

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 29 日現在

機関番号：12604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400318

研究課題名(和文) 層状粘土鉱物中のセシウム特異吸着サイトの研究

研究課題名(英文) Study of specific Cs adsorption in layered clay minerals

研究代表者

佐藤 公法 (Kiminori, Sato)

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：00401448

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ポジトロニウム分光法により層状粘土鉱物中のセシウム特異吸着について調べた。1枚および2枚のナノシートが層間に挿入されてできる局所構造中には、サイズにして0.3 nmと0.9 nmのナノ空間が生成される。これらナノ空間には、pH1.0の高濃度酸でも除去できないほど強くセシウムが吸着する、つまり特異吸着サイトとして寄与していることがわかった。ナノ空間中にはナノシートエッジサイトとくさび形状の分子サイトが局所的に存在しており、これらがセシウム特異吸着に寄与していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In the present work, specific Cs adsorption is studied for the layered clay minerals by means of positronium annihilation spectroscopy. A population of Cs was found to be able to adsorb on the surfaces of open nanopores with their sizes of ~ 0.3 nm and ~ 0.9 nm, which are formed by one- and two-clay nanosheet insertion into interlayer spaces. They are adsorbed on the surfaces of both the open nanopores so strongly that cannot be removed by the hydrochloric acid solution of pH 1.0, these open nanopores thus acting as the specific Cs adsorption site. The characteristic local molecular structures as a nanosheet edge and a wedge-shaped frayed part available in the open nanopores could be responsible for the specific Cs adsorption.

研究分野：物性物理学

キーワード：セシウム 特異吸着 層状粘土鉱物 ポジトロニウム

1. 研究開始当初の背景

2011年に発生した東日本大震災、及びそれに引き続いた福島第一原子力発電所事故により、自然環境中の放射性セシウムの振る舞いは極めて大きな関心事の一つになった。放射性セシウムは、自然環境中で安定セシウム（放射性ではないセシウム）のように振る舞う。セシウムはアルカリ金属元素のひとつであり、環境中では1価の陽イオンとして存在する。土壌中には、層状粘土鉱物が豊富に存在する。粘土鉱物の多くは、ケイ素やアルミニウムの酸化物で構成される層が幾重にも積み重なった構造をもつ（図1下参照）。層自体が負に帯電しているため、セシウムイオンは粘土鉱物の層表面（Åスケールの層間）に吸着される。セシウムはイオン半径が約1.8 Åと非常に大きいため、近傍の水分子との結合（水和）が弱い。加えて、層表面にはちょうどセシウムを収容するサイズの酸素6員環があるため（図1上参照）、土壌に流れ出た放射性セシウムは、層間に陽イオンとして吸着される傾向が強い。従って、層状粘土鉱物のナノシート表面がセシウム吸着に寄与すると考えられている。しかしながら、様々な場所で時間差をもって基準値を超える放射性セシウムが検出されていることは、土壌中の層状粘土鉱物には層表面以外にもセシウムを吸着するサイトが存在すること、さらにこのサイトがセシウムを特異的に強く吸着する能力をもっている（特異吸着）ことを示唆している。それに関わらず、粘土鉱物中のセシウム吸着サイトは層表面（層間）以外一切考慮されていないのが現状で、特異吸着サイトの調査に資する研究もほとんどない。本研究では、ナノシート表面に加えて、セシウムイオン吸着に寄与する新たな吸着サイト（空隙サイト）を探索する。一連のポジトロニウム分光実験により、オングストロームスケールの空隙サイトの検出、空隙サイト近傍のセシウム分析を推進する。セシウムを特異的に強く吸着するサイト（ここでは特異吸着サイトとよぶことにする）に着目し、セシウムイオン吸着メカニズムを分子レベルで議論する。

2. 研究の目的

先述したようなセシウム吸着およびその除染に関する現状を鑑みて、本研究課題では、層状粘土鉱物中のセシウム特異吸着サイトの解明を試みる。当研究グループでは、電子と陽電子の結合状態であるポジトロニウムを用いて、粘土鉱物中には層間以外にも空隙サイトが存在すること、これらがセシウム吸着に寄与する可能性があることを提唱してきた。ポジトロニウム実験で見出されているサイトは、全てÅスケールである、粘土鉱物が軽元素から構成される、構造的に乱れている、層のエッジを含む場合がある、などの理由から、透過型電子顕微鏡では観測が困難であり、これまで見出されてこなかったもの

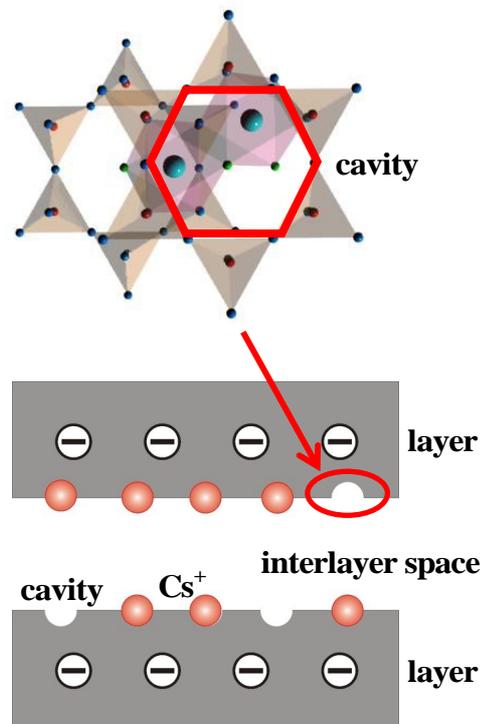


図1 層状粘土鉱物の層表面の様子と上から見た酸素6員環。

である。これに加えて、当グループでは、Åスケールの空間近傍を元素分析する陽電子寿命・運動量相関（AMOC計測）を考案している。AMOC計測を用いて、無機ガラス中のÅスケールの空間に存在する様々な軽元素を局所的に分析することに成功している。とりわけセシウムの検出量に関しては、蛍光X線など他の元素分析法の検出限界値以下と微量であり、AMOC計測の感度が極めて高いことを示している。本研究課題では、上記二つを組み合わせて、層状粘土鉱物中のセシウム特異吸着サイトを解明することが目的である。

3. 研究の方法

以下の項目を推進し、最終的に粘土鉱物中のセシウム特異吸着サイトを明らかにする。

(1) 層状粘土鉱物中に存在するÅスケールの空隙サイトの検出、およびそのサイズと量の評価を、ポジトロニウム寿命計測により行う。加えて、AMOC計測により、ポジトロニウム寿命計測で得られた空間近傍の元素分析を行う。

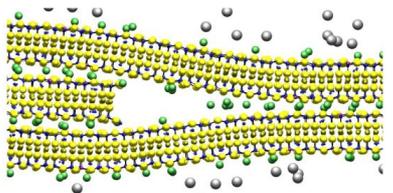
(2) 層状粘土鉱物にセシウムを導入する。ここでは、セシウムが土壌に流れ出した状況を想定し、塩化セシウム水溶液を用いた溶液による導入を試みる。セシウム導入後の粘土鉱物に対してAMOC計測を推進し、空隙近傍のセシウム分析を試みる。ポジトロニウム寿命計測で得られた空隙サイトにAMOC計測でセシウムが検出されれば、本研究で見出された空隙サイトがセシウム吸着に寄与することが実証されたことになる。

(3) 除染を想定し、導入されたセシウムを除去する作業を試みる。ここでは、水素イオン指数 (ph) が 3 以下の高濃度塩酸を用いて洗浄する。塩酸洗浄した無機層状化合物に対して、再び AMOC 計測を推進し、空間サイト近傍のセシウム検出を試みる。空間サイト近傍に、洗浄後にセシウムが吸着していれば特異吸着と判断される。

4. 研究成果

当研究グループでは、これまでポジトロニウム分光法と分子動力学計算 (MD) を用いて、粘土鉱物中には層間以外にもオングストロームスケールの空隙サイトが存在することを示している。MD がシミュレートした二つの局所分子構造を図 2 に示す。一つは層間にナノシートが 1 枚挿入されたタイプの分子構造で、もう一つはナノシートが 2 枚挿入されたタイプの分子構造である。ここでは、ナノシートが 1 枚挿入されたタイプのものを type A, 2 枚挿入されたタイプのものを type B と呼ぶことにする。水分子が誘起するナノシート自己集積化現象の研究から、type A は水和が十分に進んだ状態で支配的であり、type B は絶乾状態 (水分子がない状態) で支配的であることがわかってきている。二つのサイトは、全てオングストロームスケールである、粘土鉱物が軽元素から構成される、構造的に乱れている、層のエッジを含んでいる、などの理由から、透過型電子顕微鏡などの既存の微視的顕微法では観測が困難であり、これまで見出されてこなかったものである。ここで着目すべきは、type A, type B とともにナノシート端面 (エッジ) を含んでいること、酸素 6 員環が対向した局所構造を含んでいることである。通常エッジ

