

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05004

研究課題名(和文)放射性廃液から陰イオンを選択的に分離回収できる配位高分子の開発

研究課題名(英文)Metal organic framework capable of separating and recovering ions from nuclear liquid waste

研究代表者

南川 卓也 (Takuya, Nankawa)

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 先端基礎研究センター・研究職

研究者番号：30370448

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：研究では、汚染水や高レベル放射性廃液などに含まれる放射性イオンの高効率な分離を目指し、配位高分子などの新たな材料を使った細孔での分離を試みた。その結果、骨に含まれるアパタイトを炭酸化することで、放射性ストロンチウムの吸着能力が飛躍的に増大することを見出した。この性質を用いて、食品廃棄物である廃棄骨を重曹で炭酸化することで、放射性イオンを安価で高効率に分離できる材料の開発に成功した。この吸着剤はストロンチウムだけでなく、カドミウム、鉛といった有害金属の吸着能力も非常に高いことを見出され、様々な環境汚染浄化に安価で安全に利用できる材料の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

廃棄物である骨を、安価で安全な重曹を利用するだけで、非常に性能の良い吸着材料を作ることに成功した。これは、一般家庭などでも可能なレベルの簡易さでありながら、土壤中に埋め込むことで汚染物質が地下水などの環境中に広がることを防ぐことができることから、人が有害金属を摂取する可能性を最大限に減らす目的での利用が期待される。同時に有用金属を回収することを目的とした吸着剤としても利用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In the research, aiming at highly efficient separation of radioactive ions contained in contaminated water and high-level radioactive liquid waste, we attempted to separate them using a new material such as a coordination polymer. As a result, it was found that the adsorption capacity of radioactive strontium is increased by adding carbonate into apatite contained in bone. We have succeeded in developing a material that can separate radioactive ions inexpensively and with high efficiency by carbonating waste bone, which is a food waste, with baking soda. It was found that this adsorbent has an extremely high ability to adsorb not only strontium but also harmful metals such as cadmium and lead. these results can be used safely and inexpensively for various environmental remediation for toxic metal.

研究分野：錯体化学、原子力科学

キーワード：配位高分子 吸着剤 アパタイト 骨

## 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課題であり、放射性元素の中から有害な元素が分離され、それぞれの元素の性状や半減期にあった処分等を行うことで、より安全な廃棄物処理が行われる。そのため原子力の分野においては、元素分離技術が非常に発達している。また、原子力分野において、放射性廃棄物に含まれる放射性元素や有害金属は、有害な一面と有用な一面があり、有害元素を分離回収して再利用する等の資源有用化技術も発達している。一般にはこのような分離回収技術についてはあまり知られていないが、このような技術は廃棄物を大幅に削減するとともに、使用済み廃棄物からの資源を確保することが出来るため、処理処分を踏まえた長期的な処理法を考える原子力分野では非常に盛んに研究されている。そしてこのような技術は、資源確保、環境浄化や廃棄物削減に寄与できるため、一般産業においても今後重要となる技術である。

放射性元素の分離方法は、溶媒抽出法、酸化還元法、沈殿法、吸着法等が知られているが、吸着法以外には大きな設備と費用が必要なため、放射性元素の吸着法による分離回収ができれば一般に利用可能な金属分離法として実用性が高い。実際に福島県内の汚染水処理でも、Cs や Sr はゼオライト等の吸着剤で分離されており、非常に有用な物質群である。しかしこれらの構造が頑強であり、非常に安定した分離が出来る反面、吸着材から元素を回収することは困難であり、吸着剤が Cs や Sr と共に放射性廃棄物となるため、廃棄物の容積が増大しやすい。このことから、元素を選択的に分離するとともに、分離した吸着剤から元素を簡易に回収可能な吸着材料があれば、廃棄物の減容や有用元素利用の道が新たに開ける可能性がある。また、一般産業においても、金属汚染を除去し、有用金属を回収可能な技術へと変換できる可能性がある。本研究では、このような廃棄物処理処分法を新たに創成する観点から、頑強な細孔を持たない配位高分子やアパタイト等の吸着材料を使い、放射性元素及び有害元素の安価で簡易な分離を試みる。現状では、特に放射性陰イオンを分離する材料がないため、まずは、 $TcO_4^-$  のアナログとなる  $ReO_4^-$  の分離が出来る材料の開発を行う。また、その他の放射性元素や、一般産業への応用を踏まえて、放射性イオンや有害金属イオンについても分離を試みる実験を行った。

## 2. 研究の目的

イオンを簡便に分離する方法は、ゼオライトやチタン酸等の吸着剤が知られているが、陰イオンを分離可能な吸着剤はほとんど知られていない。また、陽イオンでも安価な吸着剤はほとんど知られておらず、これらを可能な限り安価に分離できる材料の開発を行う。陰イオンを分離することが出来る材料とは、カチオン性を帯びることが出来る安定な材料であり、天然の化合物は殆どがアニオン性のフレームワークから構成されるため、この対象とならない。そこで本研究では、頑強すぎないフレームワークを持ち、カチオン性にもなりうる材料として、配位高分子 (metal-organic framework : MOF) や、アパタイトを用いて、分離材料の研究を行った。

本研究では、汚染水や高レベル放射性廃棄物などに含まれる放射性イオンを分離することを目的にまず実験を行った。特に放射性陰イオンを分離する材料がないため、これを可能にする材料の開発を目的にまずは、 $TcO_4^-$  のアナログとなる  $ReO_4^-$  の分離が出来る材料の開発を配位高分子やアパタイトを用いて行い、その他の放射性又は有害イオンについても新たな分離材料開発の可能性を目指して実験を行った。

## 3. 研究の方法

研究代表者は、配位子と金属の組み合わせで、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) 及び非常に安価で放射性元素や有害元素が骨にたまる原因となっている、アパタイトという物質群について、放射性又は有害イオン分離実権をおこなった。配位高分子については、特に分離が難しいと言われている放射性陰イオンの選択的分離を目指した実験をおこない、その中でも特に知られている  $TcO_4^-$  を分離する材料開発のため、そのイオンのアナログとなる  $ReO_4^-$  の分離が出来る材料の開発を行った。一方でアパタイトについては、様々なイオンが骨という元来廃棄物となる物質から分離できる可能性があるため、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、及び放射性陰イオン等のイオン分離についての研究を行った。

## 4. 研究成果

MOF については、Uio-66 といわれる MOF の置換基を変え、MOF の細孔や物性を変化させた 7 種類の MOF において  $ReO_4^-$  の分離実験を行った。この結果、Uio-66 のテレフタル酸のベンゼン環が、ピリジンになった配位子 1 (Fig1 左) を使った MOF において、酸性条件で  $ReO_4^-$  を最も高い分配係数で分離できることを明らかにした。8ppm  $Re$  ( $ReO_4^-$ ) 溶液中 2ml に、この MOF を 20mg 加えた時の溶液中の  $Re$  濃度の時間変化を、Fig1 (右) に示す。この MOF は 15 分ほどで溶液中からの  $ReO_4^-$  を取り込んで平衡に達し、この時の分配係数は約 390ml/g であった。また、この MOF の吸着容量は約 20-50 mg/g となったが、MOF 内の欠陥構造が多い場合に、吸着容量

が高くなることが示唆されている。以上のことから、 $\text{ReO}_4^-$  はイオンとしては非常に大きいため、様々に細孔の大きさを変化させているが、Uio-66 の細孔には入りきらず、基本的に欠陥構造が  $\text{ReO}_4^-$  を吸着するため、 $\text{ReO}_4^-$  を取り込む構造を制御することは非常に困難であることも明らかとなった。また、MOF を用いて、分離回収実験を行った結果、 $\text{ReO}_4^-$  を取り込んだ MOF を炭酸水素ナトリウムにつけるだけで、 $\text{ReO}_4^-$  を約 80% 回収できることも明らかにした (Fig.2)。

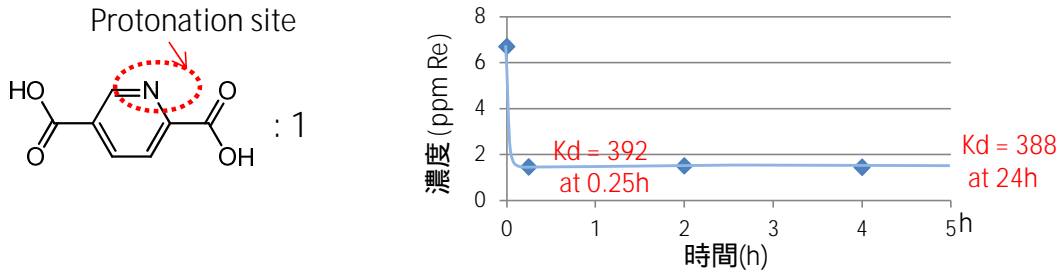


Fig.1 Uio-66 に用いたテレフタル酸誘導体のうち、吸着性能が高かった配位子の構造 (左) と、8ppm Re ( $\text{ReO}_4^-$ ) 溶液中 2ml に、この MOF を 20mg 加えた時の溶液中の Re 濃度の時間変化 (右)。

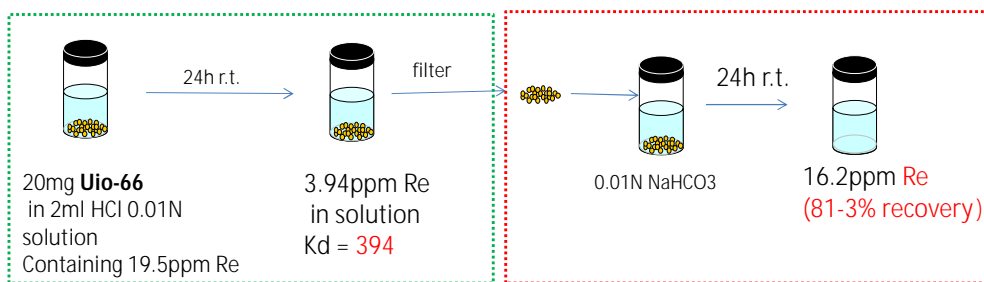


Fig. 2 MOF を用いた分離回収実験の例。レニウムを分離後、回収液 (0.01N 炭酸水素ナトリウム) につけることで、レニウムを溶液に回収できることを示した。

このような分離回収が可能な元素分離材料が出来れば、放射性廃棄物として処理する際に、分離材料と分離すべき元素を分けることが可能となり、分離濃縮したイオンをガラス等で固型化することにより、廃棄物を減容できる可能性も高い。特に放射線分解しやすい有機物を含む構造を持った MOF では、このような分離回収が行えることで、MOF の再利用による合成費削減や放射線分解による元素の分散を防ぐことが可能となるため、非常に有用な物性であるといえる。

以上のように、MOF を用いてイオンを分離する実験に成功した。しかし、MOF の精密な細孔サイズ制御により、イオン選択的に分離することに関しては、現状の細孔サイズでは困難であることも分かった。MOF においても、配位子を長くするなどして、より大きな細孔を形成することも可能ではあるが、これ以上細孔を大きくすれば材料の強度も弱まり、溶液中から取り出すだけで、MOF が分解する可能性もあり、これは実際に安価なイオンの分離回収を目指すには、ふさわしい方向性ではない。そこで本研究ではこれ以降はアパタイトを用いて、イオンの分離研究を行った。

骨は人体内において、鉛、カドミウム等毒性元素や、主要な放射性元素である  $^{90}\text{Sr}$  などを吸着する。このため、これらの元素は長期間体内にとどまり、その毒性は長く続くことが知られている。このような骨への有害金属の吸着はよく知られており、骨はアパタイトから構成されることから、放射性元素や有害金属がアパタイトに吸着することはよく知られている。しかし、人工的に作られたアパタイトより、骨が Sr などをより吸着しやすいことはあまり知られていない。さらに、骨の組成は複雑であるため有害金属が吸着しやすい骨が出来る原因や、どのくらい有害金属が吸着しやすくなるのかは不明である

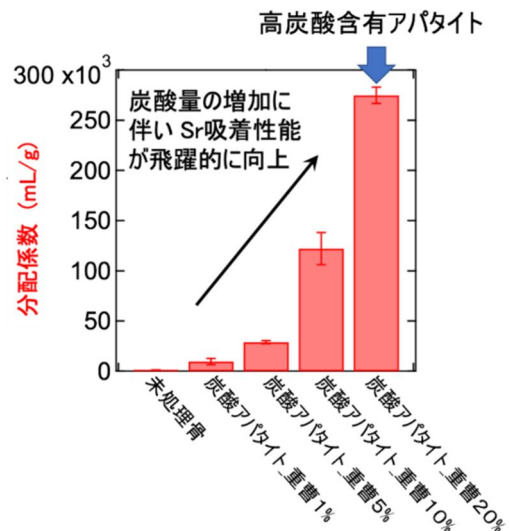


Fig.3 骨由来アパタイトの炭酸含有率の増加と、Sr イオン吸着性能の関係

が、これを制御することで元素吸着剤として利用できる可能性がある。そこで本研究では、骨と人口のアパタイトの大きな違いである炭酸含有率に着目し、骨由来のアパタイトを重曹で処理することで炭酸含有率を増やしながら、その材料のイオン吸着性能を評価する実験を行った (Fig.3)。その結果、炭酸アパタイトに含まれる炭酸の量が多くなると、ストロンチウムに対する吸着性能が飛躍的に向上した。一方で、放射性陰イオンについては、一定の吸着性能があるものの、顕著な違いは見られなかった。これらの炭酸処理による骨の外見上の違いを Fig.4 に示す。



Fig.4 原料の骨と炭酸処理した骨の写真

顕微鏡での観察においても、このような外見での見た目においても、炭酸骨は非常に多くの細孔を持つことも、吸着性能の増大に寄与していると考えられる。また、科学的にも、炭酸処理によって、アパタイト表面にカルシウム欠損が発生し、そこにストロンチウムイオンが入り込むことで、非常に高い吸着性能が得られていることも明らかとなった。

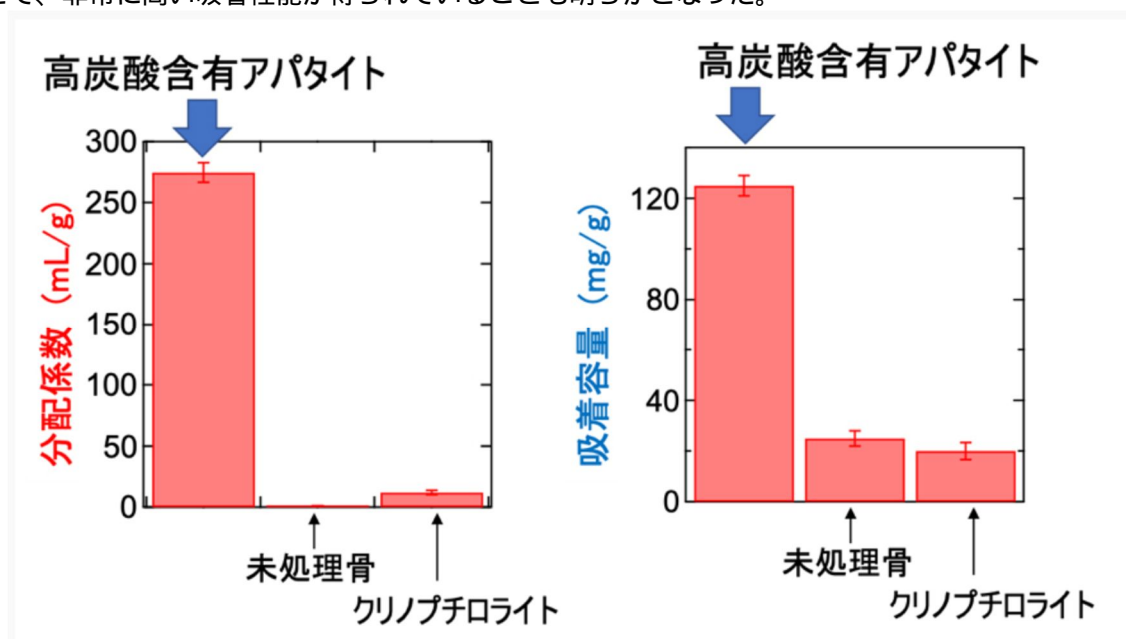


Fig.5 炭酸アパタイトのストロンチウム除去性能

次に、この炭酸処理した骨の吸着性能を、炭酸処理する前の骨 (未処理骨) や既存の Sr 吸着剤であるクリノプチロライトと比較した (Fig.5)。炭酸アパタイトの分配係数  $K_d$  値は 274, 780 mL/g であり、未処理の骨に比べて約 250 倍高い値を示した。さらにストロンチウム吸着剤として知られている天然ゼオライトの一種であるクリノプチロライトと比較したところ、炭酸アパタイトの  $K_d$  値はクリノプチロライトの約 20 倍という高い値を示した。また、有害金属である、カドミウムや鉛に対しても非常に高い  $K_d$  値を示した。以上のことから、廃棄骨を炭酸処理することで、これまでにない安価に廃棄物を利用した吸着剤の開発に成功した。

この吸着材料は、天然素材からなるため、土壤中に埋め込むことで汚染物質が地下水などの環境中に広がることを防ぐことができる。このことから、土壌や水の重金属汚染が近年問題となっているが、人が有害金属を摂取する可能性を減らす目的での利用が期待される。同時に、吸着した有害金属を、有用金属として回収することを目的とした吸着剤としても利用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Sekine Yurina, Nankawa Takuya, Yamada Teppei, Matsumura Daiju, Nemoto Yoshihiro, Takeguchi Masaki, Sugita Tsuyoshi, Shimoyama Iwao, Kozai Naofumi, Morooka Satoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Carbonated nanohydroxyapatite from bone waste and its potential as a super adsorbent for removal of toxic ions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 105114 ~ 105114
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jece.2021.105114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Sekine Yurina, Nankawa Takuya, Yunoki Shunji, Sugita Tsuyoshi, Nakagawa Hiroshi, Yamada Teppei	4. 巻 2
2. 論文標題 Eco-friendly Carboxymethyl Cellulose Nanofiber Hydrogels Prepared via Freeze Cross-Linking and Their Applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 5482 ~ 5491
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.0c00831	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究 分担 者	山田 鉄兵  (Teppei Yamada)  (10404071)	東京大学・理学系研究科・教授   (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------