

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号： 8 2 1 1 0

研究種目： 国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間： 2016 ~ 2017

課題番号： 1 5 K K 0 2 4 7

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（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Removal and recovery of radioactive cesium by rare earth oxalate metal-organic frameworks(Fostering Joint International Research)

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 先端基礎研究センター・研究職

研究者番号： 3 0 3 7 0 4 4 8

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 8,300,000 円

渡航期間： 12 ヶ月

研究成果の概要（和文）：研究代表者は、MOFがストロンチウム等の金属を選択的に分離する機構について、リバプール大学に滞在しながら調査を行った。その結果、ストロンチウムが吸着している構造を明らかにし、吸着する以前の構造とは全く異なるものであることを明らかにした。MOFは盛んに研究されているが、金属吸着時に、このような大幅な構造変化を起こすことはこれまで報告が無く、本研究は、結晶を作りやすく、構造を解析しやすいMOFの特性を生かした分析により、これまでにない吸着挙動の解明やゲストイオンによるMOFの構造変化を明らかにできる研究である。

研究成果の概要（英文）：We investigated the mechanism why our MOF selectively separates metals such as strontium. We made the strontium adsorbed MOF crystal and revealed structure. As a result the structure was completely different from the MOF structure before adsorption. Although MOF has been extensively studied, it has not been reported so far that such a significant structural change occurs during metal adsorption, and this research makes use of the characteristics of MOF which is easy to make crystal and analyze structure. This study can clarify the adsorption behavior which has not clarified so far and the unusual structural change of MOF.

研究分野： 原子力

キーワード： セシウム ストロンチウム MOF 分離剤

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や、本国際共同研究の協力先である英国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、放射性元素の分離方法改良や有効利用の手法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(NH₄)[Ln(C₂O₄)₂(H₂O)] (Ln = Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) を合成し、Sr の選択的分離に成功している。今回の研究では、この MOF が放射性元素を選択的に分離する構造的要因を明らかにし、今後様々な元素に選択性の高い MOF を作るための知見を得て、これまでにない、元素の有効利用などを可能にする元素分離回収剤を作る新たな道を切り開くことが、本研究の目的である。

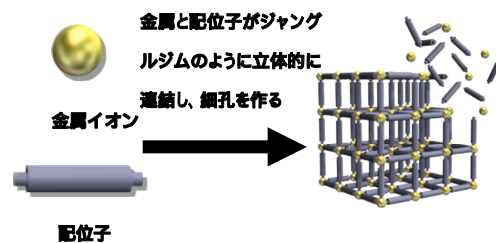


図-1 MOF の概念図

また、この国際共同研究において、リバプール大学に滞在しながら、イギリス企業やの原子力施設関係者とディスカッションし、実際に英国の原子力利用等を見据えた実用的な研究を目指すとともに、英国との廃棄物処分に関する共同研究の土台作りを行う。

3. 研究の方法

(研究場所) 本研究は、平成 29 年 3 月 13 日～平成 30 年 3 月 12 日まで、研究代表者が英国リバプール大学 M.J.Rosseinsky 教授の研究室に滞在した。この研究室は、固体チーム、MOF チーム、計算チーム、解析チーム、分析チームなど、幾つかのチームに分かれており、固体、MOF チームのような材料開発チームは、計算、解析、分析チーム等と連携しながら研究を行い、分析手法などについて、専門的な研究者の助言を受ける。このため非常に詳細かつ専門的な研究を行うことが可能である。また、この研究室は、ユニリーバ等と共同

した巨大な実験棟を持ち、企業との連携を得意とするため、英国企業への技術の売り込みを行いながら、廃棄物処理技術の共同開発体制を確立する。

(研究手法)ゼオライトなど、既存の 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。細孔はこの 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ゲストイオンが入り込む。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。

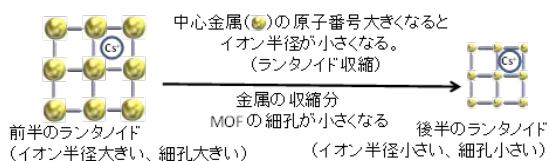


図-2 金属サイズによる細孔サイズ変化

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ことで、MOF のホスト金属イオンに Tb を使ったときだけ、海水からの Sr 選択性がこれまでになく高い材料を開発した。本研究では、この MOF がどのように Sr を吸着するのかを明らかにする研究を行った。

