

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05387

研究課題名(和文) 四価fブロック金属の巨大クラスター化をもたらす秩序と相互作用

研究課題名(英文) The structural order and physical interaction between tetravalent f-block metals that form super cluster

研究代表者

青柳 登 (AOYAGI, Noboru)

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 先端基礎研究センター・研究副主幹

研究者番号：80446400

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)：本研究の目的は、四価金属を含む分子集合体(コロイド)が液体中で作る特異的な秩序構造及び集合体内の金属間の相互作用を見出すことである。従来の原子力化学分野、特に再処理における逆抽出工程では、プラント内で重金属を含むコロイドを形成することがあり、その場合に分離プロセスの効率が低下することが問題であった。その上、このコロイドが何であるか、どのように生まれるのか、どうすれば無くすることができるのかについては、本質的な理解に至っていない。本研究では、金属イオンとそのクラスター間に働く相互作用を明確にして、溶液秩序がつくられるメカニズムを解明する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、濃厚溶液中で発見された四価セリウムのコロイドについて、その1次粒子及び2次粒子の形成メカニズムを種々の実験手法を通して明らかにした。具体的には、溶存化学種から1次粒子の形成は結晶成長挙動であり、2次粒子はそれらの凝集・分散によってもたらされることが分かった。この知見は、産業界では特に燃料再処理における溶媒抽出工程において活用され得る。酸化還元反応に基づいてこれらのfブロック元素の金属イオンに対する原子価の制御が決定的であり、微粒子生成を未然に防ぐための手法開発に繋がるものである。学術的にはfブロック元素の凝集をもたらす構造秩序と相互作用を小角散乱実験と顕微鏡観察で初めて解明した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to discover the specific ordered structures formed by molecular aggregates containing tetravalent metals in liquids and the interactions between the metals in the aggregates. A problem in conventional nuclear chemistry, especially in the back-extraction process in reprocessing, is that molecular aggregates (colloids) containing heavy metals can form, which reduces the efficiency of the separation process. Besides, an essential understanding of what these molecular aggregates are, how they are created and how they can be eliminated has not been reached. In this proposal, the interaction between metal ions and their clusters will be clarified to elucidate the mechanism by which solution order is created.

研究分野：コロイド物理

キーワード：二酸化セリウム 階層構造 ナノクラスター コロイド物理 界面現象 小角散乱 レーザー共焦点顕微鏡

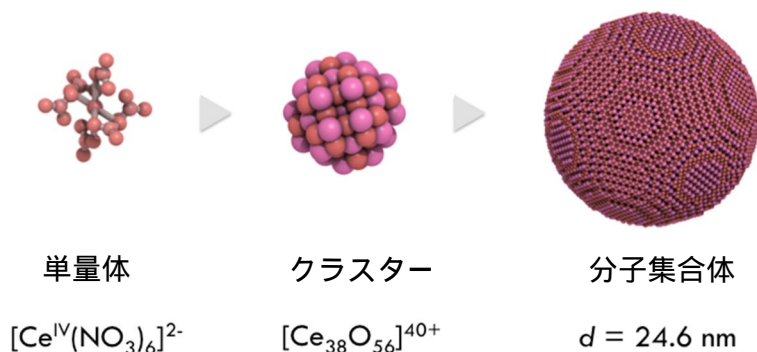
科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

核燃料再処理プロセスにおいて、遠心抽出機での固形成分(スラッジ)が発生する問題が提起されて久しい。燃料管切断後、発生した切り屑及び不溶解残渣等は溶解槽から溶媒抽出工程へ移る過程で、清澄機を通して固形成分を取り除く。ところが、清澄機での処理後にモリブデン酸ジルコニウム等の固形成分が二次的に発生するため、後段の溶媒抽出工程における効率低下を招く。六ヶ所村のケースでは運転上のトラブルは実用上回避したものの、固形成分の除去及び発生要因を明確にすることは恒久的課題である。特に、固形成分に含まれるモリブデン酸等のオキソ酸は酸性で多量体を形成するが、その過程及び機序は未解明である。

そこで、固形成分の形成要因を根本から理解するために、視点を変えて、固形成分はなぜ放射性物質のみで形成しないのかと考えた。V 価、VI 価及び VII 価の重金属イオンは、酸素と強く結合して安定化する。通常塩基性で単核のアニオンとして溶存するが、稀に酸性で安定な複核のアニオンクラスターを形成する。しかし、IV 価ではこれは起こらず、代わりに強い加水分解反応によって金属同士が架橋される。ここで原子価によるケミストリーの違いがもたらすメリットは何か？もしも四価イオンだけ集めることができるのであれば、これを化学分離に利用する考えを掘り下げてはどうだろうか。

近年、独国 HZDR(Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf)の Ikeda (*Chem. Commun.* 2018) 及び仏国 Lille 大学の Loiseau は、ウラン(U)又はネプツニウム(Np)等アクチノイド(An)を含むクラスター及びその他の複核錯体に関する結晶構造を決定することに成功した(*J. Am. Chem. Soc.* 2013 & *Chem. Sci.* 2018)。中でも、{An<sub>38</sub>}量体の発見は、この分野のハイライトとも言える成果である。{An<sub>38</sub>}量体は[An<sub>38</sub>O<sub>56</sub>]<sup>40+</sup>の単位組成を持ち、微粒子の大きさがナノメートル程度であることが分かっているが、その存在が確認されたのは単結晶であり、クラスター形成に至る溶液反応を明らかにした例はない。そこで申請者らは、凝集への駆動力が何であるか、どのくらいの大きさまで粒子が成長し続けるのか、何が凝集を止めるのかという核心的「問い」を持った。



