

平成 27 年 6 月 13 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561021

研究課題名(和文)トリチウム選択性を付与した吸着材の設計と濃縮特性の評価

研究課題名(英文)Preparation of porous adsorbents for tritium enrichment from tritiated water

研究代表者

田口 明 (Taguchi, Akira)

富山大学・水素同位体科学研究センター・講師

研究者番号：40401799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：細孔径6.7 nmのシリカメソ多孔体(SBA-15)の細孔内に、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基をグラフト化した。5℃における固-液吸着実験の結果、SBA-COOH、SBA-SO₃H、SBA-NH₂及び未修飾SBAの分離係数はそれぞれ1.17、1.17、1.18、1.21が得られ、吸着材によらずほぼ同程度であった。一方、176.5 kBq/mLのトリチウム水を用いて脱着挙動を検討したところ、250℃までに得られるトリチウム水の濃度は、それぞれ84.0、202.8、213.8及び182.6 kBq/mLが得られ、スルホ基、アミノ基が高いトリチウム濃縮効果を有することが示された。

研究成果の概要(英文)：Mesoporous silica (SBA-15) were modified by -COOH, -SO₃H and -NH₂ groups and their tritium adsorption ability from tritiated water under solid-liquid sorption at 5 centigrade was investigated. The separation factor of SBA-COOH, SBA-SO₃H, SBA-NH₂ and bare-SBA were found to be 1.17, 1.17, 1.18 and 1.21, respectively. On the other hand, by the desorption from these adsorbents up to 250 centigrade using 176.5 kBq/mL of tritiated water, the concentration of resultant tritiated water was 84.0, 202.8, 213.8 and 182.6 kBq/mL, respectively. The SBA-SO₃H, SBA-NH₂ and bare-SBA showed higher tritium concentration than initial one. Also, tritium concentration from SBA-SO₃H and SBA-NH₂ showed larger value than that from bare-SBA. These SBA-SO₃H and SBA-NH₂ are found to be effective for enrichment of tritiated water.

研究分野：多孔体材料

キーワード：メソ多孔体 トリチウム 吸着・濃縮

1. 研究開始当初の背景

原子炉関連施設、あるいは建設中の国際熱核融合実験炉 (ITER) で大量に生じるトリチウム廃棄物 (トリチウム水) は、低濃度かつ大容量となる特長がある。吸着材を用いる濃縮・分離は、設備構造、規模、コスト等の面から他の濃縮技術と比較して有望である。

活性炭、シリカゲル、ゼオライト、ハロゲン化アルカリ、セルロース等、様々な材料が検討されている。特に 1.0 nm 程度の細孔 (マイクロ孔) を有し、数 100 m²/g の表面積を有するゼオライトは、高い耐熱性、材料の安全性 (燃性、毒性等)、価格、取扱の容易さ (無機酸化物固体)、並びに、原子力関連設備における吸湿材等への利用実績から、HTO 濃縮材料としてその濃縮特性が検討されてきた。

しかしながら、ゼオライト自身の HTO 濃縮能は低く、運転条件 (温度、圧力等) の化学工学的な対応のみでは規模の拡大に対処できない。また、ゼオライトによる HTO 濃縮機構については、イオン交換あるいは分子篩い効果が提案されているが、ゼオライト中の対カチオンは一般に、H⁺とイオン交換されない点、SiO₂/Al₂O₃比による細孔径の変化は 10⁻² nm 程度である事から疑わしく、その機構は明らかになっていない。すなわち、ゼオライト中の対カチオンの種類と量あるいは細孔径の制御では HTO 濃縮特性の向上には限界がある。

