

令和 4 年 5 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21160

研究課題名(和文)有機-無機複合コロイドのナノ構造評価に基づく特異的な核種吸着現象の解明

研究課題名(英文) Understanding specific binding of radionuclides by organic-inorganic composites by nano-scale structural analyses

研究代表者

斉藤 拓巳 (Saito, Takumi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：90436543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：放射性核種の移行挙動はコロイドとしての移行性に支配される。これまで、有機、無機それぞれのコロイドに対して核種の吸着が評価され、その線形和として、地下環境中における放射性核種の移行挙動が考えられてきた。しかし、実際の地下環境内では、有機及び無機の異種コロイドからなる複合コロイドが形成され、放射性核種の吸着量が、構成要素である有機・無機各コロイドに対する吸着量の線形和とはならず、劇的に増加したり、吸着しなくなる現象が報告されている。本研究では、有機-無機複合コロイドのナノ構造を決定し、特異的な吸着特性を理解するために、スピンコントラスト中性子小角散乱(SC-SANS)法の高度化を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属イオンの環境動態は様々な工学システムの環境リスクアセスメントや汚染環境の評価で重要となる。特に、高レベル放射性廃棄物の地層処分安全評価では、地下水環境中での対象核種の化学形態に基づき、その移行挙動を評価することが必須である。本研究は、そのようなコロイド影響において、実環境中のコロイドで良く観察される複合コロイドの形成が核種の吸着挙動を決定づける重要な要因と捉え、メソスコピックスケールで不均質なコロイドの構造評価が可能なSC-SANS法の高度化を図った。本研究の成果は、超長期の地層処分安全評価の信頼性向上に寄与し、元素の環境動態に対する我々の理解向上に繋がるものである。

研究成果の概要(英文)：Migration of radionuclides in nature is mediated by its sorption to colloids. Their sorption to colloids has often been described as a linear combination of the sorption to different organic and inorganic components coexisting in a groundwater system. Nevertheless, such different colloids tend to tightly interact with each other and form composite colloids, which deviate the sorption of a metal ion from the linear summation rule and in some cases drastically enhance or diminish the sorption. In this research, we improved spin-contrast small-angle neutron scattering technique (SC-SANS), which is a flexible component-specific SANS technique applicable to study nano-scale structure of heterogeneous organic-inorganic hybrid colloids and reveal the origin of the specific sorption phenomena to them.

研究分野：原子力工学，地球化学，物理化学

キーワード：小角散乱 天然有機物 鉱物 ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

本研究の目的は、スピンコントラスト中性子小角散乱 (SC-SANS) 法を用いて、有機-無機複合コロイドのナノ構造を決定し、複合コロイドに特異的な放射性核種の吸着特性を理解することである。

放射性廃棄物の地層処分施設や米国の核実験施設のようなレガシーサイトから地下水を介して拡がる放射性物質の動態を正確に評価することは、適切なバリア材の選定や安全評価、環境リスク評価のために欠かせない。ウランやプルトニウムのような放射性核種は、主に、地下水中のコロイドに結合して移行することから、その移行挙動はコロイドとしての移行性に支配される。これまで、有機、無機それぞれのコロイドに対して放射性核種の吸着特性が評価され、その線形和として、地下環境中における放射性核種の移行挙動が考えられてきた。

しかしながら、土壌や深部の母岩のような実際の地下環境内では、有機及び無機の異種コロイドからなる複合コロイドが形成される。これまでの研究[1]では、複合コロイドに対する放射性核種の吸着量が、構成要素である各コロイドに対する吸着量の線形和とはならず、劇的に増加したり、逆に、吸着しなくなるという現象が報告されている。なぜ、複合コロイド形成に伴う吸着能が大きく変化するのか？人類が持続的に原子力を利用していく上で、その原因を究明することが必須である。

