

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24510130

研究課題名(和文) 強誘電性氷の安定化と汚染水の浄化

研究課題名(英文) Stability of ferroelectric ice and a decontamination agent in water

研究代表者

深澤 裕 (FUKAZAWA, Hiroshi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：30370464

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：米オークリッジ国立研究所高束同位体原子炉HFIRに改良型の広角中性子回折装置(Wide Angle Diffractometer: WAND)を設置して、ポリマー等の空隙に存在する水・氷の構造を調べるとともに、そのポリマー等に水中の放射性セシウムイオンが吸着される過程を研究した。種々のポリマー及びポリマー複合体等を分析した結果、特定のスケールの空隙を持つポリマー複合体が高い効率で安定的にセシウムを捕獲することが明らかになった。本研究では、本ポリマー複合体の製造特許を出願するとともに福島企業の事業化に協力した。

研究成果の概要(英文)：Ferrocyanide, such as prussian blue ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), captures radioactive cesium, but it does not work as a decontamination agent in water because it does not dissolve. We developed a new ferrocyanide hydrogel-complex (called ferrocyanide-complex, FC). The FC is stably dissolved in water because it contains a water-soluble polymer. When the polymer in FC is distributed, 31% of cesium is captured. On the other hand, 81% of cesium is captured in just 1 hour when the FC becomes a nanoscale sphere. The FC has been tested as a cesium capturing material and is important in the Fukushima recovery effort.

研究分野：物質科学

キーワード：中性子 水

1. 研究開始当初の背景

福島原発事故に起因した放射性セシウムイオンの水中からの除去は社会的要請が極めて高い。当初、膜や除去材を用いた金属イオンの除去法が応用されていた。一方、水自身の機能を利用して水を浄化するのが本研究で目標とする方法であった。メリットは材料の交換が容易な点であった。

この手法の鍵は、強誘電性の氷 (Ferroelectric Water Ice。以下、FWI。図1) の利用であった。水分子の水素はプラスの電荷をもつ。水素が揃うと電荷に偏りが生じて大きな電位差が発生する。応募者は、マイナス 120℃以下で FWI を作り、そこにナトリウムやカリウム、リチウム、カルシウム等の金属イオンが捕捉されることを中性子ビームの利用により発見している (Arakawa et al., Geophys. Res. Lett. 2011 等)。FWI の育成方法は、米国エネルギー省 (DOE)

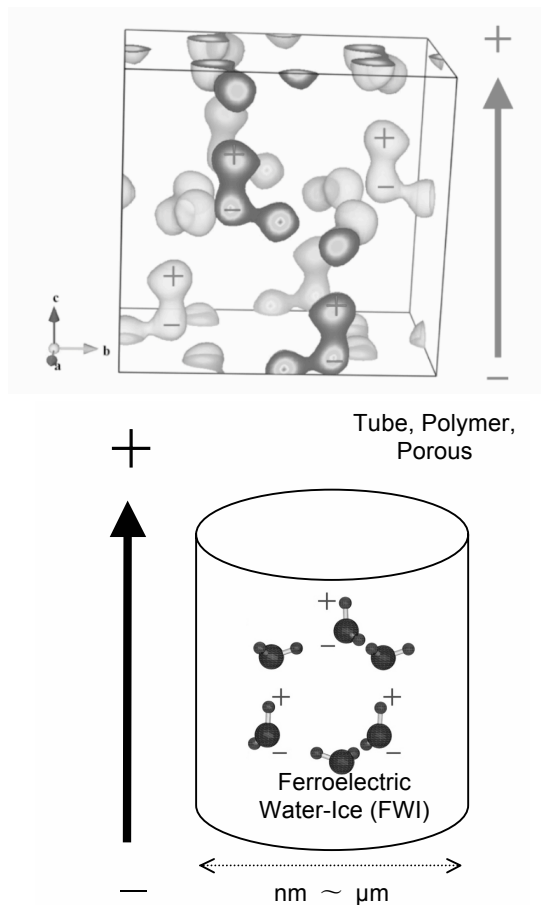


図1 室温で存在する強誘電性氷 (FWI)

Pacific Northwest National Laboratory の Cowin 博士らのグループも開発し、FWI による海水淡水化や微小電力発電等への応用を 2009 年にプレス発表した。いずれも低温下での構想であり困難だった。

2. 研究の目的

最近の理論研究によると FWI は 0℃以下

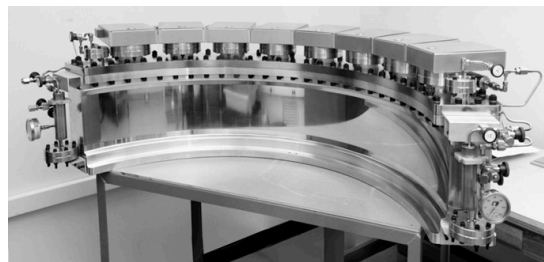


図2 米オークリッジ国立研究所に研究代表者が設置した広角中性子回折装置 (WAND) 上図は新設の 2D ディテクター。

だけでなく室温でも存在することが解ってきた。水分子クラスター構造が安定化する数十ナノから数マイクロスケールのチューブや細孔内 (図3) で FWI は存在する (Luo et al., Nano Lett. 2008, Mikami et al., ACS Nano 2009, Nakamura et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 2010)。そこで、ポリマー内部等に FWI を生成させて、水中の放射性セシウムイオンを吸着させるとともに、浄化作用の高いポリマー複合体の探索を試みた。

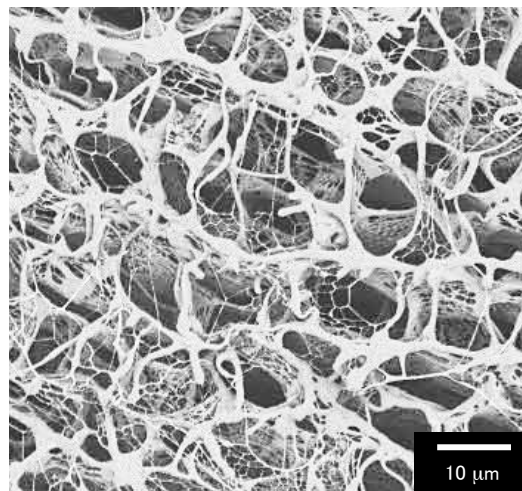


図3 水・氷が存在するポリマー中の空隙

		d (nm)
Hydrogel	$W = 0.25$	0.35
	$W = 0.90$	0.29
Liquid water		0.28
Ice Ih		0.28

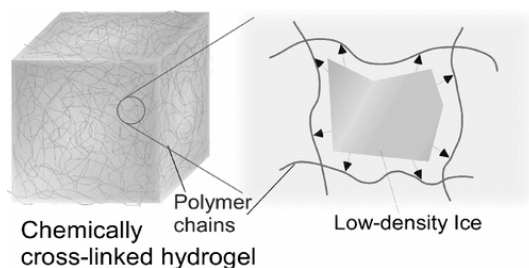


図4 FWIが存在するポリマーの空隙。温度を下げると低密度のFWIが発生する。FWIの発生は中性子回折プロファイルで判別できる(図5)。

3. 研究の方法

各種のポリマー複合体にFWIを生成させて水中のセシウムイオンが複合体に結合する過程を観察するとともに、複合体全体の構造を分析した。研究代表者が開発を続けてきた米オークリッジ国立研究所高束同位体原子炉HFIRに設置の広角中性子回折装置(図2。Wide Angle Neutron Diffractometer: WAND)を用いて構造と機能を分析した。

