

レアメタル2

レアメタル問題の動向とレアメタルタスクフォースの取り組み

レアメタル問題の構造

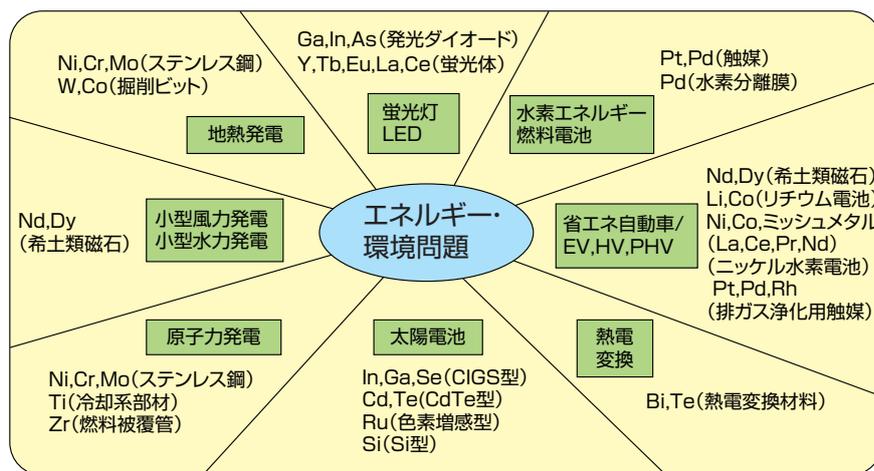
エネルギー資源の有限性がもたらす深刻な危機は広く認識されていますが、多様な代替エネルギー源が想定されるエネルギーよりも代替が困難で、偏在性も著しいレアメタルの供給不安も非常に深刻です。わが国の製造業はレアメタルに強く依存していますが、残念ながら日本国内（特に陸上）ではレアメタルはほとんど産出されません。レアメタルが大きな問題になっている理由を以下に述べます。

・需要について

- ① 巨大な人口をもつ中国やインドなどの急速な経済発展が、レアメタルの需要を拡大させていること。
- ② IT革命、グローバルな最適生産システム（モジュール化+低い労働賃金）およびボーダーレスに移動可能な膨大な資本が、世界中で生産力の急拡大（=資源消費急増）を可能にしたこと。
- ③ エネルギー・環境問題への政策的対応のために、レアメタルを必要とする膨大な新製品群が必要とされていること。（グリーンレアメタル）

・供給について

- ④ 中国や資源メジャーが世界中でレアメタルなどの資源の寡占化を進めていること。
- ⑤ 資源ナショナリズムや環境保護のため新鉱床開発に長い期間と多額の費用が必要になったこと。
- ⑥ 高品位鉱の枯渇傾向に伴って利用が必要となる低品位鉱の採掘や選鉱には大きなエネルギーが必要で、近い将来



エネルギー・環境問題とレアメタル

のエネルギー価格の上昇を考慮すると既存技術では低品位鉱の利用には限界があること。

・投機について

- ⑦ 膨大な投機資金が株式や土地に代わる投資先を探しており、資源は有望な投資対象の候補になっていること。

これらの結果、レアメタルの需要は持続的に増加し、また短期間で急増する可能性が高くなる一方、供給の急増は困難になっています。

金融危機以降の情勢

2008年秋の金融危機に端を発した不況によって、世界的に資源需要が減少し、多くのレアメタルの価格も下落しましたが、上述の要因は全く変化せず、寡占化が著しい一部のレアメタルでは価格下落も起きませんでした。景気回復とともに、または回復を先取りして、

レアメタル需給の逼迫と価格上昇が起る危険性が高いと考えられます。たった1種類のレアメタルの供給が制限されることで、それを使う製品の生産も必然的に制約され、国際競争の激しい産業においては、産業自体が大きな打撃を受けることも危惧されます。

レアメタルタスクフォースの取り組み

産総研レアメタルタスクフォースでは、資源探査、使用量削減技術、代替材料技術、リサイクル技術といったマテリアルフロー全体についての、産総研の多様な研究ポテンシャルと蓄積した技術情報を生かし、緊急性と影響の大きい技術要素を選択して対策技術の開発に取り組み、わが国の経済安全保障に技術開発で貢献することを目指しています。

サステナブルマテリアル研究部門長
なかむら まもる
中村 守

レアメタル資源探査への取り組み

レアメタル資源探査の背景

金属資源には、鉄、銅、アルミニウムのように産業の基幹材料として大量に消費されるものと、消費量はごく少量ながらハイテク産業に必須なレアメタルと呼ばれる希少金属があります。中でも希土類元素は、ハイブリッド車や家電製品に組み込まれたモーター用磁石に必須な金属で、使用量が年々増大しており、その安定供給は、わが国の産業活動の発展にきわめて重要です。しかし希土類元素は、現状では生産の9割以上が中国に集中しているため、同国の政治・経済・鉱業事情の変化による影響を受けやすく、将来の安定供給が懸念されています。そこで、地圏資源環境研究部門 鉱物資源研究グループでは、希土類元素の輸入先の多角化を進めるために、中国以外での海外資源探査に取り組んでいます。同研究グループの希土類資源探査に関する詳細は、本誌2008年5月号^[1]および本号の4～5ページの記事にて紹介されていますので、ここではその取り組みのコンセプトを記します。

資源ポテンシャル評価とは

鉱物資源研究グループの資源探査は、未開発の鉱床における資源ポテンシャル評価を目的としています。資源ポテンシャルとは、目的の元素の埋蔵鉱量・品位などに基づく鉱床の開発可能性のことです。鉱山開発のリスクを



カナダ北部トアレイク鉱床における現地調査
北極圏にあるため昼間でも影が長く伸びる。



トアレイク鉱床の鉱石
赤茶色の鉱物（ゼノタイム）に、希土類元素が多く含まれる。

軽減し確実な生産につなげるには、質の高い資源ポテンシャル評価が求められます。一般に埋蔵鉱量は、地表踏査、ボーリング調査、化学分析などに基づく鉱床の立体的構造や品位分布の情報によって計算されます。しかし希土類鉱床の場合、それに加えて、希土類元素の存在形態の把握が不可欠です。例えば、希土類元素が炭酸塩鉱物に含まれていれば酸処理によって容易に抽出できますが、ジルコンなど難溶性鉱物に含まれている場合は、通常の採算ベースでは抽出が困難です。抽出が難しい部分は、埋蔵鉱量の計算から除かなければなりません。何という鉱物にどの希土類元素が何ppm含まれるかという鉱物学的情報が加わって、はじめて希土類鉱床の正確な資源ポテンシャル評価ができるようになります。

今後の展開

鉱物資源研究グループによる海外資源探査は、民間企業および独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構と共同で実施しております。現在、いくつかの有望な希土類鉱床を絞り込んでいく段階で、2014年頃までに新たな鉱山を立ち上げることを目標に調査研究を推進しています。

地圏資源環境研究部門
たかぎ ていし
高木 哲一

参考文献

[1] 渡辺 寧：産総研TODAY, 8 (5), 18-19 (2008).

希土類鉱床のタイプとその特徴

希土類資源の現状

ランタノイド（ランタンからルテチウム）にイットリウムとスカンジウムを含めた17元素が希土類元素とされており（図1）¹⁾、近年、自動車用触媒や希土類磁石への添加材としての需要が増えています。今後、ハイブリッド車の一層の普及によりその需要はさらに増加すると予測されます。しかし一方で、希土類鉱石の96%以上が中国から供給されているのが現状です²⁾。特に重希土類は軽希土類に比べて地殻存在度が低い上に、重希土類資源を供給する鉱床タイプは限られています。したがって、希土類資源（特に重希土類資源）の安定供給のために新たな鉱床の開発が不可欠です³⁾。現在、私たちは世界中の希土類鉱床について資源ポテンシャル評価を行っています。

希土類資源を供給する鉱床タイプ

希土類資源を供給する鉱床⁴⁾は火成岩やそれに伴う熱水活動によって形成された火成鉱床と、岩石の風化によって形成された風化鉱床に大別できます（図2）。火成鉱床にはカーボナタイト鉱床、アルカリ岩関連鉱床、熱水性鉄鉱床などがあります。カーボナタイトは炭酸塩鉱物を主成分とする

火成岩であり、希土類資源の重要な供給源です。中国のマオニューピン鉱床、米国のマウンテンパス鉱床が代表的な鉱床です。アルカリ岩はしばしばカーボナタイトと共に産出し、重希土類に富む鉱床を形成することがあります。代表的な鉱床はカナダのトアレイク鉱床です。熱水性鉄鉱床はさまざまな特徴を持っていますが、世界最大の希土類鉱床である中国のバイユニオボ鉱床が有名です。

風化鉱床には、ラテライト鉱床、イオン吸着型鉱床、漂砂鉱床があります。ここでいうラテライトはカーボナタイトの風化により炭酸塩鉱物が分解し、相対的に希土類に富むようになった赤色土壌を指します。風化作用により希土類が濃縮しているのが特徴です。代表的な鉱床として豪州のマウントウェルド鉱床が挙げられます。イオン吸着型鉱床は中国南部にのみ存在する鉱床であり、重希土類の大半がこの地域から供給されています。花崗岩の風化によって形成された土壌中において、希土類が粘土鉱物表面に吸着して存在しているのが特徴です。代表的な鉱床としてロンナンやシュンウー鉱床が挙げられます。漂砂鉱床は岩石の風化・浸食によって重鉱物が濃縮して海浜地域

などに堆積したものです。チタン鉄鉱などに富む一方で、希土類鉱物であるモナザイトも含むことが多いです。インド南部のケララ州や南アフリカ共和国のリチャードベイが代表的な漂砂鉱床地域です。

希土類を含む鉱物

希土類を含む鉱石鉱物（資源となる鉱物）は炭酸塩、リン酸塩、酸化物、イオン交換性粘土です。炭酸塩鉱物として代表的な希土類鉱物はバストネサイト $[\text{REE}(\text{CO}_3)\text{F}]$ ；REEは希土類元素]であり、カーボナタイト鉱床に含まれています。リン酸塩鉱物として代表的なのはモナザイト $[(\text{REE,Th})\text{PO}_4]$ であり、多くの火成鉱床と漂砂鉱床に普遍的に含まれています。酸化物にはアルカリ岩に含まれるロパライト $[(\text{REE,Na,Ca})_2(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_6]$ などがあります。イオン交換性粘土はカオリナイト $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ などであり、希土類は鉱物の表面に電気的に吸着しているため、鉱物自体を分解せずに弱酸を用いたイオン交換によって希土類を回収することができます。珪酸塩鉱物にも希土類を含むものが多数ありますが、これらは一般に結晶構造が強固で分解するコストが高いため、現在のと

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|----------|-----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 原子番号 | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm* | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu |
| 地殻存在度 (ppm) | 16 | 33 | 3.9 | 16 | - | 3.5 | 1.1 | 3.3 | 0.60 | 3.7 | 0.78 | 2.2 | 0.32 | 2.2 | 0.30 |
| | 軽希土類元素 | | | | | | | 重希土類元素 | | | | | | | |
| | 39 Y† | 21 Sc‡ | | | | | | | | | | | | | |
| | 20 | 30 | | | | | | | | | | | | | |

* Pmは自然界に存在しないため希土類資源には含まれない
† Yは重希土類と化学的挙動が類似し、一般に希土類元素に含まれる
‡ Scは他の希土類と化学的挙動が異なるため鉱床タイプも異なる

図1 希土類元素の種類と地殻存在度

| | 鉱床タイプ | 代表的な鉱床(国名) | | 主な希土類資源 |
|------|----------------------|------------------------------|--|--------------|
| 火成鉱床 | カーボナタイト鉱床 | マオニューピン(中) マウンテンパス(米) 休山中 |  | 軽希土類 |
| | アルカリ岩関連鉱床 | ロボゼロ(露) トアレイク(加) 未開発 |  | 軽希土類 重希土類 |
| | 熱水性鉄鉱床 | バイユンオボ(中) |  | 軽希土類 |
| 風化鉱床 | カーボナタイト起源 ラテライト鉱床 | マウントウェルド(豪) 未開発 | | 軽希土類 |
| | イオン吸着型鉱床 | ロンナン、シュンウー(中) |  | 軽希土類 重希土類 |
| | 漂砂鉱床 | ケララ(印) リチャードベイ(南ア) 未開発 | | 軽希土類 |

図2 希土類資源を供給する鉱床タイプとその特徴
写真は希土類鉱石および鉱床を示している



図3 ラオスの花崗岩風化殻の露頭
局所的であるがイオン吸着型の希土類鉱化作用が確認される

ころ資源として用いられることはまれです。

希土類資源を取り巻く課題

ベースメタルや貴金属鉱床に比べると希土類鉱床についての系統的な研究は世界的にも少なく、今後も継続的に研究を行う必要があるでしょう。希土類鉱床の研究における課題として、重希土類鉱床の特定および希土類鉱物の特定の2つが挙げられます。1つ目の課題は、軽希土類に比べて存在量が少ない重希土類資源を供給できる鉱床を特定・発見することです。例えば、重希

土類資源の供給源であるイオン吸着型鉱床は中国にのみ存在が確認されていますが、同様の鉱化作用は局所的ながら他国でも確認され始めています^[6](図3)。このほかにもアルカリ岩や漂砂鉱床などといった重希土類に富む可能性がある鉱床の研究が必要です。2つ目の課題は希土類鉱物やその存在形態を明らかにし、その中の希土類を定量的に評価することです。希土類はさまざまな鉱物に含まれていますが、珪酸塩鉱物の多くは資源としての利用が困難です。また、希土類を含む鉱物がほかの鉱物の粒間や割れ目の中に存在す

ることもわかっています^[6]。そのため、希土類が選鉱や精錬に適した鉱物中に存在し、資源として経済的に取り出すことができるかどうかを評価する必要があります。以上の課題を解決できれば、より多くの希土類鉱床の開発につながるでしょう。

地圏資源環境研究部門
さねまつ けんぞう
実松 健造

参考文献

- [1] S. R. Taylor and S.M. McLennan: *Continental Crust: its Composition and Evolution*, 57-72, Blackwell, UK (1985).
- [2] U. S. Geological Survey: *Mineral Commodity Summaries*, 130-131 (2009).
- [3] 渡辺 寧: 金属, 78(8), 748-753 (2008).
- [4] 石原 舜三, 村上 浩康: 地質ニュース, 624(8), 10-29 (2006).
- [5] K. Sanematsu et al.: *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 61(11/12), in press (2009).
- [6] S. Ishihara et al.: *Resource Geology*, 58(4), 355-372 (2008).

コアシェル構造を用いた白金使用量削減の試み

燃料電池における白金使用量削減の必要性

クリーンなエネルギー源として近年注目を集めている燃料電池は、使われる電解質の材料によっていくつかの種類に分類されます。その中で、プロトン導電性の高分子膜を電解質に用いる「固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell：PEFC）」は、100℃以下という低い温度でも動作するのが最大の特徴で、モバイル電子機器の電源や、自動車の動力源としての用途などが主なターゲットとされています。

しかし、低温で使用されるがゆえの問題点もあります。一般に化学反応は温度が下がるほど反応速度が急速に落ちるので、十分な反応速度を維持するには、活性の高い触媒が必要になります。PEFCでは、負極で水素の酸化反応が、正極で酸素の還元反応が起こりますが、現行の技術ではどちらの電極でも白金を電極触媒に用いなければ十分な発電性能を得られません。

よく知られているように、白金は希少性の高い元素の1つで、全世界での年間生産量約230 tに対し、埋蔵量は白金族元素全体で63,000 tと推定されています^[1]。このままのペースなら200年近くはもつと予想されますが、PEFCの本格的普及が進めば白金使用量は10倍以上になるといわれ、20年足らずで枯渇してしまう計算になります。白金族資源の約80%が南アフリカ共和国に偏在^[1]している事実なども考え合わせると、白金の供給不安はたいへん深刻なレベルにあるといえます。

触媒のコアシェル化技術

こうした事情から、現在、世界中でPEFCにおける白金使用量の大幅な削減を目指すさまざまな取り組みがなされています。サステナブルマテリアル研究部門 物質変換材料研究グループでは、電極触媒として実績のある白金を活かしながら効果的にその使用量を削減する方法の1つである「コアシェル化技術」に注目し、その有効性についての検証を進めています。触媒におけるコアシェル化技術とは、触媒粒子の表面（殻：シェル）にだけ活性の高い材料（白金）を残し、触媒作用に直接寄与し

ない粒子内部（核：コア）を異種材料で置き換えてしまうというものです。

一般に触媒材料の利用率を高めるには、比表面積を増やすことが効果的なので、微粒子型の触媒材料では粒径を細かくすることが常套手段です。ところがPEFCでは、微細化を進めても期待どおりの効果が得られません。その理由は、触媒粒子を保持する担体材料にあります。PEFCの触媒担体には、十分な導電性が必要であることから、カーボンブラックと呼ばれる炭素の超微粒子が用いられますが、この炭素粒子には多数のナノ細孔があり、触媒粒

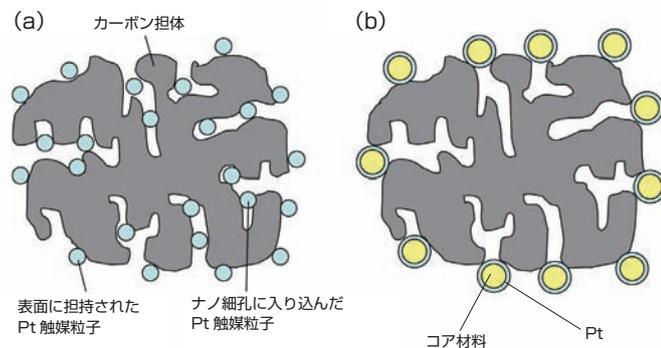


図1 コーボンブラックへの白金触媒の担持

(a) 粒径が小さすぎるとナノ細孔へ触媒粒子が入り込み、反応に寄与できなくなる。
(b) コアシェル化により一定の粒径を確保しながら、効果的に白金の利用率を高めることができる。

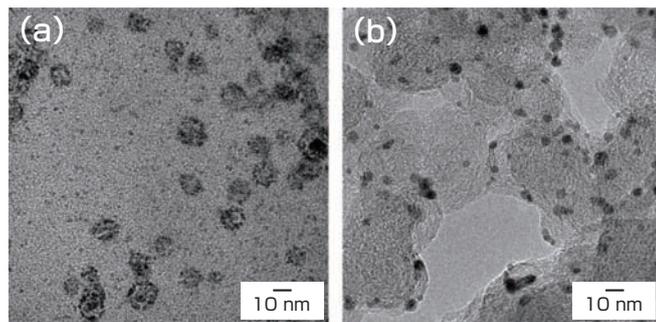


図2 (a) 銀コア-白金シェルナノ粒子触媒のTEM像

(b) コーボンブラックに担持した金コア-白金シェルナノ粒子触媒のTEM像

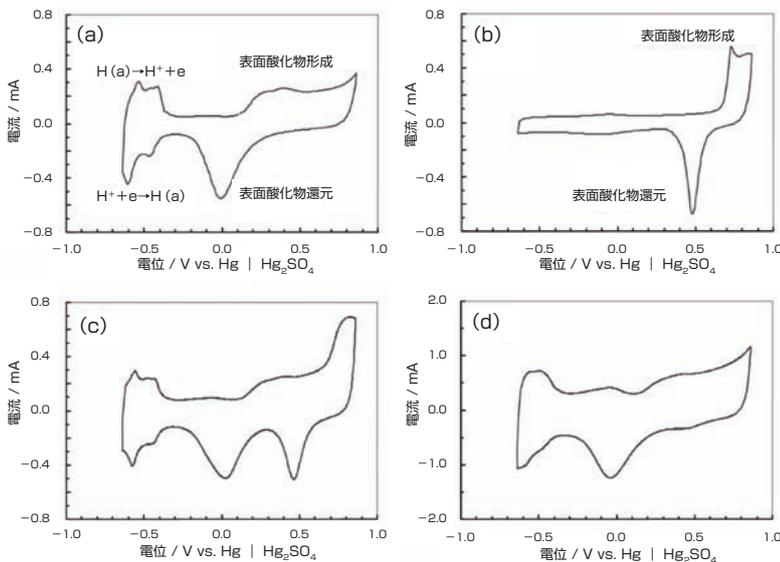


図3 (a) 白金ナノ粒子
(b) 金ナノ粒子
(c) 白金ナノ粒子と金ナノ粒子の混合物
(d) 金コア-白金シェルナノ粒子
のサイクリックボルタモグラム

子が小さすぎるとこの細孔に入り込んで反応に寄与できなくなってしまいます(図1 (a))。これを避けて、一定以上の粒径を確保しながら利用率を高める方策の1つがコアシェル化です(図1 (b))。コア材料としては、白金よりも供給リスクの小さく安価な材料を用います。

コアシェル触媒の作製と評価

図2 (a)は液相還元法という方法を用いて作製した、銀コア-白金シェルナノ粒子触媒の透過電子顕微鏡(TEM)像です。粒径10 nm前後の粒子が多数観察されていますが、内部の比較的明るい色の部分が銀、表層の濃い色の部分が白金です。一方、図2 (b)はカーボンブラックに担持した金コア-白金シェルナノ粒子触媒のTEM像です。こちらは粒

径が2~4 nmと、市販の白金触媒と同程度のサイズのものが中心です。金と白金では原子番号が近いので、TEM像から直接コアシェル構造を確認することは困難ですが、以下のように電気化学的な評価により確かめられます。図3 (a)~(d)はそれぞれ、カーボンブラックに担持した(a)白金ナノ粒子、(b)金ナノ粒子、(c)白金ナノ粒子と金ナノ粒子の混合物、(d)金コア-白金シェルナノ粒子の、サイクリックボルタメトリーの測定結果です。この評価法により得られるグラフ(サイクリックボルタモグラム)は、各々の材料の表面の電気化学特性に応じて固有の波形を示しますが、(d)のコアシェル触媒では、白金とほぼ同量の金を含んでいるにもかかわらず、ほとんど白金の特徴(a)しか示していません。このことから、表

面がほぼ白金で覆われたコアシェル構造となっていることがわかります。

コアシェル触媒の性能を左右する因子としては、全体の粒径、コア材料、コア/シェル比、担持量、作製プロセスなどさまざまなものが考えられますが、当グループでは、これらを系統的に変えて性能を評価し、特に白金使用量削減という観点からこのアプローチの可能性と限界について調べています。

サステナブルマテリアル研究部門
たいゆたか
多井 豊
やまぐち わたる
山口 渡

参考文献

[1] U.S. Geological Survey: *Mineral Commodity Summaries 2008*, 126-127 (2008).

ビスマス・テルル代替熱電変換材料の開発

膨大な廃熱エネルギー

わが国では、年間数億kl（原油換算）にもおよぶ大量の一次エネルギーが消費されています。しかし、電力などの二次エネルギーへ変換される過程で、その6割以上は利用されることなく廃熱として大気中に放出されています。エネルギー資源の将来的な供給不安や、顕在化しつつある環境問題などの社会的背景を受けて、この膨大な廃熱エネルギーの有効利用が望まれています。

しかし、廃熱は発電所や工場、自動車などから個々に排出されるため、広範囲に点在しており、その大部分は200℃以下と温度が低いことから、タービンなどを用いたこれまでのエネルギー変換技術では利用が難しいという問題があります。このように小規模に分散している低温廃熱を有効利用する方法として、変換効率がエネルギーの規模に依存せず、いかなる温度の熱エネルギーからも発電が可能な「熱電発電」が期待されています。

熱電発電とレアメタル資源問題

熱電発電は熱電材料に温度差を与えることによって電力を得る発電方法であり、原理的には図1に示すようなp型とn型の熱電材料を直列に接続した電気回路から構成されます。つまり、廃熱を利用して熱電材料の片側を温めることで電力を得ることができ、エネルギーの回収・再利用が可能となります。このような熱電発電効果が高い材料として、200℃以下の温度域ではビスマス(Bi)とテルル(Te)を用いた金属間化合物が挙げられます。これまでにBi-Te系熱電材料に関して活発な研究が行われ、数%程度の変換効率を有するデバイスが既に開発されています。

しかし、BiやTeはレアメタルであり、特にTeは白金よりも推定資源埋蔵量が少なく、またBiも著しく偏在しており、広く分散している膨大な廃熱を利用するために大量に必要となる熱電発電デバイスの成分元素としては、資源供給に問題があります。また、Bi-Te系化合物は酸化などの化学的耐久性が

低いことや、材料の機械的な強度が弱いことなどが利用環境を制限しています。そこで、産総研では低温廃熱の有効利用を促進するため、BiやTeを代替する、資源的な制約の少ない鉄系熱電材料について実用化に向けた研究開発を行っています。

鉄系熱電材料の研究開発

ホイスラー型結晶構造の Fe_2VAI 系合金は、元素の部分置換などで価電子濃度を制御することによって、室温付近においてBi-Te系熱電材料に匹敵する高い発電性能が得られます。また融点が1500℃程度と高く、耐酸化性にも優れることから、安定性に優れた材料です。しかし、 Fe_2VAI 系合金は熱伝導率が高く、エネルギー変換効率が低いことや、材料に大きな温度差をつけにくいことなどから、そのままでは実用化には適していません。

そこで、産総研では図2に示すような粉末冶金技術を用いた微細組織化により、材料特性の改善に取り組みました。

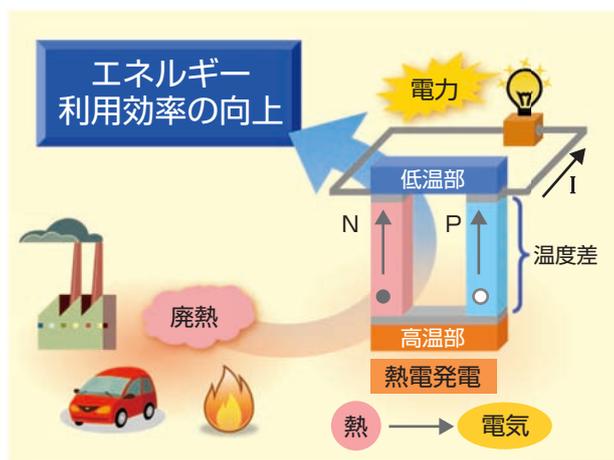


図1 熱電発電の原理図と廃熱利用のイメージ

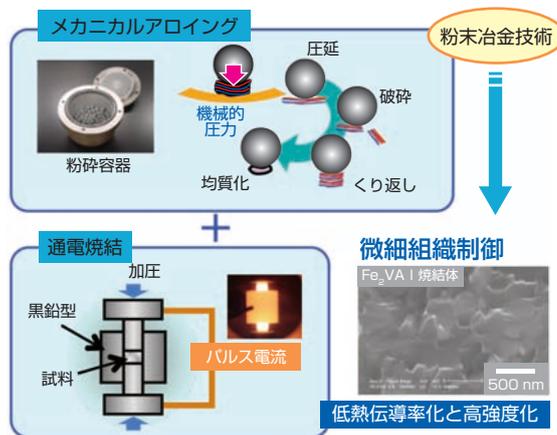


図2 粉末冶金技術と Fe_2VAI 焼結体の微細組織

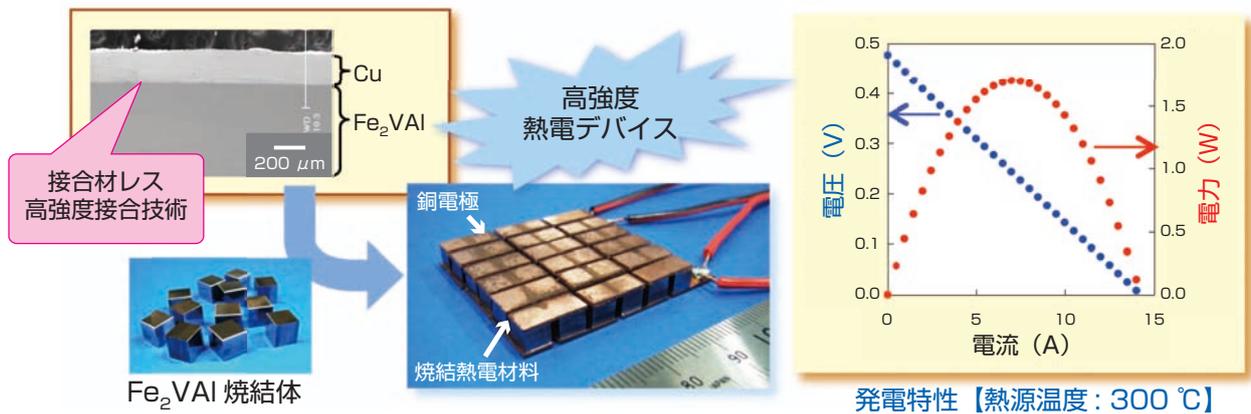


図3 電極の直接接合技術により開発した熱電デバイスとその発電特性

まず、メカニカルアロイング法を用いた合金粉末の合成では、機械的な粉碎と混合が安定的に繰り返される条件を見出したことにより、粉末の内部組織をナノメートルレベルにまで微細化することに成功しました。次に、この合金粉末のバルク化に通電焼結法を用いることにより、短時間の焼結で粒成長を抑制し、ナノメートルオーダーの結晶粒から構成される焼結体を得ることができました。このように組織を微細化した焼結体では、粒界での熱の伝わりの散乱効果により、熱伝導率を低減することができました。また、組織の微細化は材料の機械的強度を大幅に改善し、材料の耐久性を向上させました。

実用化に向けたデバイス開発

熱電材料の実用化にはデバイス化技術の開発が必要ですが、その中でも電

極接合は最も重要な研究課題です。これまでの熱電デバイスでは、ハンダなどの接合材を用いた電極接合が行われていますが、接合材は一般的に低融点であり機械的強度も低いことから、Fe₂VAl系合金の特徴である高い機械的強度を損なってしまいます。そこで、Fe₂VAl焼結体と銅電極との直接接合技術を開発し、高強度の電極接合に成功しました(図3)。この熱電デバイスを300℃の熱源に適用した場合には、最大で1.7W程度の電力が得られることを確認しています。また接合界面での電気抵抗は僅かであり、電極接合部における電力ロスのない良好な接合ができました。

この開発によって得られた熱電デバイスは、これまでに比べて高い機械的強度を有することが特徴であり、自動車の内燃機関など振動や熱サイクルの

激しい過酷な環境下でも安定した発電が期待できます。また、熱電デバイスを実用化する上で補強材などの余分な部材を減らせることから、構造の簡素化や自由度の高いデバイス設計が可能です。さらに、これまでの熱電材料に比べて安価で安定的に供給できる元素で構成されていることから、経済性や量産性にも優れ、熱電変換技術の普及に向けて大きく貢献するものと期待されます。産総研では熱電材料のさらなる高性能化を図るとともに、さまざまな廃熱への応用を検討し、熱電応用の開拓に注力していきます。

サステナブルマテリアル研究部門
みかみ まさし
三上 祐史

参考文献

- ・ 梶川 武信 監修：熱電変換技術ハンドブック, 株式会社エヌ・ティー・エス (2008).
- ・ 三上 祐史：Materials Integration, 21(11), 29-35(2008).

高効率な白金族金属抽出剤の開発

溶媒抽出による分離精製

近年白金族金属は、電気・電子材料や触媒など工業材料としての利用が増加していることから、白金族金属を含有した廃製品などからの金属リサイクルが必要不可欠となっています。白金族金属リサイクルにおける金属の分離精製工程では、一般に溶媒抽出を中心とした手法が用いられています。溶媒抽出法（液-液抽出）は、有機相、水相といった互いに混ざらない二相における物質の分配を利用した分離技術です。通常、有機相として特定の金属に対し高い親和性をもつ有機化合物（抽出剤）を有機溶剤（希釈剤）で薄めたものを用います。したがって、溶媒抽出法の成否はいかに優れた抽出剤を選択するかにかかっています。また、工業用抽出剤では、目的金属に対する抽出能力、選択性といった基本的性能のほかに、抽出速度、耐久性などについても考慮する必要があります。

現在は鉱山会社によって開発された溶媒抽出法を中心とした貴金属の分離精製工程が、廃製品からの金属リサイクルにも導入されることが多く、特にINCO社のプロセス（図1）^{[1][2]}をベースにしたものが広く採用されています。そのプロセスでは、はじめに塩素ガス(Cl₂) + 塩酸溶液(HCl)による浸出によって塩化銀(AgCl)を沈殿分離し、次にルテニ

ウム(Ru)およびオスmium(Os)は蒸留により、また金(Au)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)およびイリジウム(Ir)は溶媒抽出によって分離し、最後に抽出残液からロジウム(Rh)が回収されます。ここで使用されている抽出剤は、金属の選択的分離に関しては優れていますが、抽出速度や耐久性などにおいて問題があるものが多く、また、白金族金属のうち最も高価なロジウムが長期間滞留していることは経済性の面でマイナスになっています。そこで私たちは、白金族金属に対する新しい抽出剤の開発を進め、これまでにパラジウムとロジウムに対して有効な抽出特性を示す化合物を見いだしています。

耐酸化性抽出剤でパラジウムを迅速分離

現在、工業的にパラジウム分離に使用されている最も有名な抽出剤の1つにジ-n-ヘキシルスルフィド(DHS)があります。DHSはパラジウム/白金の相互分離には優れていますが、パラジウムの抽出速度がかなり小さいため、抽出に非常に時間がかかります。さらに長時間使用するとパラジウムに対する抽出能力が低下するという問題もあります。したがって、新規パラジウム抽出剤には、高抽出速度と優れた耐久性が求められます。私たちは、パラジウムと親和性の高いスルフィドにN-二置換アミドを2個導入したチオジグリコールアミド(TDGA)がパラジウ

ムの抽出分離に非常に優れていることを見いだしました^{[3][4]}。TDGAは合成も容易で、多種類の有機溶剤に可溶です。図2に見られるように、パラジウムの抽出速度はDHSに比べて極めて大きく、かつ白金との相互分離も可能です。また、強酸(0.75 mol/L硝酸+225 mol/L塩酸混合溶液)との接触による抽出率の減少を調べると、DHSでは接触時間の増加に伴い著しく減少するのに対し、TDGAでは比較的变化が少ないことがわかりました。強酸接触後試料の赤外吸収スペクトル測定より、DHSではスルフィドのスルフォキシドへの酸化が確認されましたが、TDGAにおいてはスルフォキシドの吸収は見られず、TDGAが高耐酸化性であることが明らかになりました。さらに、TDGAは逆抽出、金属抽出容量についても、DHSと同様の性能を示します。このように、TDGAは基礎的分離性能に加え、応用面で必要な条件も備えていることから、現在、実用化へ向けた研究を進めています。

新しいロジウム抽出剤の開発

前述のように白金族金属の分離精製工程において、ロジウムはほかの金属が分離された後の抽出残液から回収されています。その理由として、塩素系酸溶液中のロジウムに対し有用な抽出剤がこれまでなかったことが挙げられます。ロジウムは比較的高濃度の塩酸溶液においてアニオン錯体として存在しますが、この錯体がきわめて抽出不活性です。一般に、金属アニオン錯体の分離に対してはイオン対抽出の適用が検討されますが、ロジウムに関してはプラスアルファが必要であると考えられます。そこで私たちは、

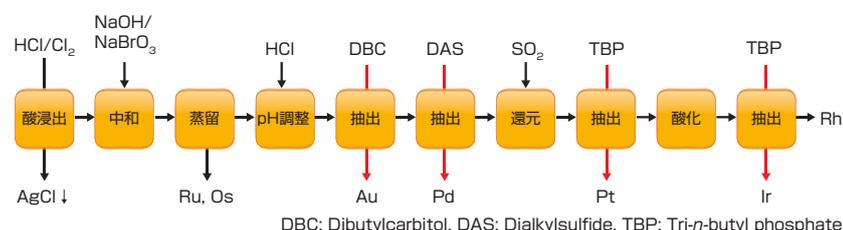


図1 INCO社における貴金属分離精製工程
溶媒抽出法が主として用いられている。

3級アミンに2個の*N*-置換アミドを導入した*N*-*n*-ヘキシル-ビス (*N*-メチル-*N*-*n*-オクチル-エチルアミド) アミン (HBMOEAA) を合成し、塩酸溶液からの白金族金属(ロジウム、パラジウム、白金)の抽出挙動を調べたところ、塩酸濃度 1~2 mol/L において約 80% のロジウム抽出率が得られました⁶⁾。この抽出率は

比較的高濃度の塩酸溶液から得られたものとしては今までになく高い値です。また、パラジウムおよび白金は塩酸濃度が 0.5~10 mol/L の範囲で高い抽出率を示しますが、ロジウムは塩酸濃度 10 mol/L 付近ではほとんど抽出されません。つまり、塩酸濃度 1~2 mol/L でパラジウム、白金およびロジウムを一度に抽出し、そ

の後有機相を 10 mol/L 塩酸と接触させることで、ロジウムのみを選択的に水相に逆抽出することができます。この結果は、パラジウムおよび白金よりも先にロジウムを回収できるという点で非常に画期的です。今後は、抽出メカニズムの解明とともに応用面で必要となる性質について研究する予定です。

環境管理技術研究部門
なりた ひろかず
成田 弘一

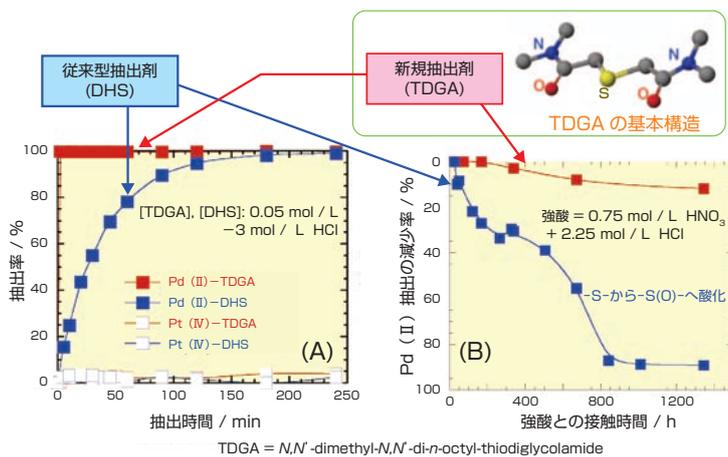


図2 従来型抽出剤 DHS および新規抽出剤 TDGA によるパラジウム抽出特性 (A: 抽出時間、B: 強酸に対する安定性) の比較
DHS に比べ TDGA は迅速かつ選択的にパラジウムを抽出可能で、強酸による劣化も小さい。

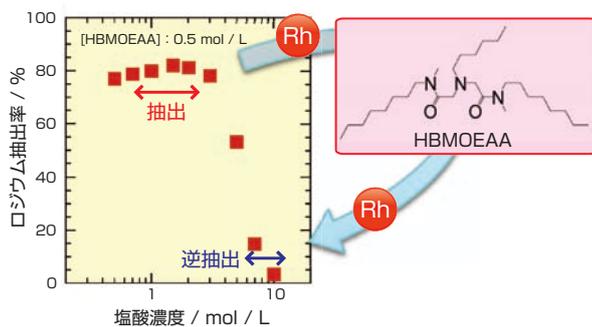


図3 HBMOEAA による塩酸溶液からのロジウム抽出
塩酸濃度の調整により抽出/逆抽出が可能。

参考文献

- [1] 芝田 準次 他: 資源と素材, 118, 1-8 (2002).
- [2] M. Cox : *Solvent Extraction in Principles and Practices 2nd ed.*, 455-505, Marcel Dekker Inc., New York (2004).
- [3] H. Narita et al. : *Chem. Lett.*, 33, 1144-1145 (2004).
- [4] H. Narita et al. : *Miner. Eng.*, 21, 483-488 (2008).
- [5] H. Narita et al. : *Chem. Commun.*, 5921-5923 (2008).