

〔原著論文〕

カリックスクラウン誘導体からなる磁性ナノ粒子担持細断化ナノシート
を用いたCs⁺処理プロセスの構築

佐藤 克典*1・野口 元*1・浅尾 幸平*2・村田 篤*1
藤枝 俊宣*3,*4・長瀬 裕*2・武岡 真司*1

(受付 2016 年 10 月 14 日・審査終了 2016 年 12 月 13 日)

(早期公開 2017 年 2 月 24 日・DOI:10.1295/koron.2016-0055)

要 旨 福島第一原発事故の影響で飛散した放射性セシウム(以下Cs)は、半減期が約30年で環境中に長く残存するため、人体への悪影響が危惧されている。とくに事故以降、国や各地方自治体で除染活動が行なわれているが、放射性廃棄物の減容化処理に必要なCs処理システムが定まっておらず、未処理廃棄物の量が膨大になっていることが大きな問題となっている。本研究では、当研究室が所有するナノシート技術を用いて新しいCs⁺吸着材を開発し、Cs⁺を含む汚染水を低コストで効率良く処理する除染システムを提案する。Cs⁺を選択的に吸着するカリックスクラウン誘導体を、磁性ナノ粒子を担持した細断化ナノシートに担持させた。当該ナノシートはCs⁺吸着性とリサイクル性を示し、外部磁場によりCs⁺吸着ナノシートを回収でき、酸性溶液中にCs⁺を抽出させた後回収ナノシートをリサイクルするもので、バッチ式ではあるが簡便なシステムが期待できる。

1 緒 言

2011年3月に発生した東日本大震災による福島第一原発事故の影響で、多くの放射性物質が原発の周辺地域に飛散した。その中でも放射性セシウム137(Cs-137)は半減期が約30年であり、環境中に長期に渡り残存するため重大な懸念を残している。事故から5年が経過した2016年3月現在、福島県民が生活環境中で受ける外部被ばく線量は他県と同レベルであることがすでに認められているもの¹⁾、原発の周辺半径20km前後に及ぶ立入区域や未処理の放射性Cs汚染物(指定廃棄物)に対しては、人為的な除染が急務になっている²⁾。つまり、①指定廃棄物を回収し、②焼却処理で減容したのち水中にCs⁺を抽出し、③Cs⁺吸着材で汚染水処理を行い、④最終的に吸着材を廃棄する、という一連の処理が提案できるかである。しかしながら、現在実用化されている無機型Cs⁺吸着材のプルシアンブルー(PB)を用いた汚染水

の処理³⁾では、一連の複雑な汚染水処理装置が運用コストを底上げしているため、経済的に大規模な汚染水処理を行うことが難しいのが現状である。汚染水処理が進まないために未処理の膨大な指定廃棄物を仮置きする中間処理施設のキャパシティが不足していることが大きな問題となっている。これまでにも、PBをナノ粒子として量産化する技術⁴⁾や、高性能化したPBによる浄化技術⁵⁾など、各研究機関によってPBの改良や新規処理システムが提案されている。

本研究では、有機型の新規Cs⁺吸着材を開発し、効率的で低コスト運用が可能な、新しいCs⁺除染システムの提案を試みた。新規Cs⁺吸着材はFigure 1に示すように設計した。[1]材料を有機物とすることで吸着材自体の焼却による減容化が可能と考えた。そこで吸着原理として、Cs⁺を選択的に認識するカリックスクラウン誘導体を採用した。本誘導体は、特徴的な三次元的ホスト構造により目的の低分子やイオンを静電相互作用で包接する超分子化合物である⁶⁾。本研究では、高いCs⁺吸着性とCs⁺選択性をもつ1,3-カリックス[4]アレーン-クラウン-6を用いた⁷⁾。[2]吸着材として、化学的耐性や機械的強度に優れるポリアミドやポリイミドを採用し、[3]吸着材の形状を、高分子薄膜(ナノシート)とすることで高効率な材料ができると考えた。その巨大サイズアスペクト比(>10⁶)により、比表面積が最大化できる有機材

*1 早稲田大学先進理工学研究科生命医科学専攻(☎162-8480 東京都新宿区若松町2-2)

*2 東海大学工学研究科工業化学専攻(☎259-1292 平塚市北金目4-1-1)

*3 早稲田大学高等研究所(☎162-8480 東京都新宿区若松町2-2)

*4 科学技術振興機構さきがけ(☎332-0012 川口市本町4-1-8)

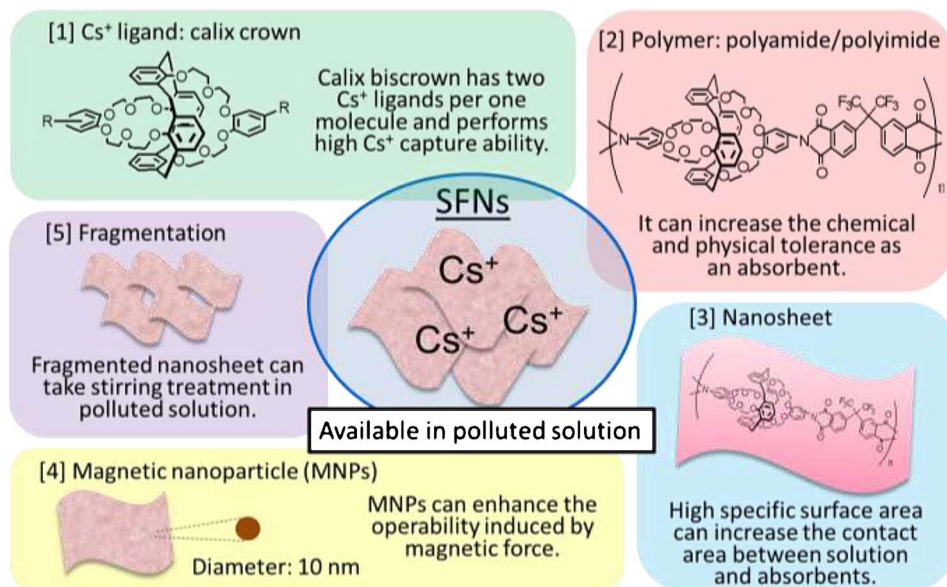


Figure 1. (Color online) Essential factors of Cs⁺ absorbent (SFNs) design: [1] calix crown as a Cs⁺-capturing mechanism, [2] polyamide/imide for chemical and physical resistance, [3] polymer nanosheet, which can increase specific surface area of materials, [4] magnetic nanoparticles for easy-operation of extracting process and [5] fragmentation of nanosheet to make micro-size composites.

料としてナノシート^{8),9)}を採用した。[4][5]吸着材を再利用するため、ナノシートに磁性ナノ粒子を担持し¹⁰⁾、細断化した形状を採用した¹¹⁾。すなわち、細かくしたナノシートを汚染水中でかくはんしてCs⁺を吸着回収し、処理後に外部磁場で吸着材と汚染水を分離させれば、高いCs⁺回収効率と低コスト化が見込めると考えた。

2 実 験

2.1 試薬

4-ニトロカテコール、*t*-ブチルカリックス [4] アレーン、2-(2-クロロエトキシ)エタノール、炭酸カリウム、*p*-トルエンスルホンクロリド、水酸化ナトリウム、塩化アルミニウム、パラジウム炭素(5%)、2,2-ビス(3,4-アンヒドロジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FDA)は東京化成工業(株)から購入した。アセトニトリル、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、フェノールは関東化学(株)から購入した。無水ジメチルアセトアミド(DMAC)、トリエチルアミン(TEA)はシグマアルドリッチジャパン(株)から購入した。無水酢酸、*N*-メチルピロリドン(NMP)は和光純薬工業(株)から購入した。ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)とポリスチレン(PS)はシグマアルドリッチジャパン(株)から、ポリビニルアルコール(PVA)、塩化セシウム(CsCl)と硝酸セシウム(CsNO₃)は関東化学(株)から、磁性ナノ粒子EMG1400はフェローテック(株)から購入した。EMG1400はFe₂O₃とFeOの2種類の

酸化鉄が同量混合されており、表面はサーファクタントでコーティングされており、疎水性となっている。

2.2 カリックスクラウン含有ジアミンモノマーの合成

2.2.1 1,2-ビス[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]-3-ニトロベンゼン(1)の合成

4-ニトロカテコール(5.01 g, 32.30 mmol)、2-(2-クロロエトキシ)エタノール(12.02 g, 96.49 mmol)と炭酸カリウム(53.26 g, 384.80 mmol)を300 mLアセトニトリルに加えてかくはんし、80°Cで29時間還流した。炭酸カリウムをろ過後水酸化ナトリウム水溶液による分液操作で有機相側の目的物を洗浄した後、常温で真空乾燥させた。黄色液状の化合物1が得られた。収率: 51.5%

ESI-MS (*m/z*): 353.9 [M+Na]⁺ (found), 330.9 (calcd)

¹H NMR, δ (400 MHz, CDCl₃, ppm): 7.88 (d, 1H, Ar-H), 7.70 (s, 1H, Ar-H), 6.94 (s, 1H, Ar-H), 4.26 (d, 4H, -O-CH₂-), 3.95 (m, 4H, -O-CH₂-), 3.75 (m, 4H, -O-CH₂-), 3.62 (m, 4H, -O-CH₂-), 1.26 (s, 2H, OH)

2.2.2 1,2-ビス[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシトシル]-3-ニトロベンゼン(2)の合成¹²⁾

化合物1(3.72 g, 11.23 mmol)をTHF11 mLに加え、35 M水酸化ナトリウム水溶液11 mLと混合した。次にTHF18 mLに溶かした

p-トルエンスルホンクロリド(4.86 g, 25.49 mmol)を、かくはんしながら1時間かけて0°Cで滴下し、そのままさらに1時間半かくはんして反応させた。反応液中の沈殿物を塩酸、純水、飽和塩化ナ

トリウム水溶液の順で洗浄し、溶媒を除去した。カラムクロマトグラフィーによる精製操作後、目的物を単離し黄色の固体化合物**2**が得られた。収率：22.5%

ESI-MS (m/z): 661.8 [M+Na]⁺(found), 638.8 (calcd)
¹H NMR, δ (400 MHz, CDCl₃, ppm): 7.78 (dd, 1H, Ar-H), 7.67 (d, 4H, Ar_{tosyl}-H), 7.57 (d, 1H, Ar-H), 7.20 (d, 4H, Ar_{tosyl}-H), 6.82 (d, 1H, Ar-H), 4.04 (m, 8H, -O-CH₂-), 3.69 (m, 8H, -O-CH₂-), 2.29 (s, 6H, CH₃)

2.2.3 カリックス [4] アレーン (3) の合成

t-ブチルカリックス [4] アレーン (10.0 g, 15.41 mmol) とフェノール (1.47 g, 15.63 mmol) を 100 mL を用いたトルエンに溶解させ窒素雰囲気中の室温で 10 分間かくはんした。そこに塩化アルミニウム (11.12 g, 83.40 mmol) を入れて室温で 6 時間かくはんした。溶液中の目的物は塩酸、純水、飽和食塩水の分液操作で洗浄し、溶媒を除去した。ジエチルエーテルから 10°C で再結晶し、常温で液状の黄色化合物**3**が得られた。収率：80.1%

ESI-MS (m/z): 423.1 [M-H]⁻ (found), 424.1 (calcd)
¹H NMR, δ (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): 10.25 (s, 4H, OH), 7.09 (d, 8H, Ar_{calix}-H), 6.78 (t, 4H, Ar_{calix}-H), 4.30 (s, 4H, CH₂), 3.58 (s, 4H, CH₂)

2.2.4 1,3-アルタネート型カリックス [4] アレーンビス (4-ニトロベンゾ-クラウン-6) (4) の合成

化合物**3** (1.57 g, 3.69 mmol), 2 等量の化合物**2** (5.20 g, 8.13 mmol) として炭酸カリウム (4.18 g, 29.56 mmol) を 140 mL をアセトニトリルに入れ、80°C で 40 時間還流した。反応物は 0.5 M 塩酸、純水、飽和食塩水を用いて順に抽出操作し、溶媒を除去した。残存物を過剰量の酢酸エチルの単一溶媒で再結晶し、その後カラムクロマトグラフィーにて目的物を単離し、黄色の粉末状化合物**4**が得られた。収率：36.7%

ESI-MS (m/z): 1037.0 [M+Na]⁺ (found), 1014.0 (calcd)

¹H NMR, δ (400 MHz, CDCl₃, ppm): 7.97 (d, 2H, Ar-H), 7.84 (s, 2H, Ar-H), 7.08 (d, 8H, Ar_{calix}-H), 7.00 (d, 2H, Ar-H), 6.67 (t, 4H, Ar_{calix}-H), 3.77 (s, 8H, Ar_{calix}-CH₂-Ar_{calix}), 4.25–4.18 and 3.86–3.74 (t, -O-CH₂-), 3.66–3.52 (t, -O-CH₂-)

2.2.5 1,3-アルタネート型カリックス [4] アレーンビス (4-アミノベンゾ-クラウン-6) (CBC) (5) の合成

化合物**4** (1.01 g, 1.00 mmol) とパラジウム炭素 (5%) (86.3 mg, 0.811 mmol) を 40 mL の DMF に入れてかくはんし、0°C で 20 分間冷却した後、同温で 3 時間かけて窒素を充填し、60°C で 24 時間かくはんして反応させた。反応液を純水中に滴下して再沈殿精製し、赤茶色の粉末状化合物**5**が得られた。収率：93.7%

ESI-MS (m/z): 977.6 [M+Na]⁺ (found), 954.6 (calcd)
¹H NMR, δ (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): 6.92 (s, 8H, Ar_{calix}-H), 6.73 (d, 2H, Ar-H), 6.60 (t, 4H, Ar_{calix}-H), 6.35 (d, 2H, Ar-H), 6.27 (dd, 2H, Ar-H), 3.99 (t, 4H, Ar-NH₂), 3.78 (t, 4H, -O-CH₂-), 3.58 (s, 8H, Ar_{calix}-CH₂-Ar_{calix}), 3.55 (t, 4H, -O-CH₂-), 3.42 (t, 8H, -O-CH₂-), 3.23–3.26 (m, 16H, -O-CH₂-)

2.3 カリックスクラウン含有ポリマーの合成

2.3.1 カリックスクラウン含有ポリアミド酸 (PACC) (6) の合成

化合物**5** (619.37 mg, 0.65 mmol) を 60°C で 3 時間脱気した。そこに 6FDA (288.29 mg, 0.65 mmol) を加えさらに 1 時間室温で脱気した。溶媒の無水 DMAc を 9.69 mL 加えて 12 時間室温でかくはんし反応させた。反応液はメタノールに滴下して再沈殿精製し、黒紫色の固体化合物**6**が得られた。

¹H NMR, δ (500 MHz, DMSO-d₆, ppm): 13.6 (br, -COOH), 10.5 (m, -NH-), 7.95 (m, Ar_{6FDA}-H), 7.81 (m, Ar_{6FDA}-H), 7.75 (m, Ar_{6FDA}-H), 7.53 (m, Ar-H), 7.30 (m, Ar-H), 7.11 (m, Ar_{calix}-H), 7.07 (m, Ar-H), 6.90 (m, Ar_{calix}-H), 4.09 (m, -O-CH₂-CH₂-O-), 3.81 (m, Ar_{calix}-CH₂-Ar_{calix}), 3.65–3.40 (m, -O-CH₂-CH₂-O-)

FT-IR, ν (KBr, cm⁻¹): 2881 (-CH₂-), 1682 (-CONH-), 1607 (N-H), 1508 (Ar), 1456 (Ar), 1367 (C-F), 1211 (-COOH)

GPC (using DMF as an eluent): $\bar{M}_n = 6.40 \times 10^3$, $\bar{M}_w = 7.43 \times 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.16$

2.3.2 カリックスクラウン含有ポリイミド (PICC) (7) の合成

本反応は、前項の PACC 合成に続く反応である。12 時間の PACC の重縮合反応を終えた後、TEA (0.726 mL, 5.19 mmol) と無水酢酸 (0.49 mL, 5.19 mmol) を加え、60°C で 8 時間かくはんした。反応液は過剰のメタノールに滴下し再沈殿させ、黒赤色の固体化合物**7**が得られた。

¹H NMR, δ (500 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8.18 (s, Ar_{6FDA}-H), 7.99 (s, Ar_{6FDA}-H), 7.73 (s, Ar_{6FDA}-H), 7.15 (m, Ar_{calix}-H), 7.03 (m, Ar_{calix}-H), 6.60 (m, Ar-H), 4.04–4.03 (m, -O-CH₂-CH₂-O-), 3.68 (m, Ar_{calix}-CH₂-Ar_{calix}), 3.81–3.30 (m, -O-CH₂-CH₂-O-)

FT-IR, ν (KBr, cm⁻¹): 1725 (C=O), 1551 (C-H), 1380 (C-N), 1250 (C-O, Ar-O-CH₂), 1203 (C-O, CH₂-O-CH₂), 721 (C-F)

GPC (using DMF as an eluent): $\bar{M}_n = 1.31 \times 10^4$, $\bar{M}_w = 2.23 \times 10^4$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.70$

2.3.3 カリックスクラウン含有ポリアミド酸アミド (PAACC) (8) の合成

化合物**5** (344.5 mg, 0.361 mmol) を 60°C で 3 時間脱気

した。その後、6FDA (76.0 mg, 0.361 mmol) を加え、常温で1時間脱気した。4.5 mL の無水DMAcを加え、12時間常温でかくはんした。反応1~2時間目で反応溶液がゲル化してきた時は適宜溶媒を足した。反応液はメタノールに滴下し再沈殿精製し、薄黄色の固体化合物 **8** が得られた。

$^1\text{H NMR}$, δ (500 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 13.4 (br, -COOH), 10.4 (m, -NH-), 8.49–8.00 (m, Ar_{6FDA}-H), 7.71–7.10 (m, Ar-H), 7.05 (m, Ar_{calix}-H), 6.64 (m, Ar_{calix}-H), 4.05 (m, -O-CH₂-CH₂-O-), 3.77 (m, Ar_{calix}-CH₂-Ar_{calix}), 3.65–3.35 (m, -O-CH₂-CH₂-O-)

FT-IR, ν (KBr, cm⁻¹): 2878 (-CH₂-), 1636 (-CONH-), 1609 (N-H), 1508 (Ar), 1456 (Ar), 1211 (-COOH)

GPC (using DMF as an eluent): $\bar{M}_n = 5.80 \times 10^3$, $\bar{M}_w = 7.38 \times 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.27$

2.4 キャラクターゼーション

$^1\text{H NMR}$ スペクトル, 近赤外スペクトル, モノマーの分子量, ポリマーの重合度は, 各々 Bruker advance AV500 FT NMR (ブルカーバイオスピク (株) 製), FT-IR-4100 (ジャスコ (株) 製), LCQ Fleet (ESI-MS, テルモフィッシャーサイエンティフィック (株) 製), Tosoh HLC-802A (ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC), LiBr 水溶液, 東ソー (株) 製) をそれぞれ使用し測定した。

2.5 磁性ナノ粒子含有ナノシートの作製

2.5.1 HFIP を溶媒としたポリマー溶液の調製

0.4 g の PICC (PACC や PAACC の場合も同様) を 40 mL の HFIP に溶解させ, 不溶物を有機溶剤耐性メンブレンフィルターでろ過した後, 0.4 g の EMG1400 と 20 g の硝酸セシウムを加えた。この PICC 溶液とは別に, 2 wt% PVA 水溶液と 4 wt% PS 酢酸エチル溶液も調製した。

2.5.2 Roll to Roll プロセスによるナノシートの大量製膜

マイクログラビアコーター (Tabletop Mini-Labo™ Test Coater, (株) 製康井精機製) を用いて製膜した。12 cm × 10 m 分の PET フィルムを基板とし, 基板に近い順から PVA, PS, そして PICC からなる 3 層のナノシートを作製した。ロール速度は, PVA, PS 膜製膜では 1.0 m/s, 超分子ナノシート膜製膜では 0.3 m/s とした。

2.5.3 ナノシートの膜厚測定

膜厚は, 自己支持状態のナノシートをシリコン基板に再吸着させ, 原子間力顕微鏡 (AFM, KEYENCE VN-8000 NANOSCALE hybrid microscope) を用いて測定した。

2.5.4 細断化ナノシートの調製

PET 基板ごとナノシートを純水に浸漬させ PVA 層を溶解させた。15 分後にピンセットでナノシートを基板から剥離させ, 自己支持状態とした。ナノシートのみを酢酸エチルで満たされた 10 mL バイアル瓶に移し, 10

秒間激しく振ってナノシートを細断した。ナノシートを磁石で集めたあと溶媒を純水に置換して再分散させた。

2.6 機能評価

2.6.1 Cs⁺ 吸脱着試験

1 mM の塩酸溶液 5 mL が入ったシャーレに 2 × 2 cm 分の PICC/PS ナノシート (未細断化状態) を, PICC 層側が水面に接触するように浸漬させ, 24 時間かくはんさせた。その後, シャーレを 1 mM Cs⁺ 水溶液 5 mL で置換して一定時間かくはんさせ, 1 × 1 cm のシリコン基板にナノシートを PICC 層が上部 (基板に接触しない側) に来るように再吸着させて乾燥させた。XPS 装置 (JPS-9010, 日本電子 (株) 製) を用いて表面の元素分析と各原子の存在比を測定した。なおサンプル間の Cs 吸着の定量比較をするために用いた試料表面の Cs⁺ 吸着率 A_{Cs} は, 式 (1) から計算した。

$$A_{Cs}(\%) = \frac{Cs \text{ abundance ratio}}{N \text{ abundance ratio}} \times 100 \quad (1)$$

各超分子ポリマーが 1 ユニットに窒素原子 2 個と Cs⁺ 吸着部位を 2 箇所ずつもつことから, 式 (1) では, Cs⁺ 吸着率が 100% とは CBC の Cs⁺ 吸着サイト二つとも Cs⁺ が吸着されている状態を示している。

