

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 臭化銅溶媒系を用いた使用済み電子機器からの貴金属・レアメタル回収システムの開発

課題番号 3K133006

研究代表者名 松野 泰也（東京大学）

国庫補助金 10,769,000 円（うち平成 27 年度：3,714,000 円）

研究期間 平成 25 年 5 月 15 日～平成 28 年 3 月 31 日

本研究のキーワード 臭化銅、ジメチルスルフォキシド（DMSO）、炭酸プロピレン、貴金属、レアメタルリサイクル

研究分担者 高井 まどか（東京大学）

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

携帯電話、パソコンなど電気・電子機器には、貴金属、レアメタル、銅などの様々な金属が使用されている。社会中の製品に蓄積されているこれらの金属を有効活用することが重要な課題になっている。使用済み製品からの金属リサイクルは、対象物の収集、解体、粉碎、物理選別を経て、精錬による分離精製からなる。精錬には、高温での溶融や揮発を利用する乾式法と、水溶液系に金属を溶解させる湿式法がある。乾式法は大規模操業に用いられ、国内で稼働している銅等の製錬所などが代表であるが数は限られている。湿式は精密分離が可能で小規模操業にも適しているが、貴金属を溶解するには一般には王水やシアン化合物水溶液が用いられている。それらを使用するには、ある程度の設備が必要になるとともに、廃水処理にコストがかかる。近年、使用済み機器中に含有される金(Au)の濃度は減少傾向にあり、今後は、より効率の良い精錬法の開発が求められている。

そのような背景の下、本研究の研究代表者および共同研究者は、臭化銅(CuBr_2)を溶解させたジメチルスルフォキシド(DMSO)中で Au が溶解し、さらにその溶媒に水を添加することで、溶解した Au が析出することを見出した。この溶媒を用いれば、操作が容易で、経済的かつ環境調和型の貴金属・レアメタルのリサイクルプロセスを構築できる。

有機溶媒を工業プロセスに用いる際には、溶媒が可燃性であることや毒性を有することが支障となる点が多い。本研究で用いる DMSO および炭酸プロピレンは、汎用的な非プロトン性極性溶媒であり、無機物質を容易に溶解できること、毒性が極めて低く、沸点が高く常温での蒸気圧が小さいこと、安価であることなどの多くの長を有している。さらに、DMSO に関しては、水と共沸しないので、貴金属・レアメタルの精錬に使用後、蒸留などを用いて水と分離することが可能であり、繰り返し使用できる長を有している。

2. 研究開発目的

本研究の目的は、臭化銅含溶媒系を用いた使用済み電気・電子機器等から貴金属およびレアメタルの回収システムを構築することにある。本技術を小規模な事業体を含め国内外に広く普及させるためには、操作条件が容易、経済的かつ環境負荷が小さいことが望ましい。それゆえ、70°C前後の温度で操作可能で、取扱が困難なガス状の劇物を使用しないシステムとする。そして、溶媒の繰り返し使用を可能とすることで、廃水が極力生じない環境調和型で経済的なリサイクルシステムの構築を実現することを目的とする。

3年間の研究期間を通じて、1)臭化銅溶媒系の貴金属・レアメタルの溶解量と溶解速度を増大させると共に析出量と析出速度を増大させるための最適溶媒組成および操作条件の探索、2)貴金属およびレアメタルの溶解

および析出のメカニズムと他の元素の共存影響の検討、3)使用済み電子基板等からの貴金属とレアメタルの回収を実証することを目標とする。

3. 研究方法

(1) 臭化銅含溶媒系における貴金属およびレアメタルの溶解および析出のメカニズム

本研究を提案するにあたり、研究代表者らは、臭化銅含ジメチルスルフォキシド(DMSO)が 70°C程度の比較的低温において Au を高速に溶解するとともに、水を添加することで溶解した Au が析出することを見出していた。この原理を利用し使用済み機器から貴金属およびレアメタルを溶解するプロセスを構築するにあたり、まずは溶液中での反応のメカニズムを解明した。溶解と析出のメカニズムの解明は、電気化学測定と電位-pH 図の作成により行った。

(2) 最適溶媒組成および操作条件の探索

研究代表者らは、本研究を提案する段階で、臭化銅含ジメチルスルフォキシド(DMSO)が 70°C程度の比較的低温において Au を高速に溶解するとともに、水を添加することで溶解した Au が析出することを見出していた。そこで、溶媒に DMSO を用い、ハロゲン化銅およびハロゲン塩を溶解した溶媒を用い、Au や様々な金属を溶解させ、最大溶解量および溶解速度を増大させる条件を検討した。そして、溶媒の繰り返し利用の可能性を検討するとともに、他の金属元素が共存した場合の影響度についても検討を行った。

なお、研究が進捗するに従い、DMSO よりも環境適合性の高い炭酸プロピレンも溶媒として用いることができることが分かったので、炭酸プロピレン溶媒を用いた各種金属の溶解とその分離の検討を行った。

(3) 使用済み電子基板等からの貴金属とレアメタルの回収

本研究の最終的な目的である使用済み電子基板等からの貴金属とレアメタルの回収を、特に Au に焦点を当てて実施した。なお、メカニズムの解明や溶解・析出実験の成果により、臭化銅含有 DMSO および炭酸プロピレンの精錬システムにより Au を回収する際に、錫などの他の金属元素が阻害要因になることが分かったので、使用済み電子基板等から Au を回収するには前処理が必要であることが認識された。それゆえ、使用済み電子基板(CPU、メモリ、フレキシブル基板)からの Au の回収実験においても、前処理(酸化チタン触媒を用いた酸化処理)の有無による影響を検討した。

(4) プロセス設計及びコスト試算

一連の検討の結果をまとめ、ハロゲン化銅含有 DMSO 溶媒を用いた貴金属・レアメタルのプロセス設計を行った。

4. 結果及び考察

(1) 臭化銅含溶媒系における貴金属およびレアメタルの溶解および析出のメカニズム

ハロゲン化銅含有 DMSO 溶媒では、以下の反応 (1)および(2)が起こり、その酸化還元電位は図 1 に示すようになっている。

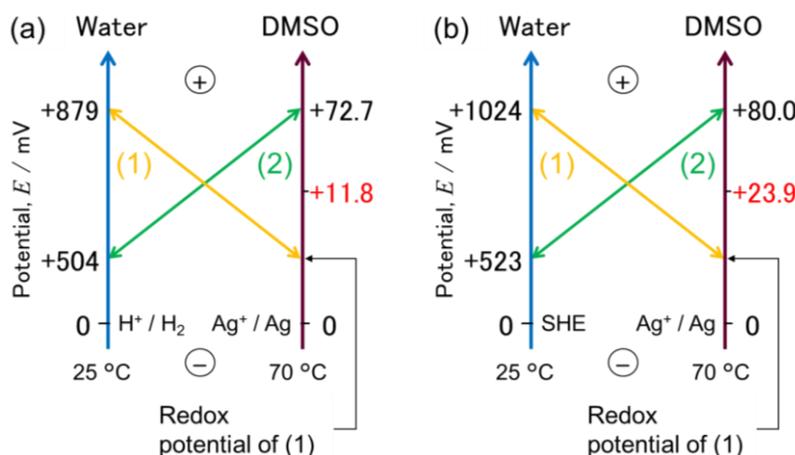
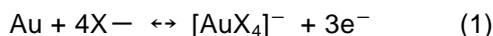
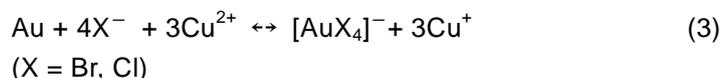


図 1 DMSO および水での(1)式および(2)式の酸化還元電位 0.2 M CuX_2 , (a): X = Br (b): X = Cl

つまり、水溶液系と DMSO 中において Au / Au³⁺ の酸化還元電位と Cu⁺ / Cu²⁺ の酸化還元電位の貴卑が逆転するという結果が得られた。このことから、ハロゲン化銅を含有する DMSO 中では以下に示す(3)式が右に進行することで Au が溶解し、この溶媒に水を添加して溶媒の特性を水溶液に近づければ(3)式が左に進行することで溶解した Au が析出する。



(2) 最適溶媒組成および操作条件の探索

図 2 に、溶媒温度を 343 K に保った状態で溶質濃度を変化させた際の、CuBr₂, KBr を含有する溶媒による Au の溶解結果を示す。

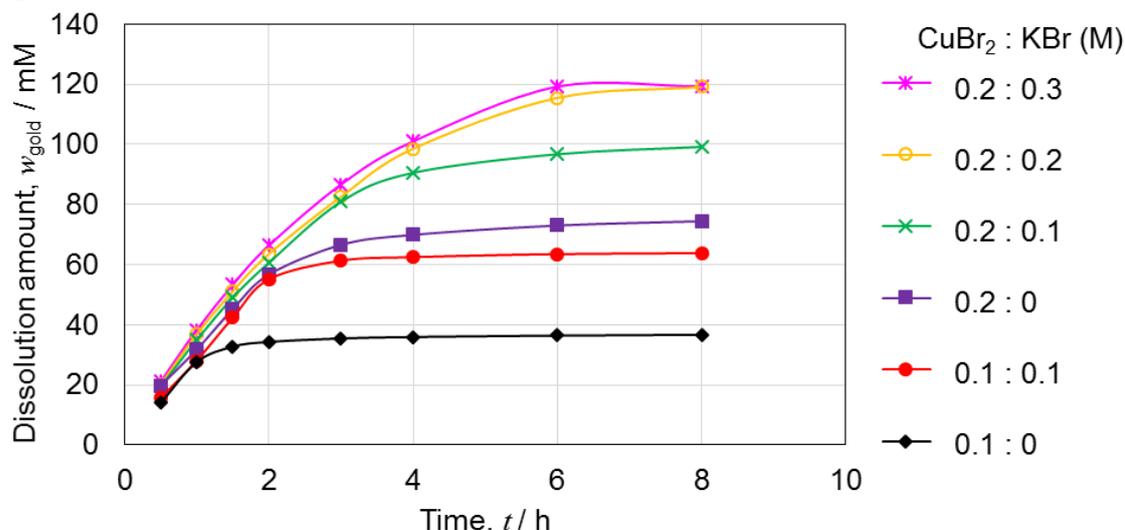


図 2 温度の違いによる Au の溶解速度の違い

初期溶解速度は、シアン化物や有機溶媒を用いた既存研究の溶解速度を上回る速度を示した。

Au を溶解した DMSO 溶媒に、Cu の析出を抑制するために pH 1 となるよう調製した 9.15×10^{-2} M の硫酸を、DMSO と等量 (体積) 添加した。その際の析出物の SEM 画像、および SEM-EDS による分析結果を図 3 に示す。また、表 1 に、添加する硫酸量を DMSO 比 20 – 400% まで変化させた際の回収率の変化を示す。

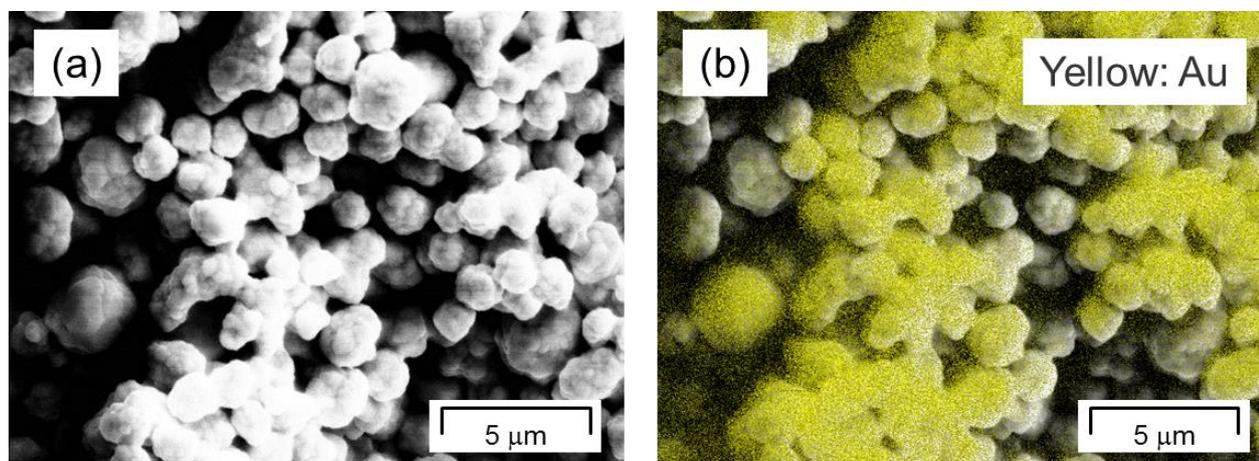


図 3 (a): 硫酸添加により得られた物質の SEM 画像 (b): SEM-EDS 解析図

表 1 硫酸添加量による Au の回収率の違い

硫酸添加率 (vs. DMSO vol.%)	Au 溶解量, w_{dis} / mg	Au 回収量, w_{re} / mg	回収率, E_{rec} (%)
20	194.4	092.6	47.6
50	194.4	174.8	89.9
100	194.4	168.2	86.5
200	194.4	181.9	93.6
400	194.4	180.2	92.7

図 3 から分かる通り、析出物は Au のみからなり、Cu など他元素の混入は確認されなかった。また、DMSO に対して 50 %以上の体積の H_2SO_4 の添加で Au の回収率は最大 94%程となった。

Au 以外の貴金属・レアメタル（および一部のベースメタル）に関して、溶解と析出をまとめると図 4 のようになる。

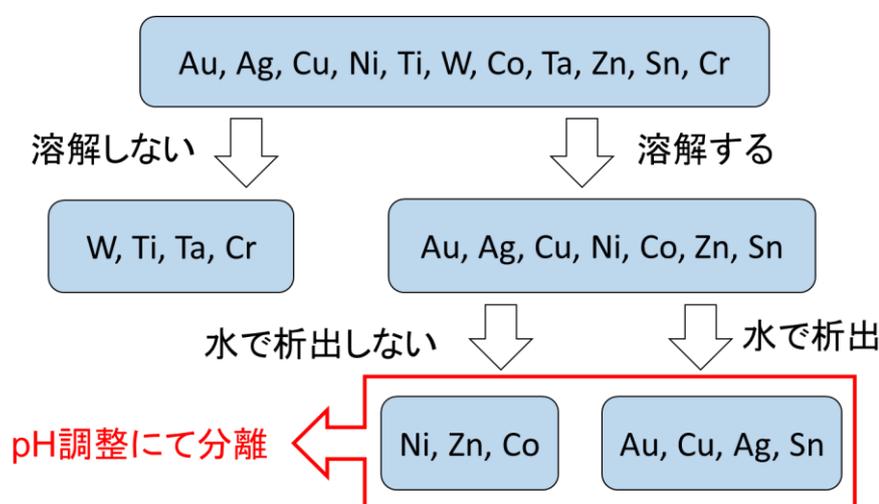


図 4 臭化銅含有 DMSO 溶媒による各種金属の溶解と加水による析出

Sn については、Au と共存して溶解させた場合、溶解実験の対象とした元素中でもっとも Au の溶解量が減少するとともに、加水により Au は回収されないことが確認された。Sn はハンダの成分として電気・電子機器中には必ず含有される物質であるため、使用済み電気・電子機器からの Au 回収に際しては、前処理をする必要があることが示された。

なお、より環境適合性の高い炭酸プロピレンを用い、同様の実験を行ったところ、DMSO 溶媒とほぼ同等の溶解速度で各種貴金属を溶解できることが分かった。炭酸プロピレンは、水と完全に混和しないので、各種金属を溶解後、硫酸を用いて二層分離できる。二層に分離させた様子を図 5 に示す。上層が硫酸であり、Pd を除いて青色を呈しているのは Cu^{2+} のイオンが存在するためである。一方下層は炭酸プロピレンであり、Sn、Zn、Ni、Co、Cu に関してはほぼ無色透明で金属イオンが含まれていないことを示唆している。Au や Pd に関して炭酸プロピレン層が黒味がかかった赤色となっているのは、溶解した Au イオンや Pd イオンが存在するためである。Sn については、硫酸層の底に白い沈殿物は観察された。

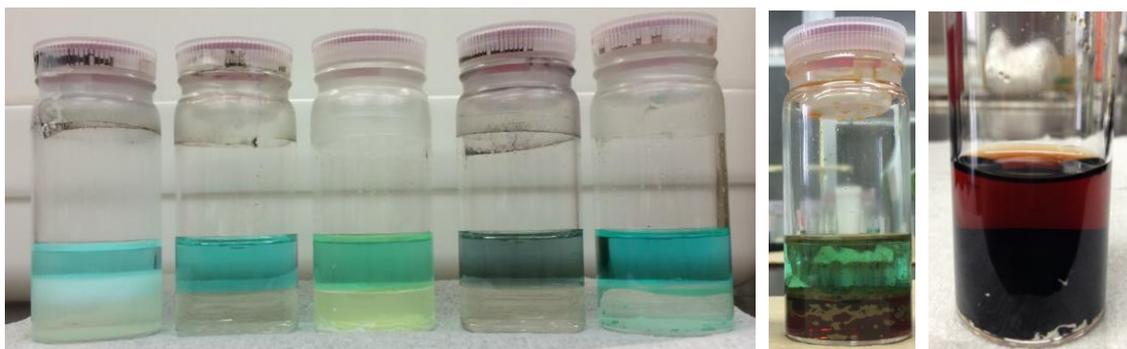


図5 二層分離後の各溶媒（左から Sn, Zn, Ni, Co, Cu, Au, Pd。上が硫酸層、下が炭酸プロピレン層）

硫酸層および炭酸プロピレン層に含まれる各金属の含有量を ICP-OES によって分析したものを表 2 に示す。98 %の Au と 94 %の Pd は炭酸プロピレン層に含まれるのに対し、他金属のほとんどが硫酸層に含まれていた。以上の結果から硫酸を用いて二層分離を行うことで、溶解していた Au や Pd を効果的に他の金属から分離することが可能であると示された。

表 2 各金属の分配率 (%)

金属	炭酸プロピレン層	硫酸層
Zn	9.39	90.6
Co	0.10	99.9
Ni	0.89	99.1
Sn	0.01	99.9
Pd	94.3	5.70
Au	97.9	2.08

二層分離した後、炭酸プロピレン層に溶解している Au は、アスコルビン酸による還元により回収できることを確認した。

(3) 使用済み電子基板等からの貴金属とレアメタルの回収

酸化チタン触媒を用い酸化処理した CPU を、臭化銅含有炭酸プロピレンにて溶解し、硫酸を投入し 1 昼夜静置したところ図 6 に示す通り、無処理の方には水層を炭酸プロピレン層の間に白色の Sn 層が見られた。更にその後二層分離を行い炭酸プロピレン層にアスコルビン酸を投入し還元すると、図 7 に示す通り酸化処理を行った方にのみ Au の析出が見られた。現時点では、Au の回収率は 17.6%と低くなっているが、酸化チタン触媒を用い酸化処理を行うことで、臭化銅含有有機溶媒にて Au の精錬が行えることを示した。今後、最適な前処理条件を検討することで、回収率向上を目指す。



図 6 硫酸を入れ 1 昼夜静置後の CPU 投入溶媒 (左：酸化処理済、右：無処理)



図7 アスコルビン酸での還元後の CPU 投入溶媒 (左：酸化処理済、右：無処理)

(4) プロセス設計及びコスト試算

これまでの結果を総括すると、臭化銅含有 DMSO 溶媒を用いた使用済み機器からの貴金属・レアメタル回収プロセスは、図8のようになる。

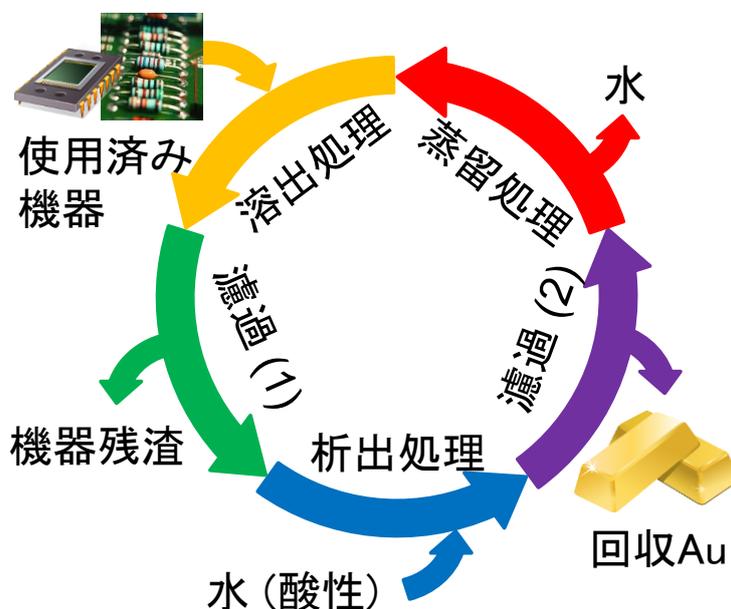


図8 臭化銅含有 DMSO 溶媒を用いた使用済み機器からの貴金属・レアメタル回収プロセスの概要図

まず、使用済み電気・電子機器を有機王水に投入し、含有されている Au を溶解させる。その後、使用済み電気・電子機器の残渣を除去し、残った溶媒に酸性の水を添加することで、溶解している Au を析出させる。析出した Au はろ過によって回収し、残った溶媒は蒸留で添加した水を除去することで、再度有機王水として利用可能になる。本プロセスでは廃棄物・廃液が発生しづらいため、通常のプロセスに比べコスト・環境負荷が小さいと考えられる。

コスト試算を行ったところ、図8に示される精錬プロセスでのコストは、Au 1g あたりに換算すると、20円より小さいことが示された。そのコストの大部分は、廃液処理と DMSO と蒸留コストが占める。前処理をも含めたコスト試算では、プロセスコスト全体に対して Au の溶解・析出コストが占める割合は比較的小さいこと、また酸化チタンによる前処理コスト、および使用済み電気・電子機器中の Au 品位の減少に伴って前処理のコストが増大し、プロセスコスト全体も増大する。本手法による Au のリサイクルを促進するためには全体の最適化が重要であり、荒破碎、前処理のコスト低減も重要な課題となる。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

ハロゲン化銅を含有した有機溶媒にて、容易な操作が可能で、経済的かつ環境調和型の貴金属・レアメタル回収プロセスを構築した。反応のメカニズムを、電気化学測定と電位-pH 図から解明し、貴金属の酸化還元電位と Cu イオンの酸化還元電位が、有機溶媒と水溶液では逆転することが鍵となっていることを示した。本研究により開発した溶媒は、有機溶媒系では Au の溶解速度は世界最速であり、加水により Au を析出・回収することが可能であり、廃液を極力少なくする循環型プロセスを構築することが可能となる。

このような取り組みは世界初であり、国際特許を出願するとともに、学術雑誌や国際会議にて成果を発表した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

1. 高校生でも取り扱える容易なプロセスであることを利用し、使用済み電子機器からの貴金属・レアメタルの回収強化が可能

使用済み製品からの金属リサイクルは、対象物の収集、解体、粉碎、物理選別を経て、製錬による分離精製からなる。製錬には、高温での熔融や揮発を利用する乾式法と、水溶液系に金属を溶解させる湿式法がある。一般に乾式法は大規模操業に用いられ、わが国では銅の製錬所など乾式法の施設は数か所しか存在しないため制約がある。一方、湿式は精密分離が可能で小規模操業にも適するとされるが、貴金属を溶解するには、強酸や塩素ガス、シアン化合物水溶液などの劇物を用いるので、ある程度の設備投資が必要となり、小規模な事業者が実施するには障壁となっている。

使用済み電子機器は地域毎に人口密度に比例し発生するので、小規模な事業者が使用済み機器の発生するオンサイトで極力濃縮し回収するのが効率的であるが、上記の制約により回収が進まず、使用済み機器からの貴金属・レアメタルの回収率が低くなっている。

本技術は、臭化銅有機溶媒を用いて貴金属やレアメタルの溶解および析出を行うものである。用いる溶媒は、汎用性のあるジメチルスルフォキシド(DMSO)や炭酸プロピレンに臭化銅を溶解した溶媒である。この溶媒は、貴金属やレアメタルを高速に溶解できることを見出した。これらの有機溶媒には、毒性がほとんどないこと、高誘電率により多くの無機物質を溶解できる、高沸点ゆえ揮発性が少なく、水と共沸点をとらないゆえ蒸留により容易に分離できる(DMSO)もしくは二層分離できる(炭酸プロピレン)など様々な特長があり、容易な操業を可能にしている。極論すると、高校生でも取り扱える容易なプロセスの構築を可能にするため、全国の小規模な事業者が本技術を利用し、効率的な使用済み機器からの貴金属・レアメタルの回収の実現することができる。このようなシステムを検討した既存研究事例は国内外に無い。

2. 経済的かつ環境調和型回収システムの構築による回収強化

本研究にて開発したハロゲン化銅含有有機溶媒では、貴金属の酸化還元電位が、水溶液系と比較して大きく卑になることを確認した。それゆえ、ジメチルスルフォキシド(DMSO)や炭酸プロピレン等の有機溶媒中では、70℃の低温にて貴金属を溶解できる。さらに、DMSO系では、貴金属を溶解した溶媒に水を添加することで溶媒の特性を水の特性に戻すことで、溶解した Au が析出・還元できることを見出した。また、炭酸プロピレン系では、貴金属の溶解後、硫酸などの二層分離により貴金属を効率的に分離できることを見出した。

それゆえ、経済的かつ廃液を極力生じさせない貴金属・レアメタルの回収システムの構築を実現する。精錬コストを概算すると約 20-40 円/g- Au であり、あとは前処理コストを極力低減するようにプロセスをくみ上げれば、総合的にも既存法よりも低コストなプロセスになる可能性があり、使用済み機器からの貴金属・レアメタルの回収強化に役立つ。

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) A. Yoshimura, M. Takai and Y. Matsuno: Hydrometallurgy, 149, 177-182 (2014) "Novel process for recycling gold from secondary sources: Leaching of gold by dimethyl sulfoxide solutions containing copper bromide and precipitation with water,"
- 2) 吉村 彰大、梅原 佳那、高井 まどか、松野 泰也: 日本金属学会誌、79, 2, 41-48 (2015) 「臭化銅含有 DMSO 溶媒を用いた貴金属・レアメタル回収手法の開発」
- 3) K. Umehara and Y. Matsuno: Materials Transactions, 56, 9, 1579-1584 (2015) "Fundamental Studies on a Recycling System for Precious and Rare Metals Using a Propylene Carbonate Solvent Containing CuBr₂ and KBr"
- 4) A. Yoshimura and Y. Matsuno: Materials Transactions, 57, 3, 357-361 (2016) "A novel process for the production of gold micrometer-sized particles from secondary sources"
- 5) 梅原 佳那、松野 泰也: 日本金属学会誌、80, (2016) in press 「臭化銅および臭化カリウム含有炭酸プロピレン溶媒を用いた貴金属およびレアメタルの回収システムに関する基礎研究」

(2) 主な口頭発表 (学会等)

- 1) 吉村彰大、松野泰也: 化学工学会第 79 年会 (2014) 「有機溶媒を用いた新たな貴金属回収プロセスの開発」
- 2) 吉村彰大、梅原佳那、松野泰也: 化学工学会第 46 回秋季大会 (2014) 「有機溶媒を用いた新たな貴金属回収プロセスの開発」
- 3) K. Umehara, A. Yoshimura and Y. Matsuno: The 11th International Conference on EcoBalance, Tsukuba, Japan (2014) "Evaluation of novel processes for precious metals recovery using organic aqua regius"
- 4) K. Umehara, A. Yoshimura and Y. Matsuno: Going Green – CARE INNOVATION 2014, Vienna, Austria, (2014) "Novel recycling process of precious and critical metals from electrical and electronic equipment using "organic aqua regia""
- 5) 吉村彰大、松野泰也: 化学工学会第 47 回秋季大会 (2015) 「塩化銅含有 DMSO 溶媒を用いた貴金属回収と金のマイクロ粒子製造」
- 6) Y. Matsuno: Emerging Green Conference, Portland, USA (2015) "Development of Recycling System of Precious Metals and Rare Metals from Secondary Resources Using "Organic Aqua Regius" – Propylene Carbonate Solvent Containing CuBr₂"
- 7) A. Yoshimura, M. Isayama and Y. Matsuno: EcoDesign 2015, Tokyo, Japan (2015) "Development of Recycling System of Precious Metals and Rare Metals from Secondary Resources Using "Organic Aqua Regius"- DMSO Solution Containing Copper Halides"

7. 研究者略歴

研究代表者: 松野 泰也

東京大学工学部卒業、工学博士、現在、東京大学工学部准教授

研究分担者

1) 高井 まどか

早稲田大学理工学部卒業、工学博士、現在、東京大学工学部教授

3K133006 臭化銅溶媒系を用いた使用済み電子機器からの貴金属・レアメタル回収システムの開発

[要旨]

携帯電話、パソコンなど電気・電子機器には、貴金属、レアメタル、銅などの様々な金属が使用されており、社会中の製品に蓄積されているこれらの金属を有効活用することが重要な課題になっている。しかしながら電気・電子機器に使用される金などの貴金属の濃度は減少傾向にあり、金属をいかにして効率的（経済的）にかつ環境に負荷を与えずに回収するかが課題になっている。

そのような背景のもと本研究の目的は、臭化銅含有の有機溶媒を用いた革新的な貴金属およびレアメタルの溶解・回収システムを構築することにある。本系を用いて貴金属の溶解および析出による回収を検討した既存研究事例は世界において他に無く、この系はシアンや塩素など取扱にくい物質を用いないこと、70°C程度の温度において貴金属を高速にて溶解可能であること、水の添加により金属を析出させることで溶媒の再利用が可能であり廃水を極力生じないこと等の特長を有しており、経済的かつ環境調和型リサイクルシステムの構築を可能にすると考えられる。3年間の研究期間を通じて、1) 臭化銅含有有機溶媒における貴金属およびレアメタルの溶解と析出のメカニズムの解明、2) 溶解速度と量そして析出回収率を最大化させる溶媒と溶質の探求と、最適な操作条件を求めること、3) 実際に使用済み電子機器等から貴金属およびレアメタルの回収を実証することを目的とした。

CuBr_2 を溶解させたジメチルスルホキシド(DMSO)や炭酸プロピレンでは、二価の銅イオンが強力な酸化剤として作用し、貴金属やレアメタルを溶解すること、水を添加することで溶媒の特性を水に近づけることで貴金属が析出するメカニズムが解明できた。溶媒中の CuBr_2 濃度を増大させ、かつハロゲン化塩を添加すること、さらに温度の増大により溶解量および溶解速度を増大させることができる。溶解した貴金属は、添加する水の pH を酸性側に調整することで純粋な金を析出させることができ、かつ条件を適切に調整すれば粒子の形状も制御できるので機能性粒子の製造も可能である。さらに、使用済み基板などに、適切な前処理を実施することにより、金を回収できることを実証した。プロセス設計によりコストを試算したところ、前処理にかかる費用を抑えることで、既存法と比較しても競合できる可能性を示した。

1. はじめに

携帯電話、パソコンなど電気・電子機器には、貴金属、レアメタル、銅などの様々な金属が使用されている。社会中の製品に蓄積されているこれらの金属を有効活用することが重要な課題になっている。使用済み製品からの金属リサイクルは、対象物の収集、解体、粉碎、物理選別を経て、精錬による分離精製からなる。精錬には、高温での熔融や揮発を利用する乾式法と、水溶液系に金属を溶解させる湿式法がある¹⁾。乾式法は大規模操業に用いられ、国内で稼働している銅等の製錬所などが代表であるが数は限られている。湿式は精密分離が可能で小規模操業にも適しているが、貴金属を溶解するには一般には王水やシアン化合物水溶液が用いられている。それらを使用するには、ある程度の設備が必要になるとともに、廃水処理にコストがかかる。近年、使用済み機器中に含有される金の濃度は減少傾向にあり、今後は、より効率の良い精錬法の開発が求められている。

そのような背景の下、本研究の研究代表者および共同研究者は、臭化銅(CuBr_2)を溶解させたジメチルスルホキシド(DMSO)中で金(Au)が溶解し、さらにその溶媒に水を添加することで、溶解した Au が析出することを見出した。この溶媒を用いれば、操作が容易で、経済的かつ環境調和型の貴金属・レアメタルのリサイクルプロセスを構築できることを提案し、平成 25 年度から本研究費の支援を受けた次第である。

湿式法による貴金属の精錬では、王水やシアン化合物水溶液が用いられ、それに関する研究事例は数多く、総説としてまとめられている²⁾。それに対して、有機溶媒を用いた精錬法の研究は限られている。代表的なものとしては、国内では産業技術総合研究所の中尾らのアセトニトリル系溶媒³⁾、海外では米国ジョージア工科大学の Lin らのピリジン系溶媒などの開発事例がある⁴⁾。中尾らは、アセトニトリル中にヨウ素等を溶解させた溶媒が、高温(80 °C)では Au を溶解させ、低温(20 °C)にすることで溶解した Au の一部が析出することを見出した³⁾。このように、温度変化だけで可逆的に Au の溶解と析出が繰り返しできることは大変興味深いものである。また Lin らは、塩化チオニルとピリジンの混合物が、Au や銀(Ag)、パラジウム(Pd)を高速で溶解することを見出した。Lin らはこれを「有機王水(Organic Aqua Regia)と命名」し、貴金属リサイクルへの適用を提案している⁴⁾。

有機溶媒を工業プロセスに用いる際には、溶媒が可燃性であることや毒性を有することが支障となる点が多い。特に、沸点の低いものは揮発しやすく取り扱いが容易ではない。上記のアセトニトリルやピリジンなどはそれに該当する。そこで、本研究者らは、溶媒として DMSO や炭酸プロピレンなどを用いることを検討した。これらの溶媒は、汎用的な非プロトン性極性溶媒であり、無機物質を容易に溶解できること、毒性が極めて低く、沸点が高く常温での蒸気圧が小さいこと、安価であることなどの多くの特長を有している。さらに、DMSO に関しては、水と共沸しないので、精錬に使用后、蒸留などを用いて水と分離することが可能であり、繰り返し使用できる特長を有している。

このように、適切な有機溶媒を選べば、水溶液系ではできない特長を有するプロセスが開発できる可能性を有している。

2. 研究目的

本研究の目的は、臭化銅含溶媒系を用いた使用済み電気・電子機器等から貴金属およびレアメタルの回収システムを構築することにある。本技術を小規模な事業体を含め国内外に広く普及させるためには、操作条件が容易、経済的かつ環境負荷が小さいことが望ましい。それゆえ、70℃前後の温度で操作可能で、取扱が困難なガス状の劇物を使用しないシステムとする。そして、溶媒の繰り返し使用を可能とすることで、廃水が極力生じない環境調和型で経済的なリサイクルシステムの構築を実現することを目的とする。

3年間の研究期間を通じて、1) 貴金属およびレアメタルの溶解および析出のメカニズムの解明、2) 臭化銅溶媒系の貴金属・レアメタルの溶解量と溶解速度を増大させ、析出（回収率）率を増大させるための最適溶媒組成および操作条件の探索、および他の元素の共存影響の検討、3) 使用済み電子基板等からの貴金属とレアメタルの回収を実証することを目標とする。

3. 研究方法

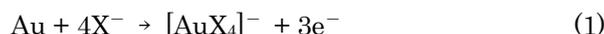
(1) 臭化銅含溶媒系における貴金属およびレアメタルの溶解および析出のメカニズム

本研究を提案するにあたり、研究代表者らは、臭化銅含ジメチルスルフォキシド(DMSO)が 70°C程度の比較的低温において金を高速に溶解するとともに、水を添加することで溶解した金が析出することを見出していた。この原理を利用し使用済み機器から貴金属およびレアメタルを溶解するプロセスを構築するにあたり、まずは溶液中での反応のメカニズムを解明した。溶解と析出のメカニズムの解明は、電気化学測定と電位-pH 図の作成により行った。

1) 電気化学測定

a ハロゲン化銅含有 DMSO 溶媒を用いた測定

DMSO 中において、Cu イオンは 1 価(Cu⁺)、および 2 価(Cu²⁺)の双方が安定的に存在することが報告されている⁵⁾。このことから、DMSO 中では以下の(1)式と(2)式の反応が進行し、全体としては(3)式の反応が進行することで、Cu²⁺が酸化剤として作用し、Au が溶解すると考えられる。



(X = Br, Cl)

本研究では酸化剤に CuX₂ (X = Br, Cl)を、溶媒に DMSO 等を利用することとし、溶媒中の(2)式の酸化還元電位、および(3)式の腐食電位を測定した。さらに、使用済み電気・電子機器中には様々な元素が含有されていることから⁶⁾、Au の他に銅(Cu)、ニッケル(Ni)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)を対象に、腐食電位の測定を行った。測定には、酸化還元電位にはサイクリックボルタンメトリー(Cyclic Voltammetry, CV)を、腐食電位には定常分極曲線測定を用いた。

CV では、電極電位を一定の速度で掃引させ、酸化電流ピークと還元電流ピークの電位を測定する。得られたピークの平均値が、その反応系における酸化還元電位となる⁷⁾。本研究では、掃引速度を 50 mV / s、および 100 mV / s として測定を行い、得られた結果の平均値を結果とした。また、支持電解質のみを投入したバックグラウンド測定も行った。

定常分極曲線測定では、各電位に設定した状態で一定時間保ち、その電位における電流値を記録する。この結果を片対数グラフにプロットして分極曲線を得た後、アノード側、カソード側の双方の分極曲線について近似直線を引く。その交点における電位・電流密度が、測定した系における腐食電位、および腐食電流密度を示す⁷⁾。

いずれの測定でも、カウンター電極には白金(Pt)を用いた。また、標準電極には BAS 社製の RE-7(非水溶媒系参照電極 Ag / Ag⁺タイプ)を使用した。作用電極については、酸化還元電位測定にはφ = 3 mm のグラッシーカーボン電極を、腐食電位測定にはφ = 1.0 mm、l = 10 mm の各種金属線をそれぞれ用いた。CV 時には、支持電解質としてテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボラート(Tetrabutylammonium tetrafluoroborate, C₁₆H₃₆BF₄N)を添加した。

図1に実験装置の模式図を、表1に実験条件を示す。なお、いずれの場合も溶媒を 343 K に保ち測定を行った。

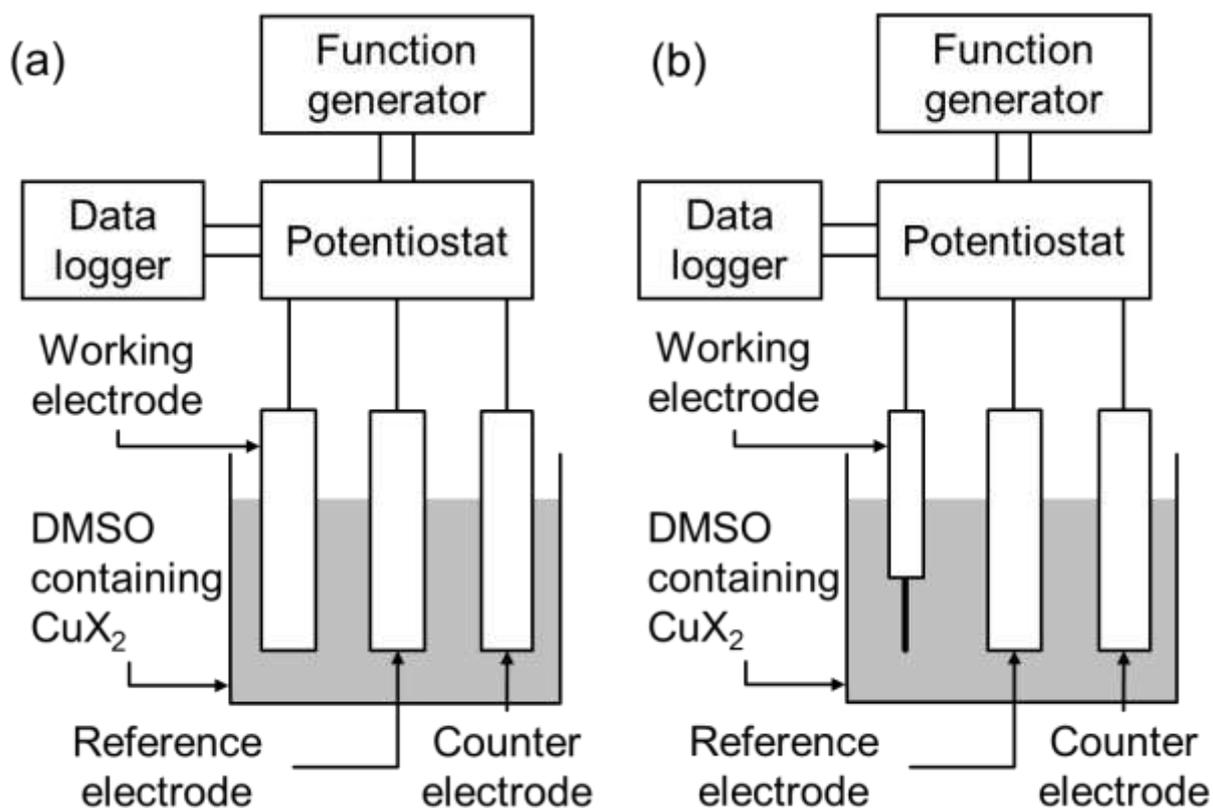


図1 電気化学測定概略図 (a): CV、(b): 定常分極曲線測定

表 1 測定条件

	作用極	参照電極	対極
CV	グラッシカーボン電極 ($\phi = 3 \text{ mm}$)	RE-7	Pt
定常分極曲線	金属細線 ($\phi = 1 \text{ mm}$, $l = 10 \text{ mm}$)	(Ag / Ag ⁺)	

	ハロゲン化銅		塩		支持電解質
	種類	濃度、 C_{CuX_2} / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	種類	濃度、 C_{Hal} / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	濃度、 C_{Sup} / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
CV	CuBr ₂	00.01	—	—	0.4
	CuCl ₂	00.01	—	—	
定常分極曲線	CuBr ₂	00.20	KBr	0.2	—
	CuCl ₂	00.20	NaCl	0.2	—

b 臭化銅含有炭酸プロピレン溶媒を用いた測定

3年間に亘り研究が進捗するに従い、前述した DMSO 以外に、炭酸プロピレンも用いる溶媒として適していることが分かった。そこで、臭化銅含有炭酸プロピレン溶液中での、Au の腐食電位および銅(I)イオンと銅(II)イオンの酸化還元電位を測定するために、定常分極曲線測定とサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。温度は全て 343 K とし、セル内は常に N₂ パージを行った。測定条件を以下に記す。

表 2 測定条件

	作用極	参照電極	対極
CV	Pt ディスク電極 ($\phi = 3 \text{ mm}$)	RE-7 (Ag / Ag ⁺)	
定常分極曲線	Au 細線 ($\phi = 0.2 \text{ mm}$, $l = 10 \text{ mm}$)	0.01M の TBAP を含むアセトニトリル(AN)を塩橋とした二重液絡	Pt

	ハロゲン化銅		支持電解質(TBAP)
	種類	濃度、 $C_{\text{CuX}_2} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	濃度、 $C_{\text{Sup}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
CV	CuBr ₂	00.01	0.4
定常分極曲線	CuBr ₂	00.20	—

注) TBAP: テトラブチルアンモニウムパークロレート

2) 熱力学計算による水溶液系における各種金属の電位-pH 図作成

熱力学計算ソフトである FactSage6.4.8) を用いて、Br⁻イオンまたは Cl⁻イオンが存在する水溶液系における各種金属の電位-pH 図を作成した。この結果から、水溶液系における M / Mⁿ⁺ (M = Ag, Au, Cu, Ni, Sn, Zn) の存在範囲についてシミュレーションを行い、Au / Au³⁺、Cu⁺ / Cu²⁺ については酸化還元電位の貴卑を評価し、析出の可能性について検討した。

(2) 最適溶媒組成および操作条件の探索

研究代表者らは、本研究を提案する段階で、臭化銅含ジメチルスルフォキシド(DMSO)が 70°C 程度の比較的低温において金を高速に溶解するとともに、水を添加することで溶解した金が析出することを見出していた。そこで、溶媒に DMSO を用い、ハロゲン化銅およびハロゲン塩を溶解した溶媒を用い、金や様々な金属を溶解させ、最大溶解量および溶解速度を増大させる条件を検討した。そして、溶媒の繰り返し利用の可能性を検討するとともに、他の金属元素が共存した場合の影響度についても検討を行った。

なお、研究が進捗するに従い、DMSO よりも環境適合性の高い炭酸プロピレンも溶媒として用いることができることが分かったので、炭酸プロピレン溶媒を用いた各種金属の溶解とその分離の検討を行った。

1) ハロゲン化銅含有 DMSO 溶媒を用いた貴金属・レアメタルの溶解と析出

a 金の溶解と析出

$\phi = 0.2 \text{ mm}$ の Au 細線を試料とした。フラスコに 10 mL の DMSO を投入し、そこに 200 mg 程度の Au 線を投入し溶解させた。溶質については、酸化剤として臭化銅(II)(CuBr₂)と塩化銅(II)(CuCl₂)を用いた。また、ハロゲンの供給源として、CuBr₂ 含有溶媒には臭化カリウム(KBr)を、CuCl₂ 含有溶媒には塩化ナトリ

ウム(NaCl)をそれぞれ投入した。CuBr₂を用いた実験では、CuBr₂、KBr をそれぞれ 0.2 M、0.1 M 含有する DMSO について、温度を 333 - 348 K まで変化させ、溶解速度・溶解量への影響を評価した。溶解実験時の溶質濃度、温度などの実験条件を、表 3 に示す。

表 3 溶解実験の条件

	酸化剤		ハロゲン塩		温度、 T/ K
	物質 M _{Ox}	濃度、C _{Ox} / mol · L ⁻¹	物質 M _{Hal}	濃度、C _{Hal} / mol · L ⁻¹	
CuBr ₂ 溶媒	CuBr ₂	0.1 - 0.2	KBr	0 - 0.3	333 - 348
CuCl ₂ 溶媒	CuCl ₂	0.1 - 0.2	NaCl	0 - 0.3	343

析出については、CuBr₂を用いた実験では H₂O か pH=1 となるよう調製した硫酸(H₂SO₄)水溶液(9.15 * 10⁻² M)を、CuCl₂を用いた実験では 2.0 M、あるいは 6.0 M の塩酸(HCl)を添加することで行った。析出物は濾過後、乾燥させて重量測定を行い、溶解量と比較することで回収率を評価した。また、組成分析は SEM(日立、S4200、加速電圧: 15 kV、ワーキングディスタンス: 15 mm)による観察、および EDS による組成分析を行い、必要に応じて ICP-AES(島津製作所、ICPS-8100)による組成分析を行った。

CuBr₂を用いた実験については、Au が溶解時にどのような錯体を形成しているかを評価するため、フーリエ変換型赤外分光法(Fourier transform infrared spectroscopy、FT-IR)を利用した分析を行った。具体的には、表 4 に示した DMSO 溶媒について、波数が 200 - 300 cm⁻¹ の範囲で吸光度を観測し、錯体の分析を行った。分析には、遠赤外領域に対応した機器(JASCO、FTIR-6000)を用い、赤外光が溶媒内部で反射する際の減衰を測定する減衰全反射法(attenuated total reflection、ATR)を用いた。

表 4 FT-IR 測定に用いた溶媒

	CuBr ₂ 濃度 c _{CuBr2} / mol · L ⁻¹	KBr 濃度 c _{KBr} / mol · L ⁻¹	金の溶解濃度、 c _{Au} / mol · L ⁻¹	K[AuBr ₄]、 c _{K[AuBr4]} / mol · L ⁻¹
(i)	—	—	—	—
(ii)	0.1	—	—	—
(iii)	0.1	0.1	—	—
(iv)	0.1	—	0.07	—
(v)	0.1	0.1	0.12	—
(vi)	—	—	—	0.05

b 他の金属の溶解と析出

Au 以外に電子機器に含まれる主な金属のうち、貴金属として銀(Ag)、レアメタルとしてコバルト(Co)、クロム(Cr)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、ニッケル(Ni)、タングステン(W)、また貴金属・レアメタルの溶解・析出に影響を与えると考えられるベースメタルとして銅(Cu)、錫(Sn)、亜鉛(Zn)の計 10 種の金属を対象とした溶解・析出実験を行った。

いずれの実験も、CuBr₂ (2.00 mmol) および KBr (2.00 mmol) を DMSO (10.0 ml) に溶解させた溶液を溶出剤として用い、各金属の単体 (金属線) を 1.00 ~ 4.00 mmol 投入し、70°C に保った恒温振盪槽内で振盪

させ溶解した。所定の時間ごとにそれぞれの金属線を取り出し、重量を測定し、その変化から時間経過に伴う金属の溶解量を算出した。

溶解が確認された溶液に、それぞれ純水 10.0 ml を投入し、金属の析出を試みた。純水投入後、混合溶液をよく攪拌させ、1 日程度常温にて静置し、再びよく攪拌し、濾過を行った。濾過によって得られた固体を回収し、十分(80℃から 110℃に設定した乾燥炉にて 24 時間以上)乾燥させたのち、重量を測定、その後 SEM/EDS による観察・分析を行った。

c 溶媒の繰り返し利用の検討

Au の析出のために H₂O を添加した溶媒に対して、蒸留処理を行って H₂O を分離、DMSO の再利用の可能性について評価を行った。

具体的には、CuBr₂ を 0.2 M 含有する 10 mL の DMSO で Au を溶解させ、 9.15×10^{-2} M の H₂SO₄ を 10 mL 添加して Au を析出・分離させた後、この DMSO と H₂SO₄ の混合溶媒に対して蒸留処理を行った。蒸留に際しては、0.01 MPa 程度まで減圧の上、338 – 348 K で 0.5 – 1.0 時間の処理を行った。この蒸留で得られた DMSO については、溶質などを再び添加しない状態で再び Au を溶解させることで、再利用可能性を評価した。

d 他の元素の共存の影響

使用済み電気・電子機器中には、Au 以外にも様々な金属が含有されている。代表的なものとして、配線材料としての Cu や Ni、ハンダの材料である Sn、チップ中の Zn 等が挙げられる。このように、使用済み電気・電子機器から回収された基板中には他元素が混入するため、これらの元素が Au のリサイクル（溶解と回収）に及ぼす影響を評価する必要がある。

そこで本研究では、使用済み電気・電子機器中に含有されていると考えられる元素のうち、Cu、Ni、Sn、Zn の細線($\phi = 0.2$ mm)について、1 mmol に相当する細線を 200 mg 程度の Au と共に CuBr₂ と KBr をそれぞれ 0.2 M 含有する DMSO 中に投入、溶解させ、H₂SO₄ による析出を行った。この際の Au の溶解量、および析出量から、これらの金属が Au のリサイクルに及ぼす影響を評価した。

2) ハロゲン化銅含有炭酸プロピレン溶媒を用いた貴金属・レアメタルの溶解と回収

前節では、ハロゲン化銅含有 DMSO 溶媒を用いた貴金属・レアメタルの溶解実験に関して述べた。DMSO は分子の中に硫黄を含有している。それゆえ、若干の臭気を有するとともに、燃焼した場合には SO_x ガスが生成する。本研究では、環境調和性の高い溶媒を探索するのが目的であることから、硫黄を含有しない極性溶媒であり、常温で低蒸気圧であり、現在、米国環境保護局(US EPA)の環境調和型製品に用いられる安全化学物質リストに含まれている溶媒である炭酸プロピレンを用いることを検討した⁹⁾。以下にその検討の詳細を説明する。

a 各種金属の溶解

70 °Cにて CuBr₂ 及び KBr 各 2 mmol を 10 ml の炭酸プロピレンに溶解させた。次に 1.2-3.0 mmol の金属線 (Ag、Au、Co、Cu、Ni、Pd、Sn、Ta、Ti、W、Zn) を各炭酸プロピレン溶液に投入し恒温震盪槽にて温度を 70 °C に保ちつつ震盪させ各金属の溶解を試みた。溶け残った金属を時間ごとに取り出し (0.5-0.8 h) その重量の差から溶解した金属の重量を測定した。

Au の溶解に関して、溶出剤に用いる CuBr_2 および KBr の投入量を変化させた溶解実験を行い、溶解量や溶解速度の変化を測定することで、金属溶解のメカニズムの解明を行った。溶出剤は 0.2 M CuBr_2 および 0.3 M KBr を炭酸プロピレンに溶解させたものを用い、温度は $70 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。

廃電子基板に含まれる金属のうち、Au と Sn に関して、この 2 種の金属を同時に溶出剤に溶解させ、 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ における時間経過に伴う溶解量の測定を行った。溶出剤は 0.2 M CuBr_2 および 0.2 M KBr を炭酸プロピレンに溶解させたものを用い、投入した Au、Sn の重量はそれぞれ $236 \text{ mg}(1.20 \text{ mmol})$ 、 $144 \text{ mg}(1.20 \text{ mmol})$ とした。

Au の溶解に関して、これまでの温度 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ から $80 \text{ }^\circ\text{C}$ へ変化させ溶解速度や溶解量の変化を測定した。用いた溶出剤は以下のように調整した。(表 5)。

表 5 各サンプルで用いた溶質と濃度

溶質	①	②	③	④
CuBr_2	0.2 M	0.2 M	0.3 M	0.4 M
KBr	0.2 M	0.3 M	0.3 M	0.4 M

b 各種金属の分離と回収

溶解実験において金属の溶解が確認された溶液に、 0.1 M 硫酸もしくは 0.1 M の塩酸 (HCl) を添加した。DMSO と異なり、炭酸プロピレンは、水と完全に混和せず、二層分離することが確認された。硫酸および塩酸を用いたのは、Cu、Zn、Ni 等の析出を抑制するためである。

硫酸もしくは塩酸を添加後、よく攪拌し、1 日程度常温にて静置し、酸水溶液層と炭酸プロピレン層の二層に分離させた。そして各層に含まれる金属量を ICP-OES(SII SPS5520)にて分析した。

また、Au を溶出剤 (0.2 M CuBr_2 および 0.2 M KBr を溶解させた炭酸プロピレン) にて溶解し、二層に分離後、酸水溶液層のみを取り除き炭酸プロピレン層中に溶解している Au を還元することにより、Au を回収した。まず還元剤としてアスコルビン酸 0.28 M を炭酸プロピレン層に加え、よく攪拌させた後 7 日間常温で静置させた。析出物をろ過し、 353 K にて 24 時間乾燥させ、その重量を計測した。析出物中の物質を FE-SEM (Hitachi S4200) および EDS を用いて分析した。また、Au の溶解・回収量から金の回収率を算出した。

さらに、上記のように還元剤としてアスコルビン酸を用いる代わりに、Au が溶解している炭酸プロピレン層を焼却することによって Au の回収を試みた。炭酸プロピレン層を焼却後そこに含まれる不純物を純水によって洗い流し、残った粉末を FE-SEM および EDS により分析した。

(3) 使用済み電子基板等からの貴金属とレアメタルの回収

前節までは、臭化銅含有 DMSO および炭酸プロピレンにおける貴金属・レアメタルの溶解と析出のメカニズム、そして最適な溶媒の探索のための各種金属の溶解と析出の実験について説明した。

本節では、本研究の最終的な目的である使用済み電子基板等からの貴金属とレアメタルの回収を、特に Au に焦点を当てて実施した。なお、メカニズムの解明や溶解・析出実験の成果により、臭化銅含有 DMSO および炭酸プロピレンの精錬システムにより金を回収する際に、錫などの他の金属元素が阻害要因になることが分かったので、使用済み電子基板等から Au を回収するには前処理が必要であることが認識された。

それゆえ、使用済み電子基板等からの Au の回収実験においても、前処理の有無による影響を検討した。

今回、使用済み電子基板のサンプルとして、図 2~4 に示す CPU、メモリ、フレキシブル基板を、リサイクル業者から入手した。同一の物を 3 組準備し、以下のように処理した。

1 組はサンプルを何もせずに微粉砕をして組成分析を行い、元の含有量を調べた。

1 組は前処理をせずに臭化銅含有炭酸プロピレン溶媒を用いて金の溶解および析出を行い、析出物の組成分析を行い、回収量を調べた。

1 組は次句に記す酸化チタン触媒による酸化処理を行った後、臭化銅含有炭酸プロピレンを用いて金の溶解および析出を行い、析出物の組成分析を行い、回収量を調べた。

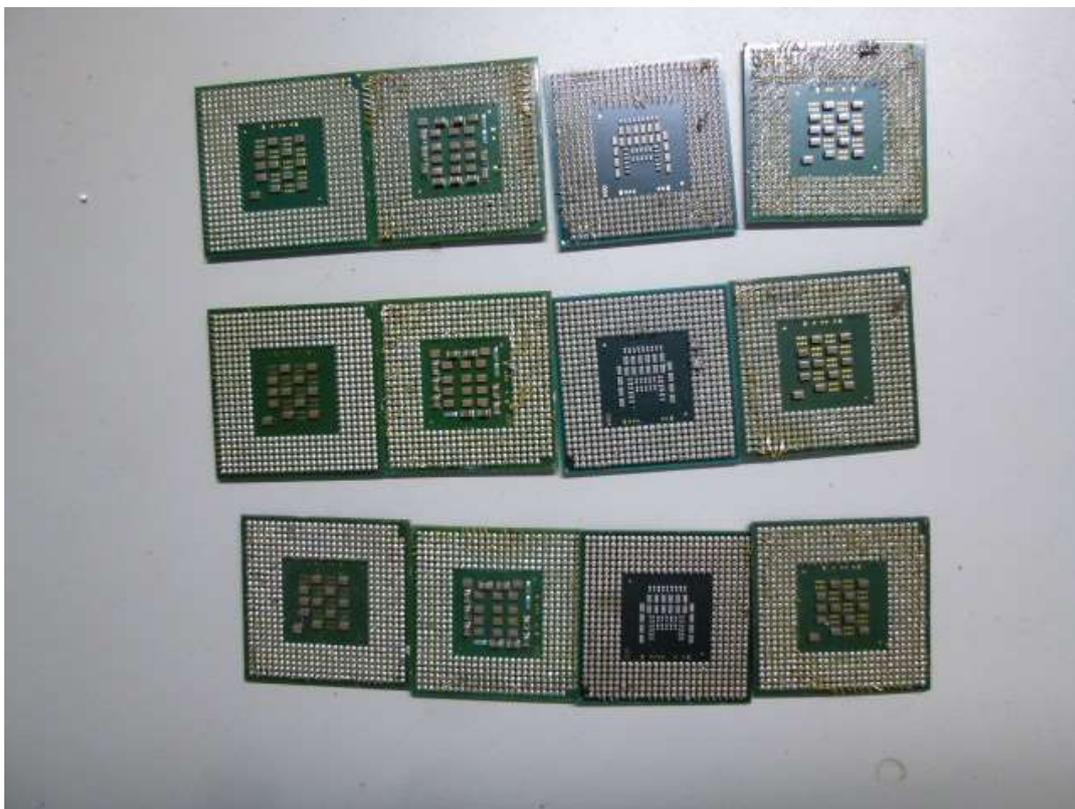


図 2 CPU



図3 メモリ



図4 フレキシブル基板

1) 前処理

耐熱皿（図 5）に、前述した使用済み電子基板と粒径 3.5 mm の酸化チタン粒子（図 6）を入れ、電気炉（図 7）を用いて、炉に空気を 4 L/min にて流入しながら、15 分かけて室温から 500 °C まで温度を上げた後、6 時間維持した後、自然冷却した。その後、ふるい（目開き 425 μm 、1.18 mm、2.0mm、5.6mm の 4 つを使用、図 8）とふるい機（図 9）を用いて酸化チタンとサンプルを分離した。



図 5 耐熱皿



図 6 粒径 3.5 mm の酸化チタンと粒径 1.8 mm の酸化チタン粒子



図7 電気炉



図8 ふるい



図9 ふるい機

CPUに関しては、図10に示すようにCPU19.9gを耐熱皿にチタンとCPUが接触するように入れ、90分おきに攪拌した。

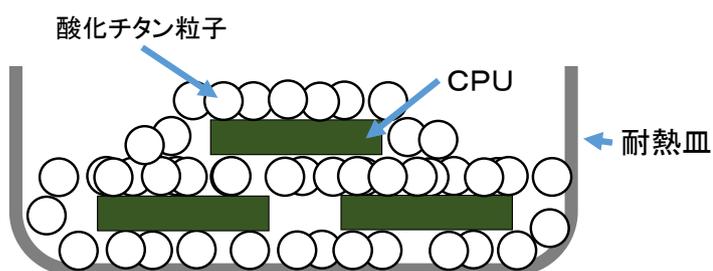


図10 耐熱皿中のCPUおよび酸化チタン

メモリは、そのままの大きさでは耐熱皿に入らないため、63.0gを図11のように4つに切断し、純水で洗浄して乾燥させた。その後、上記の手順で酸化チタン処理を行った。



図 11 切断したメモリ

フレキシブル基板は、メモリ同様そのままではかさばるため、8.18 g を図 12 のように約 2 cm 四方に鋏で切断した。その後上記の手順にて酸化チタン処理を行った。



図 12 切断したフレキシブル基板

2) 貴金属の溶解と回収

炭酸プロピレン 50 ml 中に臭化銅 0.2 M および臭化カリウム 0.2 M を溶かした溶媒中に、各種使用済み製品を前処理した後、ふるいで酸化チタンを分離したサンプルを入れ、70 °C にした振とう槽にて 4 時間溶解を行った。溶液は濾過しサンプルを除去し、濾液に硫酸にて pH=0 に調整した水 50 ml を加え 1 昼夜静止した。その後二層分離を行い、炭酸プロピレン層に 0.28 M のアスコルビン酸を還元剤として加えて更に 1 昼夜静止した。析出物を濾過し、24 時間以上 100 °C で乾燥させ、ICP-AES 分析をおこなった。

(4) プロセス設計及びコスト試算

以上の一連の検討の結果をまとめ、ハロゲン化銅含有 DMSO 溶媒を用いた貴金属・レアメタルのプロセス設計を行った。

4. 結果及び考察

(1) 臭化銅含溶媒系における貴金属およびレアメタルの溶解および析出のメカニズム

1) 電気化学測定

a ハロゲン化銅含有 DMSO 溶媒を用いた測定

表 6 および図 13 に、CV 測定を行って得られた結果を示す。図 13 (a) が CuBr_2 を含有する DMSO を、(b) が CuCl_2 を含有する DMSO を利用して得られた結果である。図中、赤・青線が CV 測定の結果を、黒の実線・点線がバックグラウンド測定の結果を示す。なお、(a)、(b) のアノード側で見られる右側のピークは、それぞれ Br^- イオン、 Cl^- イオンの酸化によるものと考えられる。

この測定から、 CuBr_2 を 0.01 M 含有する系での $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ の酸化還元電位が -8.6 mV 、 CuCl_2 を 0.01 M 含有する系での $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ の酸化還元電位が -21.5 mV という結果が得られた。

表 6 $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ 反応の CV 測定の結果

走査速度	CuBr_2 含有 DMSO			CuCl_2 含有 DMSO		
	アノード	カソード	平均	アノード	カソード	平均
	E_A / mV	E_C / mV	E_{Av} / mV	E_A / mV	E_C / mV	E_{Av} / mV
50 mV / s	48.1	-64.9	-8.4	28.1	-70.8	-21.4
100 mV / s	53.3	-70.9	-8.8	33.9	-77.1	-21.6

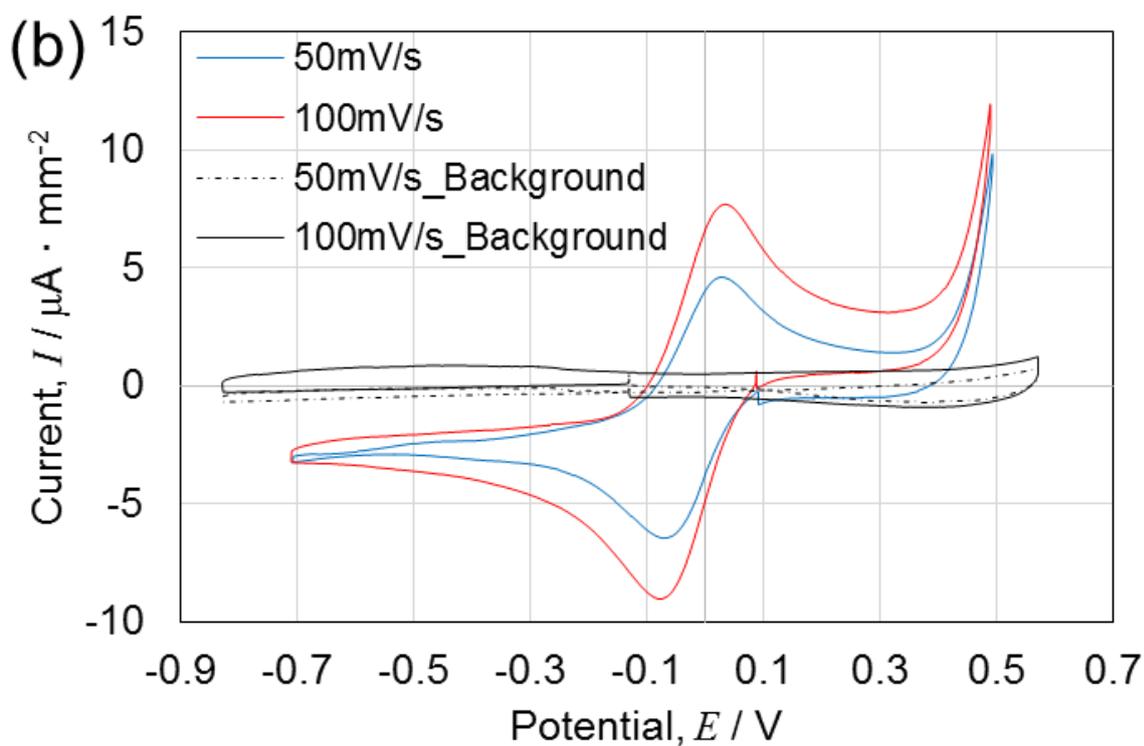
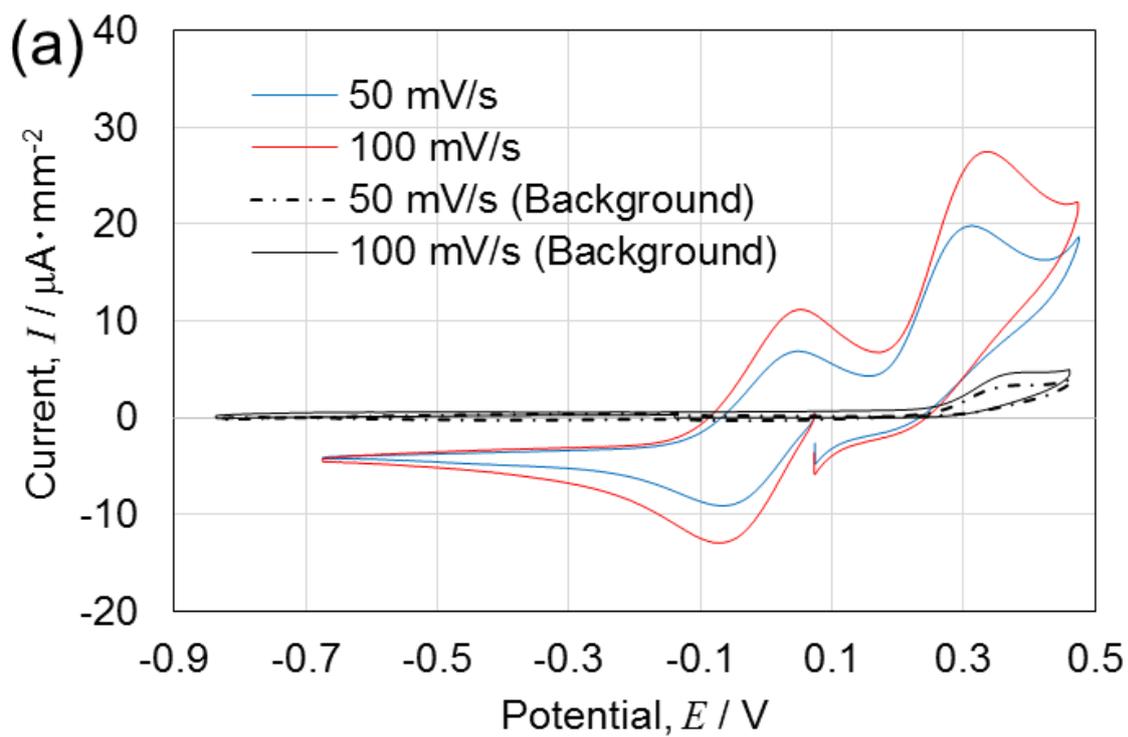


図 13 CV 測定結果

(a): 0.01 M CuBr_2 (+ 4.0 M 支持電解質)、(b): 0.01 M of CuCl_2 (+ 4.0 M 支持電解質)

ただし、実際の Au 溶解プロセスで利用する溶媒中の CuX_2 の濃度を 0.2 M と規定していることから、この補正が必要となる。Chaudhry らの既存研究 5) から、298 K の DMSO 中における不均化定数 ($K_D = [\text{Cu}^{2+}][\text{Cu}^+]^2$) が 2.0 であり、343 K の DMSO 中では次式により 1.83 となる。

$$K_{D(343)} = \text{Exp.} (298 / 343 * \text{Ln} (2.0)) \quad (4)$$

よって、343 K の溶媒中において、各条件下における $[\text{Cu}^{2+}]$ 、 $[\text{Cu}^+]$ は、 CuX_2 ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) の濃度が 0.01 M の時 $[\text{Cu}^{2+}] = 1.77 * 10^{-4}$ 、 $[\text{Cu}^+] = 9.82 * 10^{-3}$ 、0.2 M の時 $[\text{Cu}^{2+}] = 4.43 * 10^{-2}$ 、 $[\text{Cu}^+] = 1.56 * 10^{-1}$ となる。

一方、ネルンストの式により、P.4 に示した(2)式の酸化還元電位は次式で与えられる¹⁰⁾。

$$E = E^\circ + RT / F * \text{Ln} ([\text{Cu}^{2+}][\text{Cu}^+]^{-1}) \quad (5)$$

この結果を元に換算を行ったところ、 CuBr_2 を 0.2 M 含有する系での $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ の酸化還元電位が +72.7 mV、 CuCl_2 を 0.2 M 含有する系での $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ の酸化還元電位が +80.0 mV という結果が得られた。

図 14 に、Au について行った定常分極曲線測定の測定結果を示す。(a) が CuBr_2 を含有させた DMSO を、(b) が CuCl_2 を含有させた DMSO を利用して得られた結果である。

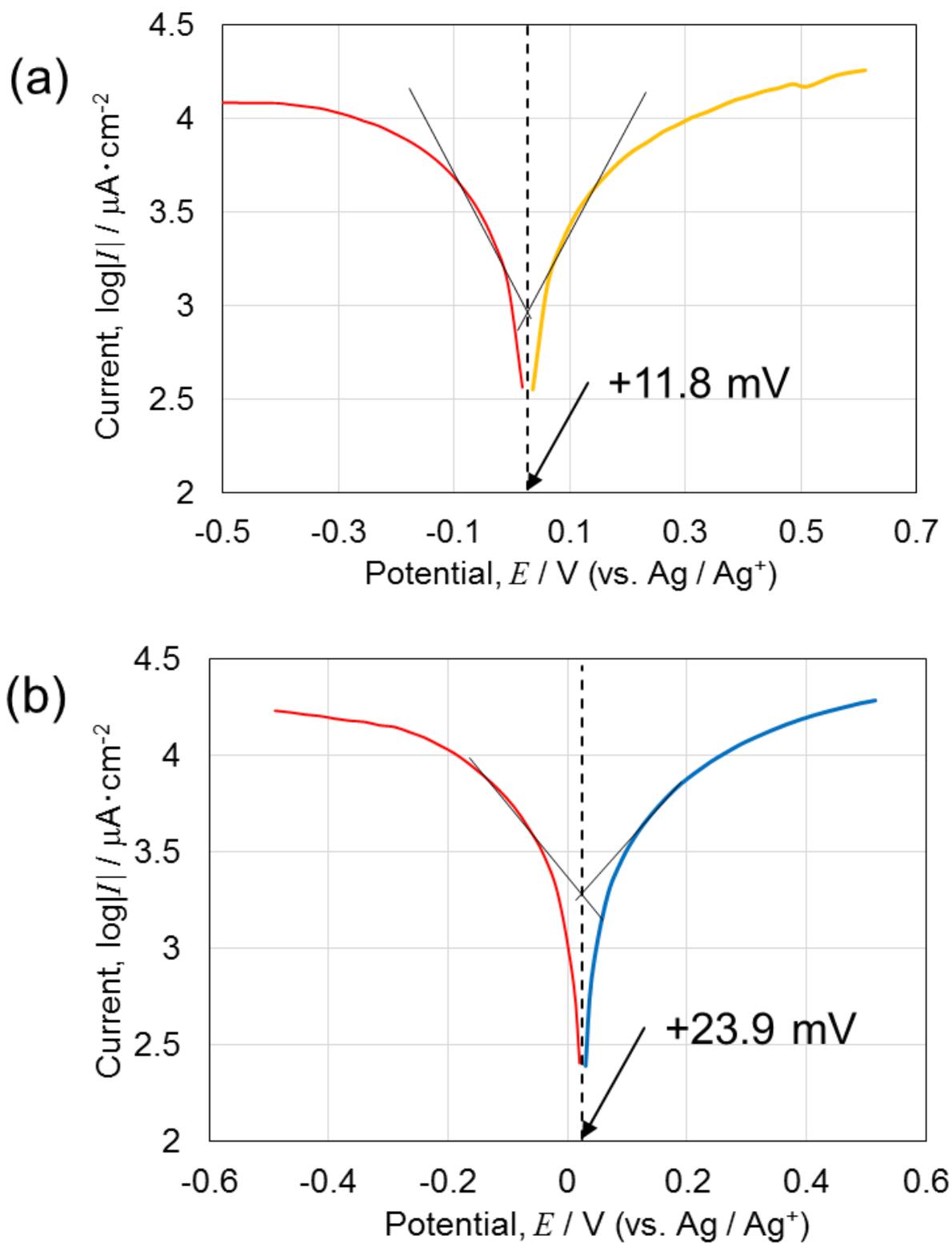


図 14 定常分極曲線測定による Au の腐食電位の測定結果

(a): 0.2 M CuBr₂, (b): 0.2 M CuCl₂

この測定の結果、CuBr₂を0.2 M含有する系でのAuの腐食電位が+11.8 mV、CuCl₂を0.2 M含有する系でのAuの腐食電位が+23.9 mVという結果が得られた。

