

白金族金属に対する選択的吸着能を有する高分子ミセルの開発

Development of Polymer Micelles with Selective Adsorption Ability for Platinum Group Metals

磯崎 祐嘉¹⁾, 金子 直矢¹⁾, 山崎 駿¹⁾, 谷口 竜王²⁾, 上田 祐生³⁾, 元川 竜平³⁾Yuka ISOZAKI¹⁾, Naoya KANEKO¹⁾, Shun YAMAZAKI¹⁾, Tatsuo TANIGUCHI²⁾,Yuki UEDA³⁾, Ryuhei MOTOKAWA³⁾¹⁾千葉大院融合理工, ¹⁾千葉大院工, ³⁾原子力機構

(概要)

白金 (Pt), パラジウム (Pd), ロジウム (Rh) などの白金族金属 (Platinum Group Metals: PGMs) は, 自動車排ガス浄化触媒などの工業用金属製品として利用される必要不可欠な材料である。本研究では, 環境負荷の少ない分離回収法を確立することを目的として, 制御/リビングラジカル重合の一種である可逆的付加開裂連鎖移動 (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer: RAFT) 重合により両親媒性ブロックコポリマーを合成した後, クリック反応により配位子を導入した。得られたポリマーは水中でミセルを形成し, PGMs に対して高い選択性をもって吸着し, 沈殿物を生成したことから, 環境負荷の少ない PGMs の分離回収剤として有用であることが示された。

キーワード: 白金族金属 (Platinum Group Metals (PGMs)), 可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合 (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer (RAFT) polymerization), クリック反応 (Click Reaction), 配位子 (Ligands), 高分子ミセル (Polymer Micelles)

1. 目的

Pt, Pd, Rh などの白金族金属 (PGMs) は, 自動車排ガス浄化触媒や水素製造用触媒などの工業用金属製品として利用される必要不可欠な材料である。しかし, PGMs は南アフリカなどの一部の国に偏在しているため, 我が国では輸入に頼らざるを得ない状況にある。また, 安定供給の観点においてリスクが高いことからリサイクルが必要とされている。しかしながら, 既存の抽出法は大量の有機溶媒を使用することによる環境負荷と, PGMs が分離プロセス後半でしか取り出せないことが課題であった。本研究では, 環境負荷の少ない PGMs 分離回収法を確立することを目的として, RAFT 重合とクリック反応とを組み合わせることにより, 配位子が導入された高分子を合成した。高分子ミセルの水分散体に PGMs を添加し, PGMs (Pd, Pt, Rh) への選択性を評価した。

2. 方法

連鎖移動剤 (Chain Transfer Agent: CTA) として 2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid (DDMAT) を用いて, スチレン (St) と *N*-(3-trimethylsilyl) propargyl acrylamide (TMSPAAm) との逐次的な RAFT 重合により, ブロックコポリマー- PS_{10} -*b*- $PTMSPAAm_{25}$ -TTC を合成した。trimethylsilyl 基を脱保護した後, 2-azidoethanol との Cu-catalyzed azide alkyne cycloaddition (CuAAC) により, 側鎖に 1,2,3-トリアゾールを有する PS_{10} -*b*- $PHEAT_{25}$ -TTC を合成した。さらに, ラジカル誘起還元により生長末端が水素化された PS_{10} -*b*- $PHEAT_{25}$ も合成した (図 1)。表面張力測定, 蛍光消光法, 光散乱測定により, 1.0 M 塩酸水溶液中における PS_{10} -*b*- $PHEAT_{25}$ -TTC および PS_{10} -*b*- $PHEAT_{25}$ のミセル形態を評価した。また, PGMs (Pd, Pt, Rh), および卑金属 (Cu, Fe, Ni) のイオンを混合した 1 M 塩酸溶液 (各 PGMs 濃度: 0.50 mM, 0.50 mL) に PS_{10} -*b*- $PHEAT_{25}$ -TTC, PS_{10} -*b*- $PHEAT_{25}$ のいずれかの 1.0 M 塩酸溶液 (ポリマー濃度: 0.10 g/dL, 0.50 mL) を添加し, 25 °C で 7 日間振とうした。14,500 rpm で遠心分離し, 上澄み液の金属濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) により算出し, 金属分離率を決定した。

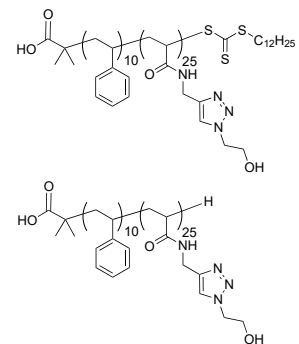


図 1. PS_{10} -*b*- $PHEAT_{25}$ -TTC および PS_{10} -*b*- $PHEAT_{25}$ の化学構造式。

3. 結果及び考察

(1) $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}\text{-TTC}$ および $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}$ のミセル形態

懸滴法を用いた表面張力測定により、1.0 M 塩酸水溶液中における $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}\text{-TTC}$ および $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}$ の臨界ミセル濃度 (CMC: 0.57×10^{-2} , 1.13×10^{-2} [g/mol]), 表面過剰濃度 (Γ : 1.22×10^{-6} , 1.47×10^{-6} [mol/m²]), 占有面積 (A : 1.22, 1.13 [nm²/molecule]) と決定することができた。また、蛍光プローブにピレン、消光剤にセチルピリジニウムクロリドを用いた蛍光消光反応により、ミセル会合数 (N_{agg}) はそれぞれ 22, 37 [molecules/micelle] と算出された。RAFT 末端基であるドデシル基を除去することにより、PSt ブロックとドデシル基の間の会合により形成される親水性ブロックのループ構造がなくなり、より多くのポリマー鎖がミセルコアに集合するようになったと思われる。小角 X 線散乱により、ポリマーミセルの構造を詳細に評価したところ、 $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}\text{-TTC}$ では、 $q = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に花型ミセルの形状因子に由来する散乱であると考えられる 1 次ピーク明瞭に観察された。 $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}$ のプロファイルでは、1 次ピークは不明瞭になるとともに、 $q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ で指数則に従う散乱強度の上昇が観測された。この結果は、除去後に形成されるミセルの粒径分布が大きくなることと、ミセル同士の凝集が起こることを反映している。また、花型ミセルよりも PHEAT ブロックのループ形成を考慮しない一般的なコア-シェル型の散乱関数[1]で良く再現されたことから、PHEAT 鎖は片末端が PSt コアに固定された理想鎖として振る舞うことが明らかになった。

(2) $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}\text{-TTC}$ および $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}$ の PGMs 吸着能の評価

PGMs として Pt, Pd, Rh, 卑金属として Fe, Ni, Cu を含有する 1.0 M 塩酸水溶液 (各金属濃度 : 0.50 mM) 0.5 mL に $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}\text{-TTC}$ および $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}$ いずれかの 1.0 M 塩酸溶液 0.5 mL を添加し、25 °C で 7 日間振とうした。その後 14,500 rpm で 90 s 遠心分離し、上澄み液 (0.5 mL) の金属濃度を ICP-AES により測定し、分離回収率を求めた。 $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}\text{-TTC}$ および $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}$ は卑金属の吸着に関与しておらず、回収率は検出限界以下 ($\sim 0\%$) であった。一方、PGM は沈殿を形成し、選択的に分離することができた (図 2)。

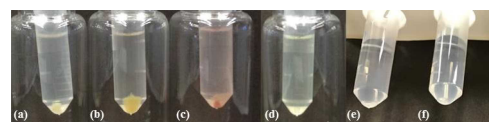


図 2. 1.0 M 塩酸水溶液中における (a) Pd, (b) Pt, (c) Rh, (d) Fe, (e) Cu, (f) Ni イオンと $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}$ ミセルとの混合後の外観。

$\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}\text{-TTC}$ および $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}$ による PGMs の回収の平衡時間を確認するために、振とう前から 1 ヶ月までの吸着時間における PGMs の分離回収率を測定したところ、回収率は Pd > Rh > Pt の順となった (図 3)。金属と配位子は、金属イオン、配位子、陰イオンの種類により、陰イオン交換と配位子交換の両方で相互作用することが知られているが[2]、本研究における PGMs は 1.0 M 塩酸溶液中で塩化物錯体 ($[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{RhCl}_5]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$) として存在している[2]。クロロ錯体の陰イオン交換型による配位子との相互作用の順序は、 $\text{MCl}_4^- > \text{MCl}_4^{2-}$, $\text{MCl}_6^{2-} > \text{MCl}_6^{3-}$ (M は金属種) であるため、 MCl_4^- , MCl_4^{2-} , MCl_6^{2-} は吸着しやすく、 MCl_6^{3-} は吸着不活性であると考えられる。一方、クロロ錯体もまた、Pd(II) > Pt(II) > Ru(III) > Rh(III) > Rh(III) > Ir(III) > Os(III) > Ir(IV) > Pt(IV) の順に配位子交換が速く、卑金属よりも遅いとされている[3]。本研究では、回収率が Pd > Rh > Pt の順であったことから、1,2,3-トリアゾール基と PGMs との間の配位子交換に金属種間の時間差が生じていると考えられる。この時間差を利用して 3 段階でミセルを添加することにより、PGMs の相互分離が可能であると考えられる。また、 $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}\text{-TTC}$ と比較すると、 $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}$ の分離回収率は高いことが明らかになった。RAFT 末端基の除去により、花型ミセルから変化した星型ミセルの 1,2,3-トリアゾール基を含む親水ブロックの運動性が高く、PGMs との接触効率が向上したことに起因すると考えられる。

以上の結果より、1,2,3-トリアゾール基を有する高分子ミセルは、環境負荷の少ない工業的な PGMs の選択的回収プロセスに有用な材料であることが示された。

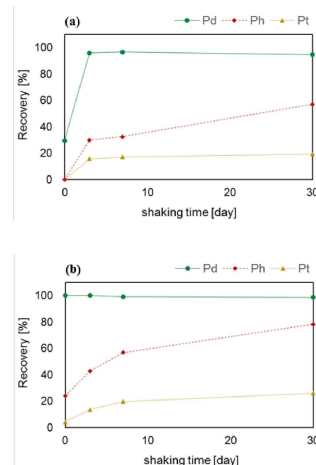


図 3. 1.0 M 塩酸水溶液中における (a) $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}\text{-TTC}$, および (b) $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}$ による PGMs (Pd, Rh, Pt) の回収率の経時変化。

4. 引用(参照)文献等

[1] Pedersen J. S.; Gerstenberg, M. C., Scattering Form Factor of Block Copolymer Micelles, *Macromol.* 29 (1996) 1363–1365.

[2] Rydberg J., *Solvent Extraction Principles and Practice*, CRC Press, 2004.

[3] Constable E. C., *Metals and Ligand Reactivity: An Introduction to the Organic Chemistry of Metal Complexes*, Wiley, 1995