2.6.2 Cs⁺ 選択性試験

サンプル調製と測定は 2.6.1 項と同様に行い, Cs⁺ 処理で使用する塩溶液を 1 mM Cs⁺, Na⁺ 混合水溶液とした。

2.6.3 Cs⁺ 回収試験

10 ppm Cs⁺ 水溶液が 8 mL が入った 10 mL サンプル瓶に, 10 × 40 cm 分のナノシート (塩酸処理済) を投入し, 250 rpm でかくはんした。ナノシートをろ過によって除去した溶液から 0.2 mL を回収した。回収した溶液を 1000 倍希釈して Cs⁺ の濃度を誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS 7700x, アジレント・テクノロジー (株) 製) を用いて測定した。濃度既知の Cs⁺ 標準溶液から検量線を作成した。以下の式 (2)~(4) から Cs⁺ 除去率 (E_{Cs}), Cs⁺ 吸着量 (q_e), そして分配係数 (K_d) を算出した。

$$E_{Cs}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$q_e(\text{mg/g}) = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (3)$$

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot \frac{V}{m} = \frac{q_e}{C_0} \quad (4)$$

ここで, C₀ と C_e (ppm) は初期濃度と平衡濃度, m (g) はナノシートの質量, そして V (mL) は Cs⁺ 水溶液の体積である。

3 結果と考察

3.1 モノマーの合成

カリックスクラウンを重縮合体の原料となるジアミンモノマーを得るため、カリックスクラウン両端のエチレングリコール骨格にフェニル基を介したアミノ基を導入した。カリックスクラウン誘導体として、カリックス[4]アレーンの両端に18-クラウン-6に相当するヘキサエチレングリコールを2等量分架橋した、カリックス[4]アレーン-ビス(クラウン-6)を採用した。これはCs⁺を選択的に認識する1,3-カリックス[4]アレーン-クラウン-6を2ユニット分含み、Cs吸着量の増加を見込んだためである。カリックスクラウン形成反応後のCompound 4の¹H NMRスペクトルにおいて、カリックス[4]アレーンの炭化水素基成分のプロトンがシングレットを示したことにより、合成物が立体対称性をもつ1,3-アルタネート型由来のカリックスビスクラウン(CBC)が同定された。

3.2 ポリマーの合成

Scheme 1に示すように、CBC含有ジアミンモノマー(5)と酸無水物(6FDAまたはTMAC)との重縮合や化学イミド化により、重縮合体(PACC, PICC, PAACC)を合成した。6FDA由来のポリアミドをPACC、ポリイミドをPICC、そしてTMAC由来のポリ(アミド酸-アミド)を

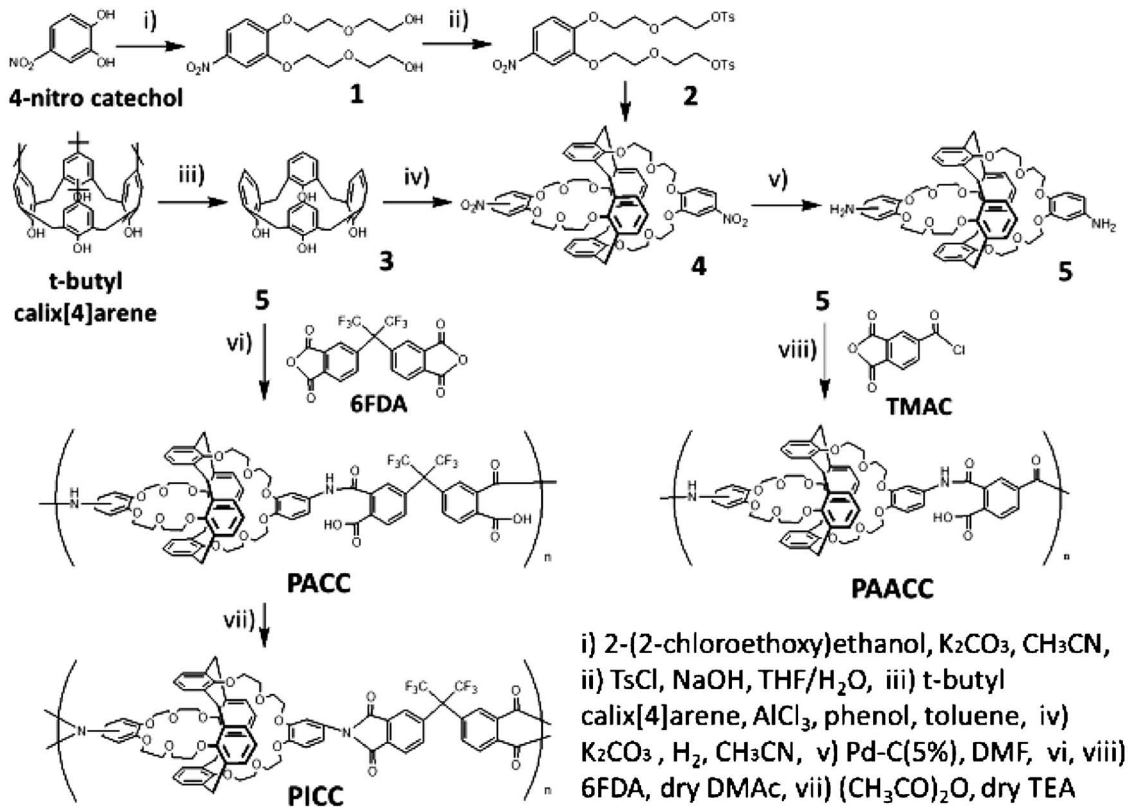
PAACCとした。酸二無水物は、ポリマーの有機溶剤溶解性を高くしてナノシート加工性を期待して、重縮合後のポリマーの溶解性が高くなることが知られる6FDAとTMACを選択した¹³⁾。

3.3 ポリマー溶液の調製

各ポリマーの溶解性試験では、3種類ともDMSO, NMPとHFIPに溶け、水素結合性有機溶媒に可溶であった。よって、この中で最も低沸点(約58°C)で、ナノシート製膜が容易と思われるHFIPをポリマーの製膜用溶媒として選択した。なお、これらポリマーは水に不溶であり、汚染水処理に利用できることを確認した。なお、ポリマー溶液調製の際に硝酸セシウムを過剰量添加したのは、CBC形成反応時にK⁺に最適となっていたリガンドにCs⁺を吸着させて、リガンドをCs⁺の鑄型に変形させるためである¹⁴⁾。ナノシート製膜でその鑄型を固定させた。製膜後Cs吸着を評価する際は、すでに吸着しているCsを塩酸処理によって除去してCsフリーとした。

3.4 ナノシートの作製と剥離

ナノシートの作製と剥離はFigure 2(a)のように行った。製膜は、一度に大量製膜が可能なマイクログラビアコーターを利用したRoll to Rollプロセスによるグラビアコート法を用いた¹⁵⁾。得られたナノシートの膜厚は、PICCの場合69 nmとなった。ここでは、PVA層を犠牲



Scheme 1. Synthetic scheme of polyamide and polyimide.

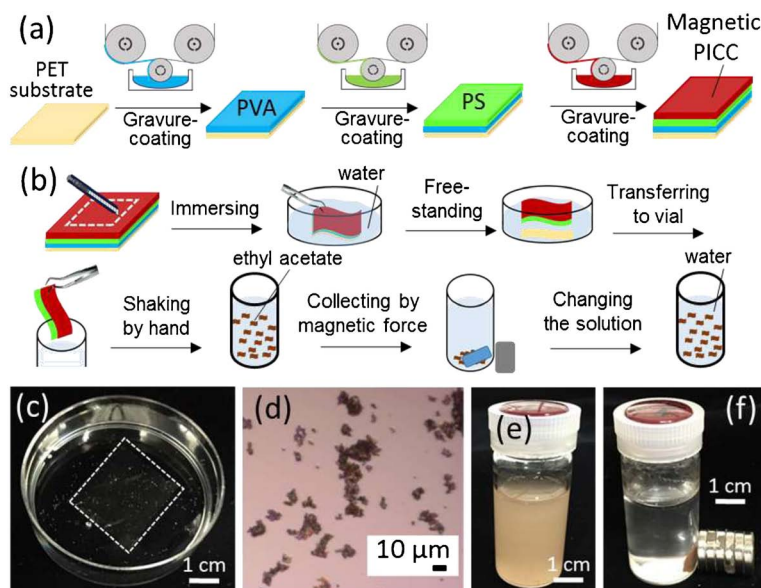


Figure 2. (Color online) (a) Fabrication of 3-layered nanosheets by Roll to Roll process, (b) Preparation of fragmented nanosheets in an aqueous solution, (c) free-standing 2-layered nanosheet, (d) OM images of PICC nanosheet after fragmentation, (e) and (f) An aqueous solution dispersing fragmented nanosheets before and after magnetic separation, respectively.

膜として水中でPET基板からナノシートを剥離させ、自己支持状態のナノシートを得た。注意点として、ナノシート製膜時、PVA層の上に直接目的ポリマー層を敷くと、そのポリマーの溶媒であるHFIPがPVA層を溶かしてしまう。そのため、HFIPに不溶なPSを支持層としてPVA層と目的ポリマー層の間に介し、結果的に3層のナノシートとした。すなわち水中剥離後はPS層も含む二層のナノシートの状態とした。

3.5 ナノシートの細断化

Figure 2(b)の手順で細断化ナノシート水分散液を調製した。重縮合体由来のナノシートは破れやすく、手で振り混ぜることで一辺が10 μm程の細断化ナノシートが得られた (Figure 2(d))。また、剥離後に不要なPS層のみを除去するため、細断化の際PSを溶解する酢酸エチルを溶媒として使用し、細断後酢酸エチル溶液は純水置換で除去した。本ナノシートは磁性ナノ粒子を疎水性相互作用によってポリマー内部に担持しているため、Figure 2(e), 2(f)のようにネオジムなどの強力な磁石で容易にナノシートの分離回収が可能であった。

3.6 Cs⁺吸脱着試験

CBCのユニットとCs⁺の吸着は、次の式(5)に示す錯体形成反応により起こる¹⁶⁾。この反応は可逆反応であり、本研究のような液-固間抽出では、Cs⁺混濁液中でCs吸着、酸溶液中でCs脱離が進む。

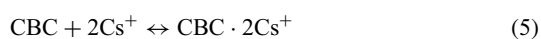


Figure 3にナノシート製膜直後からのCs⁺吸脱着試験

の結果を示す。まず、コントロールのPIナノシートでは、Csが表面に存在することは認められなかった。一方で、製膜直後のPICCナノシートは、728 ppm付近にCs 3d_{5/2}帰属されるピークが認められCs吸着率は100%を上回った。これは包接されたCs⁺以外に表面に析出したCs塩が検出されたものと思われる。しかし、一旦酸処理により、表面Cs塩ならびにリガンドに包接されているCs⁺を完全に除去してからCs⁺溶液処理を行ったところ、726 ppm付近にCs 3d_{5/2}帰属されるピークが現れ適当と思われる範囲のCs吸着値を示した。一連の結果から、ナノシートのCs⁺吸脱着性が示され、酸処理とCs⁺溶液処理を10回繰返した際も、吸着性能に大きな低下が見られずほぼ同様の結果が得られ、ナノシートの吸着材としての再利用性が示された。

3.7 Cs⁺選択性試験

選択性試験におけるXPS測定の結果をFigure 4(a)~4(f)に示す。このXPSスペクトルにおいて、3種のポリマーすべてにCsのピークが認められた一方、Naのピークは認められなかったことから、Cs⁺がCBCに選択的に吸着することが示めされた。CBCキャビティのCs⁺特異性とCs⁺による鋳型化の効果と思われる。吸着材が外部環境中に多量に存在するNa⁺を認識しないことは、汚染水処理を遂行する上で重要な性質である。さらに、Cs⁺はCBCの吸着サイトのみ吸着し、カルボン酸自体とは反応しなかった。もしCs⁺がカルボン酸と反応しカルボン酸塩として存在するならば、Na⁺ともカルボン酸塩を形成するからである。しかしナノシート

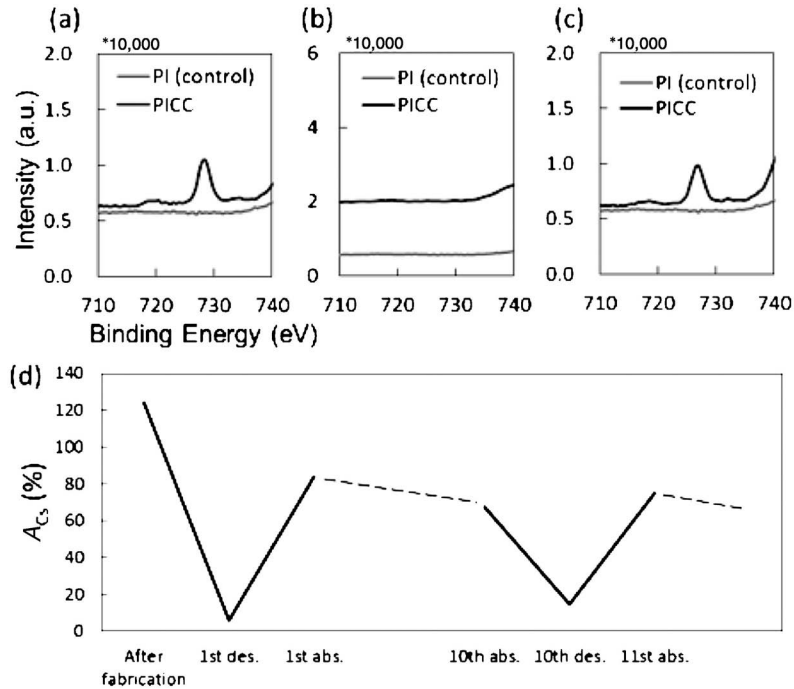


Figure 3. Cs absorption and desorption test: (a)~(c) XPS spectra near Cs 3d_{5/2} peak of nanosheet surface after fabrication, Cs⁺ desorption and Cs⁺ absorption, respectively. (d) Cs⁺ absorption rate at each step of the test.

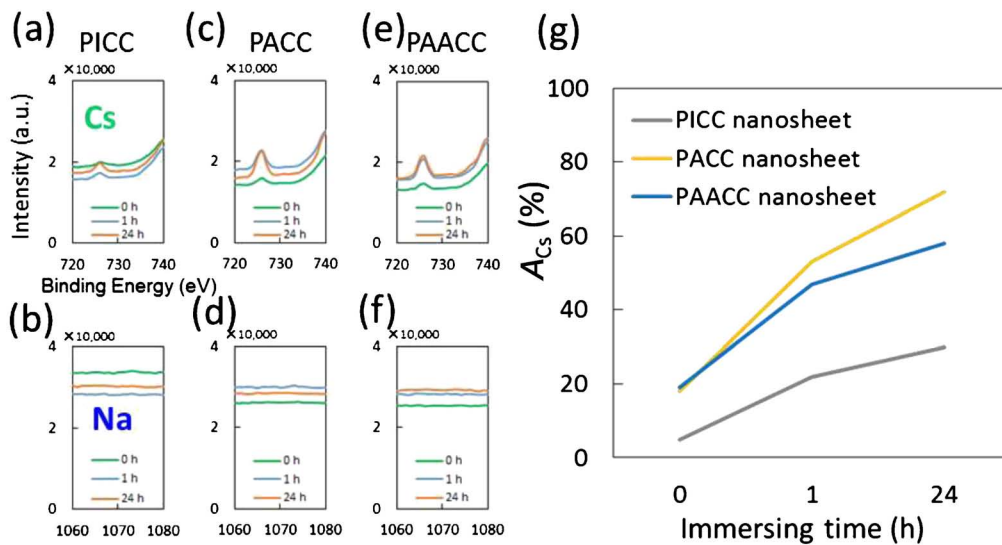


Figure 4. (Color online) Cs absorption and desorption test: XPS spectra around Cs 3d_{5/2} peak (a), (c), and (e) and Na 1s peak (b), (d), and (f). (a) and (d), (b) and (e), and (c) and (f) are PICC, PACC, and PAACC nanosheets, respectively. (g) Change of A_{Cs} (%) of nanosheets for immersing time.

表面にはNa⁺は認められなかったことから、カルボン酸の影響は無視できると思われる。

XPS 測定の結果を Figure 4(g) に示す。各ナノシートのCs⁺吸着率(A_{Cs})を比較したところ、吸着率はPICCナノシートよりもPACCナノシートやPAACCナノシートの方が大きいことが認められた。PICCナノシートのA_{Cs}が処理時間に関わらず低い理由として、PICC

の疎水性の高さが大きく寄与しているものと思われる。つまり、一般的に疎水性の高いイミド結合を有するPICCはイオンを浸透させ難い性質をもつため、ナノシート全体としてA_{Cs}が低くなったと考えられる。一方で、PACCやPAACCナノシートは、構造に親水基のカルボン酸を含みCs⁺がより深部にまで浸透しやすいためにA_{Cs}が高くなったものと考えられる。

3.8 Cs⁺回収試験

擬似汚染水 (Cs⁺濃度 10ppm の水溶液) を除染する Cs⁺抽出試験の処理時間ごとの Cs⁺濃度変化の結果を Figure 5 に示す。実験では、実際に一連の回収試験においてナノシートは外部磁場による磁気分離で回収でき、後述する新規処理システムの吸着材循環操作が現実的であると判断した。まず表面積換算で 400 cm² に当たるナノシートを使用した吸着材過剰条件の回収試験では、24 時間以上の処理で溶液中 Cs⁺ が 20% 以下にまで除去できた。48 時間後でもおよそ除去量に変化はなく、ナノシートの Cs 吸着は 24 時間あたりを目処に平衡状態に達したと考えられる。続いて、吸着材の性能を評価するために行った 100 cm² 分のナノシートを使用した擬似汚染水過剰時の回収試験では、3.7 節で行った考察と一致するような、PICC よりも PACC の Cs⁺ 除去率が高い結果となった。そして定量分析の結果、この処理時間 24 時

間での Cs⁺ 吸着量 (q_e) は 40.5 (mg/g)、吸着サイト利用率は 21%、そして分配係数 (K_d) は 4.98×10^3 (mL/g) を示した。 q_e 値は、先行研究において開発された酸化鉄含有 PB の数値 ($q_e = 35 \sim 45$)^{17),18)} と同水準であることが認められた。また、一般的な PB の吸着サイト利用率も 30~40% を推移することから¹⁹⁾、ナノシートの吸着サイト利用率が劣っているとは思われなかった。分配係数においては、おおむね数万以上の数値を示す PB に大差を付けられたが、一般的に K_d 値が 5000 以上で良い吸着材として認められることから²⁰⁾、Cs⁺ 吸着能力としてはおよそ及第点と言える。

3.9 新規セシウム除染システム (提案)

現状の放射性廃棄物処理プロセスは四段階を経る。Figure 6 に示す新規セシウム除染システムは、このうち三段階目の改良を提案する方法である。すなわち、汚染水槽と塩酸槽の二槽間を吸着材が (1)→(2)→(3) と循環す

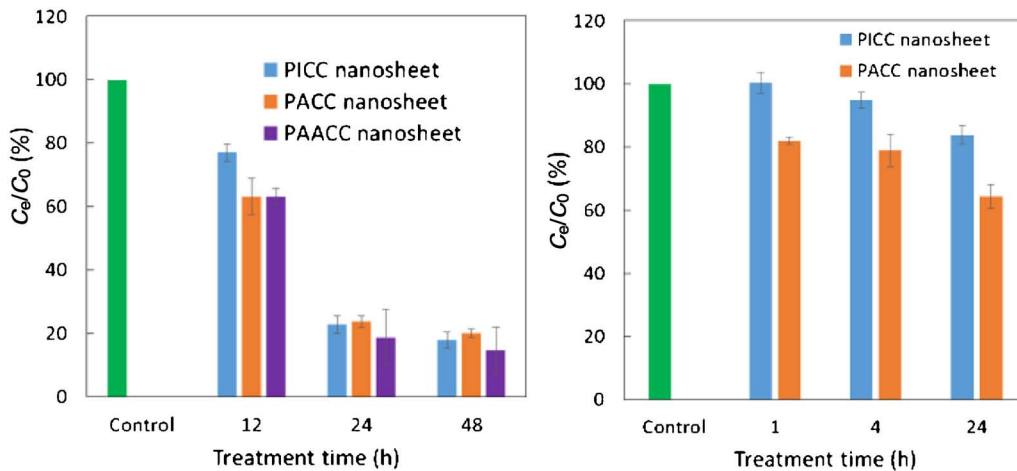


Figure 5. (Color online) Cs collection tests treated with (a) 400 cm² and (b) 100 cm² of fragmented nanosheets.

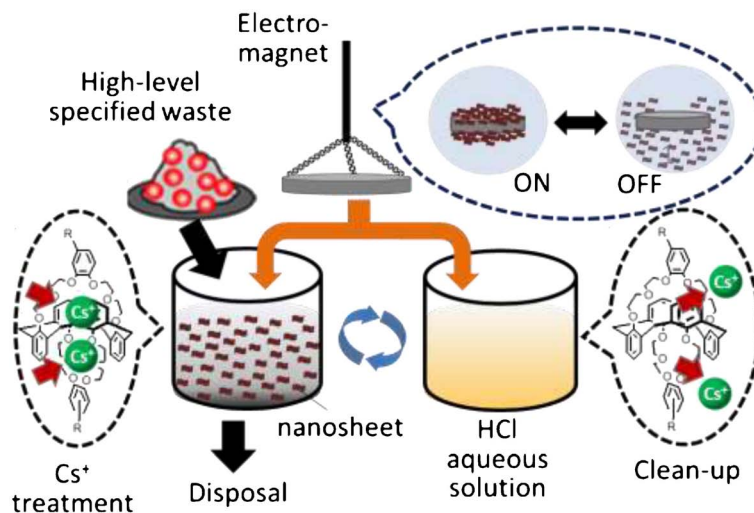


Figure 6. (Color online) Proposal of a new Cs treatment system with repeatable use of nanosheets.

るシステムである。

- (1) 抽出したCs⁺をナノシートに吸着
- (2) 電磁石でナノシートを回収し、塩酸槽で洗浄
- (3) 洗浄後、再度汚染水槽にナノシートを投入

循環では電磁石を利用し、溶液処理中は電磁石の電源をOFFにして吸着材を溶液中に分散させ、処理後は電磁石の電源をONにして吸着材を回収し、電磁石ごと槽間を移動させる。

この処理では、使用した吸着材を塩酸処理で洗浄し、次のCs処理のために再利用できる。ナノシートのCs吸着だけでなく脱離もできる利点を生かせば、再び汚染水処理に利用できる。したがって、性能としては及第点であるナノシート型吸着材でも、再利用することにより既存吸着材以上のパフォーマンスを出せると思われる。また本システムは、磁気分離を使い、処理後の溶液を容易に回収できる。この技術では、フィルターなどでろ過する煩雑な操作を必要とせず簡便な回収操作が実現できる。汚染水をバッチなどに詰めた吸着材に通すなどの従来の汚染水循環型装置を用いず、絶対量が圧倒的に少ない吸着材側のみを循環させれば済むという運用コストの大幅な削減が実現できる。今後、吸着材としては再利用の耐える安定性の厳しいテストとプロトタイプによる実証実験が必要となろう。

4 結 言

本研究では、カリックスクラウン誘導体を含む重縮合体を原料とした細断化ナノシートを作製し、担持した磁性ナノ粒子と合わせて使用する吸着材を開発した。従来では液-液抽出法によるCs回収がおもな研究分野であったカリックスクラウン誘導体を、ポリマーを介してナノシート化した、微細な固形吸着材として初めて作製することができた。このナノシート型吸着材は、各機能評価により、Cs選択性、Cs吸脱着性、そしてCs濃縮性が示され、擬似汚染水中でのCs吸着とその後の吸着材の回収までの一連の操作が可能であることが認められた。またこれらの性質を用いた新規セシウム処理システムとして、吸着材が電磁石を用いて汚染水槽と塩酸槽間を循環する処理方法を提案し、吸着材の操作性と再利用性を利用した簡便で高効率なシステムを構築した。

プロトタイプを研究室で評価した段階であるものの、本研究がさまざまな問題によって未処理状態となっている指定廃棄物の最終処分に役立ち、少しでも福島周辺地域の安全に寄与することができれば幸いである。

謝 辞 XPS装置とICP-MS装置のそれぞれの使用にご協力頂いた早稲田大学物性計測センターの榎本心平氏、村井幸男氏に心より感謝の意を表す。本研究は、科学研究費補助金 挑戦的萌芽研究(24651084)による助成によって行われた。

文 献

- 1) N. Adachi, V. Adamovitch, Y. Adjovi, K. Aida, H. Akamatsu, S. Akiyama, A. Akli, A. Ando, T. Andrault, H. Antonietti, S. Anzai, G. Arkoun, C. Avenoso, D. Ayrault, M. Banasiewicz, M. Banaśkiewicz, L. Bernardini, E. Bernard, E. Berthet, M. Blanchard, D. Boreyko, K. Boros, S. Charron, P. Cornette, K. Czerkas, M. Dameron, I. Date, M. De Pontbriand, F. Demangeau, L. Dobaczewski, L. Dobrzyński, A. Ducouret, M. Dziedzic, A. Ecalte, V. Edon, K. Endo, T. Endo, Y. Endo, D. Etryk, M. Fabiszewska, S. Fang, D. Fauchier, F. Felici, Y. Fujiwara, C. Gardais, W. Gaul, L. Guérin, R. Hakoda, I. Hamamatsu, K. Handa, H. Haneda, T. Hara, M. Hashimoto, T. Hashimoto, K. Hashimoto, D. Hata, M. Hattori, R. Hayano, R. Hayashi, H. Higasi, M. Hiruta, A. Honda, Y. Horikawa, H. Horiuchi, Y. Hozumi, M. Ide, S. Ihara, T. Ikoma, Y. Inohara, M. Itazu, A. Ito, J. Janvrin, I. Jout, H. Kanda, G. Kanemori, M. Kanno, N. Kanomata, T. Kato, S. Kato, J. Katsu, Y. Kawasaki, K. Kikuchi, P. Kilián, N. Kimura, M. Kiyu, M. Klepuszewski, E. Kluchnikov, Y. Kodama, R. Kokubun, F. Konishi, A. Konno, V. Kontsevov, A. Koori, A. Koutaka, A. Kowol, Y. Koyama, M. Kozioł, M. Kozue, O. Kravtchenko, W. Kruczała, M. Kudła, H. Kudo, R. Kumagai, K. Kurogome, A. Kurosu, M. Kuse, A. Lacombe, E. Lefaillet, M. Magara, J. Malinowska, M. Malinowski, V. Maroselli, Y. Masui, K. Matsukawa, K. Matsuya, B. Matusik, M. Maulny, P. Mazur, C. Miyake, Y. Miyamoto, K. Miyata, K. Miyata, M. Miyazaki, M. Mołęda, T. Morioka, E. Morita, K. Muto, H. Nadamoto, M. Nadzikiewicz, K. Nagashima, M. Nakade, C. Nakayama, H. Nakazawa, Y. Nihei, R. Nikul, S. Niwa, O. Niwa, M. Nogi, K. Nomura, D. Ogata, H. Ohguchi, J. Ohno, M. Okabe, M. Okada, Y. Okada, N. Omi, H. Onodera, K. Onodera, S. Ooki, K. Oonishi, H. Oonuma, H. Ooshima, H. Oouchi, M. Orsucci, M. Paoli, M. Penaud, C. Perdrisot, M. Petit, A. Piskowski, A. Plocharski, A. Polis, L. Polti, T. Potsepnia, D. Przybylski, M. Pytel, W. Quillet, A. Remy, C. Robert, M. Sadowski, M. Saito, D. Sakuma, K. Sano, Y. Sasaki, N. Sato, T. Schneider, C. Schneider, K. Schwartzman, E. Selivanov, M. Sezaki, K. Shiroishi, I. Shustava, A. Śniecińska, E. Stalchenko, A. Staroń, M. Stromboni, W. Studzińska, H. Sugisaki, T. Sukegawa, M. Sumida, Y. Suzuki, K. Suzuki, R. Suzuki, H. Suzuki, K. Suzuki, W. Świdorski, M. Szudejko, M. Szymaszek, J. Tada, H. Taguchi, K. Takahashi, D. Tanaka, G. Tanaka, S. Tanaka, K. Tanino, K. Tazbir, N. Tcesnokova, N. Tgawa, N. Toda, H. Tsuchiya, H. Tsukamoto, T. Tsushima, K. Tsutsumi, H. Umemura, M. Uno, A. Usui, H. Utsumi, M. Vaucelle, Y. Wada, K. Watanabe, S. Watanabe, K. Watase, M. Witkowski, T. Yamaki, J. Yamamoto, T. Yamamoto, M. Yamashita, M. Yanai, K. Yasuda, Y. Yoshida, A. Yoshida, K. Yoshimura, M. Żmijewska, and E. Zuclarelli, *J. Radiological Prot.*, **36**, 49 (2016).

