

令和 2 年 5 月 21 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18220

研究課題名（和文）光触媒による金属イオンの価数制御を導入した革新的な溶媒抽出法の創出

研究課題名（英文）Creation of an innovative solvent extraction method introducing valence control of metal ions by photocatalysis

研究代表者

杉田 剛 (Sugita, Tsuyoshi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究職

研究者番号：80772342

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：この研究では、光触媒反応を用いた金属イオンの価数変換を適用して、溶媒抽出の抽出挙動を制御しました。光触媒反応は、金属イオンの原子価を制御し、溶媒抽出効率を向上させることができました。さらに、エマルションフローリアクターと半疎水性光触媒を組み合わせることで、触媒を高分散状態で使用・保持できる高効率な反応装置を開発しました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、従来の溶媒抽出法で問題となっていた、化学的に似通った元素同士の相互分離性の向上に資するものであり、光触媒反応による金属イオンの価数変換と溶媒抽出を併せた新しいシステムは学術的意義に富む。また、本研究で提案する新しい液-固-液反応装置はこれまでの不均一触媒を用いた処理における問題であった反応効率とプロセスの簡略化の両立を可能にするものであり、社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, valence conversion of metal ions using photocatalytic reaction was applied to control the extraction behavior of solvent extraction. The photocatalytic reaction was able to control the valence of metal ions and improved solvent extraction efficiency. Furthermore, by combining an emulsion flow reactor and a semi-hydrophobic photocatalyst, we have developed a highly efficient reaction device that can use and retain the catalyst with a high dispersion condition.

研究分野：複合化学

キーワード：光触媒 溶媒抽出 酸化還元反応 金属リサイクル

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

溶媒抽出法は、高濃度の金属イオンを迅速且つ連続的に処理可能な手法として、産業や原子力の分野で用いられている。溶媒抽出法では、有機溶媒/水との二液間における金属イオンの分配性の違いを利用して目的金属イオンを分離することから、一般的には新たな抽出剤の開発によって抽出分離効率の改善を試みている。しかし、化学的な性質の似通った金属イオンの相互分離は、未だ大きな課題であり、これまでの手法(抽出剤開発、溶媒の検討、イオン液体の利用、共同効果など)の研究開発とともに、異なるアプローチの探求が求められている。

溶媒抽出法による分離において、対象となる金属イオンの価数は、抽出効率を左右する重要な要素である。同じ元素であっても価数が変わることによって抽出機構が大きく変化するため、特定の金属イオンの価数制御が可能となれば、従来法では相互分離が困難であった元素においても極めて高効率な分離が可能となると予想される。金属イオンの酸化還元には、一般的に酸化剤や還元剤が用いられるが、大量の処理水を対象とする場合、多量の薬剤の使用はコストや環境負荷の面で不利である。これに対し、光触媒は光の照射のみにより、繰返し強力な酸化還元反応を示す材料であり、通常であれば強力な酸化剤や還元剤を大量に必要とする反応でも、容易かつ理論上半永久的に行うことができる。元素ごとに酸化・還元され易さや安定に存在できる価数は異なるため、光触媒による価数制御は、高効率な抽出分離法の開発にあたり大きなブレイクスルーをもたらす可能性がある。

金属イオンへの反応に限らず、光触媒を用いた水処理を効率的に行うためには、光触媒をできる限り細かい粒子状にするなどして処理水と触媒との接触効率を上げる必要がある。しかし、処理後の溶液中に分散した光触媒微粒子を溶液から分離することは容易ではなく、煩雑な操作が必要となることから、触媒反応の高効率化と固液分離の簡便・迅速化は両立せず、溶液中での光触媒の利用を阻んでいる。光触媒に限らず、固体を微細な粒子の状態に反応に供すると同時に、完全かつ迅速に固液分離が達成できる仕組みの開発は、固液反応を行うすべてのシステムにおいて切望されている。近年、原子力機構の長縄らが開発した新しい溶媒抽出法である“エマルションフロー法”は、油相と水相の送液のみにより、エマルション状態に至るまでの良好な2液混合と、透明な状態に至るまでの完全な2相分離を同時に進行させることができる。同法の装置は、簡便・低コストで高効率、かつ排水への油分の漏出がなく環境にやさしい理想的な溶媒抽出を実現するが、それだけではなく、溶液中の微粒子成分をエマルションの液液界面に保持し、処理後の水相に流出させないという特性を有する。本研究では、エマルションフロー法の持つエマルションの発生・消滅を完璧に制御できる特性と固体成分をエマルション内に保持できる特性に着目し、液-固-液反応を効率的に進行させるリアクターの開発を目指した。

### 2. 研究の目的

本研究では、これまで、新しい抽出剤・溶媒の開発に頼ってきた溶媒抽出研究に、光触媒反応による金属イオンの価数制御という要素を加えることで、より高効率な新規溶媒抽出法の構築を目指した。また、本法を効率的かつ連続的に進行させることができる新しい液-固-液反応リアクターの開発に向け、液-固-液反応を連続的に進行出来る光触媒の保持・分散方法を検討した。

### 3. 研究の方法

**光触媒反応試験：**複数の価数を取り得る Re を対象とし、光触媒による金属イオンの酸化挙動を調べた。光触媒は日本エアロジル製酸化チタン粉末の P-25 を用いた。反応容器として 50 mL ガラスバイアルを用い、光源は 4 W の高圧水銀灯(主波長 = 365 nm, 照射強度  $1.1 \text{ mW cm}^{-2}$ )を用いた。試料溶液は 10 ppm Re(VII)と 1 mM ペルオキシ二硫酸カリウム( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )を含む 0.1 M HCl (pH 1)溶液とした。この試料溶液に P-25 5 mg を加え、暗所下で 1 時間吸着試験を行った後、UV 照射下で 4 h 攪拌した。規定の時間でサンプリングし、0.22  $\mu\text{m}$  のシリンジフィルターでろ過後、UV-Vis 測定によって Re(IV) (274 nm)と Re(VII) (227 nm)の吸光度を測定した。

**溶媒抽出試験：**光触媒反応と溶媒抽出の複合モデルとして、Neat-MIBE を用いた Re イオンの溶媒抽出を検討した。上記と同様の光触媒反応を行った後、光触媒反応後の溶液 1 mL を分取し、0.22  $\mu\text{m}$  のシリンジフィルターでろ過した。ろ過後の反応溶液に Neat-MIBK 1 mL を加え、室温で 1 h, 1800 rpm で振とうした。振とう後の水相における Re 濃度を ICP-MS で測定する事で、抽出率を算出した。

**液-固-液反応リアクターの開発：**液-固-液反応リアクターとして、原子力機構の長縄らが開発した“エマルションフロー装置”を応用した。油相に分散する光触媒(油相分散型光触媒)を作成するため、以下の手順で疎水化を検討した。5 vol% 程度の疎水性シランカップリング剤(オクタデシルトリクロロシラン、ドデシルトリメトキシシラン、トリエトキシ-n-オクチルシラン)を含むイソオクタンに 0.2 g の P-25 を分散させ、1 h 攪拌した。0.22  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターでろ過後、60  $^{\circ}\text{C}$  で乾燥した。また、液液界面に保持される光触媒(界面凝集型光触媒)を、池田氏(甲南大学)の報告を参考に調製した[1]。即ち、光触媒粉末に水を少量加え、毛細管現象によって光触媒粉末を細かな塊状にした後、オクタデシルトリクロロシランを 5 vol% 含むイソオクタン溶液に添加、1 h 攪拌した。これを 0.22  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターでろ過後、60  $^{\circ}\text{C}$  で乾燥した。油相分散型と界面凝集型の P-25 について、エマルションフロー装置内での保持・分散挙動を調べた。

#### 4. 研究成果

##### Re(IV)の光触媒酸化と溶媒抽出効率への影響

光触媒による Re イオンの価数変換にあたり、最初に Re(VII)の光触媒還元を検討した。P-25 の存在下で UV 照射することで Re(VII)が還元されたが、光触媒表面に析出してしまったことから、後の溶媒抽出操作に繋げることが困難であった。よって、本研究では還元ではなく、Re(IV)の酸化について検討した。

P-25 を用いた Re(IV)の光触媒酸化では、 $K_2S_2O_8$  を電子受容犠牲剤として用いた。光触媒反応では酸化還元反応が同時に進行するため、電子受容犠牲剤により励起した電子をトラップし、電子 - 正孔の再結合と励起電子による Re(IV)の還元を防いだ。P-25 による Re(IV)の酸化挙動を **図 1** に示す。暗所下では Re(IV)の還元及び吸着は見られなかった。一方、UV 照射によって Re(IV)は減少するとともに、Re(VII)が増加した。これより、Re(IV)は光触媒反応によって Re(VII)に価数変換されることが示された。ICP-MS を持ちこて水相の Re 濃度を測定したところ、Re の総濃度は光触媒反応前後で変化しなかったことから、析出等は起きていないことを確認した。液性や光触媒の検討 (HCl 濃度の検討、pH の検討、酸化タングステン光触媒の検討) を行ったところ、酸化チタン光触媒を用い、pH 1 程度、0.1 M の HCl 溶液条件で最も優れた変換効率を得られた。一方、同じ溶液条件で酸化タングステン光触媒を持ちこた場合には Re(IV)の酸化は確認できなかった事から、光触媒の種類にも大きく影響を受けることが明らかとなった。

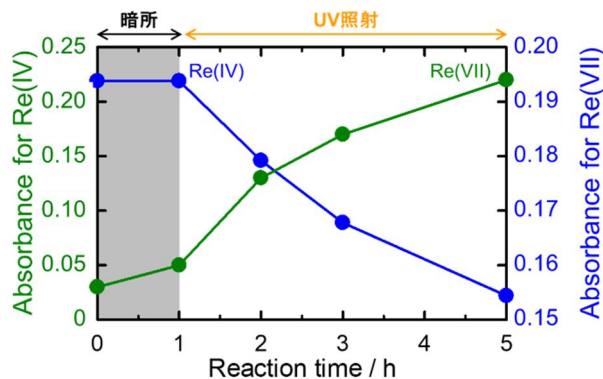


図1 P-25光触媒を用いたRe(IV)酸化とRe(VII)の生成

**図 2** に Neat-MIBK の構造と Re(III), Re(IV), 並びに Re(VII)の抽出挙動を示した。Neat-MIBK は Re の価数によって抽出挙動が異なり、その抽出順序は Re(III) > Re(VII) > Re(IV)であった。即ち、Neat-MIBK による溶媒抽出では、Re(IV)が Re(VII)に酸化されることで、抽出効率が向上する。**図 3** に光触媒前後の Re(IV)溶液における抽出率および Re(VII)をそのまま用いた場合の抽出率を示した。光触媒反応前の溶液 (A: Re(IV)溶液) の Neat-MIBK による抽出率は 1.7%であったのに対し、光触媒反応後の溶液 (B: Re(IV)から Re(VII)に価数変換後) では 24.1%に増加した。この結果から、光触媒を用いた価数変換によって、溶媒抽出効率を向上させることが可能であることが明らかとなった。しかし、本研究の条件では全ての Re(IV)を Re(VII)に変換できていないため、Re(VII)溶液に対して溶媒抽出した**図 3 C**の結果と同等には至らなかった。光触媒反応における条件や新しい光触媒の開発など、さらなる改善の余地がある。

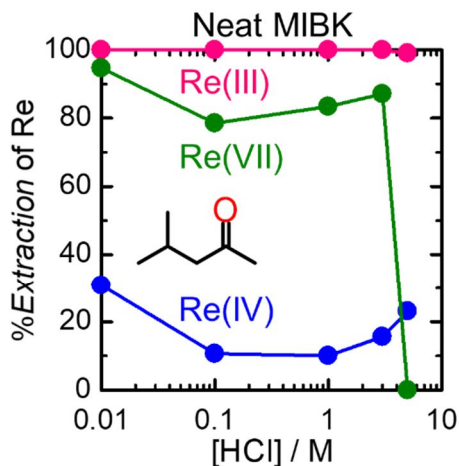


図2 Neat-MIBKを用いた各種Reイオンの抽出挙動

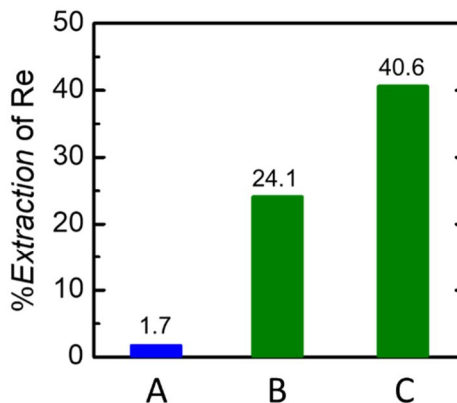


図3 光触媒反応によるRe(IV)抽出量の増加  
A: 光触媒反応前Re(IV)、B: 光触媒反応後Re(IV)、C: Re(VII)抽出

## 液-固-液反応リアクターの開発

液-固-液反応リアクターを検討する前に、疎水化に用いるシランカップリング剤の鎖長と油相への光触媒分散性の関係について調べた。図4に1-ヘキサノール6 mLと水24 mLの二相系における各光触媒粉末の分散状態を示す。シランカップリング剤未修飾のP-25は水相に分散したが、シランカップリング剤を修飾したP-25はいずれにおいても油相に分散した。この結果より、C8以上の鎖長を有するシランカップリング剤であれば、光触媒粉末の油相または界面への分散に用いることができることが示された。

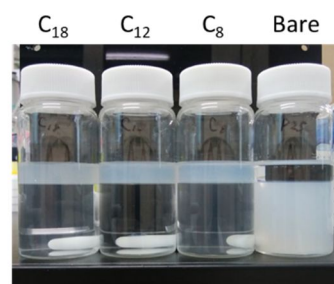


図4 1-ヘキサノール/水系における各光触媒粉末の分散

図5にエマルションフロー装置の概略図を示す。エマルションフロー法はポンプの送液のみで効率的に水と油を乳濁状態にまで混合すると共に、液滴流の速度変化により迅速に水と油を相分離できる[2]。本研究では、この装置の油相、または液液界面に光触媒を保持・分散し、高分散性を保持しつつ水処理に連続使用することを目的とした。しかし、油相に光触媒粉末を分散させた場合、光触媒粉末を含む油相がポンプ内を通過するため、ポンプの詰まりを引き起こす可能性があることが明らかとなった。よって本研究では、光触媒粉末の液液界面への保持を検討した。

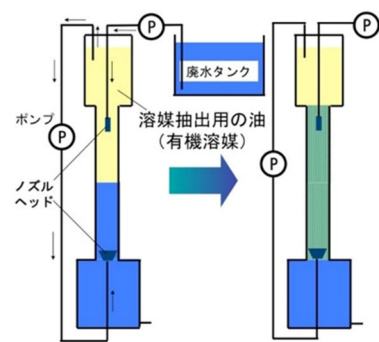


図5 エマルションフロー装置の概略図

図6に、エマルションフローリアクターと界面凝集型光触媒の組み合わせによる液-固-液反応リアクターと光触媒粉末の分散・保持挙動を示した。ここでは界面凝集型光触媒の調製に ODS (オクタデシルトリクロロシラン) を用いた。図6(a)に示すように、作成した界面凝集型P-25は油相と水相の液液界面に凝集した。これをエマルションフロー装置に導入することで、図6(b)に示すように油相-水相の混合部で分散・保持されることが明らかとなった。本装置では油相は下部に設置されたノズルから上方向に流れ、水相は上部に設置されたノズルから下方向に流れる(図5参照)。通常の光触媒粉末を用いた場合には、水相全体が光触媒粉末によって懸濁し、エマルションフロー装置下部の水相が懸濁(濁度約2000 NTU)するが、界面凝集型光触媒用いた本研究では、図6(c)に示すように、水相の濁度は殆ど上昇しなかった(濁度約2 NTU)。水相の通流量200 mL 辺りで一旦上昇しているのは、半疎水化されていない光触媒粒子が流出した為と考えられる。

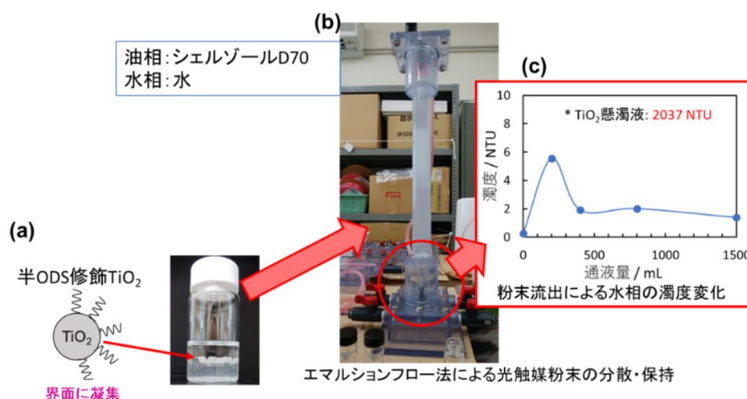


図6 液-固-液反応リアクターと界面凝集型光触媒の保持

本研究の期間内にエマルションフロー装置内部に光源を備えた液-固-液光触媒反応装置の構築には至らなかったが、液液界面に保持される微小粉末とエマルションフロー装置を複合した液-固-液反応リアクターは、光触媒以外の不均一触媒を用いた反応にも応用可能であり、極めて有用な反応装置となり得る。

- [1] S. Ikeda, Y. Kowata, K. Ikeue, M. Matsumura, B. Ohtani, Asymmetrically modified titanium(IV) oxide particles having both hydrophobic and hydrophilic parts of their surfaces for liquid-liquid dual-phase photocatalytic reactions, *Appl. Catal. A*, **265**, 69–74 (2004).

- [2] T. Nagano, H. Mitamura, Y. Yamashita, N. Yanase, H. Suzuki, H. Naganawa, Continuous Liquid-Liquid Extraction of Nickel from Simulated Electroless Nickel Plating Liquid Wastes by Using a Counter Current Emulsion Flow Extractor, *Solvent Extr. Ion Dev.*, 21, 111–117 (2014).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ueda Yuki, Kikuchi Kei, Sugita Tsuyoshi, Motokawa Ryuhei	4. 巻 37
2. 論文標題 Extraction Performance of a Fluorous Phosphate for Zr(IV) from HNO <sub>3</sub> Solution: Comparison with Tri-n-Butyl Phosphate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Solvent Extraction and Ion Exchange	6. 最初と最後の頁 347 ~ 359
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1080/07366299.2019.1638015">https://doi.org/10.1080/07366299.2019.1638015</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 MORI Masanobu, SUGITA Tsuyoshi, FUJII Kengo, YAMAZAKI Taiki, ISAKA Mayu, KOBAYASHI Kentaro, IWAMOTO Shinji, ITABASHI Hideyuki	4. 巻 34
2. 論文標題 Evaluation of Photocatalytic Abilities by Variation of Conductivity and Dimethyl Sulfoxide: Photocatalytically Active TiO <sub>2</sub> -coated Wire Mesh Prepared via a Double-layer Coating Method	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1449 ~ 1453
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.2116/analsci.18N012">https://doi.org/10.2116/analsci.18N012</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 ATANASSOVA Maria, OKAMURA Hiroyuki, EGUCHI Ayano, UEDA Yuki, SUGITA Tsuyoshi, SHIMOJO Kojiro	4. 巻 34
2. 論文標題 Extraction Ability of 4-Benzoyl-3-phenyl-5-isoxazolone towards 4f-Ions into Ionic and Molecular Media	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 973 ~ 978
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.2116/analsci.18P166">https://doi.org/10.2116/analsci.18P166</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sugita Tsuyoshi, Kobayashi Ken-ichi, Kobayashi Kentaro, Yamazaki Taiki, Fujii Kengo, Itabashi Hideyuki, Mori Masanobu	4. 巻 356
2. 論文標題 Enhanced aqueous adsorption and photodecomposition of anionic organic target by amino group-modified TiO <sub>2</sub> as anionic adsorptive photocatalyst	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 71 ~ 80
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.025">https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.025</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Tsuyoshi Sugita, Taiki Yamazaki, Mayu Isaka, Masanobu Mori
2. 発表標題 Evaluation of photocatalytic materials using flow analytical method with liquid chromatography
3. 学会等名 JASIS 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ayano Eguchi, Hiroyuki Okamura, Tsuyoshi Sugita, Yuki Ueda, Kotaro Morita, Kojiro Shimojo, Hirochika Naganawa, Naoki Hirayama
2. 発表標題 Odd-even effect of ionic liquid anion perfluoroalkyl chain length on ionic liquid chelate extraction of trivalent lanthanoids
3. 学会等名 JASIS 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takemaru Sasanuki, Tsuyoshi Sugita, Yuki Ueda, Hiroyuki Okamura, Hirochika Naganawa, Kojiro Shimojo
2. 発表標題 Selective separation of scandium from rare-earth elements with a novel carboxylic acid extractant
3. 学会等名 JASIS 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 江口綾乃、岡村浩之、杉田剛、上田祐生、森田耕太郎、下条晃司郎、長縄弘親、平山直紀
2. 発表標題 構成アニオンの側鎖長が異なるイオン液体への三価ランタノイドの抽出
3. 学会等名 平成30年度東日本分析化学若手交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 笹貴武丸、杉田剛、上田祐生、岡村浩之、長縄弘親、下条晃司郎
2. 発表標題 新規カルボン酸系抽出剤を用いたレアアースからのスカンジウムを選択的抽出分離
3. 学会等名 平成30年度東日本分析化学若手交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森勝伸、杉田剛
2. 発表標題 光触媒の水質浄化性能試験に関わる流れ分析の利用
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉田剛、下山巖
2. 発表標題 セシウムフリー鉍化法によるCs汚染鉍物の光触媒材料への変換と環境浄化への再生利用
3. 学会等名 第8回環境放射能除染研究発表会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----