

フェロシアン化鉄薄膜を用いた希少金属イオンの収着 The uptake of precious metal ions using iron hexacyanoferrate thin films

名大院工 [○]渡邊 紘貴, 中谷 真人, 尾上 順

Nagoya Univ., [○]Koki Watanabe, Masato Nakaya, Jun Onoe

E-mail: j-onoe@energy.nagoya-u.ac.jp

【はじめに】これまで我々は、約0.5 nm の内部空間を有する金属フェロシアン化物 (MHCF: M = Fe, Al, Co, Niなど) を用いて、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の白金族元素 PGMs (Pd, Rh, Ru) イオン等の一括回収に関する研究を行っているが,^{1,2} 都市鉱山からの希少金属元素のリサイクルへの応用も検討している。例えば, MHCFナノ粒子を用いたPdイオンでは、収着平衡に達するまでに1週間以上の長期間を要する。本研究では、実プロセス導入に向けて電気化学反応を利用した収着速度の向上を目的に、導電性基板上に作製したFeHCF薄膜の電気化学的荷電状態制御および金属イオン収着を検討したので報告する。

【実験方法および結果】濃度80 mMのFeHCFナノ粒子分散液 (120 μ L) をITO基板上へ滴下し、スピコート (700 rpm, 20 s) 後に大気乾燥した結果、膜厚約150 nmの均一な紺青色の薄膜が形成された (Fig.1a)。この薄膜のUV-Vis-NIR分光を行ったところ、700 nm付近にFe(II)からFe(III)への電荷移動型 (CT) 遷移に由来する吸収バンドが現れた (Fig.1c: 青点線) ことから,³ 作製した薄膜がFeHCF薄膜 (プルシアンブルーPB) であることがわかる。さらに、PB薄膜の一部をRh(NO₃)₃水溶液に9時間浸漬させると、浸漬部分の色が紺青色から黄色へ変化した (Fig. 1b)。浸漬部分のUV-Vis-NIR分光を行ったところ、700 nmの吸収ピーク強度の著しい減少および長波長シフトが観測された (Fig.1cの赤線)。これは、Rhイオンが薄膜内へ拡散しPB骨格中のFe(III)と置換することで、Fe(II)-Fe(III)間のCT遷移が減少したことに起因する。

次に、酸化インジウムスズ (ITO) 上に作製した PB 薄膜をRh(NO₃)₃水溶液へ浸漬させ、これを作用極として用いることでサイクリックボルタノメトリ (CV) を測定した (Fig. 2)。PB薄膜/ITOの電位 (V) に対する電流密度 (J) の変化を調べたところ、電位変化前のPB骨格はFe(II)/Fe(III)から構成されるが、電位を0.3 Vから1.3 V へ変化させると、一電子酸化により荷電状態がFe(III)/Fe(III)へ変化した。さらに、電位を1.3 Vから-0.3 Vへ変化させると、PB骨格が2段階に還元されることで、Feの荷電状態がFe(III)/Fe(III)からFe(II)/Fe(III)を経由してFe(II)/Fe(II)へ変化した。これはRh(NO₃)₃水溶液中でPB 薄膜の荷電状態が3段階制御可能であることを示しており、これを金属イオン収着プロセスへ組み込むことで、律速素過程 (Mイオンの膜内拡散, Feイオンの膜内拡散) の加速による収着速度の高速化が期待される。

【謝辞】本研究の一部は、中部電力 (株) 一般公募研究の助成により行われた。

【参考文献】

- [1] R. Mishima, *et al.*, *Chem. Lett.* **49**, 83 (2019).
- [2] J. Onoe *et al.*, *RSC Adv.* **11**, 20701 (2021).
- [3] S. Watanabe *et al.*, *J. Appl. Phys.* **119**, 235102 (2016).

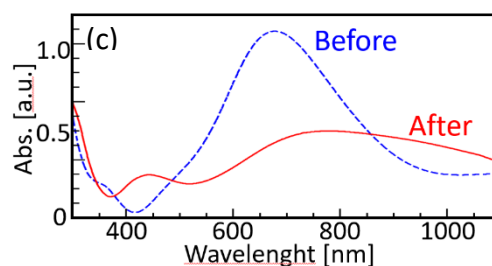
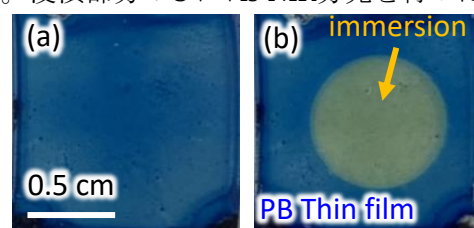


Fig. 1. Photographs of PB thin films before (a) and after 9-h immersion (b) in Rh(NO₃)₃ aqueous solution. (c) UV-Vis-NIR spectra of PB thin films before (broken blue line) and after (solid red line) immersion.

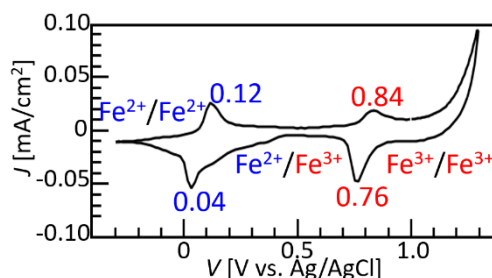


Fig. 2. Cyclic voltammograms of PB thin films in Rh(NO₃)₃ aqueous solution.