宮崎大学学術情報リポジトリ
University of Miyazaki Academic Repository

金属イオン抽出機能を持つ抽出剤内包マイクロ/ナノカプセル

メタデータ	言語: Japanese
	出版者:
	公開日: 2020-06-21
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 塩盛, 弘一郎, 清山, 史朗
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/5927

特　集　微粒子とマイクロ／ナノカプセルが拓くエネルギー・資源の未来

金属イオン抽出機能を持つ抽出剤内包マイクロ／ナノカプセル

Micro/Nanocapsules containing Extractant for Metal Ion Extraction

塩　盛　弘一郎* ・ 清　山　史　朗**
Koichiro Shiomori　　Shiro Kiyoyama

1．はじめに

水に溶解している金属イオンの分離方法として，溶媒抽出法，吸着法，イオン交換法や沈殿分離法などが用いられている[1]．溶媒抽出法は，抽出剤と呼ばれる目的物質と相互作用し錯体を形成する有機分子を有機溶媒に溶解させた有機相を用いて，水に溶解している分離対象の分子やイオンを抽出剤と錯体形成をさせて有機相に溶解することで分離する方法である[2]．特に鉱石からの金属精製において，酸やアルカリ等により目的金属を水中に溶出させて分離する湿式精錬で溶媒抽出法が用いられてきた．また，最近では電子機器や高性能磁石などの有用金属を含む廃棄物は都市鉱山と呼ばれ，これらから貴金属やレアメタル等のリサイクルが行われており，溶媒抽出法による選択的分離技術を利用したリサイクルプロセスも多く開発されている[3]．

溶媒抽出法において，抽出剤を含む有機相と目的物質を含む水相を混合・撹拌すると安定なエマルションや第3相が形成して有機相と水相の相分離が困難となる場合がある．また，有機溶媒や抽出剤の水相への溶解による損失が大きい，抽出剤によっては使用可能な有機溶媒が限定される，目的物質または共存物質との反応により抽出剤の不溶性塩が生成される，など種々の問題が起こる場合がある．これらの問題の解決方法の一つとして，液体である抽出剤を多孔質固体材料に担持[4]，または，マイクロカプセル（MC）に内包させて固体化[5,6]することが考えられている．抽出剤を固体化することにより，抽出操作や相分離が簡便，充填カラムによる連続抽出が可能，複数の異なる抽出剤を用いることにより選択的な連続多段分離（カスケード分離）が可能，さらに有機溶媒の使用量削減などの利点がある．

一方，抽出剤のMC化において，抽出剤をMC内部に安定に保持することと，対象物質を適切な速度で抽出することが必要である．抽出を行うためにはMCの壁に空隙もしくは細孔があることが必要であるが，この細孔から内包した抽出剤が漏洩する可能性もあり，相反する条件を同時に成立させる必要がありMCや微粒子の壁構造や細孔の制御が重要となる．また，抽出剤内包MCや担持多孔質微粒子の粒子径が抽出速度に影響することが知られており，粒子径が小さいほど抽出速度が早くなる[24]．しかしながら小さな粒子は飛散しやすく，人体への影響や粉じん爆発の危険性などが懸念される．さらにカラムに充填して使用する場合に，粒径が小さくなるほど背圧が高くなり高流速での通液が難しくなる．抽出剤を内包したMCや微粒子の粒子径の設計・最適化も重要である．

2．分離機能マイクロカプセルの研究開発動向

MC化を含む抽出媒体の固体化に関する最近の研究を**表1**に示す．イオン液体，生体関連物質，ナノ粒子およびカーボンナノチューブなどの新しい分離媒体のMC化・固体化とこれらの環境保全への応用に関する研究が新しい研究動向と考えられる．また，抽出剤と金属イオンのマイクロおよびナノ空間での反応機構の研究も行われてきている．

表1　最近の抽出マイクロカプセル・微粒子のトピックス

研究内容	固定形態	分離物質	参考文献
イオン液体担持・内包	SIP	Bi	8)
	重合 MC	ｶﾌﾟﾛﾗｸﾀﾑ	9)
	ゲル化	Au	12)
	重合 MC	フェノール	15)
花粉の内包	ｷﾄｻﾝ MC	Cd,Cr 等重金属	11)
大豆タンパク質の内包	重合 MC	Au	18)
DNA の内包	重合 MC	有害有機物	19)
	重合 MC	Hg	20)
環境汚染物質の分離	ｱﾙｷﾞﾝ酸 MC	Ta	7)
	PLA MC	Cs	13)
	重合 MC	Hg	14)
CNT の内包	SIP	Y	10)
微小抽出剤相の反応特性	SIF	Nd, Dy	17)

MC: マイクロカプセル；SIP:含浸微粒子; SIF: 含浸繊維
PLA: ポリ乳酸; CNT: カーボンナノチューブ

*宮崎大学工学教育研究部准教授
〒889-2192 宮崎市学園木花台西1-1
E-mail：shiomori@cc.miyazaki-u.ac.jp
**都城工業高等専門学校物質工学科教授
〒885-8576 宮崎県都城市吉尾町473-1
E-mail：shiroh@miyakonojo-nct.ac.jp

イオン液体は，揮発性が無く水に不溶な新しい溶媒として溶媒抽出法への適用が注目され[21]，イオン液体のMC化・固体化と抽出分離への応用に関する研究も活発に行われている[8，9，12，15]．しかし，イオン液体は水と有機溶媒の両方に溶解しないためMC化や含浸担持が難しい場合があり，調製方法の開発が期待される．

生体物質は金属イオンや特定の分子と特異的に相互作用する機能があり，高選択性の分離媒体として期待される．分離剤として利用するには不溶化や固定化などの加工が必要であるが，加工過程での変質や失活が起こり易く，穏和な条件での調製が求められる．花粉[11]，タンパク質[18]およびDNA[19，20]等の生体分子のMC化と選択的な分離に関する研究が報告されている．

プルシアンブルー[7，13]やカーボンナノチューブ等の微細粒子をMC化し，環境汚染物質の除去へ応用する研究が報告されている．これらのナノ・マイクロ粒子はそのままでは取り扱いにくいため複合化やマイクロカプセル化が行われた．環境中で用いるためには液体やナノ粒子を適度な大きさで固体化することが有効であり，分離操作が簡便となり汚染物質の効果的な除去が期待される．

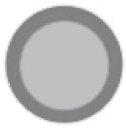
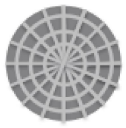
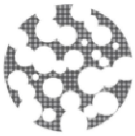
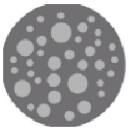
MC化や含浸担持された抽出溶液は，高分子材料の表面や比較的大きな細孔表面に付着固定化されているか，形成されている細孔に充填されているか，または高分子鎖のすき間に浸透して存在していると考えられ，分子運動が束縛された環境に存在していると考えられる．この様な状態は，溶媒抽出での抽出剤の溶解状態や抽出溶液の存在状態と大きく異なっている．この違いが分離特性や抽出分離速度にどの様に影響しているかを検討している研究[17]は少なく，今後，これらの影響とメカニズムが明らかにされ，粒子設計や固定化条件の最適化が可能になると期待される．

表 1 では割愛したが，新規な抽出剤・抽出媒体の利用，新規なMC・多孔質粒子の開発と抽出媒体固定化への応用，相互分離プロセスやリサイクルプロセスの開発，金属イオンや物質の検出や定量分析への応用などの研究も継続的かつ活発に行われており，抽出剤内包MCおよび抽出剤担持多孔質微粒子の応用・利用分野は非常に広い．

3．抽出剤内包マイクロカプセルの調製と分離特性

筆者らがこれまで調製した抽出剤内包MCの構造と調製方法，抽出剤とその固定化方法，分離対象物質をまとめたものを**表 2** に示す．基本的な調製方法としては，抽出剤とモノマーを溶解した有機相を用いてO/Wエマルションま

表 2　調製した金属イオン抽出能を有する抽出剤内包マイクロカプセル・微粒子

カプセル構造 ■: ポリマー; ■:抽出剤	分散状態 調製方法	粒径	壁材料	抽出剤	固定化法	分離対象	参考文献
 単核型	O/W エマルション *in situ* 重合	av. 160-200 μm	St-DVB	TOA	MC	Pd, Pt, Au	22,23)
	O/ゲル ゲル包括 *in situ* 重合	av. 1.8-2.3 mm	St-DVB	TOA	MC	酢酸	28)
 マトリックス–細孔充填型	O/W エマルション *in situ* 重合	av. 160-200 μm	St-DVB	TOA	MC	Pd, Pt, Au	24, 25)
		150-300 μm	pDVB	TOA PC-88A PC-88A LIX84-I	MC MC SI SI	Pd Zn, Co, Ni Co, Ni Ni, Cu	26) 29) # 30, 32)
	市販(XAD4)	250-850 μm	St-DVB	LIX84-I	SI	Cu	#
 連結球状孔型	W/O/W エマルション *in situ* 重合	210-420 μm	pDVB	TOA	MC	Pd	27)
		150-300 μm	pDVB	PC-88A PC-88A	MC SI	Zn Zn	29) #
		av. ≈ 200 μm	pDVB	LIX84-I	SI	Ni Cu	30) 32)
 多核型	O/W エマルション ゲル化＋架橋	av. 3mm	ArgNa+PVA	PC-88A LIX84-I		Co Cu	31) #
	W/O/W エマルション *in situ* 重合	150-300 μm	pDVB	PAA	MC	H_2O vapor Na	33)

MC: マイクロカプセル化；SI:含浸担持法; St-DVB: スチレン–ジビニルベンゼン共重合体; pDVB: ポリジビニルベンゼン; ArgNa: アルギン酸ナトリウム; PVA: ポリビニルアルコール; TOA: tri-*n*-octylamine; PC-88A: 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester; LIX84-I: 1-(2-hydroxyl-5-nonyphenyl)ethanone oxime; PAA: poly acrylic acid; #: 未発表.

たはW/O/Wエマルションを調製し，溶液の温度を上げてラジカル反応を開始させる*in situ*重合を用いている[22~29]．抽出剤がLIX84-Iの場合は，ラジカル反応がLIX84-Iに阻害されるため，別の抽出剤でMCを調製し，抽出剤を有機溶媒で除去した後にLIX84-Iを有機溶媒に溶解して含浸させ，有機溶媒を留去して担持させた[30, 32]．

多核型でゲルを壁材とした場合は，抽出剤をPVAとアルギン酸Naの混合水溶液に分散させてO/Wエマルションを調製して，塩化カルシウム水溶液に滴下しアルギン酸をゲル化後，グルタルアルデヒド水溶液に移してPVAを架橋して調製した[31]．PVAを混合し架橋することにより，強酸でも溶解しない耐久性の高い抽出剤内包MCを調製することが出来た．

W/O/Wエマルションの内水相でアクリル酸Naを重合することによりポリアクリル酸を内包したMCを調製することが出来た．このMCは，MCと同重量の空気中の水蒸気を吸着できることから，デシカント式空調機の除湿剤としての利用が期待されている[33]．一方，ポリアクリル酸は金属イオンを吸着することからPAA内包MCは金属吸着剤としての利用も可能である．同様な方法で異なる官能基を有する水溶性ポリマーの内包も可能であることから，さらなる応用が可能である．

市販の多孔質粒子を使用した場合を除き，いずれの調製においても抽出剤の内包効率は80%以上と，使用した抽出剤の大部分をMC・微粒子に内包可能である．

調製した抽出剤内包MC・微粒子を用いて目的の金属イオンを抽出できた．金属イオンの濃度を変化させて吸着等温線と同様の金属イオンの平衡抽出量の変化を求め，最大抽出量を算出し，内包されている抽出剤と抽出された金属イオンの定量的な関係を明らかにし，抽出反応の解析を行った．ほとんどの場合において溶媒抽出系で報告されている抽出平衡関係で説明することが出来，内包されたほぼ全ての抽出剤が抽出反応に利用されていることわかった[22~30, 32]．

一方，PC-88A内包ゲルMCによるCo（II）イオンの抽出の場合には，実験した全てのCo（II）濃度範囲にわたって溶媒抽出系と同じ抽出反応で実験結果を説明することが出来なかった．そこで，Co（II）が低濃度の時にPC-88A二量体の3分子が抽出錯体を形成し，Co（II）の濃度増加に伴い段階的に抽出錯体へCo（II）が取り込まれ，最終的に二分子のPC-88AがCo（II）と錯体を形成する反応モデルを仮定することで全ての濃度範囲の実験結果を説明することが出来た[31]．希薄な溶媒抽出の反応条件と異なり，MCに内包されたPC-88Aは高濃度であり，液滴内で二量体や分子集合体を形成し，Co（II）イオンとの反応性が異なるためと考えられるが，溶液構造などを含めた濃厚系での束縛空間における抽出反応機構を明らかにする必要がある．

4．連結球状細孔を有する抽出剤内包多孔質マイクロカプセルによる亜鉛抽出

4.1　カプセル形状への内水相と塩濃度の影響

抽出剤内包MCの粒子径が20 μmより小さい場合は，抽出速度への粒子内部の抽出錯体や抽出剤の拡散速度の影響はないと考えられる[24]が，ハンドリングの面から数100 μm程度の粒径が取り扱いやすい．しかし，MC内部の拡散による抽出速度の低下が懸念される．そこで，W/O/Wエマルションを出発状態としてMC内部を多孔質化した抽出剤内包MCを調製した．O/WおよびW/O/Wエマルションから調製したPC-88A内包MCの表面および断面を**図1**に示す．O/Wエマルションから調製したMCは内部の空隙はほとんど無いが，W/O/Wエマルションから調製したMCは球状の細孔が多数形成し，表面から内部まで相互に連結していることがわかる．また，内水相の塩濃度が高い場合は内部の球状孔が大きくMCの直径も大きくなっている[29]．この球状細孔はW/O/Wエマルションの内水相が鋳型となって形成され，これらの多くは相互に連結しており，抽出の際に表面から内部への流路となり，球状細孔の表面近傍に存在する抽出剤と反応する面積が多くなると考えられる．

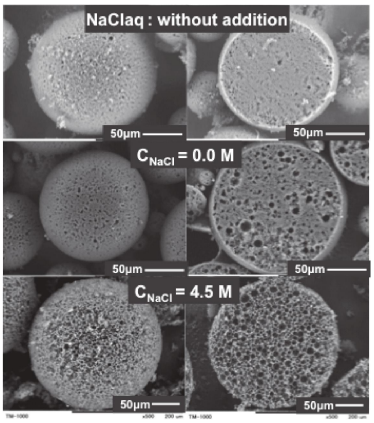


図1　内水相の有無および内水相塩濃度を変化させて調製したPC-88A内包MC[29]

4.2　カラム連続抽出

これらのPC-88A内包MCを用いて亜鉛の抽出の時間変化を測定するとW/O/Wエマルションから調製した多孔質MCは抽出が早く起こり，球状細孔を形成していないMCは平衡状態に達するまで長時間を要した[29]．そこで，**図2**のようにPC-88A内包MCをカラムに充填し，亜鉛水溶液を連続的に流通し連続抽出を行った．亜鉛水溶液の流通体積とカラムの出口の亜鉛濃度の関係を**図3**に示す．亜鉛水溶液の流量が低い場合（**図3**a)），連結球状孔を有する多孔質MCの場合，通液開始直後はカラム出口の亜鉛濃度がほ

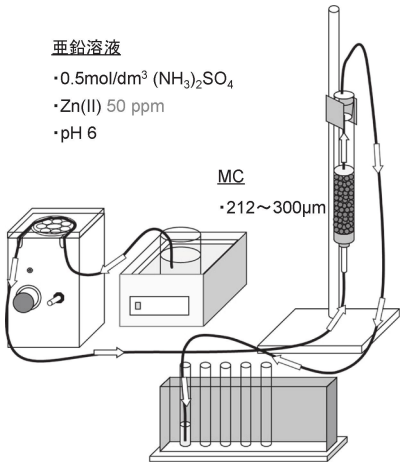


図 2　PC-88A内包MCによる亜鉛のカラム抽出概要

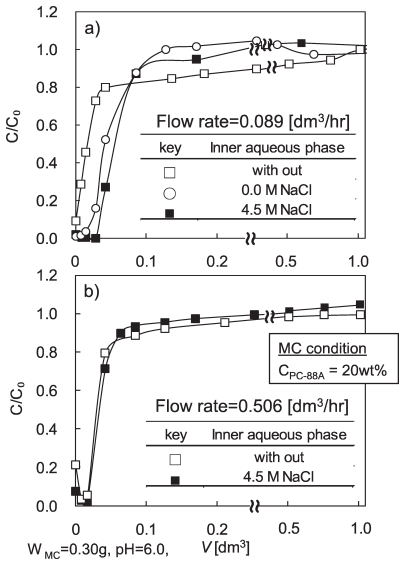


図 3　内水相の有無および内水相塩濃度を変化させて調製したPC-88A内包MCによる亜鉛のカラム抽出における出口濃度の時間変化

ほ0となり亜鉛を完全に抽出した．流通体積が増加するとカラム出口の亜鉛濃度は急激に増加し，入り口濃度と同じとなり，飽和抽出量に達した．一方，連結球状細孔の無いMCの場合は，通液開始直後から亜鉛濃度が高くなり破過が起こった．通液量が増加すると出口濃度の増加は緩やかになり，飽和抽出量に達するまで長時間を要した．このことは，細孔が無いMCは途中から抽出速度が非常に遅くなることを示しており，先のバッチ操作での抽出の時間変化[29]と良く一致している．これは，MC表面近傍の抽出剤が全て抽出反応に使用されるとMC内部での抽出錯体と抽出剤の拡散が支配的となり抽出速度が大きく低下したためと考えられる．

通液流量を増加させた場合（**図 3** b)），両者のMCの抽出挙動に差は無く，ほぼ同じようにカラム出口の亜鉛濃度は増加し，途中からその増加は非常に遅くなり飽和抽出に達した．通液流量が高くなると，連結球状細孔を通って内部に水相が達するより，MCの外側を液が通過する方が早くなるため内部細孔の影響が見られなくなったと考えられる．

カラムに抽出保持された亜鉛は，pH1.5の硫酸水溶液を流通することにより，そのほぼ全量が始めの20mLの通液量に高濃度で溶出され，回収することが出来た．

4.3　抽出剤の漏洩挙動と繰り返し抽出

バッチ操作およびカラム操作でのPC-88Aの水相への溶出を測定し，内包していたPC-88A量から漏洩率$El_{PC\text{-}88A}$を算出し**図 4** に示す．カラム操作の場合（Flow rate＝0.25dm³/h），漏洩率は，MCの調製条件によらず約20%と高くなった．一方，バッチ抽出での漏洩率は，内水相塩濃度が高くなると漏洩率は高くなる傾向が見られたが，約３%以下と低かった．カラム操作の場合，常に新しい水相が連続的に供給されるため，水相へ抽出剤が溶解しやすく，流通した水相の体積も多いため漏洩率が高くなったと考えられる．

バッチ操作で抽出と逆抽出を繰り返した場合の，MCへの亜鉛抽出量，PC-88A漏洩率および積算漏洩率を**図 5** に示す．PC-88A漏洩率は１回目の抽出で２%程度と最も高かったが，その後は約0.1%と非常に低くなった．１回目の抽出の際，表面付近に付着し固定化されていないPC-88Aが溶出されるため漏洩率が高くなったと考えられる．また，抽出時に比べ逆抽出時の漏出率が低くなった．これは，逆抽出でpH1.5の硫酸水溶液が用いられるため，PC-

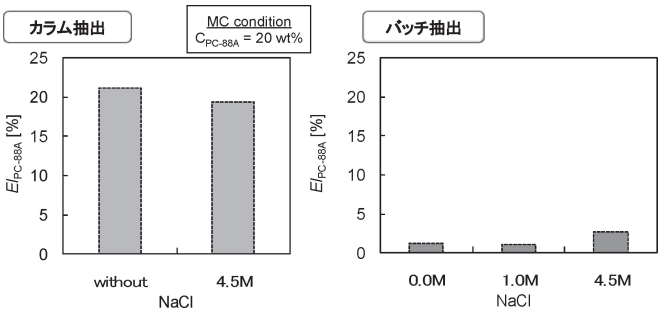


図 4　PC-88A内包MCによる亜鉛の抽出操作におけるPC-88Aの漏洩率

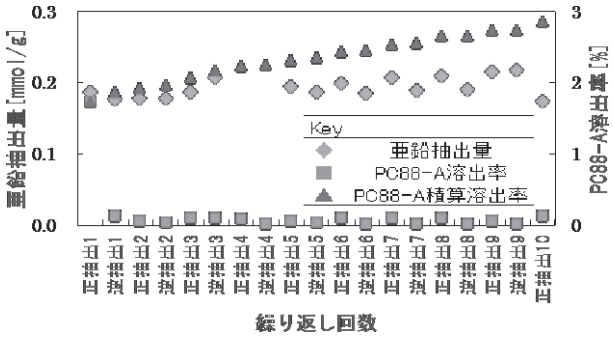


図 5　PC-88A内包MCによる亜鉛の繰り返しバッチ抽出操作における亜鉛の抽出量，PC-88A漏洩（溶出）率および積算漏洩（溶出）率の変化

88Aが解離せず水への溶解度が低くなっているため漏洩しなかったと考えられる．亜鉛の抽出量は正・逆抽出を繰り返してもほぼ一定であった．正・逆抽出を繰り返してもPC-88Aの漏洩量が少なく亜鉛の抽出量には影響しなかったと考えられる．

4.4　ニッケルメッキ廃液処理への応用

無電解ニッケルメッキは，プラスチック表面に金属光沢の膜を付けるために非常に良く用いられている．しかしながらメッキの品質を高く保つためには，前処理として用いられる亜鉛や鉄のめっき液への溶解・蓄積があまり起こらないうちに新しいめっき液へ交換することが必要である．しかし，このメッキ廃液にはNi（II）が高濃度で残留しており，リサイクル方法の開発が求められている．メッキ廃液から亜鉛や鉄などの不純物を選択的に取り除くことが出来れば，メッキ液の再利用・長寿命化が図れる．

PC-88A内包多孔質MCを無電解ニッケルメッキ廃液に加え，種々のpHで抽出を行った結果を**図6**に示す．めっき液に含まれる不純物の鉄はpH 1以上で，亜鉛はpH 2以上で抽出され，pH 4～5で両方とも抽出されることがわかる．一方，ニッケルは全く抽出されていない．PC-88A内包多孔質MCを用いて無電解ニッケルメッキ液から簡便な操作で不純物の亜鉛イオンや鉄イオンを除去することによりメッキ液の長寿命化が実現できると考えられる．

メッキ液の品質に抽出剤の溶解が影響を与える可能性が懸念されるが，水への溶解度のより低い抽出剤をMC化することにより解決可能であると考えられる．実際，長い疎水鎖を有するLIX84-Iを多孔質MCに含浸担持すると抽出操作の際に水相に全く漏洩しないことが確認されている[30]．

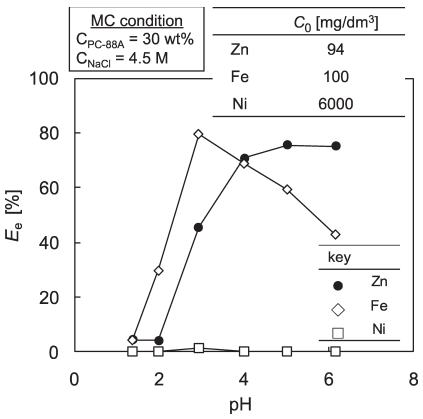


図6　PC-88A内包多孔質MCによる無電解ニッケルメッキ廃液からの抽出結果

5．まとめ

エマルションを出発状態として種々の構造の抽出剤内包MCを調製し，金属イオンの抽出特性を明らかにした．W/O/Wエマルションから調製した連携球状細孔を有する多孔質MCは抽出速度も速く，カラム分離においても良好な抽出性能を示した．MC化による内包だけでなく含浸担持法を用いることにより多様な抽出剤に対応可能である．今後，それぞれの使用状況に応じた最適なMCの設計・調製するための工学的な知見を集積し，金属イオン抽出機能を有するMC・微粒子の利用・応用分野を広げるとともに，実際のプロセスでの利用を目指している．さらに，MCや多孔質粒子の微小空間の束縛された分子および分子集合体の反応機構の解明を目指している．

最後に本研究に関わる実験を実施していただいた学生の皆さんに感謝申し上げます．

参 考 文 献

1）相良 紘，渋谷博光，海野 洋；分離，（1995），49-112，倍風館．
2）駒澤 勲；分離工学（化学工学会編），（1995），73-91，槇書店．
3）田中幹也；レアメタルのリサイクル，化学と教育，59-10（2011），520-523．
4）西浜章平；抽出剤を固定化した環境調和型イオン交換分離材料の開発，日本イオン交換学会誌 24-3（2013），68-74．
5）吉澤秀和，幡手泰雄；溶媒抽出と吸着樹脂との融合技術―抽出マイクロカプセルによる物質分離，表面，33-9（1995），552-562．
6）塩盛弘一郎，清山史朗；抽出機能マイクロカプセル，化学工学，71-2（2007），139-142．
7）T. Vincent, J.-M. Taulemesse, A. Dauvergne, T. Chanut, F. Testa, E. Guibal;Thallium（I）sorption using Prussian blue immobilized in alginate capsules, Carbohydrate Polymers, 99（2014）, 517-526.
8）R. Navarro, P. Ruiz, I. Saucedo, E. Guibal; Bismuth（III）recovery from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with a tetraalkylphosphonium ionic liquid, Separation and Purification Technology, 135（2014）, 268-277.
9）D.-X. Chen, X.-K. OuYang, Y.-G. Wang, L.-Y. Yang, K.-J. Wu, C.-H. He; Adsorption of caprolactam from aqueous solution by novel polysulfone microcapsules containing [Bmim][PF6], Colloids and Surfaces A, 441（2014）, 72-76.
10）K. K. Yadav, K. Dasgupta, D. K. Singh, M. Anitha, L. Varshney, H. Singh; Solvent impregnated carbon nanotube embedded polymeric composite beads: An environment benign approach for the separation of rare earths, Separation and Purification Technology, 143（2015）, 115-124.
11）T. Sargin, M. Kaya, G. Arslan, T. Baran, T. Ceter; Preparation and characterisation of biodegradable pollen-chitosan microcapsules and its application in heavy metal removal, Bioresource Technology, 177（2015）, 1-7.
12）J. Yang, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto; Separation of gold（III）in acidic chloride solution using porous polymeric ionic liquid gel, Journal of Chemical Engineering of Japan, 48-3（2015）, 197-201.
13）S. Feng, X. Li, F. Ma, R. Liu, G. Fu, S. Xing, X. Yue; Prussian blue functionalized microcapsules for effective removal of cesium in a water environment, RSC Advances, 6-41（2016）, 34399-34410.
14）Á. Alcázar, I. Garrido, E. M. García, M. Carmona, J. F. Rodriguez; New type of highly selective microcapsules

for the removal of mercury from surface polluted waters, Separation and Purification Technology, 154（2015）, 255-262.

15）V. Archana, S. Meera, K. M. Begum, N. Anantharaman; Studies on removal of phenol using ionic liquid immobilized polymeric micro-capsules, Arabian Journal of Chemistry, 9-3（2016）, 371-382.

16）Z. Zhao, X. Sun, Y. Dong, Y. Wang; Synergistic Effect of Acid-Base Coupling Bifunctional Ionic Liquids in Impregnated Resin for Rare Earth Adsorption, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 4-2（2016）, 616-624.

17）佐々木孝明，内山翔一朗，藤原邦夫，須郷高信，梅野太輔，斎藤恭一; ドデシルアミノ基を有するグラフト鎖上に担持した酸性抽出試薬リン酸ビス（2-エチルヘキシル）（HDEHP）とデカンに溶解したHDEHPのレアアース抽出での相似性，化学工学論文集，40-5（2014），404-409.

18）S. Kiyoyama, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto; Immobilization of proteins into microcapsules and their adsorption properties with respect to precious-metal ions, Industrial and Engineering Chemistry Research, 47-5（2008）, 1527-1532.

19）S. Kiyoyama, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto; Microcapsulation of DNA and the adsorption of toxic substances, Journal of Microencapsulation, 25-5（2008）, 324-329.

20）塩盛弘一郎，清山史朗；マイクロ／ナノカプセルの新規調製と次世代製品開発技術，（2008），351-367，技術情報協会.

21）K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto,; Feasibility of ionic liquids as alternative separation media for industrial solvent extraction processes, Industrial and Engineering Chemistry Research, 44-12（2005）, 4368-4372.

22）K. Shiomori, H. Yoshizawa, K. Fujikubo, Y. Kawano, Y. Hatate, Y. Kitamura; Extraction Equilibrium of Precious Metals from Aqueous Acidic Solutions with Divinylbenzene Homopolymeric Microcapsules Encapsulated Ternary Amine as Core Material, Separation Science and Technology. 38-16,（2003）, 4057-407.

23）K. Shiomori, H. Yoshizawa, K. Fujikubo, Y. Kawano, Y. Hatate, Y. Kitamura; Extraction and Separation of Precious Metals by a Column Packed with Divinylbenzene Homopolymeric Microcapsule Containing Tri-n-octylamine Separation Science and Technology, 39-7（2004）, 1645-1662.

24）K. Minamihata, S. Kiyoyama, K. Shiomori, M. Yoshida, Y. Hatate; Preparation of Effective and Fast Extraction Media for Palladium（II）Using Microcapsules, Ars Separetoria Acta, 5（2007）, 55-67.

25）S. Kiyoyama, S. Yonemura, M. Yoshida, K. Shiomori, H. Yoshizawa, Y. Kawano, Y. Hatate; Extraction Rate of Palladium Using Divinylbenzene Microcapsules Containing Tri-n-octylamine as The Extractant, Reactive and Functional Polymers, 67（2007）, 522-528.

26）南畑孝介，清山史朗，塩盛弘一郎，吉田昌弘，幡手泰雄；マイクロカプセルを用いた迅速な貴金属回収技術の開発，化学工学論文集，35-1（2009），145-151.

27）S. Kiyoyama, K. Shiomori, M. Yoshida; Extraction of Palladium（II）with Through-hole Type Microcapsules Containing Trioctylamine, Ars Separetoria Acta, 7（2010）, 49-60.

28）K. Shiomori, K. Saeki, T. Sana, S. Kiyoyama, M. Yoshida, Y. Hatate; Preparation of Large Size Microcapsules Containing Tri-n-octylamine by In situ Polymerization Combined with a Gel Inclusion Method and Their Extraction Behavior, Solvent Extraction Research and Development, Japan, 17（2010）, 215-224.

29）A. Matsushita, T. Sana, S. Kiyoyama, M. Yoshida, K. Shiomori; Preparation of Microcapsules Containing PC-88A with Interconnected Spherical Pores and Their Extraction Properties of Zn（II）, Solvent Extraction Research and Development, Japan, 18（2011）, 123-135.

30）T. Kitabayashi, T. Sana, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, K. Shiomori; Extraction Properties of Nickel（II）with Polymeric Particles with Interconnected Spherical Pores Impregnating with LIX84-I, Solvent Extraction Research and Development, Japan, 20（2013）, 137-147.

31）小松俊一，清山史朗，武井孝行，吉田昌弘，塩盛弘一郎；2-エチルヘキシルホスホン酸―モノ―2-エチルヘキシルを内包したポリビニルアルコール／アルギン酸架橋ゲルマイクロカプセルによるCo（Ⅱ）抽出平衡，環境資源工学，62（2015），56-62.

32）N. I. Inda, M. Fukumaru, T. Sana, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, A. Nakajima, K. Shiomori; Characteristic and Mechanism of Cu（II）Extraction with Polymeric Particle with Interconnected Spherical Pores Impregnating with LIX84-I, Journal of Chemical Engineering of Japan,（2016）, in press.

33）清山史朗，塩盛弘一郎，武井孝之，吉田昌弘；デシカント空調機への応用を目指した高吸湿性マイクロカプセルの調製とその吸湿特性，化学工学論文集，42-2（2016），63-67.