

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 9 月 4 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340075

研究課題名(和文) 超高回収・高選択的レアメタル捕集材料を用いた都市鉱山完全リサイクルシステムの開発

研究課題名(英文) Development of rare-metal recycle system for the used high-tech products by combination of the high-recovery and selective recovery materials

研究代表者

永井 大介 (Nagai, Daisuke)

群馬大学・大学院理工学府・助教

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)：本研究では、複数のレアメタル捕集材料を段階的に組み合わせた効率的な都市鉱山リサイクルを目的に、様々な高選択的・高回収レアメタル捕集材料の開発を検討した。高選択的捕集材料については、メラミンシアヌレート超分子が金属混合水溶液中から選択的にPdを捕集できることを見出した。高回収捕集材料では、トリチオシアヌル酸とメラミンの水素結合を介した自己集合を利用することにより、使用する材料1gに対してPdを1.25g捕集できる事を明らかにした。さらに有機溶媒中でのレアメタル捕集を目的に、テトラアミンとジオールの水素結合を介した自己集合により、PdとCuを高収率(99%)で捕集できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this research, a variety of recovery materials were developed to construct a rare-metal recycle system for the used high-tech products by combination of the recovery materials. Melamine cyanurate was found to be a selective adsorbent for Pd(II) from a mixture of six metal ions. A high-recovery system was developed by complexation between trithiocyanuric acid (TCA) and melamine (Mel) through hydrogen bonding. The maximum recovery amount (1.248 gPd/gTCA-Mel) was greater than the previous reported materials. For the recovery of metals in organic solvents, a recovery system that involves homogeneous coordination during metal recovery and becomes heterogeneous for separation after recovery based on reversible association/dissociation between tetraamine and diol through hydrogen bonding. This system recovered Pd(II) or Cu(II) quantitatively.

研究分野：環境化学

キーワード：レアメタル 金属回収

### 1. 研究開始当初の背景

レアメタルは高度な電子部品を製造するのに不可欠な物質である一方、世界シェアの90%以上をにぎる主要産出国が輸出制限を強めたため、一時期、電子部品の製造に対して非常に困難に遭遇した。資源に乏しい日本にとって、このような事態は非常に深刻な問題である。そのため、廃製品や海水中に溶存するレアメタルを効率良く回収するシステムの開発は重要な課題である。このためにはレアメタルを選択的に十分な量で捕集する材料を設計しなければならない。これが実現できれば、いわゆる「都市鉱山」と言われる廃棄家電や海水中などに含まれるレアメタルを有効に回収できると期待される。金属の回収方法としては、主に熔融精錬、溶媒抽出、電解還元、凝集法などがあるが、熱エネルギーの消費・環境に不適な有機溶媒の使用・消費電力など改善の必要がある。これに比べてポリマーなどの有機材料を用いた吸着法は環境に優しく低コストなことから、効果的な回収法として期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、効率的な都市鉱山リサイクルシステムの構築を目的に、様々な高選択的・高回収レアメタル捕集材料の開発を検討した。これらの捕集材料を組み合わせることにより、無駄のない総合的なレアメタルリサイクルシステムの構築が期待できる。例えば、第一に、白金族を高選択的に分離できる高選択的捕集材料により回収した後に、金属選択範囲が広がる高回収捕集材料により白金族以外のレアメタルを捕集することにより、無駄のないリサイクルシステムの構築が期待できる。

### 3. 研究の方法

#### (1) メラミンシアヌレート超分子の Pd イオン吸着挙動

バイアル瓶にメラミンシアヌレート (10.2 mg, 40  $\mu\text{mol}$ )、pH 5.5 の硝酸水溶液で調製した  $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  混合水溶液 (各々 10 ppm) を 20 mL 加え室温で 20 時間攪拌した。攪拌後混合水溶液を吸引ろ過し、ろ液とろ物に分離した。ろ液中の各金属濃度を原子吸光光度計によって算出し吸着率を求めた。

#### (2) トリチオシアヌル酸 (TCA) とメラミン (Mel) の自己集合を利用したレアメタル捕集

トリチオシアヌル酸水溶液 (30 mM, pH 6.5, 20 mL) にテトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウム水溶液 (40 mM, 5  $\mu\text{L}$ ) を加え、1 時間攪拌した。その後メラミン水溶液 (25 mM, pH 6.5, 2.4 mL) を加え、pH 6.5 に調整後 10 分間攪拌し複合体を沈殿させ、吸引ろ過により薄い黄土色の沈殿物を得た。原子吸光光度計を用いてろ液に含まれるパラジウム濃度を測定