## 2. 研究の目的

本研究では、濃厚溶液中で発見された  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  の分子集合体について、その形成メカニズムを明らかにすることを目的とする。その上で、固形成分の形成に繋がる凝集挙動に関する知見を得る。燃料再処理における溶媒抽出工程では、酸化還元反応に基づいてこれらの f ブロック元素の金属イオンに対する原子価を制御することが重要である。プルトニウムの化学アナログである  $\text{Ce}(\text{III 価及び IV 価})$  では溶液中で安定な原子価は IV 価であり、容易に加水分解するため、形態も様々である。これらの f ブロック元素の凝集で起きる分子集合体形成と秩序をもたらす相互作用を小角散乱実験によって解明する。

## 3. 研究の方法

IV 価で化学的性質に近い  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  の凝集構造を調べるために、0.1 M 硝酸中における硝酸セリウムアンモニウム(CAN)を溶液試料として X 線小角散乱(SAXS)による観察を行った。従来の溶液化学の理解に基づけば、熱力学に従って安定度定数( $\log\beta_{m,n}$ )を有する  $\text{Ce}^{4+}$  及びその加水分解種等のカチオン( $[\text{Ce}_m(\text{OH})_n]^{(4m-n)+}$ )が酸性溶液中で錯イオンとして混在する。ところが、この系では微粒子として溶存する固形成分が析出を起こさず、時間(数週間)とともに秩序を保ちつつコロイドを形成するまで粒径が成長し続ける。

この事実を踏まえて、IV 価金属を含むコロイドが液体中で作る特異的な秩序構造及び集合体内の金属間の相互作用を見出すために申請者らは、セリアコロイドにおいて、金属イオンの自己集合を駆動力とした階層構造の形成を X 線小角散乱によってリアルタイムで追跡した。その過程で、ナノスケールで起こる特徴的な凝集・分散をもたらす相互作用を見出すことができると考えられる。

コロイドの秩序構造についての情報を多角的に捉えるために、電子顕微鏡、ラマン分光に加え、濃度変化に伴い誘起される相転移の実験的見積に加え、液晶中における凝集・分散的観点から理論的説明を試みた。また、階層構造を形成する一次粒子同士の近接した相互作用を解明するために、中性子小角散乱実験を追加しプロトンの結晶成長に対する寄与を調べた。

#### 4 . 研究成果

セリアコロイドの階層構造を界面における相互作用に注目し、構造論的なアプローチで実験計測を進めるとともに温度 や溶質濃度の増減に伴って起こる相変化観察及び物性測定(濁度、電気伝導度及び粘弾性)を行った。具体的には、中性子小角散乱によって粒子表面近傍のプロトンの秩序構造を推定しておき、これまでに(R2~R3 年度)取得した X 線小角散乱の結果と比較した。X 線のデータ解析から得られる金属クラスターの形状及び回転 半径及び中性子のデータ解析から得られる界面に存在するカウンターイオンの濃度ゆらぎの分布を照らし合わせて考えることで、金属クラスターが 1 次構造、2 次構造と高次構造化し、コロイド分散液となる過程で表面に大きな粗さをもたらすことが実験結果から確認できた。このとき粒子を剛体球と仮定すると、凝集によるコロイド相変化は Alder 転移であり、構造変化は諸物性の変化を引き起こすと考えられる。我々の実験結果では、0.1 M 硝酸中における臨界凝集濃度は、CAC を約 54 mM と評価した。この濃度よりも大きくなると 1 次粒子が単分散し、小さくなると 2 次粒子としての凝集が促進されることが明らかになった。さらに、2 次粒子は液体表面で構造色を呈することが分かった。この原因として、静電相互作用による斥力ポテンシャルと ファンデルワールス力による引力ポテンシャルが拮抗する古典的 DLVO 理論及び対 G ポテンシャルに基づく Sogami-Ise 理論の比較を行い諸物性の変化を記述することを試みた。結果として、レオロジー特性は明確な傾向を示さなかった。これは、凝集構造の粒子表面が粗さを有し、高い電荷数を有する非対称電解質(4- 1)で構成される粒子においてデバイの遮蔽長と粒子径が競合する条件下であるために、既存の理論の適用範囲から外れることを示していると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Aoyagi Noboru, Motokawa Ryuhei, Okumura Masahiko, Saito Takumi, Nishitsuji Shotaro, Taguchi Tomitsugu, Yomogida Takumi, Ikeda-Ohno Atsuh	4. 巻 NA
2. 論文標題 Globular pattern formation of hierarchical ceria nanoarchitecture	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Research Square	6. 最初と最後の頁 NA
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.21203/rs.3.rs-604840/v1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Massey Daniel, Williams Christopher D., Mu Junju, Masters Andrew J., Motokawa Ryuhei, Aoyagi Noboru, Ueda Yuki, Antonio Mark R.	4. 巻 127
2. 論文標題 Hierarchical Aggregation in a Complex Fluid The Role of Isomeric Interconversion	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 2052 ~ 2065
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c07527	査読の有無 有
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 該当する

1. 著者名 Murota Kento, Aoyagi Noboru, Mei Huiyang, Saito Takumi	4. 巻 152
2. 論文標題 Hydration states of europium(III) adsorbed on silicas with nano-sized pores	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Geochemistry	6. 最初と最後の頁 105620 ~ 105620
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apgeochem.2023.105620	査読の有無 有
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1件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Noboru AOYAGI
2. 発表標題 Cluster aggregation over spatiotemporal hierarchy: complex fluids reconstruction to nano architecture
3. 学会等名 PACIFICHEM2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021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	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
---------	---------