

分子認識に基づく高効率レアメタル分離・回収システムの創製

Development of Highly Effective Separation and Recovery Systems of Rare Metals Based on Molecular Recognition

システム工学部：○矢嶋摂子、木村恵一、坂本英文、桶矢成智、中原佳夫、門 晋平
産学連携・支援センター：稲木良昭

S. YAJIMA , K. KIMURA , H. SAKAMOTO , S. OKEYA ,
Y. NAKAHARA , S. KADO and Y. INAKI

○印研究代表者連絡先：yajima@sys.wakayama-u.ac.jp、電話073-457-8248

要約：レアメタルの高効率な分離・回収システムの開発を目指し、目的金属イオンと選択的に配位できる化合物を利用して、分子認識に基づいた選択的な分離・回収法について検討を行った。具体的には、以下の2つの手法、（1）白金族元素の分離・回収のために、チアペンタンジアミド誘導体をシリカゲルに化学修飾したものをを用いたパラジウムイオンの吸着の検討と、（2）希土類元素の分離・回収のために、溶媒抽出法と沈殿生成法を組み合わせた高効率な分離・回収法の検討である。どちらについても、目的元素の選択的な分離システムの構築が可能であるという結果を得た。

1. はじめに^[1-3]

レアメタルとは、「rare metal」のことであり、地殻の存在量が稀である、鉱石への濃縮が少ない、製錬が困難である、世界消費量が少ない等といった金属のことを指し、わが国では、31種の金属鉱物がレアメタルと決められている。レアメタルは、半導体材料、電池、磁石、触媒、ニューセラミックスなどの材料として利用されているため、身の回りのほとんどの電化製品などに使用されている。レアメタル単独で製品となることはほとんどなく、たいていの場合、製品中に使用される量は少ない。しかし、レアメタルの使用により、製品の性能向上が達成されており、産業界における最先端技術のためには、レアメタルは必要不可欠なものとなっている。

レアメタルの世界的な埋蔵量であるが、かなり偏りがある。ほとんどのレアメタルでは、埋蔵量の世界第3位までの国で、半分以上の埋蔵量を、特に、16種類の鉱種では8割以上を占めている。また、生産量に関しても、同様に、国によって偏りがあり、18種類の鉱種では、生産量の世界第3位までの国で、8割以上を占めて

いる。これらの国は、中国や南アフリカ、オーストラリア、カナダ、アメリカ、ロシアなどである。特に、中国では、ほとんどのレアメタルにおいて、埋蔵量、生産量ともに、世界のトップクラスであり、レアメタルの供給に関しては、かなり重要な役割を担っている。わが国においては、レアメタルが生産されないため、産業界で使用されるレアメタルは輸入に頼るしかない。以前、中国は、完全に供給する側であったが、近年の目覚ましい産業の発展に伴い、相当量を消費するようになってきている。そのため、中国政府は、レアメタルの輸出を抑制するための政策を打ち出してきており、今後、安定な供給を望むことは、なかなか難しい状況である。

以上のような立場から、わが国では、経済産業省が中心となって、エネルギーや資源の消費削減を、目標を立てて達成しようとする「3R政策」が進められている。3Rとは、「Reduce(リデュース)」「Reuse(リユース)」「Recycle(リサイクル)」のことである。Reduceとは、廃棄物の発生抑制を意味し、レアメタルを利用する製品の利用率を上げることで使用量を減らす省

資源化、レアメタルの代替化、製品の長寿命化などが含まれる。Reuseとは、再利用のことであり、レアメタルが組み込まれた使用済み電化製品や触媒などを回収し、再生処理や再利用を行うことである。Recycleとは、再資源化のことであり、使用済みの製品や製品製造に伴って発生する副産物を原料として利用したりすることである。3R政策を推進するために、国家プロジェクトとして、現在、文部科学省の「元素戦略プロジェクト」や経済産業省の「希少金属代替材料開発プロジェクト」が実施されている。

Recycleについて考える場合に、「都市鉱山」という概念がある。これは、1980年代に、既に提唱されていたもので、廃棄家電の中に含まれるレアメタルを鉱山として見立てたものである。わが国におけるレアメタルの消費は世界最大と言われており、もし、これを埋蔵量として扱えるならば、資源としては膨大なものとなる。しかし、実際には、これらの資源は各製品内に分散しているため、まず収集（回収）する必要がある。うえ、目的の金属を分離する技術も必要となる。特に、製品中には様々な物質が混在しており、分離困難な物質も含まれているため、いわゆる鉱物から分離するのは異なり、分離技術を考える必要がある。

本研究では、Recycleの立場から、高効率なレアメタル分離・回収システムを構築することを目的とした。このために、まず、目的金属を選択的に分離するシステムの開発を試みた。金属イオンと有機配位子が選択的に相互作用する、いわゆる分子認識の概念を利用することにした。目的金属としては、生産国が数国に限られているために、今後、安定な供給が非常に難しくなることが予測される、白金族元素と希土類元素に着目した。

2. 白金族元素の分離回収システムの開発

白金族元素とは、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムの6元素から構成されている。これらの金属については、現在のところ、埋蔵量は十分あるが、その鉱床は極端に偏っており、生産量、埋蔵量ともに南アフリカとロシアでほとんどを占める。このため、安定な供給については、かなり不安が残る状況となっている。

白金族元素は、従来は、装飾用としての用途が多かったが、その特異的な化学反応活性、広い温度範囲にわたる化学的安定性、高い融点などの性質のため、近年では、様々な機能性製品が作られている。その中で

も、最も多量に使用されているのは自動車の排ガス浄化装置である。この中で、反応用の触媒として使用されている。排ガス中には、還元性の一酸化炭素や未反応の炭化水素と酸化性の窒素酸化物も含まれている。これらについて、窒素、二酸化炭素、水という無害な形にして排気する必要があるため、酸化および還元という逆の反応を同時に行う必要があり、その開発は非常に困難であったが、白金族元素を用いることで解決した。最も効率的な触媒として、白金、パラジウム、ロジウムからなる三元触媒が開発され、これにより、自動車産業における白金族元素の需要が非常に増大することになった。

わが国における白金族元素の消費量は、活発な自動車産業や電子産業を反映し、世界最大であるにも関わらず、日本からの白金族元素の産出はない。今後、安定な供給がなされなくなった場合を考え、リサイクルなどが積極的に考えられるべきである。リサイクルについては、既になされているが、その割合は低い。また、自動車用排ガス浄化のための代替品の開発も努力されているが、実用化には至っていない。そのため、白金族元素の効率の良い回収システムの開発が必要である。

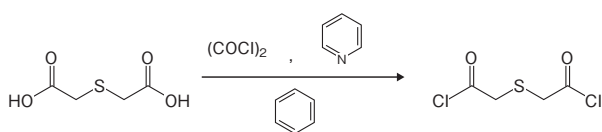
今回は、自動車排ガス浄化装置用触媒からパラジウムを選択的に回収できるシステムの開発を目指し、その基礎的なシステムについて検討を試みた。パラジウムイオンと選択的に錯形成できる有機配位子をシリカゲルに化学修飾したものをを用い、混合金属水溶液からパラジウムのみを回収するシステムの構築を目指した。

2.1 有機配位子の合成^[4]

有機配位子としては、パラジウムイオンと選択的に結合することが知られているチアペンタンジアミド部位を含む化合物を設計した。シリカゲルに化学結合することを考え、トリエトキシシリル基を導入することにし、3種類の化合物を合成した。1つ目は、トリエトキシシリル部位を2か所に導入した化合物、2つ目は、トリエトキシシリル部位を1か所に導入し、比較的長鎖のオクチル基を2つもつ化合物、3つ目は、トリエトキシシリル部位を1か所に導入し、短鎖のエチル基を2つもつ化合物である。以下に、その合成方法を記す。

(1) *N,N'*-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド(化合物1)

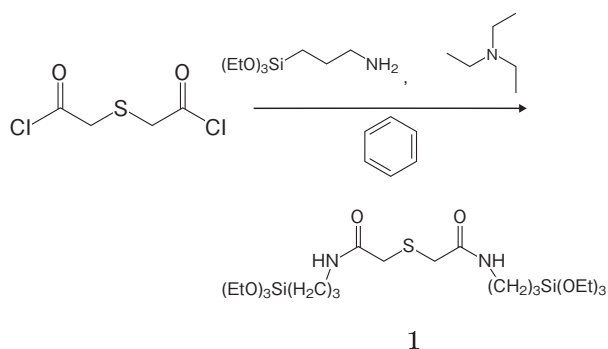
(1-1) 2,2'-チオジアセチルクロライドの合成



塩化カルシウム管を備えた100 mL 三口フラスコにチオジグリコリックアシッド1.21 g (8.06 mmol)、ベンゼン約40 mLを入れ、駒込ピペットを用いてピリジン1.14 g (16.0 mmol)を加えた。そこに二塩化オキサリル7.69 g (60.6 mmol)をベンゼン約20 mLで希釈したものをゆっくり滴下した。その後、アルゴン置換を行い、24 時間攪拌を行った。

フラスコ内の反応物を、100 mLナスフラスコに移し、ベンゼン、二塩化オキサリルをロータリーエバポレーターにより除去し、目的物を得た(黒色液体)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.89 (4H, s, -CH₂SCH₂-)。

(1-2) 化合物 1 の合成

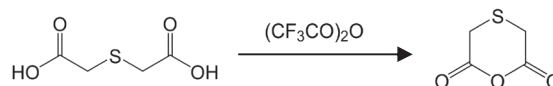


塩化カルシウム管を備えた100 mL三口フラスコにベンゼン約40 mL、3-アミノプロピルトリエトキシシラン2.48 g (11.2 mmol)、トリエチルアミン1.62 g (1.60 mmol)を入れ、氷浴中で、ベンゼン約20mL に溶解した2,2'-チオジアセチルクロライドを、滴下ロートを用いて15分かけてゆっくり滴下した。その後、室温にてアルゴン雰囲気下で90分間攪拌した。フラスコの反応物を遠沈管に移し、遠心分離(5000 rpm、10 min)を行うことで、沈殿したトリエチルアミン塩酸塩を除去した。上澄みを200 mLナスフラスコに移し、ベンゼンをロータリーエバポレーターにより減圧留去した。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)により精製した(褐色粘性液体、収率35%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.61 (4H, t, *J* = 8.02 Hz, -NHCH₂CH₂CH₂-), 1.19 (18H, t, *J* = 6.86 Hz, -Si(OCH₂CH₃)₃), 1.62 (4H, q, *J* = 7.79 Hz, -NHCH₂CH₂CH₂-), 3.21 (4H, s, -CH₂SCH₂-), 3.23 (4H, qu, *J* = 6.64 Hz, -NHCH₂CH₂CH₂-), 3.79 (12H, q, *J* = 7.01 Hz,

-Si(OCH₂CH₃)₃), 7.04 (2H, s, -NHCH₂CH₂CH₂-)。

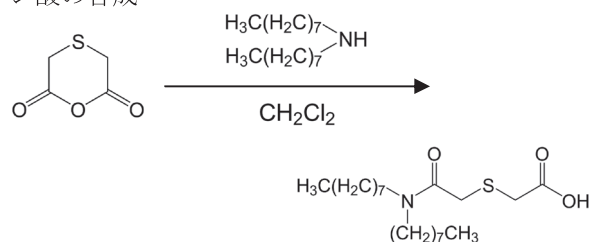
(2) *N,N*-ジオクチル-*N'*-(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド(化合物 2)

(2-1) 無水チオジグリコール酸の合成



50 mLナスフラスコにチオジグリコール酸2.41 g (16.0 mmol)、無水トリフルオロ酢酸14.36 g (68.37 mmol)を入れ、4時間還流攪拌を行った。ロータリーエバポレーターにより、未反応の無水トリフルオロ酢酸を減圧留去し、目的物を得た(白色固体、2.08 g、収率98.4%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.63 (4H, s, -CH₂SCH₂-)。

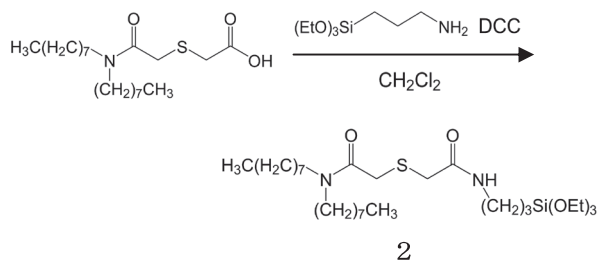
(2-2) *N,N*-ジオクチル-5-アミノ-5-オキソ-3-チアペンタン酸の合成



100 mLナスフラスコに無水チオジグリコール酸2.13 g (16.1 mmol)、ジクロロメタン約40 mLを入れ、室温で攪拌しながら、駒込ピペットを用いてジオクチルアミン3.11 g (12.9 mmol) をジクロロメタン約30 mLで希釈したものをゆっくり滴下後、室温にて7時間攪拌した。イオン交換水30 mLで3回洗浄を行い、有機相を分取し、硫酸マグネシウムを加えて6時間攪拌した。濾過により硫酸マグネシウムを取り除いた後、ジクロロメタンをロータリーエバポレーターにより除去した。これに、ジクロロメタン60 mL、イオン交換水30 mLを入れ、30℃の水浴中で6時間攪拌した。有機相を分取し、イオン交換水30 mLで2回洗浄を行った。有機相に硫酸マグネシウムを加えて6時間攪拌した。濾過により硫酸マグネシウムを取り除いた後にジクロロメタンをロータリーエバポレーターにより除去し、減圧乾燥を1時間行った(淡黄色液体、2.31 g、収率38%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.88 [6H, td, *J* = 6.88 Hz, 2.76 Hz, -(CH₂)₇CH₃], 1.18-1.38 (20H, m, -CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃), 1.49-1.66 [4H, m, -CH₂CH₂(CH₂)₃CH₃], 3.25-3.36 (4H, m,

-CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃], 3.40 (2H, s, -SCH₂COOH), 3.52 (2H, s, -SCH₂CON-), 11.8 (1H, br.s, -COOH).

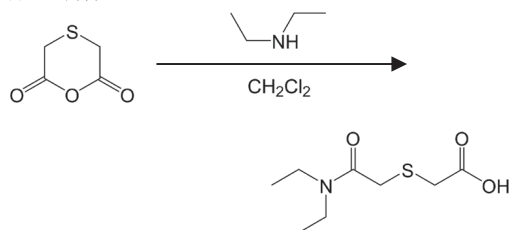
(2-3) 化合物 2 の合成



100 mL ナスフラスコに *N,N*-ジオクチル-5-アミノ-5-オキソ-3-チアペンタン酸 2.31 g (6.18 mmol)、ジクロロメタン約 20 mL、*N,N'*-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC) 1.48 g (7.15 mmol) を入れ、室温にて 1 時間攪拌を行った。次に、氷浴中で 3-アミノプロピルトリエトキシシラン 1.23 g (5.57 mmol) をゆっくり滴下し、室温にて 2 時間攪拌を行った。得られた白濁粘性液体をメンブランフィルターにより濾過後、ジクロロメタンをロータリーエバポレーターにより除去し、減圧乾燥を 1 時間行った。GPC による精製を行った(黄色粘性液体、0.13 g、収率 4%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.66 (2H, t, *J* = 8.24 Hz, -NHCH₂CH₂CH₂-), 0.84-0.93 (6H, m, -(CH₂)₇CH₃), 1.18-1.35 (29H, m, -CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃), -SiOCH₂CH₃], 1.48-1.63 (4H, m, -CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃), 1.66 (2H, qu, *J* = 7.79 Hz, -NHCH₂CH₂CH₂-), 3.19-3.34 (6H, m, -CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃, -NHCH₂CH₂CH₂-), 3.21 (2H, s, -SCH₂CONH-), 3.35 [2H, s, -SCH₂CON(C₇H₁₄CH₃)₂], 3.82 (6H, q, *J* = 6.88 Hz, -SiOCH₂CH₃), 7.57 (1H, br.s, -NHCH₂CH₂CH₂-).

(3) *N,N*-ジエチル-*N'*-(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド(化合物 3)

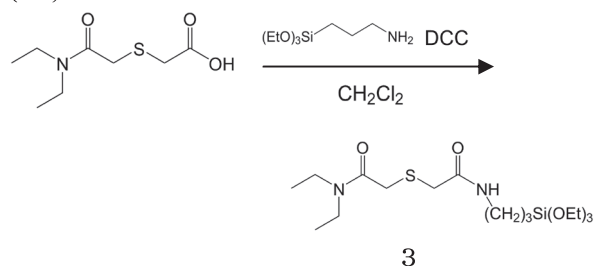
(3-1) *N,N*-ジエチル-5-アミノ-5-オキソ-3-チアペンタン酸の合成



100 mL ナスフラスコに無水チオジグリコール酸 [(2-1)にて合成] 1.80 g (13.6 mmol)、ジクロロメタン約 40 mL を入れ、室温で攪拌しながら、駒込ピペットを用い

てジエチルアミン 0.84 g (11.5 mmol) をジクロロメタン約 30 mL で希釈したものをゆっくり滴下後、室温にて 7 時間攪拌した。イオン交換水 30 mL で 3 回洗浄を行い、有機相を分取し、硫酸マグネシウムを加えて 6 時間攪拌した。濾過により硫酸マグネシウムを取り除いた後、ジクロロメタンをロータリーエバポレーターにより除去し、減圧乾燥を 1 時間行った(淡黄色液体、1.31 g、収率 47%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.23 (6H, dt, *J* = 33.8, 7.10 Hz, -CH₂CH₃), 3.37 (2H, s, -SCH₂COOH), 3.42 (4H, dq, *J* = 26.3, 7.25 Hz, -CH₂CH₃), 3.06 (2H, s, -SCH₂CON-).

(3-2) 化合物 3 の合成

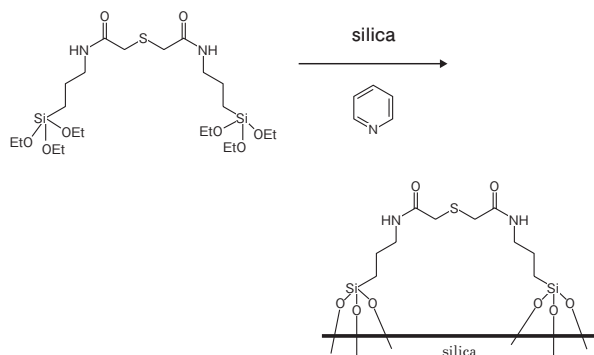


100 mL ナスフラスコに *N,N*-ジエチル-5-アミノ-5-オキソ-3-チアペンタン酸 1.27 g (6.18 mmol)、ジクロロメタン約 20 mL、*N,N'*-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC) 1.48 g (7.15 mmol) を入れ、室温で 1 時間攪拌を行った。次に、氷浴中で 3-アミノプロピルトリエトキシシラン 1.23 g (5.57 mmol) をゆっくり滴下し、室温にて 2 時間攪拌を行った。得られた白濁粘性液体をメンブランフィルターにより濾過後、ジクロロメタンをロータリーエバポレーターにより除去し、減圧乾燥を 1 時間行った。GPC による精製を行った(黄色液体、0.05 g、収率 2%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.66 (2H, t, *J* = 8.48 Hz, -NHCH₂CH₂CH₂-), 1.15 (6H, t, *J* = 7.10 Hz, -NCH₂CH₃), 1.19 (9H, t, *J* = 7.10 Hz, -SiOCH₂CH₃), 1.66 (2H, qu, *J* = 7.79 Hz, -NHCH₂CH₂CH₂-), 3.22 (2H, s, -SCH₂CON-), 3.28 (2H, q, *J* = 6.72 Hz, -NHCH₂CH₂CH₂-), 3.37 (4H, q, *J* = 6.87 Hz, -NCH₂CH₃), 3.37 (2H, s, -SCH₂CON(CH₂CH₃)₂-), 3.81 (6H, q, *J* = 7.03 Hz, -SiOCH₂CH₃), 7.56 (1H, br.s, -NHCH₂CH₂CH₂-).

2.2 シリカゲルへの修飾および修飾量の検討

2.1にて合成した化合物 1、2、3、および市販の 3-アミノプロピルトリエトキシシラン(化合物 4)、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン(化合物 5)をシリカゲルに修飾した。その修飾方法を以下に示す。

(1) *N,N'*-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド(化合物1)修飾シリカ



(1-1) ピリジンを溶媒とした場合

100 mL ナスフラスコに球状シリカ(粒径 40~64 μm) 6.01 g、ピリジン 50mL、化合物 1 0.50 g (0.90 mmol) を入れ、80°Cのオイルバス中で 14 時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、濾過を行った。得られた粉末状の固体をクロロホルム、メタノール、アセトンで洗浄し、減圧乾燥を行った(橙白色粉末、6.04 g)。¹³C NMR (400 MHz): δ 9.5 (2C, -NHCH₂CH₂CH₂-), 23.6 (2C, -NHCH₂CH₂CH₂-), 37.8 (2C, -CH₂SCH₂-), 42.4 (2C, -NHCH₂CH₂CH₂-), 171.9 (2C, -CH₂CONH-).

元素分析 : C, 1.44; H, 1.44; N, 0.33 (%).

元素分析の窒素の結果より、シリカへの化合物 1 の修飾量を見積もったところ、シリカ 1 mg あたり 1.16×10^{-7} mol であった。

(1-2) トルエンを溶媒とした場合

(1-1)と同様の反応を、トルエン中で、球状シリカ(粒径 40~64 μm) 2.00 g、化合物 1 0.50 g (0.90 mmol)を用いて、35°Cで行った。

元素分析 : C, 3.82; H, 1.46; N, 0.86 (%).

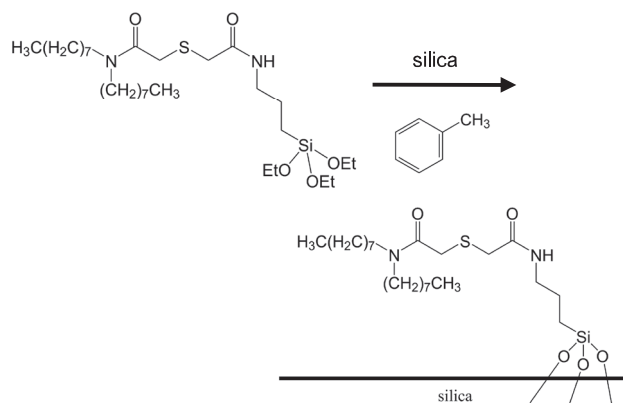
元素分析の窒素の結果より、シリカへの化合物 1 の修飾量を見積もったところ、シリカ 1 mg あたり 3.08×10^{-7} mol であった。

上記と同様の反応を、球状シリカ(粒径 40~64 μm) 1.00 g、化合物 1 0.50 g (0.90 mmol)を用いて、40°Cで行った。

元素分析 : C, 6.97; H, 1.97; N, 1.57 (%).

元素分析の窒素の結果より、シリカへの化合物 1 の修飾量を見積もったところ、シリカ 1 mg あたり 5.59×10^{-7} mol であった。

(2) *N,N*-ジオクチル-*N'*-(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド(化合物2) 修飾シリカ

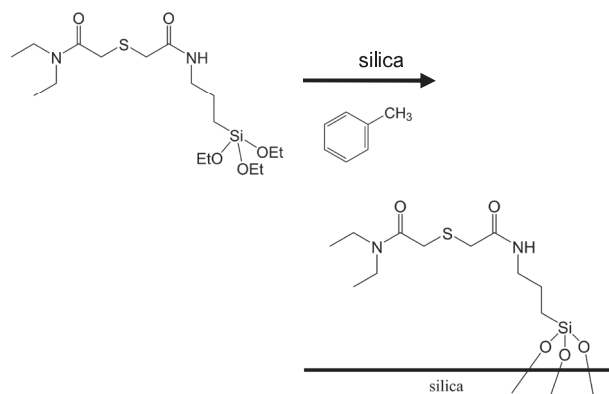


50 mL ナスフラスコに球状シリカ(粒径 40~64 μm) 0.51 g、トルエン 20 mL、化合物 2 0.13 g (0.23 mmol) を入れ、40°Cのオイルバス中で 14 時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、濾過を行った。得られた粉末状の固体をクロロホルム、メタノール、アセトンで洗浄し、減圧乾燥を行った(白色粉末、0.47 g)。

元素分析 : C, 3.63; H, 1.56; N, 0.36 (%).

元素分析の窒素の結果より、シリカへの化合物 2 の修飾量を見積もったところ、シリカ 1 mg あたり 1.30×10^{-7} mol であった。

(3) *N,N*-ジエチル-*N'*-(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド(化合物3) 修飾シリカ



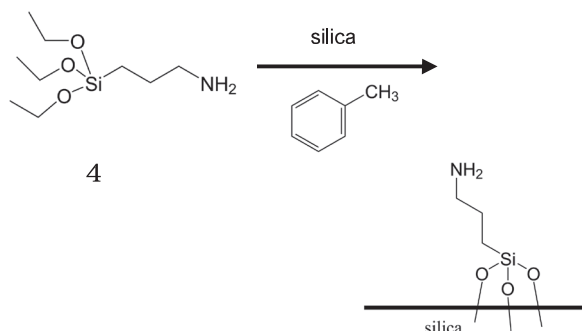
50 mL ナスフラスコに球状シリカ(粒径 40~64 μm) 0.51 g、トルエン 20 mL を入れ、化合物 3 47 mg (0.12 mmol)をトルエン 10 mL に溶解させたものをゆっくり滴下して、40°Cのオイルバス中で 14 時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、濾過を行った。得られた粉末

状の固体をクロロホルム、メタノール、アセトンで洗浄し、減圧乾燥を行った(白色粉末、0.52 g)。

元素分析：C, 1.89; H, 1.31; N, 0.32 (%)。

元素分析の窒素の結果より、シリカへの化合物2の修飾量を見積もったところ、シリカ1 mgあたり 1.16×10^{-7} molであった。

(4) 3-アミノプロピルトリエトキシシラン(化合物4) 修飾シリカ

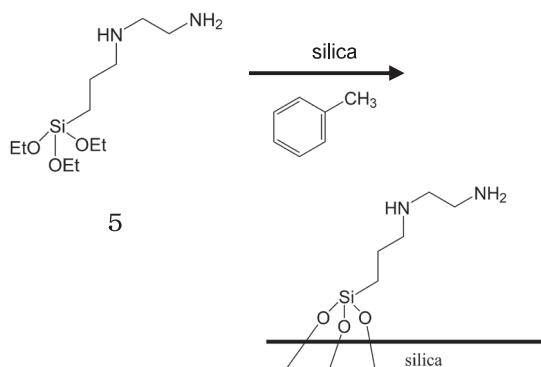


50 mL サンプル管に球状シリカ(粒径 40~64 μm) 0.50 g、トルエン 10mL、化合物4 0.10 g (0.45 mmol) を入れ、40°Cのオイルバス中で14時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、濾過を行った。得られた粉末状の固体をクロロホルム、メタノール、アセトンで洗浄し、減圧乾燥を行った(白色粉末、0.51 g)。

元素分析：C, 4.02; H, 1.83; N, 1.43 (%)。

元素分析の窒素の結果より、シリカへの化合物4の修飾量を見積もったところ、シリカ1 mgあたり 7.41×10^{-7} molであった。

(5) 3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン(化合物5) 修飾シリカ



50 mL ナスフラスコに球状シリカ(粒径40~64 μm) 6.00 g、トルエン20 mLを入れ、化合物5 0.95 g (3.6 mmol) をトルエン10 mLに溶解させたものをゆっくり

滴下して、40°Cのオイルバス中で14時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、濾過を行った。得られた粉末状の固体をクロロホルム、メタノール、アセトンで洗浄し、減圧乾燥を行った(白色粉末、6.0 g)。

元素分析：C, 4.77; H, 1.66; N, 1.89 (%)。

元素分析の窒素の結果より、シリカへの化合物5の修飾量を見積もったところ、シリカ1 mgあたり 6.74×10^{-7} molであった。

上記と同様の反応を、化合物5 0.28 g (1.1 mmol) を用いて行った。

元素分析：C, 2.16; H, 1.18; N, 0.56 (%)。

元素分析の窒素の結果より、シリカへの化合物5の修飾量を見積もったところ、シリカ1 mgあたり 2.01×10^{-7} molであった。

2.3 金属イオンの吸着実験

(1) パラジウムイオンとの錯形成の検討

チアペンタンジアミド部位をもつ化合物がパラジウムイオンと錯形成することを確認した。まず、パラジウムイオンを含むメタノール中に化合物1を入れ、その様子を観察した。さらに、エレクトロスプレーイオン化質量分析法(ESI-MS)により測定した。

(1-1) メタノール中での錯形成

メタノール10 mLに酢酸パラジウム(II)1 mg (4 μmol) を溶解し、1時間静置すると黒色の固体が沈殿した[図1(a)]。そこに、化合物1 5 mg (9 μmol)を加えると沈殿はなくなった[図1(b)]。その後、1時間静置しても沈殿は生じなかった。このことより、メタノールに不溶であったパラジウム化合物が、化合物1とパラジウムイオンとの錯形成により、メタノールに溶解したことが示唆された。

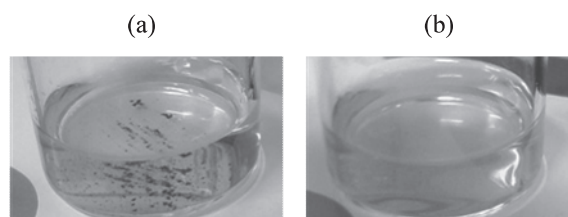


図1. 酢酸パラジウム(II)と*N,N'*-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミドのメタノール溶液中での混和の様子

(1-2) ESI-MSスペクトル

(1-1) で用いたメタノール溶液のESI-MSスペクトルを測定したところ、1220 m/z にピークが観察された。

これは、パラジウムイオン(II)と化合物1が1:2で錯形成していることを表している。

以上の(1-1)、(1-2)の実験より、チアペンタンジアミド部位をもつ化合物が、パラジウムイオンと1:2で錯形成することが確認できた。

(2) パラジウムイオンの吸着実験

化合物1～5を修飾したシリカを用いて、パラジウムイオンの吸着について検討を行った。一定量の化合物修飾シリカを酢酸パラジウム(II)の塩酸水溶液に入れ、攪拌して金属を吸着させた後、遠心分離し、上澄みのパラジウムイオン濃度を誘導結合プラズマ(ICP)発光分光法により定量した。シリカに吸着した金属量は、初期濃度から吸着後に水溶液中に残ったパラジウム濃度を差し引きすることにより求めた。まず、パラジウム溶液中でのシリカの攪拌時間による吸着量の変化について検討を行った後、各修飾シリカを用いてパラジウムイオンの吸着量を検討した。また、シリカへの化合物の吸着密度による吸着量の変化についても検討した。詳細は以下のとおりである。

(2-1) 吸着の時間依存性

塩酸(1 M)を含む 5.00×10^{-4} Mの酢酸パラジウム(II)水溶液10 mLに、吸着剤として化合物1修飾シリカ172 mgを加え、それぞれ1分、10分、20分、30分、90分、120分間攪拌した。遠心分離(5000 rpm、5 min)により吸着剤を沈降させ、上澄みに含まれるパラジウムイオン濃度をICP発光分光法により定量した。初濃度

(5.00×10^{-4} M)と実験後の塩酸水溶液中の濃度を差し引きすることで、吸着剤への吸着率を求めた。その結果を図2に示す。

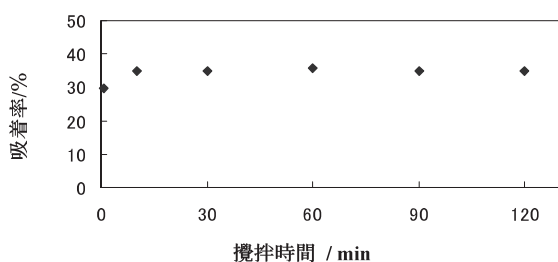


図2. *N,N*-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド修飾シリカの攪拌時間とパラジウムイオン吸着率の関係

この結果より、攪拌時間が1分の場合には、吸着率がやや低いが、10分以上の攪拌時間では、ほぼ等しい吸着率を示していた。つまり、化合物1修飾シリカを用いた場合では、少なくとも10分間の攪拌で、吸着

が平衡に達していることがわかった。

(2-2) 吸着剤の違いによるパラジウムイオン吸着量変化

○化合物1修飾シリカを用いた場合

塩酸(1 M)を含む 5.00×10^{-4} または 5.00×10^{-5} Mの酢酸パラジウム(II)水溶液10 mLに、吸着剤として化合物1修飾シリカ(修飾密度 1.16×10^{-7} mol / mg)を86または172 mg加え、攪拌した。遠心分離(5000 rpm、5 min)により吸着剤を沈降させ、上澄みに含まれるパラジウムイオン濃度をICP発光分光法により定量した。初濃度と実験後の塩酸水溶液中の濃度を差し引きすることで、吸着剤への吸着量を求めた。その結果を表1に示す。

表1. *N,N*-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド修飾シリカを用いたパラジウムイオン吸着実験の結果

吸着剤の量(mg)	初濃度(M)	吸着後濃度(M)	吸着量(mol)
86	5.00×10^{-5}	3.06×10^{-5}	1.94×10^{-7}
86	5.00×10^{-4}	4.28×10^{-4}	7.20×10^{-7}
172	5.00×10^{-4}	3.19×10^{-4}	1.81×10^{-6}

この結果より、化合物1修飾シリカを加えて攪拌した結果、パラジウムイオン濃度が明らかに減少していることがわかった。つまり、シリカゲルに3-チアペンタンジアミド誘導体を修飾することによってパラジウムイオンに対して吸着作用を示すことが明らかになった。表1からわかるように、吸着剤の量が等しいにも関わらず、初濃度が高い場合には、吸着量も多かった。本来、これらは同じ吸着量になると考えられるが、吸着剤へのパラジウムイオンの吸着は平衡であると考えられ、初濃度が高い方が、吸着平衡が吸着する方に傾くために、吸着量も増加したのではないかと考えている。また、吸着剤を2倍に増やした結果、吸着量が約2倍増加した。吸着剤の量を制御することで、目的とするパラジウムイオン吸着量を達成できることがわかった。

○化合物4吸着シリカを用いた場合

塩酸(1 M)を含む 5.00×10^{-4} Mの酢酸パラジウム(II)水溶液10 mLに、吸着剤として化合物4修飾シリカ(修飾密度 7.41×10^{-7} mol / mg)を86 mg加え、攪拌した。遠心分離(5000 rpm、5 min)により吸着剤を沈降させ、上澄みに含まれるパラジウムイオン濃度をICP発光分光法により定量した。初濃度と実験後の塩酸水溶液中の濃度を差し引きすることで、吸着剤への吸着量を求

めた。その結果を表2に示す。比較のために、同量の化合物1修飾シリカ(修飾密度 $1.16 \times 10^{-7} \text{ mol / mg}$) および未修飾シリカを用いた場合の結果も合わせて記す。

表2. *N,N'*-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド(化合物1)修飾シリカ、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(化合物4)修飾シリカ、未修飾シリカを用いたパラジウムイオン吸着実験の結果

有機配位子	初濃度(M)	吸着後濃度(M)	吸着量(mol)
化合物1	5.00×10^{-4}	4.28×10^{-4}	7.20×10^{-7}
化合物4	5.00×10^{-4}	4.75×10^{-4}	2.50×10^{-7}
未修飾	5.00×10^{-4}	4.95×10^{-4}	4.80×10^{-8}

化合物4修飾シリカを用いた場合でも、パラジウムイオン濃度が減少していた。つまり、このシリカもパラジウムイオンを吸着することがわかった。しかし、化合物4修飾シリカより化合物1修飾シリカの方がパラジウムイオンに対する吸着能が高かった。修飾密度を考えると、有機配位子の修飾量は、化合物4修飾シリカの方が化合物1修飾シリカよりも約6.4倍多い。それに関わらず、化合物1を用いた場合の方が化合物4を用いた場合よりも吸着量が多いため、化合物1を用いた場合には、効率よくパラジウムイオンを吸着していることがわかる。また、未修飾シリカを用いた場合には、ほとんど吸着を示さないことが確認された。これは、シリカに修飾した化合物が、パラジウムイオンと相互作用することで吸着がおきていることを表している。

(2-3) 有機配位子のシリカへの修飾密度の違いによる吸着量変化

塩酸(1 M)を含む $5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ の酢酸パラジウム(II)水溶液10 mLに、吸着剤として異なる修飾密度をもつ化合物1修飾シリカ(修飾密度 1.16×10^{-7} または 3.08×10^{-7} または $5.59 \times 10^{-7} \text{ mol / mg}$) を、それぞれ86、33、18 mg加え、攪拌した(有機配位子の物質量が等しくなるようにした)。遠心分離(5000 rpm、5 min)により吸着剤を沈降させ、上澄みに含まれるパラジウムイオン濃度をICP発光分光法により定量した。初濃度と実験後の塩酸水溶液中の濃度を差し引きすることで、吸着剤への吸着量を求めた。その結果を図3に示す。

