

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2023-154459  
(P2023-154459A)

(43)公開日 令和5年10月20日(2023.10.20)

(51)Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
G 2 1 G 1/08 (2006.01)		G 2 1 G 1/08		
G 2 1 G 4/08 (2006.01)		G 2 1 G 4/08	T	

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 8 頁)

(21)出願番号	特願2022-63746(P2022-63746)	(71)出願人	501407481 末松 久幸 新潟県長岡市学校町1丁目3番19号 長岡住宅4-201
(22)出願日	令和4年4月7日(2022.4.7)	(71)出願人	522140286 ドウ ティ マイ ズン 新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立大学法人長岡技術科学大学内
		(71)出願人	503395254 鈴木 達也 東京都世田谷区東玉川二丁目12番地15号

最終頁に続く

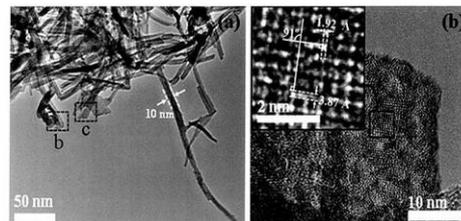
(54)【発明の名称】 モリブデン-99の製造用ターゲット材料及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】水に分散させた中性子照射したターゲットに関し、フィルターで濾過可能で、溶液中に高濃度のMo-99を抽出する方法が求められていることに着目し、形状制御したターゲット材料を開発すること。

【解決手段】長径と短径が大きく異なる細長いMoO<sub>3</sub>ウイスキー材料をターゲットとし、中性子照射後水に分散させ、フィルターで溶液と分離してMo-99を高い濃度で溶液に抽出する。

【選択図】図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

中性子照射によりMo-99とTc-99mを製造するターゲット材料であって、結晶質酸化モリブデン相からなり、楕円近似の短径が2-400nm、長径が70-2,000,000nmである中実粒子からなるターゲット材料。

## 【請求項 2】

請求項1において、前記結晶質酸化モリブデン相が $\text{-MoO}_3$ であることを特徴とするターゲット材料。

## 【請求項 3】

長径と短径が大きく異なる細長い $\text{MoO}_3$ ウイスキー材料をターゲット材料とし、中性子照射後水に分散させ、フィルターで溶液と分離し、Mo-99を高い濃度で溶液に抽出させるターゲット材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、医療用放射性同位元素であるMo-99（モリブデン-99）の製造用原料に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

Mo-99は、Moの同位体であり、これが崩壊して医療用放射性同位体Tc-99m（テクネチウム-99m）が生成する。これまで、Mo-99の生産は、高濃縮U-235を使った原子炉の使用済み核燃料中の核分裂生成物から抽出する核分裂法で行われてきたが、核セキュリティの観点から日本では実施できなかった。これに代わって、Mo-98同位体を研究用原子炉で中性子照射することによりMo-99を生産する核反応法が研究されてきた。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献1】特開2020-051916（特願2018-182149）

## 【非特許文献】

## 【0004】

【非特許文献1】初川、科学研究費基盤研究（C）、25420913

【非特許文献2】Ilyin et al., Physics Proc., 72 (2015) 548

【非特許文献3】Chu et al., Inter. J. Appl. Ceram. Technol., 18 (2021) 889

【非特許文献4】Chu et al., Jpn. J. Appl. Phys., 61 (2022) SB1018

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

この際、Mo-98同位体を濃縮したMo酸化物焼結体やMo金属微粒子ターゲットに中性子照射した後、NaOH水溶液で全量溶解後Mo-99を抽出し、未反応のMo-98を再利用する方法が検討されている。一方、この溶解・再利用の過程をホットセルとマニピュレーターを使用して行わなければならない、作業性と安全性に問題を抱えていた。さらに、NaOH水溶液中には未反応のMo-98が大量に含まれており、この中からMo-99のみを同位体分離することは非常に困難であった。現在開発されている方法の一つは、強酸溶液を抽出媒としてイオン交換樹脂に吸着させる手法であるが、酸が人体に有害で、製剤化のまえに中和や沈殿で除去する必要があった。

