

レアメタル高効率分離のための新規アミド酸型抽出剤の開発と環境調和型膜分離プロセスへの展開

馬場, 雄三

<https://doi.org/10.15017/1500699>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

レアメタル高効率分離のための新規アミド酸型抽出剤の
開発と環境調和型膜分離プロセスへの展開

九州大学大学院工学府化学システム工学専攻

馬場 雄三

目次

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| 第 1 章 序論 | 1 |
| 1-1. 緒言 | 1 |
| 1-2. レアメタル | 2 |
| 1-2-1. レアメタルの定義 | 2 |
| 1-2-2. レアメタルの用途 | 4 |
| 1-2-3. レアメタルの供給体制とその課題 | 5 |
| 1-3. 溶媒抽出法による金属の分離回収技術 | 6 |
| 1-3-1. 溶媒抽出法 | 6 |
| 1-3-2. 溶媒抽出法の近年の展開 | 7 |
| 1-4. 従来 of 工業用抽出剤 | 8 |
| 1-4-1. 工業用の酸性抽出剤 | 8 |
| 1-4-2. 酸性抽出剤の酸解離定数(pK_a) | 8 |
| 1-4-3. HSAB 則 | 9 |
| 1-5. 新規抽出剤の分子設計と環境面でのプロセス改良 | 11 |
| 1-5-1. 抽出剤の分子設計に関して | 11 |
| 1-5-2. 分子認識試薬を用いた抽出 | 11 |
| 1-5-3. シンプルな構造で特異的な金属選択性を発現する抽出剤の開発 | 12 |
| 1-5-3-1. 三脚型新規抽出剤の開発 | 12 |
| 1-5-3-2. 三座配位子型新規抽出剤(中性抽出剤)の開発 | 13 |
| 1-5-3-3. 三座配位子型新規抽出剤(酸性抽出剤)の開発 | 13 |
| 1-5-4. CHON 則に基づいた新規抽出剤の開発 | 14 |
| 1-5-5. 環境面負荷を抑えた溶媒抽出系の構築 | 15 |
| 1-6. 本研究の目的および本論文の構成 | 16 |
| 1-7. 参考文献 | 18 |

| | |
|--|-----------|
| 第 2 章 新規アミド酸型抽出剤 D2EHAG の合成とマンガンからの ニッケル・コバルト分離回収への応用 | 23 |
| 2-1. 緒言 | 23 |
| 2-1-1. ニッケルおよびコバルト資源 | 24 |
| 2-1-2. マンガンからのコバルト分離 | 24 |
| 2-2. 抽出剤の合成 | 26 |
| 2-2-1. 抽出剤の分子設計指針 | 26 |
| 2-2-2. 新規抽出剤 D2EHAG の合成 | 28 |
| 2-2-2-1. 2-chloro- <i>N,N</i> -di(2-ethylhexyl)acetamide (CDEHAA)の合成 | 28 |
| 2-2-2-2. Glycine と CDEHAA との反応による D2EHAG の合成 | 29 |
| 2-2-3. 新規抽出剤 D2EHAS の合成 | 30 |
| 2-2-4. DODGAA の合成 | 31 |
| 2-3. Ni, Co および Mn の抽出分離実験 | 32 |
| 2-3-1. 実験試薬 | 32 |
| 2-3-2. 正抽出実験 | 33 |
| 2-3-3. ローディング試験 | 34 |
| 2-3-4. 逆抽出実験 | 35 |
| 2-3-5. 抽出率 E 、分配比 D 、逆抽出率 S 、および分離係数 β の算出 | 35 |
| 2-4. 結果および考察 | 36 |
| 2-4-1. D2EHAG および D2EHAS を用いた Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} の抽出特性 | 36 |
| 2-4-2. DODGAA および工業用抽出剤との比較 | 38 |
| 2-4-3. 抽出機構の解析 | 40 |
| 2-4-3-1. スローブ解析による検討 | 40 |
| 2-4-3-2. ローディング試験による検討 | 41 |
| 2-4-3-3. 抽出平衡定数の算出 | 42 |
| 2-4-4. 逆抽出特性 | 44 |
| 2-5. 結言 | 45 |
| 2-6. 参考文献 | 46 |

| | |
|---|-----------|
| 第3章 D2EHAG を用いた各種難分離性金属群の分離 | 49 |
| 3-1. 緒言 | 49 |
| 3-1-1. 希土類金属 | 49 |
| 3-1-1-1. 希土類金属の需要 | 50 |
| 3-1-1-2. スカンジウム | 50 |
| 3-1-2. インジウム、ガリウムおよび亜鉛 | 51 |
| 3-2. 試薬および実験操作 | 52 |
| 3-2-1. 実験試薬 | 52 |
| 3-2-2. 正抽出実験 | 53 |
| 3-2-3. ローディング試験 | 55 |
| 3-2-4. 連続変化法 (Job 法) | 56 |
| 3-2-5. 逆抽出実験 | 57 |
| 3-3. 結果および考察 | 58 |
| 3-3-1. D2EHAG を用いた希土類金属の抽出特性 | 58 |
| 3-3-2. 従来のカルボン酸系抽出剤を用いた希土類金属の抽出特性 | 59 |
| 3-3-3. Sc ³⁺ の抽出機構の解析 | 61 |
| 3-3-3-1. スローブ解析(プロトン濃度、抽出剤濃度)による検討 | 61 |
| 3-3-3-2. ローディング試験による検討 | 62 |
| 3-3-3-3. 連続変化法 (Job 法)による検討 | 63 |
| 3-3-3-4. Sc ³⁺ の抽出平衡式の推定 | 63 |
| 3-3-4. 希土類金属の逆抽出特性 | 64 |
| 3-3-5. D2EHAG を用いた In ³⁺ , Ga ³⁺ , Zn ²⁺ の抽出特性 | 65 |
| 3-3-6. 各種抽出剤を用いた In ³⁺ , Ga ³⁺ , Zn ²⁺ の抽出特性 | 66 |
| 3-3-7. In ³⁺ , Ga ³⁺ , Zn ²⁺ の抽出機構の解析 | 67 |
| 3-3-7-1. スローブ解析(プロトン濃度、抽出剤濃度、硝酸濃度)による検討 | 67 |
| 3-3-7-2. ローディング試験による検討 | 69 |
| 3-3-7-3. In ³⁺ の抽出平衡式の推定 | 69 |
| 3-3-8. In ³⁺ および Ga ³⁺ の逆抽出特性 | 70 |
| 3-4. 結言 | 71 |
| 3-5. 参考文献 | 72 |

| | |
|--|-----------|
| 第 4 章 D2EHAG をキャリアとして用いたポリマー包含膜(PIM)の調製と環境調和型金属分離プロセスへの展開 | 74 |
| 4-1. 緒言 | 74 |
| 4-1-1. 各種液膜分離システムの発展と課題 | 75 |
| 4-1-1-1. バルク液膜 (BLM: Bulk Liquid Membrane) | 75 |
| 4-1-1-2. 乳化液膜 (ELM: Emulsion Liquid Membrane) | 75 |
| 4-1-1-3. 支持液膜 (SLM: Supported Liquid Membrane) | 75 |
| 4-1-1-3-1. カリックスアレーン誘導体をキャリアとして用いた SLM | 76 |
| 4-1-1-3-2. イオン液体を含浸溶媒として用いた SLM | 77 |
| 4-1-2. ポリマー包含膜 (PIM: Polymer Inclusion Membrane)への着目 | 77 |
| 4-2. 試薬および実験操作 | 80 |
| 4-2-1. 試薬 | 80 |
| 4-2-2. ポリマー包含膜 (PIM)の調製 | 81 |
| 4-2-3. PIM を用いた固相抽出実験 | 81 |
| 4-2-4. PIM を用いた金属膜分離実験 | 82 |
| 4-2-5. 膜厚測定 | 83 |
| 4-3. 結果および考察 | 84 |
| 4-3-1. D2EHAG をキャリアとして用いた PIM に関して | 84 |
| 4-3-2. PIM を構成するベースポリマーの検討 | 86 |
| 4-3-3. PIM を構成する可塑剤の検討 | 87 |
| 4-3-4. 供給相 pH の影響 | 88 |
| 4-3-5. 金属イオンの膜分離実験に用いる PIM の膜厚の評価 | 89 |
| 4-3-6. PIM を用いた金属の膜分離(Co^{2+} , Mn^{2+}) | 89 |
| 4-4. 結言 | 91 |
| 4-5. 参考文献 | 92 |
| 第 5 章 結論 | 94 |
| 本論文で用いた記号および略号 | 98 |
| 謝辞 | |

第 1 章

序論

1-1. 緒言

近年、よく耳にするようになったレアメタル (英: Rare Metals, Critical Metals)は、様々な工業を支え、「日本のモノ作り」を支えている金属群である。一般的には、鉄 (Fe)やアルミニウム (Al)、銅 (Cu)、鉛 (Pb)、亜鉛 (Zn) などのコモンメタル (汎用金属、ベースメタル)を除いた金属のなかで、特に各種産業において重要な金属の総称となっている [1-4]。電子材料や工業製品の性能の向上に大きく貢献することから、電子部品、ロボット産業、自動車・航空機産業、さらには原子力産業から診断装置等のライフサイエンスの分野まで、様々な分野でレアメタルの重要性は増している。

天然金属資源の少ない日本においては、これらレアメタルを今後、いかに調達し、利用していくかが重要な課題となっている。そのために、①未知の鉱床の探索 (レアメタル資源の新規確保)、②計画的な備蓄、③代替材料の開発・レアメタル使用量の低減、④分離回収法の開発等の方策が行われている。

この中で“レアメタルの分離回収法の開発”は、レアメタルの安定確保を考える上で、非常に重要である。金属の分離法には、湿式法と乾式法がある。湿式精錬は、鉱石から金属を酸やアルカリによって水溶液に溶出し、そのなかから金属を分離精製する方法で、主に溶媒抽出法とイオン交換法 (吸着法)、凝集沈殿法が用いられる。

溶媒抽出法は、目的の金属を、高濃度かつ大量に、しかも短時間で回収可能であることから、精錬分野で現在広く用いられている。金属鉱山からだけでなく、近年推進されている廃棄家電・廃棄自動車等からのレアメタルリサイクルにおいても、有用な金属の分離回収技術と目されている。

金属溶媒抽出においては、用いる抽出剤の性能がプロセスの効率に大きく影響する。従来から使用されている工業用抽出剤では難しい金属群の分離に対して、高性能の抽出剤の開発研究が多く研究者により行われてきたが、実用化に至った例はほとんどない。

本研究課題は、レアメタルに高選択性を有し、工業的に使用可能な抽出剤の開発を行い、溶媒抽出によるレアメタルの高効率分離ならびにこれを発展させた環境調和型の膜分離システムへの応用を目指すものである。

本章では、分離対象となるレアメタルと、分離の基礎となる溶媒抽出法について簡単に記し、抽出分離の成功に最も重要な役割を担う抽出剤について、工業用抽出剤の現状、ならびに近年の抽出剤開発研究の動向について述べる。

1-2. レアメタル

1-2-1. レアメタルの定義

レアメタルとは、近年のあらゆる産業を支えており、技術立国、かつ金属資源の少ない日本においては不可欠な金属群である [1-4]。その定義は、一般的な観点から言うと、鉄 (Fe) やアルミニウム (Al)、銅 (Cu)、鉛 (Pb)、亜鉛 (Zn) などのコモンメタル (汎用金属、ベースメタル) を除いた金属のなかで、特に各種産業において非常に重要な金属群の総称である。

より詳細に見てみると、レアメタルとは直訳すると「希少な金属」となるが、正確には後述する4つの指標により、経済産業省では31種類の金属 (元素数では希土類金属内元素を分類することで計47元素) をレアメタルと呼んでいる [3,4]。

Figure 1-1 に周期表におけるレアメタルを色付けして示す。ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir) は経済産業省の定義ではレアメタルに含まれていないが、自動車の排ガス浄化装置への利用等重要性は増しており、また、これらは、レアメタルである白金 (Pt) およびパラジウム (Pd) と共に産出することが多いため、“白金族 (Platinum Group Metals; PGMs) レアメタル” として扱う流れが広がっており [3,4]、本論文でもレアメタルとして扱う。

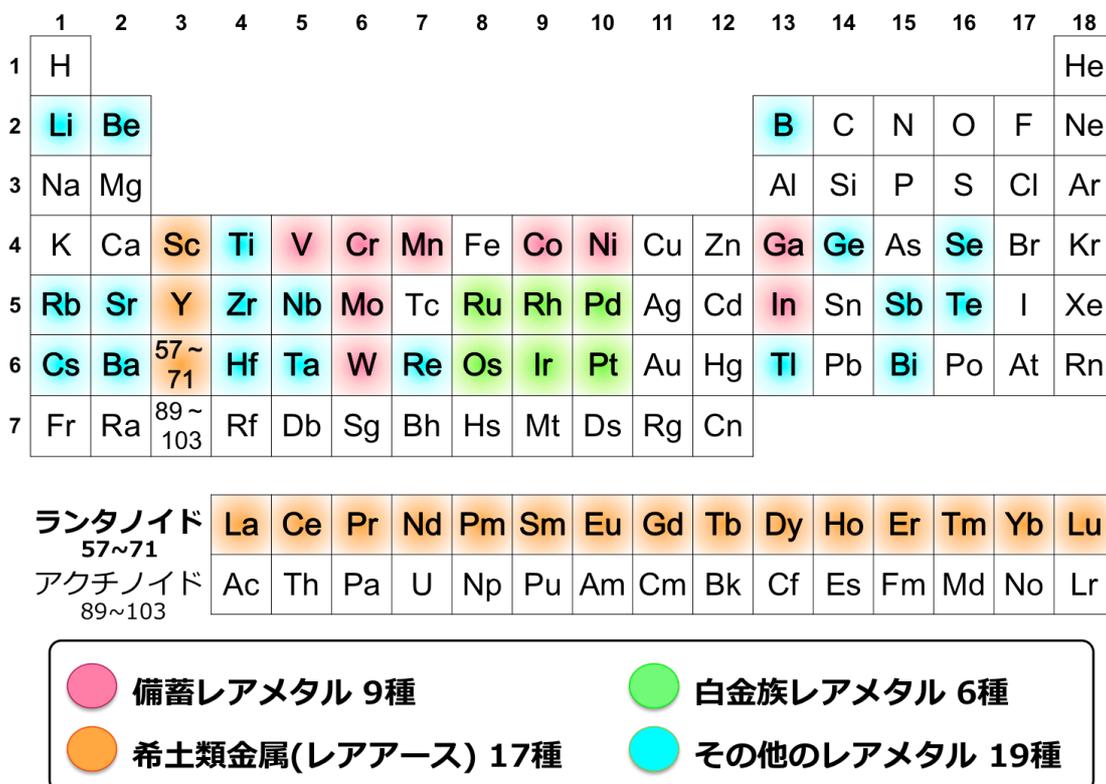


Figure 1-1. 周期表におけるレアメタル [2-4]

Figure 1-1 で示したレアメタルは以下に示した4つの指標のいずれかに該当する金属である [1-4]。

① 地殻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)、ガリウム (Ga)などが該当する。

② 鉱石への濃縮が少ない金属

地殻存在量はあっても、“広く”、“薄く”存在している場合、非常に入手しにくくなってしまふ金属が該当する。例えば、バナジウム (V)が挙げられる。バナジウムは自動車・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ている金属である。その地殻存在量は、銅 (Cu)より多くなっている。しかし、地殻中に固まって存在している銅と異なり、バナジウムは地殻中に低濃度で広く分散しているため、濃縮分離が難しくなってしまう。

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、酸化物での状態での安定性が高いといった理由で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 5400 g 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ってしまふ。また、第3章で取り上げるスカンジウム (Sc)もこちらに該当する。

④ 鉱物資源が偏在している金属

鉱物資源の産出国が数ヶ国に局在していることで、輸出国の独占性が高くなってしまふことで、価格や供給量の急激な変動が危惧される金属が該当する。最も顕著な例として、2010 年末から 2011 年にかけて報道された中国からの希土類金属(レアアース)資源の価格高騰、輸出量の削減等が記憶に新しい。

以上に示したとおり、存在量が希少である金属はもちろん、鉱石への濃縮度や精錬における課題が存在している金属もレアメタルに該当している。

次節においては、これらレアメタルの各種産業および日常生活における用途をまとめる。

1-2-2. レアメタルの用途

前節で示したレアメタルは微量の添加で電子材料や工業製品の性能を左右するほど重要な金属が多い。以下に各種産業で用いられているレアメタルを挙げる [1-4]。電子部品、ロボット産業、自動車・航空機産業、さらには原子力産業から診断装置等のライフサイエンス産業まで、いたるところでレアメタルが使われていることが分かる。

① 電子材料用レアメタル

- 半導体 (In, Ge, Ga, As 等)
- 磁性材料 (Nd, Dy, Sm, Co 等)
- 各種電子材料 (In, Ta, Li, Ba, Sr 等)

<応用例> パソコン、タブレット、スマートフォン、リチウムイオン電池、太陽電池

② 合金用レアメタル

- 工具用特殊合金 (W, Co, Ta, Sc 等)
- 鉄鋼添加用 (V, Cr, Mo, Nb, Ni, Ti, Sc 等)

<応用例> 各種建築材料、メッキ材料、自転車のフレーム、金属バット

③ 航空・宇宙材料用レアメタル

- 航空機材料 (Ti, Ni 基超合金 (Ni, V), 希土類金属, 白金族 (Pt, Rh, Pd), Al-Sc 合金)

<応用例> 飛行機、人工衛星、および宇宙ステーション等の機体材料

④ 自動車用レアメタル

- 合金添加元素 (Mo, V, Nb, Ti 等)
- 磁石材料 (Nd, Dy, Sm, Co, Pr, Tb 等)
- 触媒 (Pt, Pd, Rh 等)

<応用例> 自動車の車体、ハイブリッド自動車のモーター、燃料電池、排ガス浄化装置

⑤ 原子力レアメタル

- 原子炉用材料 (Zr, Hf 等)
- 放射性廃棄物 (Sc, 白金族 等)

<応用例> 原子力発電所

⑥ 医療・生体用レアメタル、その他

- 生体材料 (Ti, Nb, Ta, Pd 等)
- 医薬品・健康食品 (Pt, Co 等)

<応用例> 人工骨、抗癌剤、サプリメント

したがって、レアメタル資源を安定して確保することは非常に重要な課題である。そうした問題を解決するために日本では様々な取り組みが行われている。詳細を次節に示す。

1-2-3. レアメタル供給体制とその課題

今後のレアメタルの安定供給のために4種の方法 [1-4] が挙げられ、それぞれ研究が盛んとなっている。以下に示す。

① 未知の鉱床の探索 (レアメタル資源の新規確保)

地表に存在、もしくは露出している鉱床に関しては、すべて発見されたと言っても過言ではないが、地下や海底に眠る鉱床には未知な部分も多く、現在においても探索が行われている。東京大学および独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC)らの探索により2011年、大野らが太平洋上の新たなレアアース鉱床の発見を報告した。今後のさらなる探索および展開が注目される [5]。

② 計画的な備蓄

日本においては、JOGMECが中心となって、主要なレアメタルの備蓄を行っている。1983年にはニッケル (Ni)、クロム (Cr)、タングステン (W)、コバルト (Co)、モリブデン (Mo)、マンガン (Mn)、バナジウム (V)の7種が、当時の鉄鋼業の重要レアメタルとして、また2009年には、半導体等ハイテク産業を支えるインジウム (In)、およびガリウム (Ga)の2種類が加わり、計9金属が備蓄対象として指定され、これら“備蓄レアメタル”の備蓄が始まっている [1-2]。

③ 代替材料の開発・レアメタル使用量の低減

レアメタル使用量を削減した新規の技術開発や、より資源リスクの少ない金属を用いた代替材料の開発が該当する [3,6-8]。リチウムイオン電池の電極材料として用いられるリチウム (Li)をナトリウム (Na)に代替することで、Naをベースとした電極材料を用いたナトリウムイオン電池の研究 [6]や、有機合成において白金 (Pt)触媒やパラジウム (Pd)触媒の代替触媒として、ヨウ素 (I)をベースとした超原子価ヨウ素反応剤を用いた系 [7]の研究等が、近年盛んとなっている。

④ 回収・リサイクル (分離回収技術の開発)

日本は既に述べた通り、レアメタル鉱物資源を自国でまかなえない。しかし、日本には大量の自動車廃棄物、工場からのスクラップ、使用済み電化・電子製品といった工業廃棄物中には、多種かつ大量のレアメタルが含有している。これらは“都市鉱山”とも呼ばれ、精錬技術を駆使したリサイクル技術が確立すると、再生可能な無尽蔵な埋蔵量を持ったレアメタル資源を獲得することが可能となる。日本においては、家電

リサイクル法 (特定家庭用機器再商品化法)が 2001 年に施行され、経済産業省・環境省主導で、テレビ・冷蔵庫・洗濯機・エアコンの回収が行われており、近年においては、さらに、リサイクルの関心が高まっている [9]。以上のように、リサイクル対象品目を集める方策については整備され、広く行われつつあり、廃棄家電・廃棄自動車といった“都市鉱山”は、近年、日本における新たな金属資源 (二次資源)として期待されているが、今後、こうした都市鉱山からのレアメタルの高効率な分離回収法の研究がますます求められている。

以上のように、レアメタルの安定供給に向けて、様々な方策がとられ、研究も盛んに行われている。国が主導する 4 方策の中でも、特に、④の“分離回収技術の開発”は、目的のレアメタルを高効率に分離するという点で、①~③の方策とも大きく関連しているため、一次資源(天然鉱物資源)および二次資源(都市鉱山リサイクル等)から、目的のレアメタルを高効率に分離する技術の開発は非常に重要である。

本研究では、その中でも金属精錬の分野で培われてきた溶媒抽出法に着目した。次節にて溶媒抽出法の概要を示す。

1-3. 溶媒抽出法による金属の分離回収技術

1-3-1. 溶媒抽出法

金属の湿式分離法には、溶媒抽出、イオン交換法ならびに沈殿法 (溶解-還元分離法や溶解-沈殿分離法) がある。

沈殿法は、古くから用いられている手法であるが、原料から金属を酸またはアルカリ溶液で浸出したあと、溶解度の低い塩として沈殿させることにより精製を行う方法である。しかし、一回の操作では、目的の純度まで精製できないことから、多くのバッチ操作による繰り返し操作が必要となってしまう [10-12]。

イオン交換法は、比較的低濃度の金属溶液からの分離回収法として用いられる。処理容量が小さく時間を要するが、金属の高純度化のために溶媒抽出と併用して用いられることが多い [10-12]。

溶媒抽出法は、金属精錬の分野ではすでに確立した技術であり、他に放射性廃棄物からのウラン(U)の回収を目的として、20 世紀の原子力産業の発展とともに発展してきた。目的金属を、高濃度かつ大量に、しかも短時間で回収可能であることから、湿式精錬では最も広く用いられている。

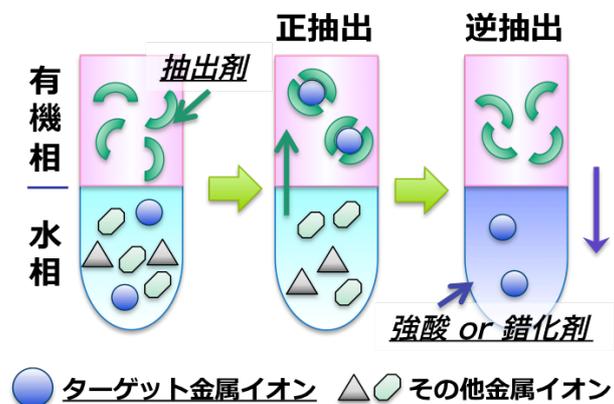


Figure 1-2. 溶媒抽出法の概念図

Figure 1-2 に概念図を示すように、金属イオンが溶解した水相と抽出剤を溶解させた有機相を接触させると、金属イオンは、抽出剤と錯体などを形成して、有機相中へ抽出される。さらに、有機相中に抽出された金属イオンは、酸や錯化剤を用いて、再び新しい水相に逆抽出することにより、濃縮回収を行う。このプロセスにおいて、目的金属に高選択的な抽出剤を用いることにより、効率的な金属の分離が可能となる。

1-3-2. 溶媒抽出法の近年の展開

20世紀の工業発展を支えてきた溶媒抽出法は、今後も重要な金属分離法として技術開発が進むと考えられる。科学技術の発展とともに増え続けるレアメタルの需要に対し、新たな資源開発が進められているからである。

分離のターゲットの一つとして、使用済み工業製品いわゆる都市鉱山からのリサイクルが挙げられる。この場合も天然資源と同様の製錬技術が利用できるが、原料が多種多様でコストがかかることから、さらに高効率な抽出技術の開発が求められる。

また、深海底に存在する金属資源も分離のターゲットとなる [5,13]。Cu、Ni、Co を多く含むマンガン団塊 (Mn 団塊)や、Co を高濃度(1%以上)含む“コバルトリッチクラスト (Co リッチなマンガン鉱床 (Mn 鉱床))” [13]の他、近年、レアアースを多く含む海底泥が、太平洋の深海や日本近海に存在することが報告され、開発が検討されている [5]。

こうした金属の一次資源、および二次資源に関しては、レアメタルの高度な分離回収技術が開発されれば、安定したレアメタルの供給源となる可能性を秘めている。さらに、2011年の震災による原子力発電所からの放射性物質の流出に対しても、溶媒抽出技術を基礎とする分離技術は、その収拾に大いに貢献できる可能性を有している。

そうした中、溶媒抽出法においては、分離効率を決定する大きな要素として、金属イオンを認識する抽出剤の性能が挙げられ、使用する抽出剤によって分離回収の効率およびプロセスの成否が決まるとも言える [10-12,14]。

しかし、上述の新たな金属資源、および従来から用いられてきた天然鉱石資源に対して、従来の工業用抽出剤では、分離が難しい場合も多く、より目的レアメタルに高選択的かつ抽出能の高い抽出剤の分子設計および開発が求められている。

次節では、工業用抽出剤の現状と最近の抽出剤の開発動向と問題について簡単に触れ、今後の抽出剤開発の方針についてまとめる。

1-4. 従来の工業用抽出剤

1-4-1. 工業用の酸性抽出剤

古くから、工業用抽出剤の開発は数多く行われてきたが [14]、大きく分類すると中性抽出剤と酸性抽出剤に分けられる。一般に金属陽イオン (金属カチオン) の抽出には、抽出の度合いを酸濃度でコントロールできる、つまりプロトン濃度で抽出をコントロールする、プロトン解離性の抽出剤 (酸性抽出剤) が用いられる。代表例として、Versatic 10 (2-methyl-2-ethylheptanoic acid) に代表されるカルボン酸系抽出剤、および D2EHPA (di(2-ethylhexyl)-phosphoric acid) 等に代表されるリン酸系抽出剤が挙げられる。また貴金属には、ソフトドナーを有する Cyanex 301 (bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid) 等のチオリン酸系抽出剤が用いられる。これらの抽出剤の特徴を通じて、抽出剤の選択および分子設計における重要な要素である pK_a (酸解離定数) および HSAB 則 (Hard and Soft Acids and Bases principle) について述べる。

1-4-2. 酸性抽出剤の酸解離定数(pK_a)

カルボン酸系の工業用抽出剤の代表例がモノカルボン酸である Versatic 10 (Figure 1-3) [14,15] であり、 Tl^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Fe^{3+} 等への高い選択性が報告されている [15]。しかし、この抽出剤は pK_a が中性領域 ($pK_a=7.33$ [15]) であり、プロトン解離が酸性領域では起こりにくいいため、金属抽出に高い pH を要するため、金属の“抽出能”が低い。従って、近年においては、Versatic 10 は他の抽出剤と協同で用いることで、抽出能を向上させたり、特異的な分離能を示す“協同効果”が研究の中心となっている。代表例として、J.S. Preston らにより Versatic 10 とトリアルキルホスフィンスルフィドの協同効果により、 Cd^{3+} の Zn^{2+} および Ni^{2+} を高効率に分離した報告 [16,17] や、C.Y. Cheng らにより、Versatic 10 とオキシム系抽出剤の協同効果により Ni^{2+} を Co^{2+} から分離した報告 [18] が挙げられる。

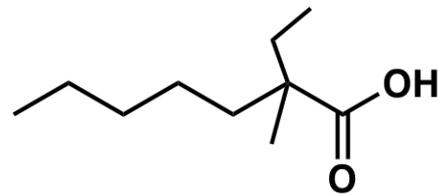


Figure 1-3. カルボン酸系抽出剤
Versatic 10

一方、リン酸系抽出剤 [19] は、カルボン酸系の抽出剤と比較して pK_a が低く、工業的にも非常によく用いられている抽出剤群である。

リン酸である D2EHPA (Figure 1-4(a))、ホスホン酸 PC-88A (2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, Figure 1-4(b))、およびホスフィン酸 Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid, Figure 1-4(c)) が広く用いられている。

Figure 1-4 に示したリン酸系抽出剤は、エステルの数により、それぞれ pK_a が異なっており、D2EHPA (pK_a 3.01)、PC-88A (pK_a 4.21)、Cyanex 272 (pK_a 5.22) の順で pK_a が低くなっている [18]。これらリン酸系抽出剤同士は、金属選択性の違いは少ないが、この pK_a の違いにより、抽出 pH が異なっているため抽出能が異なっている [14,18,19]。

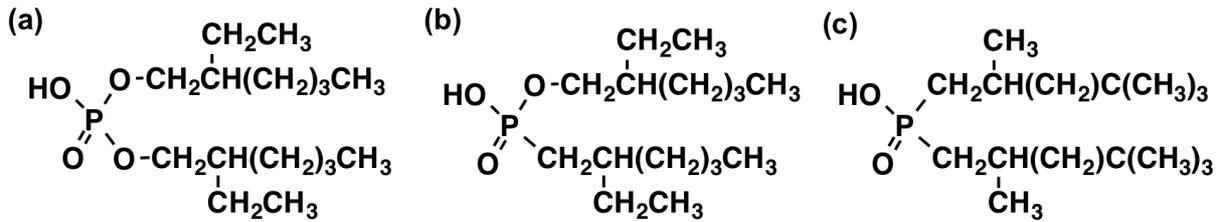


Figure 1-4. リン酸系抽出剤の構造

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

以上に示したように酸性抽出剤においては、 pK_a の違いが大きく抽出能に影響を与えている。

1-4-3. HSAB 則

抽出剤の選択および分子設計において、HSAB 則 [20-22] を一つの指標として用いることは、金属選択性の予測をする上で重要である。

HSAB 則 (Hard and Soft Acids and Bases principle) は R.G. Pearson により提唱された概念であり、金属イオン(アクセプター)を硬い酸 (hard acids)、軟らかい酸 (soft acids)、中間に属するもの (border acid) に分類し、また、配位原子 (ドナー) を硬い塩基 (hard bases)、軟らかい塩基 (soft bases)、中間に属するもの (border base) に分類している。一例を **Table 1-1** に示す。

Table1-1. HSAB 則の例 [20-22]

| | |
|--|--|
| Acid | |
| Hard Acid : $\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{UO}^{2+}$ | |
| Border Acid : $\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Rh}^{3+}, \text{Ir}^{3+}$ | |
| Soft Acid : $\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Tl}^+, \text{Hg}^+, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pt}^{4+}, \text{TI}^{3+}$ | |
| Base | |
| * R = Alkyl or Aryl group | |
| Hard Base : $\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-; \text{ROH}, \text{RO}^-, \text{R}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{N}_2\text{H}_4$ | |
| Border Base : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{N}_3^-, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-, \text{SO}_3^{2-}, \text{N}_2$ | |
| Soft Base : $\text{R}_2\text{S}, \text{RSH}, \text{RS}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{R}_3\text{P}, \text{R}_3\text{As}, (\text{RO})_3\text{P}, \text{CN}^-, \text{RNC}, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6, \text{H}^-, \text{R}^-$ | |
| $\left(\begin{array}{cc} \text{Hard base} & \text{Soft base} \\ \text{Oxygen} & > \text{Nitrogen} > \text{Sulfur} \end{array} \right)$ | |

硬い酸塩基の一般的特徴は、中心原子が小さく、電気陰性度が大きく、分極率が小さく、高い電荷密度を有していることであり、一方、軟らかい酸塩基は逆の性質、つまり、大きな中心原子、小さな電気陰性度、高分極率、低い電荷密度を有しているものを言う。

その結果、“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 則を踏まえ、特異的な金属選択性を有する抽出剤の分子設計をする上では、特に、酸素ドナー (O ドナー)、窒素ドナー (N ドナー)、硫黄ドナー (S ドナー)、そしてそれらを組み合わせた (二座や三座配位子)構造が広く用いられる。

特に軟らかい塩基として知られる S ドナーを有した抽出剤である、チオリン酸 Cyanex 301 (Figure 1-5(a))、およびモノチオリン酸 Cyanex 302 (bis(2,4,4-trimethylpentyl)-thiophosphinic acid, Figure 1-5(b))を用いて、1990 年代以降、 Co^{2+} の Ni^{2+} からの分離 [23]、軟らかい酸の代表例であるパラジウムや白金の回収 [24]といった報告がなされた。

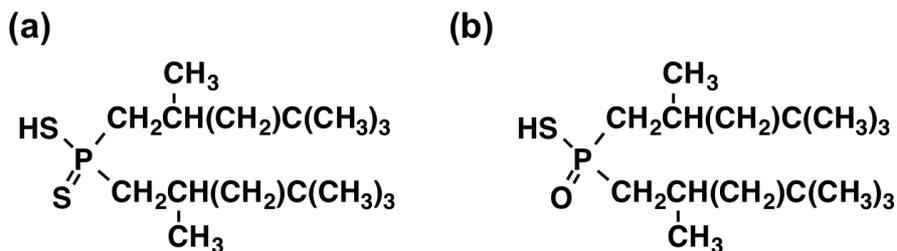


Figure 1-5. チオリン酸系抽出剤の構造

(a) Cyanex 301, (b) Cyanex 302

ソフトドナーとして広く研究がなされ、カルボン酸系、リン酸系抽出剤と異なる、特異的な金属選択性を発現する硫黄原子を有する抽出剤であるが、硫黄原子が酸化されやすく化学的安定性の問題 [25]や後述の二次廃棄物の問題といった、長期利用における性能劣化の面や、環境的な側面での課題が存在する。

溶媒抽出においては、有機溶媒への溶解性向上のために導入する長いアルキル基の影響、サイズ認識効果、キレート効果、立体障害など、他にも金属選択性に関して、様々なファクターが関わってくるため、HSAB 則に完全に合致した金属選択性が得られないこともあるが、抽出剤の選択および分子設計において、HSAB 則は一助となる知見である。

1-5. 新規抽出剤の分子設計と環境面でのプロセス改良

1-5-1. 抽出剤の分子設計に関して

前節において、古くから、工業用抽出剤の開発は数多く行われてきたが、現在においても難分離系の金属の組み合わせは数多く存在している。では実際に、新規の抽出剤を分子設計していく上で、どういった点が重要になるかを本節では考察する。抽出剤を新規に分子設計していく中で、工業用抽出剤に求められるポイントを以下に示す [26,27]。

- 対象金属に対する高い選択性
- 速い抽出速度
- 抽出反応が可逆的であり、逆抽出が容易なこと
- 抽出剤および金属錯体の有機溶剤への高い溶解性(高い抽出容量)
- 化学的に安定であり、長期間の連続使用が可能であること
- 抽出剤のロスを少なくするために、水に難溶性であること
- エマルションを形成せずに分相性が良好なこと
- 毒性がなく、安価なこと

