

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560832

研究課題名（和文） 中性領域・分散系溶液中でのアクチノイドイオンの原子価変化機構の解明と制御

研究課題名（英文） Elucidation of redox reaction mechanisms and control of oxidation states of actinide ions in a neutral solution or dispersed solution

研究代表者

北辻 章浩 (KITATSUJI YOSHIHIRO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究副主幹

研究者番号：30354898

研究成果の概要（和文）：アクチノイドイオンの原子価制御法として、白金黒付グラッシーカーボンを用いたフロー電解セルを開発した。ネプツニウム及びプルトニウムの非可逆な還元に必要な過電圧を大幅に低減することに成功し、精密な原子価制御法につなげた。中性領域の溶液中でのウランの電解還元反応を調べ、還元生成した 5 価イオンの電極反応と不均化反応の双方により UO_2 への還元が起こること、同還元凝集反応は UO_2 が生成することにより反応速度が飛躍的に大きくなることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The flow cell with a platinized glassy carbon working electrode was developed for control the oxidation states of actinide ions. The overpotentials of the reduction of Np(V) and Pu(V) were decreased, and a precise method for the preparation of the actinide ions of desired oxidation state was proposed. Redox reactions of actinide ions in neutral solutions were investigated. U(V) was reduced to UO_2 by both of electrode reaction and disproportionation. The reduction of U(V) and the aggregation of UO_2 became faster when UO_2 was formed in the solution or at the electrode surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：バックエンド，アクチノイド，酸化還元，電極反応，凝集相，中性溶液，結晶構造，不均化反応

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安全性評価に関わる地中・水圏でのアクチノイド移行の正確な予測や固定化、あるいは原子力発電のための核燃料の製造や使用済み核燃料の再処理における湿式分離工程の高度化にとって、アクチノイドイオンの溶液中にお

ける挙動を正確に把握することは重要な課題である。イオンの溶液内挙動は、溶存化学種、酸化還元反応、および錯形成やイオン対生成反応などの共存物質との相互作用などに影響される。なかでも、アクチノイド(An)イオンは、水溶液中で 3 価から 7 価の原子価をとり、イオンと共存物質との相互作用の強

さが原子価ごとに大きく異なるため、挙動把握が一層困難になっている。

アクチノイドの酸化還元のうち、4 価 (An^{4+}) と 5 価 (AnO_2^+) 間の酸化還元反応については、電気化学的に非可逆であること、大きな過電圧を要すること、 An^{4+} や AnO_2^+ イオンの不均化反応が酸化還元反応に介在する場合があることなどがこれまでに報告されているが、系統的な研究はなかった。

アクチノイドイオンの非可逆な酸化還元は、オキソ酸イオンであるアクチニルイオンの金属-酸素結合の形成あるいは開裂が伴うため電子授受だけでは説明できず、生成した化学種が速やかに不均化反応や加水分解するなど不安定な場合もある。これらの反応の複雑さや生成化学種の不安定さがアクチノイドの酸化還元機構の解明を困難にしてきた。

我々は、このようなアクチノイドイオンの酸化還元機構の全容解明には、中性領域での研究が不可欠であると考えた。これは、ジオキソアクチノイドイオンの酸化還元過程には溶液中の $H^+(OH^-)$ が関与しているためであり、より広範囲な pH 領域での酸化還元データの取得が必要なためである。にもかかわらず、世界的に見てもこれまでの研究では中性～塩基性領域の溶液における電気化学的な酸化還元研究はほとんどなされていない。その理由は、中性溶液中でのアクチノイドイオンは、加水分解し易くコロイドやポリマーを形成するなど、その溶解化学種が複雑であること、また、アクチノイドイオン自身の溶解度が低く高感度な測定が必要であるなどの実験的制約を受けるためである。

2. 研究の目的

本研究では中性領域における U, Np, Pu 等のアクチノイドイオンの酸化還元の反応機構解明および酸化還元電位や反応速度などの基礎データの蓄積を行うことを目的とした。特に同領域で生成が不可避である、水酸化物錯体やポリマー、コロイド、沈澱などの凝集相に焦点を当てて研究を進めた。これらの錯イオンや凝集相は、溶液の pH や共存電解質などの溶液条件により多様な形態をとることが予測されるため、共存物質を精緻に同定しながら酸化還元測定を行う必要がある。

我々の研究の最終目標は、酸性～中性～塩基性溶液でのアクチノイドイオンの酸化還元反応の全容を解明し、溶液中でのイオンの挙動を予測し、原子価を制御する技術を確認することである。その中で、上に述べたような関連分野への派生的な効果を踏まえて、本研究では、凝集相が関与するアクチノイドイオンの酸化還元反応データの取得、非可逆な酸化還元の反応機構の解明、凝集相と酸化還

元との関連の解明を目的とした。

3. 研究の方法

アクチノイドの電解実験はフロー電解法、微小電極ボルタメトリー、定電位差電解法等の種々の電気化学測定法を、その特長に応じて用いた。フロー電解法には当グループで従来使用してきたグラッシーカーボン繊維を作用極とするカラム電極に改良を加え、白金黒を電析させた白金黒付グラッシーカーボン電極 (Pt/GC) を新たに作製して用いた。

放射性物質であるアクチノイドを対象としたため、測定はグローブボックス等を用いて行い、測定に必要なファラデーケージ等をグローブボックスに対応させて製作して用いた。

電解により生成するアクチノイドの凝集相の構造解析を行うため、グローブボックスに設置された粉末 X 線回折装置にシリコン無反射板を新たに作製して用いた。

4. 研究成果

(1) フロー電解によるアクチノイドの原子価制御法の開発

グラッシーカーボン繊維を作用極とするフロー電解セルを用いて、3 価から 6 価の各種酸化状態のネプツニウムイオンの酸化還元挙動の詳細を調べた。また、白金黒をグラッシーカーボン上に電析させたフロー電極を作製し、同様にネプツニウムの酸化還元測定を行った。図 1 に Pt/GC 電極による Np(V) のフロー電解挙動の変化を示す。点線で示した従来のグラッシーカーボンによる電解還元では、Np(V) は Np(III) へ二電子還元されたが、Pt/GC 電極では Np(V) → Np(IV) 及び Np(IV) → Np(III) と一電子二段還元を示すように変化した。白金黒の電極触媒効果によりネプツニウム 5 価イオンの還元に必要な過電圧は大

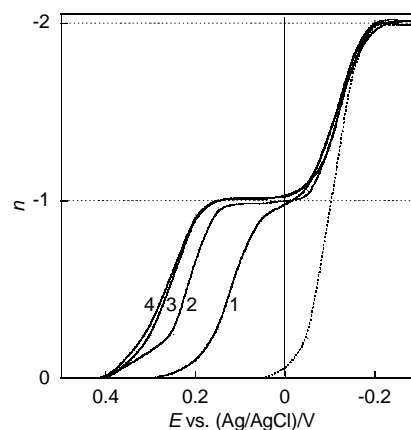


図1 Np(V) の還元における Pt/GC 電極の Pt 表面積の効果

Pt 表面積 : (1) 0.29, (2) 0.76, (3) 1.6, (4) 3.1 m^2 . 点線 : GC 電極

大きく低減し、4 価に選択的に還元された。同還元反応の水素依存性を調べ、過電圧の低減効果を明らかにした。回転ディスク電極を用いて電極触媒還元反応の反応速度を調べ、従来知られていたより負電位領域でネプツニウム 5 価が電極反応により還元されることを明らかにした。

同電極を用いるとプルトニウム 5 価イオンの還元過電圧も小さくなり、プルトニウムは 6 価から 3 価へ一度に還元されるため、5 価および 4 価の調整はできない。これに対し、通常のグラシーカーボン電極を用いた場合にはプルトニウム 6 価イオンは、5 価へ電子還元される電位領域があるため、5 価イオンを調整可能である。

ウラン 6 価あるいは 4 価の酸化還元は電極材にはほとんど影響を受けず、いずれの電極を用いた場合でも、4 価あるいは 6 価の調整を迅速に行うことができる。

ウラン、ネプツニウム及びプルトニウムの酸化還元反応データを基に、各種酸化状態のイオンの電解調整法を考案した。適切な電位設定をすることにより、どのような酸化状態のネプツニウムイオンからも、3 価から 6 価の原子価状態に原子価を調整できる電位を明らかにした。同法によりどのような原子価の Np も自在に、かつ迅速に電解調整可能となった。また、Pt/GC あるいは GC 電極を適宜使い分けることにより、各アクチノイドイオンの酸化状態を自在に制御できる見通しを得た。一方、酸化側に関しては、プルトニウム 4 価の酸化過電圧が非常に大きいため、現状では電解によるプルトニウム 5 価および 6 価の調整は困難である。

(2) 凝集相生成を伴うウランの電極反応

① U(VI) の電極還元

弱酸性溶液中での UO_2^{2+} の電極反応を、金マイクロ電極を用いてサイクリックボルタンメトリー (CV) により調べた。一例として、図 2 に pH 3.0 から 4.0 の溶液の測定結果を示す。pH 3.0 までの酸性溶液では、約 -0.2V に UO_2^{2+} から UO_2^+ への可逆性の高い還元波を観測した。より酸性度が低い溶液中では、 UO_2^{2+} の還元波が不明瞭になるとともに、+0.1V 付近に新たに酸化電流ピークが観測された。この酸化ピークは、非酸性溶液中で UO_2^{2+} の還元に伴い観測されることが、Dueber らにより報告されており、彼らは U(V) の吸着によるものであると結論している [J. Electrochem. Soc., 141(1994)311]。

この電極反応を詳しく調べるために、ストリップングボルタンメトリーにより種々の溶液条件下の UO_2^{2+} の還元化学種の再酸化測定を行った。図 3 は、pH 2.50 および 3.01 の溶液中の UO_2^{2+} の測定結果である。前電解として、-0.30V で 60 sec 電解還元した後、CV 測

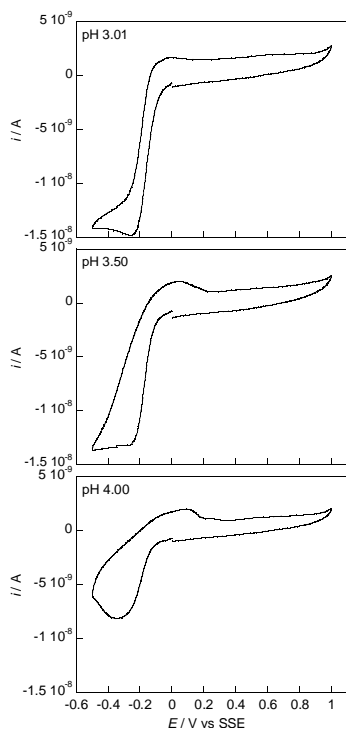


図 2 弱酸性溶液中の UO_2^{2+} のサイクリックボルタモグラム

溶液 : 5mM UO_2^{2+} + 1M NaClO₄. 電極 : Au 25 μ m ϕ . 掃引速度 : 0.10 V / s.

定した結果である。図 2 の結果から明らかのようにこの前電解電位では UO_2^{2+} は UO_2^+ に還元される。pH が 2.5 より低い酸性溶液では、 UO_2^+ の酸化電流は特に観測されない。一方、pH が 3.0 より大きい溶液では、図 3 に示したように、+0.12 V 付近に酸化電流ピークが観測された。pH 3.0 の溶液では、この酸化ピークは最初の電位掃引のみに観測され、第二掃引サ

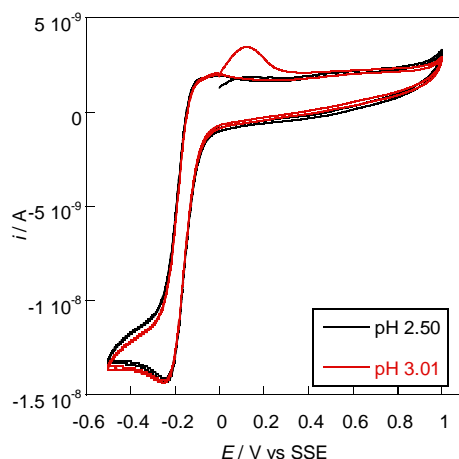
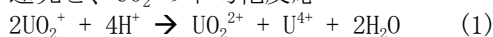


図 3 弱酸性溶液中の UO_2^{2+} のストリップングボルタモグラム

溶液 : 5mM UO_2^{2+} + 1M NaClO₄. 電極 : Au 25 μ m ϕ . 掃引速度 : 0.10 V / s. E_{dep} : -0.30 V vs SSE. t_{dep} : 60 sec.

イクルでは観測できないことから、前電解による UO_2^{2+} の還元による化学種の吸着酸化電流であることが明らかである。

②U(VI)の定電位差電解による凝集相の形成
吸着酸化液を与える UO_2^{2+} の還元化学種を明らかにするために、金網電極を用いて定電位差電解を行い UO_2^{2+} の還元挙動を調べた。図4に pH 2.29 及び 3.2 の UO_2^{2+} 溶液を $-0.35V$ で定電位差電解した時の電解電流の時間変化を示す。pH 2.29 の溶液では電解時間と共に還元電流が減少した。この電解還元挙動は酸性溶液で観測される、 UO_2^{2+} から UO_2^+ への電極還元と、 UO_2^+ の不均化反応



による UO_2^{2+} から U^{4+} への還元挙動と同様のものである。

一方、pH 3.2 の溶液では、電解初期には UO_2^{2+} の電解還元による電流の急激な減少が観測されるが、およそ 600sec の経過後、電流が増加に転じ、1200sec に電流のピークが観測される特徴的な電解挙動を示した。このような電解挙動について、我々はこれまでに NpO_2^+ の電解還元で報告[J. Electroanal. Chem., 641(2010)83]したような、電解生成物が電解反応速度に影響を与える反応であることを示唆している。電解時間 2500 sec での電解電流量(Q)は 2.2 C であった。これは、 UO_2^{2+} の2電子還元に必要な電流量 2.32 C とほぼ等しい。すなわち、 UO_2^{2+} の還元生成物は U(IV) であることを示している。

③電解生成物の XRD 解析

先に述べた定電位電解後の溶液中には黒色の微粉末状物質が形成されていた。この生成物の組成を明らかにするため、10 mM UO_2^{2+} を含む溶液 (pH 2.8) を同様に定電位電解した後、生成物をメンブレンフィルタでろ過して回収し、X線回折 (XRD) 測定して分析したところ図5に示すスペクトルを得た。同スペ

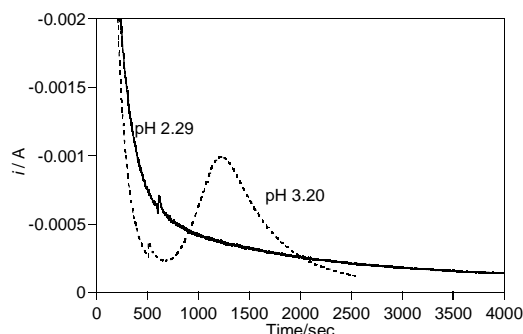


図4 U(VI)の定電位差電解における電解電流の時間変化

溶液：1 mM UO_2^{2+} + 1M $NaClO_4$. 電極：Au 網電極. E_{CPDE} ：-0.35 V vs SSE.

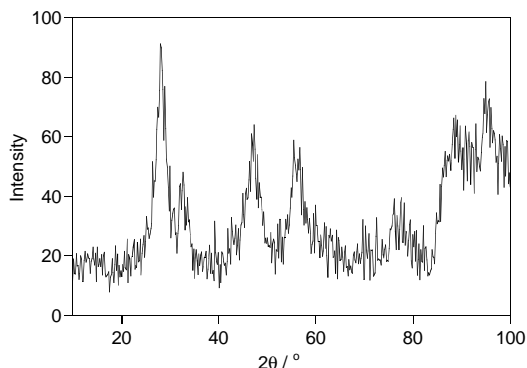


図5 U(VI)の電解還元により生成した凝集相の XRD スペクトル

クトルに観測されるピークは UO_2 のものと一致し、電解還元生成物は UO_2 であることが明らかとなった。

また、より酸性度の低い UO_2^{2+} 溶液から電解還元により生成した U(IV) についても同様に XRD 測定し、酸性度によらずいずれの電解還元生成物も UO_2 であることを確認した。

