

平成 22 年 6 月 11 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19560847

研究課題名（和文）小角散乱法による逆ミセル生成解明と第三相生成制御への展開

研究課題名（英文） Elucidation of Reverse-micelle Formation by Small Angle Scattering Method and Development for Controlling Third Phase Formations in Biphasic Extraction System

研究代表者 矢板 毅 (YAITA TSUYOSHI)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：40370481

研究成果の概要（和文）：溶媒抽出法において見いだされる第三相生成の原因となる逆ミセルの生成特性を小角散乱法により解明した。Baxter モデルによる解析から金属抽出系での逆ミセルはほぼ 1 種で、逆ミセル数が増加により目視可能な第三相に生成することを明らかにした。逆ミセル構造は、配位子のアルキル基の長さとの関係に大きな相関があり、この制御が第三相抑制に効果があることを指摘した。U(IV)抽出系での第三相生成曲線から、金属抽出系ではその臨界ミセル濃度が下ること明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The formation mechanism for the reverse micelle which is as an origin of the third phase in the extraction was elucidated by small angle neutron scattering. From analysis based on Baxter model, species of reverse micelle in the extraction system is one oligomer and increase in number of oligomer would result in a visible third phase formation. The micelle formation is strongly correlated with alkyl chain length of an extractant and thus, this length is considered to be an important factor to suppress the third phase formation. Furthermore, the curves of the third phase formation in the U(IV) extraction systems suggested that the critical micelle concentration of an extraction system decreased drastically.

交付決定額

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
2009 年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

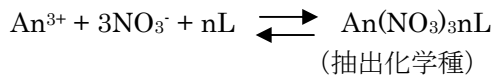
研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：逆ミセル、再処理、溶媒抽出、第三相制御、中性子小核散乱

1. 研究開始当初の背景

再処理溶液など多成分系かつ比較的高い硝酸濃度の溶液からの溶媒抽出では、以下のような平衡論(An^{3+} :アクチノイドの例)に基づく抽出化学種のみでは、溶液内での反応を十分に記述できないことが報告されて



おり (例えば K.Ossese-Assare et al., 1991, G.Y. Markovits et al., 1973 ほか)、いわゆるブラックボックスとして取り扱われてきた。しかし近年放射光による高輝度 X 線やパルス中性子発生装置などの出現により、錯体が会合した超分子構造などの様々な溶存種があることが、これらを利用した手法により具体的に明らかになりつつある。またこの会合体は、さらなる高次構造化により逆ミセルへと成長し、最終的には目視可能な第三相生成へとつながる。PUREX プロセス設計における第三相生成条件は、臨界安全性との関連から実廃液などを用いて詳細に検討されているが、第三相は様々ないくつかの過程を経て、最終的に目視できる状態となっているものであり、凝集体や逆ミセルなどが分散している状態、すなわち目視により第三相が認められない領域での溶存種の情報は、全く考慮されていない。このような凝集体や、逆ミセル生成のメカニズム解明は、次世代プロセスの設計や臨界安全設計の上で大変重要であることは言うまでもない。また、抽出定数と実際の分配比との関係を表すためにデバイー・ヒュッケルの式に基づく活量など様々な補正項を用いることが検討されてきたが、このような化学種が存在する系における溶液の状態を記述するためには、溶存種のスペシエーションに基づく相互作用の考慮が不可欠であるといえる。溶液内での化学種構造に関する研究は、これまで具体的には単結晶の構造解析などから推定されてきたが、放射光 EXAFS 法の適用などに伴い、溶液状態におけるイオン近傍での相互作用の姿が明らかとなってきた。これにより、これまでの方法論で十分説明できなかった熱力学的データを改めて説明することが出来たことは大きな進展であった。しかしながら、熱力学データは溶液中でマクロに存在する相互作用に依存するので、比較的濃度の高い領域での解釈には、イオンの局所構造のみでは不十分であった。近年、原子力機構および高エネルギー加速器研究機構による J-PARC など強度の大きいパルス中性子を発生する大型の研究施設の建設が行われ、より長距離の溶液

