

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K12630

研究課題名(和文)有機王水を用いた液相還元法による貴金属のナノ・マイクロ粒子の製造

研究課題名(英文)Production of precious metal micrometer-sized particles by liquid-phase reduction method using organic aqua regius

研究代表者

松野 泰也(Matsuno, Yasunari)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50358032

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文):近年、提案者は、有機王水を用いた貴金属精錬法を開発した。本研究は、有機王水を用い貴金属(Au, Pd等)を溶解し、水溶液等の添加による液相還元法により、貴金属のナノ・マイクロ粒子を製造することを目的とする。1) 有機王水に溶解した貴金属の還元条件の違いによる析出物の形状の違いの定量化とマッピング、2) 大気圧走査電子顕微鏡(Atmospheric Scanning Electron Microscope, ASEM)を利用したその場観察による粒子成長のメカニズムの解析を行った。

研究成果の概要(英文):The author has developed a novel method for refining precious metals using "organic aqua regius". In this work, investigated was the production of precious metal, e.g. Au, Pd, micrometer-sized particles by liquid-phase reduction method using organic aqua regius. The particle shapes sorted by the dissolution and precipitation conditions were categorized. In-situ observation of gold particle formation in the solution phase was conducted using atmospheric scanning electron microscopy (ASEM).

研究分野：リサイクル工学

キーワード：貴金属 液相還元 マイクロ粒子 その場観察 ジメチルスルホキシド 塩化銅

1. 研究開始当初の背景

金(Au)、パラジウム(Pd)等の貴金属のナノ粒子・マイクロ粒子の製造方法に関する研究が盛んに行われている。本研究の提案者は、ハロゲン化銅含有有機溶媒(ジメチルスルホキシド, DMSO)を用いた貴金属リサイクルプロセスを開発した。この溶媒は、金を溶かす有機溶媒であることから「有機王水」と呼んでいる。このプロセスは、Au等の貴金属と銅(Cu)イオン($I \leftrightarrow II$)の酸化還元電位が有機溶媒と水溶液で逆転することを利用するものである。貴金属の溶解と析出反応をサイクリックに進めることで、溶媒を繰り返し使用することが可能であり、経済的かつ環境調和型のプロセスを構築できる。

上記のプロセスでは、Auを溶解した後、共存するCuイオンを共析出させないためにpHを4以下に調整した酸水溶液を添加すれば、純度がほぼ100%のAuを析出できることが分かっている。その際に添加する酸の種類や濃度により、析出するAuが凝集体になったり、マイクロサイズの球状およびコンパクトウ状の粒子になったりと大きな違いが出ることを発見した。生成するAu粒子は安定であり、再現性も得られている。このプロセスは、有機王水中に溶解した貴金属を、水溶液を添加することで析出させる液相還元法とみなすことができる。操作が非常に容易で、経済的かつ環境調和性の優位性を持つ。

本研究はこのプロセスを利用する貴金属の機能性ナノ・マイクロ粒子の製造法を研究する。

2. 研究の目的

本研究の目的は、提案者が開発した有機王水を用いた溶解と水溶液等の添加による液相還元法により貴金属(Au, Pd等)のナノ・マイクロ粒子を製造することを目的とする。具体的には、1) 有機王水に溶解した貴金属の還元条件の違いによる析出物の形状の違いの定量化とマッピング、2) 大気圧走査電子顕微鏡(Atmospheric Scanning Electron Microscope, ASEM)を利用したその場観察による粒子成長のメカニズムの解析の課題に取り組む。

3. 研究の方法

(1) 有機王水に溶解した貴金属の還元条件の違いによる析出物の形状の違いの定量化とマッピング

① Au

0.1–0.3 MのCuCl₂および0–0.3 MのNaClを溶解したDMSO溶媒を用い、343 Kにて0.029–0.059 MのAuを溶解させ、常温に戻した(Au含有DMSO溶媒)。次に、0.70–2.0 MのHClおよび0–4.4 MのNaClを溶解させた水溶液(塩酸水溶液)を調整した。

上記のAu含有DMSO溶媒と塩酸水溶液を、常温で同体積ずつ混合させることで、溶解したAuを液相還元させた。さらに、ろ過、

乾燥させ、得られたAuをSEMにて観察することで形状を測定した。その際に、Auの溶解量や溶媒中のClイオンの濃度などを変化させ、得られた粒子の粒径・粒形状と比較することで溶解・析出条件をマッピングした。

② Pd

0.2 MのCuCl₂、0.2 MのNaClのDMSO溶媒にPdを飽和させた。この溶媒に0.1–2.0 Mクエン酸水溶液30 mLを添加しPdを還元した。クエン酸水溶液とDMSO溶媒は速やかに混和した。

(2) ASEMを利用したその場観察による粒子成長のメカニズムの解析

ASEMとは、産業技術総合研究所が日本電子と共同開発した電子顕微鏡であり、窒化シリコン(SiN)薄膜が底に配置されたディッシュ(ASEMディッシュ)と倒立走査電子顕微鏡を用いることで、ディッシュ下の電子線検出部を真空に保つとともに、ディッシュより上は大気開放状態にすることができる。(図1) それゆえ、開放大気下や水中のサンプルを観察することが可能である。

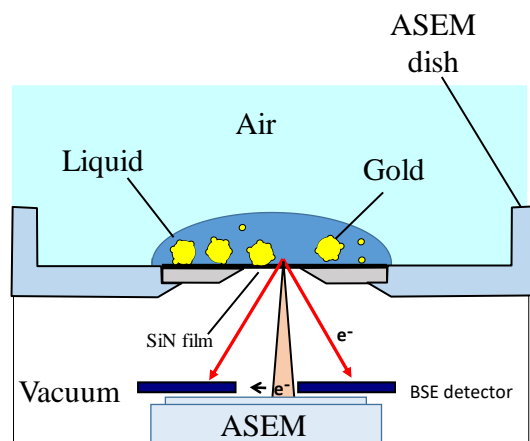


図1 ASEMの概略図

① Au

Au含有DMSO溶媒50 μLをマイクロピペットで採取し、予めエッペンに採取していた50 μLの塩酸水溶液と混合し、Auの液相還元を開始させた。その後、溶液を素早くASEMディッシュに戻して観察を開始した。なお溶媒は、ASEMディッシュ上で、概ね高さ2 mm、直径4 mmの液滴を形成した。

電子線の加速電圧は20 kVとした。観察は動画で記録するとともに、静止画にでも記録を行った。動画は、3000倍、間隔は0.5 s(2 frames/sec)、静止画は、3,000–30,000倍にて撮影した。

② Pd

CuCl₂が0.2 M、NaClが0.2 Mとなるよう調製したDMSOにPdを飽和溶解させた溶媒40 μLを、マイクロピペットでASEMディッシュ上に垂らした後、ASEMの焦点をデ

イッシュに合わせた。次に、ディッシュ上の DMSO 溶媒をマイクロピペットでエッペンに回収し、予めエッペンに採取していた 2.0 M クエン酸水溶液 120 μ L と混合した後、すばやくディッシュ上に戻した。その後、ASEM にて溶液中の粒子を観察した。

4. 研究成果

(1) 有機王水に溶解した貴金属の還元条件の違いによる析出物の形状の違いの定量化とマッピング

① Au

溶解 Au 濃度、および Cl⁻イオン濃度と析出粒子の関係を、図 2 に示す。図中、球状の粒子が析出した条件を○で、コンペイトウ状粒子が析出した条件を×で、双方が混在して析出した条件を▲で示す。

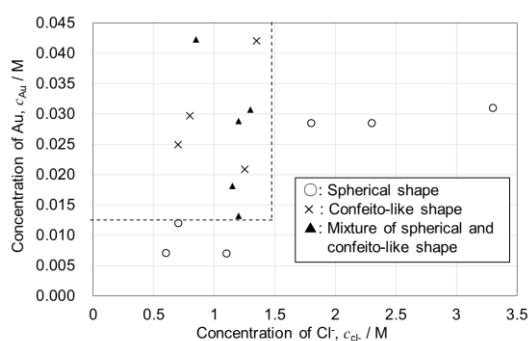


図 2 溶解 Au 濃度、および Cl⁻イオン濃度と析出粒子の関係

図からわかる通り、溶解 Au 濃度が 13 mM 以上、および Cl⁻イオン濃度が 1.5 M 以下の領域においてのみ、コンペイトウ状の粒子が析出することが確認された。

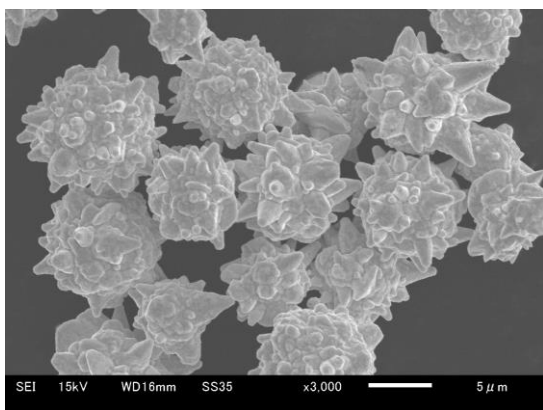


図 3 コンペイトウ状の Au のマイクロ粒子

② Pd

各クエン酸濃度の水溶液の添加により得られた粒子の SEM 像を図 4 に示す。還元 0.1 M および 0.5 M クエン酸水溶液を用いることで、およそ 0.5 μ m 程度の多角形状マイクロ粒子が得られたことが分かった。さらに、1.0 M および 2.0 M クエン酸水溶液を用いることで、0.5 μ m 程度の球状粒子が得られた。

以上の結果より、添加する水溶液のクエン酸濃度により粒子の形状を制御できることが示された。

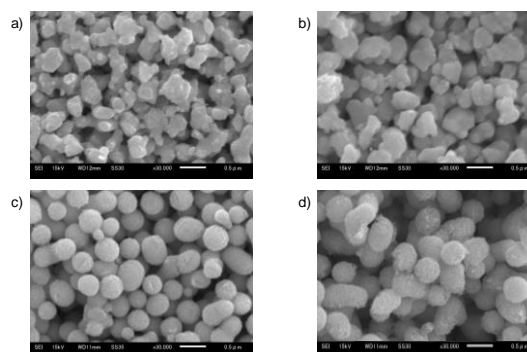


図 4 クエン酸水溶液の添加で得られた粒子の SEM 像 クエン酸の濃度(M) : a) 0.1, b) 0.5, c) 1.0, d) 2.0

(2) ASEM を利用したその場観察による粒子成長のメカニズムの解析

① Au

金含有 DMSO 溶媒と塩酸水溶液を用いた液相還元法による Au のマイクロ粒子生成を、大気圧電子顕微鏡 ASEM によりその場 (in-situ) 観察することに初めて成功した。

Au マイクロ粒子は、液相還元開始してから 60 秒後には既に生成していることが観測され、概ね 30 分程度で粒子の生成と粒成長は終了していることが示された。液相中での粒径は概ね 1 μ m 程度で、それ以上大きな粒子は観察されなかった。(図 5) 4.1.1 では、球状粒子が生成すると報告していた領域においても、in-situ で観察によりコンペイトウ状に成長していることが分かった。液相にて生成したコンペイトウ状粒子が、その後、ろ過、洗浄、乾燥工程を経た際に球状粒子へと変化したものと考えられる。球状粒子の生成のメカニズムについては、今後の検討課題である。

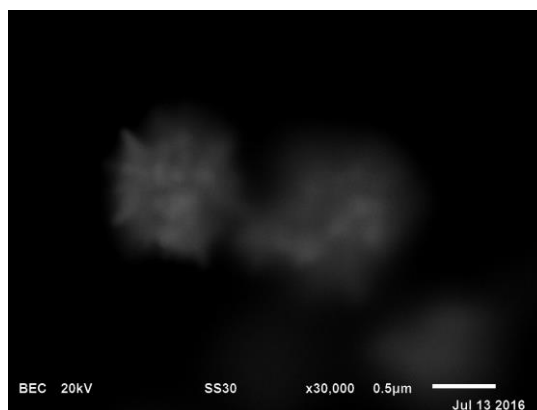


図 5 ASEM で観察された Au マイクロ粒子

② Pd

Pd 粒子が白い像として画像内で観測された。6 分の時点で既にサブミクロンサイズの粒子が析出していることが分かる。その後、時間の経過とともにディッシュ上で観測で

きる粒子の数が増えた。溶液の混合から 25 分経過後には、新たに観測される粒子はほとんどなくなり、粒子の生成・成長は概ね終了していた。なお、溶液中で球状粒子が数珠繋ぎに連なっている様子が観察された (図 6)。Pd 粒子は溶液中で珊瑚状の構造体を形成しており、乾燥過程においてマイクロサイズの粒子へと変形していることが示唆された。

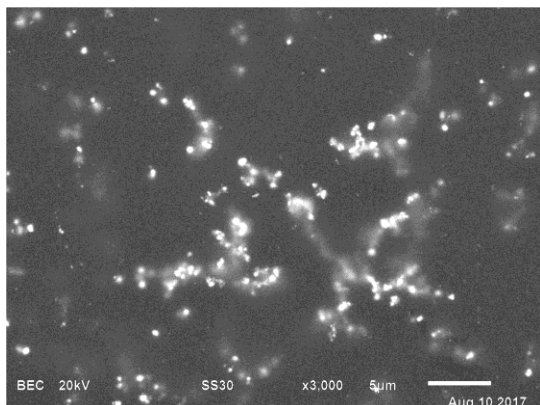


図 6 ASEMで観察されたPdマイクロ粒子

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 2 件)

- 1) Yasunari Matsuno, Eri Okongi, Akihiro Yoshimura, Mari Sato and Chikara Sato, In-Situ Observation for Formations of Gold Micrometer-Sized Particles in Liquid Phase Using Atmospheric Scanning Electron Microscopy, Materials Transactions, 査読有, 59, (2018) 146-149
- 2) 松野泰也、小此木江里、吉村彰大、佐藤真理、佐藤主税、大気圧走査電子顕微鏡 ASEMによる液相での金のマイクロ粒子生成の in-situ 観察、日本金属学会誌、査読有、81 (4), (2017) 191-195

[学会発表] (計 1 件)

- 1) 米浪拓輝、松野泰也、有機王水を利用したパラジウムマイクロ粒子製造プロセスの開発、化学工学会第 49 回秋季大会、名古屋大学 (愛知) (2017)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松野 泰也 (Matsuno, Yasunari)
千葉大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：50358032

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

佐藤 主税 (Sato, Chikara)