

量子化学計算による新規セシウムイオン吸着剤 $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}(\text{CN})_3$ の開発

○大西拓

三重大学大学院工学研究科・極限ナノエレクトロニクスセンター
(〒514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577)

【イントロダクション】

東日本大震災での福島原子力発電所の事故以来、放射性物質による土壌汚染が深刻な問題となっている。大気中に放出された放射性セシウム ^{137}Cs の半減期は30年であるので、セシウムの除染を進めていかなければならない。

プルシアンブルー（鉄シアノ化合物）は、セシウムを体内に取り込んでしまった際の緊急の除去薬として用いられてきた。最近、産業技術総合研究所の川本らによってプルシアンブルーをナノ粒子化することにより、セシウムの吸着性能を向上させることに成功した報告例がある。[1] 現在、更なる吸着能の向上を目指した研究が盛んに行われている。

この研究では、鉄シアノ化合物ではなく、金属部位がマンガンであるマンガンシアノ化合物を用いたセシウムイオン吸着剤： $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}(\text{CN})_3$ をマテリアルデザインした。一般に、プルシアンブルーと比較して、マンガンシアノ化合物では、原子の欠陥が少なく、安定した吸着性能が期待される。この発表では、以下の三点について解説する。

1. セシウムイオン、ナトリウムイオンのイオン伝導性

2. セシウムイオン、ナトリウムイオンが形成する化学結合

3. セシウムイオンとナトリウムイオンのイオン交換メカニズム

【計算手法】

電子相関の効果を適切に取り入れるために、hybrid-DFT法を用いて量子化学計算を実行した。計算モデルとして、 $\text{AMn}_8(\text{CN})_{12}$ (A=Cs or Na) を構築した。

【計算結果】

$\text{AMn}_8(\text{CN})_{12}$ (A=Cs or Na) モデルにおいて、セシウムイオン、ナトリウムイオンを伝導させた際の活性化エネルギーは、それぞれ 4.14eV、0.19eV となった。この結果から、 $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}(\text{CN})_3$ はナトリウムイオン伝導体[2]であると結論された（セシウムイオンは伝導しない）

$\text{NaMn}_8(\text{CN})_{12}$ モデルのナトリウムイオンの外殻軌道に関する分子軌道では、ナトリウムは他の原子と軌道の重なりを持たない（図1参照）。化学結合則[3]より、リチウムイオン伝導体と同じように、ナトリウムイオンがイオンとして伝導していると結論された。

この結果を基にして、 $Cs_{1-x}Na_xMn(CN)_3$ におけるセシウムイオンとナトリウムイオンとのイオン交換メカニズムを考察した。図2のように、電圧を印加すると、マンガシアノ化合物から、ナトリウムイオンを取り出すことができる。一方、セシウムイオンは、大きな活性化エネルギーのため、立方体中に留まったままである。マンガシアノ化合物における電荷補償のため、セシウム汚染水中のセシウムイオンが、ナトリウムイオンの代わりに立方体中に強制的に入る。このようにして、電圧を印加することによって、 $Cs_{1-x}Na_xMn(CN)_3$ 中のナトリウムイオンとセシウム汚染水のセシウムイオンがイオン交換すると結論された。

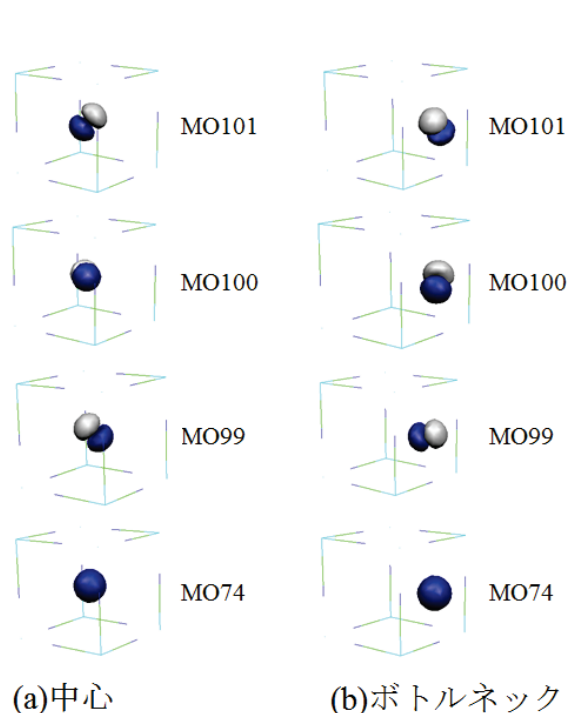


図1 $NaMn_8(CN)_{12}$ モデルのナトリウムイオンの外殻軌道に関する分子軌道

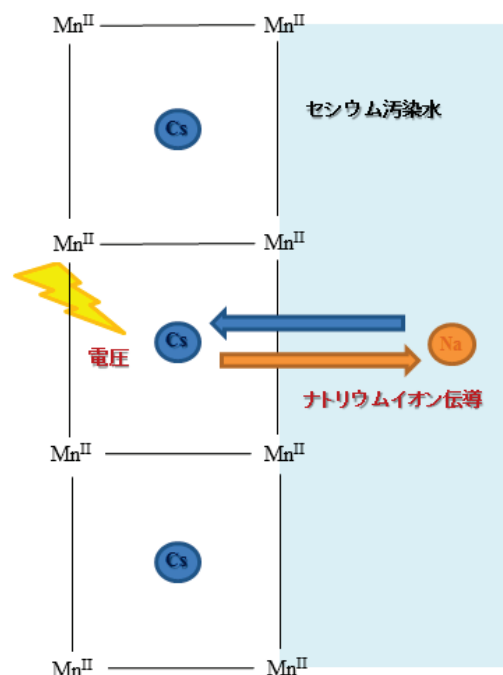


図2 ナトリウムイオンとセシウムイオンとの間のイオン交換

参考文献

- [1]T. Kawamoto et al., http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120208/pr20120208.html
- [2]T. Onishi, Int. J. Quant. Chem. 112, 3777-3781 (2012)
- [3]T. Onishi, Adv. Quant. Chem. 64, 31-81 (2012)