



平成 24 年 4 月 14 日各位
国立大学法人 筑波大学

ナノ材料で Cs（セシウム）イオンを結晶中に捕獲

研究成果のポイント：放射性セシウム除染の切り札になりうる成果
セシウムイオンをナノ空間にぴったり収容
セシウムイオンをナノの檻に捕獲

国立大学法人筑波大学【学長 山田信博】（以下「筑波大学」という）数理物質系【系長 三明康郎】守友 浩教授は、プルシャンブルー類似体を用いて、水溶液中に溶けている Cs（セシウム）イオンを高効率で結晶内に捕獲・沈殿することに成功しました。この特性を利用することにより、高効率での放射性セシウム除染法の開発が期待されます。

染料などとして広く使用されているプルシャンブルーの類似体*¹では、二種類の遷移金属がシアノ基に架橋されたジャングルジム構造をしています。このジャングルジムのナノ空間の中に、アルカリ金属イオンや水分子を収容することができます。本研究では、このナノ空間のサイズをセシウムイオンの大きさに合わせることにより、水溶液中に溶けているセシウムイオンを高い効率でジャングルジム構造の中に閉じ込めることに成功しました。セシウムイオンが低濃度で溶けている水溶液では、プルシャンブルー類似体の原料を 5mmol/L（1リットル当たり5ミリモル）混合することにより、セシウムイオンの濃度を十万分の1にすることができます。また、セシウムイオンが高濃度で溶けている水溶液では、そこにプルシャンブルー類似体の原料 1g を混合することにより、水溶液中からおおよそ 0.4g のセシウムイオンを取り除くことができます。

プルシャンブルー化合物は、鉄、マンガン、亜鉛、炭素、窒素、といった安価な元素だけで構成されており、セシウム捕獲法は低コストの放射性セシウム除染プロセスとして期待されます。今後、本研究グループでは、結晶成長を超音波や光等の外部刺激で制御する方法を研究し、安全で効率的な放射性セシウム除染システムの開発を目指します。

本研究は、筑波大学の守友 浩 教授らによる成果で、応用物理学会が発行する雑誌「Applied Physics Express」のオンライン版に4月13日に公開されます。

1. 研究の背景

現在我が国では、放射性セシウムの除去がきわめて重要な問題の1つとなっています。水溶液中に溶解しているセシウムイオンを除去する方法には、沈殿法^{*2}、イオン交換法^{*3}、吸着法^{*4}、蒸発法、等があります。中でも、イオン交換法や吸着法は、簡便で高効率であるため最も多く利用されています。これらの方法では、多孔質なゼオライトやプルシャンブルー類似体が活物質^{*5}として利用されています。しかしながら、イオン交換法や吸着法ではセシウムイオンが活物質の表面付近に付着するだけなので、再溶解・再汚染の問題が生じます。そこで私たちは、セシウムイオンを結晶内部にしっかりと捕獲する沈殿法を検討しました。

本研究グループは、これまでジャングルジム構造(図1)を有するプルシャンブルー化合物に着目し、系統的な研究を進めてきました。この化合物は、ジャングルジム内のナノ空間にアルカリ金属イオンや水分子を収容することができます。そこで、遷移金属イオンの大きさを利用してジャングルジムの大きさをセシウムイオンの大きさ(1.74 Å)に合わせることにより、セシウムイオンを高効率で捕獲できないかと考えました。

2. 研究内容と成果

実験方法は簡単(図2参照)です。

1. 水溶液中に一定濃度(初期濃度)のセシウムイオンを溶解する。
2. プルシャンブルー類似体の原料の正イオンと負イオンを、それぞれ、5mmol/L加える。
3. 沈殿物を除去する。
4. 水溶液中に残留しているセシウム濃度(最終濃度)を調べる。

セシウムイオンの初期濃度 1ppm^{*6}の水溶液に、負イオンとしてフェリシアンイオン([Fe^{III}(CN)₆]³⁻)、正イオンとして二価の遷移金属(Fe^{II}、Ni^{II}、Cu^{II}、Zn^{II}、Co^{II}、Mn^{II})を加えました。二価の遷移金属のイオン半径を横軸にして、セシウムイオンの最終濃度を図3にプロットしました。イオン半径^{*7}の大きなZn^{II}、Co^{II}、Mn^{II}において、セシウムイオン濃度が0.004ppmまで低下していることがわかりました。

さらに、初期濃度を10ppmと100ppmとして、セシウムイオン捕獲効率の高いZn^{II}、Co^{II}、Mn^{II}に関して実験を行いました。結果を図4に示します。Zn^{II}(亜鉛イオン)とMn^{II}(マンガンイオン)は、水溶液中のセシウム濃度を大幅に減らすことができます。特に、Mn^{II}を用いることにより、100ppmのCs濃度を0.001ppmまで低下しました。つまり、セシウム濃度を十万分の1にすることができたことになります。

高濃度のセシウムイオンに対する濃度減少幅が大きいMn^{II}について、セシウム吸着率を評価しました。その結果を図5に示します。セシウム吸着率とは、1gの活物質が吸着できるセシウムの重量(単位はmg)です。セシウムの初期濃度が6mmol/Lを超える水溶液では、1gの活物質でおおよそ0.4gのセシウムを除去できます。1mmol/L

は 134ppm に対応します。

3. 今後の展開

本研究においては、マンガンプルシアンブルー類似体または亜鉛プルシアンブルー類似体を用いて、水溶液中に溶けているセシウムイオンを高効率で結晶内に捕獲・沈殿することに成功しました。今後、本研究グループでは、結晶成長を超音波や光等の外部刺激で制御する方法を研究し、低濃度でも放射性セシウムを効率よく除染できるシステムの開発を目指します。

ここで紹介した研究は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究 (A)「シアノ架橋金属錯体界面を通じた物質移動と電場誘起機能性」(研究代表者: 守友 浩) (21244052) の研究テーマの成果です。

4. 掲載論文

題名: Cs⁺ Trapping in Size-Controlled nanospace of Hexacyanoferrates

日本語訳: サイズ制御されたプルシアンブルー類似体中への Cs イオン捕獲

著者: Ayako Omura (大村彩子) and Yutaka Moritomo (守友 浩)

ジャーナル名: Applied Physics Express

発行日: 2012 年 4 月 13 日

5. 参考資料

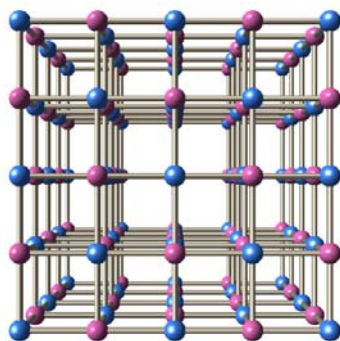


図 1: プルシアンブルー化合物のジャングルジム構造。
赤丸と青丸は遷移金属、棒はシアノ基を示す。

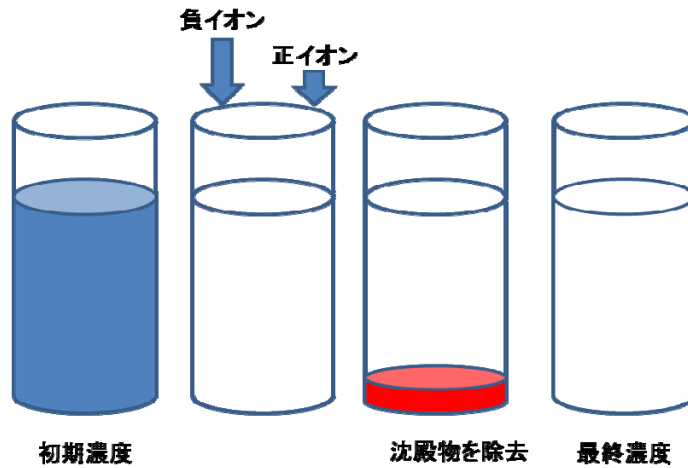


図 2 : 実験方法の概念図。水溶液中に一定濃度（初期濃度）の Cs（セシウム）イオンを溶解する。プルシャンブルー類似体の原料の正イオンと負イオンを、それぞれ、5mmol/L 加える。沈殿物を除去する。水溶液中に残留している Cs 濃度（最終濃度）を調べる。

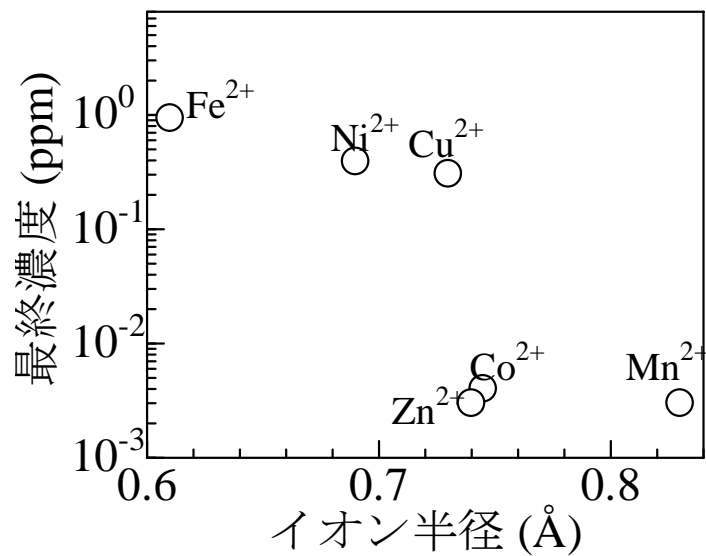


図 3 : セシウムイオンの最終濃度と正イオン（遷移金属イオン）のイオン半径等の関係。正イオンの半径により、セシウムイオン濃度の低下率が異なることがわかる。初期濃度は 1ppm。

