

平成21年 5月25日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760607
 研究課題名(和文) 劣化ウランの有効利用法としてのウラン・レドックスフロー電池の正極活物質の検討
 研究課題名(英文) Study of anodic active materials of uranium redox-flow battery as effective usage of depleted uranium
 研究代表者
 白崎 謙次 (SHIRASAKI KENJI)
 東北大学 金属材料研究所 技術職員
 研究者番号：70447176

研究成果の概要：ウラニル(VI) β -ジケトン錯体について定電流電解還元によるウラニル(V)錯体溶液の調製を行った。電極反応及び溶液内反応の観察によりウラニル(V)の定量的な生成を確認した。これまでウラニル(VI)からのウラニル(V)錯体の調製法として還元剤を用いた方法が知られるのみであり、本研究において新しい調製法が提案できたことは今後の研究発展のために非常に有意であった。次に、ウラニル(V)錯体の経時安定性を分光学的手法により評価し、 β -ジケトン配位子の構造を系統的に変化させてウラニル(V)の安定性が大きく変化することを観察した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	0	2,300,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	240,000	3,340,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：劣化ウラン、電池活物質、ウラニル(V)、経時安定性、配位子

1. 研究開始当初の背景

原子力発電は我が国の主幹電源であり、発生する劣化ウランの量も膨大である。しかし、大部分の劣化ウランが利用のあてもなく保管、管理されている。劣化ウランの有効利用法として、ウランに特徴的な化学的性質を利用した電力貯蔵用のウラン・レドックスフロー電池が提案された。

ウラン電池を実現するためには、電池の正負極の充放電状態が全て安定に存在する必要がある。しかし、正極の放電状態に相当す

るウラニル(V)は、プロトンの存在下において不均化反応により分解する。従って、この反応を抑制するためには非プロトン性溶媒を用いる必要がある。我々以前に、非プロトン性溶媒中におけるウラニル(V)の安定性について言及した唯一の文献における記述は“ジメチルスルホキシド(DMSO)溶液中において、ウラニル(VI)硝酸塩を電解還元して調製したウラニル(V)の半減期が1時間程度である”という一文のみであった。

我々は、DMSO溶液中において β -ジケトン

の1種であるアセチルアセトン (Hacac) やベンゾイルアセトン (Hba)などを配位子とするウラニル(VI)錯体の電解還元によるウラニル(V)溶液の調製を行い、電解調製したウラニル(V)溶液の酸化還元滴定による定量と、近赤外領域の吸収スペクトルの測定により経時安定性を評価する方法を確立した。上記錯体について検討を行った結果、ウラニル(V)の半減期はacac錯体において1.5時間、ba錯体では14時間と配位子により大きく異なることが判明した。ウラン電池の正極活物質には、ウラニル(V)を安定化する構造を有する配位子を用いることが望ましいが、そのためには、安定化に関わる因子を突き止める必要がある。そのためには、配位子の構造を系統的に変化させてウラニル(V)の半減期を比較すると同時に、ウラニル(V)錯体における構造についての知見を得る必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、ウラン・レドックスフロー電池における放電状態の正極活物質に相当するウラニル(V) UO_2^+ の化合物について、その安定性と構造を明らかにすることにより、電池正極活物質となる錯体を創製するために必要な知見を得ることを目的としている。

3. 研究の方法

様々なウラニル(VI)有機錯体を合成し、これまでに我々が確立した方法を用い、ウラニル(V)溶液の経時安定性を評価する。まず、これまでに検討してきたacac錯体やba錯体に加えて、新たにdpm錯体やdbm錯体等について行うことにより、 β -ジケトン錯体の系統的な検討を行う。ウラニル(VI)錯体を調製し、電解還元によりウラニル(V)溶液を調製する。ウラニル(V)の経時安定性を評価し、 β -ジケトン配位子の構造の違いと、ウラニル(V)の半減期にどのような関連性があるのかを検討する。

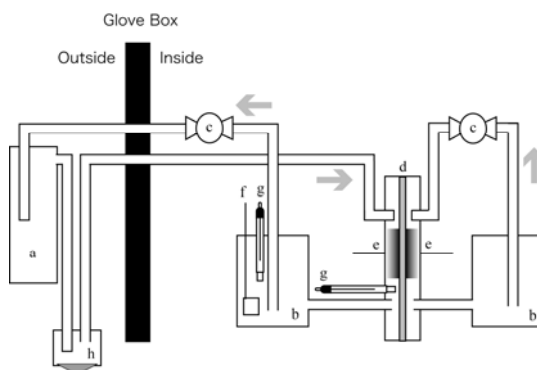
(1) ウラニル(VI) β -ジケトン錯体の調製

本研究では、八酸化三ウラン (U_3O_8)を濃塩酸に溶解し1 M ($M: \text{mol dm}^{-3}$)塩酸ウラニル水溶液を調製した。この溶液をウラニル(VI) β -ジケトン錯体の調製に使用した。アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタンは和光純薬(株)から購入し、ジピバロイルメタン、3,5-ヘプタンジオンはそれぞれ東京化成(株)、Ardrichから購入し、そのまま使用した。精製に用いたベンゼンと石油エーテル、エタノールは和光純薬(株)から購入し、そのまま使用した。配位子6 mmolを5 mLのエタノールに溶解した。この溶液に1 M塩酸ウラニル溶液3 mL (3 mmol)を加えた。液温を80°Cとし、激しくかき混ぜながら3 MのNaOH水溶液を滴下し、pHを8とした。このとき、部分的にpHが高まらないよ

うに十分に注意した。生成した橙色結晶をベンゼンから再結晶し、石油エーテルによる洗浄を行い、減圧乾燥を行った。

(2) ウラニル(VI) β -ジケトン錯体の電解還元

電解における指標として、形式電位を用いた。形式電位 E^0 は掃引速度 200 mVs^{-1} のサイクリックボルタモグラムにおける半波電位 $E_{1/2}$ とした。本研究において使用した電解システムを Fig. 1 に示す。不活性ガスグローブボックス中に設置したフランジ型フローセルと電解タンク、可視、近赤外領域の吸収スペクトルの“その場”測定を可能にするためのフロー型分光セル (光路長 2 mm) 等、第3章において使用したシステムとほぼ同じである。新たに、赤外領域の吸収スペクトルの“その場”測定を可能にするためのフロー型ATRセルを接続した。全反射法 (ATR) セルに関する詳細は次項に述べる。このフロー型電解セルでは、流量を 32.5 mL min^{-1} に設定した。電解では、Ag/AgNO₃ 参照電極に対する陰極電位を電気化学測定装置 (HZ-3000, Hokuto Denkou Corp., Japan) によって制御した。電位は、IUPAC 推薦のフェロセン/フェリセニウム (Fc/Fc^+) 電位を基準とした表記を用いた。可視、近赤外領域の分光測定には分光器 (UV-3100PC, Shimadzu Corp., Japan) を使用した。



(a) Spectroscopic cell (b) Electrolyte tank (c) Pump (d) Ion exchange membrane (e) Carbon felt electrode working electrode (f) Pt plate counter electrode (g) Ag/AgNO₃ reference electrode (h) ATR cell

Fig. 1 Flow electrolysis system for electrolytic reduction of U(VI) complexes. Main components were inside an inert gas glove box, whose atmosphere was maintained to reduce the concentration of O₂ and H₂O less than 1 ppm.

一方、赤外領域の分光測定には分光器

(FTS-6000, Bio-Rad Lab., Inc., U.S.A) を使用した。19 度傾斜の三角プリズム (Si)、グローバ光源 (SiC) を用い、検出器には MCT (Hg_{1-x}CdxTe) を用いた。また、電解液中のウラン濃度の決定には、ICP-AES スペクトロメーターを用いた。

4. 研究成果

(1) ウラニル(IV)b-ジケトン錯体の電解還元

ウラニル(VI)の b-ジケトン錯体および dmsO 錯体の定電流電解還元における電解の進行度、電解にて消費した電気量 Q /溶液中の U(VI) が完全に U(V) に還元するのに必要な電気量 Q_0 、に対する作用極電位および溶液電位を Fig. 2 示す。作用極の電位に着目すると、全てのウラニル(VI)錯体の定電流電解還元は、3 段階から成る。電解の初期 (段階 I)、溶液電位 (E_{sol}) と作用極電位 (E_{WE}) がほぼ一致する領域 (段階 II)、それ以降の領域 (段階 III) である。単純な一電子授受の電極反応である dpm 錯体では、II のにおける作用極電位および溶液電位が U(VI)/U(V) の形式電位である -1.52 V 近傍に保持されており、電極反応をウラニル(V)錯体の生成と推測できる。

