

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06532

研究課題名(和文) 磁性電気活性イオン交換粒子を用いた有害金属イオンの高効率な分離回収システムの構築

研究課題名(英文) High-efficient separation and recovery of harmful metal ions using magnetic electroactive ion exchange particles

研究代表者

官 国清 (GUAN, Guoqing)

弘前大学・北日本新エネルギー研究所・教授

研究者番号：90573618

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：均一なサイズの磁性電気活性イオン交換粒子を合成した上、小型金属イオン連続分離・回収実験装置を用い、セシウムイオンを含有する模擬汚染水に対して、磁性電気活性イオン交換粒子を用いた連続イオン分離・回収実験を行った。特に、セシウムイオンへの分離効率に及ぼすセシウムイオンの濃度、共存イオン濃度、磁性粒子の量、印加電圧及び電極距離の影響などを調べ、連続吸着・脱着に関する各実験条件を最適化した。また、磁性電気活性粒子の吸着・脱着機構を明らかにした。更に、繰り返し使用するときの安定性も調べた。更に、実用化可能な金属イオン連続分離回収システムを理論的に構築した。

研究成果の概要(英文)：In this study, magnetic electroactive ion exchange particles with uniform sizes were synthesized and used for continuous separation and recovery of target metal ions such as cesium ions in a designed compacted electro-magnetic experimental equipment. The experimental conditions for continuous adsorption/desorption of the target metal ions were optimized by investigating the effects of the initial concentration of target metal ions, the initial concentrations of coexisting ions, the amount of magnetic particles, the applied voltage and the electrode distance on the separation efficiency to the target cesium ion. In addition, the adsorption/desorption mechanism of magnetic electroactive particles for the target metal ions was clarified. Further, the recycle stability when repeatedly used was examined. Furthermore, a target metal ion continuous separation recovery system that can be put to the practical use was constructed theoretically.

研究分野：工学

キーワード：磁性電気活性粒子 イオン分離 吸着 脱着 連続分離回収システム

1. 研究開始当初の背景

放射性セシウム等の有害金属イオンは、微量であっても有害性が強く、低濃度の有害金属イオンの高効率分離・回収技術の開発が重要である。これまで、様々な吸着剤を用いた除去技術が精力的に開発されているが、吸着材から付着した有害金属を回収する際、酸処理が必要であるため、大量の二次汚染物が発生する課題が残っている。この問題を解決するため、Lilgaら^[1]はESIE法による金属イオンの分離と回収方法を考案した。この方法ではイオン交換と電気化学を組み合わせ、酸化還元電位の精密制御より電極に標的金属イオンを選択的に吸着かつ可逆的に脱着できる。図1にESIE法を用いた電極上のセシウムイオン吸脱着機構を示す。電極の酸化還元電位の操作により、電気活性イオン交換膜中の金属 X^{n+1} (例えば、 Fe^{2+}) と X^n (例えば、 Fe^{3+}) の間を可逆に変換できる。イオン交換膜の電荷を中性に維持するため、セシウムイオンが電極に吸脱着することによってセシウムイオンを分離できる。ここで、汚染水中では酸化状態の電気活性イオン交換材料($KNiFe^{III}(CN)_6$)の電圧を印加しない場合でもイオン交換能力を持っているが、電圧を印加した場合、酸化状態の Fe^{III} を還元状態の Fe^{II} に変え、イオン交換速度及びイオン交換容量が格段に増やされる。逆に、脱着の時、還元状態の電気活性イオン交換材料($Cs_2NiFe^{II}(CN)_6$)に電圧を印加した場合、酸化状態の Fe^{II} を還元状態の Fe^{III} に変え、Csイオンはより速やかに回収液へ脱出する。この方法は吸着した金属イオンの脱着が電気制御され、溶液中の金属イオン濃度と関係が全くないため、標的金属イオンを飽和状態まで脱着溶液の使用が可能で、酸処理プロセスも全く要らない。

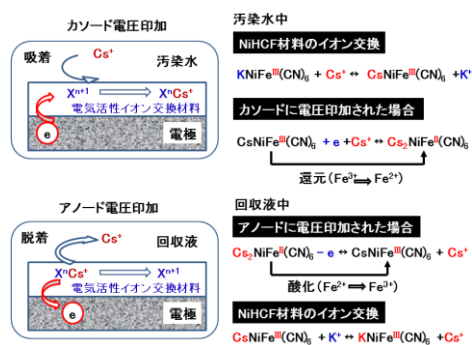


図1. 電気活性材料を用いたイオン吸脱着機構

研究代表者らはこれまでの研究で、三次元多孔質構造の炭素フェルト上にNiHCF膜を被覆し、セシウムイオン吸脱着実験を行った結果、吸着効率率は96%を達成した^[2]。しかし、電極表面上に電気活性膜を連続かつ大面積に生成することは難しく、イオン交換容量も膜の面積と構造に制限され、大イオン交換容

量を有する多孔質電気活性膜を使った場合、膜の強度が弱いため、電極から剥離する課題が残った。更に、電気活性膜の処理能力は金属イオンの溶液から膜への物質移動にも制限された。これらの課題を解決するため、本研究では、まず、酸化状態の電気活性イオン交換材料に磁性を付与して、磁性を持つ電気活性イオン交換粒子を調製した。そして、図2に示すように、(A) この磁性粒子を模擬汚染水に分散させてイオン交換を行い、(B) 電磁石と一体化した電極の電磁石に通電することによって、発生する磁場で電極に磁性粒子を捕集した後、電極に電圧を印加し、酸化状態の磁性粒子を還元状態に変えた次に、(C) 電磁石の電流を止め、還元状態の磁性粒子をまた模擬汚染水に分散させることによって、より多くのセシウムイオンを磁性粒子に吸着させた後に、(D) もう一度電磁石に通電して磁性粒子を電極に捕集し、脱着する場合、まず、(E) 回収液を満たして再び磁性粒子付着電極に電圧を印加し、還元状態の磁性粒子を酸化状態に変えると同時に、目標の金属イオンも回収液に脱出させ、さらに、(F) 電磁石の電流を止めて酸化状態の磁性粒子を回収液に再分散させることによって、より多くセシウムイオンを回収液へ放出した後、(G) 電磁石に通電して磁性粒子を電極に捕集して、(A)の廃液処理を行うプロセスを提案した。このプロセスを実現できれば、大量の汚染水を高効率に浄化することが可能になる。

主要参考文献

[1] Lilga et al., *Sep. Purif. Technol.*, 24(3)(2001) 451-466.
[2] 官ら, *J.Hazard. Mater.*, 233-234(2012)177; *Electrochimica Acta*, 139(2014)36.

2. 研究の目的

本研究では(1)高選択性・高安定性・大イオン交換容量の多孔質磁性電気活性イオン交換粒子を創生すること；(2)電磁場制御した連続ESIE吸着・脱着実験システムを構築すること；(3)有害金属イオンを含有する模擬溶液を対象とし、選択性吸脱着連続実験により金属イオンの選択分離特性を評価した上で、連続運転装置の最適な操作条件を明確にすることを目的とした。

3. 研究の方法

磁性電気活性イオン交換粒子を用いた有害金属イオンの高効率な分離回収システムを構築するため、本研究では、(1)ソルボサーマル法を用い、200~900nm範囲の様々な均一サイズの磁性酸化鉄粒子を大量に合成した上、電気活性材料の紺青(Prussian blue、PB)やヘキサシアノ鉄酸ニッケル(NiHCF)などの前駆物質($K_4Fe(CN)_6$ と $NiSO_4$ の酸性溶液)に順番に繰り返して含浸して、各種の均一な磁性電気活性イオン交換粒子を調製した。(2)BET、XRD、SEM、TEM、FT-IR及

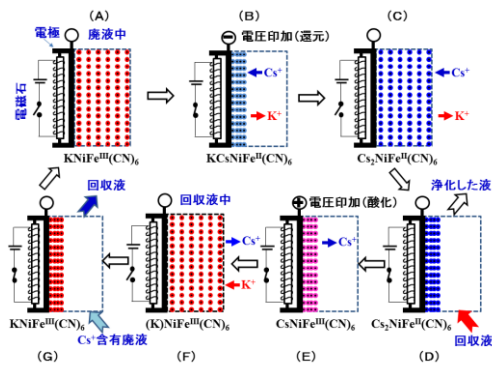


図2 磁性電気活性イオン交換粒子を用いたイオン分離・回収システム概念図

び TG を用いて、試作した磁性電気活性イオン交換粒子の物理特性（粒子形状、比表面積、磁性等）を評価し、磁性電気活性粒子の調製方法の最適化を行った。（3）電磁場制御と電気化学的制御を一体化する小型の気（攪拌用）-液（模擬汚染水）-固（磁性粒子）流動層式金属イオン連続分離・回収装置を試作し、連続吸脱着実験により磁性電気活性粒子のセシウムイオン選択分離特性を評価した；更に、（4）連続吸脱着に関わる各実験条件を最適化した上で装置を改良し、調製した磁性電気活性粒子を繰り返して使用し、安定性評価などを行った。

