

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19043

研究課題名(和文)配位子搭載刺激応答ゲルによる錯形成空間制御に基づくf元素高度分離

研究課題名(英文) Separation of f-elements based on control of coordination space by ligand-immobilized stimuli-responsive hydrogels

研究代表者

中瀬 正彦(Nakase, Masahiko)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：70744332

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文):原子力の使用済燃料からマイナーアクチノイドとランタノイドといったf元素分離の高度相互分離を目指し、配位子搭載型感温性ゲル吸着剤による“錯形成空間の制御”の可能性を探索した。重合性官能基を有する架橋剤型配位子を合成し、感温性単量体と共重合してゲルを合成した。次いでU(VI)、Th(IV)、Eu(III)、Nd(III)といったf元素の吸着に及ぼす酸濃度依存性、温度依存性、吸着等温線などを取得した。ゲルの体積相転移温度前後においてゲル中の金属イオンの局所構造をXAFSで、昇温過程を時分割XAFSで、各温度での高分子のコンフォーメーションをSAXSで調査し、錯体構造と高分子物性の相関を考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

難分離性の金属イオンを分離するための手法は様々な分野・領域において重要となっている。本研究では従来の水と油を用いる溶媒抽出法で用いられる配位子をゲルの3次元ネットワークに化学結合で取り込み、感温性を示すゲル吸着剤を合成した。ゲル吸着剤を用いた選択的な金属イオン吸着に及ぼす諸因子の影響を解明するため、錯体化学的手法と高分子化学的手法の両方を用いたアプローチを試みたことは学術的意義が高い。ゲル吸着剤を用いた“錯形成空間制御を利用したf元素分離”は、分離科学のみならず、ソフトマテリアル研究、錯体化学研究の発展にも資する基礎研究といえる。社会的意義の大きい分離試薬の開発につながると期待される。

研究成果の概要(英文): Separation of minor actinide (MA) from lanthanide (Ln) is an important task in advanced nuclear fuel cycle but difficult due to the chemical similarity. To enable such separation, ligand-immobilized hydrogels with thermosensitive property were developed and relation among adsorption property, local structure around metal ions and polymeric characteristics were systematically surveyed. General adsorption behavior of U(VI), Th(IV), Eu(III) and Nd(III) were studied by varying the ligands, chemical composition and solution condition such as acid concentration and temperature. The conventional and time-dispersive XAFS reveal that the coordination number of Eu(III) in gel can be changed by varying temperature, and such change can be triggered by the conformation change of polymer confirmed by SAXS experiment. The new concept, mutual separation of f-block element by controlling the coordination space in gel was studied from the viewpoint of coordination chemistry and polymer science.

研究分野：原子力化学工学

キーワード：ゲル液抽出法 ハイドロゲル f元素分離 放射光XAFS 時分割XAFS X線小角散乱 錯形成空間制御

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子力で発生する使用済燃料再処理で発生する高レベル廃液において、マイナーアクチノイド(MA)とランタノイド(Ln)といった f 元素分離は放射毒性の大幅低減とごみの安定・減溶化に繋がる。しかし f 元素の化学的性質の類似性から MA/Ln 分離剤開発は手詰まり状態にある。通常の溶媒抽出による金属イオン分離では、特定イオンと選択的に配位する抽出剤(配位子)を有機相に溶解し、水相から目的金属イオンを抽出する。溶媒抽出法は多分野で用いられており信頼性の高い手法である。例えばミキサ・セトラ型抽出器を多段接続することで抽出性能を高めることが可能だが、分離性能は基本的に抽出剤の選択性に依存する。工業的に大きい処理量での分離が可能だが、課題としては有機相を用いるため、特に原子力で用いる場合は放射性二次廃棄物が発生することになる。特に性質が類似した 3 価の Ln から 3 価の MA(例えば Am)が重要だが困難な系であり、未だ溶媒抽出によって高酸濃度領域で高度に MA/Ln を分離可能な配位子は報告されていない。そこでこの閉塞状態を打破するため、外部刺激応答性ゲルを用いた“錯形成空間の制御”による高度分離の実験的・理論的成立性を探索することを目的とした。Fig.1 に溶媒抽出とゲル液抽出の概略を示す。溶媒抽出における金属イオン認識には様々な因子が影響を及ぼされるが、基本的に有機溶媒の極性や、温度に依存した熱力学的特性によって支配される。しかしながら既述のように溶媒抽出による MA/Ln 分離が現状では困難である。そこで、配位子に重合性官能基を付して、水を大量に含むことが可能な水ゲルに搭載することで有機相を用いないゲル液抽出が可能と考え、その基礎研究を進めてきた。溶媒抽出法では配位子を有機相に溶解させる必要があるため、抽出剤、抽出錯体は有機相によく溶解する必要がある。特に既報の MA 分離用配位子は有機相への溶解性が低いことが課題として挙げられるが、ゲルに搭載することで有機相への溶解性についての課題が解決できる可能性がある。特に原子力分野では分離対象核種に多量の放射性物質が含まれるため、高い放射能レベルでの分離操作が必要となることから、溶媒抽出法では有機相自身が放射劣化して二次廃棄物となる。従って、ゲル液抽出法では水相のみを用いればよく、有機相を用いないことは大きなメリットとなる。また、溶媒抽出では水相にも有機相にも溶解しない第 3 相が形成され得る。第 3 相が形成されると例えばミキサ・セトラ型抽出器の定常運転が妨げられ、プロセスが成立しなくなる。一方、ゲル吸着剤では原理的に第 3 相が形成しない。さらにゲル吸着剤の外部刺激応答性を利用して金属イオンを吸脱着する場合は、溶離液等の利用も削減可能と考えられる。配位子を多孔質シリカなどに含浸させてカラムに詰めて利用する抽出クロマトグラフィーの研究も盛んに行われており、クロマトグラフィーが有する多理論段の効果によって分離特性が向上することが知られている。本手法では、配位子は物理的に吸着しているため、酸と放射線の影響、また溶液を圧入する影響で含浸した配位子が溶離することが避けられない。一方でゲル液抽出法では、ゲルの中に化学結合として取り込まれているためにゲル自身が壊れない限りは配位子は構造に取り込まれている。ここまで利点を挙げたが、溶媒抽出からゲル液抽出法に拡張するに際して課題も存在する。まず、選択的な錯体形成・イオン認識性に及ぼす因子として例えばゲルの中の局所水環境変化、高分子鎖、膨潤収縮特性等による影響により化学が複雑化する。ゲルの化工物性も錯形成に影響を及ぼすと考えられるが、ソフトマテリアルの物理は難しい領域の一つとして知られている。しかしながらこの複雑な変化は選択的なイオン認識にとって新たな可能性を秘めていると考えた。そこで本研究では Fig.2 に示すように新たにゲル液抽出の複雑な挙動を総括して金属イオン周りの空間・場の変化であるととらえて“錯形成空間”と定義し、この“錯形成空間の制御”による元素分離について検討を進めた。ゲル液抽出には錯体化学や溶液化学と、ソフトマテリアルへの理解が必要であり、各々の得意とする手法は異なる。そこで、本研究では溶液中とゲル中の錯

