

研究成果報告書

所属機関
山口大学

職名
助教

氏名
鈴木 敦子

研究テーマ

低エネルギー消費型ネオジム/ジスプロシウム分離法の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

情報社会の発展に伴いスマートフォンやパソコンなど小型電子機器の生産量・廃棄量が世界的に増加している。これらの電子機器にはネオジム磁石が含まれる。ネオジム磁石を構成する金属の中で、ネオジム (Nd) とジスプロシウム (Dy) はランタノイド (Ln) 系列に属し、希少性が高い。現在、世界各地に蓄積している電子機器廃棄物を都市鉱山と見なし、そこから Nd と Dy を回収して活用することができれば、金属資源を安定的に供給できる持続可能な社会の実現につながる。産業規模でリサイクルを目指すためには Nd と Dy を分離することが必要となる。Nd と Dy は溶液中でどちらも 3 価の陽イオン (Nd^{3+} 、 Dy^{3+}) となり、化学的に類似した性質を示す。そのため、現在主流の金属分離法である溶媒抽出の $\text{Nd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 分離能は低く、多段階分離プロセスの設計が必要で、コスト増大やエネルギー消費量の増大を招く。低エネルギー消費型の簡素な $\text{Nd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 分離法を新たに開発することができれば、電子機器廃棄物を都市鉱山として活用することを推進する契機になる。

本研究では、新規な分離法として分子の結晶化に基づく $\text{Nd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 分離を研究する。ごく最近、我々は三脚型 Schiff 塩基 (図 1 左) を配位子として用い、 Nd^{3+} と Dy^{3+} の混合溶液から 7 配位錯体 (図 1 右) を生成させ、Dy 錯体のみを選択的に結晶化することに成功した。この方法の分離能を示す分離係数は 300 に達し、溶媒抽出による $\text{Nd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 分離の分離係数 (< 40) より高い。また、図 2 に示すように金属イオン、配位子、塩基を混合し、静置するだけで Dy 錯体が結晶化することから、この分離法は簡易で高選択的な $\text{Nd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 分離法として期待できる。我々は、この研究成果を得る過程で、錯体の生成解離が起きる溶液から結晶化させた場合にのみ高い分離能がもたらされることを観測した。これまで報告されている結晶化による金属分離法では、分離能の起源は錯体の溶解度の差とされてきた。これに対し、我々が観測した結果は、溶解度だけでなく錯体の生成解離などの動的反応が分離能を決定する鍵であることを示唆する。本研究では、錯体生成と結晶化という連動して起きる過程を理解し、それに基づき結晶化による $\text{Nd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 分離法を設計することを目的とする。

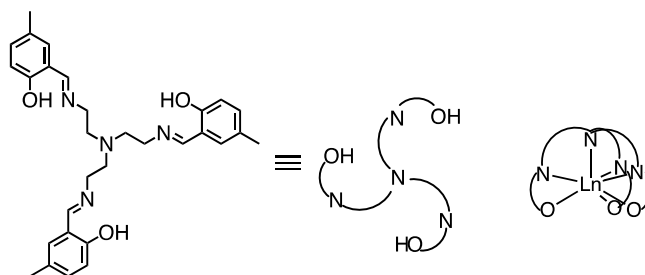


図 1. 三脚型 Schiff 塩基配位子と 7 配位錯体 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$) の概形。

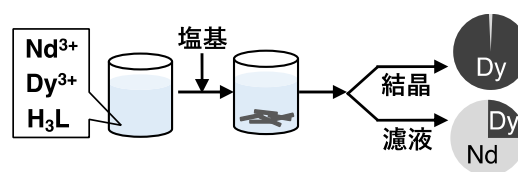


図 2. 結晶化による $\text{Nd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 分離。

2. 研究成果および考察

今回、我々は電子供与性のメトキシ基を持つトリス[2-(5-メトキシサリチリデンイミノ)エチル]アミン (H_3L , 図 3) を配位子として用い、 $\text{Nd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 分離能の評価とその機構の検討を行なった。 $\text{Dy}^{3+} : \text{Nd}^{3+} : \text{H}_3\text{L} : \text{ジイソプロピルエチルアミン (DIEA)} = 1 : 1 : 2 : 6$ の物質質量比となるように調製した溶液から結晶を生成した。こ

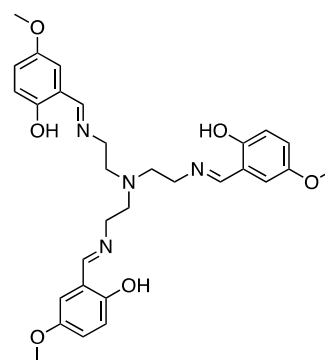


図 3. メトキシ基を持つ Schiff 塩基配位子 (H_3L) の構造。

の結晶と濾液に含まれる金属の比率を、誘導結合プラズマ発光分光分析法で決定した。この結果を表 1 に示す。置換基としてメチル基を持つ配位子を用いた場合と比較して、メトキシ基を持つ配位子を用いた場合には結晶中の Dy の純度がわずかに向上した。Nd³⁺及び Dy³⁺をそれぞれ H₃L と混合して錯体を合成し、その後それぞれジメチルスルホキシドとイソプロピルアルコールの混合溶媒から結晶化させて単結晶 X 線構造解析を行なった。その結果、Nd 錯体はシッフ塩基配位子とジメチルスルホキシドが配位した 8 配位構造 (NdL(CH₃)₂SO)、Dy 錯体はシッフ塩基配位子が配位した 7 配位構造 (DyL) をとっていた。これらの錯体の混合溶媒に対する溶解度を調査したところ、NdL(CH₃)₂SO の溶解度は 0.34 mM、DyL の溶解度は 0.32 mM であり、非常に近い値であった。以上の結果から、高い分離能の要因は、これらの錯体の溶解度の違いではないことが分かった。

表 1. 結晶化による Nd³⁺/Dy³⁺分離.

substituent	Percentage in crystal (%)		Percentage in filtrate (%)		Crystallization yield (%)
	Nd	Dy	Nd	Dy	Dy
OCH ₃	1.8 ± 0.2	98.2 ± 0.2	77 ± 3	23 ± 3	70
CH ₃	3.3 ± 0.5	96.7 ± 0.5	81 ± 5	19 ± 5	76

次に、分離を行った溶液と同様の条件において、Nd³⁺と H₃L の錯体生成反応を調査した。Nd(NO₃)₃、H₃L、DIEA を物質質量比 1 : 1 : 3 で重溶媒中において混合した。この溶液の ¹H-NMR スペクトルを測定したところ、NdL(CH₃)₂SO と H₃L に由来するシグナルに加えて、常磁性シフトした複数のシグナルを観測した。この結果は、溶液中において NdL(CH₃)₂SO 以外の Nd 錯体が生成することを示唆する。さらに、Nd(NO₃)₃、Dy(NO₃)₃、H₃L、DIEA が共存する溶液の ¹H-NMR スペクトルを測定した結果、Nd 錯体由来のシグナルは観測されず、Dy 錯体と H₃L 由来のシグナルのみが観測された。以上の結果から、溶液中で Dy 錯体が Nd 錯体より優先して生成することによって、高い選択性での分離が可能になることが明らかになった。

3. 将来展望

本研究で、Nd³⁺と Dy³⁺の二種類の金属イオンが存在する溶液中における錯体生成挙動が、本分離法の選択性に大きく影響を与えることを明らかにすることができた。今後、この研究成果を基に、電子機器廃棄物に含まれるネオジム磁石から希少な金属を分離回収する技術開発に、研究を展開したいと考えている。

4. 研究発表

学会発表

- ① “配位子金属電荷移動状態を持つ Yb(III) 錯体結晶の発光特性”、鈴木敦子、壹岐伸彦、綱島亮、第 31 回有機結晶シンポジウム。2023 年 11 月。
- ② “ネオジム磁石を構成する主要金属 Fe/Nd/Dy の結晶化による相互分離”、長谷川奈樹、鈴木敦子、綱島亮、日本化学会第 104 回春季年会。2024 年 3 月。
- ③ “錯体生成平衡と結晶化を利用する Nd³⁺/Dy³⁺分離”、鈴木敦子、上尾雅大、綱島亮、第 40 回希土類討論会、2024 年 5 月。