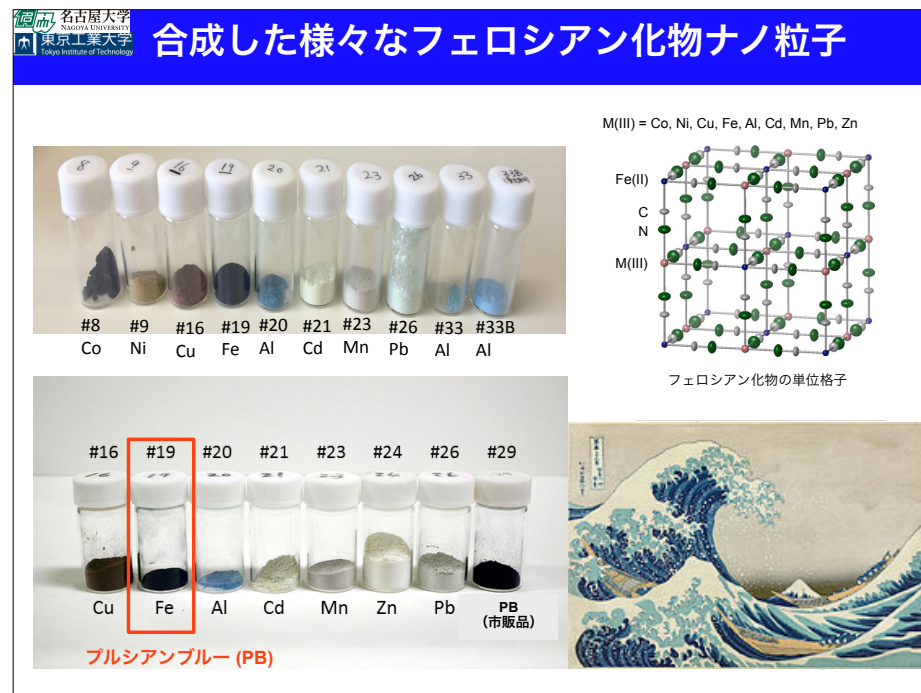
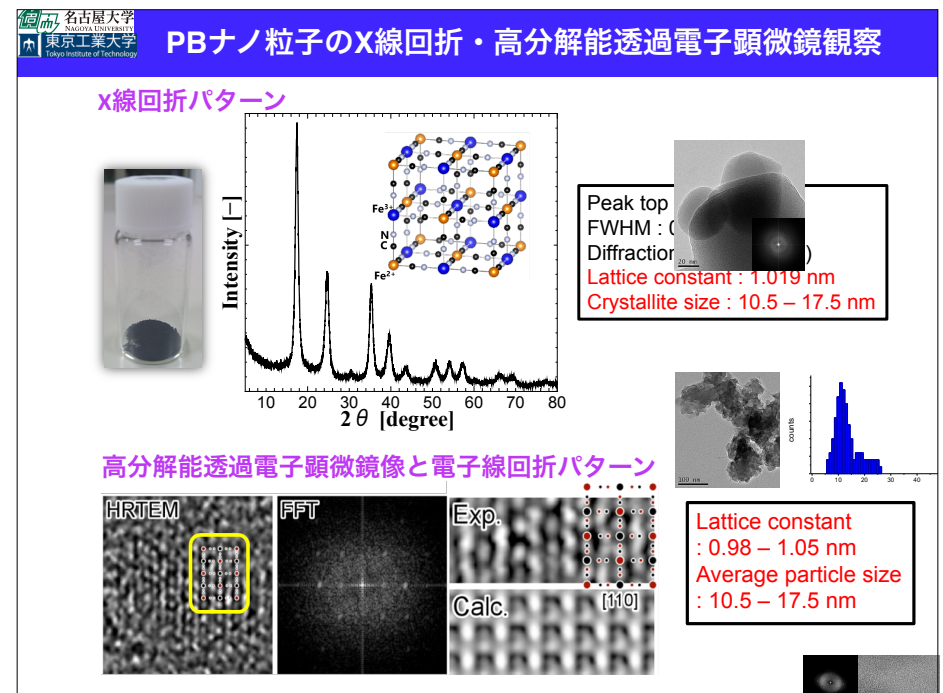
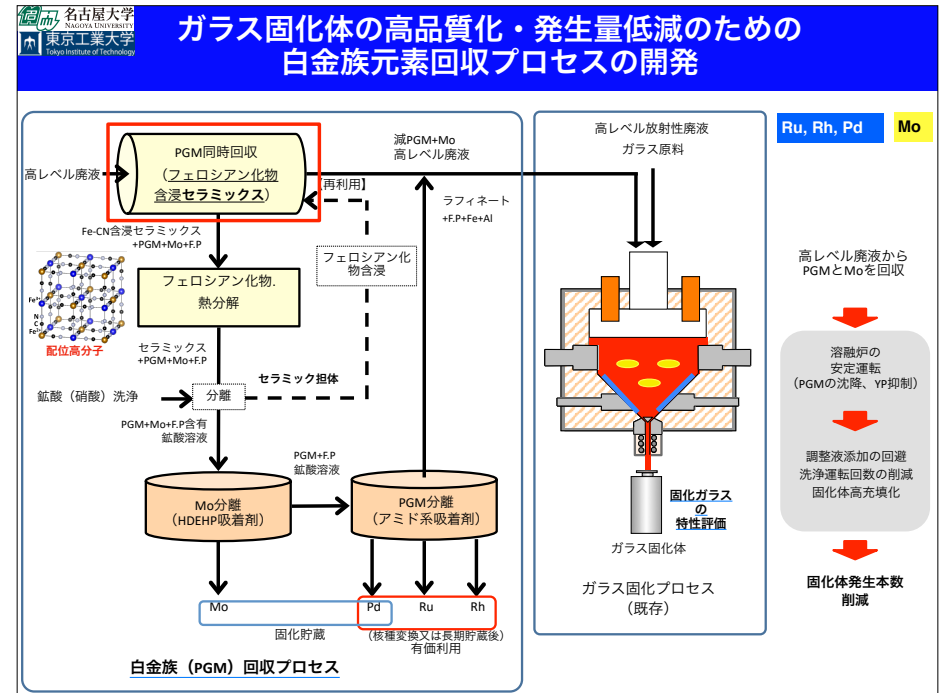


平成29年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 戦略的原子力共同研究プログラム
 テーマ1 原子力利用に係る安全性向上のための基礎基盤研究
 「高レベル放射性廃液ガラス固化体の高品質・減容化のための白金族元素高収着能を有するシアノ基架橋型配位高分子材料の開発」 H29-H31年度

高レベル放射性廃液ガラス固化体の高品質・減容化のための白金族元素高収着能を有するシアノ基架橋型配位高分子材料の開発 (2017-2019年度)

研究代表者 尾上 順（名古屋大学）
 研究分担者 竹下健二（東京工業大学）



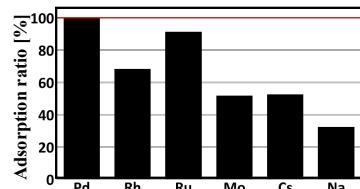
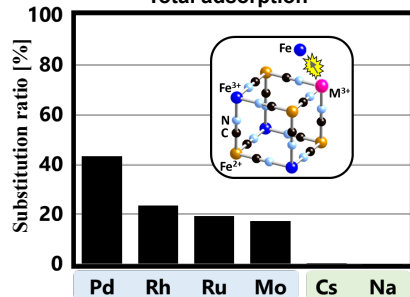
The amount of metal ions adsorbed to PB nanoparticles

Adsorption test (PB)

24 h

not reach the adsorption equilibrium

ICP-MS

The amount of M^{3+} ions (liq.) after adsorption
The amount of M^{3+} ions (liq.) before adsorptionSubstitution
Total adsorption

(the amount of Fe ion eluted from PB to solution) = (the amount of M ion substituted with Fe ion of PB)

Elution amount of Fe ions
Adsorption amount of M ions

PGMs, Mo : high substitution rate

20 - 40 % Substitution

Cs, Na : few substitution rate

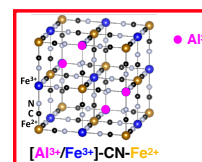
Insertion

これまでの研究成果の概要

原子カシステム研究開発 (H26 -

表3.2-9 使用済みMO燃料に対するガラス固化体の廃棄物充填率

- (1) 種々のシアノ基架橋型配位高分子ナノ粒子を合成し、模擬HLLWに対する吸着試験を行ったところ、**Al-CN-FeがMo・白金族元素に対する吸着性能・選択性が最も高く**、Mo・白金族元素の同時回収に適していることを見出した。
- (2) **Ru, Rh, PdおよびMoイオンはFe²⁺またはAl³⁺との置換型吸着**、**Csイオンは内包型吸着**であることを明らかにした。
- (3) **実高レベル廃液の吸着試験の結果**、模擬廃液と同様に、**PGMs/Moに対して高い吸着性能を有するだけでなく、長寿命核種Amを吸着しない選択性も有する**ことを示した。
- (4) ガラス固化体のプロセス評価を行った結果、**現行プロセスで発生するガラス固化体の本数を3分の1程度まで減らせる**ことを示した。



PGMs, Mo

Substitution M^{3+} : Fe²⁺ or Fe³⁺

Cs, Na

Insertion

7-8th layers

9-10th layers

試料	特徴	Pd (%)	Rh (%)	Ru (%)	Cs (%)	Na (%)	Fe (%)	Mo (%)	Gd (%)
FeHFC	加熱乾燥 H217年度合成	99.8	18.6	4.0	20.4	0.9	-52.5	5.5	0.0
	模擬HLLW試験	100	20.0	0.0	16.2	-	-47.9	5.6	0.0
CuHFC	加熱乾燥 H217年度合成	99.9	3.4	1.0	30.2	0.9	-14.6	1.3	0.0
	模擬HLLW試験	100	0.5	0.0	22.8	-	-17.3	0.0	0.0
AlHFC	加熱乾燥 Fe-Al-2005 H217年度合成	100	92.7	35.0	24.1	0.9	3.8	47.3	0.0
	模擬HLLW試験	100	82.6	25.7	14.7	-	1.5	42.6	0.0

1/1000希釈

平面4配位

単座6配位 (1NO基)

二座6配位

多核錯体を形成

NO₂は配位せず

Pd

Ru

Rh

Mo

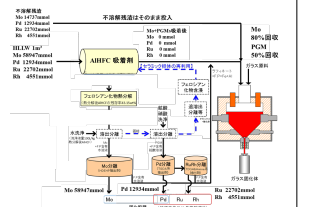


図3.2-26 白金族元素・Mo同時回収システムの物質収支

Chem. Phys. Lett. 723, 76-81 (2019); AIP Adv. 8, 045221 (2018); J. Appl. Phys. 119, 235102 (2016)

本研究プロジェクトの目的

原子カシステム (H26-H28)

【得られた主な成果】

(1) 種々のシアノ基架橋型配位高分子ナノ粒子を合成し、模擬HLLWに対する吸着試験を行ったところ、**Al-CN-FeがMo・白金族元素に対する吸着性能・選択性が最も高く**、Mo・白金族元素の同時回収に適していることを見出した。

(2) **Ru, Rh, PdおよびMoイオンはFe²⁺またはAl³⁺との置換型吸着**、**Csイオンは内包型吸着**であることを明らかにした。

(3) **実高レベル廃液の吸着試験の結果**、模擬廃液と同様に、**PGMs/Moに対して高い吸着性能を有するだけでなく、長寿命核種Amを吸着しない選択性も有する**ことを示した。

【残された課題】

(1) 合成した**Al-CN-Fe**に**PBが混じった状態**であることもわかり、白金族元素やMoに対する**Al-CN-Feの真の吸着性能はもっと高いことが予想される**。

(2) 個々の金属イオンの吸着率の差や種々の配位高分子材料の吸着性能の差は何で決まるのか？

本プロジェクト (H29-H31)

【課題解決】

(1) 高純度**Al-CN-Fe**の合成による真の吸着性能の評価。

(2) 個々の金属イオンの吸着率の差や種々の吸着性能の差を**支配する物理的因子の解明**

物理因子-吸着率相関マップ

高い吸着性能を有する新規配位高分子材料の設計・創製

実プロセス適用評価

実プロセス適用に向けた新たな提案 (H32)

本研究申請のグランドデザイン

実験・理論

配位高分子への金属イオン吸着

硝酸水溶液中の白金族元素、Moの化学形態

内包・拡散

置換型

金属イオン間の吸着率の差

プルシアンブルー

Pd

Rh

Ru

Mo

物理因子A

吸着率

配位高分子間の吸着率の差

Ni-CN-Fe

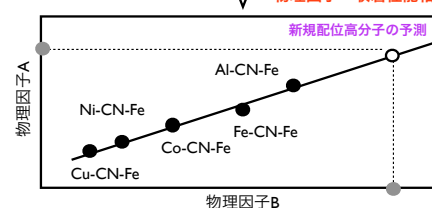
Fe-CN-Fe

Co-CN-Fe

物理因子B

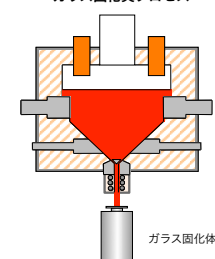
Mイオンの吸着率

物理因子-吸着性能相関マップ

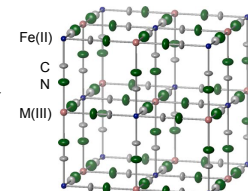


新規配位高分子の合成と模擬HLLW吸着性能評価

ガラス固化実プロセス



適用評価



年次計画

	H29	H30	H31	
実験・理論による収着能を支配する物理因子の解明と高い収着能を有する配位高分子材料の設計 	PB収着率 物理因子抽出 配位高分子 構造評価 電子状態評価	種々の配位高分子の収着率 物理因子抽出と収着率-物 理因子相関マップ作成 配位高分子の構造・電子状 態評価および収着機構解明	新規配位高分子 の設計と提案 収着機構の検証	まとめ
高い収着能を有する配位高分子材料の合成と模擬廃液収着性能試験およびプロセス適用評価 	配位高分子 の合成 合成した配位高分子の模擬HLLW収着性 能・溶出評価	合成技術の高度化と合成 条件の最適化 合成配位高分子の耐γ線性評価	新規配位分子の 合成 新規配位分子の 模擬HLLW収着性 能・溶出評価	適用 評価

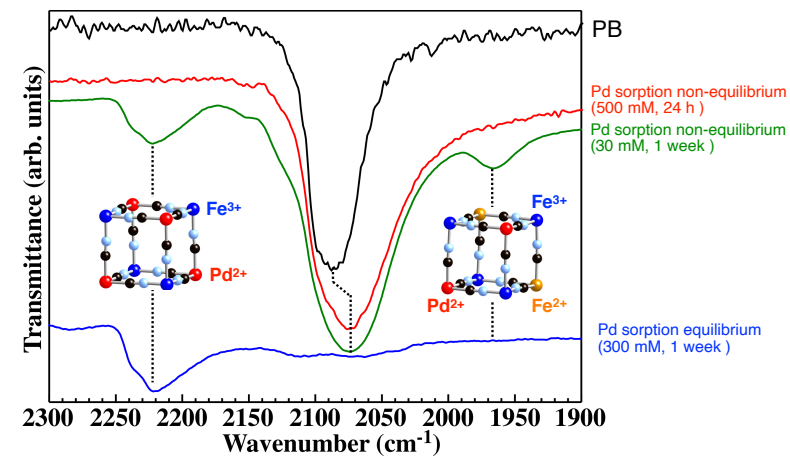
成果の概要

年次計画

	H29	H30	H31	
実験・理論による収着能を支配する物理因子の解明と高い収着能を有する配位高分子材料の設計 	PB収着率 物理因子抽出 配位高分子 構造評価 電子状態評価	種々の配位高分子の収着率 物理因子抽出と収着率-物 理因子相関マップ作成 配位高分子の構造・電子状 態評価および収着機構解明	新規配位高分子 の設計と提案 収着機構の検証	まとめ
高い収着能を有する配位高分子材料の合成と模擬廃液収着性能試験およびプロセス適用評価 	配位高分子 の合成 合成した配位高分子の模擬HLLW収着性 能・溶出評価	合成技術の高度化と合成 条件の最適化 合成配位高分子の耐γ線性評価	新規配位分子の 合成 新規配位分子の 模擬HLLW収着性 能・溶出評価	適用 評価

Pdイオン吸着前後のPBのCN基のIRスペクトル

ATR-FTIR：純水に単分散させて測定, CN基の伸縮振動モード



PB単体に対して、
低波数側ピーク → 低波数側ピーク+高波数側ピーク → 高波数側ピーク

実験・理論による収着能を支配する物理因子の解明と高い収着能を有する配位高分子材料の設計

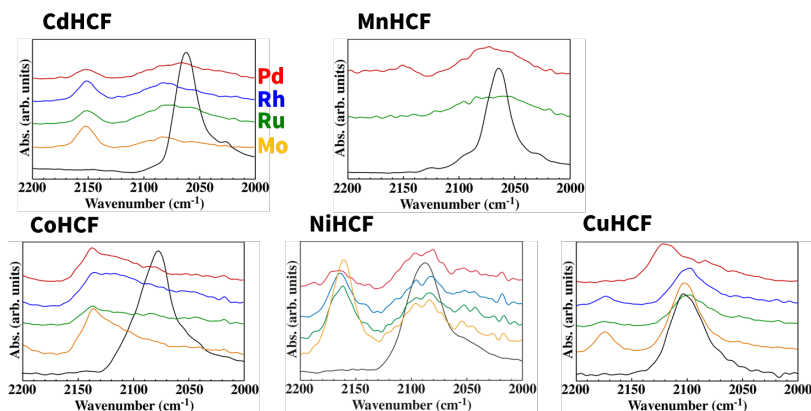
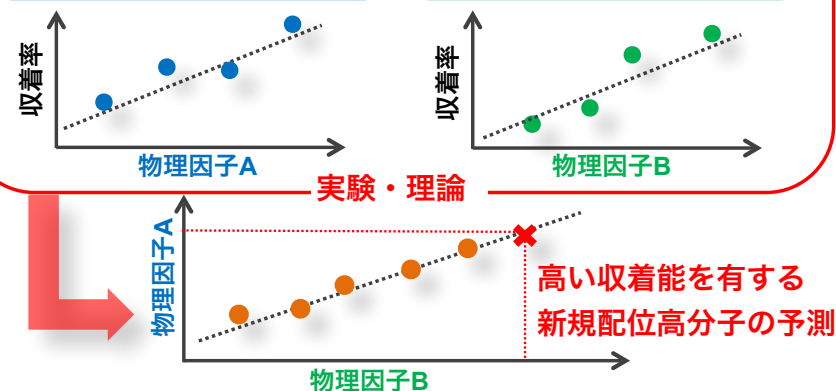
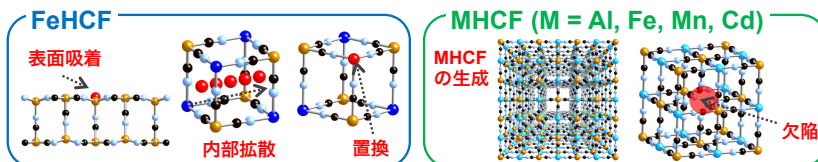