(a)



(b)

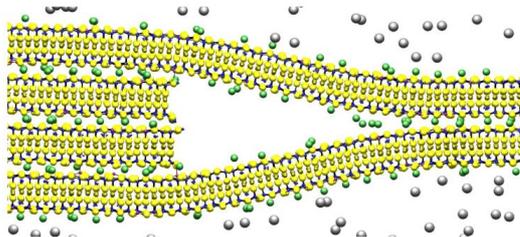


図 2 分子動力学計算がシミュレートした局所分子構造。(a)は層間に 1 枚のナノシートが挿入されたタイプ (type A), (b)は層間に 2 枚のナノシートが挿入されたタイプ (type B) を示す。

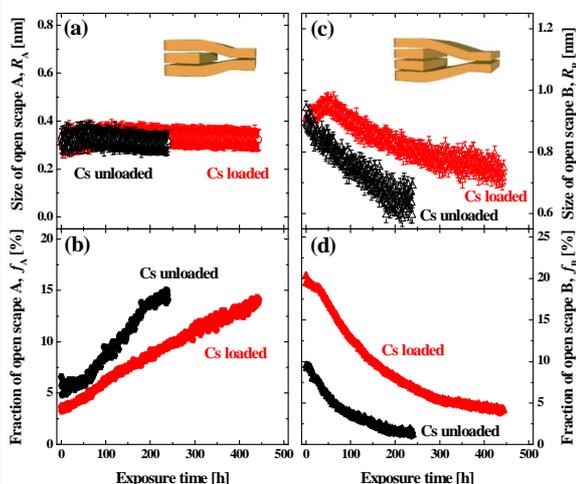


図 3 分子構造 type A と type B 中の空隙サイズと空隙相対強度の時間依存性。

サイトは化学的に活性であるため、セシウムイオンを強く吸着することが推測される。一方、酸素 6 員環が対向した局所構造は、幾何学的にセシウムイオンを強固に捕獲することが推測される。

図 3 にポジトロニウム寿命測定の結果を示す。測定は、絶乾状態のサポナイト試料を相対湿度 35% に暴露し、そこから時分割測定を行った。時間 (exposure time) が長くなることは、水和が進むことに相当する。絶乾状態では、type A と type B に相当する二つの寿命が得られた。type A と type B について、空隙サイズに変換して exposure time に対してプロットしたものを (a), (c) に示す。また、それぞれの相対強度を (b), (d) に示す。セシウム導入前のサポナイト試料について、type A の空隙サイズは時間に対して一定で、type B の空隙サイズは減少した。これと同期しながら、type A の空隙の相対強度は増加し、type B の空隙の相対強度は減少した。これら一連の変化は、以下に述べる”レオロジカルな自己集積化現象”によって説明される。絶乾状態で支配的な分子構造である type B の 1 枚のナノシートが水和とともに解放され、type A に近づいていく。そのため、水和が十分に進むと、type A が支配的な分子構造になる。

図 3 において、セシウムを導入したサポナイトについて得られたデータは、導入前と比較して明らかに異なる。type A の空隙サイズはセシウム導入前と同様に時間に対して一定値を示した。type B の空隙サイズは一旦増加してから減少に転じた。セシウム導入前のサポナイトと比較して、type A の空隙の相対強度は緩やかに増加し、type B の空隙の相対強度は緩やかに減少した。ポジトロニウム寿命測定により検出された二つの空隙 (type A と type B 中の空隙) がセシウム吸着に寄与していることを示唆している。

図 4 に、type A と type B の空隙近傍をセシウム分析するために行った AMOC 計測のデータを示す。AMOC スペクトルから抽出

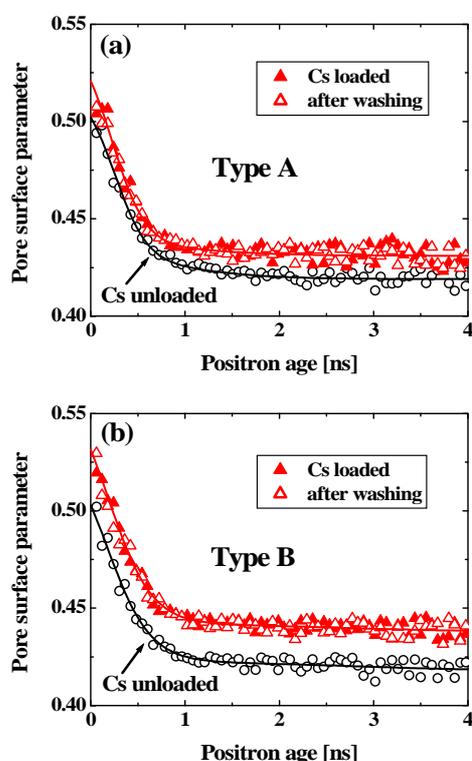


図4 type A と type B の空隙近傍をセシウム分析するために行った AMOC データ。

した pore surface parameter を, positron age に対してプロットした。(a)には水和が十分に進んだサポナイト試料 (type A が支配的) について得られた AMOC データ, (b)には絶乾状態のサポナイト試料 (type B が支配的) について得られた AMOC データを示した。type A, type B 共に, セシウム導入により pore surface parameter が上昇している。このことは, type A, type B 中の空隙表面にセシウムが吸着していることを意味している。さらに, type A, type B 共に, pore surface parameter が, pH1 の高濃度酸で洗浄した後も変化していないことがわかる。このことは, 高濃度酸でも吸着しているセシウムが除去できないこと, つまり, type A と type B が特異吸着サイトとして寄与していることを示唆している。

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 22 件)

Quantitative Elucidation of Cs Adsorption Sites in Clays: Toward Sophisticated Decontamination of Radioactive Cs, K. Sato, K. Fujimoto, W. Dai, and M. Hunger, *J. Phys. Chem. C* 120, 1270–1274 (2016). 査読有

Enhancement of molecular sensitivity in positron emission tomography with quantum correlation of γ -ray photons, K. Sato and Y. Kobayahi, *Rev. Sci. Instrum.* 86, 0543011-0543014 (2015). 査読有

Irradiation toughening in a hierarchical

structured alloy, Defeng Guo, Xiaohong Li, Ming Li, Yindong Shi, Guosheng Zhang, Kiminori Sato, Zhengjun Zhang, and Xiangyi Zhang, *Scripta Materialia* 108, 64-67 (2015). 査読有

Element specificity of ortho-positronium annihilation for alkali-metal loaded SiO₂ glasses, K. Sato and T. Hatta, *J. Chem. Phys.* 142, 094307-1-094307-5 (2015). 査読有

Reduction of local stress concentration on nanosheet in layered nanoparticles with water molecules, Kiminori Sato, Kazuomi Numata, and Koichiro Fujimoto, *Inter. J. Nanoscience* 14, 14600191-14600194 (2015). 査読有

Self-assembly influenced by geometrical orientation of nanosheet in layered nanoparticles, Kazuomi Numata and Kiminori Sato, *Inter. J. Nanoscience* 14, 14600181-14600184 (2015). 査読有

Grain-Boundary Structures Associated with Ionic Transport in Gd-doped Ceria Nanostructured Electrolyte, Kiminori Sato, *J. Phys. Chem. C* 119, 5734-5738 (2015). 査読有

Molecular study of Cs and CO₂ adsorption sites in smectite nanoparticles, Kiminori Sato and Kazuomi numata, *Inter. J. Eng. Prac. Res.* 4, 1-4 (2015). 査読有

Study of Pore Sites Introduced by Mechanochemical Milling in Saponite Nanoparticles by Positronium Spectroscopy, K. Numata and K. Sato, *Mater. Sci. Ener. Eng.*, 621-625 (2015). 査読有

Study of reversibility of self-assembly in saponite layered nanoparticles, K. Numata and K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys. conf. series* 2, 0112091-0112096 (2014). 査読有

Study of self-assembly for mechanochemically-milled saponite nanoparticles, K. Numata, K. Sato, and K. Fujimoto, *Jpn. J. Appl. Phys. conf. series* 2, 0112031-0112037 (2014). 査読有

Long-term self-assembly of smectite nanoparticles influenced by the states of the interlayer cations, K. Sato, K. Numata, W. Dai, and M. Hunger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 10959-10964 (2014). 査読有

Quartz formation in natural environment with respect to diffusion-reaction of water molecules in nano-scale open spaces, K. Sato, *Int. J. Env. Eng.* 6, 324-332 (2014). 査読有

Tunable states of interlayer cations in two-dimensional materials, K. Sato, K. Numata, W. Dai, and M. Hunger, *Appl. Phys. Lett.* 104, 1319011-1319015 (2014). 査読有

Simultaneously increasing the magnetization and coercivity of bulk nanocomposite magnets via severe plastic deformation, Hailing Li, Li Lou, Fuchen Hou, Defeng Guo, Wei Li, Xiaohong Li, Dmitry V. Gunderov, Kiminori Sato, and Xiangyi Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 103, 142406 (2013). 査読有

Study of Heavily Adhesive Cs in Soil Environment, K. Sato and K. Numata, Inter. J. Env. Sci. Dev. 4, 628-632 (2013). 査読有

Self-Assembly of Saponite Nanoparticles Influenced by Interlayer H₂O Molecules, K. Numata and K. Sato, Inter. J. Env. Sci. Dev. 4, 633-636 (2013). 査読有

Molecular mechanism of heavily adhesive Cs: why radioactive Cs is not decontaminated from soil, K. Sato, K. Fujimoto, W. Dai, and M. Hunger, J. Phys. Chem. C 117, 14075-14080 (2013). 査読有

Hydration-induced local molecular structures in nano-layered clay particles, K. Sato and K. Numata, J. Nano- and Electr. Phys. 5, 010021-010023 (2013).

Positron annihilation sites in nano lead sulphide powders, A.A. Rempel, A.A. Valeeva, K. Sato, and N.S. Kozhevnikova, Journal Physics: Conference Series 443, 0120131-0120133 (2013). 査読有

① Study of Alkali-Metal Vapor Diffusion into Glass Materials, Kiminori Sato, Jpn. J. Appl. Phys. 52, 0866011-0866014 (2013). 査読有

② Evidence for Enhanced Matrix Diffusion in Geological Environment, Kiminori Sato, Koichiro Fujimoto, Masataka Nakata, and Naotatsu Shikazono, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 0149011-0149014 (2013). 査読有

〔学会発表〕(計7件)

K. Sato, Study of local molecular and electronic structures created by two-dimensional nanosheets for environmental application, First International Conference on Advanced Materials for Power Engineering, 基調講演, 2015年12月12日, Kottayam, India.

K. Sato, Open space architecture by two-dimensional nanosheets, 2nd International Symposium on Metastable Materials Science & Technology, 招待講演, 2015年10月14日, Quinhuandao, China.

K. Sato, Molecular mechanism of Cs and CO₂ adsorption in saponite two-dimensional nanomaterials, 2014 International Conference on Materials Science and Energy Engineering (CMSEE 2014), 基調講演, 2014年12月13日, Sanya, China.

K. Sato, Study of environmentally functional open space with saponite layered nanoparticles, The Third International Conference on Energy and Environment-Related Nanotechnology (ICEEN 2014), 招待講演, 2014年10月27日, Beijing, China.

K. Sato, K. Numata, and K. Fujimoto, Application of layered nanoparticles to environmental materials, 2nd Japan-China Joint Workshop on Positron Science (JWPS2013), 招待講演, 2013年12月22日, 産業技術総合研究所.

K. Sato, Molecular studies of Cs adsorption sites in inorganic layered nanoparticles, BIT's 3rd Annual World Congress of Nanoscience and Nanotechnology-2013, 招待講演, 2013年9月27日, Xian, China.

K. Sato and K. Numata, Study of Heavily Adhesive Cs in Soil Environment, 3rd International Conference on Environmental Science and Development, 2013年8月25日, Singapore.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 公法 (SATO KIMINORI)
東京学芸大学・教育学部・准教授
研究者番号: 00401448

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし