

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25420806

研究課題名(和文) 界面を高度に制御した環境調和型のレアメタル分離技術の開発

研究課題名(英文) Development of eco-friendly separation techniques for critical metals based on liquid-liquid and solid-liquid extraction systems.

研究代表者

久保田 富生子 (Kubota, Fukiko)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：60294899

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：貴金属や希土類金属などのレアメタルは、ハイテク産業に無くてはならない金属材料である。さまざまな資源からこれら金属を高効率に回収する環境調和型の分離システムの開発が望まれている。本研究では、主にイオン液体および新規アミド酸型D2EHAGを抽出剤として液液抽出システムを開発し、貴金属、希土類に対する高度な分離を実現した。さらにこれを吸着剤あるいはイオン交換樹脂に調製することによって、抽出と同様の固液分離性能を得ることができた。酢酸セルロースによる吸着や協同抽出系の検討も行い、液液あるいは固液界面で目的金属に適した界面反応場を提供することによって、高性能の抽出分離性能が得られることを示した。

研究成果の概要(英文)：Critical metals such as precious metals and rare earth metals are of great importance due to their wide application in various high-tech industries. A highly efficient and eco-friendly separation technique for the recovery of such metals from various resources is required. In this study, novel separation systems based on solvent extraction were developed using ionic liquids (ILs) and novel extractants, which we designed for the critical metals. The ILs were evaluated as an extractant without dilution for the separation of precious metals. A novel amic acid extractant, D2EHAG was shown to be effective for the recovery of the critical metals. These extractants were prepared as an adsorbent or ion exchange resin. It was demonstrated that it was important to create the reaction site favorable for a metal extraction at liquid-liquid or solid-liquid interface for the efficient extraction of the metal ion.

研究分野：化学工学

キーワード：レアメタル 分離回収 抽出 吸着 イオン交換 希土類 貴金属 リサイクル

### 1. 研究開始当初の背景

希土類金属や貴金属などのレアメタルは、電子機器、通信、エネルギーなどの先端技術に欠かせない金属群である。高品位の天然資源が減少している現在、これらを安定に供給するために、レアメタルリサイクルが推奨され、使用済み製品などの新たな資源が注目されるようになってきた。しかしながら、その金属組成は複雑で、レアメタルの含有割合は極めて小さい。溶媒抽出法は、金属精錬の分野で広く用いられている手法であるが、このような原料からのレアメタル分離は難しい場合が多く、回収にはさらに高効率な分離技術の開発が求められている。溶媒抽出法では、用いる抽出剤がその分離効率を決定する。すなわち、抽出剤が目的金属に配向しやすい液-液界面場を形成することが重要である。優れた液-液抽出系を見いだすとともに、これを固体材料に固定化することによって、目的金属抽出に適した固-液界面を有する吸着剤の創成が可能と考えられる。最近注目のイオン液体を用いることあるいは吸着剤による固液抽出の利用によって、環境にも調和した高度なレアメタル分離システムが可能であると考えるに至った。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、溶媒抽出の原理に基づいて、液-液あるいは固-液抽出による環境負荷の低いレアメタルの高効率分離回収システムを開発することである。そのために、イオン液体および新規抽出剤による高性能な液-液抽出系を見いだすとともに、これを固体材料に固定化した吸着剤を創成する。貴金属および希土類金属の相互分離あるいは一般金属との分離をモデルに、新規開発システムの有用性と反応界面特性の重要性を示す。

### 3. 研究の方法

#### (1) イオン液体を用いた分離システム

##### 1) 液-液抽出分離システム

イミダゾリウム型のイオン液体(図1)をそのまま用いて、貴金属(Au, Pt および Pd)の抽出

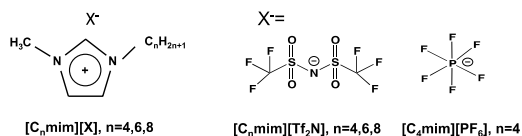


図1 用いたイオン液体

を行い、その抽出分離能力の評価を行った。

##### 2) イオン液体による吸着剤

イオン液体がそのままイオン交換体となることから、その樹脂化を検討した。ビニル基を有するイオン液体[veim][Tf<sub>2</sub>N]を合成し、これをモノマーとしてラジカル重合を行って、多孔質ポリイオン液体ゲルを得た。樹脂化の過程では、エマルジョン法によりモノマー連続相に水相を分散させ、調製後に水分を除去する方法で樹脂の多孔質化を図った(図2)。

