

高い吸着力と選択性を持つレアメタル吸着剤を開発

～スポーク状のナノ細孔作成で実現。都市鉱山開発の促進に道～

配布日時：平成 27 年 12 月 7 日午前 11 時
国立研究開発法人 物質・材料研究機構

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）元素戦略材料センター資源循環設計グループの Sherif El-Safty（シェリフ・エル・サフティ）主席研究員は、電子基板やリチウムイオン電池の溶解処理溶液に極微量だけ含まれるパラジウム、コバルトなどのレアメタルや、金、銀などの貴金属を、目的の金属だけ高感度に検出し、取り出す技術を開発しました。
2. 本研究グループが開発してきたナノスケールの細孔を持つ吸着剤（HOM 吸着剤^{*注1}）を改良し、細孔を四方八方に伸びる三次元のスポーク状の空隙構造^{*注2}にすることにより、本技術を実現しました。従来の吸着剤においても、細孔の内壁を、目的イオンと選択的に反応する官能基^{*注3}を持つ物質で覆うことで、目的としたイオンのみを選択的に吸着できました。しかし今回、空隙の構造をスポーク状にすることによって、内部表面積が増大し、1ppm (0.0001%) 以下のレアメタルも敏感に吸着できるようになりました。
3. 電子基板やリチウムイオン電池を酸などで溶解処理した溶液には多様な金属イオンが混在していますが、本吸着材を用いて一度処理するだけで、金、銀、パラジウム、コバルトという目的の金属を、それぞれ 95%以上の精度で別々に抽出することができました。また、スポーク状にしたことで細孔と官能基を持つ物質との結合も強くなって耐久性が上がり、逆抽出のプロセスによる吸着剤の再使用が繰り返し可能となります。
4. レアメタルの多くは、電子材料として用いる際、高度な不純物の管理が求められています。今回開発された技術により取り出されたレアメタルは高純度で、電子材料用原料のリサイクルを可能にし、都市鉱山開発を促進することができます。
5. この成果は、Journal of Visualized Experiments にて 2015 年 11 月 30 日にオンライン掲載されました。

1. 研究の背景

近年、製品中に使用されている金属などをリサイクルして資源として利用する、いわゆる都市鉱山の活用について世界的に注目が集まっています。特に 2010 年に起きたレアアース問題を契機に、戦略的な物質であるレアメタルや貴金属の安定確保の有力な手段の一つとしても、都市鉱山の活用が必須となっていることが認識されるようになってきました。

レアメタルや貴金属といった希少な金属の中でも、特にリサイクルの必要性が高いものとして、小型家電製品の中に多く含まれる金、銀、パラジウムや、リチウムイオン電池の電極に含まれるコバルトなどが挙げられます。しかし、これらの金属は鉄やアルミとは異なり、一度に大量の処理ができるほどの量が集まらず、一つ一つの成分の濃度も著しく低いという問題がありました。また、ハイテク用の素材としてのリサイクルを考えると、たとえば金の中にごく微量の銀が残留していても電子材料の性能が大きく劣化するなど、厳しい不純物管理が要求されます。そこで、多数の金属イオンが混在した溶液から、ごく微量にしか存在しない目的の金属イオンのみを選択的に取り出すことのできる技術が必要とされていました。

2. 研究内容と成果

今回の研究では、これまで本研究グループがヒ素、セシウム、ストロンチウムの吸着材として開発してきた高秩序メソポーラス物質 (HOM) の技術を元に、高い吸着力と選択性を併せ持つレアメタル抽出技術を開発しました。

今回、HOM の細孔構造を、三次元スポーク状空隙構造という、三次元で四方八方にのびるスポーク状に形成させることに成功しました (図 1)。これまでの HOM も秩序正しい細孔を持つものはありましたが、例えば網の目状の場合、角の部分で乱れを伴うなど不安定な部分がありました。しかし、三次元スポーク状の構造は、表面積が大きいだけでなく、内壁が連続的に変化するため内部の原子が安定した均一な状態となるので、内壁の表面に抽出したいイオンに反応する特定の官能物質を強く高密度で付着させることができます。その結果、レアメタルの選択抽出反応を促進させることが可能となり、さらには繰り返しの安定性を得ることができました。

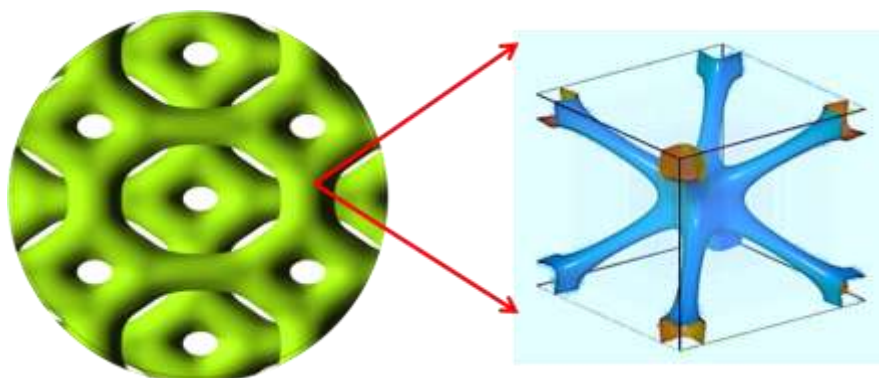


図 1 : 三次元スポーク状空隙構造の模式図

次に、今回開発した技術を用いて、実在の電子基板およびリチウムイオン電池を溶解した溶液から金、銀、パラジウム、それにコバルトを取り出す実験を行いました。図2にパラジウムを取り出した方法を示します。

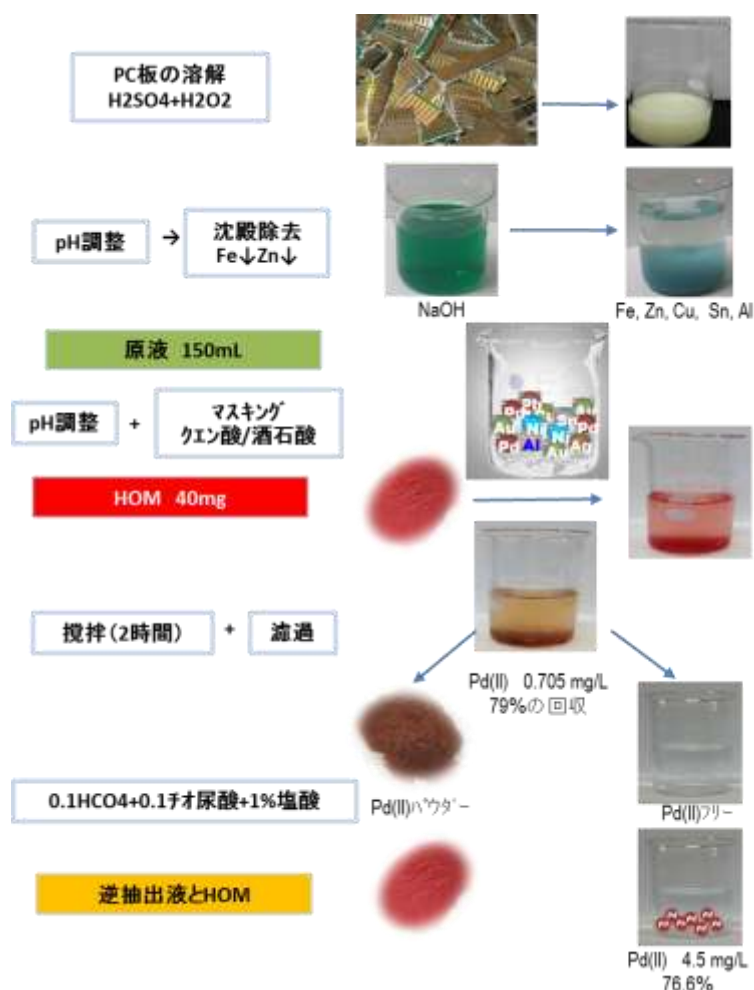


図2：今回開発した技術を用いてパラジウムを取り出した際の手順

電子基板を溶解して処理した液（原液）には、金が 0.35ppm、銀が 0.23ppm、パラジウムが 0.119ppm と極微量だけ存在しますが、同時に銅やニッケル、鉄やアルミも残っていました。また、リチウムイオン電池の場合には、コバルトが 1.75ppm 含まれていましたが、その他にニッケル、マンガンなども残っていました。この溶液を処理したのち、目的の金属イオンに反応する官能基を持った物質を細孔内部に付着させた HOM を 40mg 投入し、室温で 2 時間攪拌して濾過しました。さらに、濾過された HOM と目的イオンとを塩酸系の溶液を使って分離させ、溶液中に目的イオンを取り出す逆抽出を行いました。

金、パラジウム、コバルトを抽出した際の濃度の変化を図3に示します。高い選択制とともに、たった一回の操作で、原液で 1ppm 以下の金、パラジウム、さらには数 ppm のコバルトが 70% 近く回収されています。さらに、HOM に吸着された金属は、95%を越える割合で HOM と分離することができ、目的の金属を選択的に抽出することができました。

また、目的イオンが最も低い場合での検出限界を調べたところ、金で 0.0006ppm、コバルトで 0.0005ppm、パラジウムでは 0.00019ppm という結果となり、非常に希薄な溶液から目的の金属イオンを検出し、抽出可能であることが分かりました。抽出、逆抽出の繰り返しによる劣化についても検討した結果、抽出能力が初期の 90%に落ちるまでに 8 回の繰り返し使用が可能であるなど、高い耐久性も確認されました。

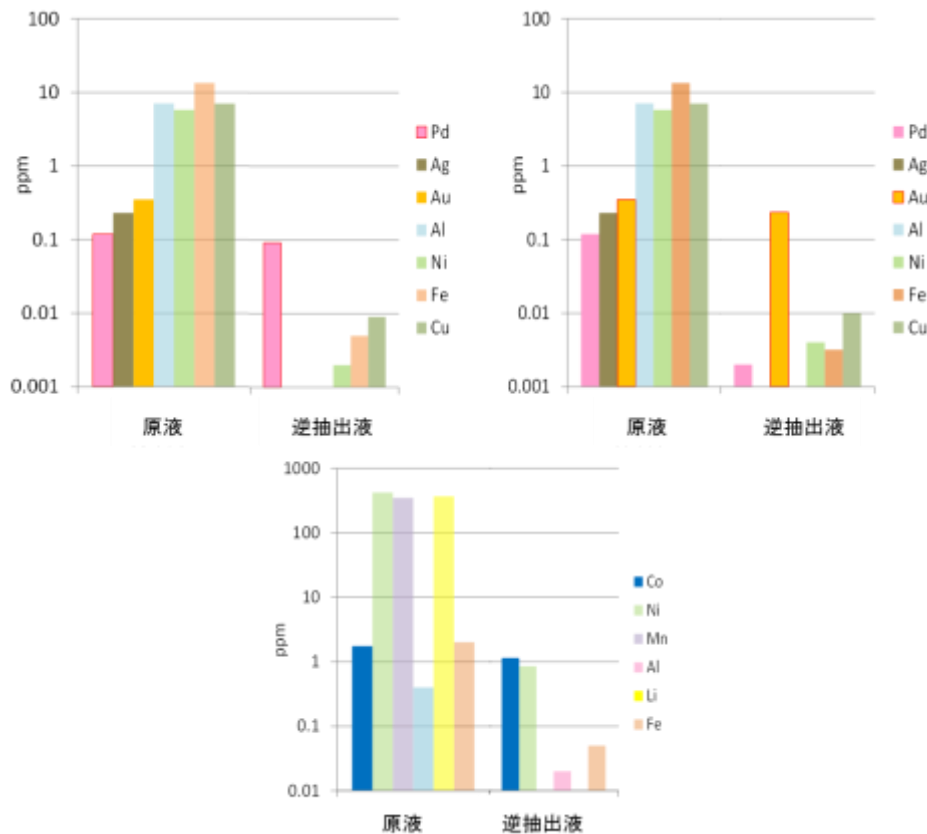


図 3：原液中の濃度と逆抽出後の溶液中の濃度の比較。縦軸の濃度は対数表示。
左上はパラジウム、右上は金、下がコバルトを抽出した結果。

3. 今後の展開

今回の研究では、電子基板やリチウムイオン電池でのリサイクルの必要性の高い、金、銀、パラジウム、コバルトに限って、三次元スポーク状空隙構造を持つ HOM の作製技術を適応しましたが、他のレアメタルや貴金属に対しても適用可能であり、その対象を広げていく予定です。

これまでのレアメタルの抽出は、目的物の抽出に主眼を置いて不純物管理には関心が薄かったため、選択性はあまり問題とされていませんでした。その結果、得られたレアメタルは不純物が混ざったまま利用するしかなく、ハイテク原料に使うことができなかったのですが、この HOM により、ハイテク製品のレアメタルを同じハイテク製品の原料に戻すファインケミカル・リサイクルが可能となります。さらに、イオン液体やクラウンエーテルなど、選択的抽出剤となりうる他の物質と比べて製法が簡単で量産の可能性も高いため、吸着素材の開発にとどまらず、高選択

性、高感受性が要求されるファインケミカル・リサイクルの実用化のシステムでの利用の道を探っていきたいと考えています。

用語の説明

1) HOM 吸着剤

高秩序メソポーラス構造物質 (High Ordered Meso-porous monolith) でできた吸着剤。HOM とは一見均質なシリカやアルミナなどの複合酸化物の内部にナノオーダーの細孔を持つ物質であり、細孔の表面積を極めて大きくすることができる。そのため、表面そのものや、表面に塗布された官能物質が効果的にイオンと反応して、吸着することができる。また、目的のイオンに選択的に反応する官能物質を使用することで、高い選択性が実現可能となる。

2) 三次元スポーク状空隙構造 (3D array of nano-pores interconnected by spoke-like tunnel)

今回開発された HOM の特長的な空隙構造。周期的な局面で表面エネルギーを最小とするジャイロイド(gyroid)と呼ばれる曲面をつなぐように、空隙が車輪のスポークを三次元にしたように中心から四方八方に伸びてつながっている (図 1 参照)。この構造を作ることによって空隙がつくる表面積が $500-1000\text{m}^2/\text{g}$ と非常に大きくできる。さらにこれまでの空隙では、アリの巣のように曲がりくねったトンネルの集まりになることも多かったが、この三次元スポーク状の構造の空隙はジャイロイド曲面の低い表面エネルギーに対応し、空隙の内壁の原子がきちんと配列されるために活性度を大きく上げることができる。なお、この構造はケイ素の酸化物だけでなく、アルミニウムの酸化物やそれらの複合酸化物でも作ることができる。

3) 官能基

ある目的のイオンと反応するなど特殊な化学反応を起こすために組み合わせさせた原子のユニット。単独の分子として作用する場合もあるが、多くは他の物質や分子の表面に形成され、あたかもその固着物質が反応を起こしているかのように振舞わせる。

【問い合わせ先】

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

元素戦略材料センター 資源循環設計グループ 主席研究員

Sherif El-Safty (シェリフ・エル・サフティ)

TEL 029-859-2135 (日本語 秘書 029-851-3354 内線:3858)

日本語対応

元素戦略材料センター 特命研究員

原田 幸明

TEL 029-859-2602

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 企画部門 広報室

TEL 029-859-2026 FAX 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp