



JAEA-Review

2023-053

DOI:10.11484/jaea-review-2023-053

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4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)

-FY2022 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

May 2024

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 研究開発推進部 科学技術情報課  
〒319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
E-mail: [ird-support@jaea.go.jp](mailto: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 Library, Institutional Repository and INIS Section, Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan  
E-mail: [ird-support@jaea.go.jp](mailto: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4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

(2023年12月19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4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、令和2年度に採択された研究課題のうち、「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年度から令和4年度分の研究成果について取りまとめたものである。

本研究は、東日本大震災で発生した放射性汚染水の処理問題改善に資するため、吸着性能に優れ再利用可能なストロンチウムイオン用吸着剤の開発を目指した。その結果、ストロンチウムイオンに対して優れた吸着性能を有する、再利用可能な吸着剤の開発に成功した。現行のストロンチウム用吸着剤は、極めて高価であると共に使い捨てであるため、使用済み吸着剤の廃棄量は既に膨大となっており、それら廃棄物の保管や処分方法が大きな問題となっている。そのため、今回開発した吸着剤を実装化することで、これらの問題を大きく緩和することが期待できる。また、吸着剤は一般に粉体として得られるため、バインダーを利用してカラム通水による除染に適した粒径に造粒化する必要がある。これに対し、今回開発した材料は、最初から適した粒状物として得られるところに大きな特徴があり、煩雑な造粒化工程を省くことで、製造コストの削減も期待できる。これらの結果は当初の開発目標に合致したものであり、廃炉加速化に貢献できると考えられる。これらの研究は、研究代表者の下で各研究項目間並びに廃炉環境国際共同研究センター（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)

— FY2022 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 December 19, 2023)

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 FY2022.

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 from FY2020 to FY2022.

The present study aims to develop a reusable adsorbent for strontium ions with high adsorption property to contribute to the improvement of the treatment process of radioactive contaminated water generated by the Great East Japan Earthquake. As a result, reusable adsorbent materials showing excellent Sr adsorption performances were developed. The current adsorbent materials for strontium are extremely expensive and single use, so the storage and disposal of massive generation of waste have become a major problem. Consequently, it is expected that these problems would be greatly alleviated by the developed reusable materials. Furthermore, since the adsorption material is generally produced as a powder form by ordinary synthetic methods, it is necessary to granulate it with proper binders into granules suitable for smooth water flowing in the column decontamination operation. In contrast, the present materials can be obtained as a granule form with appropriate size directly, which eliminate the complicated granulation process and are expected to reduce manufacturing costs. These results are consistent with the initial development goals and would contribute to the acceleration of decommissioning project. 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, Granular Form

---

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
5. 令和 3 年度 採択課題 .....	10
6. 令和 4 年度 採択課題 .....	12
付録 成果報告書 .....	15

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
5. Accepted Proposal in FY2021.....	10
6. Accepted Proposal in FY2022.....	12
Appendix Result Report .....	15

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 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 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 (~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号機ペダ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	渡邊 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	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ティアップ型人材育成	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

#### 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 (～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
$\alpha$ / $\beta$ / $\gamma$ 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

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 啓太郎	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	浅間 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

6. 令和4年度 採択課題

令和4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4年3月1日～令和4年5月6日（課題解決型）

令和4年4月7日～令和4年6月16日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：8 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）

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4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
革新的アルファダスト撮像装置と高線量率場モニタの実用化とその応用	黒澤 俊介	東北大学
3次元線量拡散予測法の確立と $\gamma$ 線透過率差を利用した構造体内調査法の開発	谷森 達	京都大学
$\alpha$ 汚染可視化ハンドフットクロスモニタの要素技術開発	樋口 幹雄	北海道大学
高放射線耐性の低照度用太陽電池を利用した放射線場マッピング観測システム開発	奥野 泰希	京都大学
障害物等による劣悪環境下でも通信可能なパッシブ無線通信方式の開発	新井 宏之	横浜国立大学

課題名	研究代表者	所属機関
無線 UWB とカメラ画像分析を組合せたリアルタイム 3D 位置測位・組込システムの開発・評価	松下 光次郎	岐阜大学

## 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
耐放射線プロセッサを用いた組み込みシステムの開発	渡邊 実	岡山大学
マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求	塚原 剛彦	東京工業大学

本報告書は、以下の課題の令和2年度から令和4年度分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 4 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 R04I024)

成果報告書

令和 5 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年度から令和4年度分の研究成果を取りまとめたものである。

目次

概略	vii
1. はじめに	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 研究組織の連携	2. 1-2
2.2 実施体制	2. 2-1
2.3 令和4年度の成果の目標及び業務の実施方法	2. 3-1
2.3.1 金属酸化物材料作製と吸着機能評価	2. 3-1
2.3.2 金属酸化物材料の構造解析（再委託先：分子研）	2. 3-1
2.3.3 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）	2. 3-1
2.3.4 研究推進	2. 3-1
3. 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（令和2年度～令和4年度）	3. 1-1
3.1.1 金属酸化物の合成（令和2年度～令和4年度）	3. 1-1
3.1.2 吸着機能評価試験（令和2年度～令和4年度）	3. 1-14
3.1.3 まとめ	3. 1-26
3.2 金属酸化物材料の構造解析（令和2年度～令和4年度、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（令和2年度～令和4年度）	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（令和2年度～令和4年度）	3. 2-1
3.2.3 まとめ	3. 2-1
3.3 作製条件・構造データ・吸着性能間の相関解析（令和2年度～令和4年度、再委託先：東北大学）	3. 3-1
3.3.1 吸着性能の最適化（令和2年度～令和4年度）	3. 3-1
3.3.2 構造データの特徴抽出（令和2年度～令和4年度）	3. 3-10
3.3.3 まとめ	3. 3-19
3.4 英国側の研究成果概要（令和2年度～令和4年度）	3. 4-1
3.4.1 金属酸化物の構造解析（令和2年度～令和4年度）	3. 4-1
3.4.2 廃棄物処理（令和2年度～令和3年度）	3. 4-1
3.4.3 まとめ	3. 4-1
3.5 研究推進	3. 5-1
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

執筆者リスト

研究代表者

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 3.1.1-1	サンプル番号表 1 (1/2)	.....	3.1-1
表 3.1.1-1	サンプル番号表 1 (2/2)	.....	3.1-2
表 3.1.1-2	サンプル番号表 2 (材料 1) (1/3)	.....	3.1-2
表 3.1.1-2	サンプル番号表 2 (材料 1) (2/3)	.....	3.1-3
表 3.1.1-2	サンプル番号表 2 (材料 1) (3/3)	.....	3.1-4
表 3.1.1-3	サンプル番号表 3 (材料 2)	.....	3.1-4
表 3.1.1-4	サンプル番号表 4 (材料 1)	.....	3.1-10
表 3.1.1-5	サンプル番号表 5 (材料 2)	.....	3.1-10
表 3.1.1-6	サンプル番号表 6 (Sr 固化体)	.....	3.1-11
表 3.1.2-1	Langmuir と Freundlich の吸着等温線のパラメータ	.....	3.1-19
表 3.3.2-1	TDA による線型回帰の結果	.....	3.3-17

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	研究組織の有機的連携図	....	2.1-2
図 2.2-1	実施体制図	....	2.2-1
図 3.1.1-1	材料作製フロー図 1	....	3.1-1
図 3.1.1-2	材料作製フロー図 2	....	3.1-2
図 3.1.1-3	材料作製フロー図 3	....	3.1-4
図 3.1.1-4	材料作製フロー図 4	....	3.1-5
図 3.1.1-5	作製法 F を用いて作製した材料 (S3-101)	....	3.1-5
図 3.1.1-6	アルカリ濃度を変化させて作製した材料 (作製法 F)	....	3.1-5
図 3.1.1-7	添加剤 1 を添加して作製した材料 (作製法 C)	....	3.1-6
図 3.1.1-8	添加剤 1 を添加して様々なアルカリ濃度で作製した材料 (作製法 C)	....	3.1-6
図 3.1.1-9	添加剤 7 を添加して作製した材料	....	3.1-6
図 3.1.1-10	添加剤 7 を添加して様々なアルカリ濃度で作製した材料	....	3.1-6
図 3.1.1-11	材料作製フロー図 5	....	3.1-7
図 3.1.1-12	作製法 G を用いて作製した材料 (S3-901)	....	3.1-7
図 3.1.1-13	添加剤 1 を添加して作製した材料 (作製法 G)	....	3.1-7
図 3.1.1-14	添加剤 2 を添加して作製した材料 (作製法 G)	....	3.1-7
図 3.1.1-15	添加剤 7 を添加して作製した材料 (作製法 G)	....	3.1-8
図 3.1.1-16	溶離液から Sr 固化体作製のフロー図	....	3.1-8
図 3.1.1-17	模擬汚染水 A 由来の溶離液から得られた Sr 固化体	....	3.1-9
図 3.1.1-18	模擬汚染水 C 由来の溶離液から得られた Sr 固化体	....	3.1-9
図 3.1.1-19	模擬溶離液から得られた Sr 固化体	....	3.1-9
図 3.1.2-1	添加剤 1 の添加量とアルカリ濃度に対する吸着容量の変化 (作製法 C)	....	3.1-15
図 3.1.2-2	添加剤 7 の添加量に対する吸着容量の変化 (作製法 F)	....	3.1-16
図 3.1.2-3	添加剤 7 の添加量とアルカリ濃度に対する吸着容量の変化 (作製法 F)	....	3.1-16
図 3.1.2-4	添加剤 1 の添加に対する吸着容量の変化 (作製法 G)	....	3.1-17
図 3.1.2-5	添加剤 7 の添加に対する吸着容量の変化 (作製法 G)	....	3.1-17
図 3.1.2-6	添加剤 2 の添加に対する吸着容量の変化 (作製法 G)	....	3.1-18
図 3.1.2-7	材料 2 (S3-901) の吸着等温線の実測値とモデル式による計算値	....	3.1-19
図 3.1.2-8	添加剤 1 の添加に対する分配係数の変化 (作製法 G)	....	3.1-20
図 3.1.2-9	添加剤 2 の添加に対する分配係数の変化 (作製法 G)	....	3.1-20
図 3.1.2-10	添加剤 7 の添加に対する分配係数の変化 (作製法 G)	....	3.1-21
図 3.1.2-11	材料 2 (S3-901) の 25 °C 下における吸着容量 (青) と分配係数 (赤)	....	3.1-22
図 3.1.2-12	試薬 10 を用いた再利用法による吸着容量変化 (作製法 G) (S3-901)	....	3.1-22
図 3.1.2-13	模擬汚染水 A を用いたカラム試験における破過曲線	....	3.1-23

図 3.1.2-14	模擬汚染水の濃度が破過曲線に与える影響	....	3.1-24
図 3.1.2-15	結晶性シリコチタネート (CST) との処理性能比較	....	3.1-24
図 3.1.2-16	材料 2 を用いた再利用過程のフロー図	....	3.1-25
図 3.1.2-17	再利用試験における Sr の破過曲線	....	3.1-25
図 3.3.1-1	SEM 画像の微細構造データと吸着性能との相関の解析の流れ	....	3.3-1
図 3.3.1-2	異なる倍率の SEM 画像データを用いた時の、構造とイオン交換容量 (a)、収率 (b) 及び損耗率 (c) との相関	....	3.3-3
図 3.3.1-3	TDA による SEM 画像の微細構造の特徴抽出結果を用いた、構造とイオン交換容量 (a, d, g)、損耗率 (b, e, h) 及び収率 (c, f, i) との相関	....	3.3-4
図 3.3.1-4	SEM 画像データと XPS のデータを並列的に入力に用いた時の、構造とイオン交換容量、損耗率及び収率との相関	....	3.3-5
図 3.3.1-5	金属添加による構造の変化と特徴量の違い	....	3.3-6
図 3.3.1-6	深層学習による SEM 画像の構造データと吸着性能との相関の解析 上図：CNN の模式図、下図：イオン交換容量 (a) 及び収率 (b) の予測値と実測値	....	3.3-7
図 3.3.1-7	ベイズ最適化による、金属添加量とアルカリ濃度が吸着性能 (収率と損耗率) に与える寄与についての解析	....	3.3-9
図 3.3.1-8	ベイズ最適化による、金属添加量とアルカリ濃度がイオン交換材料の粒子サイズに与える寄与についての解析	....	3.3-10
図 3.3.2-1	TDA における白黒画像の定量化の手続き	....	3.3-12
図 3.3.2-2	TDA を用いて画像の特徴を相対的に定量化する手続き	....	3.3-13
図 3.3.2-3	SEM 画像の特徴の捉え方の新旧比較	....	3.3-13
図 3.3.2-4	新手法による SEM 画像の白黒二値化例	....	3.3-14
図 3.3.2-5	試料セットの 25000 倍 SEM 画像	....	3.3-15
図 3.3.2-6	TDA+PCA による各拡大率での試料画像の相対的定量化	....	3.3-16
図 3.3.2-7	Sr 吸着性能 (CEC [meq/g]) 及び損耗率の線型回帰 (1)	....	3.3-17
図 3.3.2-8	Sr 吸着性能 (CEC [meq/g]) 及び損耗率の線型回帰 (2)	....	3.3-17
図 3.3.2-9	CEC に寄与する構造的特徴の可視化	....	3.3-18

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	(廃炉環境国際共同研究センター)
東電	: 東京電力ホールディングス株式会社	
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	
信州大学	: 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	
東北大学	: 国立大学法人東北大学	
AFM	: Atomic Force Microscope	(原子間力顕微鏡)
CEC	: Cation Exchange Capacity	(陽イオン交換容量)
CNN	: Convolutional Neural Network	(畳み込みニューラルネットワーク)
CST	: Crystalline Silicotitanate	(結晶性シリコチタネート)
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)
NRMSE	: Normalized Root Mean-Square Error	(規格化した平均二乗誤差)
PCA	: Principal Component Analysis	(主成分分析)
PD	: Persistence Diagram	(パーシステント図)
PDF	: atomic Pair Distribution Function	(原子対相関関数)
SEM	: Scanning Electron Microscope	(走査電子顕微鏡)
TDA	: Topological Data Analysis	(トポロジカルデータ解析)
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)

## 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」という。）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 ( $^{90}\text{Sr}$ ) 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」という。）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」という。）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」という。）と国立大学法人東北大学（以下、「東北大学」という。）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（分子研）、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、ダイヤモンドソース（以下、「DLS」という。）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」という。）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研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」という。）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学に送り、データ解析を依頼した。

分子研チームは、信州大学チームが作製した材料1について、X線光電子分光法（以下、「XPS」という。）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」という。）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」という。）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解析を行った。

また、研究代表者の下で各研究項目間並びに廃炉環境国際共同研究センター（以下、「CLADS」という。）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共に、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。

分子研チームは、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元の金属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 (TDA) 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共に、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並びに 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。

最終年度である令和 4 年度は、信州大学チームはこれまでに得られた知見を基に材料作製を行った。材料 1 と材料 2 の 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、模擬汚染水での分配係数に与える影響を調査した。また、材料 2 は実装化を想定した模擬汚染水の通水条件での吸着性能を評価した。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、添加剤 7 に損耗率改善の効果を見出した。材料 2 では添加剤 2 の添加によって材料 3 との新たな複合材料を作製することに成功し、模擬汚染水中においてもストロンチウムに対して高い選択性を有していた。模擬汚染水中で高い分配係数を示した材料 2 は、人工海水のようなカルシウムやマグネシウムなどの競合イオンが含まれる模擬汚染水でのカラム通水試験において高い吸着性能を示した。また、吸着後に溶離と再生を行うことによって再利用することに成功し、本研究により吸着剤使用量の大幅な削減が期待できる成果が得られた。更に、吸着と溶離によって分離・濃縮したストロンチウムを塩として固化することによって、廃棄物を大幅に減容化することに成功し、放射性廃棄物の削減につながる成果も得られた。

分子研チームは、金属酸化物の解析に関する研究として、信州大学チームが調製し、ストロンチウム吸着反応に対して優れた性能を示す金属酸化物について、TEM 等を用いて、原子レベルで構造解析を行った。

東北大学チームは、金属添加剤を加えた時の SEM 画像の構造と吸着性能との相関を解析した。特に、入力データとして、異なる倍率での SEM 画像を用いた階層的入力と、SEM 画像と XPS のデータを用いた並列的入力に対して吸着性能の解析を行い、単一の倍率の SEM 画像を用いる場合より高い予測性能を実現することができた。吸着性能として、イオン交換容量、収率、損耗率を用いて、特に、収率と損耗率については SEM 画像との明確な相関が得られた。本結果は、SEM 画像から吸着性能を予測できることを示唆している。また、TDA の手法を用いて SEM 画像の解析を行い、少数の特徴量によって微細構造を特徴付けることに成功した。更に、金属添加剤の量とアルカリ処理濃度のパラメータ空間で、ガウス過程による吸着性能の最適化を行った。信州大学で得られたデータを基に、パラメータ空間全体での吸着性能の推定を行い、そこから吸着性能が向上する可能性があるパラメータ量を予測し、その結果を信州大学に送ってデータの追加を行うというサイクルを繰り返すことで、吸着性能のパラメータ依存性を可視化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の X 線 PDF 解析を行い、材料作製に用いるいくつかの試薬の違いが構造に与える影響を明らかにした。また、添加剤 1 を添加して作製した材料についても、同様な結晶構造を有する材料 1 吸着剤が得られることを見出し、添加剤 1 の添加効果が結晶構造の変化に起因するものではないことを明らかにした。更に、Sr を吸着させた材料に対して温度可変粉末 XRD を用いて分析を行った。本結果はストロンチウム塩のガラス固化実験と併せて本吸着剤の運用時に必要となる廃棄物処理時に必要となるデータを提供するものである。

また、研究代表者の下で各研究項目間並びに 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。

令和 3 年度までの成果報告書：

JAEA-Review 2021-051

<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2021-051>

JAEA-Review-2022-067

<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-067>

## 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、1F を直撃した。その結果、原子炉の冷却用電源が失われて制御不能となり、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 ( $^{90}\text{Sr}$ ) 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し、疾病を誘発する恐れがあり、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、除染に必要な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)	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	Sr <sup>2+</sup> を脱離し、H <sup>+</sup> を挿入後の構造解析	H <sup>+</sup> 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 (東北大学)	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	ナノ構造の第一原理計算による解析	ナノ構造の DTA 解析	DTA 解析結果からナノ構造の特徴抽出
② 構造データの特徴抽出			
(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 に示す。

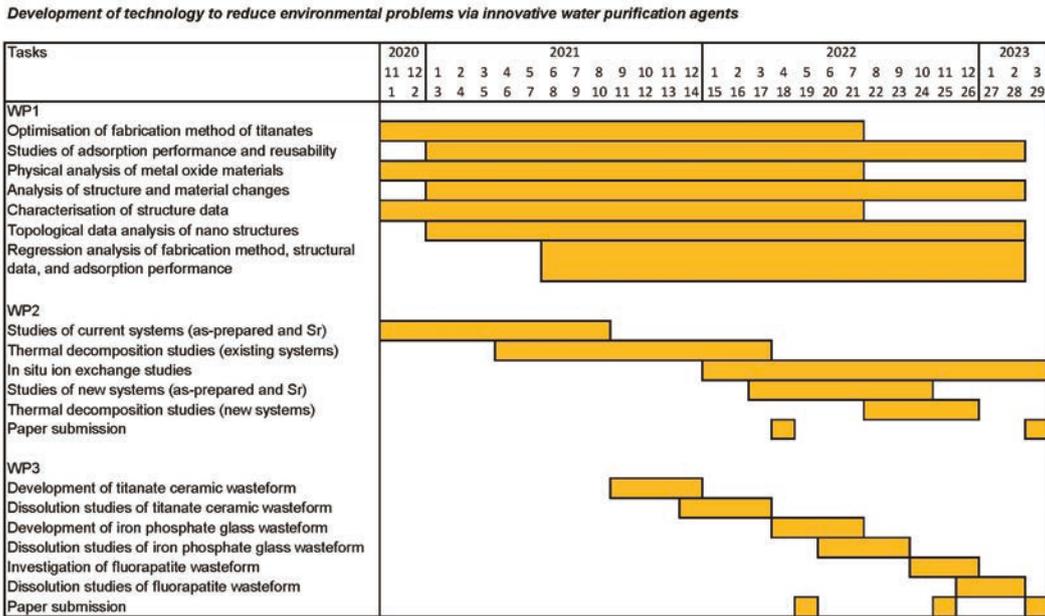


図 2.1-2 英国側全体計画図 (WP1 が日本担当、WP2、WP3 が英国側担当)