このような背景から、トリチウム濃縮効率の向上には、新しいトリチウム濃縮材料の開発が望まれる。

2. 研究の目的

本課題では新しいトリチウム吸着材の開発を目的とした。上述した既往のトリチウム吸着材はアニオン性で有り、吸着材のアニオン性の制御がトリチウム濃縮の鍵と推察された。そこで設計指針として、特に、アニオン性の吸着材に着目する。具体的には水に安定かつプロトンを吸脱着可能なカルボキシル基 (-COOH)、スルホ基 (-SO₃H) 等、アニオン強度 (酸強度) の異なる官能基を固定化した吸着材の合成と吸着特性の評価を行い、新しいトリチウム濃縮材料の開発をめざす。具体的にはカルボキシル基、スルホ基、ならびにアミノ基 (-NH₂) を導入したメソ多孔体を合成し、固 - 液系、及び気 - 固系の HTO 吸着・脱着特性の評価を行い、トリチウム選択性を付与した高機能トリチウム濃縮材料を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

シリル化剤を用い、シリカメソ多孔体にカルボキシル基 (-COOH)、スルホ基 (-SO₃H)、及び比較としてカチオン性のアミノ基 (-NH₂) の固定化を行い、得られた吸着材の物性評価を行う。各吸着材の詳細な調製方法は次節に記した。

次に調製した吸着材を用いて、固 - 液系の HTO 濃縮特性、及び昇温過程における HTO 脱

着挙動を検討し、トリチウム濃縮に有望な吸着材料を選定する。また、D₂O を用いた FT-IR 測定から水分子の吸脱着機構の解明を試みる。

本研究課題ではトリチウム水を取り扱う。トリチウム実験は管理区域内設備を用いた。なお、トリチウム濃度測定は Tri-Carb 2100TR (Packard) 及び LCS-LB5 (Aloka) を用いた。

4. 研究成果

(1) 吸着材の合成

母体となるシリカメソ多孔体 (SBA-15) は既存の方法により合成した [1]。得られた SBA-15 を担体として、2-シアノエチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランを細孔内にグラフト化し、続いて酸化処理することにより、それぞれカルボキシル基、スルホ基、アミノ基を有するシリル化材で修飾した。調製したこれら有機修飾 SBA を、以下それぞれ SBA-COOH、SBA-SO₃H、SBA-NH₂ とする。

有機官能基の導入前後によって、SBA のメソ構造が維持されていることは XRD 測定から確認した。母体とした SBA、および有機修飾 SBA の N₂ 吸着結果を表 1 にまとめた。有機修飾によって表面積、細孔径、細孔容積が減少していることが分かる。FT-IR 測定の結果、SBA-COOH では 1720cm⁻¹ 付近に COOH 伸縮振動が、SBA-NH₂ では 1567 と 1487cm⁻¹ にそれぞれ NH₃⁺ 伸縮振動が観察された。一方、SBA-SO₃H では SO₃H の吸収シグナルが SiO₂ と重なり、明瞭なシグナルが得られなかったが、2700cm⁻¹ 付近に CH 伸縮振動に帰属されるシグナルが観察された。これらの結果から、各吸着材とも有機官能基が細孔内に修飾されていることが確認出来る。また、TG-DTA 分析の結果、有機官能基の修飾密度は約 1 個/nm² であ

表 1 合成した吸着材の細孔特性

	表面積 [m ² /g]	細孔径 [nm]	細孔容積 [cm ³ /g]
SBA	852	6.7	0.87
SBA-COOH	456	6.2	0.57
SBA-SO ₃ H	478	5.8	0.53
SBA-NH ₂	351	6.3	0.50

ある事を確認した。

さらに、得られた有機修飾吸着材について、耐熱性を検討した。TG-DTA 測定の結果、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基で修飾した SBA-15 はそれぞれ、350、250、300 付近から、有機官能基の分解に伴う重量減少が観察された。

(2) 固-液吸着

これら合成した有機修飾 SBA を用い、トリチウム固-液系トリチウム吸着特性を評価した。180 で乾燥、真空排気した吸着材(約 0.5 g)をトリチウム水(約 500 Bq/mL)に添加し、5、24 時間攪拌した。24 時間経過後、吸着材を濾別した後、トリチウム水のトリチウム濃度を測定した。吸着容量(W_i [Bq/g])、分離係数(α)をそれぞれ次式のように定義する[2]。

$$W_i = \frac{V_0 \times (C_0 - C_e)}{W_{ads}}$$

$$\alpha = \frac{C_0}{C_e} \cdot \frac{V_0}{V_{ads}} - \frac{V_e}{V_{ads}}$$

ここで、量記号はそれぞれ、 C_0 (トリチウム水の初期濃度[Bq/mL])、 C_e (トリチウム水の平衡濃度[Bq/mL])、 V_0 (初期トリチウム水量[mL])、 V_e (平衡時の非吸着水量)、 V_{ads} (平衡時の吸着水量[mL])、ならびに W_{ads} (吸着材重量[g])を表す。

未修飾 SBA および有機修飾 SBA の W_i 及び W_{ads} の値を表 2 にまとめた。トリチウム吸着実験の結果、SBA-COOH、SBA-SO₃H、SBA-NH₂ の吸着容量はそれぞれ 72.9、78.2、71.7 Bq/g と見積もられ、未修飾 SBA(78.0 Bq/mL)と同等の値を示した。また、分離係数はそれぞれ、1.17、1.18、1.17 と見積もられ、同様に未修飾 SBA (1.21) と同等のトリチウム吸着特性を有することが明らかとなった

表 2 固-液トリチウム吸着特性

	吸着容量 W_i [Bq/g]	分離係数 α
SBA	78.0±13.0	1.21±0.04
SBA-COOH	72.9±14.6	1.17±0.05
SBA-SO ₃ H	71.7±19.5	1.17±0.06
SBA-NH ₂	78.2±15.0	1.18±0.11

(3) 脱着

有機修飾 SBA、ならびに未修飾 SBA について、176.5kBq/mL のトリチウム水を用い、脱着試験からトリチウム濃縮特性を検討した。

初めに、合成した有機修飾 SBA に incipient wetness 方によりトリチウム水を含浸し、Ar 気流中、25 で 24 時間静置し、トリチウム水の脱着挙動を測定した。SBA-COOH、SBA-NH₂ では 5 時間以内に含浸したトリチウムの 90% 以上が脱着した。これに対し、未修飾 SBA では 24 時間まで継続的なトリチウム脱着が観察された。SBA-SO₃H では両者の中間であった。表 3 に 25 において脱着したトリチウム脱着量と重量減少から算出したトリチウム水濃度をまとめた。なお、初期含浸量は SBA、SBA-COOH、SBA-SO₃H、SBA-NH₂ それぞれ 574.3、418.9、449.4、410.8 kBq/g である。

24 時間経過後の SBA-COOH、SBA-SO₃H、SBA-NH₂、及び未修飾 SBA-15 から得られるト

表 3 25 で脱着したトリチウム量

	脱離量 [kBq/g]	トリチウム水濃度 [kBq/mL]
SBA	540.2	166.0
SBA-COOH	385.1	162.2
SBA-SO ₃ H	418.2	164.3
SBA-NH ₂	367.7	158.0

リチウム水はそれぞれ 166.0、162.2、164.3、及び 158.0 kBq/mL であった。これらの値は含浸したトリチウム水濃度と比較して減少しており、すなわち、トリチウムは脱着せずに吸着材に吸着していることが示唆される。

続いて、250 まで昇温脱着を行った。各吸着材とも、トリチウム脱着量は 100 から 150 で大きく減少し、その後増加した。250 までのトリチウム脱着量と重量減少から算出したトリチウム水濃度を表 4 にまとめた

表 4 250 までの昇温脱着で得られたトリチウム量

	脱離量 [kBq/g]	トリチウム水濃度 [kBq/mL]
SBA	(7.5)	(182.6)
SBA-COOH	2.2	84.0
SBA-SO ₃ H	3.3	202.8
SBA-NH ₂	4.0	213.8

SBAは550 までの脱着量

た。

SBA-COOH、SBA-SO₃H、SBA-NH₂、ならびに未修飾 SBA の脱着トリチウム水の濃度はそれぞれ 84.0、202.8、213.8、182.6 kBq/mL 相当であった。この値は初期トリチウム濃度に対して、それぞれ 0.52、1.23、1.35、1.10 倍にあたり、SBA-SO₃H、SBA-NH₂ から高い濃縮率でトリチウム水が得られることが示唆される。また、この値は未修飾 SBA(182.6 kBq/mL)より高く、SBA-SO₃H、SBA-NH₂ は高効率でトリチウムを濃縮する機能を持つことが示された。

一方、SBA-COOH では昇温脱着でもほとんどトリチウムが脱着されない、興味深い知見も得られた。

(4) 脱着機構

未修飾 SBA、有機修飾 SBA 及び LTA(5A)ゼオライト吸着材について、D₂O を用い吸着水の脱着挙動を FT-IR 測定から検討した。

200 で脱水した吸着材に、25 で飽和水蒸気量に相当する D₂O を吸着した後、25、100、200 でそれぞれ真空排気して FT-IR スペクトルを測定した。未修飾 SBA では D₂O 吸着により、シラノール(Si-OH および Si-OD)、及び水素結合性の OH、OD に帰属される吸収シグナルが観察された。これらの吸収シグナルは脱着温度が高くなるにつれて強度が減少した。したがって、未修飾 SBA 上では水分子

(D₂O, HDO)とSiO₂表面の加水分解反応と脱水縮合反応が進行している。

一方, SBA-COOH では Si-OH, Si-OD に帰属されるシグナルは観察されず, 水素結合性 OH, 及び OD のシグナルのみが観察された。このうち, OD に帰属されるシグナル強度は昇温排気により大きく減少したが, OH のシグナル強度にはほとんど変化が見られなかった。このことからカルボニル基が D₂O, あるいは HDO と相互作用しており, かつ, D が H と比較して容易に脱離することが伺える。このことは, トリチウム脱着における結果 (表 4) と矛盾する。詳細は継続して検討している。

なお, LTA(5A) では, 吸着あるいは加熱脱着過程でシラノールに帰因するシグナルは観察されず, 水素結合性の OH, OD のシグナルが観察された。すなわち, LTA(5A) では細孔内の水分子の拡散が, トリチウム濃縮の因子であることが示唆された。

引用文献

[1] D. Zhao et al., Science, 279, 548 (1998).

[2] F. ONO et al., J. Nucl. Sci. Technol., 17, 102 (1980).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Akira Taguchi, Yuki Kato, Rie Akai, Yuji Torikai, Masao Matsuyama, Tritium removal from tritiated water by organic functionalized SBA-15, Fusion Science and Technology, 査読有, Vol.67, No.3, 2015, pp.592-595. DOI: dx.doi.org/10.13182/FST14-T87

Akira Taguchi, Yuki Kato, Yuji Torikai, Masao Matsuyama, Sayaka Uchida, Enrichment of Tritiated Water using Mesoporous Silica, Microporous and Mesoporous Materials, 査読有, Vol.179, 2013, pp.217-223. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.05.031

Akira Taguchi, Yuji Torikai, Masao Matsuyama, Desorption of tritiated water from reused MCM-41, 富山大学水素同位体科学研究センター研究報告, 査読有, vol.32, 2012, pp.35 - 43.

〔学会発表〕(計 4 件)

A. Taguchi 他, Desorption and Enrichment of Tritiated Water on Organic Functionalized SBA-15, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2015), 2015, Sapporo, Japan, (2015).

A. Taguchi 他, Tritium Removal from Tritiated Water by Organic-Functionalized SBA-15, 10th International Conference on Tritium Science and Technology (TRITIUM 2013), Nice (France), October 21-25, 2013.

3-50.

A. Taguchi 他, Reuse of MCM-41 for enrichment of tritiated water, 8th International Mesoporous Materials Symposium (IMMS2013), 2013, Awaji island, Hyogo, Japan, p. 265 (2013).

田口 他, 有機修飾メソ多孔体によるトリチウム水の濃縮, 平成 26 年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 富山, J06, 2014.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田口 明 (TAGUCHI, Akira)

富山大学・水素同位体科学研究センター・
講師

研究者番号: 40401799

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: