



展 TENBO 望

ナノ炭素材料の新たな応用分野 —高セシウム除去能を有する カーボンナノチューブ複合体の開発—



鶴岡 秀志
Tsuruoka Shuji



遠藤 守信
Endo Morinobu

(信州大学)

1 はじめに

2011年3月11日の東日本大震災時の福島第一原子力発電所事故により放射性物質が放出されたが、現在、環境浄化の対象となる核種は半減期及び現地測定結果から ^{137}Cs である¹⁾。アルカリ金属であるセシウムは吸脱着、イオン交換、生物学的反応でカリウムに似た挙動を示すので、住空間の空間放射線量の低減に加えて植物系への影響や汚染土壌処理量を最小限にするためにも土中の放射性セシウムの除去は震災復興の重要な課題となっている¹⁾。

環境中に放出された ^{137}Cs の除去は環境浄化研究において重要な課題であり、1980年代より様々な吸着材料を用いた研究報告が報告されている。これまでの研究からセシウムの環境浄化には吸着が有効であることが知られており、中でもフェロシアン化合物（通称プルシアンブルー、以下PB）がセシウム吸着能力に優れ

ていることはよく知られている²⁻⁵⁾。しかし、PBは微細粒子であるので取扱いが難しい上に水中に分散するセシウム吸着操作後に確実に分離・固定する良い方法がなかった⁶⁻⁹⁾。これはPBがろ過分離操作時にろ過膜細孔の目詰まりを起こすことと、極めて緻密なる過ケーキを形成して液体の流動を妨げるために長時間のろ過操作を必要とするためである。また、PB-セシウムは平衡吸着であるので ^{137}Cs はPB分離操作時に遊離してくる可能性がある。他方、PBは弱い毒性を示すので、放射性物質の漏出も含めて ^{137}Cs 含有PBを確実に固定化する必要がある。

これらの問題を解決するために主にシリカアルミナ系多孔体にPBを担持させるハイブリッド化が試みられている。しかし、その方法はほかの吸着材細孔中にPBを充填させるかバインダーで基材上へPBを固定するので、セシウムがPB表面に到達することを物理的に妨げるこ

とになる。PBのセシウム吸着能力を損なうことなくPBを用いて吸着操作後に簡便に分離・固定化する技術として、SangvanichらのPBハイブリッド材料の開発と性能評価研究¹⁰⁾が発表されていて、これまでのセシウム吸着能のチャンピオンデータの1つであった。このPB固定化方法は既往研究の欠点を克服することを目指し、結果も優れている。しかし、Sangvanichらの方法でもシリカ系の担持体を使うことにより、セシウム吸着後の減容処理には叶わず除染後の搬送、保管という問題は解決されていないと言える。

2 カーボンナノチューブ (CNT) を応用したハイブリッド吸着材料の創成¹¹⁾

信州大学ナノカーボン研究グループと北海道大学で環境浄化を研究している古月文志教授(大学院環境科院総合環境科学部門)のグループはセシウムの環境浄化技術研究開発を共同で推進、CNTを応用した吸着操作後のろ過分離を必要としないハイブリッド吸着剤を生成することに成功した。この吸着剤はセシウム吸着性能に優れていることとスポンジフォームという形態で取扱いが簡便なことを特徴としている。

PBによるセシウム吸着のメカニズムは、 $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ の化学式で示されるフェロシアン化鉄塩結晶の立方格子構造内部にセシウムが水和イオンとして吸着されると考えられている。セシウムの吸着量は、この立方格子近傍の水溶液中セシウム濃度により熱力学的平衡により決定される。実際の環境中のセシウム濃度は、放射線量では重大な量であるがモル濃度では非常に希薄(1 ppm以下)で共存するほかのイオン、例えば海水中のカチオンや淡水中の有機物よりもはるかに低濃度と考えられる。したがって、PBへの吸着はPBのセシウム選択性に依存して希薄溶液中の平衡条件が適用されると考えられる。Sangvanichらは水

中に共存するイオンがシリカ系担持体に影響を及ぼしてPBの選択吸着性が損なわれないように考慮してハイブリッド担持構造を開発した。

PBのセシウム吸着メカニズムは完全に解明されていないが、平衡吸着なのでPB粒子近傍のセシウム濃度を上昇させれば吸着量は増加すると判断される。したがって、PB粒子近傍のセシウムの高濃度化を達成すればDriving Forceが上昇するので吸着量は増加することになる。しかし、実際には ^{137}Cs が極希薄なので、実際の操作ではマクロな方法でPB近傍の ^{137}Cs 濃度を上昇させることはできない。ナノサイズの細孔を持つ活性炭などを利用してメソ孔吸着により通常の平衡吸着操作より吸着量を増やす方法が化学反応操作では行われている。しかし、PB粒子をナノサイズの細孔中に担持させて、バルクからセシウムイオンを高移動速度でナノ細孔内に拡散させるのは大変難しい⁹⁾。そこで、CNTを用いた水浄化装置でCNT凝集体内に不純物を捕らえる方法からヒントを得て、PBをCNTメッシュで囲うことにより擬似的な閉鎖空間を形成し、このメッシュ内をセシウム高濃度状態にすることを検討した。PBを直接CNTで覆うのは実質的に不可能なので、一旦PBを筒状の珪藻土(DM)に封入し、ここではDM-PB複合体をCNTで覆うという方法を採用

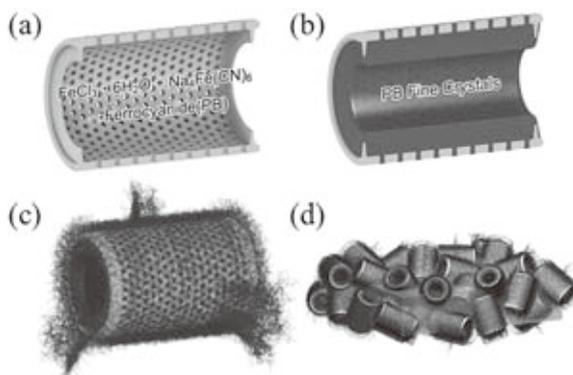


図1 DM-PB-CNTハイブリッド吸着剤の構造
(a) 筒状DM, (b) DM-PB複合体, (c) CNTで覆った複合体, (d) スポンジに担持させた状態¹¹⁾

した（以下、DM-PB-CNT）。

図1はこの状態を模式的に表したものであり、図2にこのハイブリッド吸着剤の走査型電子顕微鏡写真を示す。図2（右）で示されるように、CNTは珪藻土の表面を覆っている。このハイブリッド吸着剤の温度77 Kにおける窒素吸着等温線を図3（A）に示す。DM-PB-CNTとDM-PBハイブリッド吸着剤の窒素吸着等温線はどちらもIUPAC Type IIIのメソ孔吸着特性を示す。図3（B）は前図よりCNTの有無で違い

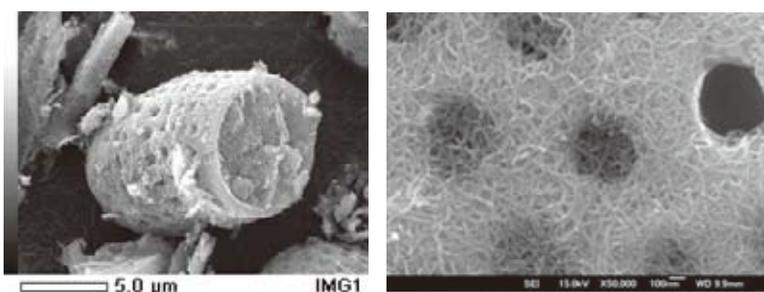


図2 DM-PB-CNTハイブリッド吸着剤の走査型電子顕微鏡写真（左）と側面拡大図（右）
珪藻土表面をCNTが覆っていることが分かる

を示したものである。この図から明らかのように、CNTで覆われた構造では吸着量が増大する効果を有している。

3 ハイブリッド吸着剤のセシウム除去能¹¹⁾

新規に創成したハイブリッド吸着剤の特性を調べるために塩化セシウムの希薄溶液中にこれらDM-PB-CNTとDM-PBハイブリッド吸着剤を分散させ攪拌しながら平衡になるまで放置した後、セシウムイオン濃度をICP-AESで測定した。この結果を図4に分配係数¹⁰⁾で示した。この図よりDM-PB-CNTハイブリッド吸着材の吸着特性がセシウム極希薄領域で大きく異なることが分かる。定義の仕方によるが一般に分配係数は理想気体中では低濃度領域で図4のDM-PV-CNTの

