

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360390

研究課題名(和文)熱応答性イオン液体の相分離性発現因子の解明とそのウラン廃棄物処理への適用研究

研究課題名(英文)Studies on factors for controlling phase separation of ionic liquid with thermomorphic behavior and application to the decontamination treatment of uranium wastes

研究代表者

原田 雅幸 (HARADA, Masayuki)

東京工業大学・原子炉工学研究所・助教

研究者番号：60133120

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：熱応答性イオン液体である [Hbet][Tf2N] (Hbet: 1-carboxy-N,N,N-trimethylmethanaminium hydroxide, Tf2N: bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) の相分離発現因子に関して、分光学的知見等から、Hbetの脱プロトン化による溶解ではなく、水素結合ネットワークの形成による水とイオン液体の混和によることを明らかにした。

この相分離現象を利用することで、低硝酸濃度水溶液からウラニルイオンを高い抽出率(約100%)で分離しうること、その抽出がウラニルイオンに対するベタインの錯体形成によることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Factor for controlling phase separation of ionic liquid [Hbet][Tf2N] (Hbet: 1-carboxy-N, N, N-trimethyl- methanaminium hydroxide, Tf2N bis (trifluoromethylsulfonyl)imide) with thermomorphic behavior has been studied. So far, the phase separation has been considered to be due to the dissolution of Hbet with the deprotonation from the results of nuclear magnetic resonance, Raman emission, near infrared spectroscopy, and this proposal has been supported by molecular dynamics. However, the present study clarified that the phase separation is due to the incorporation of water and [Hbet][Tf2N] with the formation of hydrogen bond network. Furthermore, separation of uranyl ion utilizing the phase separation phenomenon was studied. As a result, it was found that the uranyl species are extracted with high efficiency (extractability: ca. 100 %) from nitric acid aqueous solutions of relatively low concentrations and that this separation is due to the complexation of the betaine to the uranyl ion.

研究分野：無機化学

キーワード：イオン液体 熱応答性 相分離 ベタイン ウラニルイオン 抽出 ウラン汚染物 除染

1. 研究開始当初の背景

ウラン濃縮施設及び核燃料加工施設には多量のウラン廃棄物があり、それらの除染処理法の開発が求められている。その一つの方法として、高温溶融塩電解法が有効であることが確認されている。しかし、高温・不活性雰囲気状態を維持する必要があり、操業コストがかさむ他、保温材の高温対策や電解槽の腐食対策等で設備維持費も高くなり、長期的な安全性や健全性が危惧される。一方近年、Li 電池、湿式太陽電池、燃料電池等の電解質用あるいは従来の有機溶媒に代わる新規媒体として、イオン液体 (IL) が注目されている。これは、有機カチオンと各種アニオンとの組合せからなる常温溶融塩で、難燃性、不揮発性、広い電位窓、高イオン伝導性等の特徴を有し、グリーンソルベントと呼ばれている。この IL の特性を活かし、ウラン廃棄物からウランを電解析出させることにより分離・回収することであれば、作業の安全性、作業環境の健全性が向上するとともに、設備費や操業費を低減でき、かつ放射性廃棄物発生量を大幅に低減できるとの発想に基づき、各種 IL を用いた電界法や抽出法による除染法を研究してきている。その結果、BMI⁺ (1-butyl-3-methylidazolium)系 の IL を用いることで、廃棄物からウランを IL 中に溶解しうること、溶解した 6 価ウランである UO₂²⁺ を還元することでウラン酸化物として回収しうるの見通しを得ている。また、疎水性の IL と抽出剤を用いることで効果的に UO₂²⁺ を水溶液から抽出分離しうることも見出ししている。