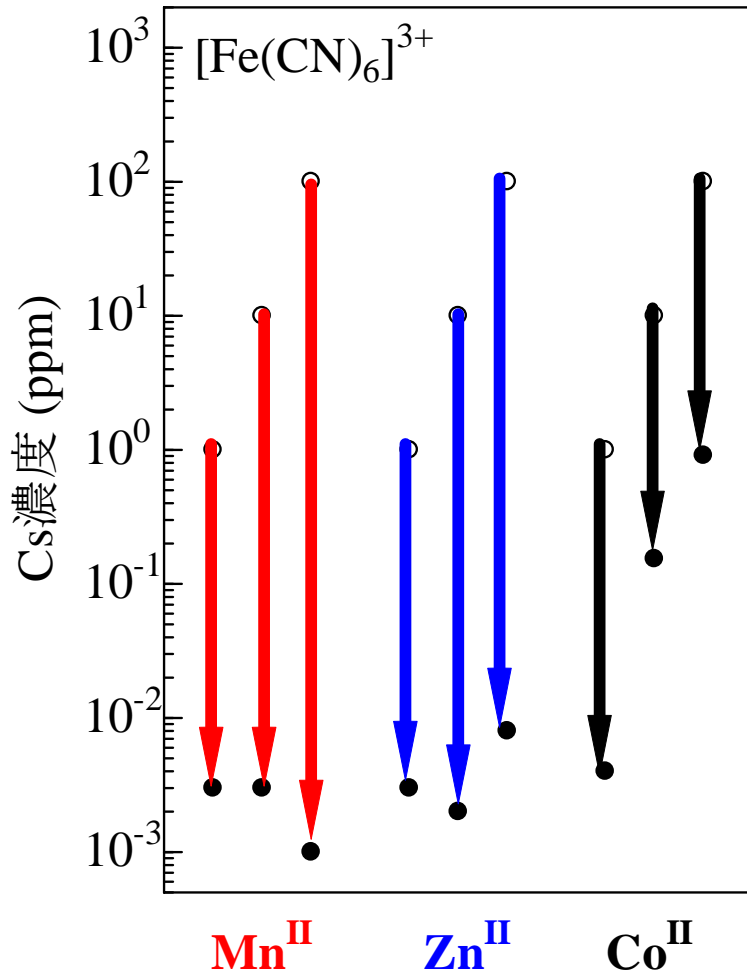


図4：Cs濃度の減少幅と正イオンとの関係。矢印の根元は初期濃度、先端は最終濃度を示す。

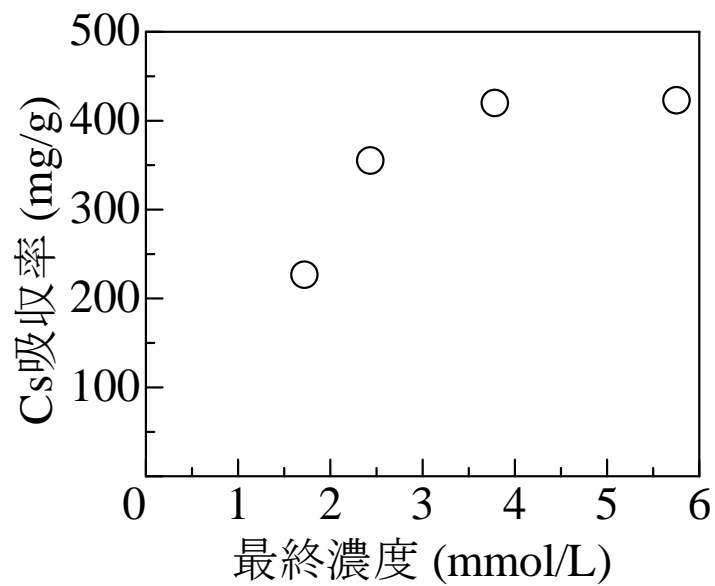


図5：Cs（セシウム）吸着率と水溶液中のCs濃度との関係。それぞれセシウムの初期濃度が異なる水溶液にMn^{II}を加えた場合の吸着率（縦軸）と最終濃度（横軸）の関係を示す。初期濃度が6 mmol/L以上では、400mg/g すなわち活物質 1g に対して 0.4g のセシウムを吸着することがわかる。1mmol/Lは 134ppm に対応する。

6. 用語解説

※1 プルシアンブルー類似体

プルシアンブルーは、金属イオンである Fe^{II} イオンと Fe^{III} イオンが CN (シアノ) 基によって交互に架橋したジャングルジム構造をしている。この金属イオンを他の遷移金属イオンに代えたものがプルシアンブルー類似体と呼ばれている。

※2 沈殿法

水に溶けないセシウム化合物を析出することにより、水溶液中のセシウムイオンを除去する方法。

※3 イオン交換法

セシウムイオンを別のイオンと入れ替えることにより、水溶液中のセシウムイオンを除去する方法。

※4 吸着法

セシウムイオンをナノ粒子の表面に付着させることにより、水溶液中のセシウムイオンを除去する方法。

※5 活物質

電子の受け渡しに直接関与する物質のことで、この表面にセシウムイオンを吸着する。

※6 ppm

1 リットル (1kg) の水溶液中にセシウムイオンが 100 万分 1 (1mg) 溶けている濃度。

※7 イオン半径

イオンの大きさ。結晶中の結合長から経験的に導出された物理量。