

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760830

 研究課題名（和文）リン系配位子を用いた配位狭角制御による Am/Cm 分離の可能性の探索  
 研究課題名（英文）Study of separation of Americium and Curium using bite angle tunable phosphorus ligands

研究代表者

宮下 直 (MIYASHITA SUNAO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・博士研究員

研究者番号：70553551

研究成果の概要（和文）：マイナーアクチノイド(MA: Am および Cm)の相互分離を目的とし、リンにより配位する単座、二座配位子および配位狭角が調整可能と考えられる TunePHOS と呼ばれるリン系配位子を用いた Am、Cm およびランタノイド(Ln)の溶媒抽出を行い、配位狭角の違いによる MA 間の分離能を調べた。リン系配位子を抽出剤として用いることで MA と Ln の分離が可能であることが示された。一方、用いた全ての抽出剤において MA 間の分離能は低く配位狭角による分離の可能性を見出すことはできなかった。

研究成果の概要（英文）：For the separation of Americium and Curium, solvent extraction of Am, Cm and lanthanide using mono, bi-dentate and bite angle tunable phosphorus ligands were investigated. The separation between minor actinide and lanthanide were achieved by bidentate phosphorus ligand such as Bis(diphenylphosphono)methane. In the all extractants, no large difference of distribution ratios between Am and Cm were obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

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：放射化学、溶液化学、溶媒抽出、マイナーアクチノイド、ランタノイド、バックエンド、ホスフィン

## 1. 研究開始当初の背景

核燃料サイクルにおける重要な課題に「分離・変換処分」が挙げられる。分離・変換処分は使用済核燃料の再処理により生じる高レベル放射性廃棄物(HLW)から放射能毒性の高いマイナーアクチノイド(MA: Np, Am, Cm)を選択的に分離し、核変換を用いて短半減期あるいは安定核種へと変換する処分法である。分離・変換処分を行うことで HLW の管理期間の短縮や HLW 処分場における環境負荷を低減させることが可能であると考えられている。

MA である Am と Cm の変換処理は高速炉による燃焼や加速器駆動未臨界炉などを用いた変換が考えられており、そのため MA 含有燃料の開発が進められている。しかし、Cm は高い崩壊熱を持つため、酸化燃料への加工には温度管理など厳密な取り扱いが必要となる。また比較的短半減期の Cm は変換する際に中性子を放出するため、燃料加工施設に遮蔽施設を必要とするため高コストとなることが問題となる。

これまでにさまざまな研究が行われているが、代表的なものとしてカラムクロマトグラフィー法、溶媒抽出法、酸化還元法が挙げら

れる。カラムクロマトグラフィ法の代表的な例として陽イオン交換樹脂である DOWEX50 と  $\alpha$ -ヒドロキシソイソ酪酸を溶離液として用いたカラムクロマトグラフィであり、隣接した Ln(III) および An(III) の分離係数は 1.3-1.5 程度である。溶媒抽出の例として Bis(2-Ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP) を用いた溶媒抽出が挙げられ、この分離係数も大きくても 3 を超えることはない。酸化還元を利用した分離では比較的酸化しやすい Am を酸化剤を用いて化学的挙動の異なる 4 価に酸化することで相互分離を行っている。

近年の研究例としてピリジン樹脂を用いた硝酸/メタノールの混合溶媒系により Am/Cm の相互分離が可能であることが示されている。(A. Ikeda, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 41, 2004, 915) 溶媒抽出法では Bis(chlorophenyl) dithiophosphinic acid と tris(2-ethylhexyl) phosphate を用いた協同抽出法が挙げられ、分離係数は 6-10 程度と報告されている。(G. Modolo et al., Solv. Extr. Ion Exch., 93, 2005, 9) 酸化還元を利用した分離は分離能が高く、数十年の研究が進められているが、原子価調整の困難さからいまだ技術として確立していない。

3 価イオンの相互分離は分離能が低く、高純度の Am や Cm を得るためには多くの分離工程が必要となり、多量の廃棄物を生み出すことが問題となる。そこで酸化還元を伴わないより効率的な工業化への移行が容易な分離技術の研究開発する必要があると考えられる。

以上の理由から MA の選択的な分離と Am と Cm の相互分離は、より単純でコンパクトな燃料加工技術の確立し、より安全で環境への負荷の低い核燃料サイクルを実現するために必要な技術であるといえる。

## 2. 研究の目的

本研究ではラボスケールから工業スケールへの移行が容易な溶媒抽出法による Am/Cm 相互分離技術の開発に向けて、「配位狭角が制御可能なリン系配位子を用いた溶媒抽出による Am/Cm 相互分離の可能性を調べることを」を目的とした。

## 3. 研究の方法

原子番号が隣り合う 3 価ランタノイド (Ln(III)) および、3 価 MA (MA(III)) の相互分離に対し選択性を有する配位子の設計では、イオン半径の僅かな違いを配位子の構造の違いにより認識することが可能であると考えられている。

図 1 に示すように、金属イオンと 2 座配位子のキレート環構造における構造的因子として、配位している原子間の距離である「Bite Size」、形成される角度である「Bite Angle (配位狭角)」が挙げられる。これまでにジケトンの持つ二つの酸素間の距離 (Bite Size) が異なるさまざまな配位子を用いた Ln(III) の溶媒抽出が行われ、Ln(III) とジケトンとの間の錯形成定数は Bite Size の違いを反映することが報告されている。(S. Umetani, et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans. 16, 2000, 2787)

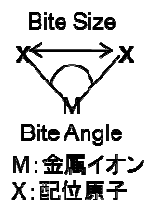


図 1 キレート構造における構造的因子

以上の研究から Bite Size や Bite Angle などの構造的因子が隣接した Ln(III) や MA(III) 間の相互分離に対するパラメータとして重要であると考えられる。しかし、これらのパラメータに着目した MA(III) の相互分離に関する研究例は少なく、また配位子の取りうる構造が比較的フレキシブルであるため、その構造と分離能との関係については十分な知見は得られていない。そこで図 2 に示す「TunePHOS」と呼ばれる化合物に着目した。TunePHOS はブリッジのアルキル基の長さを変化させることで、同一の官能基が特定の Bite Angle を持って配位することが可能な配位子であり、配位構造のフレキシビリティが比較的小さい化合物である。この配位子を用いることで特定の Bite Size と Bite Angle の配位構造による溶媒抽出が可能であると考えられる。

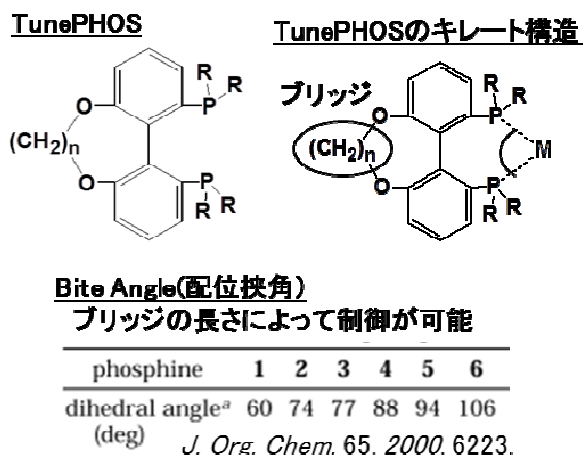


図 2 TunePHOS の構造と Bite Angle の関係

以上の観点から、これまで知られていないリン系配位子による MA と Ln の溶媒抽出に関する研究を行い、リン系配位子と MA と Ln の相互作用を調べ、配位構造と抽出・分離能に関する基礎的知見を調べる。またブリッジの炭素数の異なる 3 種類の Cn-TunePHOS (n=1, 2, 3) を用いた溶媒抽出により、キレート形成するリン系配位子を用いた MA の溶媒抽出における Bite Angle と抽出・分離能との関係を調べた。