④U(V)溶液の不均化反応の観察

電解により調製した、pH 2.82 の UO_2^+ 溶液の紫外-可視吸光スペクトルの時間変化を図6に示す。経過時間 (t) は、電解により U(V) を調製するための電解の終了時を $t = 0$ とした。 $t < 16$ min までは UO_2^+ 濃度の変化は緩やかであるが、18 min 以後に急激に減少する。これに伴って、凝集相の形成によると考えられる、全領域での吸光度の増加が観測された。このことは、 UO_2^+ の不均化反応により不溶性の UO_2 が生成していることを示唆している。

同様の溶液条件下で CV 測定したところ、電解直後の溶液では $-0.2V$ に UO_2^+ から UO_2^{2+} へ

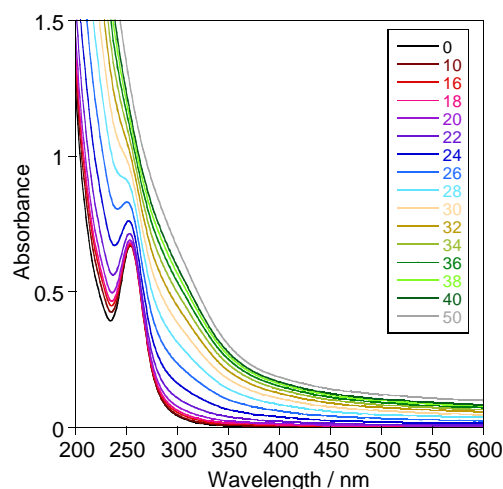
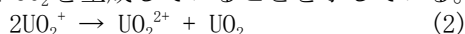


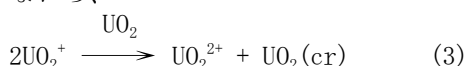
図6 U(V)の UV-vis 吸収スペクトルの時間変化

溶液：1 mM UO_2^{2+} + 1M $NaClO_4$, pH 2.82.

の酸化波が観測されるのみであったが、時間経過とともに UO_2^{2+} への酸化電流値が減少し、吸着に起因するおよそ +0.2V の酸化電流ピークが観測されるようになった。60 min 経過後の CV 測定では、図 2 に見られた UO_2^{2+} の還元波と同様の CV を示すようになるが、その電流値は、1 mM UO_2^{2+} の約半分になった。これらの結果は、 UO_2^{2+} 溶液は不均化反応により UO_2^{2+} と UO_2 を生成していることを示している。



ここで、特徴的なことは、この不均化反応は、 UO_2^{2+} のみの存在により生じるような単純なものではなく、 UO_2 凝集相が生成されることにより、その反応速度が急激に増加する事である。すなわち、



で表されるような、凝集が進むことにより反応速度が大きくなる反応である。

⑤ UO_2 付電極による U(V) の電解還元

UO_2^{2+} の電極反応を調べるために、Au 電極、及び UO_2 を電析させた Au 電極 (UO_2/Au) を用いて、 UO_2^{2+} の電極還元を調べた。図 7 は、pH 2.82 の溶液中での UO_2^{2+} の CV を測定した結果である。0V から始めた第一電位走査サイクルでは、大きな還元電流が観測される。また、酸化電流には、電極に吸着した UO_2 に起因すると考えられる吸着波が +0.10 から +0.22V に観測された。酸化により電極に電析した UO_2 が消費されるため、第二電位走査サイクルでは、吸着波は観測されない。 UO_2^{2+} の還元電流が観測される約 -0.1V より正電位領域においても、還元電流が観測されることは、 UO_2^{2+} が電極反応として還元されていることを示唆する。

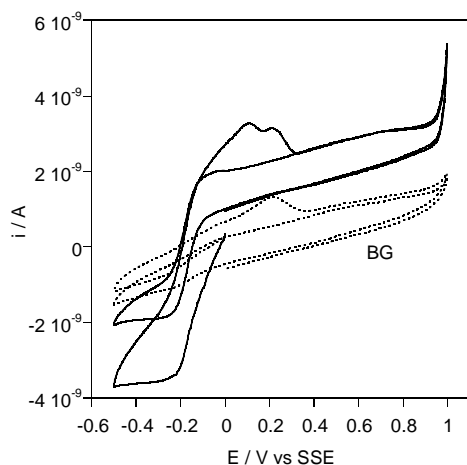
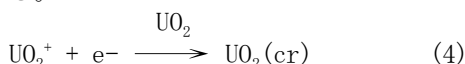


図 7 UO_2/Au 電極による UO_2^{2+} の CV
溶液 : 1 mM UO_2^{2+} + 1M $NaClO_4$, pH 2.82.

