

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26420874

研究課題名(和文)チタン酸塩のナノ構造制御によるセシウム捕集・安定閉じ込めに関する研究

研究課題名(英文) Scavenging and immobilization of Cesium with nanostructure-controlled Titanates

研究代表者

阿部 英樹 (Hideki, Abe)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主席研究員

研究者番号：60354156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液中からのセシウムイオンの吸着・捕集から固化・閉じ込めに至る一連のプロセスを、層状チタン酸塩の結晶構造の次元性制御によって一元的に遂行できることを実証した。四角錐TiO5型の構造単位を持つK₂Ti₂O₅を酸処理して得られるナノシート状材料が、従来知られていた酸処理K₂Ti₄O₉材料よりも優れたセシウム吸着・捕集機能を発揮するだけでなく、熔融塩電解による固化体への転換機能および高度なセシウム閉じ込め能力を発揮することを見出した。本研究の成果は、セシウム由来環境汚染に対し即時的な解決を与えるだけでなく、軽水炉型原発の放射性廃液処理技術に対し本質的かつ長期的な貢献をはたすものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Cesium ions (Cs⁺) were successfully scavenged out of aqueous solution with nanosheet materials comprising an ion-exchanged potassium titanate (K₂Ti₂O₅) and further immobilized in the form of a crystalline cesium titanate (Cs_xTi₈O₁₆) via electrolytic processes in molten molybdate (MoO₃) salts. The developed process involving the Cs ion scavenging through solidification in crystalline titanates can be applied to the backend of radioactive wastes of light-water reactors.

研究分野：固体化学

キーワード：放射性廃棄物 セシウム ナノシート 捕集 固化体 閉じ込め

1. 研究開始当初の背景

放射性セシウム同位体による環境汚染が深刻な社会不安をもたらしている。汚染区域からのセシウムの除去には現在、ゼオライトやプルシアンブルーといった金属イオン吸着材料が使用されている。これらの吸着材料は、放射汚染水（汚染区域の除染などに伴って発生する放射性同位体水溶液）からセシウムイオンを捕集・濃縮する能力に優れる一方、放射性セシウムの半減期（30年）を超える長期間にわたりセシウムイオンの漏出を抑える「閉じ込め能力」には乏しい[1-3]。

また、吸着材料が捕集できるセシウムの量は全重量の1%（材料1mlあたり10mg程度）以下にとどまるため、放射汚染水浄化の結果多量に発生する「使用済み吸着材料」による放射管理区域の圧迫と管理費用の増大が避けられない。今後更に増加し続けるものと予想される放射汚染水を前に、放射汚染水から放射性セシウム同位体を捕集・濃縮し、しかも長期間にわたって安定的かつ高濃度に閉じ込めることができる新しい材料・技術の開発が急務である。

研究提案者は先頃、酸化セシウムと酸化チタン（ TiO_2 ）を溶解した三酸化モリブデン（ MoO_3 ）熔融体を電気分解することにより、チタン酸セシウム（ $Cs_{1.35}Ti_8O_{16}$ ）固化体の内部にセシウムイオンを安定的かつ高濃度に閉じ込める新しい技術の開発に成功した[2, 3]。チタン酸固化体内部のセシウムイオンは、針状結晶体の長軸に対して平行に走る堅牢な TiO_2 ナノチューブ構造の内部に隙間なく充填されているため、固化体内部の拡散と固化体外部への漏出を強く抑制される。実際、チタン酸固化体は、現在最も高いセシウム安定閉じ込め能力を持つとされるホウケイ酸ガラス固化体を100倍以上も上回るセシウム安定閉じ込め能力に加え、材料1mlあたりセシウム1gの高濃度閉じ込めを実現した。

しかしながら現行のチタン酸固化体は、あらかじめ酸化物または炭酸塩の形態に転換されたセシウムイオンに対しては優れた高濃度安定閉じ込め能力を示すものの、水溶液中のセシウムイオンを捕集する能力に欠けるため、放射汚染水浄化に直接利用することができないという問題点を抱えていた。

TiO_2 ナノチューブを構造の基本単位とするチタン酸固化体とは対照的に、層状チタン酸塩 $A_nTi_{2n}O_{4n+1}$ ($A = H^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+; n = 1$ または 2) は TiO_2 ナノシートの積層によって構築されており、このナノシート層間が高いイオン交換機能を示すことが知られている。特に、 $H_2Ti_4O_9$ 材料をセシウムイオン水溶液に分散し、常温で攪拌することにより、層間 H^+

イオンのほとんどをセシウムイオンに置換できるという報告は注目に値する[4]。

[1] Y. Ge, M. Miyauchi, H. Abe *et al.*, "Selective electro- or photo-reduction of carbon dioxide to formic acid using a Cu-Zn alloy catalyst", *J. Mater. Chem. A*, **5**, 12113, 2017 (featured on cover).

2. 研究の目的

本研究の目的は、放射汚染水からのセシウムイオン捕集・濃縮に始まり高濃度安定閉じ込めに至る一連のプロセスを単一の材料を用いて完遂するというまったくあたらしい放射性セシウム処理技術の実現性（フィジビリティ）の樹立にある。具体的には、チタン酸塩材料のナノ構造特有の機能（ TiO_x ナノシート=イオン交換； TiO_y ナノチューブ=セシウム閉じ込め）を利用して、放射汚染水からのセシウムイオン捕集・濃縮・高濃度安定閉じ込めプロセスの一元化に挑む。

3. 研究の方法

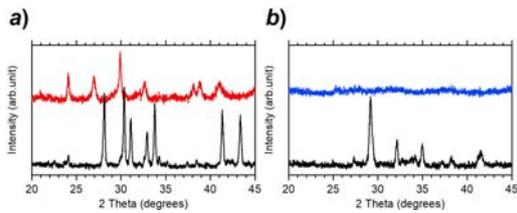
本研究における開発目標は、第1に、層状チタン酸による水溶液からのセシウムイオン捕集技術の確立である。第2に、セシウムを捕集した層状チタン酸（ $Cs_2Ti_4O_9$ ）をチタン酸固化体（ $Cs_{1.35}Ti_8O_{16}$ ）に転換する際の処理条件の最適化を行う。熔融 MoO_3 の温度およびアルカリ炭酸塩系添加物の種類と量を調節することにより、チタン酸固化体のセシウム閉じ込め能力を最大化する。

4. 研究成果

①層状チタン酸によるセシウム水溶液からのセシウムイオン捕集

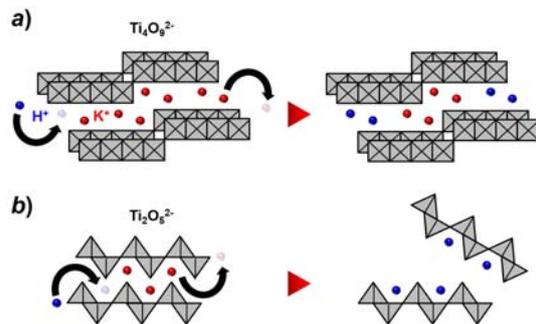
異なった積層構造を備えた2種類の層状チタン酸カリウム（ $K_2Ti_4O_9$ または $K_2Ti_2O_5$ ；クボタ（株）尼崎工場より譲渡）によるセシウムイオン捕集を試みた。 $K_2Ti_4O_9$ は、稜線共有によって連結された TiO_6 八面体からなるリボン状の酸化チタン層とカリウム層が交互に積層した二次元的結晶構造をとる。一方の $K_2Ti_2O_5$ は、 TiO_5 四角錐の稜線共有からなるシート状の酸化チタン層とカリウム層との交互積層によって構成される。

第一に、 $K_2Ti_4O_9$ および $K_2Ti_2O_5$ のイオン交換機能の検証を行った。チタン酸カリウム材料それぞれ0.1gを常温・常圧の1規定希硫酸水溶液25ml中に分散し、超音波を印加することにより（酸処理）、懸濁液を得た。この懸濁液を遠心分離管に移し、秒速6000回転10分間の遠沈処理を施すことにより、白色沈殿物を得た。白色沈殿物は超純水を用いて3回洗浄後、常温にて放置・乾燥させた。



(図1) 酸処理前後の a) $K_2Ti_4O_9$ および b) $K_2Ti_2O_5$ の粉末 X 線回折 (pXRD) パターン。図下部の黒色曲線は酸処理前のチタン酸カリウム材料に、上部の赤または青色曲線は酸処理後の材料に対応する。

図1に、酸処理前後のチタン酸材料の結晶構造変化を捉えた粉末 X 線回折 (pXRD) 結果を示す。 $K_2Ti_4O_9$ 材料および $K_2Ti_2O_5$ 材料いずれにおいても、酸処理前には、長周期秩序を反映した鋭い pXRD ピークを認めることができる。 $K_2Ti_4O_9$ の pXRD 回折プロファイルには酸処理後も鋭い回折ピークが観測される一方で、酸処理後の $K_2Ti_2O_5$ の pXRD 回折プロファイルには有意の強度を持った回折ピークは認められない。酸処理によって $K_2Ti_2O_5$ 材料の長距離秩序がほぼ完全に失われる一方、 $K_2Ti_4O_9$ 材料の長距離秩序はある程度保たれることが明らかとなった。

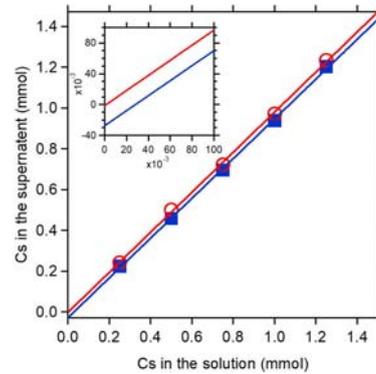


(図2) a) $K_2Ti_4O_9$ および b) $K_2Ti_2O_5$ 材料におけるイオン交換とそれともなう構造変化の模式図。

図2に、酸処理による $K_2Ti_4O_9$ および $K_2Ti_2O_5$ それぞれの構造変化の模式図を示す。 $K_2Ti_4O_9$ においては、酸化チタン層間を占めるカリウムイオンが H^+ イオンによる置換を受けるものの、結晶全体の長周期構造は保たれる。一方、 $K_2Ti_2O_5$ の場合には、層間カリウムイオンの H^+ イオン置換に伴い、一枚一の酸化チタン原子層がたがいに乖離し、ナノシート状に分散するものと想像される。ナノシート物質はランダムに分散された場合、pXRD による長周期構造の検出が困難となる場合が多い。酸処理による $K_2Ti_2O_5$ の長周期構造の消失 (図1 b) は、 $K_2Ti_2O_5$ におけるイオン置換が、 $K_2Ti_4O_9$ におけるそれとは異なり、材料全体の次元性の転換 (三次元結晶から二次元ナノシートへ) をもたらすことを端的に示している。

次に、酸処理後の $K_2Ti_4O_9$ 材料と $K_2Ti_2O_5$ 材料それぞれ 0.1g を異なった濃度の塩化セシ

ウム (CsCl) 水溶液 (0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 mmol/L; 全容 25ml) に常温・常圧において分散し、水溶液中のセシウムイオンの吸着・捕集を試みた。



(図3) 酸処理 $K_2Ti_4O_9$ 材料または酸処理 $K_2Ti_2O_5$ 材料による塩化セシウム溶液からのセシウムイオン除去。赤○と青■はそれぞれ酸処理 $K_2Ti_4O_9$ 材料と酸処理 $K_2Ti_2O_5$ 材料に対応する。原点付近の拡大図を挿入図に示す。

図3の横軸は、塩化セシウム溶液中のセシウムイオンの総量に該当する。縦軸は、酸処理後の $K_2Ti_4O_9$ 材料または $K_2Ti_2O_5$ 材料を添加した後、遠心分離によって固体成分を分離して得られた上澄み溶液中に残留するセシウムイオンの総量に該当している。なお、上澄み溶液中のセシウムイオン濃度は、誘導プラズマ質量分析法 (ICP-Mass) によって決定した。

上澄み溶液中のセシウム総量と塩化セシウム原液中のそれとの間には、添加した材料の種類にかかわらず、明瞭な線形関係が認められる。さらに、酸処理 $K_2Ti_4O_9$ 材料を添加した場合も、酸処理 $K_2Ti_2O_5$ 材料を添加した場合も、塩化セシウム原液中のセシウム総量と上澄み溶液中のセシウム総量とのあいだの比率、すなわち個々の測定点を補間する直線の傾きは、誤差範囲内で一致していることがわかる。

