

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2017

課題番号：26630482

研究課題名(和文) 超臨界流体を利用した放射性金属・カーボンナノコンポジット材料の創製

研究課題名(英文) Creation of radioactive metal-carbon nanocomposite materials using supercritical fluids

研究代表者

塚原 剛彦 (Tsukahara, Takehiko)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：10401126

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、放射性核種を長期安定に保管廃棄できる新しい手法の構築を目指し、カーボンナノチューブ(CNT)内に核種を内包・固定化したナノコンポジット材料を作製する超臨界水熱合成法の研究開発を行った。ウランやランタノイド等の金属元素とCNTを含む水溶液に対して超臨界水熱処理を行い、反応前後の各金属元素の濃度を解析した結果、金属酸化物がCNT上に吸着したナノ粒子として回収できることを見出した。また、固体試料はプレス成型することでペレット化できることを実証した。新しい廃棄物保管手法の基盤技術を構築したと言える。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to develop novel radioactive waste management method, in which target radionuclides can be immobilized on and/or enclosed in carbon nanotube (CNT), by using supercritical hydrothermal synthesis treatment. Aqueous solutions containing both various metal ions such as uranium and lanthanides and CNT were treated under supercritical conditions, and the concentrations of each metal ion were analyzed due to several spectroscopic instruments. These results showed that nanocomposite materials composed by the CNT and the metal oxides could be successfully recovered. This method would be suitable to radioactive waste management.

研究分野：分析化学、放射化学、マイクロ化学

キーワード：超臨界水熱合成 ナノ粒子 放射性廃棄物処理処分

1. 研究開始当初の背景

現在の地層処分概念は放射性廃液のガラス固化をベースに構築されている。しかし現状、ガラス固化体の不良や浸出等の技術的問題、あるいは、東電福島原発事故による政治的問題と相まって、固化体製造そのものが停止している状況にある。また、将来的に、核変換処理やレアアース(希土類元素)再利用の技術が確立されても、ガラス固化体からは取り出せないという欠点もある。従って、核種を一時的に保管・取出できる新技術確立することができれば、地層処分を柔軟性の高い技術へ昇華できると期待できる。近年、高純度、高安定性、高比表面積を持ち、細孔径も均一・均質なカーボンナノチューブ(CNT)が、CNT表面上にアクチノイド種を吸着・脱離できるため、新しい核種の貯蔵媒体となると期待され始めている (F.Belloni et al., *Environ.Sci.Tech.*, 2009)。しかし現状、試料溶液をCNTに流すという通常のカラム分離と同様な処理しかできず、核種の安定な閉じ込めは不可能であった。

2. 研究の目的

そこで研究代表者は、これらの問題を解決する手法として、超臨界水熱合成法によるナノ材料の製造を着想した。水の臨界点(374 °C, 22.1MPa)を越える超臨界水中では、無機物の溶解度が極端に低くなるため、(1)金属イオンが酸化物粒子として析出する、(2)僅かな密度の変化だけでナノレベルでの粒子径の制御が可能、(3)高速(ミリ秒オーダー)で合成可能、等のユニークな特性を発現する。我々はこれまでに超臨界実験システムを開発し、超臨界水の物理化学特性について解明すると共に、硝酸水溶液に含まれるウランをウラン酸化物粉末(UO_2 , U_3O_8)として直接転換・回収できることを実証してきた(Y. Ikeda et al., *J. Nucl.Sci.Tech.*, 2003等)。本研究では、我々が培ってきた超臨界水の方法論とCNTを組み合わせ、放射性金属核種が安定にCNT中に閉じ込められたナノコンポジット材料をワンズスルーで作製する“カーボン固化型核種貯蔵法”を構築するための基礎知見と基盤技術を創成することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 酸化物ナノ粒子の超臨界水熱合成試験
シリンジポンプを用いて SUS 製の超臨界セル(10mL)内に試料溶液を導入・密栓した後、セル全体を加熱ヒーターと温度コントローラーにより超臨界状態まで連続的に昇温させた。セル内の圧力と温度はセルに接続した圧力センサー及び熱電対により確認した。反応後、冷却及びバルブ開閉による減圧によって生成物を回収する。生成物は、SEM、TEM、XRD、UV-Vis 分光等で計測した。

