

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 ^{90}Sr 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、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が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

アーク溶解装置を用いて作製したボタン状のチタン合金をシリンダー型粉碎機で粉碎し、ふるい分けをして粒径を $45\mu\text{m}$ 程度の粉末とした。次にこの合金粉末を様々な条件下で水酸化ナトリウム水溶液に加えアルミニウムを溶出させた。得られた生成物を電子顕微鏡やエネルギー分散型X線分光装置、X線回折装置等により解析したところ、生成物は層状構造を有する微細なナノワイヤー構造から成るチタン酸ナトリウムであり、その層間距離が作製条件により変化することを見出した。また本手法をニオブ合金にも適用して様々な条件下で脱合金酸化を行い、ナノワイヤー形状を有するニオブ酸ナトリウム

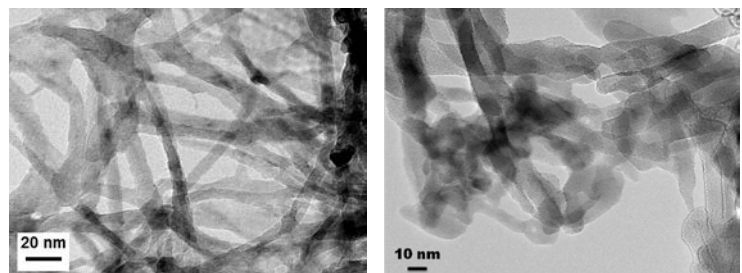


図1. チタン酸ナトリウム(左)とニオブ酸ナトリウム(右)のTEM像

より解析したところ、生成物は層状構造を有する微細なナノワイヤー構造から成るチタン酸ナトリウムであり、その層間距離が作製条件により変化することを見出した。また本手法をニオブ合金にも適用して様々な条件下で脱合金酸化を行い、ナノワイヤー形状を有するニオブ酸ナトリウム

ムを作製した（図1右）。

2. 2. 吸着機能評価

得られたチタン酸およびニオブ酸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

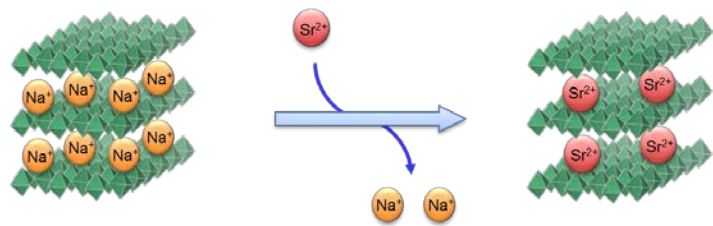


図2. 吸着材によるイオン交換の模式図

（図2）。また、本吸着材のイオン選択性を調べるため、ナトリウムイオン存在下でストロンチウムイオンに対する吸着特性を評価した（文献2）。

2. 3. 金属酸化物の解析

チタン酸ナノ構造を実用化するには大量生産が必要であり、これを実現するには脱合金化を促進しやすいよう母合金を微粒子形状へ加工する必要がある。安価で大量に粉体へと形状加工する技術としてガスアトマイズ法があり、これにより作製された粉体の粒度分布を求めるため、レーザ回折式粒子径分布測定装置の購入を検討した。購入の前に、装置の評価を行うためデモ試料をガスアトマイズで作製し、これらを島津製作所 (SALD-2300)、堀場製作所 (LA-350)、CILAS 社 (CILAS1090) の3社(3機種)へ支給して装置の性能評価を実施した。その結果、同一試料にも関わらず機種によって粒度分布の結果がバラバラで合理的な粒度分布が得られなかった。これはガスアトマイズ粉末の粒径が2 μm 程度であり、非常に微細で凝集しやすい傾向に起因していると思われる。従って、本研究項目の完遂に支障が出る恐れがあるため、粉体のSEM画像から粒度分布を求める手法へ切り替えた。

図3の左図はSEM画像から求めたガスアトマイズ粉に対する粒度分布の結果であり、対数正規分布を示し、約直径2 μm の極値を得た。また右図は、粒度分布から導出した累積分布関数であり、粒子のメディアン直径は2.3 μm であることが求められた。SEM画像による粉体解析により粒径値に再現性が得られ、その結果、本研究項目を完遂することが可能となった。

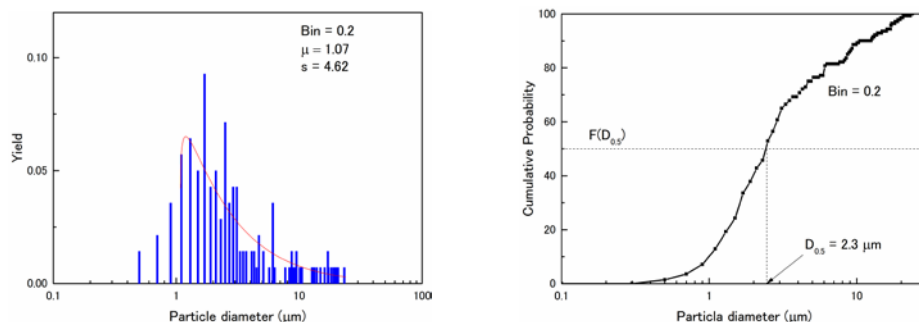


図3. SEM画像から求められたガスアトマイズ粉に対する粒度分布と累積分布

2. 4. イオン吸着後の構造変化の解析

本酸化物ナノワイヤーは直径がナノサイズであるため、ストロンチウムの吸着後においても構造が維持できなければ実用化に支障を来す可能性がある。また、ワイヤーのサイズによる吸着量や吸着サイトの同定は基本的な吸着機構を解明するうえで重要な要素である。本項目では、ストロンチウム吸着後のチタン酸ナノ構造に対して高分解能で STEM と EDS との複合観測により組成のマッピングが可能な STEM-EDS 観測を実施した。図 4 はストロンチウム吸着後のチタン酸ナノ構造に対する STEM-EDS の結果である。酸素、チタン、ストロンチウムの分布がナノスケールで可視化されており、直径が 5 nm のワイヤー構造においてもストロンチウムが吸着していることが判る。更に画像に対して斜めに濃淡が見られる。これはレピドクロサイトの層状構造を反映しているものと考えられる。

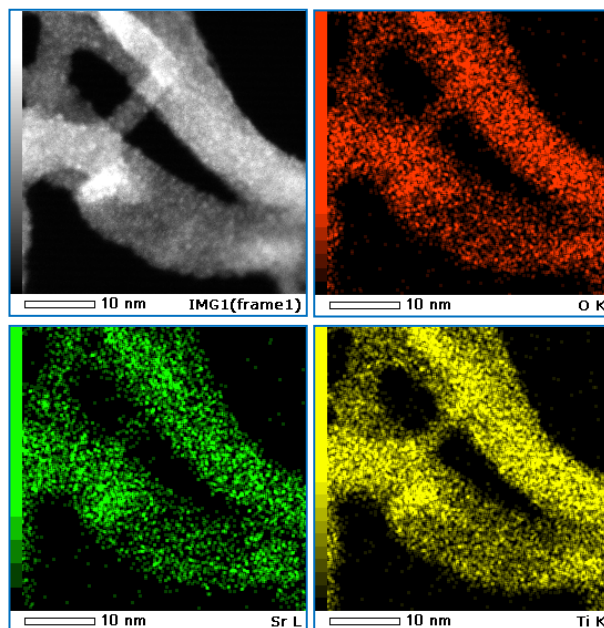


図 4. Sr 吸着後の STEM-EDS マッピング像

2. 5. 金属酸化物の生成機構解明

アルカリ環境下での Ti-Al クラスターの脱合金プロセスのうち、初期酸化の素過程を密度汎関数法に基づく分子動力学計算 (MD) を用いて調べた。約 8 mol/l の NaOH 溶液に TiAl_7 または Ti_2Al_6 のクラスターを導入し、図 5 に示すサイズのユニットセルを周期的に並べた系を温度 350K で 100

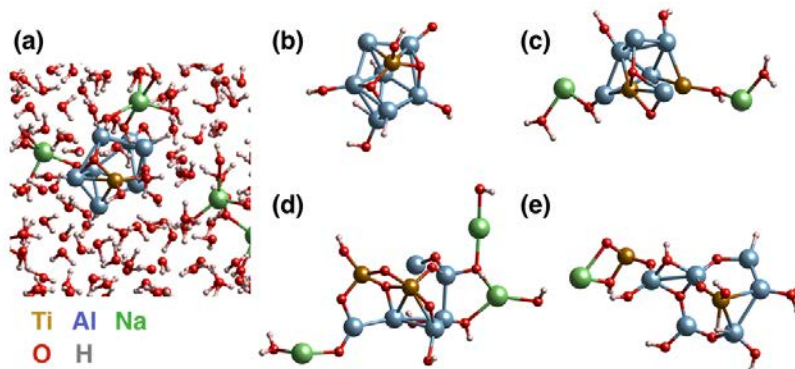


図 5. Ti-Al クラスターのアルカリ環境下での初期酸化

ピコ秒時間発展させた。PAW 型のポテンシャルと PBE 汎関数、400eV の平面波基底を用いた。1 フェムト秒の MD ステップで時間発展させるために重水を用い、水和の副作用を減らすため Na イオンの数を減らして背景電荷を補償した。図 5(b) は 20 ピコ秒経過後の TiAl_7 の構造を抽出したものである。水分子由来の O が Ti に近接するように挿入されて酸化が進んでいる。組成比を変えた Ti_2Al_6 でも Ti の周囲に優先的に酸素原子が導入される様子が見られた (図 5(c))。 Ti_2Al_6 系で 100 ピコ秒経過した図 5(d) では、 TiO_2 の骨格生成を思わせる Ti の凝集が見られる。Al は水酸基 (OH) や原子状水素の吸着サイトとして振る舞う傾向があり、将来的な溶出を予見させる。興味深いことに、酸素分子を溶存させておくと Al の酸化も加速された (図 5(e))。

2. 6. 吸着機能の理論的検証

レピドクロサイト型のチタン酸をモデルとして、カチオン種が水溶液と層間（吸着状態）とを行き来する際のエネルギー変化を第一原理分子動力学シミュレーションによって評価した（300eV の平面波基底を用いた構造最適化、および温度 400K, 30 ピコ秒間のサンプリング）。図 6(a) (b) (c) はそれぞれ Na, Sr, Cs の安定吸着配置を示す。2 価の Sr は Na の半分量だけ吸着され、イオン半径の大きな Cs は Na と 1:1 で吸着されている。(d) 電荷を補償するため骨格に入っていた Na を Sr が置換すること、(e) 水中ではカチオンが溶媒和されることを考慮して安定性を比較したところ、Na と Sr は層間および水中で同程度のエネルギー的な安定性を示す一方、Cs は層間に入りにくいことが分かった。また端から 1nm 程度の領域は吸着挙動が安定せず、吸着速度を向上させるためにナノワイヤーを細くすると吸着量が減少しうることも示唆された。

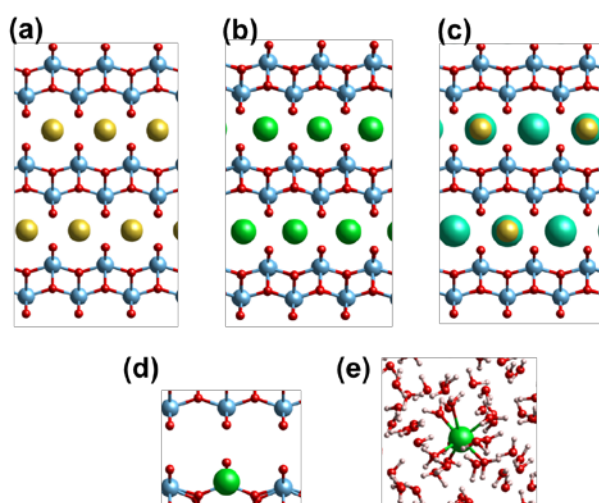


図 6. レピドクロサイト型チタン酸中および水中におけるカチオン種の安定性の比較

3. 今後の研究

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ること、そして作製条件を変化させることにより層間距離を変化させることができることを見出している。そしてこれら様々なナノ材料は、セシウムイオンやストロンチウムイオンに対する吸着効率も変化することを見出している。また、ナトリウムイオン存在下において、チタン酸ナトリウム、ニオブ酸ナトリウムいずれの吸着材もストロンチウムイオンを選択的に吸着することを明らかにした。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造粒化し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).
- (2) Saito, T., et al., “Dealloying-oxidation Technique as a Powerful Synthetic Tool for Sodium Titanate Nanowires with High Ion-exchange Ability” Chem. Lett., 46, 1825-1827 (2017).