

平成29年3月10日
H28終了課題成果報告会

研究課題番号 3K143003

研究課題名 電子機器廃棄物および処理残渣中のガリウムと
インジウムの分離回収システムの構築

研究代表者 國仙 久雄（東京学芸大学大学）

研究分担者 荒井 健介（学校法人都築学園日本薬科大学）

梶山 哲人（東京都立産業技術研究センター）

研究実施期間 平成26年4月～平成29年3月

累積予算額 34,326千円（間接経費含む）

研究開発の目的

GaとInは持続可能社会の構築に必要な不可欠な原材料であり、回収・リサイクルシステムの構築による資源確保が急務

需要の増加が見込まれている → 廃棄物からの回収技術の開発が必要

Gaの主な用途 GaAs・GaP系半導体
LED
携帯電話送受信アンプ
インバータ

Inの主な用途 液晶タッチパネル
はんだ
半導体
廃棄されると都市鉱山という資源に

再利用
システム

GaとInの混合廃棄物からの
選択的分離回収による資源循環
システムの構築が必要

↓
同族のGaとInを含む低品位廃
液からInを分離することは困難
である

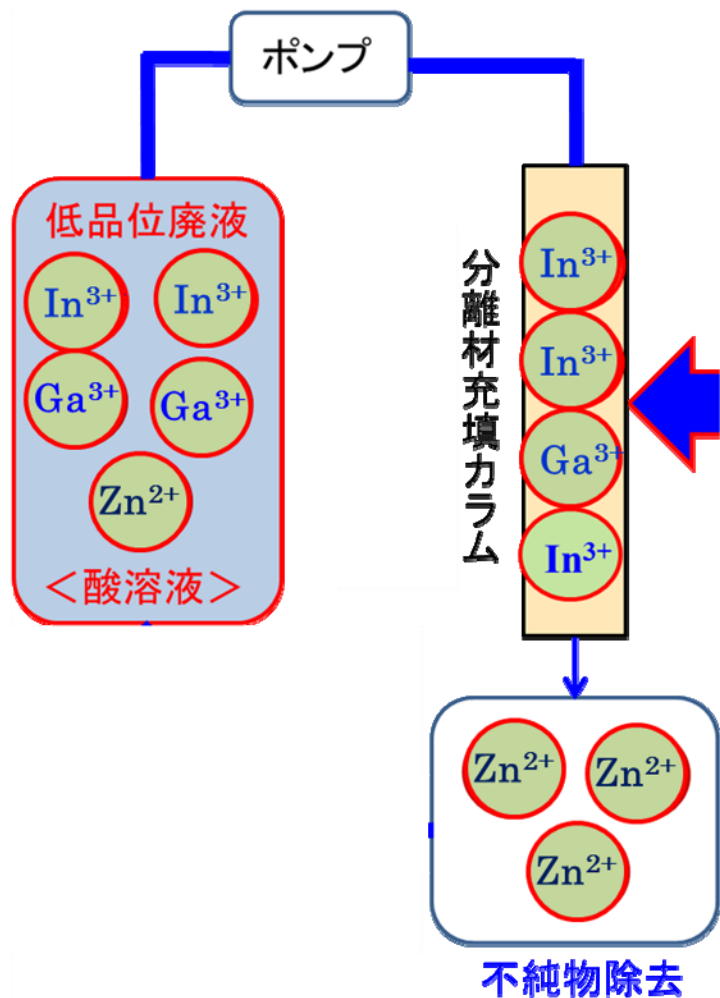
本申請ではガリウムとインジウムを含む電子機器廃棄物
および処理残渣中から埋蔵量の少ないインジウムの分離
回収システムの構築を目的とする。

※インジウムの価格動向

2013年10月 800\$/kg (DOWA資料)

2016年9月 190~245\$/kg (2016年9月12日日経新聞電子版)

<低品位タッチパネル溶解液中のIn³⁺を濃縮する過程>



シリカゲル

アルキル鎖

抽出試薬

金属

水相

疑似有機溶媒

捕集

Clc1ccc(cc1)CN(CCN(CCN2C=CC=CC=C2)CC3C=CC(=O)C=C3)CC4C=CC(Cl)=CC4

N,N'-bis(5-chloro-2-hydroxyphenylmethyl)-
N,N'-bis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine
H₂Cbbpen

