

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26289368

研究課題名(和文)再処理過程で自発的につくられる抽出錯体溶液の階層構造とそのダイナミクスの研究

研究課題名(英文) Hierarchical structure and its dynamics: self-assembly of extracted coordination species in a spent fuel reprocessing process

研究代表者

元川 竜平 (Motokawa, Ryuhei)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号：50414579

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、プルトニウムの模擬抽出系としてジルコニウムイオンをリン酸トリブチル(TBP)/オクタン中に抽出した有機相について、広域X線吸収微細構造法、中性子小角散乱法、分子動力学計算を用いてその微視的構造を明らかにする検討を行った。その結果、ジルコニウムイオンとTBPによってつくられる抽出錯体どうしが、水分子、硝酸分子を介した水素結合によって会合を起こし、数ナノメートルの1次凝集体を形成することを明らかにした。さらに、この1次凝集体は逆ミセル的な構造をつくり、それらがファンデアワールス相互作用によってさらに大きな高次の凝集体を形成することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We investigated a microscopic structure of the organic phase containing the extracted coordination species of zirconium/tri-n-butyl phosphate (TBP) through extended X-ray absorption fine structure, small-angle neutron scattering, and molecular dynamics simulations. As a result, it is found that the coordination species aggregate due to a hydrogen-bonding network formed by interaction between the hydrophilic part of the coordination species with extracted water and nitric acid molecules. This reduces the hydrophilic surface area, resulting in subsequent formation of small primal clusters of 2-3 nm in diameter. The primal clusters further aggregate due to van der Waals interaction to form large aggregates.

研究分野：ナノ構造科学

キーワード：抽出錯体 PUREX 中性子小角散乱 X線小角散乱 階層構造 EXAFS 相分離 再処理

## 1. 研究開始当初の背景

ウランやプルトニウムの溶液化学に関する研究は、使用済み燃料の再処理における最も重要な基盤研究の一つである。国内外では、これらの錯体の配位構造についての結晶構造解析やX線吸収微細構造(XAFS)解析など、金属イオンを中心とした局所構造を明らかにする研究が盛んに行われている。これに対して複数の錯体がつくりだす凝集体や抽出溶液の相分離など、ナノからマイクロメートルの空間スケールにおける長周期の溶液秩序が関与する現象や性質についてはほとんど理解されていないのが現状である。これまでにその報告が極めて少ないことの背景には、実験手法の乏しさに加え、研究の重要性が認識されてこなかった事が挙げられる。

これに対して、我々は近年発展の著しい中性子散乱技術を用いることで、白金族金属イオンの分離において複数の配位子がつくる逆ミセル様構造がロジウムイオンの分離に深く関与する事実や、PUREX プロセスで使用されるリン酸トリブチル(TBP)は楕円状の会合体を形成した状態で金属イオンと錯形成すること明らかしており、長距離秩序を理解することの重要性を示す成果を挙げ始めていた。国外においても、米国アルゴンヌ国立研究所やフランス原子力庁において、抽出錯体溶液の高次構造に注目する研究が実施され、再処理技術の安全性と高度化、新規な分離試薬の開発にその知見を生かす取り組みが開始されていた。このような背景のもと、本研究では4価のジルコニウムの溶媒抽出過程において、有機相が相分離を起こしジルコニウムを濃縮した重有機相(第三相)を形成する現象に注目した研究を行った。

## 2. 研究の目的

使用済み燃料の再処理に用いられる溶媒抽出では、TBPにより有機相中に抽出される錯体の濃度が高くなると相分離が起こり、水

相、有機相に加えて、金属イオンを濃縮した第三相が生成する。第三相の生成は、ウランやプルトニウムの抽出を阻害するだけでなく臨界安全上の問題をも引き起こし兼ねない現象であり、その現象の解明が求められていた。本研究では、4価のプルトニウムの模擬抽出系になるジルコニウムイオン-硝酸[水相]/TBP-オクタン[有機相]について、広域X線吸収微細構造(EXAFS)法、中性子小角散乱(SANS)法、分子動力学(MD)計算を用いて有機相中の微視的構造を決定し、第三相生成メカニズムを解明することを目的にした。

## 3. 研究の方法

ジルコニウムイオン-硝酸(10.2 N)[水相 3mL]/TBP-(0.5 M)オクタン[有機相 3mL]の溶媒抽出において、水相の硝酸ジルコニウム濃度を0-32 mMの範囲で変化させた溶液を調製し、1時間振とうすることでジルコニウム抽出錯体濃度の異なる5種類の有機相を得た。抽出後の有機相には硝酸及び水分子も含まれるため、それぞれシュウ酸カルシウム/NaOHを用いた滴定、カールフィッシャー水分計によって濃度を定量した。

5種類の有機相の微細構造はEXAFS法、及び、SANS法によって分析された。EXAFS法とSANS法では、0.1-1 nmと1-1000 nmの空間スケールをそれぞれ観察できるため、2つの手法を組み合わせることで、錯体溶液の階層構造を明らかにすることが可能になる。

EXAFS測定は放射光施設(SPring-8)に設置される分光器(BL-11XU)を用いて行い、SANS測定は米国オークリッジ国立研究所の核破砕中性子源(Spallation Neutron Source)に設置される分光器(EQ-SANS; BL-6)を用いて行った。また、SANS実験では試料中に含まれる水素原子からの非干渉性散乱を最小化するとともに、ジルコニウム抽出錯体と溶媒(希釈剤)に十分な散乱長密度差を与え

ることを目的に、重水酸化オクタンを用いて試料調製を行った。EXAFS と SANS 測定はどちらも 20°C で行った。

#### 4. 研究成果

5 種類の有機相について EXAFS 測定を行ったところ、ジルコニウム錯体の濃度に依存せず一定の EXAFS データを得た。このデータを DFT 計算によって最適化された  $Zr(NO_3)_4(TBP)_2$  錯体の原子座標から動径構造関数を計算した結果、EXAFS データと良い一致を示した。このことから、オクタン中では  $Zr(NO_3)_4(TBP)_2$  錯体が濃度に依存せずに安定的に抽出されることが明らかになった。

次に SANS 測定の結果を示す。図 1 は、有機相中に抽出される  $Zr(NO_3)_4(TBP)_2$  錯体の濃度を段階的に増加させたときの SANS データである。実空間スケールで約 2 nm 以下に相当する高波数領域 ( $q > 3.5 \text{ nm}^{-1}$ ) の散乱強度は、単純に抽出錯体の濃度に比例して大きくなる。この結果は、1-2 nm 程度の空間スケールの構造は濃度に依存しないことを表しており EXAFS 測定の結果と整合性がとれている。一方、低波数領域 ( $q < 1.0 \text{ nm}^{-1}$ ) に

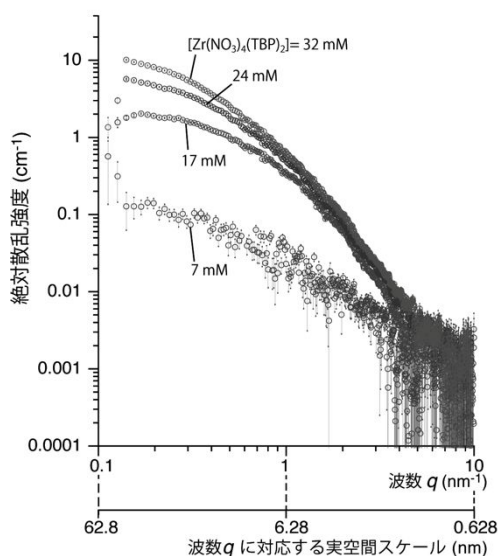


図 1.  $Zr(NO_3)_4(TBP)_2$  抽出錯体濃度を段階的に上昇させた有機相の SANS データ。

おける散乱強度は、抽出錯体の濃度よりも顕著に増加している。これは、濃度増加に伴い抽出錯体どうしが凝集構造を形成することを示すものである。データの定量的な解析から、最も錯体濃度が高い条件 (32 mM) では約 180 個の  $Zr(NO_3)_4(TBP)_2$  錯体が 2-3 nm 程度の一次凝集体をつくり、さらにそれらが集合することで約 10 nm 程度の大きさを持つ高次の凝集体がつくられることを明らかにした (図 2)。

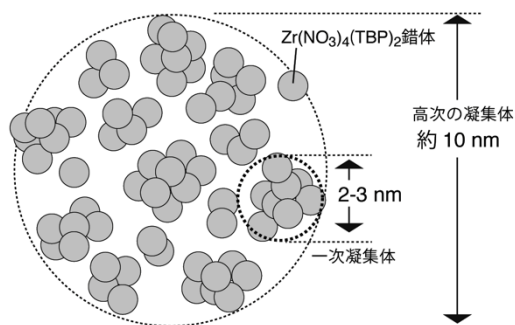


図 2. 有機相中でつくられる階層的な凝集構造のイメージ。

このような階層的構造を形成する理由を明らかにするため、英国マンチェスター大学の Andrew J. Masters 教授、及び、Junju Mu 博士と MD 計算による検討を行った。その結果、一次凝集体は  $Zr(NO_3)_4(TBP)_2$  錯体の親水的な部分と微量に存在する水および硝酸分子を介した水素結合ネットワークを形成することによってつくられることがわかり、その表面は TBP のブチル基で疎水的になることがわかった。さらに、この一次凝集体は逆ミセルのようにファンデルワールス相互作用を介して引きつけ合い、高次の凝集体を形成することを明らかにした。

以上の結果から、第三相生成は水素結合とファンデルワールス相互作用によるハイブリッドな相互作用を駆動力にして抽出錯体を凝集させて大きなコロイドをつくり、溶液の自由エネルギーを低下させるために起

こる現象であることがわかった。金属イオンの分離効率や選択性に悪影響を与えないことを前提とするが、今後、第三相を抑制するためには水素結合もしくはファンデアワールス相互作用を制御する新しい抽出剤や分離システムの設計が求められる。

## 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 7 件)

J. Mu, R. Motokawa, K. Akutsu, S. Nishitsuji, and A. J. Masters 「A Novel Micro-Emulsion Phase Transition: Towards the elucidation of Third Phase Formation in Spent Nuclear Fuel Reprocessing」*J. Phys. Chem. B*, *122*, 1439-1452, (2018). (査読有)  
DOI:10.1021/acs.jpcc.7b08515

成田弘一, 鈴木智也, 元川竜平, 「溶媒抽出法による白金族金属分離に関する最近の研究」*日本金属学会誌*, *81*, 157-167, (2017). (査読有)  
DOI:10.2320/jinstmet.JE201604

R. Motokawa, H. Endo, M. Nagao, and W. T. Heller, 「Neutron Polarization Analysis for Biphasic Solvent Extraction System」*Solvent Extr. Ion Exch.*, *34*, 399-406, (2016). (査読有)  
DOI:10.1080/07366299.2016.1201980

J. Mu, R. Motokawa, C. D. Williams, K. Akutsu, S. Nishitsuji, and A. J. Masters 「A Comparative Molecular Dynamic Study on Tri-*n*-butyl phosphate in Organic and Aqueous Environments and Its Relevance to Nuclear Extraction Processes」*J. Phys. Chem.*

*B*, *120*, 5183-5193, (2016). (査読有)  
DOI:10.1021/acs.jpcc.6b00781

R. Motokawa, T. Kobayashi, H. Endo, T. Ikeda, T. Yaita, S. Suzuki, H. Narita, K. Akutsu, and W. T. Heller, 「Small-angle Neutron Scattering Study of Specific Interaction and Coordination Structure Formed by Mono-acetyl Substituted Dibenzo-20-crown-6-ether and Cesium Ions」*J. Nucl. Sci. Technol.*, *53*, 1205-1211, (2016). (査読有)  
DOI: 10.1080/00223131.2015.1102100

R. Motokawa, H. Endo, S. Yokoyama, H. Ogawa, T. Kobayashi, S. Suzuki, and T. Yaita, 「Mesoscopic Structures of Vermiculite and Weathered Biotite Clays in Suspension with and without Cesium Ions」*Langmuir*, *30*, 15127-15134, (2014). (査読有)  
DOI:10.1021/la503992p

R. Motokawa, H. Endo, S. Yokoyama, S. Nishitsuji, T. Kobayashi, S. Suzuki, and T. Yaita, 「Collective Structural Changes in Vermiculite Clay Suspensions Induced by Cesium Ions」*Sci. Rep.*, *4*, 6585(1-6), (2014). (査読有)  
DOI:10.1038/srep06585

〔学会発表〕(計 6 件)

R. Motokawa, Neutron Polarization Analysis for Biphasic Solvent Extraction Systems, ISEC 2017 (2017)

R. Motokawa, Third Phase Formation Induced by a Growth of Hierarchical Aggregation Structure in Biphasic Solvent Extraction Systems, Actinides 2017 (2017)

元川 竜平, 有機相中でつくられる凝集体の中性子小角散乱法による観察, 第 35 回溶媒抽出討論会 (2016)

R. Motokawa, SANS and EXAFS Studies of Hierarchical Structure Assembled by Coordination Species in Biphasic Solvent Extraction, Pacificchem 2015 (2015)

元川 竜平, 抽出錯体溶液が自発的につくる階層構造, 第 33 回溶媒抽出討論会 (2014)

R. Motokawa, Hierarchical Structure Assembled by Coordination Species in Biphasic Solvent Extraction, Actinide XAS 2014 (2014)

〔その他〕

ホームページ等

<https://msrc.jaea.go.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

元川 竜平 (MOTOKAWA, Ryuhei)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号 : 50414579

### (2) 研究分担者

遠藤 仁 (ENDO, Hitoshi)

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・准教授

研究者番号 : 40447313

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

HELLER T., William (HELLER T. William)