このような研究を通して、申請者らは各種 IL の合成及び特性に関する研究も行ってきているが、その研究において、熱応答性 IL を用いることで、温度制御するだけで UO₂²⁺ を分離しうる可能性のあることを見出した。すなわち、[Hbet][Tf₂N] (Hbet: 1-carboxy-N,N,N-trimethylmethanaminium hydroxide, Tf₂N: bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide) と UO₂²⁺ を含む水溶液を 50 ~ 60 に加熱混合すると一相になり、この溶液を室温に戻すと、UO₂²⁺ を含む IL 相と水相との二相に分離することがわかった。この特性を活かすことで、ウラン汚染物を 50 程度の [Hbet][Tf₂N] と水の混合液に接触させ、ウランを溶出させて後、室温にすることで、容易にウランを分離し、かつ除染も可能となると期待される。そこで、熱応答性の発現機構を解明し、その応用として、環境負荷の低いウラン廃棄物の除染及びウラン回収法の開発へと展開することを提案するに至った。

2. 研究の目的

常温では水溶液と分相しているが、50 ~ 60 に加熱すると均一相になり、室温に戻すと再び 2 相に分離するという特異なイオン液体 (IL) を用いたウラン汚染物の処理法を開発するための基盤データの取得を目的としている。すなわち、熱応答性イオン液体の分相

- 均一相化発現因子の解明、熱応答性イオン液体と水 (あるいは酸性水溶液) とのウラン化合物への溶解性、加熱 - 常温での再分相によるウランの IL 相への移行挙動の解明等の基礎研究を行い、それらの結果を基に実際のウラン汚染物の処理試験を行い、熱応答性イオン液体のウラン汚染物処理への適用性を検討する。

3. 研究の方法

熱応答性イオン液体である [Hbet][Tf₂N] の (1) 相分離発現因子の解明と (2) その特性を活かした UO₂²⁺ の分離研究を中心に行う。

種々の分光学的方法等による発現因子の解明、イオン液体中の UO₂²⁺ の構造解析、[Hbet][Tf₂N] 及びこれ以外のイオン液体を用いた種々条件での UO₂²⁺ の分離特性、イオン液体の熱分解挙動について検討する。さらに、ウラン汚染物の性状調査と得られた基礎研究結果に基づき、ウラン汚染物処理への適用性を検討する。

4. 研究成果

(1) 相分離発現因子の解明

NMR スペクトル測定

含水率の異なる [Hbet][Tf₂N] の ¹H NMR スペクトルを図 1 に示す。含水率の増加とともに、betainium のカルボキシル基のピークが、低磁場側から高磁場側にシフトしていることから、カルボキシル基と水のプロトン交換反応があることがわかる。[choline][Tf₂N] についても同様に、[choline]⁺ のヒドロキシル基と水のプロトン交換が観測された。¹H NMR スペクトルのその他のピークは、含水率の増加に伴う変化は見られなかった。また、¹³C、¹⁹F NMR スペクトルにおいても、ピークの変化は見られなかった。このことから、[Hbet][Tf₂N]、[choline][Tf₂N] は熱応答性相分離の際に、分子構造は大きく変化しないことがわかった。

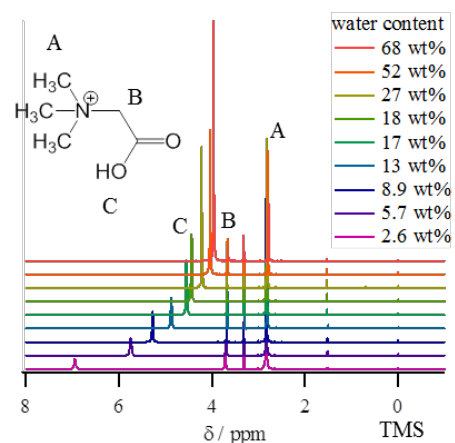


図 1 含水率の異なる [Hbet][Tf₂N] の ¹H NMR スペクトル (60)

