

(様式第4号)

実施課題名

微生物が合成したマンガン酸化物に対するレアアースの収着特性

English

Sorption characteristics of rare earth elements on biogenic Mn oxides produced by microorganisms

著者氏名 笹木圭子

English Keiko SASAKI

著者所属 九州大学

English Kyushu University

1. 概要

提案者らは、微生物機能により生成するマンガン酸化物が、化学合成物にみられない構造的、形態的、化学的特性をもつことを指摘した。また、微生物機能により生成するマンガン酸化物には Co^{2+} イオンが他の重金属イオン共存化であっても、選択的に収着することを明らかにした。さらに、 La^{3+} - Ce^{3+} 系から Ce^{3+} に高い選択係数をもって収着することを報告し、 La^{3+} および Ce^{3+} の収着メカニズムが異なることを予測している。

(English)

The proposer pointed out that Mn oxide generated with the microorganism function had a structural form not seen by the chemical compound chemical character. Moreover, even other making the heavy metal ion coexistence Co^{2+} ion Mn oxide generated with the microorganism function, it was clarified to put on astringency selectively. In addition, it is forecast that it reports that it has a high selectivity constant from La^{3+} - Ce^{3+} system in Ce^{3+} and it puts on astringency, and the sorption mechanism of La^{3+} and Ce^{3+} is different.

2. 背景と研究目的：

マンガン酸化生体鉱物および化学合成マンガン酸化物中の Mn(II) 、 Mn(III) および Mn(IV) の割合は異なり、それぞれの Mn の平均酸化数は、湿式分析にもとづいて、3.09 および 3.68 と見積もられる。 Ce^{3+} および La^{3+} イオン収着残渣の XPS スペクトルから、 Ce^{3+} イオンは収着時に酸化を受けており、 La^{3+} イオンは酸化されずに収着することが分かった。また、生体鉱物と化学合成物では Ce^{3+} イオン収着時の Mn^{2+} イオンの溶出量に大きな差が見られたことから、 Ce^{3+} イオンの酸化が Mn(III) あるいは Mn(IV) のどちらかにより優先して起こっていることが考えられる。本研究の目的は、収着平衡残渣の XANES スペクトルを得て、収着実験前後の Mn の化学状態の変化を調べ、 La^{3+} および Ce^{3+} の収着メカニズムを推定することにある。このことより、これらレアアースの不動化機構を明らかにし、最近各種国家プロジェクトで注目されているレアアースの選択分離回収法をはじめとした工学的応用に展開が可能である。

3. 実験内容：

標準試料として MnCl_2 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 を、未知試料として収着実験前の生体鉱物および化学合成物、 La^{3+} あるいは Ce^{3+} を収着させた後の生体鉱物および化学合成物を測定した。ここで、生体鉱物は培地 (Peptone 0.05 g, Yeast Extract 0.05 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.6 g, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.07 g, PIPES 4.53 g、蒸留水 1 L、pH 6.6、 $[\text{Mn}^{2+}] = 150 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) 150 mL に対し、湿潤重量で 0.50 g の真菌 (*Paraconiothyrium sp.*-like strain WL-2) を接種して合成したものであり、化学合成物は硫酸マンガン溶液にペルオキソ二硫酸アンモニウムを酸化剤として加えて合成したものである。凍結乾燥後の試料中のモル比は $\text{La/Mn} = 0.1 \sim 0.5$ 、 $\text{Ce/Mn} = 0.4 \sim 1.8$ であった。以上の物質に関して BL12 にて、Mn L-edge (640 eV) の XANES 測定を電子収量法により行った。Mn L-edge に関する実験条件を下表にまとめた。

表1 Mn L-edgeにおける測定エネルギー領域、ステップ幅、使用ミラー

	Start Energy	Stop Energy	Step Energy	mirror	
Mn L-edge		625	635 (first region)	0.5	M22
			648 (second region)	0.1	
			660 (third region)	0.2	
			680 (fourth region)	0.5	

