

令和元年6月19日現在

機関番号：13102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18346

研究課題名(和文)電子密度のグラデーションと擬似吸着能を活かした新しい有機複合吸着剤の創製

研究課題名(英文) Development of novel organic composite adsorbents with gradation phenomenon of electron density and pseudo adsorption ability for simultaneous removal of chemical species in aqueous solutions

研究代表者

立花 優 (Tachibana, Yu)

長岡技術科学大学・工学研究科・助教

研究者番号：40634928

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：スチレン系有機複合吸着剤(PA316TAS)と模擬放射性核種(SRs)との間の疑似的吸着能と電子密度のグラデーション効果に関する研究に取り組んだ。その結果、河川水と海水中に含まれるSRsの化学構造が明らかとなり、PA316TASに対するSRsの吸着構造を明らかにできた。疑似的吸着能とは、炭素原子と酸素原子との間の局在化した電荷を持つ単結合とSRsとの間の静電的相互作用を経由する吸着機構のことである。一方、電子密度のグラデーション効果とは、タンニン酸が陰イオン交換樹脂と最短距離で架橋されたことによる電荷分布の変化に基づく現象である。電子密度が様々な値を取ることからSRsを同時に吸着できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

典型的な陰イオン交換樹脂とよく知られた天然有機化合物であるタンニン酸を最短距離で化学結合させることにより、個々の吸着特性では確認できなかった驚異的な吸着特性を発現させることに成功した。開発した吸着剤は多くの特定の元素に対して非常に高い吸着特性を持つことを発見した。また、擬似吸着能及び電子密度のグラデーション効果に関する新しい吸着特性を実験的に解明した。対象となった元素の中には、偶然にも原子力発電所の過酷事故によって飲料水用原水の汚染原因となりうる放射性核種も多く含まれていることから、従来の高度浄水処理方式に放射性核種の吸着除去設備を組み込んだ画期的な複合システムを考案した。

研究成果の概要(英文)：Syntheses of novel tannic acid-type organic composite adsorbents with gradation phenomenon of electron density and pseudo adsorption ability for simultaneous removal of various types of radionuclides in aqueous solutions have been successfully performed and the adsorption behavior has also been examined to understand the novel adsorption mechanisms named gradation phenomenon of electron density and pseudo adsorption ability for radionuclides. The effect of gradation phenomenon of electron density can be recognized that the respective functional groups in the composite adsorbents have slightly different electron density by polymerization between typical anion-exchange resins and tannic acid. As a result, the composite adsorbents can have the simultaneous adsorption ability for radionuclides. Moreover, our result showed that the effect of pseudo adsorption ability means the adsorption mechanism through the formation of the electron-donor-acceptor complexes (EDA) or pseudo EDA complexes.

研究分野：原子力学

キーワード：有機複合吸着剤 タンニン酸 陰イオン交換樹脂 同時分離 放射性核種 オゾン 吸着・脱離機構
河川水・海水

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水道水は我々の生活や都市の活動を支える重要なライフラインの一つであり、その水道水は主に急速濾過方式と呼ばれる処理過程を経て、全国の浄水場から水道使用者に供給されている。しかしながら、経済発展に伴う水質環境の悪化によって河川やダムからの原水に含有する水溶性の有害物質の除去に対しては、従来の凝集沈殿法のみでは対処しきれないことが次第に分かってきた。そこで、高度浄水処理方式と呼ばれるオゾン(O₃)を用いた酸化処理技術が開発され、東京都水道局管轄の金町浄水場に日本で初めて導入されて、すでに 25 年が経過している。O₃ は自然界に存在する最も酸化力の強い物質であり、水環境中ではゆっくりと酸素に分解するので、その残留性について心配する必要がない特徴を持つ。この O₃ の優れた化学的性質を利用した浄水設備の導入は、1906 年のフランスのニース浄水場に始まり、近年では、スイス(例：レンク浄水場)、ドイツ(例：ドーネ浄水場)等も積極的に導入を進めており、アメリカでも 1990 年代からその導入台数は急速に増加している。このようにオゾン処理を導入する地域が広がりつつあることから、最近まで高度浄水処理方式の導入の見通しは比較的明るいと思われた。しかしながら、2011 年 3 月 11 日に起こった東北地方太平洋沖地震による福島第一原子力発電所の過酷事故は、高度浄水処理方式の放射性核種に対する脆弱性を露呈させた。即ち、福島県及び近隣各県において、大気中に飛散した放射性核種による水道水の汚染が相次ぎ、その年の 3 月上旬から 4 月上旬にかけて飲料制限がなされた。従って、代表者は過酷事故においても水道水を安全に除染できる技術を直ちに確立しなければならないことを今回の原発事故から学んだ。

