

平成23年度  
環境研究総合推進費補助金 研究事業  
研究報告書

都市鉱山中のガリウムとインジウムの完全分離回収システムの構築 (K111014)

平成24年4月  
東京学芸大学 國仙久雄

補助事業名 平成23年度環境研究総合推進費補助金研究事業  
所 管 環境省  
国庫補助金 9,590,000 円  
研究課題名 都市鉱山中のガリウムとインジウムの完全分離回収システムの構築  
研究期間 平成23年6月1日～平成24年3月31日  
研究代表者名 國仙久雄（東京学芸大学）

## 目次

1 研究目的	1
<1.1 研究の背景>	1
<1.2 分離法の概要>	2
<1.3 新規分離法>	4
2 研究方法	7
<2.1 分離材の合成>	7
<2.2 吸着機構の解明>	8
<2.3 バッチ法によるGaとInの捕集>	8
<2.4 妨害共存イオン除去条件の探索>	9
<2.5 分取クロマトグラフによる模擬酸性水溶液からのGa <sup>3+</sup> およびIn <sup>3+</sup> の相互分離>	9
<2.6 試薬と装置>	9
3 研究結果	11
<3.1 溶媒抽出法を用いた金属イオン抽出機構>	11
<3.2 新規機能性分離材へのGa <sup>3+</sup> とIn <sup>3+</sup> の捕集>	11
<3.3 カラム法を用いたGa <sup>3+</sup> とIn <sup>3+</sup> の相互分離>	12
4 考察	13
<4.1 分離材の性質>	13
<4.2 Gaの抽出機構>	14
<4.3 Inの抽出機構>	18
<4.4 妨害共存イオン除去条件の探索>	19
<4.5 新規機能性分離材へのGa <sup>3+</sup> とIn <sup>3+</sup> の捕集実験>	19
<4.6 混合溶液からのGa <sup>3+</sup> およびIn <sup>3+</sup> の捕集実験>	22
<4.7 分取クロマトグラフによる模擬酸性水溶液からのGa <sup>3+</sup> およびIn <sup>3+</sup> の相互分離>	23
5 結論	25
6 今後の課題	27
7 参考文献	28
8 研究発表	29
9 知的財産権の取得状況	29

図 1～図 65

# 1 研究目的

## <1.1 研究の背景>

持続可能な豊かな社会生活を送るために必要な先端産業を支えるレアメタルは、既に輸入され製品化されている。これらは用途終了後にレアメタルを含む産業廃棄物となり、近年は都市鉱山と呼ばれる資源として見なされている。ここから微量に含まれている有用なレアメタルを分離回収するために、イオン交換法と溶媒抽出法という既存技術が使われている。しかしながら、溶媒抽出法は捕集能力と分離能力は優れているが、人体や環境に有害な有機溶媒を大量に使用するため、新たな方法の開発が求められている。一方、イオン交換法は有害な有機溶媒を用いることはないが、金属イオンの選択性に乏しく、捕集と同時に分離を行うことは困難である。個のような問題を解決するために、既に高効率の $\text{Ga}^{3+}$ と $\text{In}^{3+}$ 相互分離が可能なイオン交換分離材を合成した。本研究ではこのイオン交換分離材をカラム法に適応し、低品位廃棄物（ $\text{Ga}^{3+}$ と $\text{In}^{3+}$ の濃度の低い）中からでも分離回収能の高い $\text{Ga}^{3+}$ と $\text{In}^{3+}$ 相互分離系の構築と実用化に向けた分離条件の解明を目的とする。

現在、ガリウム（Ga）およびインジウム（In）は、我々の高度な生活水準を支える基幹部分である情報通信を中心とする各分野で用いられている重要な元素である。しかしながら、Gaは今後の安定な供給に関して不透明で、Inは採掘可能年数が8年と試算されている希少な鉱物資源でもある。従って、持続可能な循環型社会の構築には、最先端工業製品に利用されている種々のレアメタルの有効活用と再利用も求められる。先端材料には様々なレアメタルが使用され、それに代わる元素の開発は現在研究されているが、早急な成果は難しい。この様な状況でレアメタルの安定供給を行うためには都市鉱山と呼ばれるレアメタルを含む産業廃棄物中から効率よく分離回収する必要が生じる。

本研究の内容は、ソーラーパネルやタッチパネルなどの廃棄物中から、Ga と In を分離回収する技術の開発である。Ga や In を含んだスクラップなどからリサイクルする方法としては、塩酸や硫酸を用いて金属を溶出させた後、硫化物法もしくは水酸化物法や置換析出法、溶媒抽出法により、分離回収して、電解精錬法等によって精製している。しかし、これらの手法は pH 調整を行うため多くのアルカリ剤が必要であることや、有機溶媒を使用した場合の廃液処理が難しいという課題がある。加えて、分離効率の良い分離材の開発は、リサイクルコストの低減と環境負荷の低減が可能であり、従来法に代わる分離法の開発が都市鉱山の有効利用には必要不可欠である。

ガリウムおよびインジウムは図 1 で示すように、電子材料分野においてテレビ、携帯電話および PC に使われ、環境・エネルギー分野において太陽電池や発光ダイオードに使われるなど、現代社会に必要不可欠な重要元素である。図 2 と図 3 にインジウムとガリウムのマテリアルフローの概要とリサイクルの問題点を示す。インジウムは日本が最大の消費国であり、不純物の多い低品位廃棄物からの回収率が低いことがわかっている。ガリウムはインジウムとともに使われている太陽電池からの回収率が低く、Ga<sup>3+</sup>と In<sup>3+</sup>の相互分離技術の開発が重要である。図 4 と図 5 にはガリウムとインジウムのリサイクルの現状として「独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構」のデータを転載した。どちらの元素でも回収率の向上が望まれていることがわかる。

### <1.2 分離法の概要>

図 6 に示す溶媒抽出法<sup>1).2).3).4)</sup>は、互いに混じり合わない水相と有機相の間で起こる無電荷の金属イオンの2相間の分配現象を利用した金属イオンの分離回収法である。加えて、溶液内の金属イオンの分離や錯生成反応を研究するのに大変有効であり、様々な金属イオンの抽出系が研究されてきた。この方法を用いて金属イオンを分離する場合、より機能の高い錯生成試薬を選択することがもっとも重要である。そしてこ

の観点から、金属イオンの認識性を高めるための新しい錯生成試薬の開発や、抽出能を高めるための協同抽出系の検討が数多くなされている。しかしながら、分析化学における錯生成試薬の開発においては、既存の錯生成試薬のドナー部分以外の構造を変化させてその物理的・化学的性質を作り変えていくのが主流であるため、機能の改良にはある程度限界がある。そこで、溶媒抽出法において、これまでより高い選択性および抽出能を持つ新しい錯生成試薬は、従来とは異なる発想で開発する必要がある。よって本研究では配位部にピリジン窒素原子2つ、アミン窒素原子2つ、フェノレート酸素原子2つを有する新しい多座配位子であるN,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine(H<sub>2</sub>bbpen)<sup>5),6)</sup>を用い、相互の化学的性質の比較を行うことにより、溶液内錯生成反応に関する基礎検討を行ってきた。アミン類の窒素原子に結合したプロトンのいくつかを窒素あるいは酸素原子を含む適当なPendant armで置換して得られる多座配位子は、Pendant armの先端の芳香環に基因する適当な剛直性により、金属イオンとの溶液内錯生成反応において比較的良好な選択性を有する。一方これらの配位子は、Pendant armのアルキル鎖に基因する適度な柔軟性ゆえ、錯生成において比較的高い反応性も、持ち合わせていることがわかっている。

また、配位原子に窒素原子を選択することになるため、酸素原子の場合よりも多彩な化学構造を持った配位子を設計することができ、各種錯生成試薬間の錯生成能及び抽出能などの比較検討が容易になる。これらの性質を併せ持つH<sub>2</sub>bbpen配位子誘導体は溶液内金属イオンの選択的認識に効果的に作用し、比較的良好に用いられているβ-ジケトンのような2座配位子を用いたときとは異なる抽出系が期待される。現在、H<sub>2</sub>bbpen配位子を用いて行われてきた研究には、マンガン<sup>6)</sup>、バナジウム<sup>5),7),8)</sup>、ルテニウム<sup>9)</sup>金属等との錯体が金属酵素モデルとして検討されている。さらに、H<sub>2</sub>bbpenの誘導体であるN,N-bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-N,N-bis(2-methyl-

pyridyl)ethylenediamine( $H_2Clbbpen$ ) および  $N,N$ -bis(5-bromo-2-hydroxybenzyl)- $N,N$ -bis(2-methylpyridyl)-ethylenediamine( $H_2Brbbpen$ )を用いた  $Ga^{3+}$ および  $In^{3+}$ 錯体の結晶中における配位構造<sup>10,11)</sup>についても報告されている。それらの結果から、結晶中においてはこれら配位子を用いてそれぞれの金属と錯体を形成することができ、また、その錯体の構造は、中心金属のイオンサイズが大きく影響しているということが報告された。

一方、溶液内における研究については+2価の遷移金属イオン( $Mn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ )と  $H_2bbpen$  及びその誘導体( $H_2Clbbpen$ ,  $H_2Brbbpen$ ,  $H_2dClbbpen$ )を用いた抽出研究が報告されている。この際、それぞれの金属によって抽出される化学種が異なるが、全ての金属においてこれらの配位子を用いて有機相に抽出されうる錯体を生成できることがわかった。また、これらの配位子は-2価6座配位子として作用するだけでなく、-1価3座あるいは4座配位子として錯体形成することも可能であることがわかっている。

これらの成果をふまえ、本研究ではピリジン複素環を有する  $H_2Clbbpen$  を用い、+3価の13族金属イオン( $Ga^{3+}$ 、 $In^{3+}$ )の完全相互分離を目的として、平衡解析による捕集機構の解明、バッチ法を用いた捕集実験、およびカラム法を用いた相互分離実験を行った。ここでは、 $Ga^{3+}$ と  $In^{3+}$ を抽出した際の対イオンの効果に着目し、それぞれの金属イオンの抽出分離特性を検討した。

一方図7に示すイオン交換法は、水溶液中の金属イオンが固体の担体表面に正電荷または負電荷を持つ反応部位を持つ固相へ分配する現象を利用して、金属イオンの分離回収を行う方法である。

### <1.3 新規分離法>

本研究では $Ga^{3+}$ と $In^{3+}$ の相互分離を行うために、新たなコンセプトで分離材を合成

した。図8に新規分離材のコンセプトを示す。

図6に示す溶媒抽出法は有機溶媒中に抽出試薬を溶解させるだけで良いため、金属イオンに選択的に反応して高い分離回収能を有する抽出試薬の開発において自由度が高く、多くの抽出用試薬が開発され使用されている。しかしながら環境に悪影響を与えることがある有機溶媒の使用が必要不可欠なため、その適用に制限が加えられると考えられる。一方、図7に示すイオン交換法は溶媒抽出法とは異なり、有害な有機溶媒を用いることなく金属イオンの回収操作が可能で、環境負荷の低い手法である。しかしながら、固体表面への金属イオン回収部位の導入において自由度が低く、溶媒抽出法に比べて高性能の金属イオン分離部位の導入が困難である。このため、回収はできるが、相互分離を行うのは困難な場合が多い。これらのメリットを統合し、デメリットの相殺をコンセプトに図8に示すような新規分離材の合成を行った。その結果、高い分離能、高い安全性および広い汎用性を有する分離材が得られた。

申請者の開発したイオン交換分離材の概要を図9に示す。シリカゲル表面に長鎖アルキル基を修飾し、これを擬似的な有機溶媒と見なし、ここに溶媒抽出用に開発された高性能の分離試薬を吸着担持させた。このような分離材は水相と接する近傍において溶媒抽出と同様の機構で金属イオンを分離捕集することができる。アルキル鎖に吸着された溶媒抽出用試薬は有機溶媒中の抽出試薬に相当し、これが分離材近傍の水相に分配して近傍の金属イオンと錯体生成反応により無電荷の中性錯体を生成する。この機構も溶媒抽出と同様である。分離材表面近傍の中性錯体はアルキル鎖へ吸着し捕集される。このような過程を図9に示す。このように、シリカゲル表面にオクタデシル基を修飾し、溶媒抽出で実績のある $H_2Clbbpen$ を吸着担持させた新規機能性分離材を用いて $Ga^{3+}$ と $In^{3+}$ の相互分離系の構築を施行した。

本研究では、溶媒抽出法による吸着機構の確認、バッチ法による捕集挙動の確認お

よびカラム法を用いた相互分離系の構築を行った。

## 2 研究方法

### <2.1 分離材の合成>

#### (1) 疎水性シリカゲルの合成

表面修飾した疎水性シリカゲルは、オクタデシルトリクロロシランを用いた常法で合成した。ここでは 20~50 メッシュのシリカゲルを用いた。図 10 に表面修飾反応の概要を示す。

#### (2) N,N-Bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-N,N-bis(2-methylpyridyl)-ethylenediamine (H<sub>2</sub>Clbbpen)の合成

H<sub>2</sub>Clbbpen は以下に示す 3 段階の反応で合成した。

##### ① N,N-Bis(5-cylorosaliclydene)ethylenediamine (H<sub>2</sub>ClSalen)の合成

エタノール 400cm<sup>3</sup> に 5-クロロサリチルアルデヒド 23.8g(0.152mol) を入れ攪拌しながら加熱をし、そこにエチレンジアミン 4.56g(0.076mol) を少量ずつ加え、しばらく攪拌した後黄色い結晶が析出した。これをろ過して乾燥させ、目的化合物を得た。

##### ② N,N-Bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)ethylenediamine (H<sub>2</sub>Clbben)の合成

エタノール 400cm<sup>3</sup> に H<sub>2</sub>ClSalen 25.6g(0.076mol) を加え、そこに水素化ホウ素ナトリウム 2.9g(0.076mol) を少量ずつ加え H<sub>2</sub>ClSalen を還元して H<sub>2</sub>Clbben を合成した。この沈殿物をろ過して乾燥させ、目的化合物を得た。

##### ③ N,N-Bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-N,N-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine (H<sub>2</sub>Clbbpen)の合成

メタノール 400cm<sup>3</sup> に H<sub>2</sub>Clbben 25.9g(0.076mol) を加え、攪拌しながら加熱し、そこに 2-クロロメチルピリジン 25g(0.152mol) と 6M 水酸化ナトリウム 25cm<sup>3</sup>(0.152mol) をあわせたものを加えた。その溶液に 6M 水酸化ナトリウム

25cm<sup>3</sup>(0.152mol)をゆっくりと加えた。液量が100cm<sup>3</sup>になるまで攪拌しながら加熱を続けた。析出した結晶をクロロホルム300cm<sup>3</sup>で抽出し、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した後に溶媒を除去し、残留物をメタノールを用いて再結晶した。再結晶は三回行った。精製物をヘキサンで洗浄した後真空乾燥を12時間行い、目的化合物を得た。

分子量：455、収量：9g、収率：26%

図11に配位子の合成スキームを示す。

### (3)機能性シリカゲル分離材の合成

合成したH<sub>2</sub>Clbbpenの0.02mol dm<sup>-3</sup>トルエン溶液に200gの疎水性シリカゲルを加え、0℃で24時間固液接触させることで抽出試薬を吸着担持し、機能性分離材を合成した。

#### <2.2 吸着機構の解明>

吸着機構は溶媒抽出法を用いて行った。有機相はH<sub>2</sub>Clbbpenを0.001mol dm<sup>-3</sup>含む1,2-ジクロロエタン溶液を用いた。水相は金属イオンとしてGa<sup>3+</sup>またはIn<sup>3+</sup>：1.0×10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>、対イオンとして過塩素酸ナトリウムまたは硝酸ナトリウム：0.1 mol dm<sup>-3</sup>、緩衝溶液としてモノクロロ酢酸：0.005 mol dm<sup>-3</sup>を含む水溶液を調製した。各相を15cm<sup>3</sup>ずつ遠心沈殿管にとり、平衡に達するまで振とうした。遠心分離をした後、有機相と水相を分離して、水相のpHを測定し、金属イオン濃度をICP-AESで測定した。有機相中の金属イオン濃度は1.0 mol dm<sup>-3</sup>塩酸溶液を用いて、有機相中から水相中へ金属イオンを1時間振とうして逆抽出した後、ICP-AESを用いて測定した。ここで得られたデータを平衡解析を行い、抽出機構を明らかにした。

#### <2.3 バッチ法によるGaとInの捕集>

合成した分離材と金属イオンとの捕集反応をバッチ法で確認した。遠心沈殿管に分

分離材を0.4g入れ、そこにGa<sup>3+</sup>またはIn<sup>3+</sup>イオンを1.0×10<sup>-4</sup> moldm<sup>-3</sup>、対陰イオンとしてNaClO<sub>4</sub>、NaNO<sub>3</sub>、NaClまたはNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を0.10 moldm<sup>-3</sup>、CH<sub>2</sub>ClCOOHを2.0×10<sup>-3</sup> moldm<sup>-3</sup>含む水相40cm<sup>3</sup>を加えて平衡に達するまで振とうした。その後、pHを測定し、ICP-AESを用いて金属イオン濃度を測定して、分離材への捕集率を求めた。

#### <2.4 妨害共存イオン除去条件の探索>

有機相はH<sub>2</sub>Clbbpenを0.001moldm<sup>-3</sup>含む1,2-ジクロロエタン溶液を用いた。水相は金属イオンとしてCu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>：1.0×10<sup>-4</sup> moldm<sup>-3</sup>、対イオンとして過塩素酸ナトリウムまたは硝酸ナトリウム：0.1 moldm<sup>-3</sup>、緩衝溶液としてモノクロロ酢酸：0.005 moldm<sup>-3</sup>を含む水溶液を調製した。各相を15cm<sup>3</sup>ずつ遠心沈殿管にとり、平衡に達するまで振とうした。遠心分離をした後、有機相と水相を分離して、水相のpHを測定し、金属イオン濃度をICP-AESで測定した。有機相中の金属イオン濃度は1.0 moldm<sup>-3</sup>塩酸溶液を用いて、有機相中から水相中へ金属イオンを1時間振とうして逆抽出した後、ICP-AESを用いて測定した。

#### <2.5 分取クロマトグラフによる模擬酸性水溶液からのGa<sup>3+</sup>およびIn<sup>3+</sup>の相互分離>

長さ13cm、内径1.3cmのカラムに分離材を9g充填し、Ga<sup>3+</sup>とIn<sup>3+</sup>を5.0×10<sup>-5</sup> moldm<sup>-3</sup>、NaNO<sub>3</sub>を0.10 moldm<sup>-3</sup>含む金属溶液のpHを1.9に調整して、流速を0.09cm<sup>3</sup>/minで100cm<sup>3</sup>流し、金属イオンをカラムに捕集した。次に0.2 moldm<sup>-3</sup>塩酸溶液を用いて流速を調整しながらIn<sup>3+</sup>とGa<sup>3+</sup>を溶出させた。溶出させた溶液を、フラクションコレクターで採集し、Ga<sup>3+</sup>およびIn<sup>3+</sup>のイオン濃度をICP-AESを用いて測定した。

#### <2.6 試薬と装置>

本研究では合成品以外の市販の試薬は全て特級試薬をそのまま用いた。全ての実験においてイオン交換水製造装置はMILLIPORE社製Elix Advantage 5を用いた。

pHはTOA-DKK製MM-60Rとガラス電極を用いて測定した。金属イオン濃度はセイコー電子工業製SPS1700A誘導結合アルゴンプラズマ発光分光光度計(ICP-AES)を用いて測定した。抽出の時に用いた緩衝剤はモノクロロ酢酸である。

### 3 研究結果

#### <3.1 溶媒抽出法を用いた金属イオン抽出機構>

図 12 に Ga を  $\text{H}_2\text{Clbbpen}$  で抽出した際の分配比の対数と pH の関係を示す。(分配比は  $D = [\text{有機相中の金属イオン濃度}] / [\text{水相中の金属イオン濃度}]$  である。) 図 13 から図 15 に Ga を  $\text{H}_2\text{Clbbpen}$  で抽出した際の分配比の対数値に及ぼす共存対陰イオンの影響を示す。図 16 には抽出能力の指標である半抽出 pH の対陰イオンの種類による変化の傾向を示す。図 17 から図 19 には In を  $\text{H}_2\text{Clbbpen}$  で抽出した際の分配比の対数値と pH、試薬濃度の対数値および対陰イオンである過塩素酸イオン濃度の対数値の関係を示す。図 20 から図 23 には溶媒抽出実験結果から得られたそれぞれの金属イオンの抽出機構を示す。

#### <3.2 新規機能性分離材への $\text{Ga}^{3+}$ と $\text{In}^{3+}$ の捕集>

図 24 から図 30 は硝酸イオンを対陰イオンとして用いたときのガリウムイオンの捕集率と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。図 31 から図 37 は硝酸イオンを対陰イオンとして用いたときの平衡解析に必要なガリウムイオンの分配比の対数値( $\log D$ )と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。図 38 から図 44 は硝酸イオンを対陰イオンとして用いたときのインジウムイオンの捕集率と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。図 45 から図 51 は硝酸イオンを対陰イオンとして用いたときの平衡解析に必要なインジウムイオンの分配比の対数値( $\log D$ )と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。

図 52 と図 53 は過塩素酸イオンを対陰イオンとして用いたときのガリウムイオンの捕集率と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。

図 54 と図 55 は過塩素酸イオンを対陰イオンとして用いたときの平衡解析に必要なガ

リウムイオンの分配比の対数値(logD)と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。図 56 と図 57 は過塩素酸イオンを対陰イオンとして用いたときのインジウムイオンの捕集率と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。図 58 と図 59 は過塩素酸イオンを対陰イオンとして用いたときの平衡解析に必要なインジウムイオンの分配比の対数値(logD)と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。図 60 は対陰イオンとして硝酸イオンを用いて  $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{In}^{3+}$  をバッチ法で捕集を行い、その捕集率と pH の関係を示している。図 61 は対陰イオンとして過塩素酸イオンを用いて  $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{In}^{3+}$  をバッチ法で捕集を行い、その捕集率と pH の関係を示している。

### <3.3 カラム法を用いた $\text{Ga}^{3+}$ と $\text{In}^{3+}$ の相互分離>

図 62 は、本研究で用いたカラム法の概要図である。図 63 は対陰イオンとして硝酸イオンを用いてカラム法で相互分離を行った際の溶出曲線を示す。図 64 は対陰イオンとして過塩素酸イオンを用いてカラム法相互分離を行った際の溶出曲線を示す。

## 4 考察

### <4.1 分離材の性質>

N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine(H<sub>2</sub>bbpen)

およびその誘導体は

- ①エチレンジアミンとサリチルアルデヒドの縮合反応(シッフベース生成)
- ②水素化ホウ素ナトリウムによるシッフベースの還元(アミンフェノール生成)
- ③アミンフェノールと2-クロロメチルピリジンとの反応

によって合成した。配位原子は2つのアミン窒素、2つのフェノレート酸素、2つのピリジン窒素で、図 11 に示す構造の多座配位子である。これらの配位子はエチレンジアミンのエチレン部分に対して対称となっている。この配位子は、クロロホルム、ジクロロエタン、トルエン及びアセトンのような極性のある溶媒に溶け、水にはほとんど溶けないので加水分解を受けず、微量に溶解した配位子も酸性および塩基性溶液中において安定である。

この配位子は多塩基酸であるため酸解離定数を次式のように定義する。

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_5L^{3+}]}{[H_6L^{4+}]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][H_4L^{2+}]}{[H_5L^{3+}]}$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+][H_3L^+]}{[H_4L^{2+}]}$$

$$K_{a4} = \frac{[H^+][H_2L]}{[H_3L^+]}$$

$$K_{a5} = \frac{[H^+][HL^-]}{[H_2L]}$$

$$K_{a6} = \frac{[H^+][L^{2-}]}{[HL^-]}$$

分配法により求めた酸解離指数  $pK_{a3}+pK_{a4}$  と  $pK_{a5}+pK_{a6}$  の値は  $H_2Clbbpen$  では 7.6 及び 23.44 であった。 $pK_{a1}$  と  $pK_{a2}$  の値は非常に小さいため求めることができなかった。

また、 $H_2Clbbpen$  配位子( $H_2L$ )の有機相と水相との間の分配定数は次のように定義される。

$$P_{H_2L}=[H_2L]_o/[H_2L]$$

この式において、添字の O は有機相中の化学種を示している。分配法により求めたそれぞれの配位子の有機相 (1,2-ジクロロエタン) と水相との間の分配定数  $\log P_{H_2L}$  値は  $H_2Clbbpen$  では 5.32 となった。

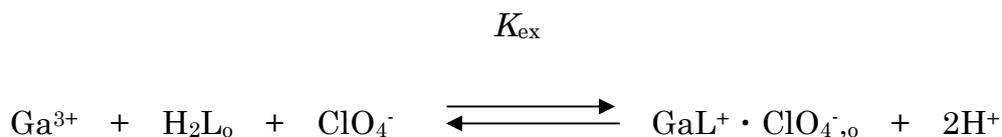
酸解離指数  $pK_{a5}+pK_{a6}$  の値は置換基を H から Cl にするに伴って減少していることがわかる。これは電子求引性置換基の影響により配位原子である酸素原子の電子密度が減少したためである。H、Cl の電子求引性が  $H < Cl$  のように強くなるため、それに従って  $pK_a$  が小さくなったのである。

これを疎水性シリカゲルの吸着担持した分離材は、シリカゲル表面に導入したオクタデシル基は疑似有機溶媒として作用し、担持された溶媒抽出試薬は分離材近傍で金属イオンと中性の錯体を生成し、これがシリカゲル表面に分配され、結果として金属イオンが分離材に捕集される。この捕集機構は溶媒抽出と同様であり、捕集機構は溶媒抽出から推定することができる。

#### <4.2 Ga の抽出機構>

溶液内錯生成反応を検討し、抽出機構を図 20 のように仮定した。この抽出機構か

ら、平衡式と抽出定数  $K_{ex}$  は以下のようにになると考えられる。



$$K_{ex} = [InL^+ \cdot ClO_4^-,o][H^+]^2/[In^{3+}][H_2L]_o[ClO_4^-]$$

しかし、抽出平衡解析を行った結果、 $Ga^{3+}$ はこのモデルでは説明が困難であった。そこで、溶液内錯生成反応を再検討し、図 21 のように 2 原子の Ga を含む 2 量体が抽出される機構を考えた。この抽出機構から、平衡式と抽出定数  $K_{ex}$  は以下のようにになると考えられる。



$$K_{ex} = [Ga_2L_2(OH)_{2,o}][H^+]^6/[Ga^{3+}]^2[H_2L]_o^2[H_2O]$$

平衡解析を行うために抽出定数の両辺の対数を取り、データの処理を行う。抽出定数の両辺の対数は以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \log K_{ex} &= \log \{ [Ga_2L_2(OH)_{2,o}][H^+]^6/[Ga^{3+}]^2[H_2L]_o^2[H_2O] \} \\ &= \log \{ D(D+1)[H^+]^6/[H_2L]_o^2[H_2O] \} \\ &= \log D(D+1) - 6pH - 2\log[H_2L]_o - \log[H_2O] \end{aligned}$$

この式で、分配比  $D(D+1)$  ( $= [Ga_2L_2(OH)_{2,o}]/[Ga^{3+}]^2$ ) は Ga が溶液中で 2 量体を形成していることを意味する。(分配比は  $D = [有機相中の金属イオン濃度] / [水相中の金属$

イオン濃度]である。)抽出平衡解析の結果を図 12 に示す。 $\log D(D+1)$  vs  $\text{pH}$  のプロットは傾き 6 の直線に、 $\log D(D+1)$  vs  $\log C_{\text{H}_2\text{L}}$  のプロットは傾き 2 の直線になった。この結果から、Ga は溶液中で 2 量体を形成すると仮定した抽出機構及び抽出平行式が妥当であるといえる。Ga は過塩素酸ナトリウムへの依存性がなかったことから、イオン対形成ではないと考えた。そこで、新たな抽出機構(図 21)のように溶液内中で 2 量体を形成し、キレート対形成であると仮説を立てた平衡解析は、妥当ものと考えられる。

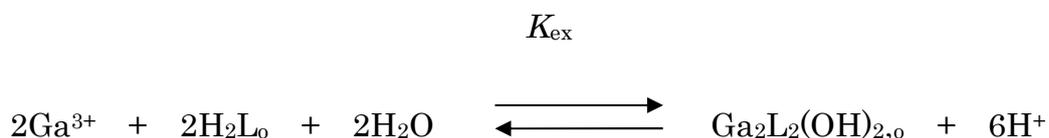
この抽出平衡式では水の自己解離によって生じる水酸化物イオン( $\text{OH}^-$ )の生成が必要である。しかしながら、反応が進行する  $\text{pH}$  領域( $\text{pH}=2$  付近)では水酸化物イオンの生成量が小さく、水相中で水酸化物イオンがこの反応に関与できるとは考えにくく、これ以外の抽出機構を考える必要が生じた。

ここで、反応には直接関与しない対陰イオンの影響を考慮した図 22 の抽出機構を考え、分配比の対数値と  $\text{pH}$  の関係を対陰イオンを変えて測定した。対陰イオンとして硫酸イオンを用いた場合を図 13、対陰イオンとして塩化物イオンを用いた場合を図 14、対陰イオンとして硝酸イオンを用いた場合を図 15 に示す。図 16 にはそれぞれの対陰イオンを用いた場合の半抽出  $\text{pH}(\text{pH}_{1/2})$  を過塩素酸イオンのデータを加えて示した。この結果から、

- ①  $\text{Ga}^{3+}$  は始めににイオン対で有機相へ抽出される。
- ② 有機相で抽出された錯体の 2 量化が起こる。
- ③  $\text{H}_2\text{O}$  は水相ではなく有機相中で反応に関与する。
- ④ 2 量化の後で生成する酸  $\text{HX}$  が水相に戻り解離する。

これらを考慮した抽出機構を図 22 に示す。図 13 から図 15 の結果のように、塩化ナ

トリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウムによって  $\text{Ga}^{3+}$  の抽出率がそれぞれ異なったため、対陰イオンの影響を加味した抽出機構が妥当であると考えられる。この抽出機構から、平衡式と抽出定数  $K_{\text{ex}}$  は以下のようにになると考えられる。



$$K_{\text{ex}} = K_{\text{D.ML}} \times \beta^2 \times (K_{a1} \times K_{a2} \times K_a)^2 \times K_{\text{asso}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^2 / (P_{\text{H}_2\text{L}} \times P_{\text{HX}})^2$$

この式で、抽出機構の  $\text{H}_2\text{L}$  は  $\text{H}_2\text{Clbbpen}$ 、 $K_{\text{D.ML}}$  は錯体の分配定数、 $\text{X}$  は対陰イオン、 $\beta$  は生成定数、 $K_a$  は酸解離定数、 $K_{\text{asso}}$  は有機相中の会合定数、 $P$  は添え字の化学種の分配定数である。図 2 2 の抽出機構では、最初に水相中で  $\text{Ga}$  イオンと配位子、そして対陰イオン  $\text{X}$  がイオン対を形成する。形成されたイオン対は有機相に移動し、微量に存在している  $\text{H}_2\text{O}$  と反応し、2 量体を形成してから抽出されることを示す。

それぞれの対陰イオンを用いたときの抽出率を算出した結果、対陰イオンの種類によって  $\text{Ga}$  の抽出率が異なる結果が得られた。図 16 から、硫酸イオン < 塩化物イオン < 硝酸イオン < 過塩素酸イオンの順に  $\text{Ga}$  に対する抽出率が大きくなっていることがわかり、これは  $\text{GaL}^+ \cdot \text{X}^-$  の生成のしやすさを意味している。イオン対の種類によって  $\text{Ga}$  の抽出率が異なる理由は以下のことが考えられる。

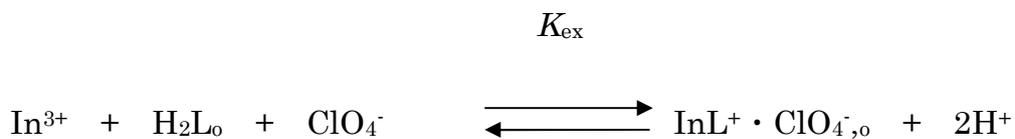
①硫酸イオンは 2 価の陰イオンであり、3 価の陽イオンである  $\text{Ga}$  とは中性になることができないため最も抽出されにくい。②硝酸イオンと塩化物イオンは表面電荷密度が過塩素酸イオンと比べ小さいため、イオン対を形成しにくい。③硝酸イオンと塩化物イオンは共に表面電荷密度が小さいが、硝酸イオンの方が塩化物イオンに比べイオ

ン半径が大きいため、硝酸イオンの方がイオン対を形成しやすい。

以上の理由より Ga の抽出率は、硫酸イオン<塩化物イオン<硝酸イオン<過塩素酸イオンの順に大きくなっているのではないかと考えられる。

#### <4.3 In の抽出機構>

抽出機構を図 23 のように仮定した。この抽出機構から、平衡式と抽出定数  $K_{ex}$  は以下のようにになると考えられる。



$$K_{ex} = \frac{[\text{InL}^+ \cdot \text{ClO}_4^-][\text{H}^+]^2}{[\text{In}^{3+}][\text{H}_2\text{L}_o][\text{ClO}_4^-]}$$

抽出定数の両辺の対数をとると以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \log K_{ex} &= \log \left\{ \frac{[\text{InL}^+ \cdot \text{ClO}_4^-][\text{H}^+]^2}{[\text{In}^{3+}][\text{H}_2\text{L}_o][\text{ClO}_4^-]} \right\} \\ &= \log \left\{ D \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{L}_o][\text{ClO}_4^-]} \right\} \\ &= \log D - 2\text{pH} - \log[\text{H}_2\text{L}_o] - \log[\text{ClO}_4^-] \end{aligned}$$

ここで  $D$  は溶液中の分配比を意味しており、今回は  $D = [\text{InL}^+ \cdot \text{ClO}_4^-] / [\text{In}^{3+}]$  である。

抽出平衡解析の結果を図 17 から図 19 に示す。今回の抽出領域における  $\log D$  vs  $\text{pH}$  のプロットは傾きが 2、 $\log D$  vs  $\log C_{\text{H}_2\text{L}}$  のプロットは傾きが 1、 $\log D$  vs  $\log C_{\text{ClO}_4^-}$  のプロットは傾きが 1 の直線になった。よってこの抽出機構とそこから導かれる抽出平衡式は妥当であると考えられる。また、 $\text{In}^{3+}$  は対陰イオンとして塩化ナトリウム、硝酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムを用いた場合は抽出されなかった。従って、

In<sup>3+</sup>の抽出において、対陰イオンの影響はないことがわかった。これは In<sup>3+</sup>は対陰イオンへの依存性が Ga<sup>3+</sup>に比べて非常に大きく、過塩素酸ナトリウムのような一般的にイオン対を生成しやすい化学種以外ではイオン対を形成を行うことができなかったためと考えられる。

#### <4.4 妨害共存イオン除去条件の探索>

抽出機構の解析を行った際と同様の条件で、金属イオンをGa<sup>3+</sup>とIn<sup>3+</sup>に換えてCu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>を用いて溶媒抽出実験を行ったところ、酸性領域のため、これらの2価陽イオンは抽出されないことがわかった。分離材は表面のアルキル基が疑似有機溶媒としての効果があり、その結果溶媒抽出と同様の捕集機構であると推定され、溶媒抽出実験の結果、抽出されなかった金属イオンはこの分離材においても捕集されないと考えられる。従って、これ以降は本項目で検討した2価遷移金属イオンの捕集実験は行わないこととした。

#### <4.5 新規機能性分離材への Ga<sup>3+</sup>と In<sup>3+</sup>の捕集実験>

図 24 から図 30 は硝酸イオンを対陰イオンとして用いたときのガリウムイオンの捕集率と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。この結果から、Ga<sup>3+</sup>は振とう時間が長くなるに従って、同じ pH では捕集率が向上することがわかる。これは機能性分離材への捕集速度が遅いことを意味している。捕集反応が平衡に達するのに必要な時間は 11 日から 13 日程度かかるわかる。振とうを初めて 11 日までの間、同じ pH で捕集率の向上が見られることから、捕集速度の算出を試みたが、解析できる結果を得ることができなかった。これは、固体と液体との接触反応によるため、不確定な要因、たとえば接触面積が一定値を保つことができない、などの事項を考慮する必要性があることを示している。

