

レアメタルたちのおつきあい

— 新規な分離・精製プロセスから機能性材料の調製プロセスへ —



若 者

平 井 隆 之*

筆者は、昭和63年に修士課程を修了するまで、大阪大学工学部応用化学科で電気化学を専攻し、そのうち、駒沢研究室に助手として赴任しました。それからはや5年近くが経とうとしていますが、その間、液液抽出法を基本とした新規なレアメタルの分離精製プロセスの研究や、逆相ミセルを用いた超微粒子材料調製プロセスの研究などを行ってまいりました。

思えば10年以上も前のことになりますが、大学受験を目前にした私は、わずか103個の元素で地球上に存在するすべてのものや、あるいはその変化を説明することができる「化学」という分野に魅力を感じ、応用化学科を志望したのでした。入学後、高校で習った化学はほんの基本であることがわかり、化学の多様さや奥深さも知りました。一方で、おつきあいする元素の種類も大きく増えました。高校の頃は、周期律表のうち、20番元素であるカルシウムぐらゐまで覚えていればだいたいこと足りていました。ランタノイドやアクチノイドなどは、周期律表ではそれぞれひとつのグループとして取り扱われ、たいてい下に別の表として元素が一覧されていますが、それを眺めながら、“人の名前なんかのついた、変な名前の元素があるなあ。とてもこんなに覚えきれない”などと考えていたように思います。

その私が、レアメタルの分離精製の研究を始めてから、希土類元素を含む遷移金属元素たち

ともおつきあいをするようになりました。レアメタルといいますのは、鉄や銅、アルミニウムなどのコモンメタルに対比されて使われる言葉で、統一的な定義は難しいのですが、地球上での存在量が少ないか、あるいは存在量が多いが高純度のものの製造が困難であるような金属元素と言えそうです。そうすると、ほとんどの金属元素がレアメタルに分類されてしまうわけですが、多くのレアメタルが機能材料の素材としては特異な機能を発現することから、最近では、むしろ“ハイテクノロジーを支える特異な機能を持つか、それを提供することのできる金属”といった位置付けが妥当かもしれません¹⁾。

高い機能を発現するためには、高純度に分離・精製されたレアメタルが不可欠であることは言を待ちません。さらに、日本はレアメタル資源のほとんどを海外に依存しているうえ、レアメタルを含む鉱石の多くは産出地が開発途上国や共産圏の国などに偏在しているため安定な供給は必ずしも約束されていないのが現状です。このようなことから、レアメタルの高度分離・精製技術の開発は、高純度の素材を供給するのみならず、使用済みの資源からのレアメタルのリサイクル技術の確立を図るうえでも必要不可欠のものとなってきています。

わたくしどもの研究は、液液抽出法を中心とした新規なレアメタル分離プロセスの開発を目的としています。抽出操作とは、水相中の水和した金属イオンを有機相中の抽出剤分子と反応させ、電気的に中性な油溶性化合物(抽出種)を形成させることを指しますが、抽出種の形成のしやすさと、有機相への溶解度の差によって分離が行われます。歴史的には、核燃料(ウラン)の生産や使用済み核燃料の再処理(主にウランとプルトニウムの分離)に利用されたこと

*Takayuki HIRAI

1963年5月30日生

昭和63年大阪大学大学院工学研究

科応用化学専攻前期課程修了

現在、大阪大学基礎工学部化学工

学科、助手、工学博士、反応操作・

分離操作

TEL 06-844-1151(内線4742)



に始まり、現在ではこれらのほか、希土類元素やモリブデン、タングステン、バナジウム、ニッケル、コバルトなどのレアメタルや、銅、亜鉛などのコモンメタルの相互分離や高純度化品の生産に用いられています。一般に溶媒抽出法は、省エネルギー的で大量処理や連続操作が可能であるため、工業スケールでの分離操作に適しているといえます。また、特定の金属に対して高度に選択的な錯体形成能を持つ抽出剤が多く開発され、市販されています。しかしながら、一方では、化学的性質が類似している金属の相互分離が困難である場合があります。その代表例が希土類元素です。

希土類元素のほとんどは+3価イオンが安定ですが、ランタンからルテチウムにいたる希土類イオンの外側の電子配置は5s軌道に2個、5p軌道に6個と全く共通しています^{2,3)}。このことから、希土類イオンの化学的性質やイオン半径は強い類似性を持っており、相互分離を困難にしています。現在最もひろく用いられている抽出剤は酸性リン酸エステルですが、分離性能の目安となる分離係数の値は、一部の例外を除いて隣接する希土類元素間で1.4から3程度の値となっています。このような分離係数ですと、高純度の希土類金属を得るためには30~60段におよぶ抽出段数が必要になってきます。分離係数を向上させるため、抽出剤の探索や改良が試みられてきましたが、どうやら分離性能の向上には限度があるようです。

わたくしどもがこのような難分離性元素を対象とした高度分離プロセスの開発にあたって取り入れたのは、選択性を向上させるための新たな化学反応を従来の抽出分離法に組み合わせるという手法です。複数の抽出剤を組み合わせ使用し有機相中の抽出種を修飾する協同抽出反応や、水相中の特定の金属イオンの性質を変化させる酸化還元反応や錯化反応などがあります。バナジウムとモリブデンの抽出分離プロセスにおいて、化学的還元反応⁴⁾や、白金電極を用いた電解還元反応⁵⁾、低圧水銀灯やハロゲン灯を用いた光還元反応によってバナジウムを還元して選択的に逆抽出(有機相から水相への回収)を行い、プロセス全体での分離能を大き

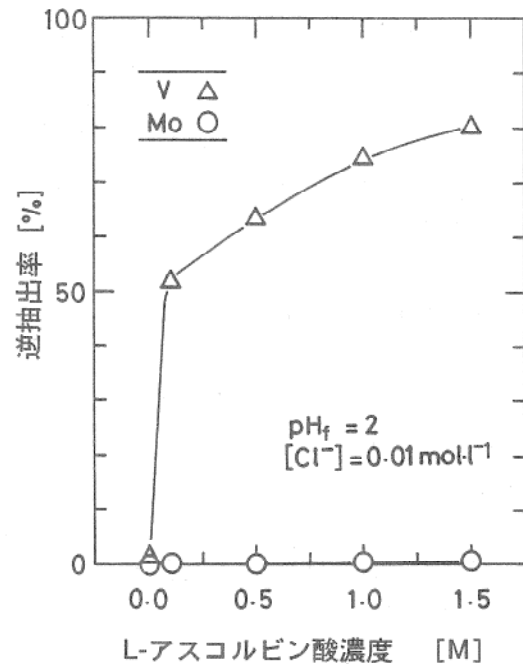


図1 バナジウムとモリブデンの逆抽出率におよぼす還元剤(L-アスコルビン酸)濃度の影響。有機相: 0.015M トリーn-オクチルメチルアンモニウム塩酸塩のベンゼン溶液。水相: 塩酸溶液。

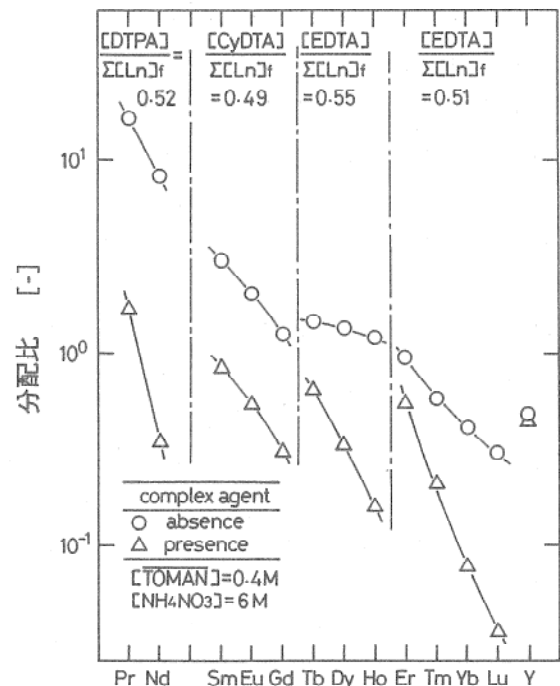


図2 希土類元素の分配比におよぼす水溶性錯化剤の添加効果。分配比=(有機相中の金属濃度)/(水相中の金属濃度)。有機相: 0.4 M トリーn-オクチルメチルアンモニウム硝酸塩のキシレン溶液。水相: 6 M 硝酸アンモニウム溶液。

く向上できることがわかりました(図1)。また、希土類元素であるユーロピウムは高性能の赤色蛍光体などに欠かせない元素で、いわゆる有価金属のなかでも特に高価なものですが、他の希土類元素に較べて+2価イオンが安定であるという特徴を持っています。この性質を利用して、チタン電極を用いた電解還元法⁶⁾や低圧水銀灯を用いた光還元法⁷⁾によるユーロピウムの選択的な沈殿分離が逆抽出段階で可能であることを見出しました。さらに、水溶性の錯化剤(EDTAなど)を水相に添加して、より原子番号の大きい元素を優先的に安定化して抽出を抑制する(マスクングする)ことによって、隣接元素間の分離係数を大きく向上させ得ることも明らかになりました(図2)⁸⁾。

さて、このように一筋縄ではなかなか高度分離の難しいことが多いレアメタルですが、いったん分離してしまうと、実にさまざまな個性を発揮してくれます。例えば、上で述べましたように、+3価の希土類イオンの外づら(外側の電子配置)はどれも似通っていますが、そのかわり内側の4f軌道の電子配置が元素により異なります。この4f軌道の不完全性が発光材料や磁性材料としての希土類元素の特異性発現の源といえます³⁾。実際、希土類イオンを含む水溶液は黄色、緑色、紫色、桃色などの実にきれいな色を呈し、われわれの目を楽しませてくれます。現在、個々のレアメタルの特長を活かした材料への応用は、電子・光学材料、半導体材料、磁性材料、超伝導材料、ニューセラミックス材料など、ほとんどすべての先端材料に及んでいます。わたくしどもも、分離プロセスの開発を行う一方、レアメタルを含む機能性材料の調製プロセスに関する研究への展開を図っています。その内容を少し御紹介しましょう。

逆相ミセルは、有機溶媒(連続相)/界面活性剤/水(分散相)からなる系で形成されるナノメートルスケールの会合コロイドで、親水性の強いミセル内部に水が非常によく分散された状態で存在しています。このウォータープール内に種々の水溶性物質を可溶化できることから、タンパク質などの生理活性物質を分離したり酵素反応させる場として利用できるほか、還元反応や沈

殿反応、加水分解反応などによって超微粒子を調製する反応場としても利用できます。反応晶析の立場から申しますと、反応物質を極めて分散した状態で供給できるため、局所的な過飽和を抑制して均一に核発生および成長させて単分散超微粒子を容易に調製できるという利点があります⁹⁾。わたくしどもは、チタンテトラブトキシドやジルコニウムテトラブトキシドをAOT/イソオクタン系逆相ミセル溶液に添加してウォータープール内で加水分解反応を行い、二酸化チタンおよび二酸化ジルコニウム超微粒子を調製しました(図3)。金属アルコキシド

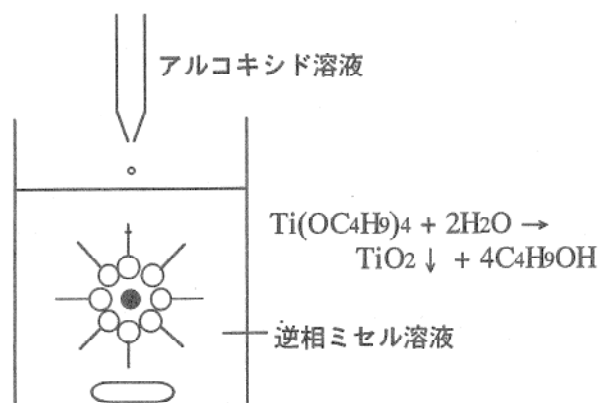


図3 逆相ミセルを用いた金属酸化物超微粒子調製の概念図

の濃度や添加方法を制御することにより、10 nm以下の範囲で粒径や粒子数を制御しながら超微粒子を調製できる可能性を見出しました¹⁰⁾。現在、加水分解・核発生から粒子成長にいたる超微粒子生成機構について検討しており、さらに硫化物半導体超微粒子の調製などへの応用を図っておりますが、他のいろいろなレアメタルを用いてみるばかりではなく、化学工学の立場に立って、単位操作への磨き上げを目指したいと考えています。

今後ますますおつきあいする元素の種類が増えていくことと思いますが、個性豊かな元素たちとの新たな出会いは、昔はわずかな数だと思っていた103個という数を、今、とてつもなく大きい可能性を秘めた大きな数に思わせてくれるのです。

参 考 文 献

- 1) 吉松史朗, 小川洋一, 驚異の希金属・レア
メタル, 講談社ブルーバックス(1988).
- 2) N. E. Topp, 塩川二郎・足立吟也共訳,
希土類元素の化学, 化学同人(1974).
- 3) 足立吟也監修, 足立研究室編著, 希土類物
語, 産業図書(1991).
- 4) T. Hirai and I. Komasaawa : J. Chem.
Eng. Japan, **23**, 208 (1990).
- 5) T. Hirai and I. Komasaawa : J. Chem.
Eng. Japan, **24**, 124 (1991) and
Hydrometallurgy, 印刷中.
- 6) T. Hirai and I. Komasaawa : J. Chem.
Eng. Japan, **25**, 644 (1992).
- 7) T. Hirai, N. Onoe and I. Komasaawa :
J. Chem. Eng. Japan, **26**, 64 (1993).
- 8) T. Hirai and I. Komasaawa : J. Chem.
Eng. Japan, **24**, 731 (1991).
- 9) 平井隆之, 駒沢勲 : ケミカルエンジニアリ
ング, **36**, 17 (1991).
- 10) 平井隆之, 今村英司, 松本隆良, 久保井亮
一, 駒沢勲 : 化学工学論文集, **18**, 296
(1992).