そこで、将来開発される高速増殖炉を軸とする革新的原子炉、あるいは次世代軽水炉等の過酷事故により放出される可能性が高く、且つ水道原水に混入する恐れがある放射性核種の吸着分離法の開発の要となる吸着剤の合成とその特性評価を行い、たとえ過酷事故が起こったとしても常に水道使用者に安全な水道水が供給可能となる「シビアアクシデント対応型高度浄水システムの構築」を提案した。

代表者が提案する「シビアアクシデント対応型高度浄水システム」とは、現在の高度浄水処理方式のろ過工程(吸着除去工程)で用いられている生物活性炭の他に、画期的な吸着剤を組み込んだ実現性が高い浄水・除染一括システムである(図 1)。

以上のことを考慮すると、このシビアアクシデント対応型高度浄水処理方式の構築には、O₃ 有無の水溶液中における放射性核種の溶解挙動及びその溶存形態の把握並びにその得られた知見を基にした吸着剤の開発が非常に重要なものとなる。

複数の元素を含む溶液から特定の元素を分離する手法として溶媒抽出法は非常に優れている。一方、複数の元素を個別に分離する方法としては、イオン交換体を始めとする固体系の抽出剤を用いたクロマトグラフィー法を用いる手法が極めて有効である。加えて、固体抽出剤では、分離すべき金属イオン間の分離係数が小さくても、分離工程の多段化が容易であるため、分離係数を増幅することにより複数の元素の相互分離への対応が可能となる(図 2)。

ところで、河川水など陸水の pH はおおそ中性領域であり、強・弱酸性及び塩基のイオン交換樹脂を用いることで原水中に含まれる放射性核種の除去が可能と考えられるが、陸水に含まれる二酸化炭素の溶存量の経時変化に伴う原水の酸性度や季節による含有成分の変化、或いは多種多様な溶存イオンによる影響により、従来の吸着剤ではこれらの放射性核種の一括除去に全く対応できないことがわかってきた。従って、多くの元素を含む pH 領域の水溶液から Cs, Sr, I, MA, Ln 等の多種多様な放射性核種のみを一括吸着除去できる新しい吸着剤の開発が強く望まれる。一方、代表者は海水に溶存した Cs, Sr, I, MA, Ln 等に対して高い吸着特性を持つ有機複合吸着剤の開発に成功した。1) 開発した吸着剤は典型的な陰イオン交換樹脂に天然有機化合物であるタンニン酸を架橋間距離が最短となるように複合させている。驚くべきことに、開発した複合吸着剤のいくつかは濃縮した海水中の Cs, Sr, I, MA, Ln 等に対しても比較的高い吸着選択性を示しており、現在のところ、予想通りに吸着点間の空間と距離を狭く、且つ短くできたこと、より多くの官能基が芳香環に修飾されたことが要因と考えられる。或いは、メチレン架橋によりタンニン酸が持つ多種多量な吸着点の電子密度が変化したとも考えら

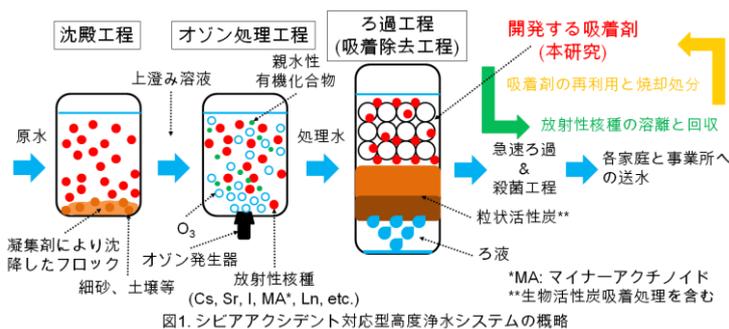


図1. シビアアクシデント対応型高度浄水システムの概略

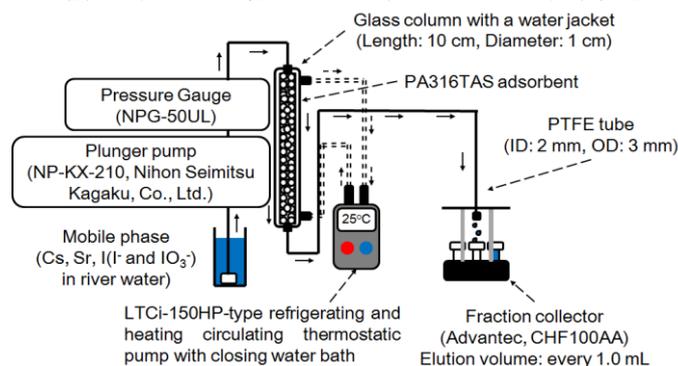


図2. クロマトグラフ装置(自作)の概略

れる。しかしながら、これらの吸着効果に関する具体的な知見は存在していないことから、「擬似吸着能の発現」、もう一つは「電子密度のグラデーシヨンの発現」とであると仮定し、代表者は電子状態計算法を補助的に組み合わせた実験的解析によって明らかにしようと考えた。

2. 研究の目的

代表者は多種多様な放射性核種を同時に、且つほぼ完全に除去できる複合吸着剤の合成に成功した。それ故に、本研究では現在の浄水処理設備に放射性核種の吸着除去機能を追加した「シビアアクシデント対応型高度浄水システムの構築」を目標に定め、海水及び陸水の O_3 酸化有無における放射性核種の溶解挙動並びにその溶存形態、海水及び陸水中における複合吸着剤と放射性核種との間の吸着・脱離機構、複合吸着剤の構造最適化、擬似吸着能と電子密度のグラデーシヨンの効果、及び耐久性能に関する基盤研究を行う。最後に、前述の研究成果を基にしたシビアアクシデント対応型高度浄水システムのシナリオの再構築を行う。特に下記の点について、重点的に検討する。

- (1) 新型複合樹脂の吸着特性は最大限に引き出されているか？
- (2) 擬似吸着能の発現と電子密度のグラデーシヨンの発現とは一体何か？
- (3) 耐熱性、耐酸性・耐アルカリ性、及び耐放射線性はどの程度あるのか？

3. 研究の方法

(1) 海水及び陸水の O_3 酸化有無における放射性核種の溶解挙動並びにその溶存形態

最新の学術論文を始め IUPAC や OECD が取り纏めた書籍に記載されている錯形成定数を用いて海水及び陸水(河川水、湖沼水)中の溶存化学種の推定を行った。また、既知の錯形成定数を使って推定した溶存化学種では、複合吸着剤との吸着・脱離挙動をうまく説明できない場合は、紫外・可視分光光度計と取得済みの HypSpec ソフトウェアを併用して、該当する溶液系と限りなく近い条件下での錯体の配位数や錯形成定数を算出し、溶存化学種の同定を行った。

(2) 海水及び陸水中における複合吸着剤と放射性核種との間の吸着・脱離機構

ベンゾクラウンエーテルとビスフェノール A を複合した 7 種類の吸着剤を合成した。また、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を骨格とするスルホン酸樹脂とさらにピリジンがスルホン酸樹脂に修飾されたピリジン-スルホン酸樹脂を合成した。さらには、三菱化学社製陰イオン交換樹脂(PA316, WA10, WA20, WA30)、ベンゾイミダゾール型陰イオン交換樹脂(AR-01)、ピリジン樹脂(PYR)とタンニン酸(TA)を複合した 6 種類の吸着剤も開発した。SEM と FT-IR 分析計を用いて前述の吸着剤の構造解析を行った。海水、河川水、及び湖沼水は実際に採水したものを使用した。ここでは、12 種類の模擬放射性核種(Mn, Co, Sr, Y, Ru, Rh, Sb, Te, Cs, Ba, Eu, I(I と IO_3^-))を準備した。海水及び陸水の pH 調整には、HCl と NaOH が用いられた。また、海水及び陸水の希釈及び濃縮水溶液も準備した。吸着・脱離実験は室温条件下、バッチ試験法で行われた。各々の模擬核種の吸着挙動は分配係数(K_d)により評価した。溶存した金属元素濃度は AAS 及び ICP-MS 分析計を用いて算出した。

(3) PA316TAS 吸着剤の構造最適化

合成した吸着剤の中で、陰イオン交換樹脂(PA316)とタンニン酸(TA)を複合した PA316TAS 吸着剤(図 3)が 12 種類の模擬放射性核種に対して最も高い吸着能力を持つことがわかった。そこで、PA316 と TA の重量比が 2 : 1, 10 : 1, 50 : 1, 100 : 1, 1000 : 1 となる PA316TAS 吸着剤を合成し、12 種類の模擬放射性核種に対する吸着挙動を調べ、PA316TAS 吸着剤の構造最適化を行った。

(4) PA316TAS 吸着剤の擬似吸着能と電子密度のグラデーシヨンの効果

PA316TAS 吸着剤と 12 種類の模擬放射性核種との間の吸着平衡反応の温度依存性について調べた。また、PA316TAS 吸着剤を用いて Cs^+ , Sr^{2+} , I(I と IO_3^-)のクロマトグラフィー実験(図 2)を行い、各元素の飽和吸着量(mol / g)を求めた。さらに、PA316 樹脂、スルホ基が修飾された PA316 樹脂(PA316S)、及び PA316TAS 吸着剤の DV-X α 分子軌道計算を行い、各元素の有効電荷数と HOMO-LUMO エネルギーギャップを算出した。

(5) PA316TAS 吸着剤の耐熱性、耐酸性・耐アルカリ性、及び耐放射線性

耐熱性試験は 333 K の一定温度の下、水溶液中で行われた。単位時間当たりの 12 種類の模擬放射性核種の吸着量変化から複合吸着剤の耐熱性能を評価し

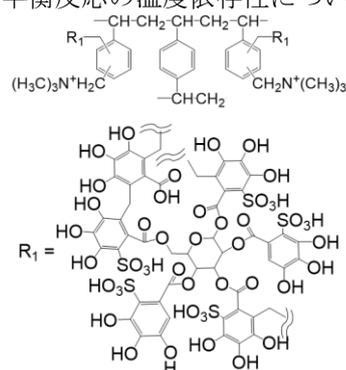


図3. 開発したPA316TAS吸着剤の化学構造式

た。また、耐酸性・耐アルカリ性試験は HCl で調整した pH 2.0 及び NaOH で調整した pH 10 の海水及び陸水を用いて行われた。さらに、室温条件下、放射性核種(Cs-137(100 kBq), Sr-85(100 kBq))と安定同位体(Cs, Sr)を含む海水及び陸水と安定同位体(Cs, Sr)のみを含む海水及び陸水に複合樹脂をそれぞれ添加した。単位時間当たりの海水及び陸水中の Cs 及び Sr 濃度差から複合樹脂の耐放射線性を評価した。

*関連する業績(発表論文①-④), 査読中論文(Yu Tachibana et al., submitted to *Water Res.* and *J. Radioanal. Nucl. Chem.*)

本報告書では、項目 2 の(1)-(3)の課題を解決するための重要な成果として、河川水系の実験結果についてのみ述べる。

4. 研究成果

(1) 河川水の O₃酸化有無における放射性核種の溶解挙動並びにその溶存形態

河川水中の Mn, Co, Sr, Y, Ru, Rh, Sb, Te, Cs, Ba, Eu, I(I⁻と IO₃⁻)の化学形態を調べた結果、検討した pH 領域では、Mn = Mn²⁺, Co = Co²⁺, Sr = Sr²⁺, Y = Y³⁺, YSO₄⁺, Y(CO₃)₂⁻ (図 4), Ru = Ru³⁺, RuCl²⁺, RuO₄²⁻, Rh = Rh³⁺, RhCl²⁺, Rh(SO₄)₂⁻ (図 4, Rh(SO₄)₂⁻化学種の存在は推測のみ), Sb = SbO₆(aq), Sb(OH)₆⁻, Te = H₆TeO₆(aq), H₂TeO₃(aq) (図 4), Cs = Cs⁺, Ba = Ba²⁺, Eu = Eu³⁺, EuSO₄⁺, Eu(CO₃)₂⁻ (図 4), I = I⁻もしくは IO₃⁻の存在比が高かった。また、河川水を O₃処理すると、模擬放射性核種の内、Sr, Sb, Cs, Ba, I(I⁻と IO₃⁻)以外は沈殿することがわかった。

*関連する業績(発表論文③), 査読中論文(Yu Tachibana et al., submitted to *Water Res.*)

(2) 河川水中における複合吸着剤と放射性核種との間の吸着・脱離機構

三菱化学社製陰イオン交換樹脂(PA316, WA10, WA20, WA30)、ベンゾイミダゾール型陰イオン交換樹脂(AR-01)、ピリジン樹脂(PYR)とタンニン酸(TA)を複合した吸着剤(PA316TAS, WA10TAS, WA20TAS, WA30TAS, AR-01TAS, PYRTAS 吸着剤(各々の化学構造式は査読中論文(Yu Tachibana et al., submitted to *Water Res.*))を参照してください)を用いて 12 種類の模擬放射性核種(Mn, Co, Sr, Y, Ru, Rh, Sb, Te, Cs, Ba, Eu, I(I⁻と IO₃⁻))の吸着挙動を調べた。その結果、WA30TAS と PA316TAS 吸着剤は全ての模擬核種に対して相対的に高い K_d 値を持つことがわかった(表 1)。特に、Cs, Sr, I(I⁻と IO₃⁻))に対する K_d 値は PA316TAS 吸着剤の方が優れていた。

*関連する業績(発表論文③), 査読中論文(Yu Tachibana et al., submitted to *Water Res.*)

(3) PA316TAS 吸着剤の構造最適化

項目(2)の結果から、PA316TAS 吸着剤が 12 種類の模擬放射性核種に対して最も優れた吸着剤であることが示された。そこで、PA316 と TA の重量比が 2 : 1, 10 : 1, 50 : 1, 100 : 1, 1000 : 1 となる PA316TAS 吸着剤を用いた 12 種類の模擬放射性核種の吸着実験を行った。その結果、表 2 に示されたように、PA316TAS 吸着剤内の TA 比率の低下とともに Mn, Co, Sr, Cs, Ba の K_d 値が激減することがわかった。これは前述の 5 種類の模擬核種が PA316TAS 吸着剤内の TA 構造と選択的に吸着することを示唆している。一方、Y, Ru, Rh, Sb, Te, Eu, 及び I(I⁻と IO₃⁻))は、TA 比率の低下に伴い K_d 値が減少する模擬核種も見受けられたが、それらの K_d 値は PA316 と TA の重量比が 1000 : 1 の場合においても、まだ十分に

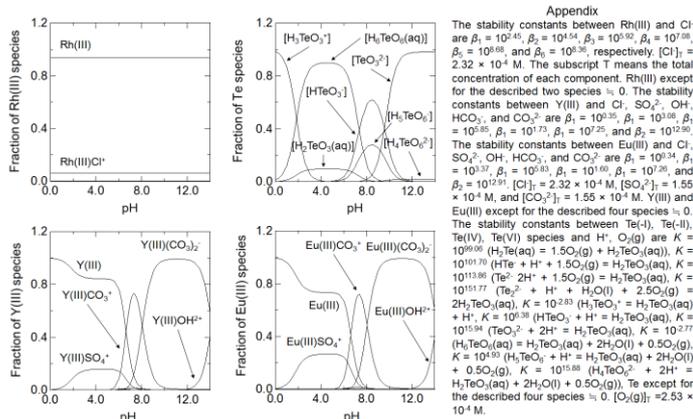


図 4. 298 K における Rh(III), Te(-I, -II, IV, VI), Y(III), 及び Eu(III) 化学種の存在比率に対する pH 値のプロット

表 1. 室温条件下、河川水中における6種類の複合吸着剤に対する模擬放射性核種の K_d 値の比較

Species	Adsorbents					
	PYAERTAS	AR-01TAS	WA10TAS	WA20TAS	WA30TAS	PA316TAS
	K _d / a.u.					
Mn	n.a.	(1.8 ± 0.1) × 10 ¹	(9.1 ± 2.3) × 10 ¹	n.a.	(2.2 ± 0.3) × 10 ²	(6.3 ± 1.0) × 10 ⁴
Co	n.a.	(4.9 ± 0.1) × 10 ¹	(3.0 ± 0.2) × 10 ¹	(1.5 ± 0.2) × 10 ²	(4.6 ± 0.5) × 10 ²	(1.2 ± 0.0) × 10 ⁴
Sr	(3.2 ± 0.4) × 10 ²	(6.4 ± 0.2) × 10 ¹	(5.4 ± 0.1) × 10 ¹	(2.7 ± 0.3) × 10 ²	(7.2 ± 1.1) × 10 ²	(5.6 ± 1.3) × 10 ⁴
Y	(1.0 ± 0.5) × 10 ²	(2.9 ± 0.1) × 10 ²	(1.9 ± 0.1) × 10 ²	(9.5 ± 1.8) × 10 ²	(8.2 ± 2.2) × 10 ⁴	(4.9 ± 0.2) × 10 ³
Ru	(4.4 ± 0.1) × 10 ²	(1.5 ± 0.0) × 10 ²	(1.1 ± 0.0) × 10 ²	(1.4 ± 0.0) × 10 ²	(1.3 ± 0.0) × 10 ²	(3.0 ± 0.1) × 10 ²
Rh	(1.8 ± 0.0) × 10 ²	(1.1 ± 0.0) × 10 ²	(6.0 ± 0.1) × 10 ²	(1.1 ± 0.0) × 10 ³	(1.1 ± 0.0) × 10 ³	(2.5 ± 0.1) × 10 ²
Sb	(1.1 ± 0.2) × 10 ²	(3.2 ± 0.1) × 10 ²	(3.0 ± 0.4) × 10 ²	(2.4 ± 0.3) × 10 ²	(5.0 ± 0.2) × 10 ²	(6.0 ± 0.1) × 10 ²
Te	(5.1 ± 0.5) × 10 ¹	(2.3 ± 0.1) × 10 ²	(1.3 ± 0.0) × 10 ²	(1.4 ± 0.0) × 10 ²	(4.4 ± 0.4) × 10 ²	(2.0 ± 0.0) × 10 ²
Cs	(5.4 ± 0.3) × 10 ²	(2.0 ± 0.1) × 10 ¹	(2.4 ± 0.2) × 10 ¹	(5.5 ± 0.5) × 10 ¹	(2.8 ± 0.4) × 10 ²	(7.3 ± 1.3) × 10 ²
Ba	(6.5 ± 0.0) × 10 ²	(1.6 ± 0.0) × 10 ²	(1.6 ± 0.1) × 10 ²	(8.3 ± 1.1) × 10 ²	(1.7 ± 0.3) × 10 ³	(1.1 ± 0.4) × 10 ²
Eu	(9.4 ± 1.8) × 10 ²	(4.7 ± 0.0) × 10 ²	(2.8 ± 0.1) × 10 ²	(1.0 ± 0.2) × 10 ²	(3.9 ± 0.7) × 10 ²	(2.5 ± 0.1) × 10 ²
I	(1.2 ± 0.9) × 10 ¹	(1.6 ± 0.4) × 10 ²	(6.0 ± 0.5) × 10 ¹	(7.4 ± 6.6) × 10 ¹	(2.6 ± 0.4) × 10 ²	(2.2 ± 0.1) × 10 ²
IO ₃	(1.3 ± 0.1) × 10 ²	(8.5 ± 0.3) × 10 ²	(9.7 ± 0.6) × 10 ²	(1.5 ± 0.1) × 10 ³	(1.3 ± 0.3) × 10 ⁴	(1.0 ± 0.0) × 10 ⁴

Adsorbent = 250 mg. Solution volume = 10 mL. n.a.: not adsorbed. These adsorbents were not sieved.

表 2. 室温条件下、河川水中における様々な重量比を持つ PA316TAS 吸着剤に対する模擬放射性核種の K_d 値の比較

Species	Mixing Ratio of PA316 : TA				
	2 : 1	10 : 1	50 : 1	100 : 1	1000 : 1
	K _d / a.u.				
Mn	(4.5 ± 0.3) × 10 ³	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Co	(1.1 ± 0.1) × 10 ⁴	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sr	(1.1 ± 0.5) × 10 ⁴	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Y	(1.4 ± 0.3) × 10 ⁴	(1.4 ± 0.4) × 10 ⁴	(2.5 ± 0.2) × 10 ³	(1.1 ± 0.5) × 10 ³	(5.7 ± 0.4) × 10 ¹
Ru	(5.9 ± 0.3) × 10 ²	(8.0 ± 0.2) × 10 ²	(2.0 ± 0.2) × 10 ³	(4.9 ± 1.0) × 10 ⁴	(6.0 ± 0.4) × 10 ²
Rh	(2.9 ± 0.2) × 10 ³	(2.1 ± 0.1) × 10 ²	(5.4 ± 0.1) × 10 ²	(4.7 ± 0.6) × 10 ⁴	(4.7 ± 0.2) × 10 ²
Sb	(1.2 ± 0.0) × 10 ²	(1.1 ± 0.3) × 10 ⁴	(1.8 ± 0.1) × 10 ²	(2.0 ± 0.0) × 10 ²	(1.8 ± 0.1) × 10 ²
Te	(2.9 ± 0.1) × 10 ²	(4.5 ± 0.1) × 10 ²	(3.3 ± 0.5) × 10 ²	(5.9 ± 0.1) × 10 ²	(2.7 ± 0.2) × 10 ²
Cs	(2.8 ± 0.8) × 10 ²	n.a.	n.a.	n.a.	(1.0 ± 0.1) × 10 ³
Ba	(2.3 ± 0.2) × 10 ⁴	(2.5 ± 0.8) × 10 ¹	n.a.	n.a.	n.a.
Eu	(9.6 ± 1.8) × 10 ³	(2.5 ± 0.3) × 10 ⁴	(6.6 ± 3.2) × 10 ³	(3.0 ± 1.1) × 10 ³	(1.1 ± 0.1) × 10 ²
I	(2.8 ± 0.6) × 10 ⁴	(2.2 ± 0.1) × 10 ⁴	(2.2 ± 0.2) × 10 ⁴	(2.9 ± 0.7) × 10 ⁴	(2.6 ± 0.8) × 10 ²
IO ₃	(5.6 ± 0.3) × 10 ⁴	(3.2 ± 0.1) × 10 ⁴	(2.5 ± 0.5) × 10 ⁴	(8.1 ± 0.2) × 10 ²	(4.1 ± 0.1) × 10 ²

Particle size = 300 - 600 μm. PA316TAS = 100 mg. Solution volume = 10 mL. n.a.: not adsorbed.

高い値を維持していた。つまり、7種類の模擬核種はPA316TAS吸着剤内PA316構造とTA構造の両方に吸着することを意味している。

*関連する業績(査読中論文(Yu Tachibana et al., submitted to *Water Res.*))

(4) PA316TAS吸着剤の擬似吸着能と電子密度のグラデーシヨンの効果

もし項目(3)の結果がリズナブルであるとすれば、PA316TAS吸着剤と12種類の模擬放射性核種との間の吸着平衡反応の温度依存性に両者間で何らかの違いが出るはずである。平衡定数(K)に対して($1/T$, T : 温度)をプロットすると、予想したように、Mn, Co, Sr, Cs, Ba に対しては1本の直線が得られたが、Y, Ru, Rh, Sb, Te, Eu, 及び I (I^- と IO_3^-)に対しては2本の直線が得られた(図5)。前者は1つの吸着機構であるが、後者は少なくとも2つの吸着機構が存在することが確認できた。

