

マイナーアクチノイド回収のモデル抽出剤 HMNTA の光電子分光研究 Photoelectron spectroscopy study of HMNTA as a model extractant for MA recovery

宮崎康典^{1,*}, 足立純一², 下條竜夫³, 星野正光⁴

¹日本原子力研究開発機構 〒319-1194 茨城県那珂郡東海村 4-33

²高エネルギー加速器研究機構 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³兵庫県立大学 〒678-1297 兵庫県赤穂郡上都町光都 3-2-1

⁴上智大学 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1

Yasunori Miyazaki^{1,*}, Jun-ichi Adachi², Tatsuo Gejo³, Masamitsu Hoshino⁴

¹Japan Atomic Energy Agency, 4-33 Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1194, Japan

²High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³University of Hyogo, 3-2-1 Kouto, Kamigori-cho, Akou-gun, Hyogo, 678-1297, Japan

⁴Sophia University, 7-1 Kioicho, Chiyodaku, Tokyo, 102-8554, Japan

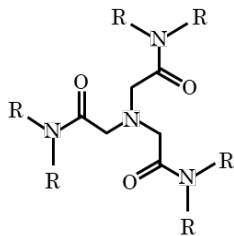
1 はじめに

2050年カーボンニュートラルの社会実現に向けて、温室効果ガスの排出抑制かつエネルギーの安定供給が可能な原子力発電が注目されている。しかし、核燃料サイクルの確立に当たり、使用済燃料再処理で発生する高レベル放射性廃棄物の適切な処理処分が課題となっている。日本原子力研究開発機構では、再処理廃液から長寿命核種や発熱性核種のマイナーアクチノイド (MA; Am, Cm) を分離回収することで、放射性廃棄物の減容化および有害度低減に資する研究・技術開発を行っている。特に、再処理 PUREX と同じ溶媒抽出法の技術的延長として、リン酸トリブチルに代わる新規抽出剤を開発してきた。その 1 つに *N,N,N',N',N'',N''*-hexaocetylnitrilotriacetamide (HONTA) がある[1]。図1に分子の基本骨格を示す。HONTA はアミド基側鎖 (R) がオクチル基の場合である。希釈溶媒 *n*-dodecane に溶解した HONTA (有機相) と再処理廃液 (水相) を混合・攪拌し、選択的な MA の抽出操作を行う。硝酸ベースの水相に対する化学的安定性や攪拌前後の良好な相分離性、MA 抽出性能の酸濃度依存性等により、簡便なプロセスが可能であるため、プラント規模での導入に期待されている。

図1. NTA 分子の基本骨格

R = メチル基 : HMNTA

R = オクチル基 : HONTA



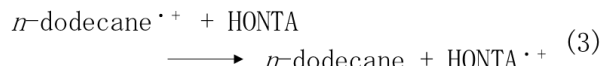
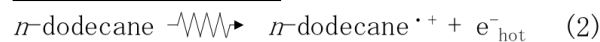
ただし、工学規模のプロセス実証には放射線分解で生成する劣化物の影響調査が求められる。例えば、劣化物は抽出性能や選択性の低下だけではなく、相分離性の悪化を促すと同時に、引火点・発火点の低下等により事故発生時のリスクになりえる。結合解

離を伴う HONTA の放射線化学の理解は安全性評価に必要不可欠である。電子線照射実験では、HONTA の電離だけではなく、*n*-dodecane を介した間接的な電離が示唆された[2]。それぞれの反応式を式(1)-(3)に示す。

Direct radiolysis



Indirect radiolysis



式(1)は HONTA の電子構造で記述されるイオン化エネルギー、式(2)の電荷 (ホール) 移動は *n*-dodecane のイオン化エネルギーとの相対値でしばしば説明されるが、実験値は報告されていない。本課題では、加熱気化による真空導入の検証とイオン化エネルギーの見積りを目的として、アミド基側鎖 (R) をメチル基に置換した HMNTA を合成し、真空紫外光照射で放出される光電子の分光実験 (VUV-PES: Vacuum UltraViolet Photo-Electron Spectroscopy) を行った。また、電子基底状態 (S_0) にある HMNTA のコンフォメーションを Global Reaction Route Mapping 20 (GRRM20) で探索するとともに、加熱温度での相対存在比で算出した計算スペクトルを実験スペクトルと比較した。

2 実験

光電子分光実験は、Photon Factory BL-20A で行った。図2に制作した加熱気化ノズルの外観を示す。少量の HMNTA を試料室に装入後、真空チャンバーに取り付け、 10^{-5} Torr のオーダーまで真空引きした。電熱ヒーターの温度が 373 K に到達するまで徐々に加熱し、約 6 時間保持することで、サンプルの含有

水分を排出した。蒸気出口付近の HMNTA に真空紫外光 30 eV を照射し、放出された光電子の運動エネルギーを SCIENTA R4000 (Scienta Omicron, Inc.) で検出した。

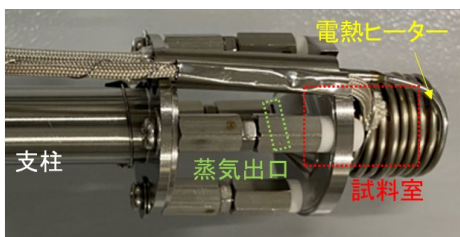


図 2. 制作した加熱ノズルの外観

HMNTA の計算は、B3LYP/6-31G(d) の組合せで最適化した分子構造を初期座標に用いた。AFIR 法は同計算条件のもと、100 kJ/mol のエネルギー付与で生成可能なコンフォメーションを探索した。得られた安定座標に Outer Valence Green Function (OVGF) を適用することで、垂直イオン化エネルギー (VIE) を算出した。なお、構造最適化や OVGF 計算は汎用量子化学計算ソフト Gaussian09 (Gaussian, Inc.)、コンフォメーション探索は反応経路自動探索ソフト GRRM20 (HPC systems, Inc.) をそれぞれ用いた。

3 結果および考察

図 3 に、蒸気 HMNTA に対する光エネルギー 30 eV の照射による放出光電子のエネルギースペクトルを示す。ここで、* は HMNTA の熱分解生成物である。光電子スペクトルには 2 つの特徴的なバンドがみられた。この理由として、高エネルギー側にある 20.6 eV (半値幅 1.0 eV) のバンドは束縛エネルギーの低いアミン窒素やカルボニル基酸素の不對電子群、低エネルギー側はアミド基側鎖のメチル基等に由来する σ 電子群が考えられる。また、信号が立ち上がる接線とベースラインの交点から [3]、HMNTA の断熱イオン化エネルギー (AIE) を 7.8 eV と決定した。加熱温度で様々なコンフォメーションが混在可能な HMNTA の実験スペクトルからそれぞれの VIE を推定するため、量子化学計算を行った。

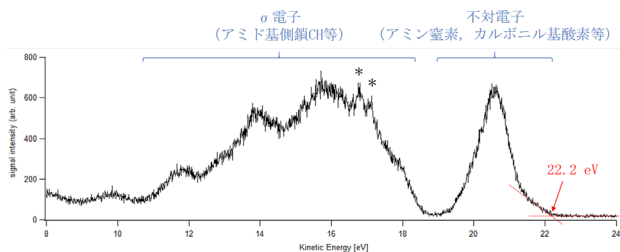


図 3. 蒸気 HMNTA の光電子スペクトル ($h\nu = 30$ eV)

図 4 に HMNTA の比較的安定なコンフォメーションをそれぞれ示す。カルボニル基がねじれることでア

ミン窒素の不對電子との電子反発を抑制しつつ、分子内水素結合ライクな構造によって安定性を得ている。例えば、#4 と #9 はアミド基側鎖のメチル水素、#14 と #26 はアミン側鎖にある水素が相互作用している。図 5 には HMNTA の計算スペクトルを示す。横軸は OVGF のエネルギー線幅をガウス関数 (半値幅 0.5 eV) で広げて、縦軸は加熱温度 373 K での相対存在比をそれぞれ考慮した。図 3 の光電子スペクトルをよく再現したため、得られたスペクトルが HMNTA に由来することと計算 VIE が妥当であることを確認した。また、バンドの帰属もおおむね予想通りで、20.6 eV (半値幅 1.0 eV) のバンドには主に不對電子を含む 6 つの分子軌道で構成されることを明らかにした。

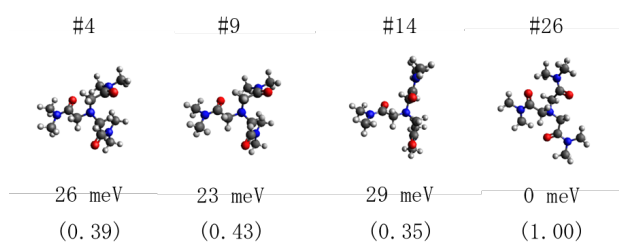


図 4. HMNTA の安定構造、相対エネルギー、温度 373 K の相対存在比

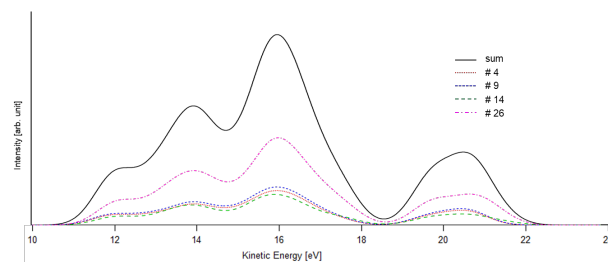


図 5. HMNTA の計算スペクトル

4 まとめ

HONTA のイオン化エネルギーを決定にするに当たり、モデル分子である HMNTA を加熱気化ノズルに供し、気相 VUV-PES 実験を行った。スペクトルには若干の熱分解成分が見られたものの、計算スペクトルと良く一致したため、蒸気 HMNTA の確認が得られた。また、断熱イオン化エネルギーを 7.8 eV と決定し、量子化学計算との比較によるバンドの帰属から、HMNTA の電子構造を明らかにした。

参考文献

- [1] Y. Sasaki et al., *Chem. Lett.*, 2013, **42**, 91-92.
- [2] T. Toigawa et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 1343-1351.
- [3] M. V. Ivanov et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 25615-25622.

* miyazaki.yasunori@jaca.go.jp