

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760836

研究課題名(和文) 配位高分子の高秩序細孔により水和イオン半径を認識する新規セシウム捕集剤の開発

研究課題名(英文) Investigation for cesium uptake behavior by highly size controlled porous material of Metal-Organic Frameworks

研究代表者

南川 卓也 (Takuya, Nankawa)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・バックエンド研究開発部門 原子力科学研究所 バックエンド技術部・研究員

研究者番号：30370448

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：これまで溶液中での利用がほとんど行われてこなかった配位高分子の高度にサイズ制御可能な高秩序細孔を利用して、セシウムの選択的取り込みが可能な細孔サイズを調べる研究を行った。この研究において、新規に合成した中心金属を変えることで細孔サイズを精密制御可能な配位高分子 $(\text{NH}_4)[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) の合成及び構造解析に成功するとともに、セシウムはアンモニウムイオンとの交換反応で細孔内に留まることやセシウムの選択的取り込みに細孔サイズ依存性があることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A novel cesium adsorption material utilizing metal-organic framework (MOF) with the formula of $(\text{NH}_4)[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) was studied with the objective to investigate new cesium selective porous material to clean up cesium from radioactive waste water. The Cs^+ adsorption is successfully occurred in aqueous solution in the presence of 10 mM NaCl and 1 mM CsCl, indicating these uptakes has selectivity to Cs^+ than Na^+ . According to the results of Cs uptake experiments, we revealed that the cesium uptake reaction by the MOF is the exchange reaction of NH_4^+ ion and Cs^+ ion and capacity of uptake depend on the sizes of the MOFs.

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：セシウム MOF 配位高分子

1. 研究開始当初の背景

福島汚染水や使用済核燃料の処理においては、セシウムから発生する放射線や発熱が問題となる。福島汚染水等ではこの問題を解決するために、ゼオライト等の捕集剤によるセシウム除去が行われた。

しかし、これらのセシウム捕集剤は、共存イオンが多い海水や環境中のイオンを含む場合には、セシウムの分離が十分でないため、使用方法が限定される。また、汚染水等からセシウムを除去しても、現時点ではセシウム捕集剤から簡便にセシウムを回収する方法はなく、セシウムを吸着した捕集剤の処分方法が問題となっている。これらの問題を解決するためには、セシウム捕集剤の改良が必要であるが、ゼオライトのような既存の安価なセシウム捕集剤は天然由来の、ほぼ一定の材料であるため、セシウムの取り込み性能を微調整できず、新たな問題を解決することは困難である。

また、セシウム選択性の高い、クラウンエーテルのようなサイズ制御された、高度な有機合成から生まれるセシウム捕集剤は、分離したセシウムを除去剤から簡便に回収できるため、回収したセシウムについては処分や線源等への有効利用が可能である。しかし、クラウンエーテル等は、合成において高度な分離作業を必要とするため高価であり、放射線分解も受けやすく、使用回数が限定される放射性元素捕集剤としては利用できない。

このような理由から、セシウム選択性が高いものやセシウム捕集剤から簡便にセシウムを回収できる安価なセシウム捕集剤の開発が期待され、福島事故以来、既知のゼオライトやプルシアンブルーを利用した様々なセシウム捕集剤が研究されているが、既存の物質では細孔の物性を精密制御することは困難であり、この問題を解決するセシウム捕集剤は未だに開発されていない。

2. 研究の目的

本研究では、セシウム捕集剤の細孔サイズを制御して、高い選択性でセシウムを分離可能とする材料を作り、様々な環境からセシウムを分離できる捕集剤の開発に貢献する。また、一度セシウムを回収した捕集剤からセシウムを回収できる新たな材料の開発も行う。上記の研究を行うことで、福島汚染水や使用済み核燃料からのセシウムを回収し、新たに、回収したセシウムを線源として利用することや、簡便な処分方法を提案することで、原子力の発展に貢献することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究では、配位高分子(MOF: Metal-Organic Framework)という細孔性材料を用いたセシウム捕集剤の研究を行う。MOFは、近年盛んに研究されている材料であり、金属と配位子が錯体を形成しながら、三次元的に無限に繋がった高秩序な細孔構造を形成するのが特徴(図-1参照)で、自律凝集によって細孔が生成するため、高度な有機合成を必要としないが、分子デザインによって安価で高秩序にサイズ制御され

