

平成21年 6月 8日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間： 2007 ～ 2008
 課題番号： 19760617
 研究課題名（和文） イオン液体を新規抽出媒体としたアクチノイド分離システムの構築
 研究課題名（英文） Actinides separation system using ionic liquids
 as novel extracting media
 研究代表者
 下条 晃司郎 （SHIMOJO KOJIRO）
 独立行政法人 日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 研究員
 研究者番号： 50414587

研究成果の概要：本研究の目的は、安全で特異的な溶媒特性を有するイオン液体を用いて新規抽出分離システムを構築することである。抽出剤として窒素ドナー型六座配位子TPENおよびジグリコールアミド型三座配位子TODGAを用い、イオン液体へのランタノイドの抽出を検討した結果、両者共にランタノイドに対する抽出能力が従来の有機溶媒を用いた系と比べて劇的に向上することを見出した。また、イオン液体と有機溶媒との間で抽出メカニズムおよび金属イオンに対する選択性が大きく変化することを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	0	1,600,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	390,000	3,290,000

研究分野：分離工学

科研費の分科・細目：総合工学、原子力学

キーワード：イオン液体、溶媒抽出、ランタノイド、アクチノイド

1. 研究開始当初の背景

(1) 溶媒抽出法は互いに混じり合わない二液間における溶質の分配性の違いを利用した分離・精製・濃縮手法である。本法は様々な金属イオンの湿式精錬や核燃料サイクルにおける再処理プロセスなど工業的に利用されている。一方、環境への影響や安全性が近年重要視されるようになり、揮発性・引火性・有害性の高い有機溶媒を使用する溶媒抽出法が分離技術として進展するには環境を配慮した新しいプロセスを開発することが今後の重要な課題である。

(2) イオン液体は陽イオンと陰イオンから構成され、室温でも液体として存在する塩である。イオン液体は不揮発性、難燃性といった特徴を有するため、安全でグリーンな溶媒として期待されており、環境保全を指向したプロセスへの応用が様々な分野において検討されている。また、イオン液体を構成するイオンの組み合わせにより、溶媒特性を自由に調節できるため、高い極性をもちながら水にも有機溶媒にも混和しないような性質も導入可能であり、抽出媒体としての利点を兼ね備えている。このようにイオン液体は水や

有機溶媒とは大きく異なる特異環境を提供できるため、従来にない反応場として大きな可能性を秘めており、環境に優しいというだけでなく、新たな機能開拓への期待も寄せられている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、環境調和型の新しい溶媒として注目されているイオン液体を溶媒抽出法における媒体として利用し、使用済み核燃料からアクチノイドを抽出分離するシステムを構築することである。

使用済み核燃料中にはウランとプルトニウム、燃焼で生じた核分裂生成物以外に、ネプツニウム、アメリシウム、キュリウムといったマイナーアクチノイドが含まれている。このマイナーアクチノイドは高エネルギーの α 線を放出し、かつ寿命が非常に長いため、放射性廃棄物の1000年以上といった長期毒性の原因となっている。そこで、このマイナーアクチノイドを短寿命核種に変換するための研究が活発に行われているが、マイナーアクチノイドを核変換する際に、核分裂生成物として大量に共存するランタノイドが阻害となる。そのため使用済み核燃料から両者を分離し、マイナーアクチノイドのみを回収する必要があるが、このマイナーアクチノイド(5f 元素)とランタノイド(4f 元素)は極めて化学的性質が類似するため、両者の分離(4f/5f 分離)が非常に困難であり、未だ解決には至っていない。

そこで、本研究ではイオン液体の特殊な溶媒特性に注目し、従来の一般有機溶媒の代替として抽出媒体に用いることで、新たな溶媒抽出分離システムを構築する。

3. 研究の方法

(1) 窒素ドナー型配位子 N, N, N', N' -tetraakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine (TPEN) を用いた f 元素の抽出

まず、放射性核種であるアクチノイドを使用する前に、安全性・法律上の観点からまずはランタノイドをモデル金属イオンとして基礎実験を行った。

所定濃度の TPEN をイオン液体およびクロロホルムに溶解させ、ランタノイドを溶解させた水溶液と混合することで抽出操作を行った。また、抽出相を回収し、酸性水溶液と混ぜることで逆抽出も行った。ランタノイドの濃度を ICP-MS により測定し、抽出率および分配比を算出した。

検討した内容は以下のとおりである。

- ① 硝酸濃度依存性
- ② 抽出剤濃度依存性
- ③ ランタノイドに対する選択性
- ④ 逆抽出

(2) ジアミド型配位子 N, N, N', N' -tetraoctyl-diglycolamide (TODGA) を用いた f 元素の抽出

所定濃度の TODGA をイオン液体およびイソオクタンに溶解させ、ランタノイドを溶解させた水溶液と混合することで抽出操作を行った。ランタノイドの濃度を ICP-MS により測定し、抽出率および分配比を算出した。

検討した内容は以下のとおりである。

- ① 硝酸濃度依存性
- ② 抽出剤濃度依存性
- ③ ランタノイドに対する選択性

用いたイオン液体および抽出剤の構造を図1に示す。

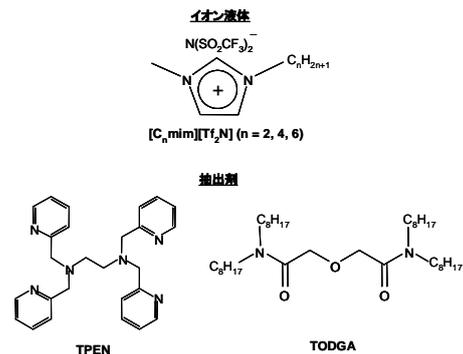


図1 イオン液体と抽出剤の構造

4. 研究成果

(1) TPEN を用いた f 元素の抽出

① 硝酸濃度依存性

Eu^{3+} の抽出における NO_3^- 濃度の依存性を図2に示す。抽出溶媒としてクロロホルムを用いた場合、TPEN による Eu^{3+} の抽出効率 NO_3^- 濃度が大きくなるにつれて増大した。これは TPEN が中性配位子であるため Eu^{3+} と NO_3^- の間でイオン対を形成することにより、抽出が可能となるからである。一方、イオン液体系では NO_3^- 濃度に依存することなく定量的な抽出が可能であった。特に NO_3^- がいない場合であっても定量的な抽出が可能であるため、従来のイオン対抽出とは異なるメカニズムで抽出が進行していることが示唆された。

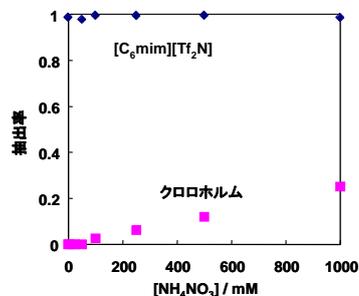


図2 TPEN を用いた Eu^{3+} 抽出における NO_3^- 濃度依存性

② 抽出溶媒の影響

図3はEu³⁺の抽出におけるTPEN濃度の依存性を示す。この結果、イオン液体を用いた系はクロロホルム系に比べ、大幅に抽出効率が大きくなることが明らかとなった。具体的には、イオン液体系ではTPENが2 mMあれば定量的なEu³⁺の抽出が可能であるが、クロロホルム系ではTPEN濃度が2 mMの時、8%しかEu³⁺を抽出することができない。さらにTPEN濃度を100 mMに増やしても70%の抽出しかできず、イオン液体が優れた抽出媒体であることが明らかとなった。また、イオン液体のアルキル鎖を長くするほど、その疎水性も高くなるが、アルキル鎖長 n = 2~6 ではそれほど抽出効率に大きな差は観測されなかった。

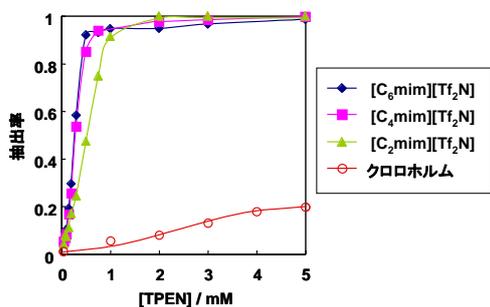
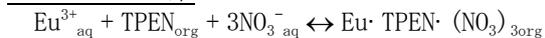