DV-X α 電子状態計算の結果から、

PA316TAS吸着剤はPA316樹脂やTA吸着剤と比較して多くの僅かに異なる有効電荷数を取ることがわかった。つまり、電子密度のグラデーシヨンの効果とは、パラホルムアルデヒド(PFA)を用いてTAと陰イオン交換樹脂を化学的に架橋することにより発現する吸着機構である。具体的には、バランスよく架橋したタンニン酸の電荷はそれほど局在化しておらず、そこにPA316樹脂が短い距離で複合されると、架橋後の各化学結合の電荷バランスが局所的に変化する。電荷分布の変化は僅かであるが、様々な値を取り得る。それゆえに、PA316TAS吸着剤は多種多様な模擬放射性核種と選択的に吸着した。一方、水溶液中において中性の電荷を持つTeもしくはSb(図4)とPA316TAS吸着剤との間で観測できる特異的な吸着現象である。具体的には、PA316TAS吸着剤の官能基周辺にある炭素原子と酸素原子との間の局在化した電荷を持つ単結合と模擬放射性核種との間の静電的相互作用を経由する吸着機構のことである。要するに、電荷移動錯体あるいは疑似的な電荷移動錯体が生成したと考えられる。代表的な電荷移動錯体としてベンゼン-ヨウ素錯体がある。^{2,3)}もし、上記の仮定が正しいとすれば、PA316TAS吸着剤は大量のヨウ素(I^- と IO_3^- を含む)を吸着できるはずである。PA316TAS吸着剤に対するヨウ素(I^- と IO_3^- を含む)の飽和吸着量を検討した結果、他の吸着剤の結果と比較して10倍以上大きいことがわかった。

*関連する業績(査読中論文(Yu Tachibana et al., submitted to *Water Res.*))

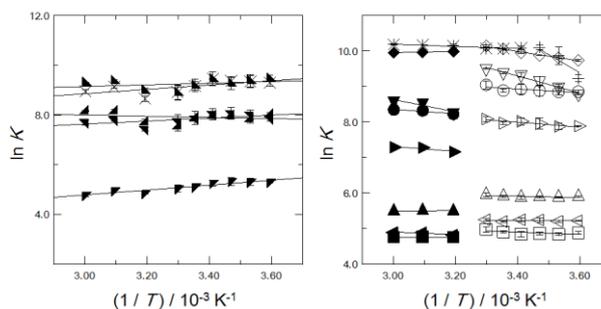


図5. Plots of $\ln K$ values vs. $1/T$ values. \blacktriangle : Mn, \blacktriangleleft : Co, \blacktriangleright : Sr, \blacktriangleright : Cs, \times : Ba, \circ : Y, \square : Ru, \triangle : Rh, ∇ : Sb, \triangleleft : Te, \blacktriangleright : Eu, \diamond : I, $*$: IO_3^- . Temp. = 278 - 333 K. Particle size = 300 - 600 μ m. PA316TAS = 100 mg. Solution volume = 10 mL.

(5) PA316TAS吸着剤の耐熱性、耐酸性・耐アルカリ性、及び耐放射線性

熱、酸・アルカリ、及び放射線に対するPA316TAS吸着剤の安定性は比較的高かった。従って、PA316TAS吸着剤上での多種多様な放射性核種の長期間保管も可能となるかもしれない。塩酸水溶液を用いた放射性核種の溶離回収もある程度可能であるが、PA316TAS吸着剤はコスト面でも非常に優れているため、使い捨ての吸着剤としても利用可能と思われる。さらには、焼却処理によるPA316TAS吸着剤の減容化も可能であった。以上の結果から、シビアアクシデント対応型高度浄水システム構築に向けた新しい有機複合吸着剤の開発に成功した。今後は得られた成果に関する論文発表等や新しい浄水システムのシナリオの情報発信を行う予定である。

<参考文献>

- (1) Tachibana et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **307**, 1911-1918 (2016)
- (2) Benesi, H.A., Hildebrand, J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2832-2833(1948).
- (3) Benesi, H.A., Hildebrand, J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703-2707(1949).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- ① Yu Tachibana, Tatsuya Suzuki, Suki Hashimoto, and Masahiro Tanaka, "Lithium isotope fractionation in weak basic solution using cation exchange chromatography", *Journal of Ion Exchange*, **29**(3), 41-47(2018)
- ② Yu Tachibana, Tatsuya Suzuki, Masanobu Nogami, Masao Nomura and Kaneshiki Toshitaka, "Selective lithium recovery from seawater using crown ether resins", *Journal of Ion Exchange*, **29**(3), 90-96(2018)
- ③ Yu Tachibana, Tatsuya Suzuki, Masanobu Nogami, Masao Nomura, and Toshitaka Kaneshiki, "Syntheses of tannic acid-type organic composite adsorbents for simultaneous removal of various types of radionuclides in seawater", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **318**(1), 429-437(2018)
- ④ Yu Tachibana, Vijay Vidyadharan Nair, Sankaralingam Mohan, and Tatsuya Suzuki,

“Chromatographic fractionation of lithium isotope in aqueous solution using bifunctional ion exchange resin”, Separation Science and Technology, in press

〔学会発表〕（計 11 件）

国際学会

① Yu Tachibana, Masanobu Nogami, Tsuyoshi Tai, Yasuhiro Sakate, Tatsuya Suzuki, Kohei Matsumoto, Shin Okumura, Masao Nomura, and Toshitaka Kaneshiki, “Synthesis of tannic acid-type organic composite adsorbents toward advanced ozone water purification method for simultaneous removal of various types of radionuclides”, The 23rd IOA World Congress and Exhibition, Gaylord National Hotel & Convention Center, Washington, D.C., USA, August 13-17, 2017

② Yu Tachibana, Tatsuya Suzuki, Masanobu Nogami, Masao Nomura, and Toshitaka Kaneshiki, “Syntheses of tannic acid-type organic composite adsorbents for simultaneous removal of various types of radionuclides in seawater”, Eleventh International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry, American Nuclear Society, Kailua-Kona, Hawaii, USA, April 8-13, 2018

③ Yu Tachibana, Tatsuya Suzuki, and Masahiro Tanaka, “Crown ether-type organic composite adsorbents for selective and simultaneous recovery of lithium and uranium in seawater”, The 5th International Conference on Methods and Materials for Separation Processes, Separation Science - Theory and Practice 2018, Wrocław University of Science and Technology, Kudowa-Zdroj, Poland, August 26-30, 2018

④ Yu Tachibana, Vijay Vidyadharan Nair, Sankaralingam Mohan, and Tatsuya Suzuki, “Lithium isotope fractionation in aqueous solution using bifunctional exchange chromatography”, The 5th International Conference on Methods and Materials for Separation Processes, Separation Science - Theory and Practice 2018, Wrocław University of Science and Technology, Kudowa-Zdroj, Poland, August 26-30, 2018

⑤ Yu Tachibana, Andri Rahma Putra, Suki Hashimoto, Tatsuya Suzuki, and Masahiro Tanaka, “Lithium isotope fractionation in weak basic solution using cation exchange chromatography”, Seventh International Conference on Ion Exchange 2018, Japan Society of Ion Exchange, Yogyakarta, Indonesia, September 10-13, 2018

⑥ Yu Tachibana, Tatsuya Suzuki, Masanobu Nogami, Masao Nomura, and Toshitaka Kaneshiki, “Selective lithium recovery from seawater using crown ether resins”, Seventh International Conference on Ion Exchange 2018, Japan Society of Ion Exchange, Yogyakarta, Indonesia, September 10-13, 2018

国内学会

⑦ 立花優, 奥村森, 野上雅伸, 松本康平, 坂手康弘, 鈴木達也, 野村雅夫, 金敷利隆, “有機複合吸着剤の混合比最適化と放射性同位元素に対する吸着脱離特性評価”, 第 32 回日本イオン交換研究発表会, 関西大学 千里山キャンパス, 2016 年 10 月 27-28 日

⑧ 立花優, 奥村森, 野上雅伸, 鈴木達也, 野村雅夫, 金敷利隆, “陸水に含まれる多種多様な放射性核種の一括除染を目指した有機複合吸着剤の合成と応用”, 日本原子力学会 2016 年秋の大会, 久留米シティープラザ, 2016 年 9 月 7-9 日

⑨ 立花優, 奥村森, 坂手康弘, 野上雅伸, 鈴木達也, 野村雅夫, 金敷利隆, “タンニン酸型有機複合吸着剤を用いた多種多様な放射性核種の吸着脱離機構に関する基礎的研究”, 日本原子力学会 2017 年春の年会, 東海大学 湘南キャンパス, 2017 年 3 月 27-29 日

⑩ 立花優, 橋本崇紀, 奥村森, 野上雅伸, 鈴木達也, 野村雅夫, 金敷利隆, “タンニン酸型有機複合型有機複合吸着剤を用いた多種多様な放射性核種の吸着脱離機構に対する溶存オゾン効果”, 2017 年日本放射化学年会・第 61 回放射化学討論会, 筑波大学, 第一エリア D,E 棟, 2017 年 9 月 6-8 日

⑪ 立花優, 橋本崇紀, 鈴木達也, 田中将裕, “リチウム同位体交換反応中における強酸性陽イオン交換樹脂の表面効果に関する研究”, 第 16 回同位体科学研究会, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2018 年 3 月 16 日

〔その他〕

■ 研究者の公開 Web サイト

① 長岡技術科学大学 研究者総覧

<https://souran.nagaokaut.ac.jp/view?l=ja&u=100000224&i=j15&sm=name&sl=ja&sp=3>