

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 4日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560772

研究課題名（和文）バイポーラ膜電解槽を用いた強酸化性溶媒の製造とその応用

研究課題名（英文）Production of strong oxidative solvent and its applications

研究代表者

山下 智司（YAMASHITA SATOSHI）

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号：80118710

研究成果の概要（和文）：バイポーラ膜電解槽を用いて強酸化性溶媒であるフェレートの電解製造について、各種電解条件がフェレート生成に及ぼす影響を調べた。さらにこの酸化剤の応用例として、金属の表面処理や有機物の分解を調べた。フェレート製造におけるバイポーラ膜の優位性を確認した。生成したフェレートは -18°C 程度で安定であり、長期間の貯蔵が可能であった。フェレートは表面処理および水処理分野へのノンクロム代替剤としての可能性がある。

研究成果の概要（英文）：On electrolytic production of the ferrate which is the strong oxidizing solvent using bipolar membrane electrolyzer, the effect of electrolysis condition variously on the ferrate producing was examined. In addition, surface treatment of the metals and decomposition of organic substances were examined on the application in respect of this oxidizing agent. The theoretical superiority of bipolar membrane in the ferrate producing was confirmed. Produced ferrate was stable at about -18°C , and there was possibly long-term storage. There was the possibility as a non-chromium alternate agent on the ferrate for the field of surface treatment and the field of water treatment.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：イオン交換膜、酸化剤、フェレート、ノンクロム代替剤、電解製造、表面処理、有機物分解

1. 研究開始当初の背景

2006年7月1日のRoHS指令が施行された。そのため表面処理、塗装下地、簡易防食を目的としたクロメートを主体とする化成処理が広く行われている日本の表面処理業界ではノンクロメート化

への要求がますます高くなっている。また、水処理の分野において、酸化剤、殺菌剤で主流となっているクロム系、塩化物系に代わる有機物の酸化分解に対する代替酸化剤の要求もある。

2. 研究の目的

本研究は、これらの分野において環境負荷を低減化する環境対応技術の一つとして、ノンクロム代替酸化剤を製造し、さらにその応用分野について調査検討することを目的とする。

具体的には代替酸化剤として、環境負荷の少なく資源的にも豊富であり、安価な鉄系の強酸化性溶媒である鉄酸塩溶液（通称フェレート (FeO_4^{2-})）を、電解隔膜に特殊なイオン交換膜であるバイポーラ膜を用いた電解槽により製造する。このフェレートはクロム酸とほぼ同等の酸化力がある。さらにこのフェレート溶液をめっき分野、水処理分野に応用するための基礎研究を行う。

3. 研究の方法

実験装置の概略を図1に示す。フェレート溶液の製造に用いる電解槽はポリプロピレン製で、アノードとカソード両室はイオン交換膜（カチオン交換膜とバイポーラ膜）によって仕切った。アノードには鉄源としてスチールウールを、カソードには白金およびNi板を用いた。高濃度のNaOH水溶液を電解液として300ml入れ、ローラーチューブポンプで溶液を一定流速で循環させながら定電流電解を行った。電解中は所定時間ごとに槽電圧、浴温を測定すると共に溶液を採取し、フェレート及び全鉄の定量分析を行い、フェレート生成量および生成率を求めた。

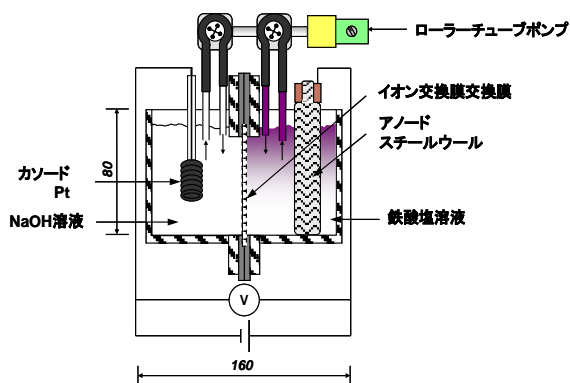


図1 隔膜式電解槽

電解条件として電解隔膜、電流密度、アノード材質、溶液循環速度、溶液温度、極間距離らを取り上げて、これらがフェレート生成量に及ぼす影響を調べた。これらの結果から、イオン交換膜としてカチオン交換膜とバイポーラ膜との電解結果を比較検討し、バイポーラ膜電解槽を用いたフェ

レート製造の原理的優位性の検証を行った。

フェレート溶液の応用としては、金属の化成および陽極酸化処理剤や無電解めっき樹脂基板の前処理剤としての可能性について検討した。さらに水処理関係では、フェレート溶液による有機物の分解や着色排水の脱色の可能性についても検討した。

4. 研究成果

(1) フェレート溶液の電解製造の研究

フェレートは隔膜電解法を用いて製造することにより、カソードでのフェレートの還元が抑えられ、高濃度フェレート溶液の製造が可能であった。カチオン交換膜使用した場合、電解時間とフェレート及び全鉄量の関係は図2のような生成曲線となった。電解初期はフェレートの生成量が直線的に増加し、電解時間に伴い、徐々に生成量は抑制されるようになり、さらに極大値を示した後フェレート量、全鉄量共に逆に低下するようになった。

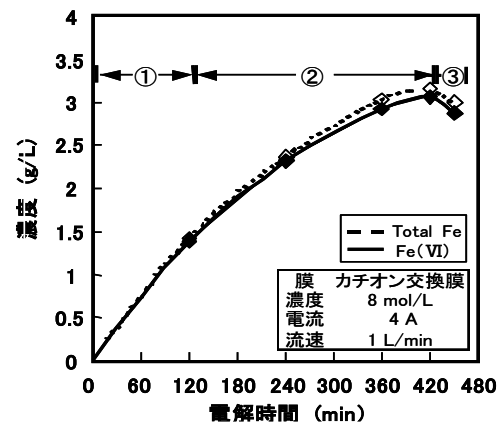
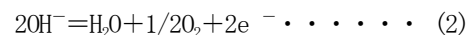
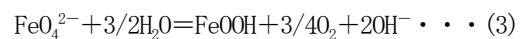


図2 電解時間とフェレート濃度の関係

これは、電解中アノードではフェレートの生成反応の(1)式と競合して、酸素発生反応の(2)式が起こる。



そのためアノード表面に酸化膜が生じてフェレートの生成が抑制されるようになる。さらにアノード表面では酸素発生が続き、(2)式よりOHを消費し、アノード近傍のpH値が下がる。その結果(3)式の H_2O による FeO_4^{2-} の還元反応が促進され、フェレート濃度と全鉄濃度が低下するようになるものと思われる。



一方、本テーマのバイポーラ膜はアニオン交換膜とカチオン交換膜を貼合わせた構造を有する特殊なイオン交換膜である。このバイポーラ膜における水の分裂反応の概念図を図3に示す。

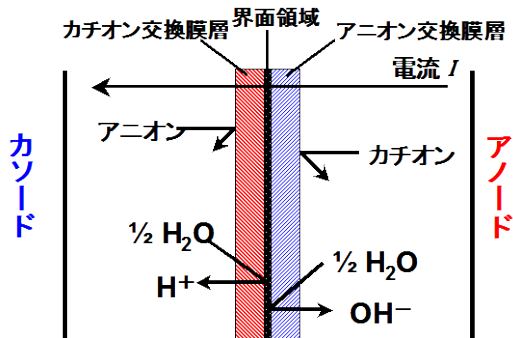


図3 水の分裂反応の概念図

バイポーラ膜のアニオン交換膜とカチオン交換膜を貼り合わせた接合界面では、アニオンとカチオンはそれぞれ通過できないので水の分裂が起こり、H⁺をカソード室側へ、OH⁻をアノード室側へ等量供給できる。従ってpHの低下は起こらないと考えられる。カチオン交換膜とバイポーラ膜電解との比較、得られた結果を図4に示す。カチオン交換膜に比べ、バイポーラ膜電解の方がフェレート濃度は大きくなり、電解後半におけるフェレートと全鉄量の低下も起こらなかった。

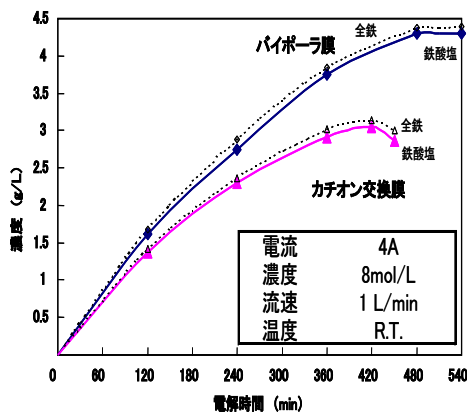


図4 電解時間とフェレート濃度、全鉄濃度の関係

即ち、電解隔膜にカチオン交換膜とアニオン交換膜を貼り合わせた構造のイオン交換膜であるバイポーラ膜を用いると、アノード溶液のpH低下から引き起こされるフェレートの水による分解を防ぎ、さらに高濃度のフェレート溶液が効率良く製造でき、その原理的優位性を検証できた。

電解製造の結果をまとめると、電解法によるフェレート溶液の製造には、電解隔膜にバイポーラ

膜を用いることでフェレートの生成量が増加した。電解電流値が大きく、電解液濃度が高い方が生成速度は大きくなった。しかし、使用したバイポーラ膜は、膜の貼合わせ構造のために膜抵抗が大きく、電解に伴い液温度の上昇も大きくなった。そこで液温制御型電解槽に改良した。図5改良型電解槽を示す。

電解液温度を冷却し制御することにより長時間の電解製造が可能となった。電解液温度を15°Cに制御し60時間で6g/Lのフェレートが製造でき、その純度は95%と高いものであった。

高いフェレート濃度の溶液を得るには、バイポーラ膜を用いて、液温を15°Cに制御し、6M NaOH溶液で長時間電解する。また、カチオン交換膜あるいはアニオン交換膜を用いた場合、液温25°Cに制御し、14M NaOH溶液で電解することで、10時間でフェレート濃度6g/Lのものが得られることがわかった。しかし電解時間に伴いフェレート濃度が低下することは避けられないこともわかった。

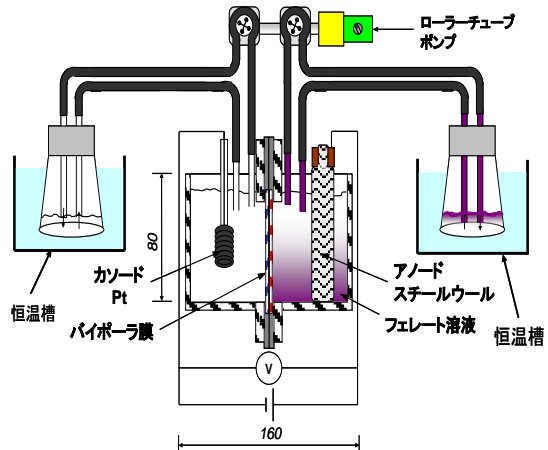


図5 液温制御方式改良型電解槽

また、製造したフェレート溶液の長期安定性を調査した。室温では数日で半分以下に分解するが、-18°Cの低温で保存することにより、数ヶ月間安定に貯蔵出来ることが確認された。

(2) フェレート溶液の応用研究

① 表面処理分野

マグネシウム合金板のフェレート溶液中で化成処理を行った結果、条件を選択することにより、表面に酸化マグネシウムあるいは水酸化マグネシウムからなる皮膜が形成できた。陽極酸化処理後の耐食性評価は、現行のDOW17処理材と同程度であった。

チタン板をフェレート浴中で陽極酸化処理することにより、従来行われている硫酸浴等と比べ低電圧で厚い酸化チタン皮膜が形成できるだけでなく、これまで 450°C以上の温度でしか生成しないとされてきた、アナターゼ型結晶構造を有する酸化チタン皮膜を室温で形成できた。その薄膜 X 線回折結果を図 6 に示す。

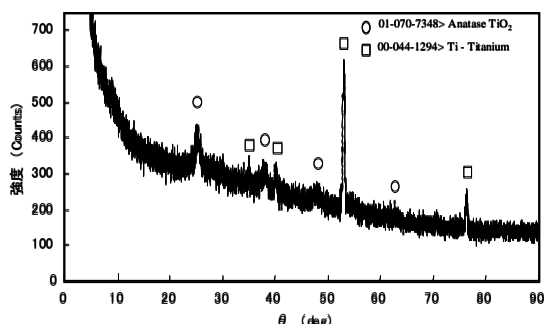


図 6 生成皮膜の薄膜 X 線回折結果 (25V)

この生成皮膜は、光触媒機能を発揮し、ブラックライト照射前・後の水との接触角は照射前で 20° 程度、照射後は 5° 以下と低下し、超親水性を示した。図 7 にブラックライト照射後の処理電圧と接触角との関係を示す。

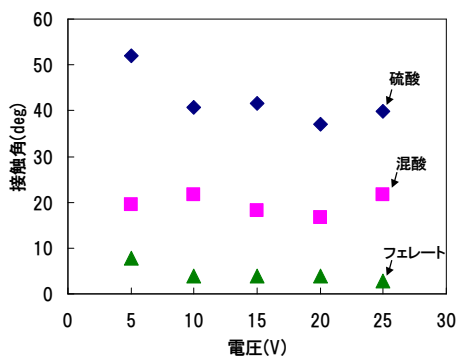


図 7 各処理液における処理電圧と接触角の関係

硫酸、混酸に比べフェレート処理の生成皮膜は光触媒性を有し、光誘起親水性を示すことがわかった。

無電解めっきの前処理剤として ABS 樹脂のエッチングに用いた結果、前処理を施した ABS 基板を高アルカリフェレート溶液 (1.83g/L) に室温で所定時間浸漬させ、エッチング処理を行い、引き続き 30%塩酸に 2 分間浸漬させ除鉄を行った。室温におけるフェレート溶液浸漬時間と ABS 基板の空孔深さとの関係を図 8 に示す。

フェレート溶液では空孔深さは浸漬時間が 60 分程度で、高クロム酸エッチング (CrO_3 :400g/L,

H_2SO_4 :400g/L、温度 65°C、浸漬時間 3 分) 処理と同程度となった。

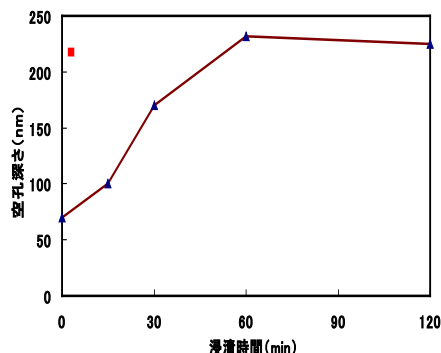


図 8 浸漬時間と空孔深さの関係

さらに、フェレート溶液のエッチング処理時間 60 分処理材は銅めっき皮膜の密着性も高クロム酸浸漬と同等の値を得、従来行われているクロム酸 (VI) と同等のエッチング効果が認められ、クロム酸の代替液としての可能性が見出された。

②水処理分野

様々な有機物を対象に鉄酸塩(フェレート)による酸化分解を調査した。

対象物質としてベンゼン、トルエン、フェノール、クロロフェノール(o, m)、クロロベンゼン、ノニオン界面活性剤、酢酸、メタノール、アセトンを選んだ。その結果、鉄酸塩による有機物の分解については、ベンゼン、トルエンについてはよく分解したが、それ以外の有機物の分解率はあまり高くはなく、どの有機物に関しても CO_2 までの完全な無機化はできなかった。また VOC については、鉄酸塩による分解が確認されたが、対象物質に対してモル比で 2,000 倍の鉄酸塩を加えても分解率が 20 数%と低いことが課題として残った。

鉄酸塩溶液を用いた着色排水の脱色処理を行った結果、その結果の一例を塩化鉄換算濃度と吸光度の関係で図 9 に示す。

従来用いられている塩化鉄に比べ、少量の添加で効果的な凝集沈殿浄化作用が認められたが、逆に添加しすぎると、反応に寄与しない鉄酸塩が着色の原因となるため、適正な添加量を把握する必要があることがわかった。本実験範囲では塩化鉄 50~100ppm 相当の鉄酸塩添加で最大の脱色効果が認められた。

さらに、鉄酸塩から還元生成したゲータイトは、図 10 に示すようにフロック状や花卉状を呈し、そ

の特有の広い表面積を有するため、凝集剤としての効果も期待できることがわかった。この鉄酸塩添加法は、処理時に pH の制御を必要としないので、簡易処理法としては好都合であり、多機能的な水処理剤として使用できる可能性が見出せた。

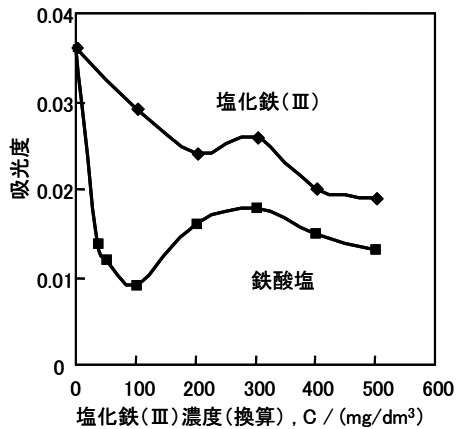


図9 塩化鉄(III)濃度(換算)と吸光度の関係

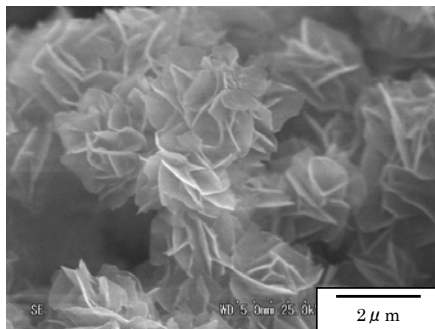


図10 鉄酸塩溶液の還元生成物

これまでフェレート溶液の工業的な生産は、複雑な製造法やコストの問題からいまだ行われていない。本研究の特徴としては、複雑な装置を使うことなく、また後処理等の簡単な湿式法の一つであるバイポーラ膜を電解隔膜に使用したフェレート溶液を製造することにある。

研究結果から、フェレート溶液の電解製造における生成機構と電解パラメータの影響を明らかにし、効率的な製造技術を確立すると共に、電解隔膜としてのバイポーラ膜の原理的優位性を検証できた。フェレート溶液は、 -18°C の低温で保存することにより、数ヶ月間安定に貯蔵出来ることがわかった。

また、フェレート溶液が環境負荷の少ない表面処理剤や水処理剤として利用できる可能性が見出された。これらの業界に対してフェレート溶液は

ノンクロム代替材としての可能性を秘めている。

今後の研究の進展へ向けて、小型電解槽で得られているデータから、効率よくフェレートが生成できるオンサイト型のモデル電解槽として、極間距離を短くした縦型電解槽を設計作製した。改良のポイントは鉄源であるスチールウール内を電解液と生成フェレートの拡散移動速度が向上できるように、循環系、電解液噴出管構造、さらには生成フェレートの水による還元を抑制するために溶液温度調整槽に改良を加え、研究を継続している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

①山下智司、バイポーラ膜電解槽を用いた強酸性溶媒の製造とその応用、千葉工業大学プロジェクト年報、査読なし、Vol.9、2011、139-140

②大津英彦、山下智司、鉄酸塩溶液による着色廃排水の脱色処理、千葉工業大学研究報告、査読なし、理工偏第57号、2010、9-12

③大津英彦、山下智司、千葉工業大学研究報告、鉄酸塩溶液による有機物の分解処理、査読なし、理工偏第57号、2010、13-17

[学会発表] (計6件)

①柴原拓也 他3名、フェレート溶液によるABS樹脂基板のエッチング処理、表面技術協会124回講演大会、2011年9月22日、名古屋大学(名古屋市)

②大津英彦 他3名、隔膜電解槽用いたフェレート溶液製造、資源・素材学会、2010年9月14日、九州大学・伊都キャンパス(福岡市)

③榎田裕行 他4名、フェレート溶液によるマグネシウム及びチタンのアノード酸化、表面技術協会122回講演大会2010年9月6日、東北大学・川内北キャンパス(仙台市)

④大津英彦 他5名、鉄酸塩溶液によるチタン・マグネシウム合金の陽極酸化処理、表面技術協会120回講演大会、2009年9月18日、幕張メッセ・国際会議場(千葉市)

⑤榎田裕行 他4名、フェレート溶液によるマグネシウムとチタンの表面処理、資源・素材学会、2009年9月9日、北海道大学(札幌市)

⑥先崎 優 他4名、イポーラ膜電解槽を用いたフェレート製造について資源・素材学会2009年9月8日、北海道大学(札幌市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山下 智司 (YAMASHITA SATOSHI)

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号： 80118710

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし