

氏 名	小 尾 英 樹
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成元年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	濃厚水酸化アルカリ水溶液における金属キ レート形成反応とその分離化学的応用
指 導 教 官	東北大学教授 四ツ柳隆夫
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 四ツ柳隆夫      東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 石井 一

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

本論文は、次世代半導体の主流となると期待される“ガリウム－ヒ素”化合物半導体のソースであるガリウム (III) を、強塩基性メディアから分離・回収する新しい方法と、その評価分析法に関する成果をまとめたものである。

物質の高純度化と、微量成分の定量的な情報の入手が科学と工業における重要な課題となってきた現在、分離化学が科学と工業において果たす役割が増大してきている。微量金属イオンの分離濃縮に関しては、酸性～中性および弱アルカリ性領域において、金属イオンと錯形成試薬との反応について数多い研究がなされている。しかし、強塩基性領域での研究は、金属鉱石からの金属イオンのアルカリ侵出に続く工程、特に電子材料原料として重要なガリウムのバイヤー液からの回収等において、強いニーズがあるにもかかわらず、ほとんどなされていなかった。また、この領域は、定量的な取り扱いをするための学問的な基礎すら確立されておらず、学問的にも広大な未踏領域をその背後に控えた世界である。そのため、この領域は従来の溶液化学反応の知識では理解できない現象を含んでおり、この領域での現象を明らかにすることは、工業面だけではなく溶液化学の学問体系に対しても多大な貢献をなすものと期待される。

本研究は、このほとんど手の付けられていない領域における、金属イオンと分離濃縮試薬との反応を解明し、強塩基性領域の分離化学に対する新たなる知見を得、さらに新しい分離技術の確立を

目的として行ったものである。

## 第2章 金属イオン捕集濃縮機能試薬の探索

既報の強塩基性領域で機能する金属イオンの分離濃縮用キレート試薬は、全て長鎖アルキル基を持つものばかりであった。本章では試薬の錯形成能力および構造を考慮し、アミノカルボン酸系、8-キノリノール系、1,2-オルトジヒドロキシ芳香族系およびアミドキシム系の溶媒抽出キレート試薬と、それらの試薬を樹脂上に固定化したもの（キレート樹脂、含浸樹脂）について、強塩基性でのガリウム（Ⅲ）に対する抽出能力を調べた。その結果、8-キノリノール骨格、および1,2-オルトジヒドロキシ芳香環を持つ試薬が良好な性質を示すことがわかった。試薬自身に長鎖アルキル基が存在しないピロカテコールが、疎水的な対カチオンを用いることで強塩基性領域での抽出試薬となり得ることを知り、強塩基性領域でのイオン会合系抽出の可能性を示した。

## 第3章 荷電キレートを用いるイオン会合系抽出

本章では、第2章で見出したアルキルアンモニウムイオンを疎水性対カチオンとして用いる、1,2-ジヒドロキシ芳香族化合物による強塩基性領域での金属イオンのイオン会合系抽出挙動を検討した。

抽出試薬、対カチオンおよび抽出溶媒の組合わせによっては、抽出効率-PH（または、水酸化ナトリウム濃度）曲線はPH13付近に抽出率の谷を形成する特性を示した。谷の両側における抽出化学種を検討した結果、抽出化学種は共に $Q_3[ML_3]$ 型の化学種であり、抽出反応の化学量論には強塩基性領域といえども異常は認められなかった。ここで観察された強塩基性領域における抽出能力の回復は、強塩基性での水の性質の変化、すなわち、水酸化ナトリウムによる強い塩折効果、によって説明できることがわかった。

この系では、生成したイオン会合体の疎水性、対カチオンの構造および両相の溶解特性が抽出特性の重要な支配要因であった。特に、生成したイオン会合体の疎水性については、これを錯形成試薬と対カチオンとで分担することが可能であること、すなわち、錯形成試薬に必ずしも長鎖アルキル基は必要ではないことを知った。通常のPH領域でのイオン会合体の抽出では、第四級アンモニウムイオンの総炭素数と会合体の抽出定数( $K_{ex}$ )の間には比例関係があり、第四級アンモニウムイオンの構造は抽出定数にほとんど影響を与えないことが知られていた。しかし、この系では対カチオンの構造が抽出効率を大きく支配した。

