

メカノケミカル反応を利用した都市鉱山からの 金属元素のリサイクル法の確立

Establishment of a method for recycling metallic elements from urban mines using mechanochemical reactions.

助成年度 令和7年度研究助成
助成番号 MZR2025005
研究期間 2027/04/01 ~ 2028/03/31
代表研究者 田中 一生 (Kazuo Tanaka)
京都大学 大学院工学研究科 化学理工学専攻

キーワード メカノケミカル反応, リサイクル, ITO

1. 研究の背景と目的

メカノケミカル反応は、粉碎ボールを用いて反応物を混合する不均一系合成法であり、ボールミルの強力な機械的攪拌によって反応を促進する（図1）。そのため、不溶性物質の反応や溶媒使用の最小化を行うことができ、グリーンケミストリーの観点において近年注目を集めている。一方、無機物を対象とした錯体合成に関する研究は有機反応に比べ依然として少ない。しかし、精製工程を必要とせずに機能性材料を直接製造できる固相反応の開拓は、コストおよびエネルギー削減の観点から強く求められている。

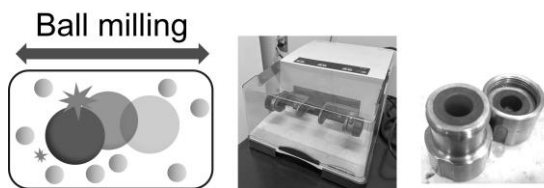
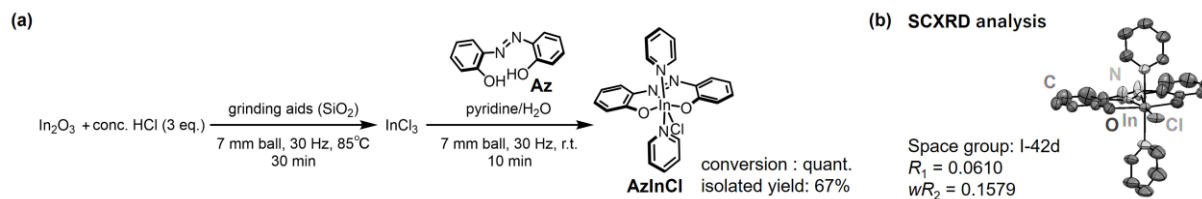


図1 ボールミルによるメカノケミカル反応

さらに、ハイテク産業に欠かせないレアメタルは、産出地が偏在するかつ埋蔵量が少ないため、資源の枯渇が深刻化している。レアメタルの中でもインジウムは透明導電膜（ITO、酸化インジウムスズ）として多くのデバイスに使用されており、スパッタリングターゲットをはじめとした廃棄物からの回収が望まれている。従来、様々な回収技術が提案されてきたが、溶媒や酸を大量に要する、もしくは高温かつ長時間の反応が必要とされていた^[1]。加えて、インジウム元素を回収する際、不純物としてスズ元素が存在するため、その分離が課題として挙げられる。これらの課題に対し、メカノケミカル反応を用いることで、反応に用いる酸や溶媒の量を必要最小限まで減らすことができるといった、従来法よりもより簡便かつ低環境負荷な元素回収法となることが予測される。さらに、錯体化することによって、錯体への反応性、もしくは錯体の安定性の差から元素を分離する



スキーム 1 (a) メカノ反応の反応式と (b) 得られた In 錯体の構造

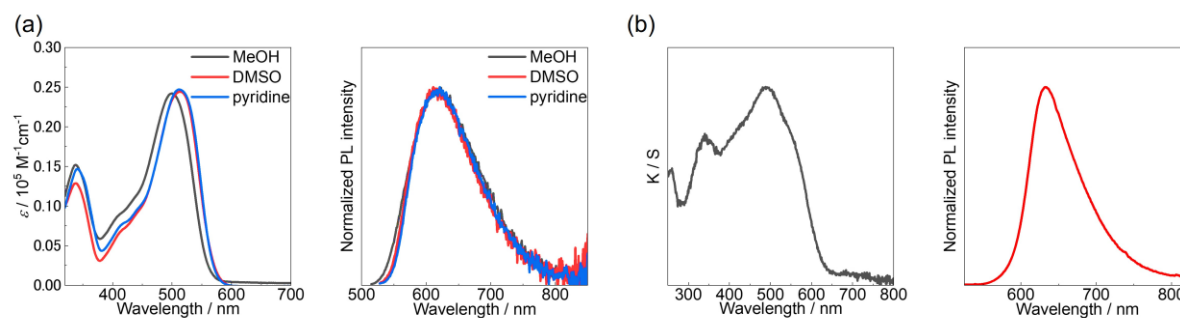


図 2 (a) In 錯体の溶液中と (b) 固体での光学特性

だけでなく、機能性錯体へのアップサイクルが可能となることが期待される。

我々は最近、アゾベンゼンπ共役系に基づく O, N, O-三座配位子を用いて、五配位超原子価スズ(IV)化合物を合成したことを報告した^[2]。この反応は高い原子効率を持ち、溶液プロセスにおける触媒を用いない脱水縮合によって効率的に進行することが明らかとなっている^[3]。この化合物では、超原子価スズ中心周囲の三中心四電子(3c-4e)結合とスズ-窒素(Sn-N)結合に起因する深赤色発光や、五配位から六配位への可逆的な配位数変化を伴う刺激応答性など、独自の光学的特性を示すことが見出されており、さらに他の主要族元素でも特有の光学特性が発見されている^[4]。さらに近年、無機反応剤とのメカノケミカル反応による錯体化が進行することを見出した^[5]。特に、主要族元素におけるメカノケミカル反応は活発に研究されており、有機スズ化合物も様々な種類の配位子を組み合わせることで合成可能であることが知られているが、固体発光材料としての有用性にもかかわらず、超原子価スズ化合物の合成はこれまで達成されていない。O, N, O-三座配位子は、原

子効率の高い反応が固体状態でも進行することが期待される。そこで本研究では、アゾベンゼン配位子を利用したメカノケミカル反応によりレアメタルを回収することを目指し、酸化インジウムを原料としたメカノケミカル反応による機能性錯体の創出に加え、酸化インジウムと酸化スズ(IV)の混合物からの金属回収を行った。

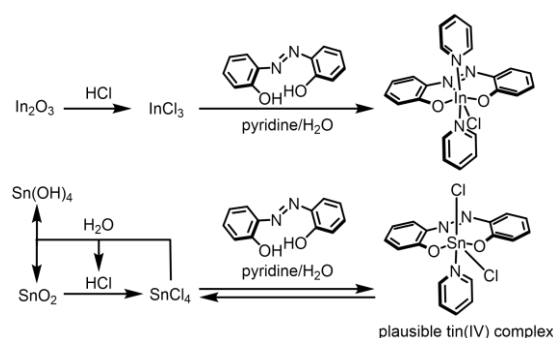
2. 研究の内容・方法

スキーム 1a に示すように、大気下において、Retsch 製 MM400 のメノウ製 5 mL ジャーに対して In_2O_3 を 0.50 mmol、粉碎補助剤として SiO_2 を 2 g 加えた。反応剤としてインジウムに対して 3 当量の飽和 HCl 水溶液を加え、直径 7 mm のメノウ製のボールを 1 つ加え、ヒートガンによる加熱条件において 30 Hz で 30 分粉碎を行った。これにより、系中で InCl_3 を形成させた。次に、精製操作を行うことなくワンポッドで Az 配位子 1.0 mmol (In_2O_3 との化学量論比 1 : 1) を加え配位子として pyridine を 1 mL、さらに H_2O を 1 mL 加え 10 分間 30 Hz で粉碎した。これによりジャー内化合物の色が原料の黄色から赤色に変化し、UV 光照射

下で発光を示すペーストが得られた。反応は定量的に進行し、得られた赤色ペーストを H₂O で洗浄し、ろ過により H₂O を除去したのち、ろ塊を pyridine 溶媒で抽出し、再結晶を行うことで錯体 **AzInCl** の結晶を得た (isolated yield 67%)。単結

表 1 得られた錯体の光学特性

	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{PL}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{PL}} / \%$
MeOH	500	621	0.8
DMSO	513	611	3.4
pyridine	513	621	6.0
solid	488	632	2.5



スキーム 2 選択性発現の予想メカニズム

晶 X 線構造解析 (SCXRD) の結果、得られた錯体は pyridine が 2 分子配位した 6 配位構造を有していた (スキーム 1b)。

3. 研究の成果

(1) **AzInCl** の光学特性評価を行った (図 2、表 1)。配位性溶媒として、MeOH, DMSO, pyridine を用いて光学測定を行った。**AzInCl** は Donor Number (DN) で評価される、インジウム中心元素への配位力が強い溶媒ほどよく発光する機能性錯体としての性質を有していた。(DN: MeOH = 19.0, DMSO = 29.8, pyridine = 33.1) これは、配位性溶媒の強固な配位により、構造緩和が抑制されたためであると考えられる。また固体状態においても十分に肉眼で認められる赤色発光を示し、錯体形成の進行を目視で評価するのに十分な発光特性を示した。

(2) 最適化された条件について、ITO への応用を志向して In₂O₃ と SnO₂ の混合物 (In₂O₃ : SnO₂ = 50 : 50wt%) を原料として、In₂O₃ を 0.50 mmol、**Az** 配位子 1.0 mmol の量論比で、スキーム 1 と同様の反応を行った。その結果、インジウムのみが選択的に **Az** 配位子と反応し、定量的に反応が進行した (isolated yield 32%)。さらに、**Az** 配位子と 1 当量の SnO₂ のみを原料酸化物として反応させた結果、スズ元素は **Az** 配位子とは全く反応しないことが確認された。この元素選択性は InCl₃ と SnCl₄ との水中における安定性の違いに由来し、スキーム 2 に示す通り、SnCl₄ は水中では簡単に SnO₂ もしくは Sn(OH)₄ へと分解してしまうと考えられる。また、**Az** 配位子と SnCl₄ が反応して生成する錯体は pyridine/H₂O 条件において非常に不安定であり、速やかに分解する。したがって、この選択性は塩化物の安定性と、元素錯体の安定性の違いによるものであると考えられる。最終的にスズは不溶性の SnO₂ もしくは Sn(OH)₄ となるため錯体の抽出の際、容易に除去が可能である。

機能性を有するインジウム錯体を得る以外にも、得られたインジウム錯体を分解することによって ITO からインジウム元素のみを取り出すことが可能となる。加えて、配位子のリサイクルを志向して環境毒性が低いとされるクエン酸を用いた錯体の分解並びに配位子の再生を試みた。0.2 mmol のインジウム錯体に対し、1wt%クエン酸水溶液を 3 mL 加え、10 分攪拌を行った。その結果、攪拌によって黄色沈殿が水溶液中に生成した。メンブレンフィルターによる回収並びに H₂O による洗浄を行い、得られた黄色固体は純粋な配位子であった (isolated yield 93%)。このように、比較的安全な酸を用いることによって、容易に錯体からの元素の取り外し並びに配位子のリサイクルが可能であることが実証された。

また、本研究では様々な配位子を用いてメカノ

ケミカル反応を実施した。その結果、刺激応答性を示す配位子型高分子が得られたことや、カルボラン配位子を元にして特異な固体発光を示す物質が得られるなど、新素材も見出されてきた。以上、研究目的を達成し、環境負荷の低い新奇の元素リサイクル法を確立したとともに、様々な発光材料を得ることでアップサイクルとも呼べる成果を得たことから、本研究目標を十二分に達成したといえる。

