

京都大学教育研究振興財団助成事業
成 果 報 告 書

平成25年5月10日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 辻 井 昭 雄 様

所属部局・研究科 原子炉実験所

職 名・学 年 助 教

氏 名 上 原 章 寛

| | | | |
|------------|---|-------------|-------------|
| 助成の種類 | 平成 23 年度 ・ 若手研究者在外研究支援 ・ 在外研究長期助成 | | |
| 研究課題名 | 水と有機溶媒界面を活用したランタニド及びアクチノイドナノ粒子の生成と分離法の開発に関する基礎研究 | | |
| 受入機関 | イギリス・マンチェスター大学 | | |
| 渡航期間 | 平成24年4月15日 ～ 平成25年3月30日 | | |
| 成果の概要 | タイトルは「成果の概要／報告者名」として、A4版2000字程度・和文で作成し、添付して下さい。「成果の概要」以外に添付する資料 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> 有() | | |
| 会計報告 | 交付を受けた助成金額 | 2,500,000 円 | |
| | 使用した助成金額 | 2,500,000 円 | |
| | 返納すべき助成金額 | 0 円 | |
| | 助成金の使途内訳 | 渡航費 | 306,470 円 |
| | | 滞在費 | 2,193,530 円 |
| | | | |
| 当財団の助成について | (今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) このたびは、長期在外研究のための助成をいただき誠にありがとうございました。海外の研究者との共同研究による研究成果が得られたのみならず、多くの研究者、知人と交流する機会をいただき感謝しております。今後も引き続きこのような助成が継続され一人でも多くの研究者に海外で研究する機会が与えられることを祈っております。 | | |

成果の概要

上原 章寛

研究課題名「水と有機溶媒界面を活用したランタニド及びアクチノイドナノ粒子の生成と分離法の開発に関する基礎研究」(受入機関：マンチェスター大学(英国)、期間：平成24年4月15～平成25年3月30日)における研究成果について下記の通り報告する。

【研究目的】

レアメタル及びアクチノイド元素は、原子力発電所から生成する使用済燃料を処理処分するうえで主要な金属元素である。現在わが国で発生した使用済燃料は、六ヶ所再処理施設において湿式法によって分離・再処理されているが放射性廃液が大量に生じるなどの問題があり、新たな分離方法について検討の余地がある。一方、白金あるいはパラジウムなどのレアメタルは電子機器部品に欠かせない材料で、近年価格の高騰により入手が困難とされている元素であるとともに、使用済燃料中に含まれる長半減期の放射性核種であり処分方法についての検討が現在も行われている状況である。申請者は、上記受入れ研究機関における液液界面を活用した研究に対して貴金属元素の分離に関する基礎化学的知見を得るとともにこれら元素のナノ粒子の生成メカニズムを明らかにすることを目的とする。

【界面電位規制によるナノ粒子の粒径制御とそのメカニズムの解明】

金ナノ粒子の合成法のひとつとして、水と水にまじりあわない有機溶媒を用いた作成法がある。同法は有機相に溶存する金イオンの還元反応と、水相あるいは有機相に溶存する還元体の酸化反応により合成する手法である。2つの異なる溶媒を用いるため、ナノ粒子作成における粒子数や粒径制御の可能性が期待されている。ところが粒子の生成メカニズムには金イオンの水相 | 有機相間移動及び金イオン及び還元体の酸化還元反応が含まれ、系が複雑である。一方、演者らは液液界面電荷(イオンあるいは電子)移動ボルタンメトリー(VCTIES)を用いて水相 | 有機相の界面に電位差を印可しその電位で生じるイオン移動あるいは電子移動反応を電流として記録し、弱酸の2相間の分配や溶媒抽出機構の解明等を行ってきた。本研究では、金イオンを含む水相と還元体を含む有機溶液の界面での電荷移動反応についてVCTIESを用いて明らかにするとともに、界面電位制御によるナノ粒子粒径制御を試みた。金イオンとして AuCl_4^- を含む水相と支持電解質のみを含む有機相の界面で電流と電位の関係曲線(ボルタモグラム、CV)を測定した結果、0.115 Vに半波電位を有する可逆なイオン移動電流を観察した。この電流は、 AuCl_4^- の水相 | 有機相間の移動に起因する電流であることが分かった。次に、 AuCl_4^- を含む水相と還元剤としてトリフェニルイミン(TPA)を含む有機相の界面でCVを測定した結果、 AuCl_4^- の移動電流のほか、0.36 V及び-0.20 Vに正電流及び負電流を観察した。解析の結果、これらの電流は、水相中の AuCl_4^- の還元及び有機相中のTPAの酸化によって生じた界面電子移動電流であることが分かった。電子移動反応が観察される電位で電解を行い、電解後、有機相を分取し透過型電子顕微鏡観察を行った。その結果、10nm以下の粒子が観察され、これらの粒径は電解する電位が正電位あるいは長時間電解であるほど大きくなることが分かった。

【Brust 法による金ナノ粒子の合成メカニズムの解明】

Brust 及び Schiffrin によって開発された金ナノ粒子の合成方法は、水と水にまじりあわない有機溶媒を用いる有名な合成方法の一つである。有機溶媒中に金イオンとそれと強く配位する疎水性リガンド（ドデカンチオール）を溶解し、強力な還元剤（水素化ホウ素ナトリウム）によって金イオンを還元する方法である。ところが同方法は、ドデカンチオールの添加量によってコロイドが界面に生成するため、反応メカニズムは明らかにされていない。一方、VCTIES は、水相と有機相の界面で生じるイオン移動及び電子移動反応を測定できるので、 AuCl_4^- の界面イオン移動反応、および有機相中の AuCl_4^- と水相の還元体の酸化還元反応を測定可能である。本研究では、Brust 法の反応メカニズムについて VCTIES を用いて個々の反応に分けて解析し、金ナノ粒子の合成メカニズムを明らかにした。 AuCl_4^- 及びドデカンチオールを含む有機相と還元体を含まない水相の界面での CV を測定した。その結果、三価の AuCl_4^- はドデカンチオールによって還元され一価の AuCl_2^- を生成することが分かった。さらに、 AuCl_4^- に対して過剰のドデカンチオールが溶存するとき、還元反応によって生成した 1 価の AuCl_2^- はドデカンチオールと錯生成しコロイドを生成することが明らかになった。この事実は金ナノ粒子を効率的に生成するための有用な知見になった。

【最後に】

本研究では液液界面での金属ナノ粒子の生成メカニズムを明らかにし、電解による粒子生成に成功した。この知見は、金属ナノ粒子の粒径制御や大量合成への応用が期待される。一年間の研究成果を取り纏め、その中の 1 つの課題について現在アメリカ化学会の雑誌に投稿中である。本研究によって得られた知見は金元素のみならず白金、パラジウムへの展開が期待される。またこれら金属元素が電解電位によって金属化されることを利用すれば、工業的に遠隔操作で元素が分離されることも期待される。本研究の展開として帰国後も英国において放射光実験を行い、金イオンの還元化学種の構造解析を行った。ところで、マンチェスター大学では、近年グラフェンの研究開発に精力的に取り組んでいる。グラフェンとはカーボンモノレイアのことで新素材材料として世界中で注目されている。2010 年に当大学の研究者がノーベル賞を受賞したという理由に基づくからなのであると思われるが、小職も彼らのミーティングに出席しグラフェンを使用して実験する機会を得た。滞在先の教授の取り計らいで様々な分野の研究者と交流し、討論する機会を得たことは大変有意義であった。渡航の機会を与えていただいた京都大学教育研究振興財団はじめ、京都大学原子炉実験所の関係各位に感謝します。