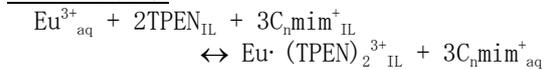
図3 Eu³⁺抽出におけるTPEN濃度依存性

さらに、スローブ解析によって錯体量論比を算出した結果、Eu³⁺:TPENがクロロホルム系では1:1、イオン液体系では1:2であることが示唆された。クロロホルム系においてNO₃⁻はEu³⁺のカウンターアニオンとして配位し、イオン対を形成している。一方、イオン液体系では抽出にNO₃⁻が関与しておらず、さらなる研究によって、Eu³⁺とイオン液体のカチオン(C_nmim⁺)との交換反応によって抽出が進行していることが明らかとなった。抽出平衡式は次のように表される。

クロロホルム系



イオン液体系



③ ランタノイドに対する選択性

図4はTPENのランタノイドに対する選択性を示す。クロロホルム系ではTPENは中希土に対して高い選択性を示した。一方、イオン液体系では全てのランタノイドに対して高い抽出能を示し、クロロホルム系と比較して軽希土La³⁺は300倍、中希土Sm³⁺は30倍、重希土Lu³⁺は30000倍もの分配比の向上が見られ、抽出能の観点から非常に優れていることが明らかとなった。しかし、ランタノイド間の分離能は低下することが示された。

また、核変換技術に関わる難題の1つである4f/5f分離についても検討したところ、Am³⁺とEu³⁺間の分離係数(=分配比Am/分配比Eu)は約30であり、従来の一般有機溶媒を用いた抽出系と同等の値を示した。

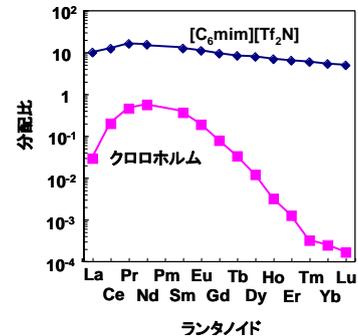


図4 TPENのランタノイドに対する選択性

④ 逆抽出

さらに、イオン液体に抽出されたランタノイドの逆抽出について検討した。通常、イオン液体を用いた場合、塩濃度・酸濃度によらず金属イオンを定量的に抽出できるため、逆抽出が非常に困難であることが知られている。しかし、図5に示すように、酸性水溶液を回収水相に用いることで容易に逆抽出を行うことが可能となった。これは酸性条件下でTPENが容易にプロトン化するため、金属イオンに対する配位能力を失うためである。

一方、逆抽出過程でプロトン化したTPENは親水性が高くなるため、回収水相に溶出し、再利用ができなくなることが懸念される。実際、クロロホルムを用いた場合は、逆抽出操作の際に抽出相のTPENが完全に回収水相に溶出し、抽出相の再利用が不可能であった。一方、イオン液体系では酸性領域でTPENがプロトン化しても全く回収水相に溶出することはないことが確認された。また、イオン液体とTPENからなる抽出相のリサイクルを

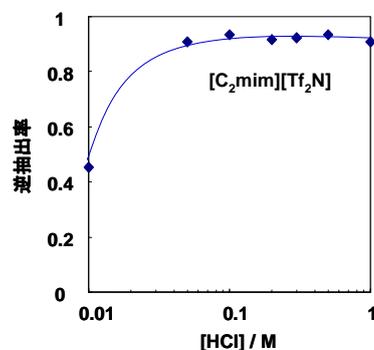


図5 TPENを用いた抽出系における逆抽出挙動

検討した結果、抽出-逆抽出を5回繰り返しても全く抽出能力が失われることなく、再利用が可能であることが明らかとなった

(2) TODGA を用いた f 元素の抽出

① 硝酸濃度依存性

TODGA を用いたランタノイドの抽出における硝酸濃度依存性を図6に示す。イソオクタン系ではイオン対形成によって抽出が進行するため硝酸濃度の増加と共に抽出率が向上する。しかし、イオン液体系では硝酸濃度が増大するにつれて抽出能が減少した。つまり、両者では抽出メカニズムが大きく異なり、イオン液体系ではカウンターアニオンを必要としないことが示唆された。

