プルシアンブルー薄膜の酸化還元状態制御によるロジウムイオン収着特性

Sorption Characteristics of Rhodium-Ion into Prussian Blue Films by Controlling the Redox States

名大院工　渡邉 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】都市鉱山や高レベル放射性廃液中には多くの希少金属（Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, など）が含まれており，これらを低コストかつ効率的に回収するために，分離精製プロセスで用いる高性能収着材の開発が急務である．これまで我々は，金属有機骨格体 MOF の 1 つであるプルシアンブルーPB ナノ粒子が，骨格を形成する鉄イオンと置換することで効率良く白金族元素（Ru, Rh, Pd）を収着することを見出した[1,2]．PB 及びその類似体 PBA ナノ粒子を用いた収着では，①収着平衡に達するまでに 1 週間以上の長期間を要すること，②ナノ粒子のためハンドリングが困難であること，などリサイクル実プロセス導入に向けての解決すべき課題であることがわかってきた．そこで，本研究では，上記課題①及び②を解決することを目的に，PB 薄膜を作製し，水溶液中のロジウム（Rh）イオンに対する収着性能を検討したところ，PB 薄膜の酸化還元状態を電気化学的に制御すると，Rh イオンの収着速度が一桁以上向上することを見出したので報告する．

【実験方法】大気プラズマによる親水化処理したタンタル（Ta）板上へ PB ナノ粒子分散液をスピンコートすることで，厚さ約 250 nm の PB 薄膜を作製した．PB 薄膜/Ta 板を濃度 83 mM の硝酸ロジウム［$Rh(NO_3)_3$］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．セル内には対極（白金棒）および参照極（Ag/AgCl 棒）が配置されており，PB 薄膜/Ta 板の電位（*V*）をポテンシオスタットで変化させ PB 薄膜の荷電状態を制御した．Rh 収着量はエネルギー分散型 X 線分光法（EDX）を用いて PB 薄膜の Rh 組成変化を定量評価した．

【実験結果】 Fig. 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 V → 1.3 V → – 0.3 V → 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)サイトでの酸化反応および還元反応に，ピーク③および④は Fe(III)サイトでの還元反応および酸化反応に，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 V，– 0.1 V，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状態，還元状態，酸化状態にそれぞれ制御した。Fig. 1（b）に，浸漬前後における PB 薄膜中の Rh（赤棒）および Fe（青棒）イオン密度を単位格子当たりのイオン数に換算した結果を示す．電位制御せずに浸漬を行った場合に比べ，還元（25 分間）/中性（25 分間）のサイクルを繰り返しながら浸漬させることで，Rh イオン密度が 18 倍に著しく増加した．さらに，Fe イオン密度は Rh 増加量と同程度減少しており，これは 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，CV サイクルに酸化状態を加えた場合も Rh および Fe イオン密度がほとんど変化しておらず，酸化状態は収着速度の向上にはあまり寄与していないと考えられる．このことから，PB への Rh 収着では，PB の還元状態によって固・液界面や薄膜内での Rh イオン拡散が加速したことが考えられる．

【参考文献】[1] J. Onoe *et al.*, *RSC Adv.* **11**, 20701 (2021). [2] S. Watanabe *et al.*, submitted.

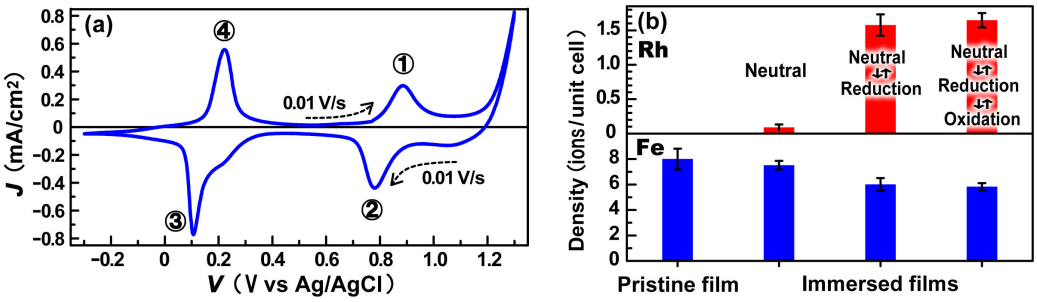

Fig. 1. (a) the CV curve of PB film in $Rh(NO_3)_3$ solution and (b) Change in the number of Rh (top) and Fe (bottom) ions per PB unit cell before and after 9 h immersion.