図 3.1-65 単一金属 (PGMs, Mo) を収着した Cd, Mn, Co, Ni, CuHCF の IR スペクトル 黒線は収着前の Cd, Mn, Co, Ni, CuHCF の IR スペクトル

収着後、CN基の振動モード：高波数シフト → PB・Al-CN-Feと同じ（置換型）

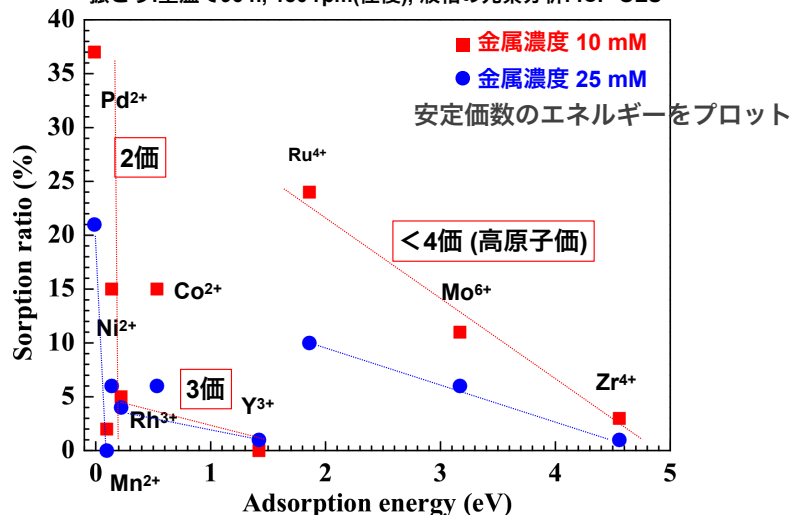
収着支配因子の解明と量子設計

表面吸着・内部拡散・置換エネルギー HCFの生成、欠陥生成エンタルピー



FeHCFへのPGMs, Mo収着率と表面吸着エネルギー相関

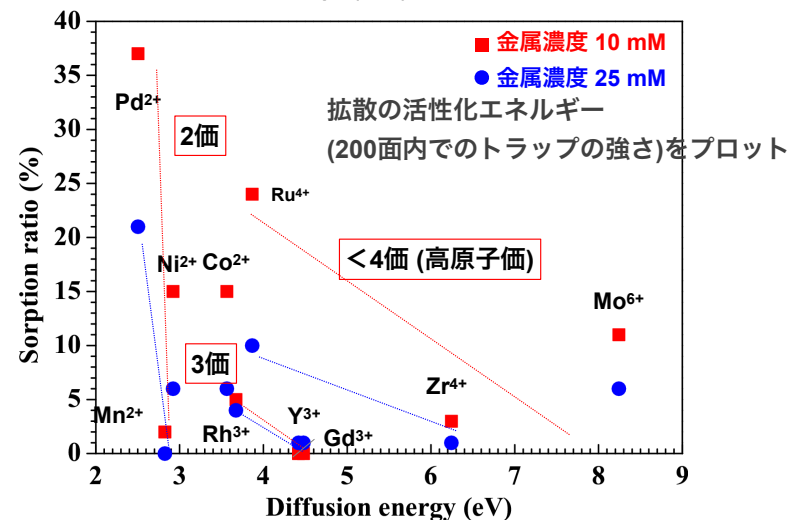
収着試験：単金属溶液濃度:10, 20 mM, 収着剤:約20 mg, 硝酸濃度:1.5 mol/L
振とう:室温で96 h, 180 rpm(往復), 液相の元素分析: ICP-OES



収着金属種の価数ごとに分類すると比較的良好な線形相関

FeHCFへのPGMs, Mo収着率と拡散障壁エネルギー相関

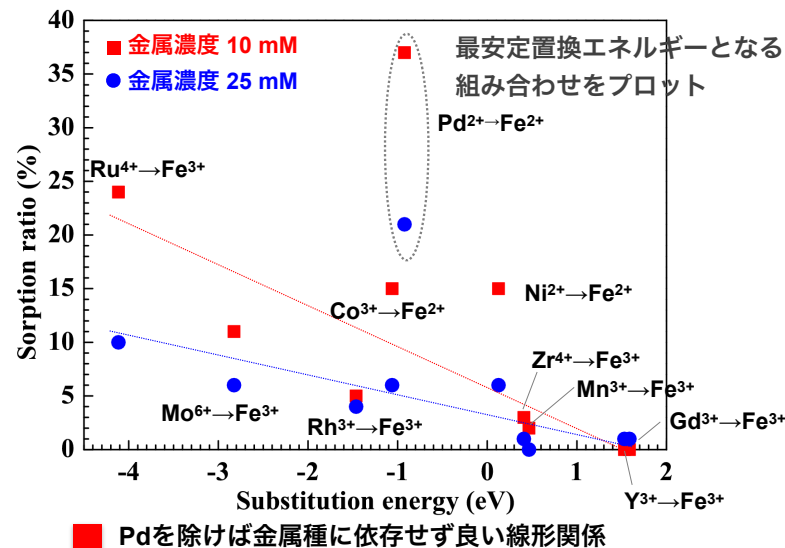
収着試験：単金属溶液濃度:10, 20 mM, 収着剤:約20 mg, 硝酸濃度:1.5 mol/L
振とう:室温で96 h, 180 rpm(往復), 液相の元素分析: ICP-OES



収着金属種の価数ごとに分類すると比較的良好な線形相関

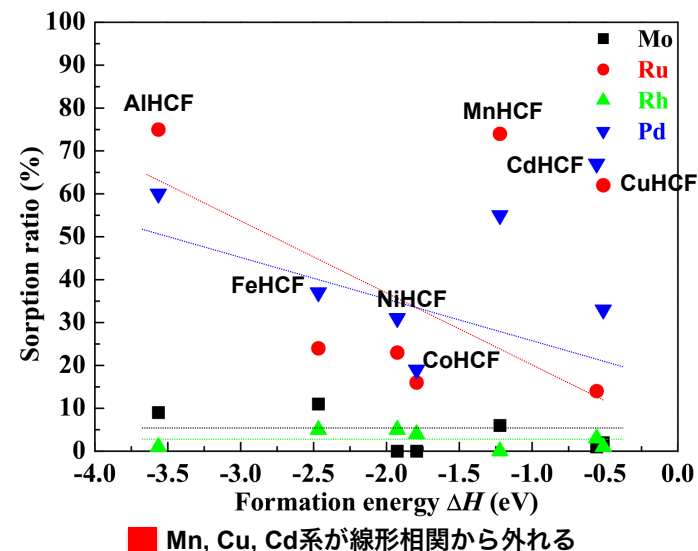
FeHCFへのPGMs, Mo収着率と置換エネルギー相関

収着試験：単金属溶液濃度:10, 20 mM, 収着剤:約20 mg, 硝酸濃度:1.5 mol/L
振とう:室温で96 h, 180 rpm(往復), 液相の元素分析: ICP-OES



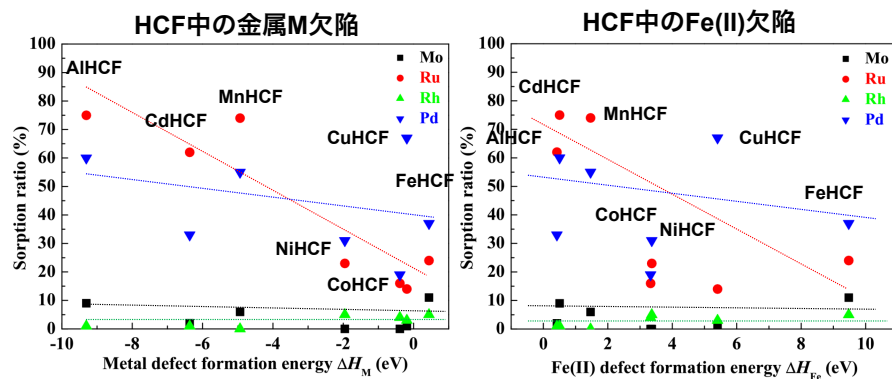
HCFへのPGMs, Mo収着率とHCF生成エンタルピー相関

収着試験：単金属溶液濃度:10 mM, 収着剤:約20 mg, 硝酸濃度:1.5 mol/L
振とう:室温で96 h, 180 rpm(往復), 液相の元素分析: ICP-OES



HCFの欠陥生成エンタルピーと収着率との相関

単金属溶液濃度:10 mM, 収着剤:約20 mg, 硝酸濃度:1.5 mol/L
振とう:室温で96 h, 180 rpm(往復), 液相の元素分析: ICP-OES



実験・理論による収着能を支配する物理因子の解明と高い収着能を有する配位高分子材料の設計

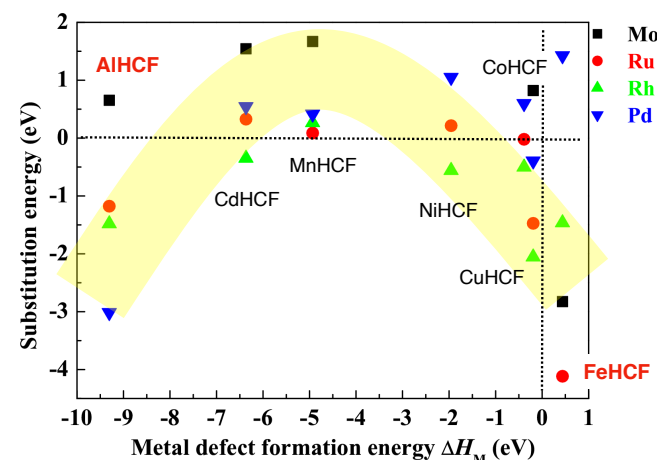
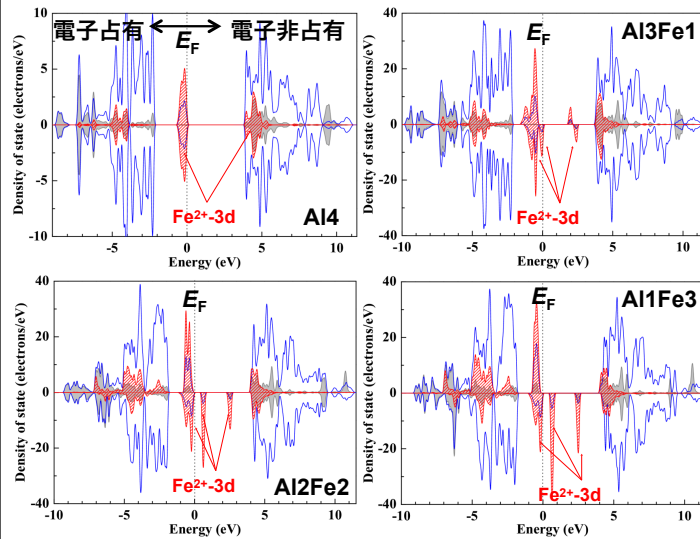


図3.1-53 プロット点を追加して精緻化した置換エネルギー(物理因子B)と金属欠陥生成エンタルピー(物理因子A)による物理因子-収着性能相関マップ

Al/FeHCFの電子状態 状態密度(DOS)

$K_4Al_{4-x}Fe_x[Fe(CN)_6]_4$ ($x = 0 - 4$) — s — p — d



■ AlHCFにFeが混合することで電子授受が容易になる可能性



■ HLLW中のPGMs, Mo錯体を酸化還元でイオン化

実験・理論による収着能を支配する物理因子の解明と高い収着能を有する配位高分子材料の設計

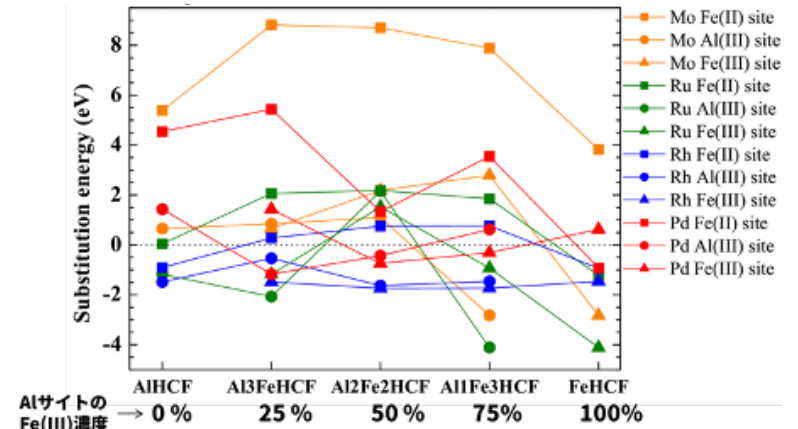


図3.1-57 $K_4Al_{4-x}Fe_x[Fe(CN)_6]_4$ ($x = 0-4$)へのPGMs, Moの置換エネルギー

実験・理論による収着能を支配する物理因子の解明と高い収着能を有する配位高分子材料の設計

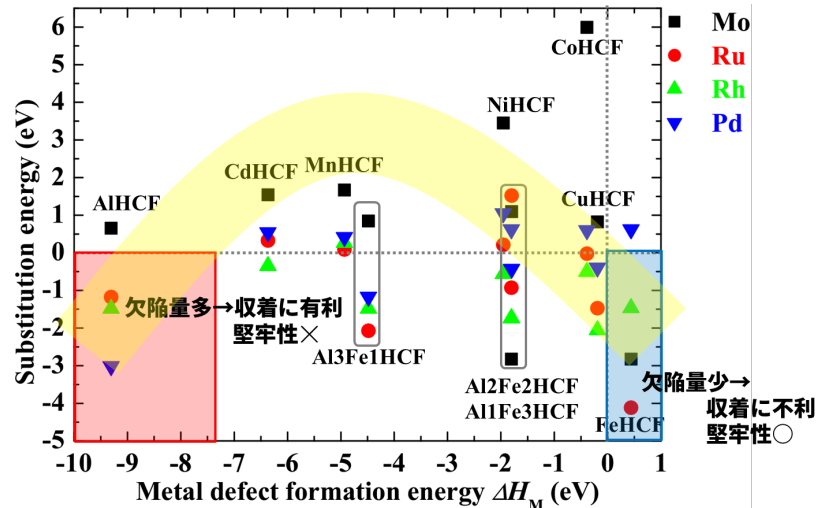


図 3. 1-58 $K_4Al_{4-x}Fe_x[Fe(CN)_6]_4$ ($x = 0-4$) を加えた物理因子-収着性能相関マップ

年次計画

	H29	H30	H31
実験・理論による収着能を支配する物理因子の解明と高い収着能を有する配位高分子材料の設計	PB収着率物理因子抽出	種々の配位高分子の収着率物理因子抽出と収着率-物理因子相関マップ作成	新規配位高分子の設計と提案
	配位高分子構造評価 電子状態評価	配位高分子の構造・電子状態評価および収着機構解明	収着機構の検証
			まとめ
高い収着能を有する配位高分子材料の合成と模擬廃液収着性能試験およびプロセス適用評価	配位高分子の合成	合成技術の高度化と合成条件の最適化	新規配位高分子の合成
	合成した配位高分子の模擬HLLW収着性能・溶出評価	新規配位高分子の模擬HLLW収着性能・溶出評価	適用評価
		合成配位高分子の耐γ線性評価	

高い収着能を有する配位高分子材料の合成と模擬廃液収着性能試験およびプロセス適用評価

試料	Al	Fe	K
(Al, Fe)HCF_100 (AlHCF#18_75)	0.380	0.306	0.039
(Al, Fe)HCF_9901	0.345	0.280	0.033
(Al, Fe)HCF_9010	0.287	0.332	0.049
(Al, Fe)HCF_5050	0.071	0.579	0.074

(Al, Fe)HCF_9901 9910 5050

図3.2-11 合成した(Al, Fe)HCFハイブリッド材料の写真

表 3.2-2 (Al, Fe)HCF ハイブリッド材料内の Al, Fe, K のモル比率 [mol]

試料	Al	Fe	K	x	y
(Al, Fe)HCF_100 (AlHCF#18_75)	4	3.22	0.41	1	0.03
(Al, Fe)HCF_9901	4	3.24	0.38	1	0.03
(Al, Fe)HCF_9010	4	4.64	0.69	1	0.23
(Al, Fe)HCF_5050	4	32.6	4.17	1	4.22

*試料名末尾の数値は、原料である硝酸アルミニウム[Al(NO₃)₃]と硝酸鉄[Fe(NO₃)₃]のモル比を表す。
[100 : Al(NO₃)₃ : Fe(NO₃)₃ = 100 : 0, 9901 : Al(NO₃)₃ : Fe(NO₃)₃ = 99 : 1, 9010 : Al(NO₃)₃ : Fe(NO₃)₃ = 90 : 10, 5050 : Al(NO₃)₃ : Fe(NO₃)₃ = 50 : 50]

高い収着能を有する配位高分子材料の合成と模擬廃液収着性能試験およびプロセス適用評価

表 3.2-5 (Al, Fe)HCF ハイブリッド材料を用いた収着試験結果

試料	乾燥温度	Pd	Ru	Rh	Cs	Fe	Mo	Gd
		吸着率[%]						
AlHCF#18_75	75	100	82	19	32	15	47	0
AlHCF#19_FD	FD	99	27	6	44	-151	48	0
(Al, Fe)HCF_9901	75	100	80	18	30	15	49	0
(Al, Fe)HCF_9901	75	100	73	15	31	15	41	0
(Al, Fe)HCF_9901	75	100	20	3	39	-28	21	0

(AlHCF#18_75) の収着性能が高いことが明らかとなった。この最も性能の良い(Al,Fe)HCF は、名古屋大学の構造解析の結果から FeHCF 成分を約 15%程度含有しており、収着材料として、Al/Fe 比が最適であったと考えられる。

高い収着能を有する配位高分子材料の合成と模擬廃液収着性能試験およびプロセス適用評価

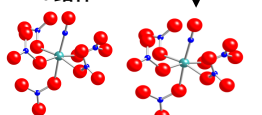
表 3.2-6 種々のフェロシアン化物を用いた単一金属イオン溶液に対する収着試験結果

