

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05116

研究課題名（和文）白金族錯体の溶解性制御技術の確立及びパラジウム選択沈殿剤開発への展開

研究課題名（英文）Investigation of Solubility of Platinum Group Metal Complexes and Development of Palladium Selective Precipitants

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・主任研究員

研究者番号：80748624

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：パラジウム(II) (Pd(II))のみを沈殿させるフルオロピリジンとPd(II)及び白金(IV) (Pt(IV))を沈殿させるヨードピリジンの性質を、実験的、計算化学的アプローチにより検討し、ハロゲンピリジンのPd(II)/Pt(IV)間における金属選択性の発現メカニズムを研究した。メカニズム解析については、密度汎関数計算を利用し沈殿反応エネルギーを評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

白金族金属の分離精製は、溶媒抽出法が主に利用されている。しかし、近年においては製品中の白金族金属濃度の低下や性能向上のための添加金属の影響により、従来の分離手法では対応できないケースが増えてきている。それ故、従来プロセスよりも簡便でありながら、極めて高い選択性でPdを分離可能な沈殿剤の開発を行った。また、高性能な沈殿剤を開発する上で、Pdと沈殿剤の反応メカニズムに関する知見は、沈殿剤の設計や分離条件の設定等において極めて重要となるため、本研究においては沈殿反応のモデリングにも取り組んだ。

研究成果の概要（英文）：The properties of fluoropyridine, which precipitates only palladium(II) (Pd(II)), and iodopyridine, which precipitates Pd(II) and platinum(IV) (Pt(IV)), were investigated using experimental and computational chemical approaches.

研究分野：分離化学

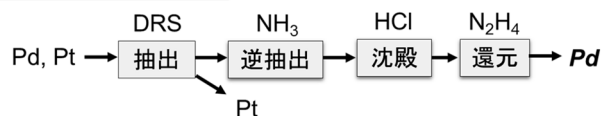
キーワード：白金族金属 沈殿分離 湿式製錬 密度汎関数法

1. 研究開始当初の背景

白金族金属の分離精製は、溶媒抽出法が主に利用されている。白金族金属の中でも生産量の多い Pd は、ジアルキルスルフィド(DAS)を抽出剤として用いることで、白金やその他の白金族金属から選択的に分離される。溶媒抽出法に比べ、簡便な分離法として沈殿法がある。沈殿法で選択的に Pd を分離できれば、図 1 のように Pd 分離プロセスのコンパクト化ができ、試薬量の削減や回収時間の短縮に大きく貢献できる。しかし、沈殿法は著しく金属選択性に乏しい手法であり、図 1 のプロセスに適用するには、選択性の低さを克服する必要がある。

Pd に金属選択性を有する化合物を探索したところ、Pd(II)に高い沈殿性を示す化合物として 2-ハロゲノピリジン(図 2 参照)を見出した。また同時に、ハロゲンの種類によって Pt(IV)への沈殿性が変化する特異的な挙動も見られた(図 3 参照)。そこで本研究では、この官能基による金属への沈殿性が変化するメカニズムを検討し、白金族イオンに高選択的な沈殿剤の開発に資する知見の取得を行った。

一般的なPd抽出分離法



Pd高選択沈殿法

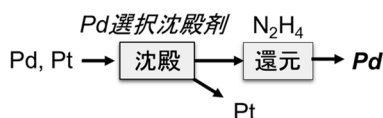


図 1. コンパクトな Pd 分離フロー

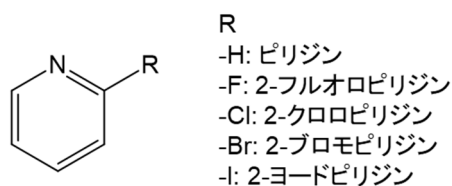


図 2. 本研究で用いたピリジン誘導体

2. 研究の目的

本研究の目的は、2-ハロゲノピリジンにより生成する Pd(II)や Pt(IV)錯体(沈殿物)の生成挙動を明らかにするために、沈殿物の構造解析や計算化学的手法を用いた沈殿反応解析を行った。

3. 研究の方法

(1) 金属沈殿試験

Pd(II)または Pt(IV)を溶解した塩酸溶液を調製した。図 2 に示したピリジン誘導体と白金族イオンを含む塩酸溶液を遠沈管に加え、1 時間の振とうを行い、24 時間静置後に上澄み中の金属濃度を誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)により定量した。金属沈殿率は、水相中の物質収支により決定した。

(2) 錯体構造解析

金属沈殿試験で得られた固体や上澄みにアルコールを加えることで単結晶を得た。結晶中の錯体構造は、単結晶 X 線構造解析により決定した。沈殿物(粉末)中の錯体構造についてはエクス線吸収微細構造(XAFS)により評価した。

(3) 沈殿反応解析

密度汎関数法により沈殿生成における反応解析を行った。具体的には、沈殿反応の素反応として、白金族錯体の生成、錯体の脱水和、凝集化について検討した。汎関数については ωb97X-D を用い、基底関数については、Pd は LanL2TZ-ECP をその他の元素については、cc-pVTZ(アニオンの場合には aug-cc-pVTZ)を用いた。主に、ピリジンと 2-クロロピリジンの錯体間での比較を行った。

4. 研究成果

(1) 金属沈殿試験

図 3 に、2-ハロゲノピリジンを塩酸溶液に添加した際の金属沈殿率を示す。図 3 からわかるように、ハロゲノ基を導入することで、Pd(II)沈殿率が高くなること、また、ハロゲノ基の原子番号が大きくなるほど、Pt(IV)沈殿率の上昇が見られる。

(2) 錯体構造解析

2-ハロゲノピリジンの Pd(II)及び Pt(IV)により得られた沈殿物の構造を明らかにするために、単結晶を作製し、X 線構造解析を行った。その結果を図 4 に示す。Pd(II)については、2-クロロピリジンが直接 Pd に結合した配位型錯体を形成し、Pt(IV)については $[PtCl_6]^{2-}$ と 2-クロロピリジニウムによるイオン対錯体を形成することがわかった。同様の形態の構造が 2-フルオロピリジンや 2-ブロモピリジンの系でも得られたが、2-ヨードピリジンについては単結晶の作製が難しく分析には至っていない。2-ハロゲノピリジンにより生成した沈殿物中の錯体の構造解析のために、XAFS 測定を行った。ここでは沈殿試験により得られた

サンプルを測定に用いた。その結果、Pd(II)錯体に関しては、2分子のピリジン構造と2分子の塩化物イオンがPd(II)に配位した構造であることがわかった。Pt(IV)に関しては、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ が沈殿物中に含まれることがわかった。この結果は、2-ハロゲノピリジン(X = -F, -Cl, -Br)により沈殿したPd(II)及びPt(IV)の錯体と単結晶中の錯体の構造が同様であることを示唆している。また単結晶が得られなかった2-ヨードピリジンに関しても、その他の2-ハロゲノピリジンと同様に、Pd(II)については配位型、Pt(IV)についてはイオン対型の錯体を形成していることがわかった。

(3) 沈殿反応解析

2-ハロゲノピリジンのPd(II)に関する高い沈殿性を明らかにするために、2-クロロピリジンとピリジンのPd錯体の沈殿挙動を計算化学により検討した。2-クロロピリジンのPd錯体の疎水性や凝集性に関しては、ピリジン錯体と同程度であった。一方、錯形成反応については、ピリジンに比べ、2-クロロピリジンの反応性が高くなった。これが、2-クロロピリジンが塩酸溶液中のPd(II)に高い沈殿性を有する一因と考えられる。

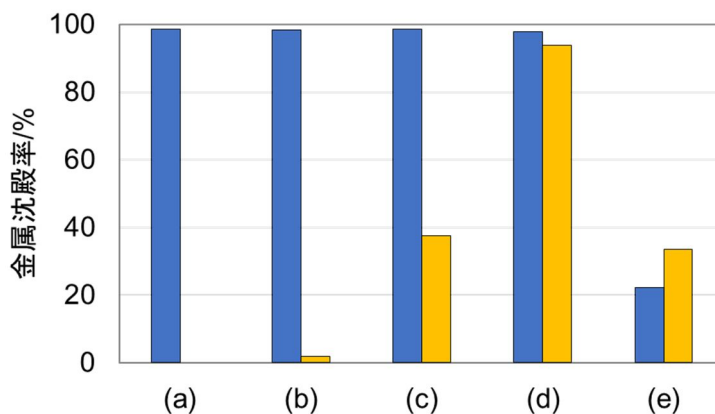


図 3. 塩酸溶液中の Pd(II) () 及び Pt(IV) () に関するピリジン誘導体の沈殿性、(a) : 2-フルオロピリジン、(b) : 2-クロロピリジン、(c) : 2-ブロモピリジン、(d) : 2-ヨードピリジン、(e) : ピリジン

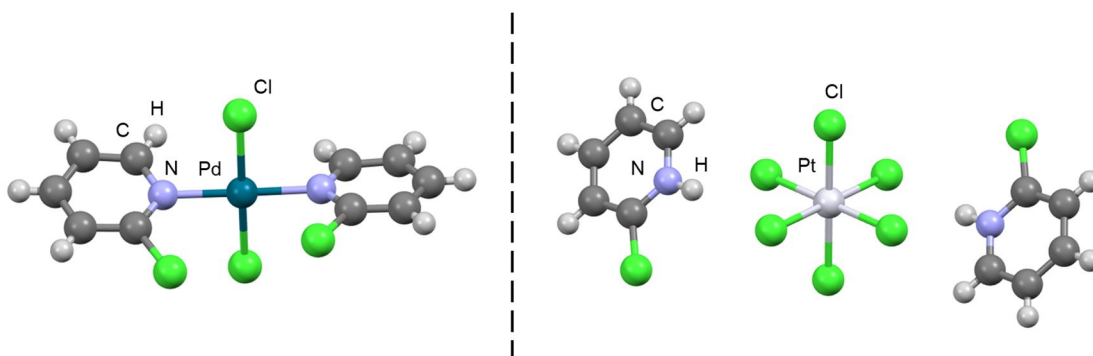


図 4. 2-クロロピリジンにより生成した Pd(II) (左) 及び Pt(IV)錯体 (右) の分子構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Suzuki Tomoya, Otsubo Ukyo, Ogata Takeshi, Shiwaku Hideaki, Kobayashi Tohru, Yaita Tsuyoshi, Matsuoka Mitsuaki, Murayama Norihiro, Narita Hirokazu	4. 巻 50
2. 論文標題 Speciation and separation of platinum(IV) polynuclear complexes in concentrated nitric acid solutions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 11390 ~ 11397
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT01392K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Tomoya, Kasuya Ryo, Narita Hirokazu	4. 巻 85
2. 論文標題 Review of Recent Progress on Dissolution of Precious Metals and Speciation of Their Complexes in Aqueous Solutions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Institute of Metals and Materials	6. 最初と最後の頁 305 ~ 315
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.JA202104	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomoya SUZUKI, Takeshi OGATA, Mikiya TANAKA, Tohru KOBAYASHI, Hideaki SHIWAKU, Tsuyoshi YAITA, Hirokazu NARITA	4. 巻 35
2. 論文標題 Unique anion-exchange properties of 3,3'-diaminobenzidine resulting in high selectivity for rhodium(III) over palladium(II) and platinum(IV) in a concentrated hydrochloric acid solution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1353-1360
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.19P204	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岡部 凱靖、鈴木 智也、塩飽 秀啓、小山 和也、成田 弘一
2. 発表標題 オルト位に官能基を持つピリジン誘導体を用いた塩酸溶液からの白金族金属の選択的沈殿分離
3. 学会等名 第40回溶媒抽出討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 智也、大坪 右京、尾形 剛志、塩飽 秀啓、小林 徹、矢板 毅、松岡 光昭、村山 憲弘、成田 弘一
2. 発表標題 硝酸溶液中の白金多核錯体の構造評価及びイオン交換樹脂への吸着メカニズムの検討
3. 学会等名 資源・素材2021（札幌）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 智也、大坪 右京、尾形 剛志、塩飽 秀啓、小林 徹、矢板 毅、松岡 光昭、村山 憲弘、成田 弘一
2. 発表標題 硝酸水溶液中の白金錯体の同定及びイオン交換樹脂を用いた分離法の検討
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木智也、川崎武志、尾形剛志、小林徹、塩飽秀啓、矢板毅、成田弘一
2. 発表標題 アミド含有ピリジン誘導体を用いたパラジウムの選択的沈殿
3. 学会等名 溶媒抽出討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------