

令和元年6月14日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06927

研究課題名(和文)放射性汚染水処理材としてのチタノシリケートの改質と評価～福島未来を見据えて～

研究課題名(英文) Improvement and evaluation of titanosilicates for radioactive waste processing materials - Looking ahead to the future of Fukushima -

研究代表者

藤原 恵子 (FUJIWARA, keiko)

山口大学・大学院創成科学研究科・助手

研究者番号：50253175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：放射性汚染水から半減期の長い放射性同位体を除去するためNa-GTS型チタノシリケートのイオン交換特性を調べた。

Na-GTSに各塩化物水溶液(0.01～0.5M)を加え、25～60℃で24時間振とう処理を行うことによって得られた各陽イオン交換体の最大交換率は、Sm:100%、Er:98%、Ni:85%を示した。Sr-GTSの単結晶X線構造解析で報告されたSrの占有席(4eおよび6g)を陽イオンの可能な占有席とし、いくつかの占有モデルを仮定してXRDパターンをシミュレーションした結果、Sm、ErおよびNiが4eおよび6g席にほぼ均等分布していることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

福島第一原子力発電所の汚染水から半減期の長い放射性同位体を除去するため、Na-GTS型チタノシリケート(Na-GTS)のイオン交換特性を調べた。Sm<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup>およびNi<sup>2+</sup>については、GTSの結晶構造を保った状態で、最大許容量である交換率に近い値をもつ交換体を得た。従って、Na-GTSは増え続ける汚染水に含まれる半減期の長い放射性物質を吸着する材料として有望であると思われる。

研究成果の概要(英文)：Ion-exchange properties of Na-GTS type of titanosilicates in order to removing a long radioisotope of the half-life from the radioactive waste water appropriately have been investigated.

It showed the maximum ion exchange rate of each cation-exchanged forms is Sm: 100%, Er: 98%, Ni:85% which were shaken of Na-GTS in the aqueous solutions of chloride (0.01～0.5M) from 25 to 60℃ for 24 hours.

By Er<sup>3+</sup> exchange, the water content decreased and by Ni<sup>2+</sup> exchange, the water content increased. The increase in the Sm<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> exchange rate decrease the unit-cell volume V. The increase in the Ni<sup>2+</sup> exchange rate increased the unit-cell volume V. The simulation of XRD patterns suggests the cation-distribution model that Sm, Er and Ni ions preferentially occupy almost equally on the 4e and 6g sites in the GTS cavity.

研究分野：無機材料および物性関連

キーワード：マイクロポラス 放射性物質 汚染水 イオン交換 サマリウム ニッケル エルビウム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災により全電源喪失に陥った福島第一原子力発電所では、溶けた炉心を冷やすためなどに大量の水が注入された結果、この水が原子炉建屋の地下に高濃度の汚染水となり溜まり、流れ込んでくる大量の地下水を汚染している。浄化が必要な高濃度放射性廃液は 2015 年 9 月 24 日時点で約 70 万トンにのぼり、汚染水は毎日 400 トンずつ増え続けていた。

A 型ゼオライト、チャバサイト、モルデナイトおよび新しいイオン交換剤である GST 型チタノシリケートは、Cs<sup>+</sup>および Sr<sup>2+</sup>を選択的に分離することから汚染水の処理に活用されている。申請者らの研究グループでは、A 型ゼオライト、二ツ井産クリノプチロライトおよび GTS 型チタノシリケートについて、Co<sup>2+</sup>や Sr<sup>2+</sup>の吸着性の指標とみなせるイオン交換実験を行ない、蓄熱剤や陽イオン交換材として高い性能を示す材料の開発研究に取り組んできた。また、これらの研究過程において、A 型ゼオライトが La<sup>3+</sup>を吸着すると結晶性が悪くなるが、GTS 型チタノシリケートについては結晶性が保たれることを解明した。そこで、GTS 型チタノシリケートが、汚染水中の Cs<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>及び Co<sup>2+</sup>だけでなく 3 価の希土類イオンに対しても吸着性が高く、今後問題となる希土類イオンを含む福島第一原子力発電所の汚染水処理に高い有効性を示すことを期待した。また、GTS 型チタノシリケートについては、3 価の希土類イオンによる交換体の報告はなく、結晶構造についても不明な点が多い。

## 2. 研究の目的

本研究では、高濃度の放射性廃液（以下汚染水）において 10 年後に問題となる核種(Sm<sup>3+</sup>および Ni<sup>2+</sup>)を処理するため、Sm<sup>3+</sup>および Ni<sup>2+</sup>に対して高い吸着能力を持つ吸着材の開発を行う。さらに、ランタノイドの中でも Sm<sup>3+</sup>イオンよりイオン半径が小さい Er<sup>3+</sup>イオンを用いることにより、Na<sup>+</sup>イオンが完全に Er<sup>3+</sup>イオンと交換した試料を作成し、3 価の Er<sup>3+</sup>イオンにおける交換体についても結晶構造および水和状態を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) Na-GTS 型チタノシリケートの合成

高分散SiO<sub>2</sub>粉末(Merck113126)をNaOH水溶液に加え完全に溶けるまで攪拌した後、TiCl<sub>4</sub>水溶液(東邦チタニウム1838)を加え、25℃で60分間攪拌した。この混合溶液を耐圧容器(25 mL)に移し、100℃で24時間水熱処理を行なった。仕込み組成比は、TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> = 0.32, Na<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> = 5.6 とした。得られた沈殿を分離、洗浄し、80℃で1日間乾燥させた。

### (2) GTS 型チタノシリケートのイオン交換

合成した単相の Na-GTS 型チタノシリケート(以下 Na-GTS) 0.5 g に各塩化物水溶液を 25 mL 加え、24 時間振とう処理を行った後、固液分離-洗浄した。ErCl<sub>3</sub>の濃度(C<sub>Er</sub>)は 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 または 0.5 M とし、振とう処理温度は 25, 40 および 60℃ とした。SmCl<sub>3</sub>水溶液の濃度(C<sub>Sm</sub>)は 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 M とし、振とう処理温度を 25℃ および 60℃ とした。NiCl<sub>2</sub>水溶液の濃度(C<sub>Ni</sub>)を 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 または 0.5 M とし、振とう処理温度を 25℃ とした。

### (3) 粉末 X 線回折および TEM

#### 粉末X線回折

合成した試料の構造解析および同定には、RINT2000 X線粉末回折装置(RIGAKU社製)を用いた(条件:線源Cu(Kα), 電圧40.0 kV 電流20.0 mA サンプリグ間隔0.02 deg スキャン速度 2.0 deg/min)。

#### TG-DTA

TG-DTA (マックサイエンス TG-DTA2020S)を用いて試料の含水量、脱水温度を測定した。試料の量は約 20 mg とし、白金製試料容器、昇温速度 10℃/min、降温速度 20℃/min、サンプリング間隔 3 s、測定温度範囲 室温~800℃ とした。測定には 80℃で乾燥した後密閉容器内で保存した試料を用いた。

### (4) 化学分析

#### フッ酸-塩酸溶解法

Na-GTS をフッ酸-塩酸(HF - HCl 混酸)で分解して原子吸光法(偏光ゼーマン原子吸光分光光度計)を用いて、各金属を定量した。

#### 原子吸光法による上澄み溶液の分析

振とう処理後の各塩化物水溶液中の原子吸光分析によって、Na<sup>+</sup>イオンと Er<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup>および Ni<sup>2+</sup>イオンがどの程度置き換わっているかを調べ、Er<sup>3+</sup>交換体 {Na<sub>4(1-x)</sub>Er<sub>4x/3</sub>[(TiO)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·yH<sub>2</sub>O}、Sm<sup>3+</sup>交換体 {Na<sub>4(1-x)</sub>Sm<sub>4x/3</sub>[(TiO)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·yH<sub>2</sub>O}及び Ni<sup>2+</sup>交換体 {Na<sub>4(1-x)</sub>Ni<sub>2x</sub>[(TiO)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·yH<sub>2</sub>O}の組成を決定した。振とう処理後の ErCl<sub>3</sub>および SmCl<sub>3</sub>水溶液については、溶出した Na<sup>+</sup>イオンを定量した。イオン交換率 x は M<sub>Na</sub>/4M<sub>GTS</sub> で表される。ここで M<sub>Na</sub> はイオン交換後の上澄みに溶出し

た  $\text{Na}^+$  イオンの物質質量、 $N_{\text{GTS}}$  は Na-GTS の物質質量である。

振とう処理後の  $\text{NiCl}_2$  水溶液については、 $\text{Ni}^{2+}$  イオンを定量した。イオン交換率  $x$  は  $(N_{\text{Ni}}^0 - N_{\text{Ni}}) / 2N_{\text{GTS}}$  で表される。ここで、 $N_{\text{Ni}}^0$  はイオン交換前の溶液に含まれる  $\text{Ni}^{2+}$  の物質質量、 $N_{\text{Ni}}$  は振とう処理後の上澄み溶液に残存する  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの物質質量、 $N_{\text{GTS}}$  は Na-GTS の物質質量である。

#### 4. 研究成果

##### (1) Na-GTS チタノシリケートの合成

Kostov-Kytinら [2007]の報告どおり、単相の Na-GTS 型チタノシリケートを得ることができた。

##### (2) Na-GTSチタノシリケートのイオン交換

###### $\text{Er}^{3+}$ 交換体

振とう温度 25、40 および 60 °C におけるイオン交換率  $x$  の  $\text{ErCl}_3$  水溶液濃度 ( $C_{\text{Er}}$ ) 依存性を図 1 に示す。 $C_{\text{Er}}$  の増加に伴って、各振とう温度ともイオン交換率  $x$  は増加した。また、振とう温度を増加させることによってイオン交換率  $x$  が増加することも分かった。振とう処理温度 40 °C および 60 °C において、イオン交換率  $x$  の  $C_{\text{Er}}$  依存性に大きな差は見られなかったが、25 °C の結果と比較すると高い温度で振とう処理することによってイオン交換率  $x$  を大きく改善できることが分かった。その結果、40 °C における振とう処理によって  $C_{\text{Er}} = 0.5 \text{ M}$  のとき  $\text{Er}^{3+}$  交換の最大許容量である  $x = 1$  にほぼ近い値をもつ  $\text{Er}^{3+}$  交換体 ( $x = 0.98$ ) を得た。

Na-GTS および  $\text{Er}^{3+}$  交換体の TG および DTA 曲線を図 2 に、重量減少率 (TG) および吸熱ピーク温度 (DTA) の交換率 ( $x$ ) 依存性を図 3 に示す。図 2 および 3 より Er 交換率が増加すると、含水量および脱水温度を低下させることが分かった。

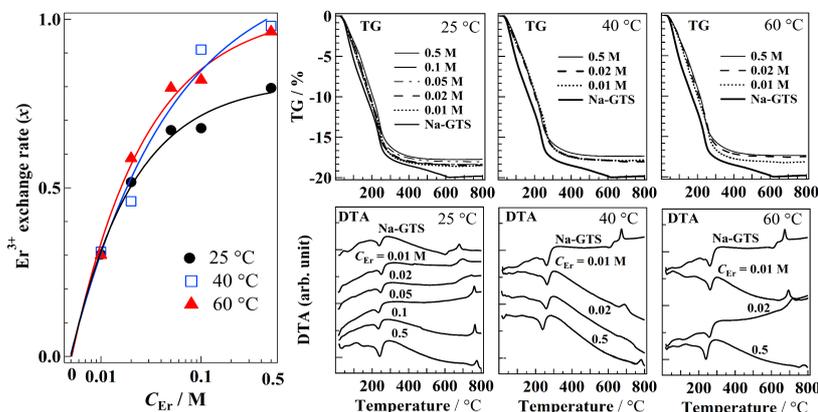


図 1 各振とう温度における交換率 ( $x$ ) の  $\text{ErCl}_3$  水溶液濃度 ( $C_{\text{Er}}$ ) 依存性。

図 2 Na-GTS および  $\text{Er}^{3+}$  交換体の TG および DTA 曲線。

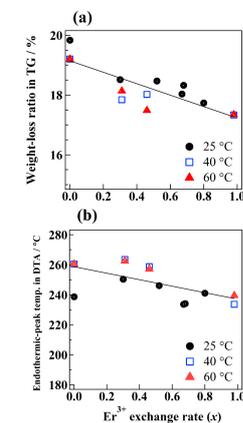


図 3 (a) の重量減少率 (TG) および (b) 吸熱ピーク温度 (DTA) の交換率 ( $x$ ) 依存性。

Na-GTS および各  $\text{Er}^{3+}$  交換体の XRD パターンを図 4 に示す。擬立方晶系として指数付けを行った。格子定数および単位格子体積の交換率 ( $x$ ) 依存性を図 5 に示す。XRD パターンは、 $\text{ErCl}_3$  水溶液の濃度および処理温度の上昇に伴ってピーク強度が系統的に変化した。格子定数については、イオン交換率 ( $x$ ) の増加に伴い、格子定数  $a$  は減少し、 $\alpha$  は増加した。その結果、単位格子体積  $V$  は減少した。これらは、イオン半径のより小さな  $\text{Er}^{3+}$  が  $\text{Na}^+$  と交換した結果である。

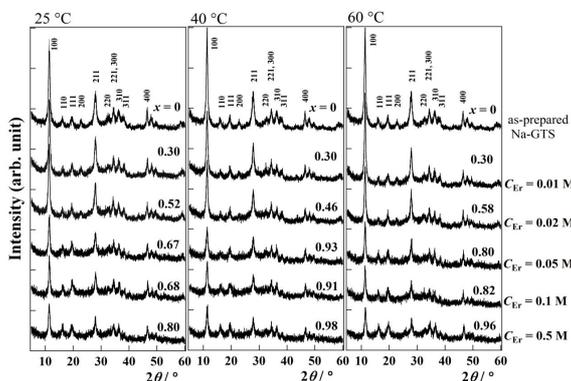


図 4 Na-GTS および各  $\text{Er}^{3+}$  交換体の XRD パターン。

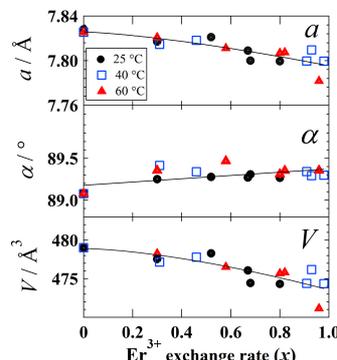


図 5 Er 交換体の格子定数および単位格子体積の交換率 ( $x$ ) 依存性。

### Sm<sup>3+</sup>交換体

振とう温度 25 および 60 °C におけるイオン交換率  $x$  の SmCl<sub>3</sub> 水溶液濃度 ( $C_{Sm}$ ) 依存性を図 6 に示す。図 6 より、 $C_{Sm} = 0.05$  M までの濃度で処理した試料は交換率が直線的に増加し、 $C_{Sm} = 0.05$  M 以上ではイオン交換率  $x$  は約 0.9 以上を保った。25 °C の時と比べて交換率に大きな違いはなかったが、60 °C の時  $C_{Sm} = 0.1$  M で完全イオン交換に相当する  $x = 1.0$  の試料を得ることができた。図 7 の XRD パターンでは、SmCl<sub>3</sub> 水溶液の濃度および処理温度の上昇に伴ってピーク強度が系統的に変化した。図 8 より、イオン交換率 ( $x$ ) の増加に伴い、単位格子体積  $V$  は減少した。これはイオン半径のより小さな Sm<sup>3+</sup> が Na<sup>+</sup> と交換した結果である。

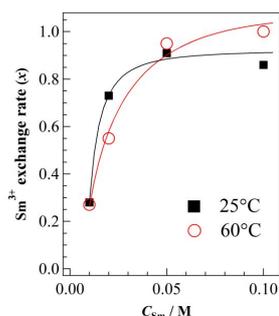


図 6 各振とう温度における交換率 ( $x$ ) の SmCl<sub>3</sub> 水溶液濃度 ( $C_{Sm}$ ) 依存性。

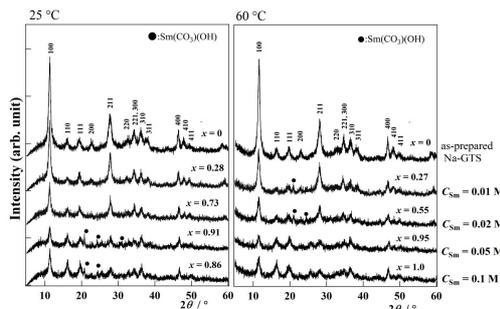


図 7 Na-GTS および各 Sm<sup>3+</sup> 交換体の XRD パターン。

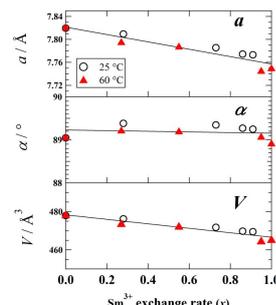


図 8 Sm 交換体の格子定数および単位格子体積の交換率 ( $x$ ) 依存性。

### Ni<sup>2+</sup>交換体

濃度  $C_{Ni}$  の増加に伴って、Ni<sup>2+</sup>イオン交換率  $x$  が増加し、 $C_{Ni} = 0.5$  のとき、 $x = 0.85$  を示した (図 9)。XRD パターンは NiCl<sub>2</sub> 水溶液の濃度の上昇に伴ってピーク強度が系統的に変化した (図 10)。XRD 測定の回折ピークから、格子定数および単位格子体積を求めた (図 11) 結果、イオン交換率 ( $x$ ) の増加に伴い、単位格子体積  $V$  は増加した。イオン半径は Na イオンより Ni イオンが小さいので、Ni 交換率の増加に伴って単位格子体積は減少すると思われたが、増加する結果となった。そこで、細孔内の水分子について調べるため、Ni 交換体の TG-DTA 測定を行った (図 12)。800 °C までの重量減少率を含水率と定義し、含水量 ( $y$ ) を求めた (図 13)。イオン交換率 ( $x$ ) の増加に伴い、含水量 ( $y$ ) が大きくなることが分かった。従って、単位格子体積の増加は、イオン交換によって結晶内の隙間に水が入り込んだ結果であると示唆される。

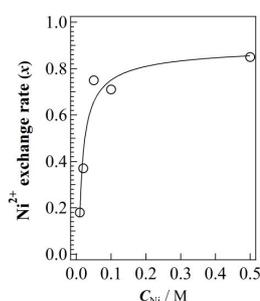


図 9 Ni<sup>2+</sup>イオン交換率 ( $x$ ) の NiCl<sub>2</sub> 水溶液濃度 ( $C_{Ni}$ ) 依存性。

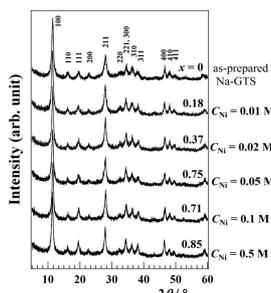


図 10 Na-GTS および各 Ni<sup>2+</sup> 交換体の XRD パターン。

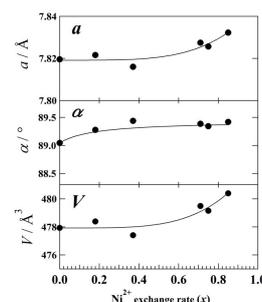


図 11 Ni 交換体の格子定数および単位格子体積の交換率 ( $x$ ) 依存性。

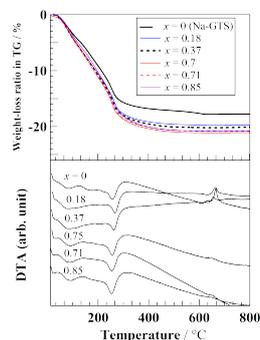


図 12 Na-GTS および Ni<sup>2+</sup>交換体の TG および DTA 曲線。

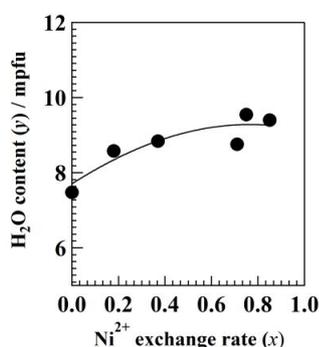


図 13 Na-GTS および Ni<sup>2+</sup>交換体における H<sub>2</sub>O ( $y$ ) の Ni<sup>2+</sup>イオン交換率 ( $x$ ) 依存性。

(3) 擬立方晶系構造を仮定した Er<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>および Ni<sup>2+</sup>イオンの可能な占有サイト

Er<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>および Ni<sup>2+</sup>交換体の交換性陽イオンが、細孔内において、どのように分布しているかを検討した。立方晶構造(空間群 *P43m*)をもつ Sr-GTS の単結晶 X 線構造解析(Spiridonova et al., 2011)によって報告された Sr<sup>2+</sup>の占有席(4*e* および 6*g*)を、擬立方晶系構造の Er-GTG, Sm-GTS および Ni-GTS における Er<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>および Ni<sup>2+</sup>の可能な占有席とし、いくつかの占有モデル(表 1、2)を仮定して XRD パターンをシミュレーション(図 14、15)した。実測の XRD パターンと比較した結果、立方晶構造における 4*e* および 6*g*席に相当する陽イオン席にいずれの Er<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>および Ni<sup>2+</sup>イオンにおいてもほぼ均等分布していることが示唆された。

表 1  $x = 1.0$  における Sm<sup>3+</sup>および Er<sup>3+</sup>交換体の陽イオン分布モデル.

Models	Site occupancy factors of Er <sup>3+</sup> and Sm <sup>3+</sup>	
	4 <i>e</i> site	6 <i>g</i> site
A	0.333	0
B	0	0.222
C	0.133	0.133

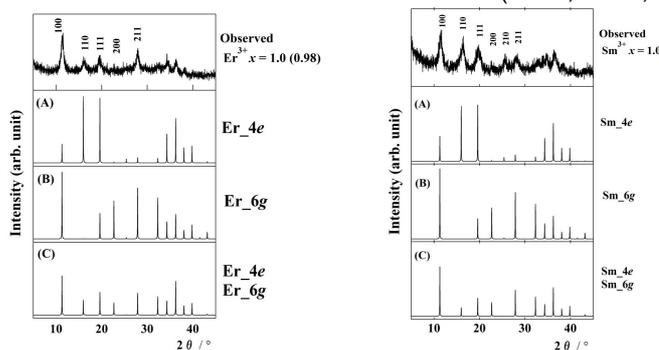
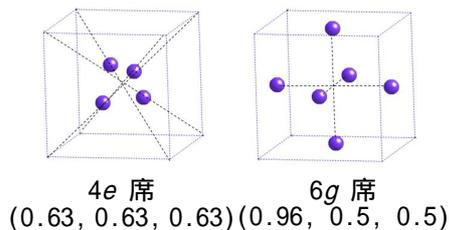


図 14 Er 交換体 ( $x = 0.98$ ) および Sm 交換体 ( $x = 1.0$ ) の実測の XRD パターンと表 1 の分布モデル(A), (B), (C)に基づいた XRD パターンのシミュレーション. 擬立方晶系として指数付けた.

表 2  $x = 0.85$  における Ni<sup>2+</sup>交換体の陽イオン分布モデル.

Models	Site occupancy factors of Ni <sup>2+</sup>			
	Ni <sup>2+</sup>		Na <sup>+</sup>	
	4 <i>e</i> site	6 <i>g</i> site	4 <i>e</i> site	6 <i>g</i> site
D	0.425	0	0.06	0.06
E	0	0.283	0.06	0.06
F	0.170	0.170	0.06	0.06

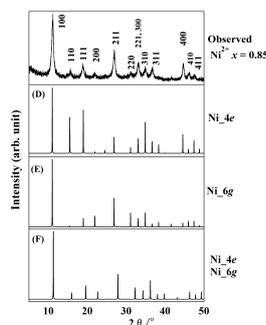


図 15 Ni 交換体 ( $x = 0.85$ ) の実測の XRD パターンと表 2 の Ni 分布モデル(D), (E), (F)に基づいた XRD パターンのシミュレーション. 擬立方晶系として指数付けた.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

- (1) K. Fujiwara, K. Shinohara, A. Nakatsuka, "Hydrothermal synthesis and Er<sup>3+</sup> ion exchange of sodium GTS-type titanosilicate" *Journal of Physics: Conf. Series* 950, 042048, 2017, 査読有, doi:10.1088/1742-6596/950/4/042048.
- (2) A. Nakatsuka, H. Arima, O. Ohtaka, K. Fujiwara, and A. Yoshiasa, "Single-crystal X-ray diffraction study of SrGeO<sub>3</sub> high-pressure perovskite phase at 100 K" *Journal of Physics: Conf. Series* 950, 042015, 2017, 査読有, doi:10.1088/1742-6596/950/4/042015.
- (3) A. Nakatsuka, K. Sugiyama, M. Ohkawa, O. Ohtaka, K. Fujiwara, A. Yoshiasa, "A new high-pressure strontium germanate, SrGe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>" *Acta Cryst.*, C72, 2016, 査読有, doi:org/10.1107/S205322961601353X.

[学会発表](計 14 件)

- (1) 藤原恵子, 中塚晃彦, "Na-GTS 型チタノシリケート Ni<sup>2+</sup>交換体の作製とその陽イオン分布." 日本化学会第 99 春季年会, 2019.

- (2) 藤原恵子, 中塚晃彦, “Na-GTS型チタノシリケートのSm<sup>3+</sup>イオン交換とその陽イオン分布.” 第28回日本MRS年次大会, 2018.
- (3) 中塚晃彦, 杉山和正, 大川真紀雄, 大高理, 藤原恵子, 吉朝朗, “新規高圧Srゲルマン酸塩SrGe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の結晶構造.” 日本鉱物科学会2018年会, 2018.
- (4) K. Fujiwara, T. Hasegawa, A. Nakatsuka, “Hydrothermal Synthesis of GTS-type Sodium Titanosilicate and its Sm<sup>3+</sup> Ion Exchange” 9th High Pressure Mineral Physics Seminar, 2017.
- (5) A. Nakatsuka, O. Ohtaka, K. Fujiwara, A. Yoshiasa, “Variable-temperature single-crystal X-ray diffraction study of SrGeO<sub>3</sub> high-pressure perovskite phase.” 9th High Pressure Mineral Physics Seminar, 2017.
- (6) 中塚晃彦, 藤原恵子, “Na-GTS型チタノシリケートのEr<sup>3+</sup>交換体の作製とその陽イオン分布.” 日本鉱物科学会2017年会, 2017.
- (7) 中塚晃彦, 大高理, 藤原恵子, 吉朝朗, “高圧、高電場下における氷VII相の中性子回折実験” 日本鉱物科学会2017年年会, 2017.
- (8) 藤原恵子, 谷本良平, 中塚晃彦, “Na-GTS型チタノシリケートにおけるEr<sup>3+</sup>イオン交換の結晶構造” 日本化学会第97春季年会, 2017.
- (9) K. Fujiwara, A. Nakatsuka, “Er<sup>3+</sup> ion exchange and its cation distribution in GTS-type sodium titanosilicate.” AsCA2016, 2016.
- (10) A. Nakatsuka, F. Yachi, A. Yoneda, A. Yoshiasa, K. Fujiwara, S. Sasak, K. Sugiyama, “Variable-temperature single-crystal X-ray diffraction study of CaIrO<sub>3</sub> post-perovskite.” AsCA2016, 2016.
- (11) 中塚晃彦, 矢地史幸, 米田明, 吉朝朗, 藤原恵子, 佐々木聡, 杉山和正, “ポストペロブスカイト型CaIrO<sub>3</sub>の結晶構造の温度依存性と原子変異挙動” 日本結晶学会平成28年度年会, 2016.
- (12) A. Nakatsuka, K. Sugiyama, M. Ohkawa, O. Ohtaka, K. Fujiwara, A. Yoshiasa, “SINGLE-CRYSTAL X-RAY DIFFRACTION STUDY OF SrGe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: A NEW HIGH-PRESSURE STRONTIUM GERMANATE” MEC2016, 2016.
- (13) K. Fujiwara, A. Nakatsuka, “Hydrothermal synthesis of GTS-type sodium titanosilicate and temperature dependence of Er<sup>3+</sup> ion exchange.” EHPRG-54, 2016.
- (14) A. Nakatsuka, K. Sugiyama, O. Ohtaka, K. Fujiwara, A. Yoshiasa, “Crystal structure of new high-pressure strontium germanate SrGe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.” EHPRG-54, 2016.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

<http://seigyo.chem.yamaguchi-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 中塚 晃彦

ローマ字氏名: (NAKATSUKA, akihiko)

所属研究機関名: 山口大学

部局名: 大学院創成科学研究科

職名: 准教授

研究者番号: 80294651

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。