

2) ケトン酸素とフェノール基を有する抽出剤によるレアメタルの抽出選択性

a.DSHPによるレアメタル抽出特性

i .硝酸アンモニウム溶液からの抽出選択性

Fig.29に抽出剤 DSHP による硝酸アンモニウム溶液からの各種金属イオンの抽出率に及ぼす平衡 pH の影響を示す。この実験では、In(III)、Ga(III)、Zn(II)、Fe(III)、Cu(II)、Co(II)、Se(IV)、Ni(II)、Mn(II)、Al(III) を抽出実験に用いた。グラフには本研究に主要な金属のみを報告している。各種金属イオンに対する DSHP の抽出序列は、Ga(III) > In(III)、Fe(III) > Cu(II)、Al(III) > Zn(II) > Mn(II)、Ni(III)、Co(II) >> Se(IV)であった。低 pH 領域で Ga(III)および In(III)を定量的に抽出した。これは DSHP の持つ O=O 配位元素と金属イオンとがキレート形成したためと考えられ、亜鉛精錬残渣からの In(III) および Ga(III)の選択的分離が可能である。また Se(IV)の抽出率がほぼ 0 であったため、近年需要が伸びている太陽光パネルからの In(III)および Ga(III)の抽出分離も可能であると示唆された。

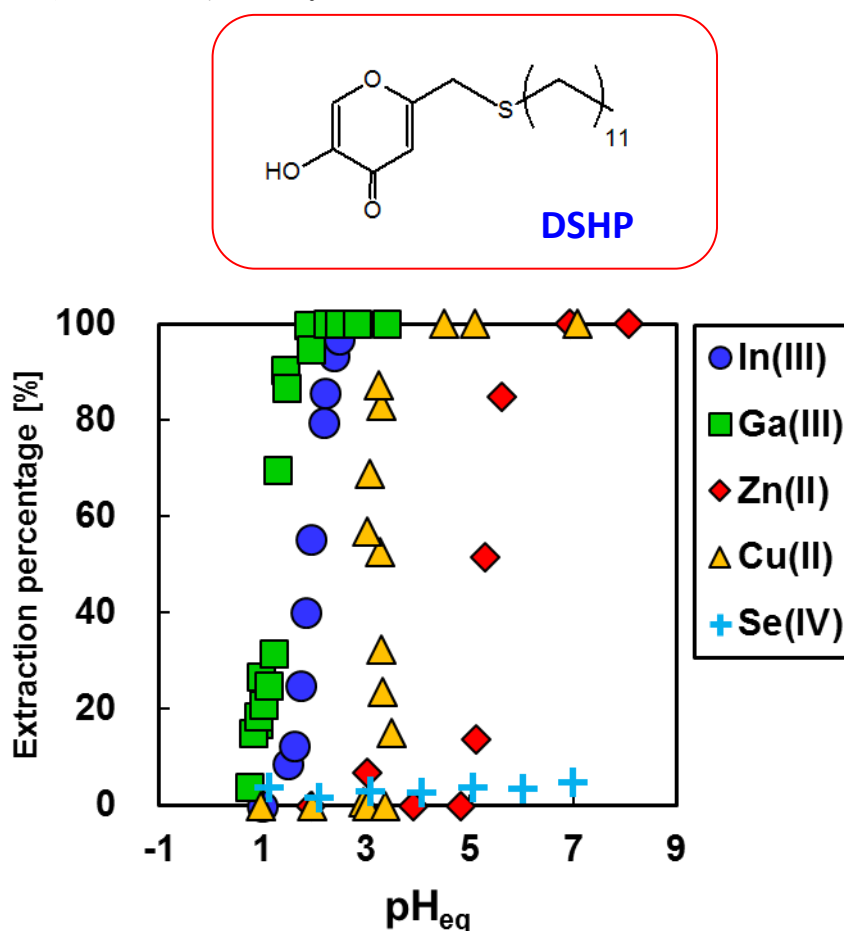


Fig.29 Effect of concentration of pH on the extraction percent of metal ions from 1 mol dm⁻³ aqueous ammonium nitrate solution with DSHP.

ii. 塩酸からの抽出選択性

Fig.30 に抽出剤 DSHP による塩酸溶液からの各種金属イオンの抽出率に及ぼす塩酸濃度の影響を示す。結果より、Pd(II)の定量的な抽出を確認した。他方、Pt(IV)の抽出率は全塩酸濃度領域においてほぼ 0%であった。よって、分離が困難とされる Pd(II)および Pt(IV)の選択的分離が可能であると思われる。この結果は、S 原子の代表的な抽出剤である DHS(Dihexyl sulfide)の抽出挙動と類似している。よって、DSHP の有する S 原子が Pd(II)に配位結合し抽出していると示唆された。また、Au(III)および Sb(III)の抽出が確認された。これは電解製錬の際に生成する陽極泥からの Au(III)および Sb(III)の選択的抽出できることを示している。Au(III)は、DSHP の有する S 原子と低塩酸濃度領域において配位結合、高塩酸濃度領域において静電的相互作用により抽出されており、Sb(III)は DSHP の有する S 原子による配位結合によって抽出されたと推測している。その他の金属イオンはほとんどされなかった。これは、O-O 配位原子の配位能力が弱く、O 原子がプロトネーションしたカチオンと金属の塩化物錯体のアニオンとの静電的相互作用による抽出が困難であることを意味している。この結果から、各金属の中でも特に高い選択性を示した In(III)および Ga(III)の抽出平衡について詳細に検討した。

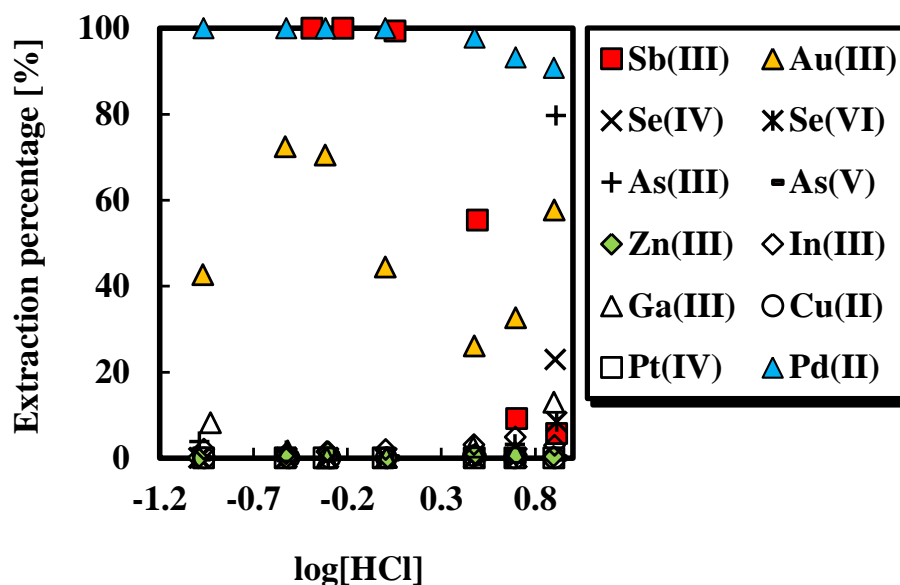


Fig.30 Effect of concentration of hydrochloric acid on the extraction percent of metal ions with DSHP

iii. 硝酸アンモニウム溶液からの DSHP による In(III) および Ga(III)の抽出平衡到達時間

Fig.31 に DSHP による In(III) および Ga(III) の抽出率に及ぼす接触時間の影響を示す。結果より、DSHP における、In(III)の抽出平衡到達時間は約 15 分であった。他方、Ga(III)は平衡到達に 48 時間以上必要であることがわかった。Ga(III)の抽出速度が In(III)と比べ非常に遅いことが示された。ここで、Ga(III)は水酸化物錯体を形成し易いため低 pH 領域において第一水酸化錯体を形成することが知られている(Fig. 32)。このことから、本研究では Ga(III)の第一水酸化錯体と DSHP が反応する段階が律速段階であるため、抽出速度が小さくなったと推測している。以上の結果より、以降の抽出実験における振とう時間は、In(III)および Ga(III)それぞれ 30 分、48 時間で実験を行った。

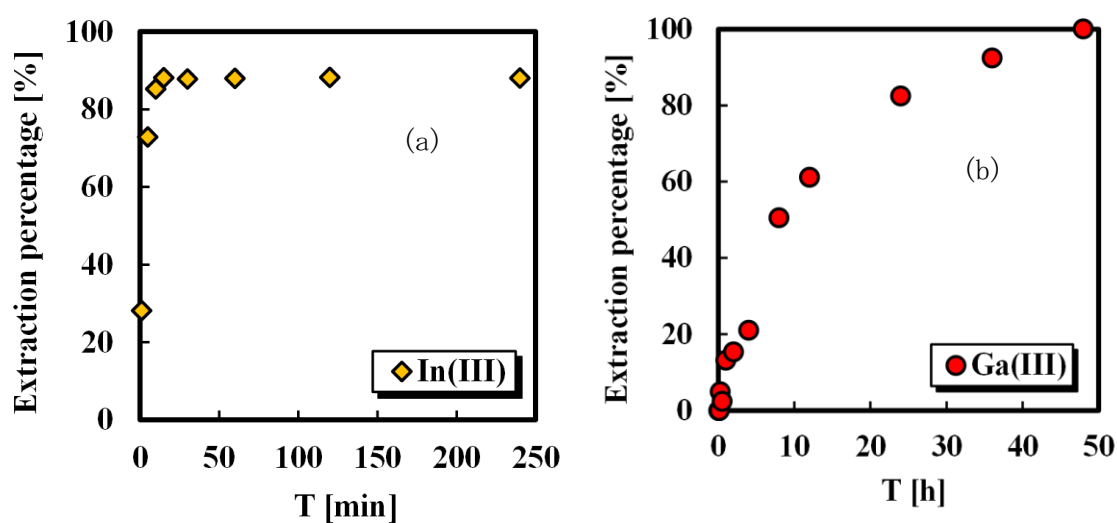


Fig.31 Effect of contact time on the extraction parentage of (a) In(III) and (b) Ga(III)

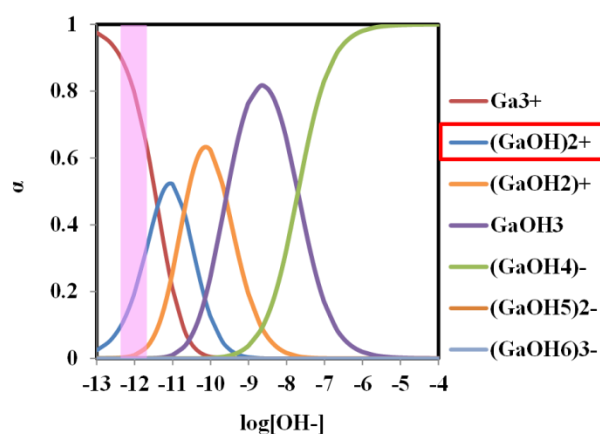


Fig.32 Fraction of Ga(III) hydroxide complex.

iv. DSHP (=HR) を用いた In(III)および Ga(III)の抽出平衡

Fig.33 に In(III)および Ga(III)における分配比に及ぼす平衡 pH の影響を示す。結果より In(III)および Ga(III)は、pH の増加に伴い分配比は増加し、いずれの金属ともに 3 次の依存性を示した。このことから In(III)および Ga(III)を抽出には水素イオンが 3 個関与していることが分かった。

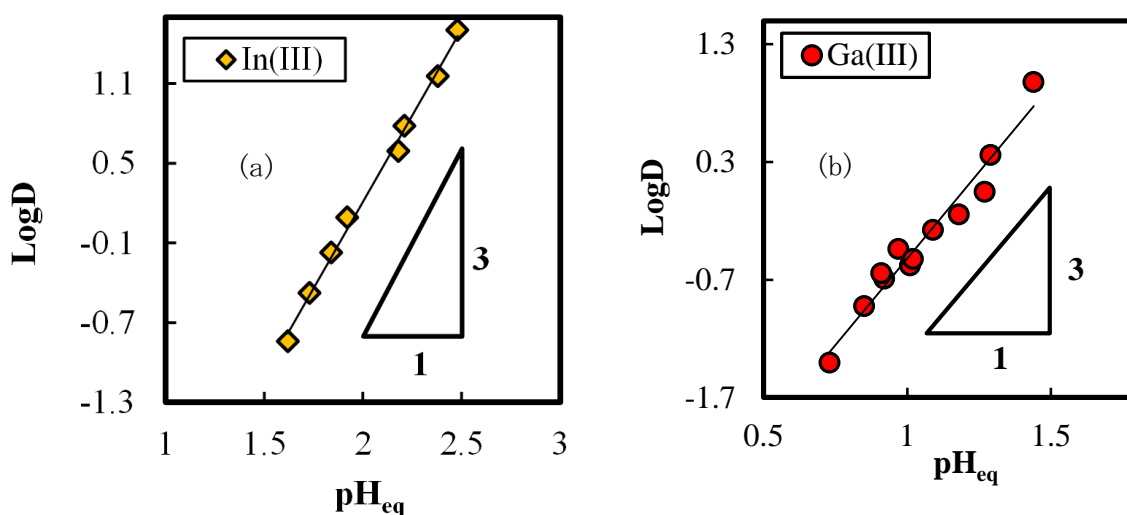


Fig.33 Effect of concentration of hydrogen ion on the distribution ratio of (a) In(III) and (b) Ga(III) with DSHP

Fig.34 に各種金属イオンにおける分配比に及ぼす硝酸イオン濃度の影響を示す。結果より In(III)および Ga(III)において硝酸イオン濃度が増加しても分配比は一定となり、依存性はなかった。このことより、硝酸イオンは抽出に関与していないことが明らかとなった。

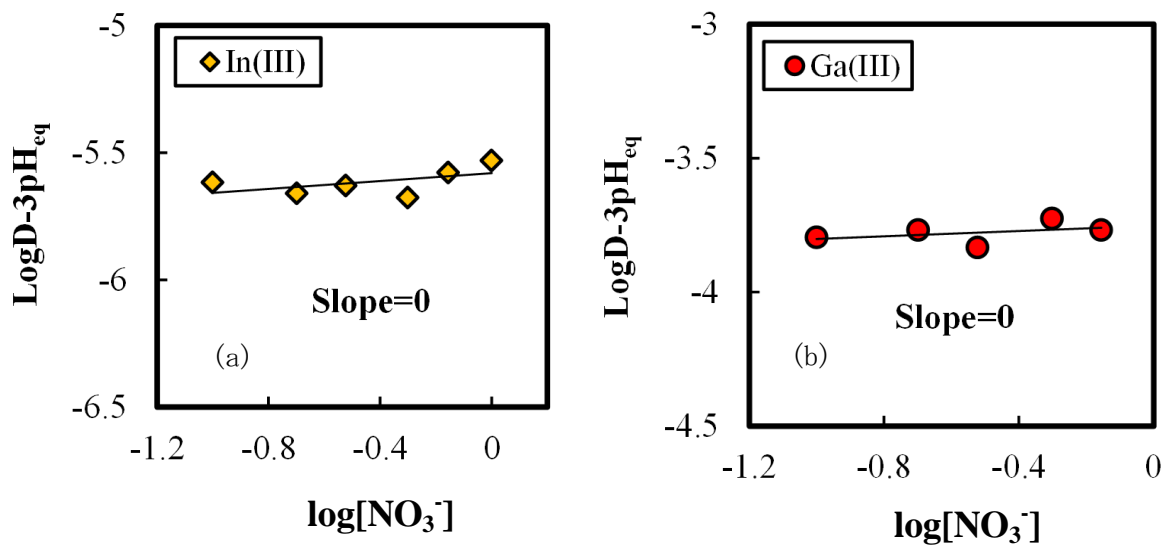


Fig.34 Effect of nitrate ion concentration on the distribution ratio of (a) In(III) and (b) Ga(III) with DSHP.

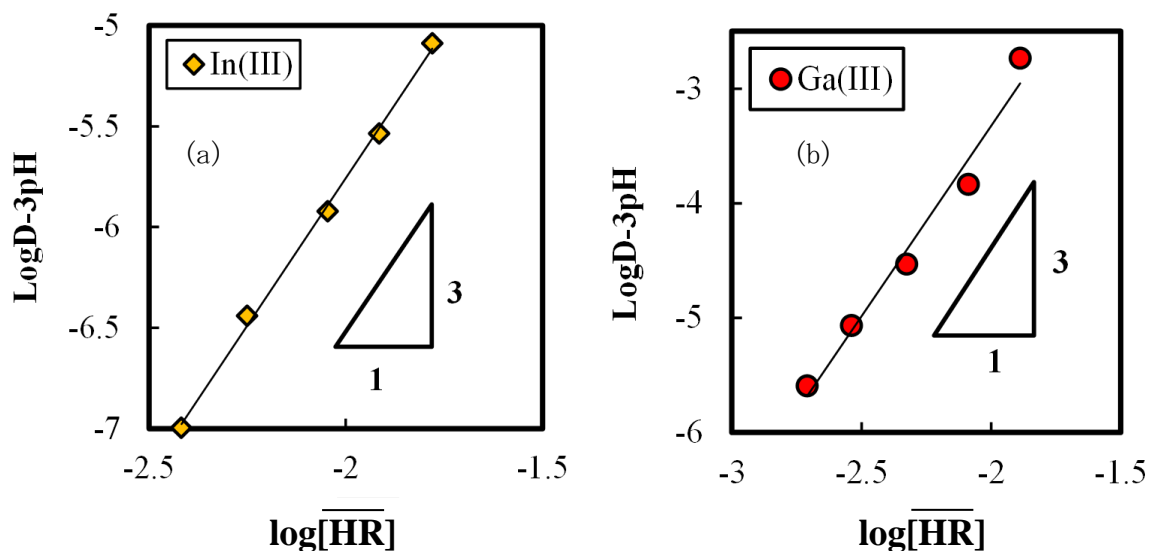


Fig.35 Effect of concentration of extractant on the distribution ratio of (a) In(III) and Ga(III) from 1 mol dm^{-3} ammonium nitrate solution with DSHP.

Fig.35 に抽出剤 DSHP による各種金属イオンの分配比に及ぼす抽出剤濃度の影響を示す。結果より In(III) および Ga(III) は、抽出剤濃度の増加に伴い分配比は上昇し、 $\text{slope}=3$ を示した。ここで、DSHP の水槽への溶解度の測定から有機相中の DSHP は 90% が単量体として存在しており、各種金属イオン In(III) および Ga(III) 1 個に対して単量体の DSHP (= \overline{HR}) が抽出に関与したと考えた。ここでは、抽出剤濃度依存性から共に 3 個関与していることが示された。以上の実験結果を考慮し、次の抽出平衡式を仮定した。



分配比 D の式は式 (2) で得られる。

$$D = \frac{K_{\text{ex},M} [\overline{HR}]^3}{[H^+]^3} \quad (2)$$

両辺の対数をとると、次式が得られる。

$$\log D = \log([\overline{HR}]^3/[H^+]^3) + \log K_{\text{ex},M} \quad (3)$$

上記に示す式 (3) より、抽出剤濃度依存性および pH 依存性のグラフから切片は In(III) は 3.35×10^{-1} [-]、Ga(III) は 2.56 [-] と得られた。これより K を算出した。

$$K_{\text{ex},\text{In}} = 2.16 \quad K_{\text{ex},\text{Ga}} = 3.59 \times 10^2 \quad [-]$$

以上の結果から、抽出剤 DSHP による各種金属イオンの抽出モデル種を **Fig.36** および **Fig.37** に示す。

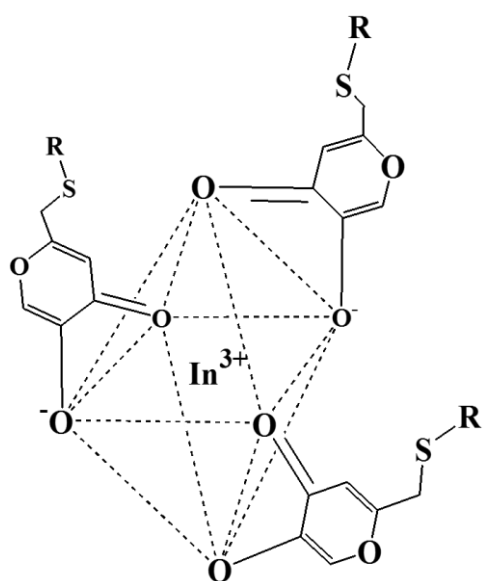


Fig.36 Extracted species of In(III) with DSHP.

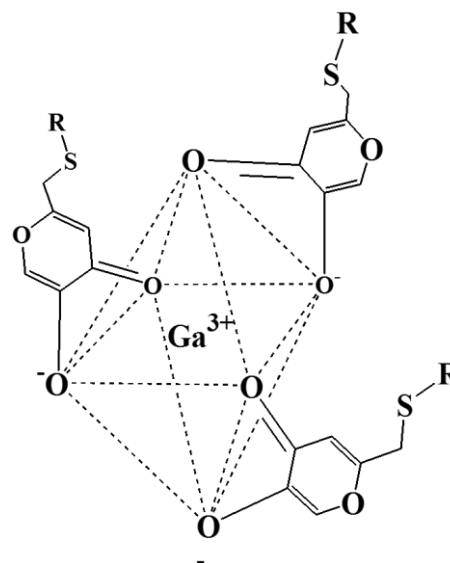


Fig.37 Extracted species of Ga(III) with DSHP.

Fig.36 および Fig.37 の構造を確認するために、DSHP-In(III)錯体および DSHP-Ga(III)錯体の IR スペクトルおよび NMR スペクトルを測定し、錯体を形成する前の DSHP との比較によりスペクトルの比較を行った。Fig.38 に DSHP の IR、DSHP-In(III)錯体および DSHP-Ga(III)錯体の IR スペクトル結果を示す。結果より、抽出錯体のピークは 1550 cm^{-1} 付近に確認された。これは、ピロン環のカルボニル基 (1600 cm^{-1})のピークがカルボニル基の In(III)および Ga(III)への配位結合によって低波数シフトしたものと考えられる。また、DSHPの水酸基(3200 cm^{-1})のピークの消失を確認した。これは、水酸基のプロトンを解離し In(III)および Ga(III)への静電的相互作用によるものと考えられる。

In(III)および Ga(III)の抽出錯体同士においては、ほぼ変化は見られなかった。錯体形成の際の配位能力の差は FT-IR による確認は困難であった。

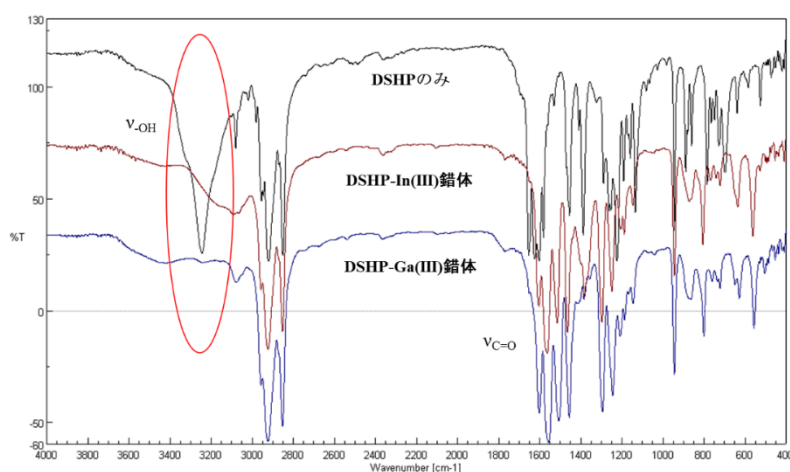


Fig. 38 FT-IR spectrum of DSHP, DSHP-In(III) complex and DSHP-Ga(III) complex

Fig. 39 に DSHP、DSHP-In(III)錯体および DSHP-Ga(III)錯体の H^1 -NMR 結果を示す。結果より、O-O 配位原子に隣接するプロトンのピークが低磁場側にシフトした。これは、抽出剤が金属と錯体を形成する際に抽出剤の O 原子が持つ非共有電子対が金属イオンに流れ込むことによりその周囲の電子密度が減少するためと考えられる。これらの結果は、抽出剤の O-O 配位原子と金属が 5 員環を形成していることが考えられる。また、水酸基に隣接するプロトンよりもカルボニル基に隣接するプロトンの方がより低磁場へのシフトが見られた。これは、カルボニル基の配位による電子の流れが静電的相互作用のものよりも大きいことが推測された。

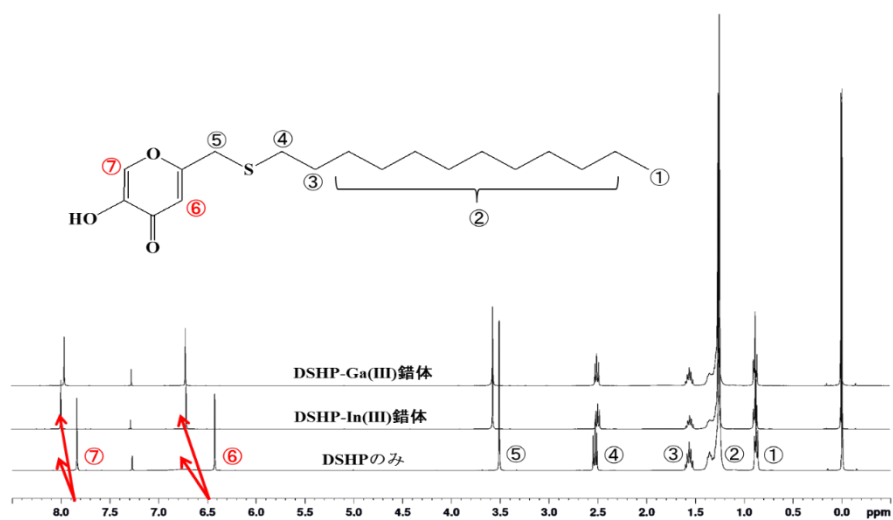


Fig. 39 H^1 -NMR spectrum of DSHP, DSHP-In(III) complex and DSHP-Ga(III) complex

3) チオール基を有する抽出剤によるレアメタルの抽出選択性

a. EHTG によるレアメタルの抽出特性

i 硝酸アンモニウム溶液からの抽出選択性

亜鉛精錬残渣および太陽電池には In(III)や Ga(III)以外の他金属を含有している。亜鉛精錬残渣には亜鉛の他にも、微量の In(III)や Ga(III)、Cd(II)、Ni(II)および Pb(II)が含まれる。また、CIGS 太陽電池には大量に Zn(II)が含まれ、構成元素である Cu(II)および Se(VI)を含有している。よって、これらに含まれる金属を用いて抽出実験を行った。

Fig.40 に DDT による各金属の抽出率に及ぼす平衡 pH の影響を示す。Fig.40 には本研究に關与する金属のみを報告する。Fig. 40 より、DDT の各金属の抽出序列は Se(IV)> Cu(III)> Cd(II) = Pb(II) >Zn(II) >Al(III) = Co(II) = Fe(II) = Ga(III) = In(III) = Ni(II) = Se(VI)となった。DDT による各金属の抽出では、HSAB 則において軟らかい酸に分類されている Cd(II)および中間の酸である Cu(II)、Pb(II)および Zn(II)が抽出された。一方で、Zn(II)などと同様に中間の酸に分類されている Ni(II)や Co(II)は抽出され、硬い酸である In(III)、Ga(III)は抽出されなかった。

同じチオール化合物であるエステル結合を持つ EHTG は In(III)と Ga(III)を効率よく抽出した。EHTG による In(III)および Ga(III)の抽出にはエステルの O 原子が関与していると考えられる。また、EHTG と DDT の両方で抽出された金属に関しても、DDT と比べて EHTG では低 pH から抽出率の立ち上がりが確認された。これは抽出剤の pKa の違いによるものと考えられる。EHTG および DDT の pKa はそれぞれ 7.28 と 5.0 である。EHTG はエステル基を有しており、このエステル基の電子吸引性の性質により pKa が小さくなっていると考えられる。

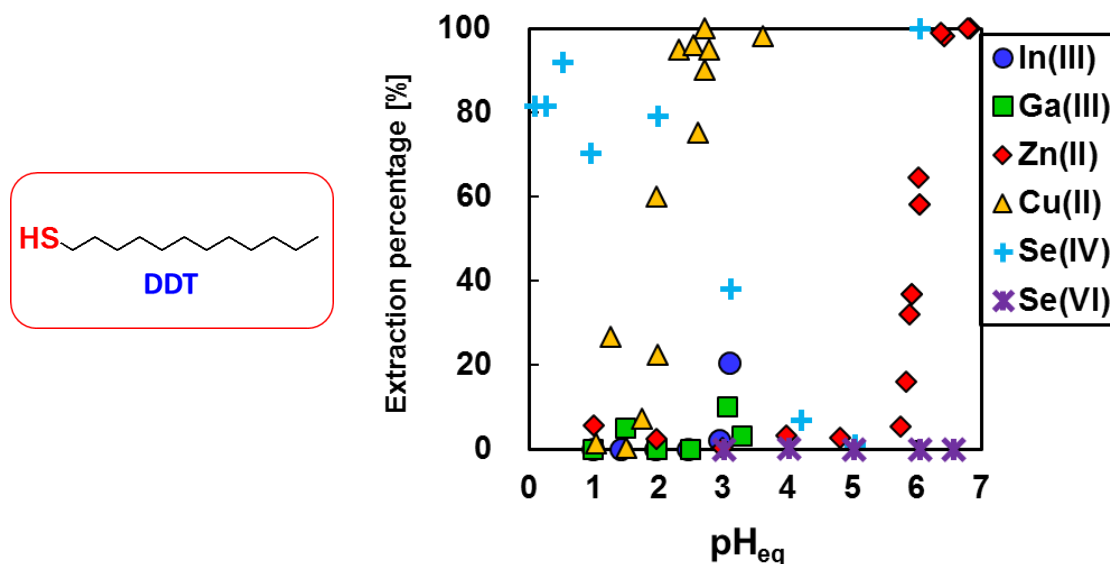


Fig. 40 Effect of pH_{eq} on the extraction percentage of metal ions from 1.0 mol dm⁻³ aqueous ammonium nitrate solution with DDT.

EHTGによる各金属の抽出率に及ぼす平衡 pH の影響を **Fig.41** に示す。この実験では、In(III)、Ga(III)、Zn(II)、Fe(III)、Fe(II)、Cd(II)、Pd(II)、Cu(II)、Se(IV)、Se(VI)、Sb(III)、Sb(V)、As(III)、As(V)、Au(III)を抽出実験に用いた。EHTGによる各金属の抽出順序は $\text{Se(IV)} > \text{Cu(III)} > \text{In(III)} > \text{Ga(III)} = \text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)} = \text{Ni(II)} > \text{Al(III)} = \text{Fe(II)} = \text{Se(VI)}$ となった。**Fig.41** には本研究に關与する金属のみを報告している。Cu(II)、In(III)、Ga(III)、Se(IV)、Se(VI)およびZn(III)の抽出率の立ち上がりが平衡 pH により異なることから CIGS 太陽電池からの各金属の分離が期待できる。図には示していないが Ga(III)が pH 3 付近から抽出率が立ち上がるのに対して、Al(III)はほとんど抽出されなかった。よって、ボーキサイトからの Ga(III)の分離の可能性が示唆された。**Fig.42** に Cu(II)、Cd(II)、Ga(III)、In(III)、Se(IV)および Zn(II)の $\log D$ vs pH_{eq} プロットを示す。また、得られたプロットより近似線を導出し、近似線の傾きと切片より、半抽出 pH ($\text{pH}_{50\text{Metal}}$) を算出した結果を **Table 1** に示す。この結果より Cu(II)、Se(IV)と In(III)、Ga(III)および Zn(II)の半抽出 pH の差が大きいことから、各金属の分離の可能性が示唆された。また、Zn(II)と Cd(II)に着目すると、Zn(II)と Cd(II)の半抽出 pH の差が 2.13 であることから、Zn(II)と Cd(II)の分離がワンステップで可能であることが示唆された。

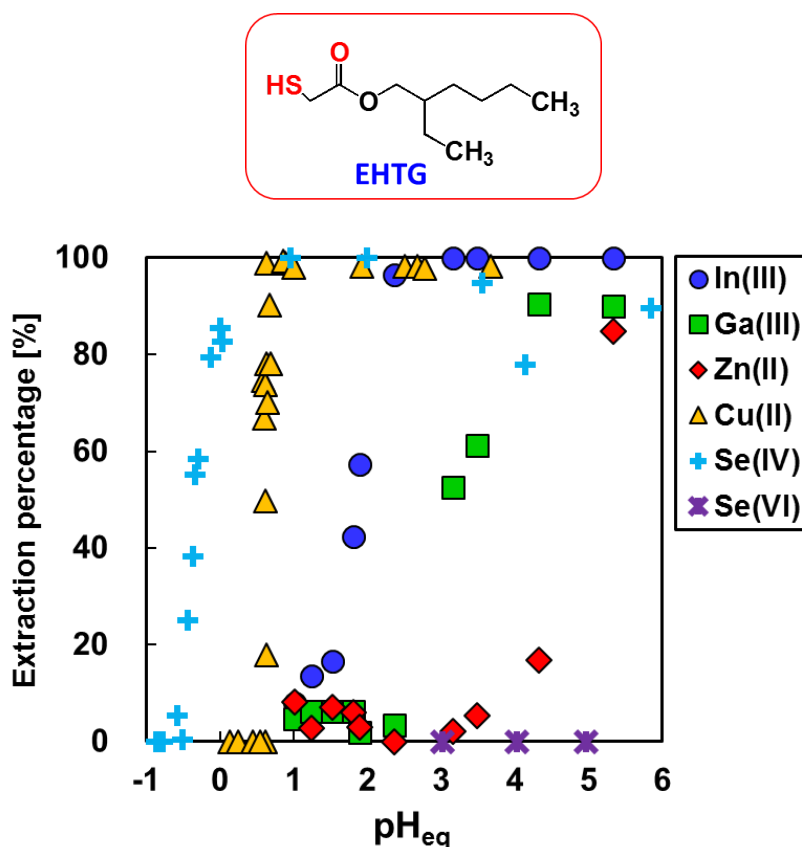


Fig. 41 Effect of pH_{eq} on the extraction percentage of metal ions from 1.0 mol dm^{-3} aqueous ammonium nitrate solution with EHTG.

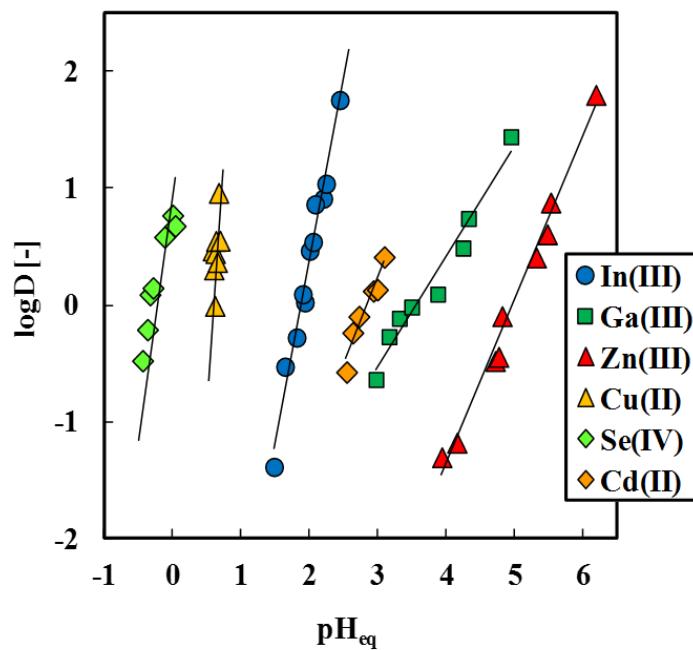


Fig. 42 Effect of pH_{eq} on the distribution ratio of metal ions from 1.0 mol dm^{-3} aqueous ammonium nitrate solution with 0.5 mol dm^{-3} EHTG.

Table 1 pH_{50} values and ΔpH_{50} of metals with EHTG

$\text{pH}_{50 \text{ Se}}$	$\text{pH}_{50 \text{ Cu}}$	$\text{pH}_{50 \text{ In}}$	$\text{pH}_{50 \text{ Cd}}$	$\text{pH}_{50 \text{ Ga}}$	$\text{pH}_{50 \text{ Zn}}$
-0.23	0.51	1.88	2.84	4.1	4.97

ii. 塩酸および硫酸からの EHTG を用いた抽出選択性

EHTG による各金属の抽出率に及ぼす塩酸濃度の影響を **Fig.43** に示す。In(III)、Ga(III)および Zn(II)は抽出されなかったため、塩酸溶液からこれらの金属を分離することは出来ないことが明らかとなった。Au(III)および Pd(II)は本グラフには示していないがどちらもほぼ 100%の抽出率を示した。HSAB 則において軟らかい酸に分類されており、EHTG のチオール基も同様に軟らかい塩基である。軟らかい酸と塩基との親和性が高いため、高い抽出率となっていると考えられる。

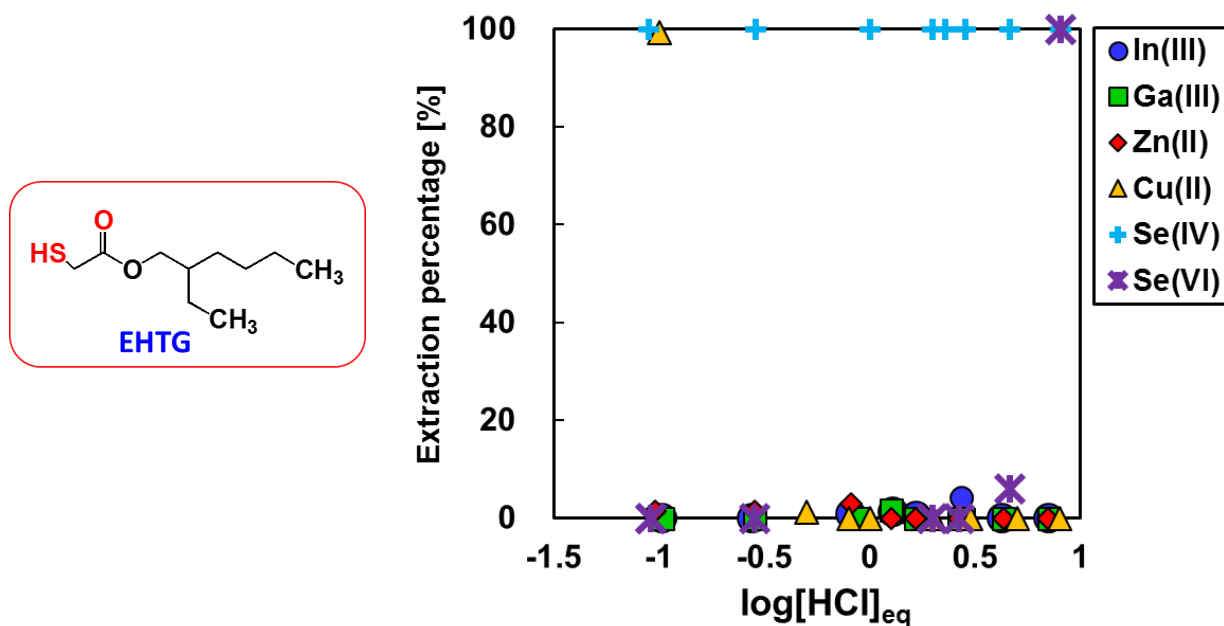


Fig.43 Effect of HCl concentration on extraction percentage of various metal ions with EHTG.

EHTG による各金属の抽出率に及ぼす硫酸濃度の影響を **Fig.44** に示す。この結果より、Au(III)、Se(IV)および Sb(III)の抽出率はどの硫酸濃度においてもほぼ 100%となった。また、As(III)は硫酸濃度が増加するにつれて抽出率が増加するのに対して、In(III)、Ga(III)、Se(VI)および Zn(II)はいずれの硫酸濃度においても抽出されなかった。一方で、Sb(V)は硫酸濃度 0.15 mol/dm^3 から 5 mol/dm^3 において抽出率が 20%から 50%となった。Sb(V)のストック溶液は 3 mol/dm^3 の塩酸を用いて調製しているため、水相には塩酸が含まれている。Fig.2 より、Sb(V)は低塩酸濃度において約 90%抽出が行われる。よって、硫酸水溶液において Sb(V)が抽出されるのは塩化物イオンの影響であると考えられる。また、塩酸系では抽出されていた As(V)および Se(VI)は高硫酸濃度領域においても抽出が行われなかった。よって、EHTG による As(V)および Se(VI)の抽出には塩化物イオンが必要であることが示唆された。ここでは In(III)、Ga(III)、Cu(II)、Zn(II)の分離がもっとも良かった硝酸アンモニウム水溶液からの抽出平衡について詳細に検討した。

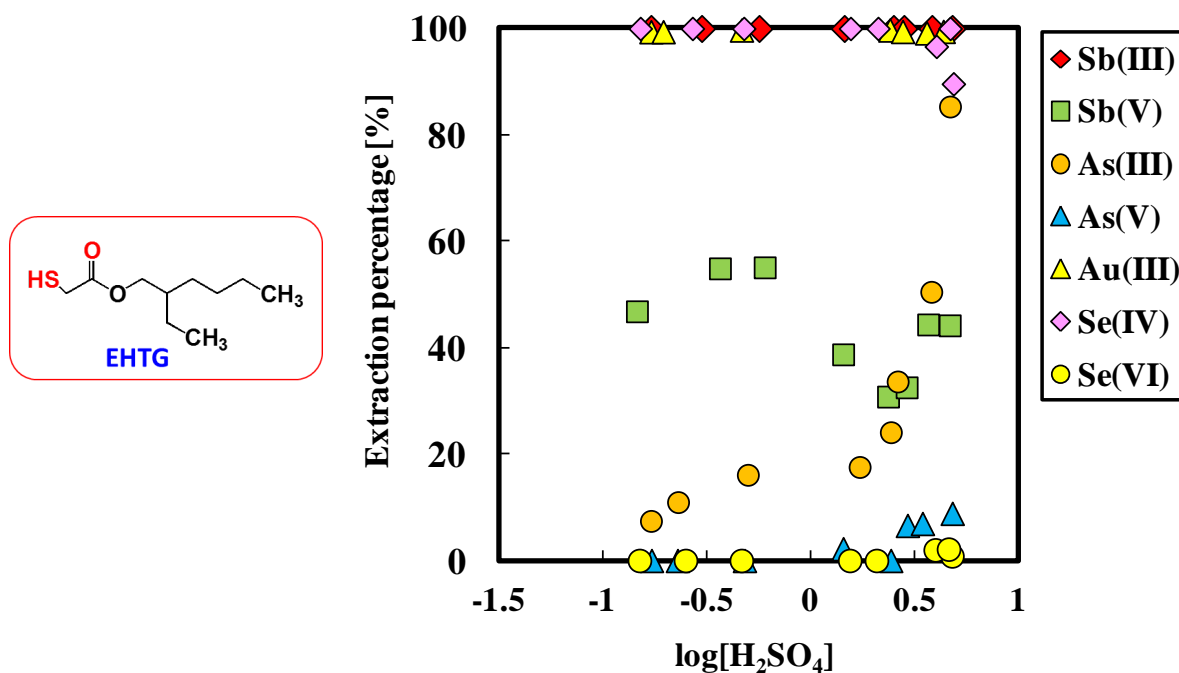


Fig.44 Effect of H_2SO_4 concentration on extraction percentage of various metal ions with EHTG.

iii. EHTG による硝酸アンモニウム溶液からの In(III)および Ga(III)の抽出平衡到達時間

Fig.45 に EHTG による In(III)および Ga(III)の抽出率に及ぼす振とう時間の影響を示す。結果より In(III)は振とう時間 6 時間、Ga(III)は 12 時間で平衡に達することが明らかとなった。In(III)および Ga(III)は 24 時間で十分に平衡に達していることが示されたので、以後の実験は振とう時間は 24 時間で行った。

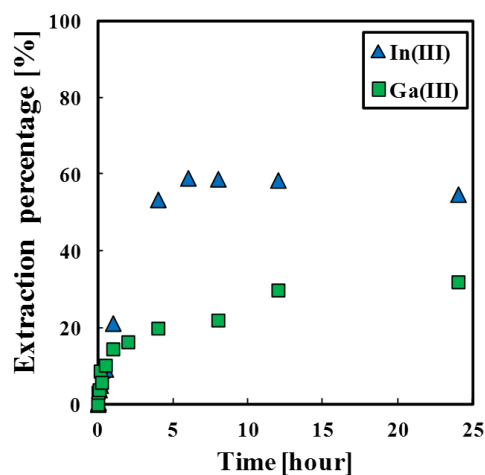
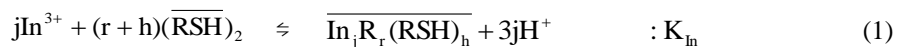


Fig.45 Effect of contact time on the extraction percentage of In(III) and Ga(III) from 1.0 mol dm^{-3} aqueous ammonium nitrate solution with 0.5 mol dm^{-3} EHTG.

iv. EHTG を用いた In(III) の抽出平衡

In(III) の抽出平衡を求めるため、以下の式を仮定した。抽出剤 EHTG($\overline{\text{RSH}}$) は 2 量体を形成していると考えられるため



とおき、各依存性を検討した。

Fig.46 に In(III) の分配比に及ぼす平衡 pH の影響を示す。In(III) は分配比 D に対して 3 次の依存性を示した。従って、EHTG による金属抽出錯体形成およびそれらの有機相中への抽出の間に、各金属の抽出にそれぞれ、3 個の水素イオンが関わること示唆された。pH 依存性のグラフより、 $3j=3$ であるので $j=1$ となる。また両辺で電荷を打ち消すため、抽出錯体の電荷は 0 となる。よって $r=3$ である。

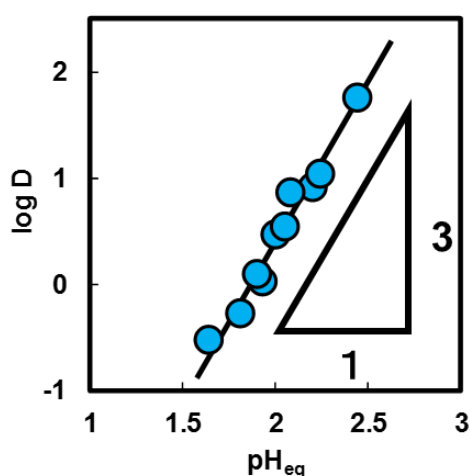


Fig.46 Effect of pH_{eq} on the distribution ratio of In(III) from 1.0 mol dm^{-3} aqueous ammonium nitrate solution with 0.5 mol dm^{-3} EHTG.

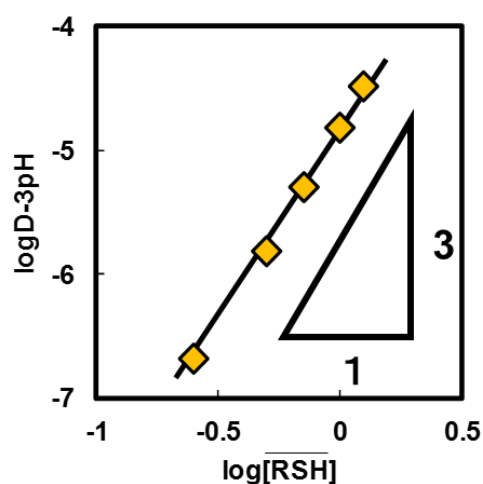


Fig.47 Effect of $[\overline{\text{RSH}}]$ on the distribution ratio of In(III) from 1.0 mol dm^{-3} aqueous ammonium nitrate solution.

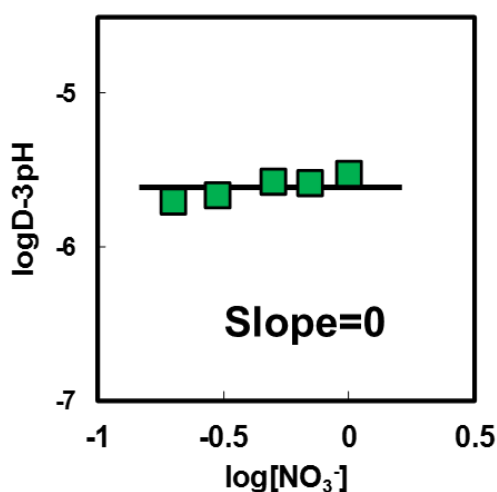
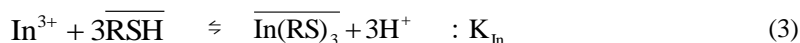


Fig.48 Effect of nitrate ion on the distribution ratio of In(III) with 0.5 mol dm^{-3} EHTG.

Fig.47 に EHTG による In(III)の分配比に及ぼす抽出剤濃度の影響を示す。結果より、In(III)は 3 次の依存性を示した。よって、EHTG による In(III)の抽出には抽出剤が 3 分子関与していることが明らかとなった。よって、

$$\log D - 3pH = (3+h)\log[\overline{(\text{RSH})}_2] + \log K_{\text{In}} \quad (2)$$

Fig.47 より、抽出剤依存性の結果から傾きが 3 であるので $h=0$ となった。上記の解析により、In(III)の抽出平衡式は以下ようになった。



上記に示す式 (2)より、抽出剤濃度依存性の直線の切片より、 $K_{\text{In}} = 1.54 \times 10^{-5}$ [-]となった。実験値と平衡定数 K_{In} を代入した理論線の比較を行った結果、Fig.49 に示すように、実験値と理論線がほぼ一致した。したがって、EHTG による In(III)の抽出平衡は式 (3)で示された。

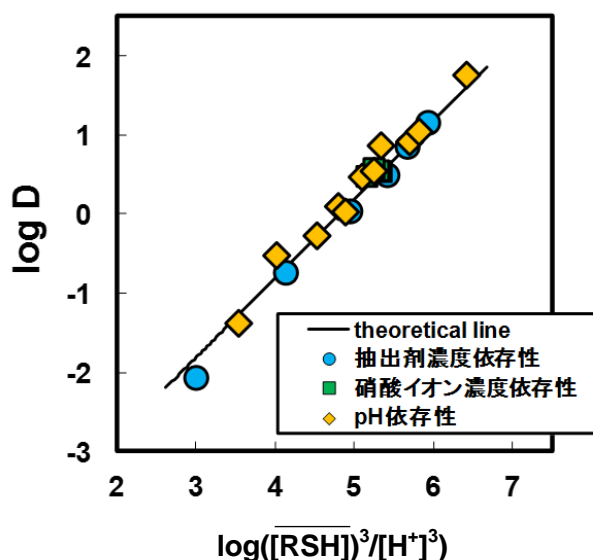


Fig.49 Comparison of experimental plots with theoretical line base on Eq. (3) .

iv. EHTG を用いた Ga(III)の抽出平衡

Fig.50 に Ga(III)の分配比に及ぼす平衡 pH の影響を示す。Ga(III)の抽出には分配比に対して 1 次の依存性を示したため、1 つの水素イオンが関わることを示唆された。Ga(III)は 3 価の電荷を持つため EHTG による Ga(III)の抽出では Ga(III)の電荷を打ち消すために水素イオンが 3 個関与していると予測していた。しかし、Ga(III)は水素イオンに対して 1 次の依存性を示したため、硝酸イオン濃度依存性について考察を行った。

Fig.51 に、EHTG による Ga(III)の分配比に及ぼす抽出剤 EHTG($\overline{\text{RSH}}$)濃度の影響を示す。結果より、In(III)および Ga(III)は 3 次の依存性を示した。よって、EHTG による In(III)および Ga(III)の抽出には抽出剤が 3 分子関与していることが明らかとなった。

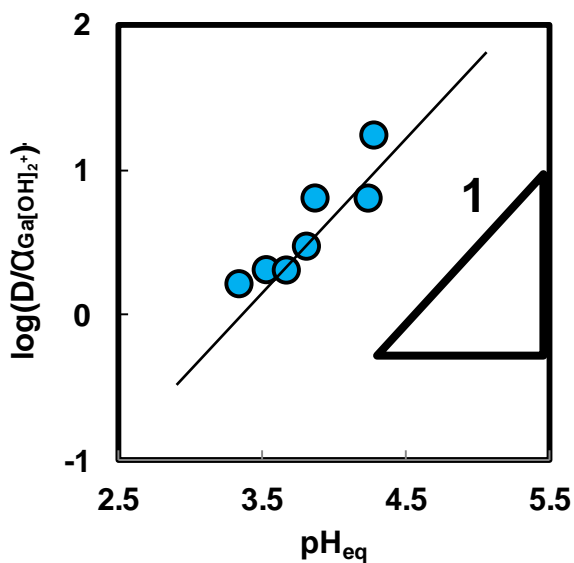


Fig.50 Effect of pH on the distribution ratio of Ga(III) from 1.0 mol dm^{-3} aqueous ammonium nitrate solution with 0.5 mol dm^{-3} EHTG.

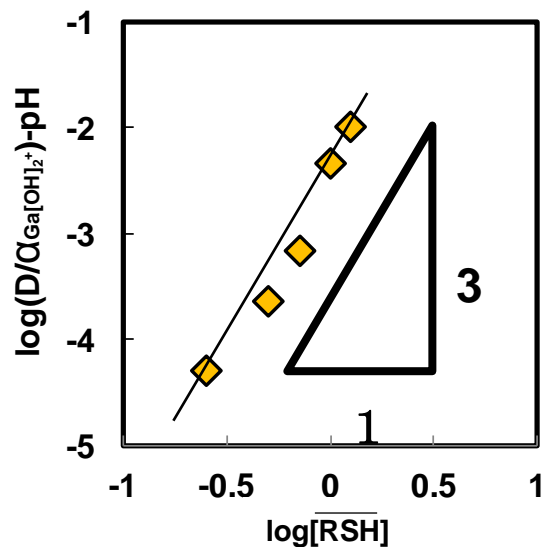


Fig.51 Effect of extractant on the distribution ratio of Ga(III) from 1.0 mol dm^{-3} aqueous ammonium nitrate solution with 0.5 mol dm^{-3} EHTG(RSH).

抽出剤濃度依存性の結果より、Ga(III)の抽出に関与している EHTG は 3 分子であった。しかし、プロトン濃度依存性の結果ではプロトンは 1 つしか関与していない。よって、Ga(III)の抽出では Ga(III)の電荷を相殺するためにカウンターアニオンが関与していると考えられる。よって硝酸イオン濃度依存性について検討した。

Fig.52 に Ga(III)の分配比に及ぼす硝酸イオン濃度の影響を示す。硝酸イオン濃度が上昇しても、Ga(III)の分配比はほぼ一定の値を示した。さらに、プロットのスロープ解析の結果より、Ga(III)傾きは 0 であった。このことから、硝酸イオンは EHTG による Ga(III)の抽出に関与していないことが明らかとなった。従って、EHTG による Ga(III)の抽出では $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$ が抽出錯体種として関与していることが示唆された。

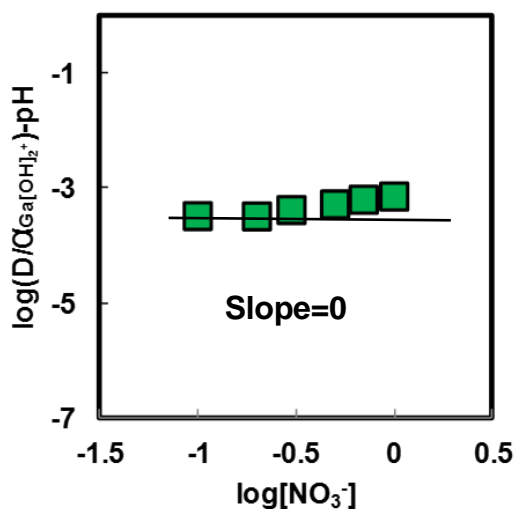


Fig.52 Effect of nitrate ion concentration on the distribution ratio of Ga (III) with EHTG.

上記の結果をもとに、Ga(III)の抽出平衡式を(1)と仮定した。



平衡定数 K は以下のように表される。

$$K_{\text{ex, Ga(III)}} = \frac{[\overline{\text{Ga}(\text{OH})_2\text{RS}\cdot 2\text{RSH}}][\text{H}^+]}{[\text{Ga}(\text{OH})_2^+][\overline{\text{RSH}}]^3} \quad (2)$$

また、分配比 D は以下のように表される。

$$D_{\text{Ga(III)}} = \frac{[\overline{\text{Ga}(\text{OH})_2\text{RS}\cdot 2\text{RSH}}]}{C_{\text{Ga(III)}}} \quad (3)$$

($C_{\text{Ga(III)}}$: Ga(III)の総濃度)

ここで、 $[\text{Ga}(\text{OH})_2^+]$ は以下の式となる。

$$[\text{Ga}(\text{OH})_2^+] = \alpha_{[\text{Ga}(\text{OH})_2^+]} \cdot C_{\text{Ga(III)}} \quad (4)$$

よって、式(2)、式(3)および式(4)より式 (5) および式 (6) が得られる。

$$K_{\text{ex, Ga(III)}} = \frac{D_{\text{Ga(III)}} [\text{H}^+]}{\alpha_{[\text{Ga}(\text{OH})_2^+]} [\overline{\text{RSH}}]^3} \quad (5)$$

$$\log\left(\frac{D_{\text{Ga(III)}}}{\alpha_{[\text{Ga}(\text{OH})_2^+]}}\right) = \log K_{\text{ex, Ga(III)}} + \log\frac{[\overline{\text{RSH}}]^3}{[\text{H}^+]} \quad (6)$$

Fig.51 の切片より算出すると $K_{\text{ex, Ga(III)}} = 2.8 \times 10^{-3}$ [-] となった。さらに、実験値と平衡定数 K_{ex} を用いて理論式(6)に基づいた理論線の比較を行った結果、Fig.53 に示すように実験値と理論線がほぼ一致した。従って、EHTG による Ga(III)の抽出平衡は式(1)で示された。

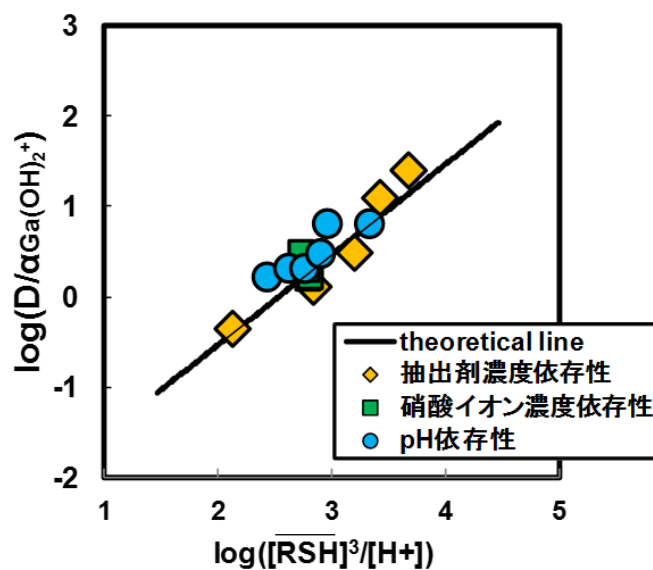


Fig.53 Comparison of experimental plots with theoretical line based on Eq.(6).

4) アミンとリン酸基を有する抽出剤によるレアメタルの抽出選択性

a. DEAPP および DOAPP によるレアメタル抽出特性

i. 硝酸アンモニウム溶液からの DEAPP による抽出選択性⁹⁾

Fig.54 に工業用抽出剤 PC-88A による硝酸アンモニウム溶液からの各種金属イオンの抽出率に及ぼす平衡 pH の影響を示す。PC-88A の金属の抽出序列は、In(III)>Ga(III)>Zn(II)であった。Fig.54 より希少金属である In(III)、Ga(III)および Zn(II)はそれと異なる pH から抽出され始め、その後定量的に抽出された。従って PC-88A を用いることにより In(III)/Ga(III)の選択分離が可能であるが、Ga(III)/Zn(II)の分離はワンステップではできない。しかし BEAMP と比べると明らかに分離能が低く BEAMP の方が有利であると考えられる。

Fig.55 に工業用抽出剤 D2EHPA による硝酸アンモニウム溶液からの各種金属イオンの抽出率に及ぼす平衡 pH の影響を示す。D2EHPA の抽出序列は、In(III)>Ga(III)≧Zn(II)であった。希少金属である In(III)および Ga(III)は異なる pH から抽出され始め、その後定量的に抽出された。しかし Zn(II)の立ち上がる pH が Ga(II) とほぼ同じため両金属の pH 変化による分離は困難であると考えられる。

以上述べたように、工業用抽出剤である PC-88A および D2EHPA では In(III)、Ga(III)、Zn(II)および Cu(II)のワンステップによる相互分離は非常に難しいことが分かる。

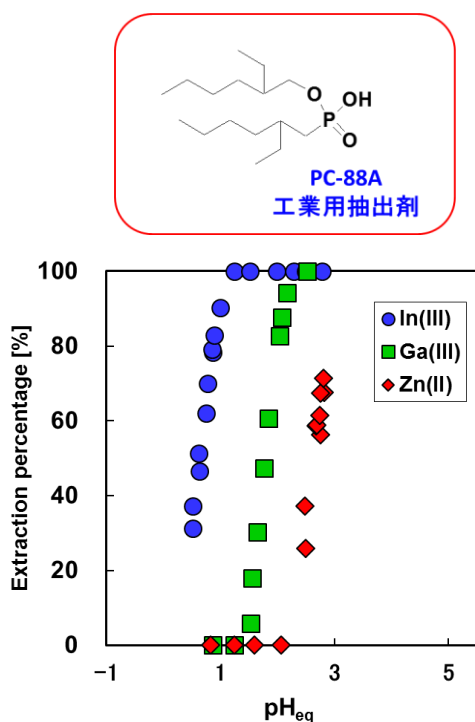


Fig.54 Effect of pH on the extraction percentage of metal ions from 1.0 mol dm⁻³ aqueous ammonium nitrate solution with PC-88A

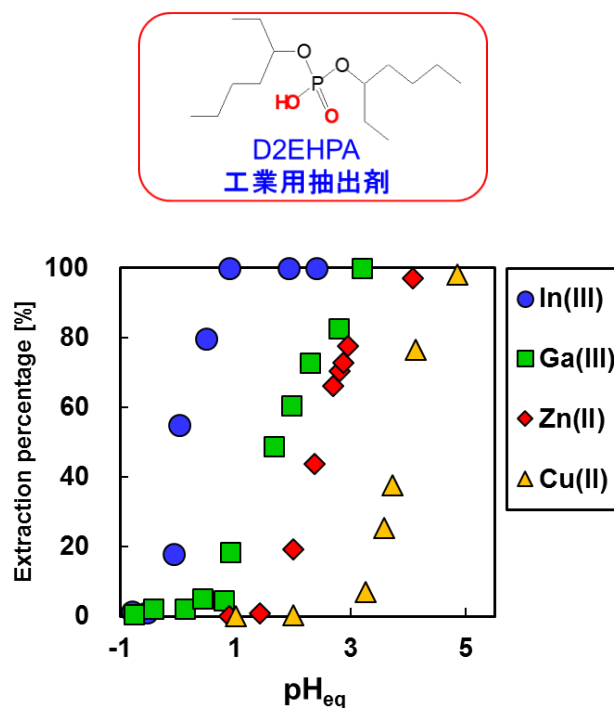


Fig.55 Effect of pH on the extraction percentage of metal ions from 1.0 mol dm⁻³ aqueous ammonium nitrate solution with D2EHPA.

