

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04949

研究課題名(和文) サブオングストロームレベルの微細細孔制御を活用した元素選択的分離技術の開発

研究課題名(英文) Subangstrom tuning of porous materials for selective removal of toxic elements

研究代表者

南川 卓也 (Nankaawa, 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 企画調整室・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)：放射性元素を選択的に吸着できる材料を開発するため、配位高分子(MOF)の合成を進めるとともに、これと一体化できる高分子の開発を行いながらMOFと高分子を用いた複合物質の開発を行った。この結果、研究機関全体で6件の論文が公開され、1件が更に受理されている。これらの研究について、世間や社会の関心は高く、合計20件の新聞記事が発表され広く社会的な影響を与える研究となった。このように、目標であるMOF及び高分子材料の複合化を達成しながら、多くの論文や新聞記事が発表、記事化されており、企業等からも環境浄化を目指して多くの問い合わせを受ける研究を推進することが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

MOFを使った材料は様々に開発されているが、本研究のように実用的な観点からMOFを高分子などに封じ込めて、イオン吸着剤を作る研究は少ない。このイオン吸着剤は、台所のスポンジのような形態でイオン吸着が可能のため、様々な用途に非常に実用性が高く、企業等に注目されている材料である。学術分野でも、研究機関内に海外雑誌などでMOFをセルロースに閉じ込めた材料の研究が、いくつか報告され始めている。しかし、それらには、本研究の複合材料のような吸着性能、強度、柔軟性は無く、本研究によって今後新たな環境浄化材料を開発する道が開けたと言える。

研究成果の概要(英文)：In order to develop materials that can selectively adsorb radioactive elements, we have synthesized metal organic frameworks (MOFs) and developed polymers that can be integrated with MOFs, while making composite materials using MOFs and polymers. As a result, six papers have been published and one more has been accepted during the research period. Public and social interest in these studies was high, and 20 newspaper articles were published during the research period, making the research widely influential in society. Thus, while achieving the goal of compositing MOF and polymer materials, many papers and newspaper articles were produced, and we were able to promote research with many companies aiming at environmental remediation.

研究分野：錯体化学

キーワード：吸着剤 高分子 イオン分離 配位高分子

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

放射性元素を分離し、その性状にあった処分方法を適切に行うことが出来れば、廃棄物処理のコスト削減や安全性の向上につながる事が知られている。元素選択性や汎用性の高い分離材料が開発されれば、処分費用の削減や、処分技術の向上等が可能となる。また、地層処分の際には、ガンマ線を発信しない放射性元素や、埋設処分の際に問題となる危険物元素(鉛、水銀等)も同時に流出を抑制して、安全を担保する必要もある。これらのことから、新たにイオン選択性が高い吸着材料の開発と、同時にそれを活かした吸着分離システムの開発が求められている。

近年、配位高分子(metal-organic-framework:MOF) という新たな物質群が注目を浴びている。高秩序にサイズ制御可能な細孔を持ち、気体の吸蔵及び分離技術への応用が期待され、化学の分野では分離技術、触媒作用、ガス貯蔵、薬物送達等の材料となるだけでなく、その電気伝導性や発光性を利用してセンサーを作る研究等がなされ、非常に注目されている。原子力はこのような化学分野の分離技術と相性が良く、MOF を使った新たな分離剤の開発が行えれば、化学と原子力の双方に非常に大きな技術革新が起こる。しかし、MOF は硬くて脆い粉末形態のため、そのままでは原子力の現場への利用は困難である。原子力分野では以前からゼオライト等の細孔性材料が実際に利用されてきたが、これらは工学的に利用される場合に、造粒等の処理をすることで利用されてきた。そこで、MOF もその不安定性や利便性を上げるためには、安価で利便性の高い物質に MOF を固定化し、粉末状ではない、利用しやすい形状で応用する必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、イオン半径を認識できるナノ細孔サイズを制御可能な MOF とマイクロメートルの細孔サイズを制御可能で、瞬時的な水の吸脱着が可能セルロースナノファイバゲルを複合化したスマートスポンジ材料を基にした新しい元素分離手法を確立する。このようなセルロースナノファイバゲルは非常に利便性が高いため、配位高分子を固定化して吸着材料にできれば、様々な用途に利用可能である。この目的を達成するため、MOF とゲルもこのような利便性の高い材料開発に適した材料を探索し、最適な材料を見出す。また得られた複合物質の物性を解明しながら、MOF と高分子をどのように複合化すると最大限の物性を引き出せるかを考察し、実用的な MOF とゲルの複合化による分離システムの開発を行う。