図 31 から図 37 は硝酸イオンを対陰イオンとして用いたときの平衡解析に必要なガ

リウムイオンの分配比の対数値(logD)と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。振とう時間が 11 日以降のグラフから、傾きがほぼ 3 の直線が得られ、溶媒抽出の結果と同様のメカニズムによって  $\text{Ga}^{3+}$  が分離材へと捕集されていることがわかる。しかしながら、溶媒抽出反応による解析のように、分配比の対数(logD)と試薬濃度の対数値や対陰イオン濃度の対数値の関係を詳細に検討することが困難であり、捕集機構の確定は困難である。しかしながら、logD と pH のグラフの直線の傾きが 3 であることは、中性の錯体が分離材上に捕集されていることを示している。

図 38 から図 44 は硝酸イオンを対陰イオンとして用いたときのインジウムイオンの捕集率と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。この結果から、 $\text{In}^{3+}$  も  $\text{Ga}^{3+}$  と同様に、振とう時間が長くなるに従って、同じ pH では捕集率が向上することがわかる。これは  $\text{Ga}^{3+}$  の場合と同じく、機能性分離材への捕集速度が遅いことを意味している。捕集反応が平衡に達するのに必要な時間は 11 日から 13 日程度必要とわかる。振とうを初めて 11 日までの間、同じ pH で捕集率の向上が見られることから、捕集速度の算出を試みたが、 $\text{Ga}^{3+}$  の場合と同様に、解析できる結果を得ることができなかった。これは、固体と液体との接触反応によるため、不確定な要因、たとえば接触面積が一定値を保つことができない、などの  $\text{Ga}^{3+}$  の場合に考えられる同様の事項を考慮する必要性があることを示している。

図 45 から図 51 は硝酸イオンを対陰イオンとして用いたときの平衡解析に必要なインジウムの分配比の対数値(logD)と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。

振とう時間が 11 日以降のグラフから、傾きがほぼ 2 の直線が得られ、溶媒抽出の結果と同様のメカニズムによって  $\text{In}^{3+}$  が分離材へと捕集されていることがわかる。し

かしながら、溶媒抽出反応による解析のように、分配比の対数(logD)と試薬濃度の対数値や対陰イオン濃度の対数値の関係を詳細に検討することが困難であり、捕集機構の確定は困難である。しかしながら、logD と pH のグラフの直線の傾きが 2 であることは、水溶液中の対陰イオンである過塩素酸とのイオン対となった中性の錯体が分離材上に捕集されていることを示している。

図 52 と図 53 は過塩素酸イオンを対陰イオンとして用いたときのガリウムイオンの捕集率と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。対陰イオンとして硝酸イオンを用いた場合とは異なり、振とう時間が 6 日程度で 90% 以上の捕集率を示している。振とう時間が 14 日のグラフと比べると、平衡に達していないことがわかるが、対陰イオンとして硝酸イオンを用いた場合に比べ、非平衡な状態ではあるが、十分金属イオンを捕集可能であることがわかる。振とう時間が 14 日の捕集率は、6 日のそれと比べ、同じ pH では捕集率の向上が見られ、捕集曲線が酸性側へシフトしているのがわかる。

図 54 と図 55 は過塩素酸イオンを対陰イオンとして用いたときの平衡解析に必要なガリウムイオンの分配比の対数値(logD)と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。

振とう時間が 6 日以降のグラフから、傾きがほぼ 3 の直線が得られ、対陰イオンとして過塩素酸イオンを用いた場合も溶媒抽出の結果と同様のメカニズムによって  $Ga^{3+}$  が分離材へと捕集されていることがわかる。しかしながら、溶媒抽出反応による解析のように、分配比の対数(logD)と試薬濃度の対数値や対陰イオン濃度の対数値の関係を詳細に検討することが困難であり、捕集機構の確定は困難である。しかしながら、logD と pH のグラフの直線の傾きが 3 であることは、中性の錯体が分離材上に捕集されていることを示している。このことから、捕集反応に対陰イオンの影響は無く、捕

集される化学種はイオン対では無い可能性が示唆されるが、今後の詳細な検討が必要である。

図 56 と図 57 は過塩素酸イオンを対陰イオンとして用いたときのインジウムイオンの捕集率と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。対陰イオンとして硝酸イオンを用いた場合とは異なり、捕集速度が速いことがわかる。振とう時間が 6 日のグラフと 14 日のグラフを比較すると対陰イオンとして硝酸イオンを用いた場合より捕集率の違いが小さいことから容易に理解できる。

図 58 と図 59 は過塩素酸イオンを対陰イオンとして用いたときの平衡解析に必要なガリウムイオンの分配比の対数値(logD)と pH の関係を、捕集実験時間（振とう時間）を変えて測定した結果である。振とう時間が 14 日以降のグラフから、傾きがほぼ 2 の直線が得られ、溶媒抽出の結果と同様のメカニズムによって  $\text{In}^{3+}$  が分離材へと捕集されていることがわかる。しかしながら、溶媒抽出反応による解析のように、分配比の対数(logD)と試薬濃度の対数値や対陰イオン濃度の対数値の関係を詳細に検討することが困難であり、捕集機構の確定は困難である。この結果から、logD と pH のグラフの直線の傾きが 2 であることは、水溶液中の対陰イオンである過塩素酸とのイオン対となった中性の錯体が分離材上に捕集されていることを示している。

#### <4.6 混合溶液からの $\text{Ga}^{3+}$ および $\text{In}^{3+}$ の捕集実験>

$\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{In}^{3+}$  を共存させ、対陰イオンとして硝酸イオンを用いて、溶液の pH を変えて分離材への捕集量の変化を測定した。その結果を図 60 に示す。対陰イオンとして硝酸イオンを用いた場合、図からわかるように  $\text{Ga}^{3+}$  も  $\text{In}^{3+}$  も同様の捕集曲線となり、pH を制御して分離を行うバッチ法では相互分離は困難であることがわかる。ここで、 $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{In}^{3+}$  が同様の捕集曲線となったのは、捕集過程においてイオン対生成が起こる際、硝酸イオンのイオン対は  $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{In}^{3+}$  とで同程度の安定性であったためと考えら

れる。このため、同じ pH では  $\text{Ga}^{3+}$  も  $\text{In}^{3+}$  も同程度の捕集率を示し、バッチ法を用いた相互分離が困難となった。しかしながら、このデータは平衡状態における捕集率を表しており、カラム法のような非平衡状態での分離、すなわち反応速度差も分離に大きく影響を与える系では、相互分離の可能性はある。また、本分離系は多くの種類の金属イオンが溶存している廃液中から、 $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{In}^{3+}$  を選択的に回収することが可能と考えられ、効果的に前濃縮を行うことができると考えられる。

一方、 $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{In}^{3+}$  を共存させ、対陰イオンとして過塩素酸を用いて、溶液の pH を変えて分離材への捕集量の変化も測定した。その結果を図 61 に示す。対陰イオンとして過塩素酸イオンを用いた場合、図からわかるように硝酸イオン共存下の結果とは大きく異なり、 $\text{Ga}^{3+}$  の捕集曲線が大きく酸性側にシフトして、捕集能が向上したことがわかる。一方  $\text{In}^{3+}$  は硝酸イオン共存下とほぼ同様の捕集曲線となり、 $\text{Ga}^{3+}$  とは著しく異なる傾向を示した。金属イオンの捕集率が 50% の時の pH の値は  $\text{pH}_{1/2}$  と定義され、小さいほど捕集能が大きいことを示し、その値の差は金属イオンの分離能を表している。この系の  $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{In}^{3+}$  の  $\text{pH}_{1/2}$  の差は約 0.5 であり、この差は他の多くの種類の分離材に比べて大きな値であり、大きな分離能を有することがわかる。この特性は、カラム法を用いることで高効率の相互分離系の構築が期待できると考えられる。

$\text{Ga}^{3+}$  は硝酸イオンと比べて過塩素酸イオンと安定なイオン対を生成して、その後 2 量体化を行う。 $\text{In}^{3+}$  は硝酸イオンも過塩素酸イオンもイオン対生成能に差が無いことから、捕集曲線に大きな変化が見られなかったと考えられる。このことから、本分離材は対イオン制御により相互分離能を制御できる可能性がある。

#### <4.7 分取クロマトグラフによる模擬酸性水溶液からの $\text{Ga}^{3+}$ および $\text{In}^{3+}$ の相互分離>

硝酸イオン共存下で  $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{In}^{3+}$  を  $5.0 \times 10^{-5}$  M、 $\text{NaNO}_3$  を 0.1 M、 $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  を 0.01M 含んだ資料の pH を 1.9 に調整し流速を  $0.09 \text{cm}^3/\text{min}$  で  $100 \text{cm}^3$  流し、金属

イオンをカラムに保持させた。次にカラム中の保持されていない金属イオンをリンスした。その後、0.2M HCl 溶液で溶出させ、フラクションコレクターで分取した。このときの分取カラム法の概要を図 62 に示す。また、図 63 に溶出曲線を示す。捕集した後に溶離液を流すと最初の 10cm<sup>3</sup> でカラムに保持されていた Ga<sup>3+</sup>と In<sup>3+</sup>が同時に溶出してくることがわかる。図 60 の捕集曲線から予想される通り、相互分離が行われずに溶出し、カラム法の特徴である分離能の向上は見られなかった。

過塩素酸イオン共存下で Ga<sup>3+</sup>と In<sup>3+</sup> を 5.0×10<sup>-5</sup> M、NaClO<sub>4</sub> を 0.1 M、CH<sub>2</sub>ClCOOH を 0.01M 含んだ資料の pH を 1.9 に調整し流速を 0.09cm<sup>3</sup>/min で 100cm<sup>3</sup> 流し、金属イオンをカラムに保持させた。次にカラム中の保持されていない金属イオンをリンスした。その後、0.2M HCl 溶液で溶出させ 300cm<sup>3</sup>以降に 1.0mol dm<sup>-3</sup> の塩酸溶液に溶離液を変えて溶離を行い、フラクションコレクターで分取した。このときの溶出曲線を図 64 に示す。捕集した後に溶離液を流すと最初の 150cm<sup>3</sup> でカラムに保持されていた In<sup>3+</sup>が全て溶出し、溶離液を変えた後 Ga<sup>3+</sup>が溶離することがわかった。この際、Ga<sup>3+</sup>および In<sup>3+</sup>の交換容量は非常に小さいが、低濃度の Ga<sup>3+</sup>および In<sup>3+</sup>を含む溶液からの捕集が可能であることも明らかとなった。加えて、この条件ではバッチ法の結果から Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>は捕集されないため、Ga<sup>3+</sup>と In<sup>3+</sup>を都市鉱山中の金属イオン廃液から分離回収が可能であると結論できる。

## 5 結論

金属イオンを分離する場合、より機能の高い錯生成試薬を選択することが重要であり、本研究では、従来とは異なる発想で開発された配位部がピリジン窒素 2 原子、アミン窒素 2 原子、フェノレート酸素 2 原子を有する多座配位子である N,N-bis-(2-hydroxybenzyl)-N,N-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine(H<sub>2</sub>bbpen)およびその誘導体をオクタデシル基で表面修飾したシリカゲルに吸着担持した新規機能性分離材を合成して、これを用いた Ga<sup>3+</sup>と In<sup>3+</sup>の相互分離を行った。

H<sub>2</sub>Clbbpen を用いて 13 族の 6 配位金属である Ga<sup>3+</sup>および In<sup>3+</sup>を抽出した際、各金属とも抽出組成が異なっており、In<sup>3+</sup>は金属 : H<sub>2</sub>L : ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> = 1 : 1 : 1 の組成比である安定なイオン対錯体を形成する一方、Ga<sup>3+</sup>は有機相中で 2 量体の中性キレート錯体を形成すると考えられる。また、In<sup>3+</sup>は溶液中の対陰イオンへの依存性が高く InL<sup>+</sup>・ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>以外はイオン対を生成しにくい傾向が見られるが、Ga<sup>3+</sup>はイオン対を生成することが無いにも関わらず、抽出過程で対陰イオンの影響を強く受け、その種類によって抽出率が異なることがわかった。

バッチ法を用いた捕集実験結果から、Ga<sup>3+</sup>および In<sup>3+</sup>の捕集速度が遅いことがわかった。その捕集速度は水溶液中の対陰イオンの種類によって大きく異なることがわかった。過塩素酸イオンに比べて硝酸イオンでは遅く、その理由は明確になっていない。加えて、相互分離を行う際に必要な分離能は過塩素酸イオンを用いた場合が良いことがわかった。

カラム法による相互分離では、金属イオンをカラムに保持させる速度が非常に遅く、送液速度を遅く設定する必要がある。対陰イオンとして硝酸イオンを用いた場合は、Ga<sup>3+</sup>と In<sup>3+</sup>が同時に溶出し、相互分離は達成できなかった。一方、対陰イオンとして過塩素酸イオンを用いた場合、カラムに保持させた後に溶離液として塩酸溶液を用い

ると、最初に  $\text{In}^{3+}$  が溶出し、その後塩酸濃度を高めることで  $\text{Ga}^{3+}$  が溶出することがわかった。この条件であれば、 $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{In}^{3+}$  が共存する低品位の廃液中から、新規機能性分離材を充填したカラムに両イオンを保持させた後、相互分離を達成できることがわかった。以上の結果から、明らかにした本研究の総括を図 65 に示す。

## 6 今後の課題

負 2 価 6 座配位子の  $\text{H}_2\text{Clbbpen}$  を表面修飾したシリカゲル表面に吸着担持した新規分離材を用いることで、本申請の目的である低品位の  $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{In}^{3+}$  含有廃液からの完全相互分離を達成することができた。しかしながら、実用化までにはいくつかの問題点もあることがわかった。すなわち、交換容量の増加、反応速度の改善、および溶離に要した塩酸溶液の再利用に関する研究が必要である。交換容量と反応速度は比表面積の大きなメソポーラスケイ酸塩を用いることで改善できると考えている。また、溶離液の再利用については、電解法により金属を析出させた後再利用する工程に関する検討が必要である。今後はこれらに関する研究を推進していく予定である。

## 7 参考文献

- 1). S.Alegret, *Developments in Solvent Extraction*, Wiley, New York, 1988.
- 2). T.Sekine and Y.Hasegawa, *Solvent Extraction in Chemistry*, a Dekker, New York, 1977.
- 3). J. Stary, *The Solvent Extraction of Metal Chelates*, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- 4). Y.Marcus and A.S. Kertes, *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley, London, 1969.
- 5). A. Neves, A.S. Ceccato, S.M.D. Erthal and I. Vencato, *Inorg.Chim.Acta*, 187,119 (1991).
- 6). A. Neves, S.M.D. Erthal, I. Vencato, A.S. Ceccato, Y.P. Mascarenhas, O.R. Nascimento, M. Horner and A.A. Batista, *Inorg. Chem.*, 31, 4749(1992).
- 7). A. Neves, A.S. Ceccato, I. Vencato, Y.P. Mascarenhas and C. E.Buhr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 652 (1992).
- 8). A. Neves, A.S. Ceccato, C. Erasmus-Buhr, S. Gehring, W. Haase, H.Paulus, O.R. Nascimento and A.A. Batista, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1782(1993).
- 9). A. Neves, M.A. De Brito, G. Oliva, O.R. Nascimento, E.H. Panepucci, D.H.F. Souza and A.A. Batista, *Polyhedron*, 14, 1307 (1995).
- 10). E.Wong, S. Liu, S. Rettig and C. Orvig, *Inorg. Chem.*, 34, 3057 (1995).
- 11). E.Worg, P.Caravan, S.J. Rettig and C. Orvig, *Inorg.Chem.*, 35, 715 (1996).

## 8 研究発表

論文発表 学会発表  
発表準備中

## 9 知的財産権の取得状況

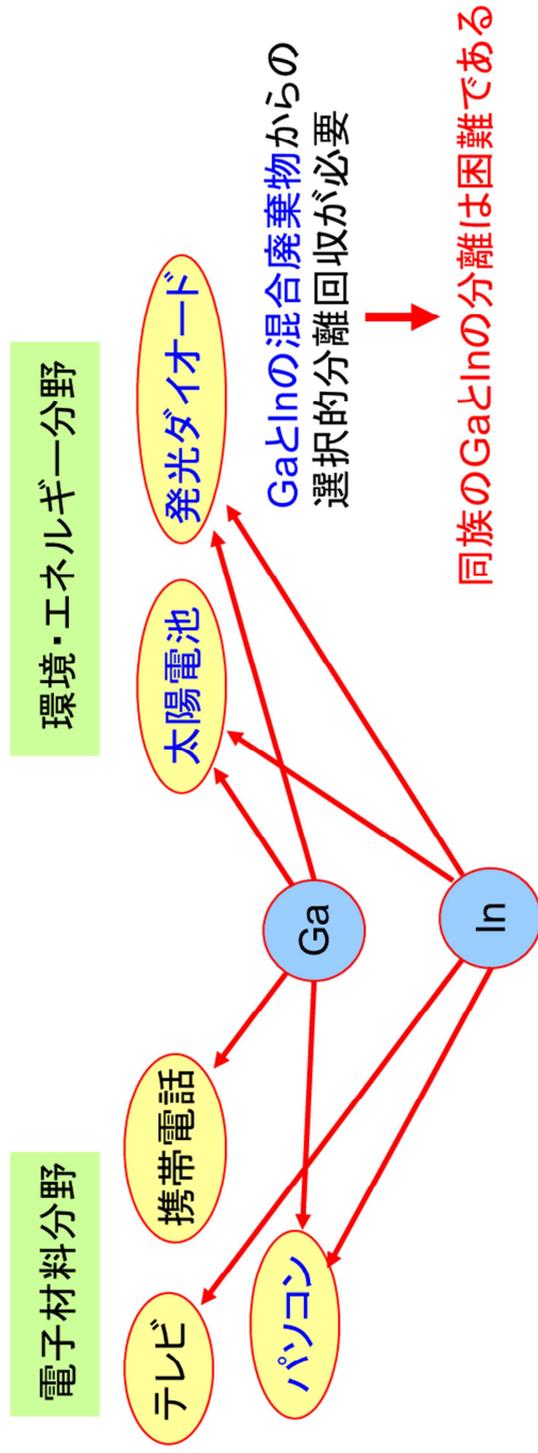
特許 実用新案登録  
申請準備中

# GaとInの分離回収技術の学術的必要性

現代社会に必要不可欠な原材料である

2015年には現在の1.5倍の需要が見込まれる

→ 廃棄物からの回収技術の開発が必要



本申請では廃棄物中からのGaとInの相互分離を指向して、分離回収能の高いカラム法による相互分離系の構築と実用化に向けた分離条件の解明を目的とする。

環境負荷が低く、高い選択的分離回収能を有する新しい手法で、分離が困難なGaとInの相互分離の達成を目的とし、学術的にも意味のある研究と考えている

図1 分離回収の目的

# インジウムの需要と供給およびリサイクルの社会的必要性

主要輸入国 カナダ、中国、アメリカ、ロシア **日本が最大の消費国**  
可採年数 8年 (出典 Mineral Commodity Summaries 2005)

インジウムのマテリアルフロー概要(2008年)(出典 金属資源情報センター報告書 2010年)

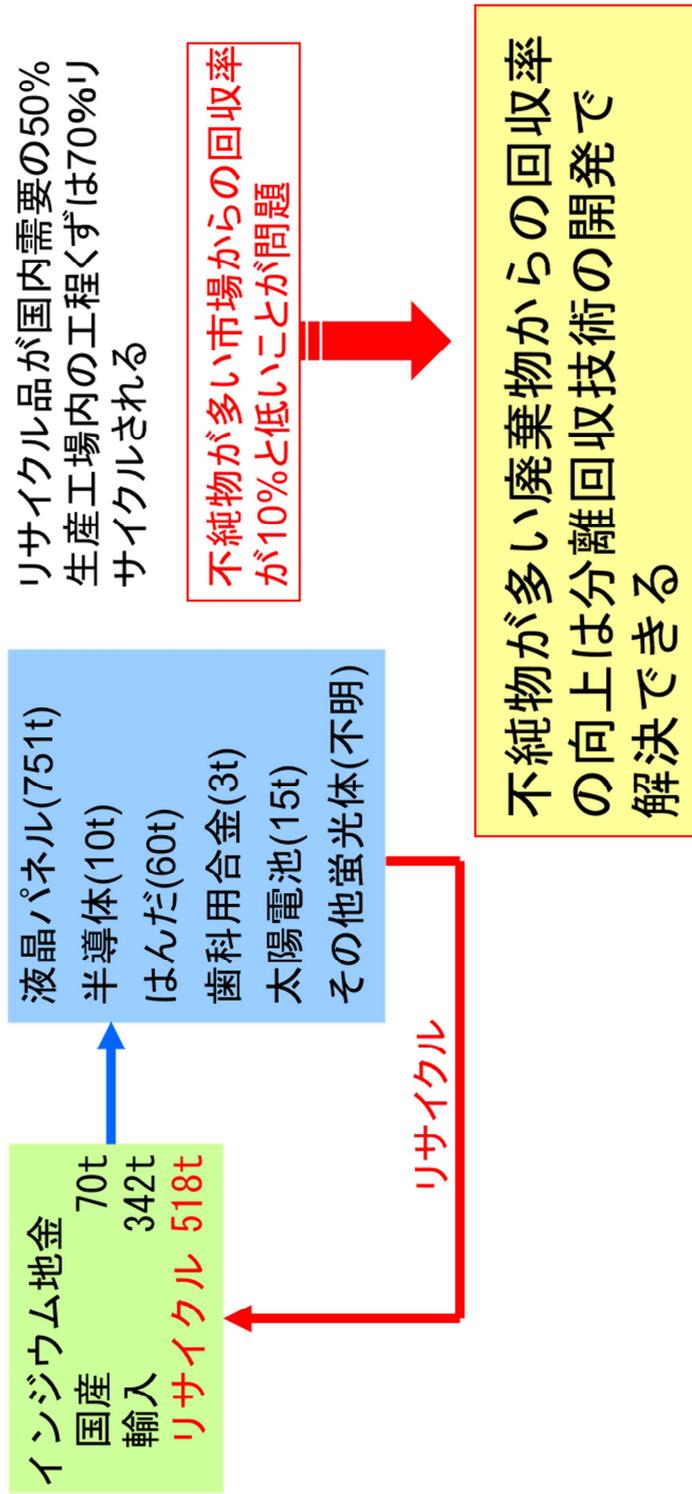


図2 ガリウムのマテリアルフローとリサイクルの問題点

## ガリウムの需要と供給およびリサイクルの社会的必要性

主要輸入国 カザフスタン、アメリカ、フランス、中国 今後の需要増加が見込まれる  
 可採年数 不明 (出典 Mineral Commodity Summaries 2005)

ガリウムのマテリアルフロー概要(2008年) (出典 金属資源情報センター報告書 2010年)

