

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24561045

研究課題名(和文) ナノダイヤモンドを用いる核種分離法の開発

研究課題名(英文) Development of the separation of nuclides by using nano-diamonds

研究代表者

渡邊 雅之 (WATANABE, Masayuki)

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 原子力基礎工学研究センター・グループリーダー

研究者番号：70354842

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ダイヤモンド表面へ金属イオンが吸着することに着目し、高レベル廃液に含まれている元素のうち主に希土類イオンについて吸着メカニズムの解明を目的とした。酸濃度に対する希土類イオンの吸着分配係数の依存性とその吸着容量、吸着等温線の解析を通して、希土類イオンはダイヤモンドに単層で単純吸着をするとともに、ダイヤモンド表面の吸着サイトに対し1：1の量論比でイオン結合性の吸着することを見出した。XPS(X線光電子分光)やFT-IR、TRLFS(時間分解型レーザー誘起蛍光分光)などの解析からも上記のメカニズムが妥当であることを示唆する結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we had focused on the adsorption of metal cation onto diamond surface. Objectives of this study is to elucidate the mechanism on the adsorption of rare earth cations, which is contained into the high level liquid waste generated by reprocessing spent nuclear fuels. Based on the dependence of acidity on the distribution coefficient of rare earth cations, and analysis of the adsorption isotherms and/or adsorption capacity, the adsorption of rare earth is mono-layer plain adsorption and the 1:1 stoichiometric proportion of the adsorption with ionic bonding nature. The investigation by XPS, FT-IR and TRLFS indicated the consistent results with the mechanism which stated above.

研究分野：錯体化学

キーワード：希土類イオン 吸着 ダイヤモンド 放射性核種 表面吸着モデル 核種分離

1. 研究開始当初の背景

核種分離法は、世界各国で独自のコンセプトで開発が進められており、米国: UREX+; 仏国: DIAMEX; 日本: ARTIST, ERIX などが挙げられる。これら分離法に共通して希求されるのは、工学的な信頼性と高い精密性である。近年大量生産が可能となってきたナノサイズのダイヤモンドの比表面積を制御することで、高い精度で核種を分離するシステムは、従来の核種分離法を打ち破る、世界的にも例をみない核種分離法の構築が期待できる。発熱性の Cs, Sr の分離、白金族元素・Tc の分離に関する基礎研究を行うことで、総合的で高精度な核種分離法の構築を図るものである。近年マクロ量で生産可能になったナノダイヤモンドに着目し、これを原子力の分野へ応用できないかを模索していた。最近、驚くべきことにダイヤモンドを用いて An(III) の吸着に用いることで pH2.3 の酸性水溶液中で選択的に吸着することを世界に先駆け発見した。しかも、その吸着性能はダイヤモンドの製法(人工、天然)の違いに依存しないばかりか、ナノダイヤモンドを用いることでもっとも分離が困難である 3 価アクチノイドとランタノイドが分離可能であることも明らかになった。これまでダイヤモンドには、官能基がほとんどなく、センサー目的で利用されるダイヤモンドには、あらかじめ化学処理により表面に官能基を形成して用いるのが一般的である。しかしながら、予備実験では、前処理していない(以降未処理と呼ぶ)ダイヤモンドを用いているため、何も施していないダイヤモンドを用いて核種を含む溶液と接触させれば、吸着が達成される。ダイヤモンドを用いた吸着に関する研究例は、非常に少なく、一般的なイオン交換樹脂などの吸着メカニズムとは異なることを示唆している。

吸着メカニズムを解明し、ナノダイヤモンドに適用することで、ナノサイズ特有の比表面積の大きさを利用する新たな高精度核種分離システムの構築や、分離試薬の設計の新概念を提案できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では市販ダイヤモンドすなわち、人工の単結晶ダイヤモンド(D1)、人工の多結晶ダイヤモンド(D2)、天然の単結晶ダイヤモンド(D3)、10 nm 以下のナノダイヤモンド(D4)を用いてダイヤモンド表面への希土類元素の吸着挙動に着目し、吸着メカニズムの解明を試みることを目的とした。

3. 研究の方法

1) 分離試験

分離試験においては、高精度核種分離法の構築に向け、核分裂生成物である希土類元素を対象にバッチ分離法で液性、温度などのパラメータを変化させることで、分離性能および分離の挙動を精査し、吸着等温線などで見か

けの現象を記述する。比表面積測定などを行い、ナノダイヤモンドの基本物性の測定も合わせて行った。

2) 物性測定

ダイヤモンドをナノサイズに微小化した場合の物性として、比表面積の測定を行う。固液界面現象の研究では、利用できる分光法が限られているため、FT-IR、XPS により固定

