

令和元年6月11日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06958

研究課題名(和文) 常温における二酸化ウラン・ナノ粒子合成法の開発とその新規物性の創出

研究課題名(英文) Uranium nanoparticles: synthesis at room temperature and new chemical properties

研究代表者

上原 章寛(糟野章寛)(uehara, akihiro)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・放射線医学総合研究所 放射線障害治療研究部・主任研究員(定常)

研究者番号：30402952

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：地下水環境におけるアクチニド化合物の酸化還元挙動及び化学状態変化を把握することは、放射性廃棄物の適切な埋設処分方法を選定する上で重要である。本研究では、自然環境で生成が想定される二酸化ウラン・ナノ粒子の生成条件を把握するとともに、ナノ粒子の溶液化学的性質を明らかにした。各種ウラン化合物を合成し、反応溶液中に溶解、電極反応によって酸化還元反応を調査した。還元体を含む有機溶媒を用いてこれらの水溶液と接触させ無電解析出を試みた結果、電極を用いずに水相と有機相の界面に電析させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、常温状態の溶液中で二酸化ウランナノ粒子を合成し、ナノ粒子の生成条件を把握し、ナノ粒子の物理化学的特性を調査するもので、アクチニド基礎科学的な視点においてユニークの研究であり、工学的視点においてもアクチニド化合物ナノ材料研究分野で先駆的な研究テーマである。本研究で得られた成果は、放射性廃棄物の埋設処分環境において生成するウランナノ粒子の移行に関する評価に寄与することが考えられる。のみならず、ナノ粒子化による二酸化ウラン低融点化などウラン化合物の新たな物性を見出すことが期待でき、使用済燃料再処理プロセスを含む核燃料サイクル分野での工学的利用の汎用性に寄与できる。

研究成果の概要(英文)：Understanding the redox behavior and chemical state changes of actinide compounds in the groundwater environment is important in selecting an appropriate disposal method for radioactive wastes. In this study, we investigated the formation conditions of uranium dioxide nanoparticles that are supposed to be generated in the natural environment, and clarified the chemical properties of the nanoparticles. Various uranium compounds were synthesized, dissolved into the reaction solutions, and the redox reaction was studied by electrochemical method. Electroless deposition was attempted by contact with these aqueous solutions using an organic solvent containing a reductant, and as a result, electrodeposition was successfully achieved at the interface between the aqueous phase and the organic phase without using an electrode.

研究分野：アクチノイド溶液化学

キーワード：二酸化ウラン ナノ粒子 酸化還元 コロイド 地層処分 再処理

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子力施設等から排出される低・高レベルの放射性廃棄物の処分において、安全性の面から様々な検討がなされており、近年、高分子錯体であるコロイド粒子のみならず直径数ナノメートル (nm) サイズのナノ粒子が地層中の核種移行に影響を及ぼすことが分かってきた。土壌や生物細胞などの自然環境条件で、ウランがコロイドとして析出する報告が多数あり、これらの生成反応は水溶液の還元雰囲気、酸性度、温度及び圧力に依存することが知られている。金属元素の粒子が数 nm のサイズになると、量子サイズ効果により通常の方法(バルクの材料)と異なる性質(融点の低下、触媒効果、蛍光発光など)を発現することが知られている。ウランのようなアクチノイド元素は最外殻に f 電子軌道を有するので、ナノ粒子化に起因する f 電子の効果により、他の元素に見られない特異な材料特性が期待されている。近年、二酸化ウラン (UO_2) ナノ粒子が高温の熱分解法にて合成され、バルクの試料で観察される磁気特性が消滅することが報告された。一方、申請者は、使用済燃料処理プロセスの簡素化や廃棄物発生量の低減に資するため、常温の濃厚電解質水溶液(無機イオン液体)中に溶存するウラニルイオン (UO_2^{2+}) を還元し、アモルファス状の UO_2 を析出する手法を発見した(H25 年度科学研究費; 常温無機イオン液体と有機溶媒の界面でのウランの無電解析出の実現、25420905)。一般に用いられる希薄な電解質溶液では加水分解するなど、常温で UO_2 を多量に析出させることは容易でなかった。また、金属ナノ粒子の粒径制御は還元剤や酸化剤の他、金属ナノ粒子同士の凝集を抑制する保護剤の選定が重要であるが、 UO_2 ナノ粒子合成においてこれらに諸条件を常温で検討された例はない。上述のように、ウラン・ナノ粒子に関する研究はアクチノイド元素や化合物の材料科学のみならず放射性廃棄物の埋設処分を念頭に置いた環境科学的視点において重要である。

2. 研究の目的

申請者は、無機イオン液体を用いた過去の研究で習得した知見や手法を生かし、これまで着手されなかった常温状態において、 UO_2^{2+} から UO_2 ナノ粒子を生成させるとともに、 UO_2 ナノ粒子の溶液化学的特性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 出発物質である各種塩化ウラン化合物の合成

UO_2 ナノ粒子の原料であるウラン化合物は溶液中に安定な状態で溶存させる必要があり、まず溶液への溶解が容易な塩化ウラン化合物 (UO_2Cl_2 、 UCl_4 又は UCl_3) を合成した。上記ウラン化合物は、大気雰囲気下で酸化されやすくかつ吸湿しやすいため、雰囲気が制御されたグローブボックスを使用する。塩素、水素などのハロゲンガス配管ライン、電気炉、ガラスで構成された反応装置を用いて合成した。生成物を X 線回折装置、走査型電子顕微鏡を用いて分析し、収率や純度を評価した。

(2) 無機イオン液体中での UO_2 ナノ粒子の合成法の開発

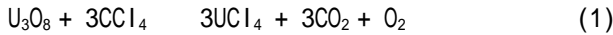
申請者はこれまで固体電極を用いてウラニルイオンの酸化還元反応を明らかにしてきた。本研究では、無機イオン液体と有機溶液の界面でウラニルイオンの酸化還元反応を生じさせるのが目的である。ウラニルイオンを還元させるために必要な還元剤の選定、有機溶媒の選定等を、今までに得られた知見に基づいて調査した。用いる電気化学測定法は、サイクリックボルタンメトリー、ディファレンシャルパルスボルタンメトリー、回転電極を用いるリニアスイープボルタンメトリーである。電極反応の可逆性について考察するため、白金電極、炭素電極等の電極を用いた。観察された電位及び電流ピークをもとに、拡散係数、速度定数など速度論的な情報も同時に取得した。なお、酸素が溶存すると還元された UO_2 が再酸化される可能性があるため、不活性なアルゴン雰囲気の簡易グローブボックスを用いて実験を行った。一方、申請者は電気化学的に金ナノ粒子の合成を行い、これらの粒子の粒径や粒子サイズが電解電位及び電解時間に依存することを発見した。これらの知見を当該研究に応用し、電解による UO_2 ナノ粒子の合成も同時に行った。無機イオン液体の種類として、塩化物塩あるいは硝酸塩を用い、ナノ粒子合成に及ぼすそれらの濃度依存性を調査した。保護剤として、ウランと親和性の高い、酢酸、トリブチルリン酸などの酸素原子を有する配位子を用いた。電気化学測定の結果をもとに、 UO_2^{2+} が還元される酸化還元電位を有する還元剤(例えば水素化ホウ素ナトリウム)を加えることによって無電解でのナノ粒子合成を行った。反応が生じにくいと判断した時、反応温度を変化させる、あるいは、文献と類似した実験条件で実験を行い、効率的に生じる反応条件を最適化した。

(3) UO_2 ナノ粒子の物性評価

研究計画(2)と並行させながら、合成した UO_2 ナノ粒子の物性評価を行った。無機イオン液体濃度や保護剤の種類を変えることによって生成する UO_2 ナノ粒子の粒子数や粒径について調査するため走査型電子顕微鏡測定を行った。

4. 研究成果

各種原子価のウラン化合物として四塩化ウラン(IV)、三塩化ウラン(III)をそれぞれ合成することに成功した。UCl₄は、U₃O₈を装荷した反応管に Ar パブリックによって気化させた CCl₄を通過することによって合成した。



得られた 3UCl₄に、金属亜鉛を共存させた密封反応管を作成し、UCl₃を合成した。

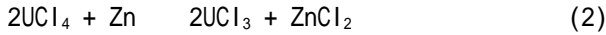


Fig.1の右端(試料設置部分・加熱部分)には黒色(UCl₃)及び微量の橙色(UO₃)の物質が付着し、左側(炉外・冷却部分)には右から白色物質(ZnCl₂)、金属 Zn、緑色結晶(UCl₄)、黒色結晶(UCl₃)の順に観察された。この結果は、500°Cにおいて液体 Znが粉末状態の UCl₄と反応しているというよりも、800°Cにおいて揮発した UCl₄(沸点 788°C)が気体 Znと反応していることを示唆した。

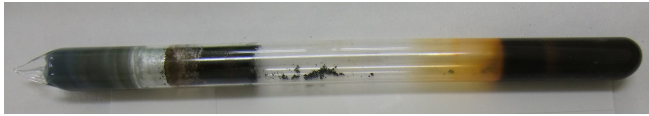
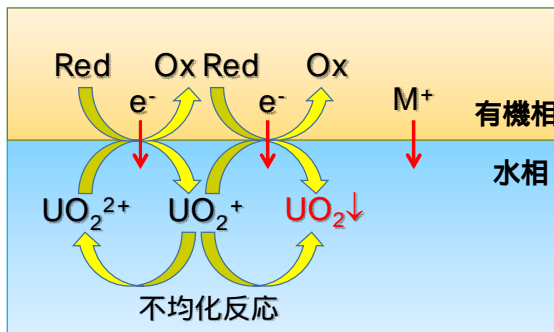


Fig.1. 反応後の石英管内の様子(右端が加熱部分、左側(炉外・冷却部分)には右から白色(ZnCl₂)、金属 Zn、緑色(UCl₄)、黒色(UCl₃)が生じる)

上述のウラン化合物を用いて、反応溶液中に溶解、電極反応によって酸化還元反応を調査した。酸化体を含む有機溶媒を用いてこれらの水溶液と接触させ無電解にて電解析出を試みた結果、電極を用いずに水相と有機相の界面に電析させることに成功した。UO₂は Fig.2 の反応メカニズムを経て生成することが分かった。すなわち、有機相中の還元体が酸化することによって供給される電子を UO₂²⁺が受け取り UO₂⁺を生じる。UO₂⁺は本水溶液中では不安定であるので、不均化反応により UO₂²⁺と UO₂を生じる。UO₂⁺は再び有機相中の還元体によって還元される。また、一部は UO₂⁺が有機相中の還元体により還元されるものも存在する。いずれの反応機構にしても、有機相から水相へ電子が供給されるため、有機相から水相へ移動しやすいカチオン(陽イオン)を添加することによって電気的中性を維持した。上述の反応の繰り返しにより、UO₂の生成が定量的に行われる。本実験では水相に疎水的なアニオンを添加して実験を行ったが界面での UO₂の析出反応は観察されなかった。



Red:還元体 Ox:酸化体 e⁻:電子 M⁺:親水性カチオン

Fig.2. バッチ式無電解ナノ粒子合成メカニズム(有機相中の還元体 Red が水相中の UO₂²⁺を還元する。UO₂⁺は不均化反応により UO₂²⁺と UO₂を生じる。有機相中に加えるカチオン(陽イオン)で両相の電気的中性を保つ)

主に水相と有機相の界面に生じた析出物を分取エタノールで洗浄したのち、元素分析付き走査型電子顕微鏡観察を行った。Fig.3 に示すような数百ナノメートルサイズの粒子が生成していることを確認した。元素分析の結果、この粒子は U と O で構成されていることが分かった。

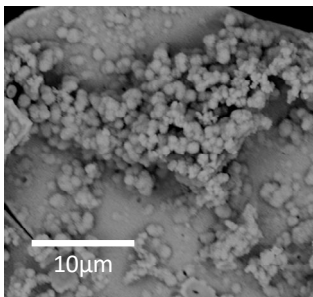


Fig.3. 析出物の走査型電子顕微鏡画像(粒子が UO₂)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

(1) T. Fujii, Y. Shibahara, C. Kato, and A. Uehara, Cation-Cation Interaction between

- Np^{VO₂⁺} and Li⁺ in a Concentrated LiCl Solution, *Progress in Nuclear Science and Technology*, 査読有, 5 (2018) 41-43. DOI: 10.15669/pnst.5.41
- (2) S. G. Booth, A. Uehara, S.-Y. Chang, C. La Fontaine, T. Fujii, Y. Okamoto, T. Imai, S. L. M. Schroeder and R. A. W. Dryfe, The significance of bromide in the Brust-Schiffrin synthesis of thiol protected gold nanoparticles, *Chemical Science*, 査読有, 8 (2017) 7954-7962, DOI: 10.1039/c7sc03266h.
- (3) S.G. Booth, S.-Y. Chang, A. Uehara, C.L. Fontained, G. Cibin, S.L.M. Schroeder, R.A.W. Dryfe, In situ XAFS Study of Palladium Electrodeposition at the Liquid/Liquid Interface *Electrochimica Acta*, 査読有, 235 (2017) 251-261, DOI: 10.1016/j.electacta.2017.03.059
- (4) S.-Y. Chang, L.B. Molleta, S.G. Booth, A. Uehara, J.F.W. Mosselmans, K. Ignatyev, R.A.W. Dryfe, S.L.M. Schroeder, Automated analysis of XANES: A feasibility study of Au reference compounds, *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有, 712 (2016) 012070, DOI:10.1088/1742-6596/712/1/012070
- (5) S.-Y. Chang, S.G. Booth, A. Uehara, J.F.W. Mosselmans, G. Cibin, V.-T. Pham, L. Nataf, R.A.W. Dryfe and S.L.M. Schroeder, Energy dispersive-EXAFS of Pd nucleation at a liquid/liquid interface, *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有, 712 (2016) 012058, DOI: 10.1088/1742-6596/712/1/012058

〔学会発表〕(計 9 件)

- (1) 上原章寛、S.G. Booth、S.Y. Chang、今井崇人、S.L.M Schroeder、R.A.W. Dryfe, 液液界面イオン移動ボルタンメトリーを用いたナノ粒子合成過程における金イオンのスペシエーション、第64回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会(2018-11-22)
- (2) 上原章寛、武田志乃、石原弘、田中泉、各種液体中のウラン及びプルトニウムのスペシエーション：錯生成反応に基づく検討、日本放射線影響学会 61 回大会 (2018-11-06 ~ 2018-11-09)
- (3) 金山雄斗、上原章寛、今井崇人、糟野潤、パラジウムナノ粒子の合成過程における塩化パラジウム錯体の配位子置換反応、日本分析化学会第67年会(2018-09-12 ~ 2018-09-14)
- (4) 上原章寛、秋山大輔、沼子千弥、武田志乃、池田篤史、寺田靖子、新田清文、伊奈稔哲、桐島陽、佐藤修彰、福島第一原発事故において発生した燃料デブリの処理・処分のためのウラン、ジルコニウム酸化物及びホウ素の局所構造解析、日本原子力学会 2018 年秋の大会 (2018-9-5- 2018-9-7)
- (5) 上原章寛、秋山大輔、沼子千弥、武田志乃、池田篤史、寺田靖子、新田清文、伊奈稔哲、桐島陽、佐藤修彰、福島第一原発事故において発生した燃料デブリの処理・処分のためのウラン及びジルコニウム酸化物の局所構造解析、日本原子力学会 2018 年春の年会 (2018 . 3. 26-28)
- (6) 上原章寛、再処理・リサイクル部会企画セッション：大学のRI等施設における再処理研究京大炉におけるアクチノイド研究の最近の動向、日本原子力学会 2018 年春の年会 (2018 . 3. 26-28)
- (7) 上原章寛、S.G. Booth, S.Y. Chang, 今井崇人, S.L.M Schroeder, R.A.W. Dryfe, Brust-Schiffrin ナノ粒子合成過程における金イオンの配位子置換反応～相間移動触媒の役割～、日本分析化学会 2017 年第66年会 (2017.9, 9-12)
- (8) 上原章寛、S.G. Booth, S.Y. Chang, 今井崇人, S.L.M Schroeder, R.A.W. Dryfe、Brust-Schiffrin ナノ粒子合成法における陰イオンの役割、第77回日本分析化学討論会 (2017.5, 27-28)
- (9) 上原章寛、S.G. Booth, S.Y. Chang, 今井崇人, S.L.M Schroeder, R.A.W. Dryfe、Brust-Schiffrin 金ナノ粒子合成反応における保護剤及び溶媒の粒子サイズに及ぼす影響、ポラログラフ及び電気分析化学討論会 (2016 . 11. 19, 20)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

上原 章寛 (UEHARA Akihiro)

国立研究開発法人・量子科学技術研究開発機構・放射線医学総合研究所・放射線障害治療研究部・主任研究員

研究者番号：30402952