

環境研究総合推進費補助金
循環型社会形成推進研究事業
総合研究報告書

電子機器廃棄物および処理残渣中のガリウムとインジウムの分離回収システムの構築
(3K143003)

平成 26 年度～平成 28 年度

Investigation of Separation System of Indium and Gallium in Urban Mine

平成 29 年 5 月

東京学芸大学 國仙 久雄

電子機器廃棄物および処理残渣中のガリウムとインジウムの分離回収システムの構築
(3K143003)

I. 成果の概要 i
1. はじめに (研究背景等) i
2. 研究目的 ii
3. 研究方法 ii
4. 結果及び考察 ii
5. 本研究により得られた主な成果 v
6. 研究成果の主な発表状況 v
7. 研究者略歴 vi
要旨 1
1. はじめに 2
2. 研究目的 19
3. 研究方法 23
4. 結果及び考察 26
5. 本研究により得られた成果 100
6. 国際共同研究等の状況 101
7. 研究成果の発表状況 101
8. 引用文献 103
研究概要図 104
英文概要 105

補助事業名 環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業（平成 26 年度～平成 28 年度）

所管 環境省

研究課題名 電子機器廃棄物および処理残渣中のガリウムとインジウムの分離回収システムの構築

課題番号 3K143003

研究代表者名 國仙久雄（東京学芸大学）

国庫補助金 34,326,000 円（うち平成 28 年度：9,576,000 円）

研究期間 平成 26 年 4 月 1 日～平成 29 年 3 月 31 日

本研究のキーワード インジウム、リサイクル、固体分離材、都市鉱山、電解析出、新規分離材

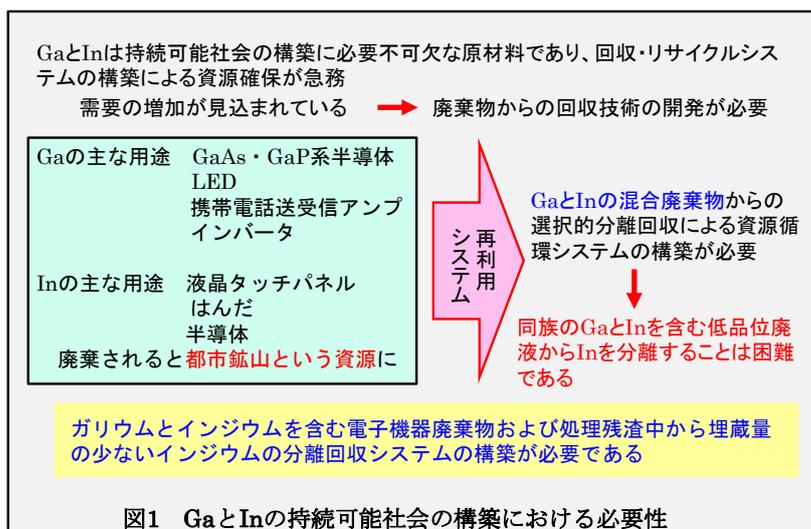
研究分担者 荒井健介（日本薬科大学）
梶山哲人（都立産業技術研究センター）

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

現在、ガリウム(Ga)やインジウム(In)は、最先端工業製品である半導体やタッチパネルなどで用いられており、高度な循環型社会の構築を目指す際に欠くことのできない重要な元素である。しかしながら、In は採掘可能年数が数年と試算されている希少な鉱物資源でもある。従って、図 1 に示すように、持続可能な循環型社会の構築には、これらの最先端工業製品に利用されている Ga や In の再利用が求められている。特に採掘可能年数の少ない In を用いない当該製品の開発が研究されているが、早急な成果は難しく、資源の再利用が必要不可欠である。

現在高品位の 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、溶媒抽出法によって分離回収の後、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溶媒抽出法を用いた場合の廃液処理が難しいという課題がある。加えて、分離回収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。従って、従来法で確立されつつある高品位廃棄物中からの回収技術に加えて、研究が行われていない低品位の産業廃棄物中からの分離回収技術を開発する必要性が生じる。



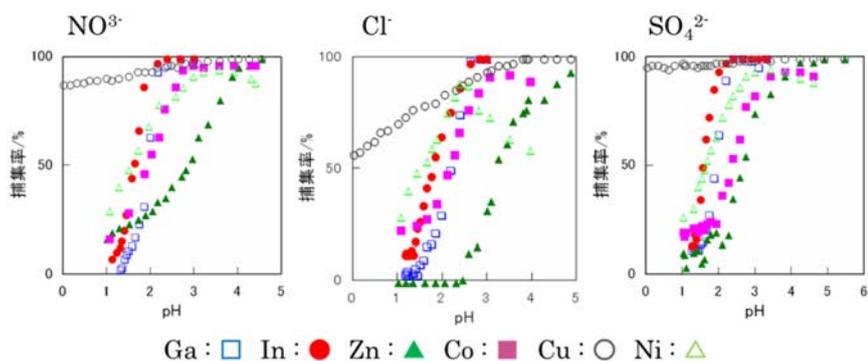


図3 金属イオンの捕集率とpHの関係

対陰イオンの種類にかかわらず、Cu²⁺は酸性側から捕集率が大きい、ターゲットとするIn³⁺が含まれている電子機器廃棄物はCuを含まないタッチパネルであるため、In³⁺の分離回収に影響はないと考えられる。同様にCo²⁺とNi²⁺もCuと同様にターゲット中に含まれていないことから分離回収に影響はないと考えられる。一方、亜鉛は現状の透明電極のInの代替元素として研究されており、一部実用化に近い段階まで進んでいる。このため、Zn²⁺は、今後ターゲットに含まれる可能性のある元素であるため、分離できる溶離条件の設定が必要である。図3から、亜鉛との選択性の良い対陰イオンは塩化物イオンと硫酸イオンであることがわかる。

(3) 分取クロマトグラフによる模擬酸性水溶液中のGa³⁺およびIn³⁺の相互分離

新規分離材を内径1.0cm、長さ20cmのカラムに8.0g充填した。Ga³⁺、In³⁺およびZn²⁺をそれぞれ5.0×10⁻⁵mol/dm³、緩衝剤CH₂ClCOOHを1.0×10⁻²mol/dm³、イオン強度調整剤としてNaSO₄を1.0×10⁻¹mol/dm³を含む水溶液をpH=3.0に調整し流速0.5cm³/minで200cm³流した。その後純水で洗浄し、1.0×10⁻¹mol/dm³水酸化ナトリウム、ついで2.0×10⁻²mol/dm³硝酸を流しフラクションコレクターで溶出した。その結果を図4に示す。

溶出後に電解する関係から、Ga³⁺は水酸化ナトリウム溶液での溶出を選択した。また、In³⁺は水酸化ナトリウム水溶液では溶出せず、硝酸溶液によって溶出した。この図に示すように、Ga³⁺とIn³⁺の捕集分離を達成した。

(4) サイクリックボルタンメトリーによる酸化還元挙動の確認

各種のカラムから溶離するとき用いる硝酸に溶解したIn³⁺の酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリーにより検討した結果を図5に示す。グラッシーカーボン(GC)電極を用いてインジウムを電解する際、酸の濃度(支持電解濃度)が0.1mol/dm³の場合、GC電極を用いた場合でもHCl及びH₂SO₄のほうが酸化還元波電流値が大きかった。一方、支持電解濃度を1mol/dm³にしたところ、還元波の電流値が0.1mol/dm³の約3倍に増加したが、それに比例する酸化波の電流値が極めて小さいので、GC電極の場合も支持電解濃度が低い場合のほうがほうが測定に適していると考えられる。

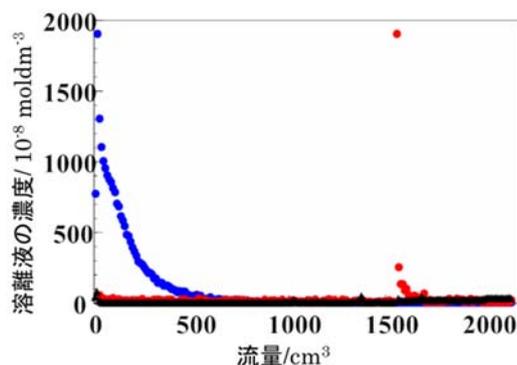


図4 Ga³⁺、In³⁺およびZn²⁺の溶出結果
カラム：1.0cm、長さ20cmのカラムに8.0g充填
[Ga³⁺]●、[In³⁺]●、[Zn²⁺]▲：5.0×10⁻⁵mol/dm³
CH₂ClCOOHを1.0×10⁻²mol/dm³、pH=3.0
NaSO₄：1.0×10⁻¹mol/dm³
流速0.5cm³/minで200cm³
溶出条件
0～1500cm³：1.0×10⁻¹mol/dm³ NaOH、
1500～2100cm³：2.0×10⁻²mol/dm³ HNO₃

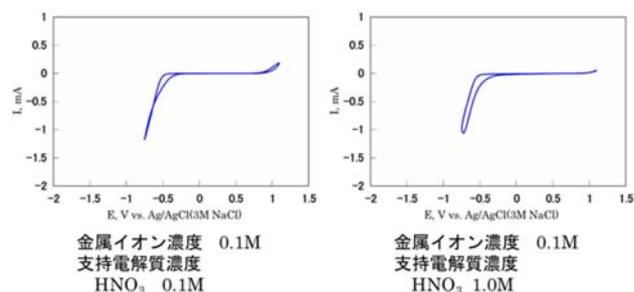


図5 グラッシーカーボン電極を用いたインジウムイオンのサイクリックボルタモグラム①

(5) インジウムの電解析出

カラムから溶離したインジウムを電解析出するための酸化還元条件を基にして、種々の検討を行った結果、作用極として多孔性カーボン電極を用いて-1.3Vで11時間電解したところ、 $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol}$ のインジウムが析出した。ここで設定した溶離液中の金属イオン濃度は、次項目で示す溶離液を再利用した際に得られた金属イオンの濃度である。

(6) 溶離液の再利用

最初に In^{3+} 、 Ga^{3+} および Zn^{2+} を含む溶液をカラムに通し、 In^{3+} と Ga^{3+} を捕集して Zn^{2+} を除去する。次に、図6に示すように水酸化ナトリウム溶液を用いて Ga^{3+} を溶出させる。さらに硝酸溶液で In^{3+} を溶出させる。こうしてカラムに捕集された金属を全て溶出させた後、また In^{3+} 、 Ga^{3+} および Zn^{2+} を含む溶液をカラムに通し Ga^{3+} と In^{3+} を捕集し、これに先ほど用いた水酸化ナトリウム溶液と硝酸溶液を再度用いて Ga^{3+} と In^{3+} をそれぞれ溶出させる。これを繰り返して、溶離液の再利用をはかると共に、金属イオンの濃縮を行うことが可能となった。

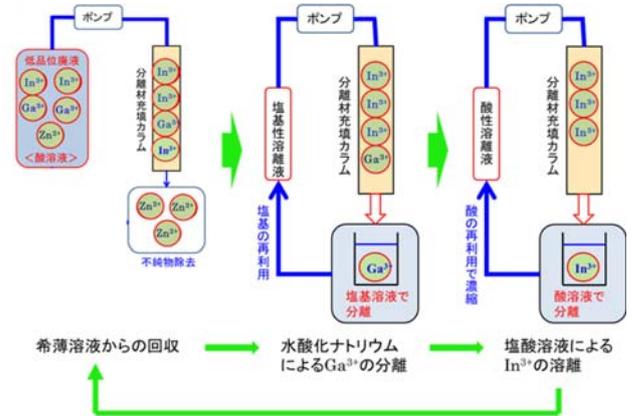
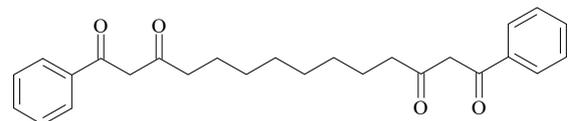


図6 In^{3+} および Ga^{3+} の溶出と溶離液の再利用概要図

7) 新規分離剤の探索

1) ビスベータジケトン配位子の合成

図7に示すようなアルキル鎖の両端にベンゾイルアセトンに化学結合させた新規な分離剤を合成した。この配位子を用いて金属イオンを抽出した結果を図8に示す。この配位子は $\text{H}_2\text{Clbbpen}$ と比較して Ga^{3+} と In^{3+} の分離能および、 In^{3+} と Zn^{2+} 、 Co^{2+} および Ni^{2+} の分離能が非常に良いことがわかった。この結果は溶媒抽出法によるものであるが、シリカゲル表面にオクタデシル基を化学結合させ、そこに溶媒抽出用の配位子を吸着担持させた分離材では、溶媒抽出において得られた選択性が維持されることがわかっていることから、今後の高機能分離材として期待できる結果が得られたと考えられる。この分離材に関する特許を申請した。



1,14-diphenyltetradecane-1,3,12,14-tetraone (H_2L)

図7 新規ビスベータジケトン抽出試薬

2) 化学結合型分離材の合成

一方、コストが安い分離剤の探索として、世界中で年間10億トンも排気され、その処分が検討されているバナナ繊維に着目して捕集能の検討を行った。アルカリ処理を行ったバナナ繊維は Ga^{3+} と In^{3+} を酸性側から捕集し、その際の選択性も良好であることがわかった。結果を図9に示す。バナナ繊維をカラム法に適用すると効率よい分離の可能性が示唆された。

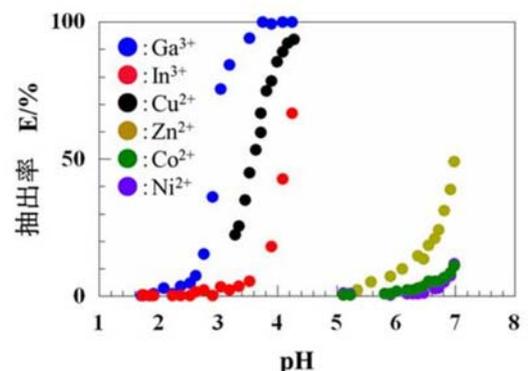


図8 $[\text{M}^{n+}] : 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{NaClO}_4] : 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$
 $[\text{Buffer}] : 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{L}] : 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$
 Solvent : DCE

(8) まとめ

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 $\text{N,N-bis-(2-hydroxybenzyl)-N,N-bis(2-methylpyridyl)-ethylenediamine}$ (H_2bbpen) およびその誘導体を Ga^{3+} と In^{3+} の分離に適用した。この分離剤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て新規機能性分離材を合成した。これを用いた Ga^{3+} と In^{3+} の相互分離を行い、その後電解により金属を得ることができた。

さらに、それらの溶離液を再利用が可能であることを明らかにし、同時に溶離する金属イオンの濃縮も行うことができることも明らかにした。この条件であれば、 Ga^{3+} と 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、さらに電解によって金属を得ることができた。

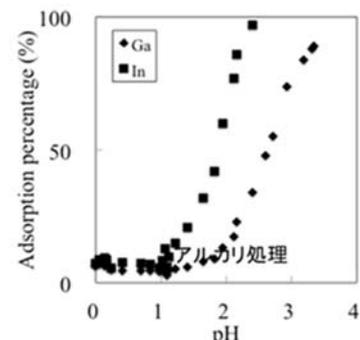


図9 バナナ繊維を用いた Ga^{3+} と In^{3+} の捕集挙動

捕集条件 $\text{M}^{3+} : 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
 分離材: $0.2 \text{ g}/20 \text{ cm}^3$ 72時間振とう
 右側: 石けんによる洗浄で繊維化
 左側: 繊維化の後水酸化ナトリウムによりアルカリ処理

本申請により、新規分離材の探索も行い、ビス-ベータジケトン分離剤を合成して特許の申請も行うことができた。加えて、世界的に処理が問題となっているバナナ繊維を用いた Ga³⁺と In³⁺の相互分離の可能性も明らかにした。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

申請者らは溶媒抽出用の各種抽出試薬を合成してその金属イオンに対する抽出能力や分離能力を詳細に研究してきた。この技術を用いてシリカゲル上に抽出試薬を担持した新規分離材の合成を行ってきた。本申請では以下の新規技術を開発し、本方法は金属イオンの分離と濃縮において、高性能溶媒抽出試薬を簡便に環境負荷の小さな捕集材に利用することを可能とする化学的に意義のある研究である。

また、申請者らは新規溶媒抽出用試薬としてヒドロキシフェニルピリジルメチルアミノ基を2個有する抽出試薬の H₂bbpen は高い分離能を示し、通常用いられている2座配位の溶媒抽出用試薬と箱となる多座配位子系の優位性を示すことができ、高選択性を有する溶媒抽出試薬の優位性を示す、科学的に意味ある研究と考えられる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

「特に記載すべき事項はない。」

<行政が活用することが見込まれる成果>

本申請は使用済電気電子機器中からの有用金属である Ga と In の効果的な分離回収技術の開発である。これはレアメタルに含まれる Ga と In が含有した使用済小型電子機器等の再資源化の促進に関する法律の施行に伴う環境管理を含めたレアメタル回収技術の開発に貢献できる。

本申請でターゲットとする Ga と In は、持続可能な便利で高度な社会生活を構築する上で必要不可欠な使用済電気電子機器中に広く使われている。これらの元素は現在半導体、タッチパネル、LED およびソーラーパネルに使われ我々の生活を豊かにしている。従って、これらの電子機器中のデバイスの需要は伸び続けると考えられる。一方 Ga も In も限りある資源で、安定的供給への見通しは不透明のため、都市鉱山と呼ばれる国内の廃棄物中からのリサイクルが必要である。現在も Ga と In では都市鉱山からの回収により、国内消費量の約半分を担っている。これは金属含有量の多い高品位の廃棄物からの回収によって得られた数値である。

国内に存在している都市鉱山中に低品位の Ga と In が含まれている場合、従来技術では不純物を含む廃液からの分離回収は困難である。申請者の開発した新規分離材は、タッチパネル中の不純物と思われる Zn²⁺と分離しやすいことをバッチ法で確認している。このため、本申請の手法を用いた場合、Ga³⁺や In³⁺に比べて高濃度に不純物が含有している低品位廃液中からも分離回収が可能である。このため、従来法では廃棄せざるを得なかった低品位廃液からも十分分離回収が可能で、資源の無駄を最小限に抑えることが可能となり、電子デバイス中の有用金属の再資源化が促進されると考えられる。加えて、Ga³⁺と In³⁺を相互分離する際に用いる硝酸溶液の再利用も指向するため、酸性廃液の減量も可能となるため、環境負荷の減少も可能となる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付論文>

- 1) Tetsuto KAJIYAMA, Shohei SAKAI, Jun INOUE, Toru YOSHINO, Satoshi OHMURO, Kensuke ARAI and Hisao KOKUSEN, *Journal of Ion Exchange*, 27, 57-62 (2016)
Synthesis of metal ion adsorbent from banana fibers and its adsorption properties to rare metal ions
- 2) Tetsuto KAJIYAMA and Hisao KOKUSEN, *Journal of Ion Exchange* 27, 8-12 (2016)
Study of adsorption behavior of cesium and strontium ions with banana fiber adsorbent
- 3) 國仙久雄, *Journal of Ion Exchange* 26, 1-8 (2015)
溶媒抽出用試薬を導入した新規キレート分離材の合成
- 4) Tetsuto KAJIYAMA, Shohei SAKAI, Jun INOUE, Hisao KOKUSEN, *Journal of Ion Exchange* 25, 155-159 (2014)
Adsorption Properties of Modified Banana Fiber to Transition Metal Ions

(2) 主な口頭発表 (学会等)

- 1) 國仙久雄、河野里穂、牧野里美、大室智史、和賀井孝、荒井健介、梶山哲人、第26回溶媒抽出討論会

H₂bbpen を用いた Ga³⁺ と In³⁺ の抽出機構 (2016)

- 2) Tetsuto KAJIYAMA, Shohei SAKAI, Jun INOUE, Hisao KOKUSEN, IEX2016 International Conference on Ion Exchange (2016)
Adsorption of Indium and Gallium on Banana Fiber
- 3) Kensuke ARAI, Yu AKIBA, Masahiro OKAJIMA, Mitsuo IKEDA, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A, (2015)
Electrocapillary Curves at the Polarized Nitrobenzene/Electrolyzed Alkaline Water Interface
- 4) 宮沢駿、梶山哲人、國仙久雄、荒井健介、日本薬学会第 136 年会、於横浜、(2016)
金電極上におけるガリウムおよびインジウムのサイクリックボルタンメトリー
- 5) 岡本実優、荒井健介、日本薬学会第 136 年会、於横浜、(2016)
Plastic Formed Carbon 塗布電極の作成とサイクリックボルタンメトリーへの応用
- 6) Tetsuto Kajiyama, Kensuke ARAI and Hisao Kokusen, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A,(2015)
Adsorption properties of banana fiber to metal ions
- 7) 國仙久雄、牧野里美、和賀井孝、日本分析化学会第 64 年会招待講演、福岡市、(2015)
溶媒抽出用試薬を表面修飾した分離材による Ga と In の捕集挙動

出願特許

- 1) 金属イオンを分離することのできる配位子とそれを用いた分離材
梶山哲人・國仙久雄・吉原伸敏 特願 2017-015919
提出日 平成 29 年 1 月 31 日

7. 研究者略歴

研究代表者：國仙 久雄

京都大学理学部理学研究科化学専攻後期博士課程単位認定退学、博士(理学)、
現在、東京学芸大学教育学部教授

研究分担者

1) 荒井 健介

東京薬科大学薬学部薬学研究科後期博士課程修了、博士(薬学)、
現在、日本薬科大学薬学部准教授

2) 梶山 哲人

工学院大学工部工学研究科校規博士課程単位認定退学、博士(工学)
現在、東京都立産業技術研究センター主任研

3K143003 電子機器廃棄物および処理残渣中のガリウムとインジウムの分離回収システムの構築

[要旨]

本申請の目的は都市鉱山中の低品位の電子機器中のインジウムの分離回収を行い、電解を行いインジウム金属を得ることである。本申請による研究では、低品位すなわち電子デバイスを酸を用いて溶解した中の In^{3+} と Ga^{3+} の濃度が低い廃棄物からの効率よい回収法を新たに開発することである。そのため、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 $\text{N,N-bis-(2-hydroxybenzyl)-N,N-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine}$ (H_2bbpen) およびその誘導体を Ga^{3+} と In^{3+} の分離回収に適用した。この分離剤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て新規機能性分離材を合成した。バッチ法を用いた捕集実験結果から、 Ga^{3+} 、 In^{3+} および Zn^{2+} の分離の可能性が示唆され、カラム法を用いて Ga^{3+} および In^{3+} の相互分離を達成した。

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った。対陰イオンとして硫酸イオンを用いて、酸溶液中の Ga^{3+} と In^{3+} のみ捕集し、将来不純物として考えられる Zn^{2+} を捕集せずに除去することができた。

カラムに捕集した後、溶離液として水酸化ナトリウムを用いて Ga^{3+} を、硝酸を用いて In^{3+} をそれぞれ溶出することができた。さらに、それらの溶離液の再利用と同時濃縮が可能であることを明らかにした。検討の結果、当初の目的の通り、 Ga^{3+} と 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、さらに電解によって金属を得ることができたことがわかった。

また、本申請により、新規分離材の探索も行い、ビス-β-ジケトン分離剤を合成して特許の申請も行うことができた。加えて、世界的に処理が問題となっているバナナ繊維を用いた Ga^{3+} と In^{3+} の相互分離の可能性も明らかにした。

1 はじめに

(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。このような問題を解決するために、高効率の Ga^{3+} と 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

(In^{3+} の濃度の低い) 中からでも分離回収能の高い Ga^{3+} と In^{3+} 分離系の構築と実用化に向けた分離条件の解明、インジウムイオンの電解析出およびカラム法溶離液の再利用を目的とする。くわえて、 In と同族で化学的性質が類似しているので分離が困難な Ga^{3+} との相互分離も検討すると共に、現状以上の分離能を有する分離材の合成と知的財産の取得も併せて指向する。

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 は採掘可能年数が数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。特に In の湿式分離と電解析出技術を開発する。 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。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、湿式法を用いた際の Ga^{3+} と In^{3+} の相互分離技術の開発が重要である。図 2 と図 3 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。

(2) 分離法の概要

図 4 に示す溶媒抽出法^{1),2),3),4)}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、金属イオンの選択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。よって本研究では図 5 に示すような、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(H₂bbpen)**^{5),6)}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 H₂bbpen 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、H₂bbpen 配位子を用いて行われてきた研究には、マンガン⁶⁾、バナジウム^{5),7),8)}、ルテニウム⁹⁾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、H₂bbpen の誘導体である **N,N-bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-N,N-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine(H₂Clbbpen)** および **N,N-bis(5-bromo-2-hydroxybenzyl)-N,N-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine(H₂Brbbpen)**を用いた Ga³⁺および In³⁺錯体の結晶中における配位構造^{10),11)}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+2 価の遷移金属イオン(Mn²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺)と H₂bbpen 及びその誘導体(H₂Clbbpen, H₂Brbbpen, H₂dClbbpen)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、この配位子は負 2 価 6 座配位子として作用するだけでなく、負 1 価 3 座あるいは負 2 価 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 H₂Clbbpen を用い、+3 価の 13 族金属イオン(Ga³⁺、In³⁺)の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および、In³⁺の電解析出を行った。ここでは、Ga³⁺と In³⁺を捕集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捕集分離特性を検討した。

一方図 4 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。

(3) 新規分離法

本研究では Ga³⁺と In³⁺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 6 に新規

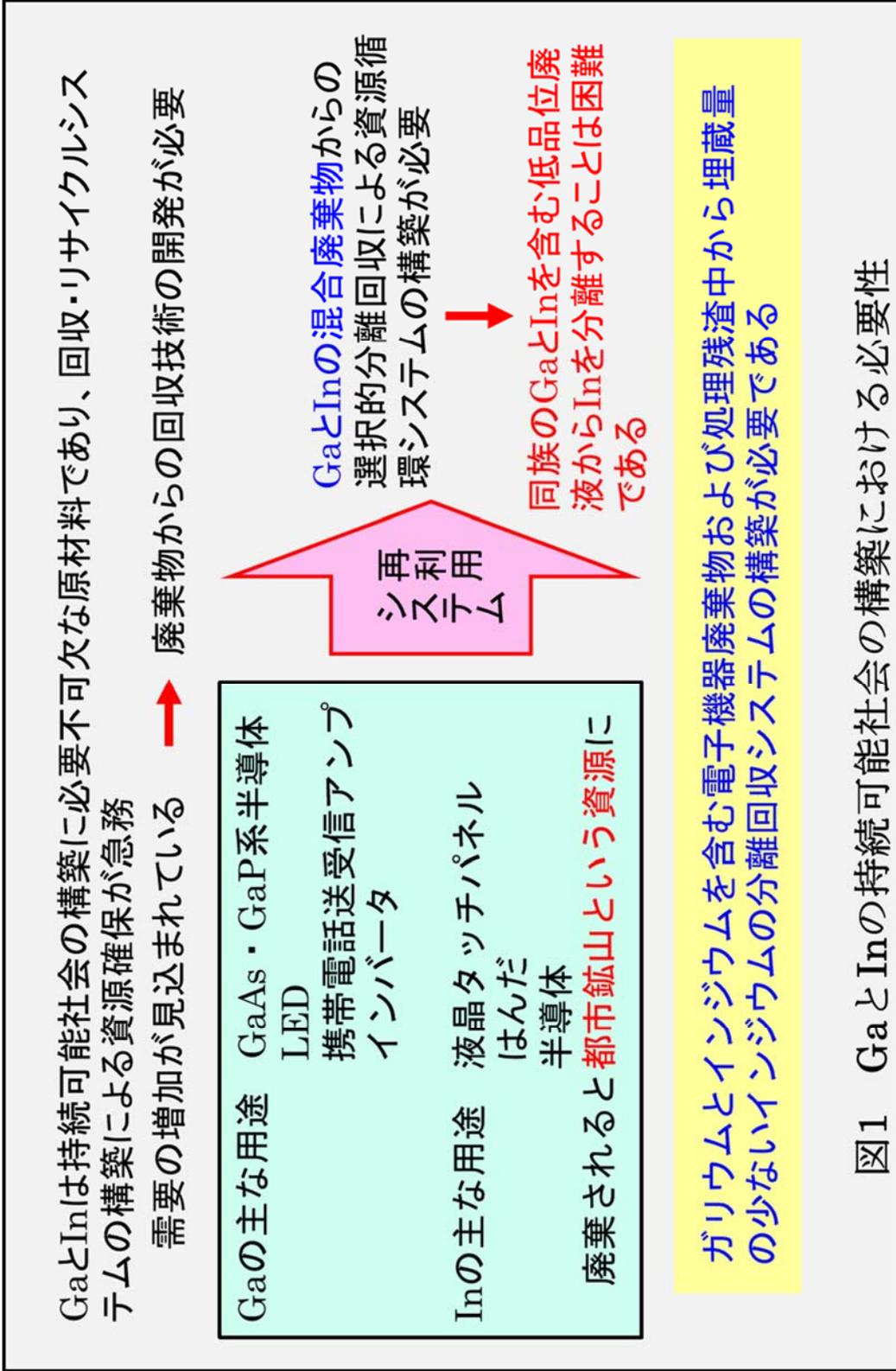
分離材のコンセプトを示す。

図 4 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 4 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 6 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。

(4) 申請の準備状況

申請者の開発したイオン交換分離材の概要を図 7 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 7 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+} の相互分離系に用いる分離材に関する予備実験を検討した。これらの予備検討として、溶媒抽出用試薬を吸着担持させるオクタデシル基で表面修飾したシリカゲルの合成(図 8)、溶媒抽出用負 2 価 6 座配位子の合成(図 9)、ガリウムの溶媒抽出法にを用いた平衡解析の結果から得られた抽出機構の解析(図 10-14)を既に行っている。

本研究の背景として、社会的に重要なインジウムの分離回収の必要性和、申請者らの新規技術を用いた分離回収の実現の可能性から、低品位のインジウム含有廃棄物からの分離回収技術の開発に関する申請を行った。



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	(15.75t)		1.5 ~ 3 ヶ月	約 90%		
		GaP 結晶屑 ウエハー屑 加工屑 加工廃液	(0.74t)		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、エビ原料用多結晶

(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2 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

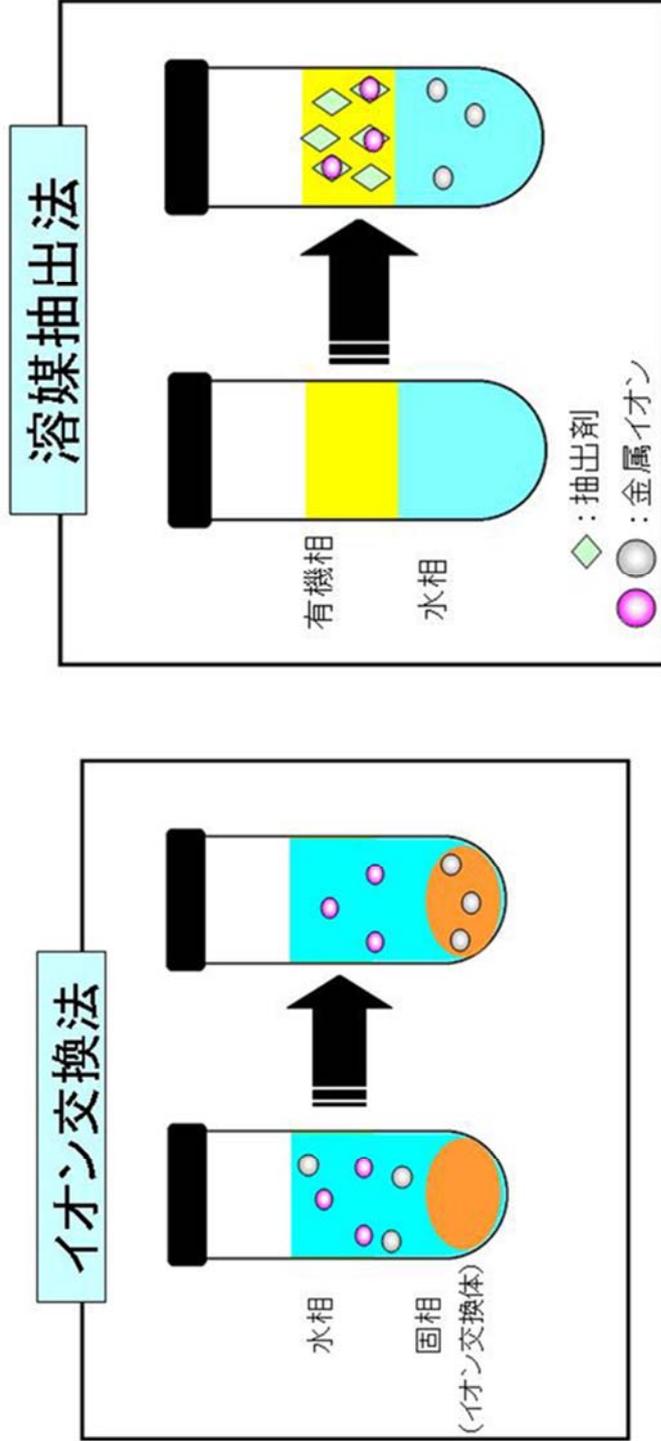
③現状評価

- 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. 効果的なリ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3 インジウムのリサイクルの現状



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

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4 溶媒抽出法とイオン交換法の概要

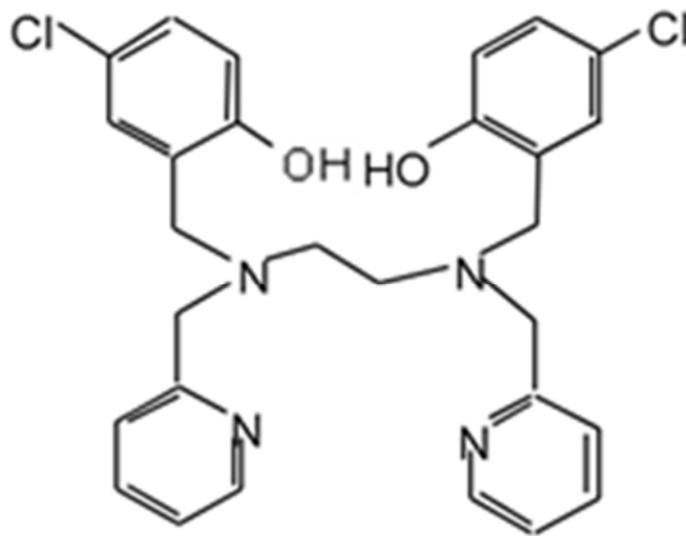


図5 本申請で用いた溶媒抽出用試薬
N,N'-bis(5-chloro-2-hydroxyphenylmethyl)-
N,N'-bis(2-pyridylmethyl)ethyrenediamine
H₂Clbbpen

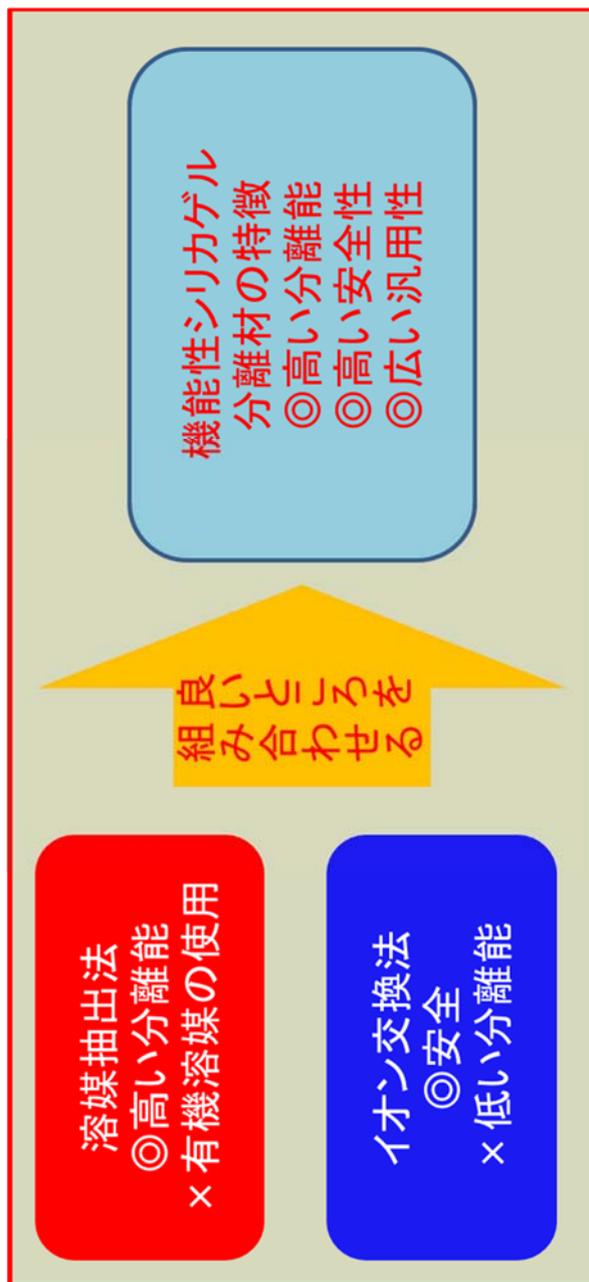


図6 新規分離材のコンセプト

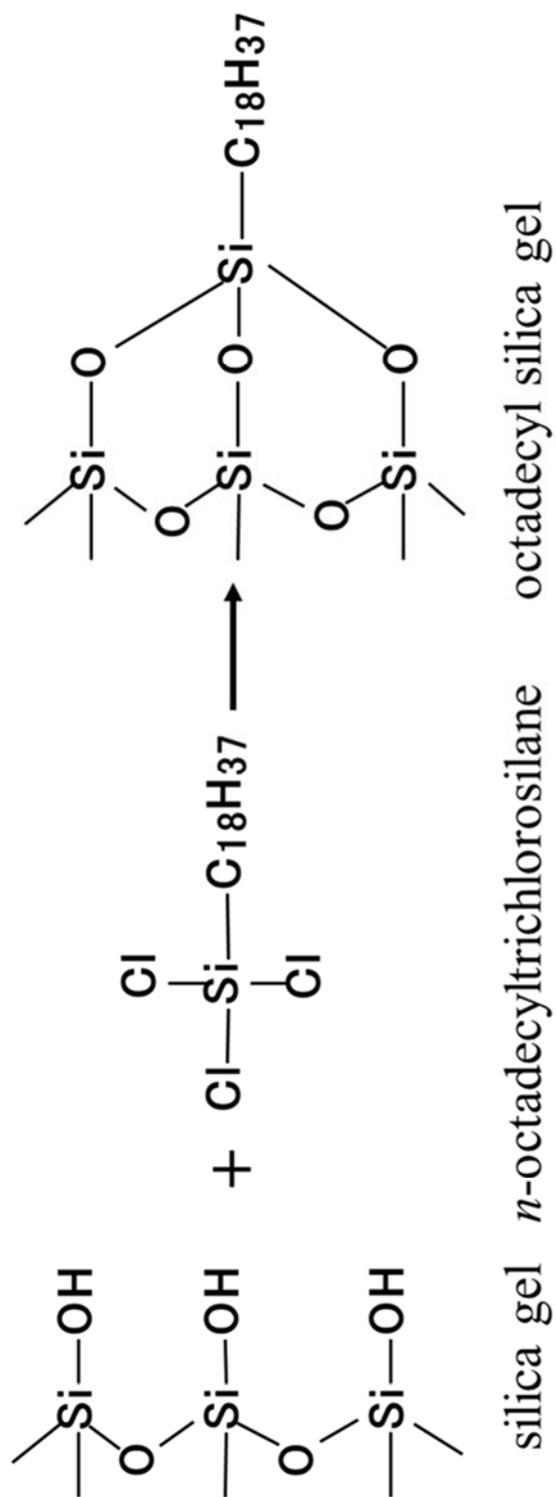


図8 オクタデシル基による表面修飾

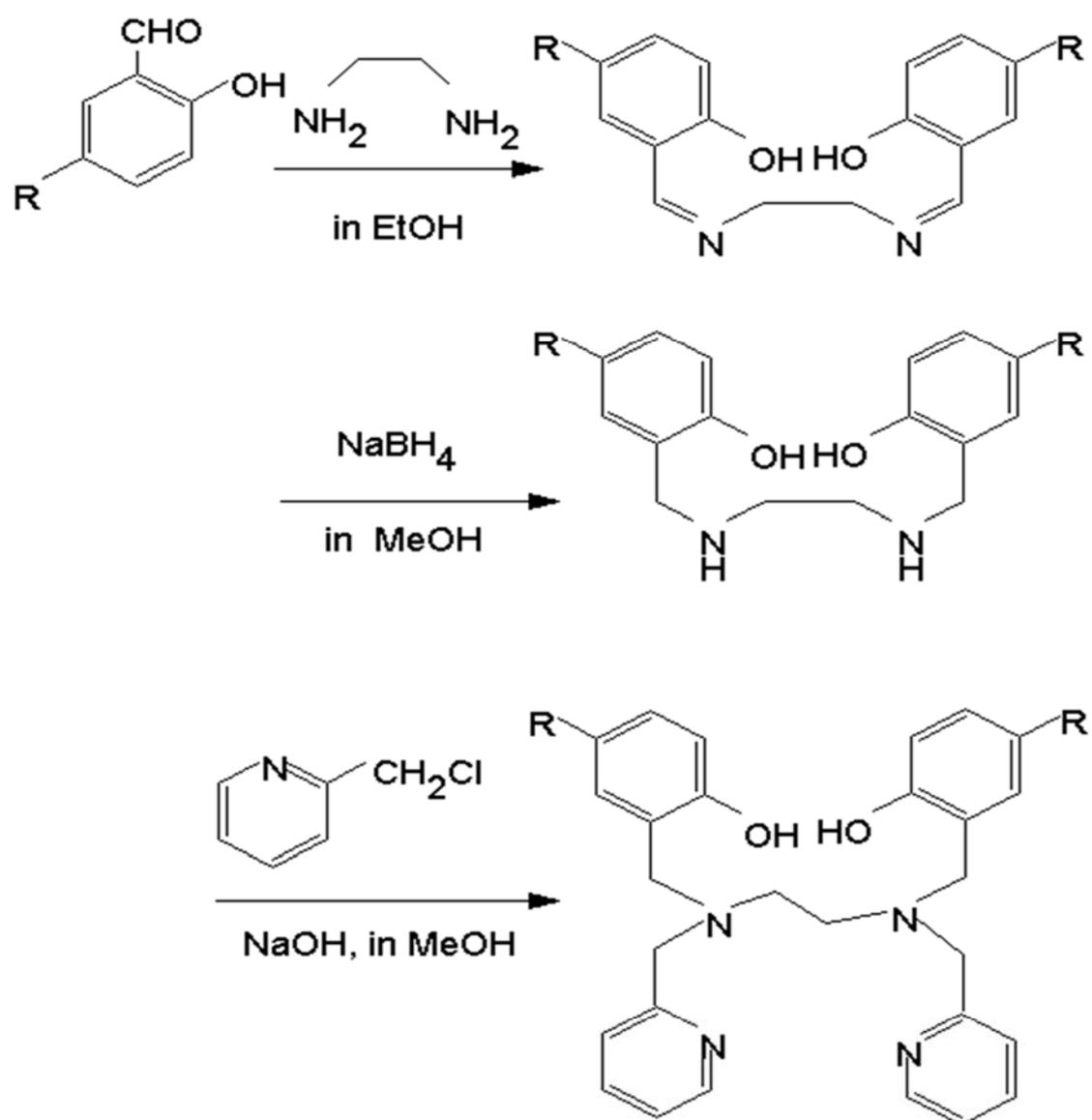


図9 配位子の合成スキーム

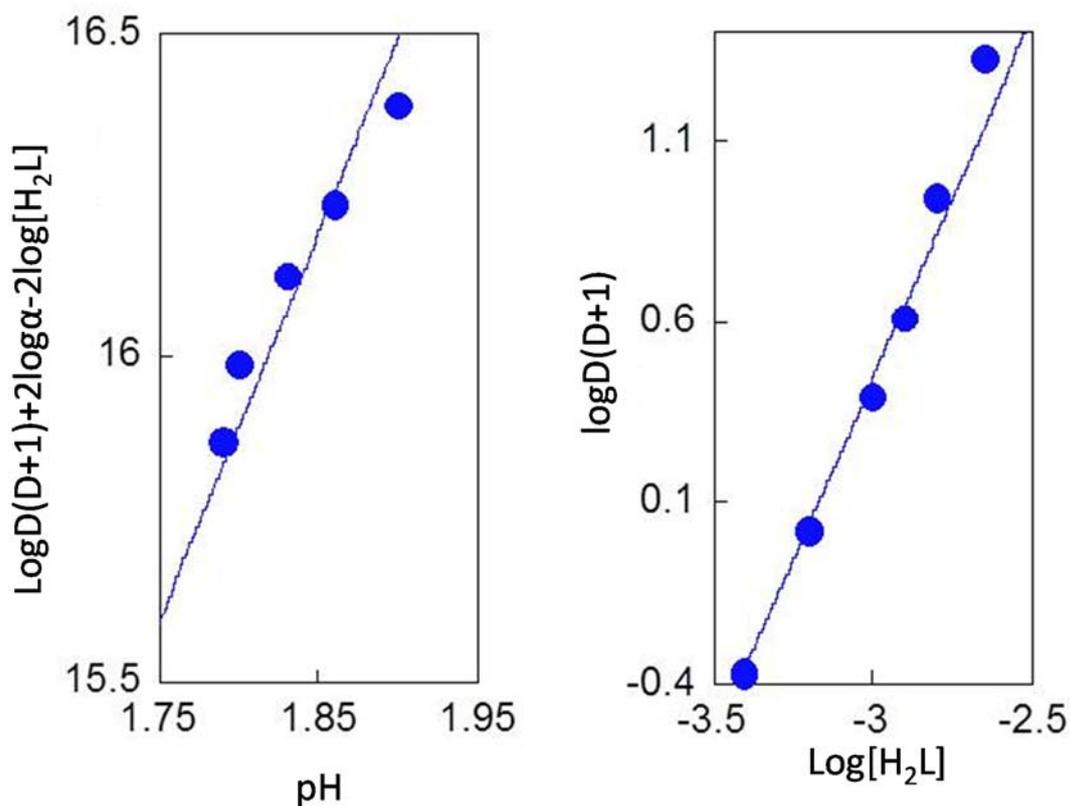


図10 Gaを H_2bbpen で抽出した際の分配比の対数とpHの関係

有機相 (15cm^3)

