

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360398

研究課題名(和文) 戦略的エネルギー関連資源確保の為に新技術の開発

研究課題名(英文) Development of New Technology for Strategic Securement of Energy-Related Resources

研究代表者

原 一広 (Hara, Kazuhiro)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00180993

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：エネルギー資源の安定供給は日本にとって重要な課題である。このような観点から海水から原子力発電の燃料である溶存ウラニウムを回収しようという研究が進んでいる。しかし、その濃度はppbレベルと非常に低いため、ppbレベルのウラニウムの高効率吸着剤が必要とされている。このために我々はウラニウムや他の目標元素を捕獲するための吸着基材としてヒドロゲルを活用した。ヒドロゲルの有用性を示すため、アミドキシム基やクラウンエールを導入したヒドロゲルを開発し、他元素の存在下でppbレベルのウラニウムや目標元素の捕獲効率を調べた。その結果、高い吸着性によって、目的実現の可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：Stable energy resource supply is very important for Japan. Then, some researches for recovering the dissolved uranium from seawater progressed in Japan. However, the concentration of uranium in seawater is extremely low (ppb level), therefore, the highly efficient adsorbents capturing ppb-level uranium from seawater was desired. For this, we utilized the hydrogel as a new adsorbent base material for capturing uranium and other target elements. In order to demonstrate the usefulness of the hydrogel, we developed the amidoxime groups or crown ethers incorporated hydrogels and examined the ppb-level target elements capturing efficiency in the presence of other elements. From the experimental results, the potential for this purpose was demonstrated by considerably high adsorption functionality.

研究分野：資源環境材料開発

キーワード：海中ウラン ゲル 捕集 吸着 アミドキシム基 アクリルアミド レアメタル ラジカル共重合

1. 研究開始当初の背景

化石燃料枯渇の危惧に端を発したエネルギー問題は、人類の存続に関わる究極の問題である。この問題の1つの解決策として原子力利用が推進されているが、原子力発電の燃料として使用されているウラン等は、地下資源としては世界の一部地域に偏在しており、我が国では輸入に頼っていることから、安定供給・資源確保の観点から懸念材料となっている。一方我が国は周囲を海に囲まれており、海水中には、核燃料となるウラン(三炭酸ウラニルイオン)が3.3ppb程度の極低濃度ではあるが溶存している。しかしその量は、地球上の海水全量に対しては約45億tとなり、世界の原子力発電所で1年間に消費される量の約6万倍という莫大な量である。周囲を海に囲まれた我が国にとって安定供給が可能なこのような海洋エネルギー関連資源は、希薄であるという技術的な課題はあるものの、経済的側面を越えて我が国の存続に関わる極めて重要な資源であり、安定供給が可能な海中ウランを含めたエネルギー関連資源の戦略的ポートフォリオ形成、及び、その為の技術探査・開発は、我が国の安全保障上極めて重要であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、海水溶存資源の開発という観点から、従来行われてきた方法に比べ格段の高効率でppbレベルの希薄なウランの回収を目指して、高分子ゲル基材吸着剤の構造別機能化や元素選択性を高め、さらに、他のエネルギー関連資源も含めた高効率・高選択性海中エネルギー関連資源回収剤の開発を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

まず、申請者らが開発した高分子ゲル基材吸着剤を試作し、FT-IR、NMR等の分析装置で組成の確認を行った。試作した試料と多元素溶存標準液を使って、その吸着特性を調べた。さらに実際の海中の条件(高濃度の他元素が共存)下での特性を調べた。次に実用化を目指し、高分子ゲル基材の多層化、複合化等のためのシート化を行って、浸透状況を調べた。また、高分子ゲル基材が化学処理で脆弱化する傾向が見られたので、基材を替えて改良を行った。

さらに、本技術を敷衍し、リチウム等の多くの海中エネルギー関連資源について、最も有効な吸着官能基を導入した高効率・高選択性回収剤の開発を行った。その為に、最適な官能基の効率的な探索を目的とし、計算化学的な手法による解析を併用した。

4. 研究成果

(1)ウランをターゲットとした研究

主鎖となるアクリルアミド(AAm)、官能基導入の中間物質であるアクリルニトリル(AN)、を架橋剤であるN,N'-メチレンビス

アクリルアミドを原材料とし、AAm : ANの比率が7 : 0、6 : 1、5 : 2、4 : 3(AAm + AN = 1.0 M)となる様に調製した。溶媒はAAm、ANの両試薬が可溶なジメチルスルホキシド(DMSO)を用いた。

複数のプレゲル溶液を準備し、それぞれに重合開始剤である過硫酸アンモニウムを加えて40℃の恒温槽内で24時間静置する事により図1左に示した中間物質の高分子ゲルを合成した。次にゲル化した試料は、塩酸ヒドロキシルアミン水溶液を用いてアミドキシム化処理を行って図1右のように変換し、その後未反応物質を洗浄した。

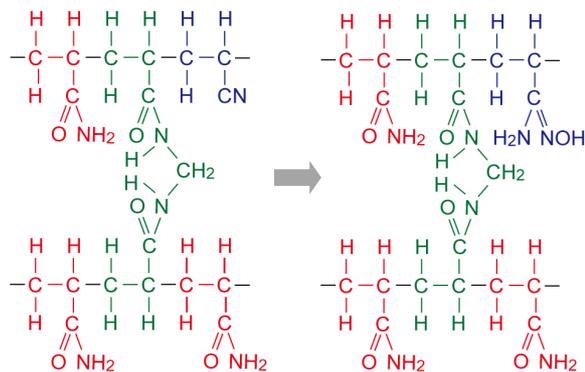


図1 アミドキシム化による官能基の置換

作製したゲルに目的とする官能基が存在する事を確認する為、赤外分光法測定(FT-IR)および¹³C核磁気共鳴法測定(¹³C-NMR)を用いた分析を行い当該反応の進行の確認を行った。

図2-(a)に中間物質の高分子ゲル試料についてのFT-IR測定結果を示す。中間末端基としてのシアノ基を含むANを出発原料とした試料(AAm : AN = 6 : 1、5 : 2、4 : 3)全てにおいて、2200 cm⁻¹付近にシアノ基に起因する吸収が出現し、シアノ基のゲル内導入が確認された。さらにアミドキシム化処理をした試料のFT-IR結果を図2-(b)に示す。それまで存在していたシアノ基に帰属された吸収(2200 cm⁻¹)が消失し、新たに1000 cm⁻¹付近にアミドキシム基中の構造の一部である=N-O-の吸収が出現し、シアノ基からアミドキシム基への転換が確認された。

また、AAm : AN = 4 : 3の試料についてのNMR測定の結果を図3に示す。アミドキシム化処理前後でシアノ基のピーク(122 ppm)の消失とアミドキシム基のピーク(162 ppm)の出現が確認された。(2)これらはFT-IRの結果とよい一致を示し、アミドキシム化の進行が示された。

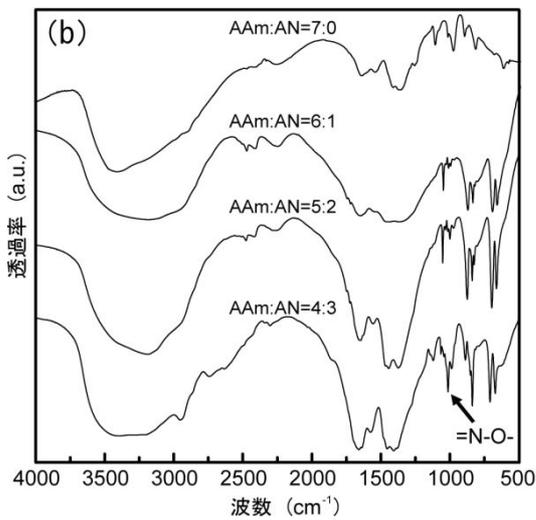
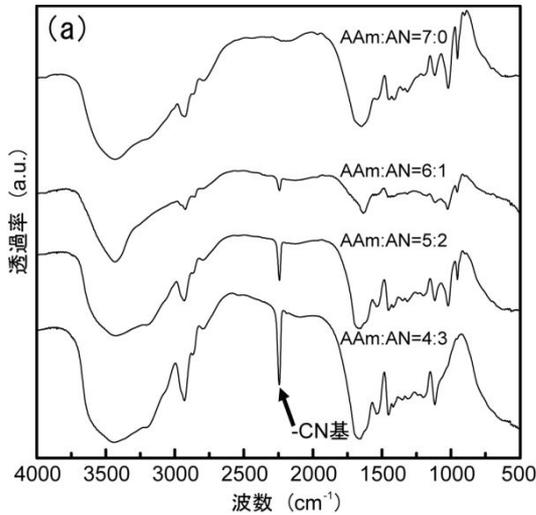