2.1.3 研究組織の連携

本業務の研究組織の連携を図 2.1-3 に示す。

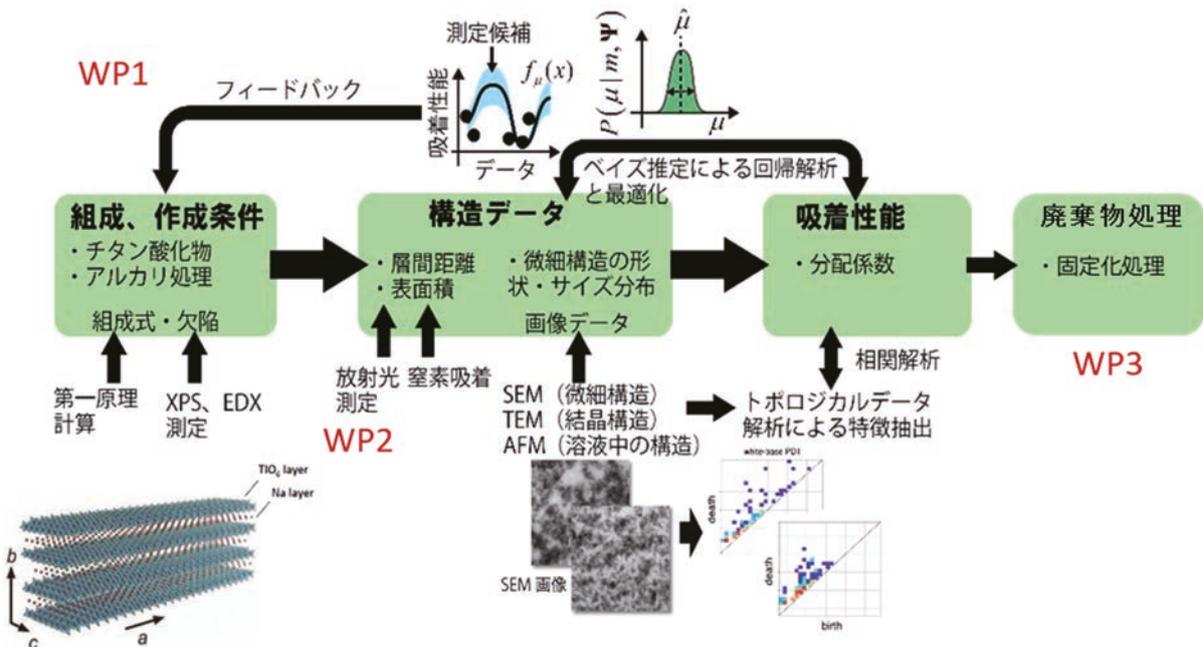


図 2.1-3 研究組織の有機的連携図

2.2 実施体制

実施体制を図 2.2-1 に示す。

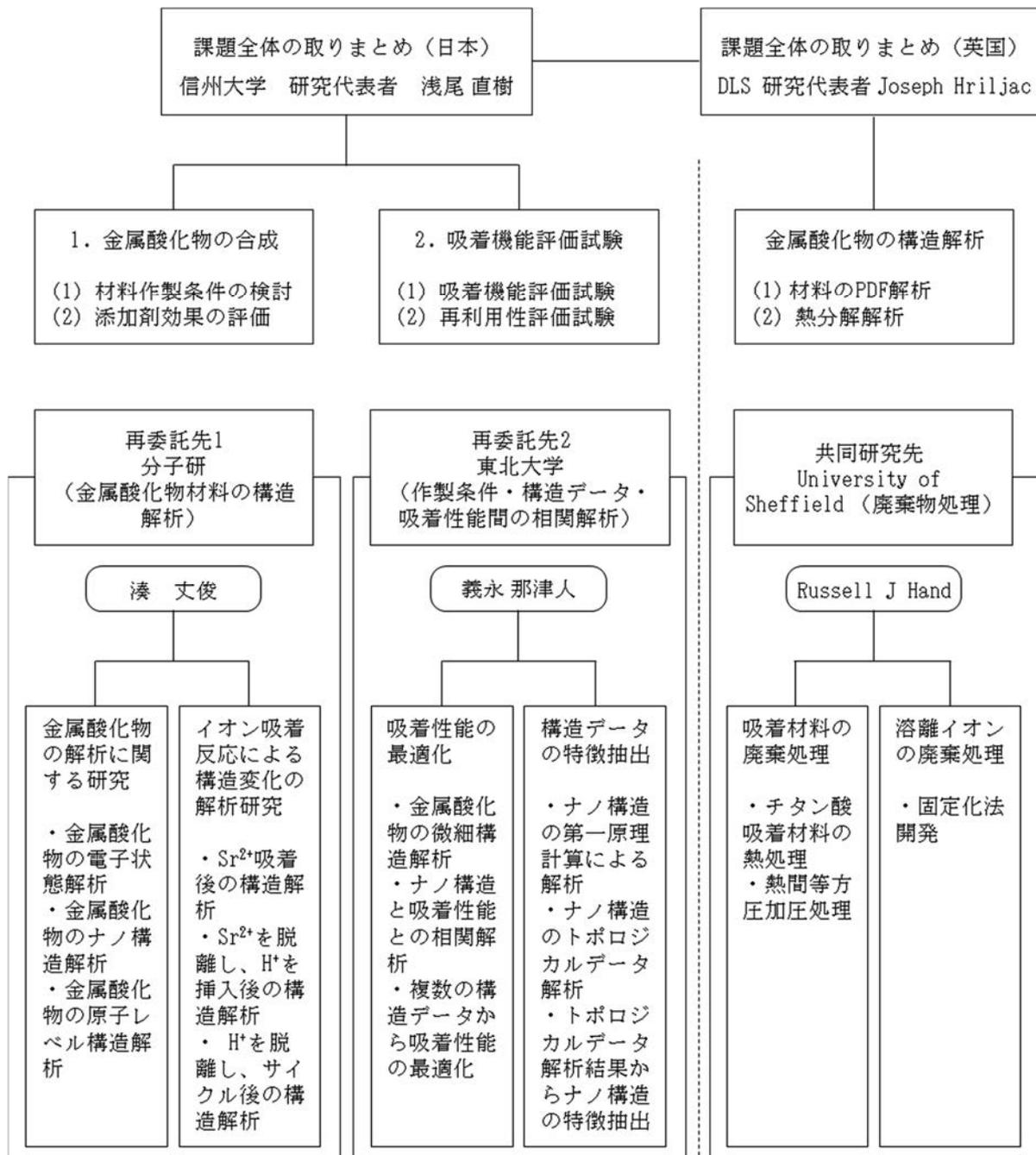


図 2.2-1 実施体制図

## 2.3 令和4年度の成果の目標及び業務の実施方法

### 2.3.1 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。

### 2.3.2 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

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後の金属酸化物の構造を解析する。

### 2.3.3 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）

#### (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。

### 2.3.4 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間並びに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。

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（令和2年度～令和4年度）

3.1.1 金属酸化物の合成（令和2年度～令和4年度）

(1) 令和3年度までの概要

令和2年度には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（図3.1.1-1）。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て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。表3.1.1-1にサンプル番号表1を示す。

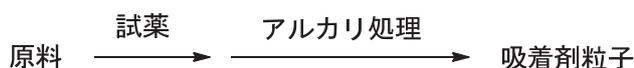


図3.1.1-1 材料作製フロー図1

表3.1.1-1 サンプル番号表1（1/2）

サンプル番号	試薬		処理条件			
	種類	添加量 (eq)	種類	濃度 (mol/L)	処理温度 (°C)	処理時間 (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

表 3.1.1-1 サンプル番号表 1 (2/2)

サンプル番号	試薬		処理条件			
	種類	添加量 (eq)	種類	濃度 (mol/L)	処理温度 (°C)	処理時間 (h)
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

令和 3 年度は、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。原料と試薬等に添加剤を加えて生じる材料をアルカリ 1 水溶液 (図 3.1.1-2)、またはアルカリ 2 水溶液で処理して (図 3.1.1-3)、それぞれ顆粒状の材料 1 及び材料 2 を作製した。試薬の当量比、アルカリの種類や濃度、添加剤の種類や濃度などを変化させて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。表 3.1.1-2 に材料 1 のサンプル番号表 2 を、表 3.1.1-3 に材料 2 のサンプル番号表 3 を示す。

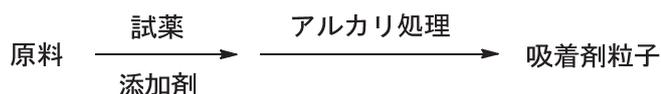


図 3.1.1-2 材料作製フロー図 2

表 3.1.1-2 サンプル番号表 2 (材料 1) (1/3)

サンプル番号	原料	試薬		添加剤		アルカリ 1 濃度 (mol/L)
		種類	添加量 (原料/試薬)	種類	添加量 (mol%)	
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

表 3.1.1-2 サンプル番号表 2 (材料 1) (2/3)

サンプル番号	原料	試薬		添加剤		アルカリ 1 濃度 (mol/L)
		種類	添加量 (原料/試薬)	種類	添加量 (mol%)	
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
S2-601	化合物 B	試薬 1	1:4	添加剤 3	5	1
S2-602	化合物 B	試薬 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

表 3.1.1-2 サンプル番号表 2 (材料 1) (3/3)

サンプル番号	原料	試薬		添加剤		アルカリ 1 濃度 (mol/L)
		種類	添加量 (原料/試薬)	種類	添加量 (mol%)	
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

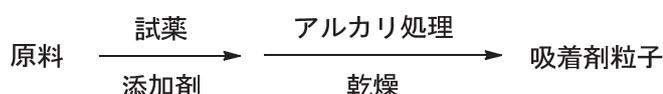


図 3.1.1-3 材料作製フロー図 3

表 3.1.1-3 サンプル番号表 3 (材料 2)

サンプル番号	添加剤		処理条件	乾燥条件	
	種類	添加量 (mol%)	試薬	乾燥温度 (°C)	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) 令和 4 年度実施内容及び成果

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した。また、令和 3 年度に引き続き、吸着性能に対する添加剤の効果を調べた。以下にこれまでに見出した材料作製法 A~E 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。
- ・ 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。
- ・ 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。

- ・ 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。
- ・ 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。

### ① 材料作製

#### 1) 材料 1

令和 3 年度に見出した材料 1 顆粒体の作製法 (作製法 C) を活用して、添加剤の検討を行った (図 3.1.1-4)。大規模合成を想定し、化合物 C 水溶液の濃度を 2 倍にしての試作を試み、これを作製法 F とした。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。

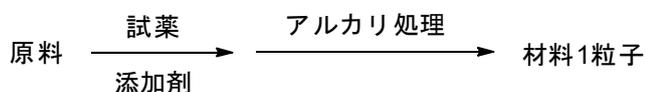


図 3.1.1-4 材料作製フロー図 4

- ・ 作製法 F: 化合物 C 水溶液に蒸留水を適量加えて 100 mmol/L の化合物 C 水溶液を調製した。これに試薬 2 を原料に対して 1 当量加え、1 時間静置したところ沈殿物が得られた。吸引ろ過後、室温と 80 °C でそれぞれ 1 日乾燥して得られた固体を 1 mol/L アルカリ 1 水溶液中に室温で 1 日静置し、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 3.1.1-5 に示す。



図 3.1.1-5 作製法 F を用いて作製した材料 (S3-101)

#### i. アルカリ 1 水溶液の濃度変化

令和 3 年度の結果ではアルカリ濃度の上昇に伴い損耗率が上昇することが分かった。そこで令和 4 年度は作製法 F において、アルカリ 1 水溶液の濃度を 2 から 3 mol/L の範囲で変化させて 2 種類の材料を作製した。写真を、図 3.1.1-6 に示す。

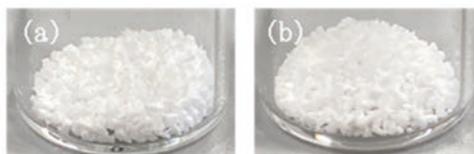


図 3.1.1-6 アルカリ濃度を変化させて作製した材料 (作製法 F)  
(a) 2 mol/L (S3-102)、(b) 3 mol/L (S3-103)

ii. 添加剤効果

ii-1. 添加剤 1 の添加 (作製法 C)

東北大学の理論解析による作製指針を基に、作製法 C において添加剤 1 を原料とのモル比 25 及び 45 mol% で化合物 C 水溶液に溶解し、材料 1 を作製した。写真を、図 3.1.1-7 に示す。



図 3.1.1-7 添加剤 1 を添加して作製した材料 (作製法 C)

((a) 25 mol% (S3-203)、(b) 45 mol% (S3-204))

上記作製法 C において、アルカリ 1 水溶液の濃度を 2~5 mol/L で、添加剤 1 の添加量を 10~70 mol% の範囲でランダムに添加して、4 種類の材料を作製した。写真を、図 3.1.1-8 に示す。



図 3.1.1-8 添加剤 1 を添加して様々なアルカリ濃度で作製した材料 (作製法 C)

((a) 10 mol% - 3 mol/L (S3-201)、(b) 20 mol% - 3 mol/L (S3-202)、  
(c) 50 mol% - 5 mol/L (S3-205)、(d) 60 mol% - 2 mol/L (S3-206))

ii-2. 添加剤 7 の添加 (作製法 F)

作製法 F において、添加剤 7 の添加量を 3~30 mol% の範囲で、化合物 C 水溶液に溶解し、材料 1 を作製した。写真を、図 3.1.1-9 に示す。



図 3.1.1-9 添加剤 7 を添加して作製した材料

((a)~(e) 3~30 mol% (S3-301~S3-305))

上記作製法 F において、アルカリ 1 水溶液の濃度を 2 または 3 mol/L で、添加剤 7 の添加量を 3~30 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 3.1.1-10 に示す。



図 3.1.1-10 添加剤 7 を添加して様々なアルカリ濃度で作製した材料

((a) 3 mol% - 3 mol/L (S3-306)、(b) 5 mol% - 2 mol/L (S3-307)、(c) 10 mol% - 3 mol/L (S3-308)、(d) 30 mol% - 2 mol/L (S3-309)、(e) 30 mol% - 3 mol/L (S3-310))

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）と令和 3 年度に見出した材料 1 への金属塩の添加効果を活用して、反応条件や添加剤の検討を行った（図 3. 1. 1-11）。作製法 F を改良し、化合物 C 濃度を 2 倍にして、150 °C での乾燥を加えた改良法を作製法 G とした。

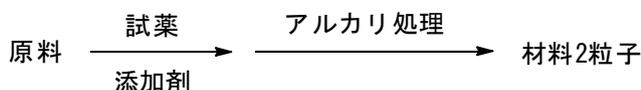


図 3. 1. 1-11 材料作製フロー図 5

・ 作製法 G： 化合物 C 水溶液に蒸留水を適量加えて 100 mmol/L の化合物 C 水溶液を調製した。これに試薬 2 を原料に対して 1 当量加え 1 時間静置したところ沈殿物が得られた。吸引ろ過後、室温と 80 °C でそれぞれ 1 日乾燥して得られた固体を 1 mol/L アルカリ 2 水溶液に加え、耐圧容器を用いて 150 °C で 1 日加熱処理した。洗浄後に、150 °C で 5 時間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. 1-12 に示す。



図 3. 1. 1-12 作製法 G を用いて作製した材料 (S3-901)

i. 金属塩の添加（作製法 G）

作製法 G において、添加剤 1、添加剤 2、添加剤 7 を原料とのモル比で 3~100 mol% で添加し、化合物 C 水溶液に溶解し、添加金属を含む材料 2 を作製した。それぞれの写真を、図 3. 1. 1-13、図 3. 1. 1-14、図 3. 1. 1-15 に示す。

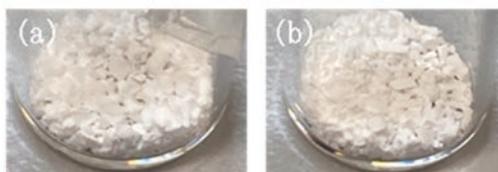


図 3. 1. 1-13 添加剤 1 を添加して作製した材料（作製法 G）  
((a) 5 mol% (S3-911)、(b) 10 mol% (S3-912))

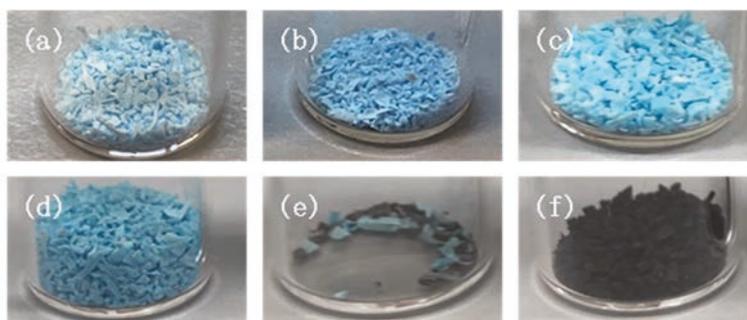


図 3. 1. 1-14 添加剤 2 を添加して作製した材料（作製法 G）  
((a) 5 mol% (S3-921)、(b) 10 mol% (S3-922)、(c) 20 mol% (S3-923)、  
(d) 30 mol% (S3-924)、(e) 50 mol% (S3-925)、(f) 100 mol% (S3-926))

3.1-7



図 3.1.1-15 添加剤 7 を添加して作製した材料（作製法 G）  
 ((a) 3 mol% (S3-931)、(b) 5 mol% (S3-932)、(c) 10 mol% (S3-933))

### 3) 溶離液からの Sr 固化

水溶液中のストロンチウムを様々な塩として固化することによって、液中から固体中へのストロンチウムの分離を試みた。模擬汚染水中のストロンチウムを材料 2 で吸着後に、酸に浸漬することによって得られたカラム溶離液または溶離液と類似の組成に調製した模擬溶離液を用いて固化体の作製を行った（図 3.1.1-16）。

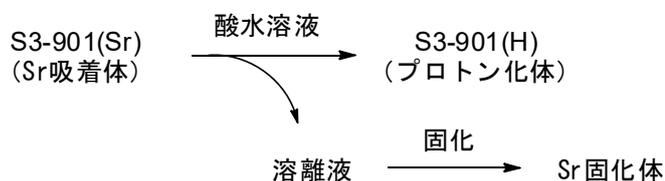


図 3.1.1-16 溶離液から Sr 固化体作製のフロー図

- ・ 固化法 1: ストロンチウムを含む溶離液に試薬 8 を Mg、Ca、Sr の物質量の総和に対して 3.5 当量になるように加え、攪拌して溶解させた。1 mol/L または 5 mol/L の塩基 3 水溶液を pH 11 になるまで滴下と攪拌を繰り返した。1 日静置して得られた沈殿を遠心分離によって上澄みと分離し、蒸留水とアセトンで洗浄後、真空乾燥し白色の固体を得た。

- ・ 固化法 2: ストロンチウムを含む溶離液に試薬 7 を Mg、Ca、Sr の物質量の総和に対して 2 当量になるように加え、攪拌して溶解させた。1 mol/L のアルカリ 1 水溶液を pH 11 になるまで滴下と攪拌を繰り返した。1 日静置して得られた沈殿を遠心分離によって上澄みと分離し、蒸留水とアセトンで洗浄後、真空乾燥し白色の固体を得た。

- ・ 固化法 3: ストロンチウムを含む溶離液に試薬 9 を Mg、Ca、Sr の物質量の総和に対して 3.5 当量になるように加え、攪拌して溶解させた。1 mol/L のアルカリ 1 水溶液を pH 11 になるまで滴下と攪拌を繰り返した。1 日静置して得られた沈殿を遠心分離によって上澄みと分離し、蒸留水とアセトンで洗浄後、真空乾燥し白色の固体を得た。

また、模擬汚染水について、人工海水（マリンアート SF-1）を希釈しないものを模擬汚染水 A とし、人工海水を 2 倍と 3 倍に希釈したものをそれぞれ模擬汚染水 B、模擬汚染水 C とする。

## i. 模擬汚染水 A を利用したカラム試験後の吸着剤の溶離液からの Sr 固化

材料 2 (S3-901) に対して模擬汚染水 A を用いたカラム試験を行い、試験後の吸着剤に対して酸を通水することにより、吸着した Sr 等のカチオン類を溶離した。得られた Sr を含む溶離液 100 mL に対して固化法 1~3 を用いて固化体を作製した。写真を、図 3.1.1-17 に示す。

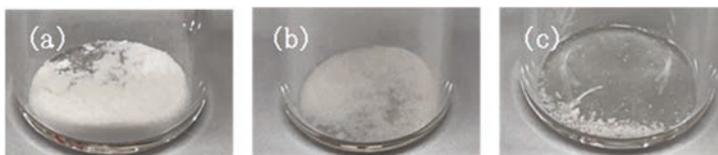


図 3.1.1-17 模擬汚染水 A 由来の溶離液から得られた Sr 固化体  
(a) 固化法 1 (S3-1001)、(b) 固化法 2 (S3-1002)、(c) 固化法 3 (S3-1003))

## ii. 模擬汚染水 C を利用したカラム試験後の吸着剤の溶離液からの Sr 固化

材料 2 (S3-901) に対して模擬汚染水 C を用いたカラム試験を行い、試験後の吸着剤に対して酸を通水することにより、吸着した Sr 等のカチオン類を溶離した(溶離液 A)。得られた Sr を含む溶離液 100 mL に対して固化法 1 を用いて、カチオン類を含む固化体を作製した。写真を、図 3.1.1-18 に示す。



図 3.1.1-18 模擬汚染水 C 由来の溶離液から得られた Sr 固化体  
(固化法 1 (S3-1004))

## iii. 模擬溶離液からの Sr 固化

上記の模擬汚染水 C を用いて得られた溶離液 A の主なカチオンの濃度を ICP 装置で測定し、各カチオンの濃度比を再現した模擬溶離液を作製した。溶離液の濃度は、 $[\text{Na}^+]:118 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{K}^+]:20.1 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Mg}^{2+}]:12.4 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Ca}^{2+}]:14.7 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Sr}^{2+}]:1.95 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{金属イオン 1}]:2.08 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{金属イオン 2}]:6.45 \text{ mmol/L}$  となるように調製した。

この模擬溶離液 100 mL に対して固化法 1 を用いて、カチオン類を含む固化体を作製した。写真を、図 3.1.1-19 に示す。

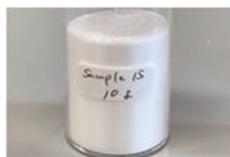


図 3.1.1-19 模擬溶離液から得られた Sr 固化体  
(固化法 1 (S3-1005))

表 3.1.1-4 にサンプル番号表 4 (材料 1)、表 3.1.1-5 にサンプル番号表 5 (材料 2)、表 3.1.1-6 にサンプル番号表 6 (Sr 固化体) を示す。

表 3.1.1-4 サンプル番号表 4 (材料 1)

サンプル番号	原料	試薬		添加剤		アルカリ 1 濃度 (mol/L)
		種類	添加量(原料/試薬)	種類	添加量 (mol%)	
S3-101	化合物 C	試薬 2	1:1	-	-	1
S3-102	化合物 C	試薬 2	1:1	-	-	2
S3-103	化合物 C	試薬 2	1:1	-	-	3
S3-201	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 1	10	3
S3-202	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 1	20	3
S3-203	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 1	25	1
S3-204	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 1	45	1
S3-205	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 1	50	5
S3-206	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 1	60	2
S3-301	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 7	3	1
S3-302	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 7	5	1
S3-303	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 7	10	1
S3-304	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 7	20	1
S3-305	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 7	30	1
S3-306	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 7	3	3
S3-307	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 7	5	2
S3-308	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 7	10	3
S3-309	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 7	30	2
S3-310	化合物 C	試薬 2	1:1	添加剤 7	30	3

表 3.1.1-5 サンプル番号表 5 (材料 2)

サンプル番号	添加剤		処理条件	乾燥条件	
	種類	添加量 (mol%)	試薬	乾燥温度 (°C)	乾燥時間 (h)
S3-901	-	-	アルカリ 2	150	5
S3-911	添加剤 1	5	アルカリ 2	150	5
S3-912	添加剤 1	10	アルカリ 2	150	5
S3-921	添加剤 2	5	アルカリ 2	150	5
S3-922	添加剤 2	10	アルカリ 2	150	5
S3-923	添加剤 2	20	アルカリ 2	150	5
S3-924	添加剤 2	30	アルカリ 2	150	5
S3-925	添加剤 2	50	アルカリ 2	150	5
S3-926	添加剤 2	100	アルカリ 2	150	5
S3-931	添加剤 7	3	アルカリ 2	150	5
S3-932	添加剤 7	5	アルカリ 2	150	5
S3-933	添加剤 7	10	アルカリ 2	150	5

表 3.1.1-6 サンプル番号表 6 (Sr 固化体)

サンプル番号	溶離液	模擬汚染水	固化法
S3-1001	カラム溶離液	模擬汚染水 A	1
S3-1002	カラム溶離液	模擬汚染水 A	2
S3-1003	カラム溶離液	模擬汚染水 A	3
S3-1004	カラム溶離液	模擬汚染水 C	1
S3-1005	模擬溶離液	—	1

② 構造解析

1) 材料 1

i. 添加剤 7 の添加 (作製法 F)

作製法 F に添加剤 7 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 7 の含有量を EDS と ICP 装置で測定したところ、添加量に対して 7 割程度がアルカリ処理後の材料に含まれていることが分かった。また、それぞれの材料について XRD 測定を行ったところ、添加剤 7 の添加量が 10 mol%を加えた場合までは XRD パターンに大きな変化は見られなかったが、20、30 mol%と添加量の増加と共に 9° 付近に存在するピークが徐々に低角側へとシフトしており、層間距離が増大していると考えられる。また、30 mol%添加体は 30° 付近のピーク形状にも変化が見られたことから積層構造の秩序に変化が生まれていることが示唆された。加えて、アルカリ濃度が上昇すると Zn なしの XRD パターンに似たパターンとなった。2 mol/L で処理後の添加剤 7 含有量が 1 mol/L での処理に比べて減少しており、添加剤 7 の含有量の増加が構造に変化をもたらすことが分かった。

ii. 粒径分布及び収率評価

ii-1. 粒径分布への添加剤 1 の添加効果 (作製法 C)

東北大学の提案を基に、添加剤 1 の添加量を 25、45 mol%と変えて作製した材料の粒径毎の収量を調べた。収率は以下の式を用いて算出した。これらの値を基に更に最適な添加剤 1 添加量とアルカリ処理時の濃度の解析を行った。

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

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

ii-2. 粒径分布への添加剤 7 の添加効果 (作製法 F)

添加剤 7 の添加量を変えて作製した材料の粒径毎の収量を調べた。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。

## iii. 粒子強度評価

## iii-1. 添加剤 7 の添加効果（作製法 F）

作製法 F において、添加剤 7 の添加濃度を 3～30 mol% で変化させて作製した材料に対して、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、添加剤 7 の添加濃度による変化を調べた。添加剤 7 の添加量が 5 mol% 以上では損耗率が抑えられており、添加剤 7 が含まれていることによって材料強度が向上したと考えられる。

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

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

## iv. 俯瞰的評価

## iv-1. 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調べた。全体的な傾向としてアルカリ濃度の上昇と共に収率は減少傾向にあり、1 mol/L での処理時は添加剤 1 の添加量が 20～45 mol% の範囲で高い収率で得られた。

## iv-2. アルカリ濃度、添加剤 1 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調べた。アルカリ濃度が高くなると損耗率が高くなり、機械的強度が低下することが分かった。よって、添加剤 1 の添加量が 10～25 mol% の範囲でアルカリ濃度は 1 mol/L での処理が、強度を保ちつつ、作製効率も良い条件であると考えられる。

## iv-3. アルカリ濃度、添加剤 7 添加量、収率の関係（作製法 F）

アルカリ濃度と添加剤 7 の添加量を変化させた時の収率の変化を調べた。添加剤 7 添加体もアルカリ濃度の上昇と共に収率は低下していくが、2 mol/L までは 80 % 程度で得られることが分かった。

## iv-4. アルカリ濃度、添加剤 7 添加量、損耗率の関係（作製法 F）

アルカリ濃度と添加剤 7 の添加量を変化させた時の損耗率の変化を調べた。添加剤 7 添加体は添加剤 1 添加体と比較すると、アルカリ濃度が 3 mol/L の処理体でも損耗率が抑えられている傾向が得られた。同じ両性元素である添加剤 1 と比較すると、添加剤 1 は添加量の全量が溶出するのに対して、添加剤 7 は添加量の 7 割程度が残存していた。また、アルカリの濃度が上昇すると添加剤 7 の残存量が減少し、損耗率が上昇するという傾向から、材料中に残存する添加剤 7 が強度向上に貢献していると考えられる。

## 2) 材料 2

令和 3 年度の検討で、作製法 E で材料 2 を作製時に添加剤 1 を添加したところ、吸

着性能向上の兆しが見られた。そこで令和4年度は、作製法Gを用いて添加剤1の添加量による添加剤効果を調べると共に、添加剤2、添加剤7についても添加し、検討した。

i. 添加剤1の添加効果（作製法G）

添加剤1の添加量を5から10 mol%へと変化させて材料を作製した。作製法Gにおいて添加剤1を5、10 mol%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が残存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、添加量の増加と共に材料2以外の生成物由来と見られる新たなピークが出現した。

ii. 添加剤2の添加効果（作製法G）

作製法Gにおいて添加剤2を5から50 mol%添加して作製した材料のEDS測定を行ったところ、添加剤2がそれぞれ5、10、19、29、50 mol%程度存在していることが分かり、添加量が概ね全量存在していることが確認できた。次に、材料のXRD測定を行ったところ、7°付近に無添加体と大きく異なるピークが出現した。材料3のパターンと類似しており、添加量の増加と共にピーク強度が上昇したことから添加剤2由来の生成物の割合が増加していることが示唆された。

iii. 添加剤7の添加効果（作製法G）

作製法Gにおいて添加剤7を3から10 mol%添加して作製した材料のEDS測定を行ったところ、添加剤7がそれぞれ1、3、5 mol%程度存在していることが分かり、水熱合成時に添加量の約50%が溶出していることが示唆された。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。

3) 溶離液から得られたSr固化体

i. 模擬汚染水Aを利用したカラム試験後の吸着剤の溶離液から得られたSr固化体  
固化法1~3を用いて得られた固化体のXRD測定を行った。

ii. 模擬汚染水Cを利用したカラム試験後の吸着剤の溶離液から得られたSr固化体  
固化法1を用いて作製した固化体（S3-1004）のXRD測定を行った。

iii. 模擬溶離液から得られたSr固化体

模擬溶離液から固化法1によって得られた固化体（S3-1005）のXRD測定を行った。カラム通水で得られた溶離液から作製した固化体と類似の材料を作製することができたと考えられる。

## 3.1.2 吸着機能評価試験（令和2年度～令和4年度）

## (1) 令和3年度までの概要

令和2年度は作製した材料を用いて、 $\text{SrCl}_2$ 単一溶液や、人工海水に $\text{SrCl}_2$ 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。

令和3年度は、作製した材料を用いて、 $\text{SrCl}_2$ 単一溶液や、人工海水に $\text{SrCl}_2$ 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に添加剤1を添加することによって吸着容量や損耗率が変化することが分かった。

## (2) 令和4年度実施内容及び成果

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した。

分配係数は下記の式から求めた。

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

$C_i$  : 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 材料1

バッチ条件で $\text{SrCl}_2$ 単一溶液を用いて吸着実験を行った結果を示す。

## 1) 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 mol%の範囲で添加剤1を添加して作製した材料について、吸着容量に対する添加効果を調べた。当該材料4 mgを3 mmol/Lの $\text{SrCl}_2$ 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、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いて材料を作製し、吸着容量の変化を調べた（図3.1.2-1）。グラフ内に数値がない箇所は、未測定を意味する。アルカリ濃度が高くなると吸着容量が5 meq/gと高い値を示したが、損耗率が高くなる傾向が見られた。

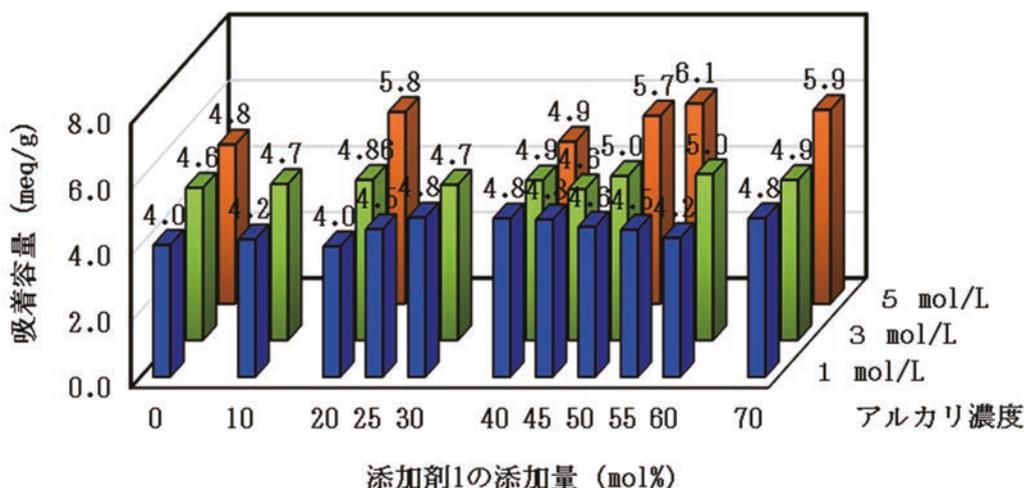


図 3.1.2-1 添加剤 1 の添加量とアルカリ濃度に対する吸着容量の変化（作製法 C）  
 （添加剤 1 0 mol% - アルカリ 1 1~5 mol/L (S2-102、S2-111、S2-112)）、添加剤 1  
 10~70 mol% - アルカリ 1 1~5 mol/L (S2-701~S2-715、S3-201~S3-206)）

2) 添加剤 7 の添加効果（作製法 F）

i. 添加剤 7 の添加量と吸着容量の相関

作製法 Fにおいて、原料に対して添加剤 7 を 3~30 mol%添加して作製した材料を用いて吸着容量に対する添加効果を調べた。当該材料 4 mg を 3 mmol/L の SrCl<sub>2</sub> 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、添加量の増加と共に吸着容量の低下が見られた（図 3.1.2-2）。また、同じ两性金属であっても添加剤 1 は添加量のほとんどがアルカリ処理時に溶出し、添加剤 7 は添加量の約 3 割が溶出するという違いが見られた。したがって、添加剤 7 の添加に吸着容量向上の効果はなく、材料 1 への異種金属の添加による交換カチオンの増加効果は確認できなかった。これは、材料 1 の金属イオンが金属酸化物層の負電荷に対応しており、欠陥による負電荷に対して、添加剤 7 置換では負電荷が減少するため、保持できるカチオン量が減少したためと考えられる。

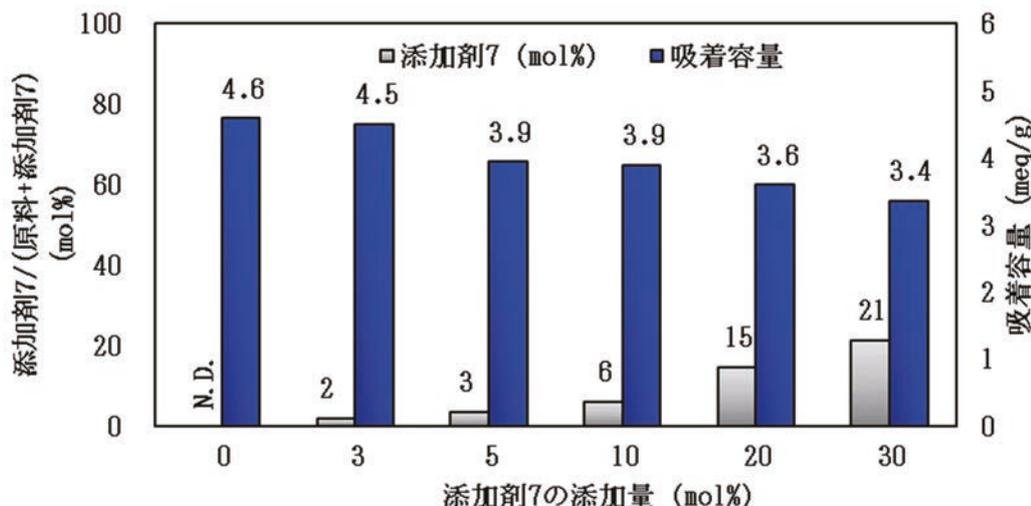


図 3.1.2-2 添加剤 7 の添加量に対する吸着容量の変化 (作製法 F)  
 ((0 mol% (S3-101)、3~30 mol% (S3-301~305))

ii. 添加剤 7 の添加量と吸着容量の相関

添加剤 7 添加量とアルカリ濃度をランダムに変化させる作製指針に基づいて作製した以下の材料について、吸着容量の変化を調べた (図 3.1.2-3)。グラフ内に数値がない箇所は、未測定を意味する。添加剤 1 と同様に、アルカリ濃度が上昇すると吸着容量は上昇する傾向が見られたが、同時に損耗率が上昇していることから、1 mol/L での処理が適していると考えられる。

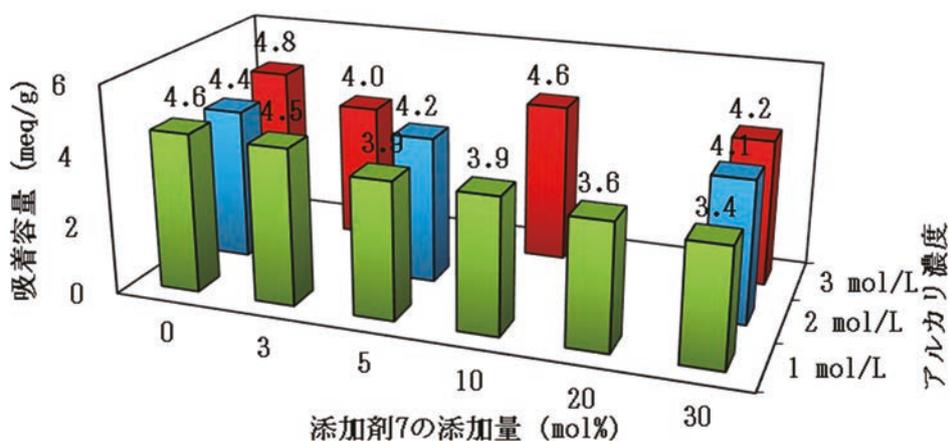


図 3.1.2-3 添加剤 7 の添加量とアルカリ濃度に対する吸着容量の変化 (作製法 F)

② 材料 2

1) バッチ条件による吸着機能評価試験  
 バッチ条件で材料 2 を用いて吸着実験を行った。

i. SrCl<sub>2</sub> 単一溶液を用いた吸着性能の評価

i-1. 添加剤 1 の添加効果 (作製法 G)

作製法 G において添加剤 1 を 5~10 mol% 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変化は見られなかった (図 3.1.2-4)。令和 3 年度は添加量の約半分が溶出し、吸着容量向上の兆候が見られたが、令和 4 年度の材料は 2 割ほどしか溶出しておらず、吸着容量に変化が見られなかったことから、添加剤 1 の溶出具合が重要である可能性が高い。

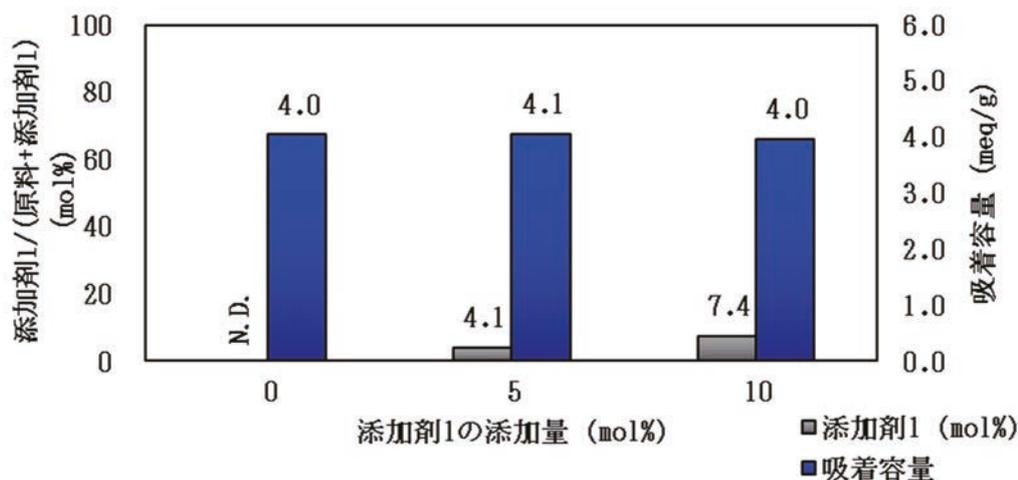


図 3.1.2-4 添加剤 1 の添加に対する吸着容量の変化 (作製法 G)  
(0 mol% (S3-901)、5 mol% (S3-911)、10 mol% (S3-912))

i-2. 添加剤 7 の添加効果 (作製法 G)

作製法 G において添加剤 7 を 3~10 mol% 添加して作製した材料の吸着容量を調べたところ、5 mol%添加体までは吸着容量に変化は見られなかったが、10 mol%添加体はわずかではあるが吸着容量が向上していた (図 3.1.2-5)。添加した添加剤 7 は合成時に 50 %程度が溶出しており、溶出する割合が多くなると吸着容量は増加する可能性があると考えられる。

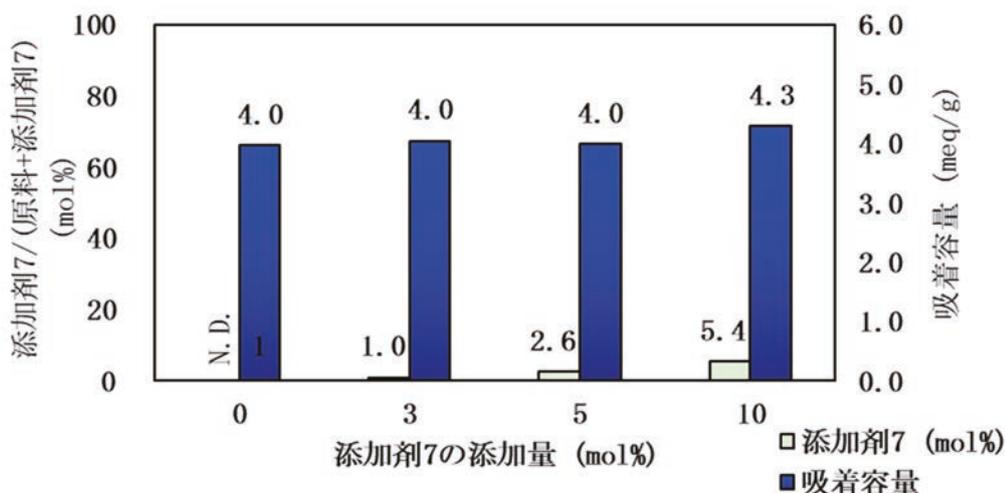


図 3.1.2-5 添加剤 7 の添加に対する吸着容量の変化 (作製法 G)  
(0 mol% (S3-901)、3~10 mol% (S3-931~933))

i-3. 添加剤 2 の添加効果（作製法 G）

作製法 G において添加剤 2 を 5～50 mol% 添加して作製した材料と、原料を加えず添加剤 2 のみで作製した材料の吸着容量を調べたところ、20 mol%添加体までは大きな変化はなかったが、30 mol%以降では徐々に低下していく傾向が見られた（図 3.1.2-6）。XRD パターンから材料 3 と見られるピークが確認でき、材料 3 にも 3 次元構造を持ちイオン交換が可能な化合物が存在することから、添加剤 2 の添加体は原料と添加剤 2 が複合化し、吸着性能を有していると考えられる。

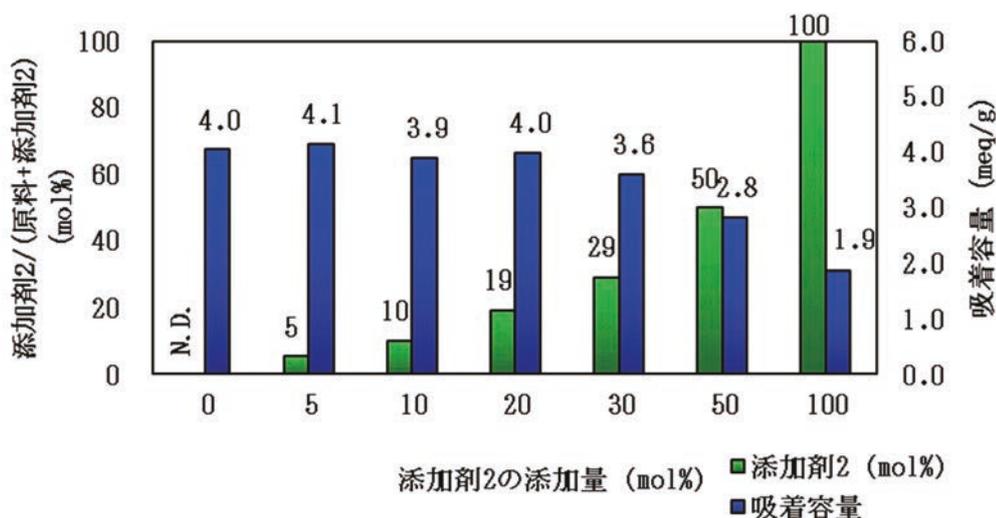


図 3.1.2-6 添加剤 2 の添加に対する吸着容量の変化（作製法 G）  
（0 mol% (S3-901)、5～100 mol% (S3-921～926)）

i-4. 吸着等温線

液相吸着における吸着等温線は、吸着イオンの平衡濃度と吸着量との量的関係を示したものであり、Langmuir 式[1]または Freundlich 式[2]で表現されることが多い。今回、振とう機用低温恒温チャンバーと高湿度対応振とう機を導入し、吸着等温線から吸着機構について検討を行った。25 °C下で材料 2(S3-901)を異なる濃度の塩化ストロンチウム水溶液中で 24 時間振とうし、平衡濃度を ICP 装置で測定した。得られた結果を Langmuir 式と Freundlich 式に当てはめて検討したところ、Langmuir モデルによく一致した（図 3.1.2-7）。この結果は、本材料による吸着が単分子層吸着であることを示唆するものである。またモデルから、理論最大吸着量は 212 mg/g（4.84 meq/g）と求められた（表 3.1.2-1）。

$$\text{Langmuir 式} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{\max}}$$

$$\text{Freundlich 式} \quad \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

- $C_e$  : 平衡時の濃度 (mg/L)
- $q_e$  : 平衡時の吸着量 (mg/g)
- $q_{\max}$  : 最大吸着量 (mg/g)
- $K_L$  : Langmuir 平衡定数 (L/mg)
- $K_F$  : Freundlich 平衡定数
- $n$  : Freundlich 強度パラメータ

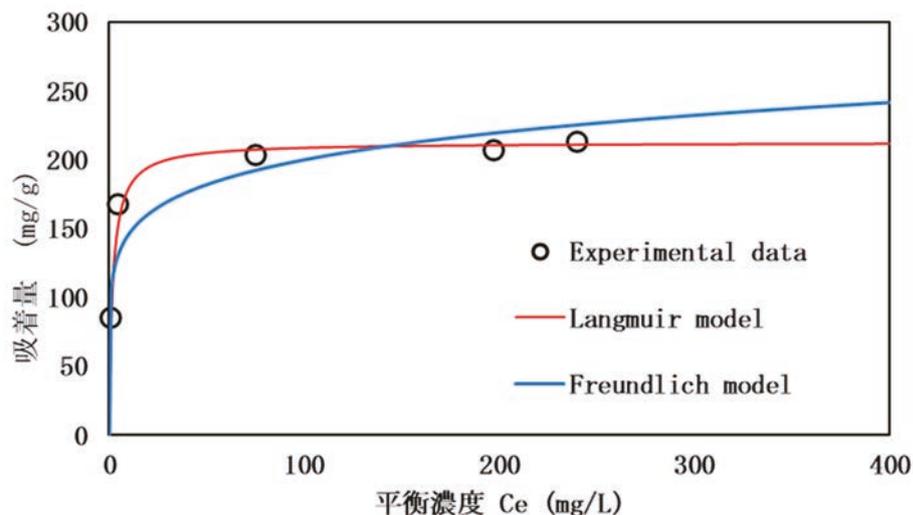


図 3.1.2-7 材料 2 (S3-901) の吸着等温線の実測値とモデル式による計算値

表 3.1.2-1 Langmuir と Freundlich の吸着等温線のパラメータ

Langmuir	$q_{\max}$	$K_L$	$R^2$
	212	0.5316	0.9995
Freundlich	$K_F$	n	$R^2$
	107	7.34	0.8282

ii. 模擬汚染水 A を用いた吸着性能の評価

ii-1. 添加剤 1 の添加効果 (作製法 G)

作製法 G において、原料に対して添加剤 1 を 5~10 mol% 添加して作製した材料を用いて、模擬汚染水 A による吸着実験を行った。模擬汚染水 A に含まれる主な陽イオンは、 $[Na^+] = 440 \text{ mmol/L}$ 、 $[Mg^{2+}] = 48 \text{ mmol/L}$ 、 $[Ca^{2+}] = 7.8 \text{ mmol/L}$ 、 $[Sr^{2+}] = 0.082 \text{ mmol/L}$  であった。材料 10 mg を 2 mL の模擬汚染水 A 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 3.1.2-8)。添加量が 10 mol% まででは大きな分配係数の差は生まれなかったことから、添加剤 1 は材料中に含まれても性能を維持可能であることが分かった。

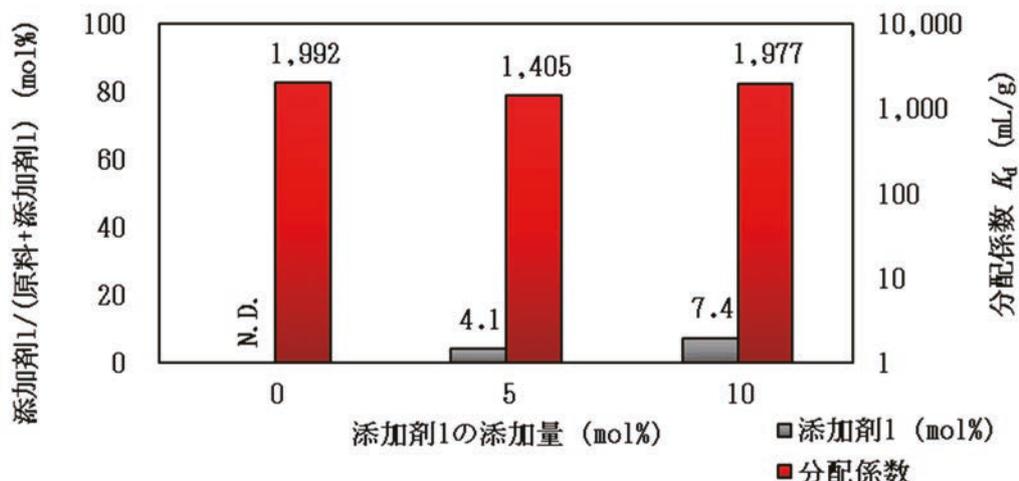


図 3.1.2-8 添加剤1の添加に対する分配係数の変化 (作製法 G)  
(0 mol% (S3-901)、5 mol% (S2-911)、10 mol% (S3-912))

ii-2. 添加剤2の添加効果 (作製法 G)

作製法 Gにおいて添加剤2を5~50 mol% 添加して作製した材料と、原料を加えず添加剤2のみで作製した材料を用いて、模擬汚染水 A による吸着実験を行った。材料 10 mg を 2 mL の模擬汚染水 A 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。20 mol%添加体までは大きな変化はなかったが、30 mol%以降では徐々に低下していく傾向が見られた (図 3.1.2-9)。バッチ条件での検討で述べたように、添加剤2の添加体は原料と添加剤2から成るそれぞれの塩が複合化していると考えられ、吸着容量と分配係数の結果から添加剤2の添加量が20 mol%くらいまでは、十分に高い吸着性能を示すことを見出した。

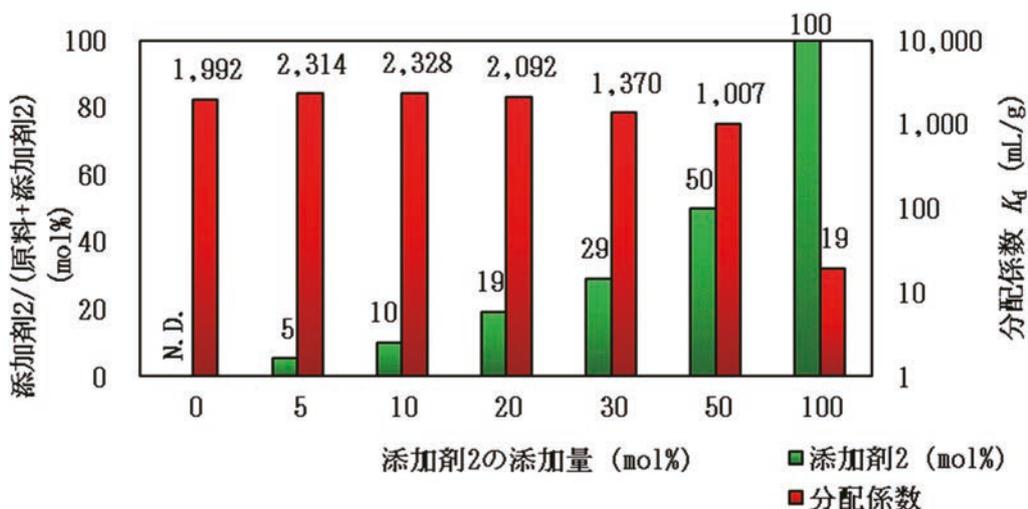


図 3.1.2-9 添加剤2の添加に対する分配係数の変化 (作製法 G)  
(0 mol% (S3-901)、5~100 mol% (S3-921~926))

ii-3. 添加剤 7 の添加効果（作製法 G）

作製法 G において添加剤 7 を 3～10 mol% 添加して作製した材料を用いて、模擬汚染水 A による吸着実験を行った。材料 10 mg を 2 mL の模擬汚染水 A 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 3.1.2-10）。5 mol% で分配係数の低下が見られたが、10 mol% では無添加時と大きな分配係数の差は生まれなかったことから添加剤 7 の添加自体に分配係数への影響は小さいと考えられる。

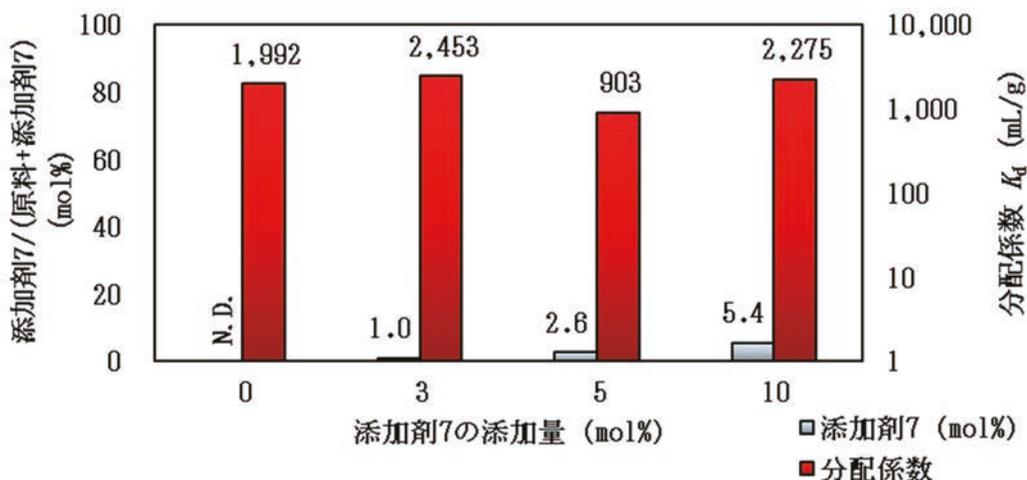


図 3.1.2-10 添加剤 7 の添加に対する分配係数の変化（作製法 G）  
 (0 mol% (S3-901)、3～10 mol% (S3-931～933))

iii. 測定誤差

本報告書で示した吸着容量と分配係数の測定値は、1 つの材料に対して室温下で 1～3 回吸着実験を行い、複数回の場合はその平均値を示している。令和 4 年度は、振とう機用低温恒温チャンバーと高湿度対応振とう機を導入したことにより定温下での吸着性能評価が可能となったため、本研究で得られた吸着性能の高い材料 2 (S3-901) に対して、25 °C 下における吸着容量と分配係数の測定を行った。SrCl<sub>2</sub> 単一溶液と模擬汚染水 A を用いてそれぞれ 3 回実験を繰り返し、それぞれについて平均値と標準偏差を求めた（図 3.1.2-11）。青棒と赤棒がそれぞれ吸着容量と分配係数であり、標準偏差をエラーバーで示した。標準偏差はそれぞれ 0.12 と 240 と比較的小さいことから、定温下における測定毎のデータのばらつきは小さいことを確認した。

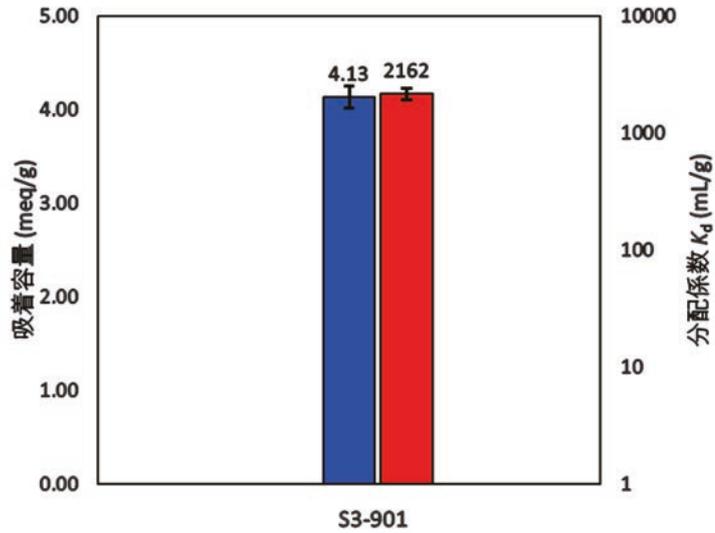


図 3.1.2-11 材料 2 (S3-901) の 25 °C 下における吸着容量 (青) と分配係数 (赤) (エラーバーは標準偏差を示す)

iv. 再利用プロセスの検討 (作製法 G)

これまで使用済み吸着剤の再利用は、溶離-再生の 2 段階のプロセスで行われてきた。このプロセスの効率化を目指し、溶離と再生を同時に行うプロセスを検討した。作製法 G で作製した材料にストロンチウムイオンを吸着させ吸着容量を求めた。使用した吸着剤を試薬 10 の水溶液に浸漬し、得られた吸着剤を用いて同じ操作を 2 回繰り返して吸着性能を調べた結果を図 3.1.2-12 に示す。この結果から、試薬 10 を用いることで、期待通り従来の再利用工程を 1 段階減らすことに成功したと考えられる。しかし、再利用を繰り返すことで吸着容量が低下しており、これは吸着剤の再生がまだ不十分であることを示すものであろう。今後、試薬 10 以外に溶離と再生を同時に行える試薬を探索すると共に再生条件を検討することで、再利用過程の更なる効率化を目指したい。

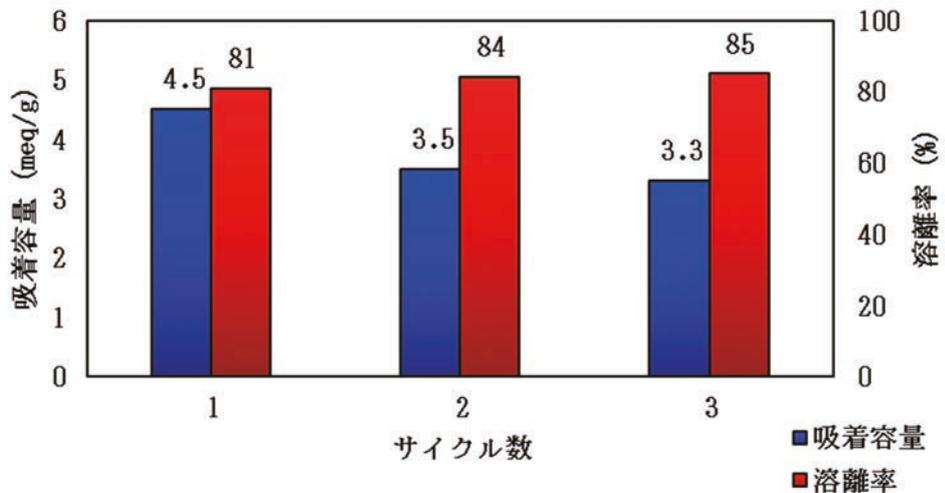


図 3.1.2-12 試薬 10 を用いた再利用法による吸着容量変化 (作製法 G) (S3-901)

2) カラム試験による吸着機能評価試験

作製した材料の中でストロンチウム吸着における分配係数が高い材料 2 を用いてカラム試験を行った。異なる濃度の模擬汚染水を通水し吸着性能を評価した。破過までの吸着量は下記の式から求めた。

$$\text{吸着量 (mg/g)} = (C_i - C) \times \frac{V}{m}$$

$C_i$  : 初期イオン濃度 (mg/L)

$C$  : 出口でのイオン濃度 (mg/L)

$V$  : 破過までの通過量 (L)

$m$  : 充填した吸着剤の質量 (g)

i. 模擬汚染水 A

論文掲載の試験条件を参考に、内径 10 mm 長さ 20 cm の PFA 製カラムに作製法 G で作製した材料 2 (S3-901) を 5 mL 充填し、セラミックポンプを用いて模擬汚染水 A を 88 mL/h でカラム上部から通水した[3][4]。初期のカチオン濃度は  $[\text{Sr}^{2+}] = 0.0787$  mmol/L、 $[\text{Ca}^{2+}] = 8.95$  mmol/L、 $[\text{Mg}^{2+}] = 50.1$  mmol/L、 $[\text{K}^+] = 9.60$  mmol/L、 $[\text{Na}^+] = 454$  mmol/L であった。破過曲線の横軸は通水量をベッド容積で表し (B.V. : Bed volumes)、縦軸は初期濃度に対する出口濃度の比を示している (図 3.1.2-13)。濃度比  $C/C_i$  が 0.1 に達した点を破過点と設定すると、Sr の破過点は 106 B.V.、破過までの Sr 吸着量は 2.1 mg/g であった。

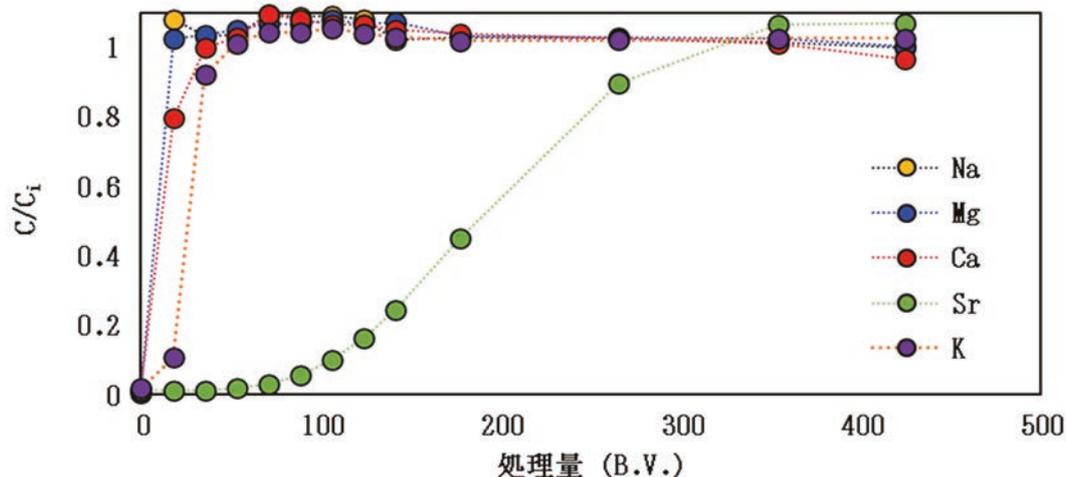


図 3.1.2-13 模擬汚染水 A を用いたカラム試験における破過曲線

ii. 模擬汚染水の濃度による変化

希釈した模擬汚染水を用いて、模擬汚染水の濃度がストロンチウム吸着に与える影響を調べた。模擬汚染水 B の初期のカチオン濃度は  $[\text{Sr}^{2+}] = 0.0376$  mmol/L、 $[\text{Ca}^{2+}] = 4.29$  mmol/L、 $[\text{Mg}^{2+}] = 23.6$  mmol/L、 $[\text{Na}^+] = 217$  mmol/L であり、模擬汚染水 C の初期のカチオン濃度は  $[\text{Sr}^{2+}] = 0.0263$  mmol/L、 $[\text{Ca}^{2+}] = 3.06$  mmol/L、 $[\text{Mg}^{2+}] = 17.2$

mmol/L、 $[K^+] = 3.19 \text{ mmol/L}$ 、 $[Na^+] = 151 \text{ mmol/L}$ であった。上記模擬汚染水Aの結果を含めた結果を図3.1.2-14に示す。試験時の通水速度は、空間速度で模擬汚染水Aが $17 \text{ h}^{-1}$ 、模擬汚染水Bは $16 \text{ h}^{-1}$ 、模擬汚染水Cは $17 \text{ h}^{-1}$ であった。破過点を比較すると、濃度が薄くなると破過点が $106 \rightarrow 468 \rightarrow 670 \text{ B.V.}$ と伸びている。破過点までのSr吸着量は模擬汚染水A、B、Cの順に $2.1、3.1、3.4 \text{ mg/g}$ であり、より低濃度にするこ  
 ことで吸着量の向上につながる事が分かった。また、模擬汚染水Cと類似条件 ( $[Sr^{2+}] = 0.027 \text{ mmol/L}$ 、 $[Ca^{2+}] = 3.39 \text{ mmol/L}$ 、 $[Mg^{2+}] = 16.3 \text{ mmol/L}$ 、 $[Na^+] = 217 \text{ mmol/L}$ )  
 で吸着を行った結晶性シリコチタネート (CST) の破過は $550 \text{ B.V.}$ 、破過点までのSr吸着量は $1.6 \text{ mg/g}$ と報告されており[4]、本吸着剤は報告例よりも破過点までにストロンチウムイオンを2倍以上吸着可能であることが示された (図3.1.2-15)。

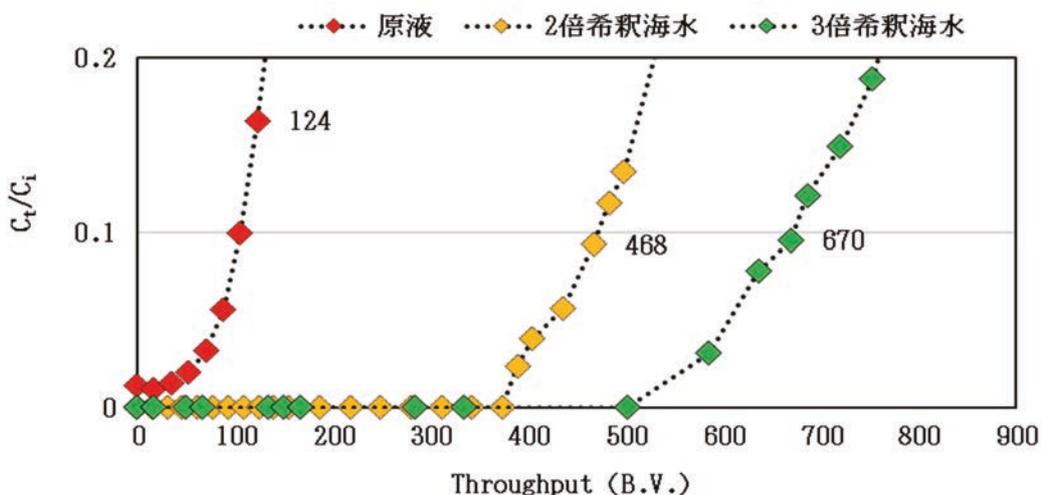


図 3.1.2-14 模擬汚染水の濃度が破過曲線に与える影響

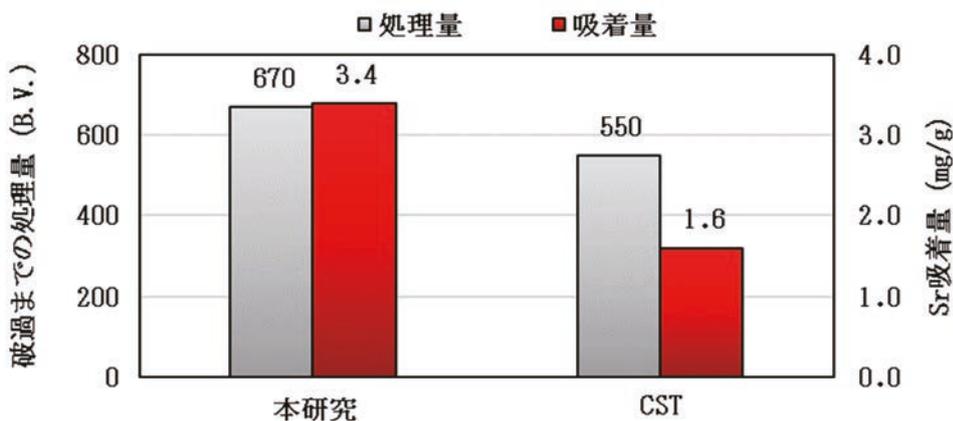


図 3.1.2-15 結晶性シリコチタネート (CST) との処理性能比較[4]

iii. 再利用性の評価

令和3年度にバッチ試験で行った再利用法をより実用的なカラム通水試験に応用した (図3.1.2-16)。

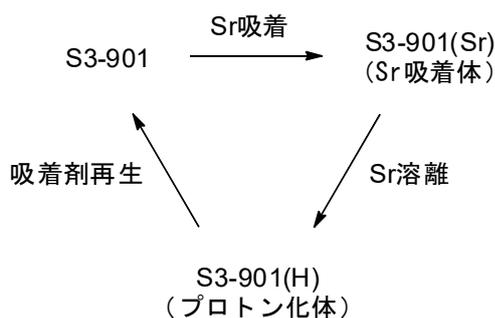


図 3. 1. 2-16 材料 2 を用いた再利用過程のフロー図

作製法 G で作製した材料 5 mL (2.3 g) を内径 10 mm、長さ 20 cm の PFA 製カラムに充填し、セラミックポンプを用いて模擬汚染水 A を 67 mL/h でカラム上部から通水した。初期のカチオン濃度は  $[Sr^{2+}] = 0.0790$  mmol/L、 $[Ca^{2+}] = 8.64$  mmol/L、 $[Mg^{2+}] = 46.7$  mmol/L、 $[Na^+] = 453$  mmol/L であった。吸着後に 50 mmol/L の酸を分速 2 mL で通水し、ストロンチウムイオンを溶離させた。次に、吸着剤をカラムから取り出し、1 mol/L のアルカリ 1 水溶液 100 mL に浸漬することによって金属イオンを再挿入した。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カラムに充填し、再度通水実験を行った。1 サイクル目と同様に ICP 装置で測定したところ、3 回の利用においても同様のストロンチウムの吸着挙動を示しており、本材料は通水条件においても再利用可能であることが確かめられた (図 3. 1. 2-17)。

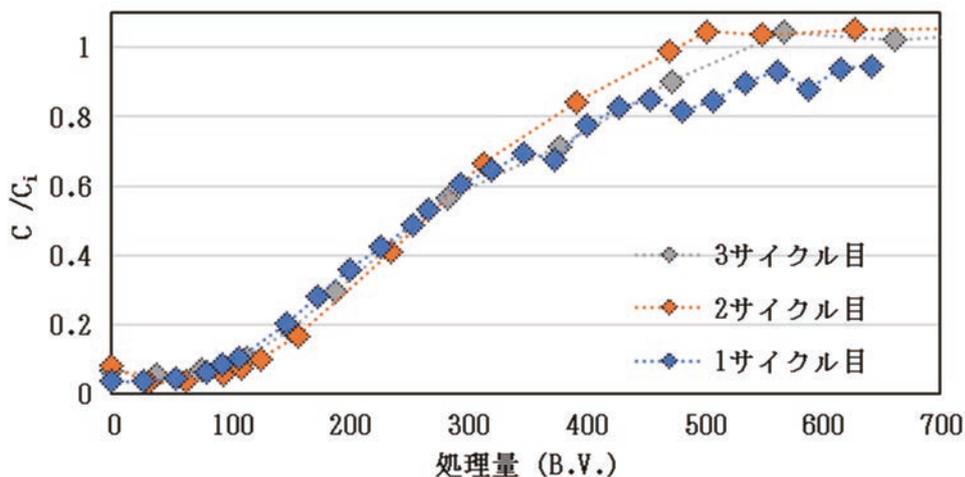


図 3. 1. 2-17 再利用試験における Sr の破過曲線

3) 溶離したストロンチウムの固化試験

溶離液中の Sr 固化試験前後の上澄み溶液中のカチオン濃度を測定し、除去率を評価した。除去率は下記の式から求めた。

$$\text{除去率 (\%)} = \frac{(C_i - C)}{C_i} \times 100$$

3.1-25

$C_i$  : 固化前のイオン濃度 (mmol/L)

$C$  : 固化後のイオン濃度 (mmol/L)

i. 模擬汚染水 A を利用したカラム試験後の吸着剤の溶離液

模擬汚染水 A を用いてカラム試験を行い、50 mmol/L の酸を通水して、吸着したストロンチウム等のカチオン類を溶離した。溶離液中のストロンチウム等の 2 価カチオンに対して固化法 1~3 を用いて固化を行った。固化前後の溶離液に含まれるイオン濃度から Sr、Ca、Mg、金属イオン 1 の除去率を算出した。金属イオン 1 は模擬汚染水には含まれていないが、吸着剤から溶出したものと思われ、その濃度は 0.22 mmol/L であった。これは吸着剤に含まれる金属イオン 1 の約 1 %に相当する。固化法 1 では、すべてのイオンが万遍なく除去されているのに対し、固化法 2 では Mg と金属イオン 1 の高い除去率に対し、Sr、Ca の除去率が低くなることが分かった。また、固化法 2 程明確な差ではないものの、固化法 3 は Ca、Sr の除去率が低下することが分かった。以上から、固化法 1 を用いると液中のカチオン類を溶液中から確実に除去できることが分かった。一方、固化法 2 は金属イオン 1 や Mg が選択的に除去されていたことから、溶離液中のストロンチウムを Mg や金属イオン 1 等の競合イオンから分離可能であることが示された。

ii. 模擬汚染水 C を利用したカラム試験後の吸着剤の溶離液

模擬汚染水 C を用いてカラム通水での吸着を行い、50 mmol/L の酸を通水して、吸着したストロンチウム等のカチオン類を溶離した。溶離液中のストロンチウム等の 2 価カチオンに対して固化法 1 を用いて固化を行った。固化前後のイオン濃度から除去率を算出した。模擬汚染水中から吸着することによって分離された Mg、Ca、Sr に加え吸着剤成分の金属イオン 1 が溶離液中に確認でき、金属イオン 1 濃度は 0.42 mmol/L であった。これは吸着剤に含まれる金属イオン 1 の約 1 %に相当する。これらを固化法 1 で固化すると、多価カチオン類は 99 %と高い除去率で分離することに成功した。したがって、吸着剤を使用して模擬汚染水中からストロンチウムを分離し、溶離によって濃縮後、固化することによって廃棄物としての形態を液体から固体へと変化させることが可能である。本研究の試験過程では 5 mL の吸着剤の吸着剤で 4 L の模擬汚染水 C を処理し、0.5 mL の固化体を得た。この一連の過程を利用することで、放射性廃棄物の減容化と吸着剤使用量の削減が期待できる。

### 3.1.3 まとめ

材料 1 と材料 2 の 2 種類の材料について、東北大学の設計指針に基づき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。また、材料 2 は実装化を想定した模擬汚染水の通水条件での吸着性能を評価した。

まず本研究で検討した化合物 D を合成前駆体とする材料 1 作製法では、得られる材料 1 の結晶性が低く構造解析が困難であった。これに対し、共同研究先の英国チームは X 線 PDF 解析技術を得意とし、本技術はアモルファスの構造解析にも有効である。そこで解析を依頼したところ、得られた材料が金属酸化物層と金属イオン層が積層した層状構造物であることが明らかになった。続いて本材料作製時に添加剤を加え、その吸着性能に対する添加効果について調べたところ、今回試した添加剤の中で添加剤 1 を添加した時にのみ吸着容量が向上す

る傾向が見られた。興味深いことに、他の添加剤はその添加陽イオンが最終的に吸着材料内に含まれるが、添加剤1の場合は添加しても吸着材料内に添加剤1の陽イオンは含まれない。そこでこの添加効果を明らかにするため、英国チームに添加剤1の添加体と無添加体について構造解析を依頼した。その結果、両者のX線PDF解析図に違いは見られず、添加体と無添加体の結晶構造は同じであることが示された。すなわち添加剤1の添加効果は、結晶構造の変化に起因するものではないことは明らかである。以上から、添加剤1は欠陥の生成を促進し、層間に含まれる金属イオンの存在量を向上させることで吸着容量が向上したと考えられる。また、添加剤7を添加したところ、吸着容量は徐々に低下するものの、損耗率が低下し材料の機械的強度が向上する傾向が見られた。この結果は、残存添加剤7が材料の機械的強度向上に寄与することを示している。

続いて化合物Dを合成前駆体とする作製法では、得られた材料2の結晶性は高いことが分かった。次に本材料に対する添加効果を調べたところ、添加剤2の添加によって材料3との新たな複合材料が形成されることが分かった。また、10 mol%添加体は、模擬汚染水中においてもストロンチウムに対して高い選択性を示すことが分かった。残念ながら本知見は本研究の終了間際に得られたため十分な検討が行えず、今後本材料に関して検討を進めたいと考えている。

以上の結果を踏まえ、最終的に材料2を用いたカラム試験を行った。本材料はバッチ条件下でカルシウムやマグネシウムなどの競合イオンが含まれる模擬汚染水においても高い分配係数を示したが、カラム通水試験においても同様に優れた吸着性能を示した。また、吸着後に溶離と再生を行うことによって再利用することに成功し、本研究により、吸着剤使用量の大幅な削減が期待できる成果が得られた。

### 3.2 金属酸化物材料の構造解析（令和2年度～令和4年度、再委託先：分子研）

#### 3.2.1 金属酸化物の解析に関する研究（令和2年度～令和4年度）

##### (1) 令和3年度までの概要

令和2年度は、信州大学チームが調製した金属酸化物について、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。

令和3年度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。

##### (2) 令和4年度実施内容及び成果

金属酸化物の原子レベル構造解析

令和4年度は、信州大学チームが調製し、ストロンチウム吸着反応に対して優れた性能を示す金属酸化物について、TEM 等を用いて、原子レベルで構造解析を行った。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。

#### 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（令和2年度～令和4年度）

##### (1) 令和3年度までの概要

令和2年度には、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。

令和3年度に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。

##### (2) 令和4年度実施内容及び成果

H<sup>+</sup>を脱離しサイクル反応を行った後の構造解析

令和4年度は、再利用のためにサイクル反応を行った後の金属酸化物の構造を解析した。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。

#### 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（令和2年度～令和4年度、再委託先：東北大学）

3.3.1 吸着性能の最適化（令和2年度～令和4年度）

(1) 令和3年度までの概要

① 吸着性能と構造との相関解析

令和2年度では、作製条件、構造データと吸着性能との相関解析を行うための準備としてデータの整理を行った。作製条件毎に固有のラベルを付与し、組成情報やプロセス条件を数値化したデータベースを作成した。各作製条件で作製した材料の構造データをラベルに結び付けることで、構造データと、その構造に対応する作製条件、吸着性能をまとめ、教師付きデータを作成した。

3.3節の目的は、分子研で行った構造の詳細な解析結果を受け、SEM画像などによって得られたイオン交換材料の微細構造を解析して特徴量を抽出することで、構造と吸着性能との相関を明らかにすることである。特徴量の抽出には、最新の画像解析手法であるTDAを用いることを計画していた。一方、TDAを本研究の材料に対するSEM画像に適用するためには前処理等をどのように行うかを検討する必要があったため、令和2年度及び令和3年度では、TDAによるSEM画像の解析手法の確立と並行して、既存の画像解析手法を用いてSEM画像の特徴量を抽出することで、その特徴量と吸着性能との相関を解析するという計画の下で研究を進めた。相関を解析する際に用いる入力データ（SEM画像の特徴量）は別の手法で得られたものに置き換えることは容易であるので、相関解析手法と構造解析手法を並行して行う戦略を採った（図3.3.1-1参照）。既存の画像解析手法としてMinkowskii functionalの手法を用いた。この手法については3.3.2(1)②に記載する。SEM画像の解析の結果、アルカリ処理のプロセスにおけるアルカリ濃度が異なると微細構造が統計的に異なり、高濃度のアルカリで細かい構造が現れることが分かった。

令和3年度では、吸着性能として、イオン交換容量に加えて損耗率や収率などの力学的な性質も解析に加えた。令和2年度ではイオン交換容量を中心にデータを収集していたが、作製条件に対するイオン交換容量の分布は狭く、相関を解析することが困難だったためである。また、構造データとして分子科学研究所との連携によって得られたSEM画像を主に解析していたが、数十nmから数μmの構造の違いを見るSEM画像は力学的な吸着性能と強い関係があると予想されるのに対して、イオン交換容量は化学的な性質との関係が強くSEM画像で見られる構造とは関係が薄いと予想されたからである。令和4年度の結果からこれらの予想が正当であることを示すある程度定量的な結果が得られている。

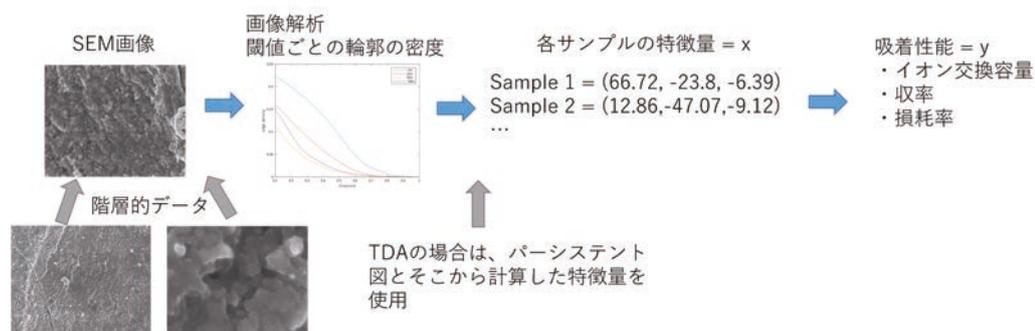


図 3.3.1-1 SEM 画像の微細構造データと吸着性能との相関の解析の流れ

## (2) 令和4年度実施内容及び成果

## ① 構造データとイオン吸着性能との相関を解析

## 1) 階層的な構造データの入力と吸着性能との相関解析

令和3年度では、特定の倍率のSEM画像を用いて解析を行った。実際には、SEM画像は1000倍、5000倍、10000倍、25000倍、50000倍、100000倍、200000倍の倍率で撮影されており、異なる倍率では異なる長さスケールの情報を持つことが期待される。また、同じサンプルに対して、SEMだけではなくXPSの測定を行われているデータも、多くはないが存在している。これらの情報を活かしてより精度の高い相関解析を行うために、令和4年度では階層的な入力と並列的な入力に対して構造データと吸着性能との相関を解析した。階層的な入力とは、同じ条件で作製したサンプルの異なる倍率のSEM画像データを同時に入力に用いることで、異なる長さスケールの情報を取り入れた特徴量から吸着性能へのマップを推定することである。一方、並列的な入力では、SEM画像のデータとXPSのデータを同時に入力に用いることで、これらの2つの測定の情報を持った特徴量から吸着性能へのマップを推定する。これらのデータは分子研による構造解析によって得られたものである。

まず、階層的な入力についての解析について議論する。それぞれの材料作製条件に対するSEM画像で、倍率毎に、令和3年度に用いたMinkowskii functionalの手法を用いた特徴量の抽出を行った。この解析では、特徴量は閾値の関数としての周長になる。5000倍～200000倍の6種類の倍率に対して抽出した特徴量はそれぞれ20次元のベクトルデータになっていて、これらを結合して1つの120次元ベクトルを作成した。この入力に対して損耗率と収率に対して推定を行った。令和3年度の結果から、金属添加量、特に各金属添加量、と力学的な性質である損耗率や収率との相関が見られているので、同様に金属添加量を変えたサンプルに対して解析を行った。図3.3.1-2は、推定による予測値と実際の吸着性能の値をプロットしたものである。対角線上に近ければ実際の性能をよく再現していることになる。解析の結果、単一の倍率のデータと比較して、より強い相関を取り出せていることが分かった。予測値から実測値がどの程度ずれているかは、NRMSE(Normalized Root Mean-Square Error)によって定量化した。このエラーは、 $N$ 個のデータの予測値と実測値の組を $i$ でインデックスを付けた

時に、
$$NRMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Y_i^{true} - Y_i^{pred})^2}{\sum_{i=1}^N (Y_i^{true})^2}}$$
によって定義される。収率については、 $NRMSE =$

0.3713、損耗率については、 $NRMSE = 0.463$ 、イオン交換容量については、 $NRMSE = 0.16$ という結果が得られた。また、相関係数 $R$ も計算し、収率については、 $R = 0.89$ 、損耗率については、 $R = 0.94$ 、イオン交換容量については、 $R = 0.94$ という結果が得られた。 $NRMSE$ は、0に近いほど予測値が実測値に近く、予測精度が高いことを示しており、相関係数 $R$ は1に近いほど予測値と実測値が強く相関していることを示している。なお、ここでの解析では、各サンプルに対して3枚のSEM画像を個別のデータとして取り扱い、それぞれの画像の特徴量を、サンプルで平均を取らずにそのままデータとして用いている。これらの結果は、25000倍の倍率のSEM画像のみを用いた場合の $NRMSE$ はそれぞれ、収率40%、損耗率62%、イオン交換容量0.23 meq/gとなっており、相関係数はそれぞれ、収率84%、損耗率78%、イオン交換容量0.64 meq/gとなっている。したがって、異なる倍率の画像の特徴量を混ぜて推定することによって、より精度の高い予測が行えるようになっている。ここで、イオン交換容量で予測と実測とのエラー

が小さいように見えるが、イオン交換容量の場合は、データの値の範囲が狭いため NRMSE が小さく出ていると考えられる。

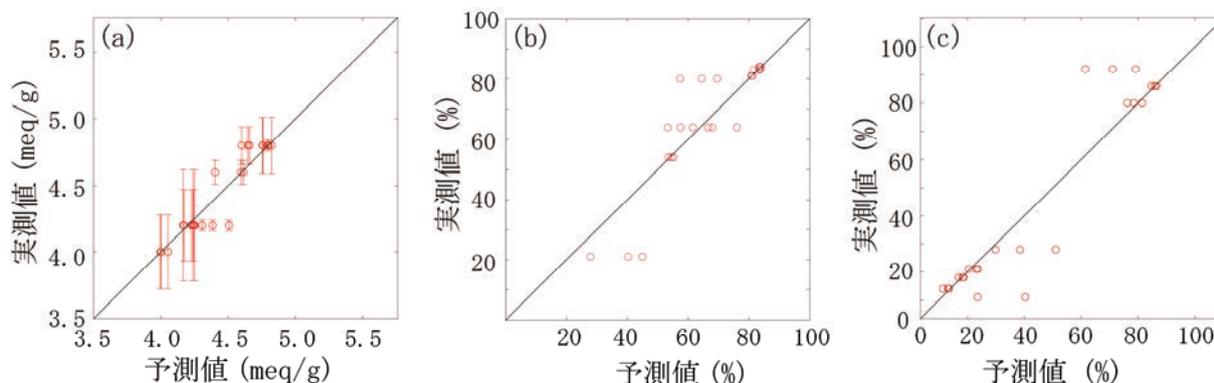


図 3.3.1-2 異なる倍率の SEM 画像データを用いた時の、構造とイオン交換容量 (a)、収率 (b) 及び損耗率 (c) との相関

次に、TDA による SEM 画像の特徴量抽出と吸着性能との相関解析を行った。令和 3 年度に TDA による SEM 画像の解析手法を構築したので、この手法によって抽出した特徴量と吸着性能との相関を見ることによって、構造データと吸着性能との関係について調べた。これまで議論した SEM 画像のエッジの長さを特徴量にした解析と同様に、金属添加量を変化させたサンプルに対する SEM 画像と吸着性能について解析を行った。吸着性能はこれまでと同様に、イオン交換容量、収率及び損耗率について解析を行った。TDA の手法については 3.3.2 項で議論している。パーシステント図を主成分解析した 3 つの主成分を特徴量として用いて吸着性能との相関を解析した。

図 3.3.1-3(a-c) は、25000 倍の倍率の SEM 画像を用いたイオン交換容量、収率、損耗率と構造との相関を示している。定性的にはこれまで行ってきた Minkowski functional による解析と同様の結果が得られ、イオン交換容量については相関が見られず、収率と損耗率については強い相関が見られた。予測性能としては、イオン交換容量については、エラーが  $NRMSE = 0.21$  及び相関係数  $R = 0.79$  となり、収率については、 $NRMSE = 0.48$ 、 $R = 0.62$ 、損耗率については、 $NRMSE = 0.65$ 、 $R = 0.71$  となった。これまでの手法との違いとして、わずかな 3 次元の構造データの特徴量から、比較的明確な相関が得られていることがある。これは TDA による解析が、より効率的に低次元の情報を SEM 画像から引き出していることを示唆している。また、TDA の利点として、主成分を用いた特徴量に対応する実際の構造の逆解析を行うことができることにある。この点に関しては、3.3.1(2)①3)で議論する。

次に、同じサンプルで測定された 5000 倍、10000 倍、25000 倍、50000 倍、100000 倍、200000 倍の倍率の SEM 画像を TDA で解析し、そこから、それぞれの倍率に対して 3 つずつ特徴量を抽出して、これらをつなげることによって 18 次元の特徴量ベクトルを計算して、それと吸着性能との相関を調べた。同じサンプルから得られた SEM 画像であるので、異なる倍率の画像には強い相関があると考えられる。もしこのような強い相関があれば、18 次元に次元を上げた特徴量を用いたとしても、各要素は独立でないで高い性能は期待できない。しかしながら、図 3.3.1-3(d-f) に示す解析結果では、予測性能の大幅な改善が見られた。イオン交換容量については、 $NRMSE = 0.14$ 、 $R = 0.96$  となり、収率については、 $NRMSE = 0.36$ 、 $R = 0.91$ 、損耗率については、 $NRMSE =$

0.45、 $R = 0.94$  という結果になった。これらの結果は、Minkowski functional で階層的な入力に対して行った解析結果と同等の性能である。しかし、TDA では非常に少ない特徴量で同等の性能を実現しており、吸着性能が、構造データの数個の特徴量によって予測できることを示している。

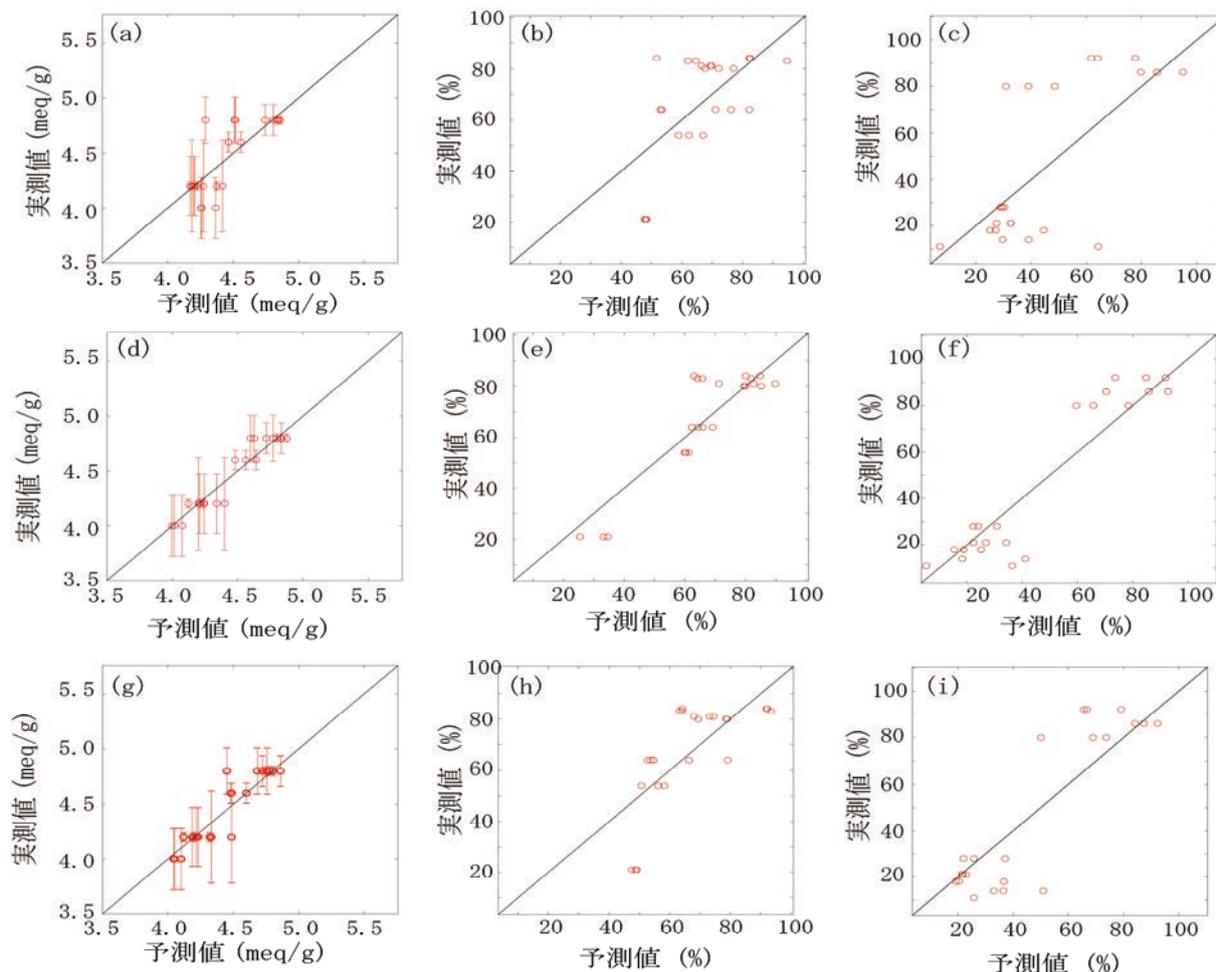


図 3.3.1-3 TDA による SEM 画像の微細構造の特徴抽出結果を用いた、構造とイオン交換容量(a, d, g)、損耗率(b, e, h)及び収率(c, f, i)との相関

(a, b, c) 単一の倍率の SEM 画像を入力データとして用いた場合の解析結果、(d, e, f) 複数の倍率の SEM 画像を用いた場合の解析結果、(g, h, i) 単一の倍率の SEM 画像と XPS を入力として用いた場合の解析結果を示す。

## 2) 並列的な構造データの入力と吸着性能との相関解析

並列的な入力として、SEM 画像のデータと XPS のデータを用いる。SEM 画像のデータについては、令和 3 年度の解析と同様に 25000 倍の倍率の画像を用いて、XPS のデータについては、同じ作製条件のデータから特徴量を抽出する。階層的な入力の場合と同様に、各々ベクトルデータである 2 つの特徴量を連結させ 1 つのベクトルデータの入力とすることで吸着性能との相関を解析した。XPS については、典型的には令和 3 年度報告書で示された結合エネルギー毎の強度のデータが得られる。このデータからベースラインを引き、4 つのピークからなるガウス関数でフィットすることでピークに対応する結合エネルギーと面積を計算し特徴量として用いた。

