

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 2 4 年 5 月 2 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21656239

研究課題名（和文） 高分子ゲルを用いた海中ウラン回収の新たな方法

研究課題名（英文） The new method of sea uranium recovery using polymer gel

研究代表者

原 一広 (HARA KAZUHIRO)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：00180993

研究成果の概要（和文）：

海水溶存ウランの捕集に関する先行研究で、アキドキシム基が最も高い吸着能力を持っていることが分かり、表面にアキドキシム基を付けた捕集布が作られた。しかしながら、捕集効率およびコストはまだ実用的なレベルに達していない。この研究では、私たちは、ポリマーゲルに多くのアキドキシム基を導入することにより海水から効率的にウランを捕集する素材の開発を試みた。ゲル中におけるアミドキシム化の進行は NMR および FT-IR によって確認した。ゲルは、試験溶液中のほとんど全てのウランを吸着し、高い吸着能力を示した。吸着の量はより多くのアキドキシム基によって増加し、海水溶存ウランの捕集効率はゲルによって改善された。

研究成果の概要（英文）：

The earlier studies on the uranium recovery from seawater found that an amidoxime group has the highest adsorption capability, and the adsorbent cloth which attached the amidoxime groups on its surface was made. However, the adsorbent efficiency and the cost haven't yet reached to the practical level. In this study, we have attempted to make the further efficient uranium adsorbent material from seawater by introducing the many amidoxime groups to polymer gels. The progress of amidoximation in the gels was confirmed by NMR and FT-IR. The gels adsorbed almost whole uranium in the solution, and showed high adsorption ability. The amount of adsorption was increased by the more amidoxime groups, and the efficiency of adsorption of uranium was improved by the gel.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	0	1,300,000
2010年度	600,000	0	600,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,400,000	150,000	2,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：原子力材料・核燃料

1. 研究開始当初の背景

化石燃料枯渇へ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重大な問題である。発生エネルギー量や経済性の観点から、この問題の1つの解決策として原子力の利用が推進されており、既に日本における総発電電力の約34%は原子力によるものである。しかし、原子力発電の核燃料であるウラン等は石油等化石燃料と同様に陸地では世界の一部地域に偏在する鉱物資源であり、我が国では輸入に頼らざるを得ない。その為、核燃料の安定供給は我が国の安全保障にも関係した国家的な課題となっている。

一方、海水中には多くの元素が溶存しており、核燃料となるウラン（三炭酸ウラニルイオン）も3.3ppbの濃度で存在する。これは非常に希薄ではあるが、地球上の海水全量中ならば約45億tと莫大な量となる。日本周辺で黒潮により運ばれるウランの量は年間520万tと試算され、この0.2%を捕集すれば日本の原子力発電の1年分を賄うことができる。

2. 研究の目的

申請者はこれまで、新たな環境浄化材料としての高分子ゲル吸着材の開発を行って来ており、重金属を極めて高い効率（吸着基材である高分子重量の～20wt%）で吸着できる事を見出し報告してきている。海水ウランが我が国の原子力発電の燃料として安定に供給可能となる為には、合理的な費用で回収を行えるが必須であり、この回収コスト低減の研究に大きな期待がかかっている。申請者は、その為にはウラン吸着能の格段の向上が必要であると考えている。本申請課題では、これまで申請者が環境浄化材料開発で培って来た経験を活かす事により、海中ウランを高効率で回収する新たな機能性高分子ゲル吸着材の開発を行う事を目的とする。

3. 研究の方法

先行研究で行われて来た海水ウラン回収の試みでは、放射線グラフト重合と後処理により、アミドキシム基を高分子樹脂（アクリル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等）製の繊維表面や中空糸側部細孔表面に形成した吸着材の検討が行われている。このアミドキシム基は、多くのスクリーニング調査の結果見出されたウラン選択能が極めて高い官能基であり、官能基の選択の観点から言えば最適のものであると考えられる。その意味では、ウラン吸着効率の格段の向上は、新たな官能基の探索では期待できないと考えられる。

一方、上述の従来の吸着材において、機能部のある表面層のしめる割合は吸着材全体

積の1%以下と見積もられ、吸着効率に直接影響を与える機能部の体積分率についての検討はこれまで殆ど行われていない。つまり、従来の吸着材では、吸着材全体の僅かの部分しかウラン吸着には寄与していないと考えられる。官能基自体の探索では格段の吸着効率の向上は望めないが、これまで省みられていない上述の吸着機能部体積分率の問題が解決できればウラン吸着効率の2桁程度の向上は可能であると申請者は考えている。

そのために、申請者がこれまで高効率で重金属を吸着する事を見出している高分子ゲルを用いて新たなウラン吸着材の開発を行う。高分子ゲルは、ナノスケールの相関長を持つ3次元高分子網目と溶媒から構成され、網目と溶媒が極めて大きな接触面積を持つ。高分子網目には分子レベルの間隔で官能基が導入可能で、網目高分子主鎖に対する官能基の割合を100%程度、すなわち官能基だけの高分子網目を導入する事も可能である。

これらの特徴から、図1のように、3次元網目上に莫大な数の官能基を隈なく配置する事が可能となるので、不織布のような基材表面のみに官能基が集中している従来の吸着材に比べ、溶媒中のウランが官能基と出会う確立が非常に高くなり格段の吸着効率の向上が期待される。

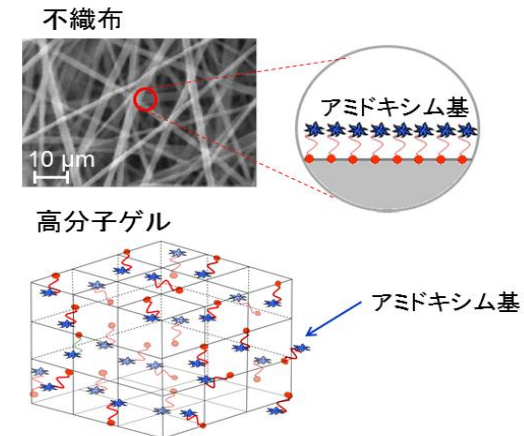


図1 先行研究と本課題での官能基の組み込み

また、反応動力学の観点からも高分子ゲルを用いた吸着材では吸着効率の向上が期待される。従来の吸着材において、ウラン吸着効率を0.1wt%程度と低くする1つの反応動力学な要因として、アミドキシム基とウラン（3炭酸ウラニルイオン）との錯体形成には時間がかかる事が挙げられている。それは、従来の吸着材では接する海水との間には大きな相互作用は存在しないので、ウランが官能基に出会ったとしても錯体形成が行われる前に、海水の揺動によりウランが官能基から遠く押し流されてしまい、錯体形成が阻害され実質的な吸着率が低くなるというもの

である。これに対して高分子ゲルでは、高分子網目と溶媒との間の接触面積が非常に大きいので、両者の相互作用を大きくする事が容易であり、溶媒の揺動を低く抑えて殆ど流れのない状態にする事が可能であり、ウランと官能基が会って錯体形成がなされる間、周囲の溶媒の動きにより阻害される様な事はなく、吸着効率の格段の向上につながると考えられる。

4. 研究成果

アクリルアミドモノマーとシアノ基を有するアクリロニトリルとでラジカル共重合を行う事により、高分子網目にシアノ基側鎖を有するハイドロゲルを合成した。この高分子ゲルをヒドロキシルアミン溶液に浸漬することでシアノ基をアミドキシム基へと変化した。溶媒であるジメチルスルホキシ濃度はゲル化に大きな影響を及ぼしていた。

アクリルアミド(AAm)とアクリロニトリル(AN)の比率を変えてゲルを作製し、官能基のゲルへの導入について、赤外分光(FT-IR)法および核磁気共鳴法(^{13}C -CPMAS-NMR)を用いて分析した。

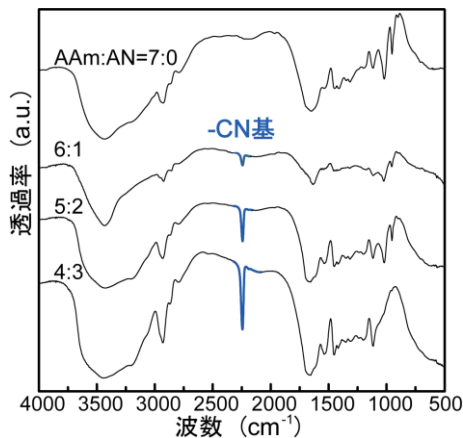


図2 アミドキシム化前の FT-IR スペクトル

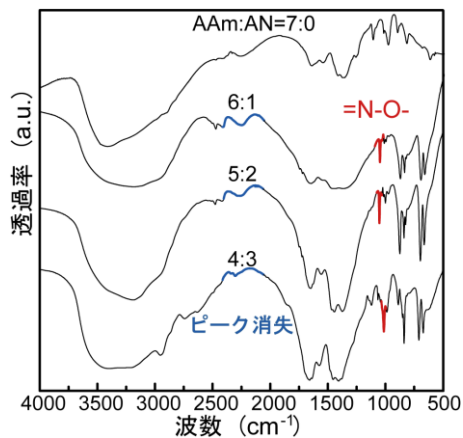


図3 アミドキシム化後の FT-IR スペクトル

図2はアミドキシム化前のゲルで測定した

FT-IR スペクトルである。ANの比率が大きくなるにつれてシアノ基由来のピークが大きくなり、シアノ基の導入量が AAm と AN の比率によってコントロールされていることが確認できた。図3はアミドキシム化後のゲルで測定した FT-IR スペクトルである。シアノ基由来のピークが全て消えて、図4に示したアミドキシム基の=N-O-由来のピークが現れている。

さらに、AAm : AN=4 : 3 (モル比) の高分子ゲル試料についてアミドキシム化前後の ^{13}C -CPMAS-NMR 測定を行った結果を図5に示す。図5上プロットのように、アミドキシム化処理前にはシアノ基のシグナル(122 ppm)が存在する事によりゲル内への導入が確認され、下プロットのように、アミドキシム化後の測定結果ではシアノ基のシグナルが消失し、新たにアミドキシム基の=N-O-のシグナル(162 ppm)が出現した。

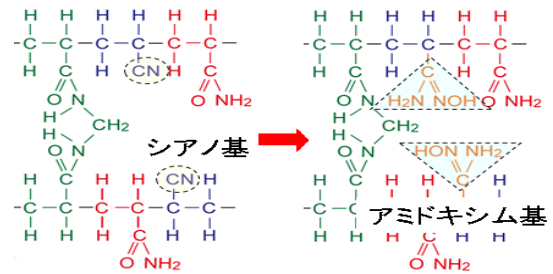


図4 アミドキシム化によってシアノ基からアミドキシム基へ

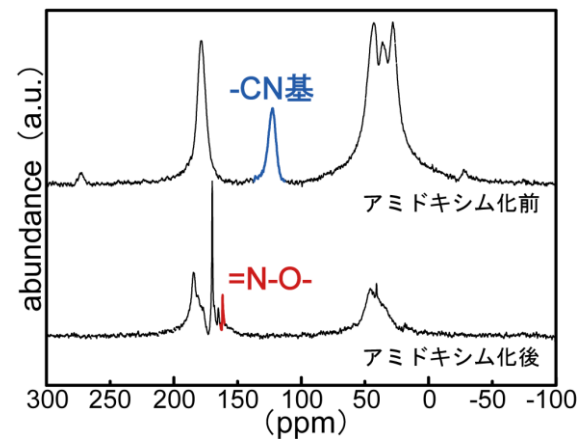


図5 アミドキシム化前後の ^{13}C -CP/MAS-NMR スペクトル (組成 AAm : AN = 4 : 3) スペクトル

以上のことから、アミドキシム化反応の進行が確認され、目的とするアミドキシム基を導入した高分子ゲルが作製できた。

次に、ウラン吸着能を確認するため、ウランを含む標準液をウラン濃度 4ppb、8pH に調整し、海水溶存ウランを模した溶液に浸漬してウランの吸着実験を行った。

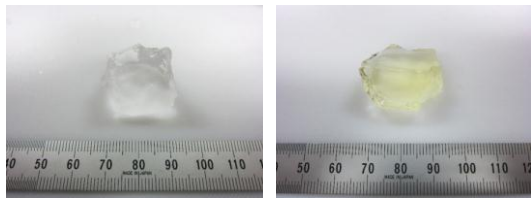


図6 アミドキシム基を導入したゲルをウラン溶液に浸漬する前(左)と浸漬後(右)

図6左に示した様に、作製した直後のゲルは無色透明であったが、ウラン溶液に浸漬後取り出したゲルは図6右の様にウラン特有でイエローケーキで知られる黄色を示した。

吸着前後の溶液のウラン濃度を誘導結合プラズマ質量分析装置で測定し、ゲルのウラン吸着能を調べた。その結果、図7の様に、ゲルは実験セル中のウラン200ngをほとんど吸着する程に高い吸着量を示した。吸着量は高止まりを示したが、それでもアミドキシム基の割合の増加と共に若干吸着量が上昇しており、アミドキシム基の増加によって吸着量も増加する傾向を示している。実験で使う溶液量を増やして、より高濃度での吸着量を調べる必要があるが、吸着量が大きくなるとウランの取り扱いに問題が生じるので、それは今後実験法を含めた検討が必要である。

以上の結果よりアミドキシム基を導入した高分子ゲルによって海中溶存ウランの回収を高効率化する可能性が示された。

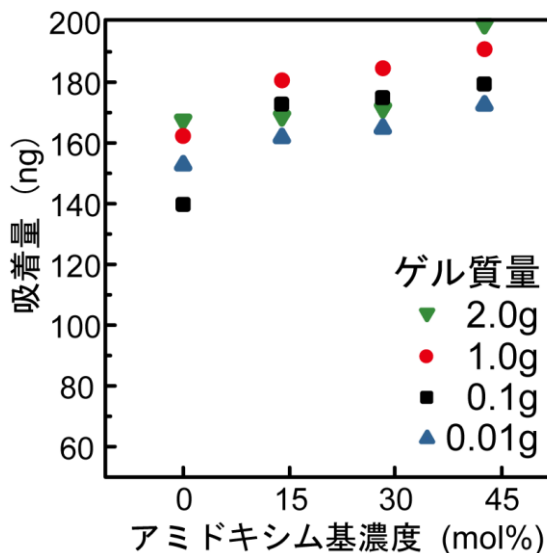


図7 アミドキシム基濃度とウラン吸着量の関係 (ゲル濃度: 1.5M)

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)

[雑誌論文] (計 0件)

[学会発表] (計 4件)

- ① 藤原勢矢、藤井哲正、吉岡聰、稲垣八穂、出光一哉、原一広、「海中ウラン回収を目指した高分子ゲル吸着能の研究」、日本原子力学会九州支部第29回研究発表講演会、平成22年12月10日、九州大学伊都キャンパス稲盛財団記念館
- ② 藤原勢矢、吉岡 聰、岡部弘高、原一広、「選択的超微量元素回収高分子ゲル開発の試み」、平成23年度応用物理学学会九州支部学術講演会、平成23年11月26日、鹿児島大学 工学部
- ③ 藤原 勢矢、吉岡 聰、岡部 弘高、原一広、「海水からの選択的超微量元素回収高分子ゲルの研究」、第21回日本MRS学術シンポジウム、平成23年12月21日、横浜市開港記念会館
- ④ 原一広、藤原勢矢、吉岡 聰、岡部弘高、「海中微量元素への選択的回収能を持つハイドロゲル開発の試み」、2012年春季第59回 応用物理学関係連合講演会、平成24年3月17日、早稲田大学早稲田キャンパス

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等
無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原 一広 (HARA KAZUHIRO)
九州大学・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・工学研究院・教授
研究者番号: 10221079

吉岡 聰 (YOSHIOKA SATORU)
九州大学・工学研究院・助教
研究者番号: 50452818