吸着担持型分離材

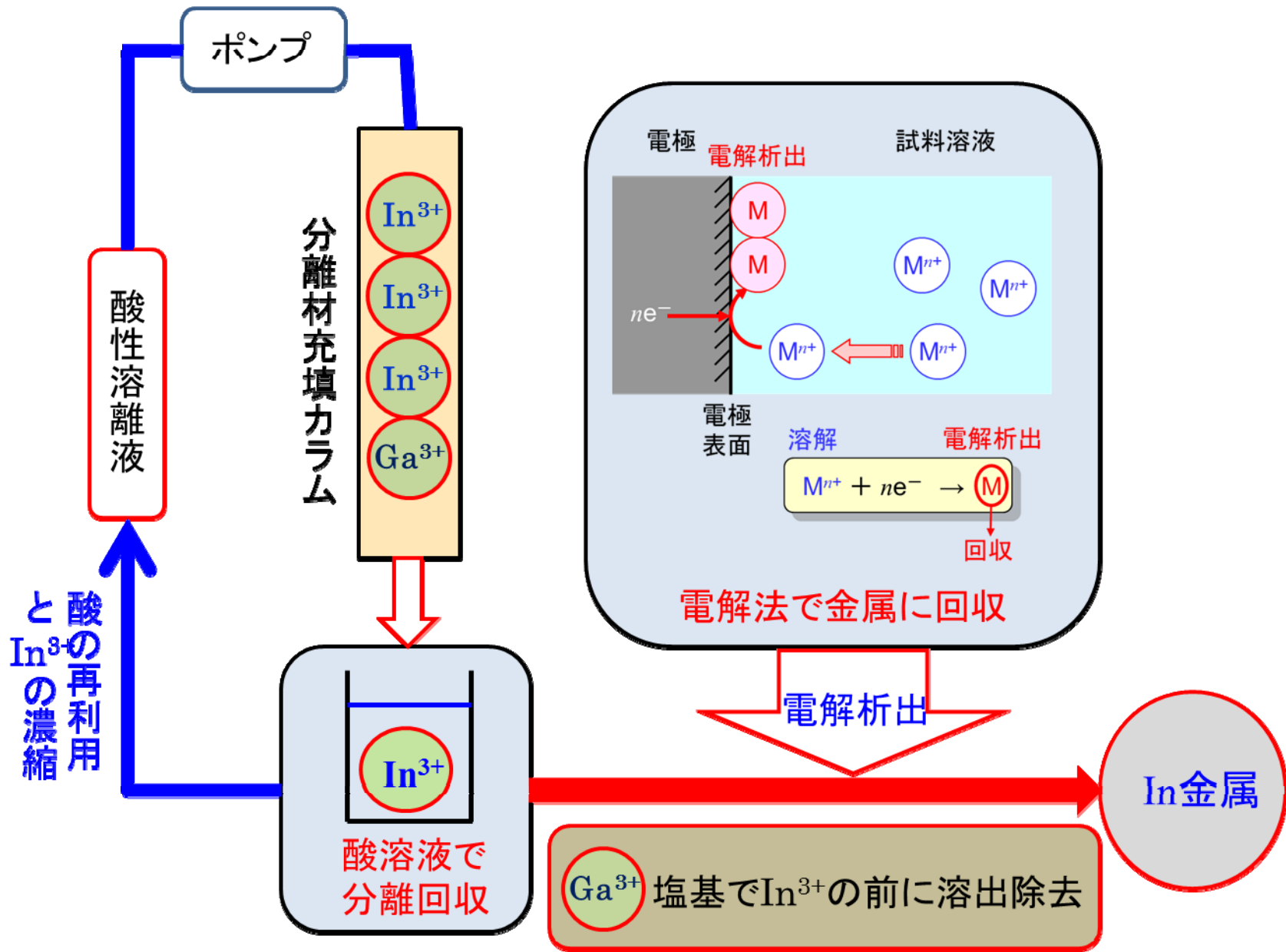
本申請で新たに合成
特許出願中
抽出分離データのみ

カラムに充填する新規開発分離材

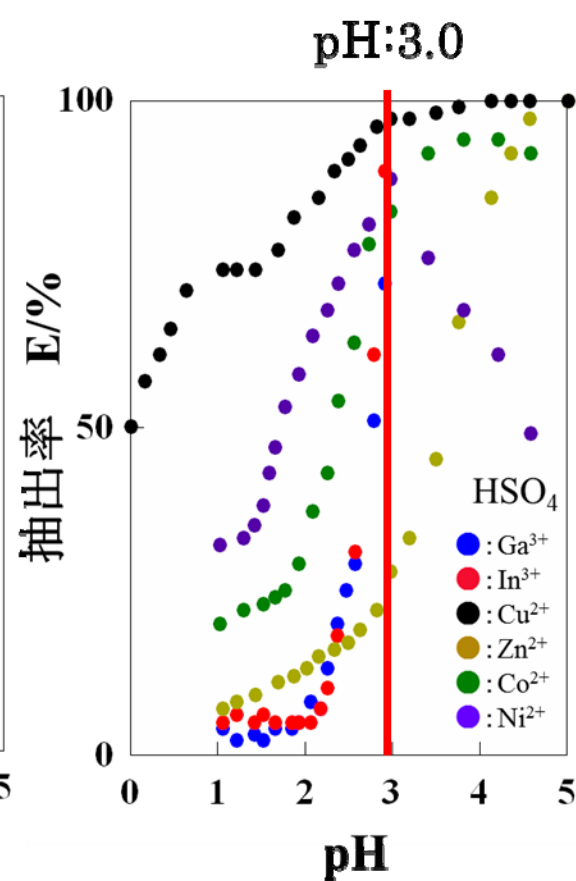
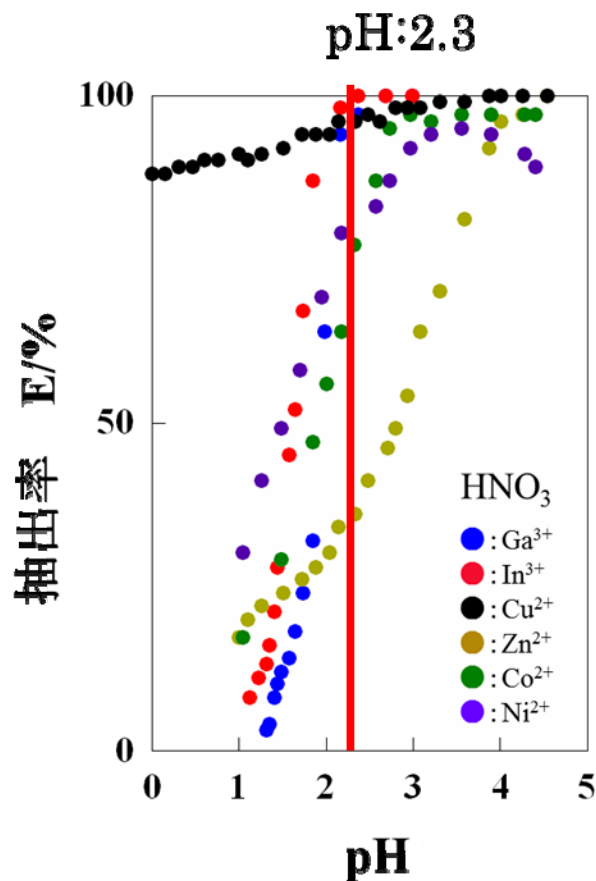
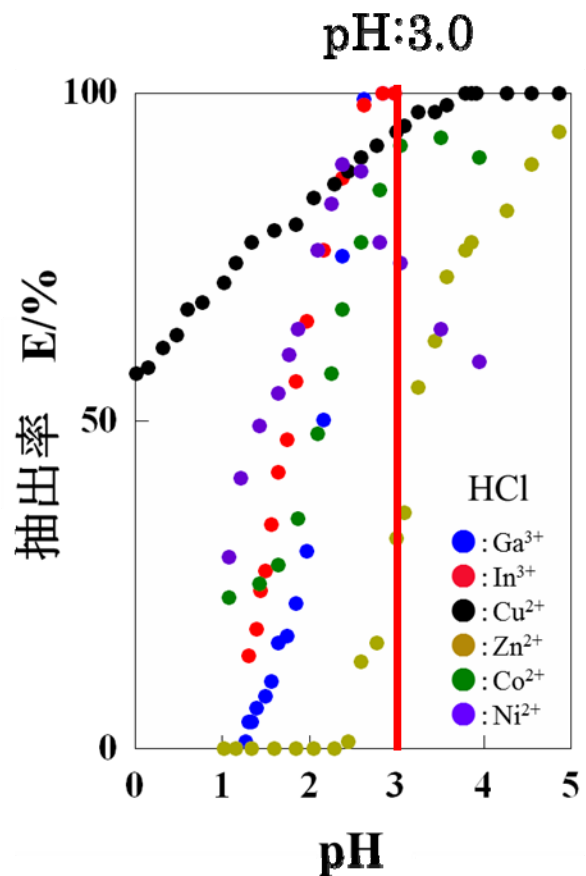
主な含有元素: In³⁺, Sn⁴⁺, Zn²⁺