しかし、III において E_{sol} から E_{WE} が乖離し、 E_{sol} が 0.40 V も低下する。III における溶液電位のプラトー領域は、溶液中の化学種の平衡によることを示唆し、U(IV)種の生成と考えることが可能である。他の b-ジケトン錯体も dpm 錯体と同様に、II のにおける作用極電位および溶液電位が U(VI)/U(V) の形式電位近傍 -1.4 V ~ -1.5 V に保持されており、III において E_{sol} から E_{WE} が乖離し、 E_{sol} が acac 錯体において 0.13 V、ba 錯体は 0.33 V 低下した。

一方、dmsO 錯体では、II のにおける作用極電位および溶液電位は U(VI)/U(V) の形式電位である -1 V 近傍に保持され、III において E_{WE} が析出電位 E' に達する。また、III における E_{sol} の電位応答は 0.05 V の範囲内で一定である。dmsO 錯体の II、III における電極反応はウラニル(V)の生成及び UO₂ の析出の各段階にあると推察できる。

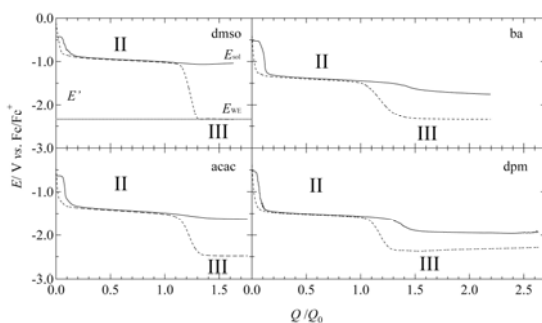


Fig. 2 Potentials of solution (solid line)

and of working electrode (dashed line) obtained from constant-current electrolysis of -10 mA in 0.1 M TABPF6/DMSO solution containing 5.6 M UO₂(dmsO)₅(ClO₄)₂, 4.8 M UO₂(acac)₂, 3.7 M UO₂(ba)₂, and 4.8 M UO₂(dpm)₂.

電解還元における可視・近赤外の吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。dmsO 錯体では、II において等吸収点が存在する。これは、酸化還元に係る化学種が一对であることを示唆する。III では等吸収点を持たず、スペクトルが大きく変化する。acac 錯体、ba 錯体の場合、II および III において等吸収点は存在しない。一方、dpm 錯体の場合、II において等吸収点が存在し、III では等吸収点を持たない。これらの結果は、dmsO 錯体や dpm 錯体において単一のウラニル(V)錯体の生成が期待できること、また acac 錯体や ba 錯体においてはウラニル(V)錯体が複数の化学種で存在する可能性を示唆する。

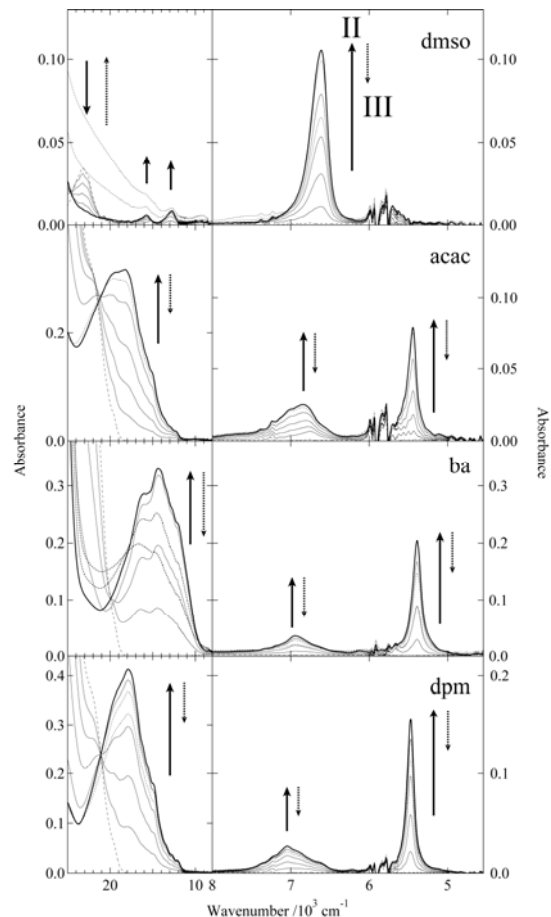


Fig. 3 UV-vis and near IR spectra obtained during electrolysis as shown in Fig. 2. Spectra of U(VI) were indicated by dashed line. In stage-I and stage-II, spectra were indicated by solid line and dotted line, respectively.

赤外領域における吸収スペクトルにて、

dmsol 錯体と b-ジケトン錯体のウラニル U=O 伸縮振動に帰属する吸収帯は、 $UO_2(dmsol)_5(C10_4)_2$ (917 cm^{-1})、 $UO_2(acac)_2$ (907 cm^{-1})、 $UO_2(ba)_2$ (906 cm^{-1})、 $UO_2(dpm)_2$ (904 cm^{-1})である。これらの値は、既報の $UO_2(dbm)_2DMSO$ (906 cm^{-1}) とほぼ一、 $UO_2(OTf)_2$ (982 cm^{-1})、 $UO_2(OTf)_2(THF)_3$ (964 cm^{-1})、 $UO_2(OTf)_2(Py)_3$ (943 cm^{-1})、 $UO_2I_2(Py)_3$ (927 cm^{-1})、 $UO_2I_2(THF)_3$ (928 cm^{-1})、 $UO_2(saloph)DMSO$ (895 cm^{-1})とも 80 cm^{-1} の範囲で一致する。II において、 $O=U=O$ 結合の伸縮振動の吸収帯位置が、dmsol 錯体にて 125 cm^{-1} 、acac 錯体 136 cm^{-1} 、ba 錯体 134 cm^{-1} 、dpm 錯体 139 cm^{-1} 低波長側にシフトする。配位子における C=C や C=O などの結合による吸収帯の位置が、 100 cm^{-1} の範囲内で長または短波長側にシフトする。II における波長のシフトは既報の dbm 錯体 131 cm^{-1} および saloph 錯体 125 cm^{-1} にほぼ一致しており、 $O=U=O$ 結合の伸縮振動であることを支持する。U(VI) から U(V) への還元により $O=U=O$ の結合距離が長くなり、 $O=U=O$ 結合が弱まることを示唆する。同様に、 β -ジケトン配位子の O と中心金属である U の結合距離も長くなり、結合が弱まると考えることが可能である。C=C や C=O などの吸収帯のシフトは、配位子における電子密度分布が変化することにより C=C や C=O などの結合距離が僅かに変化することを示唆する。

(2) ウラニル(V)錯体の経時安定性

電解還元後の溶液を分取し、可視・近赤外吸収スペクトル測定によりウラニル(V)錯体の経時安定性を検討した。Fig. 4 に示すように、全ての b-ジケトン錯体において U(V) に特徴的な吸収帯の減少を観察した。ただし、acac, ba では、等吸収点がなく、dpm, dbm では、等吸収点があった。等吸収点は 16°C の dpm では 8 day, dbm では 0.4 day 後から、dpm, dbm を室温の暗所にて密封した状態でくと 16 ヶ月以上 U(V) が安定に存在することが判明した。以上の検討から、acac, ba 錯体の電解では $[UO_2L_2]^-$ と $[UO_2L]$ (ただし、L は b-ジケトン配位子) の生成が考えうるため、如何なる反応であろうと等吸収点はできないが、dpm, dbm 錯体の電解では $[UO_2L_2]^-$ のみ生成するため等吸収点が現れる場合、1. 溶液内平衡が成立するため、 UO_2 の生成はない、2. ある種の酸化が生じる。ただし、配位子の開裂による酸化ではない、3. 酸化の要因として溶液中に存在するガスの影響が挙げられる。ここで、dpm, dbm 錯体の等吸収点を有する段階 (段階 II) における反応は、密封した状態では 16 ヶ月以上 U(V) が安定に存在することから、GB の雰囲気中のガスの溶液へ溶解による $[UO_2L_2]^-$ の酸化と考えることが可能である。dpm, dbm 錯体においても、初期には等吸

収点を有しない段階 (段階 I) が存在する。また、acac, ba 錯体では等吸収点はない。この場合に、U(IV) が存在しないと言える条件として、1. U(V) の減少と同程度の U(VI) が生成、2. U(IV) の生成が確認できない、3. UO_2 等で溶液内平衡から外れるが挙げられる。でなければ不均化を考慮しなければならないが、U(IV) の吸収スペクトルは特徴的であり、本検討では観察できていないことから不均化である可能性は極めて低い。

