

JAERI-Tech  
2002-017



JP0250156



電池活物質としてのアクチノイドの有効利用  
(原子力基礎研究 H10-034-1)  
(委託研究)

2002年3月

塩川 佳伸\*・山村 朝雄\*・渡邊 宣隆\*・梅北 哲史\*

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 2002

編集兼発行 日本原子力研究所

電池活物質としてのアクチノイドの有効利用

(原子力基礎研究 H10-034-1)

(委託研究)

日本原子力研究所東海研究所物質科学部

東北大学金属材料研究所

塩川 佳伸\*・山村 朝雄\*・渡邊 宣隆\*・梅北 哲史\*

(2002年1月18日受理)

ウラン、ネプツニウム、プルトニウム、アメリシウムの電気化学的性質を電池活物質としての観点から検討し、熱力学的性質と電極反応速度の観点から、ネプツニウムが水溶液系で、ウランが非プロトン性溶媒系で、陽極としてVI価/V価の酸化還元対、負極としてIV価/III価の酸化還元対を用いることによって、電力貯蔵のためのレドックスフロー電池の活物質として利用できることを明らかにした。この電池は以下の様に表せる。



Np(VI)/Np(V)と Np(IV)/Np(III)の標準電極反応速度、ネプツニウム電池の開回路電圧をサイクリック・ボルタンメトリーによって評価し、ネプツニウム電池の実証を行った。新規配位子を含むウランの $\beta$ -ジケトン錯体のサイクリック・ボルタンメトリーにより、ウラン錯体のU(VI)/U(V)と U(IV)/U(III)の酸化還元機構及び還元電位を明らかにして、配位子の電子供与性と共にウラン電池の開回路電圧が増加することを見出した。

---

本研究は、日本原子力研究所の平成10、11、12年度「原子力基礎研究推進制度」の支援により実施した研究の成果である。

東海研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

東北大学：〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1

\*東北大学金属材料研究所

Utilization of Actinide as Cell Active Materials  
(JAERI's Nuclear Research Promotion Program, H10-034-1)  
(Contract Research)

Yoshinobu SHIOKAWA\*, Tomoo YAMAMURA\*, Nobutaka WATANABE\* and Satoshi UMEKITA\*

Department of Materials Science  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

Institute for Materials Research  
Tohoku University  
Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi-ken

(Received January 18, 2002)

The electrochemical properties of U, Np, Pu and Am were discussed from the viewpoint of cell active materials. From the thermodynamic properties and the kinetics of electrode reactions, it is found that neptunium in the aqueous system and some uranium complexes in the polar aprotic solvents can be utilized as an active material of the redox flow battery for the electric power storage. Moreover, A new actinide redox battery is proposed in the present article: the galvanic cell is expressed by



The actinide batteries are expected to have more excellent charge and discharge performance than the current vanadium battery because of the great similarity of chemical species in the each redox couple. The standard rate constants and formal potential of Np(VI)/Np(V) and Np(IV)/Np(III) couples were determined by the cyclic voltammetry and the neptunium battery was demonstrated. For the development of uranium redox flow battery, the redox reaction mechanisms and redox potentials of uranium -diketones including new -tetraketones were elucidated and it was found the open circuit voltage is increased with the acid dissociation constant of the ligand.

---

This research was supported by the JAERI's Nuclear Research Promotion Program(JANP) from 1998 to 2000.

\* Tohoku University

**Keywords:** New Utilization of Actinide, Uranium, Neptunium, Redox Flow Battery, Electric Power Storage

**This is a blank page.**

## 目 次

|   |    |
|---|----|
| 1. 序 論 .....  | 1  |
| 1.1 はじめに .....  | 1  |
| 1.2 アクチノイド・レドックスフロー電池の提案 .....                                      | 2  |
| 1.3 アクチノイド・レドックスフロー電池による蓄電量の評価 .....                                | 3  |
| 2. レドックスフロー電池における標準速度定数とエネルギー効率 .....                               | 9  |
| 2.1 はじめに .....  | 9  |
| 2.2 電池反応の Butler-Volmer 式を用いた考察 .....                               | 9  |
| 2.3 結果と考察 .....   | 11 |
| 3. 水溶液中のネプツニウムの電極反応速度とネプツニウム電池の試作 .....                             | 18 |
| 3.1 はじめに .....  | 18 |
| 3.2 硝酸及び塩酸溶液における Np(IV)/Np(III) と Np(VI)/Np(V) の<br>標準速度定数の評価 ..... | 18 |
| 3.3 ネプツニウム電池の試作 .....   | 19 |
| 3.4 ネプツニウム電池とバナジウム電池の比較 .....                                       | 20 |
| 4. 非プロトン性溶媒を用いるウラン電池活物質 .....                                       | 29 |
| 4.1 はじめに .....  | 29 |
| 4.2 ウラン $\beta$ -ジケトン錯体の活物質としての検討 .....                             | 30 |
| 4.3 新しい配位子の設計・合成および安定度定数の決定 .....                                   | 33 |
| 5. 結 論 .....  | 46 |
| 謝 辞 .....   | 48 |
| 参考文献 .....  | 49 |

## Contents

|  |    |
|--|----|
| 1 . Introduction -----   | 1  |
| 1.1 Preface -----  | 1  |
| 1.2 Proposal of Actinide Redox Flow Battery -----                              | 2  |
| 1.3 Estimation of Electric Power Storage by Actinide Redox Flow Battery -----  | 3  |
| 2 . Standard Rate Constants and Energy Efficiency of Redox Flow Battery -----  | 9  |
| 2.1 Preface -----  | 9  |
| 2.2 Consideration of Battery Reactions by Butler-Volmer Equation -----         | 9  |
| 2.3 Results and Discussion -----   | 11 |
| 3 . Standard Rate Constants of Neptunium and Neptunium Battery -----           | 18 |
| 3.1 Preface -----  | 18 |
| 3.2 Standard Rate Constants of Np(IV)/Np(III) and Np(VI)/Np(V) Couple -----    | 18 |
| 3.3 Prototype of Neptunium Battery -----                                       | 19 |
| 3.4 Comparison of Neptunium and Vanadium Battery -----                         | 20 |
| 4 . Redox Reactions of Uranium in the Aprotic Solvents -----                   | 29 |
| 4.1 Preface -----  | 29 |
| 4.2 Redox Reaction of Uranium $\beta$ -dinetone Complex -----                  | 30 |
| 4.3 Synthesis of New Ligands and the Stability Constants with Metal Ions ----- | 33 |
| 5 . Conclusion -----   | 46 |
| Acknowledgement -----  | 48 |
| References -----   | 49 |

## 1. 序 論

### 1.1 はじめに

地球温暖化問題には原子力発電が有効であるという認識は、原子力関係者を始め日本のマスコミにも広まりつつある。しかし、2000年11月にオランダのハーグで開催されたCOP6（気候変動枠組み条約第6回締約国会議）において、原子力発電の温暖化防止対策への有用性は受け入れられなかつたことは、驚きと失望であると共に、原子力に内在する問題を改めて認識する機会を与えた。

原子力に内在する工学的问题は、原子炉の安全性と放射性廃棄物であろう。特に、東海村における臨界事故は安全性を疑わせるには十分な出来事と言わざるを得ないであろう。また、長半減期のマイナーアクチノイドを含む放射性廃棄物の地層処分は科学的には安全性は極めて高いとされているが、問題は、予測の対象となる環境が極めて巨大で複雑であること、安全を保証すべき予測の範囲が時間的に判断主体の責任範囲を超えていること、にある。このような問題の解決なくしては、ハーグでの経験は原子力発電自体の存続が危ぶまれることを教えている。

他方、地球環境問題を契機として、2000年4月から「容器包装リサイクル法」、2001年4月から「家電リサイクル法」が施行され、リサイクル型の資源利用を指向する社会の動向がより具体的になりつつある。この流れの中で、現在の原子力研究開発自体を検証することは無意味ではない。これまでの原子力研究開発は、核燃料サイクルに従って、主にU-235とU-238から生成されるプルトニウムの選択的利用を主眼として進められ、このサイクルの中で派生する劣化ウランは将来の需要に備えた保管物、マイナーアクチノイドは廃棄物と見なされてきた。このような保管物・廃棄物という概念を内蔵する核燃料サイクルは、現代社会が必然的に指向せざるを得ないリサイクル型の資源利用とは明らかに異り、資源の大量消費を前提とした20世紀の産物でしかないことを十分に認識すべきであろう。

廃棄物の歴史として興味深い事実がある。19世紀に製鉄用コークスや照明用石炭ガスの製造によって排出されたコールタールが深刻な環境汚染を引き起こしていた。しかし、独のA.W.Hoffmanらの地道な研究を契機として、コールタールには芳香族化合物、カラフルな染料、アスピリンなど医薬品、合成樹脂など有用物質の原料が含まれていることが知られるようになり、廃棄物であるコールタールから有機化学工業という新たな産業分野が形成されるに至った。実際、現在のAgfa, Geigy, CIBA等の巨大な化学・医薬品会社はこの時期に設立されたものである<sup>1)</sup>。

このコールタールの歴史は保管物や廃棄物という概念に捕らわれない学術研究の必要性を示している様に思われる。実際、劣化ウランは日本には約 $10^4$ トン、世界的には $10^6$ トンが保管されており、その経済的な負担は決して少なくなく、更にネプツニウム以降のアクチノイドは人類が手にして50年足らずの元素でありその性質を十分に理解しているとは言い難いのである。

アクチノイドは5f電子を有する唯一の元素群であり、これに学術的な興味を抱くことは人間の知的行為として自然である。実際、5f系ウラン化合物の物性研究が遍歴3d系と局在4f系の電子

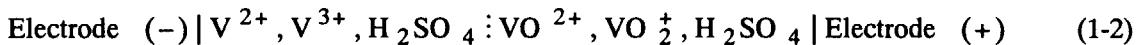
状態の狭間を埋めるのために進められている。他方、アクチノイドは5f電子によって、遷移元素や希土類元素とは異なった特異な化学的性質が賦与されている。例えば、湿式再処理において、多数の核分裂生成物からウランやプルトニウムが容易に分離できるのはアクチノイドのみが有する硝酸イオンに対する親和性にある。オランダのハーグにおける経験を乗り越えるためには、単にアクチノイドの核的性質のみ着目するのではなく、その物理的性質や化学的性質にも着目した広範囲な学術研究によって、従来の核燃料サイクルとは異なった原子力体系の新たな創生が求められていよう。

## 1.2 アクチノイド・レドックスフロー電池の提案

レドックスフロー電池は1974年にNASAから提案されたものであり<sup>2)</sup>、我が国でもこの電池の研究が行われた。これは



を1つの単位として、直列に接続したものである。しかし、鉄-クロム電池では負極反応が遅いこと及び両極液の電池隔壁を介した両金属イオンの混合が問題となり、開発は中止された。この両極イオンの混合の問題を解決するため、1986年オーストラリアのM.Skylas-Kazacosらは単一金属イオンを用いたバナジウム電池を提案した<sup>3)</sup>。



1996年以来、我が国では関西電力と鹿島北発電所でそれぞれ450kWと200kWバナジウム電池の実証試験が行われている。また、最近ではビル、工場用に市販されている。

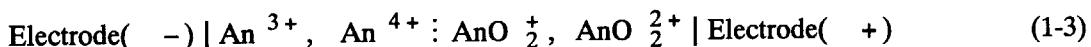
現行のバナジウム電池に代わり、アクチノイド電池を提案した根拠は以下の通りである。軽アクチノイド元素(U, Np, Pu, Am)がIII価からVI価までの4種類の酸化状態を取ることはよく知られているが、これら4元素の酸化状態とその化学種を他の元素群と比較すると興味深いことが判る。ここでは3p及び3d元素を例とした比較をFig.1.1に示す。3pと3d元素の多くはアクチノイド元素と同様に数種類の酸化状態を取るが、両者には大きな違いが認められる。前者の高酸化状態は、チタンとバナジウムを除けば、酸素と結合した酸化物錯体の陰イオン（オキソ酸陰イオン）で、且つ、酸化状態ごとにその化学形が異なっている。従って、3pと3d元素の高酸化状態を含む酸化還元反応は、酸素イオンの脱着を伴うため、その反応速度は遅いことが推察できる。チタンやバナジウムの高酸化状態も酸化物錯体を形成するが、陽イオンである。しかし、その高酸化状態を含む酸化還元反応では、他の3pと3d元素と同様に、酸素イオンの脱着を伴うため速い反応速度は期待できない。

アクチノイド4元素(An=U, Np, Pu, Am)のイオン構造はAn<sup>3+</sup>- An<sup>4+</sup>- AnO<sub>2</sub><sup>+</sup>- AnO<sub>2</sub><sup>2+</sup>であり、III価/IV価及びV価/VI価の2組の酸化還元反応は、互いにイオンの構造変化のない単純な電子移動であるため、速いことが良く知られている。一方、周期表の他の元素では、互いにイオンの構造変化のない単純な電子移動による酸化還元対は高々1組に過ぎないことを考えると、アクチノイ

ド4元素の特異性は明白である。これらのイオンは溶液中で錯体形成によって酸化還元反応の速さが損なわれることがしばしば観測されるが、少なくともアクチノイドの2組の酸化還元対はその反応が速いための必要条件を満たしている。

この2組の反応を利用するならば、速い電極反応をもつ電池、即ち、大きな電流密度による充放電によってもエネルギー損失の少ない電池の出現が期待できる。この期待される性質と放射性物質の限定的利用という条件を満たす電池として、電力貯蔵のため発電所・変電所等に設置されるレドックスフロー二次電池がある。代表者は電気化学的及び熱力学的考察から、アクチノイドのⅢ価/Ⅳ価とV価/VI価の反応を両極反応とする、非プロトン性有機溶媒系におけるウラン電池と水溶液系におけるネプツニウム電池を、世界に先がけて提案した<sup>4)</sup>。

提案しているアクチノイド電池は



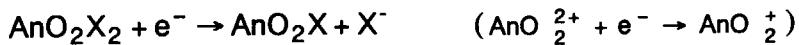
と表現できる。電気をイオンの電荷として貯蔵するレドックスフロー電池では、効率的なエネルギー貯蔵のため高濃度アクチノイド溶液が求められる。従って、高濃度溶液でアクチノイド電池の成立性を熱力学的に考察することが必要である。Fig.1.2に示した1mol dm<sup>-3</sup>のプルバー図から、水溶液系でⅢ価、Ⅳ価、V価、VI価の安定なネプツニウムのみが活物質として利用できることが判る。

ウランの水溶液系ではプルバー図に示したようにV価は安定に存在しない。これは以下の不均化反応



によるものである。この反応は水素イオンが関与する反応であることから、プロトンの存在しない溶融塩や炭素原子に結合した水素原子しか存在しない非プロトン性有機溶媒ではウランのV価が存在し、式(1-3)で示した電池が実現できる。

これまでレドックスフロー電池を(1-1)から(1-3)式で示してきたが、これらの開回路電圧は約1V程度であり実用的な電圧を得るために、実際の電池はFig.1.3に示したようにこれらの単電池を直列に連結した構造をもつ。充電状態では、左右タンクにはAn(VI)の正極液とAn(III)の負極液が貯えられており、放電時には両液はポンプで中央の流通型セルに送られる。正極液と負極液が酸HXの水溶液であるとすると、セル内の正極では炭素布電極から電子を受け取り、



の還元反応が、負極では炭素布電極に電子を与え



の酸化反応が起こる。この反応によって正極液と負極液のイオンに過不足が生じるため、陰イオンX<sup>-</sup>が電荷担体としてイオン交換膜を移動する。充電時にはこの逆の過程が起こる。

### 1.3 アクチノイド・レドックスフロー電池による蓄電量の評価

アクチノイド元素の利用を進める上で、原子力利用に伴って発生するアクチノイド元素の量を評価してみよう。現在の我が国の原子力発電規模は約 45GWe であり、これは 1.18GWe の加圧水型原子力発電所 40 基分に相当する。このモデルから 2 酸化ウランを燃料とした場合の今後 10 年間に発生するアクチノイド元素の量を ORIGEN-II によって計算した。想定した加圧水型軽水炉の仕様を Table 1.1 に示し、また、この軽水炉の 4.1% 濃縮ウランの製造によって発生する劣化ウラン量の評価を行った<sup>5)</sup>。その結果を核種ごと、元素ごとに Table 1.2 に示す。

この結果によれば、劣化ウランの発生量は 10 年間で 7 万トンを超える膨大な量である。世界的には現在 100 万トン以上の劣化ウランが保管されていると推定されており、その大部分は腐食性の 6 フッ化ウランである。この劣化ウランは将来の需要に備える意味はあるが、高速炉への見通しがつかない現状も事実である。この多量の劣化ウランを廃棄物として処理・処分することは、莫大な経済的負担だけでなく、大きな社会問題ともなり得ると容易に推測できる。

Table 1.2 によれば回収ウランは約 1 万トに及ぶ。これは再処理によって回収された濃縮度の比較的高いウランであり、劣化ウランとは異なった取扱いが要求される。超ウラン元素の発生量は 10 年間で数トン程度であり、劣化・回収ウランに比べれば少量である。

他方、最近の電力需要の年負荷率は 50% 台まで低下し、電力設備の効率的な運用が求められており、揚水発電や電池による電力貯蔵は大きな課題となっている。また、太陽光や風力発電などの新エネルギー源には、その出力変動の平滑化には電力貯蔵用電池が必要と考えられている。

我が国の原子力発電規模 10 年間に発生する劣化ウラン、回収ウラン、ネプツニウムを電力貯蔵用レドックスフロー電池の活物質として利用すれば、電池電圧を 1V と仮定すると、それぞれ 145GJ、18GJ、13MJ に相当する電力の貯蔵が可能である。この蓄電量が保管物・廃棄物とされている物質によって担うことができるならば、アクチノイド電池に挑戦する価値はあると確信する。本研究では、ネプツニウムとウランを電池活物質として利用することを目的として、水溶液系におけるネプツニウム及び溶融塩系と有機溶媒系におけるウランの電気化学的性質について検討した。

Table 1.1 PWR specifications

|                             |             |
|-----------------------------|-------------|
| Reactor power               | 1.18 GWe    |
| Thermal efficiency          | 35 %        |
| Plant capacity factor       | 85 %        |
| Core HM inventory           | 86 t        |
| Annual spent fuel discharge | 24.16 t     |
| Average burnup              | 44000 MWD/t |
| Specific power              | 39.8 MW/t   |
| Loaded fuel enrichment      | 4.1 %       |

Table 1.2 The amounts of actinides generated by the atomic power generation in Japan

| Nuclide | Amounts*<br>kg / 1 year | Amounts**<br>ton /10years | Element           | Amounts*<br>kg / 1 year | Amounts**<br>ton /10years |
|---------|-------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------------|---------------------------|
| U-235   | 2.08x10 <sup>2</sup>    | 8.31x10 <sup>1</sup>      | Recovered uranium | 2.27x10 <sup>4</sup>    | 9.06x10 <sup>3</sup>      |
| U-238   | 2.24x10 <sup>4</sup>    | 8.98x10 <sup>3</sup>      | Depleted uranium  | 1.79x10 <sup>5</sup>    | 7.15x10 <sup>4</sup>      |
| Np-237  | 1.58x10 <sup>1</sup>    | 6.32x10 <sup>0</sup>      | Neptunium         | 1.58x10 <sup>1</sup>    | 6.32x10 <sup>0</sup>      |
| Pu-238  | 5.82x10 <sup>0</sup>    | 2.33x10 <sup>0</sup>      | Plutonium         | 2.56x10 <sup>2</sup>    | 1.02x10 <sup>2</sup>      |
| Pu-239  | 1.39x10 <sup>2</sup>    | 5.56x10 <sup>1</sup>      | Americium         | 1.01x10 <sup>1</sup>    | 4.03x10 <sup>0</sup>      |
| Pu-240  | 6.06x10 <sup>1</sup>    | 2.43x10 <sup>1</sup>      | Curium            | 1.20x10 <sup>0</sup>    | 4.81x10 <sup>-1</sup>     |
| Pu-241  | 3.41x10 <sup>1</sup>    | 1.36x10 <sup>1</sup>      |                   |                         |                           |
| Pu-242  | 1.64x10 <sup>1</sup>    | 6.56x10 <sup>0</sup>      |                   |                         |                           |
| Am-241  | 6.44x10 <sup>0</sup>    | 2.58x10 <sup>0</sup>      |                   |                         |                           |
| Am-242m | 2.45x10 <sup>-2</sup>   | 9.79x10 <sup>-3</sup>     |                   |                         |                           |
| Am-242  | 2.93x10 <sup>-7</sup>   | 1.17x10 <sup>-7</sup>     |                   |                         |                           |
| Am-243  | 3.61x10 <sup>0</sup>    | 1.44x10 <sup>0</sup>      |                   |                         |                           |
| Cm-242  | 4.41x10 <sup>-3</sup>   | 1.77x10 <sup>-3</sup>     |                   |                         |                           |
| Cm-244  | 1.14x10 <sup>0</sup>    | 4.54x10 <sup>-1</sup>     |                   |                         |                           |
| Cm-245  | 5.62x10 <sup>-2</sup>   | 2.25x10 <sup>-2</sup>     |                   |                         |                           |
| Cm-246  | 7.38x10 <sup>-3</sup>   | 2.95x10 <sup>-3</sup>     |                   |                         |                           |

\*: Amounts generated by a 1.18GWe PWR power station for one year.

