

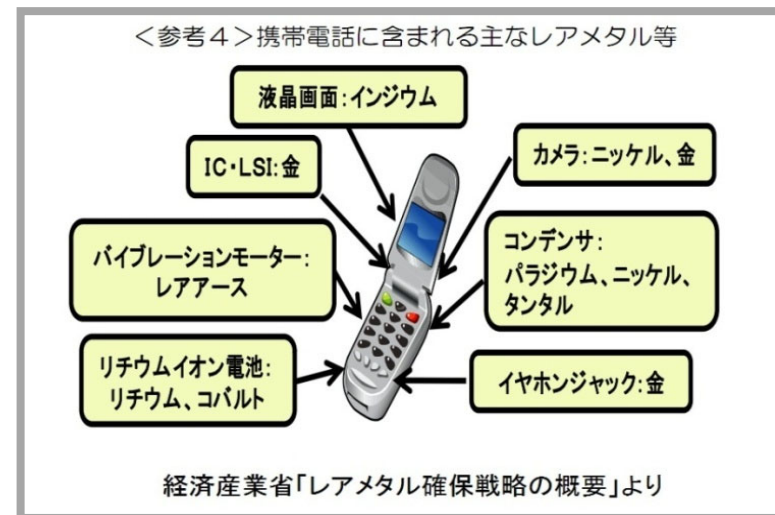
金属配位水溶性ポリマーを基盤とした 簡便かつ高回収レアメタル捕集材料の開発

群馬大学 大学院理工学府
分子科学部門
永井 大介

レアメタル

レアメタルとは・・・

- ・ 地球上の存在量が**稀（レア）**な金属
- ・ **携帯電話・エコカー**などのハイテク製品には欠かせない重要な金属
- ・ **高価格**



◆ Hard and Soft Acids and Bases (HSAB)則

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
1	¹ H															² He		
2	³ Li	⁴ Be									⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne		
3	¹¹ Na	¹² Mg									¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar		
4	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
5	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
6	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ L	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
7	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ A															

