

令和 6 年 6 月 16 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02672

研究課題名(和文)マイナーアクチノイド回収用抽出剤の放射線分解機構の解明

研究課題名(英文) Mechanism and structural elucidation of an extractant for minor actinide partitioning

研究代表者

宮崎 康典 (Miyazaki, Yasunori)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・高速炉・新型炉研究開発部門 燃料サイクル設計部・研究員

研究者番号：10812852

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：使用済燃料再処理で発生する放射性廃棄物の減容化及び有害度低減にマイナーアクチノイド回収用抽出剤HONTAの利用を推進している。プラント導入に伴うプロセスの安全性を判断するには「放射線分解」の理解が必要不可欠である。本研究では、液体HONTAをリファレンスとして、気体HONTAの光電子分光実験を行った。簡易的な構造探索と量子化学計算による構造最適化の併用により電子構造を評価し、放射線分解初期反応(電離)はアミン窒素やアミド結合周辺で起きることを明らかにした。また、イオン化エネルギーの観点から、放射線との直接反応だけではなく、溶媒分子との衝突を介した電子放出も容易に起こりえることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究対象とする分子の物理的性質や化学反応等を明らかにするには、その分子の電子構造をモデル化する必要がある。しかし、各種実験・測定において、希釈溶媒が対象分子の性質を変えてしまう。最も単純な発想は、希釈溶媒のない、真空中での実験・測定であるが、HONTAのような難揮発性分子は蒸気圧が低く、熱に敏感であるため、既存機器の適用範囲外であった。本課題で開発した「温度制御によるマイルドな加熱機器」や「マトリックスとの混合&脱離機器」によって、これまでに困難であった難揮発性分子の真空導入が可能になった。今後、様々な検出機器に取り付け、または小型化することで、新しい分子分光学への展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：The use of HONTA, an extractant for the recovery of minor actinides, is being promoted to reduce the volume of radioactive waste and radiotoxicity. An understanding of 'radiolysis' is essential to determine the safety of the processes involved in the implementation of the reprocessing plant. In this study, gas-phase photoelectron spectroscopy experiments were carried out by introducing HONTA into a vacuum and using liquid HONTA as a reference. The electronic structure was evaluated by a combination of the simple structure searches and structure optimization by quantum chemical calculations, and it was found that the initial radiolysis reaction (ionization) occurs around the amine nitrogen and amide bonds. In terms of ionization energies, it was suggested that electron emission can readily occur not only by direct reaction with radiation, but also by collision with solvent molecules.

研究分野：分子分光学

キーワード：NTAアミド 放射線分解 光電子分光実験 GRRM 難揮発性分子

1. 研究開始当初の背景

核燃料サイクルの一旦を担う使用済燃料の再処理において、ウランやプルトニウムはエネルギー資源として再利用する一方で、再処理後の廃液に含まれる核分裂生成物 (FP: Sr, Cs, Tc, Ru 等) や中性子吸収により高次化したマイナーアクチノイド (MA : Np, Am, Cm) はガラス固化処理を施し、地層処分することとなる。ガラス固化体の主要な発熱源であり、潜在的な毒性が高い MA を再処理後の廃液から選択的に分離し、高速炉や加速器駆動システムで短寿命核種等に変換する「分離変換」は、放射性廃棄物の減容化及び有害度低減の観点から世界各国で注目されており、幅広く研究開発が進められている。日本原子力研究開発機構では、再処理 PUREX に用いられる溶媒抽出法を基本技術として、MA と化学的性質が類似する希土類元素 (Ln: Ce, Nd, Pm, Sm, Eu 等) を相互分離する抽出剤 *N,N,N',N',N'',N''*-hexaocetylnitrilotriacetamide (HONTA) を開発し、実廃液から >94.9% の Am 回収を達成した [1, 2]。図 1(a) に HONTA の分子構造を示す。希釈剤 *n*-dodecane への溶解性や再処理廃液との相分離性に優れており、硝酸濃度の変更による簡便な MA 分離が可能であるため、プラント規模での利用が検討されているが、有機物特有の放射線分解が課題になっている。放射線分解物は、相分離性や MA に対する選択性を悪化させるだけではなく、低分子化による引火点や発火点の低下等、その生成挙動は安全性と密接に関わっており、実用的な MA 回収プロセスを提示するには放射線分解の抑制が強く求められる。

HONTA の放射線分解に係る研究では、ガンマ線照射で分解する HONTA の減衰定数や、主要な分解物の生成挙動が報告されている [3]。また、HONTA や HONTA/*n*-dodecane に対する電子線パルスラジオリシス実験から、希釈溶媒の有無に係らず HONTA のラジカルカチオン (HONTA^{•+}) が確認されている [4]。これらの結果から、HONTA は放射線との反応【直接効果】や希釈溶媒である *n*-dodecane^{•+} との衝突【間接効果】で電子を放出し [5]、ラジカルカチオンに移行するとともに、エネルギーの緩和過程で分解すると考えられる (ただし、ここでは水素発生に係る水素原子の引き抜き反応は除外する)。図 1(b) にその分解スキームを示す。特筆すべきは、HONTA は完全に分解するわけではなく、ホルミアミドやアセトアミド等のように、ある程度の決まった結合解離パターンで分解物を生成する点にある。すなわち、ラジカルカチオンに移行後、特定の経路を辿っていると示唆されるが、その分解機構については明らかにされていない。そこで、本課題では、HONTA の放射線分解初期反応である電離 (及び電子放出) に注目した光電子分光実験を行った。

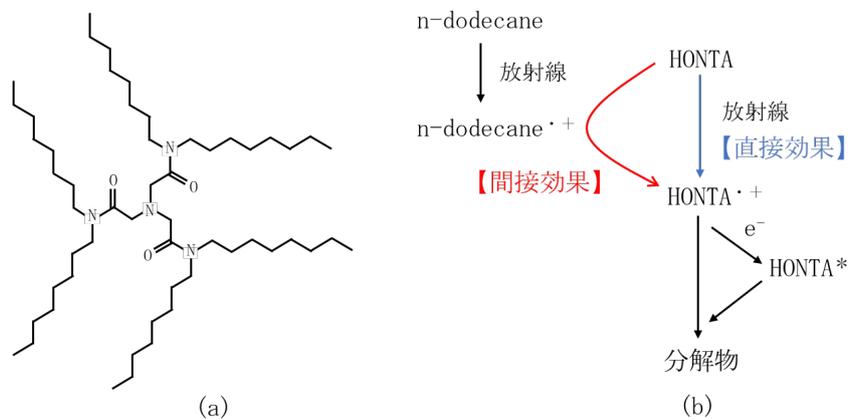


図 1(a) HONTA の分子構造、(b) HONTA の放射線分解スキーム

2. 研究の目的

分子量が大きく、誘電率や蒸気圧の低い HONTA を真空に導入し、気体での光電子スペクトルを取得するとともに、量子化学計算との比較により、電子構造を明らかにすることを目的とする。一般的な試料導入方法では熱分解等が懸念されるため、「温度制御でマイルドに気化する加熱機器」や「マトリックスとの混合で非破壊的に真空導入するレーザー脱離機器」を製作し、金板塗布した液体 HONTA をリファレンスとすることで、その妥当性を確認するものである。

3. 研究の方法

(1) 金板塗布【リファレンス】

実験は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー BL-20A で行った。液体 HONTA を薄く塗布した金板（ニラコ、純度 99.95%）を真空チャンバーに装荷し、真空引き後、真空紫外（VUV: Vacuum Ultra Violet）光を照射した。VUV 光のエネルギー（20~50 eV）で放出した電子の運動エネルギーを高分解能電子分光装置 Scienta R4000 (Scienta Omicron 社) で検出した。

なお、金板は、硫酸と過酸化水素の混合液（ピラニア溶液）に漬けて付着有機物を完全に除去し、大量の水で洗浄後、よく乾燥したものを使用した。

(2) 加熱機器

実験は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー BL-20A で行った。液体 HONTA を分取した加熱機器を真空チャンバーに装荷し、真空引きを行い、100 °C 程度に加熱後、気体 HONTA に VUV 光を照射した。金板塗布と同様に、VUV 光のエネルギー（20~50 eV）で放出した電子の運動エネルギーを高分解能電子分光装置 Scienta R4000 で検出した。

また、加熱気化で得られた気体 HONTA の光電子スペクトルの妥当性を評価するため、アミド基側鎖をメチル基に置換した *N,N,N',N',N'',N''*-hexamethylnitritriacetamide (HMNTA) でも同様の加熱気化実験を行った。光電子スペクトルの形状やピークを量子化学計算と比較し、電子構造をもとに、電子放出に係る分子軌道等を考察した。詳細は(4)を参照すること。

(3) レーザー脱離機器

アセトンで希釈した液体 HONTA とグラファイト粉末を混合し、得られるスラリーをグラファイト板に塗布後、自然乾燥した。そのグラファイト板を真空チャンバーに装荷後、真空引きを行い、モーターで回転させたグラファイト板の塗布 HONTA に対して、波長 1064 nm の Nd:YAG レーザー (minilite, Amplitude) を照射した。真空に噴出した気体 HONTA をスキマー (φ3 mm) で切り出すことで分子線とした。波長 1064 nm の Nd:YAG (Surelite, Amplitude) の 3 倍波 355 nm で励起した Xe ガスの真空紫外光 (118 nm) を照射し、気体 HONTA のイオン化と TOF/MS 測定を行った。

(4) 量子化学計算

GRRM20 (HPC システムズ) を用いて、人工力誘起反応 (AFIR) 法と半経験関数 PM3MM を組み合わせた HMNTA の簡易的なコンフォメーション探索を行った。比較的安定な構造をピックアップし、Gaussian09 (Gaussian 社) で構造再最適化を行うとともに、OVGF (Outer Valence Green Function) 法により電子の束縛エネルギーを計算することで、価電子領域におけるイオン化エネルギーを見積もった。

4. 研究成果

(1) HMNTA の加熱気化実験と量子化学計算

図 2 に気体 HMNTA の(a)実験光電子スペクトルと(b)計算光電子スペクトルをそれぞれ示す。計算光電子スペクトルは実験光電子スペクトルをほぼ再現し、HMNTA の電子構造に妥当性を得た。また、アンモニアやアミン系分子の信号は見られず、熱分解のない、気体 HMNTA そのものであると結論した。信号の立ち上がり (矢印) から第 1 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から、アミン窒素の対電子が放出したものと帰属した。その他のピークでは、8~11 eV の領域はアミド結合 (i. e. 酸素や窒素) の対電子や π 電子、20~11 eV の領域では主にアミド基側鎖の σ 電子がそれぞれ放出したものと明らかにした。

以上から、加熱気化実験と量子化学計算 (構造探索、再最適化、OVGF) を組み合わせることで、所定温度での安定構造を考慮したピークの帰属やスペクトルの解析が可能となった。

(2) HONTA の金板塗布と加熱気化実験

図 3 に HONTA の(a)金板塗布と(b)加熱気化でそれぞれ取得した実験光電子スペクトルを示す。加熱気化した気体 HONTA の光電子スペクトルには熱分解したアンモニアの信号 (*) が検出されたが、リファレンスである金板塗布の液体 HONTA とスペクトルの形状がほぼ一致したため、ピークの帰属等には影響を及ぼさないと判断した。信号の立ち上がり (矢印) から第 1 イオン化エネルギーを 8.2 eV と決定し、HMNTA と同様に、アミン窒素の対電子からの放出と帰属した。HMNTA よりも束縛エネルギーが若干高いのは、アミド基側鎖の σ 軌道がアミド結合周辺にまで非局在化し、分子軌道の安定化に寄与するためと考えられる。8~11 eV の領域 (アミド結合周辺) と 21~11 eV の領域 (アミド基側鎖) の信号強度比は、アミド基側鎖にある σ 電子の増加を示している。

放射線初期反応の電離 (及び電子放出) 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。また、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 [6]、放射線との反応【直接効果】だけではなく、n-dodecane^{•+}との衝突【間接効果】、例えばマーカス理論に従う電荷移動でも容易に起こりえることを示唆した。

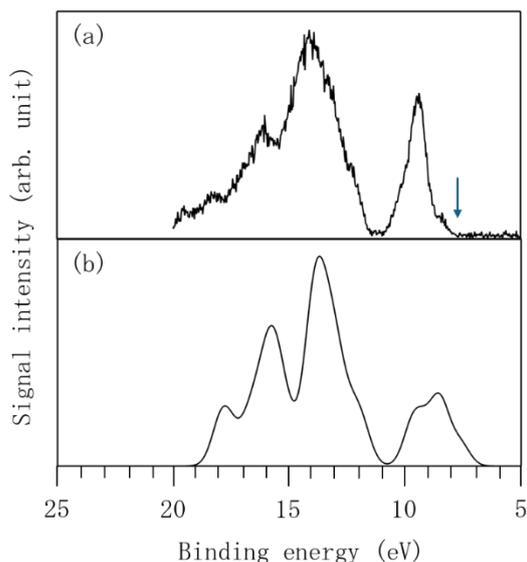


図 2 HMNTA の(a)加熱気化による実験光電子スペクトルと(b)計算光電子スペクトル

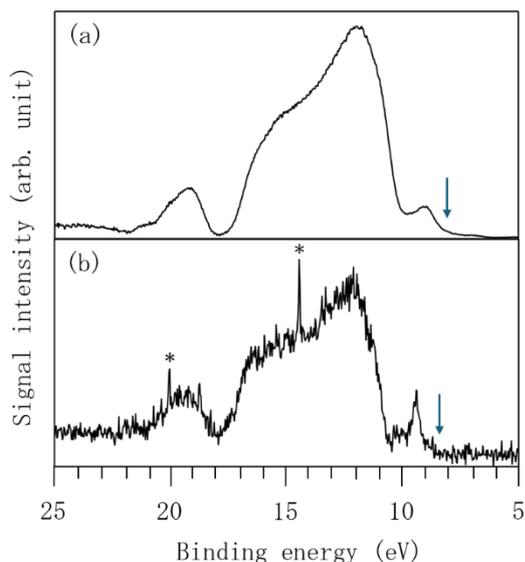


図 3 HONTA の(a)金板塗布と(b)加熱気化でそれぞれ取得した実験光電子スペクトル

(3) HONTA のレーザー脱離実験

波長 1064 nm の Nd:YAG レーザー照射で液体 HONTA を真空に噴出後、スキマーの切り出し口にステンレスメッシュを取り付けることで、熱分解のない、気体 HONTA の MS スペクトルが得られた。また、グラファイトに由来するラジカルやイオン等の除去によってバックグラウンドの信号強度が低下し、気体 HONTA の S/N 比が 3 倍程度に向上した。

本提案手法によって、分子量が大きく、誘電率や蒸気圧の低い HONTA だけではなく、難揮発性分子全般の真空導入が可能となり、新しい分子分光学への学術的展開が期待できる。

<引用文献>

- [1] Y. Ban, H. Suzuki, S. Hotoku, N. Tsutsui, Y. Tsubata, T. Matsumura, Minor Actinides Separation by N,N,N',N'',N''',N'''' -Hexa-octyl Nitrilotriacetamide (HONTA) Using Mixer-settler Extractors in a Hot Cell., *Solvent Extr. Ion Exch.*, 37, 2019, 489-499.
- [2] Y. Sasaki, Y. Tsubata, Y. Kitatsuji, Y. Morita, Novel Soft-Hard Donor Ligand, NTAamide, for Mutual Separation of Trivalent Actinoids and Lanthanoids., *Chem. Lett.*, 42, 2013, 91-92.
- [3] 日本原子力学会 2017 年春の年会、2017/03/27-29、東海大学湘南キャンパス、3I02.
- [4] Miller Conference 2019、2019/09/9-14、Carlisle、U.K.
- [5] Y. Sugo, Y. Izumi, Y. Yoshida, S. Nishijima, Y. Sasaki, T. Kimura, T. Sekine, H. Kudo, Influence of diluent on radiolysis of amides in organic solution., *Radiat. Phys. Chem.*, 76, 2007, 794-800.
- [6] K. K. Gorai, A. Shastri, P. J. Singh, S. N. Jha, Experimental and theoretical studies on the absorption spectra of n-dodecane in the IR and VUV regions., *J. quant. spectrosc. radiat. transfer* 236, 2019, 106582.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宮崎康典、佐野雄一、竹内正行、星野正光、下條竜夫、足立純一
2. 発表標題 マイナーアクチノイドを回収するモデル抽出剤HMNTAの電子構造に係わる研究
3. 学会等名 第16回分子科学討論会 2022横浜
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 益田遼太郎、大高咲希、下條竜夫、竹内佐年、足立純一、星野正光、樋川智洋、宮崎康典、佐野雄一、竹内正行
2. 発表標題 マイナーアクチノイド分離用抽出剤HONTAの電子構造に関する研究
3. 学会等名 日本原子力学会2021年春の年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Miyazaki, M. Hoshino, T. Gejo, J. Adachi, O. Takahashi
2. 発表標題 The synchrotron radiation study on the electronic structure of gold-plate HONTA by VUV and soft X-ray irradiations
3. 学会等名 38th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	穂坂 綱一 (Hosaka Koichi) (00419855)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 量子機能創製研究センター・主幹研究員 (82502)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	足立 純一 (Adachi Jun-ichi) (10322629)	大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・講師 (82118)	
研究分担者	下條 竜夫 (Gejo Tatsuo) (20290900)	兵庫県立大学・理学研究科・准教授 (24506)	
研究分担者	星野 正光 (Hoshino Masamitsu) (40392112)	上智大学・理工学部・教授 (32621)	
研究分担者	村松 悟 (Muramatsu Satoru) (40837796)	広島大学・先進理工系科学研究科（理）・助教 (15401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関