

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760720

研究課題名(和文) 廃ゼオライトから放射性セシウムを回収して減容する再生型の高分子分離試薬の開発

研究課題名(英文) Development of regenerative polymer adsorbent for reducing volume of radioactive cesium from waste zeolite

研究代表者

元川 竜平 (Motokawa, Ryuhei)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究副主幹

研究者番号：50414579

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属イオンが共存する水溶液においても、セシウムイオンを選択的に認識できるベンゾクラウンエーテルの誘導体(アセチル型ジベンゾ-20-クラウン-6-エーテル)を開発し、これをシリカゲル粒子や高分子微粒子に担持させたハイブリッド型の分離材料を開発することに成功した。さらに、中性子小角散乱法と密度汎関数理論(DFT)計算を用いることでベンゾクラウンエーテルとセシウムイオンによる錯体構造を明らかにしたところ、ベンゼン環のπ電子とセシウムのd軌道の相互作用がイオンの選択認識に深く関わることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We have developed a derivative of benzo-crown ether, mono-acetyl substituted dibenzo-20-crown-6-ether (ace-DB20C6), which exhibits high selectivity for cesium in comparison with sodium and potassium in aqueous solution. Ace-DB20C6 was fixed on the surface of polymer particles or inside the pores of silica gel particles to use as an adsorbent for radioactive cesium ions. Moreover, we elucidated the coordination structure of the complex of ace-DB20C6 with cesium and the interaction between them, through small-angle neutron scattering observation and density functional theory (DFT) calculation, revealing that the special selectivity for cesium by ace-DB20C6 arises from the interaction between the pi-orbitals of the two benzene rings and the d orbital of cesium.

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：保健物理 環境安全 除染

### 1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所における汚染水の処理ではゼオライト等の無機物質が用いられているが、現状の汚染を取り除くことに注力され、使用後の廃ゼオライトの処理方法については議論が始まったばかりである。国外においても二次的に発生した廃ゼオライトの除染方法は確立されていないのが現状である。例えば、スリーマイル島原子力発電事故で発生した汚染水(セシウム)の除染にはゼオライトの吸着塔が用いられたが、吸着塔内の水素ガスの発生と発熱の問題に現在も苦慮している。根本的な解決には、廃ゼオライトからセシウムを単離して廃棄物を減容することが重要で、その方法の確立は我が国が喫緊に解決すべき課題として位置付けることができる。

米国オークリッジ国立研究所の B. Moyer 氏はスリーマイル島で生じた廃ゼオライトを硝酸カリウムで洗浄してセシウムを溶離した後、この溶離液からカリックスクラウンを用いた溶媒抽出でセシウムを回収・単離することに成功している。しかしながら、カリックスクラウンは合成の煩雑さ、コスト、効率の点で問題を残す他、ナトリウム共存下ではセシウムを選択的に認識することが難しくなる。そのため、福島事故処理で発生した廃ゼオライトにカリックスクラウンを適用することは難しい。この問題を解決するためにはナトリウムやカリウムが共存する水溶液下であってもセシウムイオンと選択的に相互作用を起こして錯体を形成できる物質の開発が必要であり、さらにこれを様々な基材に対して導入することで工業的にも実用が可能な分離材料として発展させることが望まれている。この分離材料を再利用と焼却処分が可能な有機系高分子を用いて開発し、今後開発されていくことが予想される除染システムに組み込めば、廃ゼオライト等の二次汚染物等からセシウムを単離した後、

その分離材料自体も焼却処分によって減容化できる材料が開発されると確信し、本提案を着想するに至った。

### 2. 研究の目的

本研究では、放射性セシウムを回収して廃棄物を減容することが可能な再生型の高分子分離試薬を開発することを目的とする。現在、福島第一原子力発電所における汚染水からの放射性セシウムの除染にはゼオライトが用いられている。この場合、使用後の廃ゼオライトの焼却処分は難しく、二次的に新たな汚染物質を大量に発生させることになる。これに対して本提案では、高選択的にセシウムを認識する有機分子と高分子微粒子を融合した分離材料を開発する。この分離材料はセシウムを吸着した後、酸処理によってセシウムを溶離でき、再利用と使用後の焼却処分が無害化できることが望まれる。これにより、環境負荷に配慮した除染技術を確立する。

また、開発された分離材料とセシウムの微視的な構造や物理的・化学的相互作用を中性子小角散乱法、密度汎関数理論(DFT)計算、放射光広域X線吸収微細構造(EXAFS)法等を用いて明らかにし、セシウムイオンを選択的に分離するために重要な因子を解明する。これにより、分離材料を設計するために重要な知見や指針を得ることも本研究の目的とする。