## 【0006】

10

20

30

40

50

これに対し、 $\text{MoO}_3$ の多孔体ターゲットに原子炉で中性子照射し、ホットアトム効果を利用して通水により価数が変わった $\text{Mo}-99$ イオンを抽出する技法が着想され、部分的に実現可能であることが実験結果により判明した(特許文献1)。この結果から、中性子照射後の $\text{MoO}_3$ ターゲットに水を接するだけで $\text{Mo}-99$ を抽出できる可能性が生まれた。

#### 【0007】

ホットアトムは、核反応後に発生する線の反跳により、生成した核種が高い運動エネルギーを有し、異なる価数のイオンになる現象である。これにより、生成した核種がターゲットから飛び出したり、ターゲットに対して不溶な溶液、特に水に選択的に溶解したりするため、同位体の抽出に好適である。一方、 $\text{Mo}-98(n, \gamma)\text{Mo}-99$ の核反応の場合、 $\text{Mo}-99$ が得る運動エネルギーは $190\text{ eV}$ しかなく、価数は変化する可能性があるものの $\text{Mo}-0$ 固体中を $3\text{ nm}$ しか透過できない。このため、単に $\text{Mo}$ を含むターゲットを中性子照射しただけでは、生成した $\text{Mo}-99$ のほとんどはターゲットから脱出・溶液中に抽出できないことが予想された。固体中を $\text{Mo}-99$ ホットアトムに拡散させて抽出のためにターゲット表面に出すためには、高い線エネルギーを発生する $\text{Mo}-100(n, 2n)\text{Mo}-99$ を利用する加速器由来の中性子照射(非特許文献1)や、拡散しなければならないターゲット直径を小さく、表面積を大きくした金属 $\text{Mo}$ ナノ粒子(非特許文献2)を用いる必要があった。前者は照射施設に限られ、後者は $\text{Mo}-99$ 抽出のための金属 $\text{Mo}$ ナノ粒子を遠心分離する必要があった。このため、ホットアトムを利用した水抽出法の実用化のためには、単なる $\text{Mo}$ を含んだナノ粒子ターゲットでは、実用上必要な高いスループットで $\text{Mo}-99$ を抽出する事が出来ない問題があった。

#### 【0008】

このナノ粒子に代わり、多孔質 $\text{MoO}_3$ ターゲットを使う方法が考案された(特許文献1)。一方、多孔質 $\text{MoO}_3$ の場合、水が通すために穴を大きくすると、ターゲット質量が減少し、 $\text{Mo}-99$ 製造量が減る相反性があった。さらに、水の浸透圧による破壊が問題であった。ここで、一方向の粒径が小さく、他方の粒径が大きなウイスキーは、 $\text{Mo}-99$ ホットアトムのターゲット外への拡散長が短くできるうえ、ナノ粒子より大きいためにフィルターによる濾過で水と分離が可能である。よって、酸化モリブデンのウイスキーができれば、 $\text{Mo}-99$ ホットアトム水抽出法に適した上、上記のナノ粒子、多孔体 $\text{MoO}_3$ の問題点を解決するターゲット材料と考えられた。

#### 【0009】

ターゲットとして用いられる酸化モリブデンのうち、高温で安定な $\gamma\text{-MoO}_3$ や、低温で合成可能な $\beta\text{-MoO}_3$ ウイスキーの合成例は知られている(非特許文献3)ものの、これが水により $\text{Mo}-99$ を抽出出来るかどうかについては報告されていなかった。特に、ウイスキーは特定の結晶面に沿って成長し、この結晶面が抽出に適切かどうかは分からなかった。さらに、長径が短径より長くなると、同じ短径の超微粒子より表面積は小さくなるため、等方的粒子に比べてウイスキーで $\text{Mo}-99$ の水による抽出が可能かどうかは自明ではなかった。

