

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月5日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760683

研究課題名（和文） 高分子がつくるナノ構造を利用した高レベル放射性廃液からの希少元素の再生

研究課題名（英文） Recovery of Rare Elements from High Level Radioactive Effluent by Using Nano-assembled Polymers

研究代表者

元川 竜平 (MOTOKAWA RYUHEI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究員

研究者番号：50414579

研究成果の概要（和文）：希少金属イオンを認識して回収することが可能なフェナントロリンアミド化合物を高分子化するため、その分子骨格内に炭素-炭素二重結合を有するモノマー化合物を合成することに成功した。このモノマーはリビングラジカル重合により高分子量化でき、その分子量と分子量分布が制御できることが明らかになった。得られたポリマーは、ランタノイドやアクチノイドに対して良好に錯形成し、金属イオンを回収できることがわかった。

研究成果の概要（英文）：Phenanthroline amide (PTA) monomer having a carbon-carbon double bond in its chemical structure has been synthesized to obtain PTA polymers, enabling us to recover the rare metal ions. PTA monomer was polymerized by a living radical polymerization technique, resulting in the polymers controlled molecular weight. PTA polymers are capable of recovering the rare metal ions, such as lanthanoid and actinoid, in conjunction with the coordination.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：バックエンド・高分子化学・ナノ構造解析・中性子散乱

## 1. 研究開始当初の背景

希少元素に関する研究は、現在世界的な需要の急増を受けて最も注目される研究分野

の一つとして挙げられる。国内においては、元素戦略として豊富で無害な元素によるレアメタルの代替材料の開発や、各元素の持つ

潜在的な新機能の開拓に関する多くの研究が国策として進められている。国外の先進国でもこの傾向は強く、資源限界を解決することは21世紀における極めて重要な課題として位置付けられている。一方で、原子炉の使用済み燃料として排出される高レベル放射性廃液には高濃度の重元素化合物が混在しており、この中にはルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) 等の希少元素も多く含まれる。本提案ではこれらの廃液中のレアメタルに注目し、その再生方法の開発と機能性ナノ材料化に焦点をあてた研究を行う。

研究代表者はこれまで、「高分子がつくるナノ構造 (ミセルやベシクル) の内部で起こる高分子反応」や、「ナノ構造を活用した化学反応の制御」に関する研究を進めており、ナノ構造が選択的な分子認識能や、副反応を抑制する機能を発現する系を取り扱ってきた。この経験に基づけば、ブロックコポリマーが自発的につくるナノ構造を反応場として利用すれば、高効率かつ高選択にレアメタル化合物を結晶化合物として再生でき、その結晶ドメインにポリマーのナノ構造を転写することで、特異な形状を有する機能性ナノ材料を創製できると考え、本研究提案を着想するに至った。

従来の高レベル放射性廃液からの希少元素の回収は、溶媒抽出法、電解採取法等が用いられるが、本提案のように、有機高分子がつくるナノ構造を、レアメタル化合物を濃縮・結晶化させるための反応場に利用するアイデアはこれまでに例がない。また、レアメタル化合物の結晶ドメインにナノ構造の形状とサイズを転写して、ナノシートやナノワイヤー等として再生させる狙いも本提案の独創的な点といえる。さらに本研究は、実験手法の観点からも革新的な成果を生み出す可能性が高い。X線吸収微細構造 (XAFS) 法や中性子小角散乱 (SANS) 法による水溶液の

「その場・実時間観察」は、数オングストロームの空間スケールで起こる「錯形成」と、数10 nmの空間スケールで起こる「結晶成長」、「ナノ構造」を相互に比較することを可能にするため、これらの相関関係について系統的な知見を得ることが予想できる。このように幅広い空間スケールで起こる現象を「その場・実時間観察」しながら、ナノ構造の反応場としての機能を探索する研究は例が無く、本研究は学術的にも新規性が高い。

現在、青森県六ヶ所村の再処理工場では、高レベル放射性廃液中の希少元素 (ルテニウム、パラジウム等) の回収技術の開発が緊急の課題として取り上げられている。本研究の成果は、まさにこの問題に大きく貢献する。そのため、放射性廃液の処理問題を解決するための新技術に繋がるという点で重要な意義を持つ。また、都市鉱山や海水中からの希少資源回収にも本研究の技術が適用できることが予想され、その波及効果は大きい。

## 2. 研究の目的

本研究では高レベル放射性廃液に高濃度で含まれるレアメタル化合物を、機能性ナノ材料として再生させることを目的にする。現在のレアメタル化合物の回収では、有機配位子を用いる溶媒抽出法や電解採取法を用いるのが主流である。それに対して本提案では、有機高分子であるブロックコポリマーが自発的につくるナノ構造を、レアメタル化合物を濃縮 (回収)・結晶化させる反応場として利用する点が新しい。これにより、高効率かつ高選択にレアメタル化合物を回収して、ナノ構造のサイズと形状が転写された結晶化合物による機能性ナノ材料としての再生を行う。

## 3. 研究の方法

制御ラジカル重合法を用いて分子量が制御されたブロックコポリマーを合成するとともに、このポリマーの側鎖にレアメタル化

化合物を認識するための、ソフトドナー配位子を導入する。また、合成されたブロックコポリマーが水溶液中で形成するナノ構造を散乱法により明らかにする。ナノ構造によるレアメタルの濃縮や錯形成状態について、種々の分光法を用いた定量的な検討を行う。また、ナノ構造中に取り込まれたレアメタル化合物を、塩酸塩や硝酸塩、あるいはメタルとして結晶化させるが、その結晶成長過程やナノ構造自身の経時変化についても散乱法を駆使することで明らかにする。最終的にナノ構造の内部でつくられたレアメタル化合物の結晶ドメインは、酸処理あるいは加熱処理を施すことでブロックポリマーを除去し、ナノシート、ナノワイヤー、ナノジャイロイド(連続構造)等として単離する。

科学研究費の助成を受けた期間では、具体的に以下に示す4項目の研究が遂行された。

- (1) フェナントロリンアミド (PTA) モノマーの開発
- (2) PTA ポリマーの制御ラジカル重合
- (3) PTA モノマーと PTA モノマーのランタノイドイオンに対する錯形成挙動の解明
- (4) ポリメタクリル酸メチル (PMMA) -PTA ブロック共重合体の合成と自己組織化されたナノ構造の制御方法の検討

#### 4. 研究成果

ランタノイドやアクチノイドイオンを高効率で認識する有機配位子が導入されたモノマーの合成を行った。このモノマーはその分子骨格中にフェナントロリンアミド (PTA) とラジカル重合性が高い炭素-炭素二重結合を併せ持つ新規な化合物であり、高い酸濃度領域でもアクチノイドと選択的に錯形成を起こす。そのため PTA モノマーは、本研究を遂行する上で重要な物質として位置付けられる。

そのため、まずパラトルイジンに 2-(*tert*-ブトキシカルボニルアミノ)エチル

ブロミドを付加させて保護基 (Boc 基) を有するアミン化合物(a)を得た。次に 8-アミノキノリンとクロトンアルデヒドをヨウ化ナトリウム存在下、硫酸中 110 度で一晩還流した後、反応液をヘキサン中に滴下して 2-メチル-1,10-フェナントロリンを高収率で得ることに成功した。得られた物質のメチル基を硫酸中、過マンガン酸カリウムで酸化することで 1,10-フェナントロリン-2-カルボン酸を単離した後、このカルボキシル基を塩化チオニルで塩素化して、はじめに合成したアミン化合物(a)とカップリングさせた。さらにトリフルオロ酢酸 (TFA) を用いて Boc 基を脱保護することで PTA 骨格を有するアミン化合物(b)を得ることに成功した。最後に、このアミン化合物(b)と *N*-アクリロイルスクシンイミドをアミド結合で縮合して最終目的物である PTA モノマーを得ることに成功した。PTA モノマーの化学構造を図 1 に示す。

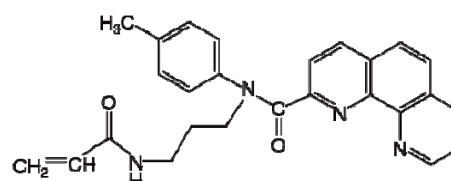


図 1. PTA モノマーの化学構造

図 1 の PTA モノマーの誘導体として、3 級窒素に結合するアルキル鎖が長い化合物を合成することで、種々の有機溶剤に溶解することができる PTA モノマーの開発にも成功した。

得られた PTA モノマーについて、そのラジカル重合挙動を検討したところ、一般的なラジカル開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、過酸化ベンゾイル (BPO) で重合できることが明らかになった。そこで、クミルジチオベンゾエートを連鎖移動剤として用いるリビングラジカル重合 (RAFT 重合) 法を用いて PTA モノマーを重合したとこ

る、理想的な一次反応に従って重合が進行するため、PTA ポリマーの分子量を制御できることが明らかになった。現在、PMMA と PTA ポリマーによるブロック共重合体の合成を遂行しており、その合成方法と条件の確立を進めている。

PTA モノマーと PTA ポリマーについて、ランタノイドイオン、白金族イオンとの錯形成挙動を紫外可視分光法と ICP 発光分析法により分析したところ、既に報告されている *n*-オクチル-*n*-トリル-1, 10-フェナントロリン-2-カルボキシアミドの錯形成挙動と類似した結果が得られたため、モノマー化や高分子化を行っても、PTA が単体として示すイオン認識能に大きな変化が起こらないことが示された。現在、様々な PTA モノマーの誘導体やそのポリマーに関する錯形成挙動に関する検討が進められている。化学構造とイオン認識挙動に関する系統的な知見が得られつつある。

本事業の成果として、希少元素イオンを認識するナノ配位空間（ナノ構造体）をつくるために最も重要な PTA モノマーを合成できた意義は大きい。PTA モノマーの合成経路が確立されたことで、このモノマーを成分とするブロック共重合体を設計することが可能になった。今後は、ナノ構造体をデザインしながらその反応場としての機能を探索することができる。また、当初の研究計画の通りナノ構造体のデザインや希少元素イオンとの錯形成挙動の検討は、放射光施設（SPring-8）や研究用原子炉、大強度陽子加速器に設置される分光器を用いながら進める予定である。

PTA モノマーの合成は様々なナノ材料の創成を可能にする。例えば、PTA モノマーを用いてゲル状のナノ粒子を合成すれば、希少元素イオンはもちろんのこと、放射性物質や環境汚染物質などを選択的に分離できるカラム充填剤として利用することも可能になる。そのため、都市鉱山からのレアメタル回

収や海水からの放射性物質の除去等の現代社会が抱える緊急の課題に対しても貢献できる可能性が高く、本研究を発展させることの波及効果は極めて大きいはずである。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 1 件）

- ① R. Motokawa, S. Suzuki, H. Ogawa, M. R. Antonio, and T. Yaita, “Microscopic Structures of Tri-*n*-butyl Phosphate/*n*-Octane Mixtures by X-ray and Neutron Scattering in a Wide *q* Range”, J. Phys. Chem. B, 査読有り, vol.116, 2012, pp1319-1327, DOI コード: 10.1021/jp210808r

〔学会発表〕（計 2 件）

- ① R. Motokawa, S. Suzuki, H. Ogawa, and T. Yaita, “Temperature Dependence of Microscopic Structure Formed by Tri-*n*-butyl Phosphate and Zirconium ion in Extracted Solution”, 17th Symposium on Separation Science and Technology for Energy Applications (17th SST), Tennessee, Nov.24, 2011
- ② R. Motokawa, S. Suzuki, and T. Yaita, “Microscopic Structure Formed in the Organic Phase upon the Extraction of Zr(IV)-HNO<sub>3</sub>/Tributylphosphine-Octane : Small-angle Scattering Study of the Third Phase Formation”, Actinide XAS2011, Hyogo (SPring-8), Mar.2, 2011

〔その他〕

<http://wwwapr.kansai.jaea.go.jp/srrc/research02/acc.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

元川 竜平 (MOTOKAWA RYUHEI)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子  
ビーム応用研究部門・研究員  
研究者番号：50414579

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし