T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	薄膜ゲル塗布クロマト分離剤を用いた核種分離用ゲル液抽出プロセスの開発
Title(English)	Development of Gel-liquid Extraction Process using Thin-film Gel coated Chromatographic Agent for Nuclide Separation
著者(和文)	河村卓哉
Author(English)	Takuya Kawamura
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10169号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹下 健二,池田 泰久,小澤 正基,加藤 之貴,塚原 剛彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10169号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	原子核工学	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（ 工学 ）
学生氏名： Student's Name	河村卓哉		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	竹下健二	
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	井頭政之	

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本研究は、ゲル・液抽出法の核種分離プロセスへの適用性を検討したものである。

第一章「緒言」では、本研究の背景および目的について述べた。ゲル・液抽出法は抽出剤をゲルに内包もしくは共重合したゲルにより水相から選択的に目的物質を吸着する分離技術である。ゲルは自由度のある三次元ネットワーク構造を有するため目的金属イオンの吸着と脱着を同一場において行うことができ、分離対象の金属イオンに応じてゲルに固定化する抽出剤を変更できる。現在のところ、代表的な核種分離である高レベル放射性廃液から Am や Cm などのマイナーアクチノイド（MA）の分離･回収プロセスは未だ完全には確立されていない。従来研究において MA を高選択吸着する含窒素 6 座配位子 TPEN の分子末端にビニル基を有する各種誘導体と NIPA を共重合したゲルにより MA を Ln から効率よく分離できることが明らかにされている。しかしながらゲルへの TPEN 誘導体の含有率は精々数%と低く、十分な吸着容量が得られないため実用化には至っていない。そこで本研究では、分離場として、多孔質シリカ細孔表面に高含有率の TPEN 誘導体を有するゲルを薄膜塗布し、高い吸着容量だけでなく高い吸脱着速度を同時に示す高機能クロマト分離剤を合成し、ゲル・液抽出法による核種分離プロセスの実用化に資する。

第二章「多座包接型配位子および共重合ゲルの合成と物性評価」では、核燃料再処理実プロセスでは適用性を考慮すると高い吸着容量が求められるため TPEN 誘導体の含有率を高めた共重合ゲルの合成を行った。分子末端にビニル基を有する 6 種類の TPEN 誘導体を合成し、親水性のアクリルアミドを骨格高分子とした TPEN 誘導体の共重合ゲルを合成した。ゲル形成の容易さを考えると、TPEN 誘導体として TPPEN、骨格高分子として NIPA が適していることが分かった。

第三章「TPEN 型共重合ゲルのソフト金属イオン吸着特性評価」では、TPPEN-NIPA 共重合ゲルによるソフト金属イオン（Cd^{2+}）の吸着性能と感温性（ゲルの膨潤度の温度変化）の関係を検討した。TPPEN-NIPA 共重合ゲルはソフト金属イオン（Cd^{2+}）に対する強い吸着能を示し、飽和吸着量は TPPEN 含有率 15.5 mol%で最大となり、0.252 mmol･g^{-1} であった。また、得られた飽和吸着量は十分に大きく、TPPEN-NIPA 共重合ゲルはソフト金属イオンの吸着に適している。一方、TPPEN-NIPA 共重合ゲルは 30℃付近に相転移点をもち、それより低温では親水化され膨潤し、高温では疎水化して収縮した。ゲルの膨潤度は TPPEN 含有率の増加に伴い低下する傾向を示した。低 TPPEN 含有率（7.5 mol%）では 45℃に対する 5℃の膨潤率の比は 2.2 を示し、低温ほど Cd^{2+} 吸着量が増加した。ゲルを膨潤させ、親水化することで Cd^{2+}吸着量は増加する。一方、高 TPPEN 含有率（30 mol%）では 5℃/45℃膨潤比は 1.1 に低下し、温度による Cd^{2+}吸着量の変化は観察されなかった。ゲル断面の EPMA 分析の結果、TPPEN 含有率の低い場合には比較的ゲル体の内部まで Cd^{2+}吸着が行われているが、TPPEN 含有率を増加するとゲルは柔軟さを失い、Cd^{2+}吸着はゲルの

ごく表面に留まった。これらの結果は、高 TPPEN 含有率のゲルを用いて高い吸着容量を達成するにはゲルの薄膜化が不可欠であることを示唆している。

第四章「ゲル薄膜塗布クロマト分離剤の合成および物性評価」では、ゲル薄膜塗布分離剤の合成および分離剤のキャラクタリゼーションを行った。クロマト分離剤の合成は粒径 50 μm、平均細孔径 100 nm の多孔質シリカへの毛管力を使ったモノマーの含浸とラジカル重合により行われた。クロマト分離剤の表面観察において細孔の存在が認められ、細孔分布測定では多孔質シリカ内でのゲル重合により細孔は閉塞しておらず十分に残存していることが示唆された。TPPEN 30 mol%の共重合ゲルを塗布しても平均厚みは僅か 12 nm と評価された。また、水銀圧注入法により細孔容量とゲル重合後の細孔容量の割合を算出すると 0.44 ml/g、57.1%であった。これらの結果は多孔質シリカ細孔表面へのゲルの薄膜塗布に成功したことを示唆している。ゲルの薄膜塗布によってソフト金属イオンの高吸着容量や迅速な吸脱着が期待できる。

第五章「ゲル薄膜塗布クロマト分離剤によるソフト金属イオン吸着」では、TPPEN-NIPA 共重合ゲルを多孔質シリカの細孔表面に薄膜塗布したクロマト分離剤によるソフト金属イオン（Cd^{2+}）の吸着挙動およびカラムクロマトグラフィによる Cd^{2+}/Eu^{3+}の動的な吸着・溶離挙動について検討した。TPPEN-NIPA 共重合ゲルを薄膜塗布したクロマト分離剤では、第三章のゲル単独の吸着試験のような最大値を示さず、TPPEN 含有率の増加に従ってソフト金属イオン（Cd^{2+}）吸着容量が増加した。TPPEN 含有率 30 mol%のクロマト分離剤では飽和吸着量は 0.838 mmol･g^{-1} とゲル単独の吸着試験で得られた最大吸着容量（0.252 mmol･g^{-1}）の 3.3 倍に増加した。Cd^{2+}/Eu^{3+}分離係数も TPPEN 含有率 30 mol%のクロマト分離剤においても最大 60 以上が得られ、ソフト金属イオンに対する高い選択性を示した。EPMA によるクロマト分離剤断面の Cd^{2+}分布を調べると表面から内部までほぼ均一に Cd^{2+}が分布していることが確認され、ゲルの薄膜塗布によってクロマト分離剤内部まで均質に TPPEN への Cd^{2+}吸着が確認された。TPPEN 含有率 30 mol%のクロマト分離剤を使用したカラムクロマトグラフィ試験では鋭い S 型の破過曲線が得られ、金属イオンの吸着速度が大きいことを示唆している。pH 1 の硝酸溶離液を通液すると Cd^{2+}は迅速に溶離し、Cd^{2+}溶離率は 95%以上と、ほぼ全量回収が可能であった。一方、ハード金属イオン（Eu^{3+}）は pH 4 の硝酸溶離剤で 90%以上が迅速に溶離した。クロマトカラムによる吸脱着繰り返し試験（吸着 pH 5、溶離 pH 1）では、一定の吸着率、溶離率を維持し、優れたクロマトカラム特性を示した。

第六章「結言」では、各章で得られた結果を総括し、本論文の結論とした。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	原子核工学　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　工学　）
学生氏名： Student's Name	河村卓哉	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	竹下健二
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	井頭政之

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

Gel-liquid extraction is a separation technology which extracts a target substance selectively from an aqueous phase by a polymer gel including or copolymerizing a functional ligand and can be applied to the recovery of radiotoxic and valuable metals from radioactive waste. A copolymer gel with *N,N,N',N'*-tetrakis(4-propenyl-oxy-2-pyridylmethyl)ethylenediamine (TPPEN) and *N*-iso-propylacrylamide (NIPA) is an excellent adsorbent for the recovery of soft metals such as Cd(II). But it has a disadvantage, the deterioration of adsorption rate and capacity with increasing the content of TPPEN. This problem was solved by a copolymer gel-silica composite, in which the polymer gel was coated thinly on the pores of silica particles by a coating method using capillary force. The gel with TPPEN content of 30 mol% was coated with the average thickness of 12 nm on the pores. The pore volumes of the composite particles were measured by a mercury porosimeter and given as 0.44 ml/g (57.1%) for the copolymer gel-silica composite particles produced by the gels with the TPPEN contents of 30 mol%. The pores in the silica particles are not plugged by the gel coating and remained sufficiently. The concentration distributions of Cd(II) on the cross sections of the copolymer gel-silica composites after the adsorption tests was present uniformly on the whole surface of the composite particles and the concentration of Cd(II) increased with increasing the TPPEN content. The adsorption amount was increased in proportional to the TPPEN content. A sharp breakthrough curve was observed and the dynamic adsorption capacity was obtained from the batch experiment. These results indicate that the complex formation between TPPEN and Cd(II) proceeds at high speed even in the composite particles with high TPPEN content of 30 mol%. The obtained copolymer gel-silica composite showed high adsorption rate and capacity of Cd(II) and was applicable as a chromatographic agent.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).