

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21760708

研究課題名（和文） 炭素系材料へのアクチノイドの選択的吸着とその吸着機構の解明

研究課題名（英文） Selective adsorption of actinide ions to carbon materials

研究代表者

有阪 真 (ARISAKA MAKOTO)

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：80354843

研究成果の概要（和文）：活性炭をはじめカーボンナノチューブやフラーレンといった炭素系材料がランタノイドに比べて 3 価アクチノイドを選択的に吸着することを明らかにした。また、それらの吸着挙動は水相の pH に依存するだけでなく、炭素系材料表面の化学状態にも大きく依存することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Adsorption of trivalent actinides (An(III)) and lanthanides (Ln(III)) in acidic aqueous solution using carbon materials, e.g. activated carbon, carbon nanotube and fullerene, was investigated. Carbon materials exhibited significantly selective adsorption to An(III) over Ln(III) in acidic aqueous solution from about pH 1-4.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：燃料サイクル、炭素系材料

1. 研究開始当初の背景

超プルトニウム元素と呼ばれるアメリシウム (Am) やキュリウム (Cm) などのアクチノイド (An) は、酸性水溶液中において通常、ランタノイド (Ln) と同じ三価イオンとして存在することに加え、それらのイオン半径が一連の Ln と同程度であるため、それらの化学的挙動は Ln に類似し、一般的に選択的な分離・回収は難しいとされている。

An(III)/Ln(III) 間の分離に係わる研究は、これまで主に、An の 5f 電子が示す遍歴性（共

有結合性）と Ln の 4f 電子が示す局在性（イオン結合性）とに着目し、液/液間における分配反応（溶媒抽出法）、または固/液間における分配反応（イオン交換法など）を利用することにより行われてきた。具体的には、HSAB 則に基づいて、An が有する共有結合性（ソフト性）を利用し、An との相互作用がより強いソフトな元素（硫黄や窒素）を含む官能基を有する抽出剤や吸着剤を開発することで達成されてきた [(1) Y. ZHU, *Radiochim. Acta*, **68**, 95-98 (1995). (2) Z. KOLARIK, U. MÜLLICH and F. GASSNER, *Solv. Extr. Ion*

Exch., 17(1), 23-32 (1999). (3) M. WATANABE, M. ARISAKA, T. KIMURA, *Proceedings of IOEMPT*, Mito (2008)]. しかしながら、これらの成果はあくまで定性的な経験則に基づくものであり、分離が達成される本質的な要因の解明には至っていない。

一方、原子力の分野では、An(III)のLn(III)からの分離法の開発が熱望されている。

使用済み核燃料の再処理（ウラン、プルトニウムの再利用）工程から生じる高レベル放射性廃液（HLW）は、ガラス固化体処理を行った後に、地層中へ埋設処分することが計画されている。HLWは、核分裂生成物（Lnなど）の他に、長寿命・放射体であるAmやCmなどを含んでいるため、ガラス固化体の減容や管理の簡素化といった経済性向上及び環境負荷低減を達成するためにはこれらのAnを分離・回収し、ガラス固化体へ混入させないことが必要である。

また、分離・回収されたAmやCmの放射能毒性を消滅、または低減させるために、安定核種、または短寿命核種への核変換（中性子照射による核破砕）処理についての研究が行われている。これらのAnの核変換処理を効率良く行うためには、これらのAnに比べて比較的大きな中性子捕獲断面積を有するLnは妨害元素となるため、十分な除去が必要である。

しかしながら、開発された抽出剤や吸着剤が、想定される使用条件下において不安定であることなど、実用化へ向けて克服すべき課題が数多く残されている。

2. 研究の目的

3価アクチノイド（An(III)）及びランタノイド（Ln(III)）のカーボンナノチューブなどの炭素系材料への吸着現象を本研究の対象とし、吸着機構の解明を試みる。

3. 研究の方法

各種分光法により炭素系材料中の炭素の化学状態を決定し、Am(III)及びEu(III)の炭素系材料への吸着特性との相関を明らかにする。また、吸着挙動を制御するために材料の表面処理方法を検討する。