- 2) (a) 除染情報サイト, “除染の目標”, 環境省 (2016), http://josen.env.go.jp/about/method_necessity/goal.html.
 (b) 除染情報サイト, “除染特別地域における除染の進め方”, 環境省 (2016), http://josen.env.go.jp/about/method_necessity/method_area.html.
 (c) 除染情報サイト, “除染で取り除いた土壌等の処理の流れ”, 環境省 (2016), https://josen.env.go.jp/soil/storage_procedure.html.
 (d) 中間貯蔵施設情報サイト, “中間貯蔵施設の概要”, 環境省 (2016), <http://josen.env.go.jp/chukanchozou/about/>.
 (e) 放射性物質汚染廃棄物処理総合サイト, “どうやって処理するのか”, 環境省 (2016), http://shiteihaiki.env.go.jp/radiological_contaminated_waste/designated_waste/step_disposal.html.
- 3) P. J. Faustino, Y. Yanga, J. J. Progarb, C. R. Brownella, N. Sadriehc, J. C. Mayb, E. Leutzingerd, D. A. Placed, E. P. Duffyd, F. Hounb, S. A. Loewkee, V. J. Mecozzia, C. D. Ellisona, M. A. Khana, A. S. Hussainc, and R. C. Lyona, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **47**, 114 (2008).
- 4) (a) H. Yang, L. Sun, J. Zhai, H. Li, Y. Zhao, and H. Yu, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 326 (2014).
 (b) H. Yang, H. Li, J. Zhai, L. Sun, Y. Zhao, and H. Yu, *Chem. Eng. J.*, **246**, 10 (2014).
- 5) “植物系放射性セシウム汚染物の焼却灰を除染する技術を実証”, 産総研 (2013), <http://www.aist.go.jp/aist-j/press-release/pr2013/pr20131120/pr20131120.html>.
- 6) K. Salorinne and M. Nissinen, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **61**, 11 (2008).
- 7) (a) B. C. Russell, P. E. Warwick, and I. W. Croudace, *Anal. Chem.*, **86**, 11890 (2014).
 (b) J.-H. Bu, Q.-Y. Zheng, C.-F. Chen, and Z.-T. Huang, *Tetrahedron*, **61**, 897 (2005).
 (c) Z. Asfari, C. Bressot, J. Vicens, C. Hill, J.-F. Dozol, H. Rouquette, S. Eymard, V. Lamare, and B. Tournois, *Anal. Chem.*, **67**, 3133 (1995).
 (d) A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, F. Ugozzoli, F. Arnaud, S. Fanni, M.-J. Schwing, R. J. M. Egberink, F. de Jong, and D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2767 (1995).
 (e) P. J. Dijkstra, J. A. J. Brunink, K. E. Bugge, D. N. Reinhoudt, S. Harkema, R. Ungaro, F. Ugozzoli, and E. Ghidini, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7567 (1989).
- 8) Y. Okamura, K. Kabata, M. Kinoshita, D. Saitoh, and S. Takeoka, *Adv. Mater.*, **21**, 4388 (2009).
- 9) K. Ito, A. Saito, T. Fujie, K. Nishiwaki, H. Miyazaki, M. Kinoshita, D. Saitoh, S. Ohtsubo, and S. Takeoka, *Acta Biomater.*, **24**, 87 (2015).
- 10) T. Fujie, Y. Mori, S. Ito, M. Nishizawa, H. Bae, N. Nagai, H. Onami, T. Abe, A. Khademhosseini, and H. Kaji, *Adv. Mater.*, **26**, 1699 (2014).
- 11) Y. Okamura, K. Kabata, M. Kinoshita, H. Miyazaki, A. Saito, T. Fujie, S. Ohtsubo, D. Saitoh, and S. Takeoka, *Adv. Mater.*, **25**, 545 (2013).
- 12) M. Ouchi, Y. Inoue, Y. Liu, S. Nagamune, S. Nakamura, K. Wada, and T. Hakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1260 (1990).
- 13) (a) C. M. Yun, A. Abeta, S. Wirittichai, K. Yamamoto, H. Ishikura, and Y. Nagase, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **240**, 237 (2012).
 (b) P. R. Buch and A. V. R. Reddy, *Polymer*, **46**, 5524 (2005).
- 14) M. Shamsipur and H. R. Rajabi, *Microchim. Acta*, **180**, 243 (2013).
- 15) A. Zucca, K. Yamagishi, T. Fujie, S. Takeoka, V. Mattoli, and F. Greco, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 6539 (2015).
- 16) J. Kříž, J. Dybal, E. Makrlík, P. Vaňura, and B. A. Moyer, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 7578 (2011).
- 17) R. A. Pethrick, M. J. Wilson, S. Affrossman, D. Holmes, and W. M. Lee, *Polymer*, **41**, 7111 (2000).
- 18) H. Yang, H. Li, J. Zhai, L. Sun, Y. Zhao, and H. Yu, *Chem. Eng. J.*, **246**, 10 (2014).
- 19) H. Yang, L. Sun, J. Zhai, H. Li, Y. Zhao, and H. Yu, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 326 (2014).
- 20) K. Asao, M. Ogino, A. Iwano, Y. Okamura, S. Takeoka, and Y. Nagase, *Kobunshi Ronbunshu*, **73**, 76 (2016).

[Original Papers]

Construction of A New Cs⁺ Extraction Process by Using Calix Crown-Containing Magnetic Nanoparticle-Loaded Fragmented Nanosheets

Katsunori SATO*¹, Gen NOGUCHI*¹, Kohei ASAO*², Atsushi MURATA*¹, Toshinori FUJIE*^{3,4}, Yu NAGASE*², and Shinji TAKEOKA*¹

*¹Department of Life science and Medical Bioscience, Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University (2-2 Wakamatsu-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8480, Japan)

*²Course of Industrial Chemistry, Graduate School of Engineering, Tokai University (4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka 259-1292, Japan)

*³Waseda Institute for Advanced Study, Waseda University (2-2 Wakamatsu-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8480, Japan)

*⁴Japan Science and Technology Agency, PRESTO (4-1-8 Honcho, Kawaguchi 332-0012, Japan)

The treatment of radioactive Cs⁺-polluted waste is now a serious issue in Fukushima. In this study, construction of a new Cs⁺ absorbent: calix crown-containing magnetic nanoparticle-loaded fragmented nanosheets (SFNs) was carried out by addressing the following points: calix crown as a Cs⁺-capturing mechanism, aromatic polyamide/polyimide as an ingredient of absorbent for better chemical and physical resistance, polymer nanosheet as the immobilization platform to enhance the contact area of the absorbent toward the polluted solution, magnetic nanoparticles, loaded onto nanosheet, and the fragmentation of nanosheet for simple use in a polluted solution. As a result, SFNs were successfully prepared and revealed to have Cs⁺ selectivity and reusability. Also, SFNs in solution caught Cs⁺ and were manipulated by magnetic force. The Cs extraction process is an effective method by circulating absorbents between polluted solution and the cleaning solution by electromagnetic operation.

KEY WORDS Calix Crown / Cesium Extraction / Nanosheet / Polyamide-Imide / Magnetic Nanoparticle /

(Received October 14, 2016; Accepted December 13, 2016; Advance Publication February 24, 2017) [*Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 99–108 (2017)]

©2017, The Society of Polymer Science, Japan