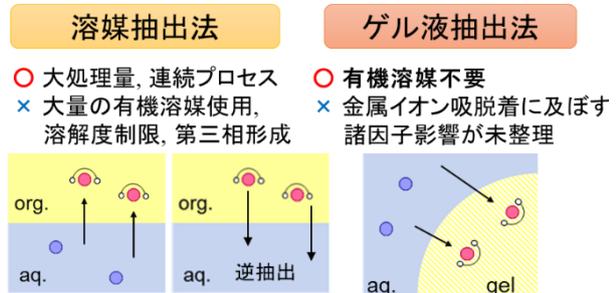


Fig.1 溶媒抽出法とゲル液抽出法の特徴

Fig.2 錯形成空間制御に基づく f 元素高度分離のコンセプト. A conceptual diagram of the '錯形成空間' (Complexation Space) within a gel. It shows a central metal ion (M1) coordinated by a ligand (red circle) within a network of polymer chains (yellow). The space is filled with water (H2O). Labels include: '局所水環境' (Local water environment) with '構造水と自由水, 活量変化' (Structural and free water, activity change); '高分子鎖の影響' (Influence of polymer chains) with '平均架橋点間距離・分子量' (Average cross-linking point distance, molecular weight); '放射光XAFS; 錯体化学的手法' (Synchrotron XAFS; complex chemistry method); 'マトリクス' (Matrix) with 'NIPA, AAc, 外部刺激応答性' (NIPA, AAc, external stimulus response); 'X線小角散乱; 高分子科学的手法' (X-ray small angle scattering; polymer science method); '化工物性' (Material properties) with '膨潤収縮特性, 含水率, 機械的強度, 合成条件' (Swelling/shrinkage characteristics, water content, mechanical strength, synthesis conditions); and '特定イオン認識性' (Specific ion recognition). A red 'X' is placed over the matrix label, and a red circle is placed over the specific ion recognition label.

Fig.2 錯形成空間制御に基づく f 元素高度分離のコンセプト

体構造の差異を種々の分析化学・溶液化学的手法、構造的手法を用いて調査し、ソフトマテリアルへの理解は高分子化学的手法を用いることで両アプローチからゲル液抽出法への理解を目指した。

2. 研究の目的

以上の背景から、複雑なゲルの中での錯体構造と高分子構造との相関を見出すことを第一の目的とした。このために各 f 元素の吸着実験に加え、溶液中ならびにゲル中での錯体構造を放射光 XAFS によって、またゲル中の高分子鎖に関する挙動を SAXS によって調査した。一連の実験手法の整備を行い、その上で系統的な吸着試験と照らし合わせて考察することで、両者のアプローチを有効に利用した研究手法の確立も目的とした。

3. 研究の方法

本研究では大きく分けてゲル吸着材合成、吸着試験、錯体化学的手法による金属イオン周りの構造調査、高分子化学的手法によるゲル内部の高分子構造調査に分けて実施した。Fig.3 に合成した架橋剤型配位子の例を示した。各々について Fig.4 の手順に従ってリビングラジカル重合により配位子搭載型ゲル吸着剤を合成した。ポリマーの物性を決定付ける単量体は、感温性を示す *N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPA)を用いた。合成した架橋剤型配位子と NIPA のみでは吸着試験に用いることができる物性のゲルが得られなかったため、NIPA と共に頻用される *N,N'*-メチレンビスアクリルアミドを一定量加えた。Fig4 に示すように各原料は高分子鎖や架橋点を形成し、高分子鎖の 3 次元ネットワークを形成する。吸着試験としては一連のランタノイド(特に Nd、Eu)、アクセス可能なアクチノイド(An; Th, U)の吸着実験を行った。吸着等温線、吸着に及ぼす酸濃度の影響、温度の影響、吸着時間依存性を調査した。溶液ならびにゲル中のランタノイドの錯体構造、局所構造に関する情報は SPring-8 BL22XU における XAFS 実験、BL4B1 における時分割 XAFS(DXAFS)により昇温過程のランタノイド元素周りの構造変化について調査した。高分子構造、錯体周りの凝集構造に関する情報を得るために、Photon Factory BL6A において SAXS 実験を行った。温調装置を用いて体積相転移温度付近について計測を行い、データを一次元化した後にギニエプロットやクラツキープロットにより構造変化との相関を調べた。

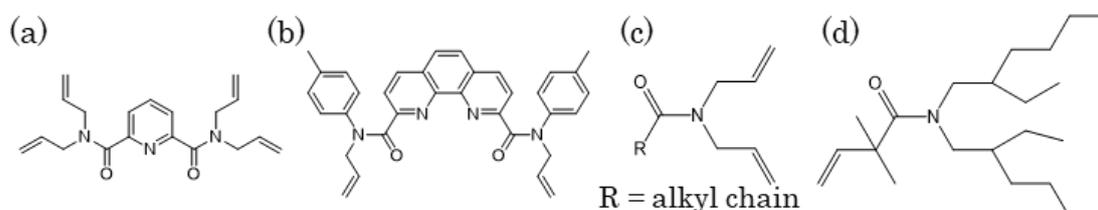


Fig.3 合成した架橋剤型配位子の例

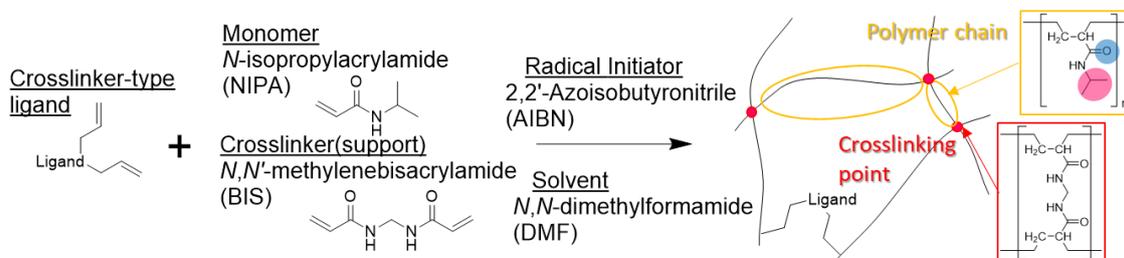


Fig.4 ゲル吸着剤の合成と高分子構造の概略

4. 研究成果

Fig.3 のような重合性官能基を有する配位子を合成し、続いて Fig.4 のように NIPA、BIS を所定の割合でジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し、窒素バブリング後に重合開始剤 AIBN を加えて 80°C で 24 時間重合した。重合後に十分に蒸留水で洗浄して DMF と未反応物を除去し、真空乾燥により粉末状のゲル吸着剤を得た。BIS の量論比によっては蒸留水洗浄が困難な物性のゲルも得られた。また BIS の量論比が大きいくほど膨潤しにくく固いゲルが得られた。一方で架橋剤型配位子は担持されているものの量論比を変化させても大きくゲル物性は変化しなかった。元素分析により所定の組成のゲルの合成が確認されたが、搭載している配位子やその側鎖構造によっては真空乾燥しても構造水が残留しており、搭載配位子によってゲル内部の状態が異なることが示唆された。基本的には側鎖長が長いほどおそらく極性が大きく異なるために構造水の量が少なくなる傾向が得られた。

次に、f 元素吸着実験条件の代表例を Table1 に示す。諸定量の吸着材を秤量し、所定の固液比となるように金属イオンを有する硝酸溶液と振とうした。なお、NIPA/BIS ゲルは疎水基と親水基の働きのバランスによって膨潤収縮性を示す。酸濃度が高いほど水素結合が弱まり膨潤収縮性を示さなくなるが、搭載している配位子は、溶媒抽出で用いた場合には基本的に酸濃度が高いほど膨潤収縮性を強く示す性質を有する。その結果、今回用いたゲルは低温で膨潤、高温で収

縮する NIPA を基本骨格としているが、昇温による収縮によるゲルの嵩の現象と共に金属イオンが濃縮され、高分子のコンフォメーション・物性の変化に伴う錯体構造変化が f 元素吸着挙動に影響を耐えうると考えた。

アクチノイド元素である U(6 価、 UO_2^{2+})、Th(4 価、 Th^{4+})の吸着に及ぼす温度と硝酸濃度の影響を Fig.5(a), (b)に示した。U は NIPA のアミド酸素と相互作用することも知られており、温度、硝酸濃度の大きな依存性が見られなかったが、Th では強い温度、硝酸濃度依存性が見られた。通常 NIPA/BIS ゲルは数モル程度の硝酸イオン濃度ではほとんど膨潤収縮性は示さなくなるが、実験では 5-60°C まで温調した場合に若干の嵩変化が見られた。一方でゲル吸着材に搭載した配位子は酸濃度が高いほどよく Th^{4+} を吸着する。このような錯形成(吸着)と高分子のコンフォメーション変化といった影響から Th では凸の傾向が見られたと考えられる。ゲルでの吸着実験では溶媒抽出に加えて誤差が大きくなる傾向を得た。そこで、多孔質シリカへの薄膜塗布条件を整備し、カラム充填剤としての利用を実現させた。薄膜塗布すると単位重量当たりのゲル吸着剤量が低下するため分配比 K_d は低下するが、バルク状態と同様に f 元素分離に利用可能であることを確認した。

