

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 2 月 1 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820409

研究課題名(和文)新規配位高分子による放射性セシウム有効利用のための分離・回収法開発

研究課題名(英文) separation and recovery of radioactive Caesium by Metal-Organic Frameworks

研究代表者

南川 卓也(Nankawa, Takuya)

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 バックエンド技術部・研究職

研究者番号：30370448

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：配位高分子 $(\text{NH}_4)[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (Lnは希土類元素)を合成し、放射性元素では主要であるセシウム(Cs)やストロンチウム(Sr)等への反応性を調査した。この結果、この配位高分子は、ホストの希土類金属を変えることでゲストイオンの反応性が大きく変わることが示されるとともに、特にTbを用いた配位高分子がSrに対して非常に高い選択性があることが示された。また、この配位高分子が取り込んだCsやSrを配位高分子から回収する試験にも成功した。このような放射性元素の分離回収に適したな吸着材は他になく、放射性元素を有効利用して放射性廃棄物を減らすための新たな材料を開発できた。

研究成果の概要(英文)：We tested Caesium, Strontium(Sr) and some other alkaline or alkaline earth ion uptake by Metal-Organic-Frameworks(MOF) with the formula of $(\text{NH}_4)[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (Ln = Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) to apply it for removing and recovering radioactive elements. According to the results, the selectivity of metal changed with the change of host lanthanide ions in MOFs and $(\text{NH}_4)[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ has high selectivity to Sr even in sea water. And we also succeeded recovery of these guest ions from the MOF. From these results, we made a new promising adsorbent for removing and recovering radioactive waste from radioactive waste solution.

研究分野：化学、原子力学

キーワード：セシウム 吸着材 廃棄物処理

1. 研究開始当初の背景

放射性廃棄物の処理処分は、原子力の最も重要な問題であり、国土に限られた日本が積極的に取り組むべき課題である。研究代表者の主な仕事は、実際の放射性廃棄物の処理処分であり、実際に放射性廃棄物を引き取り処分する豊富な現場経験から、その費用や漏えいのリスクを考慮すれば、可能な限り放射性廃棄物を減らすことが重要と考えている。

しかし、福島第一原子力発電所事故で有名になった放射性セシウムも、海外から輸入されている有用元素であることは、一般にはあまり知られていない。放射性元素のほとんどは、環境や人体への悪影響などの有害な一面と、工業や医療に有用なもう一面を持っている。例えば廃棄物からセシウムを取り出し、有効利用可能なら、廃棄物量が減り、購入時以上の処分費用が必要な放射性物質を輸入しなくてよい。国際共同研究者は、放射性セシウムの処理が問題となっている今、放射性廃棄物処理の問題と向き合い、放射性廃棄物削減と有効利用の可能性を模索すべきと考えて、セシウムに代表される放射性元素の有効利用に関する研究が必要であると考え、この研究を開始した。

2. 研究の目的

実際にセシウムなど、放射性物質を有効利用するためには、放射性元素を元素ごとに分離回収して、その性質に見合った利用をする必要がある。現状ではセシウム、ストロンチウムなど一部の放射性元素に有効な分離材料はクラウンエーテルやゼオライト等が存在するが、それらは高価であるか元素を分離出来ても、材料から回収する方法が極めて困難なため、分離回収を行うための材料にならない。このため、セシウム(Cs)等の放射性元素を安価に回収するシステムを新たに構築する必要がある。研究実施者は、配位子と金属の組み合わせで様々な細孔を作り出すことが可能で、安価で高秩序にサイズ制御可

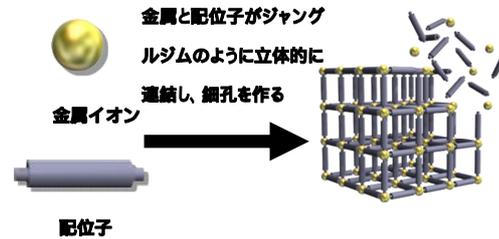


図-1 MOF の概念図

能な細孔を生成する配位高分子 (metal-organic framework : MOF、図-1 参照) に着目し、Cs を選択的に分離する配位高分子 $(\text{NH}_4)[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) を新規に合成し、Cs の分離に成功している。今回の研究では、この MOF を利用して放射性元素を分離、回収する新たな手法を構築することで、放射性廃棄物から元素を有効利用できる新たな道を切り開くことが、本研究の目的である。