#### 【0010】

また、水抽出法では、水分子が結晶内に侵入する水和が起これば、ホットアトムである $\text{Mo}-99$ が水和分子の拡散を介してターゲット外に抽出される速度が速くなることが予想される。 $\text{MoO}_3$ のなかで広く用いられている $\beta\text{-MoO}_3$ は水和しないが、低温安定の $\gamma\text{-MoO}_3$ は水和することが知られており(非特許文献4)、結晶内に侵入した水分子が $\text{Mo}-99$ ホットアトムをターゲット外に拡散させやすいと考えた。このため、 $\beta\text{-MoO}_3$ のウイスキーは、 $\text{Mo}-99$ ホットアトムを用いた水抽出法により適したターゲットと考えた。一方、水和により、 $\gamma\text{-MoO}_3$ は異なる結晶構造に変化して安定化するため、水抽出を行う室温で水和した水分子が十分な拡散能力を有しているかどうかは分からなかった。また、 $\text{Mo}-99$ ホットアトムは、水により抽出される前に、水やまわりから電子を授受して異なる価数のイオンとなり、水に不溶となる可能性があり、 $\beta\text{-MoO}_3$ ウイスキーが $\text{Mo}-99$ 製造用ターゲットとして使用できるかどうかは自明ではなかつ

た。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、Mo-99の製造のため、中性子照射ターゲットを水に分散し、分離を容易にした上で、放射性同位元素を溶液中に抽出を可能にする材料に関するものである。水に分散させた中性子照射したターゲットに関し、フィルターで濾過可能で、溶液中に高濃度のMo-99を抽出する方法が求められていることに着目し、形状および相を制御したターゲット材料を開発することが技術的課題である。

【0012】

より具体的には、本発明の第1の観点に係るターゲット材料は、中性子照射によりMo-99とTc-99mを製造するターゲット材料であって、結晶質酸化モリブデン相からなり、楕円近似の短径が2-400nm、長径が70-2,000,000nmである中実粒子からなることを特徴としている。

10

【0013】

本発明の第2の観点に係るターゲット材料の製造方法は、長径と短径が大きく異なる細長いMoO<sub>3</sub>ウイスカー材料をターゲット材料とし、中性子照射後水に分散させ、フィルターで溶液と分離し、Mo-99を高い濃度で溶液に抽出させることを特徴としている。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、水に分散させた中性子照射したターゲットに関し、フィルターで濾過可能であり、溶液中に高濃度のMo-99を容易に抽出することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】PWD法で作製したMoO<sub>3</sub>ウイスカーのX線回折図形。

【図2】PWD法により合成したMoO<sub>3</sub>ウイスカーの格子像。

【図3】(a)はガス中蒸発法で作製したMoO<sub>3</sub>ウイスカーの透過型電子顕微鏡の明視野像で、(b)はガス中蒸発法で作製したMoO<sub>3</sub>ウイスカーの透過型電子顕微鏡の格子像。

【図4】中性子照射したMoO<sub>3</sub>ターゲットを分散・分離した水からのX線スペクトル。

30

【発明を実施するための形態】

【0016】

長径と短径が大きく異なる細長い酸化モリブデンウイスカーを作製し、これらをターゲットとして中性子照射し、その後水と接触させることによりMo-99を抽出した。以下、本発明の実施例について図面と表に基づいて説明する。

【実施例1】

【0017】

直径0.5mm、長さ25mmのMo金属細線を、大気中550-10時間、600-5時間加熱して、Mo/MoO<sub>3</sub>コアシェル構造を持つ細線を作製した。これを、パルス細線放電(PWD)装置で蒸発させた。雰囲気ガスとして酸素分圧25kPa固定とし、これにアルゴンを加えて全圧を25、50、100kPaとし、チャンバーに充填した。この中に、電極を通して上記コアシェル細線を接続した。電極には6kVで充電した30μFのコンデンサーを接続し、大電流パルスでコアシェル細線を通電加熱して蒸発させた。気相中に成長させたウイスカーをフィルターで回収して、X線回折で相を、透過型電子顕微鏡で粒径を観察した。

40

【0018】

図1に試料のX線回折図形を示す。図1は、本実施例1におけるPWD法(パルス細線放電法)で作製したMoO<sub>3</sub>ウイスカーのX線回折図形である。25kPa酸素中、50kPa酸素+アルゴン、100kPa酸素+アルゴン中で作製した試料について示した。すべての試料で、主相はMoO<sub>3</sub>であったが、不純物としてMoO<sub>3</sub>とMo