ラマンスペクトル測定

図 2 に 1300 cm⁻¹ 付近の [Hbet][Tf₂N] のラマンスペクトルを示す。1740 cm⁻¹ のピークが低

波数シフトせずに同じ波数で観測されることから、UCST 以上で H₂O と混合する際には、betainium はほとんど脱プロトン化していないことがわかる。

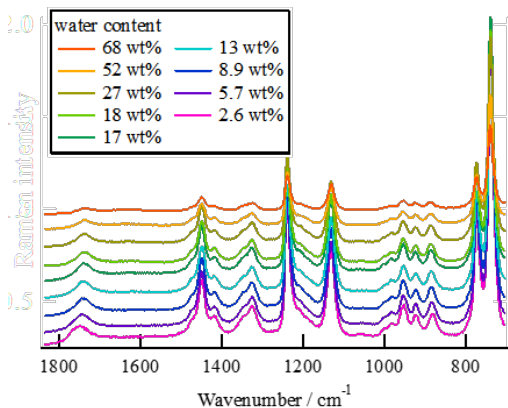


図2 含水率の異なる[Hbet][Tf₂N]のラマンスペクトル(中心波数: 1300 cm⁻¹)(60)

NIR 吸収スペクトル測定

[Hbet][Tf₂N]の NIR スペクトルを図3に示す。これらのスペクトルに対して、図4に示す4つのフォークト関数によってフィッティングを行った。V₁は水素結合数が0の伸縮振動、V₂は水素結合数が1の伸縮振動、V₃は水素結合数が2の非対称伸縮振動、V₄は水素結合数が2の対称伸縮振動に対応する。

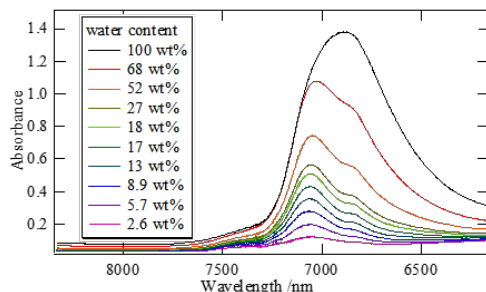


図3 含水率変化に対する[Hbet][Tf₂N]の NIR スペクトルの変化(60)

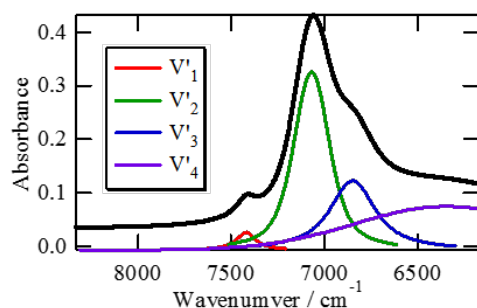


図4 フォークト関数による NIR スペクトルのフィッティング

含水率の変化による V₁, V₂, V₃, V₄ の面積の変化を図5に示す。V₂, V₃, V₄ の面積は含水率の増加に伴い増加することがわかる。含水率が30%以上になると、V₃, V₄ の面積

強度が最も大きくなっていることがわかる。水素結合ネットワークを形成している水分子は2つの水素結合を持つと考えられることから、含水率増加に伴う V₃, V₄ の面積強度の増加は、水素結合ネットワークの形成を示唆している。同様の結果は[choline][Tf₂N]系でも見られた。

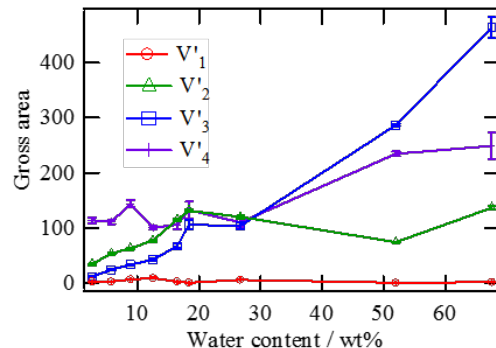


図5 [Hbet][Tf₂N]の各 V₁-V₄ 成分の面積

分子動力学法

図6に[choline]⁺-[choline]⁺間の動径分布関数の含水率による変化を示す。

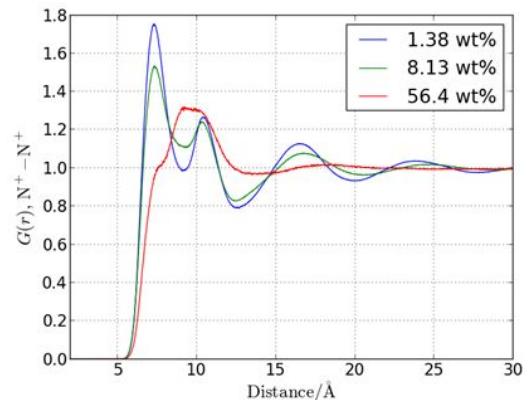


図6 [choline]⁺-[choline]⁺間の動径分布関数の含水率による変化

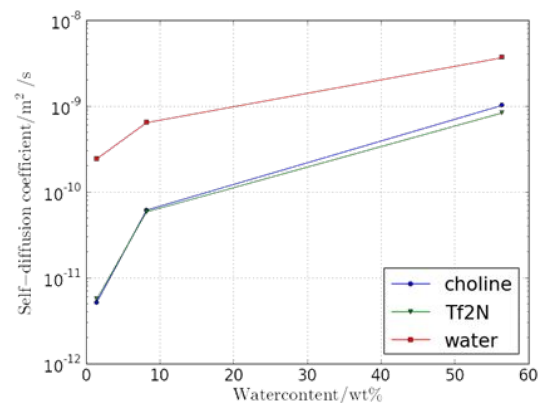


図7 choline⁺, Tf₂N 及び水分子の拡散係数の含水率による変化。

含水率の増加に伴い、15 Å 以上の長距離にあるピークの減少が見られた。[Tf₂N]⁻-[Tf₂N]⁻ 間、[choline]⁺-[Tf₂N]⁻ 間の動径分布関

数でも同様に長距離のピークの減少が見られたことから、含水率の増加に伴って、[choline][Tf₂N]の長距離秩序構造が破壊されたと考えられる。

図7に choline⁺, Tf₂N⁻ 及び水分子の拡散係数の含水率による変化を示す。図より、含水率の増加に伴って、各分子の拡散係数が増加することがわかる。また、含水率一定の場合、拡散係数は温度上昇に伴って増加することも確認できた。UCST 以上での[choline][Tf₂N]が水と同一相を形成する原因に関して、拡散係数の増加が1つの要因で、ILの熱応答性相分離現象においては、ILのイオンそのものに大きな構造変化はなく、また含水率が一定ならば温度変化によって溶液構造の変化もないことがわかった。UCST 以上で水と単一相を形成する際に、含水率の上昇に伴ってイオン液体の溶液構造が破壊され、徐々に水の溶液構造に近づくことがわかった。また、イオン液体の拡散係数は温度の上昇と含水率の増加に伴って非常に大きくなることがわかった。

[Hbet][Tf₂N]と水の混合液の相分離現象を利用した UO₂²⁺の分離

[Hbet][Tf₂N]の熱応答性相分離を利用した U(VI)の抽出試験における[HNO₃]に対する抽出率の関係を図8に示す。図より、[HNO₃] = 0.01 M において70%と、高い抽出率を示し、[HNO₃]の増加に伴って抽出率は下がることわかる。また、betaineを抽出剤として加えた系では、加えていない系と比べてより高い抽出率となっている。

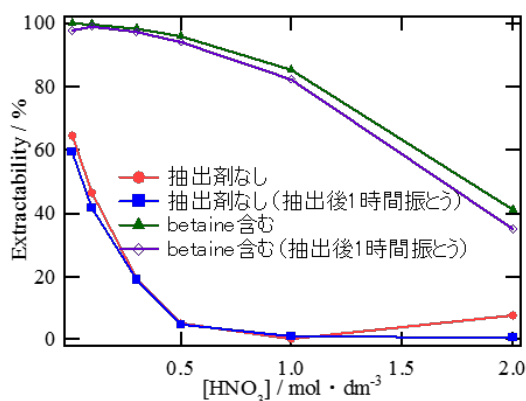


図8 [Hbet][Tf₂N]の熱応答性相分離による U(VI)の抽出における水相硝酸濃度と抽出率の関係

これらの結果より、低酸性下で Hbet のカルボキシル基のプロトンが解離し、それが UO₂²⁺と錯形成することで抽出されると考察した。

以上の結果をまとめると、次の通りである。相分離の発現因子は、ラマン発光及び近赤外吸収の分光学的知見から、Hbetの脱プロト

ン化による溶解ではなく、水素結合ネットワークの形成による水とイオン液体の混和によることを明らかにした。また、分子動力学シミュレーションから、体積で1:1の分相溶液が高温で一層になった時、圧倒的な量の水分子はクラスター化していることが示唆された。イオン液体分子間は近距離の構造化を保っているが、長距離の構造は失われていること、水分量が少ない場合でもイオン液体間の長距離の構造化が減少することが分かった。

