



## 福島原子力事故関連情報アーカイブ

Fukushima Nuclear Accident Archive

Title	新規な Fe(III)-Cu(II)フェロシアン化物の構造、及びその生成機構と Cs <sup>+</sup> 吸着機構について(HSAB(hard and soft acids and bases)原理による考察)
Alternative_Title	On the structure of a novel Fe(III)-Cu(II) ferrocyanide, its formation and Cs <sup>+</sup> -adsorption mechanism (using the HSAB (hard and soft acids and bases) principle)
Author(s)	鵜原 壽(三重中央開発), 結城 英二(三重中央開発), 佐藤 充宏(三重中央開発), 妹尾 幸一(三重中央開発) Ubara, Hisashi(Mie Plant, Mietyuo Kaihatsu Co., Ltd.); Yuki, Eiji(Mie Plant, Mietyuo Kaihatsu Co., Ltd.); Sato, Atsuhiko(Mie Plant, Mietyuo Kaihatsu Co., Ltd.); Senoo, Koichi(Mie Plant, Mietyuo Kaihatsu Co., Ltd.)
Citation	第7回環境放射能除染研究発表会要旨集, p.83 The 7th Workshop of Remediation of Radioactive Contamination in Environment
Subject	ポスターセッション: 保管貯蔵、野生生物、リスクマネジメント、リスクコミュニケーション、その他
Text Version	Publisher
URL	<a href="https://f-archive.jaea.go.jp/dspace/handle/faa/157517">https://f-archive.jaea.go.jp/dspace/handle/faa/157517</a>
Right	© 2018 Author
Notes	禁無断転載 All rights reserved. 「第7回環境放射能除染研究発表会要旨集」のデータであり、発表内容に変更がある場合があります。 学会は発表の機会を提供しているもので、内容に含まれる技術や研究の成果について保証しているものではないことをお断りいたします。



# 新規な Fe(III)-Cu(II) フェロシアン化物の構造, 及びその生成機構と Cs<sup>+</sup> 吸着機構について (HSAB 原理による考察)

○鶴原 壽, 結城 英二, 佐藤 充宏, 妹尾 幸一  
(大栄環境グループ 三重中央開発(株))

## 1. はじめに

放射性セシウム (Cs) 汚染水中でプルシアンブルー (PB) を生成させ, つづいて 2 価の遷移金属塩を添加して Cs イオン (Cs<sup>+</sup>) 吸着する活物質 (PB-X) を合成する処理法により, Cs<sup>+</sup> は迅速/高選択的に吸着除去される。

PB-X, PB の XRD, FT-IR, および SEM-EDX 分析を行い, その化学/物理構造を明らかにした。また, その生成機構, および Cs<sup>+</sup> 吸着機構について HSAB 原理により化学結合論の観点から考察した。

## 2. 試料の調製と構造分析

試料(a)PB 市販品; NH<sub>4</sub>Fe(III)Fe(II)(CN)<sub>6</sub>, 試料(b)PB 合成品; NaFe(III)Fe(II)(CN)<sub>6</sub>。試料(c), (d)PB-X; Na<sub>4</sub>Fe(II)(CN)<sub>6</sub> と FeCl<sub>3</sub> により PB を合成, つづいて PB の 2 倍, 3 倍モルの CuSO<sub>4</sub> を添加し pH を 7.5~8.5 に調整して PB-X を合成した。2 倍モル CuSO<sub>4</sub> 添加物を試料(c), 3 倍モル添加物を試料(d)とした。

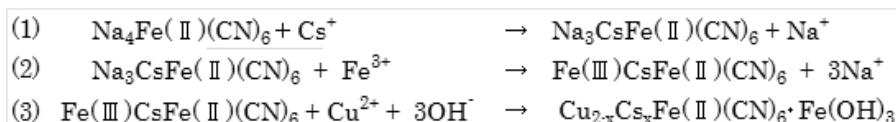
試料(e)PB 類似体, Cu<sub>2</sub>Fe(II)(CN)<sub>6</sub>; Na<sub>4</sub>Fe(II)(CN)<sub>6</sub> と CuSO<sub>4</sub> より合成した。