4. 研究成果

(1) Sr の取り込み反応の解析

配位高分子 $(\text{NH}_4)[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) (構造は、図-3 参照) を合成し、粉末 X 線なども利用し、構造の詳細な解析を行った。

その後、 $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ に対するストロンチウム (Sr) の反応性を調査した。

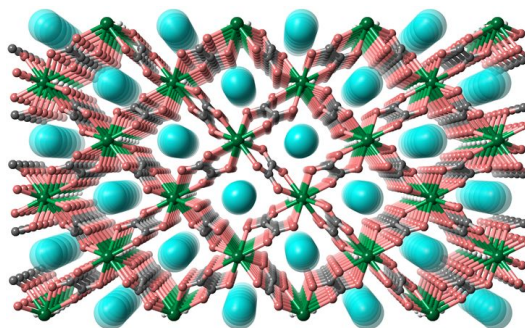


図-3 $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ の構造

この結果、Sr 濃度が低濃度 (20ppm) の時は、非常に反応が素早く約 5 分以内に全ての Sr が MOF に吸着するが、Sr 濃度が MOF の取り込める量と等量の時 (図-4 参照) は、取り込み速度が非常に遅くなり、約 1 8 時間で全体の 90% の Sr が取り込まれるだけであることが明らかになった。

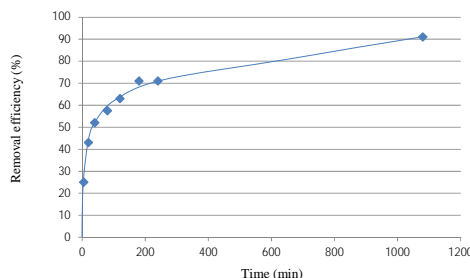


図-4 $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ による Sr の取り込み反応

また、この Sr 取り込み反応について、詳細を知るため、経時変化を PXRD でモニタリングした。代表的なパターンを図-5 に示す。

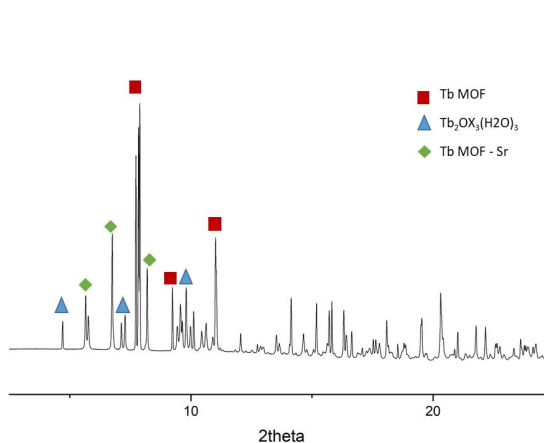


図-5 $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ による Sr の取り込み反応

この測定の結果、PXRDのパターンは以下の ~ の三つのパターンの混合であることが分かった。 $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ 、 $[\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ 、 $\text{Sr}_{0.5}[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ 。 図-5 に示したパターンは、Sr が 20ppm の時のパターンであり、この反応においては、Sr 吸着による の生成と、原料の MOF の分解による の生成が同時に起こっていることが明らかになった。また、Sr が 1180ppm においては、 の生成が起こらず、原料の MOF がストロンチウムを吸着し、 $\text{Sr}_{0.5}[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ が生成し、これが水中で安定なため、 の反応が起こらない。 図-6 にこの から への構造変化の粉末 X 線からの解析結果を示す。この結果は、図-4 の取り込みの結果とほぼ一致しており、Sr の取り込み反応が、 から への構造変化によることが示された。

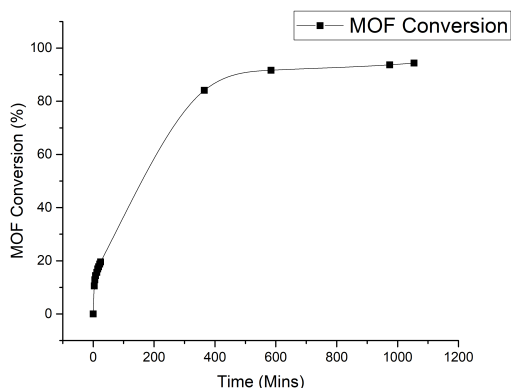


図-6 粉末 X 線解析による $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ から $\text{Sr}_{0.5}[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ への構造変化の経時変化

