

土壤粘土鉱物を用いた熔融塩電解による熱電変換材料の探索

Investigation of thermoelectric material formation by molten salt electrolysis using soil clay minerals

本田充紀^{1,*}, 後藤琢也², 金田結衣¹, 村口正和³, 小田将人⁴, 石井宏幸⁵, 矢板毅¹

¹ 日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方 2-4

² 同志社大学 理工学部

〒610-0394 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3

³ 北海道科学大学 工学部

〒006-8585 北海道札幌市手稲区前田 7-15-4-1

⁴ 和歌山大学 システム工学部

〒640-8510 和歌山県和歌山市栄谷 930

⁵ 筑波大学 数理物質科学研究科

〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Mitsunori Honda^{1,*}, Takuya Goto², Yui Kaneta¹, Masakazu Muraguchi³, Masato Oda⁴,
Hiroyuki Ishii⁵, and Tsuyoshi Yaita¹

¹ Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirakata, Tokai, 319-1195, Japan

² Doshisha University 1-3, Tataramiyakodani, Kyotanabe, Kyoto, 610-0394, Japan

³ Hokkaido University of Science, 7-15-4-1, Teineku-Maeda, Sapporo, Hokkaido, 006-8585, Japan

⁴ Wakayama University, 930m Sakaedani, Wakayama, Wakayama, 640-8510, Japan

⁵ University of Tsukuba, 1-1-1, Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8573, Japan

1 はじめに

福島第1発電所事故に伴い放出された大量の放射性セシウム(以下:Cs)を含む汚染土壌の減容および再生利用は解決すべき喫緊の課題である。除染によって集められた除去土壌は現在も中間貯蔵施設に保管されている。我々は除染と再生利用の両立を目指し熔融塩法を開発している。汚染土壌の主成分でありCsが強く吸着することが知られている風化黒雲母($(K(Mg, Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH, F)_2$)とアルカリ混合塩(Ca^{2+}, Na^+)を高温で溶解・再結晶する手法(熔融塩法)を用い、ほぼ100%のCs除去(検出限界以下)と、元の雲母とは異なるケイ酸塩鉱物(普通輝石($Ca, Mg, Fe)_2Si_2O_6$ 、和田石 $Ca_6Al_5Si_2O_{16}Cl_{13}$)や、まったく異なる鉱物(方解石 $CaCO_3$ 、赤鉄鉱 Fe_2O_3)を得ることに成功した[1]。再生利用へむけた機能性材料の合成へ向け、新たに電気分解を加えた熔融塩電解法に取り組み、熔融塩法と同様Csの除去と、熔融塩法で得られた結晶とは異なる結晶を得た[2]。そこで、得られた結晶の機能性探索を目的とし、熱電物性に対する検討を行った。

2 実験

基本となる試料にはCsが飽和吸着した風化黒雲母を用いた。熔融塩電気化学法では、 $NaCl-CaCl_2$ 混

合塩を用いた。熔融塩電解炉を用い、石英セルにより700°Cに加熱した。ポテンショスタット(ALS 600E)による定電位により電解還元を行った。作用極にはPtメッシュ電極、参照極にはAg/AgCl電極、対極にはグラッシーカーボン電極を用いた。風化黒雲母はPtメッシュ電極へ装填して反応を行った。今回1.4Vの還元電位に固定し、700°Cで2時間反応を行った。熔融塩電解後の試料は複数回水洗し遠心分離後に80°C乾燥処理を行った。基本組成は蛍光X線分析(XRF)(EDX-8100, Shimadzu co. Ltd.)による組成分析を実施した。結晶構造についてはX線回折法(XRD)(Smart lab II Rigaku co. Ltd.)により調べた。また土壤粘土鉱物に含まれるFeの価数変化についてはXAFS分析により行った。熱物性についての熱拡散率測定はLFA467(Netzsch Japan)により行った。試料は(1)Csが吸着した風化黒雲母と(2)熔融塩電解した風化黒雲母を比較検討した。

3 結果および考察

まず(1)Csが吸着した風化黒雲母と(2)熔融塩電解した風化黒雲母のXRF分析を行った。(1)の試料はSi, Fe, Al, Mg, K, Csであり、Csを除いては環境負荷の低い元素により構成される。また(2)の熔融塩電解した試料でCsが除去されている(検出限界以下)ことを確認した。

次に XRD による構造解析を行った結果を図 1 に示す。(1) は Cs が吸着した風化黒雲母のパターン(黒線)、(2) は熔融塩電解した風化黒雲母(赤線)を示す。(1)の Cs が吸着した風化黒雲母では 8.7° 付近にシリケート構造による底面反射のパターンを確認した(●印)。これは Cs が WB に吸着しており、層間に取り込まれた構造を意味する。また、(2)のパターンでは、8.7° 付近のピークは高角側にシフトしていることを確認した。また新たに▲印で示すパターンを確認した。XRF 分析では Cs が未検出であったことから熔融塩電解過程で Cs は除去されて層間が閉じるとともに、新たな結晶相が合成されたことを意味する。

熔融塩電解による電解還元効果について Fe の価数変化を XAFS 分析により調べた結果を図 2 に示す。①WB の pre-edge において、ブロードなピークを 7110.6 eV に確認した。Fe の Pre-edge ピークは、Fe²⁺ の場合は 7111.2 eV 付近であり、Fe³⁺ は 7113.5 eV あることが知られている。このことから WB 中の Fe は Fe³⁺/Fe²⁺ が混在していることが分かった。①'の混合塩添加・700°C 加熱の場合は 7113.4 eV にピークを確認した。Fe³⁺ は 7113.5 eV であることから Fe は Fe³⁺ の Fe₂O₃ 構造であることが分かった。一方②のお混合塩添加・-1.4V・700°C の場合、7110.1 eV にピークを確認した。すでに示した①よりも 0.5 eV 低エネルギー側にシフトしており、Fe²⁺ の結果と一致している。このことから Fe₃O₄ 構造の合成が予想される。

Fe₃O₄ は熱電材料の一つであることから熱電物性について検討した。熔融塩電解により得られた試料を均一に粉碎した後ペレット成型し、熱物性についての熱拡散率測定を行った結果を図 3 に示す。①の熔融塩電解未処理の時は、熱拡散率が低く、また温度による依存性もほとんどないことが分かった。一方で、②の熔融塩電解した試料は、未処理に対して熱拡散率が高く、また温度依存性があることを確認した。今後は、さらなる結晶相の同定、熱電物性(ゼーベック係数や熱伝導率)評価を行うことで、熱電材料としての評価指数である ZT の算出を行い、土壤粘土鉱物を利用した熱電変換材料の素質を明らかにする。

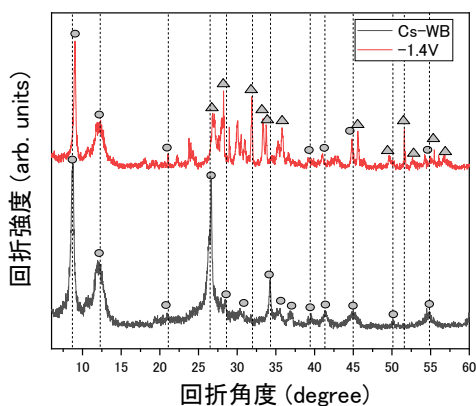


図 1 X 線回折パターン①Cs 吸着 WB(黒線・●印) ②NaCl-CaCl₂ 熔融塩下において-1.4V にて電解処理した Cs 吸着風化黒雲母(赤線・▲印)

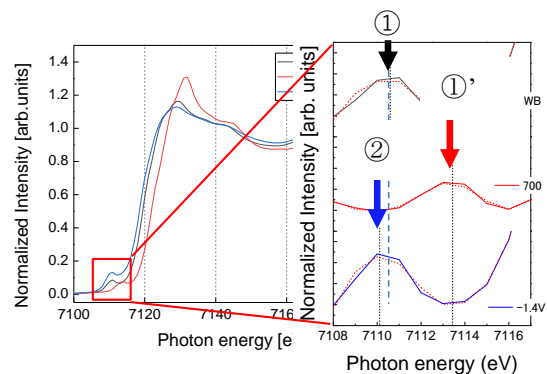


図 2 : ①WB, ①'混合塩添加・700°C, ②混合塩添加・-1.4V・700°C 処理試料の Fe K-edge XAFS スペクトル

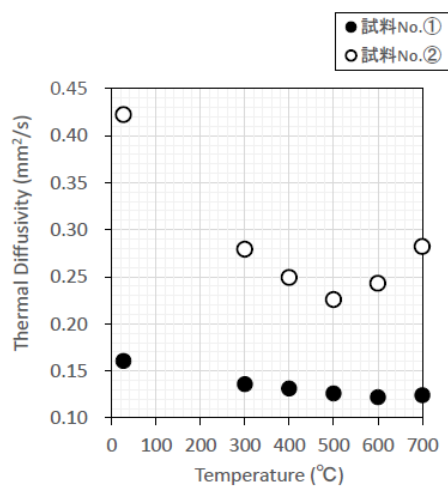


図 3 熱拡散率測定結果①Cs 吸着 WB ②NaCl-CaCl₂ 熔融塩下において-1.4V にて電解処理した Cs 吸着風化黒雲母

参考文献

[1] M. Honda, et al., ACS Omega. 2 (2017) 8678–8681. 10.1021/acsomega.7b01304
 [2] M. Honda, et. al., AIMS Electron. Electr. Eng. 3 (2019) 102–110. 10.3934/ElectrEng.2019.2.102
 * honda.mitsunori@jaea.go.jp