

平成 21 年 6 月 15 日現在

| |
|--|
| 研究種目：若手研究（B） |
| 研究期間：2006～2008 |
| 課題番号：18760561 |
| 研究課題名（和文）グラフト多孔性膜に担持した抽出試薬による高効率な貴金属精製 |
| 研究課題名（英文）High-performance purification of precious metals using extractant-impregnated porous membrane |
| 研究代表者 |
| 浅井 志保（ASAI SHIHO） |
| 原子力基礎工学研究部門・研究職 |
| 研究者番号：10370339 |

研究成果の概要：特定の金属化学種と相互作用するように分子設計された抽出試薬を用いることによって、分離材料に高い金属選択性を与えることができる。本研究では、精密ろ過膜として工業利用されている多孔性中空系膜（細孔径は0.4 μm 、膜厚は1 mm）を基材膜とし、放射線グラフト重合法によって疎水性の高分子鎖を細孔表面に付与し、疎水性膜を作製した。多孔性基材に付与されたグラフト鎖は、その片端が細孔表面に固定され、別の片端が自由に伸びているためフレキシブルな環境を提供する。このグラフト鎖の作り出す空間を金属イオンの抽出相として利用し、高効率に貴金属イオンを精製できることを実証した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2006年度 | 1,000,000 | 0 | 1,000,000 |
| 2007年度 | 900,000 | 0 | 900,000 |
| 2008年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 2,700,000 | 240,000 | 2,940,000 |

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：リサイクル

1. 研究開始当初の背景

貴金属元素（白金、パラジウムおよびロジウム）は、自動車排ガス用触媒として使用されており、排ガス規制強化にともない年々需要が増大している。原料からの貴金属の精錬はコストが高いため、排ガス触媒からのリサイクルが有効である。湿式法ではスクラップを溶解し、溶媒抽出などにより精製する。溶媒抽出法では、有害な有機溶媒や酸を多量に使用するため、環境負荷の少ない代替技術の開発が切望されている。

2. 研究の目的

本研究では、多孔性基材の細孔表面に長さ1 μm 程度の疎水性グラフト鎖（接ぎ木高分子）を付与し、溶媒抽出法で用いられている抽出試薬を担持した。片端は細孔表面に固定され別の片端は自由に伸びたグラフト鎖の作り出す空間を利用することにより、有機溶媒を使用しない高効率な貴金属抽出系の実現を期待できる。

グラフト鎖は、抽出試薬がもつ金属吸着能力を損なうことなく、高密度に抽出試薬を配列できるフレキシブルな環境を提供する。貴

金属の溶解液を抽出試薬が担持された多孔性基材（ここでは多孔性中空糸膜）に透過させることによって、高効率な貴金属精製の実現を目指した。貴金属リサイクルの精製工程へ展開することを最終目標とし、本研究課題では、抽出試薬を担持した多孔性膜の作製条件を決定するとともに、貴金属の濃縮性能を実証することを主目的とした。

3. 研究の方法

(1) 多孔性膜への疎水性グラフト鎖の付与（疎水性膜の作製） 市販の製精密ろ過膜（膜厚 0.5 mm, 細孔径 0.5 μm, 空孔率 70%）の細孔表面に疎水性グラフト鎖（例えば C18 基を導入したグラフト鎖）を付与した。つぎに、抽出試薬の疎水性部との疎水性相互作用を利用して、抽出試薬をグラフト鎖間へ担持した。抽出試薬は、貴金属の抽出に用いられる 4 級アンモニウム（ここでは Aliquat 336）とした。抽出試薬を担持した多孔性膜の作製経路を図 1 に示す。

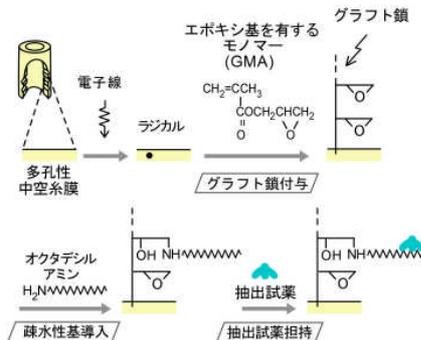


図 1 抽出試薬を担持したグラフト多孔性膜の作製経路

(2) 貴金属溶解液を大量処理するための膜の透水性評価 抽出試薬を担持した多孔性膜における液体透過性（透水性）を評価した。シリンジポンプを用いて一定流量で膜の内面から外面に純水を透過させる。膜の純水透過流量を算出し、抽出試薬担持後も透水性が保たれていることを確認した後、最大処理流量を決定した。

