

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600120

研究課題名(和文)水中バブル放電プラズマを用いた官能基修飾磁気微粒子による放射性セシウム回収技術

研究課題名(英文) Cesium Removal with Magnetic Nanoparticles Surface-functionalized by Plasma Discharge in Liquid with Bubble

研究代表者

永津 雅章 (Nagatsu, Masaaki)

静岡大学・創造科学技術大学院・教授

研究者番号：20155948

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、プラズマ表面処理技術を駆使したセシウムイオン吸着用磁気ナノ微粒子の開発を目的とし実験を行った。主な研究成果として、(1)セシウムイオンの吸着メカニズムについて、水酸基によるセシウム吸着効果と吸着材のカチオン交換特性が重要であることを明らかにした。(2)複数のイオンが混在する溶液中でのセシウム吸着選択性の確認実験を行い、カチオン交換特性およびイオンサイズに大きく依存することを明らかにした。(3)プルシアンブルー単体と同等のセシウムイオン吸着特性を有するプルシアンブルーを固定化した新規磁気ナノ微粒子の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have carried out the experiment for aiming at the development of magnetic nanoparticles for novel cesium ion adsorbents by using plasma surface modification technique. Main results are; (1)As for the mechanism of cesium ion adsorption, we found that OH groups and cation exchange property play an important role on cesium ion adsorption, (2) With a solution including several alkali ions, we revealed that the selectivity of cesium adsorption depend upon cation exchange property and ion size, and (3) We have successfully fabricated novel Prussian Blue-immobilized magnetic nanoparticles having the almost same cesium adsorption property as that of Prussian Blue.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：ナノ材料 プラズマ加工 水質汚染、土壌汚染防止、浄化 セシウム除去 プラズマ表面修飾 磁気ナノ微粒子

### 1. 研究開始当初の背景

現在、福島第一原子力発電所事故による放射性物質の土壤汚染および水質汚染の問題が、安全安心社会の実現を目指す我が国に重く押し掛かっている。放射性セシウム  $^{137}\text{C}$  は、その半減期が 30 年間と極めて長く、次世代を担う若者や子供たちの未来にも深く関わっている。申請者らは、新学術領域研究「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」；領域代表・白谷正治教授（九州大）において、プラズマ表面修飾を施した磁性体ナノ微粒子をウイルス回収に用いる研究を進めていたこともあり、磁気回収が可能な磁性体微粒子を用いた選択的・高効率セシウム吸着材の開発に関する本研究の申請を着想するに至った。原発事故以来、国立研究所、大学、民間企業等においてセシウム回収に関する多くの報告がされているが、原理は共通しており、焼却灰の洗浄汚染水にセシウム吸着性の高いプルシアンブルー類似体を磁気微粒子とともにナノ粒子化し、ナノ空間構造を持つ空隙内にセシウムイオンを選択的に磁気的に捕集する方法が提案されている。実用化に際しては、セシウム以外の各種金属イオンが多く混在するため、セシウム選択性の高い吸着材の開発が課題であり、そのブレイクスルーが求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、緊急性が求められることから、2 年間で挑戦的萌芽研究として提案した。本研究でセシウム回収に用いるグラファイト外包磁性体ナノ微粒子の作製には、申請者らにより開発した DC アーク放電技術を用いる。セシウム回収実験では、プラズマ表面修飾による磁気ナノ微粒子表面に付加した官能基（アミノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基など）の水素を置換し、セシウム正イオンを結合させる方法、および官能基修飾した微粒子に多糖類等の分子を固定化し、セシウムの吸着を行う方法を提案し、セシウムの選択的かつ高効率回収の可能性を明らかにすることを目的としている。

### 3. 研究の方法

平成 25 年度では、アーク放電法により作製したグラフェン外包磁気ナノ微粒子のプラズマ表面修飾を行い、多孔質セラミックを用いたバブル自己生成機能を有する平行平板型電極を用いて、セシウムイオンの溶融した液中での磁気微粒子によるセシウムイオンの回収率を調べる研究を行った。以下に平成 25 年度に実施した具体的な実験項目を列記する。

(1) グラフェン外包磁気ナノ微粒子のプラズマ表面修飾と官能基数の定量的評価：

これまでの実験から、本研究で用いる磁気ナノ微粒子の官能基数は、微粒子の平均直径を 20 nm と仮定すると微粒子 1 個あたり  $10^4 \sim 10^5$  個におよぶ結果が得られている。

(Nagatsu, *et al.*, MRS online library (2012)) この値を用いると、単純に 1 g 程度の微粒子を用いた場合、アミノ基数は約  $10^{19} \sim 10^{20}$  個(粒子 1 個あたり、重量約  $10^{-14}$  g) と評価される。もし、ナノ微粒子表面の個々の官能基が、セシウムイオンと結合するとすれば、極めて多量のセシウム原子の回収が期待できる。本研究では、Ar/NH<sub>3</sub> プラズマによるアミノ基修飾のほか、Ar/O<sub>2</sub> プラズマおよび Ar/H<sub>2</sub>O プラズマを用いて、カルボキシ基およびヒドロキシ基も調べた。また、それぞれの官能基数の絶対評価は誘導体化法を用いて行った。

(2) グラフェン外包磁気ナノ微粒子を用いたセシウムイオン回収実験：

次に、前記で得られた各種官能基修飾を施した磁気微粒子を用い、水溶液中に溶融させたセシウムイオンの回収率を比較する実験を行った。本実験では、セシウムイオンは水溶性の塩化セシウム溶液等を用いて、水中に溶融した形で実験に用いる。セシウムイオンを溶融させた液中に官能基修飾した磁気微粒子を挿入し、遠心分離器により残留溶液中のセシウム濃度を本学共同機器分析センターの原子吸光光度計を用いて評価を行った。(3) 複数の正イオンが混在する溶液中でのセシウム吸着選択性の確認：

セシウムの選択性をどのように実現するかが、本研究の課題である。本研究では、セシウムイオンが一価であることから、官能基末端のカルボン酸イオン-COO<sup>-</sup>とセシウムイオン Cs<sup>+</sup>のイオン結合を利用した化学反応が優先的に起きるものと考えた。一般に、同じ電荷を持つイオンに対して、吸着性は原子番号が大きいほど吸着されやすく、一価の生イオンの吸着選択性は、Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> << Cs<sup>+</sup>の順に増加する。本実験では、これらの Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>などの種々のアルカリ一価イオンを用いて、セシウムイオンの吸着特性を調べるとともに、一価正イオンが混在したときに、セシウムが優先的に結合するかどうかを調べた。

平成 26 年度では、平成 25 年度に実施した研究項目の進展状況を踏まえ、主に微粒子のセシウム回収率、選択性を改善するため、官能基修飾した微粒子にキトサンなどの多糖類等を固定化した場合について、セシウムの選択的かつ高効率回収の可能性を調べた。以下に、平成 26 年度に実施する実験項目を列記する。

(1) 複数のイオンが混在する溶液中でのセシウム吸着選択性の確認：

平成 26 年度も引き続き、セシウムの選択性を向上させるための複数のイオンが混在する溶液中でのセシウム吸着選択性の確認実験を継続実施した。

(2) 官能基修飾した微粒子に多糖類等を固定化した場合の選択的かつ高効率セシウム回収：

本実験では、磁気ナノ微粒子表面にキトサ

ンなどの多糖類を固定化した場合のセシウムの吸着特性を調べる。セシウムは、プルシアンブルーやゼオライトなどのナノ空間構造を有する物質や草木に含まれるセルロースを炭化した物質に吸着しやすいことが知られている。本実験では、プルシアンブルーを微粒子表面に固定化した吸着材料の開発も行い、そのセシウムイオン吸着特性を調べた。

(3)福島地域での土壌を用いたセシウム回収実験：

当初、実際の放射性セシウムを含んだ土壌を用いたセシウム回収実験にもチャレンジする計画としていたが、セシウム吸着特性の向上を図る実験に集中したため、その実施には至らなかった。

(4)研究成果の発表およびその後の展開：

2年間の研究期間に得られた成果を、国際的に評価の高い学術論文に3編、国際会議で4件、国内学会で6件の発表を行った。

#### 4. 研究成果

平成25年度では、アーク放電法により作製したグラフェン外包磁気ナノ微粒子のプラズマ表面修飾を行い、多孔質セラミックを用いたバブル自己生成機能を有する平行平板型電極を用いて、セシウムイオンの溶融した液中での磁気微粒子によるセシウムイオンの回収率を調べる研究を実施した。平成25年度に得られた主な研究成果は以下の通りである。

(1)グラフェン外包磁気ナノ微粒子のプラズマ表面修飾と官能基数の定量的評価：Ar/NH<sub>3</sub>プラズマによるアミノ基修飾のほか、Ar/O<sub>2</sub>プラズマおよびAr/H<sub>2</sub>Oプラズマを用いて、カルボキシ基およびヒドロキシ基の導入が可能であることを実験的に明らかにした。また、化学的誘導体化法と吸光度分光法を用いて、アミノ基修飾数の絶対評価を行った。(2)グラフェン外包磁気ナノ微粒子を用いたセシウムイオン回収実験：上記で得られた各種官能基修飾を施した磁気微粒子を用い、水溶液中に溶融させたセシウムイオンの回収率を比較する実験を行った。図1は磁気ナノ微粒子、Arプラズマ処理した磁気ナノ微粒子、カルボキシル基修飾した磁気ナノ微粒子を用いてセシウム吸着量を調べた結果である。

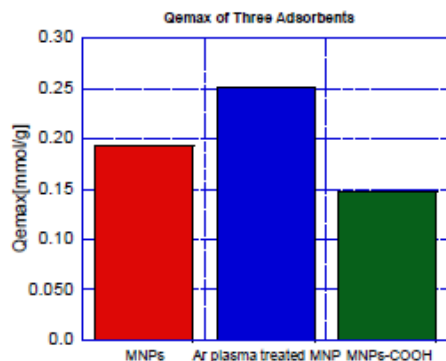


図1 各種サンプルのCs最大吸着量の比較

カルボキシル基修飾したことにより、セシウム吸着率が低下しており、セシウムイオンとの静電結合による効果は期待できなかった。(3)複数の正イオンが混在する溶液中でのセシウム吸着選択性の確認：種々のアルカリ一価イオンを用いて、セシウムイオンの吸着特性を調べるとともに、一価正イオンが混在したときのセシウム除去特性を調べる実験に着手したが、実験半ばであり、平成26年度に引き継いで実験を行うこととした。

平成26年度では、カルボキシル基修飾磁気微粒子によるセシウムイオンの吸着が見られなかったため、当初の計画通り、次のステップとして、磁性を付加したカーボンナノチューブおよびベントナイト(粘土鉱物)、あるいはセシウム吸着材を固定化したグラファイト被覆鉄ナノ微粒子のセシウム吸着特性を調べた。以下に、平成26年度に得られた本研究の主な結果を列記する。

(1)磁性ナノ構造材料によるセシウムイオンの除去メカニズムについて、磁性ナノ材料表面へのキトサン固定化の有無によるセシウム吸着率の比較実験から、水酸基によるセシウム吸着効果の確認と、吸着材のカチオン交換特性が重要であることを明らかにした。

(2)セシウムの選択性を調べるため、複数のイオンが混在する溶液中での種々なノ材料のセシウム吸着選択性の比較実験を行った。実験の結果、図2に示したように、カチオン交換特性およびイオンサイズに大きく依存し、セシウム除去率はMg<sup>2+</sup> ~ Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup>の順に低下していくことを明らかにした。

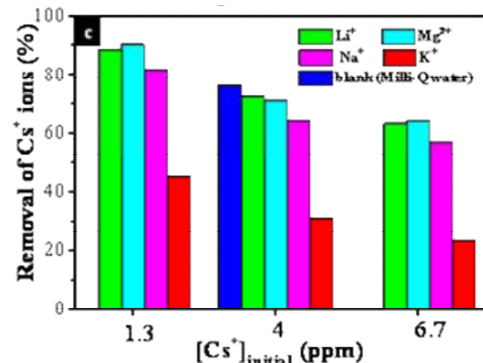


図2 セシウムイオン除去の選択性

(3)磁性ナノ材料表面にキトサンやプルシアンブルーを固定化した場合のセシウムの吸着特性を調べた。カーボンナノチューブでは、キトサン添加により除去率の向上が確認できたが、ベントナイトでは逆に低下がみられ、カチオン交換特性の劣化によるものと考えられる。また図3に示したように、プラズマ表面修飾技術を用いたプルシアンブルーとカルボキシル基修飾した磁気ナノ微粒子表面への固定化に、架橋材を用いて成功しており、75%程度のセシウム除去率を達成した。この値は、プルシアンブルー自身の含有量が2.1mgであるため、見掛け上低くなっている。

しかしながら、重量 3.0mg のプルシアンブルー単体のセシウム吸着量を 2.1mg 当たり換算すると、約 70%のセシウム吸着率に低下することから、本研究で作製したプルシアンブルーを固定化した磁気ナノ微粒子の吸着特性の方が優れていると結論される。

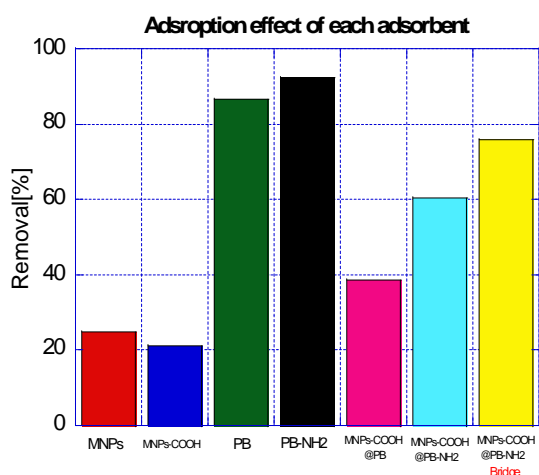


図3 様々な吸着材のセシウムイオン除去特性の比較

(4)得られた成果を国際的に評価の高い学術論文に3編、国際会議で4件、国内学会で6件の発表を行った。

#### 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 3件)

1. Shubin Yang, Xiangke Wang, Guangshun Hou, Masaaki Nagatsu, Dadong Shao, Xiaoli Tan, Xuemei Ren, Jitao Yu "Design of chitosan-grafted carbon nanotubes: Evaluation of how the -OH functional group affects Cs<sup>+</sup> adsorption", Marine Drugs, accepted for publication (2014.12.17).

2. Shubin Yang, Cho Han, Xiangke Wang and Masaaki Nagatsu, "Characteristics of Cesium Ion Sorption from Aqueous Solution on Bentonite- and Carbon Nanotube-based Composites", J. Hazard. Mater., 274 (2014) pp. 46-52. (2014.6.15).

3. Shubin Yang, Dadong Shao, Xiangke Wang, and Masaaki Nagatsu, "Localized In-situ Polymerization on Carbon Nanotube Surfaces for Stabilized Carbon Nanotube Dispersions and Application for Cobalt(II) Removal", RSC Adv., 4 (2014) pp.4856-4863.

[学会発表](計 10件、招待講演 4件)

1. M. Nagatsu, M. A. Ciolan, T. Abuzairi, A. Viswan, A. Sakudo, E. Yang, S. Yang, H.

Chou, N. Okada, M. Okada, N. R. Poespawati, R. Wigajatri, X. Wang, and D. Luca, "Plasma Surface Functionalization of Nanostructured Materials for Bio-medical and Environmental Applications", (invited talk) MRS 2015 Spring Meeting, Symposium: QQ: Plasma-Based Materials Science and Engineering, San Francisco, California, (2015.4.7-9).

2. Shubin Yang, Naoya Okada, Xiangke Wang, and Masaaki Nagatsu, "Synthesis of Chitosan-coated Magnetic Bentonite by Plasma-Induced Graft Chitosan and Its Application in Cs<sup>+</sup> Capture", (Poster), 2015 International Symposium toward the Future of Advanced Researches in Shizuoka University, Hamamatsu, Japan (2015.1.27-28).

3. M. Nagatsu, "Low Temperature Plasma Processing for Biomedical and Environmental Applications", (Special Lecture), Institute of Plasma Physics, Chinese Science Academy, Hefei, China(2014.12.28).

4. Masaaki Nagatsu, "Surface Functionalization of Nano-structured Materials by Plasma Processing for Biomedical and Environmental Applications", (Special Lecture), University of Indonesia, Depok, Jakarta (2014.10.9).

5. 永津 雅章, "低圧プラズマによる微粒子表面修飾法", シンポジウム講演(招待講演), 2015年第62回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学 湘南キャンパス, 神奈川県平塚市 2015年3月11日~2015年3月14日.

6. Shubin Yang, Naoya Okada, Masaaki Nagatsu, "Study of Adsorption and Desorption of Cs<sup>+</sup> Ions on Chitosan-Grafted Magnetic Bentonite", (口頭発表), 2015年第62回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学 湘南キャンパス, 神奈川県平塚市 2015年3月11日~2015年3月14日.

7. 岡田 直也, 楊 樹斌, 張 晗, 永津 雅章, "プラズマ表面修飾を用いたグラファイト被覆磁気ナノ微粒子へのプルシアンブルー固定化", (ポスター発表), Plasma Conference 2014, 朱鷺メッセ, 新潟県新潟市, 2014年11月18日~2014年11月21日.

8. Shubin Yang, Naoya Okada, Xiangke Wang, Masaaki Nagatsu, "Characteristics of cesium ion sorption from aqueous solution on plasma-induced chitosan grafted magnetic bentonite composites", (ポスター発表), Plasma Conference 2014, 朱鷺メッセ, 新潟県新潟市, 2014年11月18日~2014年11月21日.

9. 岡田 直也, 楊 樹斌, 張 晗, 永津 雅章, "プラズマ表面修飾磁気ナノ微粒子を用いたセシウム吸着材の開発", (口頭), 平成26年度

電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会,  
中京大学名古屋キャンパス, 愛知県名古屋市,  
2014年9月8日~2014年9月9日.

10. 永津 雅章, "プラズマによる表面処理技術の基礎と応用", R & D支援センター「プラズマ表面処理」セミナー, 江東区産業会館第1会議室, 東京都江東区, 2014年6月26日.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.shizuoka.ac.jp/~plasma/japan/lab/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

永津 雅章 (NAGATSU MASA AKI)  
静岡大学・創造科学技術大学院・教授  
研究者番号: 20155948

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: