2019 年志方メダル受賞記念総説

Award Review Article, 2019 Shikata Medal

貴金属およびアクチノイドイオンの還元反応過程の分光電気化学的研究

上原 章寛*

Spectroelectrochemical Study on Reduction Processes of Noble Metal and Actinide Ions

Akihiro UEHARA*

Received March 30, 2020

A fundamental analysis of a metal reduction process is important for the development on metal plating, electric refining, and nanoparticle synthesis. Electrochemical and spectroelectrochemical methods have been applied for the mechanistic analysis of the noble metal nanoparticles formation as well as the actinide reduction. Ionic species and electron transfer reactions at the interface between aqueous and organic solutions were measured by charge transfer voltammetry at the liquid|liquid interface. Chemical status and redox characteristics of actinide ions in various solutions such as water, organic solutions, molten salts, highly concentrated electrolytes were studied by electrochemical methods combined with in-situ X-ray absorption spectroscopy.

1. はじめに

金属イオンの還元反応過程の解析は、効率的な電解精錬や金属メッキ技術の開発のみならず、高収率の金属ナノ粒子の合成を行う上で重要である。金属の還元析出反応は、反応場すなわち、溶媒の種類、温度あるいは試薬の種類や濃度などによって制御され、目的の形状をした析出物を得ることが出来る。近年、金属の還元を利用したナノ粒子の合成法の研究開発が活発に行われている^{1,2)}。金属ナノ粒子の合成は一般的に気相か液相で合成される場合が多いが、液相での合成は特に大型の装置は必要とせず、試薬を混合するだけでも合成は可能であるため広く利用されている方法である。しかしながら、均一な粒径のナノ粒子を多量に合成することは容易で

はない。液相中での合成においてナノ粒子の粒径を決める要素は大きく次の3つであると考えられる。1つ目は、金属化合物の種類である。一般的には塩化物が用いられることが多いが、初めから有機錯体として用いられることもある。2つ目と3つ目は溶媒と保護剤である。保護剤とは還元された金属の凝集を抑制するために用いられ、分散剤とも呼ばれる。多くの場合、その取扱いの容易さから水が溶媒として用いられるが、親水的な保護剤が必要である。親水的な保護剤は低分子であることが多く、凝集する粒子の分散性を低下させるため、生成するナノ粒子の粒径が大きくなる傾向にある。一方、サブナノメートルサイズの小さな粒子を作成するときに用いる保護剤は親油性であるため、有機溶媒が用いられることが多い。粒径が制御されたナノ粒子の合成には、金属イオン、溶媒、保護剤の組み合わせを考慮する必要があるが、著者らは金属イオンが還元される反応場、特に水と水に交じり合わない有機溶媒界面での合成に着目した³⁻⁷⁾。上述のように有機相あるいは水相のバルクにおけるナノ粒子の合成研究は試薬や温度によって制御される一方、水相と有機相の界面におけるナノ粒子合成に関する研究は、界面電位の制御による粒

*〒263-8555 千葉県千葉市稲毛区穴川4丁目9番1号 量子科学技術研究開発機構 放射線医学総合研究所

National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology, National Institute of Radiological Sciences, 4-9-1, Anagawa, Inage, Chiba, 263-8555, Japan.

E-mail: uehara.akihiro@qst.go.jp.

径あるいは粒子数制御の可能性が期待される。

有機溶媒を用いた代表的な金ナノ粒子の合成法として、Brust-Shiffrin らによるナノ粒子の合成法がある。同法は有機溶液中にサブナノメートルサイズの粒子を合成するための代表的な手法であり、広く利用されている。テトラアルキルアンモニウムイオンを相間移動触媒として用いて金イオンを有機溶液中に溶解し、保護剤と還元剤を用いて合成する手法である。金をはじめとして白金、パラジウムなどの貴金属元素を対象とし、NMR、紫外可視分光、ラマン分光、X線分光など、様々な分析手法を用いた解析が行われてきたものの、合成メカニズムは十分に明らかになったわけではない。著者らは、配位子による金属イオンの抽出反応の素過程を液液界面イオン移動ボルタンメトリーを用いて解析し、反応過程を明らかにしてきた^{8,9)}。本稿では、金ナノ粒子の合成反応を素過程で生成する金イオン錯体について液液界面イオン移動ボルタンメトリーおよびX線吸収分光法を併用して検出・定量した。また、金イオン錯体と、相間移動触媒あるいは、保護剤との化学量論について検討し、反応メカニズムを明らかにしたので紹介する¹⁰⁻¹³⁾。

一方、ウランをはじめとするアクチニド元素は、すべて放射性同位元素であるという特徴の他、5f電子軌道によって複数の原子価を有する。ウランは水溶液中で水素イオン濃度や溶液を構成する有機物あるいは溶液内電位に依存して様々な原子価のイオンおよびオキソ酸（例えば U^{3+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , UO_2^+ , UO_2^{2+} など）を示し、それぞれ溶液中での溶存状態が異なる。ウランの酸化還元状態を理解することは、放射性廃棄物の埋処理施設から漏水したと想定したとき、地下水中におけるウランの移行評価および化学状態の把握に知見を与える。著者らは、各種溶液（水溶液¹⁴⁾、濃厚電解質水溶液¹⁵⁻¹⁸⁾、高温溶融塩¹⁹⁻²²⁾）中でのウランの還元反応に注目し、溶解したウランの溶質溶媒間相互作用によってもたらされる電気化学的挙動を調査し、還元挙動の特性を明らかにした。

2. 液液界面における金ナノ粒子の合成と粒徑制御

金ナノ粒子の合成は一般的に水溶液、有機

溶液あるいは混合溶媒のようなバルクでの合成が主流である。本研究では、水 (W) と水に混じり合わない有機溶媒 (Org) を用いて界面電荷移動に立脚した金ナノ粒子合成に着目した。界面における電子移動電位 ($\Delta\phi$) は、Org 中の還元体および W 中の酸化体の酸化還元電位 ($E^{\circ}_{OX/RED,Org}$ および $\Delta E^{\circ}_{OX/RED,W}$) の差によって記述できる(1-1式)。

$$\Delta\phi^{\circ} = \Delta E^{\circ}_{OX/RED,Org} - \Delta E^{\circ}_{OX/RED,W} \quad (1-1)$$

物性の異なる2種類の溶媒を用いるため、界面にナノ粒子を分散させる、界面電位を制御することによる粒子数や粒徑を制御するなどの従来のバルクでの合成反応とは異なる合成反応が期待される。本研究では、W中に金(III)イオンとして tetrachloroaurate ion ($AuCl_4^-$) を、1,2-dichloroethane (DCE) 中に還元体として triphenylamine (TPA) を添加して界面での電荷移動反応について液液界面電荷移動ボルタモグラムの測定するとともに、界面印加電位によるナノ粒子合成制御を試みた³⁾。

図1 0.5 mM $AuCl_4^-$ および 10 mM HCl を含む W と 20 mM TPA および 10 mM TOA^+TFPB^- を含む DCE 界面でのボルタモグラム。掃引速度：10 mV/s、太実線：1 周目、点線：10 周目。面積：0.64 cm^2 。文献3より許可を得て転載

0.5 mM $AuCl_4^-$ を含む W と 20 mM TPA を含む DCE の界面でボルタモグラムの記録した。-0.3 V から 0.25 V の電位領域で掃引したところ $AuCl_4^-$ の W|DCE 間移動による正負のピーク電流 (I_{p1} , I_{n1}) のみ観察された (1-2式)。

つぎに、 -0.3 V から 0.5 V まで掃引したところ、 AuCl_4^- の移動の他に、非可逆な正負の電流 (I_{p2} , I_{p3} , I_{n2}) を検出した (図 1)。また、この電流は繰り返し電位を掃引するに伴い減少し、定常電流になるまで数十スキャンした。この電流が電子移動反応に起因することを明らかにするために W および DCE を固体電極で隔ててボルタモグラムを測定した。その結果、 AuCl_4^- の界面移動に伴う電流 (I_{p1} , I_{n1}) は観察されなかったが W|DCE 界面で観察されていた TPA および AuCl_4^- の酸化還元に伴う正負の電流 (I_{p3} , I_{n2}) がほぼ同じ電位で観察された (図 2)。したがって、 I_{p3} および I_{n2} は、W 中の AuCl_4^- の還元および DCE 中の TPA の酸化によって生じた界面電子移動電流であることを確認した。小さいながらも観察されている電流 (I_{p2}) は AuCl_2^- の W|DCE 間移動に起因する電流である。

図 2 0.5 mM AuCl_4^- および 10 mM HCl を含む W と 20 mM TPA および 10 mM $\text{TOA}^+\text{TFPB}^-$ を含む DCE をグラッシーカーボン電極と白金電極で隔て測定したボルタモグラム。掃引速度：10 mV/s。図中の番号は掃引回数。文献 3 より許可を得て転載

以上より生じた還元反応は Au(III) から Au(0) への直接還元の他に Au(III) から Au(I) (1-3 式)、 Au(I) から Au(0) (1-4 式) への 2 段階と予測した。

図 3 10 mM HCl を含む W と 0.5 mM $\text{TOA}^+\text{AuCl}_4^-$ 、20 mM TPA および 10 mM $\text{TOA}^+\text{TFPB}^-$ を含む DCE 界面でのボルタモグラム。掃引速度：10 mV/s、太実線：1 周目、点線：10 周目。文献 3 より許可を得て転載

次に、 AuCl_4^- を TOA^+ の対イオンとして DCE に溶解してボルタモグラムを測定した (図 3)。1 周目の掃引の際に観察される電子移動電流のピーク (I_{p3}) は W 中に溶解した時に比べて大きく、DCE から W へ移動した AuCl_4^- が直後に TPA と反応したことを示唆する結果を得た。別途、 AuCl_4^- と TPA が DCE 中で酸化還元しないこと、 TPA^+ の界面移動は観察されないことを確認した。W|DCE 界面において電位掃引を 10 回繰り返したとき、W|DCE 界面に析出物が目視で確認された。印加する界面電位や電解時間によって形成される粒子の粒子数および粒子サイズについて調べた。複数の電位で一定時間電解後、界面付近の溶液をサンプリングし、透過型電子顕微鏡で観察を行ったところ、電解電位を析出電位に対して負電位、電解時間を長時間にするほど、ナノ粒子の粒径および粒子数が増加した。この実験で注意すべき点として、自発反応が生じない実験系を組み立てることが挙げられる。例えば TPA の代わりに tri-*p*-tolylamine (TPTA) を用いた時、この系の界面電子移動電位が AuCl_4^- のイオン移動電位とオーバーラップする、つまり自発反応が生じる。電位制御による析出反応系を構築するには、界面電子移動電位の見積もることあるいは試薬の濃度を制御することが重要である。

得られた知見を基に放射光を用いたマイクロ X 線イメージングに展開した。約 1 mm^2 スケールの視野で W|Org 界面における金イ

オンの蛍光 X スペクトルを測定し、界面近傍における金イオンのイメージングを行うとともに、約 50 μm 四方のビームサイズでスポット的に金の L_{III} 吸収端付近の X 線吸収スペクトルを測定した。金イオンの酸化状態によってスペクトルが異なり、Au(III)、Au(0) の他に Au(I) の存在も確認した⁷⁾。

3. Brust-Schiffrin 法を用いた金ナノ粒子の合成メカニズムの解明

金ナノ粒子の合成法として知られる Brust-Schiffrin 法は、金イオンを含む Org と還元剤を含む W を用いる方法である。粒径の小さい金ナノ粒子を合成するために、金イオンおよび保護剤としてアルカンチオール(RSH)を含む Org と、還元剤を含む W が用いられている。ところが、ナノ粒子の粒径や粒子数は、RSH の種類や濃度、有機溶媒の種類、反応時間によって異なることが知られているが、その原因は明らかになっていない。そこで本研究では、反応過程で変化する金イオンの化学状態(錯イオン)に注目した。合成に用いる AuCl_4^- は、様々な反応を経てナノ粒子を形成する。すなわち、相間移動触媒 tetraoctylammonium bromide (TOA^+Br^-) の Br^- や OH^- との配位子交換反応、RSH (1-dodecanethiol) や還元剤 (borohydride; BH_4^-) による還元反応、イオンの相間移動反応である。これらの反応の素過程を液液界面イオン移動ボルタンメトリーを用いて解析し、反応メカニズムを明らかにした¹⁰⁻¹¹⁾。合成の過程で生じる反応を個々に分けて記述する。

(i) W 中での AuCl_4^- の加水分解反応

AuCl_4^- は W 中で pH および Cl^- の濃度に依存し、加水分解種を形成する。pH および Cl^- 濃度が異なる水溶液に AuCl_4^- を添加して W/DCE 界面イオン移動ボルタモグラムを測定した。その結果、10 mM HCl を用いた時、 AuCl_4^- の W から DCE への移動を記録した。10 mM LiCl を用いた時、 AuCl_4^- の移動の他に $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ の移動を記録した。5 mM Li_2SO_4 を用いた時、 $\text{AuCl}_3(\text{OH})_2^-$ の移動

も観察された。これらの化学種が生成していることは、錯生成定数、 Cl^- の濃度および pH から算出される化学種濃度、X 線吸収分光法によって算出された Cl^- および OH^- の配位数より確認した¹²⁾。

表 1. W/DCE 間イオン移動電位

Ions	$E / \text{V vs. TPhE}$
AuCl_4^-	0.115 ¹²⁾
$\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$	-0.064 ¹²⁾
$\text{AuCl}_3(\text{OH})_2^-$	-0.254 ¹²⁾
AuBr_4^-	0.205 ¹¹⁾
AuCl_2^-	0.026 ¹²⁾
AuBr_2^-	0.06 ¹¹⁾
Cl^-	-0.479 ¹²⁾
Br^-	-0.402 ¹¹⁾
OH^-	-0.656 ¹²⁾

表 1 に金錯体のイオン移動電位を示す。 AuCl_4^- と $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ の移動電位の差、 $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ と $\text{AuCl}_3(\text{OH})_2^-$ の移動電位の差は、 Cl^- と Br^- の移動電位の差にほぼ一致した。また、これらの化学種は、イオン移動電位のみならず酸化還元電位も異なるため、合成されるナノ粒子のサイズや粒子数に影響を及ぼすと考えられる。

(ii) W 中の AuCl_4^- と Org 中の Br^- の相間移動反応

W 中に添加された AuCl_4^- は Org 中の TOA^+Br^- の Br^- によって Org 中に抽出される。

(iii) Org 中の AuCl_4^- と Org 中の Br^- の配位子置換反応

W 中の AuCl_4^- と Org 中の Br^- の交換反応(2-2 式)で Org 中に残存した TOA^+Br^- の Br^- が、Org 中に抽出された AuCl_4^- の Cl^- と配位子置換する(2-3 式)。図 4 は $\text{TOA}^+\text{AuCl}_4^-$ に TOA^+Br^- を添加していったときの DCE と W 界面のイオン移動ボルタモグラムを示す。なお、ここでは、定常電流が得られる微小液液界面イオン移動ボルタモグラム測定セルを用いた²³⁾。

図4 10 mM HCl を含む W と 0.2 mM TOA⁺ AuCl₄⁻, 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mM TOA⁺ Br⁻, 1 mM TOA⁺ TFPB⁻ を含む DCE 界面でのボルタモグラム。掃引速度：5 mV/s。面積：13400 μm²。文献 11 より許可を得て転載

TOA⁺Br⁻ の添加量が増加するとともに AuCl₄⁻ の移動電位が正電位にシフトした。4 当量の TOA⁺Br⁻ を加えた時、AuBr₄⁻ の移動電位にほぼ一致した。配位子交換によって生成した Cl⁻ の移動電位も負電位から観察された。上述の配位子交換反応は Brust-Schiffrin 法では想定されておらず、定量的に AuBr₄⁻ を生成する TOA⁺Br⁻ は添加されていないため AuCl₄⁻ の残存が予測される。図 5 は TOA⁺ AuCl₄⁻ に RSH を添加した DCE と W の界面で記録したボルタモグラムである。AuCl₄⁻ は 2 当量以上の RSH によって還元反応による AuCl₂⁻ の生成 (電流 b) のみならず、Cl⁻ の移動に起因する電流 c も記録した。この電流 c は AuCl₂⁻ の Cl が RS⁻ に配位子置換することによって生じた Cl⁻ の移動 (2-4 式) に起因し、Au⁺SR⁻ の生成量と等価である。

やがて不溶性沈殿 [Au⁺SR⁻]_n オリゴマーを生成する。なお、このオリゴマーは Org が W と接触しているときに加速されるが、その原因は明らかになっていない。

(iv) Org 中の RSH による AuBr₄⁻ の還元反応

図5 10 mM HCl を含む W と 0.5 mM TOA⁺ AuCl₄⁻, 0, 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2, 4 mM RSH, 1 mM TOA⁺ TFPB⁻ を含む DCE 界面でのボルタモグラム。掃引速度：5 mV/s。面積：700 μm²。文献 10 より許可を得て転載

AuBr₄⁻ の 2 当量以上の RSH が存在するとき、AuBr₄⁻ は定量的に AuBr₂⁻ に還元される。逆に 2 当量以下であるとき未反応の AuBr₄⁻ が共存する。図 6 は TOA⁺ AuBr₄⁻ に RSH を添加した DCE と W の界面でのボルタモグラムである。AuBr₄⁻ は RSH によって AuCl₂⁻ に還元される。しかしながら AuBr₄⁻ は RS⁻ によって配位子置換されることないので、AuCl₂⁻ の場合のように Br⁻ の移動が観察されることはない。DCE 中では、AuBr₂⁻ > AuSR > AuCl₂⁻ の順に安定であるといえる。

図6 10 mM HCl を含む W と 1 mM TOA⁺ AuBr₄⁻, 0, 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2 mM RSH, 1 mM TOA⁺ TFPB⁻ を含む DCE 界面でのボルタモグラム。掃引速度：5 mV/s。面積：13400 μm²。文献 11 より許可を得て転載

(v) W 中の BH₄⁻ と Org 中の X⁻ (Cl⁻ ある

いは Br^-) の相間移動反応

強力な還元剤 BH_4^- はアルカリ性の W 中でも不安定で、溶液を一晩放置するだけでも分解反応が進行し還元力は極端に減少する。Org の X^- との交換反応によって Org 中に抽出され次の還元反応が生じることが、 BH_4^- のイオン移動ボルタモグラムの測定することにより予測された。

(vi) Org 中での AuBr_2^- および AuBr_4^- の BH_4^- による還元反応

$[\text{Au}^+\text{SR}^-]_n$ オリゴマーを除き、いずれの金錯体に対しても BH_4^- により還元されることを確認した。

本研究によって得られた知見に基づき Brust-Schiffring 合成において最も粒子サイズが制限される条件を以下のように提案した。すなわち、10 mM HCl 共存下で AuCl_4^- を W 中に溶解し、 AuCl_4^- の 5 当量以上の TOA^+Br^- を DCE 中に添加し、 $\text{TOA}^+\text{AuBr}_4^-$ を調製する。その後、2 当量以上の RSH (1-dodecanethiol) を DCE 中に添加することによって AuBr_4^- を単一の化学種 $\text{TOA}^+\text{AuBr}_2^-$ に還元することである。また、還元剤 NaBH_4 は 10 倍程度の大過剰量を 1 mM NaOH に溶解し、すぐに使用することが望ましい。約 3 nm のナノ粒子を高収率で得ることが出来る。また、 TOA^+Br^- の代わりに TOA^+Cl^- を用いた時、DCE 中に添加する量は AuCl_4^- と当量でよい。RSH による AuCl_4^- から AuBr_2^- あるいは AuSR^- への還元あるいは配位子交換反応は、水と接触していない限り数日単位のスケールで進むため、2 当量の RSH を添加した直後は AuCl_4^- のままである。 NaBH_4 還元によって得られるナノ粒子の粒径は 1.1 – 1.5 nm で TOA^+Br^- を用いた時に比べて小さい。

4. 各種水溶液中におけるウランイオンの電解還元による X 線その場測定と電解還元析出

ウランはさまざまな原子価を有するため、溶液中における溶存状態を分析するには電気化学的手法のみならず分光学的な手法も有用である。これまで、著者らは、水溶液、有機溶液、高温熔融塩から濃厚電解質水溶液まで、様々な溶液中におけるウランイオンの化学状態および酸化還元挙動を X 線吸収分光、紫外可視近赤外吸光分光、蛍光分光、ラマン分光によって研究してきた。ここでは、一例として各種電解質水溶液中のウランを用い、電気化学的に還元しながら in-situ にて X 線吸収分光 (XAS) スペクトルを測定した結果を示す¹⁴⁾。高エネルギー加速器研究機構 BL27B ビームラインに電解セルを密閉した形で持込み、電位をモニターしながら U-L_{III} 吸収端の X 線吸収スペクトルを繰り返し測定した。

酸性溶液中では、電極で UO_2^{2+} が還元されて生成した UO_2^+ は不均化反応 (3-1 式) で U^{4+} を生じる。

図7 50 mM UO_2Cl_2 を含む 1 M HCl の W 中で定電流電解しながら測定した (a) U L_{III} 吸収端の X 線吸収スペクトルと (b) フーリエ変換後の動径構造関数。曲線 1 は電解前、曲線 10 は 1.5 M HClO_4 中で測定した U^{4+} のスペクトル。図中の番号は電解開始から 50 分おきに測定したスペクトルの順番を示す。

酸性溶液中では特に不均化反応が早いので、通常の固体電極でのボルタモグラム測定は困難で、比較的多量の溶液を使用するカラム電極などのフロー電極のみ可能であった。本研究では、電解しながら X 線吸収スペクトル

ルを測定することによって、電解前に観察される UO_2^{2+} 由来の $\text{U}=\text{O}$ の距離と、電解後 U^{4+} の生成によって増加する水和由来の $\text{U}-\text{O}$ の距離が異なることを利用して、これらの距離に対する振動強度から化学種濃度を正確に計測した (図 7)。

また、炭酸イオンが共存する溶液では UO_2^{2+} が炭酸錯体 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ を形成するため電解還元を行ったとき、 U^{4+} を生じることなくウラン(V)である $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^-$ が安定に生成することを明らかにした。紫外可視吸収スペクトルによって検出できない UO_2^{2+} が、X 吸収分光を測定することによって検出可能であることを示した。

高濃度電解質水溶液は、イオンに配位する水和水以外の水分子が制限されるため、希薄な電解質溶液と異なる物性を示す。例えば塩化カルシウム 6 水和物 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6.9 M CaCl_2) や 14 M 塩化リチウムの水の活量は 0.2 程度である。上の溶液に溶存させた金属イオンも同様に希薄な電解質中と異なる化学挙動を示す。例えばウラン (UO_2^{2+}) を 6.9 M CaCl_2 中に溶解した時、酸を加えないにもかかわらず加水分解しない。これは、通常水分子が配位する第 1 配位圏を Cl が占有するからである^{16,18)}。この構造は、 LiCl-KCl などの高温溶融塩やイオン液体中での溶存状態に類似していると考えられる。本研究では高濃度塩化物水溶液中のウランの酸化還元挙動について調査し、希薄な電解質水溶液との違いを見出した。

図 8 50 mM UO_2Cl_2 を含む 6.9 M CaCl_2 中でのボルタモグラム。作用電極：白金電極 文献 15 より許可を得て転載

6.9 M CaCl_2 中に塩化ウラニル(UO_2Cl_2) を溶解しサイクリックボルタモグラムを測定した (図 8)。電位掃引速度が速いとき

(0.05 V/s)、 -0.09 および 0.005 V に観察されたカソードおよびアノード電流は、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ の酸化還元反応 (3-2 式) に起因することがわかった。

一方、電位掃引速度が遅いとき (0.005 V/s)、掃引速度が速いときに観察されたアノード電流は観察されず、 0.15 V に観察された。この結果は UO_2^+ 不均化によって生じたウラン(IV) の酸化反応に起因するものと予測される。 UO_2^{2+} の電解還元によって生成した物質を粉末 X 線回折分析した結果、 UO_2 が確認された。この結果から生じた不均化反応は (3-3) 式と結論した。

なお、この反応生成物 (UO_2) は、弱酸 (0.01 M H^+) を含む希薄な電解質 (0.1 M) を用いたときに生じるが、溶存酸素によって再酸化され、再溶解する。一方、本研究で用いた 6.9 M CaCl_2 では溶存酸素濃度が十分低く、窒素置換することなく UO_2 が酸素による再酸化の影響を受けないのも濃厚電解質の特徴といえる。

図 9 (1) 50 mM UO_2Cl_2 あるいは (2) UCl_4 を含む 6.9 M CaCl_2 中でのボルタモグラム。50 mV/s, 作用電極：グラッシーカーボン

広い電位窓で記録した UO_2^{2+} のボルタモグラムを参照すると電極に析出した UO_2 の溶解に起因するアノード電流が観察された。一方、 UO_2Cl_2 の代わりに UCl_4 を用いてボルタモグラムを測定した時、 UO_2^{2+} を用いた時には観察されない $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ の酸化還元反応が

観察された。このような挙動は高温熔融塩を用いた時と類似する。ところが、正電位領域においてカソード電流が観察されるものの、 U^{4+} が酸化電位でオキソ酸になるための酸素との結合反応が遅く多段に観察されるに加えて、脱離反応後再び U^{4+}/U^{3+} の酸化還元反応を示すボルタモグラムの得た。上述の挙動は熔融塩や水溶液では観察されないユニークな反応であることが分かった。

5. まとめ

電気化学的手法および分光学的手法を用いて水相有機相界面の電子移動反応に立脚した金属イオンの還元反応を構築し、電位制御による金属ナノ粒子の合成を行った。Brust-Sciffirin ナノ粒子合成法の反応過程を個々の反応に分けて定量的に解明した。得られた知見を基に、粒径の制御されたナノ粒子を大量に合成する条件を提案した。今後、保護剤の種類や濃度を制御することでさらに粒径が制御されたナノ粒子の合成、複数の貴金属元素が混在した中でのコアシェル粒子合成への展開が期待される。アクチニド元素については、海洋中、放射性物質処分場地下水環境、あるいは生体内のような中性領域で酸化還元の影響を受けやすいより複雑な環境でのアクチニド化学種のスペシエーション分析への展開が期待される。

6. 謝辞

本研究を進めるにあたりご指導ご助言を賜りました京都工芸繊維大学 木原壮林、前田耕治、吉田裕美先生、京都大学 白井理、山名元、藤井俊行先生、日本原子力研究開発機構 吉田善行、北辻章浩、永井崇之先生、マンチェスター大学 Robert Dryfe 先生に感謝します。

7. 参考文献

- 1) R.A.W. Dryfe, A. Uehara, S.G. Booth, *Chem. Record*, **14**, 1013 (2014).
- 2) S.G. Booth, R.A.W. Dryfe, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 23295 (2015).
- 3) A. Uehara, T. Hashimoto, R.A.W. Dryfe, *Electrochim. Acta*, **118**, 26 (2014).
- 4) S.G. Booth, A. Uehara, S.-Y. Chang, J.F.W. Mosselmans, S.L.M. Schroeder, R.A.W. Dryfe, *J.*

- Phys. Chem. C*, **119**, 16785 (2015).
- 5) S.-Y. Chang, A. Uehara, S.G. Booth, K. Ignatyev, J.F.W. Mosselmans, R.A.W. Dryfe, S.L.M. Schroeder, *RSC Adv.*, **5**, 6912 (2015).
- 6) S.-Y. Chang, S.G. Booth, A. Uehara, J.F.W. Mosselmans, G. Cibin, V.-T. Pham, L. Nataf, R.A.W. Dryfe, S.L.M. Schroeder, *J. Phys. Conf. Ser.*, **712**, 012058 (2016).
- 7) S.G. Booth, S.-Y. Chang, A. Uehara, C.L. Fontained, G. Cibin, S.L.M. Schroeder, R.A.W. Dryfe, *Electrochim. Acta*, **235**, 251 (2017).
- 8) A. Uehara, Z. Yoshida, Y. Yoshida, Y. Kitatsuji, M. Kasuno, K. Maeda, S. Kihara, *J. Electroanal. Chem.*, **563** 257 (2004).
- 9) A. Uehara, M. Kasuno, T. Okugaki, Y. Kitatsuji, O. Shirai, Z. Yoshida, S. Kihara, *J. Electroanal. Chem.*, **604**, 115, (2007).
- 10) A. Uehara, S.G. Booth, S.-Y. Chang, S.L.M. Schroeder, T. Imai, T. Hashimoto, J.F.W. Mosselmans, R.A.W. Dryfe, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 15135 (2015).
- 11) S. G. Booth, A. Uehara, S.-Y. Chang, C. La Fontaine, T. Fujii, Y. Okamoto, T. Imai, S. L. M. Schroeder, R. A. W. Dryfe, *Chem. Sci.*, **8**, 7954 (2017).
- 12) A. Uehara, S.-Y. Chang, S.G. Booth, S.L.M. Schroeder, J.F.W. Mosselmans, R.A.W. Dryfe, *Electrochim. Acta*, **190**, 997 (2016).
- 13) S.-Y. Chang, L.B. Molleta, S.G. Booth, A. Uehara, J.F.W. Mosselmans, K. Ignatyev, R.A.W. Dryfe, S.L.M. Schroeder, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **712**, 012070 (2016).
- 14) A. Uehara, T. Fujii, H. Yamana, Y. Okamoto, *Radiochim. Acta*, **104**, 1 (2016).
- 15) A. Uehara, O. Shirai, T. Fujii, T. Nagai, H. Yamana, *J. Appl. Electrochem.*, 42 455–461 (2012).
- 16) A. Uehara, T. Fujii, H. Matsuura, N. Sato, T. Nagai, K. Minato, H. Yamana, Y. Okamoto, *Proc. Radiochim. Acta*, **1**, 161(2011).
- 17) A. Uehara, T. Fujii, T. Nagai, O. Shirai, N. Sato, H. Yamana, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. and Eng.*, **9**, 012080 (2010).
- 18) A. Uehara, T. Fujii, H. Matsuura, N. Sato, H. Yamana, Y. Okamoto, *NEA/NSC/DOC*, **15** 197 (2009).
- 19) T. Nagai, A. Uehara, T. Fujii, O. Shirai, N. Sato, H. Yamana, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **42** 1025 (2005).
- 20) T. Nagai, A. Uehara, T. Fujii, N. Sato, H. Yamana, *J. Nucl. Mater.*, **414**, 226 (2011).
- 21) K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, N. Sato, T. Fujii, H. Yamana, *J. Nucl. Mater.*, **424**, 17 (2012).
- 22) A. Uehara, O. Shirai, T. Fujii, N. Sato, H. Yamana, *Molten Salts Chemistry and Technology*, M.G.-Escard, Eds., John Wiley and Sons, 421 (2014).
- 23) H. Ohde, A. Uehara, Y. Yoshida, K. Maeda, S. Kihara, *J. Electroanal. Chem.*, **496** 110 (2001).