

令和元年6月6日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18352

研究課題名(和文)白金族元素吸着ポリマーの特性の解明及び高レベル廃液からの分離回収への適用研究

研究課題名(英文) Adsorption mechanisms of platinum group ions onto polymers functionalized with glycine

研究代表者

鈴木 智也 (Suzuki, Tomoya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員

研究者番号：80748624

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ベタイン型ポリマーの白金族イオン(Pd, Rh, Ru)に関する吸着挙動やXAFS(X線吸収微細構造)・FT-IR(フーリエ変換赤外分光法)を用いて吸着後の白金族イオンの構造評価を行った。その結果、ベタイン型ポリマーはNiやCuよりもPd, Rh, Ruに高い吸着性を示した。吸着後の白金族イオンの構造評価の結果、ポリマーの官能基であるグリシン部のカルボキシレートが、白金族イオンへの配位やカチオン交換を引き起こすことで吸着が起こっていることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

白金族金属の製錬において、一般的に塩酸や王水で浸出が行なわれる。したがって、これらの溶液中の白金族金属の分離研究は、広く行われている。一方、原子力分野や銀を含む白金族金属の製錬においては、硝酸溶液からの分離が必要になるが、分離剤に関する知見は、これまでにほとんどなかった。そこで本研究では、硝酸水溶液中の白金族イオンを吸着するベタイン型ポリマーのメカニズム解明を行なった。

研究成果の概要(英文)：Adsorption behavior of betaine-type polymer for Pd(II), Rh(III), and Ru(III) were studied using XAFS (X-ray absorption fine structure) and FT-IR (Fourier Transform Infrared) spectroscopies. The polymer adsorbed the Pd(II), Rh(III), and Ru(III), and hardly Cu(II) and Ni(II). The XAFS and FT-IR spectra revealed that carboxylate moieties on the AMP03 cause the adsorption reaction of the platinum group ions via coordination or cation exchanges for the ions.

研究分野：分離化学

キーワード：白金族金属 分離

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

白金族金属の製錬において、一般的に塩酸や王水で浸出が行われる。したがって、これらの溶液中の白金族金属に関する分離研究は、広く行われている。一方、原子力分野や銀を含む白金族金属の製錬においては、硝酸溶液からの分離が必要になるが、分離剤に関する知見は、これまでにほとんどない。

最近になり、ベタイン (*N,N,N*-トリメチルグリシン) を含むイオン液体が硝酸溶液中の白金族イオン (Pd(II), Rh(III), Ru(III)) の分離に有効であるということが分かってきた。しかし、ベタインを含むイオン液体は、溶媒抽出に通常用いられる有機溶媒に比べ、水へ溶解性が高く分離系を煩雑にすることが懸念された。この溶解性の課題をクリアするために、ベタインを官能基化したポリマーを着想するに至った。

結果として、ベタイン型ポリマー (図1) は、硝酸溶液中の Pd(II), Rh(III), Ru(III) に吸着性を示し、さらに水溶液の温度上昇に伴う Ru 吸着力の増大が確認された。

このベタイン型ポリマーの白金族イオンに関する吸着メカニズム解明は、硝酸溶液中の Pd(II), Rh(III), Ru(III) の効果的な分離系の開発だけでなく、新たな分離コンセプトの発見にも繋がる。

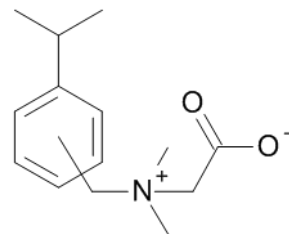


図1. ベタイン型ポリマーの骨格

2. 研究の目的

硝酸水溶液中の白金族金属を効率的に回収するために、ベタイン型ポリマーの白金族イオンに関する吸着メカニズムを明らかにする。そのために、ベタイン型ポリマーの白金族イオンに関する吸着挙動や XAFS (X線吸収微細構造)・FT-IR (フーリエ変換赤外分光法) を用いて吸着後の白金族イオンの構造評価を行う。

3. 研究の方法

(1) 吸着剤

本研究で用いたベタイン型ポリマーは、三菱ケミカル製の AMP03 を用いた。

(2) 吸着試験

硝酸パラジウム、ニトロシル硝酸ルテニウム溶液、硝酸ロジウムを用いて白金族イオンを含む硝酸溶液を調製した。上記の溶液とベタイン型ポリマーを混合し、振とうすることで吸着試験を行った。上澄み中の金属濃度を ICP-AES または ICP-MS で測定し、吸着率を算出した。