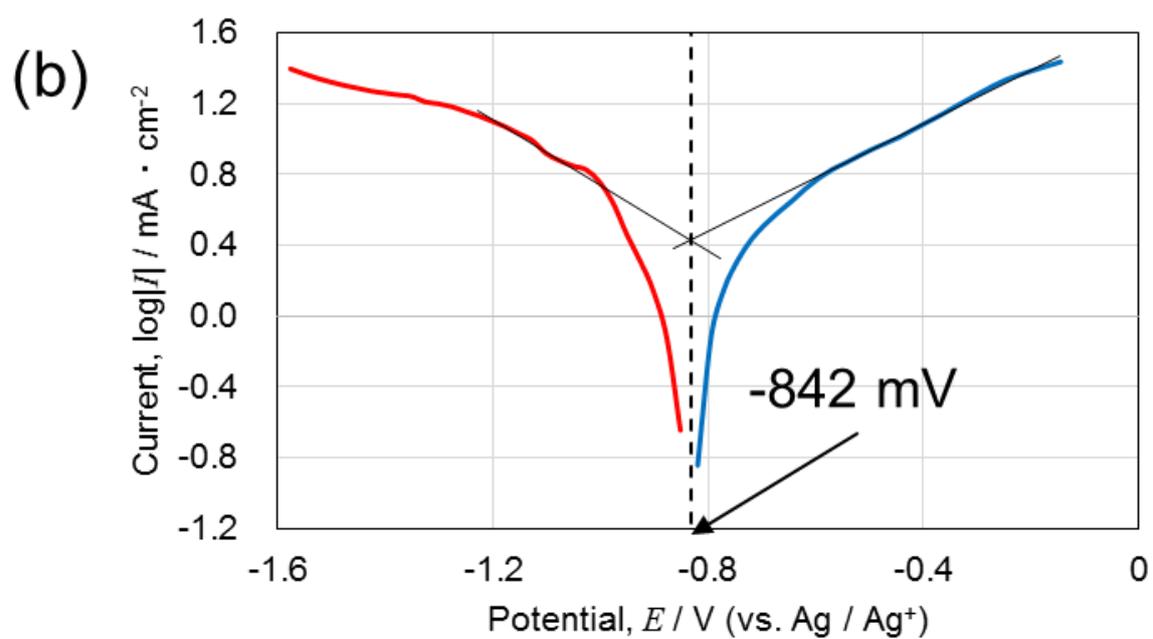
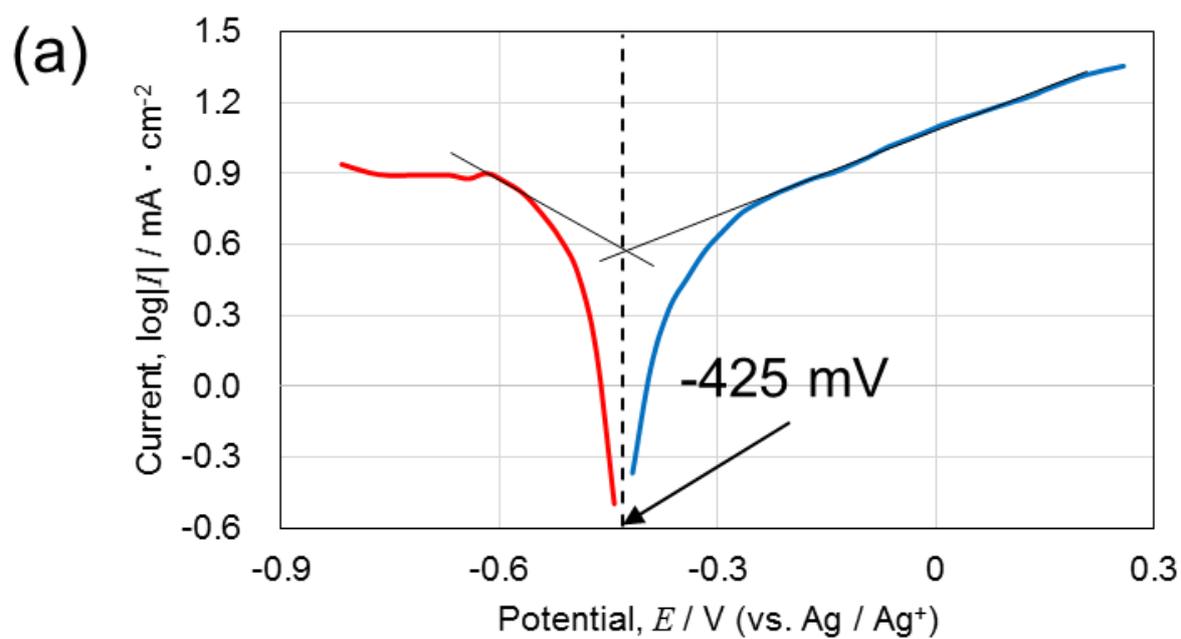
Auの腐食電位がCu⁺/Cu²⁺の酸化還元電位に対して卑であることから、Au/Au³⁺の酸化還元電位もまたCu⁺/Cu²⁺の酸化還元電位に対して卑であると考えられる。

使用済み電気・電子機器に含有されるAg、Cu、Ni、Sn、Znについても、Auと同様にCuBr₂を0.2 M含有する系で定常分極曲線測定を行った。ここから得られた各金属の腐食電位を表7に示す。またこれらの内、Ni、Sn、Znについての測定結果を図15に示す。なお、AgおよびCuについては、溶解速度が早く安定した測定ができなかったため、開回路電位のみを記録したため、図15には結果を示していない。

CuBr₂を0.2 M含有する系でのCu⁺/Cu²⁺の酸化還元電位が72.7 mVであることから、ここに示した金属のDMSO中における腐食電位は全て卑であることが確認された。よって、Ag、Cu、Ni、Sn、Znの酸化還元電位も、Cu⁺/Cu²⁺の酸化還元電位に対して卑であるため、ハロゲン化銅含有DMSO中で溶解すると考えられる。

表7 Ag、Cu、Ni、Sn and Zn の腐食電位測定結果

Sample	Ag / Ag ⁺	Cu / Cu ⁺	Ni / Ni ²⁺	Sn / Sn ²⁺	Zn / Zn ²⁺
Corrosion potential, E_{corr} / mV (vs. Ag / Ag ⁺)	-474	-509	-425	-842	-835



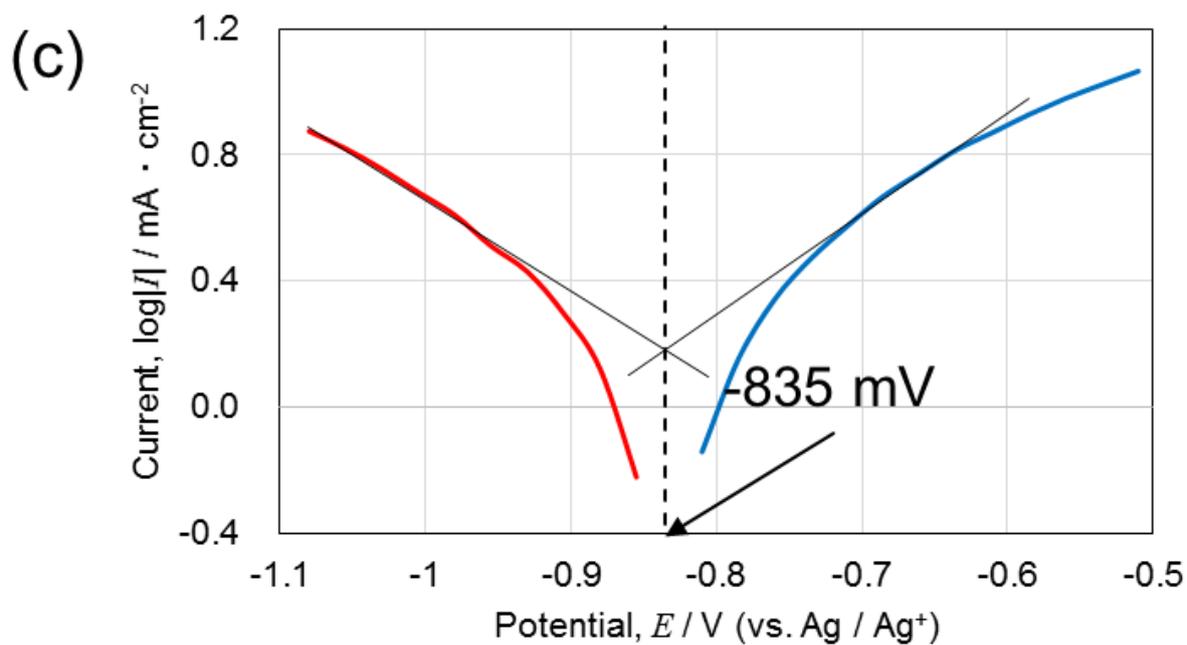


図 15 Ni、Sn、Zn の不足電位の測定結果 (a): Ni、(b): Sn、(c): Zn

以上の結果を、(1) 2) に示す水溶液系における酸化還元電位と比較し、溶解と析出のメカニズムを検討した。

b ハロゲン化銅含有炭酸プロピレン溶媒を用いた測定

図 16 に 0.01 M の CuBr_2 を含む炭酸プロピレン中での Au の定常分極曲線測定の結果を示す。Au の自然(腐食)電位は+377 mV であった。

カソード分極では溶液中の Cu^{2+} の還元が起こっていると考えられる。およそ+0.25 mV のところで限界電流 $0.36 \mu\text{A}$ ($0.76 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) が観測された。Au の腐食電位 (+377 mV) は Cu の酸化還元電位 (541 mV、後述) より低く、Au の腐食電位付近ではすでに多くの Cu^{2+} が Cu^+ に還元され、 Cu^{2+} が存在しにくくなっていたと考えられる。そのため電極付近でも Cu^{2+} 濃度が低く、拡散律速となり、限界電流が現れた可能性がある。また $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ あるいは $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$ といったイオンの固体への還元が電極表面で起こり、反応が進みにくくなった可能性も考えられる。

アノード分極では Au の酸化が起こると想定される。0.37 V から 0.78V の範囲を走査させたが、明らかな限界電流は観測されなかった。かけた電位による Au の酸化や、 Cu^+ の酸化等が同時に起こり、プロットに直線部分が現れなかった可能性がある。

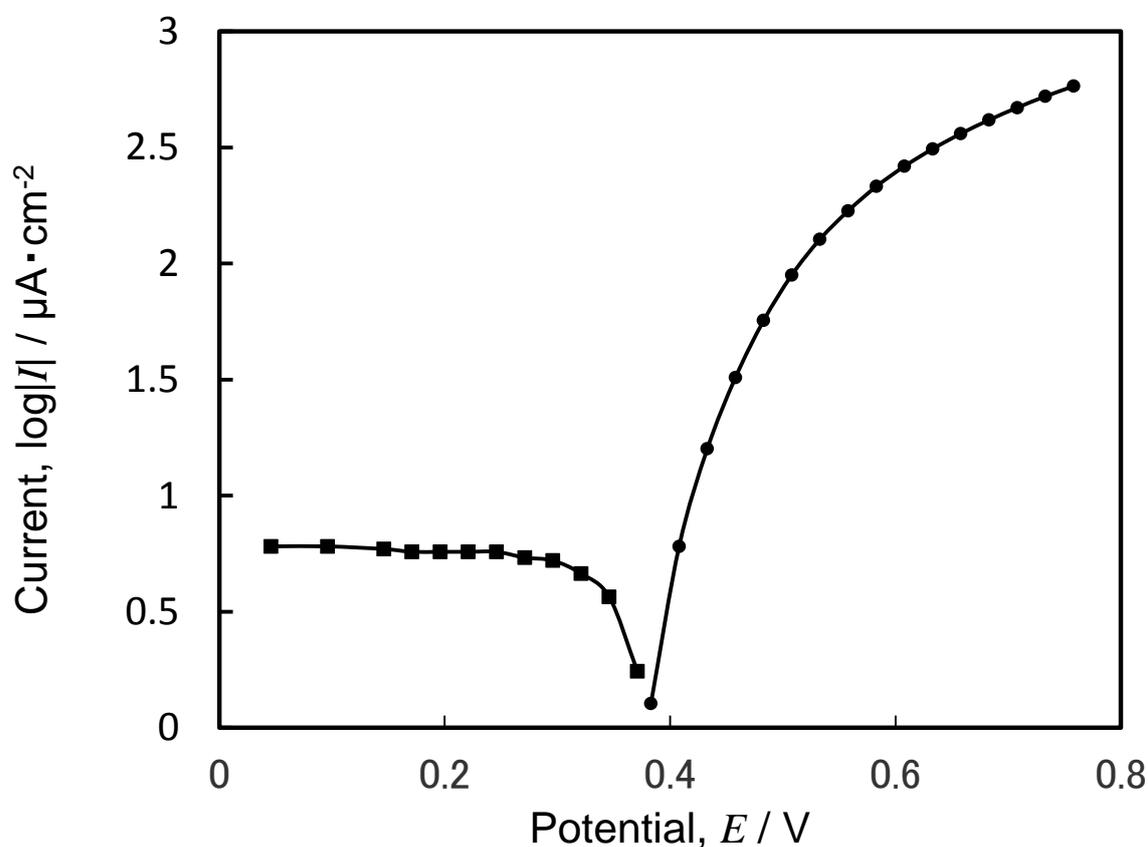


図 16 Au の腐食電位測定結果 (CuBr_2 含有炭酸プロピレン溶媒)

図 17 にサイクリックボルタンメトリー測定の結果を示す。図中の緑線、青線、赤線で示したのがそれぞれ CuBr_2 の存在下で 50、100、200 mV/s の走査速度で走査させたときの結果である。黒線で示したのが電解質のみを用いて CV 測定を行ったときの結果である（バックグラウンド測定）。

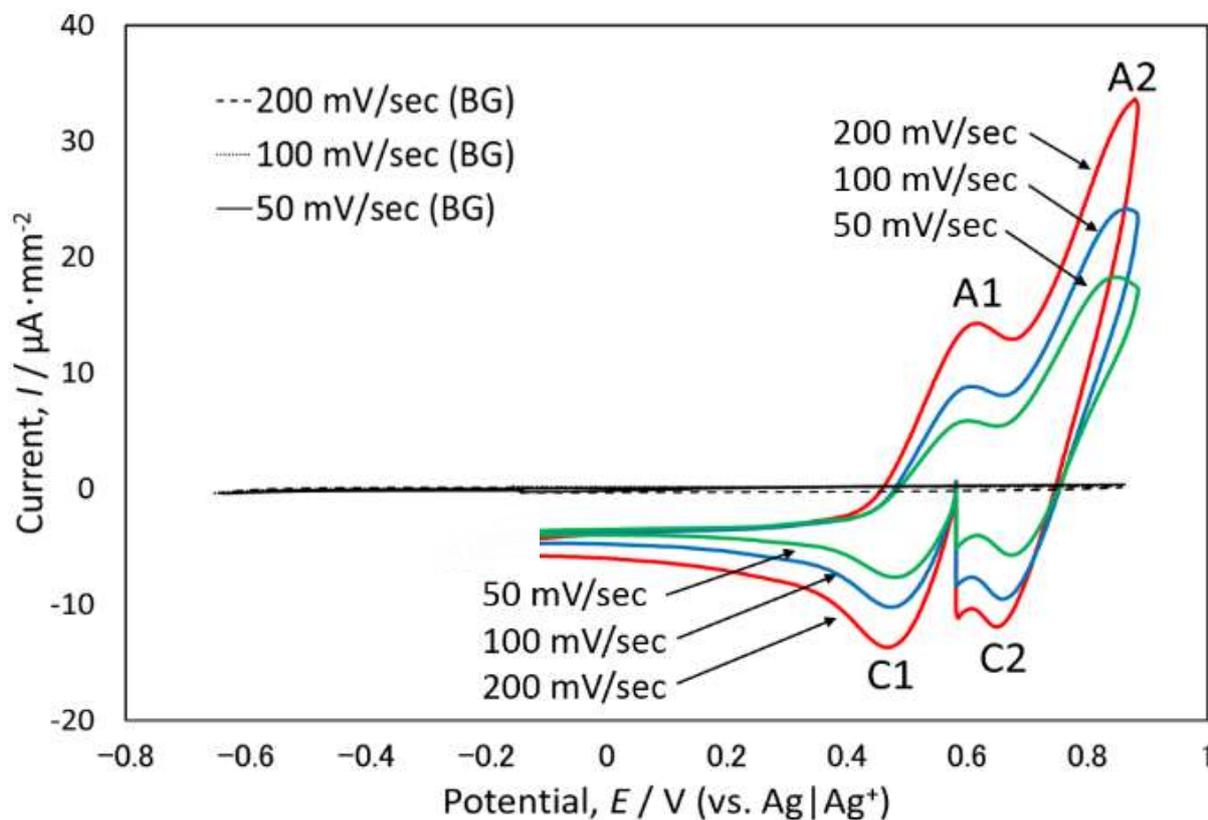


図 17 炭酸プロピレンでのサイクリックボルタンメトリー測定結果

CuBr_2 の存在下で行った実験では、50、100、200 mV/s の走査速度で測定を行ったところ、それぞれ+480、+474、+468 mV でカソードピークが現れた（図中 C1）。-218 mV で走査方向を負から正に変えると電流値は 0 に戻り、その後アノードピークが現れた。その値は 50、100、200 mV/s の走査速度でそれぞれ+604、+607、+616 mV であった(図中 A1)。

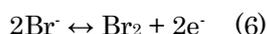
カソードピーク(C1)とアノードピーク(A1)での電流密度はほぼ同じ大きさとなった。この結果から、これらのピークは、P.4 の式(2)に対応していると考えられる。

図 17 の C1 および A1 のピークの電位値を読み取り、その平均値から、0.01 M の CuBr_2 を含む炭酸プロピレン中での Cu の酸化還元電位を算出したところ、+541 mV であることがわかった（表 8）。

表 8 酸化還元電位の算出

走査速度	C1 (mV)	A1 (mV)	平均 (mV)
50 mV/sec	+480	+604	+542
100 mV/sec	+474	+607	+540
200 mV/sec	+468	+616	+542
酸化還元電位			+541

また 50、100、200 mV/s の走査速度で測定したところ+673、+657、+648 mV でカソードピーク（図中 C2）が、+844、+865、+884 mV でアノードピーク（図中 A2）がそれぞれ現れた。この測定結果は CuBr_2 がない場合（バックグラウンド測定）では現れなかった。また A2 のアノードピークは C2 のカソードピークと比較して明らかに大きかった。これらのピークは次に示す臭素イオンの酸化という不可逆反応が起こったためだと考えられる。



炭酸プロピレン溶媒を用いた定常分極曲線測定と CV 測定の結果をまとめたものを図 18 に示す。

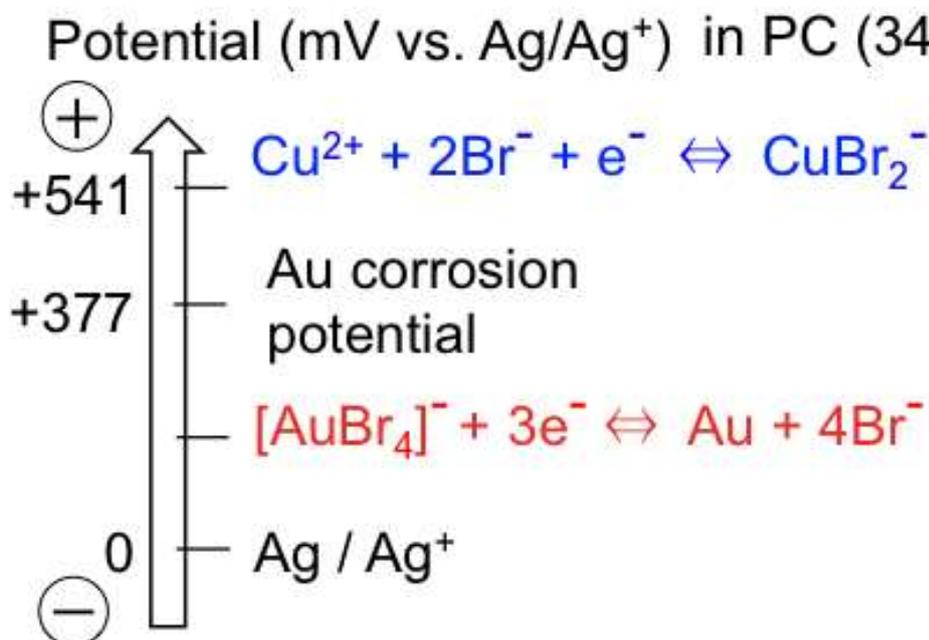


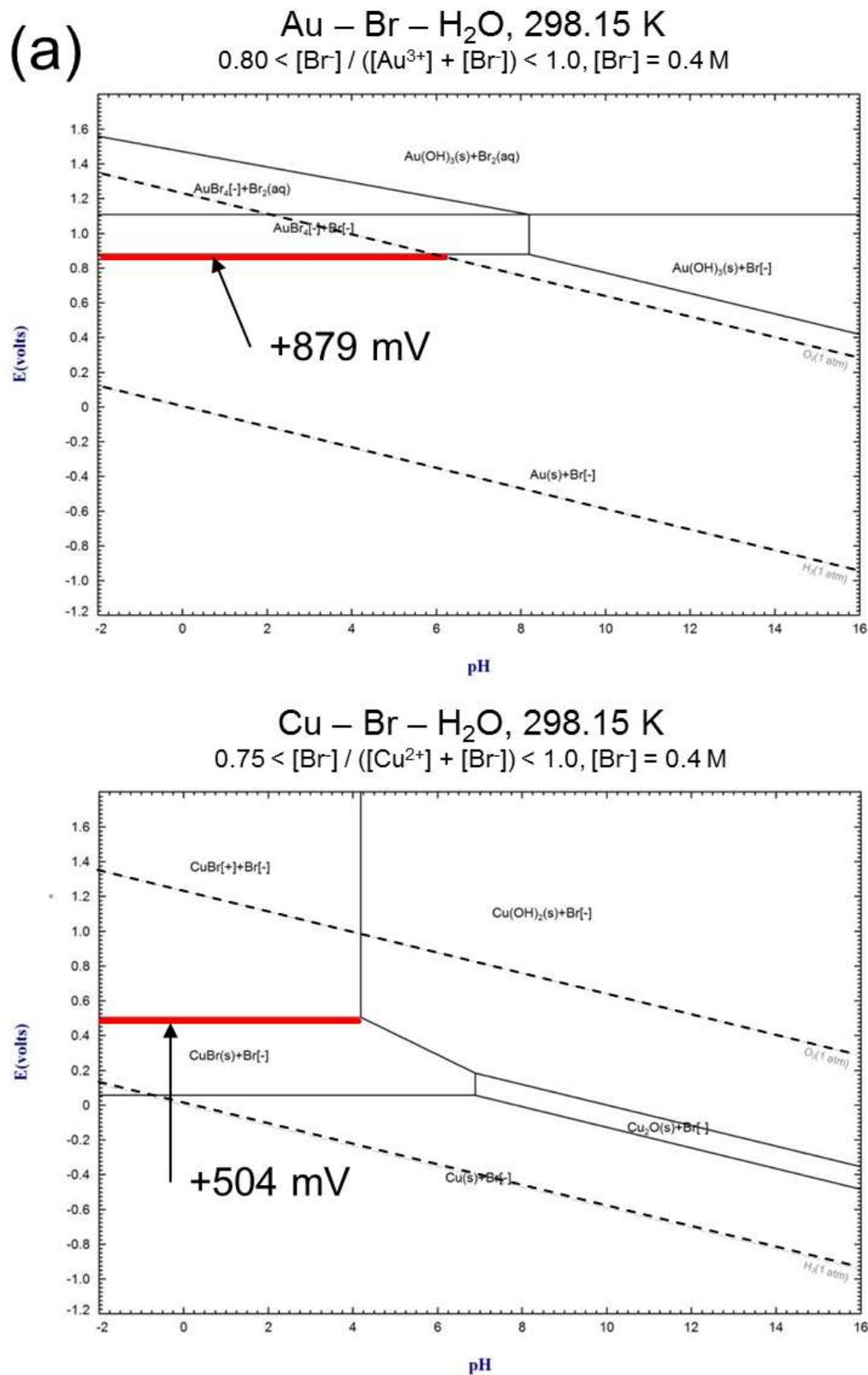
図 18 定常分極曲線測定と CV 測定の結果の比較

炭酸プロピレン系において、Au の腐食電位は+377 mV、Cu の酸化還元電位は+541 mV であった。Au の酸化還元電位は Au の腐食電位よりも卑となるため (<+377 mV)、Cu の酸化還元電位 (+541 mV) よりも卑となることがわかった。

以上より CuBr_2 を含む炭酸プロピレン中ではアノード反応として Au の酸化反応が、カソード反応として式(2)の Cu の還元反応が進むことが示された。

2) 熱力学計算による水溶液系における各種金属の電位-pH 図作成

Fig. 19 に、FactSage で計算した Au-Br-H₂O 系と Cu-Br-H₂O 系、および Au-Cl-H₂O 系と Cu-Cl-H₂O 系の電位-pH 図を示す⁸⁾。



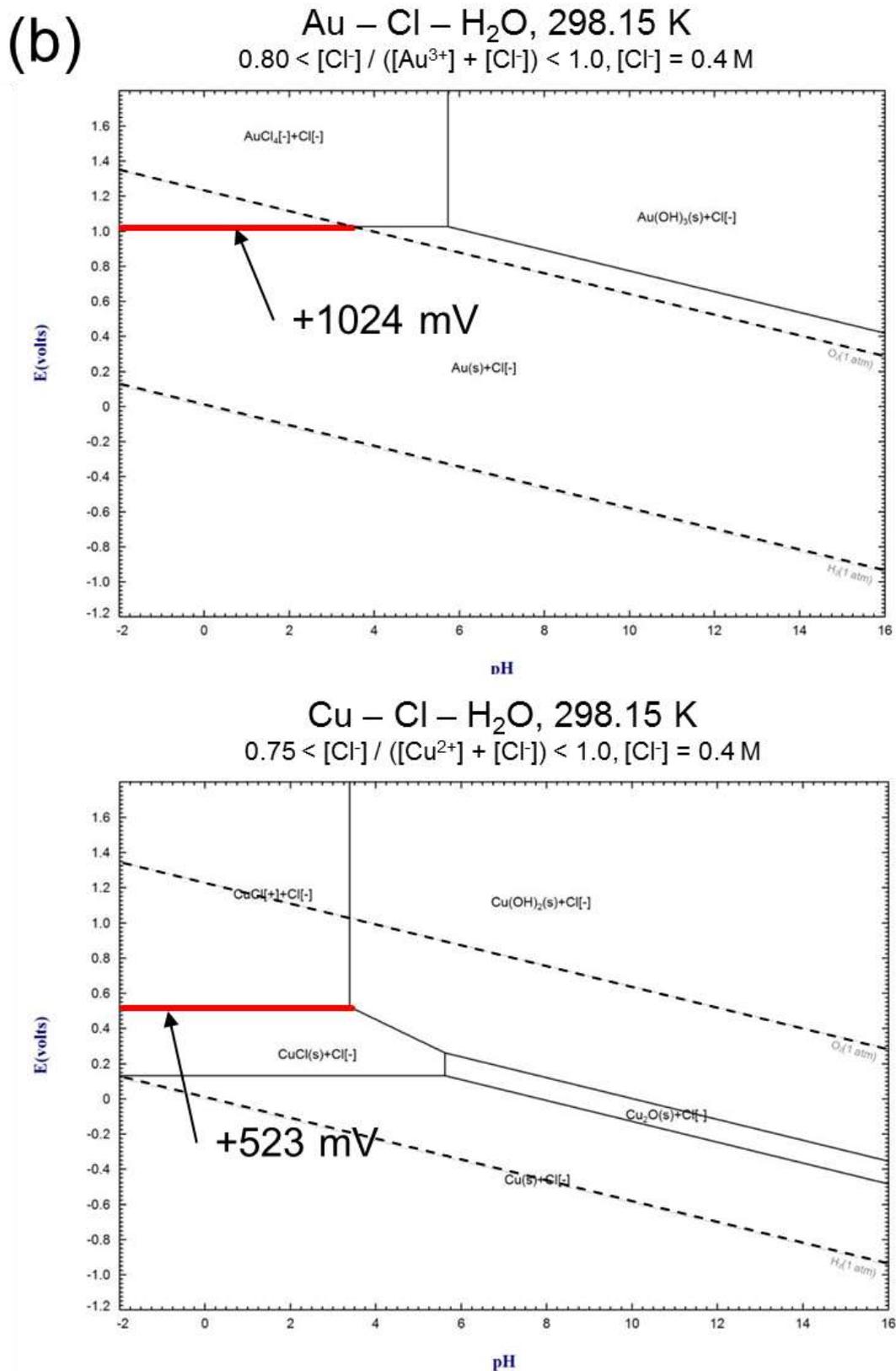


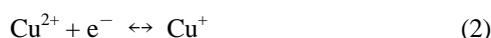
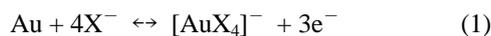
Fig. 19 電位-pH 図

(a): Au-Br-H₂O 系、Cu-Br-H₂O 系、(b): Au-Cl-H₂O 系、Cu-Cl-H₂O 系

Au-Br-H₂O および Au-Cl-H₂O の系において、Au / Au³⁺の酸化還元電位は標準水素電極に対して+879 mV、+1024 mV という計算結果が得られた。同様に、Cu-Br-H₂O、および Cu-Cl-H₂O の系での Cu⁺ / Cu²⁺の酸化還元電位は、+504 mV、+523 mV と計算された。

3) 臭化銅含溶媒系における貴金属およびレア金属の溶解および析出のメカニズムのまとめ

以上の検討で得られた結果をまとめたのを図 20 に示す。なお、図中(1)、および(2)と示された矢印は、P.4 に記した半反応式(1)式、および(2)式（以下に再掲する）の、各溶媒中における酸化還元電位を結んだものである。なお、ここでは貴卑のみを議論しているため、数直線上の位置は絶対的な値を示すものではない。



(X = Br, Cl)

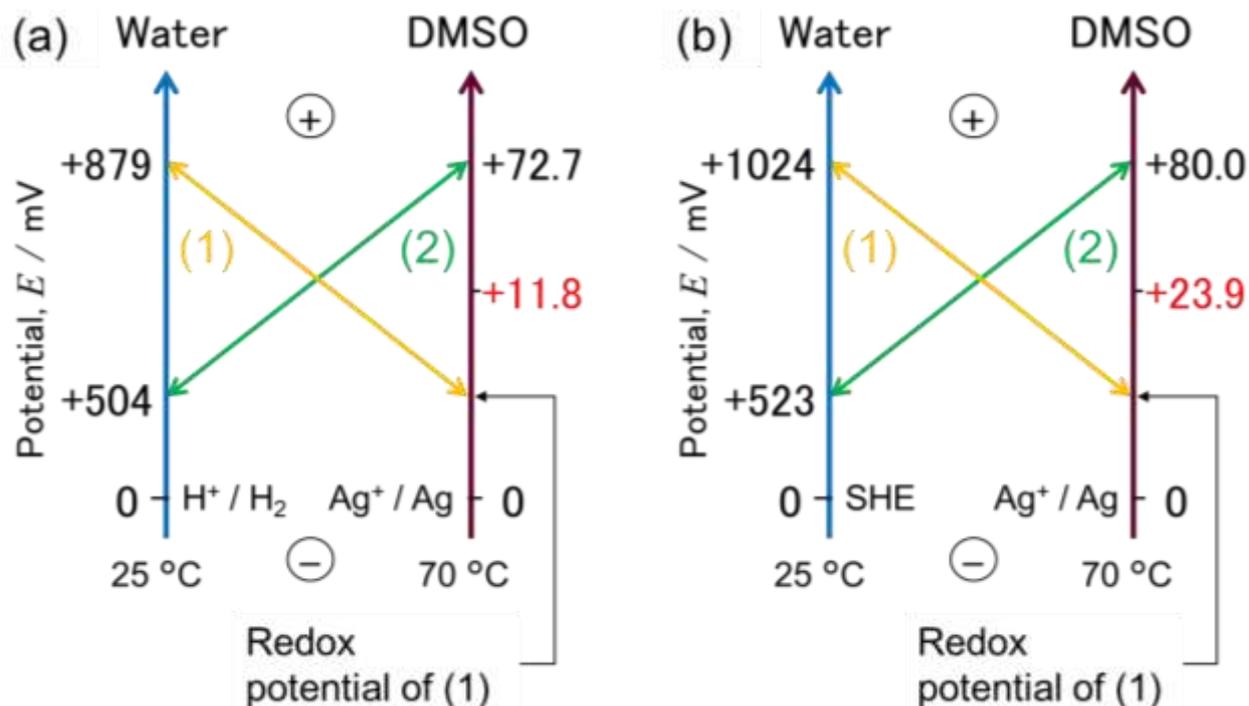


図 20 (1)式および(2)式の酸化還元電位 0.2 M CuX₂、(a): X = Br、(b): X = Cl

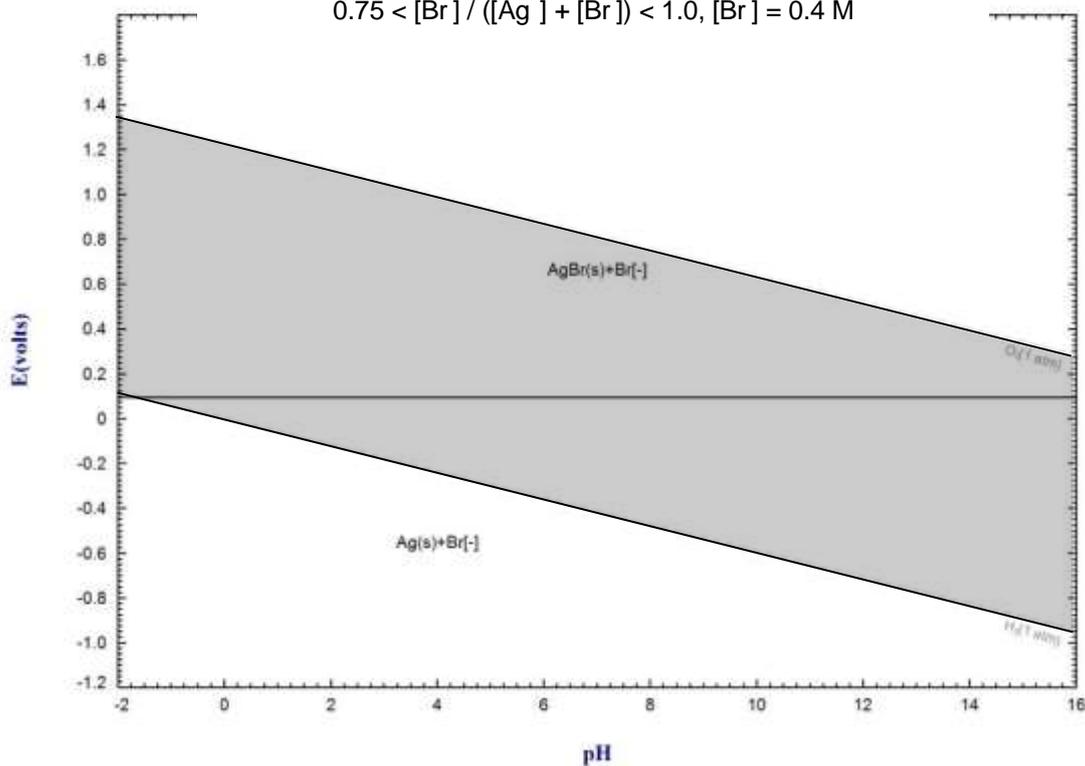
CuBr₂を含有する場合、CuCl₂を含有する場合のいずれにおいても、水溶液系と DMSO 中において Au / Au³⁺の酸化還元電位と Cu⁺ / Cu²⁺の酸化還元電位の貴卑が逆転するという結果が得られた。このことから、ハロゲン化銅を含有する DMSO 中では P.4 に示した(3)式（以下に再掲する）が右に進行することで Au が溶解し、この溶媒に水を添加して溶媒の特性を水溶液に近づければ、(3)式が左に進行することで溶解した Au が析出する。



(X = Br, Cl)

Au 以外の各金属(M = Ag, Cu, Ni, Sn, Zn)について、同様の条件で M-Br-H₂O 系の電位-pH 図を作成した結果を図 21 に示す。図中、灰色で網掛けした部位については、それぞれの元素が単体、あるいは化合物として析出する範囲を示す。

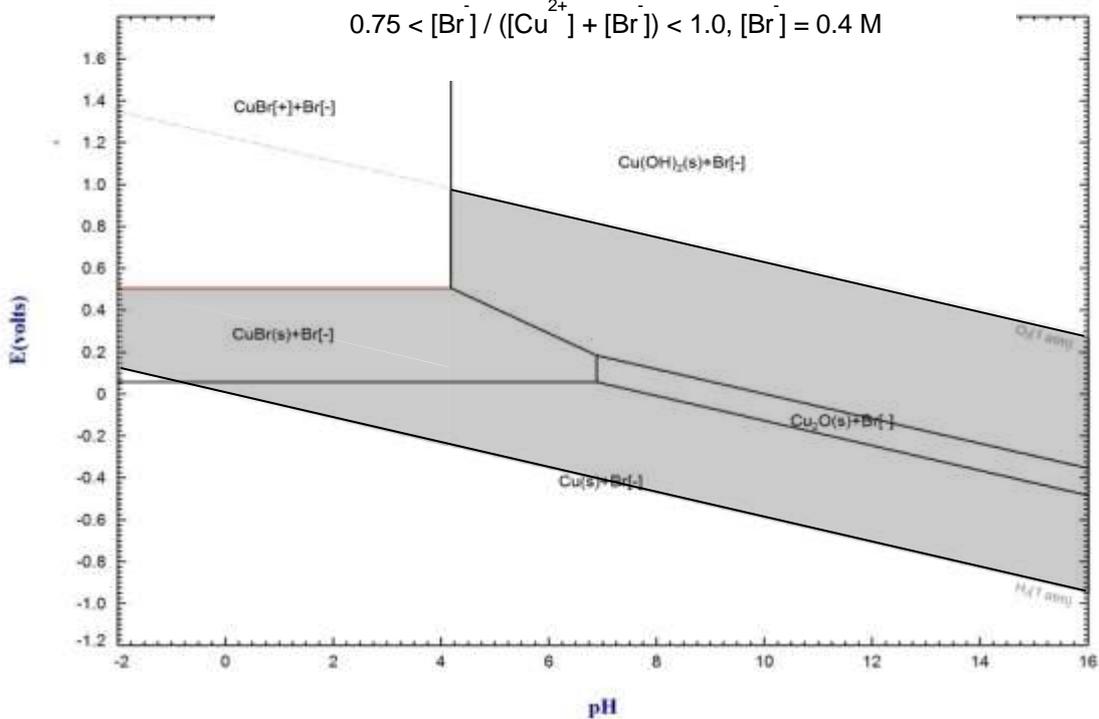
(a)

Ag - Br - H₂O, 298.15 K
 $0.75 < [\text{Br}^-] / ([\text{Ag}^+] + [\text{Br}^-]) < 1.0, [\text{Br}^-] = 0.4 \text{ M}$


(b)

Cu – Br – H₂O, 298.15 K

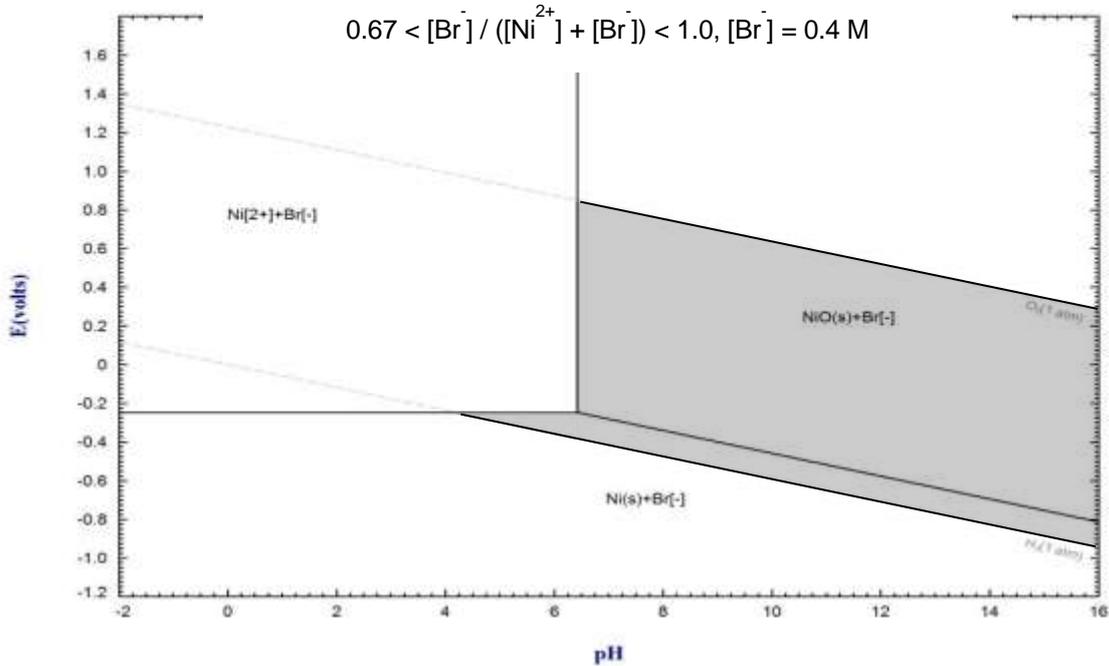
$$0.75 < [\text{Br}^-] / ([\text{Cu}^{2+}] + [\text{Br}^-]) < 1.0, [\text{Br}^-] = 0.4 \text{ M}$$



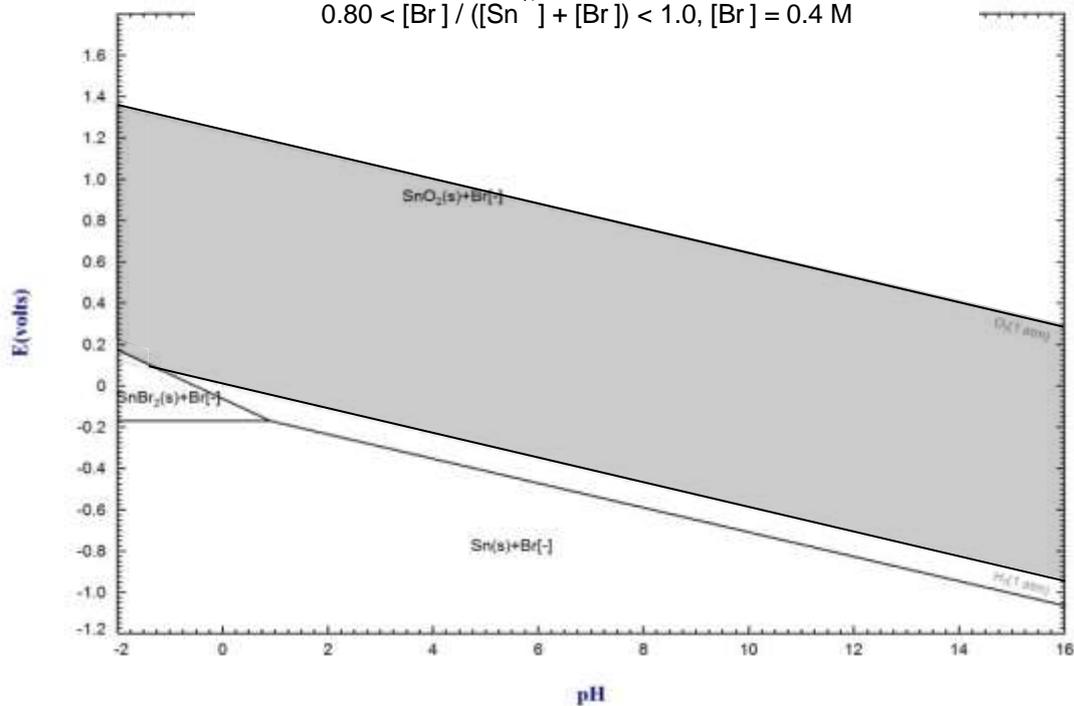
(c)

Ni – Br – H₂O, 298.15 K

$$0.67 < [\text{Br}^-] / ([\text{Ni}^{2+}] + [\text{Br}^-]) < 1.0, [\text{Br}^-] = 0.4 \text{ M}$$



(d)

Sn – Br – H₂O, 298.15 K $0.80 < [\text{Br}^-] / ([\text{Sn}^{4+}] + [\text{Br}^-]) < 1.0, [\text{Br}^-] = 0.4 \text{ M}$ 

(e)

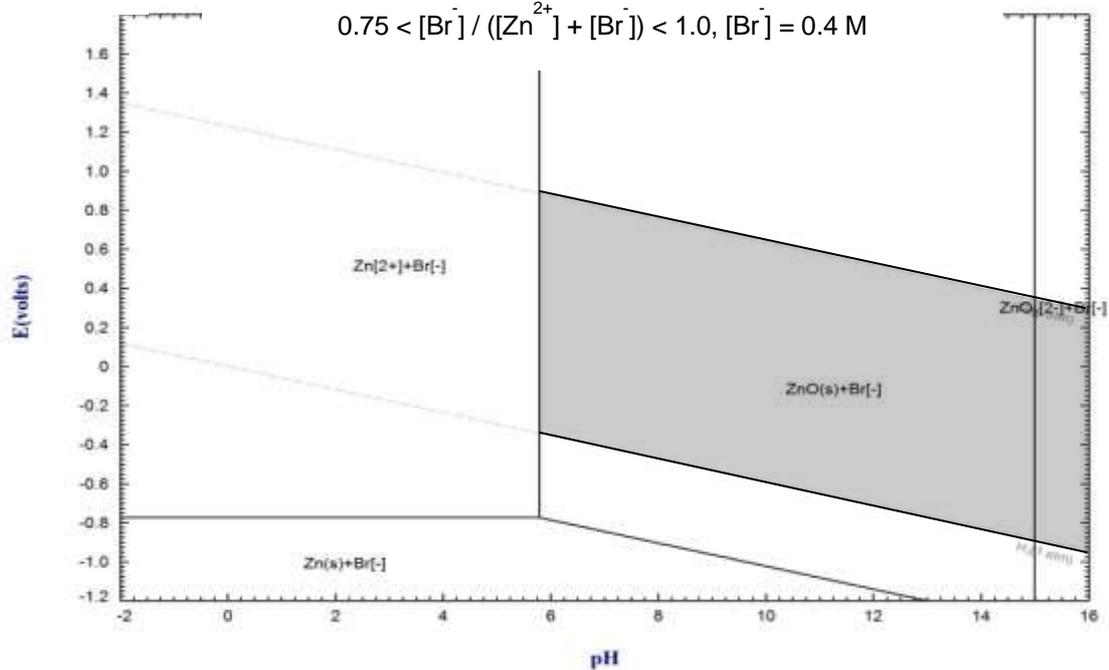
Zn – Br – H₂O, 298.15 K $0.75 < [\text{Br}^-] / ([\text{Zn}^{2+}] + [\text{Br}^-]) < 1.0, [\text{Br}^-] = 0.4 \text{ M}$ 

図 21 各種金属の電位-pH 図(a): Ag-Br-H₂O 系、(b): Cu-Br-H₂O 系、(c): Ni-Br-H₂O 系、(d): Sn-Br-H₂O 系、(e): Zn-Br-H₂O 系

この結果から、Ag、Snについては全 pH 領域において単体、あるいは化合物として析出すること、Cu、Ni、Zn については溶媒を酸性に保つことでイオンとして存在することが予想される。よって、Au と他元素が共存して溶解した場合でも、析出時に溶媒を酸性に保つことで、Au のみを選択的に回収できる可能性がある一方、元素によっては溶解の防止の為、事前の除去が必要なことが示唆された。

(2) 最適溶媒組成および操作条件の探索

1) ハロゲン化銅含有 DMSO 溶媒を用いた貴金属・レア金属の溶解と析出

a 金の溶解と析出

図 22 に、溶媒温度を 343 K に保った状態で溶質濃度を変化させた際の、CuBr₂、KBr を含有する溶媒による Au の溶解結果を示す。

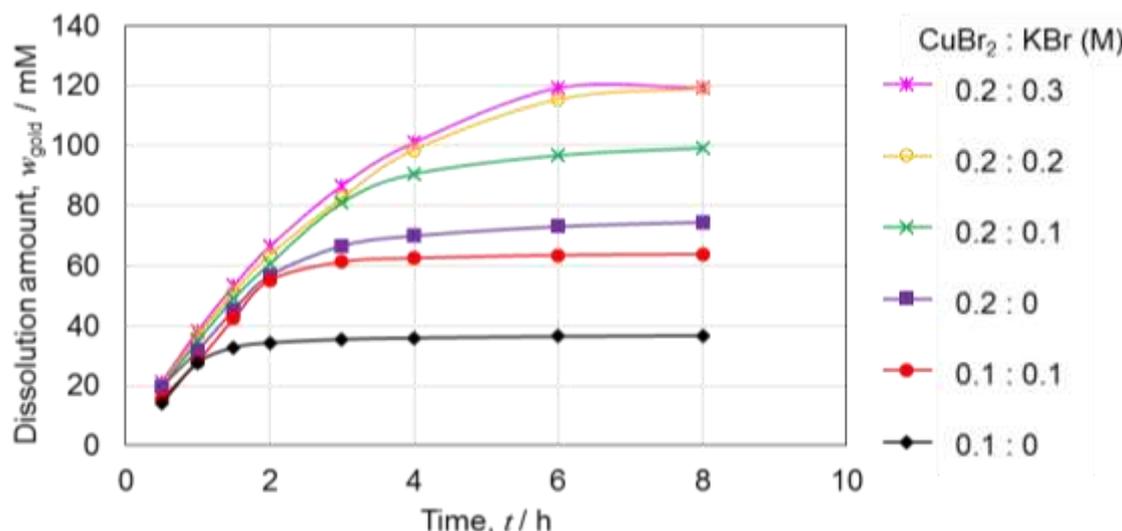


図 22 CuBr₂ と KBr の濃度を変化させた場合の DMSO 中での金の溶解量の変化

CuBr₂ の濃度、および KBr の濃度が増大するに従い、Au の溶解量、溶解速度が増大するという結果が得られた。また、KBr を添加していない条件下では、Au の溶解量は CuBr₂ の投入量に対して 1/3 程度となったことから、Au は 3 価のイオンとして溶解したと考えられる。さらに、CuBr₂ を 0.2 M、KBr を 0.2 M 含有する溶媒、および CuBr₂ を 0.2 M、KBr を 0.3 M 含有する溶媒では、最終的な Au の溶解量に変化がなかったことと併せて考えると、この系では以下の反応が進行していると考えられる。



ただし、(7)式に示した反応の量論比から予想される最終的な Au の溶解量に対して、実際の Au の溶解量は、KBr を含有しない溶媒では僅かに、含有する溶媒では大きく上回る結果となった。それぞれの結果、および溶質濃度から予想される溶解量との比較を表 9 に示す。

これは、溶解量の測定のために容器から Au 細線を取り出す際、容器内に流入した空気から酸素(O₂)が DMSO 中に溶解したことで、溶媒中の Cu⁺が再酸化したことが要因として考えられる。

表 9 Au の実際の溶解量と両論式から予想される溶解量

CuBr ₂ 濃度 $c_{\text{CuBr}_2} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	KBr 濃度 $c_{\text{KBr}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Au 溶解量、 $d_{\text{Au}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Au 溶解予想値、 $d_{\text{Au}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0.2	0.3	$1.19 \cdot 10^{-1}$	$6.67 \cdot 10^{-2}$
	0.2	$1.19 \cdot 10^{-1}$	
	0.1	$1.01 \cdot 10^{-1}$	
	0.0	$7.54 \cdot 10^{-2}$	
0.1	0.1	$6.45 \cdot 10^{-2}$	$3.33 \cdot 10^{-2}$
	0.0	$3.72 \cdot 10^{-2}$	

DMSO を含む非プロトン性極性溶媒では、溶解した O₂ が(8)式の反応により O₂⁻ となることが知られている¹¹⁾。この O₂⁻ によって(9)式が進行し、還元された Cu⁺ が Cu²⁺ まで酸化されて再度酸化剤として作用したと考えられる。



さらに、Au は 3 価の他に 1 価のイオンとしても存在するため、(10)式による反応が進行した可能性も考えられる。



図 23 に、CuBr₂、KBr をそれぞれ 0.2 M、0.1 M 含有する DMSO について、溶媒温度を 333 K から 348 K まで変化させた際の Au の溶解結果を示す。

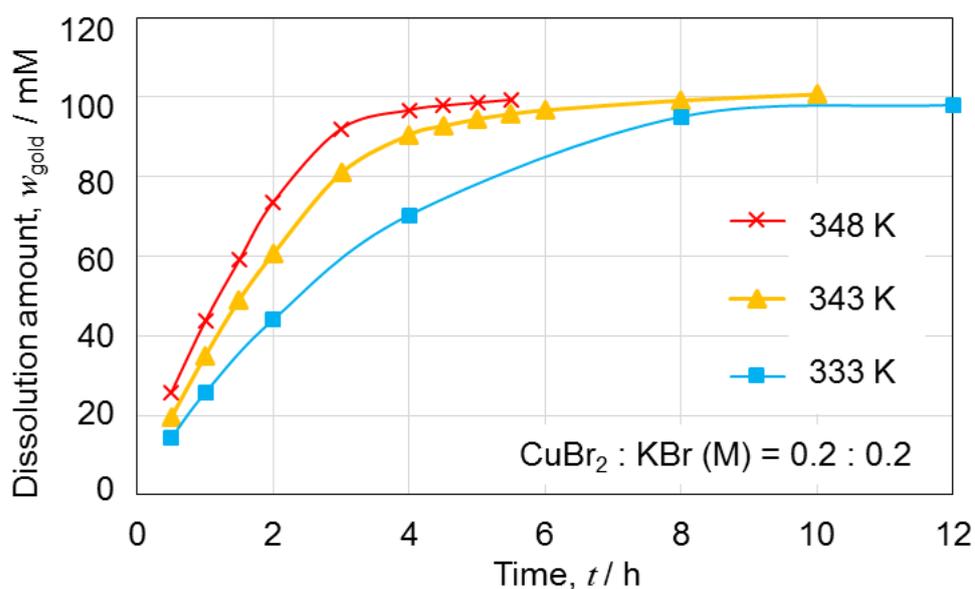


図 23 温度の違いによる Au の溶解速度の違い

図 23 に示す通り、温度を変化させた場合でも最終的な溶解量は全ての条件で 100 mM となり、温度の上昇にともなって溶解速度のみが上昇する結果となった。このことから、溶媒の温度は溶解量に影響を及ぼさないことが確認された。

溶解時に生成する錯体について分析するため、FT-IR 分析を行った。その結果を図 24 に示す。(a)には何も溶解させていないブランクの DMSO および CuBr_2 を含有する DMSO、 CuBr_2 と KBr を含有する DMSO、 CuBr_2 と KBr を含有する DMSO に Au を溶解させた溶媒 (それぞれ表 4 中の(i) - (iii)、(v)に相当)の分析結果を、(b)には CuBr_2 を含有する DMSO に Au を溶解させた溶媒、 CuBr_2 と KBr を含有する DMSO に Au を溶解させた溶媒、 $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ を溶解させた DMSO (それぞれ表 4 中の(iv) - (vi)に相当)の結果をそれぞれ示す。

(a)中、Au が溶解していない溶媒同士(それぞれ表 4 中の(i) – (iii))を比較すると、KBr を含有しない溶媒(紫)と含有する溶媒(緑)では明瞭なピークに差が確認できないことから、この領域には KBr のピークはないと考えられる。また Au を溶解させたサンプル(赤)のみで 253 cm^{-1} の位置にピークが見られるようになったことから、これが Au の溶解によって生じた、DMSO 中における Au 錯体のピークであると考えられる。一方、(b)では、 $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ を溶解させた DMSO において、 253 cm^{-1} の位置にピークが確認された。このことから、当該ピークは $[\text{AuBr}_4]^-$ のもと考えられるため、Au の溶解は(1)式に示す反応で進行しているこ

とが確認された。また、 CuBr_2 のみで Au を溶解させた場合でも見られることから、KBr を含有しない溶媒中でも、(1)式に示した反応で溶解が進行したと考えられる。

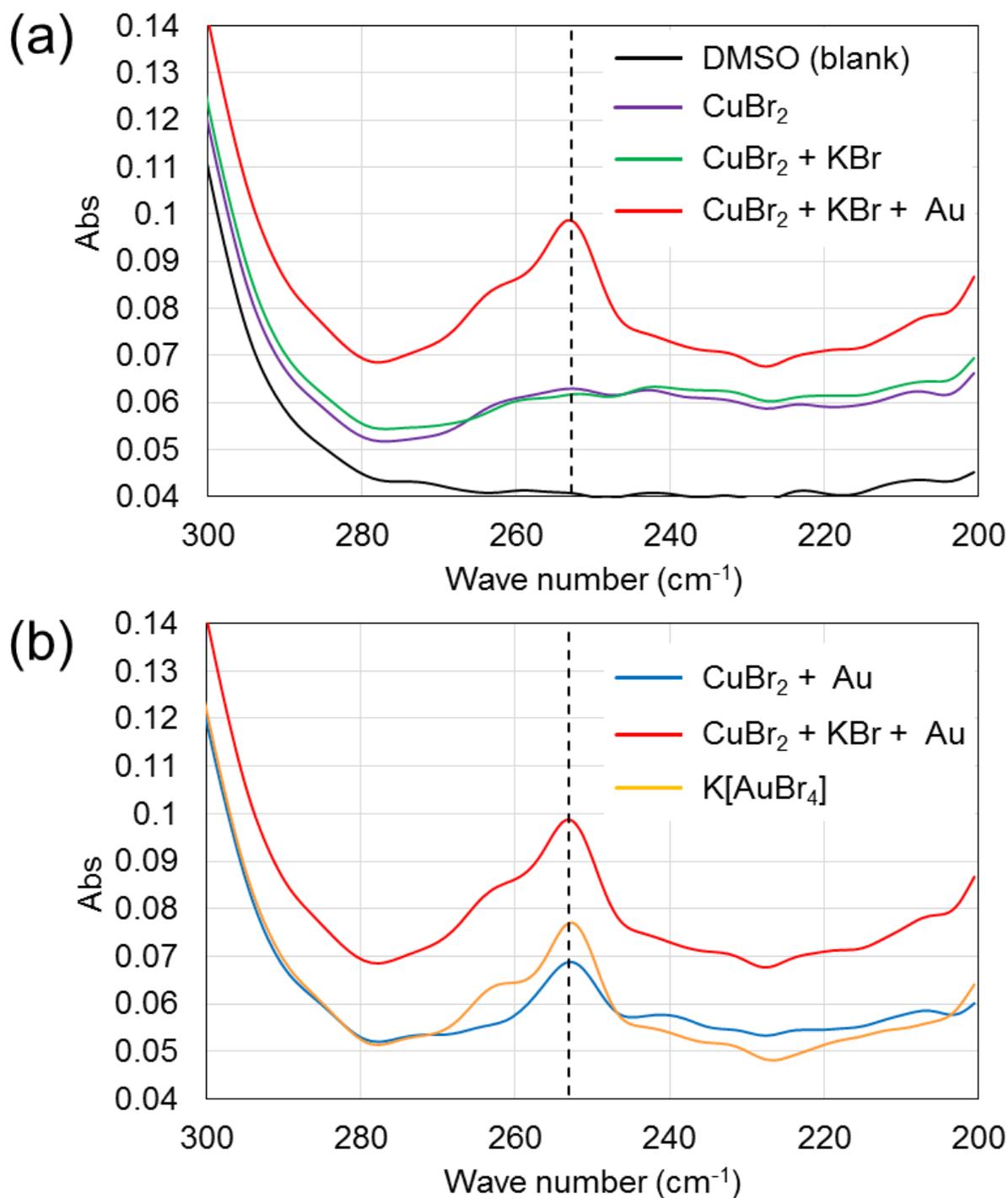


図 24 FT-IR スペクトル(a): DMSO のみ、 CuBr_2 含有 DMSO、 CuBr_2 および KBr 含有 DMSO、 CuBr_2 および KBr および溶解 Au 含有 DMSO、(b): CuBr_2 および溶解 Au 含有 DMSO、 CuBr_2 および KBr および溶解 Au 含有 DMSO、 $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ 含有 DMSO

図 25 に、CuCl₂、NaCl を含有する溶媒による 343 K での Au の溶解結果を示す。

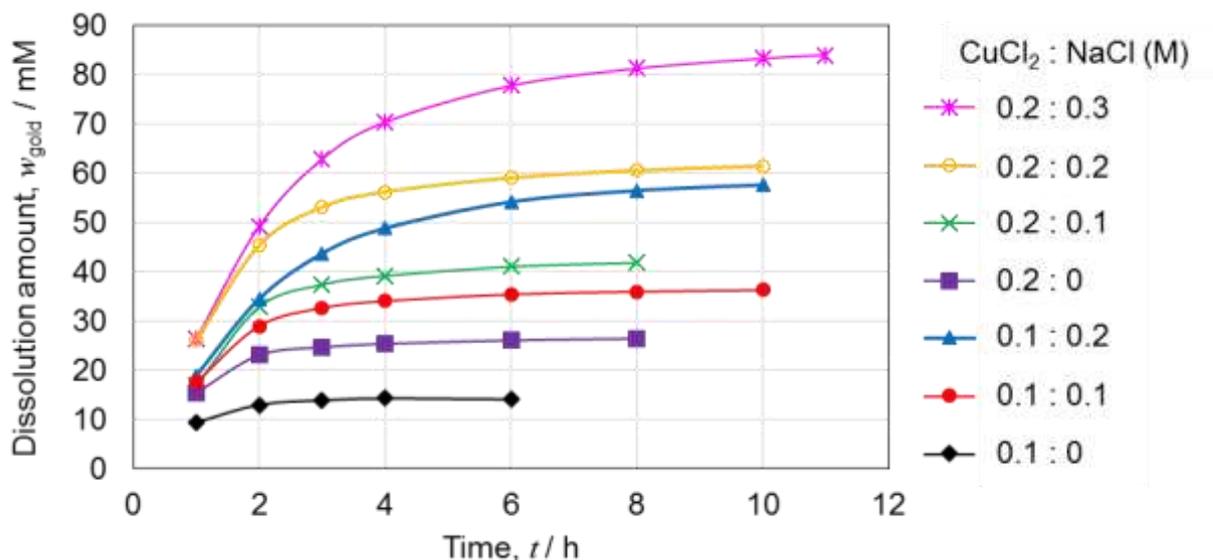


図 25 CuCl₂ と NaCl の濃度を变化させた場合の DMSO 中での金の溶解量の変化

図 22 に示した、CuBr₂、KBr を含有する溶媒による溶解と同様、溶質濃度の増大によって溶解量・溶解速度ともに増大したことが確認できる。この溶解は、(11)式に示す反応で進行していると考えられる。



ただし、NaCl を含まない溶媒での Au の溶解量は(11)式の量論比を大きく下回った。一方、NaCl の添加によって溶解量は増大し、酸化剤である CuCl₂ よりも影響が大きい結果となった。このことから、Cl 系溶媒における限界物質は Cl⁻ イオンであると考えられる。

これは、いわゆる HSAB 則(Hard and Soft Acids and Bases theory)により、Br⁻ イオンに比べて Cl⁻ イオンが Au と錯体を作りづらいことに起因すると考えられる。Cl⁻ イオンの柔らかさが 0.1、Br⁻ イオンの柔らかさが 0.17 である一方、Au⁺ イオンは 0.44 であるとされる¹²⁾。そのため、Au⁺ イオンとの相性は Br⁻ イオンの方がよいとされ、Cl⁻ イオンは Br⁻ イオンより Au⁺ イオンと錯体を作りにくいと考えられる。また、水溶液系における AuCl₄⁻ と AuBr₄⁻ の安定度係数が、それぞれ 10²⁶、10³² であることから¹³⁾、後者がより安定して存在できると考えられる。以上が、CuCl₂ による溶解量が CuBr₂ による溶解量を下回った要因と考えられる。

酸化剤、ハロゲン化物のそれぞれの濃度、および温度が等しい($T = 343 \text{ K}$)条件について、溶解量、溶解速度を比較したグラフを図 26 に示す。

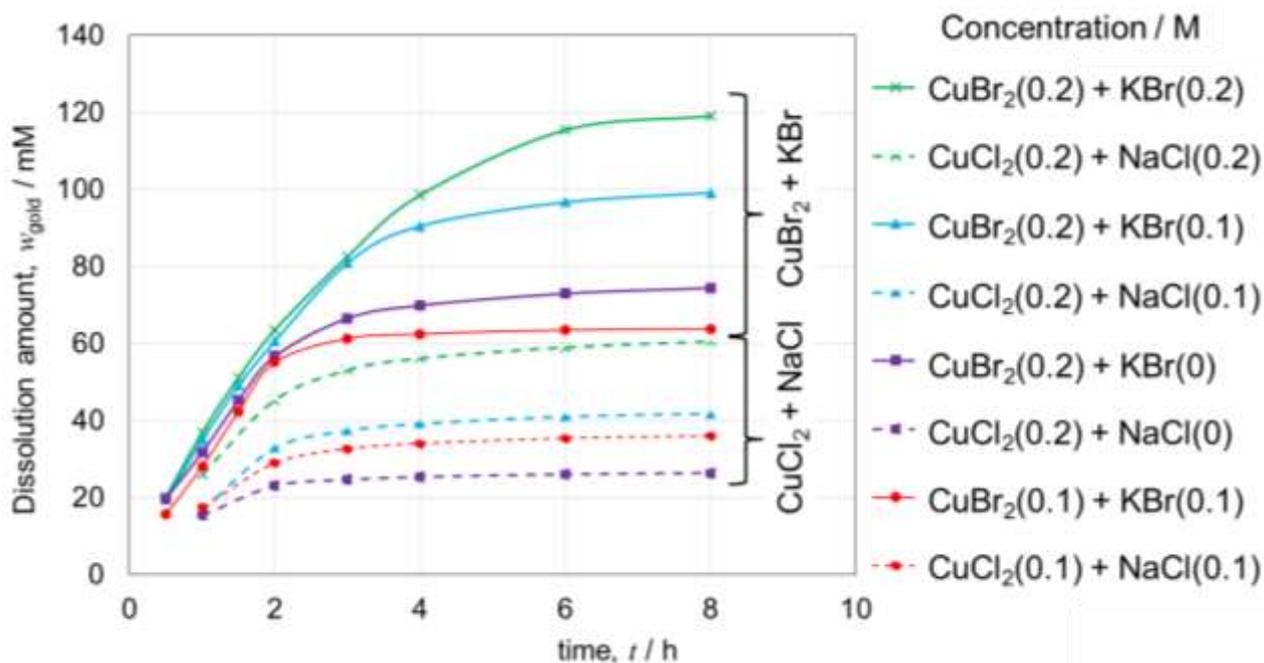


図 26 酸化剤および塩の濃度の違いによる金の溶解量および速度の違い

いずれの条件における溶解量、溶解速度ともに、Br を使用した系が Cl を利用した系を上回る結果となった。これも、先述したとおり Au が Br⁻イオン・Cl⁻イオンと錯体を形成する際の相性の差に起因すると考えられる。

各条件での初期溶解速度(開始後 30 分の平均値)、および既存研究で示されているシアン化物、および塩化チオニル(SOCl₂)とピリジンの混合物による溶解速度⁴⁾を比較した結果を、表 10 に示す。

表 10 各種溶媒の金の初期溶解速度の比較

	初期溶解速度、 $r_{\text{dis}} / \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$	出典
シアン化物	< 0.004	4)
SOCl ₂ 含有ピリジン	< 0.300	4)
0.1 M CuBr ₂ 含有 DMSO	< 1.370	本研究
0.1 M CuCl ₂ 含有 DMSO	< 0.450	本研究

CuBr₂ を使用した系、CuCl₂ を利用した系ともに、既存研究の溶解速度を上回る速度を示した。このことから、ハロゲン化銅含有 DMSO は、Lin らの既存研究⁴⁾で導入された「有機王水(Organic Aqua Regia)」と呼称するのにふさわしい溶媒であるといえる。

図 27 に、CuBr₂、KBr をそれぞれ 0.2 M、0.1 M 含有する DMSO 10 mL に Au を溶解させた後、量を変化させて H₂O を添加して得られた際の析出物の SEM 画像、および 5 mL の添加で得られた析出物について、SEM-EDS で元素分析を行った結果を示す。

図 27 から分かる通り、 H_2O の添加量が増大するに従い、析出粒子が微細化するという結果が得られた。また、得られた粒子を EDS 分析した結果(図 27 (b))、Au の他に Cu などが含有されており、析出物の品位が低下していると考えられる。

この際の水の添加量に対する Au の溶解量(w_{dis})、析出物中の Au 含有量(w_{rec})、およびそこから導かれた Au の回収率(E_{rec})を、表 11 に示す。

表 11 水の添加割合 (DMSO 比) の違いによる金の回収率

水添加率 (vs. DMSO vol. %)	金の溶解量、 $w_{\text{dis}} / \text{mg}$	金の回収量、 $w_{\text{rec}} / \text{mg}$	回収率、 $E_{\text{rec}} (\%)$
20	201.1	104.7	52.1
50	206.0	179.5	87.1
100	199.3	162.3	81.4
200	198.9	168.3	84.6
400	197.2	161.0	81.6

この結果から、DMSO に対して 50 %以上の体積の H_2O の添加によって、80 %以上の Au を回収できるということが確認された。ただし、先述の通り析出物中には Au の他に Cu などが含有されており、この混入により回収率が低下していると考えられるため、Cu を溶媒中でイオンのまま維持する必要がある。

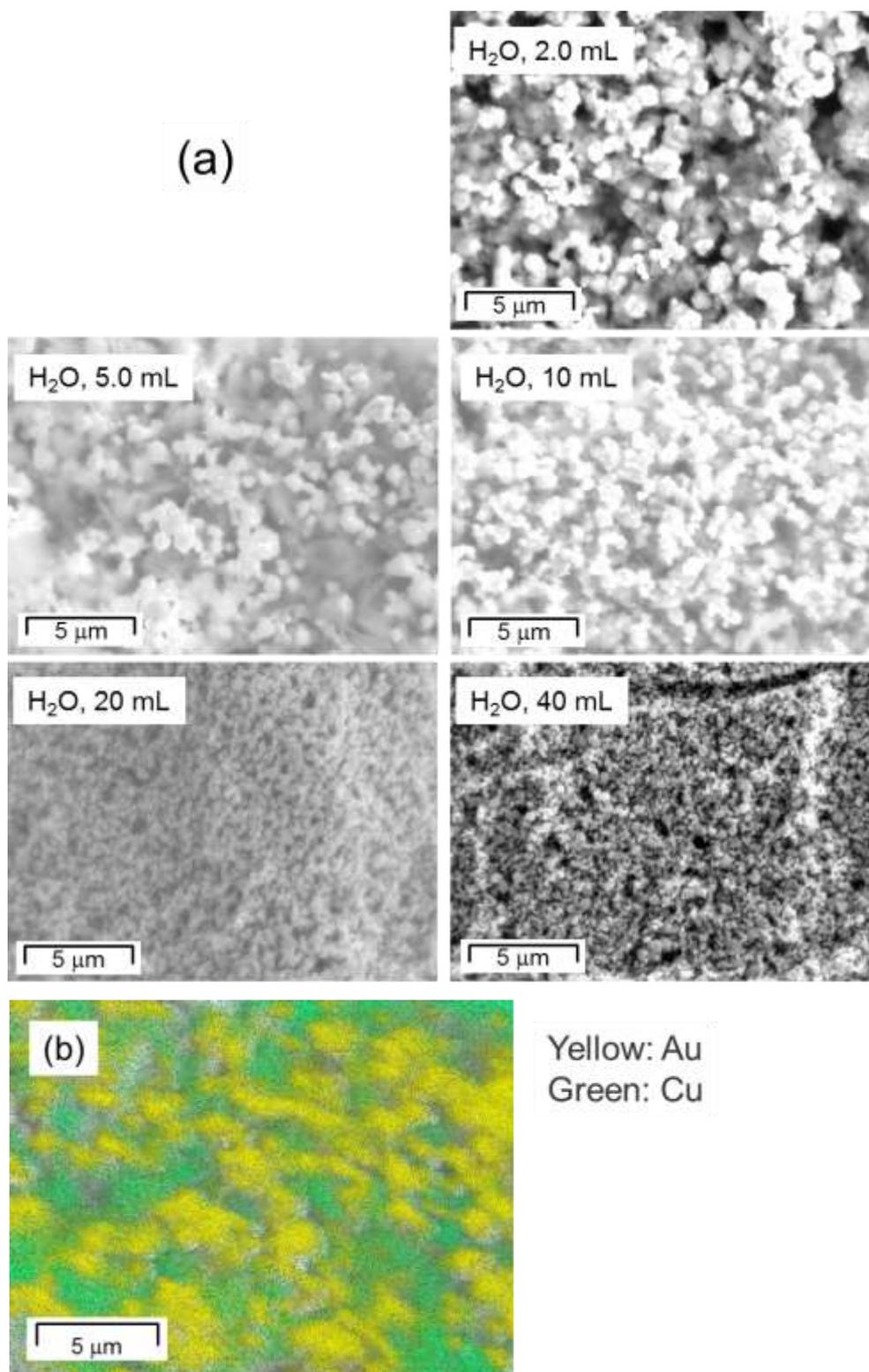


図27 加水により得られた物質のSEM画像 (a): 水の添加量順 (b): 水を5 mL添加した際に得られた物質のSEM-EDS解析図

ここで、Cu-Br-H₂O 系および Cu-Cl-H₂O 系の電位-pH 図を再度示す。

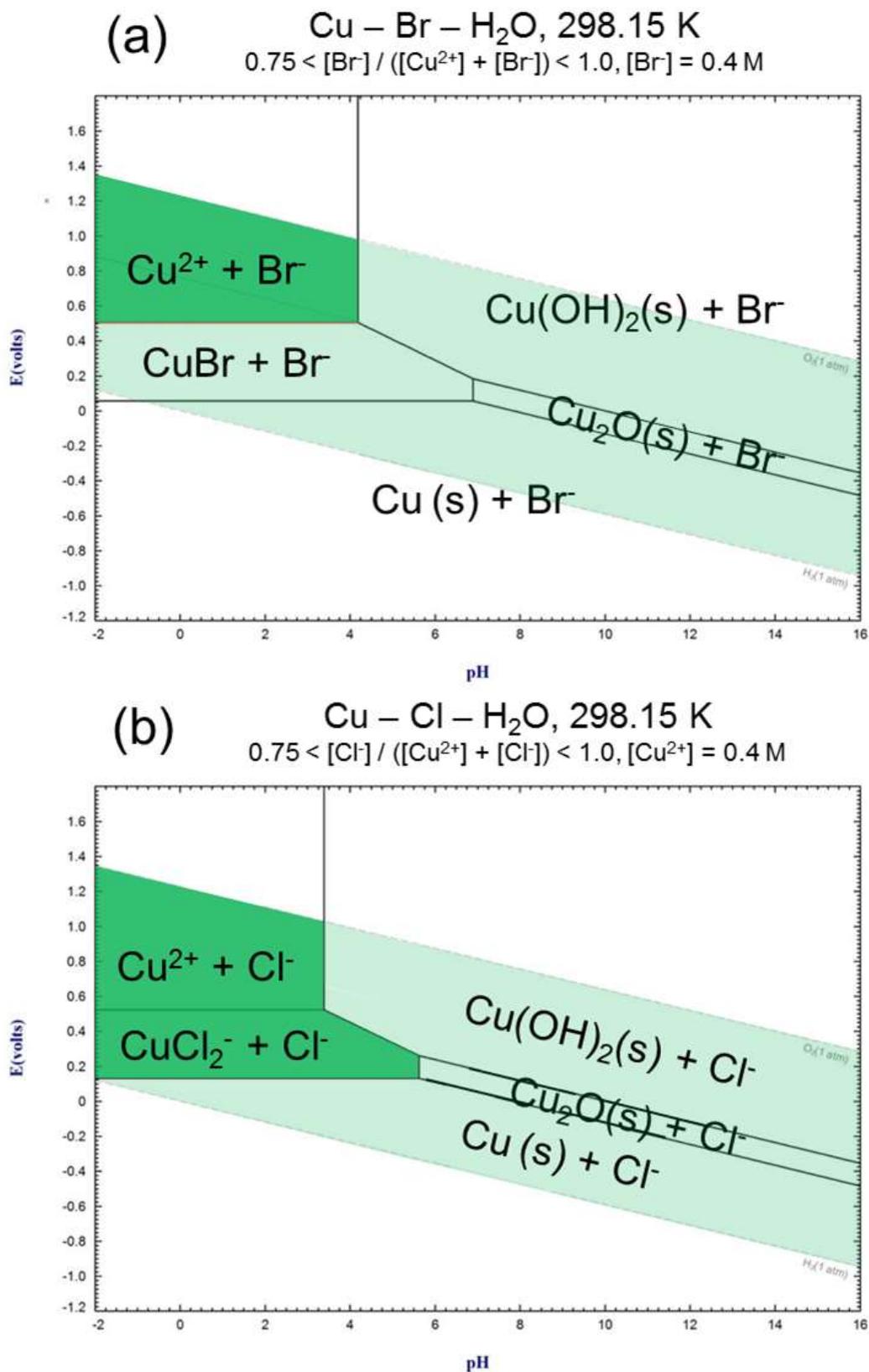


図 28 電位-pH 図 (a): Cu-Br-H₂O 系、(b): Cu-Cl-H₂O 系

図中、薄い緑色で示した領域では Cu は単体、あるいは化合物として析出し、濃い緑色で示した領域ではイオンとして溶解する。よってこの図からは、溶媒全体を pH 4 程度より酸性に保つことで、Cu の析出を抑制できることが読み取れる。

そこで、析出の際に pH 1 となるよう調製した 9.15×10^{-2} M の硫酸を、DMSO と等量 (体積) 添加した。その際の析出物の SEM 画像、および SEM-EDS による分析結果を図 29 に示す。また、表 12 に、添加する硫酸量を、DMSO 比 20 – 400% まで変化させた際の回収率の変化を示す。

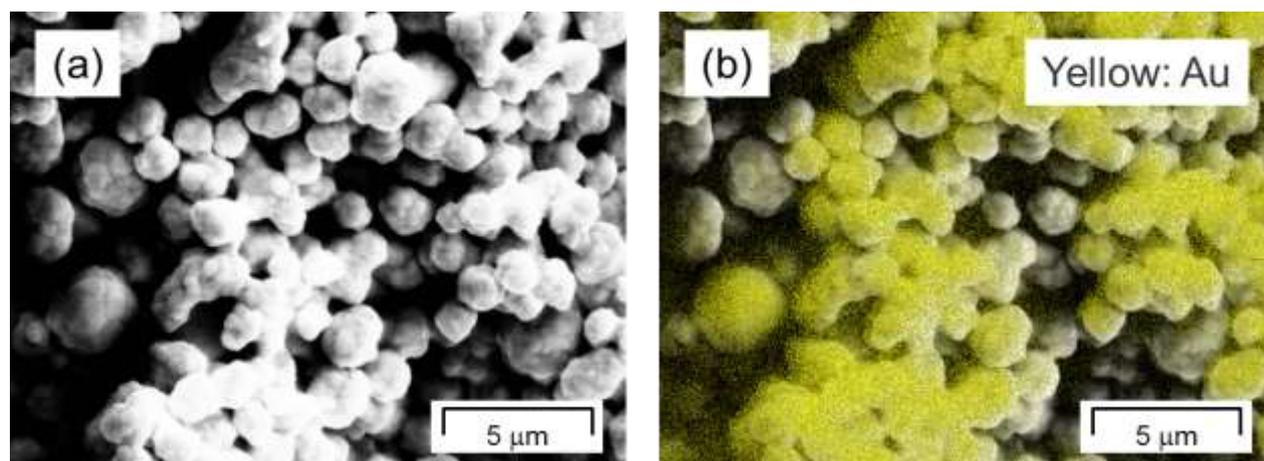


図 29 (a): 硫酸添加により得られた物質の SEM 画像 (b): SEM-EDS 解析図

表 12 硫酸添加量による金の回収率の違い

硫酸添加率 (vs. DMSO vol.%)	金溶解量、 $w_{\text{dis}} / \text{mg}$	金回収量、 $w_{\text{re}} / \text{mg}$	回収率、 $E_{\text{rec}} (\%)$
20	194.4	092.6	47.6
50	194.4	174.8	89.9
100	194.4	168.2	86.5
200	194.4	181.9	93.6
400	194.4	180.2	92.7

図 29 から分かる通り、析出物は Au のみからなり、Cu など他元素の混入は確認されなかった。また、DMSO に対して 50 %以上の体積の H_2SO_4 の添加で Au の回収率は最大 94 %程度となった。 H_2O のみの添加時に比べ、回収率、析出物の純度が向上したことから、溶媒を酸性に維持する効果は大きいと考えられる。

CuCl₂ と NaCl を含有する DMSO による溶解、および HCl による析出について、同様の実験、および解析を行った。析出の際に 2.0 M となるよう調製した HCl を、10 mL の DMSO に 10 mL 添加した際の析出物の SEM 画像、および SEM-EDS による分析結果を図 30 に示す。また、表 13 に、添加する HCl 量を変化させた時の回収率変化を示す。なお 2 mL の添加については、これまでの実験結果から回収率が高くないと考えられたため、この系では実施しなかった。

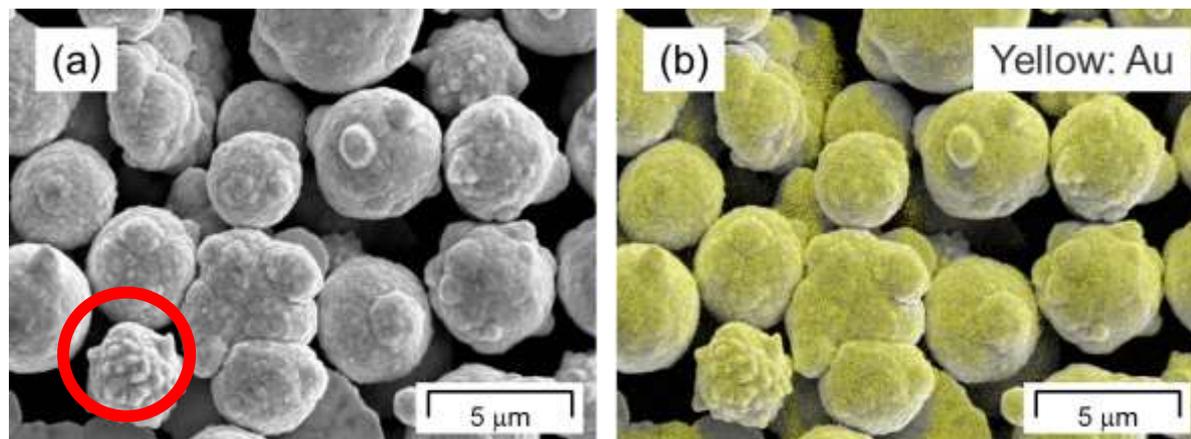


図 30 (a): 塩酸添加により得られた物質の SEM 画像 (b): SEM-EDS 解析図

表 13 塩酸添加量による金の回収率の違い

塩酸添加率 (vs. DMSO vol.%)	金溶解量、 w_{dis} / mg	金回収量、 w_{re} / mg	回収率、 E_{rec} (%)
50	115.8	102.0	88.1
100	121.1	112.1	92.6
200	115.8	105.9	91.5
400	115.8	103.3	89.2

H₂SO₄ による析出の結果と同様、析出物には Au のみが含有され、Cu などの他元素の混入は見られなかった。また、DMSO に対して 50 %以上の体積の HCl を添加することで回収率が 90 %程度となり、高い効率を維持できた。

なお、H₂SO₄ による析出時には見られなかった特殊な形状の粒子が、HCl による析出時に確認された(図 30 (a)中、赤円で囲った粒子)。

図 31 に、DMSO 溶媒中の[AuCl₄]⁻濃度を変化させ、HCl の添加で析出させた粒子の SEM 画像を示す。なお、この際の析出には 2.0 M の HCl を利用し、10 mL の DMSO に 10 mL の HCl を添加することで、混合溶媒中の Cl⁻イオン濃度を 1.0 – 1.5 M に保った。また、析出時間は 24 時間とした。

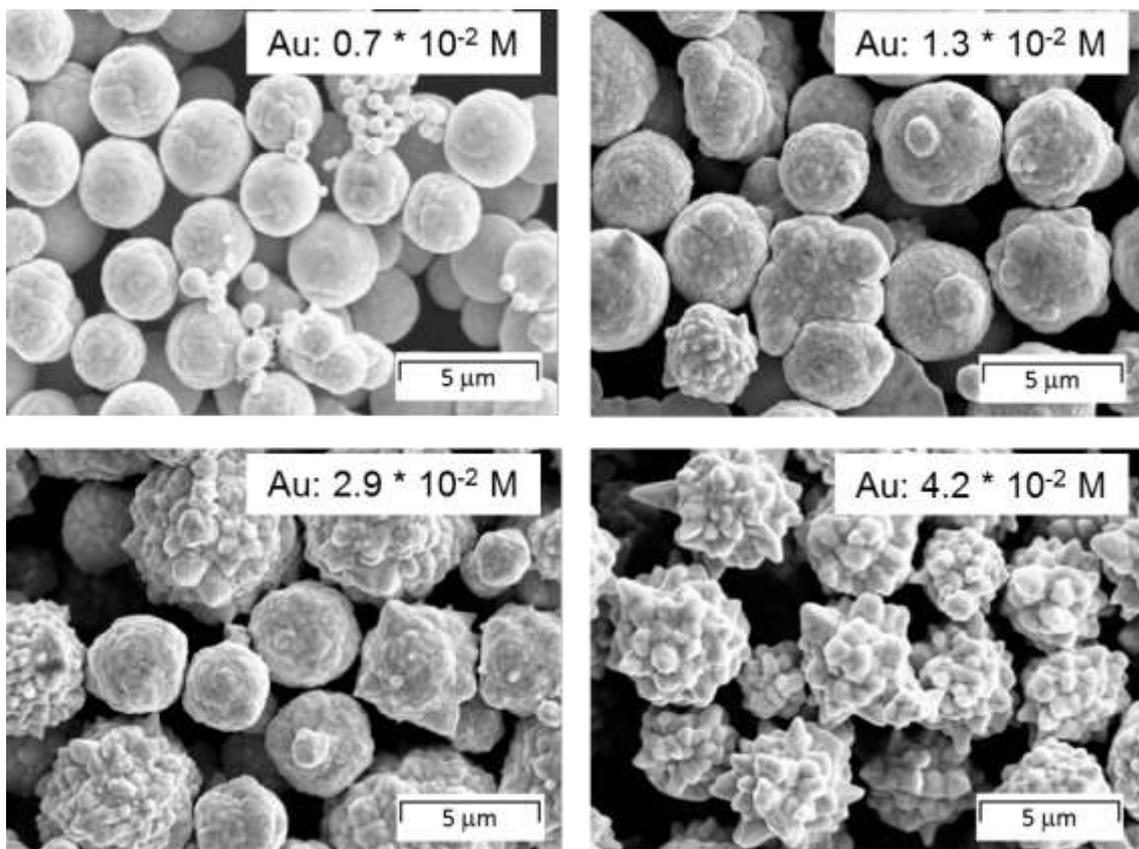


図 31 塩酸添加により得られた物質の SEM 画像（溶存金濃度による違い）

この結果から、 Cl^- イオン濃度が一定の状態であれば、溶解 Au 濃度が低いと球状の粒子が析出し、増大するに従いコンペイトウ状粒子の割合が増大していくことが確認された。

図 32 に、溶媒中の Cl^- イオン濃度を変化させ、析出させた粒子の SEM 画像を示す。なお、この際の溶媒中の溶解 Au 濃度を 30 mM 程度に保ったうえで、析出には濃度を変化させた HCl、および NaCl を溶解させた HCl を利用した。また、析出時間は 24 時間とした。

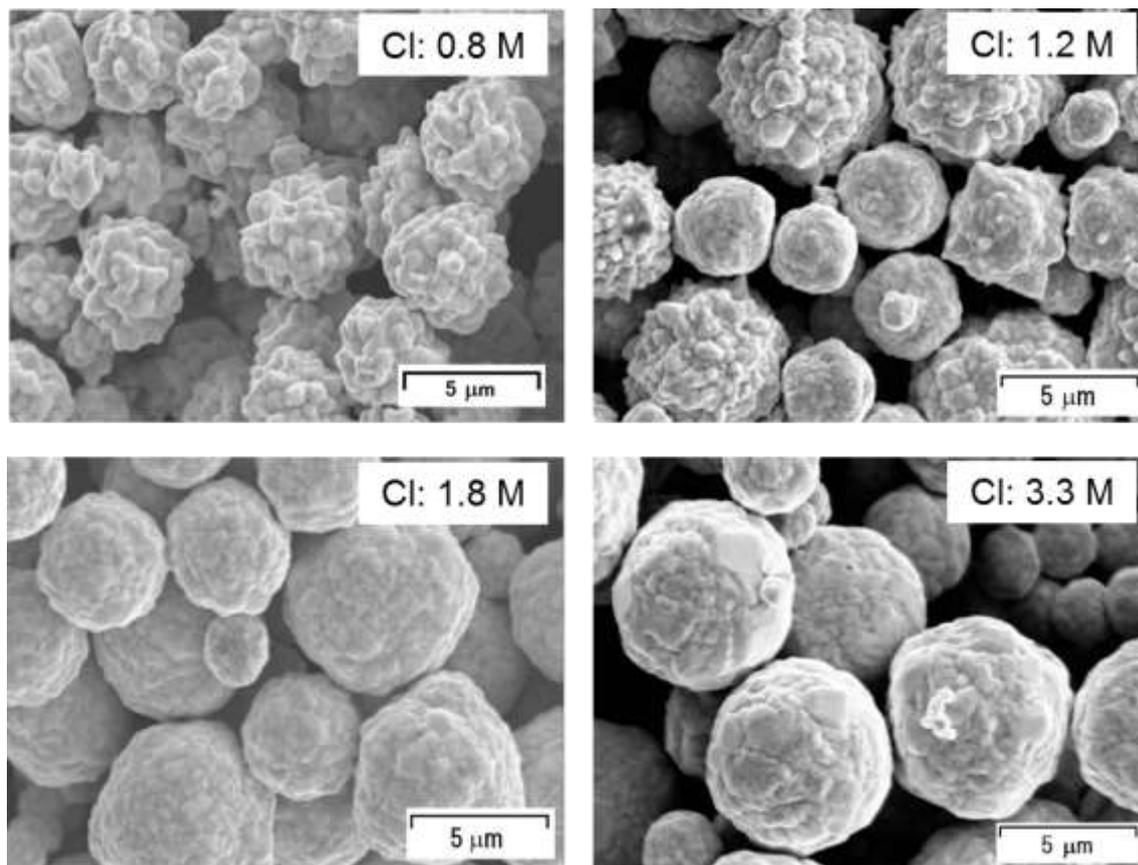


図 32 塩酸添加により得られた物質の SEM 画像（塩素イオン濃度による違い）

この結果から、溶媒中の Cl⁻イオン濃度が增大するにしたがってコンペイトウ状粒子が減少し、凝集したような粒径が大きな粒子が増大する、ということが確認された。

溶媒中の溶解 Au 濃度、 Cl^- イオン濃度と析出粒子の関係を、図 33 に示す。なお、この時の「 Cl^- イオン濃度」とは、溶媒に含有される全量を示す。また図中、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。

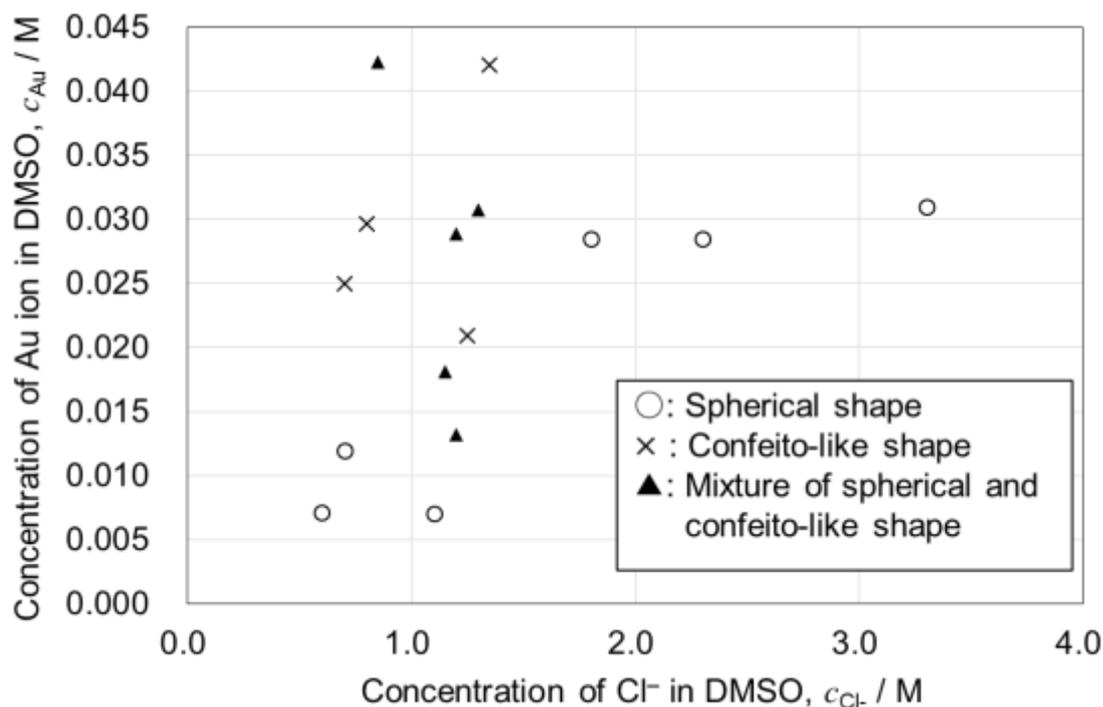


図 32 溶媒中の溶解 Au 濃度、 Cl^- イオン濃度と析出粒子の関係

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。また、溶解 Au 濃度が 13 mM 未満、および Cl^- イオン濃度が 1.5 M 未満の領域では比較的球状に近い粒子が析出した一方、 Cl^- イオン濃度が 1.5 M より高い領域では、球状の粒子が析出した。このような形状の差が出た要因として、 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 Cl^- イオンの濃度による駆動力の差が考えられる。

Au の溶解および析出が(11)式 (P.38) に示す反応で進行する場合、左辺の Cl^- 、および右辺の $[\text{AuCl}_4]^-$ の活量は濃度に依存する。そのため析出の駆動力は、 $[\text{AuCl}_4]^-$ の濃度が高い場合に大きく、 Cl^- イオンの濃度が高い場合に小さくなる。 $[\text{AuCl}_4]^-$ の濃度が高く Cl^- イオンの濃度が低い、すなわち析出の駆動力が大きい場合は、大量の核が生成し、デンドライト成長によるコンペイトウ状の粒子が得られると考えられる。

以上のことから、溶解 Au 濃度と Cl^- イオン濃度を利用することで、析出粒子の形状についてある程度の制御が可能であることが確認された。

図 33、34 に、溶解 Au 濃度と Cl⁻イオン濃度を一定としたうえで、析出時間を変えて得られた粒子の SEM 画像を示す。析出時間は 1 分、5 分、15 分、30 分、60 分、120 分とした。また、いずれの溶媒でも溶解 Au 濃度は 30 mM 程度とし、2.0 M の HCl の添加でコンペイトウ状の、6.0 M の HCl の添加で凝集体状の粒子を、それぞれ析出させた。

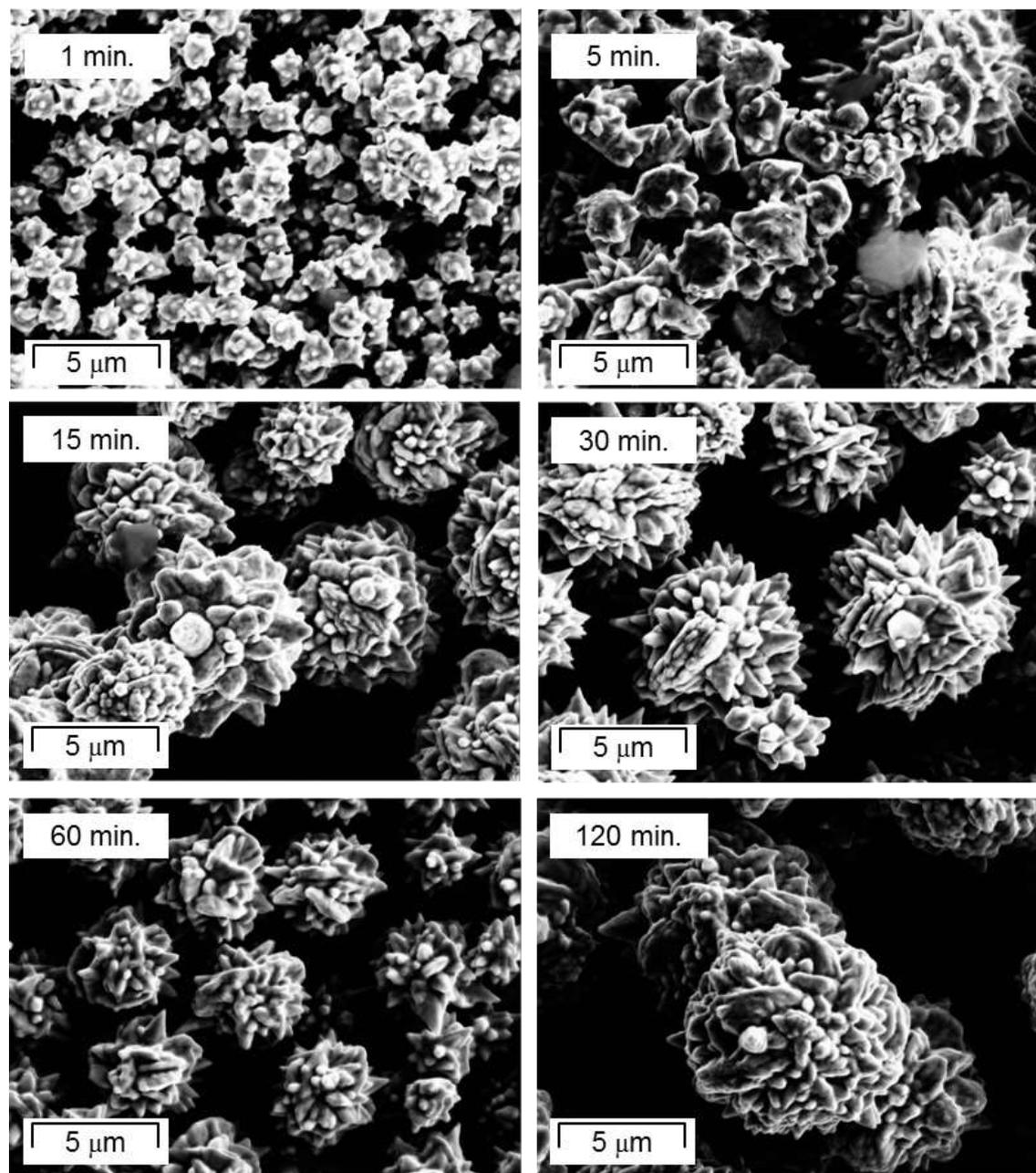


図 33 2.0 M 塩酸を添加し析出した粒子の SEM 画像 (時間変化)

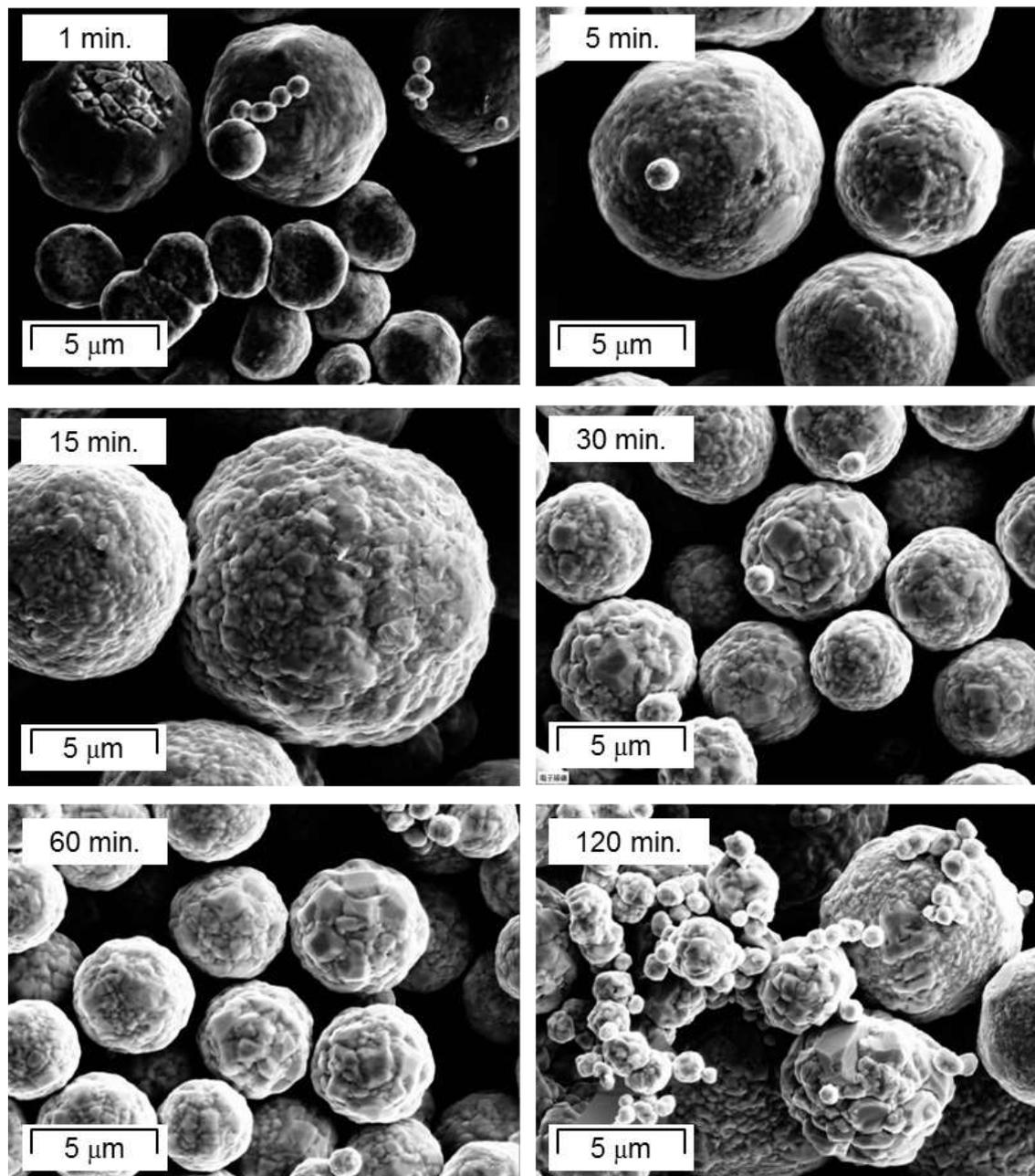


図 34 6.0 M 塩酸を添加し析出した粒子の SEM 画像（時間変化）

2.0 M の HCl を添加して得られた粒子については、1 分間の析出では $1\ \mu\text{m}$ 程度の粒子が得られ、15–30 分と析出時間が長くなるにつれて粒径が大きくなるという結果が得られた。回収率についても、1 分の析出では 50 % 程度となったが、5 分以上の析出で 90 % 程度の回収率となった。また、1 分間の析出で得られた粒子表面の突起が小さいのに対し、それ以上の析出時間で得られた粒子表面の突起が大きくなっていることが確認された。以上のことから、初期に生成したごく小さな粒子を核とし、デンドライト成長していると考えられる。

6.0 M の HCl を添加して得られた粒子については、いずれの析出時間においても球状の粒子が得られた。回収率については、1 分の析出では 20 % 程度となったが、5 分以上の析出で 90 % 程度の回収率となった。析出時間の長短と粒形状、粒径との間に相関関係は見られなかった。また、1 分の析出で得られた粒につ

いては、図 35 に示すようなざくろ状の特殊な形状の粒子が複数見られたが、5 分以上の析出では確認されなかった。

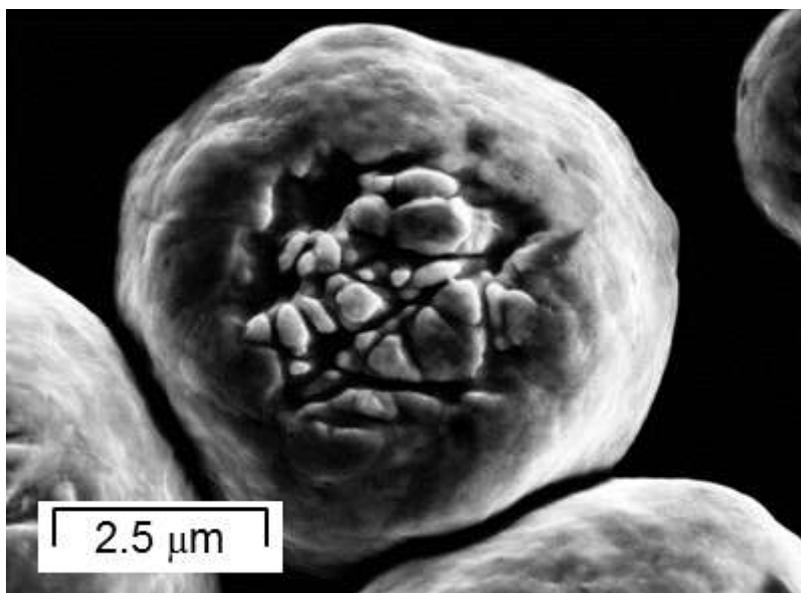


図 35 6.0 M 塩酸を添加し析出した粒子の SEM 画像 (1 分後)

いずれの系においても、成長過程については観測できていないため、溶解・析出条件と粒形状・粒径の相関関係をより正確に評価するためには、成長過程の In-situ 観察などが必要であると考えられる。

b 他の金属の溶解と析出

臭化銅含有 DMSO 溶媒にて、各種金属の溶解実験を行った結果を図 36 に示す。

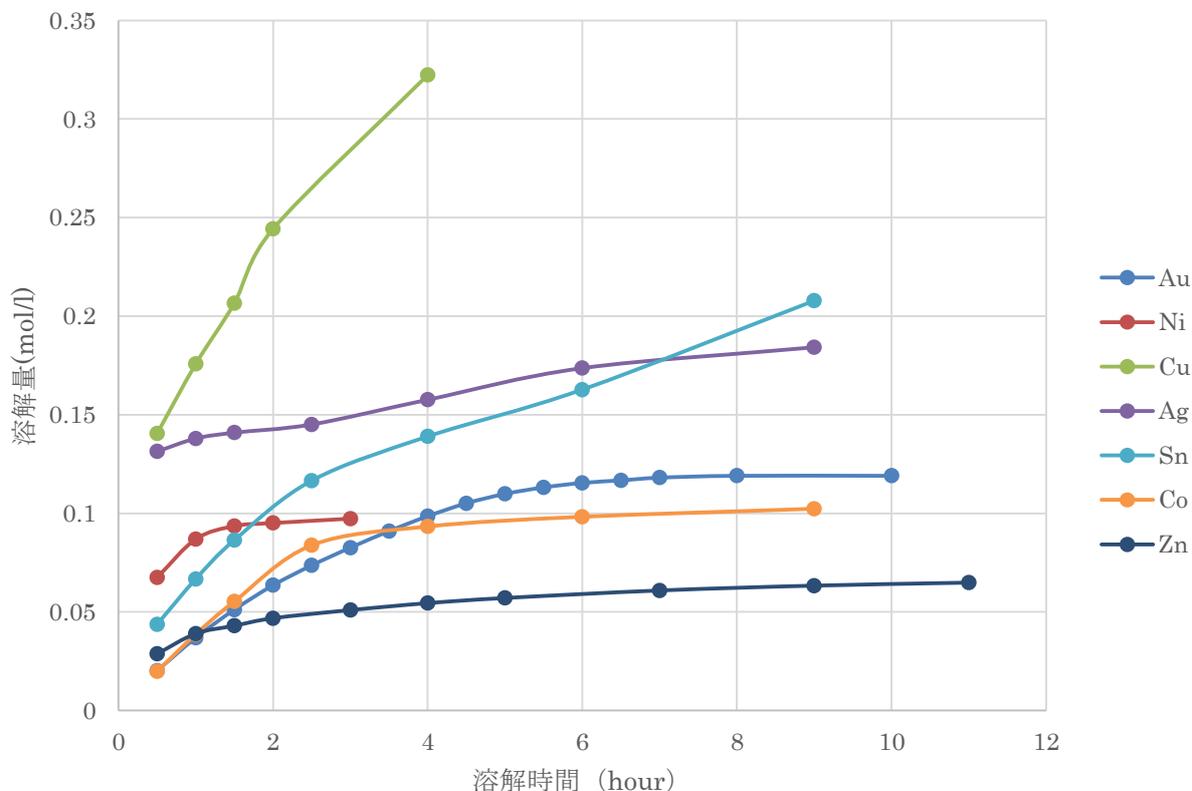


図 36 時間経過に伴う溶解量の変化(単体)

Au、Ag、Co、Ni、Cu、Sn、Zn の計 7 種に関しては上図のように溶解が確認された。残りの Cr、Ta、Ti、W の 4 種に関しては溶解しないことがわかった。初期の溶解速度は Cu や Ag が最も速く、また、携帯などの電子機器には Cu が最も多く含まれていることから、Cu の溶解量は多く、他の金属に与える影響も大きいと考えられる。

析出物を SEM/EDS 分析した結果、それぞれの析出物中の元素の重量割合は以下ようになった。また、重量割合は、EDS のスポット分析により 5~30 点における重量割合の平均をとった。

表 14 EDS のスポット分析による各析出物の元素割合(%)

Co	
元素	質量%
O	12.38
K	0.39
Co	1.28
Cu	48.95
Br	37.00
Total:	100

Ni	
元素	質量%
O	13.94
K	0.80
Ni	3.55
Cu	49.88
Br	31.85
Total:	100

Zn	
元素	質量%
O	14.17
K	0.55
Cu	46.61
Zn	1.49
Br	37.18
Total:	100

Ag	
元素	質量%
O	8.38
S	1.72
K	5.73
Cu	22.84
Br	18.16
Ag	43.17
Total:	100

Sn	
元素	質量%
O	11.93
S	8.78
K	12.63
Cu	8.96
Br	15.50
Sn	42.21
Total:	100

分析の結果を、以下の式のようにして析出物の全重量に掛け合わせることで各金属の析出量(mg)および析出割合(%)を算出したものが表 15 である。

$$\text{析出量(mg)} = \frac{\text{全析出量(mg)} \times \text{含有割合(\%)}}{100} \quad (12)$$

$$\text{析出割合(\%)} = \frac{\text{全析出量(mg)} \times \text{含有割合(\%)}}{\text{溶解量(mg)}} \quad (13)$$

表 15 各金属の析出量・析出割合

元素	Co	Ni	Zn	Ag	Sn
溶解量(mg)	60.9	57.1	42.4	129.6	143.1
全析出量(mg)	396.1	367.1	118.8	328.8	338.9
各金属の析出量(mg)	5.06	13.0	1.77	141.9	143.0
各金属の析出割合(%)	8.31	22.8	4.18	109.5	99.96

Snはほぼ全量析出したが、Co、Ni、Znの析出割合はそれぞれ8.31%、22.8%、4.18%程度にとどまった。また、Agに関しては、析出割合が100%を超えてしまった。Agはほかの元素と比べ、各点における元素割合のばらつきが大きく(特にAgの割合は1.5~88%と幅広い値をとった)、これらの単純な平均を取ったため、誤差が出てしまったと考えられる。

以上、臭化銅含有DMSO溶媒による各種金属の溶解と加水による析出の結果をまとめると、図37のようになる。

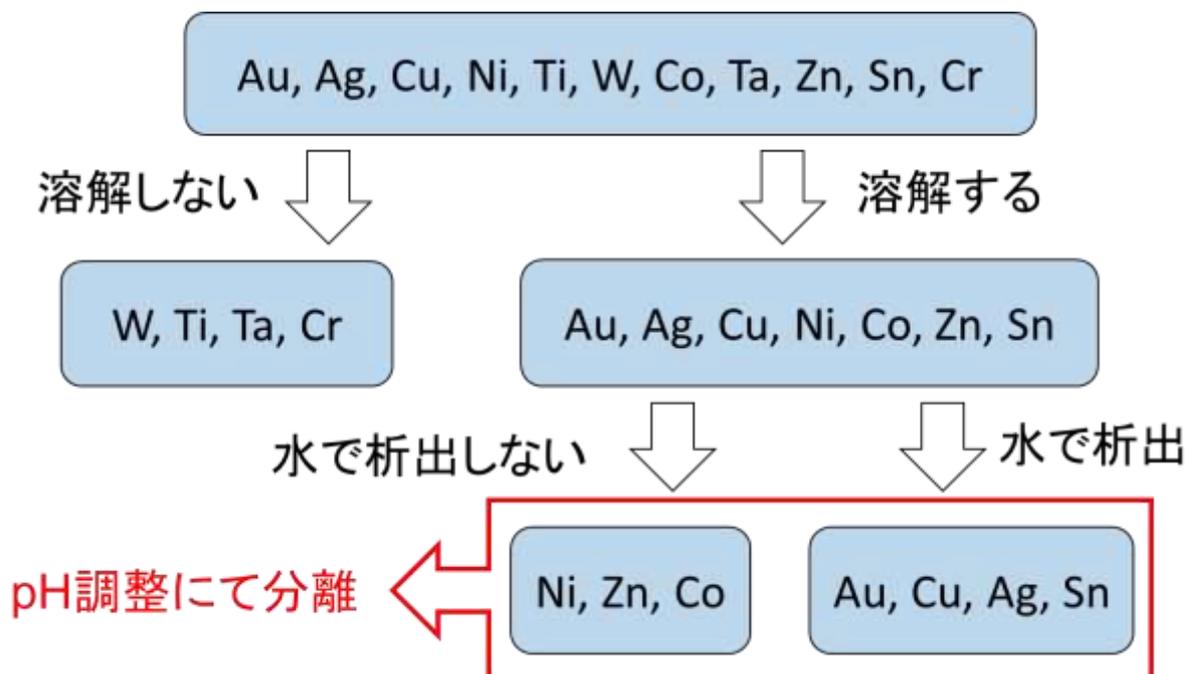


図37 臭化銅含有DMSO溶媒による各種金属の溶解と加水による析出

c 溶媒の繰り返し利用の検討

一度Auを溶解させた溶媒に H_2SO_4 を添加した溶媒を用意し、0.01 MPa程度まで減圧した上で蒸留し、 H_2O の分離処理を行った。図38に、蒸留開始前、蒸留中、および蒸留終了後の各状態の溶媒を示す。なお、この際の蒸留は338 Kで行った。

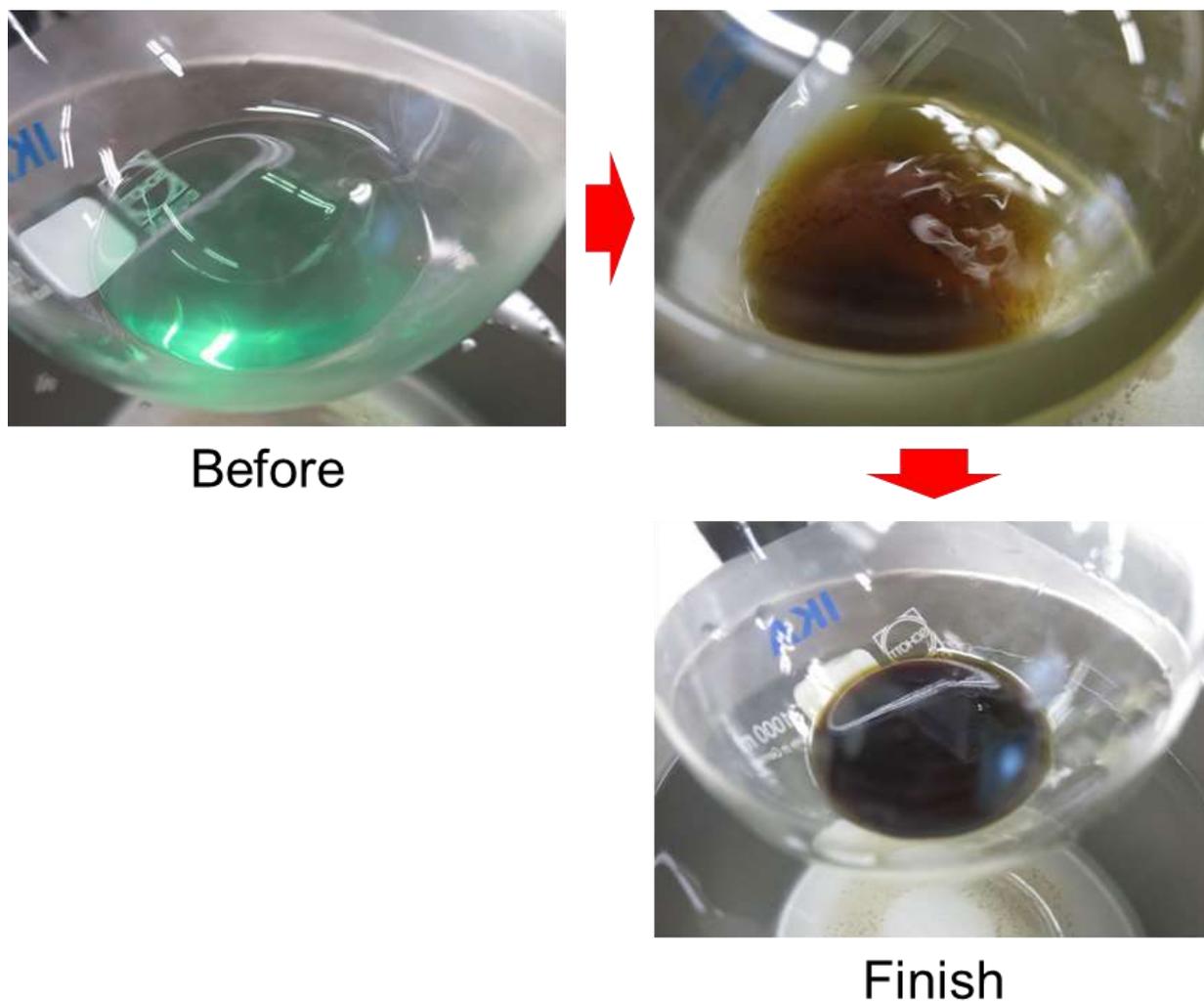


図 38 蒸留開始前、蒸留中、および蒸留終了後の溶媒の状態

開始前の溶媒は緑色で透明だったものが、蒸留が進むにつれて黒く、また不透明になり、最終的には H_2SO_4 添加前と同様の黒色、不透明な溶媒へと変化した。なお、蒸留分離した H_2O の pH が 6 程度であったため、添加した H_2SO_4 は DMSO 側に残留していると考えられる。

蒸留条件を変化させて処理した溶媒による溶解量・溶解速度を、未使用の溶媒と比較した結果を図 39 に示す。

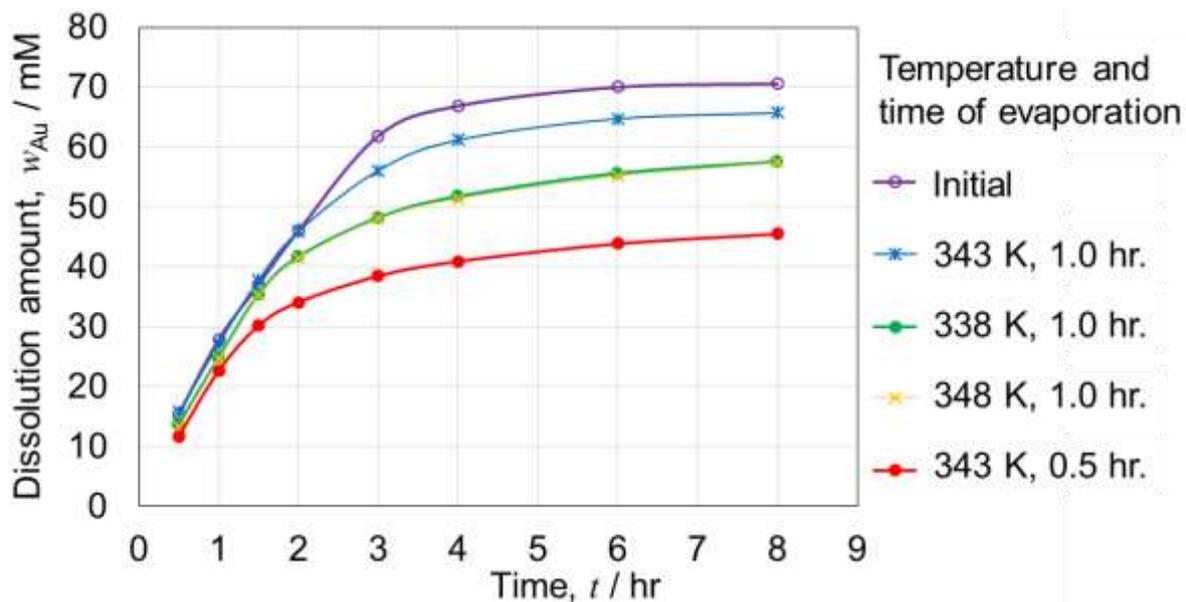


図 39 未使用溶媒と再生溶媒での溶解速度の違い（凡例中の数字は蒸留温度と時間を示す）

いずれの条件で再生した溶媒でも、未使用の溶媒同様 Au を溶解することが確認された。このことから、蒸留による溶媒の再生が有効であることが確認された。

d 他の元素の共存の影響

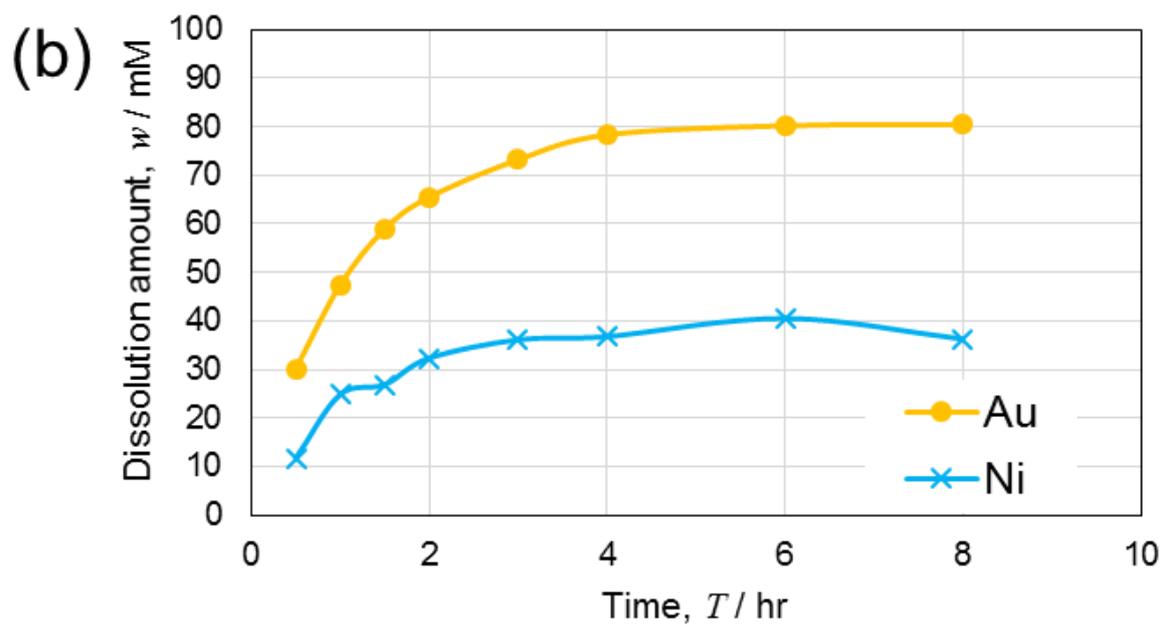
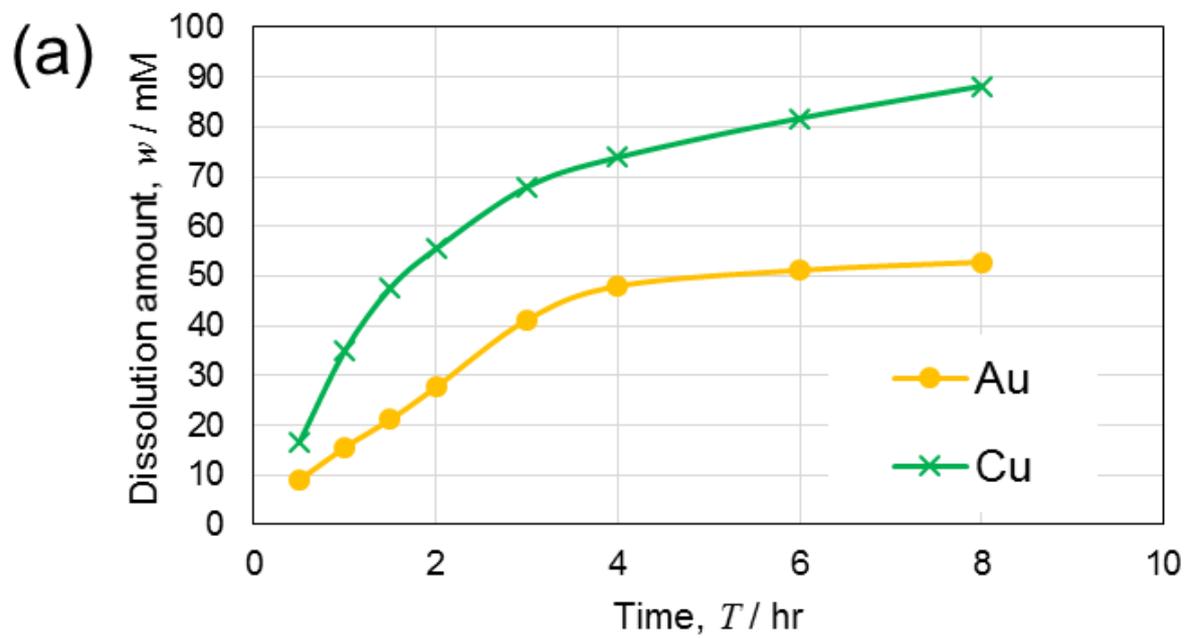
Cu、Ni、Sn、Zn の細線 1 mmol ずつを、それぞれ Au と共存させ溶解させた時の溶解実験について、表 16 に最終的な溶解量を、図 40 に各元素の溶解速度を示す。各図中、黄色が Au の溶解量、他の色が共存元素の溶解量を示す。なお、同じ溶質濃度で Au のみを溶解させた場合の Au の溶解量は、最大で 120 mM に達する。

一方、他元素が共存する条件下では 30 – 80 mM にとどまった。特に Cu と Sn については、実験時間中溶解が継続したことが確認された。さらに Sn については、溶解実験の対象とした元素中でもっとも Au の溶解量が減少することが確認されるなど、共存による影響が大きいと考えられる。

これらの元素については、EEE 中に共存し、Au に対して含有量が大きいため、事前の処理による除去が望ましい。

表 16 金および共存金属の最終溶解量

共存金属	金の溶解量、 $w_{\text{dis}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	共存金属の溶解量、 $w_{\text{M}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Cu	$5.28 * 10^{-1}$	$8.82 * 10^{-1}$
Ni	$8.05 * 10^{-1}$	$3.63 * 10^{-1}$
Sn	$2.88 * 10^{-1}$	$7.92 * 10^{-1}$
Zn	$6.34 * 10^{-1}$	$3.15 * 10^{-1}$



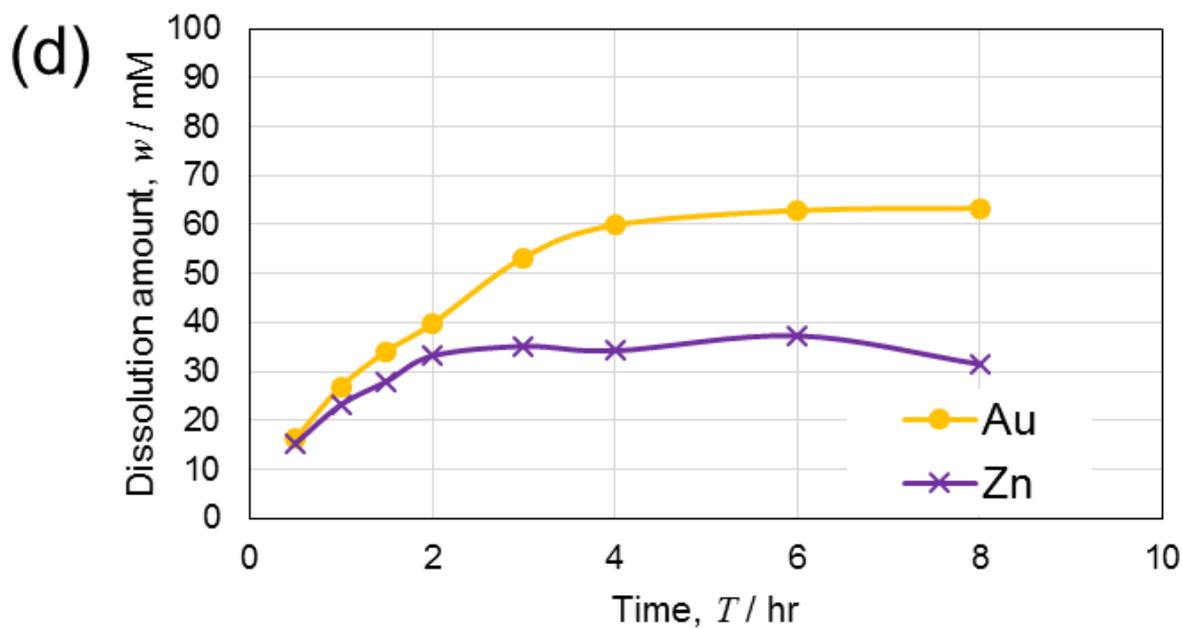
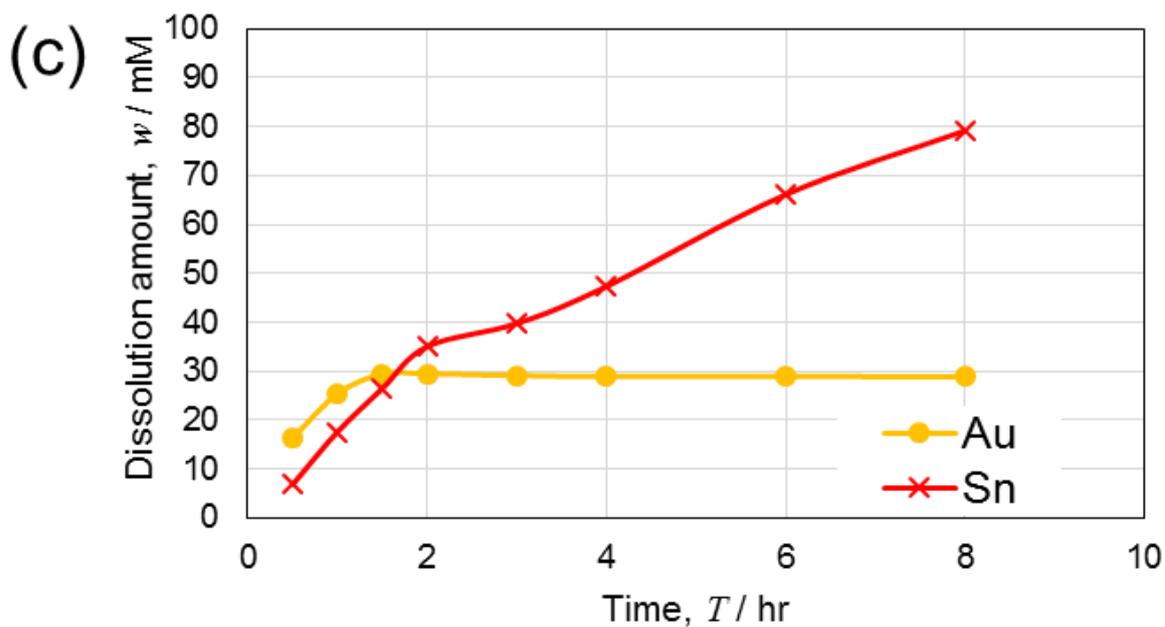


図 40 他の金属と共存した時の金の溶解量 (a): Cu、(b): Ni、(c): Sn、(d): Zn

この溶媒に、 H_2SO_4 を添加して析出を行った時の写真を図 41 に、また Au 溶解量、析出量、および析出物中の Au 含有量から回収率を求めた結果を表 17 に示す。

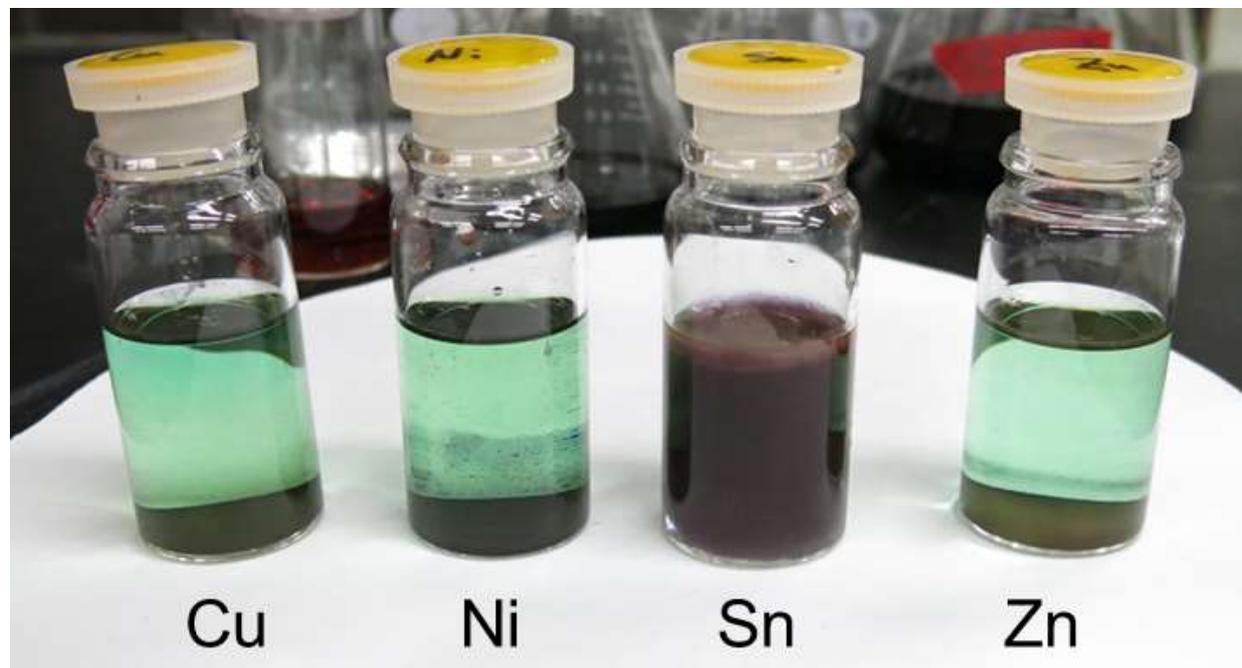


図 41 金および他の金属が溶解した場合に硫酸を添加した場合の析出物の状態

表 17 他の金属が溶解している場合の金の回収率

	Cu	Ni	Sn	Zn
金溶解量、 $w_{\text{dis}} / \text{mg}$	132.1	158.5	056.8	124.8
析出物重量、 $w_{\text{pre}} / \text{mg}$	126.9	143.6	178.9	105.7
金含有量 (%)	100	100	0	100
回収率 (%)	096.1	090.6	0	084.7

写真からも分かる通り、Cu、Ni、Zn を共存させた溶媒については、透明な溶媒の底に析出物が沈殿しているのに対し、Sn を共存させた溶媒については、全体が暗赤色の不透明な状態となった。この析出物について分析したところ、Cu、Ni、Zn を共存させた溶媒からは、Au のみを析出させた場合同様 Au の単体が得られ、回収率は 90 %程度となった。一方、Sn を含有する溶媒からの析出物中には Au は含有されず、Au は回収されなかった。

ここで、図 42 に Sn-Br-H₂O 系の電位-pH 図を示す。

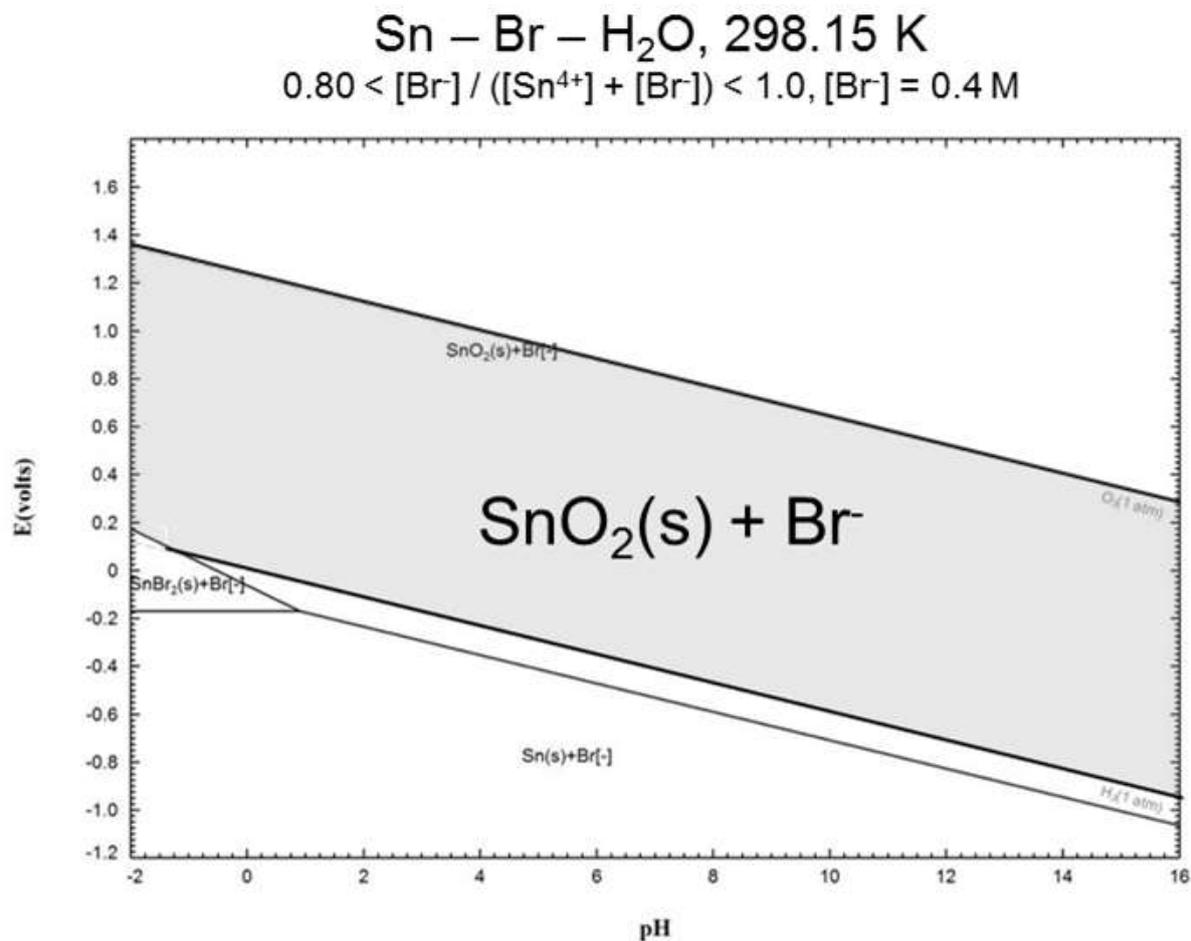


図 42 電位-pH 図 (Sn-Br-H₂O 系)

この図からも分かる通り、全 pH 領域において Sn は SnO₂ として析出すると考えられる。前述の通り、Sn はハンダの成分として電気・電子機器中には必ず含有される物質であるため、使用済み電気・電子機器からの Au 回収に際しては、酸洗や焼却などの前処理が必要であることが示唆された。また Sn 以外の金属についても、溶解時に酸化剤である Cu²⁺ を消費し処理コストを上昇させると考えられるため、前処理することが望ましいということが示唆された。

2) ハロゲン化銅含有炭酸プロピレン溶媒を用いた貴金属・レアメタルの溶解と回収

a 各種金属の溶解

図 43 に、ハロゲン化銅含有炭酸プロピレン溶媒中での時間経過に伴う Au、Cu、Ni、Sn、Pd、Zn、Co の溶解量の変化を示す。

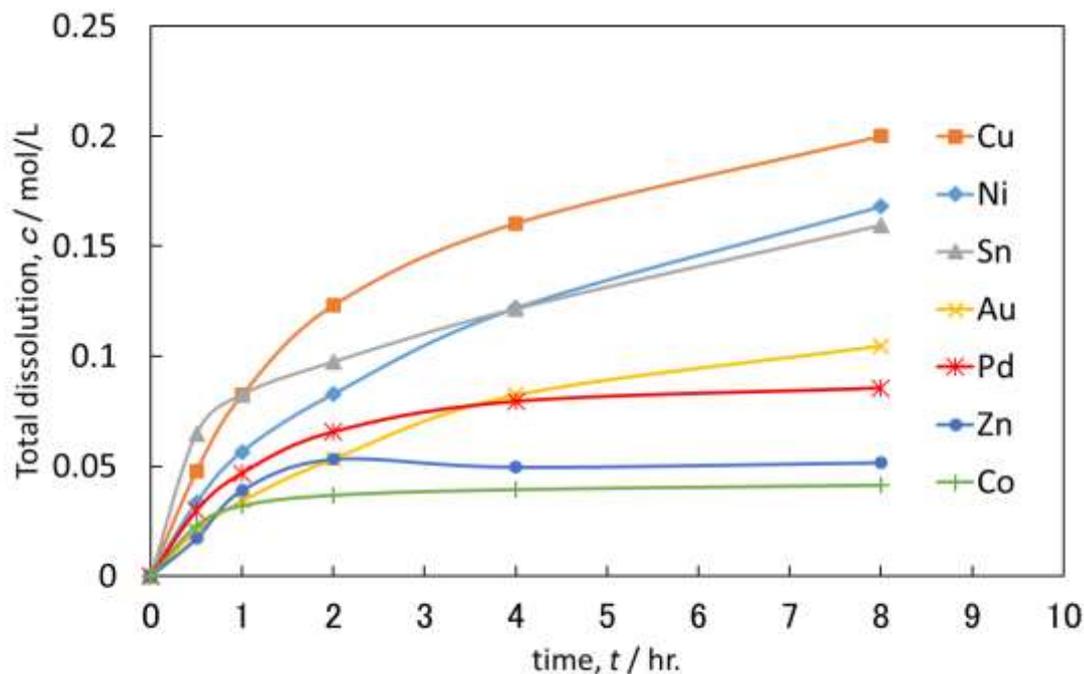


図 43 ハロゲン化銅含有炭酸プロピレン溶媒中での時間経過に伴う各金属の溶解量の変化

Ag、Ta、Ti、W は炭酸プロピレン溶液では溶解しなかった。Ta、Ti、W については酸化膜を形成し、不動態となったため溶解しなかったものと考えられる¹⁴⁾。DMSO 溶媒中では Ag は容易に溶解するが、炭酸プロピレン溶液で Ag が溶解しない理由についてはさらなる検討が必要である。

図 44 に示すように CuBr_2 を 0.2 M、KBr を 0.2 M 含有する炭酸プロピレン溶液 (Cu^{2+} : 0.2 M、Br⁻ : 0.6 M) にて金を溶解したところ 22 時間後、およそ 0.12 M 溶解したところで飽和に達した。一方 CuBr_2 を 0.2 M、KBr を 0.3 M 含有する炭酸プロピレン溶液 (Cu^{2+} : 0.2 M、Br⁻ : 0.7 M) で Au を溶解したところ 0.17 M 溶解したところで飽和に達した。

このことから以下の半反応によって Au の溶解が起こると考察される。

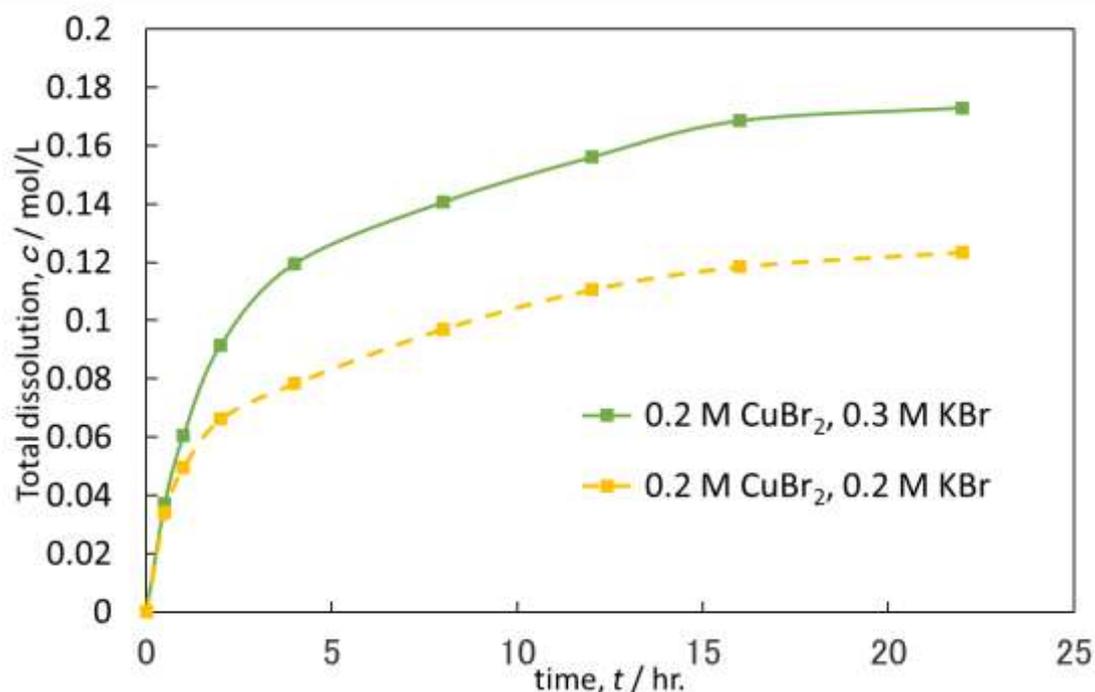
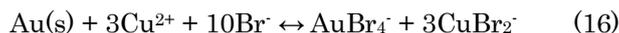


図 44 溶質濃度を変化させた際の Au 溶解量の比較



したがって以下の全体反応が得られる。



(16)および(17)に示す銅(II)イオンおよび臭化物イオンに対する金の化学量論比から、臭化物イオンの濃度が金の最大溶解量を制限する因子であることがわかる。溶液中の臭化物イオンの濃度を大きくすることによって金の溶解量が増加したという結果とも結びつく。

金の初期溶解速度（はじめの 30 分間の平均溶解速度）を DMSO 溶媒と比較したものを表 18 に示す。CuBr₂および KBr を含む炭酸プロピレン溶液は、同じ濃度の溶質を含有する DMSO とほぼ同じ速度であった。

表 18 金の初期溶解速度の比較

溶媒	溶解速度、mol・m ⁻² ・h ⁻¹
0.2 M CuBr ₂ 、0.2 M KBr DMSO	1.61
0.2 M CuBr ₂ 、0.2 M KBr 炭酸プロピレン	1.34

An および Sn を同時に溶解させた際の溶解量を図 45 に示す。はじめの 4 時間は主に Sn の溶解が進み、Au の溶解速度が大幅に低下することが確認された。実際の廃電子基板の溶解では Sn だけでなく様々な金属が溶出することから適切な溶解時間や溶出剤の量を選択する必要がある。

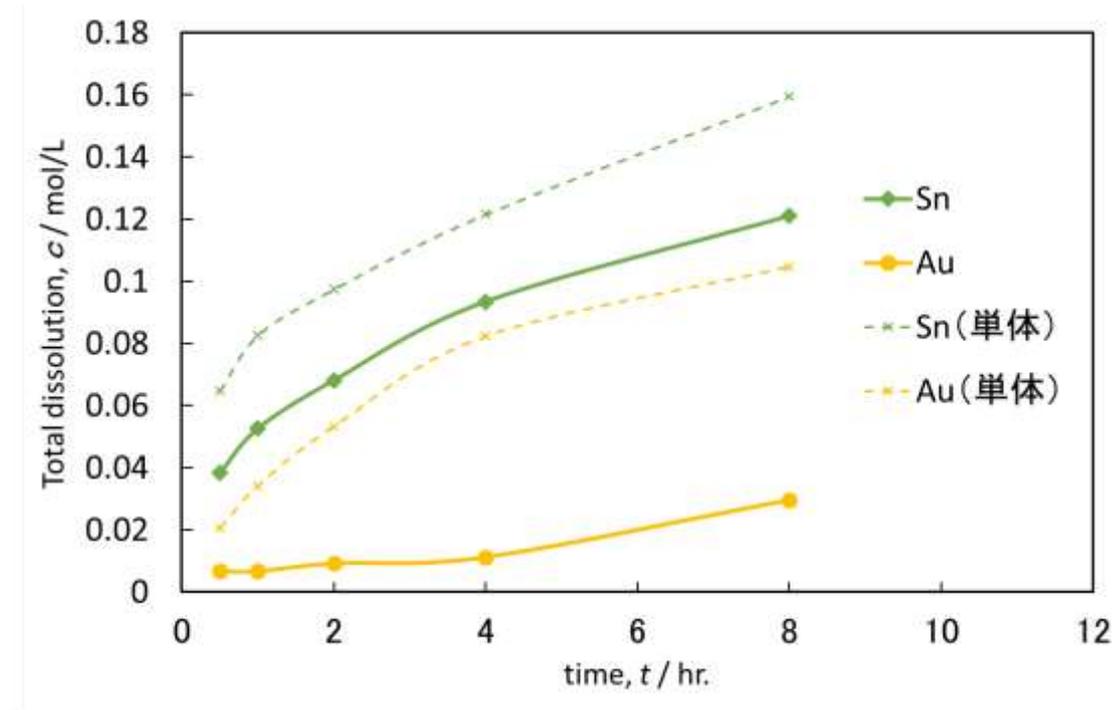


図 45 Au および Sn を同時溶解させた際の溶解量の比較

80 °Cにおける Au の時間経過に伴う溶解量の変化を図 46 に示す。溶質の濃度に比例して Au の溶解量が増加した (①0.2 M CuBr₂, 0.2 M KBr, ③0.3 M CuBr₂, 0.3 M KBr, ④0.4 M CuBr₂, 0.4 M KBr 比較)。また温度で比較すると 80 °Cで溶解させた方が 70 °Cで溶解させるより速く平衡に達したものの (約 3 時間)、Au の全溶解量は減少した (①0.2 M CuBr₂, 0.2 M KBr, ①'0.2 M CuBr₂, 0.2 M KBr 比較)。詳しい原因はわかっていない。また、②0.2 M CuBr₂, 0.3 M KBr および③0.3 M CuBr₂, 0.3 M KBr を比較すると②の方が Au の溶解量は多い結果となった。Cu イオンに対して Br イオンが過剰に存在するほうが Au の溶解量が多くなることを示している。これは Br イオンが Au イオンに配位し、溶媒中で安定化するため、Br イオンが Cu イオン、Au イオンに対して過剰に存在するほうが、両金属イオンが存在しやすいからだと考えられる。

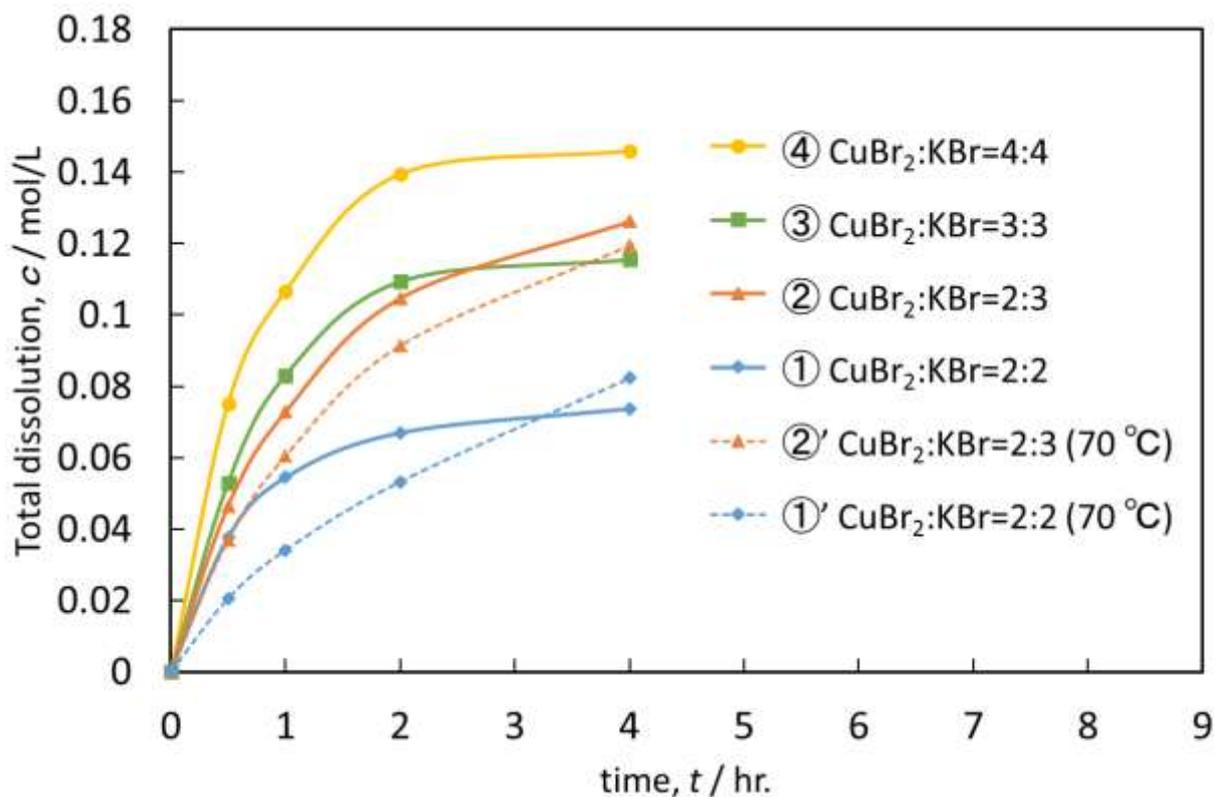


図 46 80 °Cにおける Au の時間経過に伴う溶解量の変化

b 各種金属の分離と回収

硫酸を用いて溶解した金属を二層に分離させた様子を図 47 に示す。上層が硫酸であり、Pd を除いて青色を呈しているのは Cu²⁺のイオンが存在するためである。一方下層は炭酸プロピレンであり、Sn、Zn、Ni、Co、Cu に関してはほぼ無色透明で金属イオンが含まれていないことを示唆している。Au や Pd に関して炭酸プロピレン層が黒味がかかった赤色となっているのは、溶解した Au イオンや Pd イオンが存在するためである。Sn については、硫酸層の底に白い沈殿物は観察された。

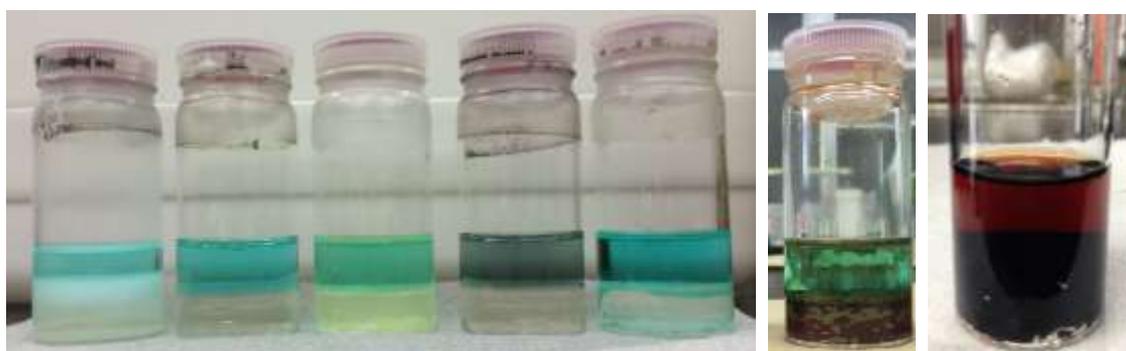


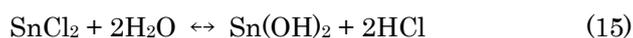
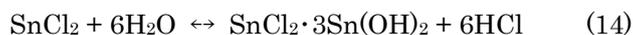
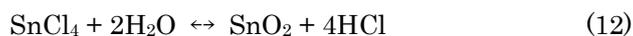
図 47 二層分離後の各溶媒 (左から Sn、Zn、Ni、Co、Cu、Au、Pd。上が硫酸層、下が炭酸プロピレン層)

硫酸層および炭酸プロピレン層に含まれる各金属の含有量を ICP-OES によって分析したものを表 19 に示す。98 %の Au と 94 %の Pd は炭酸プロピレン層に含まれるのに対し、他金属のほとんどが硫酸層に含まれていた。以上の結果から硫酸を用いて二層分離を行うことで、溶解していた Au や Pd を効果的に他の金属から分離することが可能であると示された。

表 19 各金属の分配率 (%)

金属	炭酸プロピレン層	硫酸層
Zn	9.39	90.6
Co	0.10	99.9
Ni	0.89	99.1
Sn	0.01	99.9
Pd	94.3	5.70
Au	97.9	2.08

Sn では硫酸層の底に沈殿物が見られたが、塩化スズについては以下に示す(12)¹⁵⁾、(13)、(14)、(15)¹⁶⁾の反応によって加水分解することが知られている。



臭素系でも同様に加水分解する可能性が考えられる。また、Sn-Br-H₂O 系の電位 pH 図 (図 42) に基づくと、水溶液中で Sn は SnO₂ として沈殿しやすいと予想される。

次に HCl を用いて溶解した金属を二層に分離させた様子を図 48 に示す。H₂SO₄ を用いて二層分離させた時と色はほぼ同じ様子であった。ただし Cu に関しては炭酸プロピレン層も青色を呈していた。



図 48 塩酸による二層分離後の各溶媒（左から Au、Pd、Sn、Zn、Ni、Co、Cu）

塩酸層および炭酸プロピレン層に含まれる各金属の含有量を ICP-AES によって分析したものを表 20 に示す。86 %の Au と 84.7 %の Pd は炭酸プロピレン層に含まれるのに対し、他金属の多くが塩酸層に含まれていた。以上の結果から HCl を用いて二層分離を行うことで、硫酸を用いたときと同様に溶解していた Au や Pd を効果的に他の金属から分離することが可能であると示された。ただし、その分配率は硫酸を用いた場合よりも精度が低く、HCl よりも硫酸を用いた方がより効果的に金属の分離ができることが示唆された。また、HCl は塩素を含み揮発性があるため、この点でも実用化には硫酸の方が適していると言える。

表 20 各金属の分配率 (%)

金属	炭酸プロピレン層	塩酸層
Cu	17.2	82.8
Co	0.39	99.6
Ni	0.52	99.5
Zn	13.1	86.9
Sn	0.07	99.9
Pd	84.7	15.3
Au	86.0	14.0

二層分離により炭酸プロピレン層に抽出したものを、アスコルビン酸を用いて還元し、回収した物質を SEM/EDS を用いて分析した。図 49 から図 61 に、得られた SEM 画像および EDS のマッピング分析の結果を示す。

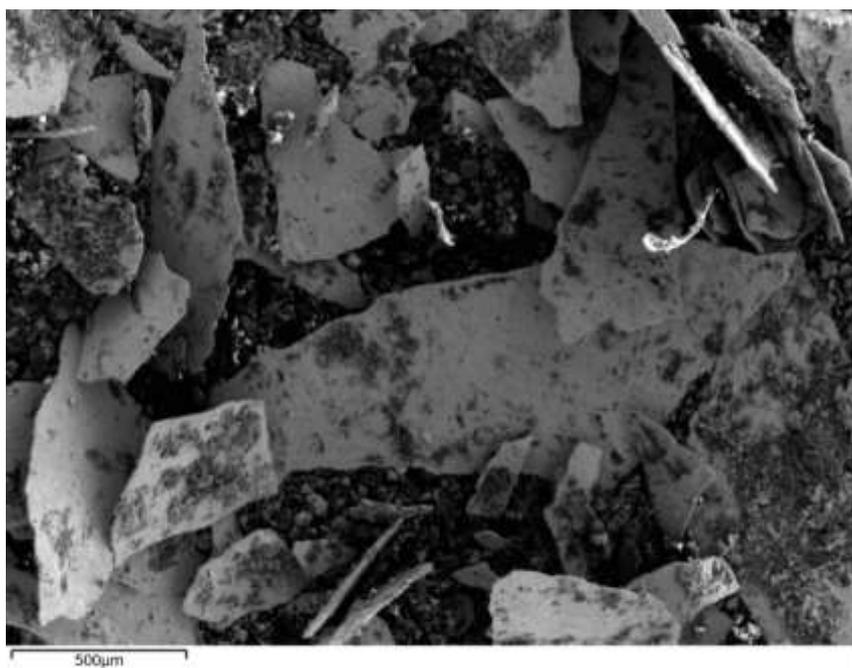


図 49 SEM 画像 (倍率 50 倍)

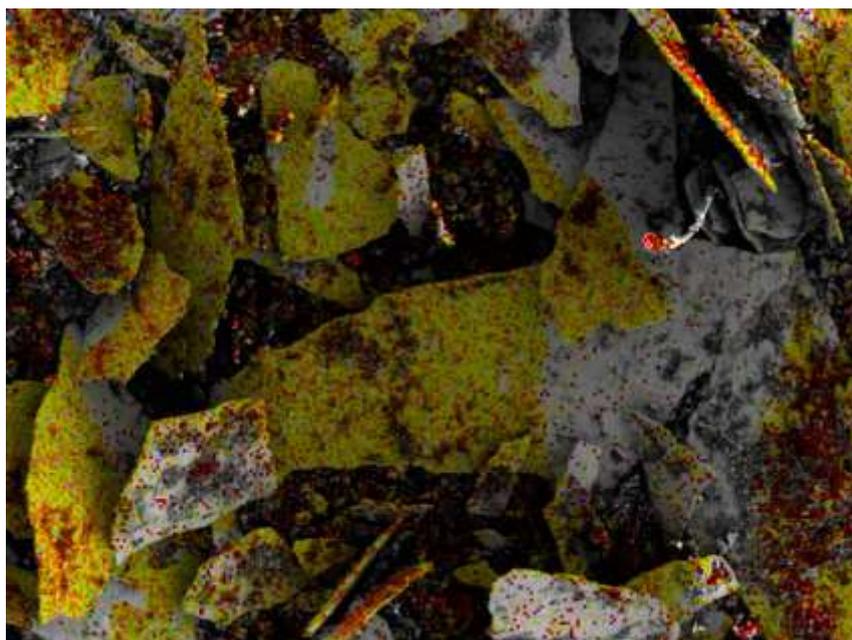


図 50 マッピング分析 (倍率 50 倍)

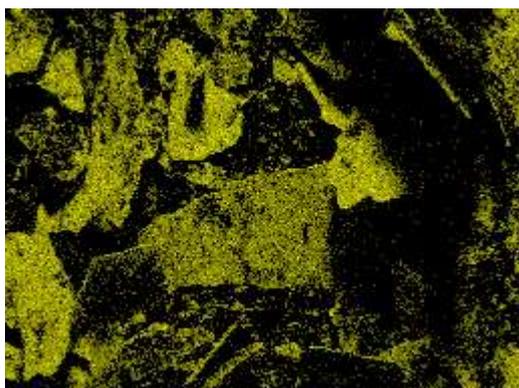


图 51 Au 分布 (倍率 50 倍)

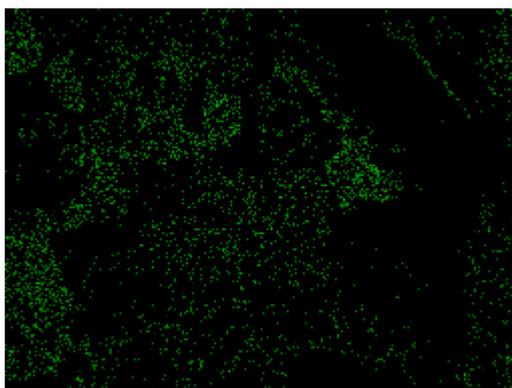


图 52 Br 分布 (倍率 50 倍)



图 53 K 分布 (倍率 50 倍)

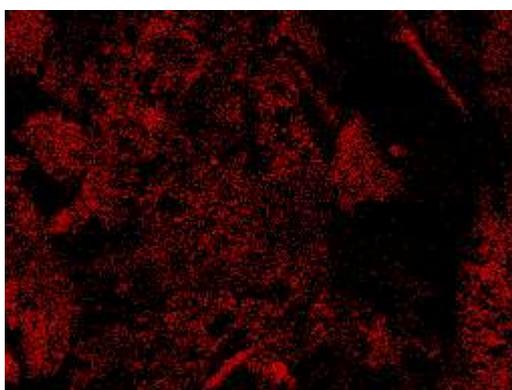


图 54 O 分布 (倍率 50 倍)

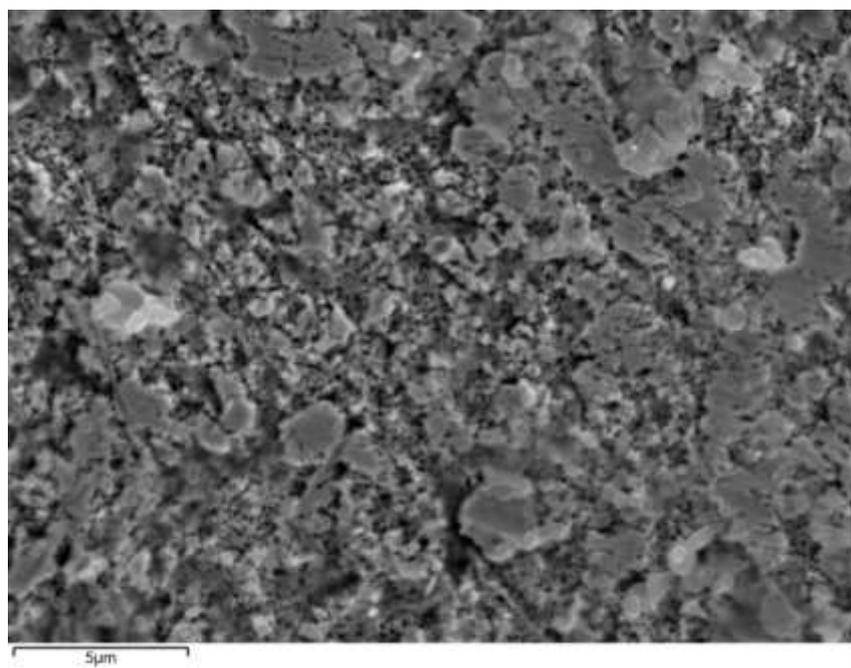


图 55 SEM 画像 (倍率 5000 倍)

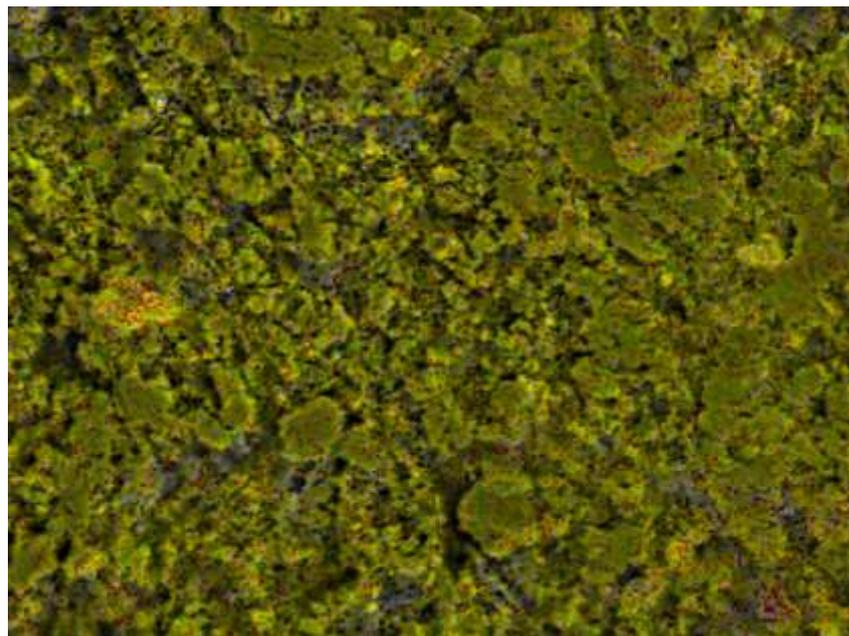


図 56 マッピング分析 (倍率 5000 倍)

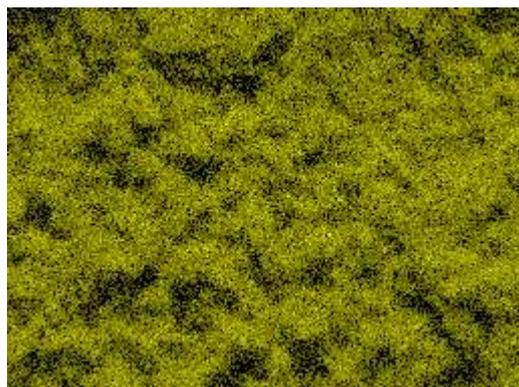


図 57 Au 分布 (倍率 5000 倍)

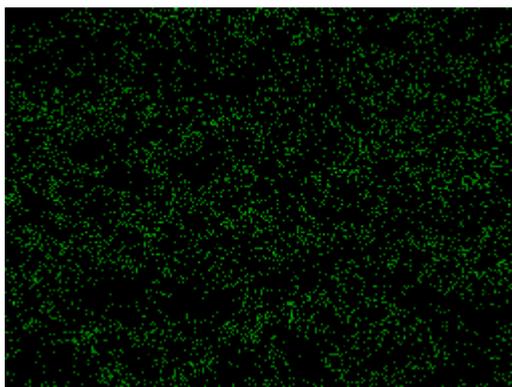


図 58 Br 分布 (倍率 5000 倍)

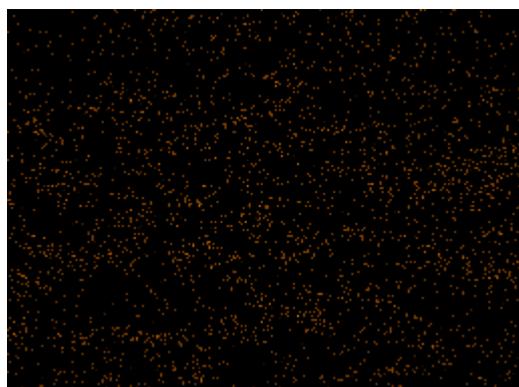


図 59 Cu 分布 (倍率 5000 倍)



図 60 K 分布 (倍率 5000 倍)

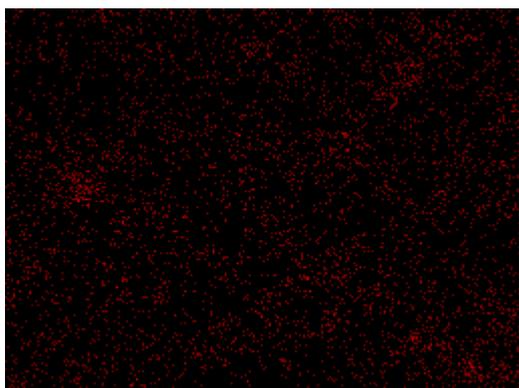


図 61 O 分布 (倍率 5000 倍)

マッピング分析では色別に各元素の分布を示した (黄色 : Au、緑 : Br、オレンジ : Cu、紫 : K、赤 : O)。
倍率 50 倍、5000 倍ずれの画像も Au を示す黄色が満遍なく全体を占めていることがわかる。

次に EDS のポイント分析によって得られた各元素の含有量を表 21 に示す。

表 21 試料に含まれる各元素の含有量

元素	組成(wt%)
O	15.3
K	0.034
Cu	0.061
Br	0.135
Au	84.4
Total	100

EDS によって 10 点を分析しその平均値から値を算出した。ただし EDS 分析では水素や炭素を検知できないため表 21 に示す組成には多少の誤差を含む。酸素が検出されたのは有機物、つまり炭酸プロピレンやアスコルビン酸やその酸化物（デヒドロキシアスコルビン酸）が残留していたためだと考えられる。

表 22 に析出物の全重量、金の含有量、および金の回収率を示す。アスコルビン酸による還元で溶解していた金のほとんどが回収できたことを示している。

表 22 アスコルビン酸による Au の回収結果

全重量(mg)	Au 含有率(%)	Au 含有量(mg)	Au 溶解量(mg)	Au 回収率(%)
225	84.4	190	189	100

次に、二層分離後に得られた炭酸プロピレン層を直接焼却することによって得られた回収物を SEM/EDS を用いて分析した。図 62 に得られた SEM 画像を示す。試料の凹凸が激しかったため、マッピング分析によって各元素の分布を観察することは困難であった。

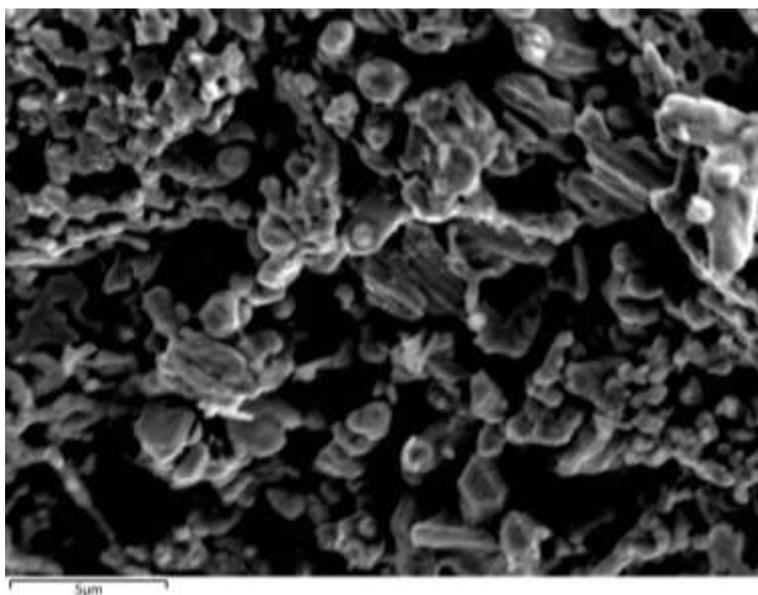


図 62 SEM 画像（倍率 5000 倍）

次に EDS のポイント分析によって得られた各元素の含有量を表 23 に示す。Au の純度は比較的高かったものの(>90%)、不純物として Cu が含まれていた。この Cu は二層分離後、手作業による硫酸層除去の際に含まれてしまった可能性が高い。

表 23 試料に含まれる各元素の含有量

Element	Compositions (wt%)
O	3.05
K	0.027
Cu	4.97
Br	0.795
Au	90.7
Total	100

表 24 に析出物の全重量、金の含有量、および金の回収率を示す。溶解した金の 83 %を焼却によって回収することができた。溶液中の金の一部は焼却によって生じた煤と共に空気中に拡散したため、17 %の金を回収できずに回収率が下がってしまった可能性がある。焼却の方法を改善することによって金の回収率を上げることができると考えられる。

表 24 焼却による Au の回収結果

全重量(mg)	Au 含有率(%)	Au 含有量(mg)	Au 溶解量(mg)	Au 回収率(%)
178	90.7	161	194	83

(3) 使用済み電子基板等からの貴金属とレアメタルの回収

1) 前処理

電気炉で酸化チタン処理を行い、ふるいにかけて酸化チタンと残渣を分離したところ、図 63 で示すように CPU 表面の突起及び裏面のプレートが全て取れ、更に CPU に用いられていた半田が炉内の温度により溶けた後固まり、図 64 で示す塊となってふるいの酸化チタン回収層に酸化チタンと共に回収されていた。



図 63 酸化処理後の CPU



図 64 酸化チタン粒子と共に回収された半田の塊

メモリに関しては、図 65 に示す通り白色に変色し、各パーツの分離が見られた。

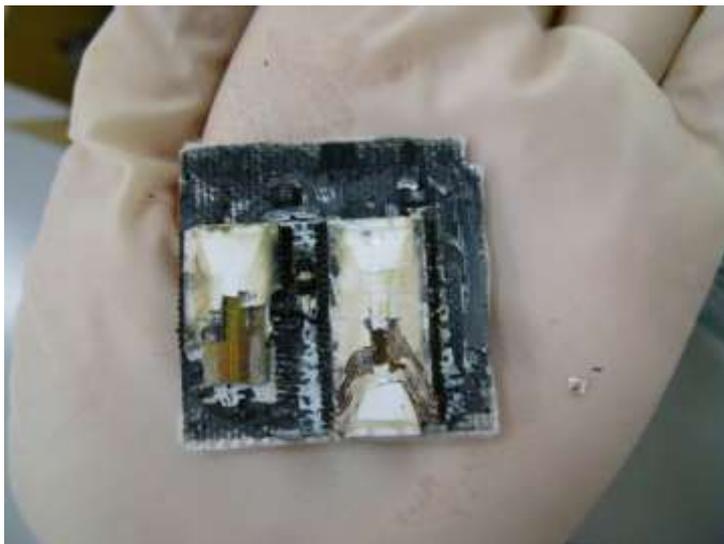


図 65 酸化処理後のメモリ

フレキシブル基板に関しては、図 66 に示すように、CPU、メモリと異なり数層からなるフレキシブル基板のうち一部は原型をとどめたまま焦げる様な変化をした。この原因として考えられる点は2点あり、1つはフレキシブル基板が薄く面積が広いため、CPU、メモリに比べて基板同士が接触している箇所が多く、酸化チタンとの接触面が減ってしまって結果として酸化が進む前に燃焼してしまった可能性である。もう1つはフレキシブル基板の樹脂にはポリイミド樹脂が用いられており、これが今回の実験条件下では分解されなかった可能性もある。



図 66 酸化処理済みのフレキシブル基板

2) 貴金属の溶解と回収

酸化処理した CPU を、臭化銅含有炭酸プロピレンにて溶解し、硫酸を投入し1昼夜静置したところ図 67 に示す通り、無処理の方には水層を炭酸プロピレン層の間に白色の錫層が見られた。更にその後二層分離を行い炭酸プロピレン層にアスコルビン酸を投入し還元すると、図 68 に示す通り酸化処理を行った方への

み金の析出が見られた。図 69、図 70 に示すように析出物を濾過・乾燥させた。表 25 に両析出物の SEM-EDS 多点分析による組成の定量結果を示し、表 26 に元の CPU の ICP-AES による分析結果を示す。更に、金の析出した酸化処理した方の析出物に関しては、ICP-AES 分析の結果 4.2 mg の金が析出したことがわかったため、金の回収率は 17.6% となった。



図 67 硫酸を入れ 1 昼夜静置後の CPU 投入溶媒 (左：酸化処理済、右：無処理)



図 68 アスコルビン酸での還元後の CPU 投入溶媒 (左：酸化処理済、右：無処理)



図 69 アスコルビン酸で還元処理した析出物（CPU、酸化処理済）



図 70 アスコルビン酸で還元処理した析出物（CPU、無処理）

表 25 析出物の組成分析結果

	酸化処理済	未処理
総重量(mg)	95.2	626.5
金含有率(%)	14.15	0
金重量(mg)	13.47	0
その他元素	Sn 21.1%、Pb 18.7%	微量の Cu

表 26 ICP-AES による CPU の組成(%)

Ag	Au	Pd	Ni	Co	Sn	Pb	Cu
<0.001	0.12	<0.005	2.2	<0.01	3.8	0.4	44.8

メモリに関しても同様に実験を行った。図 71 に示す通り、未処理の方では水層と炭酸プロピレン層の間に白い錫層が大量に出現した。二層分離後アスコルビン酸にて酸化還元を行ったものを図 72 に示す。また表 27 に元のメモリの ICP-AES による分析結果を示す。金の析出した酸化チタン処理を行ったものの金の析出が 6.3 mg であったため回収率を求めると、16.7%となった。

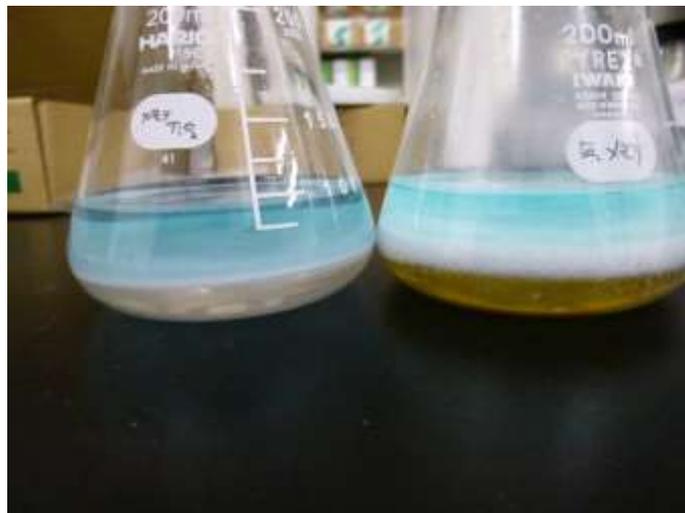


図 71 水を投入し出現した錫層 (左 処理済み、右 未処理)



図 72 還元後のメモリ (左 処理済み、右 未処理)

表 27 ICP-AES によるメモリ中の各種元素含有濃度分析結果(%)

Ag	Au	Pd	Ni	Co	Sn	Pb	Cu
0.096	0.06	<0.005	4.6	0.03	1.9	1.1	12.6

フレキシブル基板に関しても同様に実験を行った。硫酸を投入後 1 昼夜静置したものを図 73 に、二層分離後アスコルビン酸にて酸化還元を行ったものを図 74 に示す。更に ICP-OED による元のフレキシブル基板の分析結果を表 28 に示すが、析出した金は酸化処理を行ったもので 0.43 mg、無処理のもので 0.0 mg で

あったので、金の回収率は各々5.3%と0.0%となった。CPUおよびメモリに比べて回収率が低い。先に述べたとおり、ポリイミド樹脂が分解されていないことが原因として考えられる。



図 73 水を投入し1昼夜静置したフレキシブル基板

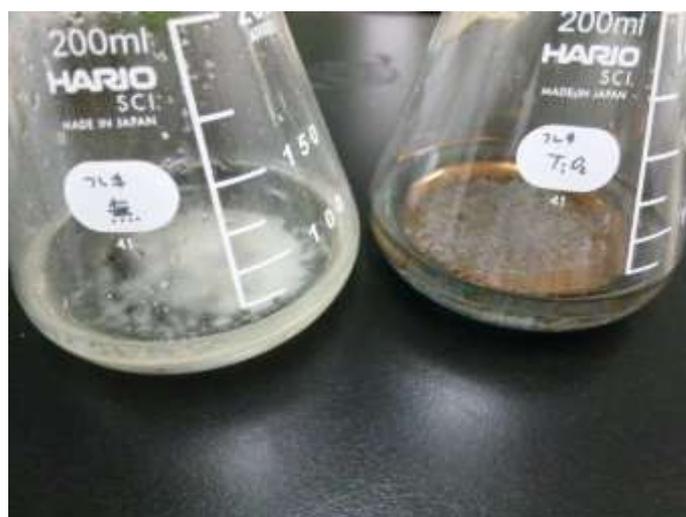


図 74 還元後のフレキシブル基板

表 28 ICP-AES によるフレキシブル基板各種元素含有濃度分析結果(%)

Ag	Au	Pd	Ni	Co	Sn	Pb	Cu
0.025	0.005	<0.005	0.34	0.09	0.41	0.01	45.1

現時点では、金の回収率は20%以下と低くなっているが、酸化チタン触媒を用い酸化処理を行うことで、臭化銅含有有機溶媒にて金の精錬が行えることを示した。今後、最適な前処理条件を検討することで、回収率向上を目指す。

(4) プロセス設計及びコスト試算

1) プロセス設計

これまでの結果を総括すると、臭化銅含有 DMSO 溶媒を用いた使用済み機器からの貴金属・レアメタル回収プロセスは、図 75 のようになる。

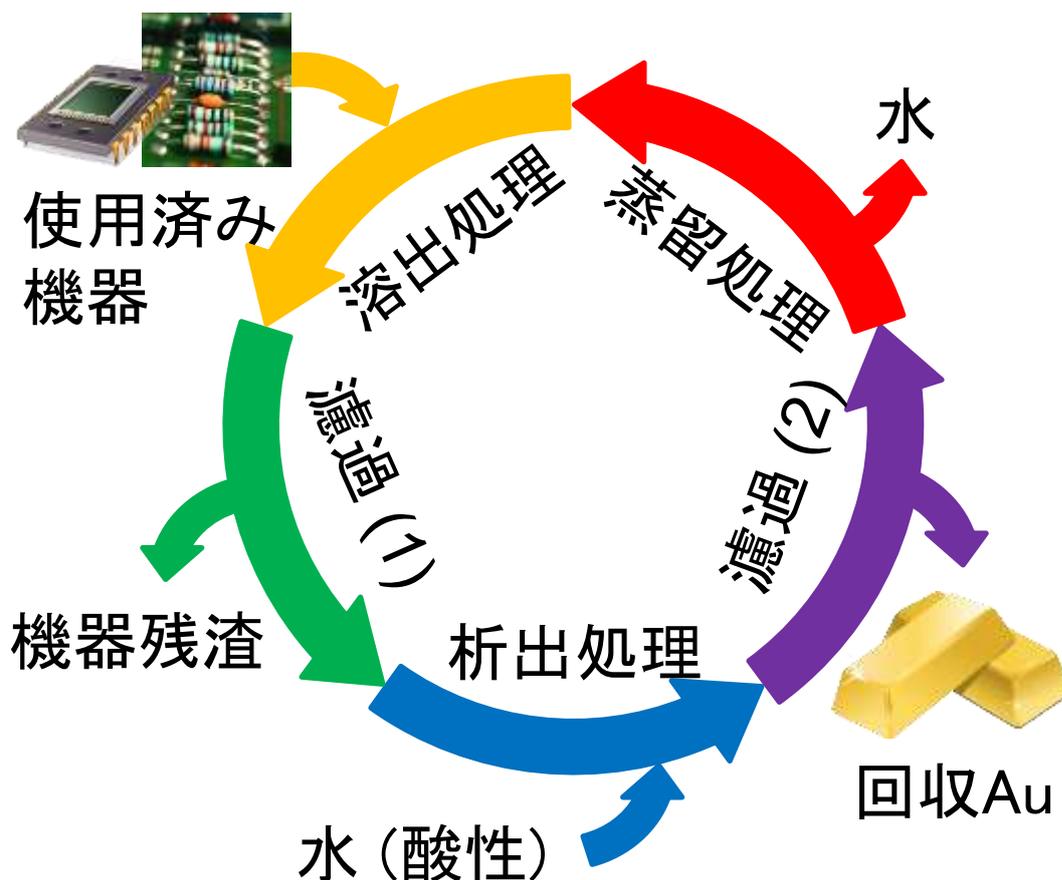


図 75 臭化銅含有 DMSO 溶媒を用いた使用済み機器からの貴金属・レアメタル回収プロセスの概要図

まず、使用済み電気・電子機器を有機王水に投入し、含有されている Au を溶解させる。その後、使用済み電気・電子機器の残渣を除去し、残った溶媒に酸性の H_2O を添加することで、溶解している Au を析出させる。析出した Au はろ過によって回収し、残った溶媒は蒸留で添加した H_2O を除去することで、再度有機王水として利用可能になる。本プロセスでは廃棄物・廃液が発生しづらいため、通常のプロセスに比べコスト・環境負荷が小さいと考えられる。

なお、一連の実験により、使用済み電気・電子機器および使用済み基板に含有される Au 以外の金属も有機王水で溶解することが確認された。特に、ハンダの成分として必ず含有される Sn が、溶解・析出の際に大きな影響をおよぼすことが確認されており、何らかの前処理が必要であることが示唆された。また、DMSO が基板に用いられるエポキシ樹脂を溶解することも既往研究で確認されているため¹⁷⁾、未処理の基

板を有機王水で処理した場合、溶解した樹脂の析出や溶媒の変質などが発生し、これらに対する前処理が必要となる。

とりわけ酸化チタンを用い酸化処理を適用すれば、基板の樹脂が水や二酸化炭素まで分解されて除去される他、酸化雰囲気により Au 以外の金属表面が酸化皮膜によって被覆されることにより、その溶解を抑制することで金を溶解、回収できる可能性が示された。

2) コスト試算

下記(1)–(3)の前提に従い、プロセスのコストを試算した。

- (1) 荒破碎により、貴金属を多く含有する基板を取り出す時点をプロセスの開始点とした。
- (2) 取り出された基板に対して、前述した TiO_2 を利用した前処理[2]を施し、樹脂や他の金属元素など、Au の溶解と析出を阻害する物質を処理することとする。前処理を施した基板に対して、第 4 章で開発した手法を適用し、Au を回収する。なおこの処理では、基板中に含有される Au のみが溶解・回収されると仮定し、他元素の影響は考慮しなかった。
- (3) 溶媒は 3 回利用するとし(蒸留処理は 2 回)、3 回目の使用後廃液として処理されるものとする。廃液処理されるまで劣化はないものとし、また添加する酸性の H_2O (H_2SO_4 または HCl を含有)は蒸留分離後再利用されるとした。この廃液処理を終了点とした。

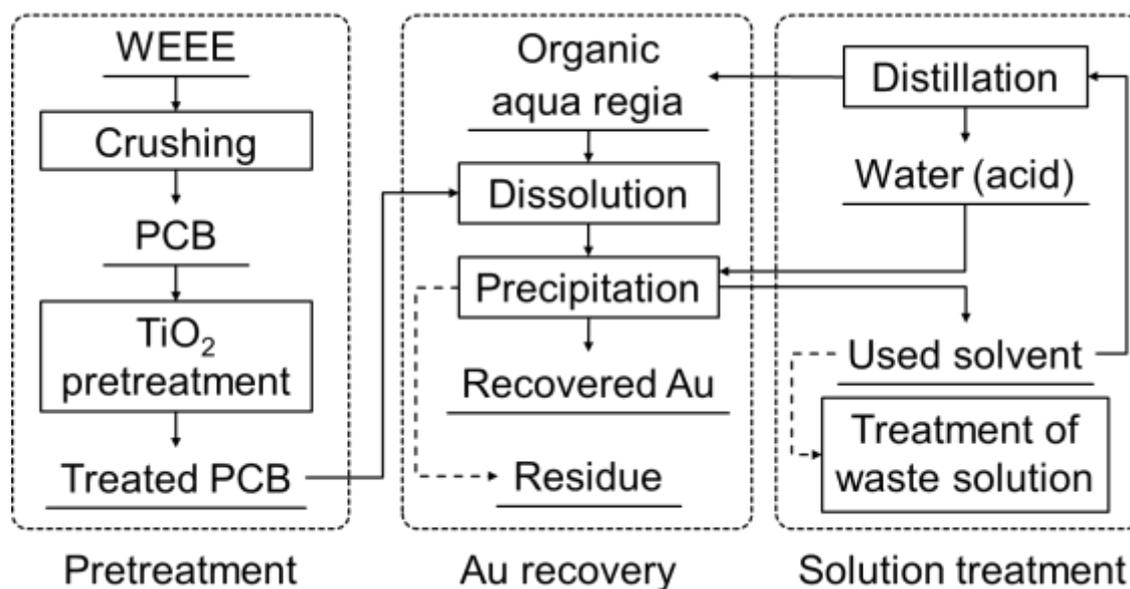


図 76 プロセスフローの概略図

なお、使用済み電気・電子機器中に含有される Au については、全てが溶解・回収されると仮定している。また処理後に発生する固体残渣については、実プロセスでは回収しきれなかった貴金属などを含有するために有価物として売却できる場合もあるが、その際の売却価格や処理費が不明であったため、今回のコスト試算ではその点については考慮しなかった。

消費する薬品コスト、蒸留工程におけるエネルギーコストを積算し、DMSO 1 Lあたりのコストを試算した。またこの結果を利用し、Au 1 gあたりのコストを推計した。薬品コストは、工業グレードの販売価格と消費量を乗じて得た。混合溶媒は、第4章における実験条件を元に、H₂Oを減圧条件下(0.01 MPa)で蒸留・除去させることとした。熱量は重油の燃焼で得ることとし、この際の熱効率を50%と設定したうえでコストを試算した。H₂Oの蒸発熱、および重油の燃焼時の発熱量は、それぞれ文献[3、4]より得た。TiO₂を利用した前処理については、使用済み電気・電子機器中のAu品位を変化させてコスト試算を行い、品位の変化によるコストへの影響を評価した。

荒破碎やTiO₂による前処理などを除いた、DMSO 1 Lあたりの処理コストについて、表29(a)にCuBr₂とKBrを利用した場合、(b)にCuCl₂とNaClを利用した場合の試算結果を示す。

表 29 DMSO 系溶媒でのコスト試算 (a): CuBr₂、KBr (b): CuCl₂、NaCl

(a)	量	単価	コスト
DMSO	1 L	¥ 220 / L	¥ 220
CuBr ₂	44.5 g	¥ 1,090 / kg	¥ 48.5
KBr	23.9 g	¥ 18.8 / kg	¥ 0.45
H ₂ SO ₄	7.47 g	¥ 37.5 / kg	¥ 0.28
蒸留	1 L	¥ 8.94 / L	¥ 17.9
廃液処理	1 L	¥ 500 / L	¥ 500
合計	-	-	¥ 787 / L-DMSO

(b)	量	単価	コスト
DMSO	1 L	¥ 220 / L	¥ 220
CuCl ₂	27.0 g	¥ 375 / kg	¥ 10.1
NaCl	17.0 g	¥ 18.8 / kg	¥ 0.32
HCl	200 g	¥ 18.8 / kg	¥ 3.26
蒸留	1 L	¥ 8.94 / L	¥ 17.9
廃液処理	1 L	¥ 500 / L	¥ 500
合計	-	-	¥ 752 / L-DMSO

DMSO 1 Lあたりのコストは、CuBr₂を利用した場合で787円、CuCl₂を利用した場合で752円となった。一方、DMSO 1 Lで処理できるAuの重量は、CuBr₂を利用した場合1サイクルあたりで21.1 g、CuCl₂を利用した場合15.7 gであり、今回は溶媒を3回利用するという仮定であるため、DMSO 1 Lあたりで処理できるAuの総量は、それぞれ63.3 g、47.1 gとなる。そのため、Au 1 gあたりのコストに換算すると、それぞれ12.4円、15.9円となった。

なお、上記試算では溶媒の利用回数を3回としているが、この回数を1回から10回まで変化させた場合の、Au 1 gあたりの処理コストの変化を図77に示す。図中、黒色が薬品の価格、白色がDMSOおよびその蒸留コスト、灰色が廃液処理を示す。また、(a)がCuBr₂とKBrを利用した場合の、(b)がCuCl₂とNaClを利用した場合のコストを示す。

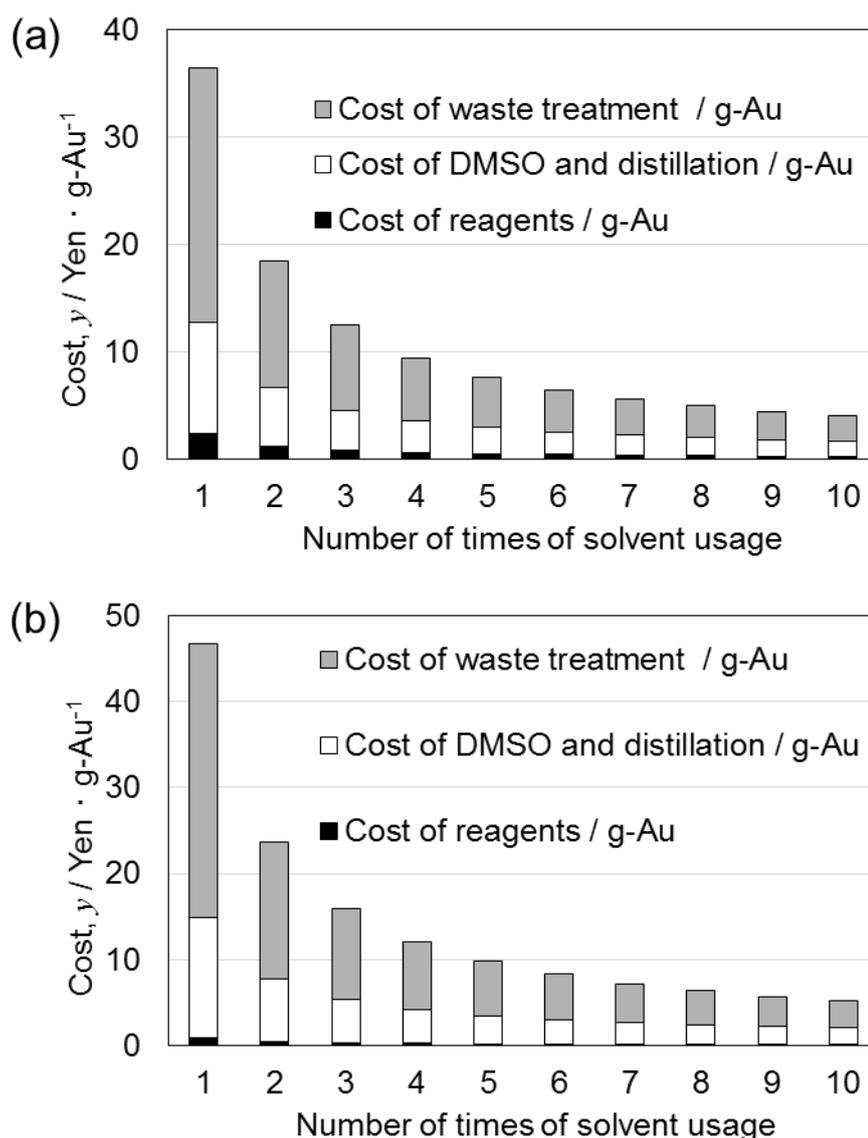


図 77 溶媒再生回数による精錬コストの変化(a): CuBr₂, KBr (b): CuCl₂, NaCl

この図や表 29 からもわかる通り、いずれの溶媒で Au を処理した場合でも、コストの大部分を廃液処理と DMSO とその蒸留コストが占めるが、ハロゲン化銅やハロゲン化物といった溶質の価格が占める割合はごく小さいという結果になった。そのため、Au 1 g あたりの処理コストは蒸留による再生回数に大きく依存する。例えば、溶媒を 1 回しか利用しない場合のコストがそれぞれ 36.5 円、46.7 円となるのに対し、5 回の利用で 7.63 円と 9.80 円、10 回の利用で 4.03 円と 5.19 円となる。このことから、再生回数の増大、および再生による溶媒の劣化をどのように防ぐかが、新規プロセスを使用済み電気・電子機器のリサイクルに適用する際のコスト削減において重要となる。

表 30 および図 78 に、使用済み電気・電子機器に対する荒破碎のコスト、TiO₂を利用した前処理のコスト、および上述したプロセスコストについて、使用済み電気・電子機器中の Au 品位を変化させた場合の Au 1 g あたりの試算結果を示す。なお、各条件における結果の比較を容易にするため、図 78 内における Y 軸の最大値は 650 円に止め、上限を超える 10 ppm の試算結果については図中に結果を追記した。

荒破碎のコストは 10 円 / kg -使用済み電気・電子機器と仮定し、Au の回収コストは先述の試算結果を元に、Au 1 g あたり 15 円と仮定した。また TiO₂による処理については、現在開発途上であることを考慮し、基板 1 kg あたりの処理コストに 10 - 100 円の幅をもたせ、それぞれの処理費の時のコストを試算している。基板中の Au 濃度は、使用済み電気・電子機器全体の濃度に対して 5 倍と仮定した。例えば Au を 200 ppm 含有する使用済み電気・電子機器の場合、1 g の Au を抽出するためには 5 kg の使用済み電気・電子機器を破碎し、取り出された 1 kg の基板を TiO₂で処理することになる。

表 30 前処理も含めた使用済み電気・電子機器からの金回収のコスト試算 酸化チタン触媒処理費(a): ¥ 10 / kg - PCB、(b): ¥ 50 / kg - PCB、and (c): ¥ 100 / kg - PCB (PCB は基板の意味)

(a) 使用済み電気・電子機器中の金 濃度 (括弧内は基板中濃度)	荒破碎	酸化チタン触媒処理 (¥ 10 / kg - PCB)	精錬費	合計コスト
200 ppm (1000 ppm)	¥ 50	¥ 10	¥ 15	¥ 75
100 ppm (500 ppm)	¥ 100	¥ 20	¥ 15	¥ 135
50 ppm (250 ppm)	¥ 200	¥ 40	¥ 15	¥ 255
10 ppm (50 ppm)	¥ 1000	¥ 200	¥ 15	¥ 1215

(b) 使用済み電気・電子機器中の金 濃度 (括弧内は基板中濃度)	荒破碎	酸化チタン触媒処理 (¥ 50 / kg - PCB)	精錬費	合計コスト
200 ppm (1000 ppm)	¥ 50	¥ 50	¥ 15	¥ 115
100 ppm (500 ppm)	¥ 100	¥ 100	¥ 15	¥ 215
50 ppm (250 ppm)	¥ 200	¥ 200	¥ 15	¥ 415
10 ppm (50 ppm)	¥ 1000	¥ 1000	¥ 15	¥ 2015

(c) 使用済み電気・電子機器中の金 濃度 (括弧内は基板中濃度)	荒破碎	酸化チタン触媒処理 (¥ 100 / kg - PCB)	精錬費	合計コスト
200 ppm (1000 ppm)	¥ 50	¥ 100	¥ 15	¥ 165
100 ppm (500 ppm)	¥ 100	¥ 200	¥ 15	¥ 315
50 ppm (250 ppm)	¥ 200	¥ 400	¥ 15	¥ 615
10 ppm (50 ppm)	¥ 1000	¥ 2000	¥ 15	¥ 3015

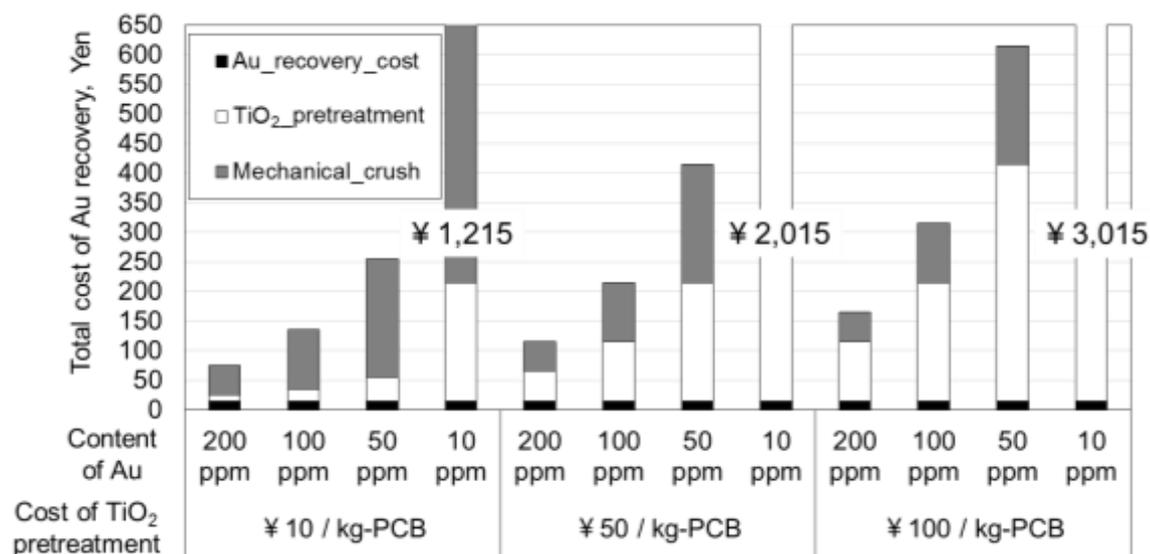


図 78 前処理も含めたコスト試算

この試算結果から、プロセスコスト全体に対して Au の溶解・析出コストが占める割合は比較的小さいこと、また TiO₂ による前処理コストの上昇、および WEEE 中の Au 品位の減少に伴って前処理のコストが急激に上昇し、プロセスコスト全体も上昇するという結果が得られた。本手法による Au のリサイクルを促進するためには全体の最適化が重要であり、荒破碎、前処理のコスト低減も重要な課題となる。

一方、(2) で示した通り、CuCl₂ を利用したプロセスでは特殊な形状の粒子が析出する。このような形状の粒子は表面積が大きく、機能性材料としての性質を持つ可能性が示唆されており¹⁸⁾、回収物に対して付加価値を与えられるため、この点も既存プロセスに対して有利な点となる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

ハロゲン化銅を含有した有機溶媒にて、容易な操作が可能で、経済的かつ環境調和型の貴金属・レアメタル回収プロセスを構築した。反応のメカニズムを、電気化学測定と電位-pH 図から解明し、貴金属の酸化還元電位と銅イオンの酸化還元電位が、有機溶媒と水溶液では逆転することが鍵となっていることを示した。本研究により開発した溶媒は、有機溶媒系では金の溶解速度は世界最速であり、加水により金を析出・回収することが可能であり、廃液を極力少なくする循環型プロセスを構築することが可能となる。

このような取り組みは世界初であり、国際特許を出願するとともに、学術雑誌や国際会議にて成果を発表した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

1. 高校生でも取り扱える容易なプロセスであることを利用し、使用済み電子機器からの貴金属・レアメタルの回収強化が可能

使用済み製品からの金属リサイクルは、対象物の収集、解体、粉砕、物理選別を経て、製錬による分離精製からなる。製錬には、高温での熔融や揮発を利用する乾式法と、水溶液系に金属を溶解させる湿式法がある。一般に乾式法は大規模操業に用いられ、わが国では銅の製錬所など乾式法の施設は数か所しか存在しないため制約がある。一方、湿式は精密分離が可能で小規模操業にも適するとされるが、貴金属を溶解するには、強酸や塩素ガス、シアン化合物水溶液などの劇物を用いるので、ある程度の設備投資が必要となり、小規模な事業者が実施するには障壁となっている。

使用済み電子機器は地域毎に人口密度に比例し発生するので、小規模な事業者が使用済み機器の発生するオンサイトで極力濃縮し回収するのが効率的であるが、上記の制約により回収が進まず、使用済み機器からの貴金属・レアメタルの回収率が低くなっている。

本技術は、臭化銅有機溶媒を用いて貴金属やレアメタルの溶解および析出を行うものである。用いる溶媒は、汎用性のあるジメチルスルフォキシド(DMSO)や炭酸プロピレンに臭化銅を溶解した溶媒である。この溶媒は、貴金属やレアメタルを高速に溶解できることを見出した。これらの有機溶媒には、毒性がほとんどないこと、高誘電率により多くの無機物質を溶解できる、高沸点ゆえ揮発性が少なく、水と共沸点をとらないゆえ蒸留により容易に分離できる(DMSO)もしくは二層分離できる(炭酸プロピレン)など様々な特長があり、容易な操業を可能にしている。極論すると、高校生でも取り扱える容易なプロセスの構築を可能にするため、全国の小規模な事業者が本技術を利用し、効率的な使用済み機器からの貴金属・レアメタルの回収の実現を実現することができる。このようなシステムを検討した既存研究事例は国内外に無い。

2. 経済的かつ環境調和型回収システムの構築による回収強化

本研究にて開発したハロゲン化銅含有有機溶媒では、貴金属の酸化還元電位が、水溶液系と比較して大きく卑になることを確認した。それゆえ、ジメチルスルフォキシド(DMSO)や炭酸プロピレン等の有機溶媒中では、70℃の低温にて貴金属を溶解できる。さらに、DMSO系では、貴金属を溶解した溶媒に水を

添加することで溶媒の特性を水の特性に戻すことで、溶解した金が析出・還元できることを見出した。また、炭酸プロピレン系では、貴金属の溶解後、硫酸などの二層分離により貴金属を効率的に分離できることを見出した。

それゆえ、経済的かつ廃液を極力生じさせない貴金属・レアメタルの回収システムの構築を実現する。精錬コストを概算すると約 20-40 円/g-金であり、あとは前処理コストを極力低減するようにプロセスをくみ上げれば、総合的にも既存法よりも低コストなプロセスになる可能性があり、使用済み機器からの貴金属・レアメタルの回収強化に役立つ。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

※雑誌名は正確に、欧文誌の場合は雑誌の正式な略称で記載すること（IF等の検索の際、支障をきたすため）。

<論文（査読あり）>

- 1) A. Yoshimura, M. Takai and Y. Matsuno: *Hydrometallurgy*, 149, 177-182 (2014)
“Novel process for recycling gold from secondary sources: Leaching of gold by dimethyl sulfoxide solutions containing copper bromide and precipitation with water,”
- 2) 吉村 彰大、梅原 佳那、高井 まどか、松野 泰也: 日本金属学会誌、79, 2, 41-48 (2015)
「臭化銅含有 DMSO 溶媒を用いた貴金属・レアメタル回収手法の開発」
- 3) K. Umehara and Y. Matsuno: *Materials Transactions*, 56, 9, 1579-1584 (2015)
“Fundamental Studies on a Recycling System for Precious and Rare Metals Using a Propylene Carbonate Solvent Containing CuBr₂ and KBr”
- 4) A. Yoshimura and Y. Matsuno: *Materials Transactions*, 57, 3, 357-361 (2016)
“A novel process for the production of gold micrometer-sized particles from secondary sources”
- 5) 梅原 佳那、松野 泰也: 日本金属学会誌、80, (2016) in press
「臭化銅および臭化カリウム含有炭酸プロピレン溶媒を用いた貴金属およびレアメタルの回収システムに関する基礎研究」

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 松野泰也: 環境管理、51, 12, 34-37 (2015)
「臭化銅含有 DMSO 溶媒を用いた貴金属・レアメタル回収手法の開発」

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 吉村彰大、松野泰也: 化学工学会第 79 年会 (2014)
「有機溶媒を用いた新たな貴金属回収プロセスの開発」
- 2) 吉村彰大、梅原佳那、松野泰也: 化学工学会第 46 回秋季大会 (2014)
「有機溶媒を用いた新たな貴金属回収プロセスの開発」
- 3) K. Umehara, A. Yoshimura and Y. Matsuno: The 11th International Conference on EcoBalance, Tsukuba, Japan (2014)
“Evaluation of novel processes for precious metals recovery using organic aqua regia”
- 4) K. Umehara, A. Yoshimura and Y. Matsuno: Going Green – CARE INNOVATION 2014, Vienna, Austria, (2014)
“Novel recycling process of precious and critical metals from electrical and electronic equipment using “organic aqua regia””
- 5) 吉村彰大、松野泰也: 化学工学会第 47 回秋季大会 (2015)

「塩化銅含有 DMSO 溶媒を用いた貴金属回収と金のマイクロ粒子製造」

- 6) Y. Matsuno: Emerging Green Conference, Portland, USA (2015)
“Development of Recycling System of Precious Metals and Rare Metals from Secondary Resources Using “Organic Aqua Regius” – Propylene Carbonate Solvent Containing CuBr_2 ”
- 7) A. Yoshimura, M. Isayama and Y. Matsuno: EcoDesign 2015, Tokyo, Japan (2015)
“Development of Recycling System of Precious Metals and Rare Metals from Secondary Resources Using “Organic Aqua Regius”- DMSO Solution Containing Copper Halides”

(3) 出願特許

- 1) 松野泰也、高井まどか：東京大学；「ハロゲン化銅含有有機溶媒を用いた貴金属の回収方法」、特願 2013-066833、平成 25 年 3 月 27 日
- 2) 松野泰也、高井まどか：東京大学；「ハロゲン化銅含有有機溶媒を用いた貴金属の回収方法」、特願 2013-066833、出願日平成 25 年 6 月 18 日
- 3) 松野泰也、高井まどか：東京大学；「ハロゲン化銅含有有機溶媒を用いた貴金属の回収方法」、炭酸プロピレン T/JP2014/052415、出願日平成 26 年 2 月 3 日

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 特別・合同シンポジウム「貴金属の製錬・リサイクル技術の最前線」（主催：東京大学生産技術研究所ら、2015 年 1 月 9 日、東京、東京大学生産技術研究所 An 棟コンベンションホール、観客約 200 名）にて講演
- 2) 素材プロセッシング第 69 委員会第 3 分科会（環境関連技術）研究会「クリティカルメタル資源循環の最適化に向けて」（主催：日本学術振興会）、2015 年 12 月 16 日、千葉、千葉工業大学津田沼キャンパス大会議室、観客 60 名）にて講演
- 3) 特別・合同シンポジウム「貴金属の製錬・リサイクル技術の最前線」（主催：東京大学生産技術研究所ら、2016 年 1 月 8 日、東京、東京大学生産技術研究所 An 棟コンベンションホール、観客約 200 名）にてポスター発表

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

第 20 回 リサイクル技術開発本多賞受賞（産業環境管理協会、平成 27 年 10 月 16 日）

8. 引用文献

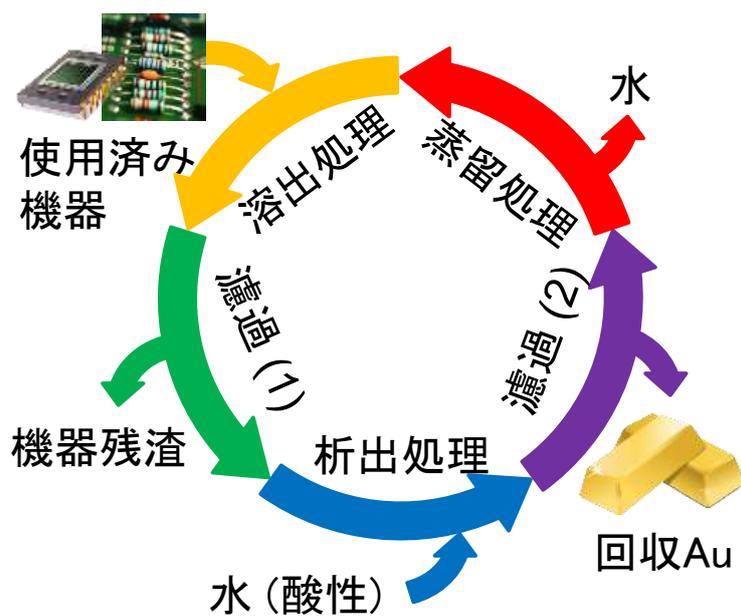
- 1) 田中幹也、小山和也、成田弘一、大石哲雄：まてりあ、50 (4), 161-167 (2011)
湿式法を中心としたレアメタル等のリサイクル技術開発
- 2) S. Syed: Hydrometallurgy, **115–116**, 30–51 (2012)
Recovery of gold from secondary sources—A review
- 3) Y. Nakao and K. Sone: Chem. Commun., 897–898 (1996)
Reversible dissolution/deposition of gold in iodine-iodine-acetonitrile systems
- 4) W. Lin, R. Zhang, S. Jang, C. Wong and J. Hong: Angewandte Chemie International Edition, **49**, 7929–7932 (2010)
“Organic Aqua Regia”—Powerful Liquids for Dissolving Noble Metals
- 5) M. Chaudhry and I. Persson: J. Chem. Soc., Faraday Transactions **90**, 2243-2248 (1994)
Transfer thermodynamic study on the copper (II) ion from water to methanol, acetonitrile, dimethyl sulfoxide and pyridine
- 6) 国立研究開発法人 物質・材料研究機構: レアメタル・レアアース特集
<http://www.nims.go.jp/research/elements/rare-metal/urban-mine/> (アクセス日 2016-3-21)
- 7) 電気化学会 編: 電気化学測定マニュアル 基礎編、丸善出版株式会社、東京 (2002)、pp. 63-94
- 8) C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, C. Robelin and S. Petersen: Calphad, **33**, 295-311 (2009)
“FactSage Thermochemical Software and Databases – Recent Developments”
- 9) US EPA: Safer Chemical Ingredients for Use in DfE-Labeled Products: <http://www.epa.gov/dfe/saferingredients.htm>
(accessed on Feb. 2nd, 2015)
- 10) K. Izutsu: Electrochemistry in Nonaqueous Solutions, 2nd revised and enlarged ed. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 6–24 (2009)
- 11) D. T. Saqyer, G. Chlericato, Jr., C. T. Angells, E. J. Nanni, Jr. and T. Tsuchiya: Anal. Chem. **54**, 1720–1724 (1982)
“Effects of media and electrode materials on the electrochemical reduction of dioxygen”
- 12) G. Senanayake: Hydrometallurgy **115–116**, 1–20 (2012)
“Gold leaching by copper(II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Part I: A review of the effect of hard–soft and Lewis acid-base properties and interactions of ions”
- 13) J. O. Marsden and C. I. House: *The Chemistry of Gold Extraction Second Edition*, pp. 113-114 (2006)
- 14) Jr., W. D. Callister: *Material Science and Engineering An Introduction 6th ed.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, pp. 579-580, 2003
- 15) A. Ganguly: *Fundamentals of Inorganic Chemistry 2nd ed.*, Dorling Kindersley (India) Pct. Ltd, Noida, pp. 13.29, 2012
- 16) M. Datta, T. Osaka, and J. W. Schultze, *Microelectronic Packaging*, CRC Press, Raton, pp. 133 (2005)
- 17) P. Zhu, Y. Chen, L. Wang, G. Qian, W. J. Zhang, M. Zhou and J. Zhou: Environ. Sci. and Technol., **47**, 2654-2660 (2013)
“Dissolution of Brominated Epoxy Resins by Dimethyl Sulfoxide To Separate Waste Printed Circuit Boards”
- 18) L. Wang, M. Imamura and Y. Yamauchi: CrystEngComm. **14**, 7594–7599 (2012)
“Tailored synthesis of various Au nanoarchitectures with branched shapes”

[研究概要図]

課題番号:3K133006

課題名: 臭化銅溶媒系を用いた使用済み電子機器からの
貴金属・レアメタル回収システムの開発

研究代表者: 松野泰也(東京大学)



[英文概要]

Development of Recycling System of Precious and Rare Metals from Waste Electric and Electronic Equipments Using Organic solvents containing Copper Bromide

Principal Investigator: Yasunari MATSUNO
Institution: Dept. of Materials Engineering, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, JAPAN
Tel: +81-3-5841-1194 / Fax: +81-3-5841-1282
E-mail: matsuno@material.t.u-tokyo.ac.jp

Key Words: Copper bromide, Dimethyl sulfoxide (DMSO), Precious metals, Propylene carbonate, Rare metals

Waste electric and electronic equipment (WEEEs) is called “urban mine” because they contain precious and rare metals. The recovery of these valuable metals from the secondary sources should be enhanced. However, WEEEs are widely spread in the society, the effective recovery systems should be developed.

A novel method for recovering gold from secondary sources: the leaching of precious metals and rare metals by dimethyl sulfoxide (DMSO) or propylene carbonate solutions containing copper bromide, followed by the precipitation of these metals with acidic water is presented. Precious metals and rare metals dissolution was conducted in DMSO or propylene carbonate solution with copper halide, i.e. CuBr_2 or CuCl_2 and halide, i.e. KBr and NaCl at 333-348 K. The mechanism of gold dissolution was investigated by electrochemical measurements. The precipitation of these metals was performed by the addition of water, during which the effects of the amount of water and pH on the recovery rate were investigated.

It was found that the initial gold dissolution rate in the DMSO solutions with CuBr_2 was up to $37 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, which is relatively large compared with those obtained with other leaching methods. The results of the electrochemical measurements indicated that the anodic dissolution of gold in DMSO and propylene carbonate containing CuBr_2 occurs at relatively negative potentials and paired with the cathodic reduction of Cu^{2+} to Cu^+ . The recovery rate of gold up to 94% was obtained by precipitation with water. A small amount of copper was precipitated with gold, which can be avoided by using water of lower pH as it was expected by the Eh-pH diagram. However, it was also found that less amount of gold will dissolve and be precipitated with water in the presence of other metals, especially, Sn. So, pretreatment is necessary when our method is applied to WEEEs because they contain Sn as solder.

We used TiO_2 as a catalyst for decomposing the resins and oxidizing metals in WEEEs at 773 K in air atmosphere, and proved that our method works for recovering gold from the WEEEs combined with this pre-treatment.

Our results demonstrate that it is possible to develop a circulating system for gold leaching and recover, which would offer a number of advantages including eco-friendliness, easy operation, low costs, and minimization of chemical sludge production.