4. 研究成果

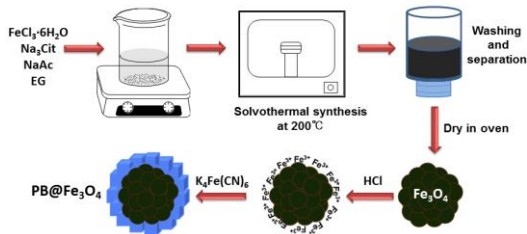


図3. 磁性電気活性イオン交換粒子の合成

図3に磁性電気活性イオン交換粒子の調製方法を示す。塩化鉄(III)六水和物($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)とくえん酸三ナトリウム二水和物($\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)をエチレングリコール酢酸($\text{EG}, \text{CH}_2\text{OH})_2$)に溶解した後、激しく攪拌しながら、ナトリウム三水和物(NaOAc)を添加する。20~30分攪拌した後、 200°C でソルボサーマル反応を用い合成した磁性酸化鉄粒子(MP、 Fe_3O_4)をエタノールと水で洗浄した後乾燥した。

そして、磁性酸化鉄粒子を塩酸水溶液に分散して攪拌しながら、一定濃度の $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液を添加して1時間反応させ、得られた磁性電気活性イオン交換粒子($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PB}$)を洗浄液無色になるまで繰り返して過・洗浄した。

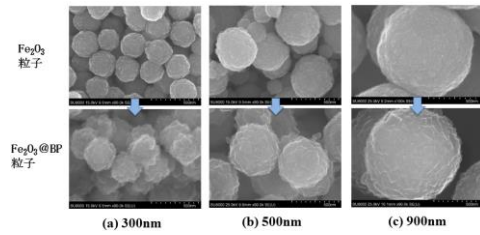


図4. 300nm、500nm、900nmの磁性酸化鉄粒子(Fe_3O_4)及びそれぞれから得られた $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PB}$ 粒子

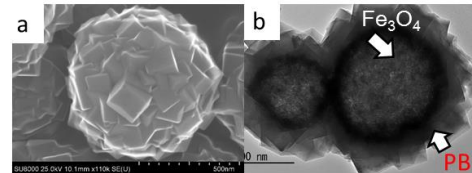


図5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PB}$ 粒子のSEM(a)とTEM(b)図

図4に得られた300nm、500nm、900nmの磁性酸化鉄粒子(Fe_3O_4)及びそれぞれPBを被覆したドリアンみたいな磁性電気活性イオン交換粒子($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PB}$)のSEM図を示す。図5にTEM図を示す。球状の磁性酸化鉄粒子(Fe_3O_4)の表面に立方体のPB粒子均一に被覆されたことが分かった。

図6に Fe_3O_4 、PB及び $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PB}$ のXRD回折パターンを示す。ここで、 $2\theta = 30.2^\circ$ 、 35.3° 、 43.6° 、 53.7° 、 57.3° 、 62.7° 及び 74.5° 付近の6つの回折ピークが観察され、 Fe_3O_4 (JCPDSカード番号19-0629)の結晶の(400)、(422)、(440)、(511)、(533)面に照合している。PBを Fe_3O_4 粒子の表面にコーティングした後、得られたサンプルには $2\theta = 17.5^\circ$ 、 24.8° 、 39.7° 、 50.7° における4つのピークがPB結晶(JCPDSカード番号52-1907)のXRDパターンと一致している。したがって、得られた磁性電気活性粒子は $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PB}$ であること考える。

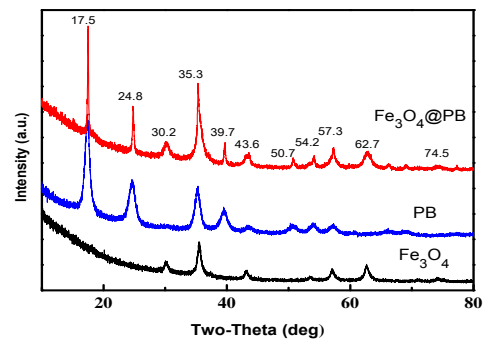


図6. Fe_3O_4 、PB及び $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PB}$ のXRD回折パターン

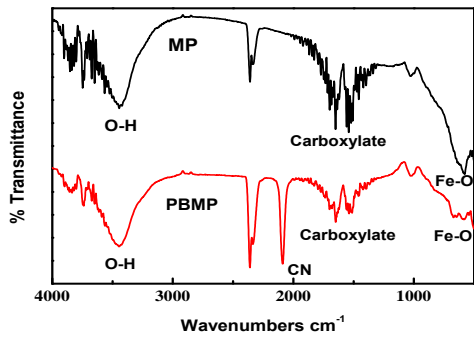


図 7. Fe_3O_4 及び $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ の FT-IR スペクトル

サンプルの Fe_3O_4 及び $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ の FT-IR スペクトルを図 7 に示す。ここで、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ サンプルには典型的な Fe-O 伸縮振動に対応するバンド (580cm^{-1} と 430cm^{-1}) がはっきり見える。また、 1652cm^{-1} と 1396cm^{-1} 付近のバンドはカルボキシレート基と関連している。同時に、 3400cm^{-1} バンドは O-H 振動に属する。さらに、シアン化物の C=N 伸縮振動に対応する 2065cm^{-1} バンドもはっきり見える。したがって、これも PB を Fe_3O_4 粒子にコーティングしたことを示す。

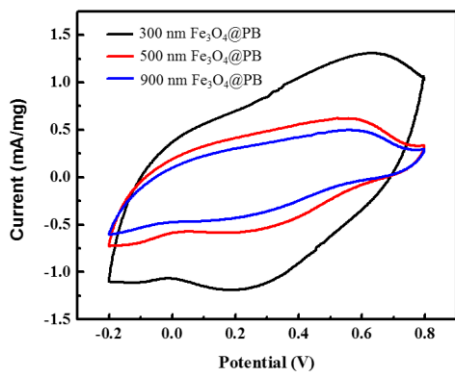


図 8. 得られた $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子のサイクリックボルタンメトリー (CV) 曲線

CsNO_3 水溶液中において $20\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の走査速度で各サイズの $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子を磁石で電極に付着した後、サイクリックボルタンメトリー (CV) 曲線を測定した。図 8 に示すように、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子は電気活性を有することが分かった。ここで、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子を被覆した CV 曲線におけるレドックスピークは、可逆的な Cs^+ イオンを PB に挿入/放出することにおける $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ 対の酸化還元反応を示した。つまり、 Cs^+ イオンの挿入/放出は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子のレドックス状態を調節することによって制御することができることである。また、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子のイオン交換容量は磁性電気活性イオン交換粒子のサイズと強く関連することも分かった。しかし、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子が小さいほど、溶液から分離することが難しくなるため、本研究では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子は小さ

いほどイオン交換容量が大きくなり、実際の $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子を溶液からの分離特性及び流動特性に考慮して、最適な磁性電気活性イオン交換粒子のサイズは $300\sim 400\text{nm}$ 範囲で考えた。

Cs^+ イオンを $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子に吸収する動力学も調べた。図 9 には異なる初期濃度での Cs^+ イオン吸収曲線を示す。初期 (5 分以内) は急速に吸着することを起こり、10 分以内に 96% 以上の Cs^+ イオンが吸着された。したがって、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子は十分な吸着部位および Cs^+ イオンに対する強い親和性があるために、非常に速い吸着速度を示す。

Cs^+ 、 Li^+ および K^+ を含む混合金属イオン溶液中の $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子の選択吸着性能を調べた。 Li^+ および K^+ に対して、分離係数はそれぞれ 115.3 および 25.6 となり、高い Cs^+ 選択性効率を示した。PB の格子間部位にインターカレートしたアルカリ性カチオンによって、正味の負電荷のバランスを取ることができることはよく知られている。しかしながら、PB 格子への陽イオン挿入の能力は、そのサイズに依存する。本研究では、共存するイオン吸着実験と比較した結果、磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ コア - シェルナノスフェアは、 Cs^+ 吸収に対して高い選択性を示した。

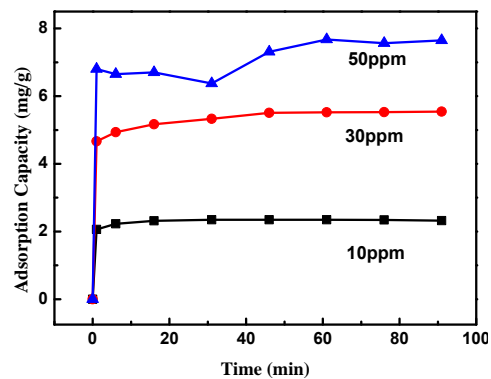


図 9. 異なる初期濃度での Cs^+ イオン吸収曲線

$\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子における電子およびイオンの移動機構をさらに理解するために、 Cs^+ が PB の格子内に挿入および放出するときの $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子のエネルギーギャップおよびエネルギーバンドを量子化学計算で分析した。 Cs^+ 挿入および放出後の $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子のバンド構造を図 10 に示す。ここで、すべての結果は密度汎関数理論 (DFT) によって計算した。 Cs^+ 放出後の PB は 2.5eV のバンドギャップを示したが、 Cs^+ 挿入後の PB は 0.98eV の小さなバンドギャップであることが分かった。したがって、 Cs^+ が PB の結晶セルに挿入された時電子が価電子帯から伝導帯に容易に移動できると考えられる。

実用的な観点から、磁性電気活性イオン交換粒子の再利用性は不可欠である。本研究の電磁結合再生装置の動作で電極電位を切り替えるだけで、磁性電気活性イオン交換粒子の再生が期待される。ここで、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子を用いた Cs^+ 吸着・再生を 20 サイクル行った結果、各サイクルで $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子の再生効率が 98% 以上の良好な電位誘起再生能力を示し、吸着された Cs^+ が再生溶液にほぼ完全に放出されることが分かった。最後に、これまでの実験結果に基づき、図 2 に示した金属イオン連続分離回収システムを理論的にも確認できた。

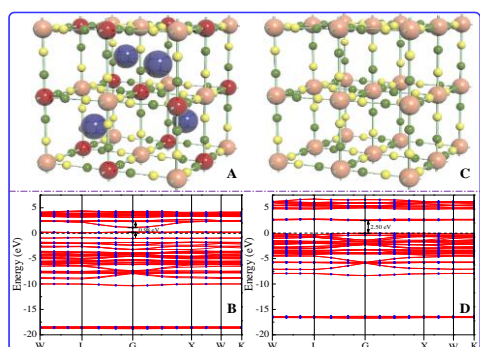


図 10. Cs^+ 挿入および放出後の $\text{Fe}_3\text{O}_4@PB$ 粒子のバンド構造

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 12 件)

- (1) Yanyan Yang, Xiao Du, Xiaowei An, Shengqi Ding, Feifan Liu, Zhonglin Zhang, Xuli Ma, Xiaogang Hao, Guoqing Guan, Hui Zhang, “Potential-induce reversible uptake/release of perchlorate from wastewater by polypyrrole@ CoNi-layered double hydroxide modified electrode with proton-ligand effect,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 査読有、Vol. 523, 2018, 159—168.
- (2) Fengfeng Gao, Xiao Du, Xiaogang Hao, Shasha Li, Junlan Zheng, Yanyan Yang, Nianchen Han, Guoqing Guan, “A potential-controlled ion pump based on a three-dimensional PPy@GO membrane for separating dilute lead ions from wastewater,” *Electrochimica Acta*, 査読有、Vol. 236, 2017, 434—442.
- (3) Zhongde Wang, Shouking Guo, Zhijun Wu, Huiling Fan, Guoqing Guan, Xiaogang Hao, “A smart potential-responsive ion exchange nanomaterial with superparamagnetism for cerium ion separation and recovery,” *Separation and Purification Technology*, 査読有、Vol. 187, 2017, 199—206.
- (4) Meijun Wang, Wenjun Yan, Wei Kong, Zhijun Wu, Xiaowei An, Zhongde Wang, Xiaogang Hao, Guoqing Guan, “An electroactive and regenerable $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ polypyrrole nanocomposite: Fabrication and its defluorination in an electromagnetic coupling system,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 査読有、Vol. 56, 2017, 12738—12744.
- (5) Fengfeng Gao, Xiao Du, Xiaogang Hao, Shasha Li, Xiaowei An, Mimi Liu, Nianchen Han, Tonghua Wang, Guoqing Guan, “An electrochemically-switched BPEI-CQD/PPy/PSS membrane for selective separation of dilute copper ions from wastewater,” *Chemical Engineering Journal*, 査読有、Vol. 328, 2017, 293—303.
- (6) Zhijun Wu, Meijun Wang, Xiaowei An, Juan Du, Huiling Fan, Naiming Lin, Zhongde Wang, Xiaogang Hao, Guoqing Guan, “Intelligent nanospheres with potential-triggered undamaged regeneration ability and superparamagnetism for selective separation of cerium ion,” *Chemical Engineering Journal*, 査読有、Vol. 325, 2017, 229—238.
- (7) Fengfeng Gao, Xiao Du, Xiaogang Hao, Shasha Li, Junlan Zheng, Yanyan Yang, Nianchen Han, Guoqing Guan, “Electrical double layer ion transport with cell voltage-pulse potential coupling circuit for separation dilute lead ions from wastewater,” *Journal of Membrane Science*, 査読有、Vol. 535, 2017, 20—27.
- (8) Xiao Du, Xuli Ma, Pengle Zhang, Junlan Zheng, Zhongde Wang, Fengfeng Gao, Xiaogang Hao, Shibin Liu, Guoqing Guan, “A novel electro-field-accelerated ion-sieve membrane system coupling potential-oscillation for alkali metal ions separation,” *Electrochimica Acta*, 査読有、Vol. 258, 2017, 718—726.
- (9) Xiao Du, Xiaogang Hao, Zhongde Wang, Guoqing Guan, “Electroactive ion exchange materials: Current status in synthesis, application and future,” *Journal of Materials Chemistry A*, 査読有、Vol. 4, 2016, 6236—6258.
- (10) Xiao Du, Guoqing Guan, Xiumin Li,

Ajay D Jagadale, Xuli Ma, Zhongde Wang, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula, “A novel electroactive λ -MoO₂/PPy/PSS core-shell nanorods coated electrode for selective recovery of lithium ions with low concentration,” *Journal of Materials Chemistry A*, 査読有、Vol. 4、2016、13989—13996.

- (11) Xiao Du, Quan Zhang, Wenlei Qiao, Xiaolong Sun, Xuli Ma, Xiaogang Hao, Zhongde Wang, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, “Controlled self-assembly of oligomers-grafted fibrous polyaniline/single zirconium phosphate nanosheet hybrids with potential-responsive ion exchange properties,” *Chemical Engineering Journal*, 査読有、Vol. 302、2016、516—525.
- (12) Pengle Zhang, Junlan Zheng, Zhongde Wang, Xiao Du, Fengfeng Gao, Xiaogang Hao, Guoqing Guan, Chuncheng Li, Shibin Liu, “An in-situ potential-enhanced ion transport system based on FeHCF/PPy/PSS membrane for the removal of Ca²⁺ and Mg²⁺ from dilute aqueous solution,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 査読有、Vol. 55、2016、6198—6203.

[学会発表] (計5件)

- (1) 官国清、吉田曉弘、阿布里提、Xiaogang Hao, Xiao Du, Fengfeng Gao, “電気活性イオン選択透過膜を用いた重金属イオンの分離,” 化学工学会第83年会、2018年3月13日～15日、関西大学(大阪)。
- (2) 官国清、鄭君蘭、吉田曉弘、阿布里提、Zhiyun Wu, Zhongde Wang, Xiaogang Hao, “磁性電気活性粒子を用いたセシウムイオンの選択的な分離,” 化学工学会第49回秋季大会、2017年9月20日～22日、名古屋大学(名古屋市)。
- (3) Junlan Zheng, Xiumin Li, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, “Superparamagnetic spherical Prussian blue particles for effective cerium removal from aqueous solution,” 化学工学会第82年会、2017年3月6日～8日、芝浦工業大学(東京)。
- (4) 官国清、阿布里提、王忠徳、Xiaogang Hao, “磁性電活性イオン交換粒子を用いた水中有害イオンの除去,” 化学工学会第48回秋季大会、2016年9月5日～8日、徳島大学。
- (5) Xiao Du, Xuli Ma, Jagadale D Ajay, Xiaogang Hao, 官国清、阿布里提, “One-step unipolar pulse electrodeposition of HMn₂O₄/PPy/PSS

hybrid film with high selectivity for recovery of lithium from seawater,” 化学工学会第47回秋季大会、2015年9月9日～11日、北海道大学(札幌市)。

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<https://sites.google.com/site/energyconversionengineering/home>

6. 研究組織

(1) 研究代表者 官 国清

(GUAN, Guoqing)

弘前大学・北日本新エネルギー研究所・教授

研究者番号：90573618

(2) 研究分担者 阿布里提

(ABULITI, Abudula)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号：70573618

(3) 連携研究者 草壁 克己

(KUSAKABE, Katsuki)

崇城大学・工学部ナノサイエンス学科・教授

研究者番号：30153274

(4) 研究協力者 HAO Xiaogang