アミン類を固定化したシリカ誘導体の合成と 塩酸溶液からの貴金属イオンの吸着特性

佐々木 雄史・大島 達也・馬場 由成*

Synthesis of Silicas with Amino Moieties and their Adsorption Properties of Precious Metal Ions in Hydrochloric Acid

Yuji SASAKI, Tatsuya OSHIMA and Yoshinari BABA*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Miyazaki,
1-1, Gakuen Kibanadai Nishi, Miyazaki 889-2192, Japan

Abstract

Bis[(*N*-ethylaminomethyl)-2-pyridine]amino-silica (BEPS) and bis[(*N*-propylaminomethyl)-2-pyridine]amino-silica (BPPS) as adsorbents have been synthesizing by the sol-gel process. The adsorption experiments were carried out by a bath method. The adsorption ability of palladium(II) on BEPS was higher than that of BPPS whereas adsorption ability of gold(III) on BPPS was higher than that on BEPS. The thermodynamic parameters showed that entropy change of palladium(II) on BEPS was higher than that on BPPS and gold(III) on BPPS was higher than that of BEPS. These indicate that BEPS and BPPS formed high stable chelating complexes with palladium(II) and gold(III), respectively. While the thermodynamic parameters and adsorption rate constants of platinum(IV) on BPPS indicated that the platinum(IV) adsorption on BPPS is due to an electrostatic interaction.

Key words: Adsorption, Separation, Silica, Precious metals

緒 言

近年、先端産業の発展に伴い貴金属・レアメタルの需要は電子材料、合金用、医療分野、触媒など様々な分野で使われており¹、私たちの生活にはなくてはならない材料である。貴金属・レアメタルの用途および需要は今後も拡大の一途をたどると考えられる。しかし日本にはこれらの金属鉱石がなく、そのほとんどを輸入に依存しているのが現状である。また輸入には様々な不安定要素があり、鉱石の産出国は大部分が発展途上国である南アフリカや政情が不安定なロシアなどであり、安定した資源供給が期待できない。そのためリサイクル技術の発展が求められている。

金属回収法としては、主に吸着^{2,3}、溶媒抽出⁴、沈殿法⁵などがある。しかし、溶媒抽出法は大量の有機溶媒を使うことから環境への負荷が大きいという問題がある。また沈殿法は大量のスラッジが発生し、その処理が問題と

なる。一方吸着法では、環境への負荷が小さい。しかし、イオン交換樹脂は金属の選択性がほとんどなく様々な金属を吸着してしまう。そのため近年ではキレート吸着材が注目されている。キレート吸着材は、共存イオンの影響を受けにくく、特定のイオンにのみ選択性を示す。そのため多金属を含む溶液から有用金属のみを回収するための、吸着材として適している⁶⁻⁸。

シリカは熱および物理的安定性に長けており、比表面積が大きいことも特徴である。シリカ表面には多数の水酸基が存在し、親水性が高い。その高い親水性からキレート樹脂に比べ、金属イオンを吸着する速度が速い。またシランカップリング剤を用いることで、官能基の導入も容易である。今までアミノ基やチオール基など様々な官能基を修飾したシリカの研究が行われている⁹。本研究ではさらに吸着能を上げるため、配位子としてアミノメチルピリジンを固定化し、スペーサーであるアルキル鎖をコントロールすることで、貴金属間での相互分離を可能にすることを目的としている。

本研究では塩酸溶液中での金属イオンの選択性、熱力学的パラメーターおよび吸着速度の解析を行うことで、配位子のスペーサーが金属吸着にどのように関与しているかを検討した。

キーワード：吸着，分離，シリカ，貴金属
宮崎大学工学部物質環境化学科
平成 25 年 2 月 13 日受理
*e-mail: t0g202u@cc.miyazaki-u.ac.jp

1. 実験

1.1 試薬

試薬として、東京化成製のジエチレントリアミン、3-トリメトキシシリルプロピルクロリド、3,3'-ジアミノジプロピルアミン、水素化ホウ素ナトリウム、テトラヒドロフラン、アルドリッチ製の2-ピリジンカルボキシアリデヒド、信越シリコン製のオルトケイ酸テトラエチルを使用した。

1.2 吸着材 BEPS および BPPS の合成

例として BEPS の合成法を以下に示す。氷浴中でナスフラスコに入れた 2-ピリジンカルボキシアリデヒド 0.2 mol に、ジエチレントリアミン 0.1 mol を滴下ロート用いて滴下した。その後室温で 1 時間攪拌した。その溶液に THF を加え、硫酸ナトリウムで脱水させ、ろ過した。その後、エバポレーターを用いて THF を除去した。得られた生成物 0.06 mol、3-クロロプロピルトリメトキシシラン 0.051 mol およびトリエチルアミン 0.051 mol を THF 20 cm³ 中に分散させ還流攪拌した。48 時間後生成した塩を取り除くためろ過を行い、ろ液をエバポレーターで処理し、シランカップリング剤 (2) を得た。

その後、蒸留水にオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) 0.18 mol およびシランカップリング剤 0.027 mol をエタノール 10 cm³ に溶かし加え、そこにアンモニア水 (25 wt%) 0.126 mol 加え、80°C で還流攪拌した。24 時間後、ろ過し得られた生成物をエタノールで洗浄し、蒸留水 300 cm³ 中に分散させテトラヒドロホウ酸ナトリウムを加え、シッフ塩基を還元し 12 時間後ろ過洗浄を行い、最終生成物を得た。合成の全体をスキームに示す。生成物の同定には FT-IR (SHIMADZU FT-IR-8200) を用いた。また生成物を 46–100 μm のふるいにかかけ、粒度分布計 (SHIMADZU SALD-2100) および吸脱着測定装置

Scheme 1 Synthesis of BEPS.

(BELSORP-mini 日本ベル株式会社製) を用いて平均粒径および比表面積を測定した。

1.3 BEPS および BPPS の官能基量の定量

サンプル管に BEPS および BPPS をそれぞれ 0.05 もしくは 0.1 g ずつ量り取り、0.01–0.2 mol dm⁻³ の塩酸を 8 cm³ それぞれのサンプル管に加え、30°C 恒温槽を用いて振とう速度 120 rpm で 24 時間振とうした。その後ろ過し、ろ液を電位差滴定装置 (KEM AT510) を用いて塩酸濃度を測定した。塩酸の吸着量 q を Eq. (1) により求めた。

$$q = \frac{C_{ini} - C_{eq}}{w} \times \frac{V}{1000} \quad (1)$$

ここで C_{ini} は初期の塩酸濃度、 C_{eq} は平衡後の塩酸濃度、 V は吸着質の体積を示す。

1.4 BEPS および BPPS を用いた塩酸溶液からの金属吸着

実験操作は全てバッチ法により行った。サンプル管に各吸着材を 0.05 または 0.01 g 量り取り、そこに各金属溶液を各塩酸濃度で 1 mmol dm⁻³ または 5×10^{-2} mmol dm⁻³ になるように希釈した。各金属溶液を 10 cm³ ずつ加えた。30°C 恒温槽を用いて振とう速度 120 rpm で 10 分から 24 時間振とうし、平衡前後の金属イオン濃度を ICP 発光分析装置 (SHIMADZU ICPS-7000) を用いて測定した。また塩酸濃度を電位差滴定装置を用いて測定した。吸着率を Eq. (2) により求めた。

$$Adsorption \% = \frac{C_{ini} - C_{eq}}{C_{ini}} \times 100 \quad (2)$$

ここで C_{ini} は初期の塩酸濃度、 C_{eq} は平衡後の塩酸濃度を示す。

1.5 BEPS および BPPS による Pd (II), Au (III) および Pt (IV) の吸着平衡におよぼす温度影響

サンプル管に BEPS および BPPS をそれぞれ 0.01 g 量り取り、0.1–2 mmol dm⁻³ の Pd (II), Au (III) および Pt (IV) を含む 0.1 mol dm⁻³ 塩酸溶液を 10 cm³ ずつ加えた。10, 30 および 50°C の恒温槽を用いて振とう速度 120 rpm で 24 時間振とうし、その後ろ過した。吸着量 q を Eq. (1) と同様にして求めた。

1.6 BEPS および BPPS による Pd (II), Au (III) および Pt (IV) の吸着速度

303 K 恒温槽中で 200 cm³ トールピーカーに BEPS または BPPS を 0.1 g 加え、0.1 mol dm⁻³ 塩酸溶液 2 cm³ を添加して吸着材に塩酸を含浸させた。各種金属溶液の 0.1 mol dm⁻³ 塩酸溶液を調製した。各金属溶液 100 cm³ の温度を 303 K とした後トールピーカーへ加えて攪拌翼を用いて一定回転数で攪拌した。金属溶液を加えた時間を反応時間 ($t=0$) とし、一定時間ごとに溶液 1 cm³ を採取した。この際、この速度実験では濃度を一定条件に保った

Fig. 1 FT-IR spectra of (a) BEPS and (b) BPPS.

Fig. 2 Adsorption isotherms of hydrochloric acid on BEPS and BPPS.

状態でやっているため、採取した量だけ初濃度の各金属溶液を添加した。初濃度および採取した金属イオン溶液は ICP 発光分析装置を用いて測定した。

2. 結果と考察

2.1 BEPS および BPPS の物性評価

BEPS および BPPS の FT-IR による測定結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より 1400–1500 cm^{-1} 付近にピリジン環の窒素由来のピークが確認された。

2.2 BEPS および BPPS の官能基量の定量

BEPS および BPPS の塩酸の吸着等温線を Fig. 2 に示す。Langmuir 吸着等温式¹⁰を Eq. (3) に示す。これを変形した Eq. (4) に基づいた Langmuir プロット (横軸に C_{eq} , 縦軸に C_{eq}/q をプロットしたグラフ) の傾きと切片より吸着平衡定数 K_L と飽和吸着量 q_{max} を求め、Table 1 に示した。

$$q = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (3)$$

Table 1 Adsorption capacities and equilibrium constants of hydrochloric acid on BEPS and BPPS.

	BEPS		BPPS	
	q_{max} [mmol g ⁻¹]	K_L [dm ³ mmol ⁻¹]	q_{max} [mmol g ⁻¹]	K_L [dm ³ mmol ⁻¹]
HCl	1.17	160	0.998	1113

Fig. 3 Effect of hydrochloric acid concentration on the adsorption percentage of metal ions on BEPS and BPPS.

Fig. 4 Effect of hydrochloric acid concentration on the adsorption percentage of metal ions on BEPS and BPPS.

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{q_{max}} C_{eq} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (4)$$

ここで q は塩酸の吸着量, C_{eq} は平衡後の塩酸濃度を示す。

塩酸の飽和吸着量を求めることで、吸着材単位重量あたりのアミン量を求めた。BEPS および BPPS の塩酸の飽和吸着量はそれぞれ 1.17 および 0.998 mmol g^{-1} となったことから、BEPS および BPPS の官能基量は 1 mmol g^{-1} 前後であることが示唆された。

2.3 BEPS および BPPS による金属の吸着特性

BEPS および BPPS による塩酸溶液からの金属イオンの吸着実験結果を Figs. 3 および 4 に示す。Fig. 3 は吸着材 0.05 g に対して金属イオン濃度 1 mmol dm^{-3} , Fig. 4 では吸着材 0.01 g に対して金属イオン濃度 $5 \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3}$ の吸着実験結果である。Fig. 3 より Pd (II) を比較すると塩酸 3 mol dm^{-3} で BPPS では急な吸着率の減少が見られたが、BEPS ではあまり減少は見られなかった。これは BEPS の方が官能基のスペーサーが長く、より安定し

Fig. 5 Adsorption isotherms of Pd(II) on BEPS and BPPS at 283, 303 and 323 K.

た錯体の形成が可能であるためだと考えられる。Pt (IV) は低塩酸濃度で BEPS の方が吸着率は高かった。また Fig. 4 の Pt (IV) の吸着挙動には変化が見られなかった。これはスパーサーの分岐点である三級アミンがプロトン化して、錯体の形成に関与しているためだと考えられる。Cu (II) を比較すると BPPS ではほとんど吸着しないのに対して、BEPS では最大約 30% の吸着率を示した。Au (III) では BPPS の方が塩酸濃度が高くなるにつれ吸着率の減少は緩やかだった。これは Pd (II) とは逆に Au (III) は BPPS の方がより安定した錯体を形成できることが示唆された。Fig. 4 では金属濃度が希薄であるため、Fig. 3 の結果がより顕著に表れている。Fig. 4 より Au (III) の吸着率を比較すると BPPS の方がより高塩酸濃度で吸着能が高いことが分かった。Pd (II) の吸着率を比較すると BEPS の方が低塩酸濃度で吸着能が高いことが分かった。これらは Fig. 3 での考察と同じことが原因であると考えられる。次に吸着における熱力学的パラメーターを比較するため、金属吸着平衡における温度依存性を検討した。

2.4 BEPS および BPPS による金属吸着における熱力学的考察

BEPS および BPPS による Pd (II)、Au (III) および Pt (IV) の吸着等温線に対する温度の影響を Figs. 5–7 に示す。また Fig. 8 に $\ln K_L$ を $1/T$ に対してプロットした直線を示

Fig. 6 Adsorption isotherms of Au(III) on BEPS and BPPS at 283, 303 and 323 K.

Fig. 7 Adsorption isotherms of Pt(IV) on BEPS and BPPS at 283, 303 and 323 K.

し、それらの結果から以下に示す式より ΔG , ΔH , $-T\Delta S$ の値を求め、Table 2 に示した。

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H}{RT} \times \text{constant}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ここで ΔG は自由エネルギー変化、 ΔH はエンタルピー変化、 ΔS はエントロピー変化、 T は温度、 R は理想気体定数を示す。

Figs. 5–7 より BEPS および BPPS による Pd (II)、Au (III) および Pt (IV) の吸着は、温度が上がるにつれ吸着量が

Fig. 8 Plot of $1/T$ versus $\ln K_L$.

Table 2 Maximum adsorption capacities, Langmuir constants and thermodynamic parameters for the adsorption of Pd(II) and Au(III) with BEPS and BPPS at temperatures of 283, 303 and 323 K.

		Temperature [K]	q_{max} [mmol g ⁻¹]	K_L [dm ³ mmol ⁻¹]	ΔG [kJ mol ⁻¹]	$-T\Delta S$ [kJ mol ⁻¹]	ΔH [kJ mol ⁻¹]
Pd(II)	BEPS	283	0.407	25.1	-7.58	-24.1	16.5
		303	0.472	45.2	-9.60	-26.1	
		323	0.559	59.4	-11.0	-27.5	
	BPPS	283	0.224	18.22	-6.8	-15.2	8.33
		303	0.308	25.9	-8.2	-16.5	
		323	0.435	28.1	-9.0	-17.3	
Au(III)	BEPS	283	0.651	8.29	-5.0	-22.5	17.5
		303	0.838	17.9	-7.3	-24.8	
		323	1.06	20.6	-8.1	-25.6	
	BPPS	283	0.578	5.32	-3.9	-30.6	26.7
		303	0.687	8.25	-5.3	-32.0	
		323	0.819	21.98	-8.3	-35.0	
Pt(IV)	BEPS	283	0.299	5.12	-3.8	-19.7	15.9
		303	0.347	7.52	-5.1	-21.0	
		323	0.532	11.88	-6.6	-22.5	
	BPPS	283	0.279	10.16	-5.5	-4.9	-0.570
		303	0.399	9.13	-5.6	-5.0	
		323	0.583	9.9	-6.2	-5.6	

増えていることから、すべての金属吸着は吸熱反応であることが明らかになった。Table 2 よりエントロピー変化を比較すると Pd (II) の吸着ではエントロピー的に DPESの方が有利となり Au (III) では DPPSの方が有利となった。これは Figs. 3 および 4 の Pd (II) および Au (III) の吸着能と相関がみられ、BEPSは Pd (II) と BPPSは Au (III) とより安定な錯体を形成していることが示唆された。これは Pd (II) および Au (III) のイオン半径は 0.64 Å および 0.68 Å であるのに対し、吸着サイトのサイズは BPPS > BEPSであるため、金属のイオン半径と吸着サイトのサイズが吸着能の違いに関与していると考えられる。

Pt (IV) に着目すると BPPS ではエントロピー変化がほぼ 0 となった。これは BPPS による Pt (IV) の吸着のみ吸着機構が異なることを示唆し、静電的に吸着していると考えられる。

2.5 BEPS および BPPS による金属の吸着速度解析

BEPS および BPPS による各金属の吸着平衡到達時間を Fig. 9 に示す。また Fig. 10 に t/q を t に対してプロットした直線を示し、Eq. (6) に基づいた擬二次速度式のプロットの傾きと切片より平衡吸着量 q_e と吸着速度定数 k を求め、Table 3 に示した。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (6)$$

ここで t は時間、 q_t は時間 t における金属吸着量を示す。Fig. 9 より吸着平衡到達時間を比較すると BEPS は Pd (II)、Au (III) および Pt (IV) それぞれ 1、6 および 6 時間

Fig. 9 Effect of time on the adsorption percentage of metals on BEPS and BPPS.

Fig. 10 Pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of metals on BEPS and BPPS.

となり BPPS は 1、2 および 6 時間となった。Table 3 より吸着速度定数を比較すると Pd (II)、Au (III) および Pt (IV) の三金属とも BPPS の方が高い値を示した。Pt (IV) の吸着速度定数を比較すると、吸着材の細孔径に違いはあるが BEPS より BPPS の方がおよそ 4 倍大きいことが明らかとなった。

Table 3 Kinetic parameters for the adsorption of Pd(II), Au(III) and Pt(IV) on BEPS and BPPS at 303 K, and physical parameters of BEPS and BPPS.

		Pseudo-second-order		Specific surface area [m ² g ⁻¹]	Total pore volume [cm ³ g ⁻¹]	Mesopore peak [nm]	Particle size [μm]
		q_e [mmol g ⁻¹]	k [g mmol ⁻¹ s ⁻¹]				
BEPS	Pd(II)	0.203	0.129	284	0.674	9.25	105
	Au(III)	0.163	0.0725				
	Pt(IV)	0.0537	0.132				
BPPS	Pd(II)	0.164	0.139	211	0.613	13.9	99
	Au(III)	0.137	0.124				
	Pt(IV)	0.0544	0.570				

また熱学的パラメーターにおいて BPPS における Pt (IV) の吸着のみエンタルピー変化がほぼ 0 だったことから静電的に吸着していると仮定した。一般的に配位的吸着より静電的吸着の方が吸着速度は速いと考えられ、BPPS の方が吸着速度定数は大きいことから上記の結果と相関が得られる結果となった。

結 言

本研究において、BEPS および BPPS による塩酸溶液からの金属イオンの吸着実験、Pd (II)、Au (III) および Pt (IV) の吸着平衡におよぼす温度影響、Pd (II)、Au (III) および Pt (IV) の吸着速度実験を行った。その結果を以下に示す。

- (1) 塩酸溶液からの吸着では BEPS は Pd (II) に対して、BPPS は Au (III) に対して吸着能力が高いことが示唆された。
- (2) BEPS および BPPS による Pd (II)、Au (III) および Pt (IV) の飽和吸着量は温度が上昇するにつれ高くなったことから、これら金属の吸着は吸熱反応であることが明らかとなった。
- (3) BPPS による Pt (IV) の吸着はエンタルピー変化がほぼ 0 であることと吸着速度定数が BEPS に比べ大きいことから、静電的に吸着していると考えられる。

Nomenclature

C_{eq}	= metal ion concentration after adsorption	[mmol dm ⁻³]
C_{ini}	= initial concentration of metal ion	[mmol dm ⁻³]
K_L	= adsorption equilibrium constant	[dm ³ mmol ⁻¹]
K	= adsorption kinetic constant	[g mmol ⁻¹ s ⁻¹]

t	= time	[s]
q	= amount of adsorbed metal ion	[mmol g ⁻¹]
q_{max}	= amount of saturation adsorption	[mmol g ⁻¹]
q_t	= amount of adsorbed metal ion at t	[mmol g ⁻¹]
q_e	= calculated amount of saturation adsorption	[mmol g ⁻¹]
V	= adsorptive volume	[cm ³]
W	= weight of adsorbent	[g]
T	= temperature	[K]
ΔG	= changes in Gibbs free energy	[kJ mol ⁻¹]
ΔH	= changes in enthalpy	[kJ mol ⁻¹]
ΔS	= changes in entropy	[kJ K ⁻¹ mol ⁻¹]

References

1. J. Shibata and A. Okuda: J. MMIJ, **118**, pp. 1–8 (2002)
2. Y.C. Qing, Y.P. Hang, R. Wanjuan, Z.C. Jiang, B. Hu: Anal. Sci., **19**, pp. 1417–1420 (2003)
3. A.M. Donia, A.A. Atia, K.Z. Elwakeel: Sep. Purif. Technol., **42**, pp. 111–116 (2005)
4. M. Shamsipur, M. Ramezani, M. Sadeghi: Microchim. Acta, **166**, pp. 235–242 (2009)
5. Y. Li, Y. Jiang, X. Yan: Talanta, **64**, pp. 758–765 (2004)
6. S. Döker, Ö. Çelikbiçak, M. Doğan, B. Salih: Microchem. J., **84**, pp. 80–87 (2006)
7. E. Pehlivan and S. Cetin: J. Hazard. Mater., **163**, pp. 448–453 (2008)
8. R. Al-Merey, Z. Hariri, J. Abu Hilal: Microchem. J., **75**, pp. 169–177 (2003)
9. K.F. Lam, C.M. Fong, K.L. Yeung, G. McKay: Chem. Eng. J., **145**, pp. 185–195 (2008)
10. S. Kondo, T. Ishikawa, I. Abe: “Kyuchaku”, Maruzen, Japan, pp. 33 (2001)