図2 アミドキシム化処理前後のFT-IRスペクトル (a)アミドキシム化処理前, (b)アミドキシム化処理後

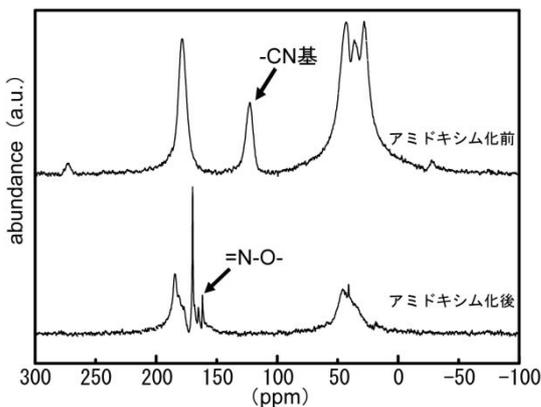


図3 アミドキシム化前後でのNMRスペクトル (組成 AAm : AN = 4 : 3)

海水中の環境を想定した吸着能の確認の為に、作製したゲルをウラン濃度 4 ppb、pH = 8 に調整した多元素溶存水溶液中に 3 日間浸漬した。その後、ゲルを実験セルより取り出し、残液中の元素濃度を誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)により測定を行い、マス

ペクトルおよび吸着量を算出した。図 4 に、吸着実験によるウラン吸着量を示す。

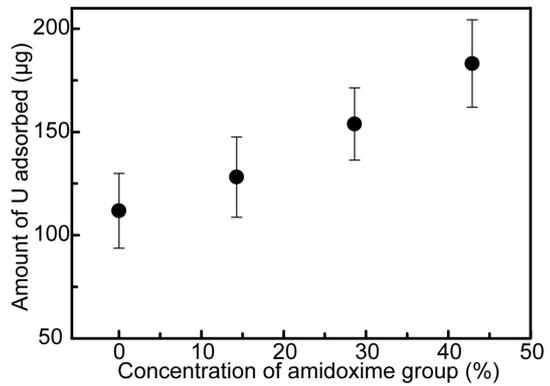


図4 アミドキシム基濃度と吸着量の関係

膨潤ゲル試料 1 g あたり 100 ~ 200 µg という高い吸着量を示し、また、アミドキシム基の増加に伴い吸着量も増加していることから、導入したアミドキシム基が吸着能を有する事が分かる。これは従来の捕集材として検討されている不織布状捕集材の約 10 倍の捕集性能を有すると試算できた。

図 5 に、吸着実験によるマススペクトル測定結果を示す。試料ゲルはホウ素やモリブデンなどには全く吸着能を示さない一方で、ウランやアルミニウム、銅、鉛などについては比較的高い吸着率を示した。特にウランは、吸着用溶液中の濃度が希薄にもかかわらず、全溶存元素中でもっとも高い吸着率であった。

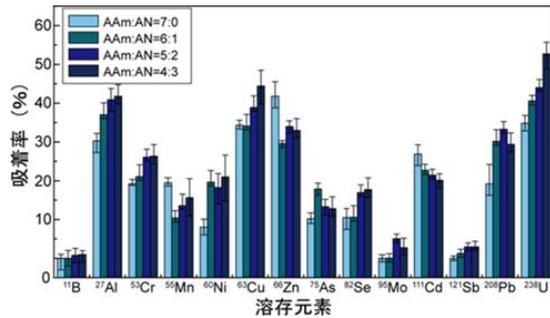


図5 アミドキシム化処理後の試料における吸着後の残存溶液のマススペクトル

以上まとめると、FT-IR および NMR 測定によりシアノ基のアミドキシム基への転換が明らかとなり、ゲル中でのアミドキシム化反応が確認された。海水と同濃度のウラン水溶液に対してゲル 1 g 当たりに換算すると 100 ~ 200 µg の高吸着量となり、これは不織布状捕集材の約 10 倍の捕集性能である。マススペクトル測定からは、非常に希薄なウランに対しても高選択性を有すること、ウラン以外にもアルミニウムや銅、鉛などの特定の他元素に対しても選択性を有することが判明した。

(2)リチウムをターゲットとした研究

ウランの場合と同様に、クラウンエーテル 12C4、15C5、18C6 にビニル基を持つ側鎖を導入したモノマーをアクリルアミドゲルの重合反応で導入した溶存元素の捕集材を開発し、その吸着特性を調べた。図 6 に 18C6 を導入した試料の化学式を示した。

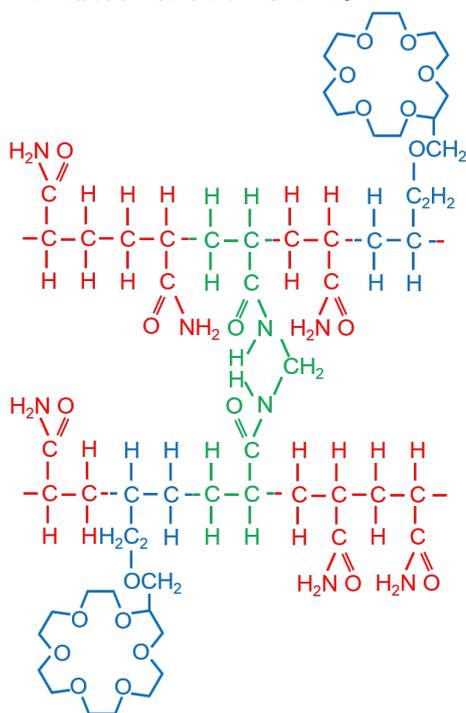


図 6 18C6 クラウンエーテルを導入したアクリルアミドゲル

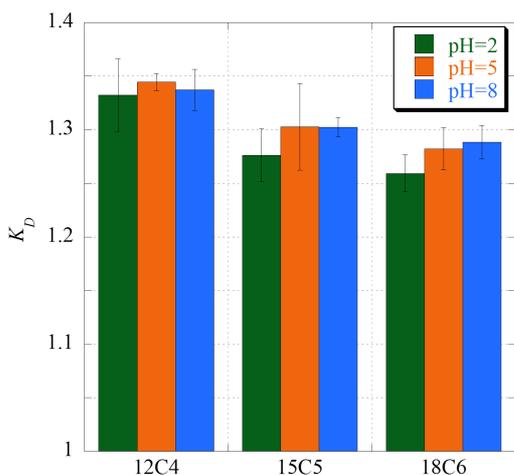


図 7 ゲル捕集材をリチウム単元素溶存液 10ppm(pH=2, 5, 8)で吸着を行った時のリチウムの分配係数

図 7 のように、予想通りリチウムと最も相性が良い 12C4 の分配係数が最も大きくなった。しかし、その分配係数は 2 未満と小さく、その原因としてはクラウンエーテルの導入率が小さきことと元々リチウムのイオン化傾向が大きくて強く水和していることが影響していると考えられる。なお、多元素溶存液を使った吸着実験ではリチウムの分配係

数はもっと小さくなっており、リチウム以外の元素が存在する場合には、他の元素から吸着され、リチウムの捕集がより難しくなることが示唆された。今後他の官能基を導入するなどして、選択性を高めることが必要である。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

Kazuhiro Hara, Seiya Fujiwara, Tetsumasa Fujii, Satoru Yoshioka, Yoshiki Hidaka, Hiroataka Okabe, Attempts to Capturing ppb-level Elements from Sea Water with Hydrogels, Progress in Nuclear Energy, 査読有,

DOI:10.1016/j.pnucene.2015.04.017

Nazia Rahman, Nobuhiro Sato, Masaaki Sugiyama, Yoshiki Hidaka, Hiroataka Okabe, Kazuhiro Hara, The effect of hot DMSO treatment on the γ -ray-induced grafting of acrylamide onto PET films, Polymer Journal, 査読有, Vol. 46, 2014, pp.412-421,

DOI:10.1038/pj.2014.12

Nazia Rahman, Nobuhiro Sato, Masaaki Sugiyama, Yoshiki Hidaka, Hiroataka Okabe, Kazuhiro Hara, Selective Hg(II) adsorption from aqueous solutions of Hg(II) and Pb(II) by hydrolyzed acrylamide-grafted PET films, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 査読有, Vol.49, Issue 7, 2014, pp.798-806,

DOI:10.1080/10934529.2014.882209

Nazia Rahman, Nobuhiro Sato, Satoru Yoshioka, Masaaki Sugiyama, Hiroataka Okabe, Kazuhiro Hara, Selective Cu(II) Adsorption from Aqueous Solutions Including Cu(II), Co(II), and Ni(II) by Modified Acrylic Acid Grafted PET Film, ISRN Polymer Science, 査読有, 2013, Article ID536314, DOI:10.1155/2013/536314

原一広, 柳野智, 宮崎智博, 吉岡聡, 大場洋次郎, 佐藤信浩, 杉山正明, KUR-SANS を用いたミセルのナノ構造計測, 第 47 回京都大学原子炉実験所学術講演会報文集, 査読無, 2013, pp.103-106

原一広, 柳野智, 宮崎智博, 吉岡聡, 大場洋次郎, 佐藤信浩, 杉山正明, イオン吸着に伴う界面活性剤のミセル構造変化, 第 47 回京都大学原子炉実験所学術講演会報文集, 査読無, 2013, pp.107-110

Nazia Rahman, 柳野智, 宮崎智博, 吉岡聡, 大場洋次郎, 佐藤信浩, 杉山正明, 岡部弘高, 原一広, ガンマ線照射による有機物質の機能化, 第 47 回京都大

学原子炉実験所 学術講演会 報文集、査読無、2013, pp.111-113

〔学会発表〕(計 45 件)

栗木 充, 岡部弘高, 日高芳樹, 原 一広, 線重合カルボキシメチルセルロース-ナトリウム塩ゲルを用いた重金属回収、2015 年 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015/9/13、名古屋国際会議場(名古屋市)

岡部 弘高, 大塚康平, 堀ノ内俊介, 日高 芳樹, 原 一広, 高分子ゲルへのクラウンエーテルの導入とレアメタル捕集の基礎検討、2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014/9/19、北海道大学(札幌市)

Nazia Rahman, Nobuhiro Sato, Masaaki Sugiyama, Yoshiki Hidaka, Hirotaka Okabe, Kazuhiro Hara, Attempts to Capturing ppb-level Elements from Sea Water with Hydrogels, The 15th IUMRS-ICA (International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia) IUMRS-ICA 2014, 招待講演、2014/8/27、福岡大学(福岡市)

Hirotaka Okabe, Kohei Otsuka, Yoshiki Hidaka, Kazuhiro Hara, Introduction of Crown Ether to Polyacrylamide Gels for Minor Metal Adsorbents, IUMRS-ICA 2014, 2014/8/26, 福岡大学(福岡市)

Takashi Nishimoto, Hirotaka Okabe, Yoshiki Hidaka, Kazuhiro Hara, Study of Polymer Gel Adsorbents for Adsorbing Miner Metal in Seawater, IUMRS-ICA 2014, 2014/8/26, 福岡大学(福岡市)

Hirotaka Okabe, Tetsumasa Fujii, Satoru Yoshioka, Sinya Kawano, Yoshiki Hidaka, Kazuhiro Hara, Minor Metal Adsorbents of Polymer Gels, 11th International Conference on Ecomaterials (ICEM11), 2013/11/11, Hanoi University of Science and Technology (Vietnam)

岡部 弘高, 西本貴士, 藤原勢矢, 吉岡 聰, 原 一広, 高分子ゲルによる海水溶存マイナーメタルの捕集、2013 年(平成 25 年)春季第 60 回応用物理学関係連合講演会、2013/3/27、神奈川工科大学(厚木市)

原 一広、複雑・困難な状況下においてレアメタルイオンを効果的に回収する吸着材の開発、国際協力シンポジウム「眠る都市鉱山」、招待講演、2012/10/1、京都テルサ(京都市)

Kazuhiro Hara, Naohiro Ueno, and Satoru Yoshioka, Microscopic Structural Study of Ionized AAm Gels Capturing Cupric Ion, IUMRS-ICA

2012/8/27, BUSAN (KOREA)

他 36 件

〔図書〕(計 2 件)

原 一広, NTS 出版、環境浄化(ゲルテクノロジー)ハンドブック-製品設計・評価・シミュレーションから製造プロセス・製品化まで 第 4 編 ゲルを使う: プロセス・システム化 第 1 章 概説 第 2 節, pp. 528-534, 2014, 908p

原 一広, NTS 出版、高分子ゲルを用いた重金属分別回収の試み(ゲルテクノロジー)ハンドブック-製品設計・評価・シミュレーションから製造プロセス・製品化まで 第 4 編 ゲルを使う: プロセス・システム化 第 3 章 環境浄化 第 1 節, pp.603-608, 2014, 908p

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原 一広 (HARA Kazuhiro)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 00180993

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

出光 一哉 (IDEMITSU Kazuya)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 10221079

岡部 弘高 (OKABE Hirotaka)

九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 90221142

吉岡 聰 (YOSHIOKA Satoru)

九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 50452818