法は、高価な装置が不要、石英管に封入しているので蒸気圧の高い物質にも有効、電気炉に石英管をセットすれば特別な技術は不要、結晶面が成長しやすい、等の利点がある。

高放射性物質であるネプツニウムの使用量は制限されており、アーク炉等による結晶育成は困難であり、フラックス法はネプツニウム化合物の結晶育成に最適な手法の一つであろう。このフラックス法で可能なネ

表1 ウラン金属中の不純物 (単位 wt ppm)

Elements	Nitrate	Umetal	Elements	Nitrate	Umetal
Al	7	10	Mg	7	1
Ca	38	4	Mn	< 1	< 1
Cd	< 1	< 1	Na	68	27
Co	< 1	2	Ni	1	6
Cr	< 1	5	Pb	< 1	1
Cu	< 1	1	Pt	< 1	3
Fe	10	39	Si	5	8
Hg	< 1	11	Ti	< 1	2
La	< 1	< 1	Zn	< 1	1

表2 ウラン金属中の気体不純物* (単位 ppm)

	O	N	C
U-1	6.8	0.9	3×10^1
U-2	4.8	1.1	2×10^1
U-3	11.6	3.6	3×10^1
U-4	8.1	1.0	1×10^1
U-5	7.8	2.0	1×10^1
C-1	17.1	9.0	2×10^1
C-2	18.6	10.1	2×10^1

U-1, U-2, U-3, U-4 は湿式法によるウラン金属、
C-1, C-2 は市販のウラン金属
*ガス不純物分析では、原研の伊藤昭憲研究
員にお世話になりました。

プツニウム化合物として、 NpSb_2 , NpBi_2 , NpAl_2 , NpAl_3 , NpGa_3 , NpIn_3 , NpTl_3 , NpGe_3 , NpSn_3 , NpPb_3 , NpPt_3 , NpCd_{11} , NpBe_{13} , NpTGa_5 (T = Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) 等が候補であり、本研究におけるターゲットと考えている。

他方、プルトニウム化合物 PuCoGa_5 , PuRhGa_5 で超伝導が見出され、話題となったことは記憶に新しい。ウラン化合物と比べて局存性を強めた 5f 電子の織りなすネプツニウム化合物の多彩な性質を、ド・ハース

ーファン・アルフェン効果によるフェルミ面の解明、及び多重極秩序が期待される ^{237}Np をプローブとした核磁気共鳴による化合物の基底状態の観察を主な目的として研究を遂行したいと考えている。

これらは共に初めての試みでありネプツニウム化合物のみならず、原子番号と共に局在化しつつある 5f 電子と化合物の性質の関係も明らかになると期待している。