

レーザーによる金属イオンの光酸化還元反応



研究ノート

草場 光博*, 中島 信昭**, 井澤 靖和**, 綱脇 恵章*

Laser Photoredox Reactions of Metal Ions

Key Words : Photoredox Reactions, Lanthanide Ion, Rh^{3+} , Cd^{2+} , Solvated Electron

1. はじめに

塩化銀の紫外線による反応は19世紀初期に見つけられ、写真技術の発展をもたらした。無機金属イオンの光反応は長い歴史があり、70年代後半にはレーザーによる光酸化還元反応が核燃料サイクルにおける金属イオンの分離に応用できる等の提案がなされた¹⁾。最近のレーザー技術の発展にともない、金属イオンの光酸化還元反応の分野でも新展開が期待できる。

レーザーを用いることの利点は、特定の吸収帯を励起することができ、また容易に多光子励起ができる点である。さらに陰イオンの光励起や溶媒の多光子励起により、溶媒和電子を生成させることが可能である。

これらの特長を利用し、ここではランタニドイオン(Eu^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+})の電荷移動吸収帯のレーザー光励起による光酸化還元反応、および白金族元素イオン(Rh^{3+})や Cd^{2+} のレーザーにより生成した溶媒和電子による還元反応を紹介する。

2. ランタニドイオンの光酸化還元反応

ランタニドイオンやアクチニドイオンは真空紫外から紫外領域にかけて幅の広い吸収スペクトルを示す。この吸収帯は電荷移動吸収帯または $d \leftarrow f$ 遷移によるものである。さらに可視から近赤外領域には元素イオン固有の幅の狭い $f' \leftarrow f$ 遷移による吸収帯を示す。 $f' \leftarrow f$ 遷移による吸収帯の光励起では、発光が主な緩和過程であり、レーザー発振を示すことがよく知られている。しかし、この吸収帯の励起ではほとんど光反応しない。電荷移動吸収帯または $d \leftarrow f$ 遷移を1光子または $f' \leftarrow f$ 遷移を2光子で光励起することにより光酸化還元反応を誘起することができる。

溶液中におけるランタニドイオンの酸化状態は表1のように3価の状態が安定であることが

表1 ランタニドイオンの酸化状態
(+: 溶液中, (+): 固体中のみ)

ランタニド			
元素	2+	3+	4+
La		+	
Ce	(+)	+	+
Pr		+	(+)
Nd	(+)	+	(+)
Pm		+	
Sm	(+)	+	
Eu	+	+	
Gd		+	
Tb		+	(+)
Dy		+	(+)
Ho		+	
Er		+	
Tm	(+)	+	
Yb	+	+	
Lu		+	

* Mitsuhiro KUSABA

1967年1月25日生

1994年大阪大学大学院工学研究科
博士後期課程電磁エネルギー工学専攻修了現在、大阪産業大学工学部電気電子
工学科、助手、博士(工学)、レーザー化学

TEL 0720-75-3001 (内線 4030)

FAX 0720-70-8189



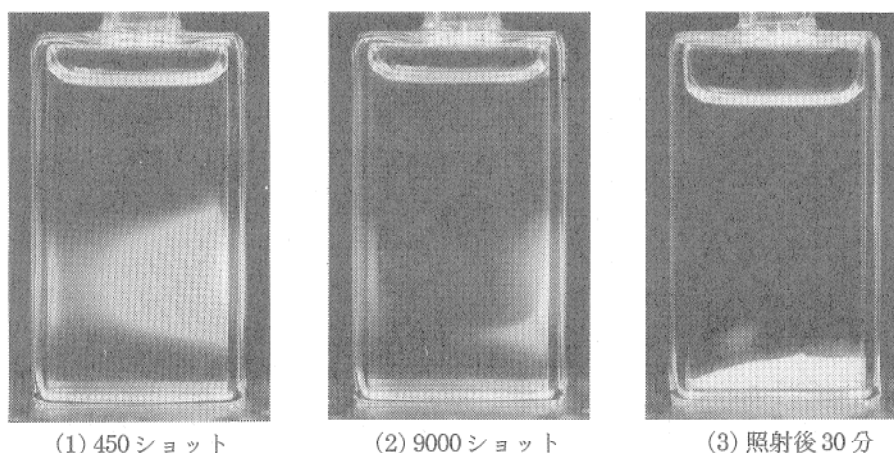


図1 Eu^{3+} の光還元反応 ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$)
励起光源は XeCl エキシマレーザー (308 nm, 20 mJ/cm²)

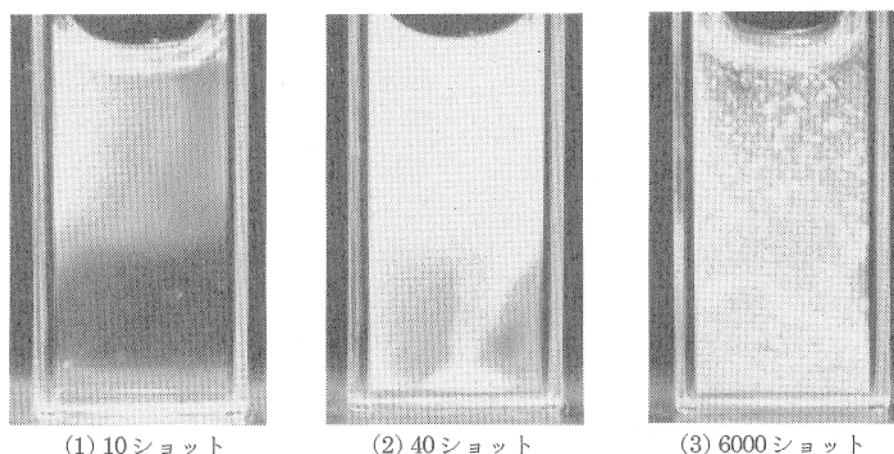
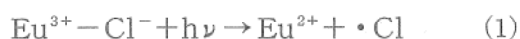


図2 Ce^{3+} の光酸化反応 ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$)
励起光源は XeCl エキシマレーザー (308 nm, 37 mJ/cm²)

知られている²⁾。ランタニドイオンの電荷移動吸収帯をレーザー励起すると酸化還元反応が誘起され、2価または4価の酸化状態となる。図1に Eu^{3+} の光還元反応の様子を示す。 Eu^{3+} の塩化物をエタノールに溶かした系 ($2 \times 10^{-2} \text{M}$) に、308 nm の XeCl エキシマレーザー光 (15 Hz, 40 mJ/cm²) を照射すると (1) レーザパルス照射開始直後は Eu^{3+} の赤い発光 (618 nm) を示す。 (2) 9000 ショット後、 Eu^{2+} の青い蛍光 (約 490 nm) を示し、レーザー照射により Eu^{2+} が生成していることを示している。 (3) エタノール溶液中では Eu^{2+} の溶解度が Eu^{3+} に比べて極めて小さいため析出し、しばらく放置すると沈殿する。この系での Eu^{3+} の光還元反応過程は以下のように示される。光照射することにより、 Cl^- から Eu^{3+} へ電荷移動する。



光照射により生成した $\cdot\text{Cl}$ は活性であり、周囲のエタノール溶媒と拡散律速に近い速度で反応すると考えられる。様々な系における Eu^{3+} の光還元反応の反応収量を表2にまとめた。この還元反応は励起波長、塩および溶媒に依存することが知られている³⁾。ここでは詳しく述べないが、 Eu^{3+} の $f' \leftarrow f$ 遷移による吸収帯を2光子で励起することにより、還元反応が誘起されることを見い出している⁴⁾。2光子過程における中間励起状態の励起寿命が短いため、超短パルス光を用いることにより、この2光子還元反応が高効率で誘起されることが分かってきた。

Ce^{3+} は光励起することにより以下のように酸化反応を示す。

表2 Eu^{3+} の光還元反応の反応収量

励起波長/nm	溶 質	溶 媒	量子収量
193	$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$	水	0.12 ± 0.02
222	$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$	水	0.06 ± 0.01
248	$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$	メタノール	0.42 ± 0.07
		メタノール	0.35 ± 0.06
		エタノール	0.37 ± 0.06
		n-プロパノール	0.37 ± 0.06
		2-プロパノール	0.49 ± 0.08
		n-ブタノール	0.30 ± 0.05
		EuCl_3	
308	EuCl_3	メタノール	0.62 ± 0.11
		エタノール	0.74 ± 0.12
		2-プロパノール	0.94 ± 0.17
		メタノール	0.97 ± 0.16



Ce^{3+} の場合、電荷移動吸収帯ではなく、 $5d \leftarrow 4f$ 遷移による吸収帯を励起することになる。レーザー照射により、原子価数が変わった Ce^{4+} を沈殿させるためには沈殿剤 (IO_3^-) が必要である。図2にこの Ce^{3+} の光酸化反応と沈殿の様子を示す。試料は CeCl_3 (0.1 M) と KIO_3 の 5% HCl 水溶液である。励起光源は XeCl エキシマレーザー (308 nm, 37 mJ/パルス) を用いた。レーザー光照射による Ce^{4+} の沈殿反応は次の反応式で示される。



沈殿を含めた反応収量は 0.10 であるとの報

告がある⁵⁾。

Sm^{3+} は光照射により Sm^{2+} に還元される。以前には表1のように溶液中においては Sm^{2+} は安定に存在しないとされてきたが、Donohue は Sm^{2+} を安定化させる方法として環状エーテル (18-クラウン-6) を用いた⁶⁾。図3に Sm^{3+} の光還元反応を示す。試料は SmCl_3 のメタノール溶液 (0.05 M) に 18-クラウン-6 を加え、酸素による光生成物 (Sm^{2+}) の酸化を防ぐために脱気している。励起光源は KrF エキシマレーザー (248 nm, 16 mJ/パルス) を用いた。この光還元反応の詳細は今後の研究課題である。

3. 溶媒和電子による金属イオンの還元

溶媒和電子による金属イオンの還元に関する研究は電子線パルスを用いて行われている⁷⁾。電子線照射により溶媒和電子を生成させ、その溶媒和電子により金属イオンを還元することができる。この方法により、金属イオンの電荷移動吸収帯が溶媒の吸収スペクトルと重なっている場合や電荷移動吸収帯が真空紫外領域にある場合でも金属イオンを還元することが可能である。

ところで水、または溶液中の陰イオンにレーザー照射をすることにより溶媒和電子を生成することができる⁸⁾。レーザーを用いて電子線パルスと同様の反応を誘起することができる。レーザーを用いることにより、定量評価が容易になり、反応をより詳しく調べることができる。

図4に水和電子による Cd^{2+} の還元反応の様

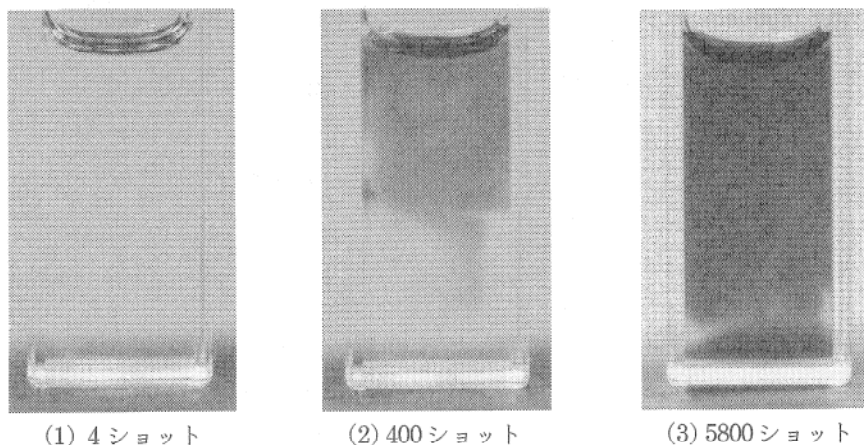


図3 Sm^{3+} の光還元反応 ($\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$)
励起光源は KrF エキシマレーザー (248 nm, 16 mJ/cm²)

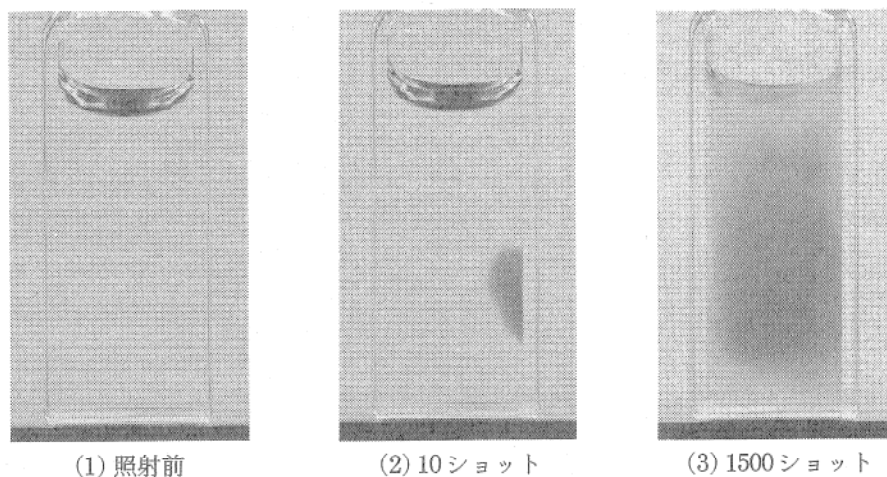


図4 水和電子による Cd^{2+} の還元反応 ($\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^0$)
励起光源は ArF エキシマレーザー (193 nm, $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$)

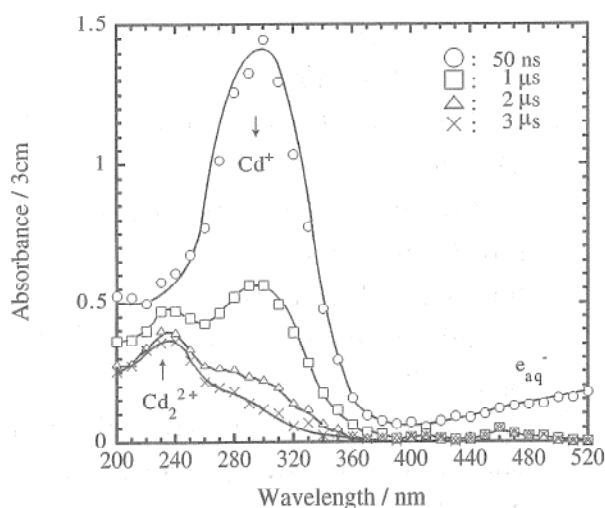


図5 Cd^+ および Cd_2^{2+} の過渡吸収スペクトル
($\text{Cd}^+ + \text{Cd}^+ \rightarrow \text{Cd}_2^{2+}$)

子を示す。励起光源は ArF エキシマレーザー (193 nm, $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) である。試料は CdCl_2 の 10% メタノール水溶液 (0.067 M) である。考えられる反応のメカニズムを以下に示す。溶媒和電子は Cl^- または水分子が光励起されることにより生成する。



この溶媒和電子により, Cd^{2+} が Cd^0 へ還元される。



Cd^0 は金属コロイドとして沈殿する。

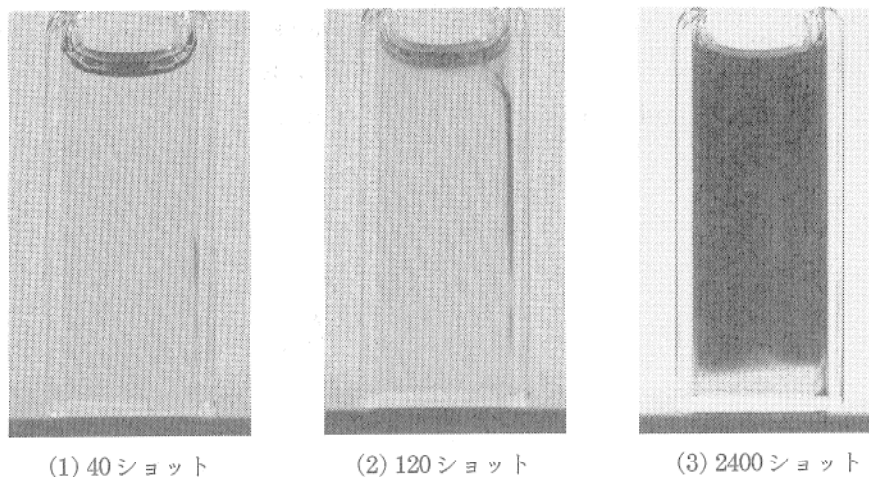


図6 水和電子による Rh^{3+} の還元反応 ($\text{Rh}^{3+} \rightarrow \text{Rh}^0$)
励起光源は ArF エキシマレーザー (193 nm, $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$)

図5にArFエキシマレーザーを励起光源としたナノ秒フラッシュホトリシスによる過渡吸収スペクトルを示す。300nmの吸収ピークは Cd^+ によるものであり、230nmの吸収は Cd^{2+} によるものである。 Cd^+ の濃度の減少にしたがって、 Cd^{2+} の濃度が増大しているのが分かる。

図6に示すように Cd^{2+} の還元反応と同様の反応が Rh^{3+} (0.005 M) でも誘起されることも見出ししている。

以上のような溶媒和電子と金属イオンとの反応は拡散律速反応であると予想される。実際、 Cd^{2+} の還元反応の場合、初期の還元反応(5)の反応速度定数は $3.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であると求められた⁹⁾。溶媒和電子と金属イオンとの反応およびその速度定数は自由エネルギー変化 ΔG により評価することができる。還元反応に関する ΔG による評価やコロイドの生成効率などを明らかにすることは今後の課題である。

3. ま と め

レーザーを利用することにより、溶液中における金属イオンの光酸化還元反応を詳しく調べることができる。金属イオンの原子価を変えることを利用すれば、レーザーによる元素分離も可能である。核燃料サイクルにおける高レベル廃液の元素分離に応用できるとの考え方もあり、レーザーによる無機イオンの光反応は、詳しく研究すべき分野であると考えられる。

(*大阪産業大学工学部電気電子工学科,

**大阪大学レーザー核融合研究センター)

参 考 文 献

1) T. Donohue, "Chemical and Biochemi-

cal Applications of Lasers", Vol. V, Ed. C. B. Moore (Academic Press, New York, 1980) pp 239-273.

- 2) T. Moeller, J. Chem. Educ., **47**, 417 (1970).
- 3) M. Kusaba, N. Nakashima, W. Kawamura, Y. Izawa and C. Yamanaka, Chem. Phys. Lett., **197**, 136 (1992); idem., J. Alloys Comp., **192**, 284 (1993).
- 4) M. Kusaba, N. Nakashima, Y. Izawa, C. Yamanaka and W. Kawamura, Chem. Phys. Lett., **221**, 407 (1994); 中村真一, 草場光博, 中島信昭, 井澤靖和, 山中千代衛, 石原伸夫, 前川 晃, シリンガーヘルムート, 阪部周二, 日本化学会第69春季年会, 2F245 (1995).
- 5) T. Donohue, Chem. Phys. Lett., **61**, 601 (1979).
- 6) T. Donohue, "The Rare Earths in Modern Science and Technology". Vol. 3, Eds. G. J. McCarthy, J. J. Phyne, H. B. Silber (Plenum, New York, 1983) pp 223-226.
- 7) A. Henglein, M. Gutiérrez, E. Janata and B. G. Ershov, J. Phys. Chem., **96**, 4598 (1992).
- 8) A. Iwata, N. Nakashima, M. Kusaba, Y. Izawa and C. Yamanaka, Chem. Phys. Lett., **207**, 137 (1993); A. Iwata, N. Nakashima, Y. Izawa and C. Yamanaka, Chem. Lett., 1939 (1993).
- 9) B. G. Ershov, E. Janata and A. Henglein, J. Phys. Chem., **98**, 7619 (1994).

