

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561005

研究課題名(和文)放射性廃棄物処理材料としてのマイクロポーラスチタノシリケートの改質と評価

研究課題名(英文)Improvement and Evaluation of Microporous Crystals for Radioactive waste Treatment Materials

研究代表者

藤原 恵子 (Fujiwara, Keiko)

山口大学・理工学研究科・助手

研究者番号：50253175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロポーラス構造をもつGTS型チタノシリケートのイオン交換体を水溶液振盪法により調整し、放射性廃液中の放射性物質の吸着材としての特性を評価した。Sr交換体の最大交換率 x はNaSr-GTSが0.7、NaSr-GTSが0.4であった。Sr交換体のXRDパターンのピーク強度は、Na-GTSではSr²⁺が4eと6gサイトの両方を占有するが、K-GTSでは6gサイトだけを占有することを示した。ランタノイドイオン交換体の最大交換率 x は、Eu交換体(1.0)であった。ランタノイドイオン交換体のXRDパターンのピーク強度は、ランタノイドイオンが4eサイトに占有することを示した。

研究成果の概要(英文)：Ion exchanged GTS-type Titanosilicates with microporous structure were prepared and their properties as adsorbents of the radioactive substances in nuclear waste solutions were investigated. Sr-exchanged form of $\text{Na}_4(1-x)\text{Sr}_2x[(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.7$) and $\text{K}_3(1-x)\text{Sr}_{3/2}x\text{H}[(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.4$) were prepared by treating aqueous solutions of SrCl_2 aq. solutions (0.005M, $C_{\text{Sr}} = 1.0\text{M}$). XRD patterns of Sr-exchanged Na-GTS and K-GTS showed somewhat different peak intensities, indicating that the occupancy of Sr ions in the 4e and 6g sites was different. Model structures in which Sr ions occupy both 4e and 6g sites for Na-GTS and Sr occupy only 6g sites for K-GTS roughly reproduce the observed peak intensities. The maximum compositions of La, Eu, Er and Yb were $x = 0.4, 1.0, 0.64$ and 0.7 in the formula of $\text{Na}_4(1-x)\text{M}_{(4/3)}x[\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, respectively. The calculated XRD peak intensities suggested the 4e site preference for lanthanide ions.

研究分野：工学

キーワード：マイクロ ラスクリスタル 放射性廃液 吸着材 XRD 陽イオン交換

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所には高濃度の放射性廃液がある。放射性廃液の中には多種の放射性物質が含まれ、その中でも濃度が高い放射性元素はCsである。高濃度の放射性廃液を早急に処理するためには室温で短時間に有効に働く放射性元素吸着材の開発が必要である。高濃度の放射性廃液の浄化法として、吸着・イオン交換法がある。HEU型などのゼオライトはセシウムに対して高い吸着性を有することは以前から知られている。また、新しいイオン交換剤としてCST型およびGTS型チタノシリケートが1990年代から開発されてきた。これらのチタノシリケートは、Csだけでなく、放射性廃液中の2価の陽イオンである Sr^{2+} 、 Co^{2+} などに対しても吸着性が高いことがわかっている。CST型チタノシリケート・イオン交換体の結晶構造については詳細な研究が報告されているが、GTS型チタノシリケート・イオン交換体、特に2価の陽イオンによる交換体の結晶構造については不明な点が多い。Na-GTS型チタノシリケートの Co^{2+} 、 Sr^{2+} によるイオン交換体について検討を行ってきた。その結果、EDX分析による交換率は、 Co^{2+} が約90%、 Sr^{2+} が約70%であった。陽イオン交換体の格子定数は、金属元素のイオン半径が大きくなると格子定数は短くなる傾向が見られた(格子定数: Co^{2+} ;7.881, Mg^{2+} ;7.846, Ca^{2+} ;7.833, Sr^{2+} ;7.820, Ba^{2+} ;7.752 Å)。

2. 研究の目的

高濃度の放射性廃液の浄化法として、吸着・イオン交換法がある。HEU型などのゼオライトはセシウムに対して高い吸着性を有することが知られている。CST型およびGTS型チタノシリケートもCsに対し高い吸着性を示すとともに、 Sr^{2+} 、 Co^{2+} などの2価の陽イオンについても高い吸着性を示す。本研究では、GTS型チタノシリケートについて、2価の陽イオン交換体の結晶構造を明らかにすることを目的とする。 Sr^{2+} 、 Co^{2+} などを含む放射性廃液を早急に処理するため、室温で短時間に有効に働く吸着材の開発を目指す。また、10年後に問題となる核種の希土類イオンについても検討した。

3. 研究の方法

(1) GTS型チタノシリケートの合成

① Na-GTSの合成：高分散 SiO_2 粉末(Merck113126)をNaOH水溶液に加え完全に溶けるまで攪拌した後、塩酸に溶解した TiCl_4 (東邦チタニウム1838)を加え、25°Cで60分間攪拌した。この混合溶液を耐圧容器(25 mLまたは100 mL)またはポータブルリアクター(TPRI-VS2-500)に移し、100、120、150°Cま

たは200°Cで24時間水熱処理を行なった。仕込み組成比は、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 = 0.32$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2 = 4 \sim 14$ に変化させた。得られた沈殿を分離、洗浄し、80°Cで1日間乾燥させた。

② K-GTSの合成：高分散 SiO_2 粉末(Merck113126)をKOH水溶液に加え完全に溶けるまで攪拌した後、塩酸に溶解した TiCl_4 (東邦チタニウム1838)を加え、25°Cで60分間攪拌した。この混合溶液を耐圧容器(25 mLまたは100 mL)に移し、200°Cで24時間水熱処理を行なった。仕込み組成比は、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 = 0.07 \sim 0.4$ 、 $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2 = 3 \sim 24$ に変化させた。得られた沈殿を分離、洗浄し、80°C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

① Sr^{2+} 交換体の調製

合成した単相のNa-GTS型チタノシリケート(以下Na-GTS)またはK-GTS型チタノシリケート(以下K-GTS) 0.5 gに、濃度 $C_{\text{Sr}} = 0.0005 \sim 1.0 \text{ M}$ の SrCl_2 水溶液 25 mLを加え、20°Cで24時間振とうした後、固液分離-洗浄した。

② La^{3+} および Yb^{3+} 交換体の調製

合成した単相のNa-GTS 0.5 gに、濃度 $C_{\text{La(Yb)}} = 0.01 \sim 0.1 \text{ M}$ の LaCl_3 (YbCl_3)水溶液 25 mLを加え、室温で1, 3, 6, 24時間振とうした後、固液分離-洗浄した。

③ Eu^{3+} および Er^{3+} 交換体の調製

合成した単相のNa-GTS 0.5 gに、濃度 $C_{\text{Eu(Er)}} = 0.01 \sim 0.1 \text{ M}$ の EuCl_3 (ErCl_3)水溶液 25 mLを加え、室温又は60°Cで6時間振とうした後、固液分離-洗浄した。

(3) 粉末X線回折およびTEM

① 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($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$),電圧40.0kV 電流20.0mA サンプリング間隔0.02 deg スキャン速度 2.0 deg/min)。

② 透過型電子顕微鏡(TEM)

電界放出型分析 TEM(JEM2010F,日本社製)を用いた構造評価を行なった。TEM画像による粒径及び粒形の評価、電子回折による結晶性の評価、EDXによる局所的な組成分析、格子象による局所構造の評価を行なった。

(4) 化学分析

① フッ酸-塩酸溶解法

GTS型チタノシリケートをフッ酸-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。

② 原子吸光分析法による上澄み溶液の分析
原子吸光法により Sr 又は Er イオン交換後、
濾過・洗浄し、洗液を含む上澄み溶液中の Sr
又は Na を定量した。

③ EDTA によるキレート滴定

Eu イオン交換後、濾過・洗浄し、洗液を含む
上澄み溶液について、緩衝溶液 (0.1 M
CH₃COONa 19 mL + 0.1 M CH₃COOH 1mL) 4
mL を加え pH5~5.5 になるように調製した。
この試料溶液に指示薬 0.1% XO 溶液を 2 滴加
え、EDTA 溶液 (0.01 M) を用いてキレート滴定
を行ない上澄み溶液中の Eu を定量した。