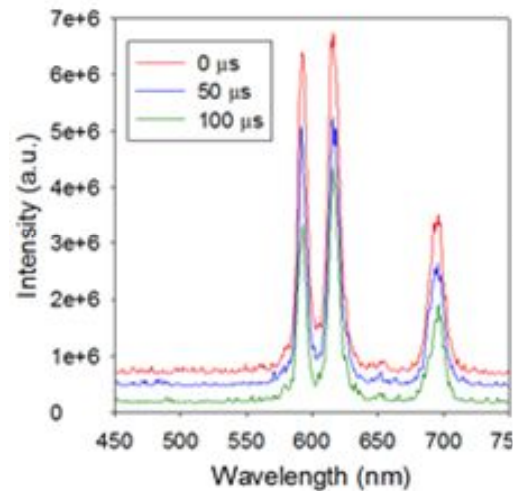


図 1. 重水中におけるダイヤモンドに吸着した Eu³⁺ の発光スペクトル

相側の官能基の状態や結合電子状態の解明を行い、EXAFS により吸着した金属の電子状態、局所構造を明らかにする。分離試験、分光測定の結果から、吸着分離の相互作用の解明に向けての基礎データの取得を行った。

吸着実験に関しては、4 種の市販ダイヤモンド粉末 50 mg と pH が 1.0 ~ 4.0 の範囲で REE の濃度が 100 ppb ~ 10 ppm となるように調製した溶液 2 ml を 2 時間攪拌させ、遠心濾過した。得られた溶液中の REE 濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)または誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)により測定した。測定結果から分配係数 K_d を $K_d = (C_0 - C) \cdot V_s / C \cdot WR$ (C_0 : 吸着前の REE の濃度、 C : 吸着後の REE の濃度、 V_s : 溶液の体積、 WR : ダイヤモンドの重量)を用いて計算し、吸着等温線を作成した。REE の吸着状態を評価するために時間分解発光分光法により Eu³⁺ の発光寿命を測定した。

ダイヤモンド表面の情報を取得するためにゼータ電位測定を行った。Eu を吸着させたダイヤモンドをフーリエ変換赤外分光光度計測定および X 線光電子分光分析法で測定し、吸着によってできた結合の種類を同定した。

4. 研究成果

4 種のダイヤモンドの吸着挙動(ランタノイドパターン)を比較した結果、ダイヤモンド

の種類や、その比表面積、人工・天然の違いによらず、吸着の傾向は同じであることを明らかにした。

吸着量・平衡時の溶液濃度データを Langmuir の吸着等温式と Freundlich の吸着等温式にフィッティングした結果、Langmuir の吸着等温式によりよくフィッティングされた。したがって、希土類イオンが表面全体に吸着するのではなく、表面の特定のサイトにしか吸着していないとみなすことができ、ダイヤモンド表面が疎水性な性質と親水性な性質の両方の性質を有するためであると考えられる[1]。

一例として図 1 に、D₂O 中で Eu³⁺を人工の単結晶ダイヤモンドに吸着させた際の発光スペクトルを示す。H₂O および D₂O 中での測定結果から、Eu³⁺の水和数 q を $q = 1.2 (1/ H_2O - 1/ D_2O) - 0.3 (\tau_{H_2O} / \tau_{D_2O})$ [2] を使い計算した結果、 $q = 8.8 \pm 0.3$ となり、これは Eu³⁺の第 1 配位圏の水和数である 8.5 ~ 9.0 と誤差の範囲で一致した。したがって、吸着前後では脱水和はほとんど起こっていないことが示唆された。

ゼータ電位測定の結果、実験条件下である pH 2.0 から 4.0 では、ダイヤモンドの表面は全体的にプラスの電位を持つことがわかった。また、等電位点が溶液の pH 9.0 付近に現れた。ゼータ電位測定によるダイヤモンド各種の粒子径は平均して約 2000 nm となった。気体吸着法で測定したダイヤモンドの粒子径の結果とゼータ電位測定で出た溶液中の粒子径の結果を比較したところ、その差は約 150 倍であった。これは、溶液状態では乾燥状態とは異なり、ダイヤモンドが凝集しやすいことを示している。

FT-IR に関しては、何も吸着させていない人工の単結晶ダイヤモンド(D1)と Eu を吸着させた人工の単結晶ダイヤモンド、両者の差をとった赤外吸収スペクトルを測定した結

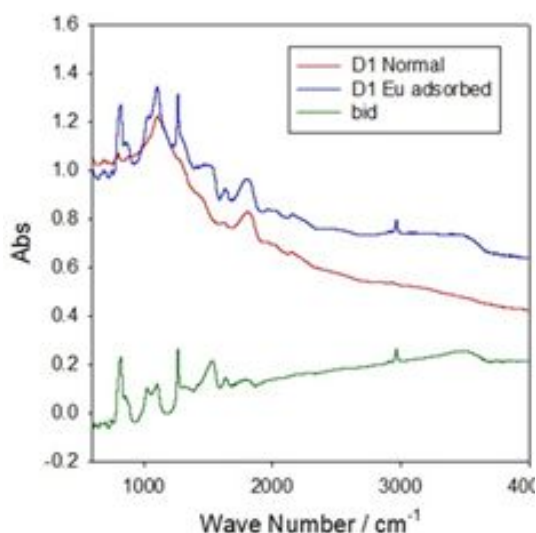


図 2. D1 の赤外吸収スペクトル(差スペクトル)

果を図 2 に示す。860 cm⁻¹ 付近末端 H による C-H 変角振動、1100 cm⁻¹ 付近に C=O のピーク、1300 cm⁻¹ と 1600 cm⁻¹ には硝酸イオンが存在する場合に観測されるピーク、3000 cm⁻¹ 付近には C-H 伸縮振動、3500 cm⁻¹ には O-H 伸縮振動がそれぞれ観測された。

X 線光電子分光分析法(XPS)で測定した結果、吸着前の人工の単結晶ダイヤモンドでは観測されなかった N 1s のピークが Eu を吸着後では観測された。これにより、吸着の際に硝酸イオンが伴っていることが示唆された。以上の結果から、ダイヤモンド表面と希土類元素イオンの吸着メカニズムは吸着の際に H⁺ が 1 個解離したのち、酸素ドナーと相互作用によって外圏の錯体を形成し、その際に硝酸イオンを伴った状態で吸着をしていると考えられる。

本研究を通じて次のことを明らかにした。

ダイヤモンドと希土類イオンは 1 : 1 の単層吸着である。

希土類イオンのダイヤモンドへの吸着に対するランタノイドパターンでは、tetrad effect が観察されたことにより、類似パターンの比較から、吸着には酸素ドナーが関与している。

希土類イオンのダイヤモンドへの吸着の酸濃度依存性の結果より、H⁺ の解離が関与しており、イオン結合性を示唆する。

レーザーを用いた発光スペクトルとその寿命測定を行った結果、吸着前後での水和数に変化はなく、希土類イオンとダイヤモンドとは外圏錯体を生成して吸着し、静電的相互作用的な性質も有する。

ゼータ電位、FT-IR 測定、XPS 測定の結果、ダイヤモンド表面はプラスの電荷を帯び、FT-IR 測定では C-H や N=O、C=O 結合について伸縮振動の変化が観測された。XPS では、Eu が吸着したダイヤモンドにおいて C、N、O のピークの変化が観測されたことから、3 種類のドナーが関わる吸着を示唆している。

これらのことから、ダイヤモンド表面への希土類元素の吸着は主に酸素ドナーを介し、静電的相互作用の性質とイオン結合的な性質を併せ持っていることを明らかにした。

参考文献：

[1] M. I. Landstrass. et al. J. Phys. Lett. 55, 975-977 (1989).

[2] A. Beeby. et al. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 493-503 (1999).

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)

〔学会発表〕(計 3 件)

四之宮佳浩、青柳登、渡邊 雅之、木村貴海 “希土類元素のダイヤモンドへの吸着”第

4 回 CSJ 化学フェスタ タワーホール船堀
(東京都江戸川区) 2014 年 10 月 14 日 ~ 10
月 16 日

四之宮佳浩、渡邊 雅之、青柳登、木村貴
海 “ダイヤモンドに対する希土類元素の吸
着に関する研究“日本原子力学会北関東支部
平成 26 年度支部大会 東海会館 (茨城県東
海村) 2014 年 4 月 18 日

四之宮佳浩、渡邊 雅之、青柳登、木村貴
海 “希土類元素のダイヤモンドへの吸着挙
動“2014 年日本原子力学会春の年会 東京都
市大学 (東京都世田谷区) 2014 年 3 月 26 日
~ 3 月 28 日

〔図書〕(計 1 件)

渡邊 雅之ほか、CSJ カレントレビュー
11 未来を拓く元素戦略 日本化学会編、第
22 章 放射性廃棄物 2013、165

〔産業財産権〕

取得状況 (計 1 件)

名称：三価ランタノイドと三価アクチノイド
の分離方法

発明者：有阪 真、渡邊 雅之

権利者：日本原子力研究開発機構

種類：特許

番号：特許第 5515093 号

取得年月日：平成 26 年 4 月 11 日

国内外の別：国内

〔その他〕

招待講演 (計 1 件)

“原子力機構における核種分離研究につい
て“ 渡邊 雅之、ベトナム原子力庁 放射
性物質およびレアアース研究所 (2015)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 雅之 (WATANABE, Masayuki)

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基礎工学研
究センター グループリーダー

研究者番号：70354842

(2) 連携研究者

金子 純一 (KANEKO, Junichi)

北海道大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90333624