3. 研究の方法

ゼオライトなど、既存の比較的安価な Cs 吸着材料は、細孔のサイズで Cs のイオン半径等を認識し、特定元素を選択的に吸着する。このような細孔がこの MOF にも存在しており、配位子と金属からなるジャングルジム型構造の隙間に Cs が入り込む。そして、この MOF の細孔サイズは、図-2 のように中心金属の原子番号を上昇させると、0.1 以下の精度でサイズを自由に精密に制御できる。

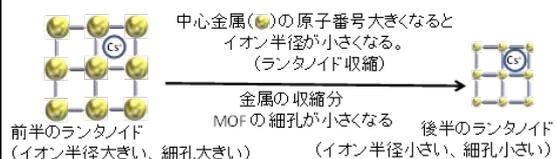


図-2 金属サイズによる細孔サイズ変化

このような微小な細孔サイズの制御は、ゼオライト等の既存の吸着材料では不可能である。細孔がイオン半径を認識するためには、このような微細な細孔サイズの微調整により、吸着する元素特有のイオン半径

を 0.1 以下の精度で判別する必要があり、この MOF 特有の微細な細孔サイズ変化でこれまでにない選択性の高い元素捕集材料の開発を行う。

また、MOF 内に吸着した特定の元素を MOF から取り出し、有効利用するため、図-3 に示すような元素分離と回収サイクルによって、配位高分子が溶液変化に対して敏感に構造を変える性質を利用して、一度取り込んだ元素を分離回収する方法を見出すことを目的としている。

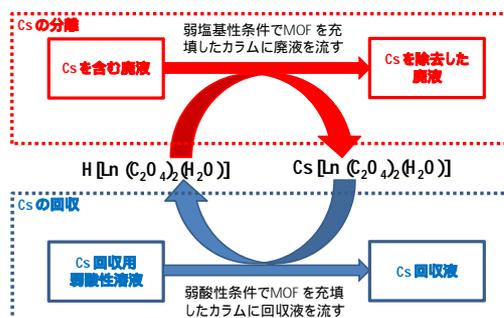


図-3 セシウム分離・回収サイクル

4. 研究成果

(1) 配位高分子 $(\text{NH}_4)[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) を合成し、これらに対する主要な放射性元素となりうる、Cs やストロンチウム (Sr) 等への反応性を調査した。この結果、Cs や Sr 等のアルカリ金属及びアルカリ土壌金属がこれらの MOF に反応すること、例えば Cs においては Yb などの重希土類元素を用いた場合にナトリウム等アルカリ金属からの選択性が高く、金属元素として Tb を用いた場合に高い選択性で Sr の吸着が起こることを確認した。

このような、MOF の中心金属の違いによる反応性の違いを調べるため、Cs が吸着した MOF 及び原料の MOF の X 線構造解析を行い、Cs がどのようにとらえられているか構造を調べた。中心金属が Tb の場合の構造を図-4 に示す。

その結果、Cs を MOF 内にとらえている構造は MOF の希土類中心金属を変化させても同一の構造をとっていること及び Cs 周りの配

位環境が、希土類金属のランタノイド収縮に従って、小さくなり、この配位環境の違いにより、MOF 内に吸着する金属の選択性がこの細孔サイズ変化と共に変化することを明らかにした。

以下に Cs を吸着した構造の例を示す。Cs は $\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の作る二次元シート構造の細孔内に位置し、二次元シートの層間で多数の酸素原子と配位している。

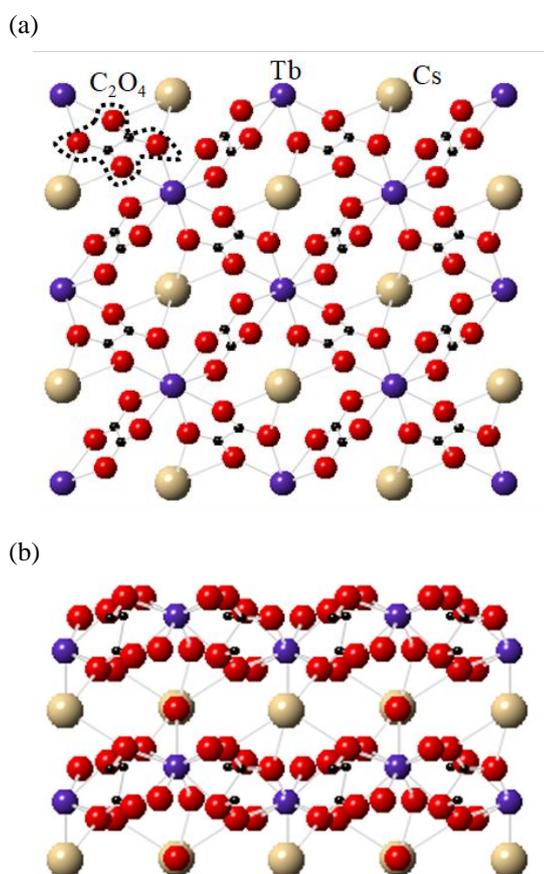


図-4 $\text{Cs}[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ の構造

- (a) $\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 二次元シートの構造及び
- (b) 二次元シートの積層構造

