

革新的ナノ構造金属酸化物による放射性物質除去法の新展開

(受託者) 国立大学法人信州大学

(研究代表者) 浅尾直樹 大学院総合理工学研究科

(再委託先) 国立大学法人東北大学

(研究期間) 平成27年度～29年度

1. 研究の背景とねらい

2011年3月の東日本大震災により福島第一原子力発電所が被災し原子炉が甚大な損傷を受けた。これにより放射性物質が大気中に放出されると共に、大量の放射性汚染水が発生して大きな社会問題となっている。これら汚染水の除染処理には、放射性核種を効率的に捕捉して安全に貯蔵できる吸着材を開発することが急務である。特に⁹⁰Srは半減期が29年と長く人体や環境に与える影響が大きいとため、迅速な除染処理が強く望まれる。現在、各種吸着材を用いた除染装置稼働して除染が進められているが、使用済みの吸着材は汚染水処理二次廃棄物として増え続けている。また、原子炉建屋への地下水の流入により放射性汚染水が増加し続けており、今後も除染を継続していくためには吸着材の性能向上が要務である。

最近研究代表者のグループは、チタン酸化物ナノ材料の新たな作製法としてチタン-アルミニウム合金を室温下でアルカリに浸漬する脱合金酸化法の開発に成功した。本手法は主にラネーニッケル触媒などの多孔質材料の作製法として広く活用されてきた脱合金化法をベースとしたものであり、従来型の水熱法などと異なり加熱条件が不要なため極めて簡便に微細なナノワイヤー構造から成るチタン酸ナトリウムを得ることが可能である(文献1)。更に本材料は、酸化チタン層とナトリウム層から成るレピドクロサイト型の層状構造を持ち、ストロンチウムイオンに対して高い飽和吸着量と迅速なイオン交換速度を併せ持つ優れたイオン交換剤として機能することが判明した。そこで本材料を汚染水の放射性セシウムイオンやストロンチウムイオンに対する吸着材として活用するべく、作製法の最適化と大量生産法の確立、そして吸着効率の改良による除染処理技術の飛躍的効率向上を目的として研究を開始した。

2. これまでの研究成果

2. 1. 吸着材の作製

合金組成率の異なるチタン-アルミニウム合金を作製し、ナノ構造と吸着効率に与える影響について検討を行った。まず、アーク溶解装置を用いてTiとAlを原子比1:3で混合し、ボタン状のTi₂₅Al₇₅母合金を作製した。続いてこの母合金を粉砕し、ふるい分けをして粒径を45μm程度の

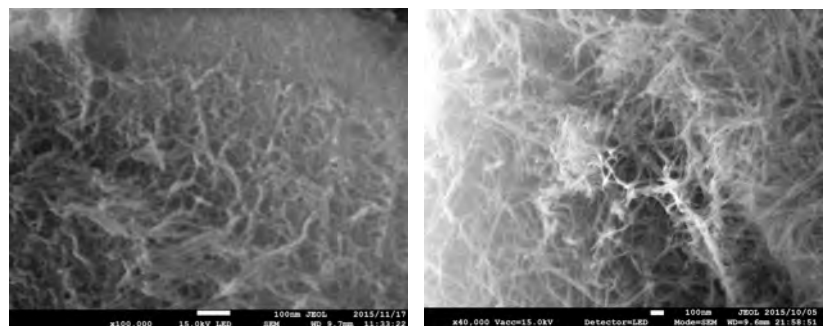


図1. チタン酸ナトリウム(左)とニオブ酸ナトリウム(右)のSEM像

粉末とした。XRD解析により、本材料がTiAl₃金属間化合物であることを確認した。次にこの合金粉末を室温下で水酸化ナトリウム水溶液に加えたところ、アルミニウムが溶出し沈殿物が得られ