我々は、複合コロイドの中でも特に有機物のナノ構造に原因究明の鍵があるのではないかと考えている。例えば図1のように、単体では放射性核種の高い吸着能を持つ無機コロイドも、表面有機物に覆われると吸着性は低下する。逆に、有機物コロイドが高い吸着能を持つ場合には表面積が拡がることで、その吸着性は向上することが予想される。また、有機物のナノ構造は、複合コロイド自体の移行挙動を支配する凝集・分散メカニズムを解明する上でも重要である。Philippe と Schaumann の総説[2]によると、図2のように有機コロイドは相互作用の種類により、ナノ構造を変化させながら無機コロイドと結合し、複合コロイドを形成する。地下環境中における複合コロイドの移行性は、この凝集・分散によって大きく変化する。このように、アクチノイド元素のような放射性核種の地下環境中での動態を考える上で、複合コロイドにおける有機物のナノ構造の理解が重要な役割を果たす。

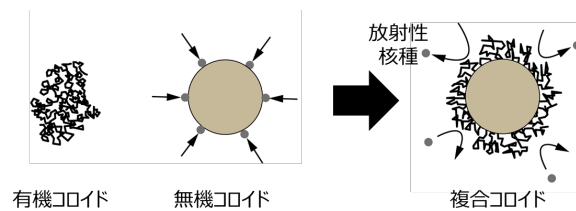


図1. 有機-無機複合コロイド形成による放射性核種の吸着特性変化の一例.

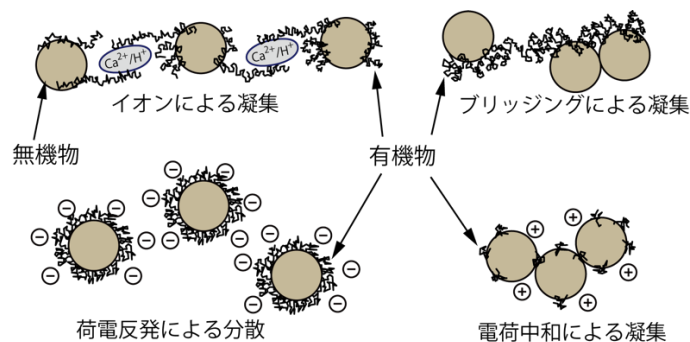


図2. 有機-無機複合コロイドの凝集・分散の概念図. 有機物のナノ構造から複合コロイドの凝集分散メカニズムが決定される. (Philippe & Schaumann, Environ. Sci. Technol. 2014 改)

2. 研究の目的

従来の電子顕微鏡法や X 線散乱法では、無機コロイド由来の強い信号に隠れて有機物コロイドの構造情報を得ることが困難であった。そこで本研究では、中性子と水素核のスピン制御によって水素を高選択的に検出することができる SC-SANS 法を用いる。図3のように有機物の主成分である水素に対する偏極中性子散乱能は核偏極度とともに大きく変化する。一方、水素の含有率が非常に小さな無機物の散乱能は変化しない。そのため、核偏極度を変えて得られる2つ

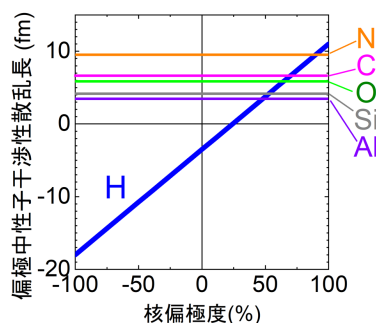


図3. 核偏極度に対する偏極中性子干渉性散乱長.

の偏極中性子小角散乱曲線の差分をとることで、無機物の散乱を打ち消し、有機物の散乱成分、つまり、そのナノ構造を決定することができる (図4)。本研究では、pH や電解質濃度などを変化させた液相条件の下、SC-SANS 法を用いて複合コロイドのナノ構造を決定し、放射性核種、あるいは、その模擬元素の吸着量との関係を明らかにする。

本研究の挑戦性は、複合コロイドに対する放射線核種の吸着特性や複合コロイドの凝集・分散特性を有機物コロイドの部分構造から明らかにしようとするものである。実際の地下環境には、放射性核種の輸送媒体となる様々なコロイドが存在するが、その多くは複合コロイドとして存在している。しかしながら、複合コロイドに関わる現象は前述のような単一のコロイドに対するモデルの組み合わせでは説明できない。その複雑性こそが、現象の体系的な理解やモデル化を阻んでいた。そこで、我々はスピン制御された水素核による中性子の散乱をプローブとして、複合コロイド中における有機物のナノ構造の点から複合コロイドの収着特性や分散・凝集特性を紐解く。

SC-SANS 法は、近年の中性子散乱実験施設の大強度化と核偏極技術の革命的発展[3]を背景に確立された新しい技術である。我々は、中でも SC-SANS 法が有機-無機複合材料の構造解析を得意とすることを見出し、これまで自動車用タイヤなどの構造解析に用いてきた。[4] 図4に示したように、この手法を用いることで、複合コロイドを構成する無機コロイドの散乱成分を打ち消し、有機物コロイドの部分ナノ構造のみを決定することができる。つまり、SC-SANS 法は、水溶液に分散した状態でそのようなナノ構造解析を可能とする唯一の分析手法である。

本研究の成果は、原子力分野における放射性廃棄物処分のみならず、一般の環境科学、特に、今後の利用が増大すると考えられるナノマテリアルの環境動態の理解や有機物と無機物の集合体である土壌を対象とする農学、さらには、資源工学への幅広い展開が期待される。

### 3. 研究の方法

SC-SANS 実験には偏極中性子と水素核偏極試料を用いる。水素核の偏極には、試料中に添加した安定フリーラジカルから水素核へ極低温 (～1 K) 強磁場 (～数 T) 下で偏極移動させることで熱平衡の数百倍の偏極度を達成する動的核偏極 (DNP) 法を用いる。DNP により水素核を偏極するためには、ニトロキシラジカルのような安定ラジカルを 1 wt.%程度濃度で試料中に均一に分散させる必要がある。しかしながら、土壌有機物が集合・分散を行うマトリックスとなる水は、偏極のために極低温に冷やすと結晶構造を持つ氷のドメインが多く現れ、そのドメインから析出した安定ラジカルがドメインの表面に凝集してしまい、その安定ラジカル凝集体が核スピンの脱偏極を促進してしまう。また、そもそも、その氷のドメインが強い小角散乱信号を発生

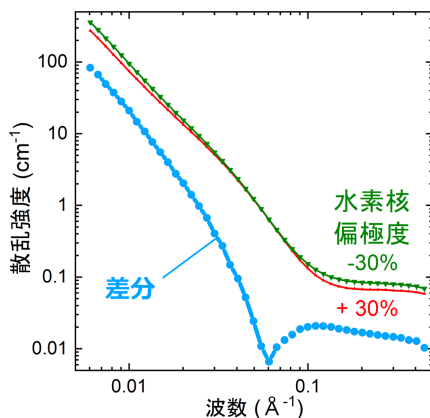


図4. 土壌有機物・無機物複合系の SC-SANS データ. 正負偏極時の散乱曲線の差分から無機物に隠れた有機物の散乱成分を高選択的に抽出できる (Preliminary data).

して土壌有機物と無機物複合系の構造解析を困難にしてしまう。そこで、図4のように従来の予備実験においては、水の代わりに極低温下でガラス化する水・グリセロールの1:1混合液を用いていた。しかしながら、グリセロールは親水・疎水基両方を持つ両親媒性物質であり、水中とグリセロール混合液中では土壌有機物・無機物複合系の集合・分散状態が大きく異なってしまっているのではないかという指摘を受けた。

そこで、本研究課題ではグリセロールを用いない新たな水素核偏極法および土壌有機物・無機物複合系のSC-SANS実験の基盤技術となるフリーズドライによる核偏極法の開発を行った。偏極試料としては、土壌有機物・無機物混合系よりも取り扱いが容易なセルロースナノファイバゲルを用いた。同ゲル試料に対して1wt.%の4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO) を水中で混合させたのち、液体窒素で凍らせて真空引きを行いながら試料を徐々に温度上昇させることで水を揮発させた。同試料は山形大学理学部岩田研究室の装置を用いてDNPの可否を判断した。SC実験は、日本原子力研究開発機構物質科学研究センターのDNP装置を大強度陽子加速器施設 (J-PARC) 物質・生命科学実験施設 (MLF)の小角散乱装置 (BL15, TAIKAN) に組み込んで行った。

#### 4. 研究成果

図5左は、山形大学で行った2.5 T, 1.2 Kにおけるフリーズドライしたゲル試料の水素核磁気共鳴 (NMR) 信号を示したものである。フリーズドライにより氷形成の原因となる水を取り除くことで顕著な核偏極の増大を確認することに成功した。同図右はマイクロ波照射開始時刻からのNMR信号強度の経時変化を示したものである。おおよそ1時間程度で単一指数飽和曲線に従い信号強度は飽和する。信号強度の飽和時間は試料中におけるフリーラジカルの濃度に強く依存することが知られており、本結果は添加したTEMPOがフリーズドライにより揮発することなくゲルの繊維に吸着したことを示す。

図6は同ゲル試料のSC中性子回折実験結果である。波数 $2.3 \text{ \AA}^{-1}$ のゲルのピーク強度が水素核の偏極により変化していることがわかる。このように、フリーズドライにより両親媒性分子であるグリセロールを水中に添加することなく核偏極させて、それに伴う中性散乱の変化を観測することに成功した。現在、本結果を論文にまとめているところである。

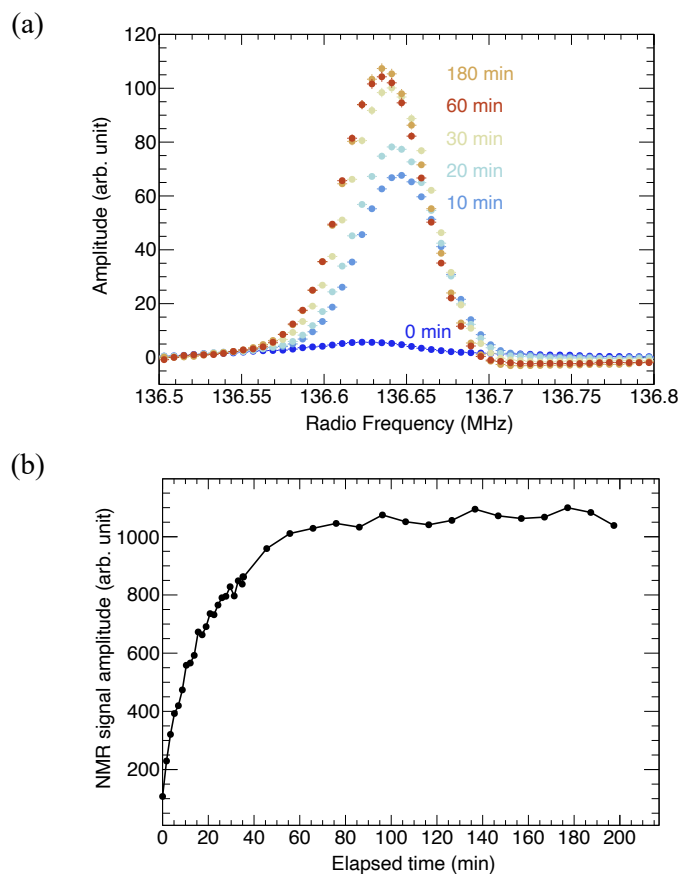


図5. (左) 2.5 T, 1.2 Kにおけるフリーズドライしたゲル試料の水素NMR信号。偏極移動に用いるマイクロ波照射開始からの経過時間をそれぞれの信号脇に示した。(右) マイクロ波照射開始時刻からのNMR信号強度の経時変化。(Preliminary data).

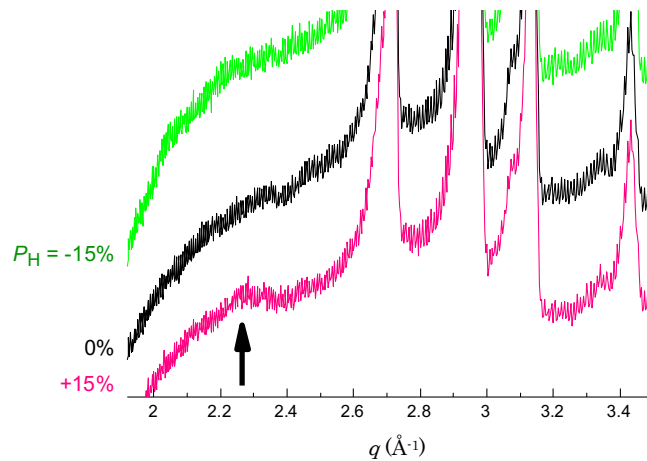


図 6. SC 中性子回折強度測定結果. 波数  $2.3 \text{ \AA}^{-1}$  はゲル由来,  $2.7 \text{ \AA}^{-1}$  以上はアルミセルおよびアルミ窓由来の信号. 水素核偏極 ( $P_H$ ) は中性子透過率の変化から決定した (not shown).

#### 引用文献

- [1] T. Saito, L.K. Koopal, S. Nagasaki, S. Tanaka, Analysis of Copper Binding in the Ternary System  $\text{Cu}^{2+}$ /Humic Acid/Goethite at Neutral to Acidic pH, *Environ. Sci. Technol.* 39(13) (2005) 4886-4893.
- [2] A. Philippe, G.E. Schaumann, Interactions of Dissolved Organic Matter with Natural and Engineered Inorganic Colloids: A Review, *Environ. Sci. Technol.* 48(16) (2014) 8946-8962.
- [3] J.H. Ardenkjaer-Larsen, B. Fridlund, A. Gram, G. Hansson, L. Hansson, M.H. Lerche, R. Servin, M. Thaning, K. Golman, Increase in signal-to-noise ratio of  $> 10,000$  times in liquid-state NMR, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 100(18) (2003) 10158-10163.
- [4] Y. Noda, S. Koizumi, T. Masui, R. Mashita, H. Kishimoto, D. Yamaguchi, T. Kumada, S. Takata, K. Ohishi, J. Suzuki, Contrast variation by dynamic nuclear polarization and time-of-flight small-angle neutron scattering. I. Application to industrial multi-component nanocomposites, *J. Appl. Crystallogr.* 49 (2016) 2036-2045.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 熊田高之, 元川竜平, 中川洋, 大場洋次郎, 関根由莉奈	4. 巻 31
2. 論文標題 SANS-JとPNOの紹介	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 波紋日本中性子科学会	6. 最初と最後の頁 5-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5611/hamon.30.4_207	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 三浦大輔, 熊田高之, 岩田高広	4. 巻 63
2. 論文標題 偏極中性子によるスピコントラスト変調法を用いた粉末中性子回折測定による分子性結晶中の水素原子の観察	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本結晶学会誌	6. 最初と最後の頁 287-293
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5940/jcrsj.63.287	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 熊田高之
2. 発表標題 偏極中性子と水素核偏極技術を用いた構造研究の新展開
3. 学会等名 金研ワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Saito, T., Motokawa, R., Kumada, T.
2. 発表標題 Hierarchical aggregation structures of humic acid by small-angle X-ray and neutron scattering
3. 学会等名 Interface against Pollution (IAP) 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 元川竜平、熊田高之
2. 発表標題 中性子小角散乱法の基礎 - 実験装置 (SANS-J) と特徴的データの理解 -
3. 学会等名 有機・高分子材料研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	熊田 高之  (Kumada Takayuki)  (00343939)	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 物質科学研究センター・リーダー   (82110)	
研究分担者	元川 竜平  (Motokawa Ryuhei)  (50414579)	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 物質科学研究センター・研究主幹   (82110)	

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
---------	---------