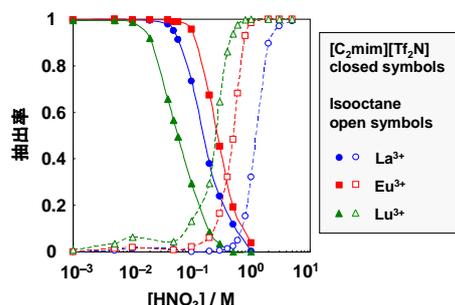


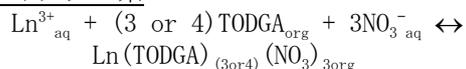
図6 TODGA を用いたランタノイド抽出における HNO₃ 濃度依存性

② 抽出剤濃度依存性

ランタノイド抽出における TODGA 濃度の依存性についてイソオクタンとイオン液体で比較を行った(図7)。イソオクタン系ではランタノイドを定量的に抽出するために大過剰の TODGA を必要とするが、イオン液体系では抽出効率が大幅に向上し、TODGA が 0.2 mM という低濃度でも、ランタノイドを定量的に抽出できることが明らかとなった。両溶媒を比較すると、イオン液体で抽出能が500倍以上向上していることが示された。

さらに、スローブ解析によって錯体量論比を算出した結果、イソオクタン系では La³⁺ に対して 1:3 錯体を、Eu³⁺ と Lu³⁺ に対して 1:4 錯体を形成しているが、イオン液体系ではどのランタノイドに対しても 1:3 錯体を形成していることが明らかとなった。また TPEN を用いた実験と同様、イソオクタン系ではイオン対を形成することで抽出が起こるが、イオン液体系ではカチオン交換反応によって抽出が進行していることが明らかとなった。抽出平衡式は次のように表される。

イソオクタン系



イオン液体系

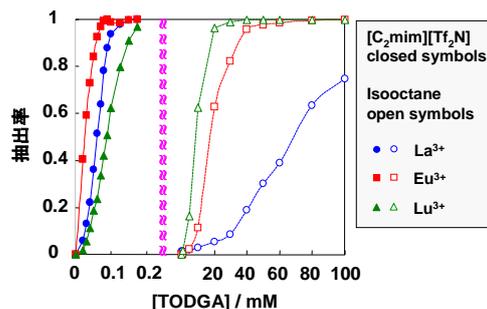
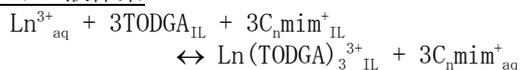


図7 ランタノイド抽出における TODGA 濃度依存性

③ ランタノイドに対する選択性

図8は TODGA のランタノイドに対する選択性を示す。イソオクタン系において TODGA は原子番号が大きいほど(重希土であるほど)高い抽出能を示した。一方、イオン液体系では中希土>軽希土>重希土の順に選択性を示した。このような選択性の違いは、カウンターアニオンの有無、配位数、水和などの配位環境の違いによって生み出されたと考えられる。アクチノイド Am³⁺ を用いて同様に抽出実験を行った結果、イソオクタン系と比べて数百倍以上の抽出能の向上が確認された。

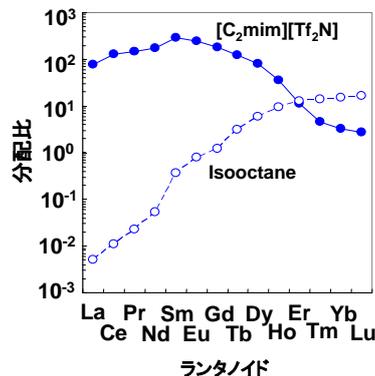


図8 TODGA のランタノイドに対する選択性

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 5 件)

① K. Shimojo, K. Kurahashi and H. Naganawa “Extraction behavior of lanthanides using a diglycolamide derivative TODGA in ionic liquids” *Dalton Trans.*, 5083-5088 (2008), 査読有り

② F. Kubota, Y. Koyanagi, K. Nakashima, K. Shimojo, N. Kamiya and M. Goto “Extraction of Lanthanide Ions with an

Organophosphorous Extractant into Ionic Liquid” *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn*, 15, 81-87 (2008), 査読有り

③ K. Shimojo, H. Naganawa, J. Noro, F. Kubota and M. Goto “Extraction Behavior and Separation of Lanthanides with a Diglycol Amic Acid Derivative and a Nitrogen-donor Ligand” *Anal. Sci.*, 23, 1427-1430 (2007), 査読有り

④ K. Shimojo, H. Naganawa, F. Kubota and M. Goto “Solvent Extraction and Stripping of Lanthanides into Ionic Liquids with a Multidentate Ligand” *J. Ion Exchange Supplement*, 18, 370-373 (2007), 査読有り

⑤ H. Naganawa, K. Shimojo, H. Mitamura, Y. Sugo, J. Noro and M. Goto “A New “Green” Extractant of the Diglycol Amic Acid Type for Lanthanides” *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn*, 14, 151-159 (2007), 査読有り

〔学会発表〕(計 11 件)

① 下条晃司郎、“ジアミド系配位子を用いたランタノイドの高効率イオン液体抽出系の構築”日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27 日、千葉(船橋)

② 下条晃司郎、“カルボン酸系新規抽出剤による希土類金属のイオン液体抽出”化学工学会第 74 年会、2009 年 3 月 18 日、神奈川(横浜)

③ 下条晃司郎、“ジアミド系配位子を用いたイオン液体抽出系の構築”化学工学会第 74 年会、2009 年 3 月 18 日、神奈川(横浜)

④ 下条晃司郎、“希土類金属回収のためのイオン液体抽出系の開発”第 27 回溶媒抽出討論会、2008 年 10 月 11 日、東京(千代田区)

⑤ 下条晃司郎、“イオン液体を抽出相として用いたランタノイドの溶媒抽出”第 1 回関東支部分析化学若手交流会、2008 年 6 月 30 日、東京(中央区)

⑥ 下条晃司郎、“イオン液体を媒体としたランタノイドの抽出挙動と特性評価”平成 20 年度日本原子力学会北関東支部若手研究者発表会、2008 年 4 月 25 日、茨城(東海)

⑦ 下条晃司郎、“ジアミド系配位子 TODGA によるランタノイドのイオン液体への抽出挙動”第 18 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会、2007 年 11 月 30 日、茨城(水戸)

⑧ 下条晃司郎、“イオン液体を抽出相としたジアミド系配位子によるランタノイドの抽出挙動”第 26 回溶媒抽出討論会、2007 年 11 月 8 日、福岡(北九州)

⑨ K. Shimojo, “Solvent Extraction and Stripping of Lanthanides into Ionic Liquids with a Multidentate Ligand” The 4th International Conference on Ion Exchange, 2007 年 10 月 15 日、千葉(千葉)

⑩ K. Shimojo, “LIQUID-LIQUID EXTRACTION

OF LANTHANIDES INTO IONIC LIQUIDS WITH A MULTIDENTATE LIGAND” 2nd International Congress on Ionic Liquids, 2007 年 8 月 5 日、神奈川(横浜)

⑪ 下条晃司郎、“ジアミド系抽出剤を用いたイオン液体へのランタノイドの抽出”第 30 回分析化学若手交流会、2007 年 6 月 28 日、茨城(つくば)

〔図書〕(計 1 件)

① 下条晃司郎、後藤雅宏、日本イオン交換学会、図解 最先端イオン交換技術のすべて、(2009), 156-159

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下条 晃司郎 (Shimojo Kojiro)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構

原子力基礎工学研究部門 研究員

研究者番号 : 50414587