この相分離現象を利用した UO₂²⁺の分離は、高い硝酸濃度では全く抽出されないが、低い硝酸濃度の水溶液からは、抽出率が増加することを見出し、低酸性下で Hbet のカルボキシル基のプロトンが解離し、それが UO₂²⁺と錯形成することで抽出されると考察した。イオン液体に betaine を添加することによる抽出率の増加現象から、UO₂²⁺に対する betaine の錯形成により、低酸濃度で約100%の非常に高い抽出率(分配比1000以上)を実現し得ることがわかった。

(2) IL 特性を活かした UO₂²⁺の分離研究 硝酸-[BMI][NfO]系における U(VI)の抽出挙動

硝酸-[BMI][NfO]系における溶媒抽出実験の結果を図9に示す。この系には何ら抽出剤を加えていないにもかかわらず U(VI)の抽出が確認されたことから、[BMI][NfO]自体が抽出能を有することが判明した。また、硝酸濃度の増加に伴い分配比(D)の減少が観測された。硝酸-[BMI][NfO]系における U(VI)の抽出挙動には H⁺あるいは NO₃⁻ またはこの両方が関与していると考えられる。

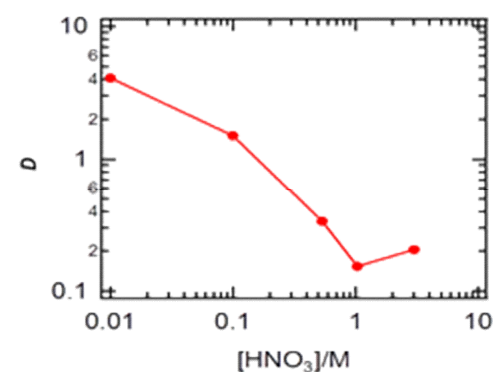


図9.硝酸水溶液-[BMI][NfO]系における U(VI)の抽出挙動

U(VI)の抽出挙動に対する H⁺あるいは NO₃⁻濃度の影響を調べるために、過塩素酸-[BMI][NfO]系及び硝酸ナトリウム水溶液-[BMI][NfO]系における U(VI)の溶媒抽出実験を行った。その結果を図10に示す。双方の系において、過塩素酸または硝酸ナトリウムの濃度の増加に伴う U(VI)の分配比の減少が確認された。このことから、H⁺と NO₃⁻の両方が U(VI)の抽出挙動に関与していることが

窺える。U(VI)に対してNO₃⁻が逐次的に配位することが知られており、これにより分配比が減少すると考えられる。

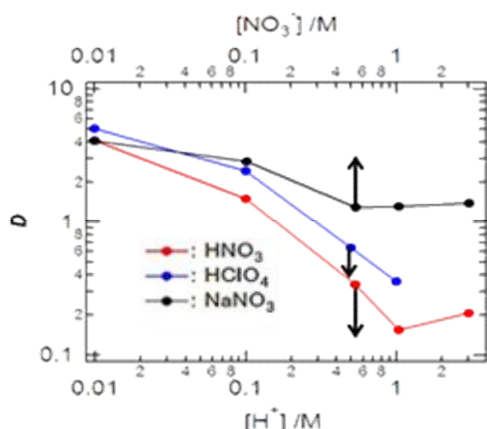


図 10. 水相の[H⁺]あるいは[NO₃⁻]と U(VI)の分配比の関係。

[BMI][NfO]の U(VI)に対する抽出能の由来を明らかにするため、硝酸-[BMI][Tf₂N] (図 11)系において同様の抽出実験を行った。その結果、図 12 に示す通り、硝酸-[BMI][Tf₂N]系では U(VI)の有意な抽出は観測されなかった。このことから、[BMI][NfO]の U(VI)に対する抽出能は[NfO]⁻の配位能に起因すると考えられる。

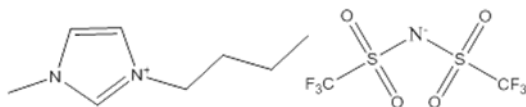


図 11. [BMI][Tf₂N]の構造式

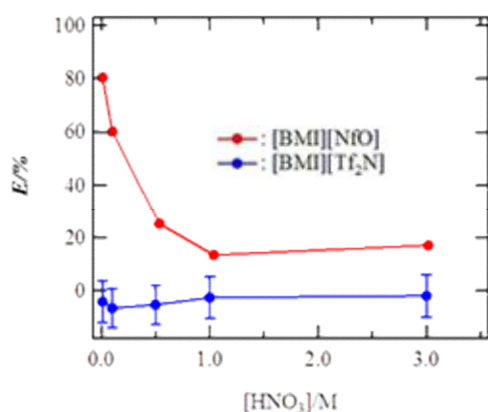


図 12. 硝酸-[BMI][Tf₂N]系 (青) 及び硝酸-[BMI][NfO]系 (赤) における U(VI)の抽出率 (E%)の硝酸濃度依存性

U(VI)抽出挙動の[NfO]⁻濃度依存性を調べるために、[BMI][NfO]を[BMI][Tf₂N]に溶解した溶液を調製し、0.01 M 硝酸水溶液-[BMI][Tf₂N]/[NfO]系における U(VI)抽出実験を行った。ここで、選択した硝酸濃度(0.01 M)においては NO₃⁻の U(VI)への配位をほとんど無視できるため、抽出機構に対する考察を

単純化することが可能である。結果を図 13 に示す。この図より、[NfO]⁻の増加に伴って分配比が増加する傾向が確認された。また、分配比の[NfO]⁻濃度依存性に対する両対数プロットにおける近似直線の傾きは 4.11 となった。従って、4 個の[NfO]⁻が U(VI)の抽出に参与していることが示唆された。

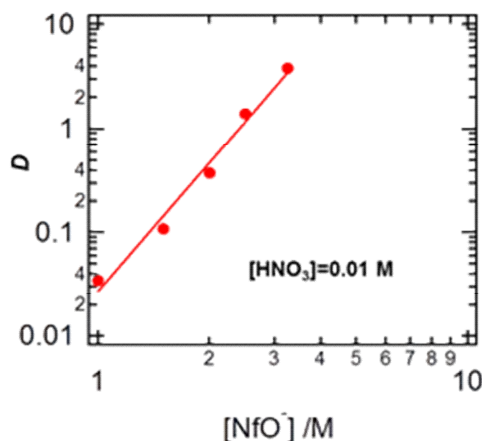
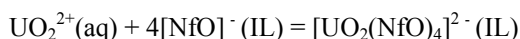


図 13. 硝酸(0.01 M)-[BMI][Tf₂N]/[NfO]系における U(VI)の抽出挙動の[NfO]⁻濃度依存性

[NfO]⁻は U(VI)に配位することが知られており、U(VI)の抽出に付随して以下に示す錯形成反応が進行すると考えられる。



UO₂²⁺-[NfO]⁻錯体の形成の有無を調べるため、過塩素酸([HClO₄] = 0.01 M)における U(VI)の抽出実験を行い、水相の紫外可視吸収スペクトルを測定した。比較検討を行うため過塩素酸水溶液中における[UO₂(H₂O)₅]²⁺の紫外可視吸収スペクトルも測定した。その結果を図 14 に示す。

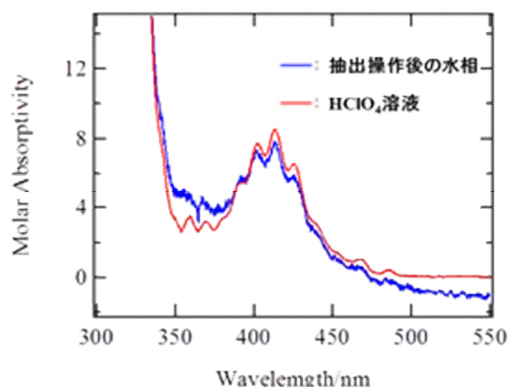


図 14. 0.01 M 過塩素酸水溶液中及び抽出操作後の水相([HClO₄] = 0.01 M)中の U(VI)の紫外可視吸収スペクトル

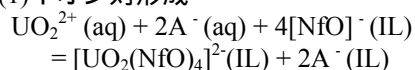
双方の系において観測された U(VI)に由来する 350 ~ 500 nm 付近の吸収帯は、互いに類似している。このことから、水相中では[NfO]⁻は UO₂²⁺に配位しておらず、[UO₂(NfO)₄]²⁻は

[BMI][NfO]中でのみ生成すると考えられる。

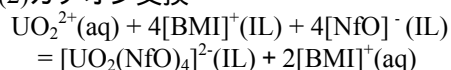
以上の結果をまとめると、次の通りである。

0.01 M 硝酸水溶液-[BMI][NfO]系においては水相から[BMI][NfO]相へ抽出される U(VI)種は UO_2^{2+} であると考えるのが妥当である。 $+2$ という正電荷を持つ UO_2^{2+} の相間移動に伴って各相における電荷の偏りが生じる。従って、電気的中性条件の回復のためには、以下の機構を考慮する必要がある。

(1)イオン対形成



(2)カチオン交換



ここで下付の(aq), (IL)は、化学種が水相もしくは[BMI][NfO]相に存在することをそれぞれ示す。これらの抽出機構の妥当性を判断するため、NMR を用いて抽出操作後の水相に含まれる[BMI]⁺の定量を行った。その結果、硝酸濃度 0.01 M においては、抽出された U(VI)濃度は 1.33×10^{-2} M であったのに対し、水相に移行した[BMI]⁺の濃度は 4.60×10^{-3} M であった。このことから、U(VI)の[BMI][NfO]相への抽出と[BMI]⁺の水相への移行量との間に(2)のカチオン交換機構から予想されるような量的関係($[\text{UO}_2^{2+}]:[\text{BMI}^+] = 1:2$)は見られなかった。従って、(1)イオン対形成による抽出機構が妥当であると結論付けられる。

5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 5 件)

荒川光平, 鷹尾康一郎, 原田雅幸, 池田泰久, ウラン廃棄物の除染法開発に向けて硝酸-イオン液体二相系における U(VI)の抽出及び沈殿回収に関する研究、「アクチノイド元素の化学と工学」専門研究会、2015年2月4日、京都大学原子炉実験所(大阪府・泉南郡)

荒川光平, 鷹尾康一郎, 原田雅幸, 池田泰久, イオン液体[BMI][NfO]によるウランイオンの抽出挙動及び回収に関する研究、日本原子力学会、2015年3月21日、茨城大学 日立キャンパス(茨城県・日立市)

池田泰久, イオン液体中のウラン錯体の化学及びその応用研究、第180回溶融塩委員会(招待講演)2013年1月24日、千葉大学 西千葉キャンパス(千葉県・千葉市)

森 貴宏, 大窪貴洋, 池田泰久, [Choline][Tf₂N]/水混合系における熱応答性相分離に関する研究、2013年 第4回イオン液体討論会、11月20日~21日、慶応義塾大 日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)

K. Arakawa, K. Takao, and Y. Ikeda, Studies on Extraction and Recovery of U(VI) in $\text{HNO}_{3\text{aq}}$ -[BMI][NfO] Ionic Liquid Biphasic System for Decontamination of Uranium Wastes. The 2nd Asian Nuclear Fuel Conference, Tohoku University Katahira Campus (Sendai, Miyagi) Japan, Sep. 18-19, 2014

6 . 研究組織

(1)研究代表者

原田 雅幸 (HARADA, Masayuki)
東京工業大学・原子炉工学研究所・助教
研究者番号:

(2)研究分担者

池田 泰久 (IKEDA, Yasuhisa)
東京工業大学・原子炉工学研究所・教授
研究者番号: 40323836