ソフトなルイス酸

ソフトなルイス塩基

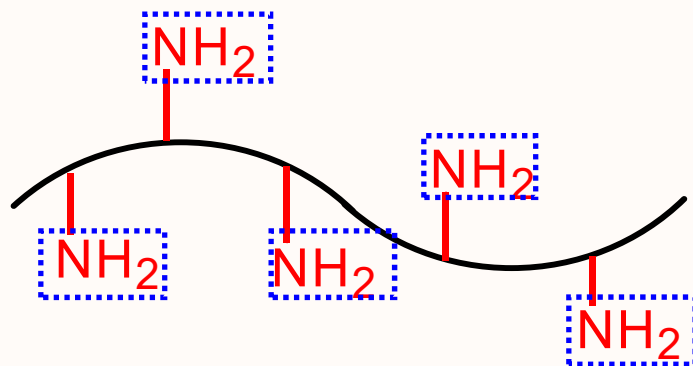
ソフトなルイス酸

レアメタル（白金族）の回収に有効

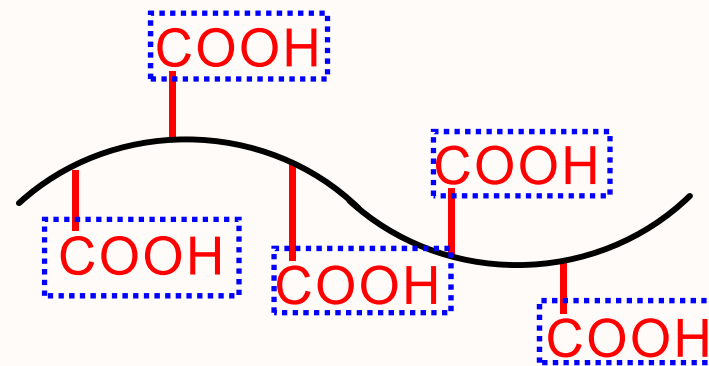
ポリマーによるレアメタル吸着

◆ ポリマーによるレアメタル吸着

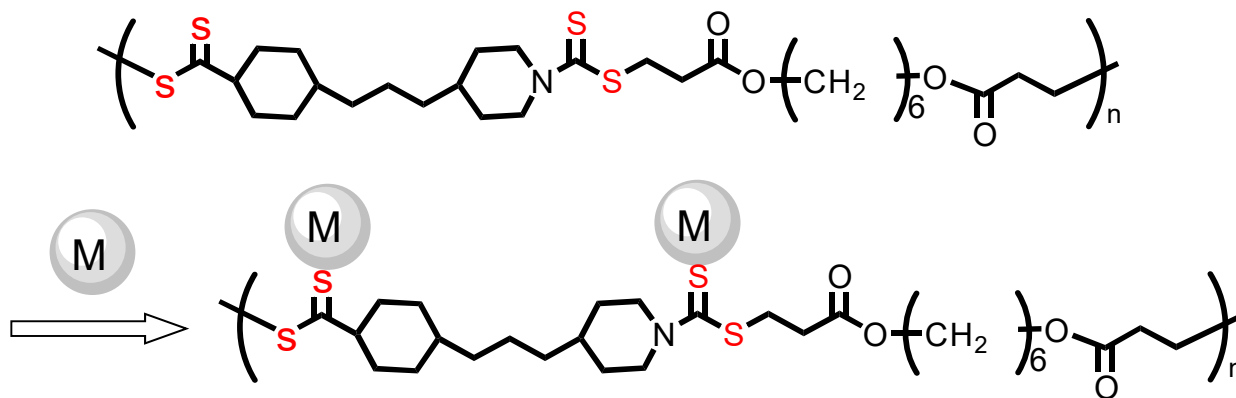
・ アミノ基を持つポリマー



・ カルボキシル基を持つポリマー



◆ 含硫黄ポリマーによるPd(II)イオンの吸着



$\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{IV}}, \text{Au}^{\text{III}}$

ポリマーが水溶液に溶解しないため、飛躍的な捕集量増加は困難

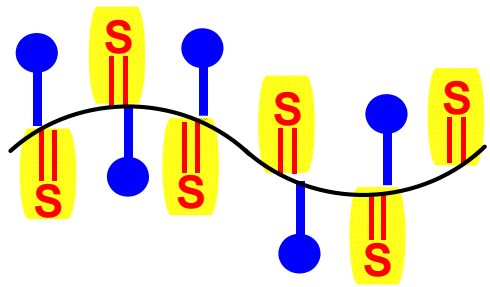
Nagai et al., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 845.

Nagai et al., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 845.

Nagai et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 48, 845.

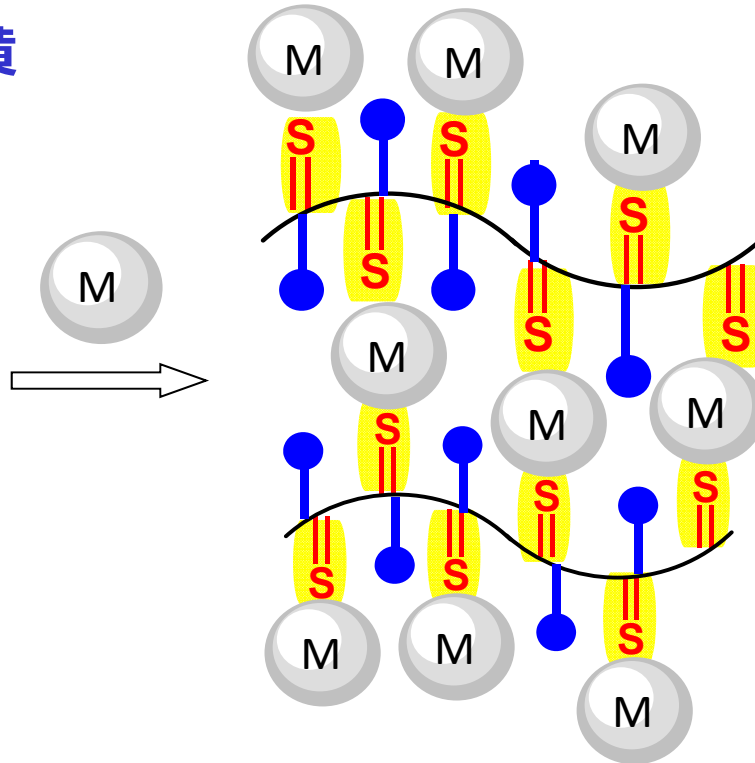
高回収レアメタル捕集ポリマーの開発

・ 水に溶解する含硫黄
ポリマー

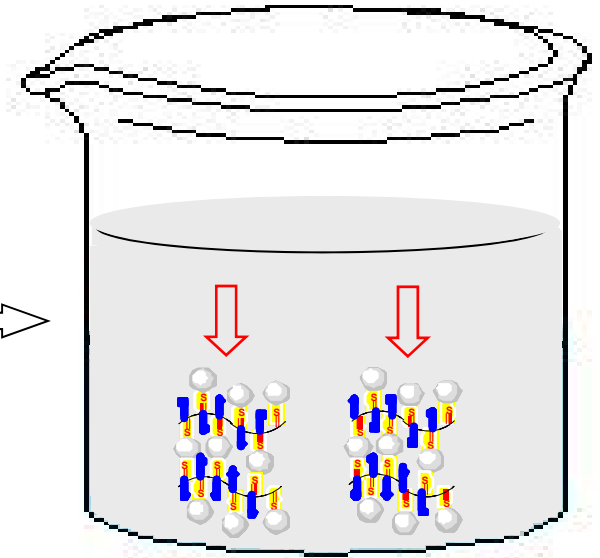
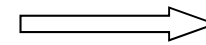


● 水に溶解するユニット
(アミノ基)

■ S 金属を吸着するユニット



・ 水溶液に溶けるため、効率よく金属を吸着

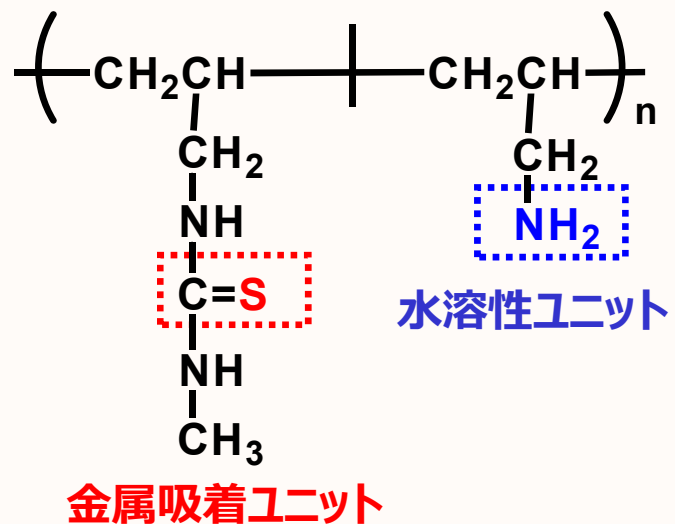


・ 金属を吸着すると沈殿

・ 濾過操作により簡便に分離

効率よくレアメタルを回収し、簡便に分離可能

高回収レアメタル捕集ポリマーの開発



12 : 88



吸着前



室温

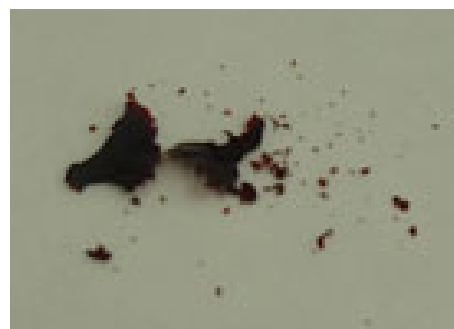


吸着後

捕集量: 0.33 g_{Pd}/g_{ポリマー}



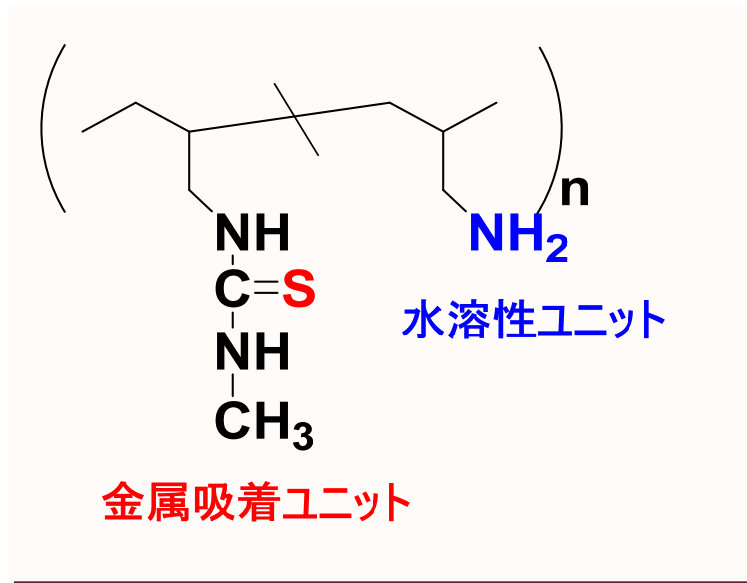
簡便に分離



ろ過



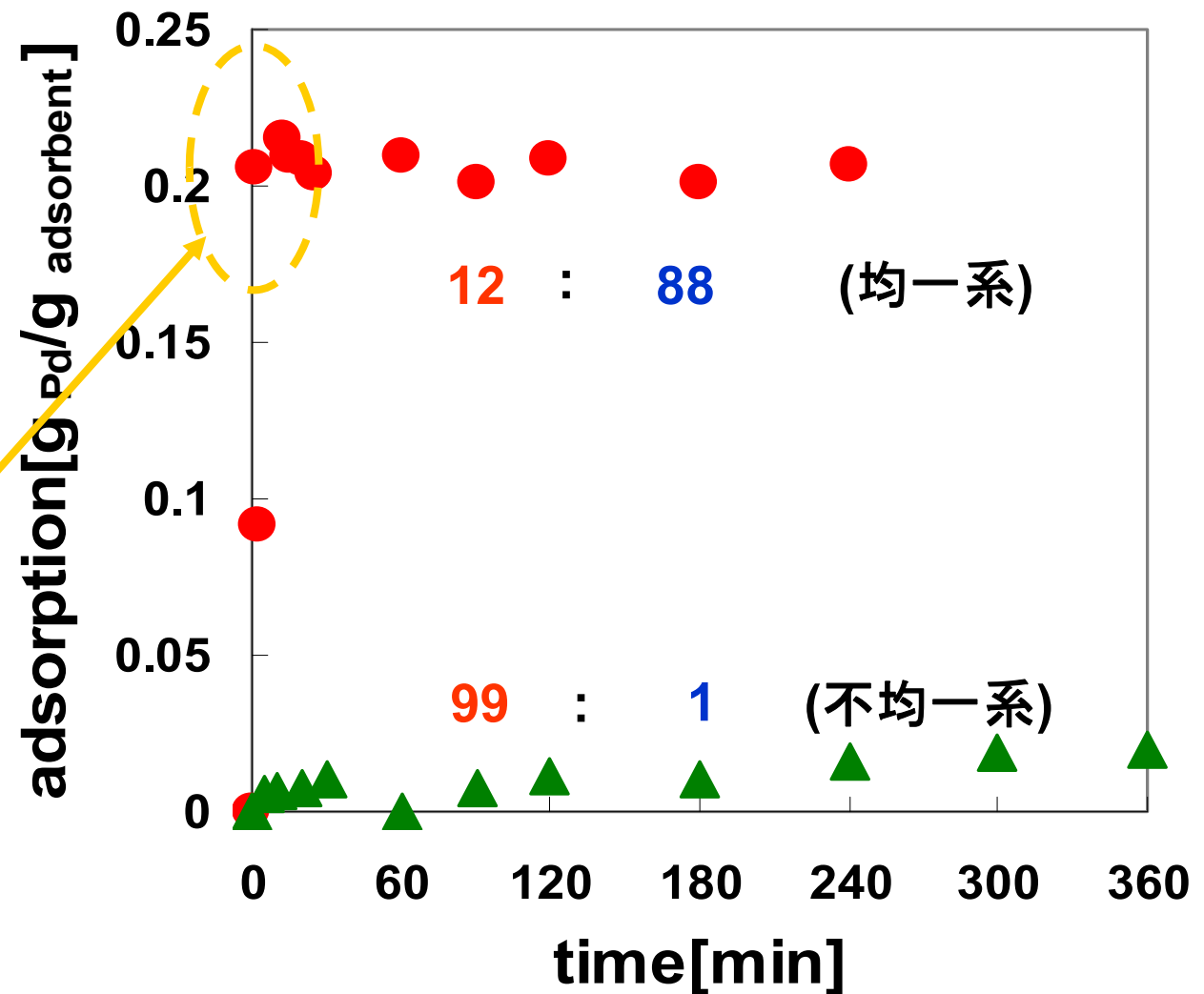
金属吸着水溶性ポリマーのPd(II)捕集速度



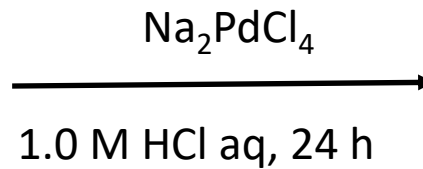
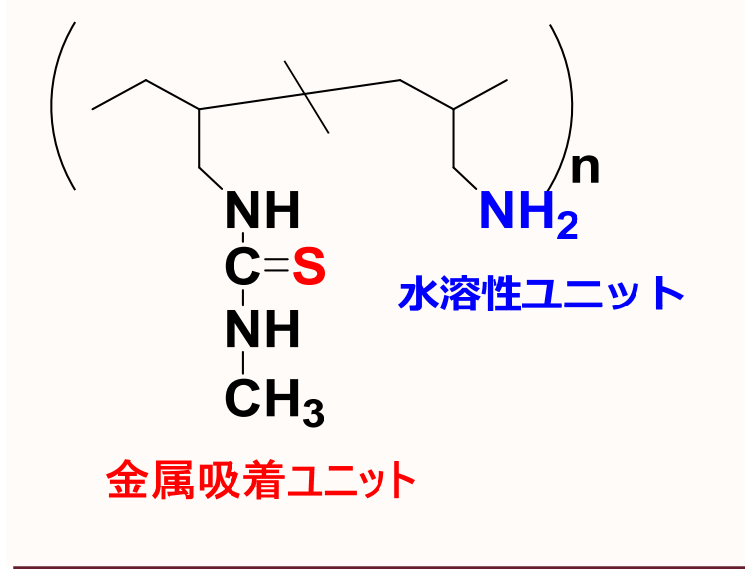
12 : 88
99 : 1

1分以内に吸着が完了

Na_2PdCl_4 (4.0 mM)
1 M HCl aq, 25 °C



Pd(II)捕集における濃度効果



最大捕集量

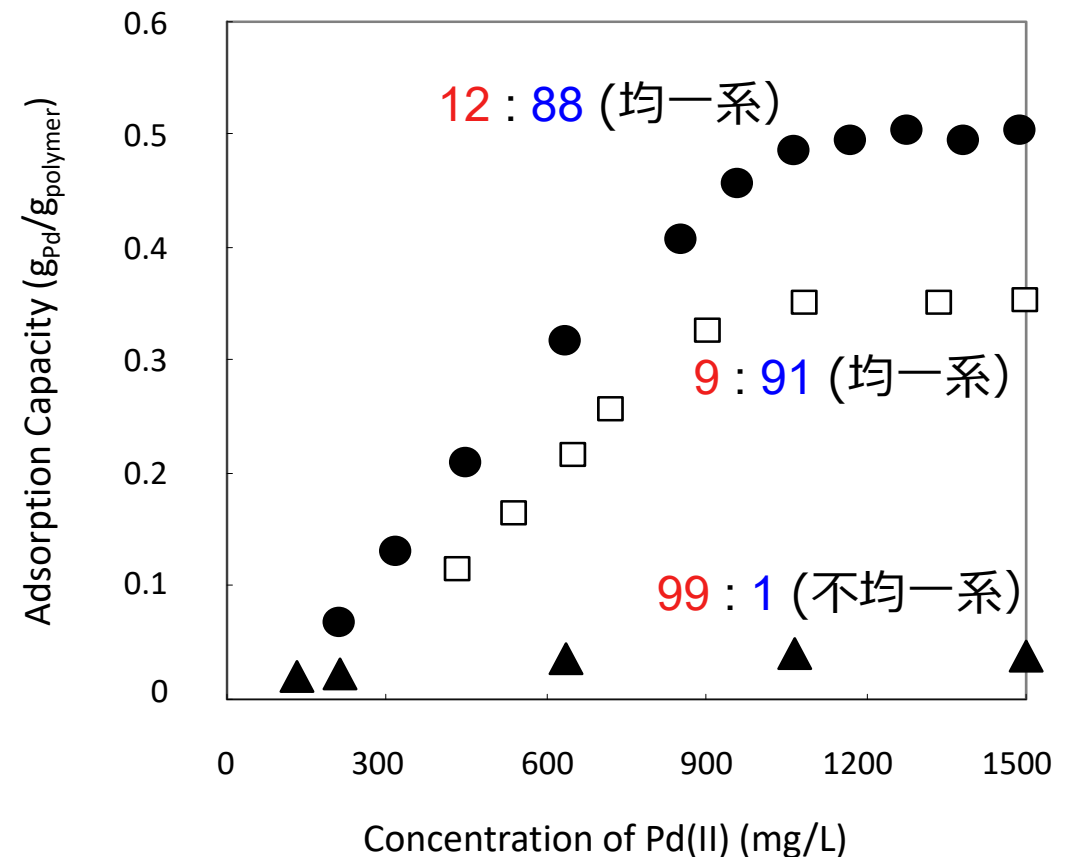
$0.508 \text{ g}_{\text{Pd}}/\text{g}_{\text{polymer}}$

9 : 91
12 : 88
99 : 1

◆ 均一系で吸着するポリマー

硫黄含有量 増加

➡ 回収能 向上



Pd(II)回収材料の最大捕集量

entry	adsorbent	$Q_{\max}$ [$g_{\text{Pd}}/g_{\text{ads.}}$]
1	TCA-melamine complex	1.248, Our Work
2	超分子（メラミンシアヌレート）	0.874, Our Work
3	メラミンとシアヌル酸の集合体	0.595, Our Work
4	金属配位水溶性ポリマー	0.508, Our Work
5	Chitosan (rubeanic acid derivative)	0.352
6	Poly(vinylbenzyl chloride-acrylonitrile-divinylbenzene) modified with tris(2-aminoethyl)amine	0.280
7	Chitosan (thiourea derivative)	0.278
8	Dimethylamine-modified waste paper	0.224
9	Chitosan (glutaraldehyde cross-linked)	0.180
10	Glycine modified cross-linked chitosan resin	0.120
11	Lysin modified cross-linked chitosan resin	0.101

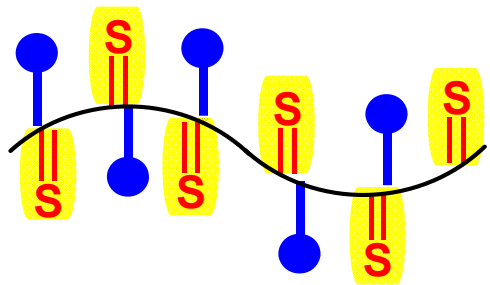
金属脱着したポリマーは次の回収にリサイクル可能

Nagai et al., *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6852.

永井大介, 井上健二, 川上智, 特願2010-109097/特開2011-235236.

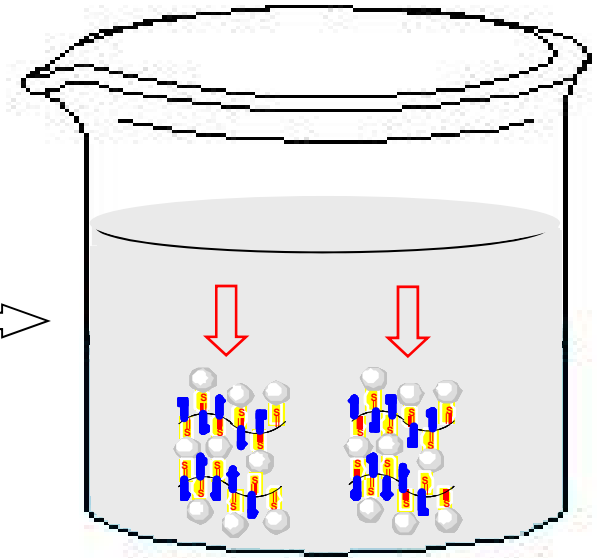
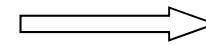
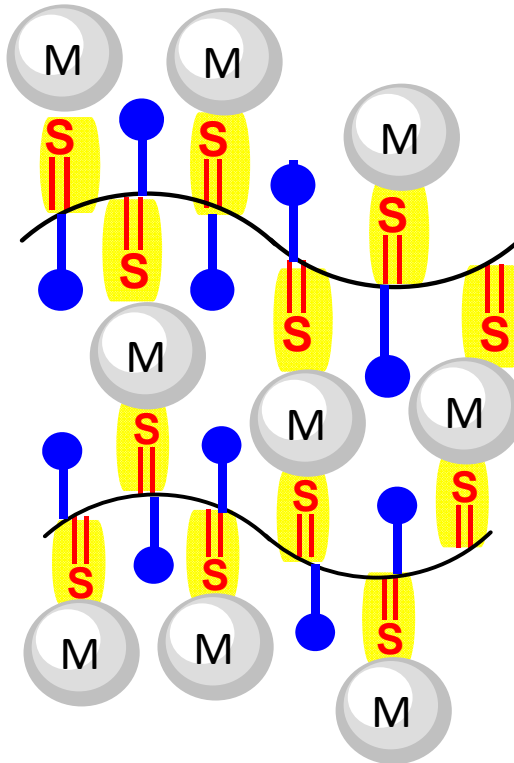
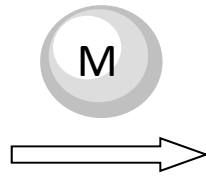
まとめ

・ 水に溶解する含硫黄 ポリマー



● 水に溶解するユニット
(アミノ基)

■ S 金属を吸着するユニット



・ 金属を吸着すると沈殿

・ 濾過操作により簡便に分離

・ 水溶液に溶けるため、効率よく金属を吸着

ポリマー1 gあたり0.508 gのパラジウムを捕集