良好な抽出力を示した対カチオンは、第四級アンモニウムイオンのアルキル基のうち、少なくともその一つがメチル基である構造を持つものであった。そこで、アルキルトリヘキシル型の第四級アンモニウムイオン( $(C_6H_{13})_3N^+C_nH_{2n+1}$ )を対カチオンとして用い、アルキル鎖の長さを変化させ( $n=6, 4, 2$ )、 $3\text{ mol dm}^{-3}$ 水酸化ナトリウム溶液からのガリウム（Ⅲ）の抽出率の変化を調べた。その結果、アルキル鎖の長さの現象、すなわち疎水性の減少にもかかわらず抽出率の増加が見られた。カチオンの電荷の大部分が窒素原子上に存在しているものとすれば、アルキル基の長さの減少は、アニオン錯体への最接近距離の減少を意味し、静電結合によるイオン会合体の形成

に有利に働く。イオン会合体の抽出反応は、①水相でのイオン会合体の形成、②イオン会合体の二相間分配、の二段階に分けて考えることができる。カチオンの疎水性(総炭素数)と抽出定数( $K_{ex}$ )が正の相関を持つpH領域でのイオン会合体の抽出では、②のイオン会合体の二相間分配が抽出を支配しているが、強塩基性領域でのイオン会合体の抽出では、①の水相でのイオン会合体の形成が大きな役割を果たしていることがわかる。

以上のように、イオン会合体の疎水性を試薬と対カチオンでの分担可能であることおよび対カチオンの構造など、この領域でのイオン会合系抽出試薬と対カチオンの設計に対しての一つの方針を明らかにした。

#### 第4章 高分子量疎水性媒体を用いる捕集濃縮法

本章では、長鎖アルキル基を持つ疎水性キレート試薬(7-アルキル-8-キノリノール, Kelex 100)を疎水性担体(ポリアクリル酸アステル系樹脂)に疎水相互作用で担持した含浸樹脂を用いて、工業的にも実用可能なバイヤー液中のガリウム(Ⅲ)の高性能な捕集法を確立した。

乾燥担体重量基準で30%の試薬を含浸した樹脂を用いて、合成バイヤー液からのガリウム(Ⅲ)の捕集および回収を検討した。回収には $1 \text{ mol dm}^{-3}$ 塩酸溶液が最適であった。バッチ法では、3gの樹脂を用いて、 $10 \text{ cm}^3$ の試料溶液中のガリウム(Ⅲ)を71%程度、またアルミニウム(Ⅲ)を2%程度吸着した。これは溶媒抽出法とほぼ同等の性能である。カラム法では $32 \text{ cm}^3$ の試料溶液中のガリウム(Ⅲ)を90%以上回収することが可能であった。(樹脂 $9 \text{ cm}^3$ ,  $SV=1.9 \text{ h}^{-1}$ )。この際、アルミニウム(Ⅲ)の回収率は0.2%程度であり、回収液中のGa(Ⅲ)/Al(Ⅲ)の比は0.72程度となり、溶媒抽出系のそれ、0.14程度、より大きな値を示した。ローヌプラン社の溶媒抽出系では、試薬の劣化により10時間程度でガリウム(Ⅲ)抽出能が半分まで低下するのに比べ、確立した方法では、2000時間を超えてガリウム(Ⅲ)を捕集能力に変化がみられず試薬の耐久性の飛躍的な向上が可能であった。

以上のように、含浸樹脂法が強塩基性領域での良好な分離法になることを明らかにし、この領域での分離技術の幅を広げた。この成果を基に、パイロットプラントレベルで工業化の可能性が実証された。

#### 第5章 強アルカリ性メディア中の金属イオン分離効率評価用、 および分離プロセス制御用管理分析法の開発

本章では、分離システムを有する計測法(溶媒抽出-FIA, 高速液体クロマトグラフィー[HP-PLC])を用いて、強塩基性メディア中の微量ガリウムおよびアルミニウムイオンの定量法を確立した。

溶媒抽出-FIA法では、分離検出試薬として8-キノリノールを用い、吸光検出法によって $3 \text{ mol dm}^{-3}$ 水酸化ナトリウム溶液中の $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ レベルのガリウム(Ⅲ)を、試料の前処理なしで迅速かつ再現性良く測定可能な方法を構築した(22試料/h, 変動係数1% [Ga(Ⅲ):  $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $n=6$ ], 試料体積 $0.05 \text{ cm}^3$ )。その際、pH緩衝剤として用いた酢酸イオンが、ア

