

平成 30 年 6 月 1 日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人 日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成 29 年度

受付番号 434

氏 名

中瀬 正彦

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地(派遣先国名) 用務地: アイダホ国立研究所 (国名: 米国)

2. 研究課題名(和文)

アメリシウム酸化を基盤とした f 元素シリーズの高度認識・相互分離に関する研究3. 派遣期間: 平成 29 年 4 月 1 日 ~ 平成 30 年 5 月 28 日

4. 受入機関名及び部局名

Aqueous Separations and Radiochemistry Department, Idaho National Laboratory

5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意

(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)

(注)「6. 研究発表」以降については様式 10-別紙 1~4 に記入の上、併せて提出すること。

使用済み核燃料の処理は世界的に見て重要な問題である。使用済み核燃料には様々な元素が含まれており、ウラン(U)、プルトニウム(Pu)といった核分裂性物質を回収して燃料として再利用することで我が国のエネルギーセキュリティは大幅に向上する。この際に発生する高レベル廃液から、少量でも放射毒性が高いマイナーアクチノイド(MA)を分離して放射毒性を低下させ、ガラス固化体本数の削減と最終処分場に必要スペースの節約が検討されている。分離した MA は再び原子炉(特に、高速炉)で燃焼させたり、加速器による核変換による処理が検討されている。ランタノイド(Ln)は MA よりも大量に使用済み核燃料に含まれているが両元素群は特に化学的性質が非常に似ており、分離困難な系である。Ln は大きな中性子捕獲断面積を有するため、原子炉に MA を再装荷するときに随伴すると核分裂連鎖反応に必要な中性子を消費してしまい臨界性が悪化する。このため MA/Ln の分離が重要となる。MA と特にアメリシウム(Am)とキュリウム(Cm)はともに溶液中で 3 価が安定で、イオン半径も近い 3 価ユウロピウム(Eu)との分離は難しくその効率的な分離は未だ達成されていない。このような状況の中で、効果的な MA/Ln 分離手法の開発を目的とした。

これまでの様々な手法による MA/Ln 分離プロセスの開発がなされてきた。原子力や鉱業で頻用される溶媒抽出による分離アプローチを大きく分けると 1. 3 価の f 元素の僅かな違いを配位子で認識して分離, 2. Am(III)を選択的に高酸化状態(Am(VI))に変化させて分離 に分けられる。3 価の状態では分離する場合は、経験則である Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) 則、即ち電荷密度が高く分極しにくい「固い酸」と「固い塩基」、電荷密度が低く分極しやすい傾向の「柔らかい酸」と「柔らかい塩基」は親和性が高いという経験則に則り、配位子設計がなされる。5f 元素の 5d 軌道は 4f 元素の 4d 軌道に対して若干広がっているために An の方が若干ソフト性を有している。そのためソフトな窒素ドナーで分離するアプローチが取られる。しかしながら窒素ドナーは高い酸濃度でプロトン化するため性能が落ちる。高レベル廃液は 3-4 mol/L の高い酸濃度であるため、これを pH 領域まで希釈したり、pH を精密に管理することは分離プロセスを複雑にする。近年では微小なイオン半径差を認識して分離する配位子設計が検討されてきた。また、有機相に配位子と共に協同抽出剤を添加したり、水相に水溶性錯化剤を用いる多元系抽出による Eu(III)/Am(III)分離も盛んである。適した配位子と協同抽出剤の組み合わせの探索、より高い酸濃度で使える水溶性錯化剤の研究が進展している。高価だが溶媒物性をチューニングできるなど種々のメリットを有するイオン液

体に溶媒抽出用配位子を適用した研究例も多く見られる。

一方で、Am(III)をAm(VI)即ち6価のダイオキソアニオン(AmO_2^{2+})酸化させた上で価数選択的な配位子で抽出する研究は1960年代に日本において行われ、2000年に入って米国で盛んに行われてきた。例えばFig.1に示すようにEu(III)とAm(III)はその化学的性質が類似性により溶媒抽出による分離が困難なため、種々の方法でAm(VI)に酸化すれば、酸かされないEu(III)との違いが際立ち分離が可能となる。これまでに様々なAm酸化方法が報告されており、例えばアンモニウムペルオキシ二硫酸($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)、フルオロオキシ硫酸セシウム(CsFO_4S)と銀触媒を使った方法等がある[1-4]。信頼性の高いAm酸化方法としては**ビスマス**

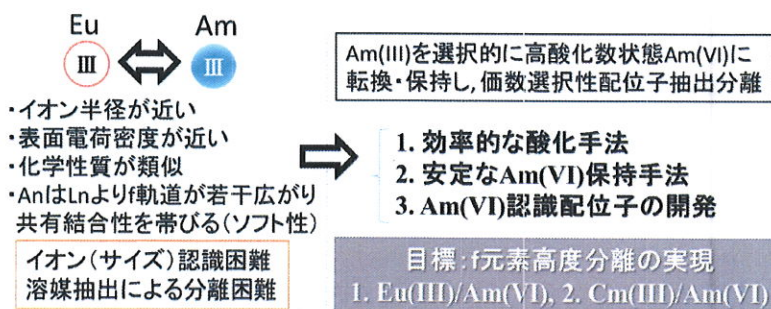


Fig.1 酸化・価数選択性配位子による分離アプローチ

酸ナトリウム(NaBiO_3)を用いる方法があり、室温でAm(VI)、80℃でAm(V)に選択的酸化が可能である[5]。NaBiO₃のメリットは入手容易で長期保存可能、既往再処理プロセスと同様の硝酸中で酸化が可能である。デメリットは硝酸にやや溶けにくく酸化に時間がかかる点、還元されたBi(III)がLn(III)と競合して抽出されうる点、水の放射劣化物の過酸化水素(H_2O_2)によるAm(V)への自己還元が挙げられる[6]。ビスマス酸ナトリウムで酸化させたAm(VI)を既往の配位子(Tributylphosphate; TBP, Diamylamyl-phosphonate; DAAP, Trioctylphosphine oxide; TOPO, Branched-alkyl chain Monoamide; BAMA)で抽出分離する研究も報告されている[7-10]。これらは6価ウラン(UO_2^{2+})とよく錯形成することが報告されている。

そこで、本研究では特にAmの選択的酸化と価数選択性配位子の利用を組み合わせたf元素分離の確立とそのメカニズムの解明が本研究の目的である。酸化させたAm(VI)は他の6価アクチノイドのU(VI)、Np(VI)、Pu(VI)に比べて不安定であり、エレクトロンリッチな有機物(溶媒や配位子)との接触で5価、3価へと還元される。そのため6価のアメリシウムを素早く、選択的に認識して有機相に分配するかが重要となる。そのため抽出速度と分配比の高い配位子の開発と置換基修飾による書物性絵の影響を系統的に調査した。本研究では一連の有機配位子を合成から開始した。バッチ式の抽出試験に加え、遠心抽出器での連続抽出プロセス試験で今後の連続抽出試験のために必要な貴重な知見が得られた。更に、深くアクチノイド分離の化学を理解するため、3価の状態でのAm/Eu分離するTrivalent Actinide-Lanthanide Separations by Phosphorus-reagent Extraction from Aqueous Komplexes (TALSPEAK)法のための新規水溶性錯化剤合成と、熱力学データの取得(酸乖離定数や錯形成定数)、そしてMA/Ln分配試験を実施した。研究が進展したため、更に溶媒抽出を行った配位子について側鎖を重合性官能基に置き換え、吸着剤化も行った。これら合成したサンプルは今後も性能評価と錯形成、吸着メカニズム探索とアプリケーション化を共同研究として行っていく。国際的な研究者ネットワークも広がり、期待以上の研究の進展があった。いかに項目に分けて示した。

