

補助事業名 環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業（平成 25 年度～平成 27 年度）

所管 環境省

研究課題名 溶媒抽出技術を基盤とする電子機器廃パネルからの環境保全型レアメタル循環システムの構築

課題番号 3K133005

研究代表者名 馬場由成（宮崎大学）

国庫補助金 58,880,000 円（うち平成 27 年度：25,565,000 円）

研究期間 平成 25 年 4 月 1 日～平成 28 年 3 月 31 日

本研究のキーワード 溶媒抽出技術、廃電子機器、廃パネル、資源循環、レアメタル、選択的抽出剤、抽出剤包接高分子膜、能動輸送、抽出剤-シリカハイブリッド吸着材、分離回収システム

研究分担者 松下洋一（宮崎大学）
菅本和寛（宮崎大学）
大榮 薫（宮崎大学）
岩熊美奈子（都城工業高等専門学校）

研究概要

1. はじめに

これからの日本が持続的な経済発展を続け、循環型社会を構築するためには地球環境をめぐる環境問題を克服し、廃棄物の発生抑制（Reduce）、部品等の再利用（Reuse）、使用済み製品の原料の再利用（Recycle）のいわゆる「3R」の積極的な推進が重要なポイントである。特に金属資源のない日本にとって、レアメタルの安定供給確保は重要な課題である。特にレアメタルの中でも世界の埋蔵量の 61%が「都市鉱山」として日本にあると言われている In は、半導体特性、電気伝導性、透明性等の特異な性質を示すことから、小型電子機器のパネルの透明電極 ITO に使用されている。最近では薄膜型太陽電池パネルにも使用され、IT 産業の発展と共にその需要が急速に伸びている。そこに含まれる In は、資源のない日本にとって高品質のレアメタル資源となる。したがって、電子機器の廃パネルや太陽電池廃パネルからの In のリサイクル技術の開発は急務であり、環境保全の観点からも廃棄物の減量化とともに資源の有効利用を推進するために、その実用化を急がねばならない。

今までに、金属加工業から排出される廃液や使用済みの廃電子機器に含まれるレアメタルを分離・回収する試みは、沈殿法、セメンテーション法、イオン交換法、キレート樹脂などに代表される分離法が用いられてきた。しかし、従来の沈殿法やセメンテーション法では高純度のものを得るには、多くの薬剤を必要とし、処理工程が長く金属を得るまでに時間がかかることなどの欠点があった。一方、イオン交換やキレート樹脂などの吸着法ではスラッジの減容化はできるものの、共存イオン（酸化剤、還元剤、有機酸等）の影響を受け、キレート樹脂が持っている能力（吸着選択性や吸着容量）を十分に発揮できないこと、あるいは吸着材を再生できない場合もあり、基体である合成高分子の処理コストが非常に高くなることなど、多くの問題点が上げられている。1970 年代に入り溶媒抽出による分離精製技術の工業化が研究され、操作がきわめて簡単で処理時間が短くなった。溶媒抽出は、一つの溶質が二つの液相間に分配する現象を利用した物質分離および濃縮のための操作である。二相は互いにほとんど混じり合わない溶媒で、一つの相が水溶液、他相が有機溶媒であるとき、水溶液に溶解しているいろいろな金属イオンのうち特定の金属イオンだけを有機溶媒中に移動させることによって分離する方法である。そのため溶媒抽出法は金属工業、原子力工業、湿式精錬などの多くの分野で利用されている技術であり、特に近年ますます増加傾向にある産業廃棄物、たとえば半導体を中心とした電子産業から発するスクラップ、メッキ廃液触媒、使用済乾電池などからの各種有価金属の分離、回収、精製、濃縮に対して非常に有効な手段であり、産業国日本において欠かすことができない技術のひとつである。

2. 研究開発目的

最近では、日本を始め世界各国で「原発推進」を見直す動きが高まりつつある中、太陽光発電などの自然エネルギーの活用がより一層加速すると予想される。特に、「CIS(Cu, In, Se)および CIGS(Cu, In, Ga, Se)型太陽電池」として知られる薄膜型太陽電池パネルの生産が急増しており、従来のシリコン系太陽電池に比べて安定した発電が可能であり、さまざまな形状にも適用できる利点がある。この太陽電池は、ガラス基板上に Cu、In、Ga、Se からなる薄膜を形成させ、上層には ZnO の透明電極、裏面には Mo の電極が貼り付けられている。特に In は太陽電池や電子部品等の需要拡大に伴って生産量も急激に拡大しているが、それに伴って太陽電池の製造工程で発生する不良品・端材の量も増加し、現在 30%が廃棄物として処理されている状況である。しかし、そこには高濃度 (In : 300-500ppm) の In が含まれており、資源のない日本にとって高品質のレアメタル資源として期待される。亜鉛精錬残渣中や一般の廃電子機器の廃パネル (In: 50-100ppm) と比較すると、その含有率が高いことがわかる。ほとんど鉱物資源のない日本にとって、これらを含む廃電子機器の廃パネルからのレアメタル資源の回収・リサイクル技術の開発は急務となっている。さらに、一方では Se, Cd などの有害金属も含まれており、環境保全・ゼロエミッションの観点からも廃棄物の減量化とともに資源の有効利用を推進するためにも極めて重要な緊急課題であり、技術立国日本の持ち味を活かす道である。

「溶媒抽出法」は、廃電子機器からレアメタルを高選択的に分離・回収するための有効な手段であり、高純度が要求される最先端材料の開発に欠かすことができない技術の一つである。本法で最も重要なことは、「目的金属イオンに高い選択性を示す抽出剤の開発」であり、これは分離・回収プロセスを簡素化できる重要な要素となる。今まで In、Ga に対しても多くの抽出剤が研究開発されてきたが、本研究で必要な In、Zn、Ga、Cu を相互分離できる抽出剤は未だ開発されていない。また、溶媒抽出法は多くの分野で利用されているが、①大量の有機溶媒を使用する、②相分離が難しい③逆抽出が難しい等のいくつかの問題点があり、その解決策が求められている。

本研究では、目的金属に対して高選択性を示す新規抽出剤を分子設計・合成し、それを活用した新規材料（吸着材・膜）を創出し、環境保全型レアメタル循環システムの構築を目指す。

3. 研究方法

有用金属である In、Ga、Cu、Se、Zn および Au/ベースメタルに対して高い抽出選択性を示す抽出剤の分子設計・合成を行うとともに、一方では有害金属の Sb、Bi、Cd、Se に対して高い選択性を示す抽出剤を創出し、NH₄NO₃ 溶液 (pH 領域) 塩酸、硝酸、硫酸からこれらの金属の抽出特性についてバッチ法により調べた。こうして得られた抽出選択性と化学構造との関係を明らかにし、新規抽出剤の化学構造の最適化を行い、実用的な溶媒抽出試薬の分子設計指針とワンステップ簡易合成法の確立を目指す。さらに大量の有機溶媒を必要せず、環境保全型で、しかも抽出剤の抽出特性（高い選択性、速い速度、高い抽出容量）を活かした「抽出剤包接高分子膜」や「抽出剤固定化シリカ」を新たに創出し、レアメタルの資源循環型社会の実現や廃棄物低減・有害金属の除去のために、実用化を目指した抽出剤を開発し、それを応用した分離・回収プロセスを構築する。

小型電子機器の廃パネルや、最近の社会情勢から将来的に大量に廃棄されると予想される「太陽光廃パネル」を対象に絞り、溶媒抽出技術を基盤とする環境保全型レアメタル循環システムを構築する。具体的な研究方法を以下に示す。

① 有害元素 (Sb、Bi、As、Cd、Se) の除去も配慮した In、Ga、Zn、Cu などのレアメタルに高い抽出選択性を発現する抽出剤の分子設計・合成を行い、その抽出選択性と抽出剤の化学構造との関連を明らかにし、新規抽出剤の最適化を行う。

In および Ga の回収に工業的にはリン酸系抽出剤およびカルボン酸系抽出剤が用いられているが、各金属間での相互分離は難しく、ワンステップでの分離は困難である。そこで本研究ではリン酸およびカルボン酸構造にアミンを含む新規抽出剤を新たに分子設計し、ワンステップ合成法の確立を目指した。さらにそれらの抽出剤を応用して、ワンステップで In、Ga、Cu、Se、Zn のレアメタルの相互分離を検討した。また天然由来のコウジ酸を含む抽出剤、In および Ga の分離・回収材で今までに報告されていないチオールを含む抽出剤についても検討した。本研究で用いた主な抽出剤の化学構造式を Fig.1 に示す。

これらの抽出剤を用いて、大量に存在する Zn からの In および Ga の抽出選択性、および同時に浸出される Sb (III、V)、As (III、V) に対する抽出選択性について 1 M の硝酸アンモニウム、塩酸、硝酸および硫酸からの抽出選択性について検討した。バッチ法によりそれらの抽出選択性について調べ、抽出率 (Extraction%) で評価し

た。金属の分析は原子吸光光度計および ICP 発光分析装置を用いて測定した。ここでは紙面の都合上、pH 領域からの実験結果を示す。

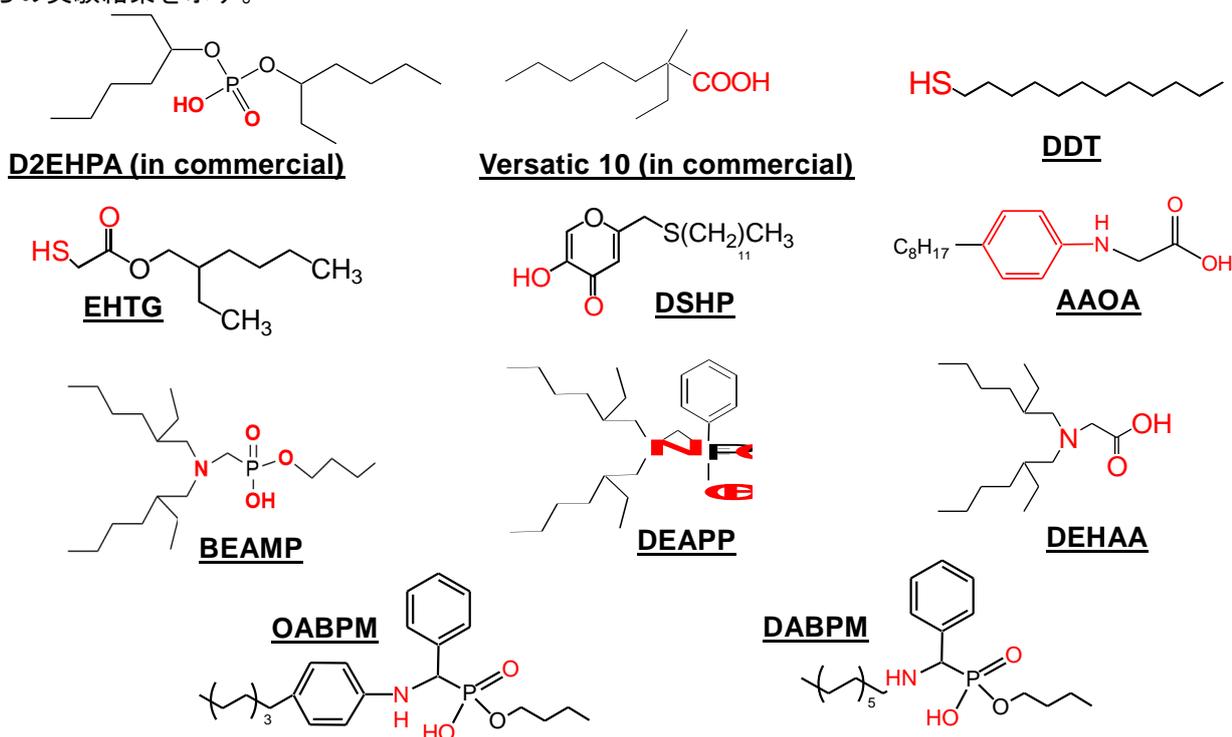


Fig. 1 Chemical structures of extractants.

② 「抽出剤を包接した高分子膜」を創出し、生物系では容易に達成できる能動輸送（低濃度→高濃度）を人工的に発現させることによって、実用化を目指した高効率的な能動輸送膜の開発を行う。「抽出剤包接高分子膜」については、疎水性高分子を活用することによって抽出剤を包接し、抽出剤がレア金属のキャリアとなり、その膜の両面で「抽出」と「逆抽出」を同時に達成する「能動輸送」を実現する。そのためには、「抽出剤のアルキル鎖長（HLB 値）、キレート配位子の化学構造、高分子の疎水性、非多孔質」の要素が重要な因子であり、その最適化が重要な研究課題である。

三酢酸セルロース（以下、CTA と略す）を高分子母体とした抽出剤包接膜（Extractant-CTA 膜）の調製法を Fig.2 に示す。室温で 24 時間かけてクロロホルムを留去した。溶媒が完全に揮発した後、ガラス板上に成膜した透明で柔軟性のある膜は、ピンセットを用いて慎重に剥がしとった。調製した Extractant-CTA 膜の組成は重量比（例：25 wt%CTA +40wt%NPOE + 40 wt%Extractant）を用いた。金属イオンの膜輸送実験装置を Fig.3 に示す。調製した膜をメンブレンホルダーに保持し、2つのセルで挟み込んで固定した後、供給相に任意の濃度

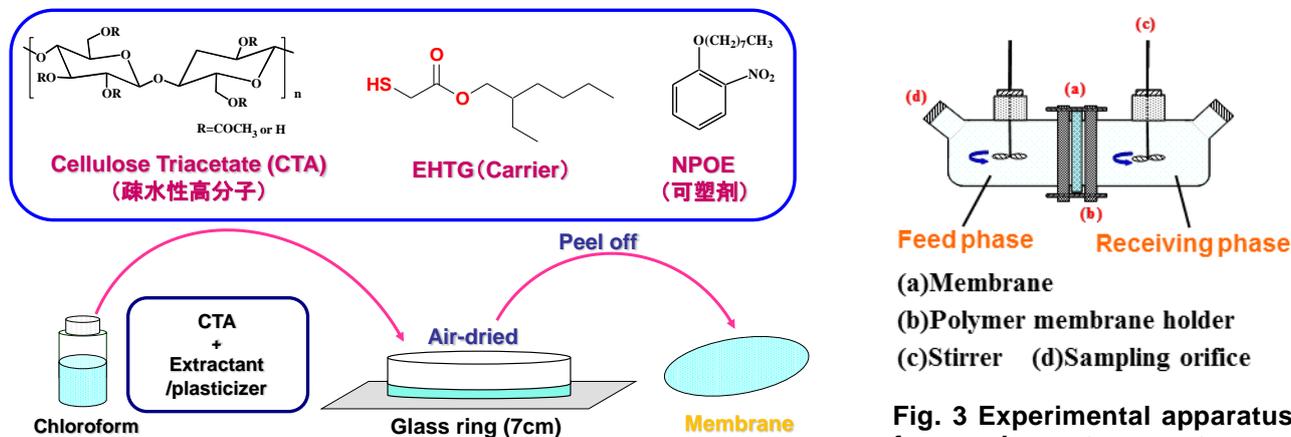


Fig. 3 Experimental apparatus for membrane transport.

Fig. 2 Preparation of polymer inclusion membrane.

に調整した In(III)および Ga(III)を含む酸溶液、回収相に任意の溶液をそれぞれ輸送セルに加え、スリーワンモーターを用いてガラス攪拌翼で攪拌した。各金属イオンの輸送は、任意の時間毎に各相から溶液を 1.0 cm³ 採取して任意の濃度に希釈した後、各相中の金属イオン濃度を測定した。

③ 抽出剤を無機材料のシリカの表面に固定化した「抽出剤-シリカハイブリッド吸着材」を創出し、大量の有機溶媒を使用せずに「抽出剤がもつ高い選択性と速い抽出速度」を発現することによって、パーフュージョンクロマトグラフィー（超高速カラム法）の充填材としての実用化を目指す。さらに、「抽出剤-シリカハイブリッド吸着材」については、アルキル鎖を伸ばしたシリカ表面に、疎水性相互作用によって抽出剤を固定化した吸着材を開発し、アルキル鎖長と抽出剤の化学構造との関連性を明らかにし、その最適化を図る。本吸着材は、高選択的で高速処理が可能なパーフュージョンカラム法への実用化が期待される。

一般的にシリカの疎水化は長鎖アルキルを有するシランカップリング剤によって行われるが、非常に高価であるため工業化には不向きである。本研究ではまずアミノ基を有するシリカを調製し、そこに長鎖アルキルを導入することで、疎水化シリカ（DANPS）の調製を行った。Fig.4 に DANPS の構造式を示す。次に DANPS 表面に「疎水性相互作用」を利用して抽出剤を固定化し、その吸着性能を評価した。

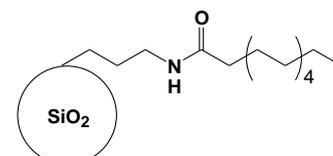
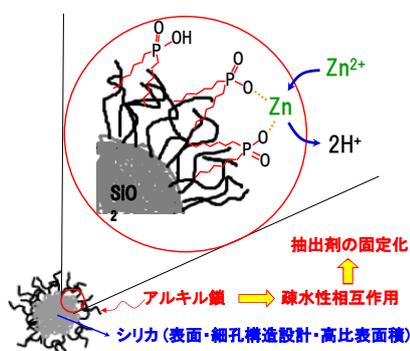


Fig. 4 Chemical structure of DANPS.



4. 結果及び考察

(1) レアメタルを対象にした高選択的抽出剤の分子設計と合成

本研究で新たに開発した抽出剤の合成は、3. 研究方法で述べているようにワンステップ合成法を開発し、同定は FT-IR および ¹H-NMR より行った。それらの構造式を Fig.1 を示した。

(2) レアメタルを対象にした抽出剤の抽出選択性

1) 酸素あるいは窒素とカルボン酸を有する抽出剤によるレアメタルの抽出選択性

Fig. 5 に工業用抽出剤の Versatic10、および新たに開発した AAOA と DEHAA による In(III)、Ga(III)、Zn(II) および Cu(II)の抽出結果を示す。いずれの抽出剤においても Zn(II)に対する In(III)と Ga(III)の分離は可能であるが、DEHAA のみが In(III)と Ga(III)の相互分離性が増加することがわかった。工業用抽出剤 Versatic10 と比較すると DEHAA の方が In(III)および Ga(III)の分離能は増加し、より低 pH から抽出し始める結果が得られた。また AAOA では他 2 つの抽出剤と比べ Zn(II)が低 pH 側から抽出し始めている。これはアミノ基を導入することでカルボン酸の pKa が低下したこと、アミノ基およびカルボキシル基によるキレートを形成していることが考えられる。HSAB 則によると硬い酸は硬い塩基と親和性が高く、軟らかい酸は軟らかい塩基と親和性が高いことが知られている。DEHAA は脂肪族アミンを有しており、これは硬い塩基に分類されており、In(III)および Ga(III)（硬い酸）と Zn(II)（中間の酸）との分離能を上げると考えられる。しかしながら DEHAA の In(III)/Ga(III)/Zn(II)の分離能は Versatic10 に比べ増加はしているものの、工業的に In(III)/Ga(III)間の分離は不十分である。

我々はワンステップで In(III)/Ga(III)/Zn(II)の相互分離を目指して新規抽出剤を開発し、アミンの存在が金属間の相互分離に重要な役割を果たしていることが明らかになった。この結果からアミノ基をホスフィン酸およびホスホン酸に導入することによって、それらの金属イオンの選択性の発現を期待した。

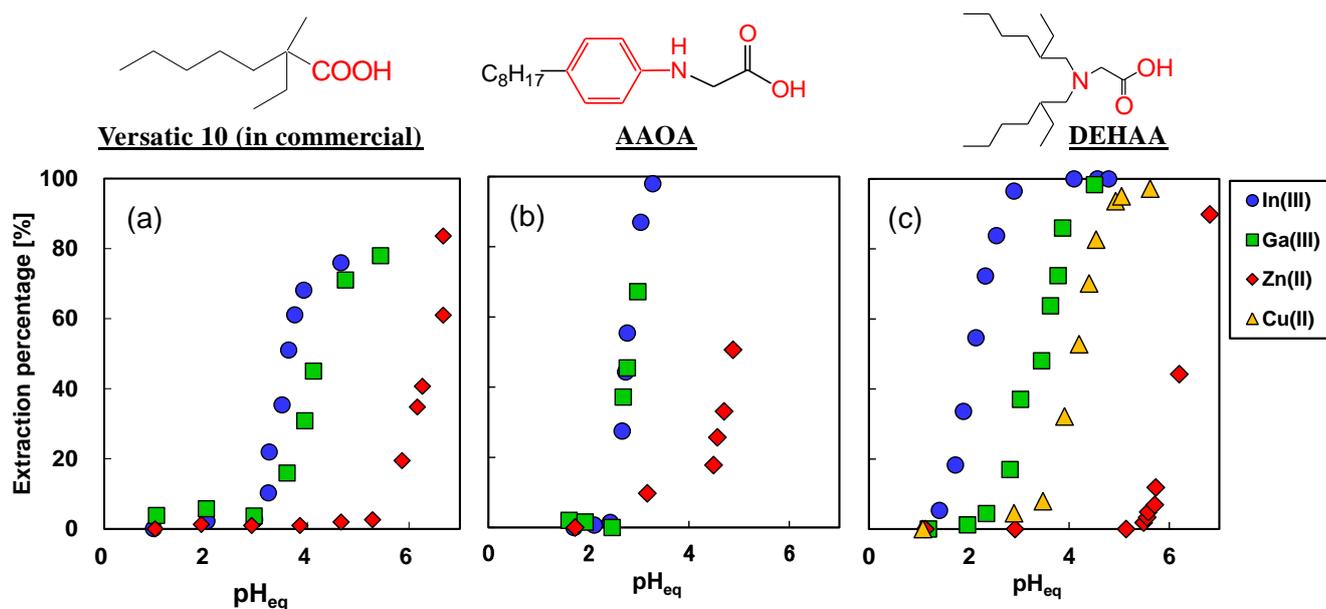


Fig. 5 Effect of pH on extraction percentage of metal ions from 1M aqueous ammonium nitrate solution with (a) Versatic10 (b) AAOA and (c) DEHAA.