このポリマーゲルを用いて酸性水溶液からの種々金属イオンの吸着分離を検討した。

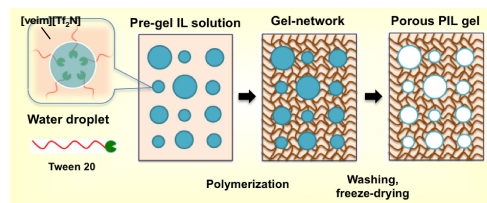


図2 イオン液体ポリマーの調製法

(2) 酢酸セルロースによる金の吸着  
 エーテル酸素を有する溶媒が、Auを選択的に抽出することに着目し、酢酸セルロースを吸着剤として用いた。セルロース粉末および酢酸化度の異なる酢酸セルロースによるAuの吸着実験結果より、吸着性能に及ぼす素材の特性の影響を明らかにした。

(3) 新規抽出剤による抽出分離システムとイオン交換樹脂(吸着剤)の開発  
 新規に開発したアミド酸型抽出剤 D2EHAG による希土類金属(Sc)の抽出分離を行った。

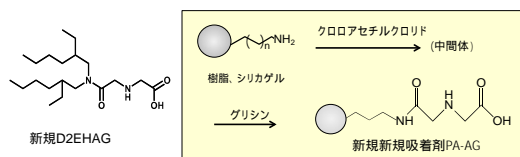


図3 新規抽出剤と吸着剤の合成

さらに、D2EHAGの官能基アミノカルボニルメチルグリシン(AG)を、化学的に導入した吸着剤を開発し(図3)、金属混合溶液からのScの分離を検討して、その性能を評価した。

##### (4) 協同抽出システムの利用

Scを希土類金属および一般金属から分離するために、β-ジケトン(HTTA)を主抽出剤とし、中性リン抽出剤TOPOを添加した有機溶媒、イオン液体抽出系を検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) イオン液体を用いた分離システム

##### 1) 液-液抽出分離システム

イミダゾリウム型イオン液体[C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]が、溶媒として、またそのままイオン交換体として機能することを示した。AuおよびPtのクロロアニオンAuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>に対して、高い抽出能力を示し、カチオン側鎖の炭素数nが大きくなるほど、またイオン液体アニオンXが親水的になるほど、抽出されることが明らかとなった(図4)。静電的作用に基づくイオン交換親和性はAuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>>PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>>PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>の順に強く、Pdは、ほとんど抽出しなかった。本抽出系がこれまで難しかったPtとPdの優れた分離系となることを示した。

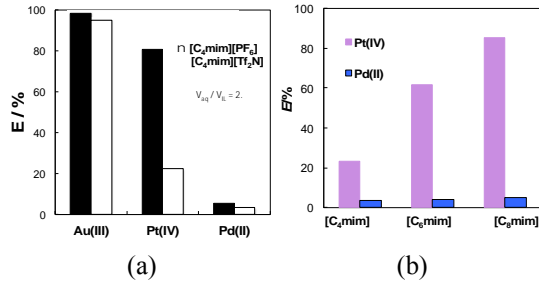


図4 [C<sub>n</sub>mim][X]による貴金属の抽出特性  
V<sub>aq</sub>/V<sub>il</sub>=2, 金属 1mM, HCl 1M

## 2) イオン液体による吸着剤

イオン液体を重合することによって多孔質のポリマー吸着剤を得た。Auを高選択的に吸着し、重合時にエマルジョン法を用いずに合成した非多孔性ポリイオン液体に比べてその吸着容量は5倍であった。最大吸着容量は、142 mg/gと、市販のイオン交換樹脂に比べても、2倍以上の高い値が得られた。

