

令和元年6月5日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00619

研究課題名(和文) 液液界面反応を利用した金属リサイクル技術の開発と中空ナノ粒子構造体の創製

研究課題名(英文) Development of metal recycling technique utilizing liquid-liquid interface reaction and fabrication of hollow nanomaterials

研究代表者

下条 晃司郎 (SHIMOJO, Kojiro)

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・研究副主幹

研究者番号：50414587

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、産業廃棄物から金イオンをリサイクルし、さらに回収した金イオンからナノ材料を合成することを目指した。5種類の抽出剤を開発したところ、テトラオクチルジグリコールアミド(TODGA)が金イオンに対して高い抽出分離能を示した。さらに、TODGAと界面活性剤AOTからなる混合マイクロエマルジョンを用いて、模擬産業廃液から金イオンのみを選択的に抽出することに成功した。マイクロエマルジョンに抽出された金イオンを還元したところ、単一な金ナノ粒子が得られた。しかしながら、中空を有するナノ材料を得ることはできなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では安定確保が困難である金を産業廃棄物からリサイクルすることで、環境保全および資源の有効利用を目指すものである。環境・資源の視点から社会的に意義があり、資源循環システムの構築による持続可能な社会づくりへの貢献が期待できる。さらに、回収した金をナノ材料として再資源化することは学術的にも価値も高く、センシング、医療、フォトニクス材料などへの応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we tried to recycle gold ions from industrial wastes and to synthesize nanomaterials from the recovered gold ions. Among five kinds of extractants which we have developed, N,N,N',N'-tetra(n-octyl)diglycolamide (TODGA) showed high extraction separation performance for gold ions. Furthermore, we have succeeded in extracting selectively only gold ions from simulated industrial waste using microemulsions consisting of TODGA and surfactant AOT. Monodisperse gold nanoparticles were obtained by reduction of gold ions concentrated in the microemulsions. Unfortunately, the new method in this study failed to synthesize hollow nanomaterials.

研究分野：分離化学

キーワード：ナノ材料 廃棄物再資源化 抽出分離 エマルジョン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金は優れた物性(導電性、耐食性、展性など)により、工業金属として様々な分野で使用されている。しかし、そのニーズの高まりと稀少性から、価格は高騰し、その安定確保が大きな課題となっている。一方、我が国は金属資源に乏しいと言われているが、産業廃棄物には金属鉱山と並ぶ優良な2次資源が含まれている。例えば日本の使用済み製品に含まれる金資源は、世界埋蔵量の16%に達すると予想されており、日本は世界有数の資源国となる。このため、金属資源のリサイクルは資源の安定確保、さらには廃棄物処理による環境保全にも繋がり、日本の産業にとって極めて重要である。

産業廃棄物から高価な金のみをリサイクルするためには高度な分離技術が必要とされるが、有望な手法の1つに溶媒抽出法がある。溶媒抽出法は他の分離法に比べて、高濃度の金属を回収でき、また大量の水溶液を迅速かつ連続的に処理可能であることから生産性が高い特徴がある。しかし、金は高濃度の塩酸溶液中でクロロアニオン(AuCl_4^-)として存在し、白金族金属と化学的に類似するため、既存の抽出剤でそれぞれを相互分離することが困難である。そのため、金イオンに対して高い抽出分離能を有する抽出剤が望まれている。

一方、ナノサイズまで小さくした金属は、原子ともバルク状態とも異なる特異的な化学・物理特性を有することが知られている。例えば、金ナノ粒子は、可視領域の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に誘起されて鮮やかな赤色を呈し、粒子サイズや形状に依存して色が変化する分光学的性質を有している。また、それ以外にも酸化還元触媒特性、蛍光消光作用、表面増強ラマン散乱(SERS)といった特有の性質をもつため、触媒反応や高感度分光分析法といった様々な分野での応用が期待されている。さらに近年では、構造制御が高度化し、空洞を有する中空金ナノ粒子や nano-cage といった、より複雑な金ナノ構造体が創製され、フォトニクスやセンシングへの応用ならびに新たな機能開拓に向けた研究が行われている。

2. 研究の目的

本研究は、稀少性から安定確保が困難である金イオンを産業廃棄物からリサイクルすることで、環境保全および資源の有効利用を目指すことである。さらに、金イオンを回収するだけでなく、ナノマテリアルとして期待されている中空ナノ粒子として資源化することに挑戦する。具体的には、様々な金属イオンから金イオンのみを選択的に分離可能な抽出剤を開発する。その後、抽出剤と界面活性剤からなる混合マイクロエマルジョンを用いて溶媒抽出法により、金イオンを選択的に回収する。さらに、マイクロエマルジョンによって形成されるナノスケールの内水相/有機相の液液界面を反応場として還元を行い、抽出した金イオンから中空金ナノ粒子の合成に挑戦する。

3. 研究の方法

本研究は次の2つの項目について主に検討を行った。

(1) 溶媒抽出法を用いた金イオン(III)の抽出分離

様々な金属イオンを含んだ水溶液から Au(III)を選択的に抽出するためには、用いる抽出剤が重要であり、その抽出剤によって金属分離プロセスの成否が決まると言っても過言では無い。そこで、本研究では、ジグリコールアミド酸型酸性抽出剤 *N,N*-dioctyldiglycolamic acid (DODGAA)、ジチオグリコールアミド酸型酸性抽出剤 *N,N*-dioctylthiodiglycolamic acid (DOTDGAA)、リン酸化アミド型酸性抽出剤(2-(dioctylamino)-2-oxoethoxy)methylphosphonate (DOAOBPA)、ジアミド型酸性抽出剤 tetra(*n*-octyl)nitriloacetic acid diacetamide (TONAADA)、ジグリコールアミド型中性抽出剤 *N,N,N',N'*-tetra(*n*-octyl)diglycolamide (TODGA)の合計5種類の抽出剤を新規に合成し、Au(III)の抽出挙動について検討した。各抽出剤の分子構造を図1に示す。有機相は希釈剤としてイソオクタンを使用し、各抽出剤の濃度はそれぞれ10 mMに調整した。水相はNaClによりCl⁻濃度を0.1 Mと一定に保ちつつ、酢酸バッファーでpHを調整し、Au(III)濃度は0.01 mMとした。有機相と水相を等体積混ぜ合わせ、平衡に達するまで振盪を行い、水相を分取して、金属イオン濃度をICP-MSにより測定した。

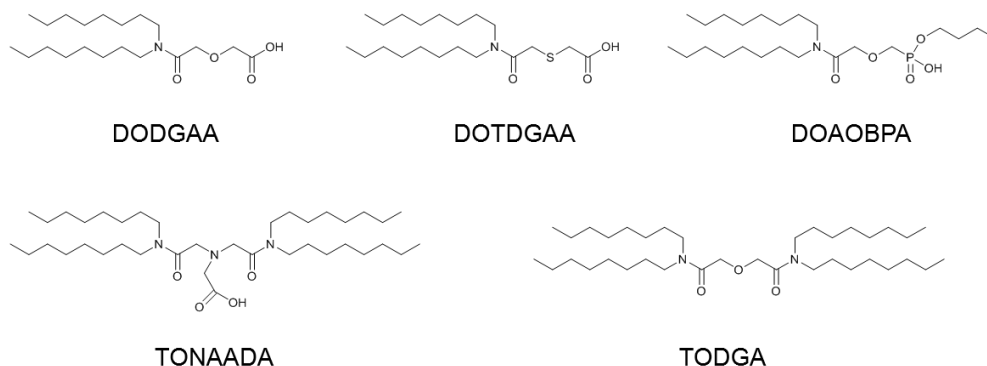


図1 抽出剤の構造

(2) 抽出剤と界面活性剤からなる混合マイクロエマルジョンを用いた金ナノ構造体の合成

抽出剤として TODGA、界面活性剤として AOT からなるマイクロエマルジョンを形成させ、水相から Au(III)の抽出を行った。次に有機相を分取し、還元剤としてヒドラジンを添加し、抽出された Au(III)の還元を行った。得られた金ナノ構造体は UV-vis、TEM、DLS を用いて、吸収スペクトル、形状、粒子径などを測定した。

4. 研究成果

(1) 溶媒抽出法を用いた金イオン(III)の抽出分離

本研究で開発した 5 種類の抽出剤を用いて、下記のような Au(III)の抽出挙動が得られた。

DODGAA

Au(III)に対して 50%程度しか抽出できず、定量的な抽出はできなかった。しかし、他の白金族金属 Pd(II)や Pt(IV)は全く抽出できないため、白金族金属からの Au(III)の分離には有効であることが示唆された。

DOTDGAA

DODGAA のエーテル酸素を硫黄に置換した DOTDGAA はソフトドナー性が向上するため Au(III)との相互作用が強くなり、Au(III)を定量的に抽出することが可能となった。しかし、Pd(II)に対しても定量的な抽出が可能となり、Au(III)の分離ができなくなった。一方、Pt(IV)はほとんど抽出されなかった。

DOAOBPA

強酸領域で Au(III)を定量的に抽出し、酸性度が低下するにつれて抽出率が低下した。一方、Pd(II)や Pt(IV)は全く抽出されず、白金族金属からの Au(III)の分離には有効であることが示めされた。

TONAADA

強酸から弱酸領域の広い範囲で Au(III)に対して高い抽出能を示した。しかし、Pd(II)や Pt(IV)に対しても定量的に抽出するため、Au(III)の分離はできなかった。

TODGA

1 M HCl から定量的に Au(III)を抽出可能で、かつ Pd(II)や Pt(IV)との分離が可能であった。また、同条件で Fe³⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺との分離も可能であり、用いた 5 種類の抽出剤の中では、Au(III)の抽出分離に最も優れていた。

(2) 抽出剤と界面活性剤からなる混合マイクロエマルジョンを用いた金ナノ構造体の合成

抽出剤として TODGA、界面活性剤として AOT を用いて混合マイクロエマルジョンを形成させたところ、酸性領域で混合マイクロエマルジョンは安定であることを確認した。この混合マイクロエマルジョンを用いて模擬産業廃液として、AuCl₄⁻、PtCl₆²⁻、PdCl₄²⁻、Zn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Fe³⁺合計 7 種の金属イオンを含む塩酸溶液からの各金属イオンの抽出を行ったところ、Au(III)のみを選択的に抽出し、他の金属イオンは全く抽出されないため、Au(III)の分離が可能であった。また、抽出メカニズムを解明するために、塩酸濃度依存性および TODGA 濃度依存性に関する Slope 解析を行った。その結果、塩酸濃度依存性において塩酸濃度と分配比間の傾きが 1 となり、AuCl₄⁻ 1 つが抽出される際に、1 つのプロトンとイオン対をしていることが分かった。一方、TODGA 濃度依存性において TODGA 濃度と分配比間の傾きが 2 となり、AuCl₄⁻と TODGA が 1 : 2 錯体を形成していることが明らかとなった。以上より、TODGA による AuCl₄⁻の抽出平衡式は次式のように表すことができる。



白金族金属から Au(III)の分離が可能である理由は、AuCl₄⁻、PtCl₆²⁻、PdCl₄²⁻中で 1 価のアニオンである AuCl₄⁻がプロトンとのイオン対抽出に有利であるため、選択的に抽出されたものと考えられる。

続いて、TODGA と AOT から構成される混合マイクロエマルジョンによって模擬廃液から抽出された Au(III)を用いて金ナノ構造体の合成を行った。Au(III)が抽出されたマイクロエマルジョンに還元剤を加えたところ、溶液の色が薄黄色から赤色へと変化した。紫外・可視吸収スペクトルを測定した結果、520 nm の波長に表面プラズモン共鳴に起因する吸収ピークが観測された。また、TEM により試料を観察したところ、均一で単分散な金ナノ粒子ができており、元素分析の結果、金のみが含まれていることを確認した。さらに DLS により粒径測定を行った結果、平均粒径が約 7 nm であることが分かった。しかし、得られた金ナノ構造体は中空を有しておらず、ナノ粒子であった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

K. Shimojo

“Solvent Extraction in Analytical Separation Techniques”

Anal. Sci., 34, 1345–1346 (2018), 査読有,

DOI: <https://doi.org/10.2116/analsci.highlights1812>
M. Atanassova, H. Okamura, A. Eguchi, Y. Ueda, T. Sugita, K. Shimojo
“Extraction Ability of 4-Benzoyl-3-phenyl-5-isoxazolone towards 4f-Ions into Ionic and Molecular Media”
Anal. Sci., 34, 973–978 (2018), 査読有,
DOI: <https://doi.org/10.2116/analsci.18P166>
T. Sugita, I. Fujiwara, H. Okamura, T. Oshima, Y. Baba, H. Naganawa, K. Shimojo
“A Comprehensive Extraction Study Using a Mono-alkylated Diglycolamic Acid Extractant: Comparison Between a Secondary Amide Group and a Tertiary Amide Group”
Solvent Extr. Res. Dev., Jpn., 24, 61–69 (2017), 査読有,
DOI: <https://doi.org/10.15261/serdj.24.61>
H. Okamura, N. Aoyagi, K. Shimojo, H. Naganawa, H. Imura
“Role of Tf₂N⁻ anions in the ionic liquid–water distribution of europium(III) chelates”
RSC Adv., 7, 7610–7618 (2017), 査読有,
DOI:10.1039/c6ra27208h
下条晃司郎
“イオン交換能を有する金属分離試薬の開発とそれを固定化した金ナノ粒子による比色分析法への展開”
日本イオン交換学会誌, 28, 1-10 (2017), 査読有,
DOI: <https://doi.org/10.5182/jaie.28.1>
K. Shimojo, I. Fujiwara, K. Fujisawa, H. Okamura, T. Sugita, T. Oshima, Y. Baba, H. Naganawa
“Extraction Behavior of Rare-earth Elements Using a Mono-alkylated Diglycolamic Acid Extractant”
Solvent Extr. Res. Dev., Jpn., 23, 151–159 (2016), 査読有,
DOI: <https://doi.org/10.15261/serdj.23.151>

[学会発表](計10件)

下条晃司郎, 笹貫武丸, Sebastian Schöne, 杉田剛, 岡村浩之, 池田篤史
“酸解離型ジアミド系配位子によるレアアースの抽出分離と錯体構造の解明”
化学工学会第84年会, 2019
K. Shimojo
“Acidic amide-type extractants for metal transfer”
2017 International Symposium on Separation Science and Technology, 2017
K. Shimojo, H. Okamura, H. Imura, H. Naganawa
“Extraction and Detection of Cd Ions Using Fluorescence Macrocyclic Receptor into Ionic Liquids”
ISEC 2017 The 21st International Solvent Extraction Conference, 2017
下条晃司郎, 藤原伊織, 杉田剛, 上田祐生, 岡村浩之, 大島達也, 馬場由成, 長縄弘親
“チオジグリコールアミド酸型抽出剤の網羅的抽出特性評価：ソフトドナーの影響”
日本分析化学会第66年会, 2017
下条晃司郎, 矢部誠人, 杉田剛, 岡村浩之, 大橋朗, 長縄弘親
“カリックス[4]アレーンジグリコールアミド酸誘導体：ランタノイド抽出への応用”
日本化学会第97春季年会, 2017
下条晃司郎, 杉田剛, 岡村浩之, 長縄弘親
“三座配位構造を持つリン酸系配位子の開発と金属抽出特性”
化学工学会第82年会, 2017
下条晃司郎, 杉田剛, 矢部誠人, 岡村浩之, 大橋朗, 長縄弘親
“四座配位構造を持つ酸解離型ジアミド系配位子の開発と抽出特性の網羅的検討”
第35回溶媒抽出討論会, 2016
下条晃司郎, 杉田剛, 矢部誠人, 岡村浩之, 大橋朗, 長縄弘親
“酸解離型ジアミド系配位子の開発と金属イオン抽出特性の評価”
日本分析化学会第65年会, 2016
K. Shimojo, T. Sugita, H. Okamura, H. Naganawa
“Diglycolamic Acid-type Extractant for Rare-earth Elements”
International Symposium on Lanthanide Coordination Chemistry 2016 (ISLCC 2016), 2016
K. Shimojo
“Development of Extraction Separation Systems Using Ionic Liquids”
2nd German – Japanese Microsymposium "Solvent Extraction: From Fundamentals to Applications", 2016

[図書](計1件)

岡村浩之, 下条晃司郎, シーエムシー出版, “イオン液体を用いた溶媒抽出法と協同効果”
イオン液体研究最前線と社会実装, 2016, 220-227

〔産業財産権〕

出願状況（計4件）

名称：METHOD FOR SYNTHESIZING TETRAALKYLNITRILACETIC ACID DIACETAMIDE COMPOUND

発明者：下条晃司郎、長縄弘親

権利者：日本原子力研究開発機構

種類：特許

番号：16/131479

出願年：2018

国内外の別：外国

名称：METHOD FOR SYNTHESIZING TETRAALKYLNITRILACETIC ACID DIACETAMIDE COMPOUND

発明者：下条晃司郎、長縄弘親

権利者：日本原子力研究開発機構

種類：特許

番号：201811101418.6

出願年：2018

国内外の別：外国

名称：METHOD FOR SYNTHESIZING TETRAALKYLNITRILACETIC ACID DIACETAMIDE COMPOUND

発明者：下条晃司郎、長縄弘親

権利者：日本原子力研究開発機構

種類：特許

番号：2018/5628

出願年：2018

国内外の別：外国

名称：テトラアルキルニトリロ酢酸ジアセトアミド化合物の合成方法

発明者：下条晃司郎、長縄弘親

権利者：日本原子力研究開発機構

種類：特許

番号：特願 2017-182484

出願年：2017

国内外の別：国内

取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

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。