

JAEA-Review 2022-067 DOI:10.11484/jaea-review-2022-067

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3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) -FY2021 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

March 2023

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

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。(<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja</u>) 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(<u>https://www.jaea.go.jp</u>) 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 (<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en</u>).

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

© Japan Atomic Energy Agency, 2023

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)

一令和3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

(2022年11月15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3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始めとした原 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3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。令和3年度は、初年度の知見を踏まえて材料 作製法の改良を行うとともに、種々の金属塩を添加剤として加え、収率や吸着性能への影響につ いて検討を行った。得られた材料を SEM 等で観察することで構造解析を行い、得られた構造解析 結果と吸着性能結果とを併せて理論解析を行った。その結果、材料によっては添加剤を加えるこ とで、吸着性能が向上する知見が得られた。また材料の再利用化条件を検討することで、再利用 可能であることを見出した。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

i

JAEA-Review 2022-067

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

- FY2021 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 November 15, 2022)

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 FY2021.

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 FY2021.

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.

This fiscal year, the preparation method of materials was improved based on the results obtained in the first year of the project. Moreover, various metal salts were added as additives to see the influence on the yield and adsorption performance. Structural analyses were conducted by observing the resulting materials with SEM, and theoretical analyses were performed by combining the obtained structural analysis results and adsorption performance results. As a result, the adsorption performance was improved in some cases by addition of additives Furthermore, the materials could be reused repeatedly for removing strontium ions without any significant loss of the adsorption performance. 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	3
5.	令和3年度 採択課題 10	C
付約	録 成果報告書	3

Contents

1.	Outline o	f Nuclear	Energy	Science	& Techno	ology a	and Human	Resource	Development	Project
	• • • • • • • • • •	• • • • • • • • • •				• • • • • • •		•••••		1
2.	Accepted	Proposal	in FY20	18	•••••			•••••		2
3.	Accepted	Proposal	in FY20	19	••••			•••••		5
4.	Accepted	Proposal	in FY20	20	••••			•••••		8
5.	Accepted	Proposal	in FY20	21				•••••		10

Appendix Result Report	Appendix Resul	t Report				13
------------------------	----------------	----------	--	--	--	----

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。

- 1 -

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	山﨑 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 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	渡邉 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 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
ー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 (~R2.3.31) 大曲 新矢 (R2.4.1~)	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 号機ペデ スタル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	渡邉 大輔	日立GE 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 (~R3.6.30) 塚原 剛彦 (R3.7.1~)	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 (~R3.3.31) 岡山大学 (R3.4.1~)

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	淺間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティックスを融合した 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 (~R2.3.31) 竹下 健二 (~R3.6.30) 塚原 剛彦 (R3.7.1~)	東京工業 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

JAEA-Review 2022-067

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詞	果題)
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 (~R4.7.31) 村上 健太 (R4.8.1~)	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
α / β / γ 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	渡邉 豊	東北大学
β、γ、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
	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

5. 令和3年度 採択課題

令和3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3年3月16日~令和3年5月17日(課題解決型) 令和3年4月13日~令和3年7月1日(国際協力型日英共同研究) 令和3年7月12日~令和3年8月18日(国際協力型日露共同研究)

課題数:12課題

課題解決型廃炉研究プログラム	8 課題			
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題	(日英)、	2 課題	(日露)

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・日露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) 会議及びステアリ ングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和3年度 採択課題一覧

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
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を 活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性 評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブ リの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明 と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性デー ターベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び 安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの 性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分 析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学

課題名	研究代表者	所属機関
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発 研究	人見 啓太朗	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニ タリング手法の開発	安原 亮	自然科学 研究機構
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハ イブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構 築・安全評価	中瀬 正彦	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
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性 エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (~R4.1.31) 三輪 修一郎 (R4.2.1~)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレー タのナビゲーションおよび制御	淺間 一	東京大学

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
福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基 づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状 況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業 大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の 高度化	小原 徹	東京工業 大学

本報告書は、以下の課題の令和3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3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 R03I042)

成果報告書

令和4年3月

国立大学法人信州大学

JAEA-Review 2022-067

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3年度の研究成果を取りまとめたものです。

目次

概₩	各		ix
1.	はじめ	۱۲	
2.	業務計	画	2. 1-1
2	.1 全体	自己	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	2. 1-3
2	.2 令利	□3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:分子科学研究所)	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:東北大学)	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.	実施内	容及び成果	3. 1-1
3	.1 金属	属酸化物材料作製と吸着機能評価	3. 1-1
	3.1.1	令和2年度の実施内容及び成果(概要)	3. 1-1
	3.1.2	令和3年度実施内容及び成果	3. 1-3
	3.1.3	まとめ	3. 1-39
3	.2 金属	属酸化物材料の構造解析(再委託先:分子科学研究所)	3. 2-1
	3.2.1	令和2年度の実施内容及び成果(概要)	3. 2-1
	3.2.2	令和3年度実施内容及び成果	3. 2-1
	3.2.3	まとめ	3. 2-3
3	.3 作類	以条件・構造データ・吸着性能間の相関解析(再委託先:東北大学)	3. 3-1
	3.3.1	令和2年度の実施内容及び成果(概要)	3. 3-1
	3.3.2	令和3年度実施内容及び成果	3. 3-1
	3.3.3	まとめ	3. 3-19
3	.4 英国	国側の研究成果概要	3. 4-1
	3.4.1	令和2年度の研究成果概要	3. 4-1
	3.4.2	令和3年度の研究成果概要	3. 4-1
	3.4.3	まとめ	3. 4-2
3	.5 研究	ピ推進	3. 5-1
4.	結言		
4	.1 令利	D4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	
	4.1.2	金属酸化物材料の構造解析(再委託先:分子科学研究所)	4–1

4.1.3	作製条件	・構造デー	タ・吸着	皆性能間の相	目関解析	(再委託先	:東北大学	学)	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 准教授	義永 赤木	那津人 和人

表一覧

表 3.1.1-1	サンプル番号表1	 3.1-2
表 3.1.2-1	サンプル番号表2(材料1)	 3.1-11
表 3.1.2-2	サンプル番号表3(材料2)	 3.1-12

义	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	研究組織の有機的連携図 2.1-2
図 2.1.4	実施体制図 2.1-3
⊠ 3.1.2-1	作製法 A~C を用いて作製した材料 3.1-3
⊠ 3.1.2-2	試薬2の当量比を変化させて作製した材料(作製法C)3.1-4
⊠ 3.1.2-3	試薬1の当量比を変化させて作製した材料(作製法C)3.1-4
⊠ 3.1.2-4	アルカリ濃度を変化させて作製した材料(作製法 C) 3.1-4
図 3.1.2-5	試薬3と試薬4を用いて作製した材料(作製法B) 3.1-5
図 3.1.2-6	添加剤1を添加して作製した材料(作製法A)3.1-5
図 3.1.2-7	添加剤2を添加して作製した材料(作製法A) 3.1-5
図 3.1.2-8	添加剤2を添加して作製した材料(作製法B)3.1-6
図 3.1.2-9	添加剤1を添加して作製した材料(作製法B)3.1-6
図 3.1.2-10	添加剤3を添加して作製した材料(作製法B) 3.1-7
図 3.1.2-11	添加剤1を添加して作製した材料(作製法C) 3.1-7
図 3.1.2-12	アルカリ濃度と添加剤1添加量を変化させて作製した材料
	(作製法 C) 3.1-8
図 3.1.2-13	添加剤1を添加して作製した材料(作製法C改) 3.1-8
図 3.1.2-14	様々な金属塩を添加して作製した材料(作製法 C) 3.1-8
図 3.1.2-15	作製法 D、E を用いて作製した材料 3.1-9
図 3.1.2-16	交換カチオン種を変えた材料(作製法 E) 3.1-9
図 3.1.2-17	乾燥条件を変えて作製した材料(作製法 E) 3.1-10
図 3.1.2-18	添加剤1を添加して作製した材料(作製法E) 3.1-10
図 3.1.2-19	試薬2の当量変化に対する収率の変化(作製法C) 3.1-14
図 3.1.2-20	試薬1の当量変化に対する収率の変化(作製法C) 3.1-14
図 3.1.2-21	アルカリ濃度変化に対する粒径分布の変化(作製法 C) 3.1-15
図 3.1.2-22	アルカリ濃度変化に対する収量・収率の変化(作製法C) 3.1-16
図 3.1.2-23	添加剤1の添加量に対する粒径分布の変化(作製法C) 3.1-16
図 3.1.2-24	アルカリ濃度に対する損耗率の変化(作製法 C) 3.1-17
図 3.1.2-25	添加剤1の添加量に対する損耗率の変化(作製法C) 3.1-18
図 3.1.2-26	アルカリ濃度に対する収率及び損耗率の変化(作製法 C) 3.1-18
図 3.1.2-27	アルカリ濃度と添加剤1添加量に対する収率の変化(作製法C) 3.1-19
図 3.1.2-28	アルカリ濃度と添加剤1添加量に対する損耗率の変化(作製法C). 3.1-20
図 3.1.2-29	作製条件に対する損耗率の変化(作製法 D、E) 3.1-21
図 3.1.2-30	作製法 A~C を用いて作製した材料の吸着容量の変化 3.1-22
図 3.1.2-31	試薬2の添加量に対する吸着容量の変化(作製法C) 3.1-22
図 3.1.2-32	試薬1の添加量に対する吸着容量の変化(作製法C) 3.1-23
⊠ 3.1.2-33	アルカリ濃度変化に対する吸着容量の変化(作製法 C) 3.1-24

図 3.1.2-34	アルカリ濃度変化に対する吸着速度の変化(作製法C) 3.1-24
図 3.1.2-35	試薬3と試薬4を用いて作製した材料の吸着容量の変化(作製法B) 3.1-25
図 3.1.2-36	添加剤1の添加量に対する吸着容量の変化(作製法A) 3.1-26
図 3.1.2-37	作製法 A、B による添加剤 2 添加体の添加剤 2 の含有量と
	吸着容量の変化 3.1-26
図 3.1.2-38	添加剤2の添加量に対する吸着容量の変化(作製法B) 3.1-27
図 3.1.2-39	添加剤1の添加量に対する吸着容量の変化(作製法B) 3.1-28
図 3.1.2-40	添加剤 3 の添加量に対する吸着容量の変化(作製法 B) 3.1-28
図 3.1.2-41	添加剤1の添加量に対する吸着容量の変化(作製法C) 3.1-29
図 3.1.2-42	アルカリ濃度と添加剤1の添加量に対する吸着容量の変化
	(作製法 C) 3.1-30
図 3.1.2-43	添加金属に対する吸着容量の変化(作製法C) 3.1-31
図 3.1.2-44	添加剤 5 の添加量に対する吸着容量の変化(作製法 C) 3.1-31
図 3.1.2-45	作製法 D、E を用いて作製した材料の吸着容量の変化 3.1-32
図 3.1.2-46	吸着時間の経過に伴う吸着量の変化(作製法 E) 3.1-33
図 3.1.2-47	交換カチオン種の違いに対する吸着容量の変化(作製法 E) 3.1-33
図 3.1.2-48	作製条件に対する吸着容量の変化(作製法 D、E) 3.1-34
図 3.1.2-49	添加剤1の添加に対する吸着容量の変化(作製法E) 3.1-35
図 3.1.2-50	分配係数に対する金属塩の添加効果(作製法C) 3.1-36
図 3.1.2-51	作製条件に対する分配係数の変化(作製法 D、E) 3.1-36
図 3.1.2-52	添加剤1の添加に対する分配係数の変化(作製法E) 3.1-37
図 3.1.2-53	吸着材料の再利用による吸着容量の変化(作製法 C) 3.1-38
図 3.1.2-54	吸着材料の再利用による吸着容量の変化(作製法 E) 3.1-38
図 3.1.2-55	吸着材料の再利用による分配係数の変化(作製法 E) 3.1-39
図 3.3.2-1	組成・作製プロセスとイオン交換容量との相関 3.3-2
⊠ 3.3.2-2	構造データの特徴量とイオン交換容量との相関 3.3-6
図 3.3.2-3	推定した関数の汎化性能の検討 3.3-7
図 3.3.2-4	金属添加物を加えた吸着剤に対する構造データの特徴量と
	イオン交換容量、収率、損耗率との相関 3.3-8
図 3.3.2-5	金属添加物を加えた吸着剤における構造データの添加量依存性 3.3-8
図 3.3.2-6	ガウス回帰を用いた金属添加剤の量に対する吸着性能の予測結果 3.3-9
図 3.3.2-7	トポロジカルデータ解析において離散点データに含まれる
	1 次の穴(リング構造)を取り出す手続きの模式的な説明 3.3-11
図 3.3.2-8	トポロジカルデータ解析を用いて画像データを定量的に
	分類する枠組 3.3-12
図 3.3.2-9	(a)輝度を調整した SEM 画像、(b)適応的二値化による白黒画像の生成、
	(c)黒の領域から見た1次のパーシステント図(色は birth-death 点の
	密度)、(d)黒の領域を太らせることに伴うリングの生成(+2px)と
	消滅(+5px)3.3-13

図 3.3.2-10	(a) S-12、S-16、S-18 各 20 枚の SEM 画像に適応的二値化を	
	適用し、トポロジカルデータ解析によって定量的なプロットに	
	変換したもの、(b):各20個の点の重心をプロットしたもの	3.3-14
図 3.3.2-11	(a)44 種類 112 枚の 1 万倍 SEM 画像に適応的二値化を適用し、	
	トポロジカルデータ解析によって定量的なプロットに変換した	
	もの、(b)同じ手続きながら、画像中のより大きな構造を	
	優先して定量化するように調整したもの	3.3-15
⊠ 3.3.2-12	(a)、(b):粒状感の異なる2枚の2.5万倍 SEM 画像に	
	トポロジカルデータ解析を適用して明るい領域の中心(赤い点)を	
	抽出したもの、(c)、(d):抽出された赤い点を入力データとする	
	1 次のパーシステント図	3.3-16
図 3.3.2-13	(a)、(b):S-12、S-16、S-18 各 20 枚の SEM 画像から明るい領域の	
	中心点を抽出してトポロジカルデータ解析を適用し、小さめの構造、	
	大きめの構造、それぞれを定量的なプロットに変換したもの、	
	(c)、(d):各 20 個の点の重心をプロットしたもの	3.3-17
図 3.3.2-14	(a)44 種類 112 枚の 2.5 万倍 SEM 画像から明るい領域の中心点を	
	抽出してトポロジカルデータ解析を適用し、小さめの構造に	
	注目して定量的にプロットしたもの、(b)そこで得られた	
	「ものさし」を用いて S-12、S-16、S-18 各 20 枚の SEM 画像を	
	定量的にプロットしたもの、(c)各 20 個の点の重心をプロット	
	したもの	3.3-18

略語一覧

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
AFM	:	Atomic Force Microscope (原子間力顕微鏡)
CLADS	:	Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science
		(廃炉環境国際共同研究センター)
DLS	:	Diamond Light Source Ltd. (ダイヤモンドライトソース)
EDS	:	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(エネルギー分散型 X 線分光法)
ICP	:	Inductively Coupled Plasma (誘導結合プラズマ)
JAEA	:	Japan Atomic Energy Agency (国立研究開発法人日本原子力研究開発機構)
PDF	:	atomic Pair Distribution Function(原子対相関関数)
SEM	:	Scanning Electron Microscope(走査電子顕微鏡)
TEM	:	Transmission Electron Microscope(透過電子顕微鏡)
XPS	:	X-ray Photoelectron Spectroscopy(X 線光電子分光法)
XRD	:	X Ray Diffraction (X線回折)
東電	:	東京電力ホールディングス株式会社

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。特にストロンチウム-90(⁹⁰Sr)は約 29 年 の物理学的半減期を有し、その化学的性質が同族元素であるカルシウム(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する。その結果、生物学的半減期が約 50 年であるこ とから、実効半減期は約20年となり、長期にわたり内部被ばくを起こす可能性がある。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、粉砕処理、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となる造粒化が必 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、 「信州大学」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、 「分子科学研究所」と略す。)と国立大学法人東北大学(以下、「東北大学」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 州大学)、物理(分子科学研究所)、数学(東北大学)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。一方英国側は、 ダイヤモンドライトソース(以下、「DLS」と略す。)のHriljac博士と、シェフィールド大学の 研究者である。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、放射性廃棄物処理が専門であるシェフィールド大学の研究者と研 究チームを組むことで本研究を強力に推進することが可能となっている。本研究の基本的な戦略 は、信州大学で作製した吸着剤を分子科学研究所と英国チームで構造解析し、その結果を信州大 学で得られた吸着性能と合わせて東北大学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。その結果を信州大学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、信州大学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科学研究所と英国チーム 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学に送り、データ解析を依頼した。 分子科学研究所チームは、信州大学チームが作製した材料について、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学チームに送り、精密 解析を依頼した。東北大学チームは、信州大学と分子科学研究所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 ミクロな構造とストロンチウム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ロン 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。

2年目である令和3年度は、信州大学チームは初年度の知見を踏まえて材料作製法の改良を行 うとともに、種々の金属塩を添加剤として加え、収率や吸着性能への影響について検討を行った。 また、作製した材料が再利用可能であることを見出すことができた。分子科学研究所チームは、 信州大学チームが調製した金属酸化物について、SEM等を用いて、ナノレベルで構造解析を行っ た。測定したデータは東北大学チームに送り、精密解析を依頼した。AFMを用いた解析も行った。 調製条件と電子状態の関連を調べるため、原料、添加効果、試薬、アルカリ濃度などの影響を解 析した。その結果、調製条件と構造にある程度の傾向が見える場合があることが分かった。また、 本吸着剤は材料内のナトリウムイオンがストロンチウムイオンと交換することでストロンチウム イオンを吸着するが、本吸着剤を再利用するためには吸着したストロンチウムイオンを脱離させ てナトリウムイオンに戻す必要がある。その過程で生じる、ストロンチウムイオンをプロトンに 交換した金属酸化物の構造を解析し、ある程度安定であることが分かった。東北大学チームは、 作製条件や微細構造と吸着性能との相関解析を行った。その結果、吸着性能として収率や損耗率 についてはデータ数が少ないながらも構造と比較的強い相関が得られた。また、トポロジカルデ ータ解析を用いて、SEM 画像による微細構造の特徴抽出を行う手法を確立し、異なるサンプルの SEM 画像における微細構造の違いを抽出することに成功した。英国チームは、日本で作製された 材料について引き続きシンクロトロンX線散乱法を用いて得られた全散乱データについて PDF 解 析による構造解析を行うとともに、吸着過程におけるその場観察を行うことに成功した。また、 材料の再利用過程で溶離するストロンチウムイオンを安定に保存するためのガラス固化を検討し た。また、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。 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。

前年度までの成果報告書:

・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,JAEA-Review 2021-051
 https://doi.org/10.11484/jaea-review-2021-051

1. はじめに

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、 IF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。特にストロンチウム-90(⁹⁰Sr)は約 29 年の物 理学的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カルシ ウムイオンと化学的な性質が類似しているため、生体内に入るとカルシウムイオンと同様に骨や 歯に蓄積する。その結果、生物学的半減期が約50年であることから、実効半減期は約20年とな り、長期にわたり内部被ばくを起こし疾病を誘発する惧れがあり、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、汚染水中のストロンチウムイオン濃 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。

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 (信州大学) ①金属酸化物の 合 	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
合成 ②吸着機能評価 試験	吸着機能評価試験	吸着機能評価試験 再利用性評価試験 ◀	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 (分子科学研 究所) 	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 ²⁺ 吸着後の構造 解析 ◀━━━━	Sr ²⁺ を脱離し、H [*] を挿 入後の構造解析 ◆	H [†] を脱離し、サイク ル後の構造解析 ◆
 (3) 作製条件・構 造データ・吸 着性能間の相 関解析(車北) 	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 ◆
大学) 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 ◆───◆	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
(4)研究推進	←→	←	<→

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を図 2.1.2 に示し、研究組織の有機的連携図を図 2.1.3 に示す。





図 2.1.2 英国側全体計画図(WP1 は日本担当、WP2、WP3 が該当)



図 2.1.3 研究組織の有機的連携図

2.1-2 - 30 -
2.1.3 実施体制

本業務の実施体制を図2.1.4に示す。



図 2.1.4 実施体制図

- 2.2 令和3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

東北大学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。

- 2.2.2 金属酸化物材料の構造解析(再委託先:分子科学研究所)
 - (1) 金属酸化物の解析に関する研究

信州大学が調製した金属酸化物について、SEM 等を用いて、ナノレベルで構造解析を行う。 測定したデータは東北大学に送り、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。

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:東北大学)

(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。

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[1]。特に材料がストロンチウムイオンを吸着する過程をその場 観察し、イオン交換の機構の理解に役立てる。また吸着剤の再利用課程で発生する溶離し たストロンチウムイオンの安定な固化方法について検討する。

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. 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 令和2年度の実施内容及び成果(概要)

原料と試薬等から生じる材料をアルカリ処理して、顆粒物質を作製した。アルカリ条件と してアルカリ1を用いた場合には材料1が、アルカリ2を用いた場合には材料2が得られた。 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、作製条件による 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。作製した材料を用いて、SrCl2単一溶液や、人工海水に SrCl2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。その結果、材料1に比べて材料2が 7倍程度の高い分配係数を与えることが分かった。表 3.1.1-1にサンプル番号表1を示す。令 和3年度は、材料1と新たに見出した材料2について検討を進める。

表 3.1.1-1 サンプル番号表 1

	試薬		アルカリ処理条件			
サンプル番号	種類	添加量 (eq)	種類	濃度	処理温度	処理時間
			1里戎	(mo1/L)	(°C)	(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

- 3.1.2 令和3年度実施内容及び成果
- (1) 金属酸化物の合成

東北大学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った。

- ① 材料作製
- 1) 材料1

令和2年度に見出した材料1顆粒体の作製法(作製法AおよびB)を活用して、反応条件 や添加剤の検討を行った。また、令和2年度に行った材料に対するXPS測定の結果から、生 成した材料には原料金属の4価と3価が混在していることが見出されたが、4価に対する3 価の比率が予想外に大きかった。これは原料として3価を用いていることが影響している可 能性があり、東北大学からの提案により今回は4価から材料を作製することができるかどう かを検討することとし、それを作製法Cとした。以下にこれら3つの作製方法の手順を示す。

- ・作製法 A: 化合物 A 水溶液に試薬 1 を原料に対して 4 当量加え静置したところ、沈殿物が 得られた。吸引ろ過後に乾燥して得られた固体をアルカリ 1 水溶液で処理して洗浄、乾燥 後にふるいで整粒して粒径 0.3~1.0 mm の材料を作製した。写真を、図 3.1.2-1(a)に示 す。
- ・作製法 B: 化合物 B 水溶液に試薬 1 を原料に対して 4 当量加え静置したところ、沈殿物が 得られた。吸引ろ過後に乾燥して得られた固体をアルカリ 1 水溶液で処理して洗浄、乾燥 後にふるいで整粒して粒径 0.3~1.0 mm の材料を作製した。写真を、図 3.1.2-1(b)に示 す。
- ・作製法 C: 化合物 C 水溶液に試薬 2 を原料に対して1当量加え静置したところ、沈殿物が 得られた。吸引ろ過後に乾燥して得られた固体をアルカリ1 水溶液で処理して洗浄、乾燥 後にふるいで整粒して粒径 0.3~1.0 mm の材料を作製した。写真を、図 3.1.2-1(c)に示 す。



図 3.1.2-1 作製法 A~Cを用いて作製した材料 (a)作製法 A (S-1)、(b)作製法 B (S2-101)、(c)作製法 C (S2-102)

上記作製方法を基に、以下に試薬や濃度、反応条件を変化させて材料を作製した。

i. 試薬2の当量変化

作製法 C において、原料と試薬の比を変化させて材料を作製した。写真を、図 3.1.2-2 に 示す。



図 3.1.2-2 試薬 2 の当量比を変化させて作製した材料(作製法 C) (a) 原料/試薬 = 0.25 (S2-103)、(b) 0.5 (S2-104)、(c) 0.75 (S2-105)

ii. 試薬1の利用と当量変化

作製法 C において、試薬 2 の代わりに試薬 1 を用いて、原料と試薬の比を変化させて材料 を作製した。写真を、図 3.1.2-3 に示す。



図 3.1.2-3 試薬1の当量比を変化させて作製した材料(作製法C) (a)原料/試薬 = 0.25 (S2-106)、(b) 0.5 (S2-107)、(c) 0.67 (S2-108)、 (d) 0.75 (S2-109)、(e) 1 (S2-110)

ⅲ. アルカリ1水溶液の濃度変化

令和2年度の東北大学の理論解析の結果、アルカリ条件を変えた吸着剤のSEM画像の微細構造の周長から、条件によって微細構造の細かさが変化することが分かった。そこで作製法 Cにおいて、アルカリ1水溶液の濃度を1 mol/L (S2-102) に加えて、3、5 mol/L の範囲で 変化させて3種類の材料を作製した。写真を、図3.1.2-4 に示す。



図 3.1.2-4 アルカリ濃度を変化させて作製した材料(作製法 C) (a)3 mol/L(S2-111)、(b)5 mol/L(S2-112) iv. 試薬3と試薬4の利用

作製法 B において、試薬 1 の代わりに試薬 3 と試薬 4 を用いて材料を作製した。写真を、 図 3.1.2-5 に示す。



図 3.1.2-5 試薬 3 と試薬 4 を用いて作製した材料(作製法 B) (a) 試薬 3 (S2-113)、(b) 試薬 4 (S2-114)

v. 添加剤効果

v-1. 添加剤1の添加(作製法A)

作製法Aにおいて、添加剤1を原料とのモル比を5~70 mo1%の範囲で変え、化合物A水溶液に溶解し、材料を作製した。写真を、図3.1.2-6 に示す。



図 3.1.2-6 添加剤1を添加して作製した材料(作製法 A) (a)5 mo1%(S2-201)、(b)10 mo1%(S2-202)、(c)15 mo1%(S2-203)、 (d)20 mo1%(S2-204)、(e)30 mo1%(S2-205)、(f)50 mo1%(S2-206)、 (g)60 mo1%(S2-207)、(h)70 mo1%(S2-208)

v-2. 添加剤2の添加(作製法A)

作製法 A において、添加剤 2 を原料とのモル比 20 mo1%で化合物 A 水溶液に溶解し、添加 金属を含む材料を作製した。写真を、図 3.1.2-7 に示す。



図 3.1.2-7 添加剤 2 を添加して作製した材料(作製法 A) (S2-301)

> **3.1-5** - 37 -

v-3. 金属塩の添加(作製法 B)

作製法 B において、添加剤 2、添加剤 1、添加剤 3 を、原料とのモル比 5~70 mo1%の範囲 で化合物 B 水溶液に溶解し、材料を作製した。それぞれの写真を、図 3.1.2-8、図 3.1.2-9、 図 3.1.2-10 に示す。



図 3.1.2-8 添加剤2を添加して作製した材料(作製法B) (a)5 mol%(S2-401)、(b)8 mol%(S2-402)、(c)9 mol%(S2-403)、 (d)10 mol%(S2-404)、(e)15 mol%(S2-405)、(f)20 mol%(S2-406)、 (g)30 mol%(S2-407)、(h)50 mol%(S2-408)



図 3.1.2-9 添加剤1を添加して作製した材料(作製法 B) (a)5 mol%(S2-501)、(b)8 mol%(S2-502)、(c)10 mol%(S2-503)、 (d)15 mol%(S2-504)、(e)20 mol%(S2-505)、(f)30 mol%(S2-506)、 (g)40 mol%(S2-507)、(h)50 mol%(S2-508)、(i)60 mol%(S2-509)、 (j)65 mol%(S2-510)、(k)70 mol%(S2-511)



図 3.1.2-10 添加剤 3 を添加して作製した材料(作製法 B) (a)5 mol%(S2-601)、(b)8 mol%(S2-602)、(c)10 mol%(S2-603)、 (d)15 mol%(S2-604)、(e)20 mol%(S2-605)、(f)30 mol%(S2-606)、 (g)50 mol%(S2-607)

v-4. 添加剤1の添加(作製法C)

作製法 C において、添加剤 1 を原料とのモル比 10~70 mol%の範囲で化合物 C 水溶液に溶 解し、材料を作製した。写真を、図 3.1.2-11 に示す。



図 3.1.2-11 添加剤 1 を添加して作製した材料(作製法 C) (a)10 mol%(S2-701)、(b)20 mol%(S2-702)、(c)30 mol%(S2-703)、 (d)40 mol%(S2-704)、(e)45 mol%(S2-705)、(f)50 mol%(S2-706)、 (g)60 mol%(S2-707)、(h)70 mol%(S2-708)

また、作製法Cにおいて、アルカリ1水溶液の濃度を3または5 mol/L で処理した場合に、 添加剤 1 を添加量 10~70 mol%の範囲でランダムに添加して、5 種類の材料を作製した。写 真を、図 3.1.2-12 に示す。



図 3.1.2-12 アルカリ濃度と添加剤 1 添加量を変化させて作製した材料(作製法 C (a)5 mol/L - 20 mol% (S2-711)、(b)3 mol/L - 30 mol% (S2-712)、 (c)5 mol/L - 40 mol% (S2-713)、(d)3 mol/L - 60 mol% (S2-714)、 (e)3 mol/L - 70 mol% (S2-715)

v-5. 添加剤1の添加(作製法C改)

作製法 C において、試薬 2 の代わりに試薬 1 を用い、原料とのモル比 60 mo1%の添加剤 1 を添加して材料を作製した。写真を、図 3.1.2-13 に示す。



図 3.1.2-13 添加剤 1 を添加して作製した材料(作製法 C 改) (S2-721)

v-6. 金属塩の添加(作製法C)

作製法 C において、添加剤 5、添加剤 4、添加剤 6 を原料とのモル比 10 mo1%で添加し、化 合物 C 水溶液に溶解し、添加金属を含む材料を作製した。添加剤 5 に関しては、20 mo1%添 加体も作製した。それぞれの写真を、図 3.1.2-14 に示す。



図 3.1.2-14 様々な金属塩を添加して作製した材料(作製法 C) (a)添加剤 5 10 mo1%(S2-801)、(b)添加剤 4 10 mo1%(S2-802)、 (c)添加剤 6 10 mo1%(S2-803)、(d)添加剤 5 20 mo1%(S2-804) 2) 材料2

令和2年度に見出した材料2顆粒体の作製法(作製法D)を活用して、反応条件や添加剤の検討を行った。本材料においても東北大学からの提案により、今回は4価から材料を作製することができるかどうかを検討することとし、それを作製法Eとした。以下にこれら2つの作製方法の手順を示す。

- ・作製法 D: 化合物 A 水溶液に試薬 1 を原料に対して 4 当量加え静置したところ、沈殿物 が得られた。吸引ろ過後に乾燥して得られた固体をアルカリ 2 水溶液で処理して洗浄、 乾燥後にふるいで整粒して粒径 0.3~1.0 mm の材料を作製した。写真を、図 3.1.2-15(a)に示す。
- ・作製法 E: 化合物 C 水溶液に試薬 2 を原料に対して 1 当量加え静置したところ、沈殿物 が得られた。吸引ろ過後に乾燥して得られた固体をアルカリ 2 水溶液で処理して洗浄、 乾燥後にふるいで整粒して粒径 0.3~1.0 mm の材料を作製した。写真を、図 3.1.2-15(b)に示す。



図 3.1.2-15 作製法 D、E を用いて作製した材料 (a)作製法 D (S-31)、(b)作製法 E (S2-901)

i. 材料2の交換カチオンの検討(作製法E)

作製法 E で作製した材料を用いて、吸着時に利用される交換カチオンを変化させた材料を 作製した。材料を酸で処理して層間イオンをプロトンに交換し、続いて 3 種類の塩基に浸漬 することで、それぞれプロトンを対応するイオンに交換した。それぞれの写真を、図 3.1.2-16 に示す。



図 3.1.2-16 交換カチオン種を変えた材料(作製法 E) (a) 塩基 1 (S2-902)、(b) 塩基 2 (S2-903)、(c) 塩基 3 (S2-904)

ii. 乾燥条件の検討(作製法 E)

作製法 E で作製したのち 80 ℃と 150 ℃で加熱乾燥した材料を作製した。それぞれの写真 を、図 3.1.2-17 に示す。



図 3.1.2-17 乾燥条件を変えて作製した材料(作製法 E) (a)80 ℃ (S2-905)、(b)150 ℃ (S2-906)

iii. 金属塩の添加(作製法 E)

作製法 E において、原料とのモル比 10 mo1%の添加剤 1 を化合物 C 水溶液に溶解して作製 した材料の写真を図 3.1.2-18 に示す。



図 3.1.2-18 添加剤 1 を添加して作製した材料(作製法 E) (S2-911)

表 3.1.2-1 にサンプル番号表 2(材料 1)、表 3.1.2-2 にサンプル番号表 3(材料 2)を示す。

サンプル		試薬		添加剤		アルカリ
サンフル番号	原料	種類	添加量 (原料/試薬)	種類	添加量 (mo1%)	1 濃度 (mol/L)
S2-101	化合物 B	試薬1	1:4	—	—	1
S2-102	化合物 C	試薬 2	1:1	—	—	1
S2-103	化合物 C	試薬 2	1:4	—	—	1
S2-104	化合物 C	試薬 2	1:2	—	—	1
S2-105	化合物 C	試薬 2	1:1.3	—	—	1
S2-106	化合物 C	試薬 1	1:4	—	—	1
S2-107	化合物 C	試薬 1	1:2	—	—	1
S2-108	化合物 C	試薬1	1:1.5	—	—	1
S2-109	化合物 C	試薬1	1:1.3	—	—	1
S2-110	化合物 C	試薬 1	1:1	—	—	1
S2-111	化合物 C	試薬 2	1:1	—	—	3
S2-112	化合物 C	試薬 2	1:1	—	—	5
S2-113	化合物 B	試薬 3	1:4	_	—	1
S2-114	化合物 B	試薬 4	1:4	—	—	1
S2-201	化合物 A	試薬1	1:4	添加剤1	5	1
S2-202	化合物 A	試薬 1	1:4	添加剤1	10	1
S2-203	化合物 A	試薬1	1:4	添加剤1	15	1
S2-204	化合物 A	試薬1	1:4	添加剤1	20	1
S2-205	化合物 A	試薬1	1:4	添加剤1	30	1
S2-206	化合物 A	試薬1	1:4	添加剤1	50	1
S2-207	化合物 A	試薬1	1:4	添加剤1	60	1
S2-208	化合物 A	試薬1	1:4	添加剤1	70	1
S2-301	化合物 A	試薬1	1:4	添加剤2	20	1
S2-401	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤2	5	1
S2-402	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤2	8	1
S2-403	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤2	9	1
S2-404	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤2	10	1
S2-405	化合物 B	試薬 1	1:4	添加剤2	15	1
S2-406	化合物 B	試薬 1	1:4	添加剤 2	20	1
S2-407	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤2	30	1
S2-408	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤2	50	1
S2-501	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤1	5	1
S2-502	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤1	8	1
S2-503	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤1	10	1
S2-504	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤1	15	1
S2-505	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤1	20	1
S2-506	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤1	30	1
S2-507	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤1	40	1
S2-508	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤1	50	1
S2-509	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤1	60	1
S2-510	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤1	65	1
S2-511	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤1	70	1

表 3.1.2-1 サンプル番号表 2 (材料 1) (1/2)

サンプル		試薬		添加剤		アルカリ
リンフル番号	原料	種類	添加量 (原料/試薬)	種類	添加量 (mo1%)	1 濃度 (mo1/L)
S2-601	化合物 B	試薬 1	1:4	添加剤 3	5	1
S2-602	化合物 B	武薬1	1:4	添加剤 3	8	1
S2-603	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤3	10	1
S2-604	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤3	15	1
S2-605	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤 3	20	1
S2-606	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤3	30	1
S2-607	化合物 B	試薬1	1:4	添加剤 3	50	1
S2-701	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤1	10	1
S2-702	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤1	20	1
S2-703	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤1	30	1
S2-704	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤1	40	1
S2-705	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤1	45	1
S2-706	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤1	50	1
S2-707	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤1	60	1
S2-708	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤1	70	1
S2-711	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤1	20	5
S2-712	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤1	30	3
S2-713	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤1	40	5
S2-714	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤1	60	3
S2-715	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤1	70	3
S2-721	化合物 C	試薬1	1:1	添加剤1	60	1
S2-801	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 5	10	1
S2-802	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤4	10	1
S2-803	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 6	10	1
S2-804	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 5	20	1

表 3.1.2-1 サンプル番号表 2 (材料 1) (2/2)

表 3.1.2-2 サンプル番号表 3 (材料 2)

サンプル 番号	添加剤		アルカリ処理条件	乾燥条件	
	種類	添加量 (mo1%)	薬活	乾燥温度 (℃)	乾燥時間 (h)
S2-901	—	—	アルカリ2	-	_
S2-902	—	—	1. アルカリ 2、2. 塩基 1	-	-
S2-903	—	—	1. アルカリ 2、2. 塩基 2	-	-
S2-904	—	—	1. アルカリ 2、2. 塩基 3	-	-
S2-905	—	—	アルカリ2	80	9
S2-906	—	—	アルカリ2	150	5
S2-911	添加剤1	10	アルカリ2	150	5

② 構造解析

1) 材料1

i. 原料の違いによる変化(作製法 A~C)

原料を変えて作製した3つの材料について XRD 測定を行ったところ、原料による変化は見られず、いずれの場合も同様な層状構造を有する化合物が作製可能であることが分かった。

ii. 試薬の当量変化(作製法C)

作製法Cにおいて、原料と試薬の比を変化させ、得られた材料のXRD測定を行った。その 結果、当量比による大きな変化は見られず、同様な層状構造を有する材料が作製可能である ことが分かった。

iii. 試薬の違いによる変化(作製法 C)

作製法 C において試薬 1 を用い、原料と試薬の比を変化させ、得られた材料の XRD 測定を 行った。その結果、試薬の種類と当量比による大きな変化は見られず、同様な層状構造化合 物が作製可能であることが分かった。

iv. アルカリ条件の違いによる変化(作製法C)

作製法Cにおいて、アルカリ1水溶液の濃度を変えて作製した材料について XRD 測定を行った。濃度を変化させてもパターンに大きな変化は見られなかった。

v. 試薬3と4の利用による変化(作製法B)

作製法Bにおいて、試薬1の代わりに試薬3と試薬4を用いて材料の作製を試みた。得ら れた材料についてXRD測定を行ったところ、試薬1で作製した材料と類似したXRDパターン を示した。本結果は、顆粒物の作製には試薬1、2だけでなく試薬3、4も利用できることを 示唆しており、これら試薬の違いによる吸着性能への影響に興味が持たれる。

- vi. 添加剤効果
- vi-1. 添加剤1の添加効果(作製法A)

作製法 A に添加剤 1 を添加して作製した材料について、材料に含まれる添加剤 1 の含有量 をエネルギー分散型 X 線分光法(以下、「EDS」と略す。)で測定したところ、いずれの添 加量を加えた場合でも、材料に添加剤 1 は含まれていないことが分かった。またそれぞれの 材料について XRD 測定を行ったが、いずれの添加量を加えた場合でも XRD パターンに大きな 変化は見られなかった。

vi-2. 金属塩の添加効果(作製法 B)

作製法 B に添加剤 2、添加剤 1、添加剤 3 を添加して作製した材料について、材料に含ま れる添加金属の含有量を EDS で測定した。添加剤 2 と添加剤 3 を添加した材料では、添加量 とほぼ同等の金属が含まれていることが分かったが、添加剤 1 については作製法 A の添加時 と同様にいずれの添加量を加えた場合でも、材料に添加剤 1 は含まれていなかった。それぞ れの材料について XRD 測定を行ったところ、添加剤 2 を添加した場合、添加量が 50 mo1%に 達したところで添加剤2由来のピークが見られた。添加剤1と添加剤3を添加した場合では、 添加量が50 mo1%に達してもXRDパターンに大きな変化は見られなかった。

vii. 粒径分布及び収率評価

vii-1. 粒径分布への試薬の当量変化の影響(作製法 C)

作製法 C と、作製法 C において試薬 1 を用いた場合で、それぞれ原料と試薬の比を変化さ せ、粒径 0.3~1 mm の粒子の収率をグラフ化した。作製法 C では、原料/試薬比が上がるに つれて収率の増加が見られたが(図 3.1.2-19)、試薬 1 を用いた場合には系統的な変化は見 られなかった(図 3.1.2-20)。また、試薬 2 を用いた方が、より高い収率を得られることが 分かった。



図 3.1.2-19 試薬 2 の当量変化に対する収率の変化(作製法 C) 原料/試薬 = 0.25 (S2-103)、0.5 (S2-104)、0.75 (S2-105)、1 (S2-102)



図 3.1.2-20 試薬1の当量変化に対する収率の変化(作製法C) 原料/試薬 = 0.25 (S2-106)、0.5 (S2-107)、0.75 (S2-109)、1 (S2-110)

3.1-14 - 46 - vii-2. 粒径分布へのアルカリ条件の影響(作製法C)

作製法Cにおいて、アルカリ1水溶液の濃度を1、3、5 mol/Lと変化させて作製したふる い分け前の3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0.1 mm 刻みのヒストグラムを得た(図 3.1.2-21)。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 3.1.2-21 アルカリ濃度変化に対する粒径分布の変化(作製法 C) 1 mol/L (S2-102)、3 mol/L (S2-111)、5 mol/L (S2-112)

アルカリ濃度を変えて作製した材料の粒径毎の収量と0.3~1 mmの粒子の収率を、重量を 測定してグラフ化した。得られた結果は、画像解析の結果と同様にアルカリ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3.1.2-22)。

収率 =
$$100 \times \frac{B}{A+B}$$

A:0.3 mm 以下、及び1 mm より大きい粒子の重量 B:0.3 mm より大きくかつ1 mm 以下の粒子の重量

JAEA-Review 2022-067



図 3.1.2-22 アルカリ濃度変化に対する収量・収率の変化(作製法 C) 1 mol/L (S2-102)、3 mol/L (S2-111)、5 mol/L (S2-112)

vii-3. 粒径分布への添加剤の効果(作製法 C)

添加剤 1 の添加量を変えて作製した材料の粒径毎の収量をグラフ化した。添加量と収量に 明確な相関関係は見られなかったが、10~20 mol%の添加量の際に、0.3~1 mm の粒径となる 材料の割合が増える傾向が見られた(図 3.1.2-23)。





図 3.1.2-23 添加剤 1 の添加量に対する粒径分布の変化(作製法 C) 0 mol%(S2-102)、10~70 mol%(S2-701~708)

viii. 粒子強度評価

viii-1. アルカリ条件による変化(作製法 C)

作製法Cにおいて、アルカリ1水溶液の濃度を1、3、5 mol/Lと変化させて作製した3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のちに 0.3 mm 網目のふるい を通し、粒径が 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 3.1.2-24)。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。

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 3.1.2-24 アルカリ濃度に対する損耗率の変化(作製法 C) 1 mol/L (S2-102) 、 3 mol/L (S2-111) 、 5 mol/L (S2-112)

viii-2. 添加剤の効果(作製法C)

作製法Cにおいて、添加剤1の添加濃度を10~70 mol%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 3.1.2-25)。添加量 と損耗率の関係に傾向などは見られなかったが、30~50 mo1%では強度が大幅に低下した。



図 3.1.2-25 添加剤 1 の添加量に対する損耗率の変化(作製法 C) 0 mol%(S2-102)、10~70 mol%(S2-701~708)

ix. 俯瞰的評価

ix-1. アルカリ濃度、収率、損耗率の関係(作製法C)

アルカリ濃度による収率と損耗率の変化をまとめた図を示す(図 3.1.2-26)。アルカリ濃度が1 mol/Lの時に最も良い収率と損耗率が得られることが分かった。



アルカリ濃度 (mol/L)

図 3.1.2-26 アルカリ濃度に対する収率及び損耗率の変化(作製法 C) 1 mol/L (S2-102)、3 mol/L (S2-111)、5 mol/L (S2-112)

ix-2. アルカリ濃度、添加剤1添加量、収率の関係(作製法C)

アルカリ濃度と添加剤1の添加量を変化させた時の収率の変化を示す(図 3.1.2-27)。グラフ内に数値がない箇所は、未測定を意味する。得られた結果は今後の材料作製法の改善に利用していく。



図 3.1.2-27 アルカリ濃度と添加剤1添加量に対する収率の変化(作製法C) 0 mol%(S2-102)、添加剤1 10~70 mol% - 1~5 mol/L(S2-701~S2-715)

ix-3. アルカリ濃度、添加剤の添加量、損耗率の関係(作製法C)

アルカリ濃度と添加剤1の添加量を変化させた時の損耗率の変化を示す(図 3.1.2-28)。 グラフ内に数値がない箇所は、未測定を意味する。得られた結果は今後の材料作製法の改善 に利用していく。

JAEA-Review 2022-067



図 3.1.2-28 アルカリ濃度と添加剤1添加量に対する損耗率の変化(作製法C) 添加剤1 0 mol%(S2-102)、10~70 mol% - 1~5 mol/L(S2-701~S2-715)

3) 材料2

i. 作製方法の違いによる変化(作製法 D、E)

作製法 D と E では用いる原料が異なり、それぞれ化合物 A と化合物 C を用いている。原料の違いによる生成物の変化を調べるため XRD 測定を行ったところ、両者に大きな変化は見られなかった。

ii. アルカリ金属イオン種の違いによる変化(作製法 E)

作製法 E で作製した材料について、含有されるアルカリ金属イオンを一旦酸でプロトンに 変換してから、改めてアルカリ金属イオンに変化させた材料を作製した。それぞれについて XRD 測定を行ったところ、イオン種によるパターンの変化は見られず、アルカリ金属が変化 しても構造に大きな変化は生じないことが分かった。

iii. 乾燥条件による変化(作製法 D、E)

作製法 D、Eにおいて作製した材料、及び作製法 E で作製後に加熱乾燥(80 ℃と150 ℃) した材料を、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 3.1.2-29)。得ら れた結果は、作製法 D よりも作製法 E で作製した材料の方が高い機械的強度を有しているこ とを示している。更に乾燥条件を検討することで強度の向上につながることも分かった。



図 3.1.2-29 作製条件に対する損耗率の変化(作製法 D、E) 作製法 D (S-31)、作製法 E (S2-901)、作製法 E 80 ℃乾燥体(S2-905)、 作製法 E 150 ℃乾燥体(S2-906)

iv. 添加剤1の添加効果(作製法E)

作製法 E において添加剤 1 を 10 mo1%添加して作製した材料の EDS 測定を行ったところ、 材料 1 の時と異なり、添加剤 1 が 5 mo1%程度存在していることが分かった。次に材料の XRD 測定を行ったところ、無添加体と大きな違いは見られなかった。

(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した。

分配係数は以下の式から求めた。

分配係数
$$K_{\rm d}({\rm mL/g}) = \frac{C_{\rm i} - C_{\rm e}}{C_{\rm e}} \times \frac{V}{m}$$

 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 SrCl₂単一溶液を用いた吸着性能の評価

- 1) 材料1
- i. 作製方法による吸着性能の変化

作製法 A~C で作製した材料 3 種類について、それぞれ 4 mg を 3 mmol/L の SrCl₂ 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 装置で測定したところ、いずれの材料も吸着容量は 4.0~4.6 meq/g となり、 作製法の違いが吸着容量に与える影響は小さいことが分かった(図 3.1.2-30)。



図 3.1.2-30 作製法 A~Cを用いて作製した材料の吸着容量の変化 作製法 A (S-1)、作製法 B (S2-101)、作製法 C (S2-103)

ii. 試薬2の当量変化(作製法C)

作製法 C において、原料に対する試薬の当量比を変化させて作製した材料 4 種類について、吸着性能の変化を調べた。それぞれの材料 4 mg を 3 mmol/L の SrCl₂ 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 3.1.2-31)。



図 3.1.2-31 試薬 2 の添加量に対する吸着容量の変化(作製法 C) 原料/試薬 = 0.25 (S2-103)、0.5 (S2-104)、0.75 (S2-105)、1 (S2-102)

iii. 試薬1の利用と当量変化(作製法C)

作製法 C において試薬 2 の代わりに試薬 1 を用いて、原料に対する試薬の当量比を変化さ せて作製した材料 4 種類について、吸着性能の変化を調べた。それぞれ 4 mg を 3 mmol/L の SrCl₂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 3.1.2-32)。また、 試薬 2 と試薬 1 を比較しても吸着容量に差は見られなかったため、より高い収率を与える試 薬 2 を用いて試薬の消費が少ない原料/試薬 = 1 の比率による作製法を標準にすることにし た。



図 3.1.2-32 試薬1の添加量に対する吸着容量の変化(作製法C) 原料/試薬 = 0.25 (S2-106)、0.5 (S2-107)、0.75 (S2-109)、1 (S2-110)

iv. アルカリ1水溶液の濃度変化(作製法C)

作製法Cにおいて、アルカリ1水溶液の濃度を1、3、5 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SrCl₂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、濃度が高くなると吸着容量が向上する傾向が見られた(図3.1.2-33)。



図 3.1.2-33 アルカリ濃度変化に対する吸着容量の変化(作製法C) 1 mol/L (S2-102)、3 mol/L (S2-111)、5 mol/L (S2-112)

次に、作製法Cにおいてアルカリ1水溶液の濃度を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3.1.2-34)。その結果、いずれの濃度でも24時間程度でほぼ吸着平衡に達していることが分かった。令和2年度に作製法Aで作製した材料に対して同様な検討を行ったが、そちらに比べて平衡に達するまでより長い時間が必要となることが分かった。



図 3.1.2-34 アルカリ濃度変化に対する吸着速度の変化(作製法 C) 1 mol/L (S2-102)、3 mol/L (S2-111)、5 mol/L (S2-112)

v. 試薬3と試薬4の利用による変化(作製法B)

作製法Bにおいて、試薬1を試薬3及び試薬4に変えて作製した材料について、それぞれ4 mgを3 mmol/LのSrCl₂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、それぞれ4.6 meq/gと4.0 meq/gとなり、試薬1で作製した材料とほぼ同様な吸着性能を示した(図 3.1.2-35)。これらの結果は、試薬3、4 も材料作製に利用できることを示している。



図 3.1.2-35 試薬 3 と試薬 4 を用いて作製した材料の吸着容量の変化(作製法 B) 試薬 1 (S2-101)、試薬 3 (S2-113)、試薬 4 (S2-114)

vi. 添加剤1の添加効果(作製法A)

作製法Aにおいて、原料に対して 5~70 mol%の範囲で添加剤1を添加して材料を作製し、 吸着容量に対する添加効果を調べた。材料4 mg を3 mmol/Lの SrCl₂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 装置で測定して吸着容量を求めたところ、添加剤1の添加量が増加すると、単調ではな いながらも吸着容量が徐々に増加する傾向が見られた(図3.1.2-36)。



図 3.1.2-36 添加剤 1 の添加量に対する吸着容量の変化(作製法 A) 0 mol%(S-1)、5~70 mol%(S2-201~208)

vii. 金属塩添加における原料の効果(作製法 A、B)

作製法 A 及び B において、原料に対し添加剤 2 を 20 mo1%添加して材料を作製した。得ら れた材料の添加剤 2 の存在量を EDS で調べたところ、作製法 A では 1 mo1%程度しか含まれて いなかったが、作製法 B では、添加した 20 mo1%のほぼすべてが含まれていた(図 3.1.2-37)。得られた材料の吸着容量を調べたところ、それぞれ 4.8 meq/g と 1.7 meq/g であり、 添加剤 2 が含まれた材料で吸着容量の低下が見られた。



図 3.1.2-37 作製法 A、B による添加剤 2 添加体の添加剤 2 の含有量と吸着容量の変化 作製法 A (S2-301)、作製法 B (S2-406)

そこで作製法Bを用いて、添加剤2の添加量を5~50 mol%の範囲で変化させ、材料を作製 した。EDS を用いて元素分析を行ったところ、得られた材料にはほぼ添加量の添加剤2 がそ のまま含まれることが分かった。続いて吸着容量の変化を調べたところ、5 と8 mol%添加体 を除けば、添加量が増えるに従い吸着容量が徐々に低下する傾向が見られた。5 と8 mol%添 加体のように微量の添加により吸着容量が大きく低下する傾向は、後述の添加剤3 添加体で も観察される傾向である(図3.1.2-38)。



図 3.1.2-38 添加剤 2 の添加量に対する吸着容量の変化(作製法 B) 0 mol%(S2-101)、5~50 mol%(S2-401~S2-408)

viii. 添加剤1の添加効果(作製法B)

作製法 B において、原料に対して 5~70 mol%の範囲で添加剤 1 を添加して材料を作製し、吸着容量に対する添加効果を調べた。材料 4 mg を 3 mmol/L の SrCl₂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 装置で測定して吸着容量を求めたところ、8 mol%までは減少したものの、そこから添加剤 1 の添加量を増やすと吸着容量が向上する傾向が見られた(図 3.1.2-39)。



図 3.1.2-39 添加剤1の添加量に対する吸着容量の変化(作製法B) 0 mol%(S2-101)、5~70 mol%(S2-501~S2-511)

ix. 添加剤3の添加効果(作製法B)

作製法Bにおいて、原料に対して 5~50 mo1%の範囲で添加剤3を添加して材料を作製し、 吸着容量に対する添加効果を調べた。材料4 mg を3 mmo1/Lの SrCl₂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。添加剤2 を添加した時と同様に、5 及び8 mo1%添加体では吸着容量が大きく低下するものの、10 mo1%添加体では若干吸着量が向上し、 その後添加量が増えるに従い吸着容量は徐々に低下した(図3.1.2-40)。



図 3.1.2-40 添加剤 3 の添加量に対する吸着容量の変化(作製法 B) 0 mol%(S2-101)、5~50 mol%(S2-601~S2-607)

3.1-28

x. 添加剤1の添加効果(作製法C)

作製法 C において、原料に対して 10~70 mo1%の範囲で添加剤 1 を添加し、吸着容量に対 する添加効果を調べた。材料 4 mg を 3 mmo1/L の SrCl₂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、単調ではないながらも添加剤 1 の添加量が増加する と吸着容量が若干向上する傾向が見られた(図 3.1.2-41)。



図 3.1.2-41 添加剤 1 の添加量に対する吸着容量の変化(作製法 C) 0 mol%(S2-102)、10~70 mol%(S2-701~S2-708)

xi. アルカリ濃度、添加剤、吸着容量の相関(作製法C)

アルカリ濃度と添加剤1添加量をランダムに変化させる作製指針に基づき以下の材料について吸着容量の変化を調べた(図 3.1.2-42)。グラフ内に数値がない箇所は、未測定を意味する。得られた結果は今後の材料作製法の改善に利用していく。



図 3.1.2-42 アルカリ濃度と添加剤1の添加量に対する吸着容量の変化(作製法C) 0 mol%1 mol/L (S2-102)、3 mol/L (S2-111)、5 mol/L (S2-112)、 10~70 mol% (S2-701~S2-715)

xii. 金属塩の添加効果(作製法C)

作製法Cにおいて、原料に対して添加剤5、添加剤4、添加剤6をそれぞれ10 mo1%添加した3種類の材料を用いて吸着容量に対する添加効果を調べた。材料4 mgを3 mmol/LのSrCl2 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、添加剤5と添加剤4では大きな変化はないものの、添加剤6の添加により吸着容量の低下が見られた(図3.1.2-43)。



図 3.1.2-43 添加金属に対する吸着容量の変化(作製法 C) Blank (S2-102)、添加剤 5 (S2-801)、添加剤 4 (S2-802)、添加剤 6 (S2-803)

xiii. 添加剤5の添加効果(作製法C)

作製法 C において、原料に対して 10~20 mol%の範囲で添加剤 5 を添加し、吸着容量に対 する添加効果を調べた。材料 4 mg を 3 mmol/L の SrCl₂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、添加剤 5 の添加量が増加するにつれて、吸着容量の 低下が見られた(図 3.1.2-44)。



図 3.1.2-44 添加剤 5 の添加量に対する吸着容量の変化(作製法 C) Blank (S2-102)、10 mol%(S2-801)、20 mol%(S2-804)

3.1-31 - 63 - 2) 材料2

i. 作製法の違いによる吸着容量の変化(作製法 D、E)

作製法 D と E で作製した材料の吸着容量を比較して、作製法の違いによる影響を調べた。 材料 4 mg を 3 mmol/L の SrCl₂ 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、どちらも 4.0 meq/g となり、違いは見られなかった(図 3.1.2-45)。



図 3.1.2-45 作製法 D、E を用いて作製した材料の吸着容量の変化 作製法 D (S-31)、作製法 E (S2-901)

ii. 吸着時間の検討(作製法 E)

作製法 E で作製した材料について、吸着時間と吸着量の関係を調べプロットしたところ、 6 時間ほどで吸着量は一定となり、吸着平衡に到達することが分かった(図 3.1.2-46)。



図 3.1.2-46 吸着時間の経過に伴う吸着量の変化(作製法 E) (S2-901)

iii. アルカリ金属イオン種の違いによる変化(作製法 E)

作製法 E で作製した材料 2 について、含有されるイオンを一旦酸でプロトンに変換してか ら、改めて塩基を用いて他のイオンに変化させた材料を作製した。それぞれ4 mgを3 mmol/L の SrCl₂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、塩基 1 の時に高い吸着容量が得られた(図 3.1.2-47)。一方、塩基 3 を用いた材料では吸着容量の 低下が見られた。



図 3.1.2-47 交換カチオン種の違いに対する吸着容量の変化(作製法 E) 塩基1(S2-902)、塩基2(S2-903)、塩基3(S2-904)

iv. 作製条件による変化(作製法 D、E)

作製法 D、E において作製した材料、及び作製法 E で作製後に 80 ℃と 150 ℃で加熱乾燥 した材料を、それぞれ 4 mg を 3 mmol/L の SrCl₂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、作製法 E で 150 ℃加熱乾燥した材料がやや高い値を示した (図 3.1.2-48)。150 ℃焼成体は損耗率の低下に有効であり(図 3.1.2-29)、有用な作製 法と言える。



図 3.1.2-48 作製条件に対する吸着容量の変化(作製法 D、E) 作製法 D (S-31)、作製法 E (S2-901)、作製法 E + 80 ℃乾燥体(S2-905)、 作製法 E + 150 ℃乾燥体(S2-906)

v. 添加剤1の添加効果(作製法 E)

作製法 E において添加剤 1 を 10 mo1%添加して作製した材料の吸着容量を調べたところ、 無添加体と比べて吸着容量の向上が見られた(図 3.1.2-49)。


図 3.1.2-49 添加剤 1 の添加に対する吸着容量の変化(作製法 E) 0 mol%(S2-906)、10 mol%添加体(S2-911)

② 模擬汚染水を用いた吸着性能の評価

1) 材料1

i. 様々な金属塩を添加した材料1(作製法C)

作製法 C において、原料に対して添加剤 5、添加剤 4、添加剤 6 を 10 mo1%添加して作製し た材料を用いて、人工海水に SrCl₂ 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陽イオンは、 $[Na^+] = 440 \text{ mmo1/L}, [Mg^{2+}] = 48 \text{ mmo1/L}, [Ca^{2+}] = 8.6 \text{ mmo1/L}, [Sr^{2+}] = 0.078 \text{ mmo1/L} であった。4 種類の材料それぞれ 10 mg を模擬汚染水 2 mL$ 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 3.1.2-50)。添加剤 5 の添加体が若干無添加体よりも高い値を示したが、添加剤 4 と添加剤 6 を添加すると分配係数は低下した。



図 3.1.2-50 分配係数に対する金属塩の添加効果(作製法 C) Blank(S2-102)、添加剤 5(S2-801)、添加剤 4(S2-802)、添加剤 6(S2-803)

2) 材料2

i. 作製法 D 及び E で作製した材料(作製法 D、E)

作製法 D、E で作製した材料を用いて、人工海水に SrCl₂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、 $[Na^+] = 440 \text{ mmol/L}, [Mg^{2+}] = 48$ mmol/L、 $[Ca^{2+}] = 8.6 \text{ mmol/L}, [Sr^{2+}] = 0.078 \text{ mmol/L} であった。2 種類の材料それぞれ 10$ 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、分配係数を求めたところほぼ同じ値となり、作製法による吸着性能への影響はないことが分かった(図 3.1.2-51)。





ii. 添加剤による変化(作製法 E)

作製法 E において、原料に対して添加剤 1 を 10 mol%添加して作製した材料を用いて、人 工海水に SrCl₂ 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 な陽イオンは、[Na⁺] = 440 mmol/L、[Mg²⁺] = 48 mmol/L、[Ca²⁺] = 8.6 mmol/L、[Sr²⁺] = 0.078 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 3.1.2-52)。その結果、無添加体と比較して添加体の分配係数の低下が見ら れた。



図 3.1.2-52 添加剤 1 の添加に対する分配係数の変化(作製法 E) 0 mo1%(S2-906)、10 mo1%添加体(S2-911)

③ 再利用における吸着性能の評価

1) 材料1(作製法C)

作製法 C で作製した材料を SrCl₂ 水溶液に加え、振とう器で振とうした。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、吸着容量を求めた。使用 した吸着剤は溶離剤に浸漬し、ストロンチウムイオンを溶離させた。蒸留水で洗浄後、アル カリ 1 水溶液に浸漬した。再生した吸着剤を蒸留水、アセトンで洗浄後に真空乾燥して、再 び SrCl₂ 水溶液に加え吸着実験を行った。再度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 装置で測定したところ、再利用においても吸着容量を維持できること が分かった(図 3.1.2-53)。9 回の利用においても吸着容量の低下は見られず、高い再利用 性と耐久性を持つ材料であることが分かった。



⁽S2-102)

2) 材料2

i. 吸着容量を用いた再利用性評価(作製法 E)

作製法 E で作製後に 150 ℃で加熱乾燥した材料を SrCl₂水溶液に加え、振とう器で振とう 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、吸 着容量を求めた。使用した吸着剤は溶離剤に浸漬し、ストロンチウムイオンを溶離させた。 蒸留水で洗浄後、アルカリ 2 水溶液に浸漬した。再生した吸着剤を蒸留水、アセトンで洗浄 後に真空乾燥して、再び SrCl₂水溶液に加え吸着実験を行った。再度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 装置で測定したところ、再利用においても吸着 容量を維持できることが分かった(図 3.1.2-54)。



図 3.1.2-54 吸着材料の再利用による吸着容量の変化(作製法 E) (S2-906)

ii. 分配係数を用いた再利用性評価(作製法 E)

作製法 E で作製後に 150 °C で加熱乾燥した材料を模擬汚染水に加え、振とう器で振とうした。模擬汚染水に含まれる主なイオンは、 $[Na^+] = 440 \text{ mmol/L}, [Mg^{2+}] = 48 \text{ mmol/L}, [Ca^{2+}] = 8.6 \text{ mmol/L}, [Sr^{2+}] = 0.10 \text{ mmol/L} であった。得られた溶液の上澄みに含まれるストロンチウムイオン濃度を ICP 装置で測定したところ、競合イオン存在下での再利用においても、分配係数を維持できることが分かった(図 3.1.2-55)。$



図 3.1.2-55 吸着材料の再利用による分配係数の変化(作製法 E) (S2-906)

3.1.3 まとめ

2 種類の材料について、種々の添加剤を加えて様々な条件で作製し、粒径サイズ、損耗率、 ストロンチウムイオンに対する吸着容量、模擬汚染水下での分配係数に与える影響を調査し た。その結果、材料1の場合は添加剤1を添加した時に材料に添加剤1は含まれないものの、 吸着容量を向上させる効果があることが分かった。また2つの材料についてその再利用性につ いて検討したところ、大きく吸着性能を損なうことなく再利用できることを明らかにした。 3.2 金属酸化物材料の構造解析(再委託先:分子科学研究所)

3.2.1 令和2年度の実施内容及び成果(概要)

令和2年度は、信州大学チームが調製した材料1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学チームに送り、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。 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。

3.2.2 令和3年度実施内容及び成果

(1) 金属酸化物の解析に関する研究

信州大学チームが調製した金属酸化物について、SEM 等を用いて、ナノレベルで構造解析を 行った。測定したデータは東北大学チームに送り、精密解析を依頼した。AFM を用いた解析も 行った。調製条件と電子状態の関連を調べるため、原料、添加効果、試薬、アルカリ濃度な どの影響を解析した。なお、ここで示すデータは、複数の試料や領域で得られたデータの代 表例である。

原料の効果

令和2年度では、金属酸化物の調製に化合物Aなどを用いた。令和3年度は、化合物Cを用いた金属酸化物の調製を検討した。ここでは、信州大学チームが化合物Cを用いて調製した金属酸化物 S2-110の構造解析を行った。S2-110の構造を解析するために SEM 測定を行った。学術論文にて公開予定であるため、得られたデータについては非開示とする。

② 添加剤効果

次に、金属酸化物への添加剤添加が、得られる金属酸化物の構造に与える効果を調べた。 金属酸化物に添加する添加剤1の量は、調製時に任意の量を添加することができるが、まず、 代表例として最も高いカチオン交換容量を示した試料 S2-703 について SEM 測定を行った。学 術論文にて公開予定であるため、得られたデータについては非開示とする。次に、添加剤添 加の傾向を更に調べるために、添加量を変化させ、それぞれの試料の構造を解析した。学術 論文にて公開予定であるため、得られたデータについては非開示とする。

原料と試薬の比率の効果

次に、金属酸化物の調製時の原料と試薬の比率が、得られる金属酸化物の構造に与える効果を調べた。S2-109 について構造を解析するために SEM 測定を行った。学術論文にて公開予 定であるため、得られたデータについては非開示とする。

④ 試薬の種類の効果

次に、金属酸化物の調製時に使用する試薬の種類が、得られる金属酸化物の構造に与える 効果を調べた。上記の結果 3.2.2(1)①~③で示した金属酸化物の調製プロセスでは、試薬と して試薬1を使用したが、ここでは、試薬として試薬2を使用して調製した金属酸化物につい て、構造を解析し、試薬の種類の効果を調べることとした。ここでは試薬の種類以外は、S2109 と同条件で調製した試料 S2-105 について構造を解析した。S2-105 の SEM 測定を行った。 学術論文にて公開予定であるため、得られたデータについては非開示とする。

⑤ アルカリ濃度の効果

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に与える効果 を調べた。ここでは、アルカリとしてアルカリ1を用い、調製時の濃度を1、5 mol/L と変化 させた試料(S2-102 と S2-112)に対して、変化を解析した。まず、S2-102の解析を行った。 学術論文にて公開予定であるため、得られたデータについては非開示とする。次に、S2-112 の解析を行った。学術論文にて公開予定であるため、得られたデータについては非開示とす る。

⑥ AFM を用いた解析

前項目までは、SEM などを用いて金属酸化物粒子の構造を解析した。金属酸化物の物性をよ り詳細に理解するためには、高さ情報、機械特性、電子状態などの情報を調べることが望ま しい。そこで、本研究では、これらの情報が得られる AFM を用いて、調製した金属酸化物の物 性を解析する。AFM 測定のために、金属酸化物を基板に固定する方法が一般に用いられる。令 和2年度は、金属酸化物の基板への固定が十分でなかったため、AFM 測定中に金属酸化物が基 板から脱離してしまう現象が見られ、安定に物性を解析することができなかった。令和3年度 は、金属酸化物の固定法を改良した。今回は、S2-102 を代表例として選び、S2-102 を固定化 した基板を、AFM の測定システムに設置し、大気中で測定を行った。AFM 測定において、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。金属基板に S2-102 を固定化した試料で AFM 測定を行った。学術 論文にて公開予定であるため、得られたデータについては非開示とする。

(2) イオン吸着反応による構造変化の解析に関する研究

令和2年度は、調製した金属酸化物に、ストロンチウムイオン吸着反応を行い、反応後の金 属酸化物に対して SEM などを用いて構造を解析した。令和3年度は、金属酸化物のストロンチ ウム吸着反応への再利用のために、ストロンチウムイオン吸着反応後に、プロトン吸着を行 った金属酸化物に対して、SEM などを用いて構造を解析した。

化合物 A を原料とした金属酸化物の解析

まず、化合物Aを原料とした金属酸化物のプロトン吸着反応後の構造について解析した。令和2年度に解析した S-1(令和2年度の報告書における S-1と同じ試料)を、ストロンチウムイオンを含む反応溶液で処理し、ストロンチウムイオン吸着反応が進行したのち、酸で処理することでプロトン吸着反応を行ったあとに得られた試料を S-1(Sr, H)として、SEM で構造を解析した。S-1(Sr, H)について SEM 測定を行った。学術論文にて公開予定であるため、得られたデータについては非開示とする。

② 化合物 C を原料とした金属酸化物の解析

令和3年度から調製を始めた化合物Cを原料とした金属酸化物(S2-102)のプロトン吸着反応後の構造について解析した。S2-102、(S2-102 (Sr))、(S2-102 (Sr, H))について SEM 測定を行った。学術論文にて公開予定であるため、得られたデータについては非開示とする。

③ 化合物 C を原料とした金属酸化物(材料 2)の解析

化合物 C を原料とした金属酸化物についても、プロトン吸着反応後の構造について解析した。S2-906、S2-906(Sr)、S2-906(Sr, H) について SEM 測定を行った。学術論文にて公開予定であるため、得られたデータについては非開示とする。

④ XPS を用いた電子状態の解析

金属酸化物の電子状態の変化を解析するために、XPS スペクトルを測定した。

S2-102、S2-102(Sr)、S2-102(Sr, H) について XPS 測定を行った。学術論文にて公開予定 であるため、得られたデータについては非開示とする。

3.2.3 まとめ

学術論文にて公開予定であるため、まとめは非開示とする。

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:東北大学)

3.3.1 令和2年度の実施内容及び成果(概要)

令和2年度では、作製条件と構造データ、及び構造データと吸着性能との相関解析を行うた めのデータの整理を行った。作製条件をラベル化し各条件を数値化したデータベースを作成 することで、機械学習などの解析を行うための準備を行った。各作製条件ラベルに対して、 吸着性能と構造をデータとして加え、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。ここで注意点として、同じ作製条件、つまり同じラベルであっ ても、様々な影響によって吸着性能にばらつきが生じる。ここで、ばらつきとは統計的分布 のことであり、典型的には性能の平均値と分散、あるいは標準偏差によって特徴づけられる。 ただし、多くの場合分布はガウス分布にならないのでこれらの量で完全に特徴づけられない ことは付記しておく。また、構造データに関しても、サンプルや構造観察日、そして、空間 的な場所によって統計的分布は存在する。

SEM 画像データを解析し、Minkowski functional の手法を用いて、グレースケール画像のスケールを連続的に変えながら画像内のエッジの密度を抽出することで微細構造の特徴の解析 を行った。その結果、アルカリ処理のアルカリ濃度に違いに対応して微細構造が統計的に異なることが分かった。

また、第一原理計算を行い、レビドクロサイト型の層状結晶構造の欠陥の構造モデルを生成した。また、core-level shift 量の計算を行い分子科学研究所で行った XPS の観測との比較を行った。その結果、4 価の原料に加えて、酸素欠陥の導入によって生じた 3 価の原料を含む core-level shift 量の分布と整合していることが分かった。しかし一方で、サイトの化学的環境や荷電状態の多様性が大きく、計算からは4 価から 3 価までのエネルギー域にピーク位置が分散しうることが示されたため、XPS のスペクトルを 4 価の面積と 3 価の面積に単純に分解して理論的に可能な吸着量と紐づけることが困難であることも、計算結果から示唆された。4 価と 3 価の両方の原料が存在すること自体は XPS と計算で整合している。

令和2年度では、吸着性能としてイオン交換容量を中心にデータを収集していた。しかし、 イオン交換容量の値はどの作製条件でも似たような値になっており、同じ作製条件での統計 的分布に比べて有意な違いが出ているとは言えない状況であり、性能と構造・作製条件との 相関の解析は困難であった。したがって、作製条件によって差が出やすい性能や、イオン交 換容量が大きく変化する作製条件のデータを得る必要があった。これらの点についても令和3 年度の成果で議論する。

3.3.2 令和3年度実施内容及び成果

(1) 吸着性能の最適化

令和3年度では、構造データと吸着との相関についての解析を中心に行った。イオン交換材料のデータ科学的な研究の最終目標は、吸着性能を最大化する作製条件を推定することによって、目的となる性能を実現するための作製条件(組成及び作製プロセス)を予測し、新たなイオン交換材料の作製を加速することである。つまり、作製条件を x とし、吸着性能を y とした時の関数 y = f(x) を推定することが目標となる。しかしながら、材料の作製条件は多くのパラメーターから成り、x は非常に高次元である。本研究で扱うイオン交換材料では、金属酸化物を用いた作製プロセスをある程度限定したとしても 20 を超えるパラメーターが存在する。一方、材料の作製は容易ではなく得られるデータの量は限られる。そのため、作製

条件と吸着性能との直接的な相関を見ることは困難である。図3.3.2-1は、解析時点で得られた72種類のサンプルのそれぞれに対して組成や作製プロセスを定量化し、それらの量とイオン交換容量との相関を解析した結果である。組成や作製プロセスは、例えば原料の量やアルカリ処理の時間などが含まれる。また、解析には連続的な数値データが必要になるため、組成における化合物の原子種の違いは、原子番号やイオン半径などの重要であると考えられる量を用いた。ここでは、組成・作製プロセスと吸着性能との相関を見ることの困難さを議論したいので、組成・作製プロセスの具体的なパラメーターについての詳細は延べない。解析の手法は、構造データと吸着性能との相関の解析で行ったものと同様で3.3.2(1)①で議論する。ここでは、組成・作製プロセスの各量を x_i (添え字のiは組成・作製プロセスのラベルの番号を表し、図3.3.2-1(b)ではiは1~15の値をとる。)とした時に対応するイオン交換容量を $y_i = f(x_i)$ としたものである。この関数を $f(x_i) = \sum_{i=1}^{15} \alpha_i x_i$ と表現した時の係数 α_i の値を推定している。係数の値が0から離れていれば、その係数に対応する組成・作製プロセスが重要であることを意味している。

図 3.3.2-1(a)では推定によって予測されるイオン交換容量の値を横軸に、実際の測定値を 縦軸に示している。対角線の直線上に結果が分布していれば予測が正解の値に近いことを意 味している。結果は高い精度の予測ができているとは言い難い。相関係数は R = 0.699 であ る。特に、イオン交換容量が 4~5 あたりでは正解の近くに予測値が分布しているが、それ以 下では正解とは大きく異なる値を予測している。図 3.3.2-1(b)では推定した係数の値を示し ている。推定の結果は事前分布に強く依存し、どの量が重要であるのかを有意に議論するこ とは困難である。(事前分布については 3.3.2(1)①で議論する。)



図 3.3.2-1 組成・作製プロセスとイオン交換容量との相関 (a)推定から得られた予測値と実測値。予測値と実測値が一致している場合を

- 直線で示している。
- (b) 推定したパラメーターの値。横軸は各パラメーターに対応するラベルを示す。 色は使用した事前分布を表す。

以上の結果から、組成・作製プロセスから吸着性能を直接推定することがなぜ困難である のかが見えてくる。まず、材料科学でのデータ科学一般に言える点としてデータが少ないこ とが挙げられる。イオン交換容量は比較的多くのデータが集められているが、それでも報告 書作成時点で100程度であり、通常のデータ科学の標準的なデータ量からははるかに少ないも のである。材料科学へのデータ科学の適用ではデータベースが広く利用される。しかしなが ら、本研究のように他のイオン交換材料とは異なる材料を提案する場合には、他の材料は全 く異なった組成・作製プロセスで作られているので、データを混ぜることはできない。次に、 組成・作製プロセスを特徴付ける量が非常に多いということがある。特徴量、つまり、xの次 元が大きい場合にはその分多くのデータの量が必要となる。もし、組成・作製プロセスの各 要素が独立ではなく、少数の非常に重要な要素で吸着性能が決まっている場合には推定は可 能であるが、このような独立性は期待できない。これらの問題に加えて、当初予想していな かった本研究の材料で特徴的な問題として、イオン交換容量が4付近で組成・作製プロセスで 大きく変化しにくい点が挙げられる。これはデータのエラーと比較しても狭い範囲にしかデ ータがないことを意味している。一例として、サンプル S2-102 のイオン交換容量の平均値は 4.16 で標準偏差は 0.27 (試験点数 4 点) である。一部のサンプル (例えばサンプル S2-402) では非常に小さなイオン交換容量 0.26 を示す。しかし、このような小さなイオン交換容量の データは極めて少数であり、そのため推定にバイアスがかかってイオン交換容量が小さい点 が推定において重要視されないという現象が起きる。これは imbalanced data と呼ばれ、デー タ科学で推定が困難な問題に入る。

これらの問題点を踏まえて、SEM 画像の構造データを用いてその特徴量と吸着性能の相関を 見ることはできないか、また、組成・作製プロセスの一部に着目することで強い相関を見つ けることはできないか、更に、サンプルによって変化しやすい吸着性能を解析できないか、 ということについて検討を行った。

吸着性能との相関解析手法

吸着性能と構造データとの相関の解析手法について概要を述べる。解析は、各作製条件に 対して、構造データの特徴量の抽出と、その特徴量と吸着性能との相関の解析、に分けて行 った。SEM 画像のデータはピクセル数の次元を持っており非常に高次元である。また、画像の ピクセルデータをそのまま使用すると、画像の並進や回転に対する不変性を無視することと なり適切ではない。そこで低次元の特徴量を抽出して相関の解析を行うことにした。次に、 相関の解析はベイズ推定を基に事後確率最大化によって行った。吸着性能が、構造データの 特徴量によって記述されるというモデルを用いて、モデル内のパラメーターをデータから推 定した。推定したパラメーターをモデルに入れることによって、構造に対する吸着性能の予 測値を計算し、実測値と比較することでどの程度推定がうまくいくのかを調べた。

1) 微細構造の解析手法

吸着材料の微細構造の解析は令和2年度同様に分子科学研究所から構造データの提供を受け、Minkowski functionalの手法を用いて行った。グレースケールのSEM画像に対して面積 と周長の計算を行った。これらの2つの量は画像の対称変換に対する不変量になっている。 もう1つの不変量であるトポロジー的な量(オイラー数)については、3.3.2(2)構造データ の特徴抽出で行うトポロジカルデータ解析によって得られるのでそちらの解析手法を確立し たあとに行う。画像内の構造の面積や周長を計算するには画像の空間的な量に対して閾値を 設ける必要がある。面積や周長は画像の積分量であるので、ある閾値に対して1つの実数ス カラー値を持つことになるが、この数字だけを見て画像の特徴付けを行うことは困難である。 Minkowski functionalの手法のアイデアは、閾値を連続的に変化させた時にこれらの積分量 の変化によって画像を特徴付けることである。画像のコントラストは撮影日や観測場所によ って異なるため、本研究では、面積については閾値に対して線形になるように規格化したも のを用いた。これは、輝度の分布が平坦になるように規格化していることに対応する。 Minkowski functionalの解析の結果として得られるのは、閾値(0から1の実数をメッシュ 点で離散化したもの)に対する周長の変化である。閾値が小さい時には、細かい構造をすべ て拾うので周長が長くなるのに対して、閾値を大きくすると細かい構造が見えなくなり周長 は短くなる。この閾値に対する周長の変化を構造の特徴量として抽出した。閾値は100点の メッシュで離散化した。閾値のすべてのメッシュ点の周長をデータとすると、データ数(異 なるサンプルの数)に対して特徴量の次元が大きくなり推定が困難になる。そこで、次元が 大きくなりすぎないように5~20点のデータを特徴量として用いた。

2) 吸着性能と構造との相関解析とベイズ推定

次に、構造データと吸着性能との相関解析の手法について議論する。この解析の目的は構 造データを x とし、吸着性能を y とした時の関数 y = f(x) を推定することである。この ような問題は各 x に対する値 y (ラベル、教師データなどと呼ばれる。) がデータに含まれ ている教師あり学習と呼ばれている。推定手法は大きくパラメトリック推定とノンパラメト リック推定に大別される。パラメトリック推定では、関数 f(x) をパラメーター θ でパラ メトライズした関数のパラメーターを推定することで目的を達成する。一方、ノンパラメト リック推定ではカーネル法などを用いて高次元の関数空間でデータを表現することでデータ を内挿し、推定結果として得られた予測曲線から未知のデータに対する予測を行う。パラメ トリック推定では、関数を適当な基底で展開し、その係数をパラメーターとすることで、解 釈可能な推定が可能である。ただし、深層学習のように、大量のパラメーターを用いて活性 化関数を繰り返し作用させることで関数を表現する場合には、必ずしも推定結果が解釈しや すいものにはなっていない。本研究では、パラメトリック推定をベイズ推定の枠組みでとら えて構造データと吸着性能との相関解析に用いる。その後、ノンパラメトリック推定として ガウス過程とベイズ最適化を用いて、作製条件と吸着性能との相関を解析する。

ベイズ推定における関数推定の基本は、データに加法的なノイズ ξ が存在し $y = f(x) + \xi$ 表現できる時に、パラメーターも確率的な量としてどのような値を取るべきかをデータから推定することである。そのために、損失関数 $E = \frac{1}{2}(y - f(x))^2$ を定義し、あるパラメーター θ でデータ (x,y) が生成できる尤度を $p(x,y|\theta) = exp(-\beta E)$ とする。データが y = f(x) を満たす時には損失関数はゼロになり、したがって尤度は大きくなる。次に、パラメーターがとる事前分布 $p(\theta)$ を導入する。これはパラメーターがある確率によって存在していることを意味している。例えば、パラメーターがある範囲内にしかないことを知っていれば、事前分布はこの範囲内だけで一定値を持ちそれ以外で 0 となるような一様分布となる。本研究では、機械学習でよく用いられるガウス関数、指数関数、そしてこれら 2 つの関数を混ぜた関数を事前分布として使用した。最適化の枠組みでは、ガウス関数の事前分布はリッジ回帰に対応し、指数関数の事前分布はスパース推定に対応する。事前分布の中に調整すべ

3.3-4

きパラメーターがあり、これはハイパーパラメーターと呼ばれている。例えばガウス関数の 事前分布の場合はガウス関数の分布の分散がハイパーパラメーターになる。ハイパーパラメ ーターは、事前分布が指数関数の場合は固定し、その他の場合は交差検定によって調整した。

推定は、パラメーターの統計分布(事後分布) $p(\theta|x,y)$ 、つまり、データが与えられた時 のパラメーターがとる確率分布を使って行った。ベイズの定理から、事後分布は、尤度 $p(\theta|x,y)$ と事前分布 $p(\theta)$ を用いて $p(\theta|x,y) \propto p(x,y|\theta)p(\theta)$ と表現できる。右辺をパラメ ーターで積分したもので割って規格化するとこの比例関係が等式になる。事後分布のパラメ ーターに対する最大値から、最もあり得るパラメーターの値を推定することができる。これ を MAP 推定(maximum a posteriori推定、事後分布最大化)と呼ぶ。

パラメトリック推定では、上記の損失関数における、吸着性能を表現する関数 f(x) をパ ラメーターで展開する。令和 3 年度は、関数を構造の特徴量 x_iについて線形に展開し $f(x_i) = \sum_{i=1}^m \alpha_i x_i$ というパラメーター化を行った。ここで *m* は各画像に対する特徴量の数 (次元) である。*m* 個のパラメーターは α_i で表現される。したがって、MAP 推定によって α_iの値を計算し、その値を関数に代入することによって各画像に対する吸着性能の値を予 測することができる。この値を予測値として使用した。令和3年度に用いた線形のモデルは 過度に単純化したものであり、実際には吸着性能は構造データに非線形関数として表現され るべきである。一方、様々な条件で解析を行った結果、本研究での相関の解析は非常に困難 で、強い相関がなかなか見られないことも分かった。そこで線形のモデルの解析である程度 相関が見えるような条件を見つけたあとに、精度を向上させる必要があれば非線形モデルを 使用することも検討するという戦略をとることにした。どのような非線形モデルを使用すべ きかあらかじめ分かっている場合やデータに明確な構造がある場合を除いて、線形モデルで 相関が見られない場合は非線形モデルを用いても相関が見られることはまれである。また、 線形モデルは解釈可能性に優れており、ある程度結果を解釈できる段階になってからより複 雑なモデルを検討すべきだと考えている。深層学習などを用いた非線形モデルによる推定に ついては現在検討中である。

推定の結果は、推定によって得られたパラメーターを用いて各データの構造データから生成した吸着性能の値(予測値)に対する、実際の吸着性能の値(実測値)をプロットすることで示す。対角線は予測値と実測値が一致することを示し、この線の近くに分布するほど推定がうまくいっていると言える。また、推定したパラメーター α_i の値から、特徴量のどの部分が大きな重みを持っているのかを調べた。

ノンパラメトリックの場合の推定はガウス過程の手法を用いて行った。カーネル関数として squared exponential を用いて、統計モデルとしてはガウス関数の分布のノイズが観測ノ イズとして入るモデルを用いた。このモデルではハイパーパラメーターは3個あるが、それ らは周辺化尤度を最小化するように設定した。ガウス過程では、x に対する *f*(*x*)の平均値 と分散が得られる。結果は、平均値の予測線と95%の信頼区間によって示した。

2 解析の結果

図 3.3.2-2 は、サンプル S-1、2、4、5、13、15、17、19、20、31、S2-102-106、108-110、201、202、206、401、402、502、511、901のデータを用いて構造データとイオン交換容量との相関を解析した結果を示したものである。予測値と実測値が一致する対角線上から離れている点は存在するものの、多くの点が正解の近傍に分布している。相関係数は *R* = 0.929 とな

り、組成・作製プロセスとイオン交換容量よりは高精度の推定ができている。どの事前分布 を使用しても、画像の特徴量を抽出する際の閾値が小さい部分の重みが大きくなる(図 3.3.2-2(b))。しかし、それぞれのパラメーターの推定結果は、事前分布に強く依存してしま っている。指数関数を事前分布に用いた場合には、ハイパーパラメーターの推定はうまくい かず、事前分布の影響が強くなりすぎてしまう。ハイパーパラメーターの値を手動で選択す ると他の場合と同様に閾値が小さい(パラメーターのラベルが小さい)部分の重みが大きく なるので、定性的には事前分布によらない一貫性のある結果は得られている。この解析結果 は、細かい構造の存在がイオン交換容量と関係があることを示唆している。

この解析では、各サンプルに対して複数の SEM 画像をデータとして用いている。各 SEM 画像 は、組成や作製プロセスが同じであっても一見異なった構造を持っている。同じ条件では類 似性が見られ、実際に構造データの特徴量で見ると比較的近い値になっている。組成・作製 プロセスは1つの組み合わせは1つの x の値しかとらないのに対して、構造データの場合は 同じ条件でも x の値は統計的に分布する。これは図 3.3.2-2(a)の横軸方向の分布に対応する。 データがばらつくことは一見損であるように思われるが、実際には、イオン交換容量の小さ な領域のデータが増えることとなり、統計的にデータに合うように推定を行うことができる ので、結果的にはよい推定が可能になる。



図 3.3.2-2 構造データの特徴量とイオン交換容量との相関 (a)推定から得られた予測値と実測値。予測値と実測値が一致している場合を 直線で示している。(b)推定したパラメーターの値。横軸は各パラメーターに 対応するラベルを示す。サンプル S2-102 の 3 枚の SEM 画像と、各パラメーターラベル に対応するエッジ抽出した二値化画像も示した。特徴量は各画像のエッジの密度、つま り二値化後の白ピクセルの数を総ピクセル数で割ったものである。あくまでも特徴量を 使用して相関を解析しているので、二値化後の画像は、パラメーターラベルに対応する というだけで特徴量を表しているわけではないことに注意したい。

次に、得られた推定結果を用いた吸着性能の予測の妥当性を調べた。まず、使用したデー タからランダムに部分集合を取り出し、その部分集合が推定した関数によってどれだけよく

> **3.3-6** - 80 -

記述されているのかを調べた。図 3.3.2-3(a)は、図 3.3.2-2 で用いたデータに対してある割 合のデータをランダムに抽出し、そのデータに対して、推定結果による予測値との相関係数 を計算したものである。それぞれの割合で 20 回ずつ同じ操作を行い、平均と標準偏差を黒丸 の点とエラーバーでそれぞれ示している。比較的少ない抽出データに対しても予測結果は高 い相関係数を持っていることが分かる。予測結果からの外れ値が多い場合には、抽出の割合 が小さい場合に相関係数が小さくなるが、本結果ではそのようなことは起きず、比較的よい 推定ができていることを示唆している。一方、図 3.3.2-3(b)は、図 3.3.2-2 の推定で用いな かったサンプル S2-102、111、112、701-704、706-708 に対して図 3.3.2-2 の推定結果の関数 を用いて予測値を計算して実測値と比較したものである。このような全く未知のデータにつ いては、今回の推定結果ではあまりよい予測はできなかった。新たに用いたデータに対応す るサンプルは、図3.3.2-2の推定で用いられていたサンプルの中では変えていない組成・作製 プロセスパラメーターを変えたものであった。そのため、構造データを用いても予測が困難 であったのではないかと考えられる。また、図3.3.2-2の推定では吸着性能としてイオン交換 容量を用いていたが、この性能に対しては構造データに対しても強い相関が得られていると は言い難い状況であった。そのため、未知のデータに対する予測は困難であったのではない かと考えている。



図 3.3.2-3 推定した関数の汎化性能の検討 (a) 推定に使用したデータの一部をランダムに抽出したものと推定結果が どの程度合っているのかの検証。(b) 推定に用いなかったデータでの検証結果。

次に金属添加剤を加えたサンプル S2-102、701-704、706-708 に注目して解析を行った結果 を図3.3.2-4に示す。この場合には、組成・作製プロセスとしては金属添加剤の量のみを変化 させている。吸着性能として、イオン交換容量だけでなく、収率と損耗率についても相関解 析を行った。イオン交換容量については、値の範囲が狭いため相関が有意であるとは言い難 い。一方、収率や損耗率に関しては、データ点が少ないものの比較的明確な相関が見られた。 イオン交換容量については相関係数が R = 0.726、収率では R = 0.928、損耗率では R = 0.857 という結果が得られた。目安として相関係数が 0.7 より大きいと強い相関があると言われてい るため、本結果は、0.7 より十分大きい損耗率や収率と材料の微細構造との相関を示唆してい る。データ点が少ないため明確な結論とは言えないが、今後さらに解析を進めることでより 詳細な議論ができると考えている。



図 3.3.2-4 金属添加物を加えた吸着剤に対する構造データの特徴量と イオン交換容量、収率、損耗率との相関

(a)イオン交換容量、(b)収率、(c)損耗率について推定から得られた予測値と実測値。 予測値と実測値が一致している場合を直線で示している。イオン交換容量については、 同じサンプルに対して複数吸着性能の測定を行ったので、平均値を点で、標準偏差を エラーバーで表記している。

金属添加量に対して、SEM 画像の各特徴量がどのように変化しているのかを示したものが図 3.3.2-5 になる。一部の特徴量は、金属添加量を変化させてもほぼ変化が見られないのに対し て、金属添加量に強く依存する特徴量も見られる。この特徴量が大きく変化する金属添加量 の領域は、損耗率が大きく向上する領域に定性的に一致する(図 3.1.2-25 を参照。)。実際の SEM 画像を見てみると、金属添加剤の量が少ないまたは多い場合には、比較的細かい構造が全 体に分布しているのに対して、中間の量では大きな構造の中に細かい構造が見られるような 階層性を持っている。特徴量のラベルの番号が小さいものは細かいスケールの構造に対応し、 大きいものは大きなスケールの構造に対応する。上記の階層性を反映して中間の特徴量で金 属添加剤量依存性が出ているのではないかと考えられる。



図 3.3.2-5 金属添加物を加えた吸着剤における構造データの添加量依存性 (左) SEM 画像から抽出した特徴量の金属添加量依存性、

(右) 四種類の添加量 c での SEM 画像

ここまでは、構造データと吸着性能との相関について解析を行った。金属添加剤の量の変 化に対しては、収率や損耗率のような力学的な性質に関わる性能に関して比較的強い相関が 見られた。収率や損耗率が高くなるための構造に関する知見は得られたが、一方で、その構 造をどのように作るのかということが問題になる。これらの構造は組成や作製プロセスによ って決まる。そこで、ベイズ最適化による実験計画を令和4年度につなげるために、金属添加 剤の量と収率・損耗率との関係をベイズ推定の1つの枠組みであるガウス過程の手法を用いて 解析した。本解析の利点は、予測の平均値だけでなくその不定性も推定可能であるというこ とである。この結果を図3.3.2-6に示す。データ点が少ないためまだ信頼区間が広くなってい る。しかし、損耗率については比較的有意に金属添加量との関係が見えている。これは、サ ンプルに対して損耗率が大きな範囲で変化し、さらに、金属添加量の変化に対してなだらか に変化しているからである。一方、収率は、大きな範囲で変化しているが、これは、金属添 加量が 50 mol%の1点で大きく変化してしまっているため、その周囲のデータがない限り信頼 区間は大きくなってしまうからである。吸着性能の平均値と分散の予測が得られたので、こ の結果から次にとるべきデータ点についての情報を得ることができる。これは各予測結果に 対して獲得関数を計算し、その最大値を見積もれば良い。獲得関数はいくつか異なったもの が提案されているが、基本的には、予測結果として、吸着性能の平均値が高く、また、分散 が大きくて次に高い性能が期待できる点が得られるようになっている。ここでは expected improvement (EI) と呼ばれる獲得関数を用いた。その結果、イオン交換容量、収率、損耗率 に対してそれぞれ、34.7、22.1、68.5 の金属添加量のデータをとるべきであるという提案が 得られた。イオン交換容量と収率の値は大きいほど性能が高く、損耗率の値は小さいほど性 能がよい。





予測の平均値を赤の点、ベイズ推定における 95% 信頼区間をグレーの領域で示す。

3 結果の考察

令和3年度は、構造データと吸着性能との相関の解析を行った。イオン交換容量について は、値の範囲がデータの統計的分布に比べて狭いため、有意な結論を導くことは困難である。 それでも、イオン交換容量が低くなる材料がいくつか得られており、これらのデータを用い ることで構造との弱い相関を得ることはできた。これは、組成と吸着性能との相関で得るこ とは困難な結果である。というのも、組成情報ではイオン交換容量が低いサンプルは数点し かなく、そのため推定を行ってもこれらの少数の点はあまり重視されないからである。構造 データは、同じ条件でも複数枚のSEM画像を用いて多くのデータ点として表現される。そのた め統計的に合うように、構造データの特徴量と吸着性能との関係を推定することができる。 実際に、構造データとイオン交換容量について、細かい構造に起因する弱い相関を得ること ができた。イオン交換容量は、一見構造とはあまり関係しない量のように考えられるが、材 料の不均一性に伴うイオンの浸透性の違いが影響している可能性が考えられる。この点につ いては更なる検討が必要である。

一方、収率や損耗率のような材料の粒径分布に関わる量は、材料の粒子の衝突や一部にひずみが生じた際に破壊が起きるというような力学的な影響を受けると考えられる。したがって、材料の構造が重要な役割を果たすことが期待できる。実際に、これらの性能は、イオン 交換容量と比較して、構造と強く相関していることが分かった。

本研究で扱う材料は、組成や作製プロセスに多くのパラメーターを含むので、すべての組 成・作製プロセスの重要度を推定することは困難である。一方、これまでの結果から、金属 添加剤の量とアルカリ処理におけるアルカリの濃度によって吸着性能が変化するという結果 が得られている。イオン交換容量については弱い相関が見られ、収率や損耗率については比 較的強い相関が得られている。そこで、これらの2つのパラメーターに対して、3.3.2(1)②の 最後で示したようなガウス過程の解析を行い、ベイズ最適化を用いることで、より性能の高 い吸着材料を得るための指針となるのではないかと考えている。そのためには、データから 吸着性能の関数を推定・予測、獲得関数から次に取得すべきデータ点を提案、実際にデータ を取得、更新されたデータで推定・予測、のサイクルを何度か繰り返す必要がある。この点 については令和4年度に行う予定である。

令和3年度の解析の課題として、Minkowski functional の手法では画像の面積や周長など の積分量を見ているので逆解析が困難であるということがある。これは、ある閾値で得られ た周長が重要だと分かった時に、その値に直接対応する元画像の領域を特定することが困難 であることを意味している。したがって、対応するスケールなどを推察し異なる画像を見比 べることで、実際にどのような構造が性能と相関しているのかを調べる必要があった。一方、 3.3.2(2)構造データの特徴抽出で使用するトポロジカルデータ解析の利点は、得られた特徴 量に対応する元画像の領域を逆解析することによって、どのような構造が性能の向上に寄与 しているのかを直接知ることができることである。本研究の材料に対するトポロジカルデー タ解析の手法を確立しつつ、性能との相関については令和4年度以降解析を進めていく予定で ある。

(2) 構造データの特徴抽出

対象とするイオン種の吸着性能が試料のミクロな形状に依存するならば、SEM 画像に含まれ る粒状構造の個数やサイズ分布、及び表面積の情報を陰に含む大小の凹凸といった「形」を 定量化して回帰分析を行うことで、どのスケールのどのような構造からの寄与が支配的であ るかを評価して材料設計の指針を与え得ると期待できる。そこで令和3年度は、離散点の集合 が作る「穴」の構造を定量的に調べることができる数学的な枠組み「パーシステントホモロ ジー」を基盤とするトポロジカルデータ解析 (TDA) の手法を用いて SEM 画像を定量化された 構造情報に変換する枠組みを構築した。 微細構造の解析手法

トポロジカルデータ解析において離散点の集合に含まれる「穴」を定量的に抽出する手続きを図 3.3.2-7 に模式的に示す。



図 3.3.2-7 トポロジカルデータ解析において離散点データに含まれる1次の穴 (リング構造)を取り出す手続きの模式的な説明

平面上にある6個の点が作るリング構造(1次の穴)を調べるにあたって、各点を中心とす る半径rの円を置く。半径rを0から増やしていくと順次重なりができていき、r=b1のタイ ミングで最初の3角形が生成する。更にrを増やすと、r=d1のタイミングで内部の隙間がす べて埋められてその3角形は消滅する。同様に、r=b2で生成した5角形はr=d2で消滅す る。こうして、この6個の点が作るリング構造は(b1, d1)と(b2, d2)という2個のbirthdeath点で一意に表現でき、得られた2次元プロットをパーシステント図(PD)と呼ぶ。 birth値は常にdeath値以下であるため、すべての点は対角線より上側に打たれる。パーシス テント図を適当なメッシュに切って1次元のインデックスを与え、各メッシュに含まれる birth-death点の数を要素の大きさとすることで、パーシステント図はベクトルデータに変換 できる。ひとたびベクトルデータのセットが得られれば、機械学習を適用して種々の解析が 可能となる。SEM 画像のようなデジタルイメージも画素(ピクセル)という離散点の集合であ り、適当な手続きを与えて暗い領域に囲まれた明るい領域を1次の穴と定義するなどすればト ポロジカルデータ解析を適用できる。離散点データからパーシステント図を計算してベクト ル化を行う一連の処理は「HomCloud」と呼ばれるソフトウェア基盤上で行った。

トポロジカルデータ解析を用いた SEM 画像の定量化とその後の流れを図 3.3.2-8 に示す。



トポロジカルデータ解析を用いてSEM画像を定量化する枠組み

図 3.3.2-8 トポロジカルデータ解析を用いて画像データを定量的に分類する枠組

手続の詳細は後述するが、(1)から(3)までで撮影された SEM 画像に適当な前処理を施してパ ーシステント図(PD)を計算する。PD は birth-death 点の散布図として得られるが、点の密 度(log スケール)を色で表して特徴を捉えやすくしている。birth と death の意味は画像か らの特徴の取り出し方によって異なるため、個別に後述する。(4)でパーシステント図からベ クトルデータへの変換方法を 1 つ決めて、N 枚の画像から N 個のベクトルデータが生成し、 (5)で N 個のベクトルデータに対する主成分分析を行い、寄与率の大きな順に 2 個の主成分ベ クトルを取得する。主成分ベクトルはN 個のベクトルデータの特徴を測る「ものさし」の役割 を持ち、各画像のベクトルと平均画像のベクトルとの差の内積をとることで、主成分値とい う「測定値」が算出される。横軸を第1主成分値、縦軸を第2主成分値として2次元プロット すれば、その画像が全体の中のどの辺に位置するのかを定量的に知ることができる。ここで は、1 つの試料に対して複数の画像が得られており、3 種の試料に任意の色を割り当てた例を 表示している。これらの主成分値は吸着性能に関する諸量の回帰分析や予測に使用すること を想定している。 SEM 画像の定量化

1) 白黒二値化画像に基づく特徴の抽出

撮影された SEM 画像は 1280×1024 の 8bit (256 階調) グレースケールイメージで与えら れるが(図 3.3.2-9(a))、それぞれ異なる輝度分布やノイズを持つため、平均輝度と分散を 調整して半値幅 9 ピクセルのガウスぼかしをかけるという共通の前処理を施した。固定され た閾値を用いる単純な白黒二値化は形の情報を大きく損なうため、45 ピクセルのカーネルを 設定した適応的二値化の手法により白黒 2 階調の画像に変換した(図 3.3.2-9(b))。得られ た白黒画像において、白の領域を太らせたり細らせたりして白の領域が黒の領域を囲むリン グ構造の生成と消滅を捉えたパーシステント図の例が図 3.3.2-9(c)である。横軸と縦軸がそ れぞれbirthとdeathのピクセル値であり、birth-death点の密度の大小を色で表している。



図 3. 3. 2-9 (a) 輝度を調整した SEM 画像、(b) 適応的二値化による白黒画像の生成、
(c) 黒の領域から見た1次のパーシステント図(色は birth-death 点の密度)、
(d) 黒の領域を太らせることに伴うリングの生成(+2px)と消滅(+5px)

図3.3.2-9(d)は白黒二値画像におけるリング構造の取り出し方を模式的に説明したもので あり、黒の領域を2ピクセル太らせると全てがつながってリングが生成し、5ピクセル太ら せると内部の白ピクセルが全て黒く塗られてリングが消滅する様子を示す。

まず、互いに似た粒状感を持つ3つの試料(S-12、S-16、S-18)それぞれについて2.5万倍の画像を各20枚ずつ用意し、前述の手続き(図3.3.2-8)に従って分類の様子を調べた。 これ3つの試料のSr吸着性能(CEC[meq./g])は、それぞれ4.13、4.54、4.79である。図 3.3.2-10(a)は、試料毎に色分けした60枚の画像を第1主成分値と第2主成分値を用いて2 次元プロットしたものである。値自体は特定の意味を持たない。第1主成分と第2主成分の 寄与率は、それぞれ 0.73 と 0.10 であった。試料毎に 20 個の点がグループを作りながら分類されることが理想的であるが、特に S-18 の散らばりが大きく、明確な分類は見てとれない。しかし、各 20 点の平均値をプロットした図 3.3.2-10(b)はいずれの主成分値でもストロンチウム吸着性能の順の並びが見られた。



図 3.3.2-10 (a) S-12、S-16、S-18 各 20 枚の SEM 画像に適応的二値化を適用し、 トポロジカルデータ解析によって定量的なプロットに変換したもの、 (b) 各 20 個の点の重心をプロットしたもの

これを踏まえ、1 万倍、2.5 万倍、5 万倍、10 万倍の4 つの倍率で撮影されている 44 種類 112 枚の SEM 画像を対象として解析と分類を行った。図 3.3.2-11(a)は1 万倍画像に対する 主成分値のプロットで、(b)は同じく1 万倍画像を対象にしつつパーシステント図の対角線 に近いデータ(細かな、もしくは、扁平なリング構造の情報)の重みを減らしてベクトル化 した主成分値をプロットしたものである。点の色は、試料の作製と測定を行った人の違いと SEM 機材の違いを便宜的に色分けしたものであり、ここでは気にしなくて良い。各図中の囲 み内に主成分ベクトルが見ている領域を赤と青で示しているが、(a)よりも(b)の方がより大 きな death 値の方に分布していること、つまり、より大きなリング構造の情報に基づいて分 類しようとしていることが分かる。第1 主成分と第2 主成分の寄与率は、(a):0.72 と 0.20、 (b):0.51 と 0.27 であった。44 種類 112 枚の SEM 画像は非常に多様な「顔」を持っている が、大きく広がった第1 主成分にそれらの特徴は抽出されているものと示唆される。



図 3.3.2-11 (a) 44 種類 112 枚の1 万倍 SEM 画像に適応的二値化を適用し、 トポロジカルデータ解析によって定量的なプロットに変換したもの、 (囲み図はパーシステント図と同じ様式で可視化した第1 主成分ベク トル)

- ここでは詳細に立ち入らない。)
- 2) 周囲と比べて凸な領域の分布に基づく特徴の抽出

SEM 画像の輝点は周囲と比べて凸の形状を持つ領域(=粒状に見える領域)であるが、その ような凸の場所の分布を前項目と同じ44種類112枚のSEM画像から取り出した例を図3.3.2-12(a)、(b)に示す。256 階調のグレースケール画像を、輝度の閾値をゼロから増やしながら 白黒二値化すると、全体が白の画像から始まって、黒の領域がだんだん増えていき、最後に 全体が黒の画像となる。このように輝度の閾値の増大に伴うリング構造の生成と消滅もトポ ロジカルデータ解析により抽出することができ、図中の赤の点(凸の場所)は前処理後のグ レースケール画像において輝度差が6以上の暗い領域が明るい領域を囲むリング構造を調べ、 その death 点(そのリングの内部で最後まで残る白の領域の中心)の位置として取り出した ものである。輝度差や輝度範囲を変えることで取り出せる凸の場所の数も増減する。得られ た凸の場所を離散点の集合とし、それを入力データとしたトポロジカルデータ解析を行うと、 凸の場所が構成する多角形の情報(大小や等方性)を定量化したパーシステント図が得られ る(図 3.3.2-12(c)(d))。これにより、目視での凹凸感を反映して、SEM 画像内での粒状の 領域のサイズ感や分布が定量化される様子が分かる。

⁽b)同じ手続きながら、画像中のより大きな構造を優先して定量化 するように調整したもの (赤、橙、緑、青の色は試料の作製者や SEM の機材の違いを表すが、



図 3.3.2-12 (a)、(b): 粒状感の異なる 2 枚の 2.5 万倍 SEM 画像にトポロジカルデータ 解析を適用して明るい領域の中心(赤い点)を抽出したもの、

(c)、(d):抽出された赤い点を入力データとする1次のパーシステント図
(色は birth-death 点の密度)

前項目と同様に、S-12、S-16、S-18それぞれについての2.5万倍の画像各20枚を対象に、 凸の場所についてのパーシステント図を計算して主成分分析を行い、横軸を第1主成分値、 縦軸を第2主成分値として2次元プロットしたものが図3.3.2-13(a)、(b)である。

(a) はパーシステント図全体の情報を等しく用い、(b) はパーシステント図のうち対角線に 近い領域の情報(小さい or 扁平なリング構造)をあまり使わずより大きな構造の情報を重 視した場合の結果であり、第1主成分と第2主成分の寄与率は、ぞれぞれ(a):0.92と0.03、 (b):0.51と0.10であった。まだ見た目の分類は良くないが、(a)、(b) いずれについても前 項目の手法よりも試料毎(色毎)の分類性能は向上している。各20点の平均値をプロット したものが(c)、(d)であり、(c) はストロンチウム吸着性能の順序を反映している一方、(d) は順序をうまく表せていない。「より大きな構造」は1枚の画像に含まれる個数が少ないた め誤差が大きく、主成分値を用いて吸着性能を回帰することを考えた場合、(d) のような分 類は CEC[meq./g]の評価に適さないものと思われる。

ここまでは与えられた入力データから主成分ベクトルと主成分値を計算してきたが、主成 分ベクトルが良い「ものさし」になっていれば、入力に含まれていないデータの主成分値に ついても妥当な値を算出できるはずである。そこで 44 種類 112 枚の 2.5 万倍 SEM 画像から 同様に輝点を抽出してパーシステント図を計算し、主成分分析を行ったところ図 3.3.2-14(a)の分類が得られた。得られた主成分ベクトル=「ものさし」を使って、ここに含まれ ていない S-12、S-16、S-18 の 2.5 万倍画像各 20 枚の主成分値を「測定」してプロットした ものが、図 3.3.2-14(b)である。同じ「ものさし」を用いているため主成分値の比較が可能 であり、図 3.3.2-14(a)の右側とほぼ重なる分布が得られていることが分かる。試料毎(色 毎)に重心を計算してプロットした図 3.3.2-14(c)は図 3.3.2-13(c)と同様の結果を示して おり(正負の反転は気にしなくて良い。)、44 種類 112 枚の画像から生成した「ものさし」で S-12、S-16、S-18 の試料内での構造のばらつきを適切に定量化できたと言える。このことは、 適切に多様性のある SEM 画像を用意すれば、ストロンチウム吸着性能などのマクロな物性を 予測するための特徴量(記述子)が生成可能であるという本手法の柔軟性かつ頑強性を表し ている。



 図 3. 3. 2-13 (a)、(b): S-12、S-16、S-18 各 20 枚の SEM 画像から明るい領域の中心点を 抽出してトポロジカルデータ解析を適用し、小さめの構造、大きめ の構造、それぞれを定量的なプロットに変換したもの、
(c)、(d):各 20 個の点の重心をプロットしたもの



図 3.3.2-14 (a) 44 種類 112 枚の 2.5 万倍 SEM 画像から明るい領域の中心点を

抽出してトポロジカルデータ解析を適用し、小さめの構造に注目して 定量的にプロットしたもの、

- (赤、橙、緑、青の色は試料の作製者や SEM の機材の違いを表すが、 ここでは詳細に立ち入らない。)
- (b) そこで得られた「ものさし」を用いて S-12、S-16、S-18 各 20 枚の SEM 画像を定量的にプロットしたもの、
- (c)各 20 個の点の重心をプロットしたもの

3) 構造データの特徴抽出についてのまとめ

SEM 画像から構造データの特徴抽出を行うために、パーシステントホモロジーと主成分分 析を組み合わせたトポロジカルデータ解析の枠組みを構築した。撮影されたグレースケール 画像を適応的二値化によって白黒画像に変換した場合と、明るい領域(凸な領域)の中心点 の集合に変換した場合をそれぞれ入力データとして、S-12、S-16、S-18 各 20 枚の画像、及 び 44 種類 112 枚の画像を、第 1 主成分値と第 2 主成分値の組として定量化した。画像に含 まれるどのサイズの構造を重要視するかによっても定量化された値と吸着性能との相関の良 し悪しは影響を受けるが、適切に多様性のある SEM 画像を用意すれば汎用性のある「ものさ し」(主成分ベクトル)が得られることが示唆された。

最終的な目的は、各倍率の画像から生成した複数組の主成分値を用いてその試料のストロンチウム吸着性能を回帰(予測)することであるが、S-12、S-16、S-18 各 20 枚の 2.5 万倍

画像を用いてようやく統計的に有意なレベルで定量化できることから分かるように、44種類 112 枚の画像(1つの試料あたり2、3枚の画像)で各試料の構造的特徴を捉えることは困難 である。令和3年度で得られた知見を踏まえてSEM画像の収集の仕方を決めることで、本手 法を用いてプロセス条件・ミクロ構造・ストロンチウム吸着性能の間の橋渡しが可能になる ものと期待される。

3.3.3 まとめ

SEM によるイオン交換材料の微細構造データと吸着性能との相関解析を行った。カチオン交換容量については弱い相関は得られたものの、作製条件が異なるデータに対して汎化性を持って予測可能な相関を得られなかった。収率や損耗率については、データが少ないものの比較的強い相関が得られ、令和4年度に行うベイズ最適化による吸着性能を最大化するための条件の推定を行うための基盤ができた。また、トポロジカルデータ解析によってSEM 画像の微細構造を解析する手法を確立し、いくつかの作製条件の結果に適用した。その結果、画像毎の分布が大きく、複数の画像を用いて統計的にデータを解析する必要があることが示唆されたものの、作製条件及び吸着性能の違いを反映して、異なるサンプルのSEM 画像における微細構造の違いを抽出することに成功した。

- 3.4 英国側の研究成果概要
- 3.4.1 令和2年度の研究成果概要

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 を用いて解析を行った。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状態に関する知見を 得た。

- 3.4.2 令和3年度の研究成果概要
- (1) PDF 解析
- 材料解析

作製法 A で作製したサンプル(S-1)と作製法 C の改良型で作製したサンプル(S2-108) について X 線 PDF 解析を行い、これらが同じ構造を有することを明らかにした。それぞれの 作製法の原料は異なるため、原料の違いが生成する材料の構造にどのような影響を与えるか に興味が持たれていたが、今回の測定により原料の価数の違いによる影響は見られないこと が分かった。

② X線散乱による吸着過程のその場解析

作製法 A で作製したサンプル (S-1)を用いて、ストロンチウムイオンの吸着過程におけ るその場解析を行った。イオン交換中に得られた散乱データを XPDF で解析したところ、イ オン交換プロセス中の時間の経過に伴い、2.6 Å付近のピークと 4.4 Å付近のピークが大き くなる様子を観察することに成功した。

- (2) ストロンチウム塩のガラス固化
 - ① ベースガラスの作製

試薬5と試薬6を6:4のモル比で混合し、1100 ℃で溶解してベースガラスフリットを作 製した。

② ストロンチウム塩の固化

以前日本チームは、本事業開始以前に行った別の吸着剤を用いた検討で、吸着剤から溶 離したストロンチウムイオンが試薬7により効率的に沈殿することを確認している。そこで、 粒状のフリットに沈殿物を5、10、15 mo1%と3種類の異なる量を添加して混合し、1100 ℃ で2時間溶融してそれぞれボタン状に成型した。続いて、得られた3つの材料を500 ℃で1 時間アニール処理したのち、1 ℃/min の速度で室温まで冷却した。3 つの材料はどれも 1100 ℃で流体溶融物を形成し、るつぼとの相互作用はほとんど見られなかった。

③ 固化体の物性評価

粉末 XRD と SEM-EDX の結果から、上記 3 つの材料はいずれもガラス材料であり、ストロン チウムがガラス相内に取り込まれていることが分かった。反射電子顕微鏡像より、10 mol% 添加体に相分離が観察された。 3.4.3 まとめ

材料のX線PDF解析については、用いる原料の酸化数が異なっても、得られる材料は同一構 造を有することを明らかにすると共に、イオン交換過程におけるその場観察に成功した。ス トロンチウムのガラス固化については、今回作製したベースガラスにストロンチウムを取り 込ませることに成功した。 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4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年秋の大会と日本原子力学会2022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-PO)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。また、英国側とは頻繁にメールで連絡・情報交換を行った。

研究推進委員会 第1回 令和3年4月12日 出席者:湊、義永、赤木、浅尾 事業目標と役割分担の確認を行った。

第2回 令和3年8月31日 出席者: 湊、義永、赤木、浅尾、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11月15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4年2月16日 出席者:湊、義永、浅尾 研究の進捗状況について議論した。 4. 結言

本研究では、令和2年度に得られた知見を基に、ストロンチウムイオン用の吸着剤作製法の 改良を行った。得られた材料をSEM等で解析し、得られた構造解析結果と吸着性能結果とを合 わせて理論解析を行った。その結果、材料1に添加剤1を加えることで、吸着性能が向上する 知見が得られた。また材料の再利用化条件を検討することで、再利用可能であることを見出し た。令和4年度はこれまでの結果を踏まえ、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4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 令和3年度までに得られた知見を基に最も効率的な吸着剤を作製する。
- (2) 吸着機能評価試験

令和3年度までに得られた知見を基に再生法を検討すると共に、溶離したストロンチウムイオンの分離を検討する。

- 4.1.2 金属酸化物材料の構造解析(再委託先:分子科学研究所)
- (1) 金属酸化物の解析に関する研究 ストロンチウムイオン吸着反応に対して優れた性能を示す金属酸化物の構造を、TEM な どを用いて原子レベルで解析する。
- (2) イオン吸着反応による構造変化の解析に関する研究 再利用のためにサイクル反応を行ったあとの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:東北大学)
- (1) 吸着性能の最適化

構造データとイオン吸着性能との相関を解析する。複数の構造データを、階層的あるい は並列的に入力に用いることによって予測性能がどのように変化するのかを解析し、構造 データ間の関係性を調べる。

(2) 構造データの特徴抽出

構造データのうち性能への寄与度が大きなものと作製条件を規定するパラメーターセットの相関をベイズ推定による最適化の手法を用いて解析し、推定の不確実性に基づいて次に試す価値のある作製条件を提示する枠組みを構築し、作製グループと連携して性能向上を図る。

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。日本側-英国側の間で研究進捗状況・成果について情報交換を行い、研究を進める。

参考文献

 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.