4. 結果、および、考察：

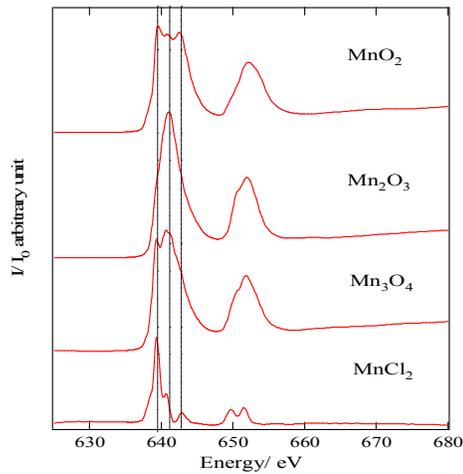


図1 標準試料の Mn L-edge スペクトル

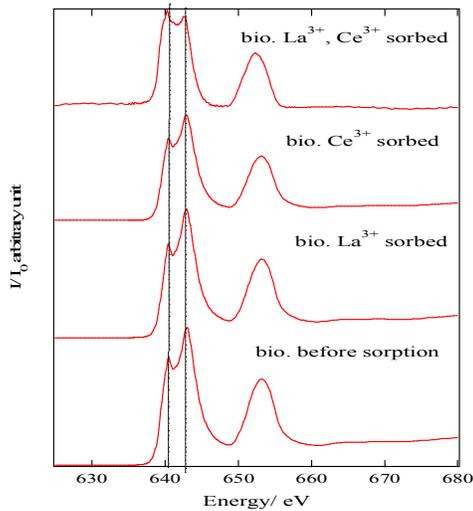


図2 La^{3+} 、 Ce^{3+} 吸着前後のマンガン酸化生体鉱物の Mn L-edge スペクトル

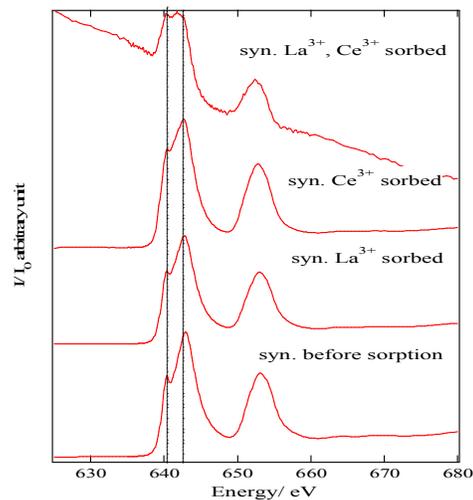


図3 La^{3+} 、 Ce^{3+} 吸着前後の化学合成マンガン酸化物の Mn L-edge スペクトル

測定結果を図1および2、3に示す。

図1の標準試料の結果より Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)のピークはそれぞれ 639、641、643 eV 付近に見られた。また、 MnO_2 の試料は不純物として Mn(II)、Mn(III)を含んでいることがわかる。

図2より吸着実験前の生体鉱物は Mn(III)および Mn(IV)から形成されていることがわかる。 La^{3+} 吸着後はほとんどスペクトルに変化はないが、 Ce^{3+} 吸着後は Mn(III)/Mn(IV)比が大きくなっている。この結果より、 Ce^{3+} 吸着時には Mn(IV)が優先して Ce^{3+} の電子受容体となって酸化還元反応を起こしていると考えられる。 La^{3+} 、 Ce^{3+} 共存系ではさらに著しい Mn(IV)の消費がみられる。

図2と図3より、吸着実験前の生体鉱物と化学合成物の結果を比較すると、化学合成物の方が Mn(III)/Mn(IV)比が小さく、Mn(IV)の割合が大きいことが分かる。 Ce^{3+} の吸着実験後は化学合成物でも Mn(IV)の相対ピーク強度の減少が見られ、 La^{3+} の吸着後には Mn(III)/Mn(IV)比はほぼ変わらず、生体鉱物とほぼ同じ傾向を示すことがわかる。

5. 今後の課題：

今回は標準試料とのスペクトルの比較により、Mn の価数の相対的評価を行った。今後は解析ソフトを用いて XAFS スペクトルの解析を行い、Mn(III)/Mn(IV)比を定量化して表し、 Ce^{3+} イオンのより詳細な吸着メカニズムを明らかにしていく。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

K. Sasaki et al., *Materials Transaction*, 49(3), 605-611, 2008.

8. キーワード

マンガン酸化物、レアアース、吸着、生体鉱物