2) ケトン酸素とフェノール基を有する抽出剤によるレアメタルの抽出選択性

Fig. 6 に DSHP による硝酸アンモニウム溶液からの各金属の抽出におよぼす pH の影響を示す。DSHP の抽出序列は、Ga(III) > In(III) > Cu(II) > Zn(II) であった。In(III) および Ga(III) の抽出には工業用抽出剤である D2EHPA や PC88A などのリン酸系抽出剤が用いられており、抽出選択性は In > Ga > Zn であるが、DSHP では Ga > In > Zn となり In(III) および Ga(III) の選択性が逆転した。これは DSHP のほとんどが単量体で存在すること、これらの金属イオンが DSHP との芳香環を介して 5 員環キレートを形成することから、本抽出剤が In(III) および Ga(III) のイオン半径 (In^{3+} : 0.81 Å, Ga^{3+} : 0.62 Å) の違いを認識していると考えられる。また、低 pH 領域では Ga(III) および In(III) を定量的に抽出するが、Zn(II) は抽出されなかった。これより、亜鉛が大量に存在する亜鉛精錬残渣からの In(III) および Ga(III) の選択的分離が可能であることがわかった。

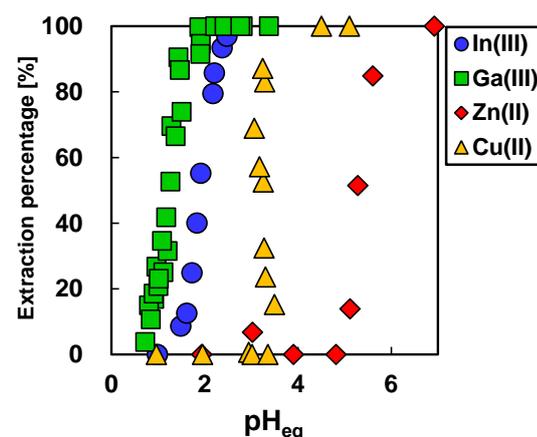
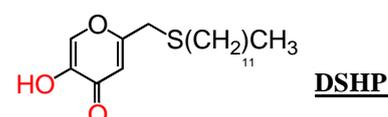
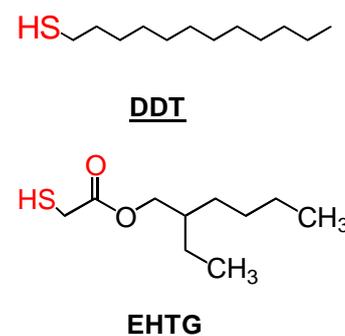


Fig. 6 Effect of pH on extraction percentage of metal ions from 1M aqueous ammonium nitrate solution with DSHP.

3) チオール基を有する抽出剤によるレアメタルの抽出選択性

Fig. 7 に DDT および EHTG による金属イオンの抽出結果を示す。DDT では Cu(II) のみが抽出され、EHTG では Cu(II) > In(III) > Ga(III) > Zn(II) の順に抽出され、4 金属間の相互分離が示唆された。EHTG と DDT の抽出選択性を比較すると、HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) 則により O 原子は硬い塩基に分類されており、硬い酸である In(III) および Ga(III) と親和性がある。よって、EHTG による In(III) および Ga(III) の抽出にはエステル酸素が関与していると考えられる。また、Cu(II) はに関して、DDT に比べ EHTG の抽出は低 pH で立ち上がっている。これは EHTG には電子吸引基であるエステルが存在することで、DDT に比べ pKa が小さくなると考えられる。よって、より pKa の小さい EHTG の方が金属イオンを低 pH から抽出すると考えられる。



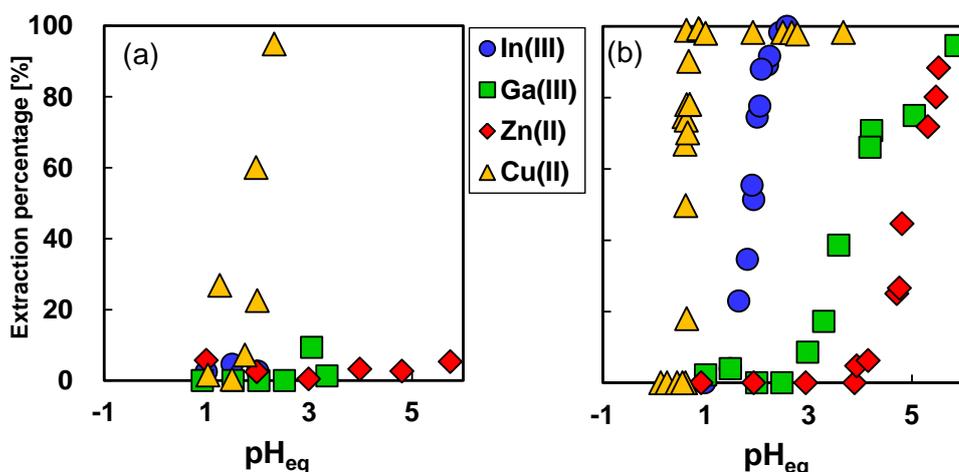


Fig. 7 Effect of pH on extraction percentage of metal ions from 1M aqueous ammonium nitrate solution with (a) DDT and (b) EHTG.

4) アミンとリン酸基を有する抽出剤によるレアメタルの抽出選択性

Fig. 8 に工業用抽出剤の D2EHPA および新たに開発した BEAMP および DEAPP の抽出結果を示す。各抽出剤における抽出順序は In(III)>Ga(III)>Zn(II) で抽出順序は変わらないものの、In(III)、Ga(III)、Cu(II) および Zn(II) の相互分離能は BEAMP \geq DEAPP>D2EHPA となった。この結果より、DEAPP および BEAMP を用いた場合、D2EHPA ではできなかった太陽電池廃パネルからの In(III) および Ga(III) の選択的回収が可能であることが示唆された。In(III)、Ga(III)、Cu(II) および Zn(II) に対する DEAPP と BEAMP の抽出選択性と市販 D2EHPA を比較すると、4 金属の分離能は配位子にアミンを含む DEAPP および BEAMP の方が高いことが明らかとなった。これはアミノ基を導入することによるホスホン酸およびホスフィン酸の pKa の低下、アミノ基とホスホン酸およびホスフィン酸によってキレート形成していることが考えられる。これらの抽出剤は先に述べた DEHAA (アミノカルボン酸) に比べ In(III) および Ga(III) 間の分離能が増加し、工業用抽出剤として期待される。

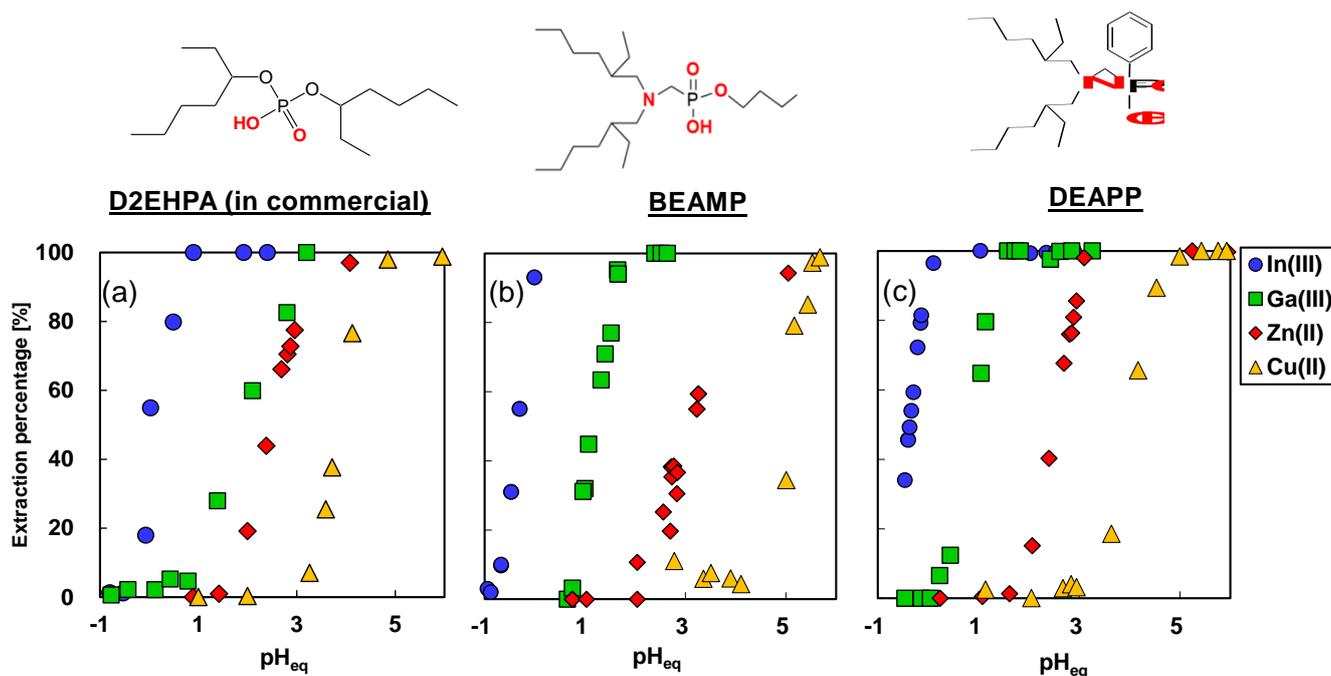


Fig. 8 Effect of pH on extraction percentage of metal ions from 1M aqueous ammonium nitrate solution with (a) D2EHPA (b) BEAMP and (c) DEAPP.

ホスホン酸およびホスフィン酸にアミンを導入した両新規抽出剤においても高い金属選択性が発現したことから、次にアミンの塩基性を変化させ、抽出選択性の発現機構について検討した。

Fig. 9 に DABPM および OABPM の抽出実験結果を示す。その結果 DABPM は In(III)、Ga(III)、Cu(II)、Zn(II) に対して高い選択性を示した。DABPM および OABPM の抽出序列は DABPM : In(III) > Ga(III) > Cu(II) > Zn(II)、OABPM : In(III) > Ga(III) > Zn(II) > Cu(II) となった。OABPM の抽出序列は工業抽出剤である D2EHPA や本研究室で開発した BEAMP および DEAPP と同じであるが、その分離性は良くない。一方、DABPM では Zn(II) と Cu(II) の序列が逆転しており、また他のリン酸系抽出剤に比べ、Zn(II) が高 pH 側で抽出され始めている。今まで開発されてきた抽出剤は目的金属のみの抽出能を高めることで各金属間の相互分離を可能としてきたが、それとは異なり目的金属以外の抽出能を下げることによって、さらに目的金属に対する選択性が増加しており、この結果は今までにない非常に興味深い現象である。これは抽出剤の分子設計においても有効に活用できると思われる。**Fig. 8** に示しているように、BEAMP および DEAPP による金属間の相互分離能は高いが、目的金属に対する抽出能が高すぎると逆抽出が難しくなる可能性もある。しかし、DABPM のように目的金属以外の抽出能を低下させることができれば、逆抽出も容易に行え、より実用的な工業用抽出剤の開発につながる。さらに要因を明らかにできれば、新たな「抽出剤の分子設計指針」として提案でき、科学的に大きな意義があると考えられる。

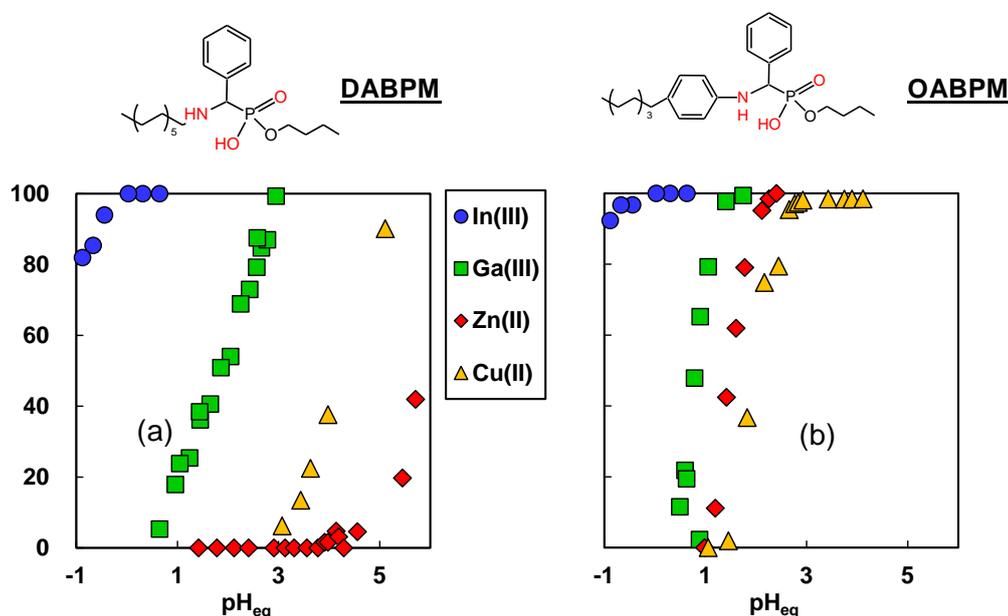
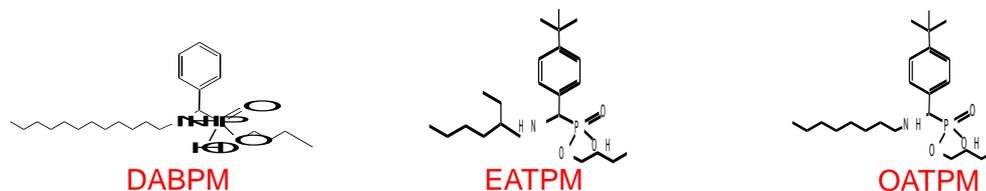


Fig. 9 Effect of pH on extraction percentage of metal ions from 1M aqueous ammonium nitrate solution with (a) DABPM and (b) OABPM.

そこで、Zn(II)の抽出能が低下した理由を明らかにするため次のような検討を行った。¹H-NMR の結果より DABPM は重クロロホルム溶媒中ではピークがブロードしており、重メタノール中ではピークがシャープであることがわかった。このことは非プロトン性溶媒中では水素結合により抽出剤が会合していることを示しており、この会合が抽出選択性に寄与しているのではないかと考え、下記に示す抽出剤により抽出実験を行った。



三つの抽出剤構造を比較すると、OATPM および DABPM の違いはフェニル基の *tert*-ブチル基の有無であり、OATPM および EATPM はアミンのアルキル鎖が直鎖か枝分かれかである。また ¹H-NMR より EATPM のみが会合体を形成しないことがわかった。

各抽出剤による硝酸アンモニウム溶液からの金属抽出結果を Fig. 10 に示す。Ga(III)の抽出挙動を比較すると、抽出曲線の傾きに違いはあるが、変化はあまり見られない。一方、Zn(II)は EATPM のみ低 pH 側に大きくシフトした。OATPM および DABPM の Zn(II)の抽出挙動はほぼ同じであり、*tert*-ブチル基の有無（立体障害）による選択性の違いはないと考えられる。しかし、OATPM および EATPM ではアミンのアルキル鎖が直鎖か、枝分かれかの違いのみで Zn(II)の抽出挙動が大きく変化した。さらに EATPM は会合体を形成していないことから、抽出挙動の差は抽出剤の会合体形成の違いによるものと考えられる。

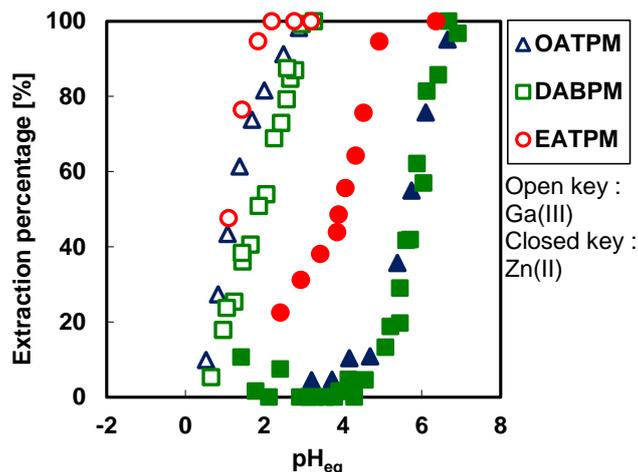


Fig. 10 Effect of pH on extraction percentage of Ga(III) and Zn(II) from aqueous ammonium nitrate solution with DABPM, EATPM and OATPM.

(3) EHTG, BEAMP および DDCMP をキャリアとした 高分子包接膜の選択的能動輸送

1) EHTG をキャリアとした高分子包接膜による In(III)/Ga(III)の選択的能動輸送

Fig. 11 に供給相、回収相における In(III)および Ga(III)の濃度変化に及ぼす輸送時間の影響を示す。In(III)は輸送開始から約 2 時間後において濃度平衡に達し、それ以降は濃度勾配に逆らって供給相から回収相へ輸送された。これは、キャリアである EHTG によるプロトンの濃度勾配を駆動力とした能動輸送であると考えられる。一方、Zn(II)は輸送後約 24 時間経過しても輸送されなかった。これは供給相の pH では Zn(II)が吸着されないことが原因と考えられる。この結果より、In(III)についてはキャリアの抽出選択性に基づく能動輸送が確認され、Zn(II)はまったく輸送されず、In(III)および Zn(II)の分離が可能となった。これにより溶媒抽出法による金属分離に比べ、有機溶媒の使用量が激減し、省エネで環境保全型の分離・回収システムの構築が期待される。

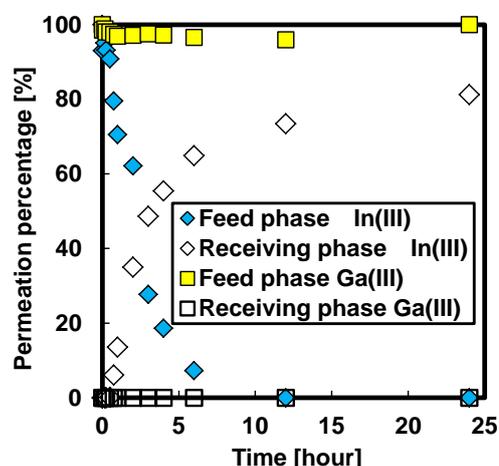


Fig. 11 Transient concentration of In(III) and Ga(III) in the feed and receiving phase during a transport experiment using EHTG-CTA membrane.

(4) 抽出剤-シリカハイブリッド吸着材(DANPS)による レアメタルの吸着特性

疎水性シリカへの抽出剤の固定化は、シリカ表面と「疎水性相互作用」を利用する方法によって行った。まず、市販の疎水性シリカ Silia Bond[®]C18 および C8 を用いた抽出剤の固定化は確認されたが、吸着実験では抽出剤が溶出してしまった。含浸材料としては不適切であることがわかった。このことからシリカのアルキル化は長鎖アルキルの長さだけではなく、長鎖アルキルの密度、シリカの表面特性などが重要であることが明らかとなった。そこで本研究では、ゾル・ゲル法を用いて長鎖アルキルの密度や多孔性をコントロールすることによって、抽出剤/シリカハイブリッド吸着材の開発を行った。D2EHPA および DEAPP を固定化した DANPS による硝酸アンモニウム溶液からの金属抽出および吸着結果を Fig. 12 に示す。各抽出剤を固定化した DANPS による吸着では溶媒抽出における金属選択性と比較すると、D2EHPA では溶媒抽出に比べ全体的に低 pH 側から吸着され始めており、DEAPP では高 pH 側で吸着され始めていた。D2EHPA ではトルエンのような芳香族炭化水素を用いるよりもヘプタンのような脂肪族炭化水素を用いた場合の方が金属の抽出平衡定数が大きいことが報告されている。これより、DANPS に固定化された抽出剤は脂肪族炭化水素中と同じような挙動を示したと考えられる。また DEAPP を固定化した吸着材では In(III)および Ga(III)を選択的に回収できることが示唆された。これよりカラム法による分離濃縮が可能となり、大量の有機溶媒を使用せずに済み、しかも抽出剤の大きな特長である抽出選択性を発現できるとすれば、今後の展開が大いに期待できるところである。

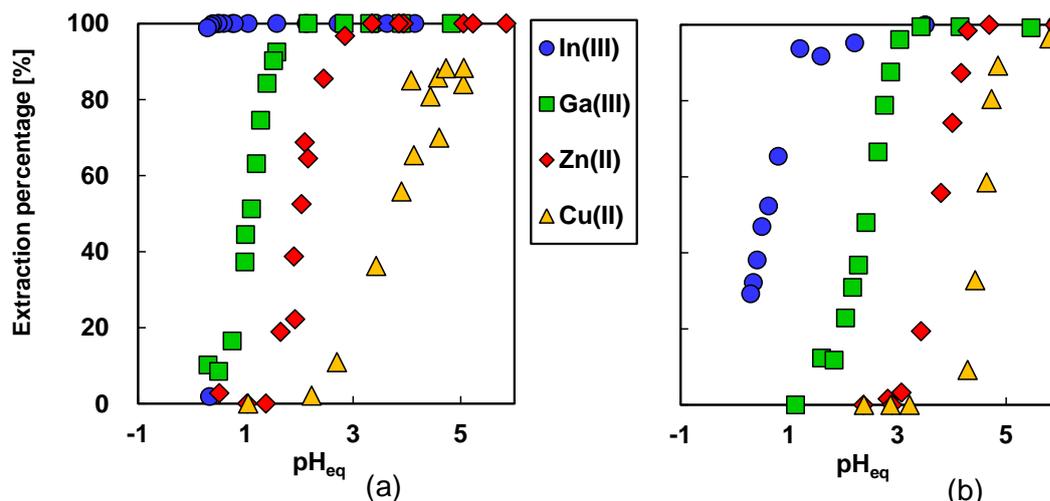
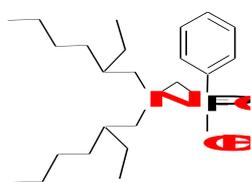
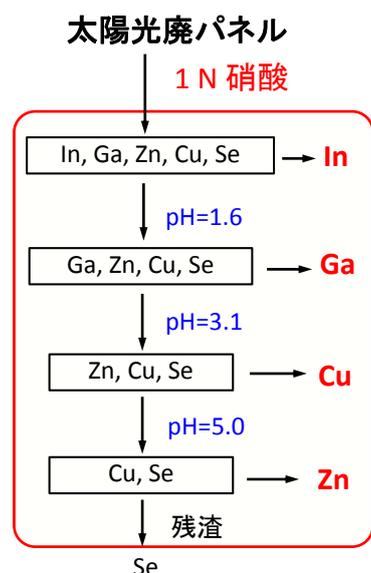


Fig. 12 Effect of pH on extraction percentage of metal ions from 1M aqueous ammonium nitrate solution with DANPS immobilizing (a)D2EHPA and (b)DEAPP.

(5) 太陽光廃パネル浸出液からのレアメタルの回収プロセスの開発

太陽光廃パネルから浸出は 1 mol dm^{-3} の硝酸および 10 v/v% 過酸化水素を用いて浸出を行った。浸出結果を Table 1 に示す。結果として硝酸および過酸化水素を用いることで、ほぼすべての金属を浸出できることが明らかとなった。

金属の連続的回収には DEAPP を用いて実験を行った。分離・回収のためのフローチャートを左図に示す。上述した DEAPP の抽出選択性から判断すると、 1 mol dm^{-3} の硝酸で浸出された液をそのまま抽出工程へ回すことができ、まず浸出液の 1 mol dm^{-3} の硝酸から DEAPP を用いて In(III) のみを 97.7% 回収した。次に 1.6 付近に pH 調整することで Ga(III) のみを 88.2% 選択的に回収することに成功した。逆抽出では、In(III) は 70.1%、Ga(III) は 100% 逆抽出することができ、DEAPP は工業的抽出剤として利用できることが見出された。



DEAPP

Table 1 太陽光廃パネルからの浸出液の組成と含有量

	浸出液濃度* [ppm]	廃パネルからの浸出量 [mg/kg]	廃パネル中の含有量 [mg/kg]
In	13.8	275	280
Ga	4.9	99	-
Cu	10.4	207	180
Zn	41.3	825	870
Se	21.6	432	455

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

本研究の科学的意義は、主に「ターゲットにした金属イオンに対する高選択的抽出剤の新たな分子設計」に関するデータの蓄積、および工業的に重要なポイントとなる「ワンステップ合成法」の確立であり、今後の技術立国日本を活性化するための最先端技術開発の基礎となる重要なポイントである。特に資源のない日本にとっては、本研究で開発したリサイクル技術の基礎となる「高選択的で高効率な抽出剤」の開発、およびそれを応用した分離膜および吸着材を用いた分離・回収技術は、日本はもちろんのこと、将来的な資源枯渇の時代

を迎える世界各国にとって貴重な技術であり、さらに本研究の応用分野は広く、有害物質がターゲットであれば地球環境汚染を防止する技術開発につながり、その科学的意義は多大なるものがある。

(2) 環境政策への貢献

- (1) 電子機器廃棄物の適正処理技術の確立
- (2) 廃棄物低減および有害元素除去
- (3) 地域資源の利活用（太陽光廃パネル：宮崎の工場から排出される廃パネルの不良品・端材）
- (4) 資源の安定供給・産業基盤の充実
- (5) 各県が管理している産業廃棄物処理場の残余年数の延命

間接的に期待されるものとしては

- (6) レアメタルはハイテク産業のビタミンと呼ばれ、その安定供給は、電気・電子・情報・機械・材料等の科学技術の発展につながる。

<行政が既に活用した成果>

本研究課題は、高性能の抽出剤の開発によって高効率な再資源化技術を提供できることから、環境・リサイクルが産業として成立することに寄与すると考えられる。これまで小型廃家電品については、収集が難しかったために廃棄が一般的であったが、再資源化技術が確立すれば、同じ場所での処理が可能となり、収集が進むと考えられる。さらに、平成 24 年度から宮崎県工業技術センターとの共同研究も実施したことから、県の研究予算として「レアメタルの分離回収に関する予算」が計上され続けており、本研究成果が行政に認められたことを示唆している。

<行政が活用することが見込まれる成果>

現在、宮崎県が日本有数の太陽電池パネル生産基地となりつつある中で、薄膜型太陽電池の増産に伴って製造工程で発生する規格外品の量も急増すると予想され、これらの規格外品の処理については、処分場の不足、地域の良い環境の保持、資源の有効活用の視点から、CIGS 系太陽電池の「薄膜部分からのレアメタル回収」や「基板ガラスの再利用」といったリサイクル処理システムの確立が強く求められている。また、地元で生産されたものを地元でリサイクルするという、いわゆる「地産地消」の考え方に立ち、宮崎県においてリサイクル技術を確認すること将来的には非常に重要ポイントである。

以上のことを勘案すれば、宮崎県の行政が将来「本研究成果を活用する」ことが見込まれる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付論文>

- 1) 佐々木雄史、大島達也、馬場由成：環境資源工学, 60(3)、145-150(2013)
アミン類を固定化したシリカ誘導体の合成と塩酸溶液からの貴金属イオンの吸着特性
(平成 26 年度 環境資源工学会論文賞・技術賞受賞)
- 2) T. Oshima, S. Ishizaka, H. Morizono, K. Ohe, and Y. Baba: *Sep. Purif. Technol.*, 114, 11-16 (2013)
“Adsorption behavior of metal ions on alkylhistidine extractant impregnated resins; Effect of functional groups of histidine”
- 3) 土居礼佳、大榮薫、大島達也、馬場由成：化学工学論文集, 40(6)、470-474 (2014)
コウジ酸由来の新規抽出剤の開発と In(III)および Ga(III)の高選択的抽出
- 4) 土居礼佳、大榮薫、大島達也、馬場由成：化学工学論文集, 40(6)、470-474 (2014)
N-ドテシルアニリンによる塩酸溶液からの白金(IV)の抽出平衡
- 5) T. Sugimachi, T. Oshima and Y. Baba: *J. Chem. Eng. Japan*, 47(8), 651-655 (2014)
Synthesis of Highly Porous Chitosan Derivative with Phosphinic Acid and Its Adsorption Properties for Rare Metals
- 6) T. Oshima, K. Kaneizumi, K. Ohe and Y. Baba: *Sep. Purif. Technol.*, 141, 301-306 (2015)

Synergistic effect of nitrogen-containing donors on extraction of divalent metal ions using *p*-*tert*-octylphenoxyacetic acid

- 7) T. Oshima, I. Fujiwara and Y. Baba: *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, Vol. 22, No. 2 119 -125 (2015)
Extraction Behavior of Metal Ions Using D2EHPA in Cyclopentyl Methyl Ether
- 8) 馬場由成、佐々木雄史、山下彬宏、大島達也：環境資源工学, Vo. 62, No. 4 115-122 (2015)
太陽電池廃パネルからの In および Ga の高選択的分離剤の開発とその実用化への挑戦
- 9) Y. Sasaki, M. Uto, T. Oshima and Y. Baba: *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, Vol. 23, No. 1 (2016)
Synthesis of a Carboxylic Acid Extractant Containing an Amino Group and its Selective Extraction of In(III) and Ga(III)
- 10) Y. Sasaki, N. Matsuo, T. Oshima, and Y. Baba: *Chin. J. Chem. Eng.*, Vol. 24, No. 2, 232-236(2016)
Selective extraction of In(III), Ga(III) and Zn(II) using a novel extractant with phenylphosphinic acid

〈出願特許〉

- 1) 馬場由成：宮崎大学；「金属イオンの抽出剤、及び抽出方法」、特許登録番号 第 5317273 号
- 2) 馬場由成：宮崎大学；「アルキルピラゾールによる金属イオンの選択的回収」、特許登録番号 第 5429522 号
- 3) 馬場由成：宮崎大学；「ホスフィン酸を配位子とするキレート抽出剤」、特許登録番号 第 5504575 号
- 4) 馬場由成：宮崎大学；「アルキルアミノリン化合物及び金属抽出剤」、特許登録番号 第 5761663 号
- 5) 馬場由成：宮崎大学；「金属の選択的抽出剤」、特許登録番号 第 5818315 号
- 6) 馬場由成：宮崎大学；「ピペラジンアルキル誘導体を含む金属の選択的抽出剤」、特許登録番号 第 5854460 号
- 7) 馬場由成：宮崎大学；「金属の抽出剤及び金属の回収方法」、特願 2014-239041、平成 26 年 11 月 26 日
- 8) 馬場由成：宮崎大学；「金の高選択的な抽出剤、並びに、前記抽出剤を用いた金の抽出方法又は回収方法」、特願 2014-248067、平成 26 年 12 月 8 日
- 9) 馬場由成：宮崎大学；「アンチモンイオンの抽出剤及びアンチモンイオンの回収方法」、特願 2015-107846、平成 27 年 5 月 27 日

(2) 主な口頭発表 (学会等)

- 1) 金丸慎太郎、大島達也、馬場由成：分離技術会年会 (2013)
「プロリンを配位子とする抽出剤によるインジウムの抽出平衡および錯体構造解析」
- 2) 土居礼佳、大島達也、馬場由成：第 32 回溶媒抽出討論会 (2013)
「コウジ酸由来の新規抽出剤の開発と In(III)および Ga(III)の高選択的抽出」
- 3) 佐々木雄史、大島達也、馬場由成：化学工学会第 46 回秋季大会 (2014)
「リン酸とアミノ基を配位子とする新規抽出剤の合成と In(III)および Ga(III)の抽出特性」
- 4) 徳丸恵、大柴薫、大島達也、馬場由成：化学工学会第 46 回秋季大会 (2014)
「チオール系抽出剤による廃電子機器からの In(III)および Ga(III)の選択的抽出」
- 5) Y. Baba, A. Koshimoto and T. Oshima: International Solvent Extraction Conference 2014 (ISEC2014)
"Synthesis of a new extractant with phenylphosphinic acid and selective extraction of In(III) and Ga(III) over Zn(II) from acidic media"
- 6) 金丸慎太郎、阪本訓代、大島達也、馬場由成：第 33 回溶媒抽出討論会 (2014)
「アルキルプロリンを含浸した吸着材の調製とそれを用いた In(III)及び Ga(III)の吸着特性」
- 7) 徳丸恵、大島達也、馬場由成：第 33 回溶媒抽出討論会 (2014)
「チオール系抽出剤によるインジウム、ガリウムおよび亜鉛の抽出特性と高分子包接膜を用いた選択的能動輸送」
- 8) 三浦梨恵子、麻生知里、大島達也、馬場由成：第 33 回溶媒抽出討論会 (2014)
「コウジ酸を配位基とする抽出剤による CIGS 型太陽電池廃パネルからの In(III)、Ga(III)、Cu(II)、Zn(II)の相互分離」
- 9) 佐々木雄史、宇都美沙紀、甲斐千夏、大島達也、馬場由成：第 33 回溶媒抽出討論会 (2014)

- 「アミンおよびカルボキシル基を配位子とする新規抽出剤によるレアメタルの抽出特性」
- 10) 佐々木雄史、大島達也、馬場由成：化学工学会第 47 回秋季大会（2015）
「新規アミノホスホン酸抽出剤の合成と In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出選択性に及ぼすアミン塩基の影響」
 - 11) Y. Baba, M. Toda and T. Oshima:APCChE 2015(2015)
“Synthesis of Super-Highly Porous Chitosan Microspheres with 8-Hydroxy-quinoline Moiety and its Adsorption Properties for Precious Metals and Rare Metals”
 - 12) 岩熊美奈子、今元佑美、馬場由成：第 31 回日本イオン交換研究発表会・第 34 回溶媒抽出討論会（2015）
「Cyanex 923, D2EHPA, PC88A を含浸させた磁性体粒子による In および Ga の抽出挙動」
 - 13) 佐々木雄史、大島達也、馬場由成：第 31 回日本イオン交換研究発表会・第 34 回溶媒抽出討論会（2015）
「モノアルキルアミノホスホン酸抽出剤による太陽光パネルからのレアメタルの分離および回収」
 - 14) Y. Sasaki, T. Oshima and Y. Baba: 2015 Taiwan/Korea/Japan Joint Meeting on Chemical Engineering(2015)
“Mutual separation for indium(III), gallium(III) and zinc(II) using alkylated aminophosphonic acid
 - 15) M. Iwakuma, Y. Imamoto and Y. Baba: 2015 Taiwan/Korea/Japan Joint Meeting on Chemical Engineering(2015)
“Extraction behavior of In and Ga on Cyanex 923-, D2EHPA-, PC88A and VA10-impregnated magnetic particle”

7. 研究者略歴

研究代表者：馬場由成

工学博士（九州大学） 現在、宮崎大学工学部特任教授

研究分担者

1) 松下洋一

工学博士（早稲田大学） 現在、宮崎大学工学研究部教授

2) 菅本和寛

工学博士（大阪大学） 現在、宮崎大学工学研究部准教授

3) 大榮薫

宮崎大学農学工学総合研究科修了（工学博士） 現在、宮崎大学工学研究部助教

4) 岩熊美奈子

宮崎大学大学院博士後期課程満期退学（工学博士） 現在、都城工業高等専門学校准教授

3K133005 溶媒抽出技術を基盤とする電子機器廃パネルからの環境保全型レアメタル
循環システムの構築

要旨

携帯電話、パソコンの液晶パネルに加え、「CI(G)S系の太陽電池パネル」の生産が急増しており、近い将来には廃パネルの排出量は莫大な量になると考えられる。これらの廃棄物には In、Ga、Cu、Zn、Mo、Se のレアメタルが含有され、一方では Se、Sb、Pb、Tl の有害金属も含まれている。このような廃パネルのリサイクル技術開発は、殆ど鉱物資源のない日本にとって急務であり、一方有害金属の除去は、ゼロエミッションの観点からも極めて重要な緊急課題であり、技術立国日本の持ち味を活かす道である。本研究では、廃電子機器からレアメタルを分離回収するための新規抽出剤を分子設計・合成し、それを活用した環境保全型の新規分離材を創出し、廃電子機器からのレアメタルの循環システムを構築した。

(1) 高選択的抽出剤の分子設計・合成とレアメタル抽出特性：市販の抽出剤では In、Ga、Zn の相互分離は困難で、本研究で新たに開発したアミノリン酸系抽出剤はこれら 3 金属元素の相互分離は勿論のこと、太陽光廃パネルに含まれる In、Ga、Zn、Cu、Se の相互分離もワンステップで達成できた。しかも、これらの抽出剤の合成はワンステップの反応であり、工業的な抽出剤として大いに期待される。

(2) 抽出剤包接高分子膜の創製と選択的能動輸送：環境保全型の分離プロセスを構築するために、有機溶媒を使用せず、抽出剤の特長を発現する抽出剤包接高分子膜を開発した。膜は抽出-逆抽出を同時に達成でき、化学的性質が類似している In、Ga の混合溶液から In だけを選択的に透過し、しかも能動輸送を発現した。これらの結果は、この膜を利用すれば分離・濃縮が容易にできることを意味している。

(3) 抽出剤固定化シリカ多孔質球状体の創製と吸着特性：本研究で開発した「高選択的抽出剤」をアルキル化シリカに「疎水性相互作用」を利用して固定化し、パーフェュージョンクロマトグラフィー（空間速度：100 h⁻¹ 以上）の吸着材として応用できることがわかった。この吸着材は「抽出剤の特長と吸着材の利点」が発現され、工業用吸着材としての可能性を実証した。

1. はじめに

これからの日本が持続的な経済発展を続け、循環型社会を構築するためには地球環境をめぐる環境問題を克服し、廃棄物の発生抑制 (Reduce)、部品等の再利用 (Reuse)、使用済み製品の原料の再利用 (Recycle) のいわゆる「3R」の積極的な推進が重要なポイントである。特に金属資源のない日本にとって、レアメタルの安定供給の確保は重要な課題である。そのために 2001 年 4 月より「家電リサイクル法」が施行され、薄型テレビが家電リサイクル法の対象品目に指定されて、現在では「パソコンリサイクル」、「小型二次電池リサイクル」について定めた「資源有効利用促進法」が制定され、環境に配慮した経済社会の実現に向けた取り組みが進められている。特にレアメタル資源の中でも世界の埋蔵量の 61%が「都市鉱山」として日本にあると言われている In は、半導体特性、電気伝導性、透明性等特異な性質を有することから、小型電子機器のパネルの透明電極 ITO に使用され、IT 産業の発展と共に需要が急速に伸びている¹⁾。また、最近世界各国で「原発推進」を見直す動きが高まりつつあり、今後、太陽光発電等の自然エネルギーの活用がますます加速すると予想される。特に、「CIS 型および CIGS 型太陽電池」として知られる薄膜型太陽電池パネルの生産が急増しており、そこに含まれる In は資源のない日本にとって高品質のレアメタル資源として期待される。したがって、電子機器の廃パネルや太陽光電池廃パネルからの In のリサイクル技術の開発は急務であり、環境保全の観点からも廃棄物の減量化とともに資源の有効利用を推進するためにその実用化を急がねばならない。

現在、In および Ga の製造は亜鉛・鉛製錬残渣などから Cd、Sn、Ga などとともに分離され、いくつかの分離操作後、In 溶液を得て、これに Zn あるいは Al 金属粉末を加えて置換・析出させて得られる (セメンテーション法)²⁾。また、In に関しては、2006 年 3 月に国内唯一の亜鉛・鉛鉱山である豊羽鉱山が閉山し、国内鉱山からの In の生産がないために廃電子機器などのスクラップからの回収、再資源化が重要性を増している。このように、In、Ga のようなレアメタル資源の安定供給が懸念されているため、何らかの方法で In および Ga をリサイクルするための回収技術の開発が望まれている。これらの問題を解決するためには、効率のよい金属資源のリサイクル技術の確立が必須となる。

今までに、金属加工業から排出される廃液や使用済みの廃電子機器に含まれるレアメタルを分離・回収する試みは、沈殿法、セメンテーション法、イオン交換法、キレート樹脂法などに代表される分離法が用いられてきた。しかし希少金属の回収において、従来の沈殿法、セメンテーション法では高純度のものを得るには、多くの薬剤を必要とし、処理工程が長く金属を得るまでに時間がかかることなどの欠点があった。一方、イオン交換やキレート樹脂などの吸着法ではスラッジの減容化はできるものの、共存イオン (酸化剤、還元剤、有機酸等) の影響を受け、キレート樹脂が持っている能力 (吸着選択性や吸着容量) を十分に発揮できないこと、あるいは吸着材を再生できない場合もあり、基体である合成高分子の処理コストが非常に高くなることなど、多くの問題点が上げられている。1970 年代に入り溶媒抽出による分離精製技術の工業化が研究され、操作がきわめて簡単で処理時間が短くなった。溶媒抽出は、一つの溶質が二つの液相間に分配する現象を利用した物質分離および濃縮のための操作である。二相は互いにほとんど混じり合わない溶媒で、一つの相が水溶液、他相が有機溶媒であるとき、水溶液に溶解しているいろいろな金属イオンのうち特定の金属イオンだけを有機溶媒中に移動させることによって分離する方法である³⁾。そのため溶媒抽出法は金属工業、原子力工業、湿式精錬などの多くの分野で利用されている技術であり、特に近年ますます増加傾向にある産業廃棄物、たとえば半導体を中心とした電子産業から発するスクラップ、メッキ廃液触媒、使用済乾電池などからの各種有価金属の分離、回収、精製、濃縮に対して非常に有効な手段であり、産業国日本において欠かすことができない技術のひとつである。さらに本法による金属の回収

は、エネルギーの消費量が少なく、大規模施設を必要としないなどの利点がある。特に重金属を含む廃棄物は、金属に還元して回収するよりも化合物として回収する方がエネルギー消費が少ないだけでなく、付加価値の高いものが得られる⁴⁾。そのためには、多種金属の混合廃棄物を効率よく分離精製する技術を要する。また、処理のために添加する薬剤の量あるいは再生に必要な溶媒の量を極力抑え、二次廃棄物をどこまで削減できるか、有用金属あるいは有害金属が混入している場合には、低コストで分離・回収あるいは、無害化が可能であるかにかかっている。このために、工業的な抽出剤が数多く開発されているが、これらの抽出剤は Pd/Pt、Cu/Fe あるいは Co/Ni の分離などのように、非常に単純な混合系からの分離であったが、廃電子機器などには 30 種類以上の金属が使用されており、化学的性質が似ている多種金属イオンが混在している中からの分離精製が必要であり、従来の抽出剤では対応できない状況である。

2. 研究目的

我が国は世界の希少金属類（レアメタル）の約 20%を消費している希少金属消費大国であるにも関わらず、主要な資源の大部分を輸入に依存している。そのため日本の IT 産業の発展に欠かせない希少金属の安定供給を確保することは難しい状況となっている。特に日本の IT 産業の進展に欠かせない重要なレアメタルとして In や Ga などがあげられるが、In を使用した透明電極は、酸化 In(In_2O_3)に数%の酸化スズ(SnO_2)を添加した化合物であり、可視光の透過率が約 90%に上るため、液晶パネルや有機 EL などの FPD（フラット・パネル・ディスプレイ）向けの電極として多用されている。日本の In 需要は世界最大であり、透明電極用 ITO 向けがそのうちの 8 割以上を占めている。一方、Ga は結晶用、エピタキシャル用とも GaAs 系の需要が高く、GaAs 系の Ga は、特に携帯電話および半導体レーザー用に使用されている。さらに最近では、日本を始め世界各国で「原発推進」を見直す動きが高まりつつある中、太陽光発電などの自然エネルギーの活用がより一層加速すると予想される。特に、「CIS(Cu、In、Se)および CIGS(Cu、In、Ga、Se)型太陽電池」として知られる薄膜型太陽電池パネルの生産が急増しており、従来のシリコン系太陽電池に比べて安定した発電が可能であり、さまざまな形状にも適用できる利点がある。この太陽電池は、ガラス基板上に Cu、In、Ga、Se からなる薄膜を形成させ、上層には ZnO の透明電極、裏面には Mo の電極が貼り付けられている。特に In は太陽電池や電子部品等の需要拡大に伴って生産量も急激に拡大しているが、それに伴って太陽電池の製造工程で発生する不良品・端材の量も増加し、現在 30%が廃棄物として処理されている状況である。しかし、そこには高濃度 (In : 300-500ppm) の In が含まれており、資源のない日本にとって高品質のレアメタル資源として期待される。亜鉛精錬残渣中や一般の廃電子機器の廃パネル (In: 50-100ppm) と比較すると、その含有率が高いことがわかる。ほとんど鉱物資源のない日本にとって、これらを含む廃電子機器の廃パネルからのレアメタル資源の回収・リサイクル技術の開発は急務となっている。さらに、一方では Se、Cd などの有害金属も含まれており、環境保全・ゼロエミッションの観点からも廃棄物の減量化とともに資源の有効利用を推進するためにも極めて重要な緊急課題であり、技術立国日本の持ち味を活かす道である。

廃電子機器からのレアメタルを回収するために、「溶媒抽出法」はこれらを高選択的に分離・回収するための有効な手段であり、高純度が要求される最先端材料の開発に欠かすことができない技術の一つである。本法で最も重要なことは、「目的金属イオンに高い選択性を示す抽出剤の開発」であり、これは分離・回収プロセスを簡素化できる重要な要素となる。今まで In、Ga に対しても多くの抽出剤が研究開発されてきた

が、本研究で必要な In、Zn、Ga、Cu を相互分離できる抽出剤は未だ開発されていない。また、溶媒抽出法は多くの分野で利用されているが、①大量の有機溶媒を使用する、②相分離が難しい③逆抽出が難しい等のいくつかの問題点があり、その解決策が求められている。

そこで本研究ではこれから増加することが予想される「電子機器パネル」の廃棄物や、「太陽光廃パネル」の不良品・端材を対象に絞り、①有害元素の除去技術も配慮した In、Ga、Zn、Cu などのレアメタルに高い抽出選択性を発現する分子設計を行い、新規抽出剤を開発する。さらに有機溶媒を使用しない環境保全型の分離・回収システムを開発するために、②抽出と逆抽出を膜の両側で同時に達成できる「抽出剤を包接した高分子膜」を開発し、選択的能動輸送を実現し、実用化技術へと発展させる。③抽出剤を無機材料のシリカに固定化した「抽出剤-シリカハイブリッド吸着材」を創出し、パーフュージョンクロマト（空間速度 $> 100 \text{ h}^{-1}$ ）への応用を展開する。これらの分離材・分離法を用いて廃パネルの浸出液から In および Ga を高選択的に分離・回収することによって「廃パネルからのレアメタルの革新的リサイクル技術」を確立し、実用化を達成する。

3. 研究方法

小型廃電子機器の中でも、特にこれから増加することが予想される「電子機器パネル」の廃棄物や、「太陽光廃パネル」の不良品・端材を対象に絞り、①有害元素の除去技術も配慮した In、Ga、Zn、Cu、Mo などのレアメタルに高い抽出選択性を発現する分子設計を行い、ワンステップで合成できる新規抽出剤を開発する。また、有機溶媒を使用しない環境保全型の分離・回収システムを開発するために、②「抽出剤を包接した高分子包接膜」を開発し、さらに③抽出剤を無機材料のシリカに固定化した「抽出剤-シリカハイブリッド吸着材」を創出する。さらに、それらを用いて④太陽電池廃パネルの浸出液から In および Ga を高選択的に分離・回収することによって「廃パネルからのレアメタルの高効率的で革新的リサイクル技術」を確立する。

研究戦略（その1） 高選択的抽出剤の分子設計・合成とレアメタル抽出特性

In、Ga、Cu、Zn、Se を含む浸出液から In や Ga に対して高い抽出選択性を示す抽出剤の分子設計を行い、ワンステップ合成法を確立し、その抽出特性を明らかにする。溶媒抽出で最も重要なことは、目的金属イオンに高い選択性を示す抽出剤の有無である。特に、化学的性質が類似している Ga、Cu、Zn などから In だけを高選択的に抽出できる新規抽出剤の開発は、全体の分離回収プロセスの簡素化につながる重要なポイントとなる。レアメタルの中でも特に分離が難しいとされる大量の Zn や Cu が共存する浸出液から付加価値の高い In と Ga を高選択的に分離・回収する必要がある。今までに、これらの元素をワンステップで相互分離するための工業用抽出剤および吸着材は未だ開発されていない。本研究では、これらの元素分離のための新規抽出剤の開発を行い、まずそれぞれの金属イオンの単一溶液を用いて、pH 領域および塩酸溶液からの金属イオンの抽出特性について評価する。新規な抽出剤を分子設計・合成する際に重要となる指針を以下に示す。

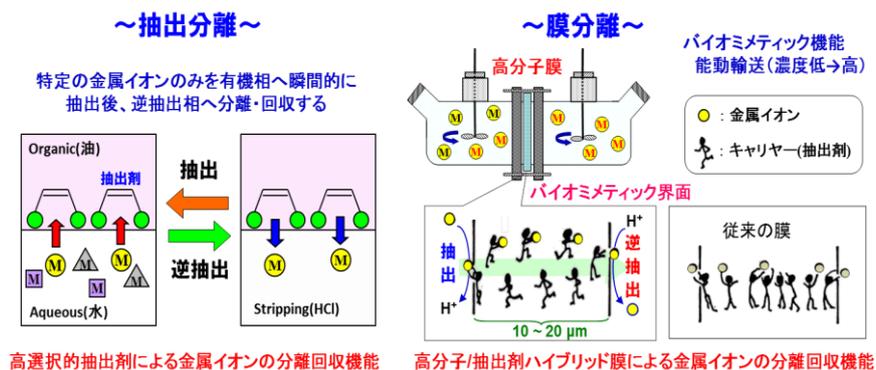
- ①目的金属イオンに対する高い抽出選択性と抽出容量
- ②有機溶媒への高い溶解性と水への低い溶解性
- ③速い抽出速度と逆抽出速度
- ④容易な逆抽出
- ⑤安全性（化審法）と経済性

このような条件を満足するような新規抽出剤を創出し、その分離効率と抽出剤の化学構造との関係を明らかにし、In、Ga、Zn、Cu を相互分離できる最適な抽出剤を分子設計・合成し、基礎データ蓄積しながら実用化に向けた高機能性の新規抽出剤を開発する。このような高選択的抽出剤の開発は、全体の分離・回収プロセスの簡素化につながる重要なポイントとなる。

研究戦略（その2） 抽出剤包接高分子膜の創製とレアメタル分離性能

有機溶媒を使用せず、抽出剤の特長を発揮するために「疎水性の高い高分子膜に抽出剤を包接した膜」を開発し、高選択的分離・回収プロセスへの応用を検討する。膜の特長は抽出-逆抽出を同時に達成することができ、実用化のための大量処理プロセスへの応用が可能であることにある。本研究課題においては、膜基材としてポリフッ化ビニルデンなどの疎水性の高いポリマーを新規抽出剤と共に有機溶媒に溶解し、キャスト法により成膜化する。このようにして調製された膜は、高分子鎖間に抽出剤が包接され、長期間使用可能な漏れのない抽出剤包接膜として期待される。そのスキームを以下に示す。このようにして調製した疎水性高分子/抽出剤のハイブリッド膜による膜透過選択性、あるいは吸着選択性について詳細に

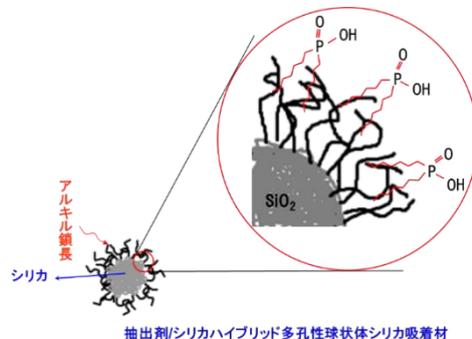
検討し、その分離・回収のための実験条件を明らかにし、実用化を目指して大量処理プロセスへ応用する。



研究戦略（その3）疎水性相互作用を利用した抽出剤固定化シリカハイブリッド吸着材の創製とレアメタル吸着特性

本吸着材は、パーフェュージョンクロマトグラフィー（超高速処理カラム：空間速度 100 h⁻¹）の固定相として活用するために、シリカ表面にアルキル鎖をグラフトし、そこに「疎水性相互作用」を利用して「新規抽出剤」を固定化する。この吸着材は「抽出剤がもつ高い選択性と速い抽出速度」を発現し、今までにない分離回収性能が期待される。

具体的には長鎖のアルキル基(-C₁₂H₂₅、-C₁₀H₂₁)をもつアルコキシ誘導体をトリエトキシシラン (TEOS) で架橋することによって、シリカ表面でアルキル鎖が伸びた多孔質のシリカ球状体を得る。このアルキル化シリカをトルエンが入ったエバポレーターに分散し、それに抽出剤を加えて減圧留去すれば「疎水性相互作用」により、シリカから伸びたアルキル鎖に抽出剤のアルキル基が吸着し、抽出剤を固定化した抽出剤/シリカハイブリッド吸着材が得られる。これを用いて、レアメタルの吸着特性を pH 領域、および塩酸溶液からの吸着性能を測定し、本吸着材が抽出剤の特長（高選択性、高速、高容量）をそのまま反映した吸着材であることを実証する。なお、シリカに固定化したアルキル鎖長の最適化について詳細に検討し、金属イオンの脱離試験を行い、繰り返し使用の可能性を検討する。



研究戦略（その4）廃電子機器や廃パネルの実浸出液からのレアメタル回収への応用

これまでの研究成果に基づき大量処理への応用を検討し、実用化試験を行う。「高選択的で超高速処理が可能な抽出剤」、および「抽出剤を包接した高分子膜や抽出剤-シリカハイブリッド吸着材」を用いて、「小型電子機器の廃パネル」および「太陽光発電廃パネル」からのレアメタル (In, Ga, Zn, Cu) の分離・回収への応用を検討し、省エネタイプで環境保全型の資源循環システムを構築する。電子機器廃パネルや太陽電池廃パネルには有用金属だけではなく、微量の有害な元素が含まれている。廃パネルからレアメタルを回収する際に、Se、As、Bi、Sb、B、Pbなどを同時に除去する必要がある。これらの元素は厳しい排水基準があり、本研究で開発した抽出剤や、その抽出剤を包接した高分子膜や抽出剤/シリカハイブリッド材料を用いて、それらの機能を最大限に活用することにより、極低濃度 (ppb) まで除去する吸着除去材を開発する。それらを用いて、各有害元素に対する吸着選択性を検討し、吸着除去材の分子設計および細孔構

造設計を最適化する。

以上述べたように、本研究で新たに開発した「抽出剤、膜、吸着材」を用いて電子機器廃パネルから有用金属を回収し、一方では有害金属を除去するために、平衡論・速度論の両面から基礎的データを集積し、実用化を目指した高効率的で革新的なレアメタル分離・回収システムを構築する。

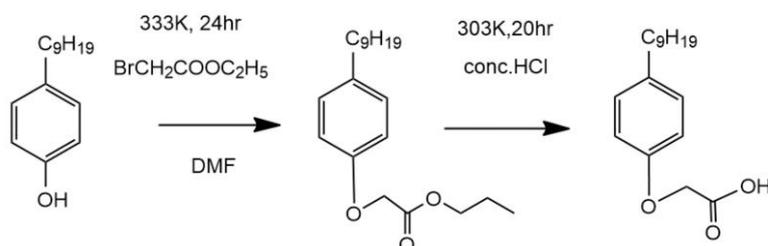
(1) レアメタルを対象にした高選択的抽出剤の分子設計と合成

まず、レアメタルの亜鉛精錬残渣や太陽光パネルからの In、Ga、Zn、Cu、Se の高選択的抽出剤を開発するための分子設計を行い、ワンステップで合成できる合成法の開発を目指した。

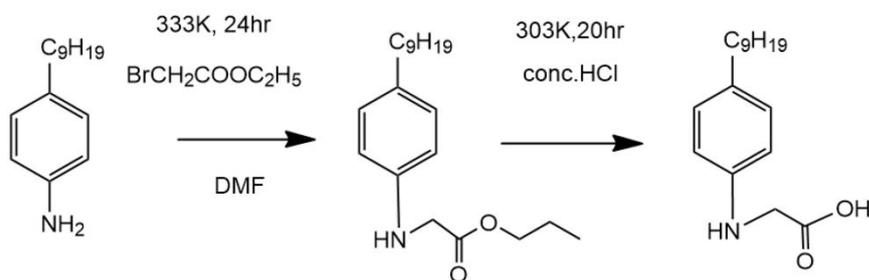
1) 酸素あるいは窒素とカルボン酸を有する抽出剤(NPCA、AAOA、DEHAA、DOCMP)の合成

a. 4-ノニルフェノキシ酢酸(NPCA)および *N*-カルボン酸オクチルアニリン(AAOA)の合成

4-ノニルフェノキシ酢酸(NPCA)の合成法を **Scheme 1** に示す。前駆体として4-ノニルフェノキシ酢酸エチルを合成した。溶媒としてDMFを用い、4-ノニルフェノール 50 g(0.227 mol)と炭酸カリウム 60 g(99.5 %、0.434 mol)を三つ口フラスコに入れた後、ブromo酢酸エチル 60 g(0.359 mol)を滴下し、60 °C、24 時間還流させた。エバポレーターにより溶媒を留去し、4-ノニルフェノキシ酢酸エチルを得た。次に、4-ノニルフェノキシ酢酸エチル 42.94 g(0.140 mol)を THF に溶解し、これに 15%テトラメチルアンモニウム水溶液を 40 cm³加えて 30 °C、20 時間還流を行った。得られた溶液に 10 mol dm⁻³ HCl 約 30 cm³を徐々に加え、pH を 2-3 程度にして5時間還流させた。エバポレーターにより溶媒を留去し、加水分解することでNPCAを得た。生成物の同定は IR、¹H-NMR を用いて行った。同様に、4-*n*-オクチルアニリン 4.6 g(0.0224 mol)とブromo酢酸エチル 7 g(0.0419 mol)を原料として *N*-カルボン酸エチルオクチルアニリンを中間体として合成し、*N*-カルボン酸オクチルアニリン (AAOA) を合成した。その合成スキームを **Scheme 2** に示す。



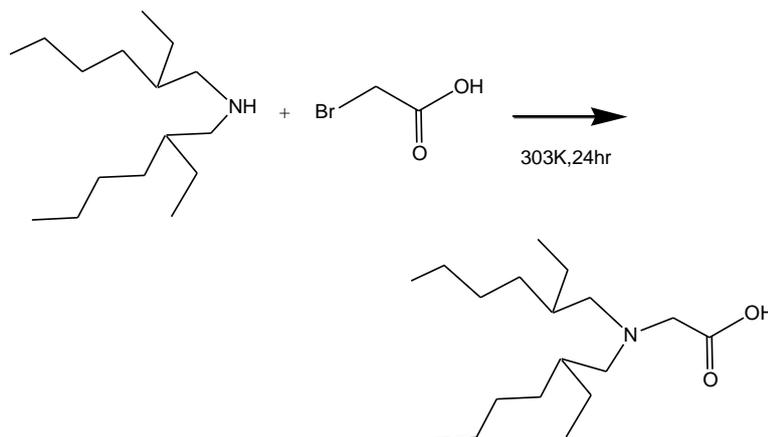
Scheme 1 4-ノニルフェノキシ酢酸(NPCA) の合成スキーム



Scheme 2 *N*-カルボン酸オクチルアニリン (AAOA) の合成スキーム

b. ジ-(2-エチルヘキシル)アミノ酢酸(DEHAA)の合成

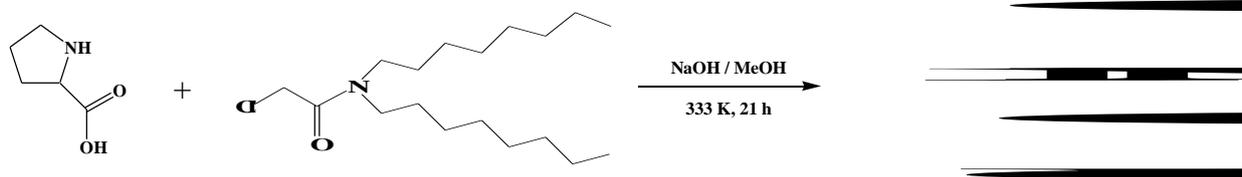
ジ-(2-エチルヘキシル)アミノ酢酸(DEHAA)の合成スキームを **Scheme 3** に示す。300 cm³のエタノールに溶解した水酸化ナトリウム 0.22 mol (8.8 g)溶液にジ-(2-エチルヘキシル)アミン 0.1 mol (24.15 g)を入れたナスフラスコに、室温で攪拌しながらブロモ酢酸 0.2 mol (27.79 g)をゆっくり滴下した。滴下終了後、60°C、約 5 時間攪拌し、還流を行った。その後エタノールを減圧留去し、残留物に硫酸を pH が酸性(pH2~3)になるまで加えてクロロホルムに溶解させた後精製を行い、クロロホルムを減圧留去した。¹H-NMR により同定を行い、目的に構造であることを確認した。



Scheme 3 ジ-(2-エチルヘキシル)アミノ酢酸 (DEHAA) の合成スキーム

c. ドデシルカルバモイルメチルピロリドン-2-カルボン酸(DOCMP)の合成

水酸化ナトリウム 3.20 g (0.08 mol)をナスフラスコ中で 150 cm³のメタノールに溶解させた後、L-プロリン 9.21 g (0.08 mol)を加え溶解させた。この溶液を室温で攪拌しながら 2-クロロ-N,N-ジオクチルアセトアミド 12.72 g (0.04 mol)を滴下した。滴下終了後、60°Cで 21 時間攪拌した。反応時間は TLC(展開溶媒：ヘキサン/酢酸エチル=5/1)により決定した。ドデシルカルバモイルメチルピロリドン-2-カルボン酸(DOCMP)の合成スキームを **Scheme 4** に示す。攪拌を停止した後、反応液中の溶媒をエバポレーターを用いて減圧留去し、残留物をクロロホルムに溶解させた。この溶液を 1 N 硫酸、蒸留水(中性 pH へ)の順で数回分液し、クロロホルム相を分取した。クロロホルム相に無水硫酸マグネシウムを加え脱水し、ろ過した後、溶媒を減圧留去し、黄色液体を得た。収率は 95.0%であった(収量 15.05 g)。最終生成物は ¹H-NMR により同定を行った。

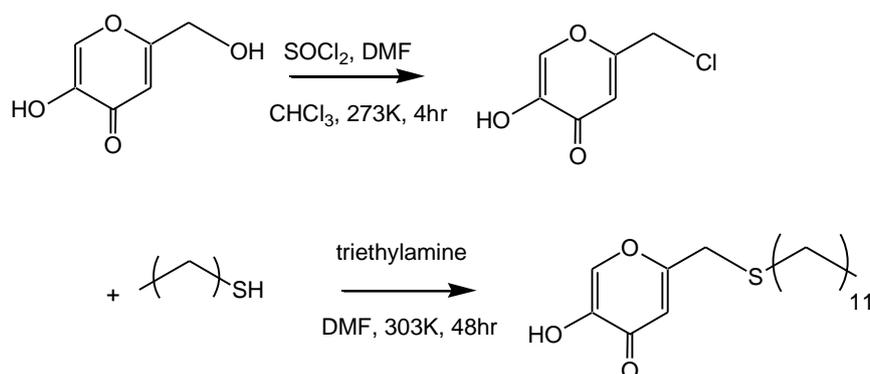


Scheme 4 ドデシルカルバモイルメチルピロリドン-2-カルボン酸(DOCMP)の合成スキーム

2) ケトン酸素とフェノール基を有する抽出剤(DSHP)の合成

a. 2-ドデシルスルファニルメチルコウジ酸(DSHP)の合成

2-ドデシルスルファニルメチルコウジ酸(DSHP)の合成スキームを **Scheme 5** に示す。前駆体として、2-クロロメチルコウジ酸 (CMHP)を合成した。コウジ酸 19.9 g(0.14 mol)と溶媒としてクロロホルムおよび触媒として DMF 11 g(0.15 mol)をセパラブルフラスコに加えた。0°C、窒素雰囲気下で塩化チオニル 24.9 g(0.21 mol)を滴下し攪拌した。反応終了は TLC (展開溶媒 ; クロロホルム/メタノール=9/1) により確認した。反応終了後、塩化チオニルを 3 回共沸させ、未反応物質を精製後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をクロロホルムにて再結晶し、白色透明な抽出剤 DSHP の中間体である 2-クロロメチルコウジ酸(CMHP)結晶を得た。次に DSHP を合成するためにドデカンチオール 10.12 g (0.05 mol)、触媒としてトリエチルアミン 5.05 g (0.05 mol)および溶媒として DMF をナスフラスコに加え 30°Cで攪拌した。中間体 CMHP9.63 g (0.06 mol)を滴下し、30°C、48 時間攪拌した。反応経過は、TLC (展開溶媒 ; クロロホルム/酢酸エチル=4/1)により確認を行った。反応終了後、濾過を行い濾液の溶媒を減圧留去し、得られた残渣をクロロホルムで溶解した。精製後、ヘキサンによって再結晶し、白色結晶を得た。最終生成物は $^1\text{H-NMR}$ 、 $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ および FT-IR にて同定を行い、目的の構造であることを確認した。