ルミニウム(Ⅲ)の選択的マスクング剤として働きガリウム(Ⅲ)に対する選択性が発現することを明らかにした。

HPLC法では、試薬特級水酸化アルカリ中の不純物レベルのアルミニウム(Ⅲ)の計測法を検討した。あらかじめ錯体を形成させ(プレカラム誘導体化)、分離検出試薬を含まない移動相に導入する方法、すなわち、カラム内での錯体の選択的な分解を利用するHPLC系で、非選択的な分離検出試薬である8-キノリノールが、アルミニウム(Ⅲ)に対する特異的な検出試薬となることがわかり、蛍光検出を適用することにより、アルミニウム(Ⅲ)の高感度かつ特異的な検出を可能とした(検出限界[S/N=2]:0.2ppb[最終溶液濃度])。本法によって、市販特級水酸化アルカリ中に不純物として含まれるアルミニウム(Ⅲ)の評価が可能であることを示した。

## 第6章 総括

本章では、本論文の成果を総括した。

本研究により、強塩基性領域での分離濃縮法に対し、新しい知見を与えることに成功した。特に、この領域でのイオン会合系抽出の有用性と、その際の、対カチオンの構造が抽出挙動を支配することの発見は、この領域でのイオン会合系抽出試薬と対カチオンの設計に対し新たな指針を与えるものである。さらに、本研究で確立したKelex 100含浸樹脂系を利用するパイヤー液からのガリウム(Ⅲ)の選択的な分離回収法は、そのまま工業化が可能であることを、パイロットプラントレベルで実証されたものであり、含浸樹脂法が、この領域における新しい捕集法となることを示した。また、強塩基性領域での分離法の性能評価が、溶媒抽出-FIA法およびHPLC法で可能である事を明らかにした。

## 審査結果の要旨

強塩基性水溶液における錯成形反応と金属イオンの分離法に関する研究は、電子材料原料として重要なガリウムのバイヤー液（3 M NaOH水溶液）からの回収等、強いニーズが存在するにもかかわらず、ほとんど未踏の領域に属するものであった。本論文は、この領域の溶液化学と、そこで機能する抽出試薬とそのシステムの設計について研究した結果をまとめたもので、全編6章からなる。

第1章は序論であり、本研究の背景、意義と目的を述べている。

第2章では、強塩基性領域で機能する金属イオンの分離用キレート試薬を探索し、8-キノリノール骨格、およびオルトヒドロキシ芳香環を持つ化合物群が優れた性質を持つことを明らかにした。

第3章では、カテコール誘導体とアルキルアンモニウムイオンとを用いて、強塩基性水溶液からガリウム等をイオン対抽出できることを示した。その際、①生成したイオン対の疎水性、親有機溶媒性、および対イオンの形状（最接近距離）が重要な支配因子となること、②従来、この領域からの抽出用試薬としては長鎖アルキル基の保有が必須の要件とされてきたが、本抽出系ではこの種の基を対カチオンが保有すれば、試薬は必ずしもそれを持つ必要はないこと、③また、この抽出を可能とした水相側の要因を、水酸化ナトリウムによる強力な塩析効果に帰属できること、を明らかにした。これらは試薬およびシステムの設計上、極めて重要な知見である。

第4章では、長鎖アルキル基を持つキレート試薬（Kelex 100）をアクリル酸エステル樹脂に含浸させた分離機能システムを作り、バイヤー液からガリウムを選択的に回収する方法を確立した。この方法は工業化の可能性が実証されており、高く評価できる。

第5章では、強塩基性水溶液中の微量アルミニウムを8-キノリノラト錯体として特異的に検出・計測する高速液体クロマトグラフィーと、ガリウムを選択的に計測するフローインジェクション分析法を開発した。これらは強塩基性水溶液からの金属イオンの分離プロセスの制御・管理手法として有用である。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、強塩基性水溶液において機能する抽出・分離試薬システムとその管理分析手法を開発し、この領域に新しい展望を開いたもので、応用化学および分離化学に対して寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。