

## 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

氏 名 : 馬場 雄三

論 文 名 : 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

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

レアメタルは、先端産業に無くてはならない金属群である。天然資源の少ない日本においては、これらレアメタルをいかに確保するかが、今後の重要な課題となっている。現在未利用資源や使用済み製品が新たな資源として注目されているが、これら資源の有効利用には高効率なレアメタル分離技術の開発が必要である。有用な金属分離法のひとつに湿式精錬で用いられる溶媒抽出法がある。溶媒抽出では、目的金属を選択的に認識する抽出剤を用いるが、従来の工業用抽出剤ではレアメタルの分離が難しい資源も多く、新たな抽出剤の開発が求められている。

本論文では、従来の精錬やレアメタルリサイクルに応用することを目的として、レアメタルに高い選択性を有する抽出剤および抽出システムの開発を行った。新規抽出剤は、主要なレアメタルの抽出・分離性能および操作性の評価により実用化の可能性を検討した。さらに、溶媒抽出法の原理を応用した液膜分離プロセスとしてポリマー包含膜 (PIM) に着目し、新規抽出剤を PIM の金属キャリアとして利用することにより、有機溶媒を用いない環境調和型のレアメタル分離プロセスの構築を目指した。本論文は以上の研究成果をまとめたものであり、全 5 章で構成されている。

第 1 章では、緒言として、レアメタルについて簡単に解説し、溶媒抽出法ならびにレアメタルの抽出剤の研究動向と本論文の位置づけを述べた。

第 2 章では、工業用抽出剤の開発指針に基づき、レアメタルの分離回収のための抽出剤として、アミド基とグリシン構造を有するアミド酸型の D2EHAG (*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine) および D2EHAS (*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]sarcosine) の新規合成を行った。コバルト ( $\text{Co}^{2+}$ )、ニッケル ( $\text{Ni}^{2+}$ ) のリサイクルが期待されるリチウムイオン電池には、これらレアメタルの他にマンガン ( $\text{Mn}^{2+}$ ) が含まれる。天然資源には多量の Mn が含まれる。従来の抽出剤では  $\text{Co}^{2+}$  を  $\text{Mn}^{2+}$  から分離することは困難であったが、D2EHAG を用いることで、 $\text{Ni}^{2+}$  および  $\text{Co}^{2+}$  を  $\text{Mn}^{2+}$  から高効率に抽出分離することに成功した。さらに、D2EHAG のアミン部をグリシンからサルコシンに変えた D2EHAS では、 $\text{Co}^{2+}$  の抽出性能が向上し、これによって  $\text{Mn}^{2+}$  との分離性能も増大した。本抽出システムでは、従来難しかった  $\text{Co}^{2+}$  の逆抽出にも成功し、リサイクルや精錬へ本抽出剤が実用可能であることを示した。抽出のメカニズムを明らかにした。

第 3 章では、第 2 章で開発した D2EHAG を用いて、分離が難しい希土類金属ならびにインジウム ( $\text{In}^{3+}$ )、ガリウム ( $\text{Ga}^{3+}$ ) の抽出特性を検討した。希土類の中でもスカンジウム ( $\text{Sc}^{3+}$ ) は、近年、需要が急増している金属であるが、分離回収技術がないために非常に高価である。すなわち、従来の抽出剤では抽出能力が極めて高く、酸による逆抽出が困難であった。D2EHAG は、他の希土類金属に比べ  $\text{Sc}^{3+}$  に高い選択性を示しながら、逆抽出が容易な領域で抽出するため、 $\text{Sc}^{3+}$  の抽出剤として実用化可能であることが分かった。 $\text{Sc}^{3+}$  に特異な選択性は、他の希土類とは異なる  $\text{Sc}^{3+}$  の配位特性に

本抽出剤の分子構造が上手く適合したものである。さらに亜鉛鉱石の副産物として生産される  $\text{In}^{3+}$  と  $\text{Ga}^{3+}$  は、亜鉛 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) との分離が課題であるが、本抽出剤により  $\text{Zn}^{2+}$  に対する  $\text{In}^{3+}$  と  $\text{Ga}^{3+}$  の極めて高い選択性が得られた。これらの金属の抽出分離特性から、アミド酸骨格を有する抽出剤の分子設計の指針が得られた。

第4章では、新規開発の D2EHAG を、金属輸送のキャリアとする液膜分離プロセスの開発を行った。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を用い、可塑剤としてフタル酸ジオクチルとキャリアとなる D2EHAG を加え、溶媒キャスト法によって PIM を調製した。供給相（原料相）と回収相の間に PIM を挟んだ液膜装置によって  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{2+}$  の液膜輸送実験を行った結果、2 金属を含む供給相から、膜を介して  $\text{Co}^{2+}$  を高選択的に回収相に分離することに成功した。本分離システムは、溶媒抽出の抽出と逆抽出を一工程で行う極めて簡便な手法であるだけでなく、有機溶媒を使わないため、環境調和型のシステムとしての利用の可能性が高いことが示された。

第5章では、本論文の総括を行い、本研究の今後の展望について述べた。