Scheme 5 2-ドデシルスルファニルメチルコウジ酸(DSHP)の合成スキーム

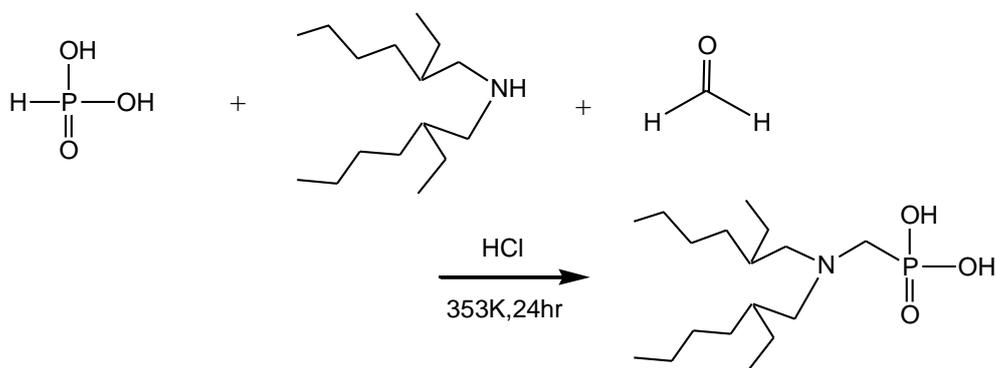
3) アミンとリン酸基 (BEAAP、BEDAP、DEAPP、DOAPP、BEAMP、DABPM、OABPM)

を有する抽出剤の合成

a. ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチルホスホン酸 (BEAAP)およびビス(2-エチルヘキシル)アミノメチルホスフィン酸 (BEDAP) の合成

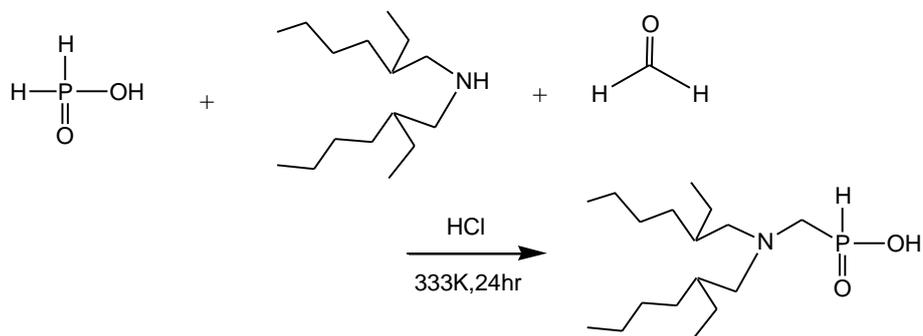
ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチルホスホン酸(BEAAP)の合成スキームを **Scheme 6** に示す。

ジ(2-エチルヘキシル)アミン 12.07 g (0.05 mol) と亜リン酸 16.77g(0.05 mol)、1 M の塩酸 100 cm³ を三口フラスコに加えた。60 °Cにした後、ホルムアルデヒド溶液 8.1 g(0.1 mol)を徐々に滴下し、60 °Cで24時間還流した。室温まで温度を下げ、残留物をクロロホルムに溶解し0.1 N 塩酸を適量加え分液した。反応停止し、溶媒を除去後にクロロホルムを加え精製し、最終生成物 BEAAP を得た。



Scheme 6 ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチルホスホン酸(BEAAP)の合成スキーム

また原料の亜リン酸を次亜リン酸に変えて合成したビス(2-エチルヘキシル)アミノメチルホスフィン酸 (BEDAP)も同様に合成した。ジ(2-エチルヘキシル)アミン 12.07 g (0.05 mol) と次亜リン酸 15.99g(0.05 mol) の原料で、BEAAP と同様の合成法にて BEDAP を得た。合成スキームを **Scheme 7** に示す。得られた生成物は ¹H-NMR、¹³C-NMR および FT-IR にて同定を行い、最終生成物であることを確認した。



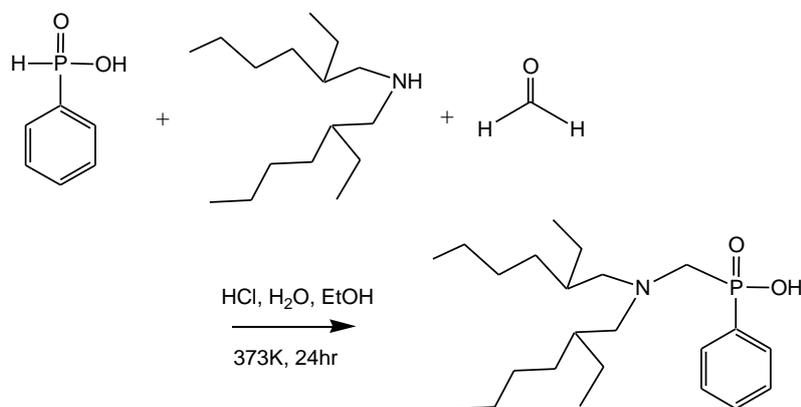
Scheme 7 ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチルホスフィン酸(BEDAP) の合成スキーム

b. ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチルフェニルホスフィン酸(DEAPP)およびジオクチルアミノメチルフェニルホスフィン酸(DOAPA)の合成

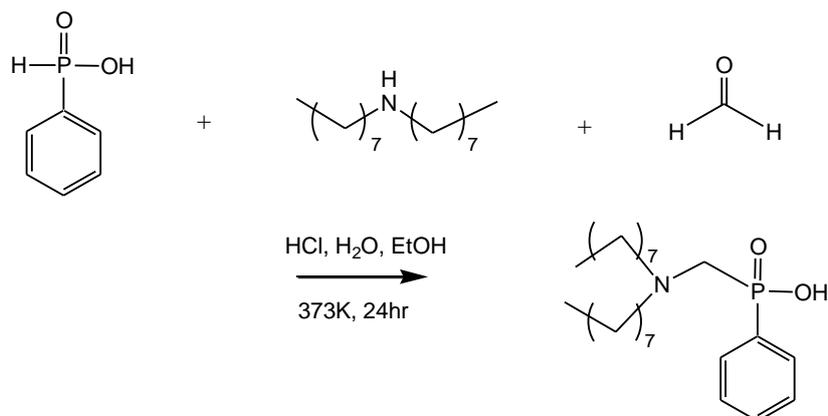
ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチルフェニルホスフィン酸(DEAPP)の合成スキームを **Scheme 8** に示す。2-ジ(2-エチルヘキシル)アミン 12.07 g (0.05 mol) とフェニルホスフィン酸 12.92 g を溶解しうるだけの量のエタノールに溶解させ、4 mol dm⁻³の塩酸 100cm³を加えて 90°Cで 1 時間攪拌させた。次にパラホルムアルデヒドを徐々に滴下し、100°Cに加熱し反応を終了させた。反応終了時間は TLC での確認により行った。

(展開溶媒：エタノール) 室温まで温度を下げたのち、溶媒を減圧留去しクロロホルムを加えた。水で分液を行い、再度減圧留去した後、減圧乾燥させた。最終生成物は黄色の粘性を持つ液体で得られた。得られた生成物は ¹H-NMR、¹³C-NMR および FT-IR にて同定を行い、最終生成物であることを確認した。収率は 85%であった。

また原料の 2-ジ(2-エチルヘキシル)アミンをジオクチルアミン 24.15 g (0.1 mol dm⁻³)を用いて合成した抽出剤ジオクチルアミノメチルフェニルホスフィン酸(DOAPA)も同様に合成した。合成スキームを **Scheme 9** に示す。得られた生成物は ¹H-NMR、¹³C-NMR および FT-IR にて同定を行い、最終生成物であることを確認した。



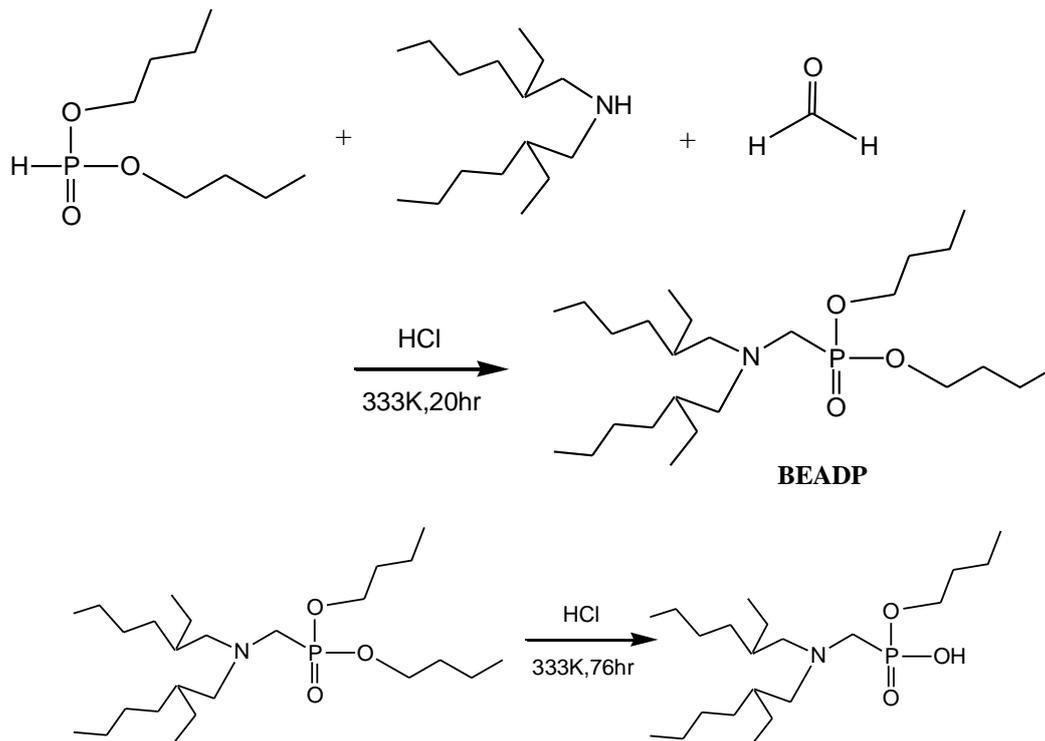
Scheme 8 ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチルフェニルホスフィン酸 (DEAPP) の合成スキーム



Scheme 9 ジオクチルアミノメチルフェニルホスフィン酸の (DOAPA)の合成スキーム

c. ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチルホスホン酸モノブチルエステル(BEAMP)の合成

ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチルホスホン酸モノブチルエステル(BEAMP)の合成スキームを **Scheme 10** に示す。ジ(2-エチルヘキシル)アミン 24.1 g(0.10 mol)とホスホン酸ジブチル 19.42 g(0.10 mol)、0.1 M の塩酸を三つ口フラスコに加えた。60 °Cにした後、ホルムアルデヒド溶液 16.2 g(0.2 mol)を滴下漏斗により滴下し、20 時間還流した。室温まで温度を下げ、精製後、溶媒を減圧留去し中間体 BEADP を得た。この中間体を用いて BEAMP を合成した。BEADP 2.24 g(0.05 mol)、水酸化カリウム 4.49 g(0.8 mol)、蒸留水 10 ml およびエタノール 90 ml をナスフラスコに加えたのち 60 °C、72 時間還流した。室温まで温度を下げ、反応停止し、溶媒を除去後にクロロホルムを加え精製し、最終生成物 BEAMP を得た。



Scheme 10 [ビス(2-エチルヘキシル)-アミノ]-メチルホスホン酸モノブチルエステル(BEAMP)の合成スキーム

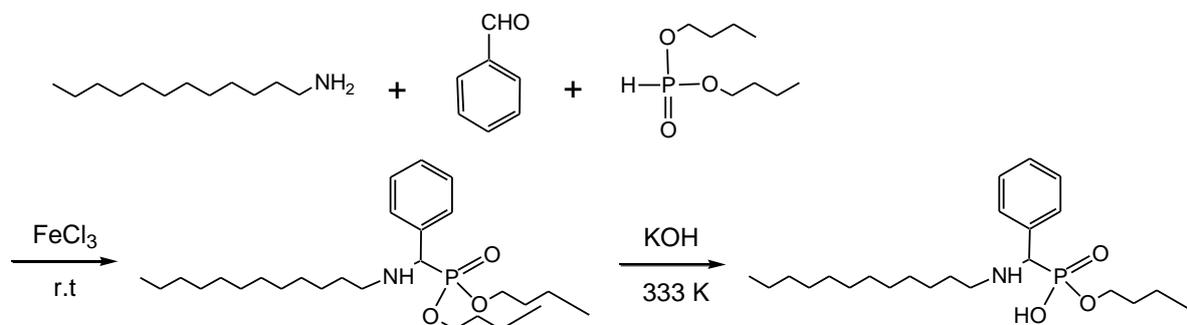
d. ドデシルアミノフェニルメチルホスホン酸モノブチルエステル(DABPM)および

4-n-(オクチルアニリンフェニルメチル) ホスホン酸モノブチルエステル(OABPM)の合成

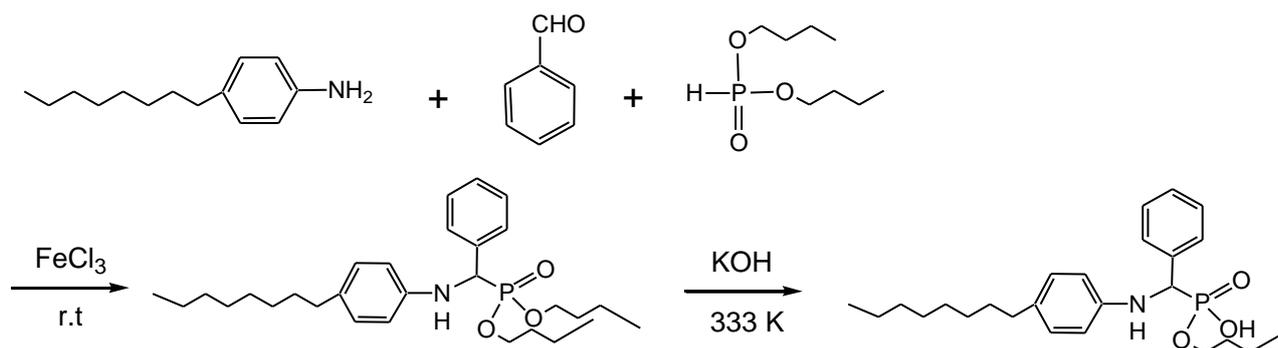
ドデシルアミノフェニルメチルホスホン酸モノブチルエステル(DABPM)の合成スキームを **Scheme 11** に示す。ドデシルアミン、亜リン酸ジブチルおよびエタノール 100 cm³ をナスフラスコに加え、ベンズアルデヒドをゆっくり加えた後、塩化鉄(III)を加え、反応温度 60 °Cとし 48 時間攪拌した。その後エバポレーターを用いて溶媒を留去し、得られた残渣をクロロホルムに溶解させた。精製後、溶媒を留去し、中圧分取液体クロマトグラフによりドデシルアミノフェニルメチルホスホン酸ジブチルエステル (DAPDP) を分離した。この DAPDP を用いて DABPM を合成した。水酸化カリウムをエタノール/蒸留水 (9 : 1) 混合溶液 500 cm³ に溶解させ、DAPDP 23.38 g (0.05 mol)を溶解させ、反応温度 60 °Cで 48 時間反応させ、5 N 塩酸を

用いて中和させた。その後エバポレーターを用いて溶媒を留去し、精製後、目的の生成物である DABPM が得られた。目的の生成物の同定は $^1\text{H-NMR}$ により行った。

また、原料のドデシルアミンを 4-n-オクチルアニリンで合成した抽出剤 4-n-(オクチルアニリンフェニルメチル) ホスホン酸モノブチルエステル(OABPM)も同様に合成した。合成スキームを **Scheme 12** に示す。得られた生成物は $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ および FT-IR にて同定を行い、最終生成物であることを確認した。



Scheme 11 ドデシルアミノフェニルメチルホスホン酸モノブチルエステル(DABPM)の合成スキーム



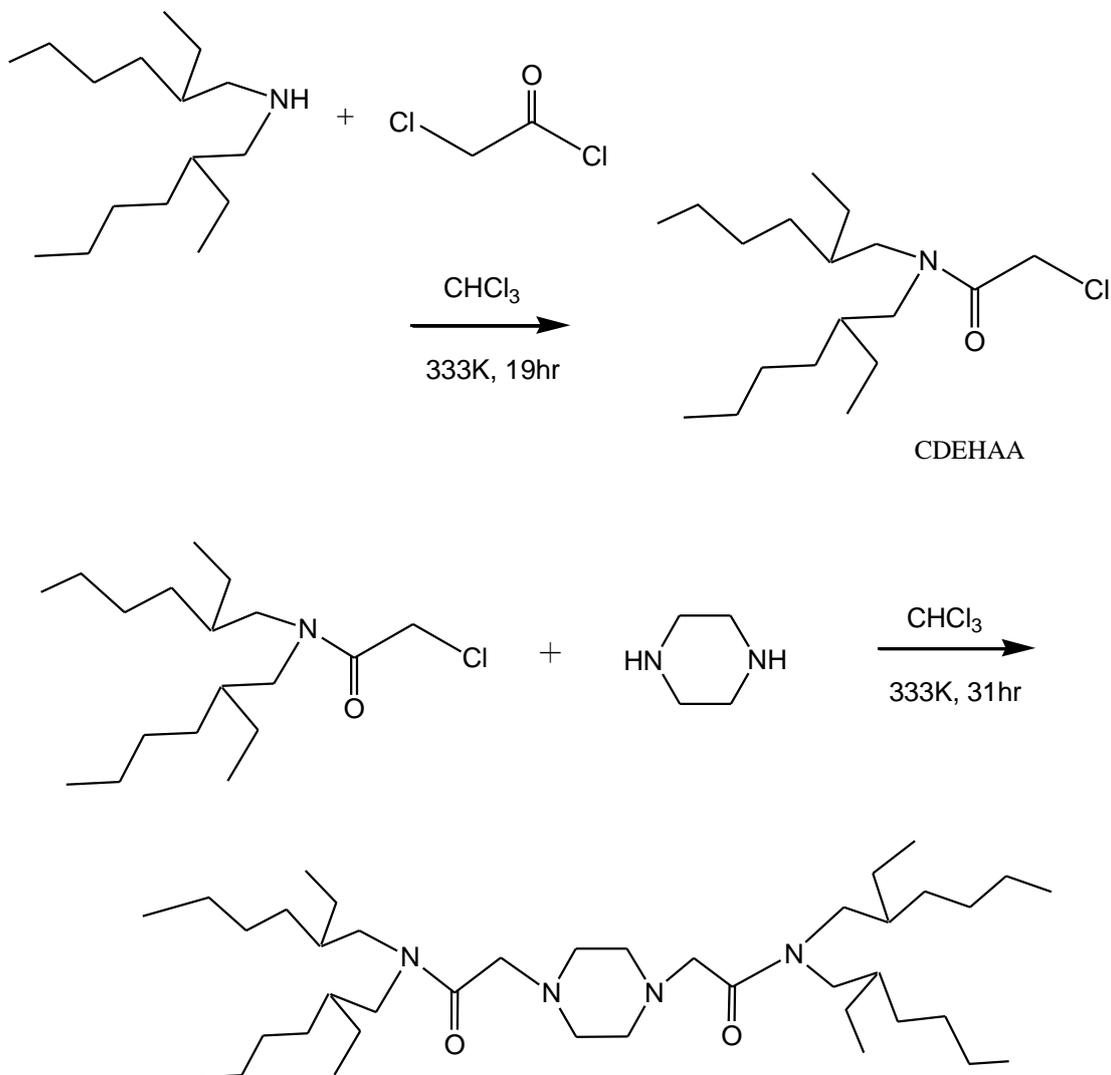
Scheme 12 4-n-(オクチルアニリン-フェニルメチル) ホスホン酸モノブチルエステル(OABPM)の合成スキーム

4) アミンとアミド基を有する抽出剤(DDCMP)の合成

a. 1,4-ジ[ジ(2-エチルヘキシルカルボニル)メチル]ピペラジン(DDCMP)の合成

1,4-ジ[ジ(2-エチルヘキシルカルボニル)メチル]ピペラジン (DDCMP) の合成スキームを **Scheme 13** に示す。ジ(2-エチルヘキシル)アミン 0.16 mol (38.6 g)とトリエチルアミン 0.16mol (16.2 g)を混合し、約 4 時間、氷浴中で攪拌を行った。溶媒はクロロホルムを用いた。次にクロロアセチルクロリド 0.18 mol (19.9 g)を氷浴中で滴下した。滴下後、室温で 19 時間攪拌を行った。反応時間は、TLC により決定した (展開溶媒 ヘキサン : 酢酸エチル = 5 : 1)。反応後、蒸留水で十分に洗浄を行い、減圧留去によりクロロホルム溶液を留去した。この時得られた物質を中間体 CDEHAA とした。この中間体を用いて DDCMP を合成した。ピペラジン 20 mmol (1.72 g) とトリエチルアミン 40 mmol (4.05 g)をクロロホルムに溶解し、室温で攪拌しながら、CDEHAA を滴下した。滴下後 60°C で 31 h 攪拌還流を行った。反応時間は、TLC により決定した (展開溶

