

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

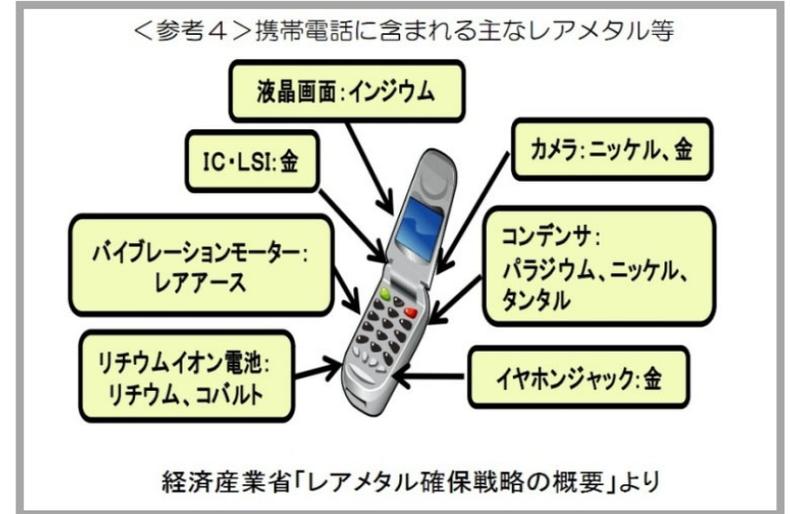
分子科学部門

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	H															He		
2	Li	Be								B	C	N	O	F		Ne		
3	Na	Mg								Al	Si	P	S	Cl		Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	A															

ソフトなルイス塩基

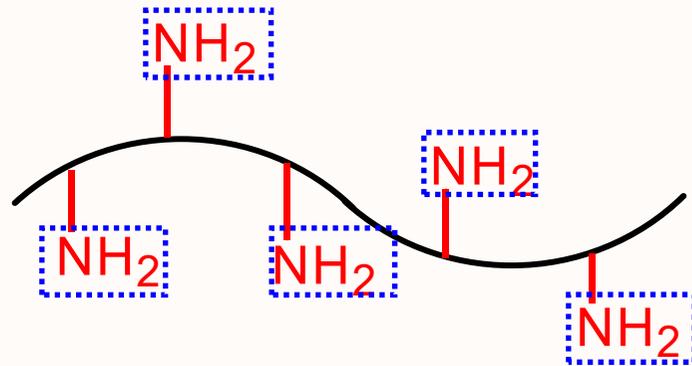
ソフトなルイス酸

レアメタル（白金族）の回収に有効

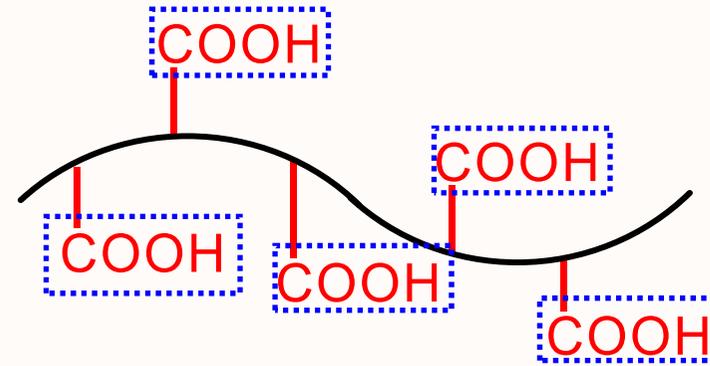
ポリマーによるレアメタル吸着

◆ ポリマーによるレアメタル吸着

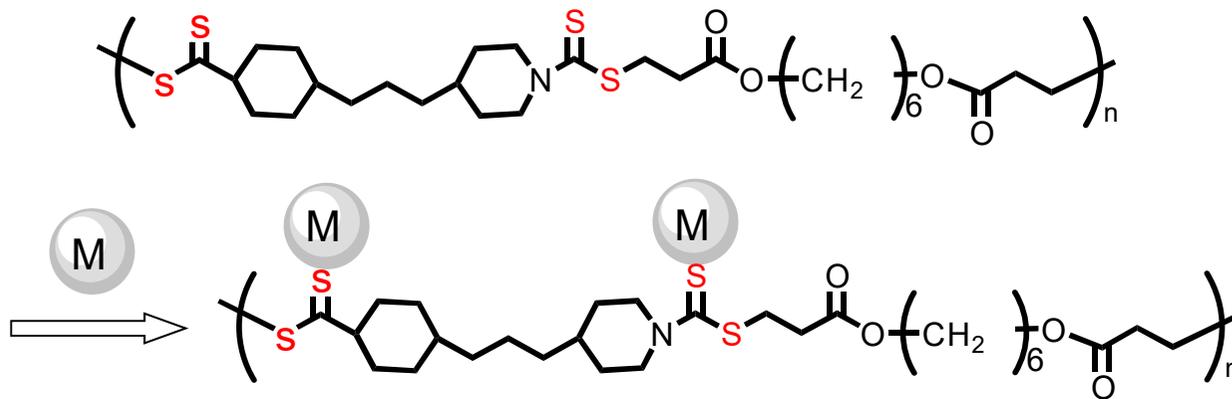
・ アミノ基を持つポリマー



・ 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



M = Pd^{II}, Pt^{IV}, Au^{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

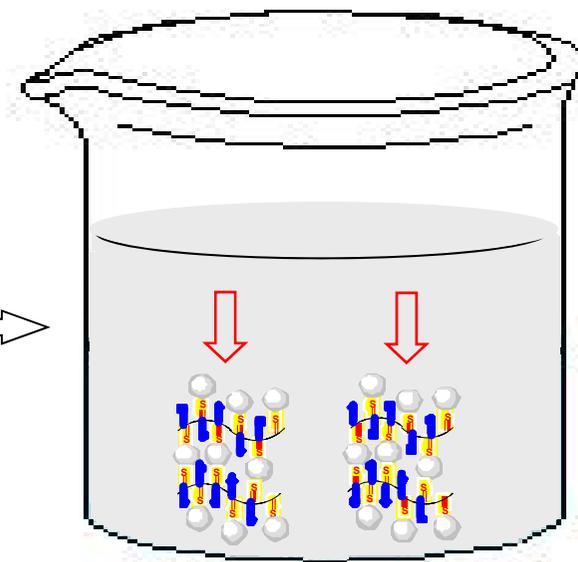
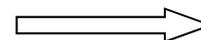
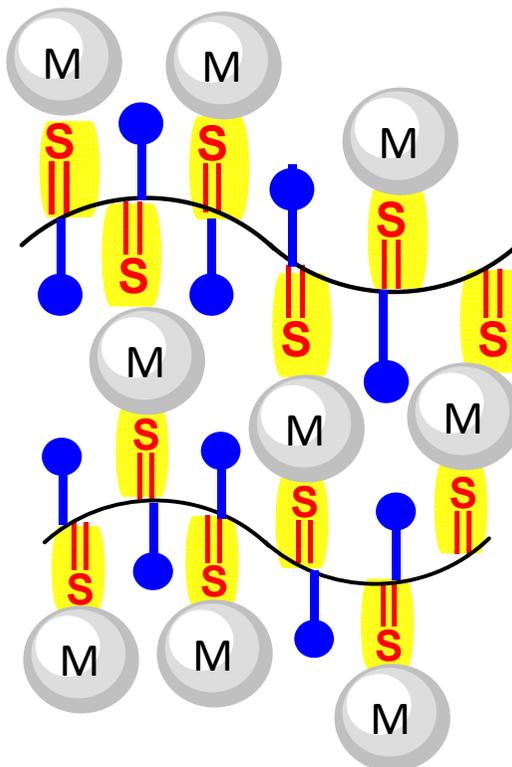
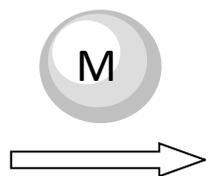
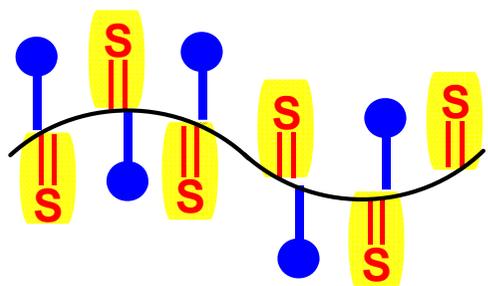
Nagai et al., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 845.

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

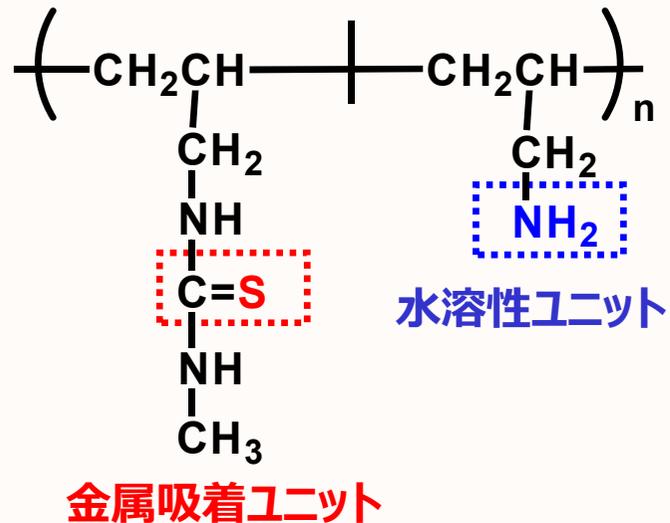
・ 水溶液に溶けるため、効率よく金属を吸着

・ 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}



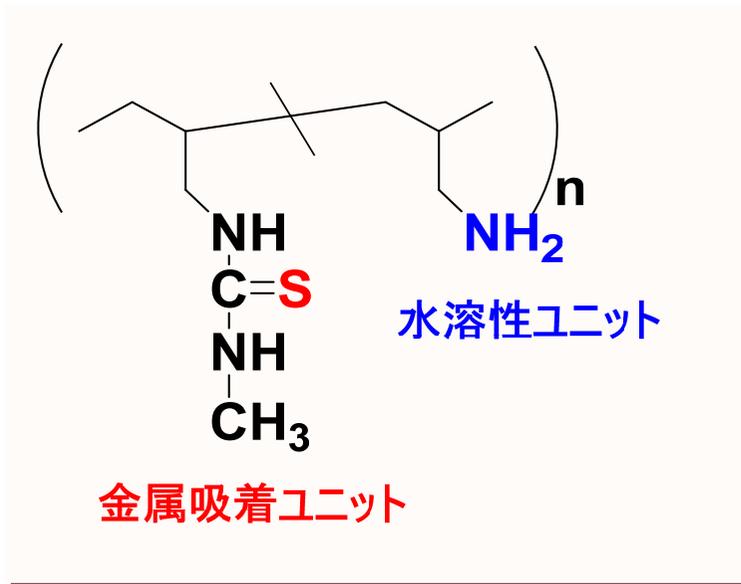
簡便に分離



ろ過

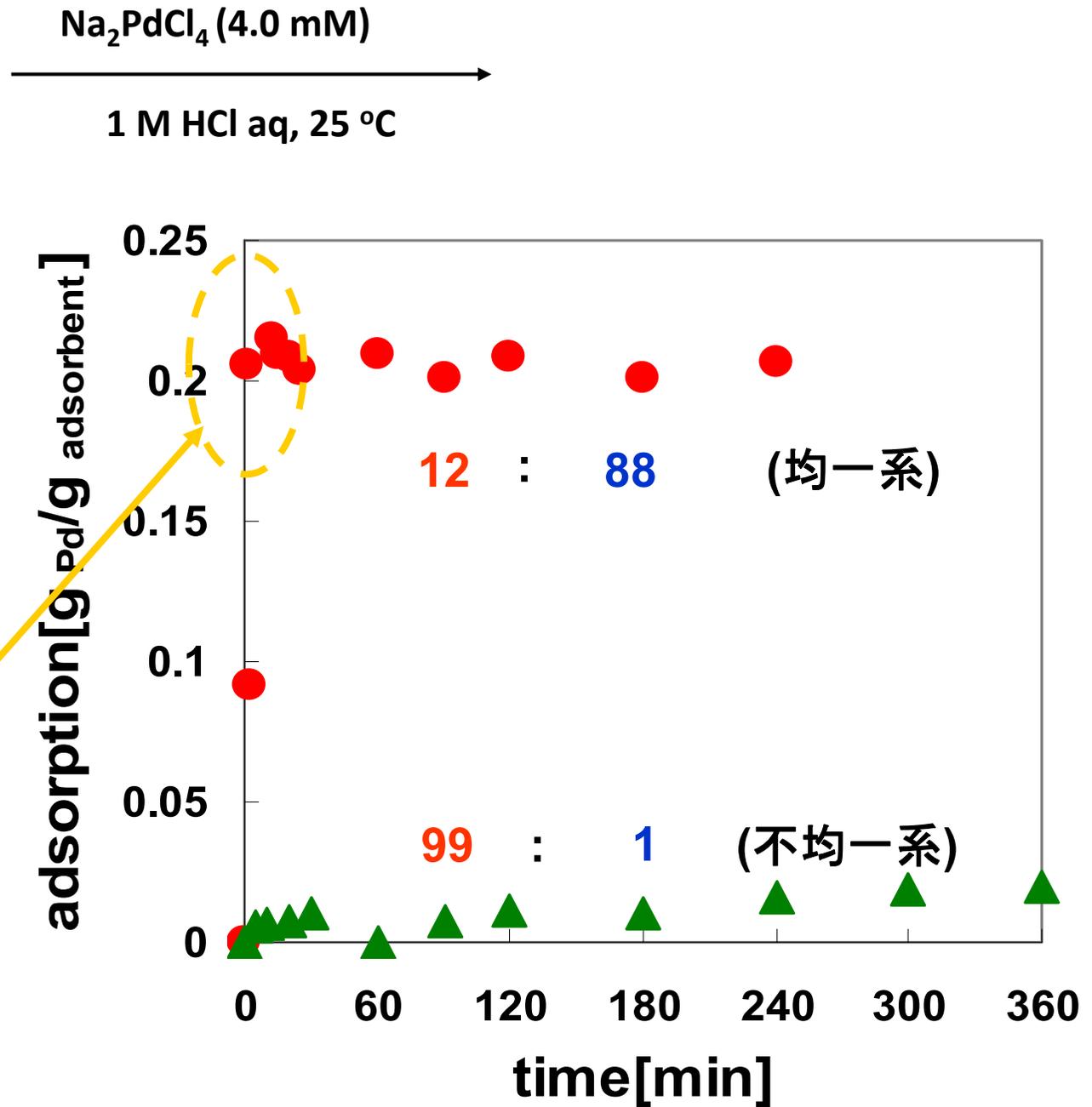


金属吸着水溶性ポリマーのPd(II)捕集速度

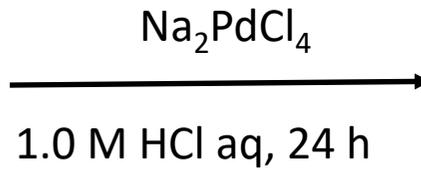
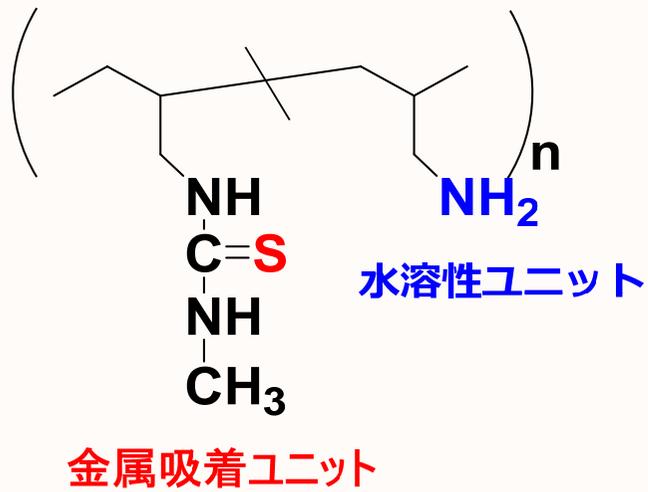


12 : 88
99 : 1

1分以内に吸着が完了



Pd(II)捕集における濃度効果



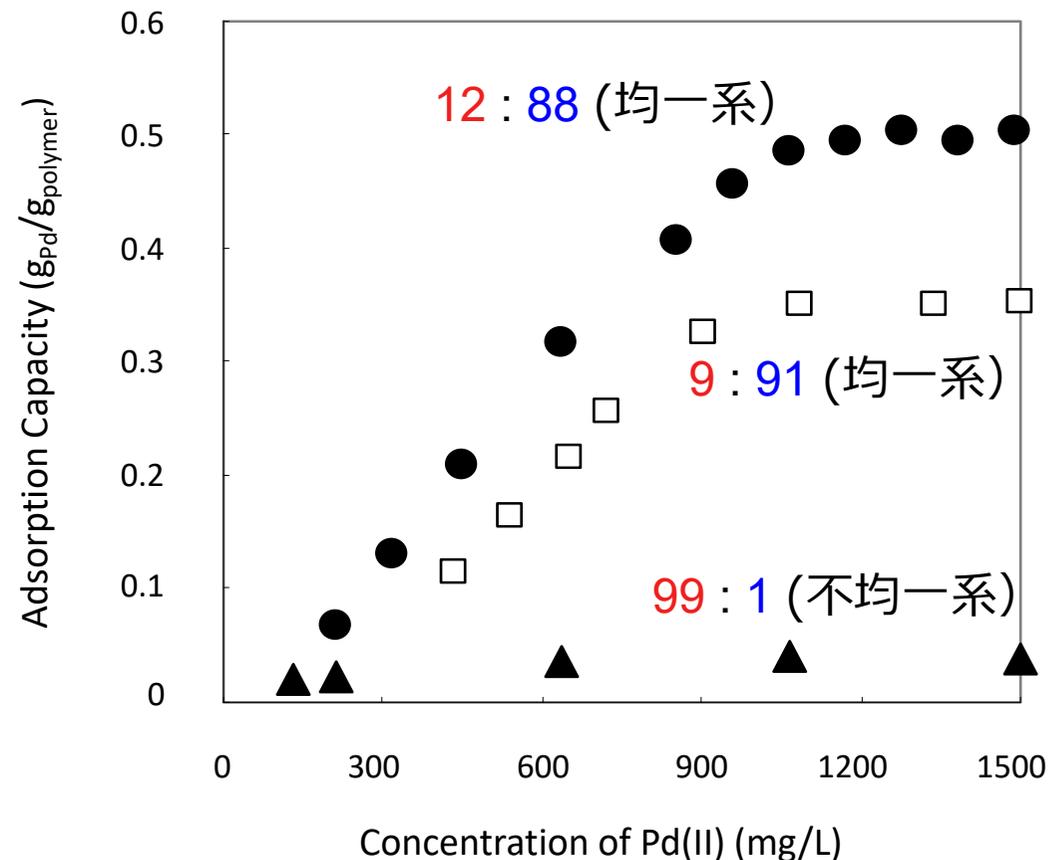
最大捕集量
 $0.508 \text{ g}_{\text{Pd}}/\text{g}_{\text{polymer}}$

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} [$\text{g}_{\text{Pd}}/\text{g}_{\text{ads.}}$]
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

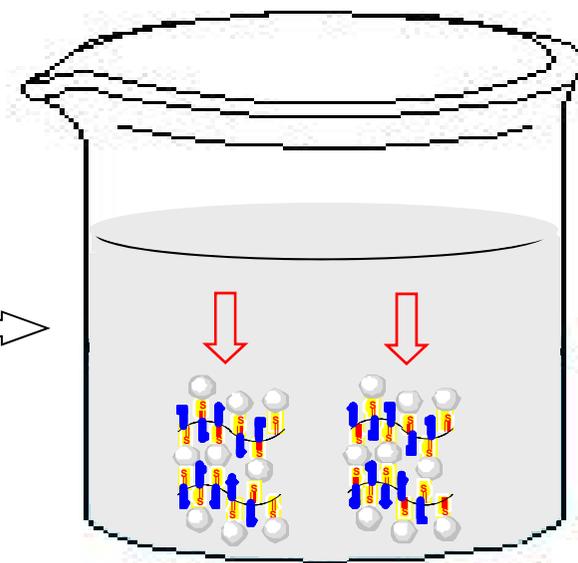
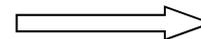
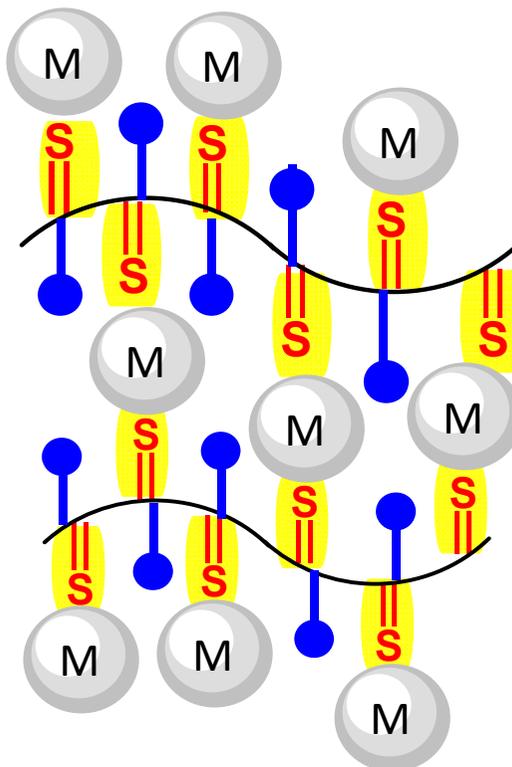
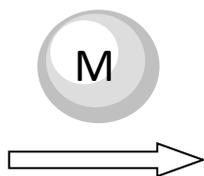
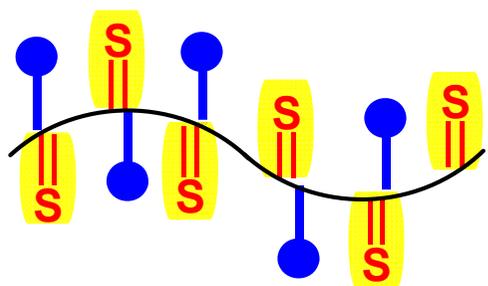
金属脱着したポリマーは次の回収にリサイクル可能

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

・ 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

ポリマー1 gあたり0.508 gのパラジウムを捕集