(2) CNT 改質試験

多層CNTの表面を改質するため、CNTを含む硝酸溶液を140 °Cで3時間還流させ、ろ過・洗浄後、350 °Cで焼成させた。改質後のCNTは、TEM、IR 分光等で計測した。

(3) 超臨界カーボン固化処理試験と評価

東電福島原発事故廃棄物の処理処分も鑑み、様々な金属元素(セシウム、ストロンチウム、ランタノイド類、ウラン)を対象として、これら金属元素とCNTを含む硝酸水溶液の超臨界水熱合成試験を実施した。各金属元素の濃度をICP-MS等で計測すると共に、CNT及び金属酸化物の状態を、各種計測法を用いて調べた。

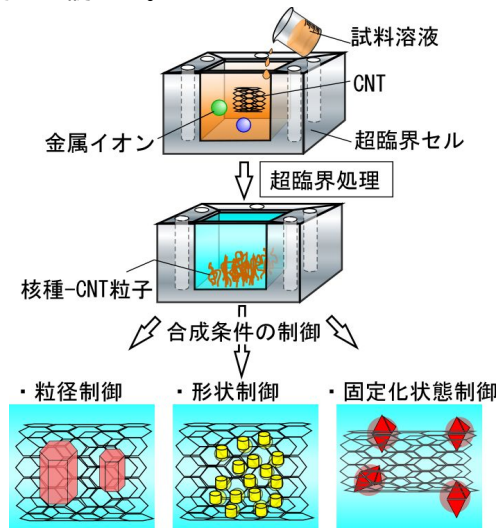


図1. 超臨界水熱処理の概念図

4. 研究成果

(1) 酸化物ナノ粒子の超臨界水熱合成試験

まず、超臨界水熱処理による単酸化物ナノ粒子の合成を試みた。3価ランタノイド元素又はウランを含む硝酸水溶液を、バッチ式水熱合成システムを用いて超臨界水熱処理を行って、イオン濃度、酸濃度、反応時間・圧力、保持時間等に対する依存性を調べた。反応後、急速に減圧・冷却することで得た沈殿物をSEM、XRD等で計測し、粒子の形状、粒径、組成を解析して、粒子生成条件を検討した。Ce(III-IV)、Pr(III-IV)、Tb(III-IV)のように、価数の変化を起こすことのできる金属イオンは、超臨界水熱処理によって酸化物ナノ粒子として沈殿し、それぞれ CeO_2 蛍石型立方晶、 PrO_2 角型結晶、 TbO_2 針状結晶となることを見出した。一方、500 °C程度では価数変化を起こさないNd(III)やSm(III)のような金属イオンでは、酸化物ナノ粒子化しないことを見出した。一方、硝酸ウラン水溶液を超臨界水熱処理した場合は、 $UO_2(OH)_2$ 、 UO_3 、 U_3O_8 等のウラン酸化物が生成するが、それらの生成率は硝酸濃度や反応条件(温度・圧力・時間)によって変化することが分かった。また、これら生成物のSEMを実施したところ、低い硝酸濃度・短い反応時間では有意な結晶生成は観測できないが、硝酸濃度と反応

時間の増加に伴って、プレート状・棒状あるいはフィルム状の均一な結晶が生成していることが分かった。反応条件の変化に応じて、これら結晶の量・形状も変化した。そこで、超臨界条件下での硝酸水溶液のUVスペクトル測定を行ったところ、200 nm以上から硝酸のピークは消滅し、 HNO_2 や NO_2 に帰属できるピークが出現することを見出した。これらの結果から、硝酸ウラニルの超臨界水処理においては、単純な加水分解反応や酸化反応だけでなく、水の解離に伴って生じる水素により、U(VI)からU(V)やU(IV)への還元反応が進行していることが明らかとなった。

これら単酸化物ナノ粒子合成条件を踏まえ、複合酸化物の超臨界水熱合成試験を様々な条件下(温度、圧力、反応時間等)で実施した。その結果、0.1Mの硝酸Ce(III)と硝酸Pr(III)を混合した二成分試料では、500、40MPa、5分の反応条件において、Ce(IV)とPr(IV)への価数変化が引き起こされ、立方晶 CeO_2 と板状結晶 PrO_2 が複合した $(\text{Ce,Pr})\text{O}_2$ 酸化物粒子へ転換することが分かった。また、硝酸濃度が増加するにつれて、得られる粒子が球状へ変化した。同様の現象は、Ce/Pr/Tb三成分試料でも見られており、立方晶 CeO_2 、板状結晶 PrO_2 に針状結晶 TbO_2 が加わった $(\text{Ce,Pr,Tb})\text{O}_2$ 酸化物粒子が、硝酸濃度の増加に伴って筒状へ変化した。

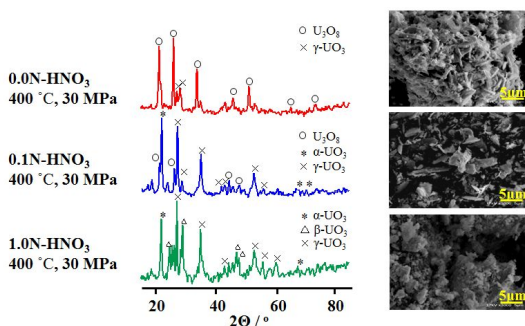


図2. 水熱合成処理後のウラン酸化物のXRDスペクトル及びSEM画像

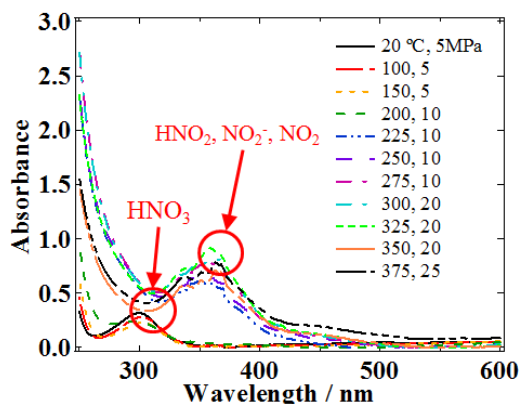


図3. 硝酸水溶液のUVスペクトル温度依存性

(2) CNT改質試験

改質後のCNTのIRスペクトル測定及び塩基性水溶液にて滴定を行った結果、表面官能基はカルボニル基及びヒドロキシル基に変化していることが示唆された。また、TEM観察より、改質後のCNTは壁面構造が破壊されていることを確認した。以上より、硝酸水溶液中のCNT及び金属イオンを同時に超臨界処理することで、金属イオン固定化CNTが合成できると考えられる。

(3) 超臨界カーボン固化処理試験と評価

1~100mMの濃度に調整した硝酸セシウム(Cs)、硝酸ストロンチウム(Sr)、硝酸セリウム(Ce)、硝酸プラセオジウム(Pr)、硝酸テルビウム(Tb)、硝酸ウラニル(U)の水溶液と、規定量のCNTとを超臨界セルに導入し、400、30MPaで30分間超臨界処理を行った後、回収した液体及び固体試料をそれぞれ分析した。回収した水溶液中に含まれる各金属元素の濃度をICP質量分析装置で測定することで、CNTに吸着した各金属元素の濃度を算出すると共に、吸着挙動を解析した。その結果、いずれの元素においても、CNTに対してFreundlich型の吸着挙動を示すことが分かった。また、回収した固体試料はTEM観察やXRD分析を行って、CNT及び金属酸化物の構造を調べた。その結果、超臨界水処理によってCNT表面がC=O, OH, N-Oのような官能基に改質あるいは表面が構造破壊を起こしていること、また、金属イオンは酸化物に転換されていることが確認できた。さらに、回収した固体試料はプレス成型することでペレット化できることを実証した。

以上より、CNTに金属元素を固定化したナノコンポジット材料作製のための超臨界水熱合成法の基盤技術開発に成功したと言える。

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 1 件)

Dongki Hwang, Takehiko Tsukahara, Yasuhisa Ikeda, Studies on Supercritical Hydrothermal Synthesis of Uranium and Lanthanide Oxide Particles and Their Reaction Mechanisms, Journal of Nuclear Materials, Vol.466, 2015, pp.131-141.

10.1016/j.jnucmat.2015.06.020.

査読有

〔学会発表〕(計 1 件)

Dongki Hwang, Takehiko Tsukahara, Yasuhisa Ikeda, Solubility Studies on Lanthanide(III) Fluorinated Complexes in Supercritical Carbon Dioxide, The 2nd

Asian Fuel Conference, 2014/9/18-19.

〔図書〕(計 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：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.lane.iir.titech.ac.jp/~ptsuka/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塚原 剛彦 (TSUKAHARA Takehiko)
東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：10401126