4. 研究成果

複数のポリマーを試験的に集合化させて内部の水分子クラスターのサイズを変えてみたところ、数マイクロメートルの空隙(図4)にてFWIが室温で存在するとの結果が

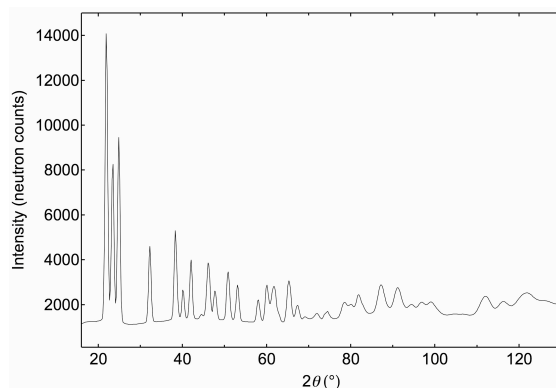


図5 試料中水分子の60%をFWIに変化させた試料の中性子回折プロファイル

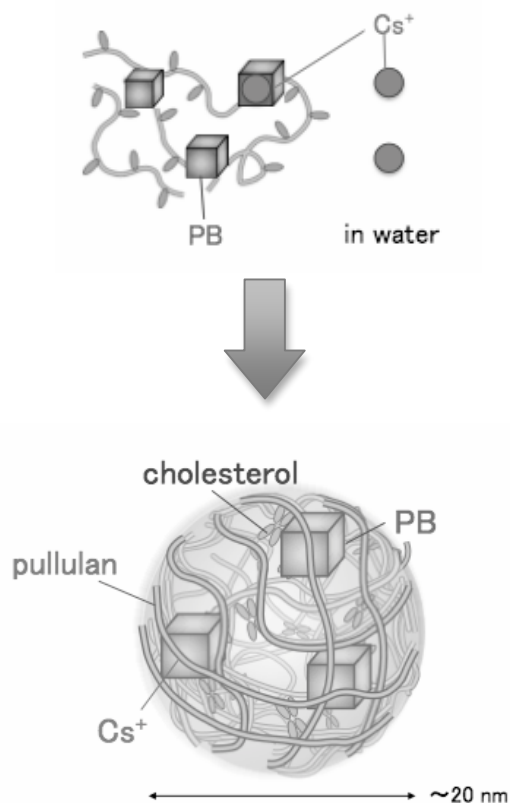


図6 水中の放射性セシウムイオンを効率的に捕捉するポリマー複合体

得られた。さらに、新たに開発したポリマー複合体(図6)では、極めて高い捕捉率で水中のセシウムイオンが除去されることが明らかとなった。

本研究では、種々のポリマーとの比較から、図4のポリマー複合体が高効率で安全な除染材とであると結論した。本新開発ポリマー複合体の製造特許等を出願し、福島復興支援事業協同組合が本複合体を利用して事業化した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計6件)

① Yurina Sekine, Riki Kobayashi, Songxue X. Chi, Jaime A. Fernandez-Baca, Kentaro Suzuya, Fumika Fujisaki, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Tomoko Ikeda-Fukazawa, Hiroki Yamauchi, Hiroshi Fukazawa, Neutron Diffraction of Ice and Water in Hydrogels, *JPS Conference Proceedings* 8 033009-0033015, 2015. 査読有り

② Hiroshi Fukazawa, Masashi Arakawa, Hiroki Yamauchi, Yurina Sekine, Riki Kobayashi, Yoshiya Uwatoko, Songxue X. Chi,

Jaime A.Fernandez-Baca, Properties of Ferroelectric Ice, *JPS Conference Proceedings* 8 033010-0033015, 2015. 査読有り

③ Yurina Sekine, Tomoko Ikeda-Fukazawa, Mamoru Aizawa, Riki Kobayashi, Songxue Chi, Jaime Fernandez-Baca, Hiroki Yamauchi and Hiroshi Fukazawa, Neutron diffraction of ice in hydrogels, *Journal of Physical Chemistry B.* 118, 13453-13457, 2014. 査読有り

④ Yurina Sekine, Hiroshi Takagi, Shunsuke Sudo, Yuki Kajiwara, Hiroshi Fukazawa, Development of a new nanoscale ferrocyanide hydrogel, *Polymer*, 55(24), pp.6320-6324, 2014. 査読有り

〔学会発表〕(計14件)

① H.Fukazawa, Collaborative studies on Bio-D and Cold-TAS-Hydrogels that capture radioactive cesium in water-, 14th Korea-Japan Meeting on Neutron Science, 2015年1月8日 いばらき量子ビーム研究センター(茨城県東海村)(invited)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称:フェロシアン化物粒子-多糖類複合体
発明者:関根 由莉奈, 深澤 裕, 秋吉 一成, 佐々木 善浩, 澤田 晋一
番号:P-130626
出願年月日:2014年1月30日
国内外の別:国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者 深澤 裕 (FUKAZAWA Hiroshi)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター (研究主幹)
研究者番号:30370464