

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05349

研究課題名(和文) 三次元的細孔構造をもつ多孔質結晶における高レベル放射性元素の高効率吸着特性

研究課題名(英文) High-efficiency adsorption characteristics of high-level radioactive elements in porous crystals with a three-dimensional pore structure

研究代表者

藤原 恵子 (Fujiwara, Keiko)

山口大学・大学院創成科学研究科・助手

研究者番号：50253175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：汚染水から半減期の長い放射性同位体を除去するため多孔性珪チタン酸塩および多孔性アルミノ珪酸塩のCsとSrイオン交換特性を調べた。各試料にCsClおよびSrCl₂水溶液(0.01～1.0M)を加え、25～80℃で24時間振とう処理した。各Cs及びSrイオン交換体の最大交換率は、Na-GTSにおいてCs交換率100%、Sr交換率80%を示した。Na-GTSのCs交換体についてSr-GTSの単結晶X線構造解析で報告されたSrの占有席(4eおよび6g)を陽イオンの可能な占有席とし、いくつかの占有モデルを仮定してXRDパターンをシミュレーションした結果、Csイオンが6g席に占有することが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

福島第一原子力発電所の汚染水に含まれる半減期が長く、放出量の多いCsイオンおよびSrイオンを除去する目的で多孔性珪チタン酸塩(Na-GTS, K-AM2, Na-CST)および多孔性アルミノ珪酸塩(K-CHA, Na-A)の吸着剤としての特性を検討した。本実験に使用した試料において、CsイオンおよびSrイオンについては、Na-GTSが結晶構造を保った状態でもっとも高い交換率の交換体を得ることができた。従って、Na-GTS型多孔性珪チタン酸塩(Na-GTS)は増え続ける汚染水に含まれる半減期の長い放射性物質を吸着する材料の1つとして有望であると思われる。

研究成果の概要(英文)：Investigation of the Cs⁺ and Sr²⁺-exchange properties of microporous crystals (Na-GTS, K-AM2, Na-CST, K-CHA and Na-A) are important for the application of microporous crystals to the removal of Cs and Sr radioisotopes from the radioactive waste water. The Na-GTS with Cs⁺-exchanged rate (100%) and Sr²⁺-exchanged rate (80%) were obtained by shaking the single-phase sample of Na-GTS in the CsCl and SrCl₂ aqueous solutions (25 mL, 0.5 M) at 80 °C for 24 hours. The simulation of XRD patterns suggests the cation-distribution model that Cs⁺ ions occupy on the 6g site and Sr²⁺ ions occupy both 4e and 6g sites for the GTS cavity in the assumed pseudocubic structure.

研究分野：無機材料および物性関連

キーワード：Na-GTS型多孔性珪チタン酸塩 多孔性アルミノ珪酸塩 マイクロポラス 汚染水 Csイオン交換 Srイオン交換 吸着剤 放射性物質

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災で起こった地震と津波により福島第一原子力発電所の全電源を喪失した結果、原子炉の核燃料が自らの熱で溶け落ちてしまった。これを冷却するため注がれた水が、高濃度の汚染水となって建屋の地下にたまっている。そこに地下水が流れ込んでいるため、当初、建屋内の汚染水は毎日 400 トンずつ増え続けた。東京電力は建屋への地下水の流入を抑える対策として、地下水バイパスおよび建屋近傍の井戸での地下水をくみ上げ、さらに 2017 年 11 月に「凍土遮水壁」による対策を行ったが、建屋に流れ込む地下水を完全に止めることはできなかった。今でも汚染水は毎日 150 トンずつ増え続けており、敷地内に設置されたタンクに貯蔵されている量は 100 万トンを越えている。原子炉事故において、特に問題となる 4 種の放射性物質は、 ^{131}I 、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs および ^{90}Sr である。そのほかの放射性物質は、いずれもこの 4 種に比べると半減期が短いか、放出量が小さい。現在、日々発生している汚染水は、チャバサイト、クリノプチロライト、モルデナイト、A 型ゼオライト、珪チタン酸塩 (CST)、フェロシアン化物などの吸着剤を用いて汚染水から放射性物質を取り除いている。しかし、事故後 7 年経過した現在でも、汚染水に流入する地下水の問題は解決しておらず、増え続ける汚染水に含まれる放射性物質を効率よく吸着する材料の開発が、今なお求められている。

2. 研究の目的

この研究では、 Cs^+ および Sr^{2+} イオンに対して、吸着容量が大きくかつ吸着速度の速い吸着剤の開発を行い、得られた Cs^+ および Sr^{2+} イオン交換した試料について、結晶構造や水和状態を明らかにすることによって、さらに吸着性能が高い材料の開発に役立てることができると考える。

3. 研究の方法

(1) 多孔性珪チタン酸塩の水熱合成

AM2型多孔性K珪チタン酸塩(以下K-AM2): 出発物質を KOH 水溶液、高分散 SiO_2 粉末 (Merck113126)、 TiCl_4 水溶液 (東邦チタニウム1838) とし、200 ℃ で 24 時間水熱合成を行なった。仕込み組成比を $3 \text{ K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 、 7 および $0.1 \text{ TiO}_2/\text{SiO}_2$ 、 0.4 の範囲で K-AM2 の水熱合成を試みた。得られた沈殿を分離、洗浄し、80 ℃ で 24 時間乾燥させた。

CST型多孔性Na珪チタン酸塩(以下Na-CST): 出発物質を NaOH 水溶液、高分散 SiO_2 粉末 (Merck113126)、 TiCl_4 水溶液 (東邦チタニウム1838) とし、200 ℃ で 24 時間水熱合成を行なった。仕込み組成比を $5.6 \text{ Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 、 14.0 、 $0.10 \text{ TiO}_2/\text{SiO}_2$ 、 0.40 の範囲で Na-CST の水熱合成を試みた。得られた沈殿を分離、洗浄し、80 ℃ で 24 時間乾燥させた。

(2) 多孔性珪チタン酸塩のイオン交換

Na-GTS の Cs^+ および Sr^{2+} イオン交換: 合成した単相の Na-GTS 0.5 g に各塩化物水溶液を 25 mL 加え、24 時間振とう処理を行った後、固液分離-洗浄した。 CsCl 水溶液の濃度 (C_{Cs}) は 0.01 ~ 1.0 M とし、振とう処理温度は 25, 40, 60, 80 ℃ とした。 SrCl_2 水溶液の濃度 (C_{Sr}) は 0.01 ~ 0.1 M とし、振とう処理温度を 25 および 80 ℃ とした。

K-AM2 の Cs^+ および Sr^{2+} イオン交換: 合成した単相の K-AM2 0.5 g に各塩化物水溶液を 25 mL 加え、24 時間振とう処理を行った後、固液分離-洗浄した。 CsCl および SrCl_2 水溶液の濃度 (C_{Cs} , C_{Sr}) は 0.01 ~ 1.0 M、振とう処理温度は 25 および 80 ℃ とした。

Na-CST の Cs^+ イオン交換: 合成して得た Na-CST 0.5 g に CsCl 水溶液を 25 mL 加え、24 時間振とう処理を行った後、固液分離-洗浄した。 CsCl 水溶液の濃度 (C_{Cs}) は 0.01 ~ 1.0 M、振とう処理温度は 25 ℃ とした。

(3) 多孔性アルミノ珪酸塩のイオン交換

K-CHA 型ゼオライトの Cs^+ および Sr^{2+} イオン交換: K-CHA 型ゼオライト (東ソー製) (以下 K-CHA) 0.5 g に各塩化物水溶液を 25 mL 加え、24 時間振とう処理を行った後、固液分離-洗浄した。 CsCl 水溶液の濃度 (C_{Cs}) は 0.01 ~ 1.0 M、振とう処理温度は 25, 60, 80 ℃ とした。 SrCl_2 水溶液の濃度 (C_{Sr}) は 0.01 ~ 1.0 M、振とう処理温度を 25 および 80 ℃ とした。