(3) 構造解析

白金族イオンを吸着させた AMP03 を粉末状にし、ATR 法 (全反射測定法) によって FT-IR スペクトルを測定した。また、この粉末をペレット化することで XAFS サンプルを調製した。このとき金属濃度は、5-10wt% とした。Ru K-edge (22.12 keV), Rh K-edge (23.22 keV) Pd K-edge (24.35 keV) の測定を行った。

計算化学的な構造検討として Gaussian09W を用いた吸着後の Pd 錯体の構造について解析を行なった。Pd 錯体の構造最適化は、B3LYP を汎関数に用いた DFT 計算により行なった。Pd の基底関数については、LanL2DZ をその他の元素については初期構造の決定には 3-21G を用い、より精密な構造最適化には 6-311G+(d,p) を用いた。

4. 研究成果

(1) 吸着試験

図2に白金族イオンの吸着率の温度依存性の結果を示す。Pd に関しては、硝酸濃度により、吸着率は、わずかに減少するが、温度による変化は、ほとんどなかった。Rh に関しては温度に関する吸着率の上昇がわずかに見られた。一方、Ru に関しては、温度上昇に伴い吸着率が大幅に上昇した。これは、吸着温度の上昇に伴う反応速度の上昇や構造変化による可能性がある。

Pd(II), Rh(III), Ru(III) 以外の金属として、Ag(I), Cu(II), Ni(II), Fe(III) の吸着性について室温で検討を行なった。AMP03 はこれらのイオンについては、顕著な吸着性を示さなかった。

(2) 構造解析

Pd K-edge EXAFS スペクトルのフーリエ変換図を図に示す。図からわかるように吸着前後で 1.5 Å 付近のピークに変化は見られなかった。0.5 M の硝酸溶液中の Pd は主に Pd(H₂O)₄ として存在することから、1.5 Å 付近のピークは酸素に帰属される。一方、2.2 Å 付近のピークに関しては違いが見られた。このピークは、硝酸 Pd に見られる多重散乱とよく似ていることから、ベタイン型ポリマーに吸着された Pd には硝酸が配位していることが示唆される。FT-IR から、1265 cm⁻¹ 付近に Pd に結合した硝酸イオンのピークが確認された。また、C=O のシフトも見られることから AMP03 は、水溶液中の硝酸 Pd にカルボキシレートが配位することで吸着することが示唆される。吸着した Pd の内圏構造について計算化学的手法によりさらに検討を進めた。赤外分光や EXAFS の結果を支持する AMP03 のグリシン部のカルボキシレートと硝酸イオ

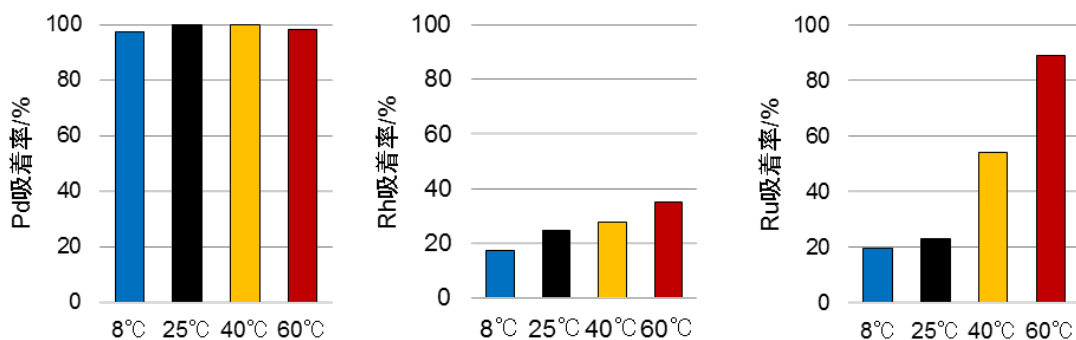


図 2. AMP03 の Pd(II) (左) , Rh(III) (中央) , Ru(III) (右)に関する吸着率の温度依存性

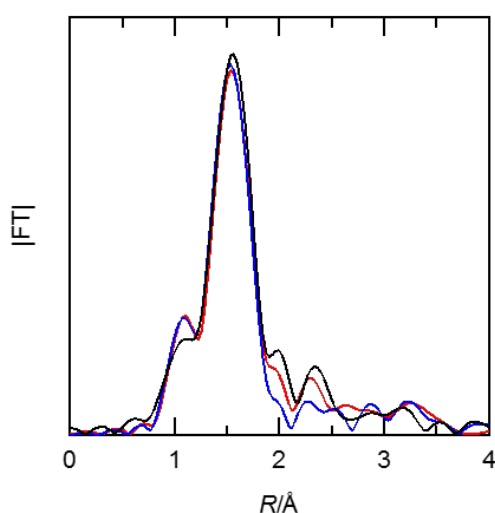


図 3. Pd(II) K-edge EXAFS スペクトルのフーリエ変換図、赤線：AMP03、黒線：7 M HNO₃、青線：0.5 M HNO₃

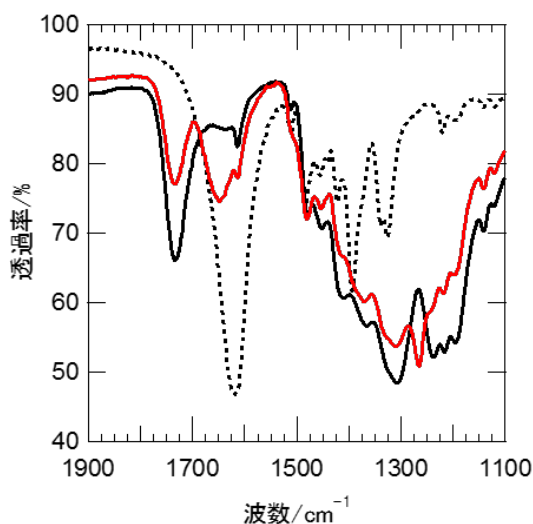


図 4. AMP03 の FT-IR スペクトル、赤線：Pd(II)吸着後、黒線：HNO₃ 吸着後、点線：吸着前

ンが Pd に配位した構造が得られた。

Rh 吸着系についても同様に測定を行った。Rh K-edge EXAFS スペクトルの結果からは、吸着前後で内圏構造に変化は見られなかった。また、FT-IR の結果から Rh の吸着前後で AMP03 のカルボニルに対応するピークに大きなシフトがみられないことから、Rh に関してはカチオン交換により吸着されている可能性がある。

Ru 系では、吸着時の温度によって吸着率に大きな変化が見られたため温度の影響についても検討した。Rh K-edge EXAFS の結果からは、室温及び 60 度で吸着された Ru のスペクトルに違いが見られないことから、温度上昇に伴う吸着率の変化は、吸着速度の上昇によるものと考えられる。一方、吸着に用いた硝酸ニトロシルルテニウム溶液と吸着後の AMP03 では 3 Å 付近のピークに変化が見られた。FT - IR の結果からは、吸着に伴いカルボニル基に帰属されるピークのシフトとニトロシル基に帰属されるピークが現れていることから、AMP03 のカルボキシレートとニトロシルルテニウム錯体が反応し吸着が起きていることが示唆される。

(3) カラム分離

50 ppm の Pd, Rh, Ru を含むアミン混合硝酸溶液用い試験を行なった。カラム充填したポリマーに先述の溶液から白金族イオンを吸着させた。流出液や洗浄液からは、白金族イオンは検出できなかったためフィード溶液中の白金族イオンはポリマーに全量吸着されたと考えられる。その後、溶離液として硝酸により Rh と Ru、チオ尿素溶液により Pd を回収することに成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

成田弘一, 鈴木智也, 元川竜平, 溶媒抽出法による白金族金属分離に関する最近の研究, 金属学会誌, 査読有, 81 巻 (2017) 157-167

T. Suzuki, H. Narita, T. Ogata, H. Suzuki, T. Matsumura, T. Kobayashi, H. Shiwaku, T. Yaita, Mechanism of Palladium(II) Adsorption from Nitric Acid Solutions by a Styrene-Divinybenzene Copolymer Functionalized with *N,N,N*-Trimethylglycine, Solvent Extraction Research and Development, Japan, 査読有, Vol. 26 (2019) 11-19.

〔学会発表〕(計1件)

鈴木智也, 成田弘一, 尾形剛志, 鈴木英哉, 松村達郎, *N,N,N*-トリメチルグリシンを官能基とする樹脂のPd(II)吸着特性, 溶媒抽出討論会, 2016.