内情報から、タンパク質の構造解析など大きな分子の構造や相互作用に関する情報をすることが可能となりつつあり、生物構造化学の分野では重要な役割を果たしている。一方、原子力や金属製錬など無機化学プロセスの構築に関する基礎研究などでは用いられたことはほとんど無い。しかしながら、高効率、究極の安全性、廃棄物を少なくし、環境負荷の低減など様々な社会的な問題を解決した持続性のある安全な原子力化学プロセスの構築などにおいては、これまでのような分離実験のみでは十分であり、より正確な溶液反応の理解が不可欠である。このような学術的、原子力における研究開発の背景から分離溶液内のより詳細なスペシエーションを行うことは大変重要であるといえる。

2. 研究の目的

そこで本研究では、研究対象は、溶媒抽出系として(1)多座配位リン酸およびアミド系配位子(特に TODGA など) - 3 価ランタノイド(アクチノイド代替も兼ねる)系溶液、(2)モノアミド、リン酸トリブチル (TBP) - ウラン系などであり、逆ミセルの生成特性を溶液化学的手法および中性子小角散乱 (SANS)により明らかにすると共に、その生成特性と分離挙動の関係を理解する。更に、特に核燃料再処理および高レベル廃液処理におけるアクチノイド、ランタノイドの分離挙動を明らかにすることを目的に、基本となる再処理候補抽出剤(モノアミド)の構造とその逆ミセル構造との関係を明らかにすると共に、リン酸トリブチル (TBP) - ウラン系における第三相生成曲線の作成を実施することにより、包括的な解釈に基づく第三相生成制御への考察を実施した。

3. 研究の方法

本研究では具体的に、

- (1) Nd-TODGA 抽出系における逆ミセルの構造を SANS により解明すると共にその生成特性を同様に小角散乱法および浸透圧測定により解明した。この変化に伴うランタノイドの局所構造について、EXAFS 法および単結晶構造解析などにより明らかにし、包括的な生成メカニズム解明を実施した。
- (2)モノアミド抽出系における抽出剤の構造と逆ミセル構造の特性解明を SANS 法により実施した。
- (3)モノアミド-U(IV)系および TBP-U(IV)系の第三相生成曲線を溶媒抽出法および目視による方法により測定した。
- (4)これらの結果を基に包括的に第三相制御

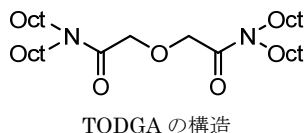
法に関する考察を行った。

4. 研究成果

(1) TODGA (Tetraoctyldiglycolamide) による 3 価ランタノイド (アクチノイド) 2 相間抽出系における逆ミセル生成

①. 金属フリー条件下での逆ミセル生成

金属抽出時に生成する逆ミセルは、金属を含まない場合に生成するものと大変密接な



関係にあることが予想される。したがって、

本研究ではまず、金属を含まない硝酸水溶液からの逆ミセル構造について界面張力および SANS により検討した。試料は、硝酸濃度 0~4mol/L

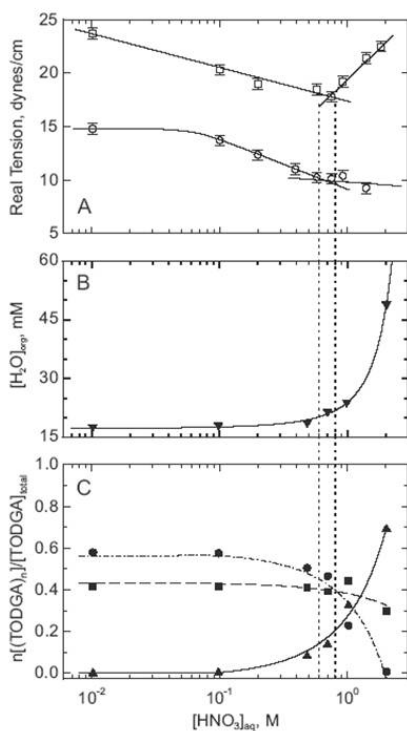


Figure 1. Break in the surface (\square) and interfacial (\circ) tensions of 0.10M TODGA in *n*-octane equilibrated with varying concentrations of nitric acid (panel A) corresponds well with a rapid increase in the water content (\blacktriangledown) of the organic phase (panel B) and the onset of changes in the speciation of TODGA (panel C) derived from SANS and VPO measurements, with the fraction of TODGA present as monomer (\blacksquare), dimer (\bullet), and tetramer (\blacktriangle) indicated at each acidity. Dotted vertical lines indicate $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 0.7 \pm 0.1 \text{ M}$.

