

カルボキシル基修飾メソポーラスシリカによる ジスプロシウム分離カラムの創製

(三重大院工) 彦坂諒一・(産総研) 永田夫久江・(三重大院工) 富田昌弘
・(産総研) 加藤且也

〔諸言〕

レアアースの一種であるジスプロシウム (Dy) は、次世代自動車のモーターとして使用されているネオジム磁石に添加され、産業の発展に大きく貢献している。しかし近年では、レアアースの不足と価格高騰のため、レアアースの回収や再利用に関する研究が活発に行われている。これまでの研究では、Dy を選択的に吸着、分離するカルボキシル基修飾シリカゲルが報告されている^[1]。本研究では、高い表面積を持つメソポーラスシリカ (MPS) を吸着担体として使用した。粒子形状の異なるシリカ (シート型 MPS; Sheet, 球状 MPS; MCM-41s, 細孔を持たないシリカ; Stöber) を有機鎖構造の異なる表面修飾剤でカルボキシル基修飾し、Dy 吸着能に与える影響を調査した。

〔実験方法〕

合成した MPS 50 mg をトルエン 10 mL 中に分散させ、表面修飾剤であるアミノシラン [3-aminopropyltriethoxysilane (-NH₂), N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilane (-2ENH₂), N-(6-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilane (-2HNH₂)] を 1 mL 加えて 6 時間加熱還流した。エタノールとアセトンで洗浄した後、室温で乾燥した。再び、トルエン 15 mL 中にアミノ基を修飾した MPS (MPS-NH₂) 40 mg を分散させた。50°C まで加熱した後、無水ジグリコール酸を 173 mg 加えた。その後室温まで放冷し、一晚攪拌した。エタノールとアセトンで洗浄し、室温で乾燥した。

標準金属イオンとして Cu, Fe, Zn、レアアースとして Nd, Dy を使用して吸着実験を行った。各金属イオン 10 ppm を含む水溶液 10 mL 中にカルボキシル基を修飾した MPS (MPS-NHCOOH) 1.5 mg 加えて分散した。遠心してシリカを沈澱させた後、上澄み溶液の各金属イオン濃度を ICP 発光分析装置にて測定し、金属イオンの吸着量を算出した。

〔結果と考察〕

各シリカへのアミノ基とカルボキシル基の修飾量を熱重量減少により算出した。Sheet 及び Stöber へのアミノ基の修飾量は同程度 (0.5~1.98 μmol/mg) であったのに対し、MCM-41s では 1.59~3.36 μmol/mg と高いアミノ基修飾量を示した。しかし、アミノ基修飾された MCM-41s へのカルボキシル基の修飾量は、44~55 % 程度減少した。Sheet MPS はアミノ基修飾量と同程度のカルボキシル基が修飾されていた。各金属イオンの吸着量を Fig. 1 に示した。Sheet-2HNHCOOH が最も高い Dy 吸着量 (13.3 μg/mg) を示し、一方で、カルボキシル基の修飾量が少ない MCM-41s の 3 つのシリカでは、Dy の吸着量が大きく低下した。その他の金属イオン (Cu, Fe, Nd, Zn) では、全てのサンプルで低い吸着量を示した。

1) T. Ogata *et al.*, *Hydrometallurgy*, 2015, **152**, 178–182.

Table 1. Functionalization amounts of amino and carboxyl groups on silica materials.

修飾量 [μmol/mg]	-NH ₂	-NH COOH	-2ENH ₂	-2ENH COOH	-2HNH ₂	-2HNH COOH
Sheet	1.71	2.11	1.01	0.91	0.80	0.81
MCM-41s	3.36	1.68	2.15	0.97	1.59	0.86
Stöber	1.98	1.18	0.60	0.40	0.55	0.43

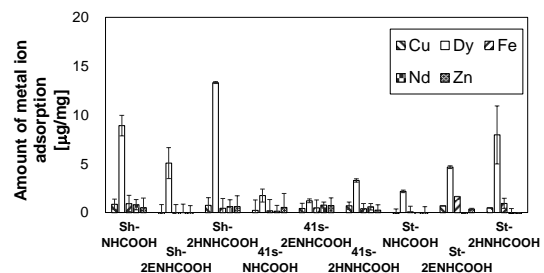


Fig.1 Adsorption amount of metal ions.
on various silica materials.