

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：82110

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2020

課題番号：17K19090

研究課題名（和文）電子強誘電体の特徴を活かした新規セシウム除染材料の開発

研究課題名（英文）Development of new Cs-absorbing materials based on electric ferroelectrics

研究代表者

吉井 賢資（Yoshii, Kenji）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号：90354985

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：研究代表者らが発見した強誘電体RFe₂O₄（R：希土類）が低い温度で強誘電性を示すことなどに着目し、簡便に水溶液中のセシウムを吸脱着できる材料の開発を目指して研究を行った。当初目的は達成できなかったが、カーボンナノウォール(CNW)と呼ばれる新規吸着材料を見出した。この材料は、電子レンジなどを用いて簡便に合成できるため応用的に有利であるなどの利点を持つ。セシウム吸着試料に対し、放射光電子分光測定を行ったところ、セシウムイオンは炭素との化学結合を生成していることなどが分かった。さらに、誘電体などの基礎物性研究として数報の査読付論文を報告した。

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事故によって発生した、放射性セシウムを含む汚染水を処理するための材料の開発が望まれている。除染現場への輸送の観点からは、材料は軽量であることが好ましい。CNWは、グラファイトベースの軽量な材料であり、安価に作製できる。また、通常の活性炭を凌駕する表面積を持つため吸着性能が極めて高い。さらに、通常の薄膜作製に必要なターゲットと基板の幾何学的な条件に左右されないため、大面積あるいは塊としてCNWを作製することが可能であり、実応用へ向けて期待できる材料である。

研究成果の概要（英文）：We have attempted to fabricate new Cs-absorbing materials based on the electronic ferroelectric RFe₂O₄ (R: rare earths). Although this purpose has not been attained thus far, we have found that the new carbon-based material called the carbon nanowall (CNW) is a candidate material for Cs absorption. This material is easily synthesized using microwave heating, a property being suitable to applications. Cesium ions were found to be electrochemically absorbed and to form chemical bonding with carbon, as observed from X-ray photoelectron spectroscopy. It was also found that doping of some elements such as B and N can be done during the synthesis process. In addition, we have conducted some other studies such as physical properties of ferroelectric oxides.

研究分野：原子力工学、地球資源工学、エネルギー学およびその関連分野

キーワード：電子強誘電体 セシウム 汚染水 カーボン

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所事故によって発生した放射性セシウムを含む汚染水は貯蔵限界に達しようとしており、その処理は緊急に解決すべき課題である。また、発熱性である放射性セシウムの分離・除去・回収は、使用済み核燃料の処理処分過程において、保管場所を節約できるとともに作業者のリスク低減に繋がる。

セシウム吸着物質は、高分子やゼオライト等、多孔質構造を内包する系で報告されているが、吸着材から簡便にセシウムイオン(Cs^+)を脱離させる検討は少なく、電気化学的脱離法が存在する程度である (R. Chen *et al.*, *Electrochimica Acta*, **87**, 119 (2013)等)。廃棄物の減容化は大きな問題となっており、簡便にセシウムを分離回収できる材料が開発されれば寄与は大きい。

Cs^+ の吸脱着機構は不明な点が多く、静電力のみでなく、酸素との共有結合が重要であることが示されつつあり (奥村, 中村, 町田, 日本原子力学会誌, 56, 372 (2014)等) 報告されている系以外に有望な物質が存在する可能性もある。本研究が成功すれば、原子力工学のみならず、無機化学・物性物理等の広い分野において、新規除染材料の開発研究を惹起し、廃炉研究が加速されると期待できる。

2. 研究の目的

申請者 (吉井, 池田) らの発見した新規強誘電体 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($R: \text{Y}, \text{Ho-Lu}, \text{In}; \text{N}$, Ikeda *et al.*, *Nature*, **436**, 1136 (2005))を用い、 Cs^+ を簡便に吸脱着可能な除染材料を開発する。

この系はキュリー温度(T_C)である 330K 以下で、鉄イオンからなる三角格子上に等量存在する Fe^{2+} と Fe^{3+} が実空間で電荷秩序配列する。それにより電荷が正と負に分離し、 c 軸方向に電気分極を有する強誘電体となる。本研究では、 $T_C=330\text{K}$ ($\sim 60^\circ\text{C}$)は常温から到達しやすいことに着目し、負に帯電した側に Cs^+ を吸着させ、また、330 K 以上に加熱することで簡便に Cs^+ を脱離させる可能性を検討する。また、汚染水中の様々な陽イオンのうち Cs^+ のみを選択的に吸着させる。 Fe-O 多面体を作る空孔の大きさは Cs^+ の直径($\sim 3.4\text{\AA}$)に近く (R. Grajczyk and M. A. Subramanian, *Prog. Solid State Chem.*, **43**, 37 (2014))、 R^{3+} により 3.3-3.5 \AA と変化する。本研究では R^{3+} を変え、空孔の大きさを制御して Cs^+ のみを吸着させる。特に、安価で運搬に有利な軽い希土類 Y を含む YFe_2O_4 に着目する。