(3) 貴金属イオン透過液組成の最適化 グラフト鎖に担持された抽出試薬は、理想的には図 2 に示すようにアルキル鎖部をグラフト鎖側に向け、アミノ部が貴金属イオン錯体に配位する。貴金属イオン透過液の組成（酸性度や濃度など）を変化させて分配係数の傾向を評価し、

膜へ透過させる貴金属イオン溶液の最適組成を決定した。このとき、抽出試薬利用率（担持された抽出試薬に対する貴金属イオンに配位した抽出試薬の割合）を算出し、グラフト鎖へ担持された抽出試薬の性能を確認した。

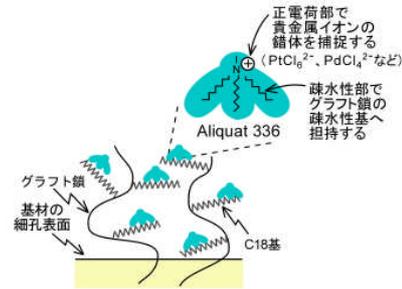


図 2 疎水性相互作用により抽出試薬 (Aliquat 336) をグラフト鎖間に担持する

(4) 貴金属イオン吸着性能評価 作製した抽出試薬 (Aliquat 336) 担持膜に Pt および Pd の標準液を透過させ、それぞれの吸着容量および繰返耐性を評価した。流出液中の貴金属イオン濃度を連続的に追跡し、膜からの流出液量と貴金属イオン濃度との関係をプロット（破過曲線とよばれる）して吸着容量を算出した。測定は、ICP-MS、ICP-AES および吸光度計を用いた。繰返耐性は、吸着・溶出操作の繰り返し操作後も吸着容量および溶出率が変化しないことを確認することにより評価した。またこのとき、抽出試薬が漏出しなことを確認した。

(5) 疎水性グラフト鎖と抽出試薬との相互作用を解明 塩基性抽出試薬 Aliquat 336 のほか、中性のトリーオクチルホスフィンオキシド (TOPO) および酸性のジ (2-エチルヘキシル) リン酸 (HDEHP) を担持した分離膜を作製した。このとき、疎水性膜への担持量、疎水性グラフト鎖との相互作用を解明するため、さまざまな疎水性基をもつ多孔性膜を作製し、担持量、液体透過性、および金属吸着容量を比較した。

4. 研究成果

(1) Aliquat 336 を担持した多孔性膜による白金族イオンの吸着 放射線グラフト重合法によって多孔性中空糸膜の細孔表面に高分子鎖 (グラフト鎖) を付与した。つぎに、グラフト鎖へ高密度に Aliquat 336 を担持するために、ヒドロキシベンチルアミノ基およびオクタデシルアミノ基をグラフト鎖へ等

モデル導入した。得られた膜を抽出試薬溶液に浸漬し、グラフト鎖へ Aliquat 336 を担持した。ヒドロキシペンチルアミノ基は、正電荷をもつ Aliquat 336 を静電的に引き寄せてグラフト鎖空間へ取り込み、オクタデシルアミノ基は Aliquat 336 を疎水性相互作用によりグラフト鎖空間へ保持する役割を分担する。パラジウム水溶液を Aliquat 336 担持多孔性膜に透過させると、0.3 mol-Pd/kg の Aliquat 336 を回収できた。また、担持された Aliquat 336 の大部分がパラジウムの吸着に寄与していることがわかった。細孔表面に付与したグラフト鎖が、Aliquat 336 のもつ金属吸着能力を損なうことなく、高密度に抽出試薬を配列できる環境を提供したためである。

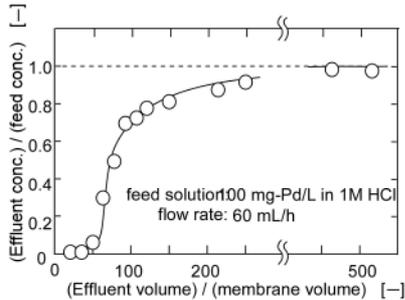


図 3 Aliquat 336担持膜に100 mg-Pd/L (PdCl₄²⁻) 溶液を透過させたときに得られる破過曲線

(2) 中性の抽出試薬 TOPO の疎水性グラフト鎖への担持 抽出試薬が分子内に荷電基を有している場合、反対の電荷をもつ官能基をグラフト鎖へ導入することによって、抽出試薬とグラフト鎖との間に静電相互作用が生じ、抽出試薬をグラフト鎖間に担持できる。これまで、アミノ基を有する抽出試薬 Aliquat 336 をグラフト鎖間へ高密度に担持した。しかしながら、TOPO のように中性の抽出試薬は、グラフト鎖間へ取り込むことができず、細孔の目詰まりの原因となった。

そこで、多孔性膜へ付与したグラフト鎖の上部を親水化し、下部を疎水化することによって、TOPO を担持する空間をつくとともに目詰まりを防ぐことを考えた (図 4)。親水基としてはジオール基を、疎水基として、オクタデカンチオール (C₁₈H₃₇S-) 基を採用した。グラフト鎖上部に配置したジオール基は、細孔内部に凝集した TOPO とグラフト鎖との結合を弱める効果があり、TOPO 担持後に純水を透過させることによって容易に TOPO が除去され、高い透水性を達成した。C₁₈H₃₇S 基は、グラフト鎖間へ浸透した TOPO と疎水性相互作用することによって、TOPO をグラフト鎖間に安定に保持した。

モデル金属を膜に透過させると、担持したすべての TOPO が金属を配位したことから、高効率に金属を捕捉できることがわかった。

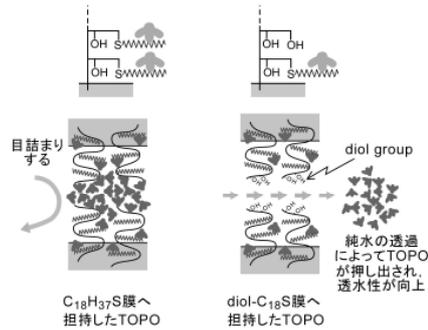


図 4 グラフト鎖上部にジオール基 (-2OH) を導入することによって親水化し TOPO 担持による目詰まりを防ぐしくみ

(3) HDEHP を担持した多孔性シートによる希土類元素の濃縮と海水試料への適用 さらに膜の液体透過性能および物理強度を向上させるため、シート状の多孔体(厚さ 2 mm, 平均細孔径 1.0 μm, 空孔率 75%) を基材として採用した。また、操作の単純化のため、シートを直径 13 mm のディスク状に切り出して、市販の化学分離用のカートリッジに充填した。酸性の抽出試薬 HDEHP を担持したシートの透水性性能は、HDEHP を担持した多孔性中空糸膜の 10-30 倍向上した。また、担持量および金属の吸着容量は、多孔性中空糸膜と同等以上であった。これは、ブラシ状に付与された高分子鎖がつくりだす空間に高密度に抽出試薬を担持できたためである。

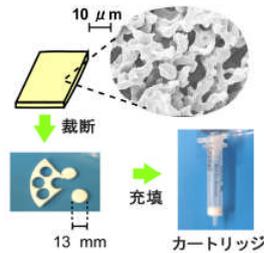


図 5 シート状の多孔体細孔表面に疎水性グラフト鎖を付与し、さらに抽出試薬を担持して市販のカートリッジに充填することによって、高速処理かつ利便性を向上させた

HDEHP を担持したシートを海水中の希土類元素の濃縮に適用した。500 mL の海水を 20 分で処理できた。本シートの適用によって ppt レベルの希土類元素を迅速に濃縮できたことから、簡便な濃縮操作を実現する新しい分離材料としての可能性が示された。

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 10 件)

- ① S. Asai, M. Magara, N. Shinohara, S. Yamada, M. Nagai, K. Miyoshi, K. Saito
Separation of U and Pu in spent nuclear fuel sample using anion-exchange group introduced porous polymer sheet for ICP-MS determination, *Talanta*, 77 695-700 (2008) 査読有り
- ② 浅井志保
放射線グラフト重合法による膜の改質が可能にする抽出試薬担持材料の作製膜, 33, 70-77 (2008) 査読無し
- ③ 澤木健太, 浅井志保, 渡部和男, 須郷高信, 齋藤恭一, 多孔性膜に接ぎ木した疎水基-親水基共存型高分子鎖への中性抽出試薬の担持, *Membrane*, 33 32-38 (2008) 査読有り
- ④ 齋藤恭一, 浅井志保
抽出試薬担持グラフト鎖搭載多孔性膜材料を用いた放射性核種の高速分離, 放射線と産業, 114, 4-8 (2007) 査読無し
- ⑤ S. Asai, M. Magara, S. Sakurai, N. Shinohara, K. Saito, T. Sugo, Rapid separation of actinides using a novel anion-exchange porous sheet, *J. Ion Exchange*, 18 486-491 (2007) 査読有り
- ⑥ 浅井志保, 渡部和男, 須郷高信, 齋藤恭一, Aliquat 336 担持多孔性中空糸膜の担持量と液透過性に及ぼす Aliquat 336 濃度と溶媒組成の効果, *Membrane*, 32 109-115 (2007) 査読有り
- ⑦ R. Ishihara, D. Umeno, K. Saito, S. Asai, S. Sakurai, N. Shinohara, T. Sugo
Preparation of extractant-impregnated porous sheets for high-speed separation of radionuclides, *J. Ion Exchange*, 18 480-485 (2007) 査読有り
- ⑧ 澤木健太, 土門さや香, 浅井志保, 渡部和男, 須郷高信, 齋藤恭一, アルキルアミノ基およびアルカンチオール基を導入したグラフト鎖搭載多孔性膜への酸性抽出試薬 Cyanex 272 の担持, *Membrane*, 32 168-174 (2007) 査読有り
- ⑨ 浅井志保
放射性核種の迅速分離を実現する抽出試薬担持型グラフト多孔性膜
ぶんせき, 10, 530-534 (2006) 査読無し
- ⑩ S. Asai, K. Watanabe, K. Saito, T. Sugo
Preparation of Aliquat 336-impregnated porous membrane, *J. Membr. Sci.*, 281 195-202 (2006) 査読有り

[学会発表] (計 12 件)

- ① 浅井志保, 篠原伸夫, 山田伸介, 廣田

英幸, 三好和義, 齋藤恭一, 日本原子力学会春の年会

- ② 浅井志保, 江坂文孝, 篠原伸夫, 山田伸介, 永井正則, 三好和義, 齋藤恭一, 膜シンポジウム 2008
- ③ 田中亮太, 浅井志保, 石原量, 梅野太輔, 篠原伸夫, 齋藤恭一, 日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会 2008
- ④ S. Asai, M. Magara, .N. Shinohara, S. Yamada, M. Nagai, K. Miyoshi, K. Saito, Tokyo conference 2008 Asia Young Analytical Chemist Session 2008
- ⑤ 芝原隆二, 浅井志保, 萩原京平, 高見美智己, 白石久二雄, 梅野太輔, 篠原伸夫, 須郷高信, 齋藤恭一, 化学工学会第 40 会秋季大会 (2008)
- ⑥ S. Asai, M. Magara, .N. Shinohara, S. Yamada, M. Nagai, K. Miyoshi, K. Saito
2008 International Congress on Membranes and Membrane Processes
- ⑦ 浅井志保, 間柄正明, 篠原信夫, 齋藤恭一, 須郷高信, 高見美智己, 白石久二雄
日本原子力学会 2008 年春の大会 (2008)
- ⑧ 石原量, 浅井志保, 桜井聡, 篠原伸夫, 梅野太輔, 齋藤恭一, 須郷高信
化学工学会関東 東北 北海道合同支部大会 (2007)
- ⑨ 浅井志保, 間柄正明, 桜井聡, 篠原伸夫, 須郷高信, 齋藤恭一, 日本膜学会第 29 年会講演 (2007)
- ⑩ 浅井志保, 篠原信夫, 齋藤恭一, 須郷高信, 日本原子力学会 2007 年春の大会 (2007)
- ⑪ 石原量, 浅井志保, 山城康平, 梅野太輔, 齋藤恭一, 須郷高信, 第 44 回高分子と水に関する討論会 (2006)
- ⑫ 浅井志保, 篠原信夫, 齋藤恭一, 須郷高信, 膜シンポジウム (2006)

[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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅井 志保 (ASAI SHIHO)

原子力基礎工学研究部門・研究職

研究者番号: 10370339

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者