【参考文献】

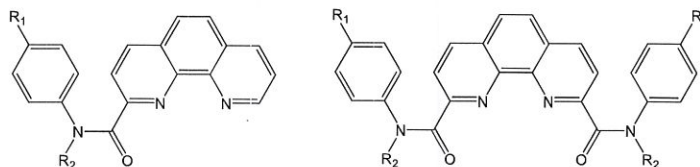
- [1]Asprey,L.B. et al.,*J.Am.Chem.Soc.*,72,1425-1426,1950 [2]Mincher,B.J. et al.,*RSC Advances*,5,27205-27210,2015
[3]Ward,M. et al.,*J.Chem.Soc.*,4038,1954 [4]Appelman,E.H. et al.,*Radiochim Acta*,55,61-64,1991
[5]Hara,M. et al.,*J.Radioanal.Chem.*,36, 95-104,1977 [6]Mincher,B.J. et al.,*Solvent Extr.Ion Exch.*, 29, 247-259,2011
[7]Mincher, B.J. et al.,*Inorg. Chem.*, 47:6984-6989,2008 [8]Mincher,B.J. et al.,*Solvent Extr. Ion Exch.*, 30,445-456,2012
[9]Mincher,BJ. et al.,*Solvent Extr.IonExch.*,33,153-166,2014 [10]Kevin, M. et al.,*Ind. Eng. Chem.*, 56, 6515-6519, 2017

① 有機配位子合成

溶媒抽出実験や性能評価を行うために、配位子の合成から開始した。合成した配位子は大きく分けて5種類に分けられる(Fig. 2)。いずれの配位子も実際に使用した後に焼却処分ができるように、炭素、酸素、窒素、水素から成る配位子(CHON principle)である。使用済み核燃料再処理で発生する高レベル廃液は高い濃度の硝酸水溶液であるため、このような条件でアクチノイド、ランタノイドと錯形成する配位子を検討した。これまでもFig. 2に示したPTA, PTDA, PDAについては合成スキームや単結晶X線構造、放射光XAFSによる溶液中の錯体構造調査、キャラクタリゼーションを

進めていた。枝分かれ側鎖を有するモノアミド系配位子として Branched alkyl monoAmide (BAMA) については側鎖 R の長さや枝分かれ構造を変化させたものを合成した。また、*N,N*-diallyllylamide (DAA)についても同様に種々の側鎖(例えば炭素数が 3~16 までの直鎖, イソプロピル, ターシャリーブチル等)を有するものを合成した。合成した幾つかの配位子について単結晶合成も実施した。

<フェナントロリンアミド(PTA), フェナントロリンジアミド(PTDA)>



<ピリジンジカルボン酸(PDA)><枝分かれ鎖モノアミド配位子(BAMA)><ジアリルアミド(DAA)>

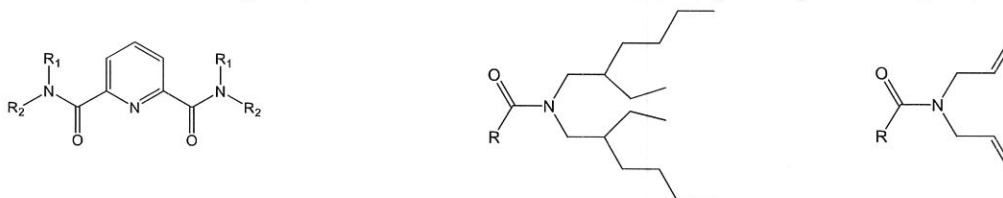


Fig.2 合成した有機配位子例

<新型錯化剤合成>

研究が進んだため所属部署で研究開発が進められているアミノポリカルボン酸型錯化剤の Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA)誘導体や Diethylenetriaminepentaacetic Acid (DTPA)誘導体を新規合成し、その酸乖離定数(pK_a)や一連のランタノイドとの錯形成定数($\log \beta$)といった熱力学データと溶媒抽出実験を行った。幾つかの配位子合成を試みたが、ビスアミド型の EDTA と DTPA 合成と精製に成功した。無水 EDTA, 乃至は無水 DTPA を窒素雰囲気下, 無水 DMF 中で過剰のトリエチルアミン存在下で各種構造の異なる二級アミンを滴下により加え, 80°C で 5 時間攪拌した。水溶性錯化剤であるためその精製は若干困難で試行錯誤を繰り返した。何種類かのアルコールとクロロホルム, ヘキサン等を組み合わせて再沈殿によって精製する条件を見出した。合成した錯化剤は, NMR によってその生成と精製を確認するとともに, 電位差滴定による等電位点間の滴下した塩基量と溶液の密度により分子量(水和物, 生成方法によっては溶媒や塩酸などが含まれる場合がある)を求め, その後の実験に用いた。

<吸着剤合成>

研究が進んだため, 上記で合成したような配位子に重合性官能基を付加し, 高分子担体に取り込ませた吸着剤も合成した。各種吸着剤についてもアクチノイドとして 6 価ウラン, 4 価トリウムでの吸着実験(振とう時間依存性, 酸濃度依存性, 温度依存性)を行った。

② 溶媒抽出実験

Am を硝酸中でビスマス酸ナトリウム(NaBiO_3)を用いて Am(VI)としてその抽出分離挙動を調べると共に, より深いアクチノイド分離の知見を得るために酸化していない状態の Am(III)の抽出実験もあわせて行った。

<酸化アメリシウム(Am(VI))の抽出実験>

酸化アメリシウムの抽出実験の手順の一例を示す。30 mg の NaBiO_3 を試験管にとり, 各濃度の硝酸を 1 mL ずつ加え, 続いて Am(III), Eu(III), Ce(III)溶液をスパイクし, トレーサー濃度で 2 時間室温で振とうして酸化させた。この操作により Am(III)から Am(VI)に酸化され, Eu(III)は 3 価のまま, Ce(III)は Ce(IV)に酸化される。酸化条件は数 mM オーダーの濃い濃度の Am の条件で UV-vis スペクトルによるスペシエーションで決定し, 定量的な反応の進行を確認済みである。有機相については 120 mg の NaBiO_3 を試験管に取り, 規定濃度の配位子を溶かしたドデカン 4 mL と各濃度の硝酸水溶液を同体積加えて振とうし, 硝酸と NaBiO_3 の予備抽出平衡をとった。この操作に於いて酸濃度が高いほど Am は容易に酸化されるが, NaBiO_3 は強力な酸化剤であるため有機相の配位子も酸化し, 溶媒抽出時には配位子の種類や条件によっては実効的な配位子濃度が変化することが示唆された。特に側鎖長の短い BAMA の場合は NaBiO_3 のサスペンション消失と気泡発生によって, 強力に配位子が酸化されていることが示唆された。その後, 放射能をスパイクした 1 mL の水相に, 予備平衡を取った 4 mL の有機相から 1 mL を取り分けて加え, 直ちにキャップ, テープで液漏れを防ぎ, ボル

テックスミキサで 10 秒振とうして直ちに遠心分離によって両相を分離した。両相を別のバイアルに分離し、各相をシンチレーションカウンタ用バイアルに規定量取り分けてガンマカウンタで放射能を計測し、分配比ならびに分離係数(分配比の比)を導出した。Am は自己還元により 6 価から 5 価、3 価と還元されるため、振とう時間依存性を調べることは重要である。そこで、振とう時間依存性を調べる際は最大 5 分間振とうした。抽出実験は 3 回ずつ行い妥当性を確認した。放射能はガンマカウンタで 1 サンプルあたり 1 時間計測した。なお、放射性物質を用いた実験は米国エネルギー省による Radworker 2, 即ち非密封線源を扱うためのトレーニングと試験を受けて許可を取ったうえで細心の注意を払い、法令や規則を遵守して行った。

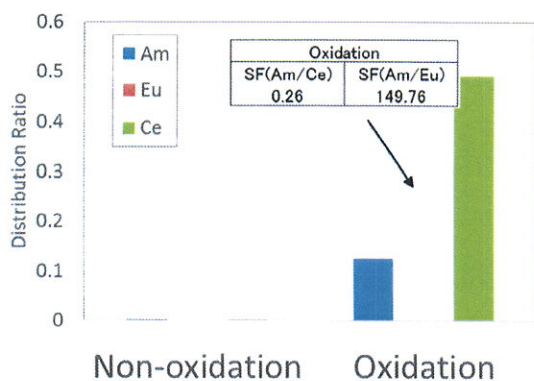


Fig.3 t-butyl BAMA による Am 抽出分離に及ぼす Am 酸化の効果

Fig 3 に実験結果の一例として、t-butyl-BAMA による Am 抽出分離に及ぼす Am 酸化の影響を示した。酸化しなければ Am, Eu, Ce は 3 価で高い表面電荷の金属イオンとの配位を好むモノアミド配位子では殆ど抽出されなかった。一方で酸化によって Am を 6 価、Ce を 4 価まで酸化すると酸化されない Eu は抽出されず、Am と Ce は抽出された。これは、Am(VI)(AmO_2^{2+})よりも Ce(IV)(Ce^{4+})の方が表面電荷密度が大きいためである。また、側鎖長を伸ばしていくと側鎖長に対して Am の分配比に極小値が見られ、側鎖が長いほどよく抽出されることがわかった。側鎖長によっては Am と Eu の分離係数 $\text{SF}_{\text{Am/Eu}}$ が数万を超える場合もあり、殆ど完璧に分離することが出来た。一方で 3 価から 4 価に酸化された Ce(IV)もよく

抽出されるため、選択的な Ce 逆抽出の必要性が示唆された。これは Ce(IV)の方が Am(VI)より表面電荷密度が大きいため単座配位のモノアミド配位子と強く錯形成するためである。Ce(IV)は過酸化水素である程度逆抽出可能である。側鎖がイソプロピル基、ターシャリーブチル基の場合は D_{Am} は小さいものの、 D_{Ce} も小さく抑えられ、振とう時間の増大に伴う分配比の低減も最小化された。分配比の振とう時間依存性が小さいことは、抽出器での利用や分離プロセスへの適用の観点からは重要な点である。また、側鎖が長いほど界面活性効果の発現により、振とう時にあわ立ちやすくなった。Am の自己還元反応を最低限に抑えるには有機物との接触を最低限にすることが重要だが、界面活性効果に伴う油水分散性向上による界面積増大が金属イオンの相関移動カインेटクスを向上させるためにプラスに働くと期待される。一連のサーベイによって分配比が高く、かつ高いカインेटクスを有する配位子、側鎖の条件が明確となった。また、6 価ウラン(U(VI) , UO_2^{2+})と 4 価トリウム(Th(IV) , Th^{4+})抽出実験も実施し、配位子構造により U(VI) だけを選択的に抽出するもの、 U(VI) と Th(IV) の両方を抽出するもの等を見出すことが出来た。同じ価数のアクチノイドは同様の抽出挙動を示すため、他のアクチノイドの分離挙動についても推察することが出来るようになった。これ以外にも多数の抽出実験を行っており、詳細は論文ならびに国際会議で報告する。

<遠心抽出器を用いた酸化アメリシウム(Am(VI))の連続抽出試験>

試験管内での抽出試験から実際の連続抽出プロセスを組み立てるには、様々な因子について更に検討することが必要となる。そこで、 NaBiO_3 で酸化したアメリシウムをモノアミド配位子で連続抽出する連続抽出プロセス試験を、アルゴンヌ国立研究所で開発した 3D プリンタで作成した遠心抽出器を用いて行った。バッチでは短い時間の振とう後直ちに相分離するため Am(VI)の還元は最低限に抑えられる。しかし本遠心抽出器を用いた連続抽出試験では水相と有機相との接触時間、即ち装置内滞留時間が長いいため、より Am(VI)の自己還元反応が促進されることが予期される。予めランタノイド入りの硝酸溶液を用意し、これに Am(III)をスパイクして NaBiO_3 で酸化させた後に、有機相とフィルターを通過した水相を抽出器に通液して、装置内状態が安定してから両相を回収して金属イオン濃度を分析した。その結果、バッチほどの分離を得ることは難しかった。これは、Am(VI)が長時間の有機相との接触で還元されたか、錯形成して有機相に移行した Am(VI)の錯体が、Am(III)への還元によって再び乖離して Am が水相に戻ったか、更にそもそもフィルターによって還元されたことも考えられる。予め選定されていた一種類の配位子での連続抽出試験を行ったが、本研究の中で側鎖長の影響を調べた一連の配位子の中から D_{Am} 変動が少なく、抽出速度が速いものを用いればもっと高い性能が得られる見通しを得た。また、別途研究開発している別原理の遠心抽出器と今後比較するための貴重なデータと知見が得られた。

<3 価アメリシウム(Am(III))の抽出分離実験>

合成した新型策化剤を用いて Am(III), Eu(III), Ce(III)を用いて Trivalent Actinide Lanthanide

Separation with Phosphorus-Reagent Extraction from Aqueous Komplexes (TALSPEAK 法)という原子力化学分野で有名な MA/Ln 抽出分離プロセスでの性能評価を行った。TALSPEAK 法は種々のタイプが開発されているが、基本的にはリン酸系の抽出剤と水溶性錯化剤を大量の緩衝材存在下で pH を安定に保ち、3 価ランタノイドを有機相に、3 価アクチノイドは水相に分配することで高度にアクチノイドとランタノイドを分離する手法である。本手法は現在のアメリカでの再処理手法としては採用されていないが、本手法を高度化することはアクチノイド化学、溶液化学を深めることに繋がる。そのため依然として基礎研究がアイダホ国立研究所において精力的に行われている。本手法は効果的な手法だが課題として、高い pH 領域でしか働かないこと、pH 敏感であるため大量の緩衝剤が必要であること、錯化剤のカイネティクスが遅いことが改善点としてあげられる。そこで少しでも高い酸濃度で働く新型錯化剤を目指して EDTA や DTPA の誘導体の開発とそのキャラクタリゼーションを行った。過去の実験から抽出剤に (2-ethylhexyl)phosphonic acid mono(2-ethylhexyl) ester ([HEH]EHP)、緩衝材にグリシンを用い、ドデカン/硝酸系で抽出分離実験を行った。イオン強度は硝酸ナトリウムを用いて 2 mol/L に調整した。Potassium hydrogen phthalate(KHP)で校正した水酸化ナトリウム溶液と酸を用いてグラン滴定法で電極の校正を行い、その上で pH ではなく pC_H を用いて正確に抽出実験を行った。まず、新規合成した DTPA 誘導体の濃度と $pC_H=2$ の条件で固定し、抽出剤濃度依存性を調べた。その上で最も高い Am と Eu の分離係数が得られた条件に付いて、今度は pC_H 依存性を調べた。抽出実験の結果、従来より高い酸濃度において高い Am/Eu 分離係数が得られた。結果は論文に纏めて投函される。今後、この構造を改良するとともに、熱力学データを他の錯化剤と系統的に比較していく。より高い酸濃度で効果的に働く錯化剤、抽出剤とバッファーの組み合わせを見つけることができれば、自身が研究開発した遠心抽出器や多段式ミキサセトラで連続抽出実験を行いたい。

③ 錯形成の熱力学

新規合成した幾つかの錯化剤について、分析化学的手法を用いて正確に熱力学データ(酸乖離定数 pK_a と錯形成定数 $\log\beta$)を取得した。過塩素酸ナトリウム($NaClO_4$)でイオン強度を 2 mol/L に調整し電位差滴定を行った。酸乖離定数を導出する滴定時に、複数の等電位点間に滴下した塩基の量から精密に配位子濃度を求めた。酸乖離定数を用いてランタノイドとの錯形成定数を導出した。データのフィッティングは Hyperquad2013 を用いた。一連のランタノイドと新型錯化剤の熱力学データを取得したところ、狙い通りに既往のビスアミドタイプの錯化剤よりもより酸性で働くことを確認して溶媒抽出結果の傾向と一致している。結果は現在投稿論文に纏めている。

④ 研究ネットワークの形成

アイダホ国立研究所は原子力研究の世界的な拠点で、気鋭の研究者が多く在籍する。一連の原子力化学研究が高いレベルで行われており、同僚や他部署の研究者との交流から多くのことを学ぶことが出来た。米国内でも様々な国立研究所や大学、別の国の国立研究所などと連携して様々な研究が進められていた。そのような環境の中で、今後の共同研究についても準備をすることができた。

⑤ その他

アメリカエネルギー省の国立研究所で研究するにあたり日本との様々な違いを学んだ。各種実験のためには上司の承認や安全性の合議など各種手続き、安全に対する取り組み、承認や正式な書類を得る際のプロセス、マネージャーとラボスペースコーディネーターとの面談などから多くのことを学んだ。このようなことから実際に合成実験を開始できたのは着任して二ヶ月経ってからだったが、その分日本の大学や国立研究所以外の組織を学ぶ良い機会となった。放射性物質を用いた実験をする際の日米の違いも学ぶことが出来た。ネイティブスピーカーの研究者でも苦心して論文執筆に取り組む姿、フレンドリーで、困っている人を助けるという姿勢、研究に対するモチベーションに加えて家族との過ごし方、休暇の過ごし方などに接し、刺激を受けた。

以上のように、研究、研究者としてのあるべき姿、連携についても日本で得られなかった刺激をこの一年間で受けた。研究で得られた成果と実験データは順次国際会議や論文投稿を行う。