

アパタイト/ゼオライト複合焼結体による放射
性ヨウ素の固定化

渡邊, 述和 / WATANABE, Nobukazu

(発行年 / Year)

2008-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2008-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2007 年度修士論文

指導教授 浜中廣見教授

アパタイト/ゼオライト複合焼結体による
放射性ヨウ素の固定化

**IMMOBILIZATION OF RADIOACTIVE IODINE
WITH APATITE/ZEOLITE COMPOSITE CERAMICS**

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

浜中研究室 06R2125 渡邊述和

目次

第1章 序論

- 1-1 はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・5
- 1-2 原子力発電
 - 1-2-1 再処理過程・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・6
 - 1-2-2 放射性廃棄物の管理・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・6
 - 1-2-3 放射性廃棄物の処分方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・7
- 1-3 研究課題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・8
- 1-4 参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9

第2章 ゼオライトのイオン交換

- 2-1 はじめに
 - 2-1-1 ゼオライト・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・13
 - 2-1-2 イオン交換・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・14
- 2-2 実験方法
 - 2-2-1 銀型，カルシウム型ゼオライトの作製・・・・・・・・・・・・・15
 - 2-2-2 イオンを偏在させたゼオライトの作製・・・・・・・・・・・・・15
- 2-3 実験結果と考察
 - 2-3-1 銀型，カルシウム型ゼオライトの作製・・・・・・・・・・・・・16
 - 2-3-2 イオンを偏在させたゼオライトの作製・・・・・・・・・・・・・16
- 2-4 結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・17
- 2-5 参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・18

第3章 ヨウ素吸着

3-1	はじめに	37
3-2	実験方法	37
3-3	実験結果と考察	38
3-4	結論	39
3-5	参考文献	39

第4章 アパタイトコーティング

4-1	はじめに	49
4-2	アパタイトコーティング	
4-2-1	コーティングメカニズム	49
4-2-2	水酸アパタイト	49
4-2-3	水熱法	50
4-3	実験方法	
4-3-1	試料の選定	50
4-3-2	アパタイトコーティングの最適化	50
4-4	実験結果と考察	
4-4-1	試料の選定	51
4-4-2	アパタイトコーティングの最適化	52
4-5	結論	52
4-6	参考文献	53

第5章 焼結体の作製

5-1	はじめに	64
5-2	焼結	64

5-3	実験方法	
5-3-1	フッ素アパタイト粒子の合成	65
5-3-2	フッ素アパタイトの焼結条件の検討	65
5-2-3	ゼオライトとフッ素アパタイトの混合焼結体の作製	66
5-4	実験結果と考察	
5-4-1	フッ素アパタイト粒子の合成	66
5-4-2	フッ素アパタイトの焼結条件の選定	67
5-4-3	ゼオライトとフッ素アパタイトの混合焼結体の作製	67
5-5	結論	68
5-6	参考文献	68
第6章	総論	91
第7章	謝辞	94
第8章	付録	96

第 1 章

序論

1-1 はじめに

2100年には、中国をはじめとする発展途上国のエネルギー需要は6倍以上、世界の需要全体でも3倍以上に大幅拡大すると試算されている¹⁾。今後、世界における石油の中東依存度は更に高まり、資源獲得競争が激化する可能性がある。

我が国のエネルギー自給率は、主要先進国の中でも最も低い部類にあり、原子力を除けばわずか4%である。このため、今後のエネルギー政策においては、エネルギー安全保障の視点から需要面で省エネ社会の実現によってエネルギー需要を抑えていくとともに、供給面で安定的で信頼できるエネルギー源を確保することが一層重要になる²⁾。

エネルギー消費の増加に伴い、世界の二酸化炭素等の排出量も、今後急激に増大し、2100年には現在の6倍以上になる可能性もある。増加傾向にある大気中の二酸化炭素濃度を安定化させるためには、現在の半分以下にまで二酸化炭素の排出を削減する必要がある。原子力発電で排出される二酸化炭素量は、石油・石炭と比べて約20分の1であるため、温暖化対策に有効な手段であると言える³⁾。

上述のように、原子力発電はエネルギー需要・温暖化対策に非常に優れた手法であるが、一方で問題も多く存在する。再処理過程で放射性物質であり生化学的な毒性もある放射性廃棄物を作り出すこと、また高レベル放射性廃棄物の最終処分地が決定していないこと等が挙げられる。

今後、放射性廃棄物の処分問題は避けては通れず、早急に解決しなければならない課題である。

1-2 原子力発電

原子炉中の核分裂反応の結果生ずる熱を利用して高温高压の水蒸気を作り、これでタービン発電機を回して発電する方式を指す。核分裂の模式図を図 1-1 に示す。従来の火力発電における熱源がボイラ室であったのに対して、原子力発電では原子炉が熱源となり、他の部分は基本的には変わらない。原子力発電と火力発電の違いを図 1-2 に示す。しかし原子力発電においては、安全管理からみた立地上の問題、燃料にウラン、プルトニウム、トリウムなど新しい加工技術を必要とすること、運転中放射能の問題を生じること、放射性廃棄物および使用済み核燃料の再処理などの問題が伴う⁴⁻⁷⁾。ここでは再処理過程、廃棄物の管理、処分方法について説明する。

1-2-1 再処理過程

使用可能な燃料寿命の終期まで照射された後、原子炉から取り出された燃料中には、未だ燃料装荷時に存在した燃料親物質 (^{238}U またはトリウム) の大部分、相当な濃度の高い核分裂性核種 (^{235}U 、プルトニウム、 ^{233}U)、および放射性でかつ中性子を吸収する大量の核分裂生成物が含まれている。再処理の目的は以下の3つである。

- (1) ウラン、プルトニウム、トリウムを核燃料として再利用するために回収する。
- (2) それら有効成分から放射性であり、中性子を吸収する核分裂生成物を除去する。
- (3) 使用済み燃料中の放射性成分を安全で長期保管に適した形態に転換する。

1-2-2 放射性廃棄物の管理

放射性廃棄物とはある限度を超えた放射能をもつ気体、液体、または固体の

あらゆる廃棄物質のことである。これらの放射能の限度は国際放射線防護委員会 (International Commission on Radiation Protection : ICRP) の勧告に基づき、国または地方自治体により定められている。ICRP の勧告は個々の核種および核種の混合物について水中あるいは空気中の最大許容濃度を定めている。

原子力施設からの放射性物質の放出を規制する目的は、地下水および地表水中あるいは空気中の放射能濃度を ICRP 勧告値より十分低く保つことである。規制は以下の 2 つである。

- (1) ある期間にわたり放出しうるある物質に含まれる放射能の総量の制限
- (2) 放出される物質中の放射能濃度の制限

これらの制限の結果として、原子力技術からの放射性廃棄物の大部分は何らかの貯蔵または最終処分の技術によって環境から隔離されなければならない。この目標に対する第 1 の段階は廃棄物を減容して液体または固体として中間貯蔵に適した形態とすることである。廃棄物管理は中間貯蔵、最終処理、長期保存または処分を包括するものとして定義される。

1-2-3 放射性廃棄物の処分方法

廃棄物管理の方法は取り扱う廃棄物の種類によって大きく影響される。分類の基準としては廃棄物中の放射濃度レベル、廃棄物に含まれる放射性核種の性質、放射能を含む物質の性質とがある。

放射濃度レベルに関してはそれぞれの取り扱い方法に適合したいくつかの廃棄物の分類法が用いられているが、より基本的な区分は放射線遮蔽を必要とする廃棄物と遮蔽を必要としない廃棄物、冷却を要するものと要しないものとの区分である。廃棄物に含まれる放射性核種については、放射線の種類と半減期、その化学的性質を考慮する必要がある。超寿命の α 放射性アクチノイド核種については、それらが長期間にわたり強い放射能毒性を持つことに特に注意せね

ばならない。物質形態に関する基本的な区分は固体、液体、気体の区分である。固体廃棄物には放射能で汚染され、放射化された全ての設備部品、用具、フィルター、防護衣類が含まれる。液体廃棄物の大部分のものは水溶液、スラッジ状のものである。気体廃棄物はオフガス処理系で回収され適当な容器に封入された放射性気体に対して用いられるものとする。

これらの分類基準からさらに処理、最終処分上の要件を考慮していくつかの廃棄物の分類法が導かれる。

1-3 研究課題

原子力発電燃料の再処理過程で質量 129 の放射性ヨウ素が排出される。現在、このヨウ素は銀系吸着材で捕集し、セメントやガラスで固めて貯蔵されているが、将来は地層処分が不可避である。また半減期が極めて長く(約 1570 万年)、従来技術による十分な核種移行遅延効果が期待出来ないため、長期・安定に固定化するための新規材料が求められている。その候補として、ヨウ素を吸着したゼオライトと、物理・化学的に安定なアパタイトとの複合焼結体について検討を行った。

本論文では第 2 章でゼオライトのイオン交換の検討を行った。第 3 章でヨウ素吸着の検討を行った。第 4 章でアパタイトコーティングの検討を行った。第 5 章で焼結の検討を行った。

1-4 参考文献

- 1) 経済産業省編集, エネルギー白書, 2004
- 2) 総合資源エネルギー調査会総合部会 / 需給部会編集, 2030 年のエネルギー需給展望
- 3) 経済産業省編集, エネルギー白書, 2003
- 4) M.Benedict, T.H.Pigford, H.W.Levi, 燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学, 1983
- 5) 尾本義一, 原子力発電, 1970
- 6) 原澤進, 原子力の基礎, 1962
- 7) 三宅泰雄, 放射能の汚染処理, 1956

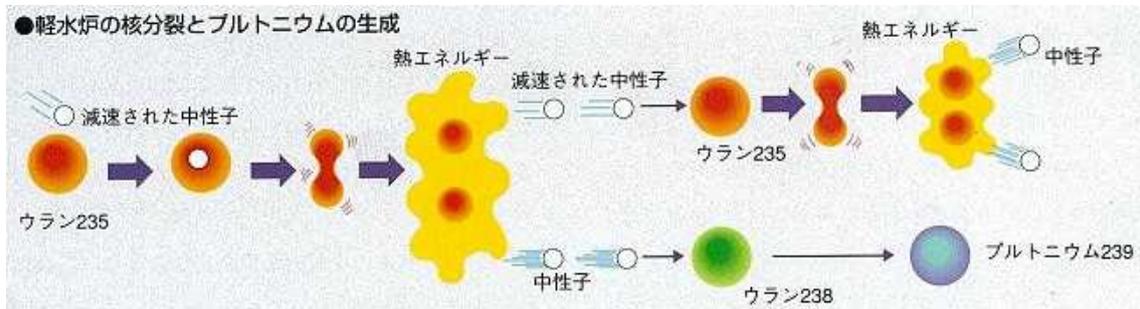


図 1-1 核分裂模式図

火力発電と原子力発電の違い

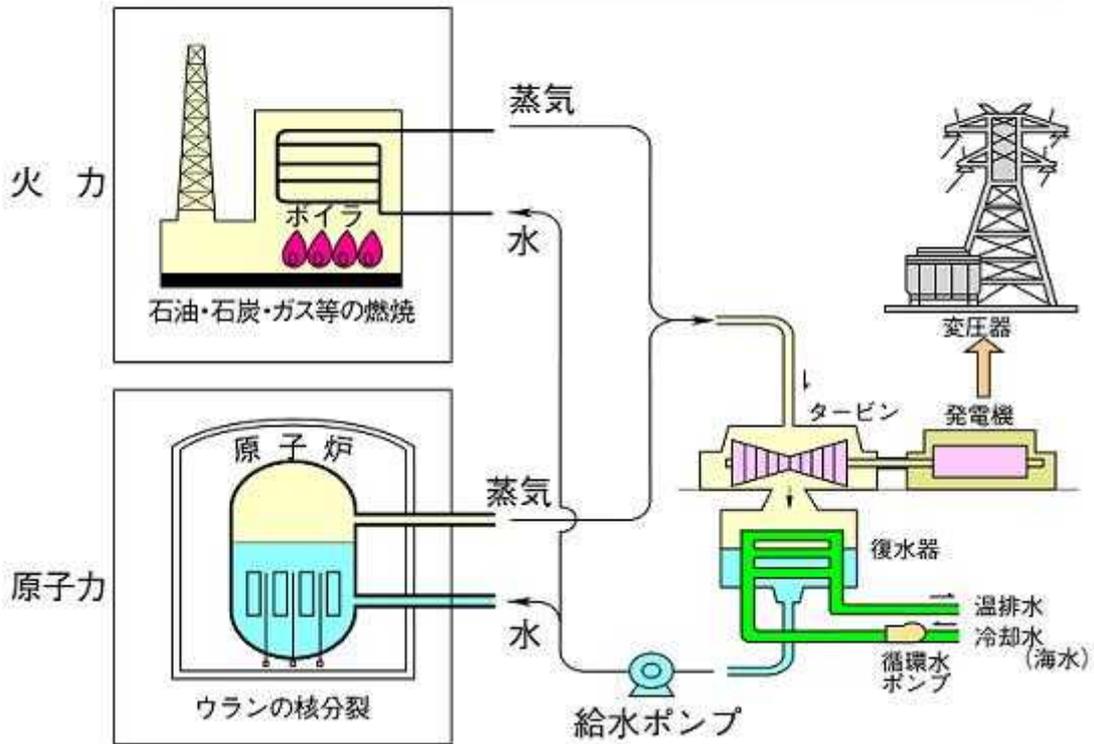


図 1-2 原子力発電と火力発電の違い

第 2 章

ゼオライトのイオン交換

2-1 はじめに

2-1-1 ゼオライト¹⁻¹³⁾

ゼオライトは水，陽イオンを含むアルミノケイ酸塩の結晶で， AlO_4 と SiO_4 の四面体がそれぞれ酸素を共有して固有の三次元構造を構築している．結晶の各単位胞はその中心にケージやチャンネルなどと呼ばれる細孔を持っている．ゼオライト種の骨格構造の一例を図 2-1 に示す．ゼオライト中の陽イオン量は骨格構造中の電荷バランスを保つように存在している．ゼオライトのイオン交換能は，細孔口径が大きく，組成的に含水鉱物であることに起因するものと考えられる．細孔を通してカチオンが移動するため，交換するイオン種は細孔口径によって制約され，細孔口径よりも小さなイオン種が交換可能である．細孔口径の大きい空洞内のカチオンは容易にできても，小さい空洞内のカチオンは交換できないこともある．また，陽イオンのような極性を持つ化学種だけでなく，非極性の化学種までも選択的に吸脱着する事ができる．近年，イオン交換能，吸着能だけでなく，触媒作用も有することが明らかになり，石油の精製など，幅広く利用されている．

現在までにゼオライトは放射性廃棄物を除去するのに有用であると報告されている¹⁴⁾．ゼオライトによる放射性廃棄物除去に関する研究は盛んに行われているが，その吸着量にはまだまだ課題が残されている¹⁵⁾．

本章ではヨウ素固定用新規材料の模索を行った．具体的にはゼオライト中への銀イオンとカルシウムイオンの導入を制御することにより，高濃度ヨウ素を安定に保持し，かつアパタイトコーティングが可能で，アパタイトマトリクスとの親和性が高いヨウ素吸着材の合成を目指した．

実験はフォーサイトとゼオライト A の二種のゼオライトを用いて行った．それぞれの性質を以下に示す．

フォーサイト (FAU: $[\text{Na}_{84} \text{Al}_{84} \text{Si}_{108} \text{O}_{342} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$) は合成ゼオライトの

一種である。二重六員環構造と呼ばれる構造を有し、細孔径は 7.4 nm、比表面積は約 600m²/g であり、ゼオライト種で最大級の細孔径と比表面積を有している。フォージャサイトの骨格構造を図 2-2 に示す。

ゼオライト A (LTA: [Na₁₂ Al₁₂ Si₁₂ O₄₈ · nH₂O]) は代表的な合成ゼオライトの一種である。Al/Si=1 であり、最もアルミニウムを多く含む。そのカチオン種によって細孔サイズが微妙にコントロールできるので、分子ふるいに利用される。比表面積は約 400m²/g であり、細孔径が 4.2 nm である α ケージと 2.3 nm である β ケージの二種類の細孔を持ち、カチオンの大きさに応じて選択的にケージ内に入るとされる。ゼオライト A の骨格構造を図 2-3 に示す。

2-1-2 イオン交換反応

イオン交換反応とは固相と液相の二相間で可逆的にイオンの交換が起こる現象で、この過程で固相の構造に永久的な変化を起こすことはない¹⁶⁾。このような性質を示す固相はイオン交換体と呼ばれる。イオン交換体で直接イオン交換にあずかる部分はイオン交換基で、一般的に下式で表される。



R⁽⁻⁾ = イオン交換基 (s) = 固相(イオン交換体) (l) = 液相(溶液)

上式の外に、膨潤・収縮などの物理的現象を伴うことが多い。天然にある多くの物質、ケイ酸塩、リン酸塩、フッ化物、アルミナ、ガラス、などの無機化合物、セルロース、リグニン、フミン質、タンパク質などの有機化合物、そして細胞などの生体組織はいずれもイオン交換を示す。

2-2 実験方法

2-2-1 銀型，カルシウム型ゼオライトの作製

出発物質としてフオージャサイトに市販の Na 型 FAU(zeolite, Synthetic, F-9, Powder, through 75 μ m, Wako Pure Chemical Industries, Ltd)を用い，ゼオライト A に市販の Na 型 LTA(Zeolite ,Synthetic ,A-4 ,Powder ,through 75 μ m ,WAKO Pure Chemical Industries , Ltd) を用いた .

それぞれの試料 1.0g を硝酸銀水溶液 (0.005M) 1L 中，および硝酸カルシウム水溶液 (0.005M) 1L 中に分散して陽イオン交換反応を行った . 1 時間攪拌した後，十分な量の蒸留水で濾過・洗浄，80 で 1 時間乾燥した . 得られた試料は粉末 X 線回折 (XRD) 測定，走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察，エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) で評価した .

2-2-2 イオンを偏在させたゼオライトの作製

2-2-2-1 Ag/Ca 型ゼオライト

2-2-1 で作製した銀型ゼオライト (Ag-FAU , Ag-LTA) を用いた . 試料 1.0g を硝酸カルシウム水溶液 (0.005M) 1L 中に分散し，銀イオンの一部をカルシウムイオンと交換した . 五分間攪拌を行い，蒸留水で洗浄・濾過の後，80 で 1 時間乾燥した . 得られた試料をそれぞれ，Ag/Ca-FAU , Ag/Ca-LTA とする .

2-2-2-2 Ca/Ag 型ゼオライト

2-2-1 で作製したカルシウム型ゼオライト (Ca-FAU , Ca-LTA) を用いた . 試料 1.0g を硝酸銀水溶液 (0.005M) 1L 中に分散し，カルシウムイオンの一部を銀イオンと交換した . 五分間攪拌を行い，蒸留水で洗浄・濾過の後，80 で 1 時間乾燥した . 得られた試料をそれぞれ，Ca/Ag-FAU , Ca/Ag-LTA とする .

2-2-2 で得られた試料は XRD 測定，SEM 観察，波長分散型電子線プローブ X

線分光法 (WDS), 誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光法で評価した。

2-3 実験結果と考察

2-3-1 銀型, カルシウム型ゼオライトの作製

それぞれの試料で, 一回のイオン交換実験では完全にイオン交換できなかった。そのため同じ工程を数回行い, 銀型は三回目, カルシウム型は五回目にして完全に交換できた。回数毎の EDS 結果を図 2-4 に示す。イオン交換後もゼオライトはその結晶構造を維持していることを XRD によって確認した。XRD パターンを図 2-5 に示す。試料の表面を SEM で観察した。SEM 像を図 2-6 に示す。以後の実験では完全にイオン交換した試料を Ag-FAU, Ca-FAU, Ag-LTA, Ca-LTA と呼び, 使用する。

2-3-2 イオンを偏在させたゼオライトの作製

イオン交換後もゼオライトが構造を維持されていることを XRD によって確認した。その XRD パターンを図 2-7 に示す。試料の表面を SEM で観察した。SEM 像を図 2-8 に示す。また, フォージャサイトのイオン交換後の組成を ICP で, ゼオライト A のイオン交換後の組成を EDS により求めた。それぞれの試料の組成を表 2-1 に示す。この結果から銀イオンはフォージャサイト内に残りやすいことがわかる。フォージャサイトは今後のヨウ素吸着でより多くのヨウ素を吸着できると示唆される。

Ag/Ca 型及び Ca/Ag 型フォージャサイト粒子中の元素分布を WDS によって分析した結果, 先に導入した陽イオンが中心部に, 後に導入した陽イオンが辺縁部に偏在していることがわかった。イオンのマッピング結果を図 2-9 に示す。一方, ゼオライト A の場合, フォージャサイトほどはっきりとイオンの偏在を確認することが出来なかった。ゼオライト A のマッピング結果を図 2-10 に示す。

す．イオンの分布の仕方の違いは，フォージャサイトの細孔はスーパーケージのみであり，ゼオライト A の細孔は α ケージと β ケージの二種類であることに起因すると考えられる．すなわち細孔が一種類のみの場合，イオン交換は外側から内側に向かって徐々に進行するが，二種類の場合，各イオンが速やかに拡散すると考えられる．

2-4 結論

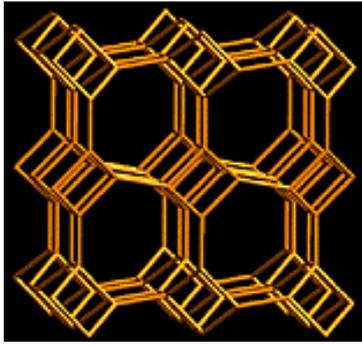
イオン交換によってゼオライトの基本構造は変化しなかった．ゼオライト中の陽イオンを完全に置換するためには数回のイオン交換反応を行わなくてはならないことがわかった．フォージャサイトにおいて，銀イオンはカルシウムイオンと比べてより結晶内に残ることがわかった．このことから次の実験で行うヨウ素吸着において，より多くのヨウ素が吸着できるのではないかと示唆される．

フォージャサイトは元素分布を自由に制御できるが，ゼオライト A は制御できなかった．この違いは細孔の種類によるものだと考えられる．

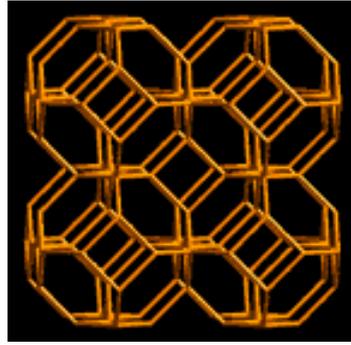
2-5 参考文献

- 1) T.Tataishi, A.Yasu, Y.Yatsurugi ed. W.M.Merier, J.B.Uytterhoeven, Proc. 3rd Int. Conf. Molecular Sieves, p246, Zurich(1973)
- 2) R.M.Barrer, J.A.Davies, I.V.C.Rees, J.Inorg. Nucl. Chem.,30, 3333(1968)
- 3) H.S.Sherry, J.Phys.Chem.,70, 1158(1966)
- 4) R.M.Barrer, J.A.Davies, L.V.C.Rees, J.Inorg,Nucl.Chem., 31.2599(1969)
- 5) D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves. Eds. John Wiley & Sons, Inc. New York, (1974)
- 6) Y. Watanabe, H. Yamada, H. Kokusen, J. Tanaka, Y. Moriyoshi and Y. Komatsu, Sep. Sci. Technol., 38(7), 1519(2003)
- 7) C. Y. Chang, D. H. Son, and D. H. Ahn, Water Sci. Technol., 42 (5-6), 127(2000)
- 8) N. A. Booker, E. L. Cooney, and A. J. Priestley, Water Sci. Technol., 34 (9), 17(1996)
- 9) E. L. Cooney, N. A. Booker, D. C. Shallcross and G. W. Stevens, Sep. Sci. Technol., 34 (12), 2307(1999)
- 10) E. L. Cooney, N. A. Booker, D. C. Shallcross and G. W. Stevens, Sep. Sci. Technol., 34 (14), 2741(1999)
- 11) Y. Watanabe, Y. Moriyoshi, H. Yamada, J. Minato, M. Sekita, J. Tanaka, Y. Komatsu, and G. W. Stevens, J. Ion Exchange, 14, 217(2003)
- 12) 原伸宜, 高橋浩, ゼオライト - 基礎と応用, 1975
- 13) 富永博夫, ゼオライトの科学と応用, 1987
- 14) Booker, N.A.; Cooney, E.L.; Priestley, A.J. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. Water Sci. Technol. 1996, 34 (9), 17-24.
- 15) Y.Watanabe, Y.Moriyoshi, Y.Suetsugu, T.Ikoma, J.Kasama, T. Hashimoto, H.Yamada, J.Tanaka, J.Am.Ceram.Soc., 87 (7) (2004) 1395

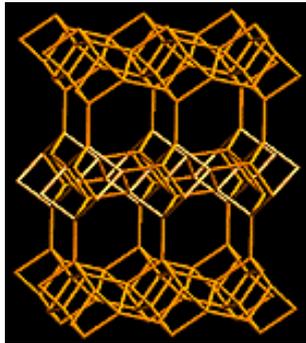
16) R.W.Grimshaw, C.E. Harland, イオン交換 - 理論と応用への手引き, 1981



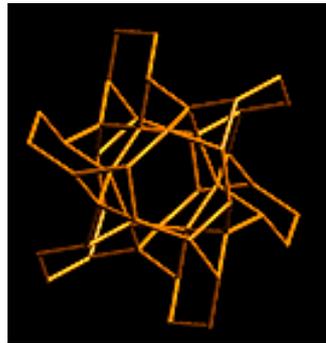
フィリップサイト
 $[(Na,K)_2[Si,Al]_8O_{16} \cdot 4H_2O]$
 細孔径：3.9 × 4.4



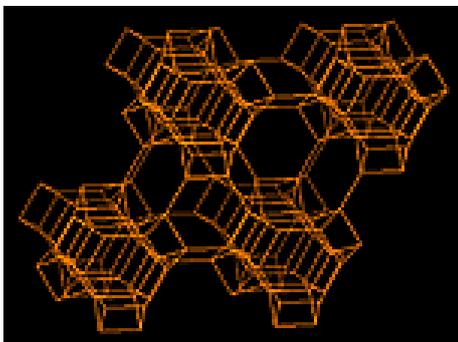
ソーダライト
 $Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl$
 細孔径：2.2



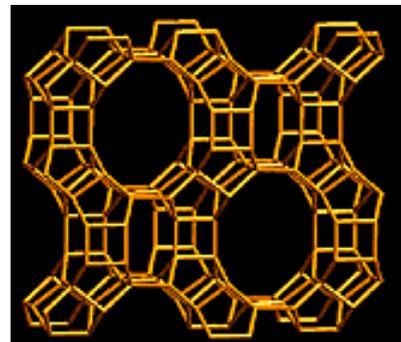
ブリューステライト
 $Sr_2Al_4Si_{12}O_{32} \cdot 10H_2O$
 細孔径：2.3 × 5.0



アナルサイム
 $Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96} \cdot 16H_2O$
 細孔径：2.2

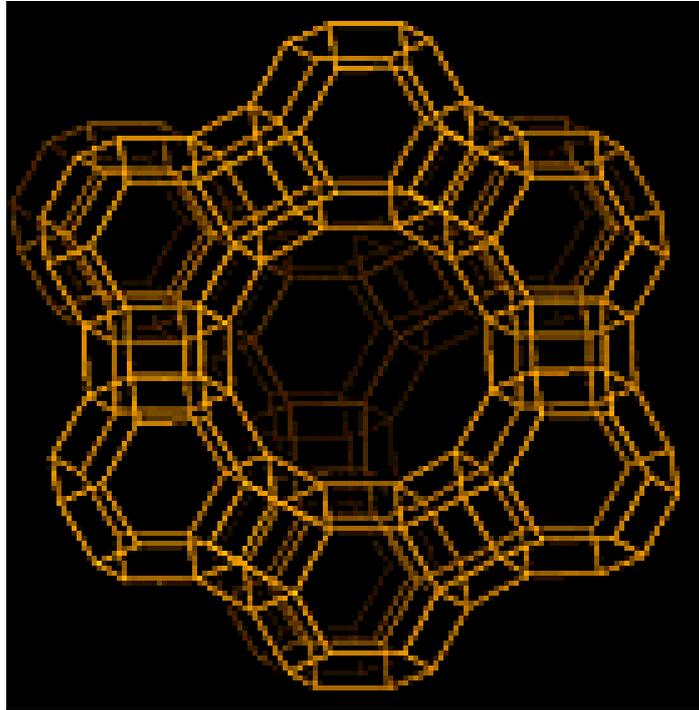


エリオナイト
 $[Na_2Ca, etc]_{4.5}Al_9Si_{27}O_{48} \cdot 24H_2O$
 細孔径：5.2



モルデナイト
 $Na_8Al_8Si_{28}O_{112} \cdot 24H_2O$
 細孔径：7.0 × 6.7

図 2-1 様々な種類のゼオライト

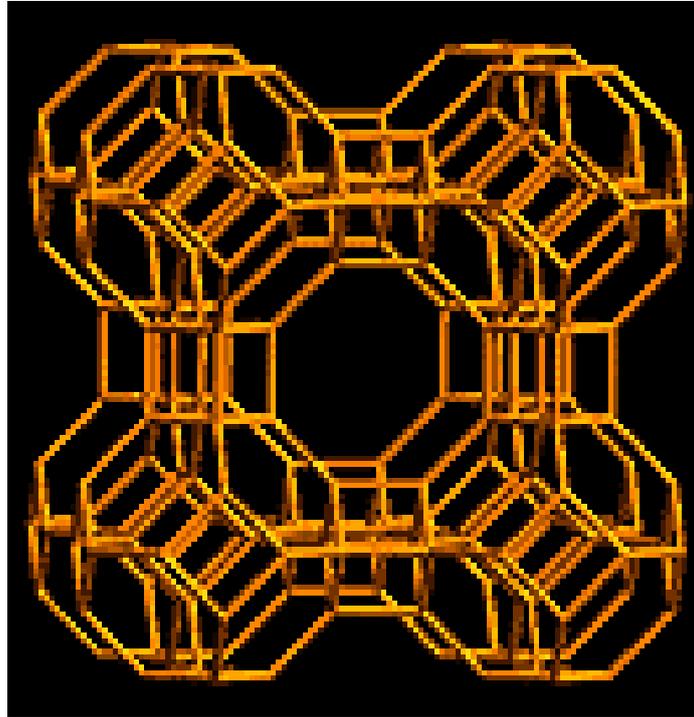


フォージャサイト

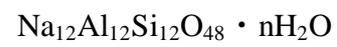


細孔径：7.4

図 2-2 フォージャサイトの骨格



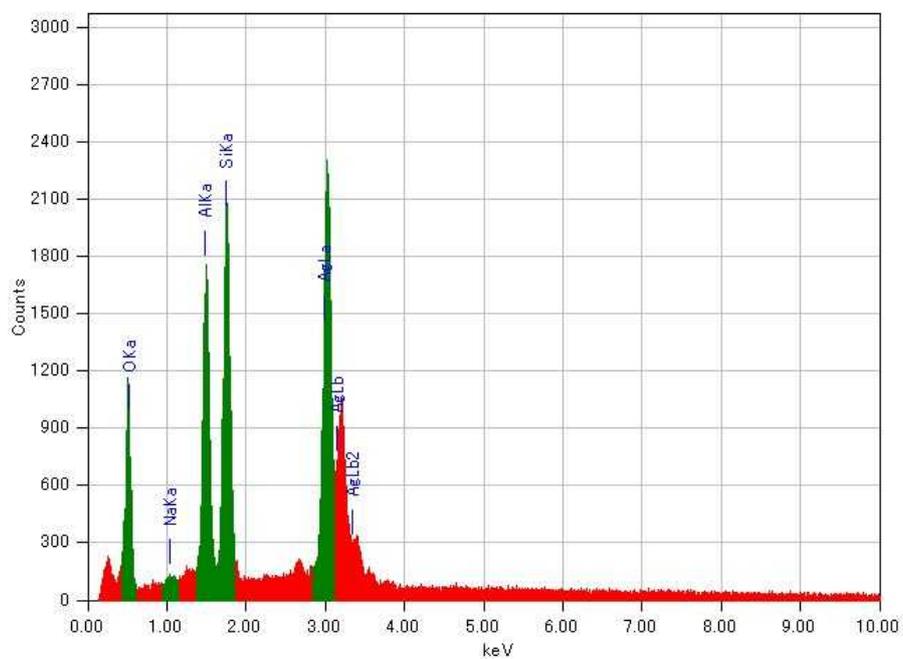
ゼオライト A



細孔径：4.2

図 2-3 ゼオライト A の骨格

(a)



(b)

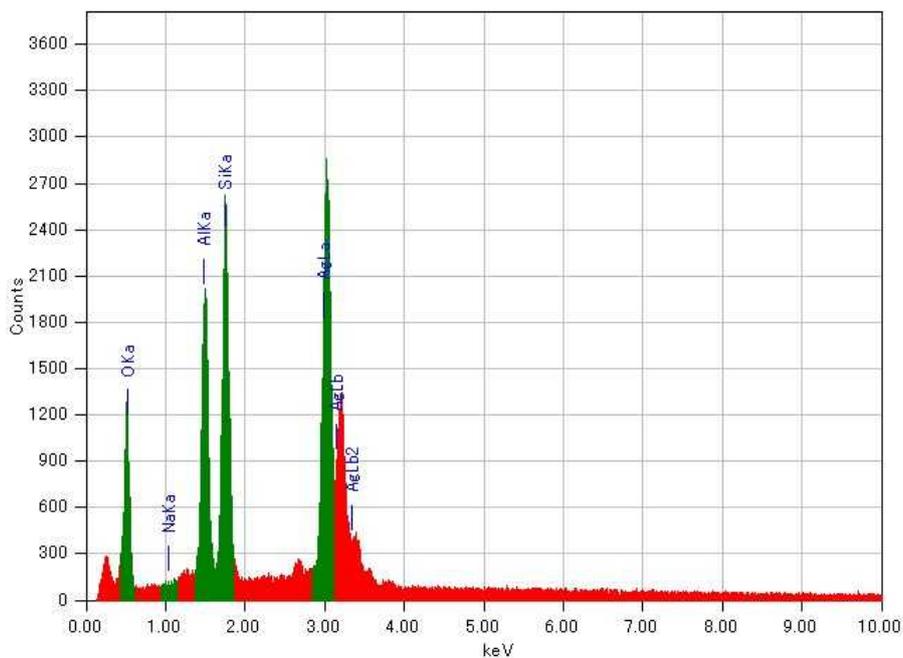
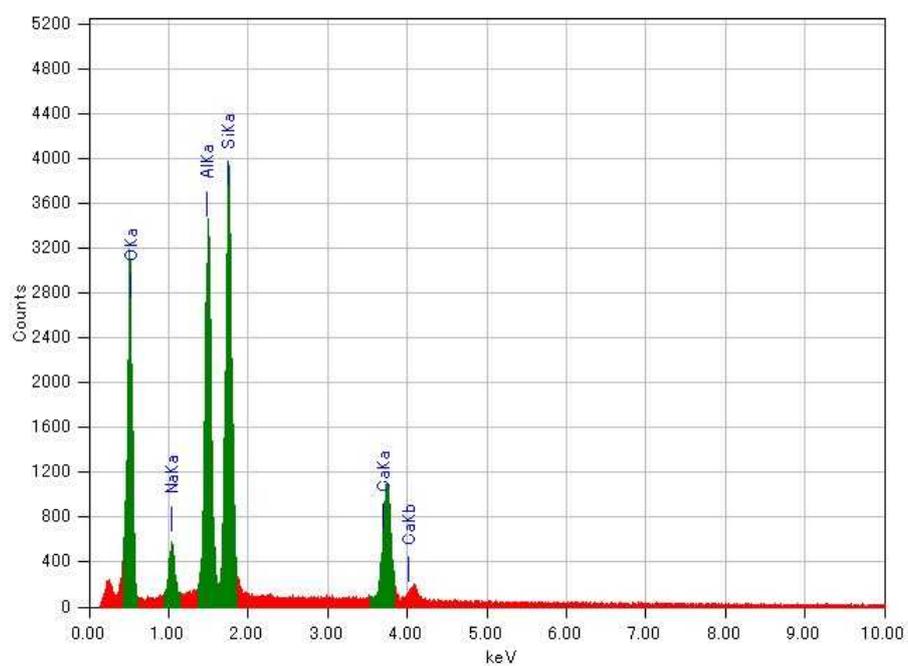


図 2-4-1 Ag-FAU の EDS の結果

(a) 一回イオン交換 , (b) 三回イオン交換

(a)



(b)

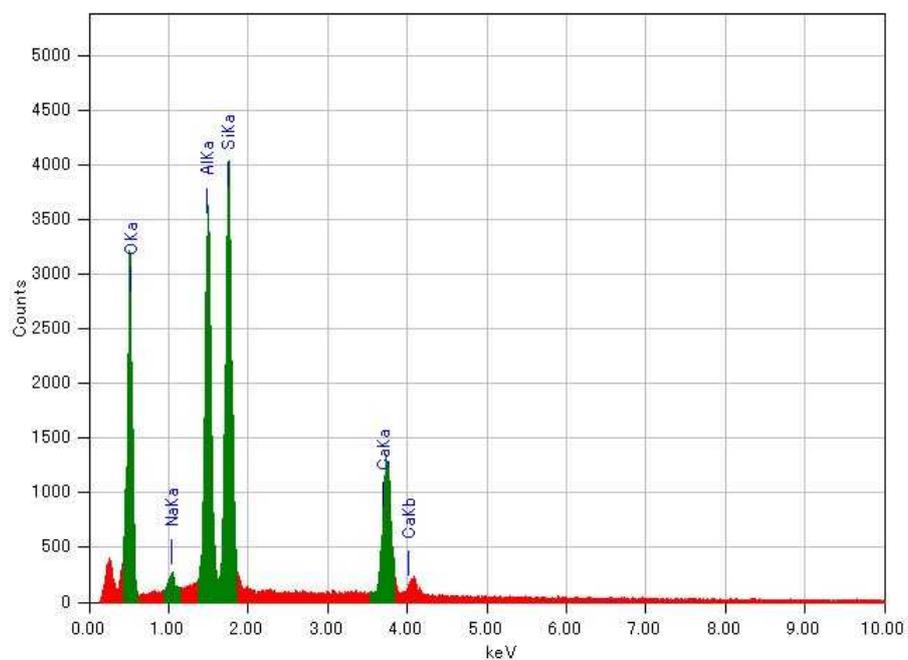
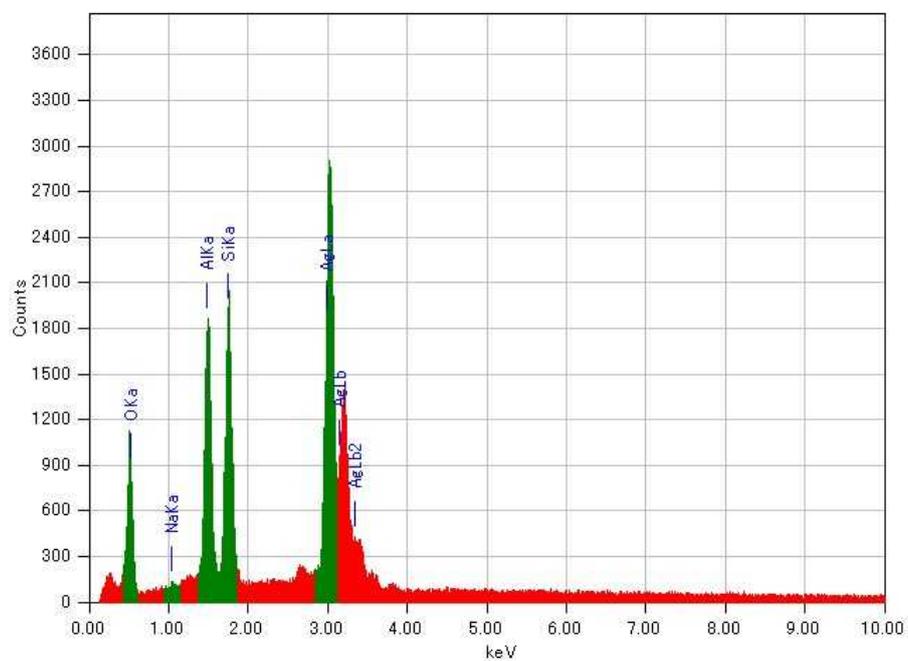


図 2-4-2 Ca-FAU の EDS の結果

(a) 一回イオン交換 , (b) 五回イオン交換

(a)



(b)

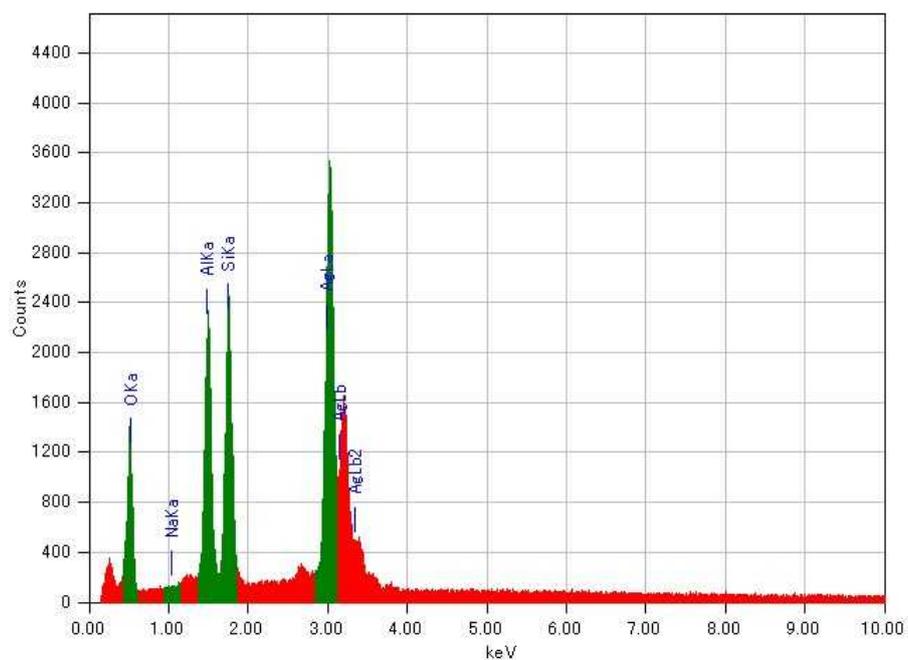
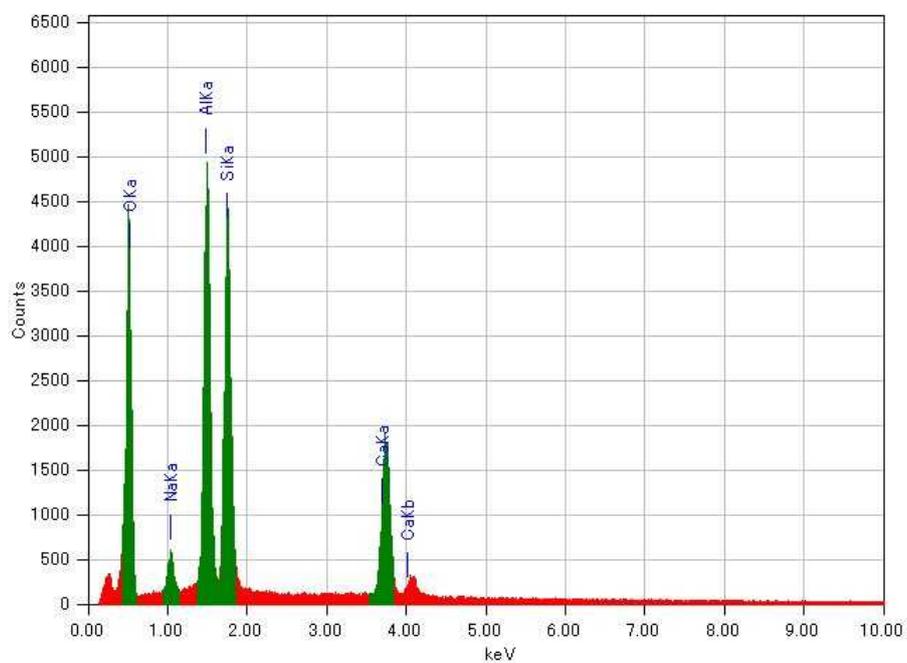


図 2-4-3 Ag-LTA の EDS の結果

(a) 一回イオン交換 , (b) 三回イオン交換

(a)



(b)

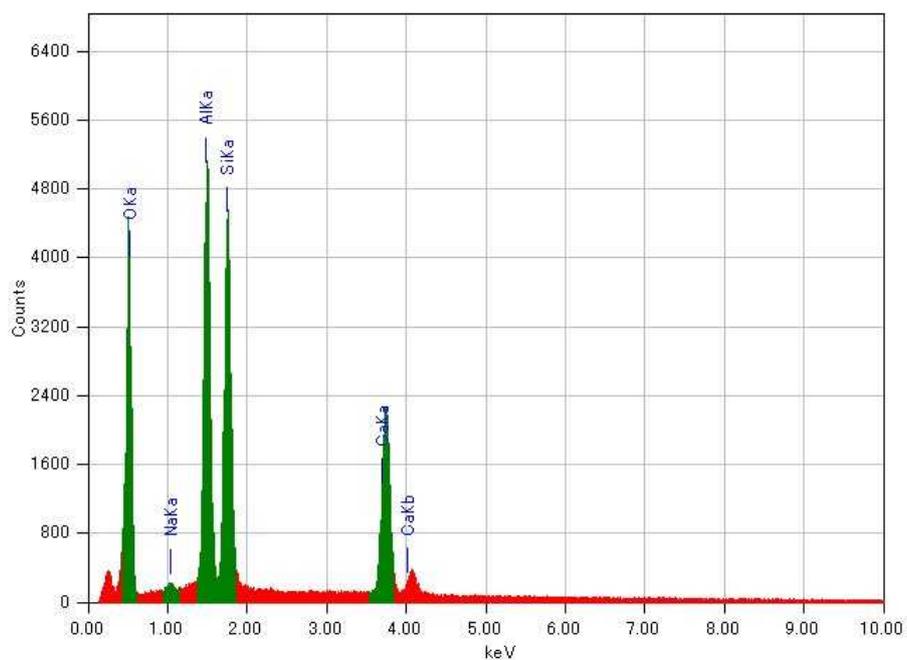
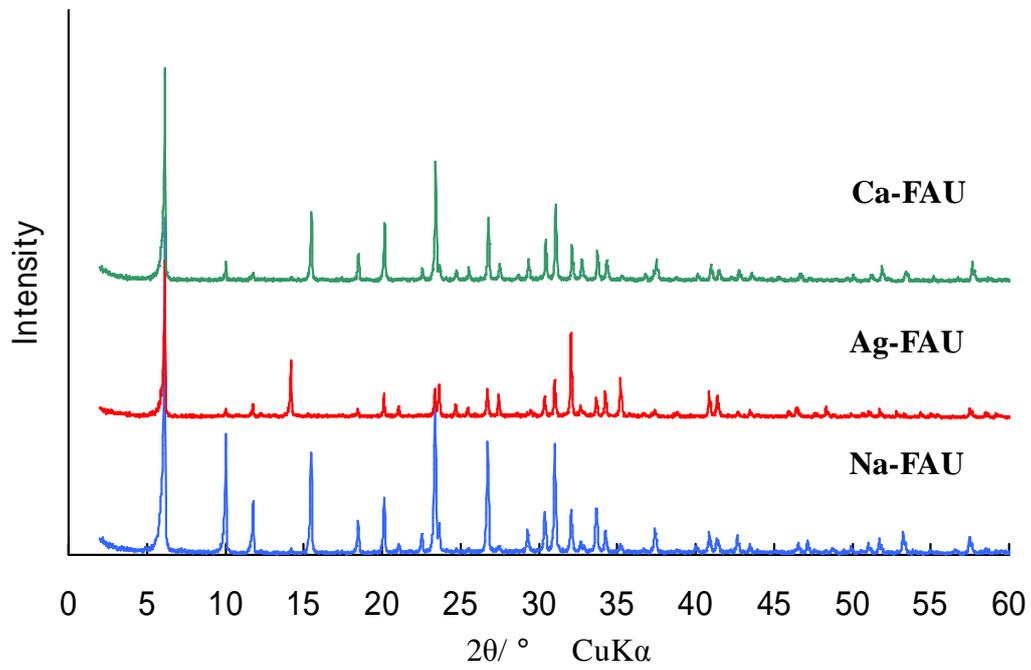


図 2-4-4 Ca-FAU の EDS の結果

(a) 一回イオン交換 , (b) 五回イオン交換

(a) FAU



(b) LTA

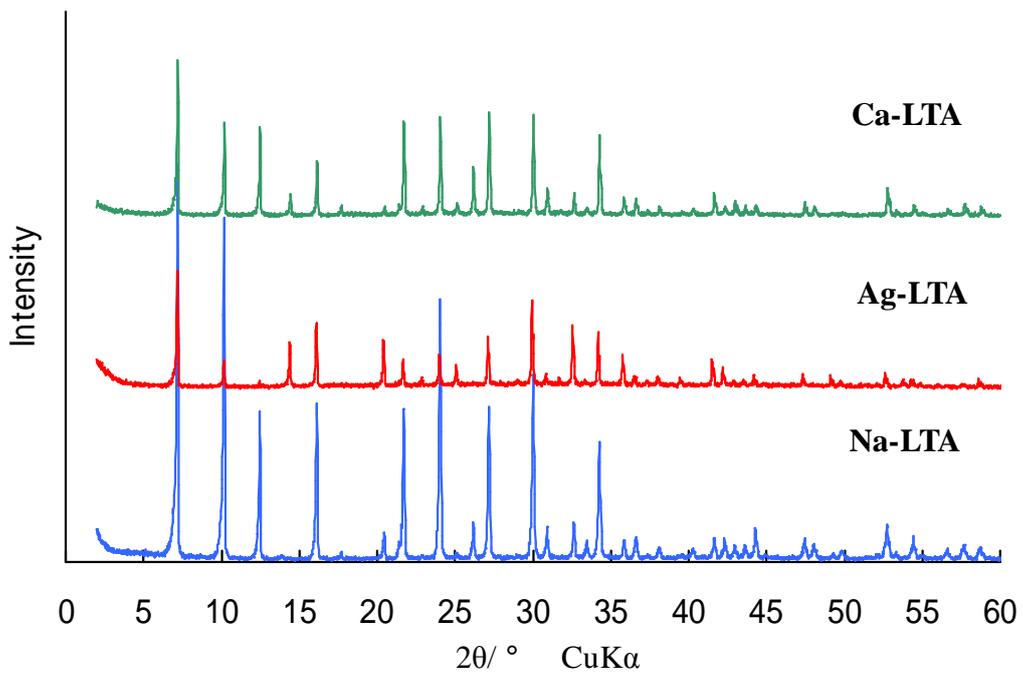
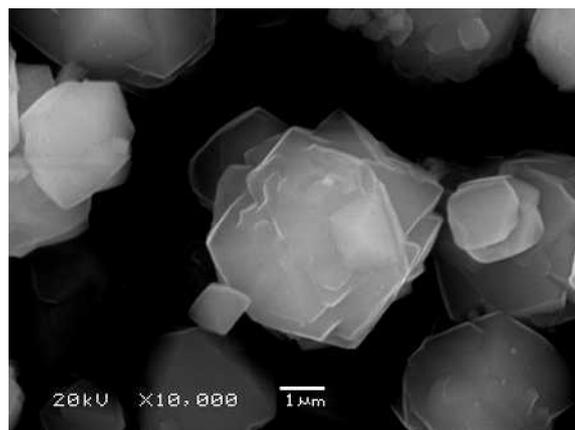
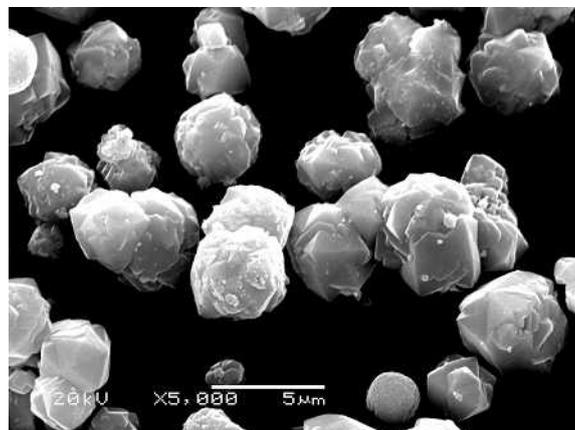


図 2-5 Na , Ag , Ca 型の XRD パターン

(a) Na-FAU



(b) Ag-FAU



(c) Ca-FAU

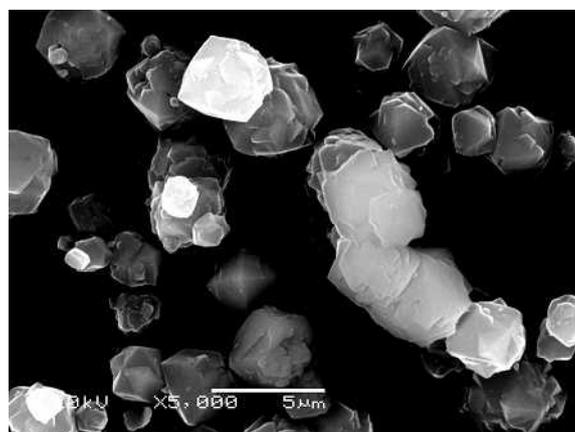
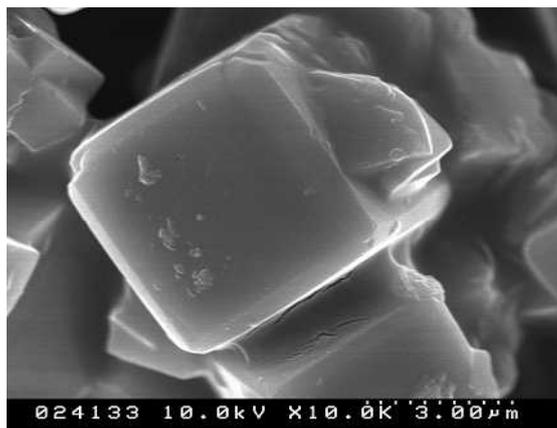
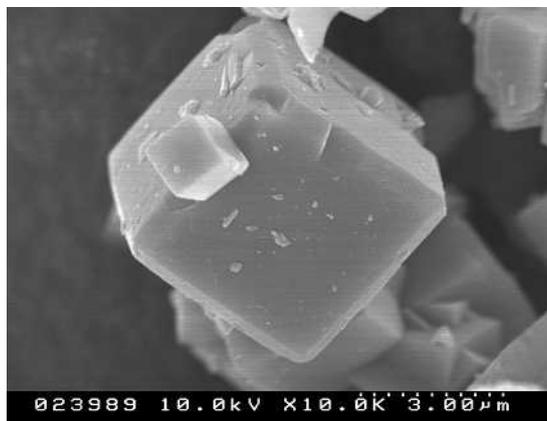


図 2-6-1 Na , Ag , Ca - FAU の SEM 像

(a) Na-LTA



(b) Ag-LTA



(c) Ca-LTA

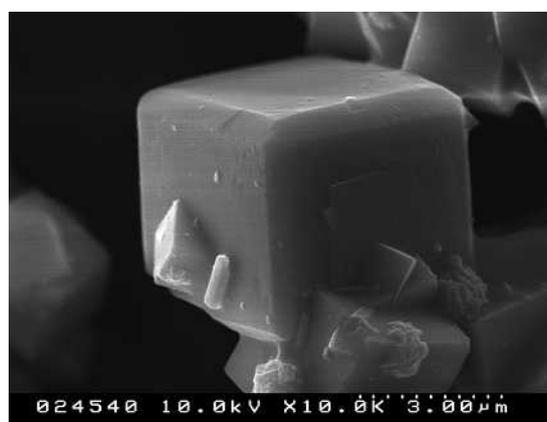
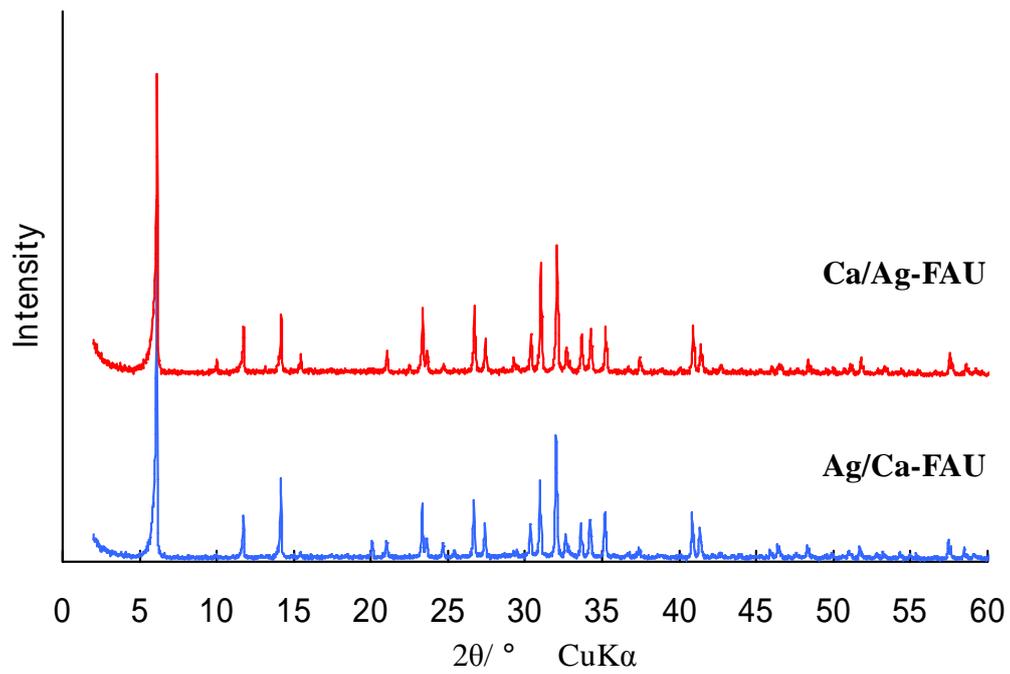


図 2-6-2 Na , Ag , Ca - LTA の SEM 像

(a) FAU



(b) LTA

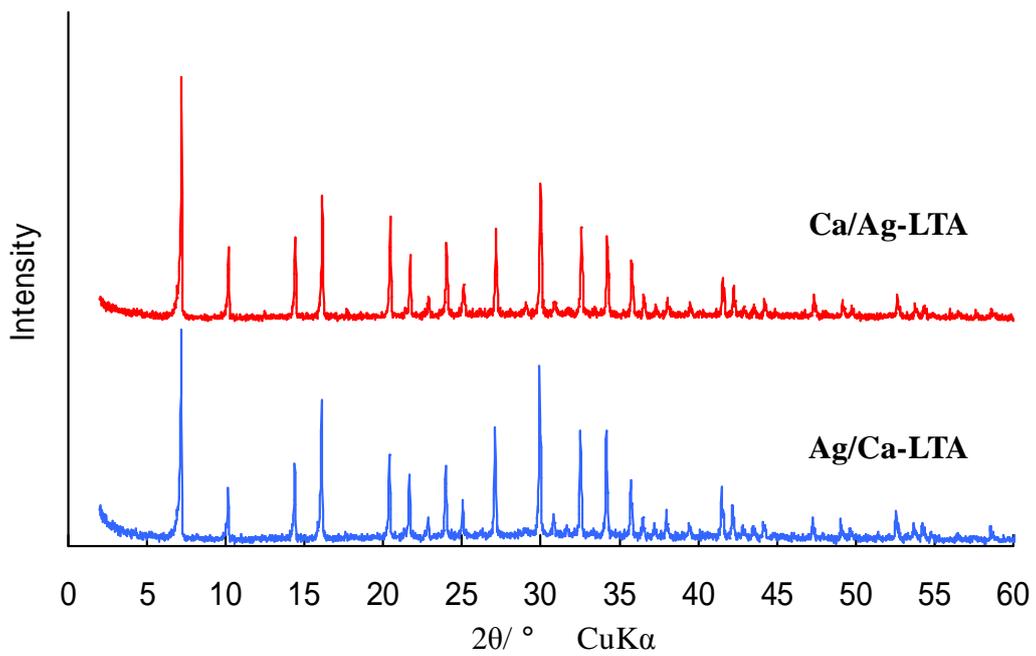
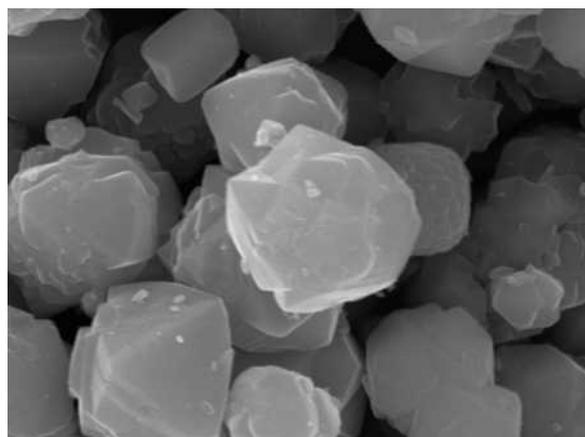


図 2-7 AgCa , CaAg 型の XRD パターン

(a) Ag/Ca-FAU



(b) Ca/Ag-FAU

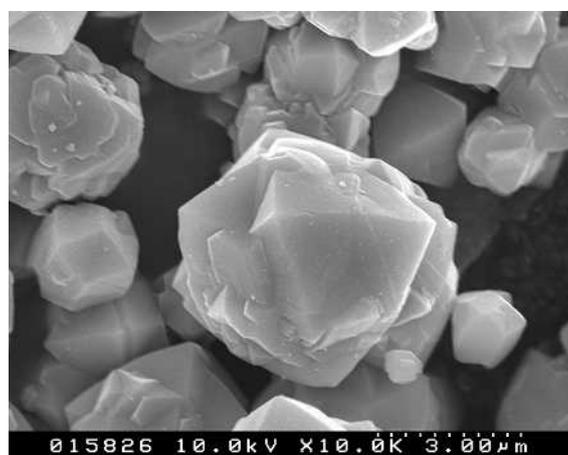
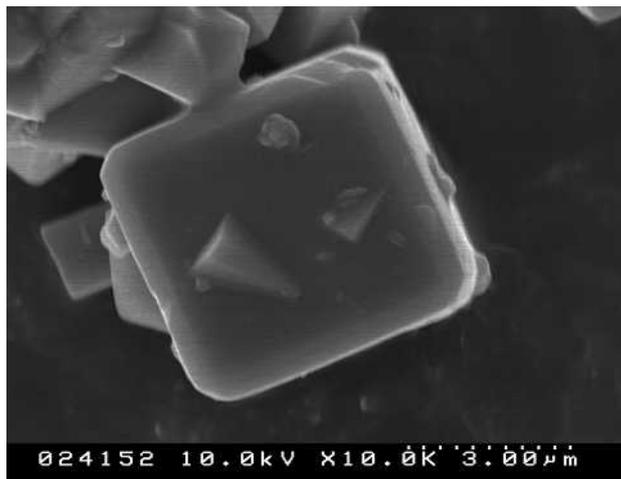


図 2-8-1 Ag/Ca , Ca/Ag - FAU の SEM 像

(a) Ag/Ca-LTA



(b) Ca/Ag-LTA

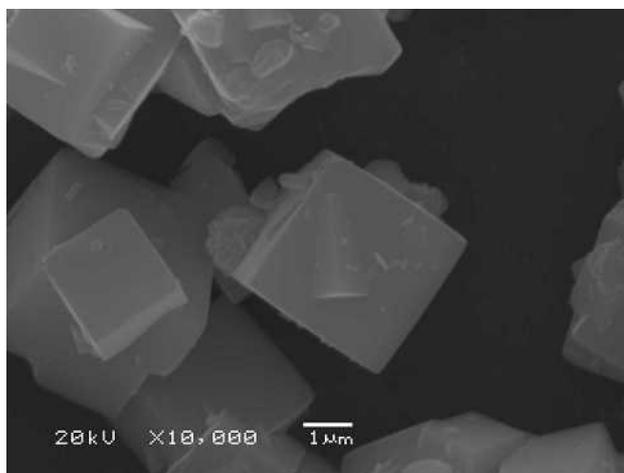


図 2-8-2 Ag/Ca , Ca/Ag - LTA の SEM 像

表 2-1 試料の組成

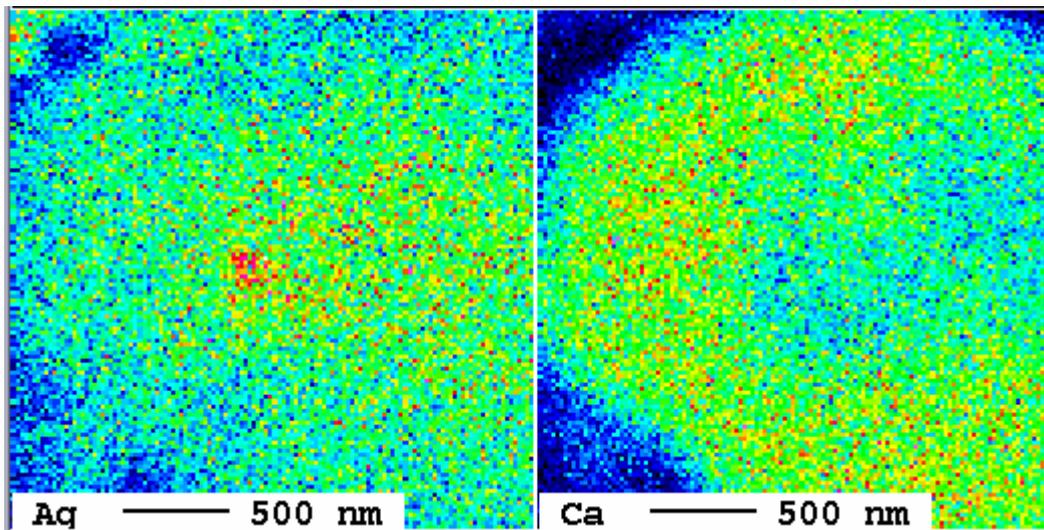
(a) フォーजाサイト

At %	Na	Ca	Ag	Al	Si	O
Na	84.4	0	0	84.4	107.6	384
Ag	0	0	84.3	84.3	107.7	384
Ca	8.3	37.5	0	83.3	108.7	384
AgCa	0	13.1	57.4	83.6	108.4	384
CaAg	0	21.9	40.1	83.9	108.1	384

(b) ゼオライト A

At %	Na	Ca	Ag	Al	Si	O
Na	12.0	0	0	12.0	12.0	48
Ag	0	0	12.0	12.0	12.0	48
Ca	0	6.0	0	12.0	12.0	48
AgCa	-	1.2	10.8	12.0	12.0	48
CaAg	0	4.8	2.4	12.0	12.0	48

(a)



(b)

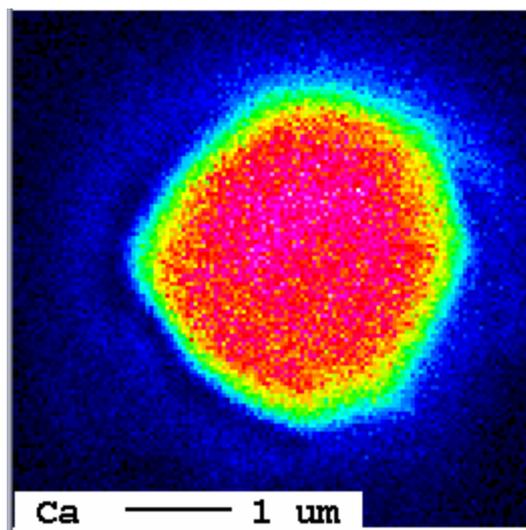


図 2-9 フォーजाサイトのイオンマッピングの結果
(a) Ag/Ca-FAU , (b) Ca/Ag-FAU

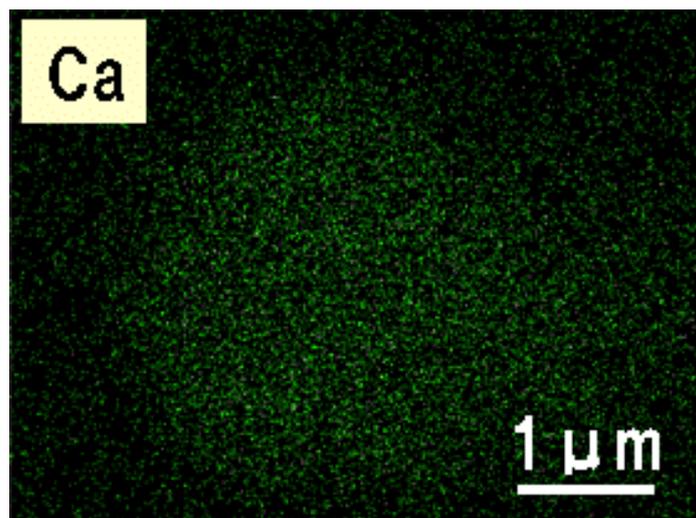
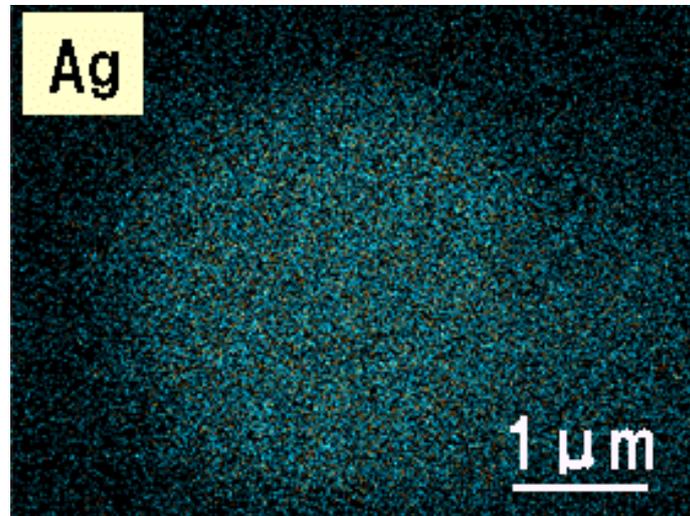


図 2-10 Ca/Ag-LTA の元素マッピングの結果

第 3 章

ヨウ素吸着

3-1 はじめに

ヨウ素のうち $^{129}_{53}\text{I}$, $^{131}_{53}\text{I}$, $^{133}_{53}\text{I}$ は放射性核種であり，気体廃棄物として原子力発電所や核燃料再処理施設から発生する．放射性ヨウ素が大気中に放出され，人体に吸収されると喉頭癌など放射性疾患を引き起こす原因となる．従って，処分の際には人間の生活圏から隔離しなければならない．現在は地層処分が検討されている．ヨウ素の中でも $^{129}_{53}\text{I}$ は半減期が 1570 万年と非常に長いため，従来技術による人工バリアおよび天然バリアでの核種移行遅延効果が期待できない．放射性ヨウ素は現在，廃銀を主としたフィルター材を用いてヨウ化銀として捕集・貯蔵されている．原子力発電所の数は増加しているが放射性ヨウ素の大気中への放出量は減少傾向にある¹⁾．これは現行のフィルターの性能が向上しているためである．しかし一方で放射性ヨウ素の貯蔵量は増加の一途をたどっている．現行のフィルター材は容積が大きいことなどの問題点がある．今後貯蔵量が増加するにつれて管理が困難になることが予想される．これらのことから現在貯蔵されているヨウ素の容積を減容することができ，高効率で捕集することの出来る新規ヨウ素捕獲材料を開発することが課題となっている．現在，銀系ヨウ素捕獲材より高効率にヨウ素を捕獲可能なゼオライトによる処理方法が研究されている．渡辺らによると Ca 型のゼオライト A (Ca-LTA) はヨウ素の吸着が可能であり，かつ吸着したヨウ素に対する防護バリアの構築も可能であることがわかっている²⁾．

本章では第 2 章で作製した試料にヨウ素の吸着を試みた．

3-2 実験方法

ヨウ素吸着実験装置を図 3-1 に示す．石英管に下部よりシリカウールで区分しつつ，ヨウ素 (I_2)，試料，第一トラップ材 (モレキュラーシーブ) を充填した．これに第二トラップ材 (ハイドロタルサイト) を充填したガラス管と最終

トラップ材（エタノール）を入れた洗浄ビンを連結し，50cc/min で He ガスを流した．反応時間は室温で 24 時間とした．試料は細孔内に含まれる水分子を除去するために，300 で 4 時間乾燥させたものを実験に用いた．各試料中のヨウ素吸着量は吸着実験後約一週間後にイオンクロマトグラフ，蛍光 X 線（XRF），EDS で定量した．

3-3 実験結果と考察

各試料のヨウ素吸着量を図 3-2 に示す．銀イオンを導入することによって吸着量が格段に向上した．ヨウ素吸着後の XRD パターンを図 3-3 に示す．ヨウ素吸着前の XRD パターン（図 2-5）と比較すると，ヨウ素吸着に伴い Ag 型，Ag/Ca 型，Ca/Ag 型試料でゼオライト種に起因する回折ピークが弱くなり，一方ヨウ化銀に起因するピークが現れていることがわかった．銀イオンを含むゼオライトではヨウ素を吸着する際に銀イオンがヨウ素と反応してヨウ化銀を生成し，その際に結晶構造が破壊されると考察される．ヨウ素吸着後の試料表面を SEM で観察した．その SEM 像を図 3-4 に示す．Ag 型および Ca/Ag 型フォージャサイトでは試料表面に顆粒状の物質が現れているが，これはヨウ素吸着時に反応・析出したヨウ化銀であることが EDS 分析により確認された．Ag/Ca 型フォージャサイトではヨウ化銀の析出は認められなかった．これは銀イオンの分布が結晶中心に限られていたことによる効果だと考えられる．Ca 型フォージャサイトでは吸着後，徐々にヨウ素の脱離が進行することが確認された．吸着直後と一週間静置した試料の写真を図 3-5 に示す．一方，ゼオライト A の場合，銀を導入している試料の全てでヨウ化銀の析出が確認された．Ca 型では試料の色の変化（薄くなること）から時間経過に伴うヨウ素の脱離が予想される．

3-4 結論

銀イオンの存在によってヨウ素の吸着量が向上した。銀含有試料で、ヨウ素はヨウ化銀として捕獲されていることが XRD によって判明した。ヨウ素の吸着によって銀含有試料の結晶性が低下した。Ag/Ca 型フォージャサイト以外の試料の全てで、SEM 観察により試料表面にヨウ化銀が析出していたことがわかった。一方で、Ag/Ca 型フォージャサイトは試料表面にヨウ化銀が析出していなかった。これは銀イオンの分布を中心部に限られていたことによる効果であると考えられる。また Ca 型はヨウ素と化学反応を起こさないため吸着が弱く、吸着後、時間経過に伴い脱離してしまうことがわかった。

本研究では最終的にアパタイトとの複合焼結を目論んでいる。ヨウ素吸着までの実験により、新規ヨウ素捕獲材として Ag/Ca 型フォージャサイトが最適な材料であると考えられる。

3-5 参考文献

- 1) Chang, C.Y.; Son, D.H.; Ahn, D.H. Nitrogen and organics removal from industrial wastewater using natural zeolite media. *Water Sci. Technol.* 2000, 42 (5-6), 127-134.
- 2) Booker, N.A.; Cooney, E.L.; Priestley, A.J. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. *Water Sci. Technol.* 1996, 34 (9), 17-24.

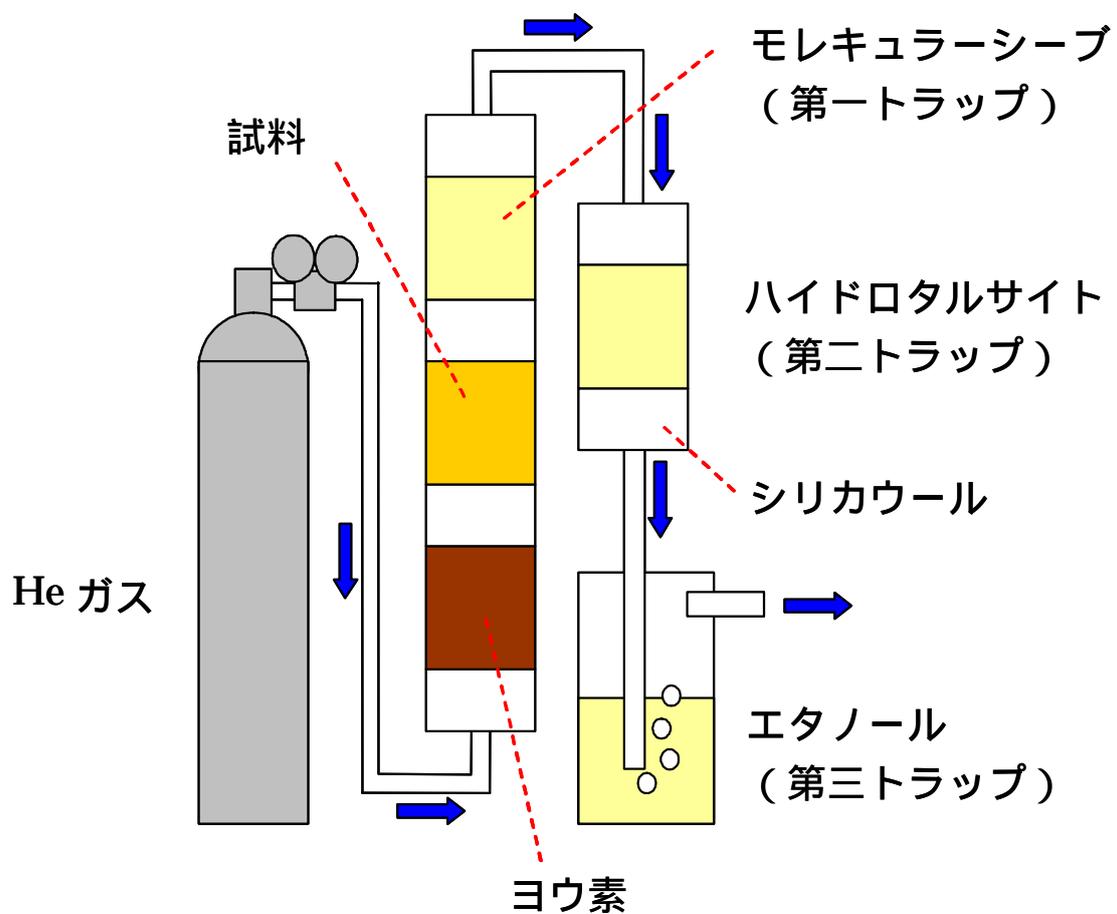


図 3-1 ヨウ素吸着装置

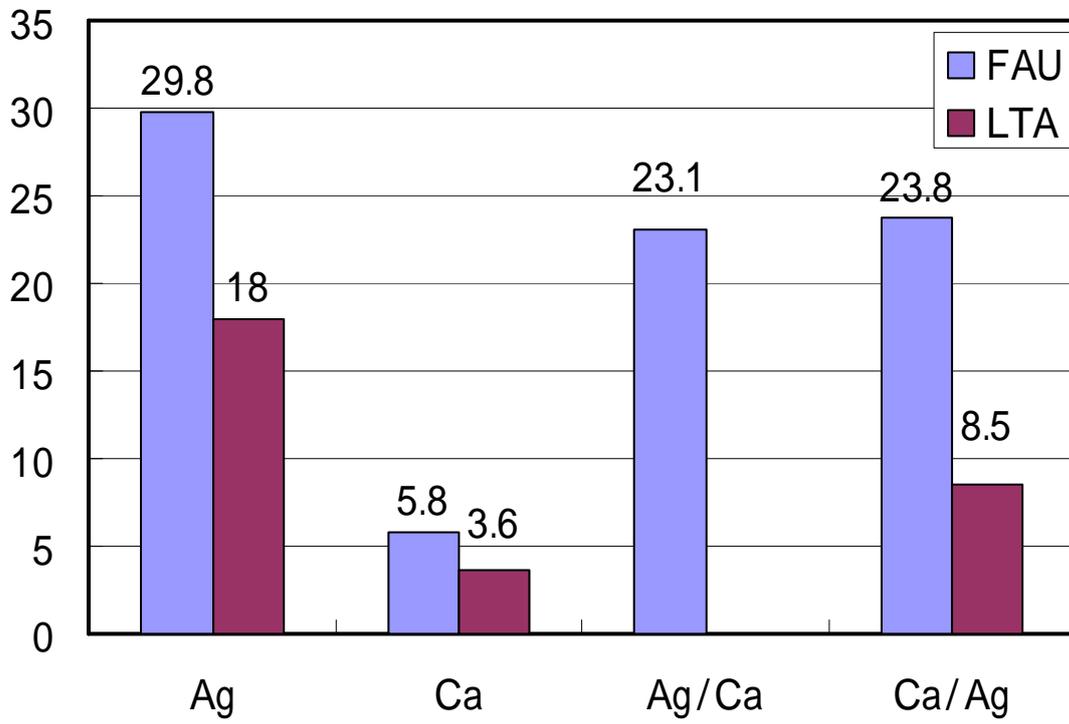
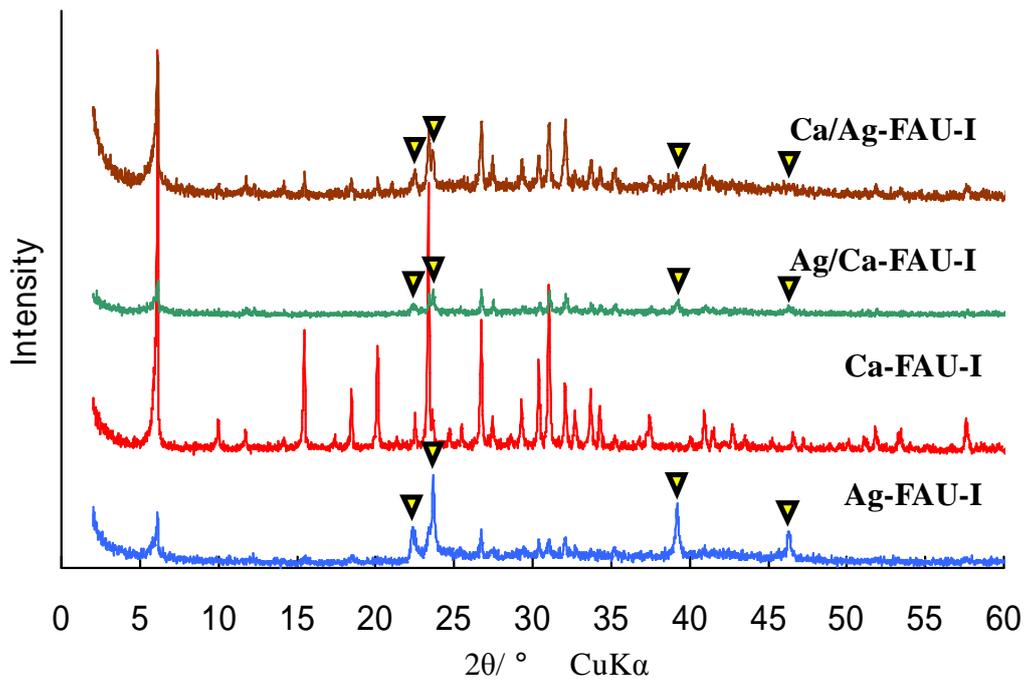


図 3-2 ヨウ素吸着量

(a)



(b)

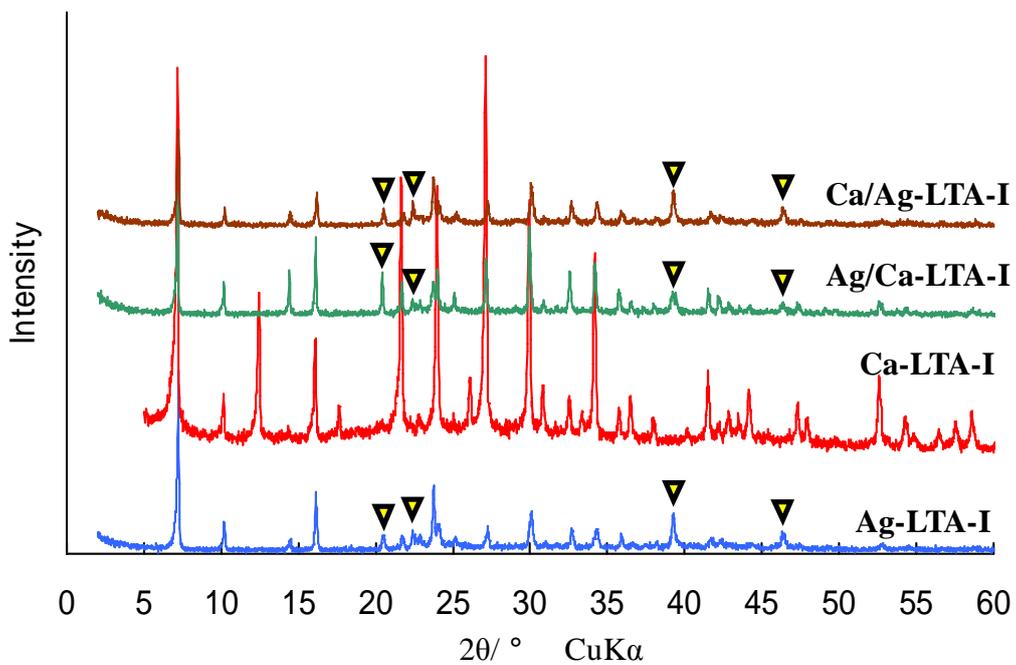
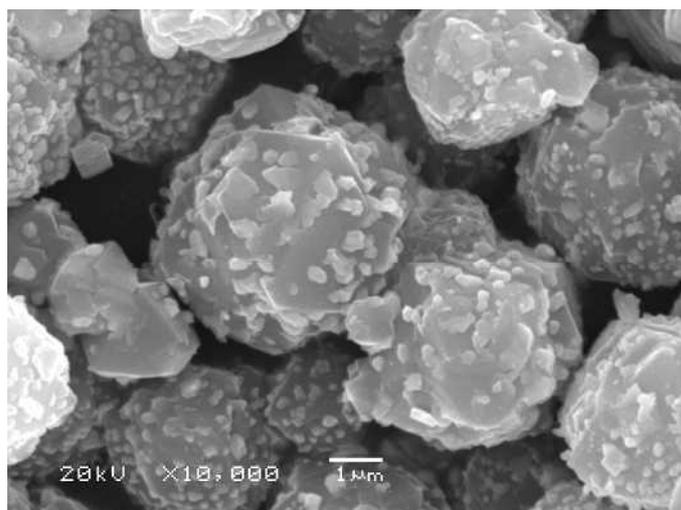


図 3-3 ヨウ素吸着後の XRD パターン

(a) FAU , (b) LTA ▼AgI

(a)



(b)

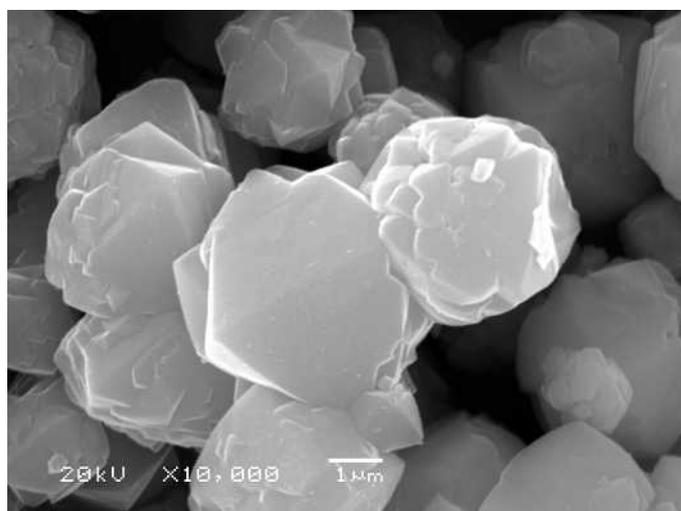
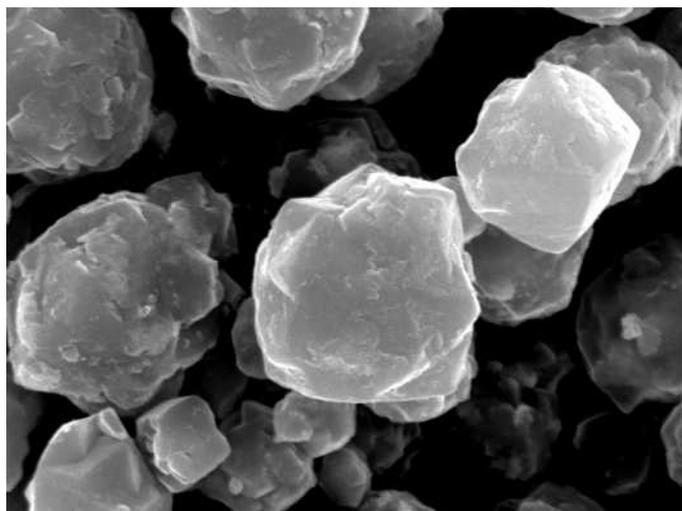


図 3-4 ヨウ素吸着後の SEM 像
(a) Ag-FAU-I , (b) Ca-FAU-I

(c)



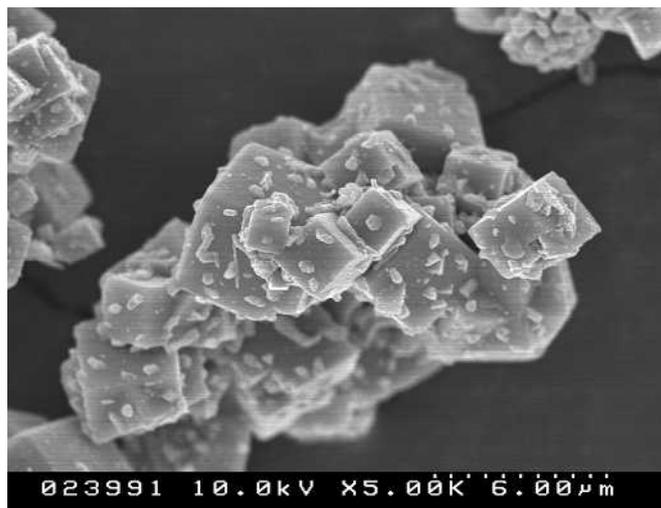
(d)



図 3-4 ヨウ素吸着後の SEM 像

(c) Ag/Ca-FAU-I , (d) Ca/Ag-FAU-I

(e)



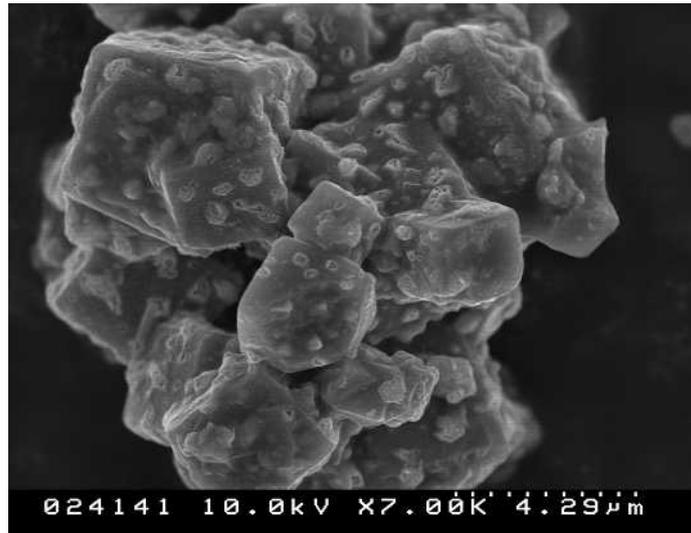
(f)



図 3-4 ヨウ素吸着後の SEM 像

(e) Ag-LTA-I , (f) Ca-LTA-I

(g)



(h)

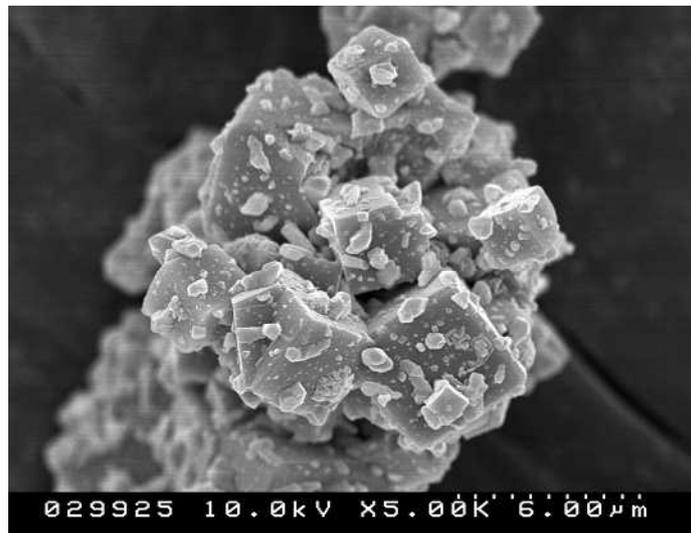


図 3-4 ヨウ素吸着後の SEM 像

(g) Ag/Ca-LTA-I , (h) Ca/Ag-LTA-I

(a)



(b)



図 3-5 Ca 型フォージャサイトのヨウ素吸着直後と一週間後の様子

(a) ヨウ素吸着直後 , (b) ヨウ素吸着一週間後

第 4 章

アパタイトコーティング

4-1 はじめに

現在の処分方法で課題となっている防護バリアにおいて、ゼオライト表面に水酸アパタイトを被覆する方法を検討した。水酸アパタイト ($\text{HAp:Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) は低溶解性で化学的に安定な物質であり、渡辺らはゼオライト A の表面に水酸アパタイトを被覆することに成功し、防護バリアとして有効であると報告している¹⁻³⁾。

本章では、渡辺らの報告⁴⁾にならい水熱法を用い、第 3 章で作製した試料にアパタイトコーティングを試みた。

4-2 アパタイトコーティング

4-2-1 コーティングメカニズム⁵⁾

リン酸アンモニウム溶液中で、ゼオライトの細孔中に存在するカルシウムイオンと溶液中のアンモニウムイオンが交換する。ゼオライトの表面で、交換されたカルシウムイオンとリン酸イオンが反応すると、ゼオライトの表面上に水酸アパタイトが形成する。

4-2-2 水酸アパタイト⁶⁾

アパタイトとは組成式 $\text{M}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$ で表される鉱物の総称をさし、M、Z、X、には様々な元素が置換される。最もよく知られているアパタイトは、

(1) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: 水酸アパタイト

(2) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$: フッ素アパタイト

がある。歯や骨の無機主成分である水酸アパタイトは少量の炭酸イオンを含有する。アパタイトの結晶構造は、六方晶系に属し、その結晶構造を図 4-1 に示す。密度は 3.16g/cm^3 であり、比較的大きく、イオンが密に充填していることを示す。純水にわずかに溶け、弱アルカリ性 (pH7~9) を呈する。酸にはよく

溶け，アルカリには溶けにくい．イオン交換能に優れ， Ca^{2+} の代わりに Cd^{2+} ， Hg^{2+} などの公害金属イオンや Sr^{2+} ， Ba^{2+} ， Pb^{2+} などの重金属イオンが容易に置換される．カルボキシル基（ COOH ）を持つアミノ酸，タンパク質，有機酸などとも反応し，そのために，アミノ酸，タンパク質の分離・精製に利用されている．硬さはモース硬度で 5，最も硬いダイヤモンドと最も軟らかいタルクの間にあり，窓ガラス（ソーダライムガラス）と同じくらいである．一般的なアパタイトの作製方法として湿式法（水溶液反応利用），乾式法（高温固相反応利用），水熱法（高温高压水蒸気下での反応）が挙げられる．

4-2-3 水熱法⁷⁾

一般に高温高压の水または溶媒は，反応速度を速め，難溶解性物質の溶解度を高める．そこで水の存在下 100 以上の温度を密封容器中に実現させ（水熱条件），溶液中の結晶媒質の過飽和度を制御し，結晶を析出させたり，種子結晶を成長させたり，二種以上の原料を反応させて化合物を合成したりすることが出来る．

4-3 実験方法

4-3-1 試料の選定

ヨウ素吸着ゼオライト 1.0g と 1M pH9.5（未調整）のリン酸アンモニウム水溶液 100ml を耐圧容器に封入し，80℃，8 時間，恒温庫内で反応させ，アパタイトの水熱処理を行った．実験装置を図 4-2 に示す．試料は SEM での形態観察で評価した．

4-3-2 アパタイトコーティングの最適化

4-4-1 で述べるように，ヨウ素吸着量やアパタイトコーティング性を考慮する

と、Ag/Ca-FAU-I-HA がヨウ素を長期・安定に固定化するための新規材料として期待できると考えられる。よって以後、Ag/Ca-FAU-I を用いて実験を行った。Ag/Ca-FAU-I を 1.0g、反応液はリン酸アンモニウム水溶液 100mL、濃度を 1M ~ 2M、温度を 80 ~ 100℃、pH を 9.5 ~ 10.0 (アンモニア水で調整) として 8 時間電気炉で反応させ、アパタイトの水熱処理を行った。アパタイトの合成評価は SEM 観察により、試料表面全体にアパタイトが生成しているかどうかで判断した。試料の評価として EDS による組成分析、XRF によるヨウ素量測定、透過型電子顕微鏡 (TEM) によるアパタイト被覆量の観察を行った。

4-4 実験結果と考察

4-4-1 試料の選定

アパタイトコーティング後の SEM 像を図 4-3 に示す。Ag 型ゼオライトはカルシウムが存在していないため、アパタイトを生成することが出来ないと考え、実験を行っていない。Ca 型ゼオライトはフォージャサイト、ゼオライト A とともに試料表面全体に針状のアパタイトナノ粒子が生成していた。Ag/Ca 型は試料表面のほぼ全体がアパタイトナノ粒子で覆われていた。Ca/Ag 型はほとんどアパタイトの生成を確認できなかった。

Ag/Ca 型、Ca/Ag 型のアパタイトコーティングの違いは辺縁部にカルシウムイオンが偏在しているかどうかの違いであると考えられる。ヨウ素吸着後の XRD パターンの結果によると、ヨウ素と銀イオンが反応するとゼオライトの構造が壊れてしまう。構造が壊れるとイオン交換が出来なくなる。よって Ca/Ag 型のように辺縁部に銀イオンが存在していると表面部分が壊れるので、内部のカルシウムイオンが外側に出て来ず、アパタイトコーティングも出来なかったと考えられる。一方、Ag/Ca 型のように内部に銀イオン偏在している場合、内部で構造が壊れても辺縁部にいるカルシウムイオンが溶液中に出て、リン酸イ

オンと反応しアパタイトを生成することが出来たのではないかと考えられる。

ヨウ素吸着量，及びアパタイトのコーティング性を考慮すると Ag/Ca-FAU-I-HA がヨウ素を長期・安定に固定化するための新規材料として期待できる。

4-4-2 アパタイトコーティングの最適化

それぞれの条件の SEM 像を図 4-4 に示す。1M100 で作製した試料のヨウ素吸着量は 22.9wt%であった。アパタイトコーティング前後でヨウ素はほとんど抜けていないことがわかる。1M100 で作製した試料の TEM 像を図 4-5 に示す。針状のアパタイト粒子が厚さ約 100nm で均一にフォージヤサイト粒子の表面に被覆されていた。

1M80，100 で生成したアパタイトは針状のアパタイトナノ粒子であった。2M80，100 で生成したアパタイト層は針状のアパタイトが凝集した 2 次粒子から形成されていた。また SEM 観察により，高温度になればアパタイトの生成量は増加し，高濃度になると生成量は減少するという傾向が見られた。pH の変化によって生成量に変化は見られなかった。アパタイトの生成量はリン酸イオンの量を増やせば増加するというわけではなく，カルシウムイオンに合った量で合成することが望ましい。

4-5 結論

試料の選定において，ヨウ素吸着量，及びアパタイトのコーティング性を考慮すると Ag/Ca-FAU-I-HA がヨウ素を長期・安定に固定化するための新規材料として期待できる。またコーティングの条件として 1M80，pH9.5 での合成が最適であることがわかった。

4-6 参考文献

- 1) Y.Watanabe, Y.Moriyoshi Y.Suetsugu, T.Ikoma, J.Kasama, T.Haashimoto, H.Yamada, J.Tanaka, , “Hydrothermal Formation of Hydroxyapatite Layers on the Surface of Type-A Zeolite”, *J.Am.Ceram.Soc.*87(7) 1395(2004).
- 2) Y. Fujishiro, H. Yabuki, K. Kawamura, T. Sato and A. Okuwaki, “Preparation of Needle-like Hydroxyapatite by Homogeneous Precipitation under Hydrothermal Conditions”, *J. Chem. Technol. biotechnol.*, **57**[4], 349-353 (1993).
- 3) 渡辺雄二郎, “無機マテリアル学会第 109 回学術講演会講演要旨集”(2006).
- 4) Y.Watanabe, 法政大学大学院博士論文, (2006).
- 5) Y.Watanabe, T.Ikoma, Y.Suetsugu, H.Yamada, K.Tamura, Y.Komatsu, J.Tanaka, Y.Moriyoshi, “Type-A-zeolites with hydroxyapatite surface layers formed by an ion exchange reaction”, *J.Eur.Ceram.Soc*, 26 (2006).
- 6) 金澤孝文, 無機リン化学, (1985).
- 7) 牧島亮男, 青木秀希, バイオセラミックス, (1984).

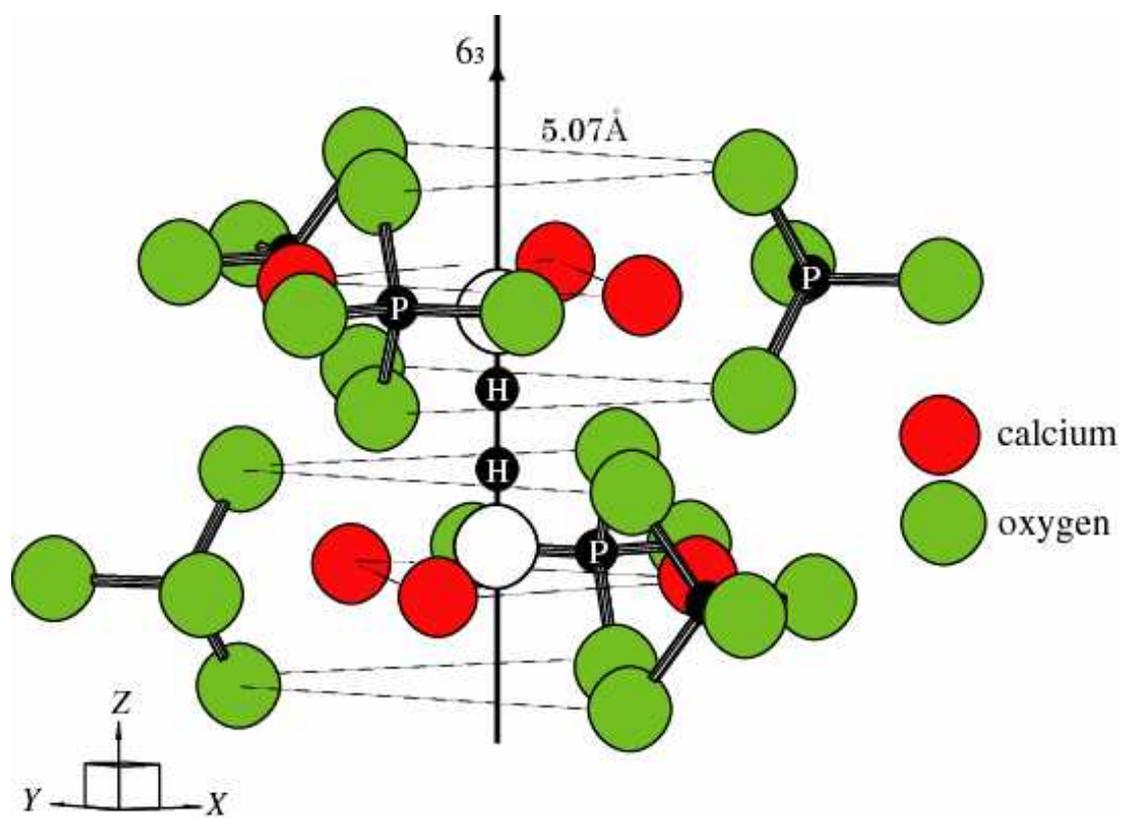


図 4-1 水酸アパタイトの結晶構造

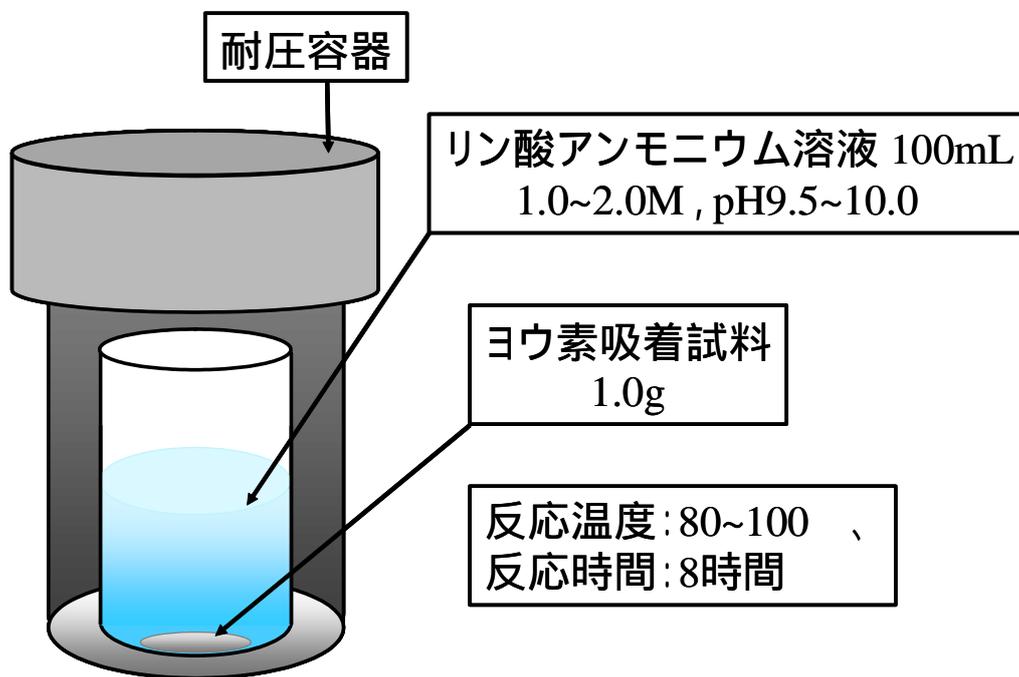
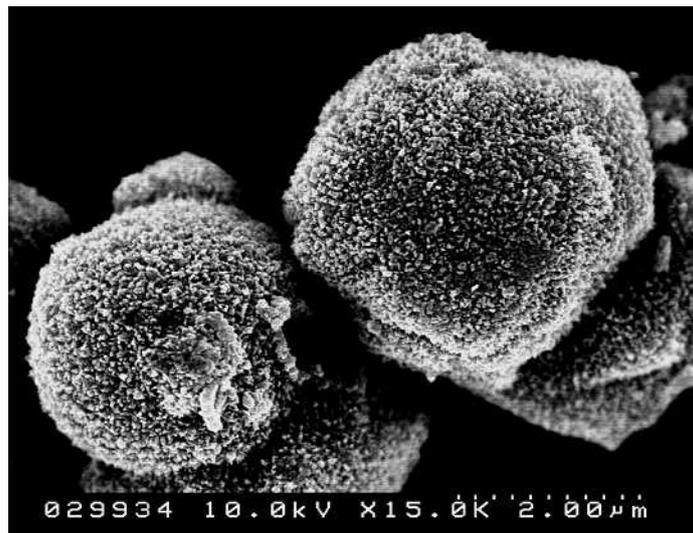


図 4-2 水熱合成の実験装置

(a)



(b)

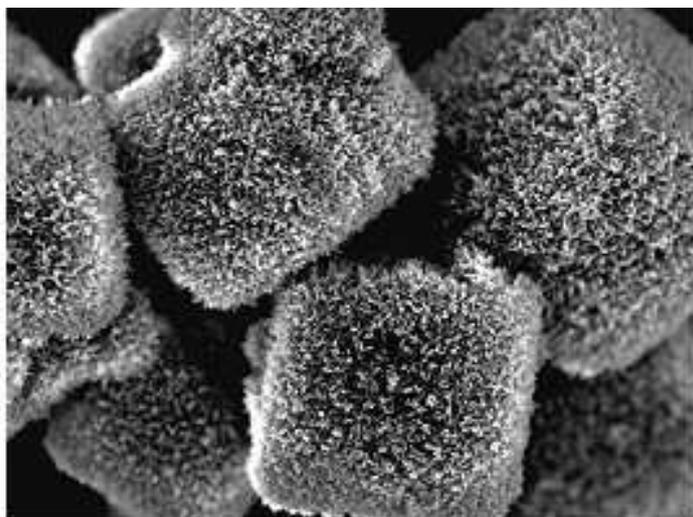
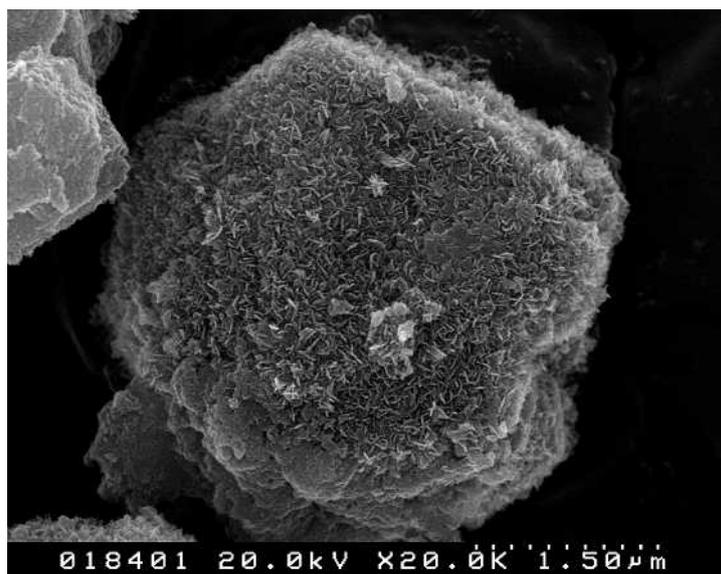


図 4-3 各試料の SEM 像

(a) Ca-FAU-I-HA , (b) Ca-FAU-I-HA

(c)



(d)

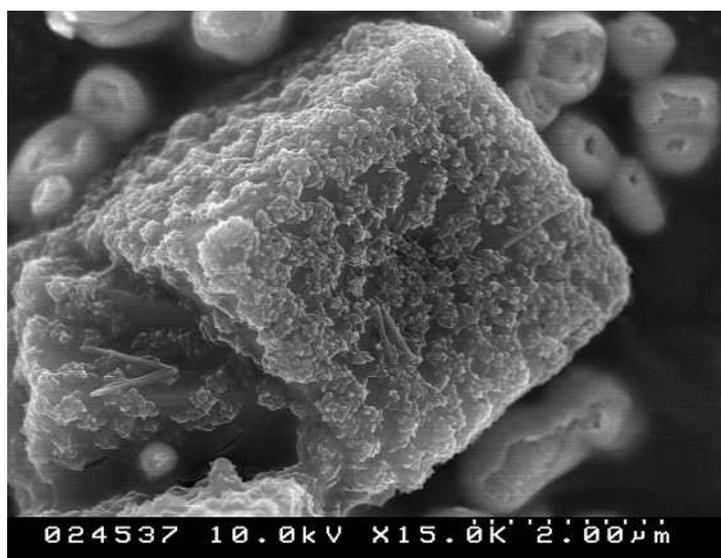


図 4-3 各試料の SEM 像

(c) Ag/Ca-FAU-I-HA , (d) Ag/Ca-FAU-I-HA

(e)



(f)

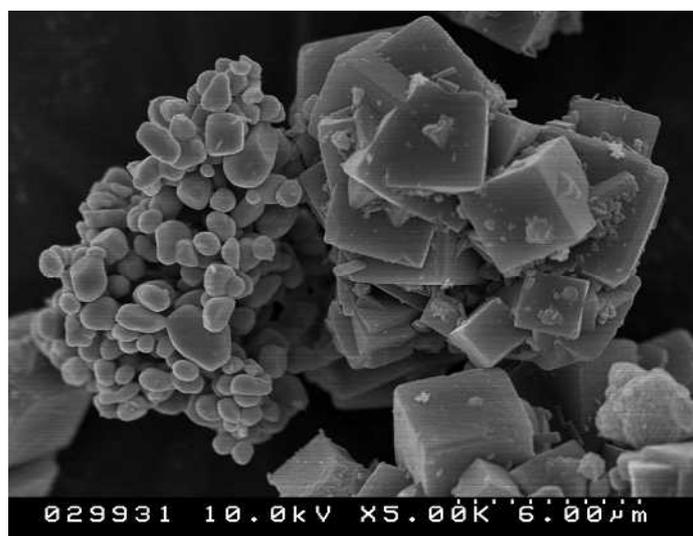
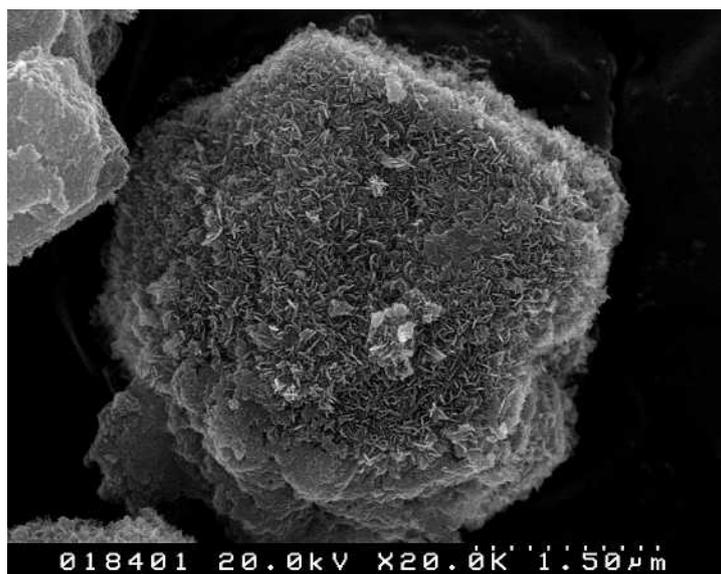


図 4-3 各試料の SEM 像

(e) Ca/Ag-FAU-I-HA (f) Ca/Ag-FAU-I-HA

(a)



(b)

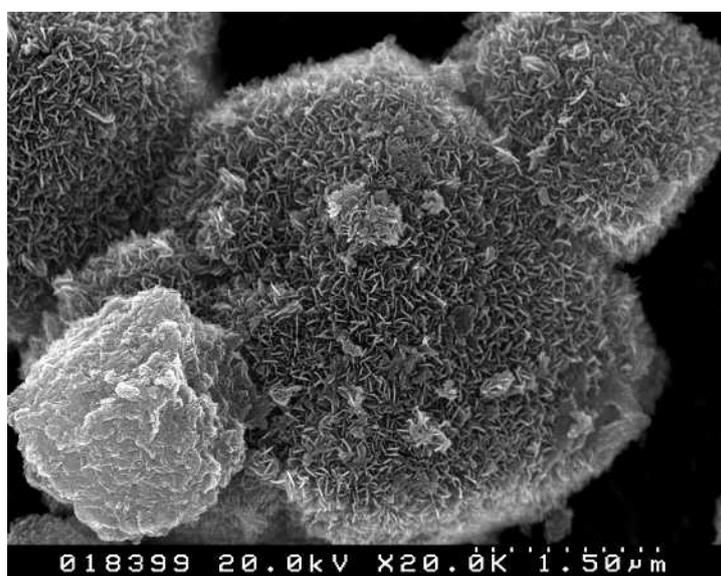
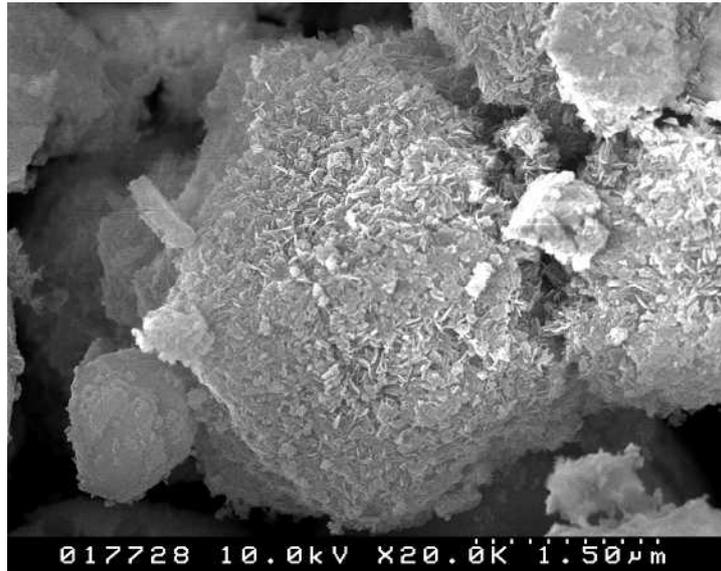


図 4-4 各条件の SEM 像

(a) 1M , 80 , pH9.5 (b) 1M , 100 , pH9.5

(c)



(d)

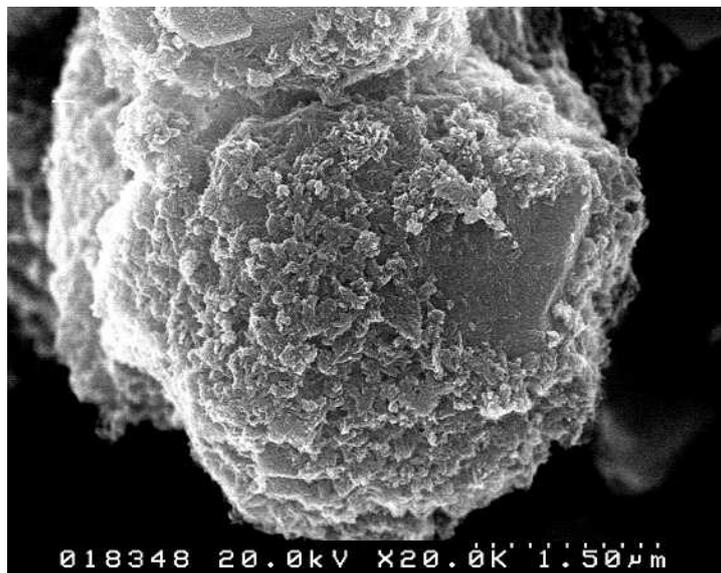
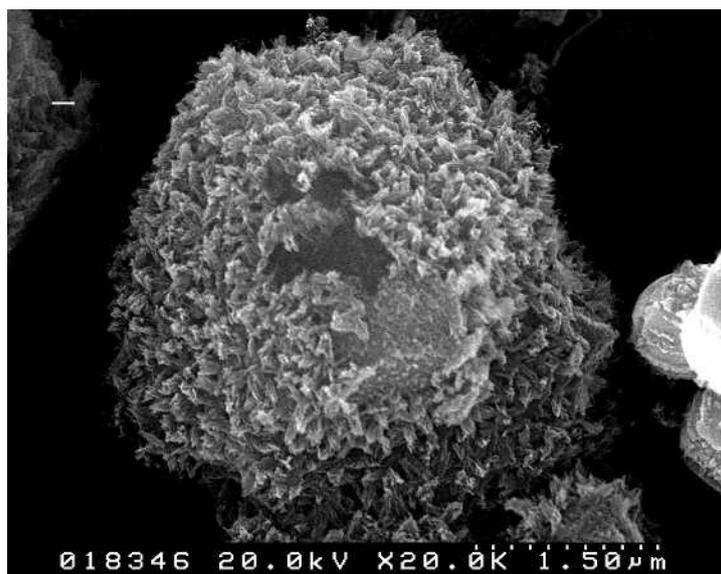


図 4-4 各条件の SEM 像

(c) 2M , 80 , pH9.5 (d) 2M , 100 , pH9.5

(e)



(f)

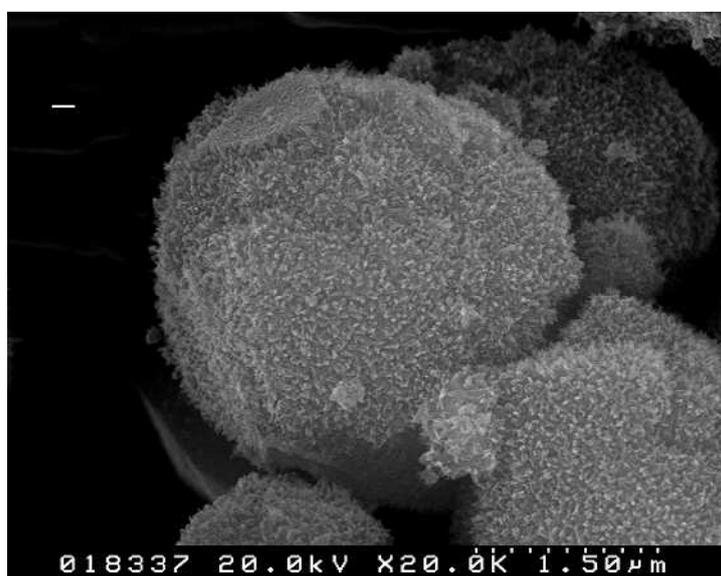


図 4-4 各条件の SEM 像

(e) 1M , 80 , pH10.0 (f) 1M , 100 , pH10.0



図 4-5 Ag/Ca-FAU-I-HA の TEM 像

第 5 章

焼結体の作製

5-1 はじめに

前章までにヨウ素を吸着させたゼオライトに水酸アパタイトを被覆することに成功したが，地層処分を考えたときには，さらに低溶解性・低容積であることが必要である．そのため田中によって開発されたフッ素アパタイトとの複合焼結を行った¹⁾．この焼結法では水酸アパタイト被覆によってゼオライトとフッ素アパタイトとの焼結性を向上させ，割れのない緻密な焼結体を作製することが出来る．

本章ではアパタイトマトリクスとなるフッ素アパタイトの合成・評価，及びフッ素アパタイトと4章までに得られた Ag/Ca-FAU-I-HA との複合焼結体の作製・評価を行った．

5-2 焼結²⁾

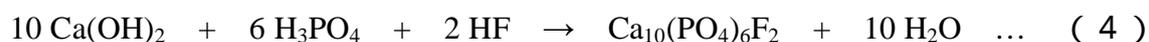
焼結とは“接触状態の粒子をその融点以下の温度に保持した時，粒子系全体の表面エネルギーが減少する方向へ物質移動する現象である”と定義されている．等方的な粒子を考えた場合，これは図 5-1 の $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ のような過程である．広義には，粒子の形状が変化して表面エネルギーが減少する過程も焼結現象と考えてよい．加熱すると相接する粒子間に焼付けが起こり，できたくびれ（ネック）が次第に成長する．粒子は接近し，全体が収縮する．同時に中央部の気孔は小さくなりやがて消滅する．焼結の駆動力は，粒子集合体の総表面積を小さくすることによって，系の表面自由エネルギーを最小にしようとする力である．ネックが成長するために物質が移動する機構についてはいくつかの機構が知られている．原子の拡散が十分に起こる高温において図 5-2 の矢印に向かって原子の物質移動が起こることになる．図 5-2 のどの経路が支配的に起こっているかによって，体積拡散（ ），粒界拡散（ ），表面拡散（ ），蒸発凝縮（ ）などと便宜的に焼結機構を区別する．焼結過程は便宜上，初期，中期，

終期と3つの過程に分けて考えられる．図 5-1 のネック部分の半径 x が 0 から 0.3a までの成長過程を初期焼結，0.3a 以上で孤立気孔が生成するまでを中期過程，孤立気孔の消滅過程を終期過程と言う．

5-3 実験方法

5-3-1 フッ素アパタイト粒子の合成³⁾

アパタイトマトリクスとなるフッ素アパタイト粒子の合成を行った．合成に係る化学反応式を式 (2) ~ (4) に示す．



酸化カルシウムの作製にあたり，炭酸カルシウム 100g を電気炉にて 300 で仮焼し，酸化カルシウム 56g を得た．これに純水 54mL を三回に分けて加え，完全に水酸化カルシウムにした．フッ素アパタイトの合成は湿式法で行った．化学量論組成で水酸化カルシウム懸濁液に，リン酸，フッ化水素水溶液を滴下混合し作製する．反応後，pH が 7.5 になるようにアンモニアで調整した．これを窒素でバブリングしながら 1 日攪拌を行った．攪拌後，スプレードライ法で球状のフッ素アパタイト粒子を作製し，得られた粉末を 800 で 3 時間仮焼した．スプレードライ装置の概観を図 5-3 に示す．作製した粒子の評価は XRD 及び SEM で行った．

5-3-2 フッ素アパタイトの焼結条件の検討

フッ素アパタイト粒子 4.0g を直径 20mm のカーボンディスクに封入し，ホット

プレスで焼結を行った。装置の概略を図 5-4 に示す。焼結処理は 90MPa, 600 ~ 950 , 保持時間 10 分, 窒素雰囲気中で行った。プログラムの詳細な条件は図 5-5 に示す。

5-3-3 ゼオライトとフッ素アパタイトの混合焼結体の作製

ゼオライトとフッ素アパタイトの混合焼結体の作製には 5-3-2 と同様にホットプレス焼結装置を用いた。Ag/Ca 型 FAU にヨウ素吸着とアパタイトコーティングを施した試料 (Ag/Ca-FAU-I-HA) と 5-3-1 で作製したフッ素アパタイトを質量比 20:80 で混合した。混合粉を図 5-6 に示す。この混合粉 4.0g を直径 20mm のカーボンダイスに充填し, ホットプレスを用いて焼結を行った。焼結の処理条件は圧力 90MPa, 温度 700 ~ 900 , 保持時間 10 分とし, 真空, 窒素, 又はアルゴン雰囲気中で行った。焼結条件の詳細を表 3 に示す。焼結プログラムは 5-3-2 と同様である。焼結体の評価として密度測定, XRF によるヨウ素量の測定を行った。

5-4 実験結果と考察

5-4-1 フッ素アパタイト粒子の合成

作成した試料の組成を XRF で分析したところ, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \text{F}_{1.8}(\text{OH})_{0.2}$ であった。作製した粒子の SEM 像を図 5-7 に示す。5-20 μm 程度の球状フッ素アパタイト粒子が作製された。この粒子を高倍で観察すると 100-300nm 程度の一次粒子で構成されていた。フッ素アパタイト粒子の XRD パターンを図 5-8 に示す。全てがアパタイトのピークであり, この粉末はアパタイトであることがわかった。

5-4-2 フッ素アパタイトの焼結条件の選定

フッ素アパタイトの焼結体の概観写真を図 5-9 に示す。外寸から密度を算出した。各温度におけるアパタイト焼結体の密度を図 5-10 に示す。600 ~ 800 にかけて密度が上昇している。フッ素アパタイトの理論密度は 3.20g/cm^3 である。ヨウ素固定材として焼結を行うならば、極力温度を低くしなければならない。よって 800 が最適な温度であると考えられる。

5-4-3 ゼオライトとフッ素アパタイトの混合焼結体の作製

複合焼結体の概観写真を図 5-11 に示す。窒素雰囲気では温度毎に焼結体の色に変化が生じた。温度を高くするにつれて黄色（混合粉の色）から緑色、濃緑色へと変色した。アルゴン雰囲気では 800 でも変色せずに焼結体が作製出来た。真空では変色はしなかったが、割れてしまった。アパタイトの着色は大気中の成分によって起こるといふ報告がある⁴⁻⁶⁾。この報告では酸素空孔等の欠陥により着色するとされている。そこで焼結体をフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) で分析し、酸素結合を確認したところ、違いが見られず、酸素空孔等による着色ではないと考えられる。FT-IR の結果を図 5-12 に示す。各雰囲気、800 の焼結で得られた焼結体の XRD パターンを図 5-13 に示す。拡大すると雰囲気によってピークの位置がずれているのがわかる。ピークが僅かにずれていることは、アパタイト構造中のカルシウムイオンが他のイオン（銀イオン等）に置換したと考えられる。焼結体の着色もカルシウムイオンが他のイオンと置換したためだと考えられる。各条件で作製した焼結体の密度、ヨウ素保持率を表 4、図 5-14 に示す。窒素雰囲気では温度が高くなるにつれて密度が向上していた。しかしヨウ素の保持率は温度の上昇につれて減少していた。アルゴン雰囲気では密度が若干低下したがヨウ素保持率は窒素雰囲気よりも向上していた。また真空中ではヨウ素保持率は一番良い結果であったが、密度は低く、焼結体

は割れてしまった。以上のことより，焼結時の雰囲気によって焼結性に影響を与え，ヨウ素の脱離を制御することが出来るのではないかと考えられる。

5-5 結論

湿式法により作製したアパタイトは結晶中にフッ素と水酸基が混在した。スプレードライ法を用いることにより，均一な球状粒子が造粒された。

アパタイトをヨウ素固定材として利用するならば焼結温度は 800 が最も適していた。雰囲気の違いが焼結性に影響を与え，ヨウ素の脱離を制御することが出来ると考えられる。

5-6 参考文献

- 1) 田中順三，革新的実用原子力技術開発補助事業平成 15 年度成果報告書 (2004)
- 2) 守吉佑介，笹本忠，植松敬三，伊熊泰郎，セラミックスの基礎科学, (1989).
- 3) Y.Watanabe, T.Ikoma, A.Monkawa, Y.Suetsugu, H.Yamada, J.Tanaka, Y.Moriyoshi,“Fabrication of Transparent Hydroxyapatite Sintered Body with High Crystal Orientation by Pulse Electric Current Sintering”, J.Am.Ceram.Soc, 88, (2005).
- 4) T.Ishikawa, T.Ogawa,“Coloring Phenomenon of Hydroxyapatite”, J.Ceram.Soc.Jap, 112,[1], (2004).
- 5) T.Ishikawa,“Coloring Phenomenon of Hydroxyapatite (Part2)”, J.Ceram.Soc.Jap, 112[9], (2004).
- 6) T.Ishikawa,“Firing of Hydroxyapatite in Oxygen Atmosphere”, J.Ceram.Soc.Jap, 113[12], (2005).

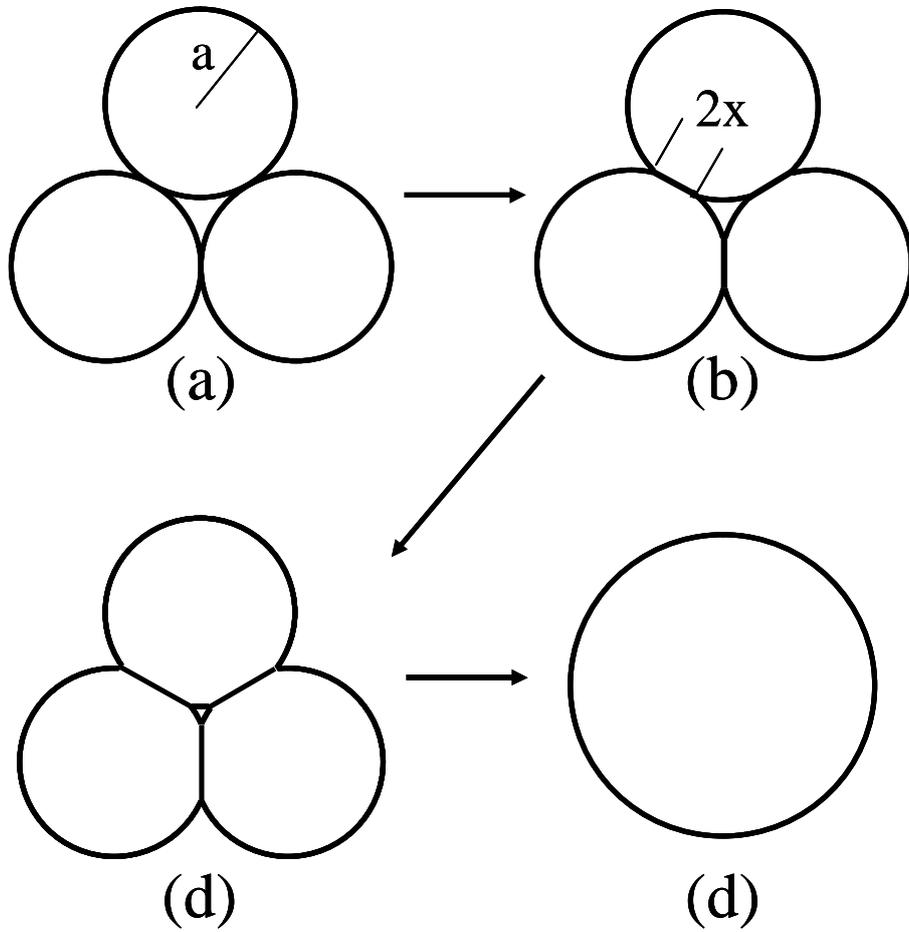


図 5-1 焼結過程のモデル

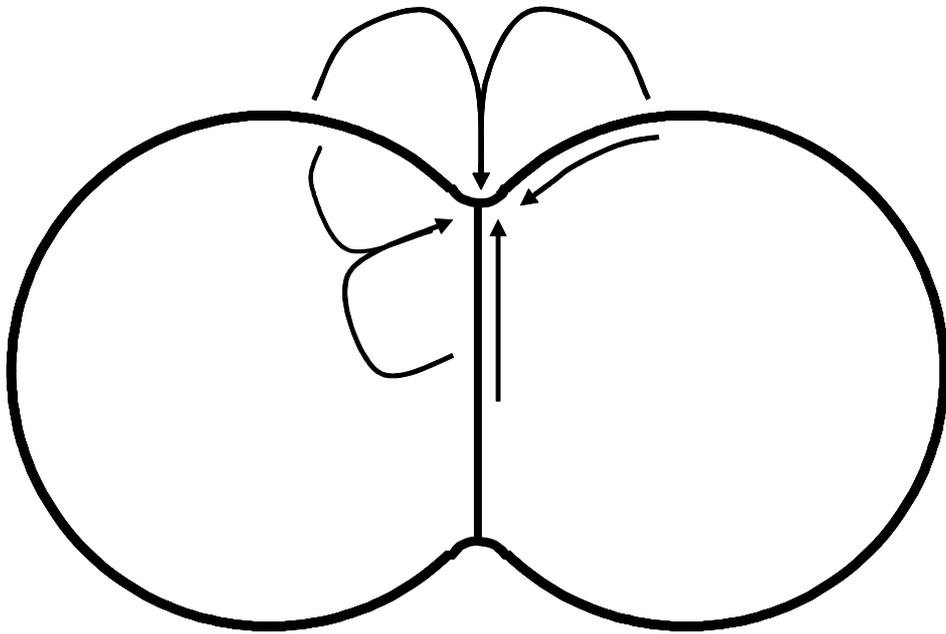


図 5-2 焼結の物質移動経路のモデル 1)



図 5-3 スプレードライ装置の外観



図 5-4 ホットプレス装置 (概観)

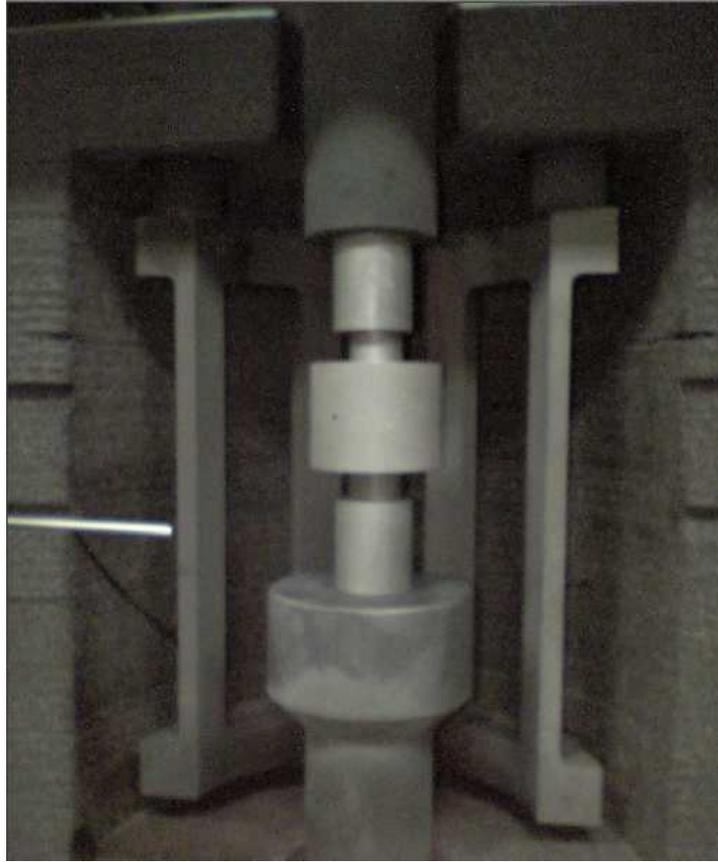


図 5-4 ホットプレス装置（炉内）

焼結プログラム

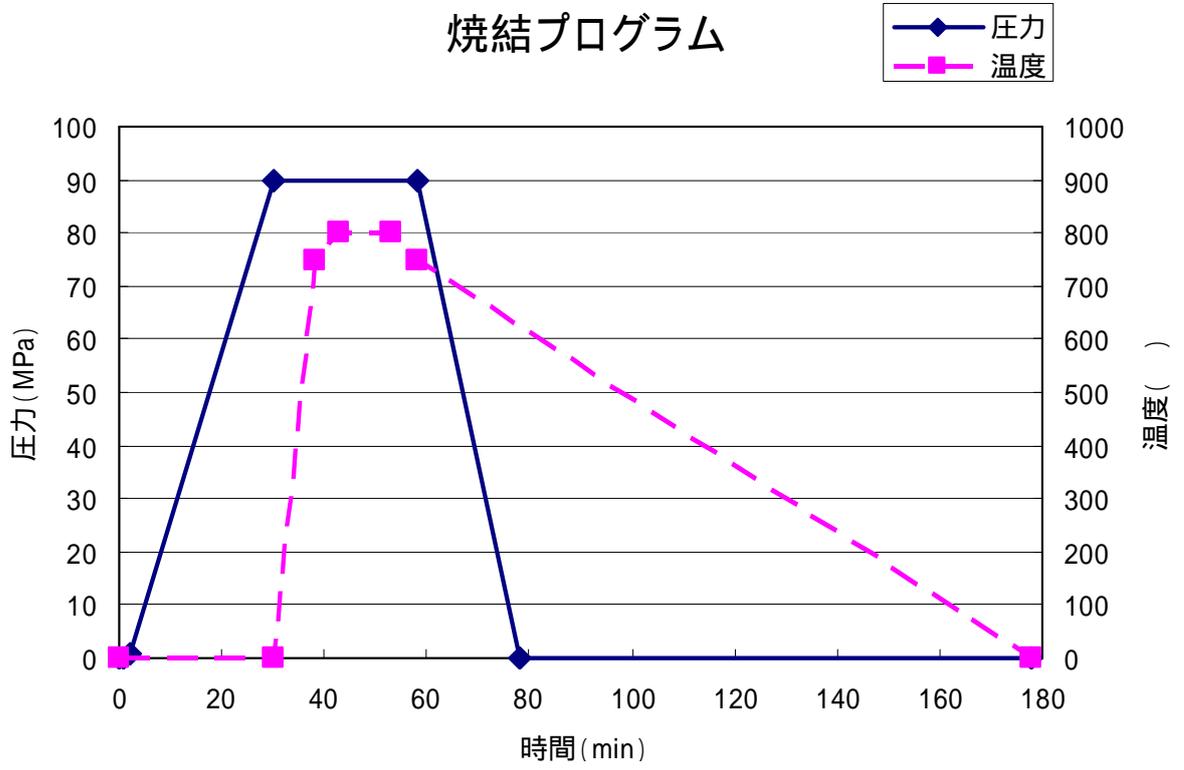


図 5-5 焼結プログラム

表 5-1 焼結条件

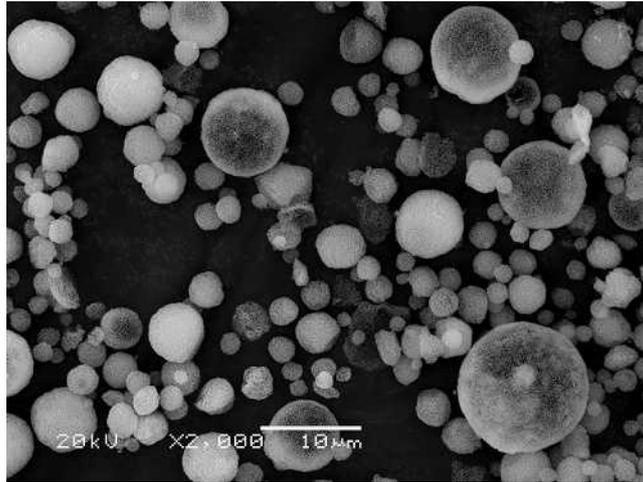
温度/	窒素	アルゴン	真空
700	○	-	-
800	○	○	○
850	○	-	-
900	○	-	-

圧力はすべて 90MPa



図 5-6 フッ素アパタイトとゼオライトの混合粉

(a)



(b)

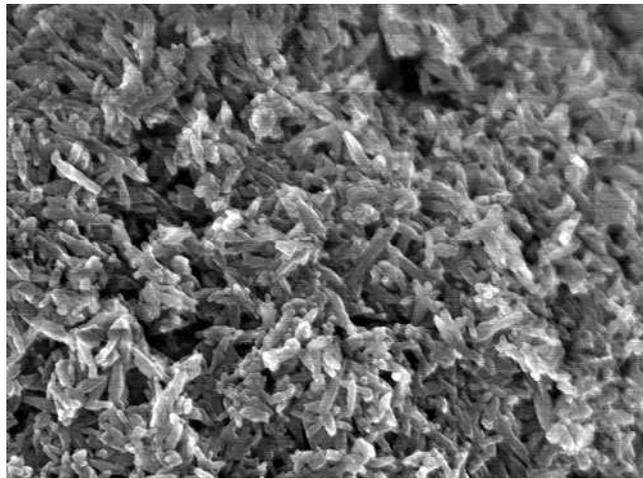


図 5-7 フッ素アパタイト粒子の SEM 像
(a) 低倍 (2 千倍), (b) 高倍 (5 万倍)

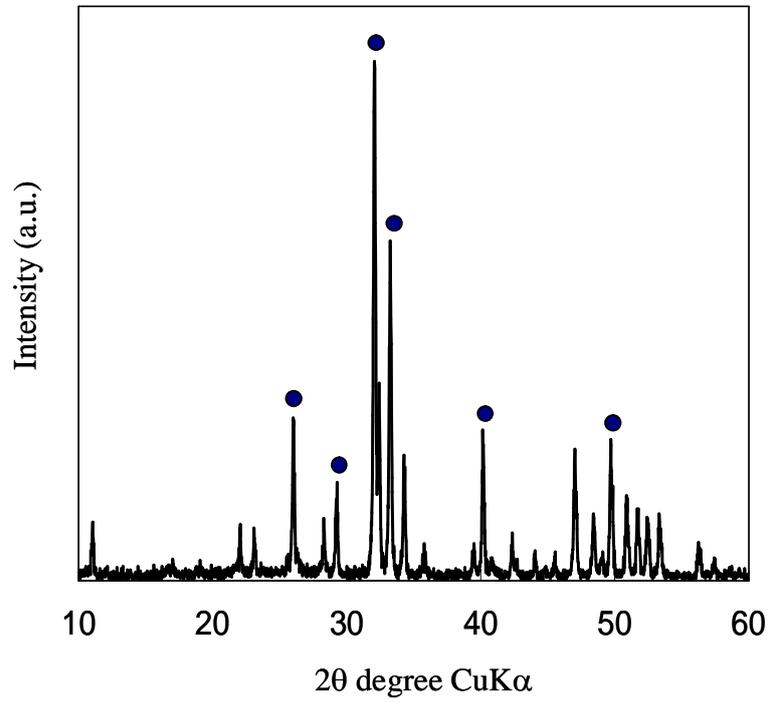


図 5-8 フッ素アパタイトの XRD パターン

● : アパタイトのピーク

(a)



(b)



(c)



図 5-9 フッ素アパタイト焼結体の概観写真

(a) 600 , (b) 650 , (c) 700

(d)



(e)



(f)



図 5-9 フッ素アパタイト焼結体の概観写真

(d) 800 , (e) 850 , (f) 900

(g)



図 5-9 フッ素アパタイト焼結体の概観写真

(g) 950

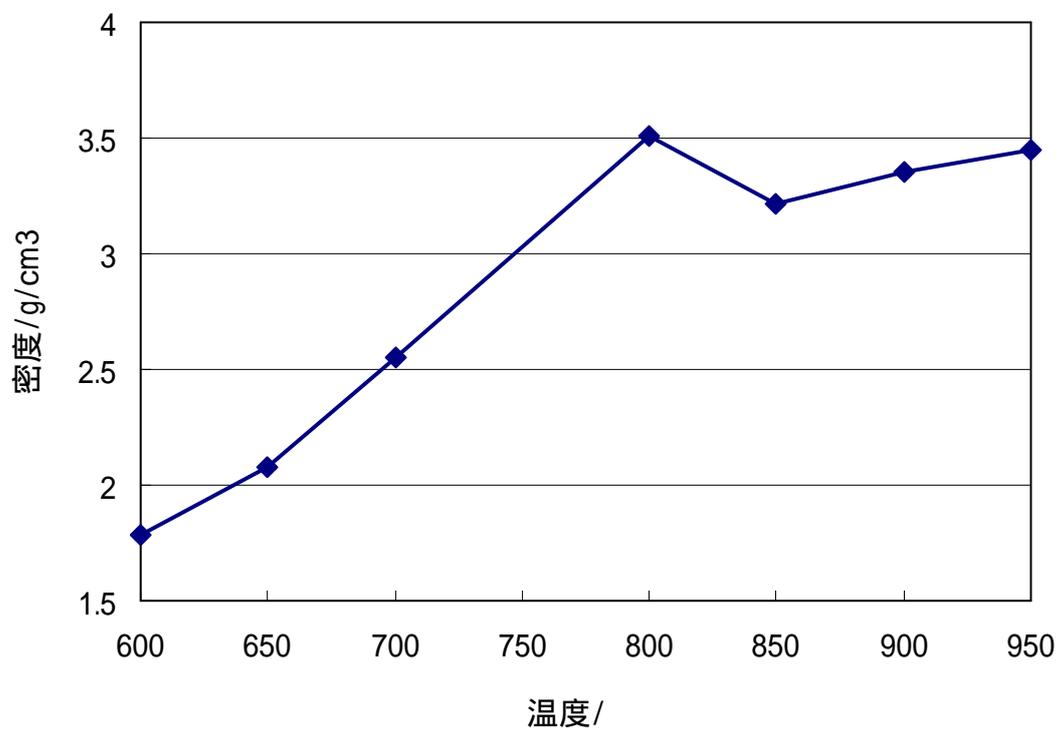


図 5-10 各温度におけるアパタイトの密度

(a)



(b)



図 5-11 複合焼結体の概観写真

(a) 窒素雰囲気 700 , (b) 窒素雰囲気 800

(c)



(d)

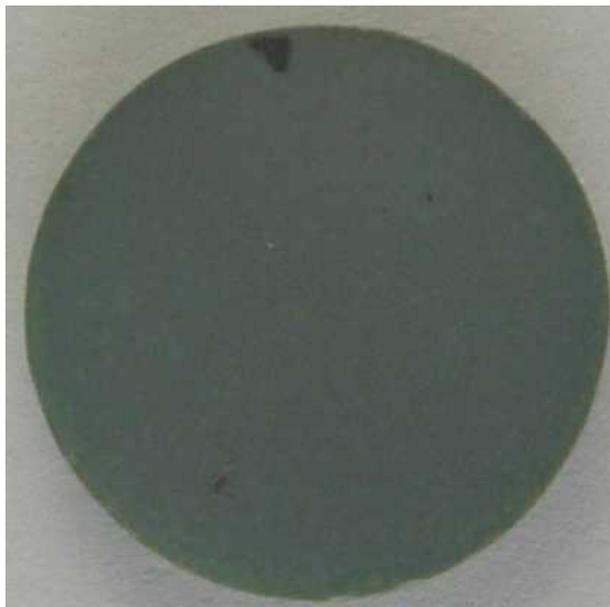


図 5-11 複合焼結体の概観写真

(c) 窒素雰囲気 850 , (d) 窒素雰囲気 900

(e)



(f)



図 5-11 複合焼結体の概観写真

(e) アルゴン雰囲気 800 , (f) 真空雰囲気 800

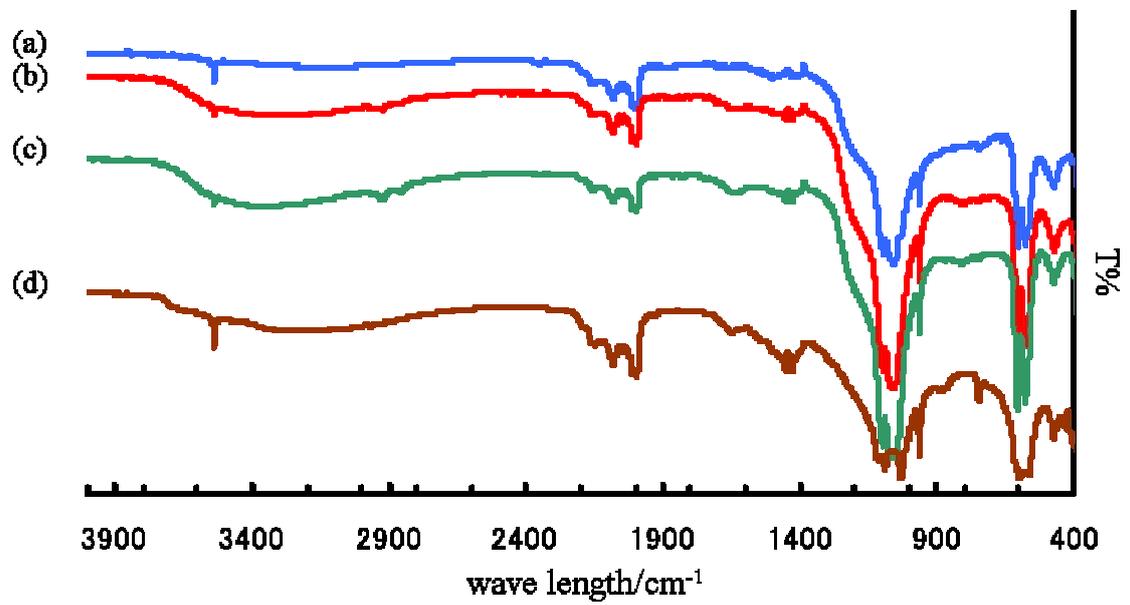


図 5-12 複合焼結体の FT-IR の結果

- (a) 窒素雰囲気 , (b) アルゴン雰囲気 , (c) 真空 ,
(d) フッ素アパタイト焼結体窒素雰囲気

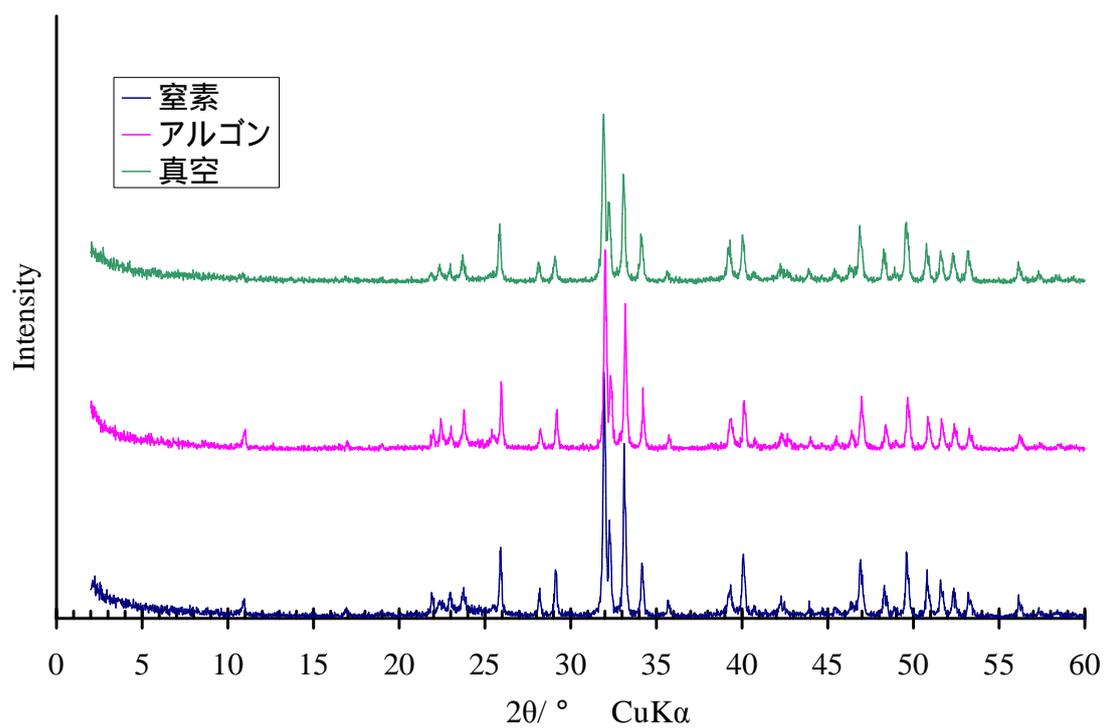


図 5-13 雰囲気の違いによる XRD パターンの違い

焼結温度は全て 800

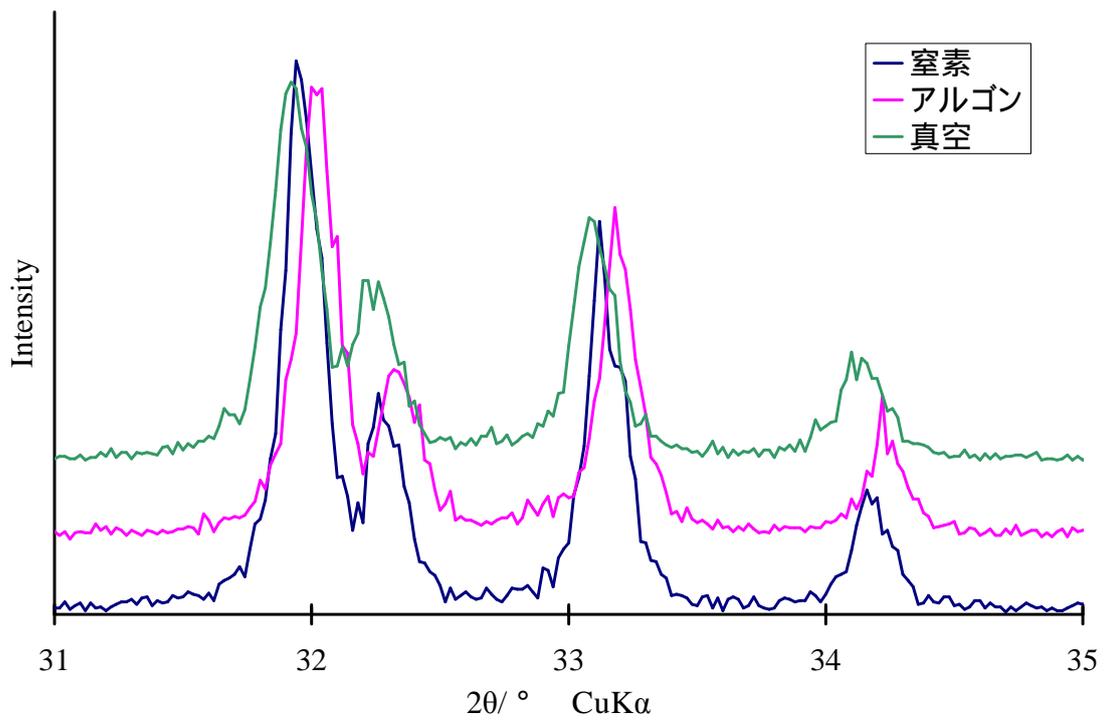
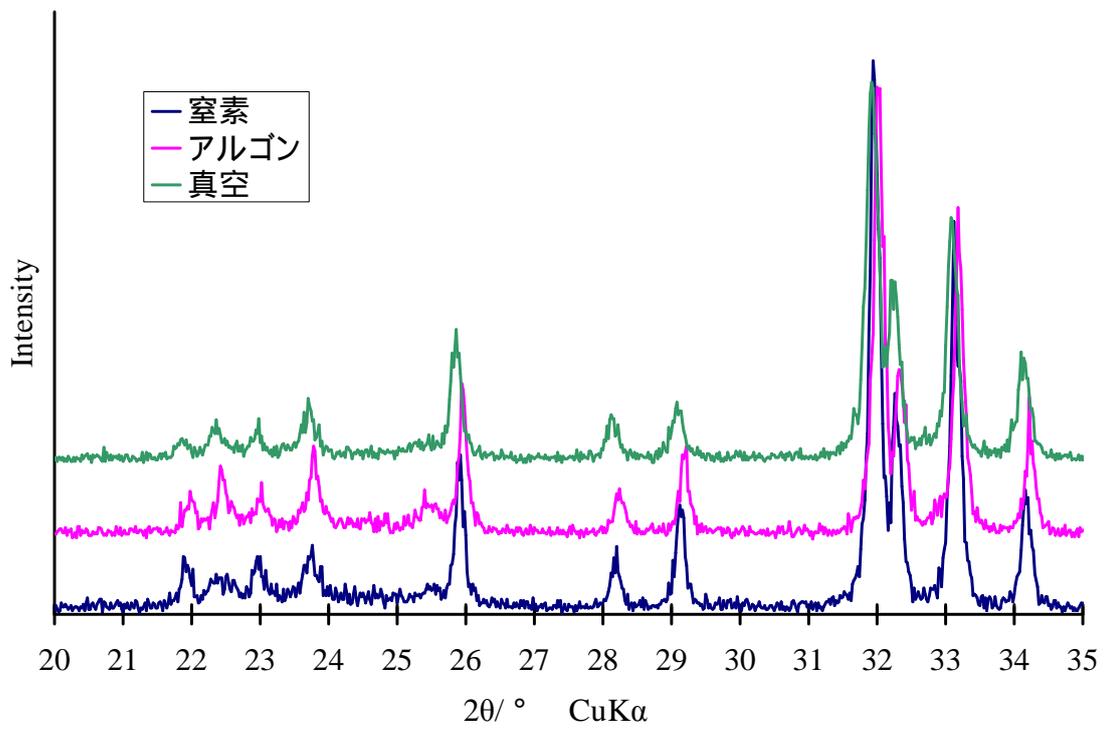


図 5-13 雰囲気の違いによる XRD パターンの違い

拡大図

表 5-2 複合焼結体の密度

温度/	窒素	アルゴン	真空
700	1.94	-	-
800	2.78	2.52	1.03
850	3.04	-	-
900	3.07	-	-

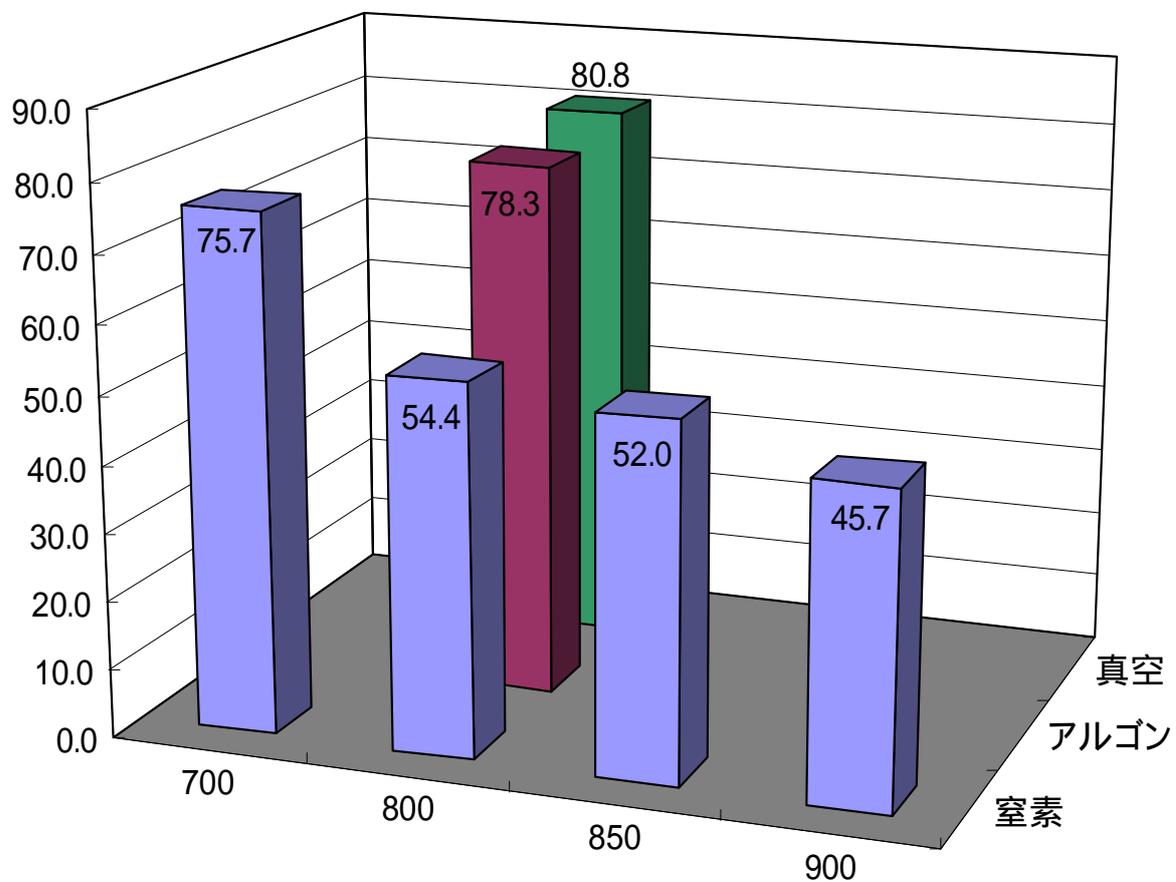


図 5-14 複合焼結体のヨウ素保持率

第 6 章

総論

本研究では、新規ヨウ素固定用材料としてゼオライトとアパタイトの焼結体の作製を行った。

第1章では、原子力発電における長所・短所を挙げ、本研究の目的について示した。

第2章では、ゼオライトのイオン交換実験について記した。ここではフォージャサイトは元素分布を自由に制御できるが、ゼオライト A は制御できないことがわかった。この違いは細孔の種類によるものだと考えている。

第3章では、ヨウ素吸着実験について記した。ここでは銀の導入によりヨウ素を効率的に吸着することを明らかにした。またイオンの分布を制御したことで、ヨウ化銀をゼオライト表面に析出させることなく吸着することができた。

第4章では、アパタイトコーティングについて記した。ここではアパタイトコーティングの最適な条件を明らかにした。またゼオライト中のイオン分布がアパタイトコーティングに影響を与えることを明らかにした。

第5章では、4章までに合成した粒子を用いた焼結体の作成について記した。ここではマトリックスとなるフッ素アパタイトを合成し、均一な球状粒子を造粒した。合成したフッ素アパタイトは結晶中にフッ素と水酸基が混在していたことを明らかにした。また、焼結時の雰囲気焼結性に影響を与えることを明らかにした。

イオン分布を制御したフォージャサイトはヨウ素吸着材として大いに期待で

きる材料であると考えられる。アパタイトをヨウ素固定材として利用するならば、焼結温度を 800 ，雰囲気アルゴン，ゼオライトとアパタイトの混合比を 20wt%：80wt% にすることで、新規の長期・安定、かつ高濃度ヨウ素固定材料として大いに期待できる。

第 7 章

謝辭

本研究を実施するにあたり，御指導を賜りました法政大学大学院 工学研究科 物質化専攻 浜中廣見教授，大河内正一教授，守吉佑介客員教授に心より御礼申し上げます．

そして，私の学部時代からの三年間にわたる研究活動全般においてご指導くださいました（独）物質・材料研究機構 生体材料センターバイオセラミックスグループ 末次寧主任研究員，菊池正紀グループリーダー，金沢工業大学環境・建築学部環境化学科 渡辺雄二郎講師に心より御礼申し上げます．懇切丁寧にご指導していただいたおかげで，三年間をととても充実して過ごすことができ，このように集大成として修士論文を完成させることができました．本当にありがとうございました．

また，本研究を実施するにあたり，XRFをはじめ種々の測定にご協力いただきました（独）物質・材料研究機構 分析支援ステーション 伊藤真二様，竹之内智様，小須田幸助様に心から御礼申し上げます．皆様の親切で丁寧なご指導，ご助言があり，本研究で得られた結果から考察を深めることが出来ました．本当にありがとうございました．

そして，これまで大学生活において充実した時間を共に過ごしてきた池田征史氏，村上諒氏，村田直哉氏及び同級生諸氏，後輩一同，そして卒業生の皆様にも心から感謝しています．本当にありがとうございました．

本研究は文部科学省の平成 18～19 年度原子力試験研究委託費による「放射性ヨウ素固定化・アパタイトの開発に関する研究」の一部として実施された．

第 8 章

付録

本研究で用いた分析装置の説明を以下で行う。

8-1 X線回折 (XRD) RINT-Ultima (株)リガク製



XRD の概観

波動の回折現象を利用し、物質中の原子・分子配置の周期性に関する情報を得るための装置である。測定試料としては、一般に粉末が用いられる。物質には様々な状態があるが、粉末試料の多くは、原子・分子が空間的に規則正しく配置している結晶が集まったものである。そしてこの原子・分子の周期構造を回折格子として利用する。しかし、回折現象が観測されるためには、さらに格子間隔と同程度の波長の「光」が必要となる。これには中性子線や電子線も該当するが、実験室系での測定にはX線が最も広く利用されている。図1は、結晶中での各原子の規則的配列を表したものである。そしてこれらの原子を通るような面を考えると、結晶はこれらの面が等間隔で無数に並んでできたものと見なすことができる。この面は原子網面あるいは格子面と呼ばれ、回折現象は原子網面から反射したX線が相互に干渉して引き起こすと考えられる。図2の

ように格子面間隔を d とすると、X線の干渉により $2d \sin\theta = n\lambda$ （ブラッグの条件）で示される方向にだけ強度が認められ、それ以外の場所では弱くなり観測されない。X線回折測定は様々な面間隔について強度測定を行う。結晶中の各原子の配列、原子・分子間の距離は物質に固有であり、化合物が異なれば回折パターンも異なる。これにより、化合物に含まれている結晶成分を同定することが可能で、特に鉱物をはじめとする無機物質の同定に対して有効な手段である。X線回折は非破壊で測定を行うことができ、また試料調製も多くの場合不要なため、結晶性物質の簡便な同定法として広く用いられている。さらに応用例として面間隔の変化から試料にかかっている応力を求めたり、結晶性高分子フィルムのピーク幅の変化から配向度・結晶化度を求めたりするような解析も行うことが可能である。

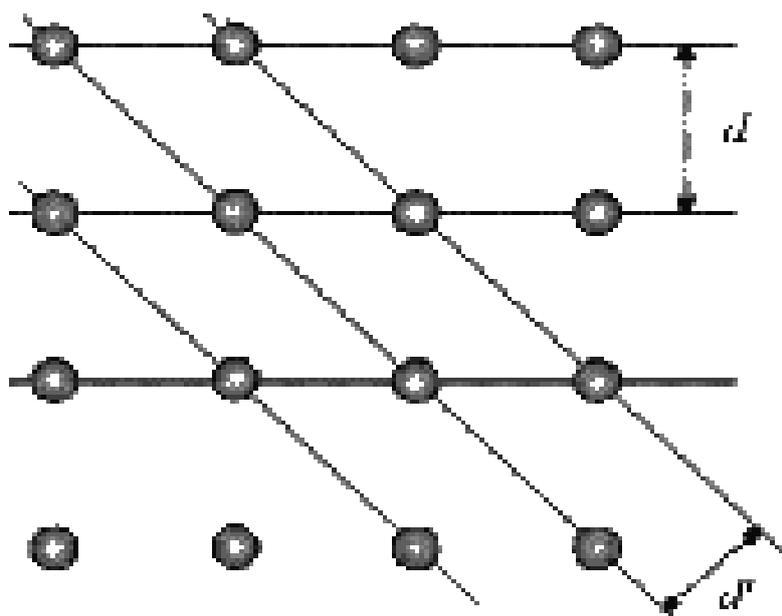


図1 結晶中の原子の配列モデル

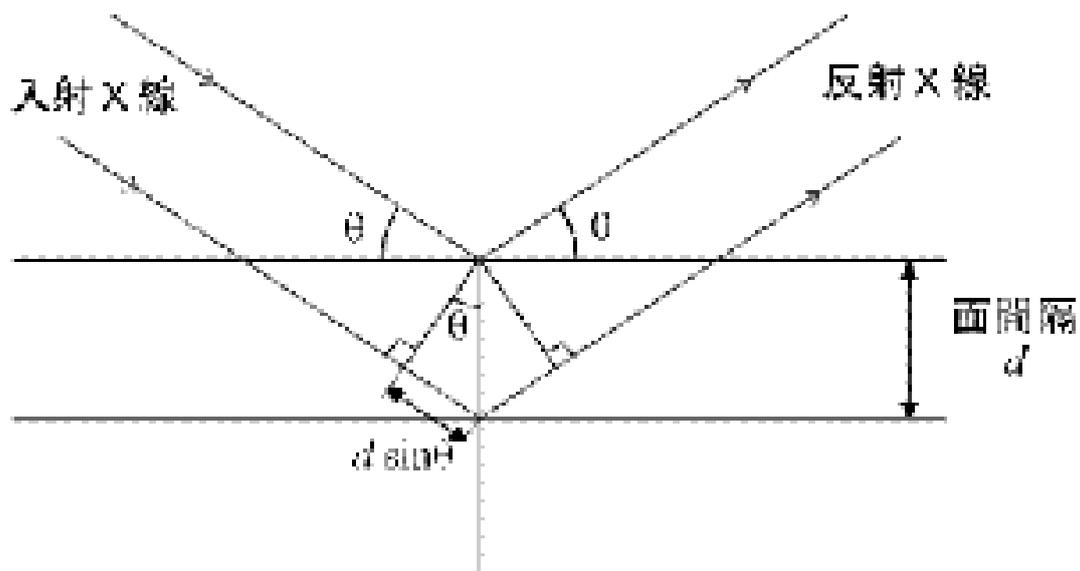


図2 X線の干渉原理(ブラッグの条件)

8-2 走査電子顕微鏡 (SEM) JSM-5600 型 JEOL 製

電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) S-5000 HITACHI 製



SEM の概観



FE-SEM の概観

SEM は試料に電子線を照射し、その表面形態を観察する装置である。試料に電子線を照射すると、試料表面から 2 次電子が発生する。細く絞られた入射電子ビームを試料表面に走査させ、発生した 2 次電子を検出し、発生量を輝度の信号に変換すると目的の SEM 像が得られる。2 次電子は凹凸のうち凸部分の発生量が多いため、SEM 像では凸部分が明るく、凹部分が暗いものとなり、三次元的な凹凸をディスプレイや写真のような二次元の像として表すことができる。SEM 観察を行うには試料に金属やカーボンを蒸着し、導電性を付与する必要がある。これは試料に導電性がない場合、試料表面に電荷がたまり(チャージアップ)、正常な SEM 像が得られないためである。また、観察時の環境は高真空下であるため、生体試料などの含水試料は脱水処理が必要となる。他の材料でも断面構造解析には機械研磨や切断などの試料調製を行う場合もある。SEM の最大のメリットは光学顕微鏡の分解能を超えた倍率で立体的に試料の形状が評価できることで、逆にデメリットは高真空下で変形・変性するものは観察が非常に困難ということである。電子線源にはいくつか種類があり、汎用型ではタングステンフィラメントに電流を流して熱電子を発生させるタングステンヘアピン型が、高分解能型のものでは Si チップに電界をかけて電子を発生させる電界放射型(FE)が用いられる。電界放射型(FE-SEM)は電子ビームが細く絞れるため、汎用 SEM に比べ高分解能観察が可能で、分解能は 4nm となる。図 3 で示すように試料に電子線を照射すると 2 次電子以外に反射電子、特性 X 線など多くの信号が発生し、これらを検出する事で様々な情報が得られる。これらのうち X 線を検出する事により ${}^6\text{C} \sim {}^{92}\text{U}$ の元素分析を行う事ができ、各元素の分布を示すマッピング像が得られる。電子線は照射後試料内部で拡散するため、分析における空間分解能は $1\mu\text{m}\phi$ となる。また、反射電子を利用し、試料内部の組成を反映した像を得ることも可能である。

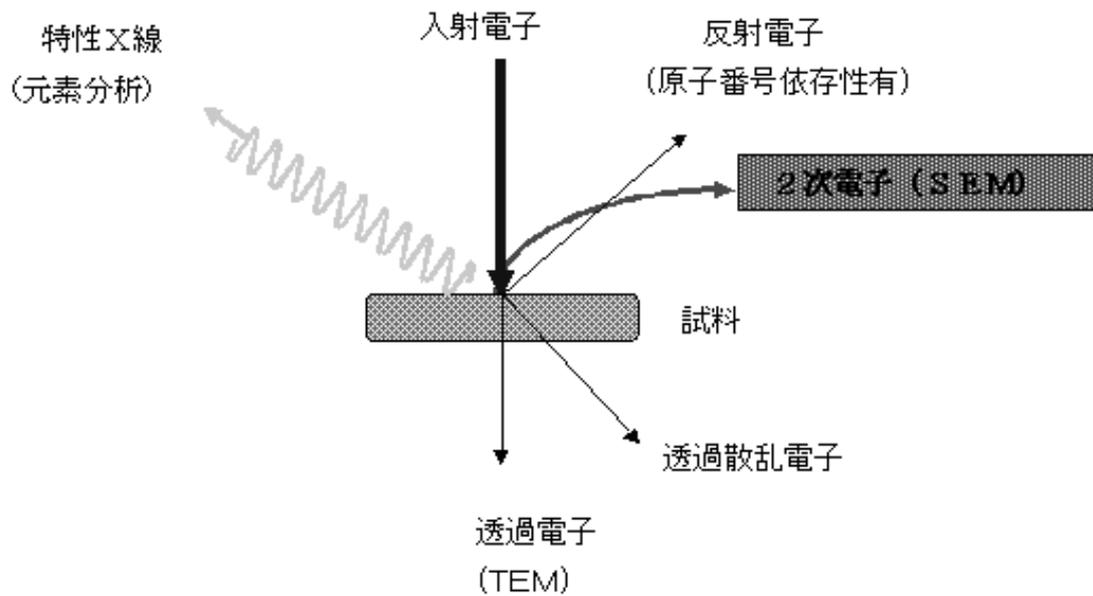


図3 様々な電子を利用した分析方法

8-3 エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) JED-2000 JEOL 製



EDS の概観

特性 X 線を測定することにより，試料中の元素の定性と定量を行う．エネル

ギー分散型の装置の構成を図 4 に示した。EDS 型スペクトロメーターは、SSD(solid state detector)と称される Si(Li)半導体検出器をマルチチャンネル波高分析回路に組み合わせた装置で、エネルギー分解能は 5.895keV(MuK α)の X 線で ~150eV である。特性 X 線の発生機構を図 5 に示す。走査電子によって K 殻に空席ができる。その空席に L 殻の電子が移り、このとき特性 X 線が放射される。この特性 X 線を測定することにより、試料中の元素の定性と定量ができる。この分析法には、WDS(波長分散法)と EDS(エネルギー分散法)がある。

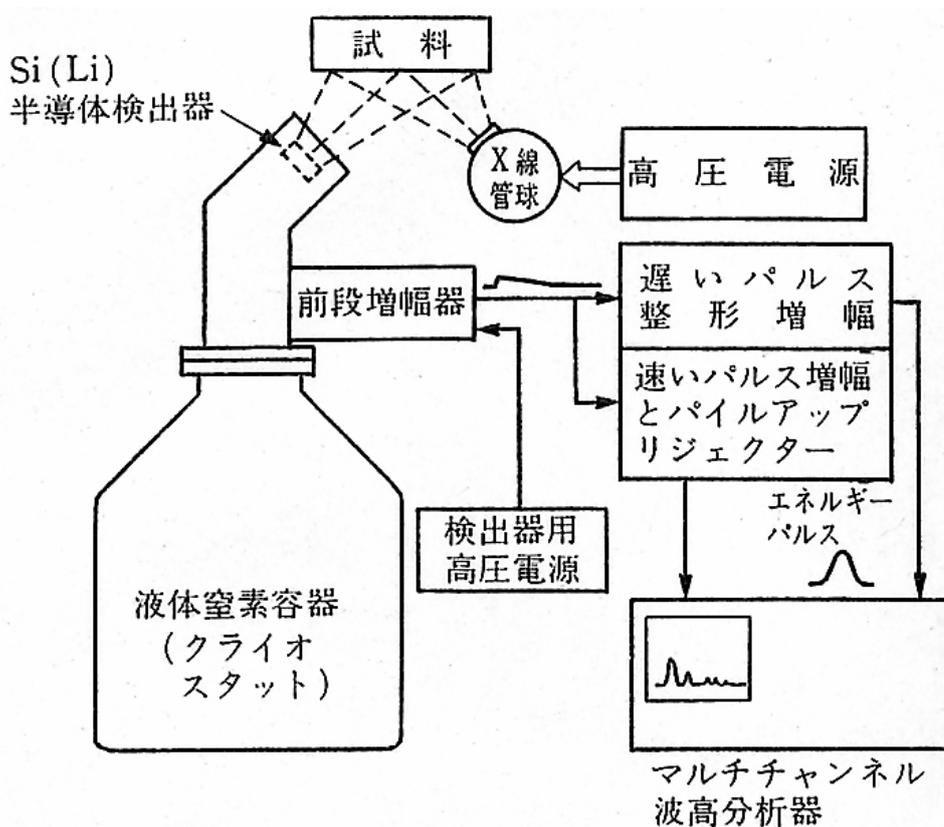


図 4 エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置

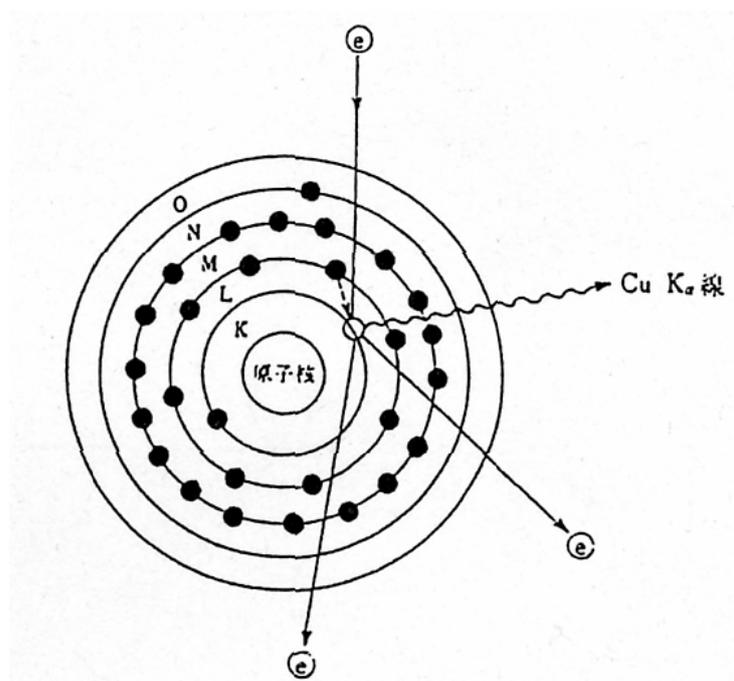


図5 特性 X 線の発生機構

8-4 透過型電子顕微鏡 (TEM) NM-200kV 顕微鏡



TEM の概観

エネルギーのそろった電子の平面波を薄膜試料に入射させると、試料中をそのまま直進する透過波の他に入射方向に対して角度 $2\theta_B$ 傾いて進む回折波が複数生じる (θ_B はブラッグ角)。試料下面に到達した電子を対物レンズで拡大すると像面では試料の拡大像 (TEM 像) になる。また像面の上にある後焦点面では透過波および各回折波がそれぞれに焦点を結び電子線回折パターンになる。

8-5 フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)

Spectrum 2000 MS/TG FT-IR パーキンエルマー社製



FT-IR の概観

有機物並びに一部無機物の分子構造および組成の分析に用いる。特に複合材料の表面や内部に存在する微小異物の同定に有効である。

分子中の原子または原子団は絶えずその位置や距離を変え運動している。その模式図を図 6 に示した。その運動は主に振動と回転であり、分子の組成によって特有な振動数 (固有振動, 基準振動) を持っている。この振動周期と同じ振動数の赤外光を照射したとき、それぞれの原子、原子団はそのエネルギーを吸

収し励起状態となる。吸収された振動周期と吸収されずに透過した振動周期を比較することにより原子、原子団の固有振動数を知ることができ、これを横軸に波数(または波長)、縦軸に透過率(または吸光度)で表示したものが赤外スペクトルである。

FT-IR は、光源部、干渉計、試料部、検出部、データ処理部の構成になっている。装置概略図を図7に示した。光源部より出た光は干渉計に入り干渉波(インターフェログラム)となり試料を通過する。その際、試料を構成する分子中の原子または原子団の振動エネルギーに対応した固有の振動数の光が吸収される。検出器で得られた信号は、コンピュータ部にてフーリエ変換され試料固有の赤外スペクトルが得られる。



図6 分子の振動モデル

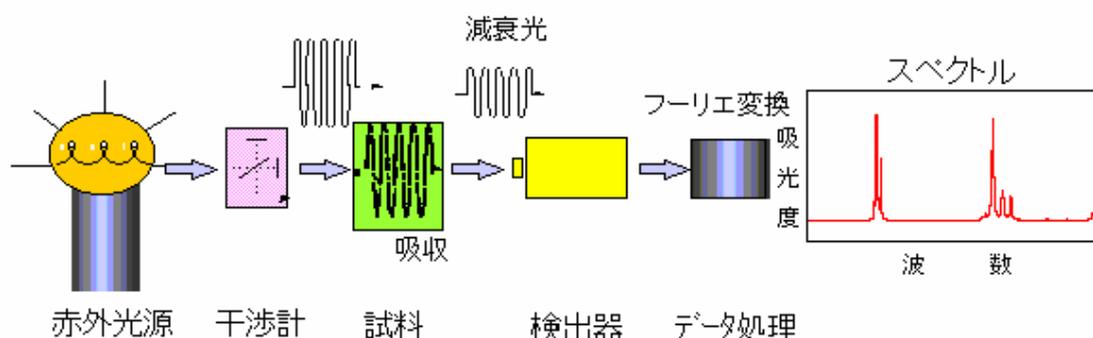


図7 フーリエ変換赤外分光光度計概略図