

平成 29 年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業
英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

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

成果報告書

平成 30 年 3 月
国立大学法人 信州大学

本報告書は、文部科学省の英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業による委託業務として、国立大学法人 信州大学が実施した平成 27-29 年度「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」の成果を取りまとめたものです。

目次

	頁
概略	v
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	
2.1 全体計画	2.1-1
2.2 各年度計画	2.2-1
3. 業務の実施内容および成果	
3.1 金属酸化物の合成とナノ構造制御に関する研究 (H27～H29)	3.1-1
3.1.1 Ti, Nb 合金の作製と脱合金化による層状ナノ構造の作製 (H27～H29)	3.1-1
(1) Ti-Al 母合金粉末とナノ材料の作製 (H27～H28)	3.1-1
(2) Nb-Al 母合金粉末とナノ材料の作製 (H27～H28)	3.1-2
(3) Ti-Zn 母合金粉末とナノ材料の作製 (H28)	3.1-2
(4) 造粒体の作製 (H29)	3.1-2
(5) 使用済み吸着材の焼成固化 (H29)	3.1-3
3.1.2 吸着機能評価 (H27～H29)	3.1-3
(1) チタン酸ナトリウムナノワイヤー (Ti-Al) (H27～H28)	3.1-4
① セシウムイオンとストロンチウムイオンに対する吸着特性	3.1-4
② ナトリウムイオン存在下でのストロンチウムイオンに対する吸着特性	3.1-4
(2) ニオブ酸ナトリウムナノワイヤー (Nb-Al) (H27～H28)	3.1-4
① セシウムイオンとストロンチウムイオンに対する吸着特性	3.1-4
② ナトリウムイオン存在下でのストロンチウムイオンに対する吸着特性	3.1-5
(3) チタン酸ナトリウムナノワイヤー (Ti-Zn) (H28～H29)	3.1-5
① セシウムイオンとストロンチウムイオンに対する吸着特性	3.1-5
② 造粒体を用いたカラム通水実験	3.1-7
3.1.3 分析と考察 (H27～H29)	3.1-9
3.2 金属酸化物の構造解析 (再委託先: 東北大学) (H27～H29)	3.2-1
3.2.1 金属酸化物の解析 (H27～H29)	3.2-1
3.2.2 イオン吸着後の構造変化の解析 (H27～H29)	3.2-9
3.3 金属酸化物の生成機構解明 (再委託先: 東北大学) (H27～H29)	3.3-1
3.3.1 形成機構解明 (H27～H29)	3.3-1
(1) レピドクロサイト型構造に基づくチタン酸系ナノワイヤーのモデリング (H27-28)	3.3-1
(2) アルカリ環境下での Ti-Al ナノクラスターの初期酸化過程の解析 (H27-28)	3.3-1
(3) レピドクロサイト型チタン酸およびニオブ酸の加熱・焼成シミュレーション (H29)	3.3-1

3.3.2 吸着機能の理論的検証 (H27~H29)	3.3-3
(1) レピドクロサイト型構造の表面におけるカチオン吸着 (H27-28)	3.3-3
(2) 層間吸着状態と水和状態間のカチオンの移動 (H27-28)	3.3-3
(3) レピドクロサイト型のチタン酸におけるカチオン吸着の系統的な理解 (H29)	3.3-3
① 層間距離と吸着エネルギー	3.3-4
② 層間吸着状態と水和状態におけるカチオンのエネルギー差	3.3-4
③ ナノワイヤーの幅と吸着エネルギー	3.3-5
④ 塩化物イオンがイオン交換に与える影響	3.3-5
⑤ Cs ⁺ の吸着量について	3.3-6
⑥ ニオブ酸系における Sr の吸着	3.3-7
3.4 研究推進 (H27~H29)	3.4-1
4. 結言	4-1

表一覧

	頁
表 3.1.1-1 焼成条件による吸着材の機械的強度	3.1-3
表 3.1.1-2 焼成固化後の吸着材からのイオンの溶出率	3.1-3
表 3.1.2-1 ナトリウムイオン存在下での各吸着材の分配係数	3.1-5
表 3.1.2-2 焼成による吸着材の吸着量の変化	3.1-6
表 3.1.2-3 焼成による吸着材の分配係数の変化	3.1-6
表 3.1.2-4 焼成によるイオン選択性の変化	3.1-6
表 3.1.2-5 層間イオンによるイオン選択性の変化	3.1-7
表 3.1.2-6 セシウムイオンとストロンチウムイオンに対する分配係数	3.1-7
表 3.1.2-7 人工海水下でのストロンチウムイオンに対する分配係数	3.1-7
表 3.3.2-1 レピドクロサイト型構造の層間距離と Na 吸着エネルギー	3.3-4
表 3.3.2-2 カチオンの出入りに伴うエネルギー変化量	3.3-5

図一覧

	頁
図 1-1 福島第一原子力発電所内の汚染水貯蔵タンク	1-1
図 1-2 チタン酸ナトリウムナノワイヤー	1-1
図 1-3 層状構造化合物によるイオン交換の模式図	1-2
図 2.1-1 全体計画図	2.1-1
図 3.1.1-1 Ti-Zn 合金由来の造粒体 (左) と金属 M (非公開) 交換吸着材 の造粒体 (右)	3.1-3
図 3.1.2-1 カラム通水によるセシウムイオン吸着実験	3.1-8
図 3.1.2-2 カラム通水によるストロンチウムイオン吸着実験	3.1-8
図 3.1.2-3 カラム通水による人工海水下におけるストロンチウムイオン吸着実験	3.1-9
図 3.2.1-1 母合金中の TiAl ₃ 金属間化合物の明視野・暗視野 TEM 像	3.2-1
図 3.2.1-2 TiAl ₃ 層と Al 層との界面に対する高分解能 TEM 像	3.2-2
図 3.2.1-3 Ti ₆ Al ₉₄ 母合金に対する EDS マッピング	3.2-2
図 3.2.1-4 チタン酸ナトリウムナノワイヤーの TEM 像	3.2-3
図 3.2.1-5 チタン酸ナトリウムナノワイヤーの XRD スペクトル	3.2-3
図 3.2.1-6 チタン酸ナトリウムナノワイヤーの EDS スペクトル	3.2-4
図 3.2.1-7 Ti-Al 粉体に対する脱合金化による生成物の SEM 像	3.2-4
図 3.2.1-8 Ti-Zn 合金の異なる前駆体形状 (微粒子形状とリボン形状) に対して 脱合金化後の生成物の SEM と EDS 結果	3.2-5
図 3.2.1-9 Ti-Zn 合金の異なる前駆体形状 (微粒子形状とリボン形状) に対して 脱合金化後の生成物の XRD 結果	3.2-6
図 3.2.1-10 ガスアトマイズ粉体の SEM 像	3.2-6
図 3.2.1-11 SEM 画像から解析した粒度分布と累計分布関数から得られた メディアン直径	3.2-7

図 3. 2. 1-12	溶湯温度 1500°C (左図) と 1550°C (右図) のガスアトマイズ粉体の SEM 像	3. 2-7
図 3. 2. 1-13	SEM 観測の結果から画像解析した TiAl ₃ 合金ガスアトマイズ粉体の粒径分布	3. 2-8
図 3. 2. 1-14	1500°C (左図) と 1550°C (右図) で作製された TiAl ₃ 合金ガスアトマイズ粉体からの金属酸化物ナノワイヤーの TEM 像	3. 2-8
図 3. 2. 2-1	HAADF-STEM 像と EDS マッピング	3. 2-9
図 3. 2. 2-2	ストロンチウム吸着後のチタン酸ナノ構造の STEM-EDS 像	3. 2-10
図 3. 2. 2-3	ストロンチウム吸着後のチタン酸ナノ構造に対する EDS 結果	3. 2-11
図 3. 2. 2-4	ストロンチウム吸着後のニオブ酸ナノ構造に対する SEM 観測と EDS 分析の結果	3. 2-11
図 3. 2. 2-5	NbAl ₃ 合金にアルカリ処理を施すことにより作製したニオブ酸ナトリウムナノ構造の SEM 像	3. 2-12
図 3. 2. 2-6	細いニオブ酸ナトリウムナノワイヤーの光分解能 TEM 像とレピドクロサイト構造モデル	3. 2-12
図 3. 2. 2-7	細いニオブ酸ナトリウムナノワイヤーに対する XRD 結果とレピドクロサイト構造に対する回折パターンのシミュレーション結果 (赤線)	3. 2-13
図 3. 2. 2-8	ストロンチウム吸着前後の XRD 結果	3. 2-14
図 3. 3. 1-1	カチオンを層間に吸着したレピドクロサイト型構造の加熱による変化	3. 3-2
図 3. 3. 2-1	Na イオンを吸着した 3 種のレピドクロサイト型構造	3. 3-4
図 3. 3. 2-2	純水中のカチオン-アニオン間の平均力ポテンシャル	3. 3-6
図 3. 3. 2-3	レピドクロサイト構造における Na と Cs の共吸着構造	3. 3-6
図 3. 3. 2-4	ニオブ酸系の構造モデル	3. 3-7

略語一覧

EDS	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (エネルギー分散型 X 線分光)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (誘導結合プラズマ質量分析計)
MD	: Molecular Dynamics (分子動力学)
SEM	: Scanning Electron Microscope (走査型電子顕微鏡)
STEM	: Scanning Transmission Electron Microscope (走査型透過電子顕微鏡)
TEM	: Transmission Electron Microscope (透過電子顕微鏡)
XRD	: X-Ray Diffraction (X 線回折)

概略

東日本大震災により福島第一原子力発電所から放射性物質が漏えいし、大量の汚染水が発生して社会問題となっている。これら汚染水による環境汚染を防ぐためには、放射性核種を選択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重要である。放射性核種の中でも特に⁹⁰Srは半減期が29年と長く、人体や環境に与える影響が強いため、その速やかな除去が必要である。しかし被災当時に原子炉冷却を目的として海水が注入され、また現在も原子炉建屋への地下水の流入が続くなど、この汚染水には海水や地下水由来の様々なイオンが含まれており、これが除染をより困難なものとしている。現在除染システムの稼働により除染が進められているが、除染に用いた使用済み吸着材が新たに二次汚染物質として発生するため、吸着効率の向上による二次汚染物質の発生量の低減化が強く望まれている。

これまでに研究代表者のグループは、脱合金化法を基軸とする金属酸化物ナノ材料の新規合成法の開発に成功している。脱合金化法とは主に金や白金などの貴金属から成る合金を酸やアルカリに浸漬することで卑金属を選択的に溶出させる手法であり、この過程で貴金属がナノ多孔質構造を構築する性質があるために、本手法はナノ多孔質貴金属材料の作製法として広く活用されてきた。しかし代表者は、本手法の新たな展開として貴金属の代わりに酸化されやすい金属を用いることで金属酸化物ナノ材料の新たな作製法として展開しようと考え、チタン-アルミニウム合金を水酸化ナトリウム水溶液で脱合金処理したところ、従来の多孔質構造ではなくナノワイヤー構造を持つチタン酸ナトリウムが作製できることを見出した（文献1）。これら材料は従来法である水熱法などによっても作製可能であるが、本手法の特徴は脱合金過程で基本的に熱条件を必要としないため、極めて微細な構造を作製できる点にある。これに対し従来法は熱条件を必要とするため生成物の結晶化が促進され、構造の肥大化とそれに伴う比表面積の低下を防ぐことが困難となる問題点を有する。また本材料は、酸化チタン層にナトリウム層が挟まれたレピドクロサイト（Lepidocrocite）型の層状構造を持つことからイオン吸着材として活用したところ、本材料がストロンチウムイオンに対して高いイオン交換容量と高い分配係数、そして優れた吸着速度を併せ持つ有用な吸着材として機能することを見出した。これは本材料のワイヤー径が微細であるために、層間に挟まれたナトリウムイオンが外部のストロンチウムイオンと容易にイオン交換できるためと考えられる。そこで本課題研究では、この新しい脱合金化を基軸とする金属酸化物ナノ材料の作製法を用いて、チタン酸塩やその他様々な金属酸化物ナノ材料を作製し、セシウムイオンやストロンチウムイオンをより効率的に吸着できる材料を開発し、優れた吸着材として汚染水の除染に役立たせることを目的とする。

本課題研究を行うにあたり、研究代表者は合成-機能解析班、構造解析班、理論解析班という三つの異分野融合研究チームを組織した。合成-機能解析班は、原料となる様々な合金粉末の作製と脱合金化手法を用いたナノ材料の作製、そしてそれら材料のセシウムイオンやストロンチウムイオンに対する吸着特性の評価を担当する。構造解析班は、合成-機能解析班が作製した合金やナノ材料の構造解析を担当するとともに、セシウムイオンやストロンチウムイオンの吸着前後におけるナノ材料の構造変化を明らかにする。理論解析班は、これら二つの班から得られた知見を基に理論解析を進め、脱合金化手法によるナノワイヤーの生成機構の解明や、より優れた吸着特性が期待されるナノ材料の提言を行う役割を担当する。

まず初年度は、チタン-アルミニウム合金とニオブ-アルミニウム合金に着目し研究を行った。

以前代表者が開発したチタン酸ナトリウムは Ti_6Al_{94} の組成から成る合金から作製したものであったが（文献 1）、チタンの比率を増やした $TiAl_3$ 合金を原料としても同様なナノワイヤー構造が得られることを見出した（文献 2）。続いて塩化セシウムと塩化ストロンチウム水溶液を用いて本材料の吸着機能評価を行ったところ、ストロンチウムの吸着量の向上が見られた。また、ニオブ合金に対しても同様な脱合金化によりニオブ酸ナトリウムのナノワイヤーが得られることを見出し、ストロンチウムに対して優れた吸着特性を示すことを見出した。

次年度はこれら母合金に対して様々な条件でナノ材料を作製して、構造に対する影響を調べた。その結果、Ti-Al 合金から作製したチタン酸ナトリウムの層間距離は、脱合金化条件のアルカリ濃度と反応温度に影響を受けることを見出した。続いて、得られた材料の吸着特性について評価したところ、チタン酸ナトリウムの層間距離とストロンチウムイオンの吸着量に相関が見られることを明らかにした。また、これら吸着材のイオン選択性について評価を行ったところ、チタン酸ナトリウムとニオブ酸ナトリウムのどちらも、過剰のナトリウムイオン存在下において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。さらに、新たな母合金としてチタン-亜鉛合金を用いて検討を行い、この合金からもチタン酸ナトリウムのナノ材料が得られること、そしてストロンチウムイオンに対して優れた吸着特性を示すことを明らかにした。

最終年度である今年度は、これまでに検討を行ってきたチタン-アルミニウム合金、チタン-亜鉛合金、ニオブ-アルミニウム合金から得られるナノ材料を焼成し、吸着性能の変化からこれら材料の熱耐性を明らかにした。さらにこれら材料の造粒化についても検討を行い、これらの中でチタン-亜鉛母合金粉末から得られたチタン酸ナトリウムが本研究目的に最適であると判断した。続いて、本材料から得られた造粒体についてセシウムイオンとストロンチウムイオンに対する吸着性能を調べた。さらに人工海水中におけるストロンチウムイオンの吸着性能について検討したところ、本造粒体の層間ナトリウムイオンを金属 M（非公開）イオンに交換したチタン酸 M（非公開）造粒体が極めて高い吸着性能を示すことを見出した。本結果は、現行の結晶性シリコチタネート吸着材のストロンチウムイオンに対する分配係数を○倍程度（非公開）上回るものである。また、本造粒体をカラムに充填しセシウムイオンやストロンチウムイオンを通水することで実用化に耐える吸着材であることを確認した。特に人工海水中におけるストロンチウムイオン吸着実験では、人工海水中のカルシウムイオンやマグネシウムイオンよりも破過に要する通水時間が十分長いことから、通水条件下においても本吸着材が高いストロンチウムイオン選択性を示すことを明らかにした。さらに、セシウムイオンとストロンチウムイオンを吸着した吸着材を $900^{\circ}C$ で焼成したところ、これらイオンの溶出を大きく抑えることができた。以上から本研究の目的を達成することができた。

1. はじめに

2011年3月の東日本大震災により発生した津波により福島第一原子力発電所が被災した。これにより原子炉の冷却用電源が失われ、3基の原子炉でメルトダウンが起こり放射性物質が漏れ出すとともに、大量の汚染水が発生して現在大きな社会問題となっている（図 1-1）。これら汚染水による環境汚染を防ぐためには、放射性核種を選択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重要である。放射性核種の中でも特に ^{90}Sr は半減期



図 1-1 福島第一原子力発電所内の汚染水貯蔵タンク

が 29 年と長く、人体や環境に与える影響が強いため、その速やかな除去が必要である。しかし被災時に原子炉冷却を目的として海水が注入されたために、この汚染水には海水由来の様々なイオンが含まれており、これが除染をより困難なものとしている。現段階では除染システムの稼働によりトリチウム以外の除染が進んでいるが、除染に用いた使用済みの吸着材が新たな放射性廃棄物となって増え続けている。さらに現在も原子炉建屋への地下水流入を防ぐことができないため、新たな汚染水の発生と様々な成分の混入が避けられない状況である。そのため今後も継続して除染を続けていくためには、より優れた吸着材を開発することで吸着効率を向上させ、放射性廃棄物となる吸着材の量を最小限に抑える必要がある。

これまでに研究代表者のグループは、脱合金化法を基軸とする金属酸化物ナノ材料の新規合成法の開発に成功している。脱合金化法とは主に金や白金などの貴

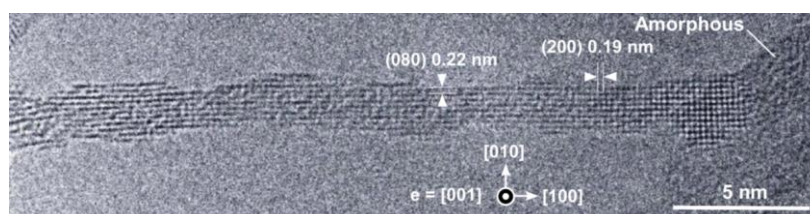


図 1-2 チタン酸ナトリウムナノワイヤー

金属から成る合金を酸やアルカリに浸漬することで卑金属のみを選択的に溶出させる手法であり、この過程で貴金属がナノ多孔質構造を構築する性質があるために、本手法はナノ多孔質貴金属材料の作製法として広く活用されてきた。しかし代表者は、本手法の新たな展開として貴金属の代わりにチタンなどのより酸化されやすい金属を用いれば、チタン酸化物など金属酸化物ナノ材料の新たな作製法につながると考えた。そこでチタン-アルミニウム合金を水酸化ナトリウム水溶液で脱合金処理したところ、予想通り従来の多孔質構造ではなくナノワイヤー構造を持つチタン酸ナトリウムが作製できることを見出した（図 1-2）。これは水熱法など従来のボトムアップ型のナノワイヤー作製法とは全く異なるトップダウン型の作製法である。本手法の特徴は、従来法で作製した材料に比べワイヤー径が極めて微細である点にある。これは従来の作製法では高温条件が必要であるため、生成したワイヤーがその熱により結晶成長してしまいワイヤー径の増大を防ぐことが困難であるのに対し、本脱合金化法は室温で合金をアルカリ処理するだけで簡便に作製できるため、結晶成長が抑えられたことに起因していると考えられる。また本材料の構造解析

を行った結果、酸化チタン層にナトリウムイオン層が挟まれたレピドクロサイト型の層状構造を持つことを明らかにした。そこで代表者は本材料をイオン吸着材として活用したところ、ストロンチウムイオンに対して高いイオン交換容量と高い分配係

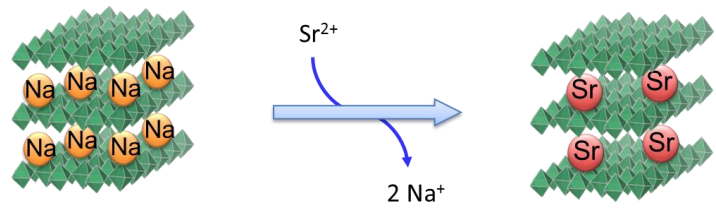


図 1-3 層状構造化合物によるイオン交換の模式図

数、そして優れた吸着速度を併せ持つ有用な吸着材として機能することを見出した (図 1-3)。これは本材料のワイヤー径が微細でかつ層状構造であるために、層間に挟まれたナトリウムイオンが外部のストロンチウムイオンと容易にイオン交換できるためと考えられる。そこで本課題研究では、この脱合金化を基軸とする新しい金属酸化物ナノ材料の作製法を用いてチタン酸塩やその他様々な金属酸化物ナノ材料を作製し、セシウムイオンやストロンチウムイオンをより効率的に吸着できる材料を開発し、優れた吸着材として汚染水の除染に役立たせることを目的とする。

2. 業務計画

2.1 全体計画

本業務の全体計画図を図 2.1-1 に示す。

項目	年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度
1. 金属酸化物の合成とナノ構造制御に関する研究（信州大学）				
1) Ti, Nb 合金の作製と脱合金化による層状ナノ構造の作製		←→	←→	←→
2) 吸着機能評価		←→	←→	←→
2. 金属酸化物の構造解析（東北大学）				
1) 金属酸化物の解析		←→	←→	←→
2) イオン吸着後の構造変化の解析		←→	←→	←→
3. 金属酸化物の生成機構解明（東北大学）				
1) 形成機構解明		←→	←→	←→
2) 吸着機能の理論的検証		←→	←→	←→
4. 研究推進		←→	←→	←→

図 2.1-1 全体計画図

本課題研究を行うにあたり、研究代表者は合成－機能解析班、構造解析班、理論解析班という三つの異分野融合研究チームを組織した。それぞれの班の役割を以下に示す。

合成－機能解析班：原料となる様々な合金粉末の作製と脱合金化手法を用いたナノ材料の作製、そしてそれら材料のセシウムイオンやストロンチウムイオンに対する吸着特性の評価を担当する。

構造解析班：合成－機能解析班が作製した合金やナノ材料の構造解析を担当するとともに、セシウムイオンやストロンチウムイオンの吸着前後におけるナノ材料の構造変化を明らかにする。

理論解析班：上記二つの班から得られた知見を基に理論解析を進め、脱合金化手法によるナノワイヤーの生成機構の解明や、より優れた吸着特性が期待されるナノ材料の提言を行う役割を担当する。

2.2 各年度計画

各年度の計画を以下に年度ごとに示す。

2.2.1 平成 27 年度

(1) 金属酸化物の合成とナノ構造制御に関する研究

① Ti, Nb 合金の作製と脱合金化による層状ナノ構造の作製

チタンやニオブの合金を作製し、これに脱合金化法を適用して金属酸化物ナノ材料の作製に取り組む。母合金の組成比や作製法を種々検討し、構築されるナノ材料の構造や吸着特性に与える影響を調べる。母合金を粉末化してナノ材料の大量生産を実現するため、小型ガスアトマイズ装置を整備しこれを用いた粉末作製の予備実験検討を行う。

② 吸着機能評価

2.2.1(1)①で作製した金属酸化物ナノ材料を用いて、ストロンチウムイオンやセシウムイオンなどの金属イオンに対する吸着機能を評価する。金属イオンの濃度や酸性度を変化させることにより、環境に対する吸着機能の変化についても調査する。

(2) 金属酸化物の構造解析（再委託先：東北大学）

① 金属酸化物の解析

前駆体である母合金の電子顕微鏡観察を行い、ナノ材料の生成機構について調査する。また、脱合金化法により作製したナノ材料に対して、電子顕微鏡観察による構造確認、X線回折（XRD）による結晶構造の解析、エネルギー分散型 X 線分光（EDS）による元素分析等により構造解析を行う。

② イオン吸着後の構造変化の解析

効率良くイオン交換する材料の開発を促進するため、ナノ材料の吸着サイト構造の基礎的な知見を得ることに取り組む。具体的には、ストロンチウムなどのイオンを吸着する前の材料のナトリウム原子サイトを、電子顕微鏡並びに EDS を用いて原子レベルで観察することによって行う。

(3) 金属酸化物の生成機構解明（再委託先：東北大学）

① 形成機構解明

電子顕微鏡による観察像に加えて X 線光電分光法や振動分光の情報を参照しつつモデル系の構築を検討し、第一原理分子動力学（MD）法によって脱合金化に伴う一連の反応の素過程への分解に取り組む。これを用いて、ナノワイヤーという異方的な構造の出現を促す因子を考察する。

② 吸着機能の理論的検証

脱合金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 MD シミュレーションを用いて Sr^{2+} , Cs^+ , Na^+ 等の各イオン種の吸着強度を評価する。併せて吸着サイトの特徴を解析し、吸着剤開発に資する理論的考察を行う。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究実施計画等を協議するため委員会を開催する。

2.2.2 平成 28 年度

(1) 金属酸化物の合成とナノ構造制御に関する研究

① Ti, Nb 合金の作製と脱合金化による層状ナノ構造の作製

脱合金化法について、母合金の種類や脱合金の反応条件が金属酸化物の構造やその層間距離に与える影響に着目しながら詳細な検討を行い、チタンやニオブ等の合金粉末から金属酸化物ナノ材料の作製を検討する。これに並行して小型ガスアトマイズ装置を用いて作製した粉末に脱合金化を施し、吸着材に適したサイズ制御について検討する。

② 吸着機能評価

2.2.2(1)①で作製した金属酸化物ナノ材料を用いて、ストロンチウムイオンやセシウムイオンなどの金属イオンに対する吸着機能を評価する。特にナトリウムイオン存在下でのストロンチウムイオンの吸着特性を調べ、イオン選択性について検討する。

(2) 金属酸化物の構造解析（再委託先：東北大学）

① 金属酸化物の解析

電子顕微鏡観察等を行い、ナノ材料の生成機構について調査する。また、様々な条件を脱合金化法に適用して、ナノ材料作製の最適化を試み、電子顕微鏡観察による構造確認、XRD による結晶構造の解析、EDS による元素分析等により構造解析を行う。さらに、ガスアトマイズ粉体の粒度分布計測を行う。

② イオン吸着後の構造変化の解析

チタンやニオブ等の酸化ナノ材料のストロンチウムイオン等の吸着サイトを同定するため、電子顕微鏡や EDS 等を用いて原子レベルで観測し、ナノ材料の吸着サイト構造の基礎的知見を取得する。

(3) 金属酸化物の生成機構解明（再委託先：東北大学）

① 形成機構解明

電子顕微鏡等による観察像・X 線光電子分光法・振動分光等の実験からの情報と計算機シミュレーションの結果に基づいてモデル系を構築する。特に、Ti-Al 系の組成比を変えてアルカリ環境下での脱合金反応を比較し、ナノワイヤーという異方的な構造の出現を促す因子となり得るか検討する。

② 吸着機能の理論的検証

層状結晶構造を有するレピドクロサイト型のチタン酸を本研究のナノ構造金属酸化物のモデルとして、様々なカチオン（陽イオン）種が水溶液中と層間（吸着状態）とを行き来する際の自由エネルギー変化を計算機シミュレーションによって評価する。また、検討しているナノ構造酸化物が Cs⁺や Sr²⁺等の吸着材として優れている理由を解明するため、層間距離がこの自由エネルギー変化に与える影響を調べる。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究実施計画等を協議するため委員会を開催する。また、本吸着材のニーズ把握のための活動を推進する。

2.2.3 平成 29 年度

(1) 金属酸化物の合成とナノ構造制御に関する研究

① Ti, Nb 合金の作製と脱合金化による層状ナノ構造の作製

前年度までに作製した材料の中から吸着特性に優れた材料を選び、吸着カラム用の造粒化を検討する。また、ストロンチウムイオンやセシウムイオンを吸着した材料の焼成を行い、焼成体からのストロンチウムイオンやセシウムイオンの溶出について検討する。

② 吸着機能評価

2.2.3(1)① で作製した金属酸化物ナノ材料の造粒体をカラムに詰めてストロンチウムイオンやセシウムイオンの水溶液を通水し、吸着機能を評価する。特に人工海水中のストロンチウムイオンの吸着特性を調べ、イオン選択性について検討する。

(2) 金属酸化物の構造解析（再委託先：東北大学）

① 金属酸化物の解析

チタン合金に対してアトマイズを用いて加工された粉体の粒度分布を求める。これらの粉体にアルカリ処理を実施して作製された金属酸化物ナノワイヤーに対して電子顕微鏡観察を行い、粉体サイズとナノワイヤーの生成の因果関係を検証し、ナノワイヤー作製における最適条件を導き出す。

② イオン吸着後の構造変化の解析

ニオブの酸化ナノ材料はストロンチウムイオン吸着能が高いことが期待できるため、ニオブ酸ナトリウムナノ構造における吸着前後の構造変化を、XRD 並びに電子顕微鏡を用いて調査する。

(3) 金属酸化物の生成機構解明（再委託先：東北大学）

① 形成機構解明

第一原理 MD 法を用いて、ストロンチウムイオンやセシウムイオンを吸着したレピドクロサイト型チタン酸およびニオブ酸の加熱・焼成シミュレーションを水蒸気および無水雰囲気中にて実施する。そのミクロな振る舞いに基づき、焼成に伴うイオンの再放出の有無を調べるマクロな実験結果を解釈する。

② 吸着機能の理論的検証

レピドクロサイト型のチタン酸と塩化ナトリウム水溶液（模擬海水）との固液界面の第一原理 MD 計算を行い、最界面領域でのナトリウムイオンとストロンチウムイオンとの吸着の競合を自由エネルギー（平均力ポテンシャル）の差として評価する。また、塩化物イオンとこれらカチオン種との相互作用の評価も行い、塩化物イオンの吸着阻害効果の有無についても調べる。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進める。

3. 業務の実施内容および成果

3.1 金属酸化物の合成とナノ構造制御に関する研究 (H27~H29)

3.1.1 Ti, Nb 合金の作製と脱合金化による層状ナノ構造の作製 (H27~H29)

平成 27 年度はチタンやニオブの合金を作製し、これに脱合金化法を適用して金属酸化物ナノ材料の作製に取り組んだ。母合金の組成比や作製法を種々検討し、構築されるナノ材料の構造や吸着特性に与える影響を調べた。母合金を粉末化してナノ材料の大量生産を実現するため、小型ガスアトマイズ装置を整備しこれを用いた粉末作製の予備実験検討を行った。

平成 28 年度は脱合金化法について、母合金の種類や脱合金の反応条件が金属酸化物の構造やその層間距離に与える影響に着目しながら詳細な検討を行い、チタンやニオブの合金粉末から金属酸化物ナノ材料の作製を行った。これに並行して小型ガスアトマイズ装置を用いて作製した粉末に脱合金化を施し、吸着材に適したサイズ制御について検討を行った。

平成 29 年度は前年度までに作製した材料の中から吸着特性に優れた材料を選び、吸着カラム用の造粒化を検討した。また、ストロンチウムイオンやセシウムイオンを吸着した材料の焼成を行い、焼成体からのストロンチウムイオンやセシウムイオンの溶出について検討を行った。

(1) Ti - Al 母合金粉末とナノ材料の作製 (H27~H28)

平成 27 年度：Ti と Al を原子比 1 : 3 で混合し、アーク溶解装置を用いてボタン状の $Ti_{25}Al_{75}$ 母合金を作製した。続いてこの母合金をステンレス製シリンダー型粉砕機で細かく粉砕し、ふるい分けをして粒径を $45 \mu m$ 以下に揃えた。XRD 解析により、本材料が $TiAl_3$ 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い白色粉末が得られた。SEM 観察により本材料がワイヤー構造を持つことを明らかにした。また EDS 分析により、合金に含まれていたアルミニウムがほぼ完全に溶出していることを確認した。この脱合金過程の条件検討として水酸化ナトリウムの代わりに水酸化カルシウムを塩基として用いて同様な操作を行ったが、室温で 24 時間経過してもアルミニウムの溶出はほとんど起こらなかった。また、整備したガスアトマイズ装置を用いて TiAl 母合金から粉末作製の予備実験を行った。

平成 28 年度： $TiAl_3$ 合金をシリンダー型粉砕機で破砕して得られた粒径 $25-45 \mu m$ の粉末に対して様々な条件で脱合金化を行い、XRD を用いて層間距離の変化を調べた。まず、室温下で水酸化ナトリウム水溶液の濃度を検討したところ、濃度が上がるにつれて層間距離が徐々に狭くなる結果が得られた。続いて水酸化ナトリウムの濃度を固定して反応温度の影響を調べたところ、高温条件にするに従い層間距離が徐々に狭くなる結果が得られた。続いてガスアトマイズ装置による $TiAl_3$ 合金の粉末化を行い、 $25-45 \mu m$ の粒径粉末に対して脱合金化を試みたところ、目的とするチタン酸ナトリウムを得ることに成功した。一方、粒径が $45 \mu m$ 以上の場合でもチタン酸ナトリウムは得られるものの、脱合金化速度が低下した。

(2) Nb - Al 母合金粉末とナノ材料の作製 (H27～H28)

平成 27 年度：アーク溶解装置と粉砕機を用いて Nb - Al 合金粉末を作製し、ふるい分けをして粒径を揃えた。次にこの合金粉末に対して脱合金化法を用いてニオブ酸ナトリウムナノワイヤーを作製した。

平成 28 年度：Nb-Al 合金をシリンダー型粉砕機で破砕して得られた粒径 25-45 μm の粉末に対して様々な条件で脱合金化を行い、XRD を用いて層間距離の変化を調べた。まず、室温下で水酸化ナトリウムの濃度を検討したところ、層間距離の変化は小さく有意な差は見られなかった。続いて水酸化ナトリウムの濃度を固定して反応温度の影響を調べたところ、高温条件にするに従い層間距離がわずかに広がる結果が得られた。

(3) Ti-Zn 母合金粉末とナノ材料の作製 (H28)

平成 28 年度：溶解装置を用いて Ti-Zn 合金を作製し、これをシリンダー型粉砕機で破砕して粒径 25-45 μm の粉末を作製した。次にこの合金粉末を水酸化ナトリウム水溶液で処理したところ、チタン酸ナトリウムが得られた。

(4) 造粒体の作製 (H29)

平成 29 年度：吸着カラム用の造粒化は高温焼成が必要であるため吸着材には熱耐性が求められる。そこで Ti-Al と Ti-Zn 母合金粉末から得られたチタン酸ナトリウムと、Nb-Al 母合金粉末から得られたニオブ酸ナトリウムを 400°C まで焼成し、その吸着性能の変化を調べた。その結果 Ti-Al 由来の吸着材は吸着性能が大きく低下したが、Ti-Zn および Nb-Al 由来の吸着材では吸着性能が大きく損なわれることはなかった（参照：3.1.2(3) ①）。そこで Ti-Zn と Nb-Al 由来の材料について、それぞれ造粒化を試みた。材料粉末を乳鉢ですりつぶした後、バインダーと添加剤を加えてパン型造粒機で攪拌して 0.5 mm ～1 mm のサイズに造粒し、得られた粒体を 200°C および 400°C で 2 時間焼成した。これらの材料を水中で 2 日間振とうして機械的特性を調べたところ、Ti-Zn 由来の造粒体は 200°C の焼成では造粒体の一部が崩れ水の懸濁が見られたものの、400°C での焼成体は全く崩れることはなく高い機械的強度が得られた。一方 Nb-Al 由来の造粒体では 400°C まで焼成しても造粒体が崩れ、造粒化が困難であることがわかった（表 3.1.1-1）。以上の結果から、検討してきた吸着材の中で Ti-Zn 由来の吸着材が本研究の目的に最適であると判断し、以降は Ti-Zn 由来の吸着材について検討を進めた。作製した Ti-Zn 由来の Na 塩造粒体の図を示す（図 3.1.1-1 左）。また Ti-Zn 由来の造粒体について、層間イオンの効果を調べるために本材料を金属 M（非公開）塩化物水溶液に浸漬させて層間イオンをナトリウムイオンから M イオンに交換した吸着材の造粒体も作製した。この材料も振とう実験により高い機械的強度があることを確認した。作製した M 交換吸着材の造粒体の図を示す（図 3.1.1-1 右）。

表 3.1.1-1 焼成条件による吸着材の機械的強度

焼成条件	機械的強度	
	Ti-Zn 由来の造粒体	Nb-Al 由来の造粒体
200 °C, 2 h	低	低
400 °C, 2 h	良	低



図 3.1.1-1 Ti-Zn 合金由来の造粒体（左）と金属 M（非公開）交換吸着材の造粒体（右）

(5) 使用済み吸着材の焼成固化（H29）

次に吸着済み吸着材を焼成固化し、吸着イオンの溶出について検討した。Ti-Zn 由来の吸着材にセシウムイオンとストロンチウムイオンをそれぞれ吸着させ、その後 900°C で 2 時間焼成した。その後蒸留水に 10 日間浸漬し、水中に溶出したイオン量を測定し吸着量全体に対する溶出率を計算した（表 3.1.1-2）。その結果、セシウムイオン、ストロンチウムイオンともに、焼成しない場合に比べ焼成後は大幅に溶出量を抑えることができることを見出した。

表 3.1.1-2 焼成固化後の吸着材からのイオンの溶出率

浸漬時間	Cs ⁺		Sr ²⁺	
	焼成なし	焼成あり	焼成なし	焼成あり
1 d	26 %	7.0 %	5.3 %	0.14 %
10 d	28 %	7.3 %	5.2 %	0.12 %

Ti-Zn 由来の吸着材の層間イオンを金属 M（非公開）イオンに交換したチタン酸 M についてもストロンチウムイオンを吸着させ、同様に焼成して溶出量を調べたところ、6 日経過しても溶出率は 0.05% であり、ほぼ完全にストロンチウムイオンの溶出を抑えることができることを見出した。

3.1.2 吸着機能評価（H27~H29）

平成 27 年度は 3.1.1 で作製した金属酸化物ナノ材料を用いて、ストロンチウムイオン

やセシウムイオンに対する吸着機能を評価した。金属イオンの濃度や酸性度を変化させることにより、環境に対する吸着機能の変化についても調査した。

平成 28 年度は 3.1.1 で作製した金属酸化物ナノ材料を用いて、ストロンチウムイオンやセシウムイオンに対する吸着機能を評価した。特にナトリウムイオン存在下でのストロンチウムイオンの吸着特性を調べ、イオン選択性について検討を行った。

平成 29 年度は 3.1.1 で作製した金属酸化物ナノ材料の造粒体をカラムに詰めてストロンチウムイオンやセシウムイオンの水溶液を通水し、吸着機能を評価した。特に人工海水中のストロンチウムイオンの吸着特性を調べ、イオン選択性について検討を行った。

(1) チタン酸ナトリウムナノワイヤー (Ti-Al) (H27~H28)

① セシウムイオンとストロンチウムイオンに対する吸着特性

平成 27 年度：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に加え、15 分間攪拌した。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の濃度を ICP-MS で測定し吸着量を算出したところ、吸着量は約 1.1 meq g^{-1} と求められた。チタン酸ナトリウムナノワイヤーを濃度の異なる塩化ストロンチウム水溶液に加え、15 分間攪拌した。材料を遠心分離器で除いた後、上澄み液に含まれるストロンチウムイオンの濃度を ICP-MS で測定し吸着量を算出した結果、吸着量が向上することを見出した。また、本材料を酸性度の異なる 2 mM の塩化ストロンチウム水溶液に加え、15 分間攪拌した。材料を遠心分離器で除いた後、上澄み液に含まれるストロンチウムイオンの濃度を ICP-MS で測定し吸着量を算出したところ、アルカリ条件下では吸着量に変化はないが、酸性条件では吸着量が低下する結果が得られた。

平成 28 年度：3.1.1(1)で作製した層間距離の異なる吸着材を用いてセシウムイオンとストロンチウムイオンの吸着量の変化を調べた。その結果、セシウムイオンの吸着量に有意な差は見られなかったが、ストロンチウムイオンの吸着量は層間距離が狭くなると最大吸着量が減少する傾向が見られた。

② ナトリウムイオン存在下でのストロンチウムイオンに対する吸着特性

平成 28 年度：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。1 mM の塩化ストロンチウム水溶液に塩化ナトリウムを加えてストロンチウムの吸着量を調べたところ、塩化ナトリウムが 100 mM 存在下においてもストロンチウムイオンの分配係数は $1 \times 10^4 \text{ mL/g}$ 以上と求められ、ストロンチウムイオンに対するイオン選択性が見られた。

(2) ニオブ酸ナトリウムナノワイヤー (Nb-Al) (H27~H28)

① セシウムイオンとストロンチウムイオンに対する吸着特性

平成 27 年度：ニオブ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に加え、15 分間攪拌した。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の濃度を ICP-MS で測定し吸着量を算出した結果、吸着量は約 1.5 meq g^{-1} と求められた。ニオブ酸ナトリウムナノワイヤーを濃度の異なる塩化ストロンチウム水溶液に加え、15 分間攪拌した。材料を遠心分離器で除いた後、上澄み液に含まれるストロンチウ

ムイオンの濃度を ICP-MS で測定し吸着量を算出した結果、吸着量の向上が見られた。

平成 28 年度：3.1.1(2)で作製した吸着材を用いてセシウムイオンとストロンチウムイオンの吸着量の変化を調べた。その結果、どちらのイオンの吸着量も吸着材の違いによる有意な差は見られなかった。

② ナトリウムイオン存在下でのストロンチウムイオンに対する吸着特性

平成 28 年度：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。1.5 mM の塩化ストロンチウム水溶液に塩化ナトリウムを加えてストロンチウムの吸着量を調べたところ、塩化ナトリウムが 100 mM 存在下においてもストロンチウムイオンの分配係数は 1×10^3 mL/g 以上と求められ、ストロンチウムイオンに対するイオン選択性が見られた。

(3) チタン酸ナトリウムナノワイヤー (Ti-Zn) (H28~H29)

① セシウムイオンとストロンチウムイオンに対する吸着特性

平成 28 年度：Ti-Zn 合金から得られたチタン酸ナトリウムナノワイヤーを塩化セシウム水溶液に加え、15 分間攪拌した。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の濃度を ICP-MS で測定し吸着量を算出した結果、吸着量は約 1.0 meq g^{-1} と求められた。チタン酸ナトリウムナノワイヤーを塩化ストロンチウム水溶液に加え、15 分間攪拌した。材料を遠心分離器で除いた後、上澄み液に含まれるストロンチウムイオンの濃度を ICP-MS で測定し吸着量を算出した結果、Ti-Al 合金由来の吸着材よりも最大吸着量の向上が見られた。

平成 29 年度：Ti-Al、Nb-Al、Ti-Zn 各合金から作製した吸着材のナトリウムイオン存在下でのストロンチウムイオン選択性を比較したところ、塩化ナトリウム 100 mM の条件でもいずれの吸着材も高いイオン選択性を示した（表 3.1.2-1）。

表 3.1.2-1 ナトリウムイオン存在下での各吸着材の分配係数

非公開：特許申請のため、非開示とします。

次に造粒化を行うための予備実験として、各吸着材の熱耐性を調べるために焼成によるストロンチウムイオン吸着量と分配係数の変化を調べた。その結果、Ti-Al 合金由来の吸着材は 400°C までの焼成により吸着性能が大きく低下することがわかった（表 3.1.2-2 と表 3.1.2-3）。本吸着結果と、吸着材の造粒化の結果（表 3.1.1-1）から、これまで検討してきた吸着材の中で Ti-Zn 由来の吸着材が本研究目的に最適であると考え、以降は Ti-Zn 由来の吸着材について検討を進めた。

表 3.1.2-2 焼成による吸着材の吸着量の変化

非公開：特許申請のため、非開示とします。

表 3.1.2-3 焼成による吸着材の分配係数の変化

非公開：特許申請のため、非開示とします。

汚染水にはナトリウムイオン以外にも様々なイオンが存在しており、中でもカルシウムイオンはストロンチウムイオンと同族でありその選択性の向上が吸着効率の鍵となる。そこでストロンチウムイオンとカルシウムイオンの 1 : 1 混合溶液を用いて、焼成によるイオン選択性の変化を調べた。その結果、200℃で焼成を行うとストロンチウム選択性が高く、それ以上高温で焼成すると選択性が低下することがわかった（表 3.1.2-4）。

表 3.1.2-4 焼成によるイオン選択性の変化

非公開：特許申請のため、非開示とします。

次にイオン選択性に対する層間イオンの影響を調べた。Ti-Zn 由来のチタン酸ナトリウムを金属 M（非公開）塩化物水溶液に浸漬させて層間のナトリウムイオンを M イオンに交換し、そのストロンチウムイオンに対する吸着性能を調べた。その結果、層間イオンとしてナトリウムよりも金属 M を用いると選択性が大幅に向上することがわかった（表 3.1.2-5）。

表 3.1.2-5 層間イオンによるイオン選択性の変化

非公開：特許申請のため、非開示とします。

以上の結果を踏まえて、3.1.1 で作製したチタン酸ナトリウムの造粒体を用いて、セシウムイオンとストロンチウムイオンの吸着性能を調べた。その結果、セシウムイオンに対しては比較的高い分配係数を示し、ストロンチウムイオンに対しては極めて高い分配係数を示すことを明らかにした（表 3.1.2-6）。

表 3.1.2-6 セシウムイオンとストロンチウムイオンに対する分配係数

非公開：特許申請のため、非開示とします。

続いて人工海水中における本吸着材のストロンチウムイオンの吸着性能を評価した。人工海水は株式会社日本海水社製のシーライフを用いた（主な成分：塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、塩化カリウム）。するとチタン酸ナトリウム造粒体ではストロンチウム水溶液の場合と比べて分配係数が大きく低下したが、チタン酸 M（非公開）造粒体は $\Delta \times 10^3$ mL/g（非公開）と極めて高い分配係数を示すことを明らかにした。本結果は、本吸着材の分配係数が現行の結晶性シリコチタネートの分配係数を○倍程度（非公開）上回っていることを示しており、極めて優れた吸着性能を有する吸着材であることを示している（表 3.1.2-7）。

表 3.1.2-7 人工海水下でのストロンチウムイオンに対する分配係数

非公開：特許申請のため、非開示とします。

② 造粒体を用いたカラム通水実験

チタン酸ナトリウム造粒体をカラム（内径 8 mm、長さ 100 mm）に充填し（600 mg）、セシウム水溶液（0.02 mM）とストロンチウム水溶液（0.02 mM）を線流速 12 m/h（流速 10 mL/min）でそれぞれ通水したときの結果を図 3.1.2-1 と図 3.1.2-2 に示す。初期濃度（ C_0 ）と出口濃度（ C ）の比率が 0.1（ $C/C_0=0.1$ ）を破過点とすると、セシウムでは 2000 min（通水量 20 L）、ストロンチウムでは 1400 min（通水量 14 L）で破過したことが示

された。

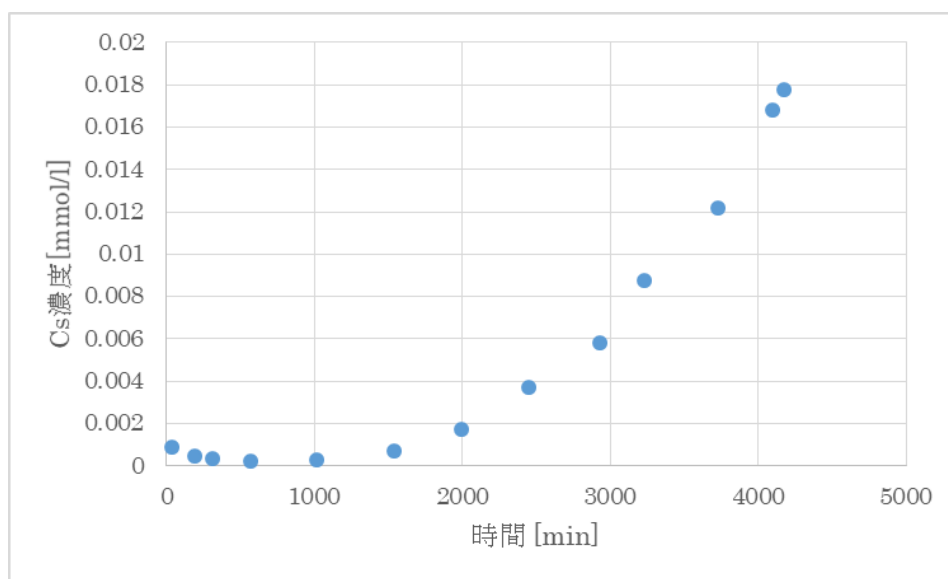


図 3.1.2-1 カラム通水によるセシウムイオン吸着実験

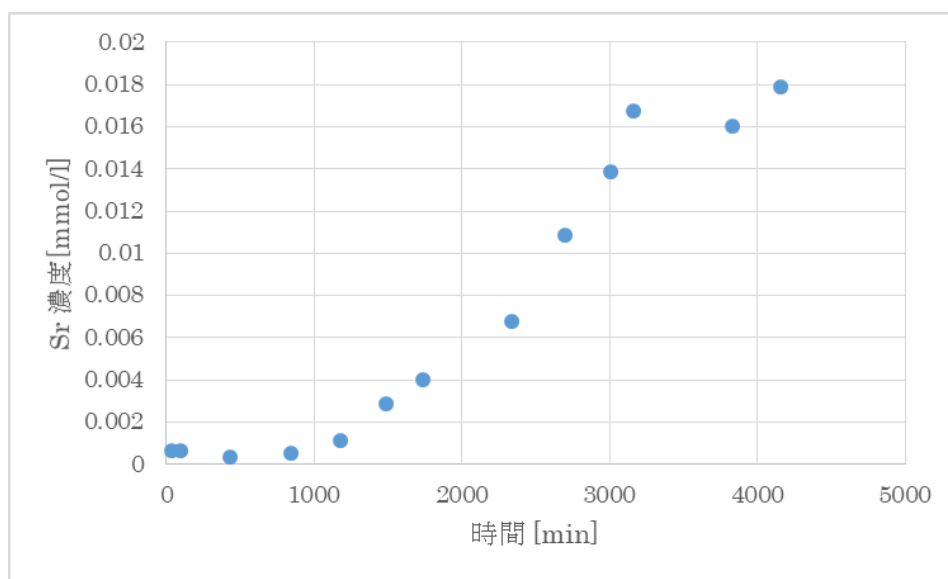


図 3.1.2-2 カラム通水によるストロンチウムイオン吸着実験

次にチタン酸 M (非公開) 造粒体をカラム (内径 8 mm、長さ 200 mm) に充填し(2 g)、人工海水 (1/2 希釈) に溶かしたストロンチウム水溶液 (0.025 mM) を線流速 1.6 m/h (流速 1.3 mL/min) で通水したときの結果を図 3.1.2-3 に示す。ストロンチウムイオンの破過点 ($C/C_0=0.1$) は 200 min (通水量 260 mL) であることがわかる。一方、希釈人工海水に含まれるカルシウムイオンの初期濃度は 4.33 mM であり、破過点が 73 min であることから、本吸着材が通水実験においてもカルシウムイオンに対して優れたストロンチウムイオン選択性を示すことが示された。一方マグネシウムイオンの初期濃度は 25.50 mM でありこちらは 0 min から破過が始まっていることから、マグネシウムイオン

はストロンチウムイオンやカルシウムイオンに比べて本吸着材に対する親和性が圧倒的に低いことが示された。

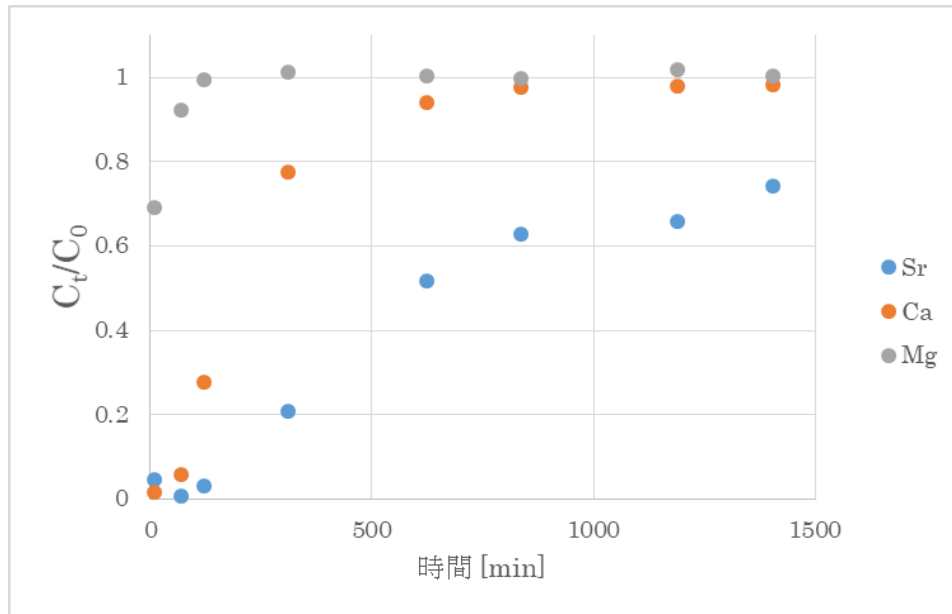


図 3.1.2-3 カラム通水による人工海水下におけるストロンチウムイオン吸着実験

3.1.3 分析と考察 (H27~H29)

平成 27 年度は、代表者らが開発した脱合金化法を用いることにより、Ti₂₅Al₇₅ および Nb-Al 合金から、それぞれナノワイヤー構造を有するチタン酸ナトリウムとニオブ酸ナトリウムを期待通り作製することに成功した。それぞれの材料はセシウムイオンに対しては特に優れた吸着特性を示す結果は得られなかったが、ストロンチウムイオンに対しては以前代表者が報告した Ti₆Al₉₄ 由来のチタン酸ナトリウムナノワイヤーよりも、それぞれ約 1.2 倍および約 1.3 倍の吸着量を示すことを見出した。特にニオブ酸ナトリウムナノワイヤーの吸着効率は高く今後の展開が期待されるが、コスト的にはチタン酸ナトリウムが優位であり、今後は吸着特性とコストの両方を考慮しながら研究を進めていく必要がある。

平成 28 年度は、Ti-Al 合金の脱合金化条件を変化させることで、層間距離の異なる吸着材を作製できることを見出した。また新たに Ti-Zn 合金からもチタン酸ナトリウムを作製することに成功した。Ti-Al 合金由来の吸着材について、層間距離と吸着特性の関係について知見を得ることができた。今後は Ti-Zn 合金由来の吸着材について評価を進めていく必要がある。

平成 29 年度は Ti-Al、Nb-Al、Ti-Zn 母合金から作製した吸着材粉末について、その吸着特性、熱耐性、造粒化について検討した。その結果、Ti-Zn 母合金から作製したチタン酸ナトリウムが最適の吸着材であると判断し、その造粒体を用いてセシウムイオンとストロンチウムイオンに対する吸着性能を調べたところ、分配係数がそれぞれ $\square \times 10^3$ mL/g (非公開) と $\star \times 10^5$ mL/g (非公開) となり、良い吸着性能を示すことがわかった。続いて人工海水中におけるストロンチウムイオンの吸着性能について検討したところ、層間ナ

トリウムイオンを金属 M（非公開）イオンに交換したチタン酸 M（非公開）造粒体が $\Delta \times 10^3$ mL/g（非公開）と極めて高い分配係数を示すことを見出した。続いてこの造粒体をカラムに詰めて希釈人工海水に溶解したストロンチウム水溶液を通水して吸着実験を行った結果、本条件下においても本吸着材がカルシウムイオンやマグネシウムイオンよりもストロンチウムイオンに対して高い吸着性能を示すことを明らかにした。またセシウムイオンとストロンチウムイオンを吸着した吸着材を 900°C で焼成したところ、これらイオンの溶出を大きく抑えることができた。

なお、本研究過程で、期待以上の成果として、ストロンチウムイオンを吸着した材料について新たな知見を得たが、特許申請に関わる情報であるため、非公開とする。

3.2 金属酸化物の構造解析（再委託先：東北大学）（H27～H29）

3.2.1 金属酸化物の解析（H27～H29）

平成 27 年度は前駆体である母合金の電子顕微鏡観察を行い、ナノ材料の生成機構について調査した。また、脱合金化法により作製したナノ材料に対して、電子顕微鏡観察による構造確認、XRD による結晶構造の解析、EDS による元素分析等により構造解析を行った。液体急冷されたチタンアルミ母合金の一部を薄片化することにより明視野並びに暗視野 TEM 観測を行った。本観測の目的は TiAl_3 金属間化合物のサイズ分布の調査と TiAl_3 層と Al 層との界面の観測であり、金属酸化物ナノワイヤーの生成過程を考察する上で重要な知見となり得る。図 3.2.1-1 は、明るいバックグラウンドを持つ明視野像と、同位置における暗視野像の一对を示す。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 nm の直径を持ち Al マトリックス中に分散していることがわかる。左側の上下像は比較的大きなナノ結晶に対する明・暗視野 TEM 像である。

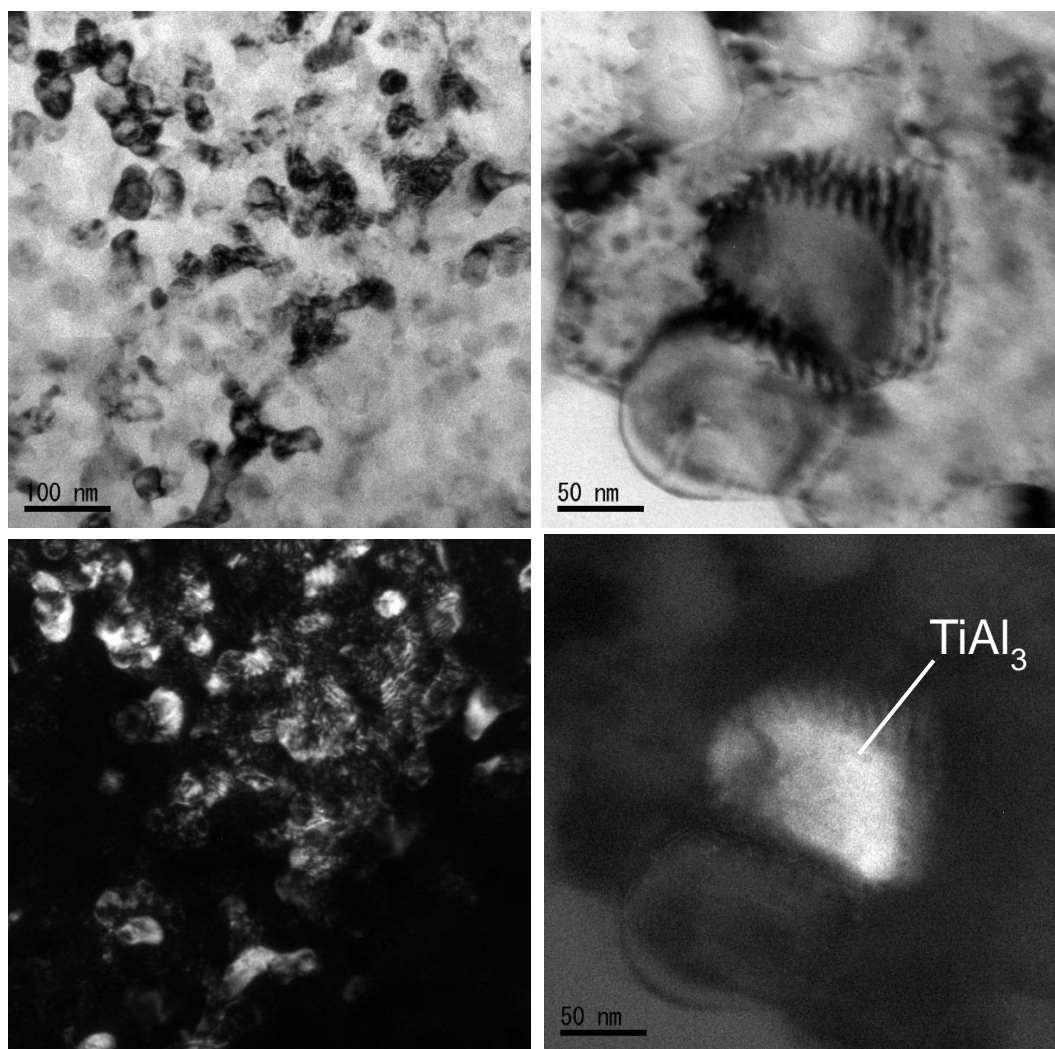


図 3.2.1-1 母合金中の TiAl_3 金属間化合物の明視野・暗視野 TEM 像

図 3.2.1-2 は TiAl_3 層と Al 層との界面に対する高分解能 TEM 観測の結果である。TEM 像に現れる左側の層は Al 層に相当し、右側は TiAl_3 層に相当する。各々の層から求められた制限視野電子線回折の結果も併せて示す。この高分解能像から界面では 2~3 nm 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る。

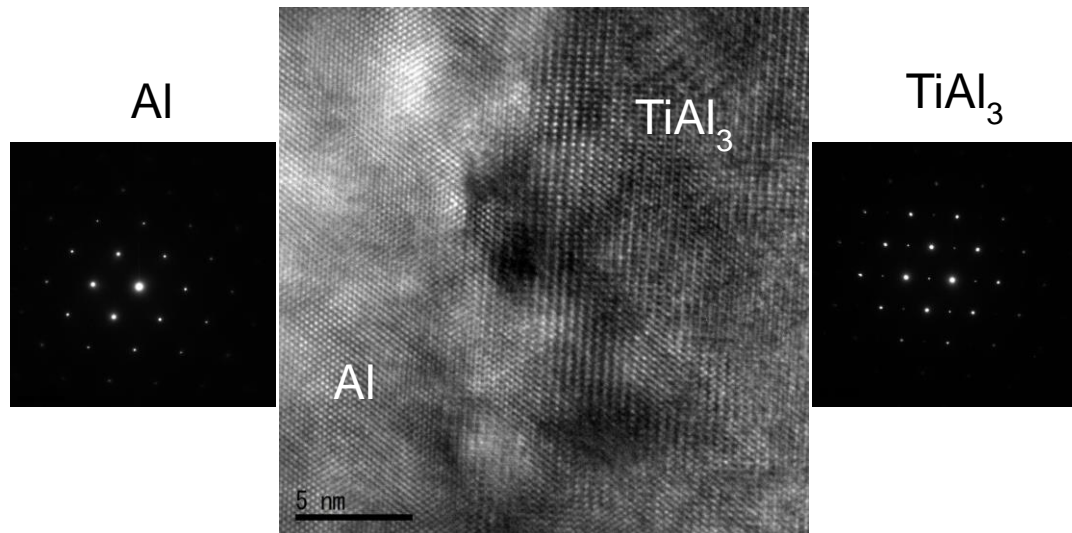


図 3.2.1-2 TiAl_3 層と Al 層との界面に対する高分解能 TEM 像

さらに、EDS を用いて $\text{Ti}_6\text{Al}_{94}$ の組成分析を行った。図 3.2.1-3 は、TEM-EDS 結果であり、左側の図は TEM 像で、図 3.2.1-1 と同様にナノ結晶が分散していることがわかる。中間の像は同一位置で得られた Al の分布を示しており、像全体に Al が均一に分布していることがわかる。左側の像は Ti の分布を示しており、Al の分布と対比してナノ結晶の付近に Ti の強度が増加していることがわかる。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。

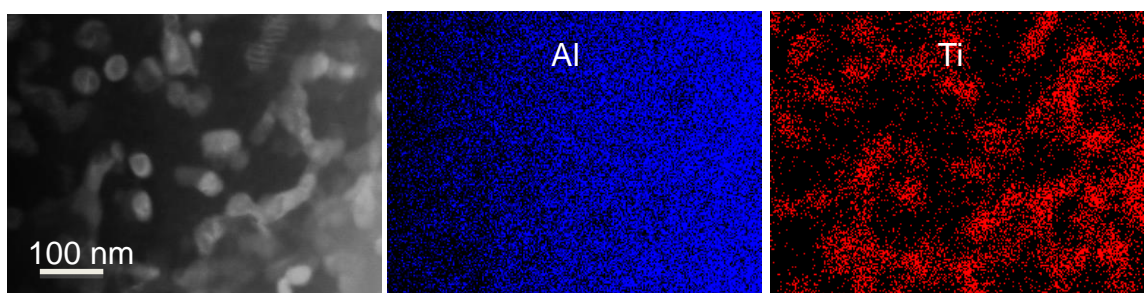


図 3.2.1-3 $\text{Ti}_6\text{Al}_{94}$ 母合金に対する EDS マッピング

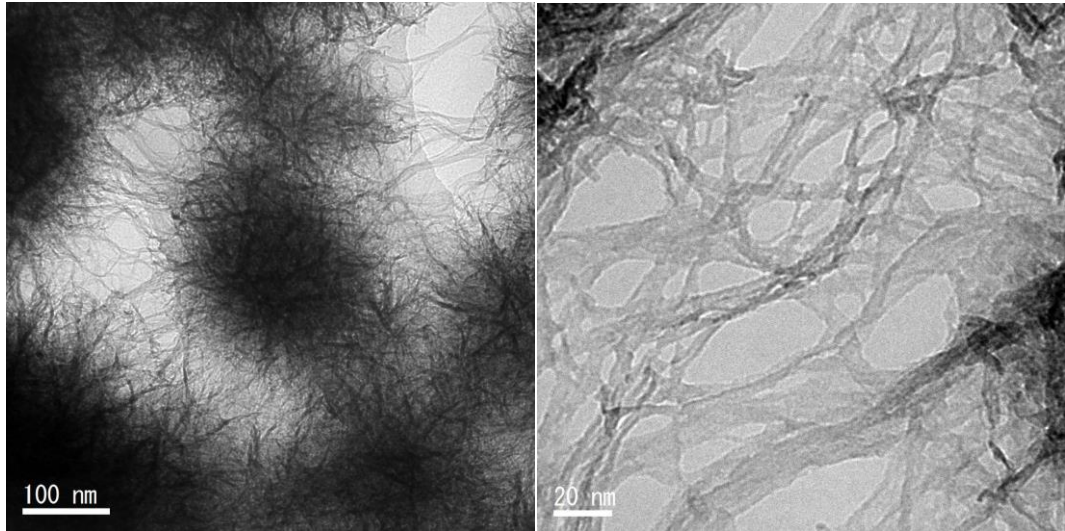


図 3.2.1-4 チタン酸ナトリウムナノワイヤーの TEM 像

図 3.2.1-4 は、 Ti_6Al_9 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の TEM 像を示す。3.1.1 において、これと同様に $Ti_{25}Al_{75}$ 母合金からチタン酸ナトリウムナノワイヤーを作製できることが示されており、XRD を用いて構造解析を行った。図 3.2.1-5 は $Ti_{25}Al_{75}$ と Ti_6Al_9 とを母合金として、脱合金処理した後のナノワイヤーに対する XRD 結果である。ピーク強度は異なるもののピーク位置は同一である。図 3.2.1-6 は、 Ti_6Al_9 母合金から作製されたチタン酸ナトリウムナノワイヤーの EDS スペクトルであり、図 3.1.1.1-3 に示す $Ti_{25}Al_{75}$ 母合金からのチタン酸ナトリウムナノワイヤーの EDS 結果とほぼ同様である。従って、これら XRD と EDS の結果から、ナノワイヤーの原子構造はレピドクロサイト型の層状構造であると考えられる。

