

白金族金属に対する選択的吸着能を有する高分子材料の開発

Development of Polymeric Materials
with Selective Adsorption Ability for Platinum Group Metals金子 直矢¹⁾, 山崎 峻¹⁾, 加藤 敦也¹⁾, 渡邊 航平²⁾, 谷口 竜王³⁾
上田 祐生⁴⁾, 元川 竜平⁴⁾Naoya KANEKO, Shun YAMAZAKI, Atsuya KATO, Kohei WATANABE, Tatsuo TANIGUCHI
Yuki UEDA, Ryuhei MOTOKAWA¹⁾千葉大院融合理工, ²⁾千葉大工, ³⁾千葉大院工, ⁴⁾原子力機構

(概要)

側鎖に S_N2 反応の脱離基を有するモノマー chloromethylstyrene (CMS) の可逆的付加開裂連鎖移動 (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer: RAFT) 重合により, 分子量が制御された反応性高分子 PCMS_n-CPA を合成した。PCMS_n-CPA と 3 種類の化合物 (aminoguanidine hydrochloride (AG), L-cysteine (Cys), guanylthiourea (GTU)) との S_N2 反応により, 側鎖に配位子を有する高分子沈殿分離剤 (PAGMS_n-CPA, PCysMS_n-CPA, PGTUMS_n-CPA) を合成した。高分子沈殿分離剤, 白金族金属 (Platinum Groups Metals: PGMs) および卑金属 (Cu, Fe, Ni) の 1 M 塩酸水溶液を混合すると, PAGMS₂₃-CPA は Pd をはじめとする PGMs に対して高い選択性をもって吸着し, 沈殿物を生成することがわかった。小角中性子散乱 (Small Angle Neutron Scattering: SANS) 測定により, いびつな球体として溶解している PAGMS₂₃-CPA は, Pd の添加により凝集が進行し, それに伴う水溶性の低下が原因であることが明らかになった。

キーワード: 反応性高分子 (Reactive polymers), 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), 小角中性子散乱 (Small Angle Neutron Scattering (SANS))

1. 目的

PGMs は Pt, Pd, Rh を含む 6 種類の金属の総称であり, 化学的安定性や触媒活性から自動車排ガス浄化用触媒や水素製造用触媒などに利用される需要の高い金属である。PGMs は高価で産出国が限定されており, 資源安全保障の観点からも, 分離回収プロセスによるリサイクルが不可欠である [1]。しかしながら, 既存の抽出法は大量の有機溶媒の使用による環境負荷が懸念されている。本研究では, 側鎖に反応性部位を有する反応性高分子の合成, 選択的に PGMs と吸着する配位子の導入により, 高分子沈殿分離剤を合成し, PGMs の選択的分離, および分離機構の解明を行った。

2. 方法

反応性高分子 PCMS_n-CPA は, 開始剤に 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN), RAFT 剤に 2-[[2-(2-carboxyethyl)sulfanylthiocarbonyl]-sulfanyl]propionic acid (CPA) を用いた CMS の RAFT 重合により合成し (Figure 1), ¹H NMR, GPC により分子量および分子量分布を評価した。高分子沈殿分離剤 (PAGMS_n-CPA, PCysMS_n-CPA, PGTUMS_n-CPA (Figure 2)) は, PCMS_n-CPA と求核性を有する 3 種類の化合物 AG, Cys, GTU との S_N2 反応により合成し, ¹H NMR, FT-IR, 元素分析により分析した。1 M 塩酸溶液中で 2.5 g/L の高分子沈殿分離剤, 0.25 mM の PGMs (Pd, Pt, Rh) と卑金属 (Cu, Fe, Ni) を混合し, 振とうした。遠心分離後の上澄み液の金属濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry: ICP-OES) により測定し, 沈殿形成前後の金属濃度差から回収率を算出した。合成した 3 種類の高分子沈殿分離剤, 塩酸濃度, 温度, 振とう時間などの各条件を変更した際の選択性と回収率を比較した。

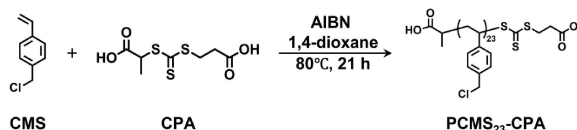


Figure 1. Synthesis of reactive polymer PCMS₂₃-CPA by RAFT polymerization of CMS.

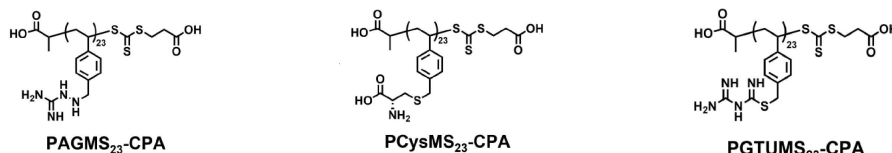


Figure 2. Polymeric precipitants PAGMS₂₃-CPA, PCysMS₂₃-CPA, and PGTUMS₂₃-CPA used in this study.

3. 結果及び考察

RAFT 重合により、重合度が制御された PCMS_n-CPA ($n = 5, 10, 15, 20, 23, 25, 30, 50$) を合成することができた。塩酸溶液に可溶、かつ PGMs と錯体を形成したときにのみ沈澱を生じる最も効率的な重合度は 23 であることがわかった。また、配位子が異なる 3 種類の高分子沈澱分離剤はいずれも PGMs に対して高い回収率を示したが、特に AG が導入された PAGMS₂₃-CPA は、Pd をはじめとする PGMs に対して高い選択性を示し、卑金属に対する選択性は 2%以下であったことから、PGMs 用の沈澱分離剤として有用であることが示された (Figure 3)。また、各種金属と高分子沈澱分離剤の混合時の温度、塩酸濃度、および振とう時間を変化させることにより、選択性と回収率を向上させることができたことから、これらの条件を適切に設定することで、PGMs の相互分離を可能にすることが期待できる[2]。

PAGMS₂₃-CPA により Pd を沈澱させた試料の XAFS 解析により、Pd に対して Cl と PAGMS₂₃-CPA の配位ユニット (AG) 中の N が 2.2 : 1.8 の比で直接配位していることが明らかになった。DFT 計算によるギブスエネルギーの評価により、AG 中の 4 つの N のうち、イミノ基の N による *trans* 型の 2 分子配位が示唆された (Figure 4)。

1 M 塩酸に溶解した PAGMS₂₃-CPA ($c = 10.0$ g/L) の SANS 測定を行ったところ、高角 (high q) 側のべき乗散乱の指数は約 -4 となった (Figure 5)。一方、 $R_g = 2.69$ nm のガウス鎖 (ホモポリマー) を仮定したデバイ関数におけるべき乗散乱の指数は -2 であることから、PAGMS₂₃-CPA は単分子溶解ではないと考えられる。また、数分子の会合により球状体を形成していると仮定したフィッティングを行ったものの、一致するような曲線は描けなかった。そこで、2 種類の球サイズの分布を仮定すると、比較的良好的なフィッティング結果となった。スチレン骨格を有する PAGMS₂₃-CPA の水溶性は低く、分子の会合が起こりやすく、いびつな球状の凝集体を形成していると考えられる。次に、PAGMS₂₃-CPA と Pd を混合した後 (0~15 min) の SANS 測定を行った (Figure 6)。Guinier 領域と Porod 領域の境界 ($q = 1/R_g$) が、PAGMS₂₃-CPA よりも小角側に現れており、Pd の添加により溶液内の会合体のサイズが増加していることがわかった。

沈澱物から溶媒を除去した後、1,000 °C で加熱し、有機物の熱分解を行ったところ、黒色固体が得られた。表面構造を SEM により観察すると、単体の Pd 表面が多孔質化していることが示されたことから、触媒などの多孔質金属材料などへの利用が期待される[3]。

4. 引用(参照)文献等

[1] H. Akbulut, *et al.*, RSC Adv., 6, 108689-108696 (2016). [2] Z. Xu, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58, 1779-1786 (2019). [3] “ロジウムおよびパラジウム塩化物の熱分解挙動”, 神谷信行ら, 日本化学会誌, 12, 1944-1948 (1988).

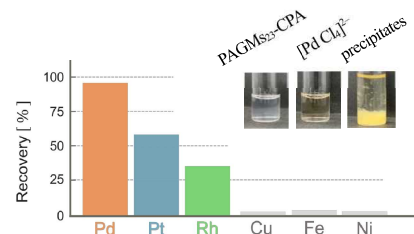


Figure 3. Recovery of Pd, Pt, Rh, Cu, Fe, and Ni by PAGMS₂₃-CPA.

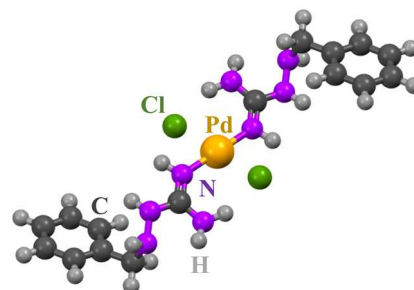


Figure 4. Plausible coordination structure of PAGMS₂₃-CPA to Pd based on DFT calculations.

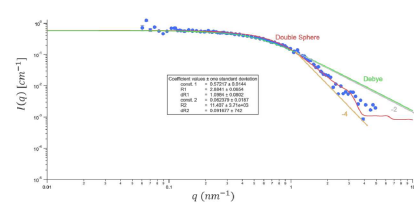


Figure 5. SANS profile of PAGMS₂₃-CPA in 1 M DCl solution. The green, yellow, and red lines correspond to the debye-, the sphere-, and the fitting curves, respectively.

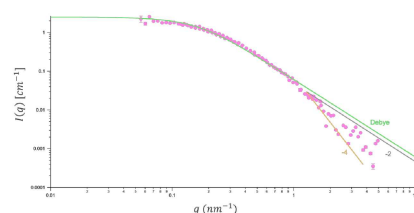


Figure 6. SANS profile (purple dots) dissolved in 1 M DCl solution and the fitting curve of PAGMS₂₃-CPA after mixing with Pd.