

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K00632

研究課題名(和文) 金属エネルギー資源を産出可能なグラフト高分子吸着材の開発

研究課題名(英文) Development of fibrous adsorbent synthesized by radiation-induced graft polymerization for rare earth recovery

研究代表者

保科 宏行 (Hoshina, Hiroyuki)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員

研究者番号：60446416

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、レアアースに高い親和性を持つ抽出剤を、放射線グラフト重合技術により繊維状高分子基材に担持させることにより、高い吸着性能を有する繊維状金属吸着材の開発に成功した。開発した吸着材は、吸着基として(2-エチルヘキシル)ホスホン酸2-エチルヘキシルを有しており、酸性条件下においてレアアースであるスカンジウムやジスプロシウムに対して高い吸着容量と吸着選択性を示した。また、抽出剤を担持するための足場として、炭素数が18のアルキル基を有するメタクリル酸オクタデシルをグラフト鎖として導入することで、抽出剤の担持安定性が向上するため、吸着材の繰り返し利用が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究における高分子基材への抽出剤の担持方法は、放射線グラフト重合と疎水性相互作用とを相補的に組み合わせた担持方法であるため、分子構造が異なる様々な抽出剤にも応用展開が可能であり、多種多様な金属吸着材の創出に繋がることから学術的意義は大きい。また、抽出剤を付与した吸着材は夾雑金属が共存する条件においても、目的とする金属を選択的に吸着できることから、都市鉱山や環境水からのレアアース回収への適用が可能であり、金属資源の産出に繋がる成果であることから社会的に大きな意義がある。

研究成果の概要(英文)：A fibrous adsorbent containing 2-ethylhexyl hydrogen-2-ethylhexylphosphonate (EHEP), a solvent extractant with a high affinity for rare earth for their efficient recovery. The adsorbent was synthesized by introducing methacrylate monomers with long alkyl chain onto non-woven fabric with radiation induced graft polymerization and the subsequent loading of EHEP by hydrophobic interactions. The adsorbent showed high adsorption capacity and selectivity for rare earths such as scandium and dysprosium, under acidic conditions. In addition, by introducing octadecyl methacrylate having long alkyl chains as the graft chain, the extractant could be loaded in a stable state and can therefore be used repeatedly.

研究分野：放射線高分子化学

キーワード：金属吸着材 レアアース 抽出剤 放射線グラフト重合 繊維状不織布 資源回収

## 1. 研究開始当初の背景

近年のハイテク産業に欠かせないレアアースは、特定の国に偏在しているため、限られた一部の国からの輸入に頼わざるを得ない状況が続いている。そのため、レアアースを安定供給可能な新たな供給源の開拓が切望されている。一方、温泉水には多くの有価金属が溶け込んでおり、ほぼ無尽蔵に湧出することから新たな金属供給源として注目されている。これまで、レアアースを対象とした様々な吸着材が開発されており、特にレアアースとの親和性が高いリン酸基を有する吸着材に関する研究が数多く進められてきた。しかし、既存の吸着材では吸着選択性が低いため、レアアースと同時に共存金属を吸着してしまう。特に温泉水中には高濃度で多くの金属が共存しているため、レアアースだけを選択的に吸着することが非常に困難であり、これが溶存レアアースの資源化に大きな障害となっている。そこで、レアアースに対して高い選択性を持つことが知られている長鎖アルキル基を構造内に持つ金属抽出剤に着目し、放射線グラフト重合を活用して、この抽出剤を吸着基として導入することで、高い吸着選択性を有する繊維状吸着材を開発し、温泉水等の環境水からレアアースを効率的に捕集し、資源化することを目指した。

## 2. 研究の目的

本研究では、放射線グラフト重合によりアルキル基を有する高分子鎖（グラフト鎖）を繊維状高分子基材に導入した後、グラフト鎖のアルキル基と抽出剤が持つアルキル基間の疎水性相互作用を活用して抽出剤を担持させることで、ハイテク産業に欠かせない金属資源であるレアアースを選択的に捕集可能な繊維状吸着材を開発することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 吸着材の合成

金属吸着材の合成では、比表面積が大きく水との接触効率が高いポリエチレン製の繊維状不織布を基材に用いた。この繊維状不織布に放射線グラフト重合及び化学修飾処理を施すことで、抽出剤である 2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル (EHEP) を吸着基として付与し、EHEP 担持吸着材を合成した。図 1 に吸着材の合成スキームを示す。繊維状不織布をポリエチレン製の袋に入れた後、窒素ガスを用いて袋内を脱酸素化した状態で電子線を 10~300 kGy 照射し、反応開始点となるラジカルを生成させた。次に、異なる長さのアルキル基を有する 4 種類のメタクリル酸モノマー（アルキル鎖長：C<sub>4</sub>~C<sub>18</sub>）溶液中に、照射した不織布を浸漬させて、40 及び 60°C で 15~180 分間反応させてアルキル基を導入した。最後に、グラフト重合により導入したアルキル基と EHEP が持つアルキル基の疎水性相互作用により EHEP を担持させることにより EHEP 担持吸着材を合成した。

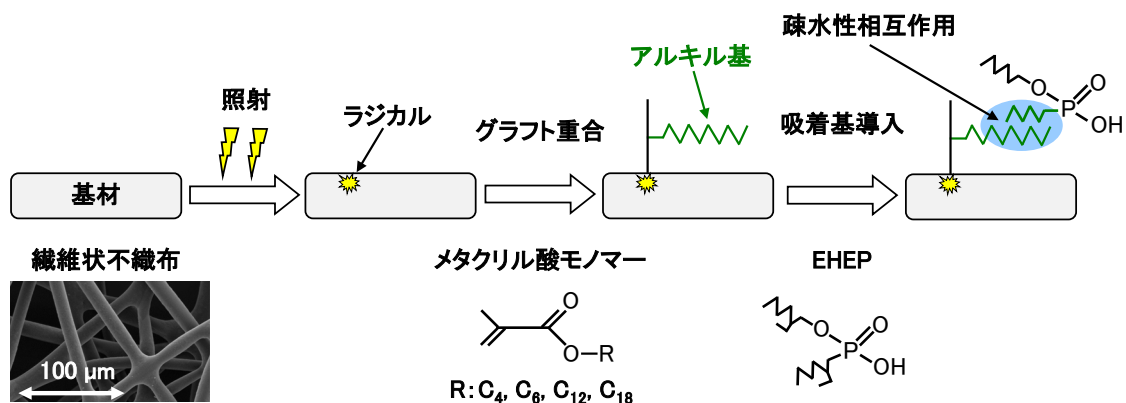


図 1 EHEP 担持吸着材の合成スキーム

### (2) EHEP 担持吸着材の吸着特性評価

合成した EHEP 担持吸着材は、バッチ及びカラム吸着試験により吸着特性を評価した。バッチ試験では、ジスプロシウム (Dy) 及びネオジム (Nd) が各 100 mg/L の濃度で共存する pH 2 の水溶液 50 mL に 2 cm×2 cm に切り出した EHEP 担持吸着材を浸漬させて、25°C で 3 時間振とうした後、吸着試験前後の溶液中の金属濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) で測定することで吸着特性を評価した。また、吸着材の再利用を検討するため、吸着試験後に 50 mL の 1 mol/L 塩酸水溶液に吸着材を浸漬させて金属を溶離させた後、1 回目の吸着試験と同じ条件で再吸着試験を行った。カラム吸着試験では、内径 7.0 mm の円筒状カラムに吸着材を 0.2

cm<sup>3</sup> 充填した後、Dy、Nd 混合溶液（100 mg/L、pH 2）を空間速度（Space Velocity: SV）100 h<sup>-1</sup> で通液させた。カラム出口から流出する溶液を一定時間毎に採取し、ICP-OES で金属濃度を測定することで吸着特性を評価した。吸着試験後、1 mol/L の塩酸水溶液を SV 100 h<sup>-1</sup> で通液させて吸着した金属を溶離させた後、1 回目の吸着試験と同条件にて再吸着試験を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 吸着材の合成

吸着材は、長鎖アルキル基を有するメタクリル酸モノマーをグラフト重合により基材に導入した後、グラフトしたアルキル鎖との疎水性相互作用により EHEP を吸着基として担持することで合成した。グラフト鎖中のアルキル鎖長が吸着性能及び吸着基の担持安定性に及ぼす影響を調べるため、長さが異なるアルキル基を有する 4 種のメタクリル酸モノマーを用いてグラフト重合を行った。合成条件を最適化することで、グラフト重合材に導入するアルキル基の密度を、グラフト重合材 1 g あたり 2 mmol 程度に調整した。アルキル鎖の直鎖が C=4 のメタクリル酸ブチル (BMA) を用いた重合では、基材に 10 kGy 照射した後、BMA と界面活性剤である Tween20、水を混合させたエマルジョン溶液（5% BMA、0.5% Tween20）に 40°C で 15 分間浸漬させることで 2.4 mmol-BMA/g のグラフト重合材を得た。メタクリル酸ヘキシル (HMA、C=6) の重合では、10 kGy 照射した後、5% HMA エマルジョン溶液中（0.5% Tween20）にて、60°C で 30 分間重合させて、2.2 mmol-HMA/g の重合材を得た。メタクリル酸ドデシル (DMA、C=12) の重合では、300 kGy 照射した基材を、5% DMA エマルジョン溶液（0.5% Tween20）に 60°C で 180 分間浸漬させることで 2.0 mmol-DMA/g の重合材を得た。DMA はアルキル鎖が長く、立体障害により重合効率が低下することから、高線量で重合を行った。メタクリル酸オクタデシル (OMA、C=18) を用いた重合では、反応溶液である 5% OMA 溶液（0.5% Tween20）にメタノールを加えて、基材と溶液との親和性を向上させることで、線量 100 kGy、反応温度 60°C、反応時間 120 分間の重合条件で 2.0 mmol-OMA/g の重合材を得た。BMA、HMA、DMA 及び OMA を導入したグラフト重合材の表面特性について接触角計を用いて評価した結果を図 2 に示す。導入したアルキル鎖が長くなると共に接触角が大きくなる傾向を示し、アルキル鎖が最も長い OMA 重合材の接触角が最も大きかったことから、最も高い疎水性を有することが示唆された。以上の結果から、最も高い疎水性を有する OMA 重合材は、強い疎水性相互作用により、EHEP をより強固に担持できると推測される。

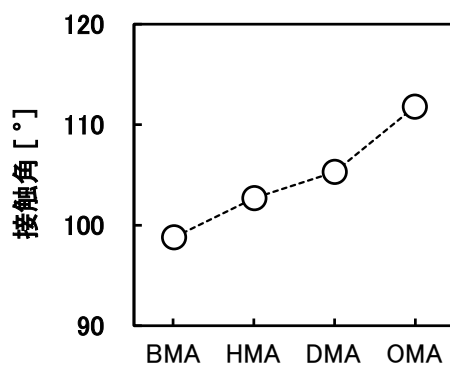


図 2 アルキル基を導入したグラフト重合材の接触角

得られた 4 種類のグラフト重合材に、EHEP/エタノール溶液を EHEP 導入量が 1 mmol/g になるよう滴下した後、エタノールを揮発させることで、EHEP 担持吸着材を作製した。得られた各吸着材のグラフト重合条件、アルキル基密度、EHEP 密度を表 1 に示す。

表 1 EHEP 担持吸着材の合成条件及び EHEP 密度

モノマー	グラフト重合条件						EHEP 密度 [mmol/g]
	線量 [kGy]	モノマー濃度 [%]	溶媒	温度 [°C]	時間 [分]	アルキル基密度 [mmol/g]	
メタクリル酸ブチル(BMA)	10	5	水	40	15	2.39	1.24
メタクリル酸ヘキシル (HMA)	10	5	水	60	30	2.24	1.26
メタクリル酸ドデシル (DMA)	300	5	水	60	180	1.99	1.24
メタクリル酸オクタデシル (OMA)	100	5	水/メタノール	60	120	2.03	1.22

##### (2) EHEP 担持吸着材の吸着特性評価

合成した 4 種類の EHEP 担持吸着材を用いてバッチ吸着試験を行い Dy 及び Nd に対する吸着特性を評価した。また、1 mol/L 塩酸水溶液を用いて吸着した Dy、Nd を溶離した後、再吸着試験を行い吸着材の耐久性を評価した。結果を図 3 に示す。1 回目の吸着試験では、全ての吸着材が Dy に対して吸着材 1 g あたり 25 mg 以上の高い吸着量を示した。一方、Nd の吸着量は全ての吸着材において 1 mg/g 以下であったことから、Dy に対して高い親和性を有する EHEP の特性を保持した状態で吸着基として担持されていることが明らかになった。再吸着試験において、OMA を足場として導入した吸着材の Dy 吸着量は 25 mg/g であり、1 回目の吸着試験と同等の高い Dy 吸着量を保持した。一方、BMA、HMA、DMA、を導入した吸着材の Dy 吸着量は、1 回目

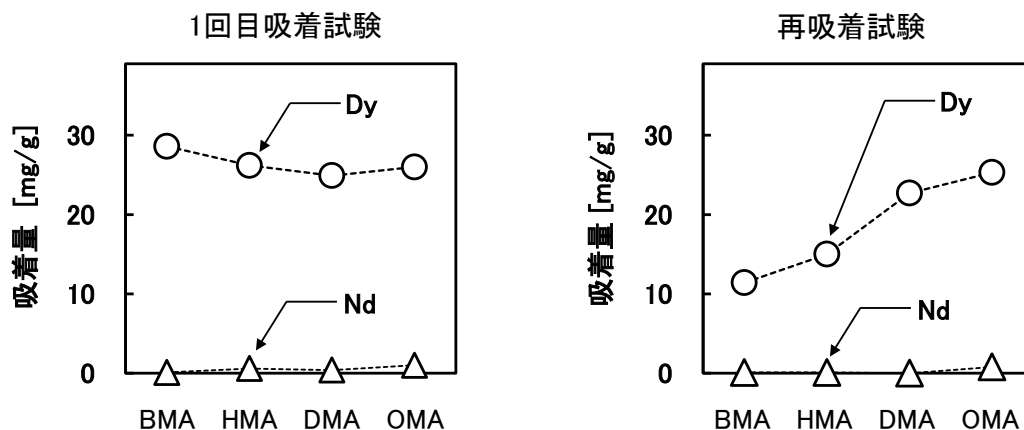


図3 EHEP担持吸着材のDy/Ndバッチ吸着試験結果

吸着試験と比較して低減し、それぞれ 11、15、23 mg/g だった。Dy 吸着量の低減は、担持されていた EHEP が吸着試験及び溶離試験において脱離したことが原因と考えられる。そのため、最も長いアルキル鎖を有する OMA は、強い疎水性相互作用により、EHEP を強固に担持できたため、繰り返し吸着においても高い吸着性能を保持できたと考えられる。一方、アルキル鎖長が短いほど疎水性が弱くなるため、EHEP の脱離量が増加し、再吸着試験における Dy 吸着量が著しく低減した。これらの結果から、カラム吸着試験には、アルキル鎖が最も長い OMA をグラフト重合した吸着材を選定した。

カラム試験では、所定のベッドボリューム (Bed Volume : BV) において、カラム出口から流出する溶液中の Dy、Nd 濃度を測定して吸着特性を評価した。ここで、BV はカラムを通液した総流出液量を吸着材体積 (0.2 cm<sup>3</sup>) で割ったものである。結果を図 4 に示す。1 回目の吸着試験では、BV 80 までにカラムを通過した全ての Dy が吸着された。その後、流出液中の Dy 濃度は徐々に上昇し、BV400 において供給濃度 (100 mg/L) と同等である 98 mg/L に達した。この吸着試験における Dy 吸着量は 44 mg/g であった。一方、Nd については BV 40 まではカラムを通過した全ての Nd を吸着したが、その後、流出液中の Nd 濃度は急激に上昇し、BV 144 において供給濃度 (100 mg/L) よりも高い 130 mg/L に達した。これは、通液初期の段階に吸着された Nd が Dy に置き換わったためであり、EHEP 担持吸着材が Dy に対して吸着選択性が高いことを示唆している。1 回目の吸着試験における Nd 吸着量は 4 mg/g であり、Dy 吸着量の 10 分の 1 であった。吸着試験後、1 mol/L 塩酸水溶液をカラムに通液させて、吸着した Dy、Nd を溶離した結果、流出液中の Dy、Nd の最大濃度は、それぞれ 373 mg/L と 38 mg/L であり、Dy と Nd の回収率 (溶離率) はそれぞれ 99% と 98% であったことから、吸着したほぼ全ての Dy、Nd が BV160 以内 (図 4 BV 550~710) で溶離できることがわかった。水でカラム内を洗浄した後、1 回目の吸着試験と同条件にて再吸着試験を行った結果、Dy と Nd の濃度曲線は、1 回目吸着試験と同様の挙動を示した。これらの結果から、長いアルキル基を有する OMA を足場として導入した後、EHEP を強固に担持させることで、吸着材を繰り返し使用した際においても、高い吸着量と選択性を維持できることが明らかになり、レアアース回収のツールとして適用できる見通しを得た。

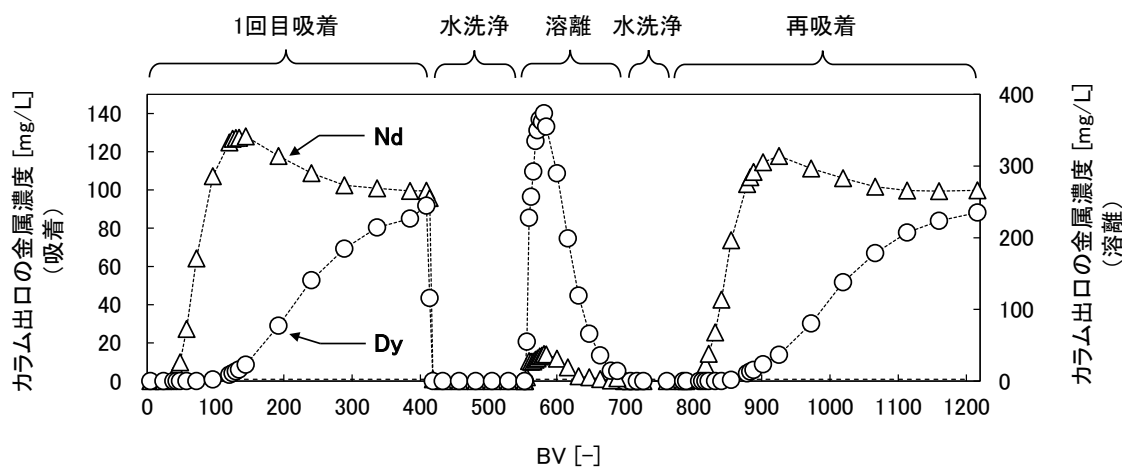


図4 EHEP担持吸着材のDy/Ndカラム吸着試験結果

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hiroyuki Hoshina, Jinhua Chen, Haruyo Amada, Noriaki Seko	4. 巻 12
2. 論文標題 Chain Entanglement of 2-Ethylhexyl Hydrogen-2-Ethylhexylphosphonate into Methacrylate-Grafted Nonwoven Fabrics for Applications in Separation and Recovery of Dy (III) and Nd (III) from Aqueous Solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 polymers	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym12112656	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hiroyuki Hoshina, Jinhua Chen, Haruyo Amada, Noriaki Seko	4. 巻 13
2. 論文標題 Chelating Fabrics Prepared by an Organic Solvent-Free Process for Boron Removal from Water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 polymers	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym13071163	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Hiroyuki Hoshina, Haruyo Amada, Noriaki Seko
2. 発表標題 Development of Adsorbent for Rare Earth Recovery Synthesized by Radiation Graft Polymerization
3. 学会等名 The 10th International Membrane Science and Technology Conference (IMSTEC2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroyuki Hoshina, Jinhua Chen, Yuji Ueki, Noriaki Seko
2. 発表標題 Evaluation of fibrous grafted adsorbent having 2-ethylhexyl hydrogen-2-ethylhexylphosphonate as a functional group
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroyuki Hoshina, Noriaki Seko
2. 発表標題 Performance of Metal Adsorbent Synthesized by Radiation Graft Polymerization
3. 学会等名 Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	瀬古 典明 (Seko Noriaki) (10354953)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・上席研究員  (82502)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------