



# 高選択性捕集材の開発と量産化技術開発

塩飽秀啓、宮崎有史、小林 徹、鈴木伸一、Awual Md. Rabiul、矢板 毅  
原子力機構 量子ビーム応用研究センター アクチノイド化学研究グループ

## 概要と目的

セシウムを回収するための捕集材として実用化されているゼオライトやプルシアンブルーのような**無機吸着材**は、セシウムを吸着しますが、使用後にはそれ自身が大量の廃棄物となります。そのため、セシウム回収後の保管・管理場所等の問題が生じます。これに対し、**有機吸着材**は使用後に**焼却処分**することができるため、廃棄物を大幅に**減容化**することが可能となるため、新しい吸着材として注目されています。

セシウムを含むアルカリ金属は、**クラウンエーテル類**と親和性が高い事が知られており、しかもエーテル鎖が形成する**環サイズ**に対応した**アルカリ金属イオン**を**選択的に認識**することができます。この点に着目し、セシウムを効率よく吸着することができ、同時に廃棄物を減容化できる新しい吸着材の開発を行っています。

一般的に、環のサイズが大きくなると分子の形状が柔軟になり、サイズ認識による選択性が悪くなる傾向があります。また、**安定して繰り返し使用**する事ができるように、分子を頑丈にしました。さらに使用**コストを下げる**ために、有機合成方法も工夫をして、福島環境回復のために広く利用できることを目指します。

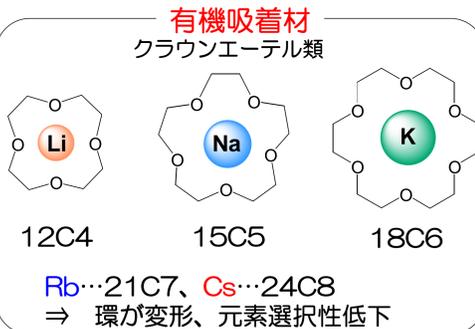
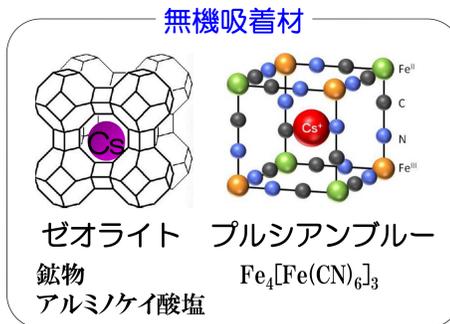
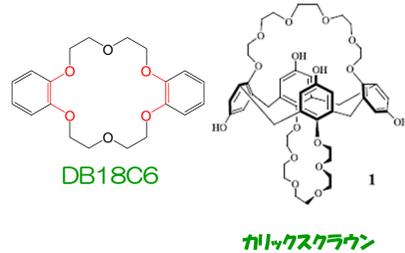
本研究では単純な分子骨格を持ち、セシウムイオンとπ電子との相互作用による選択性の向上を期待したクラウンエーテル誘導体を分子設計し、その合成と機能評価を行います。創製した化合物は、**SPring-8放射光**を利用して構造解析を行い、さらなる**性能向上**へと発展させます。