Fig.56 に DEAPP による硝酸アンモニウム溶液からの各金属イオンの抽出率に及ぼす平衡 pH の影響を示す。この実験では In(III)、Ga(III)、Zn(II)、Fe(III)、Fe(II)、Cd(II)、Cu(II)、Co(II)、Al(III)、Ni(II)、Pb(II)、Ca(II) を抽出実験に用いた。各種金属イオンに対する DEAPP の抽出序列は、Fe(III)>In(III)>Ga(III)>Al(IV)>Zn(II)>Pb(II)>Cu(II)>Co(II)>Ni(II)>Cd(II) であった。本報告では主要な金属のみをグラフ化している。希少金属である In(III) は pH=-0.5 から、Ga(III) が pH=0 から、Zn(II) は pH=1 からそれぞれ抽出し始めた。このように異なる pH 領域から抽出され始めることから、本抽出剤 DEAPP を用いることにより、これまではその抽出挙動が類似していることから分離が困難とされてきた In(III)、Ga(III) および Zn(II) の選択的分離が可能であることが明らかとなった。メッキ廃液中に多く含まれる Co(II) および Ni(II) についても異なる pH 領域から抽出され始めることから、ワンステップで相互分離が可能であることが示された。

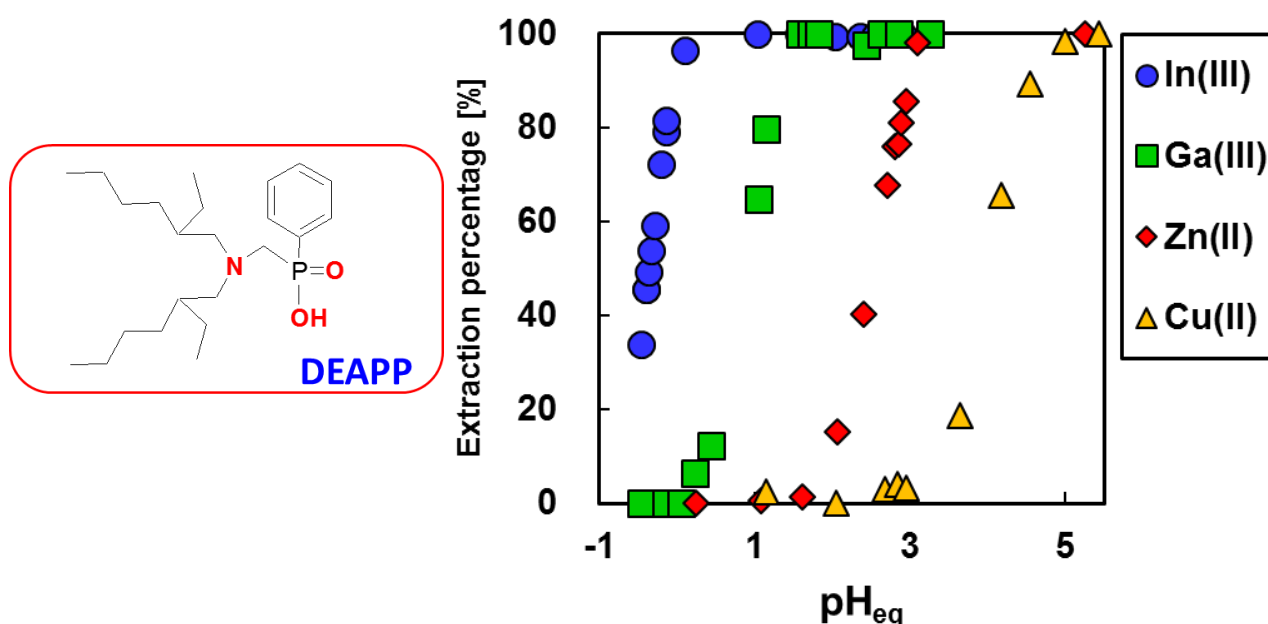


Fig.56 Effect of concentration of pH on the extraction percent of metal ions from 1mol dm⁻³ aqueous ammonium nitrate solution with DEAPP.

ii. 塩酸からの DEAPP および DOAPP による抽出選択性

Fig.57 に DEAPP による塩酸溶液からの各種金属イオンの抽出率に及ぼす塩酸濃度の影響を示す。この実験では、In(III)、Ga(III)、Zn(II)、Fe(III)、Fe(II)、Cd(II)、Pb(II)、Cu(II)、Co(II)、Al(III)、Ni(II)、Pd(II)、Pt(IV)、Au(III) を用いたが、グラフには本研究に主要な金属のみを報告している。In(III) は低塩酸領域で高い抽出率を示し、塩酸濃度の増加とともに抽出率が低下することが示された。一方で Ga(III) は低塩酸領域においては低い抽出率を示し、塩酸濃度の増加とともに抽出率が上昇することが明らかとなった。Zn(II) は、低塩酸領域においては低い抽出率を示し、塩酸濃度の増加とともに抽出率が上昇し、塩酸濃度 3mol dm⁻³ で最大の抽出率を示し、その後減少することが明らかとなった。その他の金属イオンは Co(II)、Ni(II)、Cu(II) はほとんど抽出されなかった。

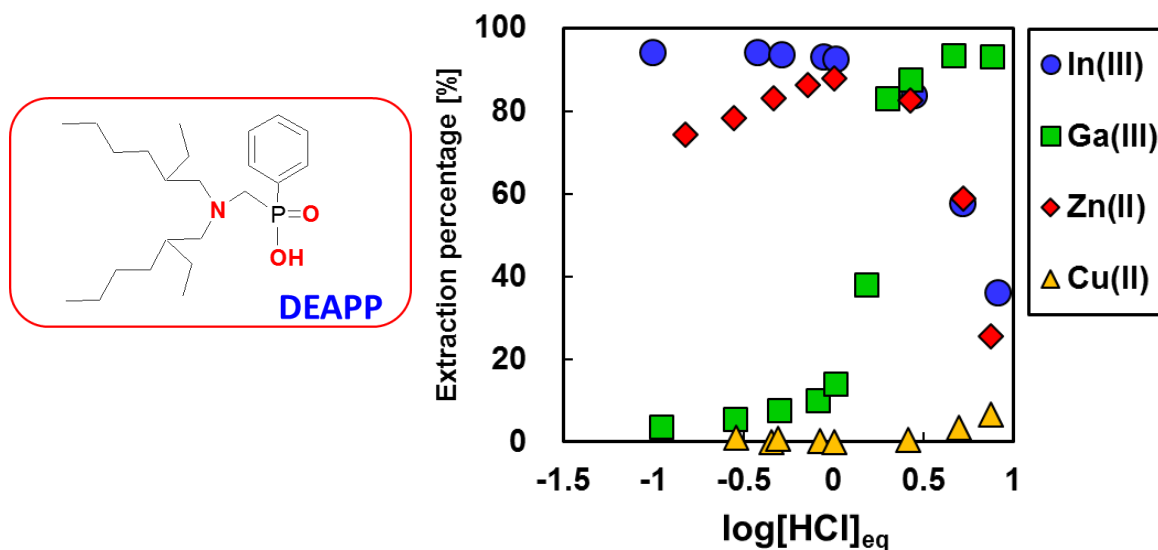


Fig.57 Effect of concentration of hydrochloric acid on the extraction percent of metal ions with DEAPP.

Fig.58 に DOAPP による塩酸溶液からの各種金属イオンの抽出率に及ぼす塩酸濃度の影響を示す。この実験では、In(III)、Ga(III)、Zn(II)、Cu(II)、Pd(II)、Pt(IV)、Au(III)、Bi(III)、Sb(III)、Se(IV)、Se(VI)、As(III)、As(V)を抽出実験に用いた。グラフには本研究に主要な金属のみを報告している。塩酸濃度が増加するにしたがって Ga(III)と Zn(II)の抽出率は増加し、In(III)は減少した。0.1N の塩酸濃度で In(III)と Ga(III)との抽出率の差が最大となったため、分離が可能であることがわかった。このとき、In(III)と Zn(II)の分離は難しいことも分かった。Cu(II)と Se(IV)、Se(VI)はどの塩酸濃度でも低い抽出率であった。このことから低塩酸濃度領域で CIS 太陽電池廃材からの In(III)との分離が示唆された。In(III)、Ga(III)、Cu(II)、Zn(II)の分離がもっとも良かった DEAPP による硝酸アンモニウム水溶液からの抽出平衡について詳細に検討した。

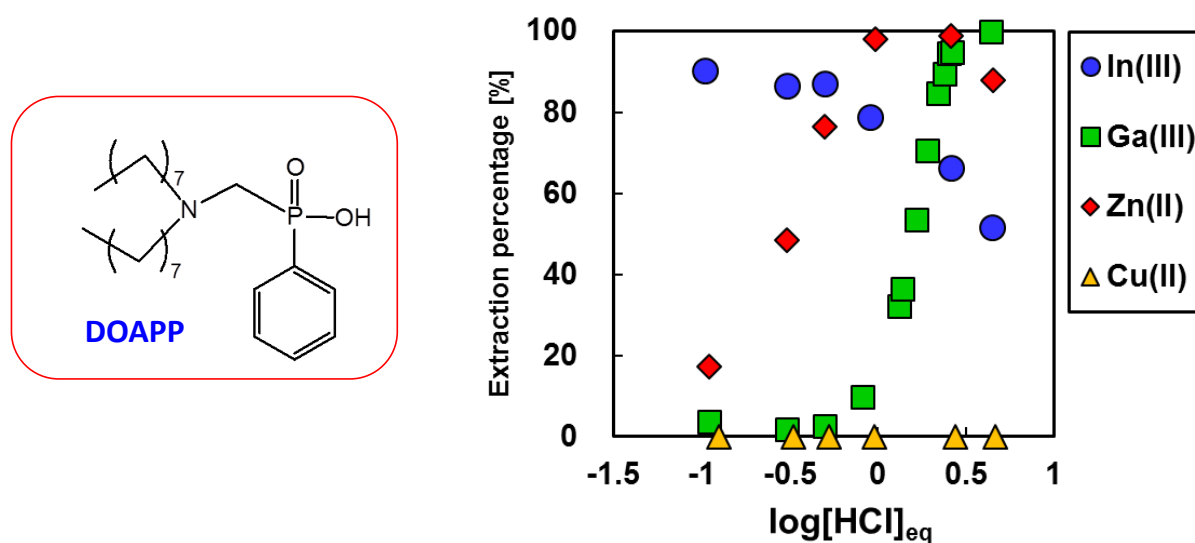


Fig.58 Effect of concentration of hydrochloric acid on the extraction percent of metal ions with DOAPP.

iii. DEAPPによる硝酸アンモニウム溶液からの In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出平衡到達時間

Fig.59 に DEAPP による各金属イオンの抽出平衡到達時間を示す。In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出平衡到達時間はそれぞれ約 10 分、20 分、20 分と各金属イオンは 1 時間ほどで平衡に達すると考えられる。ここでは実験の都合上、振とう時間を 24 時間とした。

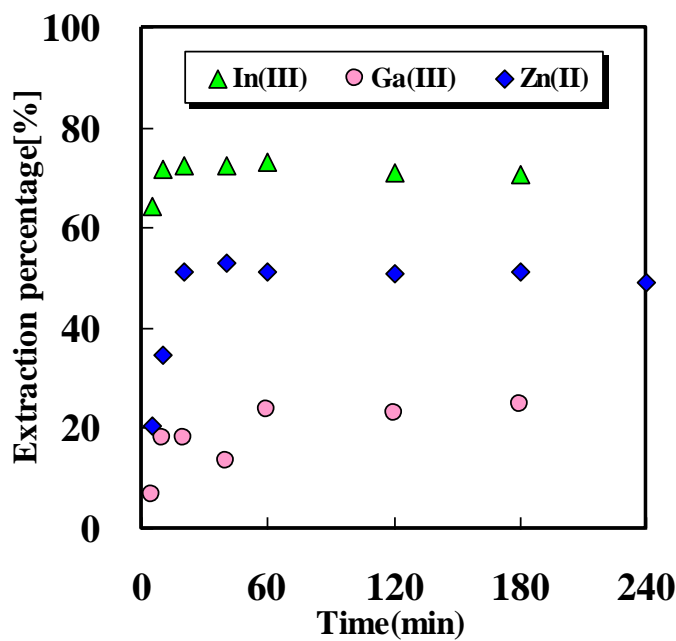
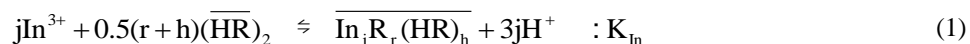


Fig.59 Effect of contact time on the distribution ratio of In(III), Ga(III) and Zn(II) with DEAPP

iv. DEAPP を用いた In(III)の抽出平衡

In(III)の抽出平衡を求めるため以下の式を仮定した。この抽出剤 DEAPP(\overline{HR})は 2 量体を形成していると考えられるため



とおき、各濃度依存性を検討した。

Fig.60 に分配比に及ぼす平衡 pH 影響を示す。結果より In(III)は pH の増加に伴い分配比は増加し 3 次の依存性を示した。このことから In(III)の抽出には水素イオンが 3 個反応に関与することが示された。

Fig.61 に分配比に及ぼす硝酸イオン濃度の影響を示す。結果より In(III)は硝酸イオン濃度が増加しても分配比は一定となり硝酸イオンに依存性はなかった。このことより、硝酸イオンは抽出に関与していないことが明らかとなった。

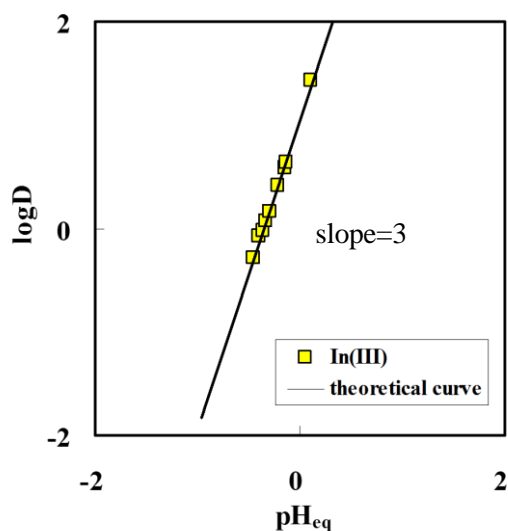


Fig.60 Effect of concentration of hydrogen ion on the distribution ratio of In(III) from 1 mol dm^{-3} ammonium nitrate solution with DEAPP.

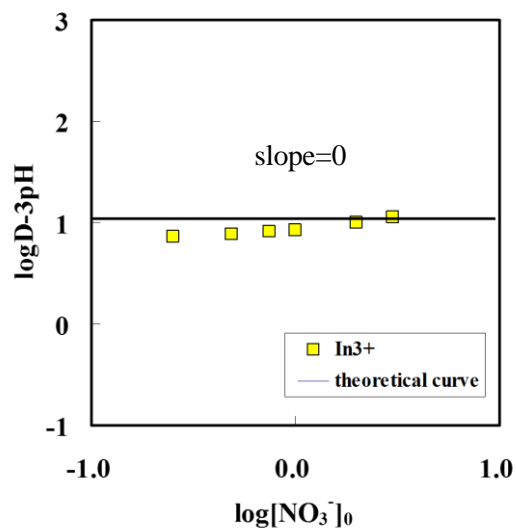


Fig.61 Effect of concentration of nitrate ion on the distribution ratio of In(III) with DEAPP.

この結果により(1)式の反応で $3j=3$ となり、 $j=1$ と決定できる。また、硝酸イオンは関与しないことから、(1)式の電荷を打ち消すように立式すると $r=3$ となる。(1)式から $j=1$ 、 $r=3$ を代入すると次式が得られる。

$$\log D - 3\text{pH} = (3+h)\log[(\overline{\text{HR}})_2] + \log K_{\text{in}} \quad (2)$$

この式に基づいてプロットすると、**Fig.62** が得られた。In(III)は抽出剤濃度の増加に伴い分配比は上昇し、傾きは2の直線を示した。このことから抽出剤が2量体で存在した場合、In(III)1個に対して抽出剤4個が抽出に関与していることが明らかとなった。

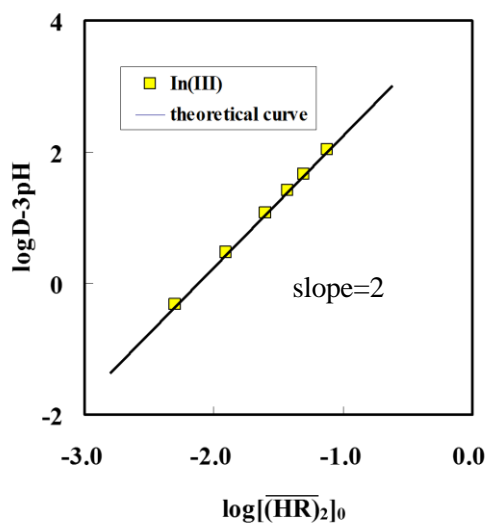


Fig.62 Effect of extractant concentration on the distribution ratio of In(III).

この図より、抽出剤濃度依存性が $\log D-3pH$ に対して $\text{slope}=2$ となり、 $0.5(3+h)=2$ より $h=2$ と計算できる。よって In(III) の抽出平衡式は以下のように導出できた。



式に基づいた理論線と実験点を **Fig.62** に示す。理論線は実験点とほぼ一致していたことから、抽出剤 DEAPP による In(III) の抽出反応式は式(3)であることが明らかとなった。上記に示す式(2)より、平衡定数 K_{In} の値を算出すると、抽出剤濃度依存性のグラフから切片は 4.25 となった。よって

$$K_{\text{In}} = 1.7 \times 10^4 [\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}]$$

と算出された。**Fig.60**、**Fig.61** および **Fig.62** に式に基づいた理論線と実験点を示す。理論線と実験点はほぼ一致していることから In(III) の抽出平衡式は式(1)で示されることが明らかとなった。

上記の結果をもとに、 In(III) と DEAPP 錯体の錯体モデルを **Fig.63** のように考察した。

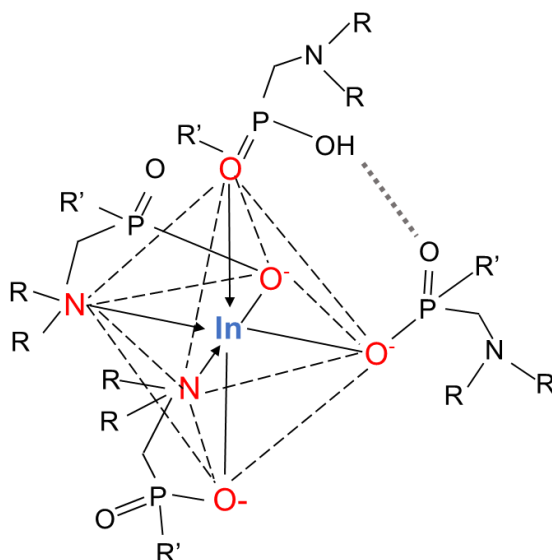
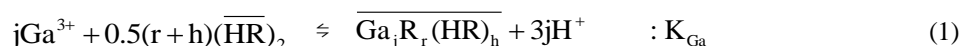


Fig.63 Extracted species of In(III) from ammonium nitrate solution with DEAPP

V. DEAPP を用いた Ga(III) の抽出平衡

Ga(III) の抽出平衡を求めるため In(III) と同様に以下の式を仮定した。この抽出剤 $\text{DEAPP(}=\overline{\text{HR}}\text{)}$ は 2 量体を形成していると考えられるため



とおき、各濃度依存性を検討した。

Fig.64 に分配比に及ぼす平衡 pH 影響を示す。結果より Ga(III) は、pH の増加に伴い分配比は増加し 2 次の依存性を示した。このことから Ga(III) の抽出には水素イオンが 2 個反応に関与することが示された。しかしながら、 Ga(III) は 3 価であるため、一般的な酸性抽出剤においては 3 個のプロトンが関与するのではないかと考えられたが、抽出剤はプロトンが 2 個のみ関与していたためカウンターアニオンの影響が考えら

れる。そのため、本実験系に含まれる硝酸イオン濃度の影響を検討した。

Fig.65 に各種金属イオンにおける分配比に及ぼす硝酸イオン濃度の影響を示す。結果より Ga(III)においては、pHの増加に伴い分配比は増加し、1次の依存性を示した。このことより、Ga(III)の抽出錯体形成において硝酸イオンが1個関与していることが明らかとなった。

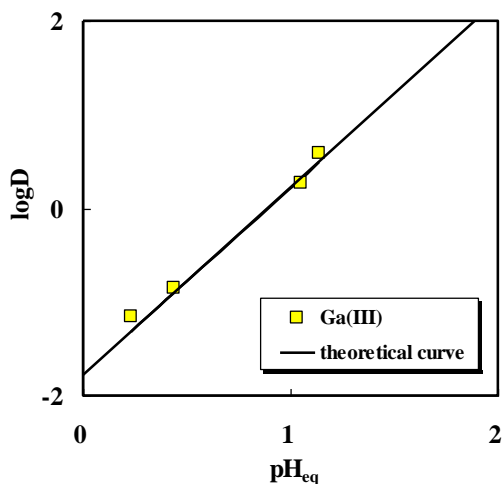


Fig.64 Effect of concentration of hydrogen ion on the distribution ratio of Ga(III) from 1 mol dm⁻³ ammonium nitrate solution.

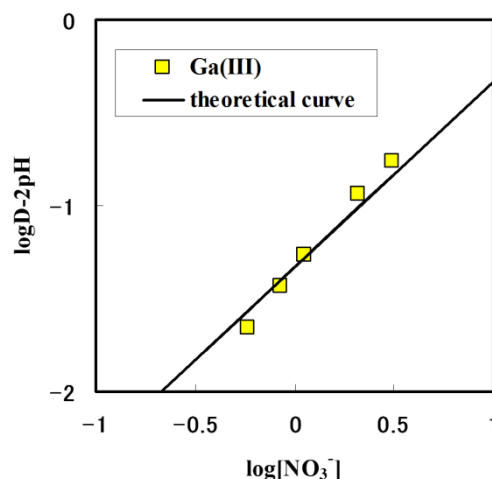


Fig.65 Effect of concentration of nitrate ion on the distribution ratio of Ga(III).

このことにより(1)式の反応で $3j=2$ となるが、硝酸イオンが1個反応に関与していることから、(1)式に硝酸イオン1個を加えて立式しなおすと次式が得られる。

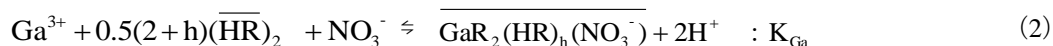


Fig.66 に抽出剤 DEAPP による各種金属イオンの分配比に及ぼす抽出剤濃度の影響を示す。結果より Ga(III)は抽出剤濃度の増加に伴い分配比は上昇し、傾きは1.5の直線を示した。このことから抽出剤が2量体で存在した場合、金属イオン1個に対してGa(III)は3個が抽出に関与していることが明らかとなった。

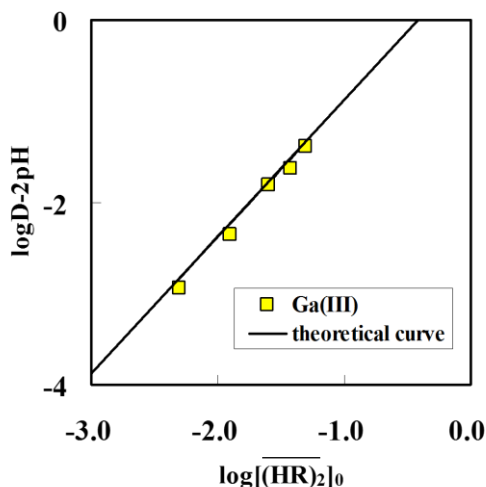


Fig.66 Effect of extractant concentration on the distribution ratio of Ga(III).

上記の結果より、

$$\log D - 2\text{pH} = 0.5(3+h)\log \overline{(\text{HR})}_2 + \log[\text{NO}_3^-] + \log K_{\text{Ga}} \quad (3)$$

から、また、抽出剤濃度依存性が $\log D - 2\text{pH}$ に対して $\text{slope} = 1.5$ となり、 $0.5(3+h) = 1.5$ より $h = 1.5$ と計算できる。よって Ga(III)の抽出平衡式は以下のように導出できた。



上記に示す式 (3) より、抽出剤濃度依存性のグラフから切片は 0.62 となった。これより

$$K_{\text{Ga}} = 4.17 [(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1})^{0.5}]$$

が算出された。Fig.64、Fig.65 および Fig.66 に式に基づいた理論線と実験点を示す。理論線と実験点はほぼ一致していることから Ga(III)の抽出平衡式は式(4)で示されることが明らかとなった。

上記の結果をもとに、Ga(III)と DEAPP 錯体の錯体モデルを考察した。そのモデル図を Fig.67 に示す。

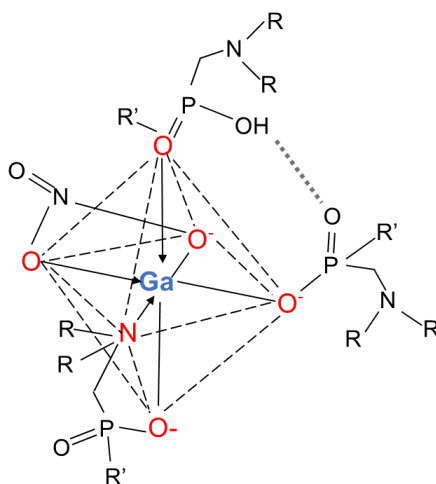


Fig.67 Extracted species of Ga(III) from ammonium nitrate solution with DEAPP.

vi. DEAPP を用いた Zn(II)の抽出平衡

Zn(II)の抽出平衡式は次のように考えられる。

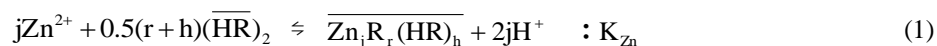


Fig.68 に分配比に及ぼす平衡 pH 影響を示す。Zn(II)は、pH の増加に伴い分配比は増加し 2 次の依存性を示した。このことから Zn(II)は水素イオンが抽出に 2 個関与することがわかった。

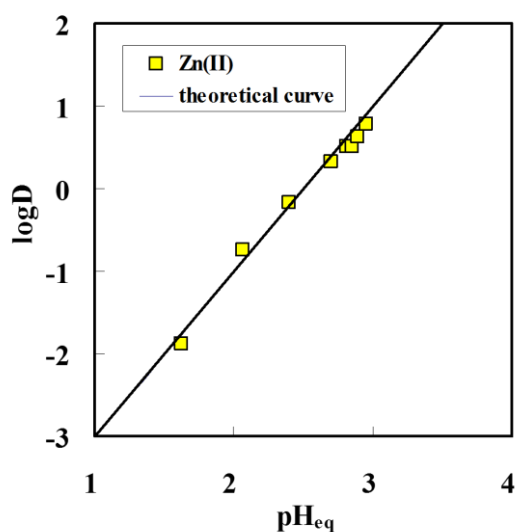


Fig.68 Effect of concentration of hydrogen ion on the distribution ratio of Zn(II) from 1mol dm⁻³ ammonium nitrate solution.

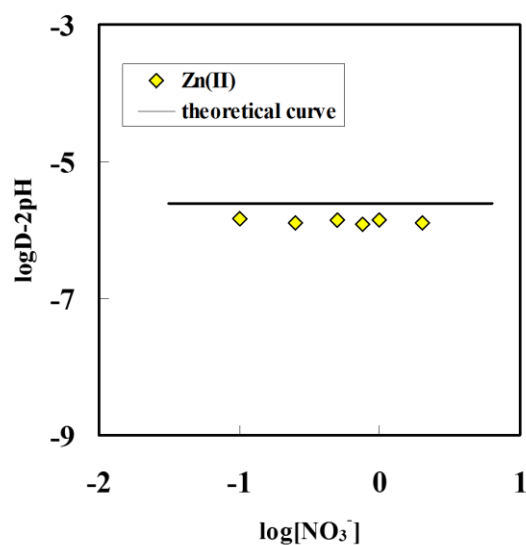
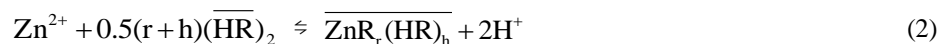


Fig.69 Effect of concentration of nitrate ion on the distribution ratio of Zn(II).

Fig.69 に分配比に及ぼす硝酸イオン濃度の影響を示す。Zn(II)は硝酸イオン濃度が増加しても分配比は一定となり、依存性はなかった。このことより、硝酸イオンは抽出に関与していないことが明らかとなった。この結果により (1) 式の反応で $2j=2$ となり、 $j=1$ と決定できる。また、硝酸イオンは関与しないことから、硝酸イオンは抽出に関与していないことにより、(1)の電荷を打ち消すように立式すると $r=2$ となる。



この平衡式から次式が得られる。

$$\log D - 2\text{pH} = 0.5(2+h)\log[(\overline{\text{HR}})_2] + \log K_1 \quad (3)$$

これらの式に基づいてプロットすると **Fig.70** が得られた。

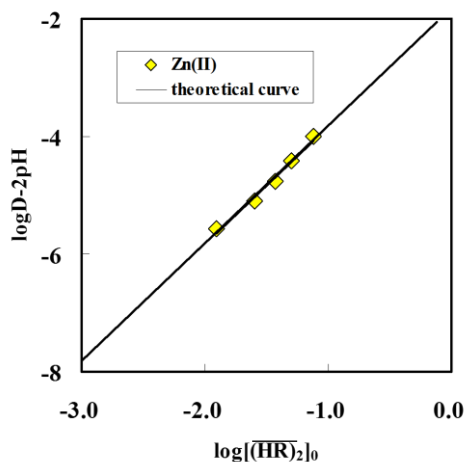
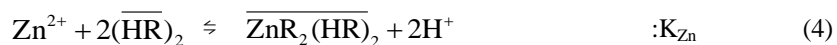


Fig.70 Effect of extractant concentration on the distribution ratio of Zn(II).

また、抽出剤濃度依存性が $\log D-2pH$ に対して $\text{slope}=1.5$ となり、 $0.5(2+h)=1.5$ より $h=1$ と計算できる。よって $Zn(II)$ の抽出平衡式は以下のように導出できた。



上記に示す式(3)より、抽出剤濃度依存性のグラフから切片は -1.81 となり、平衡定数 K_{Zn} の値を算出すると、よって

$$K_{Zn} = 1.55 \times 10^{-2} [-]$$

と算出された。**Fig.68**、**Fig.69** および **Fig.70** に式(4)に基づいた理論線と実験点を示す。理論線と実験点はほぼ一致していることから $Zn(II)$ の抽出平衡式は式(4)で示されることが明らかとなった。上記の結果をもとに、 $Zn(II)$ と DEAAP 錯体の錯体モデルを **Fig.71** のように考察した。

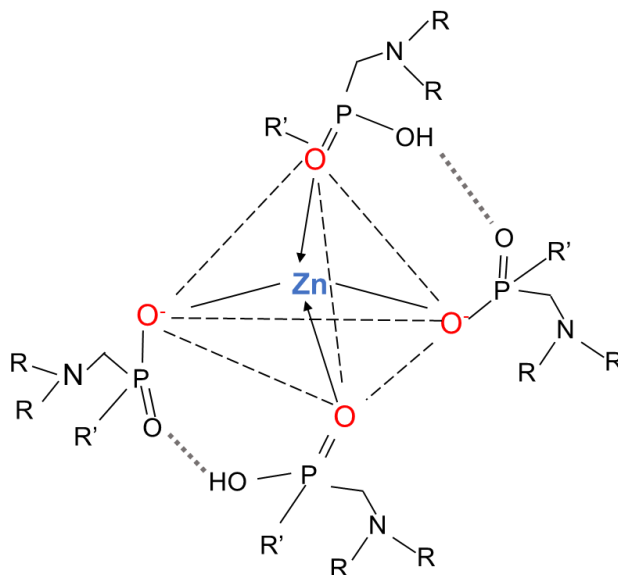


Fig.71 Extracted species of $Zn(II)$ from ammonium nitrate solution with DEAPP.

vii. In(III)、Ga(III)および Zn(II)の混合溶液からそれぞれの選択的分離

DEAPP による硝酸アンモニウム溶液からの選択的分離の結果を Fig.72、Fig.73 および Fig.74 に示す。これらの結果から明らかなように In(III)、Ga(III)および Zn(II)を含む混合溶液から In(III)に対して Ga(III)が約 100 倍、Zn(II) が約 50 倍、Ga(III)に対して Zn(II)が約 130 倍含まれる溶液から目的金属イオンのみを選択的に分離可能であることが明らかとなった。

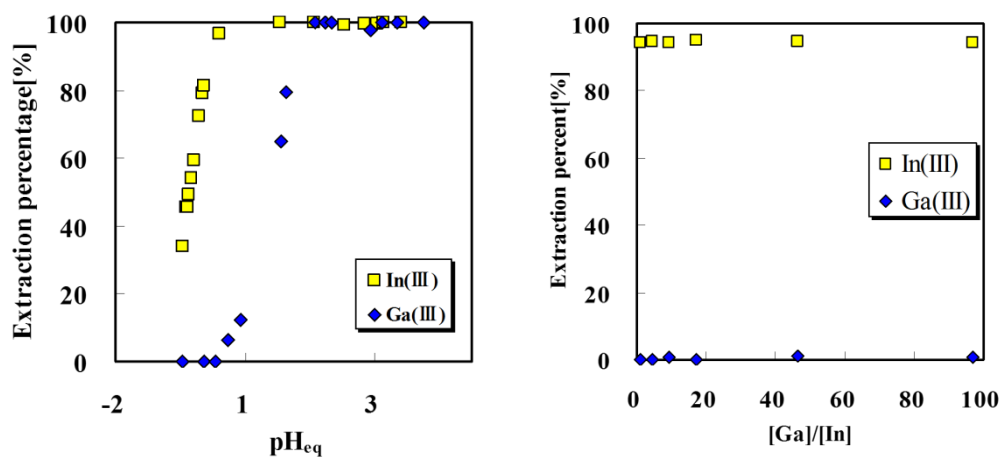
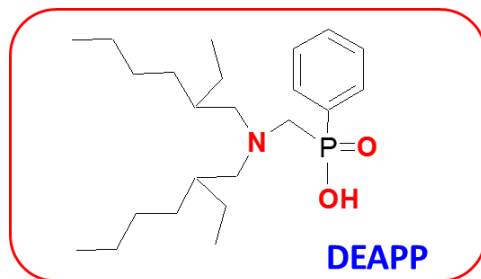


Fig.72 Selectivity of Ga(III) over In(III) in extraction from their mixture solution.

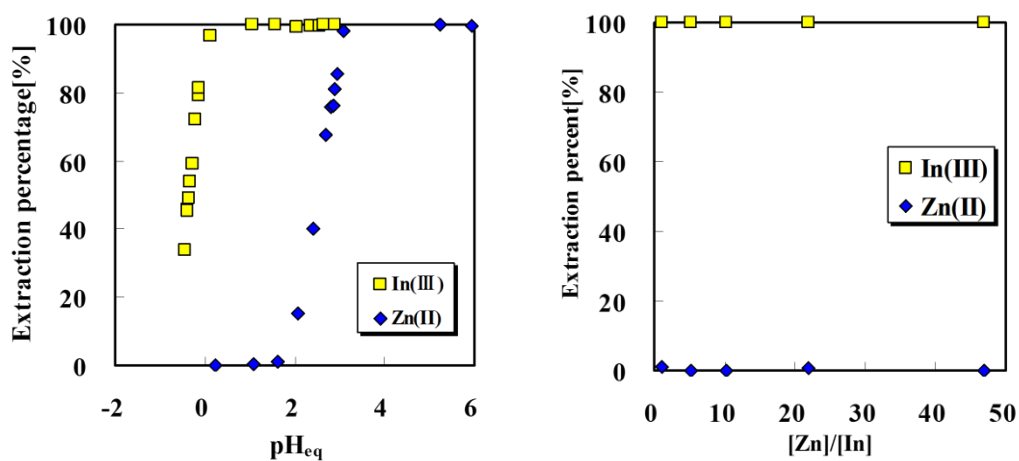


Fig.73 Selectivity of Zn(II) over In(III) in extraction from their mixture solution.

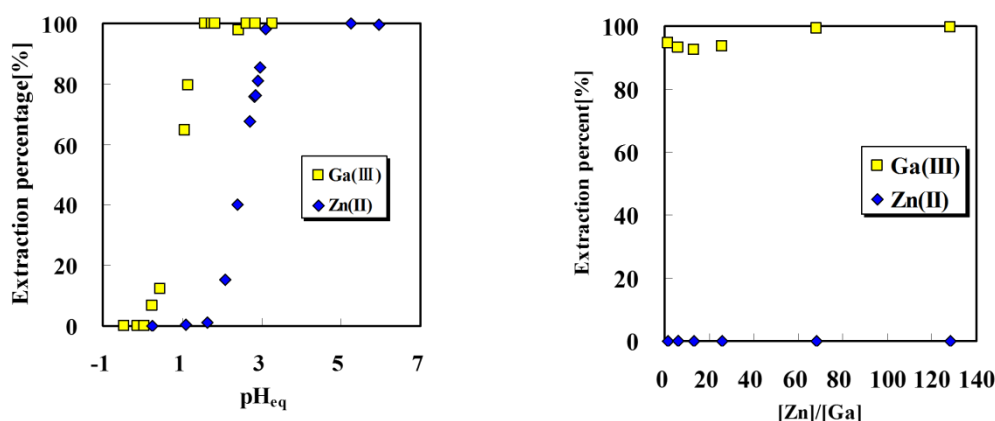


Fig.74 Selectivity of Zn(II) over Ga(III) in extraction from their mixture solution.

viii. 金属を抽出した DEAPP からの逆抽出

抽出剤 BEAPP は各溶液から各金属イオンを選択的に抽出したことから、工業的に利用するためには逆抽出することが重要である。そのため実際に各金属イオンを抽出した抽出剤 DEAPP から各逆抽出剤を用いて逆抽出について検討した。Table 2 に抽出剤 DEAPP による各種金属イオンの逆抽出の結果を示す。In(III)において $5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ を用いたときに高い逆抽出率を示した。その他の逆抽出剤では高い逆抽出率を得ることはできなかった。Fe(III)においては $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ を用いたときに高い逆抽出率を示した。その他の逆抽出剤では高い逆抽出率を得ることはできなかった。Ga(III)ではすべての逆抽出剤で高い逆抽出率を得ることはできず、50%程度であった。一方、Zn(II)においてはすべての塩酸溶液で高い逆抽出率を得ることができた。したがって、これらの逆抽出剤を用いることにより抽出した金属イオンの回収および濃縮が可能であることが明らかとなった。

Table 2 Chemicals for back extraction and back extraction of In(III), Fe(III), Ga(III) and Zn(II).

Back Extraction agent	Back Extraction (%)			
	In(III)	Fe(III)	Zn(II)	Ga(III)
$0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	14.3	86.1	98.7	51.0
$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	17.9	4.5	96.2	38.0
$5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	54.5	20.7	83.8	0.0
$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$	9.4	6.7	5.3	53.2
$5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$	80.3	26.2	18.1	51.4
$0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ EDTA}$	64.8	7.9	100.0	50.2
$0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaI}$	0.0	2.0	5.4	0.0
$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaI}$	0.2	3.0	5.4	0.0

ix. DEAPP の繰り返し使用実験

DEAPP を工業的に用いる場合には、繰り返し使用するにあたり同じ能力で抽出が行えるかが重要となる。そのため実際に金属イオンを含む溶液から繰り返し使用できるかどうかの実験を行った。DEAPP の再生実験の結果を **Fig.75** に示す。In(III)を用いて抽出および逆抽出実験を 3 度繰り返した結果、すべてにおいて高い抽出率および逆抽出率を示したことから本抽出剤は繰り返し同じ能力で抽出および逆抽出率が行える再生可能な抽出剤であることが明らかとなった。

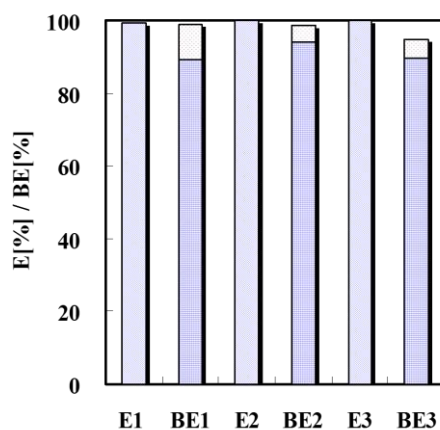


Fig.75 Repeated test of extraction/back extraction of indium (III) with DEAPP using 5 mol dm^{-3} nitric acid.

b. 抽出剤 BEAMP によるレアメタル抽出特性

i. 硝酸アンモニウム溶液からの抽出選択性

Fig.76 に BEAMP による硝酸アンモニウム溶液からの各金属イオンの抽出率に及ぼす平衡 pH の影響を示す。この実験では、In(III)、Ga(III)、Zn(II)、Cu(II)、Co(II)、Ni(II) を抽出実験に用いた。グラフには本研究に主要な金属のみを報告している。

各金属イオンに対する BEAMP の抽出序列は、In(III)>Ga(III)>Zn(II)>Cu(II)>Co(II)>Ni(II)であった。希少金属である In(III)は pH=-1 から、Ga(III)は pH=1 から抽出され始めた。低 pH より各金属の立ち上がりが確認されたのは、pH の増加に伴い BEAMP が有する水酸基のプロトン解離のためと考えられる。従来の D2EHPA などに代表されるリン酸型抽出剤では Fig.55 に示すように Ga(III)および Zn(II)は同じ pH から抽出されるため、分離は困難であった。しかしながら、本抽出剤を用いることによって Ga(III)および Zn(II)の選択的分離が達成できた。このことは本抽出剤が従来困難であった亜鉛鉱石に含まれる、In(III)、Ga(III)および Zn(II)の分離がワンステップでできることを示している。

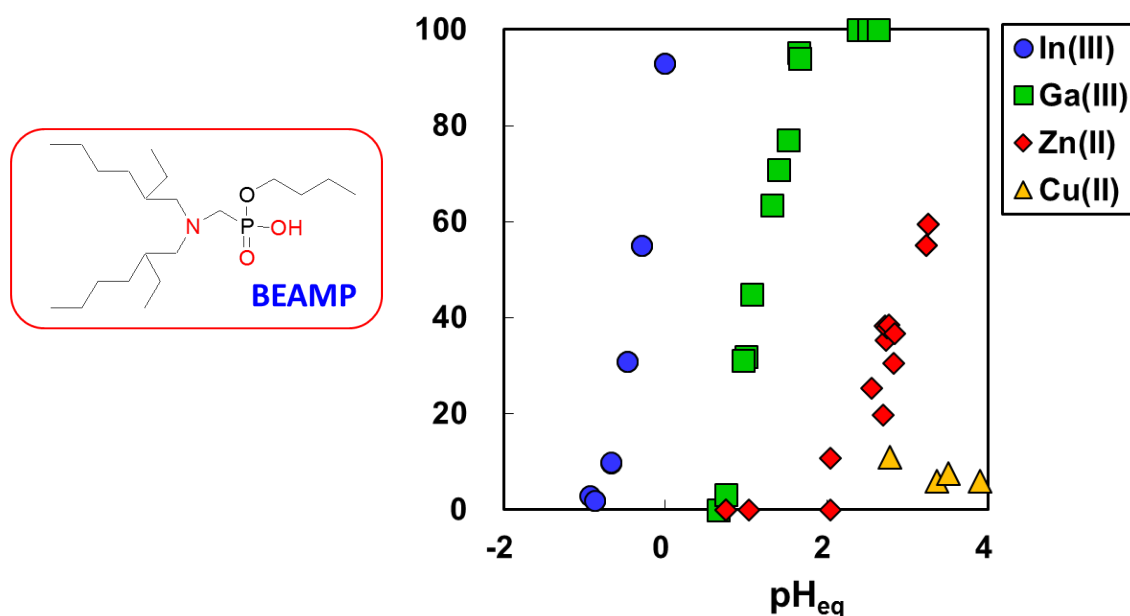


Fig.76 Effect of pH on the extraction percentage of metal ions from 1.0 mol dm⁻³ aqueous ammonium nitrate solution with BEAMP.

ii. BEAMP による硝酸アンモニウム溶液からの In(III)および Ga(III)の抽出平衡到達時間

Fig.77 に各抽出剤による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出率に及ぼす接触時間の影響を示す。BEAMP による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出平衡到達時間はそれぞれ約 5 分、10 分、10 分と各金属イオンは 30 分あれば十分に平衡に達すると考えられる。以後の抽出試験における振とう時間は、十分に平衡に達している 24 時間に設定した。

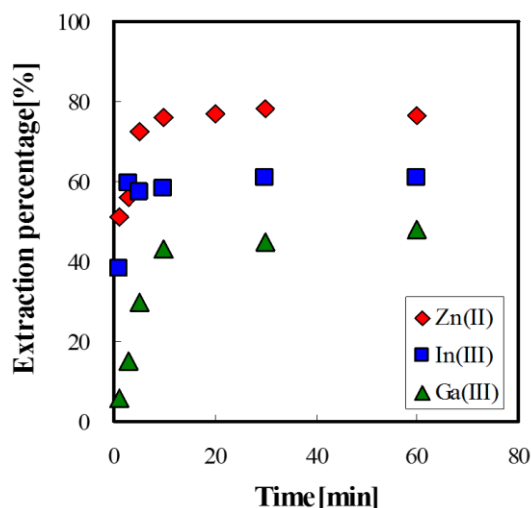
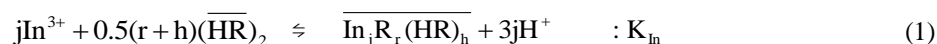


Fig.77 Effect of contact time on the extraction percentage of In(III), Ga(III) and Zn(II) from 1.0 mol dm^{-3} aqueous ammonium nitrate solution with 0.05 mol dm^{-3} BEAMP.

iii. BEAMP による In(III)の抽出平衡

In(III)の抽出平衡を求めるため以下の式を仮定した。この抽出剤 DEAPP(=HR)は2量体を形成していると考えられるため



とおき、各濃度依存性を検討した。

Fig. 78 に BEAMP による各金属の分配比に及ぼす平衡 pH の影響を示す。In(III)の抽出に水素イオンは3次の依存性を示した。この結果により式(1)の反応で $3j=3$ となり、 $j=1$ と決定できる。このことから In(III)の抽出には水素イオンが3個反応に関与することが示された。**Fig.79** に分配比に及ぼす硝酸イオン濃度の影響を示す。結果より In(III)は硝酸イオン濃度が増加しても分配比は一定となり硝酸イオンに依存性はなかった。このことより、硝酸イオンは抽出に関与していないことが明らかとなった。

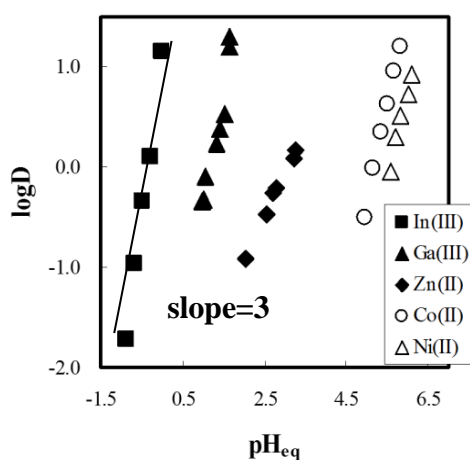


Fig.78 Effect of pH on the distribution ratio of metal ions from 1.0 mol dm^{-3} aqueous ammonium nitrate solution with 0.05 mol dm^{-3} BEAMP.

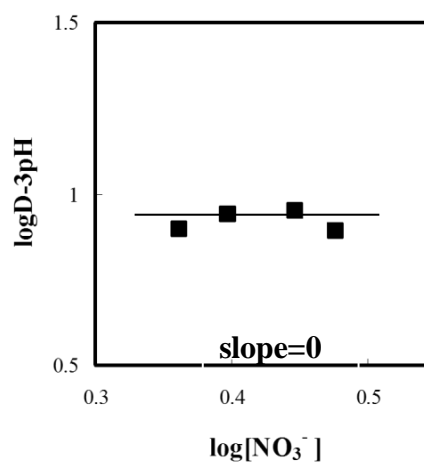
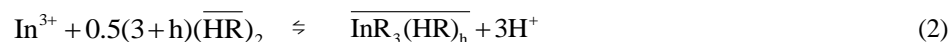


Fig.79 Effect of concentration of nitrate ion on the distribution ratio of In(III) with 0.05 mol dm^{-3} BEAMP.

以上述べた結果から、解離した抽出剤の数は3となり $r=3$ と決定された。したがってこれらをまとめると次式が得られる。



この式を変形して次式を得た。

$$\log D - 3\text{pH} = 0.5(3+h)\log[\overline{(\text{HR})}_2] + \log K_{\text{In}} \quad (3)$$

この式に従ってプロットすると、**Fig.80** が得られた。

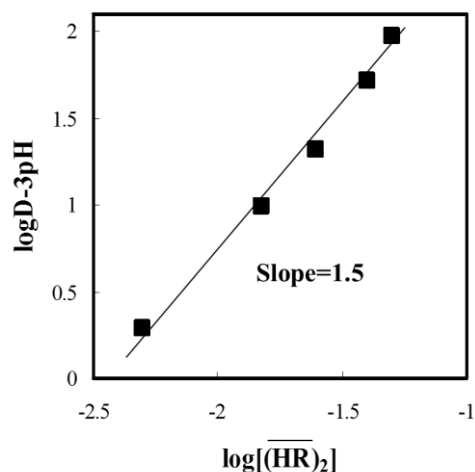


Fig.80 Effect of extractant concentration on the distribution ratio of In(III).

In(III)は抽出剤濃度の増加に伴い分配比は上昇し、傾きは1.5の直線を示した。従って $h=0$ となり、このことから抽出剤が2量体で存在した場合、1個の In(III)に対して2量体の抽出剤が1.5個抽出に関与していることが明らかとなった。従って In(III)の抽出平衡式は以下のように導出できた。



式(4)に基づいてプロットすると、**Fig.81** が得られた。実験点と理論線はほぼ一致し、この切片から K_{In} を求めると、 $K_{\text{In}} = 3.16 \times 10^3 \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}^{1.5}$ が得られた。従って、本抽出剤 BEAMP を用いた In(III)の抽出平衡は、式(4)で示されることが明らかとなった。

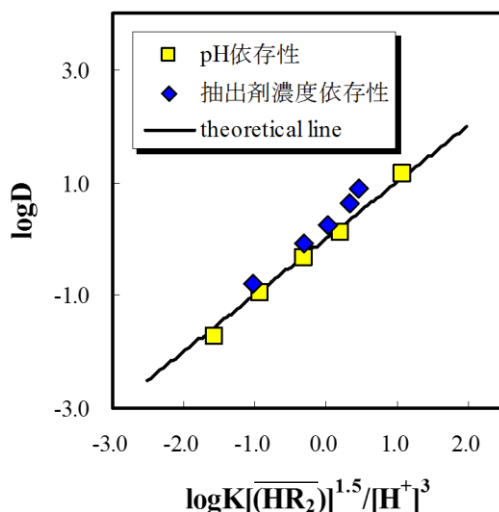


Fig.81 Comparison of experimental results with theoretical curve based on Eq.(4). in the extraction of In(III) with BEAMP.

In(III)による BEAMP の抽出平衡を導出し、その抽出化学種を明らかにしたが、それを明確にするために BEAMP-In(III)錯体の IR 測定を行った。

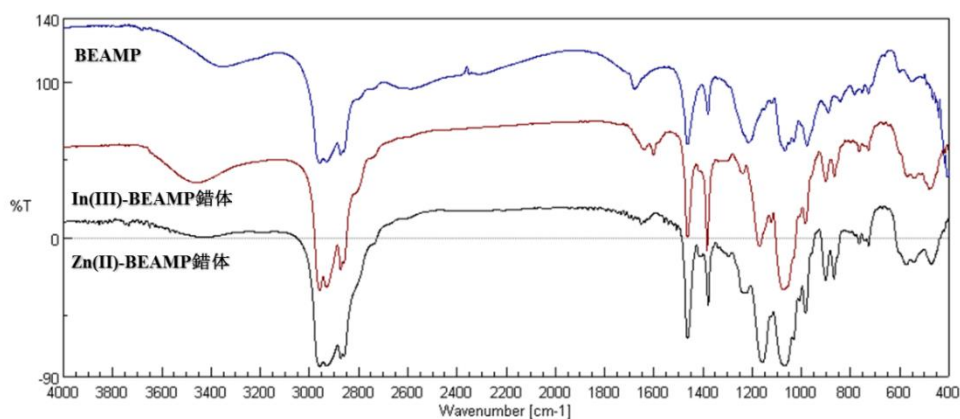


Fig.82 IR spectra of BEAMP, In(III)-BEAMP and Zn(II)-BEAMP

Fig.82 の結果より①1200 cm^{-1} 付近の C-N 結合の変化②1250 cm^{-1} 付近の P=O 結合の変化③1400 cm^{-1} の変化④3400 cm^{-1} の O-H 結合の変化 が確認された。以上の結果より①C-N 結合と考えられるピークが金属錯体では低波数側にシフトしている。これは金属が BEAMP と錯形成する際に窒素が配位に使われているため、C-N 結合部位の電子が金属側に引き寄せられ、振動が弱くなったためであると考えられる。また③P=O 結合と考えられるピークシフトは確認できない。従って、BEAMP 金属錯体は P=O 配位によるものではないと推察できる。以上の結果より BEAMP-In(III)錯体は窒素による配位により錯形成していると考えられる。上記の結果をもとに、In(III) と BEAMP 錯体の錯体モデルを **Fig.83** のように考察した。

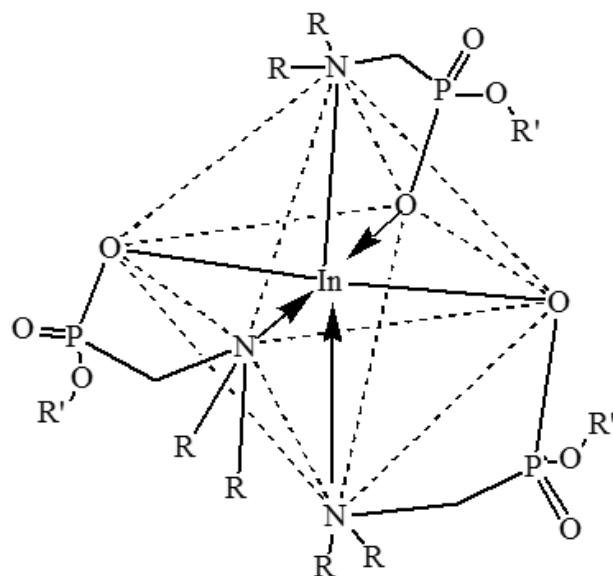
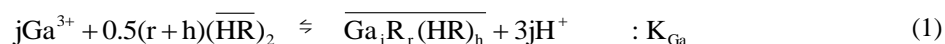
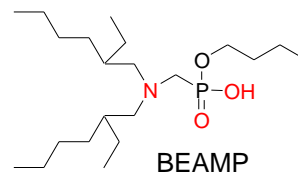


Fig.83 Extracted species of In(III) from ammonium nitrate solution with BEAMP.

iv. BEAMP による Ga(III)の抽出平衡

Ga(III)の抽出平衡を求めるため以下の式を考えた。この抽出剤 BEAPP(=HR)は2量体を形成していると考えられるため



とおき、各濃度依存性を検討した。

Fig.84 に分配比に及ぼす平衡 pH 影響を示す。結果より Ga(III)は pH の増加に伴い分配比は増加し 2 次の依存性を示した。このことから Ga(III)の抽出には水素イオンが 2 個反応に関与することが示された。しかしながら、Ga(III)は 3 価であるためカウンターアニオンの影響が考えられる。そのため、本実験系に含まれる硝酸イオン濃度の影響を検討した。

Fig.85 に各種金属イオンにおける分配比に及ぼす硝酸イオン濃度の影響を示す。結果より Ga(III)においては、pH の増加に伴い分配比は増加し、1 次の依存性を示した。このことより、Ga(III)の抽出錯体形成において硝酸イオンが 1 個関与していることが明らかとなった。

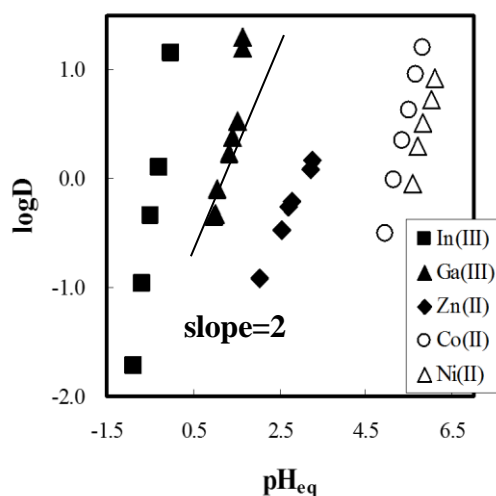


Fig. 84 Effect of pH on the distribution ratio of metal ions from 1.0 mol dm⁻³ aqueous ammonium nitrate solution with 0.05 mol dm⁻³ BEAMP.

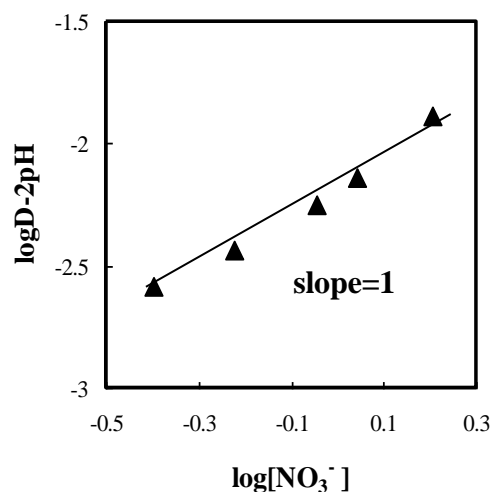
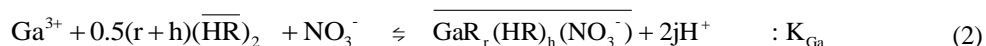
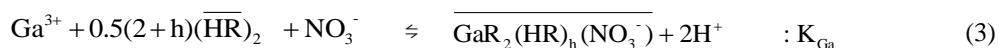


Fig.85 Effect of concentration of nitrate ion on the distribution ratio of Ga(III) with 0.05 mol dm⁻³ BEAMP.

このことにより硝酸イオンが1個反応に関与していることから、(1)式は次式のように書き換えられる。



ここで、 $r=2$ 、 $j=1$ と決定され、次式のようになる。



次に h を決定するために式(3)を変形して次(4)が得られた。

この式に基づいてプロットすると **Fig.86** が得られた。Ga(III)は抽出剤濃度の増加に伴い分配比は上昇し、傾きは 2.5 の直線を示した。

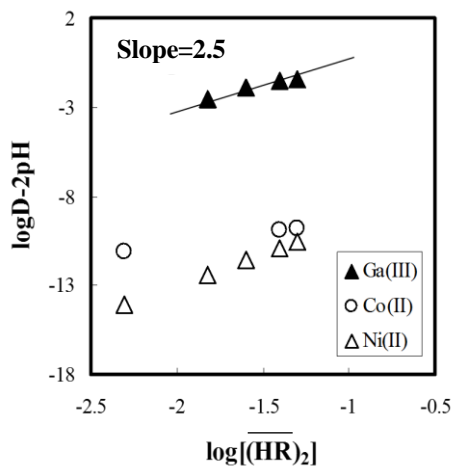
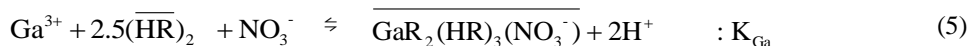


Fig.86 Effect of extractant concentration on the distribution ratio of Ga(III) with 0.05 mol dm⁻³ BEAMP.

従って、

$$\log D - 2\text{pH} = 2.5 \log [(\overline{\text{HR}})_2] + \log [\text{NO}_3^-] + \log K_{\text{Ga}} \quad (4)$$

$0.5(2+h) = 2.5$ より $h=3$ と計算できる。よって Ga(III)の抽出平衡式は以下のように導出できる。



式(5)に基づいてプロットすると、**Fig.87** が得られた。実験点と理論線はほぼ一致し、この切片から K_{Ga} を求めると、 $K_{\text{Ga}} = 4.17 [(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1})^{0.5}]$ が得られた。従って、本抽出剤 BEAMP を用いた Ga(III)の抽出平衡は、式(5)で示されることが明らかとなった。上記の結果をもとに、Ga(III)と BEAMP 錯体の錯体モデルを **Fig.88** のように考察した。

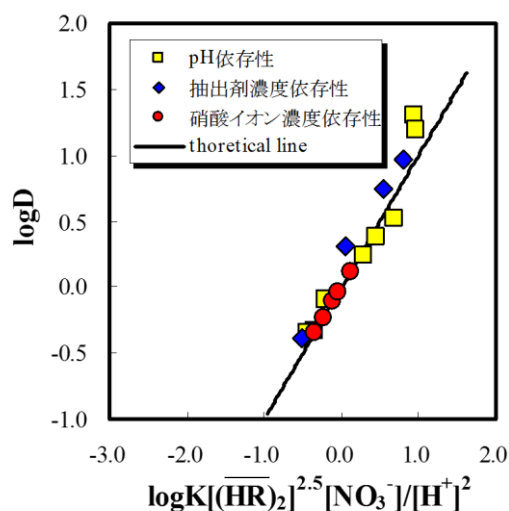


Fig.87 Comparison of experimental results with theoretical curve from Eq.(5). $\log [(\overline{\text{HR}})_2]_0^{2.5} [\text{NO}_3^-]/[\text{H}^+]^2$ vs. $\log D$ of Ga(III) with BEAMP.

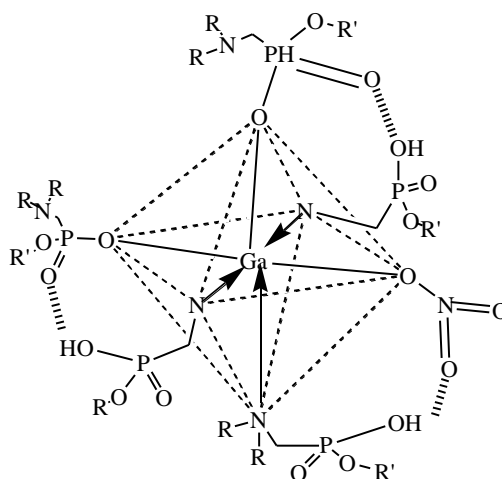
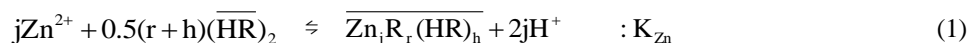


Fig.88 Extracted species of Ga(III) from 1 mol dm^{-3} ammonium nitrate solution with BEAMP.

v. BEAMP による Zn(II)の抽出平衡

次に Zn(II)の抽出平衡を求めるため以下の式を仮定した。この抽出剤 BEAMP($=\overline{\text{HR}}$)は 2 量体を形成していると考えられるため



とおき、各濃度依存性を検討した。

Fig.89 に分配比に及ぼす平衡 pH 影響を示す。Zn(II)は、pH の増加に伴い分配比は増加し 2 次の依存性を示した。このことから Zn(II)は水素イオンが抽出に 2 個関与することがわかった。

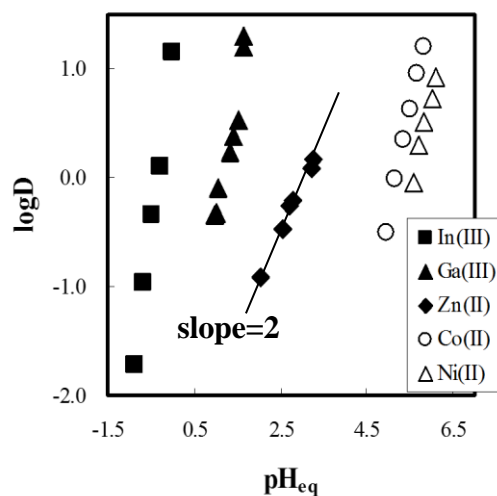


Fig. 89 Effect of pH on the distribution ratio of metal ions from 1.0 mol dm^{-3} aqueous ammonium nitrate solution with 0.05 mol dm^{-3} BEAMP.

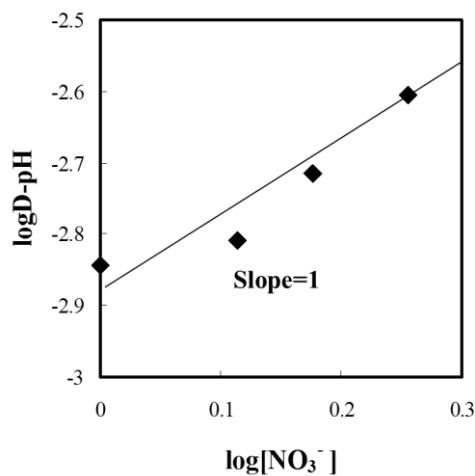


Fig.90 Effect of concentration of nitrate ion on the distribution ratio of Zn(II) with 0.05 mol dm^{-3} BEAMP.

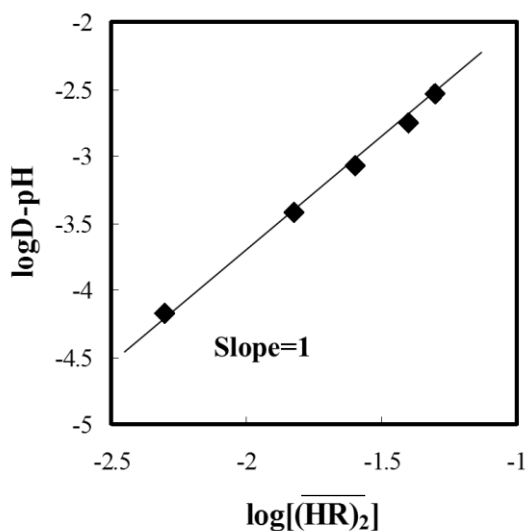
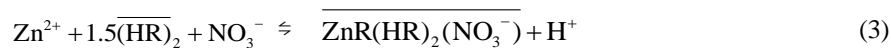


Fig.91 Effect of extractant concentration on the distribution ratio of Zn(II).

Fig.90 に分配比に及ぼす硝酸イオン濃度の影響を示す。硝酸イオン濃度は分配比に 1 次の依存性を示したため、Zn(II)の抽出には硝酸イオンが 1 個関与していることがわかった。この結果により $2j=2$ となり、 $j=1$ と決定できる。また、硝酸イオンは 1 次の依存性を示すことから、 $r=1$ となる。さらに(1)式を変形すると次式が得られ、

$$\log D - \text{pH} = 0.5(1+h) \log[(\overline{\text{HR}})_2] + \log K_{\text{Zn}} \quad (2)$$

この式より、 $\log D - \text{pH}$ と $\log[(\overline{\text{HR}})_2]$ のプロットを **Fig.91** に示すと $\text{slope}=1$ の直線が得られ、 $0.5(1+h)=1$ より $h=2$ と求めた。よって Zn(II)の抽出平衡式は以下のように導出できる。



Zn(II)の抽出には抽出剤 3 個が抽出錯体に含まれていることを意味している。上記に示す式 (2) より、抽出剤濃度依存性のグラフから K_{ex} は以下ようになった。

$$K_{\text{ex}} = 0.14[(\text{mol dm}^{-3})^{-1.5}]$$

さらに、実験値と平衡定数 K_{ex} を代入した理論線の比較を行った結果、**Fig.92** に示すように実験値と理論線がほぼ一致した。従って BEAMP を用いた Zn(II) の抽出平衡は、式(3)で示されることが分かった。上記の結果をもとに、Zn(II) と BEAMP 錯体の錯体モデルを **Fig.93** のように考察した。

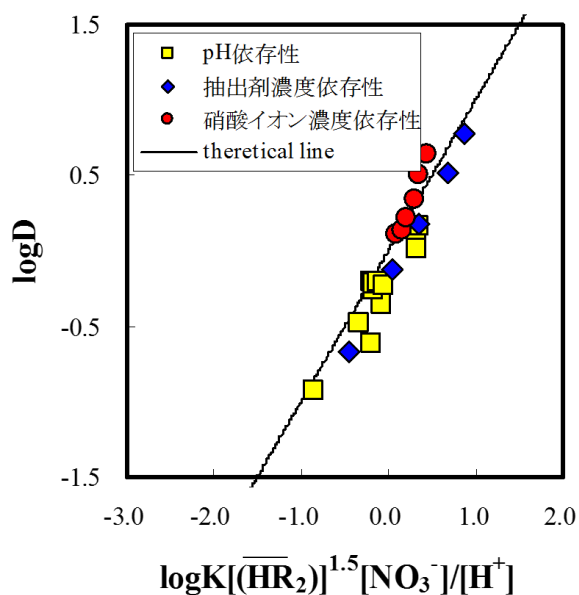


Fig.92 Comparison of experimental results with theoretical curve based on Eq.(3).

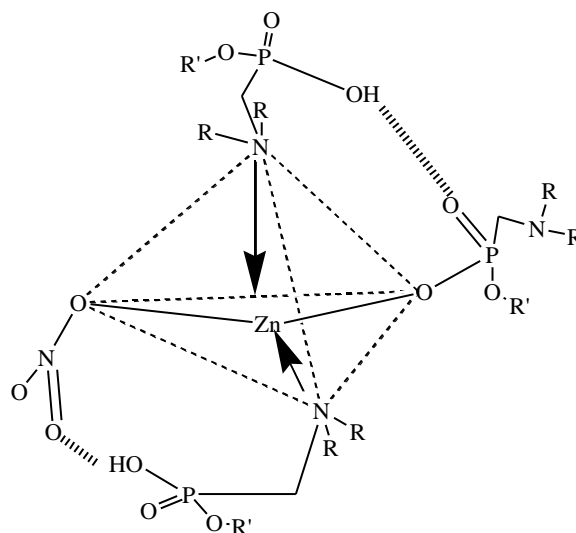


Fig.93 Extracted species of Zn(II) from ammonium nitrate solution with BEAMP.

c. OABPM および DABPM によるレアメタル抽出特性

i 硝酸アンモニウム溶液からの抽出選択性

ホスホン酸およびホスフィン酸にアミンを導入した抽出剤において金属の高い抽出選択性が発現したことから、アミンの塩基性が抽出選択性にどう影響を与えるかを検討するため、脂肪族アミン (DABPM) および芳香族アミン (OABPM) を含むアミノホスホン酸抽出剤を新たに合成した。塩基性の尺度として酸解離定数 (pK_a) に着目した。 pK_a は金属イオンと配位子が錯形成する際に重要なパラメーターであり、抽出剤の分子設計には欠かせない要素である。各抽出剤の pK_a は、 pH 滴定曲線により求め、それらの値はそれぞれ DABPM : $pK_{a1}=2.48$, $pK_{a2}=7.13$, OABPM : $pK_{a1}=2.57$ であった。OABPM はアミンの塩基性が弱いため pK_{a2} が観察されなかった。ホスホン酸の解離定数を示す pK_{a1} はどちらのほぼ同じであるのに対し、 pK_{a2} は DABPM \gg OABPM であることから塩基性の違いによる抽出選択性の評価が可能と考えられる。Fig.94 に OABPM および DABPM の抽出選択性を示す。DABPM は In(III) および Ga(III) に高い選択性を示し、亜鉛精錬残渣および太陽光パネルからの In(III)、Ga(III) および Zn(II) 相互分離、さらに太陽光パネルからの In(III)、Ga(III)、Zn(II) および Cu(II) の相互分離がワンステップで行えることがわかった。また DABPM では In(III)、Ga(III) および Zn(II) の選択性が OABPM に比べ高いことが明らかとなった。これは抽出剤のアミンが、選択性の発現に寄与していると考えられ塩基性が高い抽出剤が In(III)/Ga(III)/Zn(II)/Cu(II) に対して高選択性を示すことが明らかとなった。OABPM および DABPM の抽出序列は OABPM では In(III) $>$ Ga(III) \approx Zn(II) \approx Cu(II) であり、DABPM では In(III) $>$ Ga(III) $>$ Cu(II) $>$ Zn(II) となった。OABPM の抽出序列はリン酸の特徴を示しており、工業抽出剤である D2EHPA や、すでに報告している BEAMP および DEAPP と同じであることが分かった。一方 DABPM では Zn(II) と Cu(II) の序列が逆転しており、また他のリン酸系抽出剤に比べ Zn(II) が高 pH 側で抽出される結果となった。本研究室でこれまでに開発してきた抽出剤は目的金属のみの抽出能を高めることで各金属間の相互分離を可能としてきたが、目的金属以外の抽出能を下げる性能は発現しておらず、この結果は非常に興味深い現象である。これは工業プロセスにおいても有効であり、BEAMP

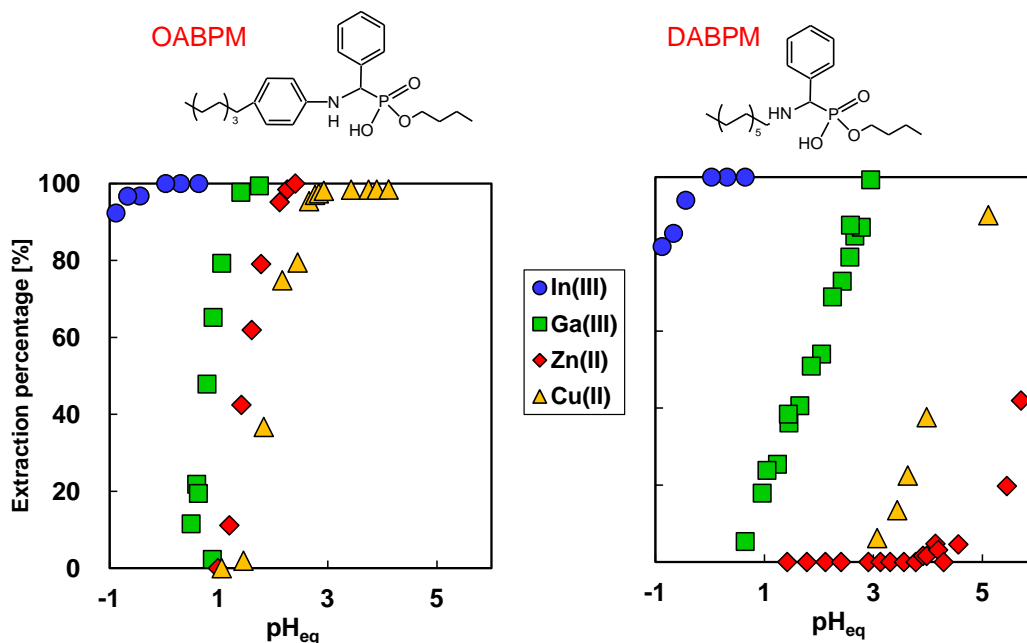
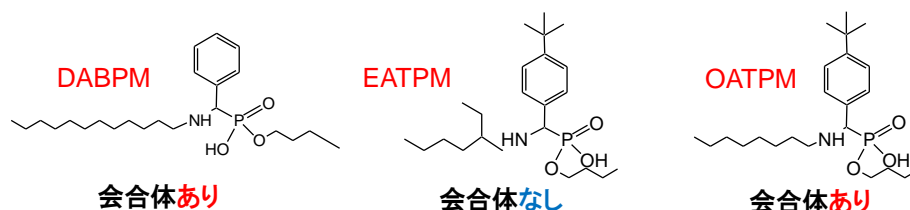


Fig.94 Effect of pH on extraction percentage of metal ions from 1M aqueous ammonium nitrate solution with OABPM and DABPM.

および DEAPP では金属間の相互分離能は高いものの、目的金属との反応性が高すぎると逆抽出が難しくなる可能性がある。しかし、DABPM のように目的金属以外の抽出能を下げる働きを設計することができれば逆抽出も容易に行え、より実用的な工業用抽出剤の開発につながる。また目的金属以外の抽出能を下げる要因を明らかにできれば新たな「抽出剤の分子設計指針」として提案でき、新規抽出剤の開発に大きな意義があると考えられる。

そこで、Zn(II)の抽出能が低下した理由について分光学的な検討を行った。¹H-NMR の結果より DABPM は重クロロホルム溶媒中ではピークがブロードしており、重メタノール中ではピークがシャープであることがわかった。これは非プロトン性溶媒中では水素結合により抽出剤が会合していることを示しており、この会合が抽出選択性に寄与しているのではないかと考え、下記に示す抽出剤の合成を行った。



¹H-NMR の測定結果より DABPM および OATPM は 2 量体以上で構成される多量体が観察され、EATPM では多量体構造を構成していないことが観察された。アルキル鎖に 2-エチルヘキシルを有する EATPM ではピークがブロードしないことから、多量体の形成に芳香環による π - π 相互作用は関係しないことが明らかとなった。また会合体形成には直鎖のアルキル基が重要な役割を果たしていると考えられ、NH と他の官能基が水素結合を形成し、会合体を形成すると考えられる。2-エチルヘキシルが存在することで抽出剤同士の立体障害を生じ、NH が水素結合形成されず、会合体形成を抑制していると考えられる。

各抽出剤による硝酸アンモニウム溶液からの Ga(III)と Zn(II)の抽出の比較を Fig.95 に示す。Ga(III)の抽出挙動を比較すると抽出剤の種類に違いは見られない。しかしながら Zn(II)の抽出挙動では、EATPM のみ低 pH 側に大きくシフトしたが、OATPM および DABPM の Zn(II)の抽出挙動はほぼ同じであった。各抽出剤に共通している *tert*-ブチル基の有無（立体障害）での選択性の違いはないと考えられる。しかし、OATPM および EATPM ではアミンのアルキル鎖の違いのみで Zn(II)の抽出挙動が大きく変化した。EATPM は会合体を形成していないため、抽出挙動の差に抽出剤の会合体形成の違いによるものと考えられる。

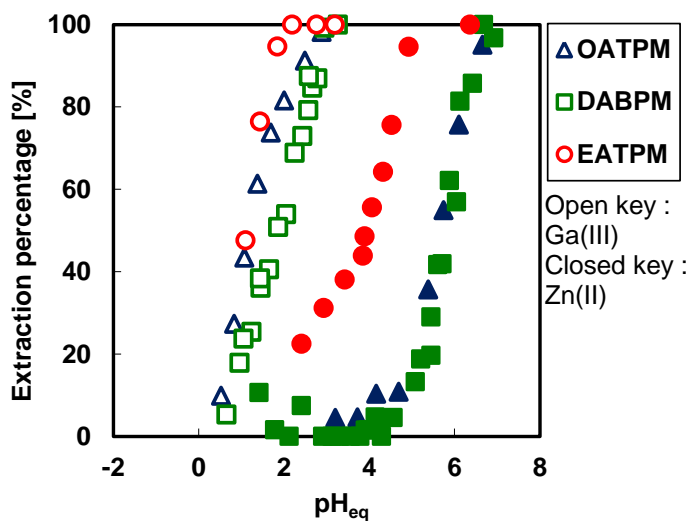
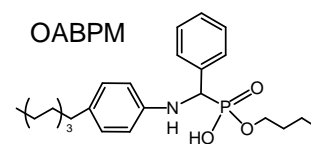
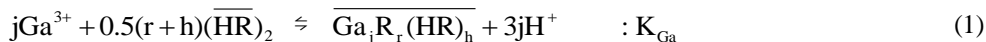


Fig.95 Effect of pH on extraction percentage of Ga(III) and Zn(II) from aqueous ammonium nitrate solution with DABPM, EATPM and OATPM.

ii. OABPM を用いた Ga(III) の抽出平衡

Ga(III) の抽出平衡を求めるため、以下の式を仮定した。この抽出剤は 2 量体を形成していると考えられるため、



とおき、各依存性を検討した。

Fig.96 に OABPM による Ga(III) の分配比に及ぼす pH の影響を $\log D$ vs pH_{eq} プロットで示す。Ga(III) の抽出は 3 次の依存性を示した。Fig.96 の pH 依存性のグラフの結果よりグラフの傾きは 3 であるので、 $3j=3$ より、 $j=1$ となる。

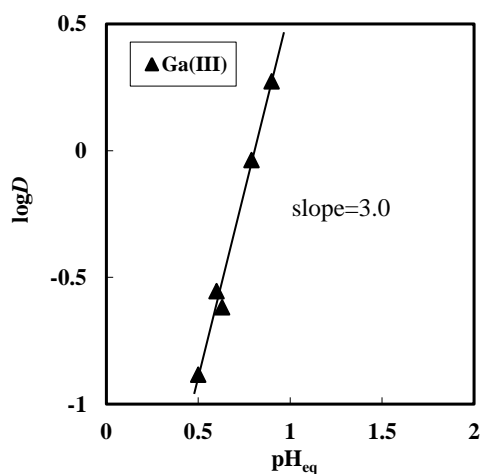


Fig.96 Effect of equilibrium pH on $\log D$ in the extraction of Ga(III) with OABPM. $[\text{Ga}^{3+}] = 1.0$ mM, $[\overline{(\text{HR})}_2] = 50$ mM.

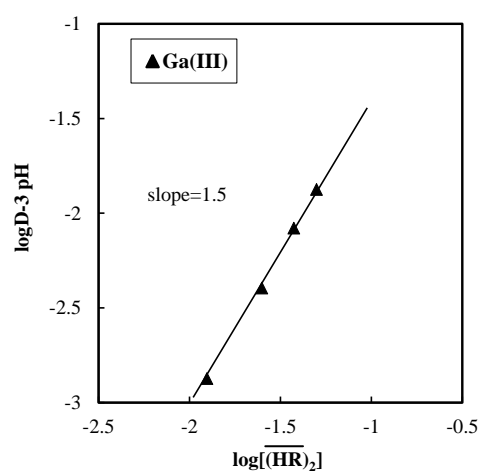


Fig.97 Effect of extractant concentration on $\log D$ in the extraction of Ga(III) with OABPM. $[\text{Ga}^{3+}] = 1.0$ mM, $[\overline{(\text{HR})}_2] = 25-100$ mM.

次に h の数値を求めるために式を変形し、次式を得た。

$$\log D - 3\text{pH} = 0.5(r+h)\log[\overline{(\text{HR})}_h] + \log[\text{NO}_3^-] + \log K_{\text{Ga}} \quad (2)$$

Fig.97 に OABPM による Ga(III) の $\log D - 3\text{pH}$ に及ぼす抽出剤濃度の影響を示す。OABPM では Ga(III) は 1.5 次の依存性を示した。これより、抽出反応が OABPM は Ga(III) 1 つに 3 分子の抽出剤が関与していると考えられる。Fig.98 に OABPM による $\log D - 3\text{pH}$ に及ぼす硝酸イオン濃度の影響を示す。結果より、OABPM では Ga(III) の分配比に対する硝酸イオンの影響は傾きが 0 であり、Ga(III) の抽出には硝酸イオンが関与していないことが明らかとなった。有機相中では電荷は存在しないので $\overline{\text{GaR}_r(\text{HR})_h}$ の電荷は 0 となるので $r=3$ と決定できる。

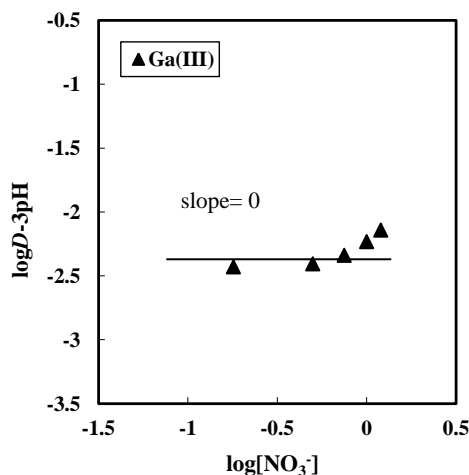


Fig.98 Effect of nitrate ion concentration on log D for the extraction of Ga(III) with OABPM.
 $[Ga^{3+}] = 1.0 \text{ mM}$, $[\overline{HR}] = 50 \text{ mM}$.

Fig.97 のグラフより、グラフの傾きは 1.5 であったので、 $0.5(3+h) = 1.5$ より $h=0$ となる。式(2)を変形すると次式が得られる。

$$\log D - 3pH = 1.5 \log[\overline{(HR)}_2] + \log K_{Ga} \quad (3)$$

よって、上記より Ga(III) の抽出平衡式は以下であることがわかった。



上記に示す式(3)より、pH 依存性のグラフから K_{Ga} は以下ようになった。

$$K_{Ga} = 1.08 \quad [(\text{mol dm}^{-3})^{1.5}]$$

さらに、実験値と平衡定数 K を代入した理論線の比較を行った結果、Fig.99 に示すように実験値と理論線がほぼ一致した。従って、本抽出剤 OABPM を用いた Ga(III) の抽出平衡式は、式(4)で仮定した抽出平衡式であることが明らかとなった。

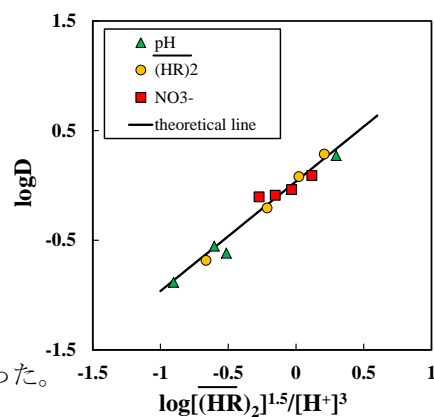


Fig.99 Comparison between experimental plots and theoretical line.

iii. OABPM を用いた Zn(II) の抽出平衡

Zn(II) の抽出平衡を求めるため、以下の式を仮定した。この抽出剤は 2 量体を形成していると考えられるため、



とおき、各依存性を検討した。

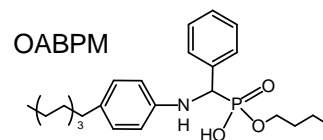


Fig.100 に OABPM による Zn(II)の分配比に及ぼす pH の影響を $\log D$ vs pH_{eq} プロットで示す。結果より、OABPM において Zn(II)は 2 次の依存性を示した。Fig.100 の pH 依存性のグラフの結果よりグラフの傾きは 2 であるので、 $2j=2$ より、 $j=1$ となる。

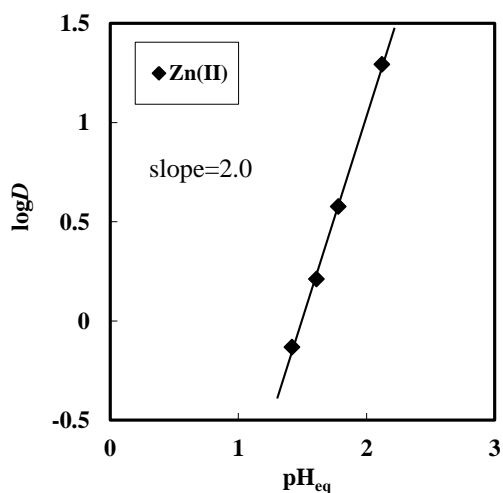


Fig.100 Effect of equilibrium pH on $\log D$ in the extraction of Zn(II) with OABPM. $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0$ mM, $[\overline{\text{HR}}] = 50$ mM.

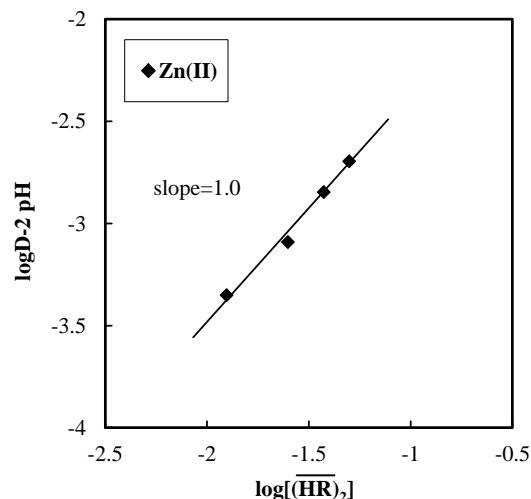


Fig.101 Effect of extractant concentration on $\log D$ in the extraction of Zn(II) with OABPM. $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0$ mM, $[\overline{\text{HR}}] = 25-100$ mM.

Fig.101 に OABPM による Zn(II)の分配比に及ぼす抽出剤濃度の影響を示す。OABPM では Zn(II)は 1.0 次の依存性を示した。抽出反応が OABPM では Zn(II)1 つに抽出剤が 2 分子の関与が示唆された。

Fig.102 に OABPM による $\log D - 2\text{pH}$ 及ぼす硝酸イオン濃度の影響を示す。結果より、OABPM では Zn(II)の分配比に対する硝酸イオンの影響は傾きが 0 であり、Zn(II)の抽出には硝酸イオンが関与していないことが明らかとなった。有機相中では電荷は存在しないので、 $\text{GaR}_r(\overline{\text{HR}})_h$ の電荷は 0 となるので $r = 3$ と決定できる。

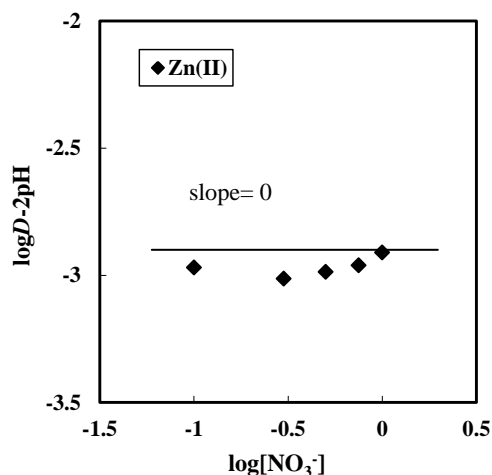
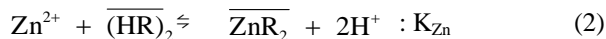


Fig.102 Effect of nitrate ion concentration on $\log D$ for the extraction of Zn(II) with OABPM. $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0$ mM, $[\overline{\text{HR}}] = 50$ mM.

Fig.100、**Fig.101** および **Fig.102** の結果より、OABPM による硝酸アンモニウム溶液系における Zn(II)の抽出平衡式を Ga(III)と同様に抽出平衡式の導出を行った結果、次式の抽出平衡式を得た。



上記に示す式より、pH 依存性のグラフから K_{Zn} は以下のようになった。

$$K_{\text{Zn}} = 3.40 \times 10^{-2} [\text{mol dm}^{-3}]$$

さらに、平衡定数 K を代入した理論線と実験値の比較を行った結果、**Fig.103** に示すように実験値と理論線がほぼ一致した。従って、本抽出剤 OABPM を用いた Zn(II)の抽出平衡式は、式(2)で仮定した抽出平衡式であることが示唆された。

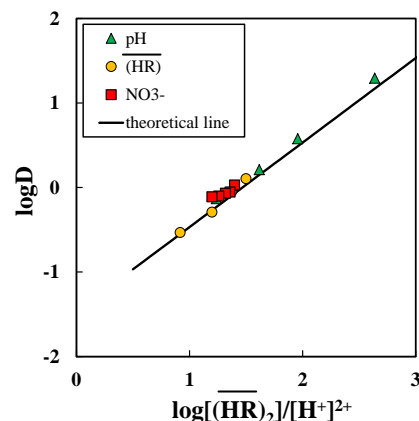


Fig.102 Comparison between experimental plots and theoretical line.

iv. DABPM を用いた Ga(III)の抽出平衡

Fig.104 に DABPM による Ga(III)の分配比に及ぼす pH の影響を $\log D$ vs pH_{eq} プロットで示す。DABPM では Ga(III)および Zn(II)はそれぞれ 1 次の依存性を示した。Ga(III) は 3 価の金属イオンであるため、プロトン以外のイオンの影響が示唆された。これらの結果より、抽出に関与するプロトンの数が示唆された。

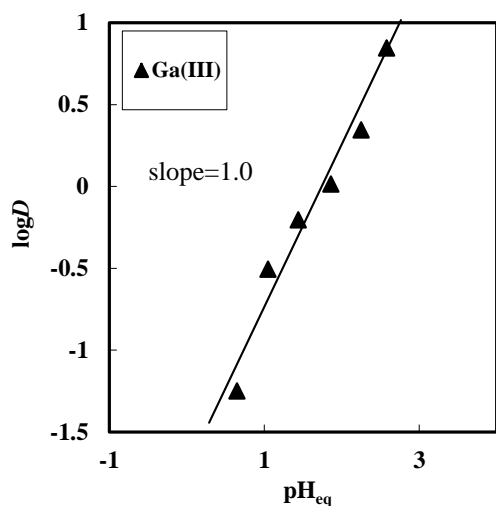
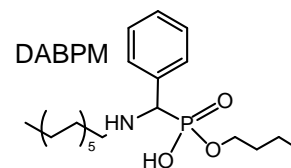


Fig. 103 Effect of equilibrium pH on $\log D$ in the extraction of Ga(III) with DABPM, respectively. $[\text{Ga}^{3+}] = 1.0 \text{ mM}$, $[\overline{(\text{HR})}] = 50 \text{ mM}$.

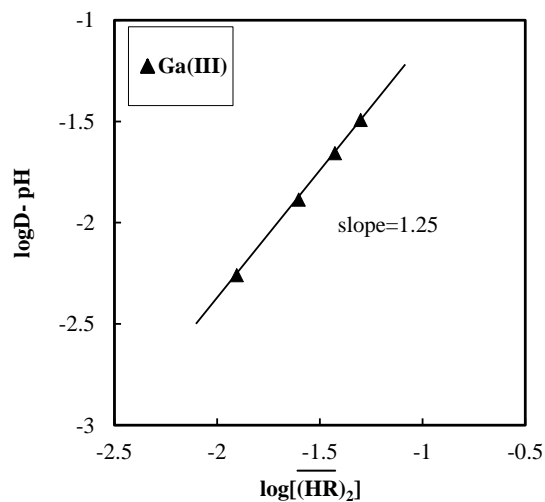


Fig.104 Effect of nitrate ion concentration on $\log D$ for the extraction of indium(III) with DABPM. $[\text{Ga}^{3+}] = 1.0 \text{ mM}$.

Fig.104 に DABPM による Ga(III)の分配比に及ぼす抽出剤濃度の影響を示す。Ga(III)の抽出では傾きが 1.25 であった。これより、抽出反応が DABPM では Ga(III) 1 つに抽出剤がそれぞれ 2 と 3 分子の関与が示唆された。Fig.105 に DABPM による $\log D$ -pH に及ぼす硝酸イオン濃度の影響を示す。結果より DABPM では Ga(III)は 1.5 次の依存性を示した。

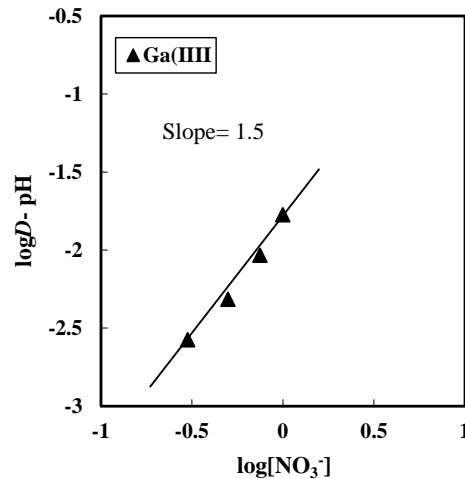
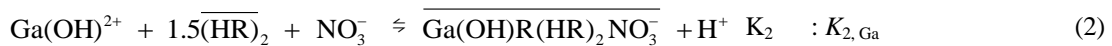


Fig. 105 Effect of nitrate ion concentration on $\log D$ for the extraction of Ga(III) with DABPM. $[Ga^{3+}] = 1.0 \text{ mM}$, $[\overline{HR}] = 50 \text{ mM}$.

Fig.103、Fig.104 および Fig.105 の結果より、DABPM による硝酸アンモニウム溶液における Ga(III)の抽出平衡式を OABPM と同様に抽出平衡式の導出を行った結果、次式の抽出平衡式を得た。



同様に式(1)および式(2)より、

$$\log D = \log \left(\frac{[\overline{(HR)}_2](K_1\alpha_0 + K_2\alpha_1[\overline{(HR)}_2]^{0.5})}{[H^+]} \right) \quad (3)$$

上記に示す式より、pH 依存性のグラフから K は以下のようになった。

$$K_{1, Ga} = 7.16 \times 10^{-1} [(\text{mol dm}^{-3})^{-2}], \quad K_{2, Ga} = 2.63 [(\text{mol dm}^{-3})^{-1.5}]$$

さらに、実験値とこれらの平衡定数を代入した理論線の比較を行った結果、Fig.106 に示すように実験値と理論線がほぼ一致した。従って、本抽出剤 DABPM を用いた Ga(III)の抽出平衡は、式(1)および式(2)で示されることがわかった。

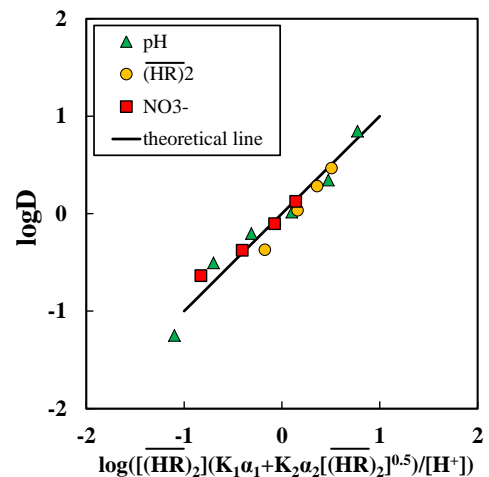


Fig.106 Comparison between experimental plots with theoretical line.

v. DABPM を用いた Zn(II)の抽出平衡

Fig.108 に DABPM による Zn(II)の分配比に及ぼす pH の影響を $\log D$ vs pH_{eq} プロットで示す。結果より、DABPM は Zn(II)の抽出に 1.5 次の依存性を示した。Zn(II)は 2 価の金属イオンであるため、プロトン以外のイオンの影響が示唆された。これらの結果より、抽出に関与するプロトンの数が示唆された。

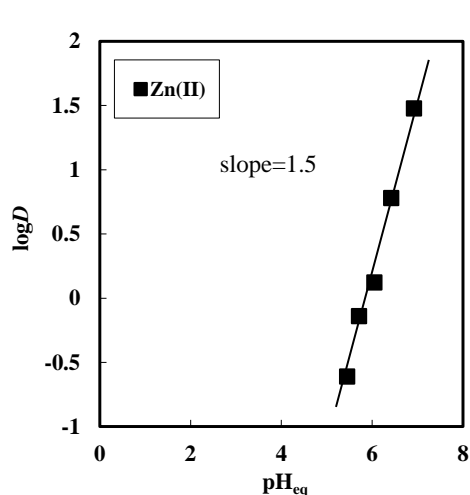
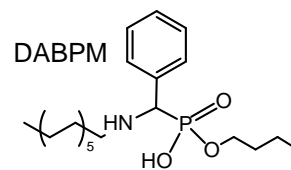


Fig.108 Effect of equilibrium pH on $\log D$ in the extraction of Zn(II) with DABPM. $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0$ mM, $[\overline{\text{HR}}] = 50$ mM.

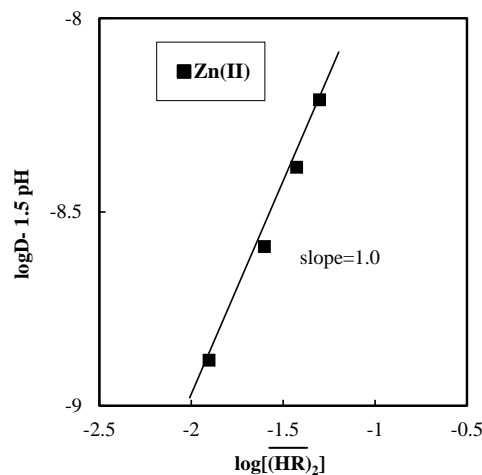


Fig.109 Effect of nitrate ion concentration on $\log D$ for the extraction of indium(III) with DABPM. $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0$ mM.

Fig.109 に DABPM による Zn(II)の分配比に及ぼす抽出剤濃度の影響を示す。DABPM は Zn(II)の抽出に 1.0 次の依存性を示したため Zn(II)1 つに抽出剤 3 分子の関与が示唆された。

Fig.110 に DABPM による Zn(II)の分配比に及ぼす硝酸イオン濃度の影響を示す。結果より、DABPM では Zn(II)は 0.5 次の依存性を示した。

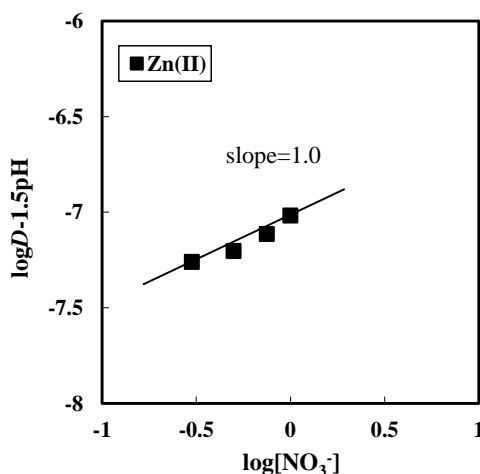
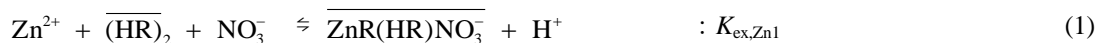


Fig.110 Effect of nitrate ion concentration on $\log D$ for the extraction of Zn(II) with DABPM. $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0$ mM, $[\overline{\text{HR}}] = 50$ mM.

Fig.108、Fig.109 および Fig.110 の結果より、DABMP による硝酸アンモニウム溶液系における Zn(II)の抽出平衡式を抽出平衡式の導出を行った結果、次式の抽出平衡式を得た。



同様に式(15.16)より。

$$\log D = \log \left(\frac{K_{\text{ex1,Zn}}[\overline{(\text{HR})}_2] + K_{\text{ex2,Zn}}[\text{H}^+]^2[\overline{(\text{HR})}_2][\text{NO}_3^-]}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (3)$$

上記に示す式より、pH 依存性のグラフから K は以下のようになった。

$$K_{\text{ex,Zn1}} = 6.42 \times 10^{-11} \quad [\text{mol dm}^{-3}],$$

$$K_{\text{ex,Zn2}} = 4.11 \times 10^{-5} \quad [(\text{mol dm}^{-3})^{-1}]$$

さらに、実験値とこれらの平衡定数を代入した理論線の比較を行った結果、Fig.111 に示すように実験値と理論線がほぼ一致した。従って、本抽出剤 DABPM を用いた Zn(II)の抽出平衡は、式(1)および式(2)で示されることがわかった。

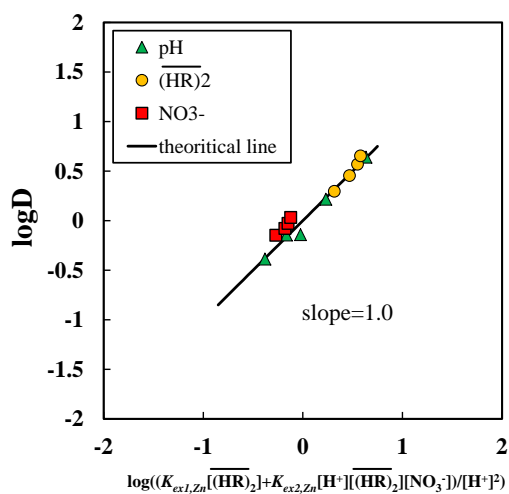


Fig. 111 Comparison between experimental plots with theoretical line.

(3) EHTG、BEAMP および DDCMP をキャリアとした高分子包接膜の選択的能動輸送

1) EHTG をキャリアとした高分子包接膜による In(III)/Ga(III)の選択的能動輸送

前述したように、抽出剤を包接した高分子固体膜は膜の両側で抽出と逆抽出が一度にできる利点を有している。まずここで調製した包接膜がその機能を有しているかどうかを見るために、吸着挙動と脱着挙動について検討した。

EHTG は、pH をコントロールすることにより In(III)および Ga(III)を良好に分離できることを示した。まず調製した CTA 高分子包接膜を用いて硝酸アンモニウム溶液からの、In(III)および Ga(III)の吸着実験を行った。次いで、In(III)と Ga(III)混合溶液からの In(III)の選択的能動輸送について、供給相側（抽出）pH、回収相（脱着）の酸の種類、酸の濃度について検討を行った。

a. EHTG を包接した CTA 膜による In(III)および Ga(III)の吸着

Fig.112 に CTA-EHTG 複合膜による In(III)および Ga(III)の吸着率に及ぼす平衡 pH の影響を示す。結果より、CTA-EHTG 複合膜において In(III)および Ga(III)の吸着は抽出剤 EHTG による In(III)および Ga(III)の抽出挙動と同じような挙動であることが示された。したがって、pH をコントロールすることによって In(III)と Ga(III)を膜分離ができることが明らかとなった。

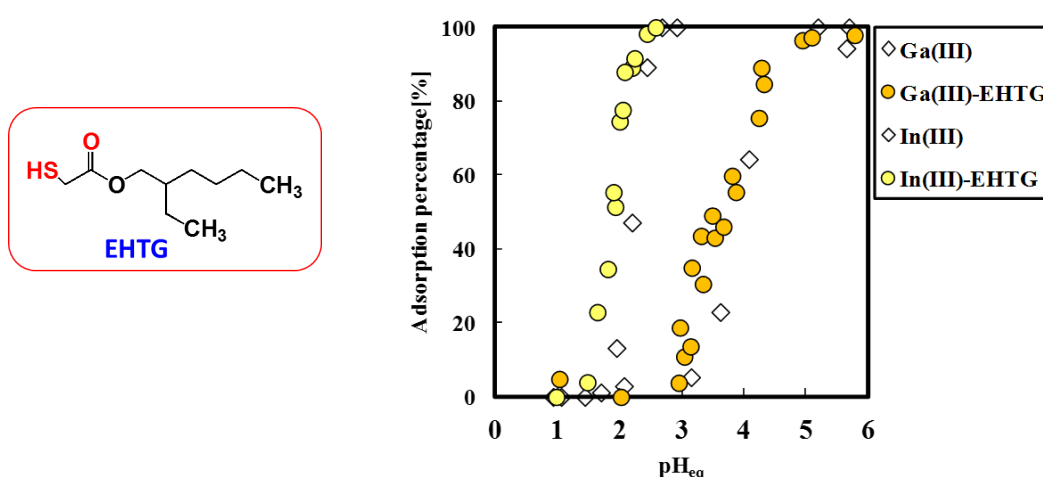


Fig.112 Effect of equilibrium pH on the adsorption or extraction percentage of In(III) and Ga(III) using EHTG-CTA membrane and EHTG.

b. CTA 膜からの In(III)の脱着

Fig. 113 に脱着剤による In(III)の脱着率を示す。結果より、ほとんどの酸において 90 %以上脱着されることが示された。EHTG により抽出された In(III)の逆抽出ではほとんどの酸によって In(III)はほぼ 100 %逆抽出されたことから、この結果は逆抽出の結果と一致した。脱着実験では水酸化ナトリウムを脱着剤として用いたとき、In(III)の脱着率は 0 %となった。

以上より、回収相（脱着）には塩酸、硫酸、硝酸を用いることで In(III)を回収できることがわかった。

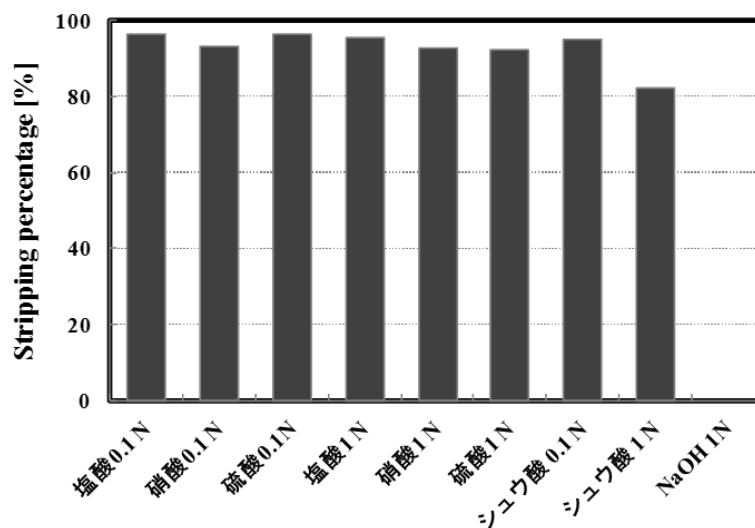


Fig.113 Chemicals for stripping and stripping percentage of In(III).

c. EHTG-CTA 包接膜による In(III)と Ga(III)混合溶液からの選択的能動輸送

Fig.114 および Fig.115 に CTA-EHTG 複合膜を用いた膜輸送実験における供給相・回収相の In (III) および Ga (III) 濃度に及ぼす輸送時間の影響を示す。pH 3.5 における CTA-EHTG 複合膜による In(III)の輸送では、回収相に塩酸または硫酸を用いた場合の両方で時間とともに供給相の In(III)濃度の減少が確認された。In(III)は輸送開始から、それぞれ 6 時間、3 時間で濃度平衡に達した。それ以降は濃度勾配に逆らい、In(III)は供給相から回収相へすべての In(III)が輸送された。

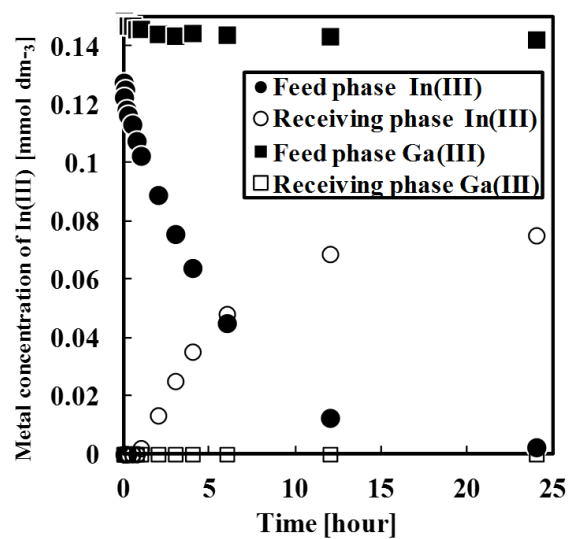
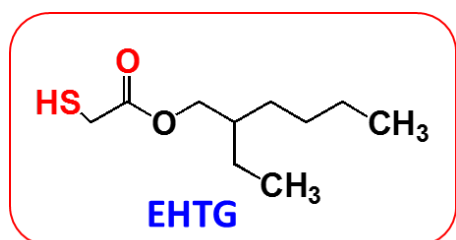


Fig.114 Permeation percentage of metal ions in the feed and receiving phases during transport across CTA membrane. (receiving phase: hydrochloric acid)

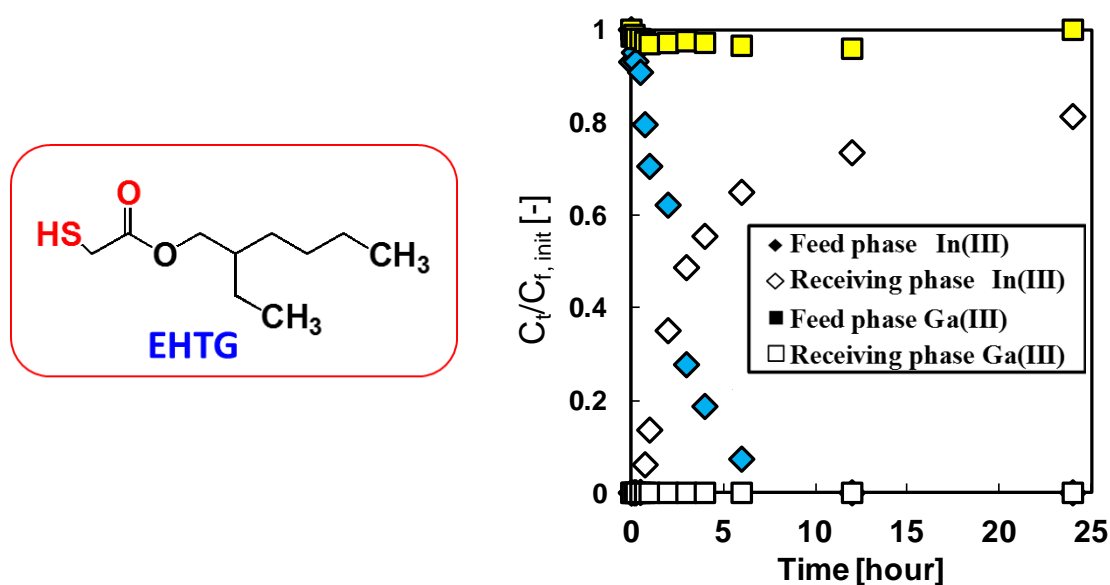


Fig.115 Permeation percentage of metal ions in the feed and receiving phases during transport across CTA membrane. (receiving phase: sulfuric acid)

以下の式で示される EHTG による In(III)の抽出平衡式に基づいて能動輸送について考察した。



EHTG による抽出平衡式より、In(III)の抽出にはプロトンが関与しており、キャリアである EHTG による水素イオンの濃度勾配を駆動力とした能動輸送であると考えられる。一方で、回収相の In(III)濃度は時間とともに増加するものの、供給相の In(III)の濃度に達することなく、塩酸では $0.06 \text{ mmol dm}^{-3}$ 、硫酸では $0.08 \text{ mmol dm}^{-3}$ で平衡となっている。これは、CTA 膜の抽出剤により In(III)が脱離されずに膜内に保持されたままになっており、回収相の脱離剤の更なる検討が必要である。一方、Ga(III)は供給相での濃度減少は全く確認されなかった。このことから、高分子包接膜を用いることで In(III)と Ga(III)の分離の可能性が示唆された。

2) BEAMP をキャリアとした高分子包接膜による In(III)/Zn(II)の選択的能動輸送

Fig.116 に BEAMP/CTA 膜を用いた供給相、回収相における In(III)および Zn(II)の濃度変化に及ぼす輸送時間の影響を示す。In(III)は輸送開始から約 10 時間後において濃度平衡に達し、それ以降は濃度勾配に逆らって供給相から回収相へ輸送された。BEAMP による In(III)の抽出は 3 級アミンによる配位とホスホン酸の水素イオンとのイオン交換反応によるものであり、膜輸送の際にも In(III)は同様な抽出機構で輸送され、水素イオンの濃度勾配を駆動力とした能動輸送であると考えられる。一方、Zn(II)は輸送後約 40 時間後においてもほとんど輸送されなかった。したがって、この BEAMP-CTA 膜を使用することにより In(III)および Zn(II)の選択的分離が膜輸送によっても達成できることが示された。

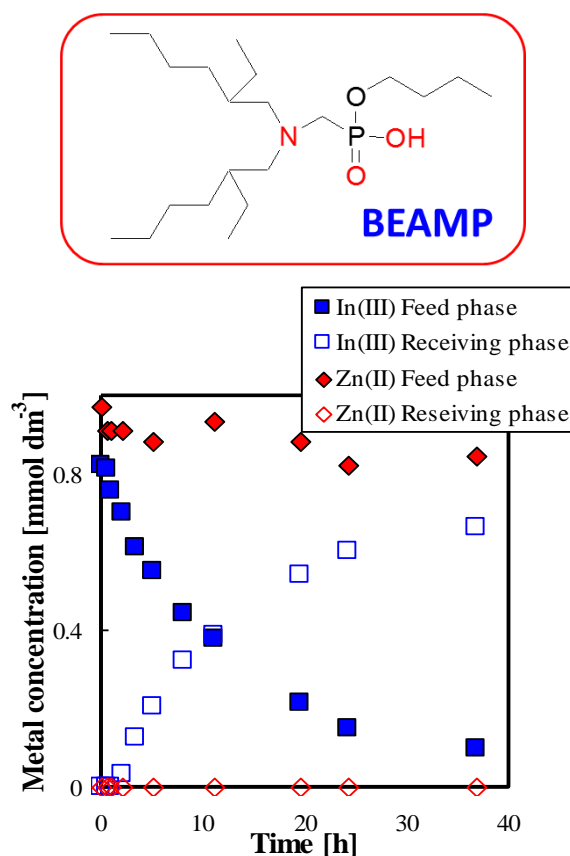


Fig.116 Transient concentration of metal ions in the feed and receiving phase during a transport experiment.

3) DDCMP をキャリアとした高分子包接膜による Cd(II)/Zn(II)の選択的能動輸送

a. Cd(II)および Zn(II)の濃度変化に及ぼす輸送時間の影響

大量の Zn(II)が含まれている亜鉛精錬残渣中に微量の Cd(II)が含まれており、その選択的除去が必要である。そのために Zn(II)と Cd(II)の混合溶液からのこれらの分離について膜分離を行った。

Fig.117 に供給相、回収相における Cd(II)および Zn(II)の濃度変化に及ぼす輸送時間の影響を示す。Cd(II)は輸送開始から約 5 時間後において濃度平衡に達し、それ以降は濃度勾配に逆らって供給相から回収相へ輸送された。これは、キャリアである DDCMP による塩化物イオンの濃度勾配を駆動力とした能動輸送であると考えられる。一方、Zn(II)は輸送後約 24 時間経過しても輸送されなかった。これは、DDCMP と Zn(II)の抽出錯体が抽出剤構造中のアミノ基とキレート錯体を形成しておらず、フリーとなった抽出剤中のアミノ基が回収相から供給相へプロトンを単独輸送して Zn(II)の能動輸送を阻害していると考えられる。この結果より、Cd(II)についてはキャリアの抽出特性に基づく能動輸送が確認され、Zn(II)はまったく輸送されず、Cd(II)および Zn(II)の分離が可能となった。

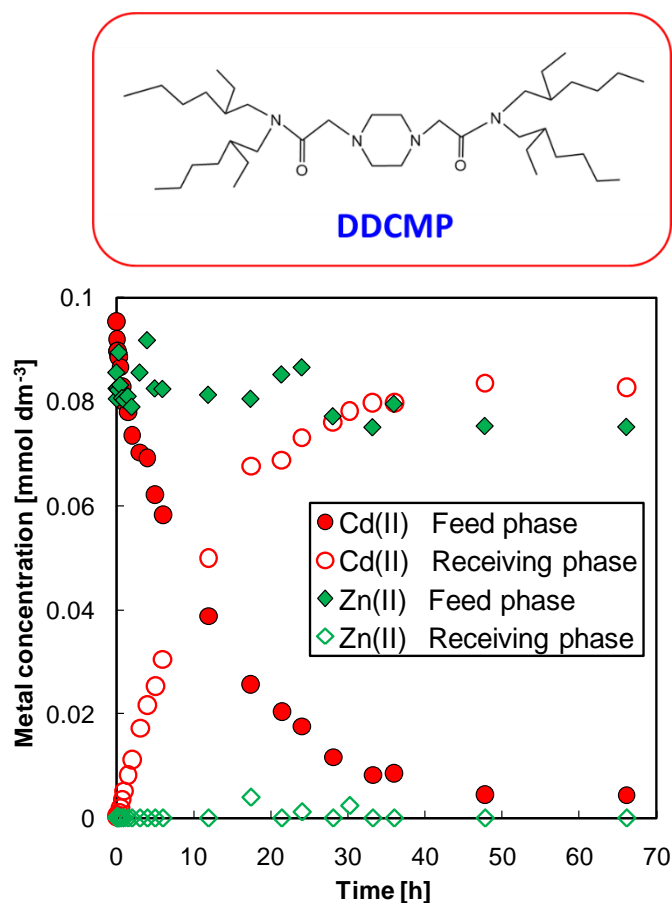


Fig.117 Transient concentration of Cd(II) and Zn(II) in the feed and receiving phase during a transport experiment using DDCMP-CTA membrane. (feed phase:0.05 mol dm⁻³ HCl, receiving phase: distilled water)

b. 高分子抱接膜 DDCMP による Cd(II)の輸送メカニズムの解明

本研究で合成した新規抽出剤 DDCMP をキャリアとする高分子抱接膜を用いた Cd(II)の輸送について、その輸送メカニズムを明らかにするため、Cd(II)に対する輸送挙動を検討した。輸送特性を評価するため、Cd(II)の透過流束 J [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]および透過係数 P [m s^{-1}]は以下の式(1)および積分形の式(2)を用いて導出した。

$$J = -\frac{V}{A} \frac{dC}{dt} = P[Cu^{2+}]_f \quad (1)$$

$$\ln \frac{[Cu^{2+}]_t}{[Cu^{2+}]_0} = -\frac{A}{V} Pt \quad (2)$$

ここで、 V は各輸送セルの体積 $[\text{m}^3]$ 、 A は有効膜面積 $[\text{m}^2]$ 、 t は輸送時間 $[\text{s}]$ 、 C は時間 t におけるCd(II)の濃度 $[\text{mol m}^{-3}]$ を表している。**Fig.118**に輸送時間に対するCd(II)の濃度変化に及ぼす供給相塩酸濃度の影響を示す。また、**Fig.118**の結果に基づいてプロットしたCd(II)の透過係数に及ぼす供給相塩酸濃度の影響を**Fig.119**に示す。**Fig.119**に見られるように、低塩酸領域では透過係数は塩酸濃度の増加とともに増加し、高塩酸領域では供給相塩酸濃度の影響は見られなかった。**Fig.120**にCd(II)の透過係数に及ぼす抽出剤濃度の影響を示す。検討した抽出剤濃度領域では化学反応律速ではなく、供給相側境膜または膜内での物質移動が律速であることが示唆された。**Fig.120**に膜抵抗 $(1/P)$ に及ぼす膜厚の影響を示す。膜厚が大きくなるにつれて膜抵抗の値が大きくなっていることから、供給相側境膜ではなく膜内でのCd(II)錯体の物質移動が律速であることが明らかとなった。さらに、**Fig.121**および**Fig.122**に透過係数に及ぼす供給相塩化物イオンおよび水素イオン濃度の影響を示す。塩化物イオンは1次、水素イオンは0次の影響を示した。これらの結果を踏まえ、Cd(II)の輸送モデルを次のように考えた。

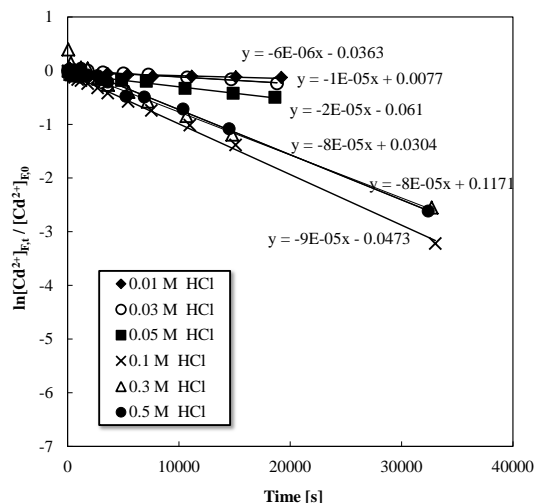


Fig.118 Effect of concentration of HCl on the facilitated transport of Cd(II) across a CTA.

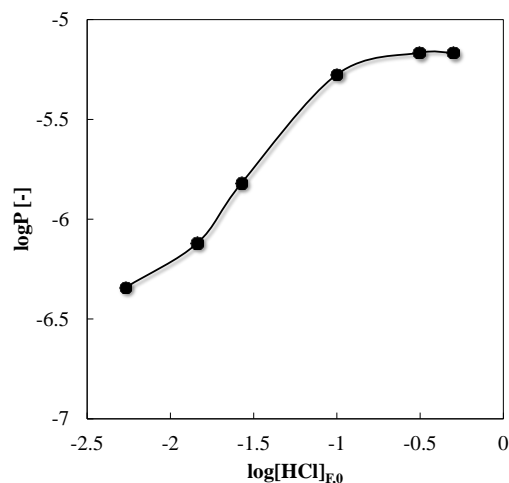


Fig.119 Cd(II) permeabilities as a function of HCl in feed phase.

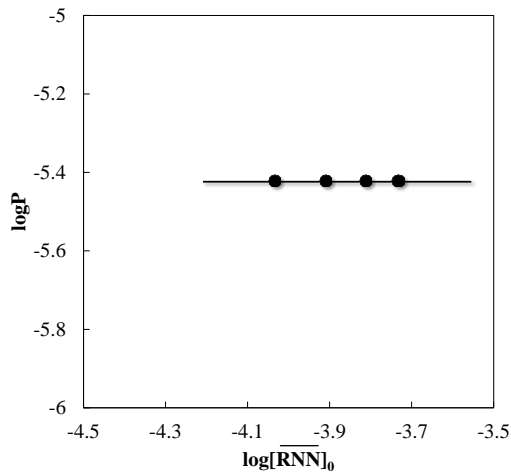


Fig.120 Cd(II) permeabilities as a function of composition of membrane.

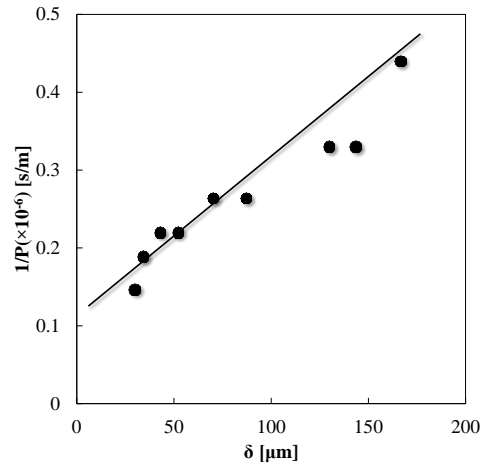


Fig.121 Cd(II) permeabilities as a function of membrane thickness in feed phase.

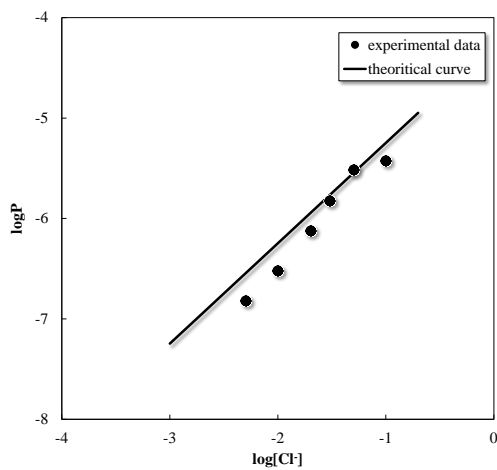


Fig.122 Cd(II) permeabilities as a function of Cl in feed phase.

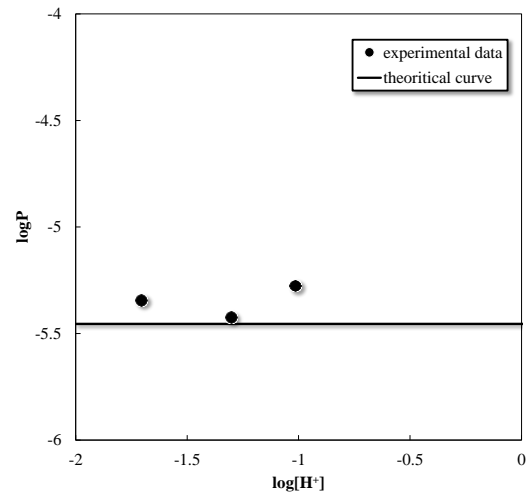


Fig.123 Cd(II) permeabilities as a function of H⁺ in feed phase.

供給相側境膜の透過流束 J_f 、膜内の透過流束 J_m をそれぞれ式(3)および(4)のように定義した。

$$J_f = k_f ([Cu^{2+}]_f - [Cu^{2+}]_{f,i}) \quad (3)$$

$$J_m = k_m (\overline{[CuR_2]}_{f,i} - \overline{[CuR_2]}_{r,i}) \quad (4)$$

ここで、 k_f は供給相側境膜物質移動係数、 k_m は膜内物質移動係数である。輸送短時間領域において、供給相側の Cd(II)濃度は回収相側と比較して非常に高いことから、式(4)を式(5)のように近似した。

$$J_m = k_m \overline{[CuR_2]}_{f,i} \quad (5)$$

定常状態($J = J_f = J_m$)において吸着平衡定数および式(3)および(5)を用いて Cd(II)の透過流束 J を導いた。

$$J = \frac{k_f k_m K_{ad} \overline{[RNN]} [Cl] C_{Cd, f}}{k_f + k_m K_{ad} \overline{[RNN]} [Cl]} \quad (6)$$

式(1)より、透過係数は式(7)のように表される。

$$P = \frac{k_f k_m K_{ad} \overline{[RNN]} [Cl]}{k_f + k_m K_{ad} \overline{[RNN]} [Cl]} \quad (7)$$

Fig.124 に $1/(K_{ad} \overline{[RNN]} [Cl])$ に対して $1/P$ をプロットし、その直線の傾きと切片から $k_f = 8.2 \times 10^{-4}$ cm/sec および $k_m = 2.8 \times 10^{-10}$ cm/sec を求めた。 k_m 式(7)に基づいた **Fig.124** 中に理論線が実験点の比較を行っている。CTA 膜による Cd(II)の透過はほぼ膜内の Cd (II)錯体の物質移動が律速であると思われるが、まだ不十分であり今後のさらなる検討が必要である。今後は膜厚をいかに薄くした包接膜を調製するかが重要な研究課題であると考えられる。

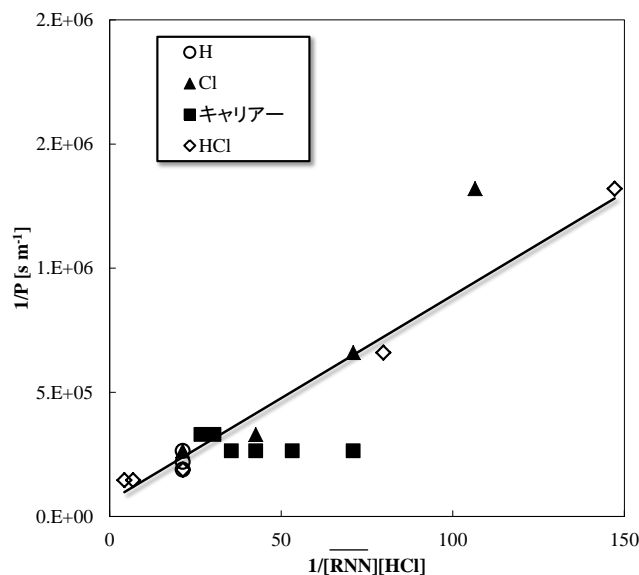


Fig.124 Graphical determination of mass-transfer coefficients in the feed phase and in the membrane phase.

(4) 抽出剤-シリカハイブリッド吸着材によるレアメタル吸着特性

1) D2EHPA を固定化したアルキル化シリカによるレアメタル吸着特性

i. D2EHPA を固定化した DANPS による硝酸アンモニウム溶液からの金属イオンの吸着実験

Fig.125 に工業用抽出剤 D2EHPA を固定化した DANPS によるそれぞれの金属イオンの吸着率に及ぼす pH の影響を示す。pH0 において In(III)のみ吸着されていることから、他の金属との分離は可能である。しかしながら、Ga(III)と Zn(II)の分離はできないことが分かる。また、高 pH で吸着率が低下しているのは本吸着剤に吸着されないアンミン錯体の形成によるものと考えられる。

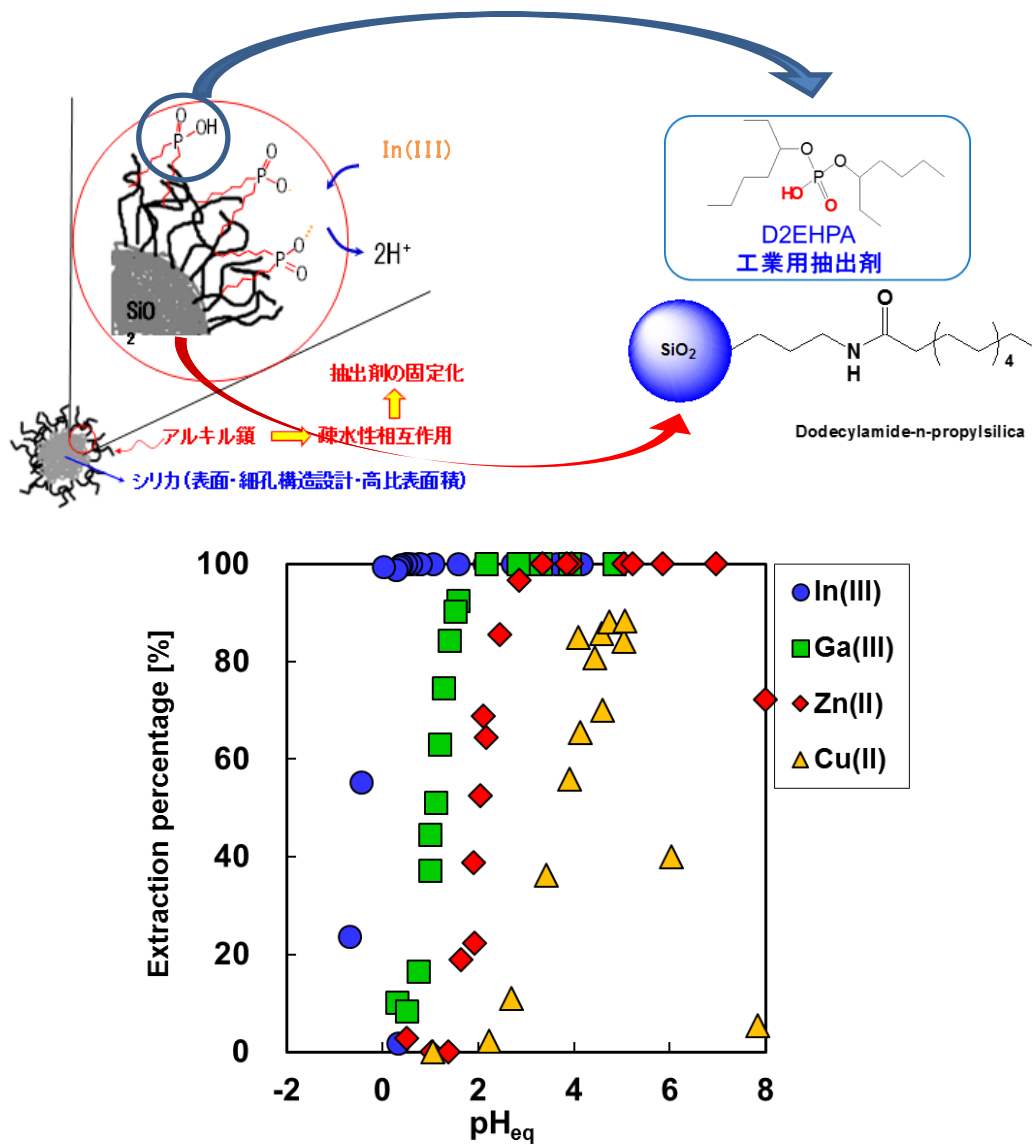


Fig.125 Effect of equilibrium pH on the adsorption percentage with DANPS immobilizing D2EHPA.

また、Fig.126 に D2EHPA の漏えい率に及ぼす pH の影響を示している。pH=5 以上で数%の漏えいがあり、吸着効率にはほとんど影響していないが、漏えい率が 0%を目指して更なる検討が必要である。

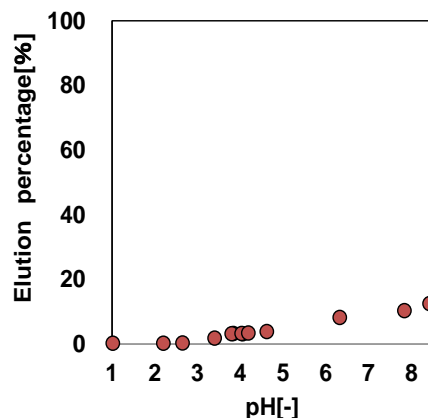


Fig.126 Effect of pH on the elution percentage of DANPS immobilizing D2EHPA.

ii. D2EHPA を固定化した DANPS による吸着平衡到達時間

Fig.127 に pH1.0 における 1.0 mmol/dm^3 の Ga(III)を含む硝酸アンモニウム水溶液の吸着率と振とう時間の関係を示す。この条件では振とう時間が 6 時間で平衡に到達することが明らかになった。

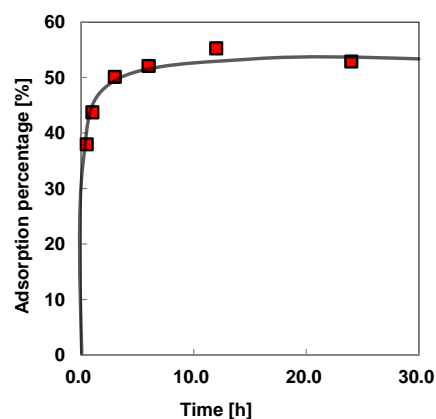


Fig.127 Effect of equilibrium time on the adsorption percentage of DANPS immobilizing D2EHPA (pH=1.0).

iii. D2EHPA を固定化した DANPS による硝酸アンモニウム水溶液からの In(III)の吸着等温線

30°C における D2EHPA を固定化した DANPS による吸着等温線の結果を Fig.128 に示す。吸着等温線は Langmuir の吸着式に従っていることが分かった。Langmuir plot を Fig.129 に示す。Langmuir の吸着等温線の式を以下に示す。この式の直線の傾きから飽和吸着量 q_s および切片の逆数から吸着平衡定数 K_{ad} を求めた。In(III)は $q_s = 3.43 \times 10^{-1} \text{ mmol g}^{-1}$ および $K_{ad} = 2.14 \times 10^2 \text{ g/dm}^3$ が得られた。

$$q = \frac{q_s K_{ad} C_e}{1 + K_{ad} C_e}$$

この Langmuir の式を以下のように変形する。

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_s} C_e + \frac{1}{K_{ad} q_s}$$

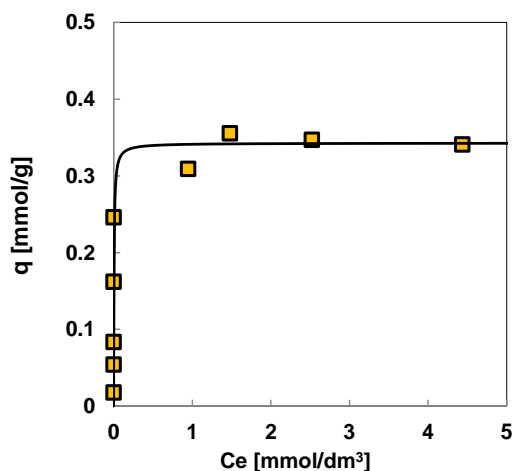


Fig.128 Adsorption isotherm of In(III) at 303 K on DANPS immobilizing D2EHPA.

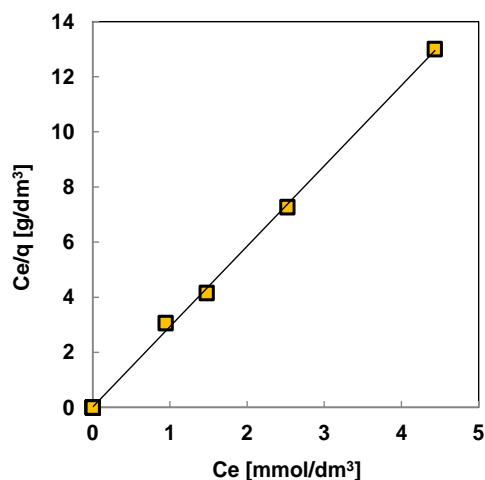


Fig.129 Langmuir plots

iv. D2EHPA を固定化した DANPS および D2EHPA による金属吸着（抽出）特性の比較

Fig.130 に工業用抽出剤 D2EHPA トルエン溶液による金属抽出率に及ぼす pH の影響を示す。一方、Fig.131 に抽出剤 D2EHPA を固定化した DANPS による金属吸着率に及ぼす pH の影響を示している。In(III)、Ga(III)、Zn(II)、Cu(II)のいずれの金属も抽出系と吸着系で似た挙動を示しているが、吸着系は抽出系よりも pH の低い領域から吸着されている。これは溶媒抽出系よりもシリカに固定化された抽出剤濃度が高くなっていることが推測される

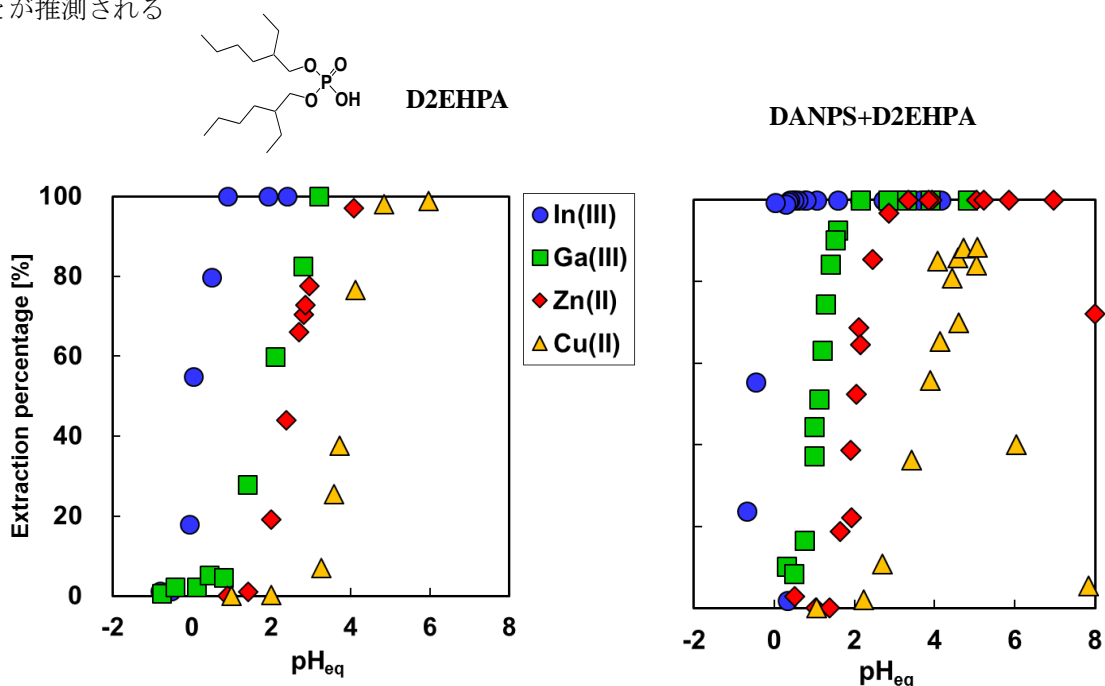


Fig.130 Effect of equilibrium pH on the extraction percentage with D2EHPA.

Fig.131 Effect of equilibrium pH on the adsorption percentage with DANPS immobilizing D2EHPA.

2) DEAPP を固定化したアルキル化シリカによるレアメタル吸着特性

i. DEAPP を固定化した DANPS による硝酸アンモニウム水溶液からの金属イオンの吸着

Fig.132 に抽出剤 DEAPP を固定化した DANPS によるそれぞれの金属イオンの吸着率に及ぼす pH の影響を示す。低 pH 領域では $\text{In(III)} > \text{Ga(III)} > \text{Zn(II)} > \text{Cu(II)}$ の吸着序列であり、 Zn(II) と Cu(II) の吸着 pH がわずかに抽出の場合より接近しているが、 $\text{In(III)}/\text{Ga(III)}/\text{Zn(II)}$ の分離が抽出剤の選択性をそのまま反映している。高 pH 領域では前述したように吸着剤に吸着されない金属-アンミン錯体の形成により吸着率の減少が見られる。

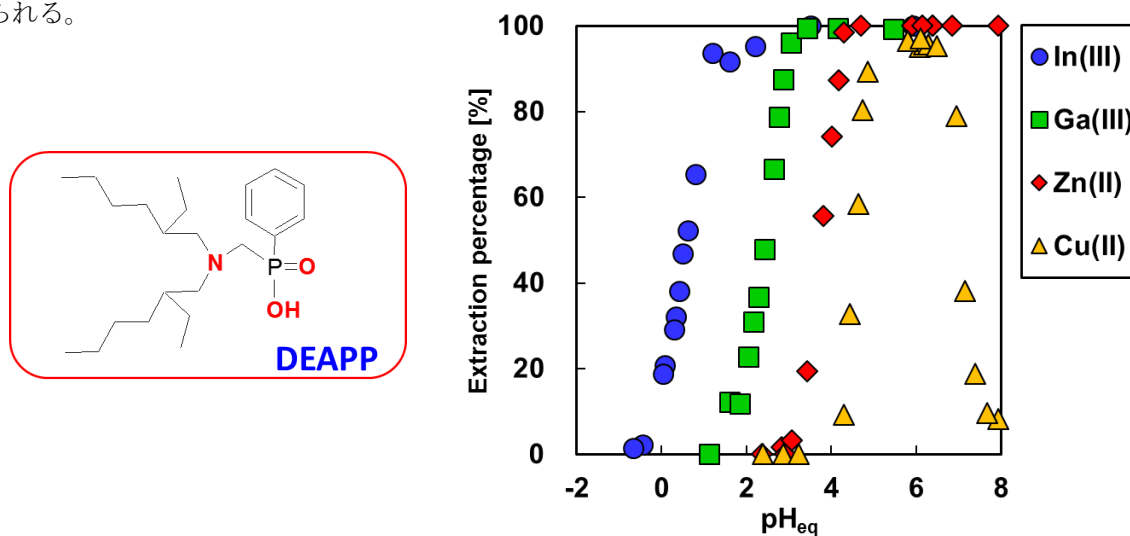


Fig.132 Effect of equilibrium pH on the adsorption percentage with DANPS immobilizing DEAPP.

ii. DEAPP を固定化した DANPS による吸着平衡到達時間

Fig.133 に pH2.2 における Ga(III) の吸着率と振とう時間の関係を示す。振とう時間が 6 時間で平衡に到達することが明らかになった。

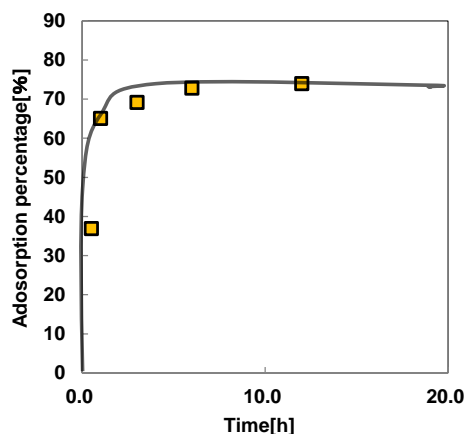


Fig.133 Effect of contact time on the adsorption percentage of DANPS immobilizing DEAPP .

iii. DEAPP を固定化した DANPS による硝酸アンモニウム水溶液からの In(III)の吸着等温線

Fig.134 から抽出剤 D2EHPA を固定化した DANPS による In(III)の吸着等温線は Langmuir の吸着式に従っていることが分かった。Fig.135 から In(III)の飽和吸着量は 1.51×10^{-1} mmol/g、吸着平衡定数は 8.85 g/dm^3 となった。

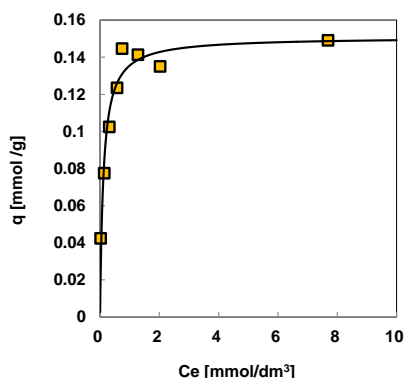


Fig.134 Adsorption isotherm of In(III) at 303 K on DANPS immobilizing DEAPP.

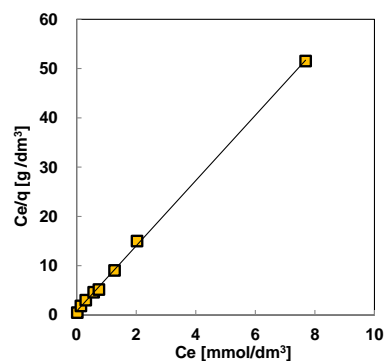


Fig.135 Langmuir plots

iv. DEAPP を固定化した DANPS および DEAPP による金属吸着（抽出）特性の比較

Fig.136 に新規抽出剤 DEAPP トルエン溶液による金属抽出率に及ぼす pH の影響を示す。一方 Fig.137 に抽出剤 DEAPP を固定化した DANPS による金属吸着率に及ぼす pH の影響を示している。In(III)、Ga(III)、Zn(II)、Cu(II)のいずれの金属も D2EHPA と同様に抽出系と吸着系で酷似した挙動を示しているが、吸着系は抽出系よりも pH の高い領域から吸着されている。これは DEAPP のシリカへの固定化量が少ないことに起因していると考えられる。しかしながら、抽出系よりも吸着系の In(III)と Ga(III)の金属吸着の立ち上がりの差が少し広がっていることから、より選択的に In(III)と Ga(III)を分離・回収できる可能性が示唆された。抽出剤を固定化した DANPS ではそれぞれの抽出剤の抽出能が吸着材に反映されていることに加えて、抽出剤の物性によっては吸着の挙動に若干変化が生じることが示唆された。今後は固定化のための担体のアルキル鎖の化学構造と抽出剤の化学構造式との最適化が重要な研究課題である。

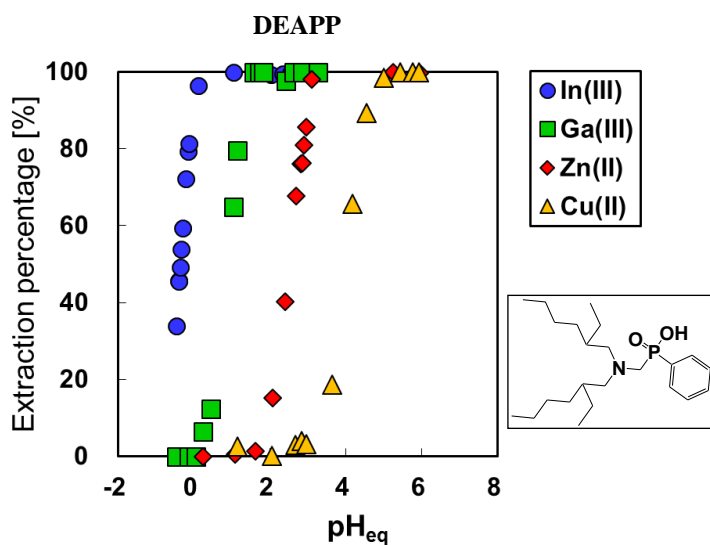


Fig.136 Effect of equilibrium pH on the extraction percentage with DEAPP.

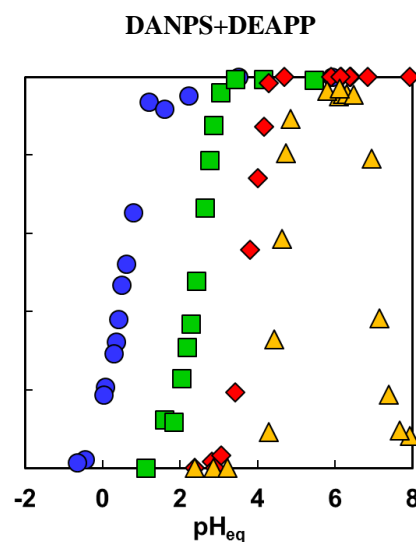


Fig.137 Effect of equilibrium pH on the adsorption percentage with DANPS immobilizing DEAPP.

(5) 太陽光廃パネル浸出液からのレアメタルの回収プロセスの開発

1) 太陽光廃パネルからのレアメタルの浸出

本研究で開発した新規抽出剤のうち、DEAPP を用いて実際の太陽光廃パネルの浸出液からのレアメタル回収プロセスを構築するために実浸出液からの各金属の回収を行った。まず、 1.0 mol dm^{-3} の硝酸および10 v/v %過酸化水素を用いた浸出実験結果を **Table 3** に示す。廃パネル中の含有量は実際に含まれている試料中の金属含有量を示す。また、**Fig.138** に浸出実験前の様子を、**Fig.139** に 1 mol dm^{-3} 硝酸および10v/v%過酸化水素混合液に浸し、24 時間攪拌した図を示す。定量的に各金属を溶出することが可能であることが示された。目視による判断からも、完全に薄膜が溶解していると考えられる。

Table 3 太陽光廃パネルからの浸出液の組成と含有量

	浸出液濃度* [ppm]	廃パネルからの浸出量 [mg/kg]	廃パネル中の含有量 [mg/kg]
In	13.8	275	280
Ga	4.9	99	-
Cu	10.4	207	180
Zn	41.3	825	870
Se	21.6	432	455

* 分析値: 50g/l 中の金属濃度



Fig.138 Before leaching from solar panels.

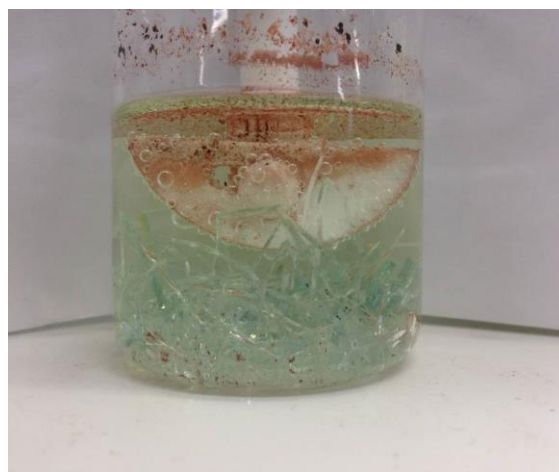


Fig.139 After leaching from solar panels.

金属の回収は分離フローチャートを順に行った。**Fig.140** に分離フローチャートを示す。また、リーチングにより溶出した金属の濃度と種類を **Fig.141** に示す。

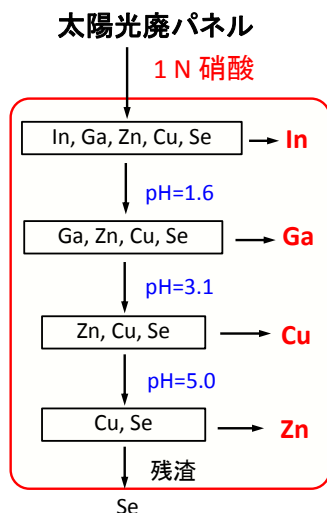


Fig. 140 Flowchart for recover of metals from a leaching solution

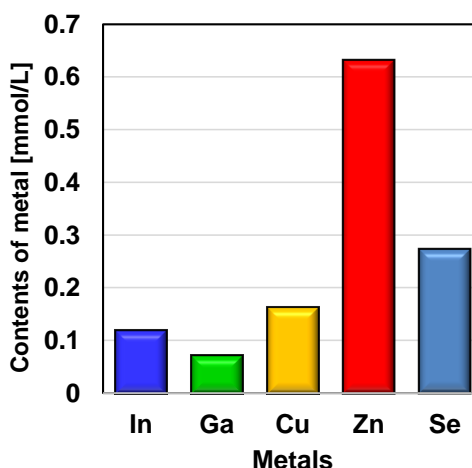


Fig.141 Contents of metals in wastes of solar cell

2) DEAPP を用いた太陽光廃パネルの浸出液からの In、Ga の選択的抽出

DEAPP の抽出選択性は pH を変えるだけで $\text{In(III)} > \text{Ga(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ の序列で抽出されることを見出しており、各金属間の $\Delta\text{pH}_{0.5}$ は比較的大きいことから実廃液からの In(III) および Ga(III) の選択的回収が期待される。

抽出実験結果を **Fig.142(a)** に示す。その結果、浸出液である 1 mol dm^{-3} の硝酸溶液からは In(III) のみが抽出され、抽出率は 97.7% であった。逆抽出実験では 8 mol dm^{-3} HCl を用いた場合 70.1% を示した。

In(III) 抽出実験後の浸出液をアンモニア水により $\text{pH}=1.6$ に調整し、次に Ga(III) の抽出実験を行った。その結果を **Fig.142(b)** に示す。ここでは Ga(III) のみが抽出され、抽出率は 88.2% であった。逆抽出では 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 を用いた場合 100% を示した。以上の結果から実廃液からの In(III) および Ga(III) の連続操作による回収が可能であることが明らかとなった。

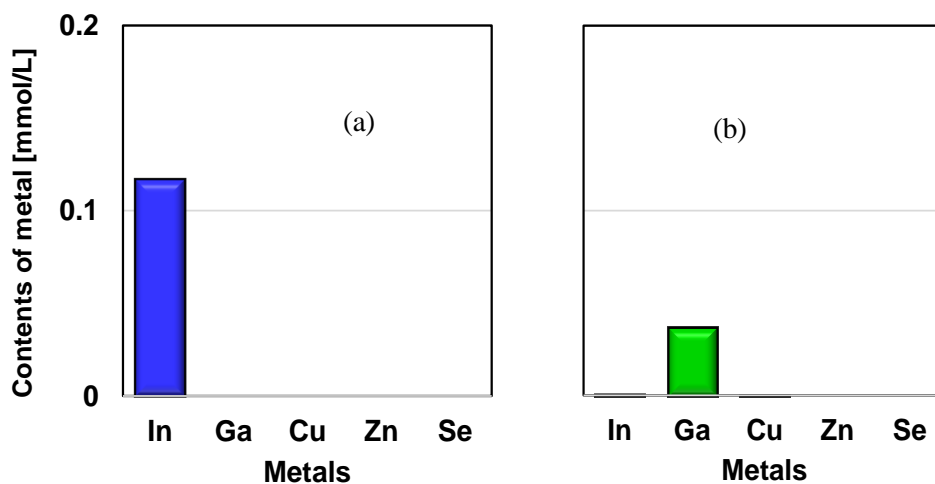
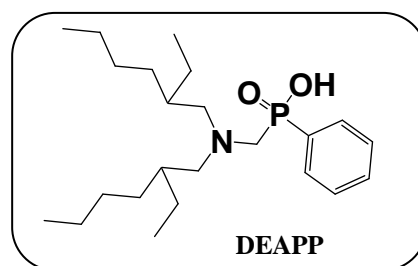


Fig. 142 Solvent extraction of metal ions with DEAPP from a leaching solution.

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究の科学的意義は「ターゲットにした金属イオンに対する高選択的抽出剤の新たな分子設計」に関するデータの蓄積、および工業的には重要なポイントとなる「ワンステップ合成法」が確立できたことにある。特に資源のない日本にとっては本研究で開発したリサイクル技術の基礎となる「高選択的で高効率な抽出剤」の開発、およびそれを応用した分離膜および吸着材を用いた分離・回収技術は、日本は勿論のこと将来的な資源枯渇の時代を迎える世界各国にとって貴重な技術であり、その科学的意義は多大なるものがある。さらに本研究の応用分野は広く、有害物質がターゲットであれば地球環境汚染を防止する技術開発につながり、また分離・精製技術を伴う薬学分野にも直結しており、本研究成果の科学的意義は大きいものがある。

以下に本研究に関する科学的意義の主なものを示す。

1. これまでに分離が困難であった大量の Zn を含む精錬残渣から微量の In、Ga を高選択的に、しかも高効率的にワンステップで相互分離できる抽出剤を開発し、それを応用した高選択的分離回収システムを構築した。本研究の成果として、現在（株）ケミクレア（特許使用許可）が製造し、和光純薬工業から数種類の抽出試薬が市販されている。
2. 20-25年後に大量に排出される太陽電池パネル(CIGS系)からの Cu、In、Ga、Zn、Se を浸出液の酸の種類・濃度、pH を変化させるだけで相互分離できる抽出剤を開発し、本抽出剤が廃電子機器や廃パネルからの工業的分離プロセスへの応用の可能性を実証した。
3. 抽出剤を包接した高分子膜を開発し、今までにない高機能性（抽出剤の漏洩がなく、高選択的能動輸送）を発現することを実証した。包接膜については豪州のメルボルン大学との国際共同研究を展開している。
4. 抽出剤を疎水性相互作用により疎水性シリカ表面に固定化した吸着剤を創製し、本吸着材が抽出剤の機能（高い選択性・速い吸着速度・高吸着容量）をそのまま反映した吸着材として挙動することを見出し、パーフュージョンクロマト（空間速度 $>100 \text{ h}^{-1}$ ）への応用が期待される。

(2) 環境政策への貢献

(1) 電子機器廃棄物の適正処理技術の確立

本研究は、湿式法によるレアメタルの回収技術の開発を目的としており、省エネタイプでしかも環境保全型の適正処理技術を確立することによって、世界中で発生している携帯電話や太陽光発電廃パネルからレアメタルを分離回収し、資源循環型社会を実現する。

(2) 廃棄物低減および有害元素除去

廃電子機器や廃パネルには多くの有価金属元素が含まれているが、一方では Se、Pb、As、Sb、Bi 等の有害元素も含まれ、これらの放置は地球環境汚染につながる。スクラップ中の有害元素の除去は、廃棄物の低減および無害化されたレアメタルの資源化につながる。

(3) 地域資源の利活用（太陽光廃パネル：宮崎の工場から排出される廃パネルの不良品・端材）

本研究で開発された分離材を用いて、宮崎にある日本最大級の CIGS 系太陽電池パネル生産工場から、不良品・端材として排出されているパネルから有用なレアメタルを分離・回収する。

(4)資源の安定供給・産業基盤の充実

レアメタルは日本の競争力が強い高級特殊鋼や電子部品産業の原料であり、国内に存在するこれらのスクラップは、本質的に資源のない日本の備蓄の一部である。これらのスクラップからの有用資源の分離・回収によって資源の安定供給が達成され、日本の産業基盤を充実させる。

(5)各県が管理している産業廃棄物処理場の残余年数の延命

間接的に期待されるもの

(6)レアメタルはハイテク産業のビタミンと呼ばれ、その安定供給は、電気・電子・情報・機械・材料等の科学技術の発展につながる。

<行政が既に活用した成果>

本研究課題は、高性能の抽出剤の開発によって高効率な再資源化技術を提供できることから、環境・リサイクルが産業として成立することに寄与すると考えられる。これまで小型廃家電品については、収集が難しかったために廃棄が一般的であったが、再資源化技術が確立すれば、同じ場所での処理が可能となり、収集が進むと考えられる。現在宮崎市、宮崎県では資源リサイクルのための活動が活発になり、多くの場所で資源回収ボックスが設置されている。さらに、H24年度から宮崎県工業技術センターとの共同研究も実施したことから、県の研究予算として「レアメタルの分離回収に関する予算」が計上され続けており、本研究成果が行政に認められたことを示唆している。また、我々は、これまでに製錬企業との共同研究も行っており、製錬廃液からの微量有用金属の回収ならびに有害金属の除去についての検討を行ってきた。本研究課題で開発する高性能の抽出剤は、このような廃液処理にも非常に有用であり、地球環境保全にも寄与するものである。なお、今までに日本で開発され、工業化された抽出剤は、これまでリン酸エステル系の試薬一点のみであり、今回開発された新規抽出剤が実用化できれば、抽出試薬の応用に関わる新たな産業創成が期待できるものとする。

<行政が活用することが見込まれる成果>

宮崎県には日本最大級の SIGS 系太陽電池パネルの製造工場があり、現在その製造工程から発生する端材および不良品は、他県へ運搬後処理されている状況である。現在、宮崎県が日本有数の太陽電池パネル生産基地となりつつある中で、薄膜型太陽電池の増産に伴って製造工程で発生する規格外品の量も急増すると予想され、これらの規格外品の処理については、処分場の不足、地域の良好な環境の保持、資源の有効活用の視点から、CIGS 系太陽電池の「薄膜部分からのレアメタル回収」や「基板ガラスの再利用」といったリサイクル処理システムの確立が強く求められている。また、地元で生産されたものを地元でリサイクルするという、いわゆる「地産地消」の考え方に立ち、宮崎県においてリサイクル技術を確立することが重要である。

以上のことを勘案すれば、宮崎県の行政が将来「本研究成果を活用する」ことが見込まれる。

6. 国際共同研究等の状況

本研究の一部は、豪州のメルボルン大学との国際共同研究であり、特に「抽出剤に関する研究」については現在メルボルン大学生物化学工学科の教授で、昨年まで世界溶媒抽出学会の会長を務めたジェフ・ステューブンス教授およびジルスカ助教であり、一方、抽出剤の応用として抽出剤/高分子包接膜 (Permeation

Inclusion Membranes) については、この膜で世界的に知られる理学部化学科のスパス教授とキャトロール教授との共同研究である。メルボルン大学では、自然エネルギーの有効利用の観点から太陽光を積極的に利用した研究が活発であり、特に高効率な日本の太陽光電池パネル (CIGS 系) に注目しており、そこに高濃度に使用されているインジウムおよびガリウムのリサイクル技術の開発には大変な興味を示している。本研究プロジェクトを開始する前から、抽出法や吸着法を利用した国際共同研究 (二国間共同研究 (日本学術振興会)) は行ってきたが、特に豪州では金が産出することから希薄な溶液からの金の回収材 (抽出剤、吸着剤) に関する共同研究を行い、その後本研究プロジェクトが新たに採用されたことをきっかけにメルボルン大学とのインジウムやガリウムに対する「高選択的抽出剤」、「抽出剤包接高分子膜」、さらには抽出剤の機能 (高選択性、高速、高容量) を保持したシリカ-抽出剤ハイブリッド吸着材の開発に関する国際共同研究が開始された。その後、本研究プロジェクトの共同研究体制による人事交流も盛んになり、宮崎大学とメルボルン大学とは「国際交流協定 (2013.9)」を締結し、現在に至っている。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文 (査読あり) >

- 1) T. Oshima, S. Ishizaka, H. Morizono, K. Ohe, and Y. Baba: *Sep. Purif. Technol.* 114, 11-16 (2013)
“Adsorption behavior of metal ions on alkylhistidine extractant impregnated resins; Effect of functional groups of histidine”
- 2) S. Sasaki, T. Tozawa, K. Sugamoto, Y. Matsushita and T. Satoh, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 77(10), 2131-2133 (2013) “A novel diterpene para-hydroquinone compound derived from cryptoquinone protects neuronal cells against oxidative stress and activates the Nrf2/ARE pathway”
- 3) S. Sasaki, T. Tozawa, K. Sugamoto, Y. Matsushita, T. Satoh, *Neurosci. Lett.*, 548, 132-136 (2013)
“Diterpene Para-Hydroquinone Compounds Derived from Cryptoquinone Inhibit Adipocyte Differentiation of Mouse 3T3-L1 Cells and Activate the Nrf2/ARE Pathway”
- 4) 佐々木雄史、大島達也、馬場由成: *環境資源工学*, 60(3), 145-150(2013)
「アミン類を固定化したシリカ誘導体の合成と塩酸溶液からの貴金属イオンの吸着特性」
(平成 26 年度 環境資源工学会論文賞・技術賞受賞)
- 5) T. Oshima, T. Sakamoto, K. Ohe and Y. Baba: *Carbohydr. Polym.*, 103, 62-69 (2014)
“Cellulose aerogel regenerated from ionic liquid solution for immobilized metal affinity adsorption”
- 6) T. Sugimachi, T. Oshima, and Y. Baba: *J. Chem. Eng. Japan*, 47(8), 651-655 (2014)
“Synthesis of Highly Porous Chitosan Derivative with Phosphinic Acid and Its Adsorption Properties for Rare Metals”
- 7) 大榮薫、大島達也、馬場由成: *化学工学論文集*, 40(2), 90-97 (2014)
「マグネタイトによる砒素吸着平衡に及ぼすイオン強度、温度の影響および吸着速度」
- 8) 土居礼佳、大榮薫、大島達也、馬場由成: *化学工学論文集*, 40(6), 470-474 (2014)
「N-ドテシルアニリンによる塩酸溶液からの白金(IV)の抽出平衡」
- 9) 菅本和寛、松下洋一、永田祐子、廣澤直也: *aromatopia*, 23(2), 60-61 (2014).
「大学におけるアロマセラピーの取り組みとその現状-宮崎の未利用資源を活かした取り組み」

- 10) 土居礼佳、大榮薫、大島達也、馬場由成： *化学工学論文集*、 40(6)、 470-474 (2014)
「コウジ酸由来の新規抽出剤の開発と In(III)および Ga(III)の高選択的抽出」
- 11) K. Nagahama, N. Eto, Y. Sakakibara, Y. Matsushita, K. Sugamoto, K. Morishita, M. Suik, *J. Funct. Foods.*、
6 356-366 (2014). “Oligomeric proanthocyanidins from rabbiteye blueberry leaves inhibits the proliferation of
human T-cell lymphotropic virus type 1-associated cell lines via apoptosis and cell cycle arrest”
- 12) T. Oshima, K. Kaneizumi, K. Ohe and Y. Baba: *Sep. Purif. Technol.*、 141、 301-306 (2015)
“Synergistic effect of nitrogen-containing donors on extraction of divalent metal ions using
p-tert-octylphenoxyacetic acid”
- 13) K. Imamura, M. Asai, K. Sugamoto, T. Matsumoto, Y. Yamasaki, I. Kamei, T. Hattori, M. Kishimoto, S. Niisaka,
M. Kubo, K. Nishiyama, M. Yamasaki, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 79(6)、 1021-1025 (2015) “Suppressing
effect of cordycepin on the lipopolysaccharide-induced nitric oxide production in RAW 264.7 cells”
- 14) T. Oshima, I. Fujiwara and Y. Baba: *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*、 Vol. 22、 No. 2 119 -125 (2015)
“Extraction Behavior of Metal Ions Using D2EHPA in Cyclopentyl Methyl Ether”
- 15) A. Yamashita, K. Yoshida, T. Oshima and Y. Baba: *J. Chem. Eng. Jpn.*、 Vol. 48、 No.11、 897- 902 (2015)
“Synthesis of an Aminophenylthiomethyl Chitosan Derivative and Its Adsorption of precious Metals”
- 16) Y. Sasaki, M. Uto, T. Oshima and Y. Baba: *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*、 Vol. 23、 No. 1 (2016)
“Synthesis of a Carboxylic Acid Extractant Containing an Amino Group and its Selective Extraction of In(III)
and Ga(III)”
- 17) Y. Sasaki, N. Matsuo, T. Oshima, and Y. Baba: *Chin. J. Chem. Eng.*、 Vol. 24 No. 2 232-236(2016)
“Selective extraction of In(III)、 Ga(III) and Zn(II) using a novel extractant with phenylphosphinic acid”
- 18) E. Nishigaki, K. Sugamoto, M. Nishida, Y. Matsushita, *Chem. Lett.*, 2016 in press.
“Semisynthesis of (-)-Barbatusol, (+)-Demethylsalvicanol, and (+)-Rosmaridiphenol from (+)-Pisiferic
Acid.”
- 19) K. Yamasaki, H. Nagatomo, Y. Kawamura, K. Sugamoto, T. Kai, K. Kamenaga, M. Takeshita, Y. Kikuchi, Y.
Matsuura, C. Yukizaki, K. Nishiyama, M. Yamasaki, *Eur. J. Sci. Res.* 2016 in press.
“A single dose of blueberry leaf extract suppresses serum ethanol levels after oral ethanol administration in rats”

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 馬場由成、佐々木雄史、山下彬宏、大島達也： *環境資源工学*、 Vol. 62 No. 4 115-122 (2015)、 「太
陽電池廃パネルからの In および Ga の高選択的分離剤の開発とその実用化への挑戦」

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 金丸慎太郎、大島達也、馬場由成： 分離技術会年会（2013）
「プロリンを配位子とする抽出剤によるインジウムの抽出平衡および錯体構造解析」
- 2) 藤原伊織、大島達也、馬場由成： 分離技術会年会（2013）
「カリックス[6]アレーン酢酸誘導体による二価金属の抽出挙動」
- 3) 藤原伊織、大島達也、大榮薫、馬場由成： 第 50 回化学関連支部合同九州大会（2013）
「シクロペンチルメチルエーテルを希釈剤とした D2PHA による金属の抽出挙動」

- 4) 徳丸恵、大榮薫、大島達也、馬場由成：第 50 回化学関連支部合同九州大会（2013）
「モノリス型磁性クライオゲルを用いたヒ素除去技術の開発」
- 5) 佐々木雄史、大島達也、馬場由成：第 29 回日本イオン交換研究発表会（2013）
「ゾル・ゲル法によるアミン類を固定化したシリカ誘導体の合成と塩酸溶液からの貴金属イオンの吸着特性」
- 6) 日高栞、大島達也、馬場由成：第 29 回日本イオン交換研究発表会（2013）
「各種カルボン酸を配位子としたキトサン誘導体の合成とレアメタルの吸着選択性」
- 7) 杉町知洋、大島達也、馬場由成：第 29 回日本イオン交換研究発表会（2013）
「超多孔性高機能キトサン誘導体の調製と廃電子機器の浸出液への応用」
- 8) 土居礼佳、大島達也、馬場由成：第 32 回溶媒抽出討論会（2013）
「コウジ酸由来の新規抽出剤の開発と In(III)および Ga(III)の高選択的抽出」
- 9) 金丸由依、児玉和靖、大島達也、馬場由成：第 32 回溶媒抽出討論会（2013）
「アミドを官能基とするドデシルピロリドンを用いた金の高選択的抽出」
- 10) 金丸慎太郎、大島達也、馬場由成：第 32 回溶媒抽出討論会（2013）
「窒素原子を配位子とする抽出剤による塩酸溶液中からの金属イオンの抽出選択性」
- 11) 藤原伊織、大島達也、馬場由成：第 32 回溶媒抽出討論会（2013）
「遷移金属の液液抽出系に対する新規希釈剤の検討」
- 12) 岩熊美奈子、石川麻里生、馬場由成：第 32 回溶媒抽出討論会（2013）
「硫黄と窒素原子を有する高分子型抽出剤の合成と Pd(II)および Au(III)の抽出平衡」
- 13) 佐々木雄史、大島達也、馬場由成：第 51 回化学関連支部合同九州大会（2014）
「アミン類を配位子とするシリカ吸着材の調製と貴金属イオンの吸着特性」
- 14) 日高栞、杉町知洋、大島達也、馬場由成：第 51 回化学関連支部合同九州大会（2014）
「カルボン酸およびホスフィン酸を導入したキトサン誘導体の合成とレアメタルの吸着選択性」
- 15) 佐々木雄史、大島達也、馬場由成：化学工学会第 46 回秋季大会（2014）
「リン酸とアミノ基を配位子とする新規抽出剤の合成と In(III)および Ga(III)の抽出特性」
- 16) 山下彬宏、大島達也、馬場由成：化学工学会第 46 回秋季大会（2014）
「コウジ酸を配位基とした新規キトサン誘導体の合成と In(III)および Ga(III)の選択的吸着」
- 17) 徳丸恵、大榮薫、大島達也、馬場由成：化学工学会第 46 回秋季大会（2014）
「チオール系抽出剤による廃電子機器からの In(III)および Ga(III)の選択的抽出」
- 18) 中島美紀、大島達也、馬場由成：化学工学会第 46 回秋季大会（2014）
「ポリアミンを導入したセルロース微粒子の合成と貴金属および有害金属元素の回収・除去への応用」
- 19) 日高栞、大榮薫、大島達也、馬場由成：化学工学会第 46 回秋季大会（2014）
「クエン酸を固定化したキトサン誘導体の合成とレアメタルの吸着選択性」
- 20) 津乗美咲、日高栞、大榮薫、大島達也、馬場由成：化学工学会第 46 回秋季大会（2014）「ピペラジン-セルロース誘導体の合成と Se(VI)および Sb(III)の吸着選択性」
- 21) 吉藤徹、埜坂駿介、今村健太、山崎正夫、西山和夫、菅本和寛、松下洋一：第 51 回化学関連支部合同九州大会（2014）「一重項酸素によるプレニルカルコン類の酸化とカルコン類の抗炎症作用」
- 22) 川越聖麗、松本朋子、菅本和寛、松下洋一：第 51 回化学関連支部合同九州大会（2014）「サワラ葉から単離したジテルペン類のカテコール型化合物への変換」

- 23) 田中亮、松下洋一、菅本和寛：第 51 回化学関連支部合同九州大会 (2014) 「インジウムトリフラーテを触媒とする糖類の HMF への変換」
- 24) Y. Baba, A. Koshimoto and T. Oshima: International Solvent Extraction Conference 2014
“Synthesis of a new extractant with phenylphosphinic acid and selective extraction of In(III) and Ga(III) over Zn(II) from acidic media”
- 25) A. Yamashita, K. Yoshida, T. Oshima and Y. Baba: International Conference of Ion Exchange 2014
“Synthesis of new chitosan derivative with nitrogen and sulfur atoms and its adsorption behavior for precious metals”
- 26) M. Tokumaru, K. Ohe, T. Oshima, and Y. Baba: International Conference of Ion Exchange 2014
“Adsorption of Arsenic Using Supermacroporous Cryogel Monolith Containing Magnetite”
- 27) Y. Sasaki, Y. Kanamaru, S. Kanamaru, T. Oshima and Y. Baba: ICIE2014(International Conference of Ion Exchange)(2014)
“Synthesis of new extractant with amide group and its selective extraction for gold(III)”
- 28) I. Fujiwara, T. Oshima and Y. Baba: International Conference of Ion Exchange 2014
“Extraction of metal ions using cyclopentyl methyl ether as a diluent”
- 29) M. Nakashima, T. Oshima and Y. Baba: International Conference of Ion Exchange 2014
“Synthesis of functionalized-cellulose particles and its application to selective adsorption and recovery of precious metals and rare metals”
- 30) S. Hidaka, T. Sugimachi, T. Oshima and Y. Baba: International Conference of Ion Exchange 2014
“Synthesis of derivatives having carboxylic acids or phosphinic acid and their selective adsorption for rare metals”
- 31) 金丸慎太郎、阪本訓代、大島達也、馬場由成：第 33 回溶媒抽出討論会 (2014)
「アルキルプロリンを含浸した吸着材の調製とそれを用いた In(III)及び Ga(III)の吸着特性」
- 32) 徳丸恵、大島達也、馬場由成：第 33 回溶媒抽出討論会 (2014)
「チオール系抽出剤によるインジウム、ガリウムおよび亜鉛の抽出特性と高分子包接膜を用いた選択的能動輸送」
- 33) 藤原伊織、矢部誠人、岡村浩之、大島達也、馬場由成、その他 2 名：第 33 回溶媒抽出討論会 (2014)
「ジグリコールアミド酸を基本骨格とした抽出剤の改良と抽出特性の網羅的検討」
- 34) 三浦梨恵子、麻生知里、大島達也、馬場由成：第 33 回溶媒抽出討論会 (2014)
「コウジ酸を配位基とする抽出剤による CIGS 型太陽電池廃パネルからの In(III)、Ga(III)、Cu(II)、Zn(II)の相互分離」
- 35) 佐々木雄史、宇都美沙紀、甲斐千夏、大島達也、馬場由成：第 33 回溶媒抽出討論会 (2014)
「アミンおよびカルボキシル基を配位子とする新規抽出剤によるレアメタルの抽出特性」
- 36) A. Yamashita, T. Oshima and Y. Baba: The 13th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science(2015)
“Synthesis of novel chitosan derivative with Kojic acid and its selective adsorption for In(III) and Ga(III) from zinc-refinery residues”
- 37) 岩尾征志郎、大島達也、馬場由成：第 52 回化学関連支部合同九州大会 (2015)
「フラン類を側鎖に配したアミン抽出剤の合成とパラジウム等の抽出」

- 38) 杉本匡弥、大榮薫、大島達也、馬場由成：第 52 回化学関連支部合同九州大会 (2015) 「Co および Mn フェライトを用いた半金属の吸着特性」
- 39) 三浦梨恵子、麻生知里、大島達也、馬場由成：第 52 回化学関連支部合同九州大会 (2015)
「ピペラジンを配位基とするアルキル誘導体によるアンチモンおよびヒ素の選択的抽出分離」
- 40) 佐々木雄史、大島達也、馬場由成：化学工学会第 47 回秋季大会 (2015)
「新規アミノホスホン酸抽出剤の合成と In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出選択性に及ぼすアミン塩基の影響」
- 41) 山下彬宏、大島達也、馬場由成：化学工学会第 47 回秋季大会 (2015)
「アミノフェノールを配位基とした超多孔性キトサン微粒子の調製と貴金属の吸着特性」
- 42) 日高葉、大島達也、馬場由成：化学工学会第 47 回秋季大会 (2015)
「クエン酸およびイミダゾールを導入したキトサン誘導体の合成と Se、As、Sb の分離・回収技術の開発」
- 43) 岩尾征志郎、大島達也、馬場由成：化学工学会第 47 回秋季大会 (2015)
「側鎖に酸素を有する新規アミン抽出剤の合成と貴金属の抽出」
- 44) 杉本匡弥、大榮薫、大島達也、馬場由成：化学工学会第 47 回秋季大会 (2015)
「新規キトサン誘導体の合成と貴金属・レアメタルに対する吸着選択性」
- 45) 三浦梨恵子、大島達也、馬場由成：化学工学会第 47 回秋季大会 (2015)
「ピペラジンを配位基とするジアルキル誘導体による Sb(III、V)および As(III、V)の抽出選択性」
- 46) 田中亮、松下洋一、菅本和寛：第 16 回分析講演会 (2015) 「セルロースの可溶化溶媒探索および有用化学物質への転化反応の開発」
- 47) 川越聖麗、菅本和寛、松下洋一：第 16 回分析講演会 (2015) 「アシタバに含まれるカルコン及びクマリンの LC/MS/MS 分析による定量とキサントニンオキシダーゼ阻害活性試験」
- 48) 川越聖麗、菅本和寛、松下洋一：第 16 回分析講演会 (2015) 「サワラ葉から単離したジテルペン類のカテコール化合物への変換と NMR 構造解析」
- 49) 吉藤徹、菅本和寛、松下洋一：第 16 回分析講演会 (2015) 「植物由来のジプレニルカルコン類の全合成と NMR 構造解析」
- 50) 甲斐謙秀、松下洋一、菅本和寛：第 16 回分析講演会 (2015) 「デヒドロアビエチン酸の変換による p-アビエタンキノンの合成と NMR 構造解析」
- 51) 西垣絵梨、松下洋一、菅本和寛：第 52 回化学関連支部合同九州大会 (2015) 「ピシフェリン酸とピシフェラノールのイセテキサノール o-ヒドロキノン類への変換」
- 52) 吉藤徹、菅本和寛、松下洋一：第 52 回化学関連支部合同九州大会 (2015) 「植物由来のジプレニルカルコン類の全合成」
- 53) 副島修平、菅本和寛、松下洋一：第 52 回化学関連支部合同九州大会 (2015) 「キサントフモール B と D の全合成」
- 54) 飯田翔太、菅本和寛、松下洋一：第 52 回化学関連支部合同九州大会 (2015) 「Stipulin の全合成」
- 55) Matsushita, K. Sugamoto, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2015)
“Conversion of pisiferic acid and pisiferanol into catechol-type icetexanes”
- 56) T. Yoshifuji, K. Sugamoto, Y. Matsushita, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2015)

- “Total synthesis of diprenylated chalcone derivatives”
- 57) K. Sugamoto, N. Hirozawa, Y. Matsushita, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2015)
- “Microwave extraction of essential oil from Hyuganatsu juice solid wastes”
- 58) Y. Baba, M. Toda and T. Oshima: APCCChE 2015(2015)
- “Synthesis of Super-Highly Porous Chitosan Microspheres with 8-Hydroxy-quinoline Moiety and its Adsorption Properties for Precious Metals and Rare Metals”
- 59) K. Ohe, M. Tokumaru, T. Oshima and Y. Baba: Proc.4th International Arsenic Symposium in Miyazaki (2015)
- “Preparation of magnetic polyacrylamide cryogel and its arsenic adsorption behavior”
- 60) M. Sugimoto, K. Ohe, T. Oshima and Y. Baba: Proc. 4th International Arsenic Symposium in Miyazaki (2015)
- “Adsorption behavior of arsenic with cobalt and manganese ferrites”
- 61) 大榮薫、大島達也、馬場由成：第 31 回日本イオン交換研究発表会・第 34 回溶媒抽出討論会(2015)
- 「抽出剤を含浸したシリコーンゲルの調製と金属吸着特性」
- 62) 岩熊美奈子、今元佑美、馬場由成：第 31 回日本イオン交換研究発表会・第 34 回溶媒抽出討論会 (2015)
- 「Cyanex 923 D2EHPA、PC88A を含浸させた磁性体粒子による In および Ga の抽出挙動」
- 63) 佐々木雄史、大島達也、馬場由成：第 31 回日本イオン交換研究発表会・第 34 回溶媒抽出討論会 (2015)
- 「モノアルキルアミノホスホン酸抽出剤による太陽光パネルからのレアメタルの分離および回収」
- 64) 山下彬宏、大島達也、馬場由成：第 31 回日本イオン交換研究発表会・第 34 回溶媒抽出討論会 (2015)
- 「アミノフェノールを配位基とする新規キトサン誘導体の合成と貴金属イオンの吸着特性」
- 65) 藤原伊織、大島達也、馬場由成：第 31 回日本イオン交換研究発表会・第 34 回溶媒抽出討論会 (2015)
- 「太陽光廃パネルからの In/Ga/Zn、Mo の分離回収および有害金属の除去」
- 66) 日高栞、大島達也、馬場由成：第 31 回日本イオン交換研究発表会・第 34 回溶媒抽出討論会、 (2015)
- 「キトサンを利用した高選択的吸着材の開発と貴金属イオンの分離・回収への応用」
- 67) 岩尾征志郎、大島達也、馬場由成：第 31 回日本イオン交換研究発表会・第 34 回溶媒抽出討論会 (2015)
- 「側鎖にフランを有するアミン抽出剤における貴金属の抽出平衡特性」
- 68) Y. Sasaki, T. Oshima and Y. Baba: 2015 Taiwan/Korea/Japan Joint Meeting on Chemical Engineering(2015)
- “Mutual separation for indium(III) , gallium(III) and zinc(II) using alkylated aminophosphonic acid
- 69) M. Iwakuma, Y. Imamoto and Y. Baba: 2015 Taiwan/Korea/Japan Joint Meeting on Chemical Engineering(2015)
- “Extraction behavior of In and Ga on Cyanex 923-, D2EHPA-, PC88A and VA10-impregnated magnetic particle”
- 70) 西田美咲、松下洋一、菅本和寛：第 16 回分析講演会 (2016)
- 「デヒドロアビエチン酸から天然アビエタン *para*-キノンの合成と NMR 解析」
- 71) 副島修平、菅本和寛、松下洋一：第 16 回分析講演会 (2016)
- 「キサントフモール類の全合成と NMR 解析」
- 72) 瀬川邦子、松本朋子、菅本和寛、松下洋一：第 16 回分析講演会 (2016)
- 「サツマイモの茎・葉中のカフェオイルキナ酸類の LC/MS による分析」

(3) 出願特許 (2013年4月から2016年3月)

- 1) 馬場由成：宮崎大学；「金属イオンの抽出剤、及び抽出方法」、特許登録番号 第5317273号
- 2) 馬場由成：宮崎大学；「アルキルピラゾールによる金属イオンの選択的回収」、特許登録番号 第5429522号
- 3) 馬場由成：宮崎大学；「ホスフィン酸を配位子とするキレート抽出剤」、特許登録番号 第5504575号
- 4) 馬場由成：宮崎大学；「アルキルアミノリン化合物及び金属抽出剤」、特許登録番号 第5761663号
- 5) 馬場由成：宮崎大学；「金属の選択的抽出剤」、特許登録番号 第5818315号
- 6) 馬場由成：宮崎大学；「ピペラジナルキル誘導体を含有する金属の選択的抽出剤」、特許登録番号 第5854460号
- 7) 馬場由成：宮崎大学；「金属の抽出剤及び金属の回収方法」、特願 2014-239041、平成26年11月26日
- 8) 馬場由成：宮崎大学；「金の高選択的な抽出剤、並びに、前記抽出剤を用いた金の抽出方法又は回収方法」、特願 2014-248067、平成26年12月8日
- 9) 馬場由成：宮崎大学；「アンチモンイオンの抽出剤及びアンチモンイオンの回収方法」、特願 2015-107846、平成27年5月27日

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 第16回分析講演会「青少年向けの実験教材の開発とその実施」(2016年3月2日 宮崎大学工学部 一般市民対象) にて市民に本研究の一部を紹介
- 2) 宮崎県立宮崎大宮高等学校における大学出前講義 「安全な水をアジアの人たちに届けよう」(2014年10月24日 宮崎大宮高校 対象：高校2年生30名) の一部にて本研究の紹介
- 3) 都城工業高等専門学校主催 第3回おもしろ科学フェスティバル(2015年7月26日 都城高専多目的ホール 対象：就学前児童・小・中学生 500名程度) にて本成果の一部技術を演示
- 4) 宮崎県立宮崎大宮高等学校文化情報科化学体験講座(地域水環境問題(水質浄化)を学ぶ) 「宮崎県における水環境(河川や地下水)の現状について」(2015年9月11日 宮崎大学工学部 対象：高校生44名) の一部にて本研究の紹介
- 5) 宮崎県立宮崎大宮高等学校文化情報科化学体験講座(地域水環境問題(水質浄化)を学ぶ) 「宮崎県における水環境(河川や地下水)の現状について」(2015年9月18日 宮崎大学工学部 対象：高校生39名) の一部にて本研究の紹介

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) MRT 宮崎放送 飛び出せスクーパー(2013年 金属の回収技術について紹介)
- 2) よみうりテレビ かんさい情報ネットten(2015年 金属の回収技術について紹介)

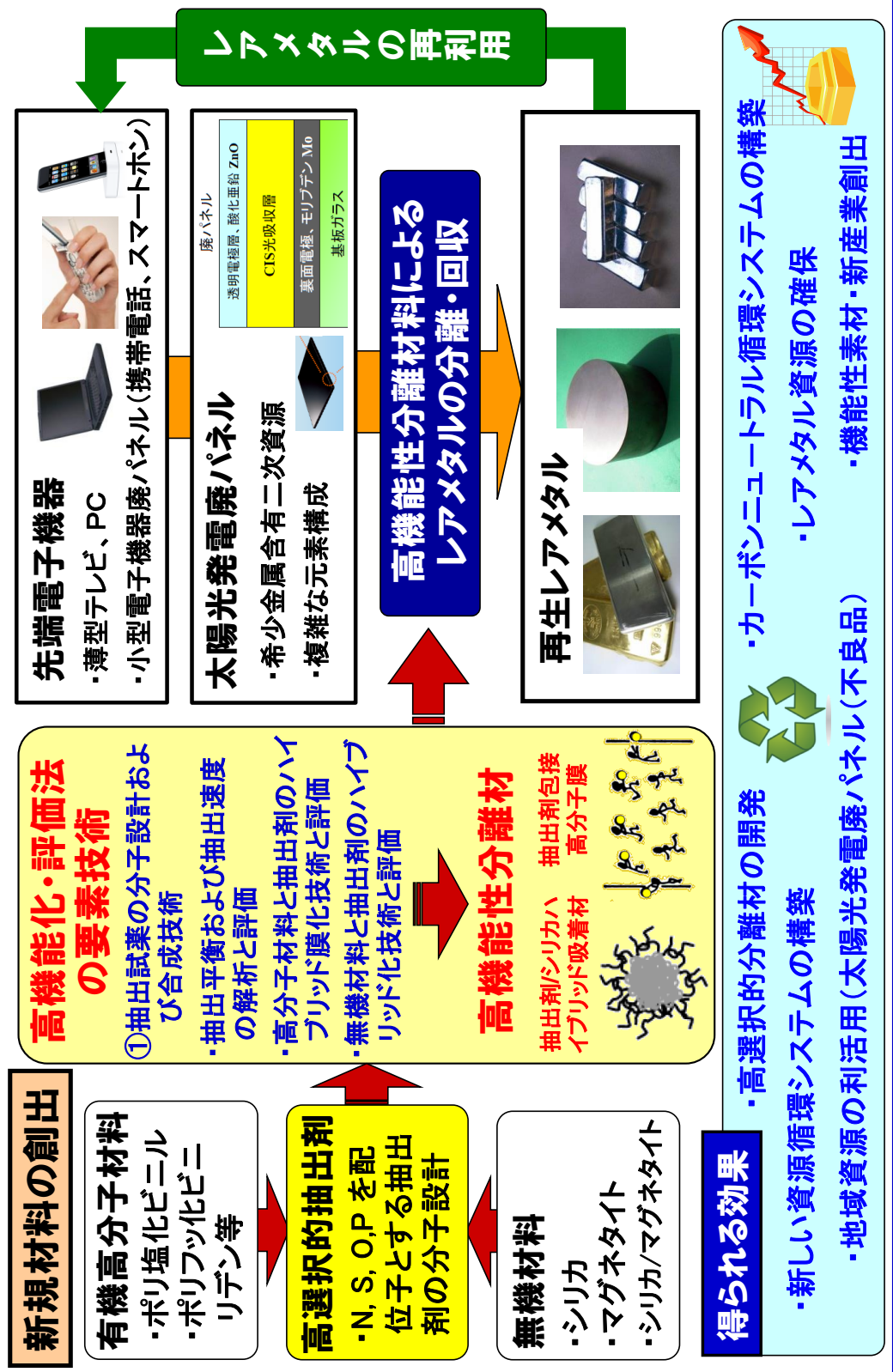
(6) その他

表彰年月日：平成27年10月24日
 表彰名称：日本イオン交換学会特別賞
 表彰業績名：日本イオン学会に多大な貢献
 表彰主催団体名：日本イオン交換学会

8. 引用文献

- 1) 南 博志: JOGMEC、“レアメタルシリーズ 2010 インジウム及びガリウムの需要・供給・価格動向等”
- 2) 芝田 隼次: 資源と素材、Vol. 113、948-951 (1997) “レアメタルシリーズ 2010 インジウム及びガリウムの需要・供給・価格動向等”
- 3) 田中 元治: 共立出版株式会社、“溶媒抽出化学”
- 4) 西村 山治: 鉄と鋼、Vol. 14、1556-1566 (1983) “鉄鋼業における溶媒抽出法の利用”
- 5) C. Kai, T. Oshima, and Y. Baba: *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, Vol.17 No. 1 127-136 (2010)
“Synthesis of New Extractants Containing a Carboxylic Acid Group and Their Extraction Equilibria with Indium(III), Gallium(III) and Zinc(II)”
- 6) Y. Sasaki, M. Uto, T. Oshima and Y. Baba: *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, Vol. 23 No. 1 1-8 (2016) “Synthesis of a Carboxylic Acid Extractant Containing an Amino Group and its Selective Extraction of In(III) and Ga(III)”
- 7) Allen, L. C: *J. Am. Chem. Soc.* Vol.111 No.25 9003-9014 (1989) “Electronegativity Is the Average One-Electron Energy of the Valence-Shell Electrons in Ground-State Free Atoms.”
- 8) C. Aso, S. Kanemaru, T. Oshima, and Y. Baba: *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, Vol.19 No. 1 175-185 (2012)
“Selective Extraction of Cadmium(II) and Zinc(II) from Hydrochloric Acid with an Alkylated Piperazine Derivative”
- 9) Y. Sasaki, N. Matsuo, T. Oshima, and Y. Baba: *Chin. J. Chem. Eng.*, Vol. 24 No. 2 232-236 (2016)
“Selective extraction of In(III)、 Ga(III) and Zn(II) using a novel extractant with phenylphosphinic acid”

溶媒抽出技術を基盤とする電子機器廃パネルからの環境保全型レアメタル循環システムの構築(3K133005) 研究代表者: 馬場由成



Establishment of Environmentally-Friendly Recycling System for Rare Metals from Electronic Wastes Based on Solvent Extraction Techniques

Principal Investigator: Yoshinari BABA
Institution: Applied Chemistry, Miyazaki University,
Nishi 1-1 Gakuen-Kibanadai, Miyazaki, JAPAN
Tel: 0985-58-7307 / Fax: 0985-58-7323
E-mail: t0g202u@cc.miyazaki-u.ac.jp

Cooperated by: Yoichi MATSUSHITA, Kazuhiro SUGAMOTO, Kaoru OHE
Minako IWAKUMA: National Institute of Technology, Miyakonojo College

[Abstract]

Key Words: Solvent extraction, Electronic wastes, Waste panel, Resource recycling, Rare metals, Selective extractants, Polymer inclusion membrane, Active transport, Extractant-silica hybrid adsorbent, Separation and recovery system

Recently, the production of CIGS solar panel is rapidly increased in addition to mobile phone and liquid crystal panel. Therefore, the enormous amount of electronic emission will be discharged in the near future. In their electronic wastes, rare metals such as In, Ga, Cu, Zn, Mo and Se, and also harmful metals such as Se, Sb, Pb and Tl are included. The development of techniques for recycling wastes of these panels is an urgent mission for Japan without natural resources. On the other hand, removal of harmful metals is the urgent problem that is extremely important from the view point of zero-emission, and these problems are the specialty fields for Japan as a technology-driven nation. In this study, the molecular design and synthesis of new extractants for selective separation and recovery of rare metals from the electronic wastes were performed and their selective extractants were applied to create the environmentally-friendly polymer inclusion membrane and silica-hybrid adsorbents.

- (1) Molecular design and synthesis of extractants and their extractability for rare metals: commercial extractants were not able to mutually separate In, Ga and Zn, however, aminophosphonic and aminophenylphosphinic acids that were developed in this project exhibited the high selectivity for mutual separation of not only In, Ga and Zn, but also In, Ga, Zn, Cu and Se by one step separation. These new extractants can be synthesized by one step reaction, indicating that these extractants are useful as commercial ones.
- (2) Selective active transport with extractant-imbedded polymer membrane (= Polymer inclusion membrane = PIMs) : in order to establish an environmentally-friendly separation process, polymer inclusion membrane capable of developing efficiently the function of the extractants was synthesized by casting polymer and extractant without lots of organic solvent. The extraction and stripping can be achieved at the same time using PIMs. Only In was selectively permeated PIMs from the mixed solution of In and Ga which are similar in chemical properties, further, the active transport of In was performed by the membrane. These results

indicate that selective recovery and concentration of In can be achieved from electronic wastes using PIMs.

- (3) Creation of extractant-silica hybrid adsorbent and its adsorption properties: the extractants developed in this project were immobilized to alkylated silica by the hydrophobic interaction to use in the perfusion chromatography. This adsorbent exhibited respective advantage of extractants and adsorbents and was founded to be useful as industrial adsorbents.