\*\*: Amounts generated by forty 1.18GWe PWR power stations for ten years.

| Electron configuration | Oxidation states |                               |    |                  |                                |   |                                |   |                               |                                |                               |
|------------------------|------------------|-------------------------------|----|------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|---|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
|                        | -3               | -2                            | -1 | 0                | +1                             | +2  | +3                             | +4  | +5                            | +6                             | +7                            |
| 3p <sup>1</sup>        |                  |                               |    |                  |                                |   |                                |   |                               |                                |                               |
| 3p <sup>2</sup>        |                  |                               |    |                  |                                |   |                                |   |                               |                                |                               |
| 3p <sup>3</sup>        | PH <sub>3</sub>  | P <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |    | P                | H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>              | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |   |                               |                                |                               |
| 3p <sup>4</sup>        |                  |                               |    | H <sub>2</sub> S | S                              | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> | S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |                                |                               |
| 3p <sup>5</sup>        |                  |                               |    |                  | Cl <sup>-</sup>                | Cl <sub>2</sub>                             | HOCl                           | HClO <sub>2</sub>                           | ClO <sub>2</sub>              | ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> |
| 3d <sup>1</sup>        |                  |                               |    |                  |                                | Sc  |                                | Sc <sup>3+</sup>                            |                               |                                |                               |
| 3d <sup>2</sup>        |                  |                               |    |                  |                                | Ti  | Ti <sup>2+</sup>               | Ti <sup>3+</sup>                            | TiO <sup>2+</sup>             |                                |                               |
| 3d <sup>3</sup>        |                  |                               |    |                  |                                | V   | V <sup>2+</sup>                | V <sup>3+</sup>                             | VO <sup>2+</sup>              | VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>   |                               |
| 3d <sup>4</sup>        |                  |                               |    |                  |                                | Cr  | Cr <sup>2+</sup>               | Cr <sup>3+</sup>                            |                               |                                |                               |
| 3d <sup>5</sup>        |                  |                               |    |                  |                                | Mn  | Mn <sup>2+</sup>               | Mn <sup>3+</sup>                            | MnO <sub>2</sub>              | MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> |
| 3d <sup>6</sup>        |                  |                               |    |                  |                                | Fe  | Fe <sup>2+</sup>               | Fe <sup>3+</sup>                            |                               | FeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |                               |
| 3d <sup>7</sup>        |                  |                               |    |                  |                                | Co  | Co <sup>2+</sup>               | Co <sup>3+</sup>                            | CoO <sub>2</sub>              |                                |                               |
| 3d <sup>8</sup>        |                  |                               |    |                  |                                | Ni  | Ni <sup>2+</sup>               |   |                               |                                |                               |
| 3d <sup>9</sup>        |                  |                               |    |                  |                                | Cu  | Cu <sup>+</sup>                | Cu <sup>2+</sup>                            |                               |                                |                               |
| 3d <sup>10</sup>       |                  |                               |    |                  |                                | Zn  | Zn <sup>2+</sup>               |   |                               |                                |                               |
| 5f <sup>n</sup>        |                  |                               |    |                  |                                | An  | An <sup>3+</sup>               | An <sup>4+</sup>                            | AnO <sub>2</sub> <sup>+</sup> | AnO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> |                               |

Fig. 1.1 Oxidation states and chemical species of 3p, 3d and actinide elements

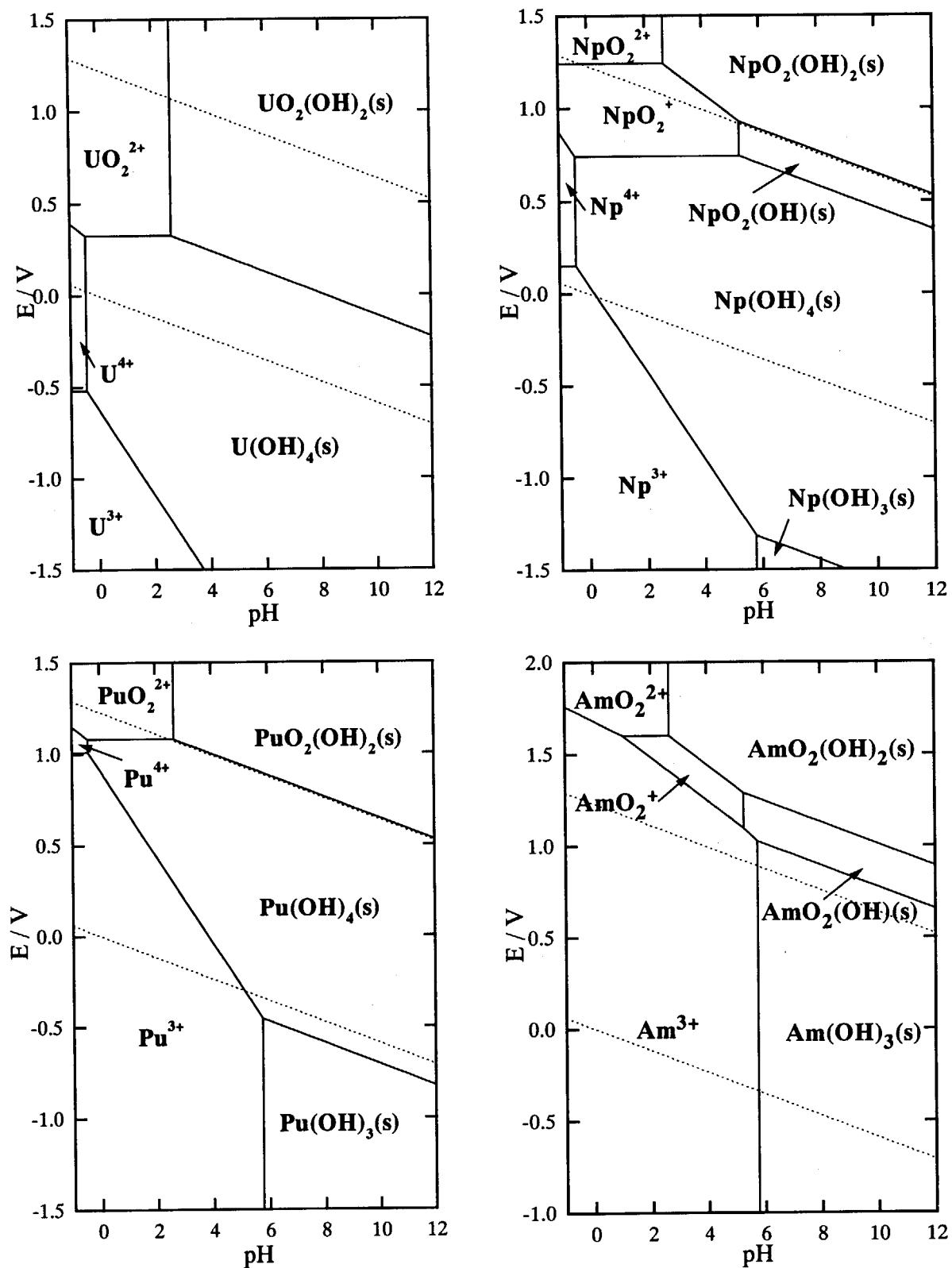


Fig. 1.2 Pourbaix diagrams of actinides with the concentrations of  $1\text{mol dm}^{-3}$

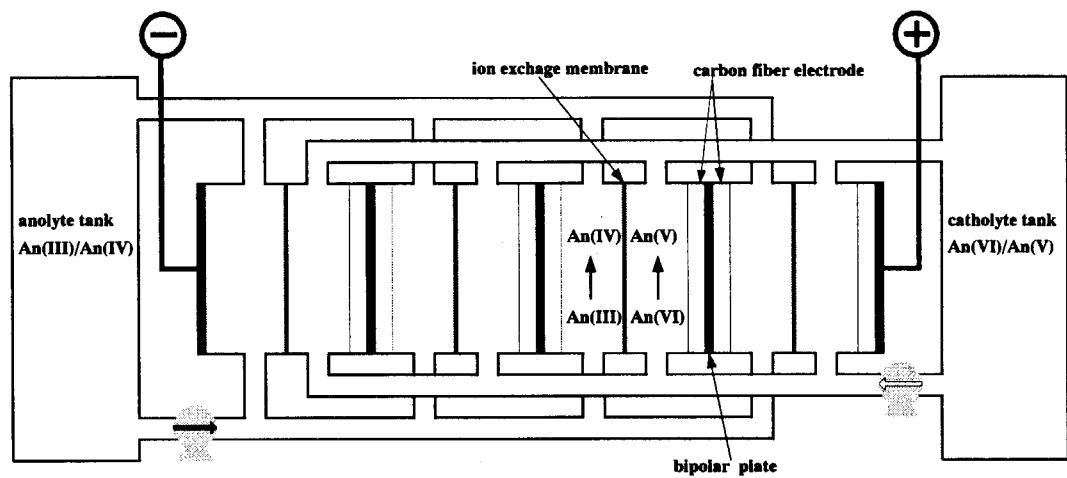


Fig.1.3 Schematic drawing of actinide redox flow cell

## 2. レドックスフロー電池における標準速度定数とエネルギー効率

### 2.1 はじめに

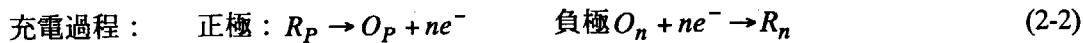
電池は内部に貯えられた電気的エネルギーを外部への仕事に変換するデバイスあり、正極と負極の2つ電極反応が速いほど、エネルギー効率が高いことは定性的に理解できる。電極反応の速さは標準速度定数 $k_o$ で表されるが、この大きさと電池のエネルギー効率の関係を評価することは可能である。電極反応により固相の析出を伴わないレドックスフロー電池では、標準速度定数 $k_o$ と電池のエネルギー効率の関係を明らかにすることは困難ではないであろう。そこで、本章ではレドックスフロー電池における標準速度定数 $k_o$ と電池のエネルギー効率について考察することとした。

### 2.2 電池反応の Butler-Volmer 式を用いた考察

電池は正極の酸化還元対 $O_p/R_p$ と負極の酸化還元対 $O_n/R_n$ の反応によって構成され、電池の放電過程では、負極の酸化反応によって放出された電子が外部負荷を介して正極に供給され、還元反応によって消費される。これらの反応は以下のように表せる。



一方、充電過程は放電過程の逆向きの反応で表すことができる。



酸化還元対 $O_p/R_p$ と $O_n/R_n$ の標準電極電位をそれぞれ $E_{o+}, E_{n+}$ とすると、正極と負極の電位は

$$E_+ = E_{o+} - (RT/nF) \ln([O_p]/[R_p])$$

$$E_- = E_{n+} - (RT/nF) \ln([O_n]/[R_n])$$

で表される。両者の電位差 $E_{open} = E_p - E_n$ は電池の開回路電圧に等しい。

ここで、電極反応 $O + ne^- \leftrightarrow R$ の反応速度 $v$ について考える。この順方向の速度 $v_f$ は電極面積 $A$ 、電子移動の速さ、電極近傍での酸化体の濃度 $C_O$ に比例するので、 $v_f \propto Ak_f C_O$ と書ける。ここでは電子移動の速さを速度定数 $k_f$ で表した。同様に逆方向の速度は $v_b \propto Ak_b C_R$ と書ける。従って正味の還元反応速度は $v_{net} = A(k_f C_O - k_b C_R)$ で表せる。これを還元電流を正として書き直すと

$$i = nFA(k_f C_O - k_b C_R)$$

となる。この第1項は還元反応 $O + ne^- \rightarrow R$ 、第2項は酸化反応 $O + ne^- \leftarrow R$ に対応している。

更に、この式を展開すると、次式に示すいわゆる電流密度一過電圧式が得られる。

$$j(t) = j_o \left( \frac{C_O(0,t)}{C_O^*(t)} e^{-\alpha n f \eta} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*(t)} e^{(1-\alpha)n f \eta} \right) \quad (2-3)$$

ここで、 $C_O^*(t)$ 、 $C_R^*(t)$ は時刻 $t$ における溶液中の $O$ と $R$ のバルク濃度であり、 $C_O(0,t)$ 、 $C_R(0,t)$ は電極表面における $O, R$ 濃度である。また、 $\alpha$ は移行係数、 $n$ は交換電子の数、

$f = F / RT$ 、過電圧  $\eta = E - E_{eq}$  である。 $j_o$  は交換電流密度と呼ばれ  $k_o$  を電極反応の速度定数とすると、次式で与えられる。

$$j_o = nFAk_o C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad (2-4)$$

ここでは濃度の単位は mol/cm<sup>3</sup> である。溶液が十分に攪拌されている場合を考えると、O と R のバルク濃度と電極表面濃度が等しいと置けるので、

$$j = j_o (e^{-\alpha n f \eta} - e^{(1-\alpha) n f \eta}) \quad (2-5)$$

となる。これは Butler-Volmer 式と呼ばれている。この式の第 1 項は還元反応  $O + ne^- \rightarrow R$  による電流密度に、第 2 項は酸化反応  $R \rightarrow O + ne^-$  による電流密度に対応している。

Butler-Volmer 式の交換電流密度  $j_o$  によって過電圧がどのように変化するかを図 2-1 に示した。 $j_o$  が  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> の場合には、図 2.1(a)に示すようにマイクロアンペア程度の電流を酸化還元対に流しても過電圧は極めて小さいが、 $j_o$  が  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> の場合には過電圧は明らかとなり、 $10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> の場合には電流を流すためには約 ±300mV の過電圧が必要であることが判る。交換電流密度は (2-4)式から明らかなように、 $k_o$  を電極反応の速度定数に比例しており、この値が大きい程、 $O + ne^- \leftrightarrow R$  という酸化還元反応から小さな過電圧で大きな電流が取り出せることを意味している。図 2.1 から分かるように、還元電流を正としているので、これに伴う過電圧は負、酸化電流を負としているのでこれに伴う過電圧は正となる。

電池は式(2-1)と(2-2)に示すように正極反応と負極反応という 2 組の酸化還元対を持つので、その各々の対に、移行係数が両極で同じであるとして、Butler-Volmer 式を適用すると、

$$j_+ = j_{o+} [exp(-\alpha n f \eta_+) - exp(\beta n f \eta_+)] \quad (2-6)$$

$$j_- = j_{o-} [exp(-\alpha n f \eta_-) - exp(\beta n f \eta_-)] \quad (2-7)$$

と書ける。ここで、 $j_+$ ,  $j_-$  はそれぞれ正極電流、負極電流であり、 $\eta_+$ ,  $\eta_-$  は正極と負極の過電圧、 $\beta = 1 - \alpha$  である。

放電過程では正極電流、負極電流はそれぞれ還元、酸化電流であるため、 $j_+ > 0$ 、 $j_- < 0$  であり、 $j_+ = -j_-$  の関係がある。電流密度  $j$  における電池の放電過程における作動電圧  $V_j$  は

$$V_j = (E_+ + \eta_+) - (E_- + \eta_-) = E_{open} + (\eta_+ - \eta_-) \quad (2-8)$$

と書ける。第 1 項の  $E_{open}$  は電流には依らないが、第 2 項  $(\eta_+ - \eta_-)$  は電流の大きさに依存する。先に述べたように、正極反応（還元反応）に対しては  $\eta_+ < 0$ 、負極反応（酸化反応）に対しては  $\eta_- > 0$  であるため、上式の第 2 項  $\eta_+ - \eta_-$  は負となり、電池の作動電圧  $V_j$  は電池の開回路電圧  $E_{open}$  より低下することが判る。他方、充電過程では正極電流、負極電流はそれぞれ酸化、還元電流であるため、 $j_+ < 0$ 、 $j_- > 0$  であり、 $j_- = -j_+$  の関係がある。電池の充電過程における作動電圧  $V_j$  は、(2-8)式と同様に表されるが、充電過程では放電過程とは逆に  $\eta_+ > 0$ 、 $\eta_- < 0$  であるため、(2-8)式の第 2 項  $(\eta_+ - \eta_-)$  は正となり、充電電圧は開回路電圧  $E_{open}$  より大きくなる。

電池の内部抵抗  $R \Omega \text{cm}^2$  を考慮した一定電流密度  $j$  による電池の放電電圧  $V_d$  と充電電圧  $V_c$  は

$$V_d = (E_+ + \eta_+) - (E_- + \eta_-) - j_d R = E_{open} + (\eta_+ - \eta_-) - j_d R \quad (2-9)$$

$$V_c = (E_+ + \eta_+) - (E_- + \eta_-) + j_c R = E_{open} + (\eta_+ - \eta_-) - j_c R \quad (2-10)$$

で与えられる。放電エネルギー  $E_d$  と充電エネルギー  $E_c$  は上の 2 つの式を放電または充電された電荷で積分することによって求められる。

$$E_d = \int E_{open} dq + \int (\eta_+ - \eta_-) dq - R \int j_d dq \quad (2-11)$$

$$E_c = \int E_{open} dq + \int (\eta_+ - \eta_-) dq + R \int j_c dq \quad (2-12)$$

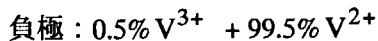
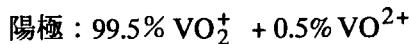
上の 2 つの式において、第 1 項は可逆的に電池を放電又は充電する際のエネルギー、第 2 項は熱として散逸する過電圧に抗するのに必要なエネルギー、第 3 項は内部抵抗に消費されるエネルギーを示している。

### 2.3 結果と考察

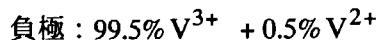
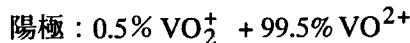
Table 2.1 は本計算で仮定したレドックス・フロー電池の仕様を示す。ここで、正極の平衡電位を +1.1V、負極の平衡電位を -0.3V としたのは、現行のバナジウム・レドックスフロー電池の開回路電圧  $E_o$  が 1.4V であることを考慮したためである。この電池の正極および負極の活物質の量  $C$  は共に 0.01mol であり、バナジウム電池の正極反応 ( $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ ) と負極反応 ( $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ ) における電子交換数  $n = 1$  を考慮すると、この電池が充電時のもつ電池エネルギーは

$$C \times n \times F \times E_o = 1350.8 \text{ J}$$

である。しかし、本計算では、充電状態を



また、放電状態を



と定義しているので、充電された電池のエネルギーは 1337J である。

また、標準速度定数  $k_o$  として  $10^{-1} \text{ cm/s}$ 、 $10^{-2} \text{ cm/s}$ 、 $10^{-3} \text{ cm/s}$ 、 $10^{-4} \text{ cm/s}$ 、 $10^{-5} \text{ cm/s}$  という値について計算した。まお、本計算で電池の内部抵抗  $R$  をゼロとしたのは、抵抗による電圧降下はオーム則から極めて容易に評価できるためことを考慮したことによる。

この電池では正極又は負極の活物質の量を電気量に換算すると 964.85C に相当し、式(2-11)と(2-12)の右辺の最初の 2 つ項の積分を正確に行うためには、1C から 0.01C 毎に計算を行えばよいことが確認できた。

Fig.2.2 には、電流密度  $50 \text{ mA/cm}^2$  で定電流充電した場合と  $50 \text{ mA/cm}^2$  で定電流放電した場合、正極と負極が共に同じ標準速度定数  $k_o$  を持つとして計算した充電曲線及び放電曲線を示す。この結果によれば、両極が  $k_o = 10^{-1} \text{ cm/s}$  の場合には、充電曲線は約 1.1V から 1.7V まで変化し、逆に放電曲線は約 1.7V から 1.1V まで変化し、両者は電池電圧に関してはほぼ対称的である。この

ことは、充電電圧と放電電圧に対する過電圧の寄与が極めて少ないと示している。

これに対して反応速度の遅い $10^{-3} \text{ cm/s}$ や $10^{-5} \text{ cm/s}$ の場合には、過電圧の効果が大きくなり、実線で示した充電電圧は $10^{-1} \text{ cm/s}$ と比べて高くなり、逆に放電電圧は低くなる。このことは、反応速度の遅い場合には充電に大きなエネルギーが必要になるにもかかわらず、放電時に利用できる電池エネルギー少ないことを意味している。この結果は電池の充電に必要なエネルギーは標準速度定数 $k_o$ に密接に関連していることを示している。

更に、過電圧は式(2-6)と(2-7)から判るように充電電流密度に強く依存することから、充電エネルギーは標準速度定数 $k_o$ と充電電流密度に依存する。充電に必要なエネルギーを標準速度定数と充電電流密度の関係を示したものがFig.2.3である。ここではFig.2.2と同様に正極と負極の標準速度定数は同じであると仮定した。Table 2.1に示した電池に充電できるエネルギーは、充電電流密度や標準速度定数とは無関係に、1337Jである。しかし、充電に必要なエネルギーは過電圧に依存するため充電電流密度や標準速度定数に依存し、このエネルギーをこれら図では黒丸で示した。この図から明らかなように、標準速度定数 $k_o$ が $10^{-2} \text{ cm/s}$ 以上の場合には、充電に必要なエネルギーは、充電電流密度に無関係に電池のもつ可逆的な電池エネルギーに等しい。即ち、標準速度定数 $k_o$ が $10^{-2} \text{ cm/s}$ 以上の場合には、検討した充電電流密度の範囲では、電流を引き出すのに必要な過電圧項が無視できる。

これに対して、正極と負極の標準速度定数 $k_o$ が $10^{-2} \text{ cm/s}$ 以下の場合には、Fig.2.3の黒丸で示した充電に必要なエネルギーは、白丸で示した電池エネルギーを上回り、両者の差は充電時のエネルギー損失を示している。

同様な検討は放電過程についても検討し、その結果をFig.2.4に示した。白丸は電池が充電状態で有している電池エネルギーであり、Table 2.1に示したように1337Jである。黒丸は電池が外部にできる仕事を示している。放電の場合と同様に、標準速度定数 $k_o$ が $10^{-2} \text{ cm/s}$ 以上の場合には電池エネルギーは外部にできる仕事とほぼ一致している。しかし、 $10^{-3} \text{ cm/s}$ 以下の場合には、過電圧のため、外部にできる仕事は大きく減少する。

Fig.2.5には1回の充放電サイクルにおけるエネルギー効率、即ち、電池の充電に要したエネルギーの中で、電池を放電させた場合に外部に仕事として取り出せるエネルギーの割合を示している。この図から明らかなように、標準反応速度 $k_o$ が $10^{-2} \text{ cm/s}$ 以上の場合には充放電電流密度が $200 \text{ mA/cm}^2$ 以下では96%以上であるが、標準反応速度 $k_o$ が $10^{-2} \text{ cm/s}$ 以下の場合には、急激にエネルギー効率は減少する。

現行のバナジウム電池では $70 \text{ mA/cm}^2$ 前後の電流密度で充電が行われており、実際の充放電では電池の内部抵抗を考慮する必要があるが、本章の結果により、過電圧によるエネルギー効率が明らかになった。

Table 2.1 Specification of redox flow battery

|   |                        |
|---|------------------------|
| Equilibrium electrode potential of the positive electrode | 1.10 V                 |
| Equilibrium electrode potential of the negative electrode | -0.30 V                |
| Transfer coefficients of both electrodes                  | 0.5                    |
| Internal resistance of the battery                        | 0 $\Omega \text{cm}^2$ |
| Concentration of both cell active materials               | 1.0 mol / L            |
| Volume of both electrolyte solutions                      | 10 ml                  |
| Area of both electrodes                                   | 1 $\text{cm}^2$        |
| Battery energy  | 1337J                  |

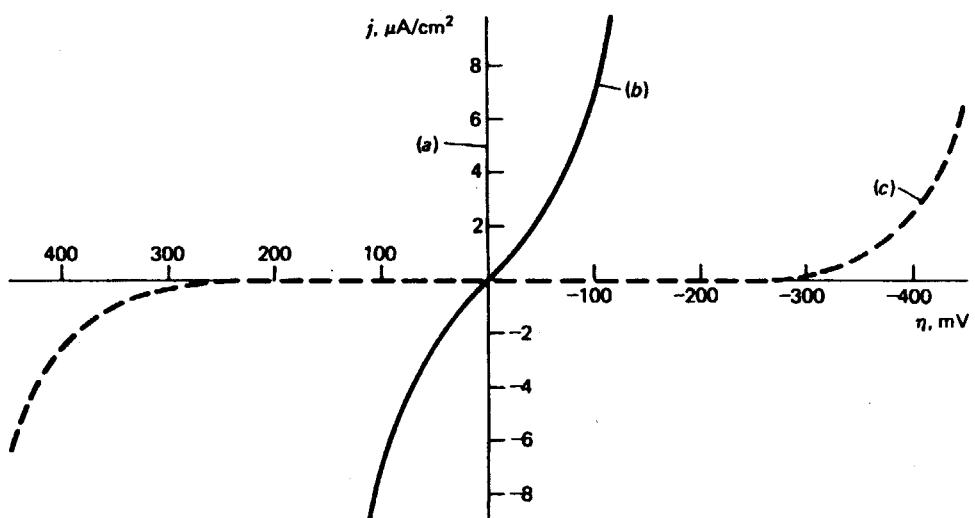


Fig.2.1 Effect of sexchange current density on the overpotential required to deliver net current densities. (a)  $j_o = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ , (b)  $j_o = 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , (c)  $j_o = 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ , where  $\alpha = 0.5$ ,  $n = 1$  and  $T = 298K$

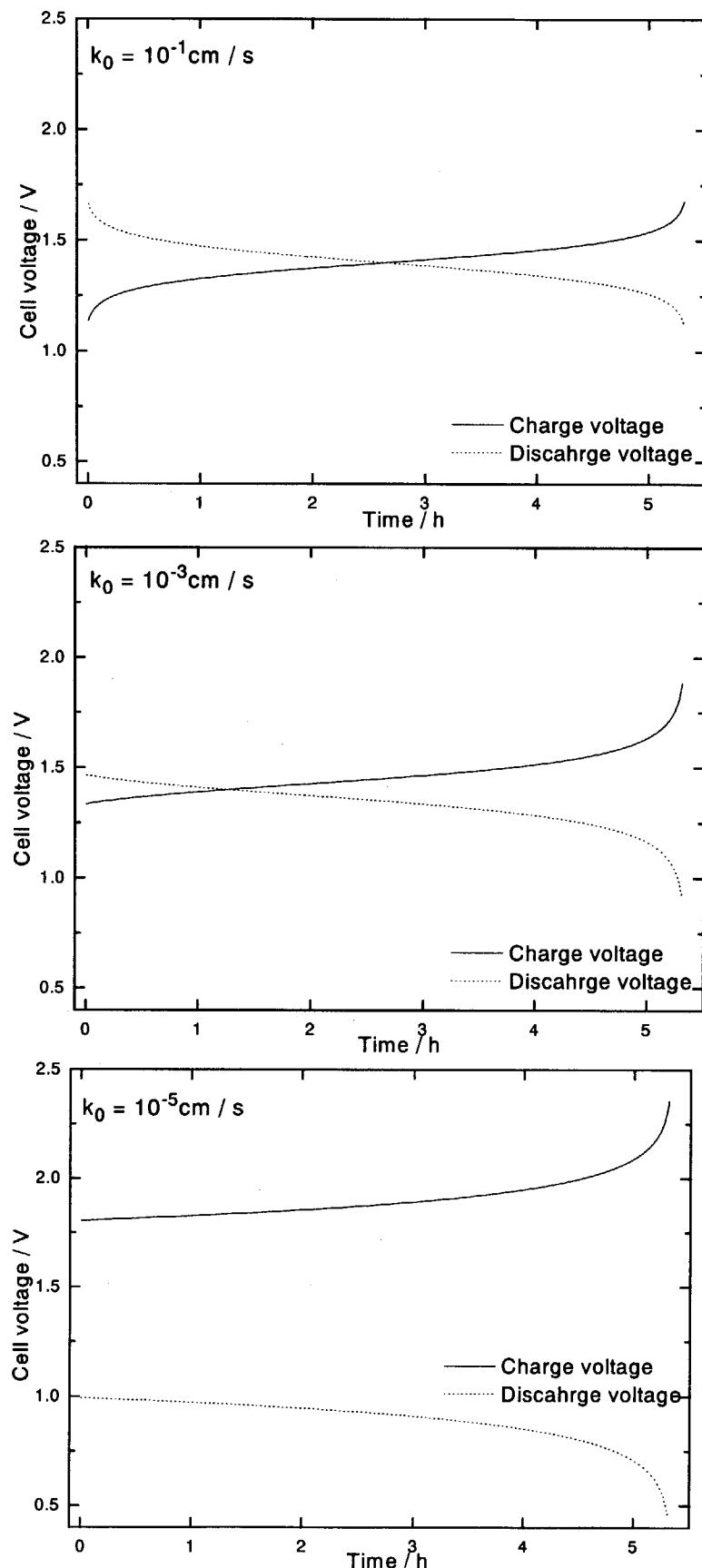


Fig.2.2 Charge and discharge curves for  $50 \text{ mA/cm}^2$  corresponding to the standard rate constants of  $10^{-1} \text{ cm/s}$ ,  $10^{-3} \text{ cm/s}$  and  $10^{-5} \text{ cm/s}$

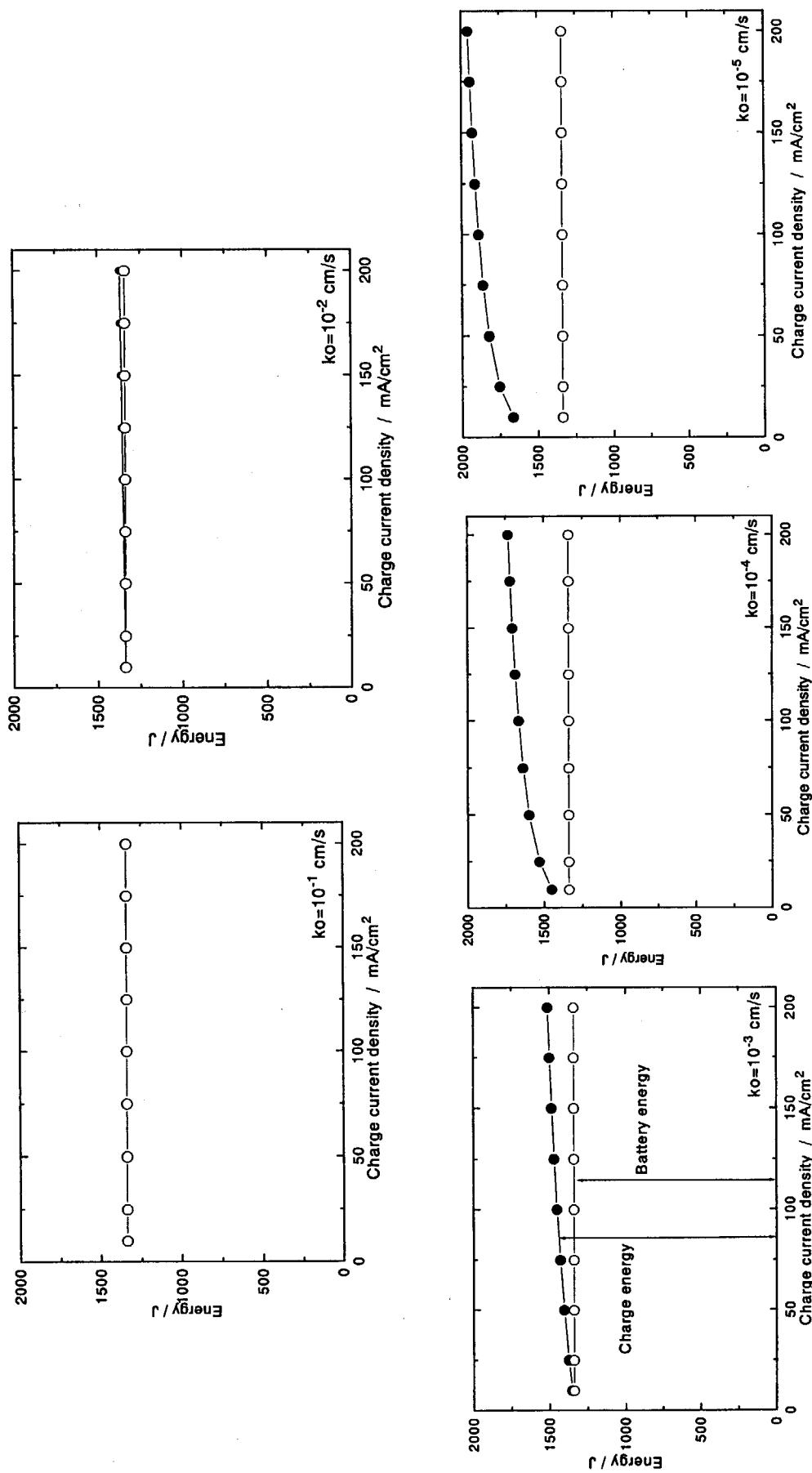


Fig.2.3 The relationship between the energy required for charge process and charge current density

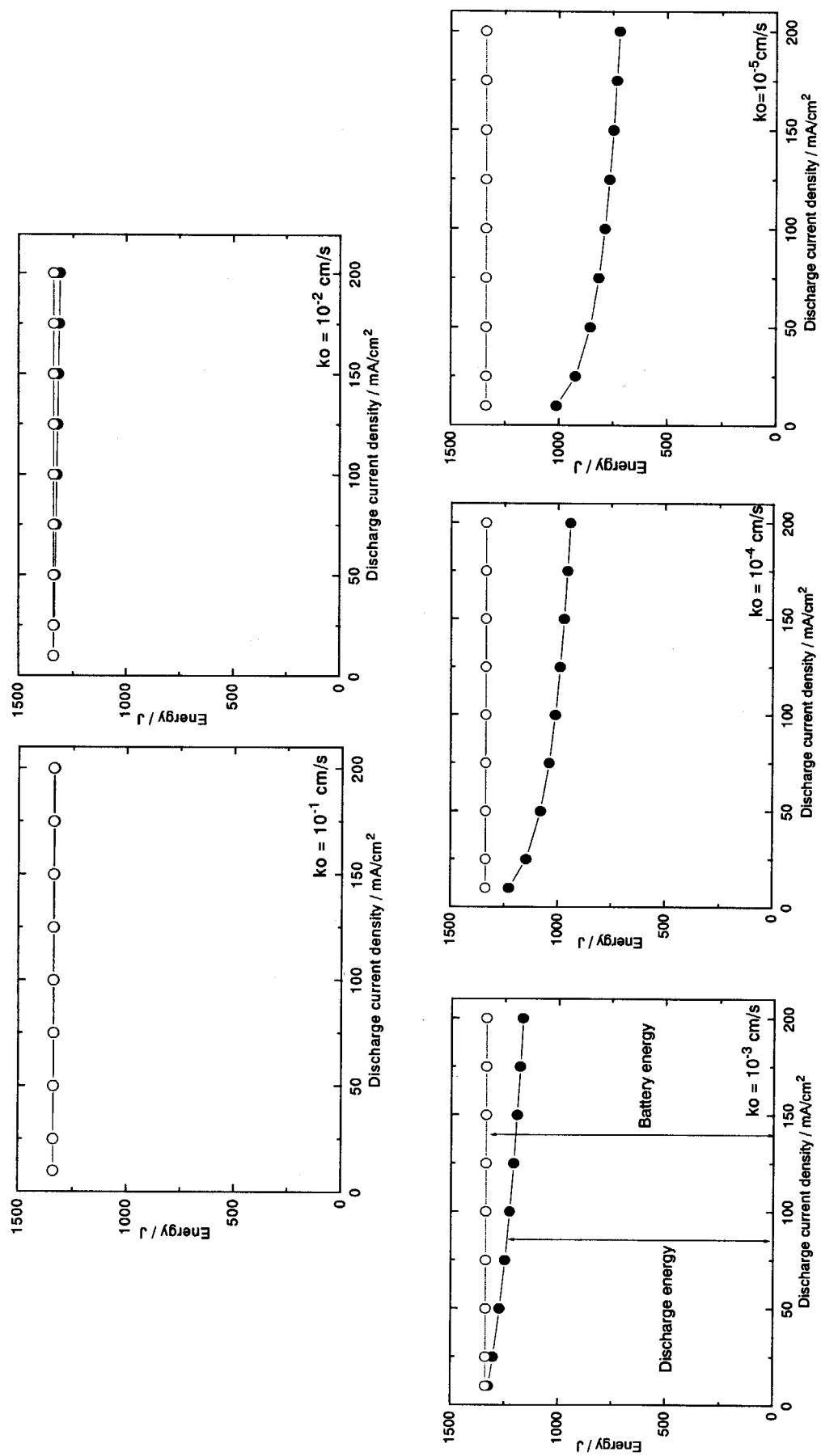


Fig.2.4 The relationship between the energy required for discharge process and charge current density

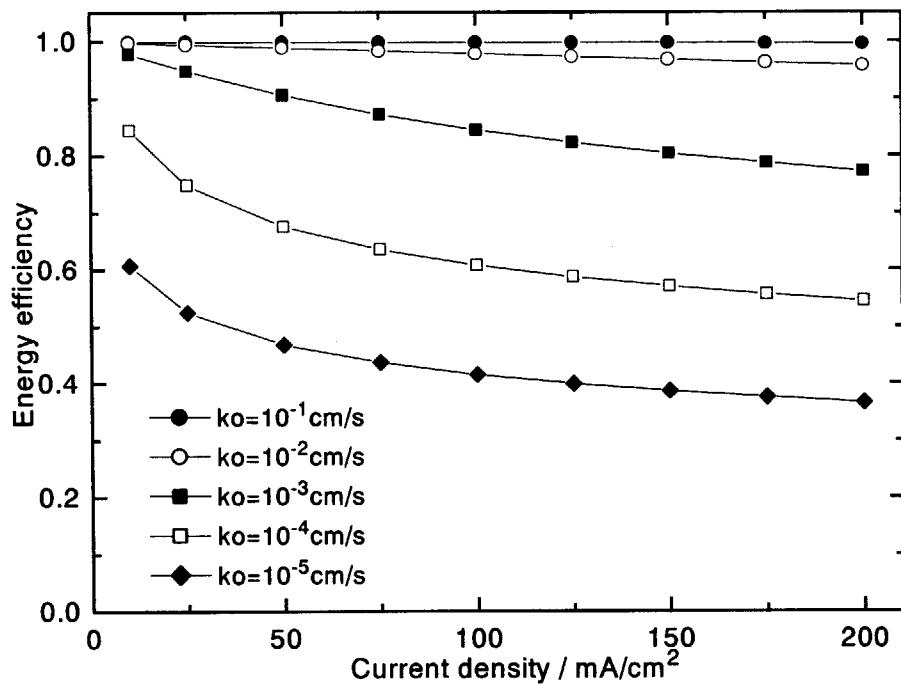


Fig.2.5 Energy efficiency for one charge-discharge cycle due to overpotential,  
where internal resistance is assumed to be zero

### 3. 水溶液中のネプツニウムの電極反応速度とネプツニウム電池の試作

#### 3.1 はじめに

ネプツニウムのサイクリックボルタンメトリーに関する 1968 年以降の文献調査によれば、分析や熱力学的観点からの研究を除くと、無機酸溶液中で酸化還元挙動に関する 2 つの報告がある。S.Casadio ら<sup>6)</sup>は 1M 硝酸溶液中の  $\text{Np}(\text{IV})/\text{Np}(\text{III})$ 、 $\text{Np}(\text{V})/\text{Np}(\text{IV})$ 、 $\text{Np}(\text{VI})/\text{Np}(\text{V})$  のピーク電位  $E_{pa}$ 、 $E_{pc}$ 、 $E_{1/2}$  について、U.Niese ら<sup>7)</sup>は 0.5M 過塩素酸溶液、1M 硝酸溶液、0.5M 硫酸溶液、0.5M 酢酸溶液中の  $\text{Np}(\text{IV})/\text{Np}(\text{III})$  と  $\text{Np}(\text{VI})/\text{Np}(\text{V})$  のピーク電位  $E_{pa}$ 、 $E_{pc}$  について報告している。これらによれば、 $\text{Np}(\text{IV})/\text{Np}(\text{III})$  と  $\text{Np}(\text{VI})/\text{Np}(\text{V})$  の  $\Delta E_p$  は硝酸・過塩素酸系では約 60mV でほぼ可逆的であるのに対して、硫酸・酢酸系では 110mV 以上であると報告されている。しかし、電極反応速度の定量的な報告はない。

本研究では、1mol/dm<sup>3</sup> の硝酸溶液と塩酸溶液における  $\text{Np}(\text{IV})/\text{Np}(\text{III})$  と  $\text{Np}(\text{VI})/\text{Np}(\text{V})$  の電極反応速度を glassy carbon(GC)電極、plastic formed carbon(PFC)電極、六方晶構造を持つ黒鉛の a 面を電極面とする pyrolytic graphite 電極(aPG)、c 面を電極面とする pyrolytic graphite 電極(cPG)の 4 種類について検討した。また、ネプツニウム電池の試作を行った。

#### 3.2 硝酸及び塩酸溶液における $\text{Np}(\text{IV})/\text{Np}(\text{III})$ と $\text{Np}(\text{VI})/\text{Np}(\text{V})$ の標準速度定数の評価

サイクリックボルタンメトリーでは使用する電極の電子授受の容易さ、即ち、活性度が重要である。活性化のための前処理の方法としては幾つか知られているが、本研究では、日本原子力研究所先端基礎研究センターの吉田善行博士に従い、鏡面研磨した後に、0.5M 硫酸中で水素発生と酸素発生の電位間でスキャンを繰り返すことによって、電極の前処理を行った。また、ネプツニウムのサイクリックボルタンメトリーでは帰走速度を 0.025V/s から 1.6V/s まで変化させて得られたピーク間電位差  $\Delta E_p$  とピーク電流から得られた拡散定数の値、即ち、 $\text{Np}(\text{VI})$  に対して  $(4.7 \pm 0.2) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $\text{Np}(\text{IV})$  に対して  $(5.2 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、を用いて R.S.Nicholson<sup>8)</sup>に従って標準速度定数を求めた。

Fig.3.1 から Fig.3.4 には、硝酸溶液における cPG、PFC、aPG、GC 電極に対するサイクリックボルタングラムを示す。 $\text{Np}(\text{VI})/\text{Np}(\text{V})$  及び  $\text{Np}(\text{IV})/\text{Np}(\text{III})$  の酸化還元対はいずれの電極に対しても反応速度は速いことが判る。特に、cPG と PFC 電極に対しては酸化波と還元波のピーク間の間隔  $\Delta E_p$  は小さく、これらの電極に対しては反応速度が高いことを示している。

Table 3.1 と Table 3.2 には、1 mol/dm<sup>3</sup> 硝酸溶液及び塩酸溶液のネプツニウムの速度定数  $k_0$ 、及び、 $\text{Np}(\text{VI})/\text{Np}(\text{V})$  対と  $\text{Np}(\text{IV})/\text{Np}(\text{III})$  対の半波電位  $E_{1/2}$  の差から得られた起電力  $E$  を示した。2 つの表に示した標準速度定数は共に  $10^{-3} \text{ cm/s}$  以上であり、反応速度が速いことを示している。Table 3.1 の硝酸系と Table 3.2 の塩酸系の速度定数を比較すると、硝酸系の方が 4 種類の電極すべてで速度が大きく、PFC 電極と cPG 電極では  $\text{Np}(\text{VI})/\text{Np}(\text{V})$  と  $\text{Np}(\text{IV})/\text{Np}(\text{III})$  の酸化還元対の速度定数は  $10^{-2} \text{ cm/s}$  を超えている。速い電極反応速度をもつ酸化還元対の典型的な物質である

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  /  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  対の速度定数として  $10^{-1}\text{cm/s}$  から  $10^{-2}\text{cm/s}$  の値が報告されているが<sup>9-10)</sup>、  
 $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$  と  $\text{Np(IV)}/\text{Np(III)}$  の酸化還元対の電極反応速度はこれには多少劣るもの、電池反応  
として十分な速度を持っていると言えよう。

Table 3.1 と Table 3.2 から、電池起電力は硝酸系と塩酸系で共に約 1.02V であり、Fig. 1.3 に示したように各ユニットが数百段にスタック状に直列接続されるレドックスフロー電池の起電力としては十分な値であろう。Table 3.2 に示した塩酸系のネプツニウムの 2 組の酸化還元対の電極反応速度はほぼ等しい。一方、Table 3.1 に示した硝酸系では PFC 電極と cPG 電極では 2 組の酸化還元対の反応速度はほぼ等しいのに対して、GC 電極と aPG 電極では 2 組の酸化還元対の反応速度に差が認められる。Fig.3.2 と Fig.3.3 は、黒鉛の c 面内 (cPG 電極) と a 面内 (aPG 電極) の反応の違いを示している。ピーク間電位差  $\Delta E_p$  から、c 面内の反応速度は  $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$  対と  $\text{Np(IV)}/\text{Np(III)}$  対でほぼ同じである。これに対して、a 面内の速度を比較すると  $\text{Np(IV)}/\text{Np(III)}$  対が速く、 $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$  対は明らかに遅い。炭素原子が c 面内では共有結合、c 軸方向ではファンデルワールス結合をしている層状構造を持つ黒鉛の c 面内と a 面内における電極反応速度の違いは原子密度やバンド構造の相違等から予想されるにしても、a 面内で  $\text{Np(IV)}/\text{Np(III)}$  よりも  $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$  の速度が遅いことは意外な結果と思われる。同様の違いは Fig. 3.4 に示した GC 電極でも認められる。他方、PFC 電極は cPG 電極と同様に 2 組の酸化還元対の電極反応速度には有意な差は認められなかった。このことから、電極反応はイオンと電極との電子授受であることを考慮すると、aPG や GC 電極で観測された速度の差は、 $\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}$  反応の電位領域と  $\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+$  反応の電位領域で電極の電子放出・受容の活性化エネルギーに差があるためと考えられる。

### 3.3 ネプツニウム電池の試作

本研究では、ネプツニウム電池を製作して「適切な場所で有効利用の例として展示する」ことを到達目標に設定した。そこで、ネプツニウム電池を試作して、その充放電特性を検討することとした。

本研究は、アクチノイド・レドックスフロー電池の原理的な実証を目指すものであり、また高放射性物質である  $\text{Np-237}$  溶液を循環させることは実験上の困難を伴うことから循環ではなく攪拌方式を採用することとし、Fig.3.6 には製作した電池を示した。サイクリック・ボルタントリ一で電極反応速度を検討した 4 種類の炭素系電極の中で、電極反応速度が最も速いことが判明した PFC 電極を、三菱鉛筆（株）に依頼して平板状に加工し、電池電極として使用した。この電池では、電池隔壁と電極間の距離は 17mm であり、電極間の距離は大きいが、循環方式ではないため電解液の攪拌をガスバブルで行うため、空間が必要なことによる。この空間のため、電池の内部抵抗は増大することができる。なお、イオン交換膜は旭化成製の陰イオン交換膜 A501 を用いた。カタログ値によれば、この電気抵抗は  $2.0-3.5\Omega\text{cm}^2$  である。なお、電解液の攪拌はアル

ゴンガスのバブルによって行った。

最初に、バナジウム電池について充放電特性を検討した。電解液として  $1\text{mol}/\text{dm}^3$  硫酸 –  $0.05\text{mol}/\text{dm}^3$  のバナジウム溶液を用いた。最初に V(IV)溶液で両槽を満たし、定電流電解によって一方の槽をⅡ価に還元し、他方をV価に酸化した。電池の充電過程では、陽極でPFC電極の腐食が観察され、正極液の腐生成物である粒径の小さな炭素粒と思われる物質が浮遊する結果となつた。このため、電池の充電曲線の取得は断念せざるを得なかつた。

ネプツニウム電池では、電解液として  $1\text{ mol}/\text{dm}^3$  硝酸 –  $0.05\text{ mol}/\text{dm}^3$  ネプツニウム溶液を用いた。最初に Np(V)と Np(VI)混合溶液で両槽を満たし、定電流電解によって一方の槽をⅢ価に還元し、他方をVI価に酸化した。しかし、ネプツニウム電池の実験段階では、PFC電極の腐食は負極側でも観察され、また、陽極の腐食の進行と共に負極の腐食も進んでいた。このため幾つかの実験では、充電には金電極( $30\text{mm} \times 8\text{mm}$ )を用いて行なつたが、放電はPFC電極を使用した。なお、金電極で充電した場合には、グローブボックス内の観察ではあるが、ほとんど水素・酸素の発生は認められなかつた。

放電は陽極と陰極間に抵抗を接続して行った。その結果を Fig.3.7 と Fig.3.8 に示す。バナジウム電池では開回路電圧は約  $1.4\text{V}$  とされており、Fig.3.7 の結果はほぼ一致する。また、ネプツニウム電池の開回路電圧はサイクリックポンタンメトリーの結果 Table3.1 から約  $1.0\text{V}$  と評価されるが、Fig.3.8 の結果からは約  $1.1\text{V}$  である。

これらの図から明らかなように、2つの電池では共に負荷抵抗が小さいときには電池電圧は開回路電圧と比べて大きく低下している。これは、電池の内部抵抗が負荷抵抗より大きいことを示している。この原因は、電解溶液の攪拌と濃度にあると推測される。

Fig.3.6 に示したが電解槽でアルゴンガスによる攪拌は、内径  $0.75\text{mm}$  のテフロン管によって行つたが、電解液のオーバーフローを避けるためには、約 1 秒毎に 1 気泡程度のガスの流量に設定せざるを得なかつた。このため、攪拌は十分ではなく濃度分極によって、内部抵抗が増加したと推察できる。更に、式(2-5)で示したように電流密度は交換電流密度に比例するが、(2-4)式から判るように濃度の関数であり、濃度が低い場合には交換電流密度が小さく、内部抵抗の増大の原因となつたと推察できる。

Fig.3.9 にはネプツニウム電池の写真を示した。上側は充電後の状態であり陽極室は Np(VI)溶液、負極室は Np(III)溶液から成る。下側は放電後の状態であり陽極室は Np(V)溶液、負極室は Np(IV)溶液から成る写真である。

### 3.4 ネプツニウム電池とバナジウム電池の比較

現行のレドックスフロー電池はバナジウム電池である。この電池は既に実用化段階に入り、バナジウムが希少金属であること、反応速度に難点があることが指摘されている<sup>11)</sup>。

Fig.3.10 は、ネプツニウムとバナジウム<sup>12)</sup>のボルタントリーアーの比較である。この図を比較すると、

ネプツニウムでは帰走速度が1.6V/sであっても、ピーク間電位差  $\Delta E_p$  は150mV程度であるのに対して、バナジウムは特にV(V)/V(IV)の対は帰走速度が1.0V/s出会っても約500mVと極めて大きな値であり、標準速度定数  $k_0$  は小さな値と推察される。文献<sup>12)</sup>に依れば、標準速度定数  $k_0$  として  $10^{-4}$  cm/sから  $10^{-3}$  cm/sの値が報告されている。しかし、このサイクリックボルタングラムを検討すると、1電子反応の  $\Delta E_p$  は約60mV以上であるべきであるのもかかわらず、V(III)/V(II)の反応では  $\Delta E_p$  が約40mVという奇妙な結果であることが判る。実際、この追試を行ったが、同様の結果が得られた。現時点ではこの原因を解釈することは困難であるが、バナジウムの電極反応が極めて複雑であることを暗示しているように見える。一方、文献<sup>14)</sup>に依れば、1M硫酸溶液では、V(III)/V(II)に対して  $k_0 = 1.03 \times 10^{-3}$  cm/s、V(V)/V(IV)に対して  $k_0 \times A = 2.8 \times 10^{-7}$  cm/s（ここで、Aはcm<sup>2</sup>単位の電極面積）と報告されている。また、文献<sup>15)</sup>のバナジウム電池の分極曲線（同文献のFig.1）を解析して得られるバナジウム電池としての実効的な  $k_0$  は  $(3.2 \sim 9.0) \times 10^{-5}$  cm/sである。

以上の文献調査の結果からは、V(III)/V(II)及びV(V)/V(IV)の標準速度定数を評価することは困難であるが、Table 3.1に示したように  $\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+$  と  $\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}$  対では電極材料を選ぶことによって  $10^{-2}$  cm/s以上の電極反応速度が得られるため、第2章の Figs. 2.3 と 2.4 から判るように、優れたエネルギー効率が得られると確信できる。

**Table 3.1 Standard rate constants  $k_0$  for  $\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}$  and  $\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+$  and electromotive forces  $E$  of neptunium in 1 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$**

| Electrode | $k_0$ (cm/s) for<br>$\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}$ | $E_{1/2}(\text{IV}/\text{III})/\text{V}$ | $k_0$ (cm/s) for<br>$\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+$ | $E_{1/2}(\text{VI}/\text{V})/\text{V}$ | $E / \text{V}$ |
|-----------|---|--|--|--|----------------|
| PFC       | $(2.1 \pm 0.5) \times 10^{-2}$                      | 0.877                                    | $(2.8 \pm 0.9) \times 10^{-2}$                         | -0.146                                 | 1.01           |
| cPG       | $(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-2}$                      | 0.879                                    | $(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-2}$                         | -0.142                                 | 1.02           |
| GC        | $(9.3 \pm 1.0) \times 10^{-3}$                      | 0.878                                    | $(4.8 \pm 0.5) \times 10^{-3}$                         | -0.151                                 | 1.03           |
| aPG       | $(5.6 \pm 0.3) \times 10^{-3}$                      | 0.874                                    | $(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-3}$                         | -0.138                                 | 1.02           |

**Table 3.2 Standard rate constants  $k_0$  for  $\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}$  and  $\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+$  and electromotive forces  $E$  of neptunium in 1 mol/dm<sup>3</sup> HCl**

| Electrode | $k_0$ (cm/s) for<br>$\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}$ | $k_0$ (cm/s) for<br>$\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+$ | $E / \text{V}$ |
|-----------|---|--|----------------|
| PFC       |   | $(5.1 \pm 0.2) \times 10^{-3}$                         |                |
| cPG       | $(6.3 \pm 0.1) \times 10^{-3}$                      | $(6.1 \pm 0.4) \times 10^{-3}$                         | 1.02           |
| GC        | $(2.5 \pm 0.1) \times 10^{-3}$                      | $(2.4 \pm 0.1) \times 10^{-3}$                         | 1.01           |
| aPG       |   | $(2.4 \pm 0.1) \times 10^{-3}$                         |                |

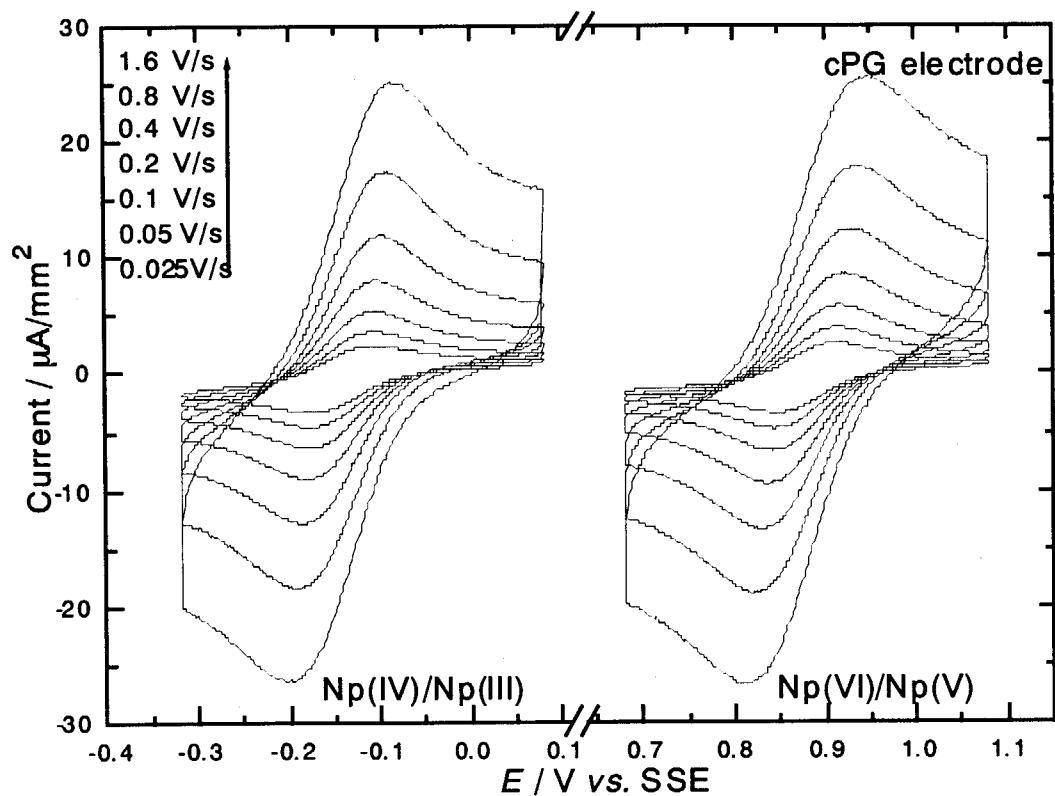


Fig. 3.1 Cyclic voltammograms of 3.18 mM Np in 1.0 mol/dm<sup>3</sup> nitric acid solution at the cPG electrode

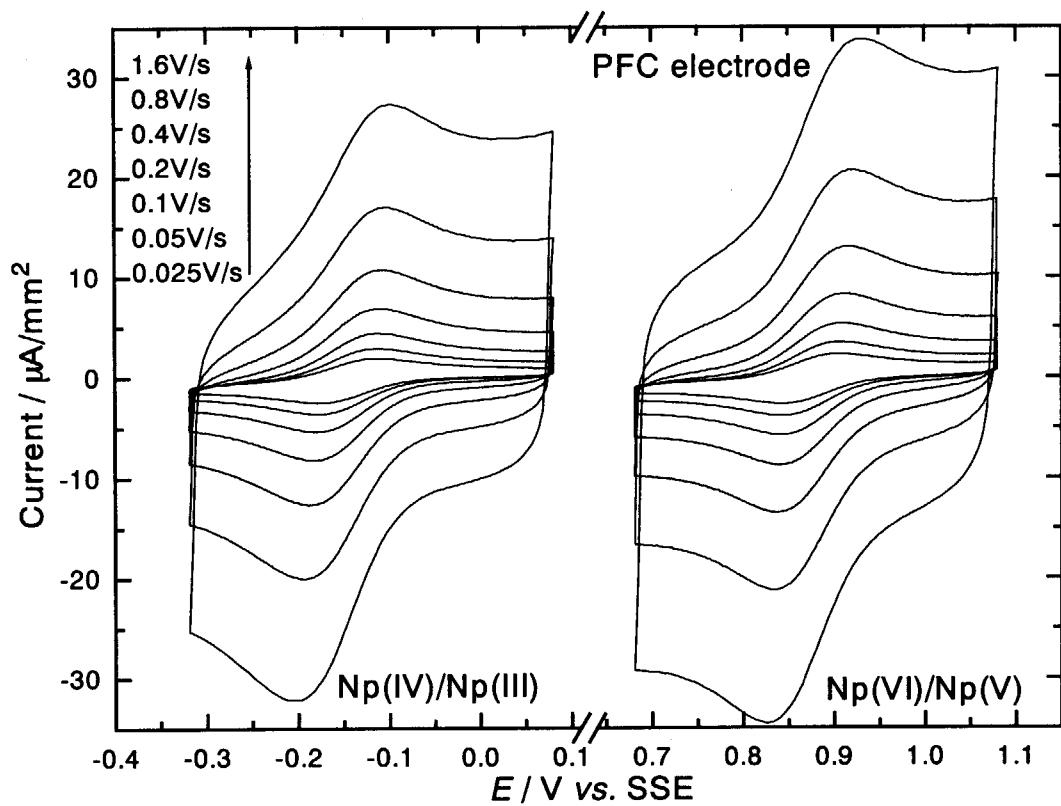


Fig. 3.2 Cyclic voltammograms of 3.18 mM Np in 1.0 mol/dm<sup>3</sup> nitric acid solution at the PFC electrode

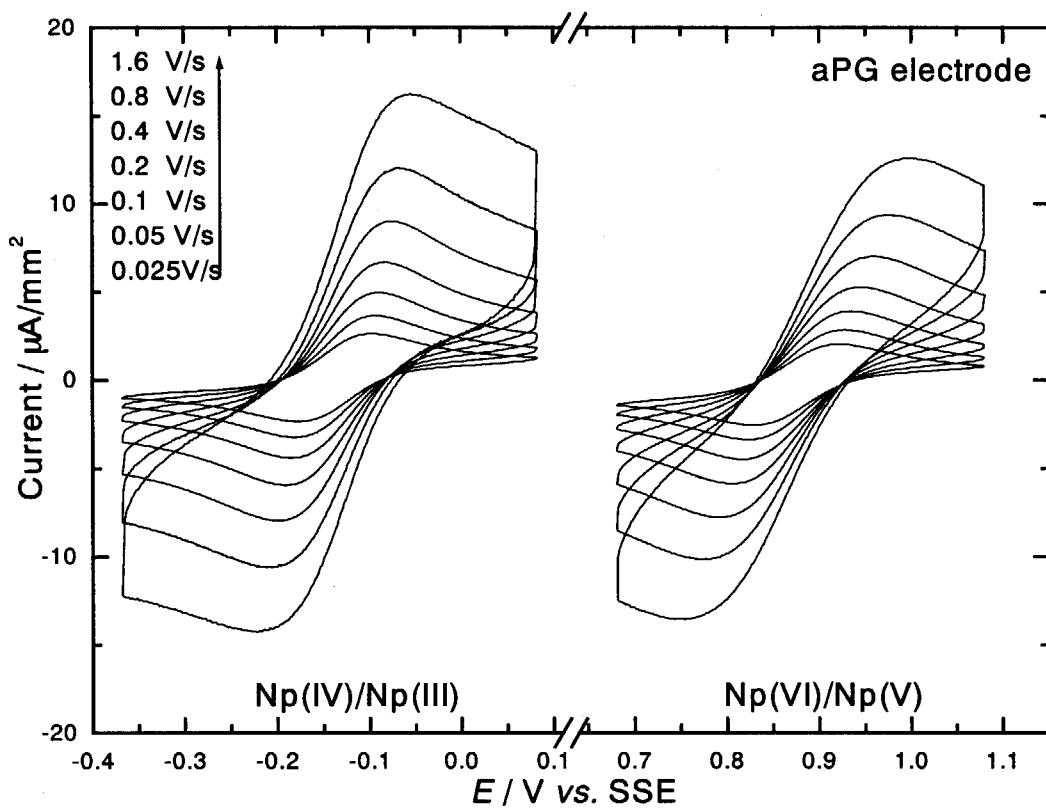


Fig. 3.3 Cyclic voltammograms of 3.18 mM Np in 1.0 mol/dm<sup>3</sup> nitric acid solution at the aPG electrode

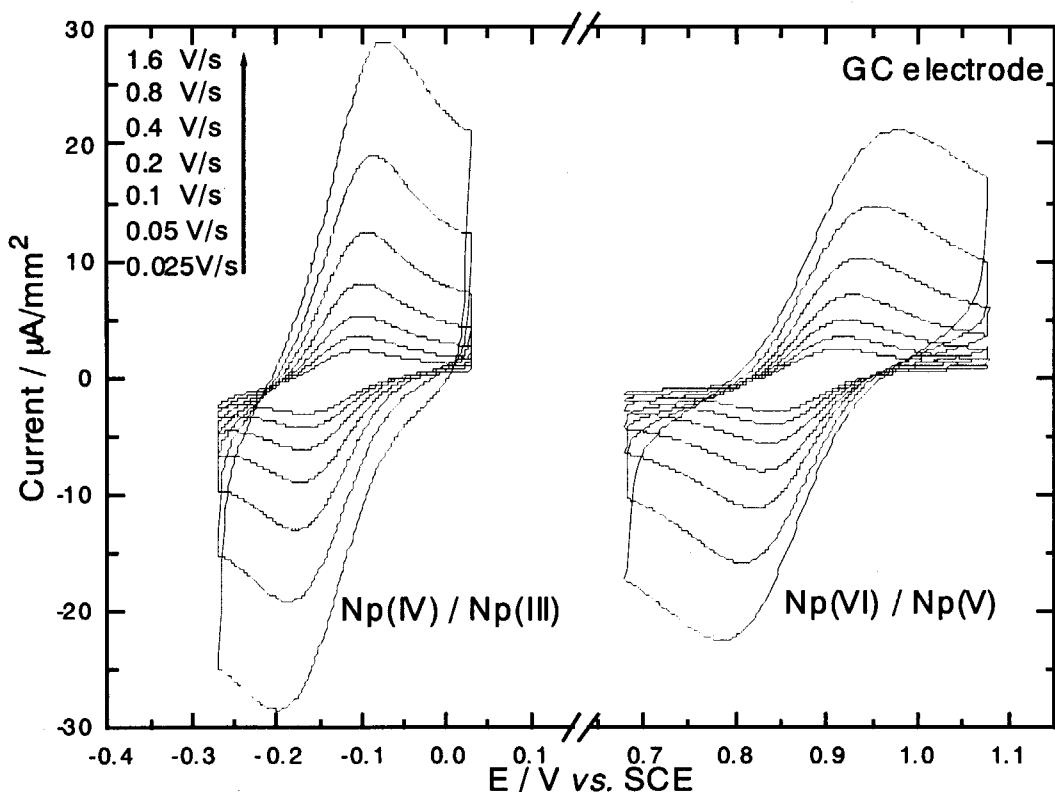


Fig. 3.4 Cyclic voltammograms of 3.18 mM Np in 1.0 mol/dm<sup>3</sup> nitric acid solution at the GC electrode

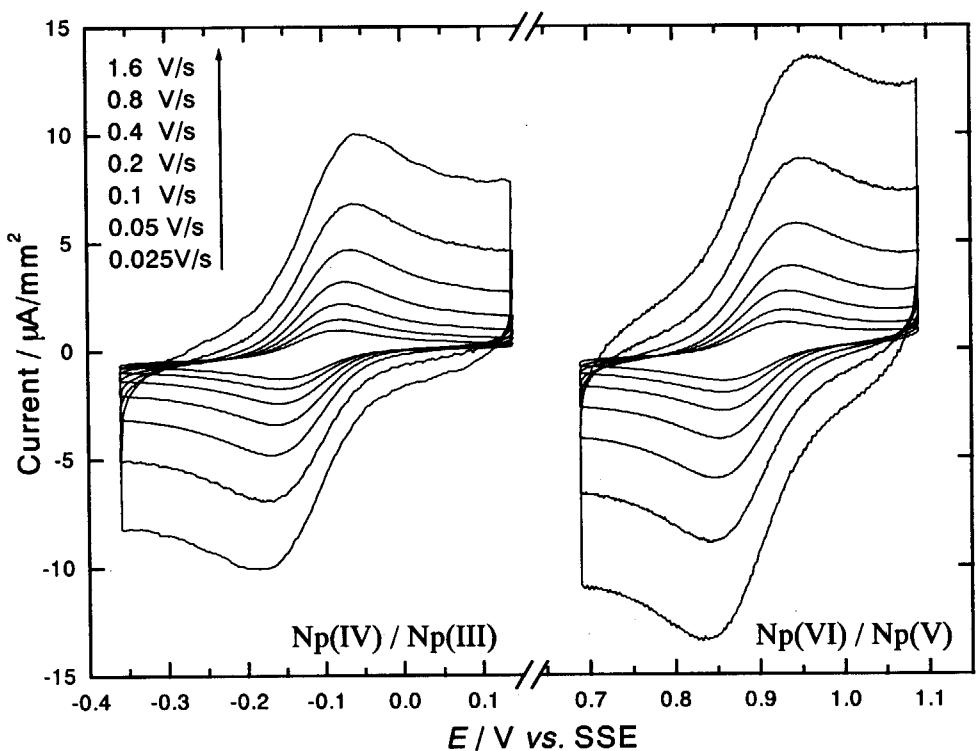


Fig.3.5 Cyclic voltammograms of 1.54 mM Np in 1.0 mol/dm<sup>3</sup> hydrochloric acid solution at the cPG electrode

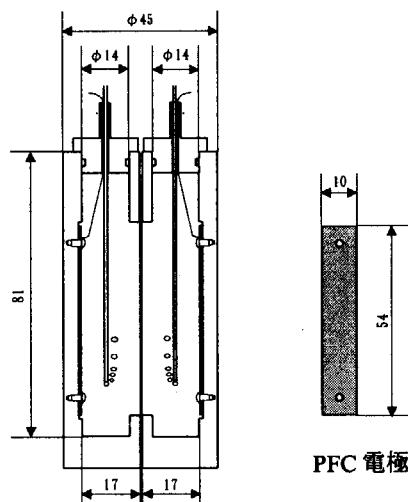


Fig 3.6 Schematic drawing of the battery

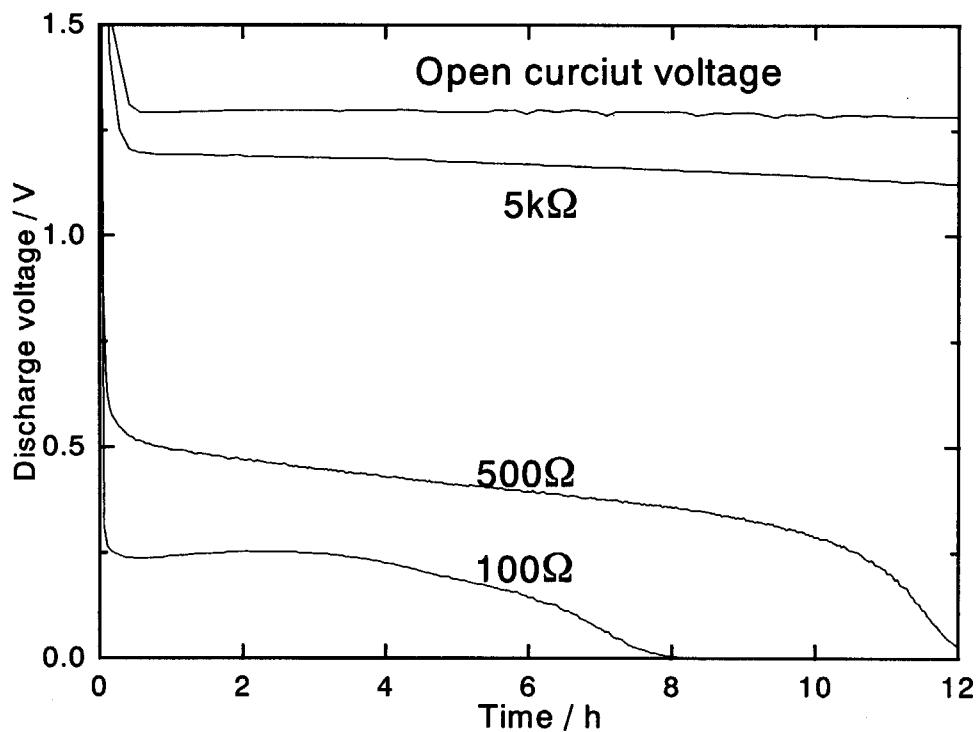


Fig.3.7 Discharge curves of 0.05 M vanadium battery in 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

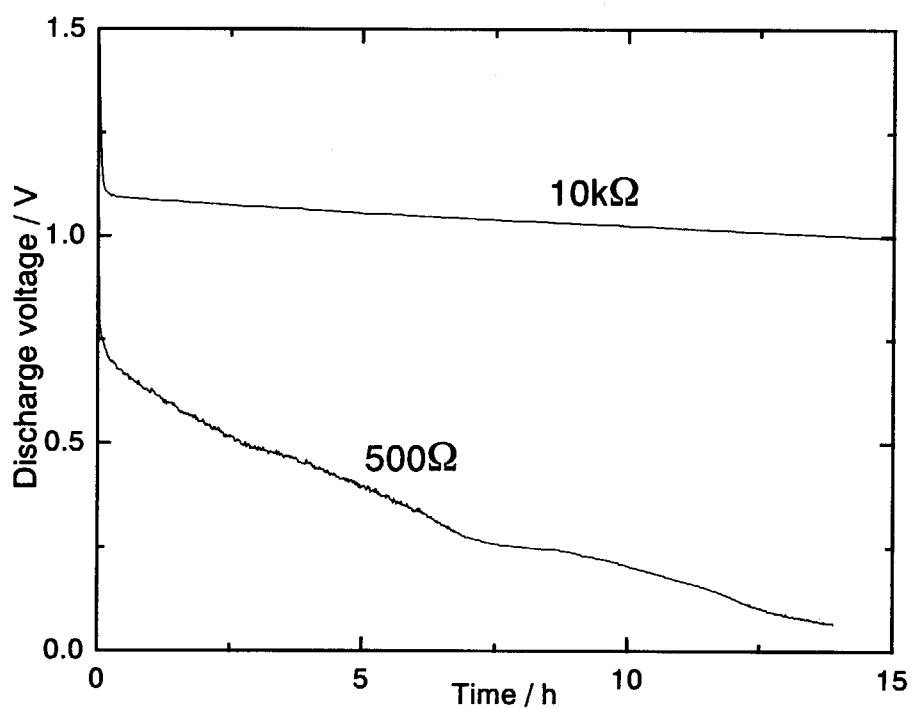


Fig.3.8 Discharge curves of 0.05 M neptunium battery in 1M  $\text{HNO}_3$

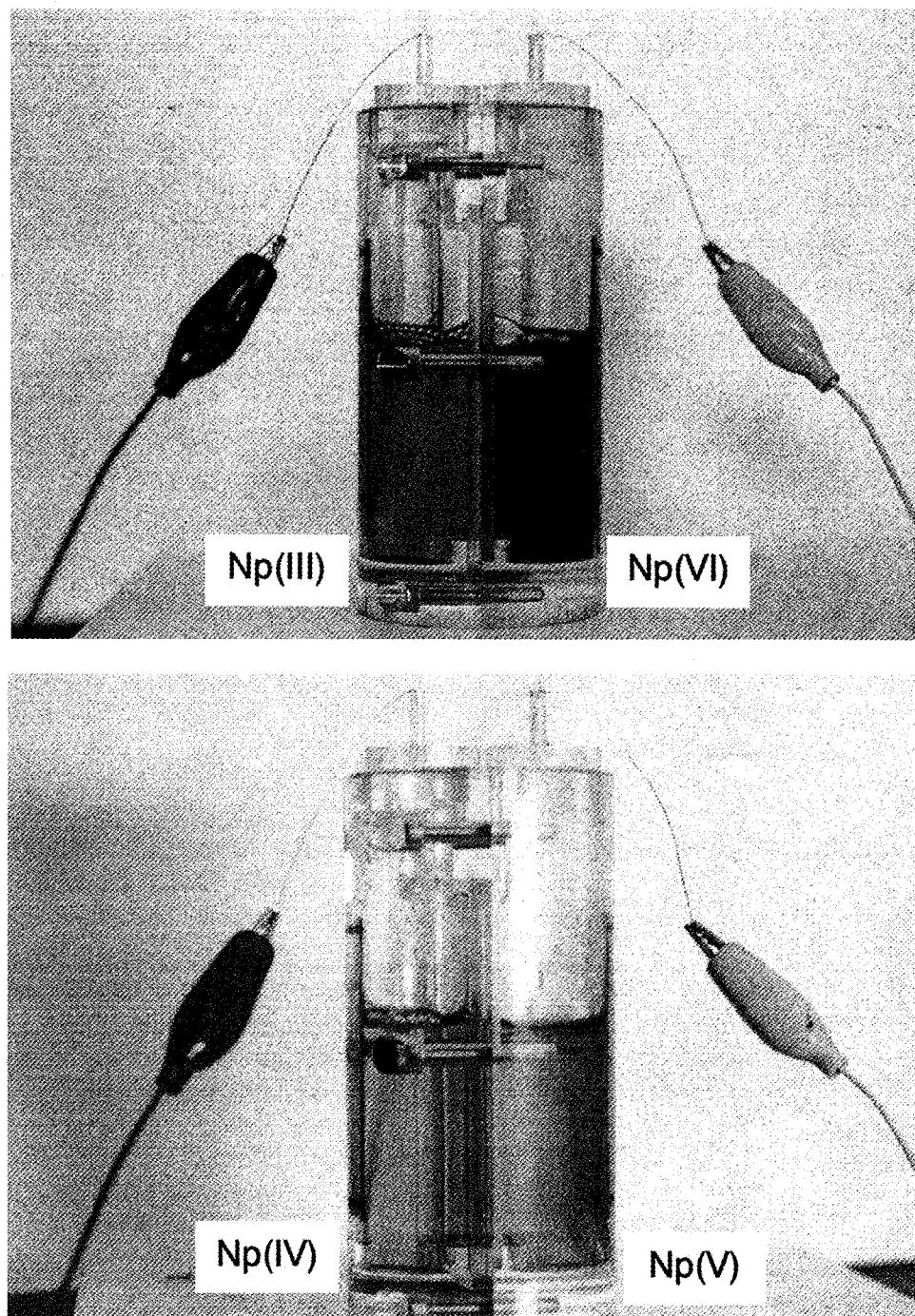


Fig.3.9 Photographs of charged (upper picture) and discharged (lower picture)Np batteries

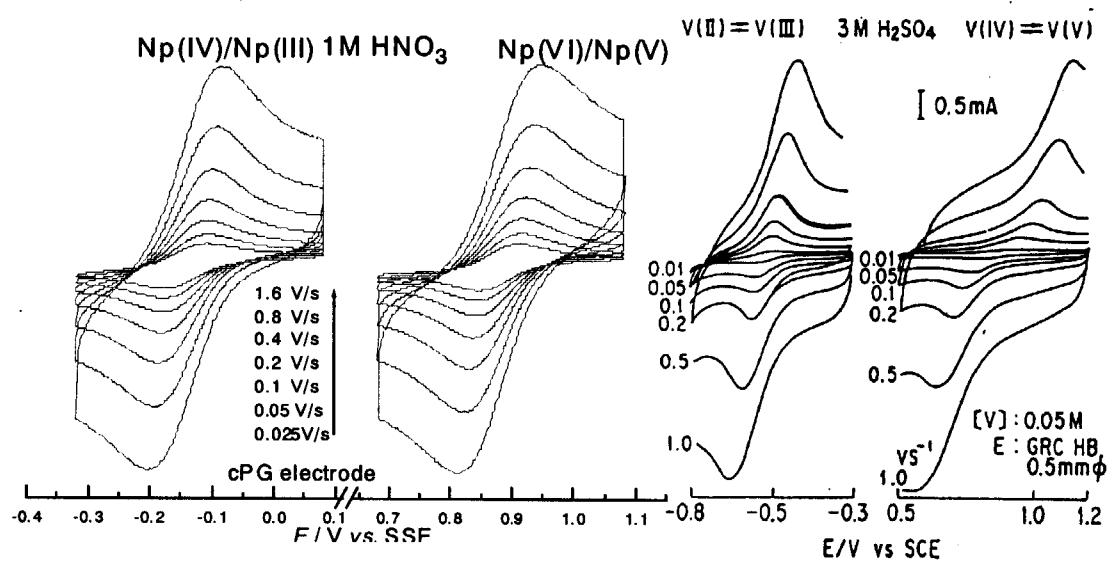


Fig.3.10 Comparison of cyclic voltammograms between Np and V

#### 4. 非プロトン性溶媒を用いるウラン電池活物質

##### 4.1 はじめに

ウランの IV/III 値( $U^{4+}/U^{3+}$ )および V/VI 値 ( $UO_2^{+}/UO_2^{2+}$ )の酸化還元（レドックス）対は同一のイオン構造を持ち、そのいずれの酸化状態も非プロトン性溶媒中で安定に存在することはよく知られている。このことからウランでは同一元素が 2 組の可逆な酸化還元対を持つ可能性が高い。従って、ウランの 2 組の可逆な酸化還元対を電池の両極反応として利用すれば、高速の電極反応を持つ電池、すなわち大きな電流密度による充放電によってもエネルギー損失の少ない電池の出現が期待できる。この特性と放射性物質の限定的利用という条件を満たす電池として、発電所・変電所等に設置される電力貯蔵用レドックスフロー電池がある。このような検討に基づいて、我々はウランの IV/III 値と VI/V 値を両極反応とするウラン・レドックスフロー電池を初めて提案した<sup>4)注 1)</sup>。ウランの各酸化状態のイオンの熱力学的検討を行った結果、ウラン(V)の不均化反応を防ぐために非プロトン性の溶媒が必要であり、ウラン(III)の存在のために電位窓の広い溶媒が必要であることが判明した。そこで本項目では、非プロトン性有機溶媒を用いたウラン電池の活物質の探索を行った。

電池活物質としては大きな溶解度が必要であることから、活物質の候補は有機錯体に絞られる。非プロトン性溶媒中におけるウラン(IV)錯体については、 $\beta$ -ジケトン錯体の  $U(acac)_4$  錯体がアセトニトリル中で可逆の IV/III 反応を示すことが知られている<sup>18)</sup>。これ以外の U(IV)錯体の電気化学についてはフタロシアニン錯体を例外としてよく調べられていない。ウラン(VI)錯体については、水口、池田らの研究<sup>16,17)</sup>がある。 $UO_2(hfa)_2$ 、 $UO_2(tfa)_2$ 、 $UO_2(dbm)_2$ 、 $UO_2(acac)_2$ などの $\beta$ -ジケトン錯体や中性配位子錯体の  $UO_2(dmso)_5(ClO_4)_2$ について、ジメチルスルフォキシド中で測定したサイクリックボルタングラムを報告している。中でも  $UO_2(dmso)_5(ClO_4)_2$  については単純なサイクリックボルタングラムを示す準可逆反応であることを示している。一方で、電池構成に必要とされる溶解度、起電力、さらにエネルギー効率を左右する電極反応速度定数に着目した研究例は見あたらない。とりわけ溶解度は電池のエネルギー密度を定める重要な因子である。これまでのトリウム(IV)およびウラン(VI)の $\beta$ -ジケトン錯体の研究の経験<sup>19,22)</sup>から、溶解度が低くないことを確信し、活物質候補として $\beta$ -ジケトン錯体を選択することとした。

本項目ではウラン錯体について、ウラン電池活物質としての観点より、溶解度、電極反応の可逆性、起電力という 3 点に関する検討を行った。特に、2 つの置換基  $R_1$ 、 $R_2$  の組み合わせで決まる $\beta$ -ジケトン配位子 (Fig.4.1) には数え切れないほどの種類があり、錯体の性質を大きく系統的に変化させることができる<sup>19)</sup>。そこで研究の第一段階として、Table 4.1 に示す 8 種類の $\beta$ -ジケトン配位子を選び出して上記の 3 条件の検討を行い、活物質のウラン錯体に要求される化学的因素を抽出することを目的とした。

第一段階の研究において、 $\beta$ -ジケトン錯体を活物質とした場合には、起電力は満足できるもの

注 1) T. Yamamura, Y. Shiokawa, H. Yamana and H. Moriyama, *Electrochim. Acta*, (submitted).

の、錯体の電極反応が内圈型反応（配位子の脱離・会合を伴う反応）であるため、電極反応の過電圧が小さいとは言い難いことが判った。これに対してウランのジメチルスルホキシド錯体の電極反応は、外圈型反応であるために高速であるが、配位子の電子供与性が小さいために起電力が小さいことが判明した。大きな電子供与性を持つ配位子のウラン錯体が外圈型反応によって電極反応を行うならば、高い起電力と速い電極反応を兼ね備えた電池活物質が期待できる。外圈型反応であるためには、配位子が III/IV/V/VI 価の各酸化状態のウランと安定な錯体を形成すればよく、そのような配位子は環状あるいは鎖状構造を持つ多座配位子であると分子設計できる。第二段階として、この設計に基づいた多座配位子を実際に合成し、錯体の検討を行った。このような検討を通して、優れたウラン電池活物質の創製に結びつけることができると考える。

#### 4.2 ウラン $\beta$ -ジケトン錯体の活物質としての検討

##### 4.2.1 錯体の合成

溶媒は関東化学製の合成用脱水溶媒を定法に従い蒸留精製を行った後で用いた。支持塩は、関東化学製の過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAP)を精製することなく用いた。配位子の $\beta$ -ジケトンは同仁化学研究所製あるいは関東化学製を購入して精製することなく用いた。ウランは東北大学金属材料研究所所有の八酸化三ウランを用いた。定法に従い  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$  を調製し、これを水銀陰極電解還元により  $\text{U}(\text{ClO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_n$  を調製した。 $\beta$ -ジケトン配位子として Table 4-1 に示すものを選び、ウラン(IV)錯体およびウラン(VI)錯体を既報<sup>19-23</sup>に従って合成した。化合物の同定は CHN 元素分析により行った。使用した溶媒の名称、略称、構造式、化学的性質を Table 4-2 に示す。

##### 4.2.2 溶解度の検討

精製したウラン錯体を 23°C に保たれている不活性ガスグローブボックス内に導入し、一定濃度（多くの場合には 0.4M）の保存溶液を調製することを試みた。1 日 2 回の震蕩を 3 日間行って溶解を観察し、溶解せずに錯体固相と共に存しているものについて少量を採取した。採取した試料をグローブボックス外に出して有機溶媒を蒸発させた後、これを一定量の 1N HNO<sub>3</sub> に溶解して ICP 測定用試料とした。ICP-AES 分光装置（島津製作所 ICP-7500）を用い、2 組の検量線（0~263.6 ppm の高濃度側検量線と、0~2.11 ppm の低濃度側検量線）を作成した後、各試料の測定を行った。

ウラン(IV)およびウラン(VI)の $\beta$ -ジケトン錯体の各溶媒への溶解度を Table 4.3 に示す。不等号を伴う数値は、保存溶液調製において予定の濃度で溶解したことを示す。それ以外の数値は、ICP 測定により決定された濃度であることを示す。 $\text{UO}_2(\text{hfa})_2$  錯体に見られるように、U(VI)錯体は各溶媒に対して全体的に高い溶解度を示した。しかし、 $\text{UO}_2(\text{fod})_2$  と DMSO、 $\text{UO}_2(\text{dpm})_2$  と AN および PC のように特定の組み合わせで溶解度が低い場合がある。U(IV)錯体は、AN、DMSO への溶解度が低いものの、DMF のように溶解度の高い溶媒があることがわかった。同じ溶媒中の同じ配位子を有する U(IV)錯体と U(VI)錯体の比較においては、U(VI)錯体の方が高い溶解度を示してい

る。このことは  $O=U=O$  を軸とする異方性の高い構造をもつ U(VI)錯体と溶媒との間の双極子間相互作用の重要性を示唆している。以上の検討より、非対称的な立体構造を持つ錯体と極性の高い溶媒の組み合わせにおいて、高い溶解度の実現を期待できるよう。

#### 4.2.3 ウラン錯体の電極反応の検討

電気化学測定セルは不活性ガスグローブボックス内に設置し、これとグローブボックス外に設置した北斗電工製ポテンシオスタットとの接続はハーメチックシールを介して行った。参照電極は、各有機溶媒における  $Ag/AgNO_3$  電極（銀・銀イオン電極）を用いた。この電極は、実際に電位の再現性に優れていたが、AN 以外の溶媒では  $Ag^+$  の溶媒和が弱いため電位の経時変化が小さくない。このため参照電極は毎回の測定直前に調製し、溶媒の電位窓の測定と、有機溶媒中の参照電位として IUPAC が推奨するフェロセン・フェリシニウムイオン ( $Fc/Fc^+$ ) の酸化還元電位の測定を引き続いて行った。電池電極としては安価で比表面積の大きなカーボン電極の利用が予想できるが、本研究では表面積の決定が容易で速度論的研究において研究例の多い白金電極を作用電極に用いた。各測定の直前に  $0.05\mu m$  アルミナによる研磨を行った。対電極としては作用電極に対して十分大きな面積を持つ  $10 \times 10 mm$  の白金板を用いた。

ウラン(IV)およびウラン(VI)錯体の電極反応を検討するために、 $1 \times 10^{-3} M$  の錯体を含む  $0.1 M$  TBAP を含む溶液をサイクリックボルタノメトリにより測定した。典型的なサイクリックボルタングラムを Fig.4.2(a)~Fig.4.5(a) に示す。

DMSO 溶媒における  $UO_2(dmsO)_5(ClO_4)_2$  のサイクリックボルタングラム (Fig.4.2(a)) は、一対の酸化還元対 pc および pa を示す単純なものである。このサイクリックボルタングラムは Fig.4.2(b) に示されるように、単純な 1 電子の授受を伴う反応機構により説明できる<sup>16)</sup>。

同様に、AN 溶媒における  $U(acac)_4$  錯体のサイクリックボルタングラム (Fig.4.3(a)) についても一対の酸化還元対 pc および pa が観察される単純なものである。この電極反応についても、既報<sup>18)</sup>の通り、一対の酸化還元対 pc/pa が観察される比較的単純な電極反応機構 (Fig.4.3(b)) で説明できる。

一方、 $UO_2(ba)_2$  のサイクリックボルタングラム (Fig.4.4(a)) においては、pc1/pa1 の他に pc2/pa2 の二対の酸化還元対が観察され、この電極反応機構は Fig.4.4(b) のように表すことができる。電極上での還元過程 (pc1) により生成した U(V) 錯体では、中心電荷の減少により錯体の安定度が減少し、配位子を 1 つ解離した 1 配位錯体  $UV O_2(ba)$  を生成し、この電極反応が pc2/pa2 として観察される。また配位子解離の中間体として、1 配位子が 2 座配位から 1 座配位となった  $UV O_2(ba)(uni-ba)$  が生成し、この酸化反応が pa1 として観察されると考えられる。他の  $UO_2(dpm)_2$  をはじめとして DMSO 溶媒中の β-ジケトン錯体の電極反応はすべて同様の反応機構で考えることができる。 $UO_2(btfa)_2$ においては pa1 が観察されないが、1 座配位中間体が不安定であることに帰着できる。

同様に、 $U(ba)_4$  においては、Fig.4.5(a) に示されるとおり、 $U(acac)_4$  とほぼ同じ電位に観察される pc1/pa1 の他に、より正側の電位に pc2/pa2 が観察される。 $U(ba)_4$  錯体の電極反応は Fig.4.5(b) に示した

反応機構により説明できる。pc2 と pa2 のピーク間電位が小さく、ピーク電流比が 1 に近いことから、3 配位錯体の U(IV)/U(III) 反応は可逆あるいは準可逆の反応であると推測できる。U(btfa)<sub>4</sub> 錯体の CV も、U(ba)<sub>4</sub> と同様の機構で説明できる。

多くのウラン(VI)およびウラン(IV)錯体において、還元に伴って配位子が解離することが判明した。通常ウラン錯体の安定性はIV価 > VI価 > III価 > V価の順で低下することから、還元により生成するV価とIII価の錯体の安定性がIV価やVI価の錯体より低いことを、この解離・会合の原因としてまず挙げることができる。

#### 4.2.4 電極反応速度定数の評価

前項 4.2.3 で述べたように、いくつかの酸化波・還元波の対において、ピーク間電位が小さくピーク電流比が 1 に近いという可逆あるいは準可逆反応の特徴が見られた。すなわち、DMSO 溶媒中の U<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>(dmso)<sub>5</sub><sup>2+</sup>/U<sup>V</sup>O<sub>2</sub>(dmso)<sub>5</sub><sup>+</sup> (Fig.4.2、pc/pa)、AN 中の U<sup>IV</sup>(ba)<sub>3</sub><sup>+</sup>/U<sup>III</sup>(ba)<sub>3</sub> (Fig.4.5, pc2/pa2)、AN 中の U<sup>IV</sup>(btfa)<sub>3</sub><sup>+</sup>/U<sup>III</sup>(btfa)<sub>3</sub> の酸化波・還元波の対がこれに該当する。そこで、これらの反応について電極反応速度定数の評価を試みた。

可逆系の電位掃引測定において

$$i_p = 0.4463nFAC_0^* \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_0^{1/2} \quad (4-1)$$

の式が成立する<sup>24)</sup>。酸化形化学種であるウラン(IV)錯体溶液を用いた測定では、この式より酸化形の拡散係数  $D_0$  [cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]を得ることができる。ここで、 $n$  は関与する電子数、 $F$  はファラデー定数、 $A$  は電極面積[cm<sup>2</sup>]、 $C_0^*$  は酸化形化学種のバルク濃度[mol/cm<sup>3</sup>]である。Fig.4.6 は、AN 中の U<sup>IV</sup>(btfa)<sub>3</sub><sup>+</sup>/U<sup>III</sup>(btfa)<sub>3</sub> について掃引速度の平方根に対する pc2 ピーク電流のプロットである。このプロットはよい直線性を示し、拡散係数について  $D_0=1.2 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> と評価した。

電極反応速度定数  $k_s$  は、 $\Delta E_p$  より計算される Nicholson 関数  $\psi$  との間に以下の関係が成り立つ<sup>7, 25)</sup>。

$$\psi = \frac{\left( \frac{D_0}{D_R} \right)^{\frac{\alpha}{2}} k_s}{\sqrt{\pi D_0 \frac{nF}{RT} v}} \quad (4-2)$$

U<sup>IV</sup>(btfa)<sub>3</sub><sup>+</sup>/U<sup>III</sup>(btfa)<sub>3</sub> の pc2/pa2 反応では酸化形と還元形の拡散係数はほぼ等しいとできることから、この式は移動係数  $\alpha$  に依存しない。そこで Nicholson 関数の掃引速度の平方根の逆数に対するプロットは Fig.4.7 のようになる。このプロットはよい直線性を示し、電極上における電子移動と電位掃引の競合はこのプロットの直線領域において生じていると考えられる。このプロットの傾きを用いて電極反応速度定数  $k_s$  が計算された。

DMSO 溶媒中の UO<sub>2</sub>(dmso)<sub>5</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> について  $k_s=1.2 \times 10^{-2}$  cm/s、AN 溶媒中の U(btfa)<sub>4</sub> の pc2/pa2 ピーク対に対して  $k_s=2.7 \times 10^{-2}$  cm/s、AN 溶媒中の U(ba)<sub>4</sub> の pc2/pa2 ピーク対に対して  $k_s=1.5 \times 10^{-2}$

cm/s という値を得た。これらの値は、有機溶媒中で可逆であると考えられるフェロセンの  $k_s = 5 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$  と同程度であり、高速な反応であるといえる。現行のバナジウムレドックスフロー電池における正極活物質である V(IV)/V(V)について、白金電極上で  $k_s = 10^{-8} \text{ cm/s}$ <sup>26)</sup> であることを考えると、有機溶媒中における U(VI)/U(V) および U(IV)/U(III) のいずれの電極反応も電池反応に適した高速の反応であるといえよう。

#### 4.2.5 電池起電力の評価

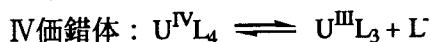
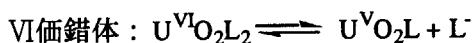
本研究において検討した U(VI)/U(V) および U(IV)/U(III) のほとんどの電極反応では、配位子脱離・会合反応に基づく非可逆性があることが判明した。4.1において述べたように、この配位子脱離・会合反応を抑制することは可能であると期待できることから、この反応が抑制された場合に得られる電池起電力を評価することを試みた。Fig.4.8 に 5 配位の U(VI)/U(V) および 8 配位の U(IV)/U(III) に対する酸化還元電位を示す。

両極液の混合による電池活性物質の劣化を防ぐ目的で、ウラン・レドックスフロー電池においては、両極液の溶媒および配位子は同一であることが必要とされる。本研究では U(VI)/U(V) は DMSO 溶媒中で、U(IV)/U(III) は AN 溶媒中で測定を行っているが、電位表記はフェロセンを基準としているため、比較において問題とはならない。以上より、同一の配位子すなわち同一の  $pK_a$  における U(VI)/U(V) と U(IV)/U(III) の電位差  $E(VI/V) - E(IV/III)$  を電池起電力と評価できる。代表的な配位子に対して評価された電池起電力を Table 4.4 にまとめた。ウラン錯体の配位子解離反応を抑制できれば、現行のバナジウム電池の 1.2V を超える起電力が期待できることが判明した。

### 4.3 新しい配位子の設計・合成および安定度定数の決定

#### 4.3.1 方針

錯体の酸化還元に伴う配位子 L の解離・会合は以下のように書ける。



配位子の解離・会合は、酸化還元に伴う錯体化学形の変化のため電極反応速度の低下をもたらす。通常ウラン錯体の安定性は、IV価 > VI価 > III価 > V価の順で低下することから、この解離・会合の原因は還元により生成する V価と III価の錯体の安定性が IV価や VI価の錯体より低いことによると考えられる。従って、V価と III価の錯体の安定化によって配位子の解離反応を伴わない酸化還元反応が期待できる。V価と III価の錯体の安定化には、錯形成能の極めて低いアルカリ金属イオンがクラウンエーテル等の環状多座配位子によって安定化される事実が参考となる。すなわち、環状または長鎖の多座配位子による錯形成におけるエントロピー効果によって V価と III価のウラン錯体安定化が期待できる。

一方、4.2.5 項の電池起電力の評価にもとづいて、配位子の塩基性( $pK_a$ )の大きな配位子であることが望まれる。そこで、塩基性の大きなアセチルアセトン配位子( $pK_a$  12.7)を基本構造として、こ

の構造を分子内に 2 個有する二量体化アセチルアセトン配位子を選択した。このような配位子の構造を Fig.4.9 に示す。この二量体化配位子をもつウラン錯体では溶解度の増加も期待できる。これは、錯体が非対称的な立体構造を持ち、溶媒分子の配位や双極子・双極子相互作用によって、極性溶媒中で安定化が期待できることによる。また、配位子はこれまで検討してきた $\beta$ -ジケトンを二量体化したものであり、これまでの経験を生かすこともできると期待される。

そこで Fig.4.9 の 2 種の配位子 ligand1 および ligand2 を合成し、ウランの各酸化状態との錯形成を評価し、配位子解離反応の抑制が可能かどうか検討を試みた。

#### 4.3.2 配位子の合成

既報<sup>27,28)</sup>に従い配位子 ligand1 および ligand2 の合成を行った。得られた化合物の CH 元素分析によれば、C、H の測定値と計算値は 0.4% 以内で一致していることから得られた化合物は目的生成物と同一の化学組成であると確認した。配位子の化学構造の確認を目的として、JEOL JNM-LA-500 を用いて、<sup>1</sup>H NMR (共鳴周波数 500MHz)、<sup>13</sup>C NMR (共鳴周波数 125.65MHz) の各測定を行うとともに、炭素原子に結合する炭素原子数を調べる目的で DEPT 測定を、隣接する水素原子の情報を得る目的で <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 測定を、水素原子と炭素原子の結合を調べる目的で <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C COSY 測定を行った。すべての NMR ピークは ligand1 および ligand2 のエノール形とケト形に帰属された。このことから合成により純度の高い ligand1 および ligand2 を得たことを確認した。

#### 4.3.3 配位子の酸解離定数の決定

1,4-ジオキサン-水 1:1(w/w)を溶媒として用いることにより、2 つの配位子 ligand1、ligand2 を溶解できることを利用し、この溶媒中で酸塩基滴定を行った。非水溶液の pH 測定については、IUPAC の電気分析化学委員会の推奨する方法<sup>29)</sup>に従った。基準値 pH 標準液としては、溶媒 S 中の 0.05mol/kg フタル酸カリウム水溶液が用いられる。なお、25°C における 1,4-ジオキサン-水 1:1 (w/w) 混合溶媒中の pH 基準値は 5.782 である。

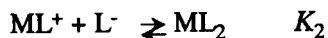
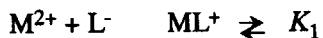
$\text{CO}_2$  を含まない精製直後の純水と、市販の容量滴定用 1,4-ジオキサン、無水過塩素酸ナトリウム(特級)、過塩素酸(特級)を用いて  $\text{NaClO}_4$  0.050M と  $\text{HClO}_4$  0.0200M を含む水-ジオキサン 1:1(v/v) の保存溶液を調製した。滴定測定は、平沼(株) 製の COMTITE 900 滴定装置を用い、カロメル参照電極を持つ pH ガラス電極の内部液を水-ジオキサン 1:1(v/v) の飽和 KCl 溶液に替えて十分に平衡に到達させた後に使用した。滴定液は脱炭酸ガスに留意して、50% NaOH 水溶液では炭酸ガスは  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の沈殿として除去できることを利用して、この 50% NaOH 水溶液を希釀して 1N NaOH を調製した。この 1N NaOH 滴定液を用いて一定量の 1N HCl(Factor=1.005)を中和滴定することにより、滴定液の Factor を決定した。被滴定溶液は恒温水循環装置により 25.0±0.1°C に保持するとともに、水-ジオキサン 1:1(v/v) 溶液中をバーリングして測定溶液と同じ水とジオキサンの分圧を持つ  $\text{N}_2$  ガスの雰囲気においてた。

ligand1 および ligand2 の酸解離定数  $pK_a$  を、アセチルアセトン(Hacac)とともに測定した結果を Table 4.5 に示す。ligand1、ligand2 は 2 塩基酸であるため、酸解離定数は  $pK_a^1$ 、 $pK_a^2$  の 2 つについ

て評価を行った。 $pK_a^1$ については、ほぼアセチルアセトンと同程度の値が得られ、ligand1 および ligand2 がアセチルアセトンを基本構造とすることと合致する。

#### 4.3.4 配位子と金属イオンの錯形成定数の決定

錯形成定数の決定は Calvin と Wilson の方法<sup>30)</sup>に従った。例えば 2 倍の金属イオン ( $M^{2+}$ ) に対して平均安定度定数は、以下のように定義される。



ここで  $L$  を  $\beta$ -ジケトン単位とする。2 倍の金属の過塩素酸塩  $M(ClO_4)_2$  を添加し、金属イオンが  $M^{2+}$ 、 $ML^+$ 、 $ML_2^-$  として存在する場合、結合している全配位子量を  $P$  とすると、

$$\begin{aligned} P &= [ML^+] + 2[ML_2^-] \\ &= [Na^+] + [H^+] - \frac{10^{-pK_w}}{[H^+]} - \frac{K_a}{[H^+]} \left( C_L - [Na^+] - [H^+] + \frac{10^{-pK_w}}{[H^+]} \right) \end{aligned} \quad (4-3)$$

が得られる。ここで、水-ジオキサン 1:1(v/v)中の水の自己プロトリシス定数  $pK_w$  が既知であることが必要であるが、文献では 45wt% および 70wt% の水-ジオキサン溶液に対する値がそれぞれ  $pK_w=15.74$ 、 $pK_w=17.86$  として知られるのみであり<sup>30,32)</sup>、ここでは暫定的に 50v% に相当する 49wt% に対して内挿した近似値  $pK_w=16.0$  を用いた。この  $P$  を金属イオンの全量で除算することにより、中心金属イオンまわりの配位子の平均数  $\bar{n}$  を計算できる。計算において、NaOH の滴下による体積増加の補正も行った。遊離配位子濃度を  $[L]$  としたときの  $-\log[L]$  は、

$$-\log[L] = pK_a - pH - \log(C_L - \bar{n}C_M) \quad (4-4)$$

により計算できる。 $-\log[L]$  に対する  $\bar{n}$  のプロットである生成曲線を作成し、 $\bar{n}=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$  における  $-\log[L]$  の値より  $\log K_1$ 、 $\log K_2$ 、 $\log K_3$  (3 倍、4 倍金属イオンの場合)、 $\log K_4$  (3 倍、4 倍金属イオンの場合) を決定した。

ウランの VI 価、V 価、IV 価、III 価の各イオンと二量化アセチルアセトン配位子 ligand1、ligand2 の錯形成定数の評価では、実験を容易にする目的で、U(IV)の代わりに Th(IV)を、U(III)の代わりに Nd(III)を用いた。U(V)については代替できる適当な金属イオンがないために、今回は測定を行わなかった。ligand1 および ligand2 の比較対照として、アセチルアセトン配位子(Hacac)の測定も行った。測定では 0.020M HClO<sub>4</sub> と 0.050M NaClO<sub>4</sub> を含む水-ジオキサン 1:1(v/v)混合液の 20mL に配位子をアセチルアセトン構造につき  $1.1 \times 10^{-3}$  mol、金属塩として  $UO_2(ClO_4)_2$   $5 \times 10^{-3}$  mol、Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O  $2.5 \times 10^{-3}$  mol、Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O  $3.3 \times 10^{-3}$  mol を加えた。窒素ガス雰囲気下で  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  に保ち、この溶液を 1.00N NaOH 水溶液で滴定した。決定された錯形成定数と安定度定数を Table 4.6 に示す。

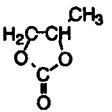
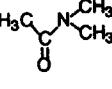
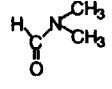
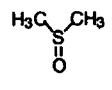
Table 4.6 より、錯形成定数および安定度定数において Hacac < ligand1 < ligand2 の傾向があり、特に高次の配位においてこの傾向が著しいことが明らかになった。電極反応における配位子解離反

応は U(V)錯体において 2 配位目、U(II)錯体において 4 配位目の配位子の錯形成が不安定であるために生じた現象であることから、高次の配位の安定化は重要な結果であり、配位子解離反応の抑制に有効であることが期待される。また ligand2 は Nd(III)に対して 1.5 配位（アセチルアセトン構造について 3 配位）にとどまるものの、ligand1 については 1.5 配位を超す配位数が期待できる可能性がある。錯体安定度の評価において有効な結果が得られたため、今後、錯体の電極反応の検討を行う計画である。錯体の電極反応の検討の結果を受けて新たな配位子の設計・合成を行うことにより、理想的な配位子を得ることを期待できよう。

Table 4.1 β-diketone ligands used in the present study

| β-diketones   | abbreviations | R <sub>1</sub>                   | R <sub>2</sub>                                  | pK <sub>a</sub> |
|---|---------------|----------------------------------|---|-----------------|
| hexafluoroacetylacetone<br>(1,1,1,5,5-hexafluoropentane-2,4-dione)                              | Hhfa          | CF <sub>3</sub>                  | CF <sub>3</sub>                                 | 6.00            |
| heptafluorobutanoyl-pivaloylmethane<br>(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyloctane-4,6-dione) | Hfod          | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> | 6.70            |
| pivaloyltrifluoroacetone<br>(1,1,1-trifluoropentane-2,4-dione)                                  | Hpta          | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CF <sub>3</sub>                                 | 8.98            |
| benzoyltrifluoroacetone<br>(4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione)                           | Hbtfa         | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | CF <sub>3</sub>                                 | 9.14            |
| acetylacetone<br>(pentane-2,4-dione)  | Hacac         | CH <sub>3</sub>                  | CH <sub>3</sub>                                 | 12.70           |
| benzoylacetone<br>(1-phenyl-1,3-butanedione)  | Hba           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | CH <sub>3</sub>                                 | 12.85           |
| dibenzoylmethane<br>(1,3-diphenyl-1,3-propanedione)   | Hdbm          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | 13.75           |
| dipivaloylmethane<br>(2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione)                                     | Hdpm          | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | 13.94           |

Table 4.2 Physical properties of aprotic solvents used in the present study

| solvent                          | abbrevi-ation | chemical structure  | DN   | electrochemical window a) b)<br>/V vs. Fc/Fc <sup>+</sup> | m.p.<br>/°C | b.p.<br>/°C | $\epsilon_r$ | density<br>(25°C) |
|----------------------------------|---------------|---|------|---|-------------|-------------|--------------|-------------------|
| acetonitrile                     | AN            | CH <sub>3</sub> CN  | 14   | +2.0~3.1<br>(+1.4~2.7)                                    | -43.6       | 81.6        | 35.9         | 0.7765            |
| propylene carbonate              | PC            |  | 15.1 | +2.6~3.6<br>(+0.9~2.6)                                    | -54.5       | 241.7       | 66.1         | 1.195             |
| <i>N,N</i> -dimethyl-a-cetoamide | DMA           |  | 27.8 | (+0.5~3.3)  | -20         | 166.1       | 37.8         | 0.9363            |
| <i>N,N</i> -dimethyl-f ormamide  | DMF           |  | 26.6 | +1.3~3.8<br>(+0.7~2.8)                                    | -60.4       | 166.1       | 36.7         | 0.9439            |
| dimethyl-sulfox ide              | DMSO          |  | 29.8 | +0.9~3.9<br>(+0.3~3.1)                                    | 18.5        | 189.0       | 46.5         | 1.095             |

a) ref. 31

b) Electrochemical windows shown in parentheses were the ranges without significant electric current at both ends, measured in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> TBAP solutions.

Table 4.3 Solubilities of uranium complexes in aprotic solvents

| complex   | solubilities / mol dm <sup>-3</sup> c) |                         |       |                      |
|---|--|-------------------------|-------|----------------------|
|   | AN                                     | DMSO                    | DMF   | PC                   |
| UO <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> a) | ----                                   | >0.8                    | >0.8  | ----                 |
| UO <sub>2</sub> (hfa) <sub>2</sub>                  | >0.8                                   | >0.6                    | >0.4  | >0.6                 |
| UO <sub>2</sub> (fod) <sub>2</sub>                  | >0.4                                   | 1.1x10 <sup>-3</sup>    | >0.4  | >0.4                 |
| UO <sub>2</sub> (pta) <sub>2</sub>                  | >0.4                                   | >0.1                    | >0.4  | >0.4                 |
| UO <sub>2</sub> (dpm) <sub>2</sub>                  | 3.0x10 <sup>-2</sup>                   | >0.1                    | >0.4  | 7.1x10 <sup>-2</sup> |
| UO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>                 | >0.4                                   | >0.4                    |       | >0.4                 |
| U(fod) <sub>4</sub>                                 | 2.6x10 <sup>-4</sup> b)                | 2.1x10 <sup>-4</sup> b) | >0.04 |                      |
| U(pta) <sub>4</sub>                                 | 1.8x10 <sup>-2</sup>                   | >0.04                   | >0.4  | 8.0x10 <sup>-4</sup> |
| U(dpm) <sub>4</sub>                                 | 1.1x10 <sup>-4</sup> b)                | 8.9x10 <sup>-5</sup> b) |       |                      |

a) Examined by dissolving UO<sub>2</sub>(dmso)<sub>5</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> or UO<sub>2</sub>(dmf)<sub>5</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> into each solvents.

b) Equilibrated for 6 months.

c) The sign of inequality indicates that the stock solution with the shown concentration was successfully prepared. The figure without the sing of inequality indicates that the solubility measurements were conducted.

Table 4.4 Evaluation of emf of the battery where the identical  $\beta$ -diketone ligand is used in both electrolytes. Repression of the ligand dissociation followed by electrode reaction was assumed

| ligand            | $pK_a$ | $E(VI/V)-E(IV/III)/V$ |
|-------------------|--------|-----------------------|
| btfa <sup>-</sup> | 9.1    | 0.7                   |
| acac <sup>-</sup> | 12.7   | 1.0                   |
| ba <sup>-</sup>   | 12.9   | 0.9                   |
| dbm <sup>-</sup>  | 13.8   | 1.4                   |

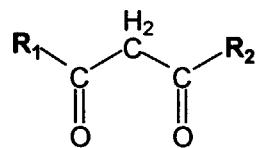
Table 4.5 Acidities of ligands possessing  $\beta$ -diketones in dioxane-water 1:1(v/v) at 25°C.

| compound | this study |          | literature <sup>a)</sup> |          |
|----------|------------|----------|--------------------------|----------|
|          | $pK_a^1$   | $pK_a^2$ | $pK_a^1$                 | $pK_a^2$ |
| Hacac    | 9.89       |          | 9.5                      |          |
| ligand1  | 9.69       | 10.68    | 9.5                      | 12.6     |
| ligand2  | 9.68       | 10.63    | 9.9                      | 13.0     |

a) ref.28

Table 4.6 Logarithms of the stability constants of complexes between U(VI), Nd(III), Th(IV) and ligands possessing  $\beta$ -diketones in dioxane-water 1:1(v/v) at 25°C.

| ligand  | UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> |            |                | Nd <sup>3+</sup> |            |            |                | Th <sup>4+</sup> |            |            |            |                |
|---------|-------------------------------|------------|----------------|------------------|------------|------------|----------------|------------------|------------|------------|------------|----------------|
|         | $\log K_1$                    | $\log K_2$ | $\log \beta_2$ | $\log K_1$       | $\log K_2$ | $\log K_3$ | $\log \beta_3$ | $\log K_1$       | $\log K_2$ | $\log K_3$ | $\log K_4$ | $\log \beta_4$ |
| Hacac   | 9.0                           | 8.1        | 17.2           | 6.3              | 4.9        | 3.5        | 14.7           | 8.9              | 8.0        | 6.3        | 3.1        | 26.2           |
| ligand1 | 8.9                           | 8.4        | 17.3           | 6.2              | 5.4        | 4.6        | 16.2           | 8.9              | 8.5        | 7.3        | 6.8        | 31.4           |
| ligand2 | 8.9                           | 8.6        | 17.6           | 6.4              | 5.7        | 5.3        | 17.4           | 9.0              | 8.7        | 8.2        | 7.9        | 33.7           |

Fig.4.1 Chemical structure of  $\beta$ -diketone ligand

$\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  are substituent structure; see Table 4.1

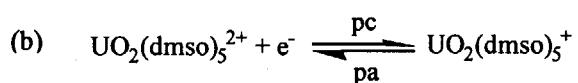
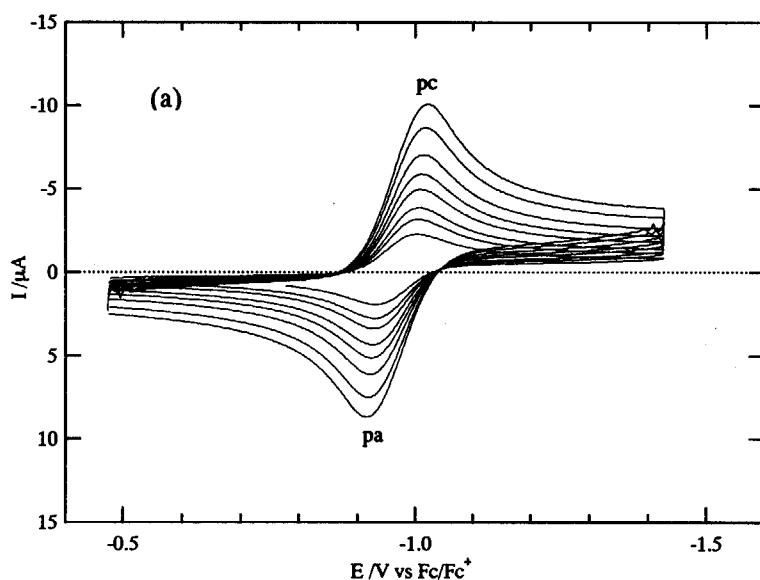


Fig. 4.2 Cyclic voltammograms of DMSO solution of  $1 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  of  $\text{UO}_2(\text{dmso})_5(\text{ClO}_4)_2$  containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-1}$  TBAP (a) and the reaction scheme (b)

Sweep velocities are  $0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0 \text{ Vs}^{-1}$

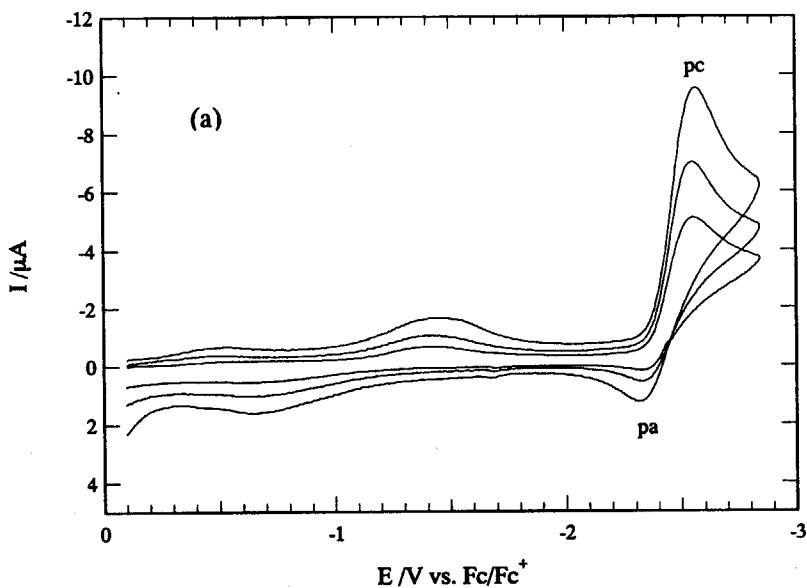


Fig. 4.3 Cyclic voltammograms of AN solution of  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> of  $\text{U}(\text{acac})_4$  containing 0.1 mol dm<sup>-1</sup> TBAP (a) and the reaction scheme (b)  
 Sweep velocities are 0.1, 0.2, 0.4, 1.0, 2.0 Vs<sup>-1</sup>

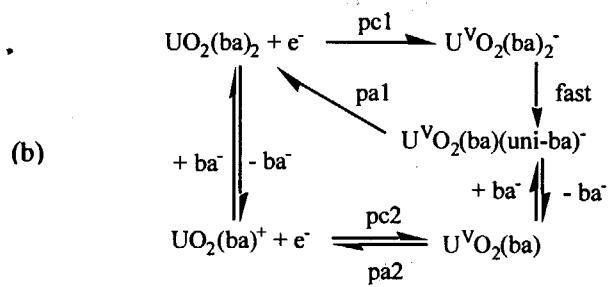
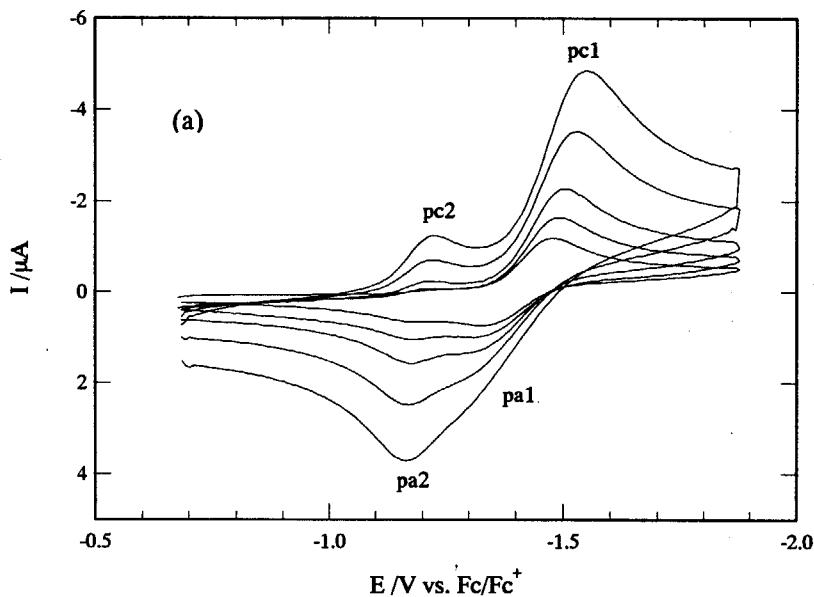


Fig. 4.4 Cyclic voltammograms of DMSO solution of  $1 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  of  $\text{UO}_2(\text{ba})_2$  containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-1}$  TBAP (a) and the reaction scheme (b)

Sweep velocities are  $0.1, 0.2, 0.4, 1.0, 2.0 \text{ Vs}^{-1}$

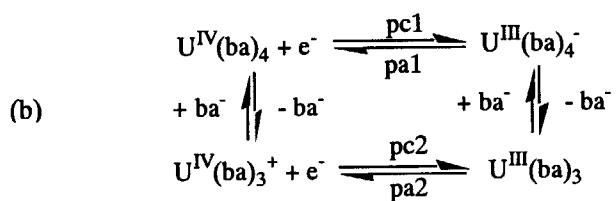
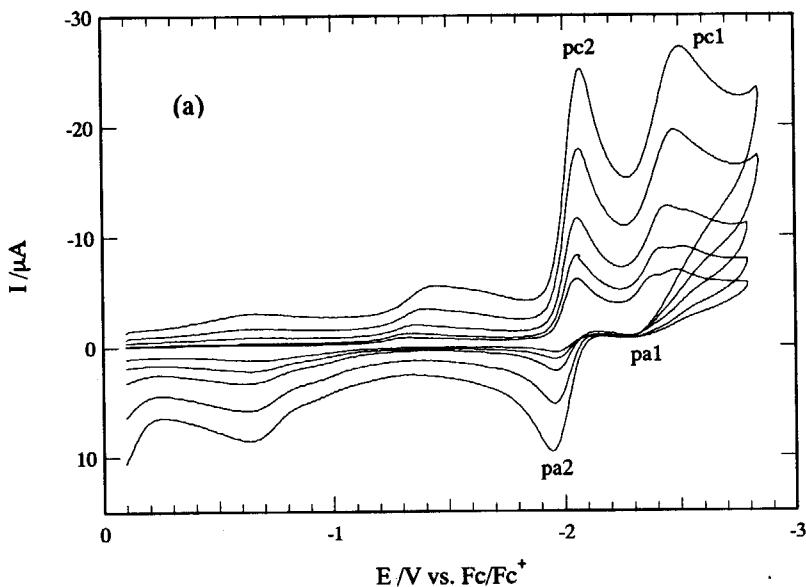


Fig. 4.5 Cyclic voltammograms of AN solution of  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> of  $\text{U}(\text{ba})_4$  containing 0.1 mol dm<sup>-1</sup> TBAP (a) and the reaction scheme (b)  
Sweep velocities are 0.1, 0.2, 0.4, 1.0, 2.0 Vs<sup>-1</sup>

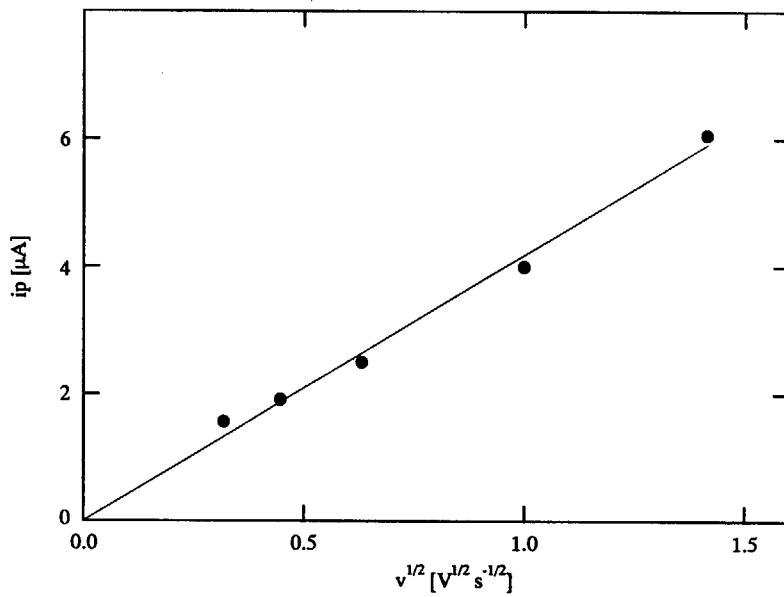


Fig.4.6 Plot of peak current for pc2 vs. square of scan velocity of  $\text{U(btfa)}_4$  in AN solution

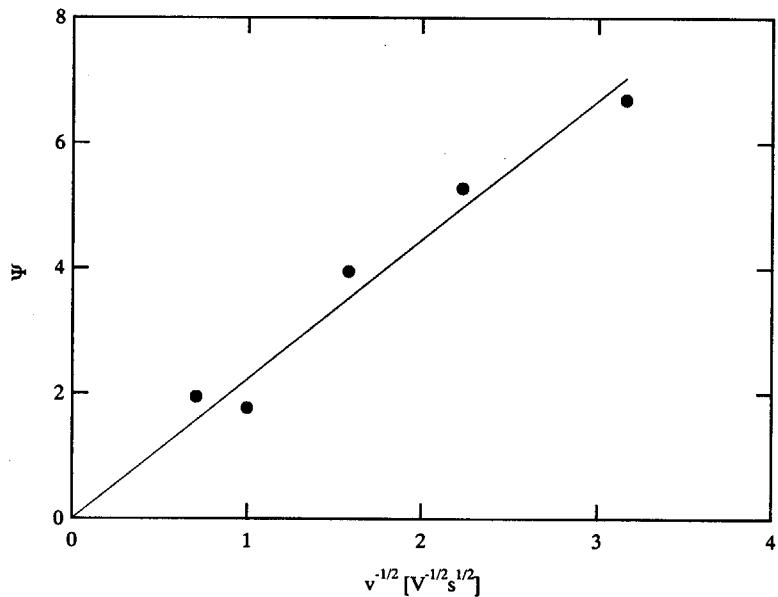


Fig. 4.7 Plot of  $\Psi$  vs. inverse of square of scan velocity for pc2/pa2 peak couples of  $\text{U(btfa)}_4$  in AN solution

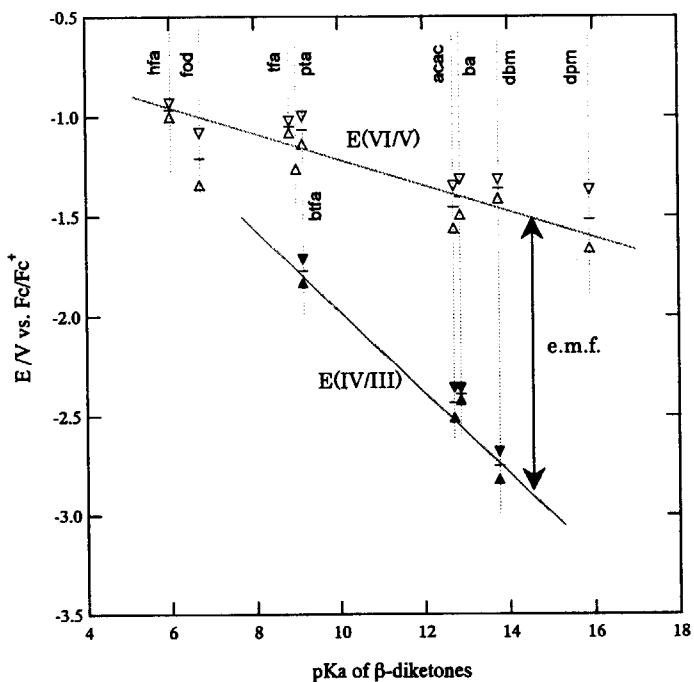


Fig. 4.8 Redox potentials of U(VI)/U(V) with five coordination site occupied (open triangles) and U(IV)/U(III) with eight coordination site occupied (closed triangles)  $\beta$ -diketonate complexes : upper triangles and lower triangles indicate potentials of reduction wave and oxidation wave, respectively

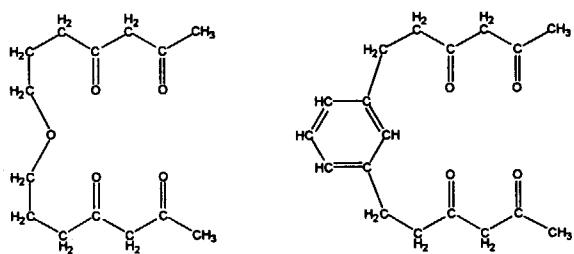


Fig. 4.9 Examples of long-chained ligands possessing two acetylacetone unit; ligand1 (left) and ligand2 (right)

## 5. 結 論

アクチノイド4元素(U,Np,Pu,Am)はVI価/V価 ( $\text{AnO}_2^{2+}/\text{AnO}_2^+$ ) とIV価/III価( $\text{An}^{4+}/\text{An}^{3+}$ )という2組の等構造のイオン対を有し、これらのイオン対間の反応は可逆反応であることが古くから速いことが知られている。他方、周期表の他の元素は等構造のイオン対は高々1組であり、酸化還元対における酸化体と還元体の等構造性が可逆反応の必要条件であることを考慮すると、2組の可逆な酸化還元対を有するアクチノイド4元素は特異な化学的性質をもつと言えよう。

一方、電力貯蔵を目的としたレドックスフロー電池として1974年米国でNASAで鉄・クロム電池(正極： $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、負極： $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ )が考案されたが、電池隔壁を介した鉄とクロムイオンの混合等のため開発は中止された。1986年、両極液が单一金属イオンからなるバナジウム電池(正極： $\text{VO}_2^+/VO^{2+}$ 、負極： $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ )が考案され、現在実用化されているが、その正極反応は等構造のイオンではなく可逆反応ではなく、反応が遅いことが指摘されている。

従って、2組の可逆な酸化還元対を有するアクチノイド4元素はレドックスフロー電池の活物質として極めて優れた化学的性質を持つと期待できる。放射性物質の限定的な利用という条件は電池を変電所・発電所等に設置することによって満たされる。本研究では熱力学的考察を加えて、水溶液系におけるネプツニウム・レドックスフロー電池と非プロトン性有機溶媒におけるウラン・レドックスフロー電池を、世界に先がけて提案した。電力貯蔵用電池ではエネルギー効率が重要な指標であり、この効率は、Butler-Volmer式から予言されるように分かるように、電極反応速度に依存する。

本研究では、硝酸溶液と塩酸溶液におけるネプツニウム電気化学的検討、ネプツニウム電池の充放電の検討、及び、ウランの活物質として $\beta$ -ジケトン錯体とテトラケトン錯体について検討した。これらの結論を要約すると

- (1) 硝酸系の  $\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+$  と  $\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}$  の基礎的な研究から、その反応は、最も速い反応の典型例である  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  と同程度の速度であると判明した。このことは、ネプツニウム電池の充放電のエネルギー効率は、実用化されているバナジウム電池と比較して極めて高いことを示している。
- (2) ネプツニウム電池の開回路は1.1Vであることが判明した。また、特に充電過程で電流密度が高い場合には電極の腐食が認められた。しかし、実際のレドックスフロー電池では炭素フェルト電極が用いられることを考えると、実質的な充放電電流密度は極めて低く、電極の腐食の問題は大きな問題とはならないと推察できる。
- (3) 原子力発電に伴い派生するネプツニウムは比放射能が高く、生成量も少ないため、蓄電材料としての魅力は乏しいが、この電極反応の速さはウラン電池が目指すべき指標を与える。その意味で、ネプツニウム電池は実用化を目指すウラン電池のプロトタイプと捉えることができる。ウラン電池の開発は、劣化ウランを電池活物質としての利用に道を開き、電力負荷率の向上と共に、これを用いて将来の高速炉時代の需要に備えるという賢い利用法に現実性を与える、と期待できる。
- (4) ウランの活物質として検討してきた8種類の2座配位子 $\beta$ -ジケトン錯体では、配位子の電子供与性と共に電池の起電力は増加するという電池活物質の設計に有力な指針が得られた。

しかし、その酸化還元反応は配位子の脱離・会合を伴うため、遅い反応であることが判明した。

(5)  $\beta$ -ジケトン錯体の活物質としての問題点を克服するため、 $\beta$ -ジケトンを2量体化したテトラケトン錯体を検討することとした。これは、アルカリ金属のクラウンエーテル錯体の様に、環状又は長鎖多座配位子によってウランが包接された錯体は、構造的に電子授受が容易であり、更に、配位できる配位子の数が限定され、エントロピー効果による安定化によって、酸化還元反応に伴う配位子の脱離・会合は起こり難いと推察できることに因る。その結果、化学形は、VI価/V価で  $\text{UO}_2\text{T}$ 、IV価/III価で  $\text{UT}_2$  で、2つの酸化還元対において酸化体と還元体の等構造性が保たれることが判明した。この結果は、少なくとも、VI価/V価と IV価/III価の反応が可逆であるための必要条件を満たしており、ウラン活物質として有力な候補となることを示しており、今後の研究の方向性が明らかとなった。

## 謝 辞

平成 10 年 5 月下旬、カールスルーエの超ウラン元素研究所とのネプツニウム金属調製の共同研究を目の前にして、慌ただしい日々を送る中で、京都大学原子炉実験所の山名 元先生が共同利用で大洗に来られた予定になっておりました。当時、核燃料サイクルという概念に畏敬の念を抱きつつも、これが余りにも優れたものであるが故に、これに関わる研究課題が尽きることではなく、また、この課題が長期間を要するものであるため、原子力関係の研究がどことなく活発ではないという錯覚に捕らわれておりました。山名先生が大洗に来られたのを機会に、笑われるのを覚悟のうえで、ネプツニウム・レドックスフロー電池の件をお話しすることに致しました。山名先生が興味を示して下されたことは、この概念に自信を持ち得なかった者への、かけがえのない贈り物でした。この日から出発日までは、産業技術総合研究所の野崎 健博士や原研先端基礎センターの吉田善行博士にお世話になり、レドックスフロー電池やネプツニウムの文献集めに奔走し、ドイツ滞在中に勉強する糧を用意できました。8 月中旬に帰国してドイツばけの中で、原研の小川 徹博士から「原子力基礎研究」の情報を頂き、応募することと致しました。ここで改めて、野崎 健博士、吉田善行博士、また、共同研究者である山名 元先生、小川 徹博士に深く感謝申し上げます。

また、本研究を遂行するにあたり、ひとかたならぬ激励とご指導・ご鞭撻を賜りました伊達 宗行先生、三宅千枝先生に深く感謝申し上げます。

平成 13 年 7 月  
塩川 佳伸

## 参考文献

- 1) 馬場有政、照井秋生、本多英昌、”石炭化学工業”、産業図書（昭和 35 年）
- 2) L.H.Thaller, NASA TMX-71540, National Aeronautics and Space Administration, U.S.Dept. of Energy, 1974, U.S.Patent 3996064.
- 3) M.Skylas-Kazacos, R.Rychcik, R.G.Robins and A.G..G.Fane, *J.Electrochem.Soc.* 123(1986)1057.
- 4) Y.Shiokawa, H.Yamana and H.Moriyama, *J.Nucl.Sci.Tech.*, 7(2000) 253
- 5) 原子力ポケットブック 1993 年版, p.73.
- 6) S.Casadio and F.Orlandini, *J.Electroanal.Chem.*, 33(1971)212.
- 7) U.Niese and J.Vecernik, *Isotopenpraxis*, 18(1982)191.
- 8) R.S.Nicholson, *Anal.Chem.*, 37(1965)1351.
- 9) I.F.Hu, D.H.Karweik and T.Kuwana, *J.Electroanal.Chem.*, 188(1985)59.
- 10) R.J.Taylor and A.A.Humffray, *J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem.*, 42(1973)347.
- 11) K.Winkler, *J.Electroanal.Chem.*, 388(1995)151.
- 12) 野崎 健、根岸 明、津田 泉、黒川浩助、平成 7 年電気学会電力・エネルギー部門大会「レドックス・フロー型電池の特徴とシステム最適化
- 13) H.Kaneko, K.Nozaki, Y.Wada, T.Aoki, A.Negishi and M.Kamimoto, *Electrochimica Acta*, 36(1991)1191.
- 14) J.E.B. Randles, *Can.J. Chem.*, 37(1958)238.
- 15) B.Sun and M.Skylas-Kazacos, *Electrochimica Acta*, 37(1992)1253.
- 16) K. Mizuguchi, S. H. Lee, Y. Ikeda and H. Tomiyasu, *J. Alloys Compds.*, 271-273 (1998) 163 .
- 17) K. Mizuguchi, Ph.D. Thesis, Tokyo Institute of Technology, Tokyo (1999).
- 18) A. Vallat, E. Laviron and A. Dormond, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 921 (1990).
- 19) T. Yamamura, S. Iwata, S. Iwamaru and H. Tomiyasu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90 (1994) 3253.
- 20) T. Yoshimura, C. Miyake and S. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46 (1973) 2096.
- 21) Ekstrom, H. Loeh, C. H. Randall, L. Szego and J. C. Taylor, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 14 (1978) 301.
- 22) Y. Shiokawa, R. Amano, A. Nomura and M. Yagi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 152 (1991) 373.
- 23) K. J. Eisentraut and R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5254.
- 24) A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", 2nd Ed., John Wiley&Sons, New York (2001).
- 25) R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 150.
- 26) Y. Israel and L. Meites, in "*Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*", Vol. 7 (A. J. Bard, ed.), Marcel Dekker, New York (1986).
- 27) A. H. Alberts , *J. Cram, J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 3880.
- 28) A. H. Alberts and D. J. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3545.

- 29) T. Mussini, A. K. Covington, P. Longhi and S. Rondinini, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 865.
- 30) M. Calvin and K. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 2003.
- 31) 伊豆津公佑, 非水溶液の電気化学, 培風館 (1995).
- 32) S. Rondinini, P. Longhi, R. Mussini and T. Mussini, *Pure Appl. Chem.*, 59 (1987) 1693.

# 国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

| 量     | 名称     | 記号  |
|-------|--------|-----|
| 長さ    | メートル   | m   |
| 質量    | キログラム  | kg  |
| 時間    | 秒      | s   |
| 電流    | アンペア   | A   |
| 熱力学温度 | ケルビン   | K   |
| 物質量   | モル     | mol |
| 光强度   | カンデラ   | cd  |
| 平面角   | ラジアン   | rad |
| 立体角   | ステラジアン | sr  |

表3 固有の名称をもつSI組立単位

| 量           | 名称     | 記号 | 他のSI単位による表現         |
|-------------|--------|----|---------------------|
| 周波数         | ヘルツ    | Hz | s <sup>-1</sup>     |
| 力           | ニュートン  | N  | m·kg/s <sup>2</sup> |
| 圧力、応力       | パスカル   | Pa | N/m <sup>2</sup>    |
| エネルギー、仕事、熱量 | ジュール   | J  | N·m                 |
| 功率、放射束      | ワット    | W  | J/s                 |
| 電気量、電荷      | クーロン   | C  | A·s                 |
| 電位、電圧、起電力   | ボルト    | V  | W/A                 |
| 静電容量        | ファラード  | F  | C/V                 |
| 電気抵抗        | オーム    | Ω  | V/A                 |
| コンダクタンス     | ジーメンス  | S  | A/V                 |
| 磁束密度        | ウェーバ   | Wb | V·s                 |
| 磁束密度        | テスラ    | T  | Wb/m <sup>2</sup>   |
| インダクタンス     | ヘンリー   | H  | Wb/A                |
| セルシウス温度     | セルシウス度 | °C |                     |
| 光束度         | ルーメン   | lm | cd·sr               |
| 照度          | ルクス    | lx | lm/m <sup>2</sup>   |
| 放射能         | ベクレル   | Bq | s <sup>-1</sup>     |
| 吸収線量        | グレイ    | Gy | J/kg                |
| 線量当量        | シーベルト  | Sv | J/kg                |

表2 SIと併用される単位

| 名 称    | 記 号       |
|--------|-----------|
| 分、時、日  | min, h, d |
| 度、分、秒  | °, ', "   |
| リットル   | l, L      |
| トン     | t         |
| 電子ボルト  | eV        |
| 原子質量単位 | u         |

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

| 倍数         | 接頭語  | 記号 |
|------------|------|----|
| $10^{18}$  | エクサ  | E  |
| $10^{15}$  | ペタ   | P  |
| $10^{12}$  | テラ   | T  |
| $10^9$     | ギガ   | G  |
| $10^6$     | メガ   | M  |
| $10^3$     | キロ   | k  |
| $10^2$     | ヘクト  | h  |
| $10^1$     | デカ   | da |
| $10^{-1}$  | デシ   | d  |
| $10^{-2}$  | センチ  | c  |
| $10^{-3}$  | ミリ   | m  |
| $10^{-6}$  | マイクロ | μ  |
| $10^{-9}$  | ナノ   | n  |
| $10^{-12}$ | ピコ   | p  |
| $10^{-15}$ | フェムト | f  |
| $10^{-18}$ | アト   | a  |

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

## 換 算 表

| 力 | N( $=10^5$ dyn) | kgf      | lbf      |
|---|-----------------|----------|----------|
|   | 1               | 0.101972 | 0.224809 |
|   | 9.80665         | 1        | 2.20462  |
|   | 4.44822         | 0.453592 | 1        |

粘度  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 10 \text{ P(ポアズ)} (\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$

動粘度  $1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)} (\text{cm}^2/\text{s})$

| 圧力 | MPa( $=10$ bar)          | kgf/cm <sup>2</sup>      | atm                      | mmHg(Torr)            | lbf/in <sup>2</sup> (psi) |
|----|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 力  | 1                        | 10.1972                  | 9.86923                  | $7.50062 \times 10^3$ | 145.038                   |
|    | 0.0980665                | 1                        | 0.967841                 | 735.559               | 14.2233                   |
|    | 0.101325                 | 1.03323                  | 1                        | 760                   | 14.6959                   |
|    | $1.33322 \times 10^{-4}$ | $1.35951 \times 10^{-3}$ | $1.31579 \times 10^{-3}$ | 1                     | $1.93368 \times 10^{-2}$  |
|    | $6.89476 \times 10^{-3}$ | $7.03070 \times 10^{-2}$ | $6.80460 \times 10^{-2}$ | 51.7149               | 1                         |

| エネルギー・仕事・熱量 | J( $=10^7$ erg)           | kgf·m                     | kW·h                      | cal(計量法)                  | Btu                       | ft · lbf                  | eV                       | $1 \text{ cal} = 4.18605 \text{ J (計量法)}$<br>$= 4.184 \text{ J (熱化学)}$<br>$= 4.1855 \text{ J (15 °C)}$<br>$= 4.1868 \text{ J (国際蒸気表)}$ |
|-------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--|
|             | 1                         | 0.101972                  | $2.77778 \times 10^{-7}$  | 0.238889                  | $9.47813 \times 10^{-4}$  | 0.737562                  | $6.24150 \times 10^{18}$ |  |
|             | 9.80665                   | 1                         | $2.72407 \times 10^{-6}$  | 2.34270                   | $9.29487 \times 10^{-3}$  | 7.23301                   | $6.12082 \times 10^{19}$ |  |
|             | $3.6 \times 10^6$         | $3.67098 \times 10^5$     | 1                         | $8.59999 \times 10^5$     | 3412.13                   | $2.65522 \times 10^6$     | $2.24694 \times 10^{26}$ |  |
|             | 4.18605                   | 0.426858                  | $1.16279 \times 10^{-6}$  | 1                         | $3.96759 \times 10^{-3}$  | 3.08747                   | $2.61272 \times 10^{19}$ | 仕事率 1 PS (仏馬力)   |
|             | 1055.06                   | 107.586                   | $2.93072 \times 10^{-4}$  | 252.042                   | 1                         | 778.172                   | $6.58515 \times 10^{21}$ | $= 75 \text{ kgf} \cdot \text{m/s}$  |
|             | 1.35582                   | 0.138255                  | $3.76616 \times 10^{-7}$  | 0.323890                  | $1.28506 \times 10^{-3}$  | 1                         | $8.46233 \times 10^{18}$ | $= 735.499 \text{ W}$  |
|             | $1.60218 \times 10^{-19}$ | $1.63377 \times 10^{-20}$ | $4.45050 \times 10^{-26}$ | $3.82743 \times 10^{-20}$ | $1.51857 \times 10^{-22}$ | $1.18171 \times 10^{-19}$ | 1                        |  |

| 放射能 | Bq                   | Ci                        | 吸収線量 | Gy | rad |
|-----|----------------------|---------------------------|------|----|-----|
|     | 1                    | $2.70270 \times 10^{-11}$ |      | 1  | 100 |
|     | $3.7 \times 10^{10}$ | 1                         | 0.01 | 1  |     |

| 照<br>射<br>線<br>量 | C/kg                  | R    | 線<br>量<br>當<br>量 | Sv   | rem |
|------------------|-----------------------|------|------------------|------|-----|
|                  | 1                     | 3876 |                  | 1    | 100 |
|                  | $2.58 \times 10^{-4}$ | 1    |                  | 0.01 | 1   |

(86年12月26日現在)

電池活性物質としてのアクチノイドの有効利用(原子力基礎研究 H10-034-1) (委託研究)

R100

古紙配合率100%  
白色度70%再生紙を使用しています。