

令和元年6月17日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K12835

研究課題名(和文) アニリニウムイオンの特異的イオン対形成を利用した高選択的ロジウム回収剤の開発

研究課題名(英文) Development of selective precipitants for rhodium via formation of unique ion-pairs using anilinium cations

研究代表者

松本 和也 (Matsumoto, Kazuya)

秋田大学・理工学研究科・講師

研究者番号：70467025

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：芳香族第一級アミン化合物を沈殿剤として用いることによる、ロジウムの優先的かつ選択的な沈殿回収について検討を行った。4-アルキルアニリンを用いることで、パラジウム、白金、ロジウムを含む塩酸溶液からロジウムを選択的に沈殿させて回収することに成功した。得られたロジウム沈殿物の構造解析から、アニリニウムカチオンとロジウム塩化物アニオンが特異なイオン対構造を形成していることが明らかとなった。この特異なイオン対が塩酸溶液中で極めて安定であることが選択的なロジウム沈殿回収の鍵となっていることが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ロジウムは極めて希少かつ高価であるが、自動車排ガス浄化触媒に用いられるなど産業上極めて重要な金属である。これまで有効な回収方法がないことが大きな課題であったが、本研究により、選択的な回収方法を開発することに成功した。この成果はロジウムの価格低下や安定供給につながることで期待され、社会的意義は大きい。また、本研究により明らかとなった特異なイオン対形成は、他の白金族金属の回収にも応用できる可能性があり、学術的な価値も高い。

研究成果の概要(英文)：Preferential and selective recovery of rhodium by precipitation was studied using aromatic primary amines as precipitants. Selective precipitation of rhodium from HCl solutions containing palladium, platinum, and rhodium was achieved using 4-alkylanilines. The structural analysis revealed that the rhodium-containing precipitates are unique ion-pair complexes composed of anilinium cations and rhodium chloro-complex anions. High stability of the unique ion-pairs in HCl plays a key role in the selective precipitation of rhodium.

研究分野：金属回収, 有機化学

キーワード：ロジウム イオン対 アニリン 沈殿回収 白金族金属

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 (PGM) の中でも極めて希少で高価なロジウムは、白金やパラジウムとともに自動車排ガス浄化触媒に用いられる、産業上極めて重要な金属である。一般に PGM のリサイクルでは種々の回収剤を用いることにより、金属含有溶液から PGM を相互に分離回収している。価値の高さから優先的な回収が望まれるロジウムであるが、有効な回収法が存在せず、回収工程の最終段階で抽出残液から回収するという経済性の低い方法が採られている。そのため、ロジウムの価格低下や安定供給のために必須となる選択的かつ高効率なロジウム回収技術の確立が強く望まれている。

PGM の回収機構は、「回収剤への金属の配位」または「回収剤と金属錯イオンとのイオン対形成」の大きく 2 つに分類される。一般に、PGM の回収しやすさの序列は、配位型の場合 $\text{Pd(II)} > \text{Pt(II)} \gg \text{Rh(III)} \gg \text{Pt(IV)}$ となり、イオン対型の場合 $[\text{PdCl}_4]^{2-} > [\text{PtCl}_6]^{2-} > [\text{RhCl}_6]^{3-}$ となることが知られている。この序列から明らかなように、ロジウムは白金やパラジウムなどの PGM に優先して回収することができず、「回収剤への吸着・結合に対して不活性」である。そのため、ロジウムの選択的な回収は最も達成が困難な課題となっている。

イオン対型回収においてロジウムが回収困難である大きな要因として、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ が大きな水和殻を持つことが挙げられる。本来、3 価のアニオンであるロジウムはクーロン力が大きいいためイオン対を形成しやすいはずであるが、大きな水和殻によって回収剤とのイオン対形成が阻害されてしまうことが想定されている。従来の回収剤は第三級アルキルアミン等の疎水性の高い構造であることも水和殻の影響を大きく受けてしまう要因であると考えられる。そこで本研究では、水和殻の影響を最小限にするため芳香族第一級アミン化合物に着目した。芳香族第一級アミン化合物は酸溶液中で疎水部と親水部からなる両親媒性分子として振舞うため、水和殻の影響を受けず選択的に $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ とイオン対を形成するロジウム回収剤として機能することを期待し研究を行った。