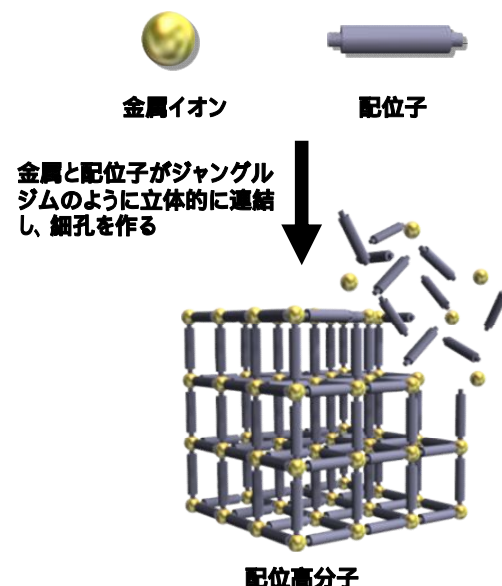


図-1 配位高分子(MOF)の概念図

た細孔を生成することが可能である。この性質を利用し既存のセシウム捕集剤と同程度の細孔を作製するとともに、細孔サイズを精密制御して、新たに有用なセシウム吸着物性を持たせる。

実際に MOF の細孔は、気体の吸蔵及び分離への応用が期待され、近年盛んに研究されているが、溶液中で一般的な金属イオンを分離するには細孔が小さすぎるため、金属イオンの選択的分離に関する研究はほとんど行われていない。例えば、逆浸透膜の持つ細孔は、精密にサイズ制御されないが 1 ~ 2 nm 程度であり、水を透過することはできるが、海水中に含まれるイオンは透過しないため、逆浸透膜を透過した海水は淡水となる。MOF の細孔は通常 1 nm 以下であることから、一般的なイオンは MOF 内の細孔に侵入できず、溶液中でのイオン分離には適していない。

一方、水和イオン半径は、一般的にはイオン半径が大きいほど小さく、 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ の順で、 Cs^+ は一般的なアルカリ金属より、水和イオン半径が小さい。このため、ゼオライトのような逆浸透膜より小さな細孔 (0.2 ~ 0.4 nm 程度) を通過し、 Cs^+ を捕集できることが知られている。このような細孔の「水和イオン半径」認識能力を応用し、ゼオライトやプルシアンブルーのような比較的細孔の小さな MOF を作製することで、これまで MOF で試みられなかった、セシウムの分離剤の開発に着手する。

本研究では、細孔が小さな MOF を作製するため、配位子として比較的小さなシュウ酸等の生物由来の有機酸を用いて MOF を合成する。

また、ゼオライトやプルシアンブルーには、あらかじめカウンターカチオンが材料中に含まれており、このイオンが Cs^+ イオンと交換反応することで、速やかに材料内への Cs^+ イオンの取り込みの現象が起こる。こ

れを模擬して、配位子 (アニオン) と金属 (カチオン) の結合数を調節し、アニオンが過多となる MOF を合成することで、MOF 内に交換可能な遊離したカチオンを含んだセシウム捕集剤の合成を行う。

さらに、MOF 内からのセシウムの回収を試みるため、MOF の構造内に酸塩基に敏感に反応できる弱酸及び塩基性の物質 (カルボキシル基やアンモニア) を導入し、酸塩基反応で生じる微妙な構造変化などを利用して、セシウムの回収を試みる新たな物性を持ったセシウム捕集剤の物性試験を行う。

以上のような分子デザインで合成した MOF を利用し、 Cs^+ イオンの取り込み試験を様々な条件で行い、セシウムを捕集可能な材料を見出す。

新たに MOF の Cs^+ 捕集剤が開発できれば、放射線耐性、使用可能な溶液条件を調べて捕集剤の適用範囲や MOF 内からの Cs^+ 回収法を探索するとともに、細孔の大きさが Cs^+ 取り込み挙動に与える影響も調査する。

4 . 研究成果

(1) 研究の主な成果

研究代表者は、ゼオライト等の細孔サイズに見合ったサイズの細孔を持った、既知及び新規 MOF を 17 種類合成し、それぞれについて水溶液中及び有機溶媒中、酸性、中性及び塩基性条件下等でセシウムイオンの取り込み実験を行った。

その結果、既知の MOF である $(NH_4)_2((CH_2)_4(COOH)_2)[Zn_2(C_2O_4)_3]$ 及び新規合成に成功した $(NH_4)[Ln(C_2O_4)_2(H_2O)]$ ($Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$) において、それぞれ水-有機溶媒混合溶液 (水 : 有機溶媒 = 95:5) 中及び水溶液中でのセシウムイオンの取り込みが確認でき、その他の MOF については、セシウムの取り込み反応の確認はできなかった。セシウム取り込みが起こら

なかった MOF は、取り込みが起こった MOF より細孔のサイズが大きく、これらの MOF の細孔もセシウムを透過すると考えられるが、セシウムの取り込みは起こしにくいことが明らかとなった。

本研究においてセシウムの取り込みが確認できた MOF の共通点は、配位子のサイズの小さいシュウ酸であること。MOF 中に NH_4^+ のカウンターイオンを持つことであった。により、MOF としては細孔が極めて小さく、水溶液中でも安定な細孔を作ること成功したと考えられる。また、により、 NH_4^+ のカウンターイオンは、MOF 中でも移動することが確認されているイオンであることから Cs^+ とイオン交換反応が起こり易かったと考えられる。

今回の実験で合成した新規物質 $(\text{NH}_4)[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) について、単結晶 X 線構造解析に成功した。以下に代表例として $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ の構造を示す (図-2 参照)。

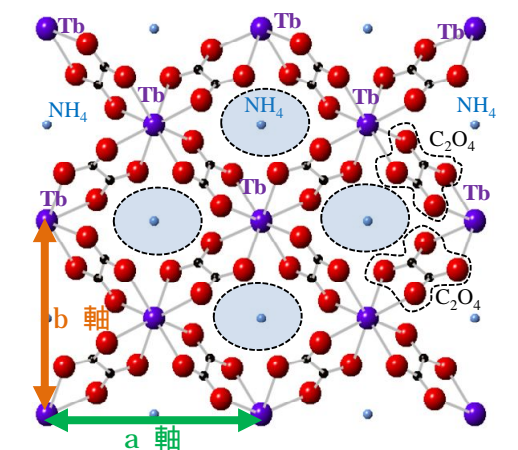


図-2 $(\text{NH}_4)[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ の ORTEP 図

この一連の MOF は中心金属 (Tb) とシュウ酸 (C_2O_4) からなる 2 次元シート中の空孔に、0.2 ~ 0.3 nm 程度の細孔を持ち、このシートの空孔が 1 次元的につながった構造であった。セシウム取り込み前には、この空孔に NH_4^+ イオンが入っている。

この一連の MOF で中心金属として利用したランタノイド金属では、ランタノイド収縮と呼ばれる現象が知られており、原子番号が大きくなるほど、順に金属のイオン半径が小さくなる。これを利用し、この一連の MOF において中心金属を変化させて、細孔サイズの精密制御を試みるため、上記 10 種類の MOF を合成し、構造解析を行った。この結果、結晶の軸方向の長さは金属を変えることで図-3 のように変化することが明らかとなった。

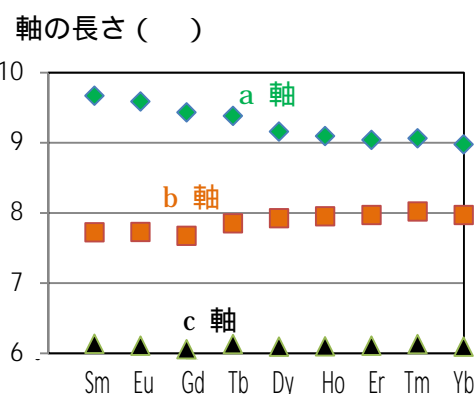


図-3 中心金属と軸方向の長さの相関

図-3 において、c 軸は 2 次元シートの積み重なる方向であり、空孔の深さ方向に関係するパラメータとなるが、金属を変化させても、直接の結合がないため、空孔の長さに大きな変化がないことが明らかとなった。

また a 軸と b 軸は、図-2 に示すように空孔の大きさに関するパラメータであるが、原子番号が大きくなるほど金属が小さくなっており、これに伴い a 軸は小さくなるが、b 軸は Gd から Dy 付近での変化において僅かに大きくなり、細孔の軸方向の長さは、金属の大きさと完全には一致しないことが明らかになった。しかし、全体として細孔の面積は金属が小さくなるほど小さくなり、細孔の大きさを金属の大きさでコントロールできることも明らかになった。

また、表-1 にセシウム 1 mM 及びナトリウム 10 mM 水溶液中 (5ml) に 5mg の MOF (金属をそれぞれ変えたもの) を浸漬した時の、

1日後の溶液の濃度変化を示す。

表-1 セシウム初期溶液濃度と各中心金属を用いた MOF 浸漬 1 日後の溶液濃度の関係

sample	Blank	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
Initial Cs concentration (mM)	1.00	1.01	0.99	1.02	1.01	1.00	1.02	1.01
Cs concentration after 1d (mM)	1.01	0.96	0.79	0.73	0.58	0.45	0.52	0.52

表-1 に示した通り、この MOF に用いた中心金属が小さくなるにつれて、溶液中に残存するセシウム濃度が減少し、MOF 内にセシウムが取り込まれていることが明らかになった。このようなセシウムの取り込み試験から、この一連の MOF で原子番号が高く、細孔サイズが小さい Dy から Er あたりで、単位細孔あたりのセシウムの捕集量が多いことが明らかとなった。

