



JAEA-Review

2021-051

DOI:10.11484/jaea-review-2021-051

革新的水質浄化剤の開発による  
環境問題低減化技術の開拓  
(委託研究)

—令和2年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

Development of Environmental Mitigation Technology  
with Novel Water Purification Agents  
(Contract Research)

-FY2020 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource  
Development Project-

福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター  
信州大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,  
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development  
Shinshu University

January 2022

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課  
〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.  
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).  
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.  
For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub, Japan Atomic Energy Agency.  
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓  
(委託研究)

—令和2年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点  
廃炉環境国際共同研究センター

信州大学

(2021年10月26日受理)

日本原子力研究開発機構 (JAEA) 廃炉環境国際共同研究センター (CLADS) では、令和2年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 (以下、「本事業」という) を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所の廃炉等をはじめとした原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進することを目的としている。

平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、令和2年度に採択された「革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓」の令和2年度の研究成果について取りまとめたものである。

本研究は、日英国際共同研究により再利用可能なストロンチウムイオン用吸着剤を開発し、使用済み吸着剤の発生量の削減を目指すものである。本研究の基本的な戦略は、信州大学チーム (信州大) で作製した吸着剤を分子科学研究所チーム (分子研) と英国チームで構造解析し、その結果を信州大で得られた吸着性能と合わせて東北大学チーム (東北大) がデータ科学的に理論解析し、吸着性能の改善に向けた作製指針を導き出す。その結果を信州大にフィードバックすることで、新たな吸着剤の作製につなげていくというものである。また、吸着剤由来の廃棄物処理法についても英国チームで検討することで、吸着剤の製造から廃棄までの一貫した研究が可能である。令和2年度の成果についてであるが、信州大は予備研究で見出された材料作製法を様々な条件で検討し、得られた材料の粒径分布や機械的強度などの物性への影響を調べた。また、塩化ストロンチウム単一溶液や人工海水に塩化ストロンチウムを溶解させた模擬汚染水中のストロンチウムイオンの吸着実験を行い、ICP 装置により濃度を測定して分配係数を計算し、イオン選択性を評価した。得られた材料を分子研と英国チームに送り構造解析を依頼すると共に、吸着機能結果を東北大に送りデータ解析を依頼した。分子研は、信州大が作製したチタン酸化物について、XPS などを用いて電子状態解析を行い、調製条件と電子状態の関連について調べるため、試薬の当量比、アルカリの種類や濃度などを変化させた材料を用いて解析を行った。また、ストロンチウムイオン吸着後の材料に対して SEM などを用いて構造を解析し、作製条件の違いによる変化を調べた。AFM 測定については液中で予備測定を行った。測定したデータを東北大に送り、精密解析を依頼した。東北大は、信州大と分子研で得られた材料の吸着性能と構造に関するデータを収集・整理した。得られた構造データと、その構造に対応する吸着性能をまとめ教師付きデータを作成した。SEM の画像データを用いて、微細構造の特徴抽出を行った。また、層状の結晶構造に Ti 欠陥を導入したモデルのコアレベルシフトを第一原理電子状態計算により評価し、XPS の測定データと比較して組成式を見積もった。これにより、結晶レベルのミクロな構造と Sr イオンの最大吸着量とを関係付けた。これらの研究は、研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして進めた。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催した。

---

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、信州大学が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター：〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

Development of Environmental Mitigation Technology with Novel Water Purification Agents  
(Contract Research)

– FY2020 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project –

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,  
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development  
Japan Atomic Energy Agency  
Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

Shinshu University

(Received October 26, 2021)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2020.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2020, this report summarizes the research results of the “Development of environmental mitigation technology with novel water purification agents” conducted in FY2020.

The present study aims to develop a reusable adsorbent for strontium ions through joint research between Japan and the United Kingdom, and to reduce the amount of used adsorbent generated through the decontamination process. The basic strategy of this research is to produce adsorbents and examine their Sr adsorption performance at Shinshu University. The structural analyses of the adsorbents are conducted by the Institute for Molecular Science (IMS) and the UK teams. The adsorption data and structural information are theoretically analyzed at Tohoku University with data science, leading to a new synthetic guideline of adsorbents for improving the adsorption performance, which is fed back to Shinshu University. The production and testing of wastefroms from the adsorbents are focused on by the UK teams. With this approach, the consistent study on the adsorbents from the production to the disposal can be carried out. This year, the adsorbents were prepared under various conditions by the fabrication method found in the preliminary research and the changes of the obtained materials in physical properties, such as the particle size distribution and mechanical strength, were investigated at Shinshu University. Moreover, the Sr adsorption experiments were conducted by use of the aqueous solution of strontium chloride and the simulant contaminated water in which strontium chloride was dissolved in artificial seawater. The concentration of Sr ion in the supernatant was measured by ICP equipment and the cation exchange capacity and the distribution coefficient were calculated for evaluation of their Sr adsorption properties. The obtained materials were sent to the IMS and the UK teams for structural analysis, and the adsorption data was sent to Tohoku University for data analysis. IMS analyzed the materials by XPS study for investigation of the relationship between the preparation conditions and the electronic states. In addition, the structure analyses of the Sr-adsorbed materials with SEM were carried out for investigation of the changes derived from the differences of the preparation conditions. AFM measurement in liquid phase was conducted as a preliminary study. The obtained results were sent to Tohoku University for detailed analysis. Tohoku University collected and organized data on the structural information and the adsorption property of the materials, which were summarized to create supervised data. The features of the microstructure were extracted from the SEM images. Furthermore, the core level shift of the model having Ti defects in the layered crystal structure was evaluated by first-principles electronic state calculation, and the composition formula was estimated by comparing with the XPS measurement data. These studies enabled to make the connection between the microstructure at the crystal level and the maximum adsorption amount of Sr ions. The above-mentioned research was carried out under the guidance of the representative in close cooperation between each research item and with CLADS. Besides, discussions and meetings were held for promoting the research implementation plan.

**Keywords:** Strontium, Adsorbent, Reusability, Decontamination, Data Science

---

This work was performed by Shinshu University under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要 ..... | 1  |
| 2. 平成 30 年度 採択課題 .....              | 2  |
| 3. 令和元年度 採択課題 .....                 | 5  |
| 4. 令和 2 年度 採択課題 .....               | 8  |
| 付録 成果報告書 .....                      | 11 |

Contents

|  |    |
|--|----|
| 1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project ..... | 1  |
| 2. Accepted Proposal in FY2018.....  | 2  |
| 3. Accepted Proposal in FY2019.....  | 5  |
| 4. Accepted Proposal in FY2020.....  | 8  |
| Appendix Result Report .....   | 11 |

This is a blank page.

## 1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン(平成26年6月文部科学省)」等を踏まえ、平成27年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」(以下、「本事業」という。)を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」という。)では、平成27年に廃炉国際共同研究センター(以下、「CLADS」という。現：廃炉環境国際共同研究センター)を組織し、「東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏まえ、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所廃炉(以下、「1F廃炉」という。)に係る研究開発を進めている。

また、平成29年4月にCLADSの中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏まえ、今後はCLADSを中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省からJAEAに移行することで、JAEAとアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム(令和元年度より新設)に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

|                 |                            |
|-----------------|----------------------------|
| 共通基盤型原子力研究プログラム | 11 課題（若手研究 6 課題、一般研究 5 課題） |
| 課題解決型廃炉研究プログラム  | 6 課題                       |
| 国際協力型廃炉研究プログラム  | 2 課題（日英共同研究）               |

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

| 課題名   | 研究代表者 | 所属機関   |
|---|-------|--------|
| 被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマップ生成システムの開発 | 河野 仁  | 東京工芸大学 |
| 汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性微粒子回収法の高度化                         | 山崎 信哉 | 筑波大学   |
| ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部被ばくの横断的生体影響評価                      | 片岡 隆浩 | 岡山大学   |
| 炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発                                   | 大石 佑治 | 大阪大学   |
| iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変異計測系の確立                          | 島田 幹男 | 東京工業大学 |
| レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発               | 岩田 圭弘 | 東京大学   |

## 共通基盤型原子力研究プログラム

## 【一般研究】

| 課題名                                | 研究代表者  | 所属機関            |
|------------------------------------|--------|-----------------|
| 放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発 | 新井 剛   | 芝浦工業大学          |
| 燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開発           | 牟田 浩明  | 大阪大学            |
| レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定             | 斉藤 拓巳  | 東京大学            |
| 過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発             | 岡本 保   | 木更津工業<br>高等専門学校 |
| レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発      | 長谷川 秀一 | 東京大学            |

## 課題解決型廃炉研究プログラム

| 課題名  | 研究代表者 | 所属機関              |
|--|-------|-------------------|
| 合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究                  | 桐島 陽  | 東北大学              |
| ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環境の画像化による定量的放射能分布解析法 | 谷森 達  | 京都大学              |
| 燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技術の開発                | 鈴木 俊一 | 東京大学              |
| アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発          | 黒澤 俊介 | 東北大学              |
| ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究                        | 渡邊 隆行 | 九州大学              |
| 先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発          | 萩原 雅之 | 高エネルギー<br>加速器研究機構 |

## 国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

| 課題名                           | 研究代表者  | 所属機関 |
|-------------------------------|--------|------|
| 放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献 | 五十嵐 康人 | 茨城大学 |
| 放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発      | 三澤 毅   | 京都大学 |

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

- 共通基盤型原子力研究プログラム 7 課題（若手研究 2 課題、一般研究 5 課題）
- 課題解決型廃炉研究プログラム 4 課題
- 国際協力型廃炉研究プログラム 4 課題（日英共同研究 2 課題、日露共同研究 2 課題）
- 研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

| 課題名                                   | 研究代表者  | 所属機関   |
|---------------------------------------|--------|--------|
| ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発      | 鷹尾 康一朗 | 東京工業大学 |
| 動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立 | 田中 基康  | 電気通信大学 |

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

| 課題名                                      | 研究代表者                      | 所属機関         |
|--|----------------------------|--------------|
| 一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測         | 瓜谷 章                       | 名古屋大学        |
| 低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討          | 鈴木 正敏                      | 東北大学         |
| 単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討 | 豊嶋 厚史                      | 大阪大学         |
| 幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築            | 飯塚 大輔                      | 量子科学技術研究開発機構 |
| 耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発                    | 梅沢 仁<br>(令和元年度まで)<br>大曲 新矢 | 産業技術総合研究所    |

課題解決型廃炉研究プログラム

| 課題名  | 研究代表者 | 所属機関                 |
|--|-------|----------------------|
| Multi-Physics モデリングによる福島2・3号機ペDESTAL燃料デブリ深さ方向の性状同定 | 山路 哲史 | 早稲田大学                |
| 燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発              | 渡邊 大輔 | 日立 GE<br>ニュークリア・エナジー |
| アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発               | 竹下 健二 | 東京工業大学               |
| 拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦           | 高橋 秀治 | 東京工業大学               |

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

| 課題名  | 研究代表者 | 所属機関                          |
|--|-------|-------------------------------|
| 高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化 | 佐藤 努  | 北海道大学                         |
| 再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発                    | 渡邊 実  | 静岡大学<br>(令和2年度<br>まで)<br>岡山大学 |

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

| 課題名                           | 研究代表者 | 所属機関   |
|-------------------------------|-------|--------|
| 燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化            | 小原 徹  | 東京工業大学 |
| 微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究 | 金井 昭夫 | 慶應義塾   |

研究人材育成型廃炉研究プログラム

| 課題名  | 研究代表者                        | 所属機関       |
|--|------------------------------|------------|
| 燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成       | 浅間 一                         | 東京大学       |
| 化学計測技術とインフォマティクスを融合したデブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育成 | 高貝 慶隆                        | 福島大学       |
| 放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明             | 大貫 敏彦<br>(平成30年度まで)<br>竹下 健二 | 東京工業<br>大学 |
| 燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発                        | 永井 康介                        | 東北大学       |

## 4. 令和2年度 採択課題

令和2年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。  
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和2年3月17日～令和2年5月14日（課題解決型）  
令和2年5月13日～令和2年7月15日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題（若手研究2 課題、一般研究6 課題）  
国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英共同研究）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議での審議を経て、採択課題を決定した。

## 令和2年度 採択課題一覧

## 課題解決型廃炉研究プログラム

## 【若手研究】

| 課題名  | 研究代表者 | 所属機関      |
|--|-------|-----------|
| 燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査                   | 楊 会龍  | 東京大学      |
| 健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発 | 岡本 章玄 | 物質・材料研究機構 |

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

| 課題名   | 研究代表者 | 所属機関          |
|---|-------|---------------|
| 遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発   | 田中 真伸 | 高エネルギー加速器研究機構 |
| $\alpha$ / $\beta$ / $\gamma$ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発 | 渡邊 豊  | 東北大学          |
| $\beta$ 、 $\gamma$ 、X線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発                                | 篠原 宏文 | 日本分析センター      |
| 合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価                                      | 丸山 一平 | 東京大学          |
| 溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討   | 小崎 完  | 北海道大学         |
| マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦                                      | 池田 裕二 | アイラボ          |

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

| 課題名                           | 研究代表者 | 所属機関          |
|-------------------------------|-------|---------------|
| 革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓    | 浅尾 直樹 | 信州大学          |
| 無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発 | 鎌田 創  | 海上・港湾・航空技術研究所 |

本報告書は、以下の課題の令和2年度の研究成果を取りまとめたものである。

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

| 課題名                        | 研究代表者 | 所属機関 |
|----------------------------|-------|------|
| 革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓 | 浅尾 直樹 | 信州大学 |

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録  
成果報告書

This is a blank page.

令和 2 年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

革新的水質浄化剤の開発による環境問題

低減化技術の開拓

(契約番号 R02I149)

成果報告書

令和 3 年 3 月

国立大学法人信州大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「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「革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓」の令和2年度の研究成果を取りまとめたものです。

目次

|                                       |         |
|---------------------------------------|---------|
| 概略                                    | vii     |
| 1. はじめに                               | 1. 1-1  |
| 1.1 研究目的                              | 1. 1-1  |
| 1.2 研究概要                              | 1. 1-1  |
| 2. 業務計画                               | 2. 1-1  |
| 2.1 全体計画                              | 2. 1-1  |
| 2.1.1 日本側全体計画                         | 2. 1-1  |
| 2.1.2 英国側全体計画                         | 2. 1-2  |
| 2.1.3 実施体制図                           | 2. 1-3  |
| 2.2 令和2年度の成果の目標及び業務の実施方法              | 2. 2-1  |
| 2.2.1 金属酸化物材料作製と吸着機能評価                | 2. 2-1  |
| 2.2.2 金属酸化物材料の構造解析（再委託先：分子研）          | 2. 2-1  |
| 2.2.3 作製条件・構造データ・吸着性能間の相関解析（再委託先：東北大） | 2. 2-1  |
| 2.2.4 英国側研究内容                         | 2. 2-1  |
| 2.2.5 研究推進                            | 2. 2-1  |
| 3. 令和2年度の実施内容及び成果                     | 3. 1-1  |
| 3.1 金属酸化物材料作製と吸着機能評価                  | 3. 1-1  |
| 3.1.1 金属酸化物の合成                        | 3. 1-1  |
| 3.1.2 吸着機能評価試験                        | 3. 1-8  |
| 3.2 金属酸化物材料の構造解析（再委託先：分子研）            | 3. 2-1  |
| 3.2.1 金属酸化物の解析に関する研究                  | 3. 2-1  |
| 3.2.2 イオン吸着反応による構造変化の解析に関する研究         | 3. 2-13 |
| 3.3 作製条件・構造データ・吸着性能間の相関解析（再委託先：東北大）   | 3. 3-1  |
| 3.3.1 吸着性能の最適化                        | 3. 3-1  |
| 3.3.2 構造データの特徴抽出                      | 3. 3-9  |
| 3.4 英国側の研究成果概要                        | 3. 4-1  |
| 3.5 研究推進                              | 3. 5-1  |
| 4. 結言                                 | 4-1     |
| 4.1 令和3年度に向けた計画                       | 4-1     |
| 4.1.1 金属酸化物材料作製と吸着機能評価                | 4-1     |
| 4.1.2 金属酸化物材料の構造解析（再委託先：分子研）          | 4-1     |
| 4.1.3 作製条件・構造データ・吸着性能間の相関解析（再委託先：東北大） | 4-1     |
| 4.1.4 研究推進                            | 4-1     |
| 参考文献                                  | 5-1     |

執筆者リスト

|       |                           |       |        |
|-------|---------------------------|-------|--------|
| 事業代表者 | 国立大学法人信州大学                | 教授    | 浅尾 直樹  |
| 再委託先  | 大学共同利用機関法人自然科学研究機構分子科学研究所 | 主任研究員 | 湊 丈俊   |
| 再委託先  | 国立大学法人東北大学                | 准教授   | 義永 那津人 |
|       |                           | 准教授   | 赤木 和人  |

表一覧

表 3.1.1 サンプル番号表..... 3.1-4

図一覧

|            |   |        |
|------------|---|--------|
| 図 2.1.1    | 日本側全体計画図.....   | 2.1-1  |
| 図 2.1.2    | 英国側全体計画図.....   | 2.1-2  |
| 図 2.1.3    | 実施体制図.....  | 2.1-3  |
| 図 3.1.1-1  | 標準作製法で作製した材料の写真.....  | 3.1-1  |
| 図 3.1.1-2  | 試薬 1 の当量比を変化させて作製した材料の写真.....   | 3.1-1  |
| 図 3.1.1-3  | 試薬 2 の当量比を変化させて作製した材料の写真.....   | 3.1-2  |
| 図 3.1.1-4  | アルカリ 1 水溶液の濃度を変化させて作製した材料の写真.....   | 3.1-2  |
| 図 3.1.1-5  | アルカリ 1 水溶液の処理時間を変化させて作製した材料の写真.....                                       | 3.1-2  |
| 図 3.1.1-6  | アルカリ 1 水溶液の処理温度を変化させて作製した材料の写真.....                                       | 3.1-3  |
| 図 3.1.1-7  | アルカリ 2 水溶液の濃度を変化させて作製した材料の写真.....   | 3.1-3  |
| 図 3.1.1-8  | アルカリ 2 水溶液の処理温度を変化させて作製した材料の写真.....                                       | 3.1-3  |
| 図 3.1.1-9  | アルカリ 1 水溶液の濃度に対する XRD パターンの変化.....  | 3.1-5  |
| 図 3.1.1-10 | アルカリ 1 水溶液の濃度に対する粒径分布の変化.....   | 3.1-6  |
| 図 3.1.1-11 | アルカリ 1 水溶液の濃度に対する最頻値の変化.....  | 3.1-6  |
| 図 3.1.1-12 | アルカリ 1 水溶液の濃度に対する損耗率の変化.....  | 3.1-7  |
| 図 3.1.1-13 | アルカリ 1 水溶液の処理時間に対する損耗率の変化.....  | 3.1-8  |
| 図 3.1.1-14 | アルカリ 2 水溶液の処理温度に対する損耗率の変化.....  | 3.1-8  |
| 図 3.1.2-1  | 吸着時間の経過に伴う吸着量の変化.....   | 3.1-9  |
| 図 3.1.2-2  | 塩化ストロンチウム水溶液濃度による吸着容量の変化.....   | 3.1-10 |
| 図 3.1.2-3  | 試薬 1 の添加量に対する吸着容量の変化.....   | 3.1-10 |
| 図 3.1.2-4  | 試薬 2 の添加量に対する吸着容量の変化.....   | 3.1-11 |
| 図 3.1.2-5  | アルカリ 1 水溶液の濃度変化に対する吸着容量の変化.....   | 3.1-12 |
| 図 3.1.2-6  | アルカリ 1 水溶液の濃度変化に対する吸着速度の変化.....   | 3.1-12 |
| 図 3.1.2-7  | アルカリ 1 水溶液の処理時間に対する吸着容量の変化.....   | 3.1-13 |
| 図 3.1.2-8  | アルカリ 1 水溶液の処理時間に対する吸着速度の変化.....   | 3.1-13 |
| 図 3.1.2-9  | アルカリ 1 水溶液の処理温度に対する吸着容量の変化.....   | 3.1-14 |
| 図 3.1.2-10 | アルカリ 2 水溶液の濃度変化に対する吸着容量の変化.....   | 3.1-14 |
| 図 3.1.2-11 | アルカリ 2 水溶液の処理温度に対する吸着容量の変化.....   | 3.1-15 |
| 図 3.1.2-12 | 模擬汚染水からのストロンチウムイオンの吸着.....  | 3.1-16 |
| 図 3.1.2-13 | アルカリ 2 水溶液の処理温度に対するセシウムイオン吸着容量の変化...                                      | 3.1-16 |
| 図 3.2.1-1  | S-1 から得られた SEM 像 (二次電子像) .....  | 3.2-2  |
| 図 3.2.1-2  | S-1 から得られた (a) 二次電子像、(b) Ti K $\alpha$ マッピング、(c) Na K $\alpha$ マッピング..... | 3.2-3  |
| 図 3.2.1-3  | S-1 から得られた XPS スペクトル .....  | 3.2-4  |
| 図 3.2.1-4  | S-5 から得られた SEM 像 (二次電子像) .....  | 3.2-6  |
| 図 3.2.1-5  | S-5 から得られた XPS スペクトル .....  | 3.2-7  |
| 図 3.2.1-6  | S-18 から得られた SEM 像 (二次電子像) .....   | 3.2-9  |
| 図 3.2.1-7  | S-18 から得られた XPS スペクトル .....   | 3.2-10 |
| 図 3.2.1-8  | S-31 から得られた SEM 像 (二次電子像) .....   | 3.2-12 |

|           |   |        |
|-----------|---|--------|
| 図 3.2.1-9 | S-31 から得られた XPS スペクトル .....                                 | 3.2-13 |
| 図 3.2.2-1 | S-1(Sr)から得られた SEM 像 (二次電子像) .....                           | 3.2-15 |
| 図 3.2.2-2 | S-5(Sr)から得られた SEM 像 (二次電子像) .....                           | 3.2-16 |
| 図 3.2.2-3 | S-16(Sr)から得られた SEM 像 (二次電子像) .....                          | 3.2-17 |
| 図 3.2.2-4 | S-31(Sr)から得られた SEM 像 (二次電子像) .....                          | 3.2-18 |
| 図 3.2.2-5 | 水中で得られたガラス基板に固定化した S-1 の AFM 像.....                         | 3.2-19 |
| 図 3.3.1-1 | ラベルを付けたサンプルの作製条件及び吸着性能のリスト .....                            | 3.3-2  |
| 図 3.3.1-2 | アルカリ濃度を変化させた時の SEM 画像の構造.....                               | 3.3-4  |
| 図 3.3.1-3 | 閾値を変えた時の二値化した SEM 画像.....                                   | 3.3-5  |
| 図 3.3.1-4 | 二値化の閾値を変化させた時の、画像内の白ピクセルの密度とエッジの長さ (周長) の密度の例.....          | 3.3-5  |
| 図 3.3.1-5 | SEM 画像の密度を用いた規格化 .....                                      | 3.3-6  |
| 図 3.3.1-6 | アルカリ濃度を変化させた時の解析結果.....                                     | 3.3-6  |
| 図 3.3.1-7 | アルカリ濃度を変えた時の統計的な解析の結果.....                                  | 3.3-7  |
| 図 3.3.1-8 | 試薬 1 当量比を変化させた時の SEM 画像の解析結果.....                           | 3.3-7  |
| 図 3.3.1-9 | アルカリ 2 でアルカリ処理した時の SEM 画像の解析結果.....                         | 3.3-8  |
| 図 3.3.2-1 | レピドクロサイト型結晶の 3 つの準安定構造.....                                 | 3.3-9  |
| 図 3.3.2-2 | 第一原理計算による電荷分布の解析と欠陥構造モデルの生成.....                            | 3.3-11 |
| 図 3.3.2-3 | ルチル型酸化チタン ( $Ti^{4+}$ ) を原点としたチタン (2p) のコアレベルシフト量の見積もり..... | 3.3-12 |
| 図 3.4-1   | S-1 とレピドクロサイトモデルとの予備的なフィッティング .....                         | 3.4-1  |
| 図 3.4-2   | S-1 と S-1(Sr)の PDF ピーク.....                                 | 3.4-2  |

略語一覧

|       |   |
|-------|---|
| JAEA  | : Japan Atomic Energy Agency (国立研究開発法人日本原子力研究開発機構)                                    |
| CLADS | : Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science<br>(廃炉環境国際共同研究センター) |
| 1F    | : 東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所  |
| DLS   | : Diamond Light Source Ltd. (ダイヤモンドライトソース)  |
| XRD   | : X Ray Diffraction (X線回折)  |
| SEM   | : Scanning Electron Microscope (走査電子顕微鏡)  |
| TEM   | : Transmission Electron Microscope (透過電子顕微鏡)  |
| ICP   | : Inductively Coupled Plasma (誘導結合プラズマ)   |
| XPS   | : X-ray Photoelectron Spectroscopy (X線光電子分光法)   |
| AFM   | : Atomic Force Microscope (原子間力顕微鏡)   |
| PDF   | : atomic Pair Distribution Function (原子対相関関数)   |
| 信州大   | : 国立大学法人信州大学  |
| 分子研   | : 大学共同利用機関法人自然科学研究機構分子科学研究所   |
| 東北大   | : 国立大学法人東北大学  |

## 概略

東日本大震災により東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所（以下、「1F」と略す。）が被災し、大量の放射性汚染水が発生した。特に<sup>90</sup>Srは約29年の半減期を有し、その化学的性質が同族元素であるCaと類似しているため、生体内に取り込まれると骨や歯に蓄積し長期にわたり内部被ばくを起こす可能性がある危険な放射性同位体である。そのためこれまで様々な吸着剤を用いて除染が進められてきたが、既に使用済み吸着剤の廃棄量は極めて膨大な量となっている。そしてこれら二次汚染物質は、今後長きにわたり厳格な管理下で安全に保管されていくことが求められるが、その処理方法や廃棄場所、維持管理など問題が山積しており、その発生量の削減は喫緊の課題である。また吸着剤の購入費用も廃炉事業の大きな負担となっており、そのコスト削減も大きな課題である。これら問題点を克服するためには、吸着剤の吸着性能を向上させて使用量を減らすことが重要であるが、それにも限界がある。しかし吸着剤を再利用することができれば、使用済み吸着剤の発生量の削減や新たな吸着剤の調達費用の削減が可能になると共に、廃棄場所や保管のための維持管理に伴う様々な問題も大きく緩和できると考えられる。これまでに研究代表者のグループは、金属合金を原料とする新たな金属酸化物ナノ材料の開発に成功し、中でもチタン合金由来の材料がストロンチウムイオンに対し吸着性能を示すことを見出した。そこで、この結果を基に英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業（以下、「英知事業」と略す。）に申請したところ採択され（平成27～29年度）、海水条件下でもストロンチウムイオンに対し高い吸着性能を示す吸着剤の開発に成功した。更に英知事業による支援終了後も検討を続けた結果、本材料の再利用化に成功すると共に、溶離したストロンチウムイオンを沈殿させて水中から分離することに成功した。しかし本吸着剤の作製には、原料合金の作製、粉碎処理、脱合金化、造粒化など多段階の工程が含まれるため、その簡略化が望まれる。そこで作製方法の改善を目指して更に検討を進めた結果、最近、化合物A水溶液から短工程で上記吸着剤を作製できる簡便な手法を見出した。しかも、これまでの合金を原料とする作製法では吸着剤は粉体として得られるため、汚染水処理のためのカラム通水に必要な造粒化が必要であったが、新たな作製法では生成物が顆粒物として得られるため、煩雑な造粒化工程を必要としない画期的な方法である。そこで本課題研究では、この予備研究で得られた結果を日英共同で更に発展させ、ストロンチウム用吸着剤の効率的な作製法の開発と再利用性への展開を基軸とする画期的な汚染水処理対策の確立を目指す。

本課題研究は日英国際共同研究であり、日本側のメンバーは代表者（国立大学法人信州大学：以下、「信州大」と略す。）の他に、大学共同利用機関法人自然科学研究機構分子科学研究所（以下、「分子研」と略す。）と国立大学法人東北大学（以下、「東北大」と略す。）の研究者に加わってもらい研究チームを編成した。それぞれの研究者の専門分野は主として化学（信州大）、物理（分子研）、数学（東北大）であり、異分野融合の研究チームとなっている。これにより研究分野の垣根を越えた英知を結集した科学研究が可能である。一方英国側のメンバーは、ダイヤモンドソース（以下、「DLS」と略す。）のHriljac博士と、シェフィールド大学のHyatt博士である。代表のHriljac博士はシンクロトロン施設の研究グループリーダーであり、バーミンガム大学の化学部門を兼任する。原子対相関関数（以下、「PDF」と略す。）を利用した材料の構造解析の第一人者であり、放射性廃棄物処理のスペシャリストであるHyatt博士と研究チームを組むことで本課題研究を強力に推進することが可能となっている。本課題研究の基本的な戦略は、信州大で作製した吸着剤を分子研と英国チームで構造解析し、その結果を信州大で得られた吸着性能と合わせて東北大がデータ科学的に理論解析し、吸着性能の改善に向けた作製

指針を導き出す。その結果を信州大にフィードバックし、新たな吸着剤の作製につなげていくというものである。また、吸着剤由来の廃棄物処理法についても英国側で検討することで、吸着剤の製造から廃棄までの一貫した研究を有機的な連携で効率的に行うことが可能である。以上のように日本と英国の両チームが一丸となって本課題研究を共同で行うことにより、汚染水や放射性廃棄物に関する対策が大きく前進し、両国に大きな利益をもたらすことが期待される。

初年度である令和2年度は、信州大チームは予備研究で見出された材料作製法を様々な条件で検討し、得られた材料の粒径分布や機械的強度などの物性の変化を調べた。また、塩化ストロンチウム単一溶液や人工海水に塩化ストロンチウムを溶解させた模擬汚染水中のストロンチウムイオンの吸着実験を行い、誘導結合プラズマ（以下、「ICP」と略す。）装置により濃度を測定して分配係数を計算し、イオン選択性を評価した。得られた材料を分子研と英国チームに送り構造解析を依頼すると共に、吸着機能結果を東北大に送りデータ解析を依頼した。分子研チームは、信州大チームが作製したチタン酸化物について、X線光電子分光法（以下、「XPS」と略す。）などを用いて電子状態解析を行い、調製条件と電子状態の関連について調べるため、試薬の当量比、アルカリの種類や濃度などを変化させた材料を用いて解析を行った。また、ストロンチウムイオン吸着後の材料に対して走査電子顕微鏡（以下、「SEM」と略す。）などを用いて構造を解析し、作製条件の違いによる変化を調べた。原子間力顕微鏡（以下、「AFM」と略す。）測定については液中で予備測定を行った。測定したデータは東北大チームに送り、精密解析を依頼した。東北大チームは、信州大と分子研チームで得られた材料の吸着性能と構造に関するデータを収集・整理した。得られた構造データと、その構造に対応する吸着性能をまとめ、教師付きデータを作成した。SEMの画像データを用いて、微細構造の特徴抽出を行った。また、層状の結晶構造にTi欠陥を導入したモデルのコアレベルシフトを第一原理電子状態計算により評価し、XPSの測定データと比較して組成式を見積もった。これにより、結晶レベルのミクロな構造とSrイオンの最大吸着量とを関係付けた。英国チームは、日本で作製された材料に対してシンクロトンX線散乱法を用いた測定を行い、得られた全散乱データについてPDFを用いて解析を行った。また、研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉環境国際共同研究センター（以下、「CLADS」と略す。）等との連携を密にして、研究を進めた。更に、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催した。

## 1. はじめに

### 1.1 研究目的

平成23年3月に宮城県沖で発生したマグニチュード9の大地震により巨大な津波が発生し、1Fを直撃した。その結果、原子炉の冷却用電源が失われ制御不能となり、放射性物質が外部に漏洩すると共に、大量の放射性汚染水が発生した。特に<sup>90</sup>Srは約29年の半減期を有する放射性同位体であり、そのイオンは同族元素であり生体に必須なCaイオンと化学的な性質が類似しているため、生体内に入るとCaイオンと同様に骨や歯に蓄積し、長期にわたり内部被ばくを起し疾病を誘発する惧れがあることから極めて危険であり、汚染水からの早急な除去が必要である。これまで様々な吸着剤を用いて除染が進められ、汚染水中のSrイオン濃度は当初に比べて大きく低下したが、代わりに使用済み吸着剤が二次汚染物質として大量に発生し、既にその量は膨大となっている。これら放射性廃棄物に関しては、今後長きにわたり厳格な管理下で安全に保管されていくことが求められるが、その処理方法や廃棄場所、またそれに必要となる維持管理など問題が山積しており、その発生量の削減は喫緊の課題である。また吸着剤の購入費用も廃炉事業の大きな負担となっており、そのコスト削減も大きな課題である。これらの問題点を克服するためには、吸着剤の吸着性能を向上させて使用量を減らすことが肝要であるが、それにも限界がある。しかし吸着剤を再利用することができれば、使用済み吸着剤の発生量を削減することが可能になり、廃棄場所、維持管理、吸着剤の調達費用など、関連する様々な問題も大きく緩和することができると考えられる。そこで本課題研究では、日英の研究者が協力して共同研究を行い、除染に必要となるストロンチウム用吸着剤の効率的な作製法の開発と再利用性への展開を基軸とする画期的な汚染水処理対策の確立を目指す。

### 1.2 研究概要

これまでに研究代表者のグループは、金属合金を原料とする新たな金属酸化物ナノ材料の作製法の開発に成功し、中でもチタン合金から得られる材料は層状構造を有し、ストロンチウムイオンに対して優れた吸着能を有することを見出している[1]。そこでこの結果を基に英知事業に申請して採択され（平成27～29年度）、海水条件下でもストロンチウムイオンに対し高い吸着性能を示す吸着剤の開発に成功した[2]。またカラム通水による汚染水の除染には、得られた粉体を1mm程度の顆粒体にする必要があるが、これについてもバインダーを用いることで造粒化に成功し、通水条件下においても吸着機能が働くことを明らかにしている[3]。更に英知事業による支援終了後も検討を続けた結果、本材料の再利用が可能であることを明らかにすると共に、溶離したストロンチウムイオンを沈殿させて水中から分離することに成功した。しかし本材料の作製には、金属合金の作製や粉碎処理、脱合金化過程や造粒化など多段階の工程が含まれるため、その簡略化が望まれる。そこで研究代表者のグループは作製方法の改善を目指して検討を進めた結果、最近になって化合物A水溶液から短工程で上記と同様な層状構造を有する吸着剤を作製できる手法を見出した。しかも、これまでの合金を原料とする作製法では材料は粉体として得られるため造粒化が必要であったが、新たな作製法では材料が顆粒物として得られるため、本作製法は煩雑な造粒化工程を必要としない画期的な方法である。そこで本課題研究では、この予備研究で得られた結果を基盤とする吸着剤作製を日英共同で取り組むべく研究チームを立ち上げた。日本側のメンバーは代表者（信州大）の他に、分子研と東北大の研究者に加わってもらい研究チームを組織した。それぞれの研究者の専門分野は主として化学（信州大）、物理（分子研）、数学（東北大）であり、異分野融合の研究チームとなっている。

これにより研究分野の垣根を越えた英知を結集した科学研究が可能である。一方英国側のメンバーは、DLS の Hriljac 博士と、シェフィールド大学の Hyatt 博士である。代表の Hriljac 博士はシンクロトン施設の研究グループリーダーであり、バーミンガム大学の化学部門を兼任する。PDF を利用した材料の構造解析の第一人者であり、今回放射性廃棄物処理のスペシャリストである Hyatt 博士と研究チームを組むことで本課題研究を強力に推進することが可能となっている。本課題研究の基本的な戦略は、信州大で作製した吸着剤を分子研と英国チームで構造解析し、その結果を信州大で得られた吸着性能と合わせて東北大がデータ科学的に理論解析し、吸着性能の改善に向けた作製指針を導き出す。その結果を信州大にフィードバックし、新たな吸着剤の作製につなげていくというものである。また、吸着剤由来の廃棄物処理法についても英国側で検討することで、吸着剤の製造から廃棄までの一貫した研究を有機的な連携で効率的に行うことが可能である。以上のように日本と英国の両チームが一丸となって本課題研究を共同で行うことにより、汚染水や放射性廃棄物に関する対策が大きく前進し、両国に大きな利益をもたらすことが期待される。

2. 業務計画

2.1 全体計画

2.1.1 日本側全体計画

本業務の日本側全体計画図を図 2.1.1 に示す。

| 実施項目                            | 令和2年度            | 令和3年度                    | 令和4年度                     |
|---------------------------------|------------------|--------------------------|---------------------------|
| (1) 金属酸化物材料作製と吸着機能評価 (信州大)      | 材料作製条件の検討        | 添加剤効果の評価                 | 吸着剤作製に関する取りまとめ            |
|                                 | ①金属酸化物の合成        | ②吸着機能評価試験                | 吸着性能に関する取りまとめ             |
| (2) 金属酸化物材料の構造解析 (分子研)          | 金属酸化物の電子状態解析     | 金属酸化物のナノ構造解析             | 金属酸化物の原子レベル構造解析           |
|                                 | ①金属酸化物の解析に関する研究  | ②イオン吸着反応による構造変化の解析に関する研究 | Sr <sup>2+</sup> 吸着後の構造解析 |
| (3) 作製条件・構造データ・吸着性能間の相関解析 (東北大) | 金属酸化物の微細構造解析     | ナノ構造と吸着性能との相関解析          | 複数の構造データから吸着性能の最適化        |
|                                 | ①吸着性能の最適化        | ②構造データの特徴抽出              | ナノ構造の第一原理計算による解析          |
| (4) 研究推進                        | ナノ構造の第一原理計算による解析 | ナノ構造のトポロジカルデータ解析         | トポロジカルデータ解析結果からナノ構造の特徴抽出  |
|                                 |                  |                          |                           |

図 2.1.1 日本側全体計画図

2.1.2 英国側全体計画

本業務の英国側全体計画図を図 2.1.2 に示す。

*Development of technology to reduce environmental problems via innovative water purification agents*

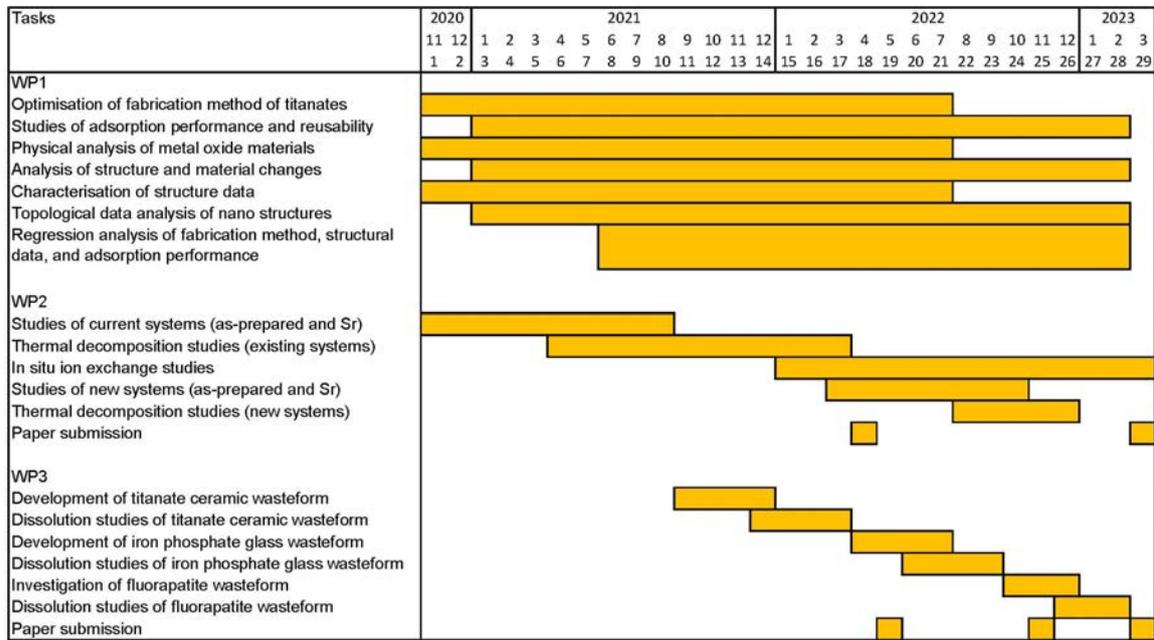


図 2.1.2 英国側全体計画図

(WP2、WP3 が該当)

2.1.3 実施体制図

本業務の実施体制図を図 2.1.3 に示す。

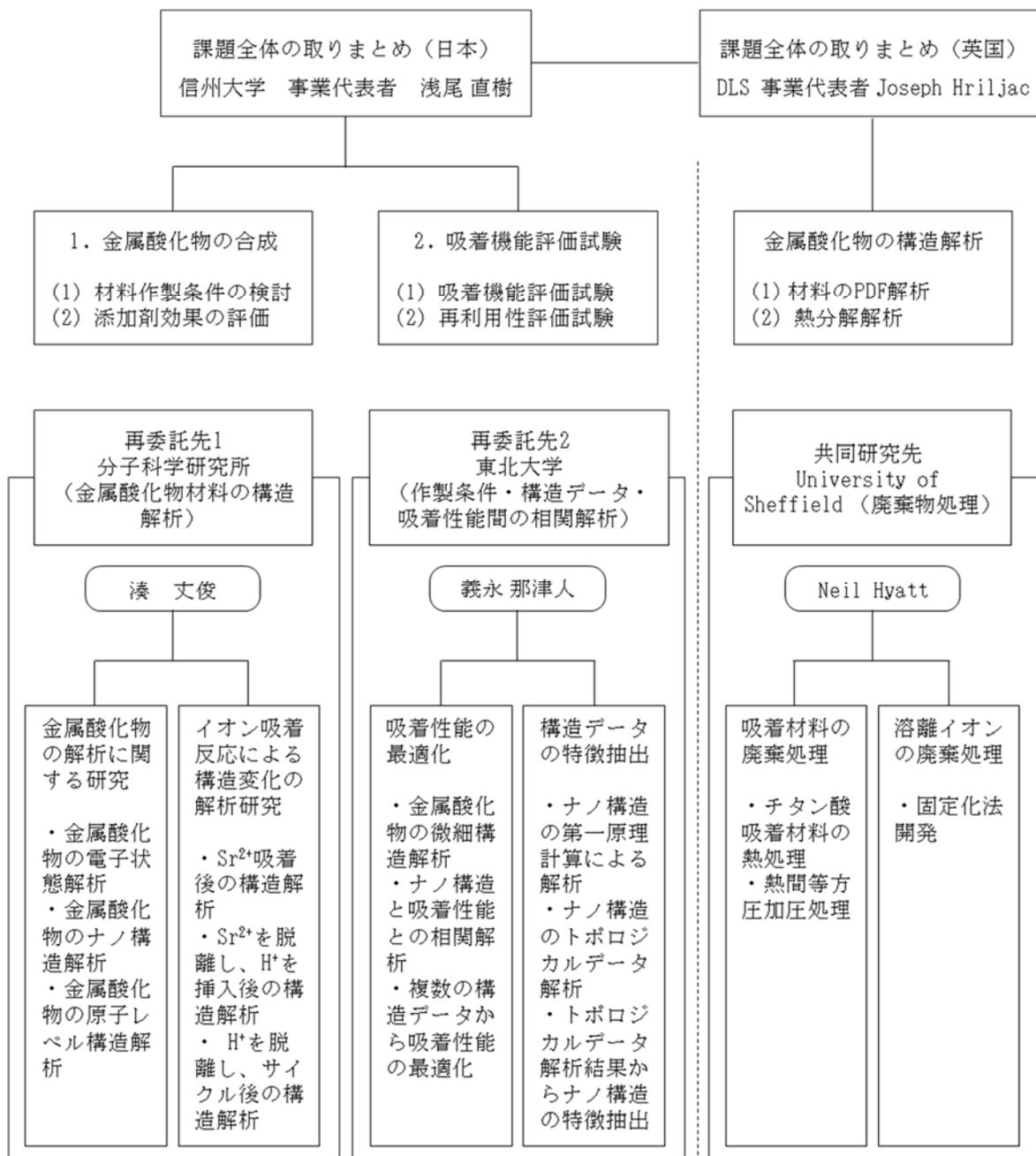


図 2.1.3 実施体制図

## 2.2 令和2年度の成果の目標及び業務の実施方法

### 2.2.1 金属酸化物材料作製と吸着機能評価

#### ① 金属酸化物の合成

化合物Aと試薬から生じる材料をアルカリ処理して層状酸化物を作製する。試薬の当量比、アルカリの種類や濃度などを変化させ様々な材料を作製する。得られた材料の粒径分布や機械的強度を調べる。得られた材料を分子研と英国チームに送り、構造解析を依頼する。

#### ② 吸着機能評価試験

得られた材料を用いて、塩化ストロンチウム単一溶液や人工海水に塩化ストロンチウムを溶解させた模擬汚染水中のストロンチウムイオンの吸着実験を行う。ICP装置により濃度を測定して分配係数を計算し、イオン選択性を評価する。得られた吸着機能結果を東北大に送り、理論解析を依頼する。

### 2.2.2 金属酸化物材料の構造解析（再委託先：分子研）

#### ① 金属酸化物の解析に関する研究

信州大チームが調製したチタン酸化物について、XPSなどを用いて、電子状態解析を行う。測定したデータは東北大チームに送り、精密解析を依頼する。調製条件と電子状態の関連を調べるため、試薬の当量比、アルカリの種類や濃度などの影響を解析する。

#### ② イオン吸着反応による構造変化の解析に関する研究

ストロンチウムイオン吸着後の材料に対してSEMなどを用いて構造を解析し、作製条件の違いによる変化を調べる。AFM測定については液中で予備測定を行う。

### 2.2.3 作製条件・構造データ・吸着性能間の相関解析（再委託先：東北大）

#### ① 吸着性能の最適化

吸着剤の構造に関するデータを収集・整理する。得られた構造データと、その構造に対応する吸着性能をまとめ、教師付きデータを作成する。SEMの画像データを用いて、微細構造の特徴抽出を行う。

#### ② 構造データの特徴抽出

層状の結晶構造にTi欠陥を導入したモデルのコアレベルシフトを第一原理電子状態計算により評価し、XPSの測定データと比較して組成式を見積もる。これにより、結晶レベルのミクロな構造とSrイオンの最大吸着量とを関係付ける。

### 2.2.4 英国側研究内容

日本で作製された材料について、シンクロトロンX線散乱法を用い、主に全散乱データのPDFを利用して解析を行う[4]。特に層状金属酸化物について、原子配列や構造規則性の程度、合成条件による違い、組成を決定し、これらを合成プログラムにフィードバックする。また、イオン交換前後の材料を比較して、イオン選択性を理解するための結合様式に関する知見を得る。

### 2.2.5 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびにCLADS等との連携を密にして、研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催する。

### 3. 令和2年度の実施内容及び成果

#### 3.1 金属酸化物材料作製と吸着機能評価

##### 3.1.1 金属酸化物の合成

化合物 A と試薬から生じる材料をアルカリ処理して層状酸化物を作製した。試薬の当量比、アルカリの種類や濃度などを変化させ様々な材料を作製した。得られた材料の粒径分布や機械的強度を調べた。得られた材料を分子研と英国チームに送り、構造解析を依頼した。

##### ① 材料作製（標準作製法）

20 mmol/L の化合物 A 水溶液に試薬 1 を化合物 A に対して 4 当量加え 1 日静置したところ沈殿物が得られた。これを吸引ろ過して得られた固体を 1 日放置して自然乾燥させた後に、定温乾燥器を用いて 80 °C で 1 日乾燥した。得られた固体を 1 mol/L アルカリ 1 水溶液に加え 1 日室温で処理した後に、洗浄、乾燥した後、ふるいを通すことで 0.3~1.0 mm に粒径を揃えた材料を作製した。写真を、図 3.1.1-1 に示す。



図 3.1.1-1 標準作製法で作製した材料の写真

以上の作製法を基準として、以下に、試薬や当量比、反応条件を変化させて材料を作製した。

##### a 試薬 1 の当量変化

標準作製法において、化合物 A に対する試薬 1 の当量比を 4 当量以外に、1~6 当量の範囲で変化させて 5 種類の材料を作製した。それぞれの写真を、図 3.1.1-2 に示す。

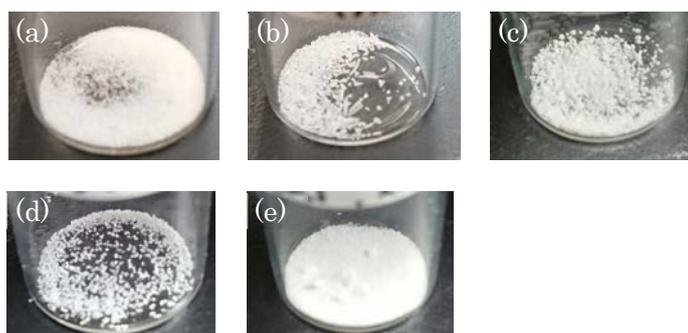


図 3.1.1-2 試薬 1 の当量比を変化させて作製した材料の写真

(a) 1 eq、(b) 2 eq、(c) 3 eq、(d) 5 eq、(e) 6 eq

##### b 試薬 2 の利用と当量変化

標準作製法において、試薬 1 の代わりに試薬 2 を用いて、化合物 A に対するその当量比を 1~6 当量の範囲で変化させて 5 種類の材料を作製した。それぞれの写真を、図 3.1.1-3 に示す。

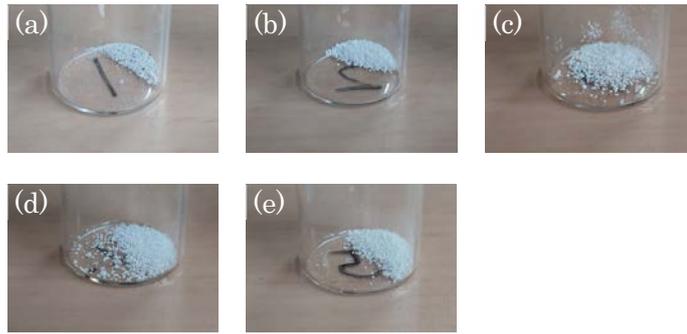


図 3.1.1-3 試薬 2 の当量比を変化させて作製した材料の写真

(a) 1 eq、(b) 2 eq、(c) 3 eq、(d) 4 eq、(e) 6 eq

c アルカリ 1 水溶液の濃度変化

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の濃度を 1 mol/L 以外に 0.5~5 mol/L の範囲で変化させて 7 種類の材料を作製した。それぞれの写真を、図 3.1.1-4 に示す。



図 3.1.1-4 アルカリ 1 水溶液の濃度を変化させて作製した材料の写真

(a) 0.5 mol/L、(b) 1.5 mol/L、(c) 2 mol/L、(d) 2.5 mol/L、(e) 3 mol/L、  
(f) 4 mol/L、(g) 5 mol/L

d アルカリ 1 水溶液の処理時間の変化

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の処理時間を、標準作製法の 1 日のほかに、3 日と 5 日に延ばした 2 種類の材料を作製した。それぞれの写真を、図 3.1.1-5 に示す。

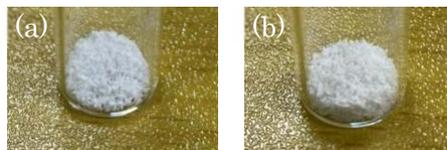


図 3.1.1-5 アルカリ 1 水溶液の処理時間を変化させて作製した材料の写真

(a) 3 d、(b) 5 d

e アルカリ 1 水溶液の処理温度の変化

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の処理温度を、標準作製法の室温のほかに、0～90 °C の範囲で変化させて 5 種類の材料を作製した。それぞれの写真を、図 3.1.1-6 に示す。

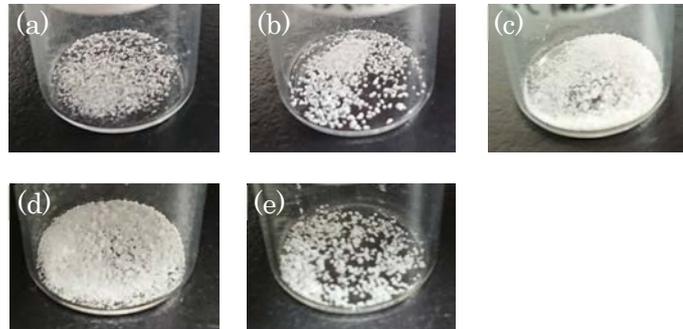


図 3.1.1-6 アルカリ 1 水溶液の処理温度を変化させて作製した材料の写真  
(a) 0 °C、(b) 30 °C、(c) 50 °C、(d) 70 °C、(e) 90 °C

f アルカリ 2 水溶液の利用と濃度変化

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の代わりにアルカリ 2 水溶液を用いて、その濃度を 0.1～1 mol/L の範囲で変化させて材料を作製した。それぞれの写真を、図 3.1.1-7 に示す。



図 3.1.1-7 アルカリ 2 水溶液の濃度を変化させて作製した材料の写真  
(a) 0.1 mol/L、(b) 0.5 mol/L、(c) 1 mol/L

g アルカリ 2 水溶液の利用と処理温度の変化

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の代わりにアルカリ 2 水溶液を用いて、その処理温度を標準作製法の室温のほかに、90 °C、及び耐圧装置を用いて 120 °C と 150 °C で材料を作製した。それぞれの写真を、図 3.1.1-8 に示す。



図 3.1.1-8 アルカリ 2 水溶液の処理温度を変化させて作製した材料の写真  
(a) 90 °C、(b) 120 °C、(c) 150 °C

表 3.1.1 にサンプル番号と作製条件を示す。

表 3.1.1 サンプル番号表

| サンプル番号 | 試薬   |             | アルカリ処理条件 |               |              |             |
|--------|------|-------------|----------|---------------|--------------|-------------|
|        | 種類   | 添加量<br>(eq) | 種類       | 濃度<br>(mol/L) | 処理温度<br>(°C) | 処理時間<br>(h) |
| S-1    | 試薬 1 | 4           | アルカリ 1   | 1             | 24           | 24          |
| S-2    | 試薬 1 | 1           | アルカリ 1   | 1             | 24           | 24          |
| S-3    | 試薬 1 | 2           | アルカリ 1   | 1             | 24           | 24          |
| S-4    | 試薬 1 | 3           | アルカリ 1   | 1             | 24           | 24          |
| S-5    | 試薬 1 | 5           | アルカリ 1   | 1             | 24           | 24          |
| S-6    | 試薬 1 | 6           | アルカリ 1   | 1             | 24           | 24          |
| S-7    | 試薬 2 | 1           | アルカリ 1   | 1             | 24           | 24          |
| S-8    | 試薬 2 | 2           | アルカリ 1   | 1             | 24           | 24          |
| S-9    | 試薬 2 | 3           | アルカリ 1   | 1             | 24           | 24          |
| S-10   | 試薬 2 | 4           | アルカリ 1   | 1             | 24           | 24          |
| S-11   | 試薬 2 | 6           | アルカリ 1   | 1             | 24           | 24          |
| S-12   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 1   | 0.5           | 24           | 24          |
| S-13   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 1   | 1.5           | 24           | 24          |
| S-14   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 1   | 2             | 24           | 24          |
| S-15   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 1   | 2.5           | 24           | 24          |
| S-16   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 1   | 3             | 24           | 24          |
| S-17   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 1   | 4             | 24           | 24          |
| S-18   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 1   | 5             | 24           | 24          |
| S-19   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 1   | 1             | 24           | 72          |
| S-20   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 1   | 1             | 24           | 120         |
| S-21   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 1   | 1             | 0            | 24          |
| S-22   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 1   | 1             | 30           | 24          |
| S-23   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 1   | 1             | 50           | 24          |
| S-24   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 1   | 1             | 70           | 24          |
| S-25   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 1   | 1             | 90           | 24          |
| S-26   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 2   | 0.1           | 24           | 24          |
| S-27   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 2   | 0.5           | 24           | 24          |
| S-28   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 2   | 1             | 24           | 24          |
| S-29   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 2   | 1             | 90           | 24          |
| S-30   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 2   | 1             | 120          | 24          |
| S-31   | 試薬 1 | 4           | アルカリ 2   | 1             | 150          | 24          |

## ② 構造解析

### a アルカリ 1 水溶液の濃度変化

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の濃度を 1~5 mol/L で変化させて作製した 3 つの材料について X 線回折 (以下、「XRD」と略す。) 測定を行った。それらを、文献[1]の XRD と比較するとパターンがよく一致していることから、今回作製した材料も同様な層状構造を有するチタン酸化物であることが分かった (図 3.1.1-9)。