Sn⁴⁺はpH調整により加水分解を起こし、水酸化物として沈殿させて除去
Ga³⁺が含まれていればIn³⁺の溶出前に分離する

＜分離カラムからのIn³⁺溶離と電解析出過程＞



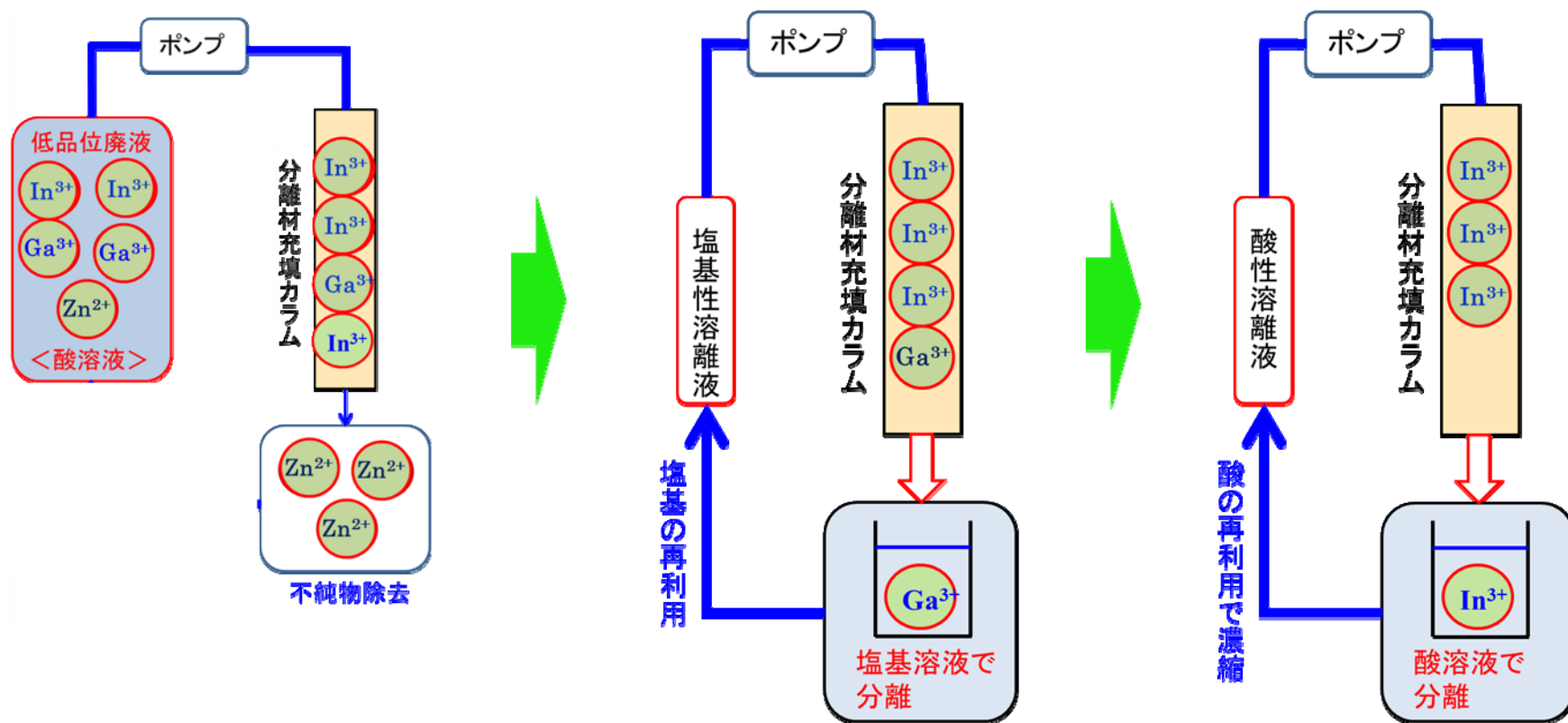
＜新規捕集材を用いたバッチ法による捕集挙動の検討＞



金属イオン濃度: 1.0×10^{-4} M
 共存陰イオン濃度: 1.0M
 分離材: 0.3g/30cm³
 振とう時間: 72時間

酸性領域から捕集可能な
 硝酸溶液からの捕集と分
 離を検討

<In回収システム>



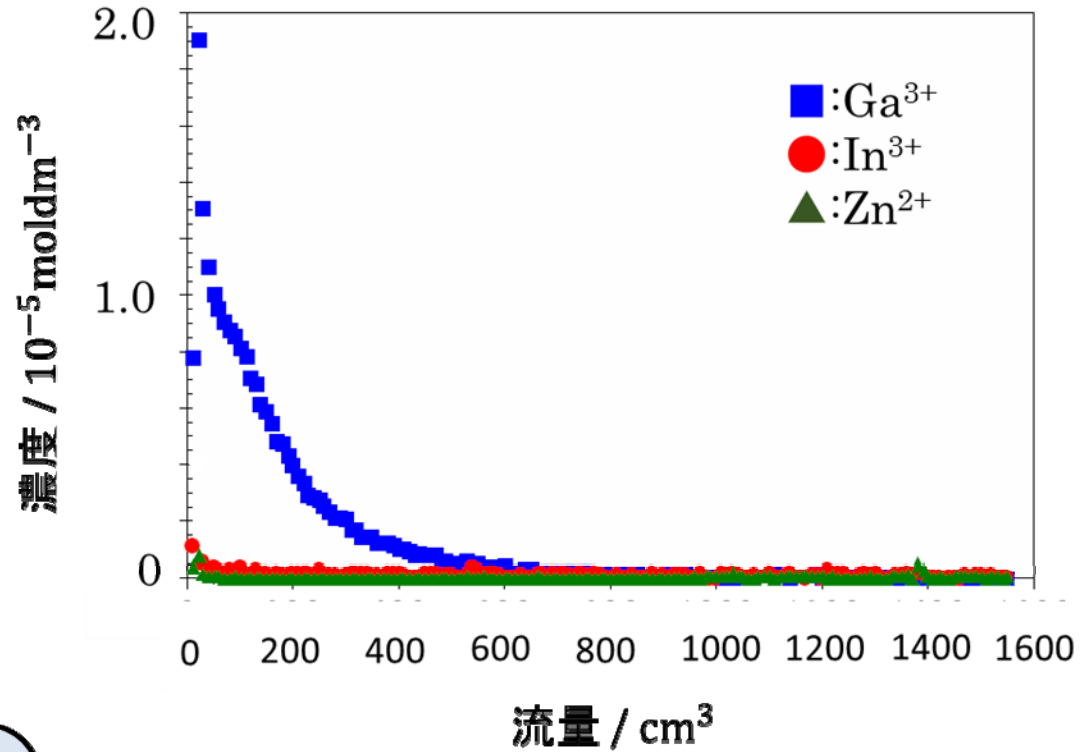
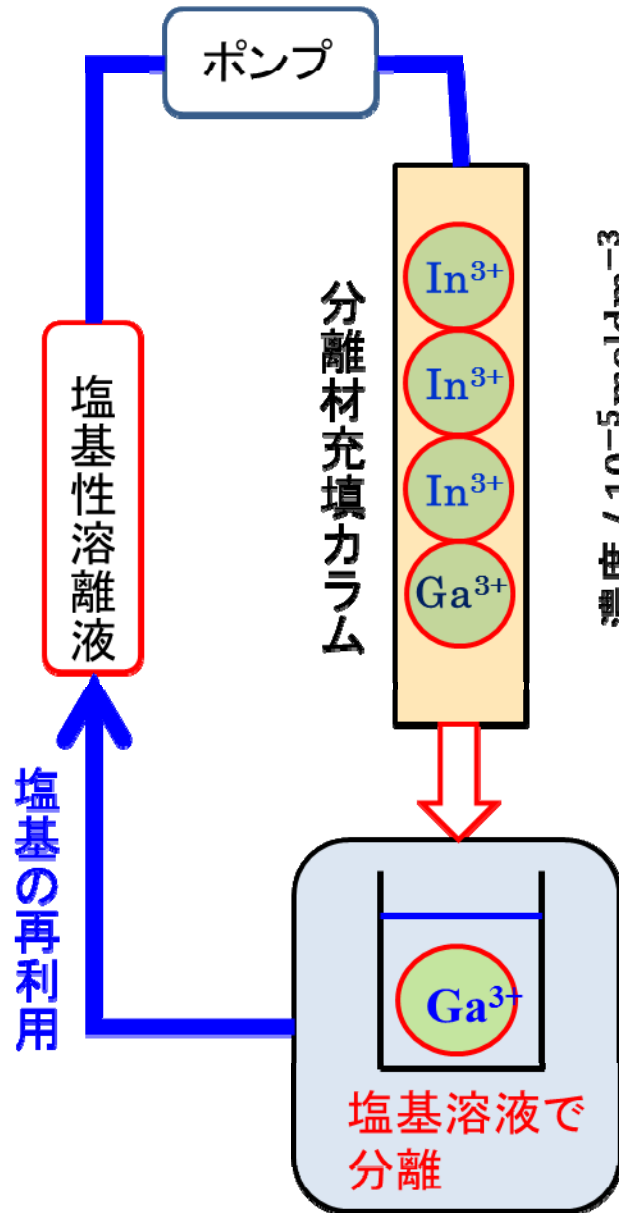
タッチパネル廃棄物を溶解
した希薄溶液からの捕集