【収着試験条件】収着剤:20 mg、溶液:10 mL、室温、96時間振盪

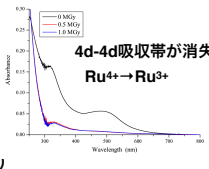
収着率[%]

収着剤	試験に用いた単金属溶液中の金属濃度[mM]	Mn	Co	Ni	Sr	Y	Zr	Mo	Ru (nitroxy)	Ru (nitrate)	Rh	Pd	Cs	(Am) Gd
AlHCF	10mM	2	66	52	0	1	7	9	75	94	1	60	2	-1
	25mM	1	25	18		1	7	10	81	73	0	34	4	1
FeHCF	10mM	2	15	15	0	3	11	24	36	5	37	10	0	
	25mM	0	6	6		1	1	6	10	18	4	21	5	1
CdHCF	10mM	15	48	60	0	-1	9	2	62	93	1	33	77	0
	25mM	7	27	26		0	3	0	77	60	1	21	39	-1
MnHCF	10mM	-41	73	54	0	1	29	6	74	94	-2	55	79	1
	25mM	-1	29	19		1	15	1	83	87	-1	18	42	1
CuHCF	10mM	1	5	5	0	0	0.8	1	14	9	3	67	36	0
NiHCF	10mM	0	30	2	0	0	0.7	0	23	24	5	31	17	0
CoHCF	10mM	1	-3	9	0	-2	1.7	0	16	9	4	19	0	1

Ru錯体



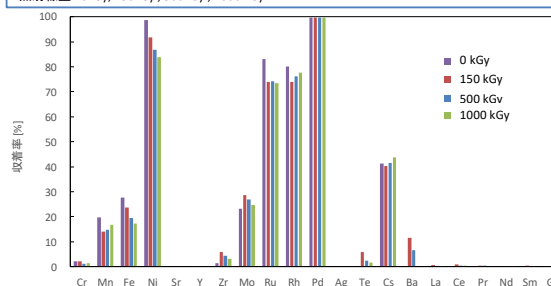
単座6配位 (1 NO基)



- 単一系と多成分系では、収着挙動が違う。
- AlHCFの多成分系における収着では、Pd等の白金族元素の収着によって、AlHCFの構造が変化し(Pd等の置換による収着)、Moに対する収着性能が向上している可能性が考えられる。

高い収着能を有する配位高分子材料の合成と模擬廃液収着性能試験およびプロセス適用評価

・21成分 HLLW : Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd
・温度: 50℃ → 24時間振盪 ・ 固液比: 80 mg/2 mL
・定量方法: ICP-MS ← AgはMSでは測定していない
・照射線量: 0kGy, 150kGy, 500kGy, 1000 kGy



放射線照射によるAlHCF吸着性能への影響はほとんどない

図 3.2-24 γ線照射後 21 成分模擬 HLLW に対する収着試験結果

表 3.2-7 γ線照射後 Ru 溶液に対する収着試験結果

硝酸ルテニウム

照射量 [kGy]	収着率[%]	
	室温	50℃
0	93	94
150	88	92
500	72	86

ニトロシル硝酸ルテニウム

照射量 [kGy]	収着率[%]	
	室温	50℃
0	13	82
150	10	74
500	5	58

高い収着能を有する配位高分子材料の合成と模擬廃液収着性能試験およびプロセス適用評価

表 3.2-8 γ 線照射後 AIHCF を用いた 7 成分模擬 HLLW に対する収着試験結果

照射量	AIHCF 試料 乾燥温度	Pd 収着率 [%]	Ru 収着率 [%]	Rh 収着率 [%]	Cs 収着率 [%]	Fe 収着率 [%]	Mo 収着率 [%]	Gd 収着率 [%]
0	75	100	51	13	39	3	53	0
	25	100	36	7	52	-94	57	1
	FD	100	35	6	50	-59	54	0
150 kGy	75	100	60	13	38	0	48	1
	25	100	57	14	48	-77	58	1
	FD	100	68	15	44	-34	55	1
500 kGy	75	100	50	10	40	-10	49	1
	25	100	48	7	43	-71	56	1
	FD	100	61	12	45	-45	55	1

γ 線照射後 AIHCF を用いた 7 成分模擬 HLLW に対する収着試験結果。Ru と Cs の収着率が低く、Mo の収着率が低い値を示したが、それ以外については、AIHCF は、 γ 線に対する耐性が比較的高いことが明らかとなった。

また、 γ 線照射前と γ 線照射後 (500 kGy) の AIHCF の XRD 測定を行った。その結果を図 3.2-25 に示す。 γ 線照射前後において、XRD パターンの大きな変化は見られなかった。

1. 全体計画

照射量	AIHCF 試料 乾燥温度	Pd 収着率 [%]	Ru 収着率 [%]	Rh 収着率 [%]	Cs 収着率 [%]	Fe 収着率 [%]	Mo 収着率 [%]	Gd 収着率 [%]
0	75	100	51	13	39	3	53	0

研究成果のまとめ

原子カシステム研究開発 (H26 - H28) + 戦略的原子力共同研究 (H29 - H31)

- 種々のシアノ基架橋型配位高分子ナノ粒子を合成し、模擬 HLLW に対する収着試験を行ったところ、**AI-CN-Fe** が **Mo・白金族元素に対する収着性能・選択性が最も高く**、**Mo・白金族元素の同時回収に適している**ことを見出した。
- Ru, Rh, Pd** および **Mo イオンは Fe^{2+} または Al^{3+} との置換型収着**、**Cs イオンは内包型収着**であることを明らかにした。
- 実高レベル廃液の収着試験の結果、模擬廃液と同様に、**PGMs/Mo に対して高い収着性能を有するだけでなく、長寿命核種 Am を収着しない選択性も有する**ことを示した。
- 置換エネルギーと金属欠陥生成エンタルピーが収着率と良い線形相関関係を示す**ことを見出し、収着率の相関マップと理論計算から、**Al(III)-CN-Fe(II)** と **Fe(III)-CN-Fe(II)** のハイブリッド材料 **[Al(III)/Fe(III)]-CN-Fe(II)** が高い収着性能を有することを予測し、PGMs 及び Mo に対して高い収着性能を有することを実証した。
- 収着性能に対する γ 線照射による影響は無いことを確認した。**耐酸性・耐熱性も有する**ことも確認した。
- ガラス固化体のプロセス評価を行った結果、**現行プロセスで発生するガラス固化体の本数を 3 分の 1 程度まで減らせる**ことを示した。

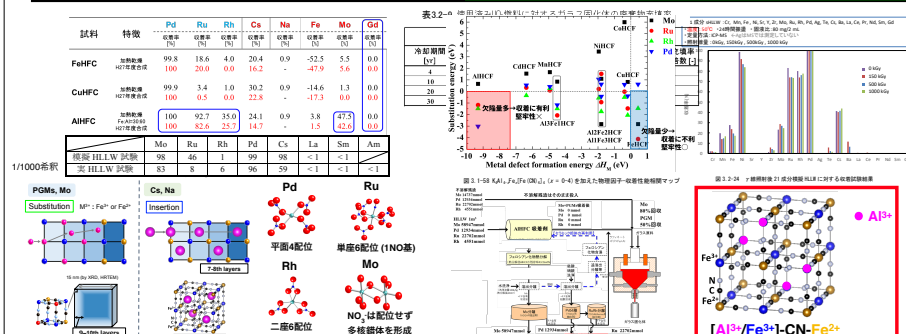
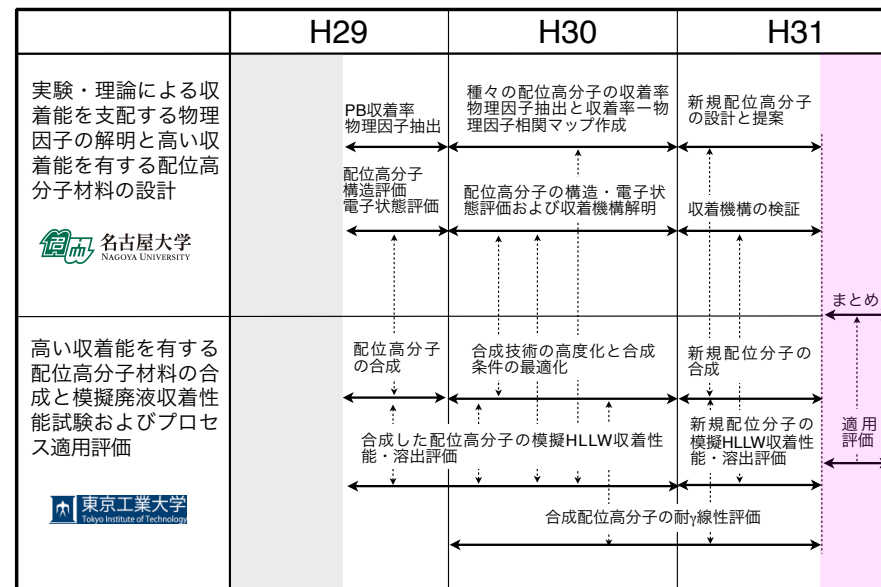


図 3.2-28 合成・評価・評価結果

年次計画



成果のまとめ (その1)

(1) 収着材料として用いた配位高分子である HCF は、一次粒径 10–20 nm 程度のナノ粒子であり、内部に約 0.5 nm の空隙を有する面心立方構造であることが分かった。これらの HCF に対して、**PGMs, Mo イオンは骨格を成す金属イオンと置換および格子内に存在する金属欠陥サイトを占有することにより骨格内部に取り込まれる置換型収着**であることが分かった。

(2) HCF に対する PGMs, Mo の置換エネルギーを縦軸に、金属 HCF の金属欠陥生成エンタルピーを横軸に取り、相関マップを作成した。この相関マップは、負の二次曲線分布を示した。得られた相関マップおよび理論計算から、**AIHCF と FeHCF のハイブリッド材料は、置換サイトとなる骨格内金属の欠陥量と材料としての脆化性とを制御することにより、高い収着性能を有することが予測された**。このことから、(Al, Fe)HCF ハイブリッド材料を新規配位高分子材料として東京工業大学グループに提案した。

(3) これに従い、AIHCF 合成の際に、反応試薬である $Al(NO_3)_3$ および $Fe(NO_3)_3$ の仕込み比を変えて、ハイブリッド材料の合成を行って、合成した (Al, Fe)HCF は実験的に意図した Al/Fe 比とはならず、含有成分の多くが Fe-CN-Fe 成分であることが分かり、**現時点で精密な合成が非常に困難である**ことが分かった。一方で、合成品の収着試験の結果より、 **$Al(NO_3)_3$ のみを反応試薬として用いて合成した (Al, Fe)HCF ハイブリッド材料の収着性能が高い**ことが明らかとなった。この最も性能の良い (Al, Fe)HCF は FeHCF 成分を約 15% 程度含有しており、収着材料として、**Al/Fe 比が最適であった**と言える。また、理論計算により、**Fe 量を増やすことで、Mo, Ru に対する収着性能が向上する**予測が得られたことから、今後、**Al/Fe 比を制御することが容易になれば、PGMs, Mo の選択的収着も可能になる**ことが示唆された。

成果のまとめ（その2）

（4）単独金属イオンに対する配位高分子材料の収着試験を行い収着・溶出特性を調べた結果、多成分系である模擬HLLWを用いた収着試験とは**収着挙動が異なる**ことが明らかとなった。

（5）配位高分子の収着特性に対する γ 線の影響評価においては、 **γ 線照射は配位高分子の収着特性や構造に大きな影響を与えない**ことが明らかとなった。

（6）さらに、合成したAIHCFに対する模擬HLLW（21成分）試験の結果から、AIHCFを使ったパッチ収着プロセスを想定して実高レベル廃液の収着挙動を推定した。それらの試験結果から、**PGMs, Mo同時収着システムの物質収支を計算し、ガラス固化体の発生本数をこれまでの半分以上に低減できる見通しを得た。**

（7）その他

○誌上発表

IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. **835**, 012001 (2020)

Chem. Lett. **49**, 83–86 (2019)

Chem. Phys. Lett. **723**, 76–81 (2019)

AIP Adv. **8**, 045221 (2018)

現在3報投稿準備中

○国際会議 4件（招待講演：2）

○国内会議 22件（招待講演：5）

ご清聴ありがとうございました。