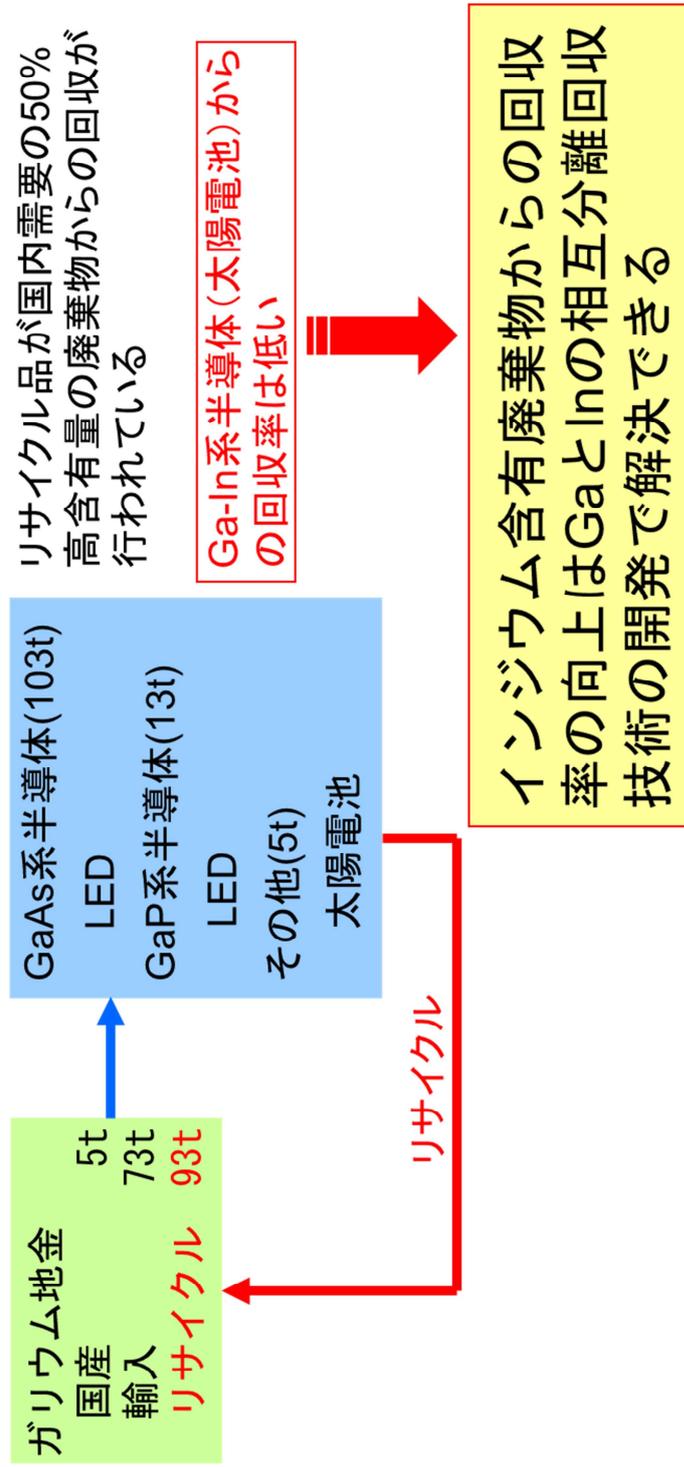


図3 インジウムのマテリアルフローとリサイクルの問題点

主な応用製品	利用形態	使用済み品の存在形態・量		リサイクル形態			リサイクル現状評価 (A~G) (注③)	備考 (注④)
	含有率%	形態等	量 (注①)	集荷・回収の実態	リサイクルのサイクル (注②)	回収集荷率		
1. GaP 結晶 (*)	結晶成分 (約 70%)	GaP 結晶屑 加工屑 加工廃液	(0.37t)	④リサイクル専門業者に加工委託又は売却されている。 ⑤低品位屑や廃液は、ほとんど廃棄されている。 ⑥インゴット等高品位屑は、少量の場合保管される例もある。	1 年未満	約 80%	①総合的には回収集荷率の高いメタルと判断する。 総合回収率 (68.2%)	① 低品位屑の集荷・回収率が低い。 ② As を含有した GaP 系材料の毒性については GaAs 系の ② と同じ。
2. GaAs ウエハー	結晶成分 (約 70%)	GaP 結晶 ウエハー屑 加工屑 加工廃液	(11.1t)		1 年未満	約 80%		
3. エピタキシャルウエハー	廃 Ga メタル (約 100%) 結晶成分 (約 70%)	廃 Ga メタル  GaP 結晶屑 ウエハー屑 加工屑 加工廃液	(15.75t)  (0.74t)		1.5 ~ 3 ヶ月	約 90%		
					1 年未満	約 50 ~ 70%		
4. LED チップ	結晶成分 (約 70%)	ウエハー屑 デバイス加工屑 過剰廃液	(0.19t)		1 年未満	約 2%		
5. 発光素子	LED チップ (約 70%)	半導体チップ	(2.04t)	1 年 ~ 長期	約 2%			
6. パイロットランプ ディスプレイ 表示素子、OA 機器、携帯電話、その他	発光素子	各装置 機器類部品	(1.16t)	リサイクルなし			C, D, E (パッケージ材料を除去して、ごく微量の Ga を回収するメリットがない)	①パッケージ材料の除去が困難である。
			(31.34t)			約 64%		

(\*) GaP 結晶：単結晶製造用 GaP 多結晶、エピ原料用多結晶

(注) 製品 1~5 の使用済み品の存在形態・量：製品 1~5 を生産する過程で発生する工程スクラップの形態・量 (ただし、量は現在の数値が不明のため、前回の調査の数値を用いた)

(注) ①量の単位：

( ) 内はガリウム量換算

②サイクル

製品の使用から、集荷、メタル回収納入まで

③現状評価

H. 応用製品が消耗品である。

I. 添加剤として使用されている。

J. リサイクルの流通システムがない。

K. 効果的なリサイクル技術がない。

L. 経済性がない。

M. 需要開発が十分にされていない。

N. その他

④リサイクルのボトルネックと解決の難易度。

毒性、保管の危険性の有無など

出所：鉱物資源マテリアルフロー2004、平成 17 年 6 月、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構

## 図4 ガリウムのリサイクルの現状

主な応用製品	利用形態	使用済み品の存在形態・量		リサイクル形態			リサイクル現状評価 (A~G) (注③)	備考 (注④)
		形態等	量 (注①)	リサイクルの実態	リサイクルのサイクル (注②)	リサイクル率 (%)		
In 入りはんだ In 入りヒューズ	低融点合金	電子機器等におけるはんだ付け、ヒューズを組み込んだ電子機器等	(6t)	電子機器など使用済み製品からのリサイクルなし	製品による。携帯電話の1~2年からテレビの10年(1~10年)	0%	B E	Pb レスははんだの開発のために、今後インジウムの需要が増える
蛍光体	モノクロブラウン管	ブラウン管内部に塗布膜	(8t)	リサイクルなし	(5年)	0%	B E	今後は減少
液晶テレビ プラズマテレビ	透明電極 (ITO)	ITO 薄膜 (液晶パネル、プラズマパネル)	(360t)	ITO ターゲットの使用済み品は再生品となる 使用済みパネルからのリサイクルはなし	都度 (5~10年)	(100%) 0%	B E	ITO の使用量は今後増加 将来は使用済み透明電極から In の回収の必要性が生じるかもしれない
歯科材料	歯科合金	使用済みは王冠等	(3t)	貴金属を対象とし専門業者がリサイクル	(5~10年)	0%	B D	インジウムを対象としてリサイクルはなし
ベアリング	合金		(1t)	リサイクルなし	(5~10年)	0%	A B	今後の需要は横ばい
半導体素子	半導体素子	チップ状	(7t)	InP 等の工程内スクラップが再生	都度 (5~10年)	(100%) 0%	E	今後の需要は横ばい
ボンディング	ボンディング合金	使用済みは電気電子機器などに組み込まれた基板類	(25t)	使用済み機器からのリサイクルはない	(5~10年)	0%	B	今後の需要は横ばい
電池材料	太陽電池	ITO 薄膜	(5t)	使用済み製品からリサイクルなし	(10~30年)	0%	E	今後の需要は増加傾向

(鉱物資源マテリアルフロー、工業レアメタル 2004)

(注) ①量の単位:

( ) 内は使用量純分  
 その他は発生量純分  
 ②サイクル  
 ( ) 内は推定耐用年数  
 その他は実リサイクル年数

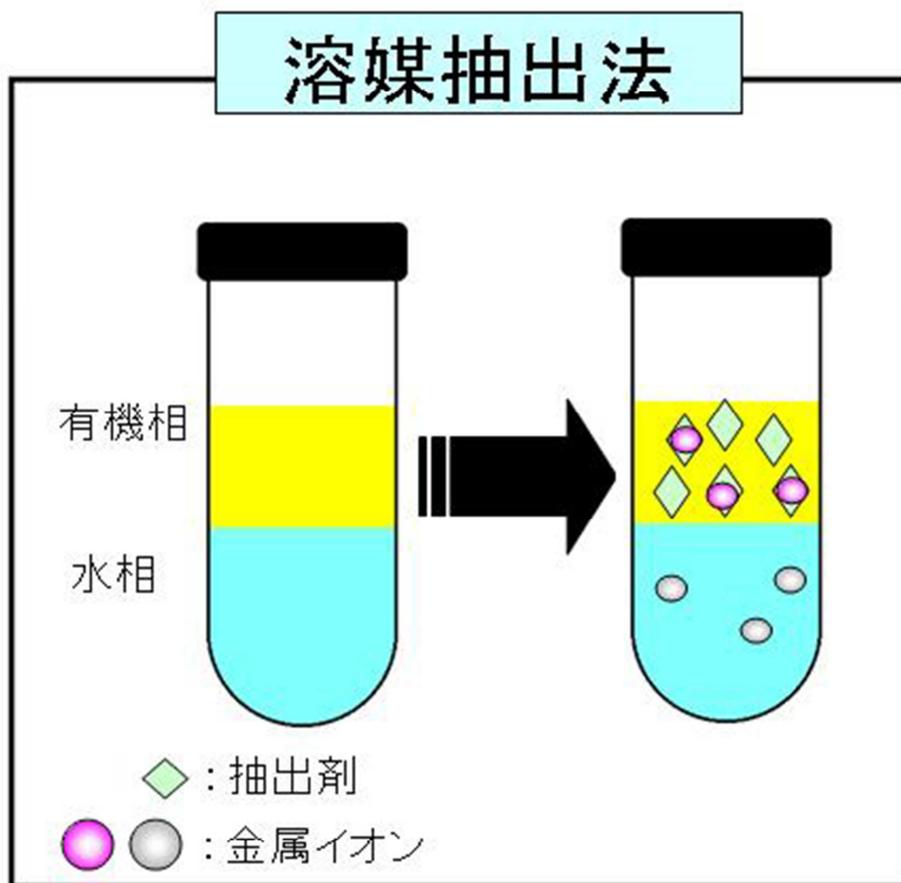
③現状評価

A. 応用製品が消耗品である。  
 B. 添加剤として使用されている。  
 C. リサイクルの流通システムがない。  
 D. 効果的なりサイクル技術がない。  
 E. 経済性がない。  
 F. 需要開発が十分にされていない。  
 G. その他

④リサイクルのボトルネックと解決の難易度。毒性、保管の危険性の有無など

出所: 鉱物資源マテリアルフロー2004、平成 17 年 6 月、独立行政法人石油天然ガス・金属  
 鉱物資源機構

## 図5 インジウムのリサイクルの現状



互いに混じり合わない有機相と水相  
間の金属錯体の分配を利用

メリット

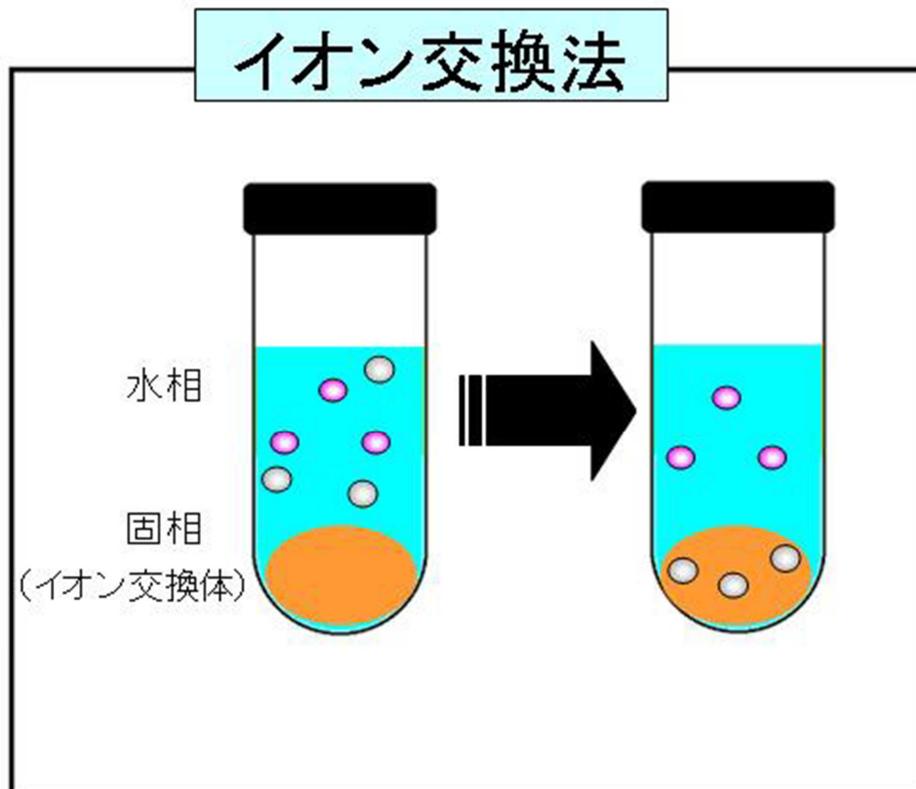
選択的分離回収能が高い

高分離能抽出剤を用いることが可能

デメリット

有機溶媒が必要

図6 溶媒抽出法の概要



固相中への金属イオンの吸着または  
錯生成に起因する分配現象を利用

メリット

有機溶媒不使用

デメリット

選択的分離回収能が低い

新規交換体の合成が困難

図7 イオン交換法の概要

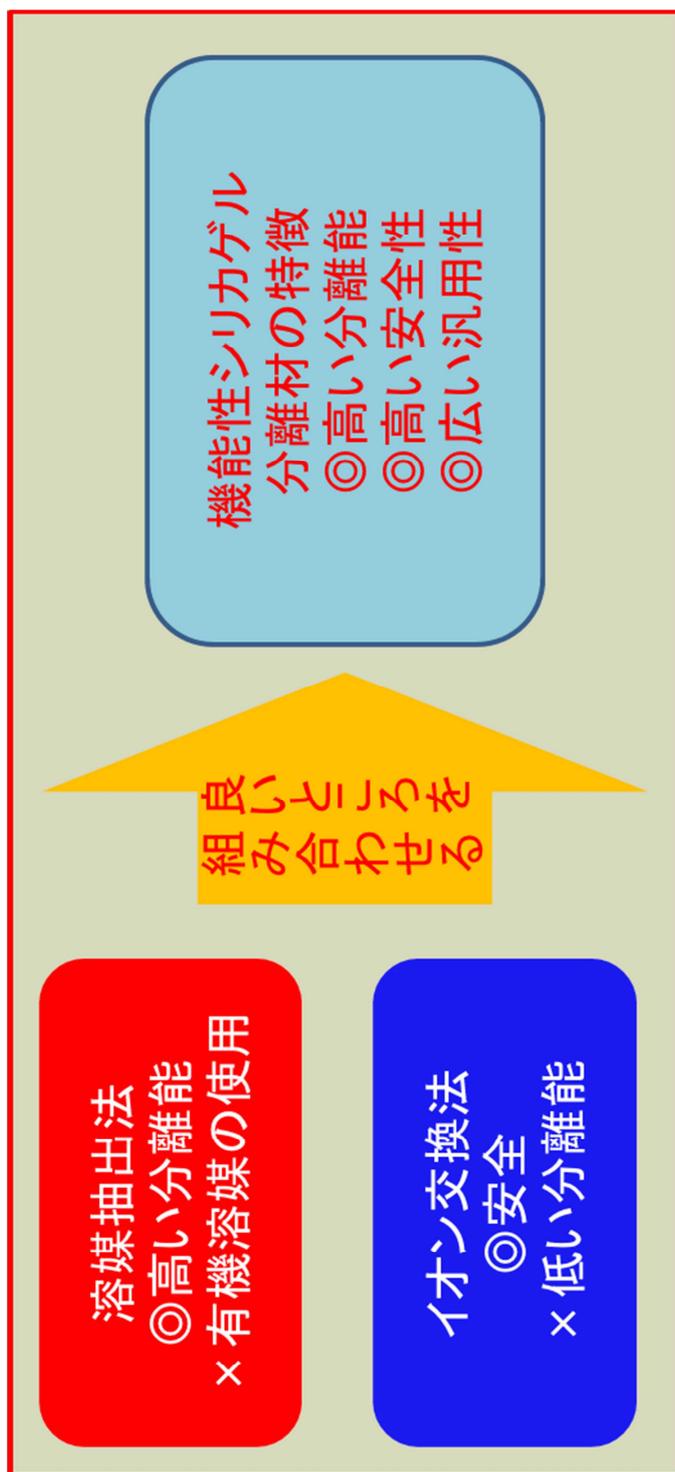


図8 新規分離材のコンセプト

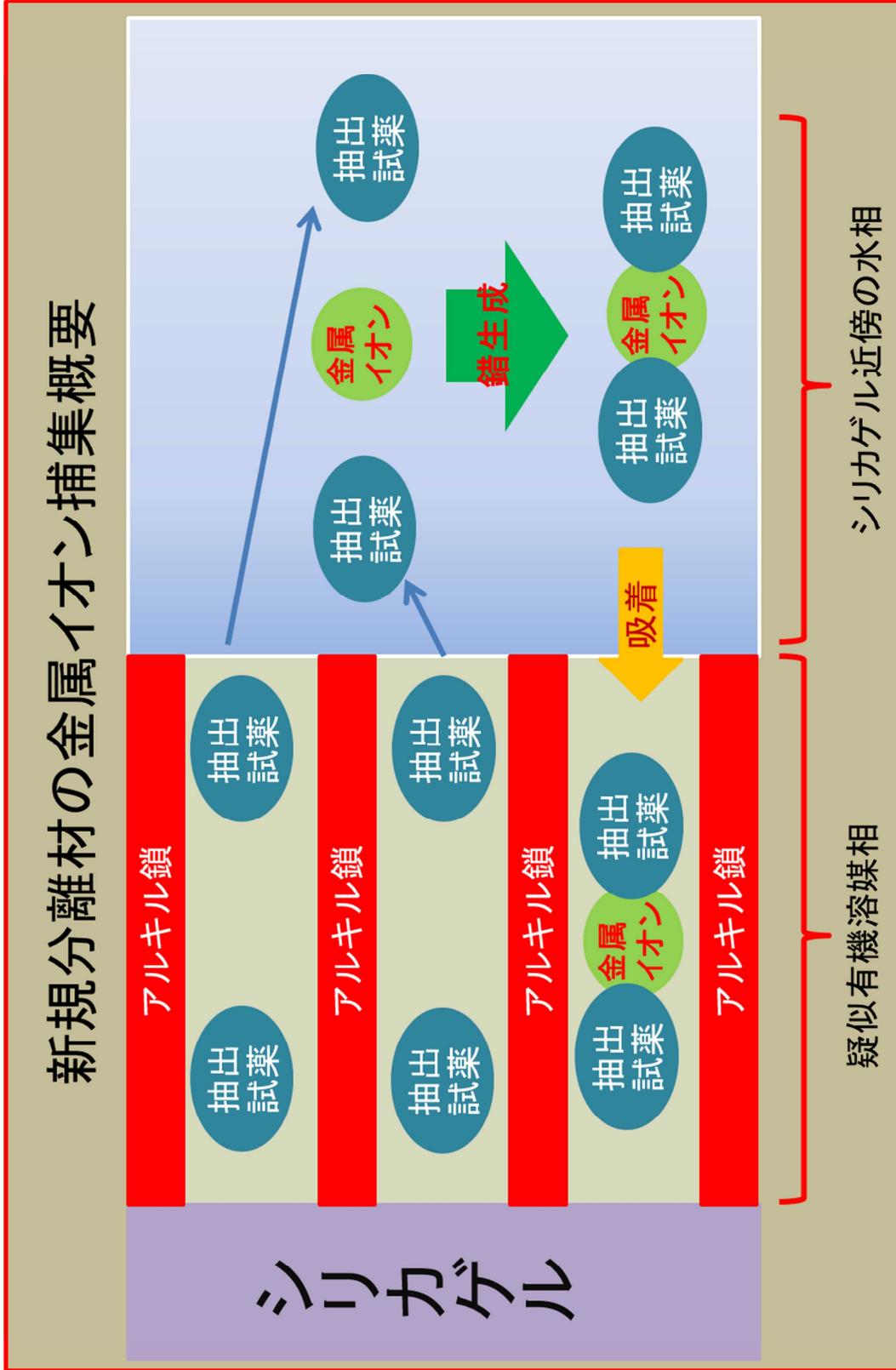


図9 新規分離材の概要

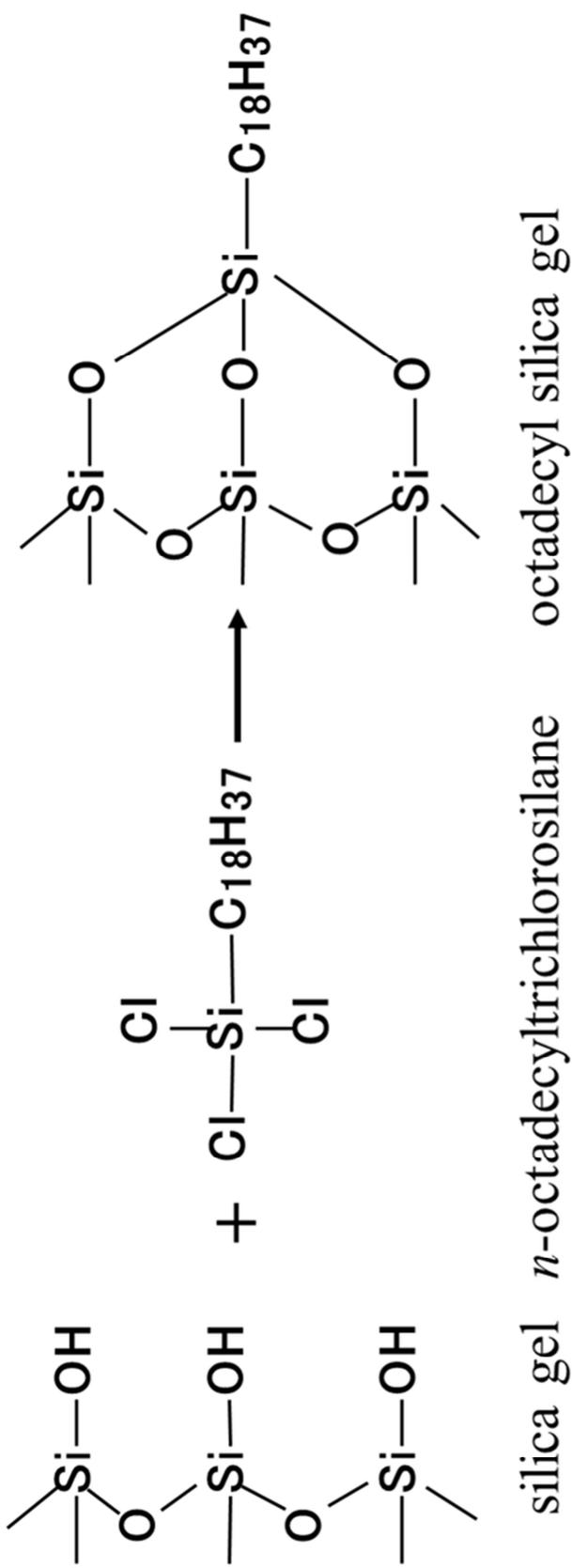


図10 オクタデシル基による表面修飾

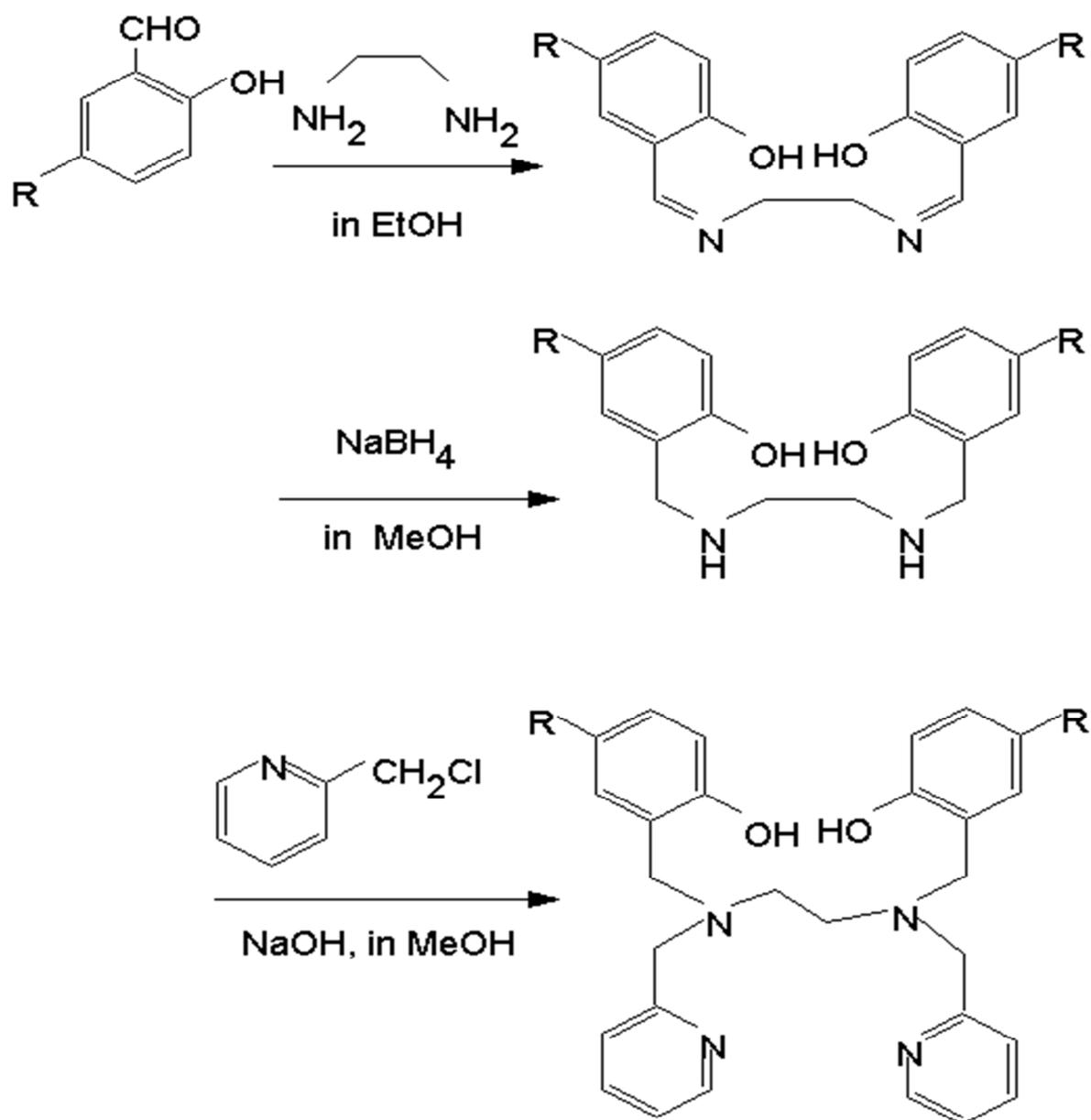


図11 配位子の合成スキーム

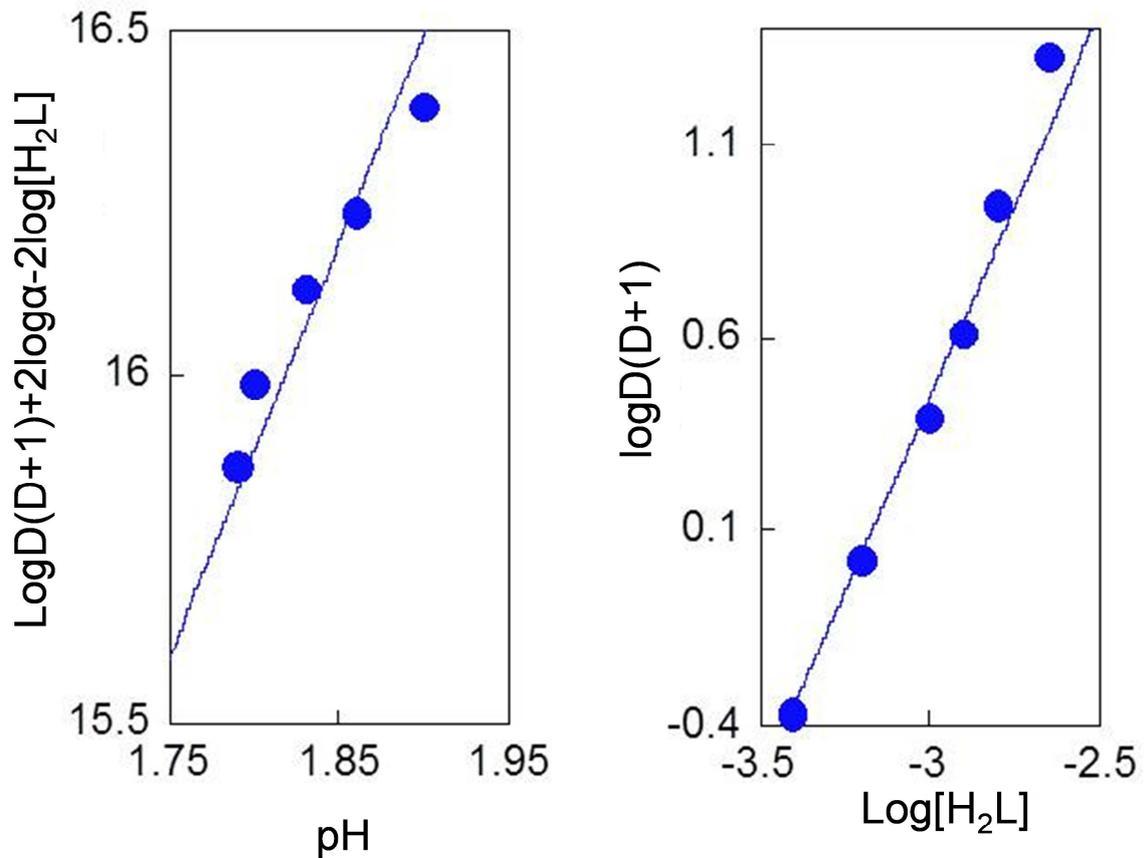


図12 Gaを $H_2bbpen$ で抽出した際の分配比の対数と $\text{pH}$ の関係

有機相 ( $15\text{cm}^3$ )

$H_2Clbbpen$ :  $0.001\text{mol dm}^{-3}$  (1,2-ジクロロエタン)

水相 ( $15\text{cm}^3$ )

$\text{Ga}^{3+}$ :  $1.0 \times 10^{-4}\text{mol dm}^{-3}$ ;  $\text{NaClO}_4$ :  $0.1\text{mol dm}^{-3}$  ;

モノクロロ酢酸:  $0.005\text{mol dm}^{-3}$

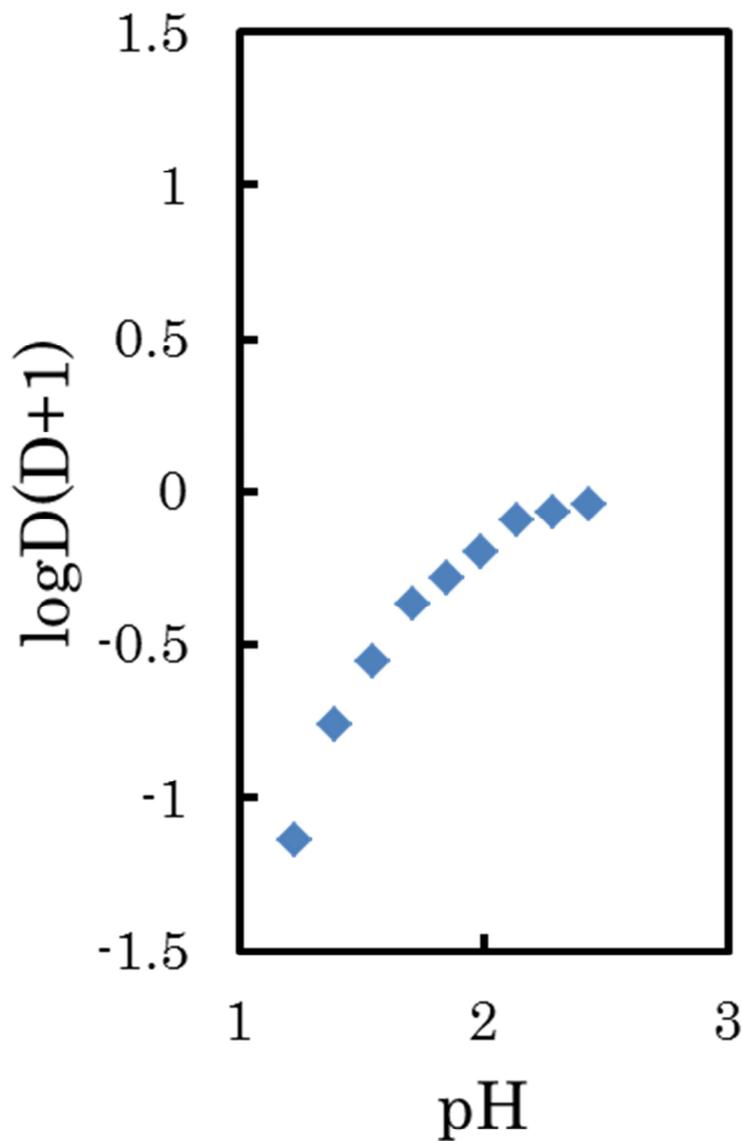


図13 GaをH<sub>2</sub>bbpenで抽出した際の分配比の対数とpHの関係

有機相(15cm<sup>3</sup>)

H<sub>2</sub>Clbbpen : 0.001mol dm<sup>-3</sup>(1,2-ジクロロエタン)

水相(15cm<sup>3</sup>)

Ga<sup>3+</sup> : 1.0 × 10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.1 mol dm<sup>-3</sup> ;

モノクロ酢酸 : 0.005 mol dm<sup>-3</sup>

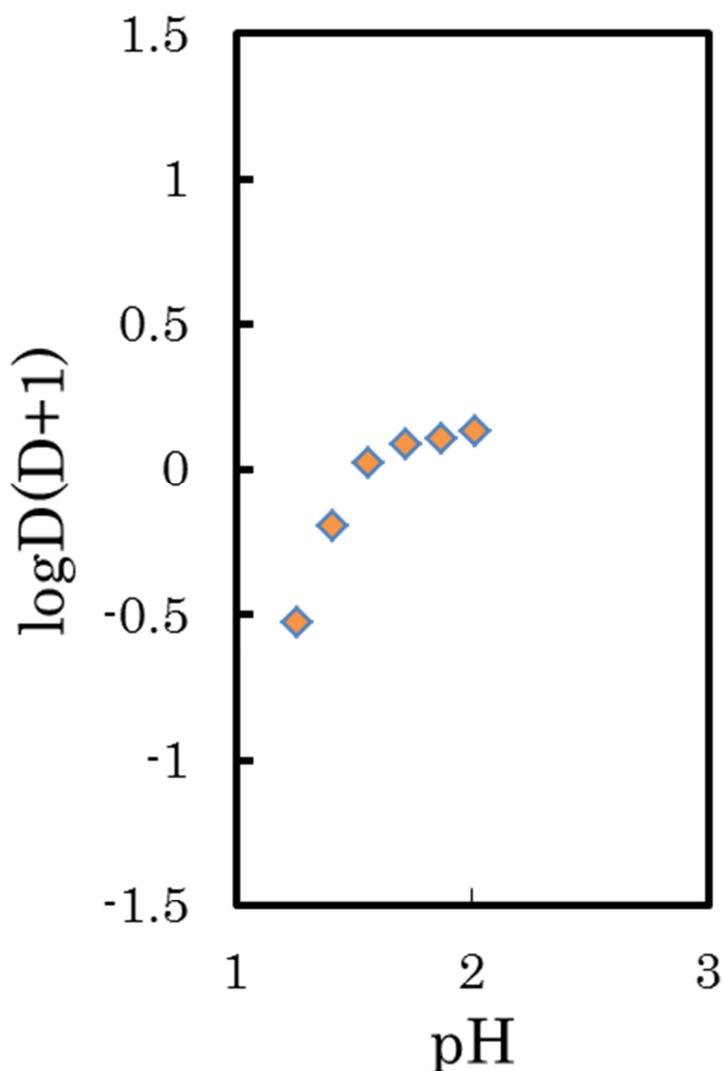


図14 GaをH<sub>2</sub>bbpenで抽出した際の分配比の対数とpHの関係

有機相(15cm<sup>3</sup>)

H<sub>2</sub>Clbbpen : 0.001mol dm<sup>-3</sup>(1.2-ジクロロエタン)

水相(15cm<sup>3</sup>)

Ga<sup>3+</sup>: 1.0 × 10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>; NaCl: 0.1 mol dm<sup>-3</sup> ;

モノクロ酢酸: 0.005 mol dm<sup>-3</sup>