

高レベル放射性廃液中の元素を光で選別



松田 晶平*¹
Matsuda Shohei



横山 啓一*²
Yokoyama Keiichi

1 はじめに

ランタノイド・アクチノイドは使用済み核燃料中の生成物として原子力分野で重要な元素であるが¹⁾、それ以外にも高温超伝導や超強力磁石、水素吸蔵合金等の機能性材料開発、新奇物性研究の分野でも重要な役割を担っている²⁾。そのため、これらの元素同士の精密な分離・精製技術は産業や科学技術において広く必要とされている。しかし、これらの元素の化学的性質は類似しているため、通常の化学的分離法では効率が悪く、分離操作を何度も繰り返す必要がある。特に、放射性廃棄物処理においては処理施設の巨大化・複雑化や二次廃棄物発生を抑制するために、できるだけ簡単かつ高効率な分離法が求められている³⁾。

これらの元素の個性は内殻軌道の電子配置と密接に関係している。例えば元素が吸収する光の波長は、電子配置によって決まるため、元素ごとに全く異なる吸収スペクトルが観測される(図1)。この特徴を利用すれば鋭敏な元素選別が可能になることが予想される。このアイデアは1970年代に提唱されたが⁴⁾、現在に至るまで実現していない。単純な可視光の吸収では、付与できるエネルギーが足りず化学反応が起こらなかったからである。これを克服するために、エネルギーが散逸する前に2段目の光吸収を起こすことが考えられた。この考えに基づいていくつかのグループが実験を行い、1990年代から現在までにランタノイドのうち3つの元素(Eu, Sm, Yb)において光誘起反応(酸化状態の変化)が観測された⁵⁾。一方、アクチノイドは準安定な酸化状態

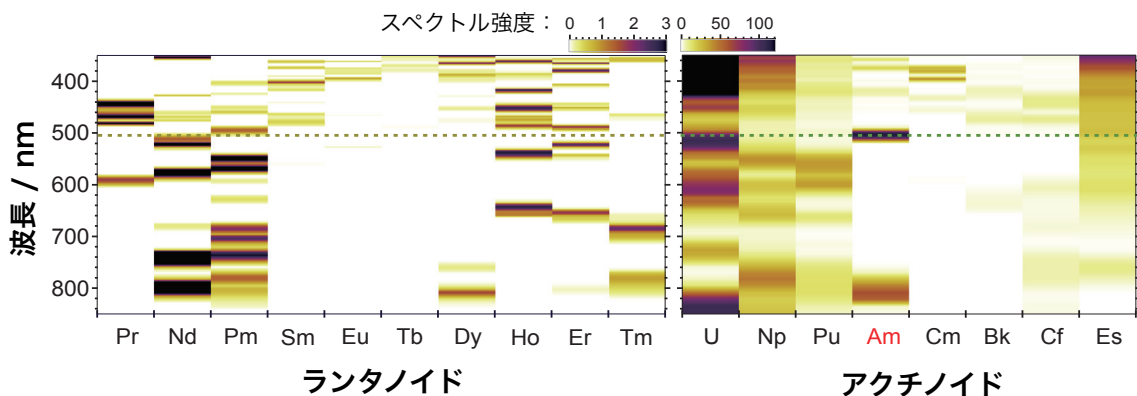


図1 酸化数がIIIの状態のランタノイドとアクチノイドの可視吸収スペクトル
図中の点線は今回の実験で使った光の波長(503 nm)

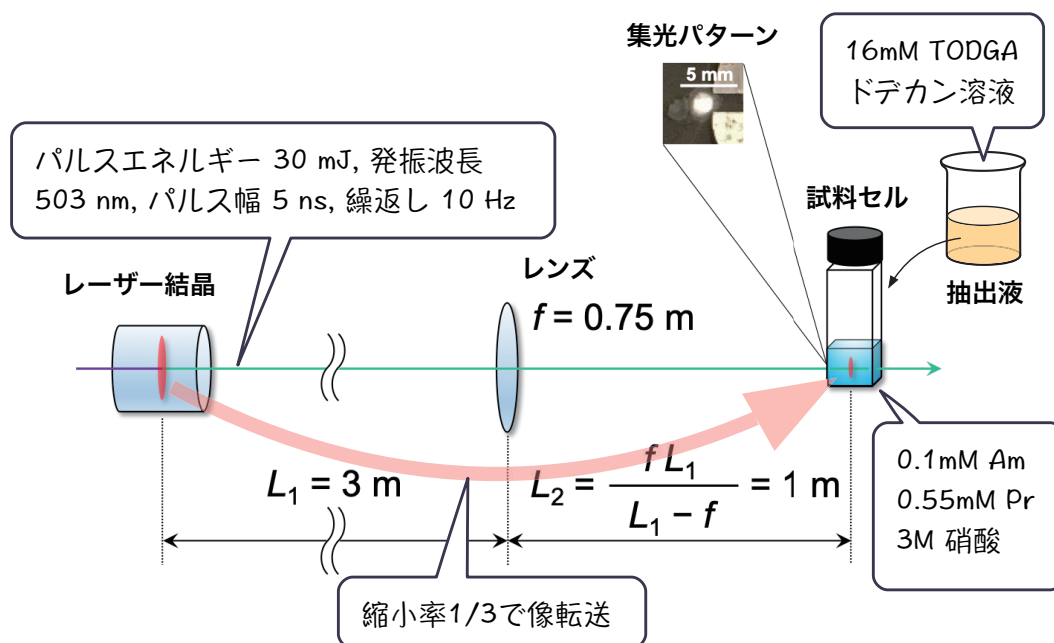


図2 レーザー照射実験の配置

均一な集光強度分布を得るために、波面の劣化が少ないレーザー結晶内部のイメージを試料セル内部に像転送した

態が複数存在するため光誘起反応をより起こしやすいと考えられる。しかし、放射性物質のため実験的な制約が多く、これまで成功していなかった。

また、ランタノイドでの3つの報告例でも反応の電子的な仕組みやその後の反応過程は未解明のまま残されていた。

筆者らは、アクチノイドの1つであるAmに、注意深く制御された強いレーザーパルスを照射することにより、ある条件下で光誘起反応（酸化反応）が起こることを見出した。また、実際に元素分離の実証試験を行い、この原理が元素分離に適用可能なことを確認した。更に、大型放射光施設 SPring-8 (BL11XU, BL22XU) での放射光分析及び量子化学計算により反応中の電子のふるまいを解析し、本研究を発展させるための重要な知見を得ることに成功した。

2 実験

Amは溶液中では通常、酸化数Ⅲの状態にあり緑色の光を吸収する。これは、吸収スペクトルの503 nm付近に見られる鋭い吸収ピークに由来する(図1)。そこで、Amを溶かした硝酸水溶液に波長

503 nmのレーザー光を照射し、溶液中のAmの状態変化を吸収スペクトルの変化として観察した。実験上は特に、集光照射中のホットスポットによる試料の破壊を防ぐため、照射位置での光の強度分布が均一になるよう工夫（像転送）した(図2)。

また、光反応による元素の選別と溶媒抽出を組み合わせた「レーザーアシスト元素分離」試験を実施した。核分裂生成物の模擬としてランタノイドの1つであるPrを混合したAm溶液に同様の光照射を行い、有機配位子TODGAを抽出剤とする溶媒抽出を試みた。

一方、機構解明を目的として光反応速度のレーザー励起波長依存性、レーザー照射強度依存性、硝酸濃度依存性を測定した。更に、光反応の鍵となるAm硝酸錯体の構造を放射光X線分析及び量子化学計算により検討した。加えて、光励起後のf電子の挙動を電子励起状態計算により推定した。

3 結果

観測された吸収スペクトルの変化から、溶液中のAmの一部で酸化数がⅢからⅤへと増加していることを見出した。すなわち、吸光係数の比を考慮すれ

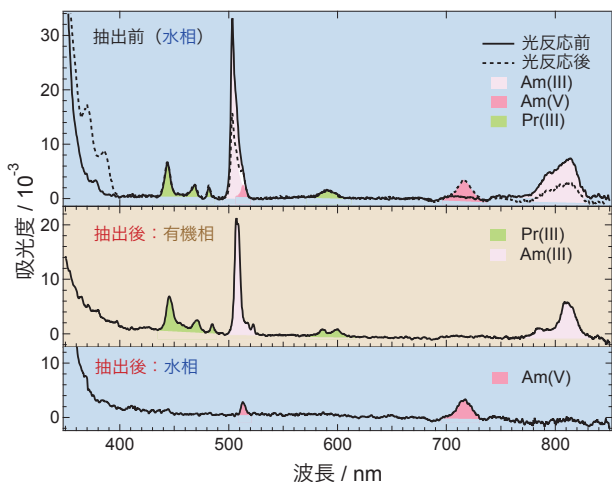


図3 Am(III)-Pr(III) 混合溶液の励起・抽出前後の吸収スペクトルの変化

下段のスペクトルから、光反応したAmを分離できたことが分かる

ば酸化数Ⅲの減少量と酸化数Ⅴの生成量が一致することを確認した。更に、Prを混合した模擬廃液を用いたレーザーアシスト元素分離試験の光照射段階では、Prは変化せずAmだけが酸化されることを確認した(図3上段)。照射後の試料溶液に有機溶媒と抽出剤を加えて攪拌することで、照射時間内に光酸化しなかったAm及びすべてのPrは有機相に取り込まれ(図3中段)、光酸化したAmだけが水相に残った(図3下段)。この結果から、すべてのAmを光酸化すればAmとランタノイドをほぼ完全に分離できる可能性が示唆された。この実験の光照射時間は15時間であった。分離するAmの収量を増大させるためには照射時間の延長やレーザー出力の増大と共に光酸化反応の効率化・最適化が必要に

なると思われる。

この研究を発展させるためには、観測された光酸化反応がどのような仕組みで起こっているのか理解することが重要である。そこでまず、Am酸化速度のレーザー波長依存性を測定した。その結果、図4左に示すように吸収ピークをなぞるようにⅢ価の減少速度とⅤ価の増加速度が増減した。この吸収ピークの波長は内殻電子配置由来の離散準位に対応しているため、この酸化反応はこの離散準位を経由していることが確かめられた。続いて、レーザー光のエネルギー密度を変化させながら酸化速度を測定した。両対数グラフにおいてエネルギー密度に対する酸化速度の傾きが1を有意に超えていることから、2段階以上の光吸収が関与していることが分かった(図4右)。

その他にも、(1)硝酸濃度依存性の観測結果からは、硝酸イオン1個とAm1個が弱く結合した錯体が今回の光反応の出発物質となっていること、(2)放射光分析の結果からは、その錯体中で硝酸イオンの3個の酸素原子のうち2個がAmに接していること、(3)量子化学計算の結果からは、Amの酸化数がⅢ→Ⅳ→Ⅴと錯体の構造変化につれて段階的に変わること等が明らかになった⁶⁾。これらの考察を踏まえて図5のような反応機構を描くことができた。すなわち、光励起により直接的に酸化数Ⅴの状態ができるのではなく、酸化力の強い硝酸イオンと錯体を形成しているために、反応の途中で電子の乗り移りが起こりやすくなり安定なアメリシルイオン(酸化数Ⅴ)が生成しやすくなっていることが重要であ

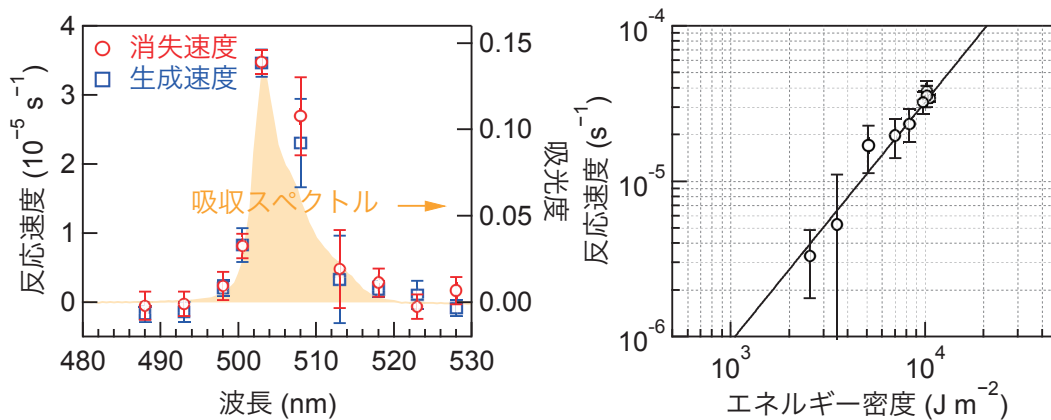


図4 条件を変えて測定した光反応速度

(左) レーザーの波長を変えて測定した結果。酸化数ⅢのAmの消失速度(○)と酸化数Ⅴの生成速度(□)が吸収スペクトルとはほぼ重なることから酸化数ⅢからⅤへの酸化反応が特定の電子状態を経由して起こったことが示唆される。(右) 光のエネルギー密度を変えて測定した結果。直線の傾きが約1.5であることから2段階以上の光吸収が起こったと考えられる

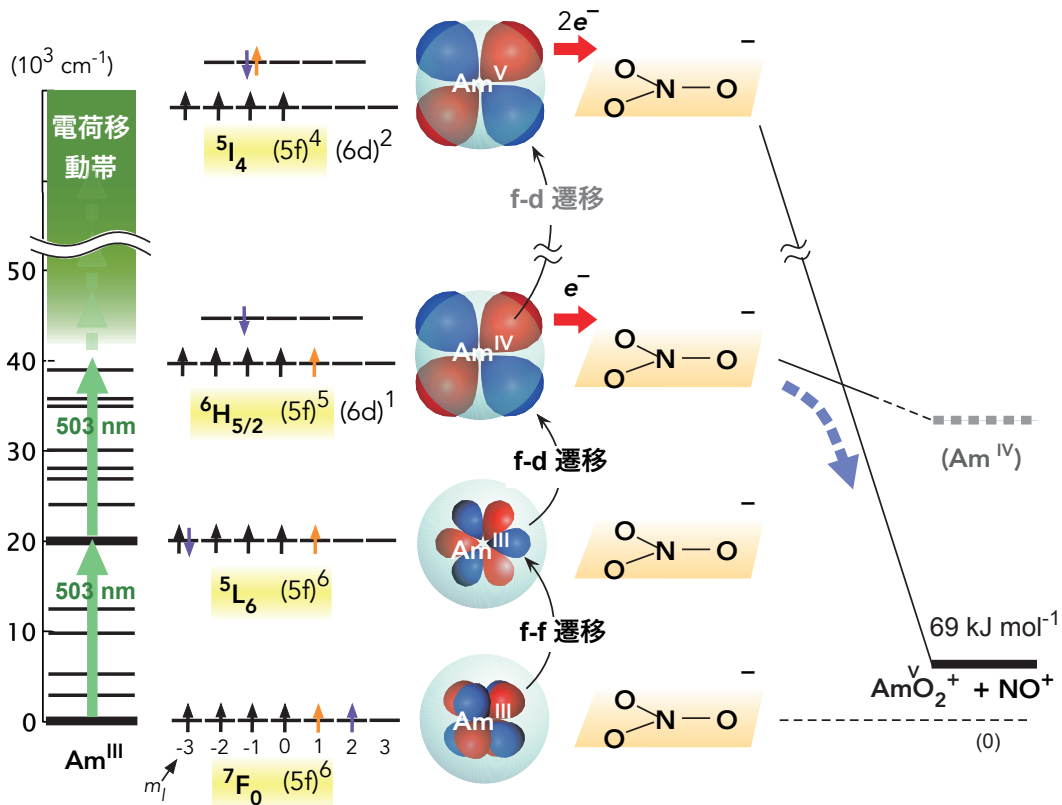


図5 示唆された Am (III) の光酸化反応機構

最初の 503 nm 光吸収により生成した 5L_6 状態から 2 段目の 503 nm 光吸収により Am (IV) が生成する。配位硝酸イオンとの反応の途中で電子のホッピングが起こり安定なアメリシレイオン $Am^V O_2^+$ が生成する。光励起だけで Am (V) が生成する経路はエネルギー的に困難である

ると言えそうである。

4 おわりに

今回は Am について光酸化反応を観測することができたが、他の同族元素でも同様の光反応が期待できる。どのような条件下でどのような光反応が誘起されるのか、対象元素をどこまで広げることができるのか、効率向上の追求も含めて今後の基礎研究により明らかにしていく必要がある。また、今回の手法は、原理的に極めて高い選別能力が予想される反面、現在のレーザー技術では処理速度を大幅に高めることは難しいと考えられる。最も早く実用化される可能性があるのは、希少な元素の精密な分離や高

純度の精製を要する場面での活用法ではないだろうか。

参考文献

- 1) A. S. Kubo, *et al.*, *Science*, **182**, 1205-1211 (1973)
- 2) T. Cheisson, *et al.*, *Science*, **363**, 489-493 (2019)
- 3) C. J. Dares, *et al.*, *Science*, **350**, 652-655 (2015)
- 4) T. Donohue, *et al.*, *Opt. Eng.*, **18**, 182181 (1979)
- 5) 中島信昭, *レーザー研究*, **24**, 787-795 (1996)
- 6) S. Matsuda, *et al.*, *Sci. Adv.*, **8**, eabn1991 (2022)

(*¹ 前 (国研) 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, 現 (公財) レーザー技術総合研究所, *² (国研) 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)