

令和 2 年 5 月 20 日現在

機関番号：23803

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05946

研究課題名(和文) 高回収・高選択的レアメタル捕集ポリマーの開発と効率的メタン変換技術への応用

研究課題名(英文) Development of high recovery and selective rare metal recovery polymer and its application to a catalyst for effective conversion of methane

研究代表者

永井 大介 (Nagai, Daisuke)

静岡県立大学・食品栄養科学部・准教授

研究者番号：30375323

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ポリマーの硫黄原子上で種核成長を行うことで白金族同士の分離を検討した。白金の核を持つポリマーを白金と他の白金族イオンの水溶液に加え、L-アスコルビン酸により核を中心とした還元反応を行いナノ粒子に成長させたところ、白金が選択的に分離できた。さらに、核を白金からパラジウムに変えて同様の実験を行ったところ、パラジウムを選択的に分離できたことから、核を選択することにより、目的の金属を分離できることが明らかとなった。

さらに、白金族を吸着したポリマーを溝呂木-Heck反応の触媒に応用したところ、触媒回転数が非常に高く(TON = 3,333,333)、世界最高の触媒活性を示すことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、これまでは困難であった白金族同士の分離法を開発できれば、都市鉱山および白金鉱石に含まれる白金族同士の分離に応用でき、社会的意義は非常に高いものと考えられる。さらに、白金族を吸着したポリマーを有機合成触媒に応用することにより、レアメタルを消費することなく有用物質の生産が可能になり、新規な資源循環型社会の構築が期待される。

研究成果の概要(英文)：Mutual separation of platinum group metals (PGMs) based on seed-mediated growth on the polymer with metal-coordination unit (thiocarbonyl group) was investigated. Nucleation of Pt(IV) ions by sodium borohydride produced the Pt(0) seeds on the thiocarbonyl sulfurs of the polymers. The nucleated polymer was added into the growth solution containing Pt(IV) and other PGM ions, followed by reduction by L-ascorbic acid assembled similar crystalline platinum to attach Pt nanoparticles. This approach has advantage, i.e., the selection of the metal seeds can separate various objective metals. Therefore, we could separate Pd selectively by attaching Pd(0) seeds on the thiocarbonyl sulfurs of the polymers.

Further, the polymer adsorbing Pd(II) ions was applied to the organometallic catalyst for Mizoroki-Heck cross-coupling reaction. Turnover number of the polymer is extremely high (3,333,333), which is greater than any other catalysts reported in the literature.

研究分野：有価物回収

キーワード：白金族分離 種核成長法 ポリマー 有機合成触媒 不均一系触媒 溝呂木-Heck反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

レアメタルに属する白金族元素 (Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir) は自動車浄化触媒や医療用カテーテルなどの原料として多量に使用されているが、地球上での産出量が少なく高価格で取引されている。また、白金鉱石に混合して産出するため、白金族同士の選択分離法の開発が求められている。しかしながら、白金族元素は化学的・物理的性質が類似しているため、白金族同士の分離が困難であるという問題がある。

これまでの白金族同士の分離については溶媒抽出法が報告されているが、揮発性の高い有機溶媒を大量に使用することで毒性や環境負荷が問題となっており、報告例も極めて少ない (学術論文 2 報、特許 2 件)。

2. 研究の目的

本研究では、金属配位ユニットとしてチオカルボニル基を有する金属配位ポリマーを合成し、ポリマーの硫黄原子で種核成長を行うことにより、白金と他の白金族元素の分離を目的とした。

さらに、白金族元素を吸着したポリマーの有効利用として、有機合成用触媒に応用した。

3. 研究の方法

金属配位ポリマー上での白金の核生成 (典型例)

ヘキサクロロ白金 (IV) 酸六水和物水溶液 (500 mL) に金属配位ポリマーを加え、100 °C で加熱還流し、還流が開始して 1 分後にクエン酸ナトリウム (1 wt%) とクエン酸 (0.05 wt%) の水溶液 (11 mL) を加え、その 30 秒後に水素化ホウ素ナトリウムの分散水溶液 (5.5 mL) を加えて、10 分間攪拌した。その後、ポリマーをろ過で分離し、蒸留水 (300 mL) で 3 回洗浄後、凍結乾燥することにより、核生成させたポリマーを得た。

