

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560761

研究課題名(和文)

逆ミセル抽出を利用した水溶液中微量金属イオンのナノ粒子化回収法

研究課題名(英文)

Recovery method of trace metal ions in aqueous solutions as nano-particles by reversed micellar extraction

研究代表者

長縄 弘親 (NAGANAWA Hirochika)

独立行政法人・日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・グループリーダー

研究者番号：00354837

研究成果の概要(和文)：無極性溶媒中で生成する界面活性剤のナノサイズ分子集合体である逆ミセルを液液分配法で利用するとともに、ナノ粒子製造のためのナノ反応場として用いるための研究を行った。逆ミセル液液分配法によって、不純物が多い溶液から目的金属イオンを取り出し、ナノ粒子化することができた。また、陰イオン性界面活性剤と分子性抽出剤を組み合わせることで、金属イオンの濃縮度を下げることなく、逆ミセルのサイズを制御することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Nanometer-sized molecular assembly of reversed micelles was used for liquid-liquid extraction of metal ions and utilized as a reactive site to produce nano-particles at the same time. A target metal ion can be taken from an aqueous solution containing many metal ions as impurities and transformed into its nano-particle. In addition, the size of reversed micelles was successfully controlled without decreasing concentration level of the target metal ion by the combination of an anionic surfactant and a molecular extractant.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：有価物回収、ナノ粒子、逆ミセル、液液抽出、レアメタル、放射線誘起反応

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年のナノテクノロジーの発展に伴い、金属ナノ粒子のニーズは増大し続けている。

(2) 界面活性剤のナノサイズ分子集合体である逆ミセルは、ナノ粒子を生成させる反応場

として適している。

(3) 逆ミセル反応場を利用してナノ粒子を製造する方法としては、微量注入法が知られているが、ナノ粒子化したい金属イオンの高濃度かつ高純度な溶液を用意しなければなら

ない。

(4) 逆ミセルをナノ粒子生成のための反応場というだけではなく、目的とする金属イオンを高選択的に抽出する場としても利用することで、多種多様な金属イオンが不純物として共存する中（たとえば、廃液）から、少量の目的金属イオンだけを選別してナノ粒子化することが可能になると期待できる。

(5) 以前の研究から、逆ミセルを利用したシナジー逆ミセル系では、非常に大きな抽出能と優れた選択的分離能が発現することがわかっている。

2. 研究の目的

逆ミセルを利用した液液分配により、模擬廃液から目的とする金属イオンの抽出・分離とナノ粒子化を行い、生成したナノ粒子を電子顕微鏡などで観測するとともに、ナノ粒子の生成条件を最適化する。また、ナノ粒子化の手法として、還元剤などの試薬を用いる方法に加えて、試薬を使わず放射線誘起反応によりナノ粒子を生成させる方法も検討する。ナノ粒子の精製も含め、廃液から目的金属のナノ粒子を製造するための一環した手法の構築を目指す。

3. 研究の方法

(1) 種々の金属イオンの抽出・分離実験：

種々の金属イオンを含む模擬廃液（たとえば、めっき廃液を模擬したもの）を調製し、シナジー逆ミセル系での分配データを取得する。得られたデータを解析して、用いる試薬の種類や濃度、抽出時の水相の液性（pH やイオン強度）等の条件を最適化する。

(2) 逆ミセル系での基礎データの取得：

生成する逆ミセルのサイズ、有機相中の水の濃度（逆ミセル内部に存在する内核水相のサイズに依存）といった基礎データの取得に基づき、逆ミセルの形成や金属イオン抽出のメカニズムを解明する。

(3) 逆ミセル反応場でのナノ粒子化実験：

還元剤などの化学試薬を用いて、逆ミセルに取り込んだ金属イオンをナノ粒子化するための実験を行う。得られたデータを解析して、ナノ粒子化のための条件の最適化を行う。

また、化学試薬を用いず、放射線誘起反応を利用してナノ粒子を生成させる方法にも挑戦する。

4. 研究成果

(1) 種々の金属イオンの抽出・分離実験：

めっき廃液中の貴金属（金 Au、白金 Pt、パラジウム Pd）を対象として、鉄 Fe、銅 Cu、ニッケル Ni、亜鉛 Zn などの不純物を多量に含むめっき廃液模擬液中から高選択的に抽出した。この実験では、陽イオン型界面活性剤であるテトラオクチルアンモニウムブロマイド（TOAB）と分子性の多座配位抽出剤であるテトラオクチルジグリコールアミド（TODGA）を組み合わせた。TOAB のみでは、Au、Pt、Pd のすべてを抽出してしまうが、TOAB と TODGA を組み合わせて用いると、Au を高選択的に抽出・分離することができ、且つ Pt と Pd もある程度は分離できることがわかった。また、貴金属以外にも、カドミウム Cd を対象とした逆ミセル抽出・ナノ粒子化実験も行った。カドミウムの抽出剤として、8-キノリノール誘導体を用いることで、鉄 Fe、亜鉛 Zn、クロム Cr などの不純物が多く存在する中から、高選択的にカドミウムを抽出することができた。

(2) 逆ミセル系での基礎データの取得：

レアアースであるユウロピウム Eu を対象として、逆ミセルに抽出・分離するとともに、逆ミセルの粒径を制御するための研究を行った。陰イオン型界面活性剤であるビス（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸（AOT）と分子性の2座配位抽出剤であるジアミド化合物（DA）を組み合わせて用いることで、Eu を高選択的に逆ミセルに濃集できることがわかった。また、DA の濃度を変化させることで、逆ミセルサイズを制御できることがわかった。この方法を用いることで、逆ミセル内への Eu の濃集度を下げることなく逆ミセルサイズを小さくできることがわかった。なお、逆ミセルの粒径は動的レーザー光散乱法により測定した。

(3) 逆ミセル反応場でのナノ粒子化実験：

TOAB/TODGA 逆ミセル抽出系により貴金属

を抽出した後、還元剤（たとえば、ヒドラジン）を加えることで逆ミセル内における貴金属のナノ粒子を生成させた。生成したナノ粒子は、逆ミセルを含む有機相の溶媒であるイソオクタンをエバポレータで蒸発させた後、エタノールで洗浄することで精製した。精製後のナノ粒子は、透過型電子顕微鏡（TEM）にて観測した。さらに、8-キノリノール誘導体を用いた Cd の逆ミセル抽出の後にも、逆ミセルが共存する有機相に硫化ナトリウム等を加えることで、逆ミセル内にナノ粒子を生成させた。また、放射線を利用した金属ナノ粒子生成の可能性を反応論的に明らかにするため、ガンマ線の定常照射による逆ミセル内核水相のサイズ変化を調べるとともに、電子線ライナックによるナノ秒パルスラジオリス法を用いて、金属イオンの還元を引き起こす水和電子の過渡吸収を観測し、放射線を利用した金属ナノ粒子生成における水和電子の役割について検討した。

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〕 なし

〔学会発表〕（計1件）

①長縄弘親：第22回イオン交換セミナー（講師）：イオン交換を原理とする液液抽出とその応用（2009年7月：東京工業大学）

〔図書〕（計1件）

①長縄弘親、他：レアメタル・希少金属リサイクル技術の最先端-ナノ・有機・メタラジーが広げるリサイクル技術-：第1章 溶液反応：3 分子認識、超分子を用いたレアメタル抽出、2011年
（一部、本研究に関連）

〔産業財産権〕

○出願状況 なし

○取得状況 なし

〔その他〕 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長縄 弘親 (NAGANAWA HIROCHIKA)

独立行政法人・日本原子力研究開発機構・

原子力基礎工学研究部門・研究主席

研究者番号：00354837

(2) 研究分担者

永石 隆二 (NAGAISHI RYUJI)

独立行政法人・日本原子力研究開発機構・

原子力基礎工学研究部門・研究主幹

研究者番号：00354895

(3) 連携研究者

なし