Na-A 型ゼオライトの Cs^+ イオン交換: Na-A 型ゼオライト (Na-100P, 日本化学工業製) (以下 Na-A) 1 g に CsCl 水溶液を 50 mL 加え、24 時間振とう処理を行った後、固液分離-洗浄した。 CsCl 水溶液の濃度 (C_{Cs}) は 0.01 ~ 1.0 M、振とう処理温度を 25, 40, 60 ℃ とした。

(4) 粉末 X 線回折および TG-DTA

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($\lambda=1.54056$),電圧40.0 kV 電流20.0 mA サンプリグ間隔0.02 deg スキャン速度 2.0 deg/min)。

TG-DTA:TG-DTA(マックサイエンスTG-DTA2020S)を用いて試料の含水量、脱水温度を測定した。試料の量は約20 mgとし、白金製試料容器、昇温速度10 /min、降温速度20 /min、サンプリグ間隔3 s、測定温度範囲 室温~800 とした。測定には80 で乾燥した後密閉容器内で保存した試料を用いた。

(5) 化学分析

フッ酸-塩酸溶解法:Na-GTS 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。

原子吸光法による上澄み溶液の分析:振とう処理後の各塩化物水溶液中の原子吸光分析によって、 Na^+ イオンと Cs^+ または Sr^{2+} イオンがどの程度置き換わっているかを調べ、Na-GTSの陽イオン交換体 $\{\text{Na}_{4(1-x)}\text{M}^{m+}_{(4/m)x}[\text{TiO}_4(\text{SiO}_3)_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}\}$ 、K-AM2の陽イオン交換体 $\{\text{K}_{2(1-x)}\text{M}^{m+}_{(2/m)x}\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ 、Na-CSTの陽イオン交換体 $\{\text{Na}_{2(1-x)}\text{M}^{m+}_{(2/m)x}\text{Ti}_2\text{SiO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ 、K-CHAの陽イオン交換体 $\{\text{K}_{4(1-x)}\text{M}^{m+}_{(4/m)x}[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}\}$ 、Na-Aの陽イオン交換体 $\{\text{Na}_{2(1-x)}\text{M}^{m+}_{(2/m)x}(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8) \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}\}$ の組成を決定した。振とう処理後のCsClおよび SrCl_2 水溶液については、溶出した Na^+ イオンを定量した。イオン交換率 x は $M_{\text{Na}}/4M_{\text{GTS}}$ で表される。ここで M_{Na} はイオン交換後の上澄みに溶出した Na^+ イオンの物質質量、 M_{GTS} はNa-GTSの物質質量である。

4. 研究成果

(1) 多孔性珪チタン酸塩の水熱合成

K-AM2:生成物の粉末XRDパターンの検討から、4 $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 7かつ 0.16 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 0.28の範囲でK-AM2の単一相が得られた。水熱合成条件時の最適な仕込み組成比は、 $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2=5$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2=0.23$ であると決定した(図1 a)。

Na-CST:生成物の粉末XRDパターンの検討から、Na-CSTが主相であるnatisiteとの二相共存試料ができた。最適な仕込み組成比は、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2=11$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2=0.32$ とした(図1 b)。