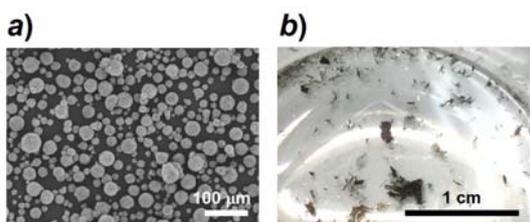
両者の違いは、補間直線による縦軸の切点の値にある (挿入図)。酸処理 $K_2Ti_4O_9$ 材料を添加した場合、補間直線の縦軸切点の絶対値は 0.001 mmol にとどまるのに対し、酸処理 $K_2Ti_2O_5$ 材料を分散した場合の値はその 30 倍近い 0.028 mmol であった。これらの値はそれぞれの材料によって吸着・捕集されたセシウムイオンの総数に該当しており、したがってこの結果は、塩化セシウム水溶液からのセシウムイオン除去において、酸処理 $K_2Ti_2O_5$ が酸処理 $K_2Ti_4O_9$ の 30 倍近く優れた能力を備えていることを示している。

酸処理 $K_2Ti_4O_9$ および酸処理 $K_2Ti_2O_5$ それぞれのカリウムサイトが 100 %セシウムイオンに置換されるものと仮定した場合、それぞれの材料は 0.1 g あたり最大 0.48 mmol および 0.79 mmol のセシウムイオンを吸着することができる計算になる。図3挿入図から得られ

るセシウム吸着量はそれぞれ 0.001 mmol および 0.028 mmol であり、これは、最大吸着量のそれぞれ 0.3 % および 3.5 % に該当する。

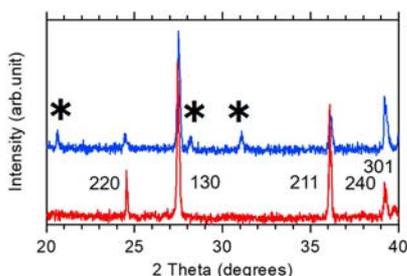
②セシウム吸着チタン酸の熔融塩電気分解によるセシウム閉じ込め

$K_2Ti_4O_9$ 材料および $K_2Ti_2O_5$ 材料に酸処理を施したのち、塩化セシウム溶液に分散し、これを遠心分離することによって、最終的に、セシウムイオンを含む白色の酸化チタン微粉末試料を得た。この「セシウム含有・酸処理 $K_2Ti_4O_9$ 材料」および「セシウム含有・酸処理 $K_2Ti_2O_5$ 材料」それぞれ 0.1 g を、酸化モリブデン (MoO_3) 1 g と炭酸セシウム (Cs_2CO_3) 1 g からなる混合塩に混合したのち、アルミナボート上で大気中 950 °C に加熱することによって、無色透明の熔融塩を得た。熔融塩中に浸漬した一对の白金電極間に 1.5 V の定常電圧を通电し、1 時間、電気分解を行った。電気分解中の電極間電流は 100 mA から 10 mA であった。



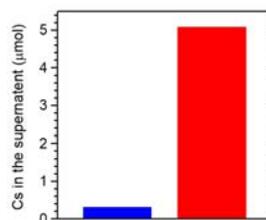
(図4) a) $K_2Ti_2O_5$ 材料の走査型電子顕微鏡像および b) セシウム含有・酸処理 $K_2Ti_2O_5$ を含有する混合熔融塩への電気分解により白金陰極表面に析出した針状結晶の実体写真。

図4に、 $K_2Ti_2O_5$ 材料の顕微鏡写真、およびセシウム含有・酸処理 $K_2Ti_2O_5$ を含む $MoO_3 \cdot Cs_2CO_3$ 混合熔融塩の電気分解によって得られた針状結晶の実体写真を示す。 $K_2Ti_2O_5$ 材料は 1 μm ~ 10 μm の球状の微結晶集合体の形態をとっていた。これに酸処理・塩化セシウム溶液分散・熔融塩電解と複数の処理を施した結果、100 μm ~ 1 mm の長さを持つ針状結晶へ形態や大きさが著しく変化した。



(図5) 混合熔融塩の電気分解によって得られた針状結晶の pXRD。赤色曲線 (図下部) または青色曲線 (図上部) はそれぞれセシウム含有・酸処理 $K_2Ti_2O_5$ またはセシウム含有・酸処理 $K_2Ti_4O_9$ から得られた試料に対応する。セシウム含有・酸処理 $K_2Ti_4O_9$ またはセシウム含有・酸処理 $K_2Ti_2O_5$ を含む混合熔融塩への電気分解の結果、いずれの場合も針状の結晶体が得られた。pXRD 分析の結果、得られた針状結晶は主として、ホランダイト型構造を持つ $Cs_xTi_8O_{16}$ ($x < 1.35$) 相から構成されていることが明らかとなった (図5; 図中数字はホランダイト型構造の回折指数に相当する)。セシウム含有・酸処理 $K_2Ti_2O_5$ 由来の針状結晶は $Cs_xTi_8O_{16}$ ($x < 1.35$) 単相であるのに対し、セシウム含有・酸処理 $K_2Ti_4O_9$ 由来のそれは、 $Cs_xTi_8O_{16}$ ($x < 1.35$) 相以外に、pXRD ピーク強度から判断して体積分率 10 % 程度の不純物相を含んでいた (図中アスタリスク)。

ム含有・酸処理 $K_2Ti_2O_5$ を含む混合熔融塩への電気分解の結果、いずれの場合も針状の結晶体が得られた。pXRD 分析の結果、得られた針状結晶は主として、ホランダイト型構造を持つ $Cs_xTi_8O_{16}$ ($x < 1.35$) 相から構成されていることが明らかとなった (図5; 図中数字はホランダイト型構造の回折指数に相当する)。セシウム含有・酸処理 $K_2Ti_2O_5$ 由来の針状結晶は $Cs_xTi_8O_{16}$ ($x < 1.35$) 単相であるのに対し、セシウム含有・酸処理 $K_2Ti_4O_9$ 由来のそれは、 $Cs_xTi_8O_{16}$ ($x < 1.35$) 相以外に、pXRD ピーク強度から判断して体積分率 10 % 程度の不純物相を含んでいた (図中アスタリスク)。



(図6) 熔融塩電気分解によって得られた針状結晶体のセシウムリーチング耐性。セシウム含有・酸処理 $K_2Ti_2O_5$ 由来の結晶体 (左・青棒) はセシウム含有・酸処理 $K_2Ti_4O_9$ 由来の結晶体 (右・赤棒) の 10 倍以上優れたリーチング耐性 (=セシウム閉じ込め能力) を示す (本文参照)。

熔融塩電気分解によって得られた 2 種類の針状結晶体を熱水条件に暴露することにより、それぞれの結晶体からの環境へのセシウム漏出度 (リーチング) を定量評価した。結晶体 5 mg を超純水 25 ml に分散後、テフロンライナーを装着したステンレス製オートクレーブに移し、150 °C 加熱条件下で 7 日間静置した。室温まで冷却・減圧後、上澄み液を採取し、ICP-Mass によって液中のセシウムイオン濃度を定量した。

図6に示す通り、セシウム含有・酸処理 $K_2Ti_4O_9$ に由来する結晶体からは、熱水環境中へ 5 μmol のセシウムが漏出した。一方、セシウム含有・酸処理 $K_2Ti_2O_5$ 由来の結晶体からは、同じ熱水暴露条件下において、セシウム漏出量 $< 0.3 \mu mol$ を確認した。セシウム含有・酸処理 $K_2Ti_2O_5$ 由来の結晶体は、セシウム含有・酸処理 $K_2Ti_4O_9$ 由来の結晶体と比較して、10 倍以上優れたセシウムリーチング耐性 = すなわちセシウム閉じ込め能力を発揮することが明らかになった。

③まとめ

本研究の結果、水溶液中からのセシウムイオンの吸着・捕集から固化・閉じ込めに至る一連のプロセスを、層状チタン酸塩の結晶構造の次元性制御によって一元的に完遂できることが実証された。一群の層状チタン酸塩の中でも、四角錐 TiO_5 型の構造単位を持つ

$K_2Ti_2O_5$ を酸処理して得られるナノシート状材料が、従来知られていた酸処理 $K_2Ti_4O_9$ 材料よりもはるかに優れたセシウム吸着・捕集機能を発揮するだけでなく、熔融塩電解による固化体への転換機能および高度なセシウム閉じ込め能力を発揮することを世界に先駆けて見出した。本研究の成果は、今なお続くセシウム由来環境汚染に対し即時的な解決を与えるだけでなく、今後ますます重要性を持つものと考えられる軽水炉型原発の放射性廃液処理技術に対し、本質的かつ長期的な貢献をはたすものと期待される。

5. 主な発表論文等

特許申請準備中

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 英樹 (ABE HIDEKI)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

エネルギー・環境材料研究拠点・主席研究員

研究者番号：60354156