以上のように、工業応用可能な抽出剤の開発は多くの要件を満たす必要がある。次節では、特に金属選択性に重点を置いた抽出剤の開発について述べる。

1-5-2. 分子認識試薬を用いた抽出

1981年、C.D. Gutscheらにより1 stepでの大量合成が報告 [28]されて以来、カリックスアレーンによる分子認識の研究は広く研究され、金属イオンの抽出の分野でも盛んに研究がなされてきた [29,30]。カリックスアレーンに関して、カルボン酸やリン酸を導入した誘導体など工業用抽出剤構造を導入したカリックスアレーンの開発も盛んに行われている (Figure 1-6)。

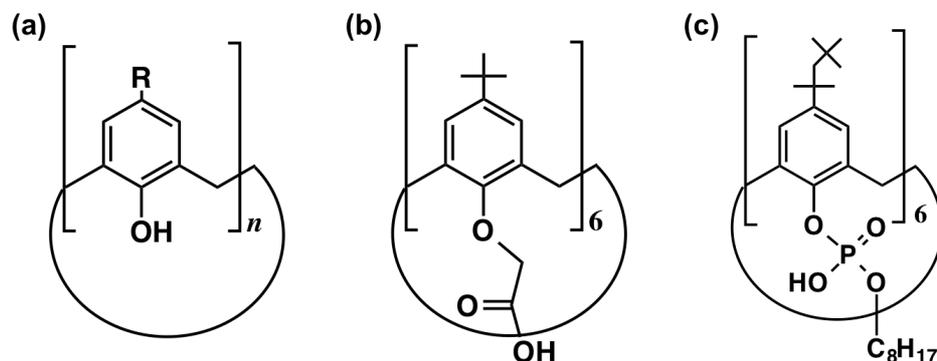


Figure 1-6. カリックスアレーン誘導体の溶媒抽出への応用

- (a) カリックスアレーン [28], (b) カルボン酸構造を導入したカリックス[6]アレーン誘導体 [31], (c) リン酸構造を導入したカリックス[6]アレーン誘導体 [37]

例えば、カルボン酸構造を導入した例としては、S. Shinkai らにより、カリックス[6]アレーンのカルボン酸誘導体 (Figure 1-6(b))を用いたウラニルイオン(UO_2^{2+})の抽出 [31-34] や R. Ludwig らにより、環員数が 5~7 の 3 種の *p-t*-ブチルカリックスアレーン酢酸誘導体によるランタノイドの抽出 [35] が報告されている。また、リン酸構造を導入した例としては、K. Ohto らにより、ホスホン酸基を導入した *p-t*-オクチルカリックス[4]アレーンによるランタノイドの抽出 [36] や T. Oshima らにより、オクチルリン酸基を導入した *p-t*-オクチルカリックス[6]アレーン(Figure 1-6(c))によるランタノイドの抽出が報告されている [37]。

分子サイズを認識する試薬として、金属イオンの選択的抽出分野においても、大きな役割を担うカリックスアレーン(およびその誘導体)を用いた抽出であるが、実用化で大きな課題となったのが、これら化合物の有機溶媒への低溶解性や合成のコスト面である。K. Ohto らにより、合成した *t*-ブチル、*t*-ペンチル、*t*-オクチルカリックス[4]アレーン四酢酸誘導体を用いた、脂肪族系・芳香族系・ハロゲン系有機溶媒への溶解度の研究 [38]などが報告され、有機溶媒への溶解性の改善に向けての研究もなされている。

合成コストの面は、既述の工業用抽出剤が非常にシンプルなカルボン酸やリン酸構造が多いことから分かるように、カリックスアレーンの場合、合成コストがその数百倍かかるため、実用化の上では非常に重要な課題となっている。

1-5-3. シンプルな構造で特異的な金属選択性を発現する抽出剤の開発

1-5-1 節で示した、抽出剤に求められる条件をすべて満たすような抽出剤の合成は容易ではなく、工業用抽出剤とカリックスアレーン(およびその誘導体)による抽出を比較すれば分かるように、特に“分離性能”と“合成の容易さ”を兼ね備えた新規抽出剤の開発は容易ではない。シンプルな化学構造の中で、いかに特異的な金属選択性を発現するかが大きなポイントとなるからである。

近年においては、三脚状の配位子を有する抽出剤や、三座配位子型の抽出剤の開発に注目が集まっている。従来の工業用抽出剤の多くが、一座もしくは二座配位子型であり、金属抽出分離能が低いため、三脚状や三座配位子型の抽出剤を開発することで特異的な金属選択性やサイズ認識効果が発現可能であると考えられている。以下に例を示す。

1-5-3-1. 三脚型新規抽出剤の開発

配位基を三脚状に配置することで、配位基の集積化やそれに伴うサイズ認識効果により、金属抽出能の向上、および特異的な金属選択性の発現が期待される。K. Ohto らのグループは、三脚状アルキルトリメチロールを抽出剤母体とし、3 つのアルコール性水酸基にフェニル尿素を修飾した

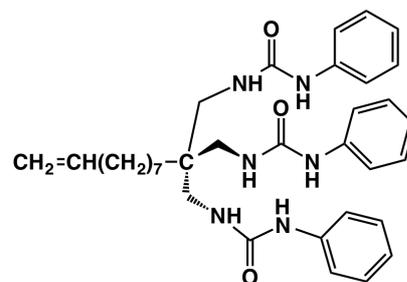


Figure 1-7. 三脚型抽出剤の構造例 [39]

1,1,1-tris(phenylureidomethyl)-9-decene (${}^8\text{Nonenyl}\{3\}\text{CH}_2\text{NHC(O)NHPh}$)を合成し、抽出剤として用いることで、 Pd^{2+} イオンと Ag^+ イオンに対する高い抽出能、および他の貴金属、一般金属に対する高い分離能を有する、三脚状新規抽出剤の開発に成功している (Figure 1-7)[39]。

1-5-3-2. 三座配位子型新規抽出剤(中性抽出剤)の開発

実用的な応用を考える上では、高い抽出選択性とシンプルな構造、およびシンプルな合成ルートが求められる。そうした中、1990年代より、三座配位子型の抽出剤、特にジグリコールアミド(DGA)型抽出剤への関心が高まっている。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いる (Figure 1-8)。また、このDGA中の空間はサイズ認識能を有するとも言われている [40]。1990年、H. Stephanらのグループにより、末端に長鎖アルキル基を有するDGA化合物を用いて、ストロンチウム(Sr^{3+})や希土類金属の抽出が報告された [41]。

その後DGA化合物の研究は盛んとなり、アルキル鎖長の変更により有機溶媒への溶解性や抽出速度に優れたTODGA (N,N,N',N' -tetraoctyl diglycolamide; Figure 1-9(a))[40,42-44]、中央の配位基(エーテル酸素)を硫黄(S)原子に変えることで白金族金属への抽出選択性に優れたTOTDGA (N,N,N',N' -tetraoctyl-3-thiadiglycolamide; Figure 1-9(b)) [45,46]、中央の配位基(エーテル酸素)を窒素(N)原子に変えることで、過テクネチウム酸イオン(TcO_4^+)や過レニウム酸イオン (ReO_4^-)のようなオキソアニオンへの高い選択性を有するMIDOA (methylimino-bis-(N,N -dioctylacetamide); Figure 1-9(c)) [46,47]等の開発が行われ、有機溶媒への溶解性等に関わる長鎖アルキル基や、金属選択性に大きな影響を与える構造中心の元素(HSAB則に基づいたO, N, Sドナー原子)を変化させることで、様々な抽出剤が開発された。

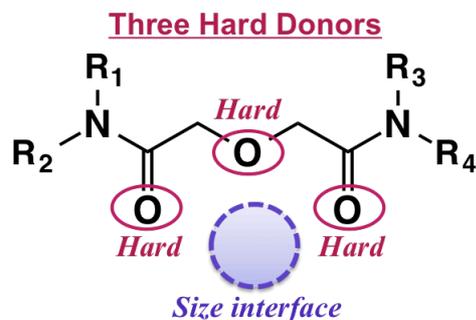


Figure 1-8. DGA化合物の構造式

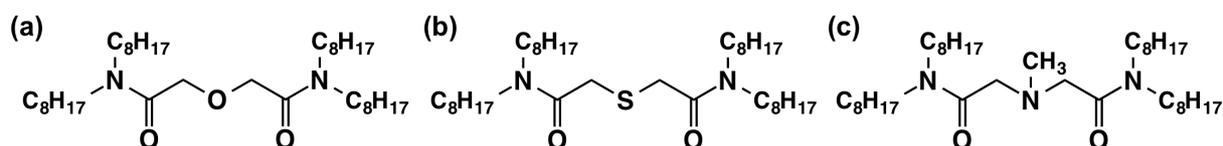


Figure 1-9. 各種DGA誘導体抽出剤の構造 (a) TODGA, (b) TOTDGA, (c) MIDOA

また、H. Narita らは、MIDOA の類似構造である構造の中心にアミンを有している、ジアミド抽出剤 HBMOEAA ((*N-n*-hexyl-bis(*N*-methyl-*N-n*-octylethylamide)amine; **Figure 1-10**)を開発し、白金族金属のなかでも、特に抽出分離の困難なロジウムイオン(Rh^{3+})の抽出に成功している [48]。

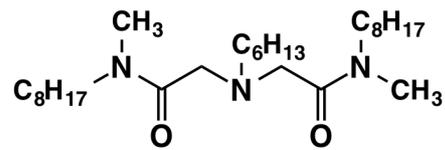


Figure 1-10. Rh^{3+} 抽出剤
HBMOAA

以上のように、DGA の骨格をベースに、各種配位ドナーの選択、および分子設計することで特異的な金属選択性を有する抽出剤の開発が可能であることが示唆された。

1-5-3-3. 三座配位子型新規抽出剤(酸性抽出剤)の開発

1-5-3-2 節に示した DGA 骨格を有する三座配位子型抽出剤は中性抽出剤であるが、近年、三座配位子型の酸性抽出剤の開発も行われている [49-54]。

H. Naganawa と K. Shimojo らのグループにより、DGA 骨格の一部をカルボン酸とした構造を有する DODGAA (*N,N*-dioctyldiglycol amic acid; **Figure 1-11**)の合成が報告された [49-54]。DODGAA は 特異的な金属選択性を有し、プロトン濃度($[\text{H}^+]$)、つまり pH を変化させることで正抽出⇄逆抽出のコントロールが容易に可能な新規抽出剤である。DODGAA を用いることで、重希土類金属選択的な希土類金属内分離 [49-52]、および有害な Pb^{2+} イオンの選択的な抽出 [53]が報告され、その他にも特異的な金属の抽出挙動 [54]が報告された。

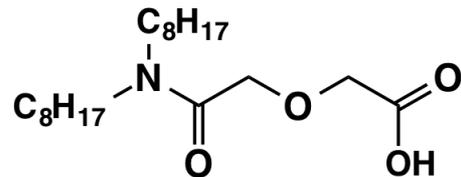


Figure 1-11. DODGAA の構造

1-5-4. CHON 則に基づいた新規抽出剤の開発

H. Naganawa と K. Shimojo らは、DODGAA の報告の際、この抽出剤の特徴の一つに、抽出剤処分時に二次廃棄物が出ない点を挙げている [49,50]。リン原子を有するリン酸系抽出剤や硫黄原子を有する抽出剤は抽出剤処分 (焼却等) 時に二次廃棄物が出てしまう。抽出剤として、抽出剤構造が C 原子、H 原子、N 原子、O 原子のみからなる抽出剤の場合、処分時に二次廃棄物を抑えることができる。

従って、抽出剤構造が C 原子、H 原子、N 原子、O 原子のみから構成された(CHON 則に基づいた)抽出剤で、高い抽出能、および特異的な金属選択性を発現することができれば、グリーンケミストリーの点からも理想的であると報告した [49,50]。

1-5-5. 環境負荷を抑えた溶媒抽出系の構築

近年においては、溶媒抽出法において、新規抽出剤だけでなく、環境負荷の小さい溶媒として注目されるイオン液体を新たな抽出溶媒として用いる研究が盛んとなっており、溶媒抽出法においても、グリーンケミストリーが求められる傾向にある。溶媒抽出の分野では、水相と良好に相分離し、有機溶媒に代わる抽出溶媒として応用するために、イオン液体を構成するアニオンとして、疎水性のアニオン (bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ([Tf₂N]⁻)) アニオンや hexafluorophosphate ([PF₆]⁻) アニオン) を導入したイオン液体 (Figure 1-12) が、主に研究されている。

1999年、S. Dai らの、イオン液体中への DC18C6 を用いて分配した報告 [55] により、注目され、金属抽出分野でのイオン液体の応用研究が展開していった。

2003年 K. Nakashima らは世界で初めて、イオン液体中への希土類金属抽出を報告した [56,57]。また、同時にこの報告においては、従来のイオン液体抽出系では難しかった逆抽出に EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) 等錯化剤を用いることによって成功している。その後、TPEN (*N,N,N',N'*-tetrakis(2-pyridinylmethyl)-1,2-ethanediamine) や CMPO (octylphenyl-*N,N*-diisobutylcarbamoylmethyl)phosphine oxide)、TPEN 等の工業用抽出剤をイオン液体抽出系に適用した例が数多く報告されてきた [58,59]。

その後、抽出剤を組み合わせることで目的金属の抽出性能が大幅に増大する“協同効果”を希土類金属のイオン液体抽出系で発現した例も、2008年 N. Hirayama らにより報告された [60]。2010年代になると、イオン液体を実用化可能なプロセスへの適用を目指して、イオン液体を固定化する研究が報告されるようになった。2010年には F. Kubota らがイオン液体を含浸溶媒として用いた支持液膜法による希土類金属分離 [61,62] を報告している。

このように近年ではイオン液体の溶媒抽出法における研究としては、抽出溶媒としてだけでなく、含浸液膜やポリマー化することによるイオン液体の固定化により、イオン液体の分離媒体としての可能性を広げる研究が広がっている。

溶媒抽出法においても、グリーンケミストリーの概念が求められ、上述のイオン液体抽出系や、本論文第4章で取り上げる液膜分離プロセスなど、環境面に配慮した研究も盛んとなっている。

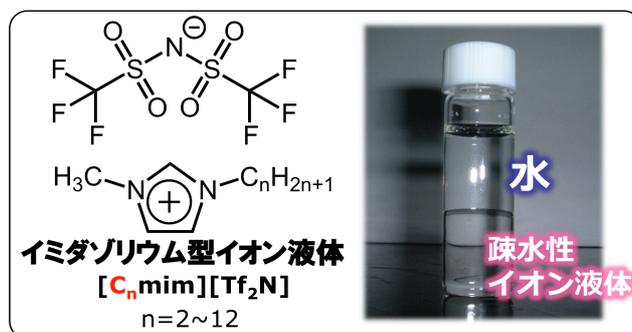


Figure 1-12. 有機溶媒の代替溶媒として注目されるイオン液体の例

1-6. 本研究の目的および本論文の構成

本研究の目的は、レアメタルの資源確保に向けて注目されている分離プロセスである溶媒抽出法において、従来の工業用抽出剤に代わる、レアメタルの高効率分離回収に向けた特異的な金属抽出選択性・抽出能を有する、新規の抽出剤の開発および評価を行うことである。また、溶媒抽出法と比較して環境負荷の小さい膜分離プロセスに、本抽出剤を応用することで、高効率かつ環境負荷の低いレアメタル分離回収システムの構築を目指し、研究を行った。Figure 1-13 に本研究の目的をまとめた。

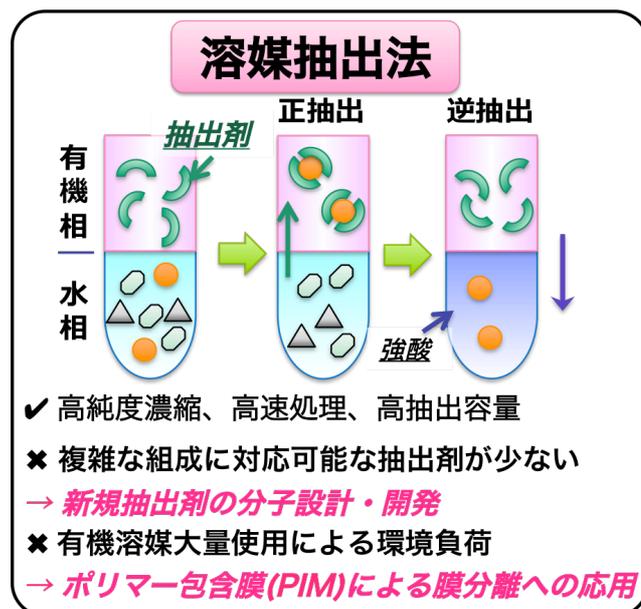


Figure 1-13. 本研究の目的

新規抽出剤の分子設計・合成に関しては、本章でも取り上げた、特異的な金属選択性・抽出能、および合成の容易さを両立可能な三座配位子型の新規抽出剤の開発を行い、従来の工業用抽出剤では分離が困難であった様々なレアメタルの抽出分離を検討した。

膜分離プロセスとしては、溶媒抽出法を応用した液膜分離法の1つであるポリマー包含膜 (PIM)に、開発した新規抽出剤を導入し、新規キャリアとして検討した。

本論文の構成は以下の通りである。

第1章は序論であり、レアメタルおよびその供給体制と課題、金属の分離回収技術、工業用抽出剤、および新規抽出剤に求められる条件を基に新たな抽出剤の分子設計について触れ、近年の研究の展開、および課題に関してまとめた。

第2章では、これまで開発されてきたカルボン酸系やリン酸系の工業用抽出剤、カリックスアレーン等の分子認識試薬、および、近年注目されている三座配位子型の抽出剤の分子設計を参考にし、グリシン (もしくはその誘導体)とアミド基を有する三座配位子型新規抽出剤 (アミド酸型新規抽出剤)である D2EHAG (*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonyl-

methyl]glycine)、および D2EHAS (*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]sarcosine)を合成し、従来の工業用抽出剤では分離が困難であったレアメタルである、ニッケル (Ni^{2+})、およびコバルト (Co^{2+})の、マンガン(Mn^{2+})の分離を検討した。開発した新規抽出剤を用いて、これら金属イオンの抽出平衡の解析を行った。さらに、従来の工業用抽出剤を用いた結果とも比較し、新規抽出剤の性能を評価した。

第3章では、第2章で合成した新規抽出剤 D2EHAG を用いて、各種難分離性のレアメタル群として、希土類金属の一種であるスカンジウム (Sc^{3+})の、その他希土類金属イオン (Y^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} 等)からの分離、および半導体等で広く用いられるレアメタルである、インジウム (In^{3+})およびガリウム (Ga^{3+})の、亜鉛(Zn^{2+})からの分離の検討を行った。第2章同様に、従来の工業用抽出剤との金属選択性・抽出能の比較や抽出平衡式の検討を行った。

第4章では、溶媒抽出法の環境負荷を抑えたプロセスを開発するために、液膜分離法の一つであり、特に、安定性や応用性に優れたポリマー包含膜 (PIM)に着目し、金属イオンキャリアとして、第2~3章で検討を行ってきた新規抽出剤 D2EHAG を PIM に導入した。第2章の溶媒抽出系でも取り上げた Co^{2+} の Mn^{2+} からの分離に関して、新規抽出剤 D2EHAG を包含した PIM を、固相抽出分離剤、および金属分離膜として、溶媒抽出法を応用した新規分離プロセスへの展開を行った。

第5章は結論であり、本論文の総括である。

1-7. 参考文献

- [1] 吉田隆 発行, 「貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成 材料別技術事例・安定供給に向けた取り組み・代替材料開発」, NTS (2007).
- [2] 大久保聡, 日本の成長産業におけるレアメタルの消費構造 -重要素材に関するマテリアルフロー調査- (その1), *JOGMEC 金属資源レポート*, **2011.11**, 63-73 (2011).
- [3] 原田幸明, 河西純一, 「動き出したレアメタル代替戦略」, 日刊工業新聞社 (2010).
- [4] 阿部英樹, 有賀克彦, 岡部徹, 柿本雅明, 竹本真紹, 宝野和博, 細野秀雄, 渡辺寧, 産業の生命線 レアメタルとレアアース, *Newton*, 2011年3月号, 16-53 (2011).
- [5] Y. Kato, K. Fujinaga, K. Nakamura, Y. Takaya, K. Kitamura, J. Ohta, R. Toda, T. Nakashima, H. Iwamori, Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements, *Nature Geosci.*, **4**, 535-539 (2011).
- [6] N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries, *Nature Mater.*, **11**, 512-517 (2012).
- [7] T. Dohi, M. Ito, K. Morimoto, M. Iwata, Y. Kita, Oxidative cross-coupling of arenes induced by single-electron transfer leading to biaryls by use of organoiodine(III)oxidants, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1301-1304 (2008).
- [8] 日本化学会 編, 「CSJ カレントレビュー11 未来を拓く元素戦略 持続可能な社会を実現する化学」, 化学同人 (2013).
- [9] 特定家庭用機器再商品化法 (家電リサイクル法), 平成十年六月五日法律第九十七号, 2001年4月1日施行.
- [10] 田中元治, 赤岩英夫, 「溶媒抽出化学」, 裳華房 (2000).
- [11] 高橋勝六 編著, 「液液抽出を考える」, 分離技術会 (2009).
- [12] 田中和明, 「図解入門 よくわかる最新レアメタルの基本と仕組み」, 秀和システム, (2007).
- [13] G.P. Glasby, J. Li, Z. Sun, “Deep-Sea Nodules and Co-rich Mn Crusts”, *Mar. Georesour. Geotec.*, **33**, 72-78, (2015).
- [14] A.M. Wilson, P.J. Bailey, P.A. Tasker, J.R. Turkington, R.A. Grant, J.B. Love, Solvent extraction: The coordination chemistry behind extractive metallurgy, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 123-134 (2014).
- [15] J.S. Preston, Solvent extraction of metals by carboxylic acids, *Hydrometallurgy*, **14**, 171-188 (1985).
- [16] J.S. Preston, The selective solvent extraction of cadmium by mixtures of carboxylic acids and trialkylphosphine sulphides. Part 1. The origin and scope of the synergistic effect, *Hydrometallurgy*, **36**, 61-78 (1994).

- [17] J.S. Preston, J.H. Patrick, G. Steinbach, The selective solvent extraction of cadmium by mixtures of carboxylic acids and trialkylphosphine sulphides. Part 2. Practical applications in the separation of cadmium from zinc and nickel, *Hydrometallurgy*, **36**, 143-160 (1994).
- [18] C.Y. Cheng, K.R. Barnard, W. Zhang, D.J. Robinson, Synergistic solvent extraction of nickel and cobalt: A review of recent developments, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **29**, 719-754 (2011).
- [19] D.S. Flett, Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 2426-2438 (2005).
- [20] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: Fundamental principles, *J. Chem. Educ.*, **45**, 581-587 (1968).
- [21] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, Part II: Underlying theories, *J. Chem. Educ.*, **45**, 643-648 (1968).
- [22] R.G. Pearson, Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases, *J. Chem. Educ.*, **64**, 561-567 (1987).
- [23] I. Mihaylov, Solvent extractants for nickel and cobalt: New opportunities in aqueous processing, *JOM.*, **55**, 38-42 (2003).
- [24] H. Kasaini, M. Goto, S. Furusaki, Adsorption performance of activated carbon pellets immobilized with organophosphorus extractants and an amine: A case study for the separation of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) ions in chloride media, *Sep. Sci. Technol.*, **36**, 2845-2861 (2001).
- [25] K.C. Sole, J.B. Hiskey, Solvent extraction of copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301, *Hydrometallurgy*, **37**, 129-147 (1995).
- [26] 井上勝利, 中塩文行, 工業的キレート抽出剤 その開発と最近の進歩, *化学工学*, **46**, 164-171 (1982).
- [27] 井上勝利, 中塩文行, 工業用有機リン化合物抽出剤 その開発と最近の進歩, *化学工学*, **46**, 700-706 (1982).
- [28] C.D. Gutsche, B. Dhawan, K.H. No, R. Muthukrishnan, Calixarenes. 4. The synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from *p*-tert-butylphenol, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3782-3792 (1981).
- [29] F. Arnaud-Neu, Solution chemistry of lanthanide macrocyclic complexes, *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 235-241 (1994).
- [30] R. Ludwig, Calixarenes in analytical and separation chemistry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367**, 103-128 (2000).
- [31] S. Shinkai, Y. Shiramama, H. Satoh, O. Manabe, T. Arimura, K. Fujimoto, T. Matsuda, Selective extraction and transport of UO_2^{2+} with calixarene-based uranophiles, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1167-1171 (1989).

- [32] S. Shinkai, H. Koreishi, K. Ueda, T. Arimura, O. Manabe, Molecular design of calixarene-based uranophiles which exhibit remarkably high stability and selectivity, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6371-6376 (1987).
- [33] S. Shinkai, H. Koreishi, K. Ueda, O. Manabe, A new hexacarboxylate uranophile derived from calix[6]arene, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 233-234 (1986).
- [34] K. Araki, N. Hahimoto, H. Otsuka, T. Nagasaki, S. Shinkai, Molecular design of a Calix[6]arene-based super-uranophile with C₃ symmetry - High UO₂²⁺ selectivity in solvent-extraction, *Chem. Lett.*, 829-832 (1993).
- [35] R. Ludwig, D. Lentz, T.K.D. Nguyen, Trivalent lanthanide and actinide extraction by calixarenes with different ring sizes and different molecular flexibility, *Radiochim. Acta.*, **88**, 335-343 (2000).
- [36] K. Ohto, H. Ota, K. Inoue, Solvent extraction of rare earths with a calix[4]arene compound containing phosphonate groups introduced to the upper rim, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **4**, 167-182 (1997).
- [37] T. Oshima, T. Yamamoto, K. Ohto, M. Goto, F. Nakashio, S. Furusaki, A calixarene-based phosphoric acid extractant for rare earth separation, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **8**, 194-204 (2001).
- [38] K. Ohto, H. Tanaka, H. Ishibashi, K. Inoue, Solubility in organic diluents and extraction behavior of calix[4]arene carboxylates with different alkyl chains, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **17**, 1309-1325 (1999).
- [39] Y. Ueda, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, Solvent extraction behavior of divalent palladium ion with phenylurea derivative of trident molecule, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **21**, 9-19 (2014).
- [40] Y. Sasaki, T. Masaki, M. Saeki, Size selective extraction of *N,N,N',N'*-tetraoctyldiglycol amide and the structure of its divalent metal complex, *Chem. Lett.*, **36**, 488-489 (2007).
- [41] H. Stephan, K. Gloe, J. Beger, P. Muehl, Liquid-liquid extraction of strontium with amido podands, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **9**, 435-458 (1991).
- [42] 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).
- [43] S.A. Ansari, P.N. Pathak, V.K. Manchanda, M. Husain, A.K. Prasad, V.S. Parmar, *N,N,N',N'*-Tetraoctyl diglycolamide (TODGA): A promising extractant for actinide-partitioning from high-level waste (HLW), *Solvent Extr. Ion Exch.*, **23**, 463-479 (2005).
- [44] S.A. Ansari, P. Pathak, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda, Chemistry of diglycolamides: Promising extractants for actinide partitioning, *Chem. Rev.*, **112**, 1751-1772 (2012).

- [45] H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, T. Abe, Rapid separation of palladium(II) from platinum(IV) in hydrochloric acid solution with thiodiglycolamide, *Chem. Lett.*, **33**, 1144-1145 (2004).
- [46] Y. Sasaki, Y. Kitatsuji, Y. Sugo, Y. Tsubata, T. Kimura, Y. Morita, Actinides extractability trends for multidentate diamides and phosphine oxides, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **19**, 51-61 (2012).
- [47] Y. Sasaki, M. Ozawa, T. Kimura, K. Ohashi, 2,2'-(methylimino)bis(N,N-dioctylacetamide) (MIDOA), a new tridentate extractant for technetium(VII), rhenium(VII), palladium(II), and plutonium(IV), *Solvent Extr. Ion Exch.*, **27**, 378-394 (2009).
- [48] H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, The first effective extractant for trivalent rhodium in hydrochloric acid solution, *Chem. Commun.*, 5921-5923, (2008).
- [49] 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).
- [50] 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).
- [51] F. Kubota, Y. Shimobori, Y. Baba, Y. Koyanagi, K. Shimojo, N. Kamiya, M. Goto, Application of ionic liquids to extraction separation of rare earth metals with an effective diglycol amic acid extractant, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **44**, 307-312 (2011).
- [52] K. Shimojo, N. Aoyagi, T. Saito, H. Okamura, F. Kubota, M. Goto, H. Naganawa, Highly efficient extraction separation of lanthanides using a diglycolamic acid extractant, *Anal. Sci.*, **30**, 263-269 (2014).
- [53] K. Shimojo, A. Nakai, H. Okamura, A. Ohashi, H. Naganawa, Extraction behavior and selective separation of lead(II) using *N,N*-dioctyldiglycol amic acid, *Anal. Sci.*, **29**, 147-150 (2013).
- [54] K. Shimojo, A. Nakai, H. Okamura, T. Saito, A. Ohashi, H. Naganawa, Comprehensive extraction study using *N,N*-dioctyldiglycolamic acid, *Anal. Sci.*, **30**, 513-517 (2014).
- [55] S. Dai, Y. Ju, C. Barnes, Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1201-1202 (1999).
- [56] K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto, Ionic liquids as a novel solvent for lanthanide extraction, *Anal. Sci.*, **19**, 1097-1098 (2003).
- [57] K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto, Feasibility of ionic liquids as alternative separation media for industrial solvent extraction processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4368-4372 (2005).

- [58] N. Hirayama, Chelate extraction of metals into ionic liquids, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **18**, 1-14 (2011).
- [59] F. Kubota, Y. Baba, M. Goto, Application of ionic liquids for the separation of rare earth metals, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **19**, 17-28 (2012).
- [60] N. Hirayama, H. Okamura, K. Kidani, H. Imura, Ionic liquid synergistic cation-exchange system for the selective extraction of lanthanum(III) using 2-thenoyltrifluoroacetone and 18-crown-6, *Anal. Sci.*, **24**, 697-699 (2008).
- [61] F. Kubota, Y. Shimobori, Y. Koyanagi, K. Shimojo, N. Kamiya, M. Goto, Uphill Transport of Rare-Earth Metals through a Highly Stable Supported Liquid Membrane Based on an Ionic Liquid, *Anal. Sci.*, **26**, 289-290 (2010).
- [62] Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Selective recovery of dysprosium and neodymium ions by a supported liquid membrane based on ionic liquids, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **18**, 193-198 (2011).

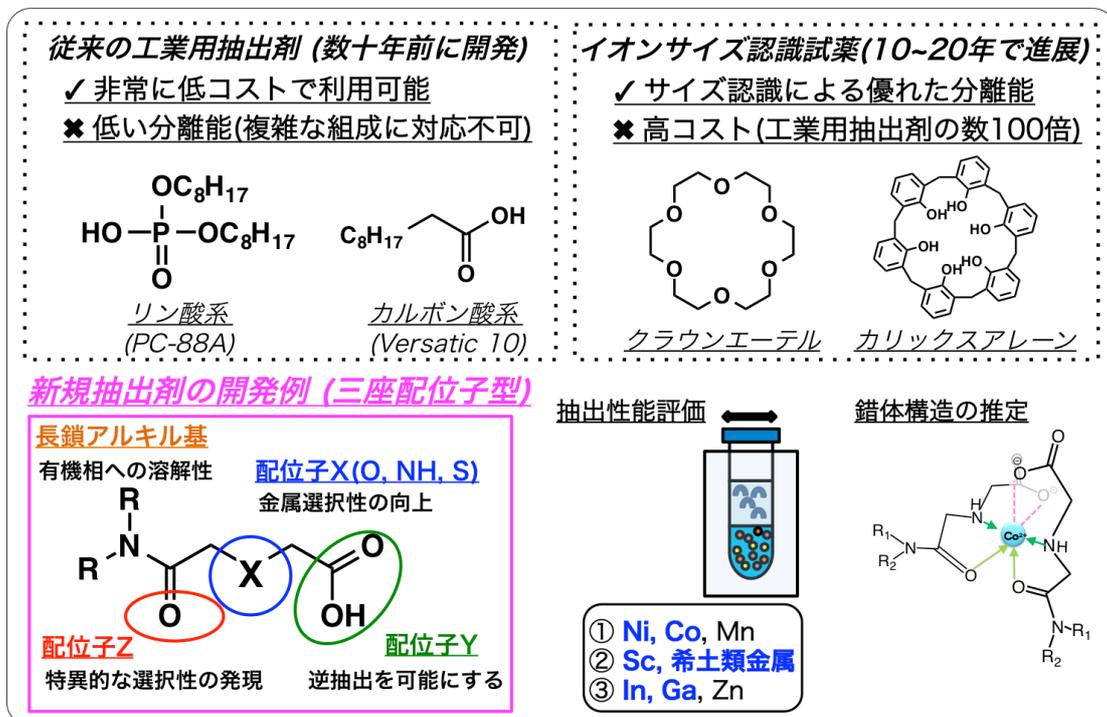
第 2 章

新規アミド酸型抽出剤 D2EHAG の合成と マンガンからのニッケル・コバルト分離回収への応用

2-1. 緒言

第 1 章で示したように、レアメタルの安定確保のために、新たな資源開発と使用済み製品からのリサイクルに関心が高まっている。しかし、現在用いられている工業用抽出剤の開発は古く、新たな資源に対応可能な金属抽出・分離能を有していない場合も多い。たとえば、最近のリチウムイオン電池には、ニッケル (Ni^{2+})とコバルト(Co^{2+})のほかマンガン(Mn^{2+})が含まれている。天然資源には Mn を多く含むものが多く、その中から Co をはじめとする微量のレアメタルを分離回収しなければならないが、従来の抽出剤では分離に労力を要する。本章では、新規抽出剤の開発を行い、 Ni^{2+} および Co^{2+} の Mn^{2+} からの分離回収を検討することによって抽出剤の分子設計の指針を得るとともに、抽出剤実用化の可能性を探索した。

レアメタル高選択的で、かつ実用化可能である抽出剤の分子設計指針および本研究の戦略を **Figure 2-1** に示す。従来の工業用抽出剤の多くが、リン酸やモノカルボン酸と言った一座もしくは二座配位子型であり、特異的な金属選択性の発現が困難である。一方、クラウンエーテルやカリックスアレーン等のイオンサイズを認識する包接化合物は、イオンサイズ認識能による特異的な金属選択性を発現可能であるが、合成法および合成コストが工業用抽出剤の 100 倍以上となり、実用化は困難である。



そこで、本章ではこれらの抽出剤の特長を取り入れることのできる三座配位子型の抽出剤に着目し、HSAB 則や金属イオンサイズ認識能を考慮して、特異的な金属抽出能発現のための分子設計を行い、分離の難しい金属である、 Ni^{2+} および Co^{2+} を Mn^{2+} から分離する系に関して、検討を行った。

2-1-1. ニッケルおよびコバルト資源

分離対象として選択した金属はニッケル(Ni)とコバルト(Co)である。Ni と Co は、携帯電話、ノートパソコン等に使用されているリチウムイオン電池、ニッケル水素電池等 [1-3] に用いられており、備蓄レアメタルにも指定されている。その重要性は高く、日常生活において、幅広く用いられているレアメタルである。さらには、ハイブリッド自動車向けのニッケル水素電池に使われており、低排出ガス車がますます普及していくと考えられる今後において、確実に需要が大きくなるレアメタルと考えられている。従って、これらの使用済み機器が二次資源として注目されている。

また、現在開発中の海底資源である、マンガン団塊 [4,5]やコバルトリッチクラスト [4,5]にも含まれており、新たな Ni および Co 資源として着目されている。

しかし、一次資源および二次資源共に、多くの場合、マンガン(Mn)が共存しており、より価値が高く、希少である Ni および Co を選択的に抽出分離することは大変重要である。一次資源および二次資源から Ni および Co を得るには、Mn からの選択分離が必要である。

