



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on electrochemical immobilization of Prussian blue on carbon fiber and the adsorption behavior of cesium ions on the adsorbent [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	山下, 綾乃
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第13115号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70378
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ayano_Yamashita_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士（環境科学）

氏 名 山下 綾乃

学 位 論 文 題 名

Studies on electrochemical immobilization of Prussian blue on carbon fiber and the adsorption behavior of cesium ions on the adsorbent
(プルシアンブルーのカーボンファイバー上への電気化学的固定化およびセシウムイオンの吸着挙動に関する研究)

2011年3月11日の東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の事故により、環境中へ様々な放射性核種が多量に放出された。特に ^{137}Cs は30.2年の半減期を有し、長期的な影響が懸念されるため、早急な除去が必要とされている。これまで様々なCs除去に関する検討が行われており、中でもプルシアンブルー(PB)およびその類似体を用いた検討が多数なされている。PBは非常に高いCsに対する選択性を持つが、微細な粉末の形態をとるため吸着後の回収が困難であること、また高pH領域での安定性に乏しいことなどの問題を有している。

多数の報告の中で、PB修飾吸着材の作製には主に繊維の原料溶液への浸漬や、アルギン酸ゲル中への封入による成形、磁性粒子上への合成などの手法が用いられている。中でも電解合成法は簡便かつ短時間でPBを電極に固定化するために有効と考えられる。しかしこれまでの研究では少量のPBを電極上に固定化し、バイオセンシングへ適用するものがほとんどであり、吸着材の作製への応用例はほとんどない。そこで本研究では環境中へ拡散したCsの回収を目的とし、PBを電気化学的にCF上に固定化し回収性の向上を図ると同時に、作製した吸着材の Cs^+ への吸着挙動に関する調査を行った。

第一章は序論として、Csによる汚染とその除去法について概説し、PBの合成とPBを修飾した吸着材のCs除去への利用法について述べた。

第二章では、電気化学的手法によるPBのカーボンファイバー(CF)への固定化と Cs^+ 吸着への適用性について述べた。CFは有機繊維を燃焼し炭素化することで作製され、導電性と化学的安定性を有する。この特性から、CFは電極として電気化学的な汚染物質除去にも活用されている。本研究ではPBを電解合成によりCF上に積層する条件を見出した。PBは $\text{Fe}^{3+/2+}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ が異なる電荷の鉄イオン同士で組み合わせることで生成する。そこで原料として $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ と Fe^{3+} が共存した溶液中のCFに電位を印加し、 Fe^{3+} を還元することによって電極上に Fe^{2+} を生成し、それと $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ との反応によりCF電極表面にPBを直接合成した。このとき印加する電位を変化させることで、CF上に生成するPBの積層形態に大きな違いが現れた。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ および $\text{Fe}^{3+/2+}$ の酸化還元ピークの位置関係から、約0.6 Vの Fe^{3+} の還元開始から、約0.35 Vの $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の酸化ピークまでの電位範囲においてPBがCF上に固定化されることが確認された。0.35 Vの電位により固定

化したPBについてSEM観察を行ったところ、CF表面にPBが輪のように巻きついたビーズ細工状の構造が確認された。また0.5 V、0.6 Vの電位によって作製した場合には、CF表面を覆う島状の薄層として固定化された。作製したPB固定化CF(PB-CF)について、水中からのCs⁺の吸着挙動について検討を行った。その結果、0.35 Vの電位印加により作製したPB-CFの厚い層構造によって、本来PBが分解するpH11においても安定したCs⁺の吸着挙動が確認された。

第三章では、第二章で作製したPB-CFについて、より詳細なCs⁺吸着挙動を検討した。3種類の条件で作製したPB-CFについて、擬1次・擬2次反応速度式および吸着等温式を用いた検討を行った。PB-CFによるCs⁺の吸着挙動の特徴として、印加電位0.5、0.6 Vのような島状の薄層構造を有するPB-CFでは吸着速度が速い一方、0.35 Vのようなビーズ状の厚い層構造を有するPB-CFでは吸着速度が低下した。しかしながら、0.35 Vにおける最大吸着量は他と比べ増加した。この時の最大吸着量は約9.20 mg/gであると見出された。PB-CFを吸着材として使用する場合、土壌溶出液等に用いられる可能性のあるシュウ酸等が共存した条件でのCs⁺の吸着についても考慮する必要がある。しかしながらシュウ酸はPBを分散させ、コロイド溶液を形成する特徴がある。そこでPB-CF上に電解重合によってポリアニリンを合成し、表面保護を試みた。その結果、正電荷を有するポリアニリンの被膜によってシュウ酸によるPBの分散を防ぐことが可能となった。これにより、高pHへの耐性に加えて、他種イオンやシュウ酸等の共存下でのCs⁺吸着材としてのPB-CFの利用性が向上した。

第四章では、PBを用いたCs⁺の検出法について検討した。過去の報告の中で、Cs⁺の存在がPBからの鉄の溶出を抑制する可能性について言及したものがあること、また二、三章で行った実験の中でも、Cs⁺存在下と非存在下では塩基性溶液中でのPBの安定性が異なり、Cs⁺存在下ではPBの分解と水酸化鉄生成に伴う色変化が抑制されることを確認している。そこでCs⁺共存下でのPBの分解挙動の変化についてより詳細に検討し、PBを用いたCs⁺の簡易検出法の確立を試みた。Cs⁺を共存させたPB分散液へのNaOHの添加によってPBの分解挙動を調査した結果、極大吸光度および極大吸収波長にCs⁺濃度に依存した直線性が得られた。この時添加するNaOHの量を変えることによってPBの分解量を制御することが可能であった。それにより異なったCs⁺濃度範囲における段階的な色変化を作り出すことで、様々な濃度のCs⁺に対応した比色検出への応用の可能性が確認された。この検討により、PBと塩基のみを使用したCs⁺の新規定量法としての利用可能性が示唆された。

第五章は本研究の内容を纏めるとともに、その環境への適用可能性について考察を行った。

本研究では、PB-CFが水系からのCs⁺吸着材として有用性が高いことを示すとともに、電位による形態制御や表面被覆による安定性向上が得られることを示した。またPBのCs⁺に対する吸着特性から、新たなCs⁺検出方法への応用の可能性が示唆された。