

電極上に作製した層間化合物を用いるレアメタルの回収技術の開発

研究代表者 山口大学大学院理工学研究科物質化学専攻 准教授 中山雅晴

共同研究者 山口大学大学院医学系研究科応用分子生命科学系専攻 准教授 吉本 誠

1. 緒言

平成 19 年 6 月、政府は中国などの工業化に伴って世界的に需給が逼迫しているレアメタル（希少金属）について、石油やウランなどと並ぶ資源外交の柱の一つに位置づけて安定確保に乗り出すことを決めた。レアメタルの安定確保には、供給ルートを広げるための調査事業と並んで国内の製造工程から生じるレアメタルの回収技術の開発が不可欠である。

「金属をある種の溶液（一般的には産業排水）から選択的に回収する技術はあるようでない」というのが水処理業界の共通認識である。特定金属イオンを吸着する既存技術としてキレート剤を用いる方法や電解めっき法が挙げられるが、他の因子の影響が大きく選択的とは言えない。実際には、金属水酸化物として沈殿・除去する方法が一般的であるが、吸着剤（粒子）の二次的回収が必要であり、目的とする金属を遊離できないという問題を長年抱えている。最近、チアカレックスアレン（金属との親和性の高い環状化合物）を用いて混合廃液から重金属イオンを選択的に回収する方法が発表されたが、吸着剤がきわめて高価なこと、液-液抽出であるため依然金属の遊離に問題が残るなど、十分とは言えない。

産業活動の結果排出される重金属類を回収することは、環境保全という観点からも重要である。例えば、写真工業、メッキ工業から排出される廃水中の銀は、その規制が近年ますます厳しくなっている。鉛は人体に有害な重金属であり、工業廃水や環境水に加え、水道管から溶出される鉛による飲料水汚染も問題になっている。銀の回収に関しては、銀に配位可能な硫黄原子を有するポリマーを吸着剤として用いる方法、鉛の回収には、油水相分離現象を利用して鉛を水相側に沈殿分離するなどの方法が報告されている。しかし、これらの手法は、廃水中に混在するナトリウムイオンなどを同時に吸着するため、銀あるいは鉛イオンの吸着効率を高めることが困難である。

我々は、水溶液中でのマンガン(II)イオンの電解酸化というきわめて簡単な手法によって電極基板上に層状マンガン酸化物が薄膜形成することを見いだした¹⁾。この方法によれば、アルカリ金属の他、通常のイオン交換では不可能であった大きなカチオン（アルキルアンモニウムなど）を Mn 酸化物層間に直接インターカレートできる²⁾。大きなカチオン、つまり電荷密度の小さなカチオンは、後続のイオン交換反応における良好な“*leaving ion*”と言える³⁾。従来の無機/有機ナノコンポジットの合成法の多くが、既成の無機酸化物（ホスト）に有機分子（ゲスト）を導入するのに対し、我々の考案したプロセスはゲストイオンを取り込みながら無機酸化物が多層形成す

るため、格子や電荷マッチングの必要がなく、汎用性がきわめて高い。アルカリ金属、アルキルアンモニウムの他にもメチルビオロゲン⁴⁾、カチオン性ポルフィリンなどの機能性分子、カチオン性の電解質ポリマー^{5,6)}にも適用可能であった。このようにして作製した層状マンガン酸化物薄膜はイオン交換材料^{7,8)}、電気化学キャパシタ^{9,10)}、二次電池¹¹⁾、エレクトロクロミック材料¹²⁾、電極触媒¹³⁾としてユニークな挙動を示す。

本研究は、電気化学法という簡単かつ大規模製造に適した方法によってアルキルアンモニウムイオン、あるいはカチオン性ポリマーをインターカレートした層間化合物（マンガン酸化物）を電極上に作製し、重金属イオンに対するイオン交換挙動、また、層間での電子伝達挙動を追跡した。

2. 実験

2. 1. 試薬と装置

テトラブチルアンモニウム(TBA, 99%, Aldrich)クロライド, ポリジアリルジメチルアンモニウム(PDDA)クロライド(20% solution in water, Aldrich), 硝酸銀(99.8%, 片山化学工業), 硝酸鉛(99.5%, 和光純薬工業), 硝酸銅(99.0~104.0%, 和光純薬工業), 硝酸コバルト(98.0%, 石津製薬), 硝酸マグネシウム(99.5%, 和光純薬工業)をそのまま用いた。電気化学反応は通常の三電極セル中, ポテンシostat(北斗電工, CHI812A)を用いて常温で行った。電解液は二回蒸留した水を用いて調製し, 使用直前に精製窒素ガスをバブリングすることによって脱酸素した。キャラクタリゼーションには, X線回折法(Shimadzu XD-D1; CuK_α 放射 30 kV, 30 mA), X線光電子分光法(Escalab 210; 非単色化 AlK_α 放射 15 kV, 20 mA)を用いた。

2. 2. TBA/マンガン酸化物膜の作製と重金属イオンの回収

作用極には白金板($1 \times 1 \text{ cm}^2$)を用いた。電析浴に MnSO_4 2 mM と TBACl 50 mM を含む水溶液を用い, +1.0 V (vs Ag/AgCl)で 60 分間電解酸化を行うことで層状マンガン酸化物薄膜を作製した。このようにして得られた膜を 0.5 M の重金属イオン(Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+})を含む水溶液に 24 時間浸漬し, イオン交換による重金属イオンの回収を試みた。

2. 3. PDDA/マンガン酸化物膜の作製と重金属イオンの回収

作用極には白金板($1 \times 1 \text{ cm}^2$)を用いた。電析浴に MnSO_4 2 mM と PDDACl 5.6 mM(モノマー基準)を含む水溶液を用い, +1.0 V (vs Ag/AgCl)で 60 分間電解酸化を行うことで層状マンガン酸化物薄膜を作製した。このようにして得られた膜を種々の金属イオン(Ag^+ , Pb^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+})を含む水溶液に 24 時間浸漬し, イオン交換を試みた。

3. 結果と考察

3. 1. TBA/Mn 酸化物薄膜を用いる重金属イオンの回収

Fig. 1(a)はTBAとMn²⁺イオンを含む水溶液中から電析したMn酸化物膜のXRDパターンである。2θ = 7.2°, 14.4°, 21.6°の回折ピークはBragg式より1.23 nm, 0.61 nm, 0.41 nmと見積もられ、Mn酸化物シートからの回折(001)とその二次(002), 三次(003)の回折に帰属され、パーネサイト型層状Mn酸化物が形成したことを示す。Mn酸化物シートの結晶学的な厚み(~0.45 nm)とTBAのイオン半径(0.5 nm)を考慮すると、得られた層間距離(d_{001})=1.23 nmはTBAがモノレイヤーでインターカレートし、そのC₂回転軸がMn酸化物シートに対して垂直になるように配向することを示唆している。(b)~(e)のパターンは各種重金属イオンを含む水溶液に浸漬した後に得られたものである。いずれの場合もピークは12と24°付近に現れている。これらも001と002にそれぞれ帰属され、層間距離(d_{001})は~0.7 nmと見積もられた。これは水分子(直径0.28 nm)よりも小さなカチオンをインターカレートしたパーネサイトに典型的であり、重金属イオンが水相から層間に移動したことを示す。

Fig. 2は、Fig. 1で作製した膜を0.5 M Na₂SO₄水溶液中に移し、掃引速度20 mV/sで測定したサイクリックボルタモグラム(CV)である。(a)はTBA/Mn酸化物のものであり、膜中のMnイオン自身の電気化学応答による。この電位領域ではMn²⁺ ↔ Mn³⁺ ↔ Mn⁴⁺間の遷移が可能である。(b)でCo自身のレドックスは観察されなかったが、Mn酸化物の応答は明らかに変化している。同様に、Niイオンの応答は見られないが、CVは異なっている。一方、Cu/Mn酸化物膜では最初のカソード掃引でCu²⁺の還元によるピークが-0.01 Vに、逆掃引では還元生成したCu¹⁺の再酸化ピークが0.09 Vに現れた。これはMn酸化物シートを介して層間のCuに電子が伝達されたことを意味している。観察されたCuのレドックス挙動はバルクのそれとは異なり、閉ざされた空間における孤立Cuイオンによるものと理解される。

結論として、電析法によって作製した層状マンガン酸化物の層間スペースは重金属イオンの回収に有用であることが分かった。また、Cuイオンへの電子伝達が可能であるという事実は、層間での二次的なプロセッシングやセンサー

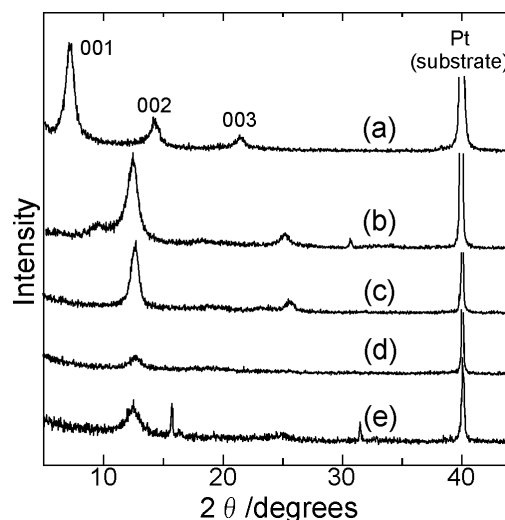


Fig. 1 電析直後(a), および Co²⁺ (b), Cr³⁺ (c), Ni²⁺ (d), Cu²⁺ (e)の硝酸塩水溶液に浸漬した後のXRDパターン。

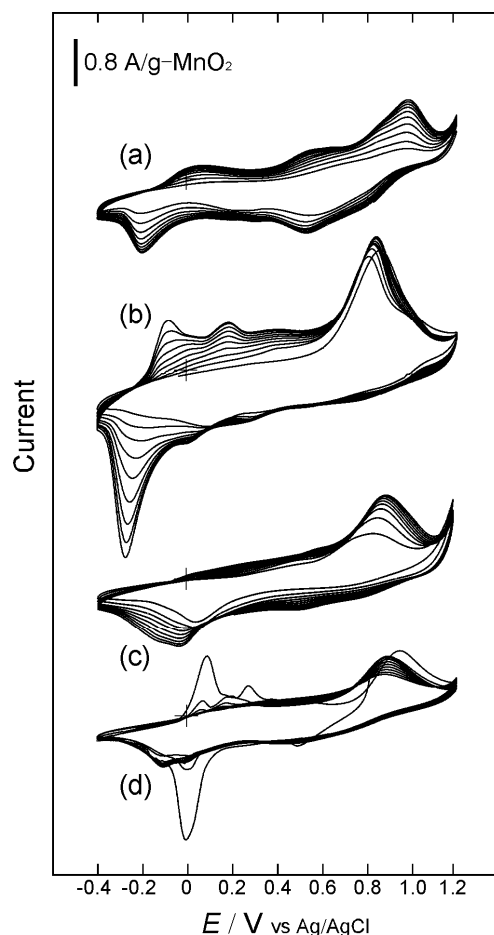


Fig. 2 TBA (a), Co²⁺ (b), Cr³⁺ (c), Ni²⁺ (d), Cu²⁺ (e)をインターカレートした層状Mn酸化物薄膜のサイクリックボルタモグラム。電解液, 0.5 M Na₂SO₄; 掃引速度, 20 mV/s。

としての応用が可能であることを示唆している。

3. 2. PDDA/Mn 酸化物を用いる重金属イオンの回収

Fig. 3(a)は、PDDA を含む MnSO_4 水溶液から電析した Mn 酸化物膜の XRD パターンである。9.1°, 18.2°, 27.3° に等間隔の回折ピークが現れた。等間隔の回折ピークは、層構造に特有であり、Mn 酸化物層からの回折 (00 l , $l=1, 2, 3$) に帰属される⁵⁾。また、001 ピークの格子定数 ($=d_{001}$) は層間距離に対応し、Bragg 式より 0.97 nm と見積もられた。Mn 酸化物単一シートおよび PDDA の結晶学的な厚みは、それぞれ 0.45, 0.5 nm であることから、得られた層間距離は、PDDA カチオンがモノレイヤーとしてその分子面が Mn 酸化物シートに対して平行になるようにインターカレートしたことを示唆している。パターン(b)~(f)は(a)の PDDA/Mn 酸化物薄膜を異なる濃度の AgNO_3 溶液に 12 時間浸漬させた後の XRD パターンである。浸漬後の XRD パターンは、 AgNO_3 の濃度が高くなるにつれて強度が小さくなっており、0.05 M で完全に消失した。

PDDA 薄膜の電析直後(a)、および 0.025 M AgNO_3 溶液に 12 時間浸漬させた後(b)の X 線光電子スペクトルを Fig. 4 に示す。スペクトル(a)において、650, 530, 85 eV 付近に検出されたピークは Mn 酸化物に由来する。スペクトル(b)では Mn 酸化物に加えて、604 eV と 574 eV に Ag 3p に起因するピーク、および 376 eV と 370 eV に Ag 3d に起因するピークが検出された。また、PDDA のアンモニウム基に由来するピーク (402 eV) は浸漬後減少した。ここで、C 1s シグナル (270 eV) は PDDA カチオンに由来するものではなく、XPS 装置内の炭化水素コンタミによるものと考えられる。以上の結果は、水溶液中の Ag^+ イオンが層内の PDDA と置換し、薄膜内に回収されたことを示している。このとき、Mn 酸化物は結晶性 (層構造) を失う。

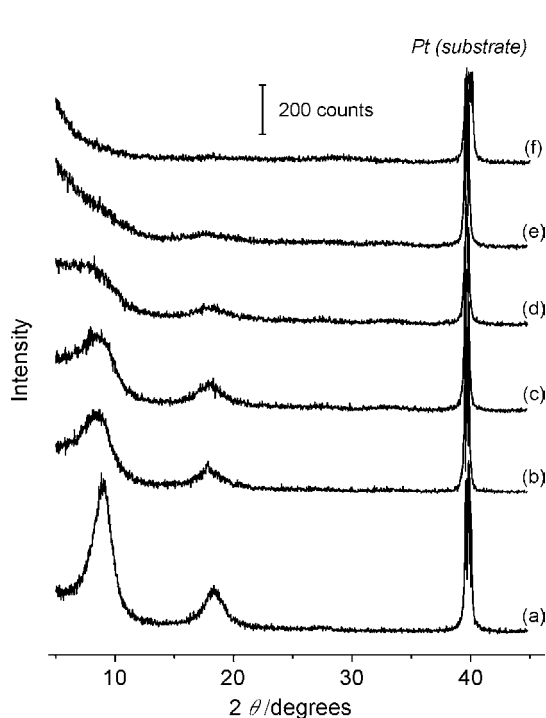


Fig. 3 電析直後(a)および AgNO_3 溶液に 12h 浸漬後(b~f)の PDDA/Mn 酸化物膜の XRD パターン。
[AgNO_3]: (b) 0.001, (c) 0.01, (d) 0.025, (e) 0.05, (f) 0.1 M.

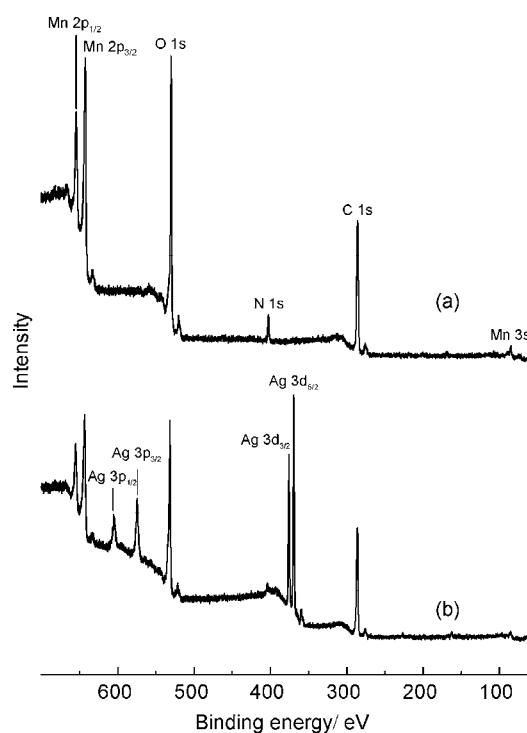


Fig. 4 電析直後(a)および AgNO_3 溶液に浸漬後(b)の PDDA/Mn 酸化物膜の XPS スペクトル。

Fig. 5 は 0.1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液に浸漬する前後で測定した PDDA/Mn 酸化物薄膜の XRD パターンである。浸漬時間は 12 時間とした。浸漬後(b)の XRD パターンにおいて、PDDA がインターカレートした層構造に特有なピークは消失し、Ag の場合と同様にアモルファス化したことが分かる。さらに、浸漬後の膜の XPS スペクトルを Fig. 6 に示す。650, 530, 85 eV 付近に Mn 酸化物に由来するピークに加え、436, 413 eV に Pb 4d によるダブルレットピーク、143, 138 eV に Pb 4f に起因するダブルレットピークが検出された。一方、PDDA のアンモニウム基に由来するピークは完全に消失した。以上より、水溶液中の Pb^{2+} イオンは層間の PDDA イオンと置換し、膜内に回収される。このとき、Mn 酸化物は結晶性（層構造）を失う。

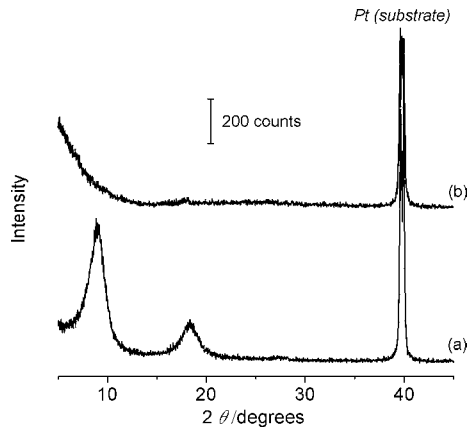


Fig. 5 電析直後(a)および $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液に 12h 浸漬後(b)の PDDA/Mn 酸化物膜の XRD パターン。

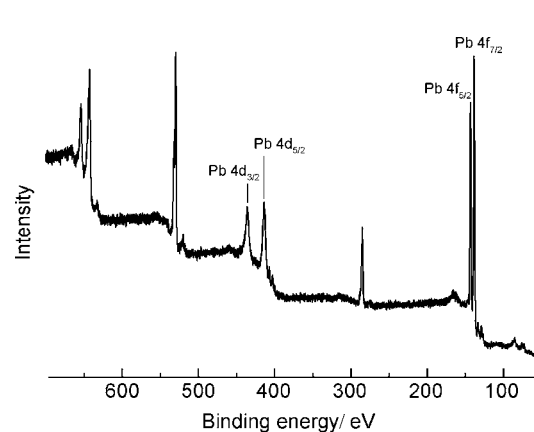


Fig. 6 電析直後(a)および $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液に 12h 浸漬後(b)の PDDA/Mn 酸化物膜の XPS スペクトル。

PDDA/Mn 酸化物膜を K^+ , H^+ , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} の硝酸塩水溶液に浸漬後した後の XRD パターンを Fig. 7 に示す。KCl 水溶液に浸漬後(b)の XRD パターンは浸漬前(a)のものと同様の強度の回折ピークを示す。パターン(c)~(f)において強度は小さくなり、(f)ではブロードニングが認められる。しかし、層構造自身はいずれの場合も維持されている。

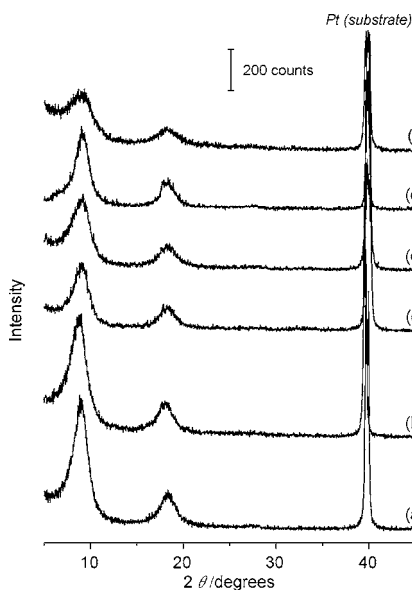


Fig. 7 電析直後(a)および種々のカチオンの硝酸塩水溶液に 12h 浸漬後(b~f)の PDDA/Mn 酸化物膜の XRD パターン。 (b) K^+ , (c) H^+ , (d) Mg^{2+} , (e) Co^{2+} , (f) Cu^{2+} 。

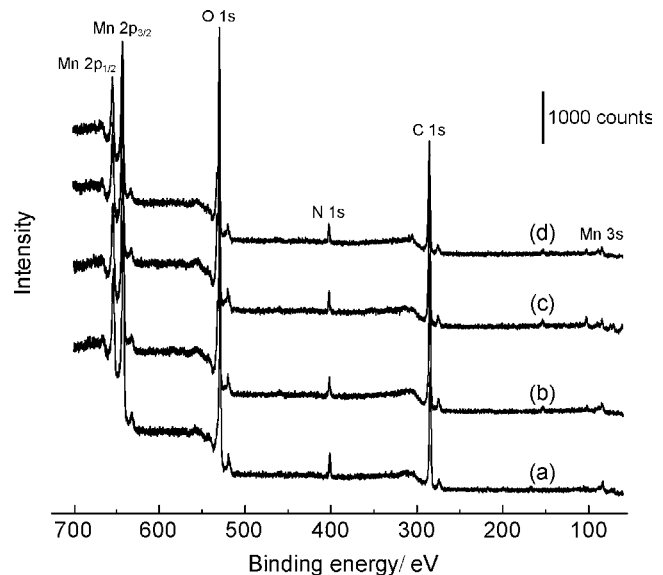


Fig. 8 電析直後(a)および種々のカチオンの硝酸塩水溶液に 12h 浸漬後(b~d)の PDDA/Mn 酸化物膜の XPS スペクトル。 (b) H^+ , (c) Co^{2+} , (d) Mg^{2+} 。

同様に得られたサンプル薄膜の XPS スペクトルを Fig. 8 に示す。いずれの場合も Mn 酸化物に由来するピークに加え、PDDA のアンモニウム基による N 1s ピークが観察された。N 1s スペクトルは、これらの溶液に浸漬する前と実質的に同じ強度であった。これは Mn 酸化物の層間に存在する PDDA の含有量が硝酸溶液に浸漬する前後で変化しないことを示している。また、上述の Ag⁺, Pb²⁺を含む場合とは異なり、対応するカチオンによるピークは検出されなかった。この結果は、PDDA/Mn 酸化物の PDDA が Ag⁺, Pb²⁺によってのみ置換されることを意味しており、この酸化物膜が銀イオン、鉛イオンの選択的回収に有用であることを示している。

4. 結論

電析により作製した層状 TBA/Mn 酸化物薄膜は層間 TBA とのイオン交換によって液相の重金属イオン (Co²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺) を回収することができる。このとき、層構造は維持される。一方、層状 PDDA/Mn 酸化物膜は銀、鉛イオンのみを選択的に回収する。PDDA が置換されると同時に層構造は消失する。

謝辞

本研究は、財団法人 JFE21 世紀財団 2007 年度技術研究助成の支援によって行われました。ここに記して感謝致します。

参考文献

1. M. Nakayama, S. Konishi, A. Tanaka, K. Ogura: *Chem. Lett.*, **33**, 670 (2004).
2. M. Nakayama, S. Konishi, H. Tagashira, K. Ogura: *Langmuir*, **21**, 354 (2005).
3. M. Nakayama, M. Fukuda, S. Konishi, T. Tonosaki: *J. Mater. Res.*, **21**, 3152 (2006).
4. M. Nakayama, R. Hoyashita, H. Komatsu, E. Muneyama, K. Shoda, A. Kunishige: *Langmuir*, **23**, 3462 (2007).
5. M. Nakayama, H. Tagashira, S. Konishi, K. Ogura: *Inorg. Chem.*, **43**, 8215 (2004).
6. M. Nakayama, H. Tagashira: *Langmuir*, **22**, 3864 (2006).
7. M. Nakayama, H. Komatsu, S. Ozuka, Y. Araki, K. Ogura: *Chem. Lett.*, **34**, 1420 (2005).
8. M. Nakayama, S. Nakamoto, C. Iida, M. Yoshimoto: *Anal. Sci.*, in press.
9. M. Nakayama, A. Tanaka, Y. Sato, T. Tonosaki, K. Ogura: *Langmuir*, **21**, 5907 (2005).
10. M. Nakayama, T. Kanaya, R. Inoue: *Electrochem. Commun.*, **9**, 1154 (2007).
11. M. Nakayama, T. Kanaya, J. -W. Lee, B. N. Popov: *J. Power Sources*, **179**, 361 (2008).
12. M. Nakayama, Y. Kashiwa, K. Suzuki: *J. Electrochem. Soc.*, in press.
13. M. Fukuda, C. Iida, M. Nakayama: *Mater. Res. Bull.*, in press.