4. 研究成果

(1) GTS 型チタノシリケートの合成

Kostov-Kytin ら [2007] の報告より、単相の
Na-GTS 型チタノシリケートは、水熱法により
合成できる (仕込み組成比 TiO₂/SiO₂ = 0.32,
Na₂O/TiO₂ = 5.6, 100°C, 24 時間)。より大きい
粒径の GTS 型チタノシリケートを得るため、
Na-GTS の合成では、温度 (120~200°C) および
仕込み組成比 (Na₂O/TiO₂ = 4~14) を変化させた。
単相の Na-GTS は、4 ≤ Na₂O/TiO₂ ≤ 5.6, 100°C
で得られた。

K-GTS の合成では、合成温度は 200°C に保ち、
仕込み組成比 (TiO₂/SiO₂ = 0.25~0.4, K₂O/TiO₂ =
4~1) を変化させた。単相の K-GTS は、TiO₂/SiO₂
> 0.32 および 7 ≤ K₂O/TiO₂ ≤ 10 で得られた。
合成した試料の一部の XRD パターン (図 1)
および合成した GTS 型チタノシリケートの生
成図を示す (図 2)。

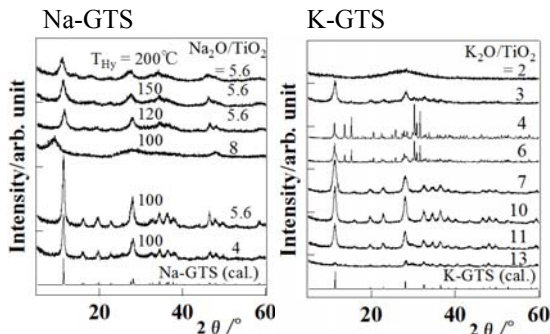


図 1 図 2 に示した合成試料から選ばれた
XRD パターン

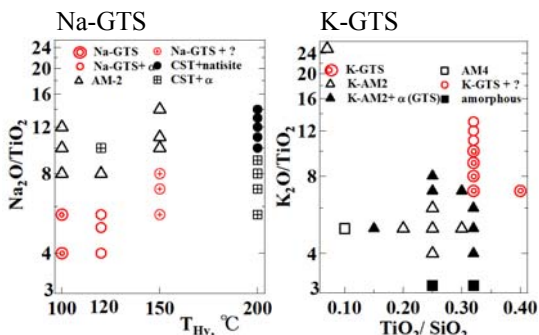


図 2 合成した GTS 型チタノシリケートの生
成図。

(2) GTS チタノシリケートのイオン交換

① Sr²⁺ 交換体

Sr²⁺ 1 個が Na⁺ または K⁺ 2 個と置き換わるとし
て、仮定した組成式は
Na_{4(1-x)}Sr_{2x}[(TiO)₄(SiO₄)₃] · 6H₂O および
K_{3(1-x)}Sr_{(3/2)x}[(TiO)₄(SiO₄)₃] · 6H₂O である。また、
この式における x を以下、交換率という。
Na-GTS における Sr 交換率 $x = (n_{Sr0} - n_{Sr}) / 2n_{GTS}$ 、
K-GTS における Sr 交換率 $x = (n_{Sr0} - n_{Sr}) / (3/2)$
 n_{GTS} の値から求めた。 n_{Sr0} は SrCl₂ 水溶液 25mL
の物質質量、 n_{Sr} は上澄み溶液中に残存する Sr²⁺
の物質質量、 n_{GTS} は Na-GTS または K-GTS の物
質質量である。Na-GTS および K-GTS を用いた
時の交換率 x を図 3 に示した。横軸を log₁₀C_{Sr}
としてプロットすると、ほぼ直線的に増加し
た。Na-GTS を用いて C_{Sr} が 0.1M の時、最大
値 $x = 0.75$ 、K-GTS を用いて C_{Sr} = 0.1M の時、
最大値 $x = 0.85$ であった (理想的には C_{Sr} が
0.055M の時、 $x = 1.0$ になる)。

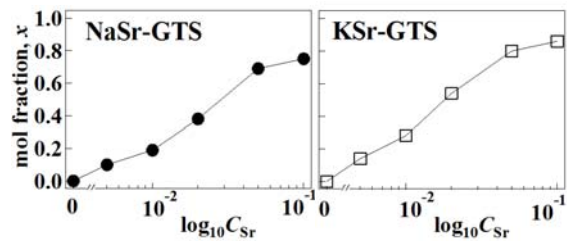
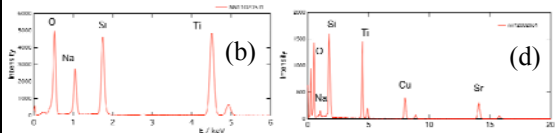
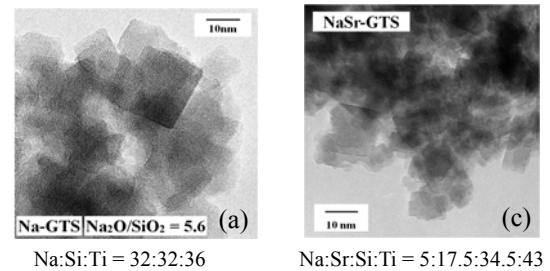


図 3 Sr 交換後の上澄み溶液中の Sr 濃度から
求めた交換率

TEM-EDX による沈殿の組成は、Na-GTS を用
いて C_{Sr} = 0.2M の時 $x = 0.9$ 、K-GTS を用いて
C_{Sr} = 0.02M の時 $x = 0.4$ であった (図 4)。また、
K-GTS を用いて C_{Sr} ≥ 0.02M の時、XRD パ
ターンには、共沈した SrCO₃ の回折ピークが
みられた。Na-GTS の方が、K-GTS より Sr イ
オン交換能が高いと言える。

図 5 に代表的な Sr 交換体の XRD パターンお
よび各ピーク強度の濃度 (C_{Sr}) 依存性を示す。
Na 及び K-GTS の場合、GTS 交換体の格子定
数 (偽立法晶系) a の有意な変化は見られなかつ
た。XRD パターンは、Sr 濃度 (C_{Sr}) の増大と
とも Na-GTS 交換体の 100, 211 ピークの強度
が減少し、K-GTS 交換体の 110, 200 ピークの
強度が増大した。



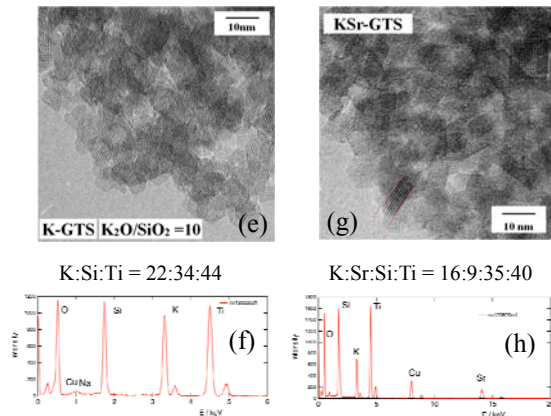


図4 TEM像およびEDXパターン
(a), (b); Na-GTS, (c), (d); $C_{Sr} = 0.2M$ で処理した Na-GTS, (e), (f); K-GTS, (g), (h); $C_{Sr} = 0.05 M$ で処理した K-GTS

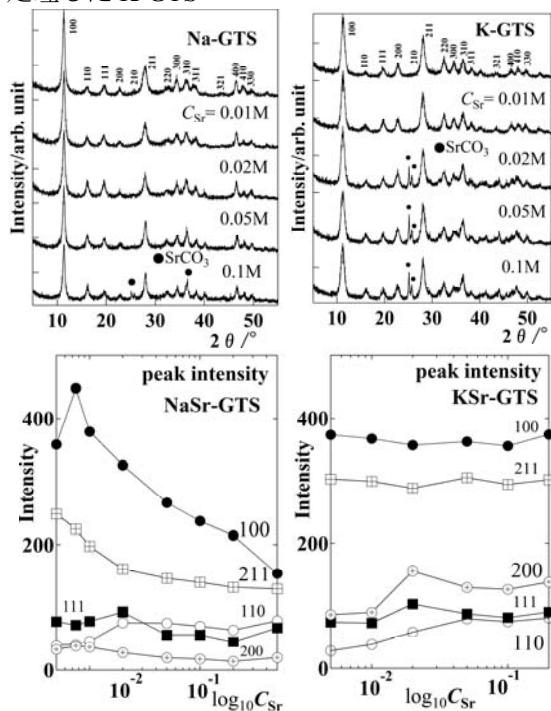


図5 Sr交換体のXRDパターンおよび各ピーク強度の濃度(C_{Sr})依存性

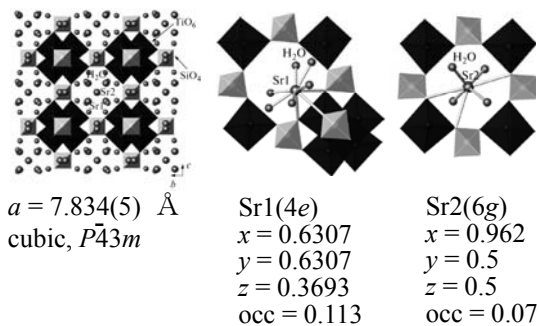


図6 Sr交換したGTS型鉱物試料の結晶構造
D. V. Spiridonova et al.; *Geology of Ore Deposits*, 53 (2011) 670–677

Spiridonovaらが報告したSr交換体の原子位置座標(図6)から計算したXRDのパターン(図

7)よりNa-GTS交換体は、4e, 6gサイトの占有率を11.3と7%として計算すると、110, 111, 200のピーク強度が実測値に近づき、K-GTS交換体は4e, 6gサイトの占有率を0と30%とすると、110, 111, 200のピーク強度が実測値に近づいた。ピーク強度の違いは、 Sr^{2+} 占有サイト4e, 6gにおける占有率の違いによると考えられる。

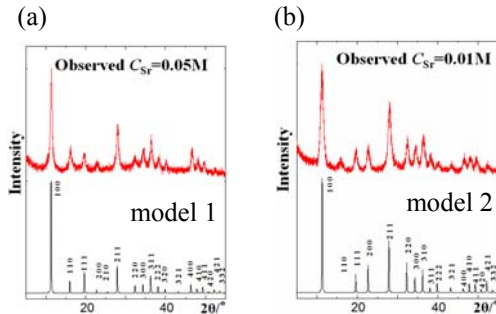


図7 図6の結晶構造に基づいて計算したXRDパターン、 $C_{Sr} = 0.05M$ で処理したNa-GTS (a)及び $C_{Sr} = 0.01M$ で処理したK-GTS (b)のXRDパターン。model 1: Sr1(4e) OCC = 0.113 及び Sr2(6g) OCC = 0.07、model 2: Sr1(4e) OCC = 0 及び Sr2(6g) OCC = 0.3

② ランタノイドイオン交換

Na-GTSを MC_3 (M; La, Eu, Er, Yb)水溶液(0.01~0.1M)を用いてイオン交換した試料 $Na_{4(1-x)}M_{(4/3)x}[Ti_4Si_3O_{16}] \cdot yH_2O$ を調製した。この組成式の x を交換率と定義した。

Eu^{3+} 交換体については、上澄み溶液中の Eu^{3+} 濃度をEDTA滴定によって調べた。 n_{Eu0} は $EuCl_3$ 水溶液25mLの物質質量、 n_{Eu} は上澄み溶液中に残存する Eu^{3+} の物質質量、 n_{GTS} はNa-GTSの物質質量とし、 Eu^{3+} 交換体の交換率 $x = (n_{Eu0} - n_{Eu}) / (4/3)n_{GTS}$ を求めた。

Er^{3+} 交換体については、 $ErCl_3$ 水溶液中に溶出した Na^+ 濃度を原子吸光分析によって調べた。 n_{Na} は上澄み溶液中の Na^+ の物質質量とし、Er交換率 $x = n_{Na} / 4n_{GTS}$ を求めた。

La^{3+} および Yb^{3+} 交換体: TEM-EDX分析により交換率を求めた。 C_{La} が0.02Mの時、 $x = 0.4$ 、 C_{Yb} が0.05Mの時、 $x = 0.7$ であった。また、 $C_{La} \geq 0.02M$ の時、XRDパターンおよびTEM-DEX分析より共沈した $La_2(CO_3)_3$ が確認された(図8)。

