

マイナーアクチノイド回収用抽出剤 HONTA の真空紫外光電子実験 VUV photoelectron of HONTA as an extractant for MA recovery

宮崎康典^{1,*}, 星野正光², 下條竜夫³, 足立純一⁴

¹日本原子力研究開発機構 大洗研究所 戦略推進部 酸化物燃料サイクルグループ
〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

²上智大学理工学部 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1

³兵庫県立大学大学院理学研究科 物質科学専攻
〒678-1297 兵庫県赤穂郡上都町光都 3-2-1

⁴高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設 基盤技術部門
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Yasunori MIYAZAKI^{1,*}, Masamitsu HOSHINO², Tatsuo GEJO³, and Jun-ichi ADACHI⁴

¹Oarai Research & Development Institute, Japan Atomic Energy Agency,
4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1194, Japan

²Faculty of Science and Technology, Sophia University,
7-1 Kioicho, Chiyodaku, Tokyo, 102-8554, Japan

³Department of Material Science, Graduate School of Science, University of Hyogo,
3-2-1 Kouto, Kamigori-cho, Akou-gun, Hyogo, 678-1297, Japan

⁴Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,
High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, 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量を抑制しつつ、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。この社会的動向を踏まえ、日本原子力研究開発機構では、経済産業省が策定するエネルギー基本計画に従う安全性・経済性・機動性に優れた原子炉の提案やバックエンドの課題解決に向けた取組を行っている。特に、後者においては、使用済燃料再処理で発生する「高レベル放射性廃棄物」の減容化及び有害度低減の観点から、長寿命核種や発熱性核種を含むマイナーアクチノイド (MA³⁺: Am³⁺, Cm³⁺) を再処理廃液から分離回収する研究・技術開発を進めている。商用再処理 (PUREX) に使用される溶媒抽出法の技術的延長・応用として、MA³⁺を選択的に抽出する抽出剤 *N,N,N',N',N'',N''*-hexaocetylnitrilotriacetamide (HONTA) を開発した[1,2]。図1にHONTAの分子構造を示す。その他抽出剤に比べ、希釈溶媒 *n*-dodecane への溶解性や再処理廃液 (水相) との相分離性に優れており、硝酸濃度の変更により簡便な分離操作が可能である。また、

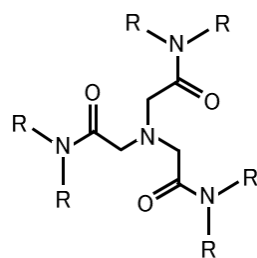


図1. HONTA の分子構造
(Rはオクチル基)

合成コストが抑えられる点も特徴で、経済性の向上が期待できるため、再処理プラントへの導入を推進している。

ただし、再処理プラントでのプロセスの実証には、連続処理による分離性能だけではなく、放射線分解で生成する劣化物の影響調査が必要になる。放射線は、HONTA の結合解離を引き起こし、MA 回収重量や選択性の低下だけではなく、相分離性の悪化が懸念される。さらに、引火点・発火点の低下に伴う劣化物の生成は事故発生のリスクとなりえることから、劣化物だけを分離し、安全な処理・処分方法を提示する必要がある。

電子パルス線を照射するラジオリシス実験から、抽出剤の初期反応は、放射線 (及びホット電子との衝突) による「電離」と、放射線で生成した *n*-dodecane^{•+}との衝突による「電荷移動」が示唆されている[3]。そのどちらにも共通するのは抽出剤の電子放出である。そこで、本課題では、金板塗布した液体 HONTA と加熱気化した気体 HONTA のそれぞれに対する真空紫外光の照射と光電子分光 (VUV-PES: Vacuum Ultra-Violet Photo-Electron Spectroscopy) を組み合わせ、HONTA の電子構造を調査するとともに、難揮発性分子に対する加熱気化機器の適用性を比較評価した。

2 実験

光電子分光実験は、Photon Factory BL-20A で行った。本研究で行った金板塗布実験や加熱気化実験の基本的な装置や実験原理について他を参照のこと[4-6]。ここでは加熱気化実験の概要のみを記す。少量の HONTA を分取したサンプルホルダーを真空チャンバーに導入し、 10^{-5} Torr のオーダーまで真空引きしたのち、フレキシブルヒーターを段階的に加熱し、373 K で約 6 時間保持した状態で光電子スペクトルの測定を行った。入射光エネルギー 20 - 50 eV の真空紫外線を加熱気化された HONTA に照射し、放出された光電子の運動エネルギー分布を高分解能電子分光装置 SCIENTA R4000 (Scienta Omicron, Inc.) で検出した。

3 結果および考察

図 2(a) に金板塗布した液体 HONTA、(b) に加熱気化した気体 HONTA で得られた光エネルギー 30 eV の光電子スペクトルをそれぞれ示す。状態に依らず、ほぼ同じ構造のスペクトルが得られたため、金板との相互作用が HONTA の誘電率等に及ぼす物性変化は無視できる程度に小さい。その一方で、加熱気化された試料については、ピーク (*) に HONTA の熱分解物が確認されたものの、スペクトルには目立った欠損等は確認されず、熱分解は軽微であるといえる。これらから、金板塗布と加熱気化の HONTA は本質的に同等であり、電子構造を考察する上で問題にはならないと結論づけた。

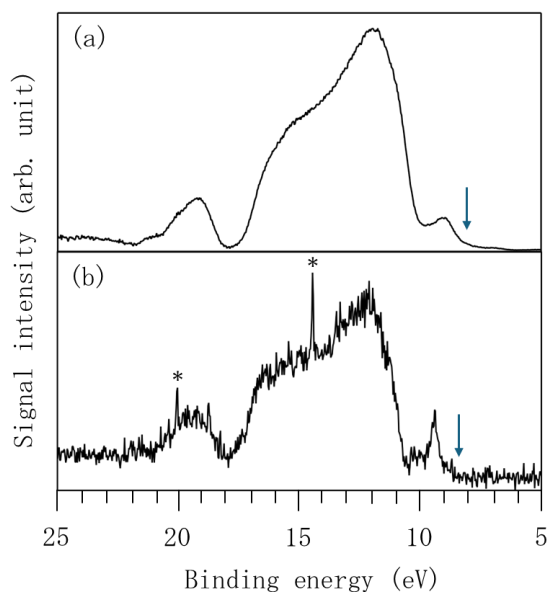


図 2. (a) 液体 HONTA と (b) 気体 HONTA の VUV-PES スペクトル ($h\nu = 30$ eV)

図 2 の矢印は信号の立ち上がりを示しており、HONTA の (垂直) イオン化エネルギーを 8.2 eV と決定した。HMNTA の加熱気化実験と量子化学計算の比

較から、アミン窒素の対電子が放出されたものと帰属している[4]。基本骨格が同じ HONTA でも同様にアミン窒素の対電子が主要因であると考えられる。その他のピークに着目すると、8~11 eV の領域と 11~18 eV の領域にそれぞれバンドを確認した。HMNTA と類似する電子構造として、前者はアミド結合 (i. e. 酸素や窒素) の対電子や π 電子、後者は主にアミド基側鎖の σ 電子と考えられる。それは、オクチル基にある σ 電子の増加に伴う、8~11 eV のバンド (アミド結合周辺) と 11~18 eV のバンド (アミド基側鎖) の信号強度比からもいえる。

放射線初期反応である HONTA の電子放出は、分子軌道の観点から、アミン窒素やアミド結合周辺で起こることを明らかにした。HONTA のイオン化エネルギー (8.2 eV) は *n*-dodecane のイオン化エネルギー (7.97 eV) とほぼ同等であり[7]、放射線 (及びホット電子との衝突) による「電離」だけではなく、放射線で生成した *n*-dodecane^{•+} との衝突による「電荷移動」でも容易に起こりえることを示唆した。

4 まとめ

HONTA の電子構造を考察するに当たり、金板塗布と加熱気化による真空紫外光電子スペクトルの測定を行い、比較評価した。始状態が液相、気相に関わらず、ほぼ同じ構造のスペクトルが得られたことから、難揮発性分子に対する加熱気化機器の適用性を確認できた。HONTA の (垂直) イオン化エネルギーを 8.2 eV と決定し、HMNTA の結果と価電子領域での束縛エネルギーを関連づけることで、電子構造が明らかになった。

参考文献

- [1] Y. Sasaki et al., *Chem. Lett.*, 2013, **42**, 91-92.
- [2] Y. Ban et al., *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2019, **37**, 489-499.
- [3] T. Toigawa et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 1343-1351.
- [4] 宮崎康典、足立純一、下條竜夫、星野正光、Photon Factory Activity Report 2022 #40
- [5] 宮崎康典、足立純一、下條竜夫、星野正光、Photon Factory Activity Report 2019 #37
- [6] 宮崎康典、足立純一、益田遼太郎、下條竜夫、星野正光、Photon Factory Activity Report 2021 #39
- [7] K. K. Gorai et al., *J. quant. spectrosc. radiat. transfer* 2019, **236**, 106582.

*miyazaki.yasunori@jaea.go.jp