

白金族元素に対するプルシアンブルー収着性能の電気化学的向上に関する研究 (1) 実験的検証

Electrochemical boosting the uptake performance of Prussian blue for Platinum group elements
(1) Experimental demonstration

渡邊 紘貴¹, 中谷 真人¹, 北河 康隆², *尾上 順¹

¹名古屋大学, ²大阪大学

We demonstrated that the uptake performance of Prussian blue (PB) for rhodium ion (Rh^{3+}) was boosted by controlling the redox states of PB films. The reason behind the enhancement was due to the acceleration of the ion diffusion processes before and after Rh^{3+} substitution with Fe^{3+} in the framework of PB during immersion in the Rh^{3+} solution.

キーワード : プルシアンブルー薄膜, ロジウム, 電気化学, 酸化還元, 収着性能

1. 緒言

我々はこれまで北斎・ピカソが絵の具の材料として愛用していたプルシアンブルー (PB) が既往の収着材 (活性炭, ゼオライトなどの粘土層) と比べてガラス固化プロセスで問題となっている高レベル放射性廃液中に含まれる白金族元素 PGMs (Ru, Rh, Pd) 及び Mo を骨格の Fe イオンと置換しながら高効率に収着することを見出した[1, 2]。一方, PB ナノ粒子を用いた収着では, 「収着平衡に達するまでに 1 ヶ月以上の長期間を要すること」や「ナノ粒子のためハンドリングが困難であること」など実際のプロセス導入に向けての課題もわかってきた。本研究では, これら 2 つの課題解決へ向けて, PB ナノ粒子を薄膜化し, PB 薄膜の酸化還元状態を制御することにより収着素過程で律速となるイオン拡散を加速したところ, Rh イオンの収着率が 10 倍以上向上することを見出したので報告する。

2. 実験方法

親水化処理したタンタル (Ta) 板上に PB ナノ粒子分散液をスピコートすることで, 厚さ 230 nm の PB 薄膜を作製した。PB 薄膜を濃度 83 mM の硝酸ロジウム [$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$] 水溶液が満たされたセルの底部へ作用極として配置し, 9 時間静置することで Rh 収着実験を行った。セル内には対向極 (Pt 棒) および参照極 (Ag/AgCl 棒) が配置されており, PB 薄膜の電位をポテンシオスタットで変化させ PB 薄膜の酸化還元状態を制御した。PB 薄膜の Rh イオン収着量はエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) を用いて定量評価した。

3. 結果

図 1(a) に, PB 薄膜/Ta 板を作用極としたサイクリックボルタノメトリ (CV) の結果を示す。作用極電位を 0.5→1.3→0.3→0.5 V の順に線形掃引すると, 4 つの電流ピークが現れた。ピーク①および②は PB の Fe(II) サイトでの酸化・還元反応に, ピーク③および④は Fe(III) サイトでの還元・酸化反応に, それぞれ由来する。これらの結果を基に, 浸漬中の作用極電位が, 5, -0.1, 1.0 V となるよう調整することで, PB 薄膜の荷電状態を中性・還元・酸化のそれぞれの状態に制御した。図 1(b) に浸漬前後における PB 単位格子当たりの Rh (赤) および Fe (青) イオンの数密度変化をそれぞれ示す。電位制御せずに浸漬を行った場合に比べ, 還元 (25 分)・中性 (25 分) のサイクルを繰り返しながら浸漬させることで, Rh イオン数密度が 18 倍に著しく増加した。さらに, Fe イオン数密度は Rh 増加量と同程度減少していることから, Rh イオンが Fe イオンと置換することで収着されたことを示している[2]。また, 収着サイクルに酸化状態を加えた場合では, Rh および Fe イオン数密度がほとんど変化しないことから, 酸化状態は収着速度の向上にあまり寄与していないと考えられる。これらの結果から, PB 薄膜への Rh イオン収着では, 固・液界面や薄膜内での Rh イオン拡散が PB の還元によって加速することで収着速度が向上したと考えられる。

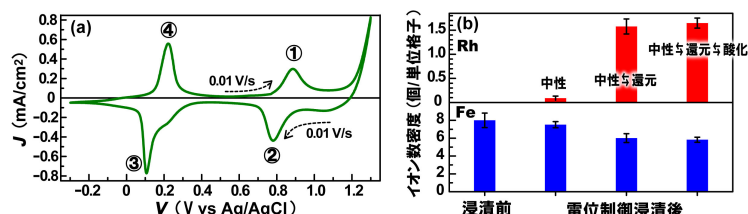


図 1. (a) PB 膜の CV 曲線および (b) 荷電状態制御による Rh (赤) および Fe (青) イオンの数密度変化。

参考文献

- [1] J. Onoe *et al.*, *RSC Adv.* **11**, 20701 (2021).
[2] S. Watanabe *et al.*, *Sci. Rep.* **12**, 5135 (2022).

Koki Watanabe¹, Masato Nakaya¹, Yasutaka Kitagawa², and *Jun Onoe¹

¹Nagoya Univ., ²Osaka Univ.