

研究成果報告書

| 研 究 題 目   |     | 高レベル放射性廃棄物処理における選択的分離・回収の学理構築と新規処理法の開発 | 実 施 年 度 |
|-----------|-----|----------------------------------------|---------|
|           |     |                                        | 2024 年度 |
| 代 表 研 究 者 | 所 属 | 広島大学大学院先進理工系科学研究科化学プログラム               |         |
|           | 氏 名 | 井 口 佳 哉 印                              |         |

1. 研究の目的・背景

原子力発電所から排出される使用済み核燃料の処理は、持続可能な社会を構築する上で喫緊の課題である。使用済み核燃料の再処理により生じる高レベル放射性廃棄物(HLW)は、4 群群分離の方針に基づく処理が提案されている (図 1)。4 群群分離とは、HLW に含まれる元素を(a)マイナーアクチノイド(MA)、(b)白金族元素、(c)発熱性元素、(d)その他の元素、の 4 種類に分離することを指す。これらのうち、(a)は半減期が千年以上と非常に長く、社会的な影響が特に大きい。HLW には長寿命で放射性毒性の高い MA が含まれており、MA を分離・回収し核変換することによって、より短寿命低毒性の核種へと変換する試みが続けられている。中性子照射による核変換を効率的に行うためには、事前に MA を選択的に回収しておく必要がある。しかし HLW には MA に加えてランタノイド (Ln) が含まれている。Ln はイオンサイズなどの化学的性質が MA と似通っているため、MA/Ln の相互分離は非常に難しい。これまでこの分離は主に溶媒抽出法で行われ、様々な有機配位子が開発されてきたが、その選択性 (有機相への MA/Ln の抽出比) は 100 程度で頭打ちになっている。HLW 処理では、選択性として 1000 が目標とされており、もしより選択性の高い有機配位子を開発できれば、二次廃棄物 (放射性物質で汚染された有機配位子や溶媒) の減量による環境負荷の軽減や分離・回収コストの削減を実現できる。

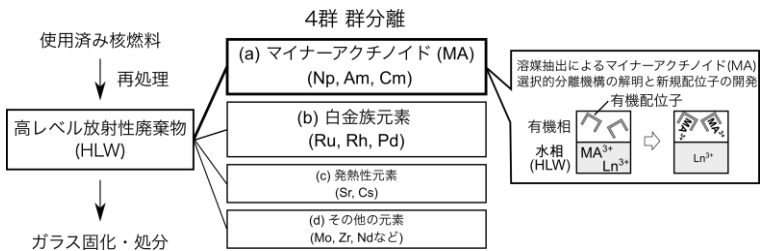


図 1 高レベル放射性廃棄物(HLW)の処理プロセス

本研究では、HLW 処理の選択的分離・回収に関与する錯イオンの配位構造・電子構造を分光学的および理論化学的手法によって同定し、溶媒抽出の現場で発揮されている MA/Ln 選択性との関係を明らかにする。これにより、選択的分離・回収を分子論的に理解し、HLW 処理のメカニズムを明らかにする。その知見をもとに新規配位子の開発に取り組み、HLW の新しい選択的分離・回収プロセスを創成することが最終的な目標である。

## 2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

当初の研究計画では、大きく 3 つの具体的なテーマを設定していた。2024 年度はいずれのテーマでも進展が見られたが、中でも特に「振動分光法によるマイナーアクチノイド錯イオンの配位構造・電子構造の決定」に関連する研究で大きな成果をあげた。よって当初計画に対する達成度合は 60%程度であるといえる。以下にその成果について記す。

高レベル放射性廃棄物(HLW)の処理は主に溶媒抽出によって行われている。マイナーアクチノイド(MA)やランタノイド (Ln) など複数の金属イオンが溶解した水相と、配位子（抽出剤）が溶解した有機相を混合し、再び水相／有機相へと分離することで、金属イオンを錯イオンとして有機相に抽出することができる。この錯イオンの金属イオン-配位子間の相互作用の大きさと、配位子が示す元素選択性との関係を明らかにすることを目的として、我々が開発した表面増強赤外吸収分光法により錯イオンの赤外スペクトルを観測した。配位子については、コンビナトリアル化学の手法で合成したジグリコールアミド（DGA）を使用し、9種類のランタノイドイオン ( $\text{Ln}^{3+}$ ) との錯イオン（図 2 上）の赤外スペクトルを観測した（図 2 左）。 $1625\text{ cm}^{-1}$  付近に錯イオンの  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動が明瞭に観測されており、その振動数を一連のランタノイド元素に対してプロットすると Sm で最小となることがわかった（図 2 右）。このことは、錯イオン中の  $\text{C}=\text{O} \cdots \text{Ln}^{3+}$  相互作用が Sm で最大であることを示している。一方 DGA による溶媒抽出の先行研究では、La  $\rightarrow$  Ho まで元素が大きくなるとその抽出度は単調に増大することが報告されている。これらの結果から、以下の結論が導き出された：

- (1) La  $\rightarrow$  Sm までは相互作用が強くなることで錯イオンがより安定となり抽出能が増加する
- (2) Sm  $\rightarrow$  Ho では相互作用が弱くなるにも関わらず抽出度は増加することから、錯イオンを形成する前段階の脱水和過程が抽出能増加に寄与している。

これまで溶媒抽出過程を分子レベルで明らかにした研究例はなく、本研究を端緒として、溶媒抽出のプロセスの詳細の理解と、より効率的・選択的な配位子の開発が進むものと期待される。

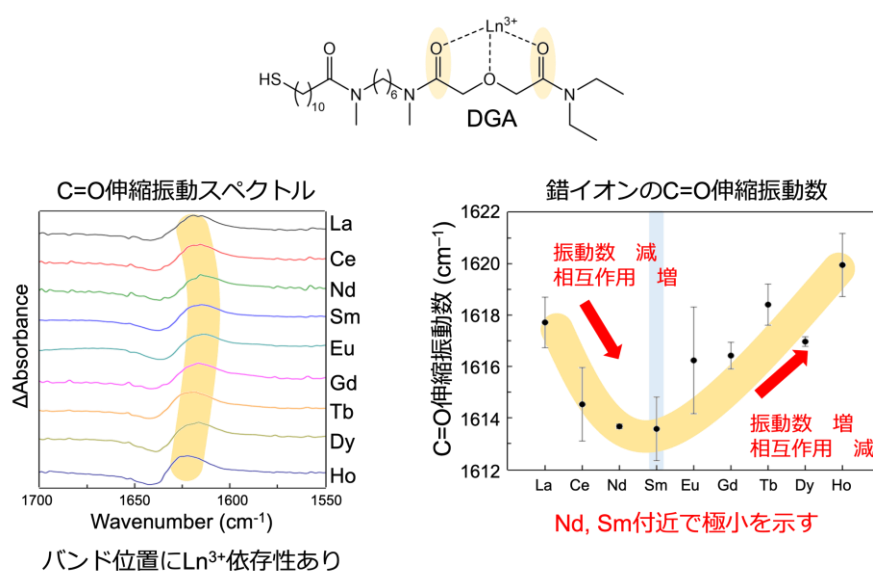


図 2 Ln-DGA 錯イオン(上), 赤外スペクトル(左),  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動と元素との関係(右)

### 3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

上記の通り、今年度は主に「振動分光法によるマイナーアクチノイド錯イオンの配位構造・電子構造の決定」に注力して研究を行なった。消耗品として、コンビナトリアル合成と表面増強赤外吸収分光法で使用した薬品を購入した。また、合成、分光実験で使用した実験器具を購入した。旅費については、分子科学討論会、日本化学会年会等の学会参加のための交通費、および実験施設の訪問のための交通費として使用した。一方、研究計画段階で当初設備品として計上し購入予定であった、コンビナトリアル合成で使用する振とう器について、2024 年度は従来の手作業による方法で実験を行い、購入を見合わせた。

### 4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

上記の通り、我々独自の手法である表面増強赤外吸収分光法を用いた錯イオンの赤外スペクトルの観測により、溶媒抽出のプロセスが分子レベルで明らかになってきた。溶媒抽出の詳細が明らかになり、選択性の鍵となる配位子の分子構造の情報が明らかになれば、その構造をもつ配位子を合成することで、高レベル放射性廃棄物のより効率的な処理が実現するものと考えられる。現在は、水相／有機相界面の構造を分子レベルで観測する手法として有力な、赤外-可視和周波発生分光法を用いて、溶媒抽出過程の分子レベルでのさらなる解明をすすめている。同時に、本研究で用いたコンビナトリアル合成の効率化についても進めており、より高機能な配位子の開発が可能な環境を整えている。処理場確保の困難さから、高レベル放射性廃棄物処理は喫緊の問題であるが、溶媒抽出プロセスの分子レベルでの解明と、新規配位子を合成する技術を融合させることで、今後 5 年以内に新規配位子を処理現場に提案したいと考えている。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

- ・「ランタノイドージグリコールアミド錯体の表面増強赤外吸収分光：スペクトル及び配位状態の元素依存性」（口頭），奥寺洸介，村松悟，井口佳哉，第 18 回分子科学討論会（2024.9.18-21，京都大学吉田キャンパス）
- ・「高感度微量化学分析（赤外・ラマン）のための試料台」（依頼講演，口頭）井口佳哉，令和 6 年度広島大学新技術説明会（2024.11.14，JST 東京本部別館ホール）
- ・「振動和周波発生分光法を用いた溶媒抽出界面の研究：ジグリコールアミド抽出剤とランタノイドイオンの界面錯体の形成とその構造」（口頭），奥寺洸介，浦島周平，佐々木祐二，渡邊雅之，村松悟，井口佳哉，日下良二，日本化学会第 105 春季年会（2025.3.26-29，関西大学千里山キャンパス）
- ・ Study on Solvent Extraction Interface Using Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy: Formation and Structure of Interfacial Complexes between Diglycolamide Extractant and Lanthanide Ions. Y. Inokuchi et al., 投稿準備中
- ・ Intermolecular Interaction in Lanthanide Ion Complexes with Diglycolamide Investigated by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy: Relation with Efficiency of Solvent Extraction. Y. Inokuchi et al., 投稿準備中