

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14160

研究課題名(和文)福島原子力発電所の汚染水条件でのアクチノイドコロイド反応の解明

研究課題名(英文)Elucidation of actinide colloidal reaction under contaminated water conditions at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station

研究代表者

大内 和希 (Ouchi, Kazuki)

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 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究職

研究者番号：10760407

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：福島第一原子力発電所事故で発生した汚染水の環境は不均一系であり、アクチノイド(An)コロイドが形成し易い条件とも重なり挙動把握の困難さが指摘されている。本研究では、(1)原子価変化、(2)コロイド・微粒化、(3)無機イオンとの相互作用を含む汚染水条件に近い系でのAnコロイド反応系を調査し、原子価変化に伴うAn析出物の形成反応過程は中間体として水酸化物を形成し、酸化物へ変化することを解明した。また、硫酸イオンにより析出は抑制されることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ウラン(U)とネプツニウム(Np)の原子価変化に伴う析出反応過程を解明するとともに、硫酸イオンによる析出抑制の効果を見出した。得られたAn析出物の形成機構や反応性に関する知見は、福島第一原子力発電所事故で発生した汚染水中の核種含有微粒子の由来や反応予測に貢献できると期待される。また、UとNpの析出反応は、形成した析出物の電気抵抗値により析出の進行に大きな違いを及ぼすという新規の知見が得られ、学術的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：Since the contaminated water generated at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident is a heterogeneous system and a condition in which actinide (An) colloid is likely to form, it is difficult to understand the behavior of An. In this study, we investigated the An colloid reaction in close to contaminated water conditions including (1) valence change, (2) colloid/micronization, and (3) interaction with inorganic ions. It was clarified that the formation process of An deposits following the valence change formed hydroxide as an intermediate and changed to oxide. We also found that the deposition was suppressed by sulfate ion.

研究分野：アクチノイド化学

キーワード：アクチノイド化学 ウラン ネプツニウム 電解析出 コロイド 電気化学 X線吸収微細構造

### 1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所事故で発生した汚染水環境は不均一な系であり、(1)酸化還元雰囲気の変化(アクチノイドの原子価変化)、(2)アクチノイド(An)コロイドや微粒子の形成、(3)局在化した地下水・循環水由来の無機イオン、燃料の被覆管、原子炉の構造物・腐食物との相互作用等を含む溶液条件となる。Anコロイドや微粒子は、溶存状態と移行挙動や反応性が大きく異なるため、汚染水が滞留する建屋内や汚染水貯蔵タンク内の安全性評価及び汚染水の適切な処理を行う上で汚染水中のAnコロイドの形成挙動を把握・解明することが重要である。これまでのAnの溶液化学研究では、各原子価のAnと無機イオン等の錯形成定数や溶解度等の平衡論的なパラメータが多く報告されている。しかし、これらは均一系での情報であるため、汚染水中のような不均一系でのコロイド反応への適用は困難であり、正確な把握・解明には不十分である。そこで、汚染水に近い原子価変化やコロイド反応などを含む複合反応系での速度論的なアプローチが有効と考えた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、(1)原子価変化、(2)コロイド・微粒子化、(3)無機イオンとの相互作用を含む汚染水条件に近い系でのコロイド反応を速度論的に解明することである。コロイド反応の速度論的研究としてAnの原子価変化が引き金となる反応に着目し、先行研究(Ouchi et al., *ECS Trans.*, **75**, 51-57 (2017).)でウラン(U)の原子価変化に伴うコロイド形成反応を見出している。この原子価変化に誘起されるコロイド形成反応を汚染水中での反応の素反応として利用できると考えた。Anコロイドの反応挙動は、コロイド形成による析出を重量変化として検出することで明らかにした。また、AnはUとネプツニウム(Np)を対象とし各元素での反応挙動を比較した。

### 3. 研究の方法

(1)Uの原子価変化に誘起されるコロイド形成過程をリアルタイムで観測するために、電気化学と電極表面上の析出物重量を同時に測定可能な電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)測定を行った。試料は、ウラニルイオン( $U^{VI}O_2^{2+}$ )溶液(最終濃度1 mM)に支持電解質として $NaClO_4$ (最終濃度1 M)を添加し、NaOHでpHを3~4に調整した。作用極、対極及び参照極として、金蒸着水晶振動子、白金及び銀/塩化銀電極(SSE)を用い、印加電位がU(VI)からU(V)へ還元される-0.35 V(対SSE)でEQCM測定した。電極上に形成した析出物の分子量(M)は、以下に示す電解電気量(Q)と析出量(m)の関係から得た。

$$m = QM/zF \quad (1)$$

ここで、 $z$ は移動電荷数、 $F$ はファラデー定数を示す。

(2)①電解析出したU化合物の状態変化を明らかにするためにX線吸収微細構造(XAFS)及びインピーダンススペクトル測定を行った。電解析出した試料は、 $UO_2^{2+}$ 溶液(最終濃度10 mM)に $NaClO_4$ (最終濃度1 M)を添加し、NaOHでpHを2に調整した。作用極、対極及び参照極として、金、白金及びSSEを用い、-0.35 V(対SSE)でバルク電解しU析出物を形成させた。XAFS測定は、大型放射光施設SPring-8 BL14B1において実施した。インピーダンススペクトルは、 $UO_2^{2+}$ 試料(1 mM  $UO_2^{2+}$ , 1M  $NaClO_4$ , pH 4)の電解により電極上にU析出物を形成し、 $UO_2^{2+}$ を含まない溶液中で、-0.35 V(対SSE)を印加しながら実施した。得られたスペクトルは、析出物を有する電極の等価回路(図1)に基づき解析し析出物の電気抵抗値を得た。

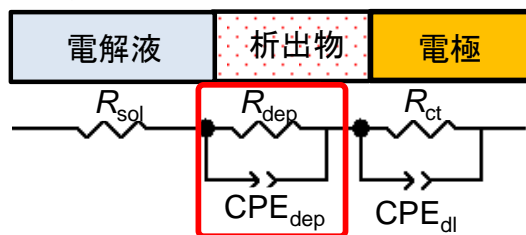


図1 析出物を有する電極の等価回路。  
 $R_{dep}$ :析出物の電気抵抗、 $CPE_{dep}$ :析出物の等位相素子。

②粒子形成の挙動を明らかにするために $UO_2^{2+}$ 溶液(10 mM  $UO_2^{2+}$ , 1 M  $NaClO_4$ , pH 2~4)をバルク電解して形成したU析出物の粒度分布測定した。

(3)地下水・循環水由来の陰イオンとして硫酸イオンを添加した $UO_2^{2+}$ 試料についてEQCM測定した。作用極、対極及び参照極として、金蒸着水晶振動子、白金及びSSEを用い、印加電位は-0.35 V(対SSE)とした。

(4)Npの原子価変化に誘起される析出物形成過程をEQCM及びインピーダンススペクトルにより分析した。試料は、5価と6価が混在するネプツニルイオン溶液(最終濃度1 mM)に $NaClO_4$ (最終濃度1 M)を添加し、NaOHでpHを3~4に調整した。あらかじめ+0.6 Vでバルク電解して原

原子価を調整した  $\text{Np(V)}$  溶液を、作用極、対極及び参照極として、金蒸着水晶振動子、白金及び SSE を用いて EQCM 測定した。インピーダンススペクトルは、 $-0.75 \text{ V}$  (対 SSE) で電解し  $\text{Np}$  析出物を形成し、ネプツニルイオンを含まない溶液中で、 $-0.75 \text{ V}$  (対 SSE) を印加しながら実施した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 原子価変化

先行研究で、 $\text{U(VI)}$  から  $\text{U(V)}$  への還元反応に伴い電極上に  $\text{U}$  析出物を形成し、その形成過程は一次的な挙動ではなく、電解開始～析出開始までの過程、析出開始後一時的に速い還元・析出速度を示し析出物が成長する過程、一定の還元・析出速度で反応し続ける過程の 3 段階で進行することが確認されている。本研究では pH 3～4 における  $\text{U(VI)}$  から  $\text{U(IV)}$  の電解還元電気量に対する析出量の関係を調査した (図 2)。pH が高くなるとともに析出開始までの還元量が小さくなった。これは pH が高くなると溶解度が低くなる化合物、すなわち  $\text{U}$  水酸化物が反応に関与していることを示唆する。pH 4 での電解析出反応を式(1)により解析した結果、2 段階目で得られた分子量は  $322 \pm 25$  と、 $\text{U(IV)}$  水酸化物 ( $\text{U(OH)}_4$ ) の分子量: 306) に近い値であることが分かった。pH 3.18 では析出後一定の変化量で析出するが、pH 3.47 以上では変化量が変化していることから pH が高くなると  $\text{U}$  水酸化物の状態が変化することが示唆される。以上から、 $\text{U}$  の析出反応では、 $\text{U(VI)}$  から  $\text{U(V)}$  へ電解還元すると  $\text{U(V)}$  の不均化反応により  $\text{U(IV)}$  イオンを形成し、 $\text{U(IV)}$  水酸化物として析出し始め、pH 3.5 より高くなると状態変化することが推定される。

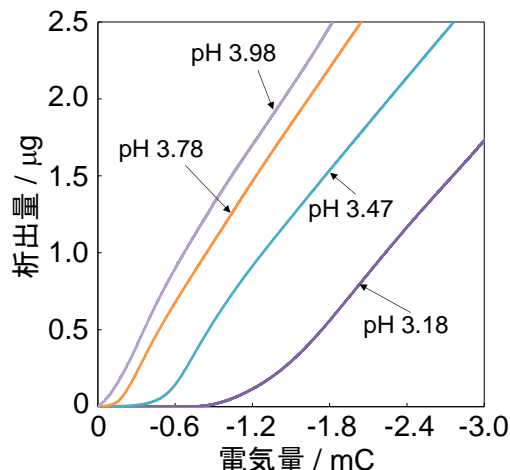


図 2 電解還元の電気量と析出量の関係。  
 $[\text{UO}_2^{2+}] = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaClO}_4] = 1 \text{ M}$ .

##### (2) コロイド・微粒化

①析出し始める化合物を同定するために 2 段階目で反応が停止する pH 2 の  $\text{U}$  電解析出物を XAFS 測定した。参照試料として、 $\text{UO}_2^{2+}$  試料 (10 mM  $\text{UO}_2^{2+}$ , 1 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 2; 6 価, ウラニル酸素の帰属),  $\text{U}^{4+}$  試料 ( $\text{UO}_2^{2+}$  溶液 (10 mM  $\text{UO}_2^{2+}$ , 0.2 M  $\text{HClO}_4$ , 0.8 M  $\text{NaClO}_4$ ) を電解還元; 4 価, 配位水分子酸素の帰属),  $\text{U(IV)}$  水酸化物試料 ( $\text{U}^{4+}$  試料を  $\text{NaOH}$  で pH 4 に調整; OH 基酸素の帰属) を用いて同定した。 $\text{U}$  電解析出物の X 線吸収端構造スペクトル (XANES) は、原子価が既知である  $\text{U}^{4+}$  及び  $\text{U(IV)}$  水酸化物試料と同様、 $\text{UO}_2^{2+}$  試料より低エネルギーでの吸収端が観測されたことから、 $\text{U}$  電解析出物が 4 価であることを示した。また、X 線広域微細構造スペクトル (EXAFS, 図 3) では、 $\text{U(IV)}$  水酸化物と類似した形状であることから、 $\text{U(IV)}$  水酸化物と同定できた。次に、3 段階目まで反応が進行する pH 4 で電解析出した  $\text{U}$  析出物のインピーダンススペクトルを測定したところ、電極上に析出した  $\text{U}$  化合物由来のスペクトルが観測された。析出反応停止後 4～80 分後のスペクトルについて析出物を有する電極の等価回路に基づき解析したところ、析出物の電気抵抗値は時間経過とともに大きくなった (図 4)。これは、 $\text{U}$  析出物が水和性が低く電気抵抗値の大きい酸化物へ変化したためと考えられる。以上より、電解析出した  $\text{U}$  化合物は、中間体として  $\text{U(IV)}$  水酸化物を形成し、酸化物へ状態変化する反応過程と結論付けられる。

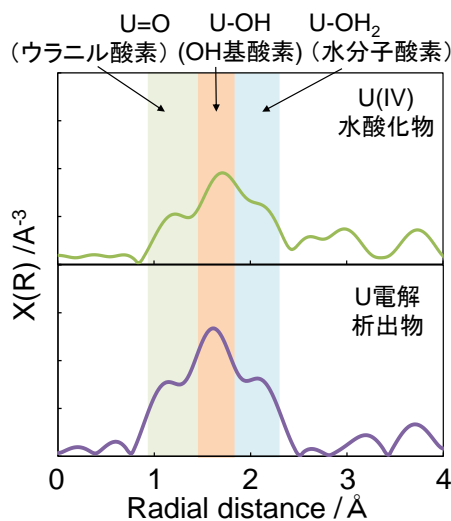


図 3  $\text{U}$  試料の EXAFS.

② $\text{U}$  の電解析出により形成した  $\text{U}$  コロイド粒子の粒径分布を測定したところ、pH 2 で電解析出した直後の  $\text{U}$  コロイドは、42 と 146 nm の粒子が多く存在し、24 時間経過すると 150 nm 以下の割合が減少し、265 nm 以上の割合が上昇した。これは、時間経過に伴い小さい粒子同士が集まり大き

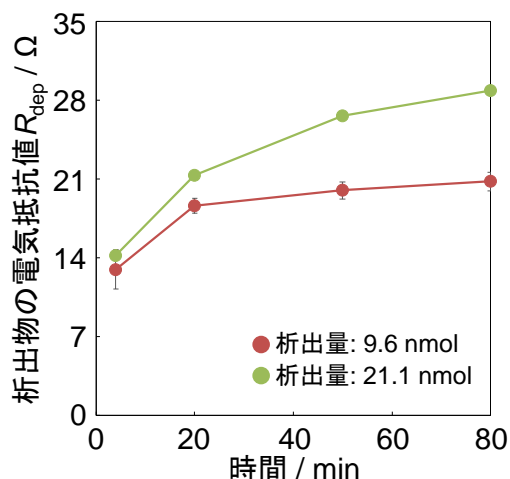


図 4  $\text{U}$  電解析出物の電気抵抗値の経時変化。

く成長したためと考えられる。また、pH 2, 3, 4 で形成した粒径は、40~150 nm, 160~300 nm, 200~400 nm と、pH が高くなるとともに大きい粒径粒に形成する傾向であることが分かった。

### (3) 無機イオンとの相互作用

硫酸イオン存在下での EQCM 測定を行ったところ、硫酸イオン添加した場合、U の析出速度と析出量が減少した。これは、電解前の  $UO_2^{2+}$  と硫酸イオンとの錯形成により、フリーの  $UO_2^{2+}$  存在比が減少することによって、析出量が減少していると考えられる。また、析出量が減少することにより、 $UO_2^{2+}$  の還元種が飽和し、還元量も減少していることが示された。以上より、硫酸イオンは U の電解析出を抑制する効果があることが分かった。

### (4) ネプツニウムの電解析出

pH 3 と 4 の Np(V) 溶液のサイクリックボルタモグラムを測定したところ、高い pH ほどより正電位 (pH 3: -0.8 V, pH 4: -0.5 V) で還元種の析出が確認され、Np の析出反応にも U 同様水酸化物の関与が示唆される。一方、pH 4 で Np(V) が Np(IV) へ還元する電位として -0.75 V を印加し還元電流及び析出量の時間変化を測定したところ、電解開始直後より還元電流及び Np 析出物が観測されたが、1.6  $\mu\text{g}$  程度 (析出化学種 10 層程度相当) の析出で還元電流が観測できなくなり析出量が一定となった (図 5)。この析出挙動は、電解とともに U(IV) が析出し続ける U と大きく異なる。Np(V) の電解還元電気量と析出量の関係を解析した結果、得られた分子量は 279 と、Np(IV) 酸化物 ( $NpO_2$  の分子量 269) として析出していることが分かった。以上のことから、Np の析出反応でも、還元反応に伴い Np(IV) 水酸化物が形成し、この析出物が酸化物へ状態変化する過程が推定されるが、析出量の時間変化の解析結果から水酸化物が観測されなかったことから水酸化物から酸化物への反応速度が U より速いことが示唆される。また、電極表面が酸化物で覆われることにより Np(V) の還元が阻害されることが示唆される。

U と Np 間での析出反応が異なる要因を考察するために、各析出物のインピーダンススペクトルを測定した (図 6)。析出物を有する電極の等価回路 (図 1) に基づきスペクトルを解析したところ、U(IV) と Np(IV) 析出物の電気抵抗値は、それぞれ  $6.7 \times 10^8 \Omega/\text{mol}$ 、 $1.1 \times 10^{14} \Omega/\text{mol}$  となり、Np(IV) 析出物は U(IV) 析出物よりも電気抵抗値が約 15 万倍大きかった。よって、Np 析出物による Np(V) の還元反応の阻害は、電気抵抗の大きさによることが明らかになった。