2-1-2. マンガンからのコバルト分離

溶媒抽出法において、 Ni^{2+} および Co^{2+} と金属資源中で共存している亜鉛 (Zn^{2+})、マグネシウム (Mg^{2+})、およびカルシウム (Ca^{2+})といった不純物金属との分離は複数報告されている [6-10]。しかし、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} の分離はその化学的性質の類似性より、相互分離が難しく、特に、 Co^{2+} と Mn^{2+} の分離が大きな課題となっている [11,12]。

工業用抽出剤の代表例としてあげられるリン酸系抽出剤 D2EHPA は、 Mn^{2+} が先に低 pH 側で抽出する [13]、このように多くの工業用抽出剤において Mn^{2+} に対して、より親和性を示す例が見られる。多くの電池類をはじめとした、電化製品には Ni, Co \ll Mn の割合で同時に存在している状態であるため、含有率が低く、希少である Ni^{2+} および Co^{2+} に高選択性を示す抽出剤が求められる [11,12]。つまり、D2EHPA をはじめとして工業用抽出剤では多量の Mn^{2+} から微量レアメタルを回収するのは困難であった。

工業用抽出剤で Co^{2+} の優れた抽出能を有する抽出剤としては、チオリン酸系抽出剤の Cyanex 301 を用いた例 [14,15]が挙げられる。 Mn^{2+} に対して非常に Co^{2+} の抽出能が大きいことが分かっている。しかし、最も重要な課題として、 Co^{2+} の抽出能力が高過ぎる、すなわち抽出 pH が低過ぎる点が挙げられる。pH 0 より酸性度が高い領域 (1 mol/L 以上の酸濃

度領域)で Co^{2+} の抽出が起こるため、水相への逆抽出が非常に困難となる。さらには、硫黄が含まれた抽出剤は酸化の影響を受けやすく安定性が低く、また近年、工業的にもグリーンケミストリーが求められている点から、硫黄原子が含まれる抽出剤が避けられる傾向にある。他の硫黄原子を含むチオリン酸系抽出剤 Cyanex 302 [16]、および ZENECA DS 6001 [16] を用いた場合においても同様にこれらの課題が存在している。

工業用抽出剤の多くにおいて、 Co^{2+} の Mn^{2+} からの分離が困難であるが、最近、2種類以上の抽出剤を用いた混合溶媒により、 Co^{2+} - Mn^{2+} 間の分離を実現した例が報告されている。Versatic 10 (Figure 2-2(a)) と、ヒドロキシオキシム系抽出剤 LIX 63 (5,8-diethyl-7-hydroxy-dodecan-6-oxime)(Figure 2-2(b)) を適度な割合で混合することにより、 Co^{2+} の Mn^{2+} に対する選択抽出が実現している [17]。

こうした例を筆頭に、 Co^{2+} - Mn^{2+} 間の分離に向け、複数の抽出剤の組み合わせによる“協同効果”を用いた研究が行われてきたが、これらにおいても溶媒の劣化など、いくつかの問題点が挙げられている [18]。

以上、 Co^{2+} - Mn^{2+} 間の分離を溶媒抽出法により行った既往の報告を Table 2-1 にまとめる。

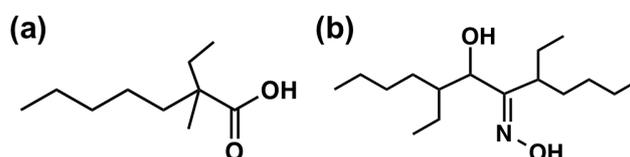


Figure 2-2. Co-Mn の分離に協同効果を発現する工業用抽出剤(a) Versatic 10, (b) LIX63

Table 2-1. Co-Mn の抽出分離に関する研究

| 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 | 14, 15 |
| 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 | | |

以上のように、 Co^{2+} - Mn^{2+} の抽出分離を実現した報告例はあるが、いずれの場合も工業的に用いるには課題が存在している。 Co^{2+} - Mn^{2+} の分離回収に実用化可能な抽出剤には、 Co^{2+} が pH 酸性領域、特に pH 1-4 付近で抽出し、かつ Mn^{2+} より Co^{2+} に高い選択性を示すことが求められ、後に示す分離係数 β が高いほど効率的な分離が望めることになる。また環境に配慮して、H, C, N, O 原子のみから構成されることが望ましい。しかしながら、これらの条件を満たし、化学的にも安定な既存の抽出剤は見当たらない。

そこで、本章では、新規抽出剤を分子設計・合成し、 Co^{2+} - Mn^{2+} の分離回収に優れた抽出システムの開発を目指した。

2-2. 抽出剤の合成

今回、新規のグリシンとアミド基を有するアミド酸型抽出剤 (Figure 2-3)である *N*-[*N*,*N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine (D2EHAG)および *N*-[*N*,*N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]sarcosine (D2EHAS)を合成し、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} の抽出能を検討した。今回合成した抽出剤は Versatic 10 の構造にも存在するカルボン酸を配位子として有し、かつ LIX 63 の構造にも類似した NH 部を有するため、それらの協同効果に近い効果により、“単独”の化合物での優れた Co-Mn の分離を実現できるのではないかと考えられる。

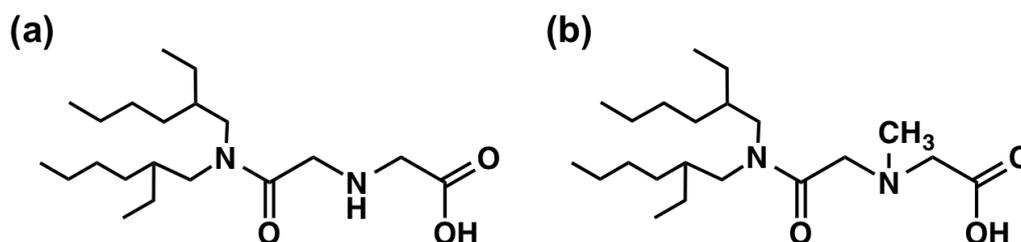


Figure 2-3. 新規に分子設計・合成したアミド酸型抽出剤 (a) D2EHAG, (b)D2EHAS

2-2-1. 抽出剤の分子設計指針

本章では、第1章で示した種々抽出剤、特に三座配位子型抽出剤の分子設計を参考にし、D2EHAG および D2EHAS を合成し、その抽出能評価を行っている。HSAB 則等を参考にし、実用化可能な抽出剤として重要な4要素 (①目的金属への親和性、②逆抽出特性、③抽出相(有機溶媒)への溶解性、④シンプルな合成スキーム) を取り入れて分子設計 (Figure 2-4) および合成を行い、各金属イオンの抽出能評価を行っている。以下に今回分子設計において特に注意した4点について述べる。

① 特異的な金属選択性の発現

希土類金属の抽出剤として開発されたアミド酸型の抽出剤 DODGAA は、カルバモイル基とカルボキシ基を中央のエーテルで繋いだものである。中心のエーテルの O ドナー、カルボキシル基の OH 部、およびアミドの O ドナーの3つの酸素によるキレート効果で

金属への特異な親和性を示す。そこで、本研究では、DODGAA とは異なる金属選択性を発現させるため、化合物の中心を、HSAB 則では、O ドナーより軟らかい塩基である二級アミン(-NH-)、および三級アミン(-NCH₃-)構造に変えた新規抽出剤の合成を検討した。また、DODGAA と同様に三座配位子とすることで中心のアミン構造の N ドナー、カルボキシル基の OH 部、およびアミドの O ドナーによるキレート効果により特異的な金属選択性の発現を目指した。

② 正抽出・逆抽出特性および高効率な駆動力の発現

溶媒抽出を工業化するには、逆抽出工程が必要である。酸濃度により金属イオンの抽出および逆抽出を容易に制御可能にするプロトン交換型の抽出剤とするために、カルボキシル基(-COOH) を導入することで酸性抽出剤とした。

③ 抽出相(主に有機溶媒)への溶解性の発現

水への不溶性、および有機溶媒への溶解性に寄与する長鎖アルキル基を導入する。特に工業用抽出剤の多くが、分岐鎖型の長鎖アルキル基を有している。分岐鎖のアルキル鎖を導入した場合、有機溶媒との接触面積が向上し有機溶媒への溶解性が向上することが予想されるため、工業用抽出剤 D2EHPA、PC-88A 等と同様に 2 本の 2-エチルヘキシル基を構造中に導入した。

④ シンプルな合成スキーム

原料および塩基触媒として用いた全ての化合物が容易かつ低コストで入手可能、および合成反応に関しても、シンプルなスキームで合成できることが理想である。

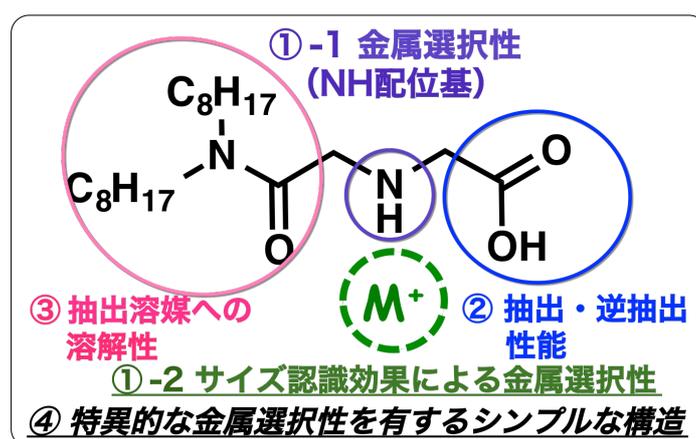


Figure 2-4. 抽出剤の分子設計指針

以上に示した新規抽出剤の設計ポイントを基に、新規抽出剤の合成を行った。

2-2-2. 新規抽出剤 D2EHAG の合成

本章で合成する新規抽出剤は、1 step 目で 2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide を合成し、2 step 目で glycine を導入する 2 step の反応で合成した。2 step 反応は、ともに酸クロライドを用いた S_N2 反応であり、容易に合成が可能であると考えられる。最終生成物は、新規化合物である。合成には、界面活性剤等の類似化合物の合成に関する論文 [19-22] を参考にした。

2-2-2-1. 2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide (CDEHAA) の合成

di(2-ethylhexyl) amine 0.1 mol (24.1 g; Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo, Japan))、triethylamine 0.1 mol (10.1 g; Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Japan)) を dichloromethane に溶解させ、氷浴下で攪拌しながら、chloroacetyl chloride 0.12 mol (13.5 g; Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) をゆっくりと、滴下した。滴下終了後、室温で 3 時間攪拌した。攪拌終了後、分液漏斗により 0.1M HCl で 2 回、その後 Milli-Q 水で数回洗浄し、dichloromethane 相を分取した。Sodium sulfate, anhydrous を適量加え、脱水した後、減圧ろ過し、溶媒を減圧除去し、黄色液体の 2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide (以後 CDEHAA と表記) を得た (収量 29.1 g, 収率 92 %)。1 step 目の反応を **Figure 2-5** に示す。生成物は ¹H NMR、¹³C NMR および CHN 元素分析により同定を行った。

2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide (CDEHAA, M.W. 317.94): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 4.08 (s, 2H, COCH₂Cl), 3.47–3.11 (m, 4H, NCH₂CHR¹R²), 1.65 (m, 2H, NCH₂CHR¹R₂), 1.27 (m, 16H, RCH₂R), 0.89 (q, 12H, CH₃). ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 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 C₁₈H₃₆Cl₁N₁O₁: C, 68.00; H, 11.41; N, 4.41. Found: C, 67.91; H, 11.36; N, 4.61.

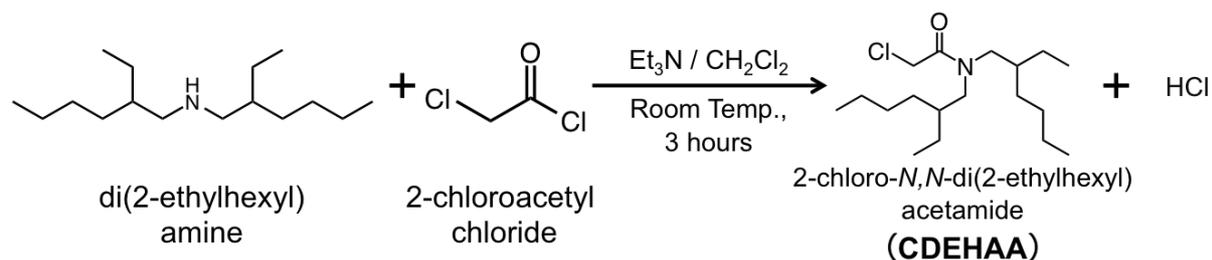


Figure 2-5. 2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide (CDEHAA) の合成

2-2-2-2. Glycine と CDEHAA との反応による D2EHAG の合成

sodium hydroxide 0.2 mol (8.0 g; Kishida Chemical Co., Ltd. (Osaka, Japan))をナスフラスコ中で methanol に溶解させた後、glycine 0.2 mol (15.0 g; Kishida Chemical Co., Ltd.)を加え溶解させた。この溶液を氷浴下で攪拌しながら 2-2-2-1 節で調製した 2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide (CDEHAA) 12.7 g (0.04 mol)をゆっくりと滴下した。滴下終了後、60°C (333K)で 15 時間攪拌した。攪拌を停止した後、反応溶液中の溶媒減圧除去し、残留物を dichloromethane に溶解させた。

この溶液をまず、1 mol L⁻¹ H₂SO₄ で洗浄し酸性にした後、Milli-Q 水で数回洗浄し、dichloromethane 相を分取した。dichloromethane 相に Sodium sulfate, anhydrous 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)aminocarbonylmethyl]-glycine (D2EHAG) (以下 D2EHAG)を得た (収量 12.5 g, yield 87%)。合成スキームを **Figure 2-6** に示す。生成物は ¹H NMR、¹³C NMR および CHN 元素分析により同定を行った。

***N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine (D2EHAG; M.W. 356.55):** ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.83 (br, 1H, COOH), 4.04 (s, 2H, NHCH₂COOH), 3.74–2.80 (m, 6H, NCH₂CHR¹R² and NC(=O)CH₂NH), 1.60 (m, 2H, NCH₂CHR¹R²), 1.25 (m, 16H, RCH₂R), 0.88 (m, 12H, CH₃). ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 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 C₂₀H₄₀N₂O₃·0.2H₂O C, 66.70; H, 11.31; N, 7.78. Found: C, 66.71; H, 11.30; N, 7.49.

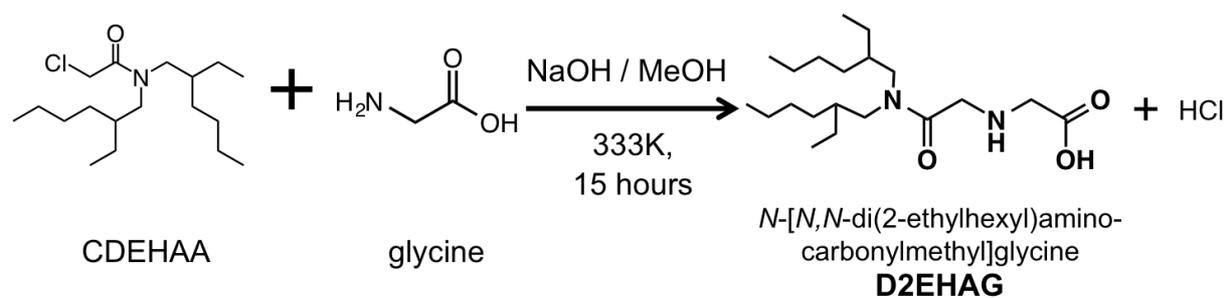


Figure 2-6. *N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine (D2EHAG)の合成

2-2-3. 新規抽出剤 D2EHAS の合成

前節の 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; Wako Pure Chemical Industries)を用いて、2 step 目で CDEHAA と反応させることにより、D2EHAS を合成した (Figure 2-7)。

sodium hydroxide 0.045 mol (1.8 g)をナスフラスコ中で methanol に溶解させた後、sarcosine 0.045 mol (4.0 g)を加え溶解させた。この溶液を氷浴下で攪拌しながら 2-2-2-1 節で調製した 2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide (CDEHAA) 12.7 g (0.04 mol)をゆっくりと滴下した。滴下終了後、60°C (333K)で 15 時間攪拌した。攪拌を停止した後、反応溶液中の溶媒を用いて減圧除去し、残留物を dichloromethane に溶解させた。この溶液をまず、1 mol L⁻¹ H₂SO₄ で洗浄し酸性にした後、Milli-Q 水で数回洗浄し、dichloromethane 相を分取した。dichloromethane 相に Sodium sulfate, anhydrous を加え脱水し、ろ過した後、溶媒を減圧除去し、黄褐色粘性体 *N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]sarcosine (以下 D2EHAS)を得た (収量 12.3 g, yield 83%)。生成物は ¹H NMR、¹³C NMR および CHN 元素分析により同定を行った。

***N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]sarcosine (D2EHAS; M.W. 370.58):** ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.53 (br, 1H, COOH), 4.03 (s, 2H, CH₃NCH₂COOH), 3.70 (d, 2H, NC(=O)CH₂NCH₃), 3.46–3.01 (m, 4H, NCH₂CHR¹R²), 2.84 (d, 3H, CH₂N(CH₃)-CH₂), 1.59 (m, 2H, NCH₂CHR¹R²), 1.25 (m, 16H, RCH₂R), 0.87 (m, 12H, CH₃). ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 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 C₂₁H₄₂N₂O₃·0.2H₂O: C, 67.41; H, 11.42; N, 7.49. Found: C, 67.71; H, 11.37; N, 7.31.

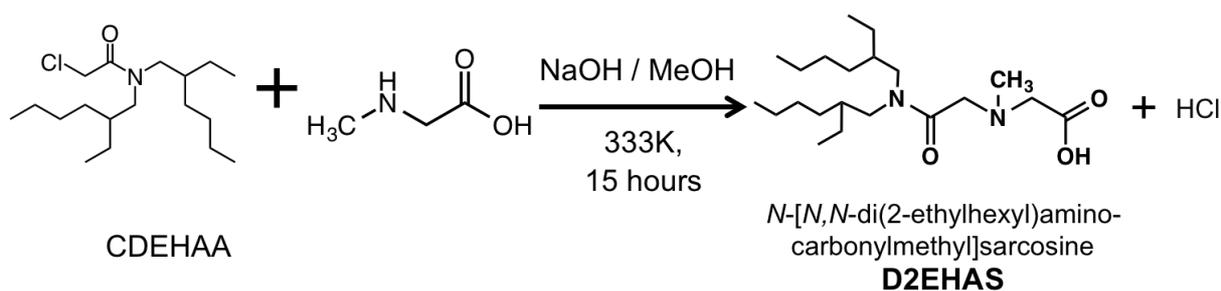


Figure 2-7. *N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]sarcosine (D2EHAS)の合成

2-2-4. DODGAA の合成

先に述べた中心配位原子が酸素(O)である三座配位子のアミド酸型抽出剤 DODGAA を比較として用いるため、既報 [23-28]に基づき、合成し用いた。本抽出剤は以下に示す、1 Step の無水物開環反応により調製した (Figure 2-8)。

Dichloromethane に溶解させた diglycolic anhydride 0.17 mol (19.7 g; Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)をナスフラスコにとり、di(*n*-octyl)amine 0.15 mol (36.2 g; Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Japan))を溶解させた dichloromethane を氷浴上で攪拌しながら滴下した。滴下終了後、攪拌させながら室温で 24 h 反応させた。Milli-Q 水を加え、その溶液を分液漏斗に移し dichloromethane 相を分取した。pH が中性になるまで数回洗浄を繰り返した。dichloromethane 相に Sodium sulfate, anhydrous (適量)を加え、脱水を行った。減圧濾過し、エバポレーターで溶媒を除去し、その後、真空乾燥によって白色固体を得た。室温でヘキサンに溶解させ、冷凍庫で一晩冷却することで、再結晶を行った。再結晶による精製を数回行い、最後にエバポレーターにより溶媒を除去し、目的生成物 *N,N*-dioctyldiglycol amic acid (DODGAA)を得た (収量 47.2 g, 収率 88 %)。生成物は ¹H NMR、および CHN 元素分析により同定を行った。

N,N-dioctyldiglycol amic acid (DODGAA; M.W. 357.54): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.05 (br, 1H, COOH), 4.39 (s, 2H, CH₂COOH), 4.21 (s, 6H, NCOCH₂O), 3.33, 3.08 (t, 4H, NCH₂C₇H₁₅), 1.53, 1.27 (s, 24H, NCH₂(CH₂)₆CH₃), 0.89 (t, 6H, N(CH₂)₇CH₃). Anal. Calcd for C₂₀H₃₉NO₄ C, 67.19; H, 11.00; N, 3.92. Found: C, 67.35; H, 11.30; N, 3.99.

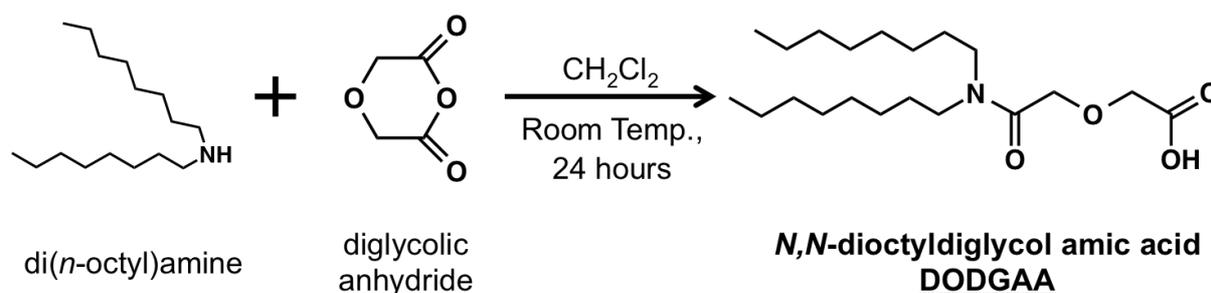


Figure 2-8. *N,N*-dioctyldiglycol amic acid (DODGAA)の合成

2-3. Ni, Co および Mn の抽出分離実験

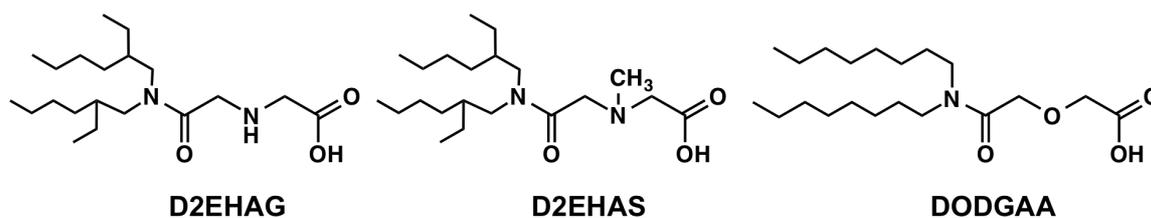
合成した抽出剤による Ni^{2+} 、 Co^{2+} および Mn^{2+} の抽出分離を行った。抽出分離性能を工業用抽出剤と比較して、本開発の抽出剤を評価した。

2-3-1. 実験試薬

・抽出剤(抽出試薬)

抽出剤としては、前節で合成した新規抽出剤 D2EHAG、新規抽出剤 D2EHAS を用いた。比較として、合成した DODGAA、カルボン酸系の工業用抽出剤 Versatic 10 (2-methyl-2-ethylheptanoic acid; 100%; Mitsubishi Chemical Co., (Tokyo, Japan))、リン酸系の工業用抽出剤 D2EHPA (di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid; >95%; Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)、およびオキシム系の工業用抽出剤 LIX 63 (5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-one oxime; >70%; Cognis Corp. (Arizona, USA)) を用いた。なお、Versatic 10、D2EHPA、および LIX 63 は工業用抽出剤として実際に広く用いられているものである。用いた各抽出剤の構造と略号を Figure 2-9 に示す。

合成した抽出剤



工業用抽出剤

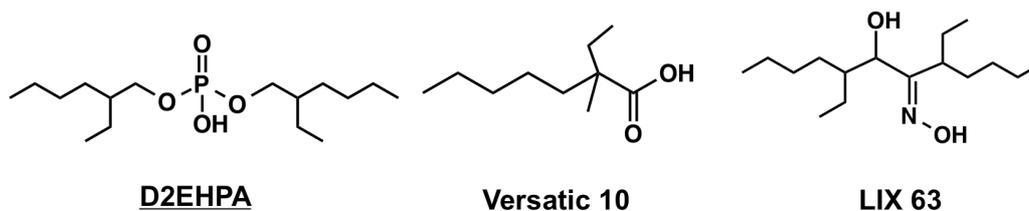


Figure 2-9. 用いた抽出剤の構造と略号

・抽出溶媒

有機相として用いる抽出溶媒として、工業用抽出プロセスでも広く用いられる kerosene に科学的性質の似ている *n*-dodecane (>99%; Kishida Chemical Co., Ltd.) を用いた。*n*-dodecane に溶解しにくい DODGAA の溶解には、1-octanol (>98%; Kishida Chemical Co., Ltd.) を改質剤として添加した。

・金属塩

金属の供給源として、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、および Mn^{2+} の各硫酸塩を用いた。 Co^{2+} 源として cobalt(II) sulfate heptahydrate ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; >99.0%; Kishida Chemical Co., Ltd.)、 Ni^{2+} 源として nickel(II) sulfate hexahydrate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; >99.0%; Kishida Chemical Co., Ltd.)、および Mn^{2+}

源として、 manganese(II)sulfate pentahydrate ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; >99.0%; Kishida Chemical Co., Ltd.)を用いた。

2-3-2. 正抽出実験

有機相は各種抽出剤を所定濃度で *n*-dodecane に溶解させて用いた。*n*-dodecane への溶解性の悪い DODGAA の場合は、有機相に対して改質剤 1-octanol を添加した (95 vol% *n*-dodecane + 5 vol% 1-octanol)。

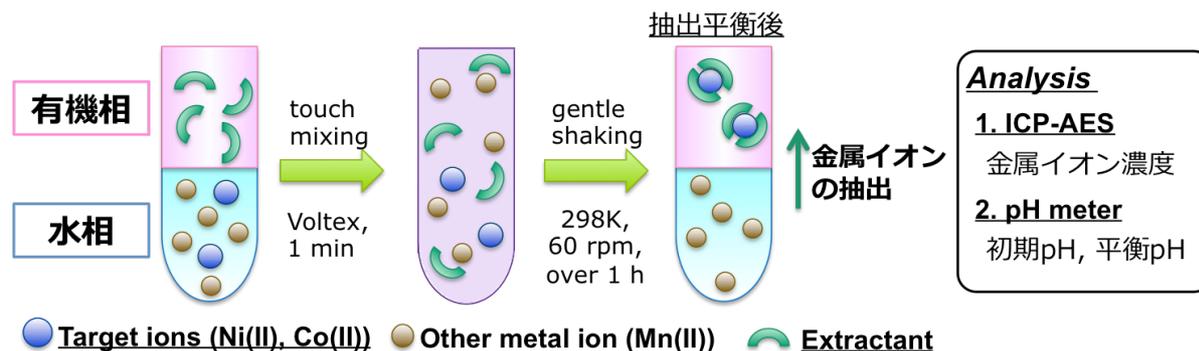


Figure 2-10. バッチ法による液液抽出実験

水相は各金属(Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+})の硫酸塩を 0.1M 硫酸および 0.1M 硫酸アンモニウム溶液に溶解させることにより調製した。これら 2 つの金属溶液を混合することにより、pH 調整を行った。高 pH 領域の水相に関しては、微量の 28% のアンモニア水を添加することにより、調製した。共栓付き試験管に両相を等体積 (5 mL) ずつ加え、25°C で 1 分間 Vortex mixer によって激しく攪拌した。その後、恒温槽(25°C)にて 1 時間以上 (60 rpm)、振とうした。本実験条件は、抽出平衡に十分に達している時間であることを確認している。その後、恒温槽中で数分静置し、完全に相分離した後、水相を採取した。採取した水相の pH を測定した。その後、水相中の金属イオン濃度を ICP 発光分光分析装置(ICP-AES)で測定した。

実験スキームを Figure 2-10 に示し、詳細な実験条件を Tables 2-2 ~ 2-4 に示す。

Table 2-2. pH 依存性の実験条件 (D2EHAG もしくは D2EHAS を用いた場合)

| | |
|---|--|
| 抽出相 | 抽出剤: D2EHAG 10mM, もしくは D2EHAS 10mM 溶媒: <i>n</i> -dodecane |
| 水相 | 抽出対象金属: Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} 用いた金属塩: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 各 0.1mM 溶液調製: 0.1M H_2SO_4 , 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (微量 28% NH_3 水) |
| 振とう時間: 1 分間(激しく攪拌; vortex mixer)+1 時間以上(振とう, 60 rpm) 温度: 25°C | |

Table 2-3. pH 依存性の実験条件 (DODGAA および工業用抽出剤を用いた場合)

| | |
|---|---|
| 抽出相 | 抽出剤: DODGAA 100 mM, or D2EHPA 50 mM, or Versatic 10 100mM, or Versatic 10 50mM+LIX 63 50mM 溶媒: <i>n</i> -dodecane |
| 水相 | 抽出対象金属: Co^{2+} , Mn^{2+} 用いた金属塩: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 各 0.1mM 溶液調製: 0.1M H_2SO_4 , 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (微量 28% NH_3 水) |
| 振とう時間: 1 分間(激しく攪拌; vortex mixer)+1 時間以上(振とう, 60 rpm) 温度: 25°C | |

Table 2-4. 抽出剤濃度依存性の実験条件 (D2EHAG 使用)

| | |
|---|--|
| 抽出相 | 抽出剤: D2EHAG 10 ~ 70 mM 溶媒: <i>n</i> -dodecane |
| 水相 | 抽出対象金属: Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} 用いた金属塩: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 各 0.1mM 溶液調製: 0.1M H_2SO_4 , 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH_{eq} = 3.0 |
| 振とう時間: 1 分間(激しく攪拌; vortex mixer)+1 時間以上(振とう, 60 rpm) 温度: 25°C | |

2-3-3. ローディング試験

D2EHAG により抽出される二価金属イオン(Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+})の錯体構造を推定するために、3 金属の中で最も抽出されやすい Ni^{2+} を用いたローディング試験を行った。

一定濃度 (4.5 mM) の抽出剤 D2EHAG を含む有機相に、 Ni^{2+} 等体積の水相を接触させ抽出を行った。抽出が十分に起こる一定の pH 条件 ($\text{pH}_{\text{eq}}=8.3$) のもと、Ni 濃度を変化させ、平衡後のそれぞれの水相の金属イオン濃度を ICP 発光分析装置(ICP-AES)で測定した。有機相中の抽出剤と金属濃度比に対する水相の Ni^{2+} 濃度をプロットすることにより、 Ni^{2+} イオンに対して、配位抽出剤分子数を推定した。詳細な実験条件を **Table 2-5** に示す。

Table 2-5. ローディング試験の実験条件 (D2EHAG 使用)

| | |
|---|--|
| 抽出相 | 抽出剤: D2EHAG 4.5 mM 溶媒: <i>n</i> -dodecane |
| 水相 | 抽出対象金属: Ni^{2+} のみ 用いた金属塩: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.5 ~ 7 mM 溶液調製: 0.1M H_2SO_4 , 0.1M NH_4Cl , 28% NH_3 水 微量添加 |
| 振とう時間: 1 分間 (激しく攪拌; vortex mixer)+1 時間 (振とう, 60 rpm) 温度: 25°C | |

2-3-4. 逆抽出実験

逆抽出用の抽出相は、D2EHAG の *n*-dodecane 溶液に、Ni²⁺および Co²⁺が抽出される条件で抽出を行うことにより調製した。その後、金属が抽出された有機相 (3 mL)を 1M 硫酸 (3 mL)を共栓付き試験管に入れ、30 分間激しく振とうした。その後、静置し相分離させた後、水相を採取した。水相中の金属イオン濃度を ICP-AES により測定した。詳細な実験条件を **Table 2-6** に示す。

また Co²⁺に関しては、より高い Co²⁺濃度を D2EHAG により抽出させた有機相を用いて、逆抽出実験を行った。それに関しても、詳細な実験条件を **Table 2-7** に示す。

Table 2-6. 逆抽出の実験条件 (D2EHAG 使用)

| | |
|----------------------------------|--|
| 抽出相 | 抽出剤 D2EHAG 10 mM により抽出された D2EHAG-Ni ²⁺ 錯体 および D2EHAG-Co ²⁺ 錯体を含有した <i>n</i> -dodecane |
| 水相 | 1M H ₂ SO ₄ |
| 振とう時間: 30 分間 (激しく振とう攪拌) 温度: 25°C | |

Table 2-7. 高濃度 Co²⁺に関する逆抽出の実験条件 (D2EHAG 使用)

| | |
|----------------------------------|--|
| 抽出相 | 抽出剤 D2EHAG 50 mM により抽出された D2EHAG-Co ²⁺ 錯体を含有した <i>n</i> -dodecane([Co ²⁺]=10 mM) |
| 水相 | 1M H ₂ SO ₄ |
| 振とう時間: 30 分間 (激しく振とう攪拌) 温度: 25°C | |

2-3-5. 抽出率 *E*、分配比 *D*、逆抽出率 *S*、および分離係数 β の算出

抽出の解析に用いる抽出率 *E*、分配比 *D*、逆抽出率 *S*、分離係数 β および各平衡 pH における分離係数 β_{pH} に関しては、以下の **Eqs. 2-1~2-5** により算出した。分離係数 β は各金属の抽出平衡定数 (K_{ex})を算出した後、その比を算出することで、抽出剤の各金属の分離性能の指標となる。例えば、ほぼ同様の pH 条件で、ある金属イオン M1 と、ある金属イオン M2 が抽出される場合、 K_{ex} はほぼ等しくなるので、 $\beta_{\text{M1/M2}}$ は 1 に近似する。M1 と M2 の金属イオンのどちらを基準とするかによるが、1 より大きくなる (M2 と比較して M1 が抽出能が高い)ほど、もしくは 0 に近くなる (M2 と比較して M1 が抽出能が低い)ほど、M1 と M2 間の金属分離性能は高いと言える。 β_{pH} においては、各平衡 pH における各金属イオンの分配比 *D* (実験値)で比較したものであり、同様に 1 より大きくなるほど、もしくは 0 に近くなるほど、M1 と M2 間の金属分離性能は高いと言える。

$$E = \frac{C_{\text{M,org,eq}}}{C_{\text{M,org,init}}} = \frac{C_{\text{M,org,init}} - C_{\text{M,org,eq}}}{C_{\text{M,org,init}}} \quad \text{Eq. 2-1} \quad D = \frac{C_{\text{M,org,eq}}}{C_{\text{M,org,eq}}} = \frac{C_{\text{M,org,init}} - C_{\text{M,org,eq}}}{C_{\text{M,org,eq}}} \quad \text{Eq. 2-2}$$

$$S = \frac{C_{\text{M,org,strip}}}{C_{\text{M,org,init}}} \quad \text{Eq. 2-3} \quad \beta = \frac{K_{\text{ex,M1}}}{K_{\text{ex,M2}}} \quad \text{Eq. 2-4} \quad \beta_{\text{pH}} = \frac{D_{\text{M1}}}{D_{\text{M2}}} \quad \text{Eq. 2-5}$$

2-4. 結果および考察

2-4-1. D2EHAG および D2EHAS を用いた Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} の抽出特性

Figure 2-11 に新規抽出剤 D2EHAG および D2EHAS を用いた、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} の抽出挙動ならびに各平衡 pH における金属間の分離係数 β_{pH} を示す。Figure 2-11(a) に示すように、D2EHAG では、 Ni^{2+} および Co^{2+} が、pH 2~4 の条件下で抽出されるのに対して、 Mn^{2+} は pH 5 以上で抽出されることから、本抽出剤が Ni^{2+} および Co^{2+} の Mn^{2+} に対する高い抽出能を有することが分かった。また、 Ni^{2+} - Co^{2+} 間の分離も可能であることが示唆された。また、 Ni^{2+} が Co^{2+} に対して、より低 pH 条件で抽出するため Ni^{2+} - Co^{2+} 間の分離も可能であることが示唆された。抽出選択性は $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} \gg \text{Mn}^{2+}$ の順であった。

同じく、新規抽出剤である D2EHAS を用いた際の抽出挙動は D2EHAG の金属選択性に類似していた (Figure 2-11(b))。この場合、D2EHAG に比べて、 Co^{2+} の抽出能力が上がり、 Ni^{2+} と Mn^{2+} には大きな変化が無かったことから、 Co^{2+} と Mn^{2+} の分離性能は向上し、一方 Ni^{2+} との抽出曲線はほぼ重なる結果となった。 Ni^{2+} - Co^{2+} 間の分離に関しては、D2EHAS より D2EHAG の方が有利であることが示唆された。D2EHAS の抽出選択性は $\text{Ni}^{2+} \approx \text{Co}^{2+} \gg \text{Mn}^{2+}$ であった。

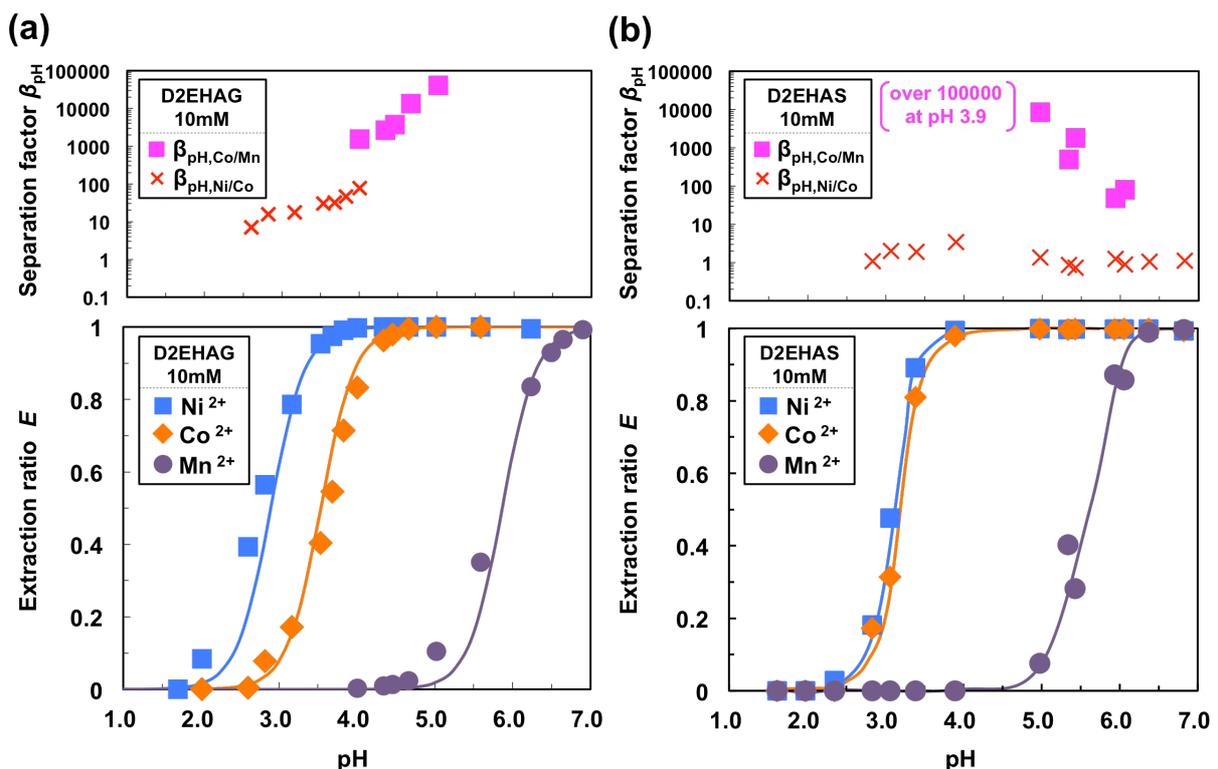


Figure 2-11. 新規抽出剤を用いた Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} の抽出挙動

(a) 10 mM D2EHAG in *n*-dodecane 使用, (b) 10mM in *n*-dodecane 使用

[Adapted with permission from Industrial and Engineering Chemistry Research, **53**, 812-818 (2014). Copyright 2014 American Chemical Society.]

