

均一沈殿法及び水熱法による Synroc 用アパタイト合成に関する研究の試み

永田 航^{*1}, 新村俊尋^{*1}、大川政志^{*1}

A Preliminary Study on the Synthesis of Apatite for Synroc by Homogeneous Precipitation and Hydrothermal Methods

NAGATA Ko^{*1}, NIMURA Toshihiro^{*1}, OOKAWA Masashi^{*1}

Abstract: The Synroc method is a promising technology for immobilizing high-level radioactive waste by incorporating radioactive elements into stable mineral structures. Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) has attracted attention as a Synroc candidate due to its structural stability and capability for calcium site substitution. This study investigated the synthesis of metal-doped hydroxyapatite using hydrothermal and homogeneous precipitation methods. Hydrothermal synthesis at 250°C produced highly crystalline apatite crystals up to 70 μm. At 200°C, Co^{2+} and Ni^{2+} formed single-phase solid solutions, while Cu^{2+} and Mn^{2+} generated by-products. Homogeneous precipitation at 120°C enabled Cr^{3+} and Mn^{2+} incorporation, but Ni^{2+} formed a different phase. Rare earth elements (La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+}) preferentially formed rare earth phosphates rather than substituting into the HAp structure. These results demonstrate that metal ion incorporation is highly dependent on ionic properties and synthesis conditions, requiring careful method selection for Synroc applications.

Key Words: SYNROC Method, Apatite, Hydrothermal Synthesis, Homogeneous Precipitation Method

1. 緒言

高レベル放射性廃棄物 (HLW) の処理は、原子力エネルギーの持続可能性を確保する上で重要な課題である。現在、HLW の処理にはガラス固化法が一般的に用いられるが、浸出率の低下や安定性向上の観点から、SYNROC 法が有望な代替技術として注目されている[1][2]。SYNROC 法では、天然鉱物を模倣した材料を用いて放射性元素を結晶構造内に固定するため、優れた化学的・熱力学的特性を発揮する。しかし、製造コストの高さや製造工程の複雑さが課題となっている。ハイドロキシアパタイト (HAp) は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の組成を有するアパタイトの一種であり、安定した結晶構造と、カルシウムサイトを多様な金属イオンで置換可能であることから、SYNROC材料として注目されている[2][3]。また、構造中の OH 基は他の陰イオンと交換され、フッ素アパタイト (FAp) や炭酸アパタイトなど、多様なアパタイト誘導体へと変化する。

本研究では、水熱法と均一沈殿法の2つの手法を用いて遷移金属イオンを含有するアパタイトの合成を試みた。水熱合成法は、高温高圧環境で溶液を反応させることで、結晶性の高い試料を得る手法である[3]。この方法は、均一分散系から均一な微粒子を得ることが可能であり、結晶性に優れる。一方、均一沈殿法は、尿素の加水分解により溶液内の pH を均一に上昇させ、沈殿をゆっくり析出させる手法である[4][5]。この方法は特別な装置を必要とせず、簡便に実施可能である。

本研究では、これら2つの手法を用いて遷移金属イオン含有アパタイトを合成し、各手法が生成物の構造や形態に与える影響を評価することを目的とした。

2. 実験手法

2.1 水熱法

0.5 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (10 mL) と 0.3 mol/L Na_2HPO_4 溶液 (10 mL) を混合し、1 mol/L NaOH 溶液を滴下して pH を 12 に調整した。pH 調整後の溶液はスラリーとなった。このスラリーをガラス容器もしくは自作の銅管セルに密封し、オートクレーブを用いて 200~250°C で加圧反応を行った。反応終了後、試料を吸引ろ過し、純水で洗浄した後、100°C で 24 時間乾燥させた。

*1 物質工学科

Department of Chemistry & Biochemistry

2.2 均一沈殿法

HAp の合成は均一沈殿法により行った。まず、硝酸カルシウム四水和物 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、リン酸水素二アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、および尿素を含む硝酸溶液を前駆体溶液として調製した。この溶液に 28%アンモニア水を滴下して pH を 2.2 に調整した後、還流冷却器を備えた容器内で加熱処理を施した。この合成法を基本として、添加物と熱処理条件を変えて合成を行った。遷移金属を添加しない場合には、前駆体溶液をそのまま用い、100°Cまたは120°Cで加熱した。遷移金属を添加する場合は、前駆体溶液の調製段階で、 Ca^{2+} に対して 10 mol%に相当する量の各種遷移金属塩 (Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , La^{3+} , Eu^{3+} など) を添加した。ただし、酸化ユウロピウム(III) (Eu_2O_3) は、あらかじめ 0.5 mol/L 硝酸に溶解させたものを使用した。この場合の加熱条件は 120°C、70 時間とした。