試料(f); PB-X(c)の合成で CuSO<sub>4</sub> と FeCl<sub>3</sub> を添加量はそのままに添加する順番を変えて合成した。SEM-EDX 観察(図 1)から, PB(a)の 1 次粒子径は >50nm と粗い。一方, PB-X(c)は 1 次粒子径が <50nm と微小であるが, それらが連結した 2 次凝集構造を形成し, 粗大化している。

表 1 に試料(a)~(f)の XRD 散乱ピークの 2θ と FT-IR スペクトルの C≡N 結合の吸収波数 ν<sub>C=N</sub> を示す。PB-X(c), (d)の XRD の散乱パターンと ν<sub>C=N</sub> は PB ではなく, 試料(e) Cu<sub>2</sub>Fe(II)(CN)<sub>6</sub>, (f)と良く一致した。このことから PB-X の化学構造は, その合成法から想定していた PB-nCu(OH)<sub>2</sub> からなる複合体ではなく, Na<sub>x</sub>Cu<sub>2-x</sub>Fe(II)(CN)<sub>6</sub> と Fe(OH)<sub>3</sub> の複合体であることが判明した。

## 3. PB-X 生成機構と Cs<sup>+</sup> 吸着機構

HSAB 原理から PB-X の生成, 及び Cs<sup>+</sup> 吸着機構は次の反応式で表される;



汚染水に Na<sub>3</sub>Fe(II)(CN)<sub>6</sub> を添加すると反応(1)で Na<sup>+</sup> と Cs<sup>+</sup> の置換が進行する。

反応(2)で Cs<sup>+</sup> を結合した PB が生成する。反応(3)では Cu<sup>2+</sup> による Fe(III)の

液相-固相で置換反応が確認された。

表 1. 試料(a)~(f)の XRD 散乱ピークの 2θ と FT-IR スペクトルの ν<sub>C=N</sub>

	XRD 結晶ピーク 2θ							FT-IR ν <sub>C=N</sub>
	(200)	(220)	(400)	(420)	(440)	(600)	(620)	
a) PB 市販品	17.34	24.62	35.12	39.42	51.58	53.82	56.96	2090
b) PB 合成品	17.36	24.60	35.08	39.44	—	—	—	—
c) PB-2Cu(OH) <sub>2</sub>	17.74	25.14	35.92	40.28	52.10	55.20	58.04	2102
d) PB-3Cu(OH) <sub>2</sub>	17.72	25.20	35.92	40.30	52.10	55.40	58.18	—
e) Cu <sub>2</sub> Fe(II)(CN) <sub>6</sub>	17.72	25.08	35.92	40.30	52.04	55.20	58.02	2102
f) Cu <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> Fe(OH) <sub>3</sub>	17.76	25.08	35.94	40.24	52.04	55.46	58.16	2098

反応(1)~(3)は, Cu<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup>を

Soft-acid, Na<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>を Hard-acid,

Fe(II)(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>を Soft-base, OH<sup>-</sup>

を Hard-base にそれぞれ分類す

る HSAB 原理により合理的に説

明される。

1) R. G. Pearson: "Hard and Soft Acids and Base", J. Am. Chem. Soc., 85(22) (1963),

名古屋大学大学院工学研究科分子・物質合成プラットフォームの坂口特任教授, 近藤氏, 伊藤氏, 林氏には XRD, SEM-EDX 分析, 解析で多大なるご尽力とご指導を頂きました。ここに記し謝意します。

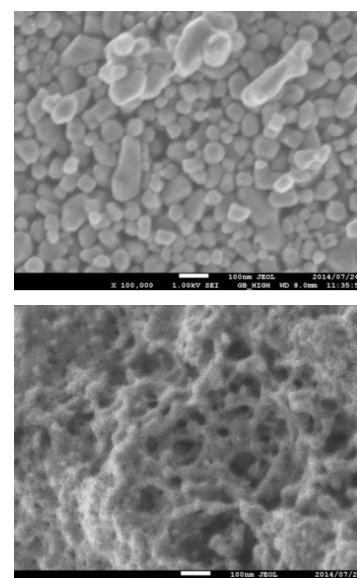


図 1. PB 市販品, PB-X の SEM 像  
上: (a)PB 市販品,  
下: (c)PB-2Cu(OH)<sub>2</sub>.