

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22810027

研究課題名（和文） 希土類抽出剤プレドープ型樹脂を用いるクロマトグラフィーの構築と分離分子過程の解析

研究課題名（英文） Preparation of Extractant-Predoped Resin and Chromatographic Separation of Rare Earth Elements

研究代表者

田崎 友衣子 (TASAKI YUIKO)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・研究員

研究者番号：20586599

研究成果の概要（和文）：希土類元素の分離に有効な di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA)が形成する配位高分子をポリメタクリル酸メチル(PMMA)が溶解した溶液中で自己組織化することにより、PMMA と D2EHPA 配位高分子の複合化に成功した。PMMA 複合化 D2EHPA 配位高分子は金属吸着能があることを明らかにし、pH 制御により金属イオンの選択的吸脱着が可能であることを示した。

研究成果の概要（英文）：Composite material of PMMA and coordination polymer of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA), which is effective for the separation of rare earth elements, was successfully prepared by mixing two components in ethanol/water binary solution. It was revealed that the coordination-polymer composite adsorbs metal ion, and its selectivity of adsorption and desorption depends on pH.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,250,000	375,000	1,625,000
2011年度	1,150,000	345,000	1,495,000
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、環境技術・環境材料（2004B）

キーワード：希土類元素、分離、リン酸系抽出剤

1. 研究開始当初の背景

希土類元素とはレアメタルの一種であり、スカンジウム、イットリウムとランタノイドの合計 17 種の元素群を指す。これらの多くは優れた化学的・物理的性質を持っており、蛍光材料、永久磁石、触媒、光学ガラスなどの機能性材料に広く利用されている。希土類元素を素材として用いるこのような高付加価値・高機能製品の用途と需要は、今後、世界経済の発展に伴って長期的に拡大すると予想される。その一方で、近年になって希土類元素の希少性と偏在性に起因する価格高

騰と供給不安に直面しており、需要に応じた供給確保の重要性が指摘されている。現在、日本では希土類元素の世界需要の約半分を占めており、日本の先端産業の国際協力の維持と強化の観点から、国内での希土類元素の回収は極めて重要である。しかし、これまで希土類の供給は外国からの輸入に頼っており、リサイクルに関する研究・開発はほとんど行われてこなかった。そこで、基礎的な研究も含め、希土類元素リサイクル技術の開発が急務である。

実際のリサイクルプロセスフローの構築

には多くの基礎的要素を集結する必要があるが、希土類元素は互いに性質が類似しているため、その分離法の確立が特に重要である。1980年代までは、鉱物からの精製と個別定量を目的として、希土類元素の分離に関する研究が行われてきた。代表的な分離法は“溶媒抽出”である。希土類元素の性質が類似しているため、溶媒抽出における分離係数は非常に小さく、数百〜千段が必要である。そこで、抽出剤を多孔性ポリマーに浸み込ませる含浸樹脂を用いる“抽出クロマトグラフィー”がこれらに替わる手法として注目された。しかし、含浸させた抽出剤が溶出するという大きな問題点が指摘された。芝田らの報告(芝田隼二, 真下美紀, 長坂岳志, 資源と素材, 1994, 110, 613-617.)によると、希土類に有効な抽出剤である 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid (PC-88A) を含浸させた樹脂の使用可能回数は、最適条件下でも約 20 回程度である。このような低耐久性が理由で、含浸樹脂を用いる抽出クロマトグラフィーは、特定の希土類元素対の分離への適用に留まり、短期間の研究の後ほとんど開発は行われなくなった。

一方で、含浸樹脂の欠点を補う固定化法として、樹脂の重合反応過程で抽出剤を埋め込むという方法がある (M. Aquilar, J. L. Cortina, *Solvent Extraction and Liquid Membranes*, CRC Press, 2008.)。重合した樹脂に浸み込ませる含浸樹脂と区別するため、この固定化法で調製した樹脂を、以降“抽出剤プレドープ型樹脂”と呼ぶことにする。固定化プロセスとしては、共重合させる樹脂のモノマーと抽出剤を適当な割合で混合して反応させるのみであり、極めて簡単である。さらに、耐久性は含浸樹脂よりも優れていると報告されている。ただし、この固定化法は P=O を含むホスホリル系の抽出剤に限られており、あまり広く利用されてこなかった。この点において、ホスホリル系の抽出剤は希土類元素の分離に有効であり、希土類元素を分離対象とする場合は抽出剤プレドープ型樹脂の利用が最適であると考えられる。Kim らは、HEH[EHP]プレドープ型樹脂をクロマトグラフィーに適用して Gd と Tb の分離を検討した結果を報告している (J.-S. Kim, C. Han, J.-H. Wee, J.-S. Kim, *Talanta* 2006, 68, 963-968.)。Gd と Tb の保持挙動が異なることは明らかであるが、溶出ピークが幅広いために十分な分離は達成されていない。

2. 研究の目的

有機溶媒とエネルギーの利用を抑えた希土類元素分離法の開発を目指して、耐久性に優れた抽出剤の固定化法を検討する。さらに、調整した吸着剤を用いてクロマトグラフィーを行い、希土類元素分離への適用可能性を評価する。

3. 研究の方法

(1) 抽出剤プレドープ型樹脂の合成と吸着実験

希土類に有効なリン酸系抽出剤である 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid (PC-88A) 存在下で懸濁重合によりポリスチレン (PS) およびポリメタクリル酸メチル (PMMA) を合成することにより、あらかじめ抽出剤を内包した多孔性樹脂を合成した。Dy (NO₃)₃ 水溶液中で振とうして吸着液中の Dy および P を ICP-OES により定量した。

(2) コアシェル構造を有する抽出剤プレドープ型樹脂の合成と抽出剤溶出量

PC-88A が PMMA の内部にのみ存在すれば、PC-88A の溶出を抑制できると考え、以下のような方法でコアシェル型構造を有する抽出剤プレドープ樹脂の合成を試みた。

(1) と同様に PMMA を懸濁重合する際に PC-88A を共存させて PMMA の細孔に PC-88A を内包させた。十分に反応が進行した後に、反応溶液にメタクリル酸メチルモノマー (MMA) と架橋剤である二メタクリル酸エチレン (ME) を加えて重合反応した。後から追加した MMA と ME が PC-88A を内包した PMMA の外側に重合しているかどうかを確認するために、一定時間ごとに反応生成物である PMMA 粒子を取り出して SEM で観察した。

合成した PMMA 粒子をカラムに充填して、純水を通液し、液中の PC-88A 濃度を HPLC で定量した。

(3) PMMA のエタノール/水混合溶媒中における溶解と再構造化を利用する抽出剤プレドープ樹脂の合成

PMMA は抽出剤を担持するのに有効な樹脂の 1 つである。宇山らの報告 (宇山 浩, *繊維と工業*, 65, 2009, 272-276.) によると、PMMA は 60°C に加熱した 80/20 (v/v%) エタノール/水混合溶媒中で溶解し、その後冷却することによって再構造化してモノリス構造を形成する。モノリス構造は、三次元ネットワーク状の骨格とその空隙が一体となった構造を持つので、カラムに充填して利用すると、粒子充填型より低圧で送液可能であり、優れた性能を発揮する可能性がある。

そこで本研究では、PMMA を加熱した 80/20 (v/v%) エタノール/水混合溶媒中で溶解し、抽出剤を加えて混合した後に冷却して再構造化させることにより、モノリス型の抽出剤プレドープ樹脂の合成を試みた。抽出剤は、PC-88A および di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) を用いた。

(4) D2EHPA が形成する配位高分子と PMMA の複合化

希土類元素に有効なリン酸系抽出剤の 1 つである D2EHPA は鉄またはランタノイドと配位高分子 (以下、[M(D2EHPA)₃] と表記する)

を形成することが知られている。(Harada et al., Proc. Int. Solv. Extn. Conf., 19-23, 1971, 950-956.、D.R. Whitcomb et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 2399-2403.)そこで、(3)に示す方法と同様に、PMMA再構造化の際に $[M(D2EHPA)_3]$ を取り込むことを試みた。配位高分子の中心金属にはFeを用いた。(3)ではD2EHPAが液体状なのに対して、配位高分子は固体状であるため、2成分の固体から成る複合化材料が調整できると期待した。

(5) PMMA複合化 $[Fe(D2EHPA)_3]$ を用いた吸着実験

① (4)の方法で調整したPMMA複合化 $[Fe(D2EHPA)_3]$ を $Dy(NO_3)_3$ 水溶液中で24時間振とうした後、吸着液中のDyを定量して Dy^{3+} 吸着量を決定した。同時に、PとFeの定量により、D2EHPAおよび中心金属であるFeの溶出量を求めた。

② (4)の方法で調整したPMMA複合化 $[Fe(D2EHPA)_3]$ を $Dy(NO_3)_3$ 、 $Nd(NO_3)_3$ 、 $Sm(NO_3)_3$ 、 $Ce(NO_3)_3$ の混合水溶液中で24時間振とうした後、濾過してpH=4.0、2.7、2.0、0.9の水溶液中で順に振とうして濾過し、各ろ液中の金属濃度をICP-OESで測定した。PMMAの重量平均分子量は120,000および350,000のものを用いた。

③ (4)の方法で調整したPMMA複合化 $[Fe(D2EHPA)_3]$ をカラムに充填して $Dy(NO_3)_3$ 水溶液と $1M HNO_3$ を交互に通液し、溶出液中のDyを定量した。

