

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26249148

研究課題名(和文)非線形分光を利用するアクチノイドの界面スペシエーション・イメージング

研究課題名(英文)Speciation analysis on actinide ions using non-linear spectroscopy

研究代表者

木村 貴海 (Kimura, Takaumi)

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 原子力基礎工学研究センター・研究主席

研究者番号：20354897

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,500,000円

研究成果の概要(和文)：原子力分野の重要な課題の多くは、固体、液体、気体の二相界面で起こる化学反応と深く関係している。しかしながら、従来の一般的な界面観察法では、界面で起こる化学反応の微視的な情報を得ることは困難である。本研究では、二次の非線形振動分光法である、ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を利用することによって、溶媒抽出分離やアクチノイド化学などに関連する界面の原子や分子の構造を明らかにすることが可能になった。

研究成果の概要(英文)：Many of the important issues in the field of nuclear energy are deeply related to chemical reactions occurring at the two-phase interfaces of solid, liquid and gas. However, it is difficult to directly obtain microscopic information on the chemical reactions occurring at the interfaces with conventional experimental methods. In the present study, we adopted an advanced second-order nonlinear vibrational spectroscopic technique, i.e., heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation spectroscopy (HD-VSFG), and this enabled us to study the atomic and molecular structures at the interfaces related to solvent extraction separation and actinide chemistry, etc. that are significant in the field of nuclear energy.

研究分野：アクチノイド化学

キーワード：界面 非線形分光 振動分光 アクチノイド 水晶振動子マイクロバランス

## 1. 研究開始当初の背景

原子力分野の主な問題は、福島第一原子力発電所の直面している課題に収斂されると言っても過言ではない。日々、発生している課題は、現象論的な観察だけでは解決できないことを示している。課題の根本解決には、どのように、何が起こったのかという、機構論的解明による、新たな知見の集約が必要不可欠である。なかでも、放射性物質が関連する課題の化学的な側面には、汚染物質の移行、拡散という問題だけを考えても固体と液体の界面反応が大きく関与している。しかし、従来の観察方法では、X線源、赤外線源を利用し固体表面の電子、官能基状態など界面の一次構造と、各種分光法やバルク分析による平衡反応情報に限られる。この結果を表面錯体モデル等整合性の高いモデルで説明する手法であるため、溶液成分の多様化した反応条件の環境中では適応できない。本研究では、新しい分光法をこれまでの分光法に付加することで、界面化学反応における化学種解析(スペシエーション)を行う手法を開発し、デブリ分析、廃棄物中の化学種評価に資する将来技術を確認することを目的としている。

非線形分光法は、近年界面研究に適用が進められている。この方法では、二次の非線形光学効果を利用し、界面近傍の局所構造を反映したシグナルを選択的に観察できる。複数の波長の光を対象物に照射し、得られる和の周波数と周波発生(SFG)や、差の周波数(DFG)を利用するもの、あるいは、単一波長光を利用して、その第二高調波(SHG)を利用するものが報告されている。吸着核種が存在する界面に固体側から光を入射させることが可能で、これまでは発光する吸着核種に限定されていた対象を、発光しない核種にまで拡張することが可能になる。しかしながら、現状は、既知の単純系への適応例があるのみで、開発要素を多分に残している。

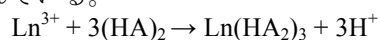
## 2. 研究の目的

本研究では、非線形分光のうち、和周波発生(SFG)に着目し、測定システムを構築する。これを駆使することで、化学種がどのような状態で界面に存在しているかを提示する、新しいスペシエーション・イメージングの方法を確立する。液体界面における分子構造を明らかにするばかりでなく、酸化還元等の界面反応、それらの複合反応まで対象を拡張、統一的な界面化学反応の理解を図る。

## 3. 研究の方法

## (1) 溶媒抽出に関連する界面の分光

ランタノイド(Ln)は、抽出剤である酸性リン酸エステル(HA)によって、以下の反応にしたがって、水相から有機相へ抽出することが知られている。



本テーマでは、3価のユウロピウム( $\text{Eu}^{3+}$ )とジ-2-エチルヘキシルリン酸(HDEHP)の錯体がHDEHP/水界面でどのような状態で存在するかという基礎的な化学情報をヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法によって調べた。

試料は、HDEHPと硝酸ユウロピウム $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ を溶かした水溶液を用いた。HDEHPの界面活性により、HDEHPは、水溶液表面にHDEHP/水界面を形成する。この水溶液の表面に可視光(795 nm)と赤外光( $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ )のフェムト秒のレーザーパルスを集光し、和周波光を発生させた。この和周波光を時間的に遅延した別個に発生させた和周波光と同軸で分光器へ導入し、CCDで検出することで、HD-VSFG測定を行った。界面の水分子のOH伸縮振動領域の振動スペクトルを観測し、水分子の配向や水素結合の強さの情報を得ることで、HDEHP/水界面における $\text{Eu}^{3+}$ 錯体の構造を調べた。

## (2) アクチノイドの電解析出反応

これまで、電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)を用いて、弱酸性溶液中でU(VI)からU(V)への還元に伴いU(IV)析出物が形成することを確認している。この析出過程は三段階で進行し、中間体として $\text{U}(\text{OH})_4$ が関与していること、析出物の成長とともにより安定な状態に変化することを示してきた。そこで本テーマでは、U析出物の状態変化に関する知見を得るために、電極表面に電解析出させたU(IV)析出物の重量の時間変化を調査した。

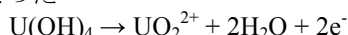
測定試料には、ウラニルイオン( $\text{UO}_2^{2+}$ )水溶液(1 mM)に、電気化学測定のための支持電解質である $\text{NaClO}_4$ (1 M)を添加し、 $\text{NaOH}$ でpHを3.5に調整した溶液を用いた。EQCM測定はフローセルを用い、作用極、対極及び参照極として、それぞれ金蒸着水晶振動子、白金及び銀/塩化銀電極(SSE)を用いた。流速0.05 ml/min、印加電位をU(VI)からU(V)へ還元される $-0.35 \text{ V}$ (対SSE)として電解し、水晶振動子の周波数変化が $-2000 \text{ Hz}$ ( $2.73 \mu\text{g}$ に相当)となるまでUを電解析出させた後、析出物の状態変化をEQCMにより観察した。電解槽中の溶液を $\text{UO}_2^{2+}$ を含む溶液と、 $\text{UO}_2^{2+}$ を含まない溶液に置換した場合について調べ、析出物の重量変化挙動を比較した。

## 4. 研究成果

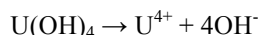
(1)  $\text{Eu}^{3+}$ のHDEHPによる溶媒抽出機構

HDEHP/水界面で形成した $\text{Eu}^{3+}$ の錯体の構造は、水相中と有機相中で存在している $\text{Eu}^{3+}$ 錯体の構造の中間的な構造であることが分かった。この結果から、 $\text{Eu}^{3+}$ のHDEHPによる溶媒抽出反応において、界面でこの中間的な錯体を形成した後に、有機相へ抽出されていくという溶媒抽出機構が示唆された。

(2) アクチノイドの電解析出化学種の変化  
電解還元による電極表面への析出化学種は、電解を停止すると、しだいに重量が減少した。これは、U 析出物が酸化され可溶性イオンとなった



あるいは水酸化物イオンの解離反応による溶解



によるものと推測される。UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>を含まない溶液中での重量変化を測定したところ、同様に減少し、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の有無に関わらず重量が減少することが分かった。一方、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>を含まない溶液中で酸化電位(+0.2 V)を印加すると、より速く減少するのに対し、還元電位(-0.35 V)を印加すると、減少は観測されず、析出物は安定に存在することが分かった。これらのことから、電解析出した U 析出物の減少は、酸化溶出によるものと結論した。また、析出化学種の重量減少速度は、電解酸化開始直後は極めて速いが、その後遅くなった。これは、酸化されにくい安定な状態の析出物の形成によるものと考えられる。そこで、還元電位を印加し、電極上に析出物を保持する時間を0~1000 s と変化させた際の析出物の酸化電位を測定したところ、保持時間が大きいほど酸化電位が正電位側にシフトするとともに還元されず電極表面に残る化学種量が増大した。これらのことは、時間経過とともにU(IV)析出物がより電気化学的に安定なUO<sub>2</sub>へ変化している可能性を示唆している。

本研究課題により、水晶振動子マイクロバランスを用いて、電気化学反応によって時々刻々と生成する金電極表面の析出物の質量変化を観測し、様々なアクチノイドイオンの還元析出反応に関する知見を得ることができた。特に、6 価のウラニルイオンや5 価のネプツニルイオンの電解還元と、これに伴う生成物の電極表面への析出、凝集現象を観察し、析出化学種の状態変化に関する基礎データを蓄積することができた。この成果により、今後 HD-VSFG 分光法によって、核燃料等固体表面のアクチノイドの化学状態を解明するために必要な基礎的な知見が得られた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- (1) T. Saito, N. Aoyagi, M. Terashima, "Europium binding to humic substances extracted from deep underground sedimentary groundwater studied by time resolved laser fluorescence spectroscopy", *Journal of Nuclear Science and Technology*, 54, 444-451 (2017). DOI: 10.1080/00223131.2016.1274688 (査読有)
- (2) N. Aoyagi, M. Watanabe, A. Kirishima, N. Sato, T. Kimura, "Optical properties of

tetravalent uranium complexes in non-aqueous media", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303, 1095-1098 (2015).

DOI: 10.1007/s10967-014-3616-x (査読有)

- (3) T. Saito, N. Aoyagi, T. Kimura, "Time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis: a robust speciation technique for UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303, 1129-1132 (2015).

DOI: 10.1007/s10967-014-3465-7 (査読有)

[学会発表] (計 6 件)

- (1) 目下 良二、渡邊 雅之、「高レベル廃液の溶媒抽出法の向上を目指した界面の分光研究」、日本原子力学会 2017 春の年会、東海大学湘南キャンパス (神奈川県・平塚市)、2017 年 3 月 27 日~3 月 29 日

- (2) 大内 和希、音部 治幹、北辻 章造、「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、慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県・横浜市)

2017 年 3 月 16 日~19 日

- (3) 大内 和希、北辻 章造、音部 治幹、木原 壯林、「電解析出した 4 価ウランの状態変化」、第 62 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会、宮古島市中央公民館大ホール (沖縄県・宮古島市)

2016 年 11 月 19 日~11 月 21 日

- (4) 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)", *Pacific RIM Meeting 2016 (PRiME2016)*, Honolulu (USA), October 2<sup>nd</sup>-7<sup>th</sup>, 2016.

- (5) Y. Kitatsuji, K. Ouchi, H. Otobe, "Electrode reduction of actinyl ions followed by deposition in weak acid solution", *Plutonium Futures 2016*, Baden-Baden (Germany), September 18<sup>th</sup>-22<sup>nd</sup>, 2016.

- (6) 北辻 章造、大内 和希、音部 治幹、「弱酸性溶液中での Np の電極反応」、2015 日本放射化学会年会、東北大学 (宮城県・仙台市)、2015 年 9 月 25-27 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 貴海(KIMURA,Takaumi)

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 原子力基礎工学研究センター・研究主席

研究者番号：20354897

(2) 研究分担者

渡邊 雅之(WATANABE, Masayuki)

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 原子力基礎工学研究  
センター・研究主幹

研究者番号：70354842

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 原子力基礎工学研究  
センター・研究主幹

研究者番号：30354898

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

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 原子力基礎工学研究  
センター・研究職

研究者番号：80446400

(3) 連携研究者

日下 良二(KUSAKA, Ryoji)

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 原子力基礎工学研究  
センター・研究職

研究者番号：30733125

(4) 研究協力者

なし