



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 山 下 綾 乃

審査委員	主査	特任教授	田 中 俊 逸
	副査	特任教授	坂 入 信 夫
	副査	教 授	八 木 一 三

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)

プルシアンブルー(PB)は、無機系の青色色素として古くから絵画や染色に用いられてきた。一方でPBは、セシウムイオンをPBの格子内に取り込み強く結合することから、原子力発電所の事故等により環境中に放出された放射性セシウムを回収するための吸着材として期待されている。2011年の福島第一原子力発電所の事故以降、セシウムイオン(Cs^+)を除去回収するための吸着剤に関する研究が多く行われており、ゼオライトとともにPBは主要な吸着剤として検討が行われている。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PB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。この問題を解決するために布やゲル、固体表面にPBを固定化する方法が検討されている。布へのPBの固定化は浸漬と乾燥を繰り返す浸漬法によって行われているが、短時間では十分量の固定化を達成することはできない。そこで本研究では、電極として機能するカーボンファイバー(CF)からなる布を用い、電気化学的手法によるCF上へのPBの固定化を試み、作製したPB固定化CF(PB-CF)による Cs^+ の吸着挙動について研究を行ったものである。これまでもCF上へのPBの固定化は報告されているが、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、吸着剤の作製への応用例はほとんどない。また、作製したPB-CFを実際の環境水へ適応することを考慮して、共存する可能性の高いシュウ酸によるPBの分解を抑えるためにポリアニリンによる被膜の効果についても検討している。さらに、塩基性溶液におけるPBの分解反応が Cs^+ によって抑制されることを利用して、 Cs^+ をPB溶液の色変化から定量する方法の開発を行っている。

本論文は5章からなり、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するとともに、PBの固定化と固定化したPBを用いたCs除去に関する研究を示し、本研究の目的を述べている。

第二章ではPBを電解合成によりCF上に積層するための条件について検討している。 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ と Fe^{3+} が共存した溶液の中に入れた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、生成した Fe^{2+} と $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ との反応によりCF電極表面にPBを合成すること

を試みている。このとき印加する電位は、 Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元するとともに、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ の方は還元されずにこの形態を保つことのできるものであることが必要である。検討の結果、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を確認している。0.35 Vの電位により固定化したPBについてSEM観察を行い、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であることを見出している。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PBが固定化されている。作製した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が分解する塩基性溶液においても安定した Cs^+ の吸着挙動を確認している。

第三章では、第二章で作製したPB-CFへの Cs^+ の吸着について、反応速度式および吸着等温式を用いた検討を行っている。島状の薄層構造を有するPB-CFでは吸着速度が速い一方、ビーズ細工状の厚い層構造を有するPB-CFでは吸着速度が低下すること、0.35 Vで作製したPB-CFにおける最大吸着量は約7.4 mg/gであるとの結果を得ている。また、PB-CF表面上にポリアニリン膜を電解重合によって作製することを試み、ポリアニリン膜によってシュウ酸によるPBの溶出を防ぐことを可能にしている。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^+ の吸着材としてのPB-CFの利用性の向上を得ている。

第四章では、PBを用いた Cs^+ の検出法について検討している。これは 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に基づいている。実際に 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、PBの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り、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の可能性を示唆している。

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

以上により、申請者は、CF上に電気化学的に固定化したPBによる Cs^+ の吸着挙動について研究し、電解合成する際の条件検討、吸着挙動の速度論や吸着等温線による解析の他、共存物質によるPB溶出の対策について検討している。また、研究過程で見出された Cs^+ による塩基性領域でのPB分解の抑制効果を用いて Cs^+ の簡易分析法の開発に繋げている。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、申請者が北海道大学博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。