Eu^{3+} および Er^{3+} 交換体: $EuCl_3$ 水溶液の濃度 C_{Eu} の増加に伴って、 Eu^{3+} のイオン交換率 x が増加し、交換処理温度 $60^\circ C$ 、 $C_{Eu} = 0.1 M$ のとき、 $x = 1.0$ を示した。また、 Er^{3+} 交換体の交換率は、室温、 $C_{Er} = 0.05$ および $0.1 M$ のとき、最大交換率 $x = 0.64$ を示した(図9)。

ランタノイドイオン交換のXRDパターン(図10)より格子定数はイオン交換により減少した(図11)。溶液の濃度が大きくなると、100, 200, 211のピーク強度は小さくなるが、110,

111 のピーク強度は大きくなった (図 10)。Sr²⁺ は GTS フレームワーク空孔内の 4e ($x, x, x; x \approx 1/3$) および 6g ($x, 1/2, 1/2; x \approx 0$) サイトに占有すると報告されている (図 6)。計算して求めた XRD パターンのピーク強度は、ランタノイドイオンが 4e site に占有していることを示している (図 12)。

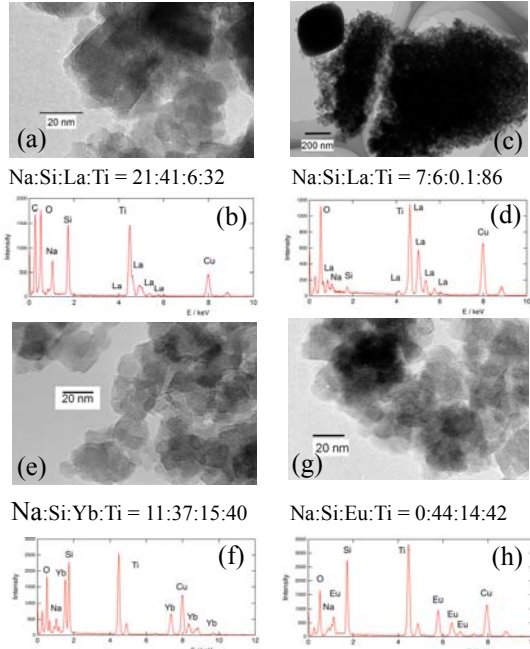


図 8 TEM 像および EDX パターン (a), (b), (c), (d); $C_{La} = 0.02$ M で処理した Na-GTS, (e), (f); $C_{Yb} = 0.05$ M で処理した Na-GTS, (g), (h); $C_{Eu} = 0.05$ M で処理した Na-GTS

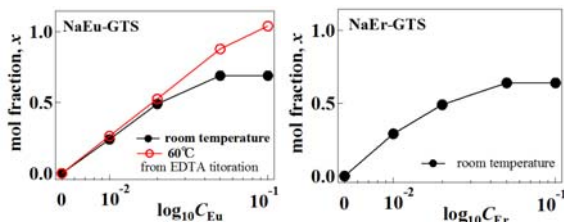


図 9 Eu³⁺ 及び Er³⁺ 交換率 x の濃度 (C_M) 依存性

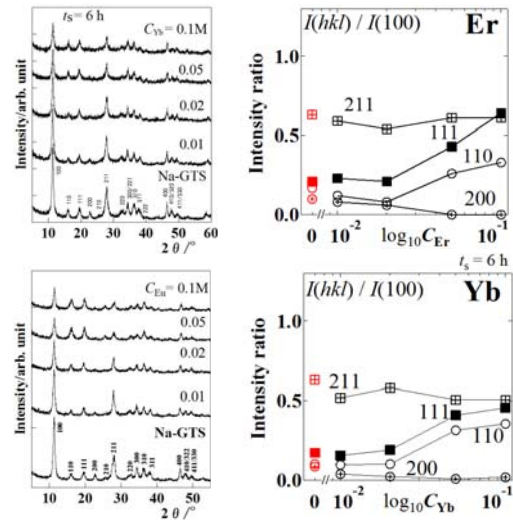
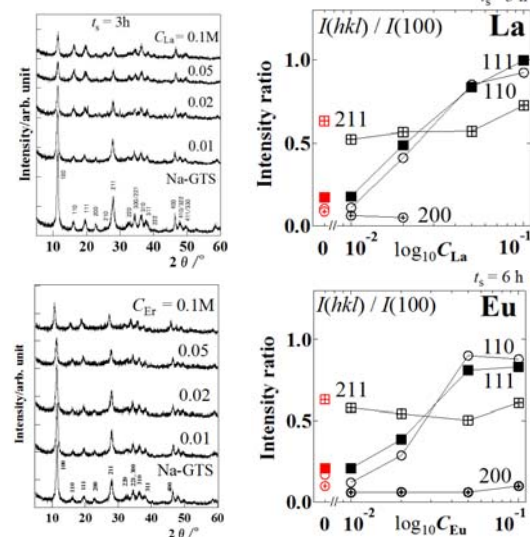


図 10 La³⁺, Eu³⁺, Er³⁺ および Yb³⁺ 交換体の XRD パターンおよび各ピーク強度の濃度 (C_M) 依存性

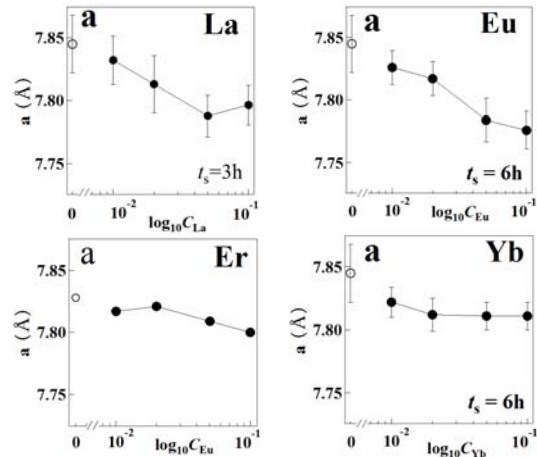


図 11 La³⁺, Eu³⁺, Er³⁺ および Yb³⁺ 交換体の格子定数

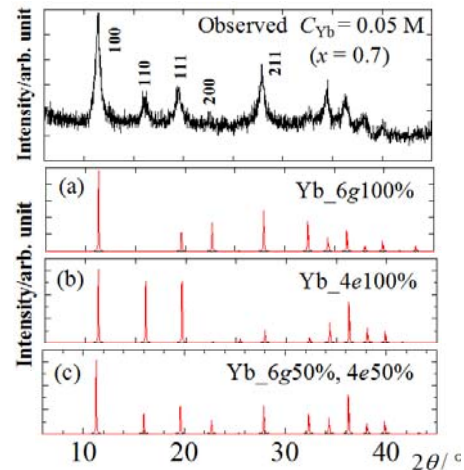


図 12 Yb 交換体および計算した XRD パターン。4e と 6g サイトの占有率は, (a) 0 および 0.222, (b) 0.333 および 0, (c) 0.1666 および 0.1111

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計4件)

- ① A. Nakatsuka, H. Arima, O. Ohtaka, K. Fujiwara, A. Yoshiasa: "Crystal structure of SrGeO₃ in the high-pressure perovskite-type phase" Acta Cryst., 査読有, E71, 2015, 502-504, DOI: 10.1107/S2056989015007264
- ② K. Fujiwara, T. Tamaki, C. Kishimori, R. Titorenkova, A. Nakatsuka, N. Nakayama: "Crystal Structures of Cobalt-Exchanged Sodium GTS-type Titanosilicates and the Elution Test by Acid Solution" Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 査読有, 38(1), 2013, 455-458
- ③ N. Nakayama, K. Takahashi, K. Fujiwara, A. Nakatsuka, M. Isobe, Y. Ueda: "Structural Phase Transition of Li₂MgSiO₄ and Li₂MgGeO₄" Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 査読有, 38(1), 2013, 419-422
- ④ N. Nakayama, T. Itoyama, K. Fujiwara, A. Nakatsuka, M. Isobe, Y. Ueda: "Structural Phase Transition of Li₂MnSiO₄", Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 査読有, 38(3), 2012, 475-478

〔学会発表〕(計14件)