2.3 試料評価

合成試料の分析は以下のように行った。結晶構造の同定は、X 線回折(XRD)装置 (PANalytical 社製, X'Pert PRO) を用いて行った。測定は、X 線源に Cu K α 線 (波長 1.5418 Å) を用い、 $2\theta = 10 \sim 60^\circ$ の範囲で回折パターンを取得した。

試料の形態観察評価には、光学顕微鏡 (OLYMPUS 社製, CX43) を用いて行った。観察には 10 倍および 20 倍の対物レンズ (OLYMPUS, PLCN40X) を使用し、必要に応じて偏光アタッチメント (OLYMPUS, CX3-KPF) を装着して偏光観察を実施した。観察像は HD カメラ (株式会社アドヴァンビジョン製, AdvanCam-HD1080PD) を介して記録し、試料のサイズはマイクロスケールスライド (ワトソン株式会社製, 177-401C) を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 水熱法による合成

Ren ら[6]による手法では HAp 結晶の合成に至らなかったため、合成条件を再検討し、先行研究とは異なり NaHCO_3 を添加しない水熱合成法を試みた結果、アパタイト結晶が合成され炭酸を含む $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_{0-0.1}(\text{OH})_{1-3}$ と同定された (ICSD 98-017-1549)。

まず、水熱処理前のスラリー状の前駆体について評価を行った。簡易偏光顕微鏡観察では約 10 μm の粒子が確認された一方、粉末 XRD 測定ではブロードな回折ピークが観測された (Fig. 1(a), Fig. 2(c))。このことから、前駆体は微細な結晶子の凝集体であることが示唆された。次に、この前駆体スラリーを用いて、反応温度が結晶成長に及ぼす影響を検討した。ガラス管を用いた 200°C (圧力約 1.0 MPa) での水熱合成で

は 50 μm 未満の結晶が得られた (Fig. 1(b))。さらなる結晶性向上を目指し、銀ろうで密閉した銅管を用いて 250°Cでの高温合成を試みたところ、最大で約 70 μm に達する粒状結晶へと大きく成長した (Fig. 1(c))。この結晶性の向上は XRD 測定によっても裏付けられ、250°Cで合成した試料は 200°Cの試料に比べて回折ピークが先鋭化した (Fig. 2(b))。

しかしながら、250°Cでの合成に用いた銀ろう付け銅管法は、不十分な接着による密閉不良が頻発し、再現性のある合成が困難であった。そのため、様々な金属イオンの添加が生成相に及ぼす影響の評価は、より安定して合成が可能なガラス管を用い、200°Cの条件下で行った。

まず、 NaHCO_3 を添加せずに各種遷移金属イオン (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) を添加した試料について検討した結果を Fig. 3 に示す。無添加試料、Co 添加試料、および Ni 添加試料では HAp 構造を持つ相 (以下、HAp 相) が単一相として生成した。特に Co 添加試料では、XRD プロファイルのピーク位置が参照パターン (ICSD 98-017-1549) と完全に一致し、 Co^{2+} が Ca^{2+} サイトに置換固溶した HAp 単一相の合成に成功した。Ni 添加試料についても、適切な合成条件の確立により単一相の HAp が得られた。これに対し、Cu 添加試料および Mn 添加試料では、HAp 相に加えて副生成物とみられるピークが観測され、これらのイオンは本合成条件下では完全な固溶体形成が困難であることが示された。 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} はいずれも 2 価の陽イオンであり、そのイオン半径 (Shannon の 6 配位イオン半径: Co^{2+} 88.5 pm, Ni^{2+} 83 pm, Cu^{2+} 87 pm, Mn^{2+} 97 pm) は Ca^{2+} (114 pm) よりも小さい。電荷とイオン半径の観点からは、これらのイオンはいずれも Ca^{2+} サイトへの置換固溶が可能と考えられる。しかし、実際には Co^{2+} および Ni^{2+} が完全な単一相を形成し、 Cu^{2+} および Mn^{2+} では副生成物が生成した。この固溶挙動の違いは、イオン半径や電荷だけでは説明できず、各イオンの化学的性質や合成条件 (pH、温度、反応時間など) との相互作用が影響していると考えられる。

一方、 NaHCO_3 を添加して合成を行った試料についても検討した。Mn 添加試料では、 NaHCO_3 なしの場合と同様に、HAp の回折パターンと概ね一致するものの、副生成物の生成が確認された。さらに、SYNROC としての応用が期待される Nd 添加試料では、HAp 相の生成も確認されたものの、参照パターンと一致しない多数のピークが観測され、別の結晶相が主生成物であることが示唆された。

以上の結果から、250°Cでの高温高圧下での水熱法は、アパタイトの結晶成長を促進し高い結晶性を得る上で有効な手法であることが示された。一方で、200°Cの条件下で行った金属イオン添加実験では、添加するイオン種によって生成相が大きく異なることが明らかとなった。特に、 Co^{2+} および Ni^{2+} は

良好な固溶挙動を示し、HAp 構造への完全な置換固溶が達成された。これに対し、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} については副生成物の生成が確認され、 Nd^{3+} では別の結晶相が主生成物となった。副生成物の同定と固溶条件の最適化は今後の課題である。

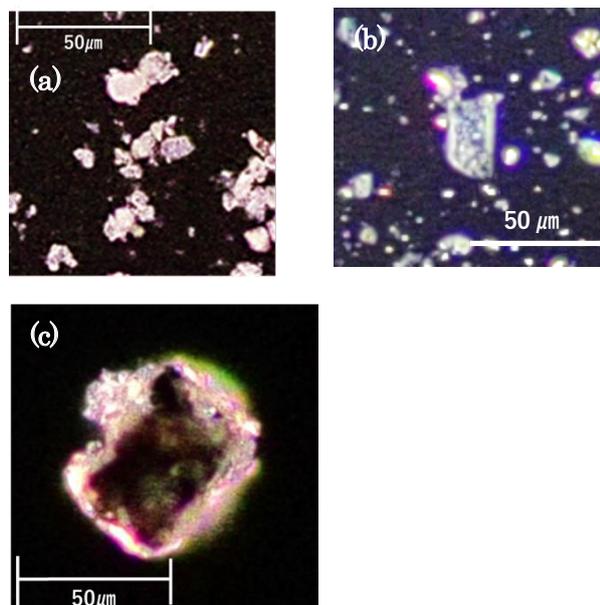


Fig. 1 水熱合成されたアパタイトの簡易偏光顕微鏡写真 (a)前駆体 (b)200°Cでの水熱合成試料 (c)250°Cでの水熱合成試料

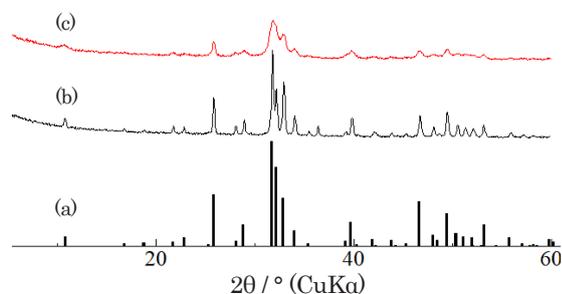


Fig. 2 水熱合成法で得た試料の XRD プロファイル (a)ICSID (98-017-1549) (b) 250°Cにおける水熱合成試料 (c) 前駆体スラリー

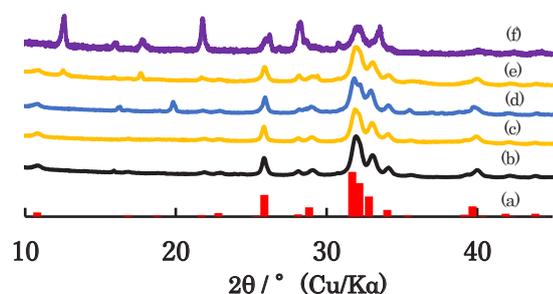


Fig. 3 水熱合成法で得た試料の XRD プロファイル (200°C、24 時間) (a)ICSID 98-017-1549 (b)無添加 (c) Ni^{2+} 添加 (d) Mn^{2+} 添加 (e) Nd^{3+} 添加 (f) Nd^{3+} 添加

3.2 均一沈殿法による合成

水熱法では高い結晶性が得られる一方で、副生成物の生成や再現性の問題が見られた。そこで、より穏和な条件下での合成法として、尿素の加水分解を利用した均一沈殿法[4][5]を検討した。まず基準試料として、遷移金属を添加せずに合成した試料について、加熱温度 (100°C、120°C) が生成物に与える影響を評価した。なお、120°Cで合成した際の反応終了後の溶液 pH は 7.65 であった。Fig. 4 に各温度で合成した試料の XRD プロファイルを HAp の参照パターン (ICSD 98-017-1549) と比較して示す。また、Fig. 5 に光学顕微鏡写真を示す。両試料の回折パターンは参照パターンとよく一致しており、主生成物が HAp であることが確認された。特に 120°Cで合成した試料は、100°Cの試料と比較して回折ピークの半値幅が小さく先鋭化しており、結晶性が向上していることが示唆された。この結果を踏まえ、以降の実験は 120°Cの条件で実施した。

次に、添加した遷移金属イオンが生成物の結晶構造に及ぼす影響を評価した。 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、および Ni^{2+} を添加した試料の XRD プロファイルを Fig. 6 に、光学顕微鏡写真を Fig. 7 に示す。 Cr^{3+} および Mn^{2+} を添加した試料の XRD プロファイルは、いずれも HAp の参照パターンと概ね一致した。この結果は、これらのイオンが HAp 結晶構造中の Ca^{2+} サイトを置換し、HAp 構造を維持した固溶体が生成したことを強く示唆するものである。光学顕微鏡観察からは、これらの試料が粒状結晶と針状結晶から構成されていることが確認された (Fig. 7(a), (b))。 Cr^{3+} (イオン半径: 75.5 pm, 6 配位高スピン) および Mn^{2+} (イオン半径: 97 pm, 6 配位高スピン) は、 Ca^{2+} (イオン半径: 114 pm) よりも小さいイオン半径を持つが、均一沈殿法の穏和な条件下においても HAp 構造への固溶が可能であることが示された。

これに対し、 Ni^{2+} を添加した試料の XRD プロファイルでは、HAp に帰属されない多数の明瞭な回折ピークが観測され、HAp とは異なる結晶相が主生成物であることが示された (Fig. 6(d))。光学顕微鏡観察では平板状の結晶と粒状結晶が観察され (Fig. 7(c), (d))、 Cr^{3+} および Mn^{2+} 添加試料とは明確に異なる形態を持つことが明らかになった。興味深いことに、水熱法 (pH 12、200°C) では単一相の HAp が形成されたのに対し、均一沈殿法 (初期 pH 2.2、最終 pH 7.65、120°C) では別の結晶相が主生成物となった。この対照的な挙動は、 Ni^{2+} を含む副生成物 (おそらくニッケルリン酸塩) の析出 pH 領域が HAp よりも低いため、均一沈殿法の低 pH 段階で優先的に析出したためと推測される。一方、水熱法では初期から高 pH 条件が維持されるため、副生成物の析出が抑制され、HAp への固溶が促進されたと考えられる。

希土類元素 (La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+}) を添加した試料の XRD プロファイルを Fig. 8 に、光学顕微鏡写真を Fig. 9 に

示す。なお、 Eu^{3+} を添加した試料の反応終了後の pH は 8.77 であった。いずれの希土類元素を添加した試料においても、HAp の回折パターンに加えて、副生成物に帰属される明瞭な回折ピークが観測された (Fig. 8)。これらのピークを同定するため、代表的な La^{3+} および Nd^{3+} 添加試料について、希土類リン酸塩の参照パターンとの詳細な比較を行った (Fig. 10)。その結果、副生成物のピークは LaPO_4 および NdPO_4 の参照パターンとよく一致しており、希土類イオンが HAp 構造に固溶するのではなく、リン酸イオンと優先的に反応して独立した希土類リン酸塩相を形成したことが明らかとなった。光学顕微鏡観察からは、針状および粒状の結晶に加えて、希土類リン酸塩と考えられる異なる形態の結晶が混在していることが確認された (Fig. 9)。

以上の結果から、均一沈殿法による遷移金属および希土類イオンの固溶挙動は、イオン種に大きく依存することが明らかとなった。 Cr^{3+} および Mn^{2+} は HAp 構造を維持したまま固溶体を形成した。興味深いことに、 Mn^{2+} は水熱法では副生成物を生成したが均一沈殿法では良好な固溶体を形成し、逆に Ni^{2+} は水熱法では単一相を形成したが均一沈殿法では固溶が困難であった。この挙動の逆転は、各金属イオンを含む化合物の析出 pH 域と HAp の析出 pH 域との相対的な関係に起因すると推測される。 Ni^{2+} 系化合物は HAp よりも低 pH 域で析出するため均一沈殿法では副生成物として分離し、 Mn^{2+} 系化合物は HAp と近い pH 域で析出するため共沈により固溶体を形成すると考えられる。希土類元素 (La^{3+} : 117 pm、 Ce^{3+} : 115 pm、 Nd^{3+} : 112 pm、 Eu^{3+} : 108 pm、いずれも 6 配位) を添加した系では、HAp と共に希土類リン酸塩 (RE-PO_4) が副生した。これらのイオンは 3 価の電荷を持つため、 Ca^{2+} (2 価) との置換には電荷補償機構が必要となるが、本合成条件下では十分に機能せず、希土類イオンはリン酸イオンと優先的に反応して安定な希土類リン酸塩を形成したと考えられる。

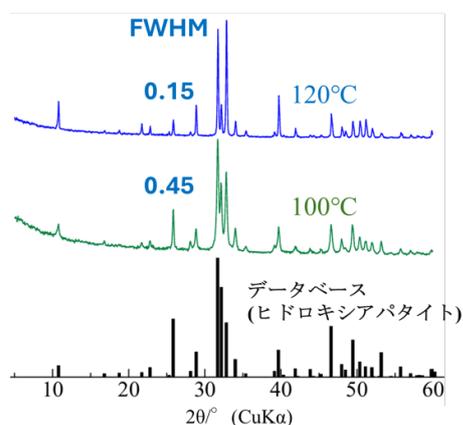


Fig. 4 均一沈殿法で得た試料の XRD プロファイル (無添加, 24 時間) (a) ICSD 98-017-1549 設定温度 (b) 100°C (c) 120°C

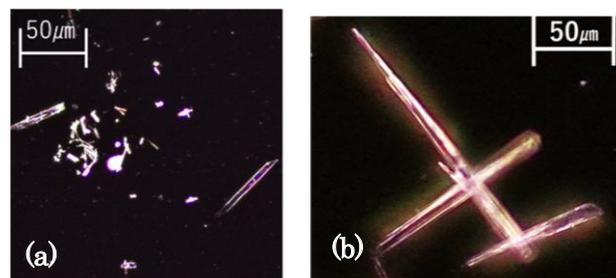


Fig. 5 均一沈殿法で得た試料の顕微鏡写真 (a) 100°C で合成した試料 (b) 120°C で合成した試料

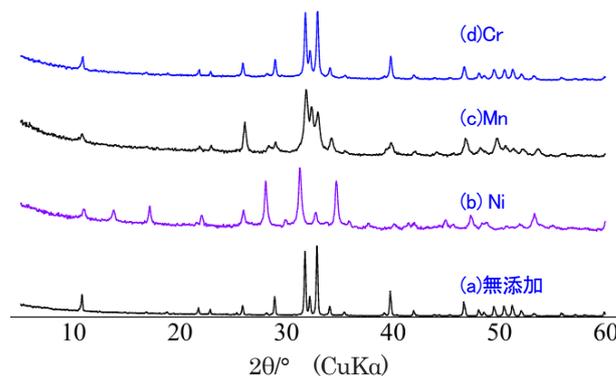


Fig. 6 均一沈殿法で得た試料の XRD プロファイル (120°C, 24 時間) (a) ICSD 98-017-1549 (b) Ni^{2+} 添加 (c) Mn^{2+} 添加 (d) Cr^{3+} 添加

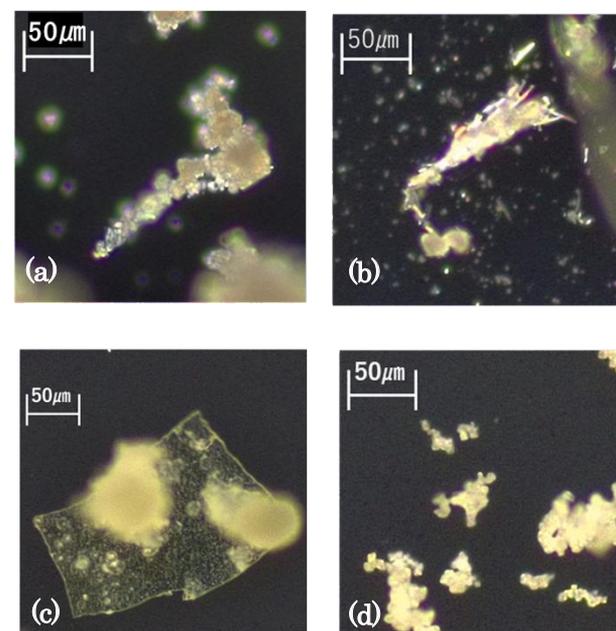


Fig. 7 均一沈殿法試料の顕微鏡写真 (a) Mn 添加試料 (b) Cr 添加試料 (c) Ni 添加試料① (d) Ni 添加試料②

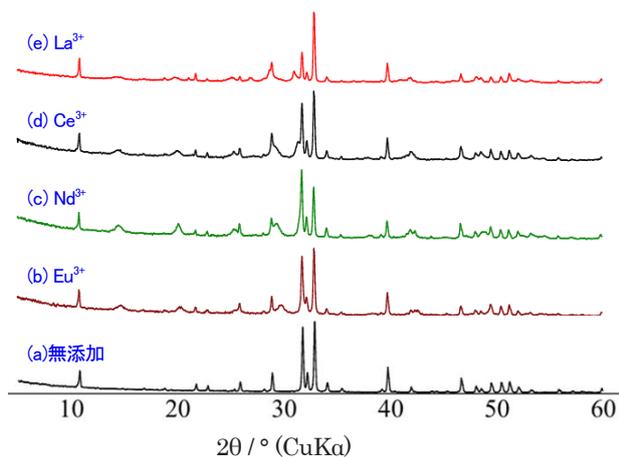


Fig. 8 均一沈殿法で得た試料の XRD プロファイル (120°C、24 時間)
(a)無添加 (b)La³⁺添加 (c)Ce³⁺添加 (d)Nd³⁺添加 (e)Eu³⁺添加

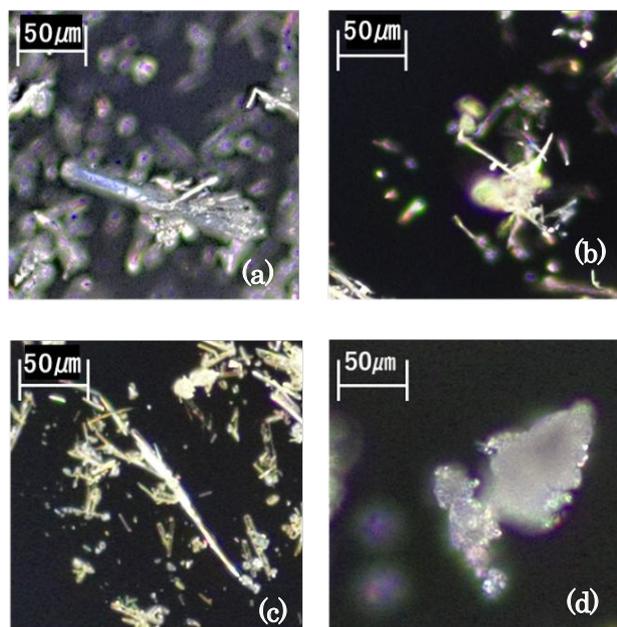


Fig. 9 均一沈殿法で得た試料の光学顕微鏡写真 (120°C、24 時間)
(a)La³⁺添加 (b)Ce³⁺添加 (c)Nd³⁺添加 (d)Eu³⁺添加

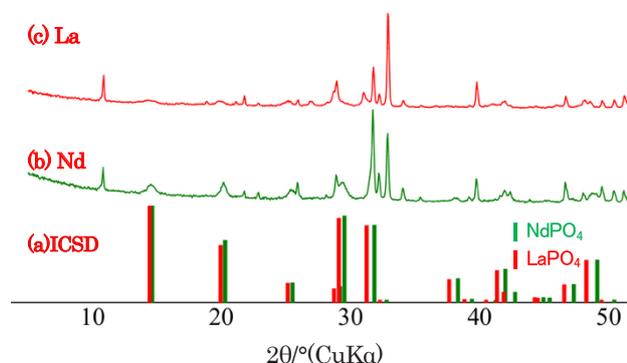


Fig. 10 希土類リン酸塩の参照パターンと均一沈殿法で得た試料の XRD プロファイルの比較 (120°C、24 時間) (a) NdPO₄ と LaPO₄ の ICSD (b) Nd³⁺添加 (c) La³⁺添加

4. 結言

本研究では、水熱法および均一沈殿法による遷移金属含有アパタイトの合成を比較検討した。水熱法 (250°C) は高い結晶性 (最大 70 μm) を得る上で有効であり、200°C の条件下では Co²⁺ および Ni²⁺ の単一相固溶体の合成に成功した。一方、均一沈殿法 (120°C) は簡便な手法であり、Cr³⁺ および Mn²⁺ の固溶体形成に成功した。興味深いことに、Mn²⁺ と Ni²⁺ は両手法で逆の挙動を示した。この逆転は、各金属イオンを含む化合物の析出 pH 域と HAp の析出 pH 域との相対的な関係に起因すると推測される。均一沈殿法では尿素の加水分解により pH が段階的に上昇するため、低 pH 域で析出する化合物 (Ni²⁺ 系、おそらくニッケルリン酸塩) は副生成物として分離し、HAp の析出 pH 域に近い化合物 (Mn²⁺ 系) は共沈により固溶体を形成する。一方、水熱法では初期から高 pH 条件が維持されるため、低 pH 域での副生成物形成が抑制され、Ni²⁺ の HAp への固溶が促進される。

両手法において、希土類元素 (La³⁺、Ce³⁺、Nd³⁺、Eu³⁺) は HAp 構造に取り込まれず、希土類リン酸塩 (RE-PO₄) を優先的に形成した。これは、3 価イオンの電荷補償機構が本合成条件下では十分に機能しないためと考えられる。

したがって、アパタイト構造材料を SYNROC として利用するには、固定化対象の核種に応じた合成法の選択が必須である。Co²⁺ や Ni²⁺ には水熱法が、Cr³⁺ や Mn²⁺ には均一沈殿法が適している。希土類元素の固溶化には、電荷補償機構の導入 (Na⁺ や Si⁴⁺ の共添加など) や初期 pH の最適化など、さらなるプロセスの最適化が必要である。

5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度および令和 6 年度原子力育成事業・学生研究課題の研究経費によって実施した。本研究の遂行にあたり、多大なるご支援を賜った関係者の皆様に深く感謝の意を表す。

参考文献

- [1] 原子力委員会：原子力白書，1988.
- [2] 電力中央研究所：高レベル放射性廃棄物のシンロック固化法に関する調査，研究報告，1984.
- [3] 永田夫久江，横川善之：水熱反応法による水酸アパタイトの形態制御，無機マテリアル，4，268，1997，pp.246-250.
- [4] 木下真喜雄，岸岡昭，林英子，板谷清司：均一沈殿法による繊維状リン酸カルシウムの合成と加熱変化，石膏と石灰，219，1989，pp.79-87.

[5] 相澤守, 木下真喜雄, 山田耕二, 板谷清司, 岸岡昭: 均一沈殿法による炭酸含有水酸アパタイトの合成およびその形態におよぼす添加剤の影響, 無機マテリアル, 5, 276, 1998, pp.387-397.

[6] Ren, F., Ding, Y., Leng, Y.: Infrared spectroscopic characterization of carbonated apatite: A combined experimental and computational study, CrystEngComm, 15, 2013, pp.2137-2146.