

平成23年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

環境調和型溶剤イオン液体を用いた
レアメタルの高効率分離回収システムの構築
(K22020, K2342)

平成24年4月

(研究代表者) 九州大学 大学院

後藤雅宏

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 22 年度
～平成 23 年度）

所 管 環境省

国庫補助金 29,148,000 円

研究課題名 環境調和型溶剤イオン液体を用いたレアメタルの
高効率分離回収システムの構築

研究期間 平成 22 年 6 月 1 日～平成 24 年 3 月 31 日

研究組織

研究代表者名 後藤雅宏 （九州大学大学院）

研究分担者名 神谷典穂 （九州大学大学院）
久保田富生子 （九州大学大学院）

1. 研究目的

1-1 研究の背景

希土類金属をはじめレアメタルと呼ばれる金属元素（図1-1）は、電子材料、磁性材料、合金など機能性材料に先端産業になくなくてはならない金属資源である。自動車、OA機器、記憶媒体、携帯電話など身近な機器にも多く用いられ、その需要は年々増加の一途をたどっている。レアメタルは文字通りに埋蔵量が少ないというだけでなく、産出国に偏りがあるために入手が困難な金属を指す。その中でレアアースは、表1-1に示すように、既存埋蔵量可採年数（耐用年数）が、銅、亜鉛、鉄などより遥かに長いが、世界の生産量の約97%を中国が占めており、特に2010年度以降は輸出規制政策のために入手が困難となっているレアメタルの顕著な例である。

表1-1 既存埋蔵量可採年数*

金属	可採年数
金	16
銀	15
コバルト	147
ニッケル	32
銅	32
亜鉛	24
インジウム	51
レアアース	863

* 現有埋蔵量／年間消費量

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

ほとんどの鉱物資源を海外からの輸入に頼っている我が国にとっては、これら資源の安定確保が重要な課題である。このような資源問題を解決するために、近年レアメタルのリサイクルが注目を浴びている。レアメタルを含む使用済み製品や工場内スクラップはほとんど再利用されないまま廃棄物として国内に蓄積している。しかしながら複雑な組成の使用済み製品から目的成分を分離回収する

	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

 備蓄レアメタル 9種	 白金族レアメタル 6種
 希土類金属(レアアース) 17種	 その他のレアメタル 19種

図. 1-1 周期表におけるレアメタル

技術が確立していないため、現在その再資源化はほとんど進んでいない。リサイクルを推進するため、レアメタルの高効率分離回収技術の開発が望まれている。

1-2 研究の目的

本研究の目的は、環境調和型の溶媒、「イオン液体」を用いて、湿式法（溶媒抽出）によるレアメタルの高効率分離回収システムの開発を行うことである。

湿式法を用いた場合の使用済み製品からの金属の分離回収のフロー例を図1-2に示す。使用済み製品は、回収されたあと、解体、選別してレアメタル含有部位を集め（レアメタルの濃縮）、これから酸などによって金属を溶液に溶かし出す（浸出）。この浸出液を原料として、溶媒抽出により、目的の金属を分離回収する。

溶媒抽出法は、既に湿式精錬の分野では確立された分離技術であり、使用済み製品を鉱山と見立てれば、この技術をそのままこれら廃棄物からの金属回収に利用することができる。本法が有望な再資源化技術の一つと考えられているが、廃棄物由来の原料液の中には不特定で、多量の金属不純物が含まれるため、この中から目的金属を回収するのは容易ではない。

イオン液体は、イオンのみからなる液体で、一般的には有機性の陽イオンと有機あるいは無機の陰イオンからなる（図1-3）。熱安定性に優れており、蒸気圧がほとんど無いことから、環境調和型の溶媒と言われており、従来溶媒の代替溶媒としての利用が期待されている。さらにイオン液体は、実験室でも簡単に合成することが可能であり、分子デザインによりさまざまな物性を溶媒自身に持たせることができる。したがって、イオン液体には、従来の有機溶媒ではなし得なかった高度な分離システムの構築への期待も寄せられている。

本研究ではレアメタルの分離回収を可能にするために、イオン液体を分離媒体として用いた金属の高効率分離回収システムの開発を行うことである。ここではレアアース（希土類）に的を絞り、イオン液体を媒体とするレアアース選択的なイオン液体抽出系を創成し、このイオン液体系を組み込んだ分離プロセスにより使用済み製品由来の原料溶液あるいは鉱工業廃液などの未利用資源からの回収を可能にするシステムを開発する。

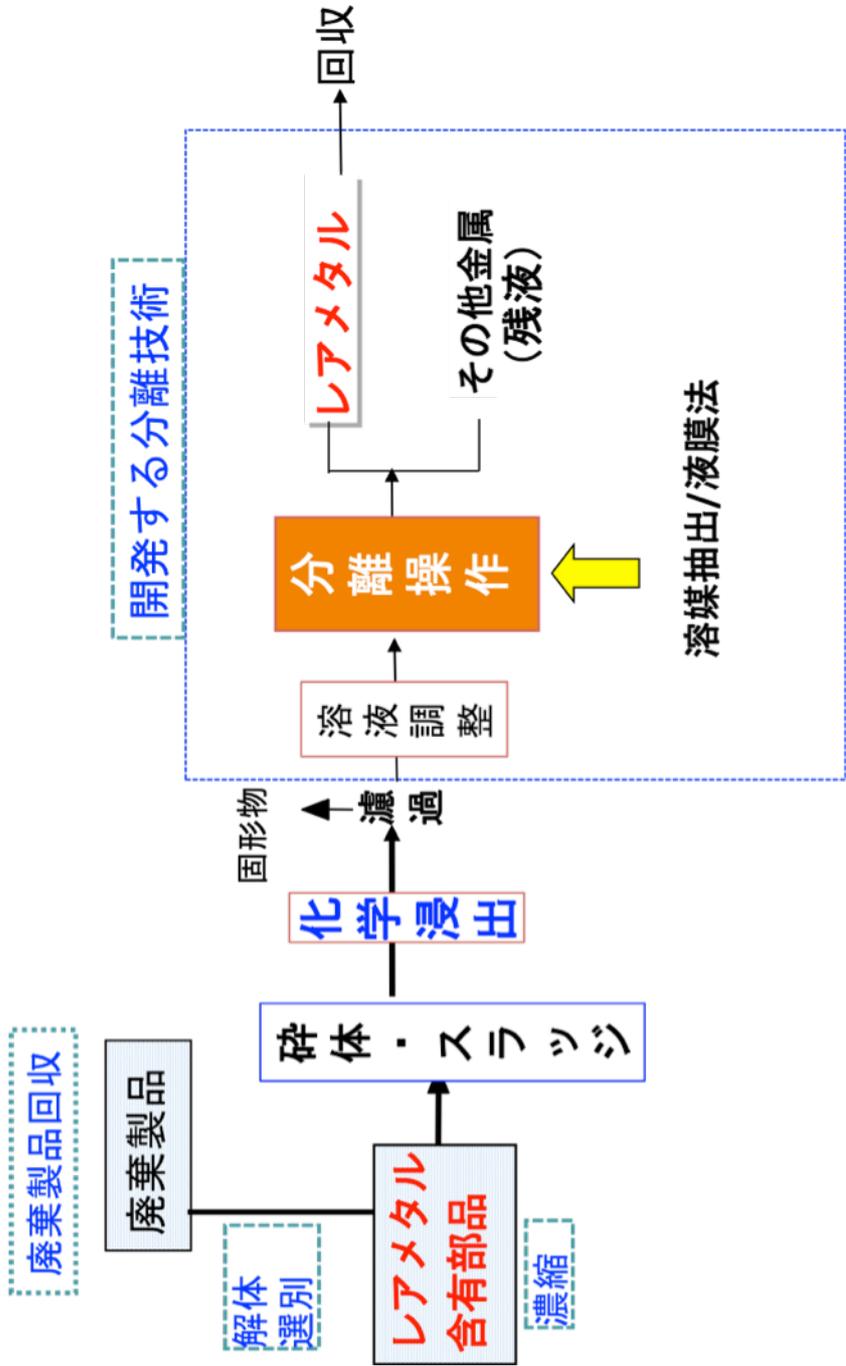
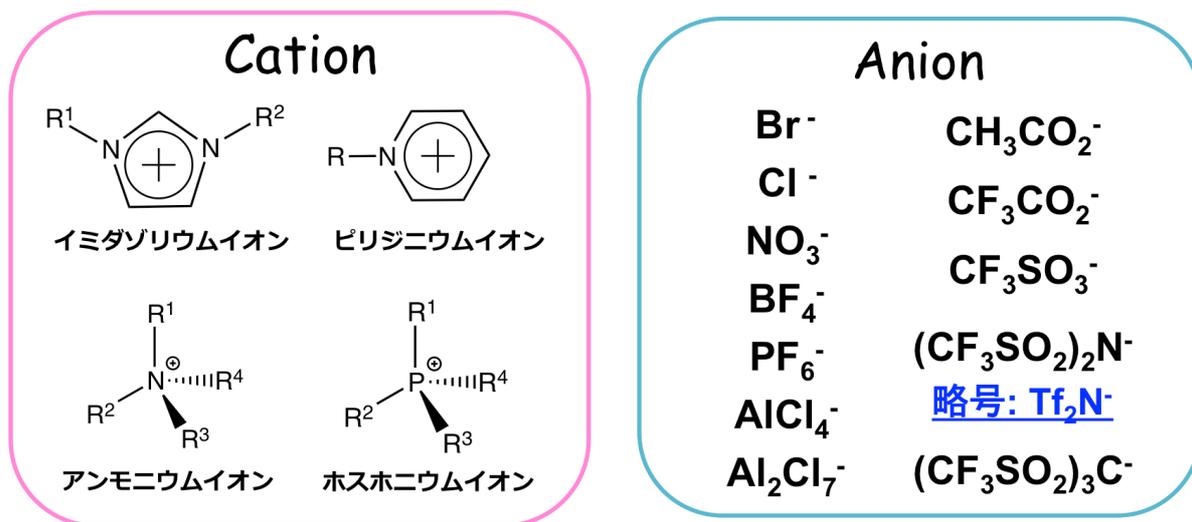


図 1-2. レアメタルの分離回収フローの例



構成する主なカチオンとアニオン

図 1-3 イオン液体

2. 研究方法

イオン液体を用いたレアメタルの高効率分離回収システムの構築のために、本研究では金属分離回収に適したイオン液体液液抽出系を開発する。溶媒抽出およびこれを発展させたプロセスとして、イオン液体を用いて、抽出と逆抽出を一工程で同時に行う液膜システムを開発する。分離対象金属をレアアースに絞り、開発したイオン液体抽出システムの性能を評価した。

具体的な方法を以下に示す。

1) レアアースの物質フロー解析と対象金属の選定

まず、レアアース資源の現状ならびに需給動向の調査を行った。循環型社会構築のためのレアメタルリサイクル推進事業を検討している福岡県、北九州市、大牟田市およびリサイクル関連企業との情報交換を行った。これらの結果から、レアメタルのリサイクルが可能な製品を選定した。(CRT および蛍光管の蛍光体ならびに Nd-Fe-B 磁石を選定した。)

2) 実際に使用済み製品から、レアアースを含むパーツを採取し、蛍光 X 線分析装置による金属組成の分析および文献による調査を行った。

3) イオン液体を媒体とするレアアースの抽出分離システムの開発

抽出溶媒に利用できるイオン液体に、下記合成抽出剤を組み込んだ新しい抽出システムの開発を行い、廃棄物からのレアアース回収を検討した。

1. イオン液体:典型的なイオン液体カチオンであるイミダゾリウムに鎖長の異なる(C2~C12)アルキル基を導入し、陰イオンとして Tf₂N⁻を組み合わせた疎水性のイミダゾリウム型イオン液体、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド [C_nmim][Tf₂N](n=2~12)を合成した。

2. 抽出剤の合成:レアアースに高い選択性を示す、N, N-ジオクチルジグリコールアミド酸 (DODGAA)を合成し、抽出剤として用いた。

3. 抽出平衡および抽出速度の検討:種々イオン液体と抽出剤を組み合わせた抽出系により 金属の抽出挙動を検討した。抽出相からの金属の回収についての検討も行い、金属の抽出分離機構を明らかにした。抽出速度、抽出平衡の両面から分離回収に適した抽出系を選定し、蛍光体、Nd-Fe-B 磁石からのレアアースの回収を行った。レアアースの分離精製に用いられる市販の抽出剤との性能比較を行った。

4) 廃棄物からの金属の滲出試験

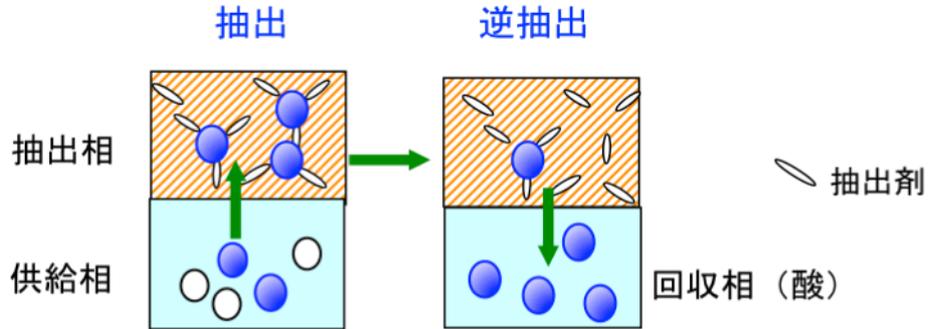
蛍光体からの酸による金属の滲出を行い、最適な滲出条件を検討した。

5) レアアース分離回収プロセスの開発

溶媒抽出法ならびにこれを発展させた液膜分離プロセスによるレアアースの選択的回収法を検討した。液膜は、原料(供給)相と回収相との間に、キャリア(抽出剤)を含む液膜相を挟んで、両水相界面で抽出、逆抽出を同時に行う極めて簡便な分離システムである。優れたキャリアを選択することにより、目的金属のみを回収相に分離することができる。液膜は高分子膜に3)の抽出液を含浸させて調製した。これを原料相と回収相の間に設置した膜透過装置に設置し、原料の金属混合液から回収相へのレアアースの膜透過実験を行った。諸条件の影響を検討し、Nd-Fe-B磁石からのレアアースの分離回収をモデルに、膜透過性、金属選択性、液膜安定性の観点から最適化を行い、本プロセスを評価した。抽出ならびに液膜プロセスの概要を図2-1に示す。

図2-2に全体の研究の流れを示す。

液液抽出システム



液膜システム

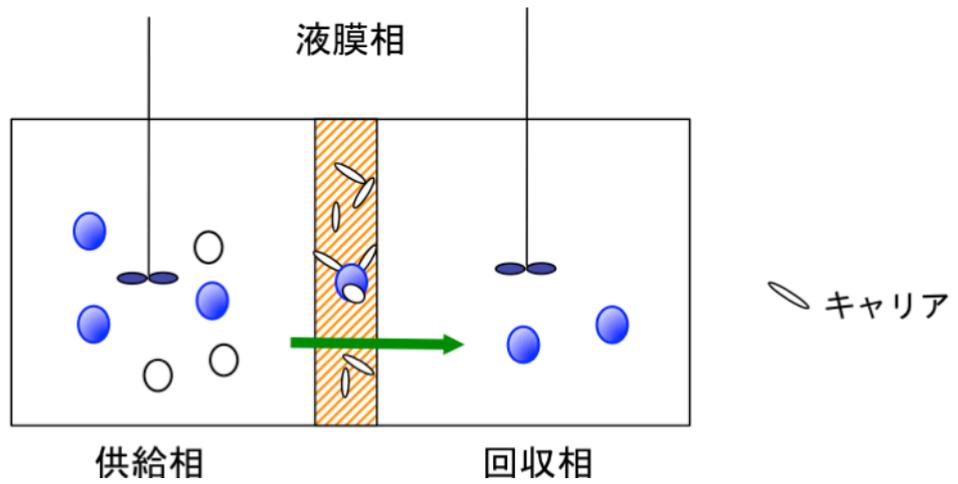


図 2-1 液液抽出プロセスと液膜プロセス

液膜は供給相、回収相の間に抽出剤（キャリア）を含む液体抽出相をはさみ、抽出と逆抽出反応を同時に行わせる極めて簡略なプロセスである。実用化の課題は膜の安定性である。

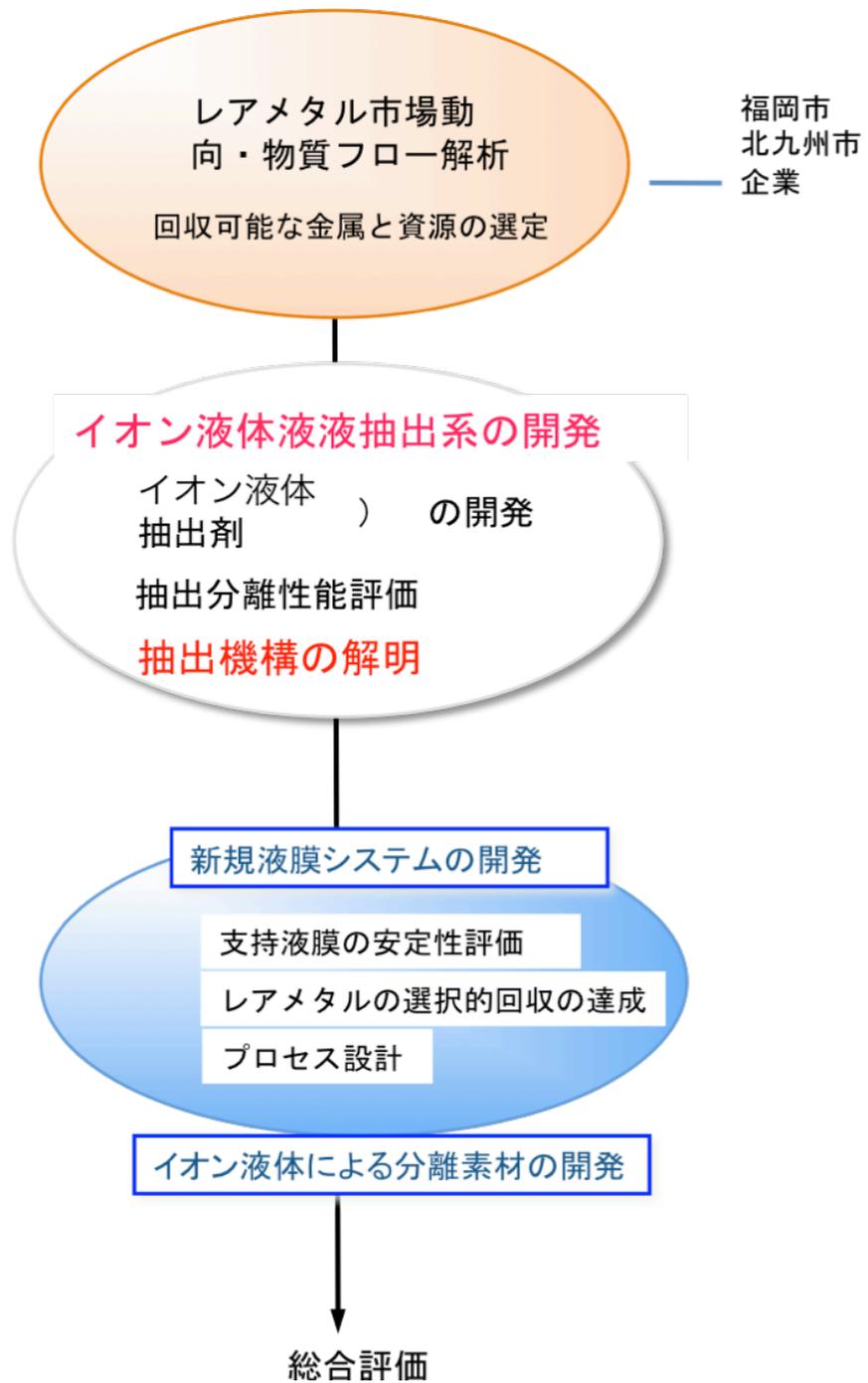


図 2-2 研究方法

3. 研究結果と考察

3-1 レアメタルの物質フロー解析と分離モデル金属の選定

3-1-1 レアアースの物質フローとリサイクル対象廃棄品の選定

はじめに、本研究で主に扱うレアアースの最近の需給動向の調査を行った。レアアースの用途は多岐に渡り、技術の進歩によって各金属の国内需要も年々変動している。図3-1-1に、2008年の主なレアアースの物質フローを示している。主な用途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。イットリウム（Y）は、主に蛍光ランプ、テレビ、パソコン用の蛍光体、次いでジルコニアセラミックス、光学ガラス添加剤に用いられているが、現在のところその大半はユーロピウム（Eu）とともに蛍光体材料として使われている。また、ネオジウム（Nd）およびジスプロシウム（Dy）は自動車、機器のモーター、ハードディスクドライブ（HDD）などに用いられる磁石（Nd-Fe-B焼結磁石）のために需要が拡大している。

レアアースは世界市場の約97%を中国が占め、2010年度以降は、中国の輸出規制政策により、価格が高騰した。特に2011年6月には、Nd-Fe-B磁石に用いられるNdは420US\$/kg、Dyは3500US\$/kgまでに、Yや軽希土類も5~10倍以上まで上昇している（図3-1-2、最近の金属レアアース価格変動、参考工業レアメタル、アルム出版社）

福岡県では、県循環型社会推進課、北九州市、大牟田市を中心にレアメタル推進事業を推進しており、我々の研究グループもその事業に参画している。北九州エコタウンではテレビ、蛍光管、自動車、OA機器等のリサイクル企業が試験操業を行っている。また環境省、経産省による使用済み小型家電の回収モデル事業が行われている（図3-1-3）。家電品からの希土類磁石の収集が可能となり、リサイクル技術の開発が検討課題となっている。そこで、本研究課題では、CRTおよび蛍光管の蛍光体をならびにNd-Fe-B焼結磁石をリサイクル対象物に選定し、Y、EuおよびNdとDyの分離回収に的を絞った。

【蛍光体リサイクルの現状】

テレビは2001年より廃家電リサイクル法の対象となり、使用済み品の回収が行われている。ブラウン管（CRT）の排出量は年間800万台から、2011年度のアナ

ログ放送終了にともなって、テレビ全体の排出量が倍増する（1900万台）と予測されている（日経エコロジー，2009.12，pp19 日経 BP 社、他資料による）。今後は、CRT からプラズマディスプレイ（PDP）および液晶（LCD）に移行するが（図 3-1-4）、今後も排出が続くと見られる CRT とともに、PDP 用の蛍光体また LCD のバックライト用の蛍光体についても、検討が必要である。北九州エコタウンに立地する西日本家電リサイクル（株）では、ガラスカレットの再利用のために、ガラスから蛍光体が剥離されている（図 3-1-5）。処理費用が見合わないことによつて、現在蛍光体の再資源化はされていないが、蛍光体中のレアアースのリサイクルが検討課題となっている。

蛍光管は、同じくエコタウンの（株）ジェイ・リライツに集荷され、リサイクルが行われている。水銀を分離したあと、金属部、ガラス、蛍光体に分離され、この蛍光体は一部再生蛍光体としてリサイクルが試みられている。（図 3-1-6）

【Nd-Fe-B 磁石リサイクルの現状】

Nd-Fe-B 焼結磁石の主な用途は、各種モーターの他、HDD 用、自動車用である。工場内スクラップはほとんどリサイクルされているが、廃棄品の回収が進まず、またモーターの種類が多種であるため、市場に出た製品のリサイクル率はゼロである。自動車用には 1 台につき、1kg 以上の磁石が用いられている。廃家電品の他、最近「使用済み小型家電の回収モデル事業」により、各地で小型家電品の回収が始まった。この中から、磁石部分を分離（濃縮）することができれば、用途の約 30%を占める小型家電もレアアースの原料として利用できる。レアアース含有部の濃縮、粉碎技術の検討も行われている。（図 3-1-7）

3-1-2 使用済み製品の金属組成

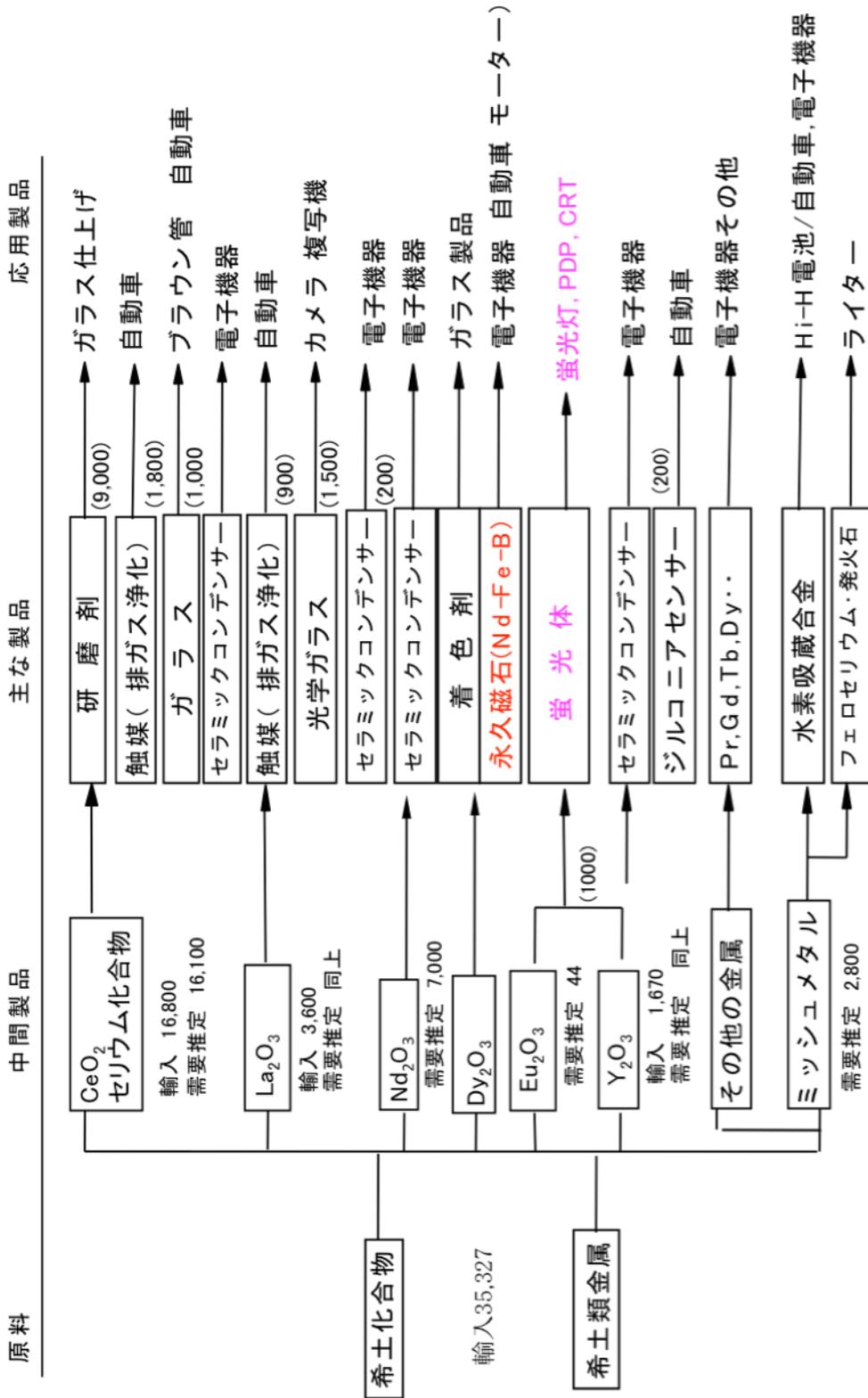
そこで、このような廃棄処理過程で出てくる廃蛍光体および磁石の組成を調べた。

図 3-1-8 には、蛍光 X 線装置によつて分析した、廃 CRT 蛍光体および三波長蛍光管の蛍光体の組成を示している。図から明らかなように、CRT 蛍光体の組成は、その約 30%が Y と少量の Eu で、不純物として大量の亜鉛（Zn）の他アルミニウム等多くの元素を含んでいる。蛍光管の蛍光体は、Y、Eu をはじめ、数種類の希土類金属を 50%以上含有する。

Nd-Fe-B 焼結磁石は図 3-1-8 に示すように、約 25%が Nd、これに 5%程度の Dy を含み、60%以上が鉄（Fe）である。

これまでの研究では、後に示すように、**Zn** や **Fe** のような大量に含まれる不純物金属とレアアースの分離が問題となる。特に **Nd-Fe-B** 磁石の場合、従来の抽出剤は **Fe** の選択性がきわめて高いために、レアアースの分離は困難である。

本研究では、このような組成の金属の酸浸出溶液を原料としたレアアースの分離回収をモデルとして、使用済み製品からのレアアースリサイクル技術の開発を行った。



工業レアメタル, 2010 アルム出版社, JOGMEC 2010資料など, 数字t

図 3-1-1 レアアースの物質フロー(2008年)

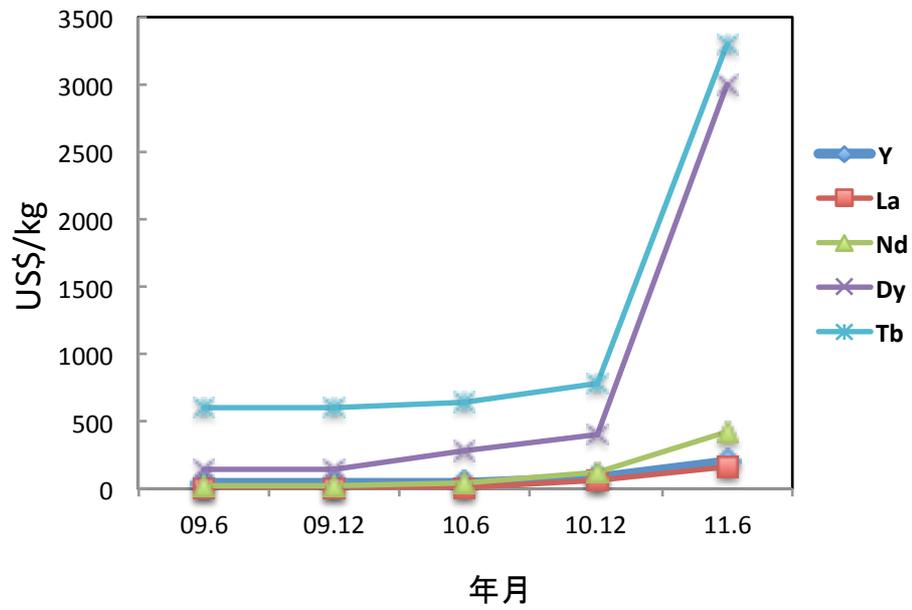
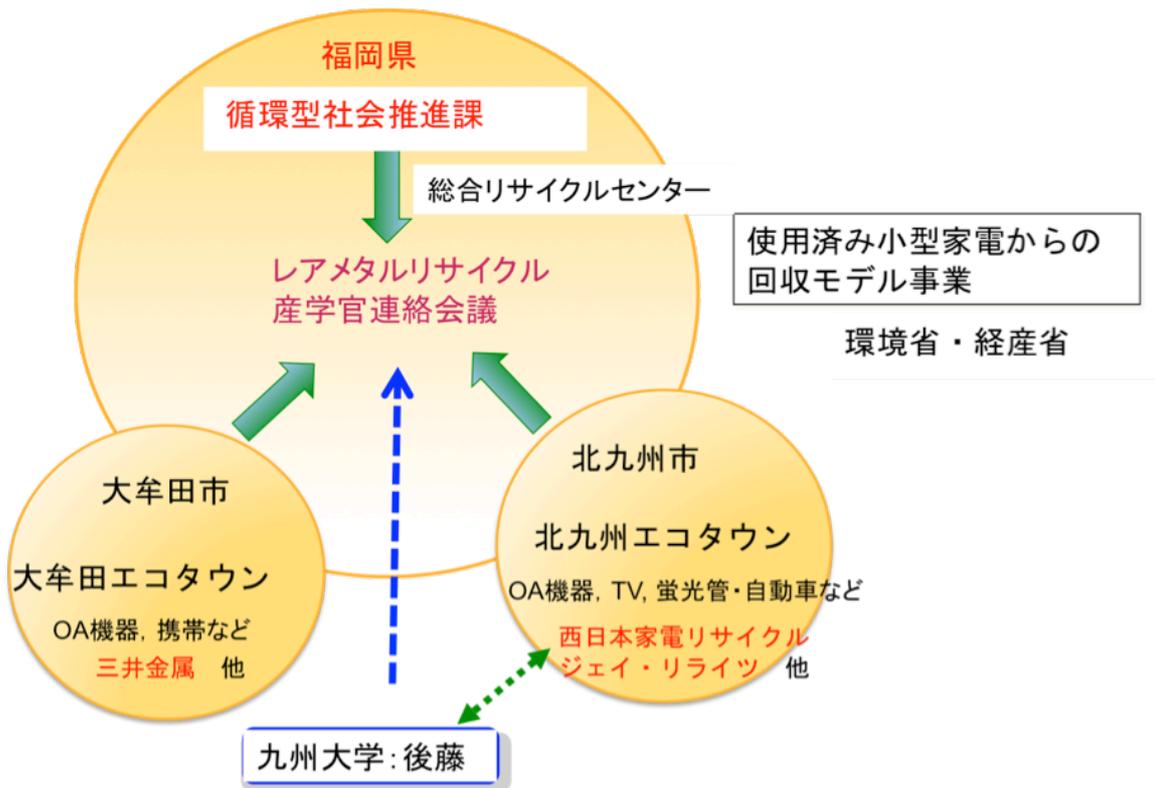


図 3-1-2 主なレアアースの最近の価格推移



2

図 3-1-3 レアメタルリサイクル推進事業

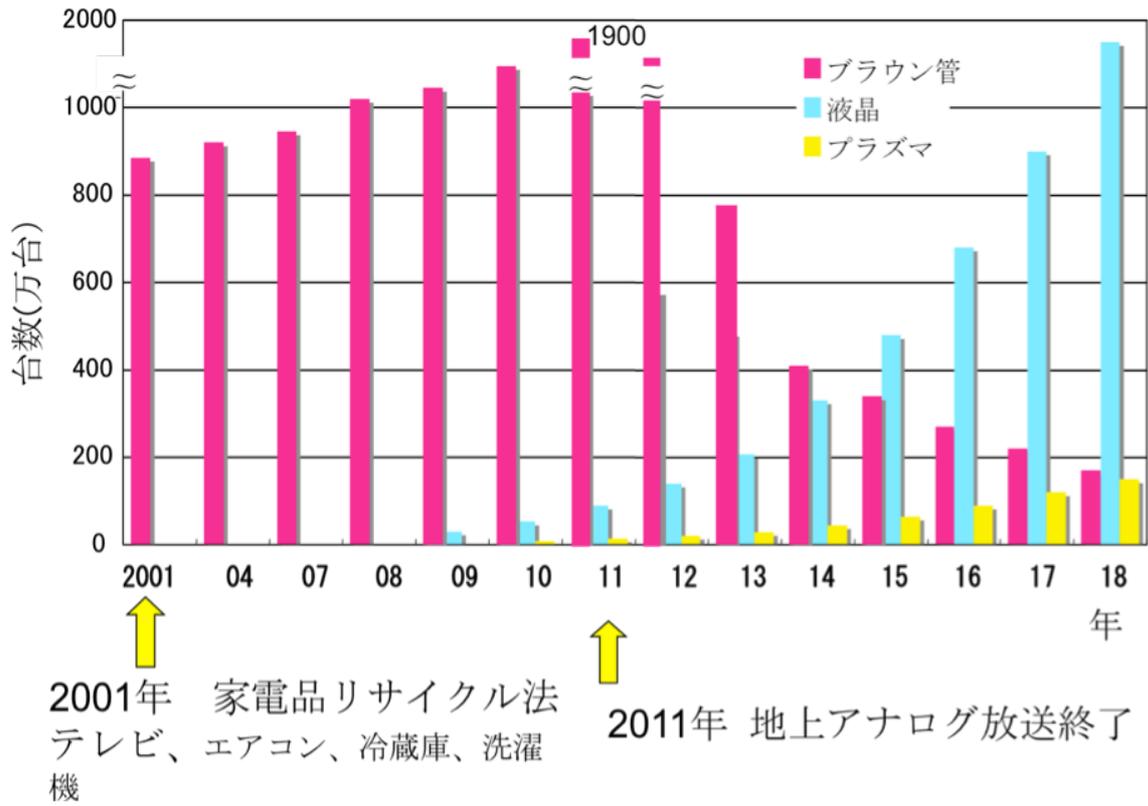


図 3-1-4 テレビ排出予測

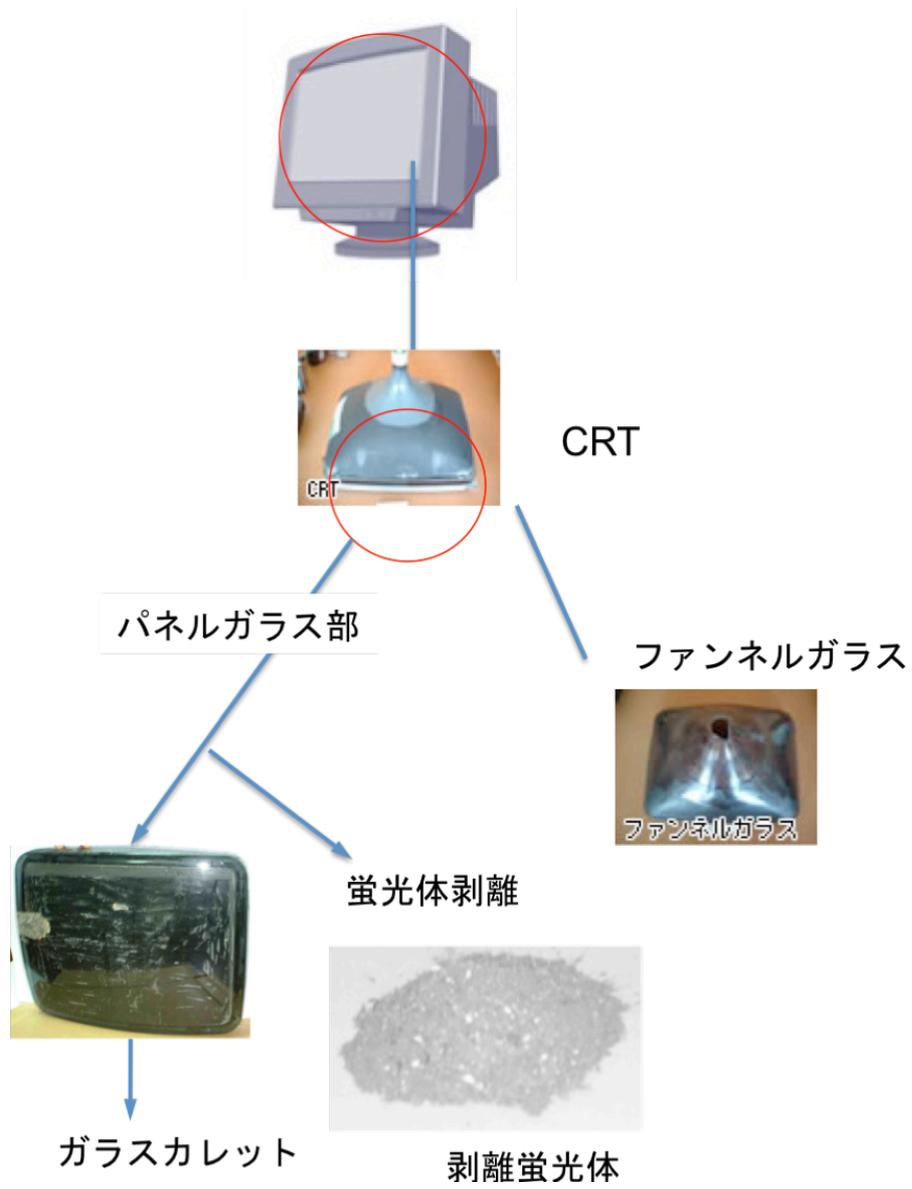


図 3-1-5 CRT 処理と捕集蛍光体

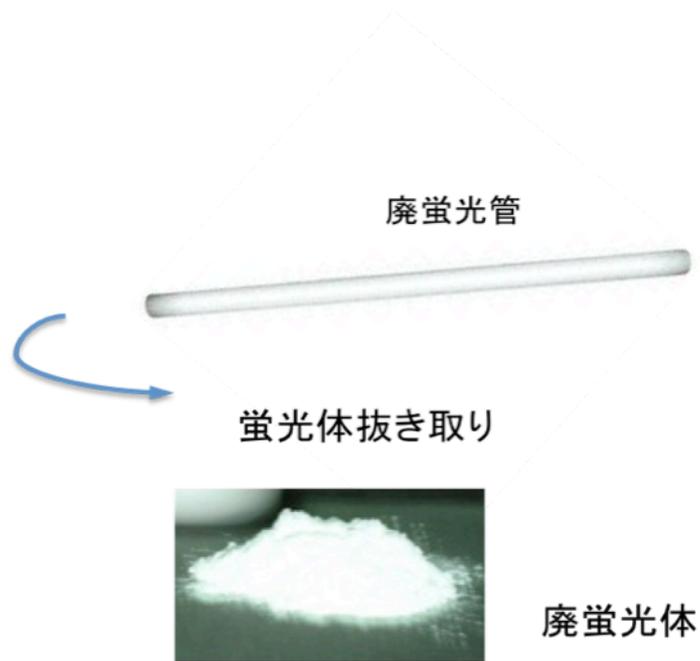


図 3-1-6 廃蛍光管処理と捕集蛍光体

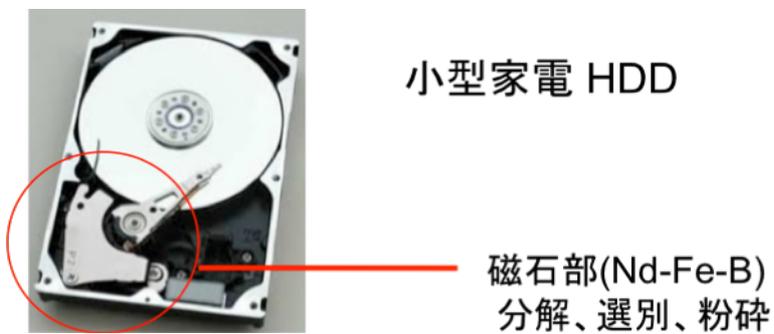


図 3-1-7 レアアース磁石の回収 HDD の場合

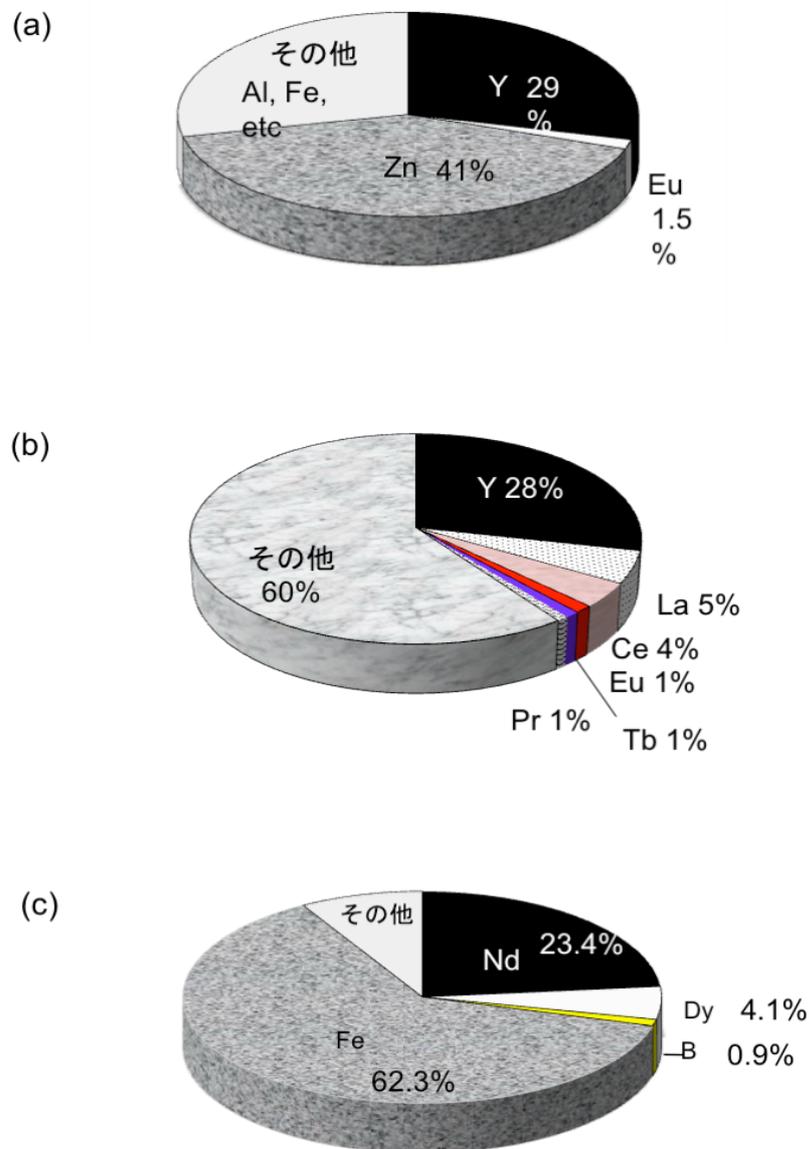


図 3-1-8 使用済み製品の金属組成例

(a) CRT 廃蛍光体*、(b) 廃蛍光管蛍光体*

*蛍光 X 線分析結果

(c) 廃 Nd-Fe-B 磁石¹⁾

K. Miura M. Itoh, K. Machida, *J. Alloys Comp.* **466**, 228 (2008)

3-2 イオン液体を媒体とする新規抽出系の開発

3-2-1 イオン液体による金属抽出について

イオン液体は、有機性の陽イオンと陰イオンからなる室温でも液体の熔融塩である。

イオン液体の特長は、

- 1) 蒸気圧がほぼゼロであるため揮発性が無く、難燃性である。
- 2) 高いイオン伝導度と高い極性を示す。
- 3) 合成が可能で、その物性をコントロールすることができる。

などが挙げられる。揮発性がないことは、抽出溶媒として有用である。さらにイオン液体の大きな魅力は、合成が可能で、分子設計により溶媒自身の物性をコントロールできることである。

イオン液体を金属の溶媒抽出に用いた研究は、1999年にストロンチウム (Sr) を対象に初めて報告され、その後レアメタルであるレアアースの分離への応用研究も広く行われるようになった (表 3-1)。しかし、イオン液体に溶解する抽出剤が少なく、また逆抽出が困難であるといった問題が残り、イオン液体の分析以外の用途への応用は難しかった。そこで、これまでのレアアースに対する研究例を検証し、レアアース分離のための抽出プロセスの検討を行った。

図 1-3 に示すように、イオン液体を構成する陽イオン、陰イオンの組み合わせはさまざまあるが、筆者らは、図 3-2-1 に示すイミダゾリウム型のイオン液体

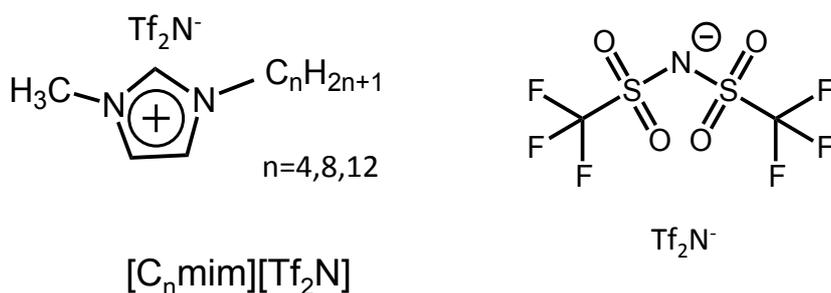


図 3-2-1 イミダゾリウム型イオン液体

表 3-1 イオン液体を用いた希土類金属の抽出分離の報告

Year	Author	Ionic liquids	Extractants	Targets	Ref.
2003	Nakashima <i>et al.</i>	[C ₄ mim][PF ₆]	CMPO	Lanthanides, Y	2)
2003	Jensen <i>et al.</i>	[C ₄ mim][Tf ₂ N]	Htta	Nd, Eu	3)
2005	Cocalia <i>et al.</i>	[C ₁₀ mim][Tf ₂ N]	D2EHPA, Cyanex 272	U, Am, Nd, Eu	4)
2005	Nakashima <i>et al.</i>	[C ₄ mim][PF ₆] [C ₄ mim][Tf ₂ N]	CMPO	Lanthanides, Y	5)
2006	Mekki <i>et al.</i>	[C ₄ mim][Tf ₂ N]	Htta	Eu, La	6)
2006	Shimojo <i>et al.</i>	[C ₆ mim][Tf ₂ N]	TP EN	Eu	7)
2007	Kozonoi <i>et al.</i>	[C ₄ mim][NfO]	-	La, Sr, Ca, Li, Na, Cs	8)
2007	Sun <i>et al.</i>	[C ₈ mim][PF ₆]	Cyanex 925	Sc, Y, La, Yb	9)
2008	Turanov <i>et al.</i>	[C ₄ mim][PF ₆], [C ₄ mim][Tf ₂ N]	TPMDPO, Ph ₂ Et ₂ , Bu ₂ Et ₂	Lanthanides, Y	10)
2008	Kubota <i>et al.</i>	[C _n mim][Tf ₂ N] (n=8, 12)	PC-88A	Y, Eu, Ce, La	11)
2008	Hirayama <i>et al.</i>	[C ₄ mim][Tf ₂ N]	Htta-18C6 (synergistic extraction)	La, Eu, Lu	12)
2008	Shimojo <i>et al.</i>	[C _n mim][Tf ₂ N] (n=2, 4, 6)	TODGA	Lanthanides	13)
2008	Zuo, <i>et al.</i>	[C ₈ mim][PF ₆]	-	Ce, Th, Gd, Yb	14)
2008	Zuo, <i>et al.</i>	[C ₈ mim][PF ₆]	primary amine N1923	Th / Rare earths	15)
2009	Zuo <i>et al.</i>	[C ₈ mim][PF ₆]	D2EHPA	Lanthanides, Sc, Y, Th	16)
2009	Mallah <i>et al.</i>	[C _n mim][Tf ₂ N] (n=4, 6)	HYD	Sm, Eu, Gd, Dy	17)
2009	Sun <i>et al.</i>	[A336][CA-100] (TSIL)	[A336][CA-100] (TSIL)	Sc, Y, Eu, Ce	18)
2009	Liu <i>et al.</i>	[C _n mim][PF ₆] (n=4, 8), Cyphos IL 104 (TSIL)	Cyphos IL 104 (TSIL)	Y, Dy, Ho, Er, Yb	19)
2010	Mallah <i>et al.</i>	[C ₆ mim][Tf ₂ N]	PAN-HYD (synergistic extraction)	Sm, Eu, Gd, Dy	20)
2010	Kubota <i>et al.</i>	[C _n mim][Tf ₂ N] (n=4, 8, 12)	DODGAA	Y, Eu	21)

表 3-1 続き

Year	Author	Ionic liquids	Extractants	Targets	Ref.
2010	Odinets <i>et al.</i>	CMPO-modified IL (TSIL)	CMPO-modified IL (TSIL)	U, Pu, Eu, Am	22)
2010	Yoon <i>et al.</i>	[C _n mim][PF ₆] (n=2, 4), [C ₄ mpy][PF ₆]	D2EHPA	Ce, Nd, Sm, Dy, Yb	23)
2010	Okamura <i>et al.</i>	[C ₄ mim][Tf ₂ N]	Htta, Htta-18C6, Htta-DC18C6, Htta-DB18C6, Htta-15C5 (synergistic extraction)	Lanthanides	24)
2011	Wang <i>et al.</i>	[A336][CA-100] (TSIL)	[A336][CA-100] (TSIL)	Lanthanides and Y	25)
2011	Olivier <i>et al.</i>	Acetylaceton-functionalised IL (TSIL)	Acetylaceton-functionalised IL (TSIL)固定化シリカ	Eu, Tb	26)

[略号一覧]

mim: 3-methyl-imidazolium, PF₆: hexafluorophosphate

Tf₂N: bis[(trifluoromethyl)-sulfonyl]amide

CMPO: octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide

Htta: 2-thenoyltrifluoroacetone, D2EHPA: bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid

Cyanex 272: bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid

TPEN: N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine

NfO: Nonafluorobutanesulfonate,

Cyanex 925: bis(2,4,4-trimethylpentyl)octylphosphine oxide

TPMDPO: tetraphenylmethylenediphosphine dioxide

Ph₂Et₂: diphenyl(diethylcarbamoylmethyl)phosphine oxide

Bu₂Et₂: dibutyl(diethylcarbamoylmethyl)phosphine oxide

PC-88A: 2-ethylhexyl-mono-2-ethylhexyl phosphonic acid, 18C6: 18-crown-6

TODGA: N,N,N',N'-tetra(n-octyl)diglycolamide

HYD: (1-hydroxy-2, 5-pyrrolidinedione)

[A336][CA-100]: [trialkylmethylammonium] [sec-nonylphenoxyacetate]

Cyphos IL 104: Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate

PAN: 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol

DODGAA: N,N-diocetyl diglycol amic acid

mpy: 4-methylpyridinium, TSIL: Task-specific ionic liquids

DC18C6: *cis*-dicyclohexano-18-crown-6

DB18C6: dibenzo-18-crown-6, 15C5: 15-crown-5

を用いた。イオン液体の物性は、陰イオンで大きく変化する。さらにイミダゾリウムの窒素元素にさまざまな官能基を導入することによって、物性を微細に変化させることができる。ここでは、ビストリフルオロメチルスルホニルイミド ($(CF_3SO_2)_2N$ (略号 Tf_2N^-) アニオンを組み合わせて、疎水性とし(図 3-2-2)、3-メチルイミダゾリウムに鎖長の異なるアルキル基を導入した、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド ($[C_nmim][Tf_2N]$ 、 n :炭素数, 4~12) を主に用いて研究を進めた。

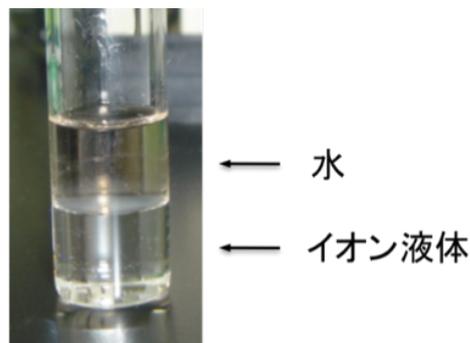


図 3-2-2 $[C_4mim][Tf_2N]$

3-2-2 イオン液体抽出に用いる抽出剤

レアアースの分離に用いられる工業用の抽出剤として、オクチル(フェニル)-*N,N*-ジイソブチルカルバモイルメチルホスフィンオキシド (CMPO)、ジ-2-エチルヘキシルリン酸(D2EHPA)、2-エチルヘキシルリン酸モノ-2-エチルヘキシルエーテル (PC-88A) およびバーサチック酸 (バーサチック 10, VA10) がある。(図 3-2-3) これまでの研究で、

1) 中性抽出剤 (クラウンエーテル、CMPO) は、イオン液体への溶解性が良

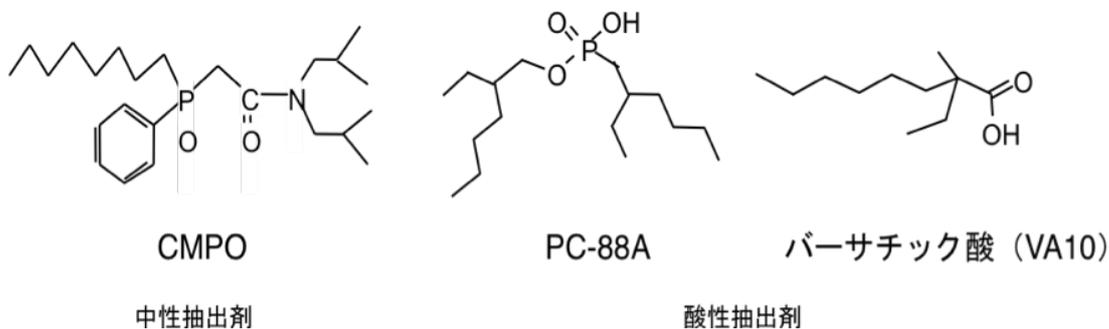


図 3-2-3 工業用抽出剤の分子構造

く、金属抽出の抽出性能を極めて向上するが、逆抽出が容易ではない。

2) 酸性抽出剤 (D2EHPA, PC-88A) 有機溶媒系と同様に、酸による逆抽出が可能である。しかし、イオン液体への溶解性が悪いために、回収率が低下することが明らかとなっている。そこで、本研究では、イオン液体への溶解性が高いクラウンエーテルや CMPO に類似の構造を有し、しかもプロトン解離基を有する新規抽出剤ジオクチルジグリコールアミド酸 (DODGAA、図 3-2-4) を導入した。

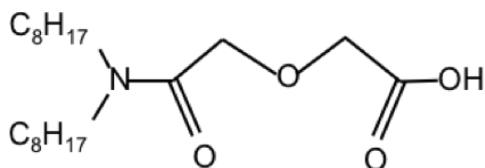


図 3-2-4 DODGAA の分子構造

3-2-3 イオン液体の合成

図 3-2-1 に示すイミダゾリウム型イオン液体は、2 段階反応により容易に合成することができる^{10,27}。1 段階目は、ハロゲン化アルキルを用いたイミダゾリウム環へのアルキル鎖の導入である。この時、脱離したハロゲンアニオンはイミダゾリウムカチオンのカウンターアニオンとなる。このイオン液体はアニオンがハロゲンであるため親水性イオン液体である。2 段階目にこのカウンターアニオンを疎水性のアニオン(Tf₂N⁻)に置換して疎水性イオン液体が得られる。これらの化合物の合成方法は、これまでの研究で明らかにしているので、[C₈mim][Tf₂N]の合成について簡単に述べる。

[C₈mim][Cl]の合成

親水性のカウンターアニオン Cl⁻を有するイオン液体 1-octyl-3-methylimidazolium chloride (以下[C₈mim][Cl])の合成スキームを図 3-2-5 に示す。1-methylimidazole 1 mol をナスフラスコに入れ、氷上で攪拌しながら 1-chlorooctane 1 mol を滴下した。滴下終了後、還流冷却器をつけて湯浴上で 60 °C、48 時間加熱攪拌した。反応後、室温になるまでしばらく静置し、酢酸エチルで数回洗浄した。その後、下相のイオン液体を分取し、エバポレーターで残った酢酸エチルを除去した。その後凍結乾燥させ、黄色液体の[C₈mim][Cl]を得

た。

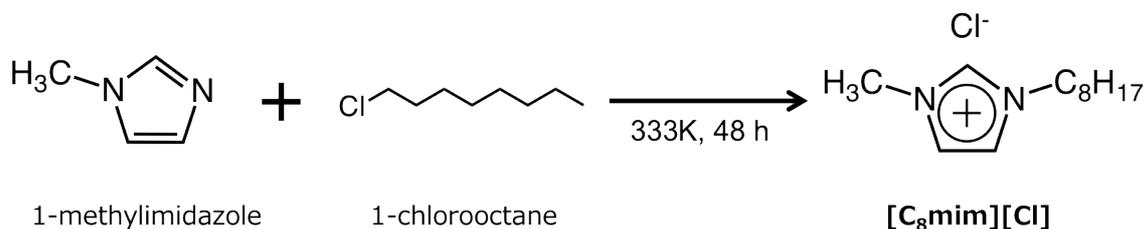


図 3-2-5 親水性イオン液体[C₈mim][Cl]の合成

[C₈mim][Tf₂N]の合成

図 3-2-5 で調製した [C₈mim][Cl] 0.25 mol をコニカルビーカーに量りとり、Milli-Q 水を入れ完全に溶解させた。その後、LiTf₂N 0.30 mol を加え、室温で 15 分間攪拌した。速やかに生成した下相の [C₈mim][Tf₂N] 分取して Milli-Q 水で数回洗浄した。イオン液体相をエバポレーターおよび凍結乾燥をしたのち、[C₈mim][Tf₂N] を得た(図 3-2-6)。HCN 元素分析による合成物の元素分析結果を表 3-2 に示す。表 3-2 に示すように理論値と測定値がよく一致したこと、また NMR 測定結果より、今回目的化合物の疎水性イオン液体が [C₈mim][Tf₂N] が得られたことを確認した。

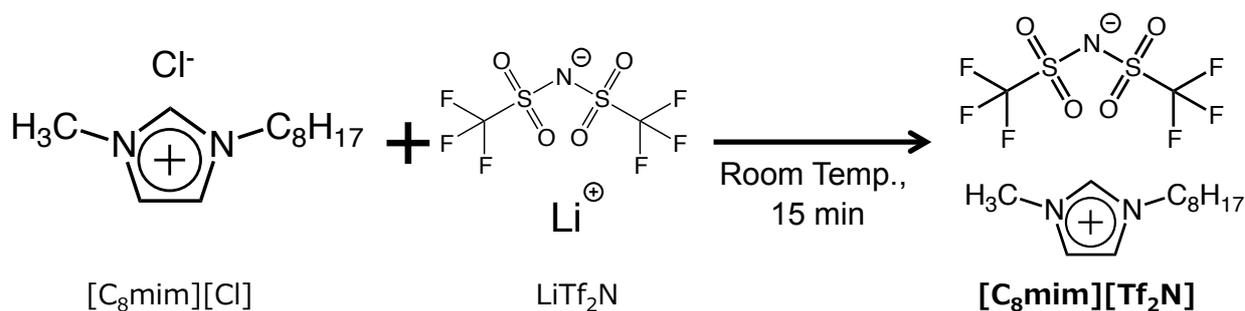


図 3-2-6. 疎水性イオン液体[C₈mim][Tf₂N]の合成

表 3-2 [C₈mim][Tf₂N]の元素分析

	含有率(%)		
	H	C	N
理論値	4.88	35.36	8.84
測定値	4.94	35.53	8.80
測定値/理論値	101.2%	100.4%	99.5%

3-2-4 抽出剤 DODGAA の合成

DODGAA は、図 3-2-7 に示すように ジグリコール酸無水物とジクロロメタンの比較的安価な材料から一段階で合成を行った²⁸⁾。

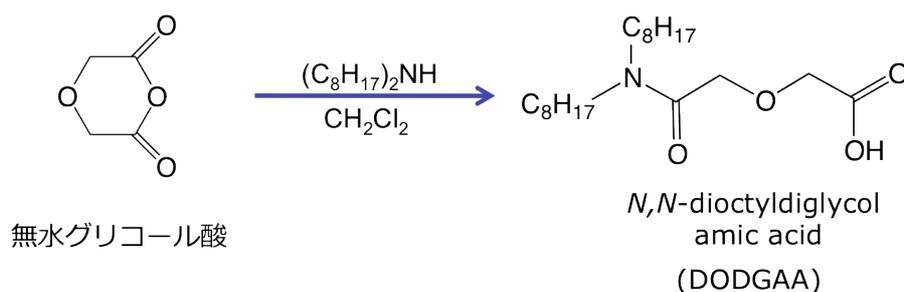


図 3-2-7 DODGAA の合成スキーム

ジクロロメタンに溶解させた無水グリコール酸 0.17 mol (19.73 g) をナスフラスコにとり、ジオクチルアミン 0.15 mol (36.22 g) を溶解させたジクロロメタンを氷浴上で攪拌しながら滴下した (2, 3 秒に 1 滴のペース)。滴下後、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ジクロロメタン相だけ回収した。pH が中性になるまで数回 Milli-Q 水で洗浄を行った。硫酸ナトリウム (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。ヘキサンによる再結晶を行うことで精製を行い、最後にエバポレーターにより溶媒を除去し、目的生成物 DODGAA を得た。HCN 元素分析による元素分析結果を表 2-3 に示す。表 2-3 に示すように理論値と測定値が一致しており、NMR の測定結果と併せて、目

的化合物 DODGAA が得られたことを確認した。

表 3-3 合成した DODGAA の元素分析

	含有率(%)		
	H	C	N
理論値	10.99	67.19	3.92
測定値	10.92	66.25	7.89
測定値/理論値	99.4%	100.2%	101.8%

²⁸⁾ H. Naganawa, K. Shimojo, H. Mitamura, Y. Sugo, J. Noro, M. Goto, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, **14**, 151-160 (2007)

3-2-5 イオン液体を溶媒としたレアアースの抽出分離

DODGAA を用いて、一連のレアアースのイオン液体抽出挙動を明らかにするとともに Nd-Fe-B 焼結磁石および CRT および蛍光灯廃蛍光体からに含まれる金属混合溶液からのレアアースの抽出分離の検討を行なった。

1) 実験操作

水相は種々の酸水溶液と塩基水溶液にレアアースイオン(Ln³⁺)および一般金属の亜鉛イオン(Zn²⁺)あるいは鉄イオン(Fe³⁺)が各 0.1mM となるように溶解し、この二種類の金属水溶液を混合することによって水相の pH 調整を行った。

抽出相はイオン液体[C_nmim][Tf₂N] (n=2,4,8,12)に抽出剤 DODGAA を溶解させ、所定濃度に調製した。

栓付きサンプル管に水相、抽出相を等量加え、室温で Vortex Mixer をかけて 30 秒間振盪させた。その後恒温槽で 298K、60rpm で 24 時間接触振盪を行った。振盪終了後、両相が完全に分離したのち水相を採取した。抽出前後の水相の pH を測定し、水相の金属イオン濃度を ICP 発光分光分析装置(ICP-AES,Perkin-Elmer Optima 5300 DV)により定量し、抽出率 E 、及び分配比 D を次式により算出した。

$$E = [M]_{\text{org}}/[M]_0 = ([M]_0 - [M]_{\text{aq}}) / [M]_0 \quad (1)$$

$$D = [M]_{\text{org}}/[M]_{\text{aq}} \quad (2)$$

逆抽出は、上記のような方法で十分に金属イオンをイオン液体相に抽出した後、

両相を分離した。イオン液体相を供給相とし、そのときの金属（錯体）濃度を初濃度とした。逆抽出相として硝酸を用い、抽出と同様平衡後の水相を ICP により定量した。逆抽出率は、次式により求めた。

$$E' = [M]_{\text{aq}}/[M]_{\text{org},0} \quad (3)$$

ここで、 $[M]$ は金属イオン濃度、 aq , org はそれぞれ水相と有機相あるいはイオン液体相、 0 は初期であることを表す。

有機溶媒との比較のために、 n -ドデカンを用い、PC-88A およびバーサチック 10 を用いて工業用抽出剤との比較を行った。DODGAA は有機溶媒には溶解し難いため、 n -ドデカンに溶解補助剤として、1-オクタノールを 5vol%添加して溶解させた。

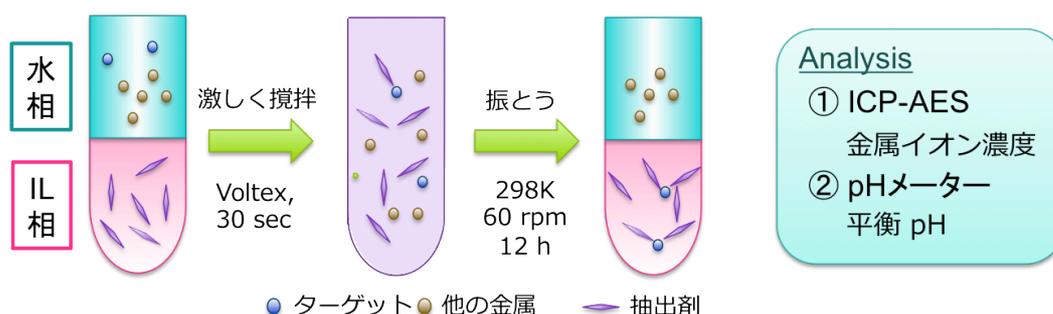


図 3-2-8 液液抽出実験操作

2) 溶媒としてのイオン液体の選択

溶媒としてどのようなイオン液体を選択すればよいか、イミダゾリウムのアルキル鎖長の異なる 3 種類のイオン液体(図 3-2-1)を用いて、DODGAA による抽出速度を検討した。図 3-2-9 には、水相 pH 2.5 における Eu 抽出率の揭示変化を示している。図から明らかのように、 $[C_4\text{mim}]$ および $[C_8\text{mim}]$ では 30~60 秒の短時間で抽出平衡に到達したが、 $[C_{12}\text{mim}]$ では、5 分以上の長時間を要した。イミダゾリウムカチオンのアルキル鎖長が長いほどイオン液体の粘性が高くなることから、溶媒による速度の違いは、抽出剤および錯体のイオン液体中の拡散速度の影響によるものと考えられる。抽出速度および後に示すように抽出性能からは

[C₄mim]が有利である。一方、後に示すように液膜では逆に高い粘性が膜の安定化に必要であることが明らかとなった。

3) 一連のレアアースの抽出平衡

比較的速い抽出速度および適度な粘性を示すイオン液体[C₈mim][Tf₂N]を用いて、硫酸からの一連のレアアースの抽出を行った。結果を図3-2-10に示す。工業用抽出剤 PC-88A や D2EHPA と同様に、重希土類ほど選択性が高くなるが、すべての金属が本実験条件下では、pH1.5~4 までの酸性領域で定量的に抽出されることが明らかとなった。リン酸系抽出剤の Y の選択性は、Ho と Er の間に位置するが、本抽出剤の場合には Tb と Dy の間にあり、Dy までの利用が多い使用済み製品からのレアアースの分離に十分利用できることがわかった。

図3-2-11には、[C₈mim][Tf₂N]における一連のレアアースの半値 pH (pH_{1/2}、50%抽出する pH) を[C₄mim]および[C₁₂mim][Tf₂N]と比較している。抽出性能は、[C₄mim]>[C₈mim]>[C₁₂mim][Tf₂N]の順序で大きく、有機溶媒系の抽出性能は、[C₈mim][Tf₂N]に近い(データ不掲載)。イミダゾリウムの側鎖の少し変化させるだけで、このように抽出分離性能が変わる。イオン液体の利用目的すなわち導入しようとするシステムによってイオン液体を選択、または分子設計が可能であることを示している。

4) Y, Eu と Zn の分離

<CRT 蛍光体>

図3-2-12に PC-88A による Y, Eu と Zn のイオン液体への抽出挙動を示す。嵩高いアルキル基を有する PC-88A は、[C₄mim][Tf₂N]のような短いアルキル鎖のイオン液体には溶解し難いため [C₁₂mim][Tf₂N]へ溶解させた。[C₁₂mim][Tf₂N]は、有機溶媒系に比べて、抽出能力は低下、すなわち抽出曲線が高 pH 側にシフトするが、有機溶媒系(データ省略)と同様の抽出分離挙動が得られた。このとき、Zn も抽出するため、多段抽出を行う必要があることが明らかとなった。

一方、新規抽出剤 DODGAA の場合、図3-2-13に示すように、有機溶媒系でもイオン液体系でも Zn は全く抽出されず、DODGAA がレアアースを特異に認識することが明らかとなった。溶媒による抽出性能は、[C₄mim]>ドデカン≧[C₈mim]>[C₁₂mim][Tf₂N]の順序に高く、[C₄mim][Tf₂N]は有機溶媒よりも高い抽出能力を示した。のちに詳細に検討した抽出機構から、DODGAA のイオン液体系がレアアースの抽出溶媒として利用可能であることが明らかとなった。

< 蛍光管蛍光体 >

蛍光管蛍光体の組成は、図 3-1-8 に示すように、レアアースでは軽希土から重希土までに渡っており、遷移金属の割合は少ないが、Ca や Sr が多く含まれるのが特徴である。

そこで、PC-88A(有機溶媒)と DODGAA (イオン液体系) で、蛍光体に含まれる金属の硫酸溶液からの抽出性能を pH2.9 一定で調べた。それぞれ図 3-2-1 4 (a) および (b) に示している。PC-88A は、希土類金属間の分離は優れているため、Y をほぼ定量的に抽出する本実験条件では、軽希土は全くしない。これに対し、イオン液体は[C₄mim]、[C₈mim][Tf₂N]ともにすべてのレアアースの抽出率が高くなった。また、少量ではあるが、蛍光体粉に含まれる Al や Zn も PC-88A では抽出されたが、イオン液体系では全く抽出されないことが明らかとなった。したがって、レアアースすべてを選択的に回収する場合は、DODGAA/イオン液体抽出系は有用であると考えられる。DODGAA は有機溶媒系でも同じ選択性を示すが、後に示すように、蛍光管蛍光体からの金属浸出には、高熱を要するため、浸出後の原料液を処理するには、熱安定的かつ蒸気圧がほとんど 0 のイオン液体の利用が有益である。

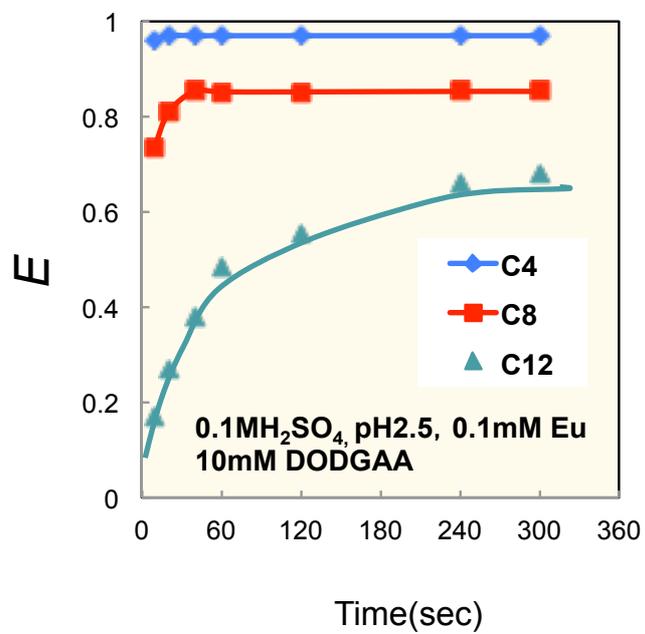


図 3-2-9 抽出率の経時変化

抽出相 : [Eu]=0.1mM, 0.05 M H₂SO₄-(NH₄)₂SO₄,
pH=2.5;

イオン液体相 : [DODGAA]=10 mM.

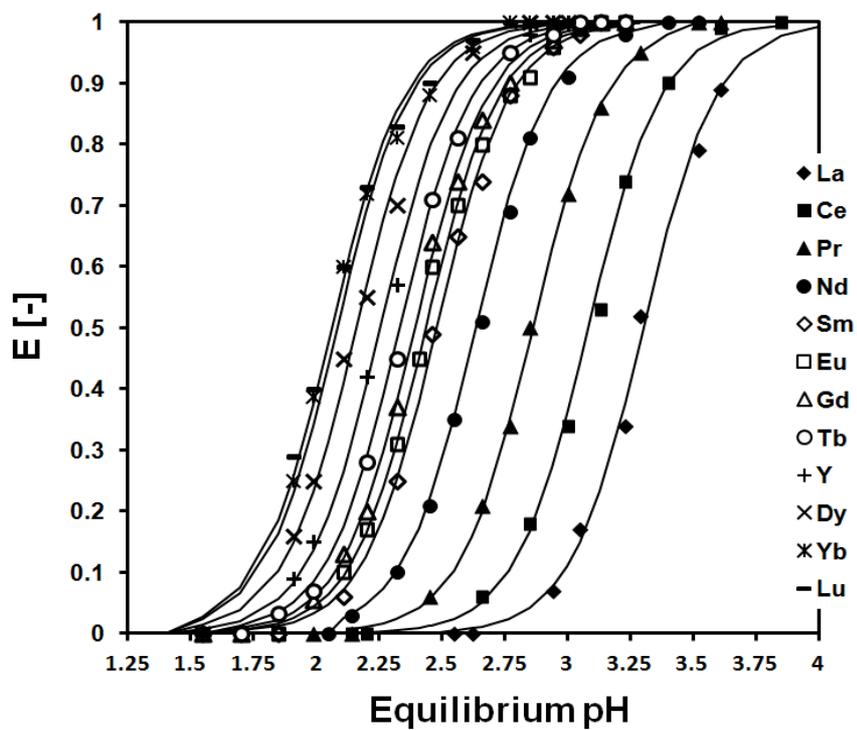


図 3-2-10 DODGAA によるレアアースのイオン液体
への抽出

原料相 : $[M] = 0.1 \text{ mM}$, $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$

抽出相 : $10 \text{ mM DODOAA in [C}_8\text{mim][Tf}_2\text{N]}$.

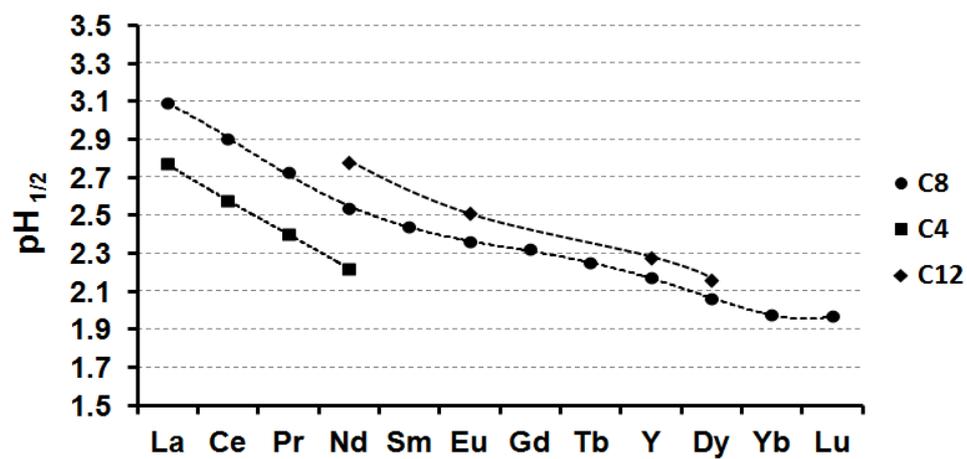


図 3-2-1 1 半値 pH(pH_{2/1})におよぼすイオン液体の影響

原料相 : [M] = 0.1 mM, 0.05 M H₂SO₄-(NH₄)₂SO₄

抽出相 : 10 mM DODOAA in [C_nmim][Tf₂N]. (n=4, 8,12)

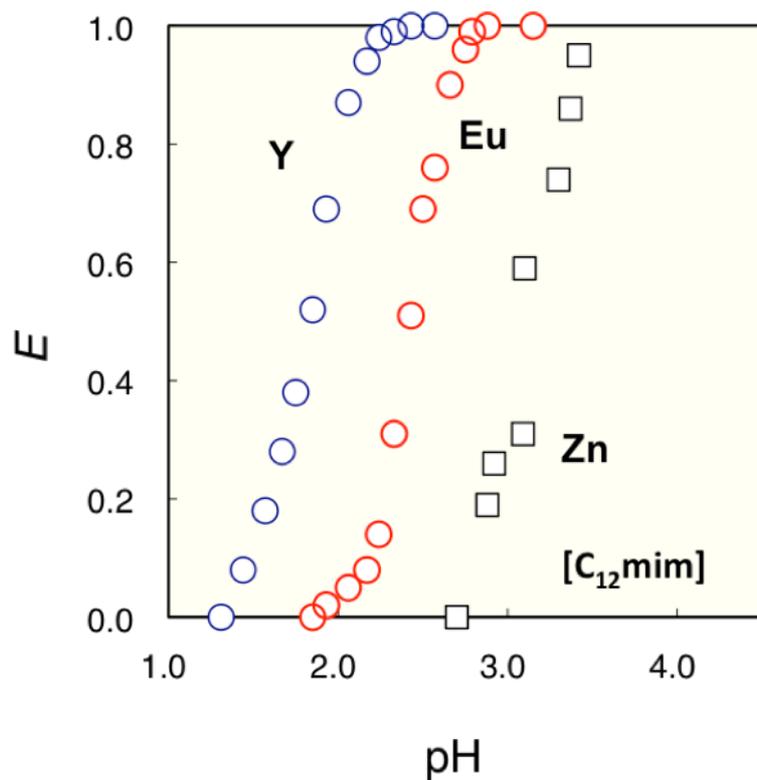


図 3-2-1 2 PC-88A による Y, Eu および Zn の
イオン液体への抽出挙動

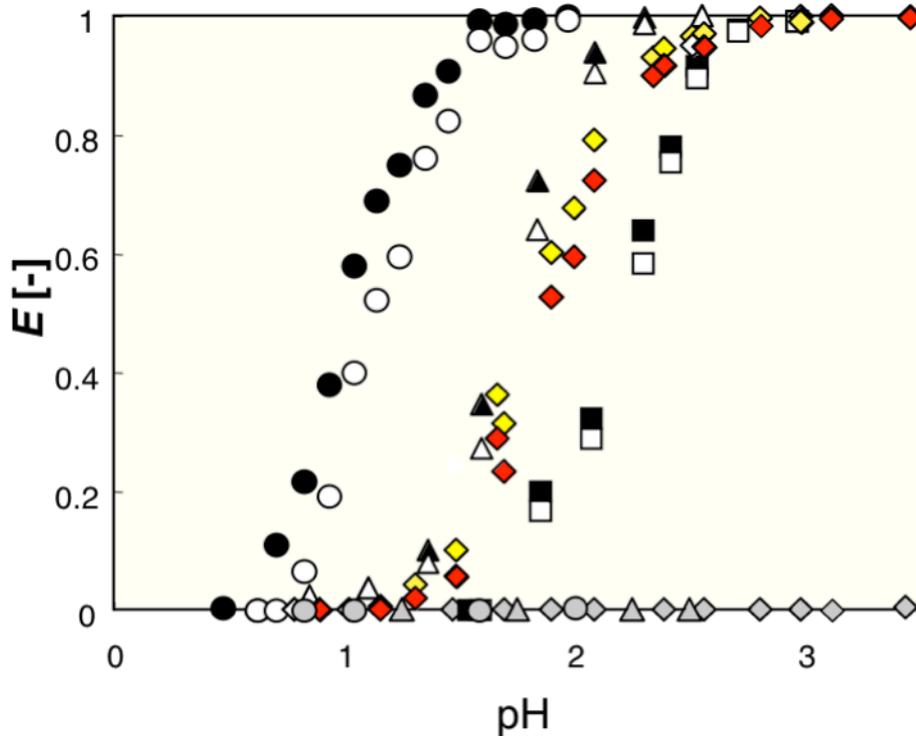
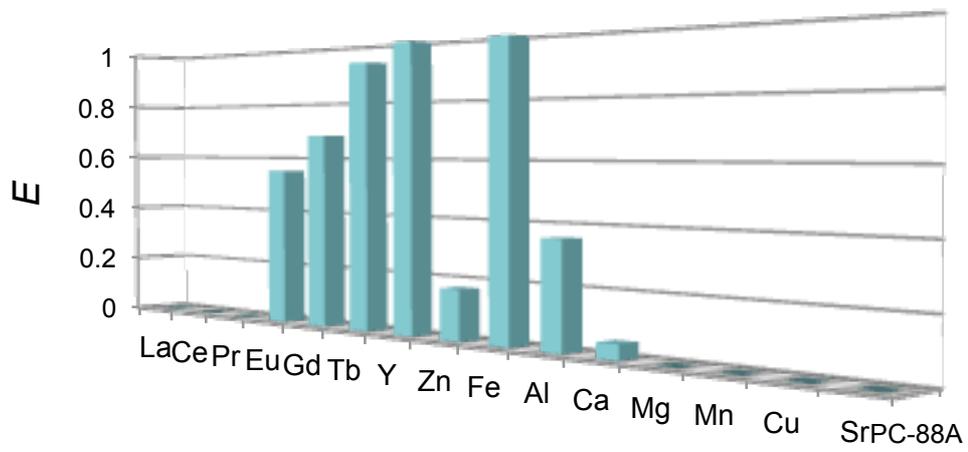


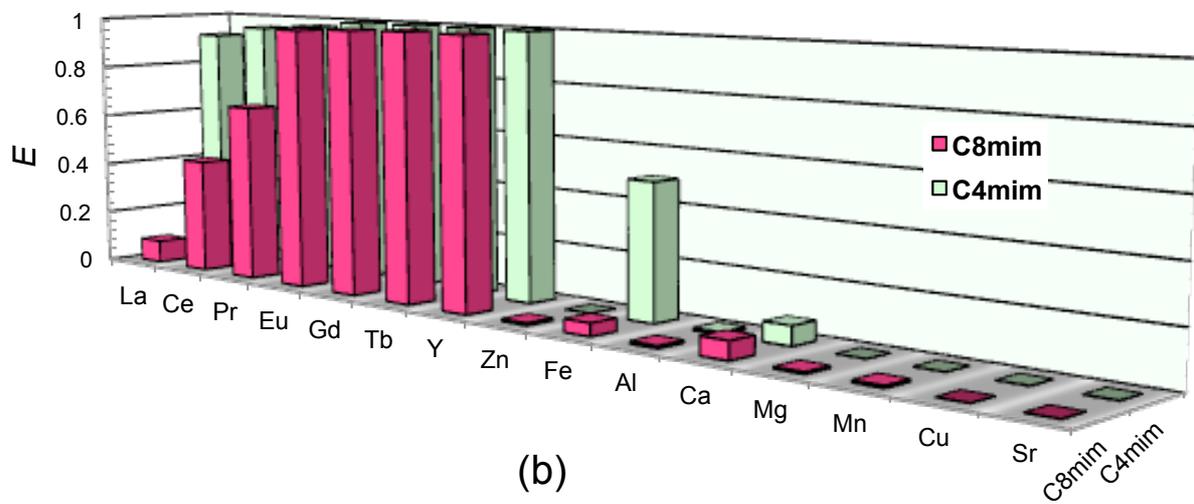
図 3-2-13 DODGAA による Y, Eu および Zn の
イオン液体への抽出挙動

Y^{3+} Eu^{3+} Zn^{2+}
 ● ○ ● [C₄mim]
 ◆ ◇ ◆ [C₈mim]
 ■ □ ■ [C₁₂mim]
 ▲ △ ▲ n-ドデカン

[M]=0.1mM, [DODGAA]=10mM



(a)



(b)

図 3-2-1 4 蛍光管蛍光体中の金属の抽出挙動

(a) PC-88A/n-ドデカン、(b) DODGAA イオン液体

[M]=0.1mM, [抽出剤]=10mM

原料 pH 2.9, 硫酸

5) Nd, Dy と Fe の分離 <Nd-Fe-B 磁石>

Fe は抽出剤との反応性が高く、従来法で PC-88A を使った場合、図 3-2-1 5 (a) に示すように、先に Fe が抽出されてしまうため、Nd-Fe-B 磁石の酸浸出液から Nd と Dy を回収することは困難である。そこで、この 3 金属の分離に、DODGAA を用いた。図 3-2-1 6 (a)に、有機溶媒系(n-ドデカン)における金属の抽出挙動を示す。PC-88A では Fe>Dy>Nd であった金属イオンの選択性は、DODGAA では、Dy>Nd>Fe とレアアース選択性を示し、鉄からの分離が可能であることが示された。さらにこれをイオン液体で行うと、図 3-2-1 6 (b)のように、[C₈mim][Tf₂N]でも分離性が格段に向上した。イオン液体[C₄mim]と[C₈mim][Tf₂N]を比較すると、(図 3-2-1 7) [C₄mim][Tf₂N]ではさらに、抽出分離性能が向上することが示唆された。

このように、新規 DODGAA を用いることにより、これまで困難であったレアアースと Fe の分離が可能になり、さらにイオン液体で行うことによって、効率が上がることが明らかとなった。

3-2-6 DODGAA によるレアアースの抽出分離機構

イオン液体を溶媒とした場合、その抽出機構は、従来溶媒とは異なる場合がある。そこで、DODGAA によるレアアースの抽出機構を Y, Eu を用いて詳細に検討した。この抽出機構については、*J. Chem. Eng. Jpn* (2011) において発表したもので、ここでは簡単に述べる。

1) レアアースの抽出機構

図 3-2-1 3 の液液抽出のデータをスロープ解析した。図 3-2-1 8 に式 (2) で定義される分配比 D の対数 $\log D$ と pH の関係および $\log[\text{HR}]$ ([HR] DODGAA 濃度) の関係を示す。いずれのプロットも傾き 3 の直線関係を示したことから、抽出反応式は (4) 式で表されることが推察された。



$$K_{\text{ex}} = [\text{MR}_3][\text{H}]^3 / [\text{M}][\text{HR}]^3 \quad (5)$$

カルボン酸系の化合物は二量体を形成し、二量体種がレアアースに配位することが報告されている。この場合もプロットは同じような相関関係を示すことから、抽出反応式を確定するために、有機溶媒系でローディングテストを行った。一定濃度の DODGAA 濃度 (6mM) の有機相と、異なる濃度の Y イオン濃度、[Y]₀ の

水相を接触させ、 $[DODGAA]/[Y]_{org}$ を $[Y]_0$ に対しプロットする。その結果、 $[DODGAA]/[Y]$ は、 $[Y]_0$ の増大とともに減少し、 $[Y]_0=2\text{mM}$ 付近で値 3 に収束した (図 3-2-19)。したがって、レアアースは DODGAA 単量体と 1:3 の錯体形成により抽出されることがわかった。有機溶媒よりさらに極性の高いイオン液体中では、カルボン酸は単量体として存在することが明らかであり、イオン液体中の抽出反応は (4) 式であると確定した。

ここで、(4) 式と D から

$$\log D = \log K_{ex} + 3\log [HR] + 3pH \quad (6)$$

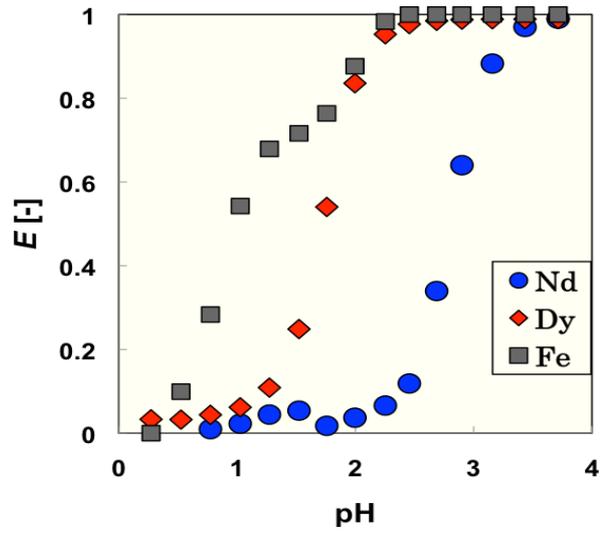
$$= \log K_{ex} + 3\log ([HR]/[H]) \quad (7)$$

式 (7) に基づき、 $\log D$ と $\log ([HR]/[H])$ のプロット (図 3-2-20) から抽出平衡定数が求められた。(表 3-4)

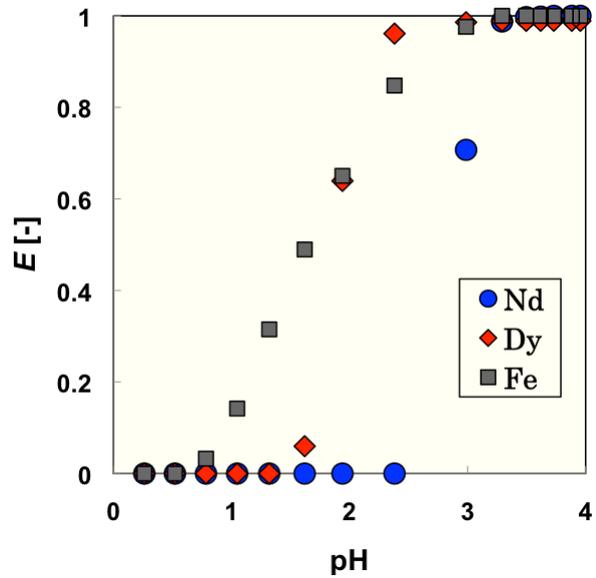
Zn は、本実験条件下では全く抽出されなかった。バーサチック酸と DODGAA による金属の抽出挙動の比較から、DODGAA の錯形成には、分子中央の 3 つの酸素で囲まれた分子骨格が関与していることが推察された。Zn イオンは四面体の錯体構造を取りやすく、レアアースおよび Fe イオンは、八面体の錯体構造のほか 8 以上の配位数をとる。また、Fe, Zn の有効イオン半径がレアアースのイオン半径に比べて極めて小さい。これらが DODGAA による金属選択性に影響したものと考えられる。

表 3-4 抽出抽出平衡

	溶媒	[C ₄ mim]	[C ₈ mim]	[C ₁₂ mim]	n-dodecane 5vol% octanol
K_{ex}	Y	9.48×10^2	2.79	2.86×10^{-1}	1.12×10^1
	Eu	4.06×10^2	1.78	2.45×10^{-1}	8.15
K_{ex}	Nd		2.35×10^{-2}		
	Dy		6.26×10^{-1}		



(a)



(b)

図 3-2-1 5 PC-88A による Nd, Dy および Fe の抽出挙動

(a) n-ドデカン 5vol%オクタノール

(b) [C12mim][Tf₂N]

[PC-88A]=10mM、[M]=0.1mM、0.1M 硝酸

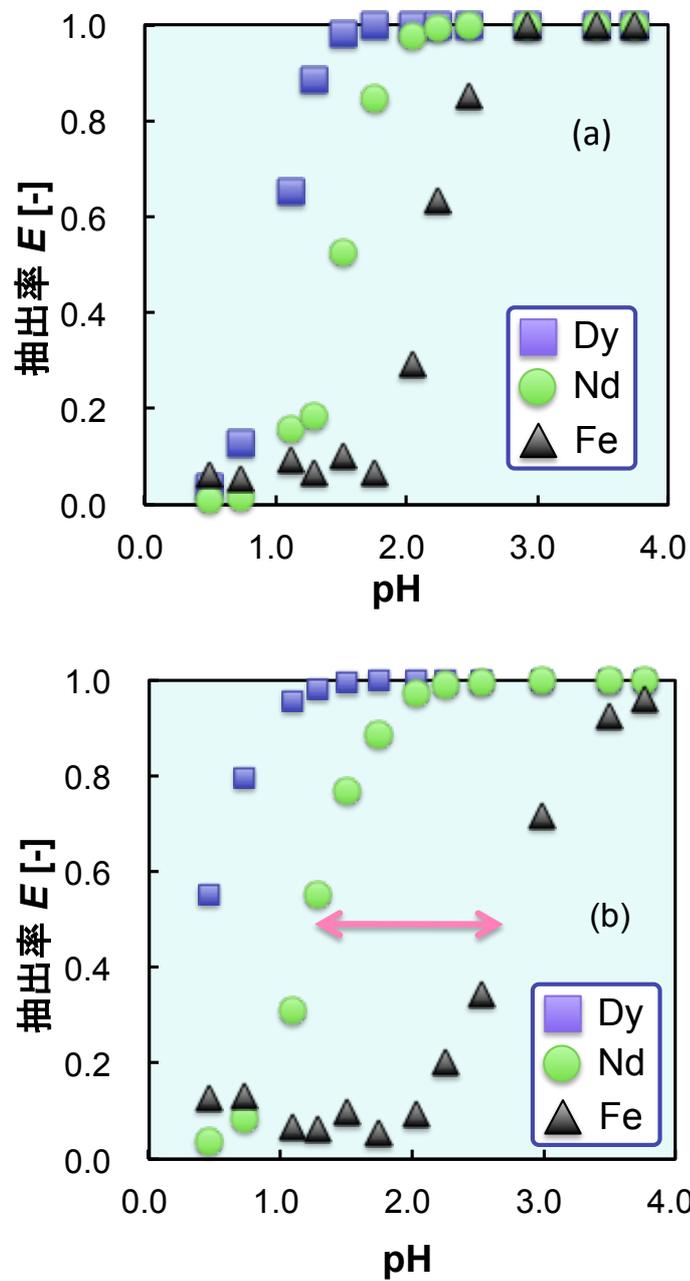


図 3-2-16 DODGAA による Nd, Dy および Fe の抽出挙動
 (a)n-ドデカン 10vol%オクタノール, (b) $[C_8mim][Tf_2N]$
 抽出相 $[DODGAA]=50mM$ 、
 原料相 $[M]=0.1mM, 0.1M HNO_3$

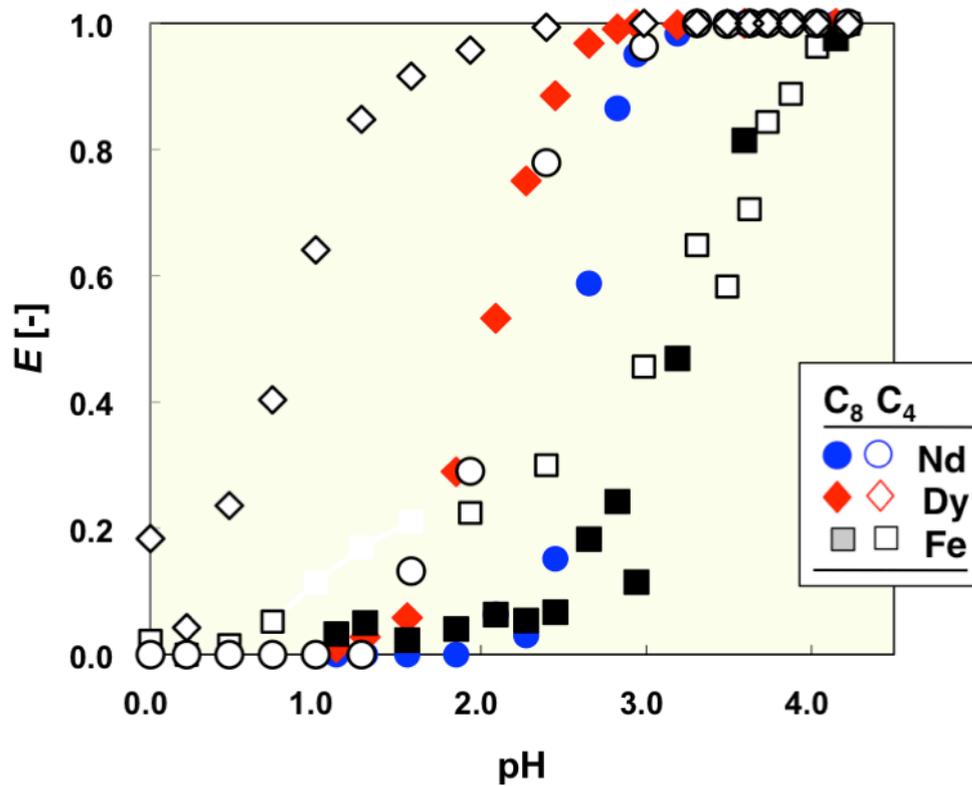


図 3-2-17 DODGAA のイオン液体溶液による
Nd, Dy および Fe の抽出挙動

抽出相 [C₄mim], [C₈mim][Tf₂N]
[DODGAA]=10mM、[M]=0.1mM

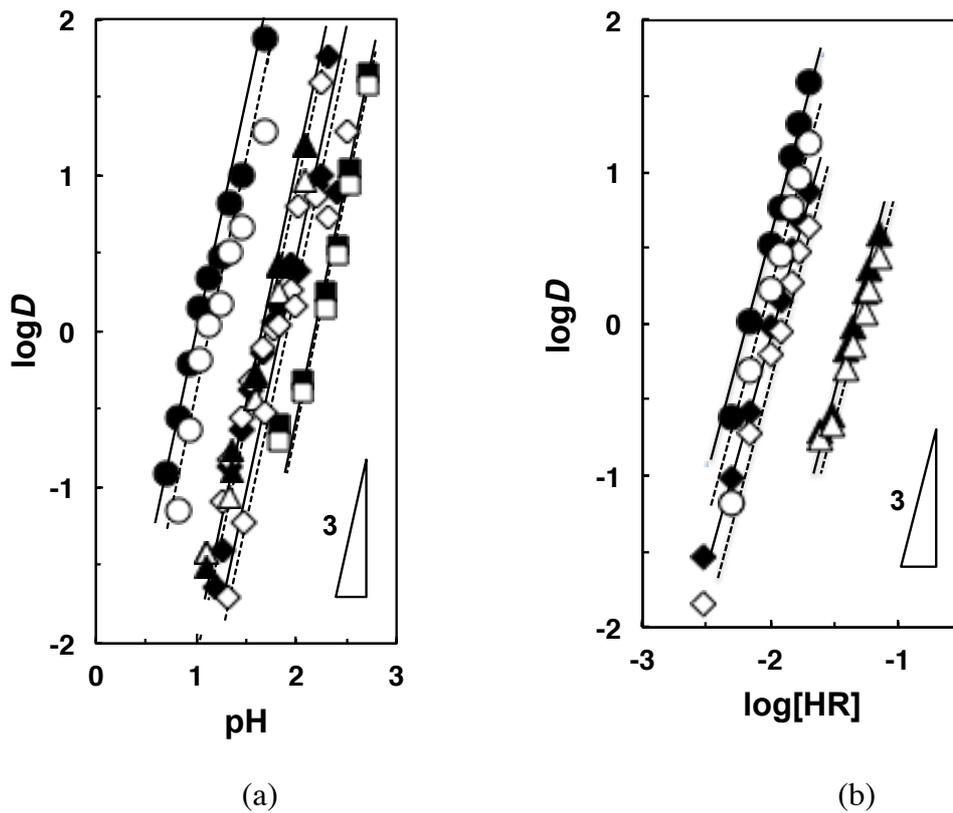


図 3-2-18 スロープ解析

(a), (b) Y^{3+} (filled symbols), Eu^{3+} (open), solvents: $[\text{C}_4\text{mim}]$ (circle), $[\text{C}_8\text{mim}]$ (diamond), $[\text{C}_{12}\text{mim}]$ (square), n-dodecane (triangle); $[\text{M}]_i = 0.1 \text{ mol/m}^3$. (a) $[\text{HR}] = 10 \text{ mol/m}^3$, (b) pH : 1.2 ($[\text{C}_4\text{mim}]$), 1.8 ($[\text{C}_8\text{mim}]$), 1 (n-dodecane)

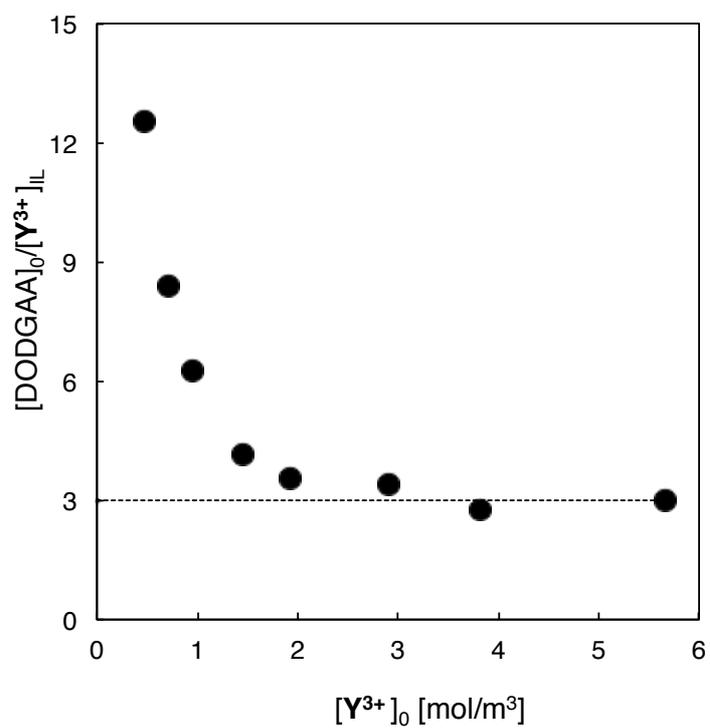


図 3-2-19 ローディングテスト
 $[C_8mim][Tf_2N]$, $[DODGAA]=6 \text{ mol/m}^3$

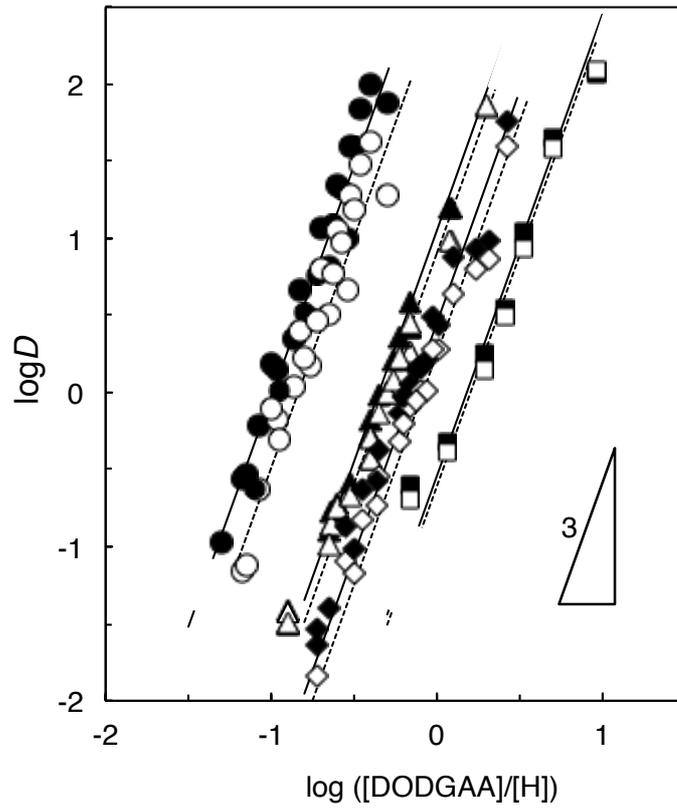


図 3-2-20 $\log D$ vs $\log[DODGAA]/[H]$

条件は図 3-2-18 に同じ

2) Nd, Dy と Fe の分離機構

図 3-2-1 6 に示すように、DODGAA によるレアアースと Fe の分離性能は、イオン液体抽出系で向上した。図 3-2-2 1 には、抽出剤濃度が 10mM と 50mM の場合の抽出分離性能を比較して示している。図から明らかなように、抽出濃度が高くなると、レアアースの抽出が Fe にくらべて大きく向上するために、両者の分離性が拡大した。有機溶媒に比べてイオン液体で Fe の抽出効率が低下する現象は、選択性が逆転するまでには至らなかったが、通常は Fe 選択的な PC-88A のイオン液体系でも見られた(図 3-2-1 5)。これより、Fe のイオン液体への抽出機構が有機溶媒系とは異なることが示唆されたことから、次に Fe の抽出機構について検討した。

図 3-2-2 2 に示すように、有機溶媒系ではレアアースも Fe も $\log D$ と pH のプロットの傾きは同じであるが、イオン液体系では Fe の傾きが顕著に小さくなった。特に抽出剤の依存性(図 3-2-2 3)から、レアアースは抽出剤と 1:3 の錯体を形成して抽出されるが、Fe はプロットの傾きからその比が 1:1.5~2 であることが明らかとなった。図 3-2-2 3 から抽出剤濃度が高くなるほど、レアアースと Fe の分離性が拡大することも明らかとなった。

Fe は有機溶媒では



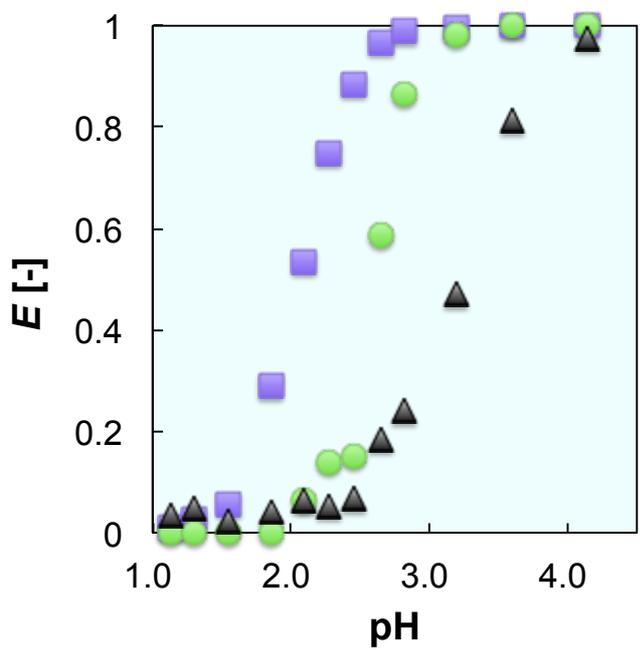
のように抽出される。一方イオン液体系では、Fe は Fe^{3+} とともに $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ のような水酸化ぶつイオンが抽出されることが考えられる。



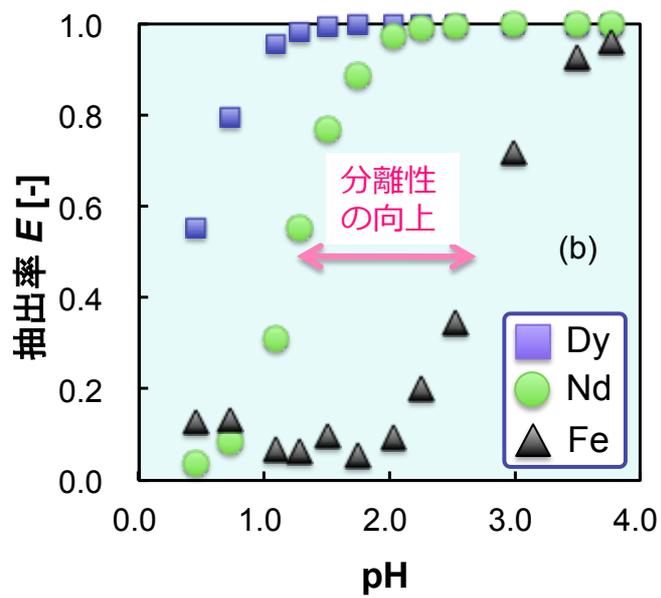
図 3-2-2 4 に本実験条件下における Fe の化学種の存在割合を pH をパラメータとして示している。Fe の抽出 pH 領域では、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ が支配的となる。Fe の抽出メカニズムについては、さらなる検討が必要であるが、レアアースイオンとは異なる抽出のメカニズムによって、分離性能が拡大しているものと思われる。

3-2-7 溶媒のリサイクル性能

抽出された金属のイオン液体相からの逆抽出は、硝酸、硫酸などの酸によって容易に行えることはすでに明らかにしている。そこで、抽出、逆抽出を繰り返し、イオン液体の性能が初期に比べて低下しないかを一連のレアアースで検討した。図 3-2-2 5 に 2 回抽出したあとに逆抽出により再生したイオン液体相を 3 回



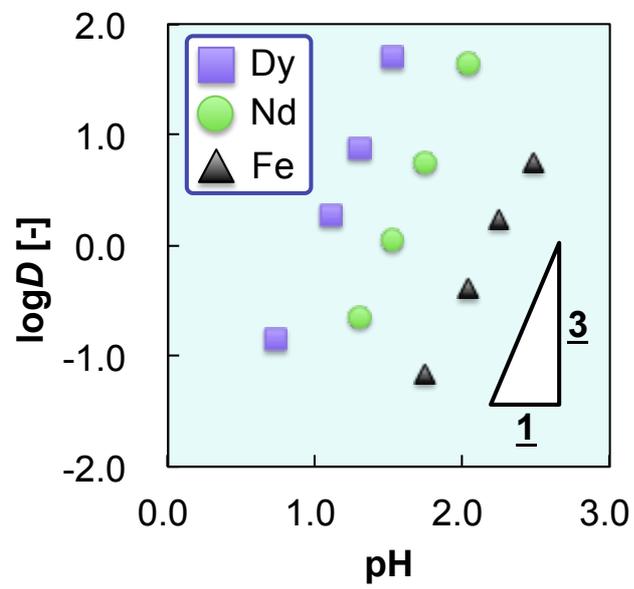
(a)



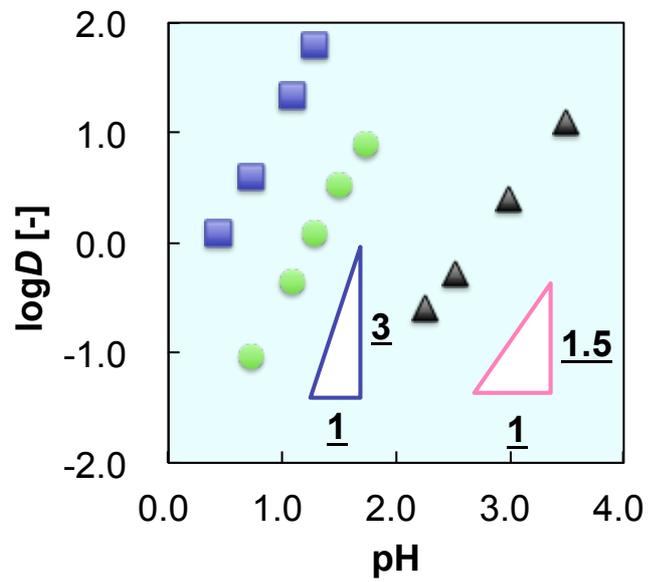
(b)

図 3-2-2 1 抽出性能に及ぼす抽出剤濃度の影響

抽出剤濃度 (a)10mM (b)50mM



(a)



(b)

図 3-2-2 2 抽出に及ぼす pH の影響

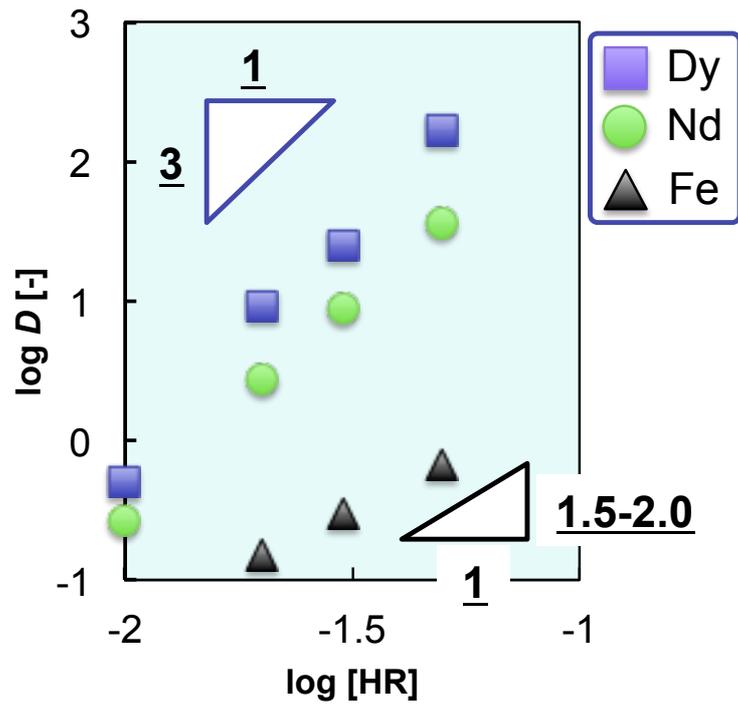


図 3-2-2-3 抽出に及ぼす抽出剤濃度の影響

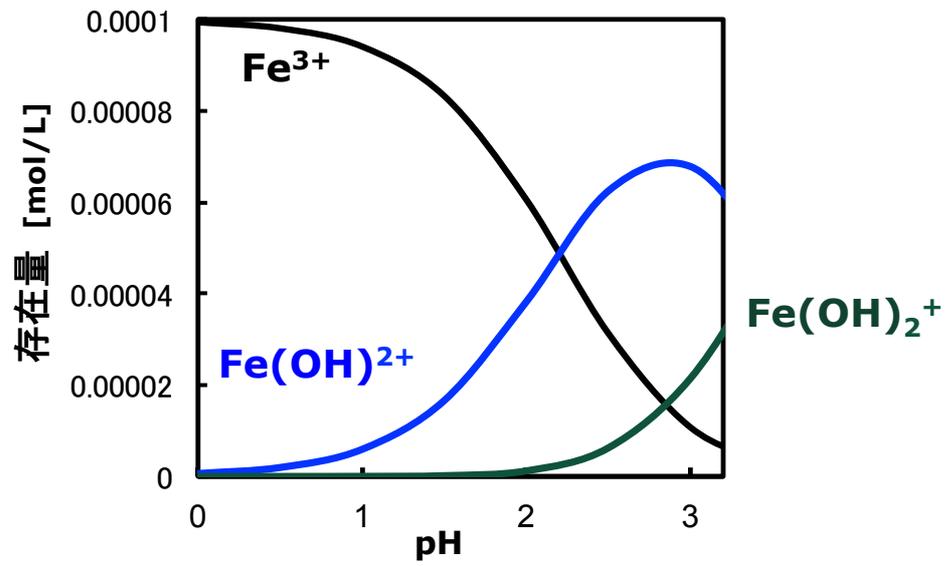


図 3-2-2 4 水相中での Fe 種の存在割合

の抽出に用いた場合の Eu の抽出挙動を示している。図から、初回と同様の抽出挙動を示し、繰り返し使用しても抽出相の性能の低下はないことが明らかとなった。

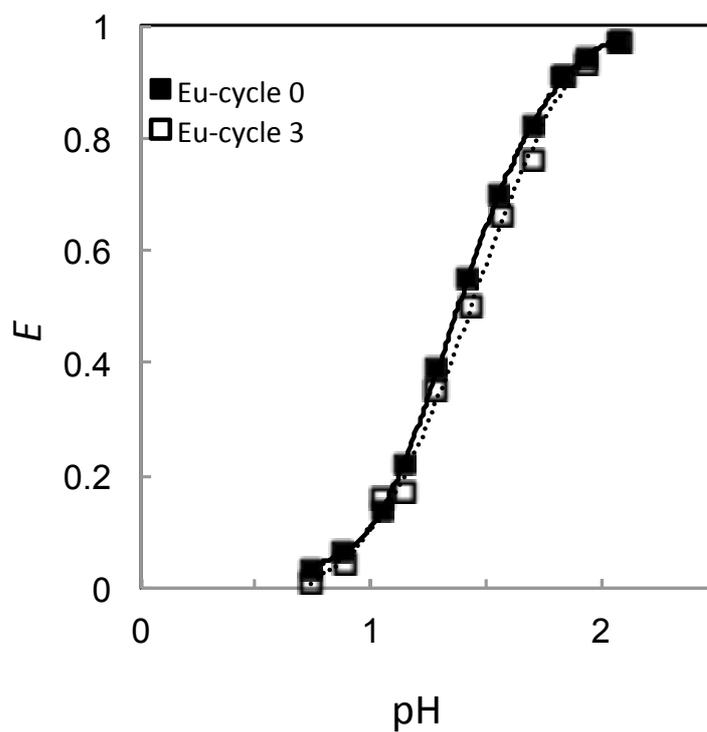


図 3-2-2 5 再生イオン液体による Eu の抽出

3-3 廃蛍光体からの金属の浸出

CRT や蛍光管からの蛍光体の抜き取りは比較的容易であり、特に廃蛍光管のレアアースは製品全体の重量における蛍光体の割合が大きいため、リサイクル資源としては有望である。湿式法では、まず酸による金属の浸出を行うが、いかに効率よくレアアースを浸出し、良質の原料相を得られるかがリサイクル成否の重要なポイントである。CRT 蛍光体からのレアアースの浸出は容易である一方、蛍光管蛍光体からの浸出は困難である。先に検討したように、蛍光管に含まれるレアアースは提案する抽出系では選択的分離回収が可能である。そこで、実際に廃蛍光管蛍光体からの酸による浸出を検討した。

3-3-1 浸出実験

三波長蛍光管から抜き取った蛍光体粉の元素を蛍光 X 線分析装置によって測定し、その組成を明らかにした。

酸による主な浸出方法は、蛍光体粉 1g に 20ml の酸を加え、室温あるいは加熱しながら攪拌した。溶液を冷却した後、溶液を濾過し、濾液の金属濃度を ICP 発光分光分析装置により測定した。蛍光体粉の浸出前後の重量を測定した。

1 回目浸出後の蛍光体粉を一定量量り取り、一定量の硫酸を加えて同じように浸出、金属濃度の測定を行った。物質収支により、浸出した金属の量を計算した。種々条件による浸出性能を比較した。

3-3-2 結果

図 3-3-1 にその結果を示す。蛍光体粉中には、約 20% の Y と 1% の Eu の他、La, Ce, Pr の軽希土類および Tb が含まれ、不純物金属としては多量の Ca, Sr および微量の Al などが問題になると思われる。

次に室温で浸出に及ぼす酸の影響を調べた。同じ水素イオン濃度で比べた場合、浸出率は硫酸に比べ、硝酸、塩酸がやや高かった。硝酸、塩酸の場合は、合計約 30% 含まれる Ca, Sr などのアルカリ土類金属がほぼ全量溶出するが、硫酸の場合はこれらの溶出を抑制することができた。なお、レアアースの中では Y, Eu のみが浸出し、その他のレアアースは浸出できなかった(図 3-3-2)。CRT の Y と Eu と同じように、蛍光管蛍光体の Y と Eu は酸化物として含まれるために酸に溶解するが、リン酸塩として存在する La, Ce, Pr および Tb は溶解しなかった。

温度ならびに酸濃度を上げた場合、Y および Eu の浸出率は高くなるが、La, Ce,

Pr および Tb は溶出しなかった。一方、Y と Eu の溶出を行った後の蛍光体を、5M 硫酸で溶出すると、室温では全く溶出しなかったが、加温することにより、これらの難溶性の希レアースが溶出した。(表 3-5) 酸濃度を上げると溶出率は上がるが、溶媒抽出によりレアアースを回収するためには、pH 調整のためのコストを考慮する必要がある。

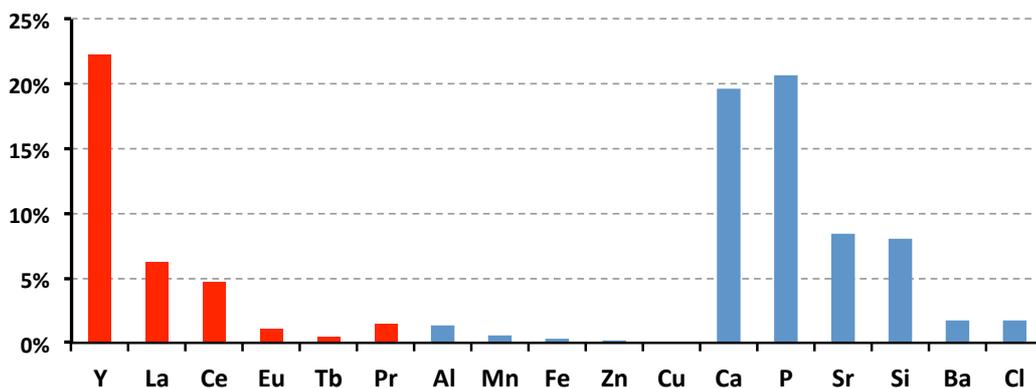


図 3-3-1 蛍光 X 線測定による蛍光管蛍光体の金属組成

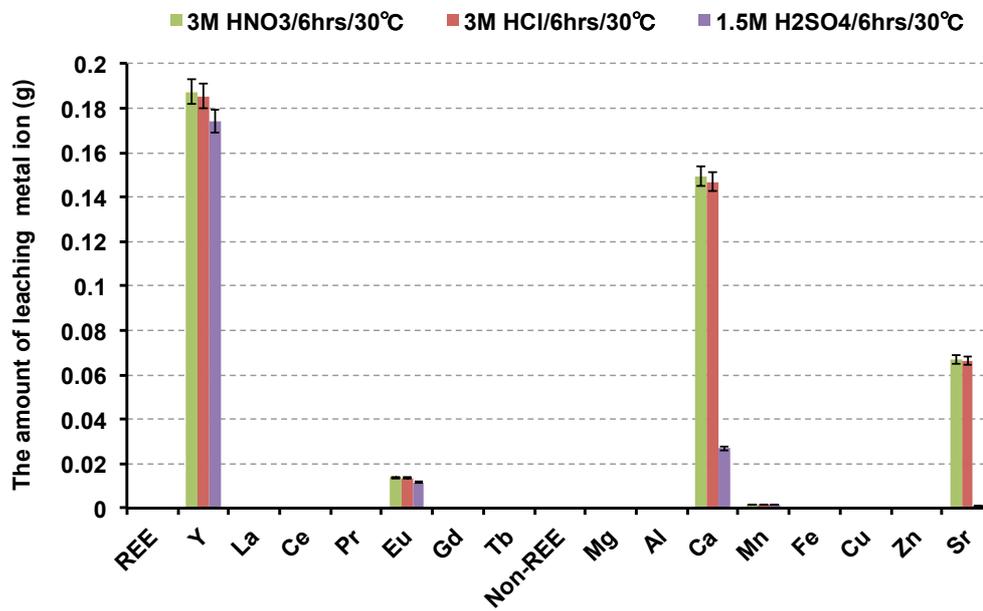


図 3-3-2 酸による蛍光体からの金属浸出

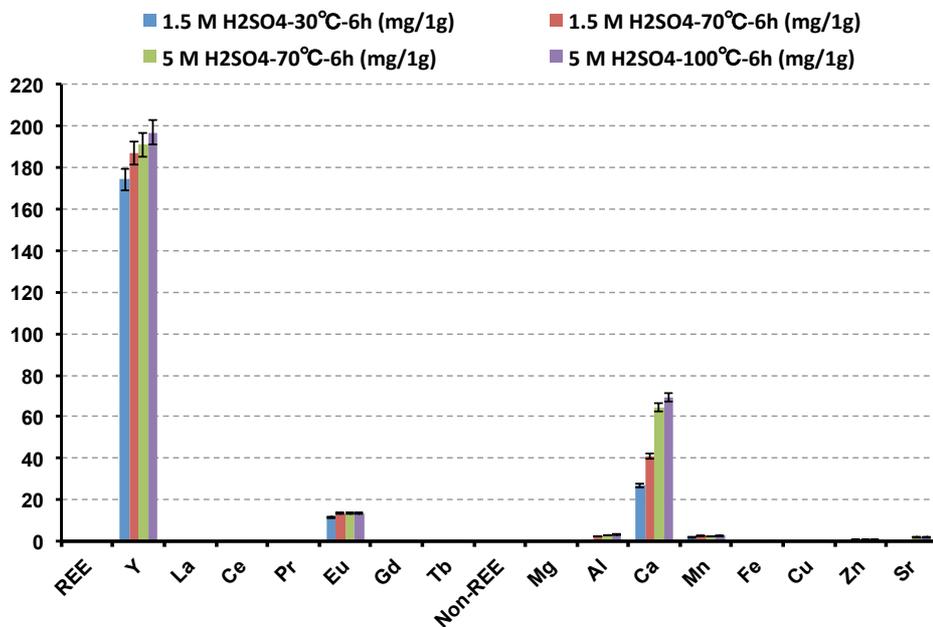


図 3-3-3 浸出におよぼす硫酸濃度および温度の影響

表3-5 蛍光管蛍光体からの浸出(二段階)

	Y	La	Ce	Pr	Eu	Tb	Mg	Al	Ca	Mn	Fe	Zn	Sr
一段目滲出	191	0	0	0	13.4	0	0	3.0	64.5	2.4	0	0.6	1.8
(蛍光体 1g当)	197	0	0	0	13.4	0	0	3.3	69.5	2.4	0	0.3	1.8
二段目滲出	7.4	>100	66	8	7	38	0	3.8	86	0	0	0	235
(1 段目残渣 1 当)	0.9	6.1	2.7	0.3	3	1.5	0.1	0.2	10	0	0.1	0	-

a 70°C硫酸, b 100°C硫酸, c 120°C硫酸、d室温硝酸

3-3-3 分離プロセス

すべてのレアアースは本提案のイオン液体抽出プロセスで分離可能であることが明らかとなった。したがって、レアアースが浸出できれば、溶液からの回収は可能である。ここで、蛍光管蛍光体からの分離プロセスの提案例を図3-3-4に示す。一段階浸出の後、YとEuを抽出分離し、残渣を再び浸出して、pHを3~4に調製し、軽希土類およびTbを分離することが可能である。蛍光管蛍光体からの金属の分離回収例でもわかるように、酸による金属の浸出に高濃度の酸を使えば、pH調製に多量のアルカリを要する。浸出をいかに効率良く行うかが重要となる。

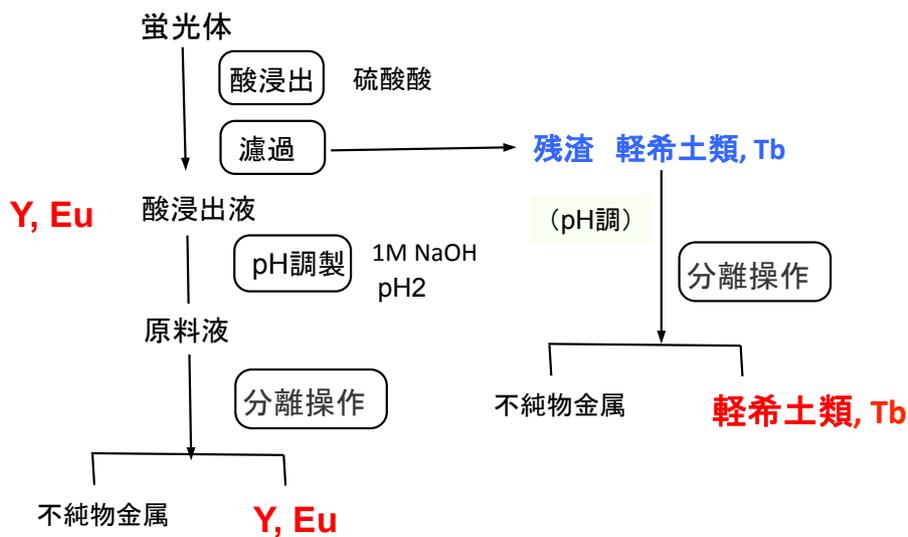


図3-3-4 蛍光管蛍光体からのレアアース回収

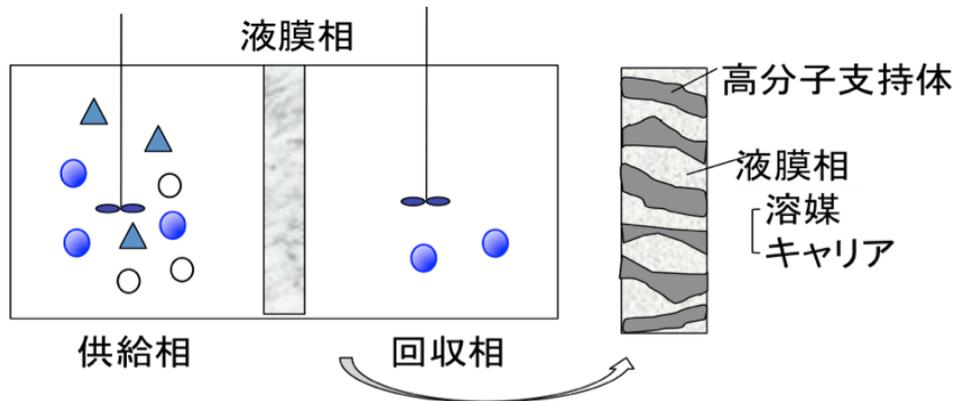
分離操作=抽出、液膜操作

3-4 新規液膜システムの開発

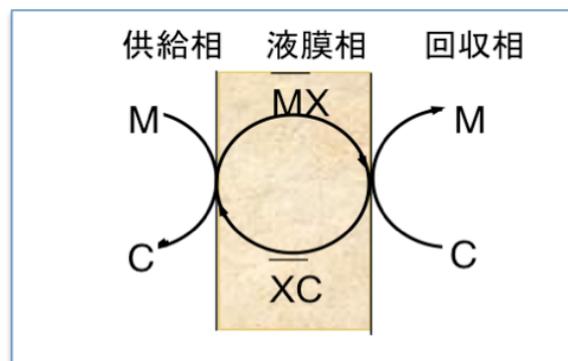
液膜は、溶媒抽出で行う抽出と逆抽出の独立した二つの操作を一つの工程で同時に行う極めて高効率な分離手法である。図 3-4-1 (a) のように供給相と回収相の間に、この二相と混和しない液体を挟んで薄膜（液膜）を形成させる。溶質に対する供給相と液膜相との溶解度差に基づいて、溶質は供給相から回収相へ移動する。親水性の高い金属イオンでは、金属イオンと選択的に結合する疎水性の試薬（キャリア）を膜液に溶解し、供給相側の界面で抽出反応が、回収相側で逆抽出反応が起こる条件にしておくことにより、目的の金属イオンを供給相から回収相へ分離濃縮することができる(図 3-4-1 (b))。多孔質の高分子膜（支持体）に膜液を含浸させた支持液膜法が最も実用的と考えられている。液膜操作を成功させるためには、高性能なキャリアの選択とともに長時間安定な液膜の調製が重要である。しかし有機溶媒を液膜相として用いたこれまでの方法では、溶媒の蒸発、隣接相への膜液の漏出などによって液膜の機能が低下し、長時間操作が不可能となる。液膜を実用化するためには、長時間安定な膜の調製が課題である。

そこで、蒸気圧がほとんどないイオン液体に着目した。イオン液体ではイオン液体中で円滑に抽出と逆抽出の進むキャリア（抽出剤）がなかったため、金属の液膜透過はできなかったが、我々の開発した抽出系で、実現可能となった。

ここでは、蛍光体に含まれる金属群、特に鉄との分離が難しい希土類磁石に含まれる金属群からのレアアースの回収をモデルに、液膜システムの開発を行った。



(a) 液膜の模式図



M:金属, X:キャリア

(b) 金属の液膜透過

図 3-4-1 液膜システム

3-4-1 液膜実験

1) 液膜の調整

液膜支持体として、疎水性のポリフッ化ビニリデン膜 (PVDF 膜、HVHP04700、MILLIPORE 社製、膜厚 125 μ m、屈曲率 1.42、空隙率 75%) を用いた。

液膜はキャリアを溶解したイオン液体に PVDF 膜を 30 分浸漬することにより細孔に膜液を含浸させ (図 3-4-2)。これを膜透過装置の中央に設置した。(図 3-4-3)

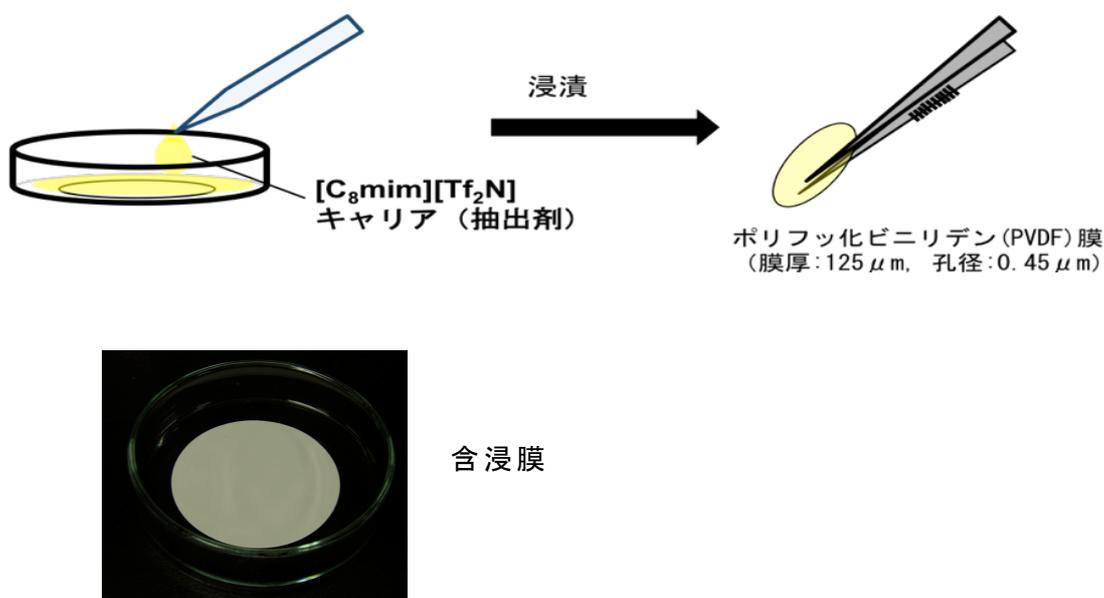


図 3-4-2 膜の調製

2) 膜透過実験

図 3-4-3 に膜透過実験装置 (VIDREX 製、PERMCELL, KH-55C) と模式図を、また図 3-4-4 には実際の液膜操作の写真を示している。供給相 (原料相)、回収相用セル (各 55ml) の間に調製した液膜を設置する。両相を注入し、マグネチックスターラーでセルを攪拌開始時を時間ゼロとして、一定時間毎に両相の液を採取した。それぞれの金属イオン濃度を ICP 発光分光分析装置によって測定した。

液膜相として、イオン液体 および n-ドデカン (5v% 1-オクタノール) を、液膜キャリアとして、DODGAA および PC-88A を用いて膜透過実験を行った。

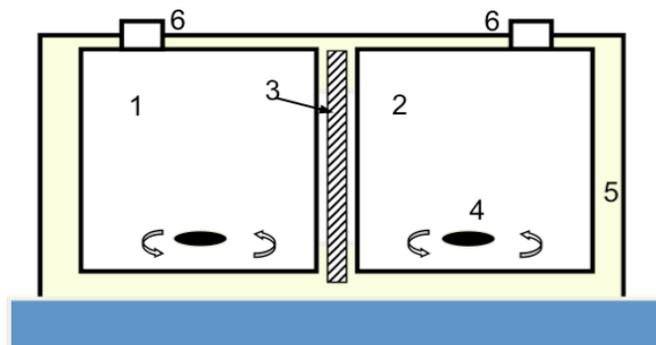
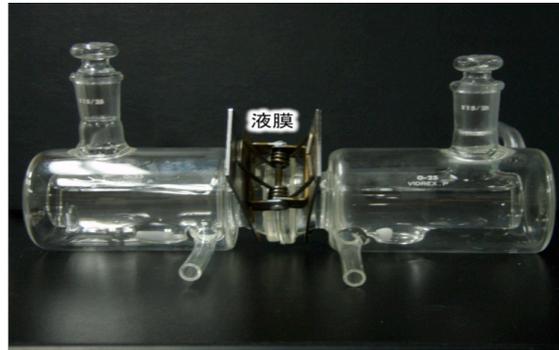


図 3-4-3 膜透過実験装置

1. 供給相, 2. 回収相 各 55ml

3. 液膜 4. スターラー,

5. 恒温槽 (298K), 6. 試料採取口

(VIDREX 製、PERMCELL, KH-55C)

供給相,回収相 各 55ml

有効膜面積 5 cm^2

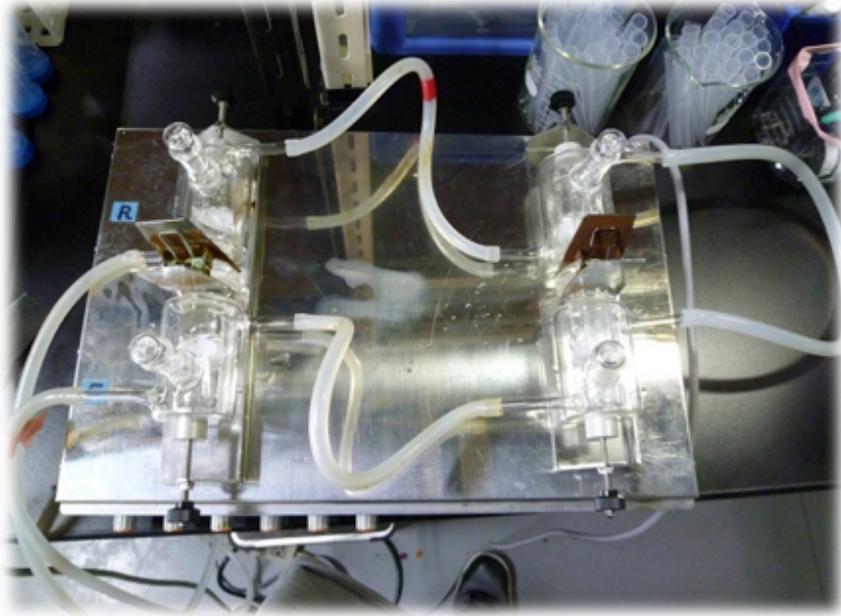


图 3-4-4 液膜操作

3-4-2 液膜の安定性

膜液に有機溶媒を用いた場合、キャリアとして PC-88A、DODGAA どちらを用いた場合も、両相のすべての金属イオン濃度は、徐々に近づき、最終的に均一となることをすでに明らかにしている。さらに、イオン液体 $[\text{C}_4\text{min}][\text{Tf}_2\text{N}]$ を用いた場合も、有機溶媒の場合と同様の現象が見られた。(図 3-4-5、 Y^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Zn^{2+} /DODGAA、 $[\text{C}_4\text{min}][\text{Tf}_2\text{N}]$)。諸条件の検討から、水の浸透、膜液の漏出など、膜破壊が起こっていることが明らかとなった。一方、のちに示すように、 $[\text{C}_8\text{min}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 、 $[\text{C}_{12}\text{min}][\text{Tf}_2\text{N}]$ を使った場合は、液膜操作を行った 140 時間以上の長期にわたって安定な膜が得られた。

そこで、イオン液体により調製した液膜の状態を膜液含浸前、含浸後また液膜透過操作後についてそれぞれ SEM 写真で観察した。

図 3-4-6 のように、含浸前の膜は、微細な網目構造をしていることがわかる。図 3-4-7 に示すように、 $[\text{C}_4\text{min}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 含浸膜の場合、液膜操作後の膜表面は、図 3-4-6 の写真と同じく膜液で満たされていない、すなわち膜液が漏出していることがわかる。 $[\text{C}_8\text{min}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 含浸液膜は、含浸したイオン液体が、液膜操作後も、高分子支持体の細孔を十分に満たしていることが明らかとなった。 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の粘度は $75 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ が $120 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ が $173 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ とイオン液体のアルキル鎖長が長くなるほど液体の粘性が高くなることから、細孔に液体が安定に保持されるには、液体の物理的強度が必要であると考えられた。なお、n-ドデカン (5 vol% オクタノール) の粘度は $1.6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、また SEM 写真撮影時の減圧真空によって蒸発するために、液膜の撮影は不可能であった。

$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ を含浸した膜の表面は、 $[\text{C}_8\text{mim}]$ および $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ とはことなり、液が溢れている。すなわち、極性が高い溶媒がポリフッ化ビニリデン膜表面に馴染みにくいと考えられる。膜素材あるいは膜の細孔径の異なる膜を使うことにより、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の利用が可能になることも考えられる。

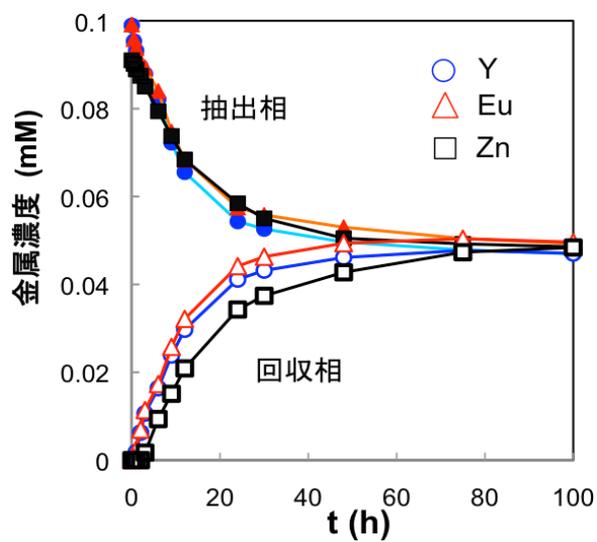


図 3-4-5 イオン液体[C₄mim][Tf₂N]による膜透過挙動

$C_{Mi0}=0.1\text{mM}$, $i= Y, Eu, Zn$, 供給相 pH 4
 液膜相 HR: DODGAA, $C_{HR}=10\text{mM}$ 、
 回収相 $[\text{HNO}_3]=2\text{M}$

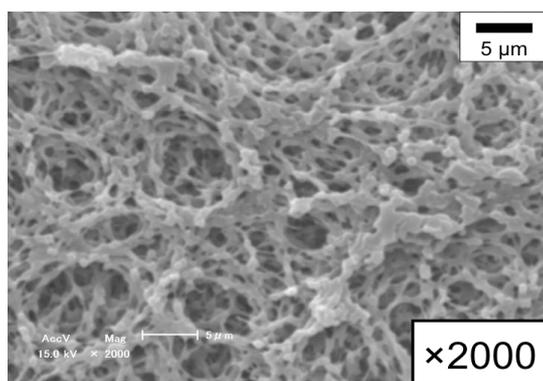
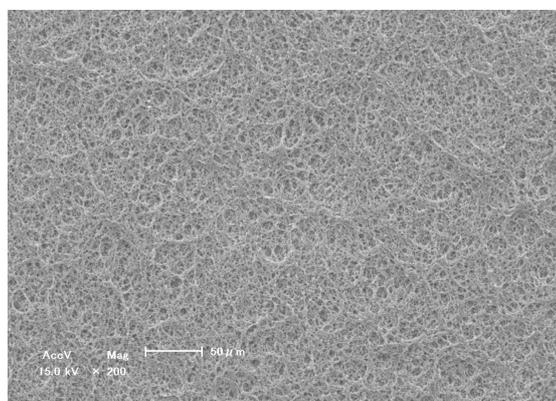
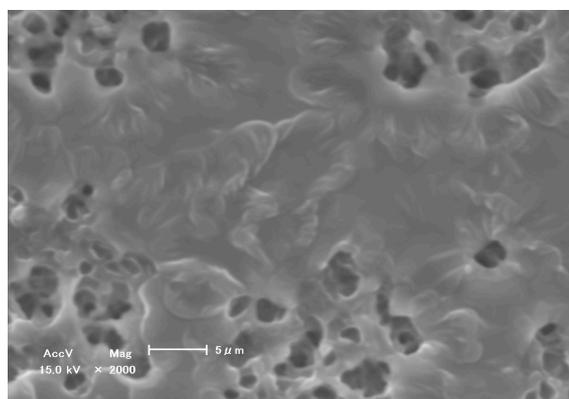
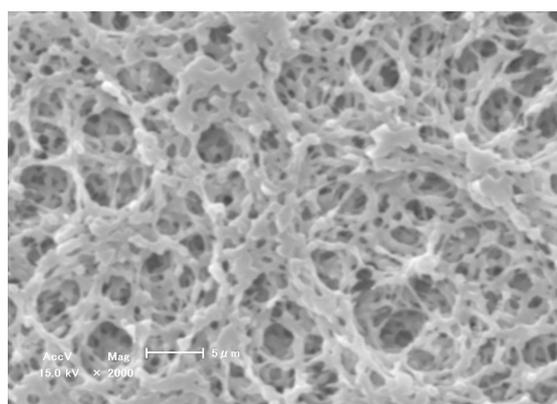


図 3-4-6 液膜支持体（ポリフッ化ビニリデン膜）
表面のSEM写真
上：200倍、下2000倍

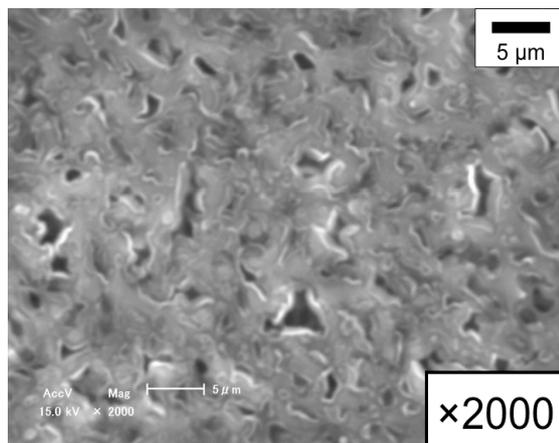


含浸後

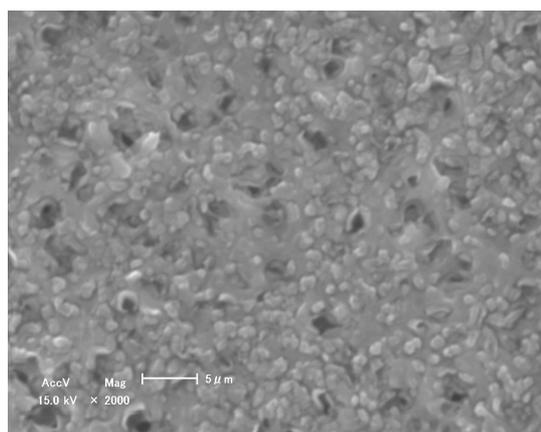


液膜操作後

図 3-4-7 [C₄mim][Tf₂N]含浸液膜表面の SEM 写真
2000 倍



含浸後



液膜操作後

図 3-4-8 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 含浸液膜表面の SEM 写真
2000 倍

3-4-3 レアアースの液膜分離

1) 金属の液膜透過

[C₈mim][Tf₂N], [C₁₂mim][Tf₂N]を用いて、レアアースを含む金属混合溶液からの液膜透過を検討した。図3-4-9に、PC-88Aをキャリアとする金属の液膜透過挙動を供給相の抽残率、回収相の回収率の経時変化として示す。図より明らかなように、レアアースの液膜透過は起こらず、すなわち液液抽出で抽出、逆抽出が円滑でない抽出剤は、キャリアとして働かないことが、明らかとなった。

一方 DODGAA をキャリアとした場合、図3-4-10に示すように供給相側のレアアース濃度が減少するとともに、回収相側の濃度が上昇し、供給相のレアアースはほぼ全量回収されることを明らかにしている。この場合、本実験条件下で DODGAA に抽出されない Zn は膜破壊のトレーサーとしての役割を果たし、この結果膜は安定に保たれていることが明らかである。

2) レアアースイオンの液膜透過速度におよぼす諸条件の影響

金属の液膜透過に及ぼす諸条件の影響を検討した。膜透過速度 J (m²/s) 式(13)は式(14)のように表すことができる。図3-4-5に $\ln C_f/C_{f0}$ と時間 t の関係を pH をパラメーターとして示している (回収相 1 M 硝酸)。

$$J = -\frac{V}{A} \frac{dC_f}{dt} = kC_f \quad (10)$$

$$\ln \frac{C_f}{C_f^0} = -\frac{A}{V} kt \quad (11)$$

ここで、 k : 膜透過係数、 V : 供給相体積、 A : 膜面積、 C_f : 濃度、 t : 時間である。

図から明らかなように、膜透過速度は、供給相の pH の上昇とともに増大したが、pH 4 より大きくなると膜透過速度が急激に低下した。pH 上昇とともに、供給相側界面での抽出反応が進むが、回収相側との酸濃度の勾配が大きくなることによる、プロトンの供給相側への浸透、あるいは水酸化物イオン濃度の上昇による、DODGAA と金属の錯形成の阻害などが低下の原因と考えられる。本実験条件下では、平衡の結果より高い pH 4 で Y, Eu, Nd および Dy の定量的なレアアースの回収が可能であることがわかった。そこで、回収相側の酸を硫酸に変えて検討した。その結果、その条件下の平衡実験の結果と同じく、供給相 pH が 2 でほぼ定量的なレアアースの液膜透過を達成した。より疎水的な硝酸は、有機溶媒に分配

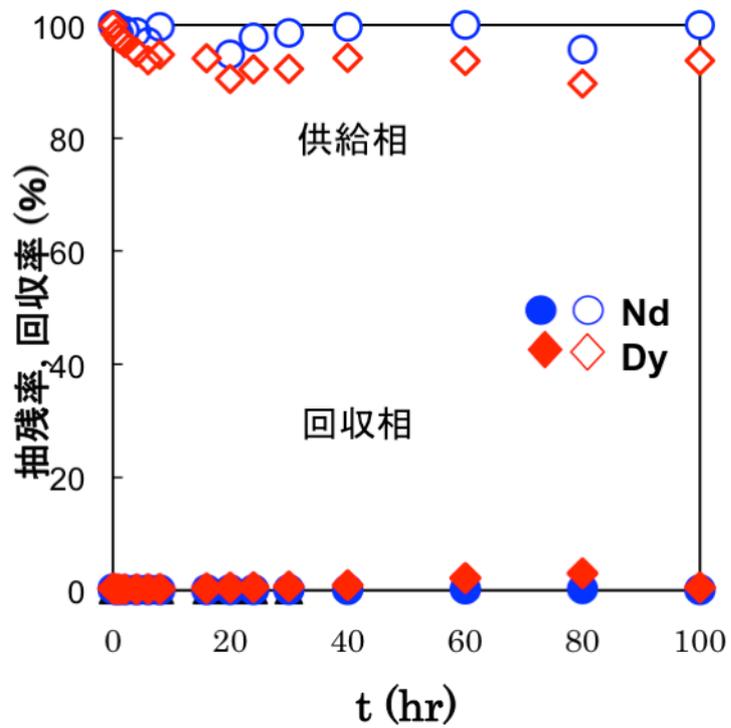


図 3-3-9 PC-88A によるレアアースの液膜透過
(両相の金属濃度の経時変化)

液膜相 [C₁₂mim][Tf₂N] 10mM

供給相 [M]=0.1mM pH₀=4

回収相 1.0M HNO₃

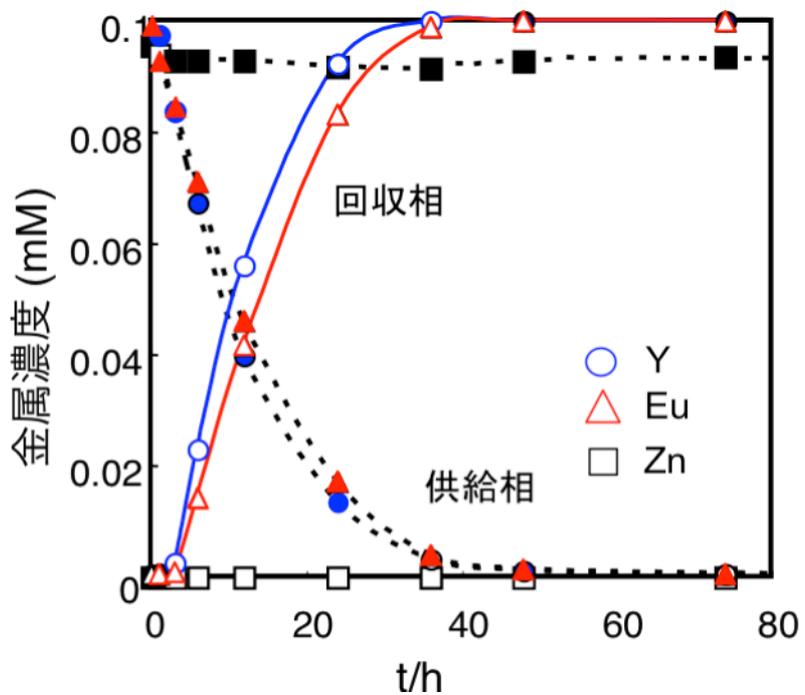


図 3-3-10 イオン液体膜による 金属の分離回収
(両相の金属濃度の経時変化)

[C₈mim][Tf₂N]液膜

供給相 $C_{Mi0}=0.1\text{mM}$, $i= Y, Eu, Zn$, pH 4,

液膜相 $C_{HR}=10\text{mM}$, 回収相 $[\text{HNO}_3]=1\text{M}$

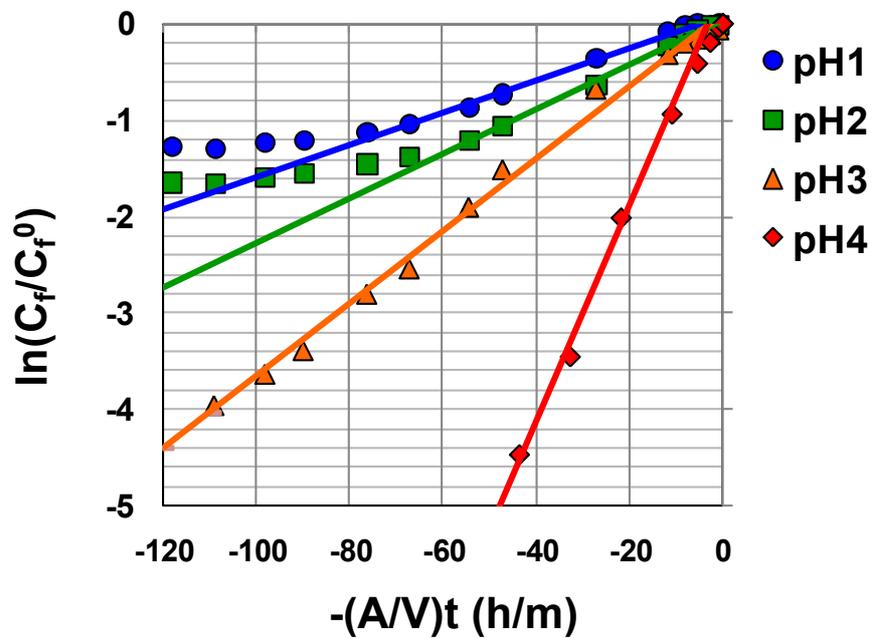


図 3-4-1 1 レアアース (Y) の液膜透過速度におよぼす供給相 pH の影響

[C₈mim][Tf₂N]液膜

供給相 C_{Mi0}=0.1mM,

液膜相 [DODGAA] =10mM, 回収相 [HNO₃]=1M

しやすいことから、金属イオンの透過に伴い回収相から供給相へのプロトンの透過が起こるため、初 pH を高く設定する必要があるが、親水的な硫酸を使うことで、これが抑制されるため液液平衡と同じ条件でほぼ 定量的な回収が可能となった。

また液膜中のキャリア濃度を変化させた場合、キャリア濃度上昇とともに膜透過速度が増大した。

式 (11) と図 3-4-1 1 から求めた膜透過係数を図 3-6 に示す。

表 3-6 膜透過係数

pH	膜透過係数 k (m/s)
1	1.67×10^{-2}
2	2.32×10^{-2}
3	3.77×10^{-2}
4	1.13×10^{-1}

3) 回収相の酸の影響とレアアースの分離回収

図 3-4-1 0 に示すように、Y, Eu は DODGAA のイオン液体膜によりその濃度勾配に逆らって、選択的に、ほぼ定量的に回収相に分離された。蛍光体 (Y, Eu, Zn) の酸浸出液には不純物金属として、レアアースに対しモル比で 2 倍以上の Zn が含まれる。本実験条件下では、Zn は DODGAA と反応しないことから、Y と Eu が定量的に抽出される条件を設定すれば、このような Zn 濃度の比率の高い溶液からの選択的回収も可能であることがわかった。

図 3-4-1 2 には、Nd、Dy および Fe 混合液からの金属の膜透過挙動を示す。この場合は、回収相が硝酸であり、供給相側 pH は 4 に設定している。供給相の Nd と Dy は徐々に減少し、同時に回収相濃度が上昇して、ほぼ定量的な液膜透過が達成された。一方、DODGAA は本実験条件下では Fe も抽出するため、液膜透過が起こる。レアアースのほぼ全量が回収される時、16% が回収された。

さらに 1M 硫酸を回収相として同様の実験を行った。図 3-4-1 3 に供給相を pH2 に調整した場合の両相の金属濃度の経時変化を示す。(DODGAA 50mM, [Csmim]) 硝酸の場合と同様の経時変化が見られ、30 時間でほぼ定量的な回収を達成することができた。ここで、回収相を硝酸と硫酸とした場合の供給相の pH

変化を調べた。図 3-4-1 4 に明らかなように、硝酸では急激な酸の透過が起こっているのに対し、硫酸では、供給相側の pH はほとんど変化しなかった。

本液膜システムでは、図 3-4-1 5 のような能動輸送が起こっており、抽出反応によるプロトンの輸送だけで、安定な液膜輸送が可能であることが明らかとなった。図 3-4-1 3 に明らかなように、1 回の操作ではレアースの高純度分離は難しいが、回収相を原料相として再び液膜分離操作をする、すなわち多段操作により、レアースの分離は可能であることがわかった。なお、図 3-1-8 のように、レアース磁石には 60%以上の多量の Fe が含まれるが、酸による浸出の段階ではレアースの選択的浸出が可能であることが報告されている。いかにスクラップからレアースを選択的に浸出するか、その効率化は現在一つのテーマとして検討されている。

このように、本抽出による液膜システムによって、分離の難しい Fe との分離を、沈殿法や特別の薬剤を使わず分離できることを示した。

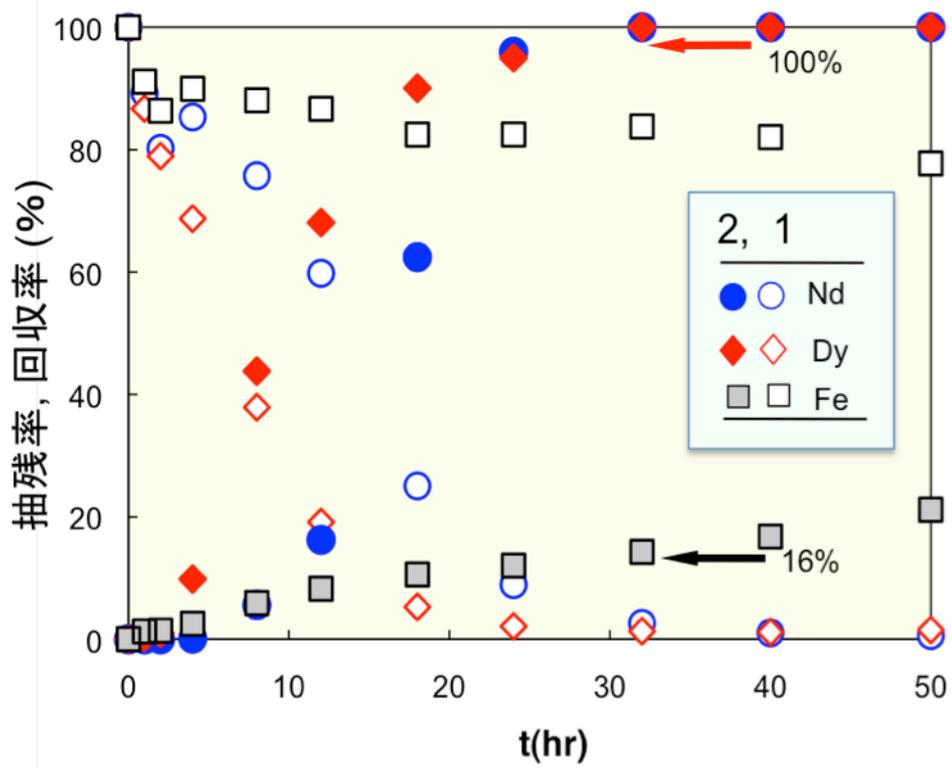


図 3-4-1-2 DODGAA をキャリアとするイオン液体膜による Nd, Dy, Fe の 液膜透過

$[C_8mim][Tf_2N]$

供給相 $C_{M_i0}=0.1mM$, $i = Dy, Nd, Fe$, $pH 4$,

液膜相 $[DODGAA]=10mM$, 回収相 $[HNO_3]=1M$

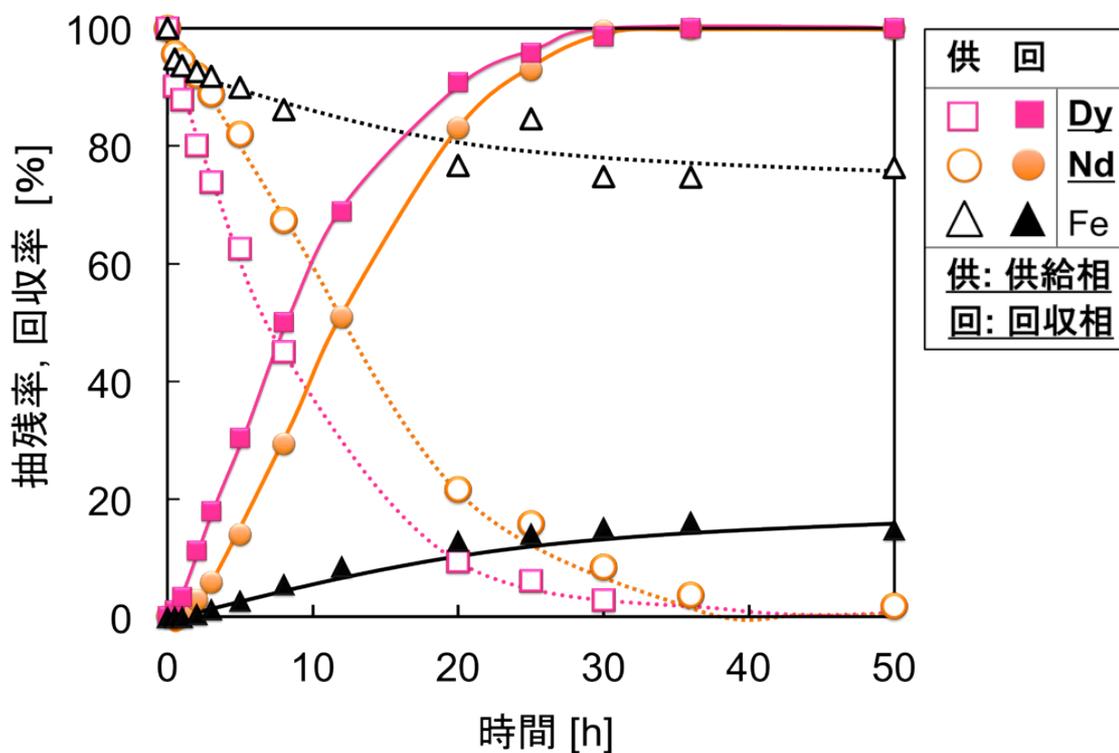
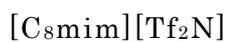


図 3-4-13 DODGAA をキャリアとするイオン液体膜による Nd, Dy, Fe の 液膜透過



供給相 $C_{M10}=0.1mM$, $i = Dy, Nd, Fe$, $pH2$,

液膜相 $[DODGAA]=50mM$, 回収相 $[H_2SO_4]=1M$

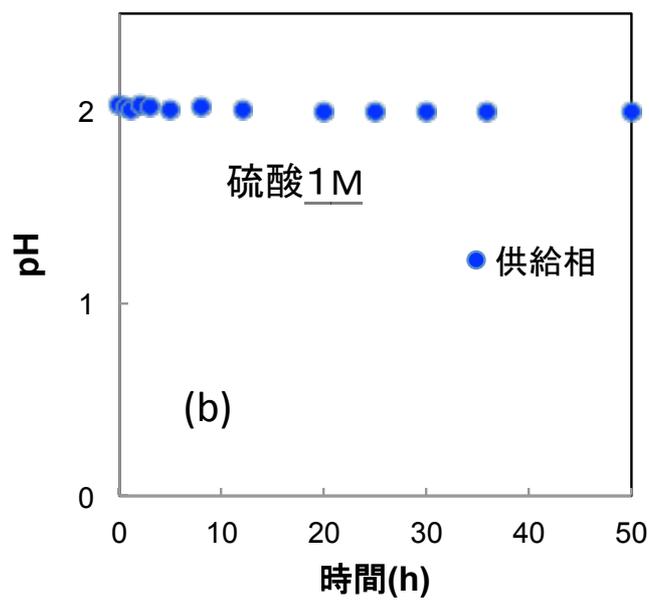
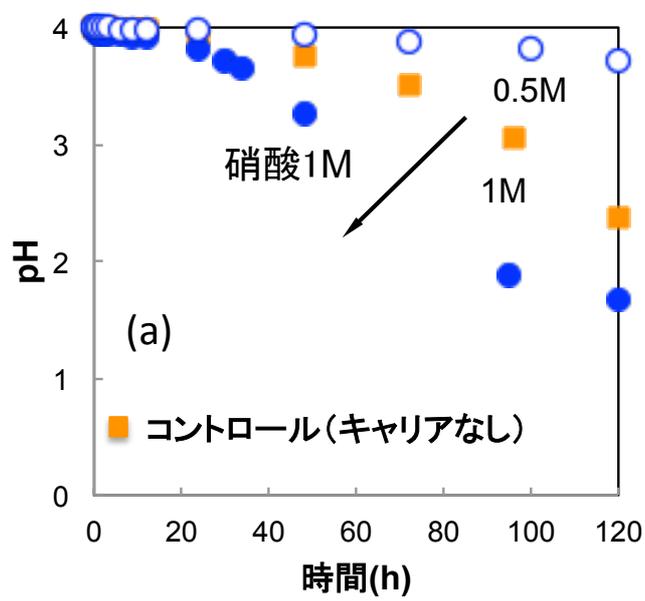
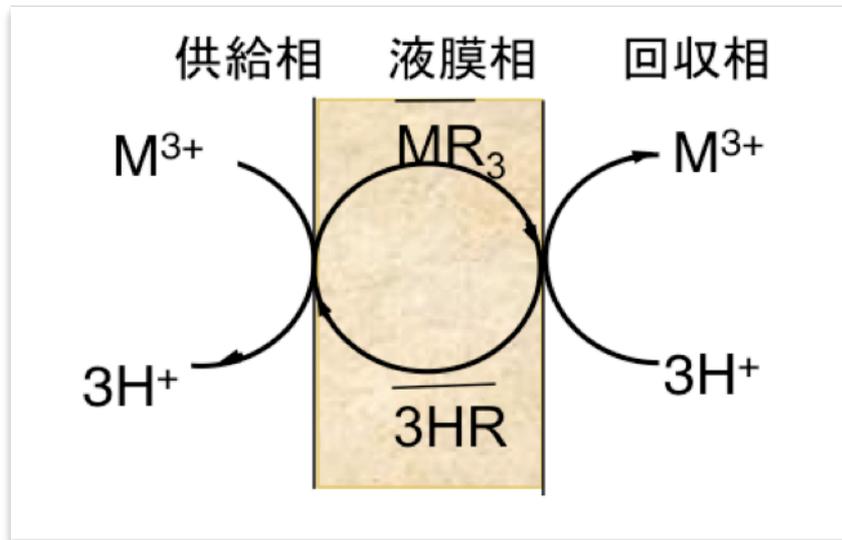


図 3-4-1 4 液膜操作に伴う供給相 pH の変化 (H⁺の浸透)

- (a) 回収相 硝酸 DODGAA(10mM)/C₈mim
- (b) 回収相 硫酸 DODGAA(50mM)/C₈mim



M:金属, HR:キャリア

図 3-4-15 DODGAA をキャリアとしたレアアースの液膜輸送の模式図

4. 結論

本研究では、レアアースに高選択な抽出剤、ジグリコールアミド酸と種々イオン液体との組み合わせで、TV および蛍光管の蛍光体ならびに Nd-Fe-B 磁石からのレアアースの分離回収を可能にするイオン液体液液抽出システムを開発した。

まず、分離条件の最適化のために、レアアースおよび不純物金属のイオン液体中での抽出挙動を検討しその抽出機構を明らかにした。その結果、不純物金属から、レアアースが選択的に抽出されることが明らかとなった。特に、従来の工業用抽出剤は、Fe との反応性がレアアースよりも高く、分離が困難であったが、ジグリコールアミド酸は Fe に対するレアアースの選択性が高く、特にイオン液体系で、その分離性能が格段に向上することが明らかとなった。

さらに、これらイオン液体抽出系を液膜相として用いることにより、金属の高効率分離法として期待される液膜システムの構築に成功した。液膜の安定な稼働には、膜との親和性や粘性といったイオン液体の物性、さらには回収相に用いる酸の種類が重要であることがわかった。最適化を行えば、膜素材や細孔径を検討することにより、種々イオン液体が膜液として利用可能になると考えられる。

分離の難しいレアアースと Fe を、抽出と同じく低 pH 条件で液膜によって分離することに成功した。一連のレアアースは本抽出システムにより、軽希土から重希土類まで酸性条件ですべての金属を抽出できることを示した。したがって、浸出液が得られれば、レアアースの分離回収が可能である。

本システムでは、浸出が難しい蛍光管蛍光体からの金属浸出を行い、原料液の調製を行った。本蛍光体は、浸出に高濃度の酸と高熱を要したため、このような高温の原料からの抽出には、熱安定性に優れ、蒸気圧のほとんどないイオン液体の利用は有益であると考えられる。

今後は、スクラップ中の金属の溶液化をいかに簡便に、抽出に導入しやすい条件で行うかが重要になると思われる。

参考文献

- 1) K. Miura M. Itoh, K. Machida, *J. Alloys Comp.* **466**, 228 (2008)
- 2) K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto , *Anal. Sci.*, **2003**, *19*, 1097-1098
- 3) M. P. Jensen, J. Neufeind, J. V. Beitz, S. Skanthakumar, L. Soderholm , *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15466-15473.
- 4) V. A. Cocalia, M. P. Jensen, J. D. Holbrey, S. K. Spear, D. C. Stepinski, R. D. Rogers , *Dalton Trans.*, **2005**, 1966-1971.
- 5) K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto , *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 4368-4372
- 6) S. Mekki, C. M. Wai, I. Billard, G. Moutiers, J. Burt, B. Yoon, J. S. Wang, C. Gaillard, A. Ouadi, P. Hesemann , *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 1760-1766.
- 7) K. Shimojo, H. Naganawa, F. Kubota, M. Goto , *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 484-485.
- 8) N. Kozonoi, Y. Ikeda , *Monatsh. Chem. Chem. Mon.*, **2007**, *138*, 1145-1151.
- 9) X. Sun, D. Wu, J. Chen, D. Li , *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **2007**, *82*, 267-272.
- 10) A. N. Turanov, V. K. Karandashev, V. E. Baulin , *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *53*, 970-975.
- 11) F. Kubota, Y. Koyanagi, K. Nakashima, K. Shimojo, N. Kamiya, M. Goto , *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, **2008**, *15*, 81-87.
- 12) N. Hirayama, H. Okamura, K. Kidani, H. Imura , *Anal. Sci.* **2008**, *24*, 697-699.
- 13) K. Shimojo, K. Kurahashi, H. Naganawa , *Dalton Trans.*, **2008**, 5083-5088.
- 14) Y. Zuo, Y. Liu, J. Chen, Q. De Li , *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*, 2349-2355.
- 15) Y. Zuo, J. Chen, D. Li , *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *63*, 684-690.
- 16) Y. Zuo, Y. Liu, J. Chen, D. - Li , *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **2009**, *84*, 949-956.
- 17) M. H. Mallah, F. Shemirani, M. G. Maragheh , *Environ. Sci. Tech.*, **2009**, *43*, 1947-1951.
- 18) X. Sun, Y. Ji, J. Chen, J. Ma , *J. Rare Earths*, **2009**, *27*, 932-936.
- 19) Y. Liu, L. Zhu, X. Sun, J. Chen, F. Luo , *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*, 7308-7313.
- 20) M. H. Mallah, F. Shemirani, M. Ghannadi Maragheh, M. R. Jamali , *J. Mol. Liq.*, **2010**, *151*, 122-124.
- 21) F. Kubota, Y. Shimobori, Y. Koyanagi, K. Shimojo, N. Kamiya, M. Goto , *Anal.*

- Sci.*, **2010**, *26*, 289-290.
- 22) I. L. Odinet, E. V. Sharova, O. I. Artyshin, K. A. Lyssenko, Y. V. Nelyubina, G. V. Myasoedova, N. P. Molochnikova, E. A. Zakharchenko , *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4170-4178.
- 23) S. J. Yoon, J. G. Lee, H. Tajima, A. Yamasaki, F. Kiyono, T. Nakazato, H. Tao , *J. Ind. Eng. Chem.*, **2010**, *16*, 350-354.
- 24) H. Okamura, N. Hirayama, K. Morita, K. Shimojo, H. Naganawa, H. Imura , *Anal. Sci.* **2010**, *26*, 607-611.
- 25) W. Wang, H. Yang, H. Cui, D. Zhang, Y. Liu, J. Chen , *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 7534-7541.
- 26) J. Olivier, F. Camerel, R. Ziessel , *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9113-9122.
- 27) F. Kubota, Y. Koyanagi, K. Nakashima, K. Shimojo, N. Kamiya, M. Goto , *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, **2008**, *15*, 81-87.
- 28) H. Naganawa, K. Shimojo, H. Mitamura, Y. Sugo, J. Noro, M. Goto, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, **14**, 151-160 (2007)

【研究成果】

発表論文、著書

1. 久保田富生子、後藤雅宏、イオン液体を用いた希土類金属の高効率リサイクルシステムの開発、ケミカルエンジニアリング、Vol.55, No.5, 345-349, 2010
2. 島田雪子、二井手哲平、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏バイオマス性素材を利用した貴金属イオンの選択的分離、化学工学論文集、第36巻、第4号、255-258, 2010
3. 久保田富生子、後藤 雅宏、液膜、分離技術シリーズ15、「液液抽出を考える」(第7章)、pp.141-167、分離技術会編、2010年
4. 後藤雅宏、廃家電品からの希土類金属のリサイクルーその現状と将来ー、希土類、Vol.57、pp.37-42、2010年
5. 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 Extraction Research and Development, Japan*, Vol. 18, 191 – 196 (2011)
7. 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. Japan*, 44(5), 307-312 (2011)
8. 後藤雅宏、久保田富生子、イオン液体を用いたレアメタルの高度分離、レアメタル・希少金属リサイクル技術の最先端、フロンティア出版、pp.56-63, 2011年
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. Japan*, Vol. 44, 679-685 (2011)

10. 久保田富生子, 後藤雅宏、イオン液体を用いたレアアースの高度分離プロセス, ケミカルエンジニアリング, 第56巻第4号, pp.52-57, 2011年
11. 下条晃司郎, 後藤雅宏, イオン認識を利用したイオン液体抽出システム, *J. Ion Exchange*, Vol. 22, No.2, pp.65-72, 2011年
12. F.Kubota, Y. Baba, M. Goto, Application of Ionic Liquids for the Separation of Rare Earth Metals, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, Vol. 119, 17-28 (2012)
13. F.Yang, Y. Baba, Y. F.Kubota, N. Kamiya, M. Goto, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, Vol. 119, 69-76 (2012)
14. 後藤雅宏、久保田富生子、イオン液体を用いる液膜分離法によるレアメタルのリサイクル、「リサイクル・廃棄物事典」第5編近未来技術の開発と可能性、産業調査会 (2012)

口頭発表

1. 後藤雅宏, イオン液体を用いたレアメタルのリサイクル技術-その課題 と展望-, NTS セミナー「希少金属 (レアメタル) の回収・リサイクルの最新動向」2010年4月、東京
2. 下条晃司郎、久保田富生子、後藤雅宏、長縄弘親、希土類元素抽出における簡便かつ高機能性抽出剤 DODGAA の開発、第27回希土類討論会 2010年5月、北九州国際会議場
3. 馬場雄三、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏、レアメタルの高効率回収をめざしたイオン液体による新規分離膜の開発、第21回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会、2010年7月、熊本
4. 馬場雄三、下堀陽佑、久保田富生子、下条晃司郎、神谷典穂、後藤雅宏、イオ

- ン液体を用いた希土類金属の液膜透過、第3回化学工学3支部合同徳島大会、2010年10月、徳島大学
5. 馬場雄三、下堀陽佑、久保田富生子、下条晃司郎、神谷典穂、後藤雅宏、イオン液体による希土類金属の高度分離、第29回溶媒抽出討論会、2010年11月、広島大学
 6. 後藤雅宏、廃家電品からの希土類元素のリサイクル-その現状と課題-日本希土類学会第28回講演会、2010年11月、東京
 7. Y. Baba, Y. Shimobori, F. Kubota, N. Kamiya, M.Goto, Development of novel liquid membrane based on ionic liquids for highly recovery of rare earth metals, The 23rd International Symposium on Chemical Engineering, 2010年12月、福岡
 8. 馬場雄三、下堀陽佑、久保田富生子、下条晃司郎、神谷典穂、後藤雅宏、イオン液体を用いた希土類金属の分離回収、第1回イオン液体討論会、2011年1月、鳥取大学
 9. 馬場雄三、下堀陽佑、久保田富生子、下条晃司郎、神谷典穂、後藤雅宏、イオン液体を用いた希土類金属の抽出分離とその応用、化学工学会第76年会、2011年3月、東京農工大
 10. 久保田富生子、馬場雄三、神谷典穂、後藤雅宏、イオン液体による分離システムの希土類リサイクルへの応用、第28回希土類討論会、2011年5月、タワーホール船堀
 11. 馬場雄三、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏、イオン液体を用いたレアアース膜分離プロセスの構築、第22回九州地区若手ケミカルエンジニアリング討論会、2011年7月、鹿児島
 12. 馬場雄三、久保田富生子、木村ちえ、神谷典穂、後藤雅宏、イオン液体を用いた液膜システムによるレアアースの分離回収、膜シンポジウム2011、2011年

11月、沖縄

13. 馬場雄三、久保田富生子、下条晃司郎、神谷典穂、後藤雅宏、イオン液体抽出系におけるジグリコールアミド酸型抽出剤を用いた希土類金属の選択的抽出分離挙動、第30回溶媒抽出討論会、2011年11月、宮崎
14. 後藤雅宏、久保田富生子、馬場雄三、希土類金属イオンの抽出媒体としてのイオン液体—その現状と将来— 第30回溶媒抽出討論会、2011年11月
15. 馬場雄三、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏、希土類金属の高効率回収をめざしたイオン液体含浸液膜の開発、第2回イオン液体討論会、2011年12月、キャンパスプラザ京都
16. 馬場雄三、久保田富生子、神谷典穂、後藤雅宏、レアアース資源のリサイクルを目指したイオン液体液膜による金属分離回収系の構築、日本海水学会若手会第3回学生研究発表会、2012年3月、徳島大学
17. 馬場雄三、久保田富生子、下条晃司郎、神谷典穂、後藤雅宏、イオン液体抽出系における鉄からの希土類金属の選択的抽出分離、化学工学会第77年会、2012年3月、工学院大学