た。これを遠心分離器で分離した後、洗浄および乾燥を行ったところ白色粉末が得られ、これをSEMで観察したところ本材料がワイヤー構造を持つことを明らかにした(図1左)。またEDS分析により、合金に含まれるアルミニウムがほぼ溶出したことを確認した。続いて本手法をニオブ-アルミニウム合金に適用して、同様なナノ構造が構築できるかについて検討を行った。アーク溶解装置を用いてNbとAlとの合金を作製し、これに対して粉砕機を用いて微粉末を作製した。次にこの合金粉末に対して脱合金酸化法を用いたところ、チタン酸ナトリウムナノワイヤーと似たナノワイヤー形状を有するニオブ酸ナトリウムを作製することに成功した(図1右)。

2. 2. 吸着機能評価

チタン酸ナトリウムナノワイヤーを濃度の異なる塩化セシウム水溶液と塩化ストロンチウム水溶液に加え攪拌した。材料を遠心分離器で除いた後、上澄み液に含まれるセシウムイオンとストロンチウムイオンの濃度をICPから測定し吸着量を算出した(図2)。

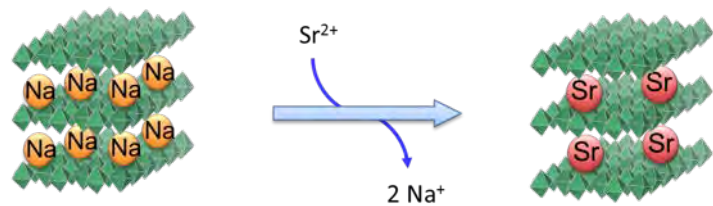


図2. 層状構造化合物によるイオン交換の模式図

また、本材料を酸性度の異なる塩化ストロンチウム水溶液に加え攪拌し、吸着効率に対する酸性度の影響を検討した。ニオブ酸ナトリウムナノワイヤーについても同様にセシウムイオンとストロンチウムイオンの吸着量を計測した。

2. 3. 母合金の解析

本脱合金酸化法によるチタン酸ナトリウムの生成過程を考察するため、チタン-アルミニウム合金について詳細なTEM観察を行った。これまでの研究結果から、液体急冷された Ti_6Al_{94} 母合金には $TiAl_3$ 金属間化合物の微結晶が含まれることを見出しており、本研究では $TiAl_3$ 金属間化合物のサイズ分布の調査と $TiAl_3$ 層とAl層との界面

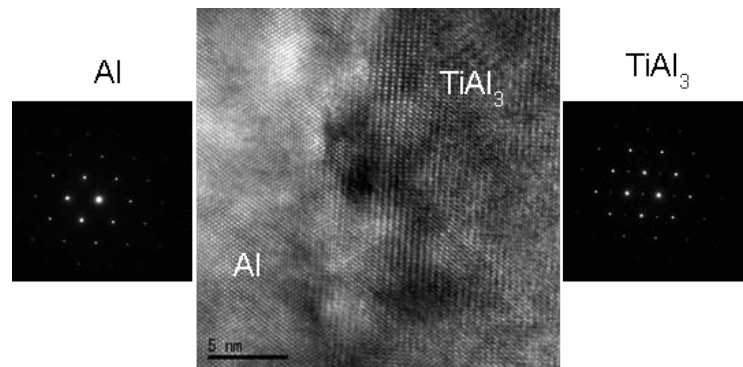


図3. $TiAl_3$ 層とAl層との界面に対する高分解能TEM像

の観測を行った。その結果、暗視野像に現れる明るい輝点は $TiAl_3$ 金属間化合物に相当し、約20~100ナノメートルの直径を持ちAlマトリックス中に分散していることを確認した。また、 $TiAl_3$ 層とAl層との界面を調べるため高分解能TEM観測を行った結果、界面では2~3ナノメートル程度の入り組んだ複雑な構造が確認でき、このようなサイトを基点として金属酸化物ナノワイヤーが成長することが示唆された(図3)。更に、EDSを用いて Ti_6Al_{94} の組成分析を行ったところ、ナノ結晶が均一に分散していることを確認した。同一位置で得られたAlとTiの分布を比較することにより、Alは像全体に均一に分布しているのに対し、ナノ結晶の付近にTiの強度が増加していることが判る。EDSスペクトル強度比からもこれらのナノ結晶は $TiAl_3$ からの組成から構成され