4. 研究成果

(1) 活性炭（CA）への吸着挙動

図1にAm(III)及びEu(III)の硝酸溶液からCAへの吸着挙動を示す。水相のpHが高くなるに伴い両元素の吸着が増加することがわかる。また、調べた全てのpH領域においてAm(III)がEu(III)に比べて選択的に吸着

されることがわかった。

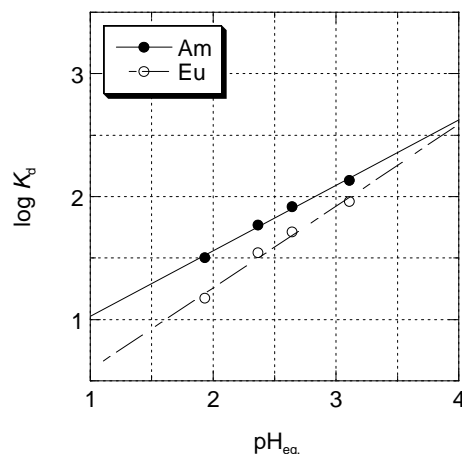


図1 Am(III)及びEu(III)の活性炭への吸着挙動

また、図2にpH3.2におけるAm(III)及びLn(III)の硝酸溶液から活性炭への吸着挙動を示す。吸着挙動に対するイオン半径依存性は見られず、Am(III)を全てのLn(III)から同一条件下で分離できることを明らかにした。

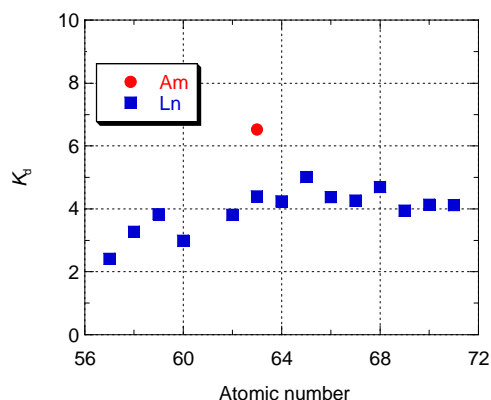


図2 pH3.2におけるAm(III)及びLn(III)の活性炭への吸着挙動

(2) Eu(III)吸着前後における活性炭表面の化学状態変化

図3にEu(III)吸着前後のCAのFT-IRスペクトルを示す。a)はpH4の硝酸溶液からEu(III)を吸着させたCAのスペクトル、b)は吸着前のもの、c)はa)とb)の差スペクトルである。1700cm⁻¹付近のピークはC=O伸縮振動に帰属され、吸着によりピークの減少が見られることから、カルボニル基が吸着に関与していることを明らかにした。また、1400cm⁻¹及び2900cm⁻¹付近のピークはC-H変角及び伸縮振動に帰属され、同様に吸着に関与していることが示唆された。

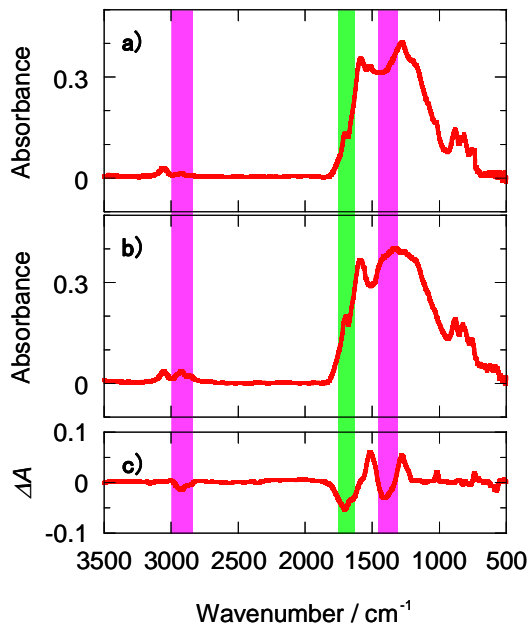


図3 Eu(III)吸着前後の活性炭の FT-IR スペクトル

(3) 活性炭の表面処理が吸着挙動に与える影響

図4に Am(III)及び Eu(III)の硝酸溶液から表面酸化処理を行った活性炭 (CAox) への吸着挙動を未処理の CA 炭の場合と共に示す。FT-IR スペクトルの解析により明らかになったとおり、表面酸化処理によりカルボニル基が増加することにより吸着が増大した。一方で、Am(III)と Eu(III)の分離係数は悪化した。

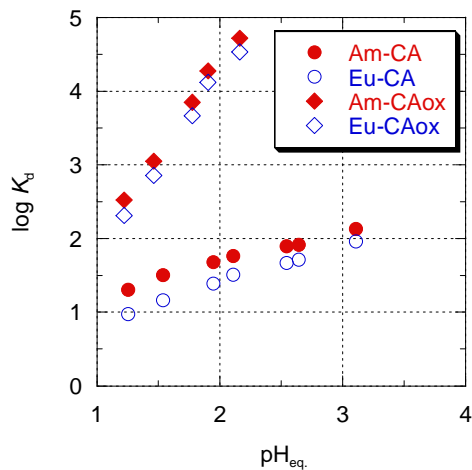


図4 Am(III)及び Eu(III)の表面酸化処理を行った活性炭への吸着挙動

(4) グラファイトへの窒素部位の導入が吸着挙動に与える影響

図5に Am(III)及び Eu(III)の硝酸溶液から窒素部位の導入を行ったグラファイトへ

の吸着挙動を示す。Eu(III)の吸着挙動はグラファイトの場合とほとんど変化が見られなかったが、Am(III)の吸着が実験を行った全 pH 領域で顕著に増大し、Am(III)/Eu(III)間の分離係数が向上した。このことから、導入した窒素部位が Am(III)の吸着に寄与し、分離性能の向上につながることを明らかにした。

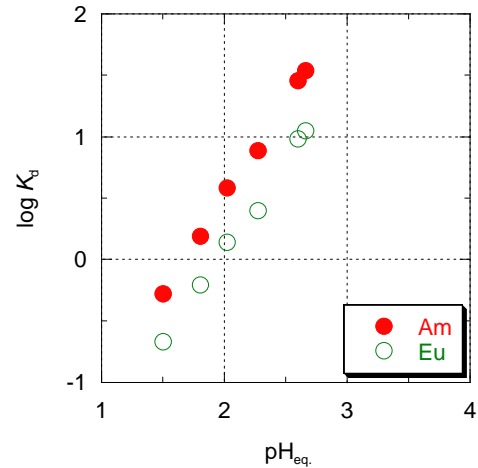


図5 Am(III)及び Eu(III)の窒素部位の導入を行ったグラファイトへの吸着挙動

(5) まとめ

研究に用いた全ての炭素系材料について An(III)/Ln(III)分離性能を示したことから、その分離性能は炭素系材料に普遍的に含まれる六角網面構造またはカーボンエッジ (C-H) によると結論付けた。また、その吸着挙動は炭素系材料表面に存在するカルボニル基などの官能基により容易に影響を受けることから、適切な官能基などの導入により吸着挙動を制御できることを明らかにした。

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1件)

M. Arisaka, M. Watanabe, T. Kimura: *J. Nucl. Mater.*, **407**, 116-118 (2010).

“Selective adsorption of trivalent actinides from lanthanides onto activated carbons in acidic aqueous solution”

査読有

DOI:10.1016/j.jnucmat.2010.06.016

[学会発表] (計5件)

①有阪真、渡邊雅之、木村貴海、川口雅之、「3価アクチノイドとランタノイドの窒素含有炭素材料への吸着」、黒鉛化合物研究会第100回記念研究会、2010/5/21、京都

②有阪真、渡邊雅之、木村貴海、「炭素材料を用いたマイナーアクチノイドとランタノイドの分離」、日本原子力学会2010年春の年会、2010/3/28、茨城

③有阪真、渡邊雅之、木村貴海、「炭素材料を用いた3価アクチノイドのランタノイドからの分離」、第36回炭素材料学会年会、2009/12/2、宮城

④有阪真、渡邊雅之、木村貴海、「3価アクチノイドの活性炭への選択的吸着」、2009日本放射化学学会年会・第53回放射化学討論会、2009/9/28、東京

⑤有阪真、渡邊雅之、木村貴海、「Selective adsorption of trivalent actinides to carbon materials from acid solutions」、CARBON2009、2009/6/16、France

6. 研究組織

(1) 研究代表者

有阪 真 (ARISAKA MAKOTO)

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：80354843