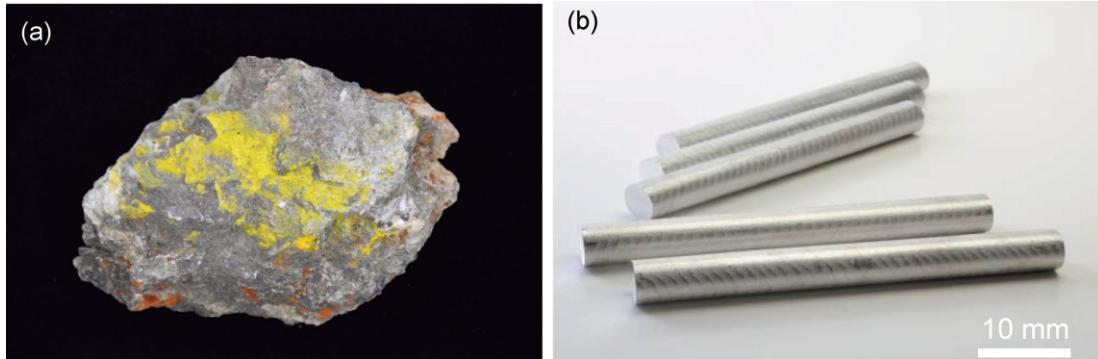


シリーズ「金属素描」

No. 38 カドミウム(Cadmium)

DOWA メタルマイン 藤田 哲雄



元素名: Cadmium, 原子番号: 48, 原子量: 112.41, 電子配置: [Kr] 4d¹⁰ 5s², 密度: 8.65 Mg·m⁻³(294 K), 結晶構造: 六方最密(~594 K), 融点: 594 K, 沸点: 1040 K⁽¹⁾, 地殻存在量: 0.08 μg·g⁻¹⁽²⁾ 【写真】(a)硫カドミウム鉱(α-CdS, 秋田大学大学院国際資源学研究科附属鉱業博物館 写真提供), (b)純カドミウム棒(ベンシル Cd), (秋田製錬株式会社 写真提供).

【歴史】ドイツの科学者 Friedrich Stromeyer により1817年に酸化亜鉛/炭酸亜鉛の中から黄色の不純物として発見された。酸化鉱石が Calamine (Latin語で Cadmia)と呼ばれていたことにちなんでカドミウムの元素名が付けられた⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。カドミウムの鉱石としては Greenockite (α -CdS: 77.6% Cd) や Hawleyite (β -CdS) 等があるが、鉱床があまりにも小さいため工業的な重要性は無く、硫化亜鉛に微量成分として約0.2%随伴するカドミウムが亜鉛製錬の副産物として採取されている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。

【製錬】⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾ 蒸留法と電解法がある。蒸留法は煙灰等を硫酸に溶解し不純物を除去した後に亜鉛末を添加しスポンジ Cd を作り、これを溶融し減圧蒸留等によって高品位の金属 Cd を得る。電解法は硫酸溶液の不純物除去を行い純粹な硫酸カドミウム溶液を作ったのち、Pb アノード、Al カソードを用いて電解し金属 Cd を採取する。本邦では過去に11ヶ所(安中、飯島、茨島、細倉、三日市、神岡、三池、八戸、会津、播磨、宮古)で Cd の生産が行われていた⁽⁴⁾。現在では5ヶ所での製錬所まで整理されているが、蒸留法・電解法とも残っており、技術の継承がなされている⁽⁸⁾。

【特性(用途)】⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾ 電池材料: Ni-Cd 蓄電池は最近 Ni-MH や LIB が主流となって代替品への転換が進んでいるが、過放電に強く(回復可能)、低温環境での電圧低下が少ない事を背景として、太陽光充電式ガーデニングライトや家庭用ソーラー防犯灯の普及により、需要の減少はやや落ちている⁽⁹⁾。光電素子: CdTe はバンドギャップ 1.44 eV の半導体で、CdS で挟み pn 接合型太陽電池として利用されている⁽¹⁰⁾。原子炉制御棒: 中性子の吸収断面積が大きいため使用されている(Gdなどのもっと高い数値を持つ材料への代替は行われていない)。顔料: CdS(黄色)や CdSe(橙/赤)等が使われていたが、近年は殆ど無く、有機顔料等が進展していると推測される。

【毒性】⁽⁵⁾ Cd の慢性中毒としては、本邦では1955年10月に開催された第17回日本臨床外科学会における河野稔らによって発表された「所謂イタイイタイ病(富山県婦中町熊野地方風土病)に関する研究(第1報)」が最初である⁽¹¹⁾。近年は、汚染土壤復元、かん水管理による稻の栽培等の対策によって、本邦における Cd 摂取量は継続的に減少傾向にあり、現在では耐容摂取量を大きく下回っており、過剰に反応するレベルではないと思われる⁽¹²⁾。

【水素社会】2024年5月末に、水素社会推進法が公布された⁽¹³⁾。低炭素水素の供給や利用を促進し、脱炭素成長型経済構造への移行を図ることを目的とする法律である。そこで、約20年前に検討されたストラティファイド CdS 光触媒について再考したい。ストラティファイド光触媒は Cd を原料としたナノ粒子をカプセル状にしたもので、硫化水素を使って H₂ ガスのみを発生させる(O₂ ガスを発生させない)事に特徴がある。加えて、Pt が無くてもそれなりの H₂ ガスが発生するところが魅力である⁽¹⁴⁾。仮に炭素を少しは使っても良いというのであれば、製紙工場の Kraft プロセスが適用できる可能性があり、クローズド・サーキットを組むことが出来れば、今後大きく進展すると想像される。有害とされて忌み嫌われている Cd が水素社会で貢献できれば、この上なく嬉しい事である。

文 献

- (1) 金属データブック改訂4版, 日本国金属学会, 丸善, (2004).
- (2) R.L. Rundnick, S. Gao: "The Crust", Elsevier Ltd. (2004), 1-64.
- (3) 化学大辞典編集委員会編: 化学大辞典2, 共立出版, (1963), 457-459.
- (4) 田中忠平 監修: 非鉄金属, 産業新聞社, (1978), 225-232.
- (5) 日本国化学会編: 環境汚染物質シリーズ カドミウム, 丸善, (1977).
- (6) F. Habashi ed.: Handbook of Extractive Metallurgy II, Wiley-VCH, (1997), 869-889.
- (7) 吾妻潔ら編: 非鉄製錬 金属工学講座 製錬編 I-3, 朝倉書店, (1982), 131-135.
- (8) 日本鉱業協会技術部, 操業系統図及設備能力, (2022).
- (9) ニッケルカドミウム電池 HP
<https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel-cadmium_battery#cite_note-3>
- (10) 岡本 保: 応用物理, 79(2010), 404-407.
- (11) 河野稔ら: 日本臨床外科医会雑誌, 17(1956), 6.
- (12) 堀口兵剛: 北里医学, 50(2020), 77-85.
- (13) 経済産業省 総合資源エネルギー調査会-合同会議資料<https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/shoene_shinene/suiso_seisaku/pdf/014_01_00.pdf>
- (14) 荒井健男ら: 資源と素材, 119(2003), 713-720.

次回! 金属素描 No. 39 ゲルマニウム