



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 entire text]
Author(s)	山下, 綾乃
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 http://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/72856
Type	doctoral thesis
File Information	Ayano_Yamashita_summary.pdf



学 位 論 文 内 容 の 要 約

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。またCsはアルカリ金属であるため、水系において高い溶解度と移動性を有する一方で、一度土壌中に流入すると強固に土壌粘土鉱物に固定化されることが知られている。そのため放射性Csが移動性を保つ間に水系から迅速に除去する必要がある。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は二価および三価の鉄イオンが交互に配位し、その間をシアニドが結ぶ立方格子構造をとる鉄ヘキサシアノ錯体である。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、また鉄と水酸化物イオンとの反応性から、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の回収性向上のため、担体への修飾による吸着材の作製が検討されてきた。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。

初めに、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検討した。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Fe^{3+/2+}と[Fe(CN)₆]^{4-/3-}が異なる電荷の鉄イオン同士で組み合わさることで生成する。そこで原料として[Fe^{III}(CN)₆]³⁻とFe³⁺が共存した溶液中のCFに電位を印加した。このとき、Fe³⁺がFe²⁺に還元される領域まで印加電位を下げることによって、電極上で生成したFe²⁺とバルク中の[Fe^{III}(CN)₆]³⁻とを反応させることによりCF電極表面にPBを積層した。また、

印加電位によるPBの電極表面およびバルクへの生成を評価するため、吸光度による修飾効率の検討を行った。印加電位を-0.2から0.8Vまでの一定の値に設定し、溶液中に流出したPBを710 nmの吸光度で検出すると同時に、初期混合溶液中の成分の消費量を420 nmの吸光度によって見積もった。その結果をFig. 1に示す。これにより印加電位0.35 Vから0.6Vの範囲が、原料溶液の420 nmの吸光度がPBの生成により減少し、かつバルクへのPBの流出による710 nmの吸光度増加がほぼ見られない電位であり、CF上へのPBの積層を行う上で適した条件であると考えた。またこの範囲で電解電位を変化させることによって、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上に安定して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の電位の印加を行った場合に、CF表面を覆う島状の薄層として固定化された(Fig. 2)。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pH 11においても安定した Cs^+ の吸着挙動が確認された(Fig. 3)。塩基性下では本来PBは水酸化鉄の生成により鉄イオンが引き抜かれ、分解することが知られている。しかしながら、今回の結果では、0.35 V、0.5 Vで作製したPB-CFでは48 時間後も高いセシウム吸着性能を保持していた。これはPBが粒子状ではなく厚い層としてCF上に存在することにより、水酸化物イオンによる鉄への影響が表層のみに留まったためと考えられる。

PB-CFについてより詳細な Cs^+ 吸着挙動を検討するため、0.35 V、0.5 V、0.6 Vの3種類の条件で作製したPB-CFについて、反応速度式および拡散係数を用いた検討を行った。擬2次反応モデルは以下の式として表される。

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

この式をもとに、初期吸着速度 h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}$) および半減期 $t_{1/2}$ はそれぞれ以下のようになる。

$$h = k_2 Q_e^2$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 Q_e}$$

このとき Q_e および Q_t は平衡時間及び時間 t における Cs^+ の吸着量(mg g^{-1})であり、 k_2 は擬2次反応速度定数($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)である．また拡散係数 K_d は吸着材の吸着性能を表す指標のひとつであり、以下の式で表される．

$$K_d = \frac{(C_0 - C_f)}{C_f} \times \frac{V}{M}$$

C_0 および C_f は対象物質である Cs^+ の初期および最終吸着量であり、 V および M はそれぞれ溶液の体積(L)および吸着材の質量(g)である．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、この時の最大吸着量は約9.20 mg/gであり、拡散係数 K_d は22,100 mL/gであると見出された．Cs吸着実験の結果を擬2次反応速度論に適用し解析を行った(Table 1)．その結果、 $t_{1/2}$, h で表される半減期及び初期吸着量は、0.5, 0.6 Vにおいて作製したPB-CFの方が、0.35 Vの電位を用いた場合よりも迅速な吸着を示した．その一方で、最終的な吸着量は0.35 Vの印加電位で作製したPB-CFにおいて他二種と比べ高い値が得られた．

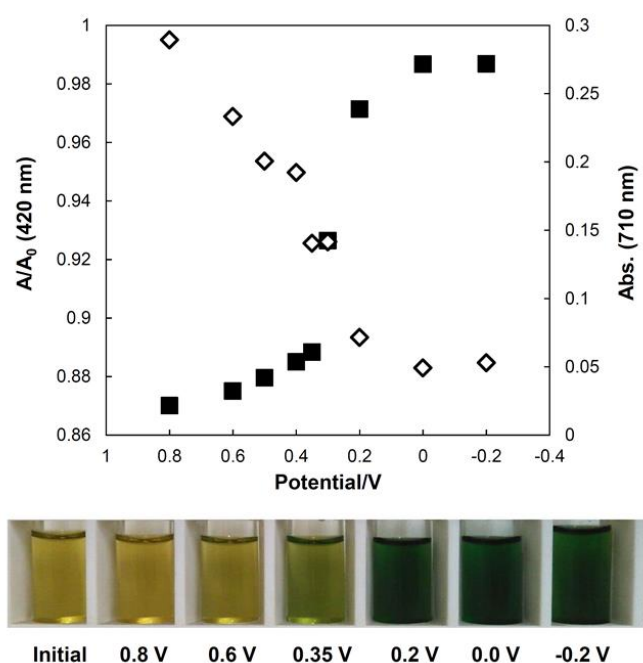


Fig. 1. Absorbance at 710 nm (closed square) and absorption ratio at 420 nm (open diamond) for several modification potentials.

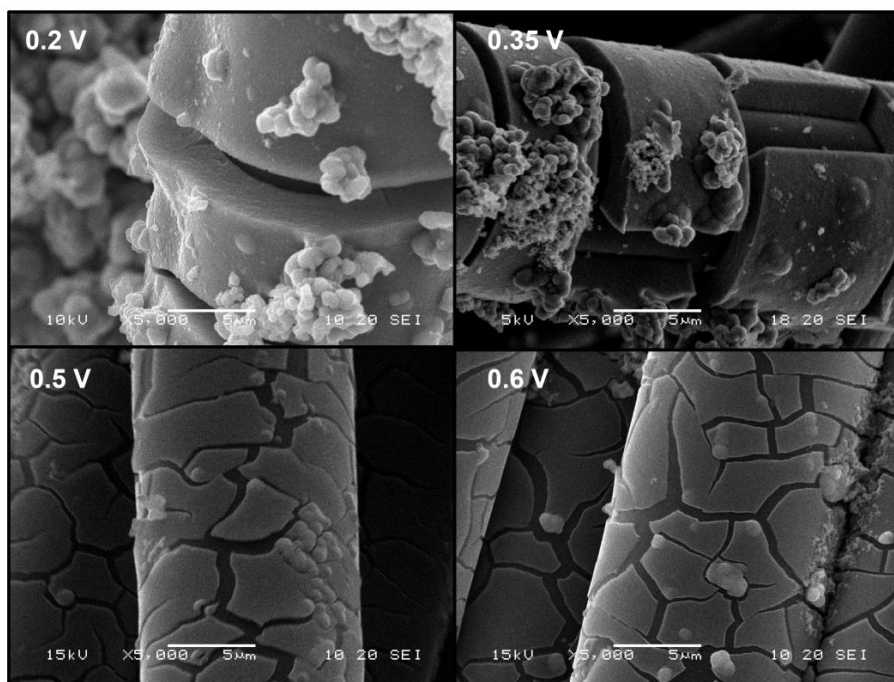


Fig. 2. SEM images of the PB-CF surface modified at different potentials for 10 min.

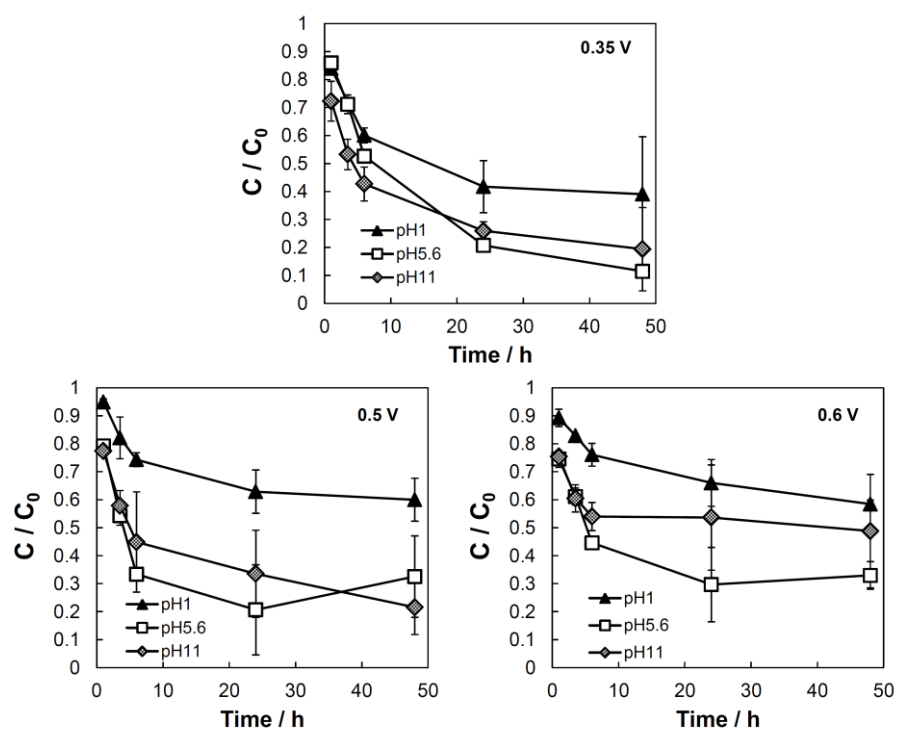


Fig. 3. Adsorption of Cs^+ using PB-CF (modification potential: 0.35 V, 0.5 V, and 0.6 V, modification time: 10 min) in CsCl solutions

Table 1. Pseudo-second-order kinetics parameters for adsorption of Cs⁺.

Modification potential/V	Cs ⁺ /ppm	Pseudo second order				
		$k_2/\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	$t_{1/2}/\text{h}$	$h/\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$	$Q_e/\text{mg g}^{-1}$	R^2
0.35	10	1.15×10^{-3}	3.22	2.33×10^{-2}	4.51	0.9982
	20	0.82×10^{-3}	3.43	2.88×10^{-2}	5.93	0.9681
	30	1.11×10^{-3}	2.73	3.34×10^{-2}	5.48	0.9788
0.5	10	0.71×10^{-3}	4.91	1.62×10^{-2}	4.78	0.9871
	20	4.11×10^{-3}	1.14	5.24×10^{-2}	3.57	0.9790
	30	4.15×10^{-3}	0.99	6.78×10^{-2}	4.04	0.9953
0.6	10	1.92×10^{-3}	2.89	1.73×10^{-2}	3.01	0.9772
	20	2.74×10^{-3}	1.79	3.18×10^{-2}	3.40	0.9864
	30	8.48×10^{-3}	0.70	6.65×10^{-2}	2.80	0.9896

PB-CFを吸着材として使用する場合，土壤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．PBが導電性を有することを利用し，PB-CFをそのまま電極として用いて-0.2 Vから1.0 Vの間で電位を多重掃引することで，PB-CF表面にポリアニリン膜を作製した．サイクリックボルタモグラムの分析では，ポリアニリンの電解重合に特徴的である0.7 V付近の酸化ピークの消失と，0.4 V付近へのポリアニリンの重合成長由来の新たなピークの出現が確認された．その後ポリアニリン被覆したPB-CFを用いて，シュウ酸溶液中でのCs⁺吸着挙動について検討を行った．被覆を行わないPB-CFにおいてはシュウ酸溶液中に浸漬すると同時にCF表面からの著しいPBの溶出が目視によって確認された．一方でポリアニリン被覆を行ったPB-CFについては表面からのPBの溶出が抑制され，0.01 Mシュウ酸溶液中におけるCs⁺に対する吸着能はほぼ100%保持された．

またPB-CFはPB合成時の印加電位によって高pH条件下での安定性の向上が得られた一方で，高pH条件下でCs⁺の吸着を試みる際，PBの一部が分解することによる[Fe(CN)₆]^{4-/3-}の溶出が発生する．これらイオンは人体への害こそ少ないとされるものの，環境基準として定められる全シアンとして取り扱われるため，溶出の低減は考慮する必要がある．被覆を施さないPB-CFを用いてpH 11の塩基性下におけるCs⁺吸着実験を行った際

には、最大約40 ppmの $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の溶出が見られたのに対し、ポリアニリン被覆を施したものでは約50%の溶出量の低減が達成された(Fig. 4). これらの結果から、PBが本来不安定となる条件下における Cs^+ 吸着材としてのPB-CFの利用性が向上した.

ここまでの検討を行った中で、PBと Cs の作用についての新たな特徴が確認された. 塩基性下において吸着実験を行った際、 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が確認された. また、この挙動は K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} などのイオンでは観察されなかった. そこでPBを用いた Cs^+ の検出法について検討を行った. PBを沈殿ではなく分散液として使用するため、 Fe^{3+} と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の等モル混合液として合成した. このPB分散液に Cs^+ 溶液と NaOH 溶液を加えた際の反応について比較を行った. 分散液中のPBに Cs^+ を吸着させた後、0.01 M NaOH 溶液を一定量添加し、一定時間後の色変化を確認した. その結果0.01 M NaOH

を0.2 mL添加した場合、PB分散液の呈色自体は保持された上で、0.1 ppmから5 ppmまでの Cs^+ 濃度の増加に伴った青色の濃淡の段階的な変化が確認された. NaOH の添加量を0.5 mLに増加した場合、色変化はより顕著に視認できた. 0.1 ppmから1 ppmまでの Cs^+ 濃度においてPBの分解に伴って青色への呈色が消失した一方で、2 ppm以上の濃度ではより明確な溶液色の段階的変化が確認できた. また、 Cs^+ との接触時間によるPB分解挙動の変化について検討を行った結果、 Cs^+ との接触時間による吸光度の変化は見られず、 Cs^+ は液中のPBとの接触後迅速にPBへと吸着し安定化することが示唆された.

Cs^+ を共存させたPB分散液への NaOH の添加によって得られるPBの分解反応について、紫外可視吸光光度計を用いて詳細に確認した. その結果、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. 0.01 M NaOH を0.5 mL添加した場合、PB分散液中の Cs^+ 濃度に応じて650 nmにおける吸光度に良好な直線性が得られた. NaOH の添加量を0.2 mLとした場合、吸光度は Cs^+ 濃度に応じて緩やかに変化すると同時に、極大吸収波長の短波長側へのシフトが確認された. このとき、676 nmおよび700 nmにおける吸光度比(A_{676}/A_{700})をプロットすることによって、1 ppm以下領域における Cs^+ 濃度に応じた直線性を得ることができた. これらの結果から、異なった Cs^+ 濃度範囲におけ

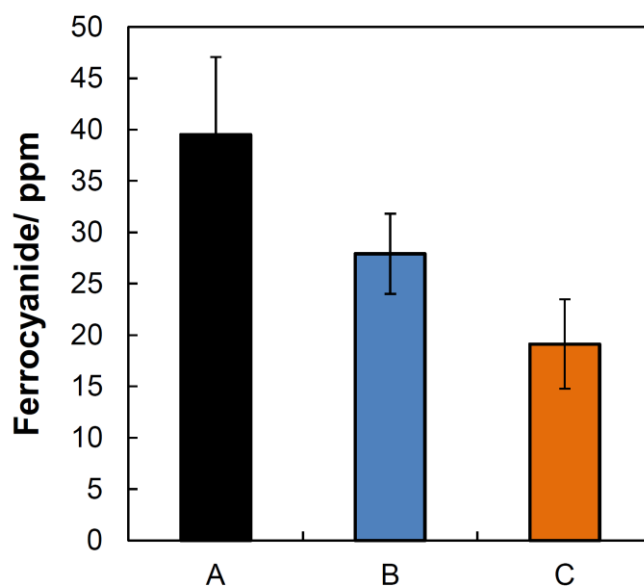


Fig. 4. Elution amount of ferrocyanide ion at pH 11 (containing 5 ppm of Cs^+). (A) PB-CF prepared at 0.35 V, (B) PAn-PB-CF prepared by 10 mM aniline solution, and (C) PAn-PB-CF prepared by 100 mM aniline solution.

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。

以上より、本研究では、一連の検討によって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同時に、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を示唆した。