4. 結び

メカノケミカル反応を用いて、大気下条件における低環境負荷的な金属酸化物からの錯体合成を行った。反応は計 40 分の粉碎によって定量的に進行し、水洗浄・溶媒抽出と再結晶のみで錯体は単離された (isolated yield 67%)。得られた錯体は発光性を示す機能性錯体としての性質を持ち、反応の進行を肉眼で容易に観測することができた。In₂O₃, SnO₂ 混合条件において選択的にインジウムのみが錯形成され、元素選択性はインジウムとスズの塩化物並びに錯体の安定性に由来する。また、得られた錯体は弱酸性水溶液中で速やかに分解し、配位子は沈殿物として回収・再利用可能であることを見出した。この反応は有機溶媒を必要とせず脱水縮合反応によって進行し、生成物はエネルギーを消費する精製プロセスなしに得られるため、我々の合成法は環境負荷が低く、高い原子効率を有する材料製造のためのグリーンケミカルアプローチである。さらに、メカノケミカル反応は、溶液中で急速に分解する不安定な錯体の合成にしばしば適用可能であることから、我々の研究成果は、超原子価錯体を含む新規π共役系の構築に広く応用できる可能性があるといえる。

5. 今後の研究方向性・課題

本手法を応用することで、様々な金属元素のリサイクルやアップサイクルが可能となると考え

られる。例えば、廃電池にはその材質により Li, Fe, Zn, Co, Ni, Mn, Pb 等の金属イオンおよび金属酸化物が含まれている。廃電池は回収・リサイクル技術が確立されているが、金属回収プロセスの際に発生する酸性廃液の問題へ最終的に個々の再利用が難しいメタルはスラグ化され、セメントにリサイクルされる等、その後の循環サイクルが構築されていない。そこで、これらの金属種をメカノケミカル反応で回収することでリサイクル効率を向上することと、さらに廃棄物から高機能性材料を得るという新たなアップサイクル材料の構築が期待できる。このように従来の回収スキームではコストなどのためにリサイクルできない形態の廃棄物からも金属元素を回収できれば、資源の持続可能性を向上できる。さらに、資源を輸入に頼った本邦における供給停止のリスクヘッジにも役立つことから、元素セキュリティの向上にも貢献できる。引き続き、研究を進めることで、独自の環境保全・リサイクル技術の構築を行っていきたい。

6. 参考文献

- [1] D. Pradhan, S. Panda, L. B. Sukla, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2018**, *39*, 167.
- [2] (a) M. Gon, K. Tanaka, Y. Chujo, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 7561-7571; (b) M. Gon, K. Tanimura, M. Yaegashi, K. Tanaka, Y. Chujo, *Polym. J.* **2021**, *53*, 1241-1249; (c) M. Gon, Y. Morisaki, K. Tanimura, K. Tanaka, Y. Chujo, *Mater. Chem. Front.* **2023**, *7*, 1345-1353.
- [3] (a) K. E. Bessler, J. A. dos Santos, V. M. Deflon, S. de Souza Lemos, E. Niquet, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, *630*, 742-745; (b) H. Reyes, C. García, N. Farfán, R. Santillan, P. Lacroix, C. Lepetit, K. Nakatani, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2303-2310; (c) M. Nath, N. Chaudhary, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1998**, *28*, 121-133.

- [4] (a) M. Gon, M. Yaegashi, K. Tanaka, Y. Chujo, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203423; (b) M. Gon, M. Yaegashi, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 778-784; (c) K. Tanimura, M. Gon, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 4590-4597.
- [5] Gon, M.; Kato, T.; Tanimura, K.; Hotta, C.; Tanaka, K. *RSC Mechanochem.* **2024**, *1*, 322-327.

5. 論文・発表

1. K. Tanaka, K.; T. Kato, T.; M. Gon, M. *SIPS25*, **2025**, *4*, 149-160.

6. その他

本研究に助成を賜った一般財団法人向科学技術振興財団の関係各位に厚く御礼申し上げます。