以上の結果から、原子価変化に伴う An コロイド形成反応過程は中間体として水酸化物を形成し、酸化物へ変化することを解明した (図 7)。硫酸イオンにより析出は抑制されること、U と Np の析出反応は、形成した析出物の電気抵抗値により析出の進行に大きな違いを及ぼすことを見出した。本研究により得られた An コロイドの形成機構や反応性に関する知見は、福島第一原子力発電所事故で発生した汚染水中の  $\alpha$  核種含有微粒子の由来や反応予測に貢献できると期待される。

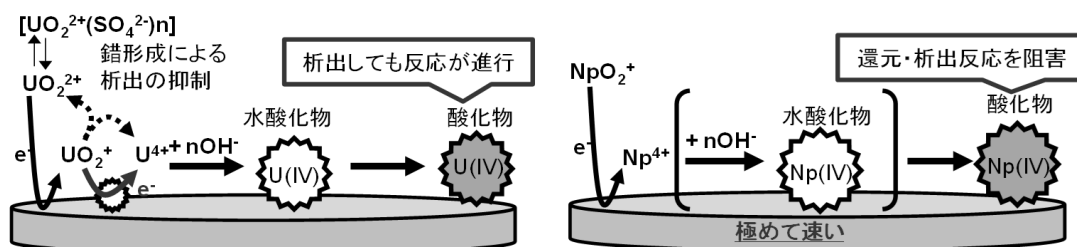


図 7 U 及び Np の電解に伴う析出反応。

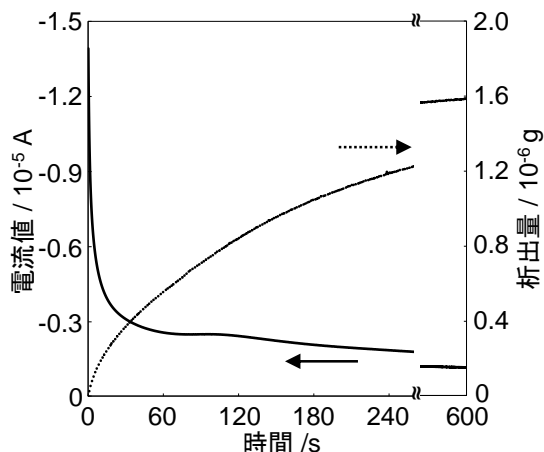


図 5 Np の還元に伴う析出反応。  
[ $NpO_2^{2+}$ ] = 1 mM, [ $NaClO_4$ ] = 1 M, pH 4.

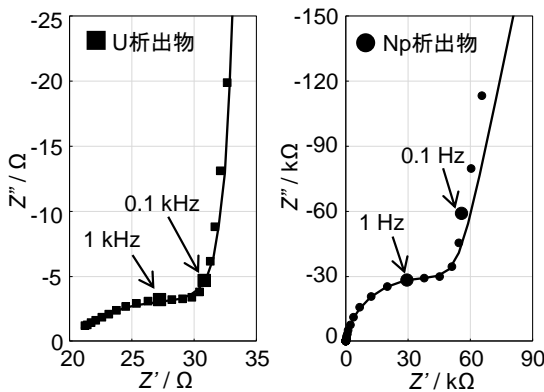


図 6 U 及び Np 析出物のインピーダンススペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大内 和希, 松村 大樹, 辻 卓也, 小林 徹, 音部 治幹, 北辻 章浩
2. 発表標題 電解析出したウラン化合物の状態分析
3. 学会等名 第66回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大内 和希, 松村 大樹, 辻 卓也, 小林 徹, 音部 治幹, 北辻 章浩
2. 発表標題 分光測定によるウラン電解析出の反応研究
3. 学会等名 日本放射化学会第63 回討論会（2019）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大内和希, 音部治幹, 北辻章浩
2. 発表標題 ウラン/ネプツニウムの電解析出反応の違い
3. 学会等名 2018日本放射化学会年会・第62回放射化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大内和希, 音部治幹, 北辻章浩
2. 発表標題 インピーダンス法による電解析出したウラン化合物の電気化学的特性の評価
3. 学会等名 第64回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Ouchi, H. Otobe, Y. Kitatsuji
2. 発表標題 Change of electrochemical impedance spectra of electrodeposited actinide compounds
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

分析化学研究グループホームページ <a href="https://nsec.jaea.go.jp/analy_chem/top.php">https://nsec.jaea.go.jp/analy_chem/top.php</a>
---

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------