(2) 粉末 X 線により、様々な金属をとらえた MOF の構造変化を調べた。例として、 $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ を、それぞれ 20mM の LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, SrCl₂ に浸漬した場合及びそれらすべてを混合した溶液に浸漬した場合の MOF の粉末 X 線を図-5 に示す。

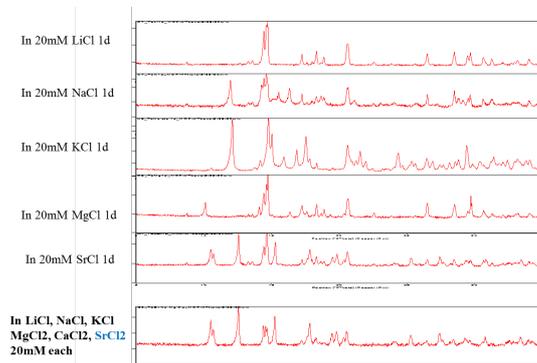


図-5 各アルカリ金属及びアルカリ土類金属に $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ を浸漬した場合の粉末X線変化

この粉末X線の測定結果からわかるように、MOF はそれぞれのアルカリ金属又はアルカリ土類金属イオンを吸着し、吸着した金属によって異なる構造変化をしている。そして、 $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ の場合には、これらの金属を混合した溶液における粉末X線のパターンは Sr を吸着した場合の構造と類似していることから、この MOF は Sr に対して選択性が高いことが考えられる。Sr は放射性元素としても、重要な元素であることから $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ の Sr 吸着挙動をさらに詳細に調査した。

Sr の選択的吸着剤が必要となる場面は、福島事故などでも海水が混入した場合にカルシウム等の二価アルカリ土類イオンとの競争反応がある場合に、分離回収が困難であることが知られている。このような実情を踏まえて、 $(\text{NH}_4)[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) のすべての MOF において、海水中からの Sr 分離実験を行った。その結果、海水中から十分に Sr の回収が行える MOF は $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ に限定されることが明らかとなった。これは、ホストイオンを変えることで、ゲストイオンの選択性が大きく変化することを明らかにした結果である。

また、この $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ による Sr 吸着を詳細に調べるため、Sr 吸着の時間

変化を詳細に調査した。この結果を図-6 に示す。

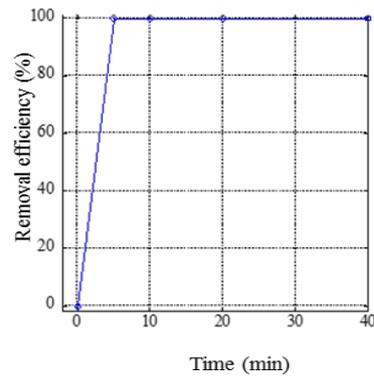


図-6 $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ による純水中からの Sr 吸着

この図からわかるように、MOF は 5 分で水溶液中の Sr^{2+} イオンを 99% 以上吸着できることが明らかとなった。またこの時の吸着量から、分配係数 K_d が計算され

$$K_d = 8.6 \times 10^5 \text{ (cm}^3/\text{g)}$$

であった。この分配係数は、Sr 吸着材として知られるゼオライト等の中でも、高い値となる。

また、 Sr^{2+} イオンだけでなく、アルカリ金属、及びアルカリ土類金属についても同様の実験を行い、バリウム(Ba)等、比較的大きなイオンには反応性が高いことが明らかとなった。バリウムの吸着例を図-7 に示す。

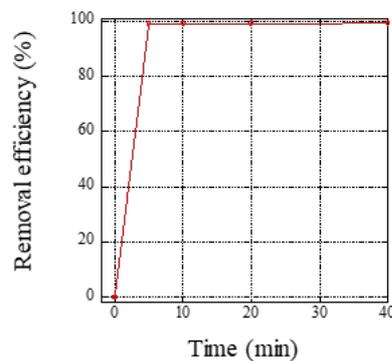


図-7 $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ による純水中からの Ba 吸着

Ba^{2+} イオンに対しても、5 分以内という

素早い反応速度で、溶液中の 99% の Ba²⁺ イオンを除去でき、高い性能を持ったイオン除去剤であることが示された。Ba²⁺ イオンは放射性元素として分離剤の研究が近年行われていることから、同じく分離材料としての利用を計画している。