金属配位ポリマー上での核成長による白金族同士の分離 (典型例)

核生成させたポリマーをヘキサクロロ白金 (IV) 酸六水和物 (0.01 M) とテトラクロロパラジウム (II) 酸ナトリウム (0.01 M) の水溶液 (4 mL) に加えた後、安定化剤としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (0.1 M) と還元剤として L-アスコルビン酸 (1 M) の水溶液 (18 mL) を加え、室温で 24 時間静置した。その後、ポリマーをろ過により分離し、蒸留水で洗浄後、凍結乾燥により核成長させたポリマーを得た。得られたポリマーの蛍光 X 線分析により、白金と他の白金族元素のモル比を決定した。

パラジウムイオンナノシートの合成

シャーレに用意した 30 wt%ポリマー分散水溶液 (0.8 mL) の上からパラジウムイオン水溶液 (4 mL) が均一に広がるように加え、3 秒間反応させた。界面で生成したパラジウムイオンナノシートをピンセットでテフロン板上に取り出し、蒸留水で数回洗浄した後、凍結乾燥した試料を用いて SEM 及び TEM 観察、IR 測定、XPS 測定、AFM 測定、EPMA 測定を行った。

パラジウムイオンナノシートを触媒とした溝呂木-Heck 反応

反応管に、パラジウムイオンナノシート触媒 (0.41 mg, 1.5×10^{-3} mol, 0.03 mol%) を入れた後、窒素置換し *N*-メチルピロリドン (5 mL)、ヨードベンゼン (0.56 mL, 5 mmol)、トリブチルアミン (1.2 mL, 5 mmol)、及びメチルアクリレート (0.54 mL, 6 mmol) を加え、140°C、24 時間攪拌した。反応後、反応管に内部標準物質としてウンデカン (0.4 mL) を加え、吸引ろ過により触媒と生成物に分離した後、ガスクロマトグラフィー (GC) により生成物の収率を算出した。

4. 研究成果

4-1. 金属配位ポリマー上での種核成長法を利用した白金族同士の分離

本研究では、まず金属配位ポリマー上で白金の種核成長を行えるかについて検討した。金属配位ユニットとしてチオカルボニル基を有する金属配位ポリマーは、ポリビニルアルコールとメチルイソチオシアナートの反応により合成した。核生成実験では、金属配位

ポリマーを Pt (IV) イオン水溶液に分散させ、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄)、安定化剤としてクエン酸・クエン酸ナトリウムを加え 100°C で 10 分間反応させた (図 1a)。核成長では、核生成させたポリマーを Pt (IV) イオンの水溶液に分散させ、還元剤と

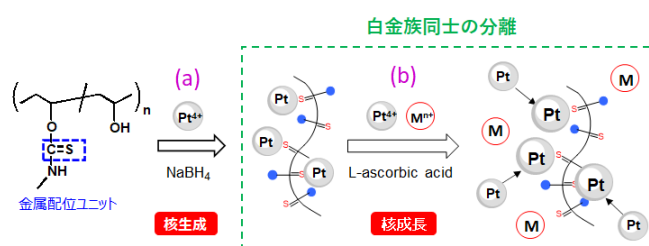


図1. 金属配位ポリマー上での種核成長法を利用した白金族同士の分離

して L-アスコルビン酸、安定化剤として臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムを加え室温で 24 時間反応させた(図 1b)。得られたポリマーの蛍光 X 線分析の結果、核生成後は硫黄含有量が 53.92 wt%であるのに対して Pt が 46.08 wt% であり、核成長後は核生成前に比べ Pt の含有量が増加していることが確認された。

FT-IR 測定では、 1560 cm^{-1} のチオカルボニル基由来のピーク強度が種核成長を行うに従い減少していることが確認された(図 2a)。一方、 3300 cm^{-1} 付近の水酸基のピークでは変化が見られなかった。これらの結果から、Pt への配位は、水酸基は関与せず、チオカルボニル基が配位していることが分かった。次に Pt が還元されているかを確認するために X 線電子分光測定(XPS)を行った。核生成後での wide-scan スペクトルでは Cl のピークが観測されず Pt が確認され(図 3a)、narrow scan スペクトルで更に狭い範囲を測定したところ、Pt の 0 価の $4f_{5/2}$ および $4f_{7/2}$ 軌道のピークのみ確認されたことから(図 3c)、核生成後に全ての Pt が還元されていることが分かった。同様に、核成長後も wide scan スペクトルでは Cl のピークが確認されず(図 3b)、narrow scan スペクトルでは、Pt の 0 価のピークのみ確認されたことから(図 3d)、核成長後においても Pt が還元されていることが分かった。最後に核生成、核成長後の透過型電子顕微鏡観察(TEM)を行った。核成長後の TEM 観察では Pt ナノ粒子が観察された(図 4a)。EDS スペクトルからも TEM 画像中の黒い点が Pt であることを確認した(図 4b)。

また、核生成後の TEM 観察では Pt の核が小さすぎたため観察できなかったものと考えられる。この TEM 観察の結果と XPS 測定で 0 価の Pt のピークが確認されたことから、金属配位ポリマー上で種核成長が進行したことが確認できた。

以上の結果より、金属配位ポリマー上で Pt の種核成長が進行することが分かったので、本研究の目的である種核成長を利用した白金族同士の分離を検討した。Pt(IV)イオンと他の白金族イオンの混合溶液を調製し、これに Pt の核生成させた金属配位ポリマーを加え、安定化剤として臭化ヘキサトリメチルアンモニウム、および還元剤として L-アスコルビン酸存在下、室温で 24 時間還元させ、Pt の選択的核成長を試みた。その結果、いずれの白金族の場合も Pt を選択的に分離できることが明らかとなった(図 5a)。さらに、核を白金からパラジウムに変えて同様の実験を行ったところ、パラジウムを選択的に分離できたことから、白金族混合溶液から目的の金属を分離できることが明らかとなった(図 5b)。

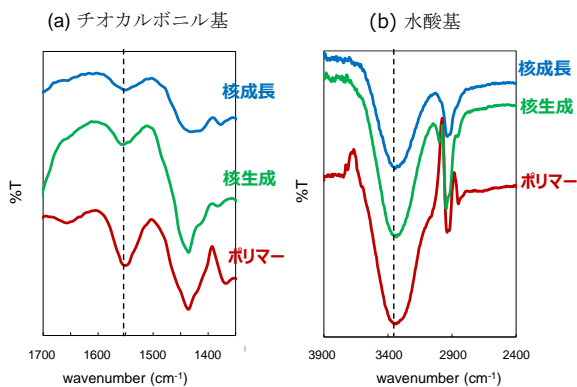


図2. 種核成長前後のIRスペクトル

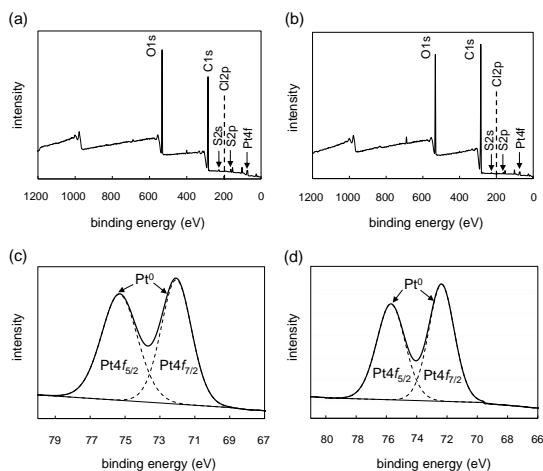


図3. 種核成長前後のXPSスペクトル

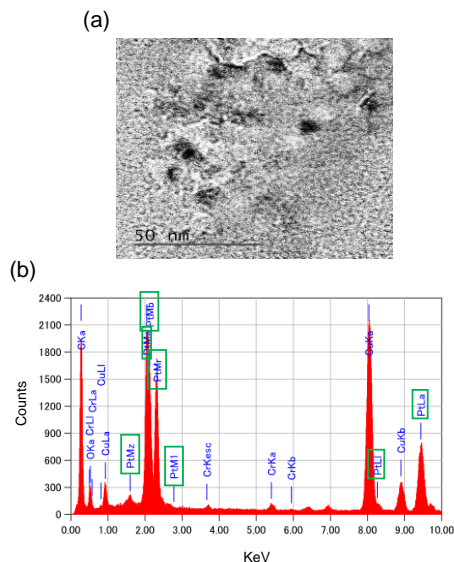


図4. 核成長後のTEM画像とEDSスペクトル

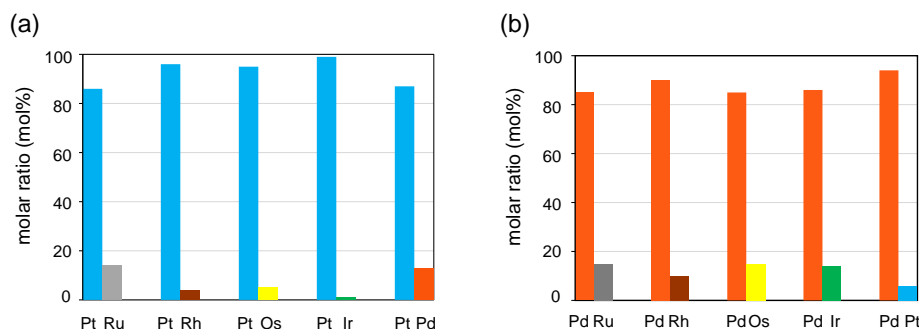


図5. 金属配位ポリマー上での種核成長法を利用した白金族同士の分離

4-2. 金属配位ポリマーを用いたナノシートの合成と溝呂木-Heck 反応における触媒活性

金属を吸着したポリマーの高活性有機合成触媒への応用を検討した。高活性有機合成触媒に応用するために、表面積向上を目指し、金属イオン担持ナノシート触媒を合成した。本研究では、有機溶媒を用いない環境適合性の高いナノシートの合成を目的に、金属配位ユニットとしてチオカルボニル基と、親水性ユニットとして水酸基を有する金属配位ポリマーの分散水溶液とPd(II)イオン水溶液で形成される界面での吸着架橋反応挙動を検討した。種々の濃度のパラジウムイオン水溶液に金属配位ポリマーの分散水溶液を加えて架橋反応を行うことにより界面を形成させ、ナノシート合成を検討した。パラジウムイオン水溶液 (12~34 mM, pH 1.0) の上から金属配位ポリマーの分散水溶液 (30 wt%) を加え、2つの水溶液間でナノシートの合成を検討した (図 6a)。しかしながらこの方法では、全てのパラジウムイオン水溶液において (比重: 1.03 g/cm³)、ポリマー分散水溶液の方が比重が重い (1.50 g/cm³)、界面が形成されずゲルの塊となって沈降してしまう結果となった。そこで比重の重いポリマー分散水溶液 (30 wt%, pH 1.0) を下にして、その上からパラジウムイオン水溶液 (8~18 mM, pH 1.0) を加える方法で、ナノシートの合成を検討した (図 6b)。その結果、ポリマー分散水溶液とパラジウムイオン水溶液の水溶液同士で界面が形成され、シート状ゲルが得られることがわかった。また、パラジウムイオン水溶液の濃度は、12~16 mM において安定した界面の形成が観察された。一方、8 mM 以下の濃度ではゲルがパラジウムイオン水溶液上層の方へ浮上する様子が観察された。これは浸透圧の原理で、濃度の濃い方から薄い方へとポリマー成分が移動するため、パラジウムイオン水溶液の濃度が薄すぎるとポリマー成分が移動することにより、パラジウムイオン水溶液中でゲルが生成したと考えられる。次に、金属配位親水性ポリマー分散水溶液の濃度を 30 wt%、パラジウムイオン水溶液の濃度を 14 mM に固定し、シート状ゲル合成における架橋時間の検討を行った (図 6c)。架橋時間 5 分で合成したシート状ゲルを凍結乾燥し、透過型電子顕微鏡観察 (TEM) を行ったところ、シート状の層が積層されていることが確認できた (図 6d)。しかしながら、5 分より長い架橋時間で合成したサンプルについては、シート状ゲルが厚くなり形態観察が困難であった。そこでシート状ゲルの架橋時間を 3 秒に短縮して合成し、TEM 観察を行ったところ、層状のナノシートが生成していることが明らかとなった (図 6b)。