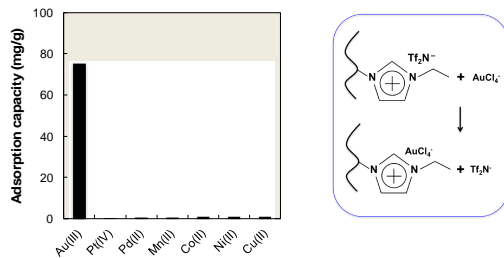


図5 多孔質イオン液体ポリマーによる金属の吸着  
吸着剤 2 g/L, 金属 1 mM 0.1 M HCl

## (2) 酢酸セルロースによる金の吸着

純粋なセルロース (Avicel), トリアセート (CTA) アセート粉体 (CAP) ならびに繊維状のアセート (CAF, 置換度 2.4) による Au の吸着を検討した結果、吸着能力は Avicel < CAT < CAP < CAF の順に増大した。CAT は Avicel 同様結晶性高く、また、CAP と CAF では前者の比表面積が高いにもかかわらず、CAF の極めて高い単位表面積あたりの水分保持量によって、CAF が高い吸着能力を示すことがわかった。Au の高選択性は、エステル酸素と AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> とのプロトンを介した静電相

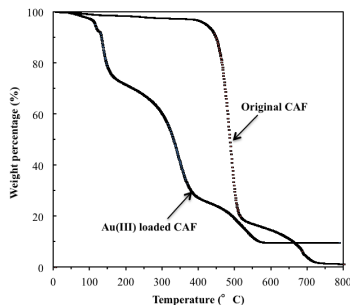


図6 CAF と吸着後 CAF の熱重量測定

相互作用による特異な吸着機構にあることが明らかとなった。吸着後の CAF を焼成することにより、Au を金属として定量的に回収することに成功し(図 6、焼成した CAF と Au 吸着 CAF の重量差)、白金族を含む金属混合液からの Au の選択的分離回収が可能となった。

## (3) 新規抽出剤による抽出分離システムとイオン交換樹脂 (吸着剤) の開発

担持量の異なる2種類のアミン担持シリカゲルに官能基 AG を導入した吸着剤により金属吸着を行った。その結果、液液抽出と同様の官能基特有の Sc 選択性が得られ、その吸着容量は官能基導入サイトとなるシリカゲルのアミノ基数に応じて高くなることがわかった。実用化のために耐薬品性の高い市販の1級アミン担持イオン交換樹脂 (スチレン-ジビニルベンゼン共重合体) を用い、シリカゲルと同様の方法で、AG を導入した。本樹

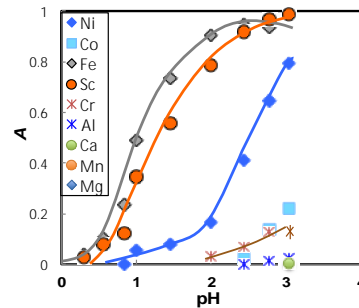


図7 PA-AG による金属吸着特性  
10g/L PA-AG, 金属 10 mg/L, 硫酸塩

脂 PA-AG は Sc 選択性が高く、吸着は Langmuir 型の吸着特性を示した。なお Fe(III) は Fe(II) に還元することにより分離が可能であった。1 M 程度の硫酸で容易に脱着し、繰り返し使用にも耐えることから、分離剤として Sc の回収に実用化可能であることがわかった。

## (4) 協同抽出システムの利用

β-ジケトン系抽出剤の金属抽出能力は低い、TOPO の添加により全希土類金属の抽出能力が向上し、分離の難しい Fe を含めさまざまな金属と Sc の分離を可能にした。抽出相に、有機溶媒に代えて疎水性イオン液体を用いることにより、Sc と他の希土類金属との分離性能を著しく向上した。界面に Sc に有利な配位環境が提供されたことによる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, M. Goto, Extraction and stripping behavior of platinum group metals using an amic-acid-type extractant. J. Chem. Eng. Jpn., (2017) 印刷中, 査読有

後藤雅宏、久保田富生子、イオン液体を用いた希土類元素の最先端分離技術, 化学と

工業, 69, 315-317 (2016) 査読無

Z. Zhao, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Development of novel adsorbent bearing aminocarbonylmethylglycine and its application to scandium separation, J. Chem. Technol. Biotechnol., **91**, 2779-2784 (2016) 査読有, 10.1002/jctb.4884

Z. Zhao, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Selective extraction of scandium from transition metals by a synergistic extraction with 2-thenoyltrifluoroacetone and tri-n-octylphosphine oxide, Solvent Extr. Res. Dev., Jpn, **23**, 137-143 (2016) 査読有, <http://doi.org/10.15261/serdj.23.137>

J. Yang, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Separation of gold(III) in acidic chloride solution using porous polymeric ionic liquid gel, J. Chem. Eng. Jpn., **48**, 197-201 (2015) 査読有, 10.1252/jcej.14we162

Z. Zhao, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Synergistic extraction of rare-earth metals and separation of scandium using 2-thenoyltrifluoroacetone and tri-n-octylphosphine oxide in an ionic liquid system, J. Chem. Eng. Jpn., **47**, 656-662 (2014), 査読有, 10.1252/jcej.14we162

J. Yang, F. Kubota, Y. Baba, N. Kamiya, M. Goto, Application of cellulose acetate to the selective adsorption and recovery of Au(III), Carbohydrate Polymers, **111**, 768-774 (2014) 査読有, 10.1016/j.carbpol.2014.05.003

J. Yang, F. Kubota 他同上, One step effective separation of platinum and palladium in an acidic chloride solution by using undiluted ionic liquids, 同上, 129-135 (2014) 査読有, <http://doi.org/10.15261/serdj.21.129>

J. Yang, F. Kubota, 他同上, Separation of precious metals by using undiluted ionic liquids, Solvent Extr. Res. Dev. Jpn., **21**, 89-94 (2014) 査読有, <http://doi.org/10.15261/serdj.21.89>

〔学会発表〕(計 21 件)

久保田富生子, 吉田航 他 2 名, 後藤雅宏, 新規アミド酸型抽出剤の開発とレアメタルリサイクルへの利用, 化学工学会第 47 回秋季大会, 2015. 9.10 北海道大学

久保田富生子, 深見有沙, 馬場雄三, 後藤雅宏, アミド酸型抽出剤を用いた希土類金属の新規リサイクルシステム, 第 32 回希土類討論会, 2015.5.21 船橋

久保田富生子, 深見有沙, 馬場雄三, 後藤雅宏, アミック酸型新規抽出剤 D2EHAG を用いたスカンジウム抽出特性, 第 33 回溶媒抽出討論会, 2014, 2014. 12.12 神戸

久保田富生子, Yang Jian, 馬場雄三, 後藤雅宏, イオン液体を用いたレアメタルの抽出分離資源・素材学会熊本大会, 2014. 9. 17

F. Kubota, 他 3 名, M. Goto, Separation of rare earth metal ions by synergistic system with 2-thenoyltrifluoroacetone and TOPO, ISEC' 2014, Sep.8, 2014, Wurzburg, Germany

久保田富生子, 深見有沙 他 3 名, アミド酸型新規抽出剤による希土類金属の抽出分離特性, 第 31 回希土類討論会 2014.5.22

久保田富生子, 深見有沙 他 3 名, 新規アミド酸型抽出剤によるレアアースの抽出分離, 化学工学会第 79 年会, 2014. 3. 20

久保田富生子, 楊帆, 他 2 名, M. Goto, イオン液体を利用した廃蛍光管からのレアアースの分離回収, 化学工学会第 45 回秋季大会 2013 年 9 月 17 日, 岡山大学

F. Kubota, Y. Baba, N. Kamiya, M. Goto, Selective transport of rare earth metals through a supported liquid membrane using ionic liquids. AMS 8, Xi'an, China, July, 17, 2013 他 12 件

〔図書〕(計 2 件)

(1) F. Kubota, J. Yang, M. Goto, Ionic liquid-based extraction and the application to liquid membrane separation of rare earth metals. (Chapter 4) Application of ionic liquids on rare earth green separation and utilization, Ed. J. Chen, pp. 73~83, Springer (2016)

(2) 久保田富生子, 後藤雅宏, 第 2 章レアメタルのリサイクルとその最新技術, 環境問題解決のための先進的技法 pp.25-43 花書院, (2015)

〔産業財産権〕

出願状況(計 3 件)

名称: イオン交換樹脂及び金属の吸着分離方法

発明者: 後藤雅宏, 久保田富生子

権利者: 九州大学, 住友金属鉱山(株)

種類: 特許

番号: 特許願 2014-131673

出願年月日: 2014 年 6 月 26 日

国内外の別: 国内

他国外 1, 国内 1 件

取得状況(計 2 件)

名称: 希土類抽出剤および抽出方法

発明者: 後藤雅宏, 久保田富生子

権利者: 九州大学, 住友金属鉱山(株)

種類: 特許

番号: 5684885 号

取得年月日: 2015 年 1 月 23 日

国内外の別: 国内

他 1 件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保田富生子 (KUBOTA FUKIKO)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 60294899

(2) 研究分担者

後藤雅宏 (GOTO MASAHIRO)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 10211921