XPS は材料の化学的性質を反映しているため、構造データと同時に用いることでイオン交換容量も含めた予測の向上が期待される。図 3.3.1-4 の結果から、特定の倍率の構造データのみを用いるよりも良い予測が得られることが分かった (NRMSE = 0.17、R = 0.91、特定の倍率の構造データの場合は、NRMSE = 0.23、R = 0.64)。収率は、NRMSE = 0.36、R = 0.89 (特定の倍率の構造データの場合は、NRMSE = 0.40、R = 0.84)、損耗率は、NRMSE = 0.54、R = 0.88 (特定の倍率の構造データの場合は、NRMSE = 0.62、R = 0.78) という結果が得られた。イオン交換容量については予測性能が大幅に向上したが、収率に関しては、大きな予測性能の改善は見られなかった。XPS の測定データの特徴量のみを用いた場合には、イオン交換容量は、NRMSE = 0.24、R = 0.53、収率は、NRMSE = 0.51、R = 0.40、損耗率は、NRMSE = 0.72、R = 0.51 という結果になり、どの性能についても予測性能は非常に低かった。これは、XPS のみでは吸着性能を表現できないことを示唆している。

次に、TDA による解析で得られた SEM 画像の構造の特徴量と XPS のデータの特徴量を合わせて吸着性能との相関を調べた結果を図 3.3.1-3(g-i) に示す。イオン交換容量については、NRMSE = 0.16、R = 0.93、収率については、NRMSE = 0.45、R = 0.72、損耗率については、NRMSE = 0.53、R = 0.88 という結果が得られている。収率と損耗率は、単一の倍率の SEM 画像のみによる解析と比較して予測性能の向上は見られないが、イオン交換容量については大幅な予測性能の向上が見られた。

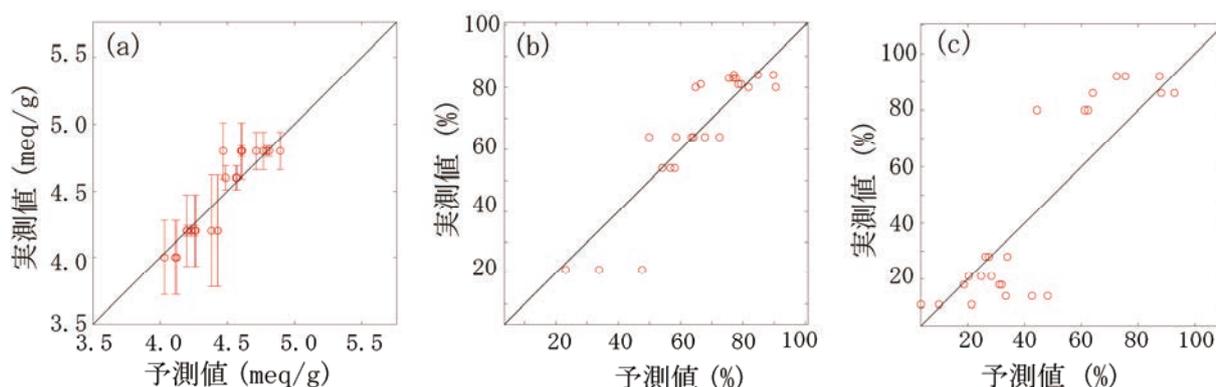


図 3.3.1-4 SEM 画像データと XPS のデータを並列的に入力に用いた時の、構造とイオン交換容量、損耗率及び収率との相関

### 3) 構造データ間の関係性

これまでの結果から、金属添加量に対して構造が変化し、特に収率や損耗率のような力学的な性能を大きく変化させることが明らかになった。そこで、金属添加量に対してどのように構造が変化しているのかを詳細に解析した。図 3.3.1-5 の(c)は、異なる金属添加量に対する SEM 画像を並べて表示したものである。列方向の 3 枚の画像は同じ作製条件のサンプルを複数回撮影したものである。画像を見て直観的に分かることは、金属添加量が 40~50 mol%あたりで、粗大化した構造が見られ、金属添加量が少ない場合には細かい粒状構造が多く見られるということである。実際に Minkowski functional による解析結果を見ても、金属添加量が 40~50 mol%のあたりで特徴量が大きく変化していることが分かる。これらの金属添加量の場合には、閾値に対して急激に周長が短くなり、つまり大きなスケールの凹凸構造しか存在しないことを表して

いる。吸着性能との相関解析との結果と合わせると、これらの粗大化した構造は、構造をバラバラにしやすくし、損耗率を上げてしまい、性能が悪くなるのではないかと考えられる。

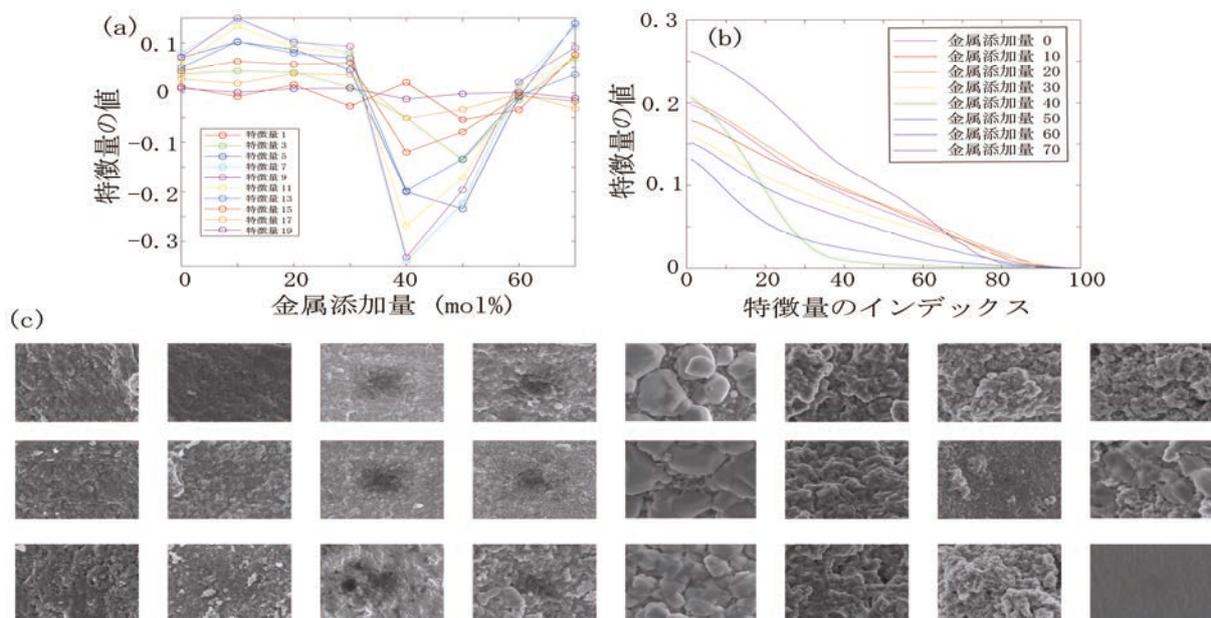


図 3.3.1-5 金属添加による構造の変化と特徴量の違い

(a) 金属添加量に対する特徴量の変化、(b) 特徴量のインデックスに対する特徴量の変化、(c) 各金属添加量に対応する SEM 画像。(c) 左から 0 %, 10 %, …, 70 % の金属添加量に対応する。列方向の 3 枚の画像は同じ作製条件のサンプルを複数回撮影したものの

また、TDA で定量化された構造的特徴が SEM 画像のどこに対応するか可視化する解析も行った。Minkowskii functional による解析では、特徴量が元の SEM 画像のどこに対応しているのかを定量化することはできない。一方、TDA では逆解析によって、特徴量に対応する元の SEM 画像内の場所を知ることができる。この結果は、図 3.3.2-9 に例示する。この結果からも、大きな粒子の間や大きな粒子の表面の細かな粒状構造が吸着性能に大きな影響を与えていることが分かる。

#### 4) 深層学習による構造データと吸着性能との相関の解析

次に、深層学習を用いた SEM 画像の構造データと吸着性能との相関の解析の結果を議論する。深層学習、特に Convolutional Neural Network (CNN) は画像の分類で非常に高い性能を示すことが知られている。CNN では、画像を隠れ層に入力し、次の層へ線形・非線形変換させた後に入力する。これを複数の隠れ層に対して繰り返し、最終的に出力層から出力したデータが正解に近づくように学習を行う。隠れ層は変換に対する重みをパラメータに持っており、この重みを調整することで学習することができる。基本的には、CNN では、画像から吸着性能への関数を推定して近似することになる。

ここでは、図 3.3.1-6 で示す CNN を用いて学習を行った。各隠れ層は、Convolution、Batch Normalization、ReLU、Max Pooling から成る。Convolution では、画像を kernel のサイズで畳み込みを行いながら filter のサイズの正方格子のデータに変換する。Batch Normalization によってデータを平均 0 分散 1 に正規化する。ReLU では、要素

毎の非線形変換を行う。これは、 $x \geq 0$ なら $f(x) = x$ で、 $x < 0$ なら $f(x) = 0$ となる非線形変換である。Max Poolingでは、入力を pooling size の正方格子の領域に分割し、各領域の最大値を計算しながら、stride のステップで2次元空間をスキャンすることによってダウンサンプリングする。隠れ層の最後に、Fully connected層によって全結合させて、そこから得られる値を吸着性能の予測値となるように regression 層で教師データの差を計算し、最適化する。各層のパラメータは図 3. 3. 1-6 の中に示している。過学習を防ぐために、Fully connected 層では、0.2 の確率で入力要素を 0 とする dropout と呼ばれる操作を行った。

データは、各サンプルに対して 12 枚の SEM 画像を用いた。実際の SEM 画像は、各サンプルに対して 12 枚も得られておらず、また、サイズが大きいため、学習するためには膨大なメモリが必要になるので、 $266 \times 266$  ピクセルに画像を切り抜いて、更に、画像の反転や回転によって data augmentation することで必要な枚数準備した。データは、70 %を訓練データ、30 %をテストデータにして学習性能を計算した。学習レートは  $10^{-3}$  に設定した。

図 3. 3. 1-6(a, b)に、25000 倍の倍率の SEM 画像を用いた解析の結果を示す。これまでの結果と同様に、予測値に対する実測値をプロットしている。収率について、エラーは  $\text{NRMSE} = 0.41$  となり、相関係数は  $R = 0.83$  となった。これは、他の手法での解析とほぼ同程度の性能になっている。一方、イオン交換容量についても、 $\text{NRMSE} = 0.2472$ 、 $R = 0.77$  となっており、他の手法と同程度である。エラーが小さくなるのは測定データの範囲が 3.5~5 の狭い範囲しかないことによると考えられる。実際に、予測値と実測値の分布を示した図 3. 3. 1-6(a)を見ると、分布が広がっており予測性能が低くなっている。まとめると、深層学習を用いた解析でも他の手法と同様に、収率については SEM 画像から得た特徴量と強い相関が見られたが、イオン交換容量についてはあまり有意な相関は見られなかった。

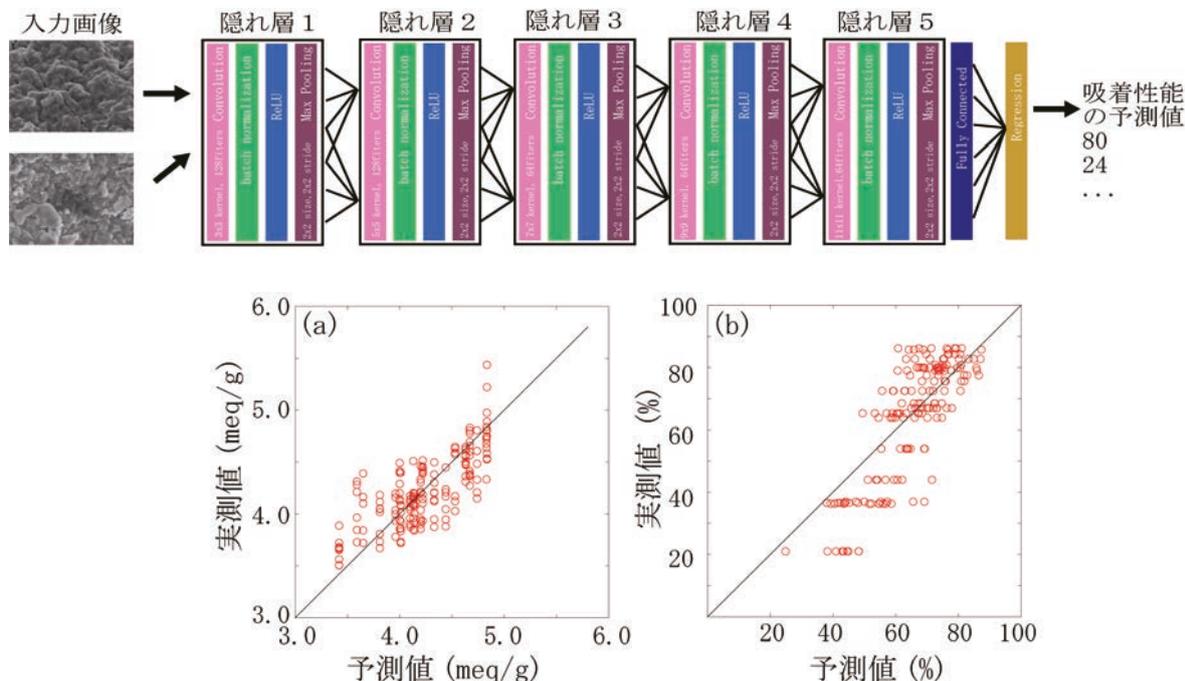


図 3. 3. 1-6 深層学習による SEM 画像の構造データと吸着性能との相関の解析  
 上図：CNN の模式図、下図：イオン交換容量(a)及び収率(b)の予測値と実測値

3.3-7

## ② ベイズ最適化による吸着性能向上の評価

### 1) 作成条件の吸着性能に対する寄与についての検討と吸着性能向上への提案

令和3年度と令和4年度の結果から、損耗率と収率に関して金属添加量が大きな影響を及ぼし、それはSEM画像の長さスケールで見られる微細構造に起因することが分かった。また、令和2年度のSEM画像の構造データの解析でも、アルカリ処理に用いるアルカリ濃度によって微細構造が変化していることが分かっている。そこで、ベイズ最適化の手法を用いて、金属添加量とアルカリ濃度の関数として、収率と損耗率がどのように表現されるのかを解析し、その結果から性能が良くなると期待される条件を提案することで性能の向上を目指した。東北大学と信州大学との連携によって、データの解析と性能の改善が期待される条件の予測（東北大学）と、実際の材料作製によるデータ追加（信州大学）のやりとりを繰り返した。提案した条件で信州大学に材料の作製と、収率と損耗率の測定を行ってもらい、新たなデータを追加することで予測を更新し、新たな提案の条件を計算した。ベイズ最適化はガウス過程の手法を用いた。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、入力（金属添加量とアルカリ濃度）に対する出力（収率または損耗率）の平均値と分散が得られる。ベイズ最適化では、獲得関数の最大値から、次に測定すべき条件を提案する。獲得関数は、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条件を探索するものである。ここでは expected improvement (EI) と呼ばれる獲得関数を用いた。

図 3.3.1-7 に、提案と測定の各サイクルでの予測結果を示す。最初は固定されたアルカリ濃度で金属添加量を変えた条件と、金属添加量なしでアルカリ濃度を数点変えた条件でのデータのみしかなかったので、2つのプロセス条件ではほぼ推定することはできていない。サイクルを進めるに従って、収率に関しては金属添加量とアルカリ濃度が低い部分に高い性能を示す領域が見られるようになり、損耗率についてはアルカリ濃度が低く、金属添加量が少ないか多い部分に高い性能（損耗率が低い）領域が見られるようになった。

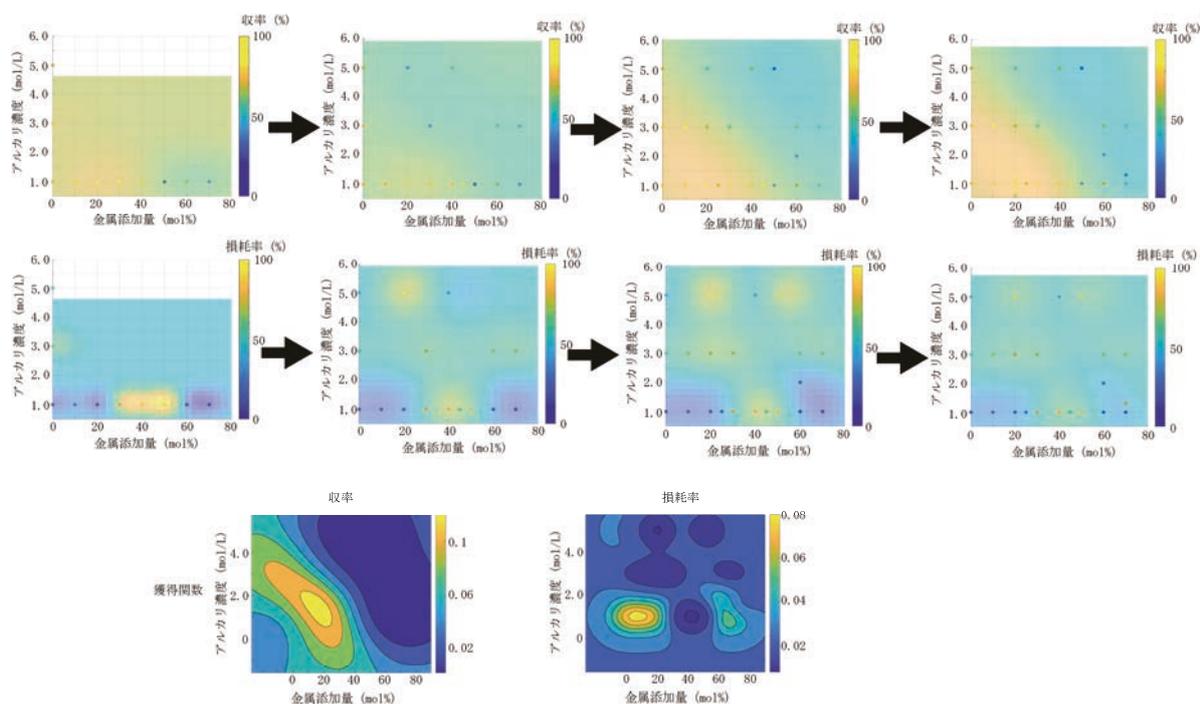


図 3.3.1-7 ベイズ最適化による、金属添加量とアルカリ濃度が吸着性能（収率と損耗率）に与える寄与についての解析

左端が初期に得られたデータ。そこから右の矢印に従ってデータが更新されている。

下には、収率と損耗率について獲得関数を、金属添加量とアルカリ濃度に対して示している。実測したデータ点は色付きの丸で示し、色は実測した吸着性能を示す。金属添加量とアルカリ濃度のパラメータ空間全体の色分布は予測した吸着性能を示している。

収率は、粒径が 0.3 mm から 1 mm のものがどれくらいの割合で存在するかによって定義されている。粒径が 0.3 mm 以下の割合と 1 mm 以上になる割合もガウス過程で解析すると図 3.3.1-8 のような結果が得られた。アルカリ濃度が高い場合には 0.3 mm 以下の粒子が増えるのに対して、金属添加量が多い場合には 1 mm 以上の大きな構造が増えていることが分かる。したがって、収率を上げるためには、これらの領域を避ける必要があるため、アルカリ濃度が高く、金属添加量が少ない領域で収率が高くなっている。

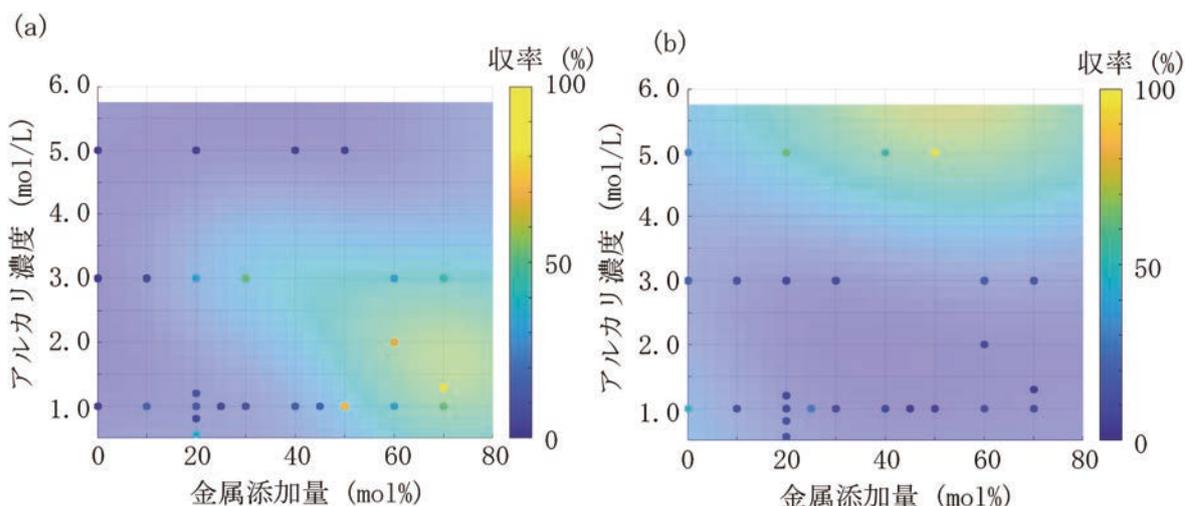


図 3.3.1-8 ベイズ最適化による、金属添加量とアルカリ濃度がイオン交換材料の粒子サイズに与える寄与についての解析

(a) 粒径が 1 mm 以上、(b) 粒径が 0.3 mm 以下。実測したデータ点は色付きの丸で示し、色は実測した吸着性能を示す。金属添加量とアルカリ濃度のパラメータ空間全体の色分布は予測した吸着性能を示している。

### 3.3.2 構造データの特徴抽出（令和 2 年度～令和 4 年度）

#### (1) 令和 3 年度までの概要

##### ① 第一原理計算による欠陥の構造モデルの解析

令和 2 年度では、金属酸化物イオン交換材料の欠陥の影響を明らかにするために、第一原理計算を行い、層状結晶構造の構造モデルを生成した。更に、分子研で行った欠陥を持つ金属酸化物イオン交換材料の XPS の観測結果と比較するために core-level shift 量の計算を行った。その結果、4 価と 3 価の両方の原料が存在する XPS の結果と整合する core-level shift 量の分布が得られた。これは酸素欠陥の導入によって生じた 3 価の原料が 4 価の原料に加えて存在することを示している。一方、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付けることが困難であることも、計算結果から示唆された。これは、原料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するためである。

##### ② 微細構造の解析

令和 2 年度には、既存の画像解析手法として Minkowskii functional を用いて、SEM 画像を二値化した時の黒い領域の総面積、エッジの長さ（周長）を解析した。画像の撮影条件によって画像のコントラストは異なるので、総面積は異なる条件を規格化するために用いて、周長を画像の特徴量として用いた。周長は微細構造の局所的な凸凹の細かさを反映している。細かい構造が多い場合には周長は長くなり、全体的に平坦な構造の場合には周長は短くなる。Minkowskii functional の手法では、元々グレースケールの画像である SEM 画像の輝度の勾配を計算し二値化する際に、閾値を変化させながら各閾値に対して周長を計算する。このような解析により、どのスケールで凸凹した構造が見られるのかを定量化することができる。

令和3年度には、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。TDA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」を基盤とする手法である。離散点を太らせることによって、異なる点が連結し穴が見られるようになり、更に太らせると空間は太らせた点によって埋め尽くされ、穴は見えなくなる。点を太らせる処理に対する穴の生成と消滅をパーシステント図(PD)として定量化・可視化することで構造の特徴を抽出する。

グレースケールのSEM画像を二値化した白黒画像においては、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を用いる。まず、撮影されたSEM画像に適切な前処理を施してパーシステント図を計算する。次に、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を生成し、ベクトルデータに対する主成分分析を行うことで、画像の特徴への寄与が大きな順に数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」の役割を果たし、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採ることで、主成分値という「測定値」が算出される。1枚の画像データから、主成分の数の次元の空間に点を打つことができる。異なる画像に対して点を打っていくことにより、同じ条件で作製したサンプルの画像に対応する点と、異なる条件で作製したサンプルの点との分布違いを見ることによって、条件の違いと構造の違いとの関係を解析することができる。これは次元縮約と呼ばれる、高次元の画像データから、低次元の主成分の空間に射影する教師なしの機械学習に対応している。離散点のデータからパーシステント図を計算し、ベクトルデータに変換する一連の処理はソフトウェア「HomCloud」上で行った。

令和3年度では、アルカリ処理におけるアルカリ濃度が異なるサンプルのSEM画像を用いて、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TDA手法で調べた。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に、第1主成分値と第2主成分値の組として定量化した。その結果、2個の主成分の空間でアルカリ濃度の違いによって主成分値が異なる値を持つことが分かった。

## (2) 令和4年度実施内容及び成果

対象とするイオン種の吸着性能が試料のマイ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を評価して材料設計の指針を与え得ると期待できる。令和4年度は「パーシステントホモロジー」を基盤とするTDAの手法を幅広い拡大率のSEM画像に適用できるような改良を施し、マイクロ構造を用いたマクロな測定値の回帰(予測)を行った。なお、本項③における線型回帰はTDAの手法開発の観点からの予備解析である。本課題の主題であり、統計的・データ科学的な観点に基づいた評価と解釈は、前項「3.3.1 吸着性能の最適化」に記載の解析を参照されたい。

### ① 微細構造の解析手法の改良

パーシステントホモロジーに基づくTDAにおいて、白黒画像の幾何学的特徴を定量化する手続きを図3.3.2-1に模式的に示す。

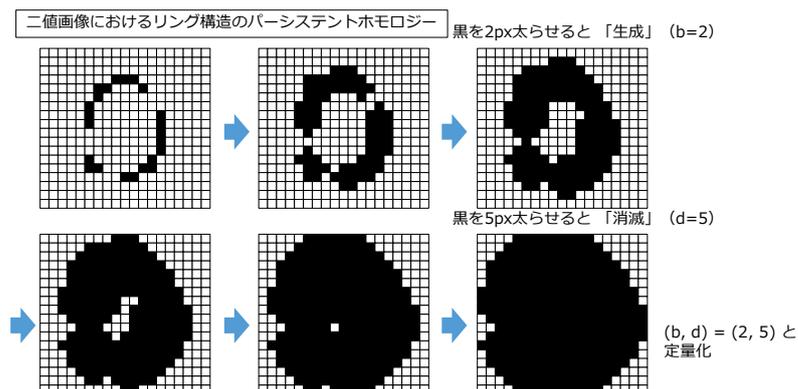


図 3.3.2-1 TDA における白黒画像の定量化の手続き  
(黒の模様を作るリング構造の生成と消滅を例とした説明)

白を背景とみなし、黒の模様注目してそのリング構造（1 次の穴）を調べるには、黒の模様を 1 px（ピクセル）ずつ太らせて、その生成（birth）と消滅（death）を記録する。この例では、2 px 太らせると黒の領域に囲まれて孤立した白の領域が発生し、5 px 太らせると孤立した白の領域もすべて黒で塗りつぶされる。これらがリング構造の生成・消滅に対応し、当該の黒の模様は  $(\text{birth}, \text{death}) = (2, 5)$  のように 2 次元の点として表される。白黒画像の全体に対してこの操作を適用することで、対角線より上に分布する birth-death 点のセットとして定量化できる。得られた 2 次元散布図をパーシステント図（PD）と呼ぶ。

PD を適当なメッシュに切って通し番号を与え、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事で、PD 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。画像データから PD を計算してベクトル化を行い、機械学習の 1 種である主成分分析（PCA）を適用して画像の相対的な特徴を数個のスカラー値として定量化する一連の処理を図 3.3.2-2 に示す。(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 PD を計算する。(4) で PD 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を生成、(5) で N 個のベクトルデータに対する PCA 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採ることで、主成分値という「測定値」が算出される。1 枚の画像データから主成分の数の次元の空間に点を打つことができ、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。これは次元縮約と呼ばれる、高次元の画像データから低次元の主成分の空間に射影する教師なしの機械学習に対応している。これらは「HomCloud」と呼ばれるソフトウェア基盤を用いて開発・実装した。

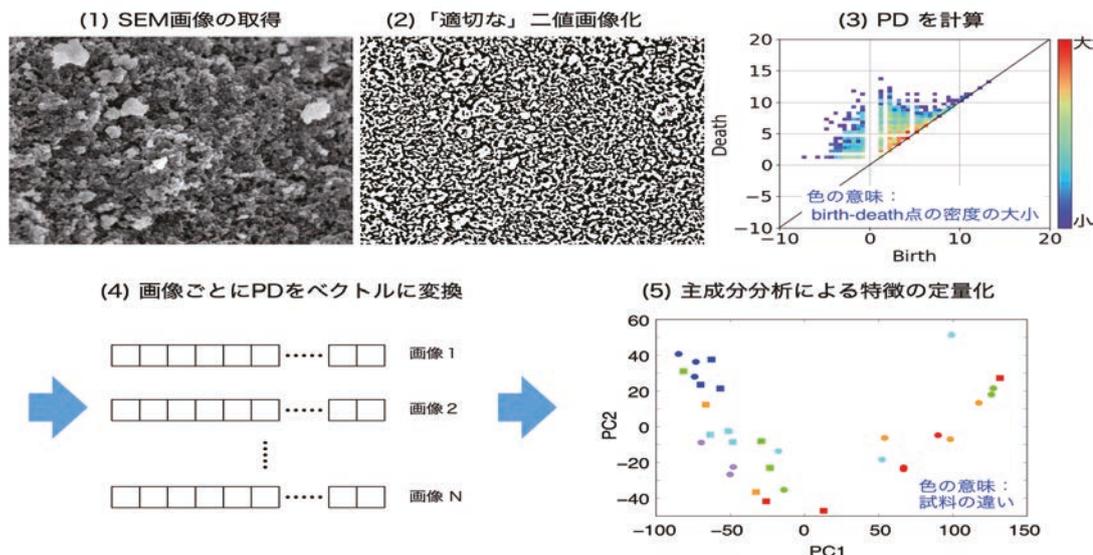


図 3.3.2-2 TDA を用いて画像の特徴を相対的に定量化する手続き  
 (1) (2) (3) 画像のパーシステント図を計算、(4) ベクトル化を経て主成分分析を適用し  
 (5) 画像の特徴を第 1、第 2 主成分値として定量化。

この手続きにおいて、撮影されたグレースケール画像をどのように PD に変換するかは極めて重要である。令和 3 年度は 25000 倍 (×25K) の SEM 画像に対象を絞り、図 3.3.2-3 (左) のようにグレースケール画像中で相対的に明るい点を抽出して、得られた多数の点を離散点データとみなし、TDA を適用する手法を開発した。これはグレースケール画像を単純に二値化してパーシステント図を得るよりも良好な定量化を実現することは前述の通りであるが、25000 倍以外の倍率の SEM 像や粒状構造以外の形態を持つ試料の SEM 像では必ずしも十分な情報を取り出せないことが解析の進展に伴って明らかになった。そこで、令和 4 年度はグレースケール画像を「適切な」二値画像化する手法の改良に取り組んだ。

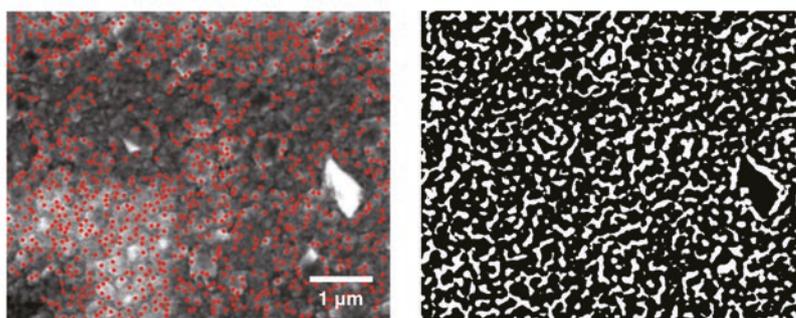


図 3.3.2-3 SEM 画像の特徴の捉え方の新旧比較  
 (左) 旧：凸点の集まりとして SEM 画像の特徴を捉えたもの。  
 (右) 新：輪郭の集まりとして SEM 画像の特徴を捉えたもの。

新たに開発した手法は、ラプラス演算子を用いてグレースケール画像中の輝度の変化に注目した二値画像化を行うもので、図 3.3.2-3 (右) のようにグレースケール画像の輝度ムラの影響を抑えつつ輪郭の情報を取り出せる。図 3.3.2-4 に、この手法が我々の直観に合う「形」として様々な微細構造を二値画像化できる様子を示す。

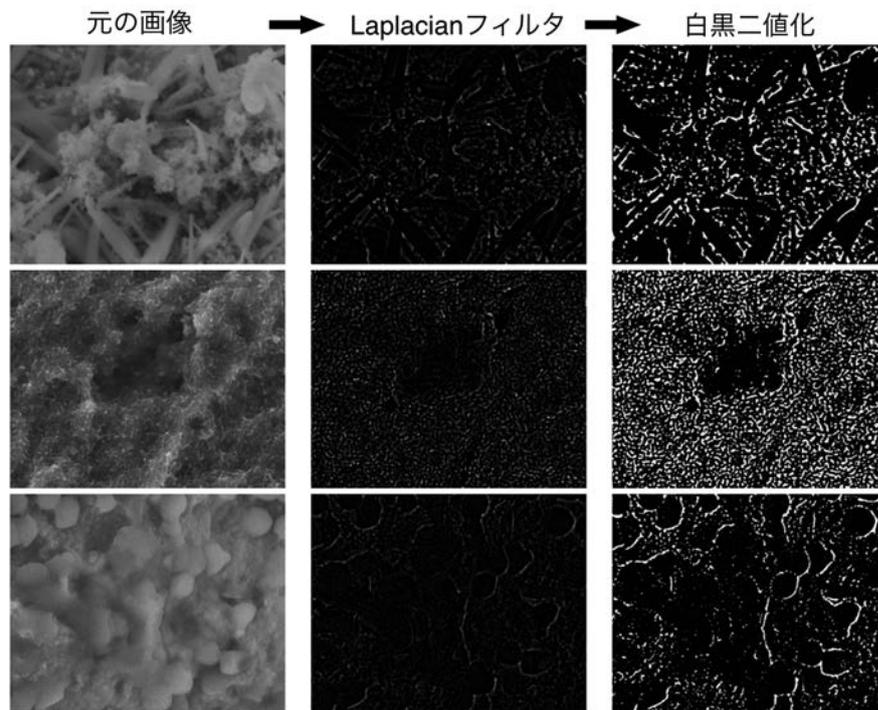


図 3.3.2-4 新手法による SEM 画像の白黒二値化例  
輪郭の集まりとして SEM 画像の特徴を捉えることで、  
我々の直観に合う二値画像に変換できる。

## ② 具体系への適用

金属添加量をパラメータとして系統的に合成された 10 種類の試料セット (S2-102、S2-701、S2-702、S2-703、S2-704、S2-706、S2-707、S2-708、S2-111、S2-112) の 5000 倍 (×5K) から 200000 倍 (×200K) までの 6 種類の拡大率の SEM 画像にこの二値化手法を適用して、図 3.3.2-2 の手続きで解析を行った。各試料は拡大率毎に 2 枚または 3 枚の画像が撮影されており、図 3.3.2-5 は×25K での SEM 画像を一覧にしたものである。S2-708 のように、場所によって構造のサイズや形態が大きく異なるものも見られ、解析に用いる SEM 画像の取得 (その試料を特徴付ける構造の適切なサンプリング) に注意が必要であることが分かる。

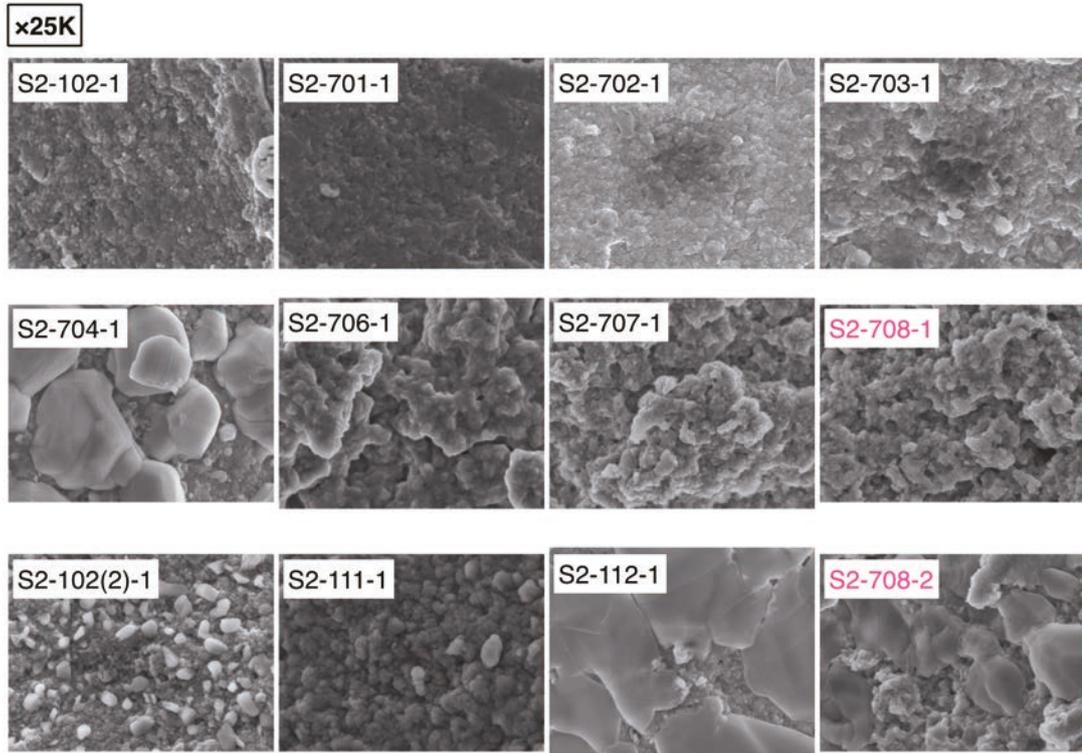


図 3.3.2-5 試料セットの 25000 倍 SEM 画像  
 金属を添加して系統的に合成・評価された試料を対象とした。

×5K、×10K、×25K、×50K、×100K、×200K の各拡大率において 11 種類 30 枚の画像を TDA と PCA で定量化し、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が図 3.3.2-6 である。主成分値は各試料の相対的な関係を表すものであり、それ自体は物性値等の特定の意味を持たない。画像が試料の構造的特徴をうまくサンプリングできておれば、同じ試料に属する 2 個あるいは 3 個のシンボルは近くに固まってグループを作ることが期待され、試料間の構造的特徴の違いをうまく抽出できておれば適切に広がったプロットが得られると期待される。この試料のセットに対しては、×5K、×10K、×25K、×50K の 4 種の拡大率が構造情報の定量化において適切な倍率であると考えられる一方、×100K や×200K といった高倍率の画像では 1 枚の画像に含まれる情報が少なく、異なる試料のシンボルが 0 近辺に集まってしまう様子が分かる。

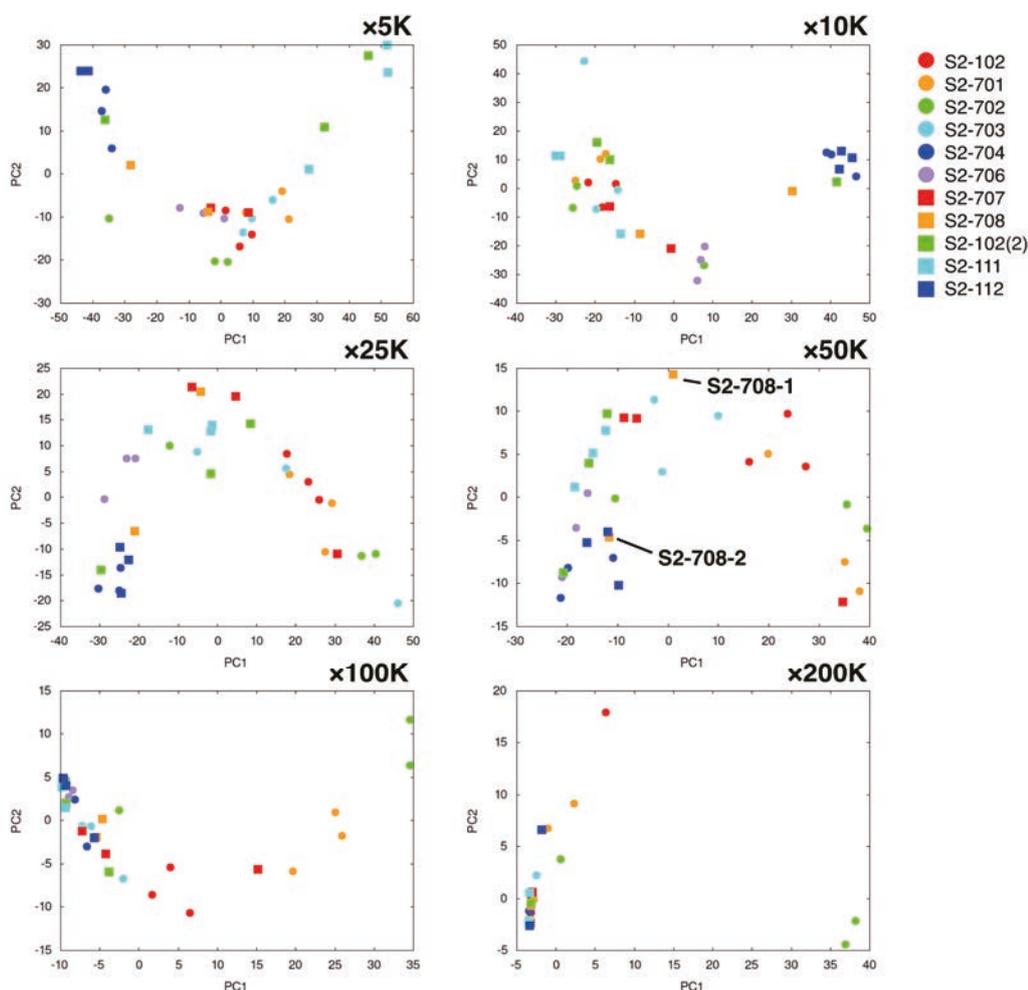


図 3.3.2-6 TDA+PCA による各拡大率での試料画像の相対的定量化  
 それぞれの拡大率で横軸を第 1 主成分値、縦軸を第 2 主成分値として SEM 画像を  
 2 次的にプロットしたもの。

③ 定量化した微細構造情報を用いた材料特性の回帰分析

各 SEM 画像に対する主成分値は何らかの構造的特徴を数値化したものであるため、構造と物性に物理化学的な妥当性を背景とした相関があるのであれば、主成分値を説明変数（記述子）として当該の物性の回帰モデルを構成できることが期待される。そこで、×5K、×10K、×25K、×50K の 4 種の拡大率での第 1 主成分値と第 2 主成分値、合計 8 個の値を説明変数として、Sr 吸着性能(CEC [meq/g])及び損耗率を線型回帰分析した結果を図 3.3.2-7 に示す。更に、線型回帰の R2 決定係数への寄与の大きな 3 個の説明変数だけを使って線型回帰分析した結果が図 3.3.2-8 である。各回帰モデルの R2 決定係数と説明変数の P 値（0 に近いほどモデルへの寄与が大きい）を表 3.3.2-1 にまとめる。

いずれも R2 決定係数は良い値とは言えないが、CEC については×25K の第 1 主成分値（PC1）と第 2 主成分値（PC2）及び×50K の第 2 主成分値（PC2）で表される構造的特徴が何かしら寄与している可能性を示唆している。それらが各 SEM 画像中のどこに対応しているのかを可視化したものを図 3.3.2-9 に示す。

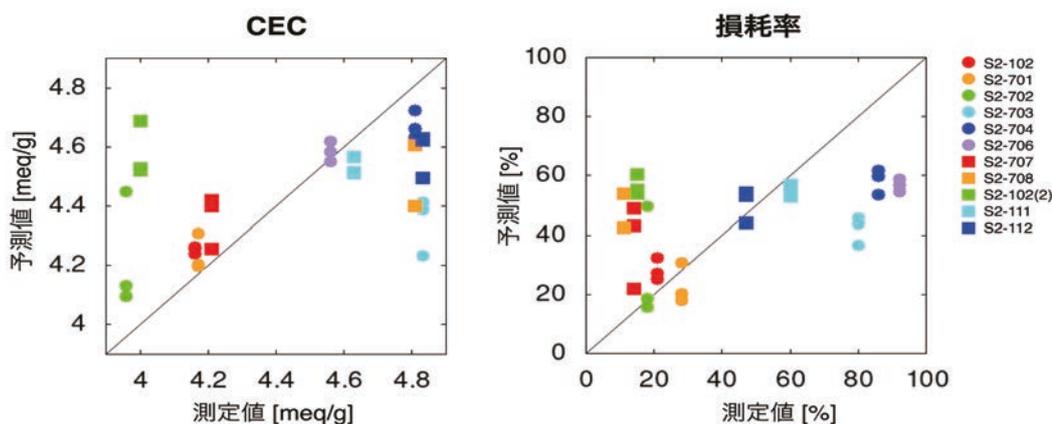


図 3.3.2-7 Sr 吸着性能 (CEC [meq/g]) 及び損失率の線型回帰 (1)  
 ×5K、×10K、×25K、×50K の SEM 画像の第 1 主成分値と第 2 主成分値を  
 説明変数とした。

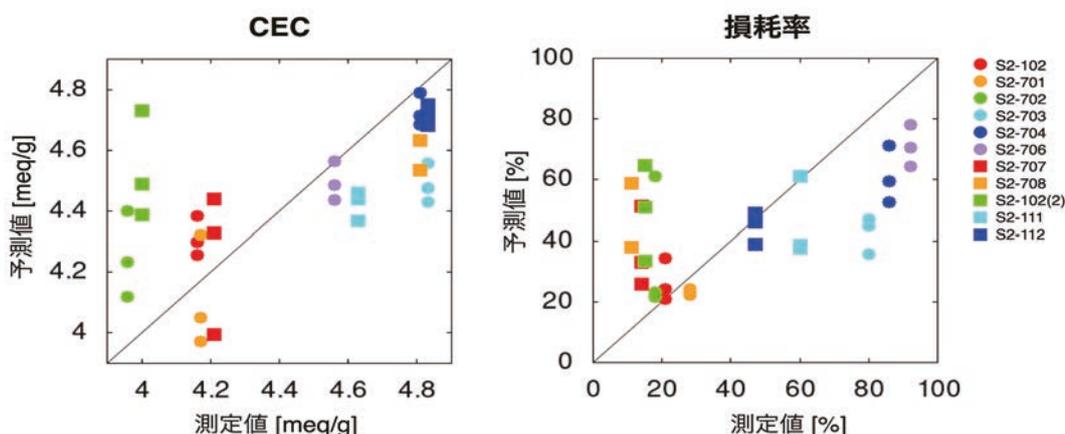


図 3.3.2-8 Sr 吸着性能 (CEC [meq/g]) 及び損失率の線型回帰 (2)  
 図 3.3.2-7 に示した回帰モデルにおいて P 値の小さい方から 3 個の説明変数  
 だけを使った場合。

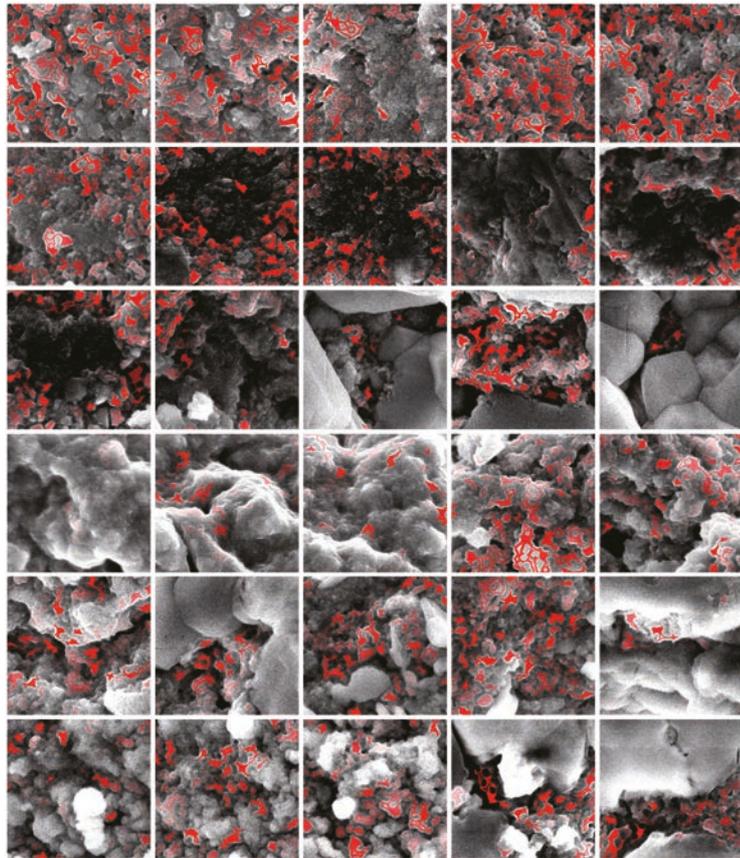
表 3.3.2-1 TDA による線型回帰の結果

	R2	R2 <sub>adj</sub>	x5K		x10K		x25K		x50K	
			PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2
CEC	0.480	0.282	0.798	0.313	0.380	0.227	0.029	0.229	0.472	0.142
損失率	0.482	0.285	0.834	0.249	0.356	0.760	0.175	0.090	0.421	0.677
CEC	0.392	0.322	-	-	-	-	0.001	0.012	-	0.019
損失率	0.296	0.184	-	0.346	-	-	-	-	0.016	0.151

CEC と損失率の線型回帰モデルの R2 決定係数、補正 R2 決定係数 (R2<sub>adj</sub>)、  
 及び説明変数の P 値を表す。

上段は×5K から×50K までの第 1 主成分値 (PC1) と第 2 主成分値 (PC2) の 8 個を、  
 下段はそのうち 3 個を説明変数として用いたモデル。

(a) ×25K PC1



(b) ×25K PC2

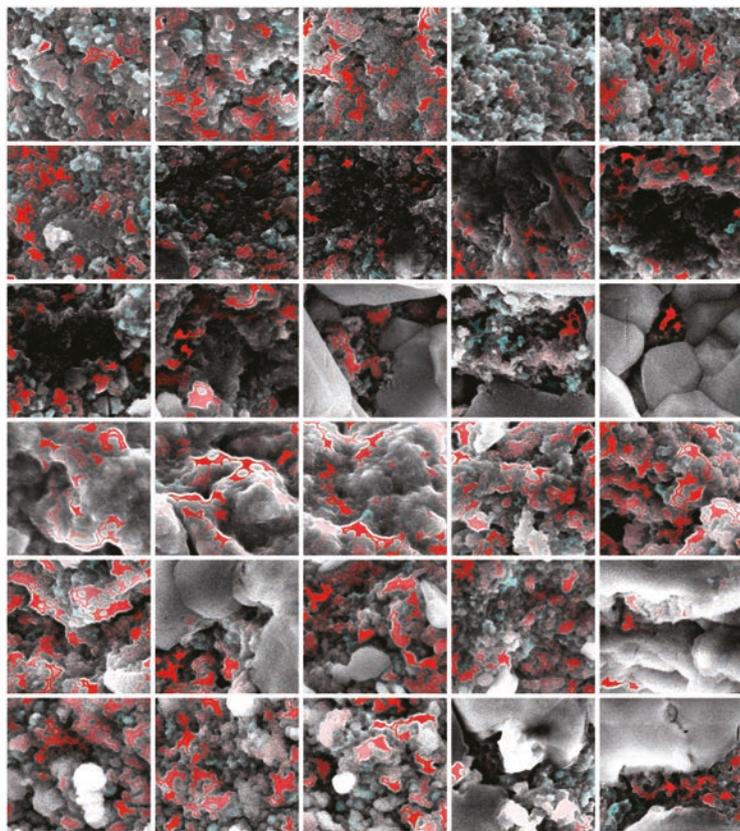


図 3.3.2-9 CEC に寄与する構造的特徴の可視化 (1/2)

(c) ×50K PC2

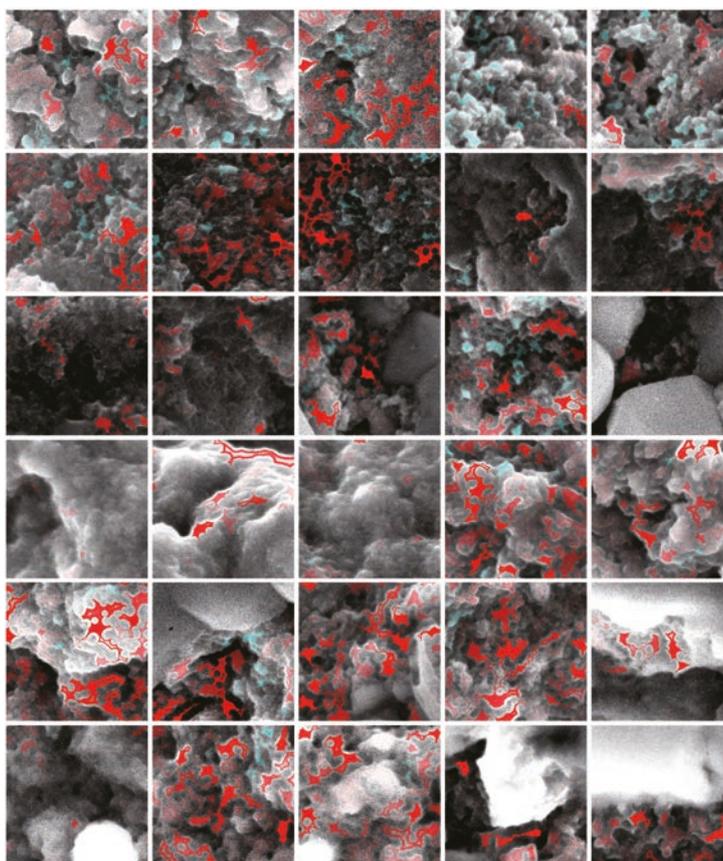


図 3.3.2-9 CECに寄与する構造的特徴の可視化 (2/2)

(a)×25Kの第1主成分(PC1)、(b)×25Kの第2主成分(PC2)、(c)×50Kの第2主成分(PC2)が、それぞれSEM画像のどこに注目しているのかを示したもの。赤と青の色付けは主成分値の正負を示し、透明度が低い領域(色の濃い領域)ほど当該の主成分値への寄与が大きい。

### 3.3.3 まとめ

令和4年度では、様々な角度から構造データと吸着性能との相関を解析した。分子研と連携し、効率的な予測に必要な構造の収集のために議論を行い、同一条件で多数のSEM画像を収集することで統計的な解析を行うことができた。収率と損耗率に関しては、SEM画像の構造データから吸着性能を高い精度で予測できることが分かった。特に、階層的な入力として、異なる倍率のSEM画像を入力として用いることで、予測性能が大幅に上がるという結果が得られた。また、イオン交換容量についても高い予測性能が得られた。令和3年度までの結果では、イオン交換容量とSEM画像にはあまり相関が見られなかったが、令和4年度の結果は、異なる階層の粒子状構造はイオン交換容量にも影響を及ぼしていることを示唆している。単一の倍率(25000倍)ではSEM画像の中の数百nmの構造のみに注目していたが、複数の倍率のSEM画像を用いることで10nm~1 $\mu$ mの構造を幅広く捉えることによってイオン交換容量の予測性能が向上したと考えられる。イオン交換容量は、同じ組成条件でもばらつきが大きいいため、本結果によって相関を確定的に述べることはまだ早急であると考えている。同じ条件での画像データを増やしデータのばらつきを確認することや、他の条件でのサンプルに対

しても予測のテストを行っていくことでより確定的な評価できるのではないかと期待している。

また、XPS のデータのみからは吸着性能を予測することは困難であるが、XPS に構造データの情報を少し加えることで、イオン交換容量に関しては大幅に予測性能を向上させることができた。これは並列的な入力を用いた解析で得られた結果である。イオン交換容量は、マクロな構造より、化学的組成に大きく支配されると考えられる。SEM 画像のデータに XPS のデータを加えることで予測性能が向上したのは、化学組成についての情報が追加されたためだと考えられる。一方、収率や損耗率は材料構造の力学的な特性に支配されていると考えられ、そのため XPS のような化学的な情報を入力に入れても予測性能があまり向上しなかったと考えられる。

本研究では、Minkowskii functional の手法、TDA の手法、そして CNN を用いた手法で、構造データと吸着性能との解析を行った。複数の手法で解析を行った大きな理由は、データ数が必ずしも多くないために 1 つの手法で確定的な結果を得ることが難しかったからである。また、TDA による解析と性能の予測は全く新しい手法であったため、既存のある程度確立した手法との整合性などを確認する必要があったという点も理由であった。複数の手法を用いる際に、どれか 1 つの手法が特別高い性能を示すということは研究当初から期待してなかった。本研究で扱う材料は複雑な階層構造を持っているため、単純な特徴量で性能との相関を見ることは困難である。このような問題では、ある手法が特別高い予測性能を示すことはまれである。そこで、複数の手法を並行して用いることで、結果の正当性を担保しながら、どのような理由で吸着性能の変化が生じるのかを議論した。実際に、3 つの手法で得られた予測結果はどれも近いものであった。その中でも TDA は非常に少ない特徴量で、他の手法と同等の性能を示しており、TDA によって得られた特徴量が物理的に重要な意味を持っていることを示唆している。特に、3.3.2(2)③で得られた SEM 画像内での構造的特徴の結果は新しい知見であると考えている。今後、異なるサンプルでもこれらの構造的特徴が効いているのかを見ることで本研究の結果を一般化し、更に、構造的特徴をどのようにコントロールできるのかを明らかにすることで更に高い吸着性能を持つ材料の開発につながるのではないかと期待できる。

また、信州大学と連携し、性能向上が期待できる作製条件の提案と、実際の材料作製及び吸着性能の解析のサイクルを繰り返し、特に収率については、金属添加量やアルカリ濃度への依存性を解析することができた。このような、材料作製・性能測定と性能予測・作製条件提案のサイクルを他の作製条件についても適用することで更なる吸着性能の向上やそのためのメカニズムの解明についての知見が得られるのではないかと期待している。

### 3.4 英国側の研究成果概要（令和2年度～令和4年度）

#### 3.4.1 金属酸化物の構造解析（令和2年度～令和4年度）

##### (1) 令和3年度までの概要

令和2年度には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 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。

令和3年度には作製法 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。また、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。

##### (2) 令和4年度実施内容及び成果

X 線 PDF 解析の結果、作製法 C で作製したサンプル S2-102 が作製法 A で作製した S-1 と同一であることを明らかにした。以上の結果は、本材料の作製に対して原料の酸化数の違いや試薬のカチオンの影響は小さいことを見出した。また、添加剤 1 をそれぞれ 30 mol%及び 70 mol%添加して得られた材料 S2-703 と S2-708 の構造を X 線 PDF で解析した結果、これらについても S2-102 と結晶構造に変化がないことを明らかにした。この結果は、添加剤 1 の添加効果が結晶構造の変化に起因するものではないことを示している。

ストロンチウムを吸着させた材料 1 サンプル S-1 (Sr) に対して温度可変粉末 XRD を用いて分析を行った。761 °C に昇温したところ結晶化が始まり 827 °C に昇温するに連れてピーク強度が増し、室温に戻してもパターンが保持されることが分かった。次にストロンチウムを吸着させた材料 2 サンプル S-31 (Sr) に対して温度可変粉末 XRD を用いて分析を行った。178 °C までの焼成で材料の結晶化度の著しい低下が観察された。更に加熱すると、761 °C で結晶化が始まり、781 °C で現れたピークは 827 °C まで加熱しても変化せず、常温に戻してもパターンは維持された。

#### 3.4.2 廃棄物処理（令和2年度～令和3年度）

##### (1) 令和3年度までの概要

令和2年度から令和3年度にかけて、ストロンチウム塩のガラス固化を検討した。試薬 5 と試薬 6 の混合物を 1100 °C で溶解してベースガラスフリットを作製した。ここにストロンチウム塩を 5～15 mol% 添加して混合し、1100 °C で 2 時間熔融してそれぞれボタン状に成型した。材料を 500 °C でアニール処理したのち、1 °C/min の速度で室温まで冷却した。粉末 XRD と SEM-EDS の結果から、上記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。

#### 3.4.3 まとめ

本研究で検討した化合物 D を合成前駆体とする材料 1 作製法においては、得られる材料 1 の結晶性が低く、原料の酸化数や試薬のカウンターカチオンなどが結晶構造にどのような影響を与えるかを通常の XRD 解析で知ることは困難であった。これに対し英国で行われた X 線 PDF 解析はアモルファスに対しても有効であり、解析の結果、試薬が構造に与える影響は小さく、いずれにおいても層状構造物が得られることが分かった。また、添加剤 1 を添加して作

製した材料についても、同様な結晶構造を有する材料 1 吸着剤が得られることを見出し、添加剤 1 の添加効果が結晶構造の変化に起因するものではないことを明らかにした。また、ストロンチウムを吸着させた材料に対して温度可変粉末 XRD を用いて分析を行い、本材料の廃棄処理時に必要となるデータが得られた。また、材料の再利用過程で溶離するストロンチウムを安定に保存するためのガラス固化を検討した。試薬 5 と試薬 6 の混合物からベースガラスフリットを作製し、ストロンチウム塩を添加して混合し、熔融してボタン状に成型した。材料をアニール処理したのち、ゆっくり一定速度で冷却した。粉末 XRD と SEM-EDS の結果から、上記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り、ガラス固化による廃棄処理が可能となることを明らかにした。

### 3.5 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間並びに 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 3 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-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。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 4 年 8 月 8 日

出席者：湊、義永、赤木、小貫、浅尾

研究の進捗状況と方向性について議論した。

第 2 回 令和 4 年 9 月 30 日

出席者：湊、義永、赤木、浅尾、深澤 (オブザーバー)

研究の進捗状況と方向性について議論した。

第 3 回 令和 4 年 12 月 9 日

出席者：湊、義永、赤木、浅尾、深澤 (オブザーバー)

研究の進捗状況と方向性について議論した。

#### 4. 結言

本研究は、東日本大震災で発生した放射性汚染水の処理問題改善に資するため、吸着性能に優れ再利用可能なストロンチウムイオン用吸着剤の開発を目指した。従来型の材料開発は、何度も繰り返し作製条件を変えて材料を作製し、機能性の向上を目指す試行錯誤型の方法であり、研究者の知識と勘、そしてマンパワーに頼らざるを得ない方法であった。これに対し本研究では、ある程度の材料を作製した段階で、吸着性能やそのモルフォロジーなど、それら材料から得られる様々なパラメータを数値化し機械学習を行うことで、より良い性能を有する吸着材料の設計指針を導き出し、優れた吸着材料を効率的に開発しようとする戦略を用いた。そのために、材料作製班である信州大学、構造解析班である分子研と英国チーム、データ解析班である東北大学が緊密に連携し材料開発に取り組んだ。

信州大学では、造粒化工程が不要な独自の材料作製法を用いて、東北大学の設計指針に基づき材料作製を行うと共に、吸着性能を評価した。得られた材料の特徴をまとめて後述する。分子研は作製した材料を XPS、SEM、AFM などを用いて構造解析を行った。特に XPS を用いた解析から、作製条件によって材料 1 の金属イオン 1 の酸化数比が変化することを見出し、この結果は信州大学の材料作製に大きな影響を与えた。また SEM による材料のナノレベル構造解析は、東北大学のトポロジカル解析に必須のデータとして本事業で重要な役割を担った。東北大学では、信州大学と分子研で得られたイオン吸着性能と構造データとの相関について解析を行った。特に、TDA を用いて 2 次元像である SEM 像からデータを取得し材料開発に利用した手法は極めて斬新である。実際に、東北大学で導き出された作製指針を信州大学に提案したところ、アルカリ濃度を調節することで収率改善に関する有用な知見が得られた。また、分子研で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の 4 価と 3 価が混在していることが見出され、東北大学で行った第一原理計算でも金属サイトの化学的環境や荷電状態の多様性が大きく 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。これは 3 価の原料を用いていることが影響している可能性があり、信州大学に対して 4 価の原料から材料を作製することができるかどうかを提案した。その結果、3 価の原料を用いた作製法との違いは見られず、原料の酸化数の違いや試薬のカチオンの影響は小さいことを見出した。英国チームは、結晶性の低い材料に対しても構造解析が可能となる X 線 PDF 解析技術を用いて材料の解析を行った。特に、材料 1 に対する添加剤 1 の添加効果解明のための測定では、添加剤 1 の添加効果が結晶構造の変化に起因するものではないことを明らかにした。この結果は、添加剤効果の解明につながる日英共同研究の大きな成果の 1 つである。また、吸着材料の再利用過程で生じる廃棄物処理に関する英国チームの研究は、吸着材料再利用化の実現を後押しするものである。

最終的にこれら共同研究を通して、ストロンチウムイオンに対して優れた吸着性能を有する材料 1 と材料 2 の開発に成功した。特に材料 2 に関する特徴を示す。

- ・造粒化工程が不要な材料作製法の開発

放射性汚染水はカラム通水により除染が進められている。そのため吸着材料が粉体であると目が詰まるため、材料を砂粒程度の大きさに造粒して通水圧を下げる必要がある。しかしこの成型加工は、接着性のある粘土鉱物などをバインダーとして用いる必要があるため、吸着サイトの被膜や表面積の低下等により吸着性能が粉体と比べて大きく低下する傾向がある。すなわち吸着材料開発では、材料の吸着性能と共にその形状も実用化には極めて重要であるが、これまでの材料開発では材料作製と成型加工はそれぞれ別々に行うものと捉えられてきた。これに対し本研究では、材料作製と成型加工を同時に行う前例のない作製法の開発に取り組み、材料

をカラム通水に適した粒状物として得ることに成功した。これにより、本作製法を用いれば煩雑な造粒化工程を省くことが可能であり、造粒化に付随する諸問題の緩和や製造コストの削減が期待される。

- ・高い吸着性能

希釈人工海水を模擬汚染水としたカラム通水実験において、類似条件で吸着を行った日立製作所製の結晶性シリコチタネート (CST) (UOP IONSIV™ R9120 (IE-911)を NaOH で改質した材料) と比較して[4]、本吸着材料は破過点までにストロンチウムイオンを2倍以上吸着可能であることが示された。

- ・再利用可能な吸着材料

現行のストロンチウム用吸着剤は極めて高価であると共に使い捨てされているため、使用済み吸着剤の廃棄量は既に膨大となっており、それら廃棄物の保管や処分方法が大きな問題となっている。これに対し、今回開発した再利用可能な吸着材料を実装化することで、これらの問題を大きく緩和することが期待できる。再利用により溶出したストロンチウムイオンについても、その固化方法を英国チームが研究することで有意義な知見を得ることができた。

概略で述べたように、申請者は以前チタン合金を原料とする新たなナノ材料の開発に成功し、本材料をストロンチウム用吸着材料として活用するべく英知事業を通して研究を行った（平成27～29年度）。研究チームは材料作製班、構造解析班、理論解析班から成り、緊密に連携して研究を進めたが、材料作製は試行錯誤を重ねて良いものを探す昔ながらのやり方であった。幸い、思いがけない発見からストロンチウムイオンに対し高い吸着性能を示す吸着材料の開発に成功することができたが、その材料の作製には多段階の工程が含まれるため、学術的には興味深い材料であったものの実用化にはやや難があった。今回の研究は前回の知見を踏まえ、実用化を意識して効率的な材料作製を目指したものであり、結果的に実用化可能な短段階で優れた吸着性能を有する材料を作製することに成功した。このように、本研究の成果は前回の研究の知見や経験を踏まえて得られたものである。

今回本研究で得られた結果は日英共同研究として当初の開発目標に合致したものであり、廃炉加速化に貢献できると考えられる。特に組成・電子状態といったマイクロ構造の情報（XPS や TEM）及び粒の形状や凹凸といったマクロ構造の情報（SEM）を蓄積・活用するデータ科学的手法を構築したことは本研究の主要な成果の1つであり、その有用性は蓄積したデータ数や試料の多様性の増加に伴って飛躍的に向上する。この枠組みを使ってデータの蓄積を続けることで、材料候補の探索のみならず、実用化に際してのプロセス条件の最適化も期待できる。また、吸着材料にとどまらず様々な材料開発に応用が可能であり、新たな材料作製手法として様々な分野への展開が考えられる。

今後の廃炉加速化研究としての展開については、材料作製について実験室レベルから工業規模へのスケールアップを図ると共に、実際の汚染水を用いた吸着性能評価を積み重ねるなど、実用化に向けた取り組みにつなげていきたい。

参考文献

- [1] Langmuir I., The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, J. Am. Chem. Soc. 1918, Vol.40, pp.1361-1403.
- [2] Freundlich, H. M. F., Over the adsorption in solution, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1906, Vol.57, pp.385-470.
- [3] Kani, Y.; Kamosida, M.; Watanabe, D.; Asano, T.; Tamata, S., Removal of Radionuclides from Waste Water at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant: Desalination and Adsorption Methods - 13126, WM2013 Conference, February 24-28, 2013, Phoenix, Arizona, USA, 11p.
- [4] Kani, Y.; Asano, T.; Tamata, S., A new adsorbent for simultaneous removal of cesium and strontium - 14110, WM2014 Conference, March 2-6, 2014, Phoenix, Arizona, USA, 6p.

This is a blank page.