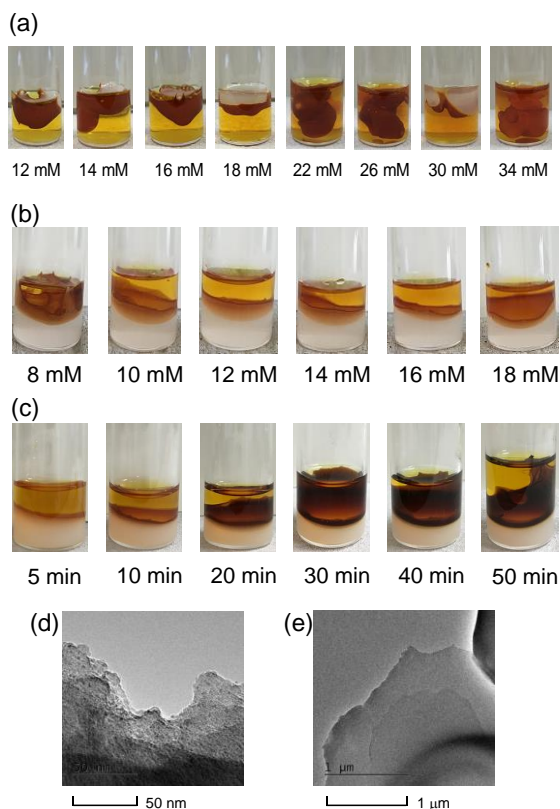


図6. (a), (b), and © 金属配位ポリマーとPd(II)イオンの水溶液界面での架橋反応挙動. (d) and (e) ナノシートのTEM画像.

金属配位ポリマー中におけるパラジウムイオンの配位サイトを決定するため、架橋前のポリマーと、架橋後のナノシートの IR スペクトル測定を行った。2つのスペクトルを比較したところ、架橋後には 1550cm^{-1} 付近に現れるチオカルボニル基由来のピークが高波数側へシフトすることが確認された (図 7a, b)。このことから、金属配位親水性ポリマーのチオカルボニル基がパラジウムに配位していることを確認した。パラジウムイオンナノシート中に含まれるパラジウムの価数を決定するために XPS 測定を行った。ワイドスキンスペクトルより、ナノシートに含まれる元素の特定を行ったところ、塩素 (Cl) のピークが検出されたことから、2 価のパラジウムイオンが存在していることが示唆された (図 7c)。さらに、ナローズキンスペクトルより、2 価のパラジウム由来の $3d_{3/2}$ 軌道と $3d_{5/2}$ 軌道のピークのみが 342.1 eV 及び 336.9 eV に観測されたことから (図 7d)、パラジウムイオンナノシート中のパラジウムは 2 価の状態が存在していることが明らかとなった。パラジウムイオンナノシートの走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 観察から、ナノシートの厚さは約 117 nm であった。また、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) 分析により、パラジウムイオンナノシートの元素マッピングを行ったところ、ナノシートに Pd(II)イオンが均一に分散していることが明らかとなった。

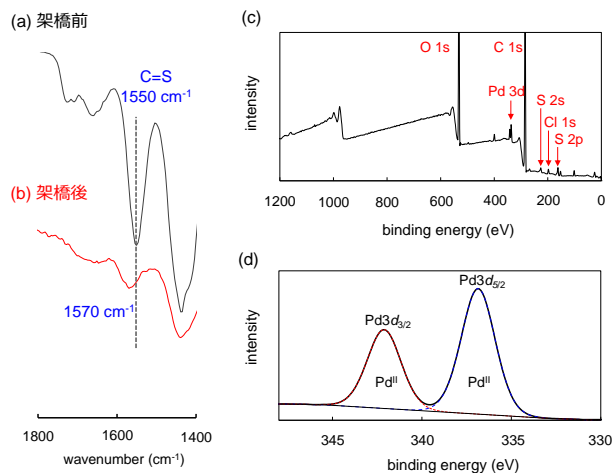


図7. (a) (b) 架橋前後のIRスペクトル. (c) XPS ワイドスキンスペクトル. (d) XPS ナローズキンスペクトル

以上の結果より、ナノサイズ効果による表面積向上と Pd(II)イオンの均一分散性より、パラジウムイオンナノシートを触媒とした溝呂木-Heck 反応を検討した (図 8)。溝呂木-Heck 反応とは、Pd 触媒により 1 置換オレフィンから多置換オレフィンを合成できる有用な有機化学反応である。触媒活性の評価に用いた触媒回転数 (TON) は触媒 1 mol が不活性化するまでに生成物が何 mol 生成されたかを表すもので、また、触媒回転頻度 (TOF) は TON を時間で割った反応速度を示す値である。表 1 のようにパラジウムイオンナノシート触媒の量を減少させ、反応基質としてヨードベンゼンとメチルアクリレートとを $140\text{ }^\circ\text{C}$ 、24 時間反応させたところ、いずれの場合もほぼ定量的に生成物が得られ、TON、TOF 共に顕著な増大が見られた。最大となった TON、TOF の値はそれぞれ $3,333,333$ と $138,889$ と極めて高い値が得られ、世界最高の触媒活性を有することが明らかとなった。さらに、本触媒は溝呂木-Heck 反応において 5 回以上再利用可能であることが分かった。今後は、この高い触媒活性を利用してこれまで困難であったメタンおよび低級アルカンの酸化反応によるアルコール変換や、二酸化炭素・一酸化炭素を原料に用いた有用物質生産反応の開発に応用していきたい。

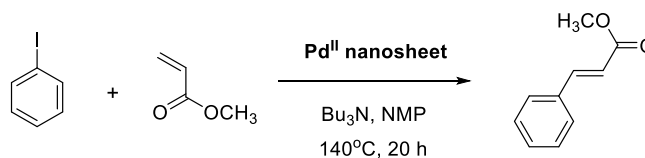


図8. Pdイオンナノシート存在下での溝呂木-Heck反応

表 1. 溝呂木-Heck 反応における Pd イオンナノシートの触媒活性.^{a)}

entry	catalyst amount (mol% of Pd)	yield/% ^{b)}	TON ^{b)}	TOF/h ⁻¹ ^{b)}
1	0.03	98	3,267	136
2	0.003	100	33,333	1,389
3	0.0003	100	333,333	13,889
4	0.00003	100	≥3,333,333	≥138,889

a) Conditions: [iodobenzene]₀ = 1.0 M; [methyl acrylate]₀ = 1.2 M; NMP = 5.0 mL; undecane = 0.4 mL; reaction temperature = $140\text{ }^\circ\text{C}$; reaction time = 24 h. b) Determined by GC analysis.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Daisuke Nagai, Hiroki Goto	4. 巻 91
2. 論文標題 Effective Heterogeneous Catalyst for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling in Aqueous Media: Melamine Cyanurate Complex Containing Pd Species	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 147-152
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1246/bcsj.20170296	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 永井大介	4. 巻 54
2. 論文標題 平成30年度リサイクル技術開発本多賞 金属配位水溶性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	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 環境管理	6. 最初と最後の頁 20-23
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 野中優衣, 秋山拓海, 高橋里奈, 永井大介, 山延健
2. 発表標題 含硫黄PVA誘導体上での種核成長法を利用した白金族相互分離挙動
3. 学会等名 第33回高分子学会関東支部 群馬栃木地区講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野中優衣, 秋山拓海, 高橋里奈, 永井大介, 山延健
2. 発表標題 含硫黄ポリビニルアルコール誘導体を用いた白金族相互分離挙動
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野中優衣, 秋山拓海, 高橋里奈, 永井大介, 山延健
2. 発表標題 含硫黄ポリビニルアルコール誘導体を用いた白金族相互分離挙動
3. 学会等名 平成30年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daisuke Nagai, Takeshi Yamanobe
2. 発表標題 Development of Efficient Recovery Material for Precious Metal and Its Application to Organic-Inorganic Hybrid Materials
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daisuke Nagai, Takeshi Yamanobe
2. 発表標題 Development of Efficient Recovery Material for Precious Metal and Its Application to Organic-Inorganic Hybrid Materials
3. 学会等名 World Polymer Congress Macro 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野中優衣, 秋山拓海, 高橋里奈, 永井大介, 山延健
2. 発表標題 含硫黄PVA誘導体上での種核成長法を利用した白金族相互分離挙動
3. 学会等名 第33回高分子学会関東支部 群馬栃木地区講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 金属配位親水性ポリマー上での種核成長法を利用した金属混合溶液からの金属の分離方法	発明者 永井 大介	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-019574	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----