また、マグネシウムなど比較的小さいイオンには反応性が低く、細孔の大きさに従って、捉えるイオンの大きさが異なることを明らかにした。

ここに示したイオン取り込み物性測定には、Removal efficiency (%), Q_e (mg g⁻¹), K_d (mg L⁻¹) のようなパラメーターを用いている。これらの値は、それぞれ以下の式から計算されている。

$$\text{Removal efficiency (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

$$Q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{1000 \times M}$$

$$K_d \text{ (mL g}^{-1}\text{)} = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{M}$$

ここで、C_i 及び C_e は Sr 初期濃度と並行濃度、V は溶液量 (cm³)、M は MOF の重量(g)である。

(3) また、MOF を用いて、一度吸着した元素を分離回収する実験も行った。手法は図-8 に示したスキームを用い、中性条件で Cs の吸着を行い、pH4 程度の酸性条件で MOF を部分的に破壊することで Cs を回収し、さらにこの使用済みの MOF から、使用前の MOF の再合成を試みる。

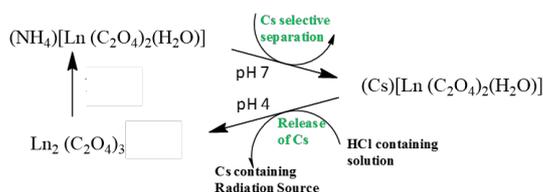


図-8 取り込んだ元素の分離回収法

各反応における MOF の構造変化を粉末 X 線で確認しながら、Cs の回収量や MOF の回収率を測定した。この実験の結果は、図-9 のようにまとめられる。

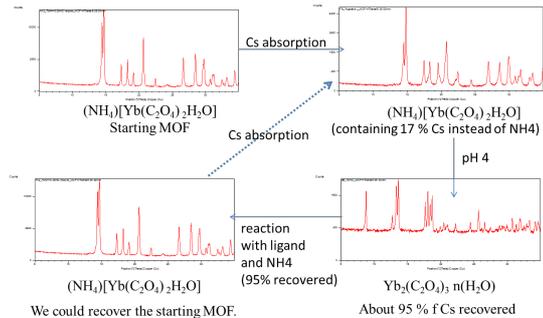


図-9 セシウム回収サイクルと MOF の粉末 X 線パターン変化

初期状態の MOF に中性で Cs を加えると、MOF は Cs を吸着し、初期状態とは微妙に異なる構造をとる。このとき、元素分析等の結果からも、約 17 パーセントほどの MOF 中のアンモニウムイオンが Cs⁺ に交換される

次に、この MOF を pH4 の酸性条件にすると、粉末 X 線パターンは大きく変わり、元素分析とこのパターンから、Ln₂(C₂O₄)₃ n(H₂O) が形成していることが確認できた。このとき、溶液中には MOF が取り込んだセシウムのうち 95% が回収できることが明らかになった。

また、Ln₂(C₂O₄)₃ n(H₂O) に配位子やアンモニウムを加え、加熱したところ、元の MOF に戻ることが明らかになった。この実験により、取り込んだ元素の分離回収が実際に構造変化を伴いながら、高い回収率で可能なことが明らかとなった。同様の実験を、Sr 等金属で行った場合でも、反応は金属ごとの溶解度や安定性の違いなどにより、必要な液量などの細かい条件が異なるものの、分離回収できることが実験から示された。これより、この MOF は金属イオンの分離回収が可能にする、新規で有用な材料であることが示された。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計1件)

南川卓也, Separation and recovery of radioactive cesium and strontium by metal-organic-frameworks, 28th Reimei Workshop on Radioactive Waste Treatment and Remediation (国際学会), 2016年02月26日, 日本原子力研究開発機構 (茨城県東海村)

〔産業財産権〕

出願状況 (計2件)

名称: 新規化合物及びその合成方法並びに元素分離回収剤

発明者: 南川卓也、M.J.Rosseinsky、D.Stewart, A. Katsoulidis

権利者: 日本原子力研究開発機構

種類: 30条適用

番号: 2016-161059

出願年月日: 2016/8/19

国内外の別: 国内

名称: New compound, synthesis method thereof, and separation and recovery agent thereof

発明者: 南川卓也、M.J.Rosseinsky、D.Stewart, A. Katsoulidis

権利者: 日本原子力研究開発機構

番号: 15/680,397

出願年月日: 2016/8/18

国内外の別: 国外 (アメリカ)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

南川 卓也 (NANKAWA, Takuya)

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 バックエンド技術部・研究職

研究者番号: 30370448