また、この MOF がナトリウム存在下でもセシウムを吸着することから、この一連の MOF はセシウム選択性があることを明らかにした。この結果を評価するため、セシウム取り込み反応を構造的に調べた結果、セシウムを吸着した MOF となる新規 MOF (Cs)[Ln(C₂O₄)₂(H₂O)] (Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) の構造解析に成功し、MOF へのセシウム吸着反応が NH₄⁺ イオンと Cs⁺ イオンのイオン交換反応であることを明らかにした。

さらに、この MOF のセシウム取り込み反応の適応範囲を探索した結果、中性、塩基性条件の溶液からセシウムを分離できることを明らかにした。また、溶液を酸性条件にすると、粉末 X 線による測定から、MOF が Ln₂(C₂O₄)₃(H₂O)_n (Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) となり、カウンターイオンであるセシウムを放出できることを明らかにした。

(2) 得られた成果の位置づけとインパクト

研究期間の直前に起こった福島原発事故対応で、セシウムを取り込む細孔性材料が利用されたが、海水や環境中のイオンを含む環境から有意にセシウム除去できる材料も存在しなかった。

この研究は、細孔サイズが異なる一連の細孔性化合物を作り出すことで、細孔の性質がセシウムの取り込みに与える影響を評価し、よりセシウムの取り込み特性に優れたセシウム捕集剤を探索するために、重要な細孔サイズに関する知見を与えた初めての研究である。この研究から得られた知見で、更に細孔サイズの小さな MOF を合成することで、これまで以上のセシウム選択性の高い材料の開発が見込まれる。

また、この MOF は、既存のセシウム捕集剤にはない、取り込んだセシウムを酸性溶液に容易に回収できる性質を持つことが明らかになった。現在汚染水からセシウムを取り込んだ捕集剤の処理処分が問題となっているが、このような捕集剤を用いれば、放射性セシウムを回収し、放射線源として再利用することや、セシウムの処分方法が確立できるため、研究価値の高い捕集剤であることが示された。

(3) 今後の展望

今後は、学会発表や論文、インターネットや原子力機構が主催するサイエンスカフェ等において、得られた結果を発表するとともに、申請が福島事故前であったため、学問的要素の強い研究を意図していたが、福島に深く関係する研究内容であるため、その実用性・実効性について吟味しながら、論文としての投稿や実用性の検討、様々な場で発表していきたいと考えている。

また、これまでの結果から、捕集剤を再利用しながらセシウムを捕集剤から回収す

る安価にセシウムを回収できるシステム（図-4 参照）を構築したいと考えている。

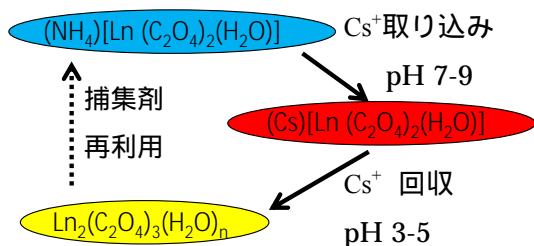


図-4 セシウム捕集剤の繰り返し利用とセシウム回収スキーム

このスキームに示すように本研究で明らかにした pH による構造変化を生かし、セシウムを弱アルカリ条件で捕集するとともに、捕集したセシウムを酸性条件において回収する新しいシステムの構築を今後は行いたいと考えている。セシウム回収後に MOF は構造変化し、 $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_n$ となっているため、シュウ酸アンモニウムを加えて $(\text{NH}_4)[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ に戻す反応を検討し、これまでにない放射性セシウム単離システムを構築することで、セシウムの処理処分や有効利用を視野に入れたセシウム捕集剤の研究を継続する。

上記のような構造変化が伴うため、MOF を溶液中で利用するとき、その物性は pH により大きく変化することが明らかとなった。このため、今後は自動滴定装置等を利用し、正確に pH を制御しながら、各構造変化や金属によるセシウム選択性の違いの評価を緻密に行い、細孔サイズの緻密な変化がセシウム取り込みの物性にどのような影響を与えるかを測定する予定である。

5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 2 件)

南川卓也、山田鉄兵、小越友里恵

“Synthesis and Properties of Novel Cesium Containing Lanthanide-Organic Framework”, 243rd American Chemical Society spring national meeting, 2012 年 3 月 27、28 日、アメリカ、サンディエゴ

南川卓也、小越友里恵

“Structure and properties of novel rare earth oxalate metal-organic frameworks”, 40th International Conference on Coordination Chemistry, 2012 年 9 月 9 日、スペイン、バレンシア

6 . 研究組織

(1)研究代表者

南川 卓也 (NANKAWA, Takuya)

独立行政法人日本原子力研究開発機構
・バックエンド研究開発部門 原子力科学
研究所 バックエンド技術部・研究員

研究者番号：30370448