#### 4. 研究成果

##### (1) リン系抽出剤を用いた溶媒抽出

図 3 に示したトリフェニルホスフィン (TPP) を単座の配位子として、ビスジフェニルホスフィンのメタン (DPPM)、ビスジフェニルホスフィンのエタン (DPPE)、を 2 座のキレート配位子として用いた。それぞれの抽出剤をさまざまな濃度で 1,2-ジクロロエタンに溶解した溶液を有機相とし、水相として 0.1 mol/dm<sup>3</sup> の NaClO<sub>4</sub> 水溶液に 0.01 mol/dm<sup>3</sup> の酢酸緩衝溶液を加え pH を調整したものを用いた。マイナーアクチノイドとして <sup>241</sup>Am、<sup>244</sup>Cm を、ランタノイドとして Eu を使い、297 K にて溶媒抽出を行った。Am と Cm に関しては液体シンチレーションカウンタを用いて各相の放射能を測定し、その値から分配比 (D) を求めた。Eu はアルセナゾ III を用いた吸光光度法により水相の初期濃度および平衡時の濃度を調べ、その値から分配比 (D) を求めた。また得られた分配比の値から各元素間の分離係数を求めた。

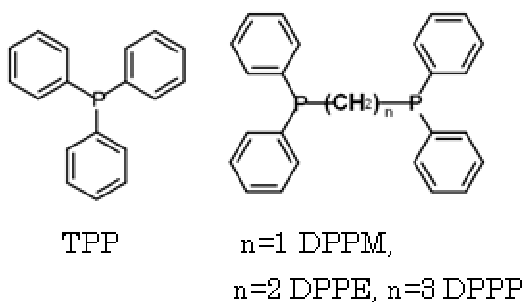


図 3 リン系抽出剤の構造

図 4 に pH=4 における各抽出濃度 ([Ex]) に対する分配比をプロットした結果を示す。すべての抽出剤において抽出剤濃度の増加に伴い分配比が増大した。同一条件で比較した場合、分配比は DPPM > DPPE > TPP の順に高くなり、単座配位子とくらべてキレート配位子の方がより安定な錯体を形成し、4 員環キレート形成する DPPM が最も安定であることが分かった。表に各抽出剤におけるそれぞれ

の元素間の分離係数をまとめた。Am と Eu の分離係数 ( $D_{Am}/D_{Eu}$ ) は DPPM で 80、DPPE で 40、TPP で 7 となりキレート配位子においてマイナーアクチノイドとランタノイドの分離が可能であることが示された。また用いた全ての抽出剤において Am と Cm の分離係数 ( $D_{Am}/D_{Cm}$ ) は 1 から 2 程度でありマイナーアクチノイドの相互分離には適していないことが分かった。

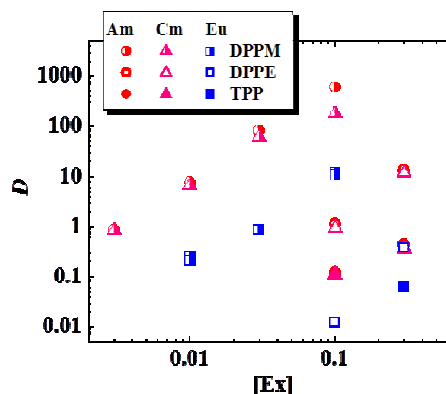


図 4 抽出剤濃度 ([Ex]) に対する分配比

表 1 各抽出剤における分離係数

	[Ex]	pH	SF		
			Am/Eu	Cm/Eu	Am/Cm
TPP	0.3	4.2	6.7	5.6	1.2
DPPM	0.01	4.05	86	54	1.6
DPPE	0.3	4.2	42	39	1.1

図 5 に pH=3 における DMMP、DPPE、DPPP を用いた溶媒抽出におけるランタノイドパターンを比較した結果を示す。DPPM の場合は軽ランタノイドで分配比が高く、重ランタノイドでは分配比が低くほとんど変化がなかった。一方、DPPE と DPPP の場合は原子番号の増加に伴い分配比が増加した。この結果から、ジホスフィンと金属イオンの間に形成されるキレート構造の違いが Ln に対する選択性に影響することが示唆された。

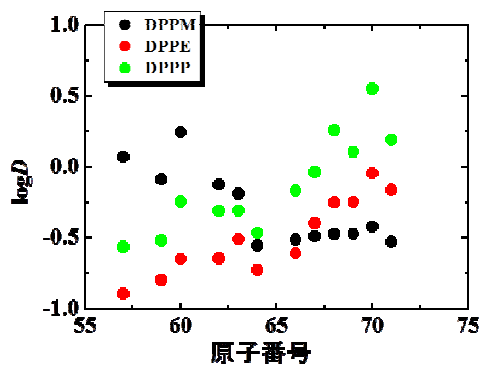


図 5 ジホスフィンを用いた溶媒抽出におけるランタノイドパターン

## (2) TunePHOS を用いた Am と Cm の溶媒抽出

ブリッジの炭素数(n)が1から3までの3種類の Cn-TunePHOS を抽出剤として用い Am と Cm の溶媒抽出を行った。水相として pH を3に調整した  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{NaClO}_4$  水溶液、有機相として  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  の各 Cn-TunePHOS を含む 1,2-ジクロロエタン溶液を用いた。マイナーアクチノイドとして  $^{241}\text{Am}$ 、 $^{244}\text{Cm}$  を用い、297 K にて溶媒抽出を行い分配比(D)と分離係数(SF)を調べた。

図6に TunePHOS 濃度に対する分配比をプロットした結果を示す。分配比は  $C3 > C1 > C2$  の順に高くなった。C1 と C3 の場合は抽出剤濃度の増加に伴い分配比は増加した。またその傾きは C3 では2、C1 では1に近く、抽出剤の配位数がことなることが示唆された。一方、C2 の場合は抽出剤濃度変化に対し分配比はほぼ変わらず、C1 と C3 とは異なる挙動を示した。以上の結果から配位構造の違いが Am と Cm の抽出化学種の安定性に影響があることがわかった。しかし、今回用いた3種類全ての TunePHOS において Am と Cm の分配比に違いは見られなかった。

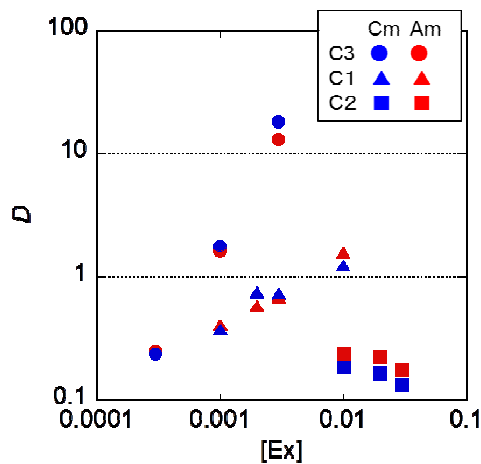


図6 TunePHOS 濃度([Ex])に対する分配比

## まとめ

リン系抽出剤を用いた溶媒抽出および TunePHOS を用いた Am と Cm の溶媒抽出の結果から、リンにより配位する抽出剤を用いた Am、Cm および Ln の溶媒抽出に関する知見が初めて得られた。キレート配位するジホスフィンを用いた溶媒抽出が MA と Ln の分離に利用が可能であることがわかった。また配位構造の違いから Ln に対する選択性に差があることから構造の違いによる分離の可能性を見出すことができた。Bite angle が異なる3種類の TunePHOS を用いた Am と Cm の溶媒抽出の

結果から、Bite angle の違いによって抽出化学種の安定性が異なることが示された。また全ての TunePHOS において Am と Cm の分配比に違いは見られなかった。以上の結果から、リン系キレート配位子を用いた MA と Ln の溶媒抽出に関する基礎的な知見を得ることができた。また配位構造の違いによる抽出・分離における選択性に関する知見を得ることができた。

## 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)

[学会発表] (計1件)

発表者：宮下直、北辻章浩、木村貴海  
発表題目：リン系抽出剤を用いたランタノイドとアクチノイドの溶媒抽出  
学会名：2011年放射化学学会年会・第55回放射化学討論会  
発表年月日：2011年9月22日  
発表場所：長野市若里市民文化ホール

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

宮下直 (MIYASHITA SUNAO)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・博士研究員  
研究者番号：70553551

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし