

XAFS による Cs を吸着したプルシアンブルー銅置換体の局所構造解析

XAFS Analysis of Copper Hexacyanoferrate with Adsorbed Cs

阪東恭子^{1*}, 石神健太², 田中寿¹, 高橋顕¹, 川本徹¹

¹産業技術総合研究所, 〒305-8565 つくば市東 1-1-1

²筑波大学, 〒305-8577 つくば市天王台 1-1-1

Kyoko K. Bando^{1*}, Kenta Ishigami², Hisashi Tanaka¹, Akira Takahashi¹, Tohru Kawamoto¹

¹AIST, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8565, Japan

²University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8577, Japan

1 はじめに

東日本大震災により引き起こされた東京電力福島第一原子力発電所事故により、大量の放射性物質が環境中に放出された。その中でも半減期 30.17 年の Cs137 は環境中に長く残存するのでその効率的な除去技術の開発は避難地域除染のためにも喫緊の課題である。プルシアンブルーは、K や Na といったアルカリ金属イオンの共存下で、Cs を選択的に吸着することが知られているため、これを利用した除染技術が開発されてきている[1]。しかしながら、プルシアンブルーへ吸着した Cs に関しては、どこにどのように吸着しているのか、その詳細については未だ明らかになっていない。本研究では、プルシアンブルーの Fe 原子の一部を Cu に置換した置換体を用いて Cs 吸着をおこない、吸着された Cs 周囲の局所構造解析を XAFS によって行ったのでその結果を報告する。

2 実験

プルシアンブルー銅置換体には、 $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を合成し使用した。Cs の吸着には、 CsNO_3 を用いて、Cs 濃度を 1, 3, 10, 30, 100 [mg/L] の溶液を調製し、プルシアンブルーを液固比 V/m=1000 [mL/g] になるように加え行った。吸着実験後、液相を純水に置換したのち、乾燥させて XAFS 用のサンプルとした。

XAFS 測定は NW-10A で Si (311) モノクロメータを利用し、透過法で検出器は I_0 には Ar, I は Kr を流したイオンチャンバーを用いた。サンプルはペレットに成形し真空排気してクライオクーラーで 20 K まで冷却し Cs K-edge の測定を行った。

また、プルシアンブルーの Fe, Cu の状態を調べるため、Fe K-edge, Cu K-edge XAFS の測定を Si(111)モノクロメータを用いて BL-7C で透過法により室温で行った。イオンチャンバー I_0 には N_2 , I には 15%Ar/ N_2 を使用した。

データの解析には Rex2000 を使用した。

3 結果および考察

Cs の吸着により、Fe K-edge, Cu K-edge のエネルギーにはほとんど変化がなく、Cs 吸着によって Fe, Cu の平均価数の変化はないものと推定された。し

かしながら、XANES を詳細にみると特に Cu K-edge に関しては、わずかながらホワイトラインの強度の増大と低エネルギー側へのシフトが見られ、Cs と Cu の間に何らかの相互作用が生じている可能性が示唆される。これに対し、Fe の K-edge XANES には Cs 吸着の影響はほとんど現れていない。

更に Cs K-edge EXAFS のフーリエ変換を Fig.1 に示す。Cs K-edge EXAFS 測定は室温では 1 スペクトル 1 時間程度時間をかけても解析可能なスペクトルが取れなかったため、クライオクーラーで 20 K まで冷却して測定した。0.2–0.4 nm にピークが観察される。これは、Cs 近傍のシアノ基の可能性が考えられるが詳細は検討中である。更にこのピークは Cs の吸着量が増加すると弱くなってしまふ。これは、Cs 吸着量が増えるとランダムな配置で吸着される Cs が増加するためではないかと推定される。

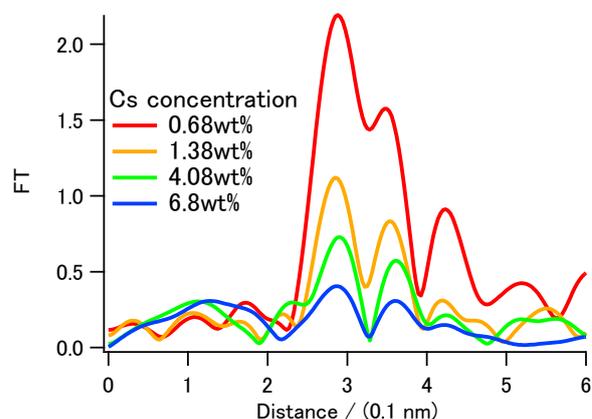


Fig.1 Fourier transform of Cs K-edge EXAFS ($k^3\chi(k)$) for Cs adsorbed $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

参考文献

[1] http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20110831/pr20110831.html.

* kk.bando@aist.go.jp