4. 研究成果

以下、3.に記述した(1)～(5)に対応した結果をそれぞれ記す。

(1) 3.(1)に記すのと同様の方法であらかじめ抽出剤を内包することにより、後から抽出剤を浸み込ませる含浸樹脂よりも耐久性に優れるという報告(M. Aquilar, J. L. Cortina, *Solvent Extraction and Liquid Membranes*, CRC Press, 2008.)があったが、本研究において検討した結果、抽出剤プレドープ型樹脂は本質的に含浸樹脂と変わらないと考えられた。抽出剤プレドープ型樹脂を合成した後、反応溶液に混合するポリビニルアルコールを洗浄して除去するプロセスが必要であるが、この洗浄の仕方によっては、含浸樹脂よりも抽出剤の含有率が低くなり、その結果金属イオン吸着能も低下することも確認された。そこで、含浸樹脂と差別化を図り、合成段階で抽出剤を内包できる利点を生かして、以下3.(2)に示す方法で抽出剤プレドープ樹脂の機能化を試みた。

(2) 3.(1)に示すように、重合反応過程でMMAとEMを追加する前、MMAとEMを加えた後一定時間ごとにPMMA粒子を取り出してSEMで観測した。図1にSEM画像を示す。

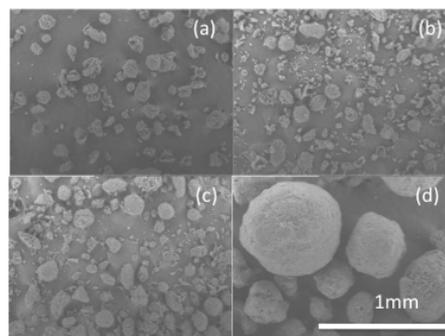


図1 3.(2)に示す方法で合成したPMMA粒子のSEM画像

MMAおよびEMを追加してから(a)直後 (b)1時間後 (c)3時間後 (d)5時間後

MMAとEMを加えることによって粒子径は明らかに増大した。このことから、MMAとEMを後から加えることによって、新しい粒子を形成するのではなく、PC-88Aを内包したPMMA粒子(図1(a))を成長させる形で重合反応が進行したと予測される。

図2に、図1(a)～(d)の粒子をカラムに詰めて通液し、10分毎に得られたフラクション中のPC-88Aの濃度を測定した結果を示す。いずれの場合も50～200 μM のPC-88Aが溶出したことがわかる。重合時にMMAを追加して粒子が成長した(b)～(d)と粒子全体にPC-88Aを内包していると考えられる(a)でPC-88A溶出量が変わらないことから、3.(2)に記す方法で合成したPMMA樹脂は、コアシェル構造を形成していないと予測される。

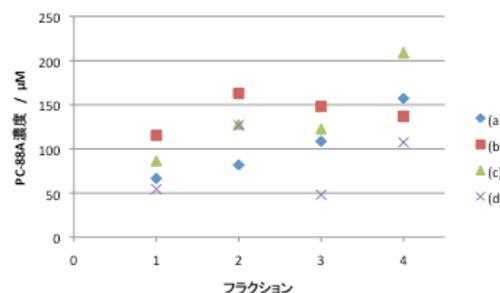


図2 3.(2)の方法で合成したPC-88A内包PMMA粒子からのPC-88A溶出量

図1(c)の粒子内でのPC-88Aの分布を調べるために、粒子をエポキシに包埋して切断し、顕微ラマンで粒子内部と表面付近のラマンスペクトルの違いを調べた。その結果、粒子内部と表面では大差が認められなかった。このことから、重合反応の初段階のみ混合したPC-88Aは、粒子が成長した後も内部に留まってコアシェル構造を形成するのではなく、粒子内を拡散して全体に均一に分布したと考えられる。

(3) 加熱してPMMAを溶解した80/20(v/v%)エタノール/水混合溶媒にPC-88AやD2EHPAを溶解し、その後冷却すると、PC-88AやD2EHPAがないときと同様に再構造化してスポンジ状のモノリス構造を形成することを確認した。しかし、これを取り出して吸着水液中に入れると、スポンジ状のPMMAは収縮し、それに伴って担持した抽出剤は外部に押し出されてしまうことが確認された。従って、3.(3)に示す方法で調整した抽出剤ブレード型スポンジ状PMMAは、金属吸着剤としては使用できないことが明らかとなった。

(4) 図3にPMMAが溶解した80/20(v/v%)エタノール/水混合溶媒中で形成した[Fe(D2EHPA)₃]のTEM画像を示す。白く見えるのが[Fe(D2EHPA)₃]、濃いグレーに見えるうち、比較的小さい領域がPMMAである。(濃いグレーのうち大きい領域は包樹脂)。エタノール/水混合溶媒中で混合するだけで、2成分が同時に析出して複合化したことがわかる。

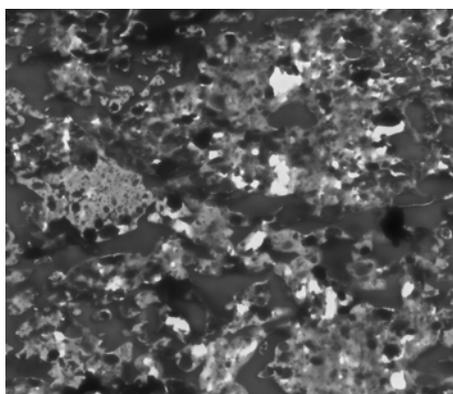


図3 PMMAが溶解した80/20(v/v%)エタノール/水混合溶媒中で形成した[Fe(D2EHPA)₃]のTEM画像(LR樹脂に包埋してマイクロトームで

(5) ①表1にFe-D2EHPA配位高分子を用いた吸着実験の結果をまとめる。配位高分子のみでもDyを吸着するが、PMMAを複合化することによって吸着量が増大した。これは含浸樹脂を用いた場合と同程度の吸着量であることを確認している。

	[Fe(D2EHPA) ₃]	PMMA複合化 [Fe(D2EHPA) ₃]
Dy吸着量 / mg · g ⁻¹	0.016	0.049

② 3.(5)②に示す各溶液を通液した際の金属イオン吸脱着量を表2にまとめる。PMMAの分子量がどちらの場合も、pH=4.0で4種の金属イオンを吸着する。ただし分子量が350,000のときの方が吸着量が多かった。この原因については明らかになっていない。pH=2.7の水溶液中ではいずれのイオンも脱着しないのに対して、pH=2.0, 0.9とすると金属イオンを選択的に脱着した。このように、

pH制御により、選択的に金属イオンを吸脱着できることが明らかとなった。

表2 PMMA複合化[Fe(D2EHPA)₃]の金属イオン吸脱着量 (a)PMMA(120,000)複合化 (b)PMMA(350,000)複合化

(a)		Ce ³⁺	Sm ³⁺	Nd ³⁺	Dy ³⁺
吸着量 / mg · g ⁻¹ (pH=4.0)		1.2	1.8	1.5	6.7
脱着割合 / %	pH=2.7	0.0	0.0	0.0	0.0
	pH=2.0	6.6	6.7	4.8	5.3
	pH=0.9	15	26	16	52

(b)		Ce ³⁺	Sm ³⁺	Nd ³⁺	Dy ³⁺
吸着量 / mg · g ⁻¹ (pH=4.0)		15.8	16.7	16.7	20.8
脱着割合 / %	pH=2.7	0.0	0.0	0.0	0.0
	pH=2.0	6.5	6.9	4.6	3.9
	pH=0.9	15	28	17	52

③表3に、3.(5)③に示すカラム法で吸脱着試験を行った結果をまとめる。複合化したPMMAの分子量の違いを比較すると、350,000の方が吸着量が大きい。脱着に関しては、どちらの場合も吸着量に対して10%程度であり、十分な脱着が起こっていないことがわかる。3回の繰り返しを比較すると、吸着量の大きな減少等は認められず、少なくとも3回の繰り返し利用は可能であることが予測される。

表3 カラム法による[Fe(D2EHPA)₃]におけるDyイオン吸脱着量(a)PMMA(120,000)複合化(b)PMMA(350,000)複合化

	Dyイオン吸着量 / mg · g ⁻¹	Dyイオン脱着量 / mg · g ⁻¹
1回目	0.45	0.050
2回目	0.82	0.082
3回目	1.6	0.16

	Dyイオン吸着量 / mg · g ⁻¹	Dyイオン脱着量 / mg · g ⁻¹
1回目	6.7	0.67
2回目	6.7	0.67
3回目	13	1.3

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計1件)

(産総研) 田崎友衣子、佐藤浩昭、鳥村政基、脇坂昭弘、田中幹也、(阪大院理工) 宇山浩、リン酸エステル金属錯体の凝集体を利用する金属イオン吸着剤の開発、資源素材学会2012年春期大会(東京大学本郷キャンパス)、2012年3月28日、口頭発表

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称: 目的金属イオン吸着剤及びその製造法

発明者: 田崎友衣子、脇坂昭弘、田中幹也、佐藤浩昭、鳥村政基、宇山浩

権利者: 独立行政法人産業技術総合研究所、国立大学法人大阪大学

種類: 特許願

番号: 2011002531

出願年月日: 平成24年2月16日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田崎 友衣子 (TASAKI YUIKO)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・研究員

研究者番号: 20586599