

課題番号 : F-21-NU-0008  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 光電子分光によるナノ空間材料の金属イオン収着特性評価  
 Program Title (English) : Evaluation of sorption properties of metal ions in nano-space materials using photoemission spectroscopy  
 利用者名(日本語) : 中谷真人、尾上順  
 Username (English) : M. Nakaya, J. Onoe  
 所属名(日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻  
 Affiliation (English) : Department of Energy Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University  
 キーワード/Keyword : 分析、XPS、金属リサイクル、金属有機骨格体、ナノ空間材料

### 1. 概要(Summary)

当研究室では、金属有機骨格体の1つであるプルシアンブルー(PB)を薄膜化し、その荷電状態を電気化学的に制御することで水溶液中の稀少金属イオンを高効率に回収することを目指している。PBはFe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>がシアノ基(CN)で架橋されたジャングルジウム型構造から構成されており、PBナノ粒子を用いた先行研究では、溶液中の多価イオンがPB骨格中のFeイオンと置換することで収着が進行することが報告されている。本研究では、Rh水溶液へPB薄膜を浸漬させたときのPB薄膜の組成変化をX線光電子分光法(XPS)によって詳しく調べた。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

X線光電子分光装置

#### 【実験方法】

Ta板上へPBナノ粒子分散液をスピコートすることで、厚さ約230nmのPB薄膜を作製した。濃度83mMの硝酸ロジウム[Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]水溶液が満たされたセルの底部へPB薄膜を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Pt対極とAg/AgCl参照極が配置されており、PB薄膜の電位をポテンシオスタットで変化させることで荷電状態を制御した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 1(a)は電位制御なしで浸漬させたPB薄膜のXPSスペクトル(Fe2p<sub>3/2</sub>, Rh3d<sub>5/2</sub>, Rh3d<sub>3/2</sub>)である。得られたスペクトルをRh(III)、Fe(II)、およびFe(III)由来の各ピークへ分離し、各ピーク面積と相対感度係数を考慮することで、浸漬前後の組成変化を調べた。Fig. 1(b)は、浸漬前後におけるCに対するRh(赤棒)、Fe(II)(緑棒)、Fe(III)(青棒)の各組成比を示している。浸漬後には、Rh/Cが増加しており、PB骨格へRhが収着されたことを示している。Feについては、Rh/Cの増加に伴い、特にFe(III)が減少する傾向を示しており、これは、Fe(III)イオンがRhイオンと優先的に置換し、その後、薄膜内の拡散

を経て水溶液側へ放出されることを示している。Rh/Cの増加とFe(III)/Cの減少は酸化還元反応を誘起すると顕著になるため、荷電状態制御によって収着速度が向上することが分かった。

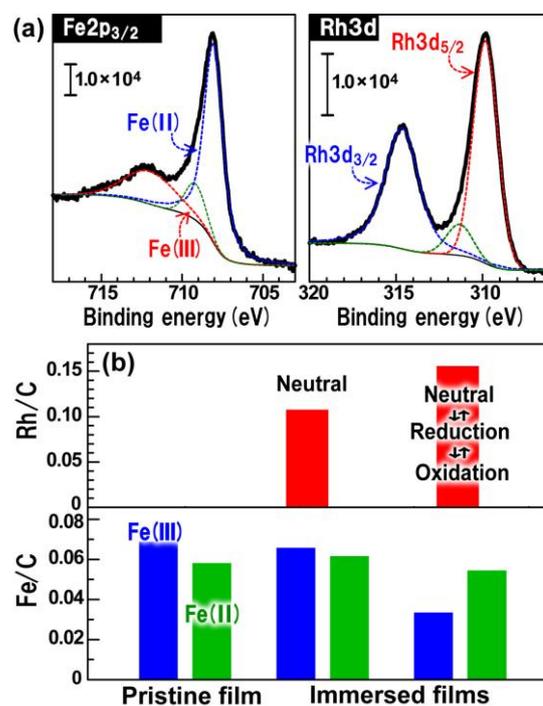


Fig. 1 (a) XPS spectra of Fe2p<sub>3/2</sub>, Rh3d<sub>5/2</sub>, and Rh3d<sub>3/2</sub> states of the immersed PB film. (b) Molar ratio (Rh/C and Fe/C) of PB films before and after immersion into Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution.

### 4. その他・特記事項(Others)

なし。

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) 渡邊紘貴, 中谷真人, 尾上順, 第82回応用物理学会秋季学術講演会(13p-N302-11), 2021年9月13日。

### 6. 関連特許(Patent)

なし。