ていることが判断できる。

2. 4. 金属酸化物の解析

Ti₆Al₉₄母合金と Ti₂₅Al₇₅母合金に対して水酸化ナトリウム水溶液を用いた脱合金酸化処理を行い、作製されたチタン酸ナトリウムナノワイヤーについて、XRDを用いて構造解析を行った(図4)。ピーク強度は異なるもののピーク位置は同一であることから、Ti₂₅Al₇₅母合金から得られたナノワイヤーの原子構造も、Ti₆Al₉₄母合金から得られたナノワイヤーと同じレピドクロサイト型の層状構造であることを確認した。

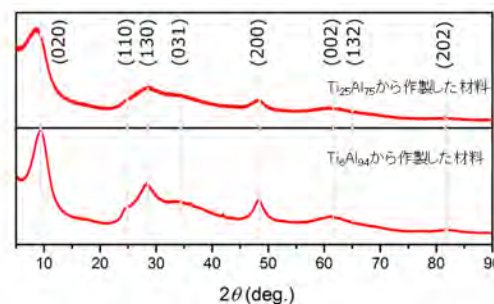


図4. チタン酸ナトリウムナノワイヤーのXRDスペクトル

2. 5. イオン吸着後の構造変化の解析

チタン酸ナトリウムナノワイヤーのストロンチウムイオン交換能は、ナノワイヤーのナトリウム含有量と吸着サイトに依存することが示唆される。従って、高いイオン交換を実現するためには、ナノワイヤー合成時におけるナトリウム量と吸着サイトの構造的な知見を得る必要がある。そこでナトリウムイオンの吸着サイトを、高角度環状暗視野(HAADF)走査透過型電子顕微鏡(STEM)とEDSを用いて観測を行った(図5)。最小で約3ナノメートルの直径を持つナノワイヤーが形成されていることが判る。同一視野をEDSにより観測を行った結果、チタンと酸素では強度の比較的強い画像が得られ、HAADF-STEM像を反映したナノワイヤー形状を確認した。一方、微弱ながらナトリウムの検出に成功しており(左下図)、ナノワイヤーの表面に均一にナトリウムが分散していることを確認した。

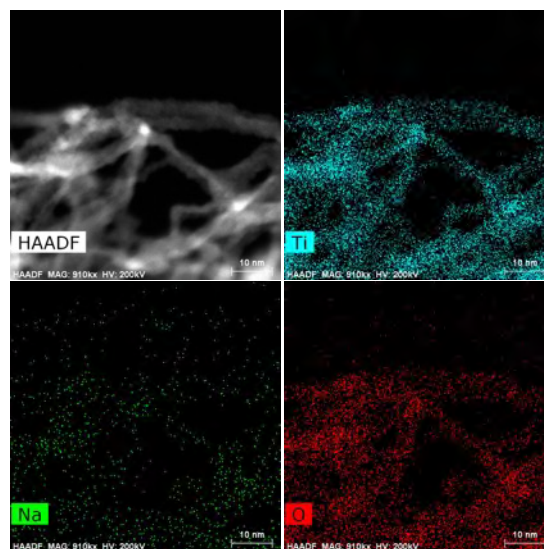


図5. HAADF-STEM像とEDSマッピング

2. 6. 金属酸化物の生成機構解明

実験からの情報に基づいてモデル系を構築するにあたって電荷のバランスを保つために一定量のチタン欠陥を導入する必要があるが、レピドクロサイト型の構造では全ての欠陥サイトが界面に露出するため、層間に閉じ込められたナトリウムイオン

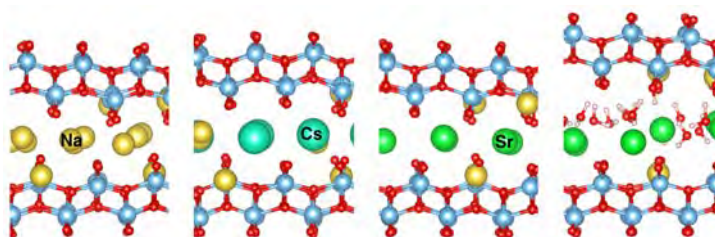


図6. チタン酸ナトリウムナノワイヤーのモデリング

(Na⁺)の一部が欠陥に取り込まれることで構造安定性に寄与することが分かった(図6左)。これが、アルカリ環境下での脱合金によって、最安定ながら成長の遅い3次元のチタン酸化物の代わりに準安定でも成長の速い本材料(層状のナノワイヤー構造)が得られる因子であると考えられる。Na⁺のTiO₂骨格への取り込みは、HAADF-STEM像に対するEDSマッピングでナトリウムが均一に分散しているという観察結果に一致する。この層状構造は、層間のNa⁺の約半数をセシウムイオン(Cs⁺)に置き換えたり全数をストロンチウムイオン(Sr²⁺)に置き換えたりしても安定を保つ(図6中央の2枚)。若干の水分子の混入に対しても耐えうる様子が示唆されたが(図6右)、水和・脱水和を伴う溶液/層間のカチオンの出入りは、より定量的に評価する必要がある。

2. 7. 吸着機能の理論的検証

脱合金酸化法により作製したナノ材料と水との固液界面をモデリングし、第一原理分子動力学シミュレーションを用いてSr²⁺、Cs⁺、Na⁺等の各イオン種の吸着強度を評価した。併せて吸着サイトの特徴を解析し、吸着材開発に資する理論的考察を行った。水の分量

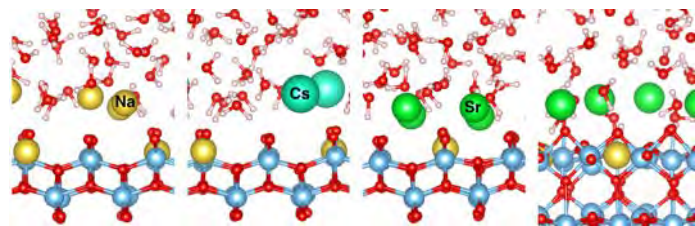


図7. 水溶液中でのカチオン吸着構造の比較

を変えながらモデリングを進めたところ、一般的なルチル型チタン酸化物との界面(図7右)では水分子が自発的に解離吸着して多くの水酸基が生成されるのに対して、脱合金酸化法で作成したレピドクロサイト型の層状構造との界面では水分子の吸着や分解が抑制されることが分かった。この結果は、水溶液中であっても剥き出しのTiO₂構造を保つ本材料は、カチオンにとって吸着しやすい環境を提供していることを示している。異なるカチオン種間での吸着強度の違いはイオンの水和構造の安定性とイオン-表面間の静電的相互作用の強さのバランスで決まるが、この界面では後者の影響のほうが大きく、1価のCs⁺、Na⁺イオンよりも2価のSr²⁺イオンに対して高い吸着強度を示すことが示唆された。層間に閉じ込められたカチオンが最も安定であるが、ナノワイヤーが密集して生じたマイクロな隙間では、このような表面吸着もイオン交換に寄与している可能性がある。

3. 今後の展望

これまでの研究から、脱合金酸化法を用いることにより様々な組成のチタン合金とニオブ合金から、それぞれチタン酸ナトリウムとニオブ酸ナトリウムのナノ材料を作製することが可能であり、またセシウムやストロンチウムに対する吸着効率も変化することが示された。今後も合成部門、解析部門、理論解析部門が緊密な連携を図りながら協力して研究を行い、新たなナノ材料の開発を目指すとともに、作製したナノ材料を用いてそのイオン選択性やイオン交換後の安定性などについて検討を進める。

4. 参考文献

(1) Ishikawa, Y., et al., "Ultrafine Sodium Titanate Nanowires with Extraordinary Sr Ion-Exchange Properties," Nano Lett., 15, 2980-2984 (2015).