

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510111

研究課題名(和文) アパタイトの各種形態(粉末、多孔体、薄膜)による放射性物質除去に関する研究

研究課題名(英文) Removal of radioactive substance by several forms of hydroxyapatite (powder, porous body, and thin film)

研究代表者

尾関 和秀(OZEKI, KAZUHIDE)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号：20366404

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：ハイドロキシアパタイト(HA)において、ストロンチウム(Sr)の吸着能及びゼオライトのセシウム(Cs)吸着の助剤としての可能性を評価するため、各種形態(粉末、多孔体、薄膜)のHAで吸着実験を行った。HAの表面積を増加させるため、SiをドーブしたSiHAも作製した。その結果、HA及びSiHAともに、Srを60%以上吸着し、鉄イオンでCs吸着が阻害されたゼオライトに対しても、HAを付加することで、ゼオライトのCs吸着に改善が認められた。また、HA多孔体においては、Sr吸着率は5%に留まった。HA薄膜においては、Sr吸着を示し、薄膜浸漬後1分程度で吸着が起きていることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The adsorption of Strontium (Sr), cesium (Cs) and iron (Fe) on several forms of hydroxyapatite (powder, porous body and thin film) was evaluated to explore the possibility of HA as an absorbent for Sr removal and an absorbent aid for zeolites. The Si doped HA (SiHA) was also prepared to obtain a larger specific surface area. More than 60% of Sr was removed by the HA and the SiHA. The Cs adsorption ratio on the zeolite was decreased when the Fe ions were included in the Cs solution. The decreased ratio on the zeolite was recovered by adding the HA and the SiHA. The porous HA was prepared in a sintering atmosphere, and showed a 5% of Sr removal. The HA films with 1  $\mu\text{m}$  thick were fabricated by sputtering technique. The ratio of Sr adsorption on the HA films increased with the surface area of the HA films.

研究分野：生体・環境材料

キーワード：環境材料 ハイドロキシアパタイト セシウム ストロンチウム

## 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災により、福島第一原発から排出された放射性セシウム( $^{137}\text{Cs}$ ) (半減期 30.2 年) による健康被害が懸念されている。一方、放射性 Cs 以外にも、放射性ストロンチウム( $^{90}\text{Sr}$ ) (半減期 28.9 年) についても周辺海域で検出され、海洋生物への  $^{90}\text{Sr}$  の蓄積が懸念されることから、これらへの対応も待たれるところである。特に放射性  $^{90}\text{Sr}$  は、骨のカルシウム(Ca)と容易に置換し、骨の内部から放射線を出し続けるため骨髄等、人体への影響が極めて大きいことが懸念されている。これらの事実から、 $^{137}\text{Cs}$  だけでなく  $^{90}\text{Sr}$  に対する除去に関しても、十分な検討を行っておく必要があると考えられる。

現在、Cs 吸着物質として、ゼオライトが注目され、特に 1 価イオンの吸着に優れている。これはゼオライト中の Na<sup>+</sup>イオンが Cs<sup>+</sup>イオンとイオン交換すると考えられ、土壌や水環境中の放射性 Cs が放出された際に、最も有望な除去剤として、1980 年代より精力的に研究が行われている。しかし、鉄(Fe)等の他イオンが共存した場合、その吸着率が著しく低下することも報告されており[1]、Cs 以外の様々なイオンが共存するような海水等の環境ではゼオライト単独で性能を発揮させることは難しい。

一方、ハイドロキシアパタイト(HA:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) は骨の主要無機成分で、生体親和性が高いことから人工骨として広く使用されている他、優れたイオン交換能を持つため、消臭材や液体クロマトのカラムにも応用されている。HA は多数存在するアパタイト化合物の 1 種であり、様々なイオンをその構造に取り込むことができるため、高いイオン交換能力を持つ。HA はリン酸とカルシウムの化合物であるため、2 価の Ca は、特に 2 価の Fe や Sr イオンと交換しやすいことが考えられる。

また、基礎的な研究から、HA においては Sr を 70%、Cs を 10%、ゼオライト(ZSM-5 型)では Sr を 10%、Cs を 80%吸着することが明らかになり、更に HA は Fe に対しても高い吸着を示すことが報告されている。

このことから、HA は①放射性 Sr の吸着材として、更には②ゼオライトの Cs に対する吸着機能保持のための助剤としても大きな可能性を持つ。

## 2. 研究の目的

本研究では、上記研究背景を踏まえ、前述した①、②の更なる機能向上を図るための基礎的評価を行い、その応用範囲を広げるため、様々な形態(粉末、多孔体、薄膜)の HA 合成を試み、以下の点を明らかにすることを目的とした。

(1) HA 粉末のケイ素(Si)ドーブによる吸着性能の高度化

HA は Si をドーブすることにより、表面積

が増加することが知られており、これにより HA の更なる吸着性能の向上を図る。

(2) Fe イオン存在下におけるゼオライトの Cs 吸着における HA の助剤としての評価

ゼオライトの Cs 吸着の阻害イオンとして、最も阻害効果の高い Fe イオンを Cs 溶液中に共存させ、ゼオライトの Cs 吸着及び HA を共存させた場合の Cs 吸着能を評価する。

(3) HA 多孔体の作製と吸着性能の評価

HA の多孔体を焼結法により作製し、Fe 及び Sr 吸着能を評価した。

(4) HA 薄膜の作製と吸着性能の評価

膜厚 1 ミクロンの HA 薄膜を作製し、膜の面積、吸着時間をパラメーターとして Sr 吸着能の評価を行った。

## 3. 研究の方法

(1) Si ドープ HA (SiHA) の作製

Si ドープ HA (SiHA) の作製は、溶液法を用いた。原料には、水酸化カルシウム及びリン酸を用い、Si 源にはケイ酸ナトリウムを用いた。また、リンとケイ素の比が P:Si=9:1, 8:2, 7:3 となるよう、3 種類の SiHA を作製した。作製した SiHA の確認には、各サンプルを溶解し、ICP-MS で元素比を算出し、表面積を流動法 BET 一点法比表面積測定装置にて評価を行った。

(2) HA 及び SiHA の Sr 及び Cs 吸着能の評価

作製した HA 及び SiHA 粉末(1g)を 0.001mol/l の Sr 溶液または Cs 溶液に浸漬・攪拌したのち、ろ液を ICP-MS により測定し、吸着率を算出した。

また、Fe 存在下での HA 及び SiHA の助剤としての評価を行うため、0.001mol/l の Cs 溶液に 0.1~0.001mol/l の Fe イオンを加えた溶液を用意した。そこに、ゼオライト(ZSM-5)単体(1g)、ゼオライト(1g)+HA(または SiHA)(1g)を加え、ICP-MS により Cs 及び Fe の吸着率を評価した。

(3) HA 多孔体の作製及び Sr 吸着能の評価

HA スラリーにウレタンフォーム(15×15×10mm)に浸漬し、乾燥させ、これを 3 回繰り返すことにより、HA をウレタンフォームに含浸させた。これを 1000°C 3 時間、焼結し、HA 多孔体を得た。この多孔体を用い、Sr、Fe、Cs の吸着実験を行った。この時の Sr 及び Cs 溶液の濃度は 0.001mol/l とし、Fe の濃度は 0.1~0.001mol/l とした。

(4) HA 薄膜の作及び Sr 吸着能の評価

スパッタリング法を用いて、チタン基板(10×5×1mm)の両面に HA を 1 ミクロンコーティングした。コーティング条件は、Ar 圧力 0.5Pa、放電電力 100W とした。また、HA 膜の溶解性を低減するため、水熱処理を 120 度で

行った。サンプルを Sr 溶液の入ったマイクロチューブに浸漬し、Sr 吸着量を測定した。なお、Sr 溶液の濃度は、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{mol/l}$  とした。

#### 4. 研究成果

##### (1) SiHA の作製結果

図 1 には、各 Si 配合量で作製した SiHA の XRD パターンを示す。いずれの Si 量においても、典型的な HA のパターンを示している。しかし、HA に Si がドーピングされているかについては、HA パターンのシフト量がわずかであるため、算出することはできなかった。

図 2 には、ICP-MS で算出した各 SiHA の Si、Ca、P の比率を示す。図から、Si 配合量が増加するにつれ、Si 量が増加していることがわかる。また、Si 量が増加するにつれ、P 量が

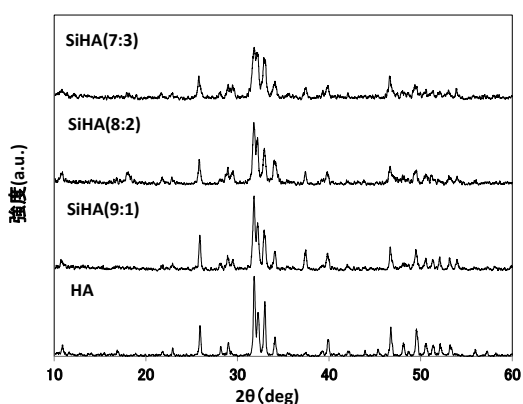


図 1. 各 Si 含有条件におけるサンプルの XRD パターン

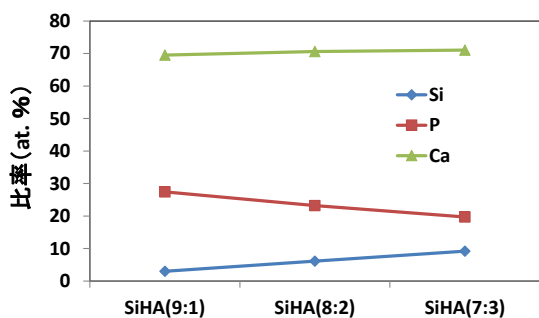


図 2. 各 Si 含有条件におけるサンプルの元素比率

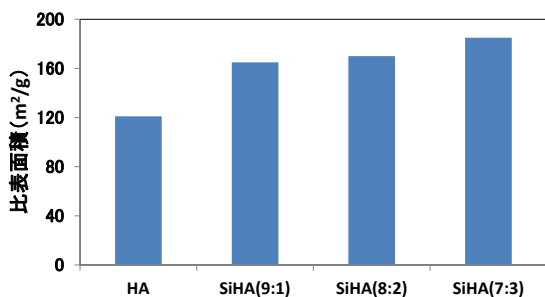


図 3. 各 Si 含有条件におけるサンプルの比表面積結果

減少している。このことから、Si は HA の  $\text{PO}_4$  サイトの P と置換している可能性が示唆された。また、図 3 より、Si 導入量の増加に伴い、表面積が増加している。これは、HA 結晶構造内に Si が導入にされることにより、HA の結晶成長が抑制されたため、表面積が増加したと考えられる。

##### (2) SiHA の Sr 及び Cs 吸着能の評価結果

図 4 に各 SiHA の Sr 溶液 ( $0.001 \text{mol/l}$ ) における Sr 吸着率を示す。いずれのサンプルにおいても、60%以上の吸着率を示したものの、HA よりも SiHA の吸着率がわずかに減少する傾向が認められた。

図 5 には、各 SiHA の Cs 溶液 ( $0.001 \text{mol/l}$ ) における Cs 吸着率を示す。いずれも 10%以下の吸着率にとどまっており、特に SiHA(9:1) 及び SiHA(8:2) は 2%以下の吸着率と極めて低い吸着能を示した。以上より、SiHA は、HA に比べて比表面積は高いものの、Sr 及び Cs 吸着においては、効果が認められなかった。Sr の吸着においては、HA の Ca が Sr とイオン交換することにより、Sr 吸着が行われていると考えられるが、この反応において比表面積の影響は小さいと考えられる。

##### (3) Fe 存在下におけるゼオライトの Cs 吸着及び HA 及び SiHA 共存下での吸着率

図 6 には、ゼオライトの各濃度 Fe 共存下

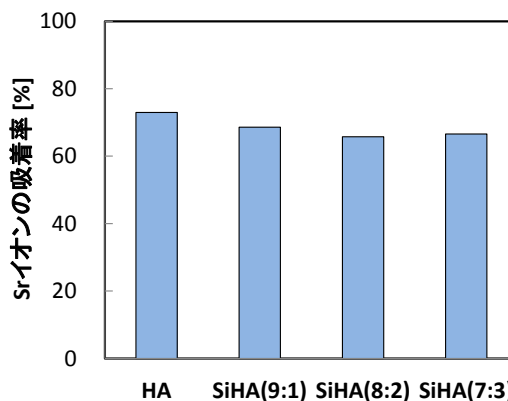


図 4. 各 SiHA における Sr 吸着率結果

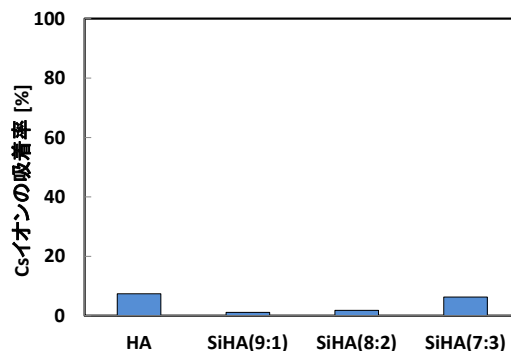


図 5. 各 SiHA における Cs 吸着率結果

における Cs (0.001mol/l) の吸着率を示す。図より、Fe 濃度が 0.01mol/l から Fe 濃度の増加と共に Cs の吸着率が減少している。このことから、Fe イオンがゼオライトの Cs 吸着を阻害していることがわかる。

次に図 7 は、Fe 濃度 0.01mol/l 及び Cs 濃度 0.001mol/l におけるゼオライト+各種 SiHA の Cs 吸着率を示す。図 6 ではゼオライト単体において、Fe 0.01mol/l では Cs の吸着率が 42%であったが、図 7 では HA を付加することにより、Cs の吸着率が 80%程度に回復している。HA 単体の Cs 吸着率が 10%以下 (図 5) であったことから、HA が Fe を吸着したことで、ゼオライトの Cs 吸着能が回復したと考えられる。しかし、各種 SiHA による Cs 吸着率の差は認められなかった。

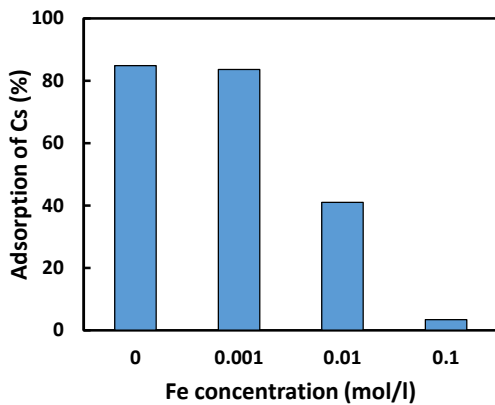


図 6. 各 Fe 濃度下におけるゼオライトの Cs 吸着率結果

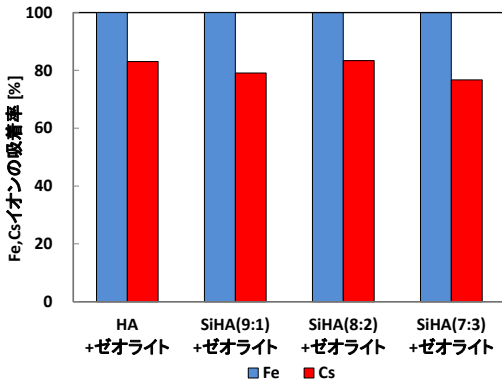


図 7. Fe 0.01mol/l におけるゼオライト及び各種 SiHA の Cs 吸着率結果

#### (4) HA 多孔体の作製と各種イオンの吸着率

図 9 には、作製した HA 多孔体 (図 8: 重量は約 1.2g) により、各 Fe 濃度存在下での Cs (0.001mol/l) 吸着率を示す。図より、いずれの Fe 濃度においても、Cs 吸着率は 1%以下に留まっており、焼結により Cs 吸着率は減少した。また、Fe 吸着に関しては、焼結後も関わらず、高い吸着率を示した。図 10 の各 Fe 濃度存在下での Sr (0.001mol/l) 吸着率結果では、Sr 吸着率が 5%と著しく減少しており、Fe が存在しない場合でも、5%程度とな

っている。これは、焼結により、大幅に HA の表面積が減少したこと、固体にすることで、イオンとの接触面積が減少したことに起因すると考えられる。



図 8. 作製した HA 多孔体

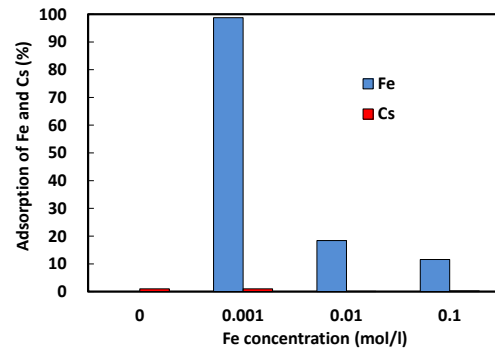


図 9. 各 Fe 濃度下における HA 多孔体の Cs 吸着率結果

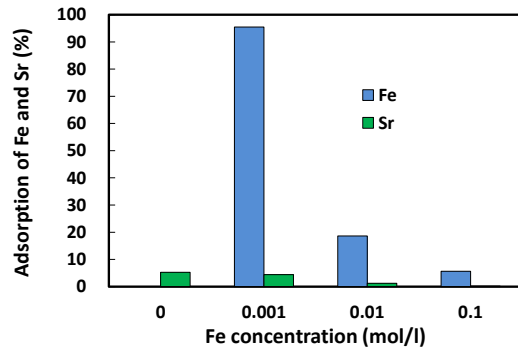


図 10. 各 Fe 濃度下における HA 多孔体の Sr 吸着率結果

#### (5) HA 薄膜における Sr 吸着能測定結果

図 11 に Sr 吸着率に対する HA 薄膜の浸漬時間の影響を示す。Sr 濃度  $1 \times 10^{-6}$  mol/l の溶液に HA サンプル 3 枚 (総表面積 300mm<sup>2</sup>) を浸漬した。図より、浸漬時間 1 分より 21% の吸着率を示し、48 時間後も 24% と吸着率であり、大きな上昇を認められなかった。

図 12 に Sr 吸着率に対する HA 薄膜の総面積の影響を示す。Sr 濃度  $1 \times 10^{-6}$  mol/l の溶液に HA サンプルを浸漬し、浸漬したサンプル枚数を 3 枚 (総表面積 300mm<sup>2</sup>) と 6 枚 (総表面積 600mm<sup>2</sup>) とした。図より、HA の総

面積の増加に伴い、Srの吸着率が上昇している。

以上のことから、HAは薄膜の形態においても、Srの吸着が可能であり、その吸着は短時間に起こっていると考えられる。

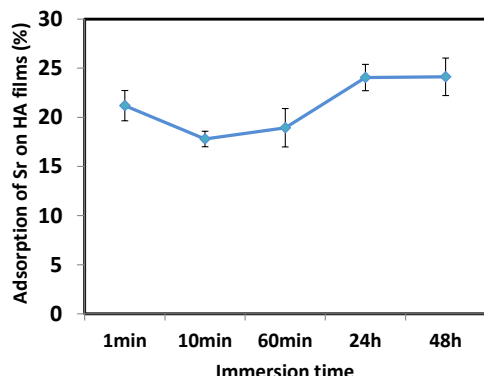
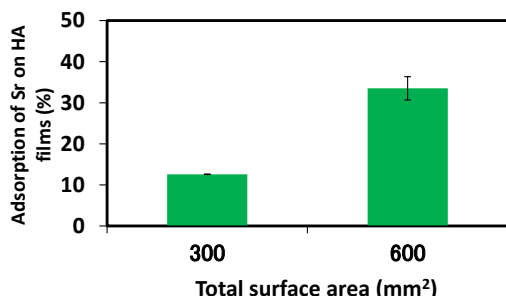


図 11. HA 薄膜浸漬時間における Sr 吸着率



#### <引用文献>

[1] 佐藤至, 松坂尚典, 小林晴男, 西村義一,  
図 12. HA 薄膜の総面積に対する Sr 吸着率

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 尾関和秀, 「アパタイト」の放射性物質吸着マテリアルとしての可能性, Material Stage, **7** (2013), 3-4, 査読無。

[学会発表] (計 9 件)

- ① 大和田恵理, 尾関和秀, 増澤徹, 青木秀希, ハイドロキシアパタイトおよびゼオライト粉末を用いたCsまたはSrの吸着に関する研究, 第23回アパタイト研究会, 2014年12月10日 (富山県富山市)
- ② 大和田恵理, 尾関和秀, 増澤徹, 青木秀希, ケイ酸塩/HA複合体の作製およびSrまたはCsの吸着特性の評価, 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 2014年9月10日 (鹿児島県鹿児島市)
- ③ 大和田恵理, 尾関和秀, 増澤徹, 青木秀希, ケイ酸塩またはHA粉末を用いた放射性物質吸着とケイ酸塩/HA複合体作製方法の検討, 2014茨城講演会, 2014年9月5日 (茨

城県日立市)

- ④ 大和田恵理, 尾関和秀, 増澤徹, 青木秀希, ケイ酸塩およびHAのナノ粒子を用いたSrおよびCs吸着, 第8回ナノ・バイオメディカル学会大会, 2014年5月2日 (和歌山県和歌山市)
- ⑤ 大和田恵理, 尾関和秀, 増澤徹, 青木秀希, ゼオライトおよびHAを用いたSrおよびCsの吸着に関する基礎的検討, 日本セラミックス協会2014年年会, 2014年3月17日 (神奈川県横浜市)
- ⑥ 大和田恵理, 尾関和秀, 増澤徹, 青木秀希, 加熱温度を変化させたケイ酸塩によるCsイオン吸着に関する研究, 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 2013年9月5日 (長野県長野市)
- ⑦ 大和田恵理, 尾関和秀, 増澤徹, 青木秀希, アパタイトおよびケイ酸塩を用いた放射性物質除去に関する研究, 第22回ライフサポート学会, 2013年9月2日 (山梨県山梨市)
- ⑧ 大和田恵理, 星野智大, 尾関和秀, 増澤徹, 青木秀希, 放射性物質吸着除去を目的としたケイ酸塩/アパタイト複合体作製の基礎的検討, 日本セラミックス協会2013年年会, 2013年3月17日 (東京都目黒区)
- ⑨ 大和田恵理, 星野智大, 尾関和秀, 松居賢志, 増澤徹, 青木秀希, アパタイトを用いた放射性物質吸着に関する基礎的評価, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 2012年9月19日 (愛知県名古屋市)

[図書] (計 1 件)

- ① 尾関和秀, 技術情報協会, 第3章第16節”アパタイトの放射性物質吸着剤としての可能性について”, 「放射性物質の吸着・除染および耐放射線技術における材料・施工・測定の新技術」, 2014, 218-224

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: アパタイト含有放射性物質除去装置  
発明者: 尾関和秀, 青木秀希  
権利者: ㈱国際アパタイト研究所, 国立大学法人茨城大学  
番号: 特願 2012-133480  
出願年月日: 2012年6月13日  
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等  
<http://www.mech.ibaraki.ac.jp/ozeki-lab>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾関 和秀 (OZEKI KAZUHIDE)  
茨城大学・工学部・准教授  
研究者番号: 20366404