

## 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5月31日現在

機関番号：32619

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21710084

研究課題名（和文） 低温溶融性イオン液体を用いたハイブリッド分離法の基礎研究

研究課題名（英文） Basic study for hybrid-separation technique using low-temperature molten ionic liquids

研究代表者

新井 剛（ARAI TSUYOSHI）

芝浦工業大学・工学部・准教授

研究者番号：60415867

研究成果の概要（和文）：本研究では、環境負荷低減を目指した都市鉱山からの有用金属を回収するためのハイブリッド分離システムの開発を行っている。ハイブリッド分離システムは、分離と回収を同時に実施可能とし、分離系には低温溶融性イオン液体（1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸塩）を、回収系には電気還元を用いる。本研究では主に塩酸水溶液中における Pd(II)を中心に低融点イオン液体への抽出特性および抽出された Pd(II)の電気化学的特性を検討した。本研究より、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸塩には Fe(III)や Pd(II)などが強く抽出されることを見いだした。また、抽出された Fe(III)や Pd(II)は効率的に電気還元されることが明らかとなった。本研究の成果より、ハイブリッド分離システムの有効性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：We have been investigating development of the “hybrid-separation system” for useful metals from urban mines with environmental load-reducing. The system uses extraction with the ionic liquid and electrolytic reduction to recover mainly Pd from spent urban mines solution. To separate and recover useful metals in hydrochloric acid medium by ionic liquid with benzimidazolium as functional group has been synthesized. In previous work, it was found that these ionic liquid exhibits a quite strong extraction for some metals such as Fe(III) Pd(II) and so on. And then, extracted Fe(III) and Pd(II) can be effectively reduced using the electrolytic cell in an ionic liquid.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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

キーワード：リサイクル技術、抽出、分離、電気化学

## 1. 研究開始当初の背景

省資源国である我が国は、一方で産業創造立国として電子機器や自動車産業等の開発において世界の一躍を担っている。このような産業技術の創生には、世界第4位の資源・

エネルギー消費大国となった現実がある。今後も我が国が持続的な発展を遂げるためには、資源・エネルギー問題の解決や環境に配慮した技術開発の創生が必須であることは論を待たない。特に希少金属元素の回収技術

開発は、我が国の命題と言っても過言でない。特に希少金属元素の中でも白金族元素は、IT機器の中核を握る材料であり、環境負荷低減を目指す自動車用触媒にも多用されている。しかしながら、これらの白金族元素は、その多くを輸入に依存しているのが現状であり、国際情勢の動向によっても大きく左右される。今後もその需要の拡大は容易に予想されることから、我が国は白金族元素の有効活用を真摯に取り組んでいく必要がある。

一方、IT機器、環境負荷低減等の技術開発は、我が国に新たな資源事情の変革をもたらした。それは、「都市鉱山」としての備蓄である。材料は製品等に使用されると消費されるとの見方があるが、製品の中で備蓄していると言い換えることでもでき、金などは世界の現有埋蔵量の16%、インジウムに関しては実に61%に相当するとの報告もある。

これらのことから本提案研究では、新たな有用元素の分離・回収技術に着目した。これまでの分離研究の多くは、吸着・抽出、電気分解などを単一技術として取り扱い、二次廃棄物発生量や分離・回収エネルギーについて議論があまりなされていないのが現実である。そこで本研究では、廃棄物発生量が少なく、分離・回収エネルギーに優れた分離システムとして抽出反応と電気化学反応を組み合わせた新たな分離・回収システムであるハイブリッド分離法を提案する。

## 2. 研究の目的

現在、工業的に用いられている分離法の一つに溶媒抽出法が挙げられる。現行の溶媒抽出法は、抽出剤由来の環境負荷の大きさや、溶媒抽出法の基本工程が抱える二次廃液の多量排出などが問題となっており、資源回収と環境保全の双方を満足することは困難である。そこで本研究では、様々な特徴を有するイオン液体に注目した。イオン液体は陽イオンと陰イオンからなる塩であり、不揮発性、難燃性、電位窓が広く高イオン伝導性などの特徴から様々な分野への応用が期待されている。不揮発性のイオン液体を用いることで環境負荷の低減が図れ、なおかつ抽出後のイオン液体から、高イオン伝導性を利用して、電気化学的に抽出対象金属を回収すれば二次廃液の減容も可能である。既にイオン液体を溶媒抽出に用いた研究も報告されているが、抽出剤を溶かす溶媒として協同効果を狙った内容が殆どである。本研究ではイオン液体を抽出に用い、抽出挙動の調査、有用金属に対する新規分離プロセスの検討を行った。

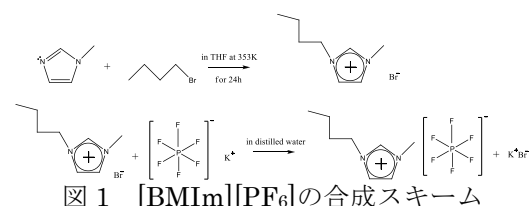
本研究では低融点イオン液体であるイミダゾリウム型イオン液体を抽出剤に選定し合成した。これを利用してレアメタルを中心に抽出特性を検討し、各種金属の分離可能性の探求を行った。また、イオン液体による抽

出と電気化学的特徴を組み合わせ、ハイブリッド分離法の構築に向け検討を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) イオン液体の合成

本研究では1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸塩（以下、[BMIm][PF<sub>6</sub>]と略記）を合成した。第一段階目の反応は、1-メチルイミダゾールと1-ブロモブタンによるS<sub>N</sub>2反応である。第一段階目で得られる1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド（以下[BMIm][Br]）は親水性イオン液体であり、水溶系の溶媒抽出法で抽出溶媒として用いるには不向きである。そこで、アニオンを交換し疎水性のイオン液体を得た。図1に合成スキームを示す。



まず、モノマーである1-メチルイミダゾール、1-ブロモブタンをそれぞれ0.1 molずつ秤量し、同一のナスフラスコへ投入した。次に極性非プロトン溶媒として用いるテトラヒドロフラン（THF）を0.1 dm<sup>3</sup>秤量し、モノマーが入ったナスフラスコへ加えた。この3種類の試薬が入ったナスフラスコを重合装置に設置し、24時間353 Kに加熱しながら攪拌し、S<sub>N</sub>2反応を進めた。図2に合成装置の概略図及び外観写真を示す。

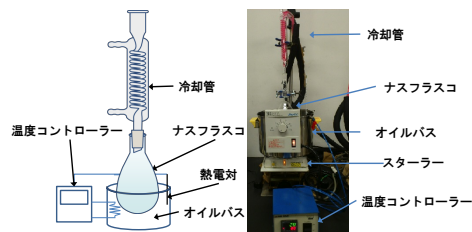


図2 合成装置の概略図(左)と外観写真(右)

この反応により臭素型イオン液体の[BMIm][Br]を得た。エバポレーターを用い、得られた[BMIm][Br]からTHFを蒸留除去した。その後第二段階目として、0.1 molのヘキサフルオロリン酸カリウムを秤量したビーカーに[BMIm][Br]を投入し、蒸留水を0.5 dm<sup>3</sup>程度加えて室温で混合した。この結果、イオン液体中の臭素イオンとヘキサフルオロリン酸イオンのイオン交換反応により[BMIm][PF<sub>6</sub>]を得た。合成した[BMIm][PF<sub>6</sub>]からモノマーや溶媒の残渣を取り除くために蒸留水による洗浄とデカンテーションを繰り返し行った。数回洗浄した[BMIm][PF<sub>6</sub>]から蒸留水を分け取り、333 Kで真空乾燥を

施し水分除去を行った。本研究ではこれらの工程により得られた[BMIIm][PF<sub>6</sub>]を用いた。

## (2) 金属イオンの抽出試験

本研究の抽出試験はバッチ式抽出試験により行った。抽出対象元素を所定濃度の塩酸溶液に溶解し試験溶液とした。抽出試験はイオン液体と金属溶液の体積比を1:1として、所定の試験温度に設定した恒温振とう槽中で一定振とう速度において行った。試験後の金属溶液にはミセル状の[BMIIm][PF<sub>6</sub>]が分散しているため、溶液を遠心分離によって分離し、そのうちの金属溶液を分析に資した。イオン液体への抽出量は、試験前後の金属溶液の濃度差を測定することで推定した。イオン液体の抽出性能の指標として抽出分率 E (%)を算出した。E (%)は式 ①で定義した。ここで C<sub>w</sub> は試験後の水相の金属濃度[M]、V<sub>w</sub> は金属溶液の体積[cm<sup>3</sup>]、C<sub>o</sub> は試験後のイオン液体中の金属濃度[M]、V<sub>o</sub> はイオン液体の体積[cm<sup>3</sup>]を示す。ただし、M は mol・dm<sup>-3</sup> を表し、以後 M と略記する。

$$E(\%) = \frac{C_o V_o}{C_w V_w + C_o V_o} \times 100 \quad \dots \text{式 ①}$$

また、溶液の金属濃度定量分析には、紫外・可視分光光度計 (V-630 ; 日本分光株式会社製) 及び原子吸光光度計 (ANA182 ; 東京光電株式会社製) を用いた。

## (3) 電気化学試験

通常の溶媒抽出に用いられる有機物質は非導電性である。このため逆抽出による回収・分離を行う必要があり、結果として環境負荷の増大に繋がる懸念がある。一方、イオン液体は広い電位窓と高イオン伝導性を有しており、イオン液体に抽出された金属を電析により直接的に回収できる可能性がある。そこで本研究では、基礎的な電気化学挙動を調査するため、サイクリックボルタンメトリー法 (CV 法) を用いて電気化学的特性の検討を行った。図 3 に CV 法で用いた電気化学試験装置の概略図を示す。

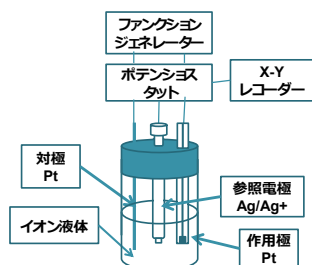


図 3 電気化学試験装置の概略図

CV 測定では、作用電極の電位を正及び負方向に電位走査させつつ、任意物質を電極上で酸化・還元させ、反応電位を観測する。測定装置には、ボルタンメトリアナライザー

(CV-100B ; (米) BAS 社製) を用いた。作用電極には Pt 電極(ID: 1.6 mm, 0.02 cm<sup>2</sup>)、対極に Pt 線、参照電極に Ag/Ag<sup>+</sup>/MeCN/TBAP を用いた。ただし Pt(II) を抽出したイオン液体に関しては、Pt 電極への析出により正確な挙動の把握が難しいことが予想されたため、グラッシーカーボン (GC) 電極を使用した。

## (4) ハイブリッド分離システムの検討

本提案では、イオン液体に金属イオンを抽出させ、そこから電気化学的に金属を回収するハイブリッド分離システムを提案している。ハイブリッド分離システムは、イオン液体による金属イオンの抽出工程と電解析出による金属の回収行程を同一セル内で行うことを想定している。そこで本提案研究では、簡易的なハイブリッド分離セルを作成し、本法の成立性について検討した。図 4 に作成したハイブリッド分離システム及びセルの外観写真を示す。ハイブリッド分離試験は、セルに金属溶液とイオン液体を投入、攪拌することによって抽出操作を行った。その後、抽出反応が平衡に達して十分な時間経過後、同一セルにおいて、金属溶液が存在する環境下において電析試験を行った。電析試験には、ポテンショガルバナスタット (HABF-501A ; 北斗電工株式会社製) により 0.91 mA/cm<sup>2</sup> の定電流を付加することで試験に資した。

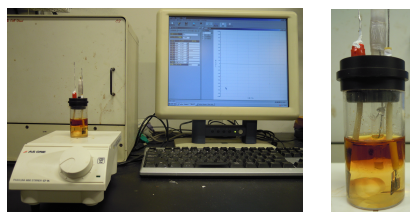


図 4 ハイブリッド分離システム及びセル

## 4. 研究成果

### (1) 金属イオンの抽出挙動

バッチ式抽出試験により各濃度の塩酸水溶液中における[BMIIm][PF<sub>6</sub>]に対する各金属イオンの抽出挙動を検討した。図 5 に各濃度の塩酸水溶液中における[BMIIm][PF<sub>6</sub>]に対する各金属イオンの抽出挙動を示す。図 5 よりベースメタルである Al(III)、Fe(III)、Cu(II)、Zn(II)の抽出挙動において Al(III)、Fe(III)は高い抽出分率を示すことが観測された。Al(III)は塩酸濃度の増加に伴う抽出量の増大傾向が確認され、1 M 以上の塩酸濃度では 90 %を超える抽出分率が示された。また Fe(III)は、低塩酸濃度では非抽出であったが、3 M 以上の高濃度域においては顕著に抽出分率が高くなり、6 M において抽出分率は 100 %に達した。一方、Cu(II)は何れの塩酸濃度においても抽出は確認されず、非抽出であることが示された。Zn(II)については塩酸濃度の



増加に伴い抽出分率が增加する傾向にあるものの、最大でも 6M 塩酸水溶液中における 25% であった。鉄族元素は一様に塩酸濃度の増加に伴い抽出分率の増大が確認された。しかし、Co(II)、Ni(II)とも 20% 前後の抽出分率であり、弱抽出であることが示された。白金族元素の抽出傾向に関しては、Ru(III)は塩酸濃度によらず非抽出、Pd(II)と Pt(II)については塩酸濃度の増加に伴い抽出分率は低下し、負の相関を示すことが確認された。Pd(II)は 0.1 M 塩酸水溶液中において抽出分率 80% を示し、Pt(II)も 90% と良好な抽出が得られた。希土類元素も塩酸濃度と抽出分率の間に正の相関が確認されたが、6 M 以上の塩酸水溶液中では試験後に沈殿物が生じることが観察された。その他の元素は、V(III)、Ga(III)、Zr(IV)、In(III)が塩酸濃度と抽出分率に正の相関が得られた。また、Mo(VI)、Re(VII)は非抽出であることが明らかとなった。Se(IV)もほぼ非抽出であることが示され、Bi(III)については最も抽出される 1 M 塩酸においても 20% 前後の抽出分率であることが確認された。

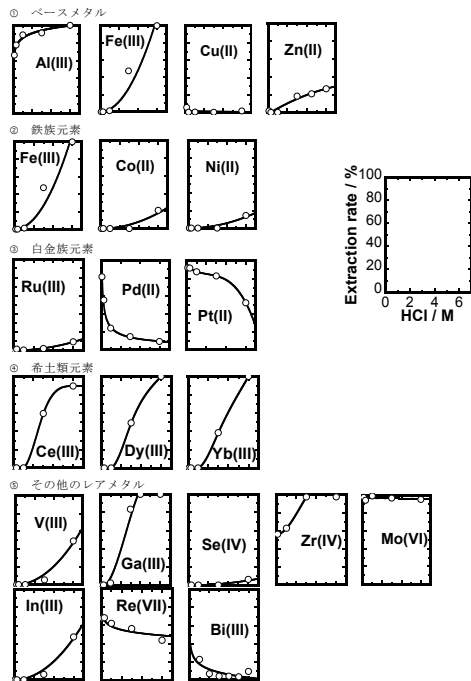


図 5 塩酸水溶液中における [BMIm][PF<sub>6</sub>] に対する各金属イオンの抽出平衡挙動

図 5 より性質が非常に類似している白金族元素だが、抽出挙動は大きく異なることが明らかとなった。即ち、白金族元素の相互分離の可能性が示されている。中でも分離が困難なことで知られている Pd(II)と Pt(II)に関して高塩酸濃度域での分離の可能が示された。Pd(II)は 0.1 M 塩酸において最大の抽出分率 80% を示し、塩酸濃度の増加により抽出分率は急激に低下する傾向が得られた。Pt(II)は 3 M を境に抽出分率が低下し、Ru(III)は 6 M

で 5% 程度の抽出分率であった。抽出機構について考察するため錯体分布図を作成した。図 6 に Pd(II)の錯体分布図を示す。

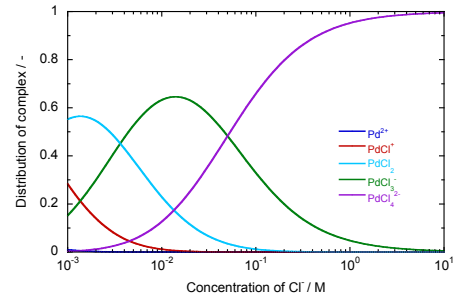


図 6 Pd(II)のクロロ錯体分布図

図 6 より抽出挙動と PdCl<sub>3</sub><sup>-</sup>の存在比率が類似していることから、Pd(II)の抽出種は PdCl<sub>3</sub><sup>-</sup>であると考えられた。高次クロロ錯体である PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>を抽出していないと考えられることから、イオン交換反応によらない抽出機構の可能性が示唆された。また、陰イオン交換樹脂においても本研究と同じく、塩酸濃度の増加に伴った吸着分配係数の低下が報告されている。また、他のイオン液体を用いた抽出系においても、塩酸濃度の増加に伴う吸着分配係数の減少が報告されている。これらの事例を鑑みると、この抽出傾向は [BMIm][PF<sub>6</sub>]の特性によるものではなく、Pd(II)の化学的性質によるものと推察される。Pt(II)も高塩酸濃度においては高次のクロロ錯体を形成しているものと考えられ、錯体の存在比率が変化したことにより抽出分率が低下したと推察された。

次いで本研究では、Pd(II)及び Pt(II)の飽和抽出量の検討を行った。図 7 に Pd(II)及び Pt(II)の抽出等温線を示す。

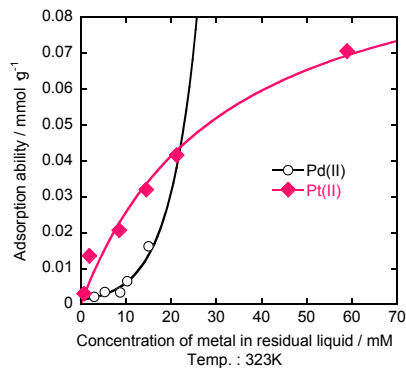


図 7 Pd(II)及び Pt(II)の抽出等温線

図 7 より Pt(II)は Langmuir 型等温線と良好な相関が得られた。Pt(II)の理論飽和抽出量は 0.11 mmol・g<sup>-1</sup>であることが明らかとなった。1 mol の [BMIm][PF<sub>6</sub>] に対し 0.03 mol の Pt(II)が抽出される反応機構であることが予想された。一方、Pd(II)は指数関数的な抽出量の増加傾向が確認された。このことから、Pd(II)濃度の増加により複数の PdCl<sub>3</sub><sup>-</sup>が集積



型金属錯体を形成することに起因する可能性が考えられ、この推察を基に[BMIIm][PF<sub>6</sub>]へのPd(II)の抽出反応機構は、図8のような反応であると推測した。

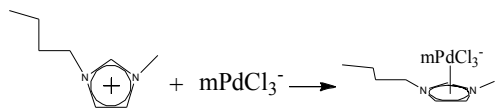


図8 [BMIIm][PF<sub>6</sub>]-Pd(II)の抽出機構の推測

### (2) 電気化学挙動の検討

本研究では、[BMIIm][PF<sub>6</sub>]に抽出された金属を電析により直接的に回収することを目指している。そこで電気化学的な挙動を検討するために、[BMIIm][PF<sub>6</sub>]の電位窓を確認した。図9に[BMIIm][PF<sub>6</sub>]の電位窓を示す。

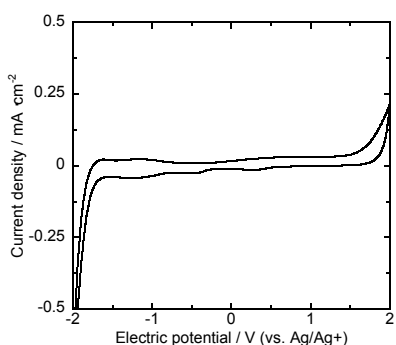


図9 [BMIIm][PF<sub>6</sub>]の電位窓

図9から明らかなように、[BMIIm][PF<sub>6</sub>]およそ2 ~ -2 Vの幅広い電位窓を有することが確認された。これにより、イオン液体中における金属の価数変化や電析が期待できるものと考えられた。また、全体を通してフラットな電流-電位曲線であり、不純物などの影響も僅かであることが示された。

本試験では最初にFe(III)を抽出した[BMIIm][PF<sub>6</sub>]のCV測定を行った。その試験結果を図10に示す。本試験では、6 M 塩酸水溶液中においてFe(III)を抽出した[BMIIm][PF<sub>6</sub>]を用いた。

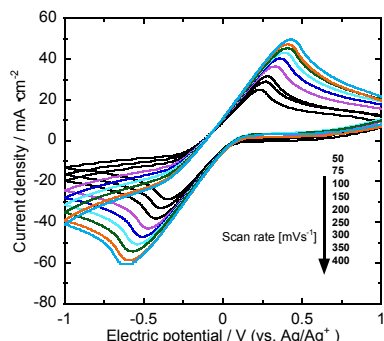


図10 Fe(III)を抽出した[BMIIm][PF<sub>6</sub>]の電流-電位曲線

図10より、-0.6 V近傍に還元波、0.3 V近傍において顕著な酸化波が確認された。

[BMIIm][PF<sub>6</sub>]中において明確な酸化還元反応が確認された。これはイオン液体中における金属の原子価調整の可能性を示しており、イオン液体が良好な伝導性を保持しているものと考えられる。また、掃引速度の増大に伴いピークがシフトしていることから、この反応系が準可逆系であることが示唆された。

図11にPd(II)を抽出した[BMIIm][PF<sub>6</sub>]の電流-電位曲線を示す。Pd(II)は0.1 M 塩酸において抽出試験を行いCV測定に用いた。図11より300 ~ -300 mV(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)近傍にPdの電析反応と推定される還元波が確認された。また、0 mV近傍にPdの溶解反応と考えられる酸化波が確認された。この時、作用極に黒色の析出物が確認され、一部にガスの発生も確認された。このことから-300 mV以下の電圧を付与することで、イオン液体中からPdを直接回収できることが示唆された。

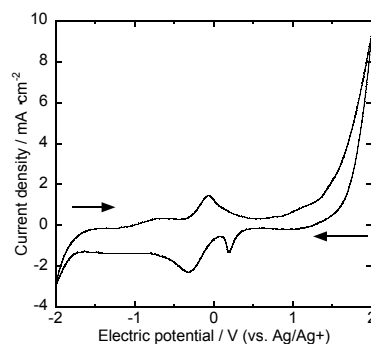


図10 Pd(II)を抽出した[BMIIm][PF<sub>6</sub>]の電流-電位曲線

### (3) ハイブリッド分離システムの検討

本試験ではハイブリッド分離システムの検討を行った。本試験ではPd(II)を対象元素として試験を行った。抽出試験中のハイブリッドセルの様子を図11に、図12に時間経過による抽出分率の変化を示す。

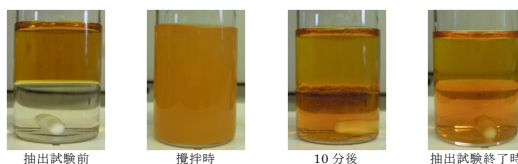


図11 抽出試験中のセル内の経時変化

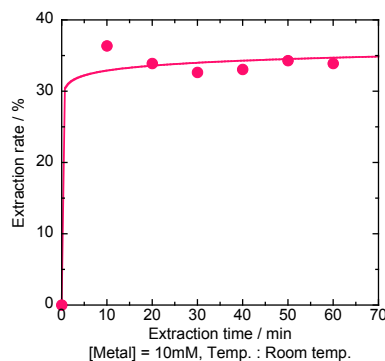


図12 抽出試験中のセル内の経時変化

図 11 から明らかなように、攪拌子による攪拌でもイオン液体はミセル状を形成し、金属溶液相と良好に混合可能であることが示された。また、図 12 より、通常の振とう時と同様に迅速な抽出反応を起こすことが可能であることが示され、抽出分率は約 35 % であった。

次に、上記の[BMIm][PF<sub>6</sub>]に抽出されたPd(II)の電析試験を行った。図 13 に時間経過による電析試験中のセルの状態を示す。電析試験直後から作用極に気泡が生じ、黒色電析物が確認された。15 分の時点において作用極付近は黒色電析物に覆われた状態となり、60 分後の試験終了時にはイオン液体中全体に電析物が拡散していた。

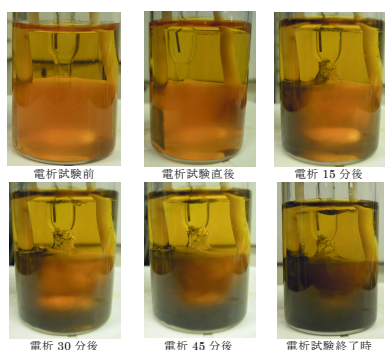


図 13 抽出試験中のセル内の経時変化

図 14 に電析物の SEM 観察結果を示す。図 14 より電析物は微小な球状物質の集合体とヒューム状の混在した状態であることが示された。ヒューム状の析出物が得られたのは、通電域に沿って析出したためと考えられる。また、この析出物は蛍光 X 線分析より Pd であることを確認している。

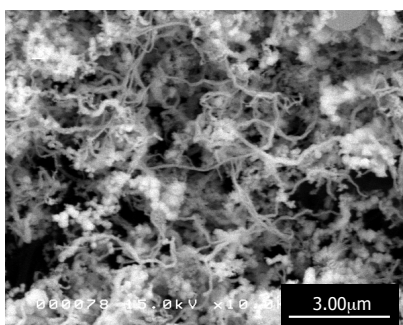


図 14 抽出試験中のセル内の経時変化

これらの研究成果より、ハイブリッド分離システムにより良好に金属イオンの分離・回収を行うことができることが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- ① 池田泰之、井上亮、新井剛、ピリジン系イオン液体を用いた Pd(II)の吸着挙動、日本イオン交換学会誌、査読有、Vol.21、No.2、2010、pp.103-108

〔学会発表〕(計 7 件)

- ① 剣持達也、木暮勇、新井剛、永山勝久、「イオン液体を用いた塩酸水溶液中からの有用金属の分離・回収プロセスの研究」、資源・素材学会 平成 23 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会、2011 年 9 月 29 日、大阪府立大学
- ② 井上亮、剣持達也、新井剛、永山勝久、「低融点イオン液体の使用済核燃料再処理プロセスへの適用性に関する研究」、日本原子力学会 関東・甲越支部 第 4 回学生研究発表会、2011 年 3 月 11 日、芝浦工業大学
- ③ 新井剛、井上亮、金子大樹、剣持達也、津久井優介、染谷康平、「環境負荷低減を目指した都市鉱山からの有用金属の分離回収技術開発」、エコデザイン 2010 ジャパンシンポジウム、2010 年 12 月 8 日、芝浦工業大学
- ④ 井上亮、剣持達也、新井剛、永山勝久、「イオン液体による白金族元素の吸着特性の基礎研究」、日本原子力学会 2010 年秋の大会、2010 年 9 月 16 日、北海道大学
- ⑤ 剣持達也、井上亮、新井剛、永山勝久、「イオン液体による塩酸水溶液中の Pd(II)の抽出挙動に関する研究」、資源・素材学会 資源・素材 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 15 日、九州大学
- ⑥ 剣持達也、井上亮、新井剛、永山勝久、「イオン液体を用いた PGM の吸着に関する基礎研究」、日本原子力学会北関東支部 平成 22 年度若手研究者発表会、2010 年 4 月 23 日、日本原子力研究開発機構
- ⑦ 剣持達也、井上亮、新井剛、「イオン液体による使用済核燃料溶解液中の金属元素の吸着挙動」、日本原子力学会 関東・甲越支部 第 3 回学生研究発表会、2010 年 3 月 12 日、東京大学

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

新井 剛 (ARAI TSUYOSHI)  
芝浦工業大学・工学部・准教授  
研究者番号：60415867

### (2)研究協力者

池田泰之 (IKEDA YASUYUKI)  
芝浦工業大学大学院・工学研究科・院生

井上 亮 (INOUE RYO)  
芝浦工業大学大学院・工学研究科・院生

剣持 達也 (KENMOCHI TATSUYA)  
芝浦工業大学大学院・工学研究科・院生