媒 ヘキサン：酢酸エチル=5：1)。反応停止後溶媒を除去後にクロロホルムを加え精製し、減圧留去によりクロロホルムを留去した。得られた生成物は茶色の液体で、FT-IR および $^1\text{H-NMR}$ にて同定を行い目的生成物 DDCMP であることを確認した。



Scheme 13 1,4-ジ[ジ(2-エチルヘキシルカルボニル)メチル]ピペラジン (DDCMP) の合成スキーム

(2) レアメタルを対象にした抽出剤の抽出選択性および抽出平衡

実験は全てバッチ法により行った。水相および有機相は、それぞれの条件に調整したものを使用した。各相を 10cm³ ずつ 50dm³ 共栓つき三角フラスコに分取し、恒温槽中で 30℃、24 時間で振とうした。その後、平衡後の水相を分取し、水相の初期金属イオン濃度および平衡金属イオン濃度を原子吸光光度計および ICP 発光分析装置を用いて測定を行った。また、有機相中の金属イオン濃度は物質収支により求めた。初期および平衡後の pH は pH メーター計を用いて測定を行い、塩酸濃度、硝酸濃度および硫酸濃度は中和滴定により求めた。

抽出率 $E(\%)$ および分配比 D は以下のように定義し、これらより金属イオンの抽出特性の評価を行った。

$$E[\%] = \frac{C_{org}}{C_{init}} \times 100 \quad D = \frac{C_{org}}{C_{water}}$$

E 抽出率 [%]

D 分配比 [-]

C_{init} 水相の金属イオン初濃度 [mmol dm⁻³]

C_{org} 有機相の金属イオン濃度 [mmol dm⁻³]

C_{water} 水相の金属イオン濃度 [mmol dm⁻³]

(3) 新規抽出剤をキャリアとした高分子包接膜の調製とレアメタルの能動輸送

1) 高分子包接膜の調製

三酢酸セルロース (以下, CTA と略す) を高分子母体とした DDCMP 包接膜 (DDCMP-CTA) の調製法を Fig.1 に示す。室温で 24 時間かけてクロロホルムを留去した。溶媒が完全に揮発した後、ガラス板上に成膜した透明で柔軟性のある膜は、ピンセットを用いて慎重に剥がしとった。同様に DOAPP の CTA 包接膜 (DOAPP-CTA) も調製した。調製した DDCMP-CTA 包接膜の組成は重量比 (例: 25 wt%-CTA + 50 wt%-NPOE + 25 wt%-DDCMP) を用いた。同様の方法で EHTG、BEAMP を包接した高分子膜を調製した。

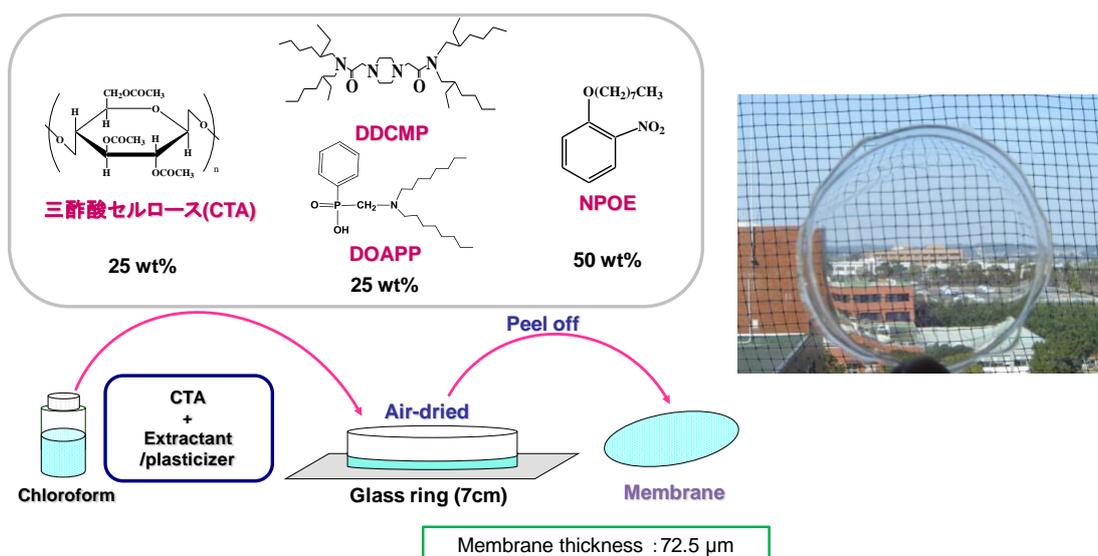


Fig. 1 Preparation of polymer inclusion membrane

2) 膜輸送

金属イオンの膜輸送実験は、**Fig. 2** に示すような 2 区画セル中で実施した。CTA 膜による In(III)および Ga(III)の膜輸送実験を行った。高分子膜をメンブレンホルダーに保持し、両端を 2 つのセルで挟み込んで固定した後、供給相に pH を調整した 0.1 mol dm^{-3} の In(III)および Ga(III)を含む 1 mol dm^{-3} の硝酸アンモニウム溶液、回収相に HCl または H_2SO_4 を輸送セルに加え、スリーワンモーター(HEIDON 製, Type:BL700)を用いてガラス攪拌翼で攪拌(300 rpm)した。各金属イオンの輸送は、任意の時間間隔で各相から溶液を 1.0 cm^3 採取して任意の濃度に希釈した後、ICP 発光分析装置を用いて各相中の金属イオン濃度を測定した。

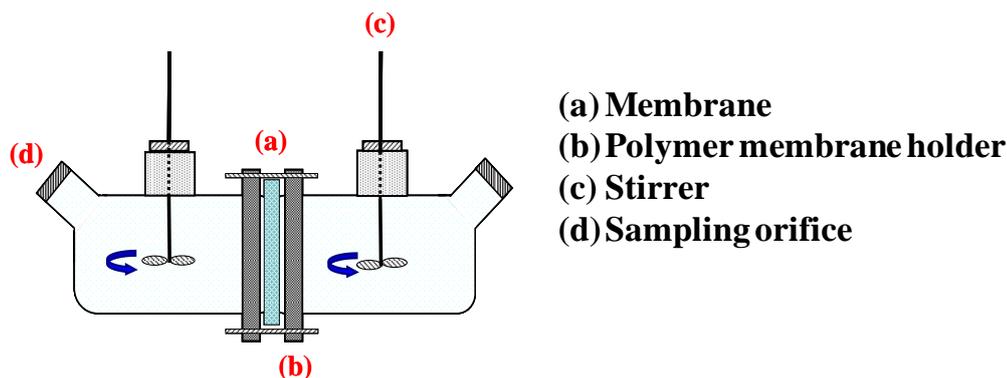


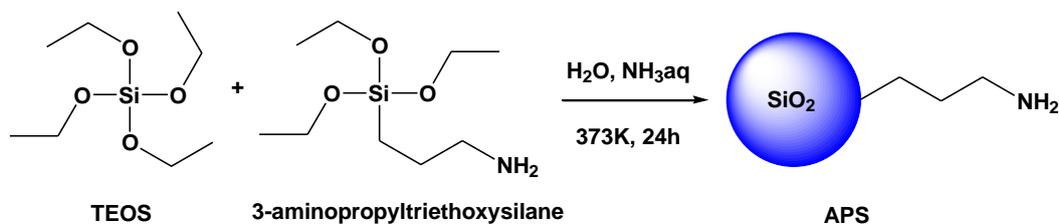
Fig.2 Schematic drawing for membrane transport.

(4) 抽出剤-シリカハイブリッド吸着材の調製

1) アルキル化シリカ球状体の調製

a. 3-アミノプロピルトリエトキシシリカ(APS)の合成

500 cm^3 三口フラスコ (テフロン製) に 3-アミノプロピルトリエトキシシリカ 11.07 g (0.05 mol)、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) 20.80 g (0.1 mol) を蒸留水 230 g 、25 %アンモニア水溶液 4.76 g 中で、攪拌翼を用いて 120 rpm 、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、24 時間還流攪拌を行った。その後吸引ろ過を用いて未反応物除去のため、エタノール、蒸留水を約 1 : 1 の割合で用いて pH が中性になるまで数回洗浄及びろ過を行った。吸引ろ過により得られた生成物は、乾燥機で乾燥させた。合成スキームを **Scheme 14** に示す。得られた粉末試料を FT-IR で同定し、合成目的物であることを確認した。また、粒子形状を SEM - 3500 を用いて観察を行った。SEM 画像を **Fig. 3** に示す。



Scheme 14 アミノプロピルシリカ(APS)の合成

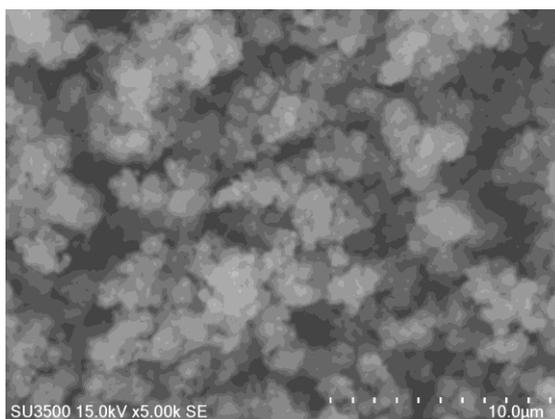


Fig.3 SEM image of APS.

合成により白色の粉末を得た。FT-IR の結果より、 1059.69 cm^{-1} にシラノール基のピーク、 1644.98 cm^{-1} と 1557.24 cm^{-1} に第一級アミンのピークが確認できた。 2941.88 cm^{-1} にはメチレンのピークが確認でき、合成は成功した。また、Fig.3 から APS の形状は均一な形をとっておらず、見た目が綿のような粉末であることが確認できた。APS のアミノ基の量の測定を行うため、HCl 飽和吸着量を測定した。Fig.4 から APS の HCl の飽和吸着は Langmuir の吸着式に従っていることが分かった。Fig. 5 の直線から HCl の飽和吸着量は 3.38 mmol/g 、吸着平衡定数は $1.74 \times 10^2\text{ dm}^3/\text{mmol}$ となった。

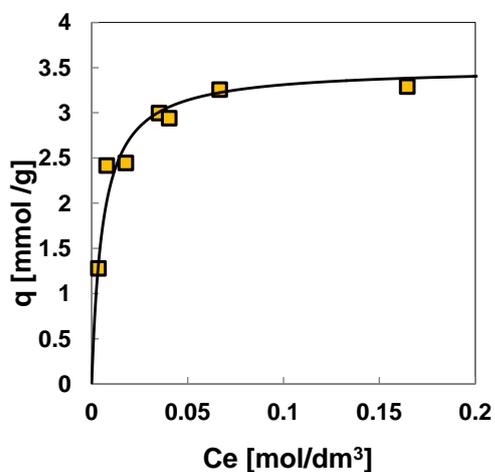


Fig.4 Adsorption isotherm of HCl at 303 K on APS.

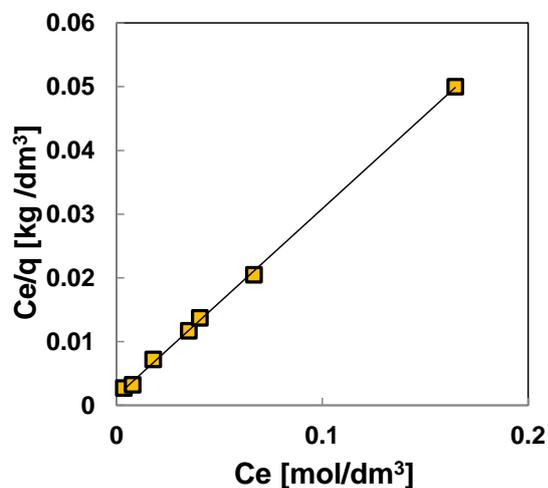


Fig.5 Langmuir plots.

b. 市販の抽出剤 D2EHPA を固定化した DANPS からの抽出剤の漏出

抽出剤を固定化した吸着材から抽出剤が溶液中に漏出しないか検討した。水相として 1.0 mol dm^{-3} の NH_4NO_3 水溶液を 1.0 mol dm^{-3} の HNO_3 水溶液と 1.0 mol dm^{-3} の NH_3 水溶液を用いて pH を 1.0 から 8.5 に調整した。吸着材として D2EHPA を固定化した DANPS 0.02 g を用い、これを $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、120 rpm で 24 時間振とうした。ろ過後、ICP の検量線測定法を用いて溶出したリンの濃度の測定し、pH メーターを用いて平衡 pH 測定を行った。リンの漏出率は以下の式を用いて算出した。

$$\text{リン漏出率}[\%] = \frac{C_{\text{eq}}[\text{mg}/\text{dm}^3] \times \text{溶液量}[\text{dm}^3] \times 100}{\text{吸着材投入量}[\text{g}] \times \text{吸着材内の抽出剤含有量}[\text{mmol}/\text{g}] \times \text{リンの原子量}[\text{g}/\text{mol}]}$$

Fig.7 に縦軸に抽出剤の漏出率と横軸に平衡 pH をとったグラフを示す。初期 pH が 2.2 以下では漏出率は 0.5% 以下であり吸着材は抽出剤を含浸した状態で安定している。高 pH 領域の漏出では D2EHPA の一部の水酸基の解離によるものだと考えられる。

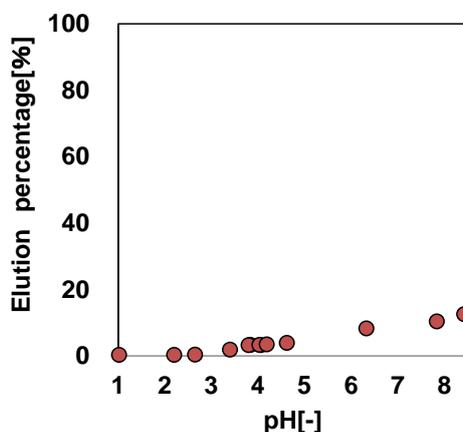


Fig.7 Effect of pH on the elution percentage of D2EHPA.

3) DEAPP を固定化したアルキル化シリカの調製と吸着特性

a. DEAPP の DANPS への固定化

疎水性相互作用を利用して DANPS の疎水性表面に新規抽出剤である DEAPP を固定化した。300 cm^3 ナスフラスコに DEAPP 1.50 g を THF 約 150 mL に溶解させ、そこに DANPS 3.0 g を加え、温度 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 一定で約 6 時間攪拌した。その後、エバポレーターを用いて溶媒(THF)留去した。更に、THF を 150 mL 加え、同じ条件下で 3 時間攪拌し、エバポレーターを用いて溶媒を留去した。得られた吸着剤の粒子形状を SEM - 3500 を用いて観察を行った。SEM 画像を Fig. 8 に示す。

抽出含有量は重量比 DANPS : D2EHPA = 2:1 の時に最大量 0.84 mmol/g を示し、白色粉末を得た。D2EHPA に比べて固定化できる抽出剤の量が少くないのは、DEAPP の粘性が高いことや化学構造（特に 3 級アミンの存在）に関係していると考えられる。

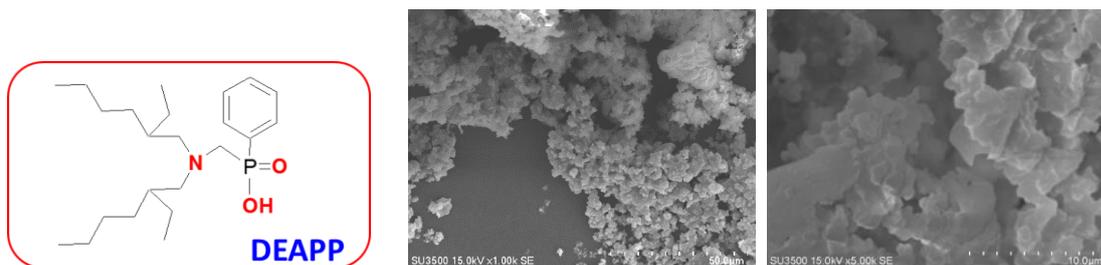


Fig.8 SEM image of DANPS immobilizing DEAPP.

(5) 太陽光廃パネル浸出液からのレアメタルの回収プロセスの開発

CIS 型太陽光パネルの写真を Fig.9 に示す。本実験は CIS 型太陽光廃パネルを粉砕して用いた。太陽光パネルの浸出液の調製は 5 g の太陽光パネルに硝酸濃度 1 mol dm^{-3} 、過酸化水素 10 v/v% になるように調整した溶液 100 cm^3 を加え、攪拌翼を用いて 120 rpm、室温で 24 時間反応させた。その後、濾過して残ったガラスと溶液を分離させた。ろ液をナスフラスコに移し、 60°C 、5 h で過酸化水素を失活させ各浸出液を得た。手順を Scheme 16 に示す。得られた浸出液を ICP 発光分光装置 (SHIMADZU ICPS-7000) を用いて検量線法により定量した。

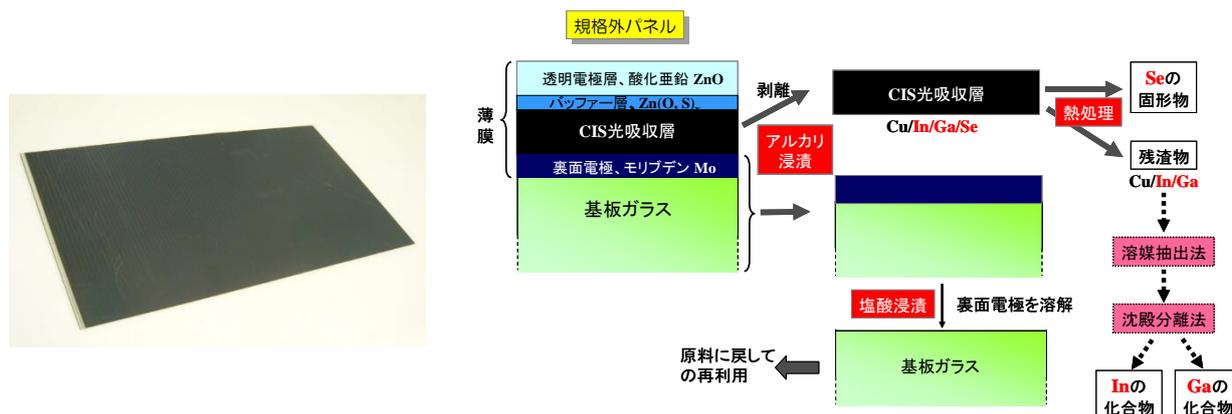
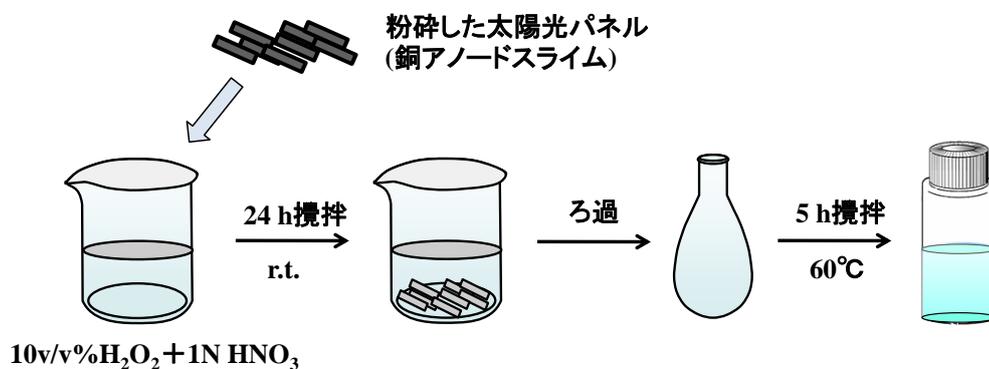


Fig.9 CIS 型太陽光発電パネルと回収方法の例



Scheme 16 太陽光ソーラー廃パネルからのレアメタル浸出工程

4. 結果及び考察

(1) レアメタルを対象にした高選択的抽出剤の分子設計と合成

本研究で新たに開発した抽出剤の合成結果は、3. 研究方法 (1) に記載した。

(2) レアメタルを対象にした抽出剤の抽出選択性

1) 酸素あるいは窒素とカルボン酸を有する抽出剤によるレアメタルの抽出選択性

a. NPCA および AAOA によるレアメタル抽出選択性⁵⁾

i 硝酸アンモニウム溶液からの抽出選択性

工業用抽出剤である Versatic 10 および新規抽出剤の NPCA および AAOA による 1 mol dm^{-3} 硝酸アンモニウム溶液からの各金属の抽出に及ぼす pH の影響を Fig.10、Fig.11 および Fig.12 にそれぞれ示す。これらの実験では、In(III)、Ga(III)、Zn(II)、Fe(III)、Fe(II)、Cd(II)、Pb(II)、Cu(II)、Co(II)、Al(III)、Ni(II) を用いた。グラフには本研究に主要な金属のみを報告している。Fig.10 に工業用抽出剤である Versatic10 の抽出結果を示した。抽出選択性は $\text{In} \approx \text{Ga} > \text{Zn}$ でありこれらの相互分離は不可能である。

Fig.11 に NPCA による各金属の抽出に及ぼす pH の影響を示す。抽出の序列は pH の低い順に $\text{Fe(III)} > \text{Ga(III)} \approx \text{In(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ となり、Fe(II)、Cd(II)、Pb(II)、Co(II)、Al(III)、Ni(II) は全く抽出されなかった。pH3-4 で In(III)、Ga(III) は 100% 抽出されているが、Zn(II) は全く抽出されておらず、この領域に pH を調整すると、Zn(II) からの In(III) および Ga(III) の分離が可能であることを意味しているが、一方この pH 領域では In(III)、Ga(III) の分離は不可能である。

Fig.12 に AAOA の結果を示す。NPCA と比較しても O と N の違いによる抽出挙動の差はでなかった。金属の抽出に N と O はほとんど関与していないと考えられる。

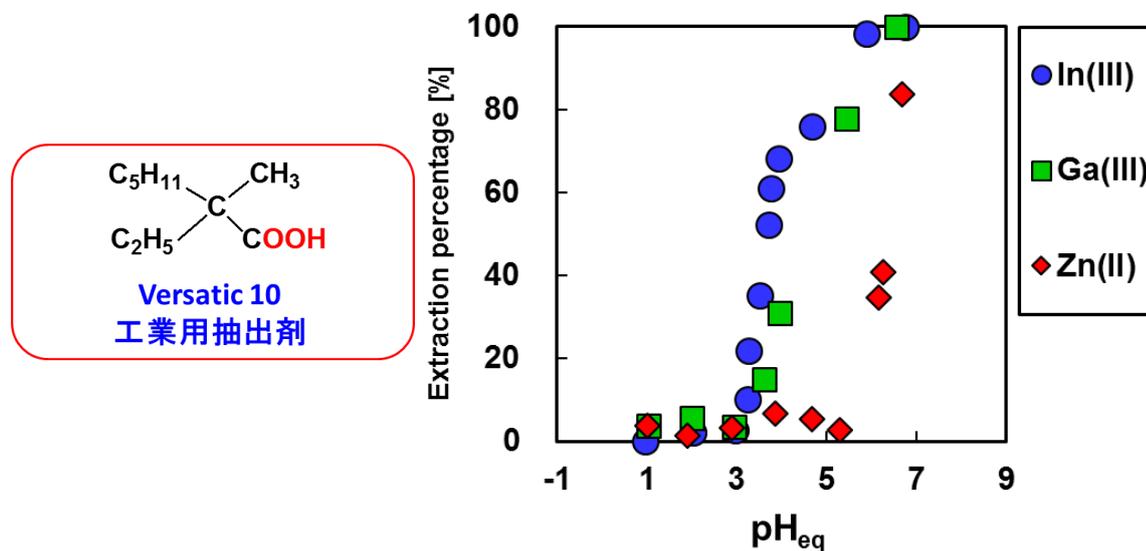


Fig.10 Effect of pH on extraction percentage of metal ions with with Versatic 10.

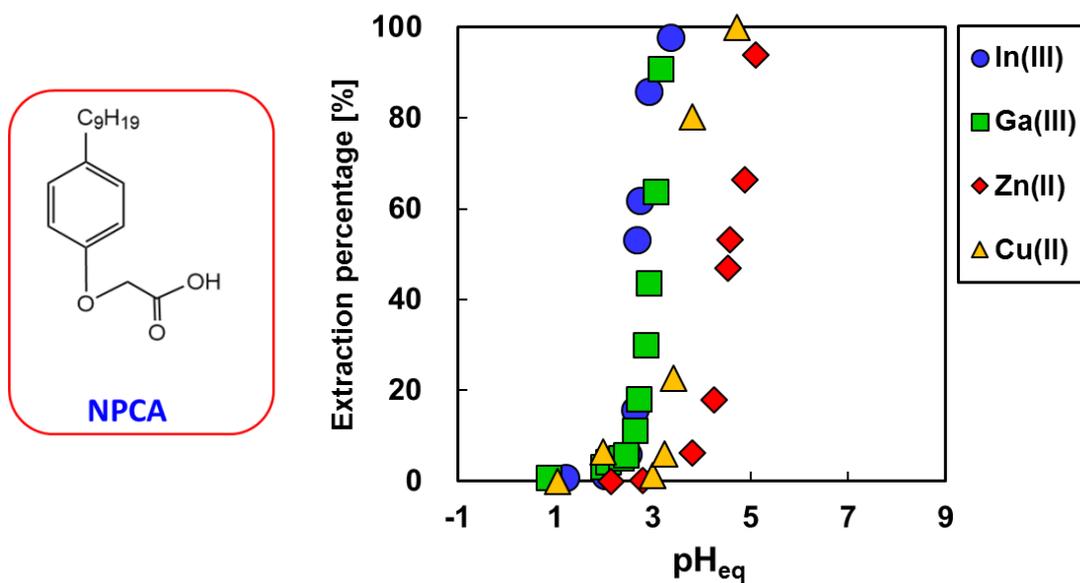


Fig.11 Effect of pH on extraction percentage of metal ions with with NPCA.

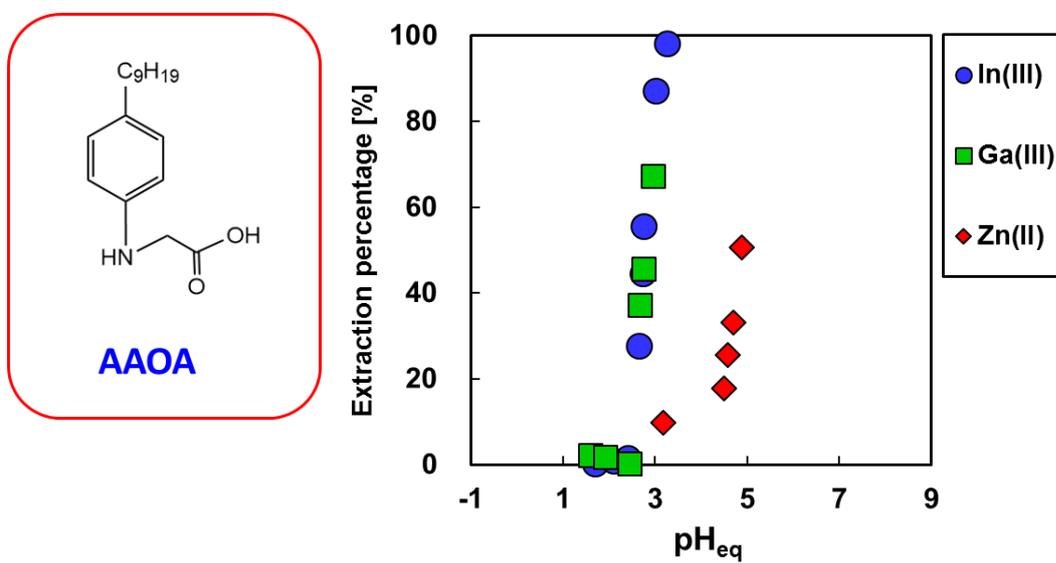


Fig.12 Effect of pH on extraction percentage of metal ions with with AAOA.

これらの抽出剤を用いて抽出平衡を測定し、抽出化学種を決定した。例えば NPCA による In(III)および Ga(III)の抽出化学種として **Fig.13** のようなモデルが推定される。

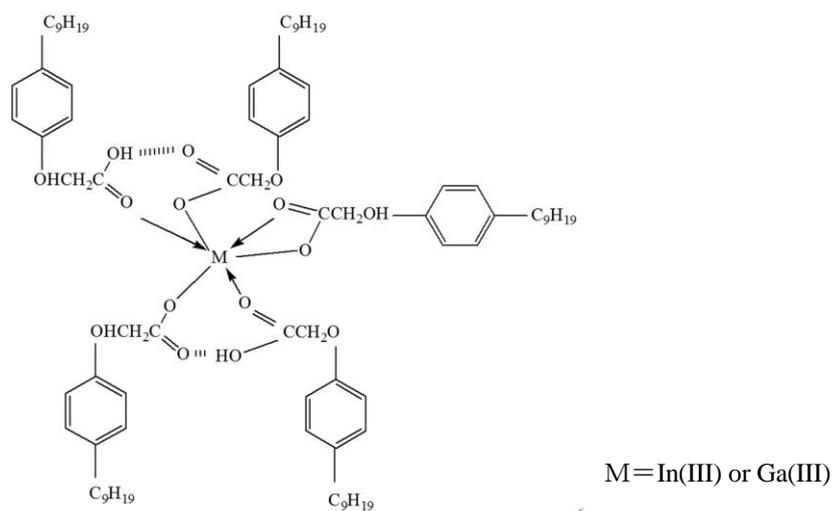


Fig.13 Extracted species of In(III) and Ga(III) with NPCA.

b. DEHAA によるレアメタル抽出特性

i. DEHAA を用いた抽出選択性⁶⁾

DEHAA による 1 mol dm^{-3} 硝酸アンモニウム水溶液からの各金属の抽出に及ぼす pH の影響を Fig.14 に示す。pH 3-4 で In(III)、Ga(III) は 100% 抽出されている。また、Zn(II) は pH 7 付近で 100% 抽出されていることが分かる。このことから、低 pH 領域において亜鉛精錬残渣からの In(III) および Ga(III) の分離が可能であることが示唆される。先に述べたカルボキシル基のみの抽出剤 Versatic10 では In(III)、Ga(III) の抽出挙動が似ているため In(III) と Ga(III) の分離は不可能であるのに対し、この抽出剤では In(III) と Ga(III) の分離が可能となった。これは、アミノ基が含まれていることにより電子吸引力が高まったためであると考えられる。In(III) および Ga(III) の電気陰性度はそれぞれ 1.7 および 1.6 と報告されていることから⁷⁾、これらがキレートを生成する場合、In(III) の方が電子を放出しやすい。このことも抽出結果に影響を及ぼしていると考えられる。

Fe(III) もカルボキシル基の特性を反映して、低 pH 領域において 100% 抽出された。このことは、亜鉛めっきの阻害イオンである Fe(III) の抽出分離が可能であることを示唆している。また、pH 7 付近において Zn(II) はほぼ 100% 抽出されており、Cd(II) は抽出されないことから、亜鉛鉱石からの Cd(II) の除去が可能であることが示唆された⁸⁾。

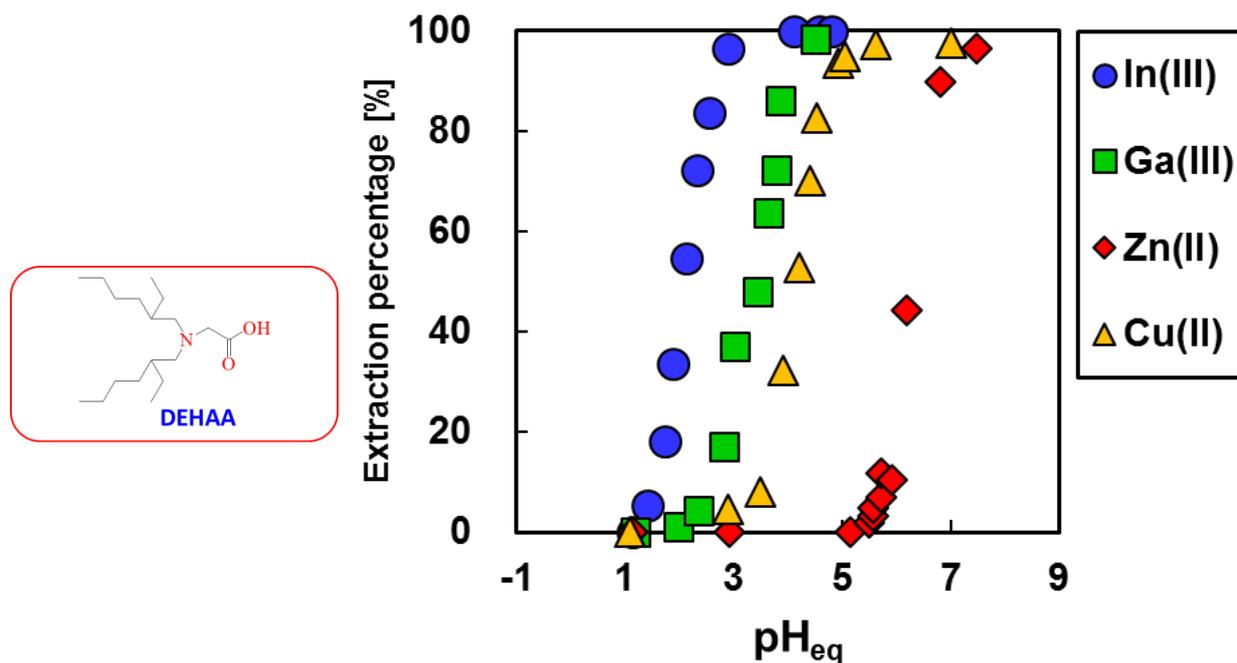


Fig.14 Effect of pH on extraction percentage of metal ions from 1 mol dm^{-3} ammonium nitrate solution with DEHAA.

DEHAA による塩化アンモニウム水溶液および硫酸アンモニウム水溶液からの各金属の抽出に及ぼす pH の影響を Fig.15 および Fig.16 に示す。In(III)、Ga(III)ともにほとんど抽出されていないことから、これらの塩化物塩の陰イオン錯体および硫酸塩の陰イオン錯体が形成され、カルボン酸陰イオンとの反発により抽出されていないことが考えられる。そこで 1 mol dm^{-3} の硝酸アンモニウム塩からの定量的な検討を行った。

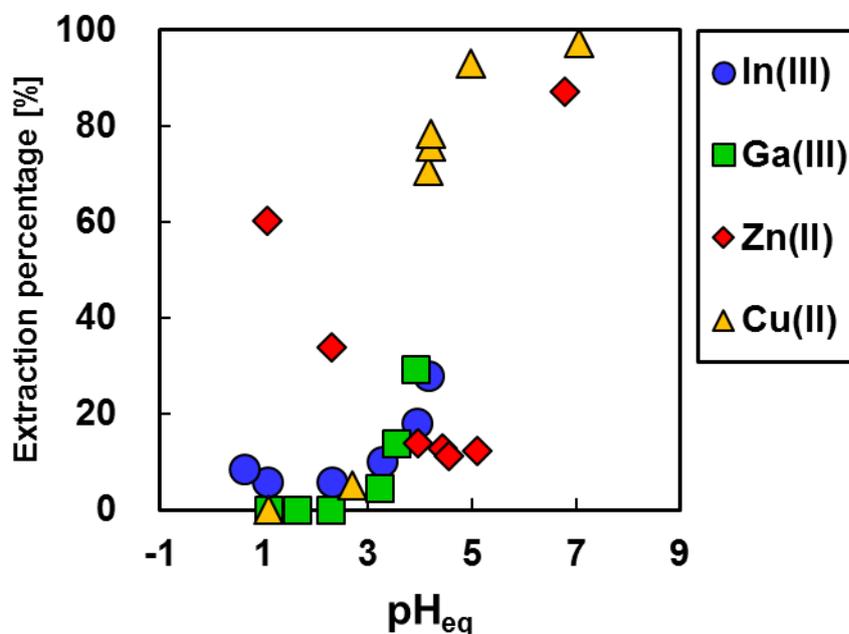


Fig.15 Effect of pH on extraction percentage of metal ions from 1 mol dm^{-3} ammonium chloride solution with DEHAA.

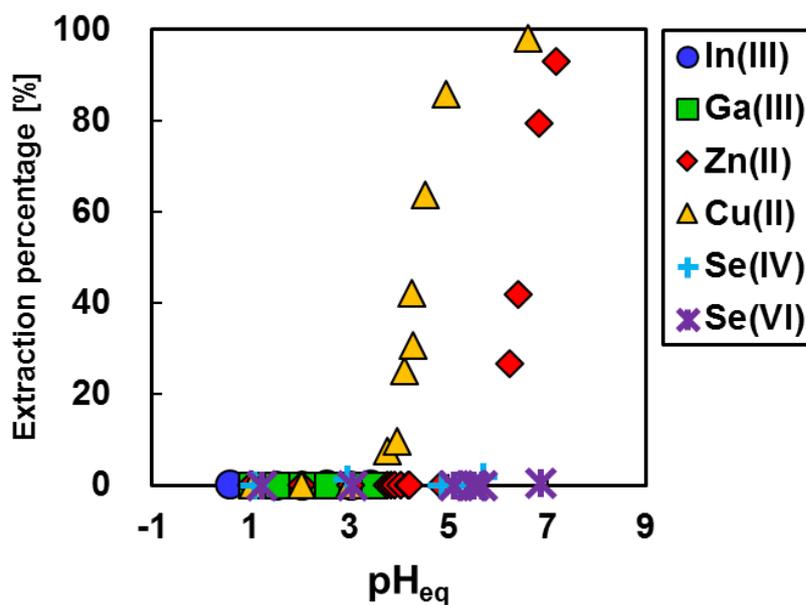


Fig.16 Effect of pH on extraction percentage of metal ions from 1 mol dm^{-3} ammonium sulfate solution with DEHAA.

ii. 硝酸アンモニウム溶液からの DEHAA による In(III) と Ga(III) の抽出平衡到達時間

Fig.17 より、In(III) および Ga(III) の抽出平衡到達時間はそれぞれ約 10 分、5 分となった。したがって 24 時間の振とうで十分に平衡に達していることが明らかとなった。

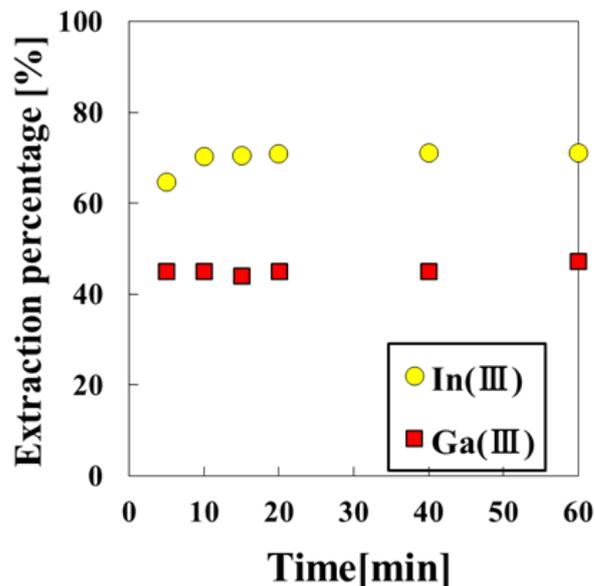


Fig.17 Effect of contact time on the extraction percentage of In(III) and Ga(III) with DEHAA.

iii. DEHAA を用いた In(III) の抽出平衡

分配比に及ぼす pH の影響を Fig.18 に示す。pH の増加に伴い logD は増加し、Slope=1.5 となった。このことにより In(III) および Ga(III) の抽出の反応比は 1 : 1.5 であることが明らかとなった。

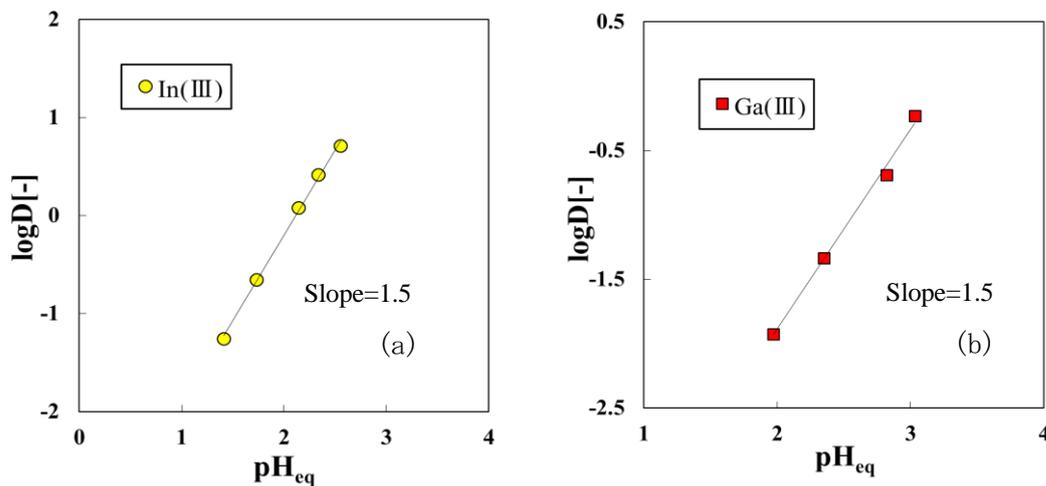


Fig.18 Effect of concentration of hydrogen ion on the distribution ratio of (a) In(III) and (b) Ga(III) with DEHAA.

分配比に及ぼす硝酸イオン濃度依存性の結果を **Fig.19** に示す。硝酸イオン濃度の増加に伴い分配比は増加し、Slope=1.5 となった。このことにより In(III)および Ga(III)の硝酸イオンとの反応比は 1 : 1.5 であることが明らかとなった。

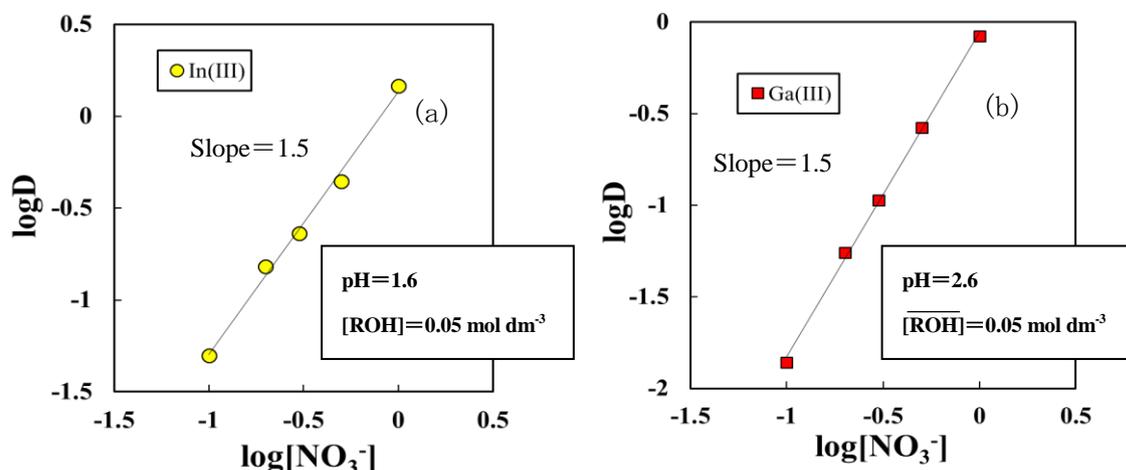


Fig.19 Effect of concentration of nitrate ion on the distribution ratio of (a) In(III) and (b) Ga(III) with DEHAA.

分配比に及ぼす抽出剤濃度の結果を **Fig.20** に示す。抽出剤濃度の増加に伴い $\log D$ は増加し、Slope=2 となった。このことにより In(III)および Ga(III)の抽出の反応比は 1 : 2 であることが明らかとなった。

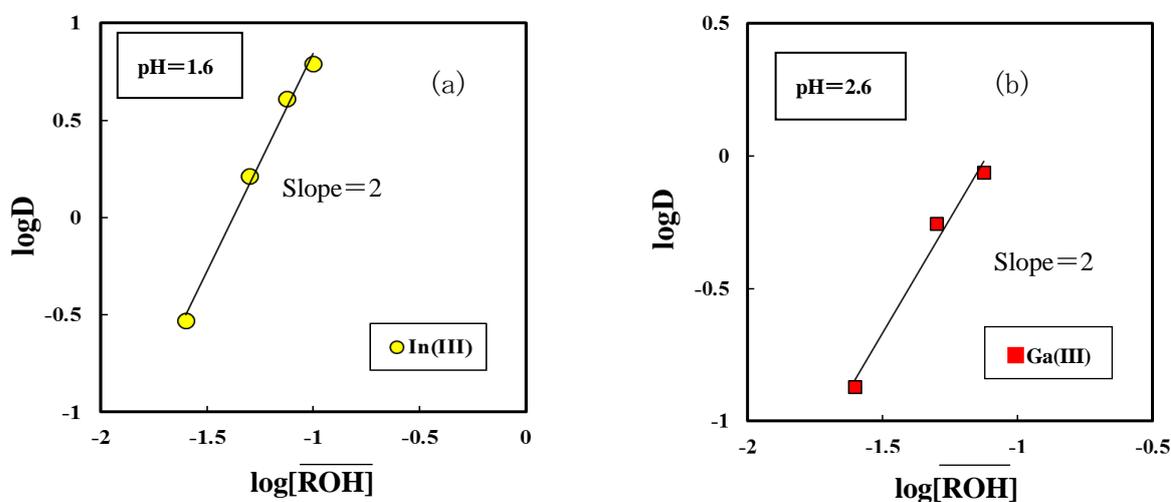
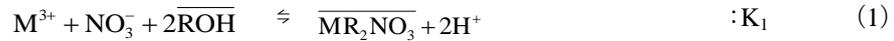


Fig.20 Effect of extractant concentration on the distribution ratio of (a) In(III) (b) Ga(III) with DEHAA from 0.1 mol dm^{-3} ammonium nitrate with DEHAA ($=\text{ROH}$).

以上の実験結果を考慮し、DEHAA(= $\overline{\text{ROH}}$) による In(III)および Ga(III) (=M)の抽出平衡式を以下のように検討した。



式(1)および式(2)の平衡定数 K_1 、 K_2 は以下のように表せる。

$$K_1 = \frac{[\overline{\text{M}(\text{RO})_2\text{NO}_3}][\text{H}^+]^2}{[\text{M}^{3+}][\text{NO}_3^-][\overline{\text{ROH}}]^2} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[\overline{\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{RO}(\overline{\text{ROH}})}][\text{H}^+]}{[\text{M}^{3+}][\text{NO}_3^-]^2[\overline{\text{ROH}}]^2} \quad (4)$$

分配比 D は式(3)および式(4)から定義より次式で表わされる。

$$D_1 = \frac{K_1[\text{NO}_3^-][\overline{\text{ROH}}]^2}{[\text{H}^+]^2} \quad (5)$$

$$D_2 = \frac{K_2[\text{NO}_3^-]^2[\overline{\text{ROH}}]^2}{[\text{H}^+]} \quad (6)$$

$D = D_1 + D_2$ より、両辺の対数をとると、

$$\log D = \log(D_1 + D_2) = \log\left(\frac{[\text{NO}_3^-][\overline{\text{ROH}}]^2(K_1 + K_2[\text{NO}_3^-][\text{H}^+])}{[\text{H}^+]^2}\right) \quad (7)$$

式(7)において **Fig.19** のそれぞれの金属の硝酸イオン濃度依存性のグラフの切片より計算すると、

$$\begin{aligned} K_{1,\text{In}} &= 8.2 \times 10^{-4} \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}^{-1} & K_{1,\text{Ga}} &= 7.0 \times 10^{-6} \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}^{-1} \\ K_{2,\text{In}} &= 3.0 \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}^{-3} & K_{2,\text{Ga}} &= 5.3 \times 10^{-2} \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}^{-3} \end{aligned}$$

となった。式(7)に基づいた計算線と実験点を **Fig.21** および **Fig.22** に示す。計算線は実験点と良く一致しており、抽出剤 DEHAA による In(III)および Ga(III)の抽出反応は(1)および(2)式で表されることが明らかとなった。これらの式で示される抽出化学種は **Fig.23** のように推測される。

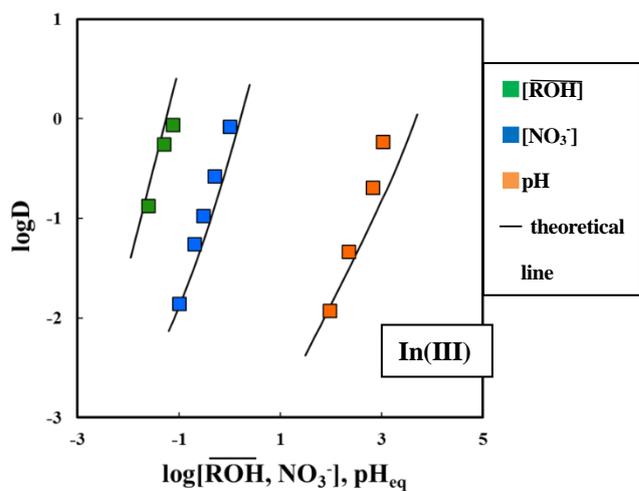


Fig.21 Comparison of experimental values with theoretical lines. pH = 1.6, $[\text{NH}_4^+] = 0.1 \text{ mol/dm}^3$

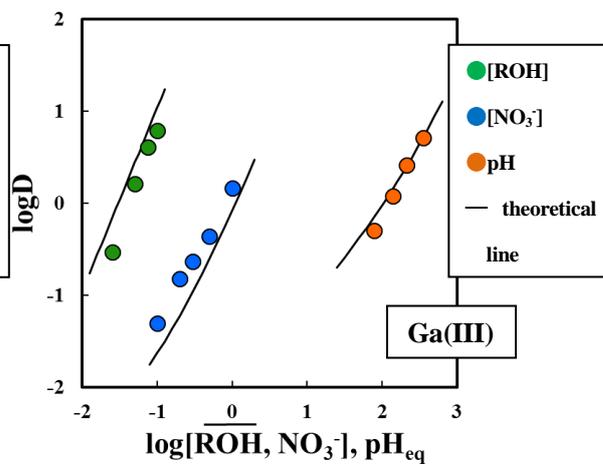


Fig.22 Comparison of experimental values with theoretical lines. pH = 2.6, $[\text{NH}_4^+] = 0.1 \text{ mol/dm}^3$

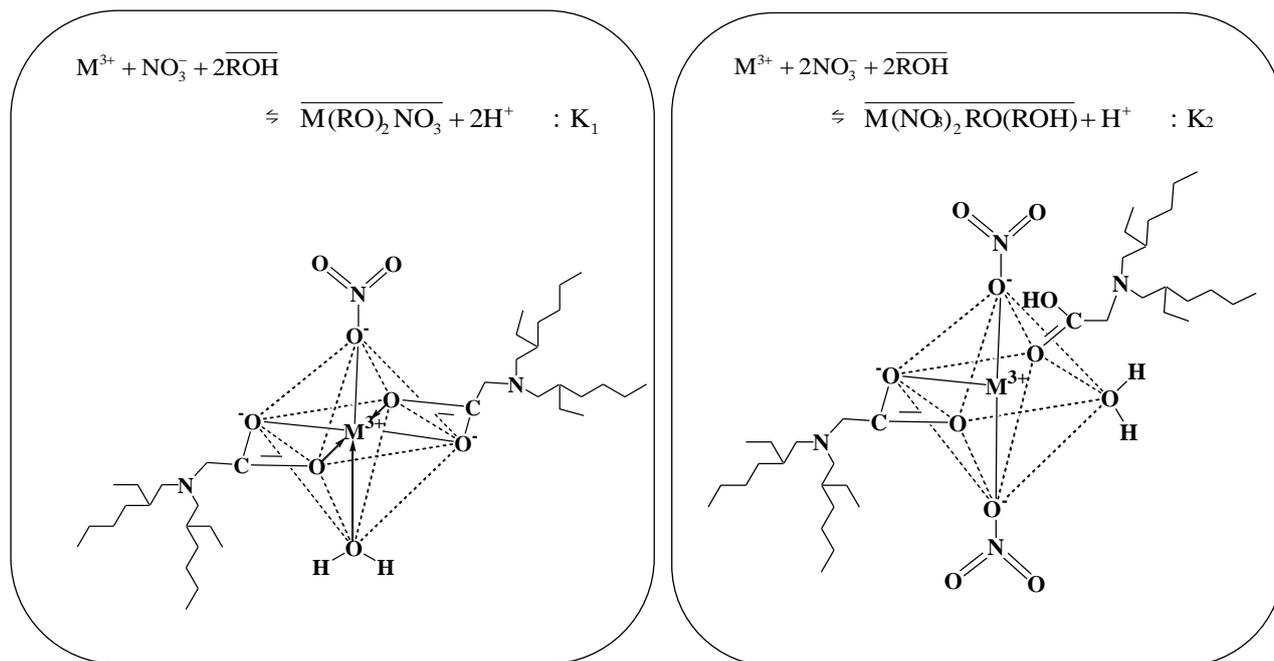
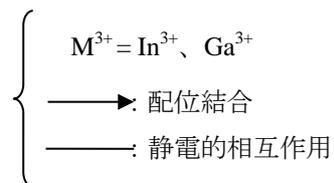


Fig.23 Extraction models of In(III) and Ga(III) with DEHAA.



b. ドデシルカルバモイルメチルピロリジン-2-カルボン酸(DOCMP)によるレアメタル抽出特性

i. DOCMP によるレアメタル抽出特性

DOCMP による各種金属イオン抽出率に及ぼす平衡塩酸濃度の影響を Fig.24 に示す。In(III)および Ga(III) については、塩酸濃度の増加に伴い相反する抽出挙動を示した。塩酸濃度が増加するにつれて In(III)は抽出率が減少し、Ga(III)は増加した。In(III)の抽出機構は、抽出剤による塩酸の抽出と In の塩化物錯体の抽出の競争反応であるため、塩酸濃度の増加に伴い抽出能が減少していると考えられる。Zn(II)および Cd(II)については、どちらの金属イオンも塩酸濃度の増加に伴って抽出率が増加して極大値を示した後、抽出率が減少するという挙動を示した。また、低塩酸濃度領域において Zn(II)を含む溶液中からの Cd(II)の分離が可能であると考えられる。ここで Ga(III)の抽出平衡について詳細に検討した。

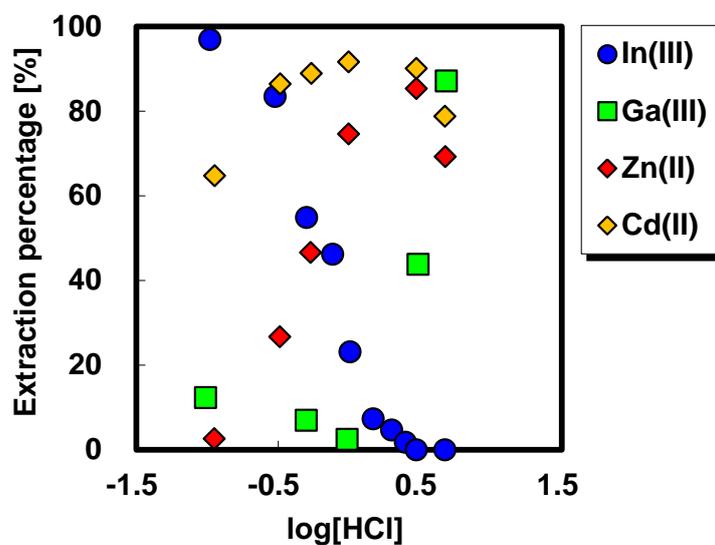
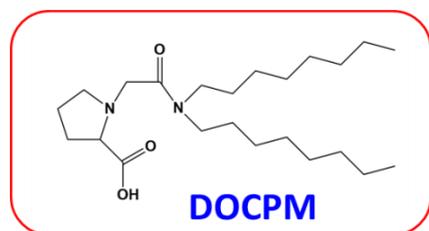


Fig. 24 Effect of equilibrium concentration of hydrochloric acid on the extraction percentage with DOCMP.

ii. DOCMP を用いた Ga(III)の抽出平衡

Ga(III)の分配比に及ぼす水素イオン濃度または塩化物イオン濃度の影響をそれぞれ検討するために、一定の塩化物イオン濃度($[\text{Cl}^-] = 3.0 \text{ M}$)または一定の水素イオン濃度($[\text{H}^+] = 1.0 \text{ M}$)に固定してそれぞれ実験を行った。ここで、水素イオン濃度および塩化物イオン濃度は塩化リチウムを使用して変化させた。結果を Fig.25、Fig.26 に示す。さらに $[\text{H}^+][\text{Cl}^-]=3\text{mol dm}^{-3}$ に固定して抽出剤 DOCMP($=\overline{\text{RNN}}$)濃度の影響を検討した。その結果を Fig.27 に示す。

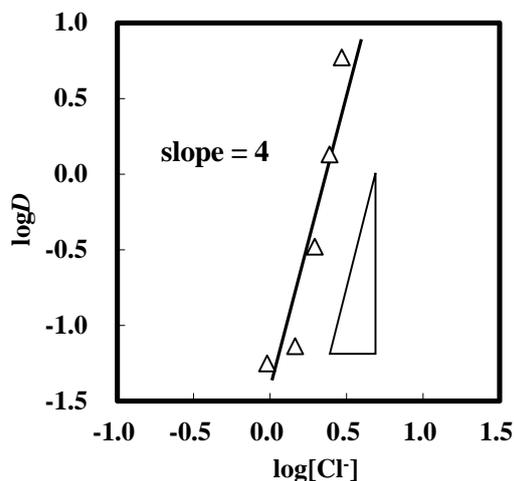


Fig.25 Effect of concentration of chloride ion on the distribution ratio of Ga(III) with 0.5 M DOCMP. $[\text{Ga(III)}]_0 = 1.0 \text{ mM}$, $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ M}$, $[\text{Cl}^-] = 1.0\text{-}3.0 \text{ M}$.

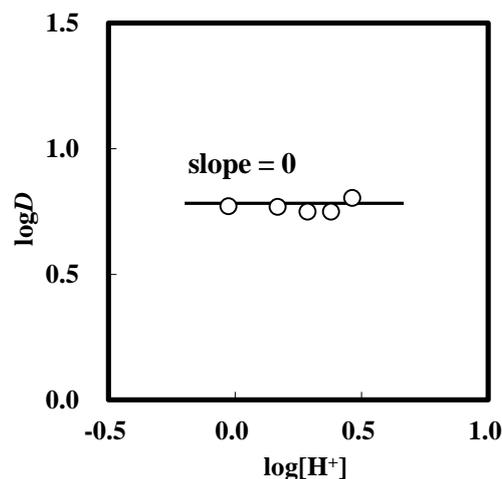


Fig.26 Effect of concentration of hydrogen ion on the distribution ratio of Ga(III) with 0.5 M DOCMP. $[\text{Ga(III)}]_0 = 1.0 \text{ mM}$, $[\text{Cl}^-] = 3.0 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 1.0\text{-}3.0 \text{ M}$.

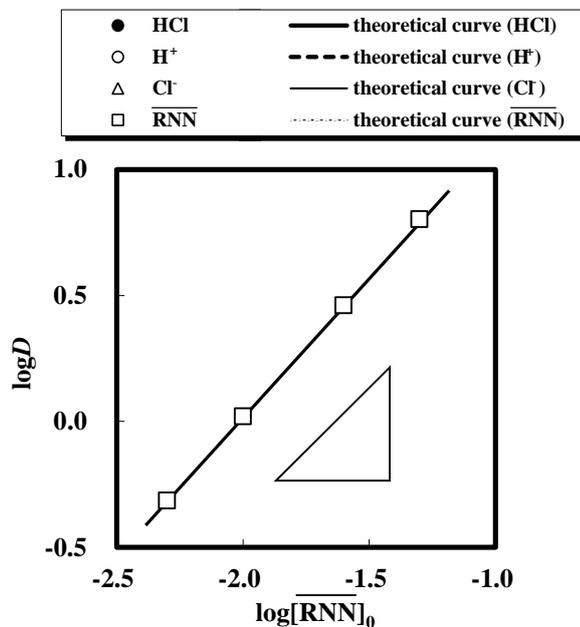
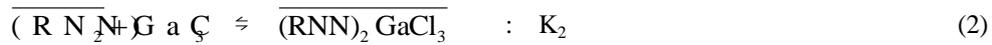


Fig.27 Effect of concentration of extractant on the distribution ratio of Ga(III). $[\overline{\text{RNN}}]_0 = 0.005\text{-}0.5 \text{ M}$, $[\text{Ga(III)}]_0 = 1.0 \text{ mM}$, $[\text{HCl}] = 3.0 \text{ M}$.

以上の実験結果より、以下の抽出平衡式を仮定した。



ここで、RNN は抽出剤、上付きバーは有機相中の化学種を意味している。

また、式(1)および式(2)の抽出平衡定数 K_1 および K_2 はそれぞれ次のように表される。

$$K_1 = \frac{\overline{[(\text{RNNHCl})_2]}}{\overline{[(\text{RNN})_2]}[\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-]^2} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{\overline{[(\text{RNN})_2 \text{GaCl}_3]}}{\overline{[(\text{RNN})_2]}[\text{GaCl}_3]} \quad (4)$$

式(3)より、

$$\overline{[(\text{RNN})_2]} = \frac{\overline{[\text{RNN}]_0}}{2(1 + K_1[\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-]^2)} \quad (5)$$

$$\overline{[(\text{RNNHCl})_2]} = \frac{K_1 \overline{[\text{RNN}]_0} [\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2}{2(1 + K_1[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2)} \quad (6)$$

式(5)、式(6)を式(4)に代入すると、

$$K_2 = \frac{D}{\alpha_3} \times \frac{(2 + 2K_1[\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-]^2)}{\overline{[\text{RNN}]_0}} \left(D = \frac{\overline{[(\text{RNN})_2 \text{GaCl}_3]}}{C_w} \right) \quad (7)$$

ここで、 α_3 は化学種 GaCl_3 の存在分率 (8) であり、使用した β_n は塩化物イオンと Ga(III) との全安定度定数であり、 $\beta_1 = 10^{-0.6} (\text{mol dm}^{-3})^{-1}$ 、 $\beta_2 = 10^{-2.3} (\text{mol dm}^{-3})^{-2}$ 、 $\beta_3 = 10^{-4.5} (\text{mol dm}^{-3})^{-3}$ 、 $\beta_4 = 10^{-5.8} (\text{mol dm}^{-3})^{-3}$ である。

$$\alpha_3 = \frac{\beta_3 [\text{Cl}^-]^3}{1 + \sum_{n=1}^4 \beta_n [\text{Cl}^-]^n} \quad (8)$$

分配比(D)の対数をとると、

$$\therefore \log D = \log \left(\frac{K_2 \alpha_3 \overline{[\text{RNN}]_0}}{(2 + 2K_1[\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-]^2)} \right) \quad (9)$$

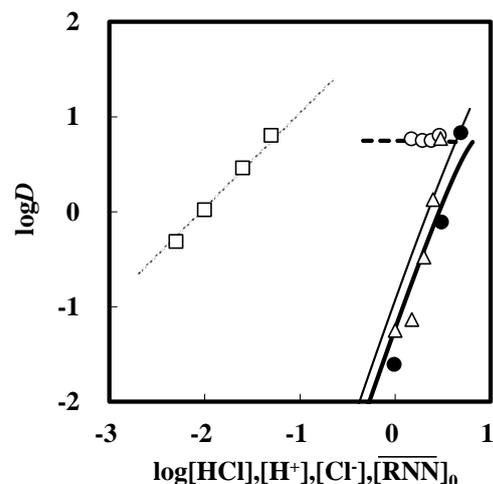


Fig.28 Effect of concentration of each parameter on the distribution ratio of Ga (III) with DOCMP.

式(7)において、塩化物イオン濃度依存性の実験結果を非線形最小二乗法を用いてカーブフィッティングすることによって $K_1 = 1.79 \times 10^{-4} \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-4}$ および $K_2 = 4.31 \times 10^5 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1}$ をそれぞれ求めた。また、**Fig. 28** に各種依存性の実験点と式(9)に基づいた理論線をあわせて示した。理論線は実験点と良く一致しており、抽出剤 DOCMP による Ga(III)の抽出平衡式は式(1)および(2)で表されることが明らかとなった。