

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00578

研究課題名(和文) アパタイト/ゼオライト複合多孔体及び複合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 porous bodies and thin films of hydroxyapatite and zeolite composite

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：放射性物質除去を目的として、ストロンチウム(Sr)吸着能に優れるハイドロキシアパタイト(HA)及びセシウム(Cs)吸着に優れるゼオライトの複合化を目指し、HA/ゼオライトの多孔体及び薄膜の作製を試み、その吸着能評価を行った。多孔体作製にゲル化凍結法を用い、各条件における気孔率、Cs、Srの吸着評価を行った。その結果、Cs及びSr(1mmol/L)中の吸着量については、最大でそれぞれ15%と8%を示した。複合薄膜の作製においては、ゼオライトの一種であるナトロライトとHA膜とをパターン状に形成し、Cs及びSr(0.1mmol/L)中の吸着量を測定し、Csで60%、Srで20%の吸着が認められた。

研究成果の概要(英文)：The hydroxyapatite (HA) and zeolite composite porous bodies and films were prepared to apply for various conditions of decontamination of radio substances such as strontium (Sr) and cesium (Cs). The porous body of HA/zeolite was prepared from HA and zeolite powders using a gelling freezing method. The porosity of the porous body increased with the charged amount of gel. The maximum adsorptions of Cs and Sr were 15% and 8%, respectively. However, there was not the relationship between the adsorption ratio and the charged amount gel. In the preparation of zeolite films, Natrolite (zeolite) film was synthesized after the hydrothermal treatment, and the HA and zeolite composite films were prepared using mask patterns. The adsorption ratio of Cs and Sr on the HA/zeolite composite films showed around 60% and 20%, respectively.

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 ゼオライト

## 1. 研究開始当初の背景

現在、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、Cs 以外にも、放射性ストロンチウム ( $^{90}\text{Sr}$ ) (半減期 28.9 年) が海水中で検出され、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。放射性  $^{90}\text{Sr}$  は、骨のカルシウムと容易に置換し、骨の内部から放射線を出し続けるため、人体への影響が極めて大きい。これらの事実からも、 $^{137}\text{Cs}$  だけでなく  $^{90}\text{Sr}$  の除去に関しても、十分な検討を行っておく必要がある。

現在、Cs 吸着物質として、1 価イオンの吸着に優れるゼオライトが注目されている。これはゼオライト中の Na<sup>+</sup>イオンが Cs<sup>+</sup>イオンと交換するもので、環境中の放射性 Cs に対し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、その吸着能が著しく低下することも報告されており、Cs 以外の様々なイオンが共存する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。

このような中、本研究代表者は 2 価あるいは 3 価イオンに対し優れたイオン交換能を持ち、かつ生体骨の主成分でもあるハイドロキシアパタイト (HA) に着目し、2 価イオンの Sr 吸着及びゼオライトの阻害イオンである Fe イオンの除去を目的とし、鋭意研究を行ってきた (基盤研究 (C) 「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」 (H24~H26))。その結果、HA は Sr イオン吸着に優れ、同時に Fe 存在下でゼオライトと共存することで、ゼオライトの Cs 吸着能の低下を大幅に改善できることを明らかにした。

HA を実際にゼオライトの助剤として使用するには、取り扱い易さの点から固形であることが望ましい。同時に、これまでの研究結果から HA をゼオライト近傍に配置することが重要であることが明らかとなっている。これは、ゼオライトが Fe イオンを吸着する前に、HA が Fe を吸着する必要があるためである。HA の形態が粉末の場合には、ゼオライト粉末との混合が可能であるが、HA が固体や薄膜の場合、混合は困難なため、複合化が重要となる。特に、流れのある水中での吸着はイオンと吸着体の接触時間が短いため、複合化が重要な鍵となる。

このことから、HA の助剤としての活用には、多孔体の場合には HA/ゼオライトの複合化を、薄膜の場合には、ゼオライト薄膜を作製し、その上にパターン状の HA 薄膜を配置するなどして複合・集積化をさせる必要がある。

## 2. 研究の目的

そこで、本研究では、上記の課題を解決するため、固体における HA/ゼオライトの複合多孔体作製及び薄膜においてはパターン形成を用いた HA/ゼオライト複合薄膜の作製を試み、以下の点を明らかにすることを目的とした。