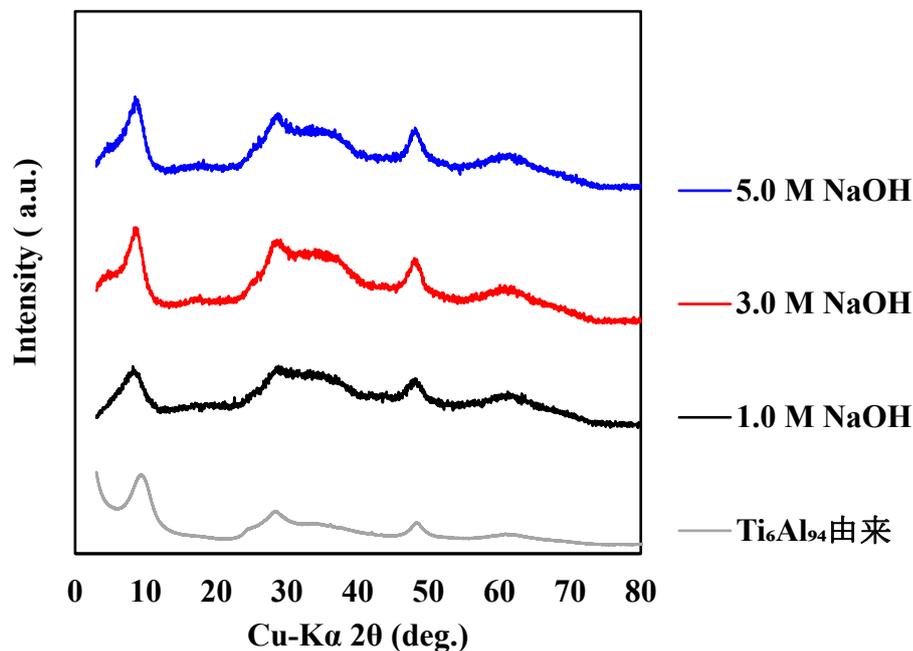


図 3.1.1-9 アルカリ 1 水溶液の濃度に対する XRD パターンの変化

#### b アルカリ 2 水溶液の利用と処理温度の変化

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の代わりにアルカリ 2 水溶液を用いて、その処理温度を室温 (24 °C)、120 °C、150 °C と変化させて作製した 3 つの材料について XRD 測定を行った。その結果、処理温度が上昇するにつれピークがシャープになった。これまでに本材料は粉体または塊として得られることが報告されているが、これに対し本作製法では材料が粒状物質として得られるためカラム通水による除染に適しており、この点が既知法と大きく異なる点である。

### ③ 粒径分布評価

#### a アルカリ 1 水溶液の濃度変化による粒径分布への影響

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の濃度を 1~5 mol/L と変化させて作製したふるい分け前の 5 つの材料について、粒径分布評価を行った。まず材料を光学顕微鏡で観察し、得られた画像を粒子解析ソフトにより解析して粒径 0.2 mm 刻みのヒストグラムを得た (図 3.1.1-10)。

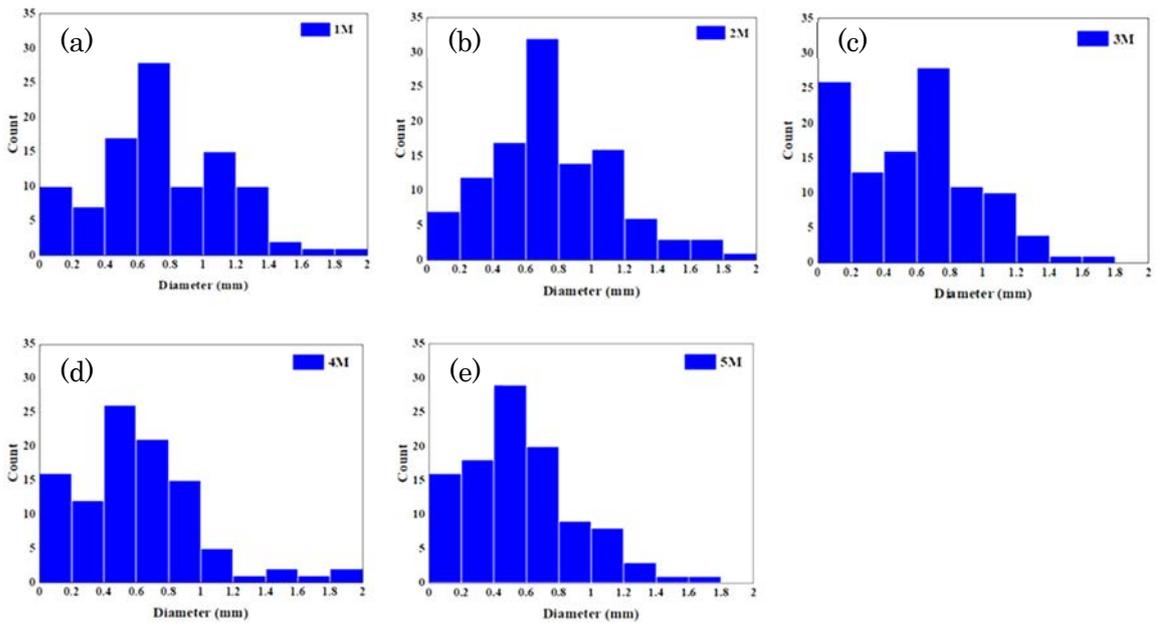


図 3.1.1-10 アルカリ 1 水溶液の濃度に対する粒径分布の変化  
 (a) 1 mol/L、(b) 2 mol/L、(c) 3 mol/L、(d) 4 mol/L、(e) 5 mol/L

これら各材料で最も数量の多い粒径を最頻値とし、またその最頻値粒径粒子が全体の粒子数量に占める割合をグラフ化した (図 3.1.1-11)。得られた結果は、アルカリ 1 水溶液の濃度が濃くなると粒径が小さくなる傾向があることを示している。

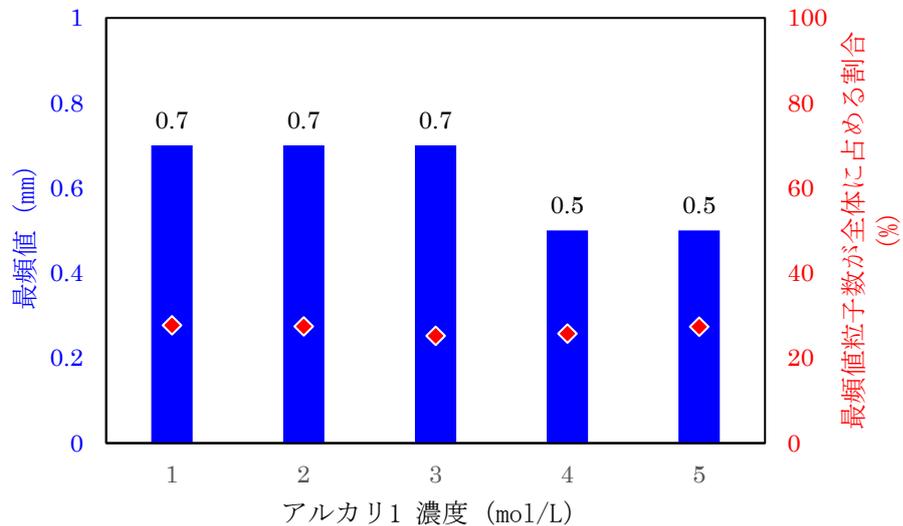


図 3.1.1-11 アルカリ 1 水溶液の濃度に対する最頻値の変化

## ④ 粒子強度評価試験

## a アルカリ 1 水溶液の濃度変化

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の濃度を 1～5 mol/L と変化させて作製した 5 つの材料に対して、振とう実験を行った。各材料 (10 mg) を蒸留水 (10 mL) の中で 100 rpm の速度で振とうし、その後材料を減圧下で十分に乾燥させた後に 0.3 mm 網目のふるいを通し、粒径を 0.3 mm 超と 0.3 mm 以下に分離してそれぞれの重量を測定した。得られた重量から以下の式により損耗率を計算し、アルカリ 1 水溶液の濃度による変化をグラフ化した (図 3.1.1-12)。得られた結果は、アルカリ 1 水溶液の濃度が濃くなると粒子強度が低下する傾向があることを示している。

$$\text{損耗率} = 100 \times \frac{A}{A + B}$$

A : 0.3 mm 以下の粒子の重量

B : 0.3 mm より大きい粒子の重量

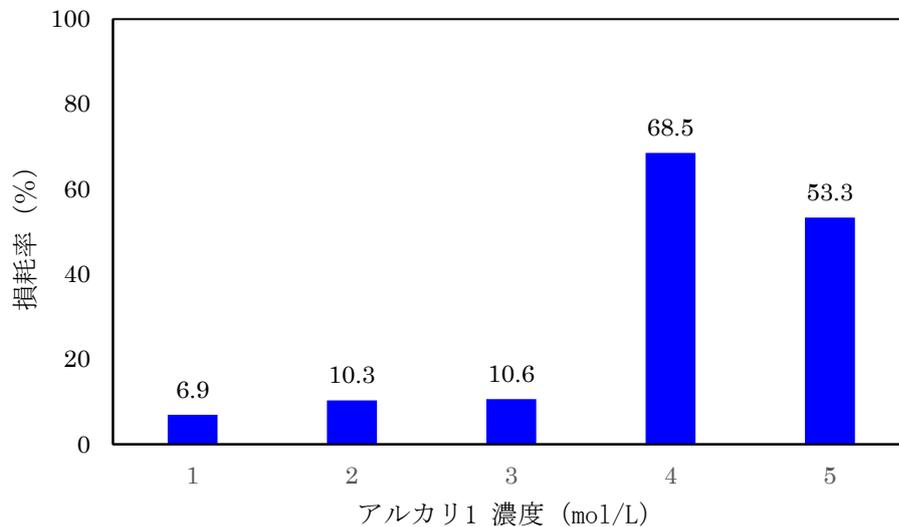


図 3.1.1-12 アルカリ 1 水溶液の濃度に対する損耗率の変化

## b アルカリ 1 水溶液の処理時間の変化

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の処理時間を 1～5 日で変化させて作製した 3 つの材料に対して、上記手法と同様に振とう実験を行い、損耗率を計算した (図 3.1.1-13)。得られた結果は、アルカリ 1 水溶液の処理時間が長くなると粒子強度が低下する傾向があることを示している。

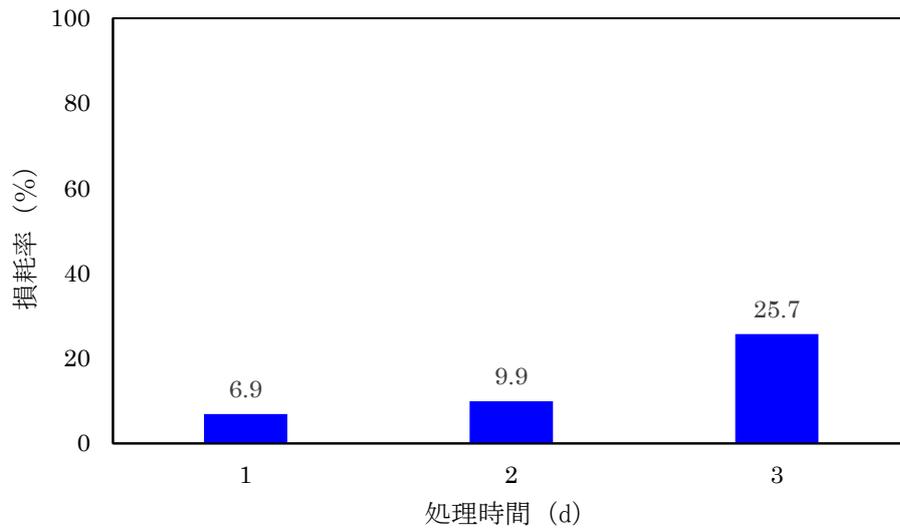


図 3.1.1-13 アルカリ 1 水溶液の処理時間に対する損耗率の変化

c アルカリ 2 水溶液の処理温度の変化

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の代わりにアルカリ 2 水溶液を用い、その処理温度が 120 °C と 150 °C で作製した材料に対して、上記手法と同様に振とう実験を行い、損耗率を計算した (図 3.1.1-14)。得られた結果は、アルカリ 2 水溶液の処理温度が高いほど粒子強度が向上する傾向があることを示している。

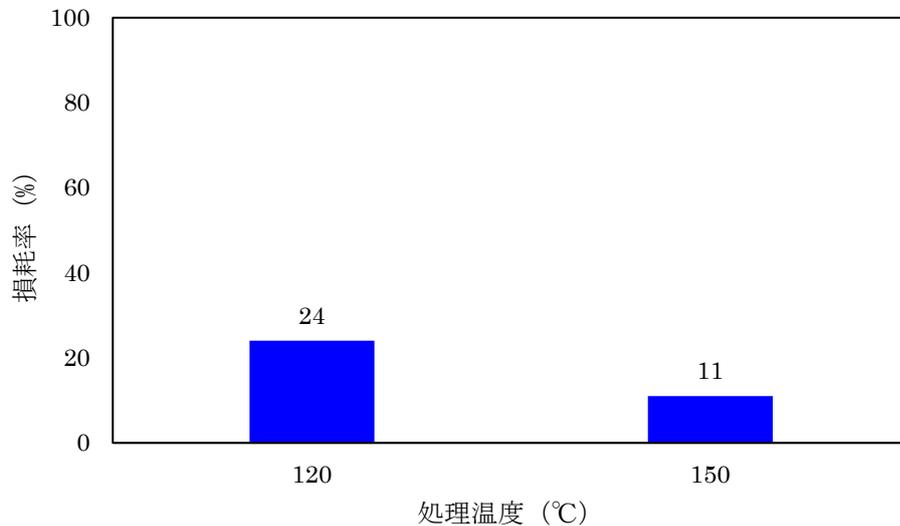


図 3.1.1-14 アルカリ 2 水溶液の処理温度に対する損耗率の変化

3.1.2 吸着機能評価試験

得られた材料を用いて、塩化ストロンチウム単一溶液や人工海水に塩化ストロンチウムを溶解させた模擬汚染水中のストロンチウムイオンの吸着実験を行った。吸着後の上澄み液の濃度

を ICP 装置で測定して分配係数を計算し、イオン選択性を評価した。得られた吸着機能結果を東北大に送り、理論解析を依頼した。

分配係数は以下の式から求めた。

$$\text{分配係数 } K_d(\text{mL/g}) = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m}$$

$C_i$  : 初期イオン濃度 (mg/L)

$C_e$  : 吸着後のイオン濃度 (mg/L)

$V$  : 溶液体積 (mL)

$m$  : 吸着剤重量 (g)

① 塩化ストロンチウム単一溶液を用いた吸着性能の評価

a 吸着時間の検討

標準作製法によって作製した材料 4 mg を 3 mmol/L の塩化ストロンチウム水溶液 4 mL に加え振とう器で振とうし、1~24 時間経過後に得られた溶液の上澄みに含まれるストロンチウムイオン濃度を ICP 装置で測定して、時間の経過に伴う材料の吸着量の変化を調べた (図 3.1.2-1)。その結果、10 時間程度で吸着量はほぼ一定になったことから、吸着性能評価における標準的な吸着時間を 1 日とすることにした。

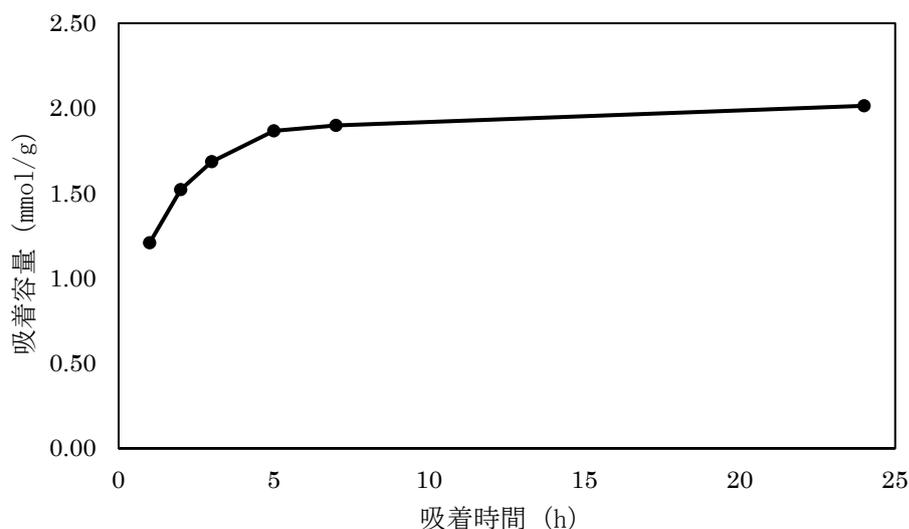


図 3.1.2-1 吸着時間の経過に伴う吸着量の変化

b 塩化ストロンチウム水溶液の濃度検討

標準作製法によって作製した材料 4 mg を 1~4 mmol/L の塩化ストロンチウム水溶液 4 mL に加え振とう器で 1 日振とうし、得られた溶液の上澄みに含まれるストロンチウムイオン濃度を ICP 装置で測定して、水溶液の濃度の違いによる材料の吸着量の変化を調べた (図 3.1.2-2)。その結果、3 mmol/L の時点で最大吸着量を示したことから、吸着性能評価における標準的な塩化ストロンチウム水溶液の濃度は 3 mmol/L とすることにした。

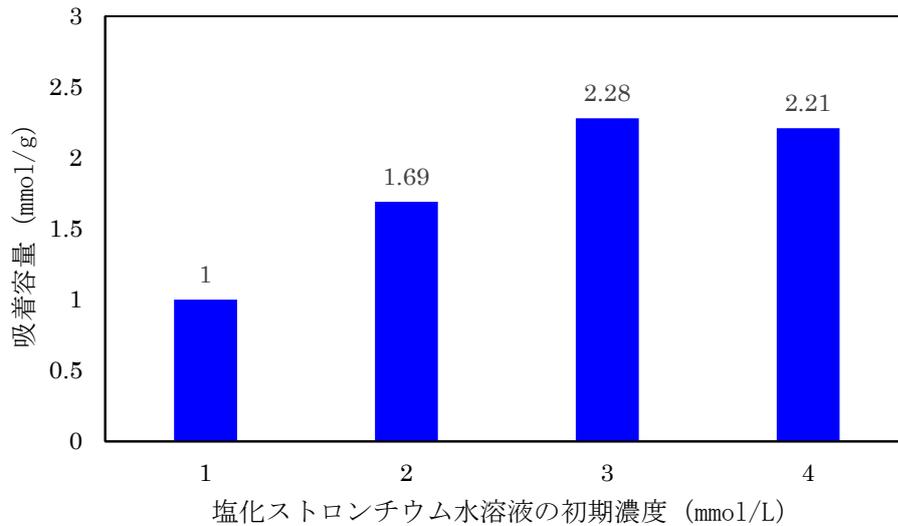


図 3. 1. 2-2 塩化ストロンチウム水溶液濃度による吸着容量の変化

c 試薬 1 の当量変化

標準作製法において、試薬 1 の化合物 A に対する当量比を 1~6 当量の範囲で変化させて作製した材料 6 種類について、それぞれ 4 mg を 3 mmol/L の塩化ストロンチウム水溶液 4 mL に加え、振とう器で 1 日振とうした。得られた溶液の上澄みに含まれるストロンチウムイオン濃度を ICP 装置で測定して、材料の吸着容量を求めたところ、試薬 1 の当量を変化させても吸着容量に与える影響は小さいことが分かった (図 3. 1. 2-3)。一方で、試薬 1 の添加量は材料の収量や作製時の容易さ等に影響を与えることが分かり、4 当量を標準当量とすることにした。

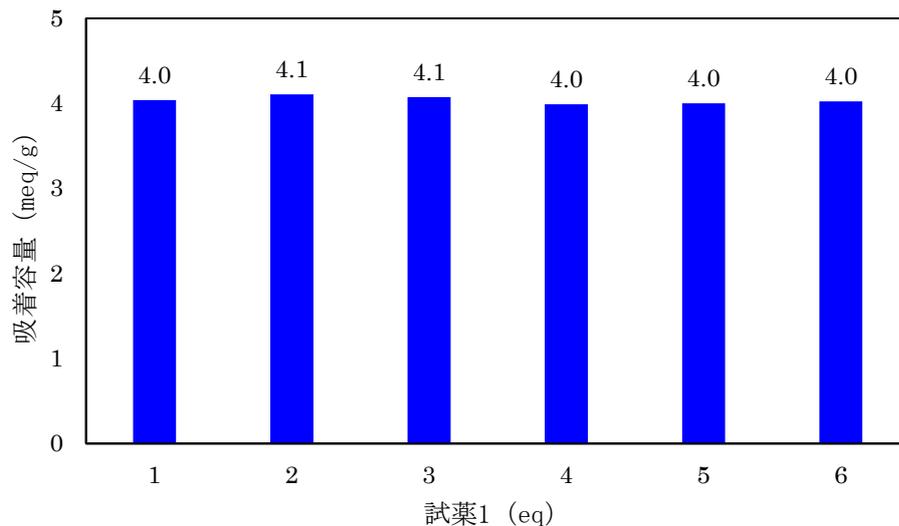


図 3. 1. 2-3 試薬 1 の添加量に対する吸着容量の変化

## d 試薬 2 の利用と当量変化

標準作製法において、試薬 1 の代わりに試薬 2 を用いて、化合物 A に対する当量比を 1～6 当量の範囲で変化させて作製した材料 5 種類について、それぞれ 4 mg を 3 mmol/L の塩化ストロンチウム水溶液 4 mL に加え、振とう器で 1 日振とうした。得られた溶液の上澄みに含まれるストロンチウムイオン濃度を ICP 装置で測定して、材料の吸着容量を求めたところ、試薬 2 の当量を変化させても吸着容量に与える影響は小さいことが分かった（図 3.1.2-4）。また、試薬 1 と比較しても吸着容量に差は見られなかった。

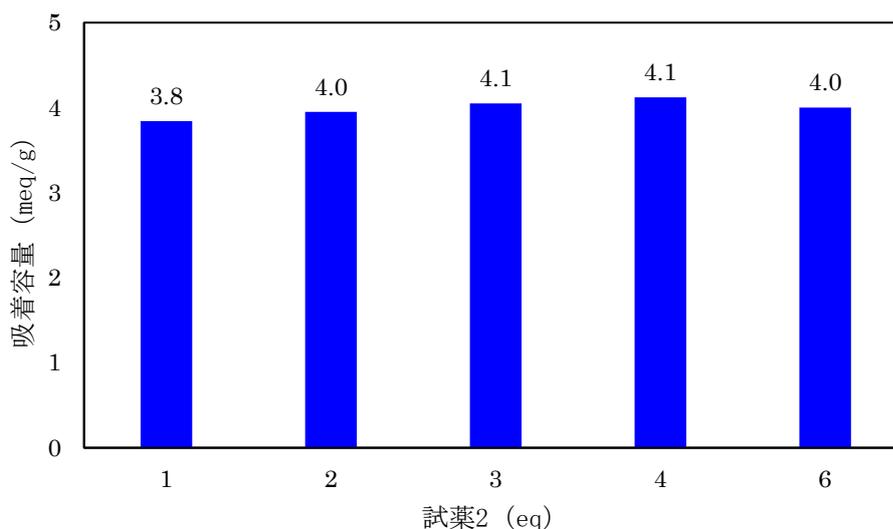


図 3.1.2-4 試薬 2 の添加量に対する吸着容量の変化

## e アルカリ 1 水溶液の濃度変化

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の濃度を 0.5～5 mol/L の範囲で変化させて作製した材料 8 種類について、それぞれ 4 mg を 3 mmol/L の塩化ストロンチウム水溶液 4 mL に加え、振とう器で 1 日振とうした。得られた溶液の上澄みに含まれるストロンチウムイオン濃度を ICP 装置で測定して材料の吸着容量を求めた結果を図 3.1.2-5 に示す。アルカリ 1 水溶液の濃度が 0.5 mol/L の時に吸着容量がやや低いですが、それ以外の濃度では大きな差は見られず、1～5 mol/L の範囲ではアルカリ 1 水溶液の濃度が吸着容量に与える影響は小さいことが分かった。

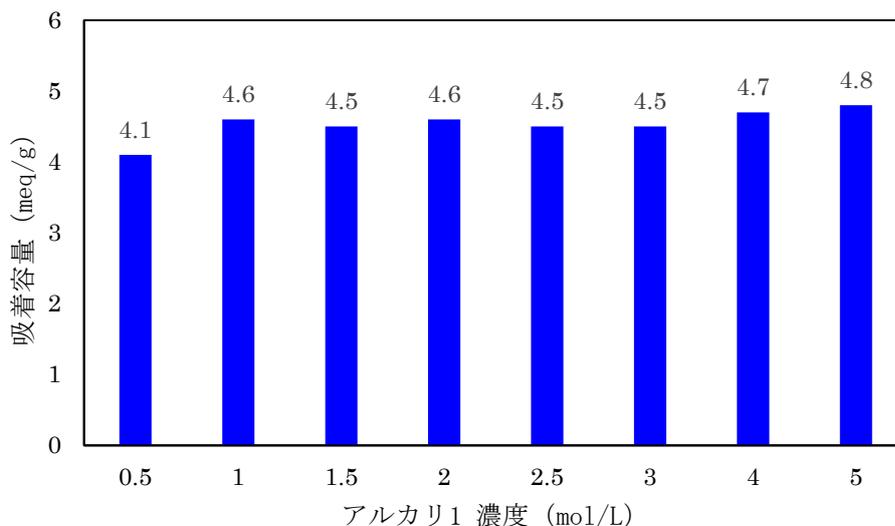


図 3.1.2-5 アルカリ1水溶液の濃度変化に対する吸着容量の変化

次にアルカリ1水溶液の濃度が1、3、5 mol/Lで作製した3種類の材料について、吸着時間と吸着量の関係を調べプロットした(図3.1.2-6)。その結果、5 mol/Lで作製した材料は吸着平衡に到達する時間が他の材料に比べて早まることが分かった。

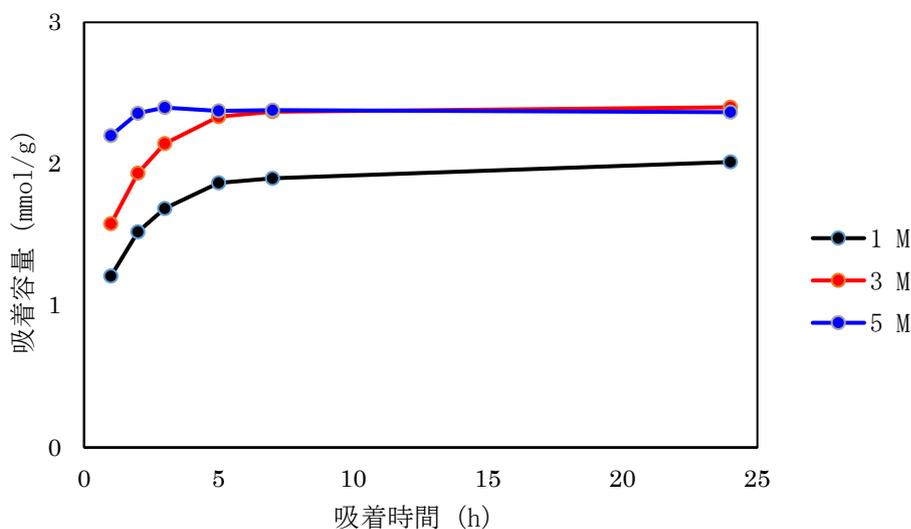


図 3.1.2-6 アルカリ1水溶液の濃度変化に対する吸着速度の変化

f アルカリ1水溶液の処理時間の変化

標準作製法において、アルカリ1水溶液の処理時間を1、3、5日で作製した3種類の材料について、それぞれ4 mgを3 mmol/Lの塩化ストロンチウム水溶液4 mLに加え、振とう器で1日振とうした。得られた溶液の上澄みに含まれるストロンチウムイオン濃度をICP装置で測定して、材料の吸着容量を求めたところ、吸着容量に与える影響は小さいことが分かった(図3.1.2-7)。

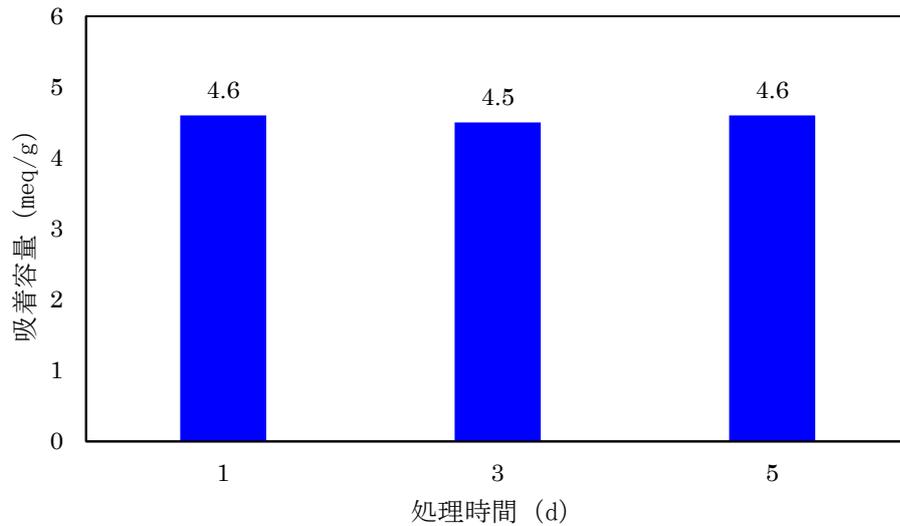


図 3.1.2-7 アルカリ 1 水溶液の処理時間に対する吸着容量の変化

次にこの処理時間の異なる材料について、吸着時間と吸着量の関係を調べプロットした(図 3.1.2-8)。その結果、処理時間を長くするにつれ吸着平衡に到達する時間が早まる傾向があることが分かった。

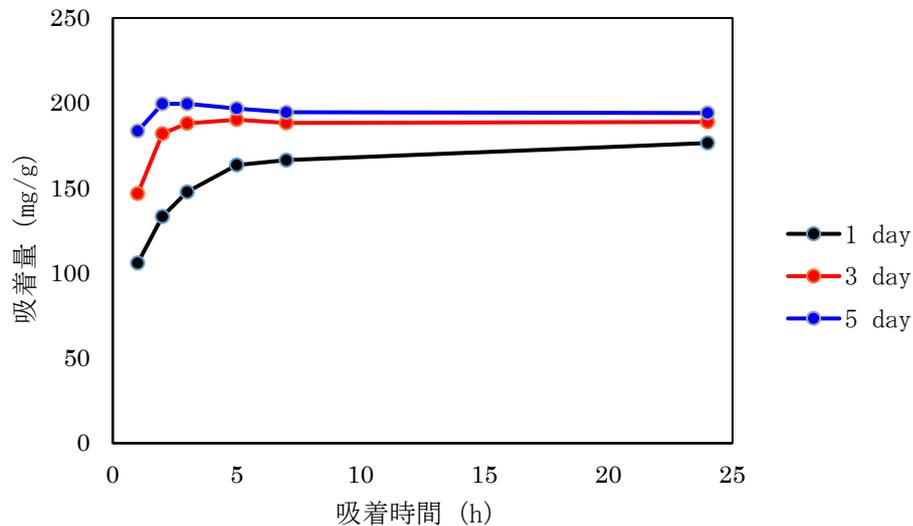


図 3.1.2-8 アルカリ 1 水溶液の処理時間に対する吸着速度の変化

g アルカリ 1 水溶液の処理温度の変化

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の処理温度を 0~90 °C の範囲で変化させて作製した 6 種類の材料について、それぞれ 4 mg を 3 mmol/L の塩化ストロンチウム水溶液 4 mL に加え、振とう器で 1 日振とうした。得られた溶液の上澄みに含まれるストロンチウムイオン濃度を ICP 装置で測定して、材料の吸着容量を求めたところ、処理温度が高まるにつ

れて吸着容量がやや低下する傾向があることが分かった（図 3.1.2-9）。

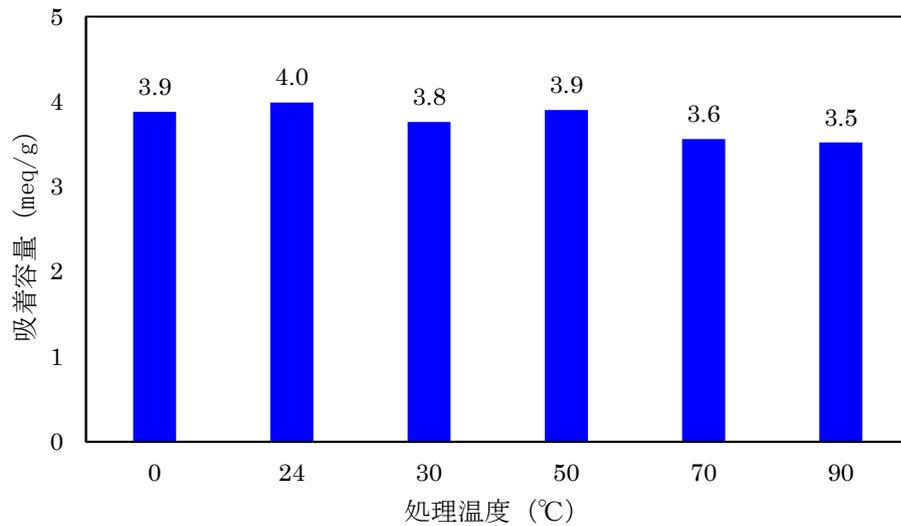


図 3.1.2-9 アルカリ 1 水溶液の処理温度に対する吸着容量の変化

h アルカリ 2 水溶液の濃度変化

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の代わりにアルカリ 2 水溶液を用い、その濃度を 0.1~1.0 mol/L の範囲で変化させて作製した材料 3 種類について、それぞれ 4 mg を 3 mmol/L の塩化ストロンチウム水溶液 4 mL に加え、振とう器で 1 日振とうした。得られた溶液の上澄みに含まれるストロンチウムイオン濃度を ICP 装置で測定して、材料の吸着容量を求めたところ、吸着容量に与える影響は小さいことが分かった（図 3.1.2-10）。またアルカリ 1 を用いた場合と比べて吸着容量に大きな差は見られなかった。

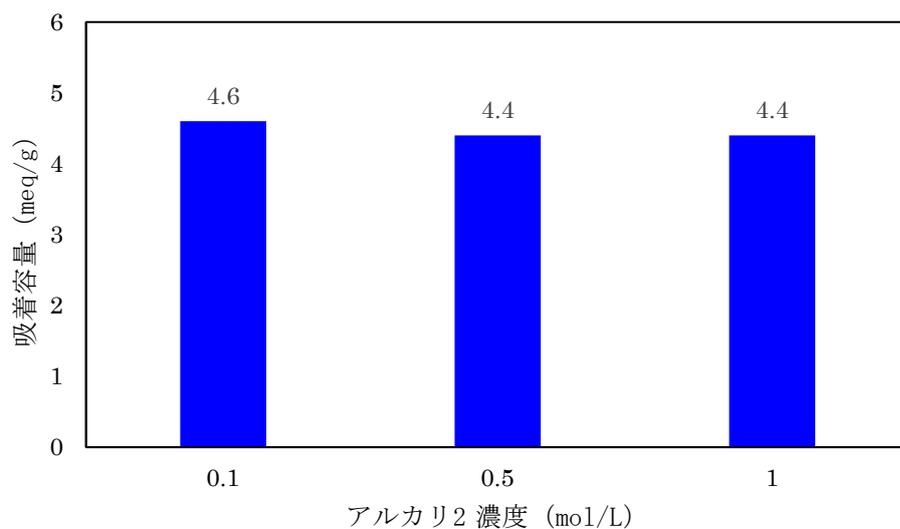


図 3.1.2-10 アルカリ 2 水溶液の濃度変化に対する吸着容量の変化

## i アルカリ 2 水溶液の処理温度の変化

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の代わりにアルカリ 2 水溶液を用い、その処理温度を室温から 150 °C まで変化させて作製した 4 種類の材料について、それぞれ 4 mg を 3 mmol/L の塩化ストロンチウム水溶液 4 mL に加え、振とう器で 1 日振とうした。得られた溶液の上澄みに含まれるストロンチウムイオン濃度を ICP 装置で測定して、材料の吸着容量を求めたところ、処理温度が高くなるにつれて吸着容量がやや低下する傾向が見られた (図 3.1.2-11)。

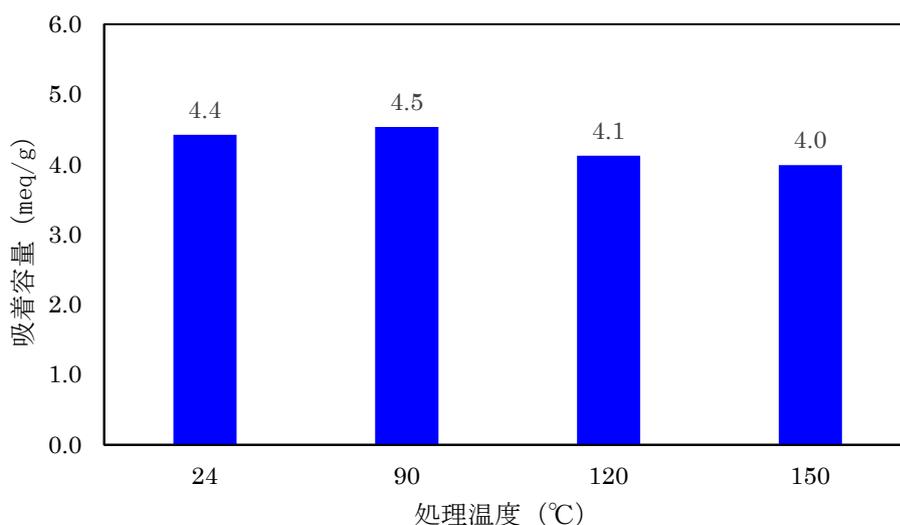


図 3.1.2-11 アルカリ 2 水溶液の処理温度に対する吸着容量の変化

## ② 模擬汚染水を用いた吸着性能の評価

## a 試薬 1 を用いて作製した材料

標準作製法で作製した材料 (S-1)、アルカリ 2 水溶液を用いて室温と 150 °C で作製した材料 (S-28、S-31) を用いて、人工海水に塩化ストロンチウムを溶解させた模擬汚染水からの吸着実験を行った。模擬汚染水に含まれる主なイオンは、 $[\text{Na}^+] = 440 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Mg}^{2+}] = 48 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Ca}^{2+}] = 8.6 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Sr}^{2+}] = 0.5 \text{ mmol/L}$  であった。3 種類の材料それぞれ 10 mg を模擬汚染水 2 mL に加え、振とう器で 1 日振とうした。得られた溶液の上澄みに含まれるストロンチウムイオン濃度を ICP 装置で測定して、分配係数を求めた (図 3.1.2-12)。その結果、S-31 を用いた場合に、他の 2 つの材料と比べて 7 倍程度の高い分配係数が得られることが分かった。

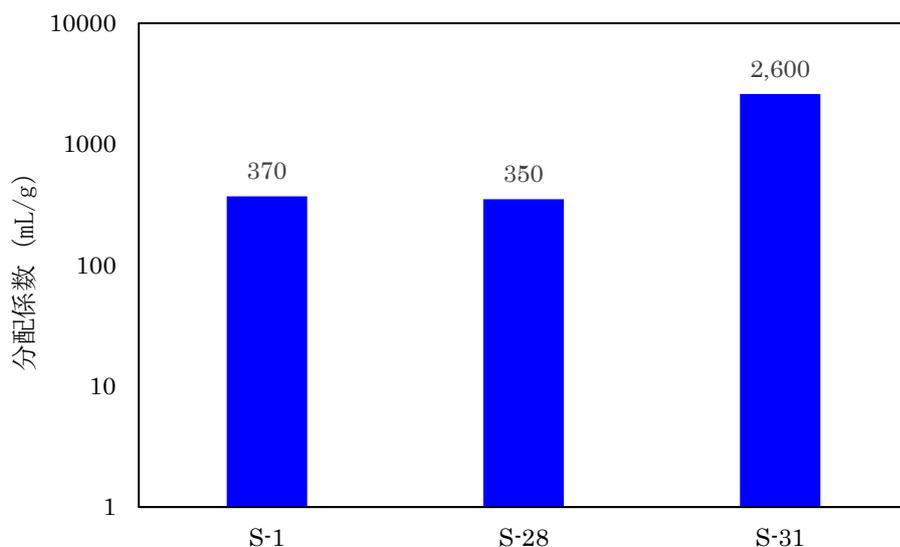


図 3.1.2-12 模擬汚染水からのストロンチウムイオンの吸着

③ Cs イオンに対する吸着性能の評価

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の代わりにアルカリ 2 水溶液を用い、その処理温度を 90～150 °C まで変化させて作製した 3 種類の材料について、それぞれ 4 mg を 3 mmol/L の塩化セシウム水溶液 4 mL に加え、振とう器で 1 日振とうした。得られた溶液の上澄みに含まれるセシウムイオン濃度を ICP 装置で測定したところ、本材料がセシウムイオンを吸着することが分かり、その吸着容量は処理温度が高くなるにつれて向上する傾向が見られた (図 3.1.2-13)。

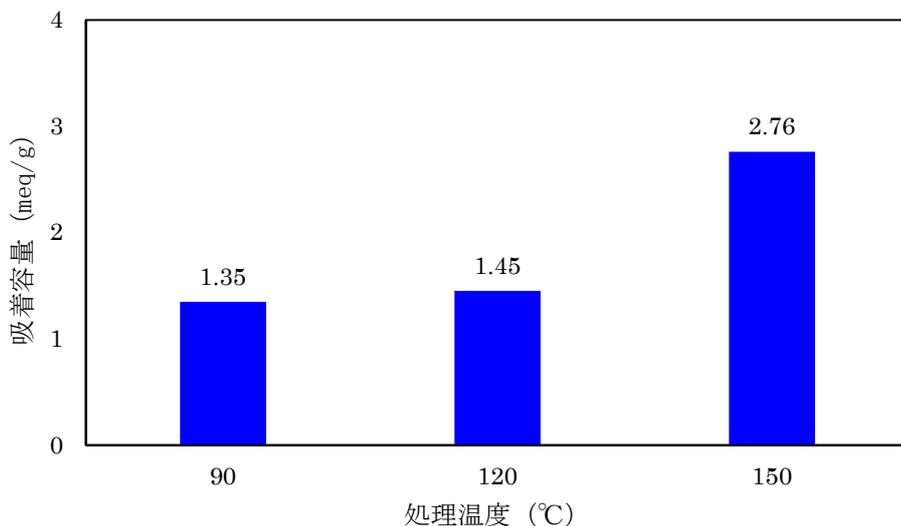


図 3.1.2-13 アルカリ 2 水溶液の処理温度によるセシウムイオン吸着容量の変化

## ④ Sr イオンと Cs イオンの同時吸着性能の評価

標準作製法において、アルカリ 1 水溶液の代わりにアルカリ 2 水溶液を用い、その処理温度を 150 °C で作製した材料 (S-31) を用いて、ストロンチウムイオンとセシウムイオンの同時吸着実験を行った。模擬汚染水に含まれる主なイオンは、 $[\text{Na}^+] = 428 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Mg}^{2+}] = 47 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Ca}^{2+}] = 8.7 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Sr}^{2+}] = 0.26 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Cs}^+] = 0.21 \text{ mmol/L}$  であった。材料 10 mg を模擬汚染水 2 mL に加え、振とう器で 1 日振とうした。得られた溶液の上澄みに含まれる各種イオンの濃度を ICP 装置で測定して分配係数を求めたところ、Sr イオンと Cs イオンに対する分配係数は、それぞれ 1500 mL/g、5600 mL/g であったことから、本材料はストロンチウムイオンとセシウムイオンの同時吸着剤として機能することが分かった。

### 3.2 金属酸化物材料の構造解析（再委託先：分子研）

#### 3.2.1 金属酸化物の解析に関する研究

信州大チームが調製したチタン酸化物について、XPS などを用いて、電子状態解析を行った。測定したデータは東北大チームに送り、精密解析を依頼した。調製条件と電子状態の関連を調べるため、試薬の当量比、アルカリの種類や濃度などの影響を解析した。尚、ここで示す SEM、EDX、XPS、AFM データは、複数の個所で得られたデータの代表例である。

##### ① 標準作製法で調製した金属酸化物の解析

まず、信州大チームが標準作製法で調製した金属酸化物 S-1（表 3.1.1）の構造と電子状態の解析を行った結果について示す。S-1 は、ストロンチウム吸着反応に対して、カチオン交換容量 4.59 meq/g を示す。S-1 の構造を解析するために測定した SEM 像（二次電子像）を図 3.2.1-1 に示す。図 3.2.1-1 には様々なスケールで得られた像を示してあり、(a) 119.6  $\mu\text{m} \times 95.7 \mu\text{m}$ 、(b) 23.9  $\mu\text{m} \times 19.1 \mu\text{m}$ 、(c) 12.0  $\mu\text{m} \times 9.6 \mu\text{m}$ 、(d) 4.8  $\mu\text{m} \times 3.8 \mu\text{m}$ 、(e) 2.4  $\mu\text{m} \times 1.9 \mu\text{m}$ 、(f) 1.2  $\mu\text{m} \times 0.96 \mu\text{m}$ 、(g) 600 nm  $\times$  480 nm のスケールでそれぞれ得られた像である。119.6  $\mu\text{m} \times 95.7 \mu\text{m}$  のスケールで得られた像（図 3.2.1-1(a)）では、S-1 のある 1 粒子の形状や表面状態を観察できる。このスケールでは、粒子はおおよそ滑らかな表面を有しており、しわのような構造（図 3.2.1-1(a) 黄矢印）や、ひび割れのような構造（図 3.2.1-1(a) 緑矢印）も見られた。23.9  $\mu\text{m} \times 19.1 \mu\text{m}$ （図 3.2.1-1(b)）や 12.0  $\mu\text{m} \times 9.6 \mu\text{m}$ （図 3.2.1-1(c)）の像は、図 3.2.1-1(a) の粒子表面を拡大して得られた像であるが、表面には大きなもので数  $\mu\text{m}$  程度（図 3.2.1-1(b) 赤矢印）の粒子が存在することが分かる。粒子の形状は、多角形の構造を有しており、それぞれの粒子で構造は異なる傾向があることが分かる。4.8  $\mu\text{m} \times 3.8 \mu\text{m}$ （図 3.2.1-1(d)）や 2.4  $\mu\text{m} \times 1.9 \mu\text{m}$ （図 3.2.1-1(e)）は、更に拡大して観察した像である。このスケールで観察すると、おおよそ粒子のサイズは揃っており、数十 nm から 100 nm 程度のサイズの粒子（例は図 3.2.1-1(e) の紫矢印で示したもの）が存在していることが分かる。更に拡大した 1.2  $\mu\text{m} \times 0.96 \mu\text{m}$ （図 3.2.1-1(f)）や 600 nm  $\times$  480 nm（図 3.2.1-1(g)）のスケールの像を見ると、数十 nm から 100 nm 程度のサイズの粒子がはっきりと確認できる。粒子の存在確率が低くなり、穴のような構造を持った領域（図 3.2.1-1(f)、(g) 中の白矢印で示した領域など）もあることが分かる。

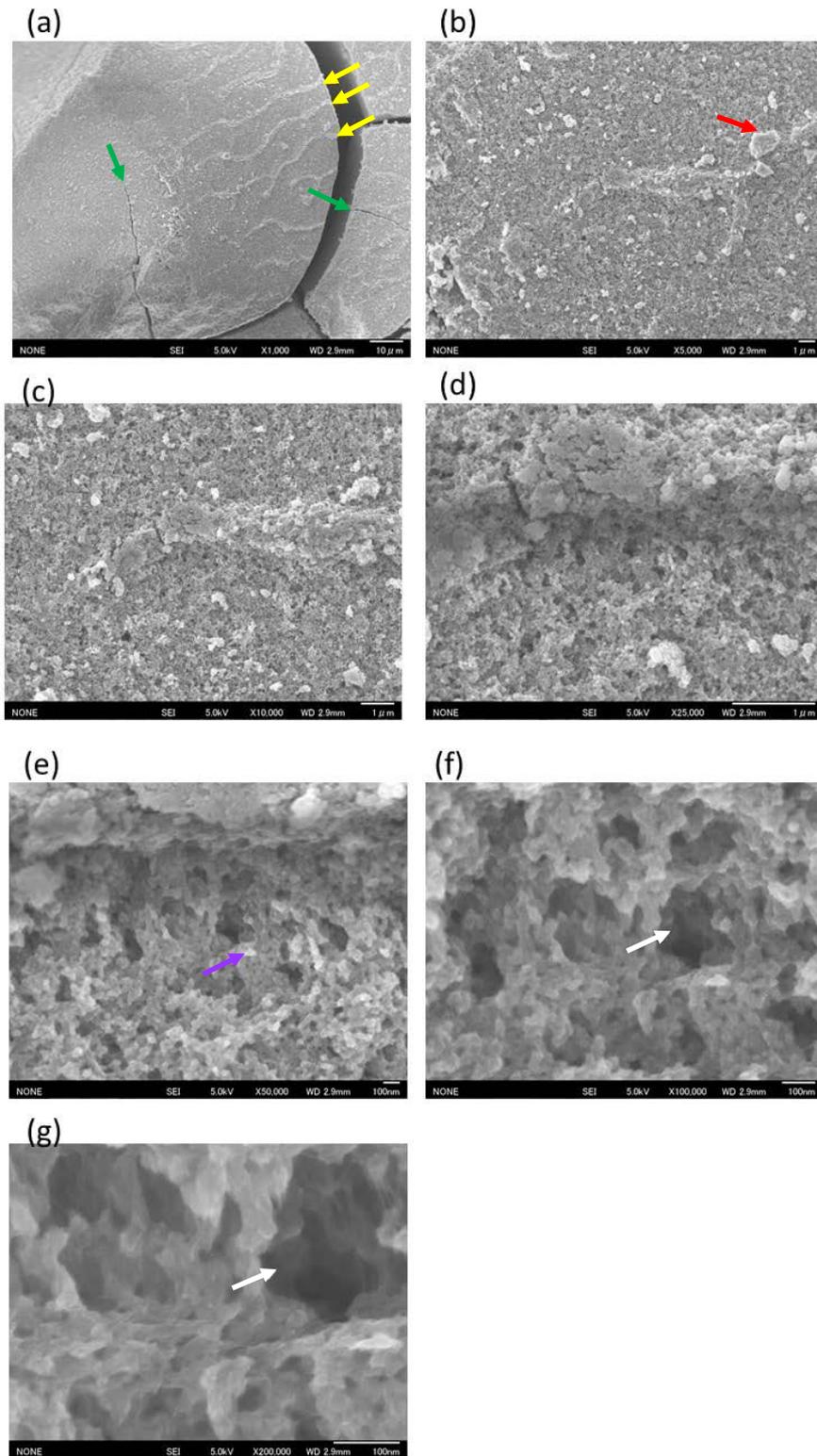


図 3.2.1-1 S-1 から得られた SEM 像 (二次電子像)  
 (a)  $119.6 \mu\text{m} \times 95.7 \mu\text{m}$ 、(b)  $23.9 \mu\text{m} \times 19.1 \mu\text{m}$ 、(c)  $12.0 \mu\text{m} \times 9.6 \mu\text{m}$ 、  
 (d)  $4.8 \mu\text{m} \times 3.8 \mu\text{m}$ 、(e)  $2.4 \mu\text{m} \times 1.9 \mu\text{m}$ 、(f)  $1.2 \mu\text{m} \times 0.96 \mu\text{m}$ 、  
 (g)  $600 \text{ nm} \times 480 \text{ nm}$  (矢印は本文を参照)

局所的な元素分布の偏りの存在を調べるために、エネルギー分散型 X 線のマッピング測定を行った結果を図 3.2.1-2 に示す。図 3.2.1-2(a)、(b)、(c) はそれぞれ、マッピングを行った領域における二次電子像、Ti K $\alpha$  マッピング、Na K $\alpha$  マッピングの結果を示している。Ti と Na の分布に顕著な偏析は見られなかった。

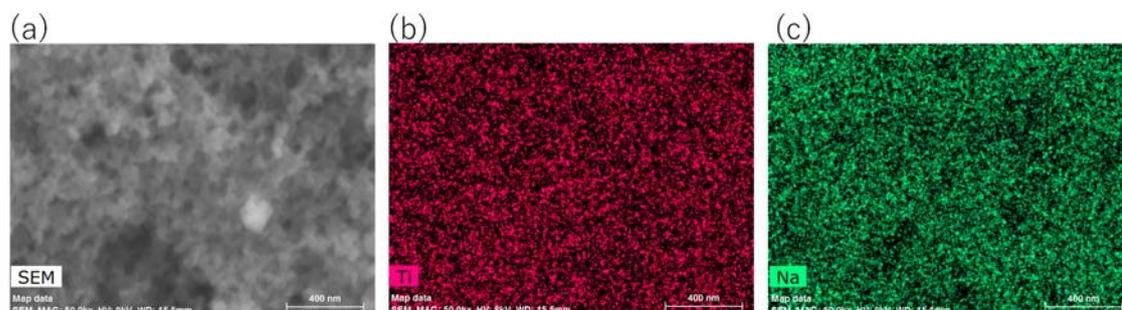


図 3.2.1-2 S-1 から得られた(a) 二次電子像、(b) Ti K $\alpha$  マッピング、(c) Na K $\alpha$  マッピング

次に、電子状態を解析するために、XPS スペクトルを測定した。まず、0~1100 eV の広いエネルギー領域における光電子のエネルギー分布を観測すると、S-1 の主成分と推測される Na、Ti、O 由来のピークが検出され、それ以外に、C 由来のピークが検出された。この中で、O や C は、S-1 以外の部分から放出された光電子の可能性を否定できないため、今回は解析対象から外し、Na と Ti を研究対象とした。また、試料は大気中に保存しているため、大気との反応によって変質している可能性がある。そのため、試料は Ar<sup>+</sup>スパッタリングで表面を研磨した。研磨の時間は、Ar<sup>+</sup>スパッタリング時間を 30 s 毎に区切って、XPS スペクトルを測定し、その変化がおおよそ収まったところと判断し、予備検討を行った結果から、Ar<sup>+</sup>スパッタリング時間を 60 s と定めた。S-1 から得られた XPS スペクトルを図 3.2.1-3 に示す。Ti 2p 領域を図 3.2.1-3(a)、Na 1s 領域を図 3.2.1-3(b) に示している。入射光は Al K $\alpha$  線 (1486.6 eV) を用い、帯電補正のために電子中和銃からの電子線を照射しながら測定した。Ti 2p 3/2 の Ti<sup>4+</sup> のピークを 458.7 eV とすることで、エネルギー補正を行った。強度の規格化は、Ti 2p 3/2 の強度で行った。Ar<sup>+</sup>スパッタリングを行う前の試料で、Ti 2p 領域で得られた XPS スペクトルを図 3.2.1-3(a) 黒で示す。Ti 2p 3/2 領域では、457.9 eV にピークが見られた。また、Ti 2p 1/2 領域では、463.6 eV にピークが見られた。ピーク解析の結果 (図 3.2.1-3(b) 青、緑)、457.9 eV のピークは 458.7 eV と 456.9 eV にピークを持つ 2 つのピークでフィッティングできることが分かった。また、463.6 eV のピークは、464.5 eV と 462.7 eV にピークを持つ 2 つのピークでフィッティングできた。標準試料として測定したルチル型 TiO<sub>2</sub> の XPS スペクトルの結果を参照すると、456.9 eV と 462.7 eV のピークは、Ti<sup>3+</sup> に由来するピークと帰属される。また、458.7 eV 付近と 464.5 eV 付近に検出されたピークは Ti<sup>4+</sup> に由来すると帰属される。Ti 2p 3/2 領域のピーク面積比から Ti<sup>4+</sup> と Ti<sup>3+</sup> の存在比を求めると、Ti<sup>4+</sup> : Ti<sup>3+</sup> = 48 % : 52 % となった。この測定結果から、S-1 の表面に存在する Ti は、Ti<sup>4+</sup> と Ti<sup>3+</sup> が同程度存在するということが分かる。また、Na 1s 領域からは、1071.3 eV にピークが検出された (図 3.2.1-3(d) 黒)。標準試料から得られたスペクトルと比較しても同じピーク位置を持つ物質が見つからなかったため、このピークの由来を帰属することはできなかったが、酸化状態は Na<sup>+</sup> であると推測している。次に、60 s の Ar<sup>+</sup>スパッタリング後に得られた XPS スペクトルを図 3.2.1-3(a)、(c)、(d) の赤で示す。Ti 2p 領域では、Ti<sup>3+</sup> に由来するピーク

### 3.2-3

の強度が減少し、 $\text{Ti}^{4+}$ に由来するピークの強度が増加した（図 3.2.1-3(a) 赤）。Ti 2p  $3/2$  領域のピーク面積比から  $\text{Ti}^{4+}$ と  $\text{Ti}^{3+}$ の存在比を求めると、 $\text{Ti}^{4+} : \text{Ti}^{3+} = 58 \% : 42 \%$ となった（図 3.2.1-3(c) 青、緑）。また、Na 1s 領域では、ピーク強度が減少し、1072.5 eV にピークを持ち、ピーク幅が狭まった（図 3.2.1-3(d) 赤）。このスペクトルのみから Na の状態の帰属は困難であるが、NaCl を標準試料として測定した XPS スペクトルは、1072.0 eV 付近にピークを示すことから、1072.5 eV のピークは、 $\text{Na}^+$ に由来し、NaCl 中の  $\text{Na}^+$ に似た状態にあると推測される。これらの結果から、S-1 の表面は、 $\text{Ti}^{4+}$ と  $\text{Ti}^{3+}$ が同程度存在し、Na は  $\text{Na}^+$ の状態が存在していると推測される。S-1 の内部は、 $\text{Ti}^{4+}$ が  $\text{Ti}^{3+}$ に比べて多い状態にあると考えられる。Na は  $\text{Na}^+$ の状態が存在し、表面に比べて存在比率が低いと考えられる。

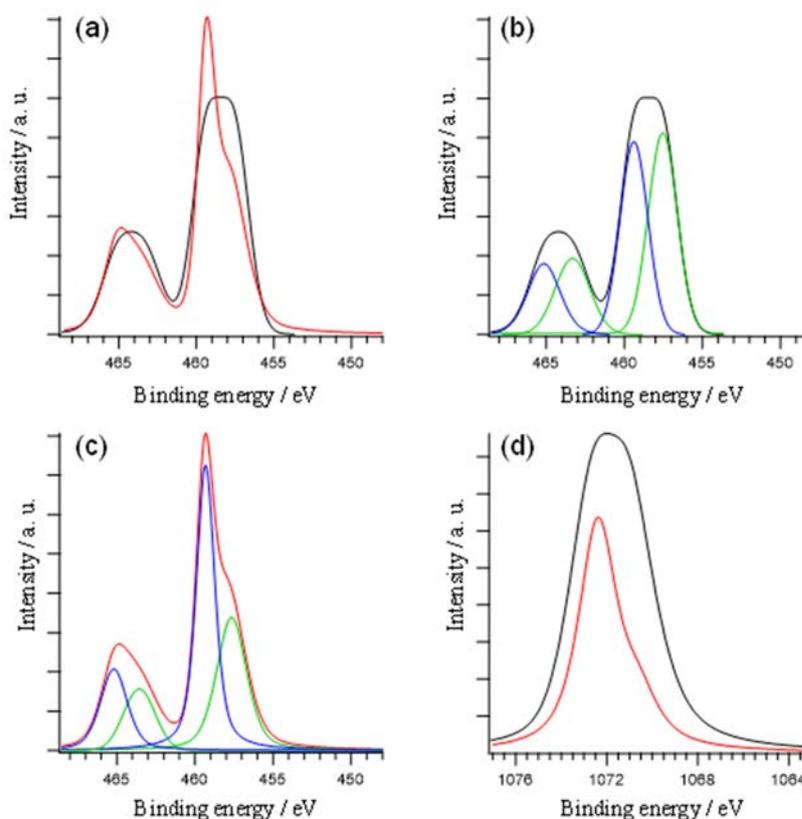


図 3.2.1-3 S-1 から得られた XPS スペクトル

(a) Ti 2p 領域、(b) (c) (a) に示されたスペクトルのピーク解析結果、(d) Na 1s 領域  
 {黒： $\text{Ar}^+$ スパッタリングなし、赤：60 s  $\text{Ar}^+$ スパッタリング後に得られたスペクトル  
 ( $\text{Ar}^+$ スパッタリング条件：1 keV、10 mA)、青・緑：ピーク解析で得られた曲線}

## ② 試薬 1 の当量比の効果

次に、金属酸化物の調製時の試薬 1 の当量比が、得られる金属酸化物の構造や電子状態に与える影響を調べた。S-1 の調製では、化合物 A の水溶液 (20 mmol/L、250 mL) に対して、試薬 1 を 20 mmol 加えていたが、ここでは、試薬 1 の添加量を 15 mmol で調製した金属酸化物 (表 3.1.1 の S-5) について、構造や電子状態を解析し、試薬 1 の当量比の影響を調べた。

図 3.2.1-4 に S-5 から得られた SEM 像 (二次電子像) を示す。119.6  $\mu\text{m} \times 95.7 \mu\text{m}$  のスケールで得られた像 (図 3.2.1-4(a)) では、S-5 の粒子表面を観察している。S-5 の粒子表面

は、おおよそ S-1 に似ており、粒子表面はおおよそ平坦な構造を有していた。S-1 で見られたしわのような構造 (図 3.2.1-4(a) 黄矢印) や、ひび割れのような構造 (図 3.2.1-4(a) 緑矢印) は S-5 でも同様に観察された。23.9  $\mu\text{m}$   $\times$  19.1  $\mu\text{m}$  (図 3.2.1-4(b)) や 12.0  $\mu\text{m}$   $\times$  9.6  $\mu\text{m}$  (図 3.2.1-4(c)) の像からは、大きなもので数  $\mu\text{m}$  程度の多角形粒子 (図 3.2.1-4(b) 赤矢印) が様々な構造で観察されたが、これも S-1 と似た傾向であった。4.8  $\mu\text{m}$   $\times$  3.8  $\mu\text{m}$  (図 3.2.1-4(d)) や 2.4  $\mu\text{m}$   $\times$  1.9  $\mu\text{m}$  (図 3.2.1-4(e)) の像では、観察される粒子のサイズはおおよそ揃っており、数十 nm から数百 nm 程度のサイズの粒子 (図 3.2.1-4(e) 紫矢印) が観察され、これも S-1 と似ていた。1.2  $\mu\text{m}$   $\times$  0.96  $\mu\text{m}$  (図 3.2.1-4(f)) や 600 nm  $\times$  480 nm (図 3.2.1-4(g)) のスケールの像では、S-1 ほど鮮明ではないが、凹構造になった領域 (図 3.2.1-4(f) 白矢印) が存在することが分かる。以上の観察結果から、S-5 は、S-1 と似た構造を有していることが分かる。

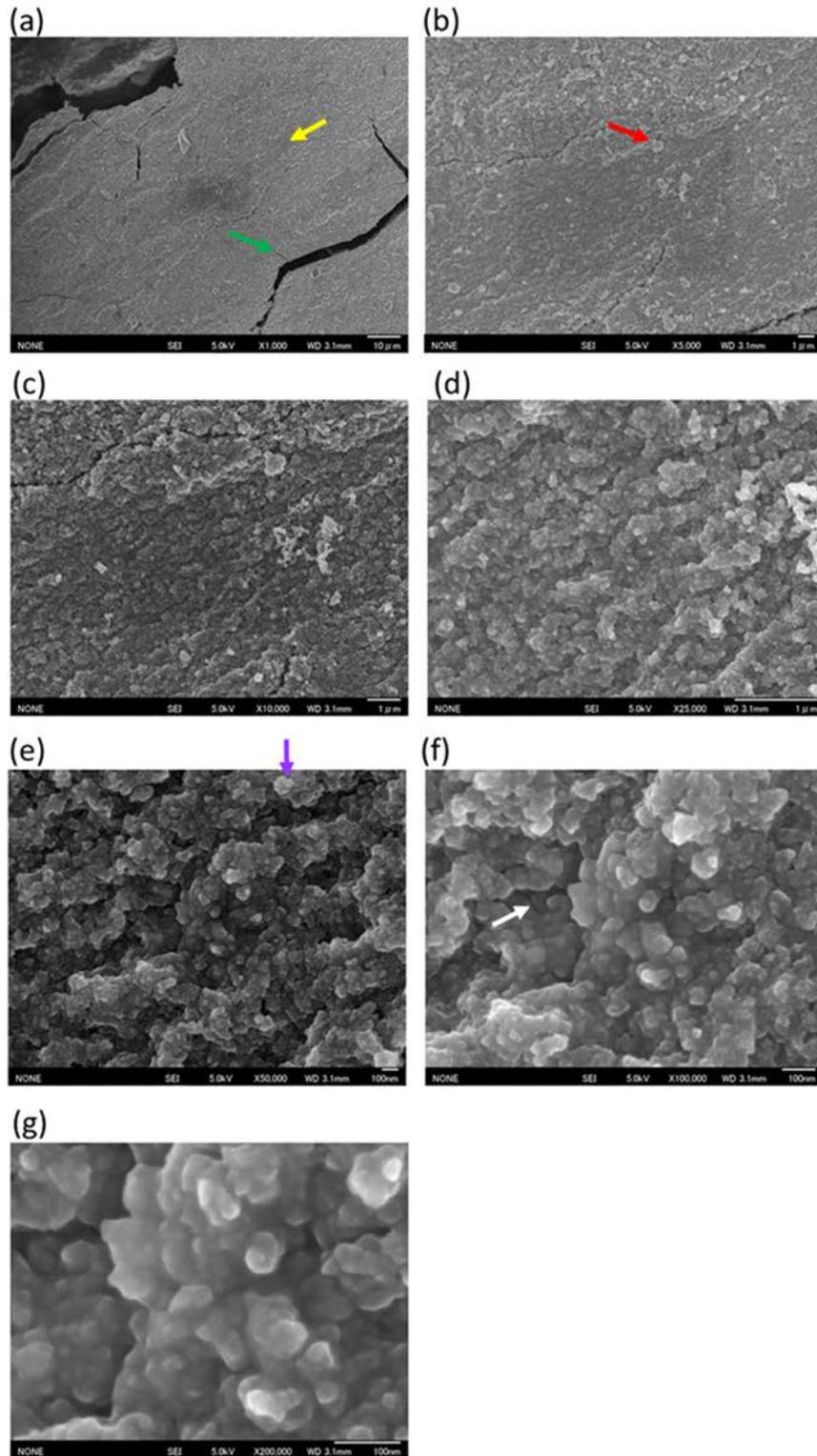


図 3.2.1-4 S-5 から得られた SEM 像 (二次電子像)  
 (a)  $119.6 \mu\text{m} \times 95.7 \mu\text{m}$ 、(b)  $23.9 \mu\text{m} \times 19.1 \mu\text{m}$ 、(c)  $12.0 \mu\text{m} \times 9.6 \mu\text{m}$ 、  
 (d)  $4.8 \mu\text{m} \times 3.8 \mu\text{m}$ 、(e)  $2.4 \mu\text{m} \times 1.9 \mu\text{m}$ 、(f)  $1.2 \mu\text{m} \times 0.96 \mu\text{m}$ 、  
 (g)  $600 \text{ nm} \times 480 \text{ nm}$  (矢印は本文を参照)

次に、XPS スペクトルの測定から電子状態を解析した。図 3.2.1-5(a) 赤は、S-5 から得られた Ti 2p 領域のスペクトルを示している。図 3.2.1-5(a) 黒は、S-1 から得られたスペクトルを比較用に示しているが、S-5 と S-1 から得られたスペクトルがよく似ていることが分かる。また、Na 1s 領域で得られたスペクトルを図 3.2.1-5(c) に示す。S-5 から得られたスペクトル (図 3.2.1-5(c) 赤) は、S-1 から得られたスペクトル (図 3.2.1-5(a) 黒) に比べて 1070.8 eV 付近にショルダーピークを持つスペクトルになっており、異なる状態を含んでいることが分かるが、1072.3 eV のピーク形状は似ていると考えられる。これらの結果から、S-5 の電子状態は、Ti の状態は S-1 と似た状態にあると考えられる。一方、Na の状態は、S-1 と似た状態のものもあるが、酸化状態や配位状態が異なる状態のものも含まれていると考えられる。

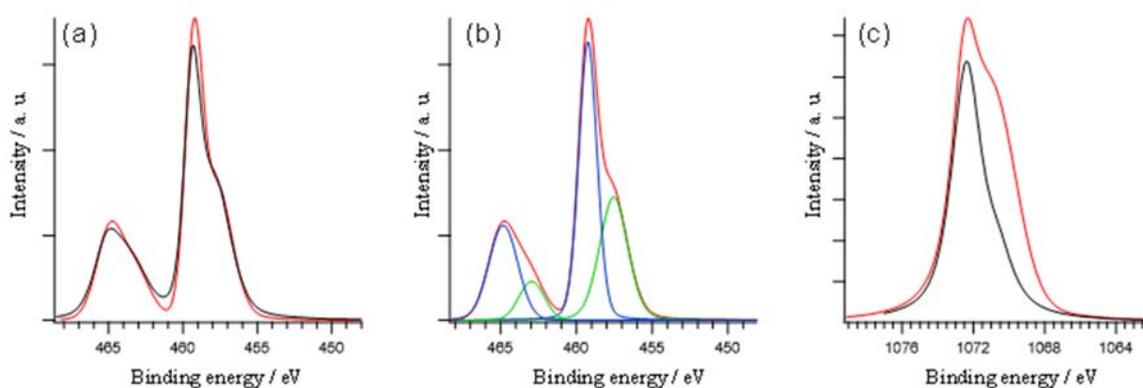


図 3.2.1-5 S-5 から得られた XPS スペクトル (赤)

(a) Ti 2p 領域、(b) (a) に示されたスペクトルのピーク解析結果、  
(c) Na 1s 領域で得られたスペクトル

{比較のために S-1 から得られた XPS スペクトル (黒) も示してある。

(Ar<sup>+</sup>スパッタリング条件：1 keV、60 s、10 mA)、青・緑：ピーク解析で得られた曲線}

以上の構造と電子状態の解析結果から、試薬 1 の当量比を減らして調製した S-5 は S-1 と似た構造を持っており構造に対する効果は大きくない。また、電子状態については、Ti は S-1 と似ていてその効果は大きくないが、Na は少し異なる状態も含んでいることから、試薬 1 の当量比の影響があることが分かる。尚、S-5 は、Sr イオン吸着反応においてカチオン交換容量 4.07 meq/g を示し、S-1 と似た性能を示すが、これは、構造や Ti の電子状態が似ていることに由来すると考えられる。

### ③ アルカリ 1 水溶液濃度の効果

次に、金属酸化物の調製時のアルカリの濃度が、得られる金属酸化物の構造や電子状態に与える効果を調べた。S-1 では、アルカリとして 1 mol/L のアルカリ 1 水溶液を使用していたが、ここでは、5 mol/L のアルカリ 1 水溶液を使用して調製した金属酸化物 (表 3.1.1 の S-18) について、構造や電子状態を解析し、アルカリ濃度の効果を調べることにした。S-18 は Sr イオン吸着反応に対して、カチオン交換容量 4.79 meq/g を示し、S-1 と同程度であるが、吸着速度は S-1 よりも速いことが分かっている。

図 3.2.1-6 に S-18 から得られた SEM 像（二次電子像）を示す。119.6  $\mu\text{m}$   $\times$  95.7  $\mu\text{m}$  のスケールで得られた像（図 3.2.1-6(a)）では、S-18 の粒子表面を観察している。S-18 の粒子表面は、ひび割れがある点は、S-1 に似ていたが、S-1 で見られたようなしわのような構造ははっきりとは観察されなかった。23.9  $\mu\text{m}$   $\times$  19.1  $\mu\text{m}$ （図 3.2.1-6(b)）や 12.0  $\mu\text{m}$   $\times$  9.6  $\mu\text{m}$ （図 3.2.1-6(c)）の像からは、大きなもので数  $\mu\text{m}$  程度の多角形粒子（図 3.2.1-6(b) 赤矢印）が様々な構造で観察されたが、これは S-1 と似た傾向であった。4.8  $\mu\text{m}$   $\times$  3.8  $\mu\text{m}$ （図 3.2.1-6(d)）や 2.4  $\mu\text{m}$   $\times$  1.9  $\mu\text{m}$ （図 3.2.1-6(e)）の像では、観察される粒子のサイズはおおよそ揃っており、数十 nm から数百 nm 程度のサイズの粒子（図 3.2.1-6(e) 紫矢印）が観察され、これも S-1 と似ていた。1.2  $\mu\text{m}$   $\times$  0.96  $\mu\text{m}$ （図 3.2.1-6(f)）や 600 nm  $\times$  480 nm（図 3.2.1-6(g)）のスケールの像では、S-1 のように穴のような領域（図 3.2.1-6(f) 白矢印）が存在していた。ここで、600 nm  $\times$  480 nm（図 3.2.1-6(g)）を詳しく見ると、S-1 とは異なる構造を有していることが分かった。特徴的な部分を橙色の矢印で示したが、繊維状の構造が粒子表面に形成されていた。この構造を確認するために、拡大した像を図 3.2.1-6(h)に示すが、橙色の矢印で示した部分に繊維状の構造が存在することが分かる。

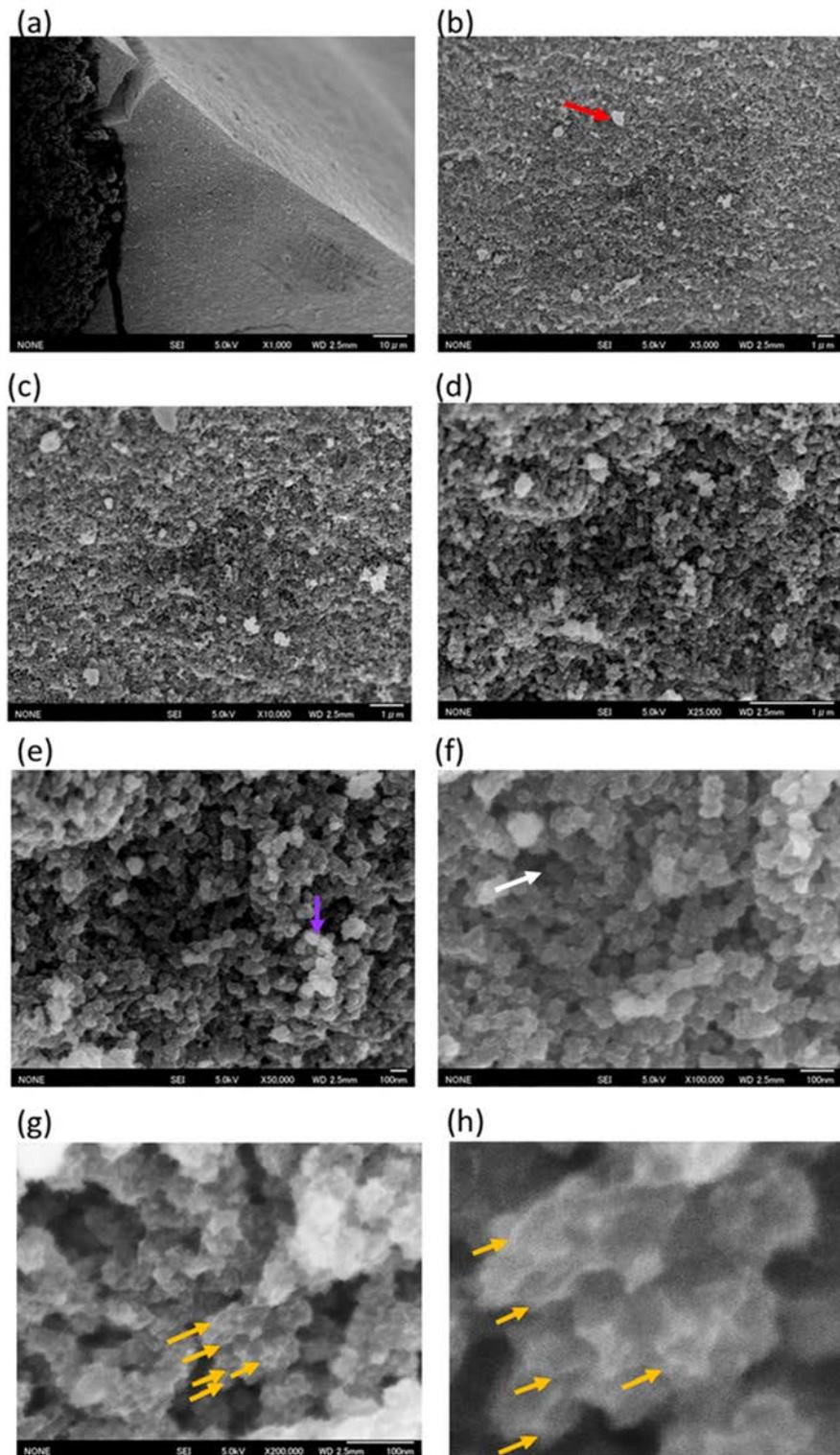


図 3.2.1-6 S-18 から得られた SEM 像 (二次電子像)  
 (a)  $119.6 \mu\text{m} \times 95.7 \mu\text{m}$ 、(b)  $23.9 \mu\text{m} \times 19.1 \mu\text{m}$ 、(c)  $12.0 \mu\text{m} \times 9.6 \mu\text{m}$ 、  
 (d)  $4.8 \mu\text{m} \times 3.8 \mu\text{m}$ 、(e)  $2.4 \mu\text{m} \times 1.9 \mu\text{m}$ 、(f)  $1.2 \mu\text{m} \times 0.96 \mu\text{m}$ 、  
 (g)  $600 \text{ nm} \times 480 \text{ nm}$ 、(h)  $180 \text{ nm} \times 96 \text{ nm}$   
 (矢印は本文を参照)

次に、XPS スペクトルの測定から電子状態を解析した。図 3.2.1-7(a) 赤は、S-18 から得られた Ti 2p 領域のスペクトルを示している。図 3.2.1-7(a) 黒は、S-1 から得られたスペクトルであるが、S-1 に比べて、457.9 eV 付近の強度がやや強く、Ti<sup>3+</sup>成分が多いことが分かる。ピーク解析の結果 (図 3.2.1-7(b))、S-18 では Ti<sup>4+</sup> : Ti<sup>3+</sup> = 31 % : 69 % の存在比であり、Ti<sup>3+</sup>の比率が高いことが分かる。また、Na 1s 領域で得られたスペクトルを図 3.2.1-7(c)に示す。S-18 から得られたスペクトル (図 3.2.1-7(c) 赤) は、S-1 から得られたスペクトル (図 3.2.1-7(c) 黒) に比べてピーク強度が強く、またピーク幅も大きなことから、異なる状態を含んでいることが分かる。これらの結果から、S-18 の電子状態は、Ti の状態は Ti<sup>3+</sup>が主成分であり、Na の状態も S-1 と異なる状態にあることが分かる。

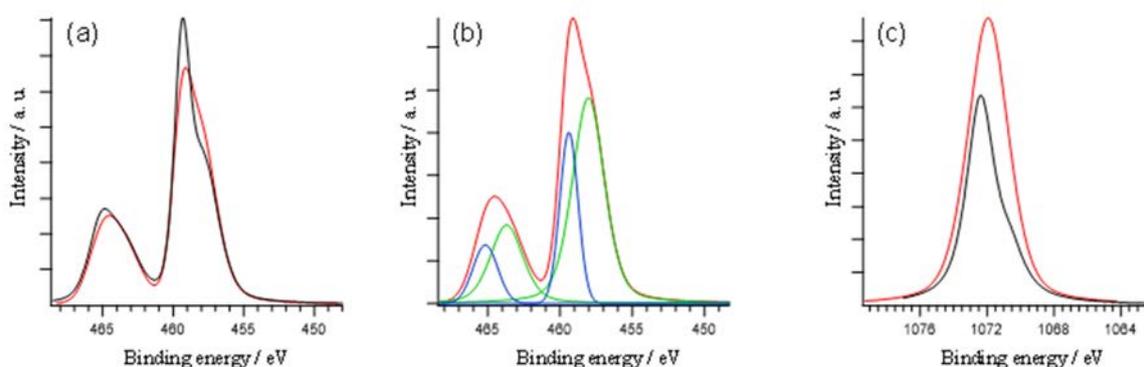


図 3.2.1-7 S-18 から得られた XPS スペクトル (赤)

(a) Ti 2p 領域、(b) (a)に示されたスペクトルのピーク解析の結果、  
(c) Na 1s 領域で得られたスペクトル

{比較のために S-1 から得られた XPS スペクトル (黒) も示してある。

(Ar<sup>+</sup>スパッタリング条件 : 1 keV、60 s、10 mA)、青・緑 : ピーク解析で得られた曲線}

以上の構造と電子状態の解析結果から、アルカリ 1 の濃度を高めて調製した S-18 は S-1 では見られない繊維状の構造を持っていた。電子状態については、Ti<sup>3+</sup>が主成分であり、Na も S-1 とは異なる状態も含んでいる。これらは、アルカリ 1 の濃度を高めた効果であると考えられる。S-18 は、Sr イオン吸着反応において高い吸着速度を示すが、これには、繊維状の構造や Ti<sup>3+</sup>が多い電子状態が関係している可能性が考えられる。

#### ④ アルカリの種類の効果

本項目では、金属酸化物の調製時のアルカリの種類が、得られる金属酸化物の構造や電子状態に与える効果を調べた。これまではアルカリ 1 水溶液を使用していたが、ここでは、アルカリ 2 水溶液を使用し、その効果を解析した。アルカリ 2 水溶液を使用して調製した金属酸化物 (表 3.1.1 の S-31) について、構造や電子状態を解析し、アルカリ濃度の効果を調べることにした。また、Sr イオン吸着反応に対して、カチオン交換容量 4.20 meq/g を示し、この値は S-1 と同程度であるが、分配係数が S-1 よりも高いことや、Cs 吸着性能を示すという特徴がある。

図 3.2.1-8 に S-31 から得られた SEM 像 (二次電子像) を示す。119.6 μm × 95.7 μm のスケールで得られた像 (図 3.2.1-8(a)) では、S-1 などで見られたしわのような構造やひび割れ

がはっきりとは観察されず、異なる傾向を示した。23.9  $\mu\text{m}$ ×19.1  $\mu\text{m}$  (図 3.2.1-8(b)) や 12.0  $\mu\text{m}$ ×9.6  $\mu\text{m}$  (図 3.2.1-8(c)) の像からも、S-1 とは異なる様子が見られ、このスケールで比較的小さなサイズの粒子が同程度のサイズで存在していた。4.8  $\mu\text{m}$ ×3.8  $\mu\text{m}$  (図 3.2.1-8(d)) や 2.4  $\mu\text{m}$ ×1.9  $\mu\text{m}$  (図 3.2.1-8(e)) の像で、粒子のサイズが確認できるようになり、100 nm よりも小さい粒子が存在することが分かる。1.2  $\mu\text{m}$ ×0.96  $\mu\text{m}$  (図 3.2.1-8(f)) や 600 nm×480 nm (図 3.2.1-8(g)) のスケールの像では、粒子の形状がはっきりと観察され、丸みを帯びた多角形の構造であることが分かる。S-1 のように穴のような領域 (図 3.2.1-8(f) 白矢印) の存在も観察された。これらの結果から、S-31 は、全体的に S-1 とは異なる構造を有することが分かった。

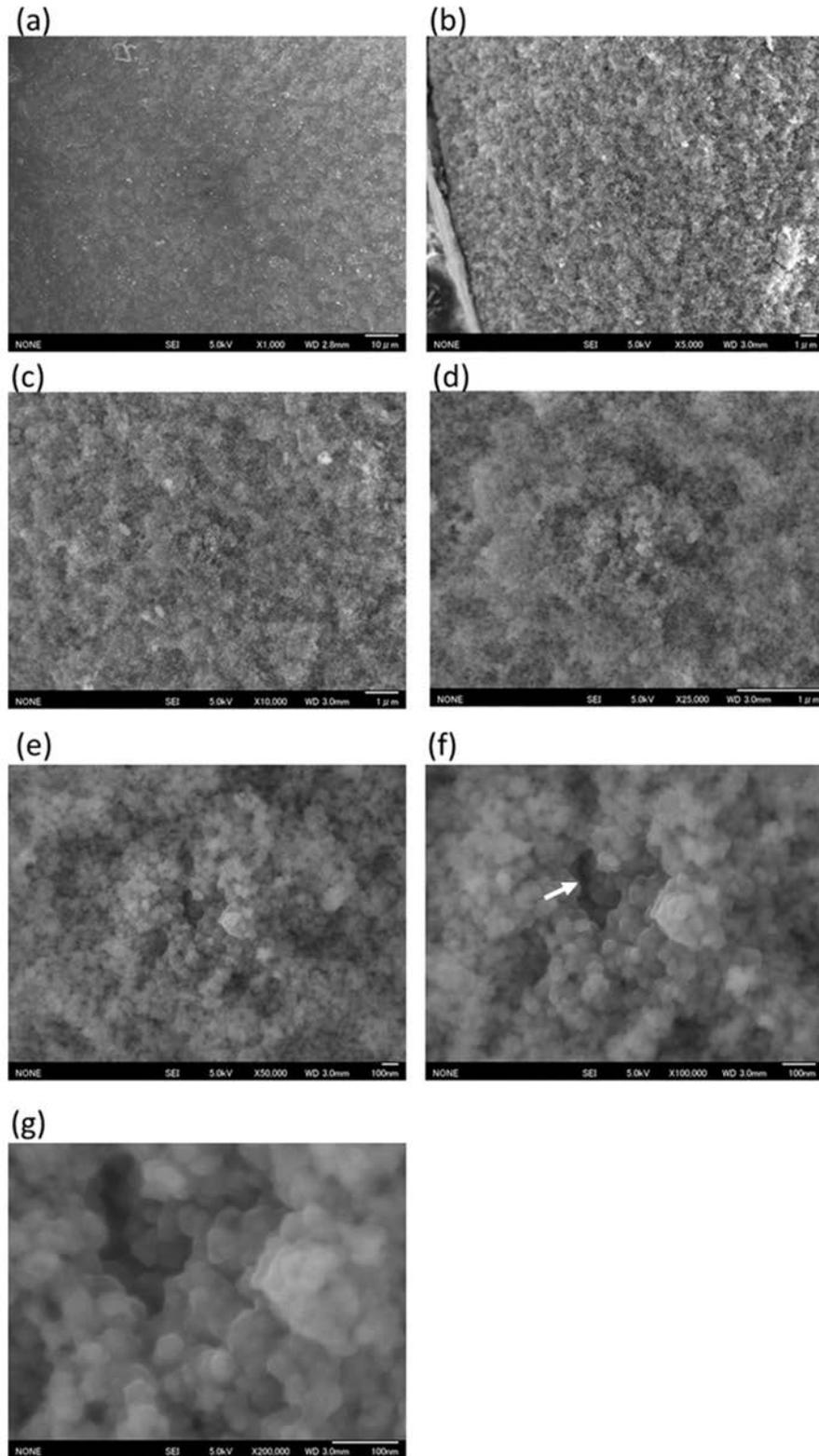


図 3.2.1-8 S-31 から得られた SEM 像 (二次電子像)  
 (a)  $119.6 \mu\text{m} \times 95.7 \mu\text{m}$ 、(b)  $23.9 \mu\text{m} \times 19.1 \mu\text{m}$ 、(c)  $12.0 \mu\text{m} \times 9.6 \mu\text{m}$ 、  
 (d)  $4.8 \mu\text{m} \times 3.8 \mu\text{m}$ 、(e)  $2.4 \mu\text{m} \times 1.9 \mu\text{m}$ 、(f)  $1.2 \mu\text{m} \times 0.96 \mu\text{m}$ 、  
 (g)  $600 \text{ nm} \times 480 \text{ nm}$  (矢印は本文を参照)

次に、XPS スペクトルの測定から電子状態を解析した。図 3.2.1-9(a) 赤は、S-31 から得られた Ti 2p 領域のスペクトルを示している。図 3.2.1-9(a) 黒は、S-1 から得られたスペクトルであるが、S-1 に比べて、458.6 eV 付近の強度が強く、Ti<sup>3+</sup>成分が多いと考えられる。ピーク解析の結果（図 3.2.1-9(b)）、S-31 中では Ti<sup>4+</sup> : Ti<sup>3+</sup> = 54 % : 46 % の存在比であり、Ti<sup>4+</sup>と Ti<sup>3+</sup>が同程度で存在することが分かる。また、Na 1s 領域で得られたスペクトルを図 3.2.1-9(c)に示す。S-31 から得られたスペクトル（図 3.2.1-9(c) 赤）は、S-1 から得られたスペクトル（図 3.2.1-9(c) 黒）に比べてピーク強度が強く、またピーク幅も大きなことから、異なる状態を含んでいることが分かる。これらの結果から、S-31 の電子状態について、Ti の状態は Ti<sup>4+</sup>と Ti<sup>3+</sup>が含まれており、Na の状態も S-1 と少し異なる状態にあることが分かる。S-31 が示す高い分配係数や、Cs への吸着反応性能は、これらの違いが関連している可能性が考えられ、更に詳細の検討を進める。

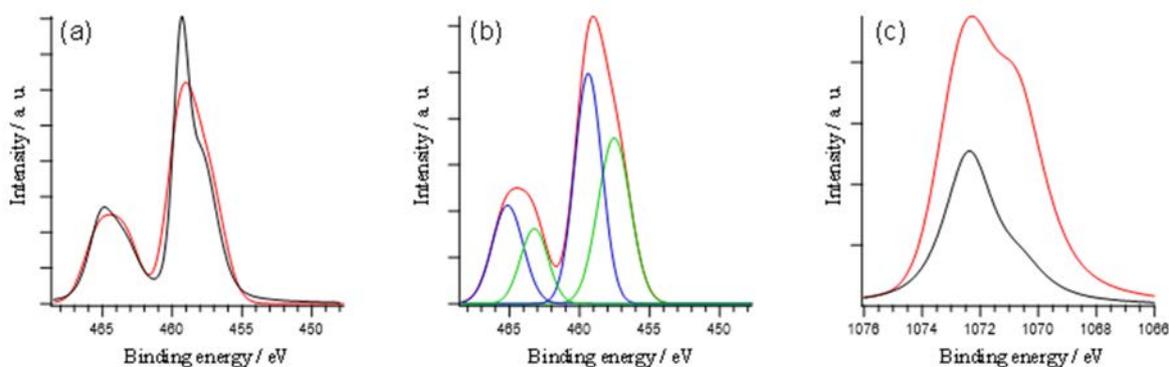


図 3.2.1-9 S-31 から得られた XPS スペクトル (赤)

(a) Ti 2p 領域、(b) (a)に示されたスペクトルのピーク解析の結果、  
(c) Na 1s 領域で得られたスペクトル

{比較のために S-1 から得られた XPS スペクトル (黒) も示してある。

(Ar<sup>+</sup>スパッタリング条件 : 1 keV、60 s、10 mA)、青・緑 : ピーク解析で得られた曲線}

### 3.2.2 イオン吸着反応による構造変化の解析に関する研究

ストロンチウムイオン吸着後の材料に対して SEM などを用いて構造を解析し、作製条件の違いによる変化を調べた。AFM 測定については液中で予備測定を行った。

#### ① 標準作製法で調製した金属酸化物の解析

本研究で対象とする金属酸化物は、Sr イオン吸着反応中に、Na イオンを脱離し、Sr イオンが挿入される。この時、金属酸化物の構造や電子状態が変化すると考えられ、その機構を解明することで、新規材料開発が促進されると期待される。本項目では、Sr イオン吸着反応前後の構造や電子状態の変化を解析することで、反応機構の理解を深めることを目的としている。S-1 を、Sr イオンを含む反応溶液で処理し、Sr イオン吸着反応が進行した後に得られた試料を S-1(Sr)とした。

図 3.2.2-1 に S-1(Sr)から得られた SEM 像 (二次電子像) を示す。この試料は、測定中に像のコントラストが不連続に変化するなど、試料の帯電と思われる現象が頻りに観測された。そのため、今回測定した粒子は、比較的サイズが小さく、帯電の効果が低い試料で観察する

こととした。S-1(Sr)のSEM観察は、これまで他の試料では観測していた $119.6\ \mu\text{m}\times 95.7\ \mu\text{m}$ のスケールでは像中の粒子が小さくなってしまうため、ここではデータを示していない。まず、 $23.9\ \mu\text{m}\times 19.1\ \mu\text{m}$ のスケールで得られた像(図3.2.2-1(a))では、注目した粒子の全体像が観察された。S-1で存在していたしわのような構造や、ひび割れははっきりとは確認されなかった。 $12.0\ \mu\text{m}\times 9.6\ \mu\text{m}$ (図3.2.2-1(b))の像には、数百nmサイズの粒子(赤矢印など)が多角形で存在していた。 $4.8\ \mu\text{m}\times 3.8\ \mu\text{m}$ (図3.2.2-1(c))や $2.4\ \mu\text{m}\times 1.9\ \mu\text{m}$ (図3.2.2-1(d))の像で、粒子のサイズが確認できるようになり、100nmよりも小さい粒子が存在することが分かる。 $1.2\ \mu\text{m}\times 0.96\ \mu\text{m}$ (図3.2.2-1(e))や $600\ \text{nm}\times 480\ \text{nm}$ (図3.2.2-1(f))のスケールの像では、粒子の形状がはっきりと観察された。S-1のように穴のような領域(図3.2.2-1(f)白矢印)の存在も観察された。S-1と異なる特徴として、S-18で観察されたような繊維状の構造(図3.2.2-1(f)橙矢印)が確認された。これは、Srイオン吸着反応によって生成したものと考えられる。

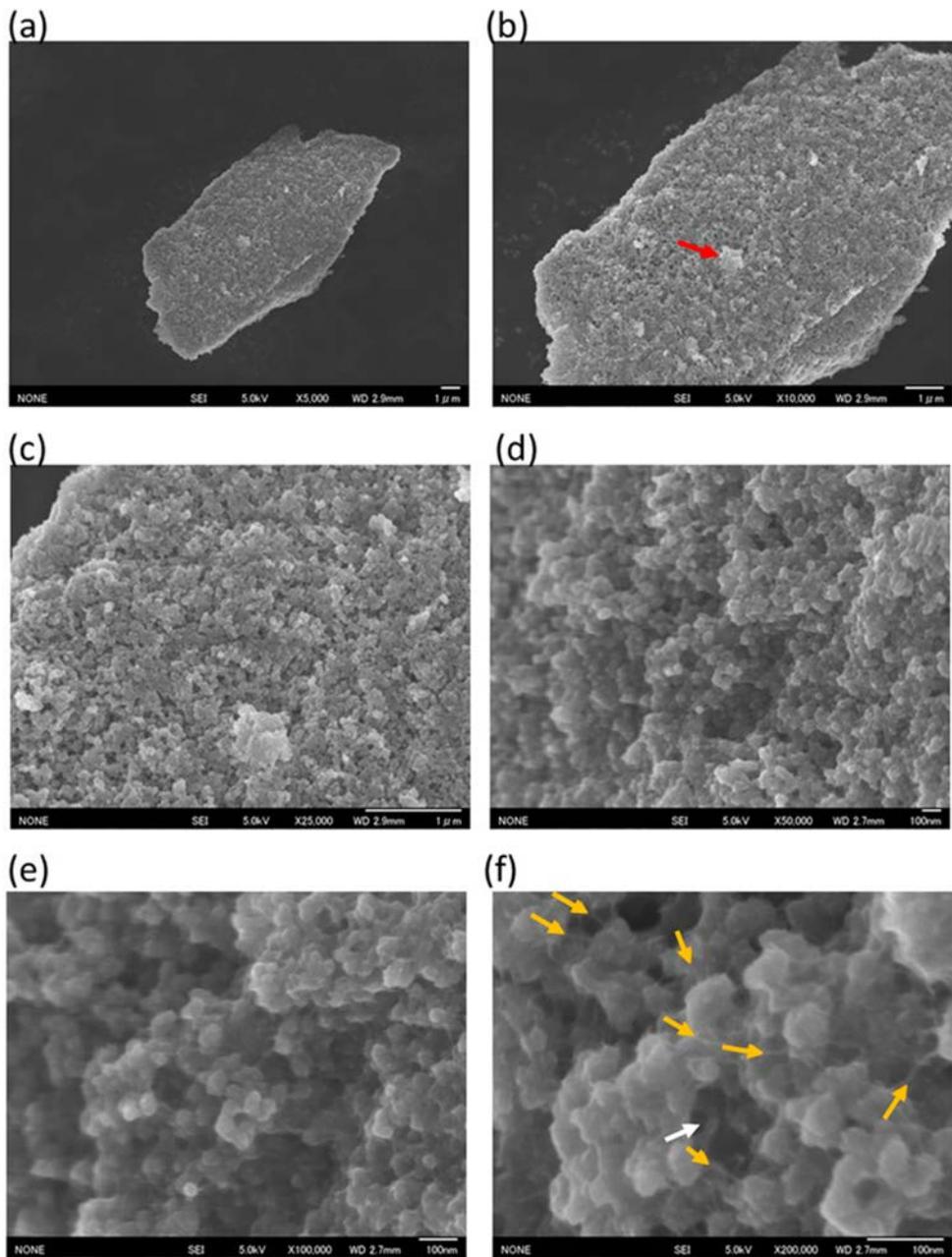


図 3.2.2-1 S-1(Sr)から得られたSEM像（二次電子像）

- (a)  $23.9\ \mu\text{m} \times 19.1\ \mu\text{m}$ 、(b)  $12.0\ \mu\text{m} \times 9.6\ \mu\text{m}$ 、(c)  $4.8\ \mu\text{m} \times 3.8\ \mu\text{m}$ 、  
 (d)  $2.4\ \mu\text{m} \times 1.9\ \mu\text{m}$ 、(e)  $1.2\ \mu\text{m} \times 0.96\ \mu\text{m}$ 、(f)  $600\ \text{nm} \times 480\ \text{nm}$   
 (矢印は本文を参照)

② 試薬1の当量比の効果

調製時の試薬1の量をS-1に比べて1.25倍としたS-5を、Srイオンを含む反応溶液で処理し、Srイオン吸着反応が進行した後に得られた試料をS-5(Sr)とした。図3.2.2-2にS-5(Sr)から得られたSEM像（二次電子像）を示す。この試料も、試料の帯電と思われる現象が

頻繁に観測された。ここでは比較的鮮明な像が得られたスケールの結果を示す。まず、 $4.8\ \mu\text{m} \times 3.8\ \mu\text{m}$  (図 3.2.2-2(a)) の像では、粒子サイズが、数百 nm 程度の粒子が見える。S-1(Sr) で得られた同じスケールの像 (図 3.2.2-1(c)) に比べて全体的に粒子サイズが大きな傾向があるように見える。 $2.4\ \mu\text{m} \times 1.9\ \mu\text{m}$  (図 3.2.2-2(b)) の像では、更に粒子のサイズが確認できるようになり、100 nm を超える粒子が存在することが分かり、100 nm 以下の粒子が中心の S-1(Sr) と異なる傾向があることが分かる。 $1.2\ \mu\text{m} \times 0.96\ \mu\text{m}$  (図 3.2.2-2(c)) や  $600\ \text{nm} \times 480\ \text{nm}$  (図 3.2.2-2(d)) のスケールの像では、試料帯電の影響で粒子の形状がはっきりとは観察されなかった。S-1(Sr) で見られたような繊維状の構造 (図 3.2.2-1(f) 橙矢印) は、S-5(Sr) でも存在する (図 3.2.2-2(d) 橙矢印) ように見えるが、はっきりとは確認できなかった。

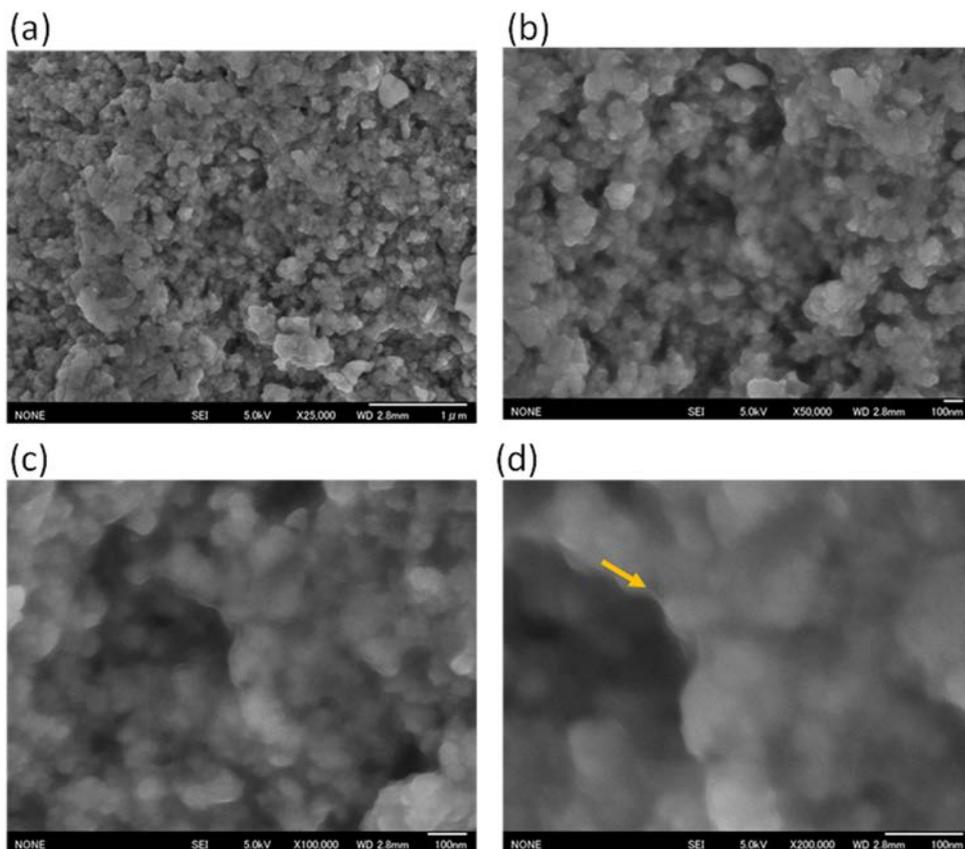


図 3.2.2-2 S-5(Sr) から得られた SEM 像 (二次電子像)  
 (a)  $4.8\ \mu\text{m} \times 3.8\ \mu\text{m}$ 、(b)  $2.4\ \mu\text{m} \times 1.9\ \mu\text{m}$ 、  
 (c)  $1.2\ \mu\text{m} \times 0.96\ \mu\text{m}$ 、(d)  $600\ \text{nm} \times 480\ \text{nm}$   
 (矢印は本文を参照)

## ③ アルカリ 1 水溶液濃度の効果

調製時のアルカリ 1 水溶液濃度を S-1 に比べて 3 倍とした S-16 を、Sr イオンを含む反応溶液で処理し、Sr イオン吸着反応が進行した後得られた試料を S-16(Sr) とした。図 3.2.2-3 に S-16(Sr) から得られた SEM 像（二次電子像）を示す。この試料も、試料の帯電と思われる現象が観測された。比較的鮮明な像を得ることが出来た  $4.8\ \mu\text{m} \times 3.8\ \mu\text{m}$  (図 3.2.2-3(a))、 $2.4\ \mu\text{m} \times 1.9\ \mu\text{m}$  (図 3.2.2-3(b))、 $1.2\ \mu\text{m} \times 0.96\ \mu\text{m}$  (図 3.2.2-3(c))、 $600\ \text{nm} \times 480\ \text{nm}$  (図 3.2.2-3(d)) の 4 つのスケールで得られた像を示す。 $4.8\ \mu\text{m} \times 3.8\ \mu\text{m}$  の像 (図 3.2.2-3 (a)) では、S-1(Sr) の同じスケールの像 (図 3.2.2-1 (c)) で見られたようなサイズ粒子は見られず、比較的大きな粒子が観察された。 $2.4\ \mu\text{m} \times 1.9\ \mu\text{m}$  (図 3.2.2-3(b)) の像では、その傾向がはっきりしており、S-1(Sr) の同じスケールの像 (図 3.2.2-1 (d)) で観察されたような  $100\ \text{nm}$  よりも小さい粒子はほぼ観察されなかった。 $1.2\ \mu\text{m} \times 0.96\ \mu\text{m}$  (図 3.2.2-3(c)) や  $600\ \text{nm} \times 480\ \text{nm}$  (図 3.2.2-3(d)) のスケールの像では、粒子の形状を更に拡大できたが、球状を示した S-1(Sr) とは異なる形状を示していた。また、S-1(Sr) で観察されたような繊維状の構造 (図 3.2.2-1 (f) 橙矢印) は、S-16(Sr) では観察されなかった。この結果は、試料の作製条件によってナノレベルでの構造が変化している場合があることを示している。

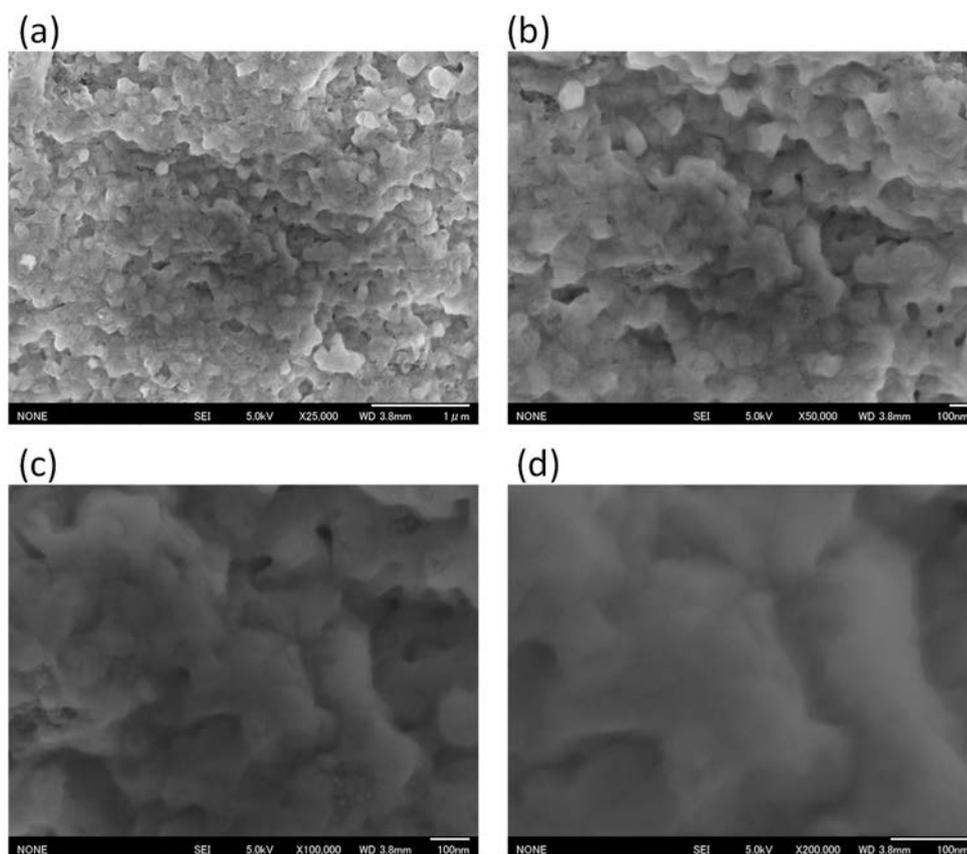


図 3.2.2-3 S-16(Sr) から得られた SEM 像（二次電子像）  
 (a)  $4.8\ \mu\text{m} \times 3.8\ \mu\text{m}$ 、(b)  $2.4\ \mu\text{m} \times 1.9\ \mu\text{m}$ 、  
 (c)  $1.2\ \mu\text{m} \times 0.96\ \mu\text{m}$ 、(d)  $600\ \text{nm} \times 480\ \text{nm}$

## ④ アルカリの種類の効果

調製時のアルカリとして、アルカリ 2 水溶液を使用した S-31 を、Sr イオンを含む反応溶液で処理し、Sr イオン吸着反応が進行した後に得られた試料を S-31(Sr)とした。図 3.2.2-4 に S-31(Sr) から得られた SEM 像（二次電子像）を示す。この試料も、試料が帯電する傾向があり、限られたスケールでのみ像を得ることができた。4.8  $\mu\text{m}$   $\times$  3.8  $\mu\text{m}$  (図 3.2.2-4(a)) では、粒子のサイズが確認できる。S-1(Sr) から得られた同じスケールの像 (図 3.2.2-1(c)) に比べて粒子の形状が不均一になっているようにも見える。2.4  $\mu\text{m}$   $\times$  1.9  $\mu\text{m}$  (図 3.2.2-4(d)) の像では、その傾向がはっきりしており、球状のみならず球状がつながったような形状が観測された。S-1(Sr) では粒子サイズが 100 nm 以下の球状の粒子が主に観察されたが、S-31(Sr) では、異なる傾向が見られた。

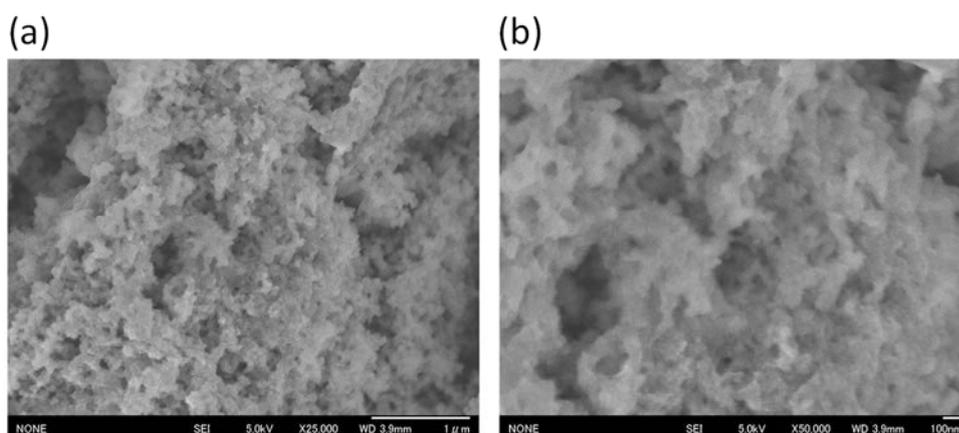


図 3.2.2-4 S-31(Sr) から得られた SEM 像（二次電子像）

(a) 4.8  $\mu\text{m}$   $\times$  3.8  $\mu\text{m}$ 、(b) 2.4  $\mu\text{m}$   $\times$  1.9  $\mu\text{m}$

## ⑤ AFM による液中解析

前項では、Sr イオン交換反応前後の変化を、SEM を用いて、ex-situ 解析を行った。反応機構をより深く理解するためには、反応中のその場解析を行うことが望ましい。そこで、本研究では、液中観察が可能な AFM を用いて、Sr イオン交換反応中の金属酸化物の構造などの物性を解析することで、反応機構の理解を深めたいと考えている。その解析のために、令和 2 年度は、金属酸化物を基板上に固定化し、液中（今回は水中）で AFM 測定を行うことを目的とした。まず、S-1 を水中で超音波処理を行い、試料を分散させた。その後、ガラス基板に分散液を滴下し、スピコートすることで S-1 をガラス上に固定化した。S-1 を固定化したガラスを、AFM の測定システムに設置し、水中で観察を行った。今回の実験では、カンチレバーはシリコン製の物を用い、各点でフォースカーブ測定を行うピークフォースタッピングモードで測定を行った。

図 3.2.2-5(a) に水中で得られた S-1 の topographic 像の一例を示す。粒子表面の形状は鮮明に観測することはできなかったが、1  $\mu\text{m}$  程度のサイズを持った粒子が観察され、その高さは約 300 nm であった。また、カンチレバーが表面から離れる際の引力から求められる adhesion 像も取得し、粒子内部に 0~2 nN 程度の adhesion 力の分布があることが分かった (図 3.2.2-5(b))。これらの結果から、水中での S-1 の観察、及び物性計測は可能であることが示された。しかし、この方法では、試料を安定に基板に固定できないことも分かった。図 3.2.2-5(c) は、図 3.2.2-5(a) を測定した後に連続 scan を続け、10 分後に得られた像であ

る。この像は、下から上の方向に観察する条件で観察を行ったが、粒子を scan している途中で粒子の像を得ることができなくなってしまった。これは、探針の scan の力によって、ガラス基板に固定化していた粒子が剥がれたと解釈しており、より安定に粒子を固定化する方法を探る必要があることが分かった。

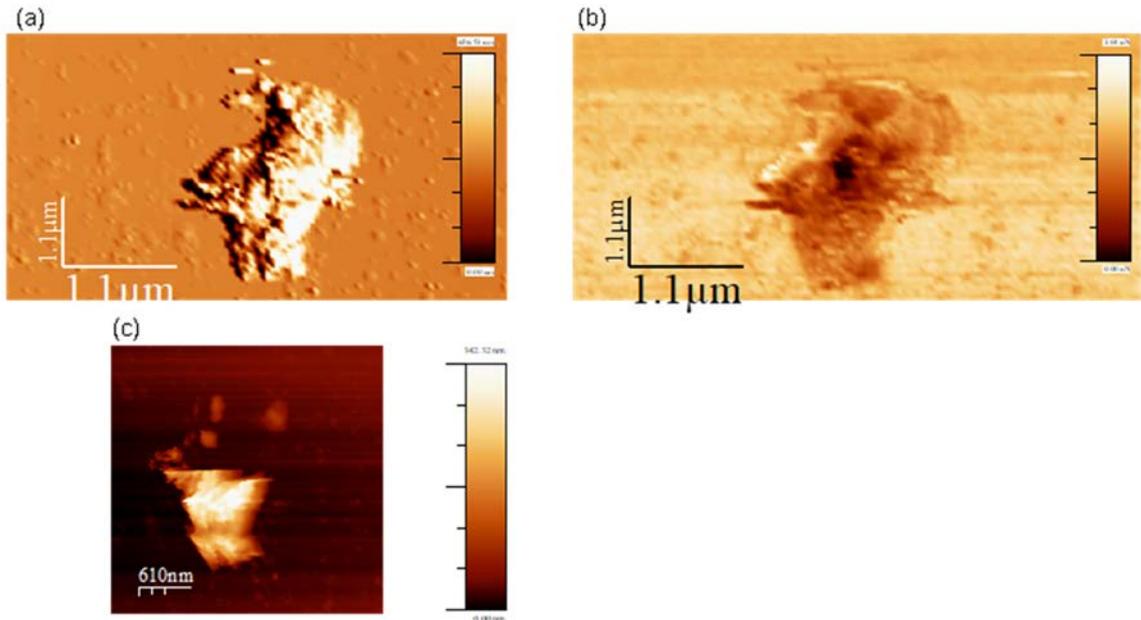


図 3.2.2-5 水中で得られたガラス基板に固定化した S-1 の AFM 像  
 (a) topographic 像、(b) adhesion 像、  
 (c) (a) の 10 分後に得られた topographic 像

以上のように、水中で金属酸化物試料を観察することが可能であることは確認できたが、より安定に試料を基板に固定化させる必要があることが分かった。

### 3.3 作製条件・構造データ・吸着性能間の相関解析（再委託先：東北大）

#### 3.3.1 吸着性能の最適化

吸着剤の構造に関するデータを収集・整理した。得られた構造データと、その構造に対応する吸着性能をまとめ、教師付きデータを作成した。SEM の画像データを用いて、微細構造の特徴抽出を行った。

本研究では、吸着剤の (i) 組成や作製プロセス、(ii) 吸着剤の構造、(iii) 吸着剤の性能、の相関を解析して、高性能な吸着剤を作製することを目的としている。令和 2 年度は、吸着剤の構造に関するデータを収集・整理した。得られた構造データと、その構造に対応する吸着性能をまとめ、教師付きデータを作成した。SEM の画像データを用いて、微細構造の特徴抽出を行った。

#### ① 機械学習の概要

機械学習、特に教師付き機械学習と呼ばれる手法は、端的には、入力  $x$  と出力  $y$  がデータとしてあった時に、 $y = f(x)$  の関数  $f(x)$  を推定する手法である。本課題では、化学組成や作製プロセスが入力に相当し、吸着性能が出力に相当する。この入出力関係が推定できれば、新たな入力、例えば組成、が与えられた時の性能の予測や、更には、高い性能を持つための入力の条件などを推定することが可能になる。関数を推定するためには、 $N$  個のデータがあった時に、データのインデックスを  $i \in [1, N]$  として入出力のデータ  $\{x_i, y_i\}$  が  $y = f(x)$  をできるだけ満たすように最適な関数を探すことが基本的な作業になる。本課題で扱うイオン交換の性能は、多くの要素が絡む複雑なメカニズムからなると予想され、更に、入力である化学組成や作製プロセスの候補は膨大で高次元になっている。一方、最適化する性能は、イオン交換の容量を決める Cation Exchange Capacity、イオン交換の選択性 Distribution Coefficient、吸着速度などの数個である。従って、関数  $y = f(x)$  は高次元の  $x$  から  $y$  へのマップということになる。関数の複雑性にも依存するが、一般的にはこのような問題を最適化するためには多くのデータ、少なくとも数千のデータが通常必要となる。しかしながら、このような膨大な可能性をすべて実験的に作製・測定するのは困難である。そこで、可能な限り少ないデータで有益な情報を引き出すことがデータ科学的な挑戦になる。そのためには、本課題のイオン交換現象で知られている知識 (domain knowledge と呼ばれる。) をうまく活用して推定を行うことが重要である。

本課題の目的でも触れたように、イオン交換材料は、原子スケールから、100 nm~10  $\mu$ m 程度のスケール、100  $\mu$ m 程度のスケール、目で見えるスケール、などの階層性を持ち、それぞれの階層で特徴的な構造を持つと考えられる。後述するように、原子スケールでは、チタン酸材料は層状構造を持ち、層の間に閉じ込められたイオンを交換することでイオン吸着が起きる。一方、目で見えるスケールでは、粉状や粒状の材料となってそこに溶液を通すことでイオン交換を行う。それらの間のスケールでも、化学組成や作製プロセスに依存する、あるいは依存しない構造が見られる。これらの構造の情報を活用して推定を行うことを本課題では計画している。従って、本課題では、関数  $y = f(x)$  は二段階になっており、化学組成や作製プロセスを入力  $x$  にして、構造を出力  $y$  とするステップと、構造を入力  $x$  にして、吸着性能を出力  $y$  とするステップからなる。

データが少ないことに対するもう 1 つの対策として、実験計画手法を用いることを検討している。これは、現在手元にあるデータから、次に性能の向上が期待できるサンプル点を提案し、その実験を行うことで更に推定の精度を高めていくという手法である。代表的な例は、

ベイズ最適化によるものがある[7]。例えば、手元にあるデータから推定を行って、比較的性能が高いと推定される入力領域で、推定の不定性が大きければ、そこは更に大きな性能が出る可能性があるとして期待できる。その点を実際に実験的に測定することで、性能が上がれば、更に高性能の点を探索し、上がらなくても推定の精度が上がり、次に探索すべき点を特定しやすくなる。このようなサイクルを何回か回すことで少ないデータで高い性能の材料を得られるのではないかと考えている。

② 吸着剤の構造に関するデータを収集・整理

データ科学的な手法を用いるためには、すべての作製条件（化学組成や作製プロセス）がリスト化されている必要がある。サンプル毎にリストの項目が異なっていたり、欠損があったりしていても原理的には推定は可能であるが、実質データ数が少なくなることになり、推定は困難になる。そこで、吸着材料の作製プロセスを整理して、すべてのデータに対応できるリスト化を行った。通常作製プロセスは、化合物 X と Y を混ぜて何°Cで何時間静置して、などと表現されるが、リストにするために、化合物の名前、量、濃度、温度、静置時間、などすべて別の項目にしてリスト化した。サンプルを図 3.3.1-1 に示す。また、機械学習を行うためには、データは数値化されていなければ解析が困難である。データが文字のラベルでも推定は可能であるが、この場合データが離散的になるため、その間の値をとることができない。材料の作製プロセスでは化合物の濃度などの連続的な量が多く含まれる。連続的な量と離散的な量が混ざったデータは解析が困難であるため、すべての項目を数値データになるように検討を行った。

| 作製済み |   | 送付済み | ID         | EC(meq/g) | Kd (mL/g) | Kd (mL/g) | Alkali | 濃度 (mol/L) | 添加量 (mL) | 浸漬時間 (h) |
|------|---|------|------------|-----------|-----------|-----------|--------|------------|----------|----------|
| ✓    | ✓ |      | YM-10      | 4.59      | 3.40E+04  | 3.70E+02  | アルカリ 1 | 1          | 100      | 24       |
| ✓    | ✓ |      | YM-10-ポルミル | -         | -         | -         | アルカリ 1 | 1          | 100      | 24       |
| ✓    | ✓ |      | YM-10-吸着後  | -         | -         | -         | アルカリ 1 | 1          | 100      | 24       |
| ✓    | ✓ |      | YM-11      | 3.8       | 2.70E+05  | 1.10E+02  | アルカリ 1 | 1          | 100      | 24       |
| ✓    | ✓ |      | YM-12      | 3.7       | 4.30E+05  | -         | アルカリ 1 | 1          | 100      | 24       |
| ✓    | ✓ |      | YM-13      | 4.13      | 2.70E+05  | -         | アルカリ 1 | 0.5        | 100      | 24       |
| ✓    | ✓ |      | YM-14      | 4.54      | 3.70E+05  | 1.63E+02  | アルカリ 1 | 3          | 100      | 24       |
| ✓    | ✓ |      | YM-15      | 4.79      | 1.80E+05  | 2.06E+02  | アルカリ 1 | 5          | 100      | 24       |
| ✓    | ✓ |      | YM-16      | 3.97      | 1.30E+06  | -         | アルカリ 1 | 1          | 100      | 24       |
| ✓    | ✓ |      | YM-17      | 4.47      | -         | -         | アルカリ 1 | 1.5        | 100      | 24       |
| ✓    | ✓ |      | YM-18      | 4.47      | -         | -         | アルカリ 1 | 2.5        | 100      | 24       |
| ✓    | ✓ |      | YM-19      | 4.73      | -         | -         | アルカリ 1 | 4          | 100      | 24       |
| ✓    | ✓ |      | YM-20      | 4.59      | -         | -         | アルカリ 1 | 2          | 100      | 24       |
| ✓    | ✓ |      | YM-21      | 4.55      | -         | -         | アルカリ 1 | 1          | 100      | 120      |
| ✓    | ✓ |      | YM-22      | 4.53      | -         | -         | アルカリ 1 | 1          | 100      | 72       |
| ✓    | ✓ |      | YM-23      | 4.53      | -         | -         | アルカリ 1 | 1          | 100      | 24       |

図 3.3.1-1 ラベルを付けたサンプルの作製条件及び吸着性能のリスト

データが数値化されていない場合の他の問題点として、3 個のデータ点があった時に、それらの間の距離関係を入れられないということがある。例えば、Cu、Fe、Al の 3 種類のいずれかの金属原子が作製条件の化合物に含まれる場合を考える。3 種類を 1、2、3 とラベル付けしてしまうと、これは Cu と Fe、Fe と Al がそれぞれ近くて、Cu と Al が遠い、ということ仮定していることになる。別の言い方をすると、ラベルの付け方を 1、2、3 とするか 3、2、1 とするかで結果が変わってしまうことを意味している。この恣意性をなくすために、各原子を特徴付ける量、例えば、原子番号や原子半径、イオン価数などの数値でそれぞれの原

子を表現することにする。現在のマテリアルズインフォマティクスでは、様々な数値化の手法が提案されている。

現状の検討では考慮されていない点についても少し議論する。まず、実験結果は、作製者や作製日、あるいは試料の調整の仕方などの微妙な違いにも左右されると考えられる。現在のリストでは、これらの点は考慮されていない。吸着性能は同じ条件でもばらつくことが考えられるが、これはデータの不定性として推定に取り入れることは可能である。ただし、推定では、不定性は無相関のノイズとして取り入れるため、何か強い相関がある場合には、正しい結果が得られない。次に、作製プロセスの順番も考慮されていない。現状の作製プロセスでは、作業の順番を入れ替えるということは考えられないので、順番の情報をリストに入れる必要はないのではないかと考えている。

### ③ 構造データと、その構造に対応する吸着性能をまとめ、教師付きデータを作成

次に、上記のリストと、SEM 像などの構造データを関係付けた。リストは作製条件毎にラベル (YM-10、MO-1 など) が付いており、SEM 画像も、このラベルに紐付けている。リストには吸着性能もまとめられているので、リストと画像データから、{作製条件、構造} 及び {構造、吸着性能} の入出力関係 $\{x, y\}$ を作成して教師付きデータとした。

### ④ SEM の画像データを用いた微細構造の特徴抽出

#### a 画像解析の概要

令和 2 年度は予備的な解析として、SEM 測定によって得られた画像の解析からどのようなデータが得られるのかを検討した。現在得られている画像の特徴として、数百 nm の粒状の構造が寄り集まって凝集体を形成したものが確認できる (図 3.3.1-2)。この粒のサイズや分布は吸着性能に影響を及ぼすと考えられるので、これらの情報を画像から抽出することが可能か検討を行った。より精密な解析は令和 3 年度にトポロジカルデータ解析を用いて行うことを計画している。

まず、画像解析手法の基本的な考え方について議論する。画像は位置座標 $(x, y)$ における輝度 $I(x, y)$ を現したものである。色がある場合には、RGB に対応する輝度があるが、本研究では白黒画像を主に解析するために 1 つの輝度のみを考える。SEM 画像のサイズを $N_x \times N_y$ とすると、輝度は $N_x \times N_y$ 次元のベクトルデータになる。通常輝度は、 $[0, 255]$ の整数値をとるが解析の簡便化のために $[0, 1]$ の実数をとるようにする。

画像解析では、輝度データから画像の特徴量を計算する。図 3.3.1-2 のように、SEM 画像では、10~100 nm 程度の粒子状の構造が見られるので、この構造の情報を取り出す方法を検討した。画像の中に存在する複数の粒子を抽出し、その形状や大きさを測定する方法は画像解析の分野で色々知られている。1 つの方法は、画像を二値化し、erosion (浸食: エッジから 1 ピクセル削る。) や dilation (膨張: エッジから 1 ピクセル膨らませる。) の操作を繰り返すものである。erosion-dilation の順で行うと (open と呼ばれる。)、細かいノイズを除去でき、dilation-erosion の順で行うと (close と呼ばれる。)、細かい穴を埋めることができる。画像の二値化の際に、粒子が存在する場所の輝度の分布と、背景の輝度の分布との中間に閾値を選ぶと、粒子の領域のみを抽出することができる。この手法は、コインが画像内に複数存在するような問題の場合にはうまくいくが、本課題の図 3.3.1-2 の画像のように、粒子 1 粒 1 粒の境界全体が明確でない場合には、粒子を個別に抽出することは困難である。

別の問題として、SEM 画像の元となるサンプルや撮影日毎に画像のコントラストが大き

く異っており、二値化の閾値を1つに定めることが困難ということもある。ある画像で用いた閾値を別の画像に用いると、画像がほぼすべて黒くなったり白くなったりする可能性がある。画像毎に異なる閾値を用いる場合には、その閾値をどのように選ぶのかということが問題になる。

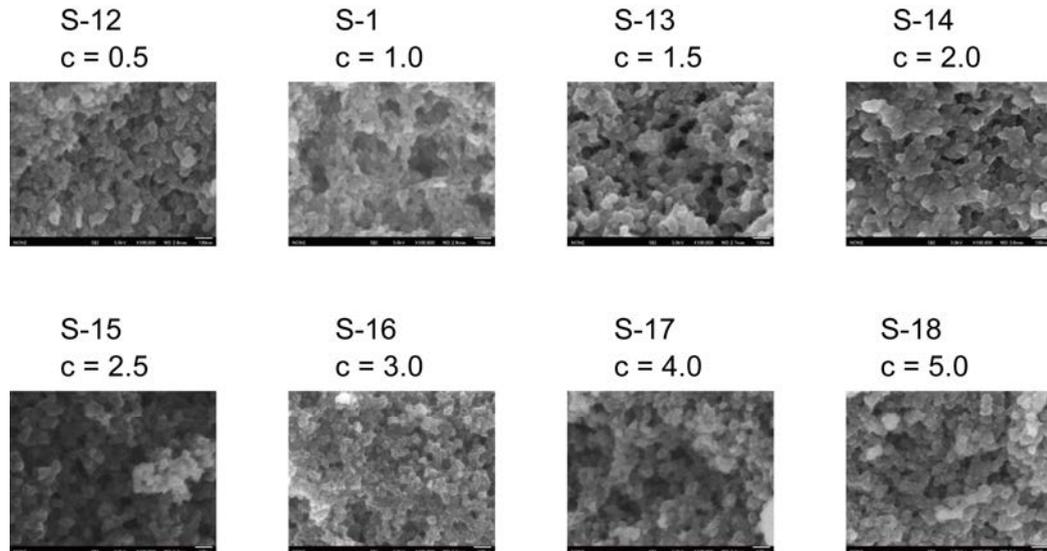


図 3.3.1-2 アルカリ濃度を変化させた時の SEM 画像の構造  
(c はアルカリ濃度を示す)

#### b Minkowskii functional による解析

上記の問題点を克服するために、令和2年度は、Minkowskii functional と呼ばれる手法を採用した[8]。この手法では、画像の二値化を閾値の小さい値から大きい値へ変化させながら行う。閾値が小さい時には、二値画像は真っ白になり、閾値が大きい場合には二値画像は真っ黒になる。二値画像の白い部分のピクセル数は閾値を大きくすると単調に減少するが(図3.3.1-3)、この変化の仕方によって画像を特徴付けるのが本手法の特徴である。本手法では、特定の閾値の値を使わずに、閾値を変化させた時の解析結果の変化を見ることにより、閾値の値を選ぶ任意性を排除することができる。

Minkowskii functional では、変化させた各閾値に対して、 $d + 1$ 次元の不変量を計算する。ここで $d$ は空間次元であり、本課題では二次元画像をデータとしているので $d = 2$ である。この場合、3つの不変量は、二値化後の黒い領域の総面積、エッジのトータルの長さ(周長)、そして、オイラー数である。令和2年度では、面積と周長に着目して解析を行う。残されたオイラー数については後で議論する。不変量とは並進や回転操作によって変化しないという意味である。SEM 画像の微細構造の細かさは、周長が長くなると細かい構造が存在することになる。粒子状の構造の表面積が増えると、SEM 画像内でのエッジの長さも長くなるため、主に周長に注目して構造の細かさを解析した。繊維状の構造は、構造体の表面積を増やすので、周長から検出することが可能である。

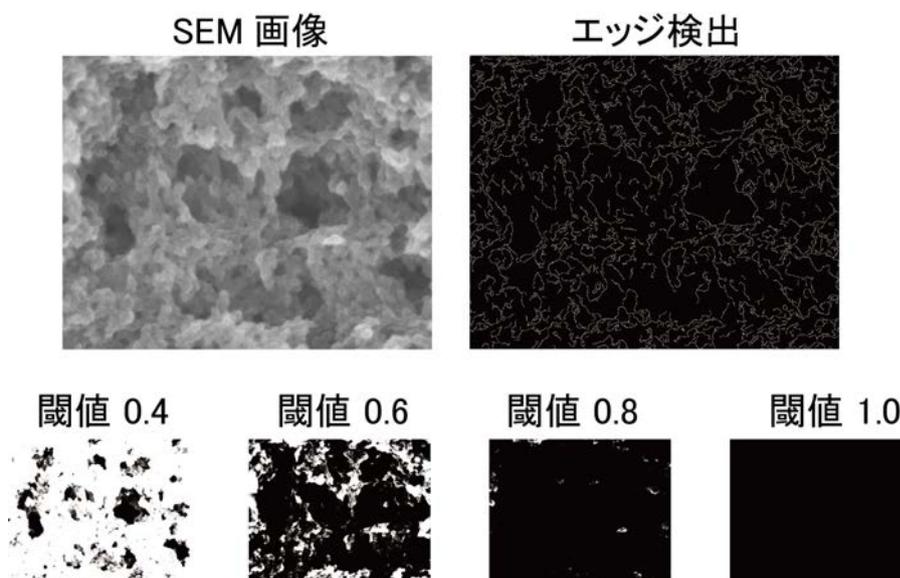


図 3. 3. 1-3 閾値を変えた時の二値化した SEM 画像

図 3. 3. 1-4 に、解析の例を示す。閾値が 0 の時にはすべての領域が密度に含まれるので、密度は 1 になる。ここで、密度は $[0, 1]$ の範囲内に規格化している。閾値を大きくすると密度は単調に下がっていき、最終的に 0 になる。周長も二値化の閾値に対して単調に減少する。

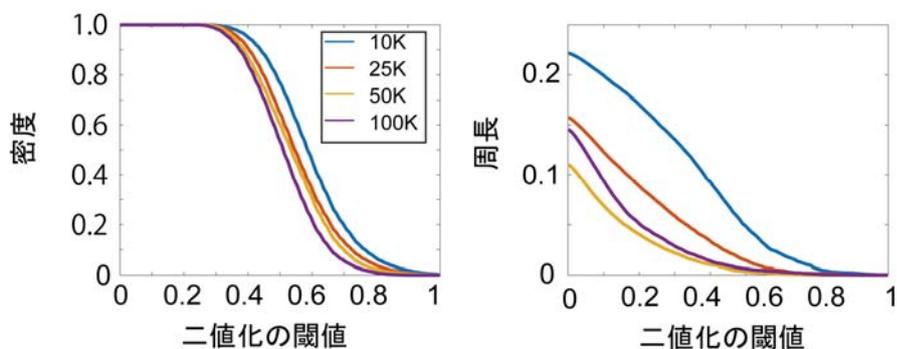


図 3. 3. 1-4 二値化の閾値を変化させた時の、画像内の白ピクセルの密度とエッジの長さ（周長）の密度の例  
(異なる色は異なる倍率の画像の結果を表す)

上記で議論したように、条件の異なるサンプルの SEM 画像はコントラストが異なるので、2つの画像を比較するには規格化をする必要がある。ここでは、密度の閾値に対する変化をすべての画像で同じになるように規格化を行う。すべての画像に対して、輝度に重みをかけて、図 3. 3. 1-5 のように直線になるように規格化する。密度の閾値に対する曲線は、画像の輝度を、その閾値の値から 1 までで積分したものと等価である。従って、図 3. 3. 1-6 が直線になるということは、輝度のヒストグラムを平坦にしていることに相当する。今後は、規格化した画像に対して、周長が二値化の閾値を変化させた時にどのように変化するのかを解析していくことにする。二値化の閾値は、構造の長さスケールに対応する。粒子状の構造部分の輝度程度に閾値を設定すれば、その構造の境界の長さを抽出していることになる。従って、細かい繊維状の構造があれば、閾値が小さい領域で周長が長くなること

が予想される。一方で、粒子の大きさが広い分布を持ち、その結果粒子部分の輝度に分布がある場合には、周長は、閾値の広い範囲内で大きな値を持つ。このように、直接粒子状の構造のサイズ等を測定することなしに、これらの情報を画像解析で自動的に得ることができる。

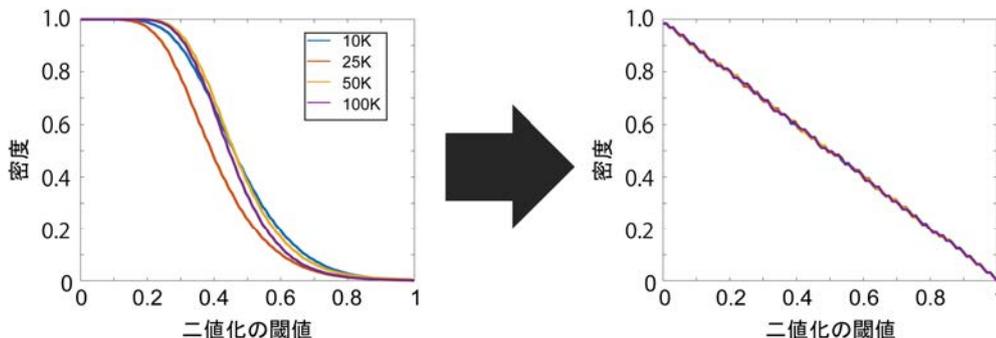


図 3.3.1-5 SEM 画像の密度を用いた規格化

c アルカリ 1 濃度を変化させた時の SEM 画像の解析

まず、アルカリ 1 濃度を変化させた時の構造の細かさの違いについて検討を行う。図 3.3.1-6 に、アルカリ 1 濃度毎の解析結果の一覧を示す。どの濃度でも定量的には同様の振舞いを示すが、二値化の閾値に対する変化の仕方はアルカリ 1 の濃度によって少しずつ異なる。しかし、アルカリ 1 濃度との明確な相関は見られなかった。そこで、同じ条件のサンプルで 20 枚異なる領域を測定した SEM 画像の解析を行った。この結果を図 3.3.1-7 に示す。エラーバーとして表示しているのは、20 枚の画像での解析の標準偏差である。まず、エラーバーが大きく画像毎の構造のゆらぎが大きいことが分かる。従って、1 枚の画像のみを用いた構造の解析は信頼性があまり高くないことが明らかになった。しかし、異なるアルカリ 1 濃度に対して定性的には同様の結果になっているが、アルカリ 1 濃度が高い方が統計的には周長が長いことが分かる。この結果は、高アルカリ 1 濃度で見られた繊維状の構造を反映していると考えられる。高濃度のアルカリ 1 では吸着速度が高い傾向があるという結果も得られているので、令和 3 年度には本解析で得られた構造と吸着性能との相関を調べていく。

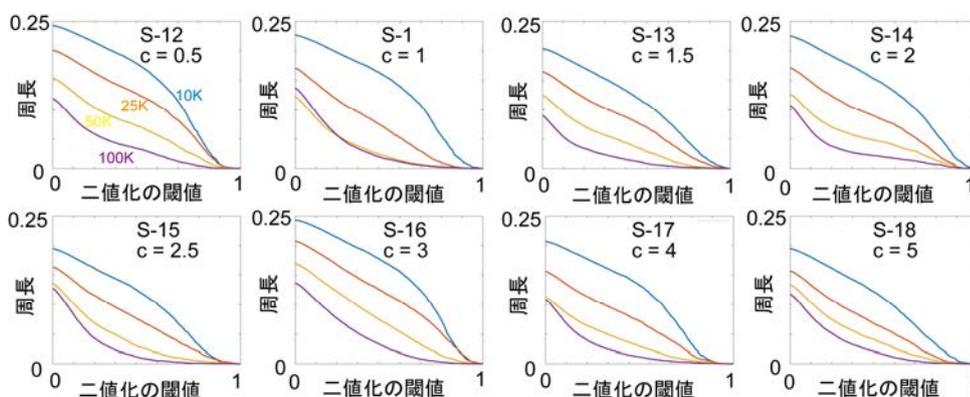


図 3.3.1-6 アルカリ濃度を変化させた時の解析結果  
(各濃度に対して、異なる倍率の SEM 画像を用いて、二値化の閾値に対する周長の変化を示している。)

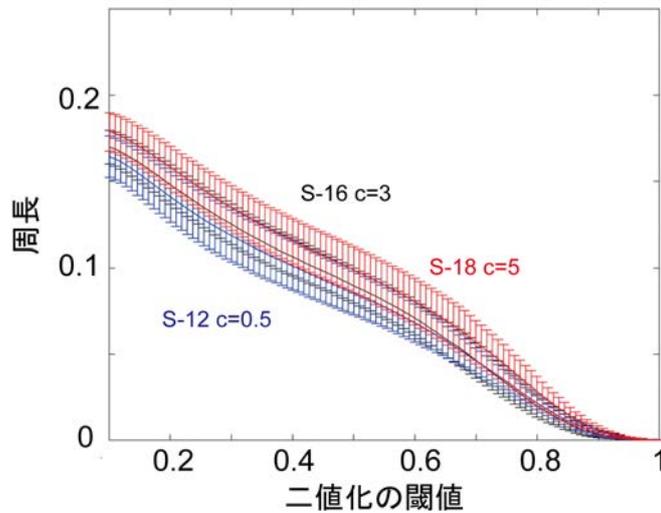


図 3.3.1-7 アルカリ濃度を変えた時の統計的な解析の結果

d 試薬 1 当量比を変化させた時の SEM 画像の解析

次に、試薬 1 当量比を変化させた時の SEM 画像の解析結果について検討する。この場合は、同じ条件でサンプル数は 2~3 個しかないため、統計的な解析はできていない。しかし、解析結果を見ると、濃度を変化させても構造には変化が見られない。S-4 のデータについては、3 枚目の画像 (S-4-3) が他の画像と比べて白く飛んでいる (図 3.3.1-8 参照)。その結果、すべてのデータを用いた時の標準偏差が非常に大きくなっていることが分かる。一方、S-4-3 の画像の解析結果を除いて平均した場合には、標準偏差が大幅に小さくなる。このように、本解析から、データが平均値からどの程度ずれているかによって、外れ値を特定することができる。あまりにも外れたデータは、測定等の問題がある可能性があり、データから外して平均すればより信頼性が高い解析が可能になる。

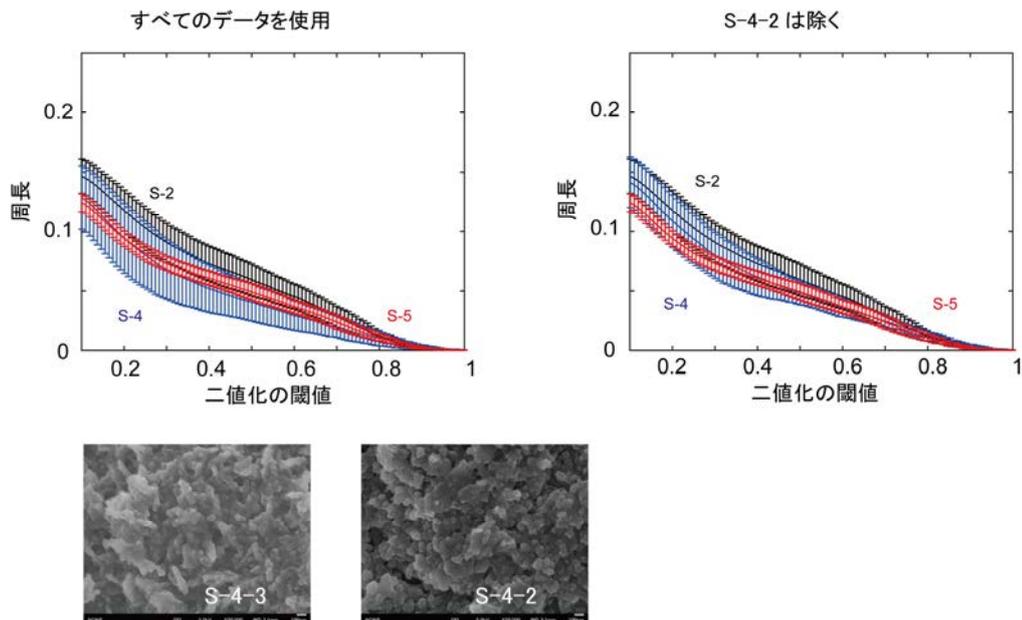


図 3.3.1-8 試薬 1 当量比を変化させた時の SEM 画像の解析結果

## e アルカリ 2 の SEM 画像の解析

最後に、アルカリ処理にアルカリ 2 を用いたサンプルの SEM 画像の解析を行った。このサンプルは高い分配係数を持ち、イオン交換容量は他のサンプル（例えば S-1）と同程度である。しかし、SEM 画像の構造としては、一様に細かい構造が存在し、粒状の構造はあまり見られなかった。そのため、周長は閾値に対してすぐに小さい値になっている（図 3.3.1-9）。従って、吸着容量と微細構造との明確な相関は現在の解析では得られていないことが分かる。また、分配係数と吸着速度との相関は、他のサンプルの結果と比較検討を今後行っていく。注意点としては、このサンプルはチャージアップの影響で鮮明でないためにこのような結果になった可能性は否定できない。また、現状では画像のサンプル数が少ない（2 枚）ために、たまたま小さいスケールでの細かい構造が見えている可能性もある。これらの統計的な解析は今後の課題である。

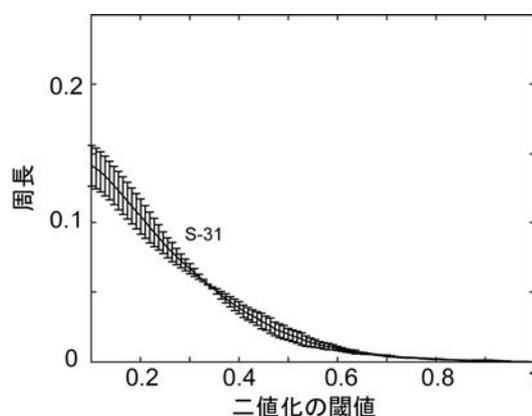


図 3.3.1-9 アルカリ 2 でアルカリ処理した時の SEM 画像の解析結果

## ⑤ 今後の課題

## a 三次元構造

吸着剤は実際には三次元的な構造を持っているが、SEM 画像や AFM 画像では表面の二次元的な構造、透過電子顕微鏡（以下、「TEM」と略す。）では奥行きに対して平均化した構造しか得られない。令和 2 年度の解析では SEM 画像を用いたので表面の二次元の構造について、特に微細構造の細かさについての情報が得られた。しかし、本解析では三次元構造の情報がなかったために、三次元の構造としては異なった結果になる可能性は否定できない。三次元構造については、異なる角度から得られた TEM 画像から再構築する、あるいは、適当なモデルを仮定して、二次元の画像に合うように三次元構造を推定する、などの手法が考えられる。いずれの手法も、現在得られている情報だけからでは不定性が大きく、精度の高い三次元構造の再構築が可能になるのかは今後検討する必要がある。本課題では、SEM、TEM、AFM などの測定結果の解析を想定しているため、基本的には二次元に射影した構造の解析を中心に進めていく。

## b 微細構造の連結

令和 2 年度の解析では、二値化の閾値の各値に対して、画像の中の周長の総和を計算している。従って、細かいエッジがたくさんあるのか、長いエッジが少しあるのかは本解析では区別がつかない。従って、SEM 画像内での細かい構造がつながっているかどうかということは明らかにできない。この問題点については、令和 3 年度に行うトポロジカルデータ

解析によって改善可能であると考えている。

Minkowskii functional を導入する際に議論したように、この解析ではオイラー数に対応するもう1つの不変量がある。これは各閾値の値に対して穴の数を測定したものである。この量を測定することで構造のつながりを抽出することが可能になる。しかし、令和3年度に用いるトポロジカルデータ解析で計算する1次のベッチ数でも同様の量が計算できるので、この解析は令和3年度に行うことにする。

### 3.3.2 構造データの特徴抽出

レピドクロサイト型の結晶構造を対象に Ti のコアレベルシフトを第一原理電子状態計算により評価し、XPS の測定データと比較して組成式を見積もり、結晶レベルのミクロな構造と Sr イオンの最大吸着量との関連を調べた。

#### ① 構造モデルの生成と core-level shift 量の計算

イオン交換で吸着できる Sr イオンの量の理論的な上限は予め保持されている Na イオンの量で決まるため、吸着性能はメソ・マクロスケールの形状だけでなく原子スケールの構造によっても左右される。TiCl<sub>3</sub> 水溶液を試薬 1 とアルカリで処理して得られた試料は、微視的にはレピドクロサイト型の結晶構造を含むことが確認されており、その組成式は Na<sub>x</sub>Ti<sub>2-x/4</sub>□<sub>x/4</sub>O<sub>4</sub> と表現される。これは、すべての Ti が 4 価であると仮定すると、レピドクロサイト構造の層間に保持できる Na イオンの量は Ti の欠陥サイト (□) の数に依存するというモデルに基づく。レピドクロサイト構造の準安定構造は図 3.3.2-1 の 3 種類存在し得るが、イオン半径を考慮するといずれも保持できる Na イオンの数は x = 1 が最大となり、この時 12.5% の Ti 欠陥が導入される。XPS のスペクトル形状は各 Ti の局所的な環境とその数比を反映するため、密度汎関数法に基づく第一原理電子状態計算によって Ti の構造的環境と価数の関係を定量的に評価し、4 価からずれた Ti の由来を明らかにすることで、スペクトル形状と Ti 欠陥の数 (つまり保持される Na の数の上限) を評価しようというのが本課題の趣旨である。ところが、実際に測定された XPS のデータは 3 価と思われる Ti が想定外に多いことを示唆するものであったため、Na<sub>x</sub>Ti<sub>2-x/4</sub>□<sub>x/4</sub>O<sub>4</sub> という組成式に縛られずに解釈を行った。

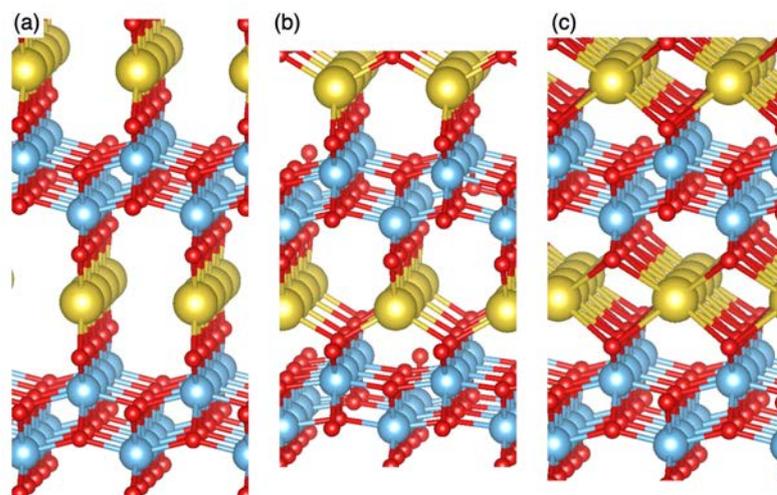


図 3.3.2-1 レピドクロサイト型結晶の 3 つの準安定構造

(a) Type1、(b) Type2、(c) Type3

水色：チタン、赤：酸素、黄色：ナトリウム

TiO<sub>2</sub>の層によるNaイオンの挟み方には図3.3.2-1に示す3種類があり、それぞれを初期構造としてTi欠陥を導入して安定構造を第一原理計算により調べたところ、Naイオンに酸素イオンが四面体的に配位した最安定な構造(Type2)のみを考えれば良いことが分かった。この時、Ti欠陥のサイトは空隙に追加のNaイオンを充填することで系がより安定することも分かった。このTi欠陥のサイトを占有するNaイオンは層間に吸着されたNaイオンと比べて脱離が困難であるため、Srイオンの吸着には寄与しないものと考えられる。

Ti欠陥や保持されるNaの数を変えた複数のモデルを生成し、第一原理計算による構造最適化と電子状態の評価を行った。Tiの2p軌道に正孔が生成した系のXPSのピーク位置は、系の中から1個のTiを選んでそのPAW型の有効ポテンシャルから当該の内殻電子を抜き、代わりに価電子を1個追加した系の全エネルギーの変化をcore-level shift量と解釈して相対的に算出した。また、Tiの価数(化学的環境)はBader charge解析(Voronoi領域中の電荷密度の積分)によっても間接的に確認した。

まず、欠陥のないType2の完全結晶を見ておく。図3.3.2-2(a)に示すように、この系では層間のNaからTiO<sub>2</sub>層への電荷移動が見られ、実はTi欠陥を導入しなくてもNaを保持できることが分かる。対応するcore-level shift量は図3.3.2-3(a)のように、原点(参照系としたrutile型TiO<sub>2</sub>結晶の4価のTi)から右に1.1 eVの位置に鋭いピークを持つ。Naはほぼ+1の陽イオンとなっていたため、Tiは平均して+3.5の価数を持つことになる。

次に、Type2の完全結晶に6.25%の酸素欠陥を導入したモデルを作成して構造最適化し(図3.3.2-2(b))、系に含まれる64個のTiのcore-level shift量の分布を見ると、0.5 eVより右に広がりを持ちつつ、1.0 eVから1.5 eVの間に+3価に対応する大きなピークが見られた(図3.3.2-3(b))。

図3.3.2-2(c)は、Type2の完全結晶に12.5%のTi欠陥を導入した系である。これは、計算上、すべてのTiを+4価に保ったまま最大量のNaイオンを層間に保持できる設定である。Ti欠陥の近くのNaイオンがTi欠陥の方向に大きく変位している様子が見られる。そのcore-level shift量の分布は図3.3.2-3(c)に示されるように原点(0 eV)の周囲に偏っており、予想どおり、系内のTiはほぼ+4価の状態にあることが分かる。

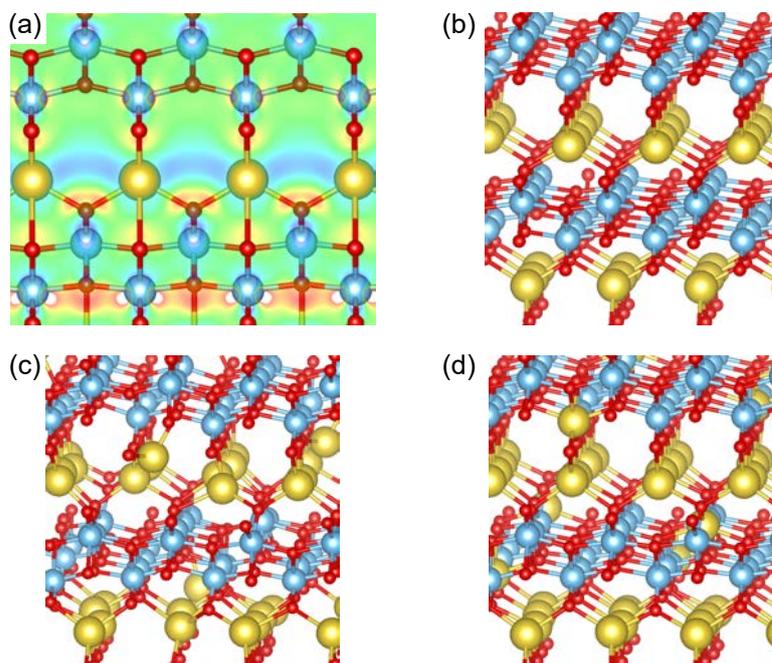


図 3.3.2-2 第一原理計算による電荷分布の解析と欠陥構造モデルの生成  
 (a)欠陥のない Type2 結晶内の差電荷分布。ナトリウム層の電子密度が減少（青の領域）して酸化チタン層の電子密度が増加（黄～赤の領域）している。Na 層の上下で差電荷分布の見た目が異なるのは断面表示をしているためである  
 (b)6.25 %の酸素欠陥を導入した Type2 結晶の例  
 (c)12.5 %のチタン欠陥を導入した Type2 結晶の例  
 (d)12.5 %のチタン欠陥にナトリウムを挿入した Type2 結晶の例  
 計算に用いた系の組成は、(a) $\text{Na}_{32}\text{Ti}_{64}\text{O}_{128}$ 、(b)  $\text{Na}_{32}\text{Ti}_{64}\text{O}_{120}$ 、(c) $\text{Na}_{32}\text{Ti}_{56}\text{O}_{128}$ 、  
 (d) $\text{Na}_{40}\text{Ti}_{56}\text{O}_{128}$  である。  
 水色：チタン、赤：酸素、黄色：ナトリウム

更に、これら 12.5 %の Ti 欠陥の位置に追加の Na を挿入して構造最適化したものが図 3.3.2-2(d)である。計算上、Ti の平均価数+3.86 となり、図 3.3.2-3(d)に示されるように、平均価数+3.5 の図 3.3.2-3(a)と平均化数+4.0 の図 3.3.2-3(c)の間に core-level shift 量の分布を持っている。

## ② 結果の解釈

3.2.1 で測定された Ti (2p) の XPS データはスピン軌道相互作用によって大きく 2 つの分布で構成されているが、ここでは右側の分布について比較する。まず、4 価の Ti とされる主ピークと 3 価の Ti とされる右肩の副ピークのエネルギー差は約 1.5 eV であり、酸素欠陥の導入によって生じた 3 価の Ti を含む図 3.3.2-3(b)の core-level shift 量の分布と整合していることが分かる。ただし、測定された XPS データを、「4 価の Ti」と「3 価の Ti」という単純な括りで 2 つのピークとして分解してはいけないことも図 3.3.2-3 から分かる。

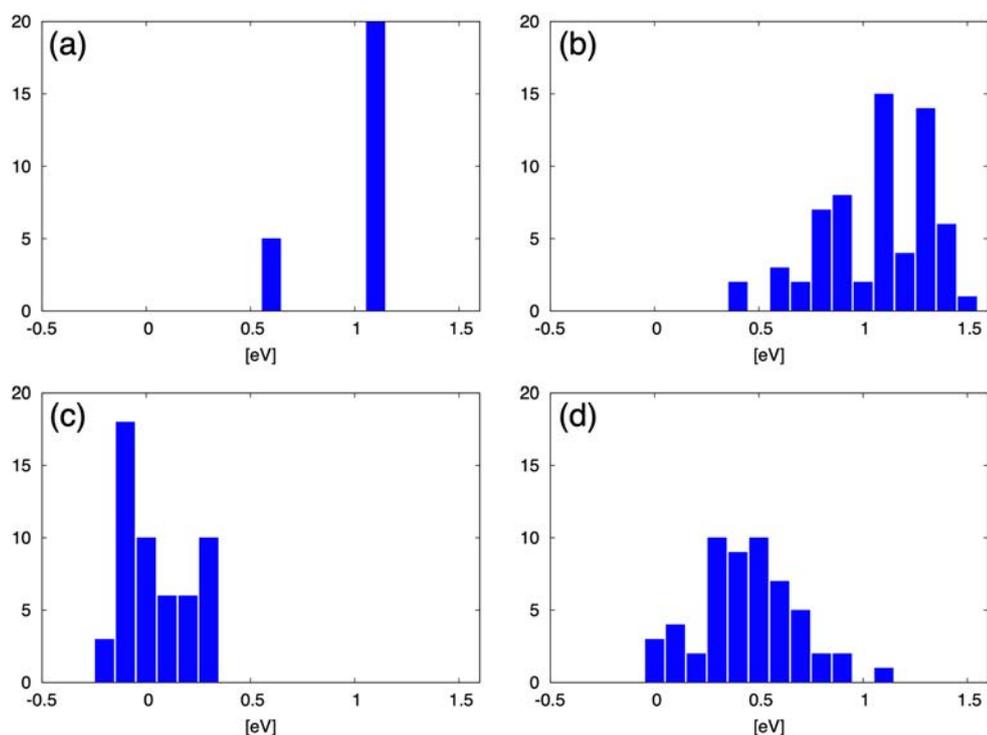


図 3.3.2-3 ルチル型酸化チタン ( $\text{Ti}^{4+}$ ) を原点としたチタン (2p) のコアレベルシフト量の見積もり

- (a) 欠陥のない Type2 結晶、
  - (b) 6.25 %の酸素欠陥を導入した Type2 結晶、
  - (c) 12.5 %のチタン欠陥を導入した Type2 結晶、
  - (d) 12.5 %のチタン欠陥を導入しナトリウムで置換した Type2 結晶
- (a) のヒストグラムのうち右側のものの実際の高さは 59

また、欠陥のない構造に対応する図 3.3.2-3(a)の core-level shift 量は測定された XPS データのエネルギー分布の広さを説明できない。4 価の Ti を生じるためにはチタン欠陥を、3 価の Ti を生じるためには酸素欠陥を導入することが必要である。ここで、Na に占有されていないチタン欠陥の数を $\#Ti_V$ 、Na に占有されたチタン欠陥の数を $\#Ti_{Na}$ 、酸素欠陥の数を $\#O$  とすると、酸化チタン層の電荷量が負になること ( $4 \times \#Ti_V + 3 \times \#Ti_{Na} - 2 \times \#O > 0$ ) に加えて、4 価の Ti が主ピークを形成していることから、チタン欠陥の方が酸素欠陥よりも多いこと ( $\#Ti_V + \#Ti_{Na} > \#O$ ) と、Na に占有されないままのチタン欠陥が少なくないこと ( $\#Ti_V > \#Ti_{Na}$ ) が言えそうである。ただ、これだけでは保持される Na の数を見積もることがまだできない。層間の Na の量に依存した図 3.3.2-3 がどのように変化するか調べる、Na の XPS データのスペクトル形状から $\#Ti_V$  と $\#Ti_{Na}$  の比を求めるなどの追加の情報が必要と考えられる。レピドクロサイト構造の組成式として使われている  $\text{Na}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$  という表記が妥当でないことが分かったことは新しい知見であるが、XPS のスペクトル形状から層間に保持できる Na 量の情報を得ることは当初の想定以上に難しい問題であることも分かった。

### 3.4 英国側の研究成果概要

日本で作製された材料について、シンクロトロン X 線散乱法を用い、主に全散乱データの PDF を利用して解析を行った。特に層状金属酸化物について、原子配列や構造規則性の程度、合成条件による違いや組成を決定し、これらを合成プログラムにフィードバックした。また、イオン交換前後の材料を比較して、イオン選択性を理解するための結合様式に関する知見を得た。

以下の 3 種類の材料に関する研究結果を示す。

S-1 : 標準作製法 (3.1.1①) により作製した材料

S-1(Sr) : S-1 にストロンチウムイオンを吸着させた材料

S-31 : 標準作製法 (3.1.1①) において、アルカリ 1 水溶液の代わりにアルカリ 2 水溶液を用いて、その処理温度を 150 °C で作製した材料

専用の PDF ビームライン I15-1 を用い、測定容器はホウケイ酸ガラスまたはポリイミド製のキャピラリーを用い、76.7 keV のエネルギーの放射光を 1 サンプルあたり 10 分間照射して全散乱データを収集した[5]。生データは容器のバックグラウンドとコンプトン散乱の影響を補正して、GudrunX ソフトウェアを使用して PDF の DI 形式に変換した。

S-1 の PDF を、結晶性レピドクロサイト構造から成る  $\text{Cs}_{0.48}\text{H}_{0.22}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_{4.0} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  のモデルデータと一緒に図 3.4-1 に示した[6]。モデルは TOPAS-6 ソフトウェアを使用してチタンと酸素以外のすべての元素を除いているため、層状チタネート構造のみを示している。S-1 とモデルの構造の違いにより、計算された PDF と観測された PDF の間に差が生じており、乱層構造や制限されたシート長のような予想される構造モチーフに対応したより優れたモデルを検討中であるが、現段階で材料にレピドクロサイト層が含まれていることは明らかである。

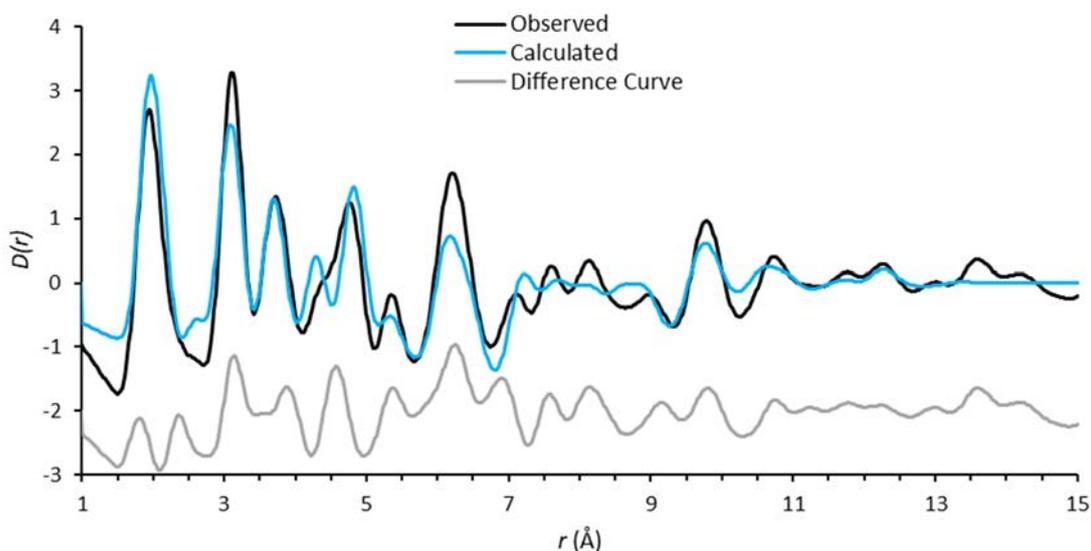


図 3.4-1 S-1 とレピドクロサイトモデルとの予備的なフィッティング

図 3.4-2 に S-1 と S-1(Sr) の PDF を重ねて示した。S-1(Sr) のパターンには、2 つの明らかな新しいピークがあり、これらはストロンチウムを含む原子ペアの距離に対応している。約 2.6 Å は Sr-O であり、約 4.5 Å は Sr-Ti と思われる。S-1 の適切なモデルが完成したら、Sr 原子がチタネートにどのように結合するかを説明する S-1(Sr) のモデル作成に着手予定である。

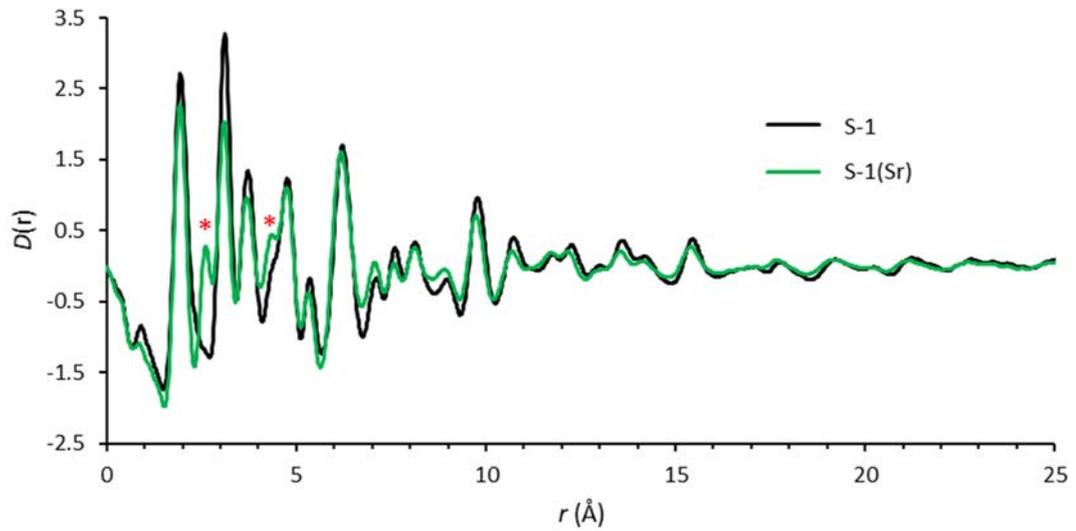


図 3.4-2 S-1 と S-1(Sr) の PDF ピーク  
(\*は Sr の存在を示す)

S-31 の PDF を、類似構造が推定される文献値によってシミュレーションされた PDF と比較した。モデルと観測された PDF の違いは、ナトリウムイオンではなく、モデル内の細孔内カチオンであるセシウムカチオンとプロトンの存在が挙げられる。現在、実験データに適合するより良いモデルを開発中である。

### 3.5 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして、研究を進めた。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催した。

研究推進委員会を 6 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間で確認を行った。また、本研究分野の動向調査のため、日本原子力学会 2021 年春の年会に参加して、吸着研究の方向性に関する知識を得た。また、JAEA プログラムオフィサー (J-P0) 深澤氏に研究結果を報告しアドバイスを得るなど CLADS と連携して研究を行った。

#### 研究推進委員会

第 1 回 令和 2 年 11 月 4 日

出席者：湊、義永、赤木、浅尾、Hriljac、Hyatt、Parsons  
事業目標と役割分担の確認を行った。

第 2 回 令和 2 年 11 月 12 日

出席者：湊、義永、赤木、浅尾、森岡、畑井、住田、小貫  
研究の方向性について議論を行った。

第 3 回 令和 3 年 1 月 18 日

出席者：湊、義永、赤木、浅尾  
研究の進捗状況について議論した。

第 4 回 令和 3 年 2 月 1 日

出席者：湊、赤木、浅尾  
解析方法と解析結果の確認を行った。

第 5 回 令和 3 年 2 月 24 日

出席者：湊、義永、赤木、浅尾  
研究の進捗状況について議論した。

第 6 回 令和 3 年 3 月 26 日

出席者：湊、義永、赤木、浅尾、Hriljac、Hyatt、Parsons  
研究の進捗状況について議論した。

#### 4. 結言

本研究では、代表者らが予備研究で見出したストロンチウムイオン用の吸着剤作製法を基盤として、作製条件を種々検討することで様々な吸着剤を作製し、その構造解析と吸着性能をデータ解析することで、種々の知見を得ることができた。特に、アルカリ条件としてアルカリ 2 を利用することで、当初予想していなかったチタノシリケート顆粒物を得ることに成功し、本材料がストロンチウムイオンに加えてセシウムイオンに対しても吸着性能を示すことを明らかにした。令和 3 年度は令和 2 年度の結果を踏まえ、以下に示す計画に従って研究を行い、実用性の高い吸着剤の開発を目指し検討を進めていく。

##### 4.1 令和 3 年度に向けた計画

###### 4.1.1 金属酸化物材料作製と吸着機能評価

###### ① 金属酸化物の合成

東北大の理論解析による作製指針に基づき作製条件の検討を行うと共に、様々な添加剤を利用した作製方法の検討を行う。

###### ② 吸着機能評価試験

作製した材料の中で吸着性能の優れた材料を用いて再利用を検討すると共に、未使用の材料と再生した材料の吸着性能を比較する。

###### 4.1.2 金属酸化物材料の構造解析（再委託先：分子研）

###### ① 金属酸化物の解析に関する研究

信州大チームが調製した金属酸化物について、SEM などを用いて、ナノレベルで構造解析を行う。測定したデータは東北大チームに送り、精密解析を依頼する。AFM を用いた解析も行う。

###### ② イオン吸着反応による構造変化の解析に関する研究

再利用のためにストロンチウムイオンを脱離し、プロトンを挿入した金属酸化物の構造を解析する。

###### 4.1.3 作製条件・構造データ・吸着性能間の相関解析（再委託先：東北大）

###### ① 吸着性能の最適化

個別の分析によって得られた構造データ、例えば XPS 測定から得られた欠損を含む組成情報や、SEM、TEM、AFM 画像から得られた微細構造のサイズ分布のデータ、とイオン吸着性能との相関をベイズ推定によって解析する。イオン吸着性能を最大にするために必要な構造の推定を予備的に行い、実際に得られた構造での性能との比較検討を行う。

###### ② 構造データの特徴抽出

トポロジカルデータ解析の手法を用いて SEM の画像データを定量化し、（粒状のサイズ分布や表面積の情報を陰に含む。）構造情報に変換する枠組みを構築する。

###### 4.1.4 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして、研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催する。

## 参考文献

- [1] Ishikawa, Y. et al., Ultrafine Sodium Titanate Nanowires with Extraordinary Sr Ion-Exchange Properties, *Nano Lett.*, vol.15, no.5, 2015, pp.2980-2984.
- [2] Saito, T. et al., Dealloying-oxidation Technique as a Powerful Synthetic Tool of Sodium Titanate Nanowires with High Ion-exchange Ability, *Chem. Lett.*, vol.46, no.12, 2017, pp.1825-1827.
- [3] Saito, T. et al., Granular Barium Titanate Nanowire-Based Adsorbents for the Removal of Strontium Ions from Contaminated Water, *ACS Appl. Nano Mater.*, vol.2, no.11, 2019, pp.6793-6797.
- [4] Billinge, S. J. L., Nanoscale Structural Order from the Atomic Pair Distribution Function (PDF): There's Plenty of Room in the Middle, *J. Solid State Chem.*, vol.181, no.7, 2008, pp.1695-1700.
- [5] Diamond Light Source, Crystallography, <https://www.diamond.ac.uk/Instruments/Crystallography/I15-1.html> (参照：2020年11月4日)。
- [6] Sasaki, T. et al., Preparation and Acid-Base Properties of a Protonated Titanate with the Lepidocrocite-like Layer Structure, *Chem. Mater.*, vol.7, no.5, 1995, pp.1001-1007.
- [7] Rasmussen, C. E. et al., *Gaussian Processes for Machine Learning*, The MIT Press, 2005, 272p.
- [8] Mecke, K. R., Additivity, Convexity, and Beyond: Applications of Minkowski Functionals in Statistical Physics, In: Mecke, K. R. et al., (Eds.) *Statistical Physics and Spatial Statistics*, Springer, Berlin, Heidelberg, vol.554, 2000, pp.111-184.

This is a blank page.