50

もみられた。

【 0 0 1 9 】

この透過型電子顕微鏡観察結果を図2に示す。図2は、本実施例1におけるP W D法により合成した - M o O 3 ウィスカーの格子像である。この面間隔とそれらの角度から、これは - M o O 3 であると結論された。また、3 0 0 個のウィスカーの形状測定の結果、長径と短径の平均、最小、最大値を表1に示す。1 0 0 k P aでの作製ではほとんどウィスカーは見当たらなかったが、圧力を上げることにより蒸気の密度と衝突頻度が上がるため、長径も短径も増加することが分かった。これにより、長径2 1 6 - 4 2 7 n m、短径2 3 - 4 7 n mの - M o O 3 ウィスカーを作製出来た。

10

(表1)

【 0 0 2 0 】

表1

合成条件	平均長径 (最小値-最大値)	平均短径 (最小値-最大値)
25kPa	216nm (85-621nm)	23nm (11-47nm)
50kPa	427nm (111-1831nm)	47nm (12-254nm)
100kPa	-	-

【 実施例 2 】

20

【 0 0 2 1 】

ガス中蒸発法により、 - M o O 3 ウィスカーの作製を行った。管状炉中に酸素ガスを流した中で、8 0 0 , 8 5 0 , 9 0 0 , 1 0 0 0 に保持したポート中に - M o O 3 粒子を置いて、M o O 3 蒸気を発生させた。これを酸素ガスにより低温部まで輸送して急冷後、気相中でウィスカーを成長させた。これをフィルターで回収した。X線回折で相同定を行ったところ、実施例1と同様ほぼ単一相の - M o O 3 であった。8 0 0 と8 5 0 で蒸発させた場合、ウィスカーが少なかったが、9 0 0、1 0 0 0 で蒸発させた場合にはウィスカーの量が増加した。

【 0 0 2 2 】

図3に1 0 0 0 で蒸発させて作製した - M o O 3 ウィスカーの透過型電子顕微鏡写真を示す。図3は、本実施例2におけるガス中蒸発法で作製した - M o O 3 ウィスカーの透過型電子顕微鏡像で、( a ) は明視野像、( b ) は格子像を示している。( a ) の明視野像から、長径が約3 0 0 n m、短径が1 0 n mの多数のウィスカーが見えた。表2にこの長径と短径の幾何平均径を示す。また、( b ) の格子像の面間隔と角度から、これが - M o O 3 ウィスカーであることが判明した。

30

(表2)

【 0 0 2 3 】

表2

合成条件	平均長径 (最小値-最大値)	平均短径 (最小値-最大値)
1000°C	300nm (10 <sup>2</sup> -10 <sup>6</sup> nm)	10nm (3-13nm)

【 実施例 3 】

【 0 0 2 4 】

実施例2で作製した - M o O 3 ウィスカーを中性子照射し、これを水に分散したあと遠心分離して得た溶液の放射能測定を行った。おのおの約0 . 3 3 gの - M o O 3 ウィスカー2種類(ウィスカー1、2)を3 x 1 0 1 3 n / c m 2 sの熱中性子中性子束で2

0分照射した。4日後、これを1g/50mlの割合で水に分散させて室温で20時間静置した。これを遠心分離機で分離したあと、ろ紙で濾過して溶液を得た。ウイスキーと溶液からの線をゲルマニウム検出器で分析し、標準試料と比較することにより放射能を測定した。ウイスキーと溶液の測定間の時間によるMo-99の崩壊を補正するため、溶液の放射能から崩壊定数を使ってウイスキー測定時の放射能を算出し、どれだけの比率のMo-99がウイスキーから溶液に抽出したかの指標とした。

【0025】

図4にウイスキー1を分散後遠心分離した溶液の線スペクトルを示す。すなわち、図4は、本実施例3における中性子照射した $\text{MoO}_3$ ターゲットを分散・分離した水からの線スペクトルである。Mo-99のピーク強度から放射能を算出した。表3に中性子照射したウイスキーとこれを水に分散後遠心分離した溶液の放射能を示す。ウイスキー1, 2で61.5と71.4%のMo-99が溶液に抽出した。この結果より、ウイスキーをターゲットとして用いれば、加熱することなく、水中に分散して遠心分離とフィルターのみで、溶液としてかなりのMo-99を抽出出来ることが判明した。これは $\text{MoO}_3$ でなくても $\text{MoO}_3$ でもMoO<sub>3</sub>の水和物でも高い抽出率が得られる。

10

(表3)

【0026】

表3

	ウイスキーの放射能 (MBq)	溶液の放射能 (MBq)	溶液に抽出したMo-99の比率 (%)
ウイスキー1	2.377	1.463	61.5
ウイスキー2	2.065	1.474	71.4

(比較例1)

【0027】

ウイスキーではない市販の等方的 $\text{MoO}_3$ 粒子をターゲットして用い、中性子照射後水に分散・分離した結果が、文献(関美沙紀、長岡技術科学大学修士論文、平成30年)に記載されている。これによると、ピークエネルギー0.025eV、 $2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ の中性子束で7時間照射した粒径700nmの等方的 $\text{MoO}_3$ 粒子は177.1MBqのMo-99放射能を示す一方、溶液からは29.84MBqの放射能が検出されたことから、16.6%のMo-99しかターゲットから溶液に抽出できなかった。これに比べ、実施例4での表1には抽出した比率として61.5や71.4%が得られており、比較例よりも大幅な抽出率の増加が得られた。

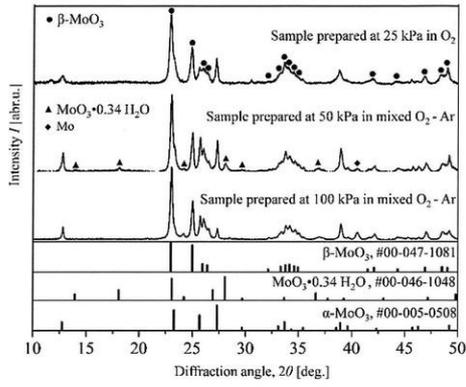
30

【符号の説明】

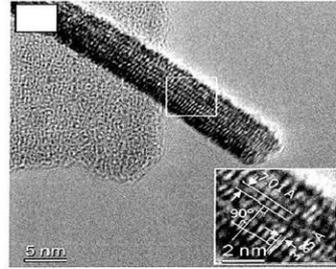
【0028】

なし。

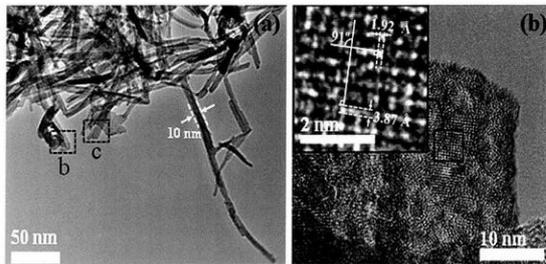
【 図 1 】



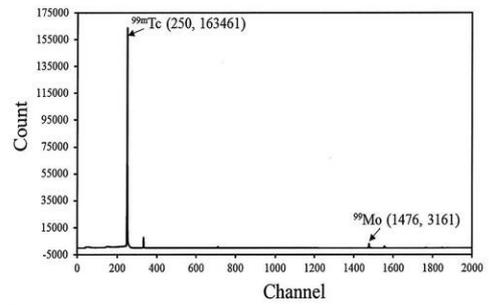
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

- (71)出願人 522140297  
ゴ- ミン チュウ  
愛知県名古屋市守山区天子田1丁目1503 県営天子田住宅804号
- (71)出願人 505374783  
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地1
- (74)代理人 110001922  
弁理士法人日峯国際特許事務所
- (72)発明者 未松 久幸  
新潟県長岡市学校町1丁目3番19号長岡住宅4-201
- (72)発明者 中山 忠親  
新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立大学法人長岡技術科学大学内
- (72)発明者 ドウ ティ マイ ズン  
新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立大学法人長岡技術科学大学内
- (72)発明者 鈴木 達也  
新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立大学法人長岡技術科学大学内
- (72)発明者 ゴ- ミン チュウ  
愛知県名古屋市守山区天子田1丁目1503 県営天子田住宅804号
- (72)発明者 藤田 善貴  
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番地 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 大洗研究  
開発センター内