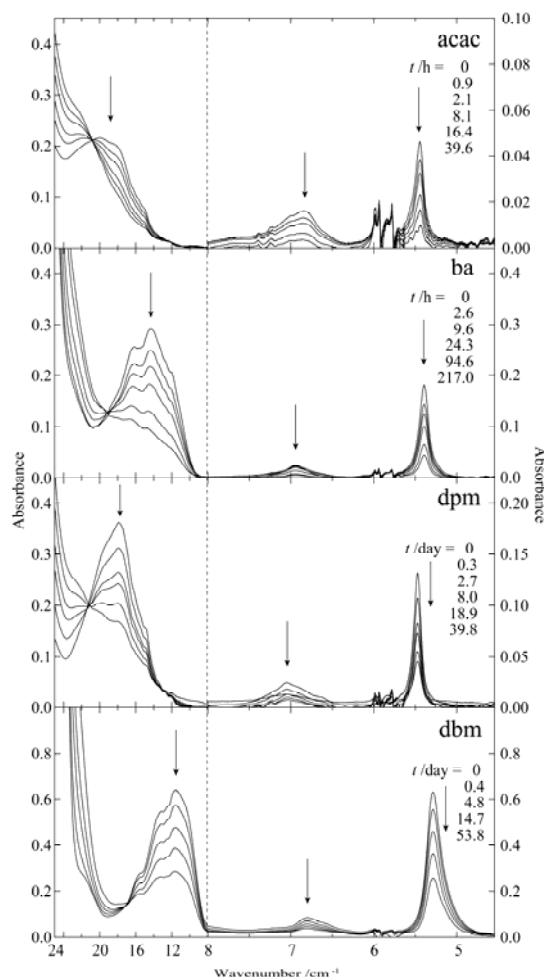
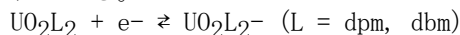


Fig. 4 Absorption spectra obtained after controlled-potential electrolysis at -2.0 V of $UO_2(acac)_2$, $UO_2(ba)_2$, $UO_2(dpm)_2$, and $UO_2(dbm)_2$. The solution temperature kept at $16\text{ }^\circ\text{C}$ for acac and ba, at $50\text{ }^\circ\text{C}$ for dpm and dbm.

(3) 配位子の構造とウラニル(V)の安定性

dpm 錯体では単純な 1 電子授受反応であり、以下に帰属される酸化還元波のみを観測した。dbm 錯体においても同様の結果が報告されている。



一方、acac 錯体では上式に帰属される酸化還元波に加え既報で述べた通り、副反応として $UO_2(acac)_2^-$ から配位子が 1 つ解離した

UO₂(acac)の酸化還元波を観測した。ba 錯体でも同様の結果を得た。さらに、平成 20 年度に新規調製した 3,5-ヘプタンジオンを配位子とする錯体においても、Fig. 5 に示すように掃引速度を 2000 mV s⁻¹ における電極反応は非可逆的であり、掃引速度 25 mV では、2 組の酸化還元波が観察できる。配位子とウラン(V)錯体の安定性との相関関係を考えると、b-ジケトンの構造がカルボニル基に結合する基によって大きく異なることが判明した。具体的に述べると、フェニル基やビパロイル基が付加した構造では安定であり、メチル基やブチル基が付加した構造では不安定である。これらの構造を有する b-ジケトン錯体では、電解還元において複数の化学種が生じることや、生成したウラン(V)錯体の半減期が数時間程度であった。

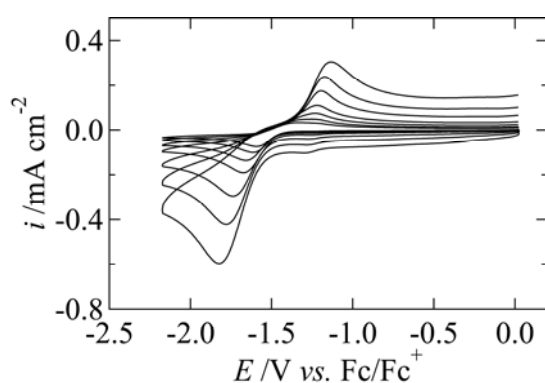


Fig. 5 Cyclic voltammograms of uranyl bis-3,5-heptanedione in DMSO containing 0,1 M TBAPF6. Sweep velocity is form 25 to 2000 mV s⁻¹, and sweep direction is cathodic.

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)

[学会発表] (計 1 件)

- ① 大田卓、山村朝雄、白崎謙次、佐藤伊佐務、塩川佳伸、ウランV価分子性固体における分子内相互作用と物性、日本原子力学会、平成20年3月26日、大阪大学 吹田キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白崎 謙次 (SHIRASAKI KENJI)
 東北大学 金属材料研究所 技術職員
 研究者番号：70447176

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：