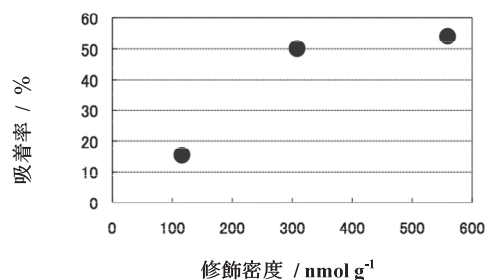


図3. *N,N'*-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド修飾シリカの修飾密度とパラジウムイオン吸着率の関係

用いた化合物1修飾シリカ中に含まれる有機配位子の物質量は等しくなるように設定した。そのため、吸着量が等しくなることが予想されたが、実際には、修飾密度が高くなるに従い、吸着能が増加するという結果が得られた。パラジウムイオンと化合物1は1:2で錯形成する。そのため、より密に配位子が存在している方が、パラジウムイオンを吸着しやすいと考えられる。このことが、化合物1の修飾密度が高くなるに従い吸着率が高くなっている原因と考えられる。これについては、まだ推測の域を出ていないため、今後、詳細に検討する必要がある。

(3) パラジウムイオン選択性の検討

有機配位子を修飾したシリカを用いて、複数種類の金属イオンを含む水溶液から、どの金属イオンが吸着するかを検討し、パラジウムイオンに選択性があるか調べた。具体的な手順は、以下の通りである。

酢酸パラジウム(II)、ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物、塩化ロジウム(III)三水和物、硝酸アルミニウム(III)九水和物、塩化鉄(III)六水和物、塩化ニッケル(II)六水和物、塩化銅(II)、塩化亜鉛(II)を用いて、塩酸(1 M)を含み、各金属イオンが $5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ となるように調製した。この水溶液を10 mLに、吸着剤を適量加え、攪拌した。遠心分離(5000 rpm、5 min)により吸着剤を沈降させ、上澄みに含まれる金属イオン濃度をICP発光分光法により定量した。初濃度と実験後の塩酸水溶液中の濃度を差し引きすることで、吸着剤への吸着量を求めた。

(3-1) 化合物1修飾シリカを用いた場合

異なる修飾密度をもつ3種類のシリカを用いて吸着実験を行った。この場合、吸着実験で使用した吸着剤中の有機配位子の物質量が等しく ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$) なるように、使用する吸着剤の量を変化させた。

○修飾密度が 1.16×10^{-7} mol / mgのシリカ

吸着剤として化合物1修飾シリカ(修飾密度： 1.16×10^{-7} mol / mg)を86 mg用いて吸着実験を行った(有機配位子の物質量は 1.0×10^{-5} mol)。その結果を図4に示す。

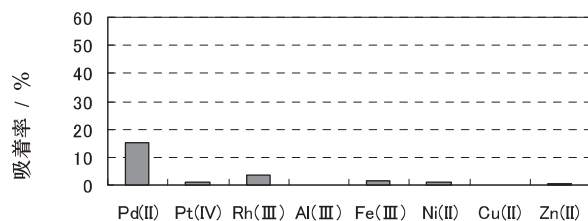


図4. *N,N*-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド修飾シリカ(修飾密度 1.16×10^{-7} mol / mg)を用いた金属イオン吸着実験の結果

これより、パラジウムの吸着率が15%程度であり、最も高いことがわかった。それ以外の金属では、ロジウムの吸着が観察されたが、吸着率は、3%程度であった。白金、鉄、ニッケルなどについては、せいぜい1%程度の吸着であった。つまり、化合物1修飾シリカは、パラジウムを選択的に吸着することがわかった。

○修飾密度が 3.08×10^{-7} mol / mgのシリカ

吸着剤として化合物1修飾シリカ(修飾密度： 3.08×10^{-7} mol / mg)を33 mg用いて吸着実験を行った(有機配位子の物質量は 1.0×10^{-5} mol)。その結果を図5に示す。

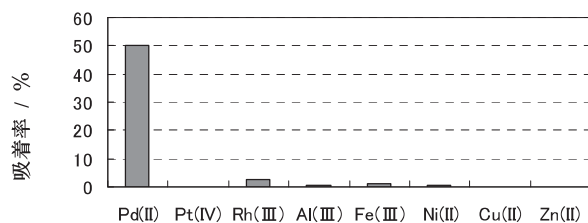


図5. *N,N*-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド修飾シリカ(修飾密度 3.08×10^{-7} mol / mg)を用いた金属イオン吸着実験の結果

これより、パラジウムの吸着率が50%程度であることがわかった。それ以外の金属では、ロジウムが3%弱の吸着で、その他は、1%以下の吸着率であり、パラジウムに対する高い選択性が確認できた。

○修飾密度が 5.59×10^{-7} mol / mgのシリカ

吸着剤として化合物1修飾シリカ(修飾密度： 5.59×10^{-7} mol / mg)を18 mg用いて吸着実験を行った(有機配位子の物質量は 1.0×10^{-5} mol)。その結果を図6に示す。

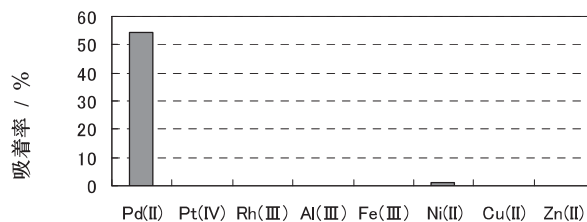


図6. *N,N*-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド修飾シリカ(修飾密度 5.59×10^{-7} mol / mg)を用いた金属イオン吸着実験の結果

これより、パラジウムの吸着率が55%程度であることがわかった。また、それ以外の金属では、ほとんど吸着が観察されず、パラジウムに対する高い選択性が確認できた。

吸着実験に用いた3種類の化合物1修飾シリカ中に含まれる化合物1の物質量は、どの場合も同じである。しかし、パラジウムイオンの吸着率は、修飾密度が高いほど高くなった。これは、既に述べたように、パラジウムイオンと化合物1は1:2で錯形成するため、より密に配位子が存在している方が、パラジウムイオンを吸着しやすいためと考えている。しかも、パラジウムイオンに対する選択性も、修飾密度が高いほど高くなる傾向があるように思える。これについては、理由はわかっていないが、金属吸着の条件を決定する際に、役立つ情報となると考えられる。

(3-2) 化合物2修飾シリカを用いた場合

吸着剤として化合物2修飾シリカ(修飾密度： 1.30×10^{-7} mol / mg)を77 mg用いて吸着実験を行った(有機配位子の物質量は 1.0×10^{-5} mol)。その結果を図7に示す。

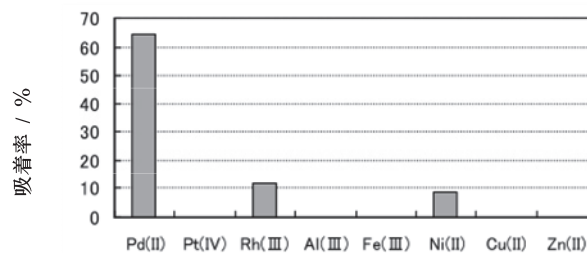


図7. *N,N*-ジオクチル-*N'*-(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド修飾シリカを用いた金属イオン吸着実験の結果

これより、パラジウムの吸着率が65%程度であり、最も高いことがわかった。それ以外の金属では、ロジウム、ニッケルについてのみ、それぞれ10%程度の吸着率が観察された。つまり、化合物2修飾シリカについても、パラジウムを選択的に吸着することがわかった。

た。

(3-3) 化合物3修飾シリカを用いた場合

吸着剤として化合物3修飾シリカ(修飾密度: 1.16×10^{-7} mol / mg)を86 mg用いて吸着実験を行った(有機配位子の物質量は 1.0×10^{-5} mol)。その結果を図8に示す。

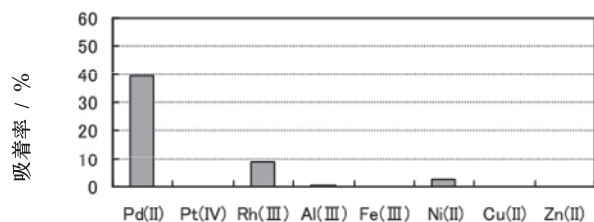


図8. *N,N*-ジエチル-*N'*-(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド修飾シリカを用いた金属イオン吸着実験の結果

これより、パラジウムの吸着率が65%程度であり、最も高いことがわかった。それ以外の金属では、ロジウム、ニッケルについてのみ、それぞれ10%程度の吸着率が観察された。つまり、化合物3修飾シリカについても、パラジウムを選択的に吸着することがわかった。

(3-4) 化合物4修飾シリカを用いた場合

吸着剤として化合物4修飾シリカ(修飾密度: 7.41×10^{-7} mol / mg)を86 mg用いて吸着実験を行った(有機配位子の物質量は 6.4×10^{-5} mol)。その結果を図9に示す。

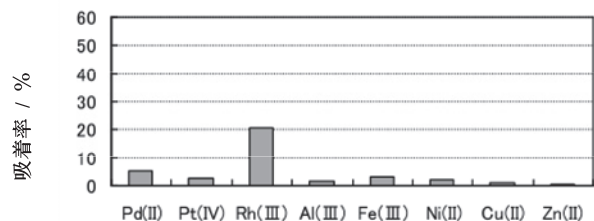


図9. 3-アミノプロピルトリエトキシシラン修飾シリカを用いた金属イオン吸着実験の結果

これより、ロジウムの吸着率が最も高いことがわかった。それ以外の金属では、すべて5%以下の吸着率であり、ロジウムに対する選択性があることがわかった。この場合、使用した吸着剤中には、化合物1~3を修飾させたシリカを用いた場合よりも、約6倍多い有機配位子が含まれている。それにもかかわらず、吸着率が最も高いロジウムでも20%程度しかないのは、化合物4には、選択的に金属イオンと錯形成できる部位が含まれていないためであると考えられる。化合物4がロジウムに対して選択性を示す要因については、現在の

ところわかっていない。

(3-5) 化合物5修飾シリカを用いた場合

○修飾密度が 2.01×10^{-7} mol / mgのシリカ

吸着剤として化合物5修飾シリカ(修飾密度: 2.01×10^{-7} mol / mg)を50 mg用いて吸着実験を行った(有機配位子の物質量は 1.0×10^{-5} mol)。その結果を図10に示す。

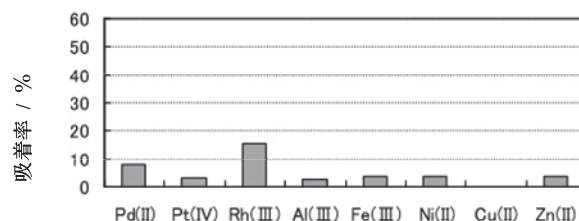


図10. 3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン修飾シリカ(修飾密度 2.01×10^{-7} mol / mg)を用いた金属イオン吸着実験の結果

これより、ロジウムの吸着率が最も高く、15%程度であることがわかった。パラジウムに対しても、8%程度の吸着率を示した。それ以外の金属では、すべて5%以下の低い吸着率を示した。

○修飾密度が 6.74×10^{-7} mol / mgのシリカ

吸着剤として化合物5修飾シリカ(修飾密度: 6.74×10^{-7} mol / mg)を15 mg用いて吸着実験を行った(有機配位子の物質量は 1.0×10^{-5} mol)。その結果を図11に示す。

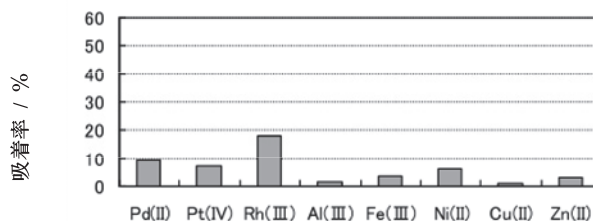


図11. 3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン修飾シリカ(修飾密度 6.47×10^{-7} mol / mg)を15 mg用いた金属イオン吸着実験の結果

これより、ロジウムの吸着率が最も高く、18%程度であることがわかった。また、パラジウムに対して10%程度、白金に対して7%程度の吸着率を示した。それ以外の金属では、すべて5%以下の低い吸着率を示した。

○修飾密度が 6.74×10^{-7} mol / mgのシリカ

吸着剤として化合物5修飾シリカ(修飾密度: 6.74×10^{-7} mol / mg)を94 mg用いて吸着実験を行った(有機配位子の物質量は 6.3×10^{-5} mol)。その結果を図12に示す。

す。

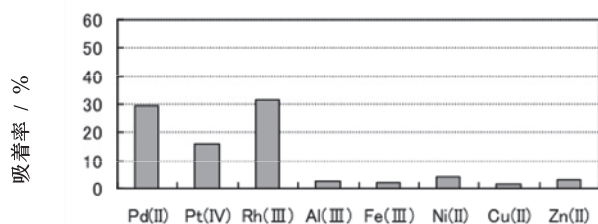


図1 2,3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン修飾シリカ(修飾密度 6.47×10^{-7} mol / mg)を94 mg用いた金属イオン吸着実験の結果

これより、パラジウム、ロジウムの吸着率がほぼ同レベルで、30%程度であることがわかった。また、白金に対しても16%程度の吸着率を示した。それ以外の金属では、すべて5%以下の低い吸着率であった。

異なる修飾密度のシリカを用いても、あまり変化はないように思える。また、吸着剤中の有機配位子の物質質量が多いほど、吸着率が高くなっている。しかし、物質質量に比例して吸着量が高くなるわけではない。

化合物5は、特定のイオンと相互作用できる配位子ではない。それに関わらず、白金元素については、比較的选择性があるように思われる。また、同様に、化合物4を用いた場合と比較すると、同じ物質質量の有機配位子を用いた場合では、化合物4では、ロジウムに対する選択性が高かった。これは、化合物5では、アミノ基が2つあるために、比較的金属の吸着に有利に働いているためであると考えられる。

(3-6) 未修飾シリカを用いた場合

吸着剤として未修飾シリカを86 mg用いて吸着実験を行った。その結果を図13に示す。

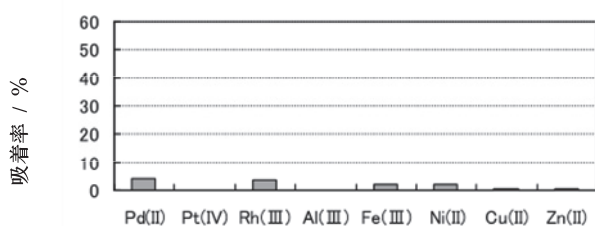


図13. 未修飾シリカを用いた金属イオン吸着実験の結果

これより、すべての金属イオンについて、吸着率は5%以下であることがわかった。これは、このシリカ中に配位子が全く含まれていないためと考えられ、未修飾のシリカでは、金属をほとんど吸着しないことがわかった。

2.4 まとめ

パラジウムを選択的に回収するシステム構築のために、チアペンタンジアミド部位を含む化合物を3種類設計・合成し、シリカゲルに化学修飾した。これを用いて、金属イオンの吸着能、選択性について検討した。

N,N'-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド(化合物1)修飾シリカは、高いパラジウム選択性を示した。また、化合物の修飾密度を高くすることによって、パラジウムの吸着能が増し、他の金属イオンに対する選択性も上がった。*N,N'*-ジオクチル-*N'*-(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド(化合物2)修飾シリカは、パラジウムに対して高い吸着能を示した。これは、化合物1修飾シリカを用いた場合よりも、高い吸着量であった。しかし、ロジウム、ニッケルにもわずかに吸着することがわかった。化合物2とアルキル鎖長だけが異なる*N,N'*-ジエチル-*N'*-(3-トリエトキシシリルプロピル)-3-チアペンタンジアミド(化合物3)修飾シリカは、化合物2を用いた場合と類似の結果を示したが、吸着能は、化合物2の場合よりも低かった。この理由については、今後、検討する必要がある。また、化合物1~3については、金属と錯形成するチアペンタンジアミド部位は共通であるが、吸着能、選択性については、化合物1が、やや優れているように思える。有機配位子中のトリエトキシシリル部位の数は、錯形成にあまり影響を与えないと考えられるので、この原因としては、化合物2、3については第3級アミン、化合物1で第2級アミンであることが考えられるが、詳細については、まだわかっていない。

一方、比較のために、特定の金属に対して選択性を示さない配位子、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(化合物4)と3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン(化合物5)を修飾したシリカについても検討した。これらは、チアペンタンジアミド部位をもつ化合物を用いた場合とは異なり、ロジウムに対して選択性を示した。化合物5は、アミノ基の数が2つあり、金属と配位できる部位が多いためか、白金元素(パラジウム、白金、ロジウム)すべてに対して同程度に吸着することがわかった。

以上より、チアペンタンジアミド誘導体を用いることで、パラジウム選択性シリカを開発できた。

3. 希土類元素の分離・回収システム

希土類元素とは、ランタンからルテチウムまでの15

元素のランタノイドに、スカンジウムとイットリウムを加えた17種類の元素の総称である。これらは、それぞれの金属がもつ特徴を活かして、半導体材料、磁性材料、機能性材料などに多く使用されている。これらの埋蔵量は、中国に最も多いが、白金元素のように偏在して分布しているわけではない。また、希土類金属は、レアアースメタル (**Rare Earth Elements**) とも言われ、「レア (rare)」という言葉が入っているが、現在、世界的に見て、十分な埋蔵量があると言われていている。問題は、世界生産量の95%までが中国で生産されていることである。近年の中国の発展に伴って、中国からの輸出制限が行われつつあり、今後、安定に供給されることは難しくなることが予想される。

希土類元素が使用されるものの一つとして、永久磁石が挙げられる。永久磁石は、コンピュータのハードディスク、家庭用電化製品、AV機器などに幅広く使用されており、現在の産業界において、なくてはならないものである。以前は、サマリウムを用いた永久磁石(サマリウムコバルト磁石)が実用化されていたが、1980年代にネオジム磁石が開発され、現在では、希土類磁石の98%以上がネオジム磁石になっている。ネオジム磁石とは、ネオジム、鉄、ホウ素からなる $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ で表される化合物であり、磁石の保磁力を向上するために少量のジスプロシウムも添加されている。その重量組成比は、鉄がおよそ70%、ネオジムが25%、ジスプロシウムが1~9%となっており、かなりの希土類元素が使用されていることがわかる。近年のネオジム磁石の生産に伴って、磁石の加工工程で生じる研磨屑も増加しており、その量は年間数千トンにもものぼる。しかし、これらの粉末は、非常に細かいため酸化されやすく、磁石用に使用できないため、廃棄されているのが現状である。

今回は、ネオジム磁石の研磨屑から希土類元素(ネオジム、ジスプロシウム)を回収するシステムの構築を目指した。溶媒抽出法と沈殿生成反応を組み合わせることで、希土類元素とその他の元素(鉄、ホウ素など)を分離後、希土類元素を回収するまでの一連の操作について検討を行った。

既に述べたように、ネオジム磁石の主な成分は、ネオジム、ジスプロシウム、鉄、ホウ素であり、これ以外に微量の金属が含まれている。そこで、まず、模擬溶液を用いて、ネオジム、ジスプロシウム、鉄、ホウ素を含む溶液から、ネオジム、ジスプロシウムの分離・回収の条件を決定した。その後、この条件を利用して、

実際の試料(ネオジム磁石の研磨屑)を用いて実際に回収が可能かについて検討を行った。

3.1 模擬溶液を用いた分離・回収実験

(1) 鉄の除去

互いに混じり合わない水相と有機相間での溶質の分配は、溶質の種類や有機溶媒の性質に依存する。分配の違いを利用する目的成分の分離法を溶媒抽出法といい、目的成分をその他の物質から分離したり、微量成分を濃縮したりするのに用いられている。ここでは、溶媒抽出法を用い、鉄とネオジムの分離が可能かについて検討した。ネオジム磁石の研磨屑を処理する際には、溶液状態にする必要がある。塩酸に溶解して処理することを前提として、塩化鉄と塩化ネオジムの混合溶液を調製して用いた。

塩化鉄は、ジエチルエーテルや4-メチル-2-ペンタノン(MIBK)に溶解することが知られている。通常、塩は有機溶媒に溶解しにくいだが、塩化鉄は、 Fe^{3+} としてではなく、 FeCl_3 の形でして溶解する。そのため、塩化鉄が解離しにくいように、水溶液中の塩化物イオンの濃度をかなり高くしておく必要がある。具体的な実験手順は以下の通りである。

$1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 塩化鉄(III)と $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 塩化ネオジム(III)を含む7 M 塩酸水溶液をホールピペットで15 mL 遠沈管にとり、そこに有機溶媒(ジエチルエーテルまたはMIBK)をホールピペットで15 mL 入れ、25°Cで30分間振盪した。その後、遠心分離(5000 rpm、5 min)し、有機相をナスフラスコに10 mLとり、溶媒を留去後、0.1 M 硝酸水溶液を10 mL入れ、残渣を溶解した。金属イオン濃度をICP発光分光法により定量した。

(1-1) ジエチルエーテルを用いた場合

有機溶媒としてジエチルエーテルを用いた場合の抽出結果を表3に示す。抽出がほぼ定量的に進行するまで、抽出を繰り返した。

この結果より、抽出を6回繰り返すと、鉄は98%ジエチルエーテルに抽出されるが、ネオジムについては、抽出されないことがわかった。しかし、6回抽出をくり返すのは、操作としてはかなり多く、効率がよい手法とは言えない。

表3. ジエチルエーテルへの抽出を繰り返した場合の有機相に抽出された金属の全抽出率

抽出回数	Feの全抽出率(%)	Ndの全抽出率(%)
1回	68	0
2回	86	0
3回	90	0
4回	94	0
5回	96	0
6回	98	0

(1-2) MIBKを用いた場合

有機溶媒としてMIBKを用いた場合、1回の抽出で、鉄は99%抽出されたが、ネオジウムは全く抽出されなかった。

以上の結果より、ジエチルエーテルを用いた場合には、抽出を繰り返さないと鉄を完全に除去できなかったが、MIBKを用いた場合には、1回抽出するだけで、鉄を除去することができることがわかった。つまり、鉄、ネオジウムを含む7 M塩酸水溶液をMIBKと振り混ぜることにより、鉄はMIBKにほぼ定量的に抽出され、ネオジウムは抽出されずに、水溶液中に残る。ジスプロシウムは、ネオジウムと同じ希土類元素に属しているため、化学的な性質が非常に似ている。そのため、ジスプロシウムは、ネオジウムと同様の挙動をすると考えられる。これ以降、鉄の除去には、この条件を用いることにした。

(2) 希土類元素の抽出条件

希土類元素は、適切な有機配位子を溶解した有機溶媒中に抽出することができる。配位子としては、β-ジケトン誘導体を使用されることが多く、その中でも、2-テノイルトリフルオロアセトン(TTA、図1 4)は優れた抽出能を示す化合物として知られている。また、ホウ素は、塩酸水溶液中でホウ酸として存在するが、TTAを含む有機溶媒へは、ほとんど抽出されないことが予想される。そこで、希土類元素を、ほぼ定量的に有機相へ抽出する条件を決定できれば、ホウ素との分離は可能になると考えられる。ここでは、ネオジウムを含む溶液を用いて、TTAを含むクロロホルム溶液中へ定量的に抽出する条件を検討した。具体的な実験手順は以下の通りである。

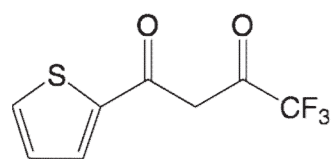


図1 4. 2-テノイルトリフルオロアセトンの構造

2.0 X 10⁻⁵ M 塩化ネオジウム (III) および2 M 塩化ナトリウムを含む水溶液のpHを4.25、4.36、4.47、4.65、4.85、5.03、5.71、6.21に調整した。これらの水溶液と1.0 X 10⁻² M TTAクロロホルム溶液をそれぞれ遠沈管にホールピペットで10mLずつ量り取ったものを8本用意した。25°Cで30分間振盪した後、遠心分離(5000 rpm、5 min)した。その後、有機相をホールピペットで別の遠沈管に8 mLとり、0.1 M HClを8 mL加え、それぞれを25°Cで30分間振盪した後、遠心分離(5000 rpm、5 min)した。金属イオン濃度をICP発光分光法により定量した。この結果を表4に示す。

表4. TTAクロロホルム溶液へのネオジウムイオンの抽出率のpH依存性

pH	有機相に抽出されたネオジウム濃度(M)	抽出率(%)
4.25	0	0
4.36	0	0
4.47	0	0
4.65	0	0
4.85	0	0
5.03	5.1 X 10 ⁻⁶	25.5
5.71	1.97 X 10 ⁻⁵	98.5
6.21	1.96 X 10 ⁻⁵	98.0

この結果より、水溶液のpHが5.71よりも高いと、ネオジウムがほぼ定量的に抽出されていることがわかった。TTAは、図1 5のようにケト-エノール互変異性をおこす。TTAは、エノール型の状態(図1 5、右)で、3分子のアニオンがネオジウムイオンに配位し、電荷中性の形で有機相に分配される。pHが高い方が、TTAのプロトンが解離しやすくなるため、ネオジウムの抽出率が向上したと考えられる。



図1 5. 2-テノイルトリフルオロアセトンの互変異性

(3) 希土類元素の回収

希土類元素は、シュウ酸イオンと難溶性の塩を生成することが知られている。そこで、ネオジムイオンを含む水溶液にシュウ酸アンモニウムを加えることで沈殿を生成し、ネオジムの回収が可能か検討した。具体的な実験手順は以下の通りである。

$7.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 塩化ネオジム(III)を含む 0.1 M 塩酸水溶液をホールピペットで 5 mL 量り取り、そこに 0.10 M もしくは $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ シュウ酸アンモニウムを、沈殿が生成するために十分な量を加えた。生じた沈殿を濾別後、磁性るつぼに入れ、 700°C まで温度を上げて焼成した。恒量になった後、沈殿を 1 M 硝酸で 10 mL に定容した。金属イオン濃度を ICP 発光分光法により定量した。この結果を表 5 に示す。

表 5. シュウ酸アンモニウムによるネオジムの沈殿生成

	残存ネオジム濃度(M)	沈殿率(%)
初濃度	7.0×10^{-5}	—
$1.0 \times 10^{-2} \text{ M} (\text{COONH}_4)_2$	5.4×10^{-5}	22.8
$0.1 \text{ M} (\text{COONH}_4)_2$	1.4×10^{-6}	98.0

この結果より、 0.1 M シュウ酸アンモニウムを添加すると、ほぼ定量的にネオジムを回収できるとわかった。 $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ シュウ酸アンモニウムを加えた場合に、定量的な沈殿が生じなかった理由については、よくわからないが、高濃度の水溶液を用いた方が、沈殿生成反応が進みやすいことが理由の一つとして考えられる。

ネオジムイオンとシュウ酸イオンと反応させると、シュウ酸ネオジムが生成する(溶解度積は、 $\sim 1.0 \times 10^{-33}$)。非常に沈殿しやすいため、酸性条件でも定量的に沈殿させることができる。これを焼成すると、最終的には酸化ネオジム(Nd_2O_3)となる。この操作を行うことで、水溶液中のネオジムイオンは、酸化ネオジムとして定量的に回収が可能であることがわかった。

3.2 実試料を用いた分離・回収実験

(1) 実試料溶液の調製

実試料(ネオジム磁石の研磨屑、住金モリコープ社提供)から希土類元素を分離・回収するための操作を検討した。まず、実試料の塩酸水溶液を調製した。この水溶液を用いて、MIBKと振り混ぜることで鉄の除去を試みたが、鉄のMIBKへの抽出率は40%程度であり、模擬溶液とは異なる結果となった。実試料の塩酸水溶

液を放置すると、次第に緑色溶液から黄色溶液に変化することがわかった。この様子から、溶液調製直後では鉄の価数は2価であるが、時間が経つにつれて空気中の酸素により3価に変化すると推測できた。鉄はMIBKに塩化鉄(III)の形で抽出されるため、溶液中の鉄イオンを完全に3価にする操作が必要であることがわかった。具体的な手順は以下のとおりである。

ネオジム磁石廃棄物を 6.0 g 量り取り、 70 mL の濃塩酸(約 12 M)を用いて溶解させ、 100 mL に定容した。不溶性のものが生じたため、濾過により取り除いた(緑色溶液)。この溶液を24時間攪拌した(黄色溶液)。最終的に、溶液中の塩酸濃度が 7 M となるようにpHを調製した(ネオジム磁石の濃度は 12.1 g L^{-1} である)。

(2) 鉄の除去

3.1で行った実験を参考にし、MIBKを用いて溶媒抽出することで、鉄の除去を行った。具体的な操作は以下のとおりである。

実試料の 7 M 塩酸水溶液をホールピペットで 13 mL とり、遠沈管に入れた。さらに、MIBKをホールピペットで 13 mL 入れ、 25°C で30分間振盪した後、遠心分離(5000 rpm , 10 min)した。水溶液中に残った金属イオン濃度をICP発光分光法により定量した。この結果を表 6 に示す。

表 6. 実試料をMIBKで抽出した場合の金属の抽出率

金属イオン	抽出前の濃度(M)	抽出後の濃度(M)	抽出率(%)
Nd	1.38×10^{-2}	1.32×10^{-2}	4.34
Dy	2.76×10^{-3}	2.64×10^{-3}	4.35
Pr	3.54×10^{-3}	3.37×10^{-3}	4.76
Fe	9.49×10^{-2}	5.37×10^{-5}	99.9
B	8.04×10^{-3}	6.75×10^{-3}	16.0
Co	3.05×10^{-3}	1.01×10^{-3}	66.9
Al	1.59×10^{-3}	1.37×10^{-3}	13.8

実試料中には、ネオジム、ジスプロシウム、鉄、ホウ素の他に、コバルト、アルミニウムや、希土類元素の一つであるプラセオジムも含まれていた。この結果より、鉄は、ほぼ定量的にMIBKに抽出された。また、希土類元素については、完全に水溶液中に残ることができなかったが、95%以上は水溶液中に残っていることがわかる。模擬試料で検討した結果とは異なった。実試料に含まれるネオジムイオン濃度は、模擬試料よりも3桁ほど高い。模擬試料でも同程度の抽出が生じて

いたと考えられるが、ICP発光分光法の検出下限を下回っていたために、検出ができなかっただけだと考えられ、特に矛盾があるわけではないと考えられる。また、これ以外に含まれる元素（ホウ素、コバルト、アルミニウム）については、ある程度MIBKに抽出されたが、最終的に取り除く必要のあるものなので、全く問題がない。

以上より、実試料溶液から鉄をほぼ完全に除去できたと言える。

(3) ホウ素の除去

既に述べたように、TTAを含むクロロホルム溶液で溶媒抽出すると、希土類元素は定量的に抽出されるが、ホウ素は抽出されないことが期待できる。3.1で行った実験を参考にし、TTAによる抽出を行った。また、模擬試料では、水溶液のpHが5.71よりも高いと、ネオジムがほぼ定量的に抽出されていたが、実試料では、pHを10以上にしないと、定量的な抽出が難しいことがわかった。これは、実試料中に含まれる希土類元素以外の金属も抽出されるためであると考えられる。そこで、今回は、水溶液のpHを10.5として抽出することにした。具体的な操作は以下のとおりである。

MIBKで抽出後の水溶液を遠沈管にホールピペットで10 mLとり、イオン交換水で2倍に希釈した。pHを10.5に調整し、同体積の0.20 M TTAクロロホルム溶液をホールピペットで量り取り、25°Cで30分間振盪した後、遠心分離（5000 rpm、10 min）した。有機相を0.1 M 塩酸水溶液で逆抽出した。金属イオン濃度をICP発光分光法により定量した。この結果を表7に示す。

表7. 実試料をTTAで抽出した場合の金属の抽出率

金属イオン	抽出前の濃度(M)	抽出後の濃度(M)	抽出率(%)
Nd	1.32×10^{-2}	1.32×10^{-2}	100
Dy	2.64×10^{-3}	2.64×10^{-3}	100
Pr	3.37×10^{-3}	3.33×10^{-3}	98.8
Fe	5.37×10^{-5}	—	0
B	6.75×10^{-3}	—	0
Co	1.01×10^{-3}	1.18×10^{-4}	11.7
Al	1.37×10^{-3}	6.66×10^{-4}	48.6

この結果より、希土類元素は、ほぼ定量的に抽出できたことがわかる。また、鉄は、MIBKに抽出した後、わずかに残っていたが、TTAでは抽出されなかった。同様に、ホウ素も全く抽出されなかった。コバルト、アルミニウムについては、どちらもTTAと錯形成すると考えられたので、ある程度抽出されると予想できたが、その通りであった。

以上より、TTAによる抽出で、鉄、ホウ素を完全に除去することができた。

(4) 希土類元素の回収

MIBKおよびTTAによる抽出後に水溶液中に残っているのは、希土類元素とコバルト、アルミニウムである。この水溶液に、シュウ酸アンモニウムを加え、希土類元素は難溶性のシュウ酸塩を生成し、沈殿する。一方、コバルトはシュウ酸イオンと錯体を形成し、水に溶解し、シュウ酸アルミニウムも水に溶解する。生じた沈殿を濾別することにより、希土類元素の分離・回収を行う。具体的な操作は以下のとおりである。

TTAクロロホルム溶液で抽出した有機相を0.1M塩酸水溶液で逆抽出したものを5 mLサンプル管に量り取り、0.1 Mシュウ酸アンモニウムを5 mL、少量ずつ、ゆっくり加えた。その後、熱湯の中で1時間静置した。得られた沈殿を遠心分離後、濾別し、イオン交換水で十分に洗浄した。沈殿を濾紙と一緒に磁性るつぼに入れ、700°Cまで温度を上げて焼成した。恒量になった後、沈殿を1 M硝酸で10 mLに定容した。金属イオン濃度をICP発光分光法により定量した。この結果を表8に示す。

表8. 実試料をシュウ酸アンモニウムで沈殿した場合の金属の回収率

金属イオン	抽出前の濃度(M)	抽出後の濃度(M)	回収率(%)
Nd	1.32×10^{-2}	1.32×10^{-2}	100
Dy	2.64×10^{-3}	2.64×10^{-3}	100
Pr	3.33×10^{-3}	3.31×10^{-3}	99.4
Fe	—	—	0
B	—	—	0
Co	1.18×10^{-4}	—	0
Al	6.66×10^{-4}	5.60×10^{-4}	84.1

この結果より、希土類元素は、すべて定量的に回収できることがわかった。コバルトに関しては、検出されず、除去されたことが確認できた。また、アルミニウムに関しては、かなり沈殿に含まれることがわかった。シュウ酸アルミニウムは水に溶解するので、なぜ沈殿中に含まれるのか、理由がわからないが、希土類元素のシュウ酸塩が沈殿する際に、取り込まれて沈殿

している可能性があると思われる。アルミニウムの含有量を重量パーセントで表すと、ネオジムの0.8%、ジスプロシウムの3.5%、プラセオジムの3.2%であり、非常に小さい値であることがわかる。

以上より、難溶性のシュウ酸塩として沈殿させることで、希土類元素をほぼ定量的に回収することができた。

3.3 まとめ

ネオジウム磁石研磨屑から、希土類元素を分離・回収するために、溶媒抽出法と沈殿生成法を組み合わせた方法を検討した。以上の結果より、ネオジウム磁石の主成分である鉄やホウ素を、ほぼ完全に除去することができた。そして、研磨屑に含まれていた希土類元素の回収率は、ネオジウムで95.7%、ジスプロシウムで95.7%、プラセオジウムで93.5%であり、かなり高い回収率であることがわかる。しかも、不純物としては、アルミニウムがわずかに数パーセント含まれるだけであった。つまり、溶媒抽出法、沈殿生成法の一連の操作により、ネオジウム磁石研磨屑から希土類元素を分離・回収できたといえる。

4. 総括

高効率なレアメタルの分離・回収システムの創成を目的として、分子認識に基づいた手法を考案した。白

金属のうちの1つであるパラジウムイオンの回収のために、チアペンタンジアミド誘導体をシリカゲルに化学修飾したものを作製し、吸着能と選択性について検討したところ、パラジウムイオンに対して優れた吸着能と選択性を示すものが得られた。今後は、さらに吸着能、選択性を高めることを考えて、新たな有機配位子を設計・合成し、検討する予定である。また、希土類元素回収のために、溶媒抽出法と沈殿生成法を組み合わせた方法を考案した。この手法により、ネオジウム磁石研磨屑から、希土類元素を95%程度の回収率で得ることができた。今後は、最終的に残ってしまったアルミニウムの除去について考えるとともに、さらに簡便な分離・回収の方法として、有機配位子をシリカゲルに化学修飾する手法についても、検討を行う予定である。

参考文献

- [1]田中和明、「レアメタルの基本と仕組み」、(2007)、(秀和システム).
- [2]福岡正人、「なぞの金属・レアメタル」、(2009)、(技術評論社).
- [3]西山孝、「レアメタル・資源-38元素の統計と展望-」、(2009)、(丸善).
- [4] H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, T. Abe, Chem. Lett., 33, 1144 (2004).