し、パラジウム回収量を求めた。

#### (3) テトラアミン/ジオールの可逆的結合開裂を利用した金属

50 mL の二口ナスフラスコ内で  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (2.3 mg, 10  $\mu\text{mol}$ ) または、 $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3$  (9.3 mg, 10  $\mu\text{mol}$ ) を 1,2-ジクロロベンゼン (20.0 mL) に溶解させ、0.50 mM の金属イオンを含む 1,2-ジクロロベンゼン溶液を調製した。続いて、溶液を 70°C に加熱し、金属イオンに対して 4 等量の  $\text{tren}/1,4\text{-HFAB}$  集合体 (22.8 mg, 組成:  $\text{tren} = 40 \mu\text{mol}$ ,  $1,4\text{-HFAB} = 44 \mu\text{mol}$ ) を加えて溶解させ、70°C で 1 時間攪拌した。その後 0°C で 2 時間冷却して集合体を沈殿させ、吸引ろ過により分離した。ろ液を減圧蒸留により溶媒留去し、残渣を水とアセトン 1:1 の混合溶媒に溶解させ、原子吸光光度計により残留金属イオンの濃度を測定することで捕集率を求めた。

### 4. 研究成果

#### (1) メラミンシアヌレート超分子の Pd イオン吸着挙動

##### ① メラミンシアヌレートを用いた Pd (II) イオン吸着

メラミンシアヌレート (5.1 mg, 20  $\mu\text{g}$ ) を  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水溶液 (2.0 mM, 10 mL) に加え、室温で 20 時間攪拌した。攪拌後混合水溶液を吸引ろ過し、ろ液とろ物に分離した。ろ液の残存 Pd(II)イオン濃度を原子吸光光度計で測定し Pd(II)イオン吸着率を調べたところ 99.7% であり、ほぼ定量的に Pd(II)イオンを吸着できることが分かった。

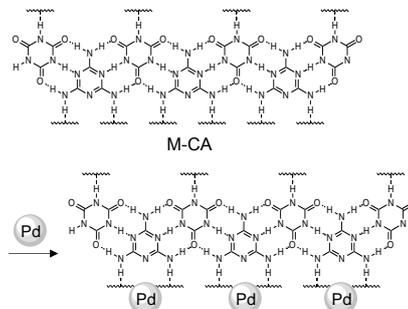
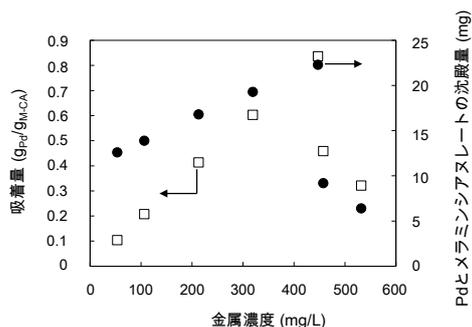


図1. メラミンシアヌレートによる Pd(II)吸着

##### ② メラミンシアヌレートの Pd(II)イオン吸着における最大吸着量

メラミンシアヌレートの Pd(II)イオン吸着における濃度効果を検討することにより最大吸着量を決定した (図 2)。その結果、Pd 吸着量は Pd(II)イオン濃度が 450 mg/L の時に極大を示し、それ以上の濃度では低下することが分かった。この結果から、最大吸着量は 0.836  $\text{g}_{\text{Pd}}/\text{g}_{\text{M-CA}}$  であり、従来の Pd 吸着材料と比較しても非常に高い値を示した (文献値: 0.010~0.508  $\text{g}_{\text{Pd}}/\text{g}_{\text{MC}}$ )。Pd(II)イオン濃度が 450 mg/L 以上で吸着量と Pd を吸着したメラミンシアヌレートの沈殿量が減少したのは、メラミンとシアヌル酸の間での水素結合が Pd(II)

イオンの吸着に伴い切断されたためと考え



られる。

図2. メラミンシアヌレートによるPd(II)吸着におけるPd(II)イオン濃度効果

③ メラミンシアヌレートの金属イオン吸着選択性

金属吸着を行う際に重要になるのが、金属選択性である。本研究では、6種類の金属イオンの混合水溶液中での金属吸着選択性を検討した。Pd(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II)がそれぞれ10 ppmとなる混合水溶液を調製し、吸着実験を行った。図3に示すように、メラミンシアヌレートは混合金属イオン水溶液中においてもPd(II)を選択的に高収率で吸着できることが分かった。メラミンシアヌレートがPd(II)を選択的に吸着できたのは、金属イオンの吸着サイトであるメラミンの第3級アミンがソフトなルイス塩基であることに起因する。その為、ソフトなルイス酸であるPd(II)が選択的に吸着され、ハードなルイス酸のMn(II)、Co(II)や、中程度のルイス酸であるNi(II)、Cu(II)、Zn(II)の吸着率は低かったものと考えられる。

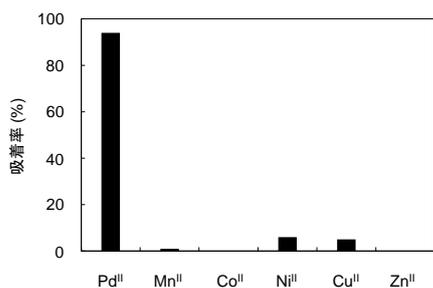


図3. メラミンシアヌレートの金属吸着選択性

④ メラミンシアヌレートのPd吸着におけるリサイクル

メラミンシアヌレートを用いたPd(II)吸着におけるリサイクル性を検討した(図4)。3回リサイクル実験を行った結果、メラミンシアヌレートの回収量は減少するものの、高い吸着率を維持し、ほぼ100%のPdをメラミンシアヌレートから脱着できた。よってメラミンシアヌレートはリサイクル可能なPd吸着

材料として有効であることが示された。

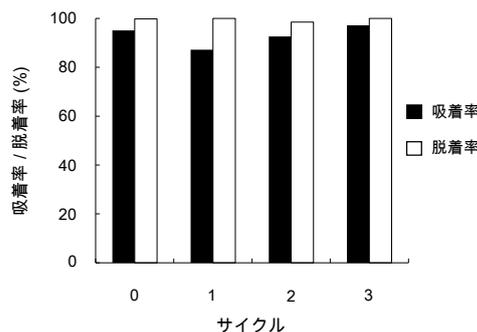


図4. メラミンシアヌレートのPd(II)吸着における再利用

⑤ Pdイオンを吸着したメラミンシアヌレートの構造解析

EDX測定およびXPS測定の結果、メラミンシアヌレートに吸着されたPdは2価の状態であることが分かった。また、Pd(II)吸着後のろ液の解析と固体<sup>13</sup>C NMRの結果からPdはメラミンのイミン基により配位されていること、及びPd吸着に伴いシアヌル酸が一部溶出していることが判明した。このことを考察するために、分子軌道計算により結合エネルギーを算出した。Pd(II)とメラミンの結合エネルギーは-58.963187 kcal/molであり、メラミンとシアヌル酸間の水素結合が切断され、メラミンとPd(II)の配位結合に置換されるという現象が起こっていることが示唆された。

(2) トリチオシアヌル酸(TCA)とメラミン(Mel)の自己集合を利用したレアメタル捕集

① TCAとMelの自己集合を利用したPd(II)イオン捕集挙動

TCAとMelの水素結合を介した自己集合によるレアメタル捕集を検討した。TCAをPdイオン水溶液に溶解させることで効率よく金属イオンに配位させ、メラミンを加えることでTCA-金属錯体と水素結合を形成し、集合体が沈殿することを利用した簡便かつ効率的なレアメタル捕集システムの開発を検討した(図5)。

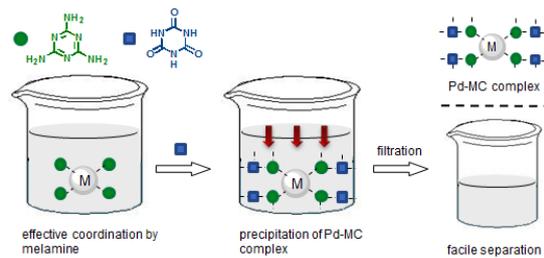


図5. TCAとMelの自己集合を利用したレアメタル捕集システム

$\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水溶液に TCA 水溶液を加え Pd イオンに配位させ、室温で 1 時間攪拌後メラミン水溶液を加えると集合体が形成され沈殿物が得られた (図 6)。沈殿物をろ過により分離し、Pd 回収率を原子吸光光度計により測定したところ 96% と高い回収率が得られた。この結果から、TCA を用いることで均一系で効率良く Pd(II) に配位させることができ、その後メラミンを添加することで集合体が沈殿し、ろ過により Pd(II) 含有集合体を簡便に分離できることが明らかとなった。

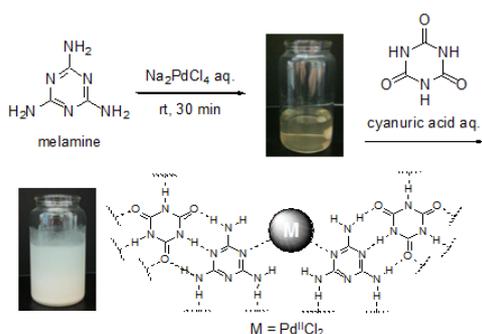


図 6. TCA と Mel の自己集合を利用した Pd(II) イオン捕集挙動

### ② Pd(II)イオン回収速度および最大回収量

TCA-メラミン集合体の Pd 回収における回収速度を調べたところ、10 秒以内に回収が完了し極めて速い事が分かった (図 7a)。また、TCA-メラミン集合体の Pd(II) 回収における濃度効果を検討することで最大回収量を決定した (図 7b)。その結果、使用した TCA とメラミン合わせて 1 g に対して 1.25 g の Pd を回収できることが分かった。この最大回収量は他の回収材料と比較しても世界最高であり、非常に高い回収能を示すことが明らかとなった (文献値 0.01-0.595 g/g)。

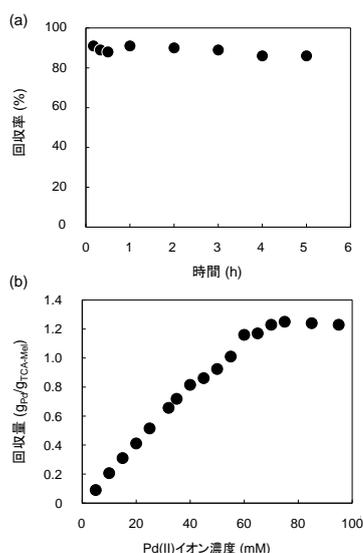


図 7. (a) Pd(II)回収速度実験. (b) Pd(II)イオン濃度効果

### ③ Pd(II)を回収した TCA-メラミン集合体の構造解析

Pd(II)を回収した集合体の元素分析及び Pd の回収率より、集合体中の TCA とメラミンと Pd の比は 100:100:0.042 であることが分かった。また、EDX 測定および XPS 測定の結果より、集合体中の Pd は 2 価の状態であることが分かった。さらに、固体  $^{13}\text{C}$  NMR 測定の結果から Pd(II)は主に TCA のチオカルボニル基に配位していることが確認された。

### (3) テトラアミン/ジオールの可逆的結合開裂を利用した金属捕集

有機合成反応に用いられる遷移金属触媒は希少・高価・毒性が高いといった点から、効率的な捕集法の開発が重要である。これまでの捕集法では、アミノ基やカルボキシ基を持つ不均一系吸着材が用いられているが、吸着材は有機溶媒に溶解しないため、捕集速度が遅い・捕集量が少ないといった問題がある。このような背景から本研究では、トリス(2-アミノエチル)アミン (tren) と 1,4-ビス(ヘキサフルオロ- $\alpha$ -ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン (1,4-bisHFAB) の水素結合による集合体形成を利用した金属捕集を検討した (図 8)。加熱により集合体中の tren と 1,4-bisHFAB 間の水素結合が切断され有機溶媒に溶解するため、tren が金属イオンに効率良く配位し、冷却により水素結合が再生することで金属捕集した集合体が沈殿し、ろ過により分離できるシステムの開発を目指した。さらに、本システムを用いた Huisgen 環化付加反応後の銅触媒の捕集を試みた。

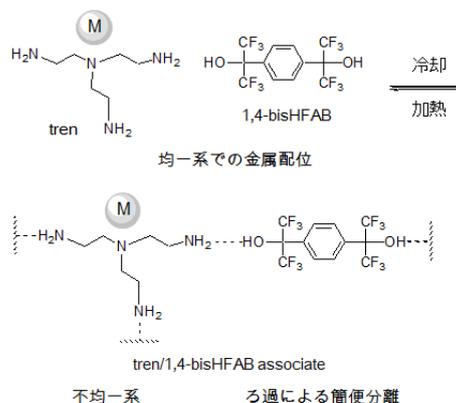


図 8. Tren/1,4-bisHFAB 集合体の可逆的結合開裂を利用した金属捕集

### ① Tren/1,4-bisHFAB 集合体の合成と熱応答性

1,4-bisHFAB の 1,2-ジクロロベンゼン溶液に tren の 1,2-ジクロロベンゼン溶液を滴下し 2 時間静置したところ、tren/1,4-bisHFAB 集合体が収率 99% で得られた (図 9)。得られた生成物の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルより、集合体中の tren と 1,4-bisHFAB の組成比は 1.0 : 1.1 であることが分かった。また、合成した集合体を 1,2-ジクロロベンゼンに加え徐々に温度を上昇させたところ、集合体は 70°C で水素結合が

切断され溶解し (図 9b)、その後 2 時間冷却を行うと水素結合が再生し定量的に集合体が沈殿することが分かった (図 9c)。さらに加熱すると均一系になったことから温度変化により均一・不均一系を可逆的に制御できることが明らかとなった。



図 9. Tren/1,4-bisHFAB 集合体の熱応答性

### ① Tren/1,4-HFAB 集合体を利用した金属捕集挙動

本研究では、汎用性遷移金属触媒である Pd(OAc)<sub>2</sub> 及び CuBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の捕集を検討した。まず Pd(II)イオンの 1,2-ジクロロベンゼン溶液を 70°C に加熱して、集合体を加えたところ均一系となり、1 時間攪拌後冷却すると沈殿物が得られた (Figure 2a)。沈殿物をろ過により分離し、金属捕集率を求めたところ、捕集率は 99% 以上であった。Cu(I)イオンにおいても、同様に加熱冷却により均一・不均一系を制御でき、99% 以上捕集できることが分かった (図 10)。

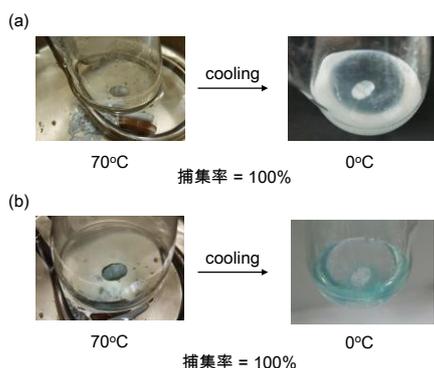


図 10. Tren/1,4-bisHFAB 集合体による金属捕集挙動. (a) Pd(II)捕集挙動; (b) Cu(I)捕集挙動

### ② Pd(II)及び Cu(I)捕集における捕集速度及び最大捕集量

Pd(II)捕集時の加熱時間を徐々に減少させて捕集率を求めたところ、加熱時間 10 秒においても捕集率は 99% 以上であった。また、Cu(I)についてもわずか 10 秒で捕集率は 98% であったことから、捕集速度は非常に速いことが分かった。次に、tren/1,4-bisHFAB 集合体の Pd(II)及び Cu(I)捕集における濃度効果を検討することにより、各金属の最大捕集量を決定した (図 11)。捕集量はいずれの金属においても初期濃度 5 mM で極大を示した。この結果から、Pd(II)の最大捕集量は 0.39 gPd/g<sub>tren/1,4-HFAB</sub>、Cu(I)は 0.10 gCu/g<sub>tren/1,4-HFAB</sub> であることが分かった。Cu(I)と tren は、1:1 の三方両錐形錯体を形成することが知られている。一方、Pd(II)の場合は平面四配位錯体で、

1 分子の tren あたり Pd(II)が最大 2 配位できることから、Pd(II)が Cu(I)よりも最大捕集量が高くなったものと考えられる。

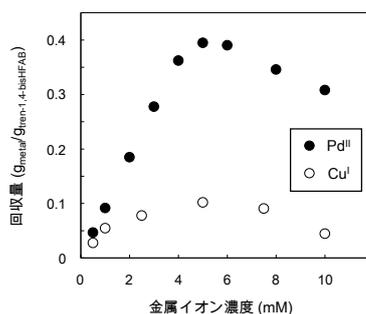


図 11. Tren/1,4-bisHFAB 集合体による金属捕集における金属イオン濃度効果

### ③ 金属含有集合体の構造分析

金属イオン捕集後の集合体の元素分析の結果より、tren と 1,4-HFAB のモル比を算出したところ 1:1 であったため、金属イオン捕集前後で組成比が変化しないことが分かった。また、XPS 測定の結果から、Pd(II)捕集後の集合体中には 2 価と 0 価の Pd が 2:1 で存在し、Cu 捕集後の集合体中には 1 価と 2 価の Cu が 4:1 で存在していることが分かった。さらに、N 1s の XPS 測定において、金属イオンの捕集量の増加に伴い高エネルギー側にシフトしたことから、tren の第一級及び第三級アミノ基が金属イオンに配位していることが確認された。

### ④ Huisgen 環化付加反応後の銅触媒の捕集

Huisgen 環化付加反応後に tren/1,4-HFAB 集合体を用いた銅触媒の捕集を検討した (図 12)。銅触媒存在下、ベンジルアジドとフェニルアセチレンの反応を 1,2-ジクロロベンゼン中 70°C で 20 時間行った。反応終了後、70°C にて tren/1,4-HFAB 集合体を加えて溶解させ 1 時間攪拌した後、0°C で 2 時間冷却し集合体を沈殿させ、ろ過により分離した。ろ液中の残存 Cu 濃度を原子吸光度計により測定し

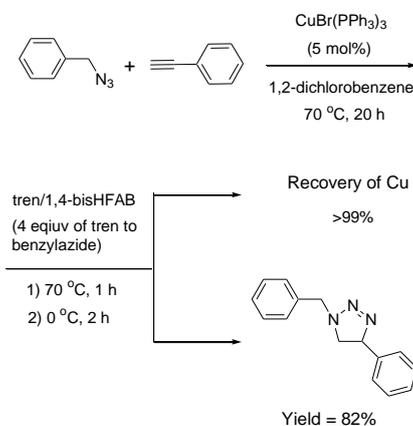


図 12. Huisgen 環化付加反応後の銅触媒の捕集結果、銅触媒は 99% 以上捕集できていること

とが分かった。さらに、ろ液を溶媒留去し、残渣を再結晶することで生成物を収率 83% で単離することができた。このことから、tren/1,4-HFAB 集合体を利用した捕集システムは、Huisgen 環化付加反応における生成物と銅触媒を効率的に分離できることが明らかとなった

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

1. D. Nagai,\* S. Imai “Development of a Homogeneous/Heterogeneous Metal Recovery System Based on Reversible Association/Dissociation between Tris(2-aminoethyl)amine and 1,4-Bis(hexafluoro- $\alpha$ -hydroxyisopropyl)benzene” *Separation and Purification Technology* **177**, 1-7 (2017). 査読有.
2. D. Nagai,\* A. Nagashima, M. Mori “A Facile and High-Recovery System for Palladium(II) Ion Based on Complexation between Trithiocyanuric Acid and Melamine” *Chemistry Letters* **45**, 1165-1167 (2016). 査読有.
3. D. Nagai,\* T. Kimoto “A Highly Efficient Supramolecular Adsorbent for Precious Metal: Adsorption Behavior of Pd<sup>II</sup> by Melamine Cyanurate” *RSC Advances* **6**, 103304-103310 (2016). 査読有.

[学会発表] (計 8 件)

1. 今井祥吾, 永井大介, テトラアミン/ジオール集合体の可逆的結合開裂を利用した金属捕集挙動, 第 65 回高分子学会年次大会, 2016 年 5 月, 京都.
2. 今井祥吾, 永井大介, テトラアミン/ジオール集合体の可逆的結合開裂を利用した金属捕集挙動, 第 31 回群馬・栃木講演会, 2016 年 3 月, 群馬.
3. 長島麻美, 森勝伸, 永井大介, 含硫黄有機化合物と金属イオンの相互作用を利用したレアメタル捕集および金属複合材料の開発, 第 31 回群馬・栃木講演会, 2016 年 3 月, 群馬.
4. 長島麻美・森勝伸・永井大介, 含有機化合物と金属イオンの配位結合を利用したレアメタル捕集および金属複合材料の開発, 第 63 回高分子討論会, 2015 年 9 月, 宮城.
5. 永井大介, 木本貴也, メラミンシアヌレート of レアメタル吸着挙動, 第 63 回高分子学会年次大会, 2015 年 5 月, 札幌.
6. 今井祥吾, 永井大介, テトラアミンとジオールの集合体形成を利用した金属回収挙動, 第 30 回群馬・栃木講演会, 2015 年 3 月, 群馬.
7. 長島麻美, 永井大介, トリチオシアヌル酸とメラミンの複合体形成を利用したレ

アメタル回収, 第 62 回高分子学会年次大会, 2014 年 5 月, 名古屋.

8. 今井祥吾, 永井大介, テトラアミンとジオールの集合体形成を利用した金属回収, 第 62 回高分子学会年次大会, 2014 年 5 月, 名古屋.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等 : <http://polymer.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp/index1.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
永井 大介 (NAGAI DAISUKE)  
群馬大学・大学院理工学府・助教  
研究者番号 : 30375323

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号 :

(4) 研究協力者  
( )