

令和元年6月21日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H04247

研究課題名(和文) 原子価変化に誘起されるアクチノイドナノ粒子の凝集と溶解

研究課題名(英文) Redox-induced aggregation and dissolution of actinide nanoparticle

研究代表者

北辻 章浩 (KITATSUJI, Yoshihiro)

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・研究主幹

研究者番号：30354898

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：溶液中のアクチノイドの原子価変化と凝集反応という二つの反応が組み合わさった複合反応のメカニズムを、電気化学分析、水晶振動子マイクロバランス、インピーダンス測定により解明を試みた。ウラン4価の還元析出物であるコロイドが存在するとウラン5価の還元速度が増加することを見出した。この触媒効果は、ウラン以外にもジルコニウム4価等の水酸化物コロイドが共存する場合にも観測されることを明らかにした。またウランとネプツニウムで電解析出挙動に明確な違いがあること、この差が析出化学種の電気化学特性に起因することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

福島第一原子力発電所の廃炉や放射性廃棄物処分時の環境水中でのウラン等のアクチノイドイオンの挙動予測は、安全評価上重要である。本研究では、原子価変化と凝集反応の二つの反応が組み合わさった新しい反応過程を見出し、その生成化学種を明らかにできた。今後の環境中での挙動予測において、新しい反応モデルの提案につながる成果である。

研究成果の概要(英文)：The mechanism of the complex reaction combining the two reaction of reduction and aggregation of actinide in solution was elucidated by electrochemical analysis. It has been observed that the reduction rate of uranium(V) ion increases when the colloid of a tetravalent uranium formed by reduction precipitate is present. It was clarified that this catalytic effect can be observed also when zirconium tetravalent hydroxide colloids coexist in addition to uranium. It was also clarified that there is a clear difference in the electrolytic deposition behavior between uranium and neptunium, and that this difference is due to the electrochemical characteristics of the deposited chemical species.

研究分野：アクチノイド溶液化学

キーワード：アクチノイド コロイド 電解析出 水晶振動子マイクロバランス 還元 インピーダンス測定

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

1. 研究開始当初の背景

高レベル放射性廃棄物の地層処分の化学は、これまで主に pH 領域の水溶液中でのアクチノイドの安定度定数や各種の環境物質との錯生成定数等の熱力学的パラメータに立脚した研究が進められてきた。ここで得られる平衡論的なパラメータを基に、溶解度や拡散係数等の核種の移行挙動評価データが求められているが、実際の挙動を記述するために多くの補正が必要であることが課題である。この課題を解決するためには、種々の構成物質が局在化している不均一な実際の環境に即した、溶解・凝集速度などの反応速度論的な知見を加味する必要がある。

一方、周辺土壌や海洋汚染が現実問題となっている福島第一原子力発電所の事故では、被覆管や構造物等との混合状態となった核燃料や、微粒子状態となった核燃料が分散する溶液など、これまで想定されていない不均一な溶液条件下でのアクチノイドの溶液内挙動の把握が課題となっている。今後、廃炉に伴い発生する TRU 汚染廃棄物の埋設処分に関しても、深部地下とは異なる地質環境、例えば酸化還元雰囲気や決定づける溶存酸素濃度が変化する環境での放射性核種移行の安全性評価も必要となる。これらの課題に対し、従来の熱力学的パラメータに基づく評価手法では解を得ることは困難である。

これまでに中性領域の水溶液中での U, Np, Pu の酸化還元機構と原子価を自在に制御する技術について研究してきた。そのなかで、U(V)から U(IV)への還元において、生成物である U(IV)の凝集酸化物ポリマーの存在下で還元速度が著しく増大し、U(IV)凝集相が自己触媒的に作用することを明らかにした。これに続く最近の結果では、U(IV)が安定な水和イオンとして溶存すると考えられてきた pH 1 付近の溶液においても、U(VI)の電解還元による生成物が電極上へ析出することを見出し、通常の凝集過程とは異なる、「原子価変化に伴う凝集相の形成」という未知の反応過程が確かに存在する確証を得た。これらの事実は、pH 領域の水溶液中では、アクチノイドの原子価変化と、コロイドや酸化物微粒子の凝集現象とが深く関与していることを示している。

2. 研究の目的

この様な背景から、環境中に放出されたアクチノイドの移行挙動を把握するためには、従来主眼が置かれてきた個々のイオンどうしの凝集反応やその反応速度を調べるだけでは不十分であり、溶液内での原子価変化と反応中間体を含めた凝集相の形成・溶解過程の全相関を、反応速度論的に厳密に調べることが不可欠である。本研究課題では、単に溶液中に形成されるアクチノイドの水酸化物やコロイドの凝集速度を求めたり、酸化物の溶解速度を決定したりする研究ではない。これらの反応メカニズムを解明できれば、原子価を変化させることにより、安定な凝集相を形成させてイオンを固定化し、移行を抑制できる可能性もある。さらに、MOX 燃料等の複数の金属元素が共存する系では、一方のマトリックス元素の原子価変化により、他元素の凝集・溶解が誘起され、その凝集・溶解機構も複合的になると予測される。これらの現象を正確に把握することも凝集・溶解現象を理解する上で基礎科学的意義がある。

3. 研究の方法

(1)アクチノイドの電解試験

円筒形電解セルに電解試料溶液 10ml をとり、金網作用極、白金対極、銀-塩化銀参照極を用いて、一定電位を印加して電解し、電流変化を測定した。また、電解後の試料溶液を分取し、可視紫外吸収スペクトルを測定した。

(2)電気化学水晶振動子マイクロバランス測定

電解により電極表面に形成される析出物の生成反応を調べるため、電気化学水晶振動子マイクロバランス測定装置 (EQCM) を新たに導入した。温度調節のため恒温槽内に電解セルを設置し、EQCM の電極材には金を用いて一定電位で電解しながら電流と析出物重量を同時測定した。

(3)電気化学インピーダンス測定

電解還元により電極上へ析出した化合物の電気抵抗等の物性を調べるため、電気化学インピーダンス測定を行った。前電解によりウラニルイオンを還元し U(IV)を析出させた後、ウランを含まないブランク溶液に交換し、十分な不電位を印加しながら析出物のインピーダンススペクトルを測定した。

4. 研究成果

(1)ウランの電解還元 - 析出反応

弱酸性溶液中のウラン(VI)イオンを電解還元し、電極上に析出する還元化学種の重量変化と電解電流の変化の相関を調べた。電解電流の変化からウラン(VI)がウラン(V)に還元される電位で電解した場合、pH が 2 より大きい溶液中ではウラン(V)の析出反応が抑制されること、電解の進行により還元電流が大きくなる特異な反応が観測されること等を明らかにした。EQCM による電極上への析出反応を調べたところ、電極上への還元種の析出と、自触媒反応による電流の増加の時機が一致することが分かった。また、この凝集反応は、3 段階の反応過程に分けられることを明らかにした。すなわち、電解開始から凝集が始まるまでの誘導期の後、比較的大きな析出反応速度をもつ凝集開始期を経て、定常的に析出が生じる安定凝集過程に移行する。

電極上へ析出したウラン(IV)の再酸化反応をボルタンメトリーにより調べたところ、凝集開始過程で生成するウラン凝集体は、定常的な安定凝集過程でのそれよりも不安定であることが分かった。より高いpHの溶液では、凝集開始までの誘導期間が短く、また、両凝集過程における凝集反応速度が大きくなる。これは析出するウラン(IV)が水酸化物であることに起因すると考えられる。

電解電流の変化と電極上への析出反応の相関を明らかにでき、ウラン(V)イオンの還元が、電極上に析出した還元生成化学種であるウラン(IV)存在下で促進される自触媒反応であることを立証できた。

電極上へ析出するウラン化合物を同定することを目的に、電解還元速度と析出反応速度の相関を詳細に調べた。電気化学水晶振動子マイクロバランス測定装置を用いて、U(VI)イオンを電解還元し、電極上へ析出する凝集体の生成量と電解電流を同時測定した。その結果、pHがおおよそ4以上の溶液中では、電解による還元電流から求めたU(IV)の生成量と析出するウラン量が一致することが分かった。即ち、生成した4価ウランの全てが電極上に析出する。また、電極上へ析出するウラン化合物の重量変化速度の解析から、電解析出過程の第2段階では、ウラン水酸化物が成長し、第3段階では酸化物(UO₂)が生成していることが分かった。

電極表面に形成される析出物の電気化学的特性を調べるため、電気化学インピーダンス法を適用した。U(VI)イオンを前電解して還元し電極上に析出させた後、再酸化を防ぐため負電位を印加しながらインピーダンススペクトルを測定し析出化学種の変化を調べた。析出直後から80分後までのインピーダンススペクトルを解析して比較したところ、析出物の電気抵抗は時間経過とともに増加する結果を得た。また、結晶性が向上する特性も観測された。これらの結果は、析出化学種は時間経過とともに電気抵抗の大きい酸化物へと変化することを示唆し、EQCMによる実験結果とも一致する。

(2) 凝集相に触媒されるウランの原子価変化

(1)の研究で、Uの還元-析出反応において還元により生成したU(IV)凝集体が存在する場合、U(V)の還元反応が促進される自触媒反応について明らかにした。この反応メカニズムの詳細を明らかにするため、U(IV)類似の化合物が共存する系でのU(V)の還元反応を調べた。ウラン水酸化物の類似化合物として、種々の金属水酸化物を合成し、溶液中に共存させてウラン還元に対する触媒作用の有無を調べた。Zr(IV)の過塩素酸溶液を中和し、Zr水酸化物錯体を生成した後、U(VI)を加えて電解還元した結果を図1に示す。Zrが共存しない場合、U(VI)はU(V)に速やかに還元される(～600sec)が、1100secまで反応がほとんど進まない。その後、電流が急激に上昇し上昇する。これは(1)で述べたUの自触媒還元の典型的な挙動である。これに対し、Zr(IV)を含む溶液では、U(VI)は5価への還元を引き続き4価まで速やかに還元された。このことからZr(IV)水酸化物錯体がU(V)の還元に対して触媒作用を示すことが分かった。ジルコニウムイオンは4価が安定で、水溶液中では他の原子価をとらない。従って、ウランとの相互作用において、電子授受に直接かかわるのではなく、水酸化物凝集体としての性質が触媒還元の反応場として働くと考えられる。

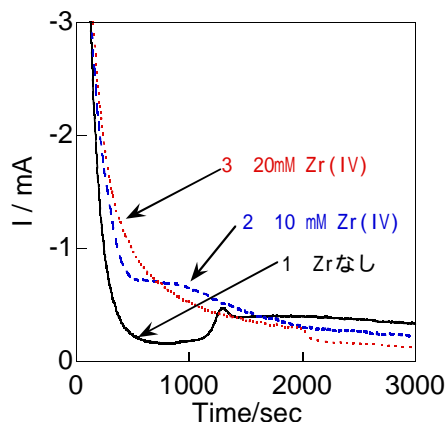


図 Zr(IV)共存下でのU(IV)の電解還元の電流変化
溶液: 1 mM U(VI), pH 3.0
E: -0.35 V vs SSE.

(3) ネプツニウムの電解還元 - 析出反応

これまでの研究で、酸性溶液中ではNp(III)/(IV)イオンがメディエータとして作用してNp(V)が還元されることを明らかにしてきた。本研究でpH 2以上の弱酸性溶液中でのNp(V)の還元を調べたところメディエータ還元は観測されなかった。一方、より酸性度の低い溶液中でのNp(V)還元の電極反応を調べるためボルタンメトリー測定したところ、-0.75V対銀/塩化銀電極電位にNp(V) Np(IV)の還元電流ピークを、+0.5VにNp(IV)の酸化電流ピークを観測した。微小電極を用いた測定である点を考慮すると、この酸化電流は、還元生成物の電極上への吸着種の溶出反応によるものと考えられる。前電解として、-0.7Vを一定時間印加した後、溶出電流を測定すると、ある電解時間以上では酸化溶出電流が飽和することが分かった。これはウランの還元-析出では見られない現象である。

水晶振動子マイクロバランスにより、Npの還元-析出反応の特性を調べた。Np(V)を電解すると電解開始直後から電極上へのNp(IV)の還元生成物の析出が観測された。ウランの還元と比較すると、析出が起こらない誘導期が観測されずに電解直後から析出が始まる点、析出反応がある一定の電解電気量でほぼ飽和する点、で挙動に違いが見られた。電解電流と析出物の物質量の関係から、析出化学種は酸化物(NpO₂)であり、電解電流は析出物が電極を10層程度被覆すると急激に減少し、析出反応も停止することがわかった。

電解還元により電極上に析出した化学種の電気化学特性をインピーダンススペクトル測定し

て調べたところ、ネプツニウムの析出物の電気抵抗は、ウランの場合に比べて15万倍大きかった。この結果から、ネプツニウムの電解還元では電極上への析出物の形成により還元反応が阻害される原因が、電気抵抗の大きな還元生成物により電極が被覆されるためであると考察した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

北辻章造、アクチノイドの電気化学、Radioisotopes 67, 483-493(2018) 査読なし。
<https://doi.org/10.3769/radioisotopes.67.483>

K. Ouchi, H. Otobe, Y. Kitatsuji, M. Yamamoto. Deposition of Uranium Oxide Following the Reduction in Weak Acid Solution Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM), ECS Transaction 75, 51-57 (2017) 査読あり. doi:10.1149/07527.0051ecst

北辻章造、液/液界面電気化学、ぶんせき 2015(6), 239-244(2015) 査読なし。

〔学会発表〕(計 19 件)

K. Ouchi, H. Otobe, Y. Kitatsuji. Change of electrochemical impedance spectra of electrodeposited actinide compounds, 日本化学会第99春季年会 (2019)

大内和希、「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」、第64回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会、壱岐(2018)

大内和希、「ウラン/ネプツニウムの電解析出反応の違い」、2018日本放射化学会年会・第62回放射化学討論会、京都大学(2018)

K. Ouchi. The electrolytic deposition of Neptunium on the electrode surface, 日本化学会第98春季年会 (2018)

Y. Kitatsuji, "Catalytic effect of metal hydroxide nanoparticle on uranyl reduction", 3rd International Symposium on Nanoparticles-Nanomaterials and Applications, Caparica, Portugal(2018).

大内和希、「ネプツニウムの還元に伴う析出反応」、第63回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会、下関市(2017)。

大内和希、「電解析出した4価ウランの反応性に関する研究」、2017日本放射化学会年会・第61回放射化学討論会、筑波大学(2017)。

K. Ouchi, "The Behavior of deposition following the valence change of uranium in weak acid solution", ACTINIDES 2017, Sendai, Japan.

大内和希、「ウランの還元と析出反応の関係」、日本化学会第97春季年会、慶應義塾大学(2017)

大内和希、「電解析出した4価ウランの状態変化」、第62回ポーラログラフィー及び電気分析化学討論会、宮古島市(2016)

北辻章造、「5価ウラン還元における金属コロイドの触媒効果」、2016日本放射化学会年会・第60回放射化学討論会、新潟大学(2016)

Y. Kitatsuji, "Electrode reduction of actinyl ions followed by deposition in weak acid solution", Plutonium Futures - The Science 2016, Baden-Baden, Germany.

K Ouchi, "Deposition of uranium oxide following the reduction in weak acid solution using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM)", PACIFIC RIM MEETING 2016 (PRIME 2016), Honolulu, USA.

大内和希、「弱酸性溶液中におけるウランの原子価変化に伴う微粒化反応」、日本化学会第96春季年会、同志社大学(2016)

大内和希、「弱酸性溶液中におけるウラン凝集体形成反応」、第61回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会、姫路市(2015)

大内和希、「ウランの原子価変化に伴う凝集体形成過程の解明」、2015日本放射化学会年会・第59回放射化学討論会、東北大学(2015)

Y. Kitatsuji, "Autocatalytic reaction of uranium reduction and formation of colloidal particles in a weakly acidic solution", 4th Nano Today Conference, Dubai(2015).

北辻章造、「アクチノイドの電解析出反応 - Npの還元析出 -」、第61回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会、姫路市(2015)

北辻章造、「弱酸性溶液中でのNpの電極反応」、2015日本放射化学会年会・第59回放射化学討論会、東北大学(2015)

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：渡邊 雅之

ローマ字氏名：(Masayuki Watanabe)

研究協力者氏名：音部 治幹

ローマ字氏名：(Haruyoshi Otobe)

研究協力者氏名：大内 和希

ローマ字氏名：(Kazuki Ouchi)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。