⑥ 凝集相形成を伴う U(V) 還元反応機構

以上の結果から次の結論を得た。弱酸性溶液中では UO_2^{2+} の還元により生成する UO_2^{2+} は、凝集相が存在しない場合、電極還元されず、また、不均化反応も非常に遅い。しかし、 UO_2 凝集相が生成し始めると、不均化反応による UO_2 への凝集反応速度が大きくなる。また、電極表面に UO_2 が存在する電極では、 UO_2^{2+} の電極反応による UO_2 への電極還元も生じる。この還元凝集反応は、pH が高い程反応速度が増加する。 UO_2^{2+} をバルク電解すると、電解初期には UO_2^{2+} が定量的に生成する。電解を継続すると、 UO_2 凝集相が形成されるに連れ、 UO_2^{2+} の電解還元が進み、電解電流が増加するピーク形状を持つ電解挙動を示す。

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 1 件)

① Yoshihiro Kitatsuji, Takaumi Kimura, Sorin Kihara, Flow electrolysis of U, Np and Pu ions utilizing electrocatalysis at a column electrode with platinized glassy carbon fiber working electrode, *Electrochimica Acta*, 査読有、74(2012)215-221, DOI:10.1016/j.electacta.2012.04.055

[学会発表] (計 8 件)

① 北辻章浩, 木村貴海, 木原壯林, Rapid and Selective Electrocatalytic Reduction of NpO_2^{2+} to Np^{4+} by Electrosynthesis at a Platinized Electrode, *Plutonium Futures; The Science 2010*, 2010 年 9 月 20 日、米国キーストン

② 北辻章浩, 木村貴海, 木原壯林, 電極触媒機能を有するフロー電極による Np の選択的還元、第 54 回放射化学討論会、2010 年 9 月 27 日、吹田市

③ 北辻章浩, 木村貴海, 木原壯林, 白金黒付きグラッシーカーボン繊維カラム電極による U, Np, Pu のフロー電解、第 56 回ポーラログラフイー及び電気分析化学討論会、2010 年 11 月 6 日、秋田市

④ Yoshihiro Kitatsuji, Takaumi Kimura, Sorin Kihara, Electrocatalytic reduction of actinyl ions by flow electrolysis with column electrode of platinized glassy carbon fiber, *SHIKATA Discussion 2011*, 2011 年 5 月 27 日、淡路市

⑤ Yoshihiro Kitatsuji, Takaumi Kimura, Sorin Kihara, Selective reduction of actinyl ions based on electrocatalysis using platinized glassy carbon fiber column electrode, 3rd International Nuclear Chemistry Congress, 2011 年 9 月 22 日、イタリア、パレルモ

⑥ 北辻章浩, 木村貴海, 木原壯林, アクチノイド 4 価 / 5 価イオンの酸化還元過程、第 57 回ポーラログラフイー及び電気分析化学討論会、2011 年 12 月 1 日、那覇市

⑦ 北辻章浩, 間柄正明, 木村貴海, 木原壯林, 弱

酸性溶液中でのアクチノイドイオンの酸化還元、
第 56 回放射化学討論会、2012 年 10 月 3 日、東
京

⑧北辻章浩，間柄正明，木村貴海，木原壯林、弱
酸性・中性溶液中でのアクチノイドイオンの酸化
還元、第 58 回ポーログラフイーおよび電気分析
化学討論会、2012 年 11 月 26 日、八王子市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北辻 章浩 (KITATSUJI YOSHIHIRO)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原
子力基礎工学研究部門・研究副主幹
研究者番号：30354898

(2) 研究分担者

音部 治幹 (OTOBE HARUYOSHI)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原
子力基礎工学研究部門・研究副主幹
研究者番号：20469802

(3) 連携研究者

木村 貴海 (KIMURA TAKAUMI)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原
子力基礎工学研究部門・研究主席
研究者番号：20354897

宮下 直 (MIYASHITA SUNAO)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原
子力基礎工学研究部門・博士研究員
研究者番号：70553551