

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04639

研究課題名(和文) 異種元素を導入したリンケイ酸ナノ多孔体の創成とレアメタルのイオン交換特性

研究課題名(英文) Synthesis of mesoporous phosphosilicate including dissimilar elements and ion-exchange property for minor metal

研究代表者

武井 貴弘 (TAKEI, Takahiro)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：50324182

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、レアメタルイオンの選別抽出可能なイオン交換・吸着材の創成について検討すること、特に、レアメタルを回収可能な新しいイオン交換機能を有するシリカ系多孔体を開発することが目的である。メソ多孔体へのリン酸の複合化については、オルトリン酸を用いた場合で最終的に酸化物P205換算で最大で12mol%程度のリン酸のメソポーラスシリカ(MPS)への導入に成功し、レアアースの吸着量はリン酸がないものと比較して40倍以上の吸着量を示すことを明らかにした。さらに、シリカ源に廃ガラスを用いて第二族元素を導入したMPSの作製にも成功し、第二族元素とレアアースがイオン交換可能であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

いわゆるレアメタルは、地殻中の存在量が比較的少なく、採掘や精錬コストが高いなどの理由で高価である非鉄金属を指す造語であり、これらのレアメタルは、構造材料、光学材料、電池材料、磁性材料、電子材料など多岐に渡って利用されており、現代社会において極めて重要である。そこで、家庭や工場、廃棄場に眠る機器中のレアメタルのリサイクルに利用可能な新しいレアメタルの分離吸着剤の開発を検討した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is the development of silica-based porous hybrid materials with new ion exchange functions capable of recovering rare metals. For the complexation of phosphoric acid with mesoporous materials, when orthophosphoric acid was used, it was finally possible to successfully introduce up to 12 mol% phosphoric acid, calculated as oxide P205, into mesoporous silica (MPS), and it was revealed that the amount of rare earth adsorption was more than 40 times that of the material without phosphoric acid. Furthermore, it was also successful in producing MPS incorporating group II elements using bottle waste glass as the silica source, and it was found that group II elements and rare earths can be ion-exchanged.

研究分野：無機材料工学

キーワード：希土類金属イオン メソポーラスシリカ リンケイ酸 イオン交換 第二族元素

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

いわゆるレアメタルは、地殻中の存在量が比較的少ないこと、あるいは採掘や精錬コストが高いなどの理由で高価である非鉄金属を指す。代表的なレアメタルは第 8 族・11 族以外の遷移金属、ランタノイド、Al 以外の第 13 族、半金属の一部、第 2・5・6 周期の第 1・2 族を指す場合が多い。これらのレアメタルの用途は、構造材料、光学材料、電池材料、磁性材料、電子材料など多岐に渡っており、現代社会において極めて重要な元素である。

我が国は資源に乏しく、レアメタルの大部分は輸入に頼っているが、都市鉱山（家庭や工場、廃棄場に眠る機器）中のレアメタルを利用できれば、我が国はむしろ資源国になりうる。そこで、都市鉱山等の処理によって溶解させたレアメタルを含む水溶液中からの回収を見据え、ナノ多孔体のネットワーク構造中のイオンの拡散を利用した新しいレアメタルの分離吸着剤の開発を行うことができれば、我が国のレアメタル資源に関する大きなサポートになると考え、本研究を提案した。

2. 研究の目的

レアメタルを回収するプロセスを考えると、資源を含む産業廃棄物を酸性溶液等で溶解し、抽出する方法が基本となると考えられる。そこで酸性溶液からレアメタル成分を抽出できる多孔体の作製をすることを目的とした。多孔体としては、結晶質のものと非晶質のものが存在するが、本研究では化学組成の自由度が大きい非晶質のシリカを利用し、そのシリカ壁に異種元素を導入することでレアメタル吸着特性の向上を図った。具体的には、我々の研究グループでは、メソポーラスシリカの細孔表面にリン酸を化学的に修飾する検討や、細孔内にハイドロキシアパタイトを析出させる検討を行ってきた。^{1,2)} その結果、リン酸で表面を修飾することで希土類金属イオンの吸着量は確実に増加したが、一方でリン酸をシリカ表面に修飾することが困難であることが分かった。そこで本研究では、リン酸を表面に修飾するのではなく、シリカネットワーク内に導入することを検討することとした。

また一方で、メソポーラスシリカを用いた検討として第二族元素を導入する検討も行ってきた。この導入した第二族元素と希土類金属イオンとをイオン交換させる検討である。この結果、第二族元素を導入すると確かに希土類金属イオンと交換可能であることが分かった。³⁾ しかしながら一方で、シリカは原料として非常に安価であるが、メソポーラスシリカ合成において比較的高い頻度で用いられるテトラエトキシシランなどの有機シランは高価な薬品となる。さらに、界面活性剤として用いる CTAB も非常に高価な薬品であるため、レアメタル回収においてメソポーラスシリカを使用する障害となる懸念点が出てきた。そこで本研究では、メソポーラスシリカの低コスト化も見据えて、廃棄物である色付き廃びんガラスをシリカソースとして用いた検討についても行った。

導入する元素としては、テトラエトキシシランなどの試薬をシリカソースとして用いた場合は添加物質としてリン酸（オルトリン酸、ピロリン酸）について検討した。また、廃びんガラスをシリカソースとして用いた場合は、添加物質として第二族元素を検討することとした。これらの複合体材料について、主にレアアースの吸脱着について検討した。

3. 研究の方法

メソポーラスシリカへのリン酸の導入については、いくつかの手法を検討したが、典型的な例としては以下の通りである。

まず、所定量の臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムを純水に加え完全に溶解させたのち、シリカ源としてテトラエトキシシランを、またリン酸源としてオルトリン酸およびピロリン酸をシリカに対して等倍もしくは 1.5 倍モルを混合した。これらを十分攪拌したのち、エチルアミン等で pH を 7 から 11 まで制御して、リン酸の複合化量を調査した。

また廃びんガラスを出発原料に用いた実験での典型的な例を以下に示す。

まず廃びんガラスを強塩基中で加熱攪拌することで、シリカ成分の抽出に成功した。次に、これらのシリカ成分抽出水溶液を純水に加え、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムを添加して完全に溶解した。この水溶液にテトラエトキシシランと第二元素源である硝酸塩化合物を、シリカと第二族遷移金属との比率が 9:1 ~ 4:6 まで変更した。これらの試料について、その pH を 9 ~ 11 まで変更し、70°C で 24 時間振盪して試料とした。

作製した試料は、蛍光 X 線分析により化学組成を、走査電子顕微鏡により形態を、固体 NMR および XPS によりシリカネットワークを、FT-IR によりシリカおよびリン酸の結合を、窒素吸脱着測定により多孔体特性を検討した。また、レアアースの吸脱着特性については以下の手法で検討した。レアアースは、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb がそれぞれ 500 mg/L ずつ（計 6500 mg/L）添加された硝酸塩水溶液 25mL に、メソポーラスシリカ 0.25g を添加し、25°C で 24 時間振盪した。振盪後の溶液は 100ppb 以下になるようにメスアップして ICP 元素分析によりその濃度を測定した。

4. 研究成果

Figure 1 に、リン酸を導入したメソポーラスシリカにおける、合成 pH に対するリン酸の導入量のプロットを示す。ただし、○がオルトリン酸を用いた場合、×がピロリン酸を用いた場合である。このグラフからわかる通り、オルトリン酸では pH が小さいほど含有量がおおきくなり、およそ pH が 8 以下では含有量は最大で 12 mass% 程度であった。また一方で、ピロリン酸の場合は、最大でも 3 mass% 超程度であり、オルトリン酸よりも明らかに小さかった。また、どの試料についても、粉末 XRD の結果から、基本的にはヘキサゴナル型の細孔構造が形成されることが分かった。また、比表面積もおよそ 800 ~ 1100 m²/g の間であり、多孔質構造が形成しづらいといった現象は見られなかった。このことはつまり、リン酸もケイ酸と同様にネットワークフォーマーとして作用しており、メソポーラスシリカにおいてもシリカネットワーク中にリン酸が取り込まれていることの傍証として考えられる。しかしながら一方で、ピロリン酸がオルトリン酸よりも明らかに導入量が少なかった現象が見られた。このことの要因は、酸の解離度の違いによるものであると考えた。オルトリン酸の 1 段階 pKa は 1 段階目が 2.1、2 段階目が 7.2、3 段階目が 12.7 であるのに対し、ピロリン酸の pKa は 1 段階目が 0.9、2 段階目が 2.1 である。このことは、ピロリン酸の方が酸強度が高くなることを示しており、より解離しやすいピロリン酸の方が結果的に縮重合しづらくなることは予想の範囲内の現象である。このような観点で、酸強度はネットワーク構造を形成するうえで非常に重要であることが予測された。

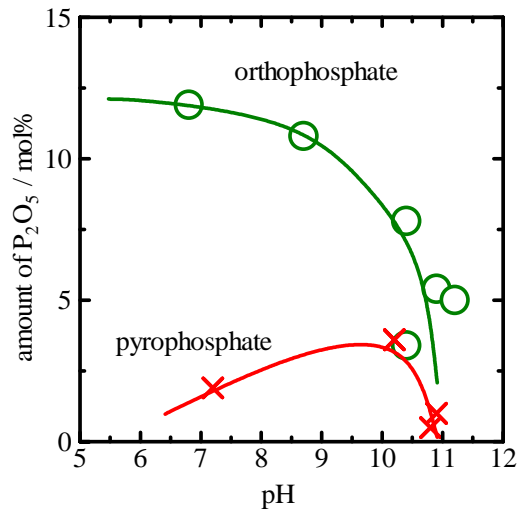


Figure 1 relationships between pH and the amount of P₂O₅

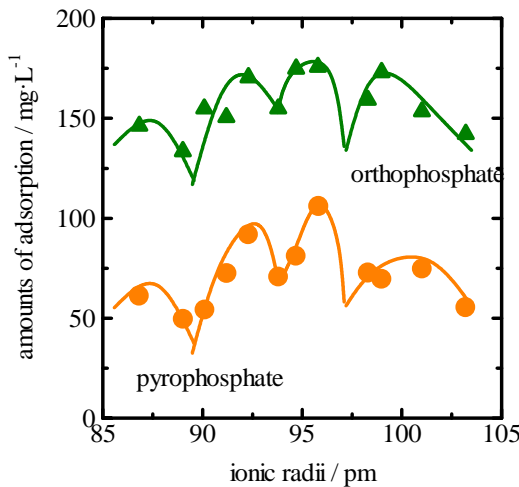


Figure 2 amounts of rare earth metal cations on the mesoporous silicophosphates

た。この図から明らかとなっており、第二族元素含有量の増加に伴い、比表面積は直線的に減少していった。これは明らかに第二族元素の存在によってシリカネットワークが崩壊することを示しており、すなわち第二族元素はネットワークモディファイアであることを決定づけるものである。このネットワークモディファイアである特性がイオン交換特性には重要であると考えており、シリカネットワークがまだあまり崩壊していない程度の第二族元素含有量の試料を用いることが重要であると考えた。このことから、今後の検討は仕込み組成で 20mol% 置換試料を用いることとした。

Figure 4 には、これらの試料の透過電子顕微鏡写真を示す。全て廃びんガラスから作製した試料であり、(A)が第二族元素を導入していないメソポーラスシリカ、(B)、(C)、および(D)はそれぞれ Mg、Ca、Sr 導入したメソポーラスシリカの微構造を示している。これらの図からもわかる通り、第二族元素を導入していない試料では非常に均一な細孔が確認できた。一方で、Mg、Ca を導入した試料で

次に、廃びんガラスを出発原料として用い、第二族元素を導入したメソポーラスシリカの結果について説明する。⁴⁾ Figure 3 には、実際に導入できた第二族元素量と比表面積との関係を示している。

Figure 2 には最もリン酸導入量が大きかった試料におけるレアアースイオン吸着特性を示す。ただし横軸がイオン半径、縦軸が吸着量を示している。この図からもわかる通り、通常メソポーラスシリカではほとんど吸着しないレアアースイオンが、ネットワーク中にリン酸を導入した試料では 40 倍以上吸着量が増加したことが明らかとなった。また、このグラフからわかる通り、明らかに上に凸の 4 つ組の曲線からなっており、これはイオン交換後にイオン性が弱くなることを示している。

