The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | Development of microchannel-electrode chip and basic studies for electrochemistry of element 106, seaborgium |
| Author(s) | 大江, 一弘 |
| Citation | 大阪大学, 2011, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/58600 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【32】

| | |
|---|---|
| 氏　　名 | 大　江　一　弘（おお え かず ひろ） |
| 博士の専攻分野の名称 | 博　士（理　学） |
| 学　位　記　番　号 | 第　２４３２７　号 |
| 学位授与年月日 | 平成 23 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第４条第１項該当<br>理学研究科化学専攻 |
| 学　位　論　文　名 | Development of microchannel-electrode chip and basic studies for electrochemistry of element 106, seaborgium<br>（106番元素シーボーギウムの電気化学的研究に向けた電極マイクロチップの開発と基礎研究） |
| 論　文　審　査　委　員 | （主査）<br>教　授　篠原　　厚<br>（副査）<br>教　授　岡田美智雄　　教　授　斎藤　　直 |

## 論　文　内　容　の　要　旨

本研究では、106 番元素シーボーギウム(Sg)の酸化還元挙動を解明することを目指している。Sg では、価電子に対する相対論効果の影響が顕著になり、価電子軌道のエネルギー順位に大きな影響が出ることが予想されている。その場合、Sg の酸化還元挙動が相対論効果の影響を大きく受けると予想され、Sg の酸化還元挙動の研究は非常に興味深いと考えられる。

Sg の酸化還元挙動を調べるためには、迅速に酸化還元挙動を調べるための化学装置の開発が必要である。また、Sg の同族元素であるモリブデン(Mo)、タングステン(W)を用いて、Sg 実験の条件決定等のための基礎データ収集を行う必要がある。さらに Sg 検出のため、$^{248}$Cm($^{22}$Ne.5$n$)反応により合成される $^{265}$Sg の壊変特性を詳細に調べておく必要がある。そこで本研究では、これらの課題解決のため以下のような実験を行った。

まず、迅速電気化学装置としてマイクロチップに電極を組み込んだ電極マイクロチップの開発を行った。様々な実験による検討を重ねた結果、最終的に流路は一本道(流路長 60 mm、流路幅 2 mm、流路深さ 15 μm)とし、作用電極および対電極に Pt/Ti 電極、参照電極に Ag 電極を用いたガラス基板製のものを作製した。

この電極マイクロチップを用い、Sg 実験へのステップとして 102 番元素ノーベリウム(No)の電解酸化実験を行った。理化学研究所 AVF サイクロトロンを用いて $^{248}$Cm($^{12}$C,5$n$)反応により合成した $^{255}$No(半減期 3.1 min)を、0.1 M $HNO_3$ 溶液に溶解した。この溶液を電極マイクロチップに溶液を導入し、500 または 1250 mV vs. Ag pseudo-reference electrode の電位を印加して No の電解を行った。その結果、1250 mV の印加電圧において No が酸化されていることを確認し、Sg 実験のような単一原子レベルにおいて、電極マイクロチップによる電解が可能であることが示された。

また本研究では、Sg の酸化還元前後の化学挙動の変化を捉えるための実験条件の決定を行うため、同族元素 Mo、W の塩酸溶液からのイオン対抽出挙動を詳細に調べた。抽出挙動をキャリアーフリーとマクロ量の場合で比較したところ、6–11 M HCl 溶液において両者の結果が一致し、6 M HCl 未満の濃度では結果に差が見られた。この結果は、6–11 M HCl 溶液中においてキャリアーフリーおよびマクロ量の Mo、W が同じ化学形で存在することを示しており、この塩酸濃度範囲での実験が Sg 実験に適していることがわかった。

さらに、理化学研究所との共同研究により、気体充填型反跳核分離装置(GARIS)を利用した $^{265}$Sg の壊変特性の探索実験を行い、詳細な $^{265}$Sg の壊変特性が明らかとなった。

以上の実験により、Sg の酸化還元挙動の研究のための迅速電気化学装置の開発と基礎データの収集を行うことができた。

## 論　文　審　査　の　結　果　の　要　旨

最近、104番以上の超重元素と呼ばれる領域の化学的研究が本格的に進められつつある。そこでは、価電子に対する相対論効果の影響が顕著になり、価電子軌道のエネルギー順位に大きな影響が出ることが予想されている。特に、106番元素シーボーギウム（Sg）は酸化還元活性があると考えられており、その挙動が相対論効果の影響を大きく受けると予想され、非常に興味深い。大江一弘君は、最終ゴールとしてSgの酸化還元挙動を解明することを目指し、単一原子対応の独自の電極マイクロチップを新規に開発し、平行して以下の基礎研究をおこなった。

Sgの同族元素であるモリブデン(Mo)、タングステン(W)を用いて、Sg実験の条件決定等のための基礎データ収集を行った。通常は多核錯体を作る領域について、加速器による短寿命核種を製造し、トレーサー技術を駆使することで単核の挙動を得ることが出来、マクロ量との挙動の違いを示す興味深い結果を得た。

また、理化学研究所との共同研究により、気体充填型反跳核分離装置(GARIS)を利用した$^{265}$Sgの壊変特性の探索実験を行い、$^{265}$Sgの壊変を詳細に検討し、信頼の高い詳細な壊変特性のデータを得た。

さらに、開発した電極マイクロチップを用い、Sg実験へのステップとして102番元素ノーベリウム(No)の電解酸化実験を行った。理化学研究所AVFサイクロトロンを用いて$^{248}$Cm($^{12}$C,5n)反応により合成した$^{255}$No(半減期3.1 min)を、0.1 M $HNO_3$溶液系で電解し、1250 mVの印加電圧においてNoが酸化されていることを確認した。これにより、Sg実験のような単一原子レベルにおいて、電極マイクロチップによる電解が可能であることを示した。

以上のように、大江一弘君の研究は、それぞれ自身で興味深い成果であると同時に、世界初となるSg酸化還元実験の実現へ重要な貢献をするものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として充分価値あるものと認める。