水酸化ナトリウム溶液
によるGa³⁺の分離

硝酸溶液による
In³⁺の溶離

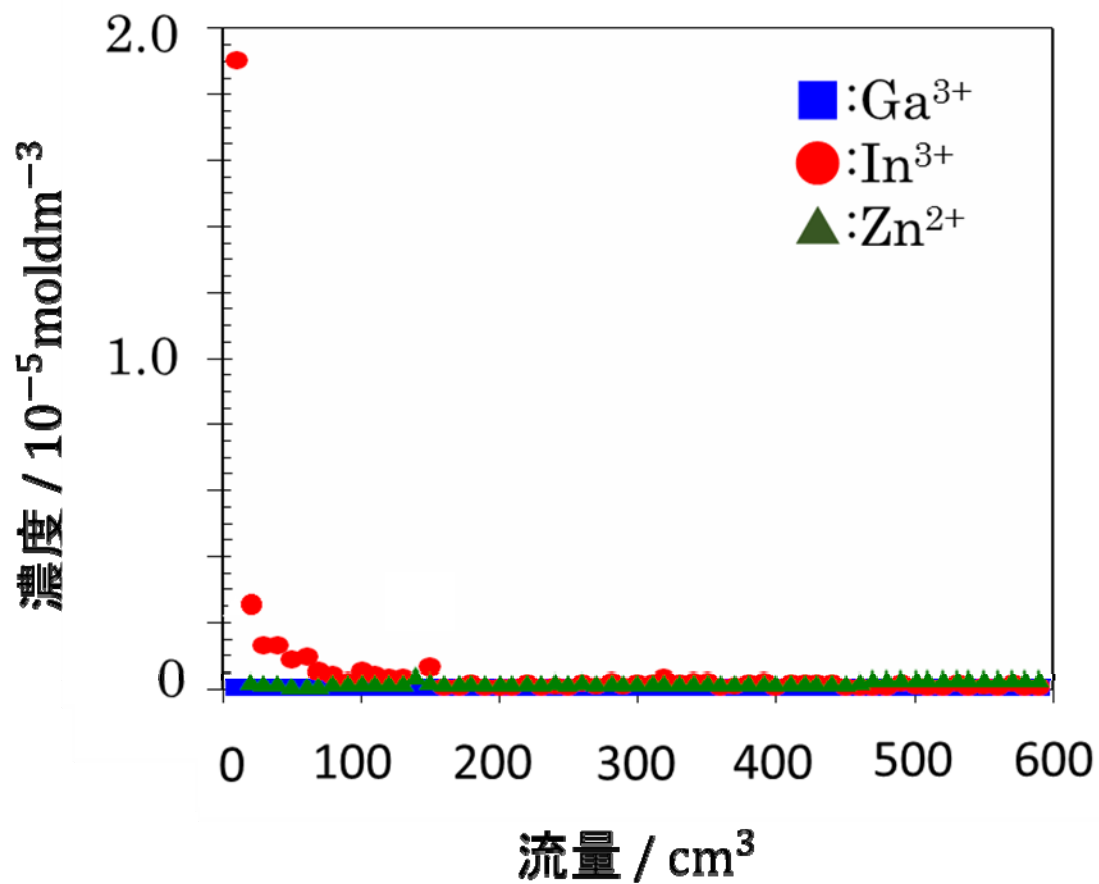
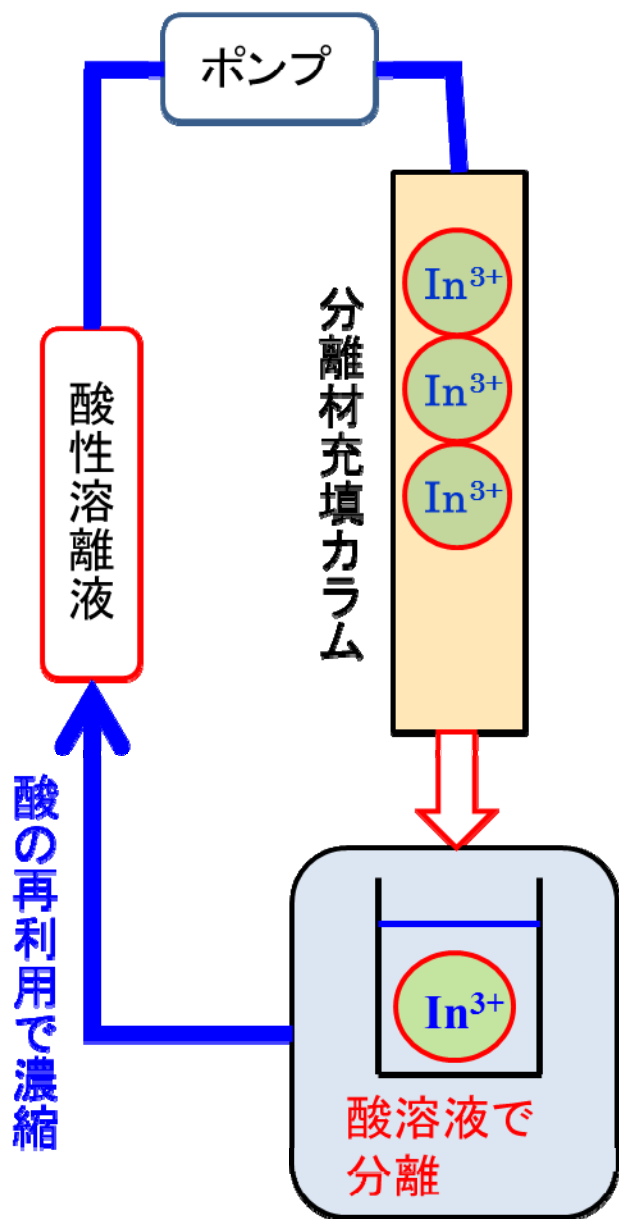
[Mⁿ⁺] : $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, [緩衝剤] : 0.01 mol dm^{-3} , [Na₂SO₄] : 0.1 mol dm^{-3}
pH : 3.0, 流速 : $0.5 \text{ cm}^3/\text{min}$

＜水酸化ナトリウム溶液によるGa³⁺の溶出結果＞



[NaOH] : 1.0 moldm⁻³
流速 : 0.5cm³/min

< 塩酸溶液によるIn³⁺の溶出 >



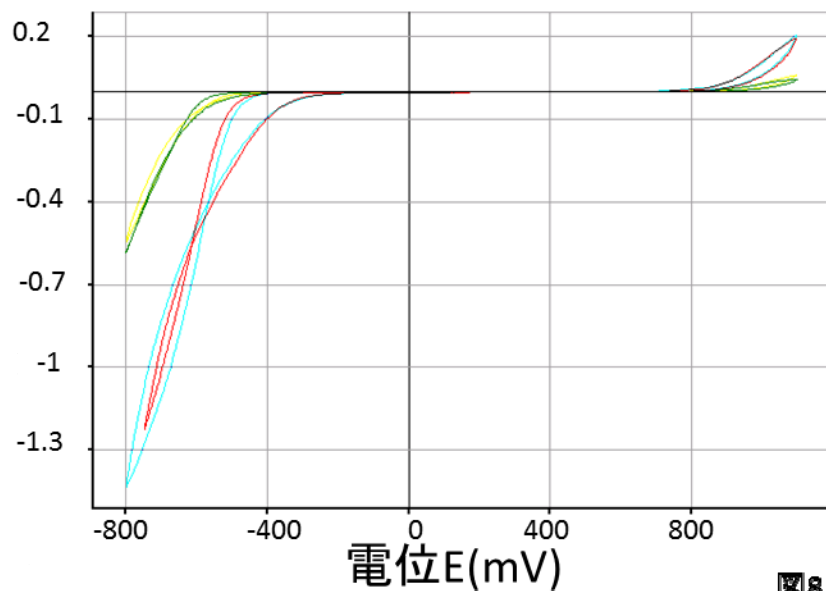
[HNO₃] : 0.02 moldm⁻³
流速 : 0.5cm³/min

<Inの電解析出の検討①>

In in 酸
on GC電極

HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HClO ₄	NaOH
赤	黄	緑	水	青

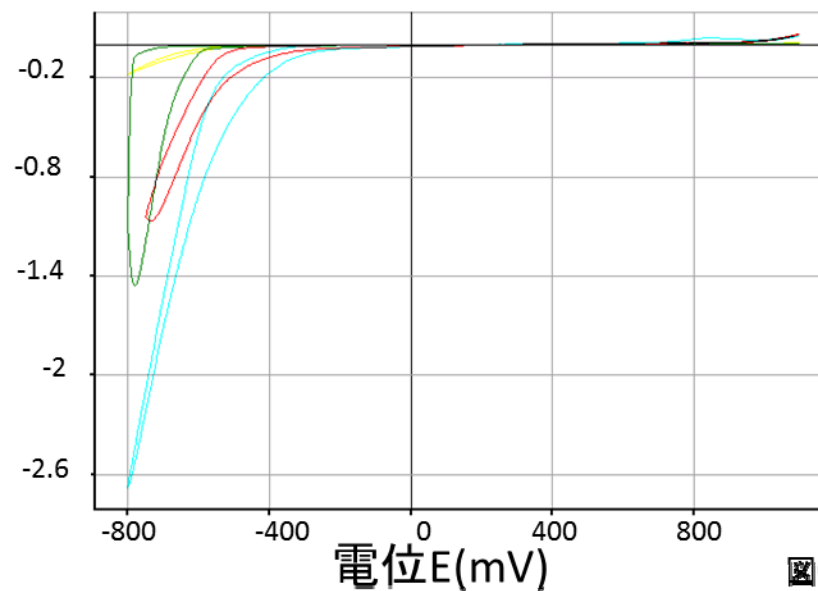
電流I(mA)



条件:In GC電極 酸濃度0.1M

図8

電流I(mA)



条件:In GC電極 酸濃度1M

図9

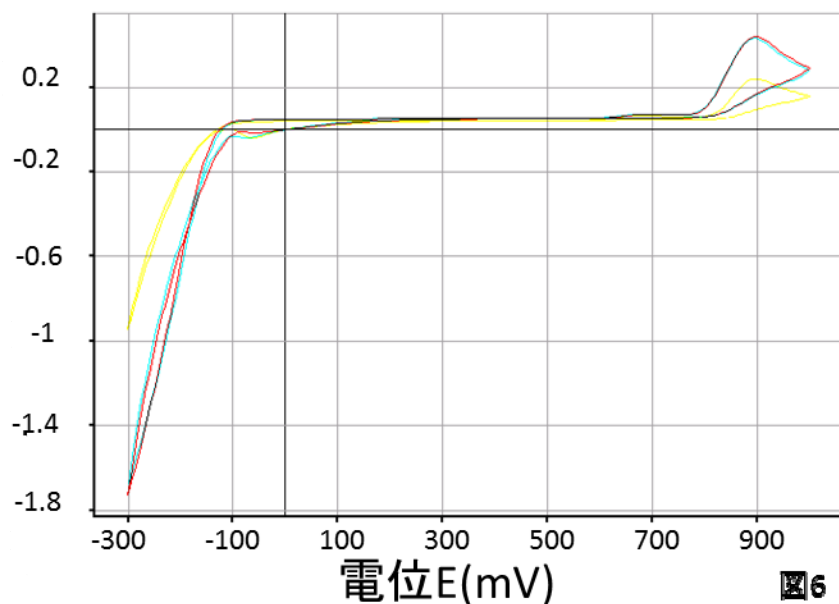
いずれの酸でも酸化・還元による電流が明瞭に観測され、インジウムは酸溶液中で還元析出されることを確認できた。

<Inの電解析出の検討②>

In in 酸
on Au電極

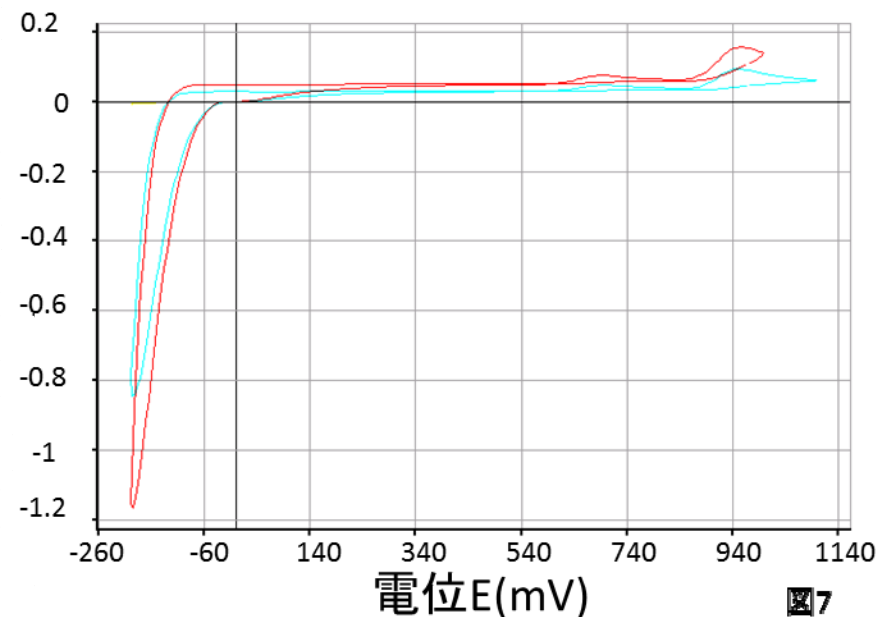
HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HClO ₄	NaOH
赤	黄	緑	水	青

電流I(mA)



条件:In 金電極 酸濃度0.1M

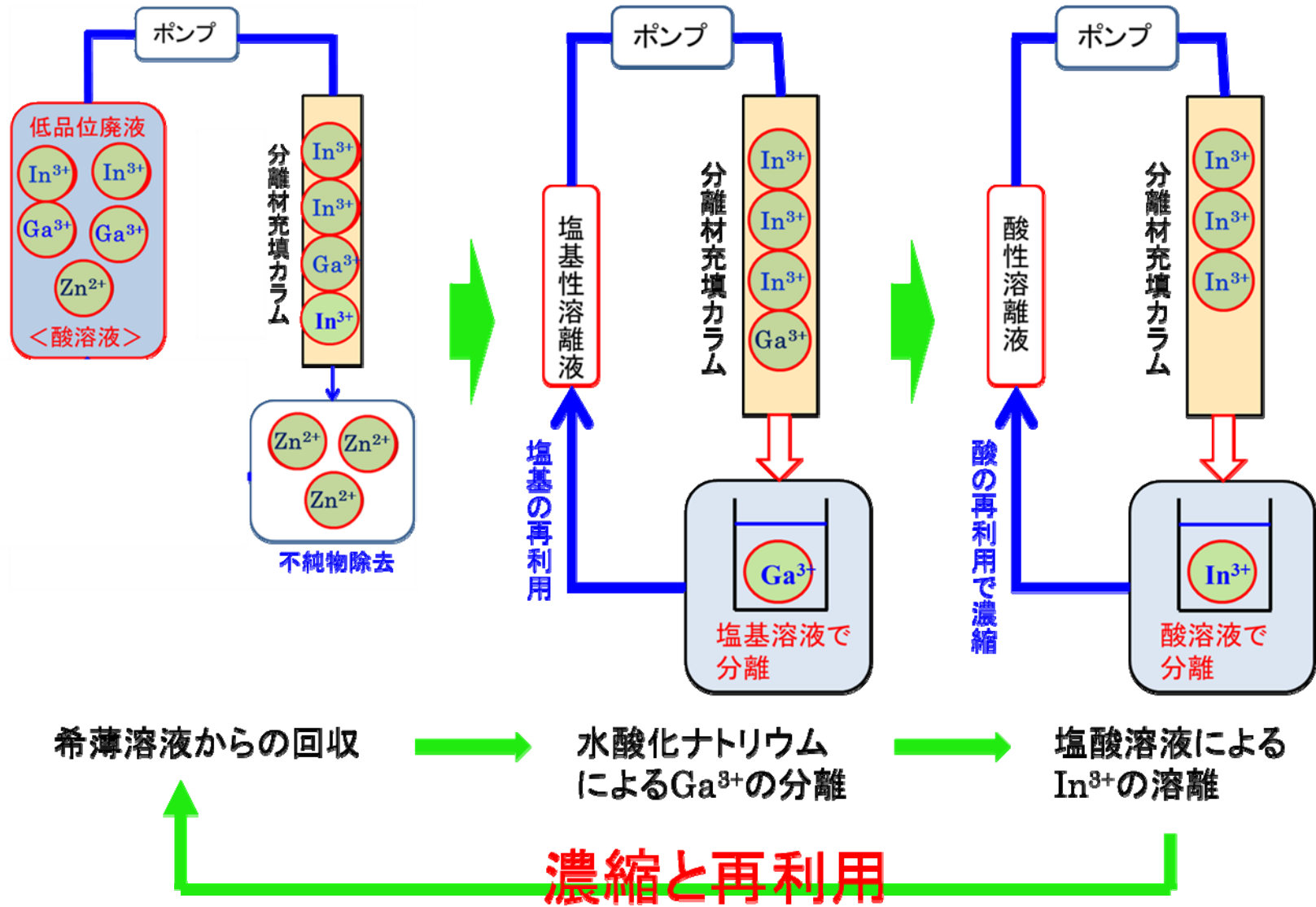
電流I(mA)



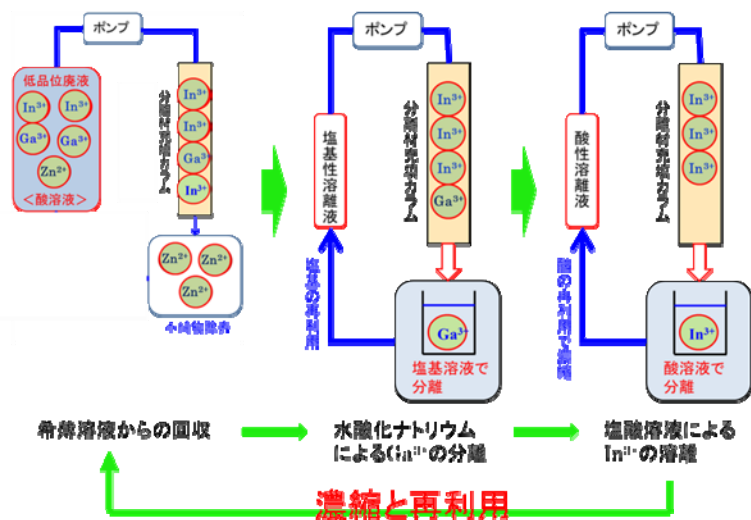
条件:In 金電極 酸濃度1M

Au電極でも同様に酸化・還元電流は認められたが、水素加電圧が小さく負電位側での水素発生が甚大となることや、析出後の酸溶解時に電極が侵されてしまうことなどの理由から、回収のための電極としては金属よりもカーボンの方が優れている

< 溶離液の再利用 >



< 溶離液の再利用と濃縮 >



捕集溶液

Ga³⁺ 5 × 10⁻⁵M

In³⁺ 5 × 10⁻⁵M

100cm³を流速1.0cm³/minで捕集

交換容量

1.5m eq/kg

溶離液

Ga³⁺ 0.1M NaOH 0.5cm³/min

500cm³

In³⁺ 0.2M HNO₃ 0.5cm³/min

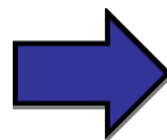
250cm³

	溶出物質/10 ⁻⁶ mol		
	1回	2回	3回
Ga ³⁺	0.6	1.1	1.5
In ³⁺	0.6	1.3	1.7

※捕集材:8g

カラム長: 12cm, カラム内径:1cm

Ga³⁺: 500cm³, In³⁺: 250cm³



Ga³⁺: 1.5 × 10⁻⁴ moldm⁻³

In³⁺: 1.7 × 10⁻⁴ moldm⁻³



電解析出

<電解析出>

高濃度試料 $1.0 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$
Inの析出回収の確認
低濃度試料 $1.0 \times 10^{-4} \text{ moldm}^{-3}$
溶離液想定濃度で電解析出の確認
試料 $1.0 \times 10^{-4} \text{ moldm}^{-3}$

	Inの析出量
高濃度試料	$1.1 \times 10^{-8} \text{ mol}$
試料	$1.8 \times 10^{-8} \text{ mol}$

電解条件

高濃度試料 -0.8V 5時間電解
低濃度試料 -0.8V 20時間電解
試料 -1.3V 11時間電解

電極

電解A, B グラッシーカーボン電極
試料 多孔性カーボン電極

電解後の析出量確認

濃硝酸で溶解後ICPで測定

実用化に向けて

濃縮率の向上
充填量の増加
電極面積を大きくする
電解時間を長くする
溶液を攪拌する

<今後の課題>

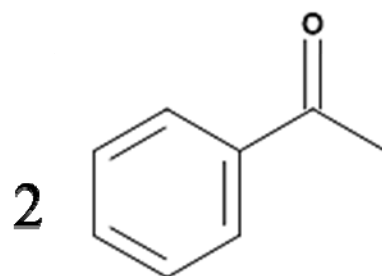
- ①イオン交換分離材の合成
- ②分離ユニットの作成
- ③ In^{3+} の希薄酸性溶液からの回収
- ④溶離液の再利用
- ⑤Inの電解



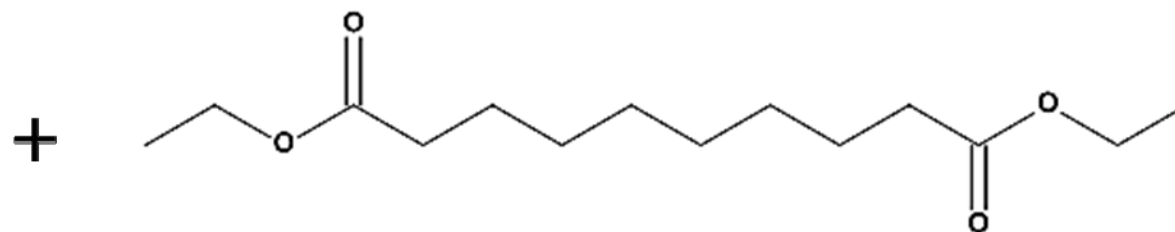
今後の課題

- (a) 交換容量の増加
 - (b) 新規抽出試薬の探索
(本申請の成果として特許申請中)
 - (c) Inの濃縮率の増加または2段階濃縮
- In回収の問題点
- (a) In価格の下落(800\$/kg→200\$/kg)

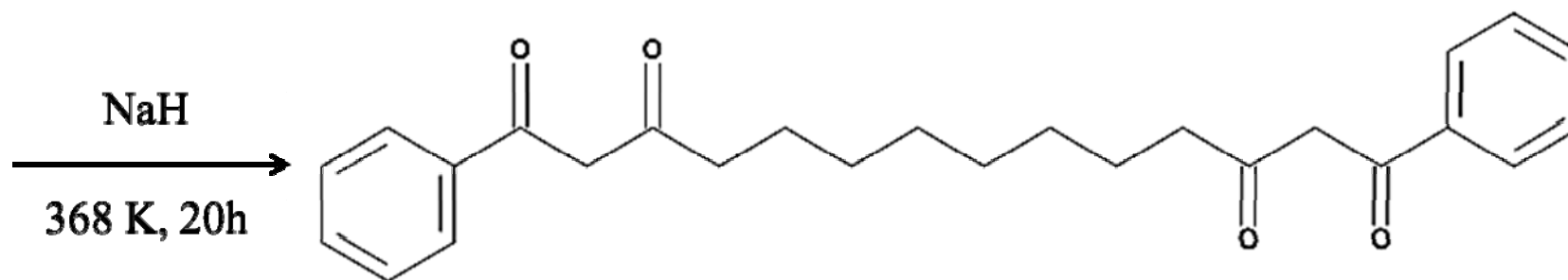
<新規分離材の合成>



acetophenone

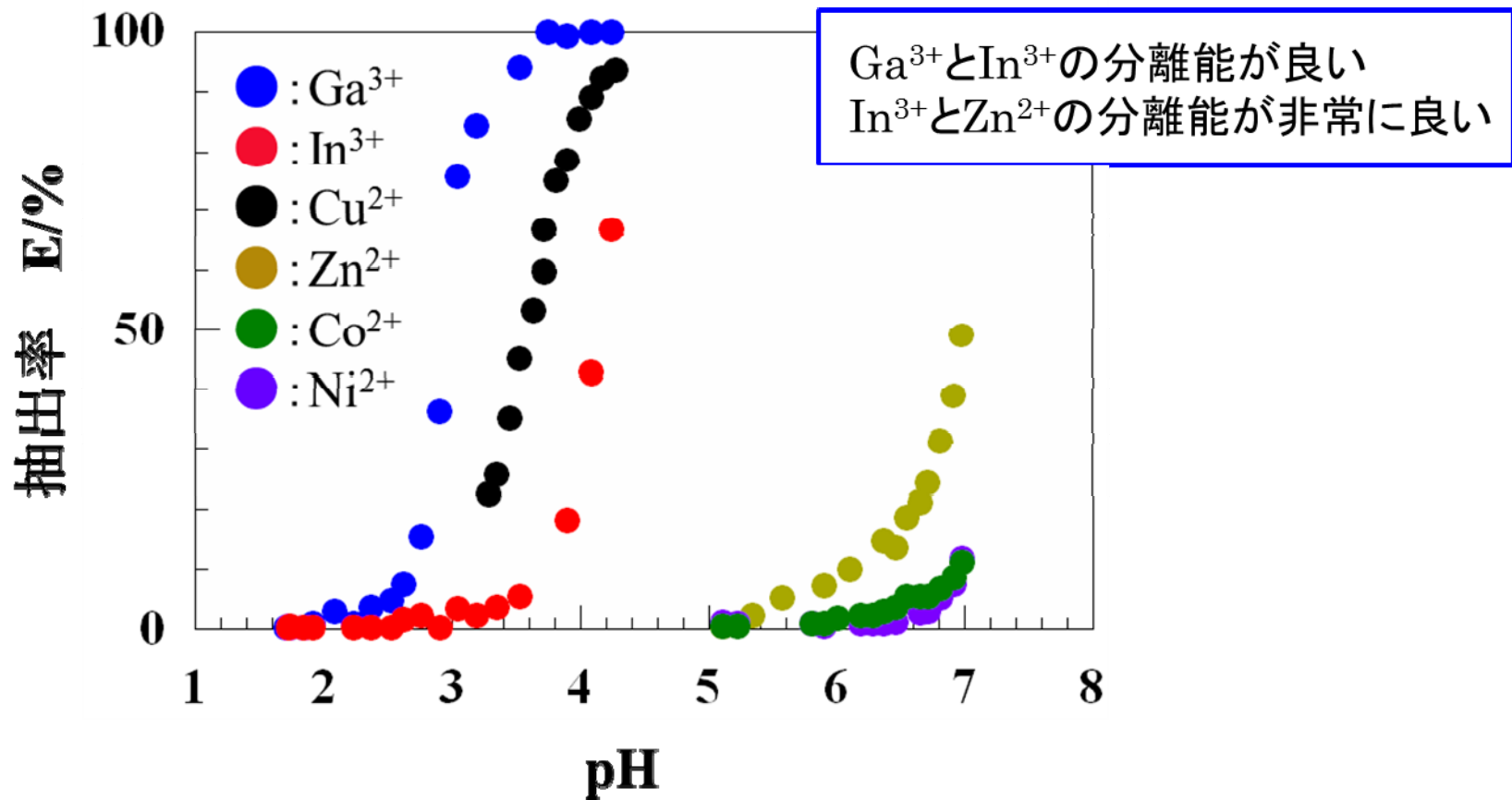


diethyl sebacate

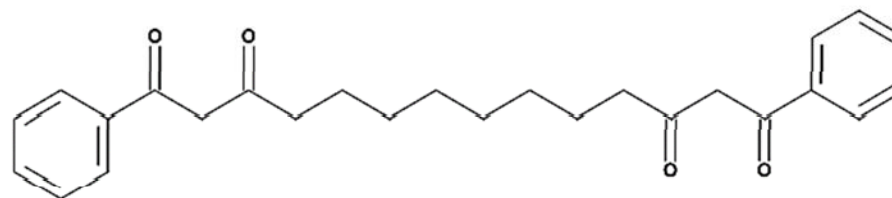


1,14-diphenyltetradecane-1,3,12,14-tetraone : H₂L

H₂Lの合成スキーム



[Mⁿ⁺] : 1.0 × 10⁻⁴ moldm⁻³
 [NaClO₄] : 0.1 moldm⁻³
 [Buffer] : 1.0 × 10⁻² moldm⁻³
 [H₂L] : 1.0 × 10⁻² moldm⁻³
 Solvent : ジクロロエタン



特許出願
 金属イオンを分離することのできる配位子とそれを用いた分離材
 梶山啓人・國仙久雄・吉原伸敏 特願2017-015919
 提出日 平成29年1月31日

< 研究成果の発表状況 >

査読付論文

- 1) “Synthesis of metal ion adsorbent from banana fibers and its adsorption properties to rare metal ions”
Tetsuto KAJIYAMA, Shohei SAKAI, Jun INOUE, Toru YOSHINO, Satoshi OHMURO, Kensuke ARAI and Hisao KOKUSEN,
Journal of Ion Exchange, 27, 57-62 (2016)
- 2) “Study of adsorption behavior of cesium and strontium ions with banana fiber adsorbent”, Tetsuto KAJIYAMA and Hisao KOKUSEN,
Journal of Ion Exchange 27, 8-12 (2016)
- 3) “溶媒抽出用試薬を導入した新規キレート分離材の合成”, *Journal of Ion Exchange* 26, 1-8 (2015)
- 4) “Adsorption Properties of Modified Banana Fiber to Transition Metal Ions”, Tetsuto KAJIYAMA, Shohei SAKAI, Jun INOUE, Hisao KOKUSEN, *Journal of Ion Exchange* 25, 155-159 (2014)

口頭発表 (学会等)

- 1) H₂bbpenを用いたGa³⁺とIn³⁺の抽出機構, 國仙久雄、河野里穂、牧野里美、大室智史、和賀井孝、荒井健介、梶山哲人,
第26回溶媒抽出討論会
- 2) バナナ繊維を用いたセシウムとストロンチウムイオンの吸着における共存金属イオンの影響, 第32回イオン交換研究発表会
- 3) ADSORPTION OF INDIUM AND GALLIUM ON BANANA FIBRE, Tetsuto KAJIYAMA, Shohei SAKAI, Jun INOUE, Hisao KOKUSEN, IEX2016 International Conference on Ion Exchange
- 4) “Electrocapillary Curves at the Polarized Nitrobenzene/Electrolyzed Alkaline Water Interface”, Kensuke ARAI, Yu AKIBA, Masahiro OKAJIMA, Mitsuo IKEDA, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., (2015)
- 5) 「金電極上におけるガリウムおよびインジウムのサイクリックボルタンメトリー」
宮沢駿、梶山哲人、國仙久雄、荒井健介、日本薬学会第136年会、於横浜、(2016)
- 6) 「Plastic Formed Carbon塗布電極の作成とサイクリックボルタンメトリーへの応用」
岡本実優、荒井健介、日本薬学会第136年会、於横浜、(2016)
- 7) “Adsorption properties of banana fiber to metal ions”, Tetsuto Kajiyama, Kensuke ARAI and Hisao Kokusen, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A., (2015)
- 8) 「溶媒抽出用試薬を表面修飾した分離材によるGaとInの捕集挙動」
國仙久雄、牧野里美、和賀井孝、日本分析化学会第64年会招待講演、福岡市、(2015)

出願特許

- 1) 金属イオンを分離することのできる配位子とそれを用いた分離材
梶山哲人・國仙久雄・吉原伸敏 特願2017-015919
提出日 平成29年1月31日