D2EHAS に関しては構造の中心が、D2EHAG の二級アミン構造(-NH-)から三級アミン構造(-N(CH₃)-)になったこと、中央の N 配位部の塩基性が小さくなったことが影響していると考えられる。D2EHAG とはまた異なる金属選択性に違いが見られ、D2EHAS においては、Co²⁺の抽出能が向上したと考えられた。D2EHAS を用いた場合、Mn²⁺から Co²⁺を分離する性能は高いが、D2EHAG と比較して抽出能のほとんど変化していない Ni²⁺に関しては、Co²⁺から分離する性能は低下した。

金属抽出能の目安となる半抽出 pH の差($\Delta\text{pH}_{1/2}$)は、D2EHAG と D2EHAS もともに Co²⁺-Mn²⁺間は $\Delta\text{pH}_{1/2, \text{Co-Mn}} = 2.0$ 以上となり、これらの抽出剤により Co²⁺-Mn²⁺の分離が高効率に行われることが分かった。また、D2EHAG を用いた場合、Ni²⁺と Co²⁺間の $\Delta\text{pH}_{1/2}$ に関しては、 $\Delta\text{pH}_{1/2, \text{Ni-Co}} =$ 約 0.6 となり、本抽出剤を用いることで、Co²⁺から Ni²⁺を分離することも可能であることが示唆された。

各 pH における Ni²⁺-Co²⁺間、および Co²⁺-Mn²⁺間の分離係数 $\beta_{\text{pH, Ni/Co}}$ および $\beta_{\text{pH, Co-Mn}}$ を算出した。D2EHAG および D2EHAS を用いた場合の双方において、 $\text{pH}_{\text{eq}} = 4\sim 5$ の領域において、いずれも 10^4 を越す高い値を示した。また、D2EHAG においては $\text{pH}_{\text{eq}} = 2.5\sim 3.5$ の領域において、Ni²⁺-Co²⁺間の分離係数 $\beta_{\text{pH, Ni/Co}}$ は、 $10 \leq \beta_{\text{pH, Ni/Co}} \leq 100$ の値が得られた。

2-4-2. DODGAA および工業用抽出剤との比較

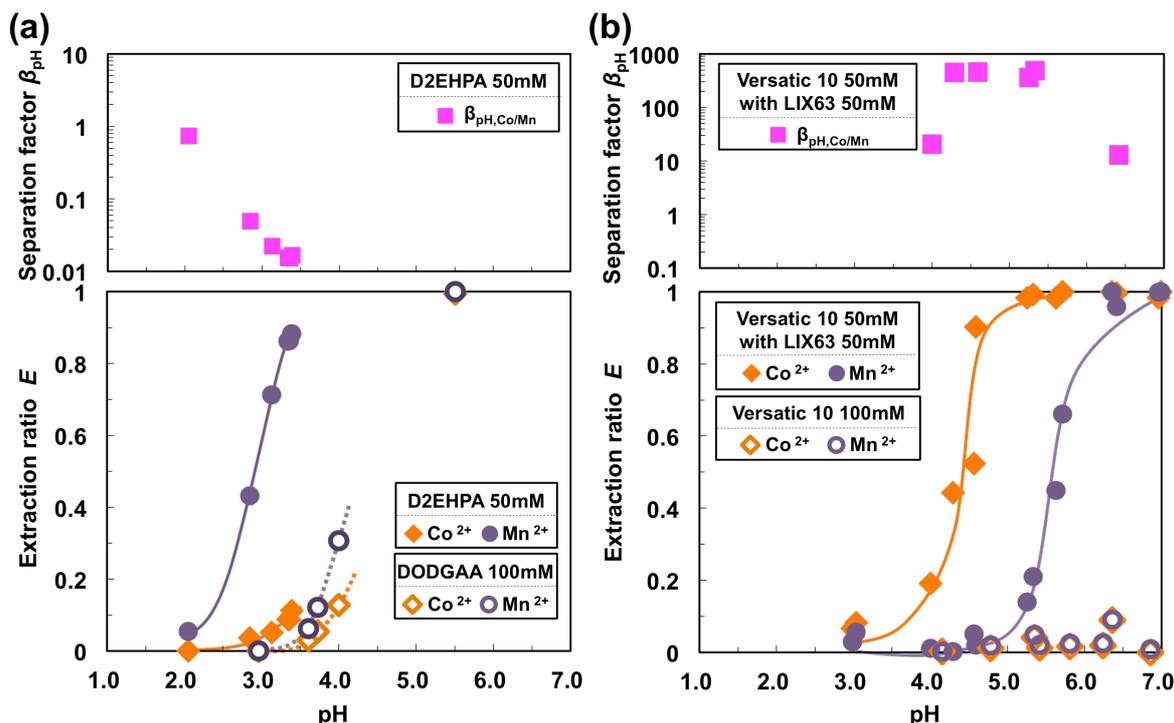


Figure 2-12. DODGAA および工業用抽出剤を用いた Co^{2+} , Mn^{2+} の抽出挙動
 (a) 50 mM D2EHPA in *n*-dodecane もしくは 100 mM DODGAA in *n*-dodecane 使用
 (b) 100 mM Versatic 10 in *n*-dodecane もしくは 50 mM Versatic 10 + 50mM LIX 63
 (協同効果) in *n*-dodecane 使用

[Adapted with permission from Industrial and Engineering Chemistry Research, **53**, 812-818 (2014). Copyright 2014 American Chemical Society.]

新規に開発した抽出剤 D2EHAG および D2EHAS の Co^{2+} - Mn^{2+} における分離性能を比較するため、D2EHAG 類似骨格を有する抽出剤 DODGAA および工業用抽出剤を用いた Co^{2+} , Mn^{2+} の抽出分離を検討した。Figure 2-12(a)に DODGAA および工業用抽出剤 D2EHPA を用いた Co^{2+} , Mn^{2+} の抽出挙動および、算出した各平衡 pH における分離係数 β_{pH} を示す。Figure 2-12(a)に示すように、類似構造の DODGAA (100 mM)を用いた場合、 Co^{2+} と Mn^{2+} はほぼ同じ pH で抽出が開始し、本抽出剤を用いた場合 Co^{2+} と Mn^{2+} の分離は困難であることが示唆された。DODGAA と新規抽出剤 D2EHAG および D2EHAS の金属選択性の違いには、D2EHAG および D2EHAS が有する中央のアミン構造が大きく影響していることが考えられた。一方、DODGAA は配位構造の中央にエーテル酸素(-O-)を有している。

抽出剤と金属イオンとの親和性の目安の一つである HSAB 則 [29-31]から検討すると、DODGAA の場合、 Co^{2+} より硬い酸である Mn^{2+} の方が分子の中心に存在する硬い塩基の配位子である O ドナー(エーテル酸素)とより安定な錯体を形成する。しかし D2EHAG では O ドナーと比較して、より柔らかい配位子である、N ドナー(アミン構造)が配位に関わるこ

とで、より N ドナーに親和性を示す Ni^{2+} および Co^{2+} に対して高い選択性を示したと推測された。

同じく Figure 2-12(a) に示した有機リン酸系の工業用抽出剤 D2EHPA (50 mM) を用いた場合の Co^{2+} と Mn^{2+} の抽出では、 Co^{2+} ではなく Mn^{2+} に対して高い選択性を示した。分離係数に関しても $\beta_{\text{pH,Co/Mn}} \leq 1$ となり、 Mn^{2+} の抽出能が高いことが分かる。ここで得られた Mn^{2+} への高い金属選択性は、 Mn^{2+} を Co^{2+} から分離する際には適しているが、今回の目的にあるような、多量の Mn^{2+} から Ni^{2+} および Co^{2+} のような微量のレアメタルを分離するには適していない。また、その他のリン酸系工業用抽出剤として用いられる PC-88A (2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester) や Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid) でも同様の金属選択性が報告されている [32]。これらのリン酸系工業用抽出剤による金属選択性は、 $\text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ である。Figure 2-12(a) の DODGAA および D2EHPA の結果は、抽出剤濃度をそれぞれ 100 mM および 50 mM で用いているのに対し、Figure 2-11 の新規抽出剤 D2EHAG および D2EHAS による結果はわずか 10 mM の抽出剤濃度によるものである。さらに、モノカルボン酸系の抽出剤である Versatic 10 を用いた場合は、D2EHAG の実験の 10 倍にあたる 100 mM で抽出を行ったが、 pH_{eq} を 7 まで上げてても Co^{2+} および Mn^{2+} いずれも抽出が起こらなかった (Figure 2-12(b))。アルキルカルボン酸は pK_a が高く、高 pH 領域で Ni^{2+} 、 Co^{2+} および Mn^{2+} がほぼ同じ pH で抽出することが報告されている (金属選択性は $\text{Ni}^{2+} \geq \text{Co}^{2+} \geq \text{Mn}^{2+}$ である) [33]。このことから、同じカルボキシル基を有する D2EHAG および D2EHAS による高い抽出能力は、 pK_a の低下とともに、分子構造中の O, N, O のキレート効果によるものと推察された。しかし、Figure 2-12(b) に示したように、Versatic 10 は LIX 63 (5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-one oxime) と混合して用いることにより、抽出剤の協同効果により抽出能力があがり、また Co^{2+} の Mn^{2+} に対する選択性も向上した。本協同効果は Co^{2+} と Mn^{2+} の分離において、複数報告されている [17,34,35] が、Figure 2-12(b) の結果は、抽出 pH も高く、しかも合計 100 mM の抽出剤によるもので有り、抽出能力は D2EHAG および D2EHAS に比べて極めて低く、分離係数 β を比べても、新規抽出剤の 1/100 以下であることが分かった。

また、新規抽出剤 D2EHAG および D2EHAS は、芳香族有機溶媒(トルエン、ベンゼン)、ハロゲン系有機溶媒(ジクロロメタン、クロロホルム等)だけでなく、*n*-ドデカン、*n*-ヘプタンのような脂肪族有機溶媒にも溶解することから、工業用抽出剤としての利用が可能である。さらに、次世代の抽出溶媒として着目される疎水性イオン液体($[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 等)などにも溶解した。以上のように幅広い抽出溶媒に容易に溶解することを確認することから、応用範囲も広がると考えられる。

以上、本研究で合成した D2EHAG および D2EHAS は、 Ni^{2+} と Co^{2+} に高い抽出能力を示し、 Mn^{2+} からの高効率分離を可能にする初めての抽出剤であることを示した。次節以降では、主に D2EHAG を用いて、抽出機構の解明を行う。

2-4-3. 抽出機構の解析

D2EHAG を用いた際の金属イオンの抽出機構の解析を行うため、各種スロープ解析 (pH 依存性および抽出剤濃度依存性)、およびローディング試験を行うことで、D2EHAG により抽出される金属イオンの錯体構造の推定を行った。

2-4-3-1. スロープ解析による検討

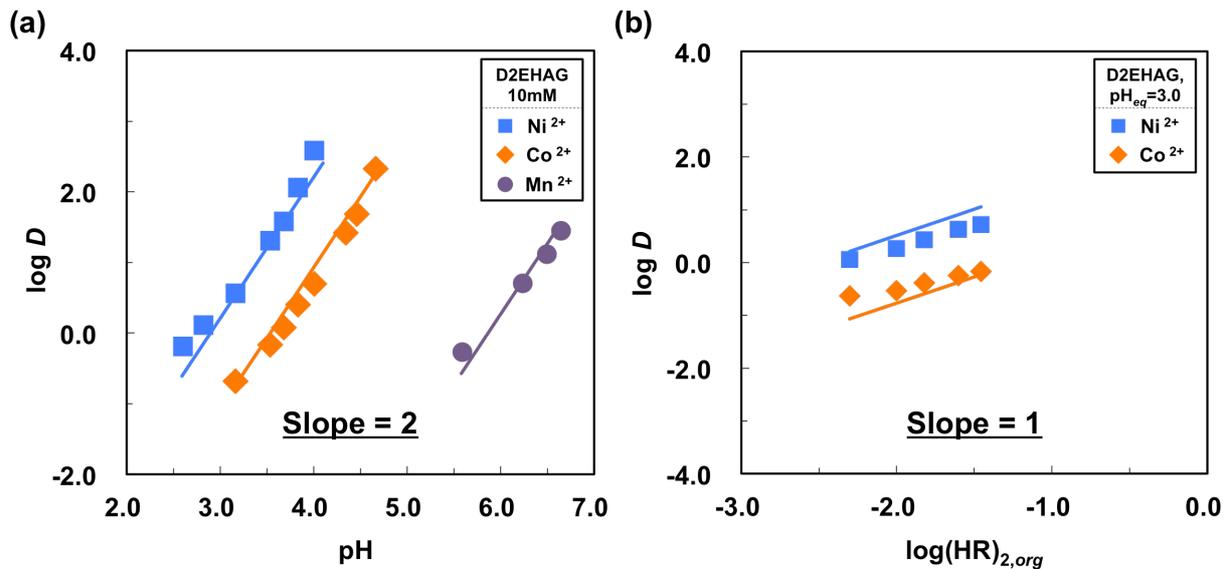


Figure 2-13. D2EHAG を用いた抽出におけるスロープ解析

(a) pH 依存性 (D2EHAG = 10 mM), (b) 抽出剤濃度(二量体)依存性 ($\text{pH}_{\text{eq}} = 3.0$)

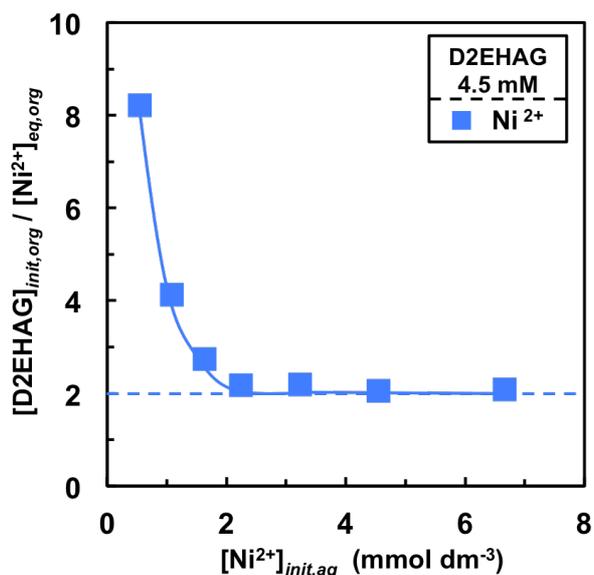
[Reprinted with permission from Industrial and Engineering Chemistry Research, **53**, 812-818 (2014). Copyright 2014 American Chemical Society.]

抽出機構を解明するために、スロープ解析を行った。x 軸に pH、y 軸に分配比の対数 $\log D$ をとった pH 依存性のグラフ(Figure 2-13(a))、x 軸に二量体に換算した抽出剤濃度($[\text{HR}]_2 \doteq [\text{HR}]/2$)の対数 ($\log([\text{HR}]_2)$)、y 軸に $\log D$ をとった抽出剤濃度依存性のグラフ(Figure 2-13(b))を示す。

Figure 2-13(a)より、pH 依存性においては傾き 2 の直線が得られた。本結果より、Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺が D2EHAG により、有機相中に抽出される際、2つのプロトン(H²⁺)が放出されることが分かった。Figure 2-13(b)より、抽出剤濃度依存性においては傾き 1 の直線が得られた。Versatic 10 といったカルボン酸系抽出剤では *n*-dodecane のような無極性溶媒中で二量体を形成する [33]ことから、D2EHAG に関してもそのように推定し、有機相中で二量体を形成した D2EHAG 1つに対し、Ni²⁺および Co²⁺が配位して有機相中に抽出されることが示唆された。以上より、D2EHAG を用いた Ni²⁺、Co²⁺および Mn²⁺の抽出における、抽出平衡式は、以下の Eq. 2-6 になると推定された。



2-4-3-2. ローディング試験による検討

Figure 2-14. Ni^{2+} のローディング試験結果

[Adapted with permission from Industrial and Engineering Chemistry Research, **53**, 812-818 (2014). Copyright 2014 American Chemical Society.]

Eq. 2-6 の抽出平衡式の確認のため、抽出剤濃度および平衡 pH を固定 ($[D2EHAG]_{init,org} = 4.5$ mM, $pH_{eq} = 8.3$) し、金属濃度を変化させ ($[Ni^{2+}]_{init,aq} = 0.5 \sim 7$ mM)、金属抽出が飽和に達する金属濃度を検討することで、抽出剤と金属イオンがどのような組成比で錯体を形成しているかの検討を行った。

Figure 2-14 に示すように、水相中の初期 Ni^{2+} 濃度を増加させるほど、 $[D2EHAG]_{init,org} / [Ni^{2+}]_{eq,org} = 2$ に近似した。本結果より、有機相中で 2 つの D2EHAG 分子と配位、抽出されていることが示唆された。したがって、本抽出が Eq. 2-6 の平衡式に基づいて、錯体形成が起きていることを確認した。

2-4-3-3. 抽出平衡定数の算出

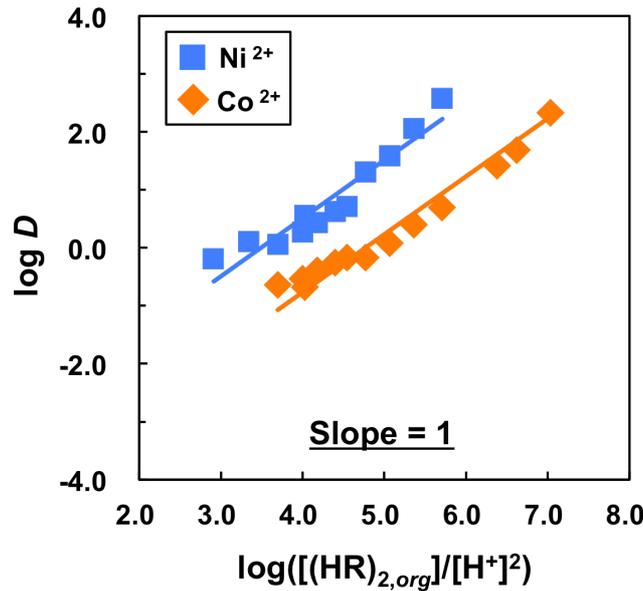


Figure 2-15. 抽出平衡式に基づいた Ni²⁺および Co²⁺のプロット

[Adapted with permission from Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014, **53**, 812-818 (2014). Copyright 2014 American Chemical Society.]



$$K_{ex} = \frac{[MR_2]_{org} [H^+]^2}{[M^{2+}]_{aq} [(HR)_2]_{org}} \quad \text{Eq. 2-7}$$

$D = \frac{[MR_2]_{org}}{[M^{2+}]_{aq}}$ であるので、

$$D = K_{ex} \left(\frac{[(HR)_2]_{org}}{[H^+]^2} \right) \quad \text{Eq. 2-8}$$

したがって、

$$\log D = \log \left(\frac{[(HR)_2]_{org}}{[H^+]^2} \right) + \log K_{ex} \quad \text{Eq. 2-9}$$

$$\log D = \log [(HR)_2]_{org} + 2\text{pH} + \log K_{ex} \quad \text{Eq. 2-10}$$

推定した抽出平衡式の整合性を検討するために、抽出平衡定数 K_{ex} の算出による抽出曲線の最小二乗法による近似を行った。以上の **Eqs. 2-6~2-10** にまとめた。

Eq. 2-9 に基づき、 $\log\left(\frac{[(HR)_{2,org}]}{[H^+]^2}\right)$ に対して、 $\log D$ をプロットした (Figure 2-15)。Figure 2-15 に示すように、プロットは、傾きが 1 の良好な直線性が得られた。従って、本抽出系が、Eq. 2-6 で表す抽出平衡式に基づいて起こっていることが分かる。Figure 2-15 に対して、最小二乗法により近似式を導き、抽出平衡定数 K_{ex} を算出した結果を Table 2-8 に示す。また、各抽出平衡定数より算出した分離係数 β を Table 2-9 に示す。

Ni^{2+}/Mn^{2+} 間、および Co^{2+}/Mn^{2+} 間において、分離係数 β は $\beta_{Ni/Mn} = 8.8 \times 10^5$ 、および $\beta_{Co/Mn} = 4.6 \times 10^4$ となり、それぞれ、 $\beta \geq 10000$ となり、非常に高い値を示し、 Mn^{2+} からの優れた分離が可能であること、また Ni^{2+}/Co^{2+} 間においても分離係数 β は $\beta_{Ni/Co} = 19$ となり、多段抽出等を想定することで、 Ni^{2+} を Co^{2+} から分離することが可能な分離係数の値が得られた。

Table 2-8. 抽出平衡定数 K_{ex}

| 抽出平衡定数 K_{ex} (mol dm ⁻³) | | |
|---|-----------------------|------------------------|
| Ni^{2+} | Co^{2+} | Mn^{2+} |
| 3.24×10^{-4} | 1.70×10^{-5} | 3.70×10^{-10} |

Table 2-9. 分離係数 β

| 分離係数 β (-) | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| Ni^{2+}/Mn^{2+} | Co^{2+}/Mn^{2+} | Ni^{2+}/Co^{2+} |
| 8.8×10^5 | 4.6×10^4 | 19 |

2-4-4. 逆抽出特性

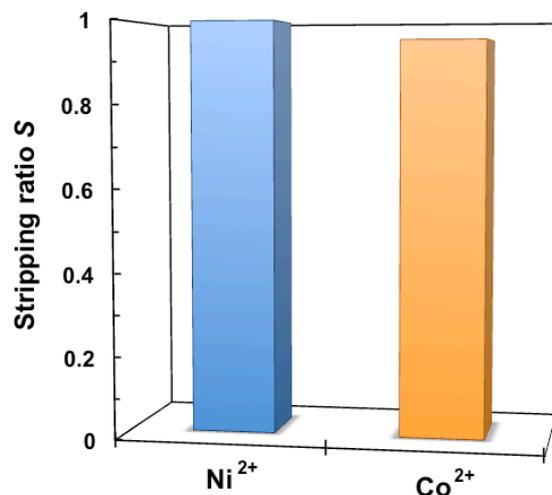
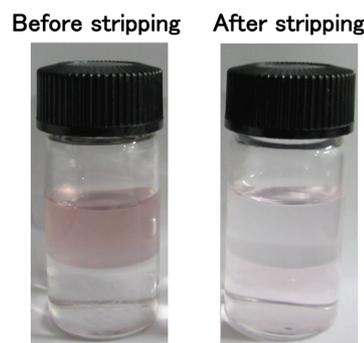


Figure 2-16. 逆抽出実験結果

[Reprinted with permission from Industrial and Engineering Chemistry Research, **53**, 812-818 (2014). Copyright 2014 American Chemical Society.]

Figure 2-16 に $\text{pH}_{eq}=4.35$ で正抽出を行った後、1 M H_2SO_4 で逆抽出を行った結果を示す。 Ni^{2+} において 100%、 Co^{2+} においても 95% 以上の逆抽出率を達成し、本新規抽出剤 D2EHAG がプロトン濃度で容易に正抽出と逆抽出がコントロールできることを確認した。また、正抽出実験を Mn^{2+} が抽出しない pH 条件で行ったため、実際に D2EHAG を用いることで、 Mn^{2+} に対して Ni^{2+} と Co^{2+} のみを最終的に分離回収できることを確認した。

Figure 2-17. 高濃度の Co^{2+} 正抽出条件下での逆抽出

[Reprinted with permission from Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014, **53**, 812-818 (2014). Copyright 2014 American Chemical Society.]

また、D2EHAG 50 mM により、 Co^{2+} のみを高濃度抽出した有機相 ($[\text{Co}^{2+}]_{org,init}=10 \text{ mM}$) から、容易に 1 M H_2SO_4 で 95% 以上逆抽出できることを確認した。

Figure 2-17 に本実験の写真を掲載した。D2EHAG により、高濃度の Co^{2+} を正抽出した際、有機相はピンク色になった。ピンク色を示す錯体は Co^{2+} の八面体錯体 (octahedral complex) であることが示唆されるので、D2EHAG と Co^{2+} は配位数 6 で抽出が起こると考えられた。

2-5. 結言

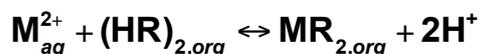
本章では、実分離プロセスへの応用を想定した、グリシンとアミド基を配位構造として有する三座配位のアミド酸型の新規抽出剤 D2EHAG および D2EHAS を分子設計・合成し、従来の工業用抽出剤では分離が困難であった金属群 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、および Mn^{2+} に対する抽出能および分離能の検討を行った。新規抽出剤はカルボン酸を有することで、水相のプロトン(H^+)濃度変化、つまり pH 変化により正抽出↔逆抽出を容易にコントロールすることが可能であった。また、カルボン酸、アミン基、アミド基の 3 つの配位に関わる構造を有することで三座配位子型の抽出剤として、特異的な金属選択性、および抽出能があることを確認した。D2EHAG もしくは D2EHAS を用いることで、 Mn^{2+} からの Ni^{2+} および Co^{2+} の高効率分離に成功した。

比較として用いた、リン酸系抽出剤(D2EHPA 等)は Co^{2+} ではなく、 Mn^{2+} に選択性を示し、モノカルボン酸系抽出剤(Versatic 10 等)は抽出能が小さく、また、 Co^{2+} と Mn^{2+} の分離が困難であった。一方、近年、合成され、希土類金属の抽出分離剤として期待される DODGAA に関しても Co^{2+} と Mn^{2+} がほぼ同時に抽出され、分離が困難であった。

また、D2EHAS に関しては構造の中心が二級アミンから三級アミンに変わったことで、D2EHAG とは、金属選択性に違いが見られた。D2EHAS を用いた場合、 Mn^{2+} から Co^{2+} を分離する性能は高いが、D2EHAG と比較して、 Ni^{2+} を Co^{2+} から分離する性能は低下した。以上の結果より、D2EHAG に関しては、 Ni^{2+} - Co^{2+} - Mn^{2+} の相互分離性能に優れ、一方、D2EHAS に関しては、 Ni^{2+} および Co^{2+} を Mn^{2+} から分離する性能に優れていることが分かった。

特異的な金属の抽出選択性に加え、逆抽出も酸により容易であり、2step の容易な $\text{S}_{\text{N}}2$ 置換反応により合成が可能であり、様々な有機溶媒への溶解性も良好であるといった特長から、新規抽出剤 D2EHAG および D2EHAS は新たな工業用抽出剤として、今後の実用化が期待された。

また、D2EHAG を抽出剤として用いて、スローブ解析 (pH 依存性、抽出剤能依存性) および金属イオン(Ni^{2+})のローディング試験を行った。それらの結果より、抽出平衡式を推定し、以下のような抽出平衡式が推定された。



2-6. 参考文献

- [1] L. Chen, X. Tang, Y. Zhang, L. Li, Z. Zeng, Y. Zhang, Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries, *Hydrometallurgy*, **108**, 80-86 (2011).
- [2] T. Suzuki, T. Nakamura, Y. Inoue, M. Niinae, J. Shibata, A hydrometallurgical process for the separation of aluminum, cobalt, copper and lithium in acidic sulfate media, *Sep. Purif. Technol.*, **98**, 396-401 (2012).
- [3] A. Fernandes, J.C. Afonso, A.J.B. Dutra, Separation of nickel(II), cobalt(II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation, *Hydrometallurgy*, **133**, 37-43 (2013).
- [4] G.P. Glasby, Deep seabed mining: Past failures and future prospects, *Mar. Georesour. Geotec.*, **20**, 161-176 (2002).
- [5] G.P. Glasby, J. Li, Z. Sun, "Deep-Sea Nodules and Co-rich Mn Crusts", *Mar. Georesour. Geotec.*, **33**, 72-78 (2015).
- [6] P.E. Tsakiridis, S.L. Agatzini, Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulphate solutions by Versatic 10 and Cyanex 272, *Miner. Eng.*, **17**, 535-543 (2004).
- [7] P.E. Tsakiridis, S.L. Agatzini, Simultaneous solvent extraction of cobalt and nickel in the presence of manganese and magnesium from sulfate solutions by Cyanex 301, *Hydrometallurgy*, **72**, 269-278 (2004).
- [8] P.E. Tsakiridis, S.L. Agatzini, Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272 and Cyanex 302, *Miner. Eng.* **17**, 913-923 (2004).
- [9] C.Y. Cheng, W. Zhang, Y. Pranolo, Separation of cobalt and zinc from manganese, magnesium, and calcium using a synergistic solvent extraction system consisting of versatic 10 and LIX 63, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **28**, 608-624 (2010).
- [10] W. Zhang, Y. Pranolo, M. Urbani, C.Y. Cheng, Extraction and separation of nickel and cobalt with hydroxamic acids LIX 1104, LIX 1104SM and the mixture of LIX 1104 and Versatic 10, *Hydrometallurgy*, **119**, 67-72 (2012).
- [11] W. Zhang, C.Y. Cheng, Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide, *Hydrometallurgy*, **89**, 137-159 (2007).
- [12] W. Zhang, C.Y. Cheng, Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution, *Hydrometallurgy*, **89**, 160-177 (2007).
- [13] D.S. Flett, Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 2426-2438 (2005).

- [14] 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).
- [15] I. Mihaylov, The development of a novel hydrometallurgical process for nickel and cobalt recovery from Goro laterite ore”, *CIM Bull.*, **93**, 124-130 (2000).
- [16] I. Mihaylov, Solvent extractants for nickel and cobalt: New opportunities in aqueous processing, *JOM.*, **55**, 38-42 (2003).
- [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 alkyipyridines, *Hydrometallurgy*, **58**, 239-250 (2000).
- [19] R. Ruhela, J.N. Sharma, B.s.tomar, R.C. Hubli, A.K. Suri, Extractive spectrophotometric determination of palladium with *N,N,N',N'*-tetra(2-ethylhexyl)-thiodiglycolamide T(2EH)TDGA, *Talanta*, **85**, 1217-1220 (2011).
- [20] C. Aso, S. Kanemaru, T. Oshima, Y. Baba, Selective extraction of cadmium(II) and Zinc(II) from hydrochloric acid with an alkylated piperazine derivative, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **19**, 127-136 (2012).
- [21] S. Kanemaru, T. Oshima, Y. Baba, Extraction equilibria of indium(III) with new alkylated proline derivatives, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **16**, 57-67 (2009).
- [22] E.A. Varka, M.G. Heli, E. Coutouli-Argyropoulou, S.A. Pegiadou, Synthesis and characterization of nonconventional surfactants of aromatic amino acid-glycerol ethers: Effect of the amino acid moiety on the orientation and surface properties of these soap-type amphiphiles, *Chem. Euro. J.*, **12**, 8305-8311 (2006).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] F. Kubota, Y. Shimobori, Y. Baba, Y. Koyanagi, K. Shimojo, N. Kamiya, M. Goto, Application of ionic liquids to extraction separation of rare earth metals with an effective diglycol amic acid extractant, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **44**, 307-312 (2011).
- [26] K. Shimojo, N. Aoyagi, T. Saito, H. Okamura, F. Kubota, M. Goto, H. Naganawa, Highly efficient extraction separation of lanthanides using a diglycolamic acid extractant, *Anal. Sci.*, **30**, 263-269 (2014).

- [27] K. Shimojo, A. Nakai, H. Okamura, A. Ohashi, H. Naganawa, Extraction behavior and selective separation of lead(II) using *N,N*-dioctyldiglycol amic acid, *Anal. Sci.*, **29**, 147-150 (2013).
- [28] K. Shimojo, A. Nakai, H. Okamura, T. Saito, A. Ohashi, H. Naganawa, Comprehensive extraction study using *N,N*-dioctyldiglycolamic acid, *Anal. Sci.*, **30**, 513-517 (2014).
- [29] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: Fundamental principles, *J. Chem. Educ.*, **45**, 581-587 (1968).
- [30] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, Part II: Underlying theories, *J. Chem. Educ.*, **45**, 643-648 (1968).
- [31] R.G. Pearson, Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases, *J. Chem. Educ.*, **64**, 561-567 (1987).
- [32] F. Wang, F. He, J. Zhao, N. Sui, L. Xu, H. Liu, Extraction and separation of cobalt(II), copper(II) and manganese(II) by Cyanex272, PC-88A and their mixtures, *Sep. Purif. Technol.*, **93**, 8-14 (2012).
- [33] J.S. Preston, Solvent extraction of metals by carboxylic acids, *Hydrometallurgy*, **14**, 171-188 (1985).
- [34] K.R. Barnard, N.L. Turner, D.W. Shiers, LIX 63 stability in the presence of Versatic 10 under proposed commercial extract and strip conditions, part III: Effect of manganese and cobalt loading on oxime stability at 30 °C, *Hydrometallurgy*, **104**, 268-277 (2010).
- [35] K.R. Barnard, M.N. Tsuntsaeva, The Effect of Hydroxyoxime Isomer Conformation on Metal Extraction in the LIX 63/Versatic 10 Synergistic System, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **30**, 566-578 (2012).

第 3 章 D2EHAG を用いた各種難分離性金属群の分離

3-1. 緒言

第 2 章において、新規抽出剤 D2EHAG および D2EHAS を分子設計・開発し、従来分離の困難であった、 Ni^{2+} と Co^{2+} の Mn^{2+} からの溶媒抽出法による分離回収に成功した。リチウムイオン電池等の電池類からのリサイクルが期待される Ni と Co に対して、分離回収の際、大きな課題となっていた多量に存在する Mn からの分離回収といった系への実用化が期待された。しかし、新規抽出剤が求められる領域、つまり、これまで分離が困難であり、また、分離の必要性が求められる金属群は、貴金属および白金族金属(Au, Pd, Pt, Rh 等) [1]や高レベル放射性廃棄物中のマイナーアクチノイド(MA)-ランタノイド(Ln)間の分離 [2]、有害金属イオンの分離除去(Pb, Cd) [3]など、様々な分野において多く存在している。

本章では、特に、①近年の需要が増大しているスカンジウム(Sc^{3+})の希土類金属からの分離、および ②液晶パネル、太陽光パネルといった分野で広く用いられているレアメタルであるインジウム(In^{3+})とガリウム(Ga^{3+})の、亜鉛(Zn^{2+})からの分離に着目し、第 2 章で開発した新規抽出剤 D2EHAG を用いて、これら、難分離性金属群の分離を検討した。

3-1-1. 希土類金属

本章において、まず、希土類金属に着目した。

希土類金属 (rare earth metal, レアアース)は特に日本においては、最も知られた金属群であると言って過言ではない。2010 年ごろから話題にあがった中国による希土類金属の輸出量制限 [4]や、2011 年に発見された太平洋上の希土類金属鉱床 [5]など、近年のニュースにおいてその重要性は広く示されてきた。

希土類金属とは周期表の原子番号 21 番のスカンジウム(Sc)、39 番のイットリウム(Y)、およびランタノイドと呼ばれる 14 元素(57 番のランタン(La)、58 番のセリウム(Ce)から 71 番ルテチウム(Lu); La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)の **Figure 3-1** で色

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|----|----|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 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 | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | | | | | | |
| ランタノイド 57~71 | | | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | |
| アクチノイド 89~103 | | | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | |

Figure 3-1. 周期表における希土類金属

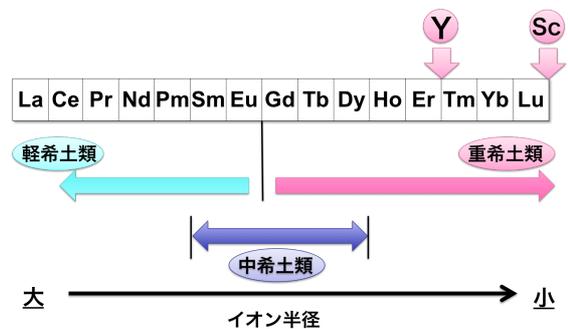


Figure 3-2. 希土類金属の分類

付けした計 17 元素が該当し、これらはレアメタルに含まれている。また、周期表中の La~Eu を軽希土類、Gd~Lu を重希土類と呼ぶ (Figure 3-2)。また、Sm~Dy を中希土類と分類することもある。また、ランタノイド以外の希土類金属である Y は原子半径、イオン半径等の類似性から Figure 3-2 に示した金属付近 (Gd~Er) と似た性質を持つと考えられる。Sc に関して詳しくは後述するが、Figure 3-2 に示しているように最も小さい原子半径を有する希土類金属である。Sc は、他の希土類金属と比較して、精錬が難しく、かつ近年に至るまで、需要は小さかったため、これまであまり着目されていなかったレアメタルである。しかし、近年においては様々な分野で使用され始め、次世代を支えると考えられる金属である [6]。

3-1-1-1. 希土類金属の需要

2014 年の希土類金属の供給量は世界全体で 130,500 トン (酸化物ベース) となり、2013 年と比較して、12% 増大している [7]。ここ 5 年間は 12~13 万トン前後で推移しているが 2050 年には全世界の消費量予測が約 80 万トンとなることが予想され [8]、資源確保の重要性が増している。希土類金属の用途としては、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、最近では希土類磁石、研磨剤、触媒などの用途が増加している。希土類金属の中でも、よく用いられているものとして、Y、Eu、Nd、Dy が挙げられる。Y およびユウロピウム (Eu) は、蛍光灯、液晶パネル等の蛍光体に使用されている。また、ネオジム (Nd) およびジスプロシウム (Dy) は軽希土類および重希土類にそれぞれ分類されるが、Nd および Dy は希土磁石の一種である Nd-Fe-B 系磁石の保磁力強化をねらった添加材として使用されている。製品には主にハイブリッド自動車のモーターやパワーステアリングなどの自動車向けおよび VCM (ボイスコイルモーター) に約 30%、次いで各種家電製品、産業用モーターに使用されている。以上のように、非常に幅広い分野の先端産業を支えている金属群である [9]。

希土類金属は 3 価の希土類金属イオンにおいて最外殻の電子配置がいずれも $3s^23p^64s^24p^6(5s^25p^6)$ で同型の閉殻構造となっており、イオン半径が極めて近い。Sc を除いて 16 元素のイオン半径はわずか 0.02 nm の範囲に収まっているため、希土類金属イオンの化学的性質は極めて類似している。遮蔽された 4f 軌道により希土類金属特有の性質が生まれ、現在において最先端技術には必要不可欠な材料となっている [10]。

3-1-1-2. スカンジウム

希土類金属の中でも、スカンジウム (Sc) は近年に至るまで注目されてこなかった金属である。しかし、近年、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注目され、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 [11] として用いられ、また Sc は発電効率の良い次世代型燃料電池であり燃料電池車等への利用が期待されている、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) のアノード電極の添加剤 [12,13] として研究が進んでおり、今後、需要のさらなる増大が見込まれている。

Sc はウラン鉱石、アルミニウム鉱石、希土鉱石等、様々な天然資源中の“副産物”として微量に含まれている [14]が、非常に低濃度で幅広く分布していることから、精錬が難しく、従来は需要が小さい金属であったため、他の希土類金属と比較して、分離技術の研究があまりなされていなかった。

Sc は希土磁石中、および代表的な一次資源である、希土類金属を含有したイオン吸着型鉱床で、その他の希土類金属、つまり、イットリウムとランタノイドと共存している [6,14]。

そこで、今回はその系を参考に Sc^{3+} と、 Y^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} と行ったその他希土類金属イオンに関して新規抽出剤 D2EHAG を用いた抽出実験を行う。

3-1-2. インジウム、ガリウムおよび亜鉛

希土類金属の他に、本章では、インジウム (In^{3+})およびガリウム (Ga^{3+})に着目した。In および Ga は、それぞれ、1990 年代より長きに渡り、InP 半導体、GaAs 半導体、InGaAs 半導体といった半導体材料として広く用いられ、各種 LED、太陽光パネル、半導体基板等、日常生活を影で支えているレアメタルである [15,16]。また、近年では TV、スマートフォン、タブレット等には透明電極材料 ITO (酸化インジウムスズ化合物) [15,16]が広く用いられており、さらには次世代型半導体として着目される IGZO (In-Ga-Zn-O 化合物)は液晶パネルの性能向上に繋がるのが期待されている [17]。現在、In および Ga は亜鉛精錬において、亜鉛精錬残渣溶液中に副産物として得られる [18-20]。

したがって、亜鉛精錬残渣溶液中や上述の半導体群からのリサイクルを想定した場合、 In^{3+} および Ga^{3+} の亜鉛(Zn^{2+})からの分離が求められるため、これら金属の分離が広く研究されてきた。従来の In^{3+} および Ga^{3+} の 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 [18-23]。

今回、新規抽出剤 D2EHAG においても、 In^{3+} および Ga^{3+} の Zn^{2+} からの分離の検討を行い、工業用抽出剤との比較を行う。

3-2. 試薬および実験操作

本章において用いた試薬および実験操作を示す。

3-2-1. 実験試薬

・抽出剤(抽出試薬)

抽出剤としては、前章で合成した新規抽出剤 D2EHAG を用いた。比較として、合成した DODGAA、カルボン酸系の工業用抽出剤 Versatic 10、リン酸系の工業用抽出剤 D2EHPA を用いた。本章で用いた各抽出剤の構造と略号を **Figure 3-3** に示す。

・抽出溶媒

有機相として用いる抽出溶媒として、第2章における抽出実験と同様に、*n*-dodecane を用いた。*n*-dodecane に溶解しにくい DODGAA の溶解には、1-octanol を改質剤として添加した。

・金属塩

a. 希土類金属の場合

希土類金属の抽出実験においては、希土類金属の硝酸塩を用いた。scandium(III) nitrate tetrahydrate ($\text{ScNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.9%; Nacalai Tesque Inc. (Kyoto, Japan))、および、その他の希土類金属として Kishida Chemical Co., Ltd. の dysprosium(III) nitrate pentahydrate ($\text{DyNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%)、yttrium(III) nitrate hexahydrate ($\text{YNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%)、lanthanum(III) nitrate hexahydrate ($\text{LaNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >97%)、europium(III) nitrate hexahydrate ($\text{EuNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%)、neodymium(III) nitrate hexahydrate ($\text{NdNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%)を用いた。

b. In^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} の場合

In^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} の抽出実験においては、各硝酸塩を用いた。Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan) 製の、Indium(III) nitrate trihydrate ($\text{InNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, >98%)、Gallium(III) nitrate *n*-hydrate ($\text{GaNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=7-9$), >98%)、および、Zinc (II) nitrate hexahydrate ($\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >99%)を用いた。

用いた抽出剤

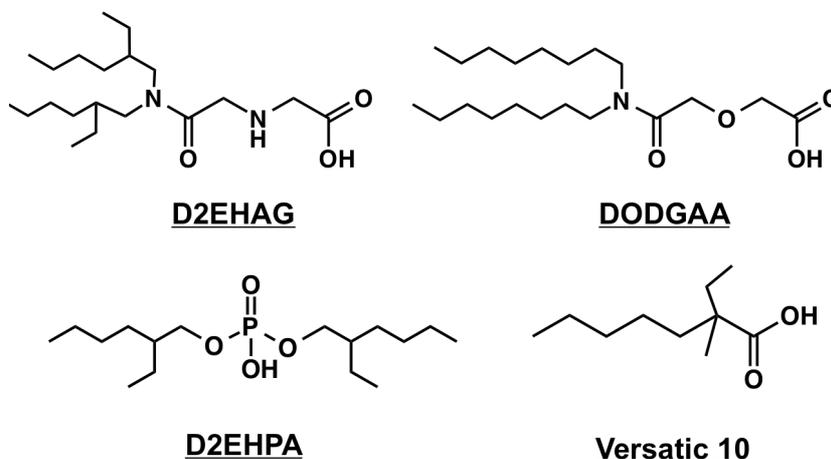


Figure 3-3. 第3章で用いた抽出剤の構造と略号

3-2-2. 正抽出実験

第2章と、同様にバッチ法による抽出実験を行った。実験スキームを **Figure 3-4** に示す。および抽出率 E 、分配比 D 、および逆抽出率 S に関しては、以下の **Eqs. 3-1~3-3** により算出した。

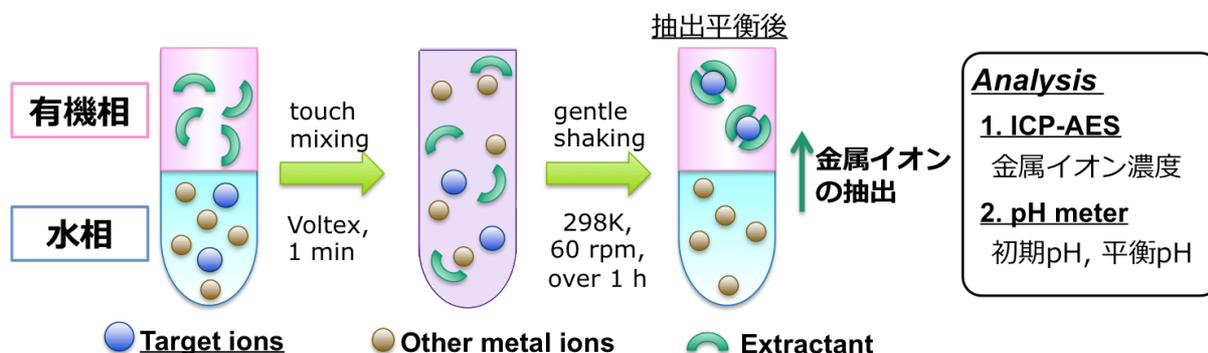


Figure3-4. バッチ法による液液抽出実験

$$E = \frac{C_{M,org,eq}}{C_{M,aq,init}} = \frac{C_{M,aq,init} - C_{M,aq,eq}}{C_{M,aq,init}} \quad \text{Eq. 3-1}$$

$$D = \frac{C_{M,org,eq}}{C_{M,aq,eq}} = \frac{C_{M,aq,init} - C_{M,aq,eq}}{C_{M,aq,eq}} \quad \text{Eq. 3-2}$$

$$S = \frac{C_{M,aq,strip}}{C_{M,org,init}} \quad \text{Eq. 3-3}$$

a. 希土類金属の場合

第2章の溶媒抽出実験と同様にして、希土類金属の抽出実験を行った。有機相は各種抽出剤を所定濃度で *n*-dodecane に溶解させて用いた。*n*-dodecane への溶解性の悪い DODGAA のみ、有機相に対して改質剤 1-octanol を添加した。(95 vol% *n*-dodecane + 5 vol% 1-octanol)

水相は各金属(1. La³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, 2. Sc³⁺, Y³⁺, Dy³⁺)の各硫酸塩を 0.1M 硝酸および 0.1M 硝酸アンモニウム溶液に溶解させることにより調製した。これら 2 つの金属溶液を混合することにより、pH 調整を行った。塩基性領域の水相に関しては、微量の 28% アンモニア水を添加することにより、調製した。共栓付き試験管に両相を等体積 (5 mL) ずつ加え、25°C で 1 分間 Vortex mixer によって激しく攪拌した。その後、恒温槽(25°C)にて 1 時間(60 rpm)、振とうした。その後、恒温槽中で数分静置し、完全に相分離した後、水相を採取した。採取した水相の pH を測定した。その後、水相中の金属イオン濃度を ICP 発光分光分析装置(ICP-AES)で測定した。抽出機構の解析を行うため、正抽出における pH 依存性、および抽出剤濃度依存性を検討した。詳細な実験条件を **Tables 3-1, 3-2** に示す。

Table 3-1. pH 依存性の実験条件 (希土類金属の場合)

| | |
|---|--|
| 抽出相 | 抽出剤: D2EHAG 10mM, or DODGAA 10 mM, or Versatic 10 100mM 溶媒: <i>n</i> -dodecane |
| 水相 | 抽出対象金属: ① La ³⁺ , Nd ³⁺ , Eu ³⁺ ② Sc ³⁺ , Y ³⁺ , Dy ³⁺ 用いた金属塩: ① LaNO ₃ ·6H ₂ O, NdNO ₃ ·6H ₂ O, EuNO ₃ ·6H ₂ O 各 0.1mM ② ScNO ₃ ·4H ₂ O, YNO ₃ ·6H ₂ O, DyNO ₃ ·6H ₂ O 溶液調製: 0.1M HNO ₃ , 0.1M NH ₄ NO ₃ , (微量 28% NH ₃ 水) |
| 振とう時間: 1 分間(激しく攪拌; vortex mixer)+1 時間以上(振とう, 60 rpm) 温度: 25°C | |

Table 3-2. 抽出剤濃度(D2EHAG)依存性の実験条件 (希土類金属の場合)

| | |
|---|---|
| 抽出相 | 抽出剤: D2EHAG 溶媒: <i>n</i> -dodecane |
| 水相 | 抽出対象金属: Sc ³⁺ 用いた金属塩: ScNO ₃ ·4H ₂ O 0.1mM 溶液調製: 0.1M HNO ₃ , 0.1M NH ₄ NO ₃ , (微量 28% NH ₃ 水) pH _{eq} =0.5 (for Sc ³⁺), |
| 振とう時間: 1 分間(激しく攪拌; vortex mixer)+1 時間以上(振とう, 60 rpm) 温度: 25°C | |

b. In³⁺, Ga³⁺, Zn²⁺ の場合

各金属の正抽出実験と同様にして、希土類金属の硝酸塩の代わりに、In³⁺, Ga³⁺, Zn²⁺の各硝酸塩を用いて、抽出実験を行った。詳細な実験条件を **Tables 3-3~3-5** に示す。

Table 3-3. pH 依存性の実験条件 (In³⁺, Ga³⁺, Zn²⁺の場合)

| | |
|---|--|
| 抽出相 | 抽出剤: D2EHAG 10mM, or DODGAA 10 mM, or Versatic 10 100mM, or D2EHPA 10mM 溶媒: <i>n</i> -dodecane |
| 水相 | 抽出対象金属: In ³⁺ , Ga ³⁺ , Zn ²⁺ 用いた金属塩: InNO ₃ ·4H ₂ O, GaNO ₃ · <i>n</i> H ₂ O (<i>n</i> =7-9), 各 ZnNO ₃ ·6H ₂ O 0.1mM 溶液調製: 0.1M HNO ₃ , 0.1M NH ₄ NO ₃ , (微量 28% NH ₃ 水) |
| 振とう時間: 1 分間(激しく攪拌; vortex mixer)+1 時間以上(振とう, 60 rpm) 温度: 25°C | |

Table 3-4. 抽出剤濃度(D2EHAG)依存性の実験条件 (In^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} の場合)

| | |
|---|---|
| 抽出相 | 抽出剤: D2EHAG 溶媒: <i>n</i> -dodecane |
| 水相 | 抽出対象金属: In^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} 用いた金属塩: $\text{InNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{GaNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=7-9$), $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 各 0.1mM 溶液調製: 0.1M HNO_3 , 0.1M NH_4NO_3 , (微量 28% NH_3 水) $\text{pH}_{\text{eq}}=0.83$ (for In^{3+}), $\text{pH}_{\text{eq}}=1.2$ (for Ga^{3+}), $\text{pH}_{\text{eq}}=3.3$ (for Zn^{2+}) |
| 振とう時間: 1 分間(激しく攪拌; vortex mixer)+1 時間以上(振とう, 60 rpm) 温度: 25°C | |

Table 3-5. 硝酸濃度($[\text{NO}_3^-]$)依存性の実験条件 (In^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} の場合)

| | |
|---|--|
| 抽出相 | 抽出剤: D2EHAG 10mM 溶媒: <i>n</i> -dodecane |
| 水相 | 抽出対象金属: In^{3+} 用いた金属塩: $\text{InNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1mM 溶液調製: 0.1M HNO_3 に 0.001 mol-0.01 mol NH_4NO_3 を添加 ($[\text{NO}_3^-] = 0.1 \text{ mol L}^{-1} \sim 1.1 \text{ mol L}^{-1}$) |
| 振とう時間: 1 分間(激しく攪拌; vortex mixer)+1 時間以上(振とう, 60 rpm) 温度: 25°C | |

3-2-3. ローディング試験

a. Sc^{3+} に関して

D2EHAG により抽出されるスカンジウムイオン(Sc^{3+})の錯体構造を推定するために、 Sc^{3+} を用いた D2EHAG によるローディング試験を行った。

有機相中の抽出剤 D2EHAG 全量が、水相中の Sc^{3+} と配位し、有機相中に錯体として抽出する水相条件 ($\text{pH}_{\text{eq}}=8.3$)にて正抽出実験を行った。正抽出後の水相を採取し、水相中の金属イオン濃度を ICP-AES で測定した。結果より、1つの Sc^{3+} イオンに対して、いくつかの抽出剤分子により抽出されているかを推定することで、抽出錯体の推定を行った。詳細な実験条件を Table 3-6 に示す。

Table 3-6. ローディング試験 (Sc^{3+})の実験条件 (D2EHAG 使用)

| | |
|---|---|
| 抽出相 | 抽出剤: D2EHAG 0.6 mM 溶媒: <i>n</i> -dodecane |
| 水相 | 抽出対象金属: Sc^{3+} のみ 用いた金属塩: $\text{ScNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.05 ~ 0.09 mM 溶液調製: 0.1M HNO_3 , 0.1M NH_4NO_3 , 28% NH_3 水 微量添加 |
| 振とう時間: 1 分間(激しく攪拌; vortex mixer)+1 時間以上(振とう, 60 rpm) 温度: 25°C | |

b. In³⁺に関して

D2EHAG により抽出されるインジウム(In³⁺)の錯体構造を推定するために、In³⁺を用いた D2EHAG によるローディング試験を行った。

有機相中の抽出剤 D2EHAG 全量が、水相中の In³⁺と配位し、有機相中に錯体として抽出する水相条件 (pH_{eq}=3.5)にて正抽出実験を行った。正抽出後の水相を採取し、水相中の金属イオン濃度を ICP-AES で測定した。結果より、1 つの In³⁺イオンが、いくつの抽出剤分子により抽出されているかを推定することで、抽出錯体の推定を行った。詳細な実験条件を **Table 3-7** に示す。

Table 3-7. ローディング試験 (In³⁺)の実験条件 (D2EHAG 使用)

| | |
|---|---|
| 抽出相 | 抽出剤: D2EHAG 6 mM 溶媒: <i>n</i> -dodecane |
| 水相 | 抽出対象金属: In ³⁺ のみ 用いた金属塩: InNO ₃ ·4H ₂ O 0.5 ~ 8 mM 溶液調製: 0.1M HNO ₃ , 0.1M NH ₄ NO ₃ , 28% NH ₃ 水 微量添加 |
| 振とう時間: 1 分間(激しく攪拌; vortex mixer)+1 時間以上(振とう, 60 rpm) 温度: 25°C | |

3-2-4. 連続変化法 (Job 法)

Sc³⁺に関して

D2EHAG により抽出されるスカンジウムイオン(Sc³⁺)の錯体構造を推定するために、ローディング試験に加え、連続変化法による推定も行った。

連続変化法 (Job's method)とは、2 つの反応成分の和を常に一定に保ちつつ変化させた場合、生成した化合物の濃度が最大になった時の反応成分初濃度の比が錯体比に等しくなるとして抽出種の決定を行う手法である。本研究においては、D2EHAG と Sc³⁺が形成する抽出錯体の組成比を解明するために用いた。

100 mM Sc³⁺含有水相と pH の等しい水相、および 100 mM D2EHAG *n*-dodecane 溶液と D2EHAG を含まない *n*-dodecane を調製した。水相中の Sc³⁺濃度と有機相中の D2EHAG 濃度の和が常に 100 mM ([Sc³⁺]_{init, aq} + [D2EHAG]_{init, org} = 100 mM)となるように、それぞれの濃度割合を変化させた溶液を調製した。共栓付き試験管に両相を等体積ずつ加え、25°Cで 1 分間 Vortex mixer によって激しく攪拌した。その後、恒温槽(25°C)にて 1 時間(60 rpm)、振とうした。その後、恒温槽中で数分静置し、完全に相分離した後、水相を採取した。採取した水相の pH を測定した。その後、水相中の金属イオン濃度を ICP-AES により測定した。結果より、抽出錯体の推定を行った。詳細な実験条件を **Table 3-8** に示す。

Table 3-8. 連続変化法の実験条件 (D2EHAG 使用)

| | |
|--|--|
| 抽出相 | 抽出剤: D2EHAG, 溶媒: <i>n</i> -dodecane |
| 水相 | 抽出対象金属: Sc ³⁺ のみ, 用いた金属塩: InNO ₃ •4H ₂ O |
| | 溶液調製: 0.1M H ₂ SO ₄ , 0.1M NH ₄ NO ₃ ; pH _{init} =3.5 → pH _{eq} =3.0 |
| [Sc ³⁺] _{init, aq} + [D2EHAG] _{init, org} = 100 mM となる各種サンプル | |
| 振とう時間: 1 分間(激しく攪拌; vortex mixer)+1 時間(振とう, 60 rpm) 温度: 25°C | |

3-2-5. 逆抽出実験

抽出剤 D2EHAG によって正抽出を行ったサンプルを用いて、希土類金属抽出系、および In³⁺, Ga³⁺, Zn³⁺の抽出系における、酸を用いた逆抽出実験をそれぞれ行った。正抽出実験を行った後、金属が抽出された有機相 (3 mL)と酸溶液 (3 mL)を共栓付き試験管に入れ、30 分間激しく振とうした。その後、静置し相分離させた後、水相を採取した。水相中の金属イオン濃度を ICP-AES で測定した。詳細な実験条件を **Tables 3-9, 3-10** に示す。

Table 3-9. 逆抽出の実験条件 (希土類金属の場合)

| | |
|----------------------------------|---|
| 抽出相 | 抽出剤 D2EHAG 10 mM により、抽出された D2EHAG-希土類金属錯体を含有した <i>n</i> -dodecane |
| 水相 | 1M H ₂ SO ₄ |
| 振とう時間: 30 分間 (激しく振とう攪拌) 温度: 25°C | |

Table 3-10. 逆抽出の実験条件 (In³⁺, Ga³⁺, Zn²⁺の場合)

| | |
|----------------------------------|--|
| 抽出相 | 抽出剤 D2EHAG 10 mM により、抽出された D2EHAG-In 錯体、および D2EHAG-Ga 錯体を含有した <i>n</i> -dodecane |
| 水相 | 2M HNO ₃ |
| 振とう時間: 30 分間 (激しく振とう攪拌) 温度: 25°C | |

3-3. 結果および考察

以下に、本章において得られた実験結果を示す。

3-3-1. D2EHAG を用いた希土類金属の抽出特性

新規抽出剤 D2EHAG を用いた際の Sc^{3+} および、その他の希土類金属の抽出結果を **Figure 3-5** に示す。本新規抽出剤を用いることで、 Sc^{3+} に対する高い抽出能および高い抽出選択性を有することを確認した。 Sc^{3+} は主に $\text{pH} 1$ 以下で抽出が起こるが、その他の希土類金属に関しては $1.5 < \text{pH} < 3$ の領域で抽出が起こることが分かった。したがって、新規抽出剤 D2EHAG を用いることで、ランタノイド(La^{3+})やイットリウム(Y^{3+})といった他の希土類金属から、スカンジウム(Sc^{3+})のみを高選択的に抽出分離することが可能であることが示唆された。また、 La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Y^{3+} だけでなく、 Sc^{3+} についても、 $\text{pH}_{\text{eq}} \geq 0$ で正抽出が起こっているため、強酸を用いることで容易に逆抽出が可能であることが予想された。

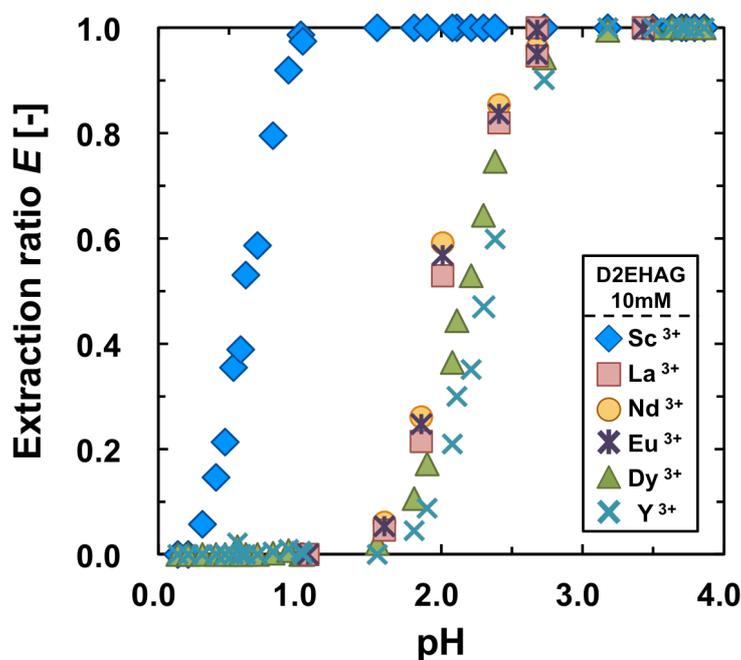


Figure 3-5. 新規抽出剤 D2EHAG を用いた希土類金属の抽出挙動
(10 mM D2EHAG in *n*-dodecane 使用)

[Reproduced from RSC Advances, 4, 50726–50730 (2014)
with permission from The Royal Society of Chemistry.]

3-3-2. 従来のカルボン酸系抽出剤を用いた希土類金属の抽出特性

D2EHAG を用いた希土類金属の抽出と比較するために、近年開発された抽出剤であり、第2章でも用いたカルボン酸、エーテル酸素、アミド酸素を有する三座配位子型抽出剤 DODGAA、および工業用のモノカルボン酸型抽出剤 Versatic 10 を用いた希土類金属の抽出結果を Figure 3-6 に示す。

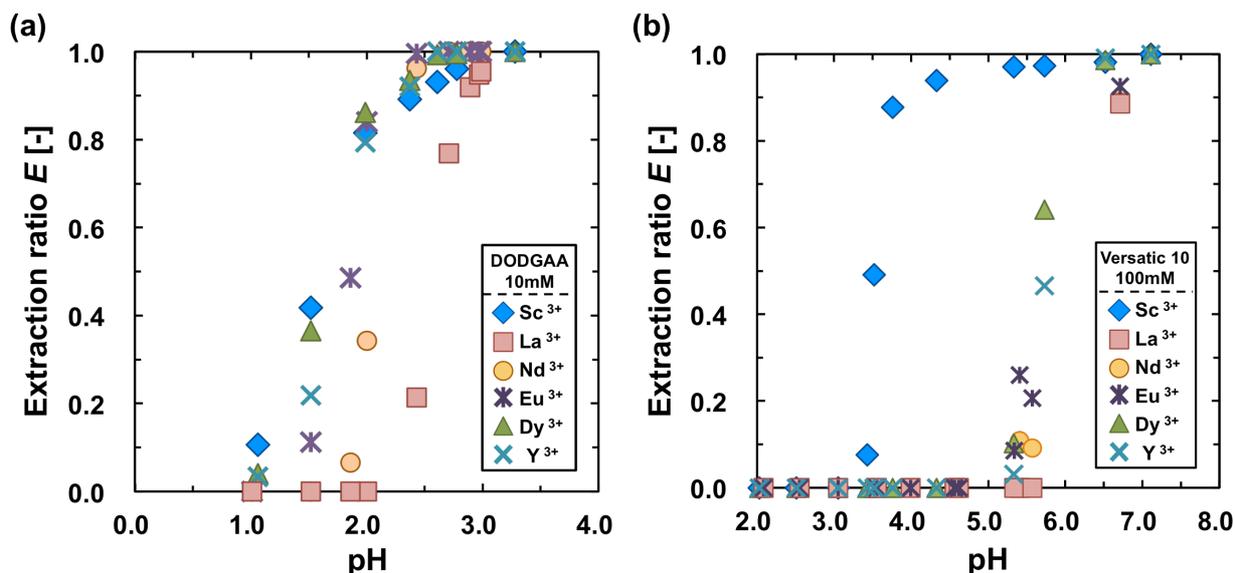


Figure 3-6. 従来のカルボン酸系抽出剤を用いた希土類金属の抽出挙動
(a) 10 mM DODGAA in *n*-dodecane, (b) 100 mM Versatic 10 in *n*-dodecane

[Reproduced from RSC Advances, 4, 50726–50730 (2014)
with permission from The Royal Society of Chemistry.]

Figure 3-6(a)に、抽出剤として DODGAA を用いた際の希土類金属の抽出結果を示す。

Sc³⁺に関しては D2EHAG を用いた場合と比較して、高い pH で抽出が起こり、他の希土類金属、特に重希土類金属(Dy³⁺、Y³⁺)とほぼ同じ pH 条件で抽出が起こり、これら希土類金属との分離が困難であった。本来、硬い酸である Sc³⁺は中央に N ドナー (アミン窒素) を有する D2EHAG ではなく、より硬い塩基である O ドナー (エーテル酸素) を中央に有する DODGAA に親和性を示すと考えられたが、DODGAA は中央がエーテル構造であることから、分子として平面的な構造を取りやすいため、イオン半径の非常に小さい Sc³⁺に対しては安定な三座配位構造が取れず、中央のエーテル酸素と Sc³⁺との親和性があまり発現しなかったことが示唆された。なお、中央にアミン構造を有する D2EHAG の方が DODGAA と比較して、分子全体として“Flexible”な構造を取りやすいと考えられる。

また、Figure 3-6(b)に、抽出剤として Versatic 10 を用いた際の結果を示す。Versatic 10 に関しては、D2EHAG と同様に、他の希土類金属から Sc³⁺の高い分離性能を示したが、D2EHAG (10 mM)に対して 10 倍量の Versatic 10 (100 mM)を用いた際でも pH 3.0 以上で Sc³⁺

の抽出が、また pH 5.0 以上でその他の希土類金属の抽出が始まっているため、D2EHAG と比較して、抽出能が低いと考えられた。

特に D2EHAG と Versatic 10 との Sc^{3+} および希土類金属の抽出 pH、つまり抽出能に関連している要素の一つに酸解離定数 $\text{p}K_a$ の違いが関わっていると考えられる。Versatic 10 に関して、 $\text{p}K_a = 7.33$ [24] であり、中性付近までプロトン解離が起こりにくくなっている。

一方、本研究で開発した新規抽出剤 D2EHAG はグリシン骨格を有していることから、D2EHAG のカルボキシル基の $\text{p}K_a$ はグリシンに近いと考えられる。従って、グリシンのカルボキシル基の $\text{p}K_a = 2.32$ [25] に近い $\text{p}K_a$ であると考えられ、 $\text{p}K_a$ に関しても、D2EHAG と Versatic 10 間の抽出能の違いに影響を与えていると考えられた。

以上の結果より、 Sc^{3+} をその他の希土類金属から抽出分離する際、D2EHAG は従来のカルボン酸系抽出剤と比較して、抽出能および分離能の両面で優れていることが分かった。

3-3-3. Sc^{3+} の抽出機構の解析

D2EHAG を用いた際の Sc^{3+} イオンの抽出機構の解析を行うため、各種スロープ解析 (pH 依存性および抽出剤濃度依存性)、ローディング試験、および Job 法による推定を行うことで、D2EHAG により抽出される Sc^{3+} イオンの錯体構造の推定を行った。

3-3-3-1. スロープ解析(プロトン濃度、抽出剤濃度)による検討

抽出機構を解明するために、スロープ解析を行った。x 軸に pH、y 軸に分配比の対数 $\log D$ をとった pH 依存性のグラフ (Figure 3-7(a))、x 軸に二量体に換算した抽出剤濃度 ($[\text{HR}]_2 \approx [\text{HR}]/2$) の対数 ($\log([\text{HR}]_2)$)、y 軸に $\log D$ をとった抽出剤濃度依存性のグラフ (Figure 3-7(b)) を示す。

Figure 3-7(a)より、 Sc^{3+} イオンに関しては、pH 依存性においては傾き 3 の直線が得られた。本結果より、 Sc^{3+} が D2EHAG により、有機相中に抽出される際、3 つのプロトン (H^+) が放出されることが分かった。

Figure 3-7(b)より、抽出剤濃度依存性においては傾き 2 の直線が得られた。有機相中で 2 量体を形成した D2EHAG 2 つに対し、 Sc^{3+} が配位して有機相中に抽出されることが示唆された。

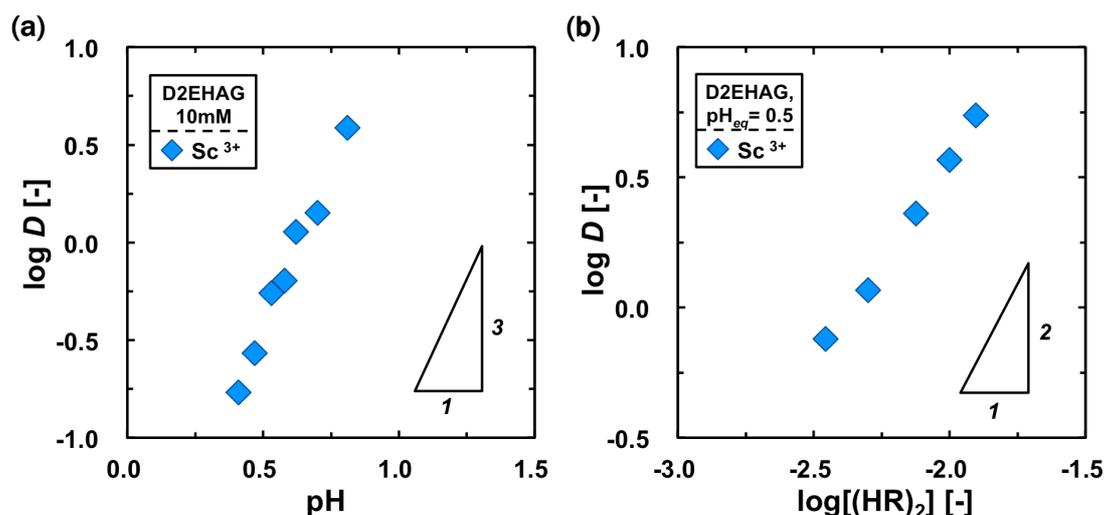


Figure 3-7. D2EHAG を用いた Sc^{3+} 抽出におけるスロープ解析

(a) pH 依存性 (D2EHAG = 10 mM), (b) 抽出剤濃度(二量体)依存性 $\text{pH}_{\text{eq}} = 0.5$

[Reproduced from RSC Advances, 4, 50726–50730 (2014)

with permission from The Royal Society of Chemistry.]

3-3-3-2. ローディング試験による検討

Sc^{3+} の抽出平衡式の推測のため、抽出剤濃度および平衡 pH を固定($[\text{D2EHAG}]_{\text{init,org}} = 0.6 \text{ mM}$, $\text{pH}_{\text{eq}} = 3.7$)し、金属濃度を変化させ($[\text{Sc}^{3+}]_{\text{init}} = 0.05 \sim 0.9 \text{ mM}$)、金属抽出が飽和に達する金属濃度を検討することで、抽出剤と金属イオンがどのような組成比で錯体を形成しているかの検討を行った。

Figure 3-8 に示すように、水相中の初期 Sc^{3+} 濃度 ($[\text{Sc}^{3+}]_{\text{init,aq}}$) を増加させるごとに $[\text{D2EHAG}]_{\text{init,org}} / [\text{Sc}^{3+}]_{\text{eq,org}} = 4$ に近似した。本結果より、 Sc^{3+} イオンが有機相中で4つのD2EHAG分子と配位、抽出されていることが示唆された。

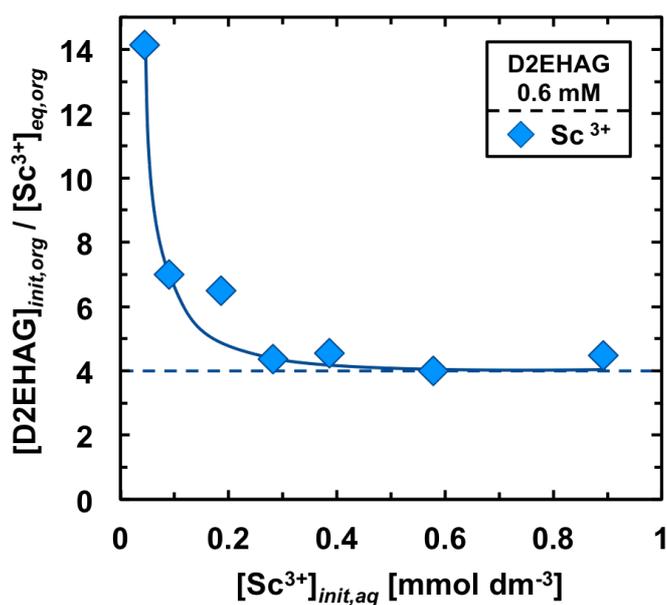


Figure 3-8. Sc^{3+} のローディング試験結果

[Reproduced from RSC Advances, 4, 50726–50730 (2014)

with permission from The Royal Society of Chemistry.]

3-3-3-3. 連続変化法 (Job 法)による検討

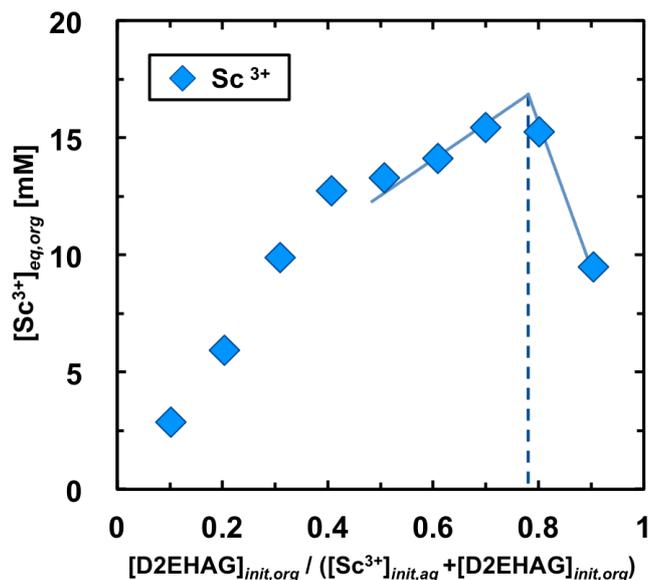


Figure 3-9. 連続変化法による錯体構造の推定

$$([\text{Sc}^{3+}]_{\text{init, aq}} + [\text{D2EHAG}]_{\text{init, org}} = 100 \text{ mM})$$

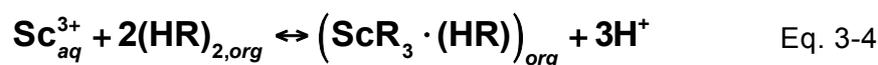
[Reproduced from RSC Advances, 4, 50726–50730 (2014)]

with permission from The Royal Society of Chemistry.]

錯体構造の推定において、ローディング試験と同様に広く用いられる連続変化法(job 法)による解析を行い、錯体量論比の導出を行った (Figure 3-9)。本検討において、D2EHAG により *n*-dodecane 中に抽出された Sc^{3+} の濃度は、 $[\text{D2EHAG}]_{\text{init, org}} / ([\text{Sc}^{3+}]_{\text{init, aq}} + [\text{D2EHAG}]_{\text{init, org}}) = 0.78 \sim 0.8$ の間で最大となったため、 $[\text{Sc}^{3+}] : [\text{D2EHAG}] = 1:4$ の時、最大となった。D2EHAG 4 分子が有機相中で 1 つの Sc^{3+} イオンと錯体を形成していることが示唆された。

3-3-3-4. Sc^{3+} の抽出平衡式の推定

これまでの検討により、より、D2EHAG を用いた Sc^{3+} の抽出における抽出平衡式は、以下の Eq. 3-4 になると考えられた。有機相中で 2 量体を形成した D2EHAG 2 つ (単量体では D2EHAG 4 分子) に対し、 Sc^{3+} が配位して有機相中に抽出され、3 つのプロトンを放出することが示唆された。



3-3-4. 希土類金属の逆抽出特性

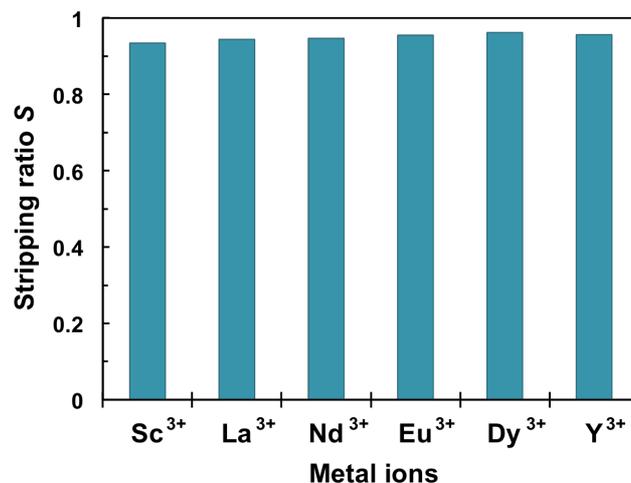
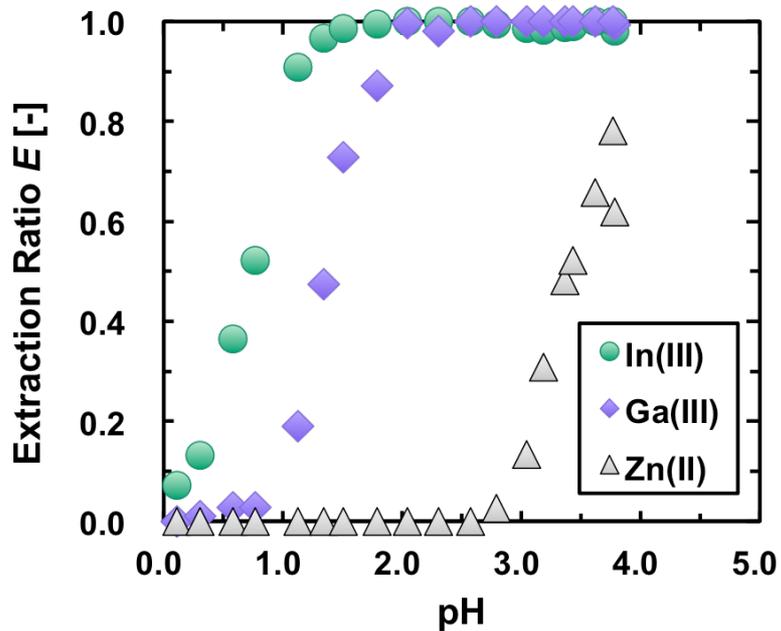


Figure 3-10. 希土類金属の逆抽出実験結果

[Reproduced from RSC Advances, 4, 50726–50730 (2014)

with permission from The Royal Society of Chemistry.]

Figure 3-10 に希土類金属に関して、 $\text{pH}_{eq}=3.5$ にて正抽出を行った後、 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ を用いて、逆抽出を行った結果を示す。 Sc^{3+} に関しては 93% 以上、その他の希土類金属イオン (La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Y^{3+}) に関しては、95% 以上の逆抽出率 S が得られ、D2EHAG を用いた希土類金属抽出系においても、酸による逆抽出が容易であることを確認した。

3-3-5. D2EHAG を用いた In^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} の抽出特性Figure 3-11. D2EHAG (10 mM)を用いた In^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} の抽出挙動

新規抽出剤 D2EHAG を用いた際の In^{3+} 、 Ga^{3+} および、 Zn^{2+} の抽出結果を **Figure 3-11** に示す。新規抽出剤 D2EHAG を用いることで、 In^{3+} および Ga^{3+} に対する高い抽出選択性を有することを確認した。 In^{3+} は主に pH 1 以下で、 Ga^{3+} に関しては $1.5 \leq \text{pH} < 3$ で、 Zn^{2+} に関しては $3 \leq \text{pH} \leq 4$ で抽出が起こることが分かった。したがって、新規抽出剤 D2EHAG を用いることで、レアメタルである In^{3+} および Ga^{3+} を、一般金属である Zn^{2+} から高選択的に分離することが可能であった。また、新規抽出剤 D2EHAG を用いることで、 In^{3+} - Ga^{3+} 間の分離に関しても可能であることが示唆された。

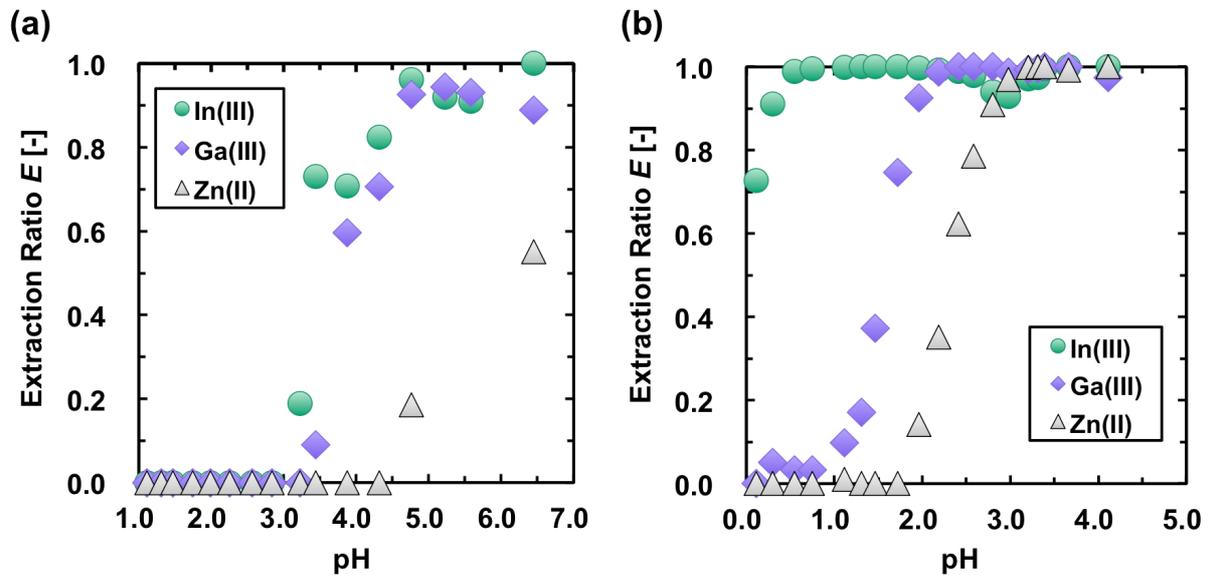
3-3-6. 各種抽出剤を用いた In^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} の抽出特性

Figure 3-12. 各種工業用抽出剤を用いた In^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} の抽出挙動
 (a) 100 mM Versatic 10 in n -dodecane, (b) 10 mM D2EHPA in n -dodecane

新規抽出剤 D2EHAG の In^{3+} , Ga^{3+} , および Zn^{2+} の抽出における分離性能を比較するため、工業用抽出剤である Versatic 10 および D2EHPA を用いて金属イオンの抽出分離を検討した。Figure 3-12 に工業用抽出剤を用いた In^{3+} , Ga^{3+} , および Zn^{2+} の抽出挙動を示す。

Figure 3-11(a) に抽出剤として、Versatic 10 を用いた際の結果を示す。Versatic 10 に関しては、D2EHAG と同様に、 In^{3+} , Ga^{3+} を Zn^{2+} から分離することが可能であると考えられたが、D2EHAG (10 mM) に対して 10 倍量の Versatic 10 (100 mM) を用いた際でも pH 3.0 以上で In^{3+} , Ga^{3+} の抽出が起こっているため、D2EHAG と比較して、抽出能が低いと考えられた。また、Versatic 10 を用いた場合、 In^{3+} と Ga^{3+} がほぼ同時に抽出するため、 In^{3+} と Ga^{3+} 間の分離性能は D2EHAG と比較して低いことが示唆された。

Figure 3-12(a) に抽出剤として、D2EHPA を用いた際の結果を示す。D2EHPA を用いた場合、特に In^{3+} に対して高い抽出能を有しており、 $\text{pH} < 0$ の高い酸領域 (1.0 mol/L 以上の酸) において、 In^{3+} の抽出が始まることが示唆された。 Ga^{3+} は $\text{pH} > 1$ で抽出が始まっているため、 In^{3+} - Ga^{3+} 間の分離能は D2EHAG と比較して大きいと考えられたが、同じく $\text{pH} = 2$ 前後で抽出が始まる Zn^{2+} との分離を検討すると、 Ga^{3+} - Zn^{2+} の分離能は D2EHAG と比較すると低いことが示唆された。

従って、D2EHAG はリン酸系抽出剤 D2EHPA と比較すると、 In^{3+} - Ga^{3+} 間の分離性能では劣っていたが、 In^{3+} と Ga^{3+} を Zn^{2+} から分離する性能に関しては優れており、D2EHAG は In^{3+} と Ga^{3+} の優れた抽出能、および Zn^{2+} からの優れた分離能を有していた。

3-3-7. In^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} の抽出機構の解析

D2EHAG を用いた際の In^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} の抽出機構の解析を行うため、各種スロープ解析 (pH 依存性、抽出剤濃度依存性、硝酸濃度依存性)、およびローディング試験による推定を行うことで、D2EHAG により抽出される In^{3+} イオンの錯体構造の推定を行った。 In^{3+} の硝酸溶液中からの抽出においては、 NO_3 イオンが抽出平衡式に関わる例が報告されている [26] ため、今回、 In^{3+} の抽出機構の解析の際には、硝酸濃度依存性を検討した。

3-3-7-1. スロープ解析(プロトン濃度、抽出剤濃度、硝酸濃度)による検討

抽出機構を解明するために、スロープ解析を行った。x 軸に pH、y 軸に分配比の対数 $\log D$ をとった pH 依存性のグラフ (Figure 3-13(a))、x 軸に二量体に換算した抽出剤濃度 ($[\text{HR}]_2 \equiv [\text{HR}]/2$) の対数 ($\log([\text{HR}]_2)$)、y 軸に $\log D$ をとった抽出剤濃度依存性のグラフ (Figure 3-13(b))を示す。

Figure 3-13(a)より、 In^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} の抽出において、pH 依存性においては傾き 2 の直線が得られた。本結果より、 In^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} が D2EHAG により有機相中に抽出される際、2つのプロトン (H^+) が放出されることが分かった。

Figure 3-13(b)より、抽出剤濃度依存性においては傾き 1 の直線が得られた。有機相中で 2量体を形成した D2EHAG 1つに対し、 In^{3+} が配位して有機相中に抽出されることが示唆された。

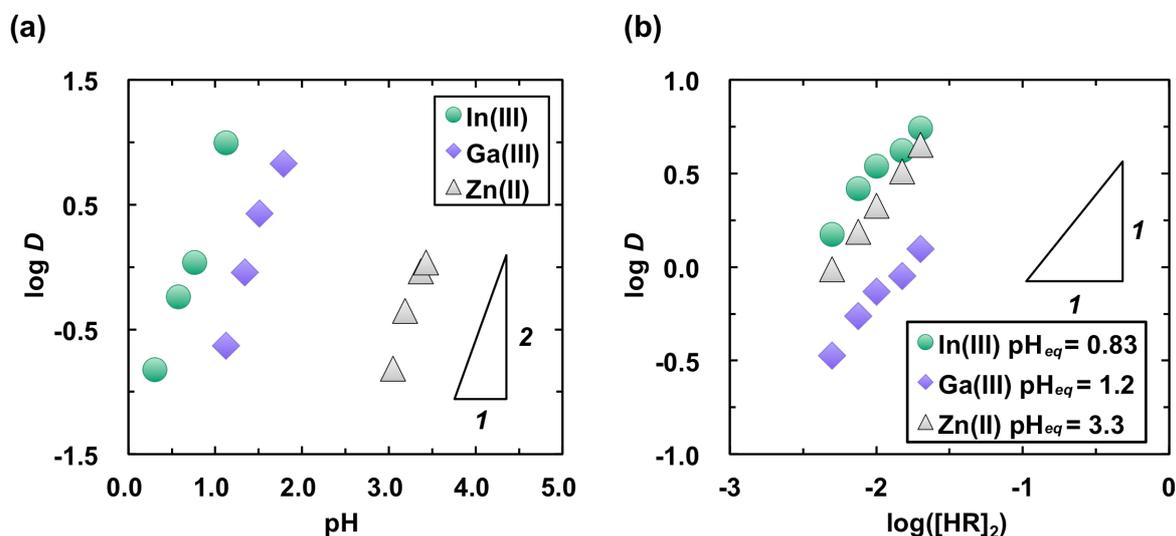


Figure 3-13. D2EHAG を用いた In^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} 抽出におけるスロープ解析
(a) pH 依存性 (D2EHAG = 10 mM), (b) 抽出剤濃度(二量体)依存性

また、 In^{3+} の抽出において、硝酸の影響を検証するためにスロープ解析として、硝酸濃度依存性を検討した。平衡 $\text{pH}_{\text{eq}}=0.8$ の時、所定量ずつ NH_4NO_3 を添加していくことで、硝酸イオン ($[\text{NO}_3^-]$) 濃度を変化させた。x 軸に添加した NH_4NO_3 濃度の対数 ($\log [\text{NH}_4\text{NO}_3]$)、y 軸に $\log D$ をとった抽出剤濃度依存性のグラフ (Figure 3-14) を示す。

NH_4NO_3 を添加量を増やした時、つまり硝酸イオン濃度を上げた時に傾きが存在した。従って、 In^{3+} の抽出には、 NO_3^- イオンが配位している可能性が示唆された。

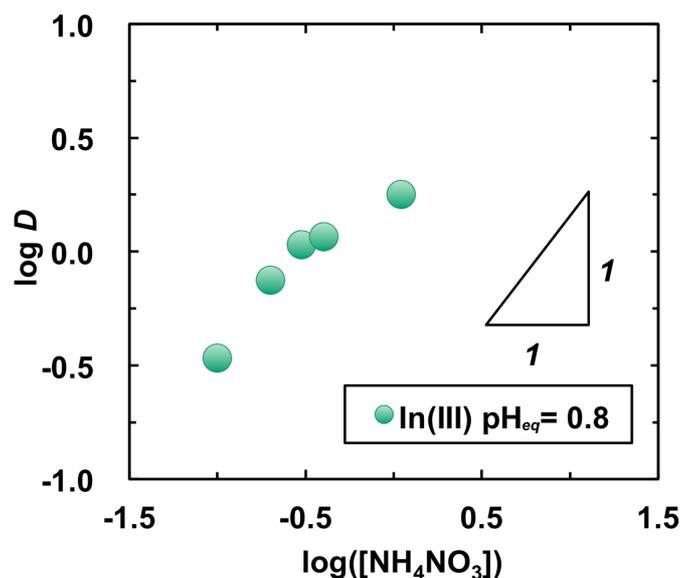


Figure 3-14. D2EHAG を用いた In^{3+} 抽出におけるスロープ解析 (硝酸濃度依存性 (NH_4NO_3 添加法))

3-3-7-2. ローディング試験による検討

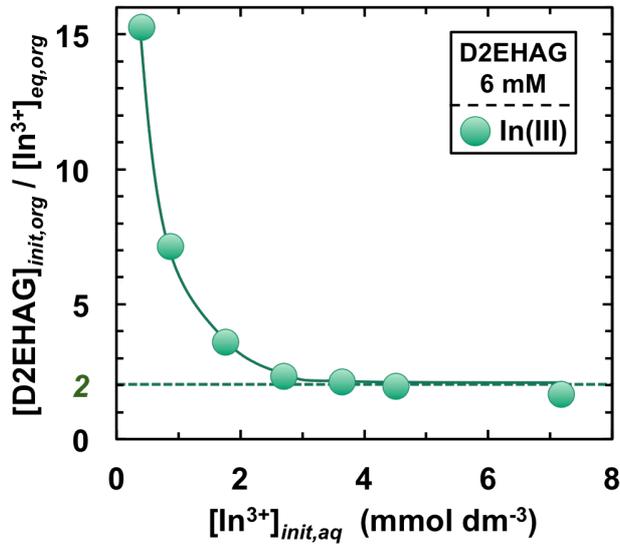
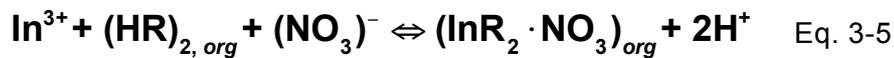


Figure 3-15 In³⁺のローディング試験結果

Figure 3-15 に、D2EHAG を用いた In³⁺のローディング試験結果を示す。Figure 3-15 において水相中の初期 In³⁺濃度 ([In³⁺]_{init, aq}) を増加させるごとに [D2EHAG]_{init, org} / [In³⁺]_{eq, org} = 2 に近似した。本結果より、In³⁺イオンが有機相中で 2 つの D2EHAG 分子と配位して抽出されていることが示唆された。

3-3-7-3. In³⁺の抽出平衡式の推定

これまでの検討により、D2EHAG を用いた In³⁺の抽出における抽出平衡式は、以下の Eq. 3-5 になると考えられた。有機相中で 2 量体を形成した D2EHAG 1 つに対し、In³⁺が配位して、さらにその際に、NO₃⁻イオンを 1 つ取り込んで、有機相中に抽出され、2 つのプロトンを放出することが示唆された。



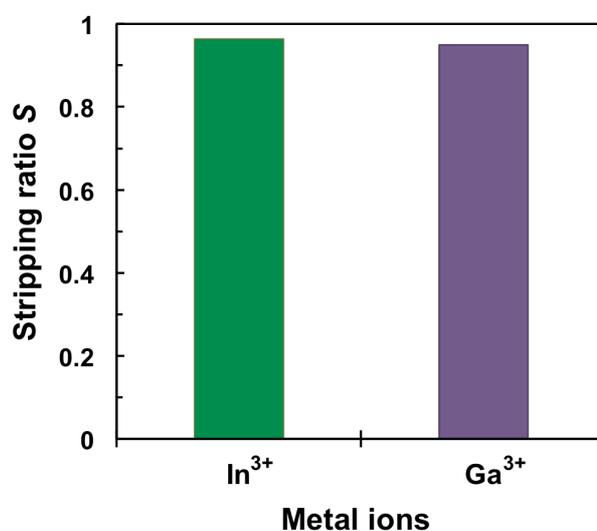
3-3-8. In^{3+} および Ga^{3+} の逆抽出特性Figure 3-16. In^{3+} および Ga^{3+} の逆抽出実験結果

Figure 3-16 に In^{3+} 、 Ga^{3+} および Zn^{2+} を $\text{pH}_{eq}=2.3$ にて正抽出 (Zn^{2+} が抽出されない pH 条件) を行った後、2M HNO_3 を用いて逆抽出を行った逆抽出実験結果を示す。 In^{3+} および Ga^{3+} に関してそれぞれ 95% 以上、逆抽出率 S が得られ、D2EHAG を用いた In^{3+} および Ga^{3+} の抽出系においても、酸による逆抽出が容易であることを確認した。

また、正抽出実験を Zn^{2+} が抽出しない pH 条件 ($\text{pH}_{eq}=2.3$) で行ったため、実際に D2EHAG を用いた溶媒抽出系において、 Zn^{2+} に対して In^{3+} と Ga^{3+} のみを最終的に分離回収できることを確認した。

3-4. 結言

本章では、新規抽出剤 D2EHAG のさらなる応用範囲を検討するために、D2EHAG を用いた希土類金属の抽出、 In^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Zn^{2+} の抽出を検討した。

希土類金属の抽出において、D2EHAG は今後の需要の増大が予測される、 Sc^{3+} への親和性が非常に高く、他の希土類金属との分離に非常に優れていた。カルボン酸系抽出剤 Versatic 10 との比較では、金属選択性に大きな違いは見られないものの、金属抽出能に関しては D2EHAG の方が明らかに良好であった。

また、D2EHAG を用い In^{3+} 、 Ga^{3+} を、 Zn^{2+} から分離する検討において D2EHAG は、リン酸系抽出剤 D2EHPA (di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid)と比較すると、 In^{3+} - Ga^{3+} 間の分離性能では、劣っていたが、 In^{3+} と Ga^{3+} を Zn^{2+} から分離する性能に関しては優れており、D2EHAG は In^{3+} と Ga^{3+} の優れた抽出能、および Zn^{2+} からの優れた分離能を有していた。

以上のように、本章において、第2章で新規合成した抽出剤 D2EHAG を Sc^{3+} の分離系や In^{3+} と Ga^{3+} の系等、様々な難分離性金属群の抽出実験において、特異的な結果を示し、これらの抽出分離系においても応用が期待された。

3-5. 参考文献

- [1] H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, The first effective extractant for trivalent rhodium in hydrochloric acid solution, *Chem. Commun.*, 5921-5923, (2008).
- [2] M.J. Hudson, L.M. Harwood, D.M. Laventine, F.W. Lewis, Use of soft heterocyclic N-donor ligands to separate actinides and lanthanides, *Inorg. Chem.*, **52**, 3414-3428 (2013).
- [3] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.*, **33**, 2469-2479 (1999).
- [4] 八田善明, 外務省調査月報 レアメタル/レアアースの戦略性と安全保障, No.3, 1-28 (2010).
- [5] Y. Kato, K. Fujinaga, K. Nakamura, Y. Takaya, K. Kitamura, J. Ohta, R. Toda, T. Nakashima, H. Iwamori, Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements, *Nature Geosci.*, **4**, 535-539 (2011).
- [6] W. Wang, C.Y. Cheng, Separation and purification of scandium by solvent extraction and related technologies: A review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **86**, 1237-1246 (2011).
- [7] アルム出版社 編集, ANNUAL REVIEW 2014 素材編, “レアアースの世界供給”, 工業レアメタル, **130**, 43-45 (2014).
- [8] K. Halada, M. Shimada, K. Ijima, Forecasting the Consumption of Metals up to 2050, *J. Japan Inst. Metals*, **71**, 831-839 (2007).
- [9] Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Recent advances in extraction and separation of rare-earth metals using ionic liquids, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **44**, 679-685 (2011).
- [10] Simon Cotton 著, 足立吟也 日夏幸雄 宮本量 訳, 希土類とアクチノイドの科学, 化学同人 (2010).
- [11] J. Røyset, N. Ryum, Scandium in aluminium alloys, *Int. Mater. Rev.*, **50**, 19-44 (2005).
- [12] H. Gu, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao, Anode-supported ScSZ-electrolyte SOFC with whole cell materials from combined EDTA-citrate complexing synthesis process, *J. Power Sources*, **172**, 704-712 (2007).
- [13] M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, Y. Mizutani, Effect of Bi₂O₃ additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties, *Solid State Ionics*, **158**, 215-223 (2003).
- [14] W. Wang, Y. Pranolo, C.Y. Cheng, Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review, *Hydrometallurgy*, **108**, 100-108 (2011).
- [15] アルム出版社 編集, ANNUAL REVIEW 2014 素材編, “ガリウム”, 工業レアメタル, **130**, 23-25 (2014).
- [16] アルム出版社 編集, ANNUAL REVIEW 2014 素材編, “インジウム”, 工業レアメタル, **130**, 122-123 (2014).

- [17] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors, *Nature*, **432**, 488-492 (2004).
- [18] S. Nishihama, T. Hirai, I. Komazawa, Separation and recovery of gallium and indium from simulated zinc refinery residue by liquid-liquid extraction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1032-1039 (1999).
- [19] J.S. Liu, H. Chen, X.Y. Chen, Z.L. Guo, Y.C. Hu, C.P. Liu, Y.Z. Sun, Extraction and separation of In(III), Ga(III) and Zn(II) from sulfate solution using extraction resin, *Hydrometallurgy*, **82**, 137-143 (2006).
- [20] I. Mihaylov, P.A. Distin, Gallium solvent extraction in hydrometallurgy: An overview, *Hydrometallurgy*, **28**, 13-27 (1992).
- [21] M.S. Lee, J.G. Ahn, E.C. Lee, Solvent extraction separation of indium and gallium from sulphate solutions using D2EHPA, *Hydrometallurgy*, **63**, 269-276 (2002).
- [22] K. Kondo, A. Matsuoka, M. Matsumoto, Mutual separation of gallium, indium and zinc using silica gel modified by a surfactant micelle containing D2EHPA, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn*, **21**, 163-171 (2014).
- [23] A. Koshimoto, T. Oshima, K. Ohto, Y. Baba, Synthesis of phosphonic acid extractants and selective extraction of In(III) and Ga(III) from acidic media containing Zn(II), *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn*, **18**, 137-147 (2011).
- [24] J.S. Preston, Solvent extraction of metals by carboxylic acids, *Hydrometallurgy*, **14**, 171-188 (1985).
- [25] K. Vceláková, I. Zusková, E. Kenndler, B. Gaš, Determination of cationic mobilities and pKa values of 22 amino acids by capillary zone electrophoresis, *Electrophoresis*, **25**, 309-317 (2004).
- [26] S. Kanemaru, T. Oshima, Y. Baba, Extraction Equilibria of Indium(III) with New Alkylated Proline Derivatives, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn*, **16**, 57-67 (2009).

第 4 章

D2EHAG をキャリアとして用いたポリマー包含膜(PIM)の調製 と環境調和型金属分離プロセスへの展開

4-1. 緒言

古くより、金属精錬の分野で発展してきた溶媒抽出法に代表される湿式製錬法は、目的の金属イオンを高速に、大量に、かつ容易に分離濃縮する手法として、レアメタルの分離回収においても注目、および今後も幅広く研究されていくことが考えられる。しかしながら、正抽出および逆抽出の 2 ステップのプロセスが必須である点、および抽出相として、有機溶媒や抽出剤(有機化合物)を大量に使用してしまうため、環境負荷の面の課題が存在しているため、より持続可能である環境調和型プロセスへの応用展開が求められる。そこで、本章では、溶媒抽出法をベースとした膜分離プロセスである、金属の液膜による分離に着目した。第 2-3 章で開発、検討した新規抽出剤を新たに、液膜分離システムの金属イオンキャリアとして検討を行った (Figure 4-1)。

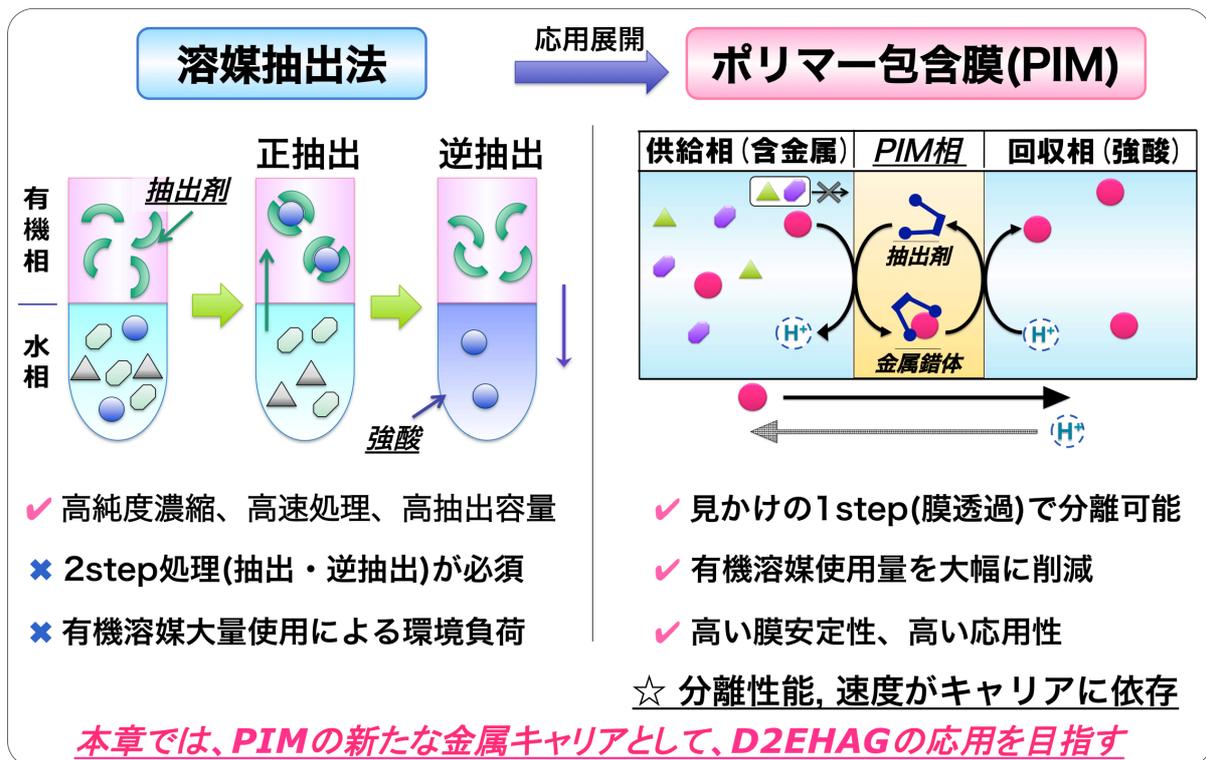


Figure 4-1. 第 4 章における戦略

4-1-1. 各種液膜分離システムの発展と課題

溶媒抽出法を応用した液膜分離法は、溶媒抽出の正抽出と逆抽出の2つの工程を1つの工程で同時に行う極めて高効率な分離法である。供給相と回収相の間に、この二相と混和しない液体を挟んで薄膜(液膜)を形成させることで溶質に対する供給相・回収相と液膜相との溶解度差に基づいて、溶質は供給相から回収相へ移動する。液膜分離プロセスとしては、大きく分類して、3つの手法が挙げられる。バルク液膜 (BLM)、乳化液膜 (ELM)、支持液膜 (SLM)が該当する。以下、各種液膜分離法に関して、手法と課題をまとめる。

4-1-1-1. バルク液膜 (BLM: Bulk Liquid Membrane)

バルク液膜法 (BLM: Bulk Liquid Membrane)は、最も歴史が古く、シンプルな液膜分離システムである [1]。Figure 4-2 に概念図を示す [2]。二重管や U 字管の中で供給相、回収相、および液膜相を形成させ、システムが構築されている。反応効率の低さ等の面で、実用化はされていないものの、キャリアの性能や膜透過機構の解析等、以下に示す乳化液膜(ELM)や支持液膜(SLM)へと展開する上でも基礎的な情報を得るのに重要なシステムであり、ラボスケールでの検討に広く用いられている。

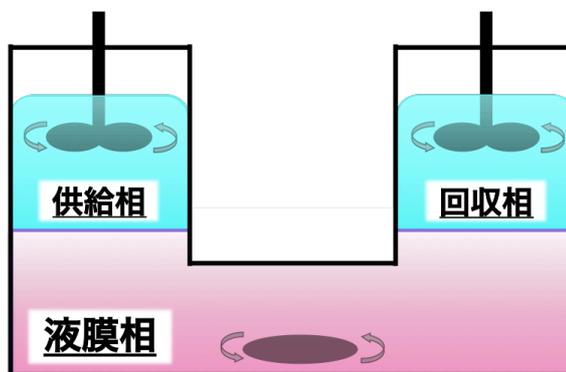


Figure 4-2. バルク液膜法(BLM)の概念図

4-1-1-2. 乳化液膜 (ELM: Emulsion Liquid Membrane)

次に、乳化液膜 (ELM: Emulsion Liquid Membrane)が挙げられる。Figure. 4-3 に概念図を示す [2]。乳化液膜(ELM)は界面活性剤のような両親媒性試薬により、W/O(Water in Oil)エマルジョンあるいは O/W(Oil in Water)エマルジョンを形成し、水相または油相である供給相にこれを分散させることによって W/O/W もしくは O/W/O 型液膜を形成する。外水相中の目的物質をエマルジョン中の水相に、もしくは外油相中の目的成分をエマルジョン中の油相に濃縮することが可能である。ELM は、古くより研究されていた BLM と比較して、膜が薄く大きな膜面積が得られ、高い反応効率を得られる。実際に、世界で初めて実用化された液膜分離システムであり、1986 年、工業廃液中からの亜鉛の回収にこのプロセスが実用化されている [3]。

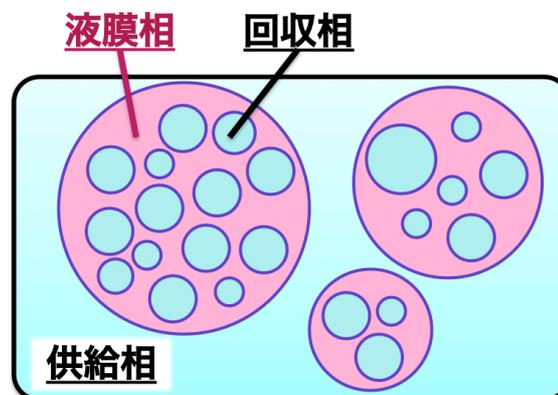


Figure 4-3. 乳化液膜法(ELM)の概念図

しかし、長時間の運転によって膜が不安定となり膜透過性や選択性が低下してしまう点
 が大きな課題である。また、界面活性剤を用いた膜形成や内水相を取り出すための解乳化
 操作が別に必要であるといった課題が存在し、その後は BLM 同様、基礎的な検討や応用
 研究に留まっている。

4-1-1-3. 支持液膜 (SLM: Supported Liquid Membrane)

もっとも高効率な分離技術となり得る可能性を秘めた液膜システムであり、現在も幅広
 く研究が行なわれている液膜分離法として、支持液膜法(SLM: Supported Liquid Membrane)
 があげられる。**Figure 4-4** に概念図を示す [2]。支持液膜法は、溶媒を多孔質の高分子支持
 体の細孔内に保持し、供給相と回収相でこれを挟むか、2 枚の支持体で溶媒を挟み(内蔵液
 膜 (CLM: Contained Liquid Membrane) [4]、その両側に供給相と回収相を配置することによ
 り形成する。多孔性高分子が膜素材として
 広く用いられ、平膜や中空糸膜が支持体と
 して用いられる。しかし、支持体の膜厚と
 膜の安定性の兼ね合いがあり、膜の安定化
 を図るために、支持体の膜厚を厚くすると
 膜透過速度が遅くなってしまふ。また、含
 浸する有機溶媒の揮発性により、膜が不安
 定となってしまう、膜透過性や選択性の低
 下につながるため、膜の安定性が大きな課
 題である。以下に、SLM の近年の研究に関
 する例をあげる。

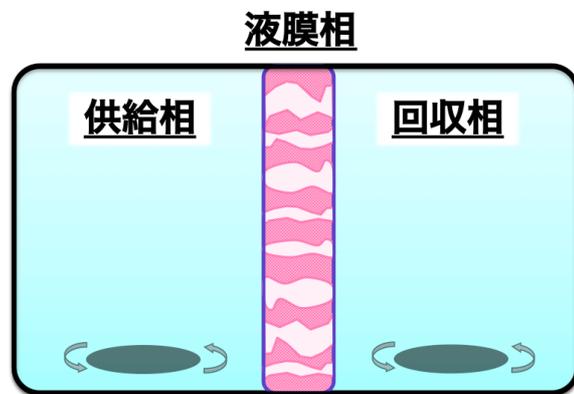


Figure 4-4. 支持液膜法(SLM)の概念図

4-1-1-3-1. カリックスアレーン誘導体をキャリアとして用いた SLM

液膜分離法の利点として、有機溶媒使用量の削減による環境負荷の低下が挙げられるが、
 その他に、カリックスアレーンのような高コストなキャリアを少量で利用可能である点も
 あげられる。カリックスアレーン(およびその誘導体)は支持液膜法においても、広く用
 いられているキャリアであり、カリックス
 アレーン(およびその誘導体)をキャリアと
 して用いた SLM による、金属イオンの分離
 の例も報告されている。近年においては、
 チアカリックスアレーン誘導体 (**Figure
 4-5**)をキャリアとして用いた SLM を用いる
 ことで、貴金属である Au(III)の選択的膜透
 過 [5]や Ag(I)の選択的膜透過 [6]の報告が
 なされている。

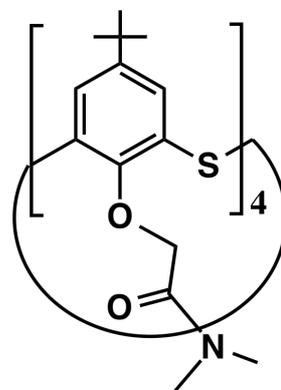


Figure 4-5. SLM のキャリアとして用いられたチアカリックスアレーン誘導体 [5,6]

4-1-1-3-2. イオン液体を含浸溶媒として用いた SLM

液膜分離法の課題の1つとして取り上げられる膜の安定性に関しては、含浸する有機溶媒等の揮発性も大きく影響する。そこで、近年においては、難揮発性、難燃性の環境調和型溶媒として着目されているイオン液体を支持液膜法における含浸溶媒として用いた例が報告されている。2002年 L.C. Branco らのグループは、SLM の含浸溶媒として初めて疎水性イオン液体[C₄mim][PF₆] (Figure 4-6(a))を利用し、モルホリンやアミンのような化合物の高選択的な液膜輸送に成功している [7]。イオン液体含浸液膜による金属分離の例としては、当研究室における以前の研究において、DODGAA をキャリアとして、含浸するイオン液体として、[C₈mim][Tf₂N] (Figure 4-6(b))を選択することで、一般金属 (Zn²⁺)からの希土類金属(Y³⁺および Eu³⁺)の高選択的分離 [8]、および一般金属 (Fe³⁺)からの希土類金属 (Nd³⁺および Dy³⁺)の高選択的分離 [9]に成功している。

難揮発性のイオン液体を含浸溶媒として用いることで、従来の有機溶媒を含浸溶媒として用いた SLM と比較して、高い膜安定性を実現することが可能となった。また、イオン液体はコストの面で溶媒抽出の抽出溶媒の大量使用は現時点で難しいといった課題もあるが、SLM の含浸溶媒のように非常に低容量で済むため、イオン液体の分離プロセスの実用化においても SLM は有効な分離プロセスであると考えられる。しかし、多くのイオン液体が高い粘性を有するため、膜透過速度の面でも、有機溶媒を用いた SLM と同等以上の性能を有することが、今後求められる。

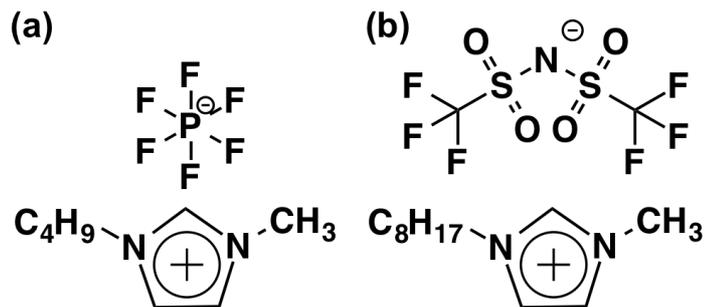


Figure 4-6. SLM の含浸溶媒に用いられたイオン液体
(a) [C₄mim][PF₆] [7], (b) [C₈mim][Tf₂N] [8,9]

4-1-2. ポリマー包含膜 (PIM: Polymer Inclusion Membrane)への着目

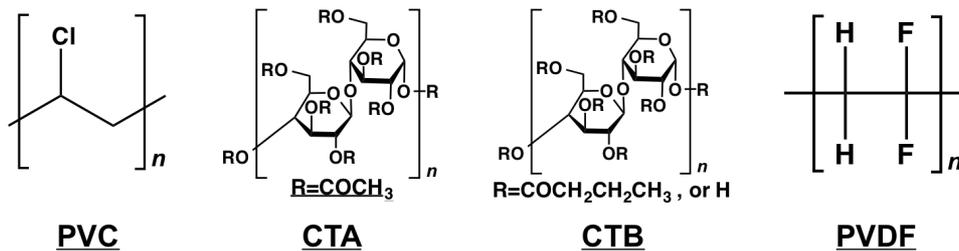
既述の通り、近年、液膜分離法は SLM が研究の中心となっている。そうした中、1990年代後半から現在においては、SLM に形態および機構の似た(もしくは SLM の一種に分類される)、新たなタイプの液膜であるポリマー包含膜(PIM: Polymer Inclusion Membrane)の研究が盛んとなっている [10]。

PIM は、膜基材となるベースポリマー (base polymer)、対象物質に対するキャリア (carrier)、膜の物性、透過速度等に影響を与える可塑剤 (plasticizer)の三成分を有機溶媒に溶解させ、キャストした後、乾燥させることで、自立膜が得られる [11,12]。Figure 4-7 にこれまでの PIM の研究において、用いられてきた化合物をまとめる。膜基材としては、取り扱いが容易、かつ PIM 調製時、有機溶媒に溶解しやすい poly vinyl chloride (PVC)、cellulose triacetate (CTA)、cellulose tributylate (CTB)、poly(vinylidene fluoride) (PVDF)等が広

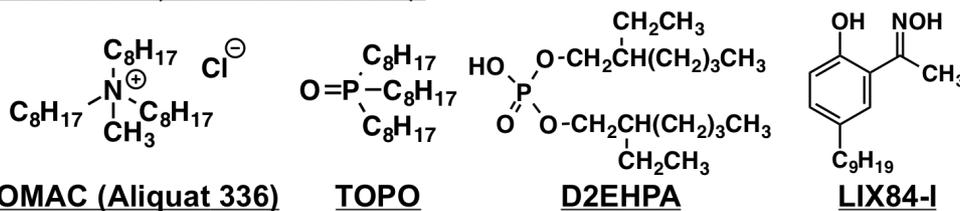
く用いられている。セルロース系の膜基材としては、CTA が最も取り扱い易く、透過速度等も優れているため、セルロース系の膜基材としてはCTA が最も広く用いられている [13]。また、PVDF はこの中でも、疎水性の高いポリマーである [14]。可塑剤は、フェニルエーテル系の 2-nitrophenyl octyl ether (2NPOE)や 2-nitrophenyl octyl ether (2NPPE)、フタル酸系の dioctyl phthalate (DOP)、アジピン酸系 dioctyl adipate (DOA)が広く用いられてきた。これまでの研究において、用いた金属イオンのキャリアは tri-*n*-octylmethyl ammonium chloride (TOMAC もしくは Aliquat 336)、tri-*n*-octyl phosphine oxide (TOPO)、di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA)、2-hydroxy-5-nonyl- acetophenone oxime (LIX 84-I)等の工業用抽出剤が中心であった。

近年における、主な報告としては、PVC/D2EHPA より調製した PIM によるウラン(U⁴⁺)の回収 [15-17]、CTA/Aliquat 336 より調製した PIM による無機ヒ素(As(V))の As(III)からの分離 [18]、CTA/TOPO より調製した PIM によるモリブデン(Mo(VI))の回収 [19]など、有害金属、レアメタル、放射性元素等、PIM を用いた様々なイオンの分離および回収の研究が展開されている。

ベースポリマー (安定な膜基材)



金属キャリア (主に工業用抽出剤)



可塑剤 (主に嵩高い分子)

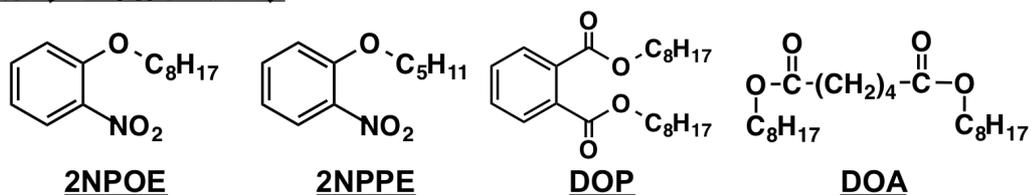


Figure 4-7. PIM の構成成分として広く用いられる化合物

以上のように、従来の PIM においては溶媒抽出法において、長らく検討されてきた、D2EHPA や TOPO といった広く用いられている既存の抽出剤を金属キャリアとして用いている例がほとんどである [11-19]。新たにレアメタルの分離回収を目的として分子設計し、合成した新規抽出剤を PIM の金属キャリアとしての検討まで行った例は殆ど無い。PIM に包含させる新規キャリアの検討を行うことで、PIM の応用範囲がさらに広がることが期待される。

また、PIM は溶媒抽出法で環境負荷の大きな原因となる有機溶媒の使用量を大幅に削減可能であり、かつ、正抽出⇄逆抽出のプロセスを 1 step で行うことが可能であるため、環境調和型の分離プロセスとして期待される。

したがって、本章では、これまでの検討において用いた新規抽出剤 D2EHAG を、新規の金属イオンキャリアとして PIM に導入し、D2EHAG 包含 PIM の最適組成の検討、および金属の固相抽出剤として、さらには金属分離膜としての応用を検討した。

4-2. 試薬および実験操作

本章では、第2~3章にて溶媒抽出において特異的な金属抽出挙動を示した新規な金属抽出剤 D2EHAG を用いて、ポリマー包含膜(PIM)を調製し、検討を行う。本実験の構成は、まず、D2EHAG を用いた PIM の調製条件を検討し、 Co^{2+} の固相抽出実験により、最適組成の検討を行う。さらに、PIM を用いた Mn^{2+} の固相抽出実験に関しても行い、本 PIM を用いた Co^{2+} - Mn^{2+} の分離可能性を検討する。最終的には、最適調製条件で調製した PIM を用いて、金属膜透過実験による Co^{2+} と Mn^{2+} の分離を検討する。以下に、試薬および実験操作を示す。

4-2-1. 試薬

記述の通り、ポリマー包含膜 (PIM) は 3 つの構成成分により調製される。PIM の膜基材となるベースポリマーとして、トリ酢酸セルロース(Cellulose triacetate (CTA; Selectphore™ grade, Fluka (Sigma-Aldrich Co. LLC., (Missouri, USA)), もしくは、ポリ塩化ビニル(Poly vinyl chloride (PVC; high molecular weight, Sigma-Aldrich Co. LLC.)を選択した。金属の輸送キャリアとなる抽出剤は溶媒抽出系にて検討を行ってきた新規抽出剤 D2EHAG (*N*-[*N,N*-di(2-ethyl-hexyl)aminocarbonylmethyl]glycine, synthesized)を用いた。また、膜の flexibility やベースポリマー、キャリア化合物との相溶性に影響を与える可塑剤 (Plasticizer)として、フェニルエーテル系の 2-nitrophenyl octyl ether (2NPOE, Sigma-Aldrich Co. LLC.)、フタル酸系の dioctyl phthalate (DOP, Sigma-Aldrich Co. LLC.)を選択した。各種化合物の化学構造を **Figure 4-8** に示す。ベースポリマーと可塑剤に関しては、PIM の研究で広く用いられているものを選択した。調製時に使用する有機溶媒としては、dichloromethane (DCM)、もしくは tetrahydrofuran (THF)を選択した。

今回、固相抽出実験に用いる金属源としては、硫酸コバルト(II)・7水和物($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)および硫酸マンガン(II)・1水和物($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を用いた。

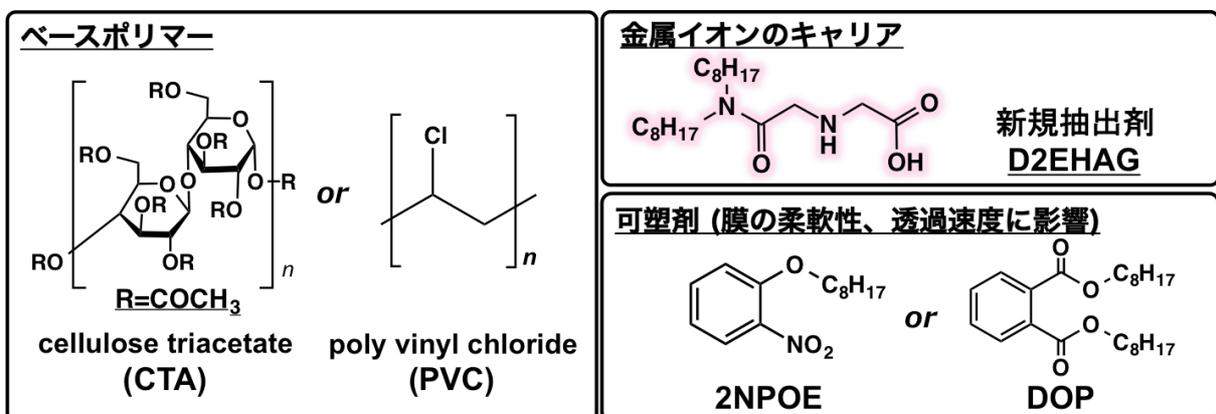


Figure 4-8. ポリマー包含膜(PIM)の調製に用いた試薬

4-2-2. ポリマー包含膜 (PIM)の調製

a. CTA ベースの PIM の調製

トリ酢酸セルロース(CTA)をベースポリマーとした PIM の場合、溶解させる溶媒として、dichloromethane(DCM)を用いた。①ベースポリマーCTA、②抽出剤、③各種可塑剤(Plasticizer)を様々な重量比で、計 400 mg となるように量り取り、10 mL の DCM に完全に溶解させた。その後、その溶液を、ガラスプレート上に置かれたガラスリング(直径 7.5 cm)内にキャストした。ろ紙とガラスレンズでフタをし、室温で 12 時間以上ゆっくり乾燥させ、溶媒を完全に蒸発させることで自立膜である PIM が調製された。

b. PVC ベースの PIM の調製

ポリ塩化ビニル(PVC)をベースポリマーとした PIMs の場合、溶解させる溶媒として tetrahydrofuran (THF)を用いた。CTA ベース PIMs と同様に、各種組成の PVC ベースの PIMs を調製した。

PIM の調製法を **Figure 4-9** に示す。

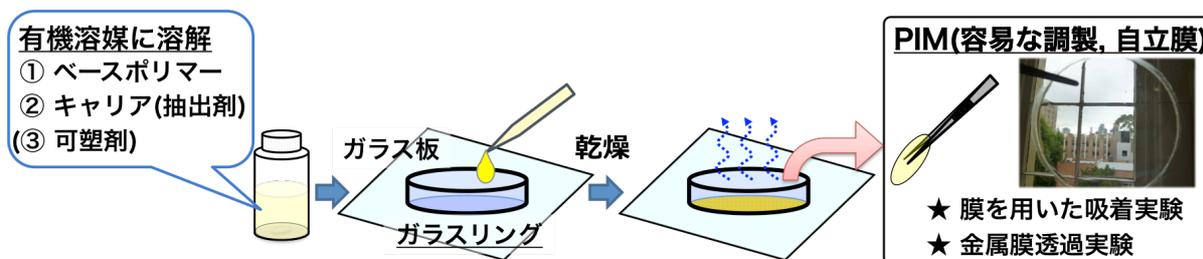


Figure 4-9. ポリマー包含膜(PIM)の調製スキーム

4-2-3. PIM を用いた固相抽出実験

前節で調製した各種 PIM を直径 36.8 mm の膜カッターで切り抜き、固相抽出剤としてバッチ法による固相抽出実験を行った。(重量: 0.08±0.01 g)

各種金属イオンの固相抽出実験を行った。水相は、 Co^{2+} (もしくは Mn^{2+})の硫酸塩を 0.1M 酢酸(CH_3COOH)、および、0.1M 酢酸ナトリウム (CH_3COONa)水溶液に溶解させることにより調製した。これら 2 つの溶液を混合させ、 Co^{2+} (もしくは Mn^{2+})を含んだ酢酸緩衝液(金属濃度: 25ppm, pH 5.5)を調製した。pH は液液抽出実験において Mn^{2+} がほとんど抽出されず、 Co^{2+} が完全に抽出されると考えられる条件をもとに pH 5.5 に設定した。また、比較として同様にして調製した pH 5.0 の Co^{2+} (もしくは Mn^{2+})を含んだ酢酸緩衝液を用いて、固相抽出実験を行った。ガラス瓶に固相抽出剤(PIM)と水相を 50 mL 加え、150 rpm の振とう速度および室温(22-23°C)の条件で振とうさせた。

水相中の金属イオン濃度は原子吸光分析(AAS; Atomic Adsorption Spectrometry, Z-2000, Hitachi, Japan)で測定した。水相は所定時間毎にサンプリングを行い、金属濃度の経時変化の分析を行った。固相抽出実験のスキームを **Figure 4-10** に、および詳細な実験条件を **Table 4-1** に示す。



Figure 4-10. 調製した PIM を用いた金属の固相抽出実験

Table 4-1. 固相抽出実験の実験条件

| | |
|--|---|
| 固相抽出剤 (0.08 ± 0.01 g) | 各組成で調製したポリマー包含膜 (PIM; CTA ベース, もしくは PVC ベース) 切片 [直径: 36.8 mm] |
| 水相 (50 mL) | 抽出対象金属: ① Co^{2+} ② Mn^{2+} 用いた金属塩: ① $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ② $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 25 ppm 溶液調製: 0.1M $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ 緩衝液 (pH _{init} = 5.0, 5.5) |
| 振とう時間: 24 時間 (所定時間毎にサンプリング) 温度: 室温 (R.T.: 22.5 ± 0.5 °C) | |

4-2-4. PIM を用いた金属膜分離実験

金属イオンの膜透過実験は、取り出し可能な二つのガラスセルからなる膜透過実験装置を用いて行った。膜透過実験装置の写真および概略図を Figure 4-11 に示す。

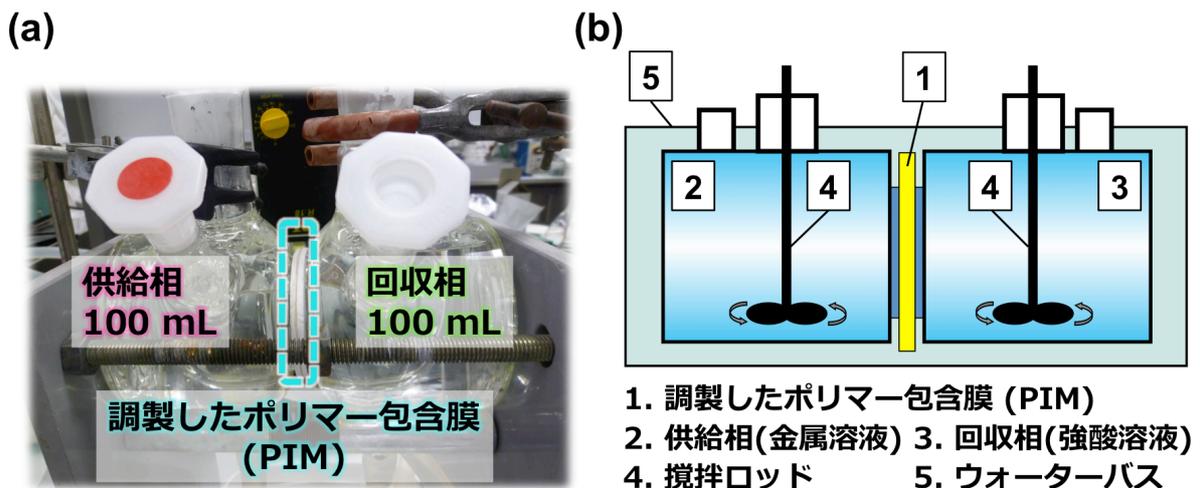


Figure 4-11. ポリマー包含膜(PIM)を用いた金属膜透過実験装置 (a)装置写真, (b)概略図

調製した PIM を、2 つのガラスセルに挟み入れた(有効膜面積: $1.6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, (直径: 45.0 mm))。実験は、Figure 4-11(b)に示すように、各相の溶液攪拌条件下 (各相、攪拌ロッドにより 1200 rpm で攪拌) で行った。供給相に用いる水相として、 Co^{2+} および Mn^{2+} (各 25 ppm) の硫酸塩を溶解した、0.5M 酢酸溶液および 0.5M 酢酸ナトリウム溶液を用いた。それらを混合し、供給相は Co^{2+} および Mn^{2+} を 25 ppm の濃度で含んだ pH 5.5 の 0.5M 酢酸/酢酸ナトリウム緩衝液を調製し、供給相 (100 mL)として用いた。一方、回収相 (容積: 100 cm^3)には、0.5M (1N) 硫酸溶液を用いた。金属イオンの透過量は、供給相と回収相を所定時間毎に 0.5 mL サンプルング (減少体積分としてサンプルング後、各相初期溶液を 0.5 mL 添加)し、AAS により金属濃度を測定しした。供給相、回収相の各金属濃度の経時変化を分析した。詳細な実験条件を Table 4-2 に示す。

Table 4-2. 金属膜透過実験の実験条件

| | |
|--|--|
| 供給相 (100 mL) | 膜透過対象金属: Co^{2+} および Mn^{2+} 各 25 ppm 用いた金属塩: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液調製: 0.5 M CH_3COOH / CH_3COONa 緩衝液 ($\text{pH}_{init} = 5.5$) |
| 使用膜 (有効膜面積 $1.6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$) | PIM (CTA 30 wt% : DOP 30 wt% : D2EHAG 40 wt%) |
| 回収相 (100 mL) | 0.5M (1N) H_2SO_4 |
| 攪拌条件: 各水相 1200 rpm (所定時間毎にサンプルング) 温度: 25°C (ウォーターバス) | |

4-2-5. 膜厚測定

膜透過実験に用いた PIM の膜厚の測定 (CTA 30 wt% : DOP 30 wt% : D2EHAG 40 wt%)は、双眼実体顕微鏡により観察し、行った。

PIM の切片を作成し、双眼実体顕微鏡 (SM-140, Motic, China; 倍率 60 倍) に顕微鏡用カメラ (MotiCam 1000, Motic, China) を装着し、膜の断面を観察することにより、PC 上で膜厚測定を行った (Figure 4-12)。



Figure 4-12 PIM 断面の観察による膜厚測定

4-3. 結果および考察

以下に、本章において得られた実験結果を示す。

4-3-1. D2EHAG をキャリアとして用いた PIM に関して

各ベースポリマー (CTA もしくは PVC)において、金属キャリアをどの程度の割合まで包含可能であり、PIM を調製可能であるかを検討するために、ベースポリマーと金属キャリアの組成比 (重量比)を変化させて、PIM の調製を試みた。その結果を **Table 4-3** および **Figure 4-13** にまとめた。トリ酢酸セルロース(CTA)をベースポリマーとして用いた場合、抽出剤 D2EHAG40 wt%以下で導入した PIM において透明の安定した自立膜を調製できたことから、CTA ベースの PIM においては抽出剤 D2EHAG を 40 wt%まで導入できることが分かった。抽出剤 D2EHAG 濃度が 40 wt%を超えた膜 (例えば CTA50 wt%: D2EHAG50 wt%) においては、調製した PIM が白濁していたため、相分離を引き起こしたと考えられる。

ポリ塩化ビニル(PVC)をベースポリマーとして用いた場合、抽出剤 D2EHAG50 wt%以下で導入した PIM において、透明な安定した自立膜が得られた。PVC ベースの PIM においては抽出剤 D2EHAG 濃度が 50 wt%を超えた場合、安定した自立膜が得られなかった。

Table 4-3. 調製した PIM の組成に関して

| 金属キャリア | 仕込み比 | ベースポリマー | 仕込み比 | 膜の状態 |
|--------|------|-------------------------------|------|------|
| D2EHAG | 10 | Cellulose triacetate (CTA) | 90 | ○ |
| | 20 | | 80 | ○ |
| | 30 | | 70 | ○ |
| | 40 | | 60 | ○ |
| | 50 | | 50 | ▲ |
| | 10 | Poly vinyl chloride (PVC) | 10 | ○ |
| | 20 | | 80 | ○ |
| | 30 | | 70 | ○ |
| | 40 | | 60 | ○ |
| | 50 | | 50 | ○ |
| | 60 | | 40 | × |

○: 透明な自立膜, ×: 膜が形成されない, ▲: 白濁した自立膜 (相分離)



○ 透明な自立膜

40 wt% D2EHAG を含む
CTAベース PIM

or

50 wt% D2EHAG を含む
PVCベース PIM



× 濁った膜(相分離が発生)

40 wt%より高濃度でD2EHAGを含む
CTAベース PIM

× 膜が不安定 or 形成されない

50 wt%より高濃度でD2EHAGを含む
PVCベース PIM

Figure 4-13. 調製した膜 (PIM)の状態

4-3-2. PIM を構成するベースポリマーの検討

4-3-2 節において、ベースポリマー素材の金属抽出 (固相抽出)への影響を検討するため、抽出剤濃度を高濃度 (40 wt%) に揃えた CTA ベースの PIM (CTA 60 wt% : D2EHAG 40 wt%)、および PVC ベースの PIM (PVC 60 wt% : D2EHAG 40 wt%)を調製し、 Co^{2+} の固相抽出実験を行った。Figure 4-14 に固相抽出実験結果を示す。

Figure 4-14 から分かるように、各時間毎の固相抽出結果を比較すると、CTA ベースの PIM の方が速い抽出速度で Co^{2+} の抽出が起こっていた。キャリアとして D2EHAG を用いた PIM においては、PVC ベースの PIM と比較して、CTA ベースの PIM は、抽出速度が速いことが分かった。この理由としては、CTA ベースの PIM はより親水的であり、また、PVC ベースの PIM と比較して、より多孔性の膜を形成することが知られており、この2つの点で、抽出速度が速いことが考えられた [11,12,20-22]。

以上の結果を踏まえ、次節以降は、ベースポリマーとして CTA を選択した CTA ベース PIM を用いて、各種検討を行っていく。さらに可塑剤を加えた CTA ベースの PIM を調製することで、 Co^{2+} の抽出にどのような影響を与えるかを検討していく。

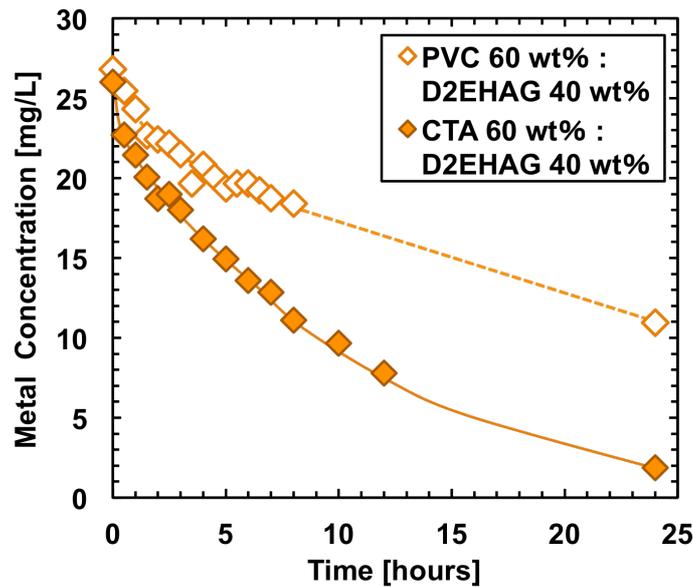


Figure 4-14. D2EHAG 導入 PIM を用いた Co^{2+} の固相抽出実験(経時変化)による PIM のベースポリマーの検討 (供給相 pH: 5.5)

4-3-3. PIM を構成する可塑剤の検討

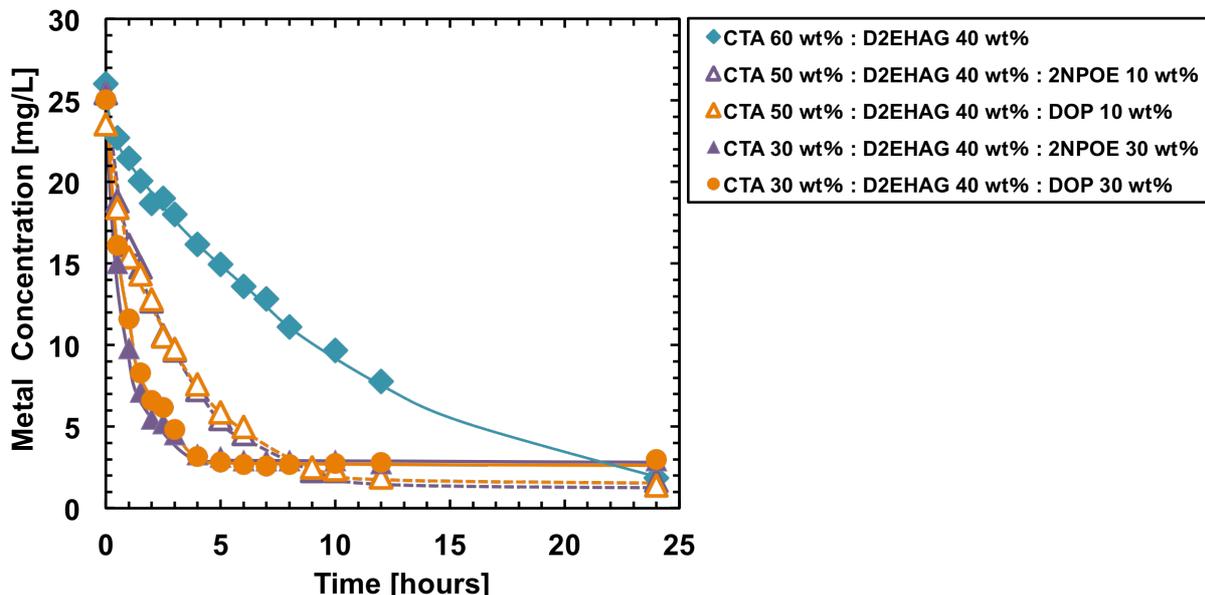


Figure 4-15. D2EHAG 導入 PIM を用いた Co^{2+} の固相抽出実験(経時変化)による PIM 中の可塑剤の検討(供給相 pH: 5.5)

4-3-2 節の検討において、PIM のベースポリマーとして CTA を選択した。

本節では、抽出剤 D2EHAG 40 wt%に加え、新たに可塑剤 2NPOE、DOP をそれぞれ 10% 導入した CTA ベースの PIM を調製した (CTA 50 wt%: D2EHAG 40 wt%: 可塑剤 10 wt%)。

可塑剤として、2NPOE、もしくは DOP を導入した PIM において、透明な安定した自立膜が得られた。

したがって、可塑剤として、2NPOE、もしくは DOP を導入した各 PIM を用いて、 Co^{2+} の固相抽出実験を行った。Figure 4-15 に固相抽出実験結果を示す。可塑剤を加えた CTA ベースの PIM において、抽出速度が向上することを確認した。可塑剤は、その嵩高い分子構造から、主にポリマー間の隙間に入り込み、キャリア(抽出剤 D2EHAG)の移動を促進する役割を果たすと考えられている。キャリアの移動の自由度が増したことで、 Co^{2+} の抽出速度が向上したと考えられる。

また、可塑剤の濃度を 30 wt%に増やした CTA ベースの PIM に関しても透明な自立膜が得られ、 Co^{2+} の固相抽出実験を行った結果、可塑剤の濃度を大きくすることで抽出速度が向上することが分かった (CTA 30 wt%: D2EHAG 40 wt%: 可塑剤 30 wt%)。

4-3-4. 供給相 pH の影響

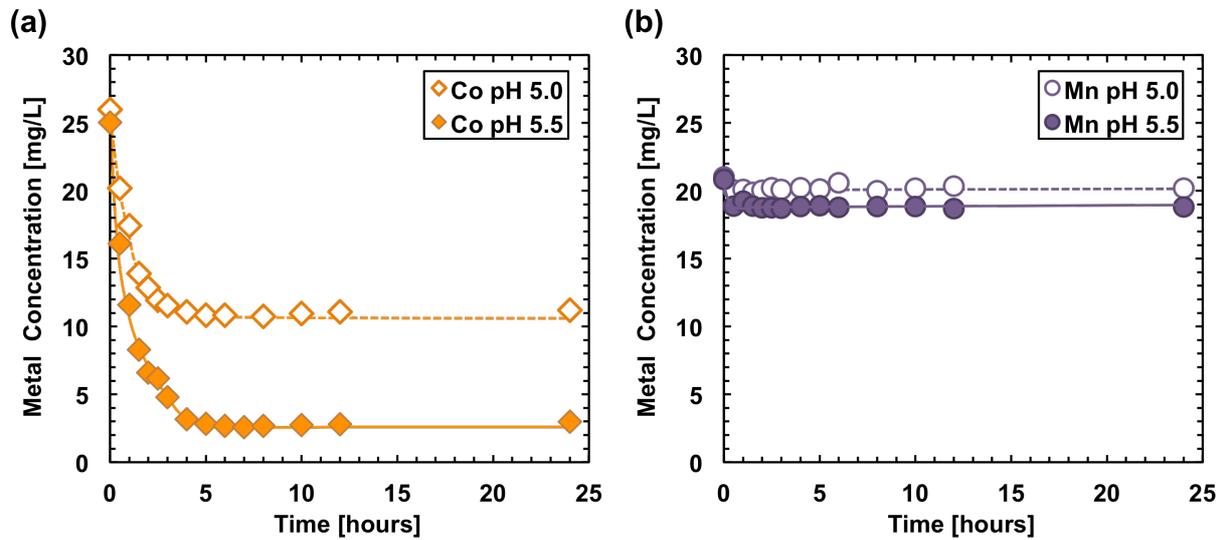


Figure 4-16. 調製した PIM を用いた各金属イオンの固相抽出実験 (供給相 pH の影響)

(a) Co²⁺ および (b) Mn²⁺

4-3-1~4-3-3 節の検討において、PIM による Co²⁺抽出 (固相抽出)が最も速いことがわかった組成の PIM (CTA 30 wt%: D2EHAG 40 wt%: DOP 30 wt%)を用いて、水相として用いる金属溶液の pH の影響を検討した。今回、水相として分離のターゲットである Co²⁺および Mn²⁺それぞれの溶液 (pH_{init} = 5.0, 5.5)を用いた。Figure 4-16 に固相抽出実験結果を示す。Figure 4-16 (a)において示した Co²⁺の固相抽出実験において、水相として pH_{init}=5.5 の Co²⁺溶液を用いた場合、pH_{init}=5.0 の Co²⁺溶液を用いた場合と比較して、抽出量および抽出速度において、ともに優れていることが分かった。

Co²⁺の固相抽出実験と同様に Mn²⁺の固相抽出実験を行った。D2EHAG を用いた液液抽出実験 (第 2 章参照)では、D2EHAG が Mn²⁺に対して、あまり親和性を示さず、pH 5~5.5 では Mn²⁺があまり抽出しなかった。今回調製した、D2EHAG を金属キャリアとして導入した PIM に関しても同様に、Mn²⁺に対する固相抽出性能をあまり示さず、固相抽出実験においては、24 時間後も、90%以上の Mn²⁺が残存 (pH_{init} = 5.5 の場合)、95%以上の Mn²⁺が残存 (pH_{init} = 5.0 の場合)しており、Co²⁺が固相抽出される pH 条件において、Mn²⁺がほぼ固相抽出されないことが分かった。

以上の結果より、Co²⁺の抽出量、抽出速度の大きい供給相の pH 条件 (pH_{init} = 5.5)を参考に、次節の金属膜透過実験におけ供給相の水溶液条件を設定した。

D2EHAG を導入した PIM を用いることで、Co²⁺の Mn²⁺からの優れた固相抽出分離、および分離膜としての応用可能性があることが示唆された。4-3-6 節では、本 PIM を用いて、実際に膜透過実験装置による Co²⁺の Mn²⁺からの膜分離を検討する。

4-3-5. 金属イオンの膜分離実験に用いる PIM の膜厚の評価

Figure 4-17 に、次節で分離膜として用いる PIM (CTA30 wt%: D2EHAG 40 wt%: DOP 30 wt%)の膜厚測定のための顕微鏡写真($\times 60$)を示す。この顕微鏡写真より、膜厚を算出したところ $55.0 \pm 5.0 \mu\text{m}$ であった。

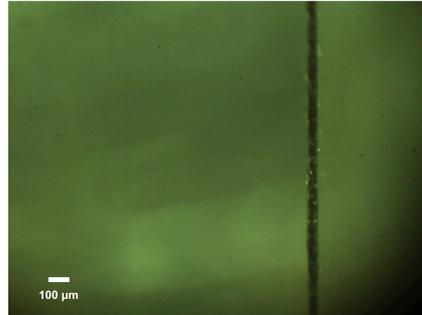


Figure 4-17. PIM (CTA30 wt%: D2EHAG 40 wt%: DOP 30 wt%)の断面の顕微鏡写真

4-3-6. PIM を用いた金属の膜分離(Co^{2+} , Mn^{2+})

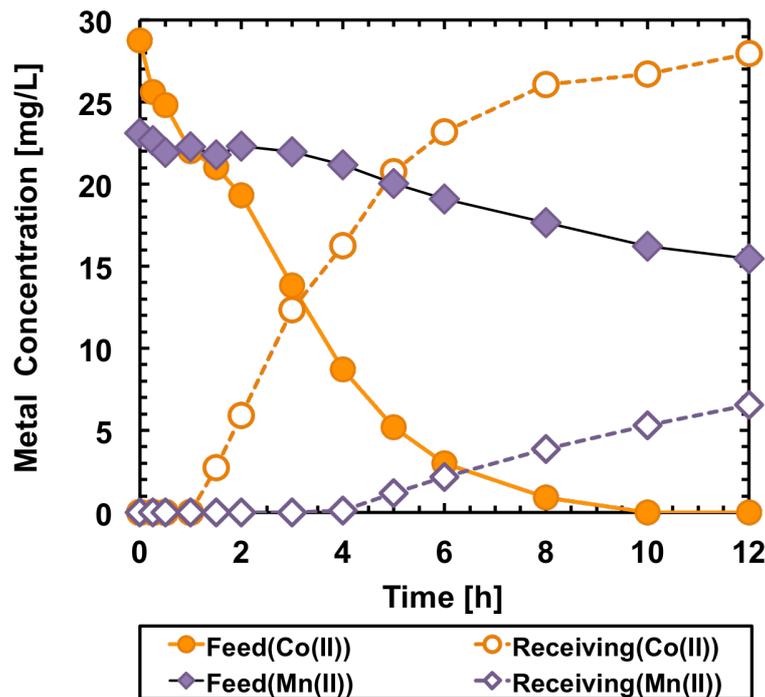


Figure 4-18. 調製した PIM を用いた金属の膜透過実験結果

Figure 4-18 に PIM (CTA30 wt%: D2EHAG 40 wt%: DOP 30 wt%)を分離膜とし、供給相として Co^{2+} 、 Mn^{2+} 共存溶液 (各金属イオン 25ppm, 0.5M 酢酸緩衝液 (pH 5.5))、回収相として、0.5 M 硫酸を用いて、膜透過実験装置により、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} の膜透過実験を行った結果を示す。

12時間の透過実験後、供給相中の Co^{2+} は、ほぼ 100%回収相中に輸送され、その際、 Mn^{2+} の透過は供給相中 Mn^{2+} 濃度の約 25%程度に抑えられている。本系で、回収ターゲット金属である Co^{2+} は、ほぼ定量的に供給相から回収相に輸送され、一方 Mn^{2+} の透過は抑えられ、本 PIM を用いることで、 Mn^{2+} から Co^{2+} の高選択的な膜分離および能動輸送が可能であることが明らかとなった。

膜透過実験において4時間を過ぎたあたりから、 Mn^{2+} の膜透過も進み始めていることが示唆された。Figure 4-16(b)の Mn^{2+} の固相抽出実験結果より、供給相に関して、 $\text{pH}_{\text{ini}}=5.5$ の時、 Co^{2+} に対して微量ではあるが、抽出が進行することが示唆されている。

従って、 Co^{2+} および Mn^{2+} の共存溶液を用いた今回の膜透過実験では、 Co^{2+} の透過が進行した後に、 Mn^{2+} に関しても、透過速度は小さいが透過が進むと考えられた。この点に関しては、供給相の初期 pH を低下させて、透過実験を行うことにより Mn^{2+} の透過量を抑えることが可能であると考えられる。

以上より、液液抽出系において Co^{2+} - Mn^{2+} 間の優れた分離性能を有する抽出剤 D2EHAG を、新たにポリマー包含膜(PIM)のキャリアとして応用することが可能となり、固相抽出剤、もしくは膜分離プロセスとして応用可能であることがわかった。

4-4. 結言

本章では、第2~3章にて溶媒抽出法における新規抽出剤として開発したD2EHAGを、溶媒抽出における環境負荷等の点を改善したプロセスとして注目されるポリマー包含膜(PIM)の新規金属キャリアとして展開した。膜素材となるベースポリマーとしてトリ酢酸セルロース(CTA)およびポリ塩化ビニル(PVC)を検討した。抽出剤D2EHAGはCTAベースのPIMにおいて40 wt%、PVCベースのPIMにおいて50 wt%まで導入可能であり、これらの条件で相分離を引き起こさず、透明な自立膜が得られた。また、 Co^{2+} の固相抽出実験の結果、ベースポリマーとしては、PVCと比較して、CTAを選択したほうが金属の抽出速度の面で優れていることが分かった。

次にCTAベースのD2EHAG包含PIMにおける可塑剤添加の影響を検討した。可塑剤として広く用いられるDOP、および2NPOEに関して検討を行った。これらの可塑剤は共に、30 wt%まで、D2EHAG包含PIMに導入可能であることが分かった。可塑剤2NPOEもしくはDOPを導入することで抽出速度を向上させることに成功した。

また、 Co^{2+} が容易に固相抽出される条件で Mn^{2+} の固相抽出実験を行った結果、D2EHAGを液液抽出実験で用いた結果と同様に Mn^{2+} は抽出されにくかったため、本PIMを用いることで、 Co^{2+} と Mn^{2+} の高効率な固相抽出分離、もしくは膜透過による膜分離が可能であると示唆された。

実際に膜透過実験装置を用いて、 Co^{2+} を Mn^{2+} から高選択的に膜分離することが可能であり、 Co^{2+} の能動輸送が可能であった。

4-5. 参考文献

- [1] A.M. Sastre, A. Kumar, J.P. Shukla, R.K. Singh, Improved techniques in liquid membrane separations: An overview, *Sep. Purif. Methods*, **27**, 213-298 (1998).
- [2] X.J. Yang, A.G. Fane, K. Soldenhoff, Comparison of liquid membrane processes for metal separations: Permeability, stability, and selectivity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 392-403 (2003).
- [3] J. Draxler, W. Fürst, R. Marr, Separation of metal species by emulsion liquid membranes, *J. Membr. Sci.*, **38**, 281-293 (1988).
- [4] S. Majumdar, A.K. Guha, K. Sirkar, New liquid membrane technique for gas separation, *AIChE J.*, **34**, 1135-1145 (1988).
- [5] C. Fontàs, E. Anticó, F. Vocanson, R. Lamartine, P. Seta, Efficient thiocalix[4]arenes for the extraction and separation of Au(III), Pd(II) and Pt(IV) metal ions from acidic media incorporated in membranes and solid phases, *Sep. Purif. Technol.*, **54**, 322-328 (2007).
- [6] A. Zaghbani, C. Fontàs, M. Hidalgo, R. Tayeb, M. Dhahbi, F. Vocanson, R. Lamartine, P. Seta, Thiocalix[4]arene derivatives as extractants for metal ions in aqueous solutions: Application to the selective facilitated transport of Ag(I), *Mater. Sci. Eng. C.*, **28**, 985-989 (2008).
- [7] L.C. Branco, J.G. Crespo, C.A.M. Afonso, Highly selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2771-2773 (2002).
- [8] F. Kubota, Y. Shimobori, Y. Koyanagi, K. Shimojo, N. Kamiya, M. Goto, Uphill Transport of Rare-Earth Metals through a Highly Stable Supported Liquid Membrane Based on an Ionic Liquid, *Anal. Sci.*, **26**, 289-290 (2010).
- [9] Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Selective recovery of dysprosium and neodymium ions by a supported liquid membrane based on ionic liquids, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **18**, 193-198 (2011).
- [10] A.J. Schow, R.T. Peterson, J.D. Lamb, Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations, *J. Membr. Sci.*, **111**, 291-295, (1996)
- [11] L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.*, **281**, 7-41 (2006).
- [12] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Membr. Sci.*, **415-416**, 9-23 (2012).
- [13] J.S. Gardner, J.O. Walker, J.D. Lamb, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *J. Membr. Sci.*, **229**, 87-93 (2004).

- [14] L. Guo, Y. Liu, C. Zhang, J. Chen, Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport, *J. Membr. Sci.*, **372**, 314-321 (2011).
- [15] A.M. St John, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Extraction of uranium(VI) from sulfate solutions using a polymer inclusion membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Membr. Sci.*, **364**, 354-361 (2010).
- [16] A.M. St John, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Transport and separation of uranium(VI) by a polymer inclusion membrane based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Membr. Sci.*, **409-410**, 242-250 (2012).
- [17] S.D. Kolev, A.M. St John, R.W. Cattrall, Mathematical modeling of the extraction of uranium(VI) into a polymer inclusion membrane composed of PVC and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *J. Membr. Sci.*, **425-426**, 169-175 (2013).
- [18] R. Güell, E. Anticó, S.D. Kolev, J. Benavente, V. Salvadó, C. Fontàs, Development and characterization of polymer inclusion membranes for the separation and speciation of inorganic As species, *J. Membr. Sci.*, **383**, 88-95 (2011).
- [19] N. Bayou, O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj, Elaboration and characterisation of a plasticized cellulose triacetate membrane containing trioctylphosphine oxide (TOPO): application to the transport of uranium and molybdenum ions, *C.R. Chim.*, **13**, 1370-1376 (2010).
- [20] N. Pereira, A. St John, R.W. Cattrall, J.M. Perera, S.D. Kolev, Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility, *Desalination*, **236**, 327-333 (2009).
- [21] A.L. Ocampo, J.C. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, M. Monroy, P. Roquero, J. de Gyves, Novel proton-conducting polymer inclusion membranes, *J. Membr. Sci.*, **326**, 382-387, (2009).
- [22] M.I. Vázquez, V. Romero, C. Fontàs, E. Anticó, J. Benavente, Polymer inclusion membranes (PIMs) with the ionic liquid (IL) Aliquat 336 as extractant: Effect of base polymer and IL concentration on their physical-chemical and elastic characteristics, *J. Membr. Sci.*, **455**, 312-319 (2014).

第 5 章 結論

レアメタル (英: Rare Metals, Critical Metals)とは、様々な工業を支え、「日本のモノ作り」を支えている金属群である。各先端産業において、レアメタルは幅広く用いられている。天然金属資源の少ない日本においては、これらレアメタルを今後、いかに利用していくかが、重要な課題となっている。

本研究では、レアメタル資源確保に向けて重要な分離技術である、溶媒抽出法において、特異的なレアメタル選択性を有する新規抽出剤の開発とその抽出能・金属選択性の評価、および溶媒抽出法を応用した液膜分離プロセスの一種であるポリマー包含膜 (PIM)に着目し、環境調和型分離プロセスである PIM の新規金属キャリアとしての応用を検討した。具体的には、新規抽出剤における特異的な金属選択性のための分子設計指針として、グリシンとアミド基を有する三座配位構造を有するアミド酸型新規抽出剤を合成し、検討を行った。

本章では、これまでの各章において得られた知見をまとめ、総括とする。

第 1 章では、レアメタル資源の重要性と、金属分離技術として有用な溶媒抽出法において、これまで用いられてきた工業用抽出剤、およびカリックスアレーンを始めとした分子認識試薬、そして双方の長所を有する三座配位子型の抽出剤に関して、これまでの研究をまとめた。

第 2 章では、工業用抽出剤の開発指針、およびレアメタルの分離回収に特化した抽出剤の分子設計指針に基づき、新規抽出剤 D2EHAG (*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine)、および D2EHAS (*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]sarcosine (D2EHAS))の新規合成を行った。開発した抽出剤を用いて、リサイクル対象として関心が集まるリチウムイオン電池や、現在開発が進められている海底金属資源であるマンガン団塊等に含まれており、従来より分離の難しい金属の組み合わせであったニッケル(Ni^{2+})、コバルト(Co^{2+})をマンガン(Mn^{2+}) から分離する検討を行った。

D2EHAG および D2EHAS が化学構造の中央に有するアミン構造 (D2EHAG: 二級アミン、D2EHAS: 三級アミン)、アミド基、そして、カルボン酸構造の 3 つの配位に関わる構造(三座配位子型)により、より親和性の高いと考えられた Ni^{2+} および Co^{2+} を、 Mn^{2+} から高選択的に分離回収することに成功した。新規抽出剤は、抽出剤としては初めてこれら金属の高効率分離に成功した。また、新規抽出剤はプロトン(H^{2+})駆動型であるため、容易な正抽出⇄逆抽出の制御が可能であり、また、長鎖の分岐鎖型アルキル基の導入により、有機溶媒への溶解性を有していた。さらに 2 step での容易な合成が可能であった。

以上の結果より、溶媒抽出法を用いた Ni^{2+} および Co^{2+} の Mn^{2+} からの分離回収において、工業的な実用化が期待される新規抽出剤の開発に成功した。

第3章では、第2章で開発した新規抽出剤 D2EHAG を用いて、近年希土類金属の1種として、需要が増大しているスカンジウム (Sc^{3+}) の分離回収に着目し、その他の希土類金属群(ネオジム(Nd^{3+})、ジスプロシウム(Dy^{3+})、イットリウム(Y^{3+})等)からの分離を検討した。

工業用のモノカルボン酸抽出剤 Versatic 10 (2-methyl-2-ethylheptanoic acid) と比較したところ、D2EHAG を用いた場合、より低 pH 領域で、 Sc^{3+} の抽出が起これ、他の希土類金属群から高効率に抽出分離することが可能であった。 Sc^{3+} の選択性に関しては Versatic 10 と類似の傾向があったが、D2EHAG は Sc^{3+} に対する優れた抽出能を有していた。新規抽出剤 D2EHAG を用いることで、 Sc^{3+} を、その他希土類金属中から高効率に分離回収することが可能となった。

また、D2EHAG を用いて、液晶パネルや太陽光パネル等で広く用いられているレアメタルである、インジウム (In^{3+}) とガリウム (Ga^{3+}) を、亜鉛鉱石や上述の二次資源で共存していることの多い亜鉛 (Zn^{2+}) から分離する検討を行った。D2EHAG は、リン酸系抽出剤 D2EHPA (di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid) と比較すると、 In^{3+} - Ga^{3+} 間の分離性能では劣っていたが、 In^{3+} と Ga^{3+} を Zn^{2+} から分離する性能に関しては優れており、D2EHAG は In^{3+} と Ga^{3+} の優れた抽出能、および Zn^{2+} からの優れた分離能を有していた。

以上の結果より、第2章で優れた Ni^{2+} と Co^{2+} の Mn^{2+} からの抽出分離能を有した新規抽出剤 D2EHAG は、同様にレアメタルである、希土類金属の一種 Sc^{3+} のその他希土類金属からの分離や、 In^{3+} と Ga^{3+} の Zn^{2+} からの分離と言った難分離性金属群の分離にも応用可能であることが分かった。

第4章では、溶媒抽出における環境負荷等の点を改善したプロセスとして注目されるポリマー包含膜 (PIM) の新規金属キャリアとして、第2~3章において開発した D2EHAG を応用展開した。新規抽出剤 D2EHAG を PIM に包含させることで、有機溶媒使用を抑えることができ、また、見かけ上の 1step での膜透過による環境調和型膜分離プロセスへの展開が可能となる。膜基材となるベースポリマーや膜透過速度等に影響を与える可塑剤を検討したところ、ベースポリマーとしてトリ酢酸セルロース(CTA)、可塑剤としてフタル酸ジオクチル (DOP)、金属キャリアとして新規抽出剤 D2EHAG により調製した PIM(PIM 組成: CTA 30 wt%, CTA 30 wt%, D2EHAG 40 wt%) を用いることで、pH 5.5 中の Co^{2+} 含有酢酸緩衝液から、高い抽出速度で Co^{2+} の回収に成功した。また、同様の pH 条件の Mn^{2+} 含有酢酸緩衝液からは、ほとんど Mn^{2+} の抽出は起こらなかったため、本 PIM を用いることで、 Co^{2+} を Mn^{2+} から高効率に固相抽出分離することが可能であることが示唆された。PIM を用いた固相抽出実験結果を踏まえ、供給相を Co^{2+} と Mn^{2+} が共存した酢酸緩衝液(pH 5.5) および回収相を 0.5 M 硫酸として、本組成の PIM を用いた膜透過実験を行うことで、 Co^{2+} を Mn^{2+}

から高選択的に膜分離することが可能であり、 Co^{2+} の能動輸送が可能であった。

以上のように、第2~3章で開発および液液抽出系で検討を行った新規抽出剤 D2EHAG を第4章では、金属イオンキャリアとして、PIM に容易に導入することが可能であり、液液抽出系同様の金属分離能を発現可能であることを明らかにした。従って、D2EHAG をキャリアとした PIM を用いることで、固相抽出剤、および環境調和型の膜分離プロセスとして展開可能であった。PIM は特に汎用性や膜安定性に優れた液膜分離法であるため、実用化に適した液膜分離法であると考えられ、今後のさらなる研究が期待された。

溶媒抽出法は、金属精錬や放射性廃棄物処理等の分野で古くより発展してきた分離技術である。現代においても、本研究で取り上げたレアメタルの分離回収だけでなく、マイナーアクチノイド等の高レベル放射性廃棄物処理、環境汚染に関連するカドミウム(Cd^{3+})や鉛(Pb^{2+})と言った有害金属イオンの回収等、金属分離が必要とされる幅広い分野において大きな役割を担うことが期待されている。

しかし、第1章でも取り上げた通り、実際の分離プロセスにおいて、実用化されている工業用抽出剤である D2EHPA、Versatic 10 といったものは、数十年以上前に開発されたものであり、上述の通り、近年においては、より複雑な組成からの目的金属の分離回収が求められている中、抽出能および分離能が十分であるとは言えない。またここ数十年の間に、カリックスアレーンを始めとする分子サイズを認識することで目的金属の選択的分離が可能な試薬が開発されているが、工業的な実用化を考えると現実的ではない。

溶媒抽出においては、水相中での錯体形成とは異なり、有機相中への抽出という相間移動が伴うため、新規抽出剤の開発および分子設計においては、水相中での反応と比較して、金属選択性の予測がより複雑であり、また、有機溶媒への溶解性や良好な分相性を得る、と言った特徴を併せ持つ抽出剤の開発が難しい側面が存在しており、実用化まで至った新規抽出剤は近年、ほとんどない。また、数十年に渡って行なわれている溶媒抽出の研究であるが、溶媒抽出における界面反応、および溶液化学に関してはまだまだ未解明の部分が存在している。

以上を踏まえると、今後、新規抽出剤を開発・分子設計する上では、“いかにシンプルな構造で、特異的な金属選択性を発現するか”が、重要なキーワードとなっている。

そうした中、本研究で新規に開発した D2EHAG のような三座配位子型の酸性抽出剤は、従来の工業用抽出剤では得られない特異的な金属抽出能・金属選択性の発現や、逆抽出の容易さ、シンプルな合成法などを兼ね備えているため、実際の金属分離プロセスにおいて、実用化可能な抽出剤としての応用が可能であると考えられる。また、新たな抽出剤の開発に関しては、HSAB 則を参考にした O ドナー、N ドナー、S ドナーを三座配位型抽出剤中で組み合わせたり、今回、D2EHAG の金属配位部として導入した原料のグリシンに関しては、アラニン等を始めとする、その他各種アミノ酸構造を導入した抽出剤を新たに開発することで、金属選択性および金属抽出能を変化させることが可能であると考えられ、新た

な三座配位子型抽出剤の可能性はさらに大きく広がっていくことが期待される。

別の側面から溶媒抽出法を考えてみると、21世紀の分離プロセスには持続可能な環境調和性が求められることから、有機溶媒の大量使用と言う点は改善すべき課題である。環境負荷の小さいイオン液体を代替溶媒として用いる研究や、本研究において、第4章で行った溶媒抽出法を応用した液膜プロセスは、溶媒抽出法を環境調和型プロセスへと導く可能性を秘めており、今後のますますの発展が望まれる。

“温故知新”という諺があるが、長年知見が深まり、蓄積された溶媒抽出の研究、およびそれらを活かして行った本研究および現在世界中で行なわれている研究が、資源や環境問題が叫ばれる現代および次世代において、これらの問題解決の一端を担うことを願って、本論文の結びとする。

本論文で用いた記号および略号

本文中で用いた記号および略号を以下にまとめた。

E : Extraction ratio 抽出率

D : Distribution ratio 分配比

S : Stripping ratio 逆抽出率

β : Separation factor 分離係数

C : Concentration 濃度

ex : Extraction 抽出

init : initial state 初期状態

eq : equilibrium state 平衡状態

aq : aqueous phase 水相

org : organic phase 有機相

strip : stripping phase 逆抽出に用いた水相

M : Metal 金属

R, HR : extractant 抽出剤

謝辞

本論文は、筆者が九州大学大学院工学府 化学システム工学専攻において、修士および博士課程在学中（平成 22 年 4 月～平成 27 年 1 月）に行った研究の成果をまとめたものであります。

本研究を遂行するにあたり、ご多忙の中、終始、懇切丁寧なる御指導、御鞭撻を賜りました九州大学大学院工学研究院 後藤雅宏 教授ならびに 神谷典穂 教授に謹んで感謝の意を表します。後藤雅宏 教授には九州大学大学院入学以来、日本および世界の現状に即した非常に興味深い研究課題を与えていただき、研究の立案から展開、そして学会発表、論文化、特許化する全てのプロセスにおいて、日々変わらぬ激励と温情を持ってご指導頂きました。神谷典穂 教授には、幅広い分野の知識および化学・化学工学に携わる研究者としての心構え・生き方など多くの御教示を賜りました。さらに、先生方からは研究の進め方・考え方だけでなく、組織運営、人と人との絆の重要性、社会貢献意識、礼節、教育などに関してもご教示を賜り、今後の研究者人生においてかけがえのない礎を築くことが出来ました。深く感謝申し上げます。

また、本論文をまとめるにあたり、副査として有益な御助言と御高閲を賜りました九州大学大学院工学研究院 岸田昌浩 教授に謹んで感謝致します。先生には、本論文だけでなく、合同検討会等の定期的な研究発表会においての御議論、特に反応工学的視点での貴重な知識の御助言を賜りました。

九州大学大学院入学以来、本研究の遂行および日々の学内・学外研究発表において手厚く、また優しく御指導・御議論をして頂き、有益な御助言と御高閲を賜りました九州大学大学院工学研究院 久保田富生子 助教に深く感謝致します。先生には実験の御指導だけでなく、研究環境を整えて下さり、変わらぬ御支援をしていただきました。

日常の研究生活において多大な御支援、ならびに実験に関する御議論、特に有機化学的面での御指導を賜り、さらには若手研究者としての生き方を示して頂いた九州大学大学院工学研究院 若林里衣 助教に深く感謝いたします。

博士 2 年時の 6 ヶ月間の研究留学の際、温かく迎えてくださり、研究における御指導・御鞭撻を賜った、オーストラリア・メルボルン大学理学部化学科 Spas D. Kolev 教授に厚く御礼申し上げます。また、その際研究に関する貴重な御助言を頂いた Robert W. Catrall 名誉教授、ならびに工学部生物化学工学科の Geoff W. Stevens 教授に深く感謝申し上げます。また、研究留学の際、お世話になりました Maria Inês Almeida 博士をはじめとした Kolev 研究室（環境分析化学研究室）の皆様感謝申し上げます。

本研究を展開するにあたり、実際の溶媒抽出プラントにおける経験に基づいた御教示、特許化の御助言等、幅広い視点での貴重な御意見を頂きました住友金属鉱山株式会社 浅野

聡 博士、高野雅俊 研究員をはじめとした、住友金属鉱山株式会社の皆様に御礼申し上げます。

各種化合物の物性等の同定・評価等で御指導を賜りました、九州大学中央分析センター 渡辺美登里 助教をはじめ、分析センタースタッフの方々に感謝申し上げます。

後藤・神谷研究室 抽出分離班の先輩でもあります、下条晃司郎 博士 (現 日本原子力研究開発機構)には、本研究を行うにあたり大変貴重な御助言、御意見を賜り、大変感謝いたしております。

嶋田如水 博士 (現 JSR)、田原義朗 博士 (現 京都大学)、楊帆 博士 (現 中国科学院)、安倍弘喜 博士 (現 JSR)、南畑孝介 博士 (現 東京大学)、二井手哲平 博士 (現 東北大学)をはじめとする後藤・神谷研究室の先輩諸氏には、実験手法だけでなく、研究生活を通して、数々の御協力と的確な御助言を賜りました。心より感謝申し上げます。研究生活において、社会人の立場からのアドバイスを賜りました、日立アロカメディカル株式会社 林浩之輔 氏に感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、互いに議論しながら抽出分離の研究を進めていった抽出分離班メンバー、楊戩 博士、趙志鋼 氏、細縦侑貴穂 氏、深見有沙 氏、引野幸枝 研究員に心より感謝申し上げます。

共に切磋琢磨し、公私共々多くの素晴らしい思い出を共有した研究室同期である、森山幸祐 氏、森裕太郎 氏、尾上佳大 氏、庄田靖宏 氏、多田裕 氏、生津賢一 氏、村上徳昭 氏、盧佳嬰 氏に深く感謝いたします。

研究室生活において私を支えて頂き、楽しい時間を共有し、共にアクティブな研究室生活を築きました後輩諸氏、そして後藤・神谷研究室関係者の皆様に深く感謝申し上げます。

九州大学大学院工学府 応用化学(分子)部門の皆様には、在籍中を通して格別なご協力を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

また、学部 4 年間を過ごした徳島大学工学部化学応用工学科の皆様には感謝いたします。学部卒業後、九州大学大学院進学後も温かく見守ってくださりました。特に、学部の卒業研究の際にお世話になった 加藤雅裕 准教授、堀河俊英 講師、学会等で貴重な御助言、御教示を頂いた 杉山茂 教授、外輪健一郎 教授、中川敬三 講師、および C-2(移動操作工学)講座、C-3(化学反応工学)講座の皆様には深く感謝致します。

最後に、長い学生生活を経済的にも精神的にも支えてくださり、常に温かく見守り育ててくださった両親、姉、家族に心から感謝いたします。

本論文はこのように多くの皆様の御支援を賜り完成しました。ここに重ねて厚く謝意を表し、謝辞と致します。高い志を胸に、感謝の心を忘れず、これからも精進して参ります。

平成 27 年 1 月

馬場 雄三