

環境研究総合推進費補助金  
循環型社会形成推進研究事業  
総合研究報告書

レアメタル高度分離のための新規抽出剤の開発と  
高効率リサイクルプロセスの構築  
(3K143014)

平成 26 年度～平成 28 年度

Development of Novel Extractants for Rare Metals and Highly-Efficient Metal Recycling Processes

平成 29 年 5 月

九州大学 後藤 雅宏

レアメタル高度分離のための新規抽出剤の開発と  
高効率リサイクルプロセスの構築  
(3K143014)

I. 成果の概要	..... i
1. はじめに (研究背景等)	
2. 研究開発目的	
3. 研究方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた主な成果	
6. 研究成果の主な発表状況	
7. 研究者略歴	
II. 成果の詳細 要旨	..... 1
1. はじめに	..... 1
2. 研究目的	..... 6
3. 研究方法	..... 7
4. 結果及び考察	..... 13
5. 本研究により得られた成果	..... 61
6. 国際共同研究等の状況	..... 62
7. 研究成果の発表状況	..... 62
8. 引用文献	..... 67
研究概要図	..... 69
英文概要	..... 70

補助事業名	環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業（平成26年度～平成28年度）
所管	環境省
研究課題名	レアメタル高度分離のための新規抽出剤の開発と高効率リサイクルプロセスの構築
課題番号	3K143014
研究代表者名	後藤雅宏（九州大学）
国庫補助金	53,874,000円（うち平成28年度：15,560,000円）
研究期間	平成26年5月30日～平成29年3月31日
本研究のキーワード	レアメタル、リサイクル、溶媒抽出、吸着、抽出剤、分離、浸出液、携帯電話、電池、貴金属
研究分担者	久保田 富生子（九州大学）

## 研究概要

### 1. はじめに（研究背景等）

レアメタルと呼ばれる金属元素は、電子機器、家電品、自動車など先端産業になくてはならない金属材料である。産業発展とともに、これら金属原料の需要は年々増大し、その獲得のために鉱山開発が進んで、資源の枯渇の懸念とともに新たな環境破壊を生み出している。一方で、電子機器等使用済み製品が廃棄物として蓄積し、環境を圧迫している。天然資源を使い尽くすことなく、資源の消費による新たな環境劣化を招くことのない、真に持続可能な社会形成のためには、3R（リデュース・リユース・リサイクル）の推進が求められている。

我が国はレアメタルの最大の消費国である。都市鉱山と呼ばれる有価廃棄物のレアメタル品位は、天然のそれよりも高いにもかかわらず、大半がリサイクルされることなく廃棄されてきた。これは、複雑な組成の廃棄物にごく少量しか含まれないレアメタルを分離回収する技術が確立していないこと、また分離できても経済的に見合わないこと、そして原料となる廃棄物が十分確保できないことが挙げられる。近年、我が国ではリサイクルのための法整備も整いつつある。したがって、リサイクルを進捗させるには、製品に含まれる微量の有価金属を効率的に分離回収する高度分離技術が必用である。

都市鉱山からのレアメタル分離回収には、天然資源からの金属製錬技術が利用できる。そのひとつに溶媒抽出法がある。溶媒抽出法を利用する

には、図1のようにスクラップの金属を酸などによって溶出する。この浸出液を原料水相として、金属の分離回収を行うが、ここで抽出剤の性能が分離効率に影響し、分離回収の成否を決定づけることになる。天然

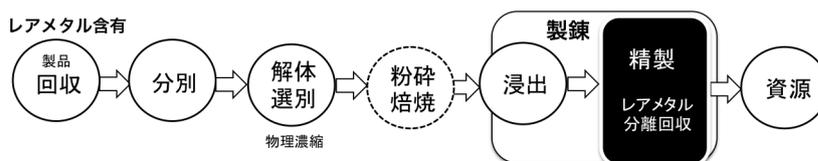


図1 レアメタルリサイクルの流れ

鉱石とは異なり、一度に処理する廃棄物の種類はさまざま、含まれる金属も多種多様であるため、これまでにほとんどの場合回収が困難とされていた。天然鉱石からの製錬のためには、多くの抽出剤が開発されて実用化されているが、リサイクルを行うには、新たに目的金属に高選択的かつ大量処理ができる、真に実用化可能な抽出剤の開発が必用である。

## 2. 研究開発目的

本研究の目的は、レアメタルのリサイクルを推進するために、溶媒抽出法に基づくレアメタルの高度分離回収技術を開発することである。溶媒抽出法は、ひとつの溶質が互いに混ざり合わないふたつの溶媒（水と有機溶媒）間に分配する現象を利用した分離プロセスである。水相の金属イオンを有機相に分配するには、金属イオンの電荷を中和し、有機相に親和的な抽出剤が必用であり、この抽出剤の性能が、分離効率を決定づける。溶媒抽出によるレアメタルの回収を行うには、先にも述べたように、まずスクラップから酸などにより金属を溶出（浸出）する。これを原料水相としてレアメタルを回収して再資源化することになる。多種多量の不純物金属が含まれる浸出液から、微量のレアメタルを分離するためには、抽出能力が高く、一般金属との、あるいはレアメタル相互の分離能力が高い抽出剤が必要である。湿式精錬のための既存の抽出剤では分離が難しい場合も多く、また最近研究開発された抽出試薬は、選択性を追求する余りに実用的ではなかった。本研究では、合成が簡単であり、その出発原料が入手し易いこと、また合成した抽出剤が有機溶媒に溶解し易く、疎水性、安定性に優れていることなど、実用化可能な条件を満たす抽出剤の開発を行う。

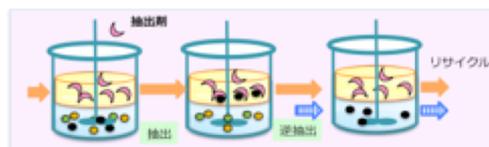


図2 溶媒抽出法

新規に開発した抽出剤を用いて、酸浸出液からのレアメタルの回収を検討し、廃家電品等からのレアメタルの再資源化を可能にする。本研究では、レアメタルの市場動向を調査し、主に携帯電話をリサイクルのモデルとして、貴金属の分離プロセスを開発するとともに、リサイクルが望まれる他のレアメタルへの利用の可能性を示す。潜在的な資源の活用を実現することにより、天然資源の枯渇を防ぎ、廃棄物に資源としての価値を与えることによって、廃棄物による環境汚染を防ぐものである。

## 3. 研究方法

本研究では、次のような方法で研究を進めた。

### (1) レアメタルの物質フロー解析とリサイクルの現状調査

福岡県ならびにリサイクル関連企業との情報交換を行い、リサイクルの現状調査を行った。携帯電話その他の廃家電品のスクラップの提供を受け（中間処理業者である柴田産業（株）（福岡県大牟田市）、金属組成を調査した。リサイクルが可能な金属あるいはリサイクルのモデルとなる廃棄物を選定した。

### (2) 新規抽出剤の開発

アミド酸骨格を有するレアメタルのための抽出剤の分子設計と合成を行った。抽出剤は、有機溶媒への溶解性を高めるアルキル疎水部と、主に金属との親和性を決定する官能基（アミノ基）からなり、2ステップの反応において、いくつかの疎水部とアミノ基を導入した。合成した抽出剤の、工業化の可能性を評価するために、有機溶媒への溶解性、水への溶解性（損失）、耐薬品性を調べ、また繰り返し実験による抽出能力の変化から、抽出溶媒のリサイクル性を評価した。

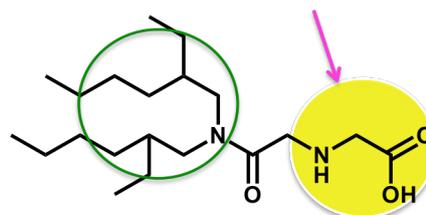


図3 新規抽出剤の基本骨格

### (3) 新規抽出剤を用いた抽出分離システム

新規開発の抽出剤を用いて、1) 貴金属、2) Co および Ni 3) 希土類金属、4) In および Ga の抽出分離を行い、抽出剤の利用の可能性を検討するとともに、抽出のメカニズムを明らかにした。

### (4) 新規抽出剤によるイオン交換樹脂（吸着剤）の開発

新規抽出剤をシリカゲルおよび市販のイオン交換樹脂に固定化する方法を見だし、吸着剤として調製、この吸着剤による吸着特性を、抽出剤の抽出特性と比較した。

### (5) 廃家電品（携帯電話）からの金属浸出と金属組成分析

携帯電話のスクラップを、粉碎（セイシン企業（株））し、粉碎物からの浸出を行った。焼成、浸出、脱硝を経た塩酸浸出液の調製を松田産業（株）の協力のもとに行い、その金属組成を分析した。

### (6) 廃電子機器の浸出液からのレアメタル分離回収と評価

携帯電話の酸浸出液の金属組成に基づくモデル溶液を用いて、最もシンプルなジ-2 エチルヘキシルアミノカルボニルメチルグリシン (D2EHAG) による貴金属の抽出分離を検討した。この結果をもとに実浸出液からの Au 回収を行い、分離プロセスを提案した。

#### 4. 結果及び考察

##### (1) レアメタルの物質フロー解析とリサイクルの現状

貴金属(金、PGM)およびコバルトの物質フロー解析を行った。その結果、金 (Au) では電気・電子機器への使用が需要の 40% (2012 年) を、PGM は自動車等の触媒への需要が 40~80% (Pt 37、Pd 60、Rh 80 % 2013 年) を占め、そのリサイクル率は 20~40% であることが明らかとなった。Co はその 80% が電池材料に使われ、電池材料の中でも LIB 正極材としての利用がその 60% を占めている。現在は小型電池と自動車に 9:1 の割合で使われているが、2010 から 2015 年の HV、EV、PHV の保有台数は 3 倍に上昇し、今後の普及見込みによりその割合が逆転するという予想となっている。リサイクルには、資源量が必要であり、その観点から、携帯電話等の電子機器およびすでにリサイクルの大半を占めている自動車排ガス触媒が二次資源としてあげられる。携帯電話の平成 25 年度の回収量は 735 万台で 5 年前の契約数の 1/16 である。潜在的資源はまだ有ると言える。Co のリサイクルは現在わずか 0.5% であるが、今後次世代自動車の LIB 正極材 (18kg~50kg 以上/台) はリサイクルの対象となる資源と考えられる。

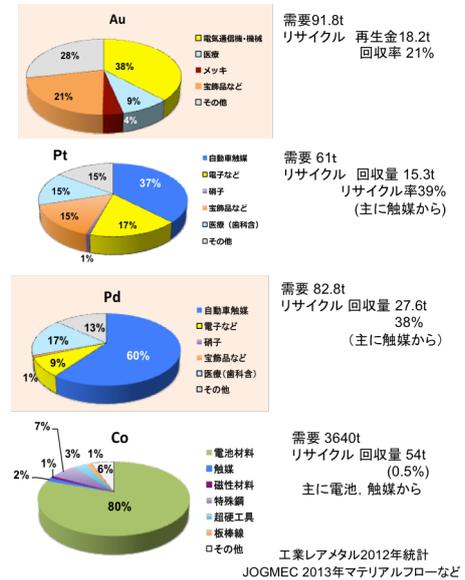


図4 貴金属およびCoの用途とリサイクルの現状

##### (2) 新規抽出剤の開発

分子設計の指針に基づき、アミド酸骨格の新規抽出剤を試みた。分子内の長鎖アルキルを、直鎖型 (DOAG) から分鎖型 (D2EHAG) にすることによって、溶媒への高い溶解性が得られた。最もシンプルなアミノ酸グリシンを有する D2EHAG およびその誘導体 D2EHAS、フェニルアラニン、ヒスチジンを導入した抽出剤を合成した。

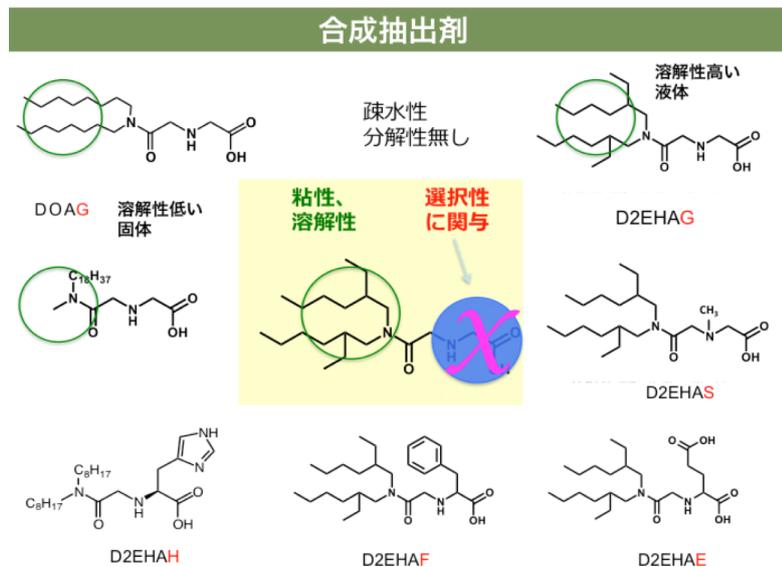


図5 抽出剤の合成

抽出剤の工業化の可能性を評価するために、抽出剤 (D2EHAG) の溶媒への溶解性、水への溶解性、安定性を検証した。その結果、工業化レベル (1M程度) の溶媒溶解性が得られ、また、水や酸と接触しても水への溶解量は現在工業用抽出剤として用いられているリン酸型抽出剤 PC-88A の 1/2 以下であり、抽出剤の分解、変性も

見られなかった。抽出溶媒を繰り返し利用しても金属抽出能力は変化しないことを確認した。試薬メーカーによる大量合成が可能となった。

### (3) 新規抽出剤による金属の分離システムの検討

新規抽出剤を 1) 金、白金族金属、2) Co、Ni、3) 希土類金属および 4) In、Ga の抽出分離に適用し、その抽出特性と逆抽出性を明らかにし、これら金属分離への利用の優位性を示した。

#### 1) 金、白金族金属

貴金属、特に Pt (IV) と Pd(II) は最も分離が難しい金属群である。Au、Pt および Pd の選択性は工業用抽出剤トリオクチルアミン (TOA) と同じように Au>Pt>Pd の順序であるが、D2EHAG により、高い選択性が得られた。D2EHAG 中央の二級アミンが、TOA と同じようにプロトン付加し、 $\text{AuCl}_4^-$ 、 $\text{PtCl}_6^{2-}$ 、 $\text{PdCl}_4^{2-}$  とのアニオン交換基として働くが、新規 D2EHAG では、O、N、O で形成される空間に金属配位の立体的な制限があるためにより選択性が増す。N にメチル基の結合した D2EHAS ではさらに選択性が増大した。図 6 は白金族金属抽出における Pt および Pd 分離の選択性を TOA ならびに DODGAA (ジオクチルアミド酸) と比較した一例である。新規抽出剤の優位性が示された。逆抽出は、10 M 硝酸で Pt が、同塩酸で Pd の回収が可能であり、チオ尿素を用いれば、Au、Pt および Pd すべてが逆抽出された。

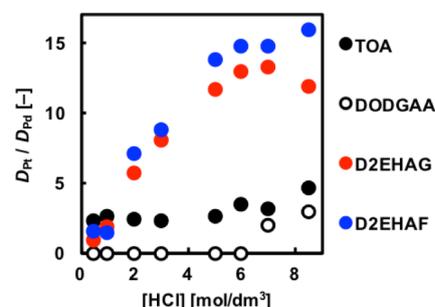


図 6 Pt (IV) と Pd(II) の分離係数 20 mM 抽出剤の場合

#### 2) Co、Ni

天然資源あるいはリチウムイオン電池 (LIB) からのレアメタルリサイクルで特に問題となるのは Co と Mn の分離である。PC-88A のような従来のリン酸系の抽出剤では、Mn 選択性が高く回収が困難であったが、本抽出剤では、選択性の順序が逆転し、Co を高度に認識することが明らかとなった (分離係数  $\beta_{\text{Co/Mn}} \gg 10^5$ )。導入したアミノ酸の違いによる Co、Mn の選択性は、D2EHAH>D2EHAS>D2EHAG の順に大きく、アミノ酸と金属の親和性および金属と配位子の HSAB 則 (硬い酸は硬い塩基と、柔らかい酸は柔らかい塩基と親和的) に基づいていることが明らかとなった。逆抽出は 1M の硫酸で容易にできることが分かった。

#### 3) 希土類金属

希土類金属は、蛍光体、磁石の原料として種々電子機器利用されている。中でも合金あるいは燃料電池材料として有用な Sc は分離回収が困難な希土類の一つである。従来の PC-88A とは親和性が強すぎて逆抽出が困難である。また Versatic 10 のようなアルキルモノカルボン酸は、抽出能力が低く水相を高 pH にする必要がある。D2EHAG はカルボキシル基を有するが、分子中央の O、N、O で形成される空間のサイズ認識効果とキレート効果によってモノカルボン酸よりも抽出能力が向上し、また逆抽出可能な適度な金属親和性を示した。

#### 4) In、Ga

$\text{In}^{3+}$  および  $\text{Ga}^{3+}$  は半導体や透明電極材料として、太陽光パネルや液晶パネルなどに用いられており、相互分離ならびに亜鉛  $\text{Zn}^{2+}$  との分離が難しい金属である。リン酸型抽出剤では、In との親和性が強く逆抽出が困難である。Versatic 10 では In と Ga は分離できなかった。これに対し新規抽出剤 D2EHAG は In と Ga の分離を可能にし、また Zn との非常に高い選択性を示した。分子中央の O、N、O の配位空間の効果である。D2EHAS を用いると 3 金属の選択性は縮小した。分子中央に D2EHAG より柔らかい塩基を有する D2EHAS は硬い酸である In と Ga の抽出を低下させ、In と Ga より柔らかい酸 Zn の抽出を促進するためである。

以上 新規抽出剤は、分離係数を大きくし、これまで分離が困難であった金属間の分離を可能にするとともに、逆抽出が難しかった金属の逆抽出を可能にした。分子に導入するアミノ酸と金属の親和性、HSAB 則および中央の配位空間のサイズ認識効果、キレート効果によりバラエティに富む金属の選択性を創製できることが明らかとなった。

### (4) 抽出剤の固定化によるイオン交換樹脂の開発

#### 1) 新規抽出剤の官能基を固定化したイオン交換樹脂の開発

一級アミンを担持するシリカゲルおよび実用化のために、既に弱塩基性の市販の樹脂に D2EHAG の官能基 (アミノカルボニルグリシン略号 AG) の修飾を行った。合成は抽出剤と同様 2 段階で行った。これを用いて、希土類

の Sc とニッケルイオン電池の硫酸浸出液に含まれるいくつかの金属の吸着挙動を調べた。その結果、抽出の選択性は Fe>Ni>Co>Al>>Mn であり、D2EHAG と同じ挙動が得られた。吸着、脱着を繰り返しても劣化は無く、新規アミド酸はイオン交換樹脂として調製が可能であることを示した。

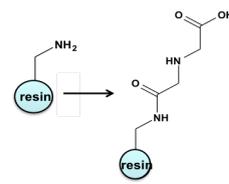


図 7 合成イオン交換樹脂

2) イオン液体を用いた吸着剤の開発

イオン液体は、有機溶媒の代替溶媒として注目されているが、イオン液体自身が抽出能力を有することを利用し、ビニル基を有するイオン液体 [veim][Tf<sub>2</sub>N] を合成して、これを重合によって樹脂化した。重合の際に界面活性剤 Tween20 を混合して水を分散させ、その後洗浄することにより多孔質の樹脂を得た。Au、Pt、Pd 他ベースメタルの混合溶液から Au のみを分離回収でき、その吸着容量は 140mg/g と、市販の金のイオン交換樹脂 Amberlite XAD-7HP の 59mg/g の 2 倍以上であり、Au 選択的吸着剤として、極めて高い吸着能力が得られた。

(5) 使用済み製品（携帯電話）からの金属浸出と分析

柴田産業(株)から提供を受けた電池を除く携帯電話スクラップをロータリーカッターミルにより粉碎(2φ)した(図8)。その粉碎物(100g)から、酸による金属の浸出を行った。粉碎物は、焼成し、王水溶解後ろ液

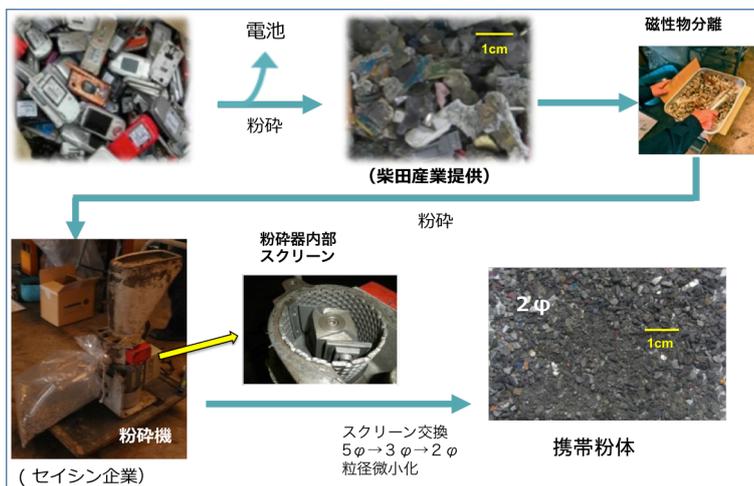
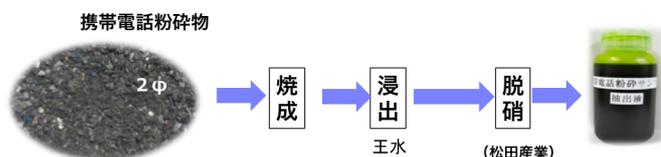


図 8 携帯電話の粉碎



浸出液の溶液組成 (4MHCl)

Metal	Au	Pt	Pd	Ag	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
(ppm)	160	12	5	310	5200	1390	6800	3400	64000	3500	67

携帯電話 1t に含有する金属量 (g)

Metal	Au	Pt	Pd	Ag	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
(g)	400	30	12	788	13100	3480	17100	8510	160000	8750	167

図 9 浸出液の調製とその金属組成

を脱硝処理した塩酸溶液(4M)に調製した(松田産業(株))。浸出液の金属組成分析結果を図9中に示す。この結果に基づけば、携帯電話スクラップには Au 400g/t、Pt 30g/t、Pd 12 g/t が含まれることになる。世界の鉱山の平均品位は 3~5 g/t とされており、携帯電話は高品位の貴金属資源である。

(6) 廃電子機器等の浸出液からのレアメタル分離回収とリサイクル評価

1) 携帯電話浸出液からのレアメタル分離回収

D2EHAG による携帯電話スクラップの浸出液からの貴金属分離回収を検討した。モデル溶液による予備実験により、2 M 塩酸溶液から、大量に存在するベースメタルとの抽出分離が可能であることを明らかにした。最初の抽出で、3 mM 以上の D2EHAG により、500 倍濃度以上の不純物金属から Au (85%) を選択的に回収し、抽出段数 2 段で定量的な抽出が達成できることがわかった。Pt、Pd については、溶媒効果が高く、同じ脂溶性溶媒を用い (> 50 mM D2EHAG)、Au の抽残液から Pt のみを抽出分離、その抽残液から工業用の高沸点芳香族溶媒 (50 mM D2EHAG) により、Pd のみを抽出した。本抽出剤は、従来の各貴金属回収に使われているジブチルカルビトール、ジヘキシルスルフィド、トリブチリン酸に比べて、金属の選択性だけでなく、抽出剤の水への漏出、抽出速度、耐薬品性等の点でも優れていることを示した。この結果をもとに、実浸出液からの抽出も、モデル溶液と

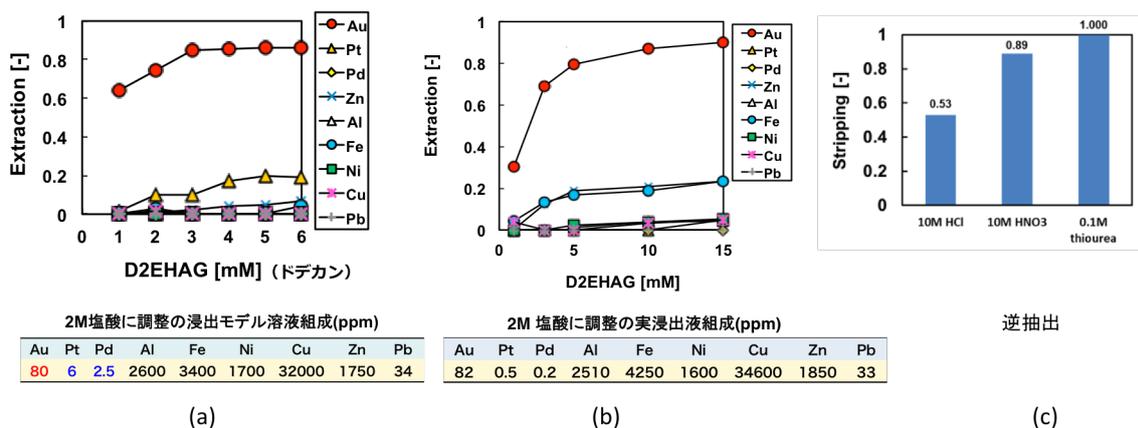


図 10 Au の抽出分離および逆抽出 (a) モデル浸出液溶液、(b) 実浸出液 (c) 逆抽出

同様の結果であった。共抽出した Fe および Zn は酸で洗浄することによって、容易に除去でき、高純度の Au を得た。チオ尿素により Au を定量的に回収できることが明らかとなった。Au、Pt、Pd を含む浸出液からの分離プロセスは、同じ抽出剤を用いて 図 11 のようなプロセス例が提案できる。本サンプルは Pt と Pd の含有量が少ないが、微量の Pt と Pd も 5000 倍以上の不純物金属から選別できることを示した。

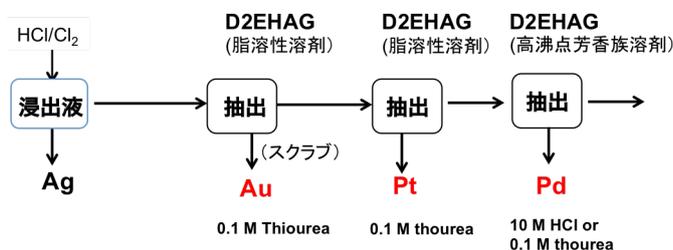


図 11 分離プロセス例

Au の資源量 福岡県 (平成 25 年度携帯電話回収量予測から) 20 kg

全国 (同上: リサイクルデータブック 2015 資料) 0.3 t (回収量より)

契約台数の 1/16 の回収台数であることから、潜在的資源量はまだまだ大きいと考えられる。

2) リチウムイオン電池からの Co、Ni の回収

LIB 廃正極材浸出液に含まれる主な金属は Co、Ni、Mn、Li、Cu、Al、Fe である。従来のリン酸系抽出剤では、Fe、Al、Mn、Cu が優先的に抽出された。Mn の溶解度積が大きく中和浮除去は難しく、Co との分離が難しかった。一方、新規開発の D2EHAG の選択性は、Fe>Cu、ついで Ni>Co>Al で Mn などの共存金属の選択性は極めて低く、Fe、Cu、Al を中和浮除去すれば、Co、Ni の分離回収は容易であることを示した。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

本研究の科学的意義は次の通りである。

- ・ 新規開発のアミド酸型抽出剤は、生体分子アミノ酸と金属との親和性を抽出剤の分子設計に反映したもので、種々アミノ酸構造を導入することにより、物理的、化学的特性の異なる抽出剤の開発を可能にした。
- ・ 本抽出剤は、分子中央の配位空間が、サイズ認識効果、キレート効果を発揮し、金属イオンの選択性を増す。高濃度の不純物金属から Au、Pt、Pd が分離可能で浸出液にも利用可能である。
- ・ Co、Ni、In、Ga などの多くのレアメタルの高度分離を可能とした。これまでできなかった、Co の Mn からの選択分離が可能となり、LIB からの Co リサイクルに応用できる。
- ・ 本抽出剤は、入手可能な出発原料を用いて、2 段で合成ができる。
- ・ 本抽出剤の化学的固定化による新たなイオン交換樹脂の開発に繋がった。
- ・ 溶媒への溶解性、水への漏出、耐薬品性などの点で工業化可能である。
- ・ 1970 年代以降ほとんどなかった、日本発の工業用抽出剤の開発である。

## (2) 環境政策への貢献

- ・ 本抽出剤を用いた溶媒抽出技術が、廃棄物からのレアメタル回収技術として応用可能である。(廃携帯電話、電子基板、廃自動車排気ガス触媒、廃バッテリー)。これにより廃家電リサイクル法、小型家電リサイクル法が定着する。
- ・ レアメタルリサイクルによる資源の安定確保に繋がれば、新たな資源開発による環境汚染が防げる。
- ・ レアメタル分離回収技術の確立により、資源ゴミの回収が加速する：(福岡県では小型家電広域回収実証試験 H20 ゴミ収集量 1.2 t→終了後 H25 525 t の実績がある) 再資源化技術の開発により、廃棄物に資源価値が付与されれば、回収は試験に終わらず、収集量増加が期待される。
  - ゴミ不法投棄による環境破壊の抑止
  - 資源の海外流出の阻止および流出先の環境汚染の防止。
- ・ 地域リサイクルおよび環境関連産業の活性化に繋がる。

### <行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

### <行政が活用することが見込まれる成果>

廃棄物からのレアメタル分離法の開発による資源価値の評価が小型廃家電品収集の促進に活用される。開発した分離技術は、地域リサイクル産業の連携の提言に活用される。

## 6. 研究成果の主な発表状況

### (1) 主な誌上発表

#### <査読付論文>

- 1) Y. Baba, A. Fukami, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Selective extraction of scandium from yttrium and lanthanides with amic acid-type extractant containing alkylamide and glycine moieties, *RSC Adv.*, **4**, 50726–50730 (2014).
- 2) 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).
- 3) J. Yang, F. Kubota, Y. Baba, N. Kamiya, M. Goto, Separation of gold(III) in acidic chloride solution by using porous polymeric ionic liquid gel, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **48**, 197–201 (2015).
- 4) Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Mutual separation of indium, gallium, and zinc with the amic acid-type extractant D2EHAG containing glycine and amide moieties, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **23**, 9–18 (2016).
- 5) Z. Zhao, Y. Baba, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Development of novel adsorbent bearing aminocarbonylmethylglycine and its application to scandium separation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **91**, 2779–2784 (2016).

- 6) 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).
- 7) W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Extraction and stripping behavior of platinum group metals using an amic-acid-type extractant, *J. Chem. Eng. Jpn.*, accepted (2017).

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

(2) 主な口頭発表 (学会等)

- 1) 久保田富生子, 馬場雄三, 深見有沙, 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の抽出特性, 第 33 回溶媒抽出討論会 (2014).
- 2) 馬場雄三, 久保田富生子, 神谷典穂, 後藤雅宏, グリシンとアミド構造を有する三座配位子型抽出剤を用いた In(III), Ga(III), Zn(II) の抽出分離, 第 33 回溶媒抽出討論会 (2014).
- 3) A. Fukami, Y. Baba, K. Fukiko, M. Goto, New extractants for separation of rare earth metals, 2014 International Committee on Ion Exchange (2014).
- 4) 深見有沙, 馬場雄三, 久保田富生子, 神谷典穂, 後藤雅宏, アセトアミド型新規抽出剤によるスカンジウムの分離, 第 46 回化学工学会秋季大会 (2014).
- 5) M. Goto, Y. Baba, F. Kubota, New extractants applicable to industrial solvent extraction process for rare metal separation, International Solvent Extraction Conference (2014).
- 6) Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Development of novel extractants with amino acid structure for highly effective recovery and separation of nickel and cobalt ions, International Solvent Extraction Conference (2014).
- 7) 久保田富生子, 深見有沙, 馬場雄三, 神谷典穂, 後藤雅宏, 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).
- 8) 久保田富生子, 楊帆, 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).
- 9) 後藤雅宏, 吉田航, 馬場雄三, 久保田富生子, S. D. Kolev, レアメタルリサイクルに実応用可能な新規抽出剤の開発, 分離技術会年会 (2015).
- 10) 吉田航, 馬場雄三, 久保田富生子, 神谷典穂, 後藤雅宏, 新規アミド酸型抽出剤を用いた貴金属抽出能の評価, 第 26 回九州地区若手ケミカルエンジニアリング討論会 (2015).
- 11) W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Extraction of precious metals using novel amic acid-type extractant, 3rd International Symposium on Host Compounds for Separation and Functionality in Saga (2015).
- 12) 吉田航, 馬場雄三, 久保田富生子, 神谷典穂, 後藤雅宏, 新規アミド酸型抽出剤による貴金属の抽出特性, 化学工学会第 47 回秋季大会 (2015).
- 13) 久保田富生子, 吉田航, 引野幸枝, 馬場雄三, 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, 第 47 回化学工学会秋季大会 (2015).
- 14) M. Goto, Y. Baba, F. Kubota, New extractants applicable to industrial solvent extraction processes for critical metal separation, Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (2015).
- 15) 吉田航, 馬場雄三, 久保田富生子, 神谷典穂, 後藤雅宏, グリシンを官能基に導入したアミド酸型抽出剤による白金族の抽出および逆抽出挙動, 日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会 (2015).
- 16) W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Extraction performance of novel amino acid derivative extractant for precious metal ions, 2015 Taiwan/Korea/Japan Joint Meeting on Chemical Engineering (2015).
- 17) W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Development of new extractant applicable to industrial solvent extraction for the recovery of precious metals, The 28<sup>th</sup> International Symposium on Chemical Engineering (2015).

