

令和元年5月30日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00611

研究課題名(和文) 有機溶液中クリティカルメタルの分離回収における親水性高分子配位子導入樹脂の有用性

研究課題名(英文) The usefulness of a resin immobilizing hydrophilic polymer ligand for the recovery of critical metal in organic solution

研究代表者

加賀谷 重浩 (Kagaya, Shigehiro)

富山大学・大学院理工学研究部(工学)・教授

研究者番号：50272894

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：貴金属元素などのクリティカルメタルの有機溶液からの分離回収を目的とし、親水性高分子配位子を導入した樹脂の有用性を評価した。樹脂は表面に一定量の水を保持可能であり、この含水樹脂を用いて水と相分離する有機溶媒に溶解したパラジウムを分離回収したところ、その回収量は乾燥樹脂よりも大きかった。含水樹脂によるパラジウム分離回収は有機相からの樹脂表面水相への分配、水相中での高分子配位子への捕捉、の2つの機構によるものであると推定され、回収量増大分は高分子配位子に捕捉されずに水相に残存するパラジウムの存在によるものと考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

貴金属元素などは水溶液からの分離回収が精力的に進められているが、有機合成時に触媒として利用され、有機溶液中に残存するこれら元素についての分離回収は遅れており、その効率的な技術の開発が望まれている。本研究では、水と相分離する有機溶媒に含まれる元素の分離回収に水を保持した樹脂が有用であることを明らかにした。また、水保持のためには親水性高分子配位子の導入が効果的であることも見出した。本研究により得られた成果は、有機溶液からのクリティカルメタルの分離回収の進展に貢献し、結果として循環型社会構築に寄与するものと期待する。

研究成果の概要(英文)：The recovery of critical metal, such as palladium, was investigated using a resin immobilizing hydrophilic polymer ligand. The resin was able to retain certain amount of water on its surface. When the wet resin was added to hydrophobic organic solvents dissolving palladium, the amount of palladium recovered was larger than that using the dry resin. It was estimated that the recovery of palladium from the organic solution using the wet resin was based on the two steps; the distribution of palladium from organic phase to aqueous phase on the surface of the resin and then the extraction of it in the aqueous phase with hydrophilic polymer ligand. The increase of palladium amount recovered with wet resin seems to be due to the presence of palladium in the aqueous phase on the surface of the resin.

研究分野：固相抽出材の開発とその元素分離技術への応用

キーワード：環境技術 環境材料 廃棄物再資源化 固相抽出 樹脂 親水性高分子配位子

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

(1) 様々な産業を支える重要な元素である貴金属元素など「クリティカルメタル」は我が国では産出されず、社会情勢に左右され時に供給も不安定となる。一方、我が国にはこれら元素を含む廃棄物が大量に存在する。これらから元素を分離し循環利用できれば、クリティカルメタル供給の安定化につながり、持続可能な社会づくりに貢献することができる。

(2) 医薬品中間体や太陽電池に利用される有機薄膜などの有機化合物・高分子化合物は、パラジウムなどの貴金属元素を触媒として合成されることが多い。しかし、これら元素の残留は生成した有機化合物・高分子化合物の物性に影響を及ぼすことが多いため、資源循環だけでなく、不純物除去の観点からも効率よい分離回収が強く望まれている。

(3) 有機溶液からのクリティカルメタルの分離回収には必然的に湿式精錬技術が選択され、流通式操作により分離回収が可能である固相抽出技術は操作が簡便であるため有用であると考えられるが、市販のイオン交換樹脂、キレート樹脂は水溶液中での使用を前提に設計されており、多くの場合有機溶液中での元素捕捉能力（容量、速度）は十分とは言えない。従って、有機溶液中での使用において優れた能力を発揮するイオン交換樹脂、キレート樹脂を開発できれば、有機溶液中クリティカルメタルの分離回収の進展に大きく貢献できると考える。

(4) 申請者はこれまで、自由度が高く、錯形成能力とイオン交換能力（静電的引力・反発力）の両者を有する高分子配位子を導入した樹脂について精力的に研究してきている。一連の研究の中で試作した高親水性のエーテルアミンを導入した樹脂が、キシレンなど数種の有機溶液からのパラジウム分離回収能力に優れていることを偶然発見した。この知見より、高親水性を有し、その分子量の大きさから樹脂表面に導入され良好な水層を形成すると予想されるポリエチレンイミンおよびそれを修飾した高分子配位子は、有機溶液からのクリティカルメタルの分離回収により有用ではないかと考える。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、クリティカルメタルの中でも様々な分野で用いられているパラジウムを対象元素とし、これらの有機溶液からの固相抽出技術にもとづく分離回収において、親水性高分子配位子の有用性を明らかにすることを目的とした。

(2) まず、基材としてメタクリレート樹脂を合成し、これに高い親水性を示す数種の低分子エーテルアミン、また相当する構造のアルキルアミンを導入した樹脂を調製した。これらの水溶液からの元素捕捉能力を明らかにするとともに、水保持能力、有機溶液からの元素分離回収能力を評価し、親水性配位子の有用性について検討した。

(3) 次に、ポリエチレンイミンを導入した樹脂を調製し、同様の検討を行った。エーテルアミン導入樹脂の結果と比較することで、親水性高分子配位子であるポリエチレンイミンの有用性を評価した。

(4) さらに、樹脂に導入したポリエチレンイミンをカルボキシメチル化、ホスホメチル化、*N*-アセチル化し、未修飾のポリエチレンイミン導入樹脂と比較検討を行い、これらの樹脂の有機溶液からの元素分離回収への有用性を評価した。

(5) また、市販のイオン交換樹脂、キレート樹脂においても、水を保持させることで有機溶液からの元素分離回収量が改善する傾向が認められるか検証した。

(6) 最後に、得られた知見を整理し、有機溶液からのパラジウムの分離回収機構を考察した。

3. 研究の方法

(1) 基材樹脂の調製：グリシジルメタクリレートとエチレングリコールジメタクリレートとを用い、懸濁重合法により親水性メタクリレート樹脂を調製した。篩を用いて得られた樹脂を分級した。

(2) エーテルアミン導入樹脂：基材樹脂にエーテルアミンを導入した。比較のために、これらエーテルアミンの類似構造を有するアルキルアミンを導入した樹脂も調製した。導入量は元素分析にて決定した。各樹脂を純水に一定時間浸漬した後、一定時間減圧ろ過して含水重量を測定し、減圧乾燥した樹脂の乾燥重量との差から、樹脂の水保持量を求めた。また、各樹脂の水溶液に含まれる元素の分離能力（pHの影響、元素捕捉容量）について検討した。さらに、いくつかの親水性（極性）・疎水性（無極性）有機溶媒に酢酸パラジウムを溶解して試験有機溶液を

調製し、これらに含水樹脂、乾燥樹脂をそれぞれ加え攪拌して、攪拌前後の有機溶液中元素を定量し、回収率を求めた。この際、樹脂保持水の pH の影響、塩添加効果などについても検討した。さらに、有機合成に用いられるいくつかのパラジウム触媒を含む有機溶液からのパラジウムの分離回収も試みた。

(3) ポリアミン導入樹脂：基材樹脂に、分子量の異なるポリエチレンジアミンを導入した。また、分子量約 600 のポリエチレンジアミンを導入した後、エピクロロヒドリンと反応させ、再度ポリエチレンジアミンを導入することで樹脂表面へのポリアミン層の構築を試みた。得られた樹脂の水保持能力、水溶液からの元素分離能力、有機溶液からのパラジウム分離回収能力について評価した。

(4) 修飾ポリアミン導入樹脂：樹脂に導入したポリエチレンジアミンを、モノクロロ酢酸ナトリウムを反応させてカルボキシメチル化、塩酸共存下でパラホルムアルデヒドと亜リン酸とを作用させることによりホスホメチル化、無水酢酸を反応させて N-アセチル化した樹脂も調整した。得られた樹脂の水保持能力、水溶液からの元素分離能力、有機溶液からのパラジウム分離回収能力について評価した。

(5) 市販樹脂：比較のため、スチレン樹脂を基材とする市販陰イオン交換樹脂（三菱ケミカル製 SA-10A（第 4 級アンモニウム基）および WA-30（第 3 級アミノ基））ならびに陽イオン交換樹脂（三菱ケミカル製 SK-1B（スルホ基））、メタクリレート樹脂を基材とする市販キレート樹脂（GL サイエンス製 InertSep ME-1（イミノニ酢酸基）および InertSep ME-2（イミノニ酢酸基 + 第 3 級アミノ基））を用い、キシレン溶液からのパラジウム分離回収に及ぼす保持水の影響について、上記同様に検討した。

(6) 有機溶液からのパラジウム分離回収機構：疎水性有機溶媒からなるパラジウムを含む有機溶液に pH 5.5 に調整した 0.1 mol/L 塩化ナトリウム水溶液を添加して液液抽出実験を行い、水相への抽出量を調べた。これらの結果から、水の保持により分離回収が改善される機構を考察した。

4. 研究成果

(1) 基材樹脂の調製：グリシジルメタクリレートとエチレングリコールジメタクリレートとを用い、懸濁重合法により親水性のメタクリレート系樹脂を調製した。篩を用いて分級し、90 - 150 μm のものを以後の研究に用いた。

(2) エーテルアミン導入樹脂：得られた基材樹脂にエーテルアミンならびに比較のために類似構造を有するアルキルアミンをそれぞれ導入した樹脂を調製した（図 1）。得られた樹脂を元素分析に供し、窒素含有率よりエーテルアミン、アルキルアミン導入量を決定した。

各樹脂を純水に一定時間浸漬した後、一定時間減圧ろ過して含水率を求めたところ、エーテルアミン型樹脂（含水率 67 - 68%）がアルキルアミン型樹脂（59 - 68%）に比べ水を保持しやすい傾向を有することが明らかとなった。

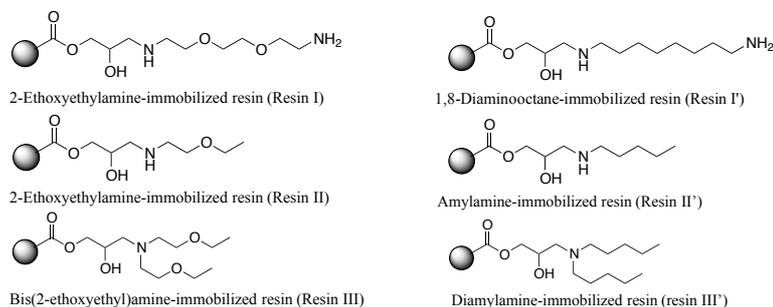


図 1 エーテルアミン導入樹脂とアルキルアミン導入樹脂との推定構造。

各樹脂を固相抽出カートリッジに充填し、21 種の元素を含む水溶液を用いた流通式抽出実験により元素捕捉に及ぼす溶液 pH の影響について検討したところ、エーテルアミン導入樹脂、アルキルアミン導入樹脂の両者に顕著な差は認められず、典型的なアミン型樹脂の元素捕捉挙動を示した。また回分式実験を通じて各樹脂の貴金属元素捕捉について検討したところ、いずれも金、白金、パラジウムを捕捉できる能力を有していた。得られた結果から、エーテルアミン導入樹脂とアルキルアミン導入樹脂との水溶液中元素の捕捉能力は、ほぼ同等であることが明らかとなった。

次に、数種の有機溶媒に酢酸パラジウムを溶解し、これらに含水させた、または乾燥させた

エーテルアミン導入樹脂 III をそれぞれ加え、攪拌して各樹脂のパラジウム捕捉量を検討したところ、アセトニトリル、酢酸エチルではほとんど差は見られなかったがヘキサン、キシレンではいずれの樹脂においても乾燥樹脂より含水樹脂の方が大きな捕捉量を示す傾向にあることが明らかとなった (図 2)。

エーテルアミン導入樹脂 III を用いてキシレン溶液中パラジウムの抽出に及ぼす保持水量の影響について検討したところ、保持水量の減少とともに抽出量も小さくなることが明らかとなった。また、保持水の pH について検討したところ、pH 1 - 6 の範囲では顕著な差異は認められず、概ね一定であった。塩化ナトリウムを加えた水を保持させたところ、塩化ナトリウム濃度の増大とともにパラジウム抽出量が増大し、0.1 mol/L 以上ではほぼ一定となった。以上の結果より、水酸化ナトリウム水溶液で pH 5.5 に調整した 0.1 mol/L 塩化ナトリウム水溶液を樹脂に保持させ、パラジウム抽出するのがよいと判断した。

有機合成時の触媒として用いられるいくつかのパラジウム錯体をキシレンに溶解し分離回収を試みたところ、含水樹脂の抽出量は $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ などにおいては乾燥樹脂と同等またはそれ以下であったが、 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ などにおいては明らかに大きいことが明らかとなった。これは各錯体の樹脂保持水相への分配されやすさの違いが原因であると推察された。

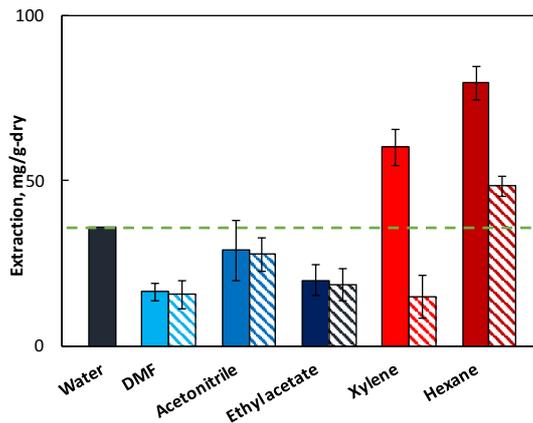
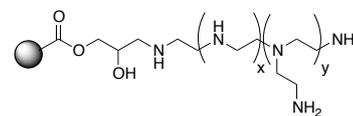


図 2 含水樹脂 (色塗) または乾燥樹脂 (斜縞) を用いた各有機溶液からのパラジウム抽出 ($n = 3$). Resin III (Fig. 1) を使用. エラーバーは標準偏差.

(3) ポリアミン導入樹脂: 基材樹脂に分子量 146, 約 600, 約 10000 のポリエチレンジアミンを導入した (図 3)。また、ポリエチレンジアミンを導入した後、エピクロロヒドリンを介してポリエチレンジアミンを再導入し、これを最大 5 回繰り返した樹脂も調製した。これらの樹脂の元素分析結果より、窒素含有量は、導入するポリエチレンジアミンの分子量が大きいほど大きくなる傾向にあり、また導入回数の増加とともに増大することが明らかとなった。

各樹脂の水溶液からの元素捕捉能力を評価したところ、いずれの樹脂においてもほぼ同等の元素捕捉挙動を示したが、ポリエチレンジアミンを複数回導入した樹脂は他の樹脂に比べ元素捕捉迅速性が著しく劣ることを認めたため、以後の検討を行わないことにした。なお、エーテルアミン導入樹脂、アルキルアミン導入樹脂に比べ、分子量約 10000 のポリエチレンジアミンを導入した樹脂のパラジウム捕捉容量は乾燥樹脂換算で 203 mg/g と極めて大きかった。



PEI-immobilized resin

図 3 ポリエチレンジアミン導入樹脂の推定構造.

ポリエチレンジアミン導入樹脂を用いて有機溶液中パラジウムの抽出に及ぼす保持水量の影響について検討したところ、保持水量が小さい場合、迅速にパラジウムを抽出可能であるが、抽出量は小さくなることが明らかとなった。また、保持水の pH および塩化ナトリウム濃度については、エーテルアミン導入樹脂とほぼ同様の傾向を示したことから、pH 5.5 に調整した 0.1 mol/L 塩化ナトリウム水溶液の保持が適していると判断した。なお、ポリエチレンジアミン導入樹脂の保持水量は、導入したポリエチレンジアミンの分子量の増大とともに微減したが、分子量約 10000 のものの場合でも約 62% の含水率であった。

(4) 修飾ポリアミン導入樹脂: ポリエチレンジアミン樹脂のアミノ基をカルボキシメチル化、ホスホメチル化、*N*-アセチル化した修飾樹脂をそれぞれ調製した (図 4)。

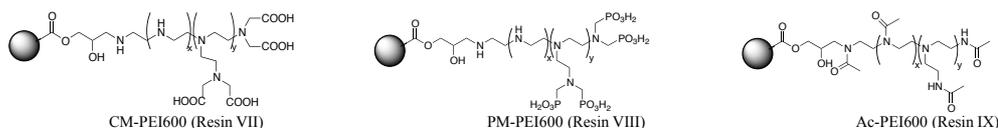


図 4 カルボキシメチル化ポリエチレンジアミン導入樹脂、ホスホメチル化ポリエチレンジアミン導入樹脂および *N*-アセチル化ポリエチレンジアミン導入樹脂の推定構造.

各樹脂を固相抽出カートリッジに充填し、21 種の元素を含む水溶液を用いた流通式抽出実験により各樹脂の元素捕捉の基本能力を確認した。また回分式実験を通じて各樹脂のパラジウム捕捉について検討したところ、捕捉量は、未修飾 > カルボキシメチル化 ≈ ホスホメチル化 >

アセチル化の順に小さくなること、またポリエチレンイミン分子量により大きな影響を受けな
いこと、が明らかとなった。

これらの樹脂の水保持能力について検討したところ、各樹脂はいずれも 60%前後の含水率を
示し、大差は見られなかった。

有機溶液中パラジウムの抽出に及ぼす保持水量の影響についての検討においては、いずれの
修飾樹脂においても未修飾樹脂とほぼ同様の結果が得られた。

以上のことから、樹脂に導入したポリエチレンイミンを修飾することによる利点は認められ
ず、未修飾のポリエチレンイミン導入樹脂が有機溶液からのパラジウム抽出に有用であると結
論された。

(5) 市販樹脂：比較のため、市販されている陰イオン交換樹脂（三菱ケミカル製 SK1B, SA10A,
WA30）、キレート樹脂（GLサイエンス製 InertSep ME-1, ME-2）についてもキシレン溶液中から
のパラジウム分離回収について検討したところ、第4級アンモニウム基を有する SK1B、スルホ
基を有する SA10A はほとんどパラジウムを抽出しなかったが、WA-30, InertSep ME-1, ME-2 に
よる抽出量は含水樹脂の方が乾燥樹脂より顕著に大きかった。なお、抽出量（含水率）は
InertSep ME-2（約 70%） > InertSep ME-1（約 69%） > WA-30（約 47%）の順に小さくなった。
含水率の違いは基材樹脂の材質によるものと考えられた。これら樹脂においても有機溶液中パ
ラジウムの分離回収には含水樹脂が有効であると考えられるが、今後各樹脂の窒素含有量を測
定した上で議論する必要がある。

(6) 有機溶液からのパラジウム分離回収機構：酢酸パラジウムを含むキシレン溶液に 0.1 mol/L
塩化ナトリウム水溶液を少量添加し、攪拌したところ、水溶液添加量の増加とともに水溶液へ
のパラジウム抽出量は増大した。この関係をもとに、樹脂に保持されている水量へのパラジウ
ム抽出量を計算したところ、キシレン溶液からの含水エーテルアミン導入樹脂へのパラジウム
吸着量とパラジウム水溶液からの吸着量との差とほぼ一致したことから、含水樹脂に抽出され
たパラジウムは、樹脂上の元素捕捉基に捕捉されているものと保持水層に抽出されているもの
とが考えられた。これらのことから、保持水には液-液抽出の場合、クロロ錯体形成の場合、
親水性基による元素捕捉の場合としての役割があると推察された（図 5）。

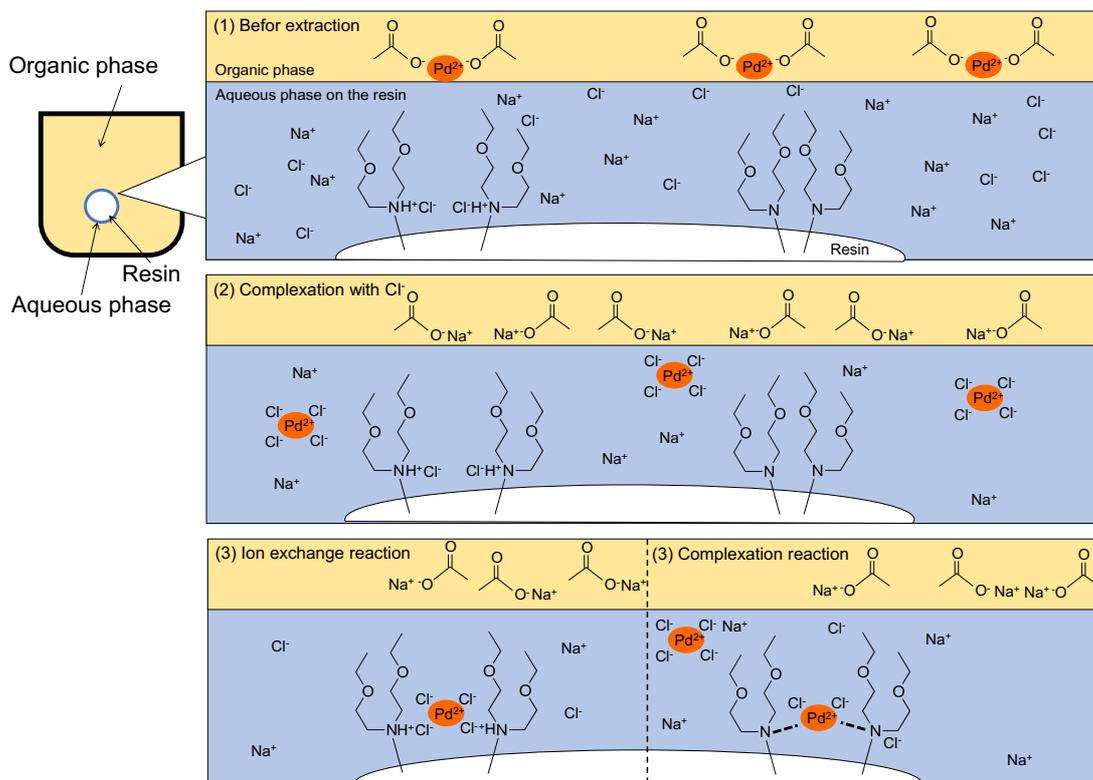


図 5 含水樹脂によるキシレン溶液からのパラジウム分離回収の推定機構。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 2 件）

- ① S. Kagaya, R. Ikeda, T. Kajiwara, M. Gemmei-Ide, Y. Inoue, Phosphomethylated Polyethyleneimine-immobilized Chelating Resin: Role of Phosphomethylation Rate on Solid-Phase Extraction of Trace Elements, *Anal. Sci.*, 35, 413-419, 2019. (査読有) (Hot

Article Award 受賞)

DOI: 10.2116/analsci.18P462

- ② S. Kagaya, Y. Aoki, Y. Saeki, T. Goto, M. Ohki, I. Obata, M. Saito, R. Shirota, M. Gemmei-Ide, Applicability of InertSep ME-2 to Solid-Phase Extraction of Trace Elements, Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., 71, 282-290, 2017. (査読有)
DOI: 10.11457/swsj.71.5_282

〔学会発表〕(計 6 件)

- ① 小幡一誠, 源明誠, 井上嘉則, 加賀谷重造, 含水アミン型樹脂による有機溶液からのパラジウム回収, Toyama Academic GALA 2017, 2017.
② 小幡一誠, 宇田貴尋, 源明誠, 井上嘉則, 加賀谷重造, 修飾ポリエチレンイミン型含水樹脂を用いたキシレン溶液からのパラジウム回収, 日本分析化学会第 66 年会, 2017.
③ 加賀谷重造, 前優也, 源明誠, 井上嘉則, カルボキシメチル化ポリエチレンイミン型キレート樹脂を用いた微量元素の高速固相抽出分離に及ぼす基材樹脂の多孔性の影響, 日本分析化学会第 77 回分析化学討論会, 2017.
④ 小幡一誠, 宇田貴尋, 源明誠, 井上嘉則, 加賀谷重造, 有機溶液中パラジウムの含水アミン型樹脂による回収, 日本分析化学会第 77 回分析化学討論会, 2017.
⑤ 小幡一誠, 宇田貴尋, 源明誠, 井上嘉則, 加賀谷重造, 含水エーテルアミン型樹脂による有機溶液中からのパラジウム回収, 日本分析化学会第 65 年会, 2016.
⑥ 加賀谷重造, 小幡一誠, 宇田貴尋, 源明誠, 井上嘉則, 含水陰イオン交換樹脂による有機溶液中からのパラジウム回収: 保持水の役割, 日本分析化学会第 76 回分析化学討論会, 2016.

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 小幡 一誠

ローマ字氏名: (OBATA, Issei)

研究協力者氏名: 宇田 貴尋

ローマ字氏名: (UDA, Takanori)

研究協力者氏名: 源明 誠

ローマ字氏名: (Gemmei-Ide, Makoto)

研究協力者氏名: 井上 嘉則

ローマ字氏名: (INOUE, Yoshinori)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。