## 3. 研究の方法

研究は(1) 放射性元素を分離できる新たな MOF の合成と物性の検討、(2) MOF の担体となる新たなゲル材料の開発、(3)複合材料の合成と物性の検討の3つのパートで行った。(1)及び(2)で開発した材料を(3)で利用して、可能な限り MOF とゲルと複合化を試みながら新たな材料を探索する。作成した MOF は粉末 X 線、単結晶 X 線、元素分析等で同定し、セルロースゲル内に MOF を導入した場合も MOF の構造を維持していること等を確認しながら実験を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 放射性元素を分離できる新たな MOF の合成と物性の検討

様々な放射性元素の中でも主要な核分裂生成物の一種である放射性ストロンチウム( $^{90}\text{Sr}$ )の半減期は 28.8 年であり、カルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ )との類似性により骨などに残留して内部被ばくを起こす可能性がある。しかし海水や地下水などの環境イオンが多く含まれる環境において濃度の低い  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  を除去する場合、環境中に大量にある非放射性  $\text{Ca}^{2+}$  を同時に吸着するために膨大な吸着剤を消費することになる。このため、吸着剤のイオン選択性を高めることは非常に重要である。本研究では、細孔のサイズをナノレベルで微調整を可能にする新たな配位高分子群 LOF-Ln-NH<sub>4</sub> ( $\text{NH}_4[\text{Ln}(\text{ox})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ox = oxalate, Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, or Tm)) を合成した。この配位高分子に  $\text{SrCl}_2$  を反応させたところ、水溶液中から  $\text{Sr}^{2+}$  を配位高分子の細孔中に吸着する特性を持っており、新規 MOF である LOF-Ln-Sr に構造変化することが分かった(図1)。LOF-Ln-NH<sub>4</sub> における Ln の部分にあたるホスト希土類金属はランタノイド収縮によるイオン半径変化に伴って、原子番号が上がるほどイオン半径がわずかに低下すると考えられる(図2)。この性質を使ってホスト希土類金属を変えて、実際に細孔サイズがどのように変化するかを調べた結果、

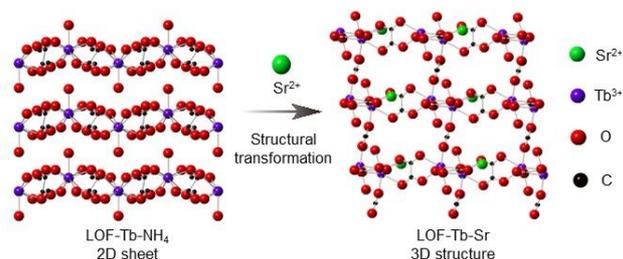


図1 Sr 吸着時の LOF-Tb-NH の構造変化

希土類の変化で細孔サイズは  $0.1\text{\AA}$  以下のオーダーで制御されていることを明らかにした(図3)。この結果、これまででないサイズを微調整された細孔をシリーズでそろえることに成功した。これにより、 $\text{Sr}^{2+}$ と $\text{Ca}^{2+}$ の僅か $0.2\text{\AA}$ のサイズの違いを分離できる可能性が示唆された。そこで実際に $\text{Ca}^{2+}$ が $\text{Sr}^{2+}$ の100倍含まれる溶液から、 $\text{Sr}^{2+}$ の分離を試みた結果、希土類がTbの時に $\text{Sr}^{2+}$ の選択性が最大となり、 $\text{Ca}^{2+}$ の10倍以上の $\text{Sr}^{2+}$ を選択的に分離できることが明らかとなった。同時に、細孔サイズがこの最適なサイズから $0.1\text{\AA}$ 程度外れると選択性は非常に低下することも実験から明らかとなった。この選択性は既存の吸着剤であるゼオライト等と比べて非常に高い(図4)。このように、これまででないサイズ制御法で新たな放射性元素の分離方法の開発に成功し、その結果をまとめた論文も受理されている(2024年6月公開予定)。同時にこのような性質を利用して、有害元素である鉛の選択的な分離など、原子力以外の使用法も検討し、論文発表(BCSJ2022)も行っている。またこれら以外にも、新たにジルコニウムからなる安定なMOFの合成等も行い、複合材料として(3)の実験に利用している。これらの研究結果は2023年に2度新聞記事となり、非常に有効な放射性物質の吸着剤として注目されている。

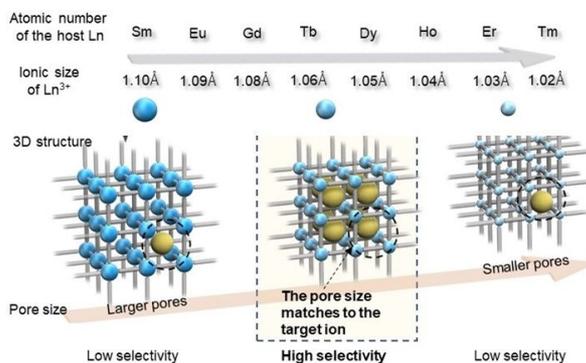


図2 細孔の精密制御とイオン選択性

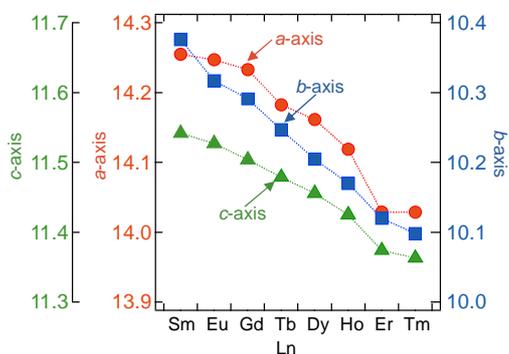


図3 細孔の精密制御

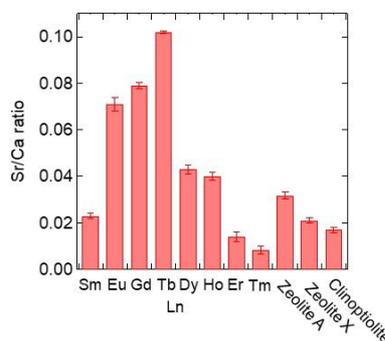


図4 細孔の精密制御とイオン選択性

## (2) MOFの担体となる新たなゲル材料の開発

糖や高分子などの溶質を含む水が凍結すると、それらは氷結晶に取り込まれず、氷晶の周りに凍結凝集層(FCL: Freeze concentrated layer)を形成する(図5(a))。この時、溶質に結合した水(結合水)も氷結晶には取り込まれず、FCLは高濃度な溶質とわずかな水で構成される超濃厚水飴のような状態になり $0^{\circ}\text{C}$ 以下の氷晶存在下でも流動性を持つ。この条件下での高分子重合反応は、水素結合などで緩やかに重合できることからMOFのような反応性の高い細孔性物質も安定に保持することが出来る。

カルボキシメチルセルロースナノファイバー(CMCF)ゾルを $-20^{\circ}\text{C}$ で凍らせ、凍結体を取り出して上からクエン酸溶液(1M)を添加し、 $4^{\circ}\text{C}$ で氷を融解させた。結果、図5(b,右)に示すような高強度なゲルが形成した。このゲルは、80%以上圧縮しても壊れず、負荷により水を吐き出して変形するが、負荷の解放によりすぐに元の形状に戻る高い吸水性と圧縮復元性を示した。含水率は約95%であり、 $100\mu\text{m}$ ほどの多孔質構造を持っていた。凍らせて、クエン酸を加えて、溶かすだけ、という非常に簡易な方法で高強度なCMCFゲルを得ることが出来た。室温でCMCFゾルにクエン酸を注いでもゲルが形成したが、指で押しただけで壊れてしまう脆弱さであった図1(b,左)。FCL内の反応を利用することでゲルの物性や構造が大きく変化し、かつ力学強度が向上することが分かった。FCL中の反応により、CMCFの構造がどう変化していくのかを調べた。クエン酸を注いで5分後にはCMCF同士が徐々に接着し、1時間後にはCMCF同士が結合してシート構造を形成する様子が観察された。室温架橋ではこのようなシート構造は観察されなかったため、この構造が強度向上に寄与したと考えられる。FCLの流動性により、氷晶存在下でも

部にクエン酸が浸透することで、FCL 中で CMCF の脱プロトン化が進み、CMCF 同士または CMCF-クエン酸の水素結合による架橋が進んだと考察された。このような水素結合による高分子は、MOF の構造を破壊することなく高分子内に取り込むことが可能と考えられ、非常に応用性の高いゲル材料を開発することに成功した。これらについて 3 つの論文 ( Carbohydr. Polym. Technol. appl.2022, BCSJ 2023, Carbohydr. Polym. 2023 ) にまとめ、プレス発表 ( R5/12/01 天然素材のセルロースを凍らせるだけ！強い機能性ゲル材料を新たに開発 <https://www.jaea.go.jp/02/press2023/p23120102/> ) も行い、新聞社 7 社に記事として取り上げられるなど話題となり、企業等からも利用相談が相次いだ。

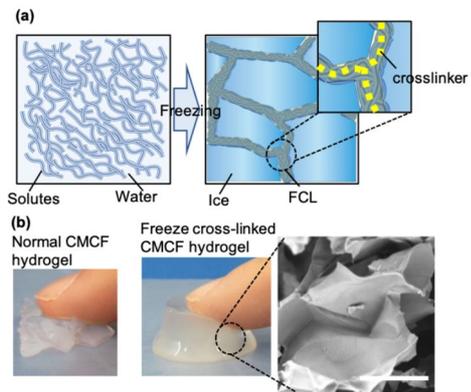


図5 細孔の精密制御とイオン選択性

また、我々は漆材料による MOF の固定化も考慮して漆の重合反応の研究も同時に行った。この研究も論文発表し ( Langmuir 2024 )、プレス発表 ( R6/03/04 量子ビームで「漆黒の闇」に潜む謎を解明: <https://www.jaea.go.jp/02/press2023/p24030501/> ) を行い、これも新聞社 11 社に記事として取り上げられるなど、同様に全国的に大きな反響があった。

### (3) 複合材料の合成と物性の検討

(1)及び(2)の研究を基に、MOF とゲル ( 高分子 ) の複合材料の探索を行った。初めに(1)で開発した配位高分子群 LOF-Ln-NH<sub>4</sub> を(2)で開発したセルロースゲルと複合した。その結果、LOF-Ln-NH<sub>4</sub> がそのままセルロースゲル内に収まった複合物質及びFCLの合成法によって LOF-Ln-NH<sub>4</sub> に欠陥のできた MOF がセルロースゲル内に収まった複合物質の合成に成功した ( 図 6 (a)XRD スペクトル)。しかし、現状においては、MOF は高分子内に分散しているにも関わらず、通常の MOF の吸着力を超えることはなく、セルロースゲルにより MOF の性能が阻害されていることも分かった ( 図 6 (b) )。当初、LOF-Ln-NH<sub>4</sub> は細孔サイズが非常に小さく、セルロースのようなりボン状高分子による吸着阻害は起こりにくいと考えていた。しかし、MOF と高分子の

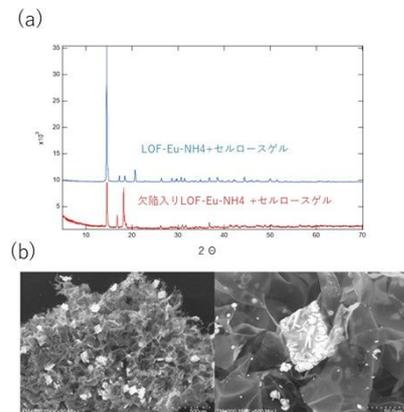


図6 複合化した LOF-Ln-NH<sub>4</sub>

結合を更に安定化させて、MOF の細孔を利用しやすくする必要があることが分かった。現在はこの結果をもとに別の高分子材料 ( 漆の重合反応研究 ) や MOF 開発を急いでいる。またこの結果を受けて、セルロースゲルに Zr を金属として用いた MOF を非常に安定に結合させた複合材料の開発を行った。その結果、セルロースゲルに MOF を固定化させることに成功したうえ、フッ素イオンを非常に効率よく分離できる物性を示す物質の開発に成功した ( Nanoscale 2024 )。この結果、MOF と複合化したセルロースゲルは圧縮復元性を持っており、溶液の接触面積が高いだけでなく、スポンジのように溶液を吸収したり排除したりすることが容易であり、物質の複合化によって分離材料として使いやすい物性を有した新たな材料の開発に成功した。