次に、廃びんガラスを出発原料として用い、第二族元素を導入したメソポーラスシリカの結果について説明する。⁴⁾ Figure 3 には、実際に導入できた第二族元素量と比表面積との関係を示している。

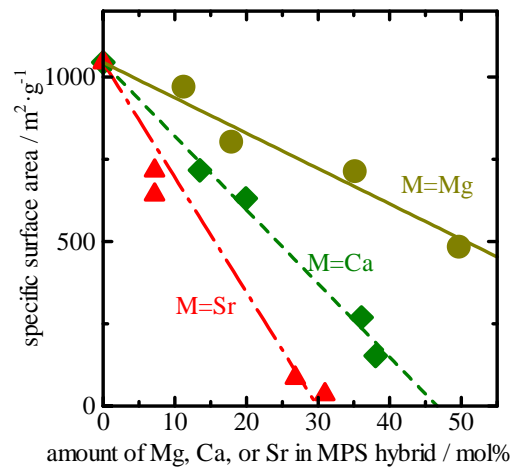


Figure 3 specific surface area of Mg, Ca, or Sr-included mesoporous silica

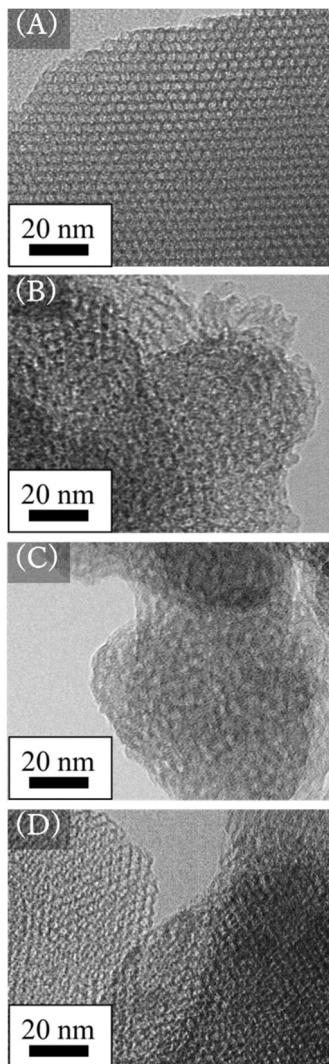


Figure 4 TEM micrographs of Mg, Ca, or Sr-included mesoporous silica

廃びんガラスの特徴的構造がメソポーラスシリカに転写され、その影響によりテトラエトキシランを用いた通常のメソポーラスシリカとは異なる傾向を示したと現時点では考えている。またこの要因については明らかになっていないが、廃びんガラスを今後リサイクルするうえで非常に興味深く、かつ明らかにしなければいけない点として認識している。

は、細孔構造はみられるものの周期性が崩れていることが確認できた。また Sr を導入した試料では、比較的細孔の配列が整っていることが分かった。これは Figure 3 を見るとわかる通り、Sr 試料では実際に Sr を導入できた量が少ないため、結果的に多孔体構造の崩壊が防げたものと考えられる。また、Mg や Ca 試料の細孔構造の崩壊は、すなわちシリカ壁中に Mg や Ca が導入されたことの傍証として考えることができる。そこでさらにこれを確実にするために、固体 NMR スペクトルでその局所構造を確認した。この結果から、Mg や Ca 導入試料では、Q4、Q3 構造に加えて Q2 構造が形成されたことが示され、ネットワーク中に第二族元素が導入されていることが考えられた。さらに粉末 XRD パターンからも、メソポーラスシリカ以外のピークは、第二族元素の炭酸塩が若干みられるものの、ほとんどがメソポーラスシリカの回折線であることから、確かに第二族元素がシリカネットワークに修飾酸化物としてとりこまれていると考えられた。

Figure 5 には、レアアース陽イオンの吸着特性をイオン半径に対してプロットした結果を示す。Mg、Ca、Sr 試料共に優れた吸着特性を示していた。また全ての試料において、上に凸のテトラド効果を示しており、イオン交換後にイオン性が減少していることを示している。この結果については、レアアース陽イオンへの水の配位が減少したことを示しており、おそらくシリカネットワーク中の第二族元素がレアアース陽イオンと交換したことが要因であると考えられる。これは、イオン半径が小さいほどイオン交換量が大きかったことも同根の要因であろう。このようなイオン交換選択性は、複数種のレアアース陽イオンを含む水溶液の中から特定のレアアース陽イオンを抽出するために非常に重要な役割を果たすと考えられる。しかしながら一方で、すべての陽イオンでそれなりのイオン交換量を示しており、これは過去に合成した廃びんガラスを用いないメソポーラスシリカ [3] とは明らかに異なる傾向である。比較すると、廃びんガラスを用いた場合は吸着量が底上げされたように見えることから、

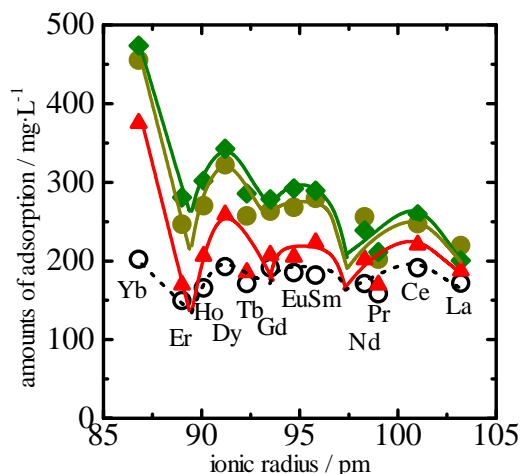


Figure 5 amounts of adsorbed rare earth metal cations on the mesoporous silica including Mg, Ca, or Sr prepared from waste glass

<引用文献>

- 1) T. Takei, F. Okabe, S. Yanagida, N. Kumada, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan.* **24**, 63–68 (2017).
- 2) F. Okabe, C. Mochizuki, T. Takei, S. Yanagida, A. Miura, N. Kumada, *J. Ceram. Soc. Japan.* **125**, 732–736 (2017).
- 3) T. Takei, M. Takehara, T. Takabayashi, S. Yanagida, N. Kumada, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* **610**, 125664 (2021).
- 4) T. Takei, K. Takimoto, T. Takabayashi, N. Saito, N. Kumada, *New J. Chem.* **48**, 6088–6094 (2024).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takei Takahiro, Takimoto Kousuke, Takabayashi Tomohiro, Saito Norio, Kumada Nobuhiro	4. 巻 48
2. 論文標題 Preparation of Mg, Ca, or Sr-included mesoporous silica from glass bottle waste for recovery of rare earth metal elements	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 6088 ~ 6094
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D4NJ00043A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 武井 貴弘・齋藤 典生・熊田 伸弘
2. 発表標題 イオン交換を利用した無機材料による希土類金属元素回収メカニズムの検討
3. 学会等名 日本セラミックス協会第62回基礎科学討論（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Takahiro TAKEI, Norio SAITO, Nobuhiro KUMADA
2. 発表標題 Preparation of Mesoporous Silica Including 2nd Group Element and Recovery Behavior of Rare-Earth Elements
3. 学会等名 International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2023（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 市野祥多・武井貴弘・齋藤典生・熊田伸弘
2. 発表標題 ヘキサゴナル型リンケイ酸多孔体の合成と希土類金属イオン吸着への応用
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 武井貴弘
2. 発表標題 層状金属リン酸塩の層間を利用したイオン交換反応による複合材料創製に関する研究
3. 学会等名 第31回無機リン化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武井貴弘・竹原美来・高林知弘・熊田伸弘
2. 発表標題 第二族元素を導入したメソポーラスシリカの希土類金属イオン交換特性
3. 学会等名 第142回無機マテリアル学会学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 武井貴弘（共同著者）	4. 発行年 2023年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 10
3. 書名 異種物質と複合化したメソポーラスシリカの希土類金属イオン交換特性	

〔産業財産権〕

〔その他〕

https://www.inorg.yamanashi.ac.jp/research/17/

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	熊田 伸弘 (KUMADA Nobuhiro) (90161702)	山梨大学・大学院総合研究部・教授 (13501)	
研究分担者	前田 浩孝 (MAEDA Hirotaka) (20431538)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授 (13903)	

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