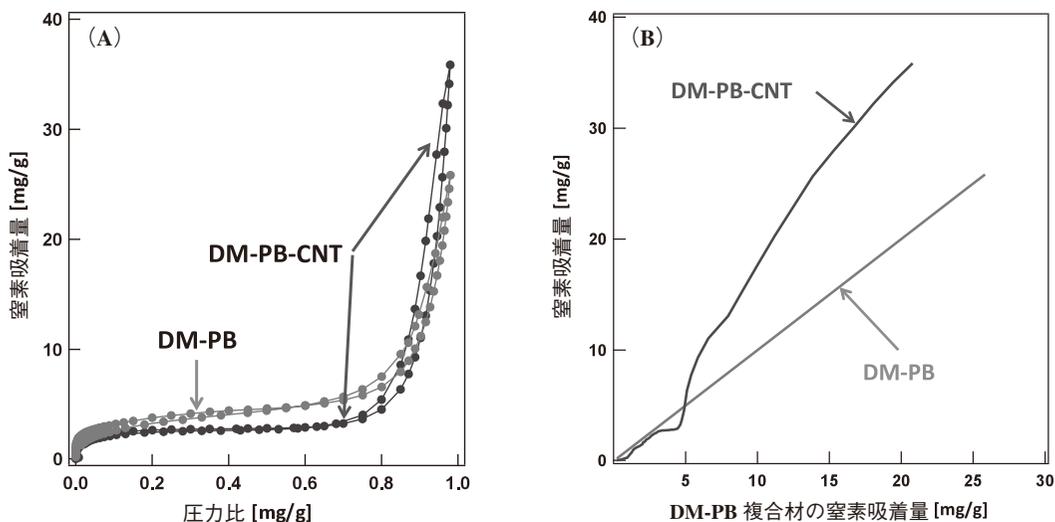


図3 DM-PB-CNT及びDM-PB複合吸着剤の77 Kにおける窒素吸着等温線
圧力に対するDM-PB-CNT複合体の窒素吸着量（A）、DM-PB複合吸着材の
吸着量に対するDM-PB-CNT複合体の窒素吸着量（B）¹¹⁾

ような曲線になる。しかし、希薄水溶液の場合、拡散抵抗により吸着剤表面の溶質粒子数に限りがある。したがって、水平な直線又はDM-PBのような曲線になる。このことから、DM-PB-CNTハイブリッド吸着剤は溶液バルクとPB表面におけるDriving Forceが何らかの影響で大きくなっていることが分かる。2種類の複合吸着剤の違いはCNTメッシュ構造の有無であるので、セシウムはCNT表面への吸着による濃縮作用、又はCNTメッシュで覆われた空間内にセシウムが能動的に輸送されることのどちらかが原因と考えられる。前者についてはアルカリイオンとCNTの相互干渉の観点から数値計算により挙動の解明を進めている。後者は図3で示されるメソ孔特性についてCNTメッシュ又は膜の効果として検討中である。

^{137}Cs を使用したハイブリッド吸着剤の吸着性能を表1に示す。この測定ではセシウム吸着後のハイブリッド材の回収を考慮してDM-PB-

CNTハイブリッド吸着剤を図1(d)で示されるようなスポンジに担持させたハイブリッド吸着剤を用いた。CNTがアンカー効果を示しDM-PB-CNTハイブリッド吸着剤が樹脂表面に固定された構造を持っている。DM-PB-CNT吸着剤入りスポンジを、 1.47 Bq/ml の ^{137}Cs を含む 10 ml の水溶液に浸した時に吸着される ^{137}Cs 除去量を分配係数で示した。 ^{137}Cs 除去量の文献値チャンピオンデータ¹⁰⁾は 10^5 オーダーで、本研究では 10^8 オーダーとなる。したがって $100\sim 1,000$ 倍の性能上昇となる。この除去率は、大震災後にShimizuら¹²⁾が網羅的にセシウム吸着剤の吸着量性能評価を実施してまとめた種々PB単体の吸着性能と比べても真水、海水ともかなり上回っている。したがって、CNTによる効果が顕著であることが明らかである。吸着メカニズムに関する考察の詳細については文献¹¹⁾を参照していただきたい。

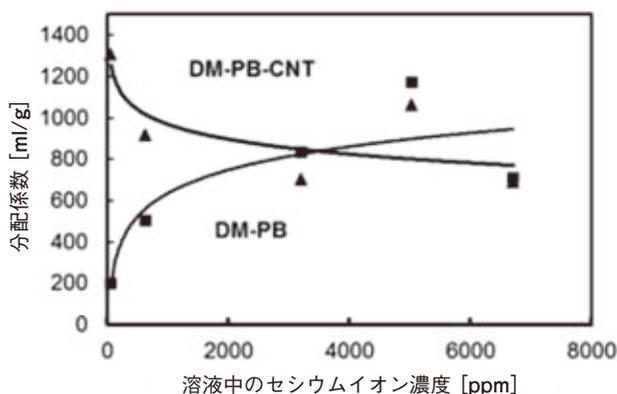


図4 DM-PB-CNT及びDM-PB複合吸着剤によるセシウムイオン吸着分配係数

表1 放射性セシウムを用いて新開発セシウム吸着剤の吸着性能を評価した結果¹¹⁾
 ^{137}Cs の初期濃度は 1.47 Bq/ml

Run#	ハイブリッド吸着剤量 [g]	吸着後の ^{137}Cs 濃度 [Bq/ml]	分配係数 k_d [ml/g]	溶液の種類
1	0.260	5.0×10^{-3}	4.5×10^8	疑似海水
2	0.250	1.0×10^{-3}	4.2×10^8	純水

4 実用化に向けたプロトタイプ開発

このスポンジ状ハイブリッド吸着材を使用した場合、微粉を取り扱うのではなくマクロな大きさのシート、マットを取り扱うことになるので備蓄、搬送、設置の取扱いは容易であり、適切な管理によって作業者がPB微粉、CNT等を吸入するといった懸念も払拭される。使用後の減容については、実験室で減容実験を行った。実使用を想定して水分を含んだ状態でハイブリッド吸着剤をアルゴン雰囲気中にて 800°C で焼成したところ、体積減容率は乾燥状態の使用前に比べて $1/10,000$ 以下に、重量減少率は $1/10$ 以下になることが確認された。この結果より、新規に創成されたハイブリッド吸着剤は使用後のろ過操作を必要とせずに放射性セシウムの吸着及び固定化を可能にし、放射性セシウムと珪藻土成分を含んだ炭化物として減容の上、輸送、保管が

可能であることを示した。もちろん、減容後は単位重量当たりの放射線量が上昇するので除染作業での¹³⁷Csの吸着量制御や減容後の取扱いに万全の注意が必要である。

他方、実用上の放射性セシウム除染性能評価の実証も進められている福島県内で行ったDM-PB-CNTハイブリッド吸着剤の現地試験結果からは、99%の放射性セシウムが除去可能であることが実証されている¹³⁾。

5 今後の展望

信州大学-北海道大学が共同で開発したDM-PB-CNTハイブリッド吸着剤について、その概要を述べた。ナノ炭素材料研究が震災後の復興に貢献できる端緒を見いだすことができた。しかし、大学の実験室から実際に除染を必要とする地域において実用化するには工学的改良が更に必要である。第1に天然人工夾雑物が存在する土壌、吸着性能を左右する水質、及び使用する温度条件を検討しなければならない。本稿で示されたDM-PB-CNTハイブリッド吸着剤がセシウム除去性能をどの程度実地で発揮できるか見極めるためにも前述の実証研究を更に進めることが重要である。第2にCNTの種類による吸着性能の改善可能性の検討である。さらに、天然物である珪藻土を無機合成材料に転換して品質の安定化を図ることも必要である。

除染を離れて物理化学的にDM-PB-CNTハイブリッド吸着材を見た場合、CNTで囲われた大きな空間が溶質濃縮を行うのでCNTメッシュ内部でのほかの吸着材料性能向上や触媒反応率が高まるという予想も成り立つ。この方法で水中の不純物を効率良く除去する全く新しい手法に繋がる可能性もあろう。CNTの新たな応

用として、反応工学的観点から検討する必要がある。

【謝辞】

本研究は、信州大学と北海道大学 古月文志教授グループとの共同研究による成果であり、一部、JST 地域卓越研究、NEDO 助成金による連携研究の成果です。本稿は Tsuruoka, S., *et al.*, *Materials Express*, **3**(1), 21-29 (2013) を基に最近の知見を含めてまとめたもので共同研究者をはじめ関係者に記して感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 長尾誠也, *et al.*, 福島第一原発事故に伴う放射性物質の環境中の長期的な移行挙動について, 日本原子力学会「2013年春の年会」, バックエンド部会セッション, 近畿大学 (2013)
- 2) Kouřim, V., *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1111-1115 (1964)
- 3) Loos-Neskovic, C., *Reactive Polymers*, **7**, 173-183 (1988)
- 4) Nilchi, A., *et al.*, *J. Radio. Nucl. Chem.*, **258**, 457-462 (2003)
- 5) Milyutin, V.V., *et al.*, *Radiochemistry*, **51**, 298-300 (2009)
- 6) Godoy, J.M., *et al.*, *J. Environ. Radioactivity.*, **20**, 213-219 (1993)
- 7) Zheleznov, V.V. and Vysotskii, V.L., *Atomic Energy*, **92**, 493-500 (2002)
- 8) Lin, Y., *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3962-3966 (2001)
- 9) Kawatake, K. and Shigemoto, N., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **49**(11-12), 1048-1056 (2012)
- 10) Sangvanich, T., *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, **182**(1-3), 225-231 (2010)
- 11) Tsuruoka, S., *et al.*, *Materials Express*, **3**(1), 21-29 (2013)
- 12) Shimizu, T. and Nagaoka, T., *NUCE*, **18**, 37-40 (2011)
- 13) 平成25年 [企業等の実証評価設備等の整備事業] 放射性汚染廃棄物のセシウム吸着フィルター能力の実証・評価設備の整備事業