### 3. 研究の方法

本科学研究費の助成を受けた期間内では、以下に示す4項目の研究が遂行された。

(1) セシウムイオンを選択的に認識する有機分子(ベンゾクラウンエーテル誘導体)の開発

一般的にアルカリ金属イオンと効率的に錯形成する有機物質としてベンゾクラウンエーテル等が知られている。本研究ではナトリウムやカリウムよりもセシウムイオンと高選択的に錯形成できる有機分子を開発

する必要がある。そのため、ベンゾクラウンエーテルの環サイズや錯形成した場合の構造を最適化することで、目的のベンゾクラウンエーテル誘導体を開発する。

(2) ベンゾクラウンエーテル誘導体/セシウムイオンの錯体構造と相互作用状態の解明

(1) で合成されたベンゾクラウンエーテル誘導体とセシウムイオンによってつくられる錯体溶液について、中性子小角散乱法、DFT 計算、EXAFS 法を用いた構造解析を行う。明らかにされた錯体構造の特徴から、他のアルカリ金属イオンに対してセシウムイオンを高選択に認識するために必要な知見を抽出する。

(3) (1) で開発されたベンゾクラウンエーテルを担持させるための高分子微粒子の合成とその微粒子特性の検討

有機系の高分子微粒子をソープフリー乳化重合法で合成し、得られた高分子微粒子の構造を明らかにする。さらに、この結果から微粒子表面の官能基の選定を行うとともに、物理的あるいは化学的に官能基を導入する方法を考察する。

(4) ベンゾクラウンエーテル誘導体とシリカゲル粒子・高分子微粒子による複合型吸着材料の開発

ベンゾクラウンエーテル誘導体をシリカゲル粒子や高分子微粒子の表面、あるいは内部の細孔に導入した吸着材料を開発する。開発された吸着材料についてのセシウムイオン選択性を検討する。この結果から、ベンゾクラウンエーテル誘導体に対してどのような微粒子の構造を組み合わせれば良いかについて、その一端を明らかにする。

#### 4. 研究成果

本研究では、まず初めにセシウムイオンを選択的に認識することができるベンゾクラウンエーテル誘導体、アセチル型ジベンゾ-20-クラウン-6-エーテル(ace-DB20C6)の開発を行った。この有機分子は1,3-ビス(2-(2-クロロエトキシ)エトキシ)ベンゼン

とレゾルシノールをアセトニトリル中で炭酸セシウム存在下、約4日間還流させることで合成した。反応終了後、この溶液をクロロホルムで洗浄し、沈殿する無機塩をガラスフィルターによって除去した。さらにこの濾液を減圧濃縮し、カラムクロマトグラフィーにて精製することでace-DB20C6を得ることに成功した。

合成後、アセトニトリル/水(体積比90/10)中におけるace-DB20C6とナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオンとの錯形成特性を、それぞれ紫外可視吸収スペクトルによる滴定法によって分析したところ、それぞれの錯生成度定数は1.10、0.95、3.05となり、ace-DB20C6がセシウムイオンに対して高い選択性を示すことが明らかになった。

ace-DB20C6が何故セシウムイオンに高い選択性を示すのかを明らかにすることを目的にして、ace-DB20C6/セシウム錯体溶液の中性子小角散乱測定を行った。中性子小角散乱測定では、溶液中における錯体の状態を直接観察することができるため、その安定な錯体構造を決定するための強力な実験手段になる。実験は米国のオークリッジ国立研究所内の研究用原子炉(High Flux Isotope Reactor; HFIR)に設置される実験装置(General-purpose SANS)を用いて行った。その結果、セシウムイオンは溶液中でace-DB20C6の6つの酸素リング内側でフィットして存在しているわけではなくて、酸素リングの上方で2つのベンゼン環に挟まれた状態で存在していることが明らかになった。DFT計算によってこの錯体構造の詳細を分析したところ、2つのベンゼン環のπ電子とセシウムのd軌道が相互作用していることが明らかになった。軽元素であるナトリウムやカリウムの場合にはこのような特異な相互作用を形成することは原理的に不可能であるため、セシウムイオン

への高選性が生じることがわかった。この成果については現在論文投稿の準備を進めている。

次に、ace-DB20C6 を担持させる高分子微粒子の合成方法の検討と、その粒子表面への官能基（アミノ基やカルボキシル基等）の導入方法についての検討を行った。ソープフリー乳化重合では、アミノ基やカルボキシル基を有する重合性界面活性剤を適用すれば、表面が目的の官能基で覆われた高分子微粒を得ることができる。ところがその粒径・粒径分布の制御や単位表面積あたりの官能基数をやみくもに制御するのは非常に困難である。そこで研究代表者は中性子小角散乱法により、ソープフリー乳化重合溶液の反応過程をその場・実時間観察することで、高分子微粒子の生成機構を明らかにした（成果の一部を学術誌 *Macromolecules*, vol.45, 2012 に掲載）。その結果、モノマー/重合開始剤/重合性界面活性剤等の混合比など、高分子微粒子の合成に最適な条件を決定することに成功した。

本研究の最終年度では、合成された高分子微粒子に加えてスチレン/ジビニルベンゼン粒子、シリカゲル粒子、市販のイオン交換樹脂など、様々な粒子に対して ace-DB20C6 を化学的あるいは物理的に導入した吸着材料を作成した。これらの吸着材料に関して、そのセシウムイオンとの吸着特性を詳細に分析したところ、ace-DB20C6 の性能を十分に発揮させる材料が得られた半面、期待通りの性能を得ることのできない材料も数多く存在することが明らかになった。その理由については現在検討を進めているところであるが、微粒子表面の微細構造や表面電荷の制御が深く関与することが考えられている。そのため、高分子微粒子表面における物理的・化学的構造を最適化して ace-DB20C6 を導入することができるならば、ace-DB20C6 単体と

しての性能以上の吸着効率を実現することができるかと期待している。このようなシナジー効果の発現を確認することができれば、ace-DB20C6 に対する基材の影響を加味した新しい吸着材料の設計へと発展するはずで、既存の材料よりもさらに高効率なセシウムイオンの吸着を実現できる可能性がある。

#### 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1件)

R. Motokawa, T. Taniguchi, Y. Sasaki, Y. Enomoto, F. Murakami, M. Kasuya, M. Kohri and T. Nakahira, "Small-Angle Neutron Scattering Study on Specific Polymerization Loci Induced by Copolymerization of Polymerizable Surfactant and Styrene during Miniemulsion Polymerization", *Macromolecules*, 査読有り, vol.45, 2012, pp9435-9444, DOI コード: 10.1021/ma301776b

〔学会発表〕(計5件)

塩飽秀啓、矢板毅、鈴木伸一、小林徹、宮崎有史、M.R. Awual、元川竜平、岡本芳浩、松村大樹、吉井賢資、西畑保雄、池田隆司、寺岡有殿、下山巖、小西啓之、片山芳則、粘土鉱物中のセシウムの吸着構造の解明、第27回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、広島国際会議場、2014年1月13日

元川竜平、成田弘一、田中幹也、鈴木伸一、矢板毅、中性子散乱法による白金族イオン抽出溶液のミクロ構造観察、第32回溶媒抽出討論会、名古屋大学、2013年11月22日

塩飽秀啓、矢板毅、鈴木伸一、小林徹、宮崎有史、M.R. Awual、元川竜平、岡本芳浩、松村大樹、吉井賢資、西畑保雄、

池田隆司、寺岡有殿、下山巖、小西啓之、片山芳則、福島環境回復を目指して；廃棄物減容化のための Cs 脱離機構解明と脱離法の開発、SPring-8 シンポジウム 2013、京都大学宇治おうばくプラザ、2013 年 9 月 7 日

元川竜平、成田弘一、田中幹也、鈴木伸一、矢板毅、中性子散乱法による白金族イオン抽出溶液のミクロ構造観察、平成 25 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会、北海道大学、2013 年 9 月 3 日

R. Motokawa, S. Suzuki, H. Ogawa, and T. Yaita, "Microscopic Structure Formed in the Organic Phase upon the Extraction of Zr(IV)-HNO<sub>3</sub> / Tributylphosphate-Octane, Plutonium Futures 2012, Cambridge, UK, Jul.16, 2012

〔産業財産権〕

出願状況（計 2 件）

名称：放射性物質の処理方法

発明者：矢板毅、鈴木伸一、元川竜平、宮崎有史、小林徹、江口勇司、脇屋武司

権利者：独立行政法人日本原子力研究開発機構、積水化学工業株式会社

種類：特許

番号：特願 2013-185566

出願年月日：2013 年 9 月 6 日

国内外の別：国内

名称：セシウムの吸着材、セシウムの吸着物質及びセシウムの吸着材を用いた放射性セシウム含有物質の処理方法

発明者：元川竜平、矢板毅、鈴木伸一、小林徹、宮崎有史、江口勇司、脇屋武司

権利者：独立行政法人日本原子力研究開発機構、積水化学工業株式会社

種類：特許

番号：特願 2013-185567

出願年月日：2013 年 9 月 6 日

国内外の別：国内

〔その他〕

<http://www.apr.kansai.jaea.go.jp/srrc/research02/acc.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

元川 竜平 (MOTOKAWA RYUHEI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究副主幹

研究者番号：50414579

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし