

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2024 年 5 月 23 日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 秋田大学 大学院理工学研究科
物質科学専攻 応用化学コース

職 名 准教授

氏 名 山田 学



【提出書類】

(1)研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4 版 3 枚以内):研究状況を示す写真等の資料

(2)収支報告書

添付書類:助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合:支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

お椀状化合物を基本構造とした白金族沈殿晶析剤の開発

(2)本研究の期間

(西暦) 2023年4月 ~ 2024年3月

(3)本研究の目的

レアメタルは、電子材料や磁性材料、機能性材料の製造に必須の金属群であり、これらの高い性能を維持するために欠かせない。この種の金属資源の安定供給は、我が国の経済を支える柱の一つである製造業における国際競争力の保持・増強に不可欠である。一方、レアメタルは希少であり、産出国に偏在性があるため、レアメタルの安定的な確保は国家戦略の一つである。

現在、都市鉱山等の二次資源からのレアメタルの回収が行われている。レアメタルの一種である白金族金属(PGM)は、湿式法による分離・回収が行われており、中でも、溶媒抽出法が多く用いられている。しかし、有害な有機溶剤を大量に使用することから、環境や人体に低負荷な PGM の効率的な分離剤の開発が切望されている。環境・人体に低負荷な PGM 精製法の 1 つに沈殿晶析法があり、有機溶剤を使用せずに、沈殿晶析剤を添加することで、PGM を水溶液から沈殿化させて回収する手法である。一般的に使用される沈殿晶析剤はアンモニアや塩化アンモニウムであるが、新たな沈殿晶析剤の開発は乏しい。

本研究では、新たな沈殿晶析剤として可能性を秘めている「分子認識特性を持つお椀状構造のカリックス[4]アレーン」に、PGM の沈殿化を促す特徴的な窒素原子を含有するジメチルアミノ基を導入した化合物を調製し、PGM 沈殿晶析剤としての可能性を探求することを目的とした。また、スマートフォンや自動車排ガス触媒に含まれる 3 種の PGM(パラジウム(Pd(II))、白金(Pt(IV))、ロジウム(Rh(III)))を対象に、Pd(II)や Pt(IV)、Rh(III)の単独溶液や 3 種 PGM 混合溶液からの沈殿化の傾向を突き止め、PGM の選択的な回収が可能か検討を行った。

(4)本研究の概要

当研究室では、カリックスアレーンを基本構造とする PGM 抽出剤の開発に取り組んでいる。図 1 に示すように、カリックスアレーンの骨格を PGM の回収剤として利用する最大の利点は、① 3次元構造により金属種を安定に認識でき、② カリックスアレーンの *p*-位 (tBu 基)やヒドロキシ基側(-OH 基)の部位に化学修飾が可能、③ 環状構造であるため、PGM に親和性のある配位子(官能基)を多点に効率よく配置できることにある。これまでの研究で、カリックス[4]アッパーの *p*-位側にアルキル鎖長の異なるプロピル、ブチル、ペンチル基を有する三種類のジアルキルアミノメチル基を導入した新たな抽出剤を開発し、PGM の抽出能力の評価を行った。その結果、ブチル基とペンチル基を導入した抽出剤では、Pt(IV)と Pd(II)、Rh(III)の混合した金属溶液から、Pt(IV)と Pd(II)に対して、高い選択性を持つ抽出剤であることが確認できた。一方、プロピル基を導入した抽出剤は、有機相と水相の界面で沈殿(第三相)が生成した(ChemistrySelect, 2017, 2, 1052-1057)。これは、アルキル鎖長が短くなることで、疎水性が低くなり、抽出錯体が有機相へ移動(溶解)できなかったことを意味する。この第三相の形成が沈殿晶析剤としての可能性

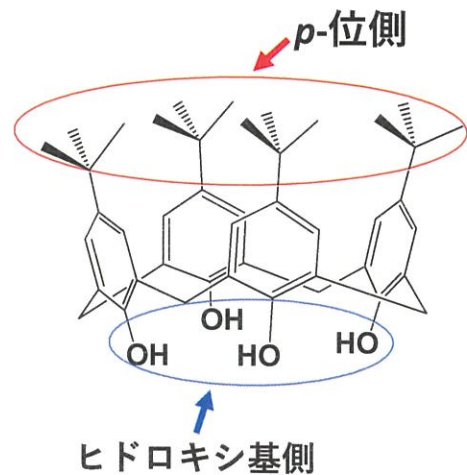


図 1. カリックス[4]アレーンの 3次元構造を示した化学構造式

を秘めているのではないかと考えた。そこで、新たな沈殿晶析剤の候補として、図 2 に示すような PGM の沈殿化を促す特徴的な窒素原子を含有するジメチルアミノ基を導入したカリックス[4]アレーン(1)の合成を行い、PGM が溶解した単独の塩酸(HCl)溶液を対象とした沈殿晶析化実験を行った。その結果、Pd(II)に対してほんの僅かに沈殿が生じ、Rh(III)は沈殿化が観測されなかった。一方、1 は、Pt(IV)に高い割合で沈殿化する能力を有することがわかった。

そこで本研究では、さらなる沈殿晶析化の条件を精査するため、重要なファクターである各種の濃度条件を見極め、PGM が混合する溶液から特定の PGM(特に Pt(IV))を沈殿晶析化によって回収が可能であるか検討するとともに、PGM の沈殿晶析化のメカニズムの解明を試みた。

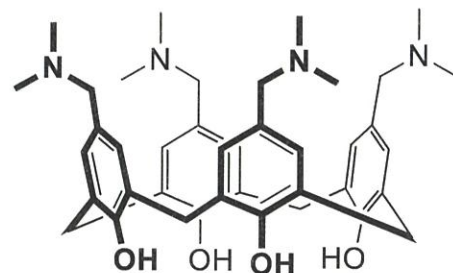


図 2. ジメチルアミノカリックス[4]アレーン(1)の化学構造式

(5) 本研究の内容及び成果

① 各 PGM を効率的に沈殿晶析化できる条件の探索

1 M HCl に溶解させた各 PGM の濃度範囲を低濃度から高濃度領域 (1 ~ 1000 ppm)まで調製し、1 mM と 5 mM のカリックスアレーン 1 を添加して、どの程度の沈殿が生成されるか検討を行った。Pt(IV)の沈殿化効率としては、金属濃度の増加とともに沈殿化率も増加した。また、カリックスアレーン 1 の濃度が 1 mM で Pt が約 200 ppm (= 1 mM)、カリックスアレーン 1 の濃度が 5 mM では、Pt が約 1000 ppm (= 5 mM)の沈殿晶析化が観測された。この結果は、Pt(IV)とカリックスアレーン 1 が 1:1 錯体を形成することを示している。一方、Pd(II)や Rh(III)では、上記とは異なり、沈殿化が起こりづらい状況であることが明らかになった。

次に、HCl 濃度の変化における各種金属の沈殿化率(P%)に関する結果を図 3 に示す。Pt(IV)については HCl 濃度が上昇するとともに P%は減少していく傾向がみられた。また P%が最も良い条件は、HCl 濃度が 2~4 M、金属:沈殿晶析化剤の割合が 1:10 のときであり、P%が 92%以上となった。Pd(II)は金属:カリックスアレーン 1 の割合が 1:5 と 1:10、1 M HCl のときに沈殿化が起こるものの、P%は低い値(P% < 25%)となった。2 M HCl 以上は沈殿物の形成は観測されなかった。Rh(III)は上記 2 種の金属と異なった挙動を示し、3 M HCl のときに沈殿化率が最大となり、金属:カリックスアレーン 1 の割合が 1:5 のときは P%が 28%、1:10 のときは P%が 54%となった。4 M HCl 以上になると全く沈殿物が形成されないことも明らかとなった。

② 3種類の PGM 混合溶液からの沈殿晶析化実験

①の HCl濃度の条件検討結果から、HCl濃度を 4 M 以上にすることで、Pt(IV)への選択性が発現すると推測された。そこで、3種類の PGM が 0.9 mM ずつ溶解した 4.1 M HCl溶液を準備し、Pt(IV)を選択的に沈殿晶析化できるか検討を行った。その結果を図 4 に示す。カリックスアレーン 1 の濃度が 1 mM の場合は殆ど沈殿の生成は観測されなかったが、5 mM や 10 mM とすることで沈殿の形成が確認された。また、Pt(IV)に対しての選択性がとても高く、カリックスアレーン 1 の濃度を 10 mM とすることで高い沈殿化率が得

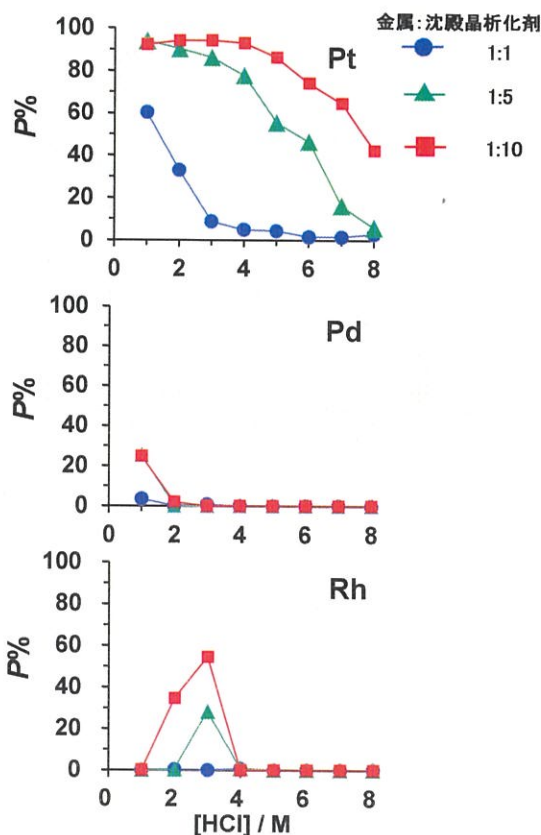


図 3. 塩酸濃度を変化させた際の各種 PGM の沈殿化率(P%)

条件:[金属]=1 mM; [1]=1~10 mM; 振とう時間= 2 h; 振とうスピード= 1200 rpm

られた。本結果から、カリックスアレーン **1** は Pt(IV)を選択的に、且つ、高効率で沈殿化できることがわかり、沈殿晶析剤としての使用が期待される。

③ 沈殿晶析化のメカニズム解析

3種類の PGM とカリックスアレーン **1** との単結晶化を図り、沈殿晶析化のメカニズム解析を試みた。3種の PGM の内、Pd(II)の単結晶化および単結晶 X 線構造解析により結晶構造の解析に成功した。Pt(IV)と Rh(III)の単結晶は現在のところ得られていない。

図 5 に示すように、本結晶構造は、すべてのアミノ基がプロトン化されたカリックスアレーン **1** の 1 分子に対して、PdCl₄²⁻の錯イオン 1 つと塩化物イオン 2 つ、水 6 分子から構成されていた。また、PdCl₄²⁻の錯イオンはカリックスアレーン **1** の空孔に取り込まれるのではなく、空孔外で存在していることも明らかとなった。

一方、本カリックスアレーン **1** 類縁体であるジエチルアミノメチルチアカリックス[4]アレーンの PtCl₆²⁻錯イオンの抽出メカニズム解析が Xu らにより量子化学計算により見積もられている (*Miner. Eng.*, 2024, 206, Article number 108504)。本報では、PtCl₆²⁻錯イオンはこのチアカリックス[4]アレーンの自身の空孔の取り込まれた構造が示されており、本カリックスアレーン **1** も同様に Pt(IV)の錯イオンを取り込んでいるのではないかと推測している。

今後、残りの Pt(IV)や Rh(III)の単結晶化に関する実験を継続するとともに、単結晶 X 線構造解析による結晶構造からの沈殿化メカニズムを解明する予定である。

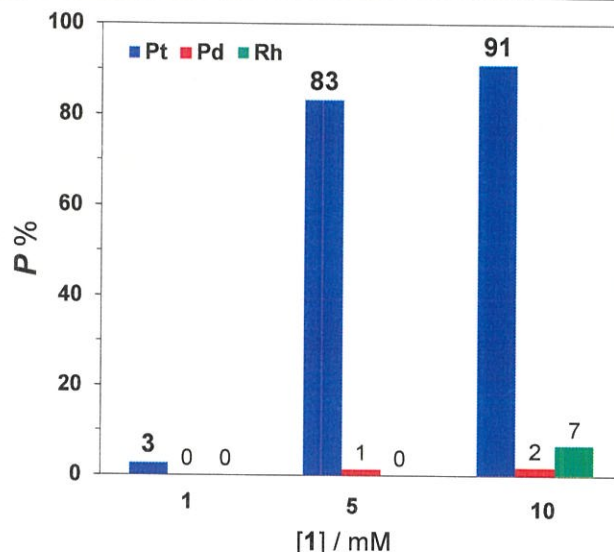


図 4. 3種類の PGM 混合溶液からの沈殿晶析化実験条件: [金属]=0.9 mM; [1]=1~10 mM; 振とう時間 = 2 h; 振とうスピード = 1200 rpm

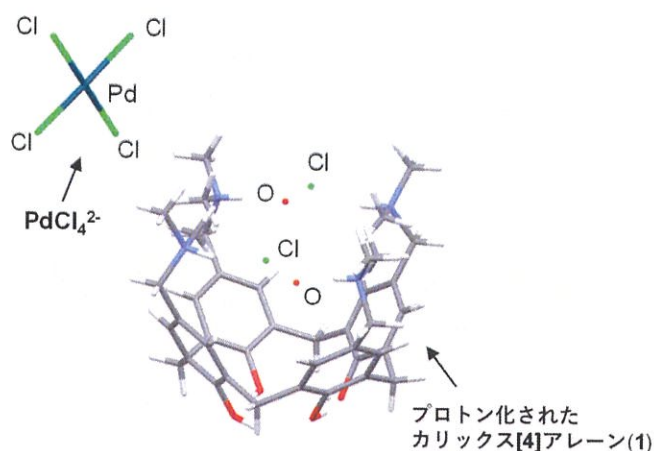


図 5. ジメチルアミノカリックス[4]アレーン(1)と Pd の結晶構造

(6) 本研究の考察

今回のジメチルアミノメチルカリックス[4]アレーン(1)を用いた沈殿実験により、4 M HCl 以上かつ 10 mM のカリックス[4]アレーン(1)を沈殿晶析剤として使用すれば、Pt(IV), Pd(II), Rh(III)の混合溶液から Pt(IV)の単離が可能であると考えられる。今後の検討課題として、実際の二次資源からの Pt(IV)の選択的な分離が可能であるか評価する必要がある。本カリックスアレーンが二次資源からの Pt(IV)の選択的な回収が達成できれば、新たな沈殿晶析化剤となり、実用化に向けた展開も期待できる。

(7) 共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

なし

(8) 本研究の成果の公表先

学会発表の準備中

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。