2. 研究の目的

本研究では、芳香族第一級アミン化合物を回収剤として白金、パラジウム、ロジウムを含む塩酸溶液からロジウムのみを優先的かつ選択的に回収することを目的とする。また、ロジウムの回収メカニズムについて詳細な構造解析により明らかにする。

3. 研究の方法

(1) ロジウム回収実験

パラジウム、白金、ロジウムを各 1 mmol/L 含む塩酸溶液に 4-アルキルアニリンを添加し、振とうさせた。沈殿物を遠心分離し、上澄み液の金属量を ICP-AES で分析することで、沈殿物に含まれる金属量を求めた。

(2) ロジウム複合体の単離

2 mmol/L のロジウムを含む 2 M および 8 M 塩酸溶液に 4-ヘキシルアニリンを添加し、3 時間振とうさせた。沈殿物をろ過し、3 M 塩酸水で十分洗浄した後、室温で真空乾燥させた。

(3) ロジウム複合体の単結晶作製

4-ヘキシルアニリンを用いて作製したロジウム複合体を 1 M 塩酸水に溶解させ、1 ヶ月程度静置させた。生成した単結晶は赤色であった。

4. 研究成果

(1) 4-アルキルアニリンを用いたロジウム沈殿回収

パラジウム、白金、ロジウムを含む塩酸溶液に 4-ブチルアニリンを添加し、振とうすることで沈殿物が生成した。塩酸濃度 1-8 M の範囲において、パラジウムおよび白金はほとんど沈殿しなかった (<10%)。一方、ロジウムは塩酸濃度が高くなるにつれて沈殿率が高くなり、6 M 塩酸以上の濃度では 80% 以上のロジウムが沈殿した。この結果より、高濃度塩酸条件下においてロジウムの優先的かつ選択的な沈殿回収が可能であることが判明した。沈殿剤として 4-ヘキシルアニリンを用いた場合には、低濃度塩酸条件下ではパラジウムおよび白金が沈殿した (Fig. 1)。しかし、塩酸濃度が高くなるにつれてパラジウムと白金は沈殿しなくなり、一方でロジウムの沈殿率は上昇した。結果として、高濃度塩酸条件下においてはロジウムのみの選択沈殿回収が可能であった。Fig. 2 に示すとおり、高濃度塩酸条件下における金属回収試験によってピンク色の沈殿物が生成した。ロジウム塩酸溶液の色もピンク色であるため、ロジウム選択的な回収が確認された。

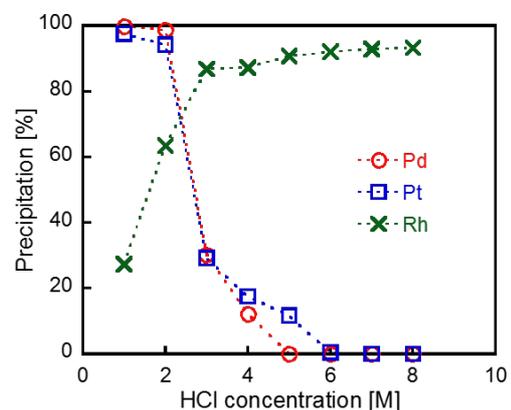
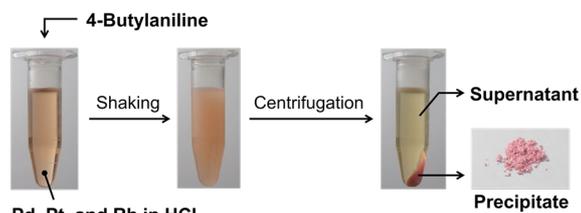


Fig. 1 The effect of HCl concentration on the metal precipitation using 4-hexylaniline.

4-ヘキシルアニリンの添加量と金属沈殿率の関係をパラジウム、白金、ロジウムを含む8 M 塩酸溶液を用いて検討した。4-ヘキシルアニリンの添加量が増えるにつれロジウム沈殿率は上昇し、ロジウムに対して9倍モル添加したときにロジウム回収率は最大となり、その後は一定となった (Fig. 3a)。また、4-ヘキシルアニリンの添加量に関係なくパラジウムや白金は沈殿せず、高いロジウム選択性は維持された。次に振とう時間の検討を行った。4-ヘキシルアニリンをロジウムに対して30倍モル添加して実験を行ったところ、10分でロジウム沈殿率は90%に達した (Fig. 3b)。また、振とう時間に関係なくパラジウムや白金は回収されなかった。これらの結果より、4-ヘキシルアニリンを沈殿剤として用いることでロジウムを比較的少量のアミンで短時間に回収可能であることが明らかとなった。



Pd, Pt, and Rh in HCl

Fig. 2 Scheme of the experiments on Rh precipitation from HCl solutions containing Pd, Pt, and Rh.

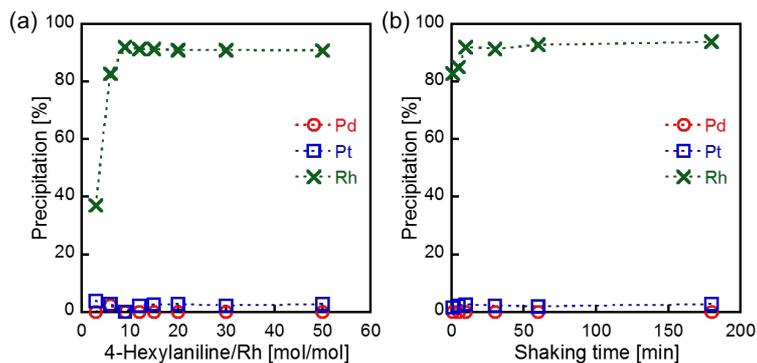


Fig. 3 (a) Effect of 4-hexylaniline loading and (b) shaking time on the metal precipitation.

(2) ロジウム複合体の構造解析

4-ヘキシルアニリンとロジウム塩酸溶液から得られる沈殿物を塩酸水で十分に洗浄し、ロジウム複合体を作製した。この複合体から単結晶を作製し、X線構造解析を行った。Fig. 4に示すように、複合体は[RhCl₆]³⁻:アニリニウムカチオン:塩化物アニオン = 1:6:3 となる構造であることが明らかとなった。ロジウム塩化物アニオンは3価であるため、3つのアニリニウムカチオンとイオン対を形成すると想定していたが、これまで報告例のない特異なイオン対を形成することが判明した。粉末状のロジウム複合体の粉末X線回折測定を行い、単結晶構造から計算される回折パターンとの比較を行った (Fig. 5)。その結果、2つの回折パターンはほぼ一致し、ロジウム複合体は単結晶と同様の特異なイオン対構造をしていることが確認された。

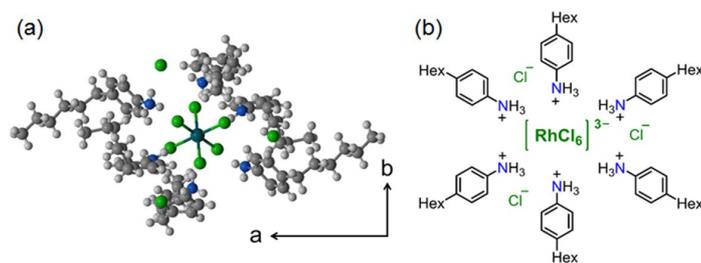


Fig. 4 (a) Crystal structure and (b) chemical structure of the single-crystal of the Rh-containing precipitate using 4-hexylaniline.

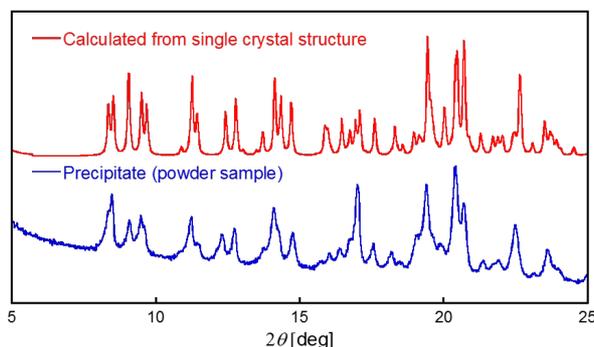


Fig. 5 Observed (blue line) and calculated (red line) powder diffraction patterns of the Rh-containing precipitate using 4-hexylaniline.

ロジウム複合体の空気下における熱重量分析を行った。約 200°C から重量減少が見られ、700 °C における残渣量は 8.6%であった (Fig. 6)。塩化ロジウムは酸素存在下における 900°C 以下での熱分解により酸化ロジウム (Rh_2O_3) に変化することが知られている。単結晶構造解析から判明した特異なイオン対構造を熱分解させた場合に生成する酸化ロジウムは 8.5%と計算され、分析結果と良い一致を示したことから、熱重量分析からも特異なイオン対構造が支持される結果となった。

ロジウム複合体の XPS 測定を行った。XPS スペクトルからは N 1s, Rh 3d, C 1s, Cl 2s, Cl 2p のシグナルが観測された (Fig. 7)。それぞれのピークから原子比を計算したところ N:Cl:Rh = 6.1:8.8:1.0 となり、特異なイオン対構造の原子比と一致する結果となった。以上の結果より、芳香族第一級アミン化合物は $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ と選択的に特異なイオン対構造を構築して塩酸溶液中から析出することが明らかとなった。

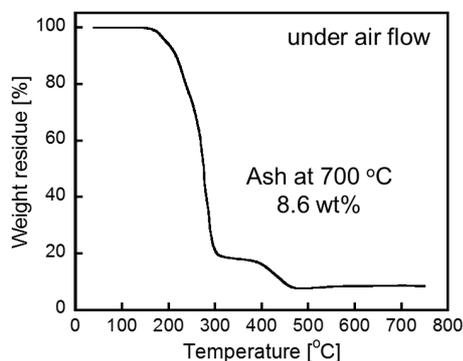


Fig. 6 TG curve of the Rh-containing precipitate using 4-hexylaniline.

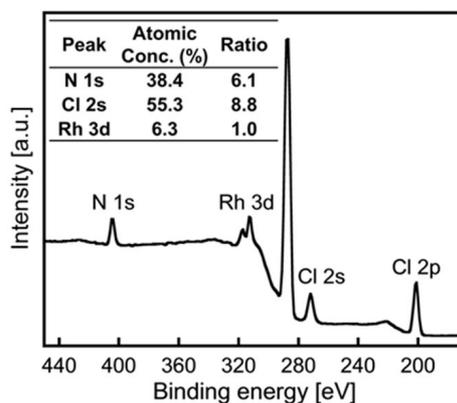


Fig. 7 XPS spectrum of the Rh-containing precipitate using 4-hexylaniline.

(3) ロジウム選択的な沈殿生成のメカニズム

ロジウム塩化物錯アニオンは塩酸濃度によって錯イオン構造が変化することが知られており、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ は塩酸濃度が高くなるにつれて存在比率が上昇する (Fig. 8)。本研究では $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ を選択的に沈殿として回収するため、塩酸濃度が高くなるにつれてロジウム回収率が高くなる結果となったと考えられる。また、低塩酸濃度条件下においては $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ の存在比率よりもロジウム回収率の方が高くなっているが、これは $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ が沈殿として溶液中から析出することによって他の錯イオン構造が $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ に平衡移動した結果であると考えられる。

4-ヘキシルアニリンを用いた場合、低濃度塩酸条件下ではパラジウムおよび白金の沈殿も見られたが、高濃度塩酸条件下ではロジウム選択的な沈殿回収が可能となった。この原因を探るため、4-ヘキシルアニリンとパラジウムまたは白金からなる沈殿物を低濃度塩酸条件下で作製し、塩酸への溶解性を検討した。その結果、パラジウムや白金からなる沈殿物は 8 M 塩酸水に容易に溶解した。これは、パラジウムまたは白金と 4-ヘキシルアニリンからなるイオン対が高濃度塩酸中で不安定であり、アニリニウムカチオンとプロトンが交換反応を起こした結果、塩酸中に溶解したものであると考えられる。一方、ロジウム複合体は高濃度塩酸中でも溶解せず、極めて高い安定性を示すことが分かった。ロジウム選択的な沈殿生成は、特異なイオン対構造をもつロジウム複合体が塩酸中において極めて高い安定性を示すことに起因すると考えられる。

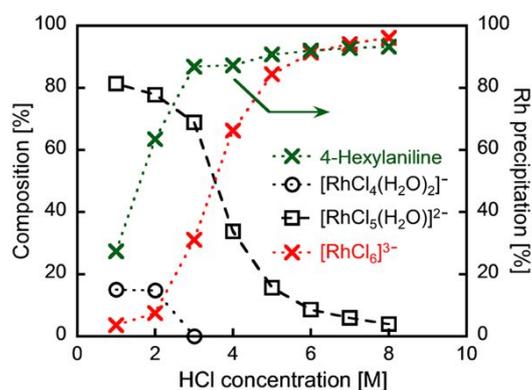


Fig. 8 Composition percentages of the Rh chloro-complex anions and Rh precipitation at different HCl concentrations.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

K. Matsumoto, S. Yamakawa, Y. Sezaki, H. Katagiri, M. Jikei, "Preferential precipitation and selective

separation of Rh(III) from Pd(II) and Pt(IV) using 4-alkylanilines as precipitants” *ACS Omega*, **2019**, 4 (1), 1868-1873. 査読有, 10.1021/acsomega.8b03435.

〔学会発表〕(計 5 件)

1. 松本和也, 瀬崎勇斗, 寺境光俊, 「芳香族第一級アミンを抽出剤としたロジウム選択抽出」, 第37回溶媒抽出討論会(京都), 2018年11月26日
2. 瀬崎勇斗, 松本和也, 寺境光俊, 「Solvent extraction of rhodium (III) from hydrochloric acid solutions using alkylanilines as extractants」, 平成30年度化学系学協会東北大会(秋田), 2018年9月15日
3. 松本和也, 山川澄人, 瀬崎勇斗, 寺境光俊, 「アルキルアニリンを沈殿剤としたロジウム選択回収」, 日本化学会第98春季大会(千葉), 2018年3月20日
4. 山川澄人, 松本和也, 寺境光俊, 「Mutual Separation of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) Using Aliphatic Primary Amines as Precipitants」, 平成29年度化学系学協会東北大会(盛岡), 2017年9月17日
5. 瀬崎勇斗, 山川澄人, 松本和也, 寺境光俊, 「Highly selective precipitation of platinum(IV) using 2-ethylhexylamine」, 平成29年度化学系学協会東北大会(盛岡), 2017年9月16日

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: ロジウム回収方法

発明者: 松本和也, 寺境光俊, 片桐洋史, 山川澄人, 瀬崎勇斗

権利者: 国立大学法人秋田大学

種類: 特許

番号: 特願 2018-051635

出願年: 2018年

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

http://akitauiinfo.akita-u.ac.jp/html/300000067_ja.html?k=%E6%9D%BE%E6%9C%AC

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。