

論文内容要旨 (和文)

平成26年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 物質化学工学分野

氏 名 Hyder M K Mohammad Ziaul 印

論文題目 Development of Scavengers for Precious Metals Based on Cellulose Filter Paper Grafted with Polymers Bearing Sulfur Functional Groups
(含イオウ機能団を有するポリマーがグラフトされたセルロースろ紙を基盤とする貴金属回収剤の開発)

本論文は、セルロースろ紙へのポリマーのグラフト化とそれに続く含イオウ機能団の導入により得られる選択的貴金属捕集剤の開発について述べている。

第一章では、貴金属の用途と回収の必要性、貴金属回収の手法、既存の貴金属回収材料とその問題点などの本論文の背景を述べ、これを元にした本論文で述べる研究の目的と概要を述べている。

第二章では、セルロースろ紙へのポリ(メタクリル酸グリシジル) (PGMA) のグラフト化による前駆体であるCell-g-PGMAの合成について述べている。合成は、セルロースろ紙に対してモノマーであるGMAを加え、開始剤である硝酸セリウムアンモニウム存在下で反応させることで行った、その条件は、開始剤濃度、GMA濃度、時間、及び温度を変えることで最適化されている。得られたCell-g-PGMAを用いて以降の章で述べる貴金属捕集剤を合成している。

第三章では、Cell-g-PGMAと新規リガンド構造前駆体である0-1-メルカプト-3-フェノキシプロパン-2-イル2-ヒドロキシエチルチオカルバメートとの反応によるセルロースにヒドロキシエチルチオカルバメート構造を側鎖にもつポリマーをグラフト化した捕集剤であるCell-g-PHTCMAの合成と、その貴金属捕集挙動について述べている。リガンドはグリシジルフエニルエーテルと二酸化炭素の反応により合成したフェノキシメチル基をもつ五員環ジチオカーボネートと2-アミノエタノールを反応させることで合成した。貴金属捕集実験は以降述べるものも含め、バッチ法で行った。Cell-g-PHTCMAはAg(I)、Pd(II)、およびAu(III)をこれらの標準水溶液から効率よく捕集した。この捕集の速度は二次式に従うことから、律速段階はイオンと捕集基の化学吸着であることが分かった。また、吸着等温式はLangmuir式に従ったことから、吸着サイト同士の相互作用が無い吸着サイトにイオンが1:1で吸着する系であることが分かった。また、本吸着剤はCu(II)、Ni(II)、Fe(II)などを過剰に含む廃プリント基板(WPCB)のコネクターからの金属溶出液からも上記の貴金属を選択的に捕集した。

第四章では、Cell-g-PGMAと新規リガンド構造前駆体である0-1-メルカプト-3-フェノキシプロパン-2-イルN-メチル2-ヒドロキシエチルチオカルバメートとの反応によるCell-g-PHTCMAのN-メチル誘導体であるCell-g-PMTCMAの合成と、その貴金属捕集挙動について述べている。本吸着剤はCell-g-PHTCMAのチオウレタン構造のN情の水素原子をメチル基に置換したものであり、チオウレタン構造のイミノチオール構造への互変異が起きないように設計されている。リガンド前駆体は、前述の五員環ジチオカーボネートとN-メチル2-アミノエタノールを反応させることで合成し、これとCell-g-PGMAを反応させることで、Cell-g-PMTCMAを合成した。この捕集剤は、Cell-g-PHTCMAよりもさらに効率よくAg(I)、Pd(II)、およびAu(III)を吸着した。吸着サイトに対してこれらのイオンが定量的に吸着され、Cell-g-PMTCMAの吸着容量はCell-g-PHTCMAのものより高かった。これは、イミノチオール構造よりソフトなチオウレタン構造のみしか取り得ないために、ソフトなルイス酸である貴金属イオンとの選択的吸着性能がより向上したためと考えられる。また、WPCB溶出液からの貴金属選択的捕集も

可能であった。

第五章では、Cell-g-PGMAと二硫化炭素との反応により得られる五員環ジチオカーボネート構造を持つポリマーがグラフト化された捕集剤であるCell-g-PDTCMAの合成と、その貴金属捕集挙動について述べている。五員環ジチオカーボネート構造の構築は既報のPGMAと二硫化炭素の反応を参考にして、同様の条件で行った。本吸着剤は前述の二種類の吸着剤よりも合成法が簡便であるのみならず、さらに効率よくAg(I)、Pd(II)、およびAu(II)を吸着し、吸着容量も高かった。また、WPCB溶出液からの貴金属選択的捕集も可能であった。この優れた捕集性も、五員環ジチオカーボネートがハードなチオール型の互変異構造を持たない非常にソフトなルイス塩基であることに起因すると考えられる。

第六章では、第二章から第五章までに述べられた研究の結果を総括し、本論文で述べた研究の将来展望を示した。本論文で述べた捕集剤は、いずれも比較的簡便に得られ、多様な金属を含む溶液からでも選択的に貴金属のみを捕集することが出来る。さらに強酸性においても捕集剤は繰り返し使用できる。これらのことから、これらの材料は、実際の貴金属回収に有用な新機材料として期待できる。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

2017年 2月 10日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 落合文吾 印
 副査 遠藤昌敏 印
 副査 鳴海敦 印
 副査 印
 副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻・分野名 <u>有機材料工学</u> 氏名 <u>Hyder M K Mohammad Ziaul</u>		
論文題目	Development of Scavengers for Precious Metals Based on Cellulose Filter Paper Grafted with Polymers Bearing Sulfur Functional Groups (含イオウ機能団を有するポリマーがグラフトされたセルロースろ紙を基盤とする貴金属回収剤の開発)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	2017年2月3日～ 2017年2月10日
論文公聴会	2017年2月10日	場所	工学部グリーンマテリアル成形加工研究センター406室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	2017年2月10日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本論文は、セルロースろ紙へのポリマーのグラフト化とそれに続く含イオウ機能団の導入により得られる選択的貴金属捕集剤の開発について述べている。

第一章では、貴金属の用途と回収の必要性、貴金属回収の手法、既存の貴金属回収材料とその問題点などの本論文の背景を述べ、これを元にした本論文で述べる研究の目的と概要を述べている。

第二章では、セルロースろ紙へのポリ(メタクリル酸グリシジル) (PGMA) のグラフト化による前駆体であるCell-g-PGMAの合成について述べている。

第三章では、セルロースにヒドロキシエチルチオカルバメート構造を側鎖にもつポリマーをグラフト化した捕集剤であるCell-g-PHTCMAの合成と、その貴金属捕集挙動について述べている。Cell-g-PHTCMAはAg(I)、Pd(II)、およびAu(III)をこれらの標準水溶液から効率よく捕集した。この捕集の速度から、律速段階はイオンと捕集基の化学吸着であることを示している。また、吸着等温式はLangmuir式に従うことも示した。また、本吸着剤は他の金属を過剰に含む廃プリント基板(WPCB)のコネクタからの金属溶出液からも上記の貴金属を選択的に捕集できる。

第四章では、Cell-g-PHTCMAのN-メチル誘導体であるCell-g-PMTCMAの合成と、その貴金属捕集挙動について述べている。本捕集剤は、Cell-g-PHTCMAよりもさらに効率よくAg(I)、Pd(II)、およびAu(III)を吸着すること、およびWPCB溶出液からの貴金属選択的捕集も可能であることを明らかとした。

第五章では、Cell-g-PGMAと二硫化炭素との反応により得られる五員環ジチオカーボネート構造を持つポリマーがグラフト化された捕集剤であるCell-g-PDTCMAの合成と、その貴金属捕集挙動について述べている。本吸着剤は前述の二種類の吸着剤よりも合成法が簡便であるのみならず、さらに効率よくAg(I)、Pd(II)、およびAu(III)を吸着し、吸着容量も高かった。また、WPCB溶出液からの貴金属選択的捕集も可能であった。

第六章では、第二章から第五章までに述べられた研究の結果を総括し、本論文で述べた研究の将来展望が示されている。以上の内容は二報の査読付き学術論文に掲載されており、また学術的な価値は学位論文として十分である。このことから審査基準を満たしていると判断し、合格と判定した。

なお、本論文には、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文に関する事項について口頭にて行った。研究の背景となるこれまでの研究ならびに課題、研究の元となる理論的背景、および自身の研究の客観的な状況について十分に理解していると判断された。このことから、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、最終試験を合格と判定した。