### (1) HA/ゼオライト複合多孔体の作製条件の最適化

ゲル化凍結法等の手法を用いて、複合多孔体の作製を試み、作製条件と吸着能 (Cs、Sr) の関係を明らかにする。

### (2) ゼオライト薄膜作製の確立と吸着特性の評価

ゼオライト膜の作製を薄膜作製技術と水熱結晶化技術を組み合わせて確立し、その Cs の吸着特性を評価する。

### (3) ゼオライト/HA 薄膜のパターン形成における複合膜の作製技術の確立と吸着特性の評価

マスクパターンを用いて、HA 膜及びゼオライト膜のパターン成膜技術の確立し、その Cs、Sr の吸着特性を評価する。

## 3. 研究の方法

### (1) HA/ゼオライト複合多孔体の作製と吸着特性評価

HA/ゼオライト複合多孔体の作製にはゲル化凍結法 [1] を用いた。HA、ゼオライト (ZSM-5)、モンモリロナイト粉末を 1:1:0.1 の割合で混合し、純水 2.5 [ml] にゼラチン (0.35、0.7g) を溶かしたゼラチン水溶液を加え、スラリーを作製した。その後 -5、-10、-30°C で冷却し、24h 凍結乾燥させ、乾燥後の多孔体を電気炉にて 500°C で 1h 加熱した。濃度 1 [mmol/L] の Cs、Sr 溶液 (50 [ml]) に作製した多孔体を 1 個入れ、実験終了後に溶液をろ過し、Cs、Sr 吸着特性を評価した。

### (2) ゼオライト薄膜の作製と吸着特性の評価

スパッタリング装置を用いゼオライト薄膜の作製を行った。ターゲットを珪藻土とし、Ti 基板 (10×5×1 [mm]) 両面にゼオライト薄膜を成膜した。その後、オートクレーブにより水熱処理を行った。水熱処理前後の試料について、XRD 測定による薄膜の生成物の同定および結晶性評価、SEM による表面観察を行った。また、濃度 0.01、0.1 [mmol/L] の Cs 溶液、ゼオライト薄膜を両面に成膜したサンプル 6 枚 (総表面積 600 [mm<sup>2</sup>]) を浸漬し、Cs、Sr 吸着特性を評価した。

### (3) ゼオライト/HA 薄膜の作製と吸着特性評価

ゼオライト/HA 複合薄膜は、まず Ti 基板 (10×5×1[mm]) 上に HA 薄膜を成膜し、金属製マスクを用いて、その上からゼオライト薄膜を成膜しパターン状に作製した。その後、オートクレーブで水熱処理を行った。濃度 0.01、0.1 [mmol/L] の Cs、Sr 溶液に、複合薄膜を両面に成膜したサンプル 6 枚 (総表面積 600[mm<sup>2</sup>]) を浸漬し、Cs、Sr 吸着率を測定した。

## 4. 研究成果

### (1) HA/ゼオライト複合多孔体の作製と吸着特性評価

図 1 に作製した多孔体、図 2(a) に実態顕微鏡による複合多孔体の断面画像、図 2(b) に画像解析ソフトによる複合多孔体の気孔の面積の解析画像を示す。図 2(a) より多孔体の断面には、直径約 0.05~0.3[mm] 程の気孔が確認された。また、図 2(b) の解析画像から求めた多孔体の単位面積当たりの気孔率を図 3 に示す。ゼラチンを 0.35[g] を加えて作製した多孔体と比較して 0.7[g] の多孔体の気孔率が高くなっていた。ゲル化凍結法ではゲルに含まれる水分量が多いほど、気孔率が上昇する [1]。そのため、ゼラチンを 0.7[g] 加えた試料は保水性が高くなり、気孔率が上昇したと考えられる。図 4 に作製した多孔体の質量を示す。ゼラチンを 0.35[g] を加えて作製した多孔体と比較して 0.7[g] の多孔体の質量が小さいことが確認された。図 5 に多孔体の Cs、Sr 吸着実験結果を示す。吸着実験の際 -5℃\_0.35g、-30℃\_0.35g の試料は、溶液に投入後、崩れてしまった。図 5 より、Cs、Sr ともに緻密体と比較して多孔体の吸着量が高いことが確認された。多孔化されたことによって表面積が大きくなり、吸着率が上昇したと考えられる。また、図 3 の結果から、ゼラチン 0.35g の多孔体と比較して 0.7g の方が気孔率が高いため、吸着率が高くなることが予想されたが、Cs、Sr 吸着実験ともに大きな差は見られなかった。これは、0.35g の多孔体のよりも 0.7g の方が質量が小さいためだと考えられる。

### (2) ゼオライト薄膜の作製と吸着特性の評価

図 6 に作製したゼオライト薄膜の XRD 測定結果を示す。図より、水熱処理後の薄膜にゼオライトの一種であるナトロライトの脱水相のメタナトロライト [ $\text{Na}_{1.82}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})$ ] のピーク (14.7°、29.6°) が確認された [2]。図 7 にゼオライト薄膜の XPS 測定結果を示す。図より、水熱処理後にゼオライト薄膜の Si/Al 比が減少していた。Wilkin らによると、ゼオライトの一種であるクリノプチロライトは水中で 100℃ を超えると温度上昇に伴い Si の溶解が急速に進むということが報告されている [3]。このことから、水熱処理によって、薄膜中の Si が溶解していることが考

えられる。また、水熱処理後の Si/Al 比は約 1.2 であり、 $\text{Na}_{1.82}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})$  の Si/Al 比 1.5 と近い値を示した。図 8 水熱処理後のゼオライト薄膜の SEM 画像を示す。図 8 より、直径約 100[nm] 程の粒子が観察された。XRD 測定、XPS 測定の結果から、 $\text{Na}_{1.82}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})$  の粒子の可能性が考えられる。

図 9 にゼオライト薄膜の Cs 吸着実験結果を示す。図より、Cs 水溶液の濃度が 0.01 [mmol/L] から 0.1 [mmol/L] になると、Cs 吸着率は 76% から 24% に減少した。

### (3) ゼオライト/HA 薄膜の作製と吸着特性評価

図 10、11 にそれぞれ、パターン状に作製した複合薄膜の写真及び SEM 画像を示す。図 10 から、パターン状に形成された薄膜が観察することができ、水熱処理後も薄膜の剥離などは見られなかった。図 11 より、複合薄膜の HA 薄膜部、ゼオライト薄膜部の幅はそれぞれ、200、150[μm] となった。

図 12 に HA 薄膜、ゼオライト薄膜、複合薄膜の Cs、Sr 吸着実験結果を示す。図より、ゼオライト薄膜、複合薄膜の Cs 吸着率はそれぞれ 76、62[%] となった。一方、HA 薄膜はほぼ 0[%] となり、Cs をほとんど吸着していないことが確認された。そのため、複合薄膜はゼオライト薄膜部のみで吸着していると考えられる。

HA 薄膜、ゼオライト薄膜、複合薄膜の Sr 吸着率はそれぞれ 14、27、22[%] となり、ゼオライト薄膜は HA 薄膜よりも高い Sr 吸着率を示した。ナトロライトは 2 価の陽イオンである Sr イオンに対して高い選択性を持つことが知られているため、Cs だけではなく Sr を吸着したと考えられる [4]。

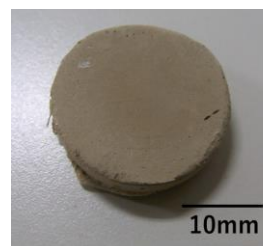


図 1 作製した複合多孔体

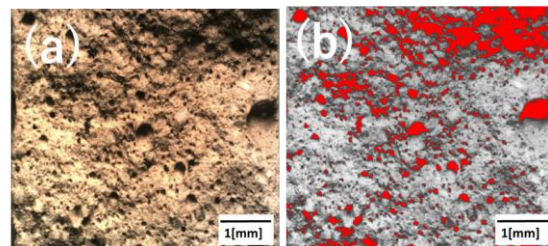


図 2 (a) 複合多孔体の断面画像、(b) 複合多孔体の気孔の面積の解析画像

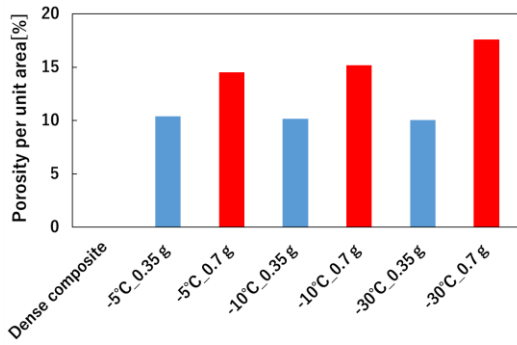


図 3 複合多孔体の単位面積当たり

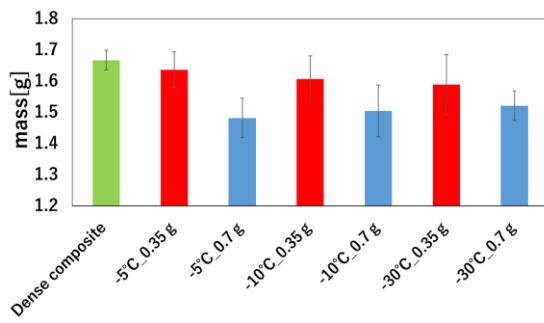


図 4 複合多孔体の質量 (N=7)

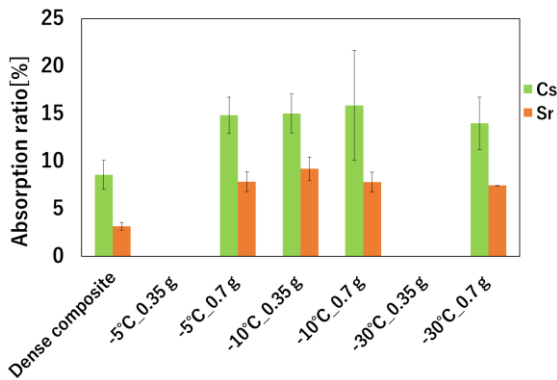


図 5 複合多孔体の Cs、Sr 吸着実験結果 (N=3) の気孔率

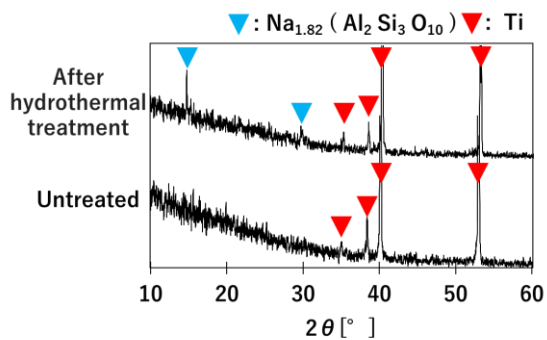


図 6 ゼオライト薄膜の XRD 測定結果

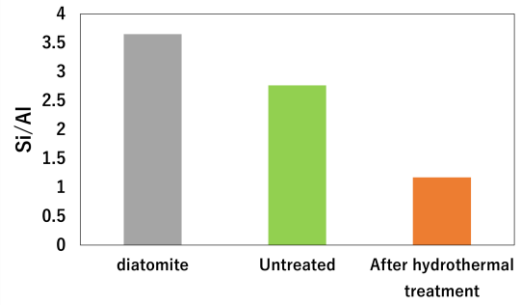


図 7 ゼオライト薄膜の Si/Al 比

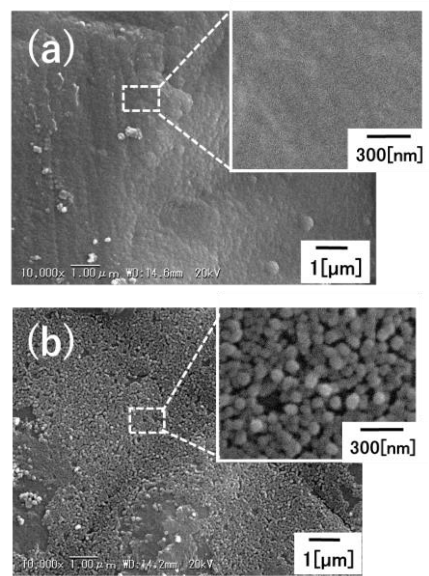


図 8 ゼオライト薄膜の SEM 画像 (a)水熱処理前、(b)水熱処理後

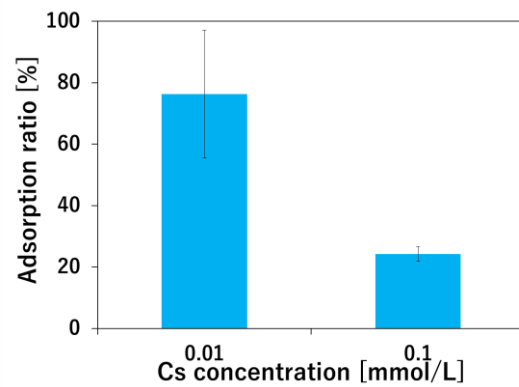


図 9 ゼオライト薄膜の Cs 吸着実験結果

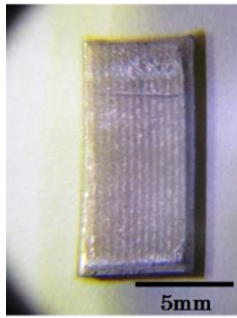


図 10 パターン状に作製した複合薄膜

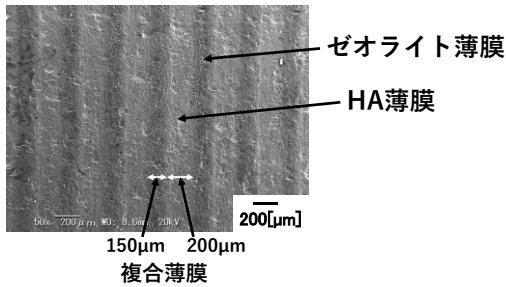


図 11 複合薄膜の SEM 画像

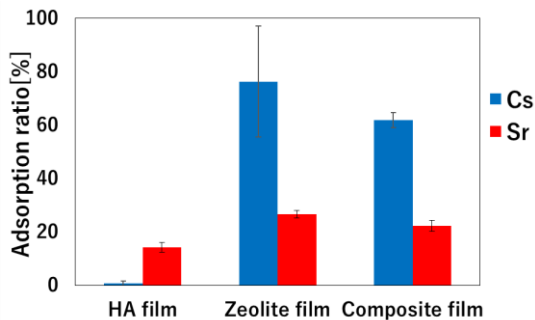


図 12 各薄膜の Cs、Sr 吸着実験結果 (N=4)

<引用文献>

[1] 吉澤友一, ゲル化凍結法による高強度・高気孔率多孔体の作成、産総研、公益社団法人日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム公演予稿集、(2015) 1B21  
 [2] 大塚良平、山崎淳司、含水ケイ酸塩鉱物の熱分析-とくに繊維状粘土鉱物と繊維状ゼオライト、熱測定学会、20(1), 1993, p36  
 [3] R.T. Wilkin H.L. Barnes, Solubility and stability of zeolites in aqueous solution: I. Analcime, Na-, and K-clinoptilolite, American Mineralogist, Volume 83, 1998, 746-761

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 1 件)

K. Ozeki, H. Aoki、Evaluation of the adsorptive behavior of cesium and strontium on hydroxyapatite and zeolite for decontamination of radioactive substances, Bio-Med. Mat. Eng., 27 (2016), 227-236、査読有。

[学会発表] (計 5 件)

- ① 小野篤広、大高真人、尾関和秀、スパッタリング法を用いたケイ酸塩薄膜の作製とその吸着特性、日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム、2017年9月8日、神戸大学
- ② 小野篤広、尾関和秀、青木秀希、スパッタリング法を用いたケイ酸塩薄膜の作製、日本セラミックス協会2017年年会、2017年3月17日、日本大学
- ③ 小野篤広、野村裕太郎、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ゼオライト/アパタイト複合体作製と強度・吸着特性の評価、日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム、2016年9月8日、広島大学
- ④ 小野篤広、野村裕太郎、尾関和秀、増澤徹、放射性物質吸着除去を目的としたゼオライト/HA複合体の作製と吸着特性評価、2016茨城講演会、2016年8月20日、茨城大学
- ⑤ 尾関和秀、大和田詠里、増澤徹、青木秀希、放射性物質吸着除去を目的としたゼオライト/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第28回秋季シンポジウム、2015年9月16日、富山大学

[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