Removal efficiency (%), は、以下の式から計算されている。

$$\text{Removal efficiency } (\%) = \frac{c_i - c_e}{c_i} \times 100$$

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 (cm^3), M は MOF の重量 (g) である。

(2) Sr 取り込み時の構造変化

(1) で示した のストロンチウムを吸着している構造に関して、粉末 X 線からの解析を行った。

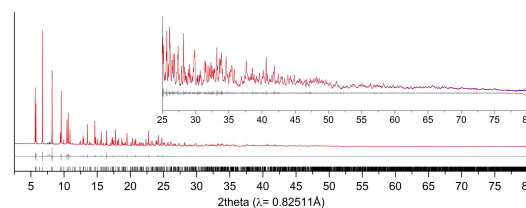


図-7 $\text{Sr}_{0.5}[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ の粉末 X 線

この粉末 X 線パターンから、セルパラメーターを計算した結果、 $a = 14.18250 (9)$, $b = 11.54692 (7)$, $c = 10.17891 (8)$, $\beta = 124.7713 (5)$ であり、もとの構造とは大きくかけ離れ、単位格子が非常に大きくなっていること、また元素分析結果より、水分子の含まれる数が増えていることが明らかになった。この粉末に関しては、リートベルト解析により、構造解析を行い、ヘキサゴナルに近い 3 次元構造を持った MOF が生成していることを確認した。また、Sr だけでなく、Ca を取り込んだ場合も、MOF は同様の構造を取る。

(2) 様々なイオンと MOF の反応

研究対象の MOF は海水中から Sr の分離能が高いため、海水に含まれる他の金属イオンと MOF の反応を試みた。図-4 に海水に含まれる Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 等の金属イオンと MOF の反応の経時変化を示す。

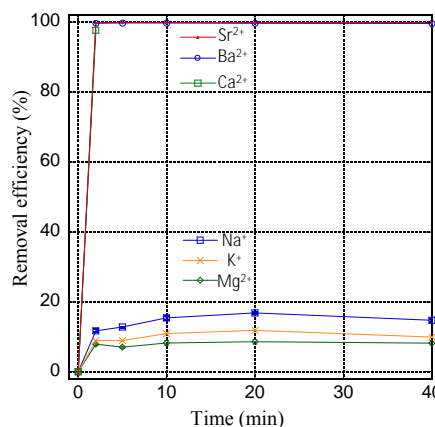


図-8 金属イオンと MOF の反応経時変化

Na^+ , K^+ , Mg^{2+} については、MOF と殆ど反応しないことが示された。この結果は、粉末X線構造解析にも反映され、MOF との反応時に構造が変化しないことが示されている。このことから、この3つのイオンは、MOF に対して表面吸着などで、弱く結合していると考えられる。

Ca^{2+} , Sr^{2+} については、前述したとおり、MOF の単位格子が大きく膨張し、水を取り込みながら構造変化することで、これらのイオンの取り込みが起こることが示唆された。これらのイオンは、20ppm という低濃度でも99%以上のイオンが MOF 内に取り込まれる。

また、 Ba^{2+} については、これまでのどの構造とも違う構造で MOF への吸着が起こることが粉末X線から示唆され、さらに MOF への取り込みも 99%以上起こることが分かった。

(3) イオンを取り込んだ MOF の形状変化

これまでの結果を総合すると、金属イオンと MOF の反応において、現在のところ4種類の反応が示唆されている。

Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 等

ほとんど MOF に取り込まれない

NH_4^+ , Cs^+ , 等

MOF に取り込まれるが、原料の MOF に大きな構造変化が無い

Ca^{2+} , Sr^{2+}

水分子と共に MOF に取り込まれ、原料と大きく異なる3次元構造をとる。

Ba^{2+}

水分子と共に MOF に取り込まれ、単位格子に変化みられるが、程大きな変化ではない。

以上の違いを踏まえて、実際に金属取り込み反応の前後に、結晶の外形等にどのような変化が現れるのかを、SEM で測定した。

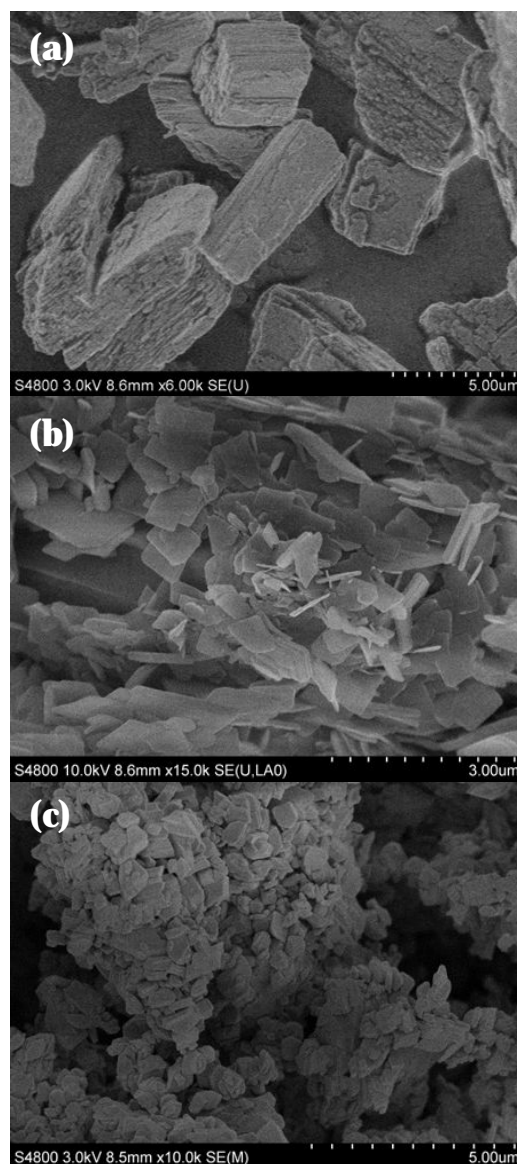


図-9 (a)原料MOF、(b)Csを吸着したMOF、(c)Srを吸着したMOFのSEM像

原料の MOF 及び、Cs を吸着した MOF は、2次元シート状の構造(図-3 参照)であり、原料の MOF はそれを反映して、ブロック状の結晶に層状の構造が現れた(図-9 (a))。

これに対して、同様にシート状の構造を持つ Cs を吸着した MOF は、層状構造が崩れ、細かなシート状の構造となる。攪拌により原料が崩れることや、Cs 吸着時に構造が変化する可能性が考えられるが、比較的温かな条件の攪拌においても結晶構造が同様に崩れることから、Cs の吸着による外形の変化である可能性が高い(図-9 (b))。

さらに、Sr が吸着した MOF は、単位格子からヘキサゴナルに近い計上であることが示唆されているが、その単位格子の形状通り、ブロック型の結晶が生成することが分かった(図-9(c))。

以上のことから、イオンの取り込み反応は、結晶の外形変化も伴い、様々な要因が重なり合って起こる現象であることが示唆された。

本研究では、これまでにないゲストイオン選択性を持つ MOF のゲストイオン取り込み反応について研究を行った。この結果をもとに、英国企業とのディスカッションを行い、英国原子力企業の NNL や Dalton Nuclear Institute の関係者らと実際の材料の利用などについてもディスカッションを行い、共同研究の要請等もあり、今後処理処分法の開発には、このような協力関係を活かして推進する予定である。

金属を選択的に吸着できるような MOF は、殆ど報告が無く、このような MOF の金属吸着機構を解明することは、今後新しい吸着剤の設計等に活かせることから、本研究の知見は基礎的に重要なものであり、今回の成果の一部は米国特許として申請した。

5. 主な発表論文等 (研究代表者は下線)

[学会発表](計 1件)

1. 発表者: T. Nankawa,
発表表題: Separation and recovery of radioactive ions by metal-organic framework
学会: IC3TC 2017 (2nd international Caparica Christmas Conference on Translational Chemistry,
発表年: 2017

[産業財産権]

出願状況(計 1件)

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

発明者: T. Nankawa(80%), M.J. Rosseinsky (7%), D. Stewart (7%), A. Katsoulidis (6%)
権利者: 日本原子力研究開発機構
種類: 米国特許
番号: 15/680,397

出願年月日: Filing date August 18 2017
国内外の別: 国外

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 先端基礎研究センター・研究職 研究者番号: 30370448

(2)研究協力者

[主たる渡航先の主たる海外共同研究者]
Matthew J. Rosseinsky
リバプール大学・化学科・Royal Society
Research Professor

[その他の研究協力者]

山田 鉄兵 (Yamada Teppei)
九州大学・工学研究院・准教授
研究者番号: 10404071

桑原 彬 (Kuwahara Akira)
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・技術・技能職
研究者番号: 50732418