廃棄物減容化のために  
有機吸着材の開発

- 高い選択性
- 繰り返し使用
- 焼却処分可能

↓  
廃棄物の**減容化**

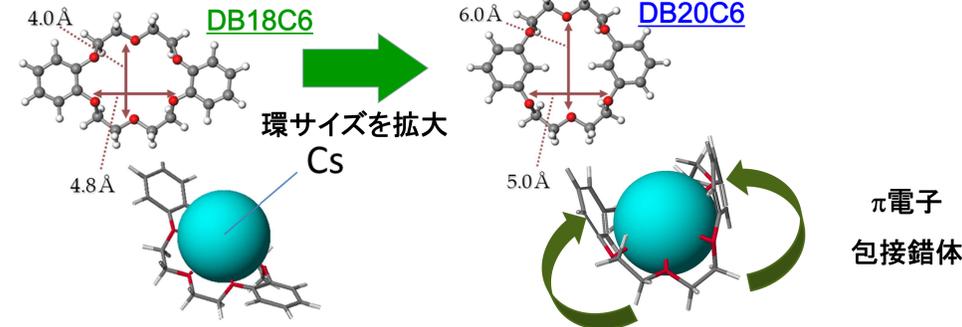
構造を剛直にすると  
高い選択性



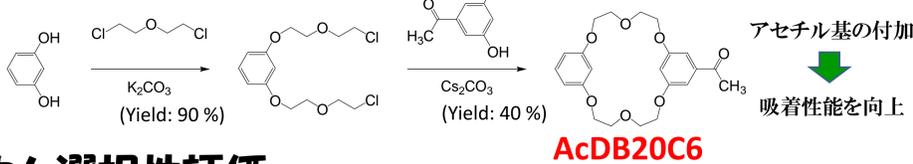
## 分子設計

## 手法と結果

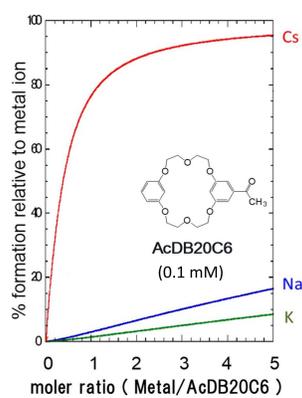
■剛直でセシウムに最適な環サイズの検討



■大量合成が可能な簡便な合成経路の検討



## セシウム選択性評価



$$\text{Cs} + \text{Ligand} \rightleftharpoons \text{Cs-Ligand}$$

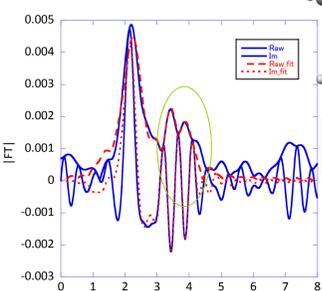
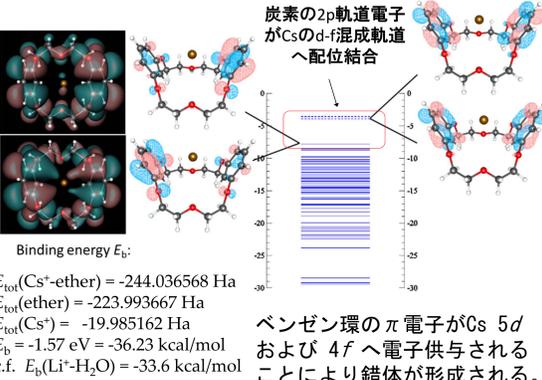
$$\beta = \frac{[\text{Cs-Ligand}]}{[\text{Cs}][\text{Ligand}]}$$

錯生成定数 (Log β)

	AcDB20C6	DB18C6
Na	1.04	3.21
K	0.71	3.72
Cs	3.06	1.15

AcDB20C6はKに比較して高いCs選択性

Cs錯体のDFT計算

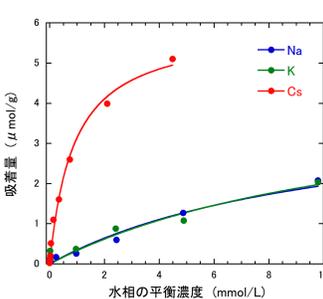


Cs錯体のXAFS動径構造関数

ベンゼン環の炭素原子に対応する距離に原子の存在が見られ、DFT計算から導かれた錯体構造のXAFSスペクトルのシミュレーション結果と一致する。

## セシウム分離材としての評価

■バッチ試験から求めた吸着定数

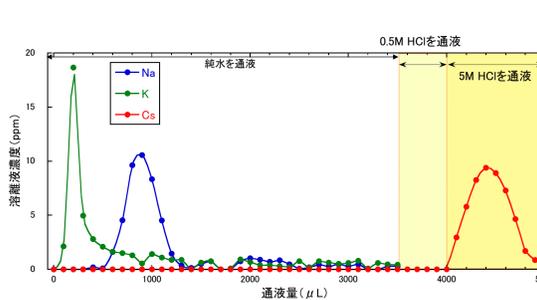


シリカゲル(φ 60-210 μm)に、AcDB20C6を15 w%担持

AcDB20C6の吸着定数	log β
Na	1.96
K	1.91
Cs	3.05

シリカゲルに担持しても高いセシウム選択性を持つ

■カラム試験によるセシウムの分離



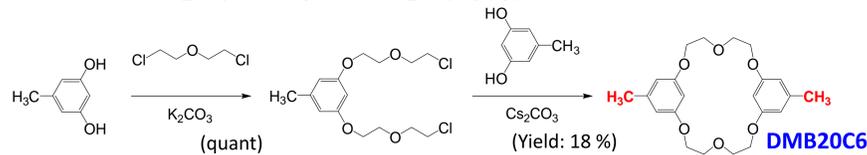
セシウムを吸着した分離材の安定性評価

- 水や希酸ではセシウムが脱離しない
- 強酸によって脱離可能

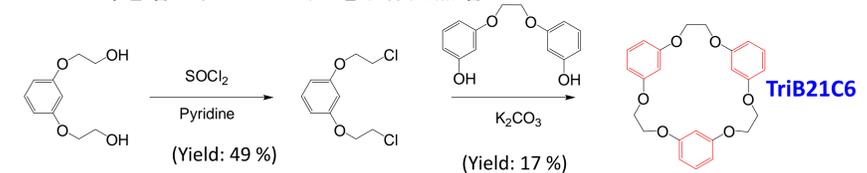
↓  
セシウムの**選択的な分離**に成功

## 有機分子の高性能化

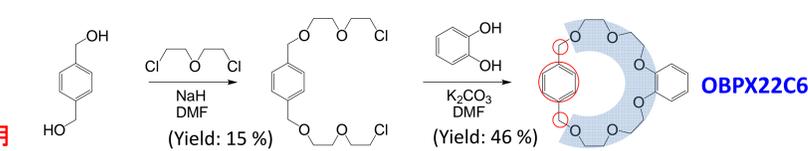
■メチル基からの電子供与効果によりπ電子密度増大モデル



■ベンゼン環を増やすことによりπ電子作用点増加モデル



■酸素ドナー供与を強化したπ電子相互作用とのハイブリッドモデル



	AcDB20C6	DMB20C6	TriB21C6	OBPX22C6
Log β	3.06	2.67	3.17	4.54

セシウムとの錯体生成定数が大幅に向上

## これまでの実績と今後の方針

1. DB20C6, AcDB20C6の開発に成功した。
2. シリカゲルに担持したAcDB20C6を用いたクロマトシステムでセシウムの選択的な分離に成功した。
3. 吸着したセシウムを安定に保持でき、また任意に溶離できることを確認した。
4. セシウム-π相互作用がセシウム選択性に寄与していることがDFT計算及びXAFS法により示唆された。
5. OBPX22C6でセシウムへの相互作用を強くすることに成功した。
6. 今後、このハイブリッドモデルを軸に環サイズの最適化と吸着性能評価や構造解析を行い、さらに性能向上を行う。

## 参考文献

1. 「放射性セシウムを含む廃棄物の減容化を目指したクラウンエーテル誘導体の開発」日本原子力学会2013年春の年会, 近畿大学東大阪キャンパス, 平成25年3月28日, 口頭発表
  2. "Cesium separation with crown ether derivatives containing aromatic groups", 20th International Solvent Extraction Conference, ドイツ ブルツブルグ, 平成26年9月8日, 口頭発表
- The synchrotron radiation experiments were performed at the BL11XU of SPring-8 with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) (Proposal No. 2011B3504, 2012A3504, 2012B3504, 2013A3504, 2013B3504, 2014A3504 and 2014B3504)