なお 4. で述べる通り、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ および関連系では Cs^+ の吸着が見られなかったため、簡便安価に合成でき、軽量で運搬に有利な新規カーボン材料 (カーボンナノウォール; CNW) の作製も行った。

3. 研究の方法

(1) $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系について

上述通り YFe_2O_4 を主対象とするが、他の R^{3+} イオンも検討する。試料作製は経験のある 1200°C での固相反応で合成を行う。効率良く吸着させるために、単ドメインに近い微細粉末結晶の作成が必要と示唆されるため、ボールミル法などで粉碎する。セシウム吸着実験は、塩化セシウム (CsCl)を ppm 程度の濃度に溶解した水溶液中に粉末 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 試料を浸透させる (24 時間程度)。試料は X 線回折で結晶構造の変化を分析するとともに、代表者の所属機関が SPring-8 に有する放射光ビームライン BL14B1 における X 線吸収分光(XAFS)装置により、 Cs の吸着の有無に関する測定を行う。

(2)カーボン系材料について

原料となる炭素繊維および成長させる基板 (シリコンなど) をアルゴン雰囲気下に設置する。電子レンジなどから発生するマイクロ波 (GHz 程度) を照射しアルゴンをプラズマ化させると、そのプラズマにより炭素がスパッタされ炭素繊維表面から飛び出し、基板の上にグラフェンが数層程度積層した CNW となって成長する。試料の構造は電子顕微鏡などで観察した。セシウム吸着は、 CsCl の水溶液中で CNW 試料に電場を印加する電気化学的処理により行った。吸着の有無は、原子力機構 SPring-8 放射光ビームライン BL23SU の光電子分光装置などで観測した。

4. 研究成果

(1) $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ および関連系

上述通り安価かつ最も希土類イオン半径が大きい Y^{3+} を含むため、大きな Cs^+ イオンを収容すると予想される YFe_2O_4 について、溶液中での

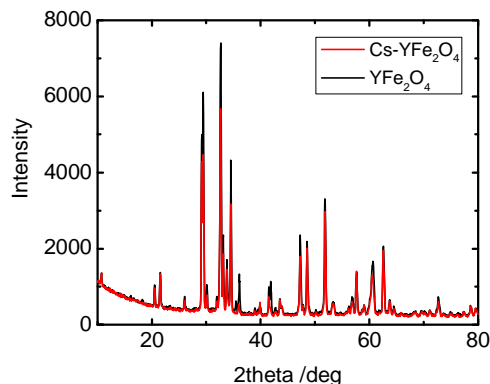


図1 YFe_2O_4 とこれを Cs 水溶液に浸透させた試料 ($\text{Cs-YFe}_2\text{O}_4$) の XRD パターン。浸透させるといくつかのピークが消失する。

セシウム吸着を試みた。まず、強誘電相転移温度以下である室温近傍で実験を行った。水溶液中に浸透させた粉末試料を回収し、実験室系 X 線回折(XRD)測定を行ったところ、図 1 の通り、溶液に浸透させない試料と比べて XRD パターンが変化したことから、Cs⁺吸着が期待された。

しかし、実験室系での蛍光 X 線分析(XRF)および XAFS 測定を行ったところ、Cs からの信号は有意には観測されなかった。なお、最もイオン半径が小さい希土類である Lu³⁺系(LuFe₂O₄)においても吸着実験を行ったが、同様の結果であった。

RFe₂O₄ には、Fe 層が余分に挿入された R₂Fe₃O₇ 系などの類似系が存在することが知られている(K. Yoshii *et al*, Solid State Commun. **173**, 34 (2013))。この系も室温で強誘電体であると報告されているため、同様の吸着実験を行ったが、セシウムの吸着は見られなかった。報告されている R=Yb および Lu 以外の系の合成も試みたが、単相試料は得られなかった。なお、この系については物性の報告が少ないため、R=Lu 系について単結晶を育成し磁性と誘電性について詳細に調べた。その結果、抵抗と静電容量が分布を持った新規等価回路を提案し、それを用いて電荷が乱雑に分布した電荷ガラス状態が発生していることを提案した。

以上に関連し、誘電体などの酸化物の基礎物性に関する研究を査読付き論文として合計 5 報出版した。

(2) カーボン系新規セシウム吸着物質

上記の結果を踏まえ、別の系における新規セシウム吸着材料の探索を行った。放射性セシウムを安全、安価かつ効率的に除去する材料の開発は、原発事故以来検討されてきた。その中で、ゼオライト、プルシアンブルー、カーボン系材料としてはカーボンナノチューブといった新規機能性材料の利用が提案されてきた。除染現場への輸送の観点からは、材料は軽量であることが好ましい。この点でカーボンナノチューブは有用と考えられるが、合成には特殊な反応条件や高温が必要であり、結果として高価あるいは十分な特性が得られないなど探索研究として多くの課題が残されている。

本研究では、池田らが作製した新規カーボン系材料であるカーボンナノウォール(CNW)に着目した(青柳 佑海人、岡山大学大学院 自然科学研究科 修士論文、2020)。CNW は、数層のグラフェンが積層した単位構造が、断面をシリコンなどの基板上に接触する形で成長する(図 2)。比表面積が大きいいため、イオン吸着材料としての可能性が期待される。合成は電子レンジなどのマイクロ波を用いた簡便な合成法によるため、応用的にも有利である。また、軽元素(炭素)のみから構成されるため、除染現場への輸送コストも安価になりうる。

ここでは 1μm 程度の厚さの CNW 膜を作製し、セシウム水溶液中での電析によりイオン吸着実験を行った。電析時間は 1 分から 10 時間程度と様々に変化させた。試料に対し、SPring-8 の軟 X 線放射光ビームライン BL23SU に設置されている光電子分光装置を用い、電子状態分析を行ったところ、Cs 3d などの光電子ピークが観測された(図 3)。電析時間を変え様々なセシウム吸着量を有する試料における測定から、化学シフトが観測された。解析の結果、CNW 上のセシウムイオンは物理吸着のみならず、炭素との化学結合を生成していることが分かった。

また、ナノグラフェンは 2.4GHz マイクロ波に励起された固体炭素が C₂ という不安定分子状態を経て、基材に再吸着する際に形成されることなど、反応の基礎的な情報も収集しつつある。また、基材が 900°C 以上の場合、安定な CNW 構造が形成されることも分かった。さらに、Cs イオンの電気化学的吸着過程において、吸着に最適な電位(1V 以下)などの条件を見出した。

応用面からの違ったアプローチとして、CNW に対してはプラズマ合成中にホウ素や窒素などの異元素をドーピングすることが可能であることも見いだされた。例えば窒素ドーピングについては、N₂ 雰囲気下で合成することにより可能である。これらの試料に対しても、XPS などの手法を用いることにより、異元素が CNW 中の炭素に置き換わっていることが分かった。ドーピングが行えることは、p 型および n 型半導体の作り分けや、伝導率制御などの様々な機能性を発現できる可能性を示す。また、Cs イオンの酸化過程に関する挙動についても解析を行なっている。現在、これらのデータの論文化を進めている。

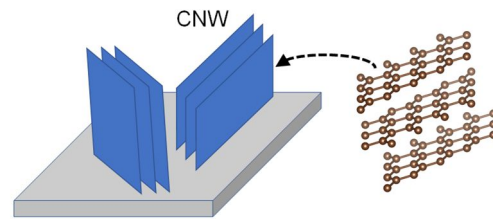


図 2 CNW の模式図。数層のグラフェン(右図)が断面を基板に接する。

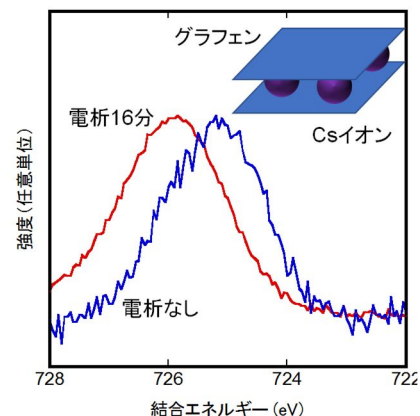


図 3 Cs 水溶液中で電析した CNW の Cs 3d_{5/2} XPS スペクトル。詳細な検討により Cs イオンはグラフェン層内に存在することが分かった。

(3)その他の研究

福島第一原子力発電所の廃炉に寄与する目的で、セシウムを原子炉材料であるステンレスの表面に吸着させた系の光電子分光実験も行い、吸着セシウムが600°C前後で蒸発するなどの、原発事故時の炉内状況の基礎知見も得た。結果は2つの学会で報告した。現在論文を準備中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yoshii Kenji, Ikeda Naoshi	4. 巻 804
2. 論文標題 Dielectric and magnetocaloric study of TmCrO ₃	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 364 ~ 369
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jallcom.2019.06.359	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsumura Daiju, Tsuji Takuya, Yoshii Kenji	4. 巻 238
2. 論文標題 X-ray absorption spectroscopy and magnetocaloric study of Pr ₁ -Sr CoO ₃ (0<x<0.5)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 121885 ~ 121885
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matchemphys.2019.121885	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshii Kenji	4. 巻 126
2. 論文標題 Spin rotation, glassy state, and magnetization switching in RCrO ₃ (R=La _{1-x} Pr _x , Gd, and Tm): Reinvestigation of magnetization reversal	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 123904 ~ 123904
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5116205	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kobata Masaaki, Yoshii Kenji, Fukuda Tatsuo, Kawasaki Ikuto, Okane Tetsuo, Yamagami Hiroshi, Yaita Tsuyoshi, Harii Kazuya, Ikeda Jun'ichi, Okayasu Satoru, Hioki Tomosato, Kikkawa Takashi, Saitoh Eiji	4. 巻 30
2. 論文標題 Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Pt/Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 11192
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JSPC.30.011192	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Fukada Yukimasa, Fukuyama Ryota, Fujiwara Kosuke, Yoshii Kenji, Shigematsu Kei, Azuma Masaki, Ikeda Naoshi	4. 巻 90
2. 論文標題 Analysis of Glass Behavior of Lu ₂ Fe ₃₀₇ with Distributed Equivalent Circuit Model	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 24710
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.024710	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 吉井賢資、野村拓司、池田直
2. 発表標題 マルチフェロイック希土類 - 鉄酸化物RFe ₂₀₄ (R: 希土類) の 平均場近似による基底状態解析
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉井 賢資, 福田 竜生, 神谷 潤一郎, 塩飽 秀啓, 小林 徹, 谷田 肇, 山崎 雄一, 大島 武, 矢板 毅
2. 発表標題 放射線からの直接エネルギー変換-放射性廃棄物の資源化の試み-
3. 学会等名 日本原子力学会2019年春の大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fukada Yukimasa, Yoshii Kenji, Fujiwara Kosuke, Hayashi Naoaki, Fukuda Tatsuo, Mizumaki Masaichiro, Shigematsu Kei, Azuma Masaki, Azuma, Takeda Masayasu, Ikeda Naoshi
2. 発表標題 Magnetic and Dielectric Properties of Lu ₂ Fe ₃₀₇
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kobata Masaaki, Yoshii Kenji, Fukuda Tatsuo, Kawasaki Ikuto, Okane Tetsuo, Yamagami Hiroshi, Yaita Tsuyoshi, Harii Kazuya, Ieda Jun'ichi, Okayasu Satoru, Hioki Tomosato, Kikakwa Takashi, Saitoh Eiji Saitoh
2. 発表標題 HAXPES study of Spin Seebeck System Pt/Y3Fe5O12
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉井 賢資, 福田 竜生, 谷田 肇, 塩飽 秀啓, 神谷 潤一郎, 牧野 高紘, 山崎 雄一, 大島 武, 矢板 毅
2. 発表標題 SiCの放射線直接エネルギー変換材料への応用可能性
3. 学会等名 日本原子力学会2019年秋の大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小島 雅明, 吉越 章隆, 吉井 賢資, 青柳 佑海人, 池田 直, 矢板 毅, 中島 邦久, 鈴木 恵理子, 逢坂 正彦
2. 発表標題 In-situ放射光光電子分光法によるCsとステンレス鋼との化学吸着挙動解明
3. 学会等名 日本原子力学会2020年春の年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小島 雅明, 吉越 章隆, 吉井 賢資, 岡根 哲夫, 富永 亜希, 青柳 佑海人, 池田 直, 矢板 毅, 中島 邦久, 鈴木 恵理子, 逢坂 正彦
2. 発表標題 Cs吸着したステンレス鋼表面の放射光その場光電子分光法分析
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	池田 直 (Ikeda Naoshi) (00222894)	岡山大学・自然科学学域・教授 (15301)	
研究分担者	林 直顕 (Hayashi Naoaki) (70346047)	一般財団法人生産開発科学研究所・その他部局等・研究員 (移行) (74302)	
研究分担者	辻 卓也 (Tsuji Takuya) (80596007)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究 部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究職 (82110)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	青柳 佑海人 (Aoyagi Yumito)		
研究協力者	吉越 章隆 (Yoshigle Akitaka)		
研究協力者	小畠 雅明 (Kobata Masaaki)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------