

X線吸収端近傍構造を用いた希土類と窒素の相互作用の違いによる吸着特性の評価

箕輪一希^{1,2}, 渡部創², 中瀬正彦³, 高島容子², 伴康俊², 松浦治明¹¹東京都市大学 総合理工学研究科, ²日本原子力研究開発機構, ³東京工業大学 科学技術創成研究院

Using X-ray Absorption Near Edge Structure to Evaluate Adsorption Properties of Rare Earths and Nitrogen by Difference of Their Interactions

Kazuki MINOWA^{1,2}, Sou WATANABE², Masahiko NAKASE³, Youko TAKAHATAKE²
Yasutoshi BAN², Haruaki MATSUURA¹¹Tokyo City University Graduate School of Integrative Science and Engineering, ²Japan Atomic Energy Agency³Tokyo Institute of Technology Institute of Innovative Research

Abstract

本研究では、X線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトル分析とカラム実験を用いて、アルキルジアミドアミン (ADAAM) 吸着材による希土類 (RE) イオンの選択性を検証した。さらに、ADAAM の N 原子と希土類イオンとの相互作用を評価し、高放射性廃液中のマイナーアクチニド (MA) の相互分離プロセスを開発するための有効な模擬物質となりえる希土類イオンが存在するか検討した。その結果、La 及び Ce は ADAAM のアミン N 原子と相互作用することが確認され、N-K 端 XANES スペクトルのピークシフトを示した。この結果は、窒素原子のソフトな相互作用がイオン選択性に影響を与える要因であることを示唆するものであり、本吸着材の性能評価の上では、希土類が MA の模擬として使用できる可能性を示せた [1]。

1. 背景・目的

使用済核燃料の再処理により発生する高レベル放射性廃液 (HLLW) 中のマイナーアクチニド (MA: Am, Cm, Np) は、溶媒抽出や抽出クロマトグラフィーにより HLLW から分離した後、核変換の対象元素として注目されている [2,3]。Fig. 1 に示す構造のアルキルジアミドアミン (ADAAM) はハードドナーであるアミドとソフトドナーであるアミンから構成されている抽出剤であり、Am と Cm の相互分離のための有望な抽出剤である [4]。この ADAAM を分配係数の違いにより、より少量の抽出溶媒で元素分離が可能となる抽出クロマトグラフィーへの応用を検討している。抽出クロマトグラフィーでは、ADAAM をスチレン-ジビニルベンゼンポリマーコート多孔性シリ

カ粒子 (SiO₂-P) に含浸させ、ADAAM/SiO₂-P 吸着材として使用する。しかし、ADAAM そのものを抽出クロマトグラフィーに用いた例はなく、Am や Cm は α 核種であるため、使用できる施設が限られている。これらのことから、ADAAM を用いた Am と Cm の相互分離プロセスの開発は困難である。そこで本研究では、RE を用いて Am と Cm を模擬し、ADAAM による Am と Cm の分離プロセスを検討した。計算科学的には ADAAM は MA に対し選択的であることが既報により示唆されている [5]。しかし、ADAAM による RE の選択性が、MA 選択性の模擬として妥当であるか否かについては実験的に検証されていない。これらの理由から、我々は RE の MA 模擬の妥当性を調べる必要があると考えた。既報 [6] では、密度汎関数理論 (DFT) を用いた理論計算により、MA 選択性が示唆された。その結果、ADAAM は、MA の 5f 軌道と ADAAM 中のソフトドナーであるアミン-N との相互作用の違いにより、MA を選択的に抽出することが示唆された。この原理から、RE も MA と同様に f 軌道を持つため、RE と ADAAM 中のアミン-N との相互作用が RE の選択性に影響を与える可能性があると考えられる。よって、FT-IR、X線吸収微細構造 (XAFS) 測定、有限差分法近傍エッジ構造 (FDMNES)、カラム分離試験を用いて RE と ADAAM の相互作用と選択性を明らかにし、RE の MA 模擬の有効性を検討した [1]。

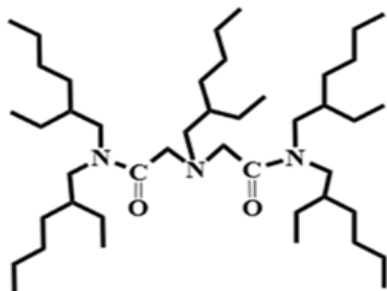


Figure 1 Molecular structure of ADAAM.

2. 実験方法

2-1. 試料調製

XAFS 測定, FT-IR 測定用試料は 1.0 g の ADAAM/SiO₂-P 吸着材と 20 ml の実験溶液 (硝酸濃度 1.0 mol/l, RE 濃度 15 mmol/l, RE : La, Nd, Ce, Eu, Gd) を遠沈管中で混合し, 180 rpm で 3 時間振とうした。振とう後は固液分離し, 飽和 ADAAM/SiO₂-P 吸着材の FT-IR 測定, XAFS 測定を行った。

2-2. FT-IR 測定

FT-IR 測定は東京都市大学ナノ科学技術学際研究センターのパーキンエルマー Spectrum One Auto IMAGE にて行った。測定試料は ADAAM/SiO₂-P 吸着材, 2-1 章で調製した試料と参照試料として, 担体である SiO₂-P と吸着材調製時に使用するドデカンを対象に行った。測定方法は全反射方式で, 試料台はダイヤモンドとした。

2-3. XAFS 測定

RE-K, L₃ (RE : La, Ce, Eu, Gd) 吸収端の XAFS 測定は SPring-8 BL22XU および KEK PF BL-27B において, 試料に単色硬 X 線を照射し, 試料を透過した後の X 線の振動を測定する透過法により行った。得られた EXAFS 振動は WinXAS[7] と FEFF8[8] を用いて EXAFS フィッティング解析を行った。N-K 吸収端の XAFS 測定はあいちシンクロトロン光センターの軟 X 線ビームライン BL1N2 にて行った [9]。測定は, ステンレス板に導電性カーボンテープを貼り付けたインジウム箔に試料を埋め込み, 試料ホルダーに取り付けて行った。サンプルホルダーは BL1N2 セットアップの真空チャンバー内に設置した。試料から放出される蛍光 X 線の測定には, シリコンドリフト検出器による部分蛍光収率 (PFY) 法を用いた。測定時の吸収端は N-K 端とした。

2-4. XANES スペクトルシミュレーション

まず, 構造最適化計算は Gaussian16[10] を用いて行った。初期構造は, 先行研究 [9] から RE (ADAAM(CH₃)) (NO₃)₃ (H₂O) とした (RE : La, Ce, Eu, Gd)。密度汎関数には PBE0 [11] を用いた。基底関数は def2-TZVP [12,13,14] を用いた。構造モデルの妥当性は EXAFS 解析で得られた原子間距離と構造モデルの原子間距離を用いて評価した。Fig. 2 に得られた構造モデルを示す。次に, この構造モデルを対象に有限差分法近傍エッジ構造 (FDMNES) を用いて, XANES シミュレーションを行った。シミュレーション対象は, ADAAM のアミン-N (N1) とアミド-N (N2), および硝酸イオンの N (N3) である。吸収端は N-K 端とした。双極子条件は双極子遷移とした。シミュレーション範囲は 5 Å とし, エネルギー範囲はフェルミエネルギー範囲 -100 ~ 50 eV, 使用した関数は Green とした。XANES シミュレーションでは SCF 計算を行った。

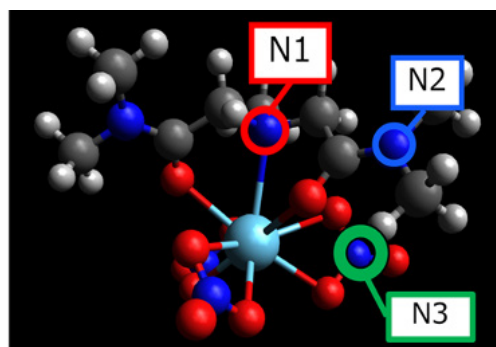


Figure 2 Structural model for simulation of extractant.

2-5. カラム分離試験

ADAAM/SiO₂-P 吸着材を内径 1.0cm, 高さ 3.5 cm (1BV=2.75cm³) のガラスカラム (ADAAM カラム) に充填し, 1) フィード溶液 (1.0 M 硝酸, La, Ce, Eu, Gd : 1.0 mM) (0.16 BV), 2) 洗浄溶液 1.0 M 硝酸 (9 BV), 3) 溶離液 0.1 M 硝酸 (10 BV) の順で送液した。ADAAM カラムを通過した溶液はフラクションコレクターで回収した。回収条件は 1 サンプルあたり 1.78 分で, 14 サンプルを回収した。採取した溶液とフィード溶液を ICP 測定し, 各溶液中の各金属濃度を求めた。各 RE の選択性は, 縦軸に式 1 から算出したサンプルあたりの回収率を, 横軸に BV をとったグラフをプロットすることで評価した。

$$C \times W / C_F \times v \times t = X \quad (1)$$

ここで, C は各サンプルの溶液濃度 (mg/l), W は各サンプルの回収溶液量 (l), C_F は供給溶液の溶液濃度 (mg/l), v は供給流量 (l/min), t は供給時間 (min), X は回収率である。

3. 実験結果

3-1. FT-IR 測定結果

Fig. 3 に ADAAM/SiO₂-P 吸着材の IR スペクトルを示す。1000 ~ 1500 cm⁻¹ と 1500 ~ 3000 cm⁻¹ 領域でそれぞれピークが確認された。ADAAM/SiO₂-P 吸着材の IR スペクトルに見られる 1000 cm⁻¹ 付近のピークは担体の SiO₂-P のデータで見られていること, また研究事例 [15] から Si-O

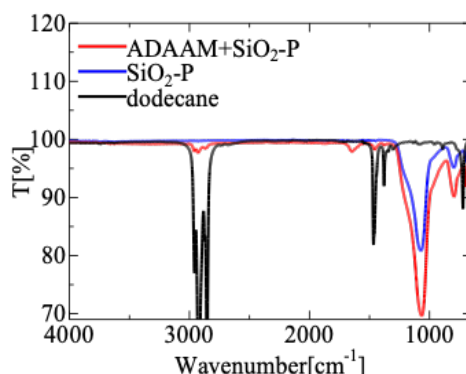


Figure 3 Measured IR spectrum of ADAAM + SiO₂-P.

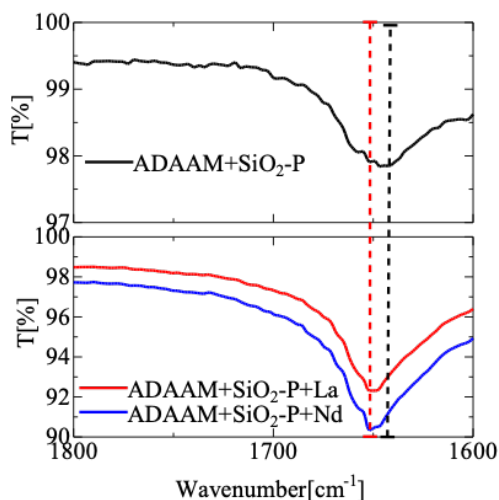


Figure 4 Measured IR spectrum of ADAAM + SiO₂-P + RE (1600 cm⁻¹ ~ 1800 cm⁻¹).

結合の寄与であると確認された。また、ADAAM/SiO₂-P 吸着材の IR スペクトルに見られる 1400 ~ 1500 cm⁻¹ と 2800 ~ 3000 cm⁻¹ のピークは参考試料のドデカンで見られていることから、ドデカンと同様の C-C 結合、C-H 結合の寄与であると確認された。以上より、ADAAM/SiO₂-P 吸着材の IR スペクトルに見られる 1600 ~ 1700 cm⁻¹ のピークは研究事例 [16] より、C=O 伸縮振動の寄与であるといえる。よって、RE 配位による ADAAM の C=O 伸縮振動を定性的に比較する際は 1600 ~ 1700 cm⁻¹ のピークにて検討を行った。Fig. 4 に RE が配位した ADAAM/SiO₂-P 吸着材の IR スペクトルを示す。前述した C=O 伸縮振動の寄与以外のピークは RE が配位しても同様の結果となった。Fig.4 より、La と Nd が ADAAM に配位すると、C=O 伸縮振動の 1600 ~ 1700 cm⁻¹ のピークが高波数側へピークシフトすることが確認された。これは ADAAM 中アミドの O と RE が配位結合したことでアミドの結合角が変化したことで見られたと推察できる。また、配位する RE によって上記のピークシフトの傾向は変わらないことが確認された。これは研究事例 [4] で示唆された ADAAM 中アミドの O がハードドナーとして RE と配位結合したためであると考えられる。以上より、ADAAM/SiO₂-P 吸着材を対象に IR スペクトルを取得すると、アミドの C=O 伸縮振動が 1600 ~ 1700 cm⁻¹ の領域に観測された。また、配位する RE によってピークシフトに違いがないことが分かった。このことから配位する RE によって ADAAM の錯体構造に大きな違いは生じないことが分かった。

3-2. XANES 測定結果

測定した N-K 端 XANES スペクトルを Fig. 5 に示す。すべての ADAAM 試料に共通する特徴は、N-K 端 XANES スペクトルの約 400 eV にピークが存在することである。この結果は、ADAAM の寄与が主に約 400 eV に現れることを示している。さらに、RE を含む硝酸溶液に接触させた試料では、N-K 端 XANES スペクトルの約 404 eV にピ

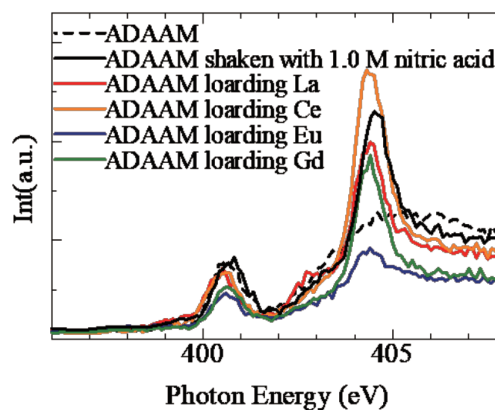


Figure 5 Measured XANES spectra.

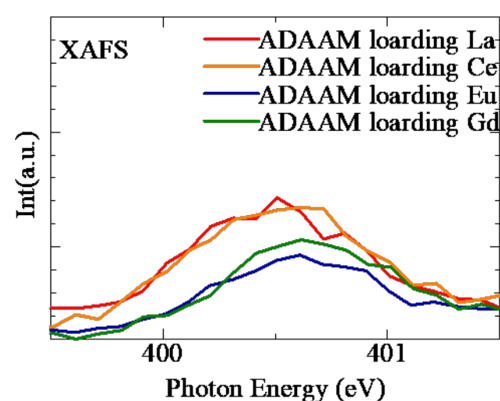


Figure 6 Evaluation of the influence of coordinated RE on ADAAM using measured XANES spectra.

ークが観測された。したがって、試料中の錯体イオンと残留硝酸イオンからの寄与は、主に約 404 eV にあることが確認された。次に、RE の配位が XANES スペクトルに与える影響を調べた。Fig. 6 は、配位した RE が ADAAM に与える影響の評価を示している。La と Ce が ADAAM に配位している場合、約 400 eV のピークは類似している。しかし、Eu と Gd を ADAAM に配位させると、スペクトルのピークは 401 eV 付近と高エネルギー側にシフトする。まとめると、測定された N-K 端 XANES スペクトルは、ADAAM の N からの約 400 eV の寄与と、配位 RE の違いによるピークシフトを示している。次項では、この配位 RE によるピークシフトについて、FDMNES を用いて詳細に議論する。

3-3. 構造最適化モデルの妥当性評価結果

FDMNES を用いた XANES シミュレーションで用いた構造モデルの妥当性を EXAFS 解析で評価した。EXAFS 振動をフーリエ変換した動径構造関数とフィッティング解析の結果を Fig. 7 に示す。動径構造関数の R = 2 Å で観測される支配的なピークが最も多くの情報を提供すると考えられる。表 1 は Gaussian16[10] と EXAFS フィッティング解析から得られた原子間距離を比較したものである。これらの結果から、RE と配位原子との原子間距離は原子番号

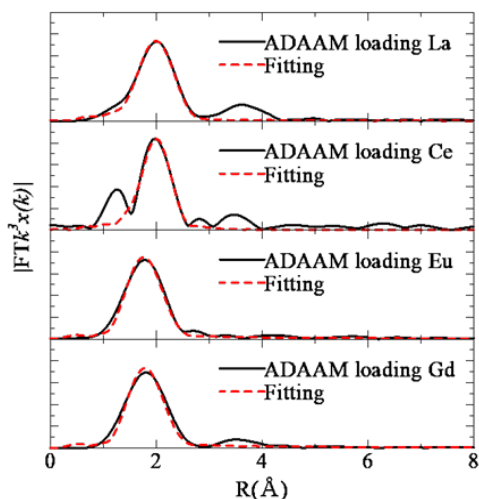


Figure 7 Radial distribution function around La, Ce, Eu, Gd.

Table 1 Comparison of interatomic distances between structure-optimized structural models and EXAFS fitting analysis results.

Metal	Coordinated atom	EXAFS (Å)	Gaussian (Å)
La	amide-O	2.629	2.600
	NO ₃ -O		2.604
	amine-N	2.979	2.952
Ce	amide-O	2.581	2.569
	NO ₃ -O		2.526
	amine-N	2.906	2.938
Eu	amide-O	2.371	2.462
	NO ₃ -O		2.467
	amine-N	2.802	2.809
Gd	amide-O	2.447	2.472
	NO ₃ -O		2.437
	amine-N	2.876	2.904

が大きくなるにつれて小さくなることが確認された。この傾向は、ランタノイド収縮によるものと考えられる。これらの結果は、最適化計算から得られた錯形成モデルが妥当であることを示唆している。

3-4. XANES スペクトルの測定値とシミュレーション値の比較

Fig. 8 は、La を ADAAM/SiO₂-P 吸着剤に吸着させた試料の XANES スペクトルとシミュレーション XANES スペクトルを比較したものである。シミュレーション結果から 2 つのピークが確認された。高エネルギー側のピークは N3 の寄与によるものである。低エネルギー側のピークは N1 と N2 によるものである。これらの結果は実験結果の特徴を再現している。測定された XANES スペクトルの 404.5 eV のピークは N3 に起因し、400.5 eV のピークは N1 と N2 に起因する。次に、RE の配位が N-K 端 XANES ス

ペクトルに及ぼす影響を調べた。構造モデルでシミュレーションした N2 の XANES スペクトルの比較を Fig. 9 に示す。まず、N2 は配位 RE が異なっても XANES スペクトルに変化はない。次に、構造モデルにおける N1 のシミュレーション XANES スペクトルの比較を Fig. 10 に示す。N1 の N-K 端 XANES スペクトルは配位 RE によって違いが見られる。La と Ce を配位した N1 の XANES スペクトルは、Eu と Gd を配位した N1 の XANES スペクトルよりもピークの立ち上がり早い。Fig. 4 に示す XANES スペクトルの測定結果でも同様の現象が確認された。これは ADAAM に配位する RE が N1 と相互作用していることを示しており、この相互作用の傾向は ADAAM に配位する RE によって異なると言える。ADAAM による選択性は、配位する金属原子の f 軌道電子と N1 との相互作用の違いによるものが以前に示唆されている [6]。以上より、XANES ピークのシフトが、RE と N1 の 4f 軌道電子間の相互作用の違いに寄与していることを示唆している。これらの結果は、3-2 で観測された RE 配位による 400 eV 付近のピークシフ

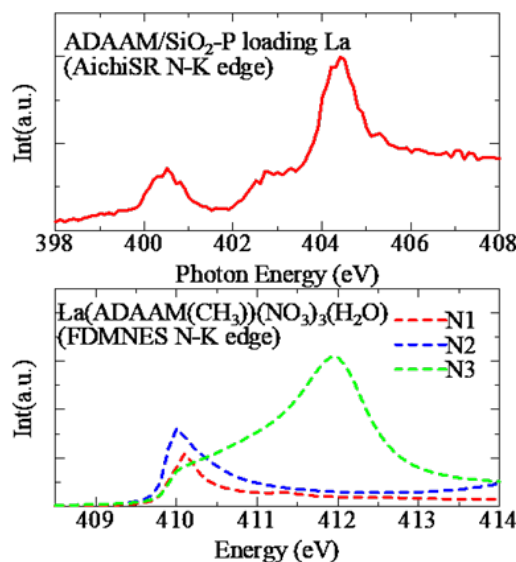


Figure 8 Comparison of experimental and simulated XANES spectra for La-ADAAM.

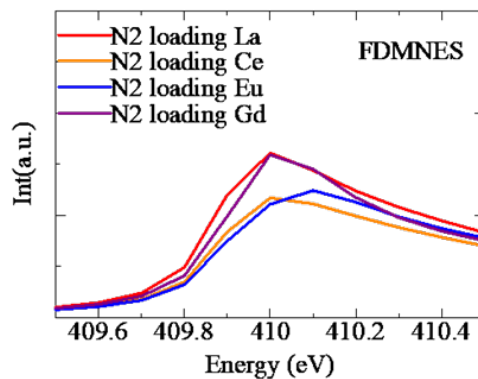


Figure 9 Evaluation of the influence of coordinated RE on ADAAM using simulated XANES spectra for N2.

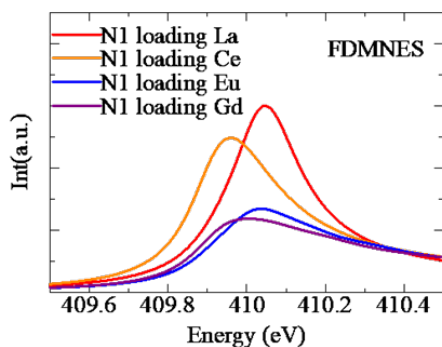


Figure 10 Evaluation of the influence of coordinated RE on ADAAM using simulated XANES spectra for N1.

トが N1 の化学状態の変化を反映していることを示している。次に、N1 ピークのシフトが ADAAM による選択性と相関するかどうかを調べた。

3-5. 構造最適化モデルの妥当性評価結果

Fig. 11,12 に、ADAAM/SiO₂-P 吸着材カラムを用いた RE 分離の結果を示す。まず、カラムに送液された La, Ce, Nd, Eu, Gd は洗浄工程で完全に回収されることが観察される。Fig.11,12 から、Nd, Eu, Gd は 2.8 BV, Ce は 4.2 BV, La は 5.6 BV にピークがあることがわかる。こ

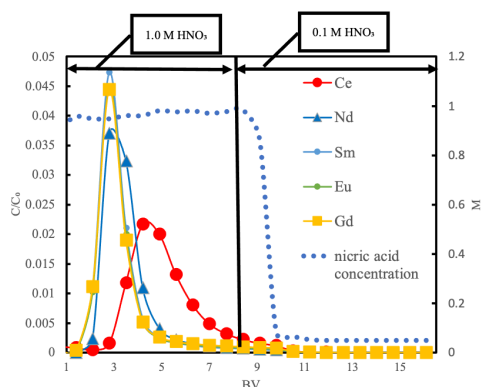


Figure 11 Ce recovery from RE mixtures by ADAAM column.

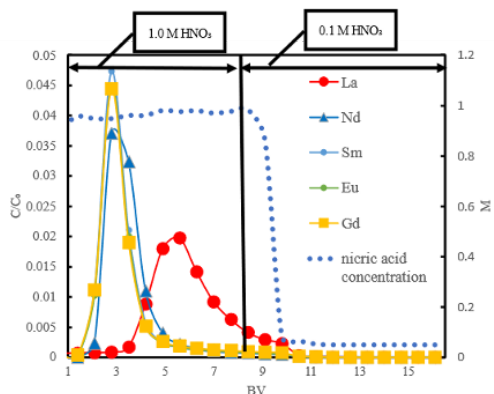


Figure 12 La recovery from RE mixtures by ADAAM column.

の結果は、ADAAM カラムによる RE の選択性が La > Ce > Nd, Eu, Gd であり、原子番号が小さいほど RE が選択的に回収されることを示している。Fig. 5 の測定 XANES スペクトルと Fig. 9 のシミュレーション XANES スペクトルから、N1 の N-K 端 XANES スペクトルのピークシフトと、選択的に分離される ADAAM に配位結合した RE との間には相関がある。したがって、N1 と ADAAM の配位原子の相互作用の違いに起因する文献 [6] で示唆されている ADAAM のアミンによる選択性は RE にも当てはまり、RE を用いて MA に対する ADAAM の選択性をシミュレーションすることは合理的であると結論づけた [1]。

4. 結論

本研究は、ADAAM/SiO₂-P 吸着材の RE 選択性能と分離機構を評価し、RE を用いた MA シミュレーションの妥当性を評価することを目的として行った。ADAAM/SiO₂-P を用いたカラム実験では、ADAAM カラムによる RE 選択性は La > Ce >> Nd, Eu, Gd の順で低下することが確認された。XAFS と DFT 計算を組み合わせる RE 選択性を評価した結果、ADAAM のアミド -N からの寄与は、配位 RE の影響を受けずに N-K 端 XANES スペクトルに影響を与えることがわかった。さらに、アミン -N の XANES スペクトルは、選択的に分離された RE が ADAAM に配位した場合にピークシフトを示した。一方、FT-IR を用いてアミドの C=O 伸縮振動を評価したところ、ADAAM の C=O 伸縮振動に違いがないことが確認された。このことから、アミドは RE の分離に寄与していないといえる。以上より、ADAAM カラムによる RE の選択性と N-K 端 XANES のピークシフトの相関は、ソフトドナーであるアミン -N と RE の相互作用の違いによるものであることが示された [1]。先行研究の ADAAM による MA 選択性との類似性 [6] に基づき、RE を用いて MA を模擬することは妥当であるといえる。このことから、ADAAM による MA 相互分離プロセスにおける RE を用いた模擬試験の有用性を支持するものである。以上より、XAFS 測定と理論計算を用いてソフトドナーであるアミン -N と RE との相互作用を評価することにより、研究者が最適な分離条件を検討するための情報が得られた。

謝辞

本研究は令和 5 年度 JAEA, 東京工大, 都市大の共同研究による成果である。KEK PF BL-27B のデータは課題番号 2017G708, 2018G568, 2022G618, SPring-8 のデータは課題番号 2021A3713, 2022B3716, 2023B3716 あいちシンクロトロン光センターでのデータは課題番号 201904066, 202003081, 202104092, 202105062, 202305067 で取得された。また、本研究の一部は東京都市大学ナノ科学技術学際研究センターの支援を受けたものである。

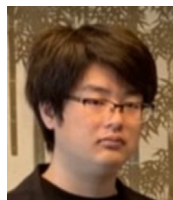
引用文献

- [1] K. Minowa, S. Watanabe, M. Nakase, Y. Takahatake, Y. Ban, and H. Matsuura, Nucl. Instrum. Meth. B **556**, 165496 (2024).
- [2] H. Oigawa, K. Minato, Y. Morita, T. Kimura, Y. Arai, K. Tsujimoto, and K. Nishihara, Proc. of 10th Information Exchange Meeting, Mito, Japan; OECD/NEA: Paris,123 (2010).
- [3] K. Nagoshi, T. Arai, S. Watanabe and Y. Sano, J. Ion Exch. **28**, 11 (2017).
- [4] H. Suzuki, Y. Tsubata, T. Kurosawa, H. Sagawa, and T. Matsumura, J. Nucl. Sci. Technol. **54**, 1163 (2017).
- [5] K. Saga, H. Suzuki, T. Matsuura, and T. Tsukahara, Anal. Sci. **35**, 461 (2019).
- [6] M. Kaneko, H. Suzuki, and T. Matsumura, Inorg. Chem. **57**,14513 (2018).
- [7] T. Ressler, J. Synchrotron Rad. **5** 118 (1998).
- [8] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, and S.D. Conradson, Phys. Rev. B **58**, 7565 (1998).
- [9] H. Sugiyama, H. Murase, T. Nomoto and Y. Takeda, J. Synchrotron Rad. **30**, 847 (2023).
- [10] Gaussian 16, Revision B.01, Frisch, M.J. et al., Wallingford CT (2016) GaussView 5.0. Wallingford, E.U.A.
- [11] J. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, J. Chem. Phys. **105**, 9982 (1996).
- [12] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson, and T. L. Windus, J. Chem. Inf. Model. **59**, 4814 (2019).
- [13] F. Weigend, and R. Ahlrichsb, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3297 (2005).
- [14] R. Gulde, P. Pollak F. and Weigend, J. Chem. Theory Comput. **8**, 4062 (2012).
- [15] H. TOYUKI, Yogyo-Kyokai-Shi **85**, 544 (1977).
- [16] 広瀬一豊, 井橋良江, 田口祥子, 吉沢正夫, 工業化学雑誌 **69**, 240 (1966).

(原稿受付：2024年9月5日)

著者紹介

箕輪一希 Kazuki MINOWA



東京都市大学 総合理工学研究科 共同
原子力専攻 (現：日本原子力研究開発機
構 核燃料サイクル工学研究所)
〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松
4-33
e-mail: minowa.kazuki@jaea.go.jp

最近の研究：普通ポルトランドセメント、ジオポリマー等
を用いた廃棄体の技術開発

渡部創 Sou WATANABE

日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所
〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

e-mail: watanabe.sou@jaea.go.jp

最近の研究：水素及びアルゴンイオンビーム照射による有
機溶媒中のランタニド錯体の荷電粒子誘起発光

中瀬正彦 Masahiko NAKASE

東京工業大学 科学技術創成研究院 ゼロカーボンエネ
ルギー研究所 准教授
〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1 N1-1

e-mail: nakase.m.aa@m.titech.ac.jp

最近の研究：分散型台帳技術を活用した放射性物質データ
管理システム NEUChain の構築

高畠容子 Youko TAKAHATAKE

日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所
〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

e-mail: takahatake.yoko@jaea.go.jp

最近の研究：多孔質チタン酸塩吸着材の開発、福島第一原
子力発電所原子炉建屋等で発生している建屋スラッジへの
核種移行評価、アパタイトへのClの閉じ込め手法の確立

伴康俊 Yasutoshi BAN

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所
〒319-1106 茨城県那珂郡東海村大字白方 2-4

e-mail: ban.yasutoshi@jaea.go.jp

最近の研究：第3級アミン窒素を含む抽出剤による塩酸溶
液から白金族元素等のイオン対抽出

松浦 治明 Haruaki MATSUURA



東京都市大学 理工学部原子力安全工学科
准教授

〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1

e-mail: hmatuura@tcu.ac.jp

最近の研究：熔融塩媒体を用いた有用元
素の分離回収プロセスの開発、ガラス中
白金族合金の化学状態解析