このように MOF の合成とその高分子との複合化によって、放射性元素等の分離を目指した研究を行い、様々な成果を挙げてきた。現状では複合化が完成し、非常に魅力的な物性を持つことを明らかにした。しかし、同時に MOF とゲルの複合化が、非常に困難なケースも明らかとなり、今後更なる高分子材料の開発を行って克服したいと考えている。本研究等の知見を基に、新たな放射性物質や有害物質除去材料の開発を行い、環境浄化に貢献したいと考えている。また、本研究等の科研費で得られた成果については「放射性廃液からの元素分離と多様な応用に関する研究」 [https://www.jsps.go.jp/file/storage/kaken\\_37\\_topics/00411-82110-30370448.pdf](https://www.jsps.go.jp/file/storage/kaken_37_topics/00411-82110-30370448.pdf) として JSPS からインターネット公開されている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6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 0件）

1. 著者名 Nankawa Takuya, Sekine Yurina, Yamada Teppei	4. 巻 95
2. 論文標題 Ion-Selective Adsorption of Lead by a Two-Dimensional Terbium Oxalate Framework	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 825 ~ 829
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miura Daisuke, Sekine Yurina, Nankawa Takuya, Sugita Tsuyoshi, Oba Yojiro, Hiroi Kosuke, Ohzawa Tatsuhiko	4. 巻 4
2. 論文標題 Microscopic structural changes during the freeze cross-linking reaction in carboxymethyl cellulose nanofiber hydrogels	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymer Technologies and Applications	6. 最初と最後の頁 100251 ~ 100251
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carpta.2022.100251	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sekine Yurina, Nankawa Takuya	4. 巻 96
2. 論文標題 Freeze-Concentrated Layers as a Unique Field for the Formation of Hydrogels	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1150 ~ 1155
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20230146	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sekine Yurina, Nankawa Takuya, Hiroi Kosuke, Oba Yojiro, Nagakawa Yoshiyasu, Sugita Tsuyoshi, Shibayama Yuki, Ikeda-Fukazawa Tomoko	4. 巻 327
2. 論文標題 Nanocellulose hydrogels formed via crystalline transformation from cellulose I to II and subsequent freeze cross-linking reaction	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymers	6. 最初と最後の頁 121538 ~ 121538
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbpol.2023.121538	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nankawa Takuya, Sekine Yurina, Matsumura Daiju, Hiroi Kosuke, Takata Shin-ichi, Kamiya Yoshimi, Honda Takayuki	4. 巻 40
2. 論文標題 Effects of Fe Ions, Ultraviolet Irradiation, and Heating on Microscopic Structures of Black Lacquer Films	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 5725 ~ 5730
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.3c03412	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sekine Yurina, Nankawa Takuya, Sugita Tsuyoshi, Nagakawa Yoshiyasu, Shibayama Yuki, Motokawa Ryuhei, Ikeda-Fukazawa Tomoko	4. 巻 -
2. 論文標題 Freeze-crosslinking approach for preparing carboxymethyl cellulose nanofiber/zirconium hydrogels as fluoride adsorbents	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d4nr01572j	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計4件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 南川卓也、関根由莉奈、山田鉄兵
2. 発表標題 配位高分子を用いた金属イオン選択的分離回収技術の開発
3. 学会等名 第33回 廃棄物資源循環学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 南川卓也、関根由莉奈、山田鉄兵
2. 発表標題 ランタノイド-シュウ酸フレームワークによる有害イオンの選択的除去
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 南川卓也, 関根由莉奈, 山田鉄兵
2. 発表標題 配位高分子を用いた金属イオン選択的分離回収技術の開発
3. 学会等名 第33回廃棄物資源循環学会研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 南川卓也
2. 発表標題 中性子及びX線を用いた黒漆及び生漆膜の構造と生成機構解明
3. 学会等名 第74回日本木材学会大会
4. 発表年 2024年

〔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	関根 由莉奈 (Sekine Yurina)  (00636912)	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 物質科学研究センター・研究副主幹  (82110)	
研究分担者	山田 鉄兵 (Yamada Teppei)  (10404071)	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・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
---------	---------