から、0.1M TODGA-オクタン系溶媒による溶媒抽出により試料を作成した。

Figure 1A に表面および界面張力の水相の硝酸濃度依存性に関する測定結果を示した。この結果より、臨界ミセル濃度は、 $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 0.7 \pm 0.1 \text{ M}$ であることが決定された。この実験によって得られる結果が一般の界面活性剤に比べて明確に定義できないのは(幅を持っている)、界面活性剤の場合に比べて本実験での逆ミセル構造は、比較的小さな配位子凝集数、粒子形状であることによるが、それにもかかわらず TODGA の凝集が硝酸濃度 0.7M を境に起こっていることを表面張力測定の結果は示している。この結果は、Figure 2B に示した有機相中の水の濃度との関係において、0.7M を境に急激な増加を示しており良い一致を示している。次に同様の試料 (4M 塩酸系を含む) についての SANS スペクトルの測定を試みた。以下の Figure 2 にその測定結果を示した。

SANS スペクトルは、以下のように単一成分の分散系においては、次のように定義され、この式に用いてフッティングを実施した。

$$I(Q) = N_p (\rho_p - \rho_s)^2 V_p^2 P(Q) S(Q) + I_{\text{bkg}} \quad (1)$$

ここで、 N_p は、散乱粒子の数密度、 V_p は、体積であり、 $N_p V_p$ は、粒子 (η) の部分体積で、 ρ_p および ρ_s は、それぞれ溶質粒子および溶媒の

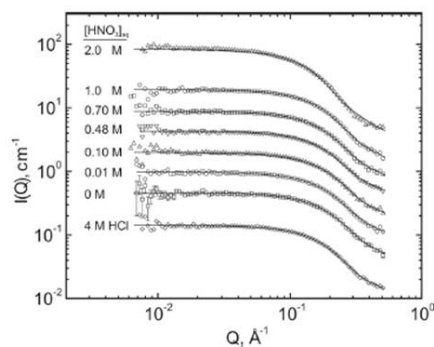


Figure 2. SANS data from Nd-free 0.10 M TODGA in deuterated *n*-octane equilibrated with aqueous solutions containing various concentrations of nitric or hydrochloric acid (points) are generally well represented as non-interacting ellipsoids of rotation (lines). Equilibrium aqueous acid concentrations are indicated on the figure. For the 0 M HNO_3 sample, the uncertainties in the data used to weight the fits are indicated as error bars when the uncertainty is larger than the data points. For clarity, each of the other data sets are shifted vertically by increasing factors of 2 (except for 4.0 M HCl, which is shifted down by a factor of 4) and their experimental uncertainties, which are similar to those shown, are omitted.

散乱長密度を表す。 $P(Q)$ は、粒子のフォームファクターであり、 $S(Q)$ は、構造ファクターである。 I_{bkg} は、非干渉性散乱に基づくバックグラウンドである。

フォームファクターは、球形、円柱形および楕円形の回転体を想定してフィッティングを実施したところ、楕円体が最も実験データを反映した結果を与えた (Figure 2)。硝酸濃度 2M より下の濃度および塩酸濃度 4M の試料に関しては、粒子間の相互作用は無視できるものとして解析出ることが分かったが、2M の試料では、粒子間の相互作用を考慮した Baxter モデルに基づく粒子間ポテンシャルを考慮した以下のような関係を用いた。

$$I(Q) = I_{\text{bkg}} + \sum \sum (N_i/N_j)^{1/2} (\rho_i - \rho_s) (\rho_j - \rho_s) V_i V_j B_i(Q) B_j(Q) S_{ij}(Q) \quad (2)$$

ここで、 i および j は、溶存粒子の組成を示す。すなわち (TODGA) $_i$ あるいは (TODGA) $_j$ などのようである。 $B_i(Q)$ は、上記の i 種粒子のフォームファクターを示し、 $S_{ij}(Q)$ は、 i, j 粒子間の相互作用を示す構造ファクターである。式 2) を用いたフィッティングの結果、2M 硝酸試料に関しては、より良いフィッティング結果を与えた。しかしながら、同様に 2M より下の濃度の試料に関しても式 2) を用いてフィッティングを行ったが、式 1) のモデルを用いる方が良い結果を与えた。一方 Figure 2C に示したように会合数の少ない凝集体はこの領域で生成していることから、低い会合数の凝集体は、SANS の検出感度に対して十分な散乱強度を与えないことを示している。さらに、これらの結果を基にモノマーおよびポリマーの 2 粒子のみが存在するというモデルで算出した凝集体数 (aggregation number) は、約 4 であり、その四量体の成長曲線は、Figure 2C に示したような酸濃度依存となり、界面張力等の変化曲線との良い対応が認められた。

②. Nd を加えた条件下での逆ミセル生成

本章では、金属 (Nd) を含有する場合の逆ミセル生成について同様に SANS により検討した。Figure 3 には、小角散乱スペクトルを示し、フィッティングは、金属を含まない系同様に、粒子間の相互作用ポテンシャルを考慮した Baxter モデルを用いる式 (2) を用いた。構造は同様に楕円体構造が最も良いフィッティング結果を与えた。フィッティングは、図に示したように良好であり、フィッティングによって得られる凝集体中の TODGA 数は同様に 4 であり回転半径などもほぼ硝酸濃度 2M の場合とおなじ結果であり、構造的にはほぼ同じであると結論づけられる。したがって、フリーの抽出剤の作る逆ミセル構造は、第三相制御に関して大変重要な情報を与えることが分かった。また、中心金属の Nd に対す

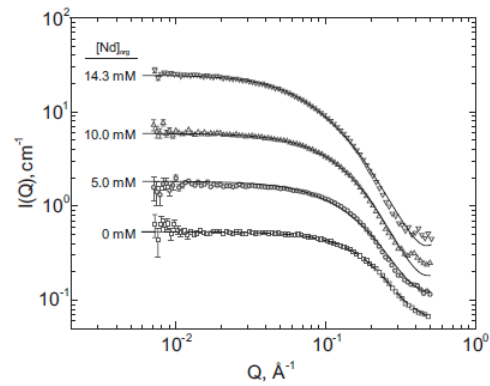


Figure 3. Effect of Nd-loading on the SANS of 0.10 M TODGA in deuterated *n*-octane equilibrated with 0.48 M HNO₃ (Organic phase Nd concentrations: 0 mM □, 5.0 mM ○, 10.0 mM △, 14.3 mM ▽). The fit to the non-interacting oblate ellipsoid of rotation model (---) is shown for the Nd-free sample, while the fit to the polydisperse interacting particle model (—) is shown for the Nd-containing samples. The uncertainties in the data used to weight the fits are indicated as error bars when the uncertainty is larger than the data points, and each Nd-containing data set is shifted vertically by increasing factors of 2 for clarity.

る局所構造を EXAFS 法により検討したところ、全ての試料においてその局所構造に大きな違いはなかった。

(2) SANS によるモノアミド抽出系における抽出剤の構造と逆ミセル構造の特性解明

これまで TODGA を例に取り第三相生成の基となる逆ミセルの構造特性について解明してきたが、実際の第三相生成する条件について検討してみた。まずモノアミドによる U(IV) 抽出系について検討してみた。用いたモノアミドの構造は、Figure 4 の通りであり、置換基と凝集体生成との関係を SANS により検討した。

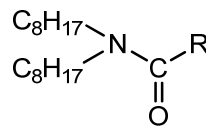


Figure 4. Structure of monoamide.
R = C_nH_{2n+1}, n = 1, 3, 5, 7, 8

SANS スペクトルの測定結果を Figure 5 に示した。水溶液中の硝酸濃度は、約 1 M から

の抽出である。本研究の散乱強度の変化は、この領域における逆ミセル粒子間の相互作用は、モノアミドのアルキル鎖 R の炭素数が長くなると散乱強度が小さくなる傾向があることが分かった。この酸濃度 8M の領域は、表面張力測定の結果から得られた臨界ミセル濃度は、約 6M 以上であったことから、十分に粒子間の相互作用がある領域であると考えられ、粒子間ポテ

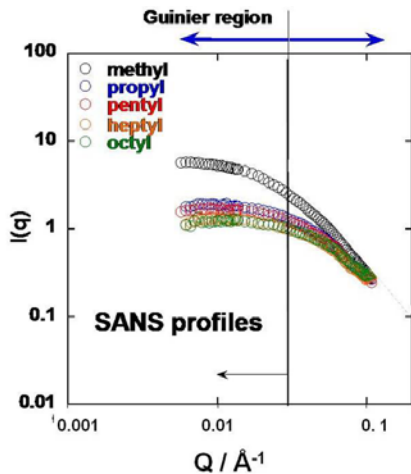


Figure 5. SANS data from free 1 M monoamides in deuterated *n*-octane equilibrated with aqueous solutions containing 8M nitric acid.

ンシャルの考慮が必要な領域である。本研究においては、Guinier 領域におけるフィッティングを実施し、構造と散乱強度との関係を考察した。 $P(Q)$ は、シリンドリカルとしての取り扱いが、もっとも良いフィッティング結果を与えることから逆ミセルの構造は、シリンドリカルであることが分かった。長鎖の回転半径 (R_g) について、methyl($n=1$) および octyl($n=8$) で比較したところ、methyl のものが、59 Å であり、octyl のものが、34 Å であることがわかった。すなわち散乱強度の変化は、逆ミセルサイズの大きさによる変化であると結論づけることが出来る。すなわち、アルキル鎖の長さは第三相抑制に当たり重要なファクターであることが分かる。

(3) 抽出法による TBP-U(IV)系およびモノアミド-U(IV)系の第三相生成曲線の作成

第三相生成は、ある特定の逆ミセル粒子生成の増加に伴うことにより成長してくる状態であることが報告されているが、本章では、抽出法により得られる分配測定および目視による第三相生成曲線の作成を実施した。Figure 6 にモノアミド(D2EHBA, Figure 4 の C_8H_{17} をエチルヘキシル基、R をトリメチル基に置き換えた構造)による各硝酸濃度における U(IV)の抽出分配比および目視による第三相生成曲線を示した結果である。このような大量のウランの存在下においては、かなり低い酸濃度から第三相生成が確認できる。例えば 1 M 硝酸系においても 400g/L の U(IV)の存在では第三相の生成が確認されている。これまでの TODGA の結果を踏まえると、逆ミセルは、それよりも更に低い U(IV)濃度から生成されていると思われる。第三相の生成は、同様な逆ミセルの集合体であるという事を考えると、かなり低い領域から目視では確認

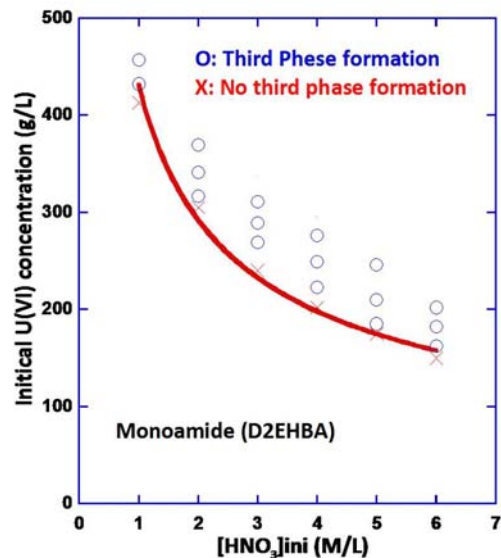


Figure 6. Relationship between distribution ratio and nitric acid concentration and curve for third phase formation. (-) denotes a curve of third phase formation determined by visual inspection.

できないものの U(IV)や Pu(IV)を濃縮している可能性があり、臨界安全性の観点からは十分な注意が必要であることが指摘される。次に PUREX プロセスで用いられている TBP-U 系の第三相生成曲線を Figure 7 に示した。図中の曲線は、各温度における目視により第三相生成曲線を示したものである。TBP 系の場合は、モノアミドよりも更に低い濃度での第三相の生成が確認できることが分かる。さらに温度の上昇により、若干ではあるが、第三相の生成が抑制されていることも理解される。

(4) これまでの結果および第三相生成抑制に関する展開

本研究では、SANS の知見により以下のような事が明らかとなった。抽出平衡下における逆ミセル生成では、臨界ミセル濃度を越えた領域からオリゴマー種 (TODGA の場合はテトラマー) が生成し、モノマーと凝集体種の 2 成分系の存在状態になる。低酸濃度領域では、凝集体間の相互作用は無視出来るレベルで分散している。しかしながらある硝酸領域を越えると急激に凝集体種の生成が顕著になり、2 体間の相互作用が無視できなくなり結果として目視確認可能な第三相生成となっていくことが考えられる。金属をローディングした場合、臨界ミセル濃度および凝集体間相互作用の考慮を必要とする臨界点は劇的に下がることが分かった。更に、その逆ミセル構造は、金属をローディングする以前の構造とほぼ同じ構造を取っていることも分かった。さらにその逆ミセルの生成数が増

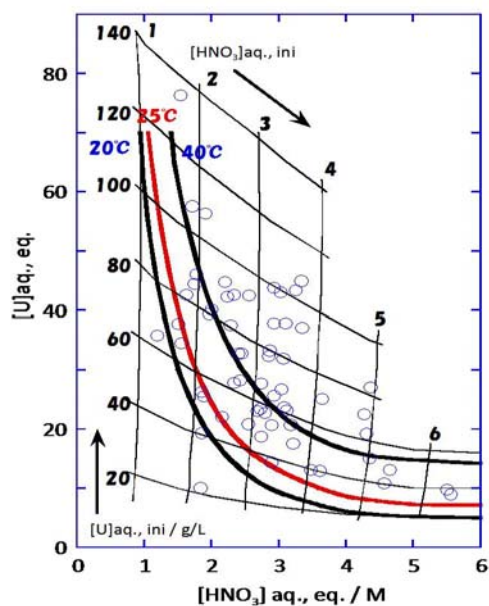


Figure 7. Relationship between distribution ratio and nitric acid concentration and curve for third phase formation. (---) denotes a curve of third phase formation determined by visual inspection. Subscript ini and eq denote initial and equilibrated concentration.

加する結果、目視による第三相が可能となると考えられる。またSANSスペクトルがBaxterモデルを用いて解析の解析が最も適当であったことを考えると、逆ミセル同士は、究極的には接触することなく、ある距離をもった状態で適当な引力をもって相を形成していると考えられる。したがって、再処理溶液における臨界設計という観点では、目視による第三相生成よりも低い濃度における臨界計算も重要になってくることが新しく指摘された。また置換基と第三相生成との関係は、アルキル基の長さが長いほどその第三相の大きさが小さくなるという結果から、アルキル基の長さの調整は、第三相制御に関しては一定の効果があることなど本研究の結果は指摘している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① M. P. Jensen, T. Yaita, and R. Chiarizia, "Reverse-micelle Formation in the Partitioning of Metal Cations by Biphasic Systems Containing a Tetraalkyldiglycol -amide", *Langmuir*, **23**(9), 4765-4771 (2007).
- ② M. P. Jensen, T. Yaita, and R. Chiarizia, "Extractant Aggregation as a Mechanism of Metal Ion Selectivity,

[学会発表] 計3件

- ① T. Yaita, "Reverse-micelle formation in the partitioning of trivalent metal cations by biphasic systems containing a tetraalkyldiglycolamide", *International Seminar of TIT COE-INES in Tokyo*, (2007).
- ② M. P. Jensen, T. Yaita, and R. Chiarizia, "Extractant Aggregation as a Mechanism of Metal Ion Selectivity, International Solvent Extraction Conference, Tucson, USA (2008).
- ③ S. Suzuki, T. Yaita, Y. Okamoto, H. Shiwaku, R. Motokawa, S. Koizumi, "SANS and EXAFS Investigation of Alkyl Chain Length and Branching Effects of *N,N*-dialkylamides on Aggregation Property", International conferences, Actinides2009 in San Francisco, (2009).

6. 研究組織

(1) 研究代表者 矢板 毅 (YAITA TSUYOSHI)
独立行政法人 日本原子力研究開発機構・
量子ビーム応用研究部門・研究主幹
研究者番号：40370481

(2) 研究分担者

鈴木 伸一 (SUZUKI SHINICHI)
独立行政法人 日本原子力研究開発機構・
量子ビーム応用研究部門・研究副主幹
研究者番号：60354841
岡本 芳浩 (OKAMOTO YOSHIHIRO)
独立行政法人 日本原子力研究開発機構・
量子ビーム応用研究部門・研究主幹
研究者番号：70370369
塩飽 秀啓 (SHIWAKU HIDEAKI)
独立行政法人 日本原子力研究開発機構・
量子ビーム応用研究部門・研究副主幹
研究者番号：10222043