

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：33910

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21870

研究課題名(和文)放射性廃棄物からのエネルギー生産

研究課題名(英文)Energy production from radioactive waste

研究代表者

堤内 要(Tsutsumiuchi, Kaname)

中部大学・応用生物学部・教授

研究者番号：50329851

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)：本研究では、粒子径5 nmまでの酸化鉄ナノ粒子(IONP)を調製し、これらの水分散液に⁶⁰Coからの放射線を照射することで、IONP中の三価鉄(Fe^{III})が二価鉄(Fe^{II})に還元することを見出した。この現象を詳細に解析したところ、放射線による電離作用で生成した電子をIONPのFe^{III}が受け取り、Fe^{II}に変換したことを突き止め、それと同時に、系中に過酸化水素などの物質が生成することも明らかにした。本研究では、さらに、この状態から粒子を磁気分離した電気化学セルを用いて起電力を得ることに成功し、 μ Wオーダーの出力を確認することもできた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、これまで実用的な発電には全く利用されていなかった線から電力が取り出せたことにある。放射性物質から発せられる線は本来 $E = h\nu$ に相当するエネルギーを持っている。太陽光発電ではソーラーパネルを用いて太陽光のエネルギーから電気を取り出しているが、太陽光より100から100,000倍も高い周波数をもつ線から電力としてエネルギーを取り出すデバイスはこれまでに1例も報告されていない。この発見はこれまで原子力発電の負の遺産といわれていた使用済み核燃料が我々の生活を支えるエネルギー源として利用できることを意味しており、社会的意義は極めて大きい。

研究成果の概要(英文)：In this study, we studied the radiolysis of water in the presence of iron oxide nanoparticles (IONPs). We expected that IONPs contributed to H₂ production; however, IONPs preferred reduction of Fe^{III} to Fe^{II} under high concentration of IONPs in water. Additionally, we found that the hydrogen peroxide was produced simultaneously. So, we applied this chemistry to electricity generation. An electrochemical cell using iron oxide particles (IOPs) showed microwatt output when the IOPs were attracted to an electrode side by a magnet after irradiation with ⁶⁰Co -rays.

研究分野：有機化学

キーワード：使用済み核燃料 放射線分解 酸化鉄ナノ粒子 エネルギー生産 放射性廃棄物 浄化 選択的捕捉
磁気分離

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

我々は本研究に着手する前、がんの温熱治療に用いる発熱素子として酸化鉄ナノ粒子 (IONP) を調製し、その粒子径や結晶性、粒子表面の化学修飾などを最適化する研究を進めていた。培養細胞やマウスを用いた動物実験を行い、その特性を評価していたことから、様々な IONP を有していた。一方、我々は一国民として、2011年3月の東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の事故に心を痛め、研究者として何か貢献したいという想いを抱いていた。化学者として、物質が光エネルギーを吸収し、構造変化や化学反応する現象を目にすることから、放射性廃棄物を地下に埋設するのではなく、放射線として自発的に放出されているエネルギーを利用することができないか考え続けていた。ただ、このような研究は我々の専門分野とはかけ離れており、研究者の妄想として処理されていた。

そんな中、2019年7月に中部大学応用生物学部にウクライナの Sumy State University から客員研究員として Chernysh 博士が来学した。Chernysh 博士は廃水や下水汚泥の嫌気性微生物分解を研究しており、そこから生成するリン石膏の利用法などを開発していた。申請者が Chernysh 博士のセミナーを聴講した後、懇親会で研究について議論をしていたところ、新たな研究の展開としてチェルノブイリ原発事故で放射性物質汚染した地域の浄化を考えていることを知った。Chernysh 博士の出身地はチェルノブイリ原発から 300 km ほど離れた場所に位置しており、放射能汚染の影響で知人が何人も亡くなっていることから、現在でも放射性物質汚染に対する意識が極めて高い。

この出会いがきっかけになり、我々は Chernysh 博士と共同で放射性廃棄物汚染の浄化と濃縮放射性廃棄物からのエネルギー生産に関する研究を開始しようと思いついた。文献調査をしてみると、過去にも同様のことを考えた研究者がいた (田辺哲朗, 吉田朋子. 放射線の有効利用 放射性廃棄物の有効利用を目指して. 日本原子力学会誌. 48, 37, 2006)。田辺らの論文には『水の放射線分解による水素の発生』という項目がある。線が金属酸化物と水との境界を通過する際にコンプトン散乱やクーロン散乱が起こり、水分子へのエネルギー付与が増加し、水素ガスが発生するとあった。田辺らの研究ではアルミナ粉末を用いていたが、他の金属でも水の放射線分解は達成されるようであった (Yoshida T, Tanabe T, Sugie N *et al.* Utilization of gamma-ray irradiation for hydrogen production from water. *J Radioanal Nucl Chem.* 272, 471, 2007)。この研究によれば、アルミナ粉末の粒子径が小さくなるほど、単位体積当たりの水におけるアルミナ粉末との境界が数多く存在することになるため、水素ガスの発生が効率よく行われることが見出されている。なお、この論文では粒子径が 3 μ m までしか、検討されておらず、その後の更なる研究展開はなされていなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は2つある。1つは IONP 存在下における水の放射線分解を検討することにある。IONP の粒子径や濃度を様々に検討することで、水素ガスの発生効率が飛躍的に向上する条件を見出したい。また、燃料電池と組み合わせることで、発生した水素ガスを系外に取り出すことなく水として再利用できるため、連続的にエネルギー生産可能なシステムを構築することを目指す。

もう1つの目的は、酸化鉄粒子 (IOP) に放射性元素を吸着できるような化学修飾を検討し、汚染水や汚染土壌から放射性物質を吸着させ、磁石で分離して濃縮する技術を開発することである。放射性物質汚染の浄化という観点からも、原発事故からの回復に貢献することを目指す。

3. 研究の方法

(1) IONP 存在下における水の放射線分解

IONP の調製は共沈法にて行った。得られた IONP の分級は限外ろ過膜等を用いて行った。IONP 分散液への放射線照射は大阪大学産業科学研究所のコバルト ^{60}Co 線源から図1のように 5, 10, 15 cm の位置に同心円状に並べて行った。

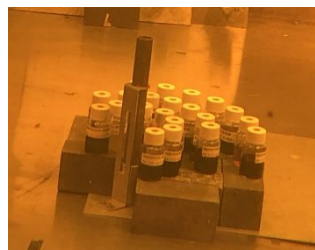
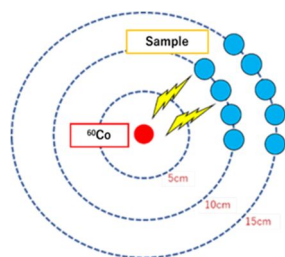


図1. 酸化鉄ナノ粒子分散液への放射線照射実験の様子。

生成した水素の定量は、カラムに TC-Molsieve 5A (ジーエルサイエンス) を用いたガスクロマ

トグラフ(GC) GC-4000 Plus(ジーエルサイエンス)で行った。IONP における二価および三価鉄の定量には *o*-フェナントロリン法を利用した。また、過酸化水素の定量には硫酸チタンを用いた比色定量、ヒドロキシラジカルの定量にはテレフタル酸二ナトリウムを用いた蛍光測定により行った。

(2) 放射性廃棄物汚染の改善に向けた IOP の開発

放射性廃棄物汚染の改善に向けた IOP の調製

IOP は磁気分離が可能であるため、粒子の表面に Cs などの金属イオンを吸着できる配位子を結合することにより、汚染水の除染に役立つ材料の開発を行った。具体的には、共沈法で調製した IOP に 3-アミノプロピルトリエトキシシランを反応させることにより、粒子表面に 3-アミノプロピルシリル基を導入した酸化鉄粒子 (APS-IOP) を調製した。そこへ 4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルフォニウムクロライド *n*-水和物 (DMT-MM) を用いてエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を縮合させてエチレンジアミン四酢酸置換酸化鉄粒子 (EDTA-IOP) を調製した。また、本研究では APS-IOP にアクリル酸メチルをマイケル付加反応させて、その後エチレンジアミンとアミド形成反応させることにより、ポリアミドアミン構造を有する酸化鉄粒子 (PAMAM-IOP) も調製した。さらに、この PAMAM-IOP の表面アミノ基に EDTA を縮合させた粒子 (EDTA-PAMAM-IOP) も調製した。

各種 IOP を用いた金属イオン吸着および脱着試験

酸化鉄粒子として、IOP、EDTA-IOP、PAMAM-IOP、EDTA-PAMAM-IOP を用いた。セシウム Cs、ストロンチウム Sr、ナトリウム Na、マグネシウム Mg、カリウム K、カルシウム Ca、銅 Cu、亜鉛 Zn を所定量含む水溶液に、これらの粒子分散液を加えて 24 時間振とうした。その後、粒子を磁気分離して、水溶液中の各種イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) にて定量した。

4. 研究成果

(1) 酸化鉄ナノ粒子存在下における水の放射線分解

⁶⁰Co からの放射線を用いて IONP 存在下における水の放射線分解を行った。その結果、IONP を添加することで水素ガスの生成はむしろ抑制されていた。この傾向は我々の予想とは全く逆の挙動であったため、その原因を明らかにすべく IONP 中の二価鉄 (Fe^{II}) と三価鉄 (Fe^{III}) の定量分析を行った。すると、驚くべきことに Fe^{II} が増大していた。つまり、放射線による電離作用で生成した電子を IONP の Fe^{III} が受け取り、Fe^{II} に変換したのである。

IONP による電子の吸収は水素ガスの発生に対して負の影響を示したことから、この後、燃料電池によるエネルギー生産を計画していた我々のプランは実現が困難となった。しかし、水分子から電離した電子が IONP に効率よく取り込まれることと、IONP が磁気分離可能であることを考えると、電子を受取った IONP を速やかに磁気分離して電極に繋がれば電気を生み出せるのではないかと考えた。電気を取り出すための電気化学セルについて種々の検討を行ったところ、線照射した酸化鉄粒子 (IOP) 分散液に 2 つの金電極を導入し、一方の電極に IOP を引き寄せせることで、1V 程度の起電力を確認した (図 2)。また、放電試験では μW オーダーの出力を確認するに至っている。なお、この結果をもとに「発電方法及び発電システム」に関する特許申請を行った。

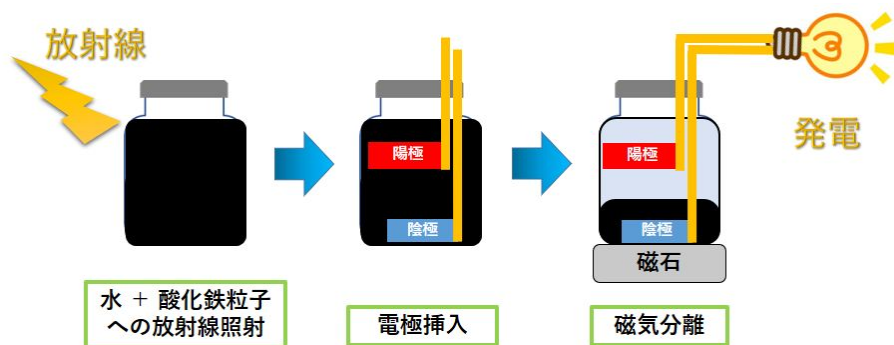


図 2 . 放射線から発電する実験の模式図 .

(2) 放射性廃棄物汚染の改善に向けた IOP の開発

放射性廃棄物汚染の改善に向けた IOP の調製

IOP の粒子表面に 3-アミノプロピルシリル基を導入した APS-IOP やそこへ EDTA を縮合させた EDTA-IOP、また、ポリアミドアミン構造を構築した PAMAM-IOP やさらに EDTA を縮合させた EDTA-PAMAM-IOP の調製は磁気分離を精製に用いることにより、容易に進めることができた。各粒子の特性解析は赤外線吸収スペクトルによる構造解析、熱重量測定による無機成分の質量割合の測定、動的光散乱による粒子径測定、透過型電子顕微鏡による粒子像観察、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法による元素分析などを用いた。これらの測定により、反応に伴い有機物量の割合が増加して、予想される官能基に由来する吸収が確認されるなどしており、期待した表面構造の粒子が調製できているものと考えられた。

各種 IOP を用いた金属イオン吸着および脱着試験

粒子として、IOP、EDTA-IOP、PAMAM-IOP、EDTA-PAMAM-IOP を用いて、セシウム Cs、ストロンチウム Sr、ナトリウム Na、マグネシウム Mg、カリウム K、カルシウム Ca、銅 Cu、亜鉛 Zn を所定量含む水溶液中での金属イオン吸着試験を行った。蒸留水や偽海水中における Cs や Sr の除去能力を評価したが、粒子表面を全く化学修飾しなかった IOP が最も吸着能力が高いという予想外の結果となってしまった。非常に苦労をして調製した粒子が期待したような機能を発揮しなかったのは大変残念であったが、客観的なデータを受け止め、本研究課題で見出された放射線からの「発電方法及び発電システム」という新たな技術と組み合わせることで、より有益な利用方法の提案へと研究を展開させたいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Su Chin-Hao, Soendoro Andree, Okayama Shinya, Rahmania Fitriani Jati, Nagai Takashi, Imae Toyoko, Tsutsumiuchi Kaname, Kawai Noriyasu	4. 巻 95
2. 論文標題 Drug Release Stimulated by Magnetic Field and Light on Magnetite- and Carbon Dot-Loaded Carbon Nanohorn	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 582-594
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20210436	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 該当する
1. 著者名 Ye. Chernysh, L. Plyatsuk, S. Azarov, K. Tsutsumiuchi, I. Kotova	4. 巻 7
2. 論文標題 Modeling of Innovation Research Clusters in the Field of Radioactive Waste Utilization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Engineering Sciences	6. 最初と最後の頁 H1-H9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.21272/jes.2020.7(2).h1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Yamaguchi Satarou, Iwata Yosuke, Tsutsumiuchi Kaname, Ikai Yoshitomo, Sueo Takuya, Kawai Noriyasu, Mori Teruo	4. 巻 143
2. 論文標題 A Small Hyperthermia Device of Magnetic Nanoparticle and its Extension to Human-body-size Device	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Electronics, Information and Systems	6. 最初と最後の頁 506-512
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1541/ieejeiss.142.506	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Nagai Takashi, Kawai Noriyasu, Gonda Masakazu, Iida Keitaro, Etani Toshiki, Kobayashi Daichi, Naiki Taku, Naiki-Ito Aya, Ando Ryosuke, Yamaguchi Sataro, Sugahara Yuto, Ueno Sakyō, Tsutsumiuchi Kaname, Imae Toyoko, Yasui Takahiro	4. 巻 15
2. 論文標題 Role of HIKESHI on Hyperthermia for Castration-Resistant Prostate Cancer and Application of a Novel Magnetic Nanoparticle with Carbon Nanohorn for Magnetic Hyperthermia	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Pharmaceutics	6. 最初と最後の頁 626-626
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/pharmaceutics15020626	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Rahmania Fitriani Jati, Huang Yi-Shou, Workie Yitayal Admassu, Imae Toyoko, Kondo Anna, Miki Yukiko, Imai Ritsuko, Nagai Takashi, Nakagawa Hiroshi, Kawai Noriyasu, Tsutsumiuchi Kaname	4. 巻 13
2. 論文標題 Preparation of Functional Nanoparticles-Loaded Magnetic Carbon Nanohorn Nanocomposites towards Composite Treatment	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 839-839
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano13050839	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計9件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 堤内 要、上野左京、島岡桃子、菅原祐人、猪飼誉友、今井律子、今栄東洋子、永井 隆、河合憲康
2. 発表標題 カーボンナノホーンと酸化鉄ナノ粒子との複合体形成
3. 学会等名 第34回東海ハイパーサーミア研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堤内 要、上野左京、島岡桃子、菅原祐人、猪飼誉友、今井律子、今栄東洋子、永井隆、河合憲康
2. 発表標題 カーボンナノホーン-酸化鉄ナノ粒子複合体(CNH-IONP)の調製と特性解析
3. 学会等名 日本ハイパーサーミア学会第38回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 島岡 桃子、上野 左京、板倉 左奈、後藤 颯太、橋本 真一、室屋 裕佐、堤内 要
2. 発表標題 酸化鉄微粒子存在下の水の放射線分解による発電
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上野左京、島岡桃子、堤内要、室屋裕佐
2. 発表標題 酸化鉄ナノ粒子を用いた放射性廃棄物の収集とエネルギー生産の試み
3. 学会等名 大阪大学産業科学研究所附属量子ビーム科学研究施設令和2年度成果報告会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ye. Chernysh, L. Plyatsuk, S. Azarov, K. Tsutsumiuchi
2. 発表標題 Disposal of radioactive waste for energy purposes
3. 学会等名 Fifth International Conference on Nuclear Decommissioning and Environment Recovery (INUDEC0 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小宅慎也、板倉左奈、三木裕紀子、猪飼誉友、今井律子、永井 隆、河合憲康、堤内 要
2. 発表標題 ポリグリセロール被覆酸化鉄ナノ粒子の血中滞留性
3. 学会等名 第35回東海ハイパーサーミア研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小宅慎也、板倉左奈、三木裕紀子、猪飼誉友、今井律子、永井 隆、河合憲康、堤内 要
2. 発表標題 ポリグリセロール被覆酸化鉄ナノ粒子の交流磁場による発熱と体内動態
3. 学会等名 日本ハイパーサーミア学会第39回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 板倉左奈、後藤颯太、三木裕紀子、島岡桃子、上野左京、橋本真一、室屋裕佐、堤内 要
2. 発表標題 酸化鉄粒子存在下の水の放射線分解と発電への応用
3. 学会等名 第65回放射線化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 近藤杏菜、三木裕紀子、菅原祐人、上野左京、今井律子、永井隆、河合憲康、今栄東洋子、堤内要
2. 発表標題 3-アミノプロピルトリエトキシシランを用いたカーボンナノホーン-酸化鉄ナノ粒子複合体の合成と機能
3. 学会等名 第53回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 発電方法及び発電システム	発明者 堤内 要、室屋 裕 佐	権利者 中部大学、大阪 大学
産業財産権の種類、番号 特許、特許2022-34021	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

本研究はウクライナの Sumy State University の Chernysh 博士との国際共同研究へと展開する予定であったが、ロシアの軍事侵攻以来連絡が途絶えてしまったため、国内での研究にとどまってしまった。連絡が取れ次第、国際共同研究として再開したいと考えている。

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	室屋 裕佐 (Muroya Yusa) (40334320)	大阪大学・産業科学研究所・准教授 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関