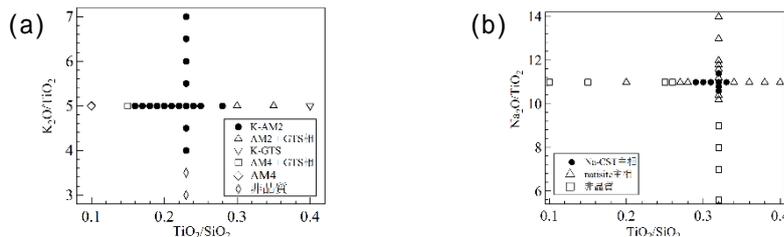


図1 K-AM2(a)およびNa-CST(b)の生成図

(2) 多孔性珪チタン酸塩のイオン交換

Na-GTSの Cs^+ および Sr^{2+} イオン交換:25, 40, 60 の振とう温度において、 C_{Cs} が0.1 MまではCs交換率 x が急激に増加するが、それ以上では x の各値は0.6~0.8の範囲内でほぼ一定となり、80 の浸とう温度では x の値は完全な Cs^+ 交換に相当する1.0とほぼ一致した(図2 a)。粉末XRDの結果、 Cs^+ 交換率 x が高くなるにつれて、回折ピーク強度が系統的に変化し、単位格子体積 V は増加した(図3 a)。TG-DTAの結果、 Cs^+ 交換率 x の増加に伴って、含水量は減少した。含水量よりも交換性陽イオンのイオン半径($r_{\text{Na}} < r_{\text{Cs}}$)の違いの方が、単位格子体積に与える影響が大きいことを示している(図3 b)。浸とう処理温度25, 80 の振とう温度において、 C_{Sr} が0.05 Mまでは C_{Sr} の増加に伴って x が急激に増加するが、0.05 M以上ではほぼ一定となり、 Sr^{2+} 交換率 x の最大値は振とう処理温度25 のとき約0.59で、80 のとき約0.80であった(図2 b)。粉末XRDの結果、 Sr^{2+} 交換率 x が高くなるにつれて、回折ピーク強度が系統的に変化し、単位格子体積 V は減少した(図3 a)。TG-DTAの結果、 Sr^{2+} 交換率 x の増加に伴って、含水量は減少した(図3 b)。 Sr^{2+} 交換率 x の増加に伴って単位格子体積および含水量ともに減少した原因は、1価の Na^+ イオンを2価の Sr^{2+} イオンで交換することにより、陽イオン数が減少し、それに伴って配位する水分子が減少したためであると示唆される。

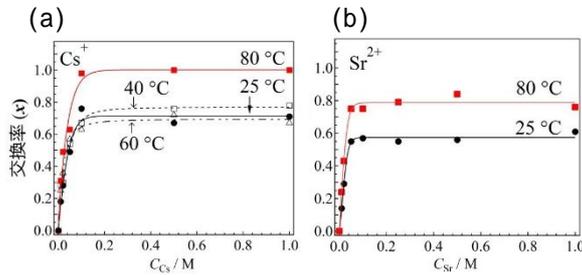


図2 Na-GTSの各振とう温度における交換率 x のCsClおよびSrCl₂水溶液濃度 (C_{Cs} , C_{Sr}) 依存性

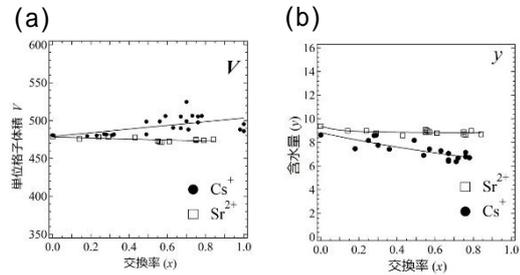


図3 単位格子体積 V および含水量 y の交換率 x 依存性

K-AM2のCs⁺およびSr²⁺イオン交換: 振とう処理温度25 °CではCs⁺交換率 x は0.01~0.02の範囲内にあり、ほとんど交換されなかった。一方、80 °Cでは最大で $x=0.13$ ($C_{Cs}=1.0$ Mのとき) までCs⁺交換特性が改善された(図4 a)。XRDの結果、回折ピーク強度にも変化はなかった(図5)。25, 80 °Cのどちらの振とう処理温度においてもSr²⁺の交換率 x は0.06以下でありほとんどイオン交換されなかったが、80 °Cのほうが若干大きな交換率を示していた(図4-b)。

Na-CSTのCs⁺イオン交換: 図6に、25 °CにおけるCs⁺交換率 x のCsCl水溶液濃度(C_{Cs})依存性を示す。これは粉末XRDパターンより主相がNa-CSTなのでNa-CSTとnatisiteの比率を考えた際にNa-CSTの方が割合が多いのは明らかだが多く見積もって半分の割合でNa-CSTがいた際のものである。Cs⁺交換率 x が $C_{Cs}=0.01, 0.02, 0.05$ のとき、遠心分離後も上澄み溶液が白濁していたため除外すると x は約0.50となった。

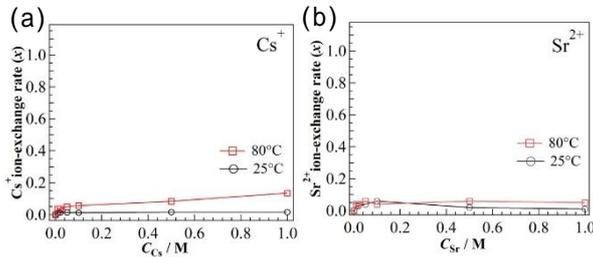


図4 K-AM2の各振とう温度における交換率 x のCsClおよびSrCl₂水溶液濃度 (C_{Cs} , C_{Sr}) 依存性

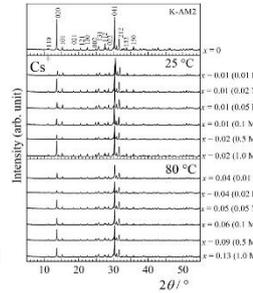


図5 K-AM2およびCs⁺交換体のXRDパターン

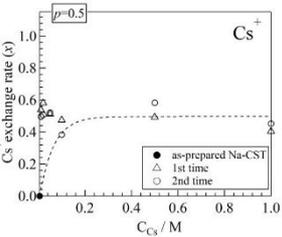


図6 Na-CSTの25 °Cにおける交換率 x のCsCl水溶液濃度 (C_{Cs}) 依存性

(3) 多孔性アルミノ珪酸塩のイオン交換

K-CHA型ゼオライトのCs⁺およびSr²⁺イオン交換: Cs⁺交換率 x は C_{Cs} が0.1Mまでは急激に高くなっていくがその後は一定になった。25, 60, 80 °Cの3つの温度でCs⁺イオン交換をした結果、各濃度での最大交換率 x は25 °Cで0.63、60 °Cで0.77、80 °Cで0.77となった(図7 a)。XRDの結果、Cs⁺交換率 x が高くなるにつれて、回折ピーク強度が系統的に変化した(図8)。TG-DTAの結果、Cs⁺交換率 x が高い試料ほど、重量減少率が小さいことから含水量が少ないことが分かった(図9)。これは細孔の中に大きなCs⁺イオンが占有したため、細孔内で水分子が占有しうるスペースが少なくなったからであると考えられる。Sr²⁺交換率 x は C_{Sr} が0.1 Mまでは急激に増加していくが、その後はほぼ一定となり、25 °CのときSr²⁺交換率 x は約0.7、80 °Cのとき約0.8が最大となった(図7 b)。

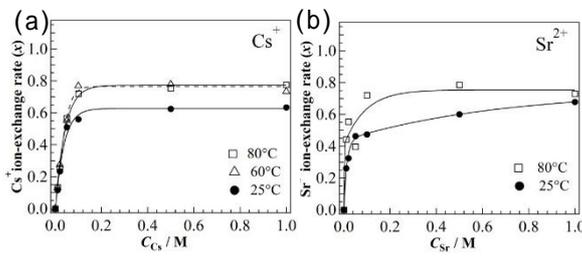


図7 K-CHAの各振とう温度における交換率 x のCsClおよびSrCl₂水溶液濃度 (C_{Cs} , C_{Sr}) 依存性

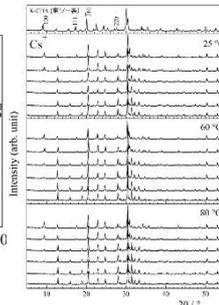


図8 K-CHAおよびCs⁺交換体のXRDパターン

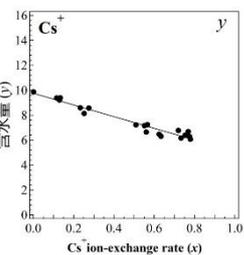


図9 K-CHAの含水量 y のCs⁺交換率 x 依存性

Na-A 型ゼオライトの Cs⁺イオン交換: 各振とう処理温度とも、 C_{Cs} の増加に伴って $C_{Cs}=0.1$ M 付近まで Cs 交換率 x は急激に増加するが、その後、その増加率は緩やかになり、 $C_{Cs}=0.5$ M 以降では x 値に大きな変化は見られなかった。また、振とう処理温度を 25 °C と 40 °C の場合を比較すると、40 °C に上昇することによってイオン交換率が大きく改善した。一方、40 °C と 60 °C の場合を比較すると、イオン交換率 x はほぼ全く同じ C_{Cs} 依存性を示した(図 10)。回折ピーク強度が系統的に変化し、Cs⁺交換率 x の増加に伴って格子定数 a は増加した(図 11) TG-DTA の結果、Cs⁺交換率 x の増加に伴って、含水量 y は減少した(図 12)。含水量よりも Cs⁺イオンのイオン半径 ($r_{Na} < r_{Cs}$) の違いの方が、格子定数に与える影響が大きいことを示している。

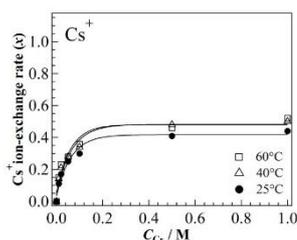


図 10 Na-A の各振とう温度における交換率 x の CsCl 水溶液濃度 (C_{Cs}) 依存性

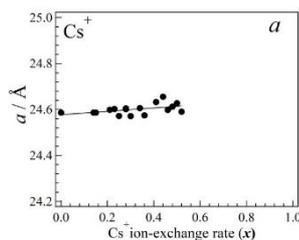


図 11 格子定数およびの Cs⁺交換率 x 依存性

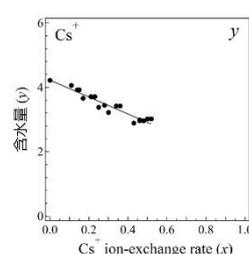


図 12 含水量 y の Cs⁺交換率 x 依存性

(4) 擬立方晶系構造を仮定した Cs⁺イオンの可能な占有サイト

Cs⁺交換体の Cs⁺イオンおよび Sr²⁺交換体中の Sr²⁺イオンが、細孔内において、どのように分布しているかを検討した。Sr-GTS (立方晶系; 空間群 $P4_3m$) の単結晶 X 線構造解析 (Spiridonova et al., 2011) によって報告された Sr²⁺席 (4e と 6g) が、擬立方構造をもつ Cs⁺交換体および Sr²⁺交換体の Cs⁺イオンおよび Sr²⁺イオンの可能な占有席とし、いくつかの占有モデルを仮定して XRD パターンをシミュレーションした(表 1, 2)。実測の XRD パターンと比較した結果、Cs⁺交換体中の Cs⁺は擬立方構造における 6g 席を優先的に占有すること(図 13 a)、Sr²⁺交換体中の Sr²⁺は擬立方構造における 4e と 6g 席を占有することが示唆された(図 13 b)。

表 1 $x = 1.0$ における Cs⁺交換体の陽イオン分布モデル .

Models	Site occupancy factors of Cs ⁺	
	4e site	6g site
A	1.0	0
B	0	0.67
C	0.40	0.40

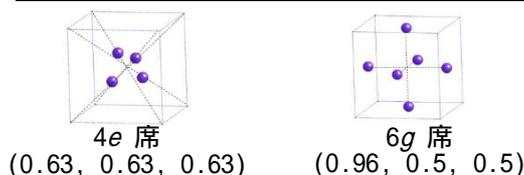


表 2 $x = 0.84$ における Sr²⁺交換体の陽イオン分布モデル .

Models	Site occupancy factors			
	Sr ²⁺		Na ⁺	
	4e site	6g site	4e site	6g site
A	0.420	0	0.064	0.064
B	0	0.280		
C	0.168	0.168		

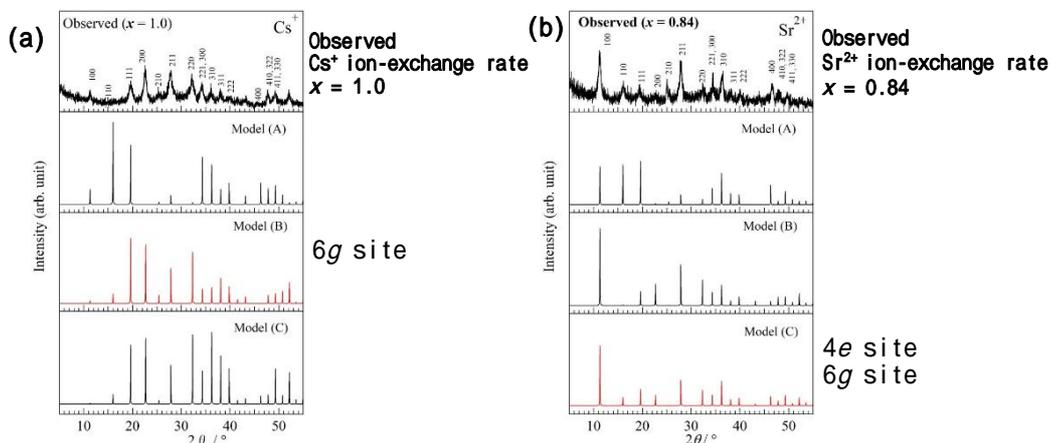


図 13 Cs⁺交換体 ($x = 1.0$) および Sr²⁺交換体 ($x = 0.84$) の実測の XRD パターンと表 1 および表 2 の分布モデル(A), (B), (C) に基づいた XRD パターンのシミュレーション . 擬立方晶系として指数付けした .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Fujiwara, N. Kawata, A. Nakatsuka	4. 巻 115
2. 論文標題 Preparation and crystal structural properties of Er ³⁺ -exchanged GTS-type sodium titanosilicate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 59-64
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.191002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Fujiwara, N. Kawata, A. Nakatsuka	4. 巻 311
2. 論文標題 Dehydration behavior of a natural hydrated Ca-chabazite studied by in-situ high-temperature single-crystal X-ray diffraction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 110648
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2020.110648	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤原恵子、河田尚美、中塚晃彦
2. 発表標題 GTS型NaチタノシリケートにおけるCs ⁺ イオン交換の温度依存性と陽イオン分布
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原恵子、河田尚美、中塚晃彦
2. 発表標題 GTS型NaチタノシリケートのCs ⁺ 交換体の作製と陽イオン分布の検討
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤原 恵子、河田 尚美、中塚 晃彦
2. 発表標題 GTS型NaチタノシリケートのCs+およびEr3+交換体の作製と陽イオン分布の検討
3. 学会等名 日本鉱物科学会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河田 尚美、藤原 恵子、中塚 晃彦
2. 発表標題 菱沸石の高温単結晶X線構造解析：脱水挙動の結晶学的研究
3. 学会等名 日本鉱物科学会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河田 尚美・藤原 恵子・中塚 晃彦
2. 発表標題 菱沸石の高温単結晶 X 線構造解析による脱水挙動の結晶学的研究
3. 学会等名 日本結晶学会令和元年度年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤原 恵子、河田 尚美、中塚 晃彦
2. 発表標題 Cs交換菱沸石の高温単結晶X線構造解析：脱水挙動の結晶学的研究
3. 学会等名 日本鉱物科学会2021年年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	中塚 晃彦 (Nakatsuka Akihiko) (80294651)	山口大学・大学院創成科学研究科・准教授 (15501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------