$\text{H}_2\text{Clbbpen}$: 0.001mol dm^{-3} (1,2-ジクロロエタン)

水相 (15cm^3)

Ga^{3+} : $1.0 \times 10^{-4}\text{mol dm}^{-3}$; NaClO_4 : 0.1mol dm^{-3} ;

モノクロロ酢酸 : 0.005mol dm^{-3}

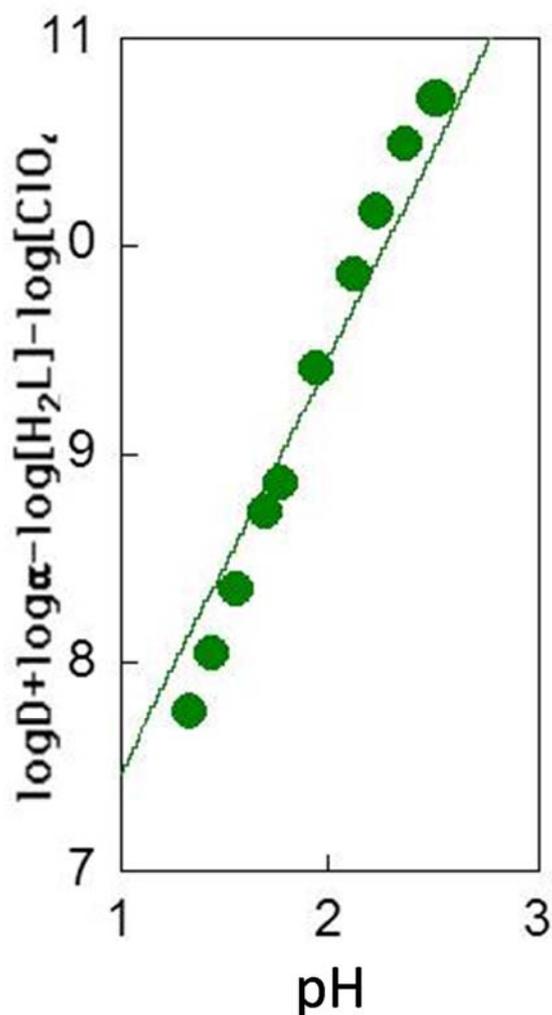


図11 InをH₂bbpenで抽出した際の分配比の対数とpHの関係

有機相(15cm³)

H₂Clbbpen : 0.001mol⁻³(1.2-ジクロロエタン)

水相(15cm³)

In³⁺: 1.0 × 10⁻⁴ mol⁻³; NaClO₄: 0.1 mol⁻³ ;

モノクロ酢酸: 0.005 mol⁻³

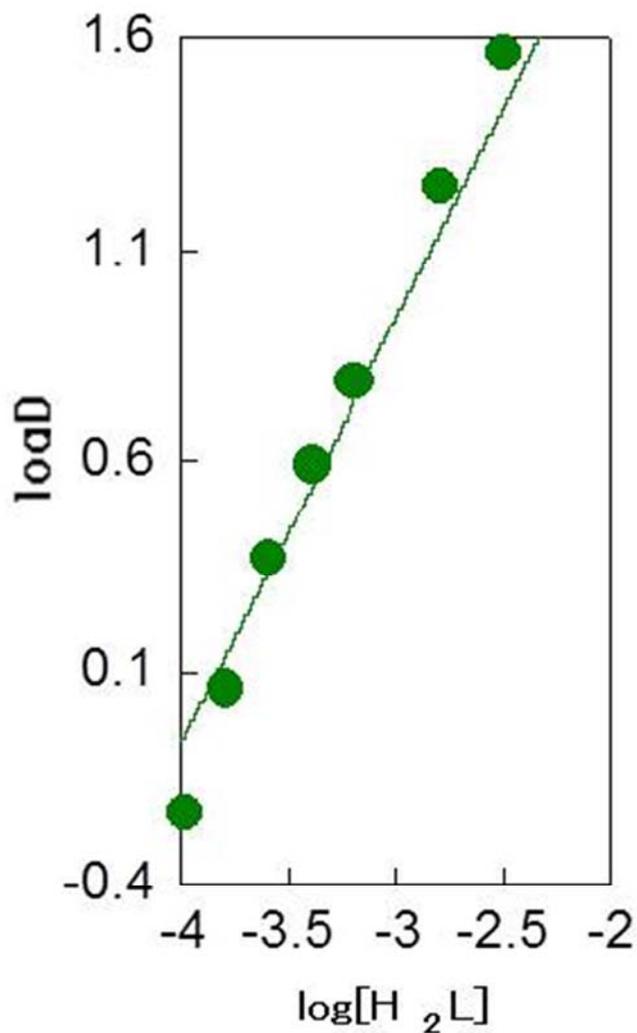


図12 InをH₂bbpenで抽出した際の分配比の対数と試薬濃度の対数の関係

有機相(15cm³)

H₂Clbbpen : 0.001mol dm⁻³(1,2-ジクロロエタン)

水相(15cm³)

In³⁺ : 1.0 × 10⁻⁴ mol dm⁻³; NaClO₄ : 0.1 mol dm⁻³ ;

モノクロ酢酸 : 0.005 mol dm⁻³

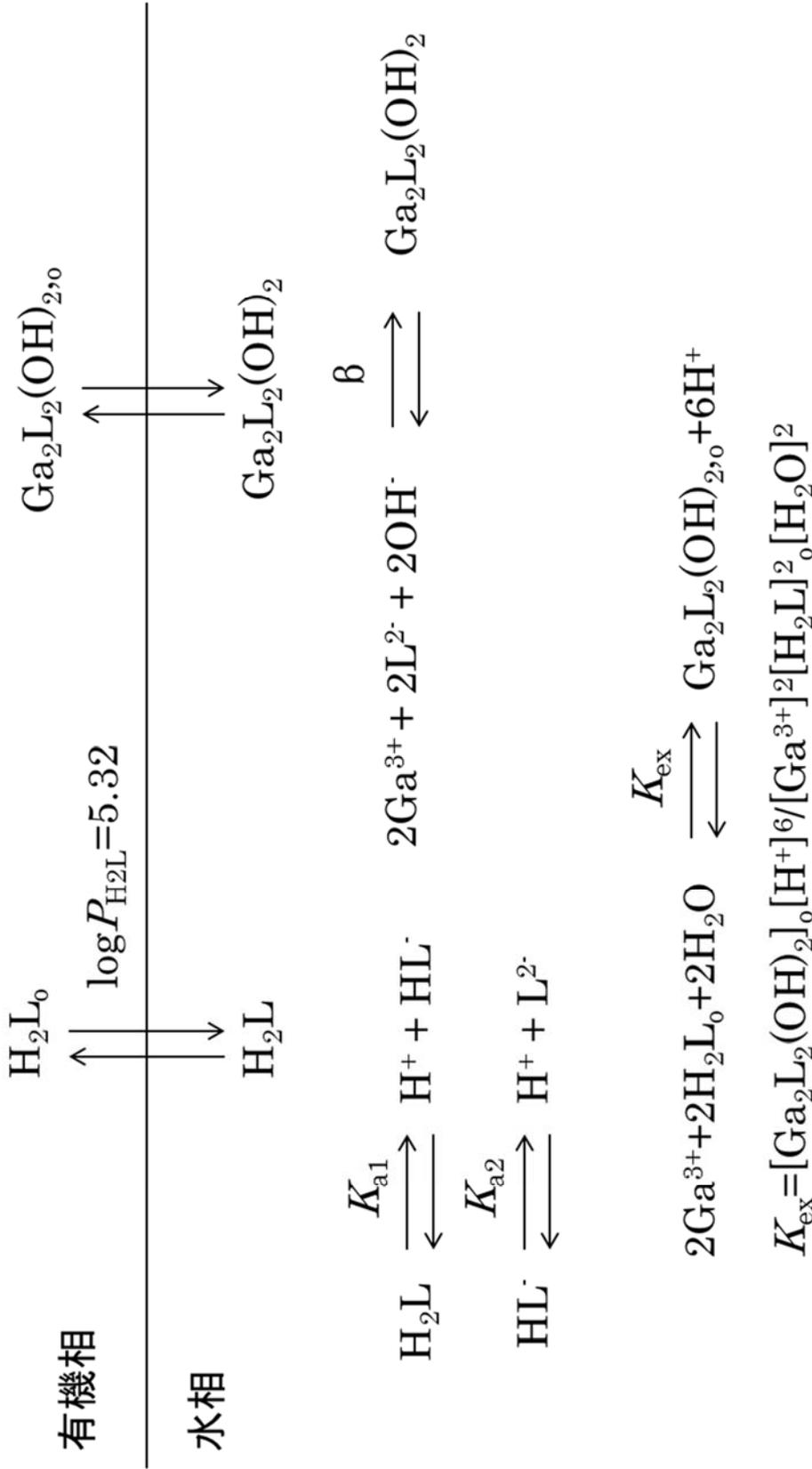


図13 Ga³⁺の抽出機構

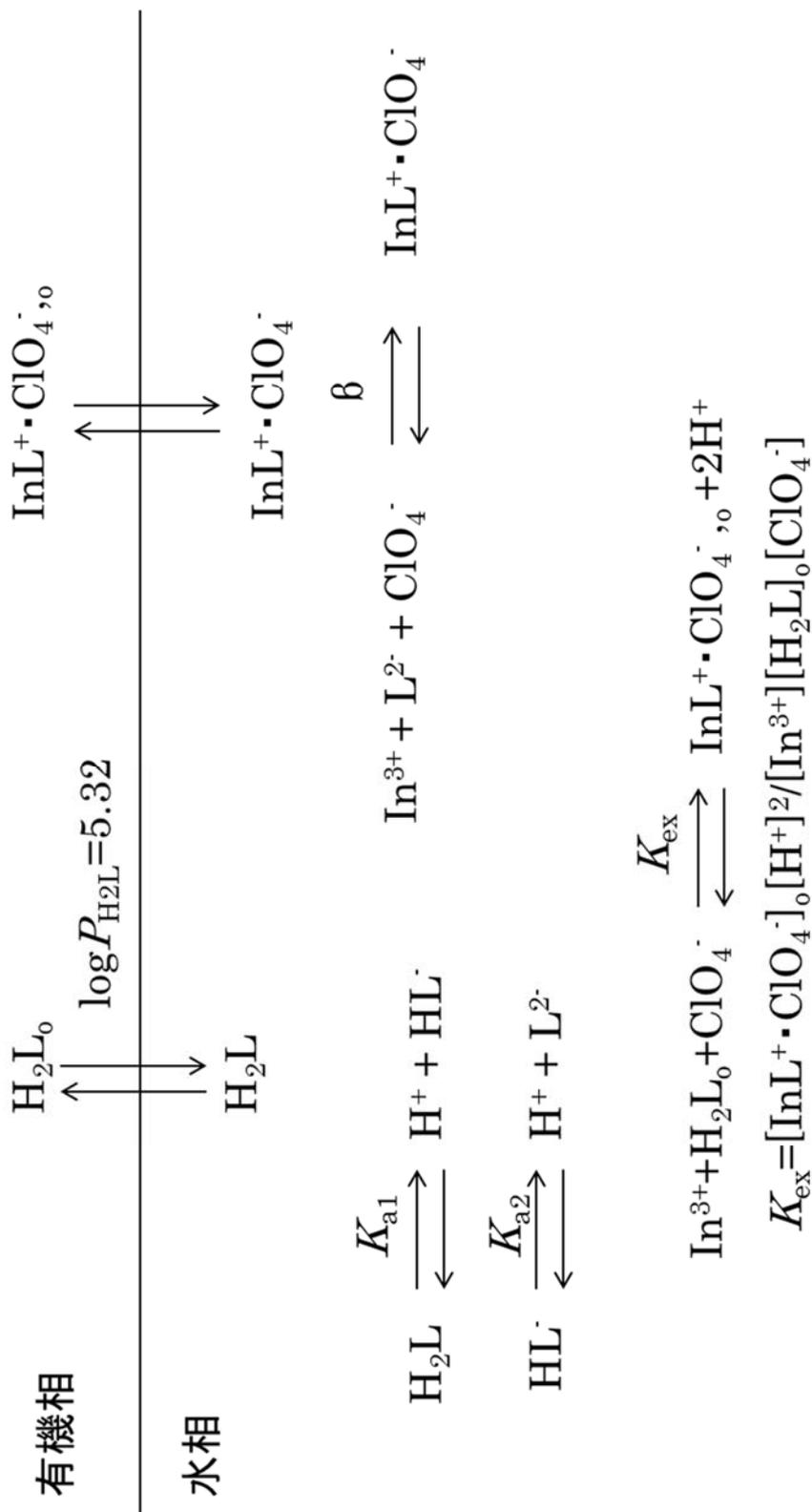


図14 In^{3+} の抽出機構

2. 研究目的

申請者は溶媒抽出用の各種抽出試薬を合成してその金属イオンに対する抽出能力や分離能力を詳細に研究してきた。この技術を用いてシリカゲル上に抽出試薬を担持した新規分離材の合成を行ってきた。申請者の研究内容は、タッチパネルなどのインジウム含有量の小さい、低品位の廃棄物中から、低濃度の In を不純物としてスズや亜鉛含有の酸溶液から分離回収する技術の開発である。加えて、化学的に分離が困難な同族元素で半導体に用いられる Ga の分離に関する検討も行う。申請者の開発したイオン交換分離材は、図 5 に示すように金属イオンの相互分離能が高い溶媒抽出法で用いられた負 2 価 6 座配位の新規抽出剤を、アルキル鎖で表面修飾したシリカゲル上に吸着担持させた新規分離材を用いる相互分離法である。

本申請ではスマートフォンや ATM に用いられているタッチパネルに用いられている透明電極であるインジウムスズ酸化物(ITO)の中からインジウムを分離し、これを電解して金属を取り出すことである。金属イオンの分離においては新規分離材をカラムに充填するカラム法を用い、そこから金属イオンを溶離する際に用いる酸溶液とアルカリ溶液の再利用も行う。さらに、現状以上の選択性を持つ新規分離材の開発も合わせて検討する。

以上のように本申請の目的は、「新規分離材によるスズ、亜鉛、インジウム溶液からのインジウムの分離回収」、「より効率よい分離材の探索」、「インジウム金属の電解析出」および「環境負荷低減のための溶離液の再利用」の達成である。本目的を達成するためにそれぞれの小項目ごとに研究を行った。

具体的目標を以下に示す。

(1) モデル廃液中の妨害金属イオンの除去

新規分離材の 2 価遷移金属イオンの捕集挙動を明らかにすることが目的となる。使用済電子機器中の Ga と In 以外の妨害金属イオンとして 2 価遷移金属イオンおよびスズ、が考えられ、これらと合成した分離材の捕集挙動をバッチ法を用いて検討を行う。特に ITO 透明電極とそれに付随していると考えられる亜鉛および同族元素の Ga が存在している酸性溶液からカラム法を用いたインジウムとガリウムの相互分離を達成することを目的とする。その概略を図 15 に示す。ITO 中のスズは酸溶解後直ちに加水分解して沈殿生成をするため、酸溶解後にろ過することで除去することが可能である。

(2) 新規分離材の設計と分離効率の向上

吸着担持型の分離材から化学結合型の分離材へのバージョンアップ、現状の H₂Clbbpen を吸着担持させた新規固体分離材より高性能の分離材の開発を行い、分離効率の向上を目指した。特に、吸着材として H₂Clbbpen をシリカゲルに化学結合させた分離材の合成と評価、バナナ繊維を用いた捕集挙動の検討および、新規溶媒抽出用試薬の合成と評価を行い、分離能の向上を目的とした。

(3) 電解析出による金属の回収

酸性溶液中から Ga³⁺と In³⁺を電解により金属として採取することを目的とする。この目的達成のために、カラムから溶離した硝酸酸性溶液中の Ga または In を個別に電解する最適条件を探索するサイクリックボルタンメトリーによる酸化還元挙動を測定し、電解液の液性と電解電位を明らかにし、金属イオンを電解析出することを目的とした。その概略図を図 16 に示す。

(4) 回収塩酸を用いた金属イオンの溶離

捕集材を充てんしたカラムからインジウム及びガリウムを溶離させる酸性またはアルカリ性溶離液を再利用する系の構築を目的とする。その際、濃縮も併せて行う条件を明らかにする。その概略を図 17 に示す。

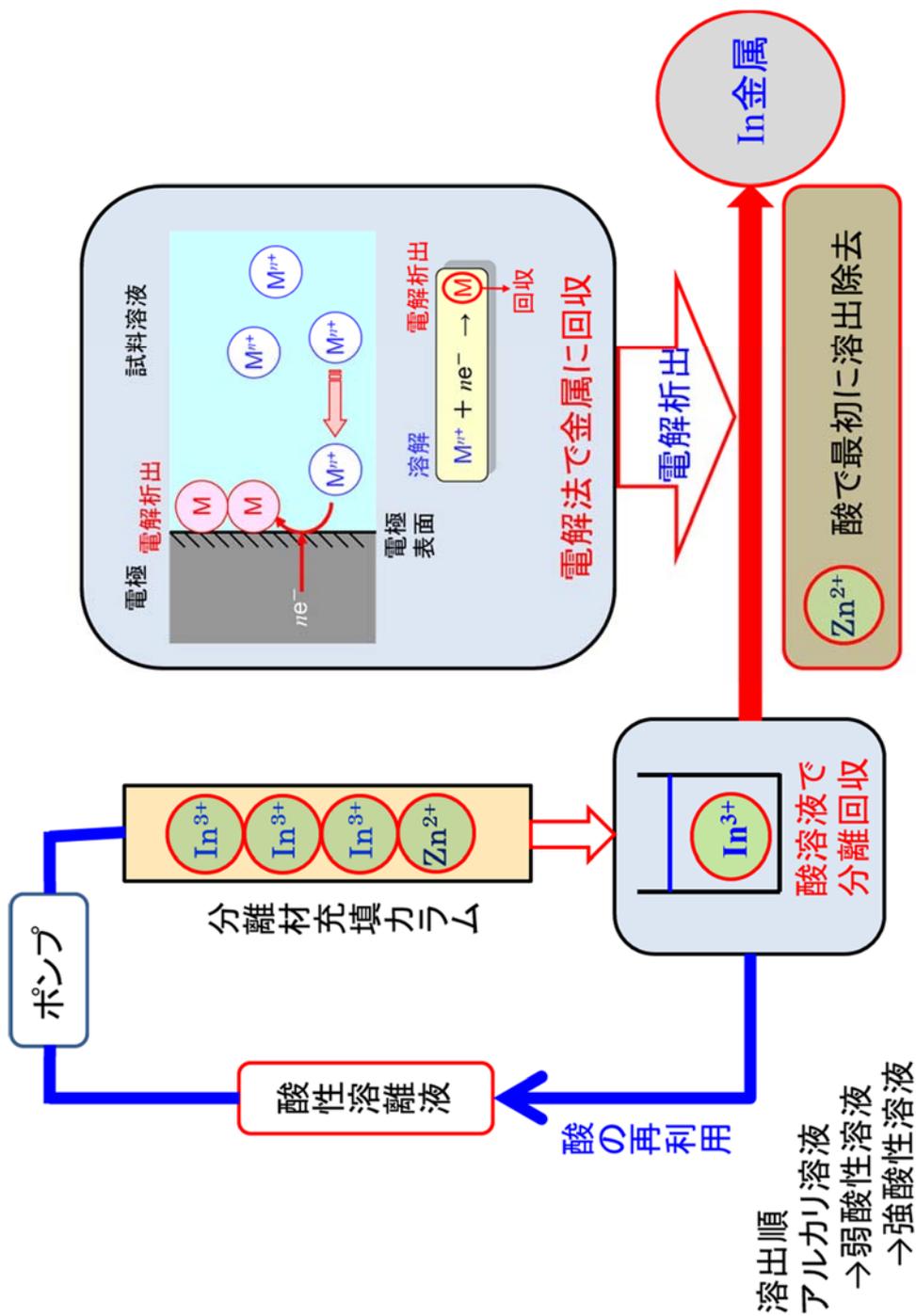


図16 溶離した金属イオンの電解の概要

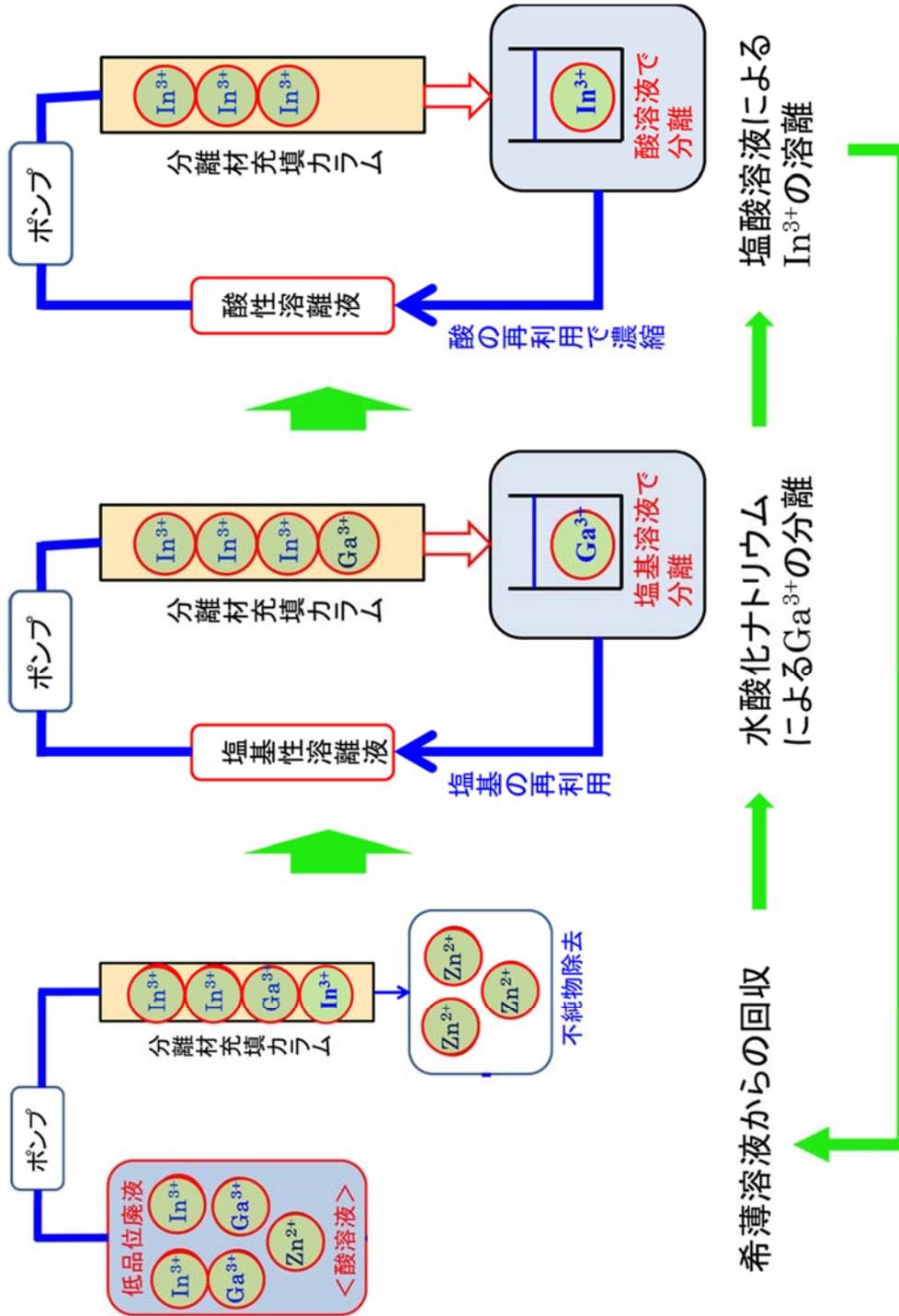


図17 In³⁺およびGa³⁺の溶出と溶離液の再利用概要図

3. 研究方法

(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て、以下のように常法で合成した。関東化学製の粒径 20~50 メッシュのシリカゲル 1kg を 3 dm³ の 0.1M 塩酸溶液に 24 時間浸漬した後、これを濾過して、イオン交換水で洗浄した。洗浄液の pH が 5.0 付近になるまで洗浄を繰り返した。その後 100℃ に加熱して大部分の水分を取り除いた後、同温度で 6 時間真空乾燥して、密封した。この 500g を 3 dm³ の三ツロフラスコに取り、1.0 dm³ の脱水したトルエンと 500g のオクタデシルトリクロロシランを加えて、オイルバス中で加熱し 3 時間還留した。その後メタノールを 200 cm³ 加えて 1 時間加熱攪拌して未反応のオクタデシルトリクロロシランをクエンチした。その後シリカゲルをろ過し、トルエンで洗浄、次にメタノールで洗浄した後、60℃ で真空乾燥した。図 9 に表面修飾反応の概要を示す。

2) H₂Clbbpen の合成

N,N-Bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-N,N-bis(2-methylpyridyl)-ethylenediamine (H₂Clbbpen) は以下に示す 3 段階の反応で合成した。

①N,N-Bis(5-cylorosalicylidene)ethylenediamine (H₂ClSalen) の合成

エタノール 400 cm³ 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。この反応は発熱反応であり、エチレンジアミンの添加は充分時間をかけて行う必要がある。その後 6 時間加熱攪拌した後、生成した沈殿をろ過して室温で乾燥させ、目的化合物を得た。

②N,N-Bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)ethylenediamine (H₂Clbben) の合成

メタノール 400 cm³ に H₂ClSalen 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 H₂ClSalen を還元して白色の H₂Clbben を合成した。この沈殿物をろ過して室温で乾燥させ、目的化合物を得た。

③N,N-Bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-N,N-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine (H₂Clbbpen) の合成

メタノール 400 cm³ に H₂Clbben 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 25 cm³ (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 25 cm³ (0.152mol) をゆっくりと加えた。メタノールの蒸発によって液量が 200 cm³ 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 300 cm³ 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。図 10 に配位子の合成スキームを示す。分子量：523、収量：9g、収率：26%である。

3) 機能性シリカゲル分離材の合成

合成した H₂Clbbpen の 0.02mol を 1.0dm³ のトルエンに溶解させ、ここに 100g の疎水性シリカゲルを加えた。これを 4℃ で 24 時間固液接触させ、抽出試薬が吸着担持した分離材を合成した。これをメタノールと水で洗浄し真空乾燥した。

(2) Ga³⁺ と In³⁺ の吸着挙動の解明

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。遠心沈澱管に分離材を 0.2g 入れ、そこに Ga³⁺ と In³⁺ イオンを 1.0×10⁻⁴ moldm⁻³、対陰イオンとして NaClO₄、NaNO₃、NaCl または Na₂SO₄ を 0.10 moldm⁻³、緩衝剤として CH₂ClCOOH を 2.0×10⁻² moldm⁻³ 含む水相 20cm³ を加えた。これを、1

日から 12 日間振とうした。その後、分離材をろ過し、水相の pH を測定し、ICP-OES を用いて金属イオン濃度を測定した。

(3) 共存イオンの影響確認

遠心沈澱管に分離材を 0.2g 入れ、そこに Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、または Co^{2+} イオンを $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、対陰イオンとして NaClO_4 、 NaNO_3 、 NaCl または Na_2SO_4 を 0.10 mol dm^{-3} 、緩衝剤として CH_2ClCOOH を $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 含む水相 20 cm^3 を加えた。これを、1 日から 12 日間振とうした。分離材をろ過し、水相の pH を測定した後、金属イオン濃度を ICP-OES で測定した。

(4) 分取クロマトグラフによる模擬酸性水溶液中の Ga^{3+} および In^{3+} の相互分離

長さ 20cm、内径 1.0cm のカラムに分離材を 8.0g を充填し、 Ga^{3+} 、 In^{3+} および Zn^{2+} を $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 Na_2SO_4 を 0.10 mol dm^{-3} 、 CH_2ClCOOH を $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 含む金属溶液の pH を 3.0 に調整して、流速を $0.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ で 200 cm^3 流し、金属イオンをカラムに捕集した。純水で洗浄後、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ 水酸化ナトリウム、ついで $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 硝酸を流しフラクションコレクターで金属イオンを採集し、 Ga^{3+} 、 In^{3+} および Zn^{2+} の濃度を ICP-AES を用いて測定した。

(5) サイクリックボルタンメトリーによる酸化還元挙動の確認

金属イオン濃度を 0.01 mol dm^{-3} から 0.1 mol dm^{-3} 、支持電解質とした硝酸、硫酸、塩酸および過塩素酸濃度を 1.0 mol dm^{-3} または 0.1 mol dm^{-3} の溶液を調整し、銀-塩化銀電極を参照電極として、対極を白金、作用電極を金電極またはグラッシーカーボン電極を用いて 25°C で測定した。

(6) インジウムの電解析出

酸性溶液中からの In^{3+} の電解析出は、作用極としてグラッシーカーボン電極または多孔性白金電極を用いて行った。析出した金属の物質量は、電極を濃硝酸に浸し加熱させて溶解し、その後 ICP-OES を用いて測定した。

(7) 新規分離材の探索

1) ビス β -ジケトン分離剤の合成と評価

耐圧密閉容器に 2 当量のアセトフェノンと 1 当量のセバシン酸ジエチルを脱水したテトラヒドロフランに取り、水素化ナトリウムを加え、 368 K で 20 時間加熱した。生成物をクロロホルムに抽出し、エバポレートして、白色固体を得た。これをテトラヒドロフランで再結晶して目的物質 (1,14-diphenyltetradecane-1,3,12,14-tetraone (H_2DPTDT 、 H_2L)) を得た。

この配位子を用いて Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} および Zn^{2+} の溶媒抽出実験を行い、分離剤の金属イオン選択性を明らかにした。金属イオンを $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、過塩素酸ナトリウムを 0.1 mol dm^{-3} 、緩衝剤を 0.01 mol dm^{-3} を含む水溶液 10 cm^3 と 0.01 mol dm^{-3} の H_2L を含むジクロロエタン溶液の 10 cm^3 を遠心沈澱管にとり、24 時間振とうしたのち水相と有機相を分離してそれぞれに含まれる金属イオン濃度と水相の pH を測定した。

2) 化学結合型分離剤の合成

電子線グラフト重合によりスチレン系樹脂にエポキシ基を化学結合させた担体を合成した。そこに本申請で詳細に捕集能の検討を行っている $\text{H}_2\text{Clbbpen}$ の置換基の塩素原子の代わりにアミノ基を導入して、エポキシ基と化学結合させ、固体分離材を合成した。それとは別に、バナナの葉茎を石けんで洗浄してられるバナナ繊維を用いて Ga^{3+} と In^{3+} の捕集挙動の検討を行った。

これら 2 種類の新規分離材を用いて Ga^{3+} 、 In^{3+} の捕集実験を行い、分離材の金属イオン選択性を明らかにした。金属イオンを $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、過塩素酸ナトリウムを 0.1 mol dm^{-3} 、緩衝剤を 0.01 mol dm^{-3} を含

む水溶液 20cm³ と 0.2g の分離材を含む溶液を遠心沈殿管にとり、24 時間振とうした後、水相に含まれる金属イオン濃度と pH を測定した。

(8) 使用機器および試薬類

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。金属イオン濃度はアジレントテクノロジー製 Agilent5100DVD 誘導結合アルゴンプラズマ発光分光光度計(ICP- OES)を用いて測定した。電気化学測定は BAS 製 ALS650E を用いて測定した。

4. 結果及び考察

(1) 分離材の合成

図 10 に示すような負 2 価 6 座配位子を、シリカゲル表面にオクタデシル基を化学結合した疎水性シリカゲルに吸着担持させた。化学結合させたオクタデシル基の物質量は、熱重量分析法で測定したところ、 $1.25 \times 10^{-3} \text{molg}^{-1}$ であった。合成の際、結合量の再現性は良いことを確認している。しかしながら、シリカゲル表面へ結合する際に、モノマータイプとポリマータイプに分かれることがわかっており、本研究ではその比率に関する考察はしておらず、今後の検討が必要と考えられる。

(2) Ga^{3+} と In^{3+} の吸着挙動の解明および共存イオンの影響確認

図 18 から図 66 に Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} および Zn^{2+} 溶液からの捕集量と pH の関係を示す。1 日から 12 日まで振とうした際の捕集量と溶液の pH の関係の変化を示す。図 18 から図 31 は硫酸イオンを対陰イオンとして用いたときの Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} および Zn^{2+} の捕集率と pH の関係と分配比の対数値と pH の関係を、振とう時間を変えて測定した結果である。図 32 から図 49 は硝酸イオンを対陰イオンとして用いたときの Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} および Zn^{2+} の捕集率と pH の関係と分配比の対数値と pH の関係を、振とう時間を変えて測定した結果である。図 50 から図 66 は塩化物イオンを対陰イオンとして用いたときの Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} および Zn^{2+} の捕集率と pH の関係と分配比の対数値と pH の関係を、振とう時間を変えて測定した結果である。

図中の捕集率は次の式で算出した。

$$\text{捕集率(E/\%)} = \left\{ (\text{水相の金属イオン初濃度}) - (\text{振とう後の金属イオン濃度}) \right\} / (\text{水相中の金属イオン初濃度})$$

また、溶媒抽出実験において抽出機構および抽出閉校式を得るために行われる平衡解析の際に用いられる分配比(D)の対数値と pH の関係も併せて示す。図中の分配比は次の式で算出した。

$$\text{分配比(D)} = (\text{振とう後の金属イオン濃度}) / (\text{水相中の金属イオン初濃度})$$

捕集率の時間変化の図から Ga^{3+} 以外の金属イオンが平衡に達するために振とう時間は 4 から 8 日必要であると考えられる。しかしながら、ガリウムイオンの捕集に必要な時間は長いことがわかった。これは金属イオンが捕集されるためには錯生成をする必要があり、その際の錯生成が Eigen 機構で進行し、錯生成速度が金属イオンからの水の脱離速度に依存しているためと考えられる。この中で特に Ga^{3+} の水の脱離速度が他の金属イオンと比較して非常に遅いため、捕集平衡に達する時間が非常に長いと考えられる。この結果から、この捕集剤をカラムに充填して金属イオンを捕集する際、流速を小さくする必要があると考えられる。

12 日間振盪した際の金属イオンの捕集率を対陰イオン毎に記載したものを図 67 に示す。対陰イオンの種類にかかわらず、 Cu^{2+} は酸性側から捕集率が大きい事がわかり、 Cu^{2+} との分離は困難であると考えられる。しかしながら、ターゲットとする In^{3+} が含まれている電子機器廃棄物は Cu を含まないタッチパネルであるため、 In^{3+} の分離回収に影響はないと考えられる。同様に Co^{2+} と Ni^{2+} の捕集も In^{3+} や Ga^{3+} と近く、分離は困難である。しかし、これらの金属イオンも Cu と同様にターゲット中に含まれていないことから分離

回収に影響はないと考えられる。

一方、亜鉛は現状の透明電極の In の代替元素として研究されており、一部実用化に近い段階まで進んでいる。このため、 Zn^{2+} は、今後ターゲットに不純物として含まれる可能性のある元素であるため、分離できる溶離条件の設定が必要である。図 67 から、亜鉛との選択性の良い対陰イオンは塩化物イオンと硫酸イオンであることがわかる。塩化物イオンを含む塩酸は、塩化水素ガスの発生するなどの不都合が生じるため、対陰イオンとして硫酸イオンを選択し、分取クロマトグラフ法による分離回収を行うこととした。

(3) 分取クロマトグラフによる模擬酸性水溶液中の Ga^{3+} および In^{3+} の相互分離

新規分離材を内径 1.0cm、長さ 20cm のカラムに 8.0g 充填した。 Ga^{3+} 、 In^{3+} および Zn^{3+} をそれぞれ $5.0 \times 10^{-5} \text{mol dm}^{-3}$ 、緩衝剤 $CH_2ClCOOH$ を $1.0 \times 10^{-2} \text{mol dm}^{-3}$ 、イオン強度調整剤として $NaSO_4$ を $1.0 \times 10^{-1} \text{mol dm}^{-3}$ を含む水溶液を $pH=3.0$ に調整し流速 $0.5 \text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ で 200cm^3 流した。その後純水で洗浄し、 $1.0 \times 10^{-1} \text{mol dm}^{-3}$ 水酸化ナトリウム、ついで $2.0 \times 10^{-2} \text{mol dm}^{-3}$ 硝酸を流しフラクションコレクターで溶出した。その概要図を前出ではあるが図 17 に示す。また、酸を用いた溶出の結果を図 68 に示す。

Ga^{3+} は酸溶液から電解析出することができないことが、サイクリックボルタモグラムからわかったため、水酸化ナトリウム水溶液による溶出を選択した。 Ga は両性元素であることから水酸化ナトリウムによって Ga のみ溶出されることがわかった。一方、 In は酸性溶液で電解することが可能であるため、硝酸溶液で溶出した。 Zn^{2+} は水酸化ナトリウム溶液と硝酸溶液による溶出ではカラムから溶出することはなく、カラムに捕集されることなく Ga^{3+} と In^{3+} の捕集段階で分離されていたと考えられる。

(4) サイクリックボルタンメトリーによる酸化還元挙動の確認

各種の酸または水酸化ナトリウム溶液に溶解した Ga^{3+} または In^{3+} の酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリーにより検討した結果を図 69～80 に示す。ここでは、水溶液の液性、すなわち酸性溶液か塩基性溶液かの検討、使用する作用極の選択に関する検討を行った。

金電極を用いてインジウムを電解する際、酸の濃度（支持電解濃度）が 0.1mol dm^{-3} の場合、この条件下では HNO_3 と $HClO_4$ は類似のサイクリックボルタモグラム(CV)が得られた。また、酸化還元電流値は HNO_3 のほうがわずかに高い値であった。一方、支持電解質濃度を 1.0mol dm^{-3} にしたところ、支持電解質として H_2SO_4 を用いた場合、酸化還元波の測定ができなかった。さらに、金電極の条件下では支持電解質としての酸濃度が 1.0mol dm^{-3} より 0.1mol dm^{-3} のほうが酸化還元波の電流値が大きいため、測定に適していることが分かった。

グラッシーカーボン(GC)電極を用いてインジウムを電解する際、酸の濃度（支持電解濃度）が 0.1mol dm^{-3} の場合、GC 電極を用いた場合でも HCl 及び H_2SO_4 のほうが酸化還元波電流値が大きかった。一方、支持電解質濃度を 1.0mol dm^{-3} にしたところ、還元波の電流値が 0.1mol dm^{-3} の約 3 倍に増加したが、それに比例する酸化波の電流値が極めて小さいので、GC 電極の場合も支持電解質濃度が低い場合の方がのほうが測定に適していると考えられる。

Ga^{3+} の電解条件を明らかにするために図 76 に示すように水酸化ナトリウム溶液を用いた酸化還元挙動を検討したところ、塩基性の水溶液を用いたとき、GC 電極、金電極両方とも酸化還元波を観察できたが、GC 電極の酸化還元波が安定せず、酸化と還元を繰り返すに従って電流が小さくなる傾向がみられた。図 77 に似られるように、支持電解質として HNO_3 を用いた場合では GC 電極でも金電極でも酸化還元波を得られなかった。従って、 Ga^{3+} の電解では塩基性溶液の使用が望ましいと考えられ、図 78 から図 80 に水酸化

ナトリウム溶液から金電極を用いて酸化還元挙動を検討したところ、酸化波と還元波が見られた。

(5) インジウムの電解析出

カラムから溶離した In^{3+} を電解析出するための酸化還元条件を基にして、図 81 に種々の検討を行った結果得られた電解析出の条件と析出結果を示す。高濃度試料として $1.0 \times 10^{-2} \text{mol dm}^{-3}$ の硝酸酸性溶液を -0.8V で 5 時間グラッシーカーボン電極を用いて電解、低濃度試料として $1.0 \times 10^{-4} \text{mol dm}^{-3}$ の硝酸酸性溶液を -0.8V で 20 時間グラッシーカーボン電極を用いて電解した。その結果、溶離液を想定した低濃度試料で電解析出は観測されなかった。そこで、作用極として多孔性カーボン電極を用いて -1.3V で 11 時間電解したところ、 $1.8 \times 10^{-8} \text{mol}$ のインジウムが析出した。ここで設定した溶離液中の金属イオン濃度は、次項目で示す溶離液を再利用した際に得られた金属イオンの濃度である。

(6) 溶離液の再利用

図 17 および 81 に示すように捕集、回収、再利用を行った。最初に In^{3+} 、 Ga^{3+} および Zn^{2+} を含む溶液をカラムに通し、 In^{3+} と Ga^{3+} を捕集して Zn^{2+} を除去する。次に、図 68 に示すように水酸化ナトリウム溶液を用いて Ga^{3+} を溶出させる。さらに硝酸溶液で In^{3+} を溶出させる。こうしてカラムに捕集された金属を全て溶出させた後、また In^{3+} 、 Ga^{3+} および Zn^{2+} を含む溶液をカラムに通し Ga^{3+} と In^{3+} を捕集し、これに先ほど用いた水酸化ナトリウム溶液と硝酸溶液を再度用いて Ga^{3+} と In^{3+} をそれぞれ溶出させる。これを繰り返して、溶離液の再利用をはかるとともに、金属イオンの濃縮を行うことが可能となった。

また、図 81 に示す条件で溶離液に再利用を 3 回行ったところ、溶離液中に含まれる金属イオンの物質量は、再利用の回数と共に増加することがわかった。

(7) 新規分離剤の探索

1) ビス β-ジケトン配位子の合成

図 83 に示すようなアルキル鎖の両端にベンゾイルアセトンを経化学結合させた新規な分離剤を合成した。この配位子を用いて金属イオンを抽出した結果を図 84 に示す。この配位子は $\text{H}_2\text{Clbbpen}$ と比較して Ga^{3+} と In^{3+} の分離能および、 In^{3+} と Zn^{2+} 、 Co^{2+} および Ni^{2+} の分離能が非常に良いことがわかった。この結果は溶媒抽出法によるものであるが、シリカゲル表面にオクタデシル基を経化学結合させ、そこに溶媒抽出用の配位子を吸着担持させた分離材では、溶媒抽出において得られた選択性が維持されることがわかっていることから、高機能分離材として期待できる結果が得られたと考えられる。この分離材に関する特許を申請した。

2) 化学結合型分離材の合成

電子線グラフト重合によって得られた化学結合型分離材の概要を図 84 に示す。ここではスチレン樹脂にエポキシ基をグラフト重合させ、そこに図 84 の下図のような分離材を結合させた。この配位子は、本申請で主に用いている吸着担持型で用いた分離剤である $\text{H}_2\text{Clbbpen}$ の誘導体を使用しているが、 Ga^{3+} と In^{3+} の捕集能と選択性が共に低く、 Ga^{3+} と In^{3+} の分離剤としてのポテンシャルは低いことがわかった。しかしながら、吸着担持型と同様の分離剤を用いているにもかかわらず、選択性と捕集能が低い理由は今のところ明らかでない。

一方、コストが安い分離剤の探索として、世界中で年間 10 億トンも廃棄され、その処分が検討されているバナナ繊維に着目して捕集能の検討を行った。バナナ繊維を水酸化ナトリウムで洗浄するアルカリ処

理を施した分離材を用いて、 Ga^{3+} と In^{3+} の捕集能の検討を行った。バナナ繊維をそのまま用いた場合とアルカリ処理を施した場合の捕集率と pH の関係を図 85 に示す。アルカリ処理を行ったバナナ繊維は Ga^{3+} と In^{3+} を酸性側から捕集し、その際の選択性も良好であることがわかった。アルカリ処理を行わないバナナ繊維を用いると、捕集される pH が Ga^{3+} と In^{3+} の加水分解領域となり、再現性が良くないことがわかった。バナナ繊維をカラム法に適用すると効率よい分離系の構築の可能性が示唆されたと考えられる。

(8) まとめ

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る。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 ($\text{H}_2\text{Clbbpen}$)およびその誘導体を Ga^{3+} と In^{3+} の分離に適用した。この分離剤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て新規機能性分離材を合成した。これを用いた Ga^{3+} と In^{3+} の相互分離を行い、その後電解により金属を得ることができた。

バッチ法を用いた捕集実験結果から、 Ga^{3+} 、 In^{3+} および Zn^{2+} の分離の可能性が示唆され、カラム法を用いて Ga^{3+} および In^{3+} の相互分離を達成した。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った。対陰イオンとして硫酸イオンを用いた場合は、カラム法によって Ga^{3+} と In^{3+} から Zn^{2+} を除去することが可能となり、その後、溶離液として水酸化ナトリウムを用いて Ga^{3+} を、硝酸を用いて In^{3+} をそれぞれ溶出することができた。さらに、それらの溶離液を再利用が可能であることを明らかにし、同時に溶離する金属イオンの濃縮も行うことができることも明らかにした。この条件であれば、 Ga^{3+} と 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、さらに電解によって金属を得ることができることがわかった。

本申請により、新規分離材の探索も行い、ビス-β-ジケトン分離剤を合成して特許の申請も行うことができた。加えて、世界的に処理が問題となっているバナナ繊維を用いた Ga^{3+} と In^{3+} の相互分離の可能性も明らかにした。

(8) 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 Ga^{3+} と 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。今後の課題と改善の方策を図 86 に示す。改善の必要な事項は、交換容量の増加、新規抽出試薬の探索であると考えている。交換容量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。新規抽出試薬は本申請でその評価を完成させることはできなかったが、今後はこれらに関する研究を推進していく予定である。

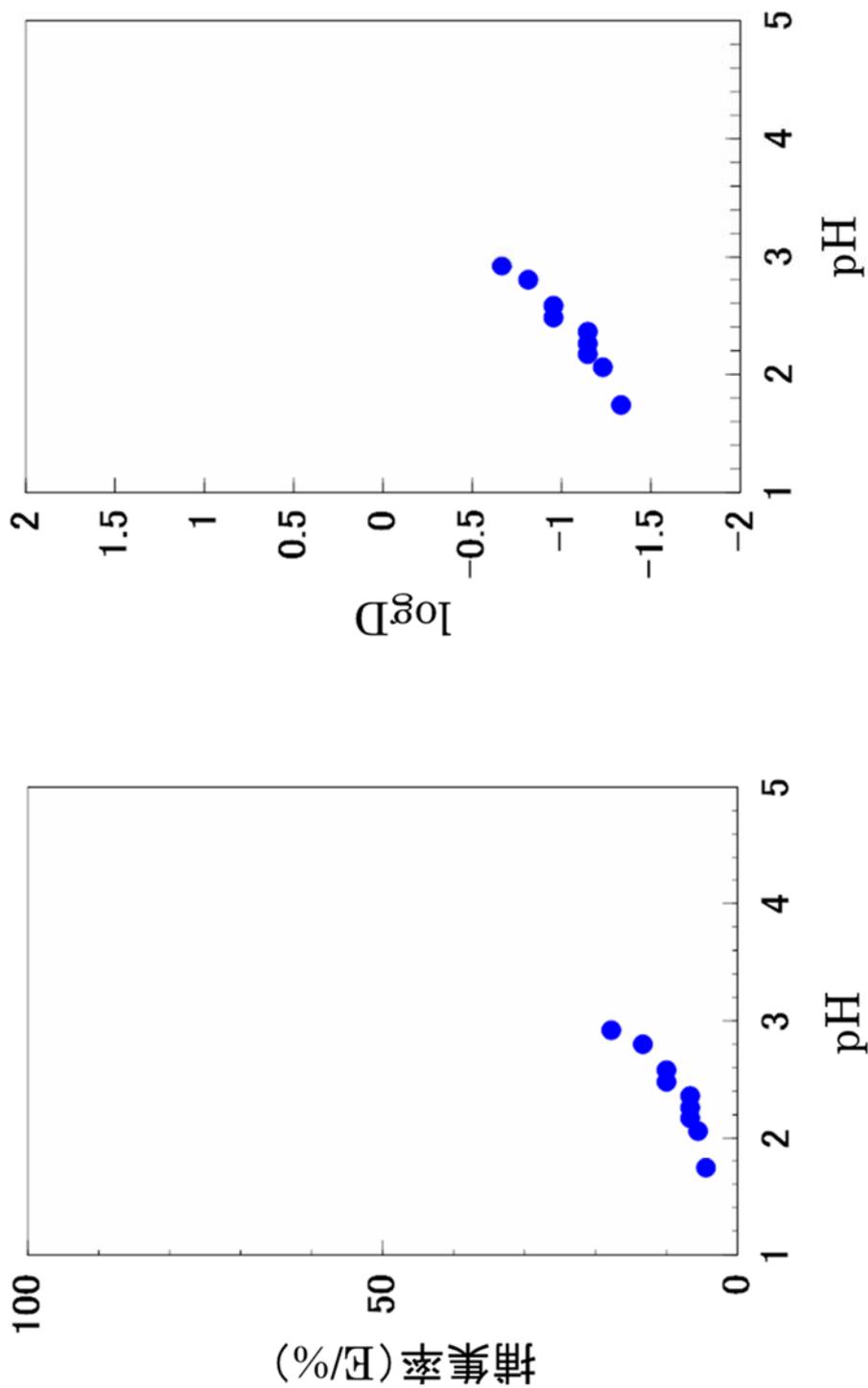


図18 硫酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Ga³⁺：1.0×10⁻⁴M, Na₂SO₄：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：1日

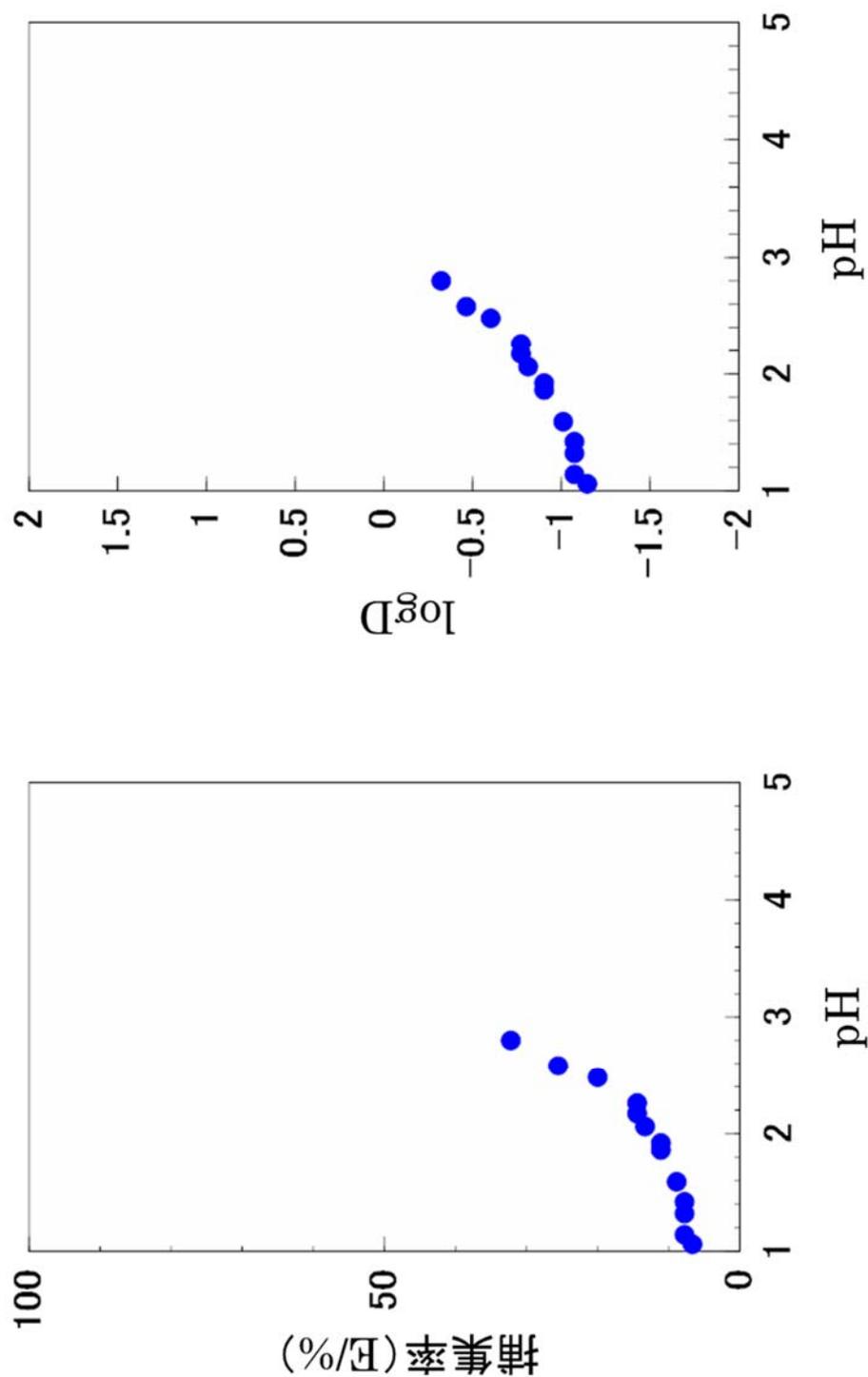


図19 硫酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Ga³⁺：1.0×10⁻⁴M, Na₂SO₄：0.1M
 緩衝剤：モノクロロ酢酸 0.02M, 振とう時間：4日

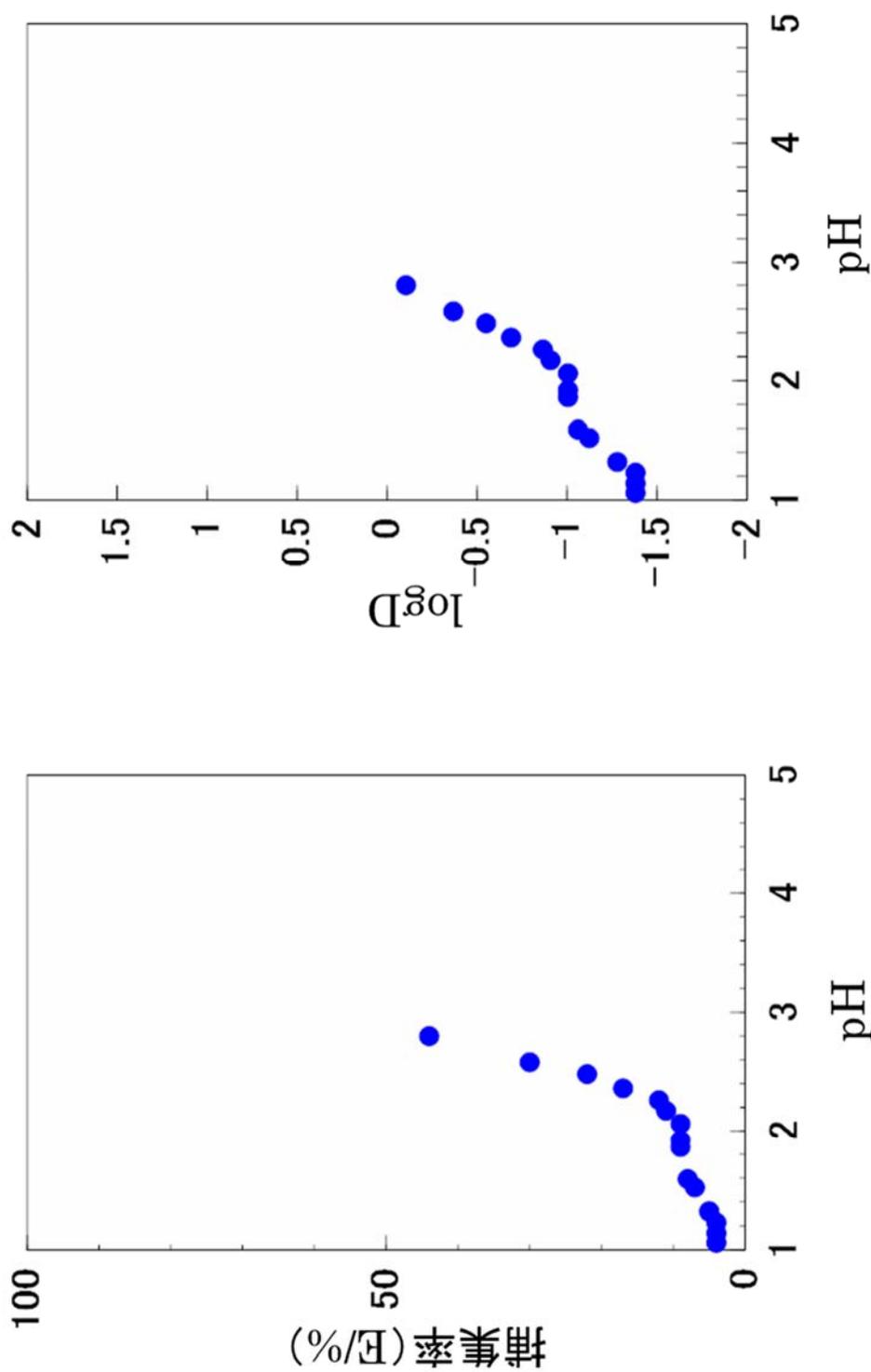


図20 硫酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Ga³⁺：1.0×10⁻⁴M, Na₂SO₄：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：8日

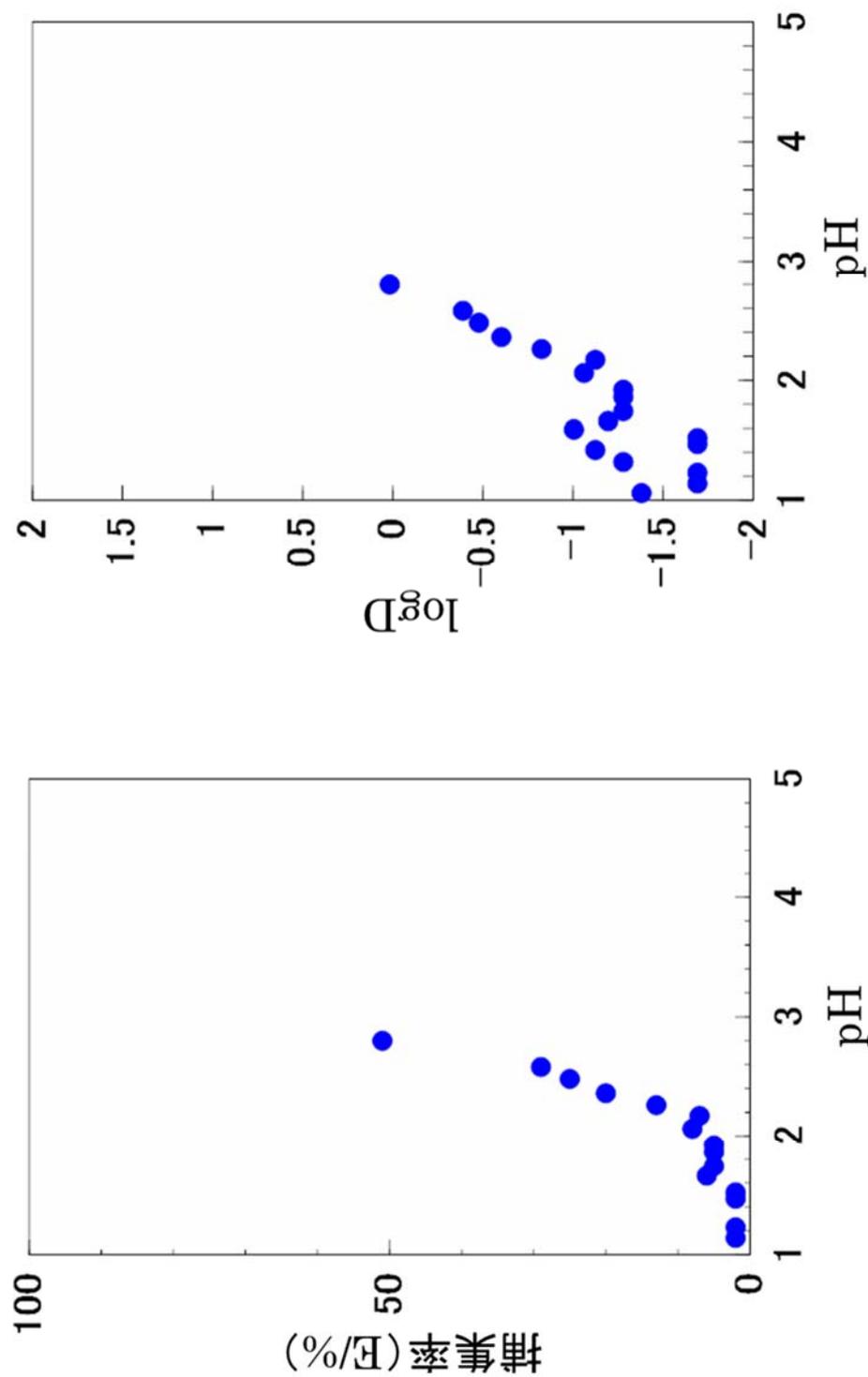


図21 硫酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³、水相；Ga³⁺：1.0×10⁻⁴M, Na₂SO₄：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：12日

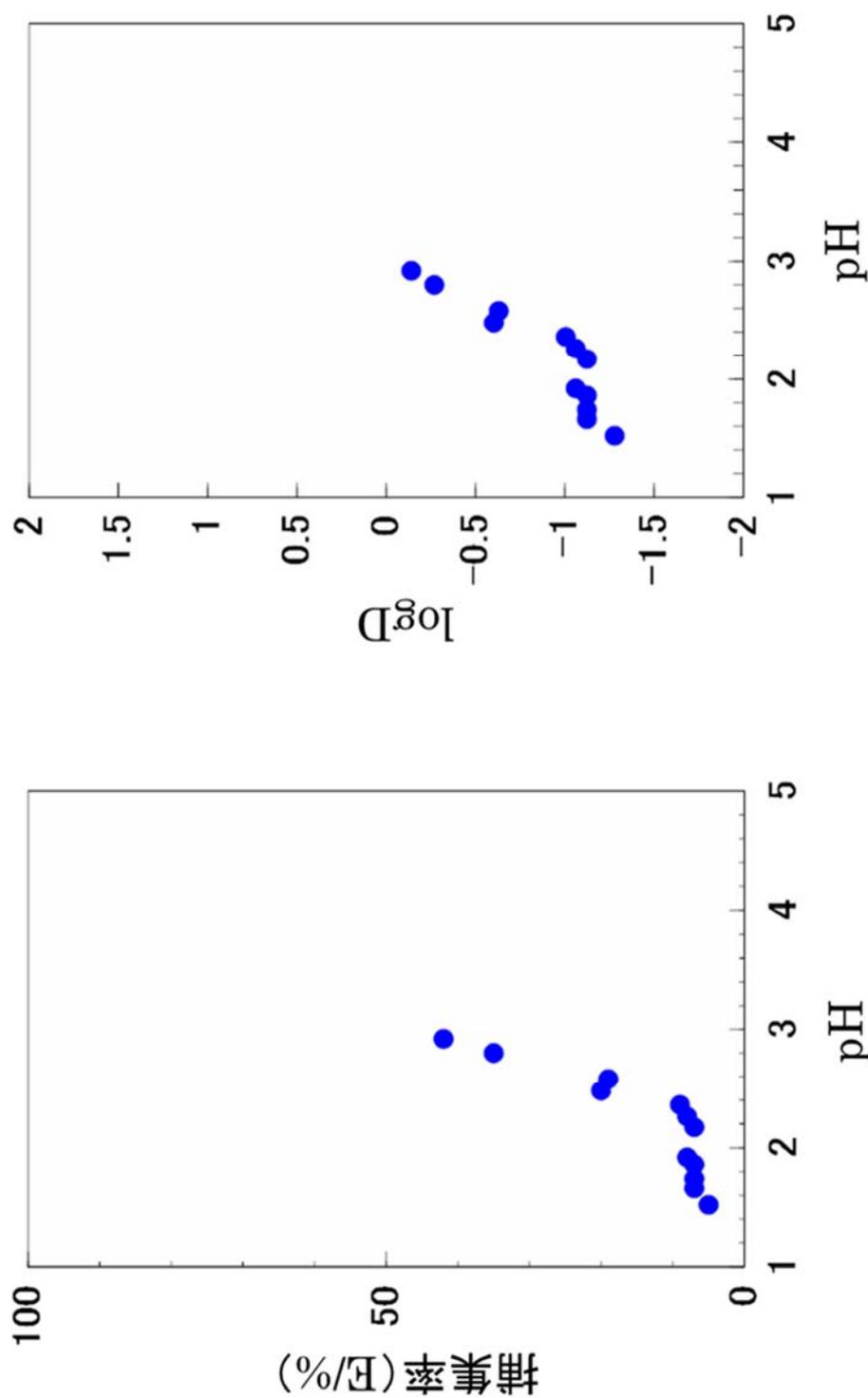


図22 硫酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；In³⁺：1.0×10⁻⁴M, Na₂SO₄：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：1日

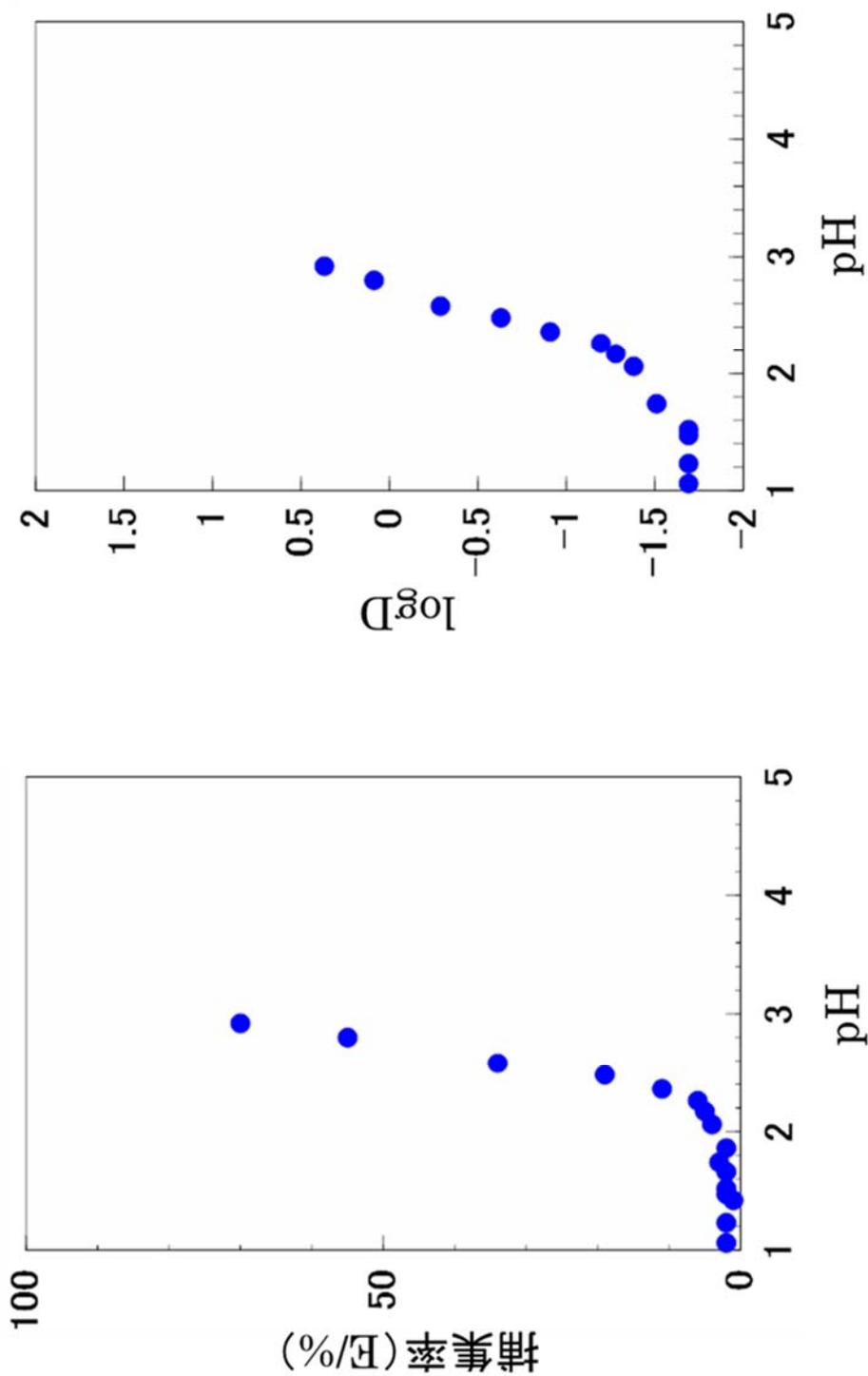


図23 硫酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；In³⁺：1.0×10⁻⁴M, Na₂SO₄：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：4日

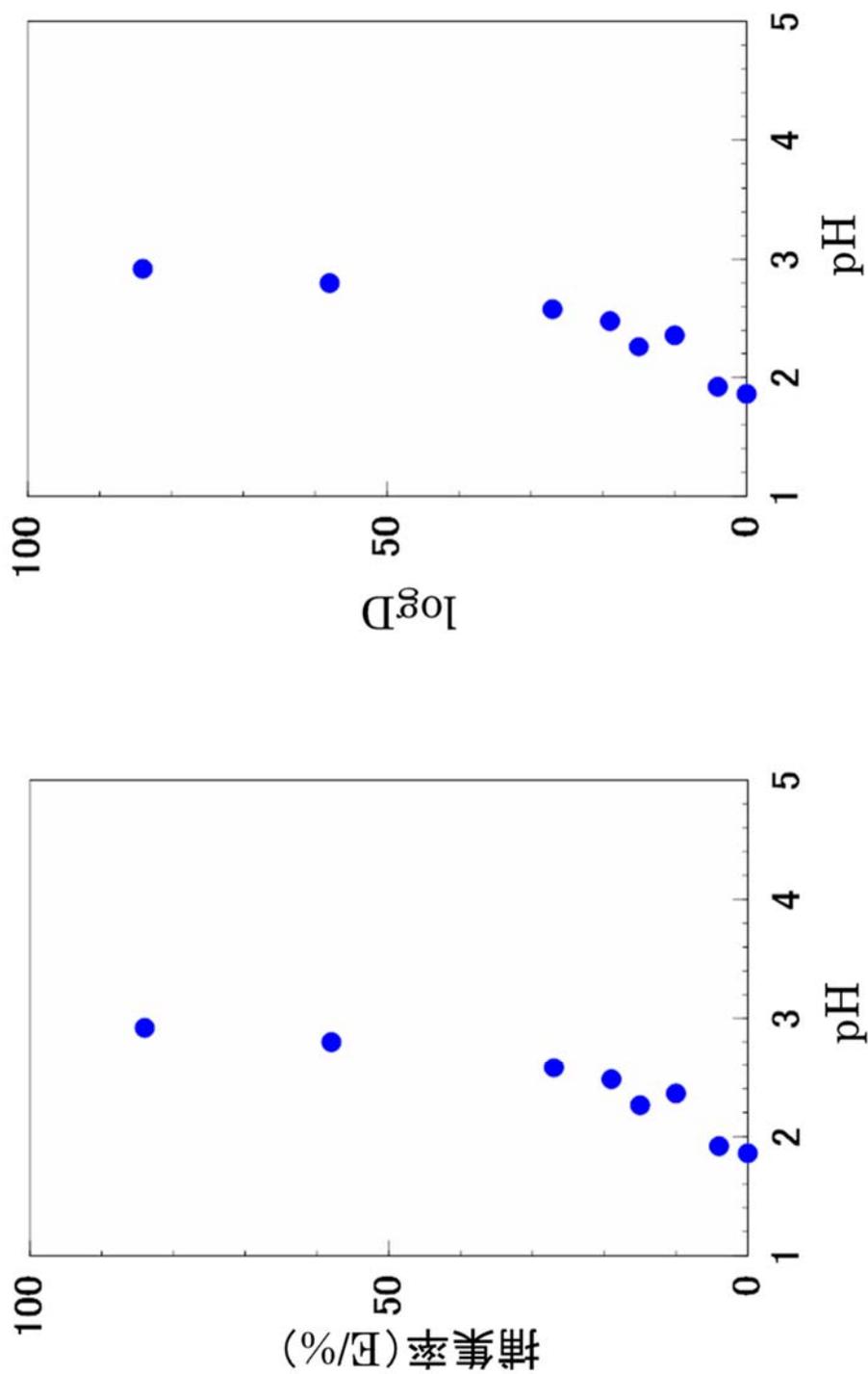


図24 硫酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；In³⁺：1.0×10⁻⁴M, Na₂SO₄：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：8日

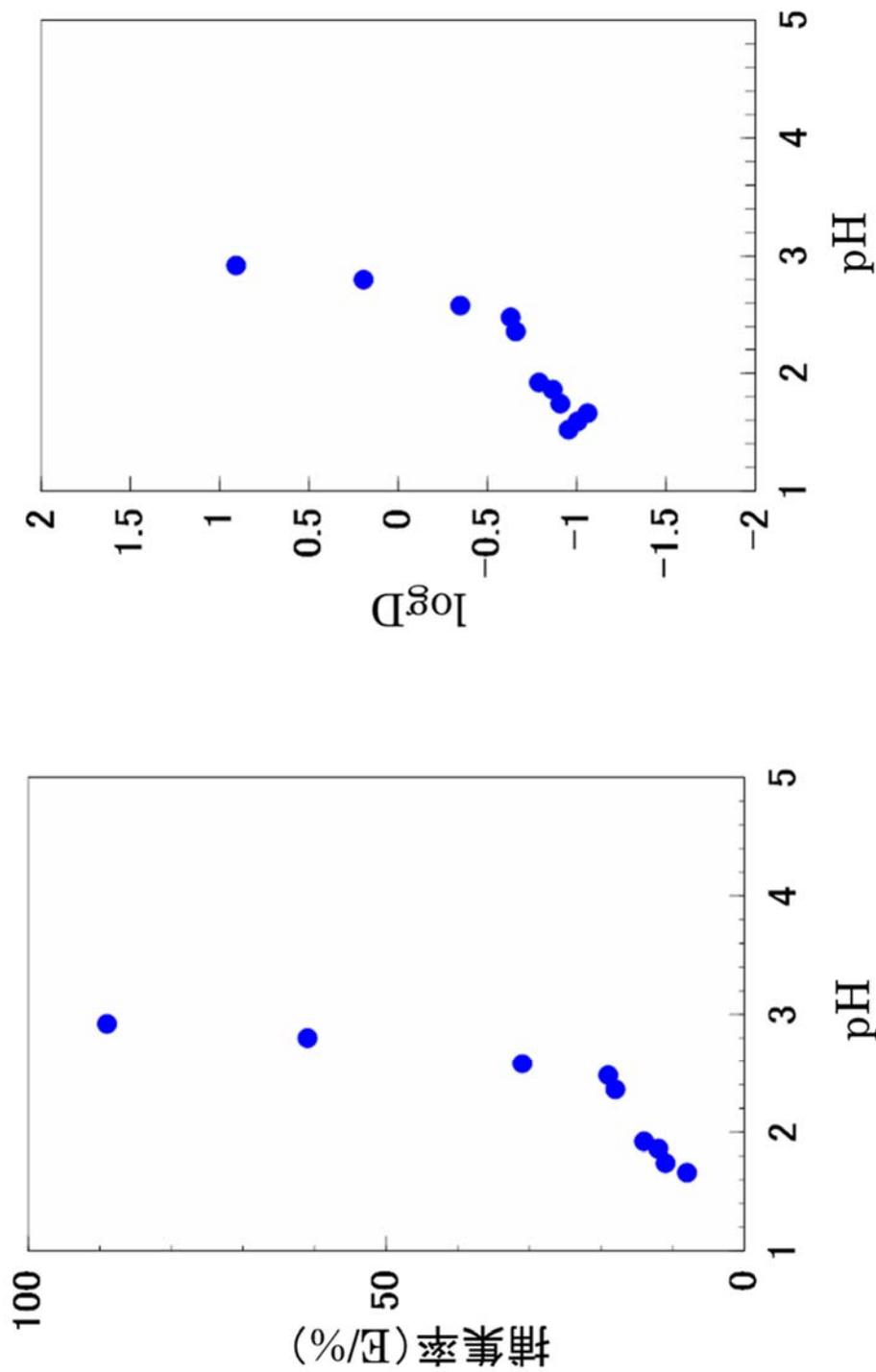


図25 硫酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材 : 0.2g/20cm³, 水相 ; In³⁺ : 1.0 × 10⁻⁴M, Na₂SO₄ : 0.1M
 緩衝剤 : モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間 : 12日

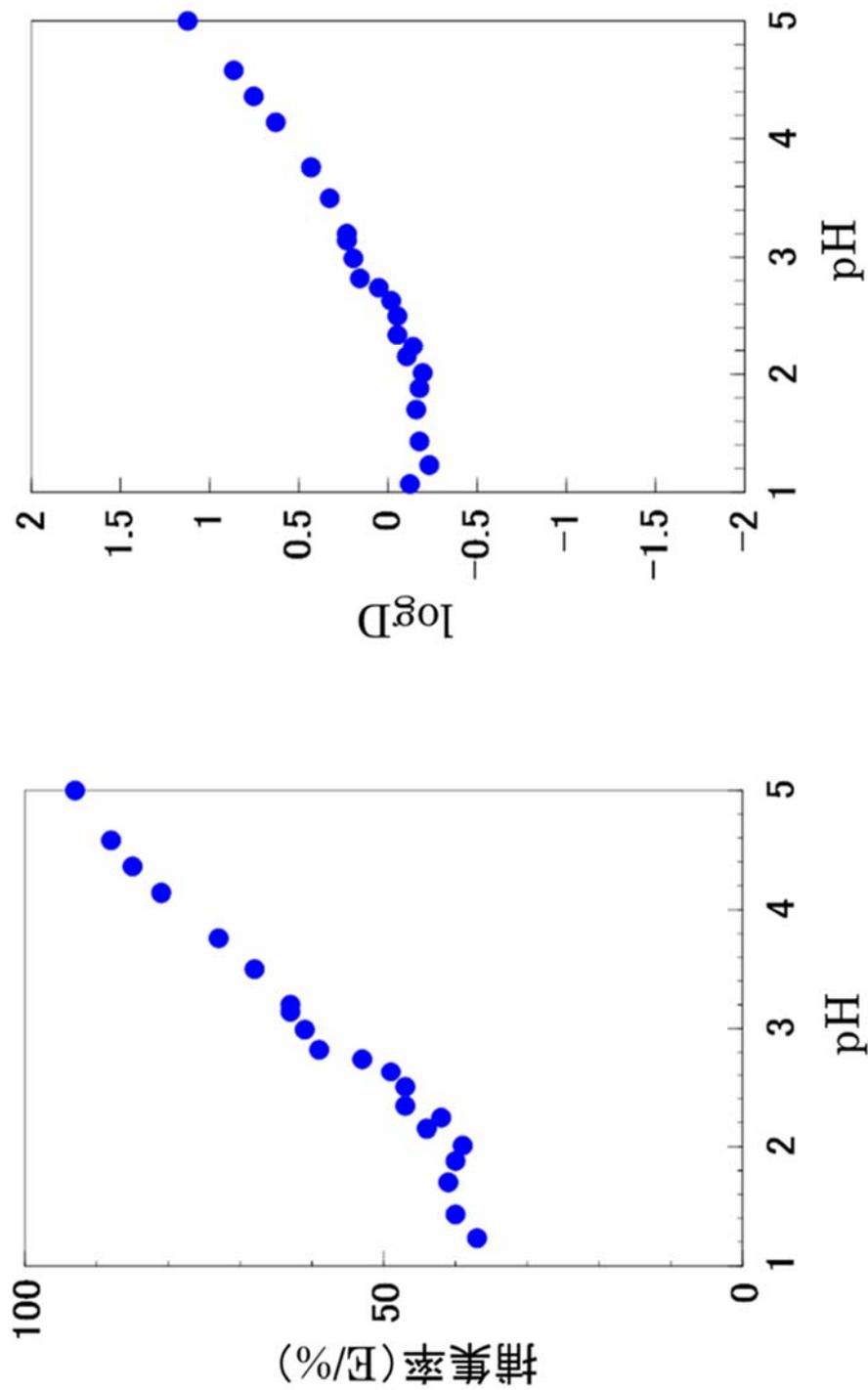


図26 硫酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Cu²⁺：1.0×10⁻⁴M, Na₂SO₄：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：1日

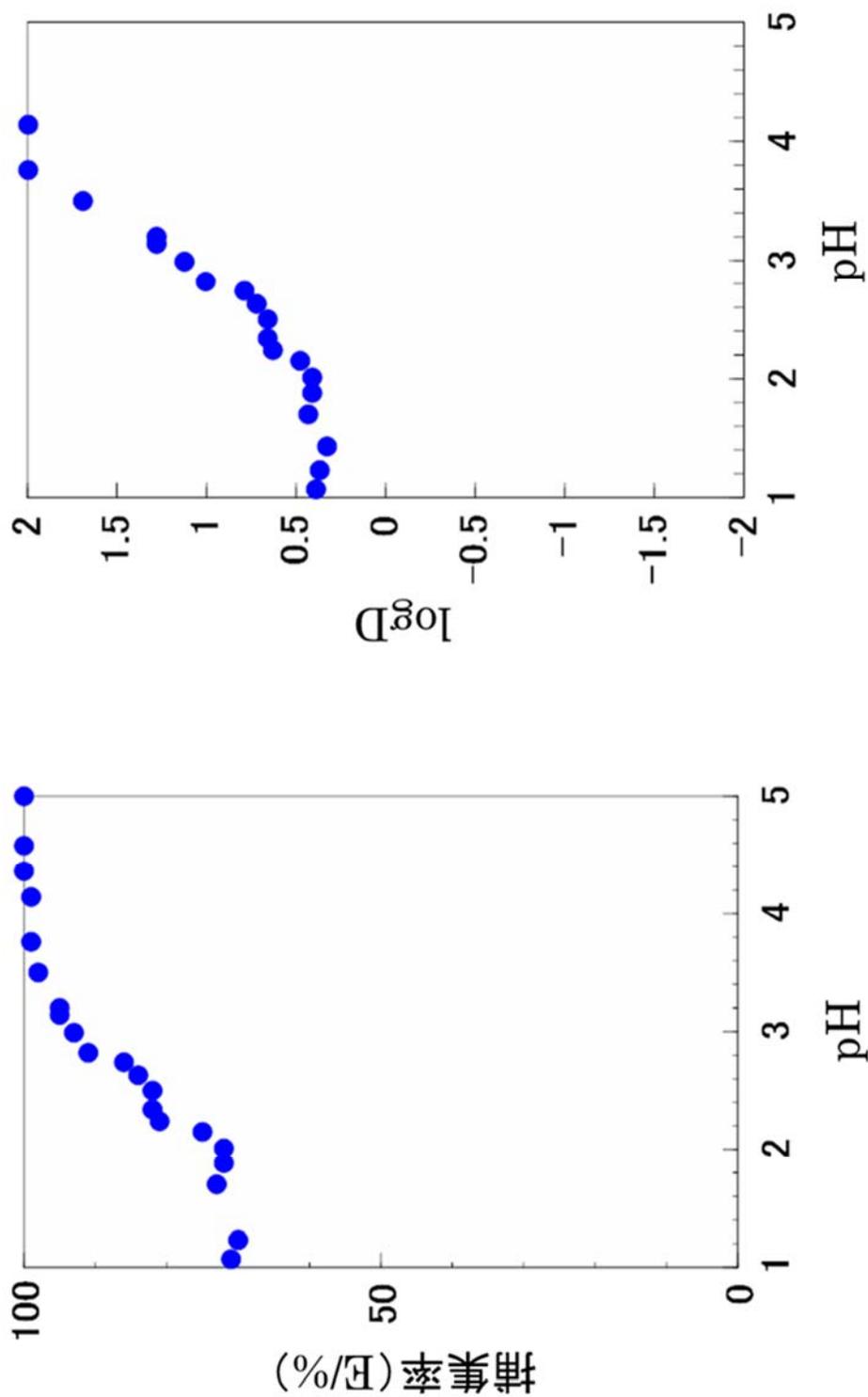


図27 硫酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Cu²⁺：1.0×10⁻⁴M, Na₂SO₄：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：4日

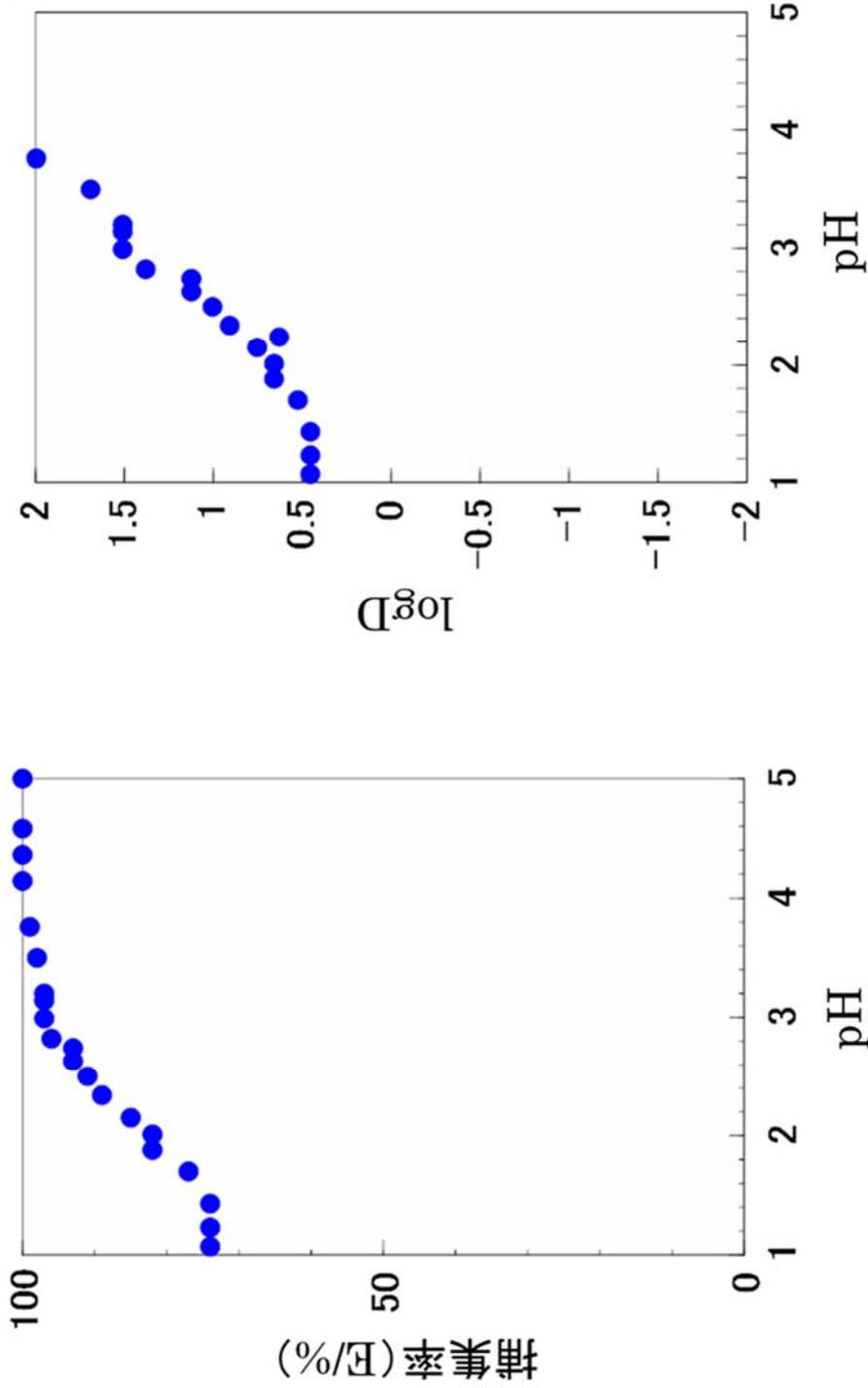


図28 硫酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Cu²⁺：1.0×10⁻⁴M, Na₂SO₄：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：12日

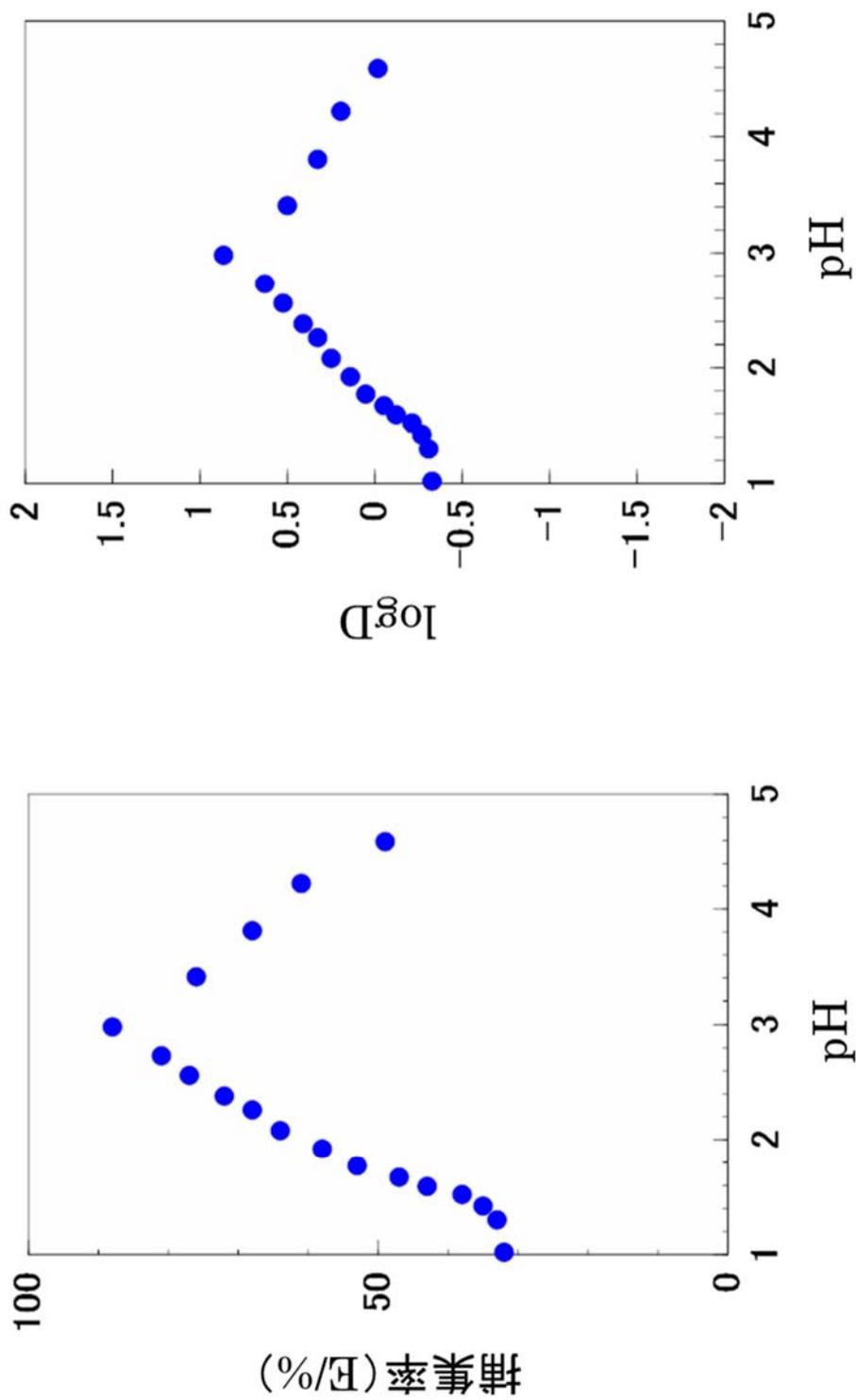


図29 硫酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Ni²⁺：1.0×10⁻⁴M, Na₂SO₄：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：8日

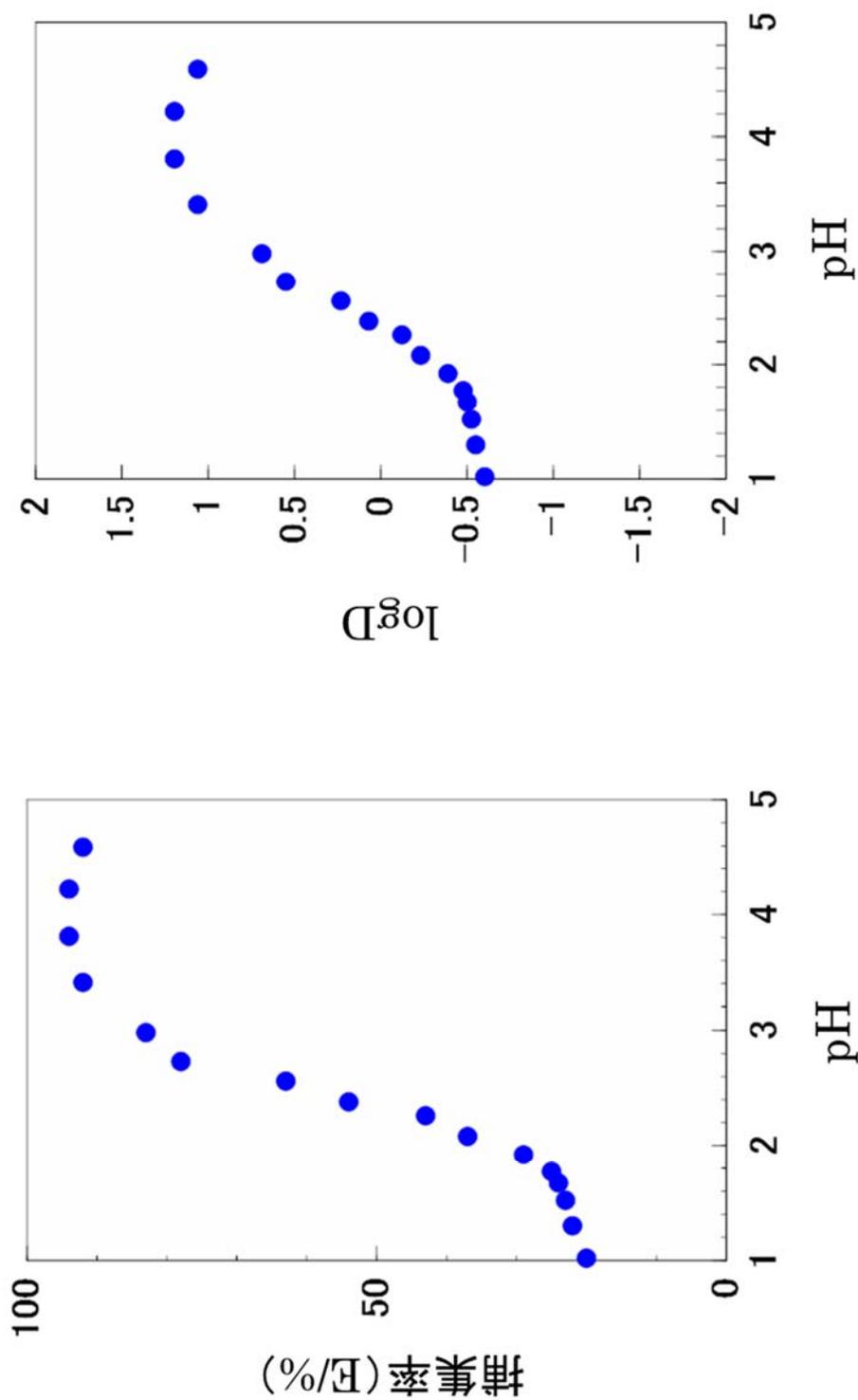


図30 硫酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³、水相；Co²⁺：1.0×10⁻⁴M, Na₂SO₄：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：8日

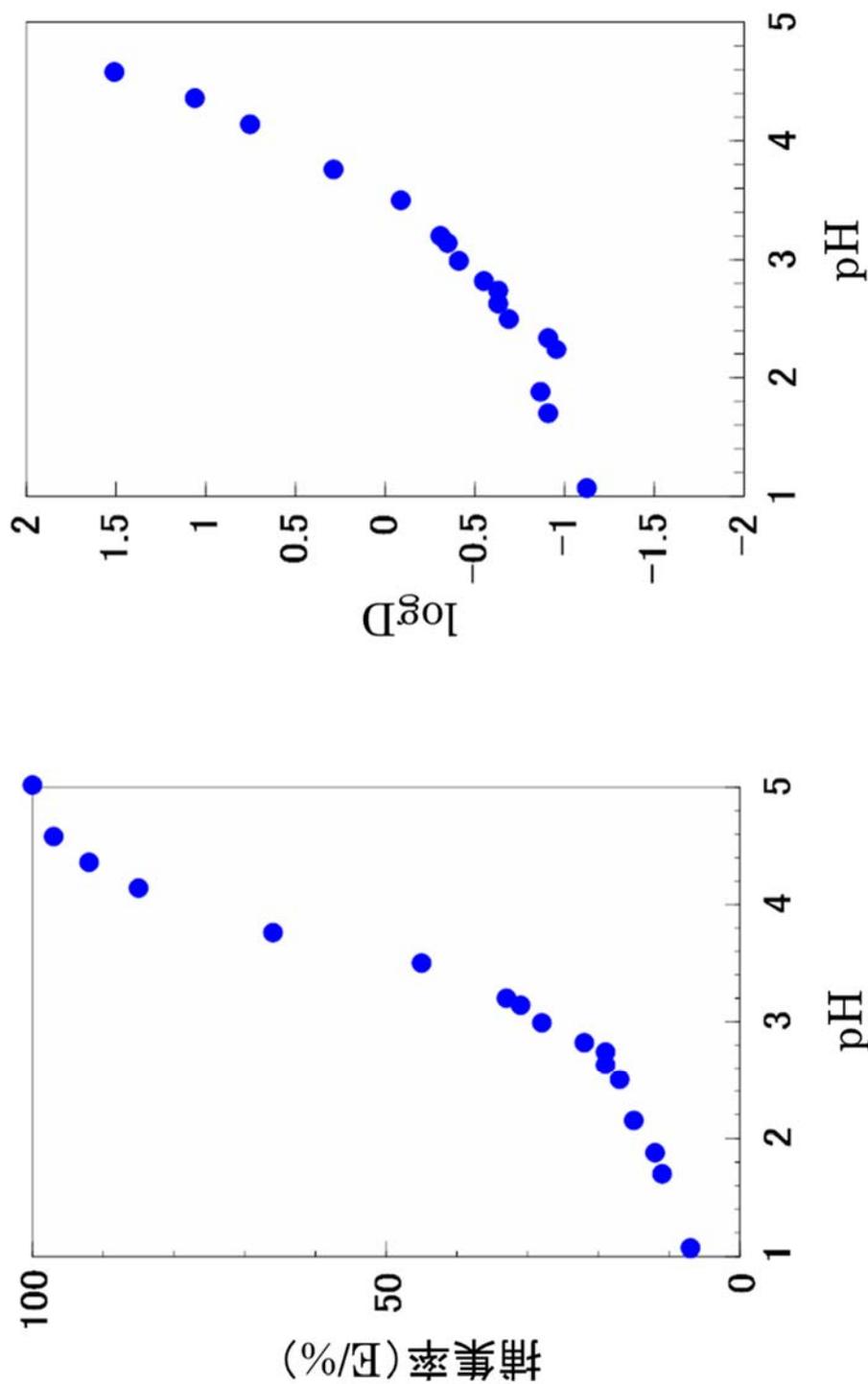
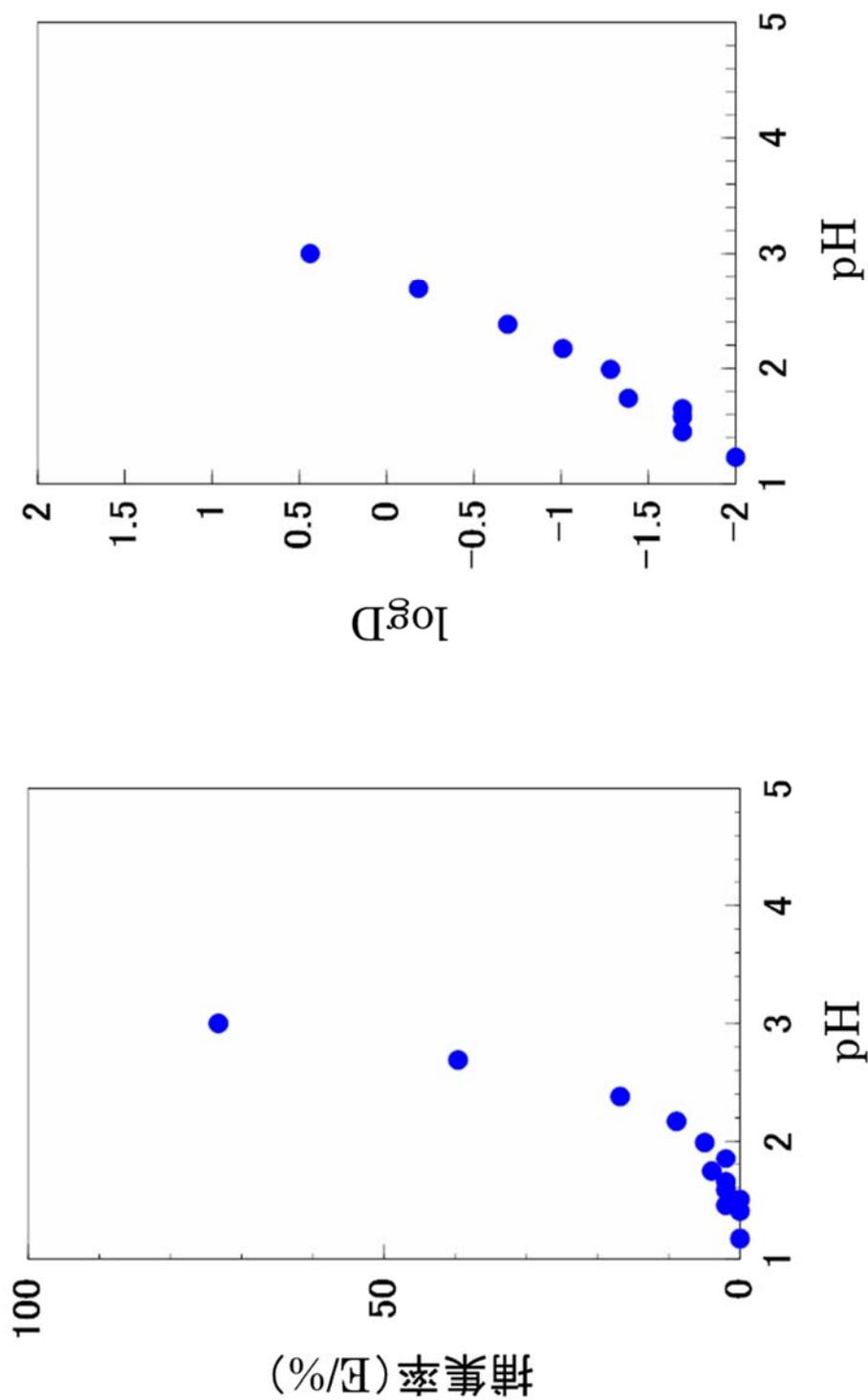


図31 硫酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³、水相；Zn²⁺：1.0×10⁻⁴M, Na₂SO₄：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：12日



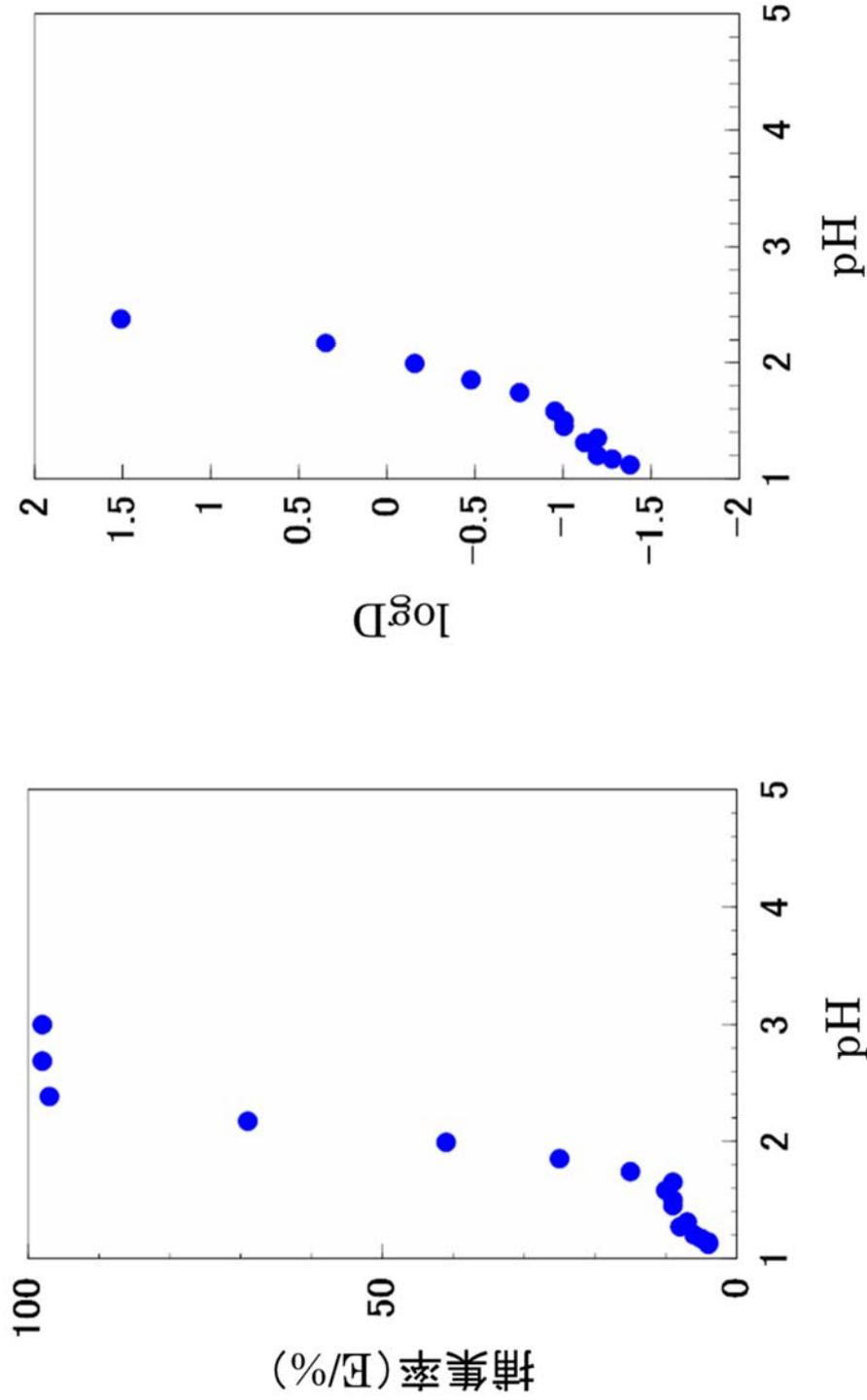


図33 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³、水相；Ga³⁺：1.0×10⁻⁴M, NaNO₃：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：4日

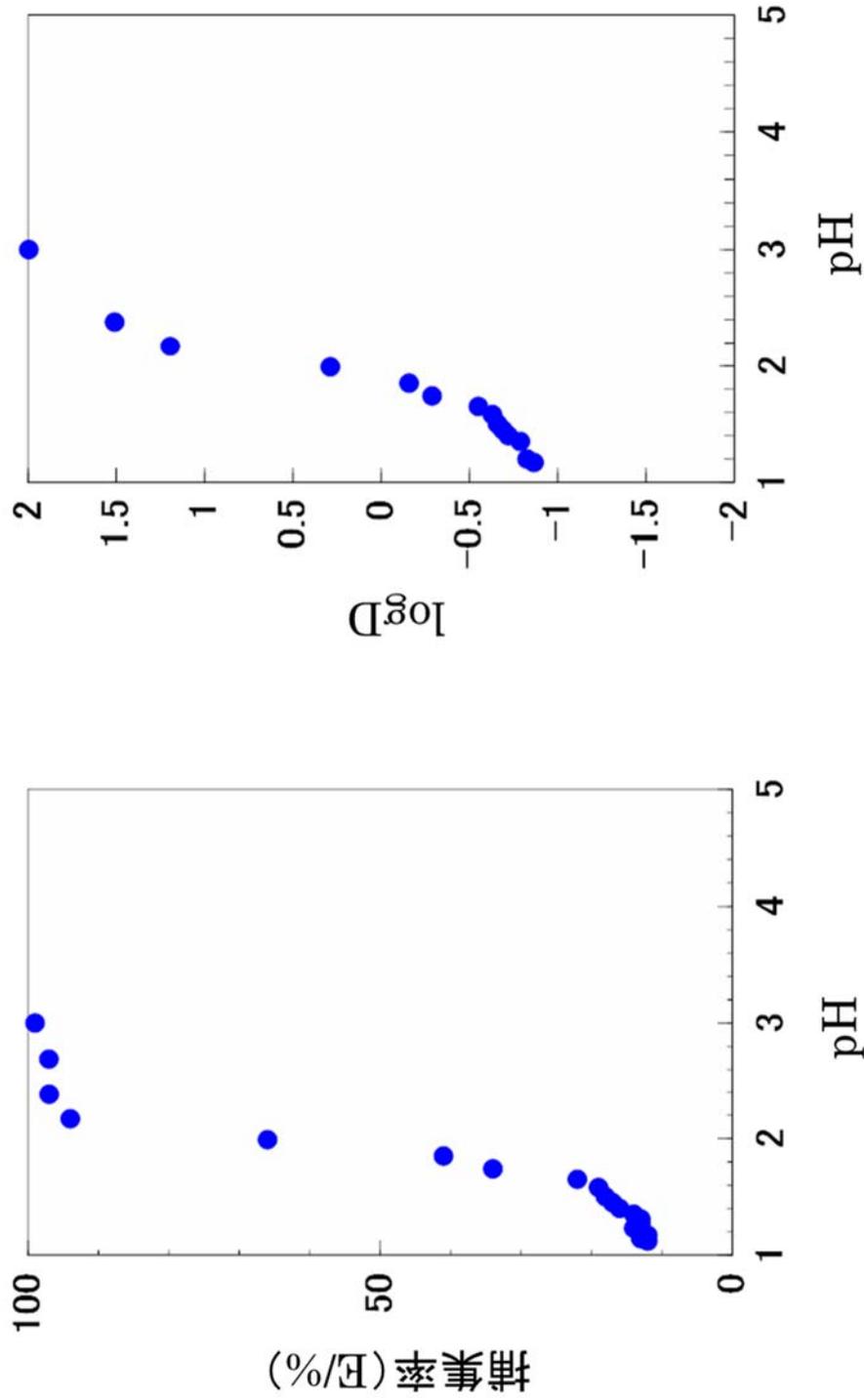


図34 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³水相；Ga³⁺：1.0×10⁻⁴M, NaNO₃：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：8日

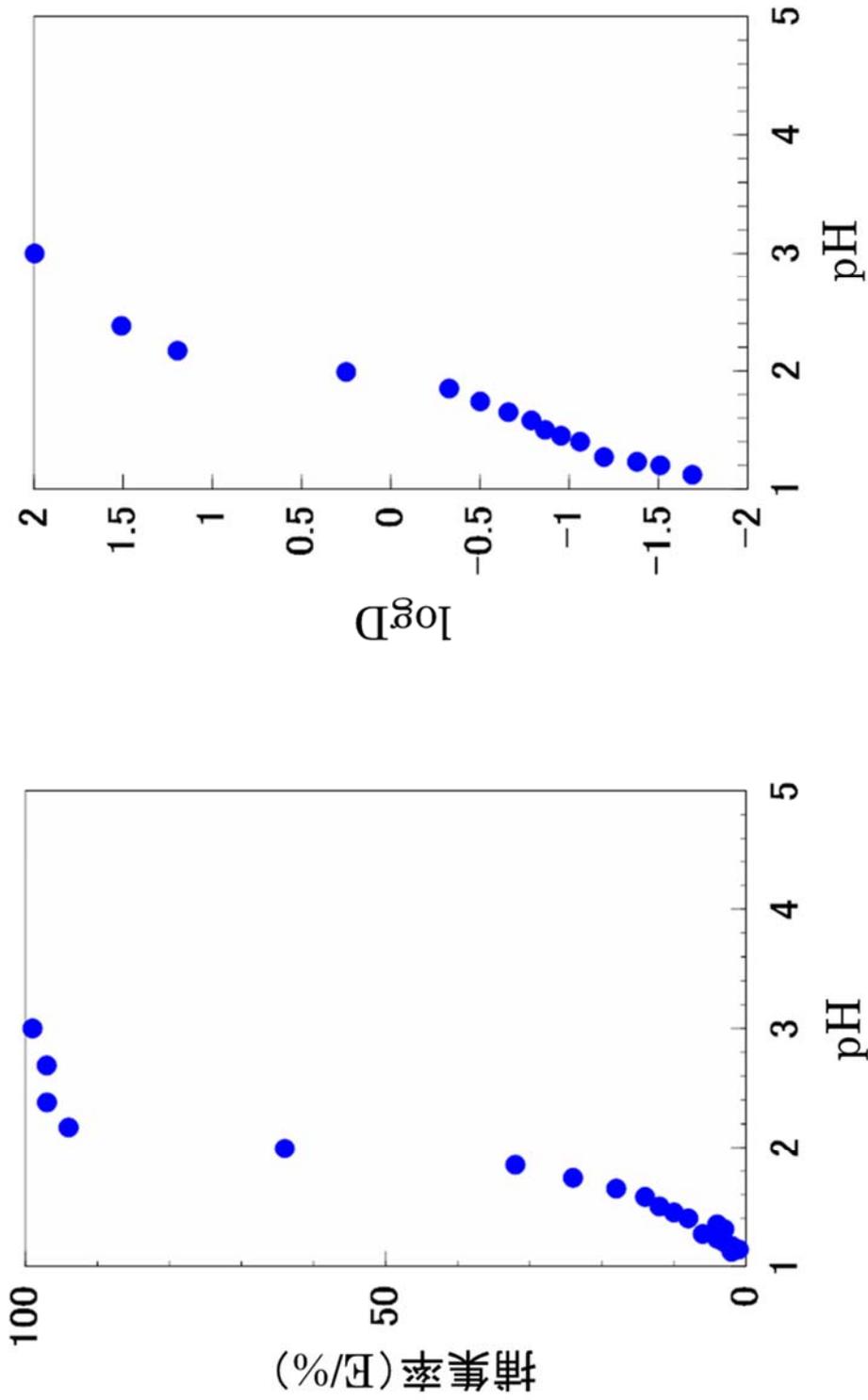


図35 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Ga³⁺：1.0×10⁻⁴M, NaNO₃：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：12日

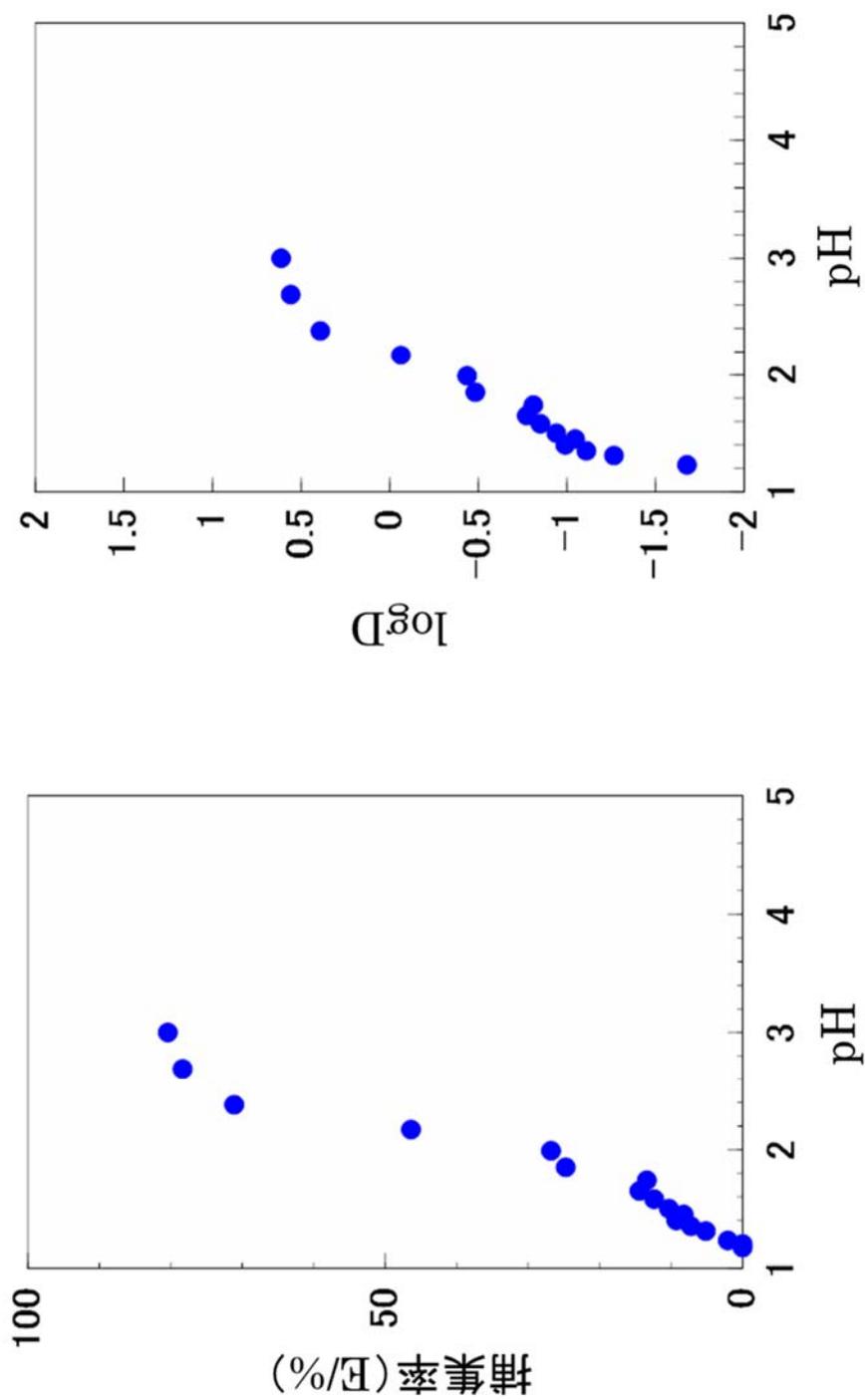


図36 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；In³⁺：1.0×10⁻⁴M, NaNO₃：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：1日

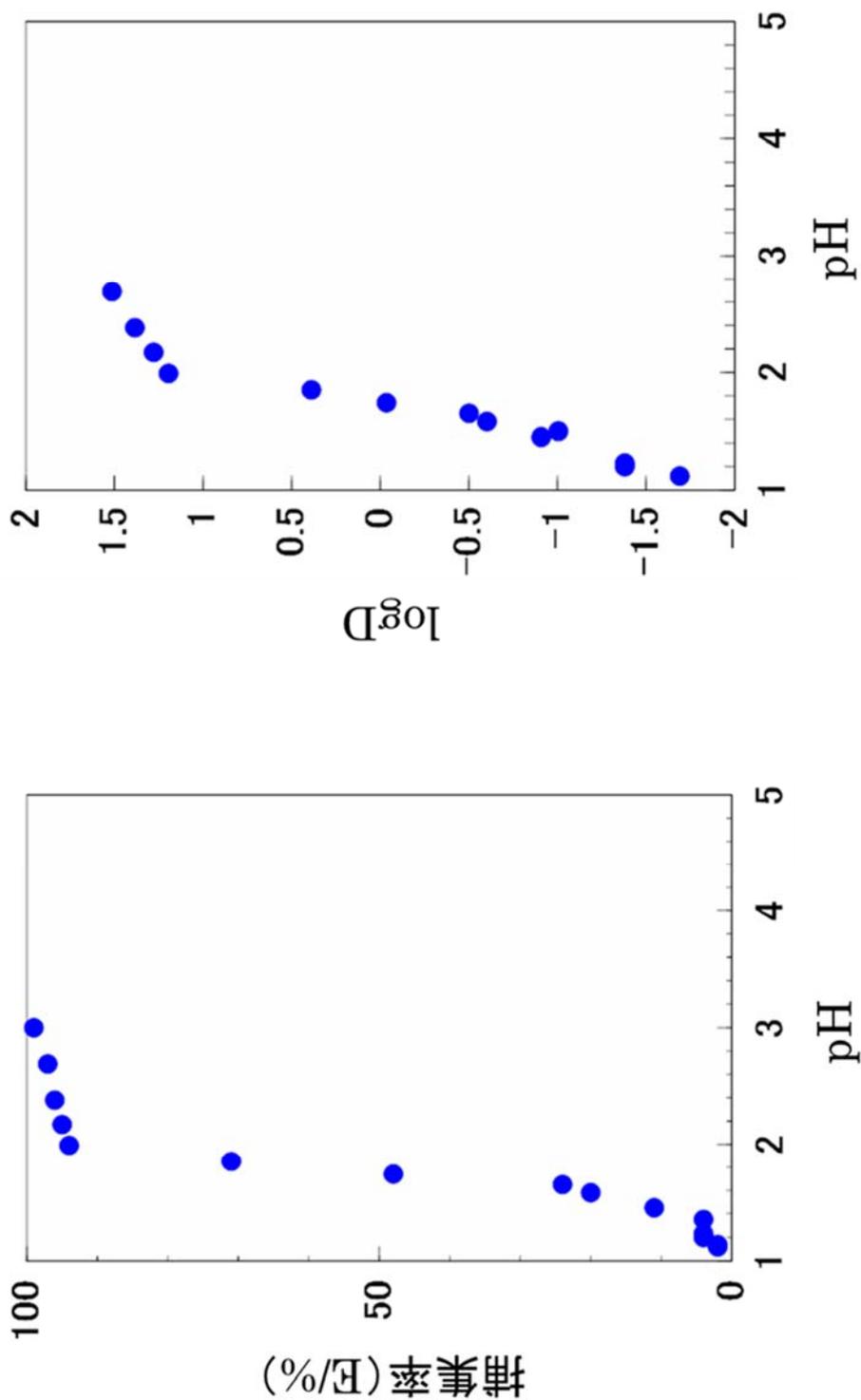


図37 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；In³⁺：1.0×10⁻⁴M, NaNO₃：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：4日

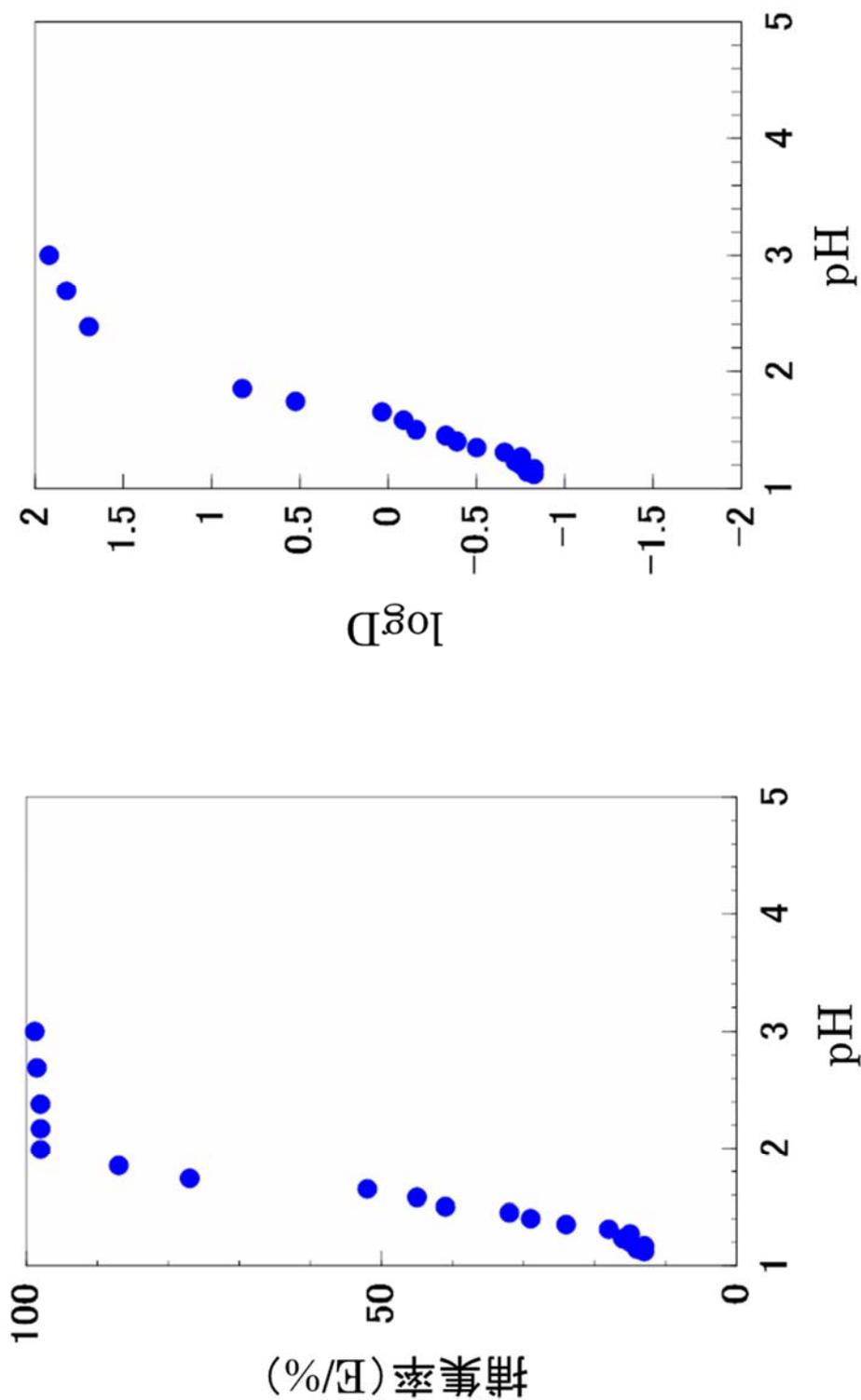


図38 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；In³⁺：1.0×10⁻⁴M, NaNO₃：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：8日

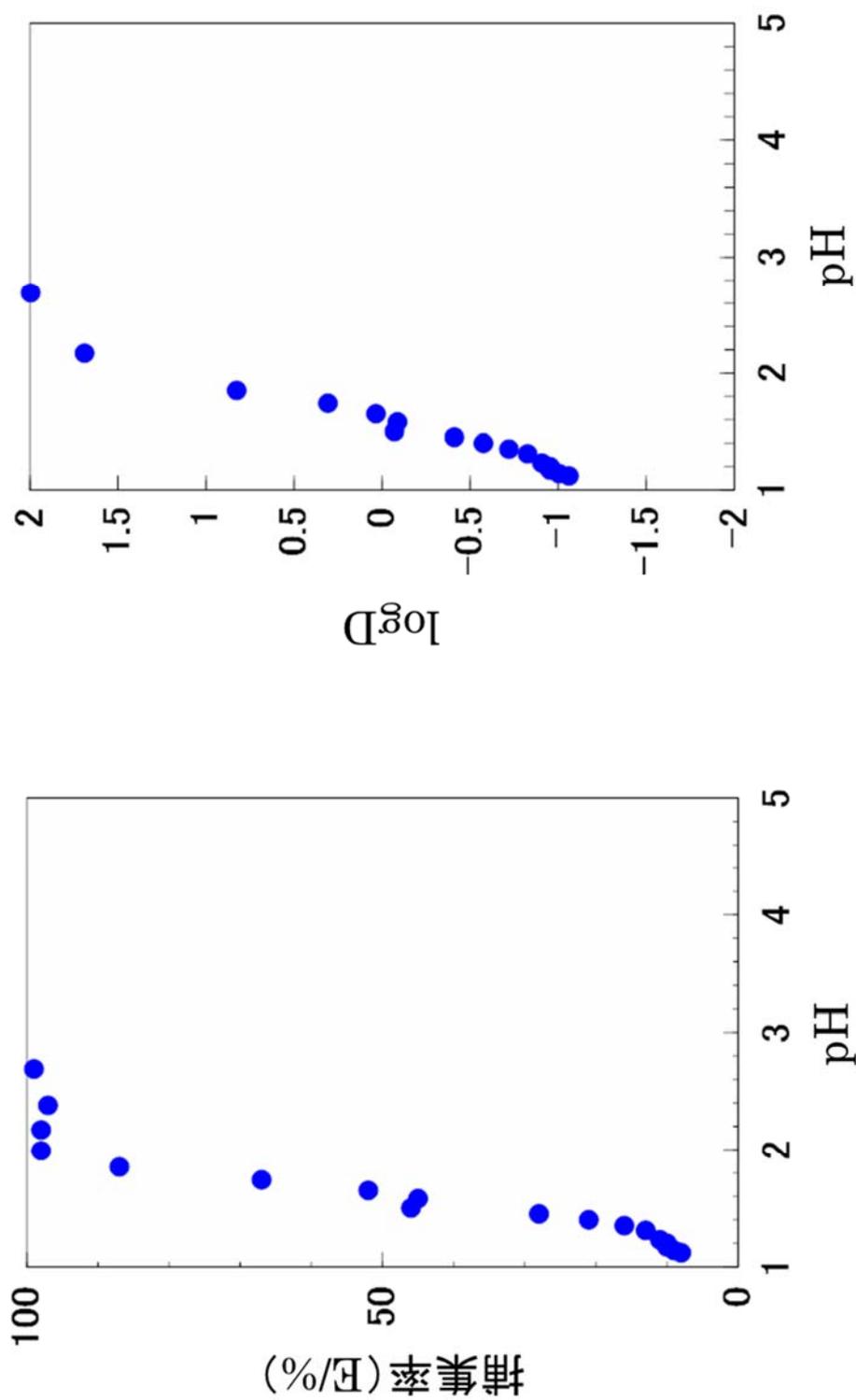


図39 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材 : 0.2g/20cm³, 水相 ; In³⁺ : 1.0 × 10⁻⁴M, NaNO₃ : 0.1M
 緩衝剤 : モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間 : 12日

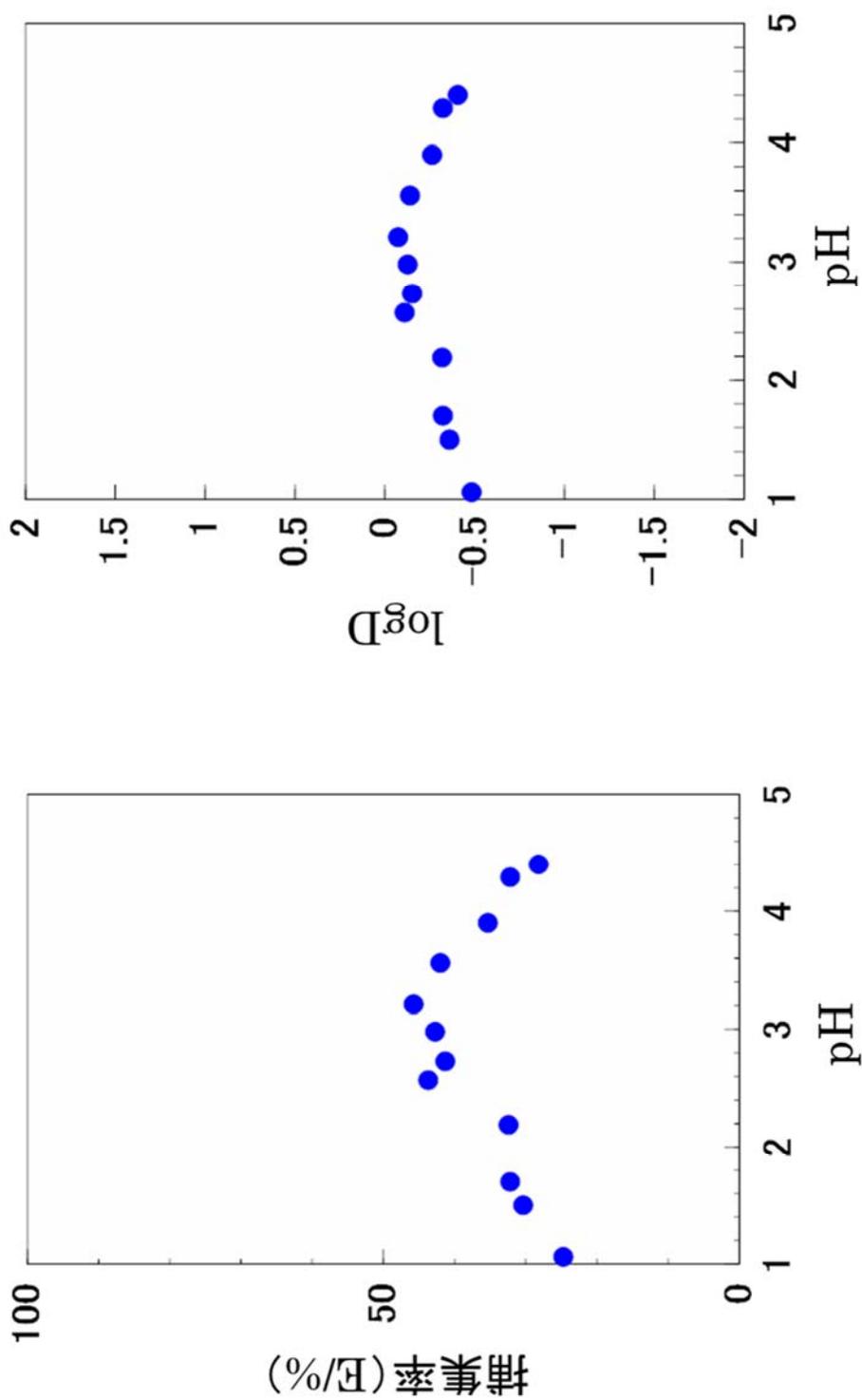


図40 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Ni²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaNO₃：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：4日

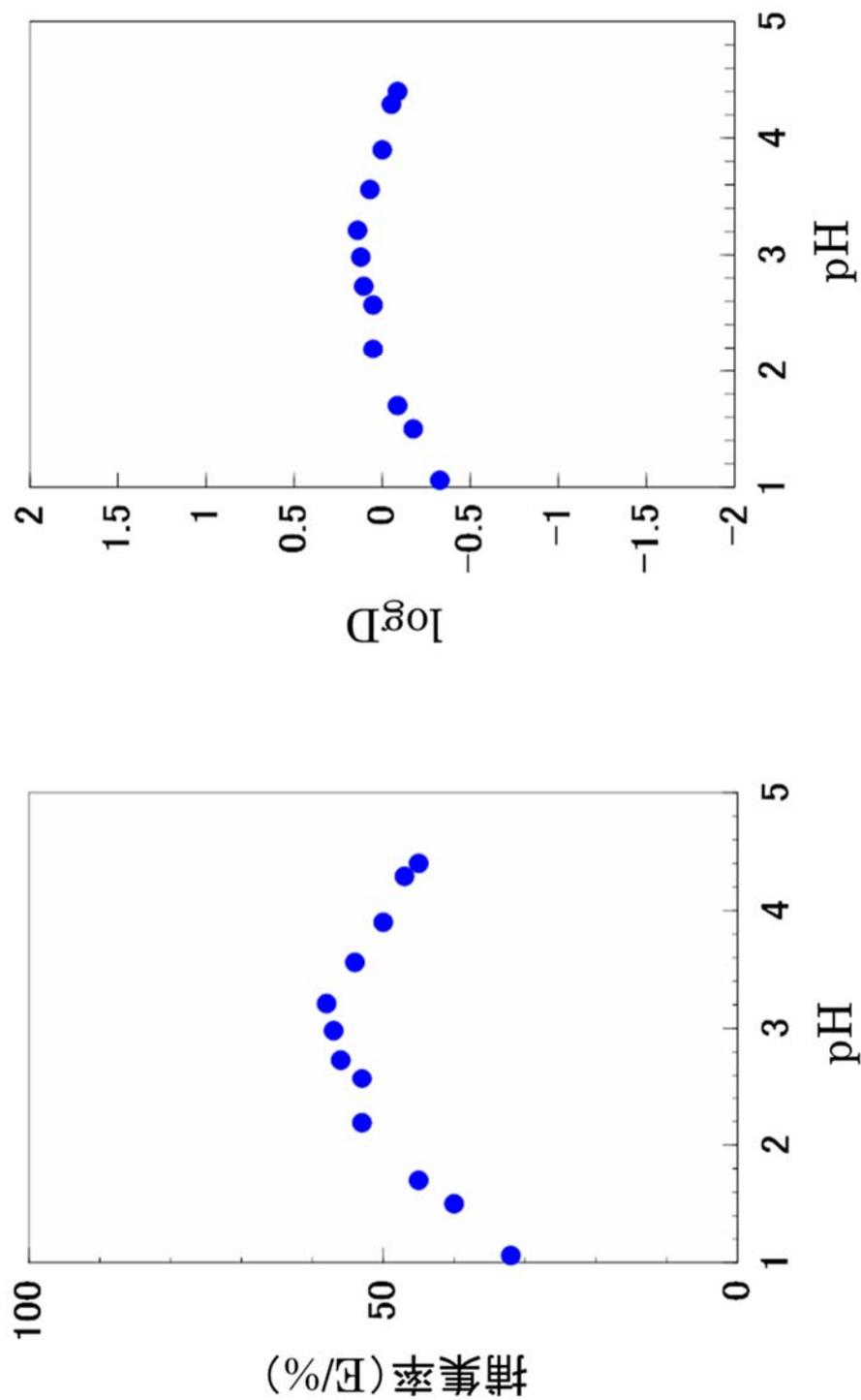


図41 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³、水相；Ni²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaNO₃：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：8日

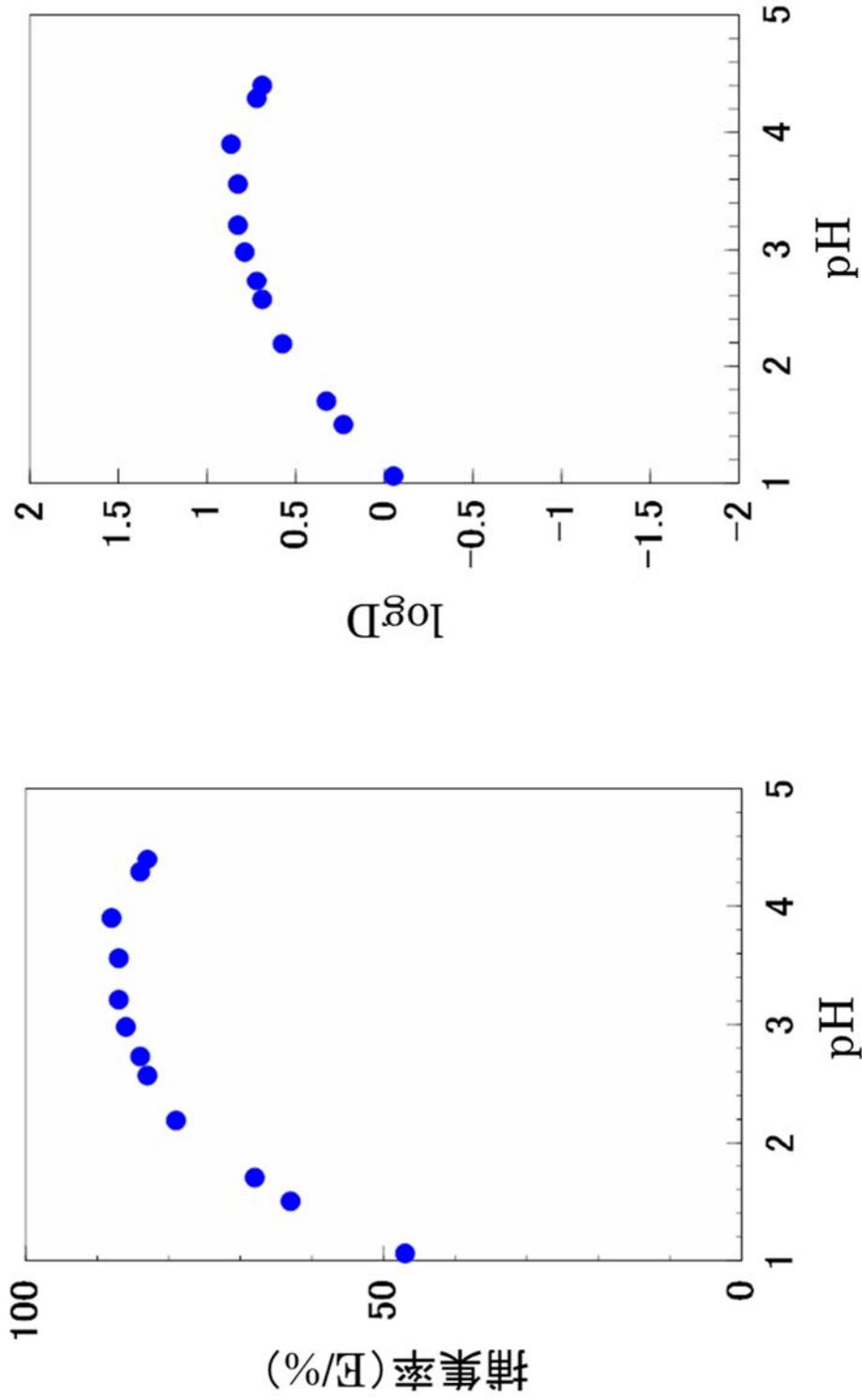


図42 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材 : 0.2g/20cm³, 水相 ; Ni²⁺ : 1.0 × 10⁻⁴M, NaNO₃ : 0.1M
 緩衝剤 : モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間 : 12日

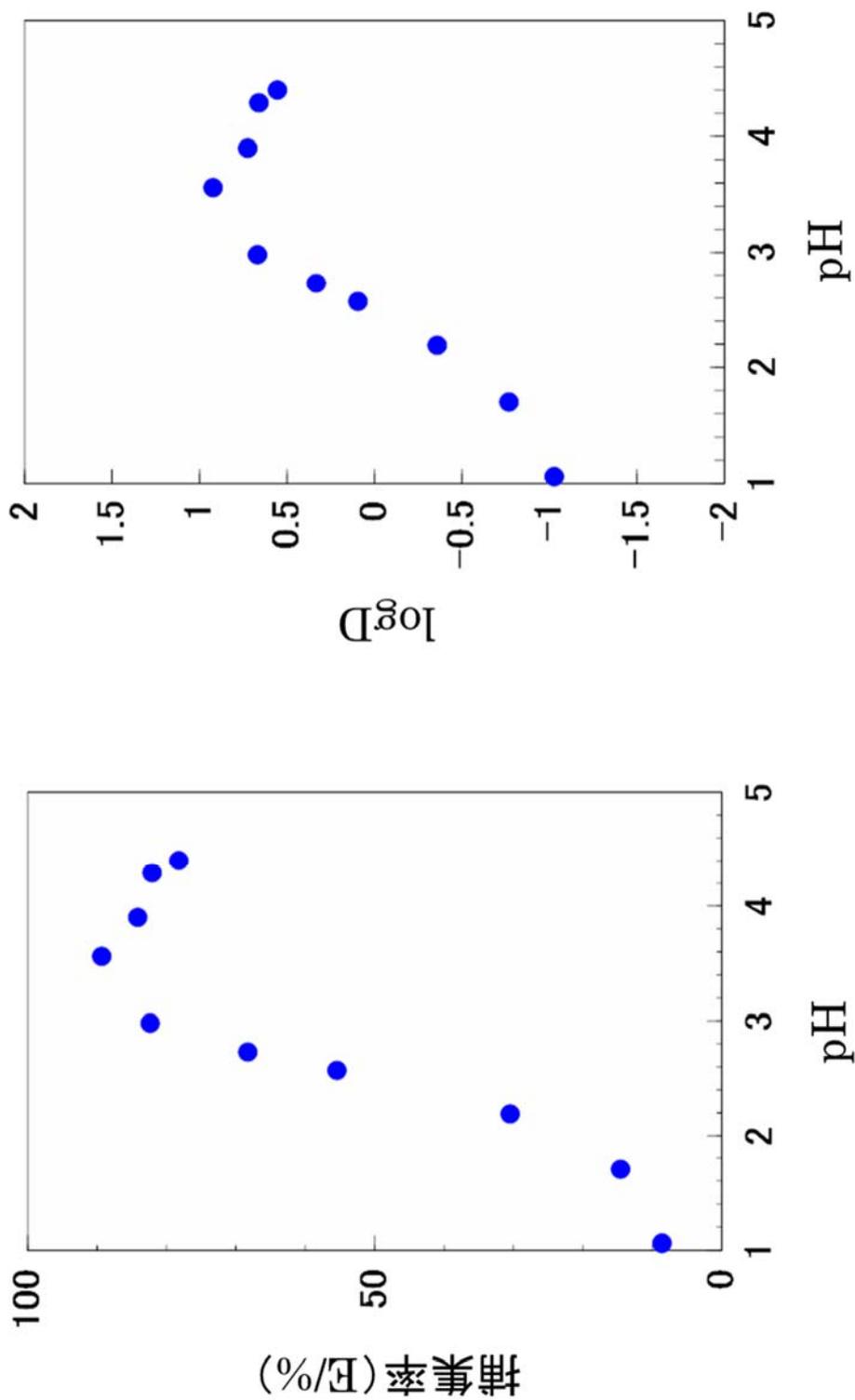


図43 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³水相；Co²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaNO₃：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：4日

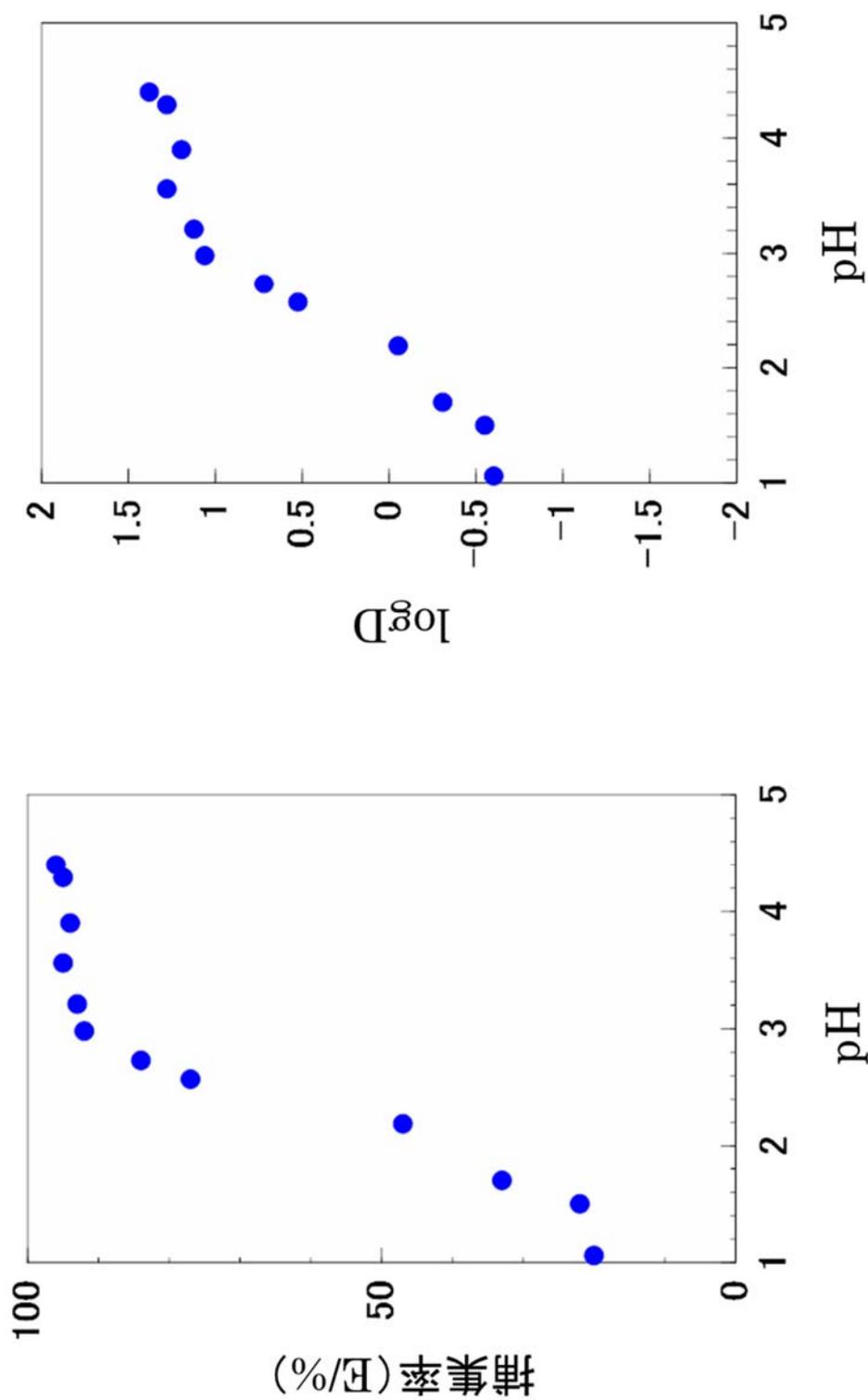


図44 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Co²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaNO₃：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：8日

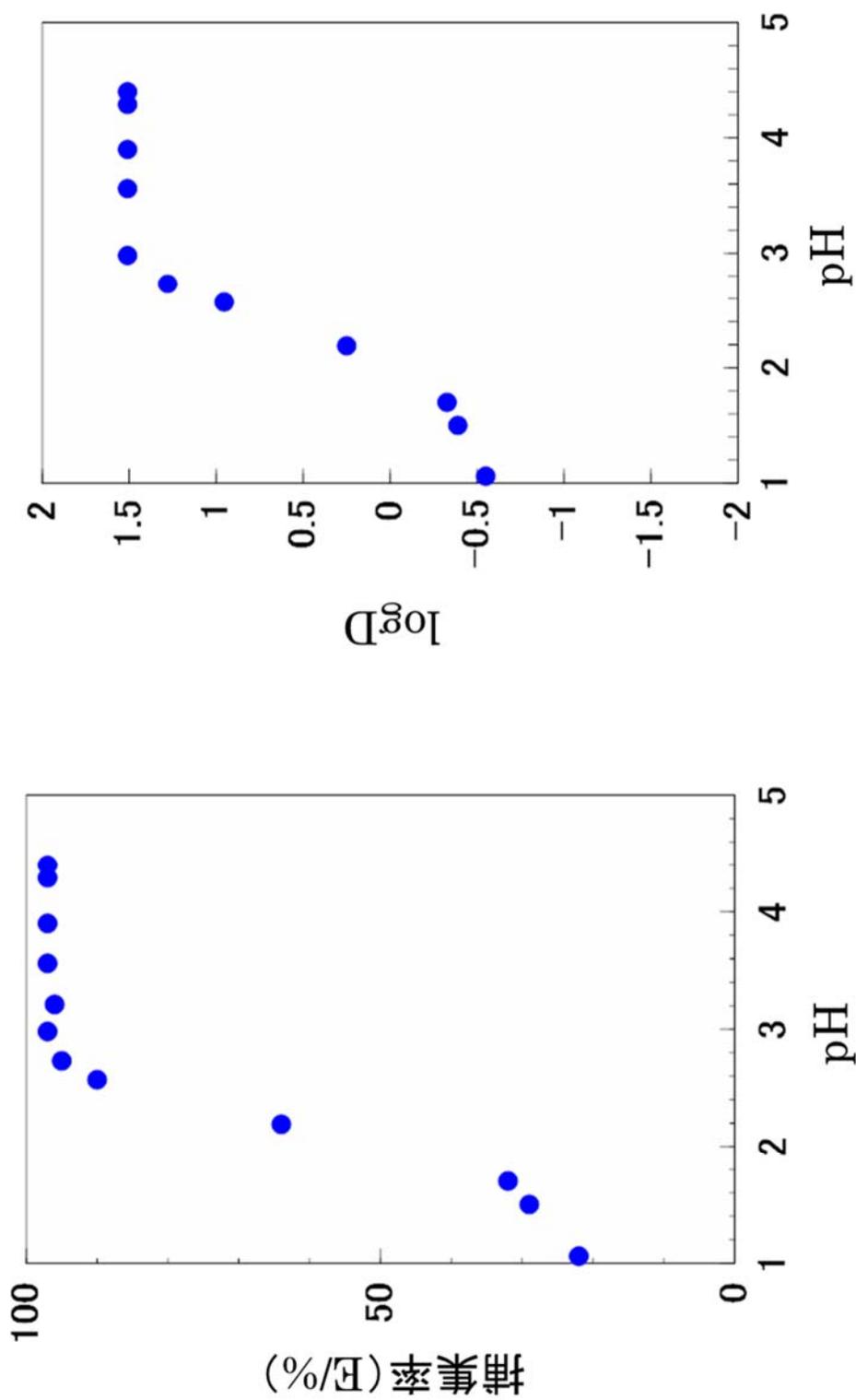


図45 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Co²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaNO₃：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：12日

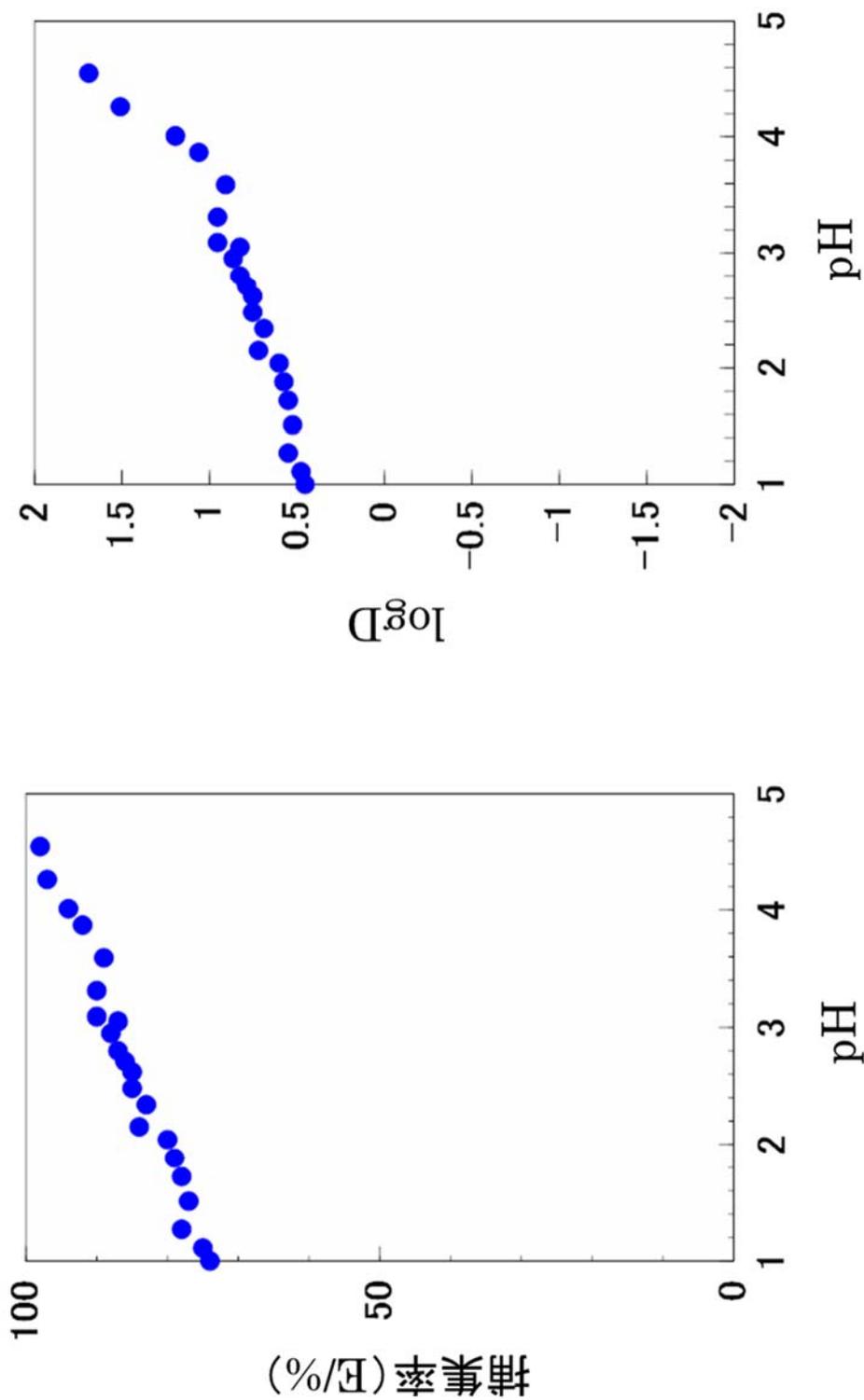


図46 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Cu²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaNO₃：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：1日

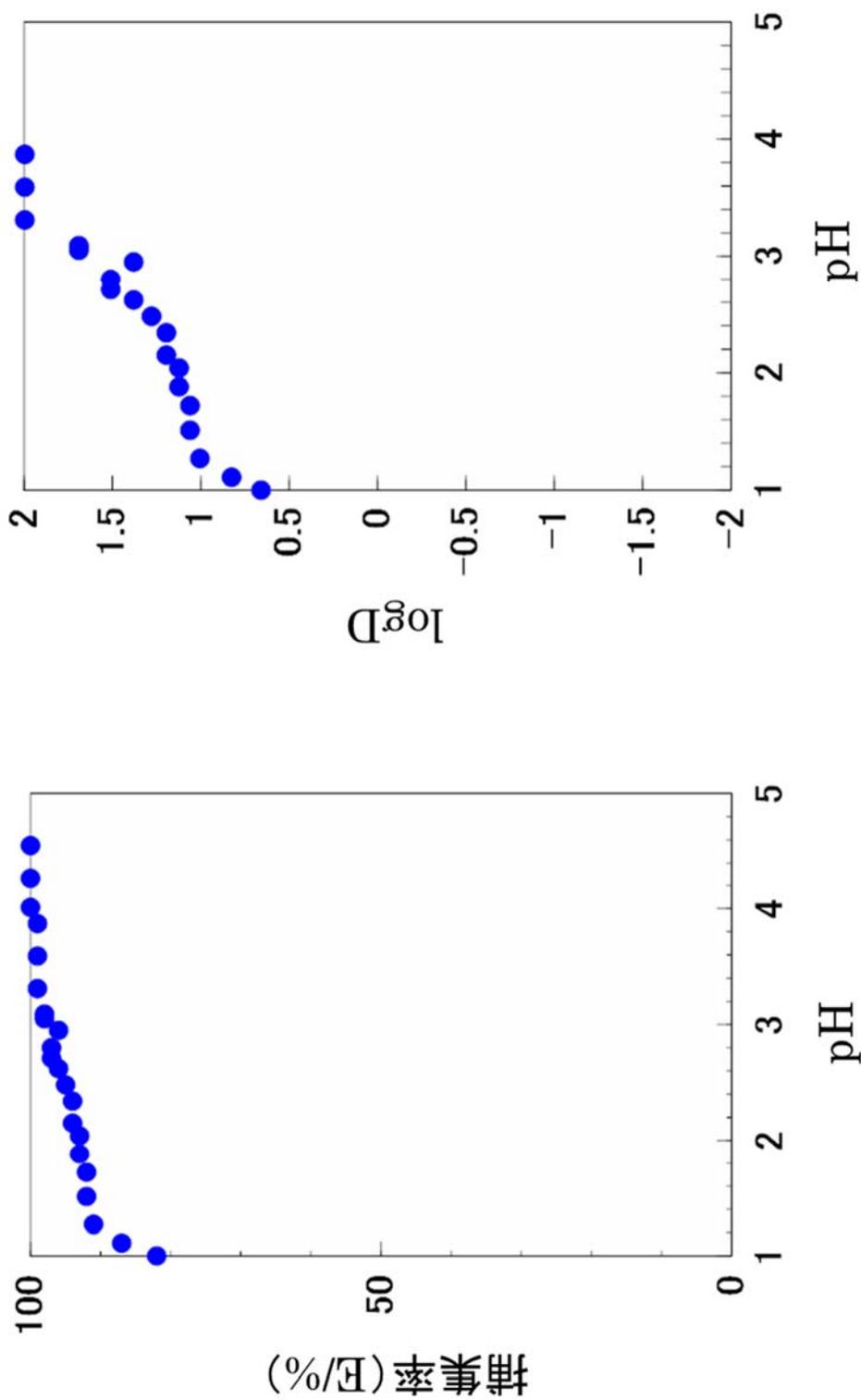


図47 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Cu²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaNO₃：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：4日

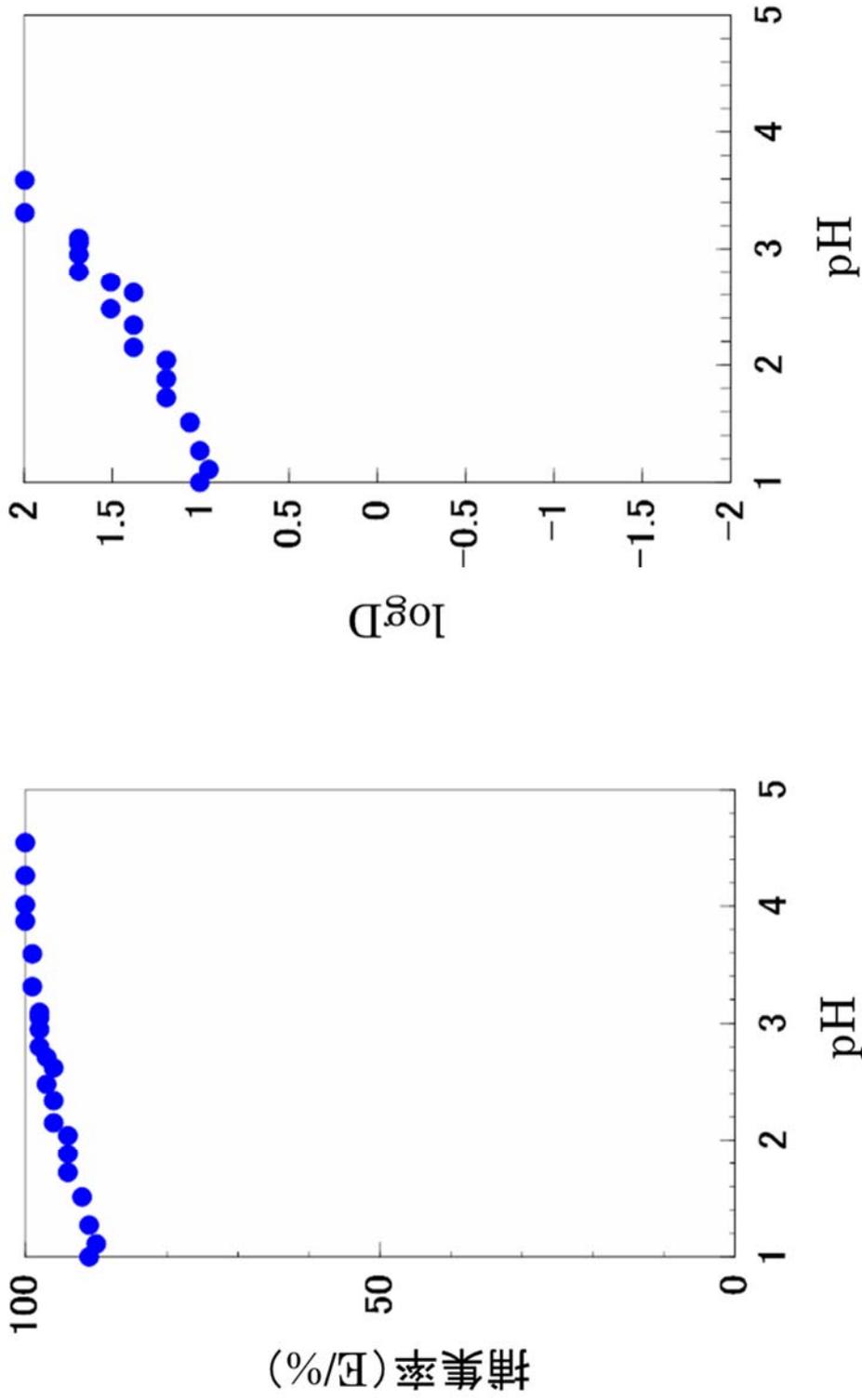


図48 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Cu²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaNO₃：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：12日

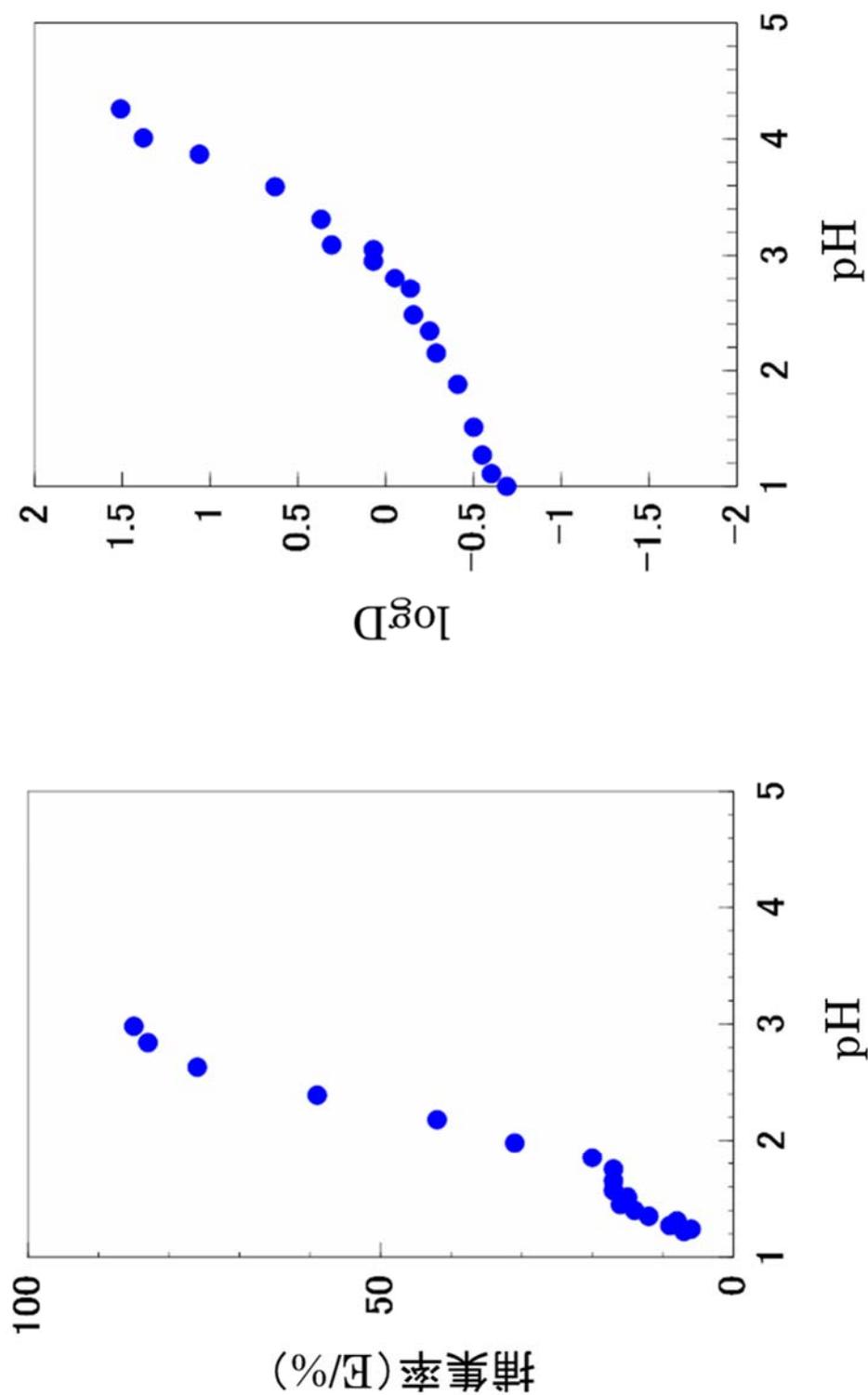


図49 硝酸イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Zn²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaNO₃：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：12日

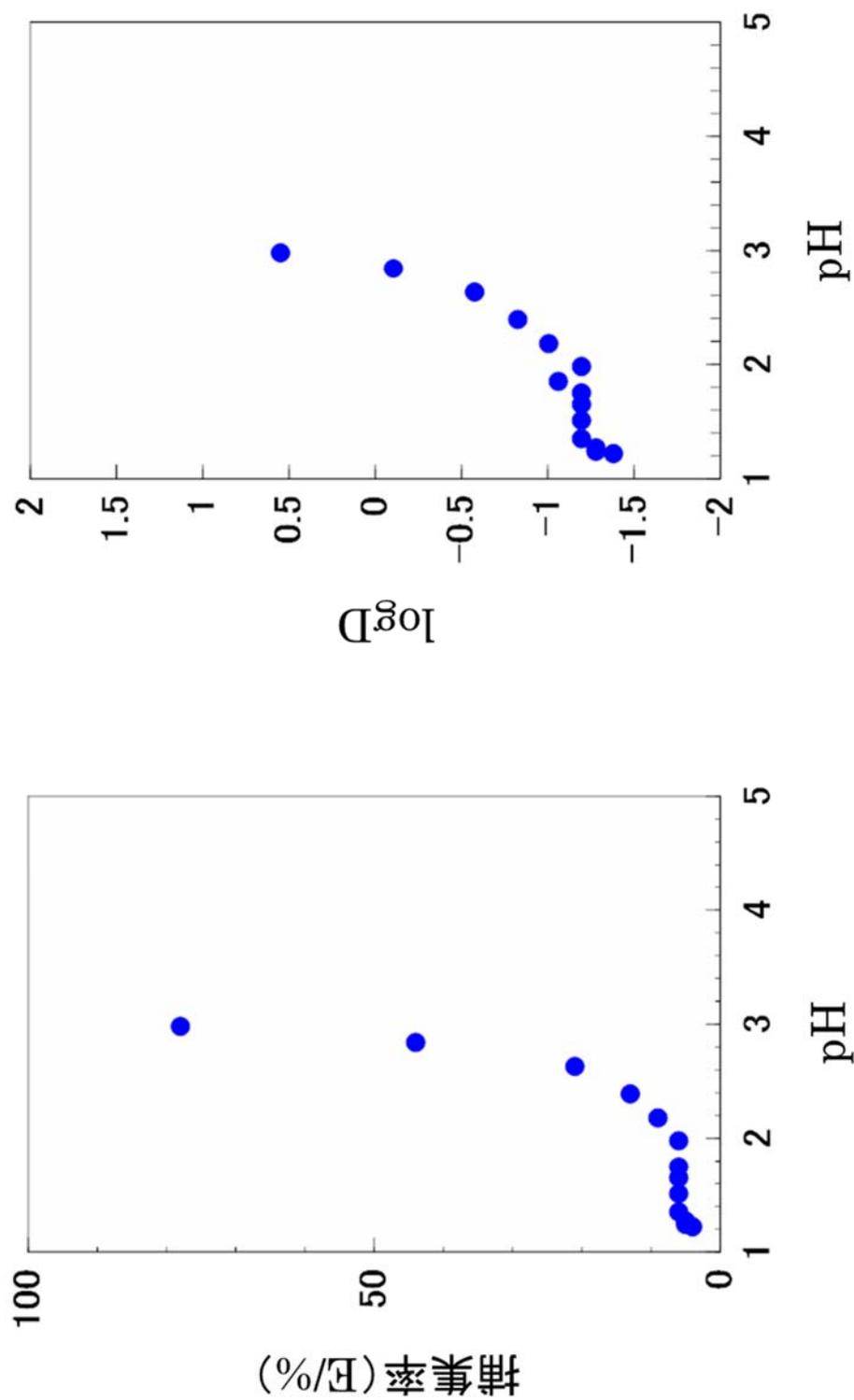


図50 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Ga³⁺：1.0×10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：1日

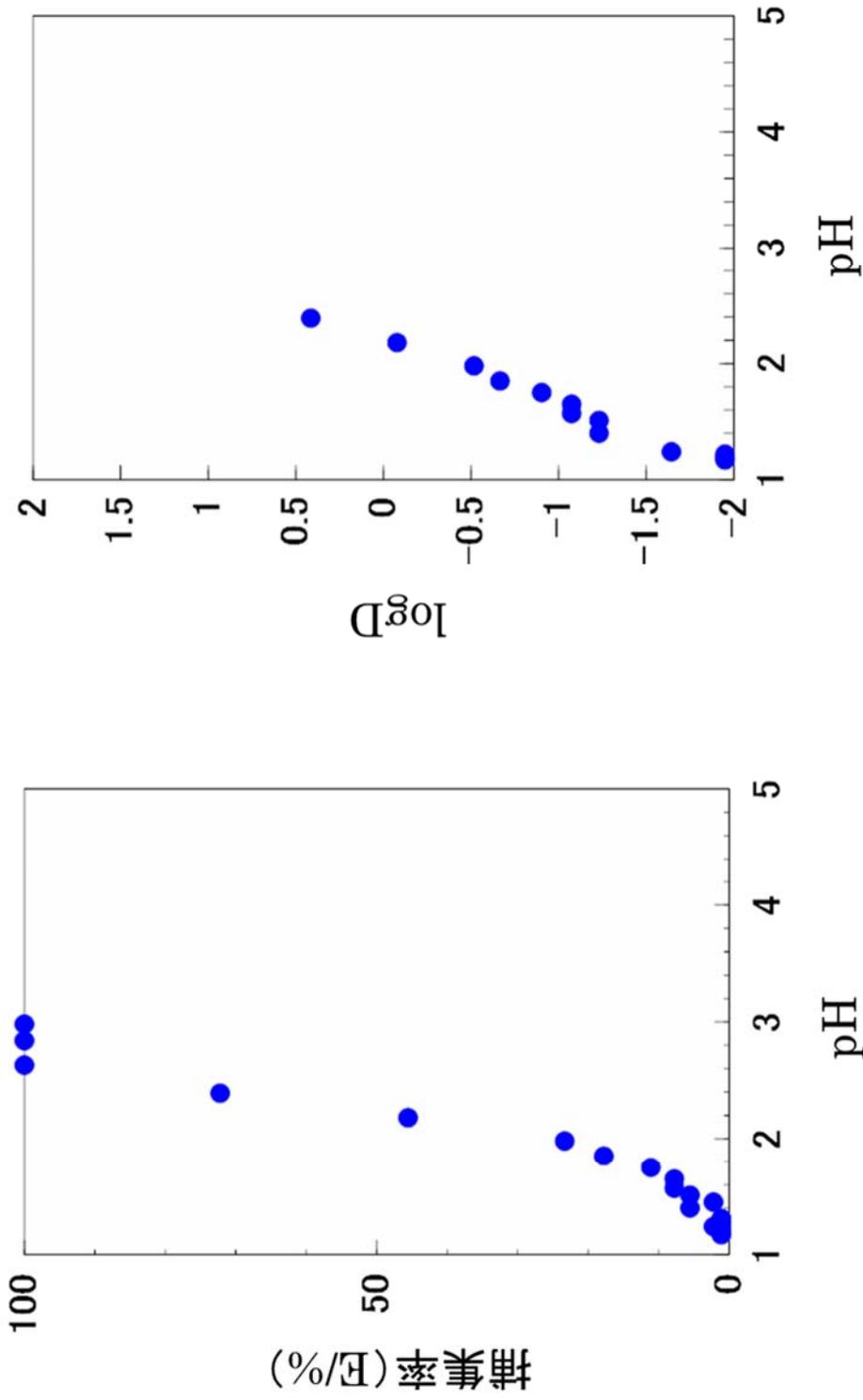


図51 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³、水相；Ga³⁺：1.0×10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロロ酢酸 0.02M, 振とう時間：4日

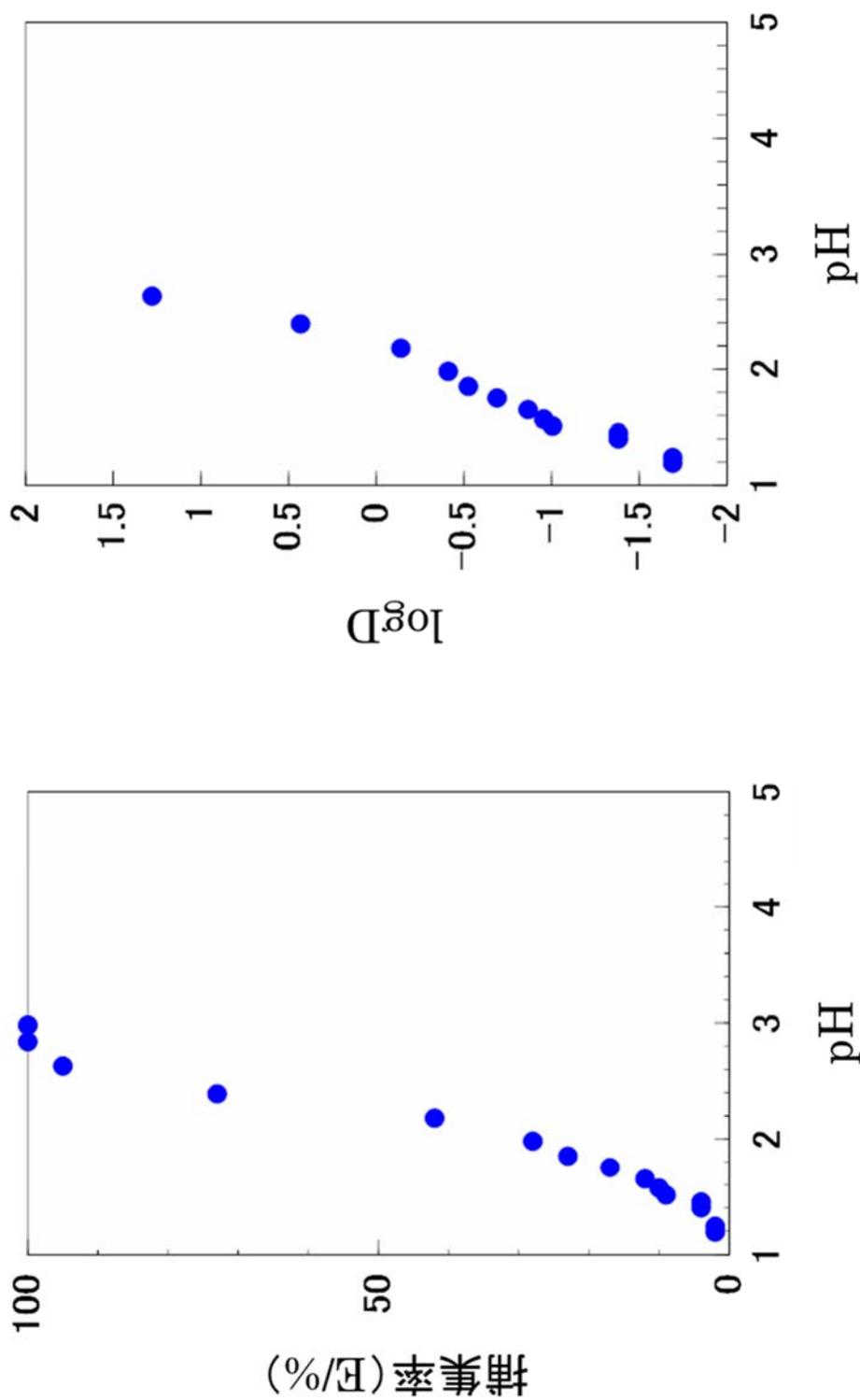


図52 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Ga³⁺：1.0×10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：8日

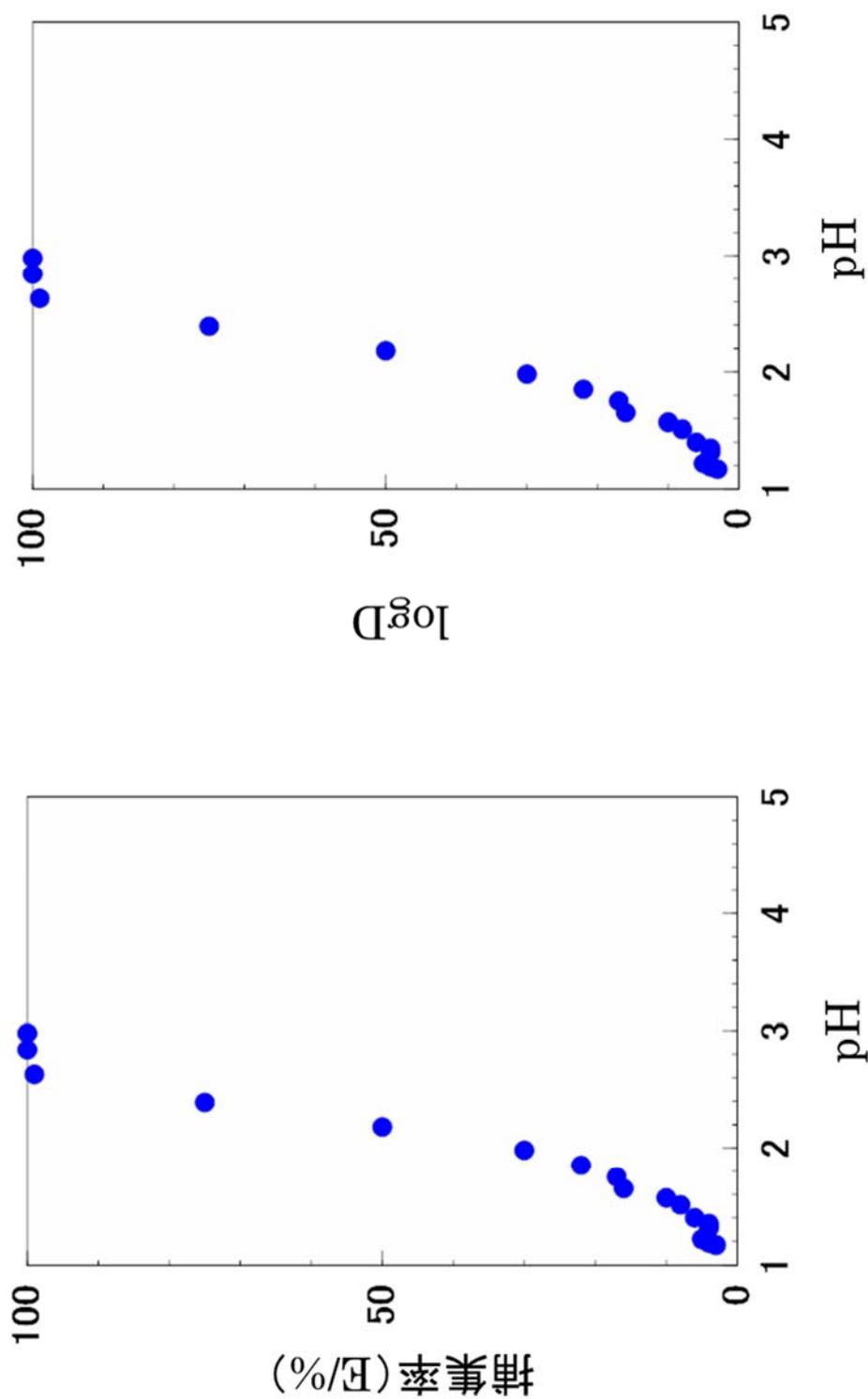


図53 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³、水相；Ga³⁺：1.0×10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：12日

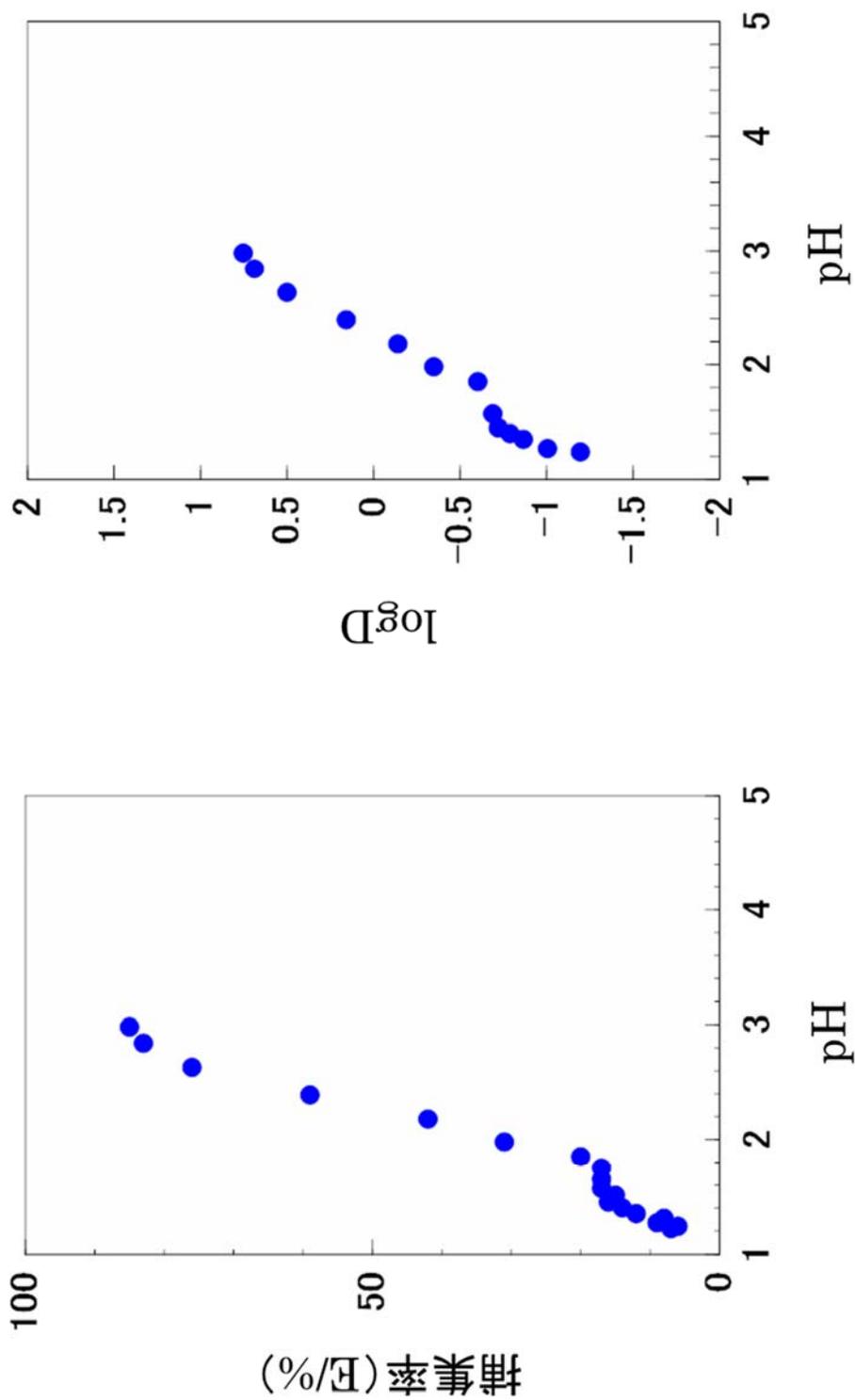


図54 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³、水相；In³⁺：1.0×10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：1日

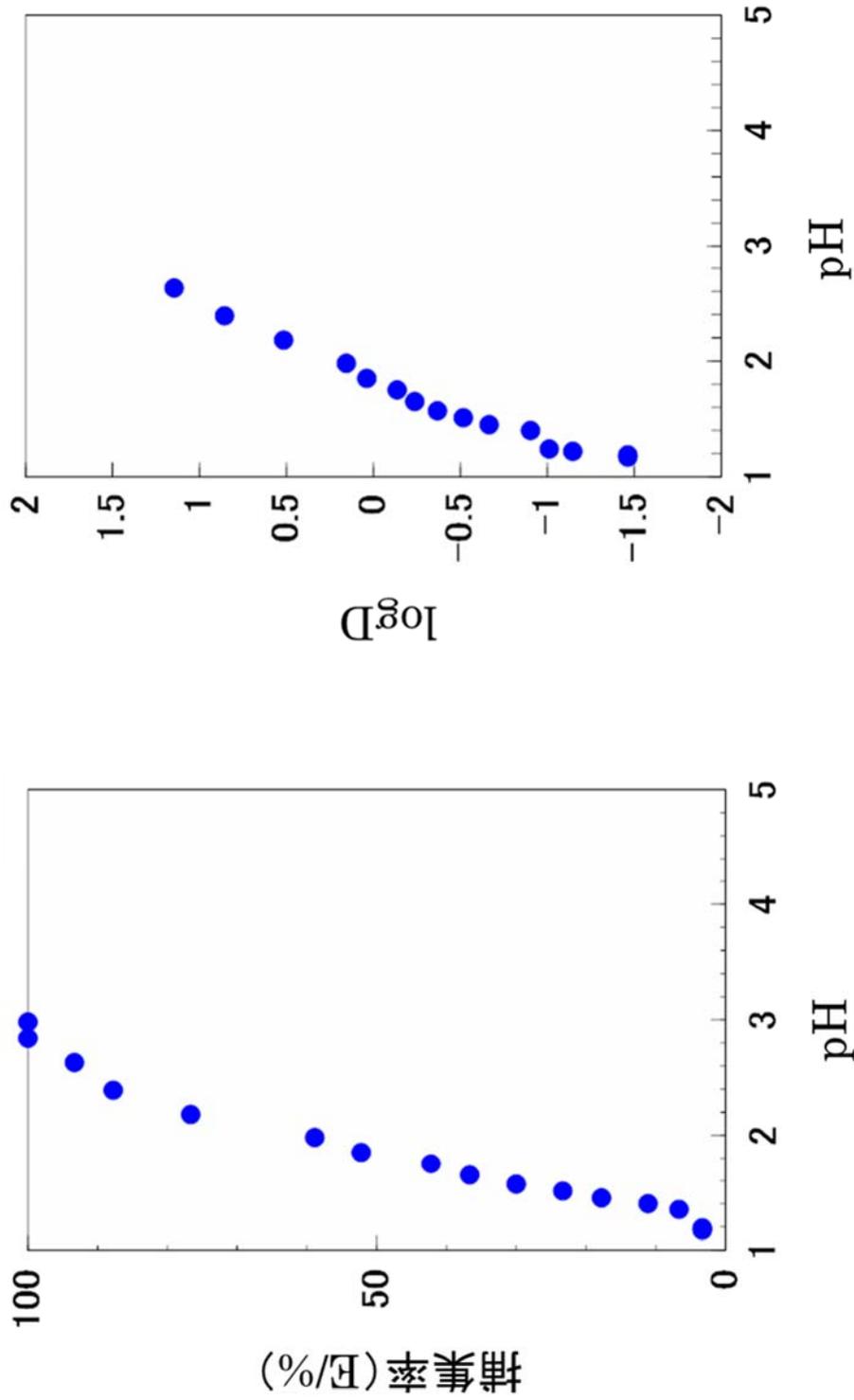


図55 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³水相；In³⁺：1.0×10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：4日

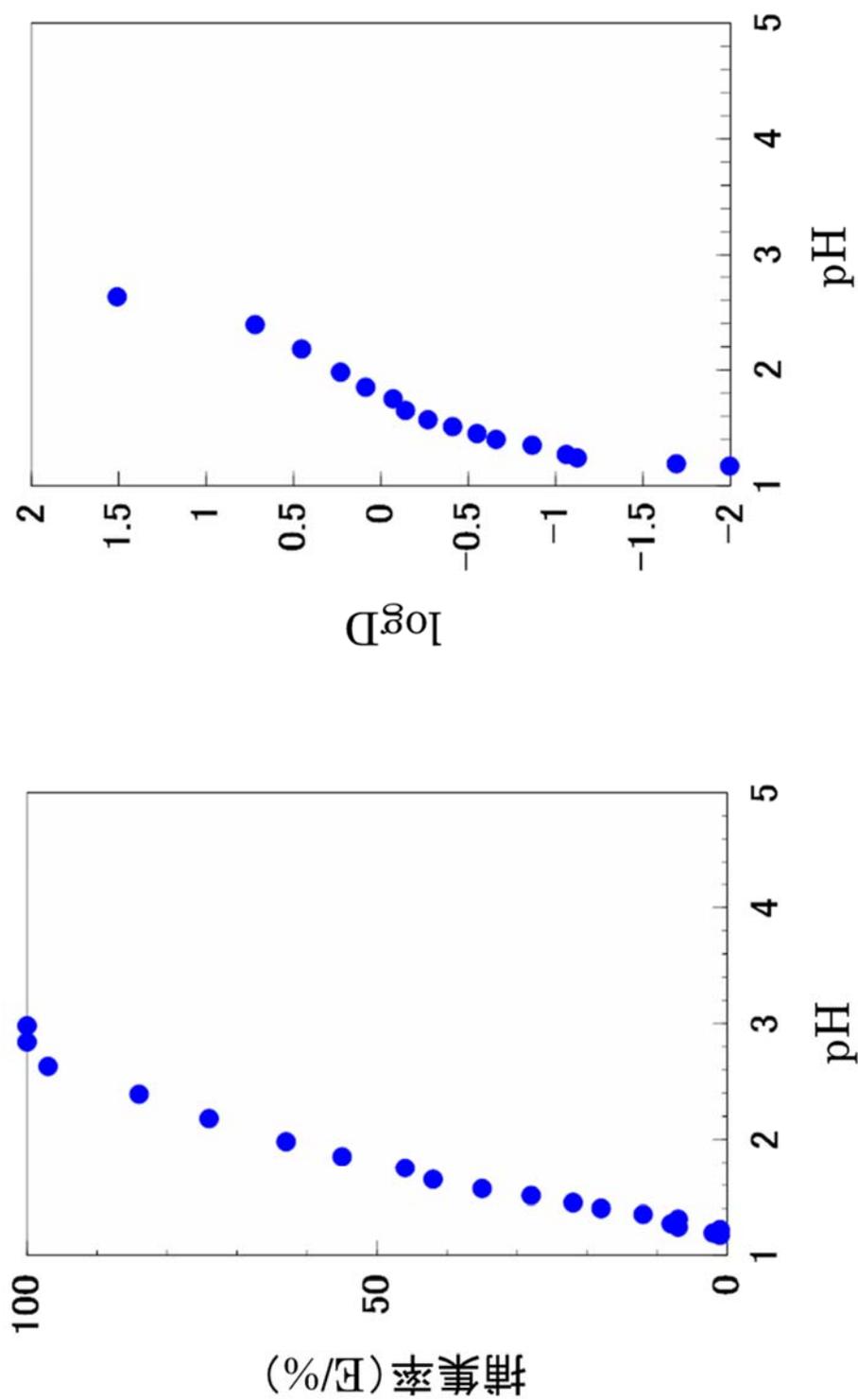


図56 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；In³⁺：1.0×10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：8日

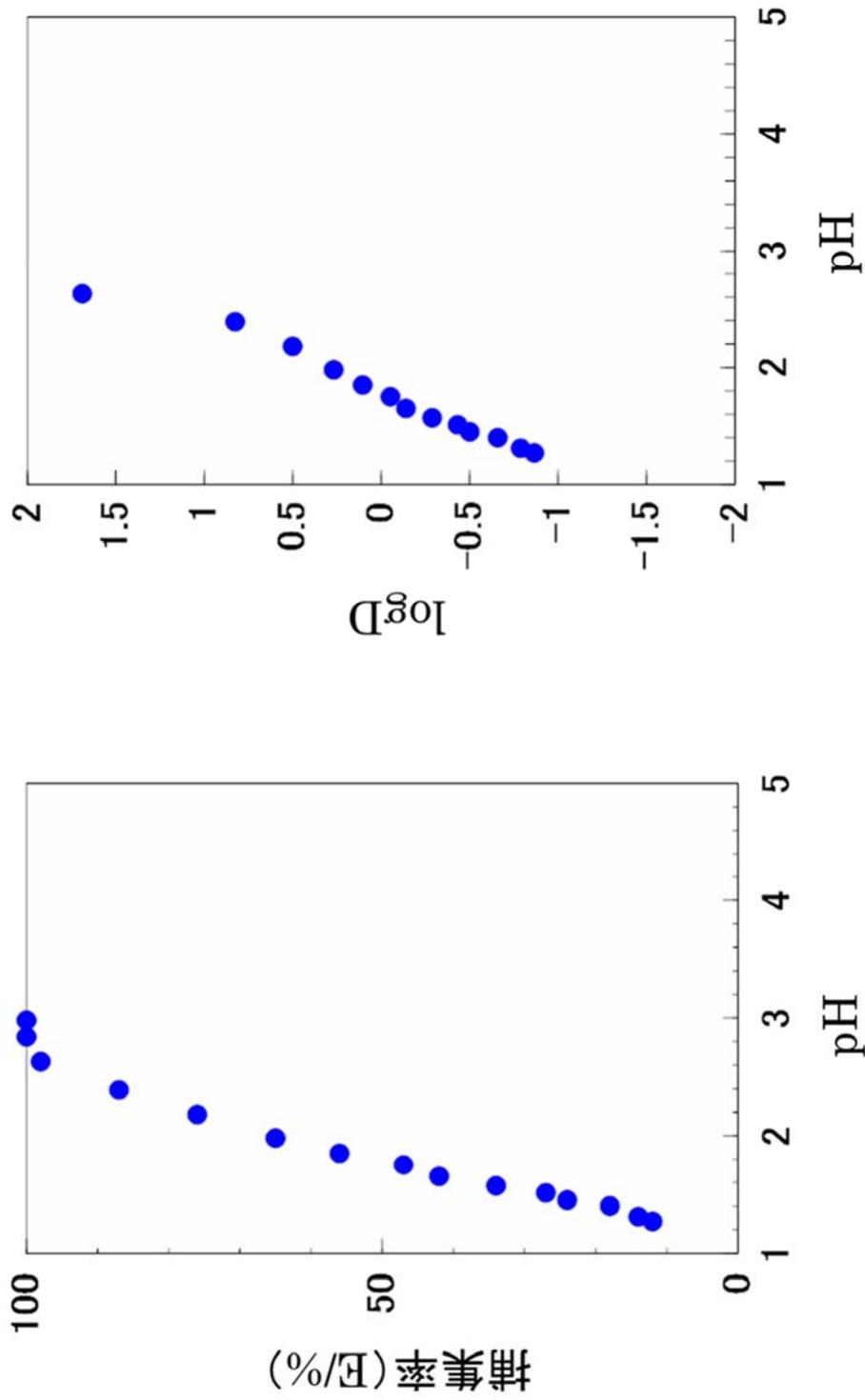


図57 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；In³⁺：1.0×10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：12日

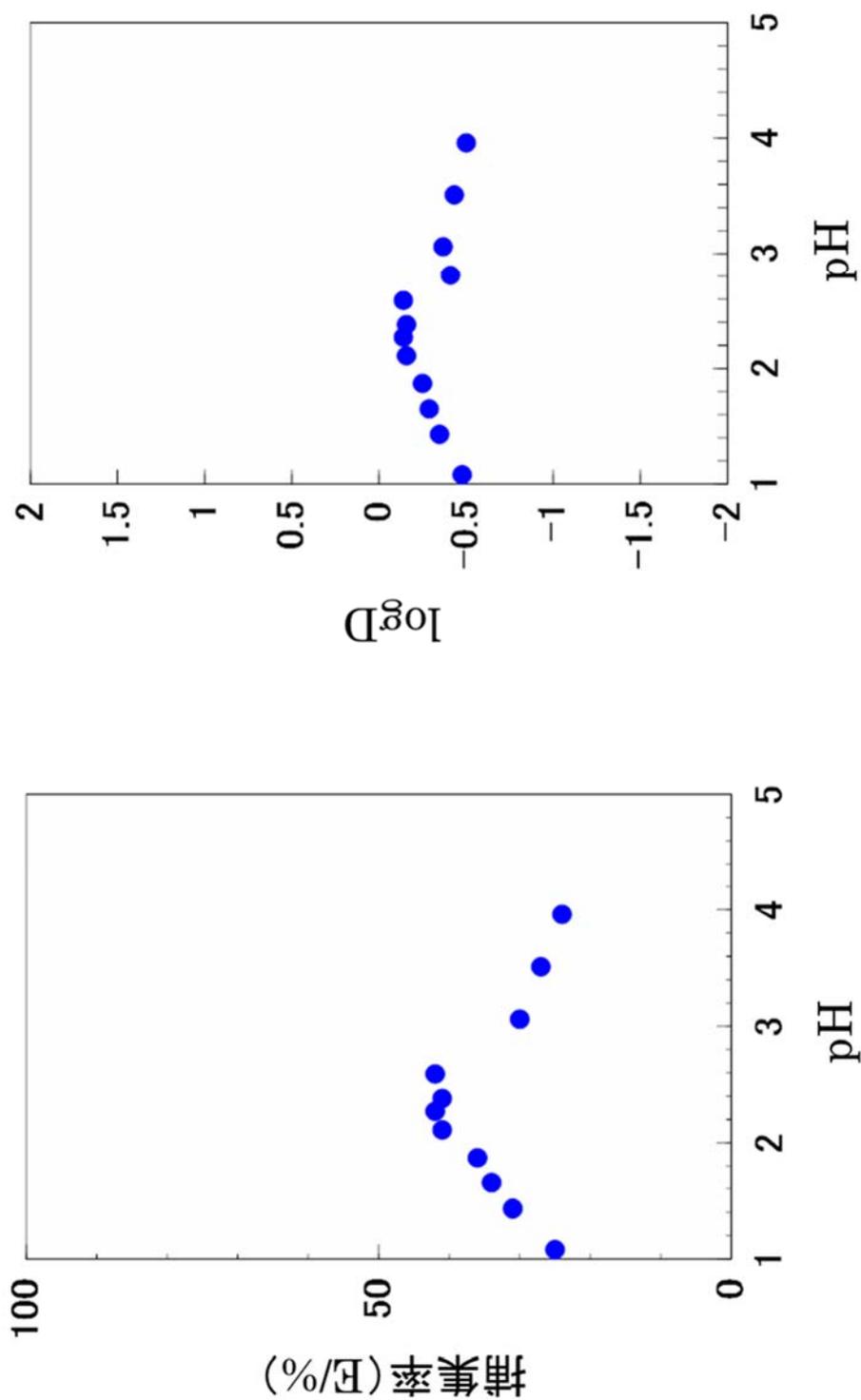


図58 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Ni²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：4日

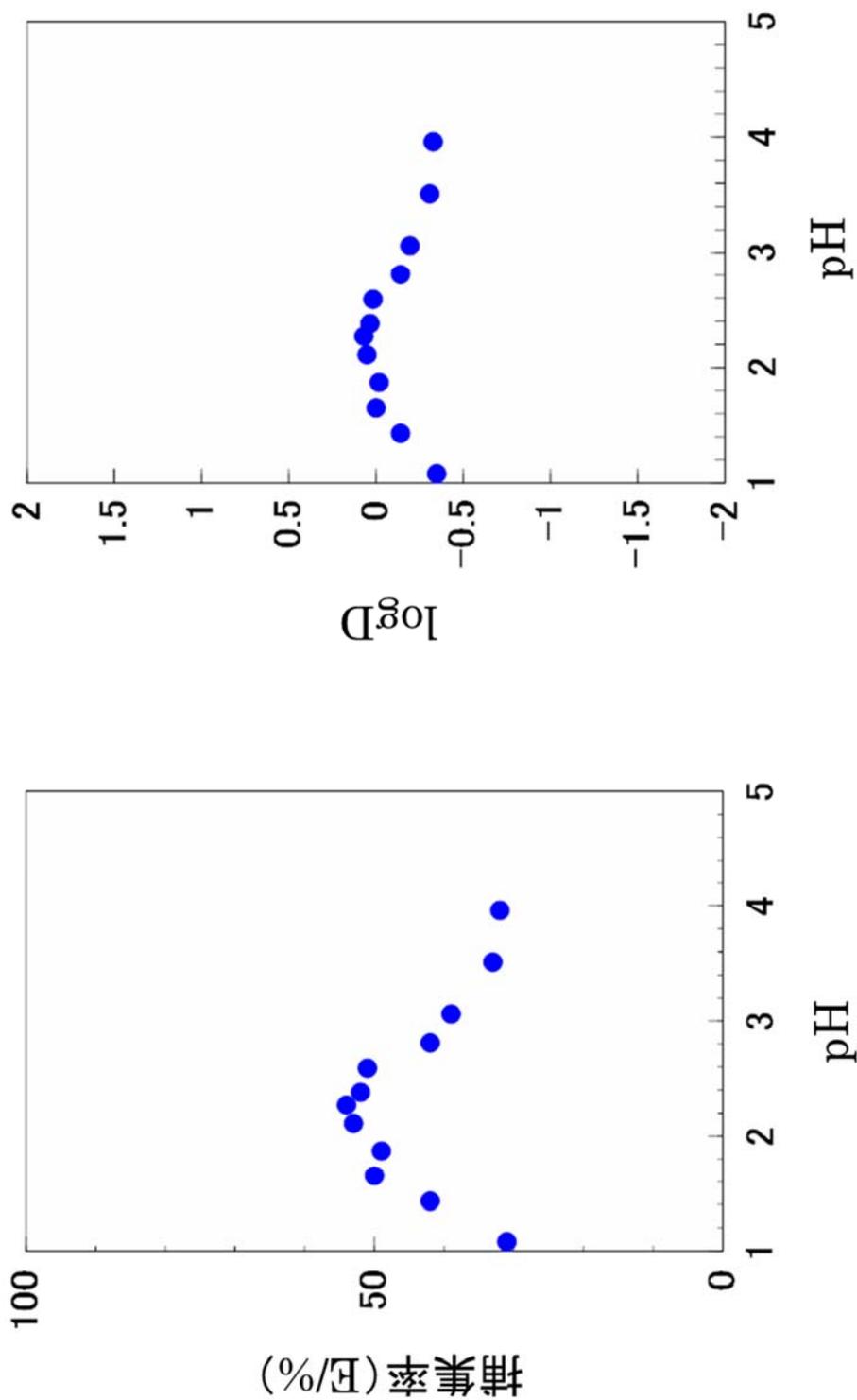


図59 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Ni²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：8日

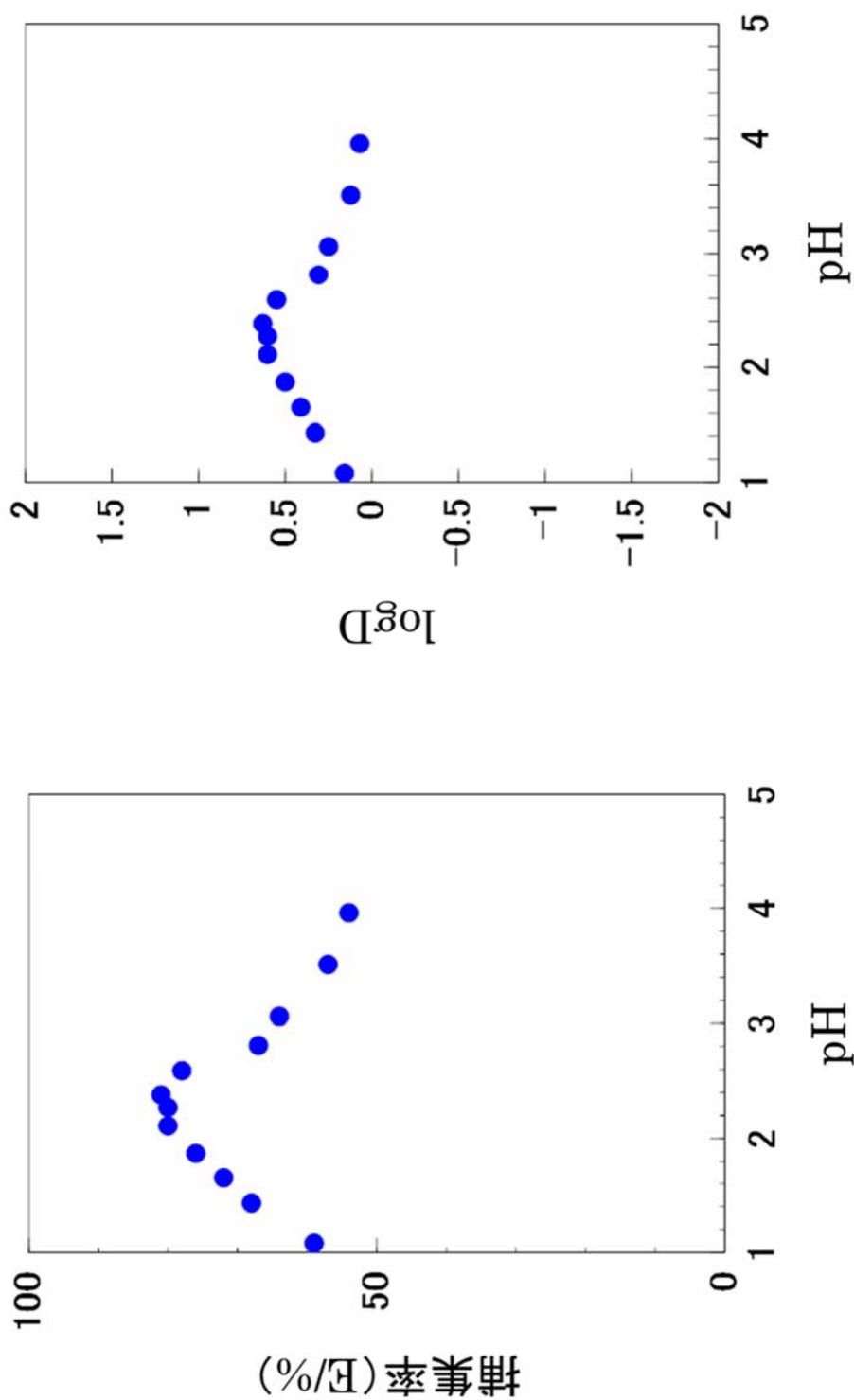


図60 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Ni²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：12日

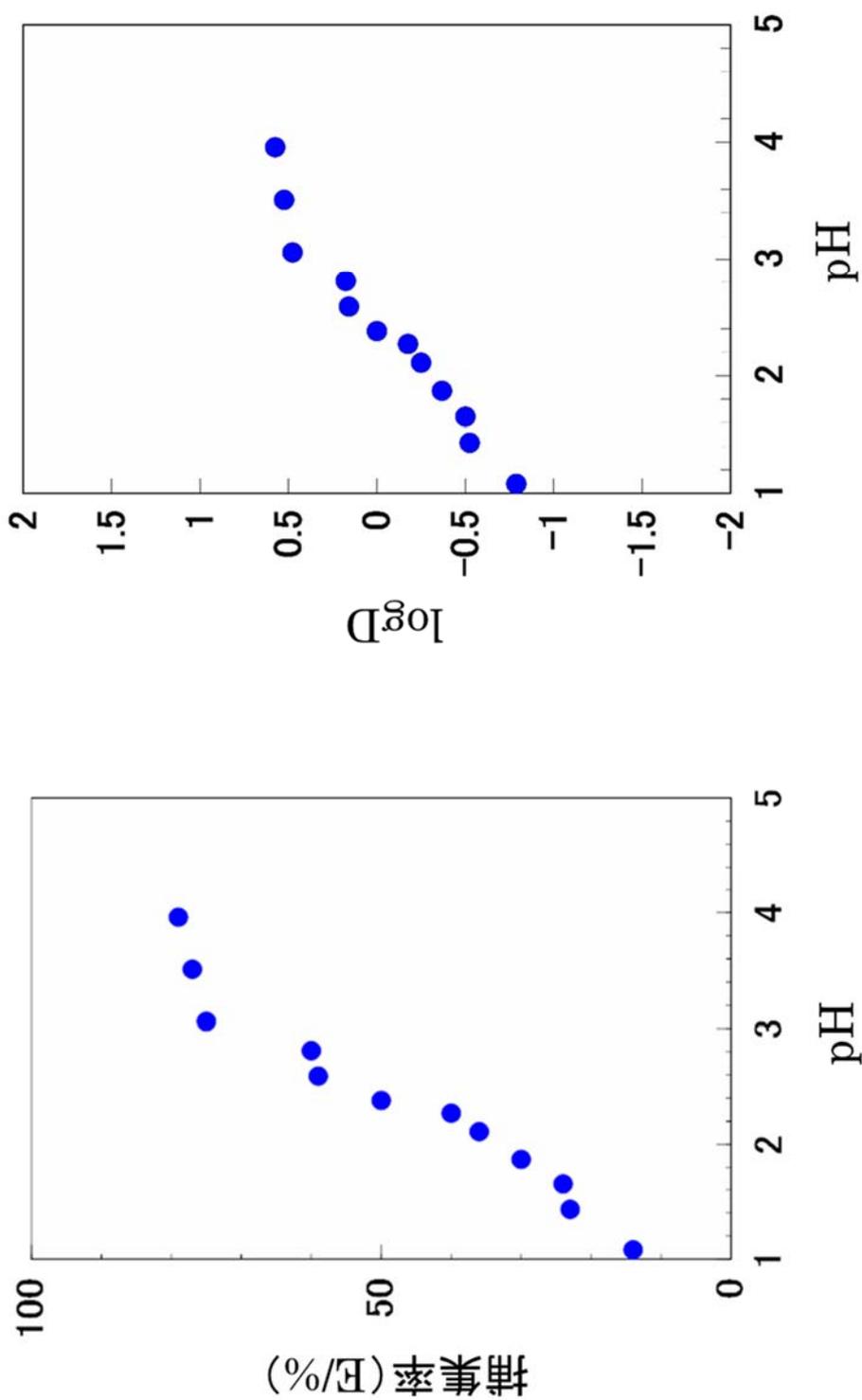


図61 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Co²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：8日

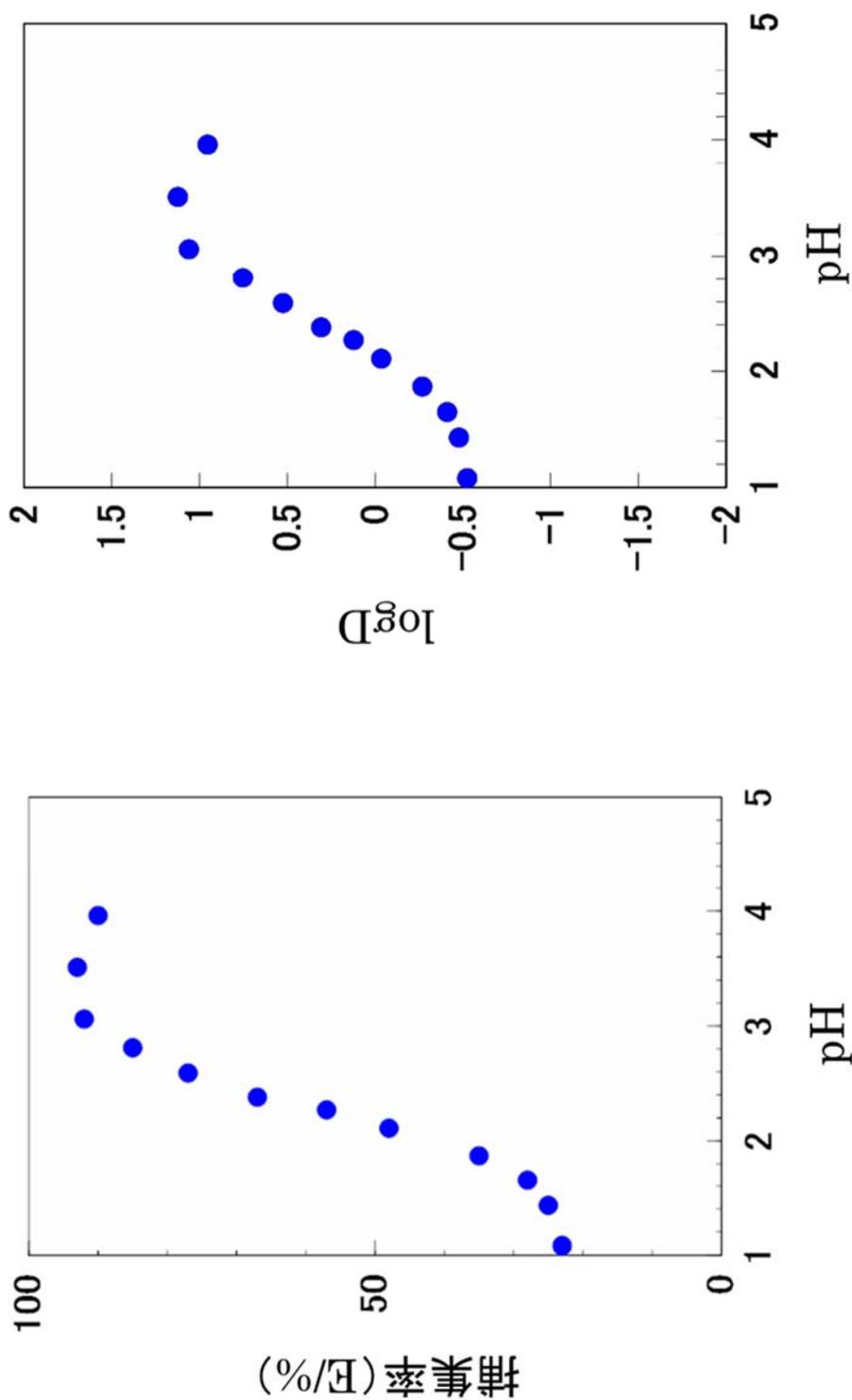


図62 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Co²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：12日

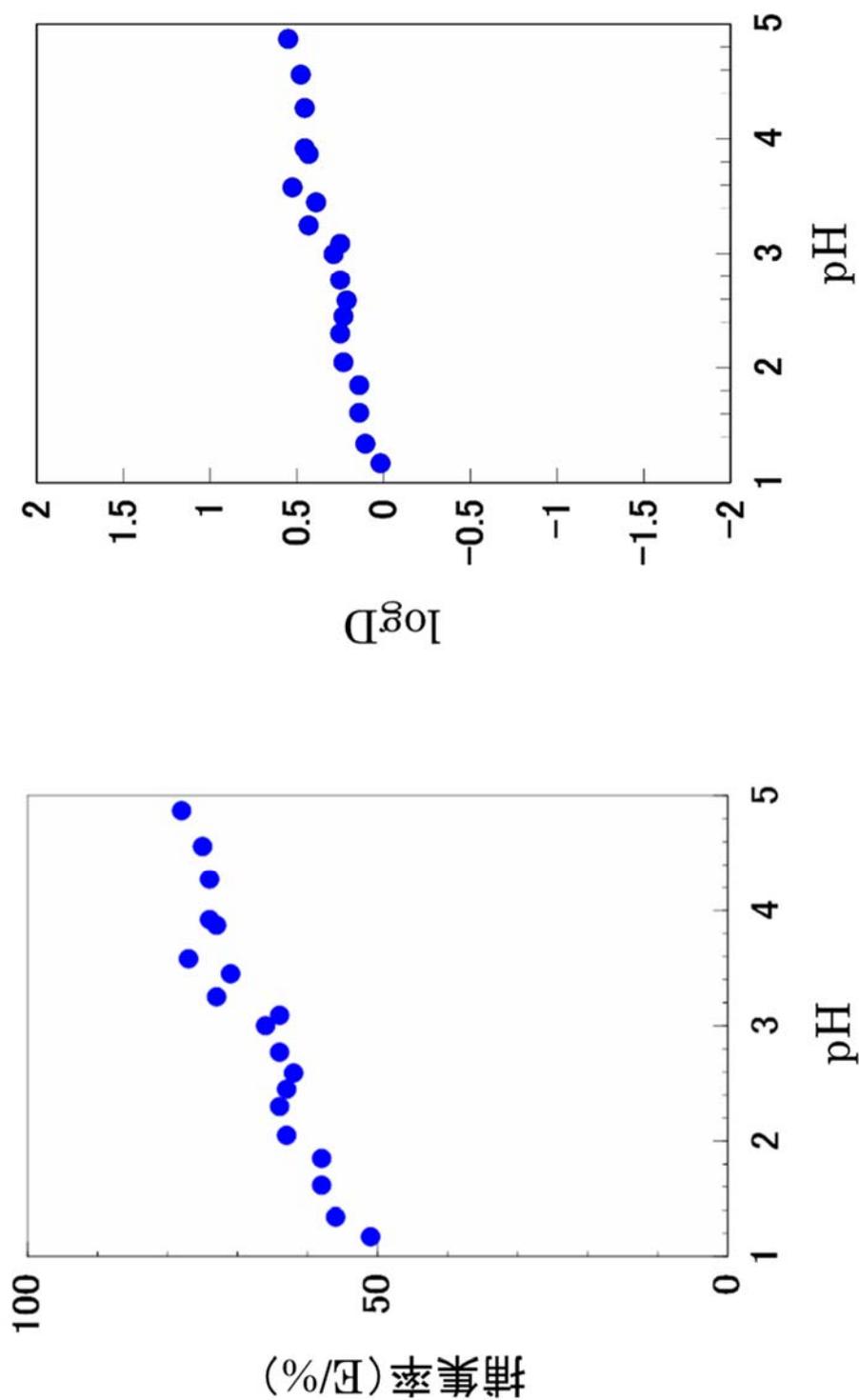


図63 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³水相；Cu²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：1日

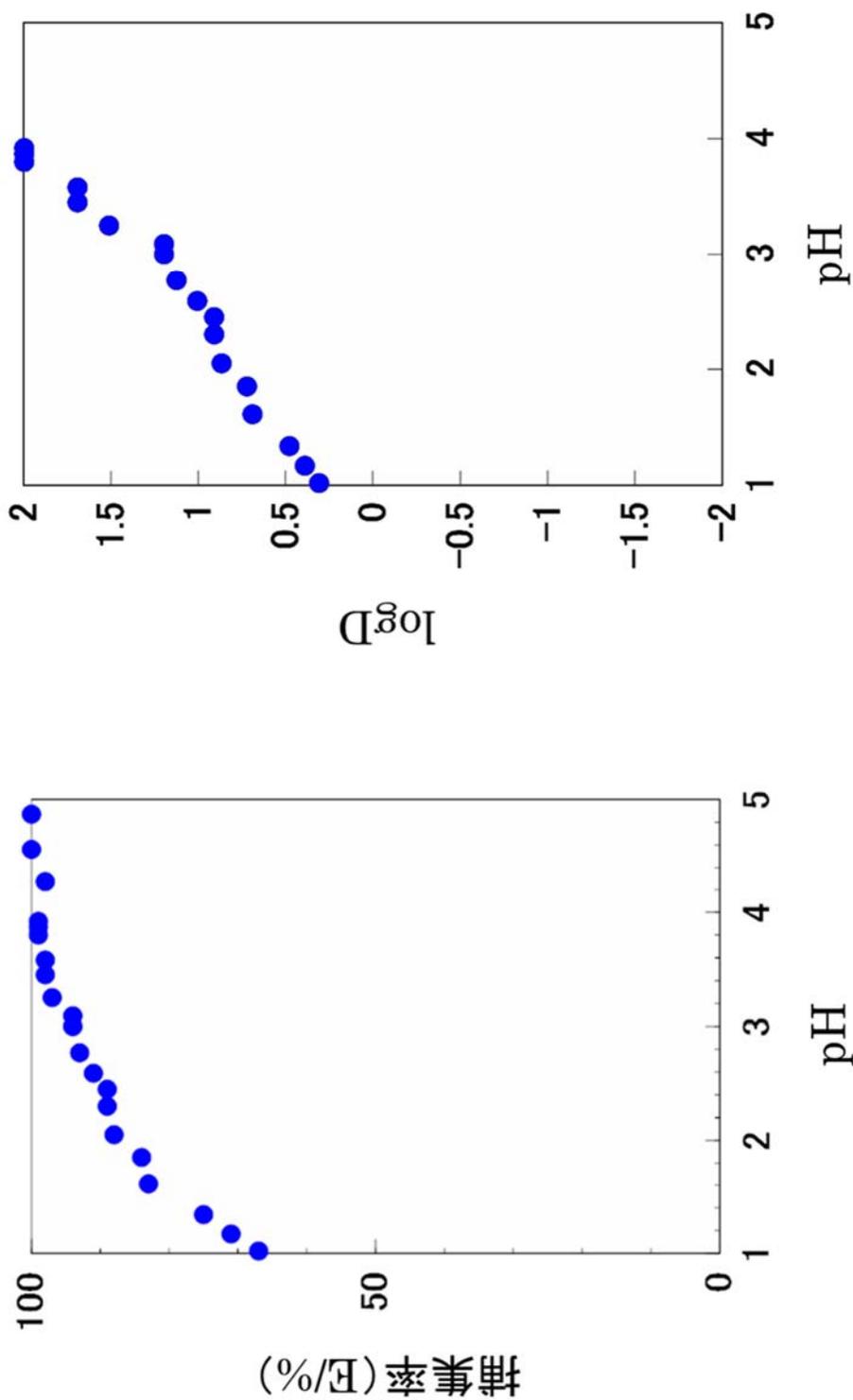


図64 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³、水相；Cu²⁺：1.0×10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸0.02M, 振とう時間：4日

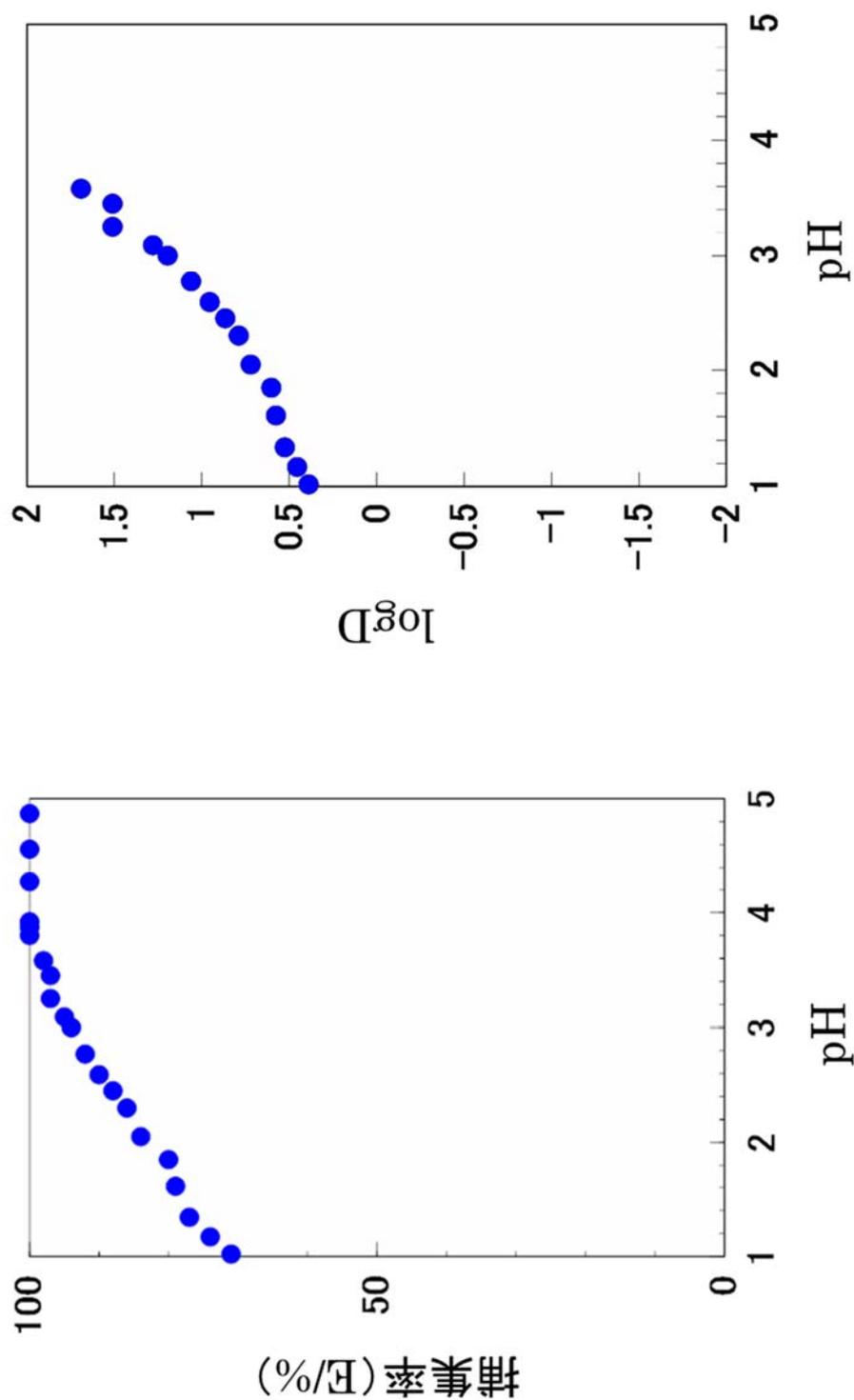
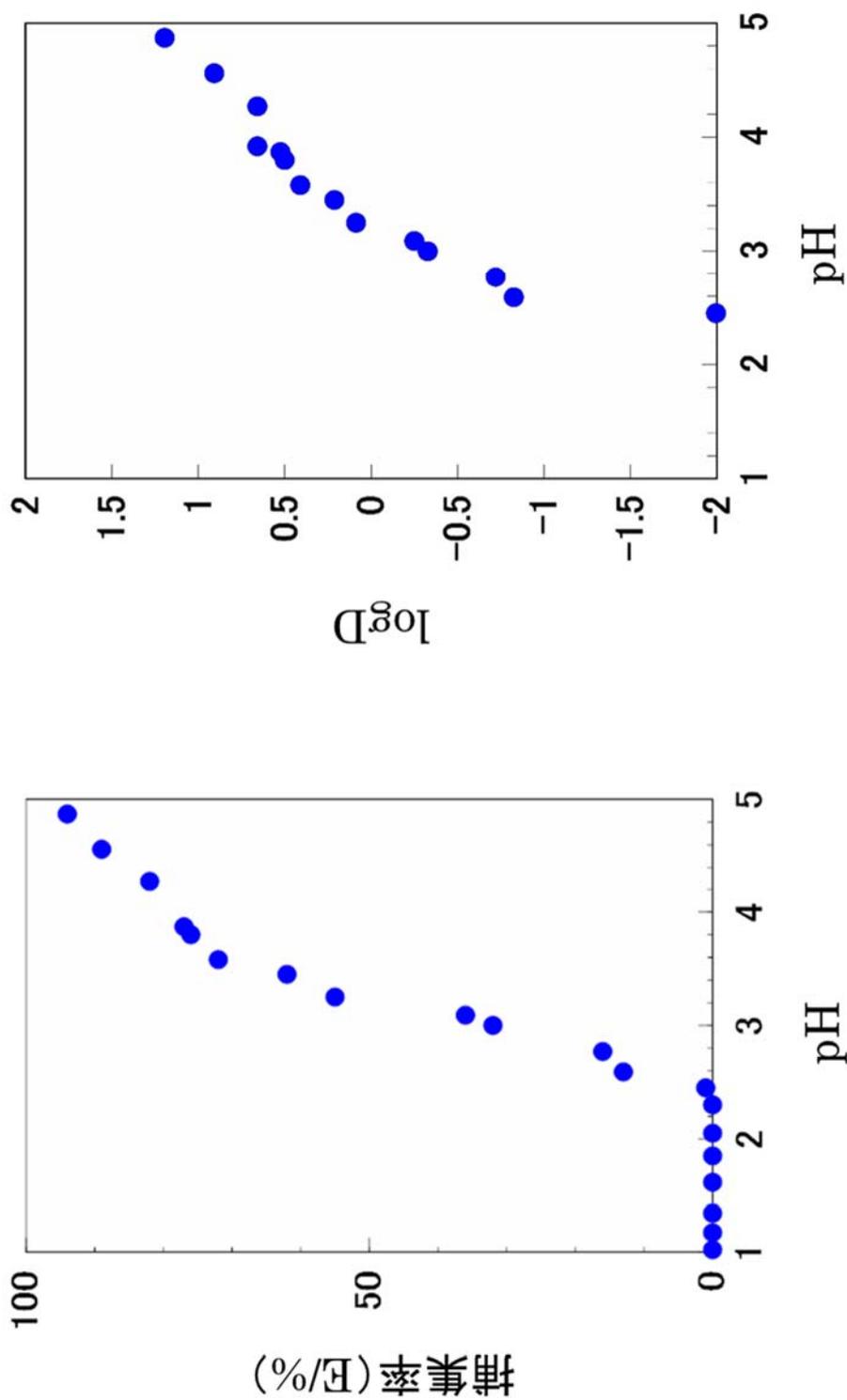


図65 塩化物イオン共存下の捕集率および分配比の対数値とpHの関係
 捕集材：0.2g/20cm³, 水相；Cu²⁺：1.0 × 10⁻⁴M, NaCl：0.1M
 緩衝剤：モノクロ酢酸 0.02M, 振とう時間：12日



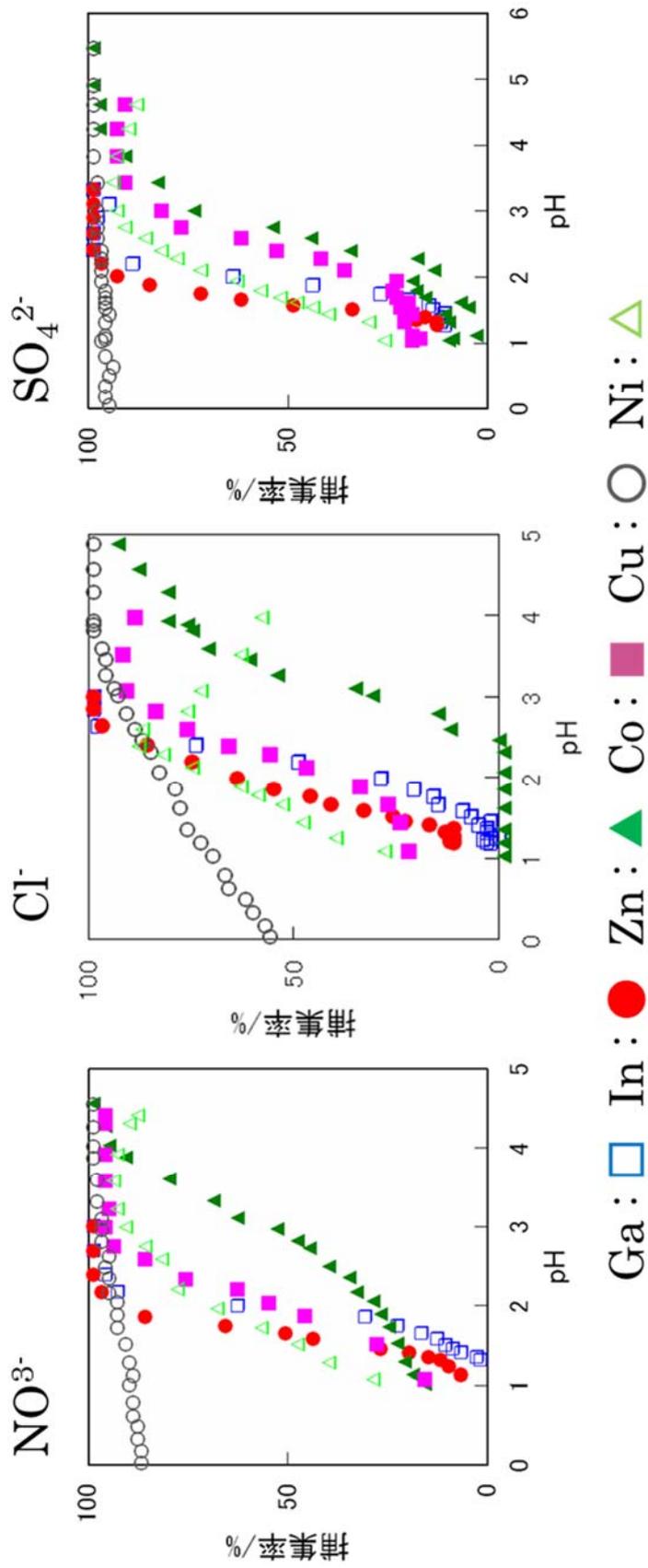


図67 金属イオンの補修率とpHの関係
振とう時間：12日

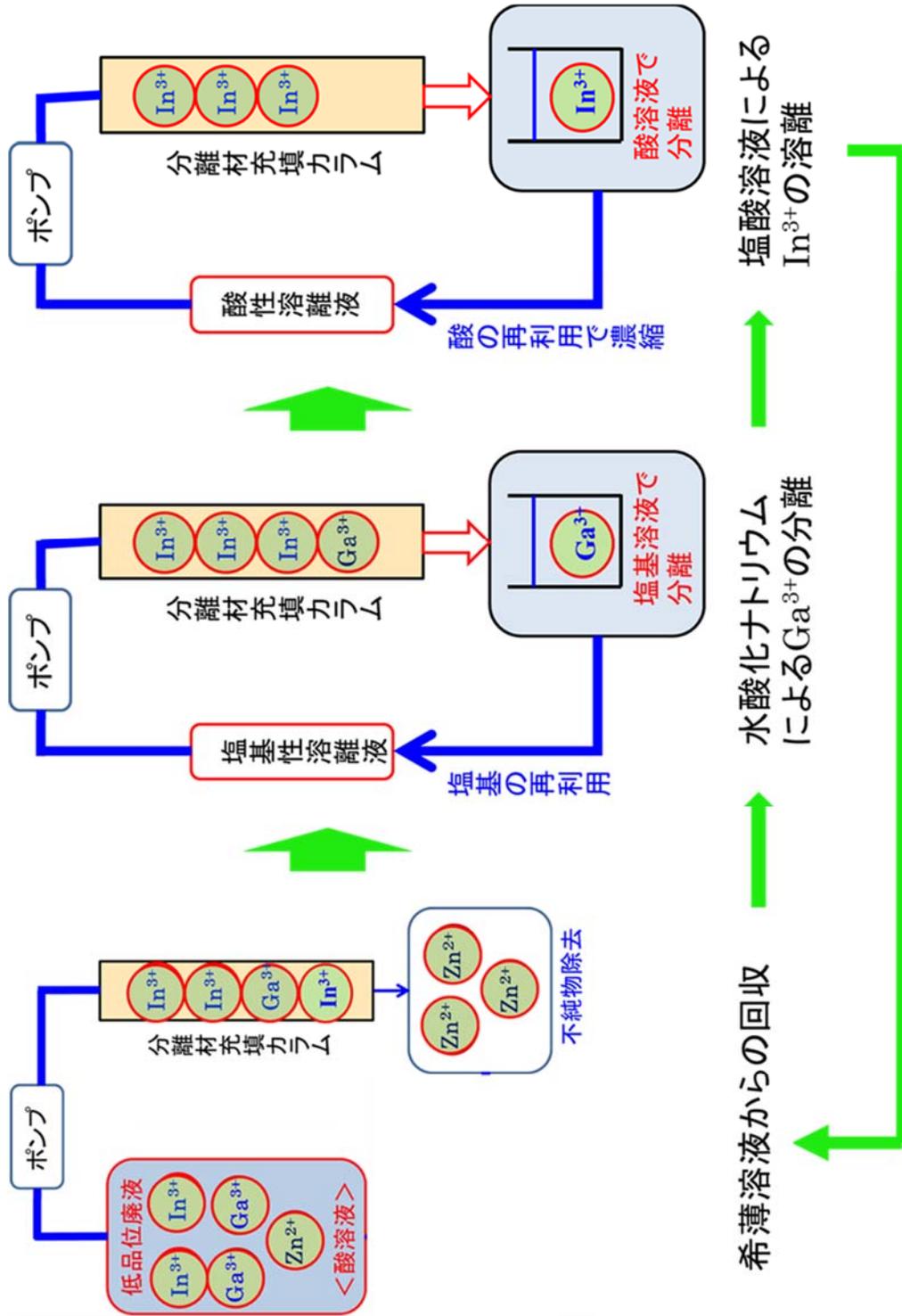


図17 In³⁺およびGa³⁺の溶出と溶離液の再利用概要図

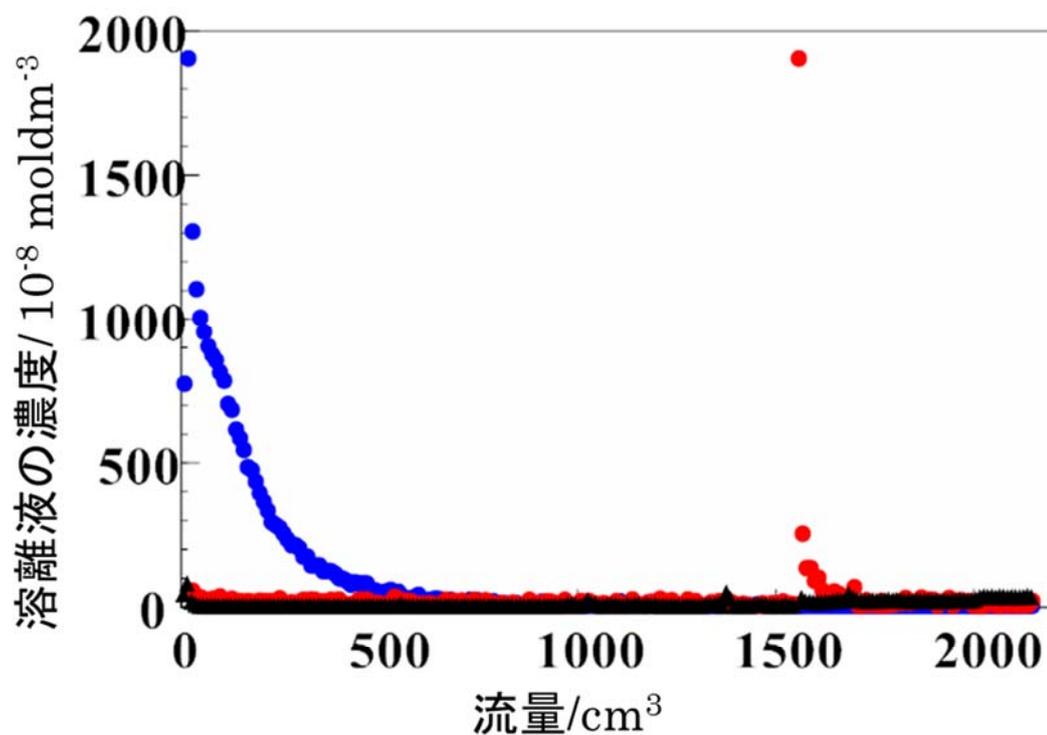


図68 Ga^{3+} 、 In^{3+} および Zn^{2+} の溶出結果
 カラム：1.0cm，長さ20cmのカラムに8.0g充填
 $[\text{Ga}^{3+}]$ ●、 $[\text{In}^{3+}]$ ●、 $[\text{Zn}^{2+}]$ ▲： $5.0 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$
 CH_2ClCOOH を $1.0 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$ 、 $\text{pH}=3.0$
 NaSO_4 ： $1.0 \times 10^{-1} \text{ moldm}^{-3}$
 流速 $0.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で 200 cm^3
 溶出条件
 0～1500 cm^3 ： $1.0 \times 10^{-1} \text{ moldm}^{-3}$ NaOH、
 1500～2100 cm^3 ： $2.0 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$ HNO_3

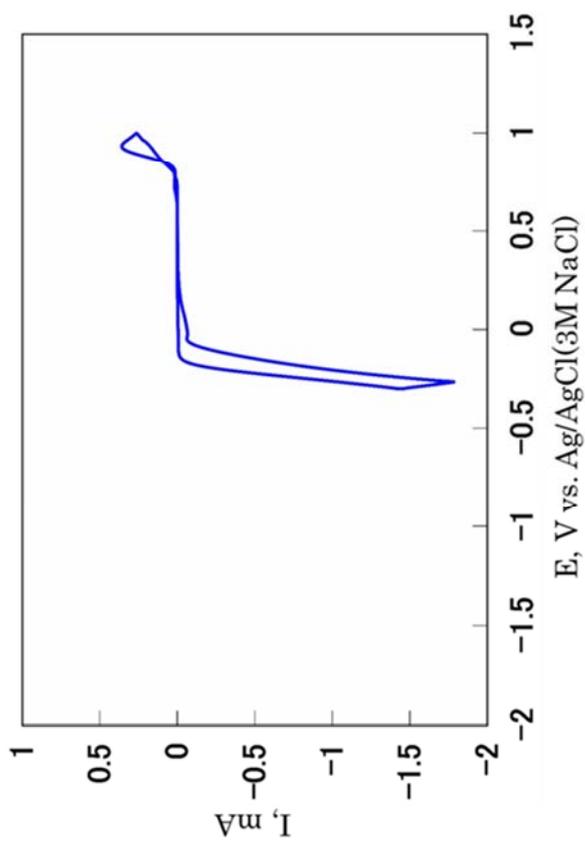
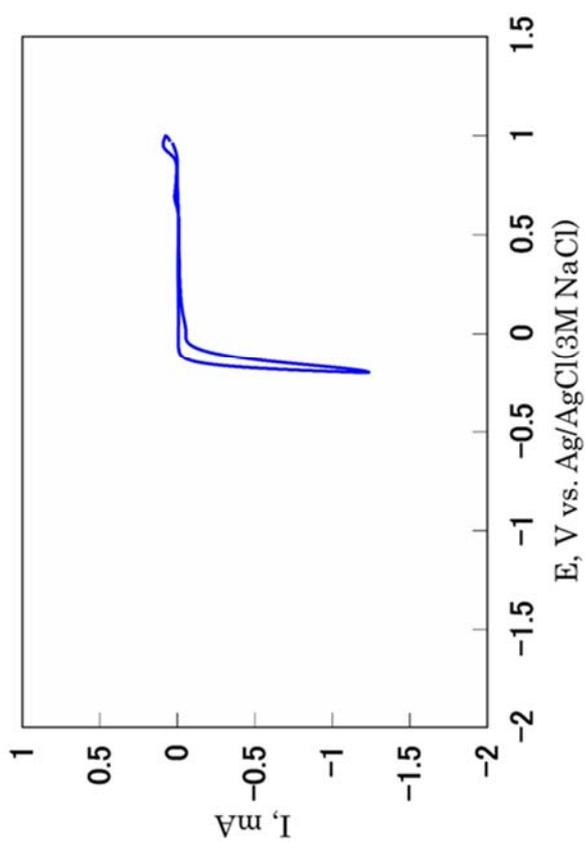
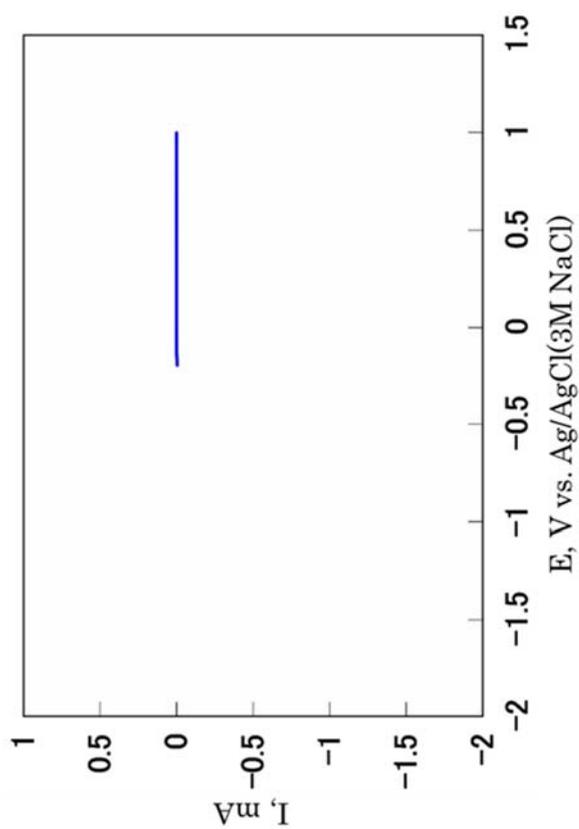
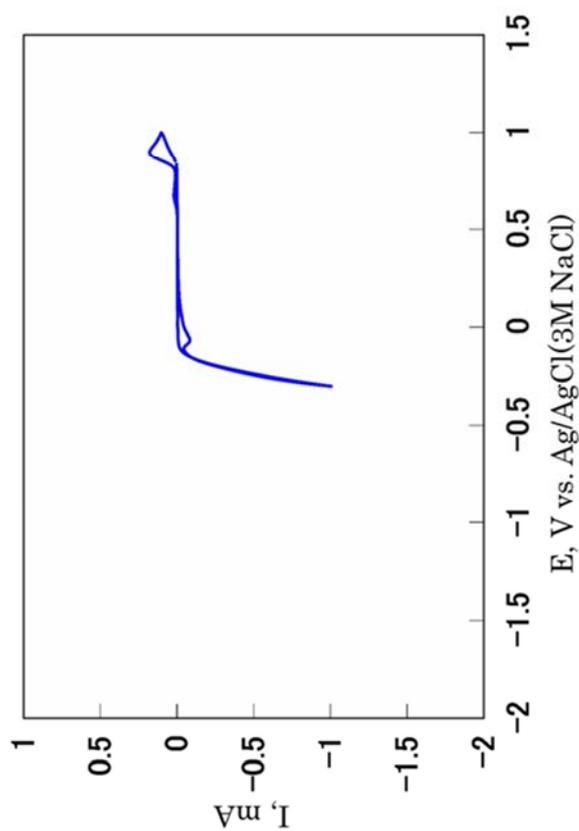


図69 金電極を用いたインジウムイオンのサイクリック
 ボルタモグラム①

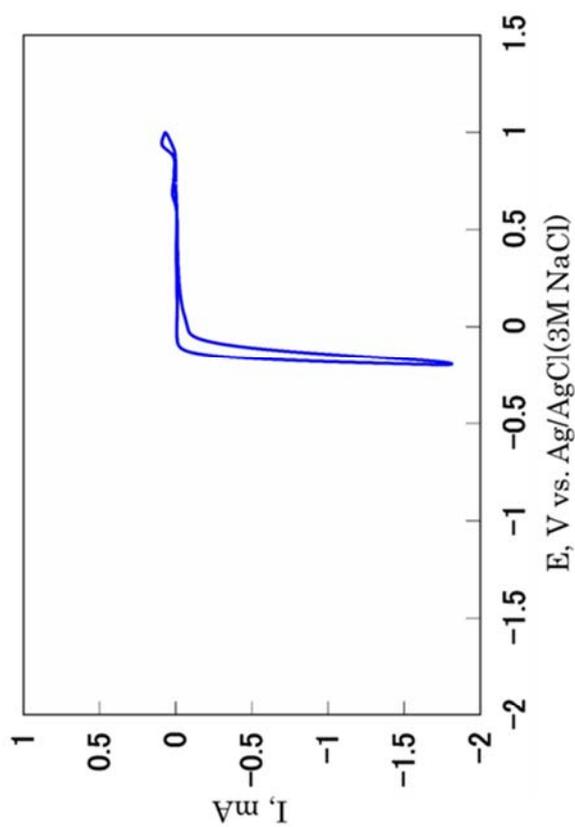


金属イオン濃度 0.1M
 支持電解質濃度 H_2SO_4 1.0M

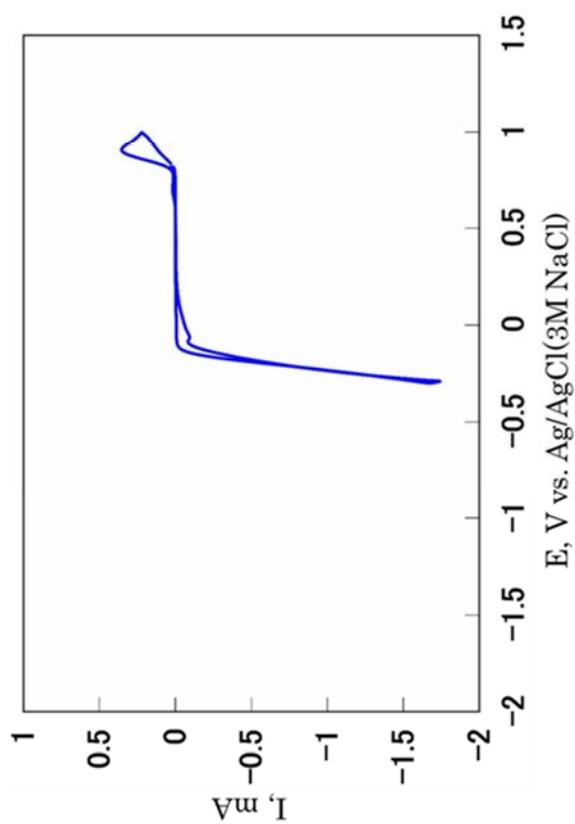


金属イオン濃度 0.1M
 支持電解質濃度 H_2SO_4 0.1M

図70 金電極を用いたインジウムイオンのサイクリック
 ボルタモグラム②



金属イオン濃度 0.1M
 支持電解質濃度
 HClO_4 1.0M



金属イオン濃度 0.1M
 支持電解質濃度
 HClO_4 0.1M

図71 金電極を用いたインジウムイオンのサイクリック
 ボルタモグラム③

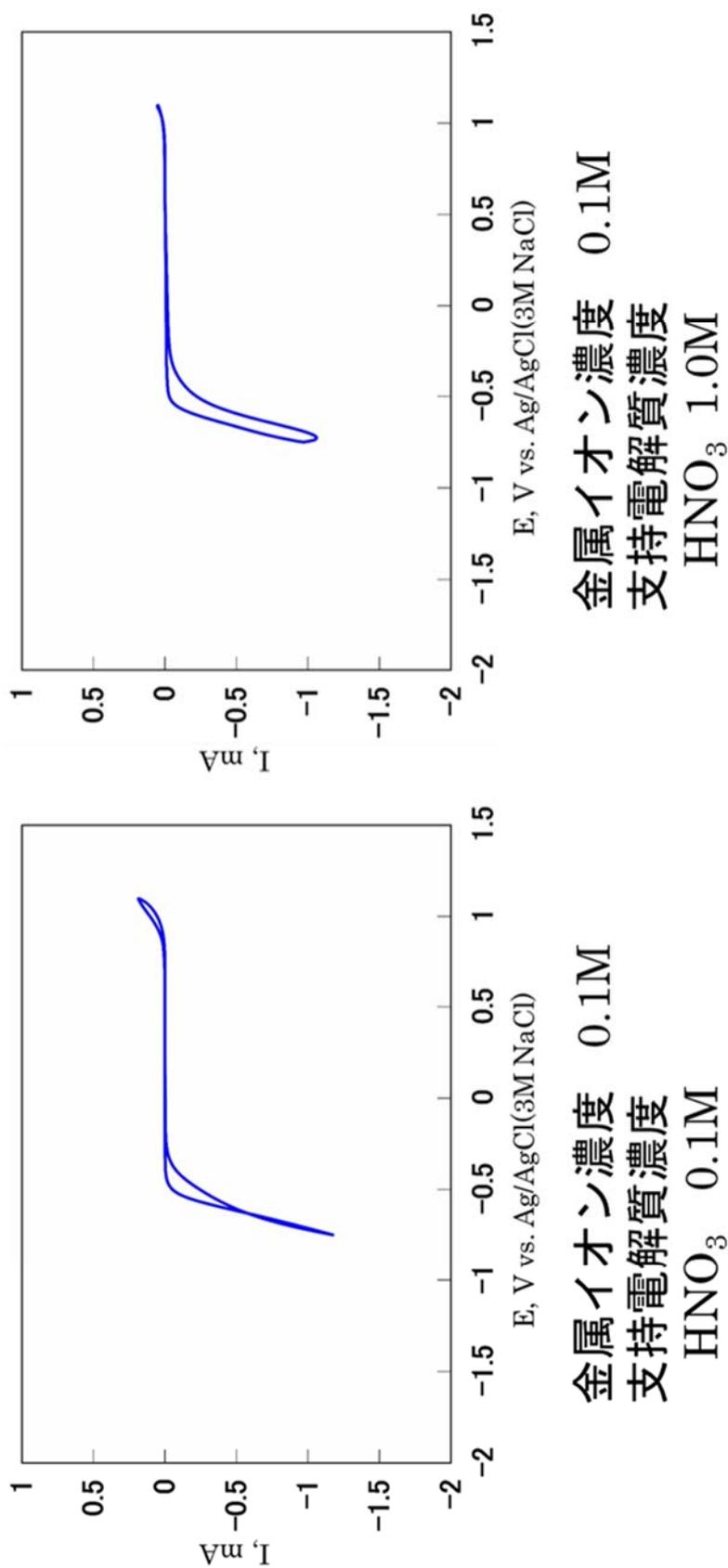
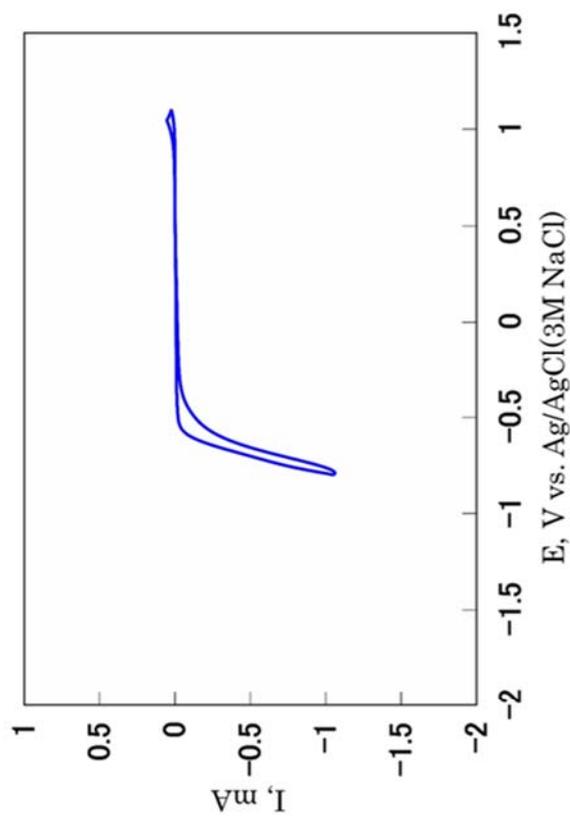
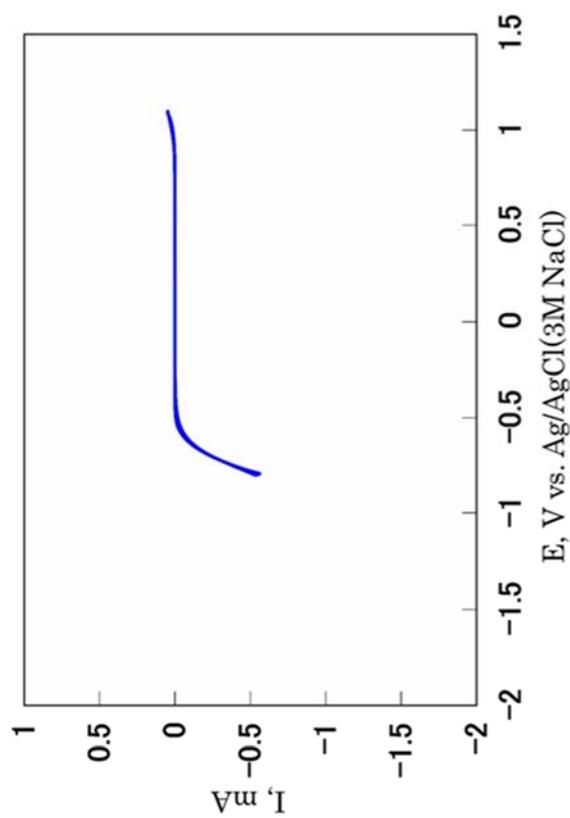


図72 グラツシーカーボン電極を用いたインジウムイオンの
サイクリックボルタモグラム①

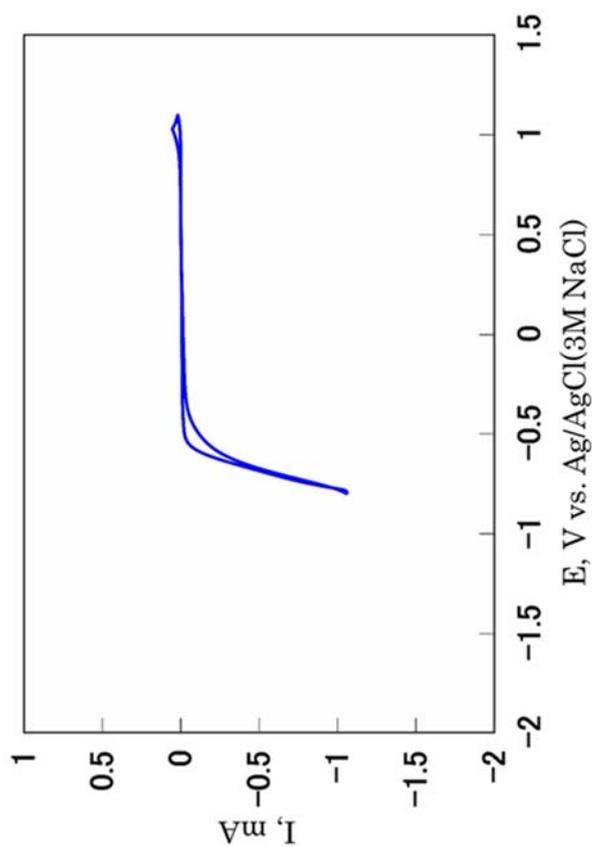


金属イオン濃度 0.1M
 支持電解質濃度
 H_2SO_4 1.0M

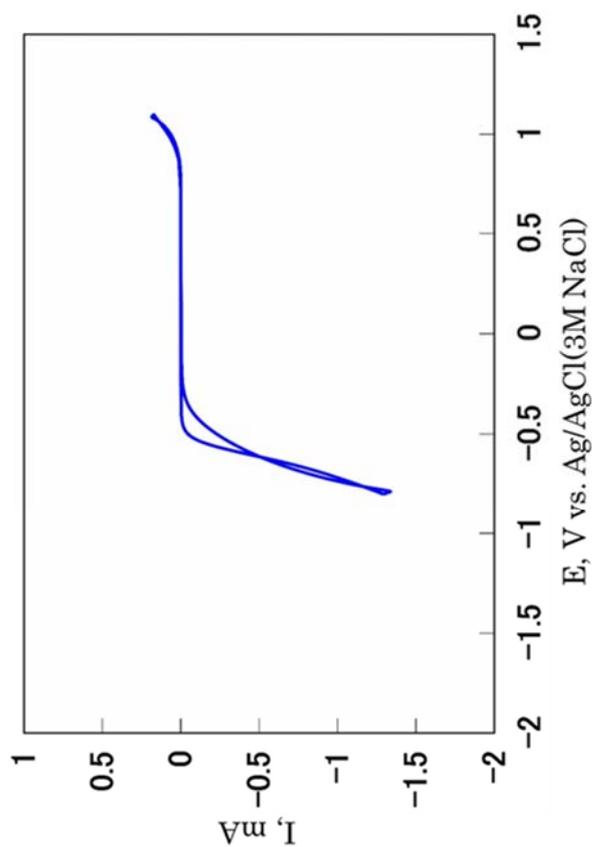


金属イオン濃度 0.1M
 支持電解質濃度
 H_2SO_4 0.1M

図73 グラツシーカーボン電極を用いたインジウムイオンの
 サイクリックボルタモグラム②

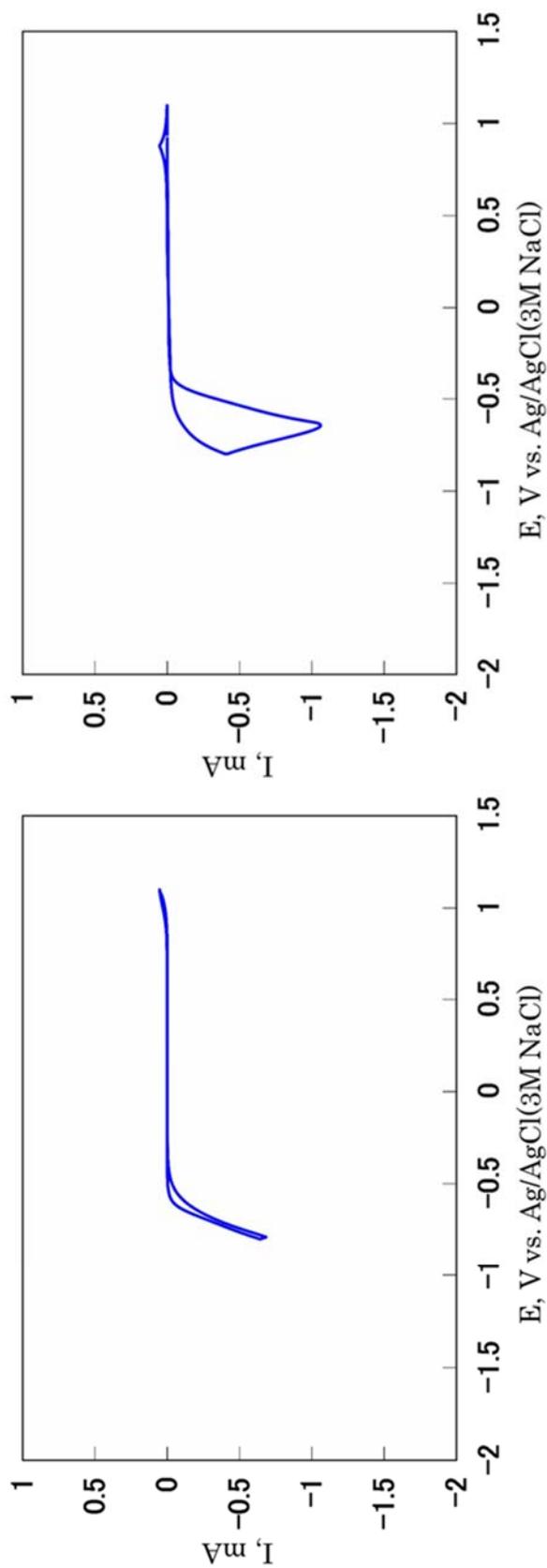


金属イオン濃度 0.1M
 支持電解質濃度
 HClO_4 1.0M



金属イオン濃度 0.1M
 支持電解質濃度
 HClO_4 0.1M

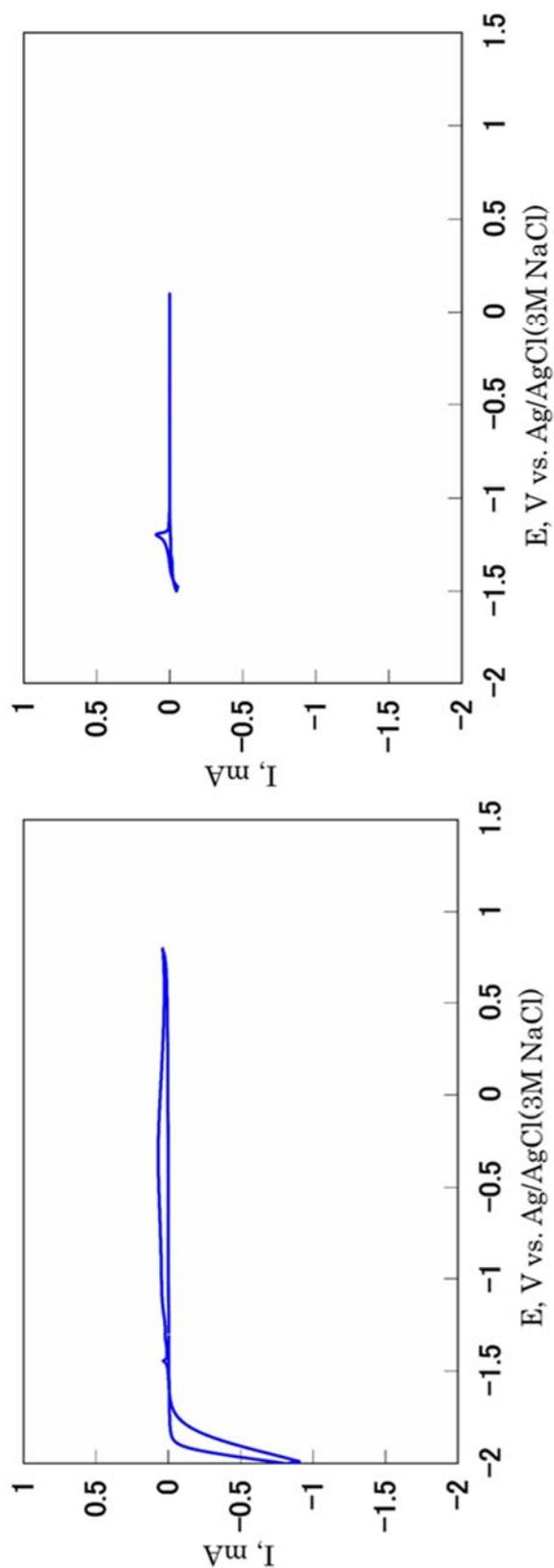
図74 グラッシェーカーボン電極を用いたインジウムイオンの
 サイクリックボルタモグラム③



金属イオン濃度 0.1M
 支持電解質濃度
 HCl 0.1M

金属イオン濃度 0.1M
 支持電解質濃度
 HCl 1.0M

図75 グラツシーカーボン電極を用いたインジウムイオンの
 サイクリックボルタモグラム④



金属イオン濃度 0.1M
 支持電解質濃度
 NaOH 0.1M
 グラッシーカーボン電極

金属イオン濃度 0.1M
 支持電解質濃度
 NaCl 1.0M
 金電極

図76 水酸化ナトリウム水溶液中のガリウムイオンのサイクリック
 ボルタモグラム

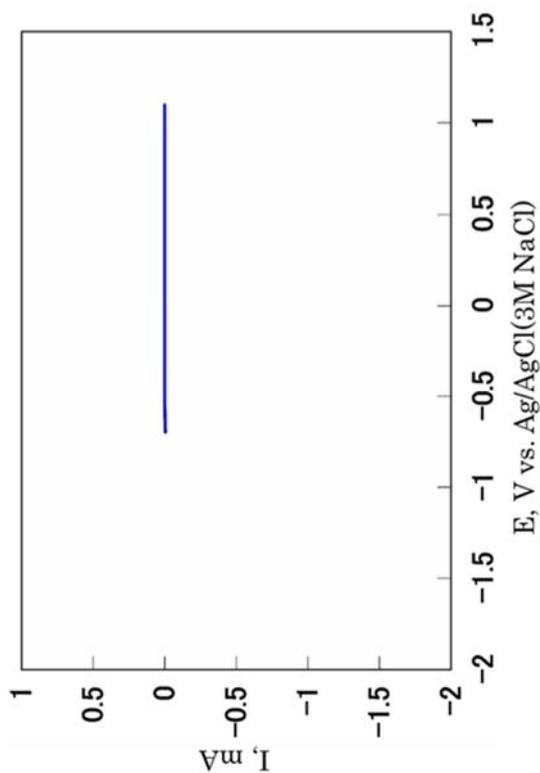
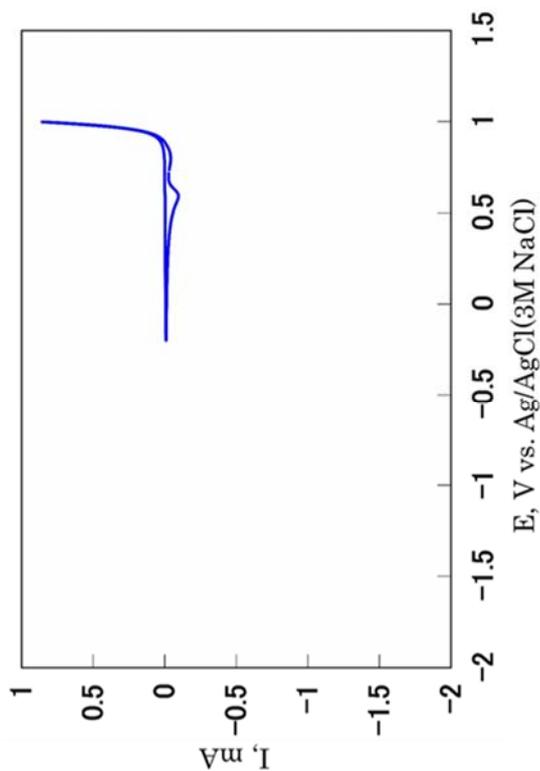


図77 硝酸水溶液中のガリウムイオンのサイクリックボルタモグラム

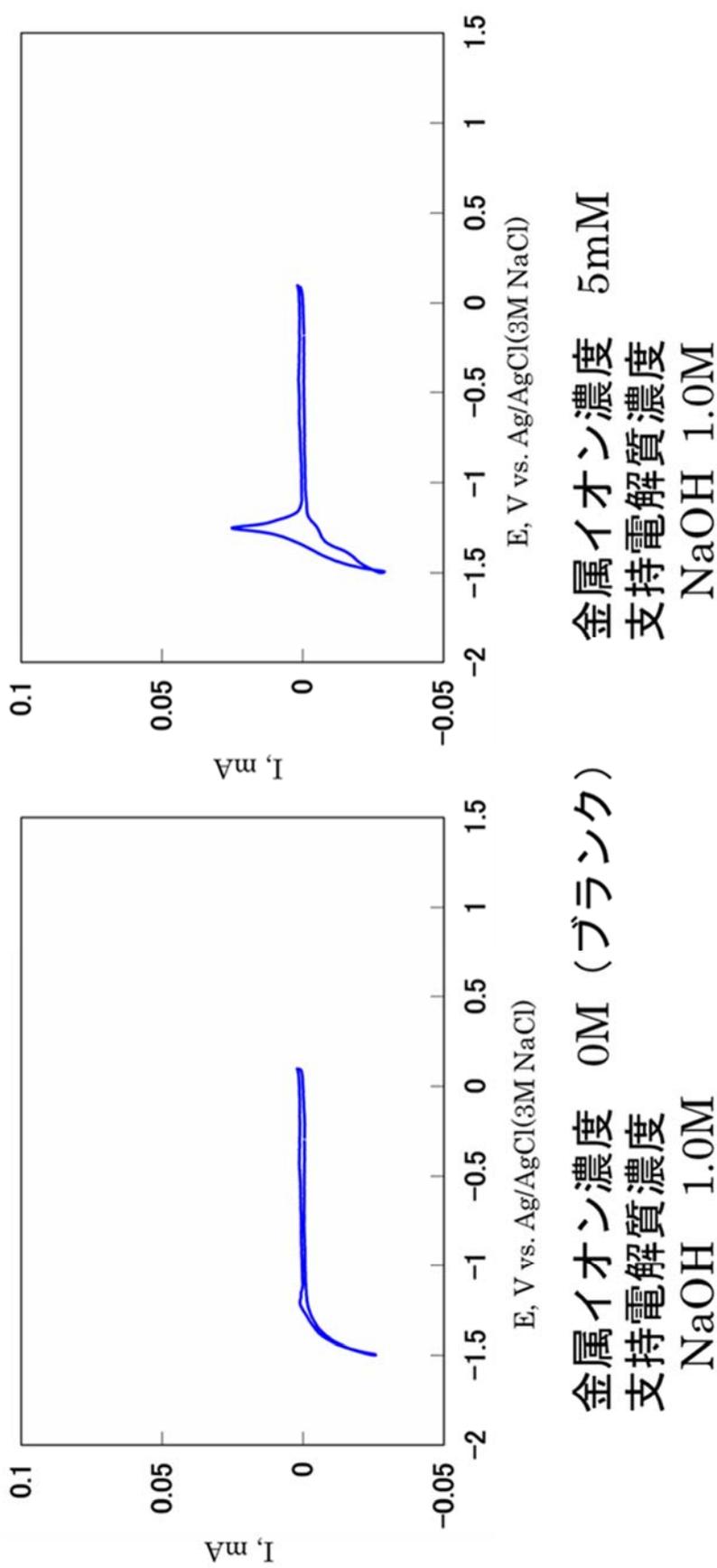
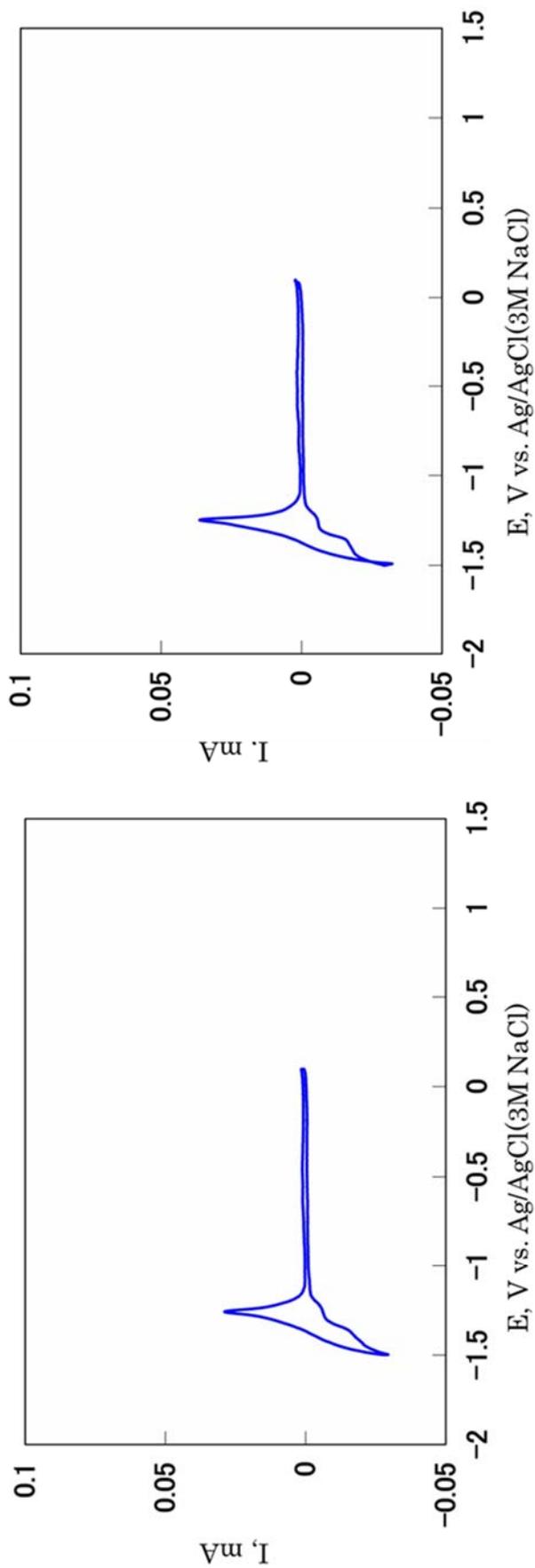
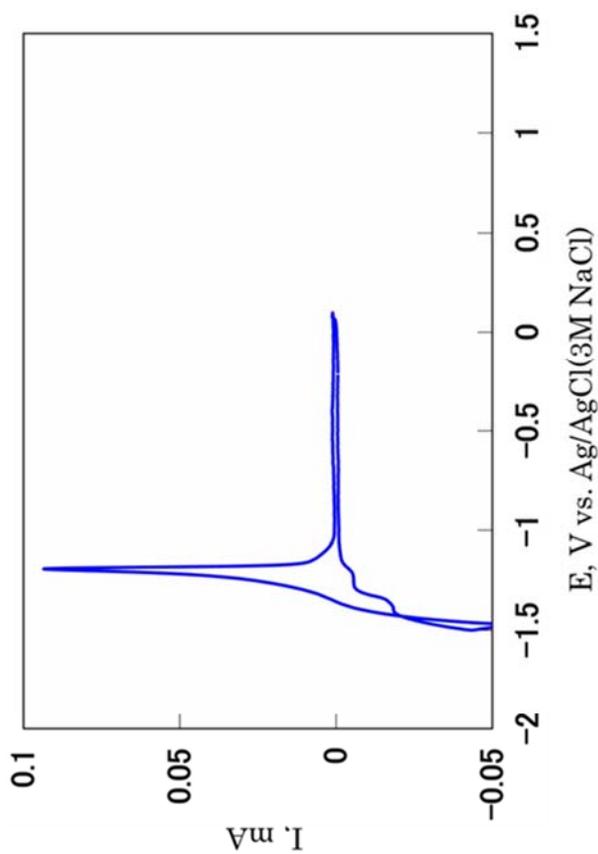


図78 金電極を用いた水酸化ナトリウム水溶液中のガリウムイオンのサイクリックボルタモグラム①

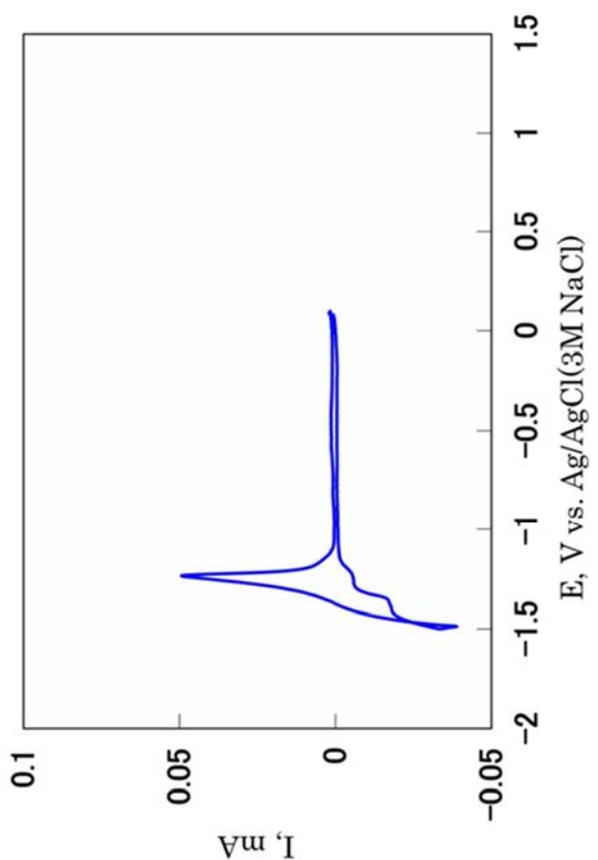


金属イオン濃度 10mM (ブランク) 金属イオン濃度 25mM
 支持電解質濃度 NaOH 1.0M 支持電解質濃度 NaOH 1.0M

図79 金電極を用いた水酸化ナトリウム水溶液中のガリウムイオンのサイクリックボルタモグラム②



金属イオン濃度 50mM (ブランク)
 支持電解質濃度
 NaOH 1.0M



金属イオン濃度 100mM
 支持電解質濃度
 NaOH 1.0M

図80 金電極を用いた水酸化ナトリウム水溶液中のガリウムイオンのサイクリックボルタモグラム③

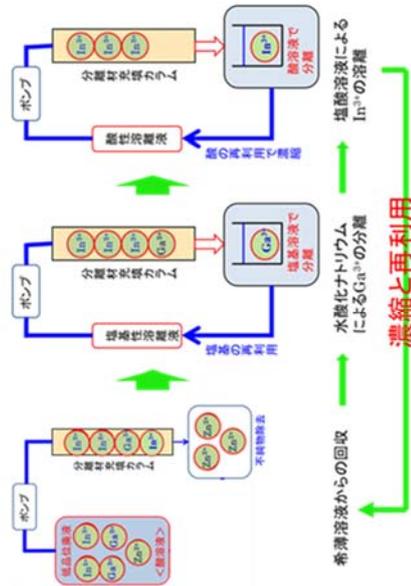
捕集溶液
 Ga^{3+} $5 \times 10^{-5}M$
 In^{3+} $5 \times 10^{-5}M$
 100cm³を流速1.0cm³/minで捕集
 交換容量
 1.5m eq/kg

溶離液
 Ga^{3+} 0.1M NaOH 0.5cm³/min
 500cm³
 In^{3+} 0.2M HNO₃ 0.5cm³/min
 250cm³

Ga^{3+} : 1.5×10^{-4} moldm⁻³
 In^{3+} : 1.7×10^{-4} moldm⁻³



電解析出



	溶出物質質量/10 ⁻⁶ mol		
	1回	2回	3回
Ga^{3+}	0.6	1.1	1.5
In^{3+}	0.6	1.3	1.7

※捕集材:8g

カラム長:12cm, カラム内径:1cm

Ga^{3+} : 500cm³, In^{3+} : 250cm³

図82 溶離液の再利用と濃縮法

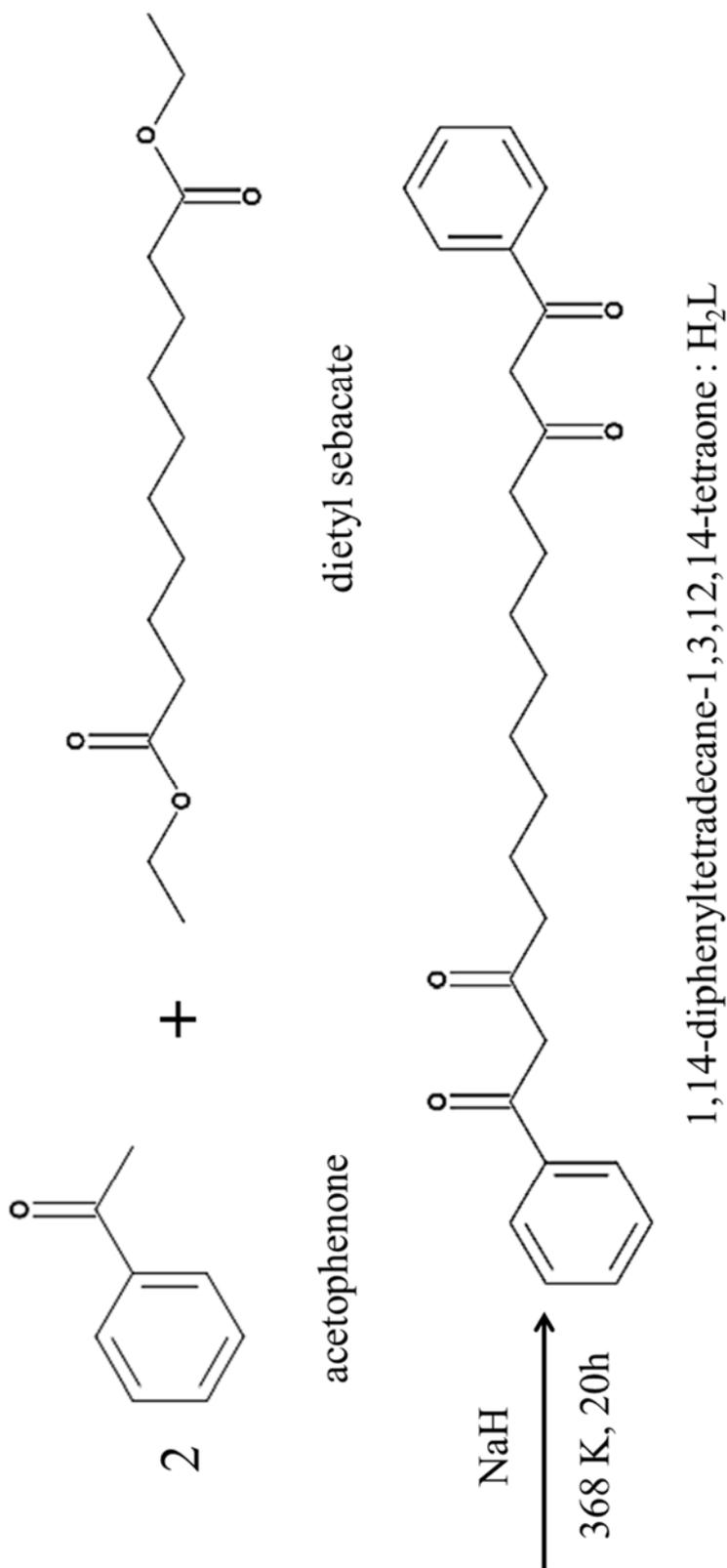
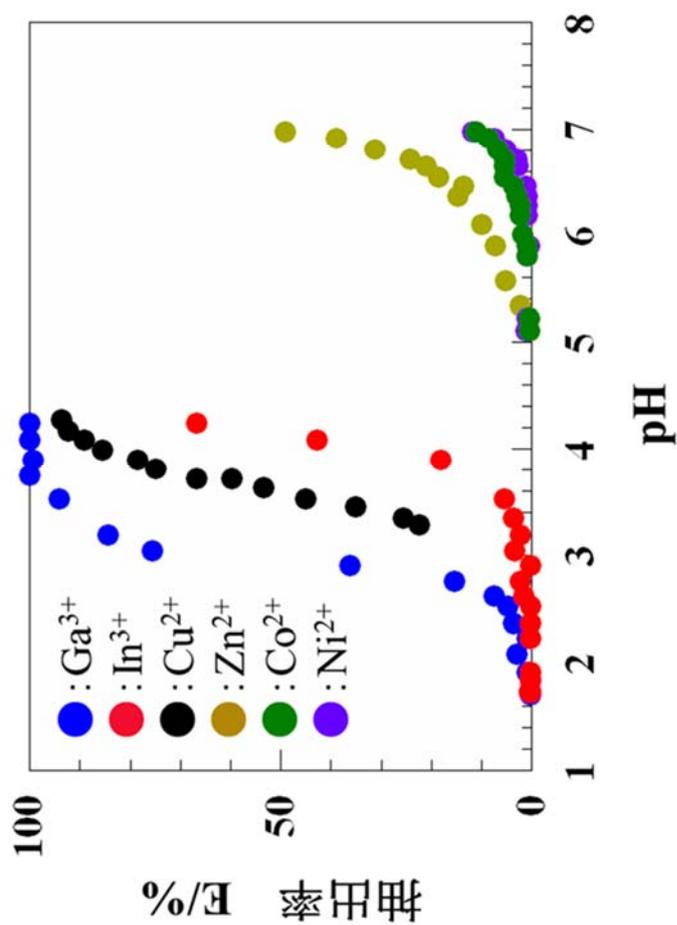
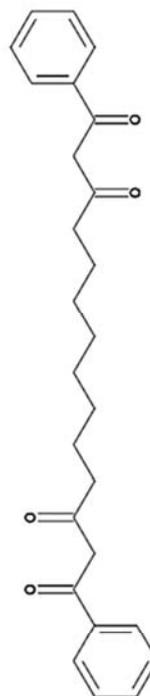


図83 新規ビスベータジケトン抽出試薬の合成スキーム



$[\text{Mn}^+]: 1.0 \times 10^{-4} \text{ moldm}^{-3}$
 $[\text{NaClO}_4]: 0.1 \text{ moldm}^{-3}$
 $[\text{Buffer}]: 1.0 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$
 $[\text{H}_2\text{L}]: 1.0 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$
 Solvent: DCE



特許出願
 金属イオンを分離することのできる配位子とそれを用いた分離材
 椋山哲人・國仙久雄・吉原伸敏 特願2017-015919
 提出日 平成29年1月31日

図84 新規抽出試薬による金属イオンの抽出挙動

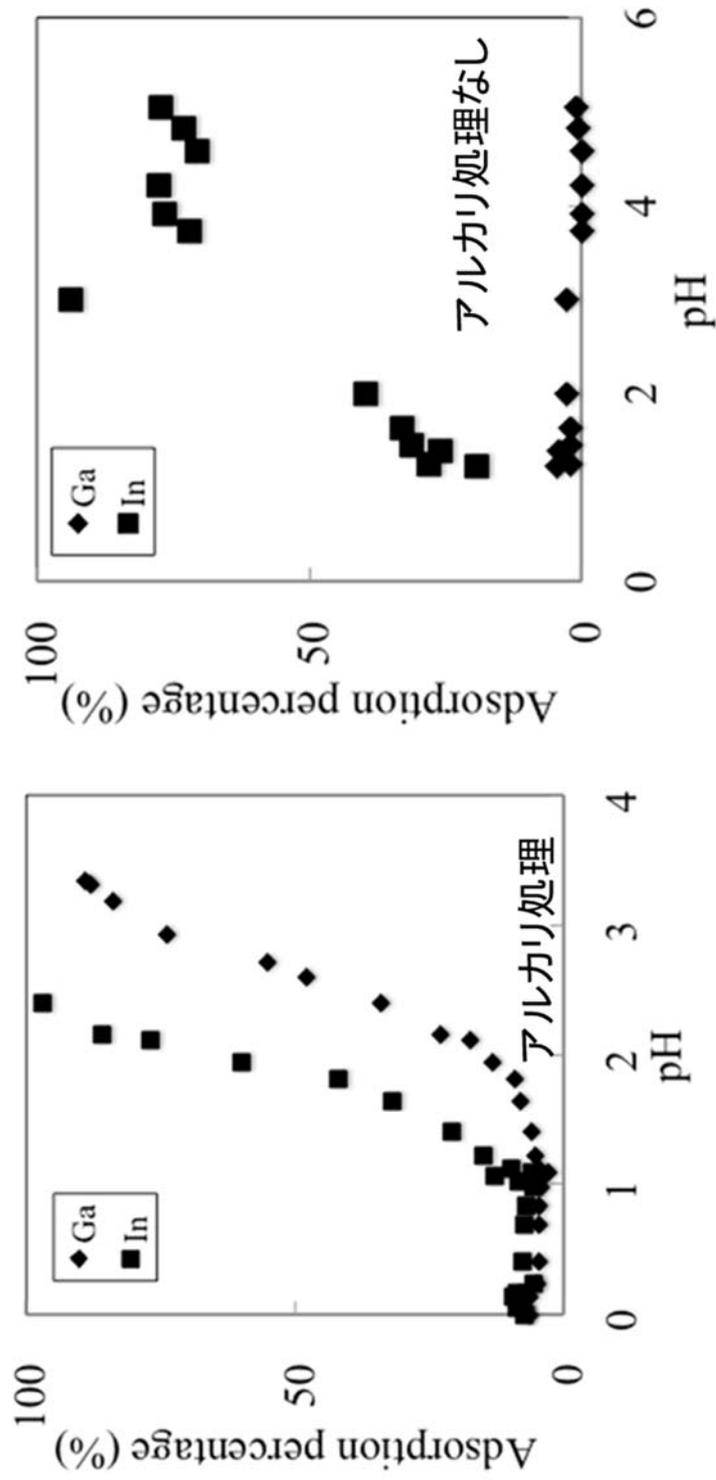


図85 バナナ繊維を用いたGa³⁺とIn³⁺の捕集挙動

捕集条件 $M^{3+} : 1.0 \times 10^{-4} \text{mol dm}^{-3}$

分離材: 0.2g/20cm³ 72時間振とう

右側: 石けんによる洗浄で繊維化

左側: 繊維化の後水酸化ナトリウムによりアルカリ処理

本申請における達成項目

- ①イオン交換分離材の合成
- ②分離ユニットの作成
- ③ In^{3+} の希薄酸性溶液からの回収
- ④溶離液の再利用
- ⑤Inの電解



今後の課題

- (a) 交換容量の増加
 - (b) 新規抽出試薬の探索
(本申請の成果として特許申請中)
 - (c) Inの濃縮率の増加または2段階濃縮
- In回収の問題点
- (a) In価格の下落(800\$/kg→200\$/kg)

図86 今後の課題

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

申請者らは溶媒抽出用の各種抽出試薬を合成してその金属イオンに対する抽出能力や分離能力を詳細に研究してきた。この技術を用いてオクタデシル基を表面に化学結合させた疎水性シリカゲル上に抽出試薬を担持した新規分離材の合成を行ってきた。本申請では以下の新規技術を開発し、本方法は金属イオンの分離と濃縮において、高性能溶媒抽出試薬を簡便に環境負荷の小さな捕集材に利用することを可能とする化学的に意義のある研究である。

1) 環境負荷の小さな高選択性分離材の合成

新規溶媒抽出用試薬としてヒドロキシフェニルピリジルメチルアミノ基を 2 個有する抽出試薬の $H_2Clbbpen$ は高い分離能を示し、通常用いられている 2 座配位の溶媒抽出用試薬と箱となる多座配位子系の優位性を示すことができた。これを疎水性シリカゲルに吸着担持させた分離材を合成し、環境負荷の小さな分離材であることを明らかにした。

2) 新規な高選択性溶媒抽出用分離材の合成

本申請の研究で新規な抽出分離材の合成と評価を行った。合成した抽出分離材は、アルキル鎖の両端に β -ジケトン化学結合させた分離材である。開発した分離材は既存の分離材と比較して In^{3+} と Zn^{2+} の選択性が非常に大きく、高性能であることがわかった。また、この分離材は、多くの誘導体を簡単に合成することが可能で、高選択性分離材の開発上、非常に有意義であると考えられる。この成果で特許を申請した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

「特に記載すべき事項はない。」

<行政が活用することが見込まれる成果>

本申請は使用済電気電子機器中からの有用金属である Ga と In の効果的な分離回収技術の開発である。これはレアメタルに含まれる Ga と In が含有した使用済小型電子機器等の再資源化の促進に関する法律の施行に伴う環境管理を含めたレアメタル回収技術の開発に貢献できる。

本申請でターゲットとする Ga と In は、持続可能な便利で高度な社会生活を構築する上で必要不可欠な使用済電気電子機器中に広く使われている。これらの元素は現在半導体、タッチパネル、LED およびソーラーパネルに使われ我々の生活を豊かにしている。従って、これらの電子機器中のデバイスの需要は伸び続けると考えられる。一方 Ga も In も限りある資源で、安定的供給への見通しは不透明のため、都市鉱山と呼ばれる国内の廃棄物中からのリサイクルが必要である。特に In は地球上に偏在しており、採掘可能年数は数年である。このような事情から、Ga と In は都市鉱山からの回収により、国内消費量の約半分を担っている。これは金属含有量の多い高品位の廃棄物からの回収によって得られた数値である。従って、低濃度の Ga^{3+} および In^{3+} の高効率分離回収システムの開発は有意義である。

国内に存在している都市鉱山中に低品位の Ga と In が含まれている場合、従来技術では不純物を含む廃液からの分離回収は困難である。申請者の開発した新規分離材は、タッチパネル中の不純物と思われる Zn^{2+} と分離しやすいことをバッチ法で確認している。また、ITO 中のスズは酸に溶解すると加水分解により白色沈殿が生成し、ろ過によって簡単に分離できる。このため、本申請の手法を用いた場合、 Ga^{3+} や In^{3+} に比べて高濃度に不純物が含有している低品位廃液中からも分離回収が可能である。このため、従来法では廃棄せざるを得なかった低品位廃液からも十分な分離回収が可能で、資源の無駄を最小限に抑えることが

可能となり、電子デバイス中の有用金属の再資源化が促進されると考えられる。加えて、 Ga^{3+} と In^{3+} を相互分離する際に用いる硝酸溶液の再利用も可能であるため、酸性廃液の減量も可能となるため、環境負荷の減少も可能となる。

現在、タッチパネルの透明電極はITOが用いられているが、代替デバイスの開発が進み、将来はITOに代わり、ITO中のインジウムの代わりに亜鉛やカドミウムを含有する透明電極が用いられると考えられる。このため、2016年ではインジウムの価格は需要のピーク時と比較して25%程度の価格まで急激に下落している。しかしながら、将来、現在市場に出回っているタッチパネルの回収の際に、本申請の技術が必要となると考えられる。

6. 国際共同研究等の状況

「特に記載すべき事項はない。」

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) Tetsuto KAJIYAMA, Shohei SAKAI, Jun INOUE, Toru YOSHINO, Satoshi OHMURO, Kensuke ARAI and Hisao KOKUSEN, *Journal of Ion Exchange*, 27, 57-62 (2016)
“Synthesis of metal ion adsorbent from banana fibers and its adsorption properties to rare metal ions”
- 2) Tetsuto KAJIYAMA and Hisao KOKUSEN, *Journal of Ion Exchange* 27, 8-12 (2016)
“Study of adsorption behavior of cesium and strontium ions with banana fiber adsorbent”
- 3) 國仙久雄, *Journal of Ion Exchange* 26, 1-8 (2015)
“溶媒抽出用試薬を導入した新規キレート分離材の合成”
- 4) Tetsuto KAJIYAMA, Shohei SAKAI, Jun INOUE, Hisao KOKUSEN, *Journal of Ion Exchange* 25, 155-159 (2014)
“Adsorption Properties of Modified Banana Fiber to Transition Metal Ions”

<査読付論文に準ずる成果発表>

出願特許

- 1) 金属イオンを分離することのできる配位子とそれを用いた分離材
梶山哲人・國仙久雄・吉原伸敏 特願 2017-015919
提出日 平成 29 年 1 月 31 日

<その他誌上発表(査読なし)>

「特に記載すべき事項はない。」

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 國仙久雄、牧野里美、和賀井孝、日本分析化学会第64年会招待講演、福岡市、(2015)
「溶媒抽出用試薬を表面修飾した分離材によるGaとInの捕集挙動」

- 2) 國仙久雄、河野里穂、牧野里美、大室智史、和賀井孝、荒井健介、梶山哲人, 第 26 回溶媒抽出討論会 (2016) 「H₂bbpen を用いた Ga³⁺ と In³⁺ の抽出機構」
- 3) Tetsuto Kajiyama, Kensuke ARAI and Hisao Kokusen, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A, (2015)
「Adsorption properties of banana fiber to metal ions」
- 4) Tetsuto KAJIYAMA, Shohei SAKAI, Jun INOUE, Hisao KOKUSEN, IEX2016 International Conference on Ion Exchange (2016)
「Adsorption of Indium and Gallium on Banana Fiber」
- 5) Kensuke ARAI, Yu AKIBA, Masahiro OKAJIMA, Mitsuo IKEDA, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U.S.A, (2015)
「Electrocapillary Curves at the Polarized Nitrobenzene/Electrolyzed Alkaline Water Interface」
- 6) 宮沢駿、梶山哲人、國仙久雄、荒井健介, 日本薬学会第 136 年会、於横浜、(2016)
「金電極上におけるガリウムおよびインジウムのサイクリックボルタンメトリー」
- 7) 岡本実優、荒井健介, 日本薬学会第 136 年会、於横浜、(2016)
「Plastic Formed Carbon 塗布電極の作成とサイクリックボルタンメトリーへの応用」

(3) 知的財産権

- 1) 梶山哲人・國仙久雄・吉原伸敏：東京都立産業技術研究センター；
「金属イオンを分離することのできる配位子とそれを用いた分離材」、
特願 2017-015919、出願日 平成 29 年 1 月 31 日

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

「特に記載すべき事項はない。」

(5) マスコミ等への公表・報道等

「特に記載すべき事項はない。」

(6) その他

「特に記載すべき事項はない。」

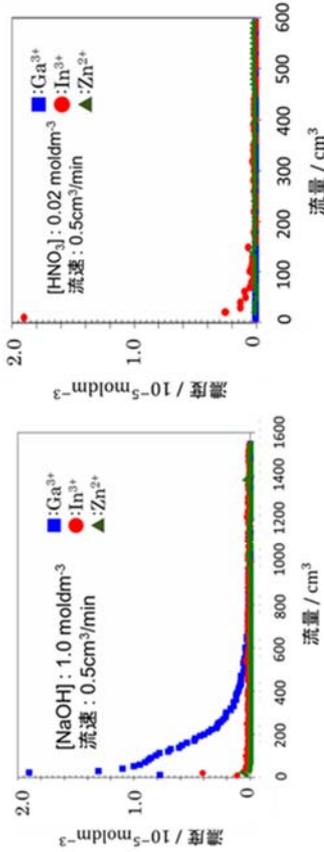
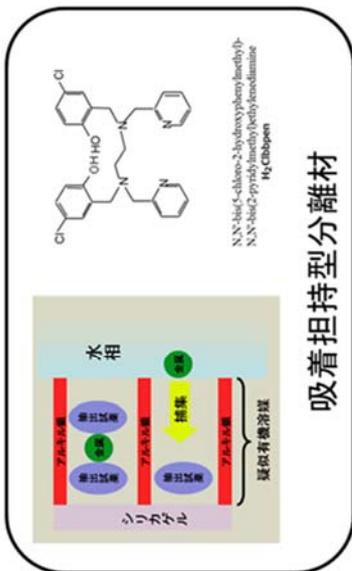
8. 引用文献

- 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).

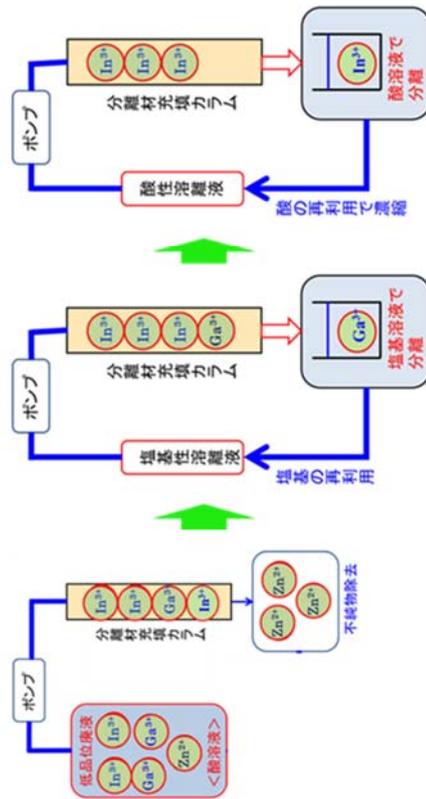
[研究概要図]

3K143003 電子機器廃棄物および処理残渣中のガリウムとインジウムの分離回収システムの構築

國仙 久雄・荒井 健介・梶山 哲人



用いた新規分離材



濃縮と再利用

分離システム概要図

希薄溶液から捕集の後、NaOH溶液とHNO₃溶液で順に溶出する

捕集溶液と分離条件

捕集溶液: 100cm³
M³⁺: 5 × 10⁻⁵M
流速: 1.0cm³/min
交換容量: 1.5m eq/kg

分離液
Ga³⁺: 500cm³ 0.1M NaOH 0.5cm³/min
In³⁺: 250cm³ 0.2M HNO₃ 0.5cm³/min

電解析出条件

試料 1.0 × 10⁻⁴ moldm⁻³
電解条件 -1.3V 11時間電解
電極 多孔性カーボン電極
電解後の析出量確認
濃硝酸で溶解後ICPで測定

	Inの析出量
試料	1.8 × 10 ⁻⁸ mol

Investigation of Separation System of Indium and Gallium in Urban Mine

Hisao Kokusen Tokyo Gakugei University
Nihon Pharmaceutical University
Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute

Key Word : Gallium, Indium, Separation, Urban mine

Separation and collection of indium ion from discarded electronic devices is very important. Indium element is necessary for the construction of devices; however, it is a scarce resource in the earth's crust. To sustain our society, the development of separation and collection technology for indium from waste electronic devices is essential. Indium tin oxide is used for touch panel displays in many types of devices. Compounds that can serve as substitutes for indium tin oxides have been researched. Separation of indium from the transparent electrode of touch panels of PCs or mobile phones has been studied. The development of a technique for the separation of indium ion from dilute solutions resulting from dissolved indium tin oxide displays is necessary; however, the amounts of indium in these solutions are very small. Therefore, it is necessary to collect indium ions from a low concentration of acidic solution. A polydentate ligand for the separation of indium ions from gallium and zinc ions was synthesized for an efficiency separation system. Conversely, alternative techniques for efficiently separating and collecting a specific metal ion from other metal ions in acidic solutions include solvent extraction and ion exchange. The ion exchange method that uses concentrated solutions of metal ions in an aqueous solution with solid phase separation materials was more effective when compared to the solvent extraction method. A solid phase separation material for use in the ion exchange method was selected and developed for the separation of indium from an acidic solution. Chemically bonded octadecyl groups on silica gel (ODS) were synthesized and the extraction reagent was loaded on to the synthesized ODS. The synthesized ODS was not end capped, and N,N'-bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine (H₂Clbbpen, H₂L) was loaded on to the ODS separation material. H₂L has shown high selectivity for gallium and indium ions comparison with solvent extraction using same extraction reagent. The separation material was placed in a column and indium ions from an acidic solution containing zinc and gallium ions were separated. Next, indium ions were eluted and separated from other ions using a hydrochloric acid solution. In addition to separating indium ions, the eluent from the column was reusable.

Contact: kokusen@u-gakugei.ac.jp