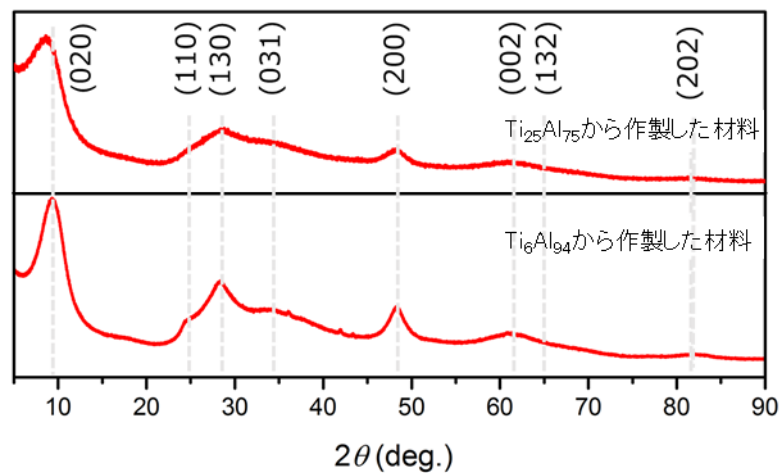


図 3.2.1-5 チタン酸ナトリウムナノワイヤーの XRD スペクトル

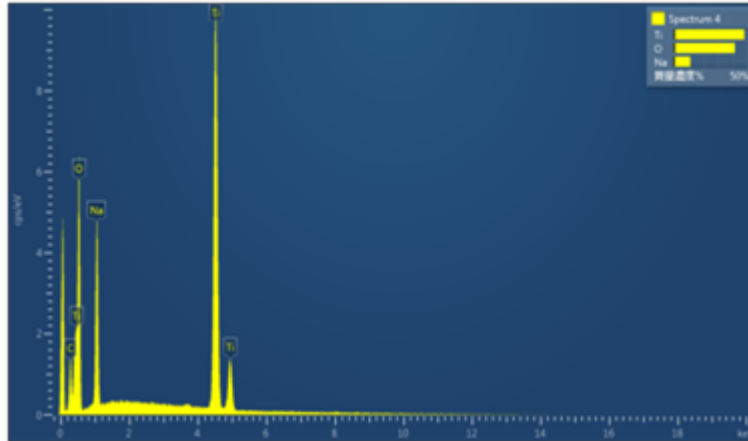


図 3.2.1-6 チタン酸ナトリウムナノワイヤーの EDS スペクトル

平成 28 年度は電子顕微鏡観察等を行い、ナノ材料の生成機構について調査した。また、様々な条件を脱合金化法に適用して、ナノ材料作製の最適化を試み、電子顕微鏡観察による構造確認、XRD による結晶構造の解析、EDS による元素分析等により構造解析を行った。さらに、ガスアトマイズ粉体の粒度分布計測を行った。脱合金化の基礎的な過程は、ナノ材料生成機構の本質である。これを調査するため、脱合金後の生成物に対して電子顕微鏡を用いて詳細な構造観測を実施した。まず、 Ti_6Al_{94} 母合金に対してガスアトマイズ法を適用し、脱合金化の前駆体である粉体を作製した。粉体のサイズ分布計測に関しては下記に記述する。その後、この粉体に対してアルカリ脱合金化処理を施し、その生成物の構造に対して詳細な SEM 観測を行った。図 3.2.1-7 は、脱合金化後の粉体の SEM 像で、粉体の形状を残しつつ、内部ではボイドが連結したケージ形状が出現していることがわかる。この粉体表面におけるボイドサイズは、約 $1-2 \mu m$ 程度であり、これはナノサイズの $TiAl_3$ 結晶粒と言うよりも比較的大きな領域を占める Al 結晶粒のサイズに相当する。従って、このケージ形状の出現は Al の溶出に起因していることが示唆される。図 3.2.1-7 の右図は高倍率の SEM 像を示し、ボイド近傍を撮影したものであり、ボイド間隙を橋渡しするようにナノワイヤーが生成していることが確認できる。従って、脱合金化過程において、Al の溶出後にチタン酸ナノ構造が作製されることが示唆される。

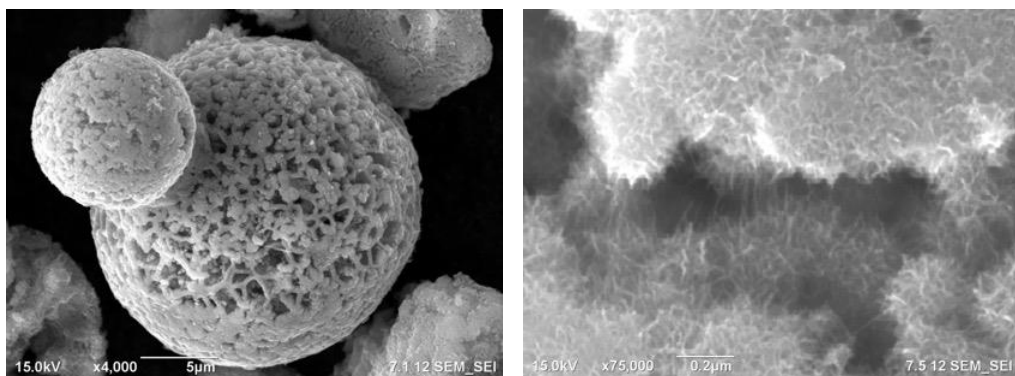


図 3.2.1-7 Ti-Al 粉体に対する脱合金化による生成物の SEM 像

Ti-Zn という合金組成でこれまでの Ti-Al とは異なる合金種を準備し、合金組成条件の違いや、微粒子形状とリボン形状という前駆体の違いでナノ構造に違いが生ずるのか調査した。この実験では、微粒子形状は機械的粉碎法により作製した。それぞれの前駆体に対して同一の脱合金化を施してナノ構造を作製し、構造解析 (SEM、EDS、XRD) を実施した。図 3.2.1-8 の左図は Ti-Zn 微粒子を前駆体とした際の脱合金化後の SEM と EDS の結果である。前駆体の外形形状は保持しており、これはガスアトマイズ法による粉体の前駆体に対する脱合金化と同様な結果が得られている。図 3.2.1-8 の右上図はリボン形状の試料に対する脱合金化後の生成物に対する SEM 像である。微粒子の場合と同様に前駆体の外形形状を保持していることがわかる。図 3.2.1-8 の SEM 像の下に各前駆体の脱合金化後の EDS 結果が示してある。リボン形状の前駆体発の方が Ti ピーク値に対して Na ピーク値が若干高い傾向があることがわかる。

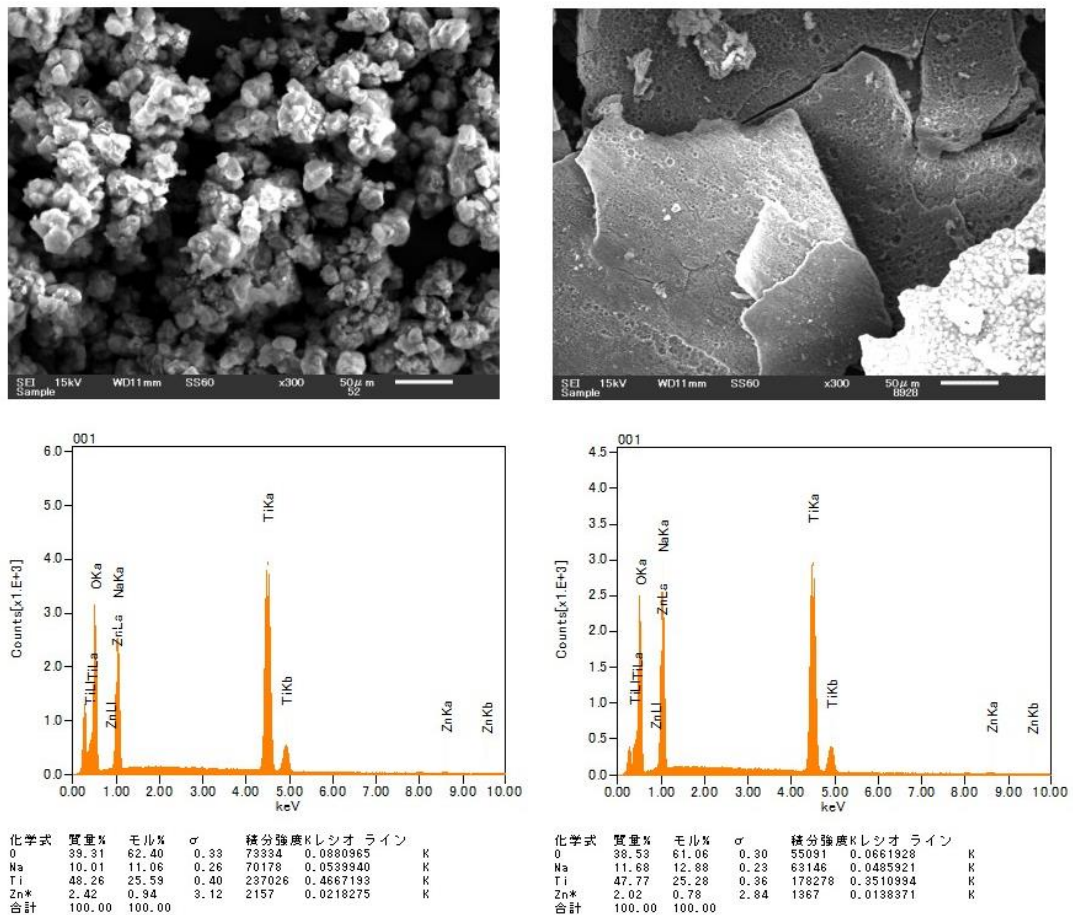


図 3.2.1-8 Ti-Zn 合金の異なる前駆体形状 (微粒子形状とリボン形状) に対して脱合金化後の生成物の SEM と EDS 結果

図 3.2.1-9 は Ti-Zn 合金の異なる前駆体形状 (微粒子形状とリボン形状) に対して脱合金化後の生成物の XRD 結果である。双方ともにレピドクロサイト構造と一致することから、前駆体の違いによって生成物の結晶構造に差異は見られないこと、また、TiAl 合金出発のチタン酸ナノ構造と同一な構造を持つことがわかる。

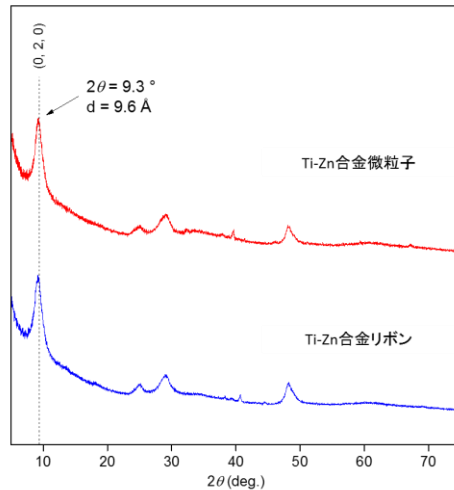


図 3. 2. 1-9 Ti-Zn 合金の異なる前駆体形状（微粒子形状とリボン形状）に対して脱合金化後の生成物の XRD 結果

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、同一試料にも拘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 $1 \mu\text{m}$ 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。

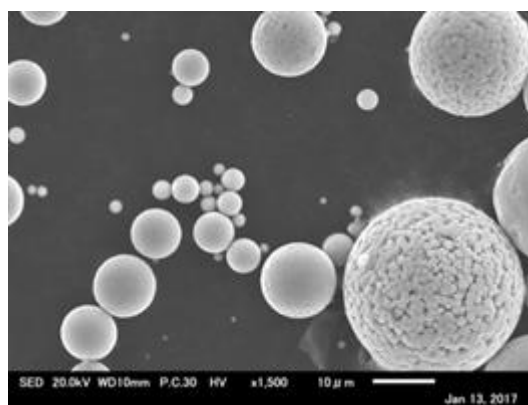


図 3. 2. 1-10 ガスアトマイズ粉体の SEM 像

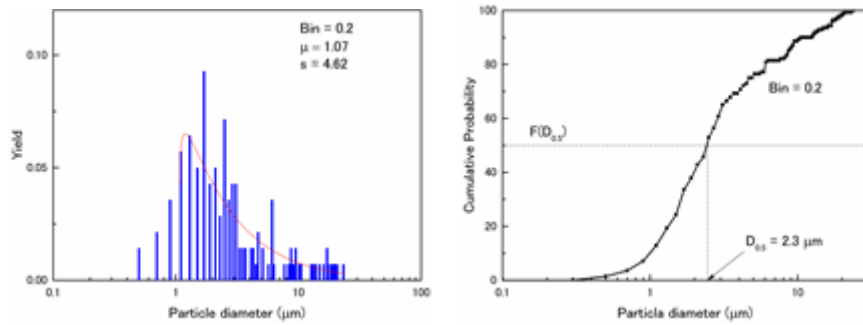


図 3.2.1-11 SEM 画像から解析した粒度分布と累積分布関数から得られたメディアン直径

図 3.2.1-10 はガスアトマイズ法により作製した Al 合金の粉末の SEM 像である。粉末のサイズは 500 nm～30 μm であることが観測できる。このような画像を 2 値化して直径に対する分布を求めた結果を図 3.2.1-11 に示す。画像解析から求めた粒度分布は、対数正規分布を示し、約直径 2 μm の極値を得た。図 3.2.1-11 の右図は、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、 $F(D_{0.5})$ が 2.3 μm である。この手法により粉末の直径計測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になった。

平成 29 年度は、 TiAl_3 合金に対してアトマイズを用いて加工された粉末の粒度分布を求めた。図 3.2.1-12 はガスアトマイズ法により作製した TiAl_3 合金の粉末の SEM 像である。左図はガスアトマイズ時の溶湯温度が 1500 $^{\circ}\text{C}$ 、右図は溶湯温度が 1550 $^{\circ}\text{C}$ のときの粉末である。SEM 像から粉末の直径サイズは 10 μm 程度であることが判断できる。

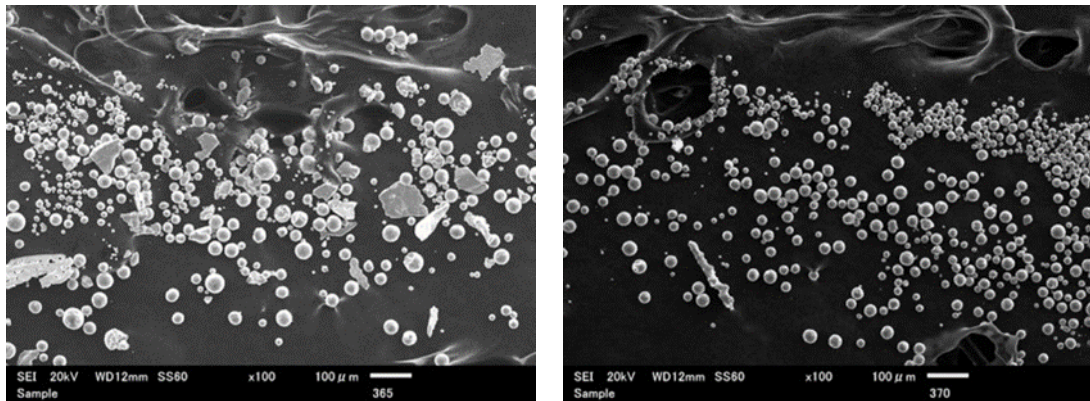


図 3.2.1-12 溶湯温度が 1500 $^{\circ}\text{C}$ (左図) と 1550 $^{\circ}\text{C}$ (右図) のガスアトマイズ粉末の SEM 像

これらの画像を 2 値化して直径に対する分布を求めた結果を図 3.2.1-13 に示す。画像解析から求めた粒度分布は、対数正規分布を示し、直径約 10 μm の極値を得た。一方、1500 $^{\circ}\text{C}$ と 1550 $^{\circ}\text{C}$ との粉末サイズを比較すると、ガスアトマイズ時の溶湯温度が 1500 $^{\circ}\text{C}$ の粉末の方が若干ではあるものの 10 μm 以下が多いことがわかる。従って、 TiAl_3 合金ガスアトマイズ粉末の粒度分布はアトマイズ時の合金加熱温度に依存することが見出された。

なお、1500°Cよりも低い溶湯温度でもガスアトマイズを試みたが、溶湯粘性が急激に上昇したため、ガスアトマイズによる粉砕ができなかった。

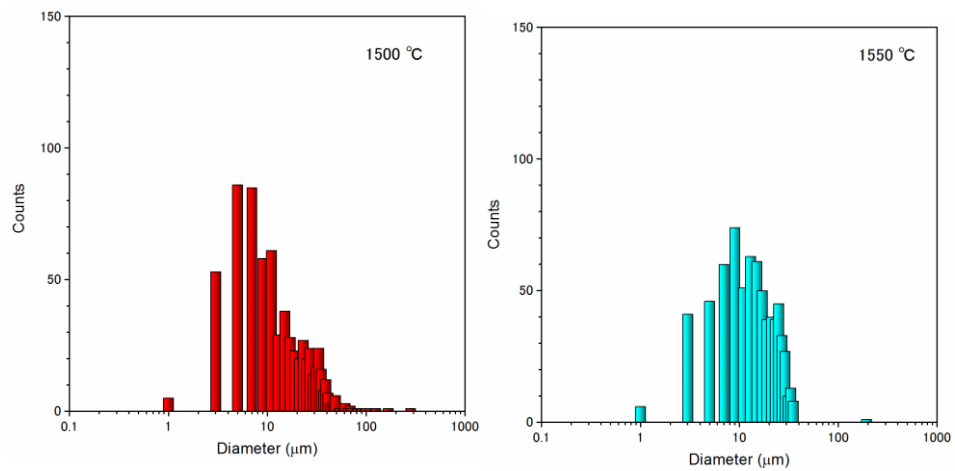


図 3.2.1-13 SEM 観測の結果から画像解析した TiAl₃ 合金ガスアトマイズ粉体の粒径分布

これらのサイズの異なる粉体にアルカリ処理を実施して作製された金属酸化ナノワイヤーに対して電子顕微鏡観察を行った。図 3.2.1-14 の左図は、1500°Cで作製された TiAl₃ 合金ガスアトマイズ粉体からの金属酸化ナノワイヤーの TEM 像である。直径が 10 nm 以下の細かいナノワイヤーが密集していることがわかる。一方、右図は 1550°Cで作製された TiAl₃ 合金ガスアトマイズ粉体からの金属酸化ナノワイヤーの TEM 像である。ここでは直径が 20 nm 程度であることが判断できる。従って、これらの結果から、ガスアトマイズ粉体のサイズが細かい方が、より細い金属酸化ナノワイヤーの生成に関与していることが判断できる。

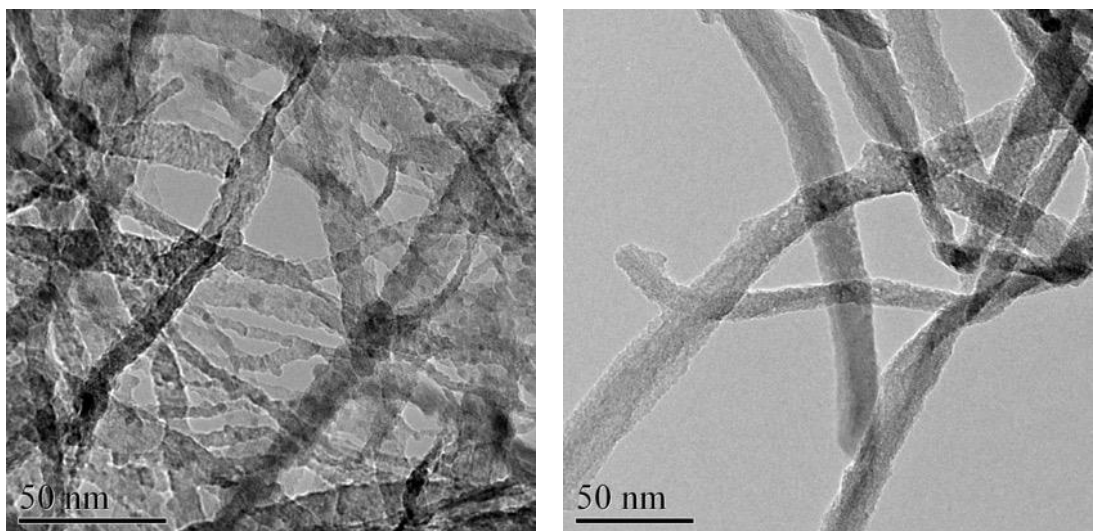


図 3.2.1-14 1500°C (左図) と 1550°C (右図) で作製された TiAl₃ 合金ガスアトマイズ粉体からの金属酸化ナノワイヤーの TEM 像

3.2.2 イオン吸着後の構造変化の解析 (H27~H29)

平成 27 年度は効率良くイオン交換する材料の開発を促進するため、ナノ材料の吸着サイト構造の基礎的な知見を得ることに取り組んだ。具体的には、ストロンチウムイオンを吸着する前の材料のナトリウム原子サイトを、電子顕微鏡並びに EDS を用いて原子レベルで観察することによって行った。

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。本項ではナトリウムイオンの吸着サイトを、高角度環状暗視野 (HAADF) STEM と EDS を用いて観測を行った。

図 3.2.2-1 は HAADF-STEM 像で、最小で約 3 nm の直径を持つナノワイヤーが形成されていることがわかる。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が確認できる。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析出と言うより均一にナトリウムが分散していることがわかる。今後、ナトリウムの検出感度を高め、さらに詳細な吸着サイトを求める予定である。

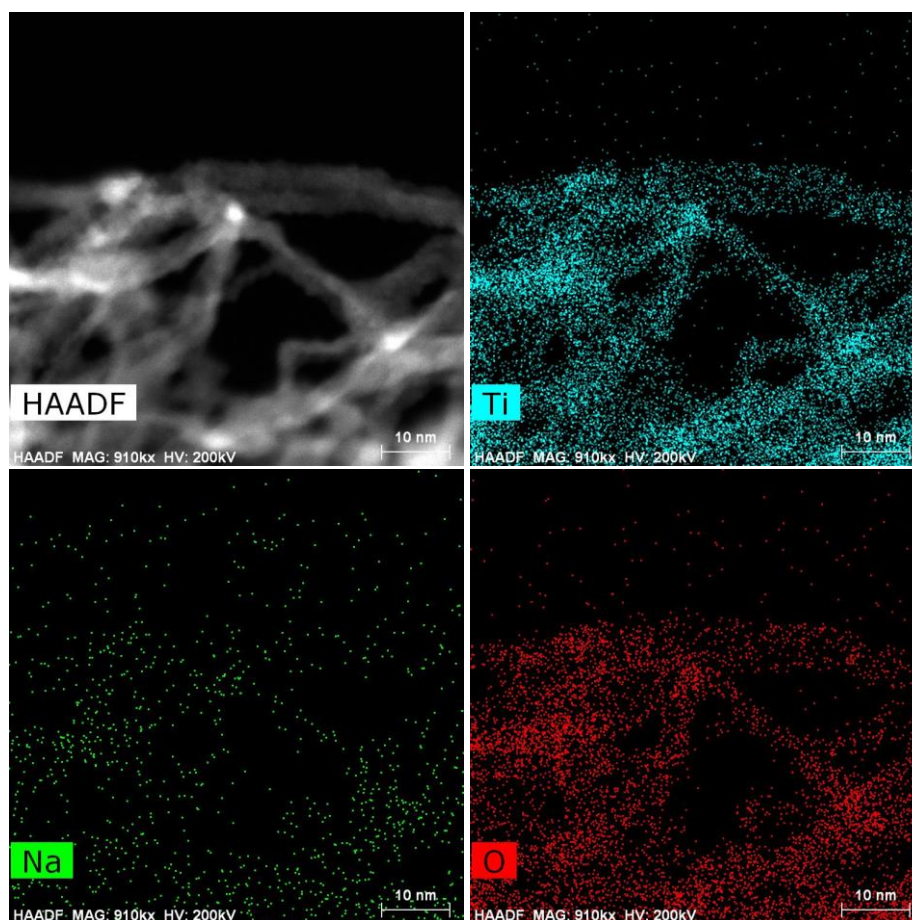


図 3.2.2-1 HAADF-STEM 像と EDS マッピング

平成 28 年度はチタンやニオブ等の酸化ナノ材料のストロンチウムイオン等の吸着サイ

トを同定するため、電子顕微鏡や EDS 等を用いて原子レベルで観測し、ナノ材料の吸着サイト構造の基礎的知見を取得した。

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上で重要な要素である。本項目では、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、並びに EDS 単独分析を実施した。また、ニオブ酸ナノ構造に対しては SEM 観測と EDS 分析をそれぞれ実施した。図 3.2.2-2 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わかる。さら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 3.2.2-3 は本試料に対する単独の EDS 結果であり、明瞭なストロンチウム吸着が確認できる。

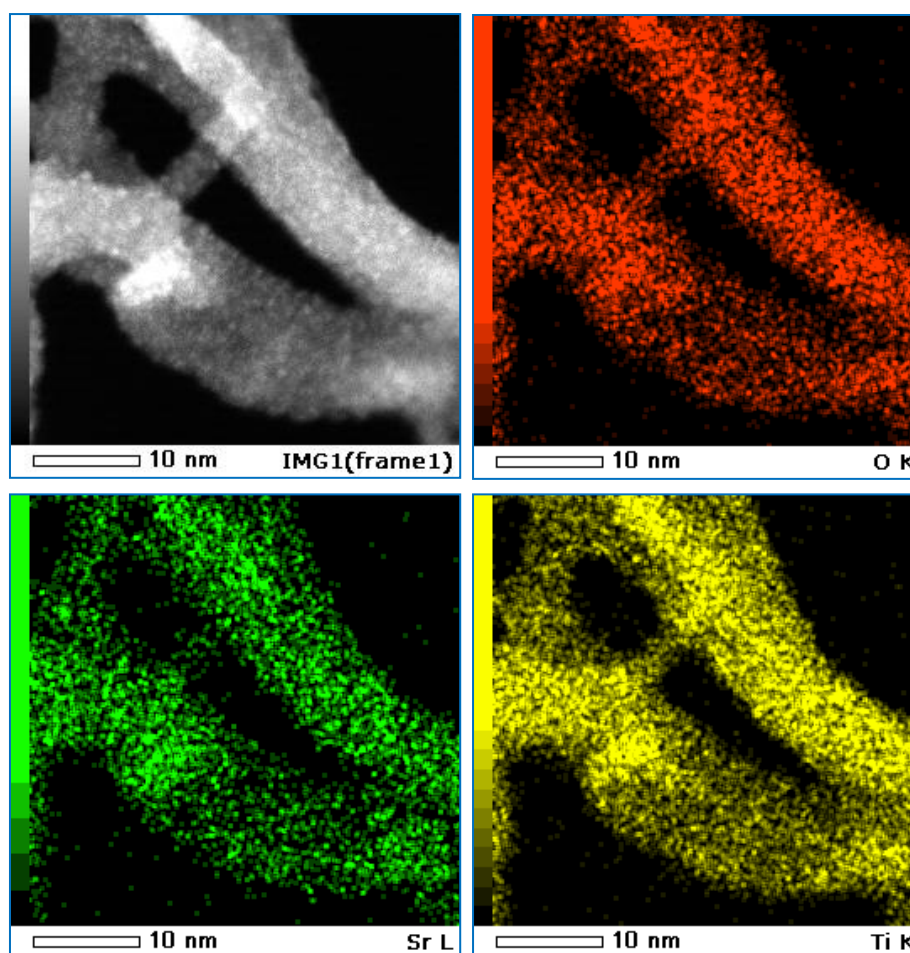


図 3.2.2-2 ストロンチウム吸着後のチタン酸ナノ構造の STEM-EDS 像

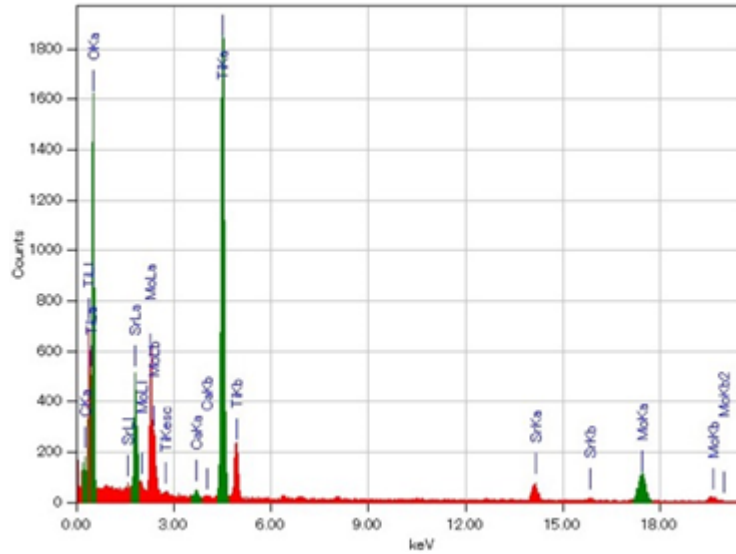
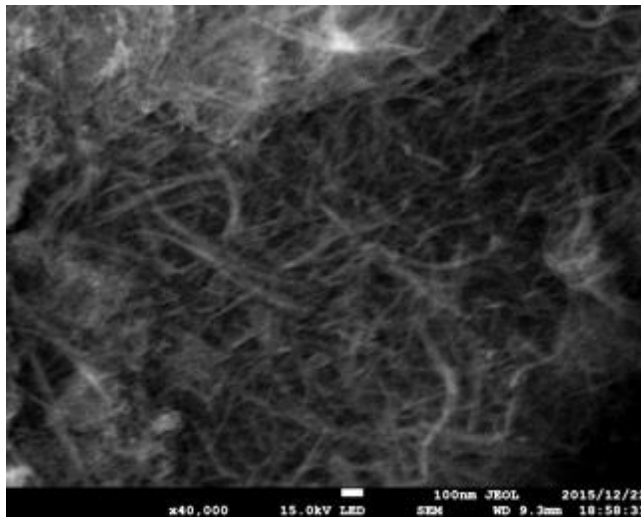


図 3.2.2-3 ストロンチウム吸着後のチタン酸ナノ構造に対する EDS 結果

(a) SEM 観測結果



(b) EDS 分析結果

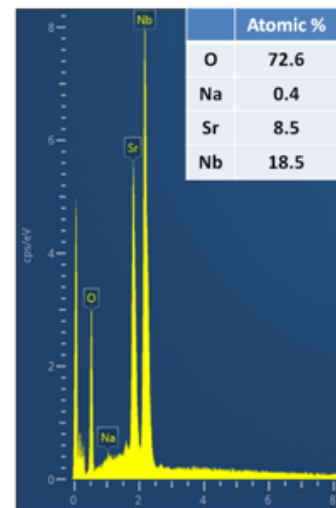


図 3.2.2-4 ストロンチウム吸着後のニオブ酸ナノ構造に対する SEM 観測と EDS 分析の結果

ストロンチウム吸着後のニオブ酸ナノ材料においては、図 3.2.2-4 に示す SEM 観測から吸着後においてもナノワイヤー構造を維持していることが判断できる。一方、TEM 観測も実施したが、ニオブ酸ナノ構造は電子線照射による損傷が激しく、高分解能の観測ができなかった。従って、今後は XRD をベースとする構造解析を実施する予定である。図 3.2.2-4 の EDS 測定からはストロンチウム吸着量の知見が得られた。

平成 29 年度は、ニオブ酸ナトリウムナノ構造における吸着前後の構造変化を、XRD 並びに電子顕微鏡を用いて調査した。NbAl₃合金にアルカリ処理を施すことによりニオブ酸ナトリウムナノ構造を作製した。ナノ構造は、水溶性の比較的太いワイヤーと、ストロンチウ

ムイオン吸着能の高い比較的細いワイヤーの 2 種類が存在することを見出した。図 3.2.2-5 は、NbAl₃ 合金にアルカリ処理を施すことにより作製したニオブ酸ナトリウムナノ構造の SEM 像である。ニオブ酸ナトリウムナノ構造には、水溶性の比較的太いワイヤーと、ストロンチウムイオン吸着能の高い比較的細いワイヤーが混在していることがわかる。

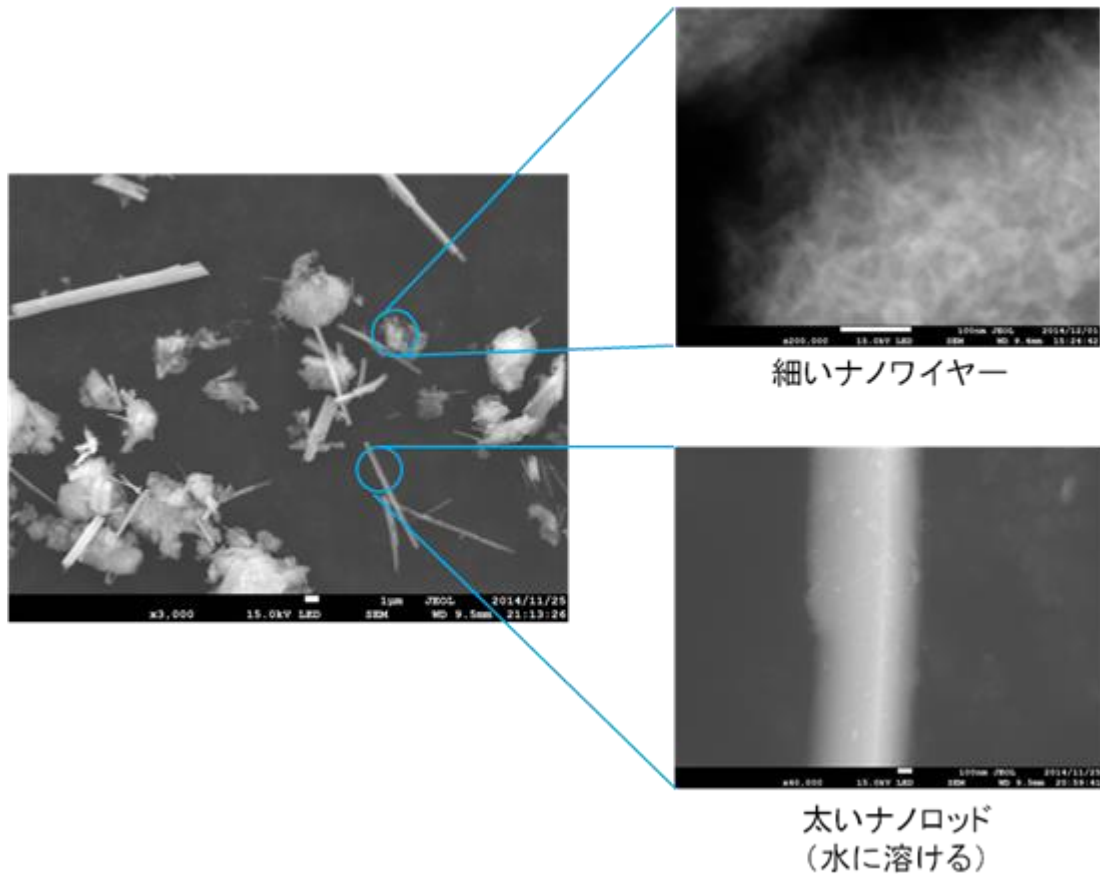


図 3.2.2-5 NbAl₃ 合金にアルカリ処理を施すことにより作製したニオブ酸ナトリウムナノ構造の SEM 像

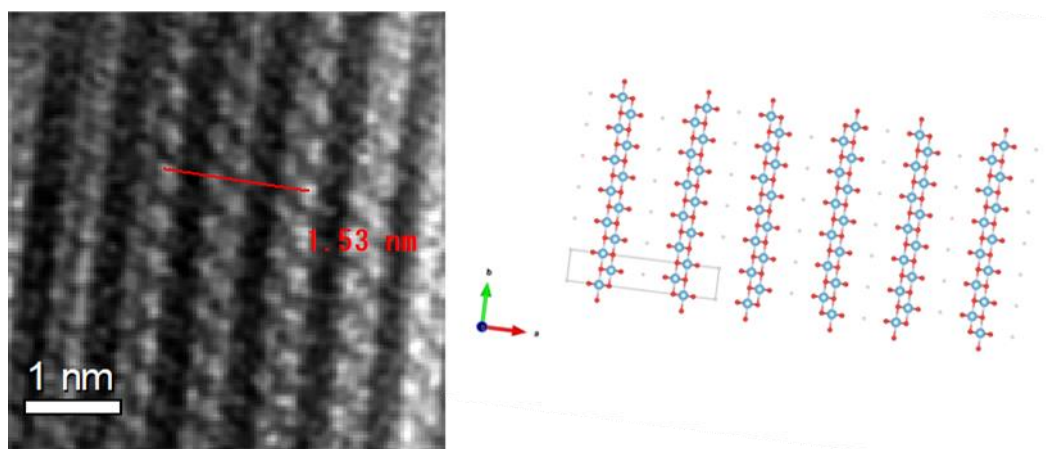


図 3.2.2-6 細いニオブ酸ナトリウムナノワイヤーの光分解能 TEM 像とレピドクロサイト構造モデル

ストロンチウムイオン吸着能の高い比較的細いワイヤーに着目して構造解析を行った。図 3.2.2-6 は、細いニオブ酸ナトリウムナノワイヤーに対する高分解能 TEM 像である。原子スケールの高分解観測からニオブ酸ナトリウムナノワイヤーにおいてもレピドクロサイト構造を持つことが示唆された。右図はレピドクロサイト構造のモデルである。さらに詳細な結晶構造を求めるため XRD 測定を行い、細いニオブ酸ナトリウムナノワイヤーの構造を求めた。図 3.2.2-7 は、細いニオブ酸ナトリウムナノワイヤーに対する XRD 結果である。その結果、シミュレーションからのレピドクロサイト構造に整合することが判断できた。

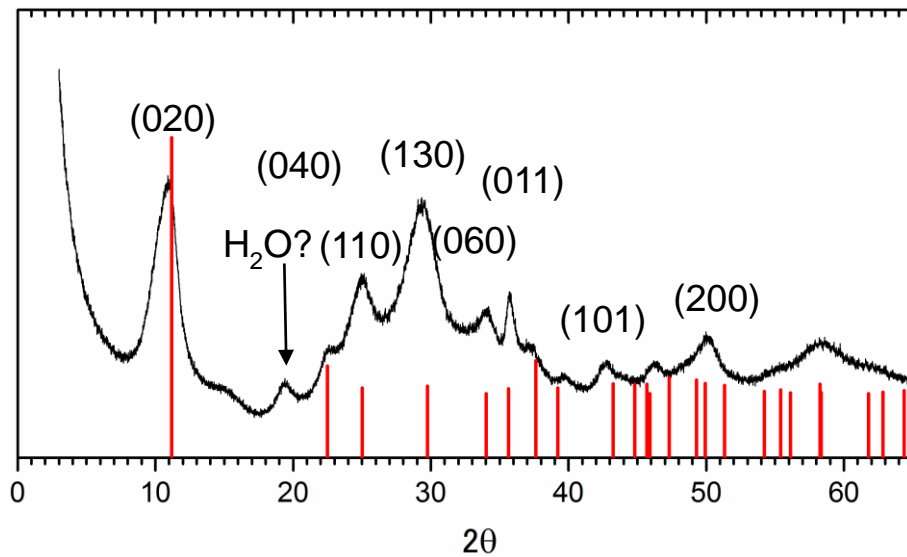


図 3.2.2-7 細いニオブ酸ナトリウムナノワイヤーに対する XRD 結果とレピドクロサイト構造に対する回折パターンのシミュレーション結果（赤線）

さらに、ニオブ酸ナトリウムナノワイヤーに対してストロンチウムが吸着した際に、その結晶構造が変化するかどうか XRD を用いて調査した。図 3.2.2-8 はニオブ酸ナトリウムナノワイヤーに対してストロンチウムの吸着前後の XRD 結果を示す。その結果、ストロンチウム吸着により層間距離の拡大が見られるものの、レピドクロサイト構造は保持されていることがわかる。

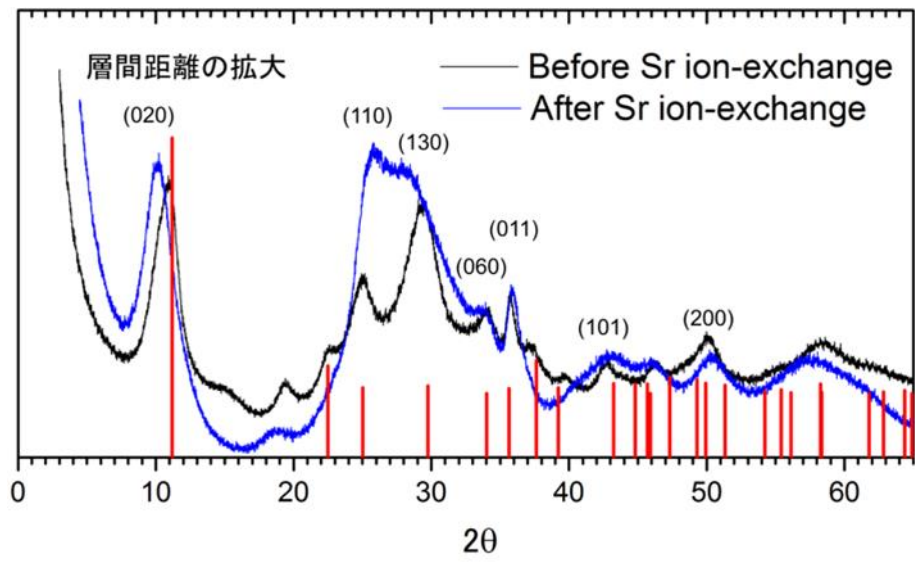


図 3. 2. 2-8 ストロンチウム吸着前後の XRD 結果

3.3 金属酸化物の生成機構解明（再委託先：東北大学）（H27～H29）

3.3.1 形成機構解明（H27～H29）

平成 27 年度は、電子顕微鏡による観察像に加えて X 線光電分光法や振動分光の情報を参照しつつモデル系の構築を検討し、第一原理 MD 法によって脱合金化に伴う一連の反応の素過程への分解に取り組んだ。これを用いて、ナノワイヤーという異方的な構造の出現を促す因子を考察した。

平成 28 年度は、電子顕微鏡等による観察像の情報と計算機シミュレーションの結果に基づいてモデル系を構築した。特に、Ti-Al 系の組成比を変えてアルカリ環境下での脱合金反応を比較し、ナノワイヤーという異方的な構造の出現を促す因子となり得るか検討した。

平成 29 年度は、第一原理 MD 法を用いて、ストロンチウムイオンやセシウムイオンを吸着したレピドクロサイト型チタン酸およびニオブ酸の加熱・焼成シミュレーションを水蒸気および無水雰囲気中にて実施した。

(1) レピドクロサイト型構造に基づくチタン酸系ナノワイヤーのモデリング（H27-28）

まず、実験からの情報に基づいて第一原理 MD 計算を行いモデル系を構築した。Ti-Al クラスターの脱合金と酸化により Ti が +4 まで酸化されると仮定すると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ったが、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 Na イオン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わかった。その層状構造は、層間の Na⁺の約半数を Cs⁺に置き換えたり全数を Sr²⁺に置き換えたりしても安定を保った。

(2) アルカリ環境下での Ti-Al ナノクラスターの初期酸化過程の解析（H27-28）

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 MD 計算を用いて調べた。高濃度の水酸化ナトリウム溶液に Ti-Al クラスターを導入した系を約 600°C で 100 ps 時間発展させたところ、水分子由来の O が Ti の周囲に優先的に挿入されて酸化が進行する様子が確認され、計算終了時には TiO₂ の骨格生成を思わせる Ti の凝集も見られた。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た。所々に Na を取り込んだチタン酸のネットワークの生成を示唆する結果であるが、ナノワイヤーのような異方的な構造の形成を促す因子の特定にはさらなる研究を要することも明らかになった。

また、酸素分子を溶存させて計算すると Al の酸化も加速された。実験を行う際には「合金の組成」「アルカリの種類・濃度」「反応温度・時間」が考慮されているが、他に「酸素分圧」も影響する可能性が考えられる。

(3) レピドクロサイト型チタン酸およびニオブ酸の加熱・焼成シミュレーション（H29）

3.1.1(5)の使用済み吸着材の焼成固化実験に対応して、それぞれ Na のみ、もしくは Sr のみを層間に吸着したレピドクロサイト型結晶のうち、3.3.2(3)に示す直方体 8 配位構造を持つもの（図 3.3.1-1a, d）を第一原理 MD 計算によりアニーリング（800°C で 50 ps）

した後、構造最適化を行った。

TiO₂骨格のTiが4価を取りやすい荷電状態に設定するとナトリウム吸着系とストロンチウム吸着系のいずれも層状構造が安定に保たれたのに対し（図 3.3.1-1b,e）、Tiが3価を取りやすい荷電状態ではナトリウム吸着系で辛うじて層状構造が保たれる一方（図 3.3.1-1c）、ストロンチウム吸着系では層状構造が壊れてイオンが骨格中に閉じ込められる様子が見られた（図 3.3.1-1f）。ニオブ酸骨格の場合も同様の傾向を示し、Nbが5価を取りやすい荷電状態に設定すると層状構造が安定に保たれる一方で、より小さい価数を取りやすい荷電状態では層状構造の不安定性が現れた。また、レピドクロサイト表面は水分子を解離吸着しにくい性質を有するため、水蒸気の有無は加熱・焼成に顕著な差異をもたらさなかった。

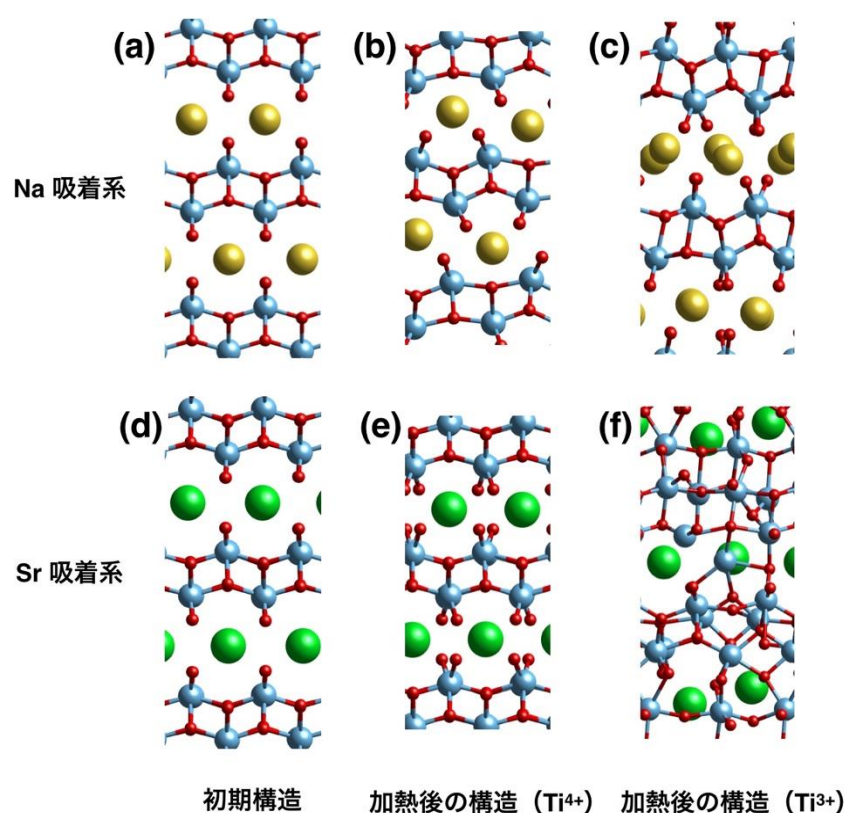


図 3.3.1-1 カチオンを層間に吸着したレピドクロサイト型構造の加熱による変化
(水色 : Ti, 赤 : O, 黄 : Na, 緑 : Sr)

3.3.1(1)に記したように、レピドクロサイト型構造においてTiが4価を保って層間にカチオンを吸着するためには、適度な数のTi欠陥を導入する必要がある。しかし、Ti欠陥の分布が不均一であったり、3.3.2(3)で議論するようにストロンチウムイオンが過剰吸着されたりする場合は、局所的にTiの価数が小さくなりレピドクロサイト型構造の安定性が損なわれる可能性がある。ストロンチウム吸着系では、そのような不安定部位が安定なペロブスカイト構造 (SrTiO₃) に変化しようとして層状構造の破壊につながってい

るのではないかと考えられる。このように、実験で見られた焼成固化による Sr の再放出の抑制は、理論的にも妥当な現象であると考えられる。

3.3.2 吸着機能の理論的検証 (H27~H29)

平成 27 年度は脱合金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 MD シミュレーションを用いて Sr^{2+} , Cs^+ , Na^+ 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。

平成 28 年度は層状結晶構造を有するレピドクロサイト型のチタン酸を本研究のナノ構造金属酸化物のモデルとして、様々なカチオン種が水溶液中と層間（吸着状態）とを行き来する際の自由エネルギー変化を計算機シミュレーションによって評価した。また、検討しているナノ構造酸化物が Cs^+ や Sr^{2+} 等の吸着材として優れている理由を解明するため、層間距離がこの自由エネルギー変化に与える影響を調べた。

平成 29 年度はレピドクロサイト型のチタン酸と塩化ナトリウム水溶液（模擬海水）との固液界面の第一原理 MD 計算を行い、最界面領域でのナトリウムイオンとストロンチウムイオンとの吸着の競合を自由エネルギー（平均力ポテンシャル）の差として評価した。また、塩化物イオンとこれらカチオン種との相互作用の評価も行い、塩化物イオンの吸着阻害効果の有無についても調べた。

(1) レピドクロサイト型構造の表面におけるカチオン吸着 (H27-28)

一般的なルチル型チタン酸化物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、レピドクロサイト型構造の表面では水分子の吸着や分解が抑制され、水溶液中でもカチオンにとって吸着しやすい表面を提供していることが予想された。また Na^+ よりも Sr^{2+} イオンを強く吸着すると予想されることから、内部（層間）への置換吸着に加えて表面への吸着も活かせるようにナノワイヤーの網目構造を最適化することも、アプローチの一つとして示された。

(2) 層間吸着状態と水和状態の間のカチオンの移動 (H27-28)

カチオン種の違いによる吸着強度の差を理解するために、層状結晶構造を有するレピドクロサイト型のチタン酸をモデルとして、 Na^+ , Sr^{2+} , Cs^+ が水溶液中と層間（吸着状態）とを行き来する際の自由エネルギー変化を第一原理 MD 計算によって評価した。

しかし、当初の予想に反して注目している部分とは別の Na^+ の自発的な溶出と層間の Na の再配列が生じることがわかったため拘束条件を工夫し、 Na リッチな層間吸着状態から 1 個の Na^+ , Sr^{2+} , Cs^+ がそれぞれ水中に溶出する際のエネルギー変化の比較を試みた。

これにより、 Sr^{2+} は Na^+ と比べて出入りに障壁が大きいものの吸着されれば同程度以上の安定性を生じること、 Cs^+ は出入りに障壁が大きく Sr^{2+} よりも吸着による利得が少ないことが示唆された。ただしこれらの数値の誤差は非常に大きく、評価方法の再考が必要であることもわかった。

(3) レピドクロサイト型のチタン酸におけるカチオン吸着の系統的な理解 (H29)

前年度までの構造モデル、およびそれに基づくカチオンの吸着挙動を踏まえて、レピドクロサイト型のチタン酸におけるカチオン吸着の系統的な計算と考察を行った。今年度の構造モデルでは Ti 欠陥を陽には配置せず、系の電子数の調節を通して陰に導入した。

① 層間距離と吸着エネルギー

複数の層間距離が実験で報告されている点について再考したところ、ナトリウム吸着系には 3 種類の安定構造が存在することがわかった (図 3.3.2-1)。

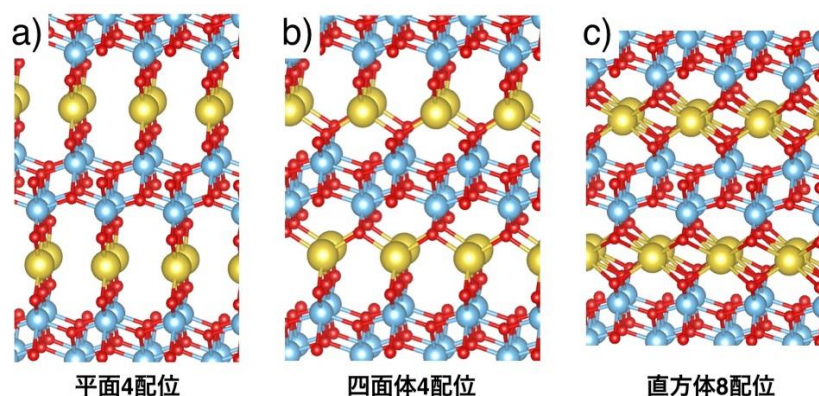


図 3.3.2-1 Na イオンを吸着した 3 種のレピドクロサイト型構造
(水色 : Ti, 赤 : O, 黄 : Na)

表 3.3.2-1 レピドクロサイト型構造の層間距離と Na 吸着エネルギー

	平面 4 配位	四面体 4 配位	直方体 8 配位
層間距離	0.762 nm	0.710 nm	0.670 nm
吸着エネルギー	11.42 eV	11.76 eV	12.66 eV

これらは各ナトリウムイオンを囲む O の配置が異なっており、図 3.3.2-1a は平面 4 配位、b は四面体 4 配位、c は直方体 8 配位を示している。また、層間距離とナトリウムイオン 1 個あたりの吸着エネルギーを表 3.3.2-1 に示す。吸着エネルギー $E_{\text{ads}} = (E_{\text{total}} - E_{\text{TiO}_2} - 8E_{\text{Na}^+})/8$ として計算した。結晶と異なり数層のみからなるナノワイヤーにおける層間距離はより大きくなるかもしれないが、層間距離が小さくなるほど吸着エネルギーが大きくなる傾向に変わりはないものと推察される。

② 層間吸着状態と水和状態におけるカチオンのエネルギー差

3.3.2(2)に記したように、前年度、カチオンが界面を横切って層間と水中を出入りする際の自由エネルギー変化を評価したが、種々の困難により満足な比較を行うことはできなかった。そこで平成 29 年度は、カチオンの層間吸着状態と水和状態のみに着目してエネルギー差を比べることにした。水和状態のエネルギーは、1.51 nm 立方のセルに 114 個の水分子と 1 個のカチオンを含む系について、室温相当の条件で十分緩和させた後の

30 ps の平均値として評価した。

N 個のカチオンを層間を含むレピドクロサイト構造の全エネルギーを E_{total} 、カチオンを除いた TiO_2 骨格（構造は同じまま）のエネルギーを E_{TiO_2} 、上記の水和系の全エネルギーを E_{aq} 、純水系の全エネルギーを E_{water} とすると、1 個のカチオンを層間から水中に移す際の全エネルギーの変化 $\Delta E = (E_{\text{total}} - E_{\text{TiO}_2})/N - (E_{\text{aq}} - E_{\text{water}})$ と表せる。これを用いると、2 個の Na^+ を水中に移して 1 個の Sr^{2+} を層間に取り込む際の ΔE は表 3.3.2-2 のようにまとめられる。

表 3.3.2-2 カチオンの出入りに伴うエネルギー変化量

	Na^+ を 2 個放出	Sr^{2+} を 1 個吸着
平面 4 配位	13.58 eV	N/A
四面体 4 配位	14.67 eV	-13.19 eV
直方体 8 配位	16.74 eV	-15.36 eV

例えば、直方体 8 配位のレピドクロサイト構造から 2 個の Na^+ を水中に移して 1 個の Sr^{2+} を層間に取り込むと 1.38 eV のエネルギーを損する。これでは Na^+ から Sr^{2+} への交換は進まないが、四面体 4 配位から Na^+ を放出して直方体 8 配位として Sr^{2+} を吸着するならば 1.31 eV のエネルギーを得する。つまり、層間が広いナノワイヤーの方が Sr^{2+} を多く吸着し得る。また、2 個の Na^+ を水中に移すと 1 個の Sr^{2+} を層間に取り込んでもまだ隙間があるため、 Ti^{4+} を部分的に Ti^{3+} にして良いのであれば追加で Sr^{2+} を吸着できる可能性がある。直方体 8 配位での Sr^{2+} の $\Delta E=15.36$ eV はユニットセルの 1 層あたり 2 個吸着する場合の値であるが、計算してみると 3 個吸着する場合は $\Delta E= 13.23$ eV、4 個吸着する場合は $\Delta E= 9.15$ eV となる。つまり Sr^{2+} は最大 3 個吸着することが可能であり、その場合は直方体 8 配位の Na 吸着構造でも Sr^{2+} への交換が進む。

③ ナノワイヤーの幅と吸着エネルギー

ここまで議論してきたレピドクロサイト構造は端を持たない結晶であるが、実際の対象はナノワイヤーであり端の効果が無視できないはずである。そこで、3 nm 平方程度の有限サイズのモデルを用意してカチオンの吸着エネルギーの位置依存性を簡単に調べたところ、端から 1 nm 程度の領域は吸着エネルギーが弱く、 Sr^{2+} を有効に捕獲できない可能性が高いことがわかった。ナノワイヤーの径を小さくするとイオン交換が速くなることが期待される一方、吸着量は減るというトレードオフの関係にあると言える。

④ 塩化物イオンがイオン交換に与える影響

海水がベースの汚染水にはアニオン（陰イオン）として塩化物イオンが多く含まれる。塩化ナトリウムは強電解質であり水中では Na^+ と Cl^- に完全電離していると思われがちであるが、計算機シミュレーションは少なくない割合で Na-Cl 対が残っていることを示す。同様に、 Sr^{2+} と Cl^- の間にも相互作用が働くことが予想される。 Cl^- と対を作りやすいと層間吸着しにくい恐れがあるため、室温相当の計算条件で 150 ps の第一原理 MD 計算を行

い、水中でのカチオン-アニオンの相互作用を調べた。

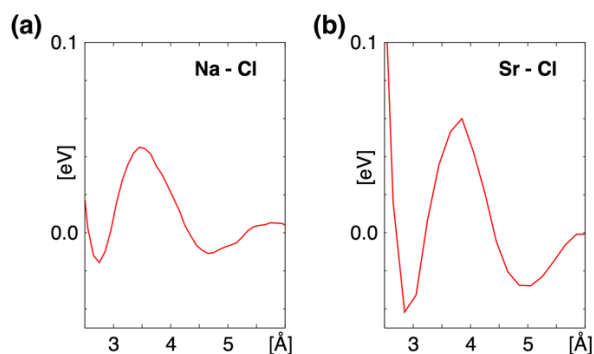


図 3.3.2-2 純水中のカチオン-アニオン間の平均力ポテンシャル

図 3.3.2-2 は純水中での (a)Na-Cl 間、(b)Sr-Cl 間の平均力ポテンシャルをそれぞれ示しており、Sr の方が Cl と強く相互作用している様子がわかる。ただ、Na と比較して 0.1 eV に満たないため、表 3.3.2-2 で議論したエネルギー変化量と比べて十分に小さい。このことより、塩化物イオンの存在が Na^+ と Sr^{2+} の交換に及ぼす影響は考えなくても良いと思われる。

⑤ Cs^+ の吸着量について

前年度までに報告したように、イオン半径が大きい Cs^+ は Na^+ の全量を置換することができない。図 3.3.2-3 は Na^+ の半量を置換して第一原理計算により構造最適化したモデルを示す。

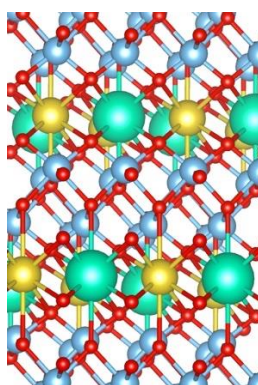


図 3.3.2-3 レピドクロサイト構造における Na と Cs の共吸着構造

(水色 : Ti, 赤 : O, 黄 : Na, 緑 : Cs)

表 3.3.2-2 と同様にして見積もったところ、 Na^+ を Cs^+ に置換する際のエネルギーの得はイオン 1 個あたり約 0.7 eV であった。これは Cs^+ の水和エネルギーが Na^+ よりも小さいことが主な要因だと思われる。3.3.2(1) で述べたようにナノワイヤー表面も Cs^+ の吸着に有効利用できるようなになれば、吸着量を増やすことができるかもしれない。

⑥ ニオブ酸系における Sr の吸着

実験では、ニオブ酸もチタン酸と同等の Sr 吸着性能を示すことが報告されている。3.2.2 で存在が確認されたレピドクロサイト構造に加え、比較のために $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (Gasperin 1982) を参考にしてモデルを構築した。

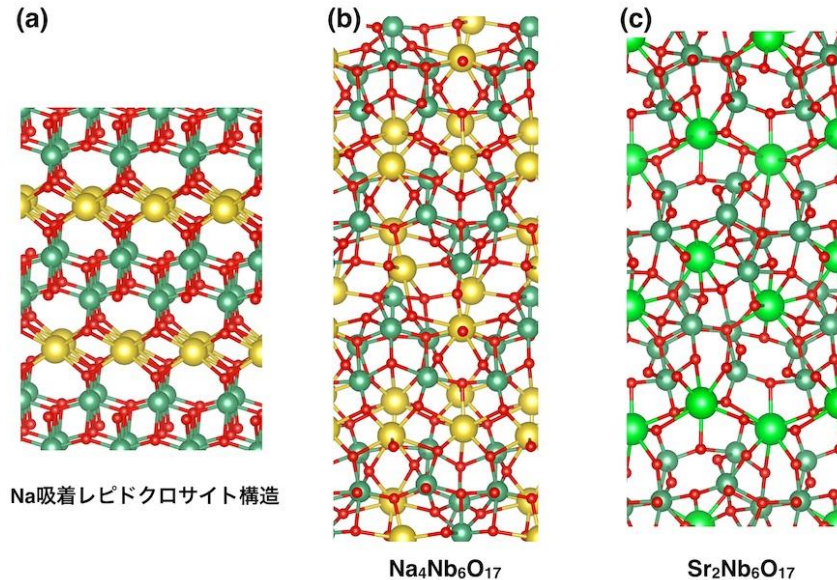


図 3.3.2-4 ニオブ酸系の構造モデル

図 3.3.2-4a に示すレピドクロサイト構造はチタン酸のものとはほぼ同じであり、シミュレーションの上では熱的にも安定であった。この Nb の価数は+3 であり、欠陥を導入することなく適量の Na^+ を層間に吸着できる電荷条件を満たす。一方、b に示す $\text{Na}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ の Nb の価数は+5 である。非常に複雑な構造であるが「層状」ではある。 Na^+ を Sr^{2+} で置換したものが c の構造になる。いずれの系も、 Sr^{2+} を吸着することによりわずかに ($\sim 1\%$) 層間距離が大きくなった。

レピドクロサイト構造の Na^+ 2 個を Sr^{2+} 1 個に置き換える際のエネルギーは 0.83 eV の損であり、 Sr^{2+} を余計に吸着させるとチタン酸よりも構造が壊れやすくなる傾向が見られた。 $\text{Na}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ の Na^+ 2 個を Sr^{2+} 1 個に置き換える際のエネルギーは 0.20 eV の損である。いずれの系も Sr^{2+} を多く吸着することでエネルギーを得ることが可能である。

これらのモデルはニオブ酸系の Sr^{2+} 吸着能力はチタン酸系と比べて遜色ないという実験結果に矛盾しない結果を示したが、構造についての議論はまだ不足している。 Na^+ や Sr^{2+} の出入りがスムーズに行える構造になっているのかどうかの検討も含め、今後の課題である。

参考文献

- (1) Y. Ishikawa, S. Tsukimoto, K. S. Nakayama, N. Asao, “Ultrafine Sodium Titanate Nanowires with Extraordinary Sr Ion-Exchange Properties”, Nano

- Lett., 15, 2980-2984 (2015).
- (2) T. Saito, M. Zhang, R. D. Kavthe, K. Akagi, K. S. Nakayama, T. Adschiri, N. Asao, "Dealloying-oxidation technique as a powerful synthetic tool for sodium titanate nanowires with high ion-exchange ability", Chem. Lett., 46, 1825-1827 (2017).

3.4 研究推進

本研究を推進するにあたり研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究実施計画等を協議するため委員会を毎年2回開催した。平成27年度は研究推進委員会を11月2日と2月19日の2回開催した。委員会では活発な議論が行われ、研究の方向性について業務参加者全体で確認した。平成28年度は研究実施計画等を協議するため研究推進委員会を8月3日と12月22日の2回開催した。委員会では活発な議論が行われ、研究の方向性について業務参加者で確認した。また、本吸着材のニーズ把握のため、日本原子力学会2016年秋の大会、2017年春の年会、日本化学会第97春季年会に参加して研究動向調査を行い、吸着材として求められる造粒体の大きさや機械的耐久性のニーズを確認した。平成29年度は研究実施計画等を協議するため研究推進委員会を7月11日と12月22日の2回開催した。委員会ではナノ吸着材の造粒化、構造解析、理論解析等について活発な議論が行われ、研究の方向性と最終的な結論について業務参加者で確認した。また本研究で得られた成果を、日本原子力学会2018年春の年会（2018年3月26日～28日、大阪大学吹田キャンパス）にて発表した。

4. 結言

この研究では、福島原発汚染水の特に除染が困難とされるストロンチウムイオンの除染を第一の目的として、代表者らが開発した脱合金酸化法を利用した新たな吸着材の開発を進めた。原料となる母合金としてチタン-アルミニウム合金、チタン-亜鉛合金、ニオブ-アルミニウム合金の三つを選び、これらに対して水酸化ナトリウムを溶出剤とする脱合金酸化処理を行うことで、予想通り前者二つのチタン合金からはチタン酸ナトリウムナノワイヤーを、後者のニオブ合金からはニオブ酸ナトリウムナノワイヤーを作製することに成功した。得られたこれら三種類のナノ材料についてそれぞれセシウムイオンとストロンチウムイオンに対する吸着性能を調べるとともに、それらの焼成に対する吸着性能の変化から熱耐性を明らかにした。さらにこれら粉体の造粒化の容易さを検討して、最終的にチタン-亜鉛母合金粉末から得られたチタン酸ナトリウムが本研究目的に最適であると判断した。そこで本材料から得られた造粒体についてセシウムイオンとストロンチウムイオンに対する吸着性能を調べたところ、分配係数がそれぞれ $\square \times 10^3$ mL/g（非公開）と $\star \times 10^5$ mL/g（非公開）を示すことがわかった。続いて人工海水中におけるストロンチウムイオンの吸着性能について検討したところ、その層間ナトリウムイオンを金属 M（非公開）イオンに交換したチタン酸 M（非公開）造粒体が $\Delta \times 10^3$ mL/g（非公開）と極めて高い分配係数を示すことを明らかにした。本結果は、現行の結晶性シリコチタネートのストロンチウムイオンに対する分配係数を○倍程度（非公開）上回るものである。また、本造粒体をカラムに充填しセシウムイオンやストロンチウムイオンを通水することで実用化に耐える吸着材であることを確認した。特に人工海水中におけるストロンチウムイオン吸着実験では、人工海水中のカルシウムイオンやマグネシウムイオンよりも破過に要する通水時間が十分長いことから、通水条件下においても本吸着材が高いストロンチウムイオン選択性を示すことを明らかにした。さらに、セシウムイオンとストロンチウムイオンを吸着した吸着材を 900℃で焼成したところ、これらイオンの溶出を大きく抑えることができた。このように本研究の目的を達成することができた。

本研究では、期待以上の成果として、ストロンチウムイオンを吸着した材料について新たな知見を得たが、特許申請に関わる情報であるため、非公開とする。この発見が実用化されれば、福島第一原子力発電所の廃炉事業に極めて大きな波及効果をもたらすことが強く期待される。