Table. 1 U, Th 吸着実験条件例

		Value	Unit
Operation condition	Temperature	5, 25, 40	°C
	Contact time	0.5-24	h
	Shaking	120	Hz
Aqueous phase	Volume	1	mL
	UO_2^{2+} or Th^{4+}	1	mmol/L
	HNO_3	0.01	mol/L
Dried gel	Weight	3	mg

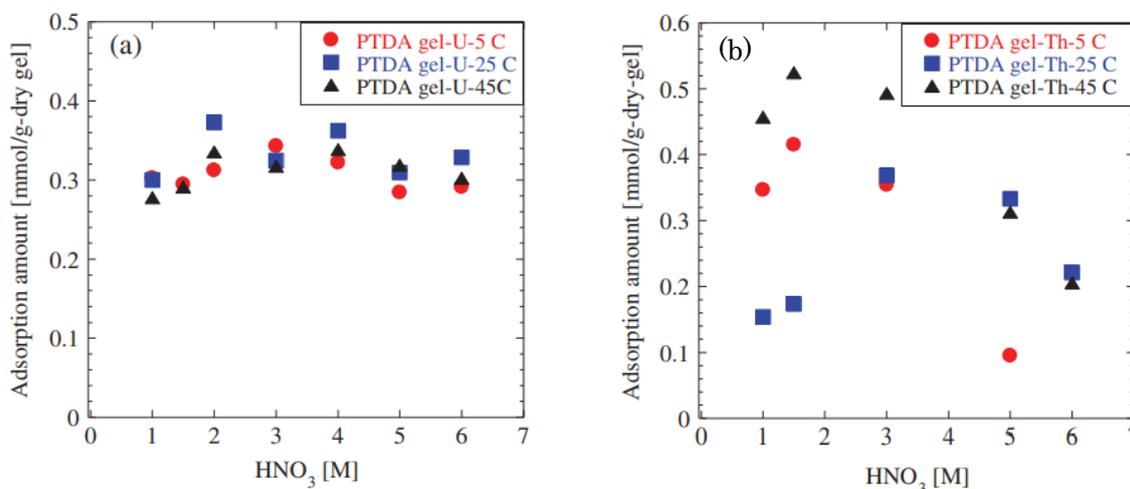


Fig. 5 配位子搭載型ゲル吸着剤(PTDA-gel)によるアクチノイド吸着に及ぼす硝酸濃度と温度の影響 ; (a) UO_2^{2+} 、 (b) Th^{4+}

次に、体積相転移温度付近において昇温過程のランタノイドイオン周りの局所構造の変化を時分割 XAFS 実験(SPring-8 BL14B1)によって、また各温度での小角散乱実験(Photon Factory, BL6A)により錯体構造と高分子物性の相関を調査した。XAFS 実験ではサンプル中の計測元素濃度が高くなければ透過法による計測が困難となる。そこで、膨潤収縮特性はかなり低下するが、架橋剤型配位子の濃度と BIS 濃度が高い条件のゲルを合成した。まず硝酸 Eu 溶液にゲルを加えて振とうして吸着平衡に達した段階で固液分離し、吸着条件と同じイオン強度の硝酸ナトリウム水溶液で洗浄してフリーの Eu 水和錯体を可能な限り除去し、湿潤状態のゲル吸着剤中の Eu の局所構造を K 吸収端を用いた透過法によって調査した。今回用いたゲルは低温で膨潤、高温で収縮する NIPA を基本骨格としているが、昇温による収縮に伴う金属イオンの濃縮によるエッジジャンプの増大と共に、重合時の架橋剤濃度 g 亜低いほど配位数に相当するパラメータに有意な変化が確認された。自作の二自由度 PID 制御による温調装置で昇温速度を変化させながら行った時分割 XAFS 実験においても同様の傾向が確認された。一方で小角散乱により同様のゲルを用いた同条件の実験では、架橋剤濃度が低下するとより大きな散乱プロファイルの変化が見られた。通常の感温性 NIPA ゲルと同様に、体積相転移の臨界温度付近よりも温度が高い収縮状態の方が回転半径が小さく、温度が低い方が膨潤に伴い回転半径が大きくなった。乾燥ゲル、水による湿潤ゲル、更にランタノイドを添加した際の高分子の状態のイメージをつかむために、さらなる詳細な解析を実施中である。

以上、二年間の研究により配位子を搭載した新しい外部刺激応答性(感温性)ゲル吸着剤を合成し、錯体化学的手法として放射光 XAFS、時分割 XAFS、高分子化学的手法として SAXS といった量アプローチを活用して金属イオン認識性と錯体構造、高分子物性との相関の理解に挑戦した。当初の計画通り“錯形成空間の制御による f 元素分離”の新概念の可能性が示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nakase M., Yamamura T., Shirasaki K., Nagai M., Takeshita K.	4. 巻 1
2. 論文標題 Adsorption study of U and Th by N,O-hybrid donor ligand-immobilized hydrogels	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Separation Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1~8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1575881	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 M. Nakase, T. Yamamura, K. Shirasaki, M. Nagai and K. Takeshita
2. 発表標題 Adsorption study of U and Th by N,O-hybrid donor ligand-immobilized hydrogels
3. 学会等名 20th International Conference on Separation Science and Technology for Energy Applications (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中瀬 正彦, 山村朝雄, 白崎謙次, 永井満家, 小林徹, 松村大樹, 竹下健二
2. 発表標題 配位子搭載型ハイドロゲルによる硝酸溶液からのウラン、トリウムの吸着分離
3. 学会等名 日本原子力学会2019春の年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中瀬正彦
2. 発表標題 原子力バックエンドにおけるf元素分離 - 配位子設計開発からアプリケーションまで-
3. 学会等名 群馬先端材料シンポジウム2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中瀬正彦
2. 発表標題 N,O-ハイブリッドドナー型配位子を搭載した搭載型ハイドロゲルによる硝酸溶液からの6価ウランと4価トリウム吸着分離
3. 学会等名 平成30年度 研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中瀬正彦
2. 発表標題 アクチノイドの分離科学 溶媒抽出からゲル液抽出まで
3. 学会等名 平成30年度熊取研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 (3)M.Nakase, T.Yamamura, K.Shirasaki, M.Nagai, D.Matsumura, T.Kobayashi and K.Takeshita
2. 発表標題 Study on U/Th separation by monoamide-immobilized hydrogel adsorbents
3. 学会等名 GLOBAL2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中瀬 正彦, 青山友花子, 立岡壮太郎, 森田圭介, 佐々木祐二, 竹下健二
2. 発表標題 アミド酸型ポリアミノカルボン酸錯化剤のf元素との錯形成と錯体構造に関する研究
3. 学会等名 日本原子力学会2020春の年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 モノアミド搭載型ハイドロゲルによる硝酸溶液からのウラン,トリウムの吸着分離
2. 発表標題 中瀬 正彦, 山村朝雄, 白崎謙次, 永井満家, 小林徹, 松村大樹
3. 学会等名 日本原子力学会2019秋の年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中瀬正彦, 竹下健二, トラビス グリムス, ブルース ミンチャー
2. 発表標題 ランタノイドからのアメリシル抽出分離挙動とモノアミド抽出剤構造との相関
3. 学会等名 溶媒抽出討論会2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	松村 大樹 (Matsumura Daiju) (30425566)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹 (82110)	
研究 協力者	針貝 美樹 (Harigai Miki)	東京工業大学・科学技術創成研究院・研究員 (12608)	
連携 研究者	梶谷 孝 (Kajitani Takashi) (20469927)	東京工業大学・科学技術創成研究院・技術職員 (12608)	