

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 11 月 28 日現在

機関番号：12604

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550091

研究課題名(和文) 溶媒抽出試薬担持型機能性分離材の3価陽イオンの分離回収能向上機構の解明

研究課題名(英文) The clarification of mechanism of the selectivity and recovery of trivalent cation of new separation materials loaded solvent extraction reagent.

研究代表者

國仙 久雄 (Kokusen, Hisao)

東京学芸大学・教育学部・教授

研究者番号：10251571

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：シリカゲル表面にアルキル鎖を表面修飾し、そこに溶媒抽出で用いられる抽出試薬を担持した新規分離材を合成した。この分離材を用いてGa³⁺とIn³⁺の分離を行うと酸性溶液からの捕集が可能となった。この際の捕集挙動を溶媒抽出法と比較検討を行った。さらに、アルキル鎖長を変えた分離材を合成し、捕集挙動の検討を行った。その結果、アルキル基としてC₁₈H₃₇を導入した場合の捕集挙動は溶媒抽出と同様であったが、アルキル鎖長が短いC₁₂H₂₅を導入した場合、シリカゲル表面のシラノール基の影響が見られることがわかった。Cu, Zn, NiおよびCoイオンの酸性溶液から捕集は見られないことがわかった。

研究成果の概要(英文)：The alkyl chain was introduced to the surface of silica gel. The new separation material which is loaded N,N-Bis-(2-hydroxyphenylmethyl)-N,N-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine on the surface of silica gel was synthesized. The selectivity of metal ions was improved compared with the solvent extraction method when the Ga³⁺ and In³⁺ metal ions were separated from acidic solution using new separation material. The separation material was synthesized using silicate which had different length, and it was researched to the adsorption mechanism of Ga³⁺ and In³⁺ ions. As a result, it was understood that the relation is not seen in a pore size and the selectivity. The adsorption of Ga³⁺ and In³⁺ have been researched as an applied research. As a result, the adsorption mechanism of Ga³⁺ and In³⁺ from aqueous solution was similar to the solvent extraction system using C₁₈g separation material, and different to use C₁₂g separation material.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：ガリウム インジウム 新規分離材 イオン交換 溶媒抽出

1. 研究開始当初の背景

我々の豊かな社会生活を支えているハイテク産業では銅(Cu)、白金(Pt)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)や希土類金属(レアアース、Ln)が多量に使用されている。これらは石油と同様に30年以内に枯渇すると見積もられ、供給が不安定な元素である。従って安定供給先の確保が大きな課題となっている。現在、代替元素を用いる研究が精力的に行われ、磁性体の分野で成果が得られているが、すべての代替技術の確立には相当時間が必要と思われる。一方、我が国には都市鉱山と呼ばれる廃棄製品中のレアメタルが多量に存在し、これらの効率よい分離回収技術の開発も代替元素の探索と共に急務であると思われる。

現在、レアメタルの分離回収技術として溶媒抽出法とイオン交換法がよく用いられている。溶媒抽出法は分離能、回収能ともに優れており、多くの溶媒抽出試薬が開発されてきた。しかしながら、人体や環境に有害な有機溶媒を大量に使用することから、これに代わる新たな手法の開発が望まれている。一方イオン交換法は有機溶媒を用いない環境負荷の低い方法であるが、金属イオンの分離能が低く、分離と回収を同時に行うのは困難である。

寺田らは1969年から1988年まで、シリカゲルに直接溶媒抽出用試薬を吸着担持した分離材を合成し、金属イオンの分離回収を試みた。その結果、抽出剤が剥離するなど、溶媒抽出法に比べて分離回収能に関するアドバンテージが低く1988年以降新たな知見は得られていない。

研究代表者はシリカゲル表面に長鎖アルキル基を修飾した疎水性シリカゲルを用い、これを疑似有機溶媒に見立て、そこに溶媒抽出用試薬を吸着担持した図1に示す機能性分離材を合成した。

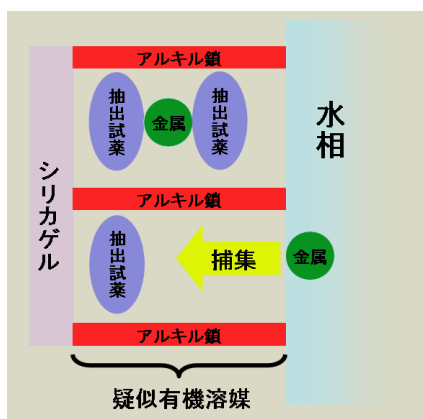


図1

その結果、イオン交換反応類似分離系にもかかわらず、疑似溶媒抽出系の構築が可能となり、金属イオンに対して高い分離回収能を発現した。加えて、新規分離材としてヒドロキ

シフェニルメチルピリジルメチルアミノ(HPA)基2個を有する図2に示す溶媒抽出用試薬を合成し、分離回収能を検討してきた。

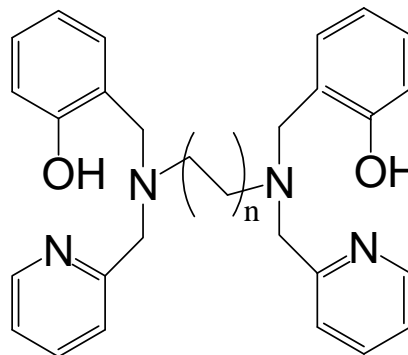


図2 N,N-Bis-(2-hydroxyphenylmethyl)-N,N-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine (H₂bbpen) n = 1, 1.5, 2 など

研究代表者は、この新規抽出剤を疎水性シリカゲルに吸着担持した機能性分離材を用いてガリウム(Ga³⁺)とインジウム(In³⁺)の効率よい分離を可能とした。加えて、研究代表者は溶媒抽出に関する研究を行い、金属イオンの相互分離や有害金属の除去などを検討してきた。

2. 研究の目的

研究代表者はシリカゲル表面にアルキル鎖を修飾し、溶媒抽出で用いられる抽出用試薬を吸着担持した機能性分離材を合成した。合成した機能性分離材の金属イオンに対する分離回収能を検討してきた結果、

金属イオンの分離回収能が優れている
有機溶媒を使用せず、疑似有機溶媒抽出系を構築できる

など、優れた特性を見出した。これらの特性を生かして、ヒドロキシフェニルメチルピリジルメチルアミン(HPA)系抽出試薬を疎水性シリカゲルに担持した機能性分離材を用いてGa³⁺とIn³⁺の分離を試みたところ高い相互分離能を発現したが、その機構は明らかではない。

本研究では、ヒドロキシフェニルメチルピリジルメチルアミン系抽出試薬を疎水性シリカゲルに担持した機能性分離材のGa³⁺とIn³⁺の分離回収能および捕集機構の解明を行うことを目的とする。具体的には、以下の事項を検討した。

(1)シリカゲル表面のアルキル鎖に由来する疑似有機溶媒系に特徴的な規制された吸着空間の効果(吸着空孔制御効果)によりGa³⁺とIn³⁺の高い分離回収効果が得られたと仮定する。この仮定を検証し、分離回収能向上機構を明らかにする。

(2)Ga³⁺とIn³⁺の捕集機構と分離の可能性を検討した。Ga³⁺とIn³⁺を合成した分離材で選択的に捕集するためには、妨害となる遷移金属イオンの捕集挙動が必要である。

3. 研究の方法

本研究では、シリカゲル表面にオクタデシル基を導入し、そこに HPA 系抽出試薬を吸着担持させ、分離材の合成を行った。これを用いて Ga³⁺と In³⁺およびイオンの吸着実験を行い、分離回収能を明らかにした。さらに、シリカゲル表面に導入するアルキル鎖をドデシル基に変えたシリカゲルを合成し、同様に抽出試薬を吸着担持させ、吸着する吸着空間の制御を行った分離材を合成する。(図3)この分離材においても Ga³⁺と In³⁺の吸着実験を行い、分離回収能と捕集機構を明らかにする。さらに Ga³⁺と In³⁺を分離する際の妨害金属元素として Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺および Co²⁺を想定して、その捕集挙動も検討した。具体的には以下の項目を検討した。

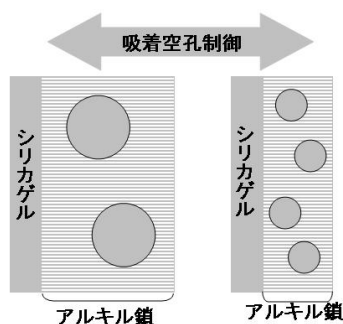


図3

(1)アルキル鎖長の異なる分離材の合成

アルキル鎖を修飾した疎水性シリカゲルが抽出試薬と金属イオンとの錯体を吸着する際、捕集される錯体がアルキル鎖に囲まれた空孔に収容されることが必要不可欠である。この際の空孔形成能はアルキル鎖の長さや密接な関係があると考え、これらを変化させることで吸着空孔形成能を制御する。このためのアルキル鎖がオクタデシル基またはドデシル基の分離材の合成を行った。

(2)Ga³⁺およびIn³⁺の捕集機構

Ga³⁺とIn³⁺の捕集能および捕集機構を検討した。表面修飾したアルキル鎖の長さを変えた分離材を用いて着実験を行い、相互分離回収能を確認する。これにより、分離回収能および捕集機構の関係を検討した。その際、溶媒抽出を用いた解析も併せて行った。加えて、合成した分離材を実試料へ

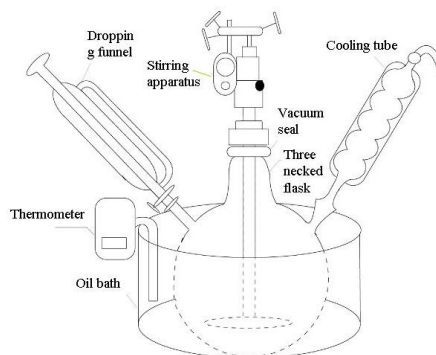
の応用も検討するため、遷移金属イオンの捕集能についても併せて検討した。

4. 研究成果

(1)アルキル鎖長の異なる分離材の合成

図4のように冷却管および滴下漏斗を付けた三口フラスコ中に、塩酸で洗浄したシリカゲルを入れ、トルエンと *n*-オクタデシルトリクロロシランまたはドデシルトリクロロシランを、滴下漏斗を用いて懸濁させながら加え、423 K で 6 時間環流した。その後室温で 373 K まで冷却し、滴下漏斗を用いてメタノールをゆっくりと加え 373 K で 3 時間環流した。メンブランフィルターで吸引ろ過し、漏斗内の *n*-アルキルシリカゲルをトルエンで 5 回繰り返し洗浄した。洗浄後、*n*-アルキルシリカゲルを 298K で 24 時間以上真空乾燥した。

図4



蓋付きの三角フラスコの中に表面修飾した *n*-アルキルシリカゲルを 0.5 mol dm⁻³ の溶媒抽出用試薬 (H₂Clbbpen) のトルエン溶液に加え、アルミ箔で遮光し、24 時間 277 K で静置して、抽出試薬を吸着担持させた。その後、上澄み溶液を傾斜法により除去し、少量の純水で余分な溶液を遊離させ除去した後、ろ過をした後、室温で 2 日間減圧乾燥を行った。

以上のようにアルキル鎖が C₁₂H₂₅ および C₁₈H₃₇ を導入した、C₁₈g-H₂Clbbpen および C₁₂g-H₂bbpen をそれぞれ合成した。

(2)分離材のモデル

本分離材は図3の概略に示すようにシリカゲル表面に炭素数の異なるアルキル基を表面修飾し、ここに溶媒抽出用試薬(H₂Clbbpen)

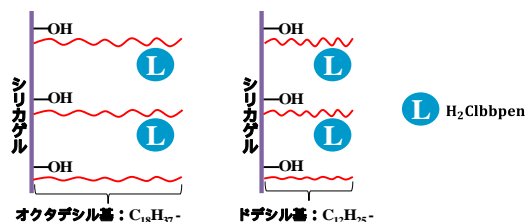


図5

を吸着担持させたものである。(図5)
この図のように、修飾するアルキル鎖長によって、シリカゲル表面のしらノール機による影響の違いが発現すると考えられる。

(3) 溶媒抽出法による抽出機構の予測

本分離材は図3および図5に示すように、シリカゲル表面に修飾したアルキル鎖を疑似有機溶媒に見立てた疑似溶媒抽出法と考えられる。固体による金属イオンの捕集を行う際の捕集機構の解析のために、吸着担持させた試薬を用いた溶媒抽出法による解析が有用である。吸着担持した溶媒抽出用試薬であるH₂Clbbpenを用いて、In³⁺とGa³⁺をジクロロエタンに抽出した際の解析結果それぞれ図6と図7に示す。

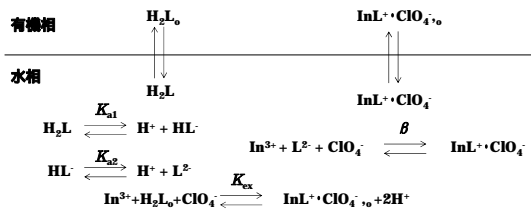


図6 In³⁺の抽出機構

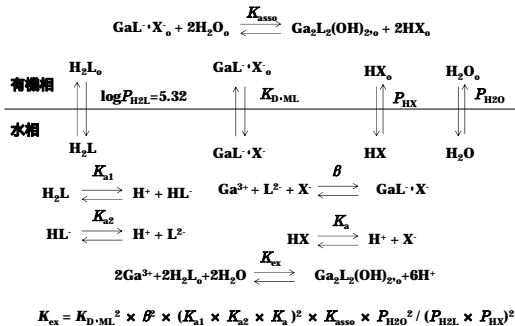


図7 Ga³⁺の抽出機構

平衡解析を行ったところ、In³⁺は過塩素酸イオンとのイオン対で抽出されることがわかった。一方、Ga³⁺はIn³⁺のそれと比較すると非常に複雑な抽出機構により、2量体の中性的な化学種として抽出されたと考えた。

平衡解析の結果は、logD(D+1) vs pHにおいて傾きが6であること、logD(D+1) vs log[H₂L]において傾きが2であること、およびlogD(D+1) vs log[ClO₄⁻]において影響が見られないことがわかった。また、共存する陰イオンの種類によって、平衡に達する前の抽出率に違いがあることがわかった。このため、抽出過程において陰イオンの関与が示唆された。従って図7に示すように、Ga³⁺は有機相に抽出される際、In³⁺と同様にイオン対で抽出され、その後有機相で会合して2量体の中性的な化学種になると考えた。

(4) 分離材の捕集挙動

オクタデシル基を表面修飾したシリカゲルに分離材を吸着担持させた分離材をAとする。ドデシル基を表面修飾した分離材をBとする。これを用いてGa³⁺とIn³⁺をほぼ平衡に達するまで振盪した捕集結果をそれぞれ図8および図9に示す。

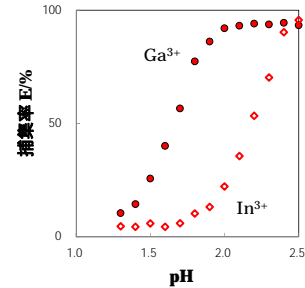


図8 分離材Aを用いた際の捕集率とpH

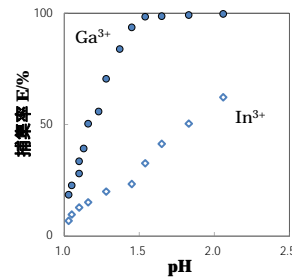


図9 分離材Bを用いた際の捕集率とpH

捕集実験結果を平衡解析したところ、図10および図11が得られた。

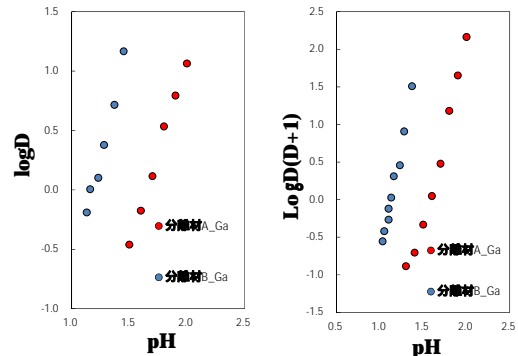


図10 Ga³⁺を捕集した際の平衡解析結果

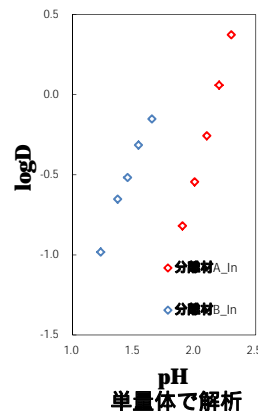


図11 In³⁺を捕集した際の平衡解析結果

それぞれの分離材における Ga³⁺と In³⁺のそれぞれの logD vs pH プロットと log(D+1)D vs pH プロットを作成して、傾きを得た。logD は捕集された錯体が単量体としたときの、log(D+1)D は捕集された錯体が二量体としたときの解析である。

Ga³⁺の logD vs pH プロットは、分離材 A は傾き 3、分離材 B は傾き 4 となり、分離材 A では単量体の中性錯体が生成したと考えられるが、分離材 B の傾きでは単量体の中性錯体の生成が困難であるため、二量体の生成を考慮した。log(D+1)D vs pH プロットより得た傾きが 6 となったため、二量体の中性錯体を生成したと考えられる。

In³⁺は、logD vs pH プロットより分離材 A の傾きは 3 で中性錯体を、分離材 B の傾きは 2 となったためイオン対錯体を生成したと考えた。

固相と液相中の反応における金属の捕集実験の平衡解析は困難であるため、平衡式を得るにあたり、同じ抽出剤を用いた溶媒抽出法の解析結果を参考にした。図 6 のように In³⁺は水相中で In³⁺と抽出剤とアニオンが 1:1:1 の組成比の安定なイオン対錯体を生成する。また、Ga³⁺は図 7 のように水相中で Ga³⁺と抽出剤と過塩素酸イオンが 1:1:1 の組成比のイオン対錯体を生成してから有機相で二量体化を起こし、中性錯体を生成する。

この解析結果と固体分離材のバッチ法から得られた結果から図 12 から図 15 のような捕集平衡が考えられる。

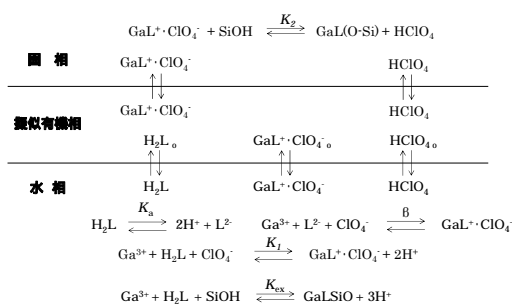


図12 分離材AにおけるGa³⁺の抽出機構

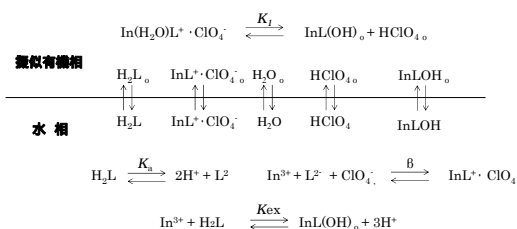


図13 分離材AにおけるIn³⁺の抽出機構

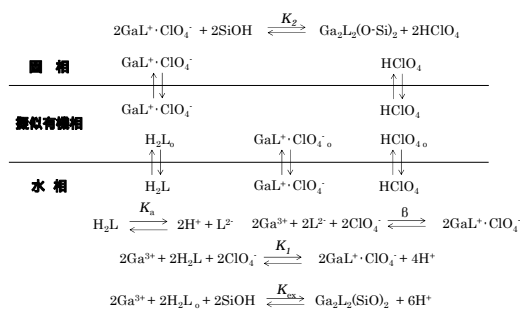


図14 分離材BにおけるGa³⁺の抽出機構

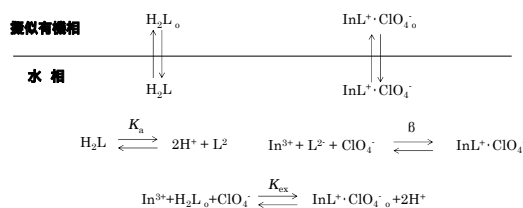


図15 分離材BにおけるIn³⁺の抽出機構

この捕集機構から、分離材 A は分離材 B よりもアルキル鎖長が長く、分離材 B と比較して、シリカゲル表面のシラノール基の効果は小さいと考えられる。このため、Ga³⁺は単量体の中性錯体 GaLSiO を生成し、In³⁺はイオン対錯体を生成するので、シラノール基が捕集された化学種に参与することがないと考えられる。In³⁺では加水分解を考慮した pH と水溶液中の化学種の濃度分布(図 16)から、分離材 A を用いた際の半抽出 pH が 2.18 であるため、溶液中で In(OH)²⁺の存在が考えられる。この化学種と錯生成する可能性も考えられるが、今後の検討により明らかにする必要がある。

一方、分離材 B は分離材 A よりもアルキル鎖長が短く、シラノール基の効果を受けやすいため Ga³⁺は二量体の中性錯体 Ga₂L₂(SiO)₂ を生成する。一方、In³⁺は分離材 B では半抽出 pH が 1.67 であるので、水溶液中で主に In³⁺ との錯生成反応を考えることになる。logD vs pH プロットから得た傾きから、イオン対錯体 InL⁺・ClO₄⁻ を生成して捕集されたと考えられる。

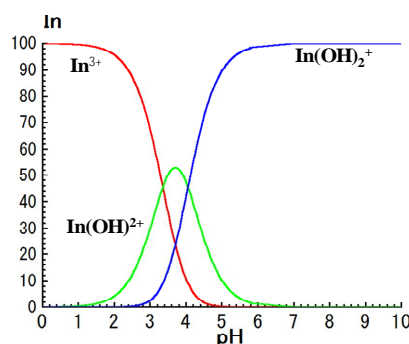


図16 Inの化学種とpH

(5)総括

シリカゲル表面にアルキル鎖を修飾し、これに溶媒抽出用抽出剤を吸着担持させた新規分離材の捕集特性について検討した。本申請で明らかになったのは以下の事項である。

Ga³⁺と In³⁺は新規分離材で酸性側から捕集が可能であった。

アルキル鎖長の短いドデシル基を修飾した分離材では、シリカゲル表面のシラノール基も捕集に関与できることがわかった。

In³⁺では、アルキル基を表面修飾した分離材においては溶媒抽出と同様の捕集機構で有ることがわかった。一方、Ga³⁺はシリカゲル表面上のシラノール基も関与することがわかった。

遷移金属イオンは弱酸性から捕集されることがわかった。

本分離材は、溶媒抽出試薬由来の高い選択性と、疑似有機相であるアルキル鎖への分配および、シラノール基の関与など、溶媒抽出と比較して多様な分離モードを加えることで高い選択性を有する分離材の合成が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Liquid - liquid Extraction of Divalent Transition Metal Ions with a Novel Bis- β -ketoester Extraction Reagent, Satoshi Ohmuro, Hiromasa Kishi, Nobutoshi Yoshihara, Hisao Kokusen, *Talanta*, 128 巻, pp102-108, 2014 年 (査読有り)

Adsorption properties of modified banana fiber to transition metal ions”, Tetsuto KAJIYAMA, Shohei SAKAI, Jun INOUE and Hisao KOKUSEN, *Journal of Ion Exchange*, 25 巻, pp155-159, 2014 年 (査読有り)

〔学会発表〕(計 1 1 件)

國仙久雄, ビス - ケトエステル型負 2 価 4 座配位子の金属イオン捕集挙動, 金沢工業大学生活環境研究会, 2013 年 12 月 7 日

大室智史, 岸寛昌, 松本麻衣子, 吉原伸敏, 國仙久雄, 「Hexane-1,6-diyl bis(4,4,4-trifluoro-3-oxobutanoate)を用いた二価遷移金属の抽出機構」, 第 32 回溶媒抽出討論会, 2013 年 11 月 22 日

大室智史, 岸寛昌, 吉原伸敏, 國仙久雄, 「Diethyl 1,6-hexanediyl dimalonate を用いた金属イオン捕集における二相間分配機構の検討」, 日本分析化学会第 62 年会, 2013 年 9 月 10 日

大室智史, 岸寛昌, 吉原伸敏, 國仙久雄, 「 β -diketone 吸着担持型新規分離材による二

価遷移金属イオンの捕集挙動」, 第 73 回分析化学討論会, 2013 年 5 月 18 日

大室智史, 和賀井孝, 久保埜公二, 平山直樹, 大島俊一, 國仙久雄, 「H₂Clbbpen と 2 座配位子を用いた希土類金属イオンの溶媒抽出」, 第 31 回溶媒抽出討論会, 2012 年 11 月 16 日

牧野里美, 飯山真充, 川野伸一, 國仙久雄, 「溶媒抽出試薬をシリカゲルの吸着担持した分離材による Ga³⁺および In³⁺の吸着挙動」日本分析化学会第 61 年会, 2012 年 9 月 19 日

大室智史, 高瀬周平, 飯山真充, 川野伸一, 久保埜公二, 國仙久雄, 「H₂salprpi 誘導体を吸着担持させた新規分離材による 2 価遷移金属イオンの吸着挙動」, 日本分析化学会第 61 年会, 2012 年 9 月 19 日

Erina Yatani, Satoshi Ohmuro, Hisao Kokusen, “Investigation of hydrogen peroxide decomposition to improve the understanding of a reaction”, 22nd International Conference on Chemistry Education, 2012 年 7 月 23 日

大室智史, 飯山真充, 梶山哲人, 國仙久雄, 「表面修飾したシリカゲルに抽出試薬を吸着担持した分離材の錯生成吸着機構」, 第 72 回分析化学討論会, 2012 年 5 月 19 日

和賀井孝, 飯山真充, 梶山哲人, 國仙久雄, H₂Clbbpen で Ga と In イオンを抽出した際の対イオンの効果, 日本イオン交換学会, 日本溶媒抽出学会 第 27 回日本イオン交換研究発表会 第 30 回溶媒抽出討論会, 2011 年 11 月 25 日

和賀井孝, 江川祐樹, 生尾光, 飯山真充, 梶山哲人, 國仙久雄, H₂bbpen 誘導体のアルカリ土類金属錯体の構造と選択性, 日本イオン交換学会, 日本溶媒抽出学会 第 27 回日本イオン交換研究発表会 第 30 回溶媒抽出討論会, 2011 年 11 月 25 日

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 金属イオン捕集材

発明者: 梶山哲人 國仙久雄

権利者: 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター

種類: 出願

番号: 特願 2013-215877

出願年月日:

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

國仙 久雄 (KOKUSEN HISAO)

東京学芸大学・教育学部・教授

研究者番号: 10251571