- 18) M. Goto, Y. Baba, F. Kubota, New extractants applicable to industrial solvent extraction for the recovery of strategic metals, Pacificchem (2015).
- 19) 吉田航, 馬場雄三, 久保田富生子, 神谷典穂, 後藤雅宏, アミノ酸とアルキルアミドを有する新規抽出剤の開発と白金族金属の分離回収への応用, 分離技術会年会 (2016).
- 20) M. Goto, New extractants applicable to industrial solvent extraction process for rare earth separation, International Rare Earths Conference (2016).
- 21) 河野里穂, 吉田航, 引野幸枝, 久保田富生子, 後藤雅宏, 溶媒抽出法に基づく貴金属の高効率リサイクルプロセスの構築, 第27回九州地区若手ケミカルエンジニアリング討論会 (2016).
- 22) 久保田富生子, 趙志鋼, 吉田航, 馬場雄三, 後藤雅宏, レアメタル回収のための新規アミド酸型官能基を導入したイオン交換樹脂の開発, 第48回化学工学会秋季大会 (2016).
- 23) 河野里穂, 吉田航, 引野幸枝, 久保田富生子, 後藤雅宏, 新規抽出剤による携帯電話浸出液からの貴金属の分離回収, 第48回化学工学会秋季大会 (2016).
- 24) 久保田富生子, 趙志鋼, 吉田航, 馬場雄三, 後藤雅宏, 新規アミド酸型官能基を導入したイオン交換樹脂の開発とレアメタル分離回収, 第32回日本イオン交換研究発表会 (2016).
- 25) 河野里穂, 吉田航, 引野幸枝, 久保田富生子, 後藤雅宏, 新規抽出システムによる携帯電話からの貴金属リサイクル, 第35回溶媒抽出討論会 (2016).
- 26) R. Kouno, W. Yoshida, S. Hikino, F. Kubota, M. Goto, Recovery of precious metals from leach liquor of waste mobile phones with a novel amic acid extractant, The 29<sup>th</sup> International Symposium on Chemical Engineering (2016).
- 27) 河野里穂, 吉田航, 引野幸枝, 久保田富生子, 後藤雅宏, 新規抽出剤を用いた有価廃棄物からのレアメタル分離回収システムの開発, 第82回化学工学会年会 (2017).

## 7. 研究者略歴

研究代表者：後藤 雅宏

九州大学大学院工学研究科修了、工学博士、現在、九州大学大学院工学研究院教授

研究分担者

1) 久保田 富生子

九州大学工学部卒業、博士（工学）、現在、九州大学大学院工学研究院助教

## 3K143014 レア金属高度分離のための新規抽出剤の開発と高効率リサイクルプロセスの構築

### [要旨]

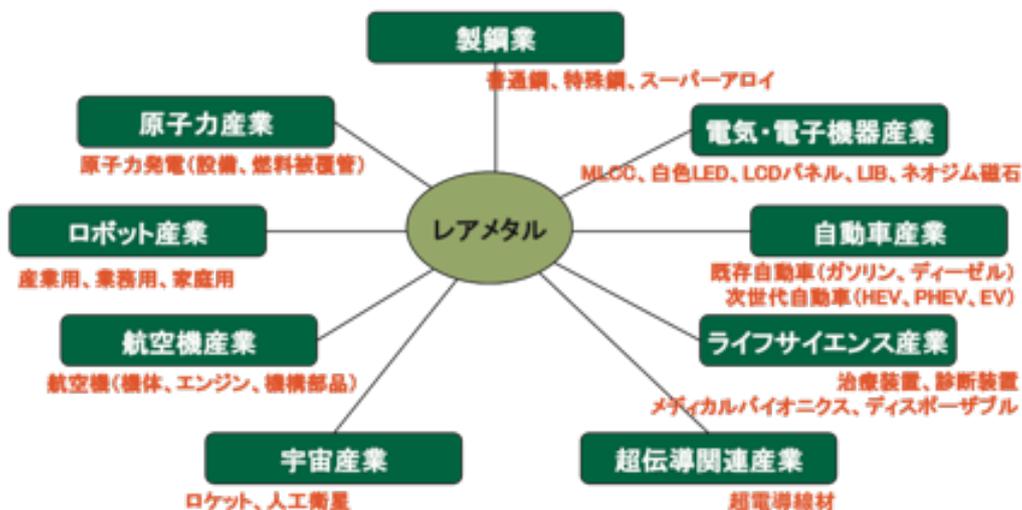
持続可能な社会形成のために、レア金属のリサイクルが重要な課題の一つとなっている。しかしながら、廃電子機器等からのレア金属の分離技術が確立していないため、リサイクルはほとんど行われていない。本研究では、金属精錬で広く用いられている溶媒抽出法に基づくレア金属の分離回収技術の開発を行った。溶媒抽出法では、用いる抽出剤の性能が、分離回収の成否を決定づける。そこで本研究では、レア金属回収のための新規抽出剤の開発を行った。本研究で開発したアミド型の抽出剤は、分子内のアミドおよびアミノ基で形成される立体空間のイオンサイズ認識能力によって、これまでにない高度な分離を実現するとともに、分子内に異なるアミノ基を導入することによって、金属イオンへの多様な選択性を生み出すことができた。貴金属では、従来の抽出剤では難しかった金属間相互分離およびベースメタルとの分離を可能にした。また製錬の分野で難しい課題の一つ、従来の抽出剤では Mn 選択性が高いために労力を要した Co と Mn の分離を、本抽出剤の使用でその選択性を逆転することによって容易にし、リチウムイオン電池のリサイクルに寄与することを示した。実際に携帯電話のスクラップを粉砕し、金属を浸出した塩酸溶液から本開発の抽出剤により Au を選択的に分離するとともに、5,000 倍濃度以上の不純物金属からも Pt および Pd を段階的に分離できることを実証した。本抽出剤は 2 段階で簡便に合成できる。実用性試験も行って、試薬メーカーによる大量合成を可能にした。さらにこの抽出剤をイオン交換樹脂として調製することにも成功した。携帯電話の金属組成の分析結果と近年の全国廃棄携帯電話の回収量から、年 0.3t の金が回収できると推察した。平成 20～24 年度に行われた福岡県の小型廃家電品収集試験では啓発によってその収集量が激増することが示されている。レア金属の分離技術は廃棄物に資源価値を与え、潜在的な都市鉱山開発に繋がると考えられる。

### 1. はじめに

レア金属と呼ばれる金属元素は、先端産業のビタミン剤といわれ、電子機器、家電品、自動車などあらゆる製品の機能向上に貢献している。産業発展にともなって、これら金属原料の需要は年々増大しているが、レア金属を安定して確保するために鉱山開発が進み、新たな環境破壊を生み出している。一方で、電子機器等使用済み製品が廃棄物として蓄積し、環境を圧迫している。天然資源を使い尽くすことなく、資源の消費による新たな環境劣化を招くことのない、真に持続可能な社会形成のために、3R(リデュース・リユース・リサイクル)の推進が求められている。

#### (1) レア金属とは

レア金属の定義は解釈の仕方や時代によって異なる。資源の獲得競争は激しく、すべての金属原料を輸入に頼っている我が国にとって、価格高騰の産業への影響は甚大である。我が国では、1984 年に通商産業省(現経済産業省)により、工業需要が見込まれるために安定供給の確保が政策的に重要であるとして 31 鉱種がレア金属と定義され、以来その対策が検討されてきた<sup>1)</sup>。一般的には、生産量が多く、単一素材として比較的多量に使われることの多い鉄(Fe)やアルミニウム(Al)、銅(Cu)、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)のようなベースメタル(汎用金属、コモンメタル)に対し、少量の添加で、素材や製品の機能を著しく向上させることのできる非鉄金属をさしている。これらは、一般に流通量が少なく高価であるが、電気、通信、輸送、エネルギー産業には欠くことのできない金属材料である(図 1-1)<sup>2)</sup>。

図 1-1 各産業分野で用いられるレアメタル<sup>3)</sup>

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	57~ 71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	89~ 103															
			57~															~71
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

図 1-2 レアメタルおよび貴金属

レアメタルは、埋蔵量が少ないだけでなく、以下に示すように技術的に分離・回収が難しいか、あるいは生産が一部の国に著しく偏っているため入手が困難な金属が該当する。(図 1-2)

① 地殻中に存在量が少ない金属

もともと地球上に少ない金属が該当する。古くから「貴金属」と言われている金(Au)、白金(Pt)および白金族(Pd、Ru、Rh、Os、Ir)や、近年液晶パネル等への利用で大幅に需要が増えたインジウム(In)などがこれに該当する。

#### ② 鉱石濃縮が低い金属

地殻存在量はあっても、“広く”、“薄く”存在している場合、非常に入手しにくい金属が該当する。例えば、自動車・航空機用の鉄鋼・合金として用いられ、水素吸蔵合金としても着目されるバナジウム(V)の地殻存在量は、銅(Cu)より多い。しかし、地殻中にまとまって存在している銅と異なり、バナジウムは低濃度で広く分散しているため、濃縮分離が難しくなる。

#### ③ 製錬が困難な金属

②と同様に地殻中の存在量は多くても、鉱石中の存在形態の安定性が高いために、精錬に手間や時間がかかる金属が該当する。例えばチタン(Ti)は地殻存在量が地殻1トンあたり5,400gでありカリウム(K)の次に多い元素である。しかし鉱石から単体の金属として取り出す工程において、大量のエネルギーと時間がかかり生産性が悪くなる。希土類金属もこの中に入る。

#### ④ 鉱物資源が偏在している金属

鉱物資源の産出国が限られているために、寡占性が高くなってしまふこと、あるいは資源が紛争地にあることで、価格や供給量の急激な変動が危惧される。顕著な例として、世界の希土類金属生産量の約97%を中国が占めていたために、その輸出制限によって2010年から2011年にかけて、価格が高騰したことが記憶に新しい。白金族は、南アフリカとロシアで90%以上を占める価格変動にさらされやすい典型的なレアメタルである。

持続可能性を評価する上でよく使われるのが、既存埋蔵量可採年数である。これは現有埋蔵量/年間消費量で定義される数値で、これがそのまま寿命という訳ではないが、ある程度の目安にはなる。表1-1に示すように、レアアース(希土類金属)やプラチナ、パラジウムのような白金族金属の可採年数は、銅、亜鉛、鉄などより遥かに長いにもかかわらず、上記のような理由で入手困難になっている。

表 1-1 既存埋蔵量可採年数

Au	Pt	Pd	Co	Ni	In	Cu	Zn
16	392	307	147	32	52	32	24

\*原田幸明, 元素戦略アウトルック「材料と全面代替戦略」  
第1章, p1-21, (独)物質・材料研究機構 (2007)

日本は、レアメタルの最大の消費国であり、国内に蓄積しているこれらの金属は使用済み製品として国内に蓄積している。例えば、表1-2に示すように、金6,800t(世界の年間消費量に対する比率2.7)、白金族(PGMs)2,500t(同5.7)、レアアース300,000t(同2.5)である<sup>4)</sup>。先にも述べたように、天然資源を持たない我が国にとっては、これらの金属を含む廃棄物が重要な二次資源と位置付けられる。これまで使用済み製品の大半がリサイクルされることなく廃棄されてきた。これは、複雑な組成の廃棄物にごく少量しか含まれないレアメタルを分離回収する技術が確立していないこと、また分離できても経済的に見合わないこと、そして原料となる廃棄物が十分確保できないことが挙げられる。

表 1-2 世界の埋蔵量および年間消費量に対する我が国の都市鉱山の比率<sup>4)</sup>

	世界の年間消費 (t)	世界の埋蔵量 (t)	我が国の蓄積 (t)	世界の埋蔵量に対する都市鉱山の比率(%)	世界年間消費量との比
Au	2,500	42,000	6,800	16.4	2.7
Ag	19,500	270,000	60,000	22.4	3.1
In	450	11,000	1,700	15.5	3.8
Cu	15,300,000	480,000,000	38,000,000	8.1	2.5
PGMs	445	71,000	2,500	3.6	5.7
Ta	1,290	43,000	4,400	10.4	3.5
Sb	11,200	1,800,000	340,000	19.1	30.7
V	62,400	13,000,000	140,000	1.1	2.2
REE	123,000	88,000,000	300,000	0.4	2.5
Co	57,500	7,000,000	130,000	1.9	2.3

この様な有価廃棄物の収集のために、我が国では2001年に家電品リサイクル法が、2013年には小型家電リサイクル法が施行された。福岡県でも産学官によるレアメタルリサイクルの事業化の検討が始まり、廃家電品等の収集試験が行われている。リサイクルの進捗は、原料の収集とともに、廃棄物に資源としての価値を与えることにかかっており、そのためには製品に含まれる微量の有価金属を効率的に分離回収することが必要である。レアメタルの高度回収法の開発が求められている。

## (2) レアメタルの分離技術

「都市鉱山」といわれるこれらの使用済み製品から金属を回収する場合、天然鉱山からの精錬法が応用できる。溶媒抽出法は、短時間で多くの原料を処理できることから、金属製錬や原子力再処理の分野で長年用いられてきた技術である。溶媒抽出は、ひとつの溶質が互いに混ざり合わないふたつの溶媒間に分配する現象を利用した分離プロセスである。抽出剤を溶解した有機相に原料水相を接触させると、抽出剤が選択的に水相中の目的金属イオンと錯体を形成することにより、その金属イオンを有機相中へ抽出する。したがって、分離効率是用いる金属分離剤（抽出剤）の性能に大きく影響される。

現在使われている抽出剤の種類と性能を以下にまとめている。

### カチオン交換型抽出剤

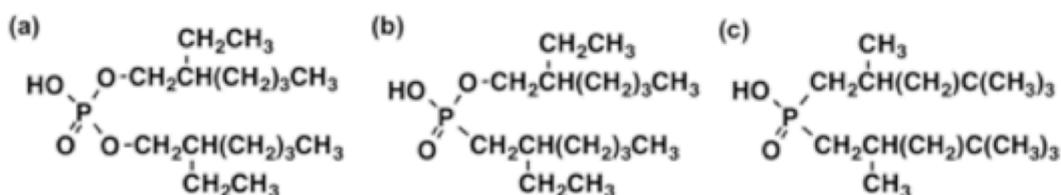
金属イオンの抽出剤には、カチオン交換型、アニオン交換型および溶媒和型がある。金属カチオンを抽出する場合は、主に酸性抽出剤を用い、次式のように酸性抽出剤のプロトンが解離し、有機相と水相界面で金属カチオンとプロトンが交換される。



代表的な抽出剤は、D2EHPA (di(2-ethylhexyl)phosphoric acid)、PC-88A (2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester) および Cyanex272 (bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid) に代表されるリン酸系抽出剤 (図 1-3)である。これらの抽出剤は、次に示すカルボン酸系の抽出剤も同様であるが、有機相中では二量体を形成しているために、次の様な抽出反応を示す。



製錬の分野では、原料水相が酸性溶液の場合が多く、その酸解離定数  $pK_a$  が酸性側に寄っている (それぞれ 3.01、4.21 および 5.22) ために、最も良く使われている抽出剤である。金属選択性に大きな違いはないが、この  $pK_a$  の違いにより抽出 pH が異なるため、抽出能が異なっている。



(a) D2EHPA, (b) PC-88A, (c) Cyanex 272

図 1-3 リン酸系抽出剤

もう一つの代表的な酸性抽出剤が、カルボン酸系の抽出剤で、アルキルモノカルボン酸の Versatic 10 (2-methyl-2-ethylheptanoic acid、図 1-4) が知られている。Tl<sup>3+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 等への高い選択性が報告されているが、この抽出剤は  $pK_a$  が中性領域 ( $pK_a=7.33$ ) であり、プロトン解離が酸性領域では起こりにくいため、金属抽出には pH を高くする必要がある。

酸性抽出剤の場合は、有機相と接する水相の酸濃度 (pH) を調製することによって、抽出挙動を制御することができるため、抽出相からの回収 (逆抽出) が比較的容易である。

#### アニオン交換型抽出剤

一方、水相中でアニオンとして存在している金属は、トリオクチルアミン (図 1-5) や、トリオクチルアンモニウム塩などの塩基性の抽出剤とアニオン交換反応により抽出される。



(1-3)

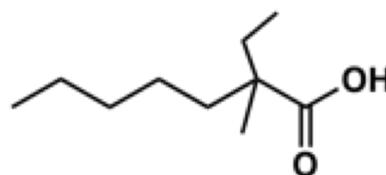


図 1-4 Versatic 10

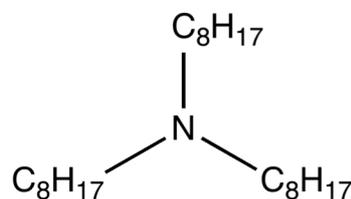


図 1-5 トリオクチルアミン

この場合は、クロロ錯体のように、水相中での金属錯体の安定度やイオンサイズ、電荷密度などが、抽出挙動に影響する。

### (3) リサイクルの課題

リサイクルを行う場合、図1-6に示すように、回収した使用済み製品を分別し、分解、選別（レアメタルの物理濃縮）を行い、場合によって粉碎、焙焼のちに金属を酸などの溶液に溶かし出す。この浸出液を原料水相として、溶媒による金属の分離回収を行うことになるが、天然鉱石とは異なり、一度に処理する廃棄物の種類はさまざまで、含まれる金属も多種多様であるため、これまでにほとんどの場合回収が困難とされていた。天然鉱石からの製錬のためには、上記のようにさまざまな抽出剤が開発されて実用化されているが、湿式精錬で用いられる既存の抽出剤では分離の難しい金属の組み合わせがまだ多く残っている。選択性を重視して開発された多くの抽出剤は、カリックスアレーンに代表されるように、分子構造が複雑で、合成のステップが多く、また溶媒への溶解性に問題があるものが多かった。リサイクルを行うには、新たに目的金属に高選択的かつ大量処理ができる、真に実用化可能な抽出剤の開発が必用である。

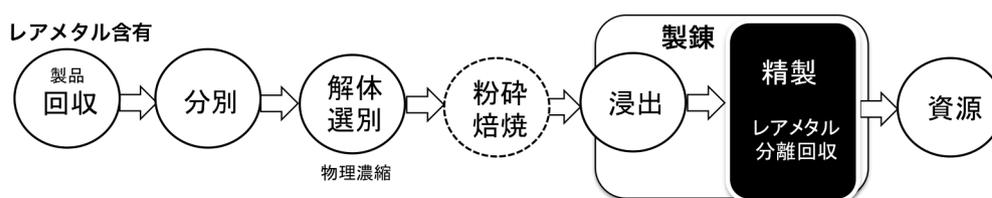


図1-6 レアメタル再資源化の流れ

## 2. 研究目的

レアメタルのリサイクルを推進するためには、廃家電品等などの有価廃棄物から微量のレアメタルを効率的に分離回収する必要がある。本研究の目的は、溶媒抽出に基づくレアメタルの高度分離法を開発することである。図1-6に示したように、溶媒抽出法による場合、スクラップから金属を浸出して、これを原料水相とし、レアメタルを回収して再資源化する。多種多量の不純物金属が含まれる浸出液から、微量のレアメタルを分離するためには、抽出能力が高く、一般金属とのあるいはレアメタル相互の分離性能が高い抽出剤が必要である。従来の工業用抽出剤では、まだ分離の難しい金属の組み合わせが多くある。本研究では、レアメタル回収のための、真に実用化可能な新規抽出剤を開発する。実用的抽出剤に求められる条件は、合成が簡単であること、出発原料が入手し易いこと、合成した抽出剤が有機溶媒に溶解し易いこと、疎水性が高く安定であることなどである。

新規に開発した抽出剤を用いて、酸浸出液からのレアメタルの回収を検討し、廃家電品等からのレアメタルの再資源化を可能にする。本研究では、レアメタルの市場動向を調査した上で、主に携帯電話をリサイクルのモデルとして、貴金属の分離プロセスを開発するとともに、その他のレアメタルへの利用の可能

性を示す。潜在的な資源の活用を実現することにより、天然資源の枯渇を防ぎ、廃棄物に資源としての価値を与えることによって、廃棄物による環境汚染を防ぐものである。

### 3. 研究方法

#### (1) レアメタルの物質フロー解析とリサイクルの現状調査

福岡県廃棄物対策課ならびにリサイクル関連企業との情報交換を行い、リサイクルの現状調査を行った。市場調査によりリサイクルが可能な金属あるいはリサイクルのモデルとなる廃棄物を選定した。具体的には貴金属を多く含む携帯電話や、自動車排気ガス触媒が、リサイクルが可能な廃棄物であり、また最近企業がリサイクルを研究している有価廃棄物がリチウムイオン電池であった。携帯電話や小型家電品の廃棄物サンプルを有価廃棄物の中間処理業者である柴田産業（株）（福岡県大牟田市）より入手し、組成分析を行い、資源としての価値を評価した。

#### (2) 新規抽出剤の開発

本研究では、多座配位型の抽出剤を開発する。工業用抽出剤の分子構造、抽出特性および金属選択性を検討し、また金属イオンと官能基の選択性 HSAB 則に基づいて、これらの知見をもとに分子設計の指針をたて、これら抽出剤の官能基を複合した新規抽出剤の開発を行った。

##### 1) HSAB 則と金属選択性

抽出剤の選択および分子設計においては HSAB 則を一つの指標として用い、金属選択性の予測をしている<sup>5)</sup>。HSAB 則(Hard and Soft Acids and Bases principle)は、表 3-1 に一例を示すように、金属イオン(アクセプター)を硬い酸 (hard acids)、軟らかい酸 (soft acids)および中間に属するもの (border line)に分類し、配位原子(ドナー)を硬い塩基 (hard bases)、軟らかい塩基 (soft bases)および中間に属するもの (border line)に分類している。

表 3-1 HSAB 則の例

<b>Acid</b>	
Hard Acid : $H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Al^{3+}$ , $Mn^{2+}$	
Border Acid: $Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Pb^{2+}$	
Soft Acid: $Cu^+$ , $Ag^+$ , $Hg^+$ , $Hg_2^{2+}$ , $Pd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Au^+$	
<b>Base</b>	
<i>Hard base</i>	<i>Soft base</i>
<b>Oxygen &gt; Nitrogen &gt; Sulfur</b>	

”硬い酸は硬い塩基と、軟らかい酸は軟らかい塩基と安定な錯体”を形成する傾向にある。HSAB 則に基づけば、窒素 (N) や硫黄 (S) を導入した抽出剤は、 $Mn^{2+}$  に比べて、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  により選択的に、また貴金属類を良く抽出することが予測できる。本研究では、この金属選択性も考慮した分子設計を行った。

## 2) 多座配位型の抽出剤

これまでの工業用抽出剤は、金属の配位部位が一または二の一座または二座配位子型が主であるが、高い選択性を目指して、多座配位型の分子認識試薬が開発されている。先にも述べたように、代表的なものがカリックスアレーンである。カリックスアレーンは金属との親和性の高い官能基を有するフェニル誘導体が環状に結合したもので、官能基との親和性に加えて、環のサイズによって金属のイオンサイズを認識するため、高選択性が得られる。しかしながら、合成ステップが多段に渡り時間と経費がかかり、また抽出剤のサイズが大きくなるために、有機溶媒への溶解性が悪くなるなど、実用するには問題点が多い。これよりも構造が複雑ではなく、合成も簡単な抽出剤としてジグリコールアミド (DGA、図 3-1(a)) が開発されている<sup>6)</sup>。DGA 型抽出剤は 2 つのアミド酸素と中央のエーテル酸素の、計 3 つの配位基の組み合わせにより、特異的な金属選択性を発現しておりイオンサイズをある程度認識できる。しかしながらこの抽出剤は、逆抽出が難しいと言う難点がある。DGA の一方のアミドをカルボキシル基に変えたアミド酸型抽出剤 DODGAA (*N,N*-dioctyldiglycol amic acid、図 3-1(b)) は、この問題を解決した<sup>7, 8)</sup>。ハードな 3 つの酸素によりできた空間に、サイズが適合するハードな希土類金属を認識し、またキレート効果により抽出能力も高く、カルボキシル基の影響で逆抽出が容易である。DODGAA は 2 ステップで簡単に合成できる。

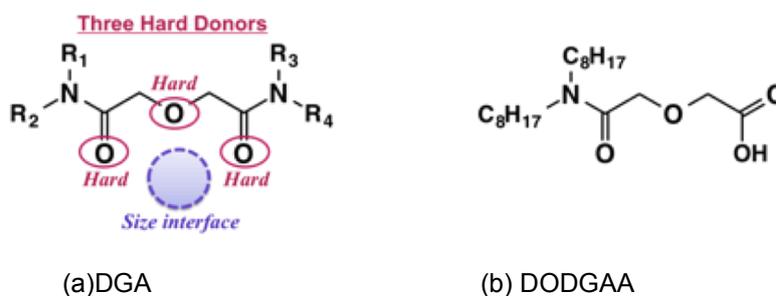


図 3-1 ジグリコールアミドを有する新規抽出剤

そこで、合成が容易で、しかも抽出能力と選択性を増すことのできる三座配位型の抽出剤を分子設計の方針とした。しかしながら、この抽出剤は配位原子が酸素のみであること、また構造が平面的で剛直であることから、高い選択性が得られる金属は限られてくる。そこで、エーテル酸素に代えて N 原子を導入した新規アミド酸型抽出剤の開発を行った。

### 3) 新規アミド酸型抽出剤の分子設計と合成

工業化可能な抽出剤として、次のような分子設計の方針に基づいた。

- ① 目的金属イオンに対する高い選択性、→配位基の種類と配置の検討
- ② 抽出剤および金属錯体の有機溶剤への溶解性→長鎖アルキル基（分鎖型）を配する。
- ③ 水に難溶性であること→長鎖アルキル基（分鎖型）を配する。
- ④ 抽出、逆抽出のコントロールが容易→H 解離型抽出剤
- ⑤ 抽出剤のコスト→入手可能な原料で簡単に合成できること。
- ⑥ 環境調和型→C、H、O、N 原子のみで構成する。

これらを満たす新規抽出剤として図 3-2 のような分子中央に窒素原子を有する三座配位のアミド酸抽出剤の開発を行った。この抽出剤は、2ステップで合成ができる。有機溶媒への溶解性および疎水性ならびに粘性などの物性を左のアルキル部で、金属との親和性を右の配位官能基部分でコントロールする。配位官能基は、アミノ酸ならびにアミノ酸類似化合物を導入することで、変化させることが可能である。最もシンプルなアミノ酸であるグリシンを導入した抽出剤が、*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl) aminocarbonylmethyl]glycine (D2EHAG)である。中央に N 原子を含むことによって、アミン系の抽出剤のように、金属アニオンにも対応できる。アミド酸骨格を基本とした、新規抽出剤を合成した。

合成した抽出剤の確認は、元素分析および NMR スペクトル解析により行った。また工業化の可能性を評価するために、脂溶性の有機溶媒（*n*-ドデカン）および工業的に用いられている溶剤への溶解性を調べた。抽出剤の水への漏出は全炭素量測定（TOC）および安定性は、酸との接触前後の NMR スペクトルの変化により評価するとともに、金属抽出を5回繰り返し、抽出率の変化の有無によっても確認した。

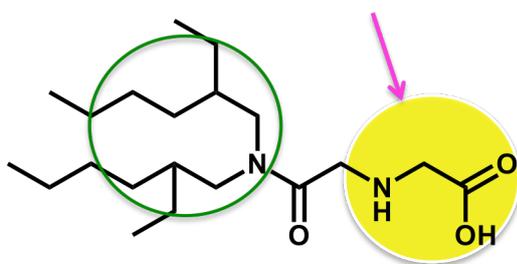


図 3-2 新規抽出剤の基本骨格

#### (3) 抽出分離システムの開発

抽出法を用いた金属精錬は、図 3-3 に示すように、金属イオンを含む原料相から、抽出剤を含む有抽出相（有機相）に金属を選択的に抽出し、さらに相分離後の抽出相から水相へ逆抽出することによって目的金属のみを水相に回収する。一度で分離できない場合は、この操作を繰り返すことによって水相に回収す

る金属の純度を高めることになる。そこで、ここでは、種々抽出剤について、リサイクル対象となる金属イオンの抽出特性を明らかにし、また逆抽出方法について検討を行った。

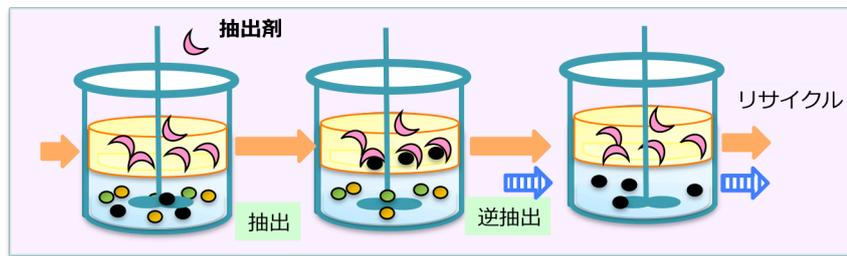


図 3-3 レアメタルの抽出分離工程

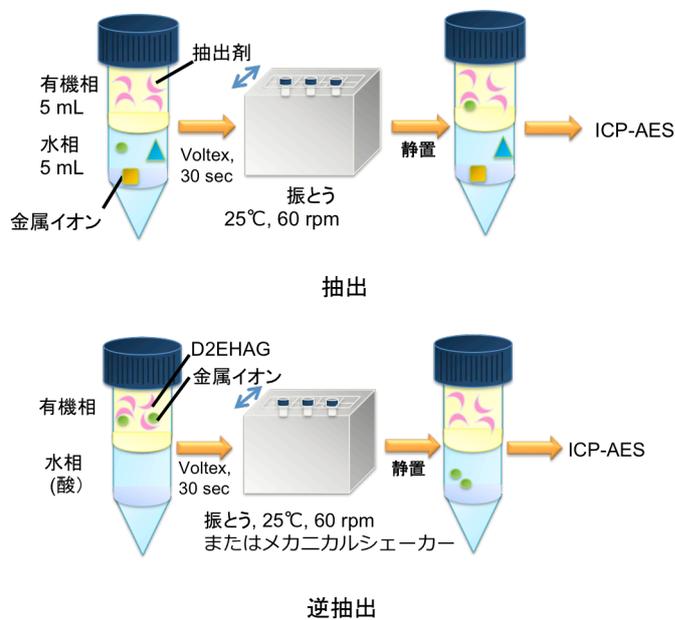


図 3-4 抽出・逆抽出実験方法

実験は、図 3-4 に示すように同定した。抽出前後の濃度変化により抽出率を求めた。抽出後の有機相からの逆抽出を検討した。抽出率  $E$  (-) および逆抽出率  $S$  (-) を次式で表す。

$$E = \frac{C_{Morg}}{C_{Maq,0}} = \frac{C_{Maq,0} - C_{Maq}}{C_{Maq,0}} \quad (3-1)$$

$$S = \frac{C_{Mstr}}{C_{Morg,0}} \quad (3-2)$$

( $C_M$ :金属濃度、aq:水相、org:有機相、str:逆抽出相、0:初期値)

レアメタルおよびベースメタルの抽出挙動を調べ、分離の最適条件を明らかにするとともに、逆抽出条件諸条件を探索した。

#### (4) 新規抽出剤によるイオン交換樹脂および吸着剤の開発

湿式精錬において、溶媒抽出と同じく使われるのが、吸着およびイオン交換法である。イオン交換樹脂には、主に陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂があり、それぞれカルボキシル基やアンモニウム基などの官能基を有している。金属カチオンの場合は前者を、アニオン型の金属イオンは後者が使われる。さらに、キレート形成して金属イオンを捕捉するキレート樹脂があり、これは上述のイオン交換樹脂より金属イオンに高い選択性を示す。しかしながら、その種類は多くはない。樹脂内に官能基を持たず、樹脂細孔表面と被吸着物質との物理的相互作用による吸着剤がある。比較的細孔径の大きなこのような樹脂に、さまざまな抽出剤を含浸させることによって、多くの金属イオンの分離に対応させようとした試みもあるが、樹脂からの抽出剤の水相への漏出が起こりやすい。したがって、新たなイオン交換システムを利用するには抽出剤の官能基を固体上に固定化することが必要である。そこで、本研究では、1) 開発した抽出剤を化学的に固定化したイオン交換樹脂の開発を行う方法を検討した。また、金の選択的吸着に対しては、2) イオン液体を用いた吸着剤の開発を行った。

##### 1) 新規抽出剤を固定化したイオン交換樹脂の開発

新規抽出剤の開発(3)で開発した抽出剤グリシン D2EHAG の金属認識官能基(略号; AG)を、固定化方法ならびに金属吸着挙動を確認するために、反応点としてのアミノ基を有する2種類のアミン担持シリカゲル 3-アミノプロピルシリカゲル (Si<sub>1</sub>) と 3-エチレンジアミノプロピル (Si<sub>2</sub>) に化学的に結合した。(図 3-5) シリカゲルは入手しやすく、取り扱いが簡便であるが、粒径が小さくて実用では圧損が大きく、またシリカゲル自体の耐薬品性(対アルカリ)が弱いため、工業的にすでに使用されているアミノ基を有するイオン交換樹脂への固定化を検討した。用いた樹脂は、弱塩基性のモノアミン担持型樹脂 (Pulolite、スチレンジビニルベンゼン) に化学的に結合し、イオン交換分離剤として調整した。用いた原料基材の特性は次の通りである。

表 3-2 吸着剤原料基材

記号	内容	官能基担持量	粒径 $\mu\text{m}$
Si <sub>1</sub>	3-アミノプロピルシリカゲル	0.6~1.3mmol/g	75~150
Si <sub>2</sub>	3-エチレンジアミノプロピル	0.7~1 mmol/g	同上
PA	アルキルモノアミン, スチレン-ジビニルベンゼン	総容量 2.0eq/L	300~1200

PA ; 住友金属鉱山(株) 提供

新規イオン交換体は、抽出剤と同様の方法により 2 段階で合成した。原料 N 含有量、アミン量および官能基導入量を、元素分析および中和滴定により算出した。また官能基の定性は、FT-IR により行った。新規官能基導入を確認を、吸着曲線が特徴的な希土類金属(Sc)で確認した。また Ni、Co、Mn ほかりチウムイオン電池に含まれる主な金属の吸着試

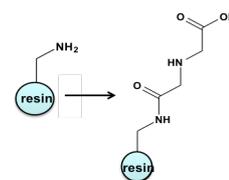


図 3-5 合成イオン交換樹脂

験を行った。方法は、抽出と同じようにバッチ法で行い、攪拌は 15 rpm のロータリーミキサーで行った(図 3-6)。

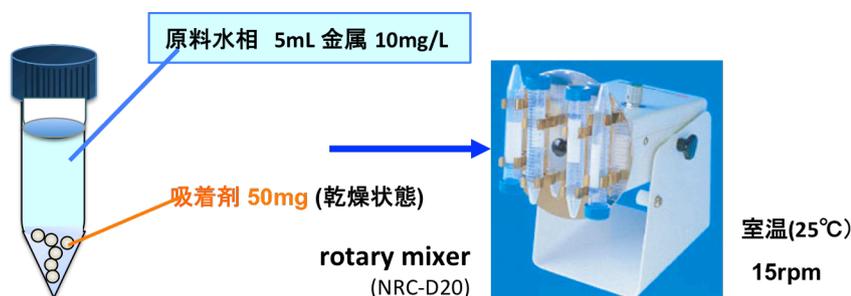


図 3-6 吸着実験

吸着率  $A(-)$  および脱着率  $D_e(-)$  は次式で表す。

$$A = (C_0 - C_f) / C_0 \quad (3-3)$$

$$D_e = C_{de} / C_{ad} \quad (3-4)$$

ここで  $C_0$ 、 $C_f$ 、 $C_{de}$ 、および  $C_{ad}$  は金属初濃度、吸着後、脱着後禁則濃度および  $(C_0 - C_f)(\text{mg/L})$  を示す。また  $V$  および  $M$  は溶液体積 (L) および乾燥時の吸着剤の重量 (g) である。

## 2) イオン液体を利用した吸着剤の開発

イオン液体は、陽イオンと陰イオンのみからなる室温でも液体の熔融塩である。分子性の有機溶媒には無いさまざまな特徴を有している。蒸気圧がほとんど無く、難燃性であるために、環境調和型の溶媒と言われている。有機溶媒に替えて、イオン液体を抽出溶媒として用いる検討が行われている。最近、イオン液体自身が抽出能力を有する抽出溶媒（抽出剤）としての性能も見いだされている。イオン液体は分子設計が容易でその種類は限りなくあることから、さまざまな物理的、化学的性質の溶媒を生み出すことができる。ここでは、貴金属の抽出分離を行うために、イミダゾール型のイオン液体にビニル基を導入したイオン液体[veim][Tf<sub>2</sub>N] (図 3-7) を合成し、これを重合した吸着剤の開発を行った。

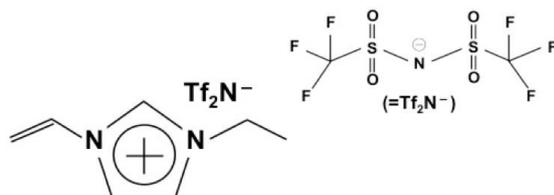


図 3-7 ビニル基を有するイオン液体 [veim][Tf<sub>2</sub>N]

(5) 廃電子機器等（携帯電話）からの金属浸出と浸出液の組成分析

電池を除く廃棄携帯電話の粗粉碎物（柴田産業（株）大牟田市、提供）である携帯電話スクラップを、セイシン企業（株）（北九州市）において、ロータリーカッターミルにより微粉末(2φ)に粉碎した。この微粉末を 5 M 硝酸、続いて 10 M 塩酸で浸出した。また同じサンプルの王水溶解と塩酸処理を松田産業（株）に依頼した。浸出液の組成を、ICP 発光分光分析装置により測定した。

(6) 廃電子機器等の浸出液からのレアメタル分離回収とリサイクル評価

携帯電話の浸出液のモデル溶液ならびに実浸出液からの貴金属の抽出分離を、脂溶性の試験溶媒 D2EHAG および脂溶性の工業溶媒 Shellsol TG および 工業用の高沸点芳香族溶媒を用いて行った。またリチウムイオン電池浸出モデル液からのレアメタル分離回収を検討した。

4. 結果及び考察

(1) レアメタルの物質フロー解析とリサイクルの現状

図 4-1 に近年リサイクルが注目されているレアメタルの用途とリサイクルの状況を示している。

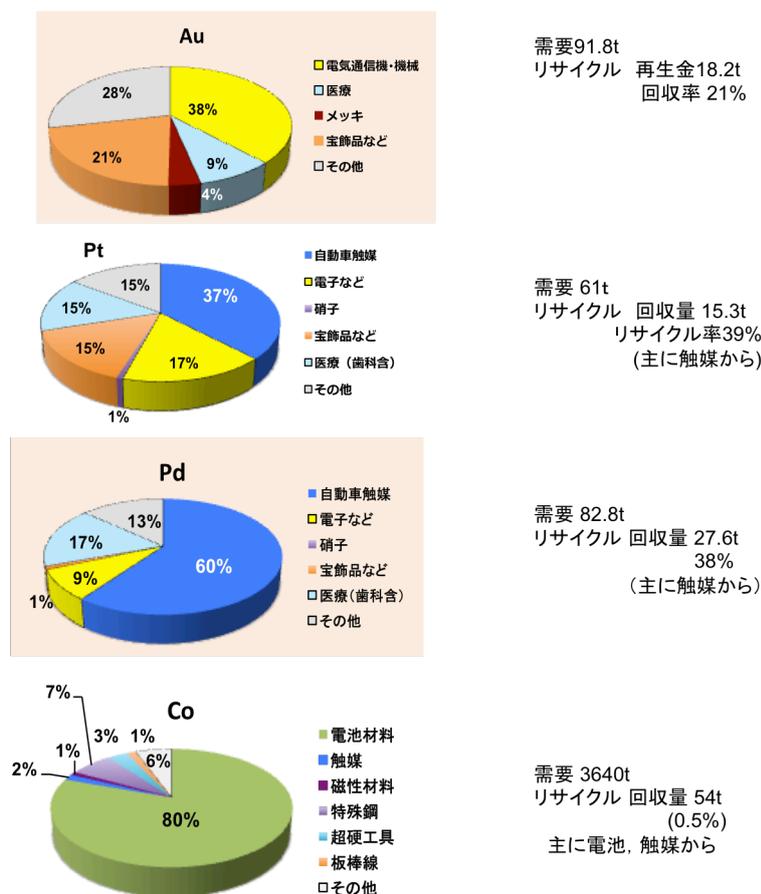


図 4-1 貴金属およびコバルトの用途とリサイクルの現状 (9, 10 他)

金 (Au) では電気・電子機器への使用が需要の 40% (2012 年) を、PGM は自動車等の触媒への需要が 40～80 % (Pt 37%、Pd 60%、Rh 80 %、2013 年) を占め、そのリサイクル率は 20～40 % であることが明らかとなった。

実際に、柴田産業 (株) より提供を受けた携帯電話とオーディオ・ラジオのグループの粗粉碎物を微粉末にしたサンプル (方法は後の (5) 項に示している) をそれぞれ蛍光 X 線分析装置 (EDX) で解析した。(表 4-1)

表 4-1 廃家電品スクラップの 蛍光 X 線による金属組成解析 (wt%)

携帯電話		ラジオ・オーディオ	
金属	含有率	金属等	含有率
Cu	49.165	Cu	31.87
Si	14.882	Br	17.43
Mg	8.476	Si	17.26
Al	7.645	Cl	7.30
Ca	3.606	Ca	4.71
Fe	3.1	Ba	3.68
Sn	2.226	Mg	3.12
Ba	2.081	Zn	3.05
Sr	1.92	Fe	2.63
Zn	1.439	Ti	1.89
Ni	1.333	Sb	1.64
Br	1.156	S	1.30
Ag	0.669	K	1.27
Ti	0.63	Pb	1.18
S	0.382	Sn	0.60
I	0.284	P	0.41
Cr	0.264	Sr	0.33
Au	0.251	Ni	0.19
Zr	0.176	Zr	0.14
Bi	0.174	合計	100.00
Th	0.107		
Rb	0.035		
合計	100.001		



この結果より、携帯電話では Au ; ~500、Ag ; ~1,300、Cu ; 100,000 g/t 携帯電話 を含有していたのに対し、オーディオ・ラジオのグループの貴金属は、解析限界以下であった。これより、オーディオ・ラジオの全体におけるレアメタル密度は低く、解体後選別して物理濃縮が必要であることが分かる。一方、携帯電話は、そのままでも高品位であり、有望な資源と言える。表 4-2 に平成 6 年製の携帯電話基板中の金属組成を示している。我々の解析結果と近く、金の含有量は (5) 項で詳細に解析した結果とほぼ同じであった。

表 4-2 携帯電話基板中の金属組成 (平成 6 年製) g/t 携帯電話

Au	Ag	Pd	Pt	Gd	Co	Ni	Mn	Zn	Cr
401	1262	31	9	42	63	1	300	1	2100

\*H21 JOGMEC 資料 希少金属等高効率回収システム開発データより計算

図 4-2 に携帯電話の年間契約数と回収台数の推移を示している<sup>11)</sup>。携帯電話の平成 25 年度の回収量は 735 万台であり、携帯電話が 1 台 100 g (電池無し) とすると、表 4-2 と、後に示す我々の解析結果から、0.3 t の金が回収されることになる。単純に買い換えまでの年数を 5 年と見積もった場合、5 年前の契約数から計算して回収率は 6%程度と推測される。回収率を上げれば、潜在的な資源量はまだ増えると言える。PGMs については、すでにリサイクルの大半を占めている自動車排ガス触媒が二次資源として今後も重要である。

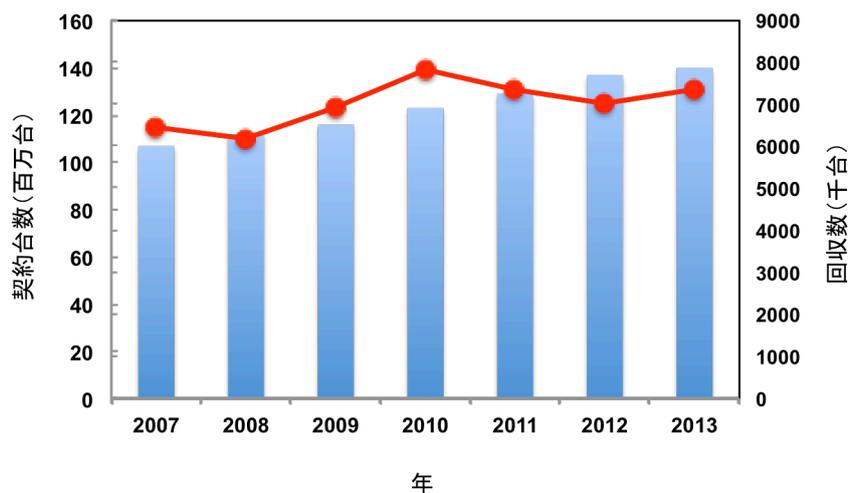


図 4-2 携帯電話年間契約数と回収数の推移

■ 契約台数 ● 回収数

2013 年度 回収携帯電話中 0.3t の Au

Co はその 80% が電池材料に使われ、電池材料の中でも LIB 正極材としての利用がその 60% を占めている。現在は小型電池と自動車に 9:1 の割合で使われているが、2011 (平成 23 年) から 2015 (平成 25 年) の HV、EV、PHV の保有台数は 3 倍に上昇し<sup>12)</sup>、今後の普及見込みによりその割合が逆転するという予想となっている。<sup>13)</sup>

Co のリサイクルは現在わずか 0.5% であるが、今後次世代自動車の LIB 正極材 (18kg~50kg 以上/台) がリサイクルの対象となると考えられる。

リサイクルを成功させるには、このような有価廃棄物の収集量を増やす必要がある。福岡県では、平成 20 年から、5 年間広域回収実証試験が行われ、回収された小型家電品は中間処理業者の柴田産業 (株) (大牟田エコタウン) に集められた (福岡県、柴田産業資料 図 4-3)。H23 年度の携帯電話回収量は 1.7t であった。最終年度 (H24) の小型家電回収実績は H23 年度の 15 倍、試験終了後 H25 年度は約 28 倍と増加した。資源量の確保には今後の啓発が重要である。

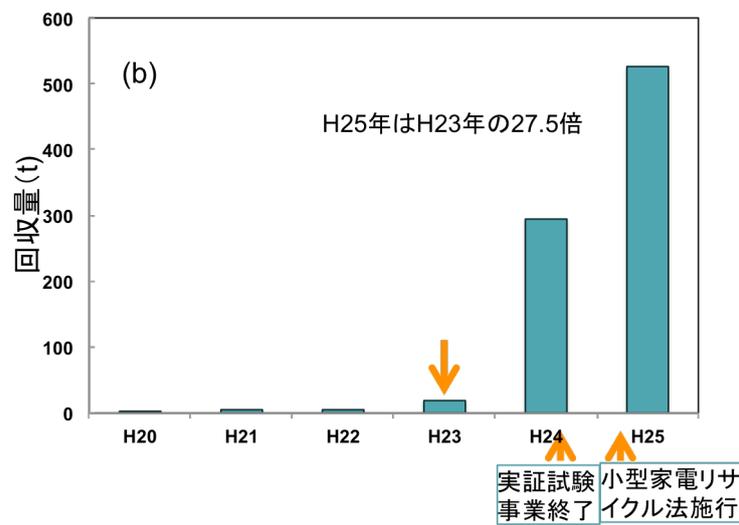
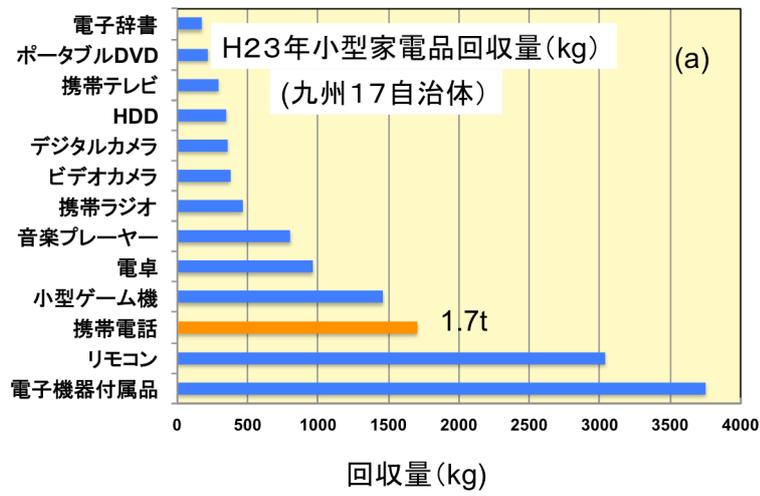


図 4-3 リサイクルのための小型家電福岡県広域回収実証試験(H20～24)結果

(a)H23 年度 回収小型家電品内訳、

(b)小型家電回収実績 福岡県 HP および柴田産業(株)資料

## (2) 新規抽出剤の開発

### 1) アミド酸型の新規抽出剤の分子設計と合成

#### i. アミノ酸と金属の親和性

生体内にはさまざまな金属が存在し、生体機能を担っている。貴金属とアミノ酸が配列したペプチドによる抽出では、生体分子の単位であるアミノ酸に着目して抽出剤の分子設計を行った。図 4-4 に示すように、アミノ酸を配列したペプチドが、貴金属に親和性を示すことを明らかにした。また、金属とアミノ酸

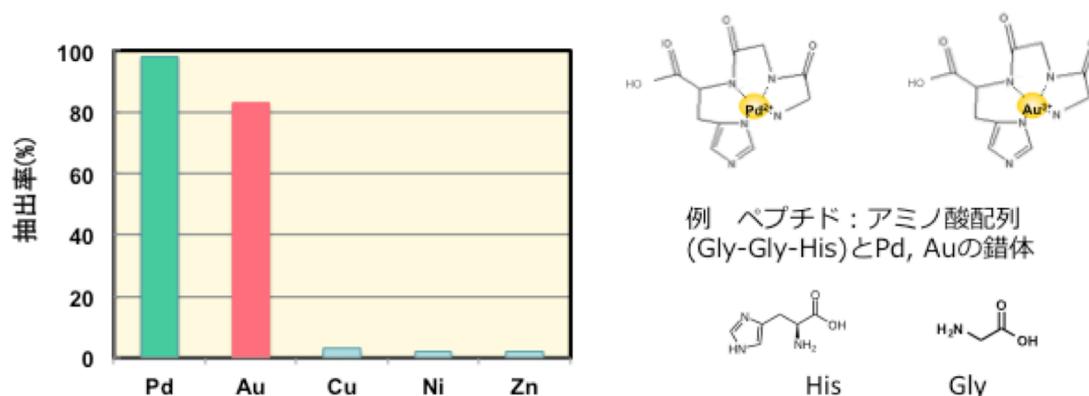
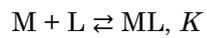


図 4-4 アミノ酸 Gly-Gly-His による金属の吸着

の親和性が金属錯イオンの安定度として、評価されている。(表 4-3) これから、アミノ酸による金属間 (表では Co と Mn) の分離係数は、アミノ酸構造によって異なることがわかった。また、抽出剤の溶媒への溶解性や疎水性は、抽出剤の疎水基の構造によるため、そこでわれわれは、ジ-2-エチルヘキシルアミノグリシン (図 3-2 あるいは図 4-5) の基本骨格を基に、いくつかのアルキル基およびアミノ酸を導入した抽出剤を合成した。この三座配位の新規抽出剤は、アルキルアミンを出発原料に 1 ステップ目で 2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide を合成し、2 ステップ目でアミノ酸を導入する 2 ステップ反応である。したがって用いるアルキルアミンやアミノ酸を変えることによって異なる構造のアミド酸配位子が合成できる。2 ステップ反応は、ともに酸クロライドを用いた  $SN_2$  反応であり、シンプルに合成が可能であると考えられる。図 4-5 に合成を試みた化合物の分子設計を示している。

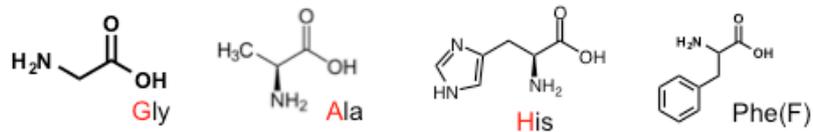
表 4-3 Ni、Co および Mn のアミノ酸錯イオンの安定度定数<sup>14)</sup>

安定度定数logK	Ni	Co	Mn	logβ <sub>Co/Mn</sub>
Glycine(G)	5.78	4.64	2.80	1.84
Alanine(A)	5.4	4.31	2.5	1.81
Aspartic acid(N)	7.16	5.95	3.7	2.25
Cysteine(C)	9.8	(9.3)	4.7	4.6
Histidine(H)	8.67	6.9	3.3	<b>3.6</b>
Phenylalanine(F)	5.15	4.05	2.4	1.65



$K$ ; 安定度定数

$$\beta_{Co/Mn} = K_{Co} / K_{Mn}$$



## 合成抽出剤

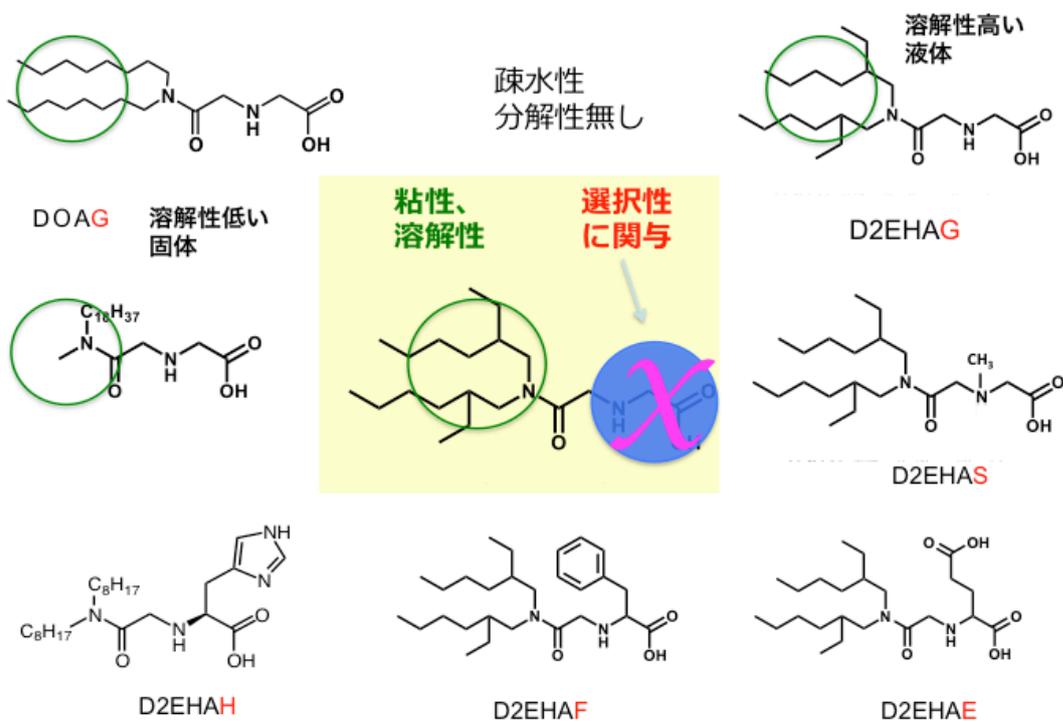
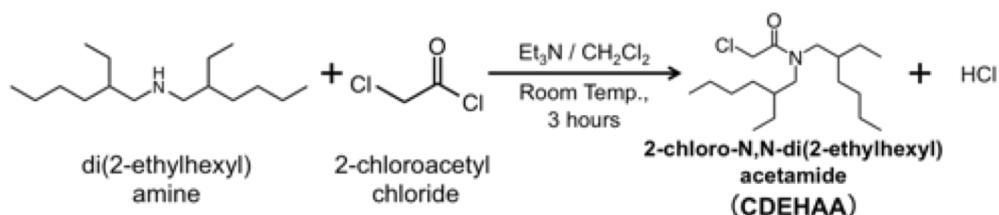


図 4-5 抽出剤の分子設計

## ii. D2EHAG および誘導体の合成

a. 2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide (CDEHAA)の合成

1 ステップ目の反応をスキーム 4-1 に示す。di(2-ethylhexyl) amine および triethylamine を等モル dichloromethane に溶解させ、氷浴下で攪拌しながら、過剰の chloroacetyl chloride を滴下、室温で 3 時間攪拌した。攪拌終了後、分液漏斗により希塩酸更に純水して、dichloromethane 相を分取した。Sodium sulfate、anhydrous を適量加えて脱水した後、減圧ろ過し、溶媒をエバポレーターで除去し黄色液体 2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide (以後 CDEHAA と表記)を得た。収率 92%生成物は  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR および CHN 元素分析により同定を行った。



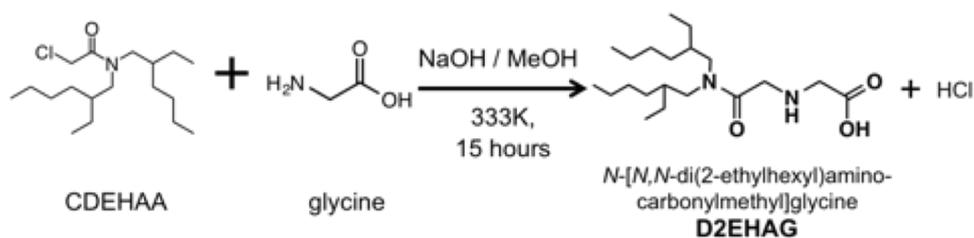
スキーム 4-1

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.08 (s, 2H,  $\text{COCH}_2\text{Cl}$ ), 3.47–3.11 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$ ), 1.65 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CHR}_1\text{R}_2$ ), 1.27 (m, 16H,  $\text{RCH}_2\text{R}$ ), 0.89 (q, 12H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.1, 51.7, 48.7, 41.6, 38.5, 36.8, 30.6, 30.4, 28.8, 28.7, 23.8, 23.1, 14.1, 10.9, 10.6. Anal. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Cl}_1\text{N}_1\text{O}_1$ : C, 68.00; H, 11.41; N, 4.41. Found: C, 67.91; H, 11.36; N, 4.61

b. D2EHAG (*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)amino-carbonylmethyl] glycine) の合成

水酸化ナトリウム 0.2 mol (8.0 g) をメタノールに溶解させた後、等モルのグリシンを加えた。この溶液を氷浴下で攪拌しながら CDEHAA 0.04 mol をゆっくりと滴下した。その後、 $60^\circ\text{C}$  で 15 時間攪拌した。反応溶液中の溶媒をエバポレーターを用いて減圧除去し、残留物をジクロロメタンに溶解させた (スキーム 2)。

この溶液をまず、1 M 硫酸で洗浄した後、純水で数回洗浄し、ジクロロメタン相を分取した。ジクロロメタン相に無水硫酸ナトリウムを加え脱水し、ろ過した後、溶媒を減圧除去し、黄色粘性体 *N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)amino-carbonylmethyl] glycine (D2EHAG) を得た。yield 87% 生成物は  $^1\text{H}$  NMR (図 4-6)、 $^{13}\text{C}$  NMR および CHN 元素分析により同定を行った。



スキーム 4-2

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.83 (br, 1H, COOH), 4.04 (s, 2H,  $\text{NHCH}_2\text{COOH}$ ), 3.74–2.80 (m, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$  and  $\text{NC(=O)CH}_2\text{NH}$ ), 1.60 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$ ), 1.25 (m, 16H,  $\text{RCH}_2\text{R}$ ), 0.88 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.4, 165.9, 50.1, 48.2, 47.6, 37.7, 36.6, 30.5, 28.8, 23.8, 23.4, 14.1, 11.0, 10.9. Anal. Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ : C, 66.70; H, 11.31; N, 7.78. Found: C, 66.71; H, 11.30; N, 7.49.

### c. その他の誘導体の合成

D2EHAG の合成法を基に、原料として glycine の代わりに、グリシン誘導体である sarcosine (N-methyl glycine) を用いて、CDEHAA との反応により、D2EHAS を、またフェニルアラニン、ヒスチジンおよびグルタミン酸をもちいることで、それぞれ、D2EHAS、D2EHAF、D2EHAH、D2EHAE の合成を試みた。D2EHAE は官能基の親水性が高く乳化した。

#### D2EHAS (*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]sarcosine)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.53 (br, 1H, COOH), 4.03 (s, 2H,  $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$ ), 3.70 (d, 2H,  $\text{NC(=O)CH}_2\text{NCH}_3$ ), 3.46–3.01 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$ ), 2.84 (d, 3H,  $\text{CH}_2\text{N(CH}_3\text{)-CH}_2$ ), 1.59 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$ ), 1.25 (m, 16H,  $\text{RCH}_2\text{R}$ ), 0.87 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.5, 167.4, 58.6, 56.9, 50.5, 48.4, 42.3, 37.9, 36.7, 30.5, 28.8, 23.8, 23.0, 14.1, 11.0, 10.6. Anal. Calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ : C, 67.41; H, 11.42; N, 7.49. Found: C, 67.71; H, 11.37; N, 7.31.

#### D2EHAF (*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]phenylalanine)

D2EHAG のグリシンに替えて、フェニルアラニンを CDEHAA に同様の方法で反応させた。

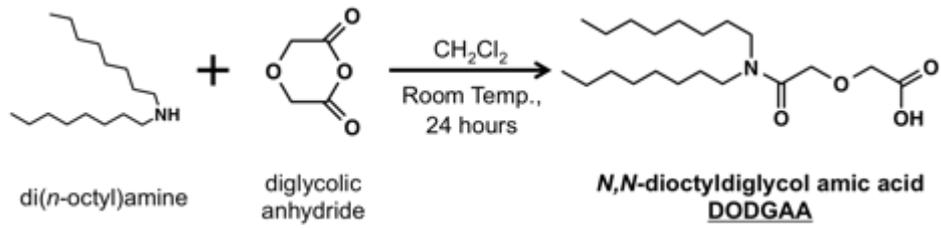
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.95 (br, 1H), 7.43–7.18 (m, 5H), 4.15 (t, 1H), 3.76–2.70 (m, 8H), 1.58 (m, 2H), 1.25 (m, 16H), 0.88 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 172.1, 166.6, 137.7, 129.3, 128.6, 126.7, 64.3, 60.0, 50.1, 48.7, 47.3, 37.7, 36.6, 30.3, 28.7, 23.4, 22.9, 14.0, 10.7. Anal. calcd. for  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ : C, 72.02; H, 10.39; N, 6.22. Found: C, 72.07; H, 10.55; N, 6.03.

#### DOAG (*N,N*-di(*n*-octyl)acetamic-2-glycine(DOAG))

ジアルキル基部の構造の異なる抽出剤として、di(2-ethylhexyl)部が di-*n*-octyl 基となるように、既述の合成スキーム 4-1 中の原料となる di-2-ethylhexylamine を di-2-octylamine へ変更し、同様にして合成を行い、ジアルキルアミド部中の *N,N*-di(*n*-octyl)acetamic-2-glycine(DOAG)を合成した。

### d. DODGAA(*N,N*-dioctyldiglycol amic acid)の合成

D2EHAG の抽出剤中央のアミノ酸窒素の代わりにエーテル酸素を導入したアミド酸 DODGAA を次の合成スキームにしたがって合成した。



スキーム 4-3

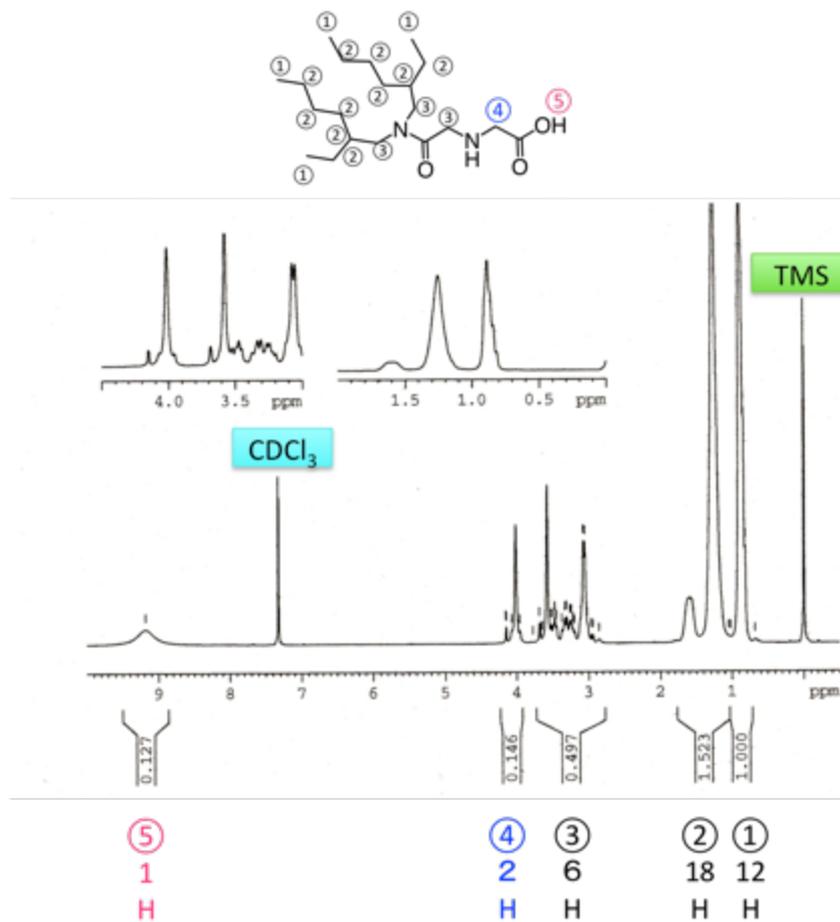


図 4-6 D2EHAG の NMR スペクトル

## 2) 合成抽出剤の工業用抽出剤としての評価

### i. 抽出剤の溶媒への溶解性

まず、最もシンプルなアミド酸型抽出剤で、ジアルキルアミドの構造の影響を検討した。分岐鎖型の D2EHAG は粘性が高い黄色飴状の化合物である。一方、直鎖の二本アルキル基を導入した DOAG は、すでに開発されている抽出剤 DODGAA と同様に、白色固体状であった。一般的に直鎖のアルキル基を導入した場合は、結晶性が高く、今回のように白色固体になると考えられる。DOAG は同じく直鎖型のアルキル基を有する DODGAA と同様に、合成する場合には、ヘキサンを用いることで容易に再結晶による精製を行うことが可能と言う点では有利である。次に有機溶媒への溶解性を検討した。分岐鎖型の D2EHAG は n-ドデカンに容易に溶解した。ドデカンはケロシン等工業用溶媒の代替として、試験研究に用いている。一方、直鎖型の DOAG はドデカンへの溶解性が悪く、改質剤として 1-オクタノールの添加が必要であった。比較のために合成した直鎖型の DODGAA も同じく改質剤 1-オクタノールを加えることによって溶解した。一般的に、分岐鎖型の長鎖アルキル基は、有機溶媒との接触面積が大きいことで、有機溶媒への親和性が高くなることが知られている。工業用抽出剤の多くは、抽出速度および有機溶媒への溶解性を考慮して合成が行われており、実際のプロセスで用いられている工業用抽出剤においても分岐鎖型の長鎖アルキル基を有する抽出剤が多く用いられている。そこで、本研究は、工業化のために、分岐差型のアルキル基を有する D2EHAG を基本骨格とし、挿入するアミノ酸を替えてその他の抽出剤を合成した。なお、分岐差型と直鎖型の抽出性能には、差が無いことを  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{2+}$  の抽出で確認した。(図 4-7)

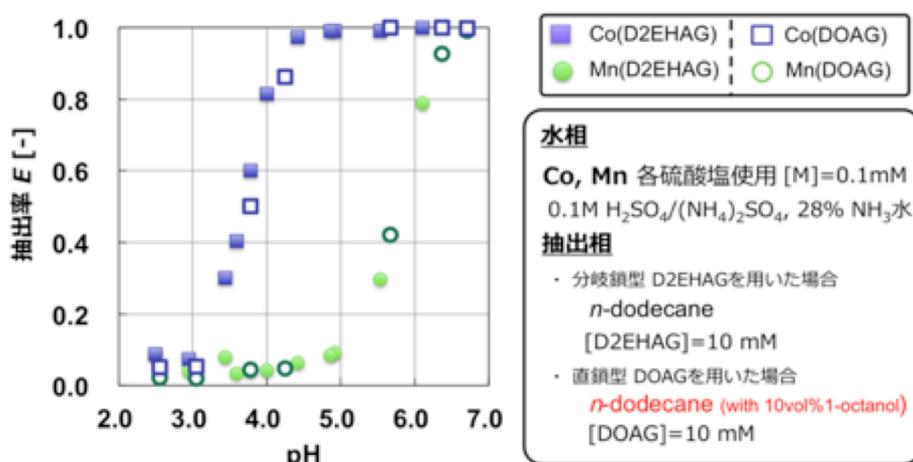


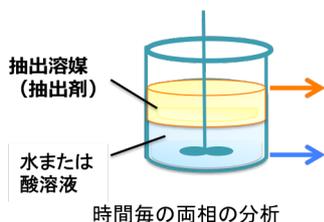
図 4-7 金属の抽出性能に及ぼす抽出剤疎水部（アルキル基）形状の影響

次に n-ドデカンへの D2EHAG の溶解試験を行った。その結果、300 g/L 以上の D2EHAG が溶解した。すなわち 抽出剤が 1 M は溶解可能であり、これは 工業化レベルの濃度である。また、各種工業用溶媒では、n-ドデカン以上の溶解性が得られ、攪拌も滞りなく行うことができたことから、溶解性の点では十分に、工業化可能である。

### ii 抽出剤の安定性および水への漏出性

抽出剤は、中性から強酸性領域までの薬品と接触する。そこで、さまざまな酸濃度の水相と接触攪拌し、接触前後の NMR スペクトルを比較した。その結果、スペクトルに格段の変化は無く、抽出剤が有機相中に安定に存在することが確認された。

抽出剤は水との接触によって水への漏出が生じれば、プロセスの処理効率が落ちることになる。そこで、工業用の溶媒に抽出剤を溶解し、水または高濃度の酸と接触させて、水相の全炭素量 (TOC) を測定した。測定値より水相中に溶解した抽出剤の濃度を計算した結果、D2EHAG は、長時間 (日数) を経ても現在工業用抽出剤として広く用いられている PC-88A の 1/2 以下の濃度であり、また、時間による濃度の上昇は見られなかった。金の抽出に良く用いられるジブチルカルビトール (DBC) と比べても、溶解度は一桁近く小さくなることが明らかとなった。



### iii 溶媒の繰り返し使用

金属を抽出し、逆抽出した後の溶媒を再び抽出相として使用した。これを繰り返して、各サイクルの抽出能力の変化を調べた。図 4-8 に示すように、抽出率は 5 回目まで変化すること無く、本抽出剤の耐久性が示された。

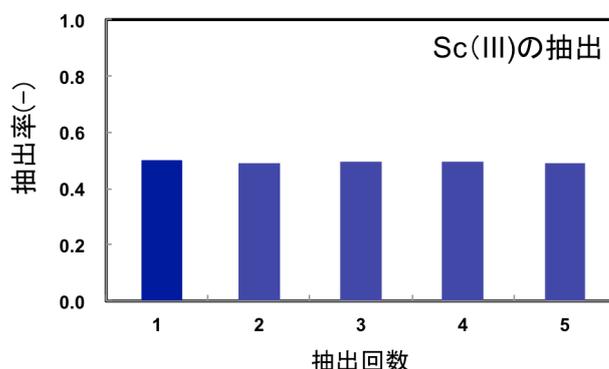


図 4-8 抽出剤の繰り返し使用と抽出率

希土類金属 (Sc(III)) の抽出例 抽出剤 230 mM、金属 50 mM

以上、本抽出剤は、工業用抽出剤として資質を十分に備えていることが確認された。

本抽出剤は、試薬メーカーによる数千オーダーの大量合成が可能になった。

## (3) 新規抽出剤を用いた金属の抽出分離システム

## 1) 貴金属の抽出

## i D2EHAG とその誘導体による金、白金族金属の抽出挙

新規開発の D2EHAG および D2EHAS による Au、Pt および Pd の抽出挙動を検討し、同一条件下で従来の抽出剤 TOA と比較した。図 4-9 に示すように D2EHAG は、金の選択性が高く全濃度領域で高い抽出率

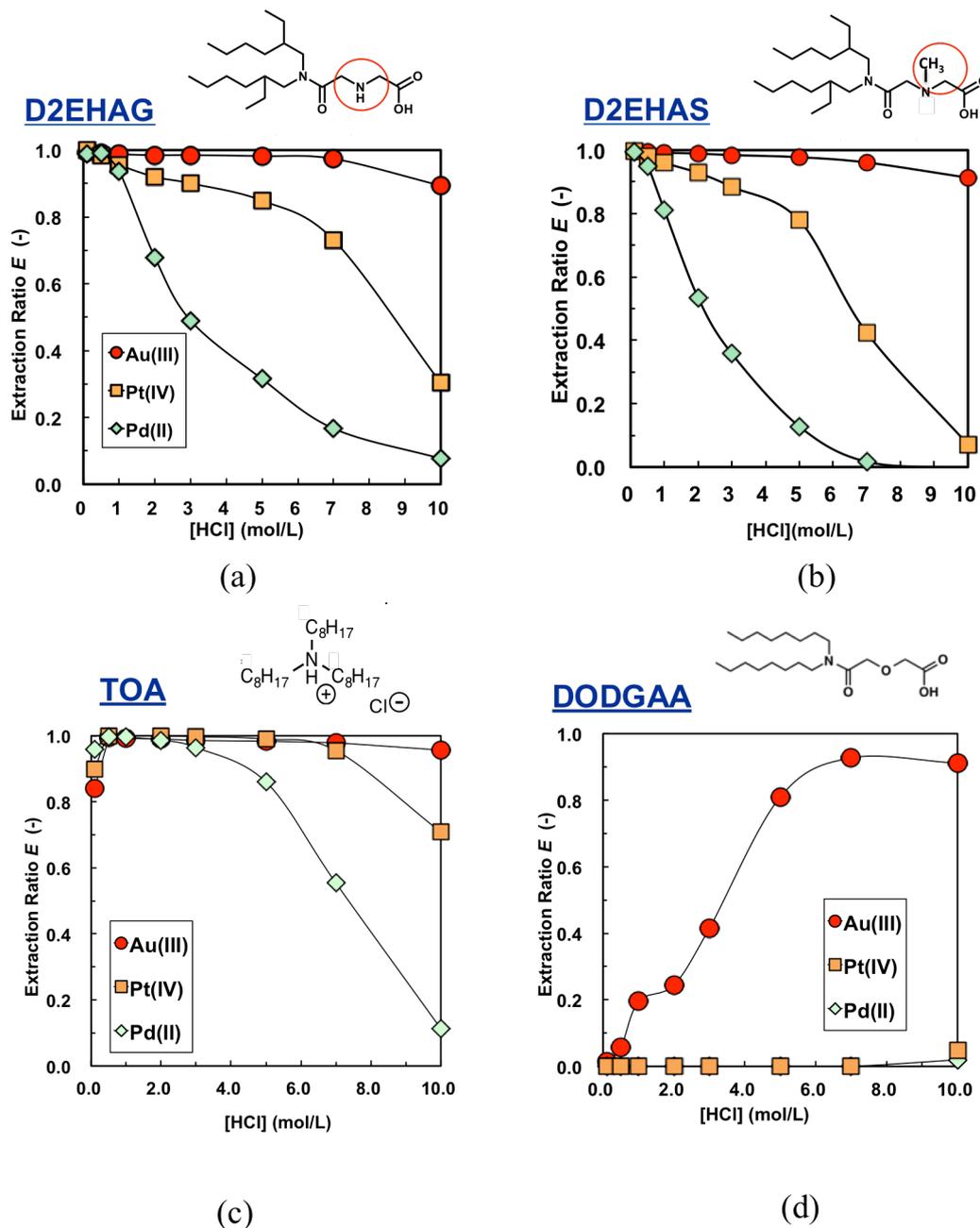


図 4-9 新規抽出剤および工業用抽出剤による Au, Pt および Pd の抽出挙動  
抽出剤 10 mM、溶媒；*n*-ドデカン(DODGAA は 5% オクタノール)、金属 10 ppm

を示したが、Pd は塩酸濃度上昇とともに、急激に抽出率が低下した。本抽出剤は、Au と Pt および Pt と Pd の分離も塩酸濃度をコントロールすることで可能であることが示唆された。D2EHAG は、アミン系の工業用抽出剤であるトリオクチルアミン (TOA) の場合と同様の抽出傾向を示した。これは、D2EHAG の二級アミンが、TOA と同じようにプロトン付加し、アニオン交換基として働くことによると考えられる。(図 4-10) 貴金属は塩酸酸性領域では、 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ などのクロロアニオンとして存在する。

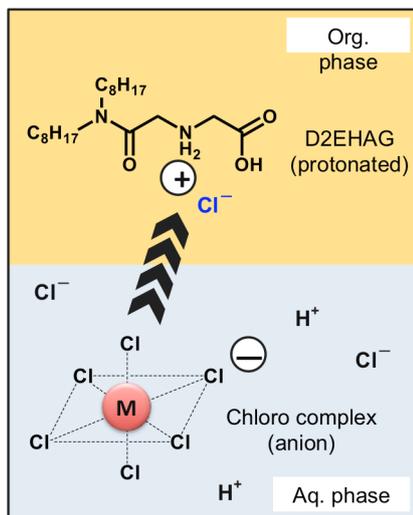


図 4-10 高塩酸濃度領域での D2EHAG による金属抽出

したがって、安定な錯イオンを形成する塩素イオン濃度が必要であるが、水相の塩素イオンが高濃度になると、金属クロロアニオンと塩素イオンとの競争抽出が生じるため、抽出性能が低下する。したがって、効率的な抽出には、最適な塩酸濃度の設定が必要であることが明らかとなった。Au はほぼ全塩酸濃度領域で  $\text{AuCl}_4^-$  のクロロ錯体を形成するため、高い抽出能力を示す。TOA は抽出能力が高く 3 金属の分離性は大きくなかった。これは、D2EHAG に比べ、単純な構造のアミンが、金属イオンに比較的自由に配位しやすいのに対し、D2EHAG は、アミノ窒素と 2 つの酸素が形成する空間に立体的な制限があるためだと考えられる。したがって、クロロ錯イオンの形や大きさ、電子密度などが、その抽出に大きく影響すると考えられる。アミノ窒素にメチル基が結合した三級アミンを有するサルコシン型の抽出剤 D2EHAS は、さらにその立体構造のために Pt および Pd の抽出の大幅な低下が見られ、金属間の分離性能も大きくなることが示され、高酸濃度での抽出率の低下は逆抽出でも有利になることが示唆された。なお、アミノ基を持たない DODGAA は、金白金族を抽出せず、Au は塩酸濃度領域で抽出されたが、抽出能力は D2EHAG ほど高くはなかった。白金族金属のように、金属アニオン相互の分離は較的難しく、特に Pt と Pd の分離は難しい。そこで、白金族金属の抽出分離性について検討した。図 4-11 は  $\text{Au}^{3+}$ 、 $\text{Pt}^{4+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Rh}^{3+}$ 、 $\text{Ir}^{3+}$ 、 $\text{Ru}^{3+}$  および  $\text{Os}^{4+}$  を各 20 ppm 含む塩酸溶液から 20 mM の抽出剤濃度の n-ドデカン溶液による抽出を行った結果を示している。ここで Pt と Pd に注目すると、新規開発の D2EHAG は、他の白金族が共存している場合も、両金属に対して高い抽出率を示すとともに、その高い分離性能も保たれた。ここでは、新たに合成したフェニルアラニン型の D2EHAF を比較した。両抽出剤の抽出挙動に大きな変化はなかった。フェニル基が、直接アミノ窒素に結合していないために、本実験条件下では、アミノ基との親和性に変化がなかったと思

われる。この場合、白金族金属の塩酸溶液からの抽出性能を変えなく抽出剤の物性を変化させることができる。

ここで、Pt と Pd の分離係数を各抽出剤で比較した。(図 4-12)

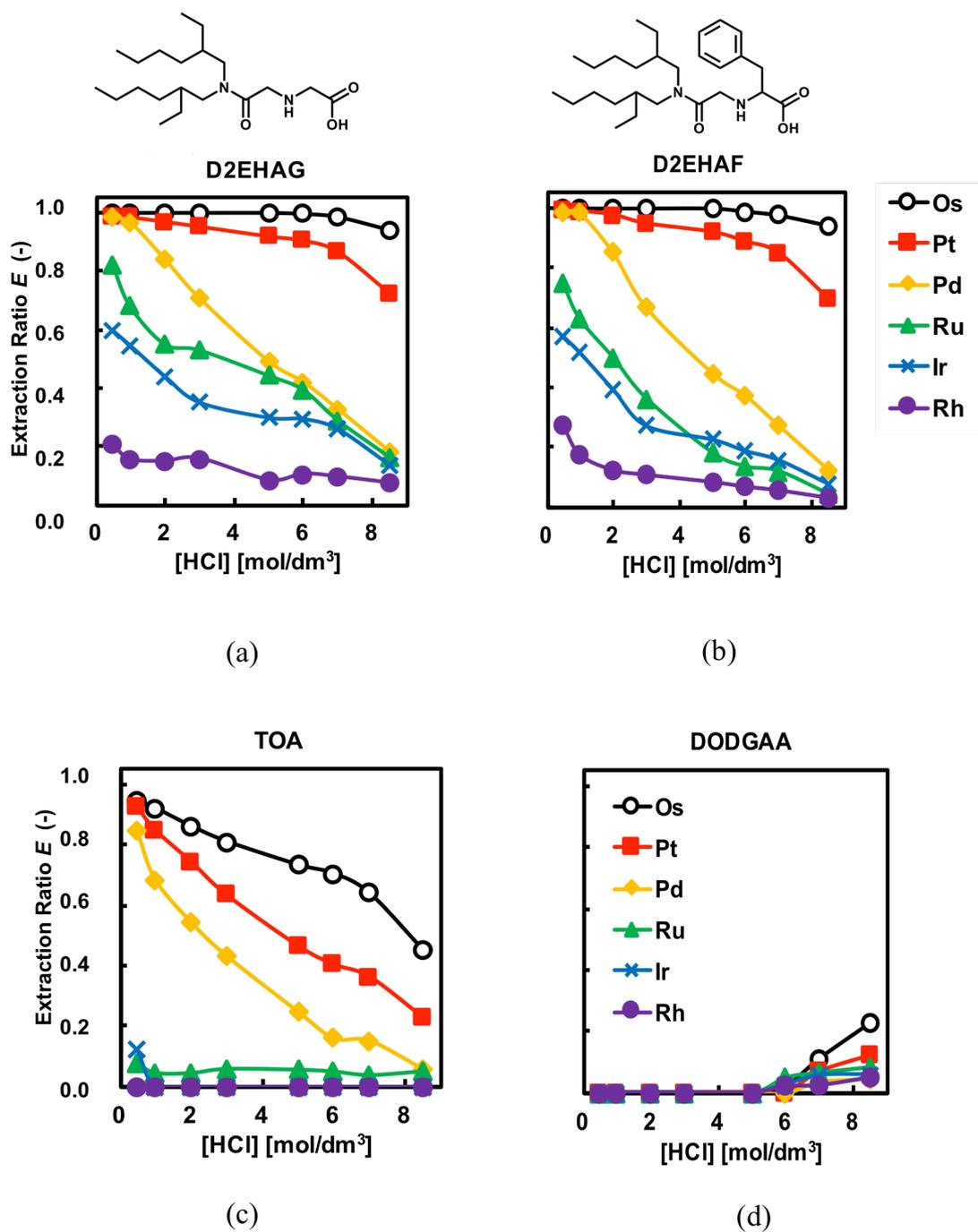


図 4-11 新規抽出剤による白金族金属の抽出分離と工業用抽出剤との比較  
抽出剤 20 mM、溶媒 ; n-ドデカン(DODGAA は 5 % オクタノール)、金属 20 ppm

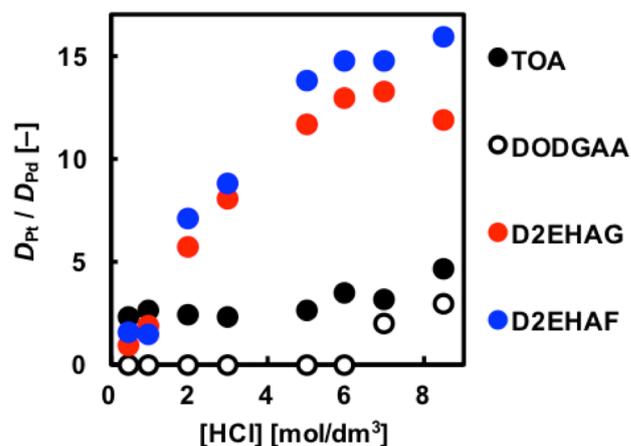


図4-12 各種抽出剤によるPt(IV)とPd(II)の分離係数

その結果、本実験条件下、PtとPdの分離係数 $\beta_{Pt/Pd}=D_{Pt}/D_{Pd}$ は10以上が得られたが、TOAでは2~3であり、本抽出剤が高い分離能力を有することが明らかとなった。D2EHAGおよびTOAによる硝酸溶液からの白金族金属の抽出を行ったが、図4-13のように、何れの場合も抽出率は低かった。

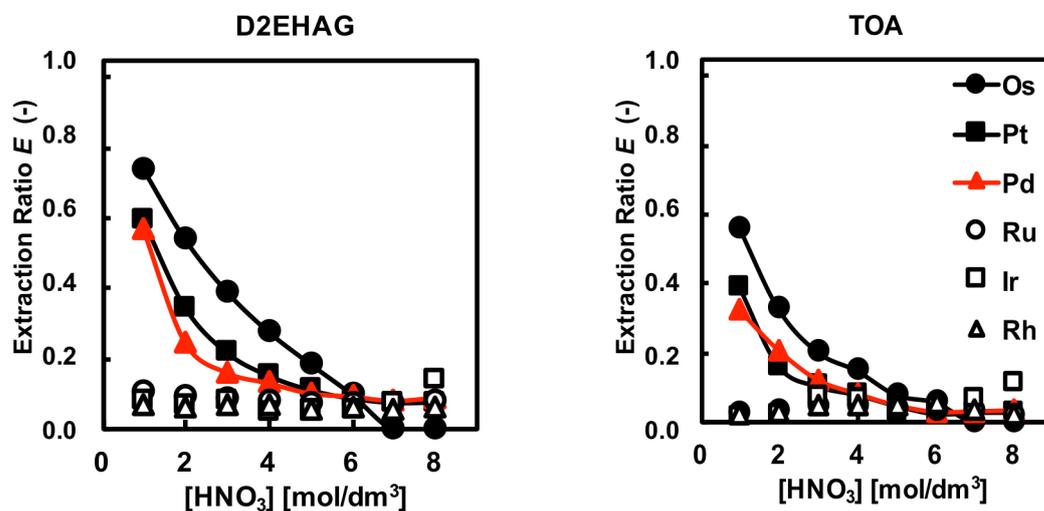
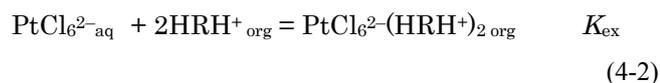


図4-13 硝酸溶液からの白金族金属の抽出

## ii. 金、白金族金属の抽出メカニズム

Au、Pt および Pd が塩酸溶液から D2EHAG により抽出される場合の、抽出のメカニズムを調べるためにスローブ解析あるいは、ローディングテストを行った。

図 4-14 に Pt と Pd の対数表示の分配比  $D$  と抽出剤濃度  $[HR]$  との関係を示す。図のプロットの関係は傾き 2 の直線関係が得られた。PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> および PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> の二価アニオンが、高酸濃度の水相と接触してプロトン化した抽出剤と 1 : 2 の錯体を形成して抽出していることが示唆された。



本実験条件下の塩酸濃度一定の場合、

$$\log D = \text{const} + 2\log[\text{HR}] \quad (4-3)$$

$$\text{ただし} \quad \text{const} = \log K_{\text{ex}} K_b^2 / [\text{H}]^2$$

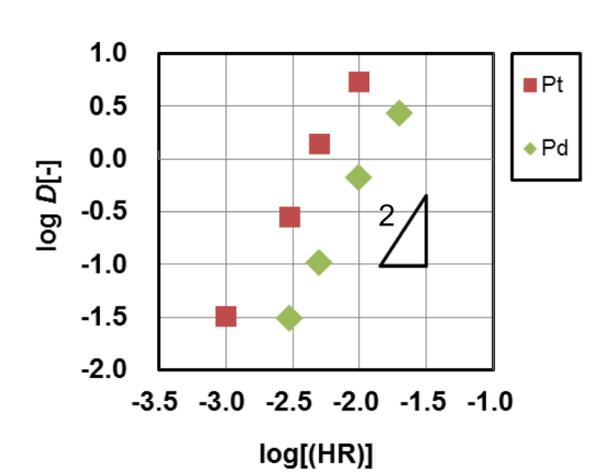


図 4-14 Pt および Pd の  $\log D$  と  $\log[\text{HR}]$  の関係

これを確認するために、ローディングテストを行った。抽出剤一定濃度の有機相に金属イオン濃度を変えた水相を接触させて抽出を行うと、有機相中の抽出剤と金属イオン濃度比は一定になる。この比が錯体の抽出剤と金属イオンの構成比である。図 4-15 に示すように、接触する水相の金属イオンの濃度を上げていくと、金属イオンが有機相に抽出されることによって金属濃度に対する抽出剤濃度の値は徐々に減少し、値が 2 で一定となった。このことから Pt および Pd の一金属イオンを抽出するのに、抽出剤 2 分子が必要であることが支持される。

一方、Au についてのスローブ解析では、 $\log D$  と  $\log[\text{HR}]$  のプロットは、傾き 1 より大きい直線関係が得られた。(図 4-16)  $\text{AuCl}_4^-$  とプロトン付加した抽出剤  $\text{HRH}^+_{\text{org}}$  との相互作用だけではなく、これとは異なる抽出メカニズムが存在する可能性があると考えられる。

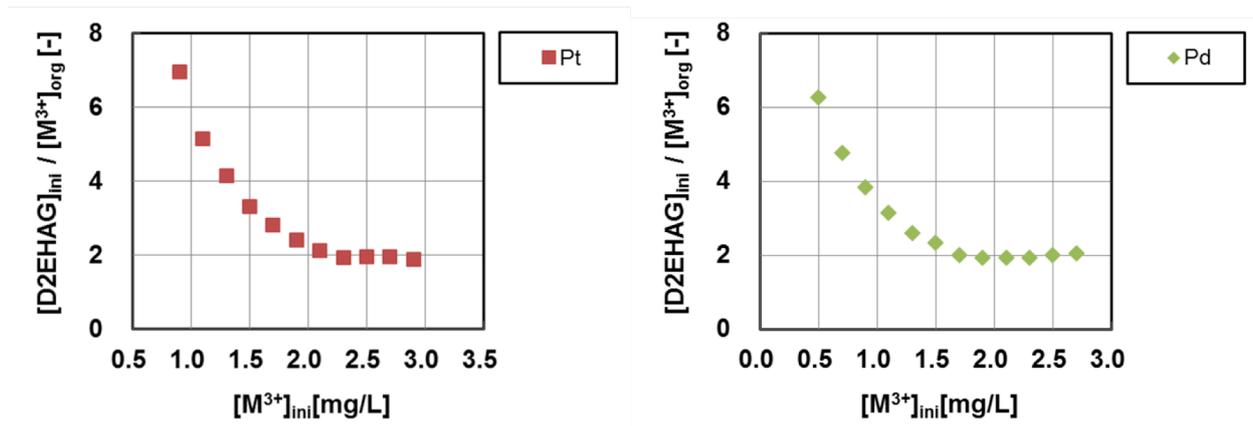


図 4-15 Pt、Pd のローディングテスト  
抽出剤 3 mM、2 M 塩酸

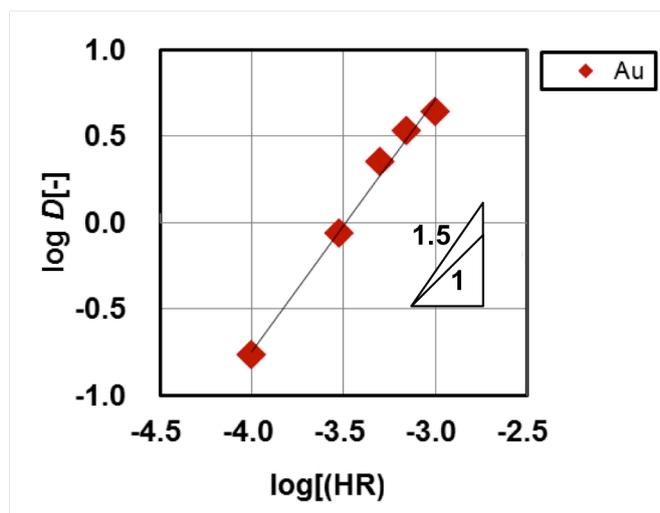


図 4-16 Au の  $\log D$  と  $\log[\text{HR}]$  の関係

### iii. 逆抽出

溶媒抽出は、抽出後の有機相から金属を水相に戻すことによって操作が完了する。そこで、Au、Pt および Pd の逆抽出を検討した。20 mM の D2EHAG でこれら金属を抽出した n-ドデカン相を分取し、抽出と同じ要領で、逆抽出を行った。逆抽出試薬として塩酸、硝酸、硫酸およびチオ尿素とその塩酸溶液を用いた。

表 4-4 種々試薬による金属の逆抽出率  $S(\%)$  ;D2EHAG 20 mM

Reagents	Au(III)	Pt(IV)	Pd(II)
H <sub>2</sub> O	10.8 %	2.4 %	1.8 %
10M HCl	12.3 %	50.0 %	<b>92.5 %</b>
7M HNO <sub>3</sub>	14.5 %	<b>94.6 %</b>	75.0 %
10M HNO <sub>3</sub>	25.9 %	<b>93.1 %</b>	<b>84.6 %</b>
0.1M Thiourea	<b>100 %</b>	<b>96.5 %</b>	<b>100 %</b>
1.0M Thiourea	<b>100 %</b>	<b>90.2 %</b>	<b>93.9 %</b>
0.1M Thiourea in 1M HCl	<b>100 %</b>	78.5 %	<b>94.7 %</b>
1.0M Thiourea in 1M HCl	<b>100 %</b>	73.2 %	74.8 %

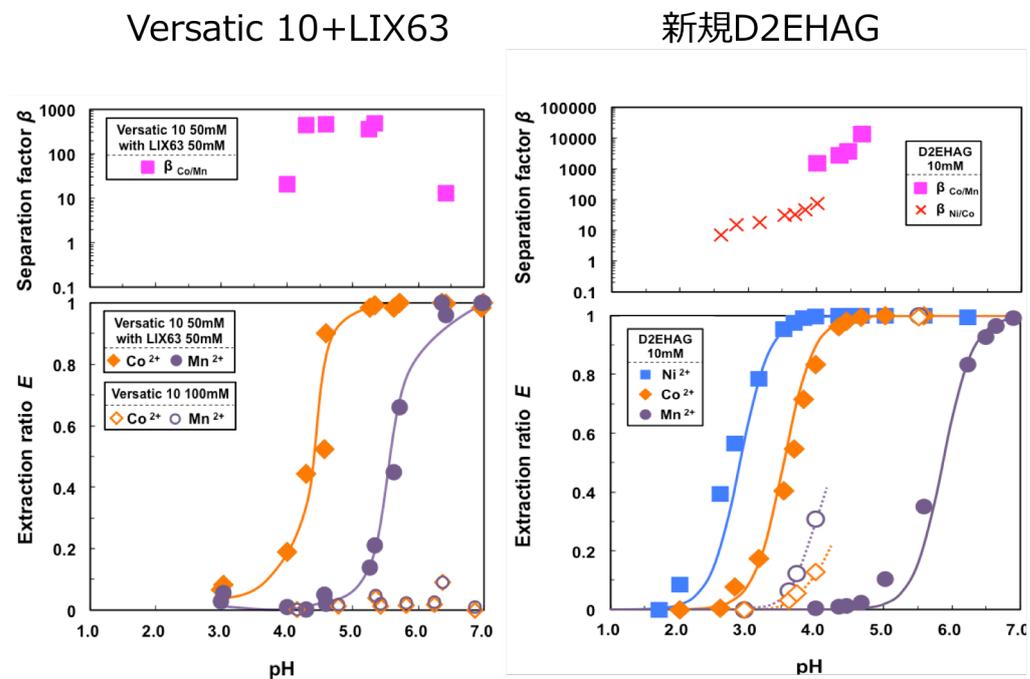
結果を表 4-4 に示す。Au は、抽出の結果からも推測されるように、酸での抽出率は低かったが、チオ尿素を使用することで、定量的な逆抽出を達成した。Pt は高濃度の酸で、特に硝酸を以て 95 % 程度の逆抽出が可能であった。10 M の塩酸が Pd の高い逆抽出率を示した。いずれの金属もチオ尿素溶液を用いることで、高い逆抽出率が得られることが明らかとなった。

## 2) Co および Ni の抽出

金属精錬の中で、難しい分離のひとつに、Co と Mn の分離が挙げられる。後で示すように、従来の PC-88A や D2EHPA のようなリン酸型の抽出剤は、Co よりも Mn 選択性が高く、分離が難しかった。近年、カルボン酸系抽出剤 Versatic 10 に他の抽出剤を加えた混合溶媒による Co の選択的な抽出システムが検討され、そのなかでもオキシム系の抽出剤 LIX63 とカルボン酸系の Versatic 10 の混合溶媒の分離性能が最も優れていることが報告されている (表 4-5)。しかし Co 分離に有用な単独の抽出剤はなく、新たな抽出剤の開発が求められていた。Co は先にも述べたようにリチウムイオン電池材料として重要な金属であり、Ni とともに用いられるが、近年は高価な Co の使用量を減らし、Mn などの安価な金属の使用量が多くなっている。したがって、このような廃リチウムイオン電池からのリサイクルにも、Mn 選択的な抽出剤が必要である。D2EHAG は、配位基に窒素原子を有する LIX63 とカルボキシル基を有する Versatic 10 を一分子に複合したような構造である。この抽出剤とその誘導体を用いて、Co、Ni および Mn の抽出分離を良好に行えることがわかった。LIX63 と Versatic 10 の混合溶媒系と比較すると、前者では、抽出剤濃度が合計 100 mM で Co の定量的抽出が pH5 の高 pH 領域にあるのに対し、D2EHAG ではわずかに前者の 1/10 の濃度で、定量的抽出は pH4 までに達成、しかも Mn の抽出性能は低下するために、Co と Mn の分離性能は格段に向上し、 $10^5$  以上 (無限大) の分離係数 ( $\beta$ ) が得られている。(図 4-17)

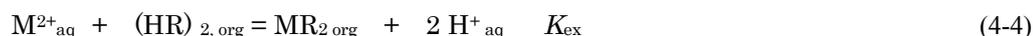
表 4-5 最近の Co と Mn の抽出分離システム<sup>15-18)</sup>

抽出剤	分類	単独 or 協同	$\Delta\text{pH}_{1/2, \text{Co-Mn}}$	課題	Ref.
Cyanex 301	チオリン酸	単独	非常に大	硫黄を有する抽出剤 Co は $\text{pH} < 0$ で抽出 →逆抽出が非常に困難	15, 16
Versatic 10 + LIX 63	カルボン酸 + ヒドロキシオキシム	協同 効果	2.53	複数成分が必要.	17
Versatic 10 + 4-(5-nonyl)pyridine	カルボン酸 + ピリジン	協同 効果	1.04-1.10		
Versatic 10 + <i>n</i> -octyl-3-pyridinecarboxyrate	カルボン酸 + ピリジン カルボキシレート	協同 効果	1.06	複数成分が必要. 分離効率が不十分.	18
Versatic 10 + decyl-4-pyridinecarboxylate	カルボン酸 + ピリジン カルボキシレート	協同 効果	1.15		

図 4-17 Co と Mn の分離における工業用抽出剤混合溶媒と新規 D2EHAG の抽出分離性能の比較 (0.1 M 硫酸-硫酸アンモニウム系、金属 0.1 mM)<sup>19)</sup>

ここで、ジグリコールアミド酸の基本骨格に導入したアミノ基の違いによる金属抽出挙動の違いを検討した。図 4-18 および図 4-19 に示すように、Co と Mn の分離性能は D2EHAH、D2EHAS、D2EHAG の順序で大きかった。この結果は、表 4-3 のアミノ酸との金属錯イオンの安定度定数に基づいた分離係数の傾向と一致する。なおアミノ酸誘導体のサルコシンは、アミノ基の N が 3 級アミンになっていることから、Co との親和性が増していると考えられる。図 4-18 に見られるように、アミノ酸の違いは Mn の抽出にはほとんど影響せずもっぱら Co の抽出能力が向上することによって、分離性能が向上することが明らかとなった。

アミド酸抽出剤では、いずれの金属イオンも 次のような可逆反応により金属イオン 1 に対し、抽出剤 2 分子で錯体を形成し、有機相に抽出されることが明らかとなっている。



ここで、 $(HR)_2$  は抽出剤二量体を表している。図 4-17 の抽出挙動からも明らかのように、この実験条件下では pH 2 で Co および Ni の抽出はされず、酸によって容易にできる。1 M 硫酸を用いて、工業レベルの抽出剤濃度の抽出相からも、Co および Ni を逆抽出できることを確認した。

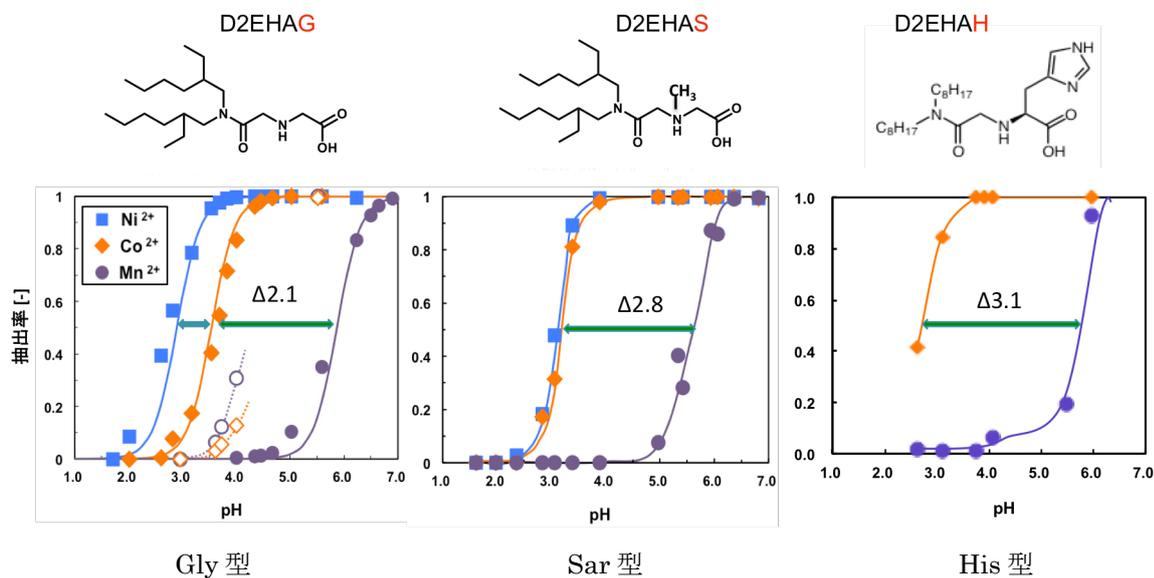


図 4-18 (a)アミノ基の異なるアミド酸抽出剤による抽出挙動

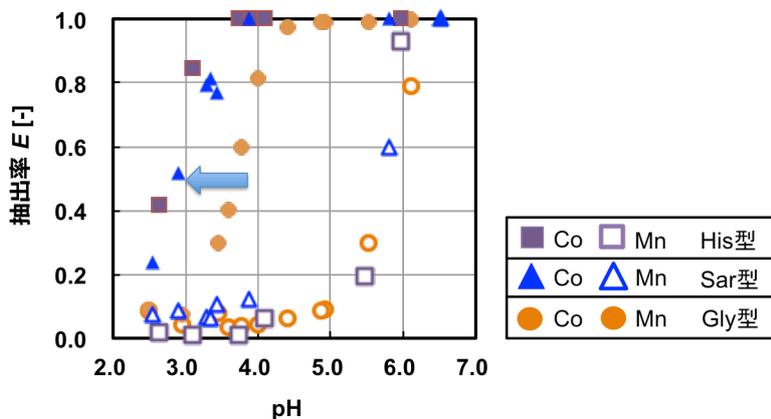


図 4-19 (b) アミド酸抽出剤の Co と Mn の抽出性能の変化  
抽出剤 10 mM、金属 0.1 mM

### 3) 希土類金属の抽出

#### i. 希土類金属の抽出挙動

希土類金属は、原子番号 21 のスカンジウムおよび 39 のイットリウムと 52 から 71 のランタノイドの 17 元素の総称である。一連の元素は最外殻が同じ電子配置を持ち、原子番号が増えるとともに一つずつ内側の軌道に電子が満たされていくという特異な電子配列を示す。これが磁氣的、光学的、化学的に優れた性質を生み出し、さまざまな高機能材料として応用されることになる。ニッケル水素電池用のミッシュメタル（混合希土類）、蛍光体、ガラス添加材などで、たとえば、蛍光管やテレビ、パソコンのディスプレイに用いられる蛍光体の赤色にはイットリウム (Y) とユーロピウム (Eu) が、緑色にはランタン (La)、セリウム (Ce)、テルビウム (Tb)、青色にユーロピウムが用いられ、発光効率や色調などで優れた性能を発揮する。またハイブリッド自動車や電気自動車の駆動用モーター、パソコンなど電子機器のハードディスクドライブに組み込まれる希土類磁石 (Nd-Fe-B 焼結磁石) には、ネオジウム (Nd) やジスプロシウム (Dy) が用いられる。この強力磁石の出現によって、様々な家電品の小型化が可能となった。レアアースは私たちの生活に無くてはならない金属材料となっている。希土類金属のなかでもスカンジウム (Sc) は、最近合金や固体酸化物形燃料電池のアノード電極の添加剤として利用が拡大している。アルミニウム-スカンジウム合金 (Al-Sc Alloy) は超高耐久性材料として、飛行機機体や高反発性バット、自転車のフレームとしての軽量・超耐久性材料に用いられているが、Sc は最も分離が難しい金属のひとつである。そこでアミド酸型の新規抽出剤による希土類金属とくに Sc の抽出分離システムの検討を行った。

希土類金属の抽出でも Sc の抽出分離が難しいのは、Sc のイオン半径が小さく電子密度が高いために、従来の抽出剤との親和性が強く、逆抽出が困難である点であった。そこで、 $pK_a$  の高い Versatic 10 を用いた結果、Sc の逆抽出は可能であるが希土類金属の抽出性能は、高 pH 側にシフトし、抽出効率が落ちることが明らかとなった。(図 4-20 (a)) アミノ基を持たないアミド酸型抽出剤 DODGAA を用いた場合、

DODGAA のエーテル酸素を含む三つの酸素で構成される空間のサイズ効果とキレート効果によって、同じカルボキシル基を有する Versatic 10 に比べて、全体の抽出能力が向上することが明らかとなった。なお、抽出剤中央の配位空間のサイズは、Sc 以外の希土類金属に適合している。DODGAA の三つの酸素で構成される空間は平面的で剛直であるために、イオン半径の小さい Sc には、そのサイズ認識効果は小さいと考えられる。したがって、カルボキシル基との強い親和性と、抽出剤分子中央の金属配位空間のイオンサイズ認識性能が相殺されて、Sc は他の希土類金属同じ pH 領域で抽出されたと考えられる。(図 4-20 (b))

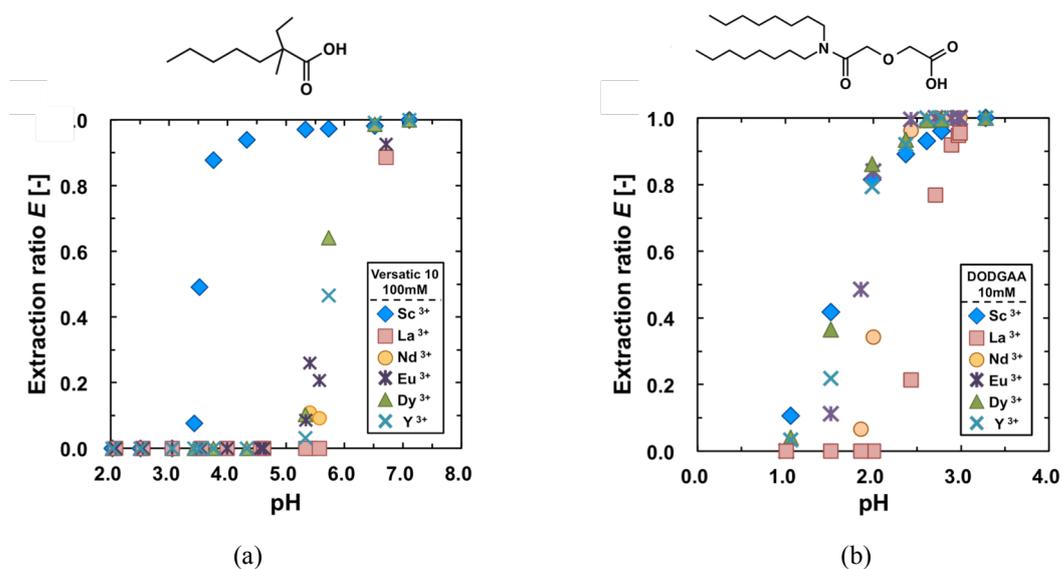


図 4-20 希土類金属の抽出挙動 (a) Versatic 10、(b) DODGAA

金属 ; 0.1 mM、硝酸系、*n*-ドデカン (DODGAA は 5 % 1-オクタノール)

新規抽出剤 D2EHAG を用いた場合、Sc の抽出は、pH 0 ~ 1 までの間で定量的抽出が完了した。抽出剤濃度は Versatic 10 の 1/10 であった。(図 4-21) D2EHAG の O、N、O で構成される構造は柔軟であり、Sc イオンのサイズに合わせて動くため、極めて高い選択性を示している。

この抽出曲線に基づけば、1 M の酸での逆抽出も可能である。実際に抽出後の有機相から 1 M の硫酸を用いて逆抽出を行った結果、すべての希土類金属を定量的に逆抽出することが可能であった。(図 4-22)

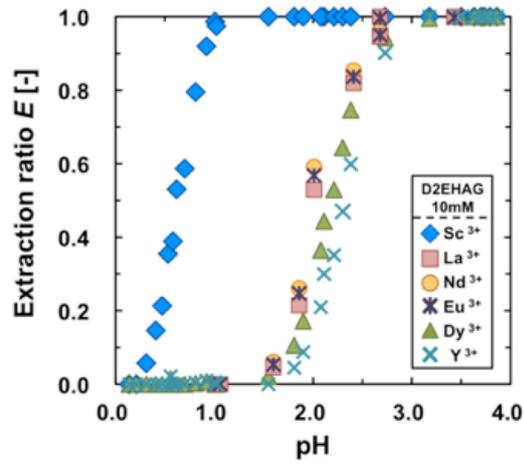


図 4-21 D2EHAG による希土類金属の抽出  
0.1 M 硝酸-硝酸アンモニウム、n-ドデカン

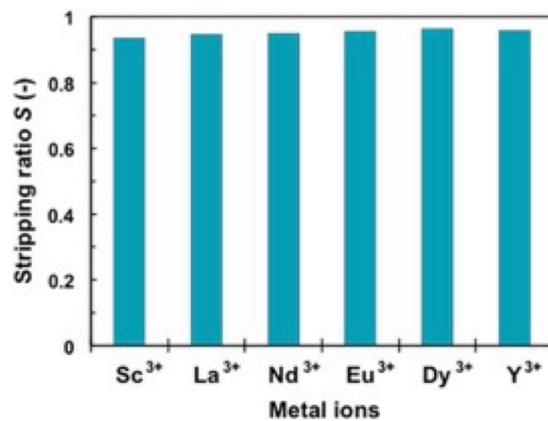


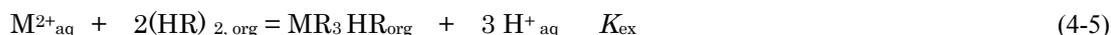
図 4-22 D2EHAG の抽出相からの希土類金属の逆抽出

## ii. 抽出のメカニズム

D2EHAG による希土類金属 Sc の抽出のメカニズムをスローブ解析およびローディングテストにより検討した。

図 4-23 (a) に示すように、 $\log D$  ( $D = [M]_{\text{org}}/[M]_{\text{aq}}$ ) と水相 pH の関係は傾き 3 の直線関係を示した。これは金属イオンが D2EHAG に抽出されるときに、3 個のプロトン  $H^+$  を抽出相から水相へ放出すること

を示すものである。また、 $\log D$  と  $\log[(HR)_2]$  との直線関係は傾き 2 であった(図 4-23 (b))。したがって、Sc の抽出は有機相中の D2EHAG 二量体と次式のように錯形成して抽出されると推測された。



$$K_{ex} = D[H]^3/[(HR)_2]^2$$

$$\log D = \log K_e + 3pH + 2 \log[(HR)_2] \quad (4-6)$$

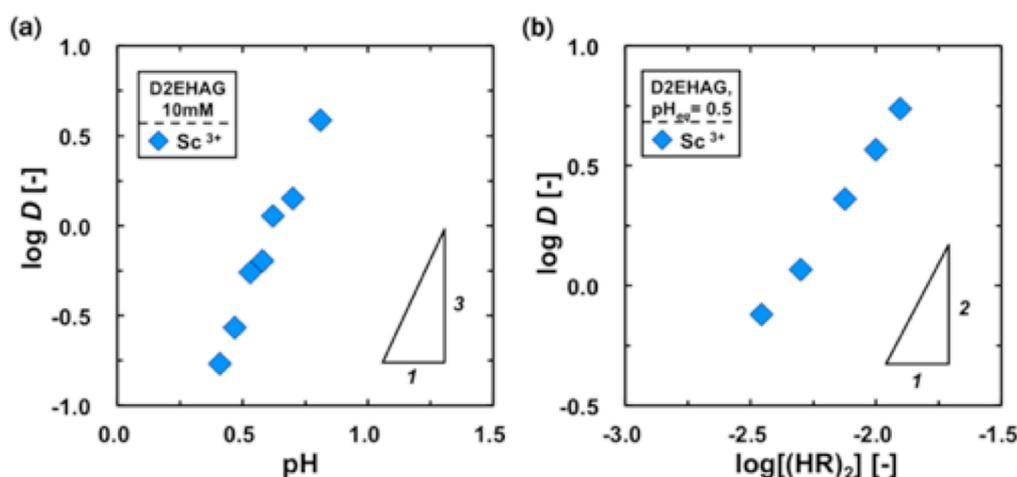


図 4-23 D2EHAG による Sc 抽出のスロープ解析

(a)  $\log D$  vs pH、(b)  $\log D$  vs  $\log [(HR)_2]$

これをローディングテストにより確認した。抽出剤濃度および平衡 pH を固定 ( $[D2EHAG] = 0.6$  mM、 $pH_{eq} = 3.7$ ) し、金属初濃度を変化させ ( $[Ni^{2+}]_{init} = 0.05 \sim 0.9$  mM)、金属抽出が飽和に達する金属濃度を調べた。図 4-24 に示すように、水相中の初期 Sc<sup>3+</sup> 濃度 ( $[Sc^{3+}]_{init,aq}$ ) が増加するとともに有機相中の抽出剤濃度と金属濃度の比 ( $[D2EHAG]_{init,org} / [Sc^{3+}]_{eq,org}$ ) が 4 に近似した。これは、Sc 一分子を抽出に 4 分子の抽出剤が用いられていることを意味する。

さらに連続変化法による錯体の量論比を求めた。連続変化法では、金属イオンと抽出剤の濃度の和を一定に保ちながらその比を変化させ、抽出された有機相中の金属イオン濃度が最大になる金属と抽出剤の濃度比 ( $[D2EHAG]_{init,org} / ([Sc^{3+}]_{init,aq} + [D2EHAG]_{init,org})$ ) を求めると、これが錯体の量論比となる。図 4-25 に見られるように、有機相中の Sc 濃度は、 $([D2EHAG]_{init,org} / ([Sc^{3+}]_{init,aq} + [D2EHAG]_{init,org}))$  が 0.78~0.8 となるとその最大値が得られた。錯体の量論比が  $[Sc^{3+}] : [D2EHAG] = 1:4$  であることを示している。

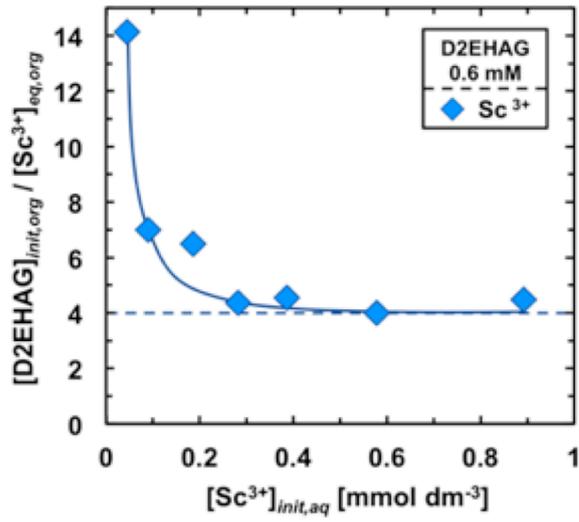


図 4-24 ローディングテスト pH 3.7

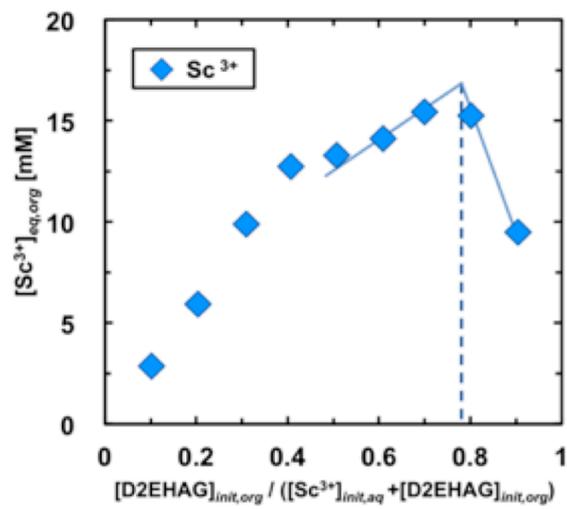


図 4-25 連続変化法 (Job 法)、pH 3.0

以上の結果より、Sc の抽出反応として式 (4-5) が支持された。

#### 4) インジウムおよびガリウムの抽出

インジウム ( $\text{In}^{3+}$ ) およびガリウム ( $\text{Ga}^{3+}$ ) は、それぞれ、1990 年代より長きに渡り、 $\text{InP}$  半導体、 $\text{GaAs}$  半導体、 $\text{InGaAs}$  半導体といった半導体材料として広く用いられている。各種 LED、太陽光パネル、半導体基板など、現代の生活に不可欠なレアメタルである。近年では TV、スマートフォン、タブレットの透明電極材料 ITO (酸化インジウムスズ化合物) としての用途が拡大している。次世代型半導体として着目される IGZO ( $\text{In-Ga-Zn-O}$  化合物) は液晶パネルの性能向上に繋がることが期待されている。亜鉛精錬の副産物として、亜鉛精錬残渣溶液から得られる。インジウム、ガリウム、亜鉛は相互分離が難しい金属である。したがってこれら金属のリサイクルや、精錬残渣からの回収には、 $\text{In}^{3+}$  および  $\text{Ga}^{3+}$  の  $\text{Zn}^{2+}$  の高度分離が求められる。従来の  $\text{In}^{3+}$  および  $\text{Ga}^{3+}$  の  $\text{Zn}^{2+}$  からの分離の研究においては、D2EHPA を始めとしたリン酸系抽出剤が広く用いられてきた。本研究では、新規 D2EHAG を、新たな  $\text{In}^{3+}$  および  $\text{Ga}^{3+}$  の  $\text{Zn}^{2+}$  分離のための抽出剤として検討を行った。

まず、工業用抽出剤による硝酸溶液からの  $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$  の分離を検討した。モノカルボン酸系の抽出剤 Versatic 10 を用いた場合、 $\text{In}^{3+}$  と  $\text{Ga}^{3+}$  を  $\text{Zn}^{2+}$  から分離することは可能であるが、 $\text{In}^{3+}$  と  $\text{Ga}^{3+}$  相互の分離は難しかった。また、抽出性能はリン酸系や後に示す新規開発の D2EHAG と比べても悪く、これらの抽出剤の 10 倍濃度の抽出剤を用いても、水相 pH を 5 以上に調整する必要があった。(図 4-26(a)) またリン酸系の D2EHPA は、 $\text{In}^{3+}$  と  $\text{Ga}^{3+}$  の分離には優れているが、 $\text{In}^{3+}$  と抽出剤の親和性が強く、高酸濃度でも抽出するため、逆抽出が困難であることが分かった。また  $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  の分離性が悪くなることが明らかとなった (図 4-26(b))。

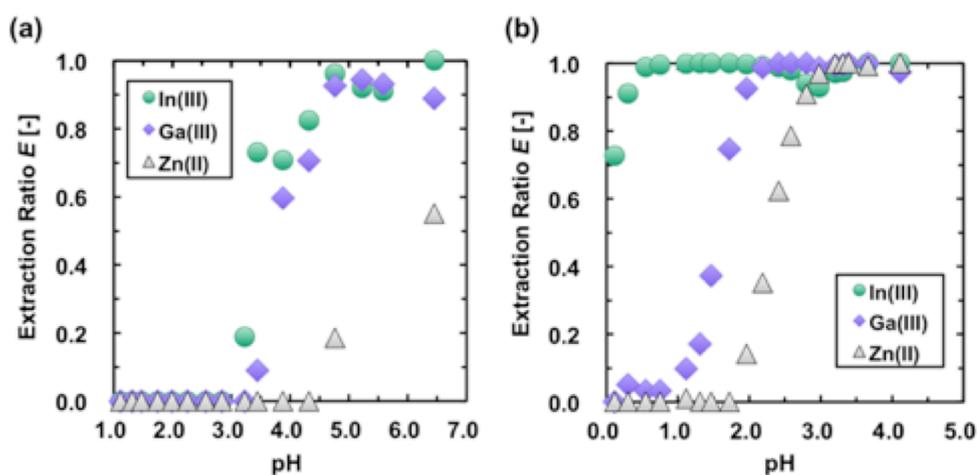


図 4-26 工業用抽出剤による  $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$  の抽出分離

(a) 100 mM Versatic 10 / n-dodecane, (a) 10 mM D2EHPA / n-dodecane  
金属 0.1 mM、硝酸

図 4-27 (a) に 本研究で開発の抽出剤 D2EHAG による 3 金属イオンの抽出挙動を示す。 $\text{In}^{3+}$  は pH 1 ~ 1.5 で、 $\text{Ga}^{3+}$  は pH 2.5 までにほぼ定量的な抽出を達成した。モノカルボン酸の Versatic 10 に比べて、 $\text{In}^{3+}$

と  $\text{Ga}^{3+}$  の抽出能力が向上する一方で、Versatic 10 では不可能であったこの 2 金属の分離が可能となった。これは抽出剤中央の O、N、O で囲まれた配位空間の金属イオンのキレート効果と、イオンサイズ認識効果によると考えられる。さらに D2EHAG は、 $\text{In}^{3+}$  の抽出能力を低下させることで逆抽出を容易にするとともに、 $\text{Zn}^{2+}$  の大幅な右シフトによって、3 金属の分離を可能にしている。図 4-27 (b) には サルコシン型の抽出剤 D2EHAS による金属イオンの抽出挙動を示している。この場合は、 $\text{In}^{3+}$  および  $\text{Ga}^{3+}$  の抽出能力の低下と、 $\text{Zn}^{2+}$  の抽出能力向上により、3 金属の分離性能が低下した。D2EHAS は中央の N 原子にメチル基が結合している。D2EHAG と D2EHAS の二つの抽出剤の金属イオンの抽出挙動が変化するのは、 $\text{Co}^{2+}$  の場合もそうであったように、抽出錯体形成に、中央の N 原子が関与していることを示す。二級アミンである D2EHAG のアミノ基は、硬い酸である  $\text{In}^{3+}$  と  $\text{Ga}^{3+}$  との親和性が高い一方、これらの金属イオンより柔らかい酸である  $\text{Zn}^{2+}$  との親和性は低い。これに対し、三級アミンでありサルコシンのアミノ基窒素は、その逆で、 $\text{Zn}^{2+}$  とより安定な錯体を形成すると考えられる。

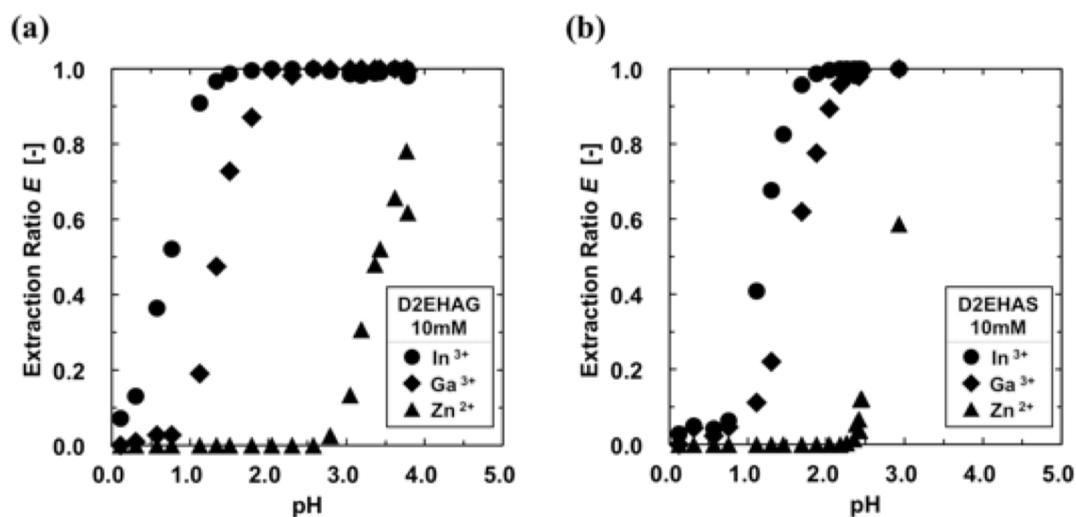
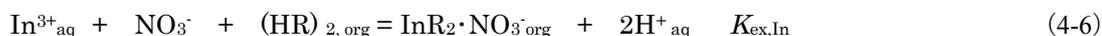


図 4-27 新規抽出剤 D2EHAG (a) および D2EHAS による  $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$  の抽出分離  
抽出剤 ; 10 mM / *n*-dodecane、金属 ; 0.1 mM、硝酸

ここで、硝酸系における、D2EHAG による  $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$  の抽出挙動を解析した。図 4-28 に  $\log D$  と水相 pH および  $\log D$  と  $\log[(\text{HR})_2]$  の関係を示している。いずれの金属に対しても、それぞれ傾き 2 および 1 の直線関係を示した。 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$  が抽出される時、有機相中から水相へプロトンが 2 個放出すること、また一金属イオンの抽出に、抽出剤二分子が使われることが示唆された。 $\text{In}^{3+}$  および  $\text{Ga}^{3+}$  のように、3 価の金属イオンが抽出される場合にプロトン 2 個の放出では、錯体の電気的中性を満足しないため、硝酸イオンの共抽出が考えられる。そこで硝酸イオンの影響を調べた。図 4-29 に  $\text{In}^{3+}$  の分配比に及ぼす硝酸イオン活量の影響を示している。このプロットは傾き 1 の直線関係を示すことから、抽出に硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  の関与が示唆された。

さらに抽出反応の化学量論を確認するために  $\text{In}^{3+}$  のローディングテストを行った。抽出剤濃度一定の有機相中の抽出剤濃度/ $\text{In}^{3+}$ 濃度比は、接触する  $\text{In}^{3+}$  の初濃度とともに減少し2で飽和した(図 4-30)。これより  $\text{In}^{3+}$  の抽出に抽出剤2分子が配位することが確認された。

各金属の抽出は、 $\text{In}^{3+}$  に対しては



$\text{Zn}^{2+}$  に対しては



で反応が進むと考えられる。式 (4-6) および (4-7) は、平衡定数  $K_{\text{ex}}$  と分配比  $D$  を用いてそれぞれ次式のように書き換えられる。

$$\log D = \log[(\text{HR})_{2,\text{org}}] + 2\text{pH} + \log[\text{NO}_3^-]_{\text{aq}} + \log K_{\text{ex,In}^{3+}} \quad (4-8)$$

$$\log D = \log[(\text{HR})_{2,\text{org}}] + 2\text{pH} + \log K_{\text{ex,Zn}^{2+}} \quad (4-9)$$

抽出平衡定数は (4-8) および (4-9) の式に基づくプロット(図 4-31)の直線関係から、 $K_{\text{ex,In}}$  ; 77.7 (-)  $K_{\text{ex,Zn}}$  ;  $4.19 \times 10^{-5}$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) が得られた。

$\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  の逆抽出は、2 M の硝酸で容易にできることが明らかとなった。

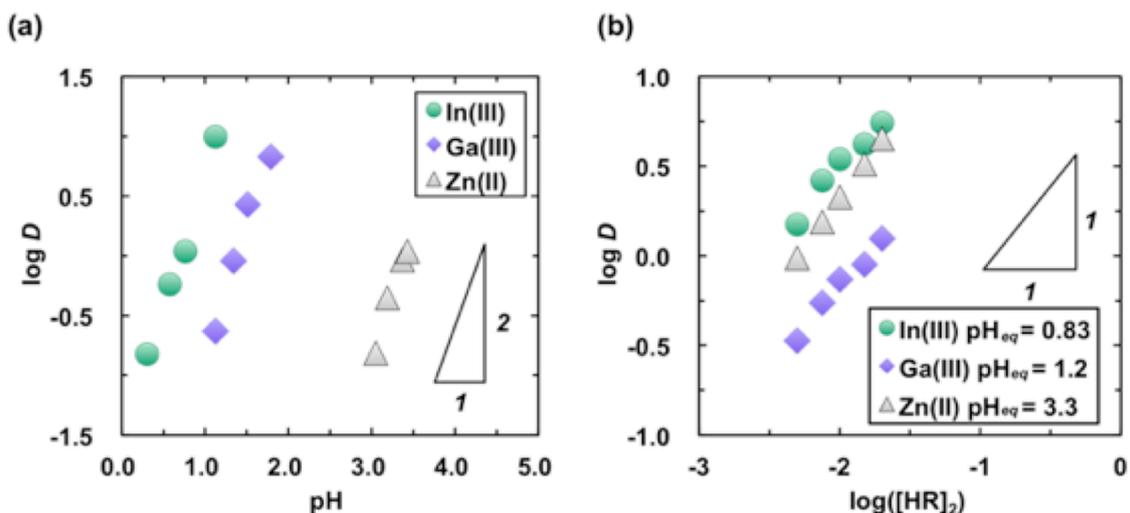


図 4-28 D2EHAG による  $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$  の抽出のスロープ解析  
(a)  $\log D$  vs  $\text{pH}$ 、10 mM D2EHAG、(b)  $\log D$  vs  $\log [(\text{HR})_2]$

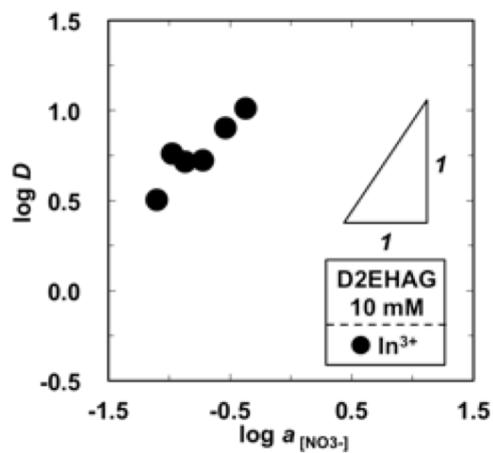


図 4-29  $\text{In}^{3+}$ の分配比に及ぼす硝酸イオン活量の影響

10 mM DOGAA / n-dodecane、5 vol.% 1-オクタノール  
金属 0.1 mM、硝酸

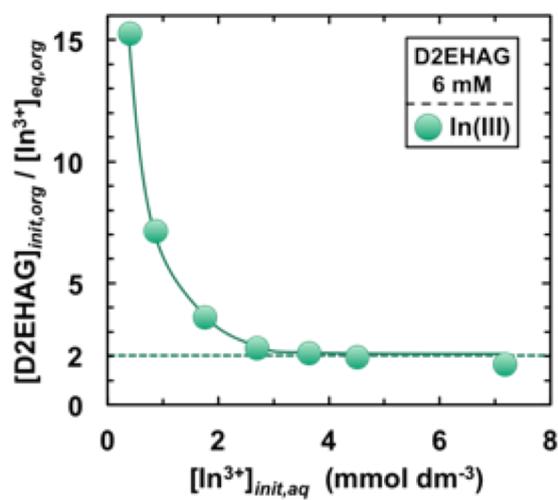


図 4-30  $\text{In}^{3+}$ のローディングテスト

D2EHAG 6mM、n-ドデカン、 $\text{pH}_{\text{eq}} > 3.6$

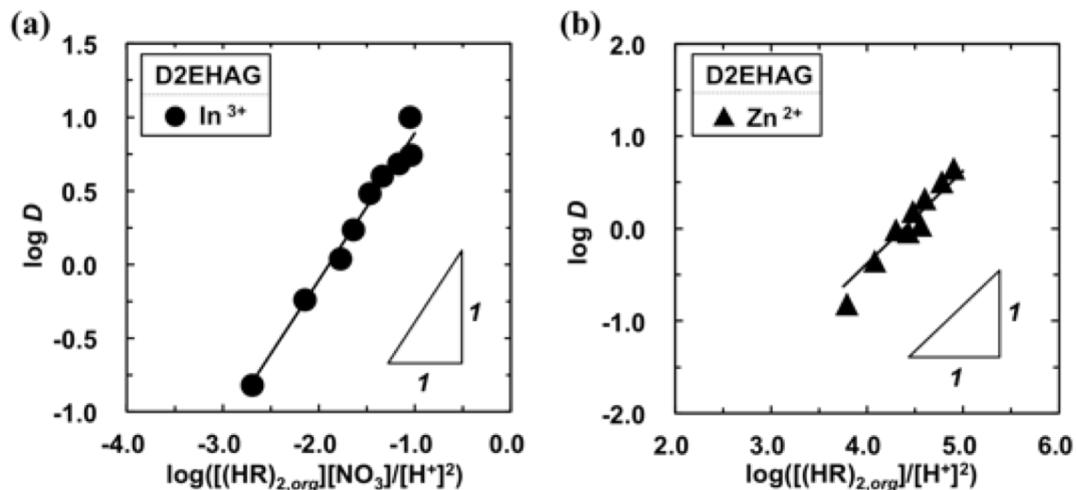


図 4-31 分配比と (a)  $\left(\frac{[(HR)_{2,org}][NO_3^-]}{[H^+]^2}\right)$ ; In、(b)  $\left(\frac{[(HR)_{2,org}]}{[H^+]^2}\right)$ ; Zn<sup>2+</sup>の関係

#### (4) 新規抽出剤によるイオン交換樹脂および吸着剤の開発

##### 1) 新規抽出剤を固定化したイオン交換樹脂の開発

###### i. 合成

D2EGAF の官能基 Aminocarbonylmethylglycine (AG) を、抽出剤と同様の方法で、アミノ基を有するシリカゲル、および市販のイオン交換樹脂に導入した。図 4-32 に示すようにモノアミン(S<sub>1</sub>)、ジアミン(S<sub>2</sub>)担持シリカゲルならびに市販のモノアミン吸着剤 (PA) とダイアイオン CR20 用いた。担持アミノ基の量は PA は中和滴定により、またシリカゲルは元素分析による結果である。

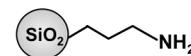
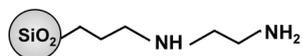
	Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Amine group (mmol/g)
 3-Aminopropyl silica gel (S <sub>1</sub> )	75-150	0.97*
 3-(2-Aminoethylamino)propyl silica gel(S <sub>2</sub> )	75-150	1.59*
 イオン交換樹脂(PA) (Styrene divinylbenzene)	300-1200	5.485** (6~7*)

図 4-32 用いた吸着剤原料

合成は、図 4-33 のようにまず クロロアセチル基を導入した中間体を合成し、さらに アミノ酸グリシンを導入した。D2EHAG は褐色の液体であるが、白色のシリカゲルに官能基導入量が多いほど、D2EHAG ように褐色が濃くなるのが観察された (図 4-34)。

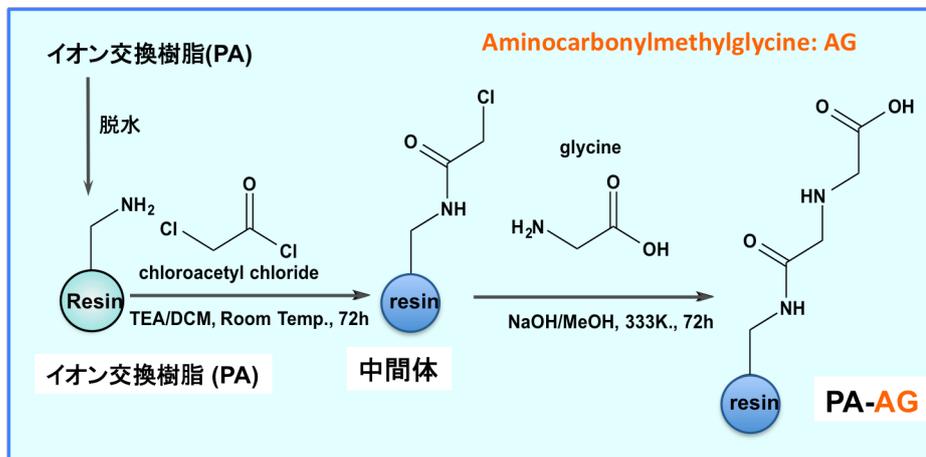


図 4-33 合成方法

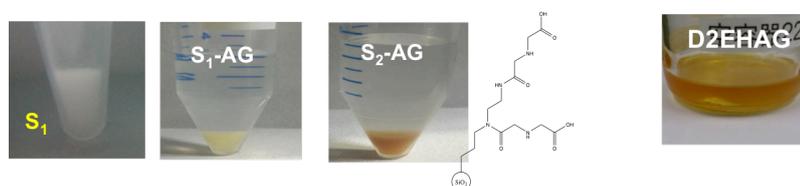
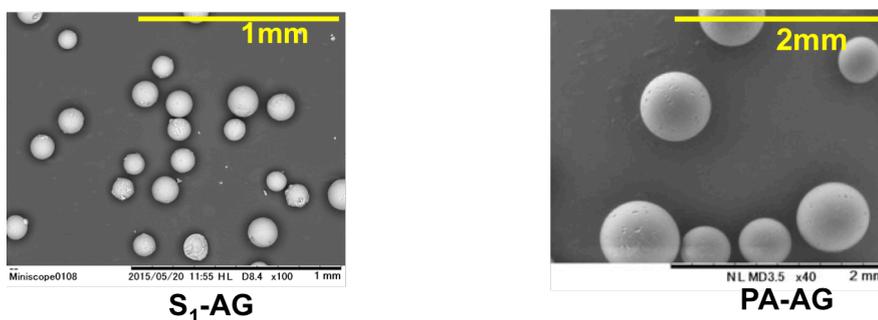


図 4-34 用いた吸着剤原料



(Hitachi microscope TM3030)

図 4-35 合成後のイオン交換樹脂、吸着剤の形状

合成条件を検討し、原料からの形状変化の無い樹脂を得た(図 4-35)。原料樹脂のアミン含有量は中和滴定により 5.5 mmol/g、合成樹脂 PA-AG の官能基導入量は 2.87 mmol/g と算出され、これより AG の修飾率は、アミンに対し 52 %であることがわかった。

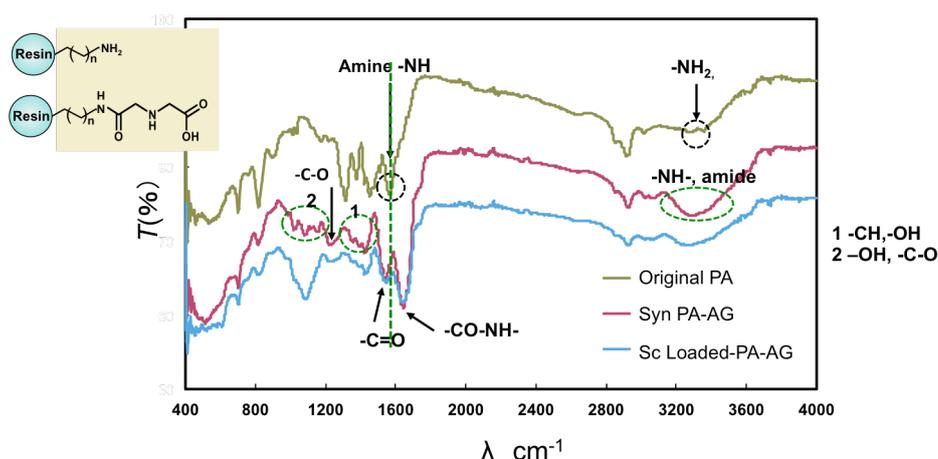


図 4-36 PA-AG の FT-IR スペクトル

図 4-36 に示すように、FT-IR スペクトルは、新規樹脂 PA-AG では、原料樹脂のアミン由来のピークが消失し、アミドやカルボニル、カルボキシル基などの Aminocarbonylmethylglycine 由来の官能基のピークが出現した。さらに確認のし易い希土類金属 (Sc) を吸着した樹脂では、配位に関与するカルボキシル基、アミドのピーク強度の減少や、波形変化が見られた。シリカゲルベースのイオン交換分離剤も同様のピークが見られ、官能基が導入されていることが確認された。

これらの吸着剤を用いて、希土類金属 (Sc) ならびにリチウムイオン電池の硫酸浸出液に含まれるいくつかの金属の吸着挙動を調べた。図 4-37 は PA-AG の抽出挙動を、抽出剤 D2EHAG による溶媒抽出の結果と比較したものである。抽出は Fe、(Sc)>Ni>Co>Al>>Mn であり D2EHAG による抽出と同じ金属の抽出挙動を示している。なお、Fe は 2 価に還元することにより、抽出を抑えることができる。

元素分析に基づく S<sub>2</sub> のアミン量は S<sub>1</sub> の 1.6 倍であり、アミン数が多いほど官能基導入量が多く吸着容量が大きいことが明らかとなった。図 4-38(a) に示す様に吸着した金属は、1 M の硫酸で容易に脱着することが可能であった。さらにイオン交換樹脂は、吸着と脱着を繰り返しても吸着率は変化せず、繰り返し使用による劣化がないことがあきらかとなった。(図 4-38(b))

以上、アミド酸官能基を修飾した樹脂は、その官能基を有する抽出剤による抽出挙動と類似の吸着挙動を示し、イオン交換樹脂として利用できることが明らかとなった。本法では、種々アミノ基の導入が可能であり、多様な金属選択性が得られる。

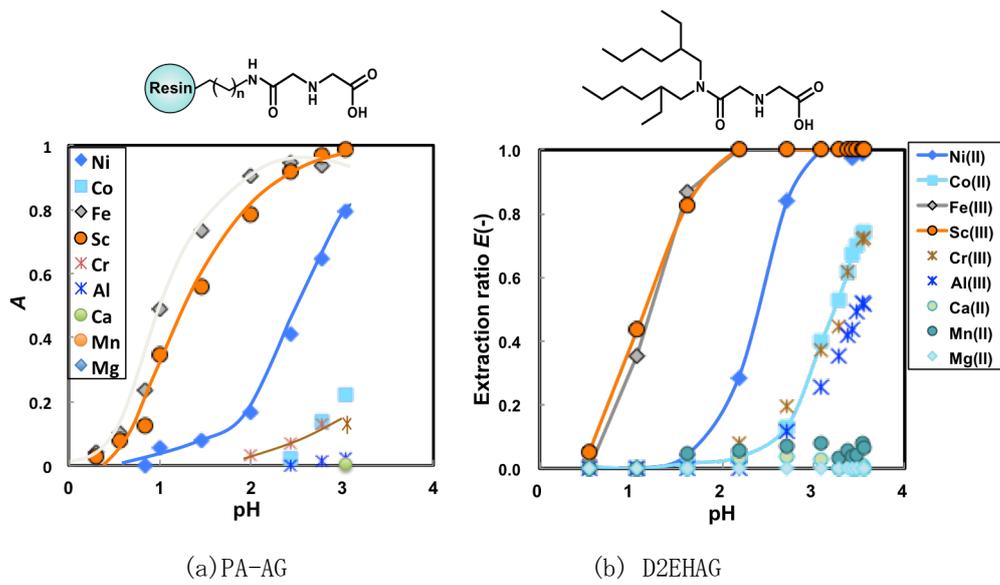
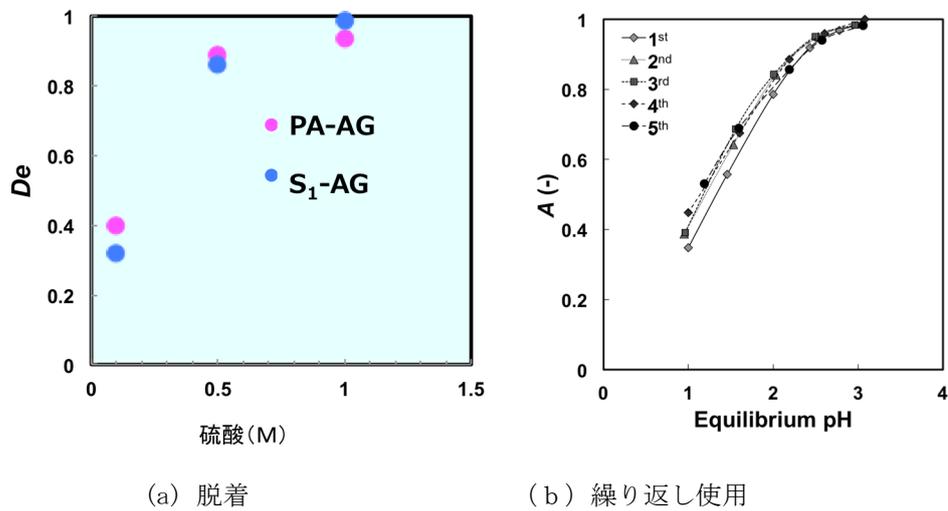


図 4-37 イオン交換樹脂と溶媒抽出の比較

(a) 10g/L PA-AG (28.9mmol/L D2EHAG に相当、(b) 50mmol/L D2EHAG  
 金属 10 mg/L



(a) 脱着

(b) 繰り返し使用

図 4-38 脱着および樹脂の繰り返し使用に対する吸着率 A(-) の変化  
 50 mg 吸着剤 /5 mL 原料溶液 金属 10 mg/L

## 2) イオン液体を利用した吸着剤の開発

イオン液体は、有機溶媒の代替溶媒として用いられるが、イミダゾリウム型のイオン液体は、貴金属特に金に対して高い選択性を有している (図 4-39)<sup>20)</sup>。

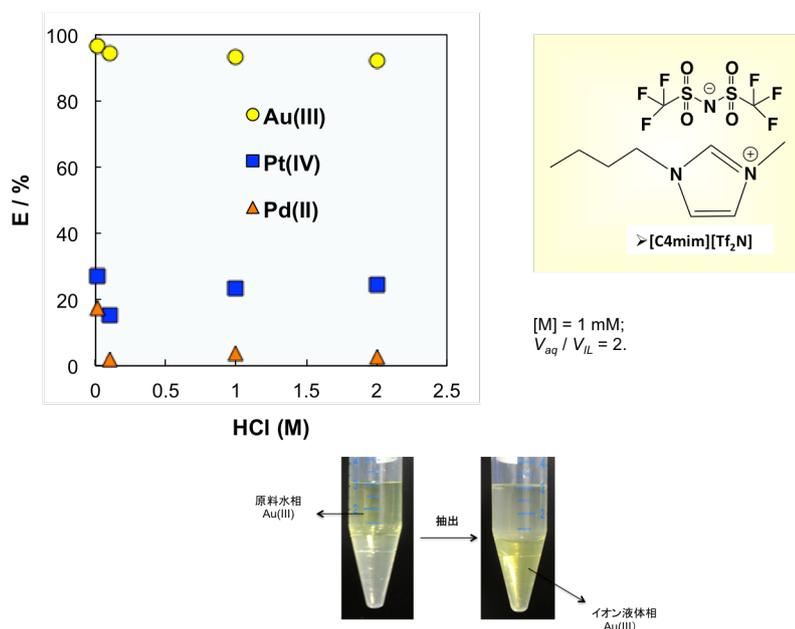


図 4-39 イオン液体の貴金属選択性と Au の抽出の様子

イオン液体は陽イオンと陰イオンからなる液体で、その特長は、イオン構造やイオンの組み合わせを変えて自由に分子設計ができることである。イミダゾリウム型のイオン液体が金の抽出剤でもあり、この吸着剤を固定化すれば、吸着剤となる。イオン液体の特長を生かし、まずビニル基を導入することにより重合可能なイオン液体を合成した (図 4-40)。これをそのまま重合してポリマーとすれば、そのまま吸着剤となる。

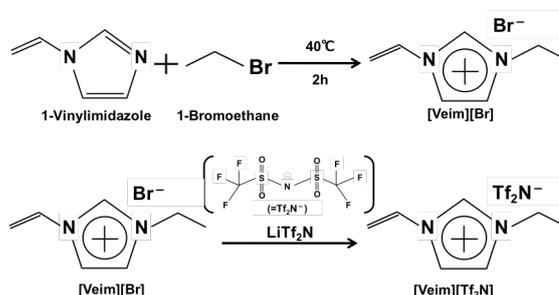
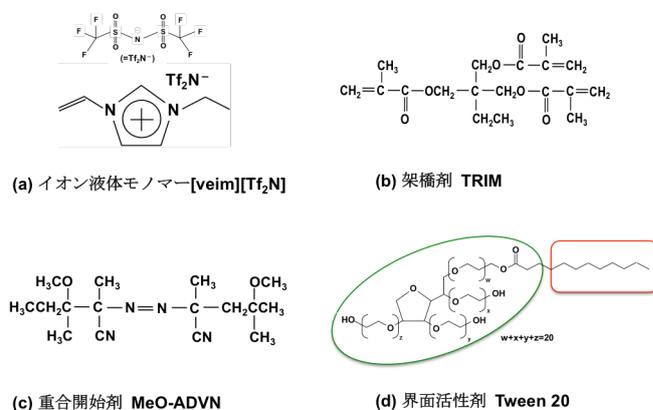


図 4-40 [veim][Tf<sub>2</sub>N]の合成

合成は、イオン液体モノマー[veim][Tf<sub>2</sub>N]および、架橋剤、重合開始剤、界面積を確保するための界面活性剤を用いて行った。イオン液体モノマー相に、水と界面活性剤を加えてイオン液体中に水滴を分散させる。10 wt%の TRIM を加え、攪拌、重合開始剤を加えて 30 °C で 3 時間攪拌し、重合した。生成物は水

で洗浄し、界面活性剤を除去した。(図 4-41) 生成物の表面の SEM 写真を (図 4-42) に示すように表面が多孔質のポリマーの合成に成功した。これを用いて、貴金属を含む金属混合液からの吸着を試みた。



### ポリマー材料

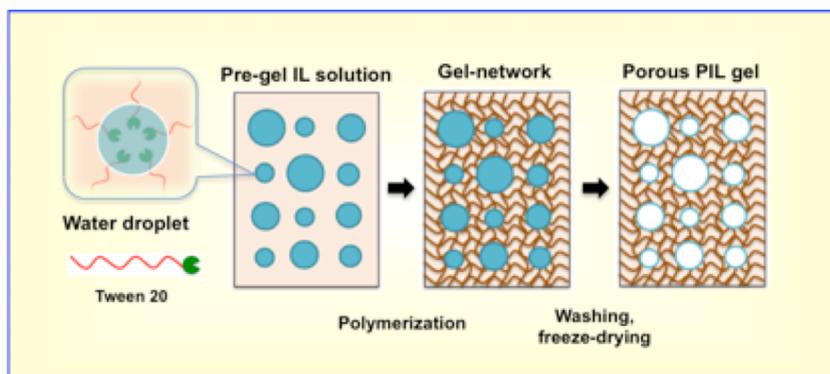


図 4-41 イオン液体ポリマーの合成法

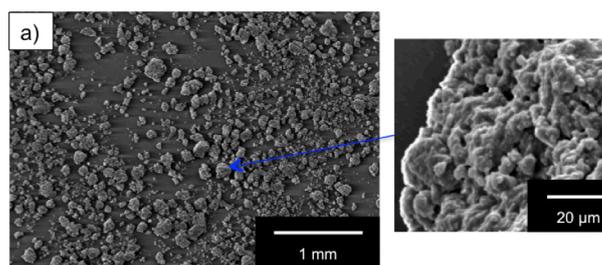


図 4-42 イオン液体ポリマーの SEM イメージ

図 4-43 に示すように、Au は Pt および Pd を含む他の金属から選択的に分離可能である。ここで吸着容量  $q(\text{mg/g})$  は次式で定義する。

$$q(\text{mg/g}) = V \times (C_i - C_e) / m \quad (4-10)$$

ここで  $V$  水相体積 (L)  $m$  は吸着剤の重さ (乾燥時ベース) である。

さらに金属初濃度を増加させて、 $q$  と水相中の金属濃度の関係を求めると、吸着量が飽和し、これより最大吸着容量が求められる。(図 4-44)

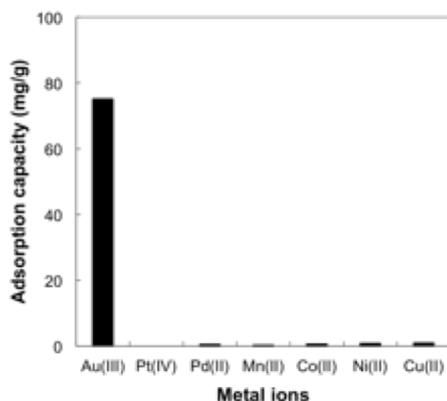


図 4-43 イオン液体ポリマーによる Au の吸着分離  
吸着剤 2g/L 0.1 M HCl 金属 1mM(Au 200ppm)

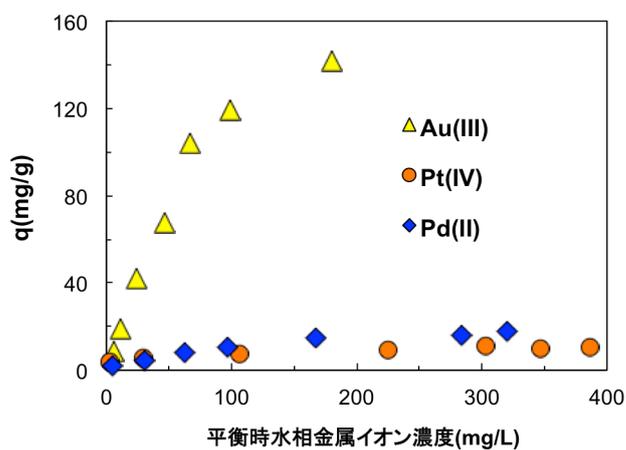


図 4-44 イオン液体ポリマーによる貴金属の吸着容量  
吸着剤 2g/L 0.1 M HCl

本研究で開発したイオン液体ポリマー (Porous PIL gel) の吸着容量の 142 mg/g は、Au が選択的に吸

表 4-6 種々吸着剤の吸着容量<sup>21)</sup>

Adsorbent	吸着容量 g(mg/g)		
	Au(III)	Pt(IV)	Pd(II)
N-carboxymethyl chitosan	33.9		
アルファルファバイオマス	35.97		
C <sub>18</sub> NEO <sub>10</sub> -含浸 XAD-4	50	20	30
Amberlite XAD-7HP	58.82		
リジン修飾 キトサン	70.34	129.26	109.47
Duolite GT-73 resin	114.26		27.88
Acrylate gel having PEG side	121		
Poly(NIPAM) gel	125.5		
Porous PIL gel (本研究)	142	11	18

着する吸着剤としては、市販のイオン交換樹脂あるいは、新規開発の吸着剤の中で、最も高いものである（表 4-6）。

#### （5）廃電子機器（携帯電話）からの金属の浸出と浸出液の組成分析

廃携帯電話からの金属のリサイクルを行うために、浸出液の調製を行った。柴田産業（株）より提供を受けた、電池を除いた携帯電話の粗粉碎物は、磁性物を取り除いたあと、ロータリーカッターミルにより  $5\phi \rightarrow 3\phi \rightarrow 2\phi$  と段階的に粉碎にし、 $2\phi$  の粉末を得た。（図 4-45）

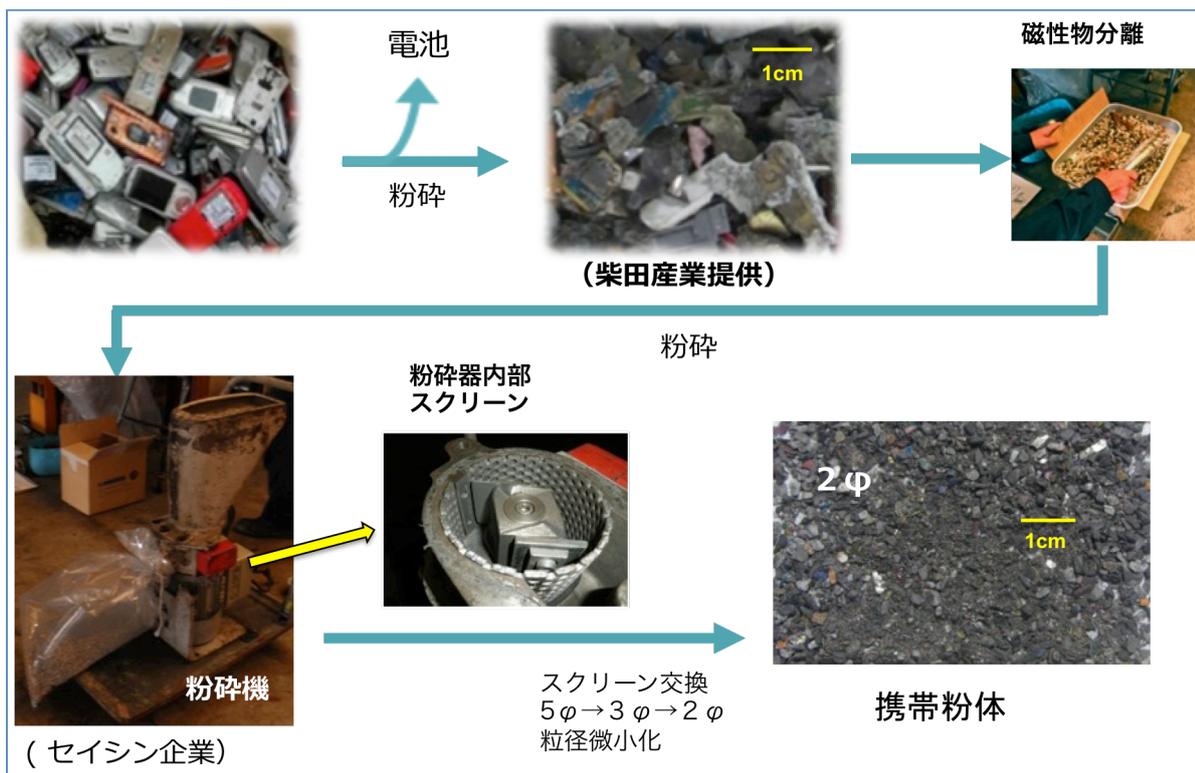


図 4-45 携帯電話の粉碎

この  $2\phi$  の粉体を蛍光 X 線分析でおおよその金属組成を分析し、金を約 0.25 %含有していることを確認した。（表 4-1）そこで、この粉碎物からの酸浸出を行った。（図 4-46）

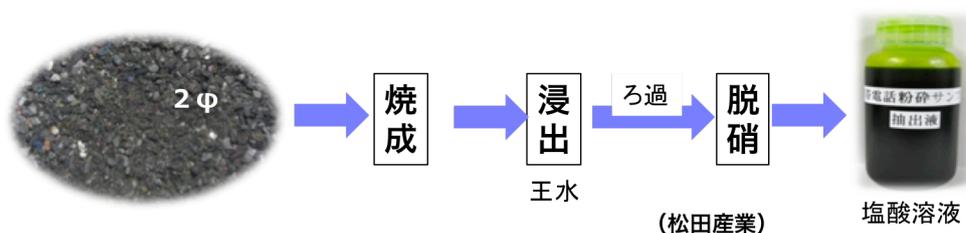


図 4-46 携帯電話からの金属浸出工程

2φ の粉砕サンプル 100 g は焼成し、王水溶解した後ろ過、ろ液を脱硝処理し、酸濃度・液量調整して 4 M 塩酸溶液が得られた。この処理は、松田産業（株）の協力により行なった。この溶液の金属濃度を ICP 発光分光分析装置により測定した結果、表 4-7 の組成が得られた。この浸出液の金属組成から、廃携帯電話 1 t 当たりの金属含有量を試算すると、Au は約 400 g/t であり、この値は、先に示した携帯電話基板中の金属組成と類似の値であった。世界の金鉱石の品位が平均 3~5 g/t であることを考えると、高品位の資源であることがわかった。高品位であるが、この携帯電話浸出液からそのままレアメタルを回収するには、レアメタル選択的な抽出剤が必用であることが分かる。

表 4-7 携帯電話浸出液（4 M 塩酸）の金属組成

Metal	Au	Pt	Pd	Ag	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
(ppm)	160	12	5	310	5200	1390	6800	3400	64000	3500	67

表 4-8 携帯電話 1 t に含有する金属量 (g/t)

Metal	Au	Pt	Pd	Ag	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
(g)	400	30	12	788	13100	3480	17100	8510	160000	8750	167

## （6）廃電子機器からのレアメタル分離回収とリサイクル評価

### 1) 携帯電話浸出液からのレアメタルの分離回収

携帯電話をモデルに、新規開発の抽出剤 D2EHAG を用いた貴金属のリサイクルを検討した。金、白金族金属の製錬は、各企業が独特の手法によって行っているが、詳細は明らかにされていない<sup>22)</sup>。いくつかの精錬会社が、沈殿や蒸留などを組み合わせた溶媒抽出による方法を採用している。一例として、図 4-47 に INCO 社の分離プロセスを示している。Ag は塩素により、塩化物沈殿として除去する。Ru、Os を蒸留により除去したあとに Au、Pd および Pt をそれぞれに適した抽出剤で抽出分離している。携帯電話のリサイクルについても既存の方法によって、これらの金属が回収されると考えられる。抽出剤として、アミンやオキシム系の抽出剤を用いるプロセスもあるが、いずれも貴金属間の選択性は小さい。

本研究でも、Agは塩化物による沈殿回収に付するとして、その後の貴金属回収を例のような溶媒抽出の流れに沿って検討した。

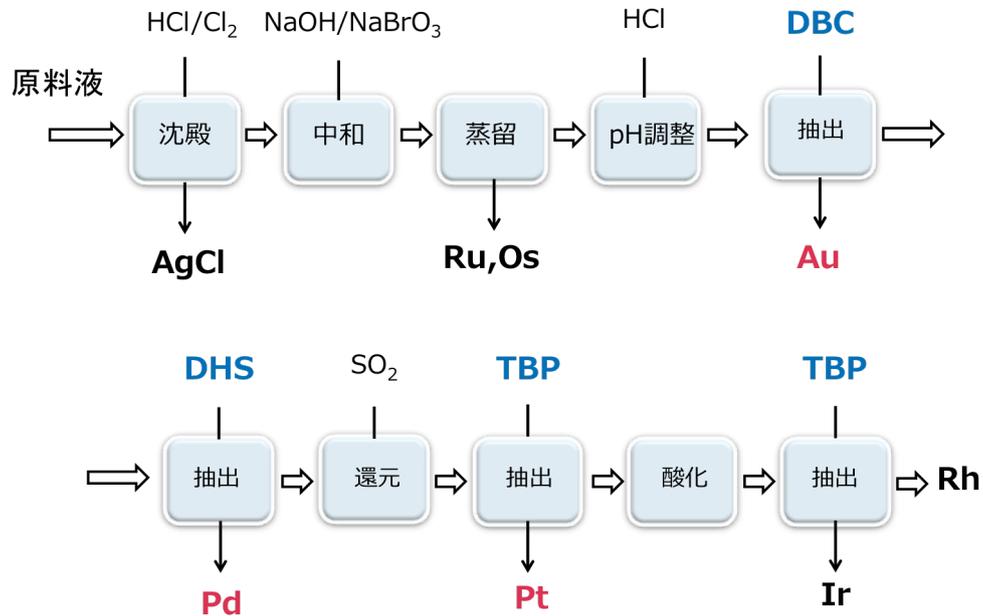


図 4-47 貴金属の工業的分離プロセス例 (INCO 社の例)

#### a. モデル溶液からの抽出分離

##### i 金属抽出分離に及ぼす塩酸濃度の影響

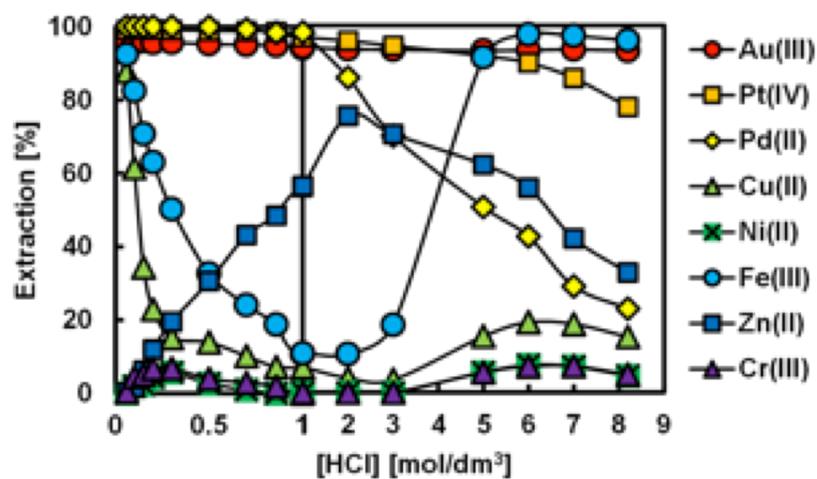


図 4-48 D2EHAG による金属の抽出挙動  
抽出剤 20mM/ドデカン, 金属 20ppm

図 4-48 は、20 mM の D2EHAG を用いた場合の、携帯電話に含まれる金属イオンの抽出率(%)に及ぼす塩酸濃度の影響を示す。本実験条件下では、広い塩酸濃度領域で、Au、Pt および Pd の抽出能力が高く、多くのベースメタルからの分離が可能であることがわかる。低塩酸濃度では、即ち pH が高くなると抽出剤のカルボキシル基の酸解離により、カルボキシル基と親和性の高い Fe<sup>3+</sup>や Cu<sup>2+</sup>が抽出した。塩酸濃度の増加とともにこれらの金属の抽出率は減少し、2~3 M 塩酸で最も低くなった。塩酸濃度がさらに高くなると Fe はクロロアニオンを形成し、Au、Pt および Pd と同様に D2EHAG のプロトン化したアミノ基とのアニオン交換により抽出されることがわかった。亜鉛 (Zn<sup>2+</sup>) は 本構造の抽出剤では高 pH で抽出されないうが、塩酸濃度上昇とともに抽出された。したがって、2 M 塩酸浸出液から、抽出を行えば、Zn が抽出される可能性はあるが、その他の金属との分離は可能であり、抽出された亜鉛は、極低濃度の酸で洗浄すれば除去できることが示唆された。

そこで、実際の酸浸出液を 2M 塩酸に調整したモデル溶液 (表 4-9) からの抽出分離を検討した。

表 4-9 2 M 塩酸に調整した携帯電話浸出モデル溶液組成

金属	Au	Pt	Pd	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
濃度 (ppm)	80	6	2.5	2600	3400	1700	32000	1750	34

#### ii 金、白金族の抽出分離

抽出相中の D2EHAG 濃度を変化させて、表 4-9 のモデル溶液からの金属の抽出を行った。各金属の抽出率と抽出剤濃度との関係を図 4-49 に示す。

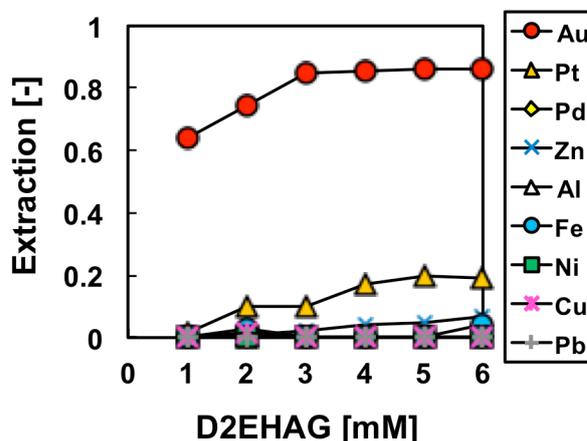
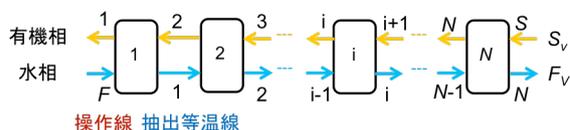


図 4-49 金属の抽出率と抽出剤濃度との関係 (溶媒 ; n-ドデカン)

D2EHAG は 3mM の低濃度でも、浸出液に含まれる 500 倍濃度以上の不純物金属の中から Au を選択的に抽出することが明らかとなった。ここで、定量的な抽出を達成する場合は、多段操作が行われる (図 4-50 上)。1 段目に原料水相  $F$  [ppm/s] を供給し、 $N$  段目に向かって順次流し、逆に  $N$  段目には抽出相  $S$  [ppm/s]

を供給して一段目に向かって向流に流す。原料料の金属組成は段数が増える毎に小さくなり、 $N$  段目の組成が所定の組成以下になれば  $N$  が所要段数となる。この時、ある段から流出する抽剤体積  $S_v$  に対する原料相の体積  $F_v$  の比が操作線の傾き、ある段から流出する抽剤組成及び抽料組成が抽出等温線の関係を表しており、実験値で求められる抽出等温線から理論段数を算出可能である。



$$F_v([M^{3+}]_{aq,F} - [M^{3+}]_{aq,N}) = S_v([M^{3+}]_{org,1} - [M^{3+}]_{org,S}) \quad (4-11)$$

$F_v$  ;水相体積  $S_v$ ;有機相体積、 $N$ ;段数

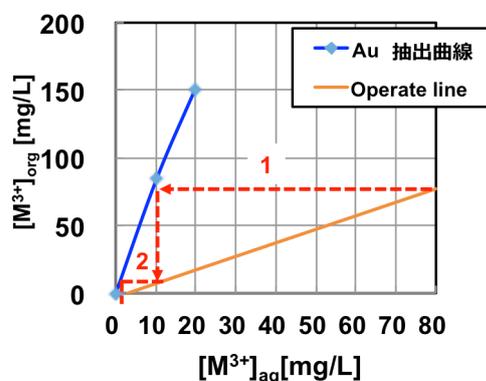


図 4-50 抽出等温線と理論段数

図 4-50 の青線は、3 mM D2EHPA 溶液と、80 ppm の水相とを有機相-水相体積比を変えて得られた抽出等温線（抽出曲線）である。この図から、初濃度 80 ppm の水相から 3 mM D2EHPA 溶液により 2 段でほぼ定量的な抽出が可能であることが明らかとなった。

次に、Au 抽出後の浸出液から、Pt および Pd の抽出分離を行った。ここで、試験溶媒である n-ドデカンと同じく脂溶性の工業用溶媒 Shellsol TG を用いた。図 4-51 に示すように、抽出剤濃度を上げて、Pt のみの抽出率が上昇し、浸出液からは、Pd を始めその他の金属は抽出されなかった。Shellsol TG は、n-ドデカンを用いた場合と類似の抽出挙動を示すことが分かった。さらに、Pd を抽出するために、金属錯体の溶解性が高いと考えられる芳香族系の溶媒（高沸点芳香族溶媒）を用いた結果、Pd に対し高い抽出能力を示し、本抽出剤の Pt と Pd の選択性が逆転した。

そこで、Pt を除去したあとの浸出液から高沸点芳香族溶媒による抽出を試みた。図 4-52 に示す様に、本抽出剤は Pd を高選択的に抽出し、他のベースメタルはほとんど抽出されなかった。これらの結果から、Pd の抽出には、溶媒効果が顕著で有り、ベースメタルが抽出されないのは、抽出剤 D2EHAG の性能によるものと考えられる。なお、Pt と Pd に対し不純物金属は 5,000 倍以上であるが、それでも本抽出剤は、

この微量の Pt と Pd を選別することが可能である。なお条件によって、不純物金属が抽出されても、酸の希薄溶液で抽出相を洗浄することにより、これらの金属が除去できることを明らかにしている。

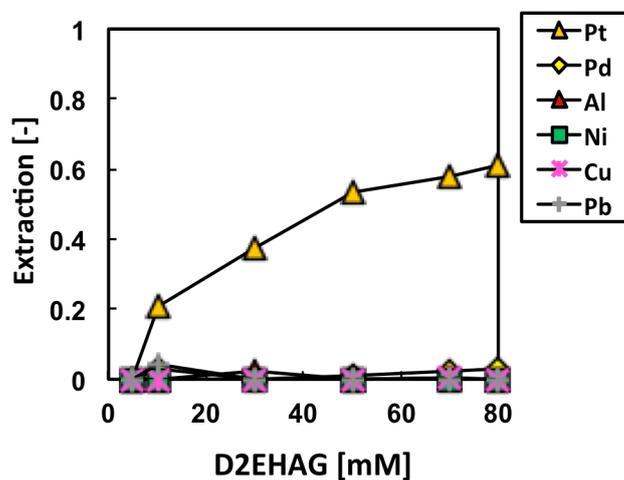


図 4-51 Au 抽出後の浸出液からの Pt の抽出 (抽出溶媒; shellsol TG)

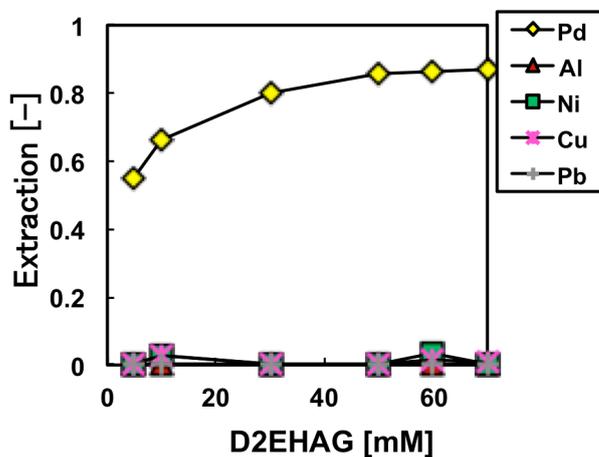
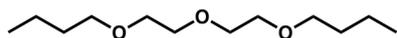


図 4-52 Au および Pt 抽出後の浸出液からの Pd の抽出 (抽出溶媒; 工業用芳香族系高沸点溶媒)

### iii 本抽出剤の利点

先にも述べたように、貴金属の抽出分離は、化学的性質が似ているために分離が難しく、複雑な工程で回収が行われてきた。溶媒抽出法は自動化や連続操作が可能のため、工業的に採用されるようになったが、それでもいくつかの問題点を抱えている。一例として挙げた INCO 社の例と本抽出剤との比較を行った。

#### 金の抽出工程



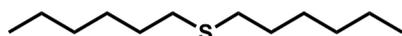
ジブチルカルビトール (DBC)

ジブチルカルビトールは、Au と他金属との選択性が高く、良く用いられるが、エーテルである本抽出剤は疎水生であるが、水への損失が比較的高い。

水への溶解度 0.3 g/100 g  $1.38 \times 10^{-2}$  mol/L

本抽出剤の溶解性はジブチルカルビトールより一桁小さく、水への損失が小さいことが特徴である。

#### Pd の抽出工程

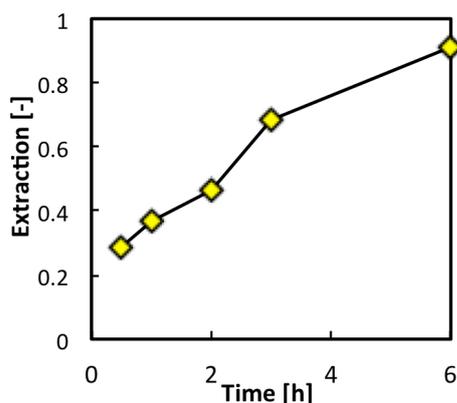


ジヘキシルスルフィド (DHS)

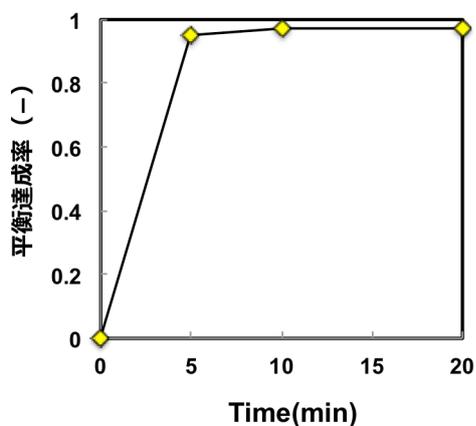
Pt と Pd の分離は難しく、ジヘキシル、ジオクチルスルフィドのようなジアルキルスルフィドによって先に Pd を抽出し、その後 Pt 抽出工程へと移る。

ジアルキルスルフィドは Pt に対して Pd を高選択的に抽出するが、抽出速度が遅いことが問題である。D2EHAG と DHS による Pd の抽出速度を比較した。

図 4-53 に示すように DHS の Pd 抽出は時間単位で進むが、D2EHAG はいずれの金属も 5 分以内に抽出平衡に到達した。さらに、DHS は硫黄を含むため、酸化されやすく時間とともに抽出能力が低下する。したがって、定期的に抽出溶媒を入れ替えて操作を行っている。D2EHAG は先にも述べたように劣化がなく、Pd の抽出剤としては定性で、工業用抽出剤として優れていると言える。



(a) DHS 0.1M Pt 20ppm

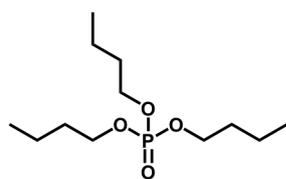


(b) D2EHAG 10mM、浸出モデル液

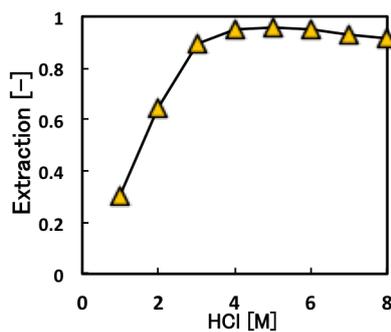
図 4-53 Pd の抽出速度 抽出剤の比較

### Pt の抽出工程

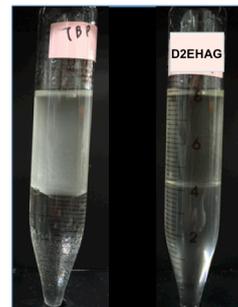
Pd を分離したあとの溶液から、Pt を TBP により抽出する。図 4-54(a) に Pt の TBP からの抽出挙動 (Pt 20 ppm) を示している。TBP はベースメタルも抽出する。また TBP を用いた場合はしばしば相分離が悪い。ここで抽出後の相分離性を同条件下で D2EHGA と比較した結果、図 4-54(b) に示すように、D2EHGA の早い相分離が見られた。



リン酸トリブチル (TBP)



(a)



(b)

図 4-54 TBP 100 % による Pt の抽出挙動 (Pt, 20 ppm) (a) および相分離の様子 (b) (左 ; TBP、右 D2EHGA)

### iv 逆抽出

4-(3) の基礎的検討で、種々濃度の酸ならびにチオ尿素による Au、Pt、Pd の逆抽出を行った。その結果、本実験条件下、硝酸でも 90 % 程度の逆抽出が可能であった。0.1M チオ尿素により定量的な逆抽出が可能であった。

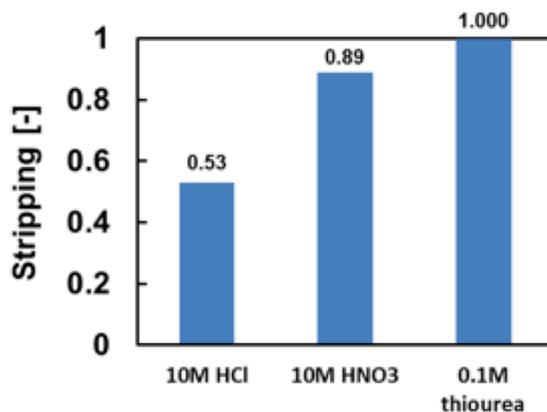


図 4-55 モデル浸出液からの抽出相からの Au の逆抽出

## b. 実浸出液からの金の回収

モデル溶液で、Au、Pt および Pd の抽出が可能な条件を見いだした。そこで実浸出溶液（2 M塩酸）からの抽出を検討した。組成は表 4-10 であった。図 4-56 に示すように抽出剤濃度の上昇とともに Au が高選択的に抽出されたが、実浸出液の場合は、Fe と Zn が 5 M以上の D2EHAG 濃度の抽出相には 20 %程度抽出した。浸出液中の両金属濃度は高く、20 %でも Au の数十 ppm に対して、1,200 ppm となる。

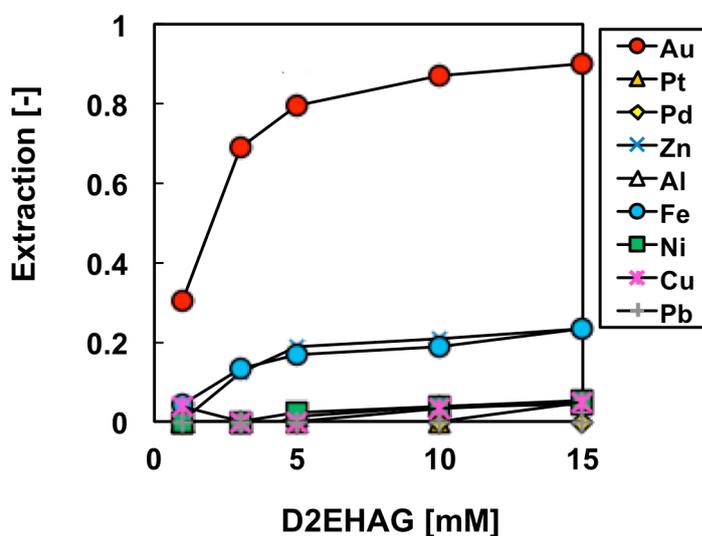


図 4-56 実浸出液からの金属の抽出挙動

表 4-10 携帯電話実浸出液（2 M塩酸に調整）溶液組成

金属	Au	Pt	Pd	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
ppm	82	0.5	0.2	2510	4250	1600	34600	1850	33

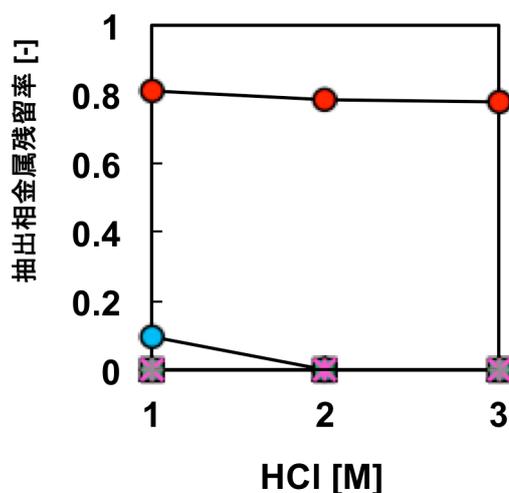


図 4-57 抽出相の酸洗浄による抽出相中の金属濃度

そこで、抽出相にさまざまな濃度の塩酸を接触させ、これら不純物金属の除去（スクラビング）を試みた。その結果 Fe 以外の金属は希塩酸で除去され、図 4-57 に示す様に、Fe は 1 M から 2 M 塩酸の間で定量的に除去できることが明らかとなった。抽出、逆抽出を経て、>99% の Au を回収できることが明らかとなった。

### c. 提案プロセス

以上の結果から、一例として、次のような 分離プロセスが可能であると考えられる。まず、浸出液中の銀を AgCl として除去したあと、2 M 塩酸に調整した浸出液を D2EHAG (5 mM) の脂溶性溶媒の抽出相と接触し、Au を抽出分離する。その後抽残相の金属イオン濃度に応じて同じく 50 mM 程度の D2EHAG を含む脂溶性溶媒の抽出相と接触して Pt を分離する。抽残液からは D2EHAG の工業用芳香族系高沸点溶媒によって、Pd のみを抽出する。それぞれの工程では、スクラビングを入れてレアメタル高純度の抽出相を得、チオ尿素あるいは塩酸によって、逆抽出を行って高純度の金属を得ることができる（図 4-58）。プロセスの後方になるとともに、レアメタルに対する抽残ベースメタルの割合が増加する。本サンプルでは、Pt および Pd の濃度が薄かったが、それでも多量の不純物金属から分離が可能であった。さらに、本抽出剤は、何れの金属イオンについても抽出速度が速く、また DHS のような劣化がないことから、DHS の更新による中断がなく操作が進むと考えられる。Au、Pt および Pd すべてに選択的な本抽出剤は、携帯電話のように Au、Pt および Pd を含む廃棄物浸出液に対し有用であり、また Pt および Pd のリサイクルについては、含有量の多い触媒に利用可能であると考えられる。

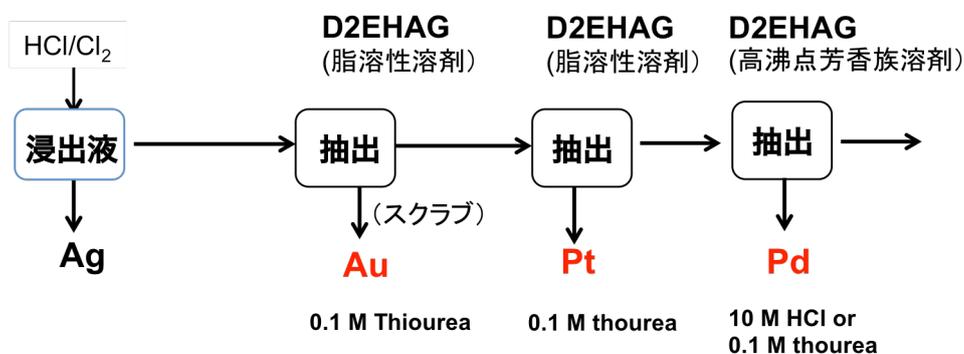


図 4-58 分離プロセス例

## 2) リチウムイオン電池 (LIB) 正極材からのレアメタルの分離回収への応用

リチウムイオン電池 (LIB) にはいろいろな金属組成がある。例えば、電気自動車 1 台につき LIB 正極活性物質を 50 kg を含み、Co、Ni、Mn を各 20 % Li 7% との報告がある<sup>23)</sup>。LIB 正極材から Co および

Ni を回収する場合、UMICORE 社では Mn と Li を溶融溶解で除去したあと、Cu、Co、Ni を浸出している<sup>24)</sup>。JX 日鉱日石金属では、Fe、Cu、Al を沈殿除去したあと Mn、Co、Ni の順で抽出を行っている<sup>23)</sup>。(図 4-59)

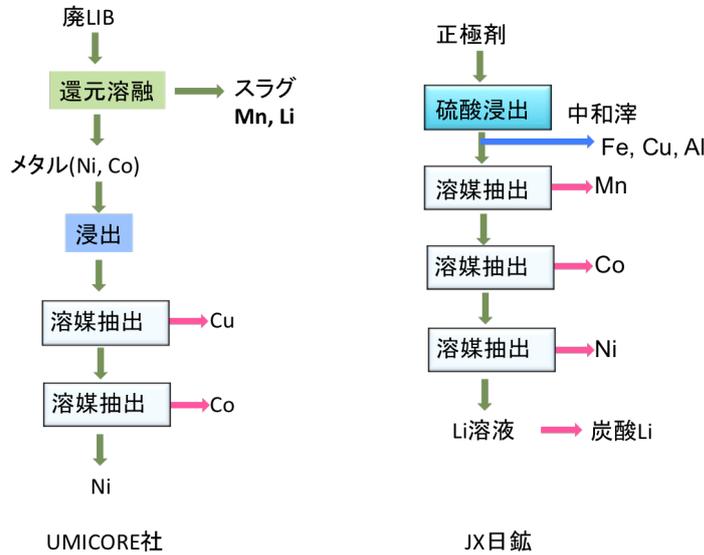


図 4-59 分離プロセス例

LIB 浸出液に含まれる主な金属は、上記金属の他 Fe、Cu、Al である。リン酸型の従来の抽出剤は、Mn 選択的である。(図 4-60(a)) 前にも述べたとおり、Mn は溶解度積が大きいので、中和滓で落とすことは難しい。したがって、最初に Mn を抽出することになる。金属回収では、目的金属を抽出するのが望ましい。

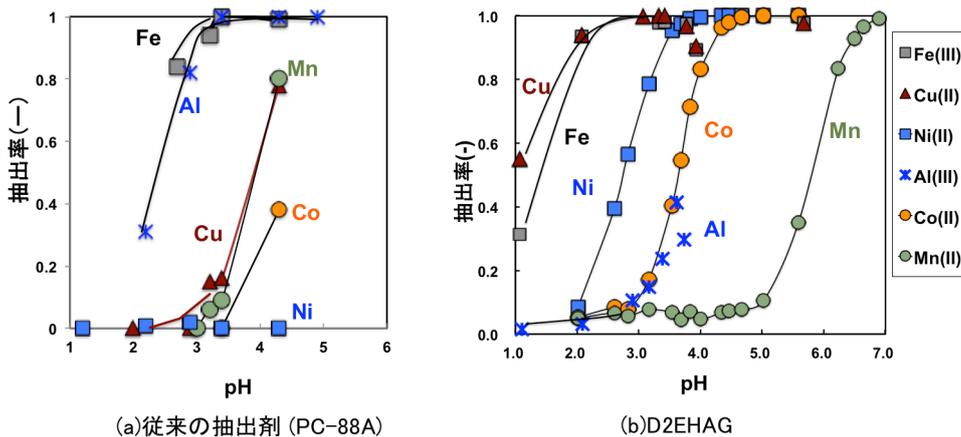


図 4-60 従来抽出剤と新規 D2EHAG とのコバルト・ニッケル選択性の比較  
抽出剤濃度 10 mM, 金属イオン濃度 0.1 mM

本研究で開発の抽出剤 D2EHAG は、この Co と Mn の選択性を初めて逆転させた (図 4-60(b))。その分離係数が  $>10^5$  と極めて大きいので分離は容易である。そこで モデル溶液を用いて、LIB リサイクルプ

プロセスに本抽出剤を用いた。まず、不純物の中和滓除去を行った。図 4-61 に示すように、pH6 近傍で Fe、Al および Cu が除去された。中和滓を除去したあとのモデル溶液から、300mM D2EHAG による抽出を行った（図 4-62）。D2EHAG を使うことにより、これまで困難であった Ni、Co の分離およびこれらの Mn からの分離が可能であることが明らかとなった。

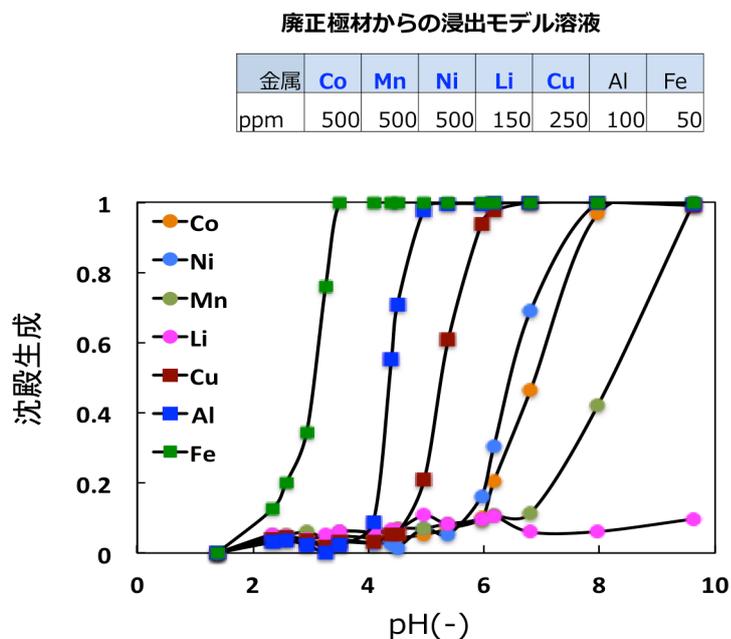


図 4-61 アルカリ添加による沈殿生成挙動

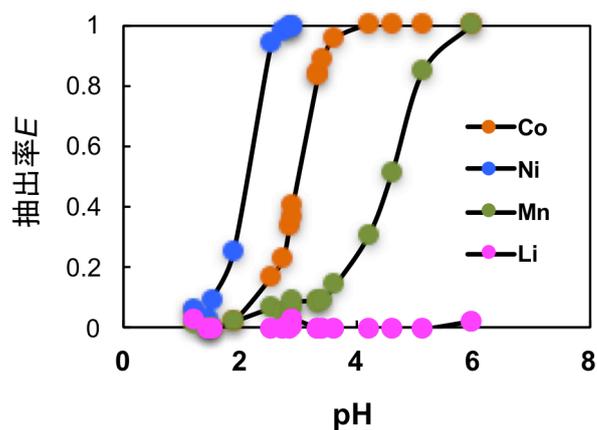


図 4-62 中和後の溶液モデルからの金属抽出  
D2EHAG 300mM

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

新規開発のアミド酸型抽出剤は、生体分子アミノ酸と金属との親和性を抽出剤の分子設計に反映したものである。構造の異なるアミノ酸構造を導入することにより、物理的、化学的特性の微妙に異なる抽出剤の開発を可能にした。アミノ酸の種類は多くあり、したがって多様な金属への選択性を生み出すことになる。本抽出剤は、分子中央に分子構造特有の配位空間を形成し、ここでサイズ認識効果、キレート効果を発揮し、金属イオンの選択性および抽出能力を増す。したがって、5,000倍濃度の不純物金属からでも Au、Pt、Pd が分離可能である。また、Co、Ni、In、Ga などの多くのレアメタルの高度分離を可能とした。従来の抽出剤による Mn>Co の選択性をきわめて Co 選択的にし、これまで難しかった、Co の Mn からの選択分離を容易にした。LIB からの Co リサイクルに応用できるほか Mn 含有量の多い天然資源からのレアメタル回収の労力も減じることが可能である。

また、本抽出剤は工業化可能である。入手可能な原料を用いて、簡単に 2 段で合成できる。しかも溶媒への溶解性に優れている。これまで、選択性の高い試薬は開発されたが、合成にコストが掛かり、溶媒溶解性に問題があった。水へのロスもなく、耐薬品性もある。工業化の性能は備わっており、すでに、試薬メーカーにも大量合成を発注した。

本抽出剤の化学的固定化による新たなイオン交換樹脂の開発に繋がった。1970 年代のリン型抽出剤 PC-88A 以降、ほとんどなかった日本発の工業用抽出剤の開発である。

### (2) 環境政策への貢献

我が国におけるレアメタルのリサイクルは、将来的に大量消費されることを見越して、1980 年代から計画されてきたが、再資源化技術がなく経済的に見合わないことからほとんど進んでいない。現在は、消費の拡大によるレアメタルの獲得競争により、天然資源開発や廃棄物による環境汚染が問題となり、これを阻止するためにもリサイクルの重要性が増している。2001 年には家電品リサイクル法が、2013 年には小型家電リサイクル法が施行された。福岡県ではリサイクルの事業化プロジェクトが発足し平成 20 年度から 5 年間リサイクルのための小型家電広域回収実証試験が行われた。開始された当初の回収実績は 1.2 t であったが、平成 24 年には 296t まで上昇し、実証試験が終了して小型家電リサイクル法が施行された翌年は 525t (柴田産業(株)) へと増加している。リサイクルが事業化できれば、すなわち廃棄物に資源としての価値が付与されれば、今後積極的に回収が進み、ゴミ減量化や不法投棄を防止できるとともに資源の海外への流出と流出先の環境汚染を防ぐことができる。そのためには使用済み製品からのリサイクルを可能とする、レアメタル分離回収技術が必要である。溶媒抽出は、金属精錬の分野では広く使われている方法であり、有望な分離技術の一つである。その分離効率を決めるのは抽出剤の性能であるが これまでレアメタルのための優れた抽出剤はなかった。本研究で開発の抽出剤は、上記のように、従来の抽出剤では分離が難しかった金属の分離を可能にした。工業化を目指した分子設計をし、その条件も満たしていることを確認していることから、これを用いた分離プロセスはレアメタルのリサイクルに有用である。リサイクルが進めば、新たな資源の開発や廃棄物資源の流出あるいは流出先で環境汚染を阻止することができる。また地域には、リサイクルおよび環境関連産業があり、物質循環をめぐって地域社会の活性化に繋がるものとする。

### <行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

### <行政が活用することが見込まれる成果>

廃棄物からのレアメタル分離法の開発による資源価値の評価が、小型廃家電品等収集の促進に活用される。また開発した分離技術は、地域リサイクル産業の連携の提言に活用される。

## 6. 国際共同研究等の状況

JSPS 二国間交流事業オープンパートナーシップ：レアメタルの高度分離に関する研究、Spas D. Kolev・メルボルン大学・オーストラリア、共同研究、二国間

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

#### <論文（査読あり）>

- 1) Y. BABA, A. FUKAMI, F. KUBOTA, N. KAMIYA, M. GOTO, RSC Adv., 2014 (4), 50726-50730(2014)  
“Selective Extraction of Scandium from Yttrium and Lanthanides with Amic Acid-type Extractant Containing Alkylamide and Glycine Moieties”
- 2) Z. ZHAO, Y. BABA, F. KUBOTA, N. KAMIYA, M. GOTO, J. Chem. Eng. Jpn., 47(8), 656-662 (2014)  
“Synergistic Extraction of Rare-earth Metals and Separation of Scandium Using 2-Thenoyltrifluoroacetone and Tri-n-octylphosphine oxide in an Ionic Liquid System”
- 3) J. YANG, F. KUBOTA, Y. BABA, N. KAMIYA, M. GOTO, J. Chem. Eng. Jpn., 48, 197-201 (2015)  
“Separation of Gold(III) in Acidic Chloride Solution by Using Porous Polymeric Ionic Liquid Gel”
- 4) Y. BABA, F. KUBOTA, N. KAMIYA, M. GOTO : Solvent Extr. Res. Dev., Jpn, 23(1), 9-18, (2016)  
“Mutual Separation of Indium, Gallium, and Zinc with the Amic Acid-type Extractant D2EHAG Containing Glycine and Amide Moieties”
- 5) Y. BABA, F. KUBOTA, M. GOTO, R. W. CATTRALL, S. D. KOLEV: J. Chem. Technol. Biotechnol., 91, 1320–1326 (2016)  
“Separation of Cobalt (II) from Manganese (II) using a Polymer Inclusion Membrane with N-[N,N-Di(2-ethylhexyl) aminocarbonylmethyl] glycine (D2EHAG) as the Extractant/Carrier”
- 6) Z. ZHAO, Y. BABA, W. YOSHIDA, F. KUBOTA, M. GOTO: J. Chem. Technol. Biotechnol., 91, 2779-2784 (2016)  
“Development of Novel Adsorbent Bearing Aminocarbonylmethylglycine and Its Application to Scandium Separation.
- 7) Z. ZHAO, F. KUBOTA, N. KAMIYA, M. GOTO: Solvent Extr. Res. Dev., Jpn, Vol.23 (2), 137-143, (2016)  
“Selective Extraction of Scandium from Transition Metals by a Synergistic Extraction with 2-Thenoyltrifluoroacetone and Tri-n-octylphosphine Oxide”

- 8) W. YOSHIDA, Y BABA, F KUBOTA, N. KAMIYA, M GOTO, J. Chem. Eng. Jpn., inpress  
 “Extraction and Stripping Behavior of Platinum Group Metals Using an Amic-acid-type Extractant”

#### <査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

#### <その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 後藤雅宏、馬場雄三、分離技術のシーズとライセンス技術の実用化（書籍）、pp.153-159、  
 分離技術会(2014)、  
 「日本発のレアメタル分離のための新規抽出剤」
- 2) 久保田富生子、後藤雅宏、環境問題解決のための先進的技法(書籍)、  
 「レアメタルのリサイクルとその最新技術」
- 3) F. Kubota, J. Yang, M. Goto, 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)  
 Ionic Liquid-Based Extraction and the Application to Liquid Membrane

#### (2) 口頭発表（学会等）

- 1) 久保田富生子、馬場雄三、深見有沙、後藤雅宏、第33回溶媒抽出討論会（2014）  
 アミック酸型新規抽出剤 D2EHAG を用いたスカンジウムの抽出特性
- 2) 馬場雄三、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏、第33回 溶媒抽出討論会(2014)  
 グリシンとアミド構造を有する三座配位子型抽出剤を用いた In(III)、Ga(III)、Zn(II)の抽出分離
- 3) 深見有沙、馬場雄三、久保田富生子、後藤雅宏、小林宙、浅野聡、第33回 溶媒抽出討論会  
 (2014)  
 新規アミド酸型抽出剤を用いた硫酸溶液中のスカンジウム (III) の分離
- 4) Y. Baba, F. Kubota, M. Goto, R.W. Catral, S. D. Kolev, 6th Int. Conf. Ion Exch., 2014 (2014)  
 Development of polymer inclusion membrane with amide acid type extractant for separation of  
 critical metals
- 5) Z. Zhao, F. Kubota, Y. Baba, N. Kamiya, M. Goto, 2014 ICIE (2014)  
 Separation of scandium by a synergistic extraction system with  $\alpha\beta$ -diketone HTTA and TOPO,
- 6) A. Fukami, Y. Baba, F. Kubota, M. Goto, 2014 ICIE (2014)  
 New Extractants for Separation of Rare Earth Metals
- 7) Y. Baba, F. Kubota, R.W. Catral, S. D. Kolev, M. Goto, 10th Int. conf. Sep. Sci. Technol., 2014  
 (ICSST 14)  
 Highly effective separation of scandium using a polymer inclusion membrane with an amide  
 acid-type carrier,
- 8) 深見有沙、馬場雄三、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏、第46回化学工学会秋季大会（2014）  
 アセトアミド型新規抽出剤によるスカンジウムの分離
- 9) 馬場雄三、久保田富生子、後藤雅宏、R.W. Catral、S. D. Kolev、化学工学会第46回秋季大会

(2014)

アミド酸型新規キャリアを用いたポリマー包含膜によるレアメタルの高効率膜分離,

- 10) 久保田富生子、Yang Jian、馬場雄三、後藤雅宏、資源・素材学会熊本大会、(2014)  
イオン液体を用いたレアメタルの抽出分離
- 11) M. Goto, Y. Baba, F. Kubota, Int. Solv. Extn. Cof., 2014, Sep.8, Wurzburg, Germany  
New extractants applicable to industrial solvent extraction process for rare metal separation.
- 12) F. Kubota, Z. Zhao, Y. Baba, N. Kamiya, M. Goto, Int. Solv. Extn. Cof., 2014, Sep.8, Wurzburg, Germany  
Separation of rare earth metal ions by synergistic system with 2-thenoyltrifluoroacetone and TOPO
- 13) Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Int. Solv. Extn. Cof., 2014, Sep.8, Wurzburg, Germany  
Development of novel extractants with amino acid structure for highly effective recovery and separation of nickel and cobalt ions
- 14) 久保田富生子、深見有沙、馬場雄三、神谷典穂、後藤雅宏、第31回希土類討論会 (2014)  
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
- 15) 久保田富生子、楊帆、馬場雄三、後藤雅宏：第32回希土類討論会 (2015)、  
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
- 16) 後藤雅宏、吉田航、馬場雄三、久保田富生子 (メルボルン大) Spas D. Kolev : 分離技術会年  
会 (2015)、  
レアメタルリサイクルに実応用可能な新規抽出剤の開発
- 17) 吉田航、馬場雄三、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏：第26回九州地区若手ケミカルエ  
ンジニアリング討論会 (2015)、  
新規アミド酸型抽出剤を用いた貴金属抽出能の評価
- 18) W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto : 3rd International Symposium on Host  
Compounds for Separation and Functionality in Saga, (2015)  
Extraction of precious metals using novel amic acid-type extractant.
- 19) 吉田航、馬場雄三、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏：化学工学会第47回秋季大会、  
新規アミド酸型抽出剤による貴金属の抽出特性
- 20) 久保田富生子、吉田航、引野幸枝、馬場雄三、後藤雅宏：第47回化学工学会秋季大会(2015)、  
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
- 21) Y. BABA, F. KUBOTA, M. GOTO, R. W. CATTRAL, S. D. KOLEV : Asian Pacific Confederation  
of Chemical Engineering (APCChE) 2015  
Membrane separation of rare metals using polymer inclusion membrane containing an amide acid  
type extractant as a carrier
- 22) M. GOTO, Y. BABA, F. KUBOTA, (APCChE) 2015  
New Extractants Applicable to Industrial Solvent Extraction Processes for Critical Metal Separation
- 23) 吉田航、馬場雄三、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏：日本イオン交換学会・日本溶媒抽  
出学会連合年会 (第34回溶媒抽出討論会)  
グリシンを官能基に導入したアミド酸型抽出剤による白金族の抽出および逆抽出挙動
- 24) W. YOSHIDA, Y. BABA, F. KUBOTA, N. KAMIYA, M. GOTO : 2015 Taiwan/Korea/Japan Joint

## Meeting on Chemical Engineering

Extraction performance of novel amino acid derivative extractant for precious metal ions

- 25) W. YOSHIDA, Y. BABA, F. KUBOTA, N. KAMIYA, M. GOTO : The 28th Int. Symp. Chem. Eng., Development of new extractant applicable to industrial solvent extraction for the recovery of precious metals
- 26) M. GOTO, Y. BABA, F. KUBOTA : Pacifichem 2015  
New extractants applicable to industrial solvent extraction for the recovery of strategic metals
- 27) 久保田富生子、執行英子、Jian Yang、後藤雅宏：化学工学会第81年会（2016）、イオン液体抽出剤による貴金属の分離
- 28) W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, The 29th Int. Symp. Chem. Eng., (2016)  
Development of Polymer inclusion membranes containing amid aci-type carrier for platinum group metal separation,
- 29) R. Kouno, W. Yoshida, S. Hikino, F. Kubota, M. Goto, The 29th Int. Symp. Chem. Eng., (2016)  
Recovery of precious metals from leach liquor of waste mobile phones with a novel amic acid extractant.
- 30) 河野里穂、吉田航、引野幸枝、久保田富生子、後藤雅宏、第35回溶媒抽出討論会（2016）  
新規抽出システムによる携帯電話からの貴金属リサイクル
- 31) 馬場雄三、吉田航、久保田富生子、後藤雅宏、加藤雅裕、杉山茂、R. W. Cattrall、S. D. Kolev、第35回溶媒抽出討論会（2016）  
フェニルアラニン型アミド酸抽出剤を用いたレアメタルの抽出特性と高分子包接膜への応用
- 32) 馬場雄三、吉田航、久保田富生子、後藤雅宏、加藤雅裕、杉山茂、R. W. Cattrall、S. D. Kolev、膜シンポジウム2016、（2016）  
アミド酸型キャリア包接高分子膜（PIM）による二価金属イオンの膜分離
- 33) 久保田富生子、趙志鋼、吉田航、馬場雄三、後藤雅宏、第32回日本イオン交換研究発表会（2016）  
新規アミド酸型官能基を導入したイオン交換樹脂の開発とレアメタル分離回収
- 34) 久保田富生子、趙志鋼、吉田航、馬場雄三、後藤雅宏、第48回化学工学会秋季大会（2016）  
レアメタル回収のための新規アミド酸型官能基を導入したイオン交換樹脂の開発
- 35) 河野里穂、吉田航、引野幸枝、久保田富生子、後藤雅宏、第48回化学工学会秋季大会（2016）  
新規抽出剤による携帯電話浸出液からの貴金属の分離回収
- 36) 吉田航、馬場雄三、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏、第48回化学工学会秋季大会（2016）  
レアメタル高選択的抽出系を包含した高分子膜の開発とその分離回収への応用
- 37) 河野里穂、吉田航、引野幸枝、久保田富生子、後藤雅宏、第27回九州地区若手ケミカルエンジニアリング討論会（2016）  
溶媒抽出法に基づく貴金属の高効率リサイクルプロセスの構築
- 38) 吉田航、馬場雄三、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏、分離技術会年会2016（2016）  
アミノ酸とアルキルアミドを有する新規抽出剤の開発と白金族金属の分離回収への応用、

- 39) Masahiro Goto, International Rare Earths Conference 2016, (2016)  
New Extractants Applicable to Industrial Solvent Extraction Process for Rare Earth Separation
- 40) 久保田 富生子、趙 志鋼、吉田 航、馬場 雄三、後藤 雅宏、第 32 回イオン交換研究発表会、(2016)  
新規アミド酸型官能基を導入したイオン 交換樹脂の開発とレアメタル分離回収
- 41) 後藤雅宏、循環型社会形成推進研究公開シンポジウム、(2016)  
レアメタル高度分離のための新規抽出剤の開発と高効率リサイクルシステムの構築
- 42) 吉田航、馬場雄三、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏、化学工学会第 82 年会 (2017)  
アミド酸型抽出剤を用いた硝酸溶液からの白金族の抽出特性と高分子包接膜への応用
- 43) 河野里穂、吉田航、引野幸枝、久保田富生子、後藤雅宏、第 82 回 化学工学会年会 (2017)  
新規抽出剤を用いた有価廃棄物からのレアメタル分離回収システムの開発

### (3) 知的財産権

- 1) 後藤雅宏、久保田富生子、馬場雄三：九州大学、住友金属鉱山（株）；「アミド誘導体」、登録番号 5578750、2014.7.18
- 2) 後藤雅宏、久保田富生子、馬場雄三：九州大学、住友金属鉱山（株）；「有価金属抽出方法」、登録番号 5595543、2014.8.15
- 3) 後藤雅宏、久保田富生子、馬場雄三：他 5 名：九州大学、住友金属鉱山（株）；「ニッケル、コバルトおよび/またはスカンジウムを含有する酸性溶液から不純物を分離する方法」登録番号 5595554 2014.8.15
- 4) 高野雅俊、後藤雅宏、他 4 名：九州大学、住友金属鉱山（株）；「スカンジウム回収方法」登録番号 5619238、2014.9
- 5) 後藤雅宏、久保田富生子、馬場雄三：住友金属鉱山（株）、九州大学；「金属抽出剤、金属抽出方法、パラジウム分離方法、レニウム分離方法、ロジウム分離方法及びイリジウム分離方法」登録番号 5676797、2015.1.9
- 6) 後藤雅宏、久保田富生子：九州大学、住友金属鉱山（株）；「希土類抽出剤および希土類抽出方法」登録番号 5684885、2015.1.23
- 7) 後藤雅宏、久保田富生子、馬場雄三：住友金属鉱山（株）、九州大学；「ニッケル抽出方法」登録番号 5734268、2015.4.24
- 8) 後藤雅宏、久保田富生子：九州大学、住友金属鉱山（株）；「イオン交換樹脂及び金属の吸着分離方法」、PTC/JP2015/068520、平成27年6月26日、オーストラリア、米国、カナダ、英国、フランス、インドネシア、フィリピン、中国。
- 9) M. Goto, F. Kubota, Y. Baba, SMM Co, Kyushu Univ. ; Ion-exchange resin used in separation of metal e.g. cobalt, nickel, scandium, and rare-earth elements from liquid discharged from acid leaching of nickel oxide ore, comprises amide derivative on carrier, WO2015199224-A1, 2015.11
- 10) M. Goto, F. Kubota, Y. Baba, SMM Co, Kyushu Univ. Separation of valuable component and impurity from acidic solution used for positive electrode material, involves subjecting acidic solution

to solvent extraction using valuable-metal extractant containing amide derivative, US20160177-A1、  
他 8 カ国 2016.1

- 11) 後藤雅宏、久保田富生子、馬場雄三他 3 名：九州大学、住友金属鉱山（株）；「コバルト抽出剤およびコバルト抽出方法」、登録番号 5882164、2016.2.12
- 12) 後藤雅宏、久保田富生子、九州大学、住友金属鉱山（株）；「イオン交換樹脂および金属の吸着分離方法」、登録番号 6053724、2016.12.9

#### (4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 第 86 回化学への招待 「携帯電話から金をとろう」（主催：日本化学会、2015 年 12 月 5 日 福岡、九州大学伊都キャンパス、担当体験型講座 参加者約 20 名）
- 2) 九州大学オープンキャンパス「携帯電話から金を回収する方法」（主催：九州大学、2016 年 8 月 6 日、福岡、九州大学伊都キャンパス、担当体験型講座 参加者約 20 名）
- 3) 平成 28 年度環境省循環型社会形成推進研究発表会 2016 年 12 月 15 日 大阪、  
「レアメタル高度分離のための新規抽出剤の開発と高効率リサイクルプロセスの構築」

#### (5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

#### (6) その他

- 1) 吉田航、馬場雄三、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏：日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会（第34回溶媒抽出討論会）優秀ポスター賞

## 8. 引用文献

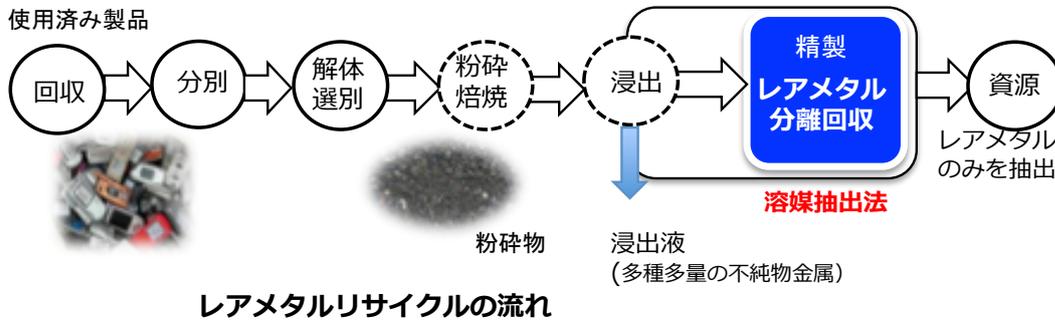
- 1) 特集 いま改めて問う レアメタル、JOGMEC NEWS、**36**、pp. 2-15 (2014)
- 2) 久保田富生子、後藤雅宏、“レアメタルのリサイクルとその最新技術”、九州大学東アジア環境、研究叢書 III 環境問題解決の先進的技法、pp. 25-43(2015)、花書院
- 3) 大久保聡、JOGMEC 金属資源レポート、2011.11、63-73
- 4) NIMS レアメタル・レアアース特集、各種データ、国立研究開発法人 物質・材料研究機構  
nims.go.jp
- 5) R.G. Pearson, Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases, *J. Chem. Educ.*, **64**, 561-567 (1987).
- 6) Z.-X. Zhu, Y. Sasaki, H. Suzuki, S. Suzuki, T. Kimura, Cumulative study on solvent extraction of elements by *N,N,N',N'*-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) from nitric acid into *n*-dodecane, *Anal. Chim. Acta.*, **527**, 163-168 (2004).
- 7) H. Naganawa, K. Shimojo, H. Mitamura, Y. Sugo, J. Noro, M. Goto, A new "green" extractant of the diglycol amic acid type for lanthanides, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **14**, 151-159 (2007).
- 8) K. Shimojo, H. Naganawa, J. Noro, F. Kubota, M. Goto, Extraction behavior and separation of lanthanides with a diglycol amic acid derivative and a nitrogen-donor ligand, *Anal. Sci.*, **23**,

1427-1430 (2007).

- 9) Annual review 2012 工業レアメタル **128**、アルム出版社 2012 年
- 10) 白金族、鉍物資源マテリアルフロー、55-71 (2013)、JOGMEC
- 11) リサイクルデータブック 2015、一般社団法人 産業環境管理協会、2015 年
- 12) EV 等自動車保有台数統計、一般社団法人 次世代自動車新興センター HP  
<http://www.cev-pc.or.jp/tokei/hanbai.html>
- 13) 関本真紀、“リチウムイオン電池に使用されるレアメタル素材の需要見通し”金属資源レポート 2013.11、307-313
- 14) Martel& Smith, Critical stability constants, Plenum press, Newyork and London, 1974
- 15) N. Ocaña, F.J. Alguacil, Cobalt-manganese separation: The extraction of cobalt(II) from manganese sulphate solutions by Cyanex 301, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **73**, 211-216, (1998).
- 16) I. Mihaylov, The development of a novel hydrometallurgical process for nickel and cobalt recovery from Goro laterite ore”, *CIM Bull.*, **93**, 124-130, (2000).
- 17) C.Y. Cheng, Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime, *Hydrometallurgy*, **84**, 109-117 (2006).
- 18) J.S. Preston, A.C. Du Preez, Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines, *Hydrometallurgy*, **58**, 239-250, (2000).
- 19) Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Development of novel extractants with amino acid structure for efficient separation of nickel and cobalt from manganese ions', *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 112-118, (2014)
- 20) J. Yang, F. Kubota, Y. Baba, N. Kamiya, M. Goto, 'Separation of Precious Metals by Using Undiluted Ionic Liquids', *Solv. Ext. Res. Dev., Jpn*, Vol.21(1), 89-94 (2014)
- 21) 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. Lpn.*, **48**, 197-201 (2015)
- 22) 芝田隼次、奥田晃彦、貴金属のリサイクル、資源と素材、118、1-8 (2002)
- 23) 伊藤順一、リチウムイオン電池からのレアメタルリサイクル、平成 26 年度 3R 先進事例発表会資料、産業環境管理協会主催
- 24) 日野順三、リチウムイオン電池のリサイクル、JX リサーチ ライブラリー 2011.6.13 1-4

研究概要

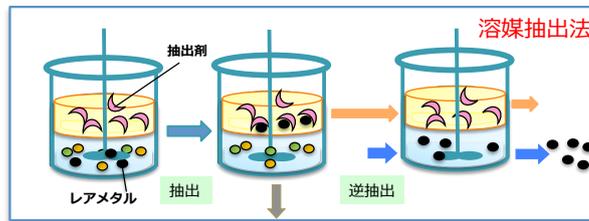
レアメタル高度分離のための新規抽出剤の開発と高効率リサイクルプロセスの構築  
3K143014 九州大学 後藤雅宏



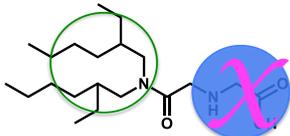
目的

レアメタルリサイクルのために、レアメタル高選択的で工業化可能な抽出剤を開発。

浸出液からのレアメタル回収に応用



新規アミド酸型抽出剤の開発



アミノ酸とレアメタルの親和性に着目  
さまざまなアミノ酸  $X$  が導入可能な**2-ステップの簡便な合成法**を開発。  
溶媒への溶解性 > 300 g/L, 耐薬品性 水への溶解性を評価し  
従来の工業用溶媒と比較し、**工業化可能である**ことを示した。

廃棄物からのレアメタルリサイクルの実証・携帯電話をモデルとして

浸出液組成 (王水浸出後 4 M HCl に調製)

Metal	Au	Pt	Pd	Ag	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
(ppm)	160	12	5	310	5200	1390	6800	3400	64000	3500	67

携帯電話の資源としての価値 品位 g/t

Metal	Au	Pt	Pd
g/t	400	30	12

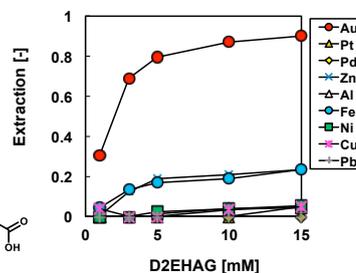
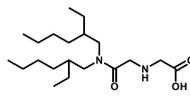
金鉱石 Au 3g/t

(浸出液分析結果より)

抽出分離

最もシンプルな抽出剤D2EHAGを用いてモデル溶液、実浸出溶液からの抽出を実施金がほぼ定量的に抽出可能であることを示した。

Au抽出後溶液の微量のPt, PdもD2EHAGによりそれぞれ分離可能であることを実証



D2EHAGによる実廃液からの金の抽出  
不純物金属は抽出相の酸洗浄により除去

まとめ

新規抽出剤は、工業化可能であり、分離が難しかった金属相互の分離を可能にした。この抽出剤を用いた抽出法のリサイクル技術としての利用が期待される。

## Development of Novel Extractants for Rare Metals and Highly-Efficient Metal Recycling Processes

Principal Investigator: Masahiro GOTO

Institution: Graduate school of Engineering, Kyushu University  
744 Motoooka, Nishi-Ku, Fukuoka-City, Fukuoka 809-0395  
JAPAN  
Tel: +81-92-802-2806 / Fax: +81-92-802-2810  
E-mail: m-goto@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Critical metals, Recycle, Solvent extraction, Adsorption, Extractants, Separation, Leaching Mobile phone, Battery, Precious Metals

In this study, we have developed novel extractants for the use of a solvent extraction process to create a highly efficient recycle system of critical metals. The newly developed extractants enabled to separate and recover of valuable critical metals from electric waste materials as the second resources. In the first step, we analyzed the material flow of critical metals in industrial wastes and carefully chose the candidates of the second resources, which are worth recycling.

In the development of new extractants, we focused on designing industrial applicable reagents that mean they should have not only a high selectivity to critical metals but also be cost effective. Furthermore, the extractants required a low solubility to the aqueous feed solution and a high resistant to an acidic solution in the stripping process of solvent extraction. During the extractants synthesized in this study, based on the above criteria we found that *N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl) aminocarbonylmethyl] glycine (D2EHAG) would be the best candidate for practical use in the solvent extraction process for recycling critical metals. For the new design concept of the extractants, which have an amino acid moiety as the ligand group and a long branched chain, we acquired a patent from 7 countries, and succeeded in a kg-scale production by the aid of a reagent company.

We carried out a joint research with a recycle company in Fukuoka prefecture, and paid attention to wasted mobile phones, which are well known to include a high content of precious metals. The mobile phones were crushed and analyzed the content of metals included by an ICP-Instrument and we could confirm that 100 times gold ions were included in the mobile phones compared with that of natural gold ores accompanied with a large amount of transition metal ions such as

copper and ferric ions. In order to separate and recover the targeted precious metals from the mobile phones, optimum conditions of solvent extraction systems were investigated with a model leaching solution (2M HCl) by using the newly developed extractant D2EHAG. In the solvent extraction operation, setting up suitable extractant concentration and the selection of diluent were found to be a key factor for the selective recovery of precious metals. Under the optimum conditions obtained, we succeeded in the efficient recovery of gold, platinum, and palladium ions from a real leaching solution of wasted mobile phones.

The amino acid ligand in the new extractants was considered to be very effective for the selective recognition of critical metals. Therefore, we introduced the amino acid ligand into an ionic exchange resin. The solid-liquid extraction performance was studied by using the newly prepared polymer resin. The polymer resin exhibited a high selectivity to critical metals without reducing the extraction performance in a 5-cycle reuse experiment.

Further, the extractant D2EHAG was found to be applicable to the recovery of critical metals from used nickel-lithium batteries and it showed a good performance for the selective recovery of nickel and cobalt from a large amount of manganese. We demonstrated that the solvent extraction process including the new extractant is effective for the recovery of critical metals from waste materials as the secondary resource, which are worth recycling.