- ① 藤原恵子, 吉田辰彦, 南雄樹, 深津達哉, 中塚晃彦, 中山則昭: "Na-GTS 型チタノシリケートの3価イオン(La³⁺, Eu³⁺, Yb³⁺)によるイオン交換" 日本化学会第95春季年会, 2015/3/27, 日本大学理工学部・薬学部, 千葉県船橋市
- ② 中塚晃彦, 松富大記, 藤原恵子, 中山則昭, 大高理, 杉山和正: "Ca-Ge-O-H系正方晶ハイドロゲネットにおけるOH基の席選択性と水素結合" 日本結晶学会, 2014/11/1, 2014/11/3, 東京大学, 東京都文京区
- ③ K. Fujiwara, T. Yoshida, Y. Minami, T. Fukatsu, A. Nakatsuka and N. Nakayama: "Preparation of Lanthanide Ion Exchanged GTS-type Titanosilicate" The 15th IUMRS-International Conference in Asia, 2014/8/28, 福岡大学, 福岡県福岡市
- ④ N. Nakayama, T. Fukuda, Y. Teraura, T. Kamoto, K. Fujiwara and A. Nakatsuka: "Crystal Structures of Li₂MGeO₄ (M - Mn, Fe, Co) Revisited" The 15th IUMRS-International Conference in Asia, 2014/8/28, 福岡大学, 福岡県福岡市
- ⑤ 福田拓郎, 藤原恵子, 中塚晃彦, 中山則昭: "Li₂MnGeO の結晶構造と相関係" MRS-J 山口大学支部, 2014/1/11, 山口大学工学部, 山口県宇部市
- ⑥ K. Fujiwara, T. Yoshida, Y. Minami, R. Titorenkova, A. Nakatsuka, N. Nakayama: "Na-GTS 型チタノシリケートの水熱合成と La³⁺ および Yb³⁺ イオン交換" 第24回日本 MRS 年次大会, 2013/12/10, 波止場会館, 神奈川県横浜市
- ⑦ N. Nakayama, K. Takahashi, K. Fujiwara, A. Nakatsuka: "Structural Phase Transition and

Microstructures of Li₂MgGeO₄" 第24回日本 MRS 年次大会, 2013/12/10, 波止場会館, 神奈川県横浜市

- ⑧ K. Fujiwara, C. Kishimori, R. Titorenkova, A. Nakatsuka, N. Nakayama: "Hydrothermal Synthesis of GTS-type Titanosilicates and their Strontium Ion Exchange" EHPRG 51, 2013/9/2, Queen Mary, University of London, イギリス ロンドン
- ⑨ A. Nakatsuka, S. Kuribayashi, N. Nakayama, H. Arima, K. Fujiwara, A. Yoshiasa: "Temperature dependence of crystal structure of CaGeO₃ high pressure perovskite phase" EHPRG 51, 2013/9/2, Queen Mary, University of London, イギリス ロンドン
- ⑩ 藤原恵子, 岸森智佳, TITORENKOVA Rositsa, 中塚晃彦, 中山則昭: "Sr イオン交換 GTS 型チタノシリケートの結晶構造" 第93春季大会日本化学会, 2013/3/22, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 滋賀県草津市
- ⑪ 中山則昭, 高橋宏輔, 藤原恵子, 中塚晃彦, 磯部正彦, 上田寛: "Li₂MgGeO₄ の構造相転移" 第93春季大会日本化学会, 2013/3/22, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 滋賀県草津市
- ⑫ K. Fujiwara, T. Tamaki, C. Kishimori, R. Titorenkova, A. Nakatsuka, N. Nakayama: "Crystal Structures of Cobalt Exchanged Sodium GTS-type Titanosilicates and the Elution Test by Acid Solution" IUMRS-ICEM2012, 2012/9/25, パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市
- ⑬ N. Nakayama, K. Takahashi, K. Fujiwara, A. Nakatsuka, M. Isobe, and Y. Ueda: "Crystal Structures and Phase Relations of Li₂MnGeO₄ and Li₂FeGeO₄" IUMRS-ICEM2012, 2012/9/25, パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市
- ⑭ N. Nakayama, K. Takahashi, K. Fujiwara, A. Nakatsuka, M. Isobe, Y. Ueda: "Structural Phase Transitions of Li₂MgSiO₄ and Li₂MgGeO₄" IUMRS-ICEM2012, 2012/9/25, パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 恵子 (FUJIWARA KEIKO)
山口大学・大学院理工学研究科・助手
研究者番号: 50253175

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

中山 則昭 (NAKAYAMA NORIAKI)
山口大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00164369

中塚 晃彦 (NAKATSUKA AKIHIKO)
山口大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 80294651