

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17941

研究課題名(和文) 含硫黄ジフェノールを鍵とする新奇白金族抽出剤の創製と自動車触媒からの白金族回収

研究課題名(英文) Development of novel thiodiphenol-based extractants as a key material for separation of platinum group metals from automotive catalyst residues

研究代表者

山田 学 (Yamada, Manabu)

秋田大学・理工学研究科・講師

研究者番号：90588477

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：二量体構造の含硫黄ジフェノールを母体とした白金族金属を分離する新奇白金族抽出剤として、チオカルバモイル基を有するキレート型抽出剤とジアルキルアミノ基を有するイオン交換型抽出剤を開発した。本抽出剤を用いた自動車触媒由来の酸浸出液からの白金族金属の分離では、チオカルバモイル基を有する抽出剤はパラジウムに、ジアルキルアミノ基を有する抽出剤はパラジウムと白金に対して高い選択性を示し、効率的に抽出できることを見出した。また逆抽出や抽出剤の再利用性についても検討し、自動車触媒由来の酸浸出液から効率的にパラジウムと白金のみを分離・回収できる一連プロセスの構築を行った。

研究成果の概要(英文)：Novel chelate-type thiocarbamoyl extractant and ionic exchange-type dialkylamino extractants based on thiodiphenol for separation of platinum group metals were synthesized. These extractants showed high selectivity towards palladium and platinum from a mixture of metals obtained from leach liquors of automotive catalysts. In particular, the thiocarbamoyl extractant efficiently separated palladium whereas the dialkylamino extractants separated palladium and platinum. Additionally, stripping and reusability of the extractants were also investigated. We established effective separation and recovery process of palladium and platinum from leach liquors of automotive catalysts using the extractants.

研究分野：超分子化学

キーワード：含硫黄ジフェノール 金属認識 溶媒抽出 白金族分離精製 リサイクル 白金族抽出剤 レアメタル

1. 研究開始当初の背景

レアメタルと呼ばれる希少元素は、世界的な需要の急増や資源国の輸出管理政策により深刻な供給不足に直面している。資源の大半を輸入に頼っている我が国では、限りある資源の利活用、効率的なリサイクル制度・技術の確立は国家的戦略の一つであり、早急に解決すべき課題となっている。特に、白金族金属 (PGM) は多くのハイテク製品 (燃料電池や太陽電池、自動車触媒など) に利用されているが、鉱石中に低濃度で存在し、南アフリカやロシア、ジンバブエなどの特定の資源国に偏在することが知られており、今後、安定的に確保することは厳しくなることが予想される。このような実情を鑑みると、有用金属を安定に供給するためには、使用済み製品中 (都市鉱山) からの金属リサイクルプロセスの確立が必要不可欠だといえる。しかしながら、溶媒抽出法による使用済み自動車触媒からの PGM リサイクルにおいて、代表的な PGM 抽出剤 (トリオクチルアミンやジオクチルスルフィドなど) は選択性が乏しい、抽出能力が低い、繰り返し利用したときの抽出能力低下などの課題が指摘されている。そのため、この課題をクリアした新たな抽出剤の開発が求められている。

これまで当グループでは、チアカリックスアレーンという含硫黄環状芳香族化合物を母体とした PGM 抽出剤を開発してきた (Fig. 1)。チアカリックスアレーンは架橋部に硫黄が介在するため、自身が PGM に高い親和性を示す。また、導入する官能基を選定することで、高い選択性を付与することができる (Supramol. Chem., 2014, 26, 620, Hydrometallurgy, 2015, 151, 133)。一方、チアカリックスアレーンはお椀状構造を有する大環状化合物であることから、合成収率が低いという課題があり、また、芳香族環部位の動きが制限されるため、立体的混み合いが生じ、1) PGM を抽出する際に抽出時間を要する、2) PGM への親和性のある官能基の導入が難しいことが挙げられる。

そこで、チアカリックスアレーンに構造が類似する、架橋部に硫黄元素を持つ含硫黄芳香族化合物の「含硫黄ジフェノール」の構造

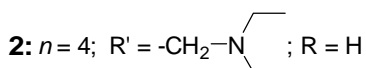
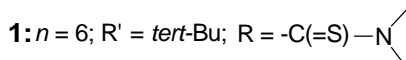
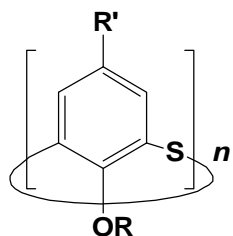


Fig. 1. チアカリックスアレーンを母体とした PGM 抽出剤

的特性に着目し、PGM 抽出剤の開発を始めた。チアカリックスアレーンと比較すると、含硫黄ジフェノールは容易に合成することが可能で、収量良く得ることができる。含硫黄ジフェノールを抽出剤の母体とすることで、1) 含硫黄ジフェノール自身の PGM への親和性と 2) 環状化合物のように芳香族環部位の動きが制限されないため、PGM と親和性のある官能基を容易に導入でき、且つ、抽出時間の短い抽出剤が開発できると予想される。

2. 研究の目的

本研究では、次の 2 つの事項を目的とした。含硫黄ジフェノールを抽出剤の基本構造とするパラジウムと白金に選択性のある PGM 抽出剤を開発する。

自動車触媒由来の酸浸出液に含まれる PGM (パラジウム (Pd) と白金 (Pt)) を選択的に抽出/逆抽出できる分離システムの構築を目指す。

3. 研究の方法

2 種の含硫黄ジフェノール抽出剤の合成は、次の通り行った (Fig. 2)。

チオカルバモイル基を有する含硫黄ジフェノールの合成: 2,2'-チオビス(4-ターシャルブチル)フェノールを出発原料に、*N,N*-ジメチル(チオカルバモイル)クロリドと炭酸カリウムをアセトンに加え、窒素雰囲気下、5 日間、加熱還流した。後処理後、得られた粗生成物をエタノールにて再結晶することでチオカルバモイル基を有する含硫黄ジフェノールを調製した。

ジアルキルアミノ基を有する含硫黄ジフェノールの合成: 2,2'-チオビス(4-ターシャルブチル)フェノールに、ジアルキルアミン (アルキルはエチル基からヘキシル基の 5 種類を

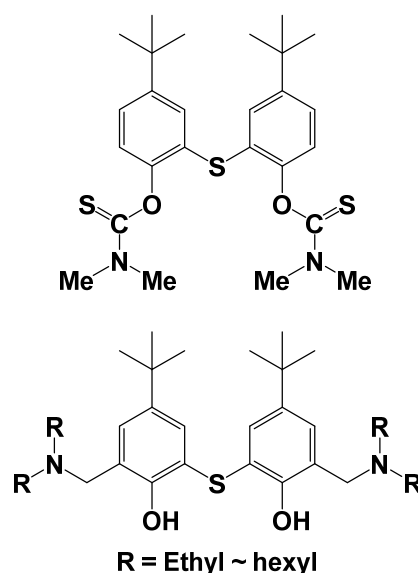


Fig. 2. チオカルバモイル基 (上) とジアルキルアミノ基 (下) を有する含硫黄ジフェノールを基本構造とする PGM 抽出剤の構造式

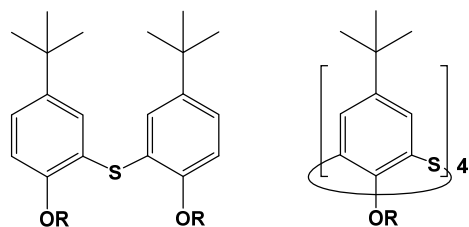
選定) ホルムアルデヒド水溶液、酢酸をテトラヒドロフランに加えて、24 時間室温で攪拌した。その後、後処理及び精製を行うことで、ジアルキルアミン基を有する PGM 抽出剤を調製した。

初めに、自動車触媒に含まれる PGM の Pd、Pt、ロジウム (Rh) を対象に、各金属の単独溶液からの抽出挙動について検討を行った。実験操作の典型例として、有機相は抽出剤を 10 mM ($M = \text{mol dm}^{-3}$) になるように有機溶剤 (クロロホルムやケロシン + *n*-オクタノール混合溶媒の希釈剤) に溶解して調製した。工業的抽出剤の 2-ヒドロキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシム (LIX84-I) やトリ-*n*-オクチルアミン (TOA)、トリ-*n*-ブチルホスフェイト (TBP) は 20 mM になるように希釈剤に溶解して調製した。水相は各塩化物の金属を 1 mM になるように各濃度 (0.1 ~ 8.0 M) の塩酸に溶解して調製した。自動車触媒の酸浸出液 (Pd、Pt、Rh の他にレアアースやベースメタルを含む) に関しては、研究協力者から提供されたものを、適宜、希釈して使用した (Shibayama, A. et al., *Mater. Trans.*, 2006, 47, 129)。有機相と各水相を同体積にて混合し、所定時間、室温にて振とうすることによって平衡にした。平衡後の金属濃度を定量することで、各抽出剤の性能を評価した。有機相に抽出された金属を水相に移動させる逆抽出工程では、剥離剤に 0.1 M チオ尿素/1.0 M 塩酸混合水溶液或いは 10 vol% アンモニア水溶液を、有機相と同体積にて混合し、所定時間、室温にて振とうすることによって平衡にした。平衡後の金属濃度を定量することで、逆抽出率を算出した。逆抽出後の抽出剤を含む有機相に、再度、同体積の希釈した自動車触媒の酸浸出液を加えて所定時間、室温にて振とうすることによって平衡にした。平衡後の金属濃度を定量することで、抽出率を求めた。この抽出と逆抽出のサイクルを 5 回実施し、抽出剤の再利用性の可能性を検討した。

4. 研究成果

チオカルバモイル基を有する含硫黄ジフェノールの PGM 抽出特性と自動車触媒由来の浸出液からの Pd(II) 回収

初めに、振とう時間における Pd(II) 単独溶液からの抽出について検討を行った。比較として、チオカルバモイル修飾したジフェノー



1: R = -C(=S)N(CH₃)₂ 3: R = -C(=S)N(CH₃)₂
2: R = H 4: R = H

Fig. 3. 各抽出剤の構造式

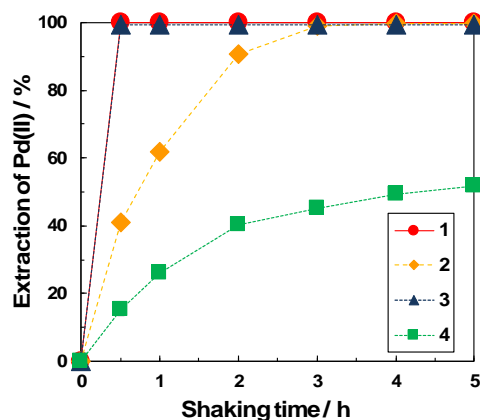


Fig. 4. 抽出剤 1-4 の Pd(II) 抽出効率における振とう時間の影響; 有機相: 抽出剤濃度 = 10 mM、水相: Pd(II) = 1 mM、希釈剤: CHCl₃、0.1 M HCl

ル (1) と原料である 2,2'-チオビス(4-ターシャールブチル)フェノール (2)、チオカルバモイル修飾した環状化合物のチアカリックス[4]アレーン (3)、チアカリックス[4]アレーン (4) についても実施した (Fig. 3)。

Fig. 4 に示すように、チオカルバモイル基を修飾した 1 と 3 は、とても抽出速度が速く、30 分で Pd(II) の抽出率が 99% 以上に達した。また、チオカルバモイル基未修飾の 2 は 99% 以上の Pd(II) 抽出率を達成させるためには、振とう時間を 4 時間に必要がある。しかしながら、チオカルバモイル基未修飾の 4 に関しては、5 時間の振とう時間であっても抽出率は約半分であった。以上のことから、チオカルバモイル基が Pd(II) の抽出速度を向上させるために重要な官能基であることが明らかとなった。一方、非環状と環状構造による Pd(II) の抽出速度の差異が見られなかったため、次に 1 と 3 の抽出剤の濃度を各 1 mM に希釈して検討を行った結果を Fig. 5 に示す。環状構造の抽出剤 3 は、振とう時間 30 分で抽出が平衡に達するが、非環状構造である抽

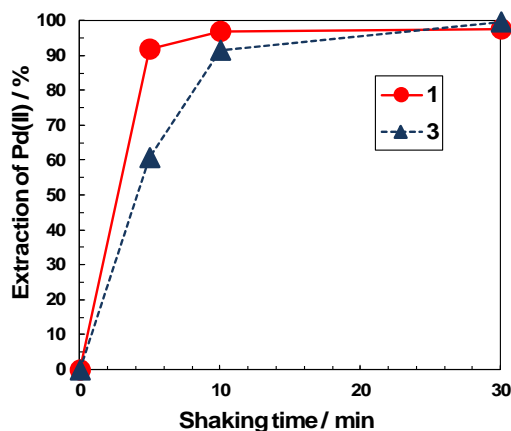


Fig. 5. 抽出剤 1 と 3 を 1 mM 用いて Pd(II) 抽出における振とう時間の影響; 有機相: 抽出剤濃度 = 1 mM、水相: Pd(II) = 1 mM、希釈剤: CHCl₃、0.1 M HCl

出剤 1 は 10 分で抽出率が 99%に到達した。

以上の結果から、Pd(II)の抽出効率は、 $1 > 3 > 2 >> 4$ の順番であったことから、環状構造のチアカリックス[4]アレーン骨格よりも非環状構造の2量体である含硫黄ジフェノール骨格の方が Pd(II)の抽出効率がよく、チオカルバモイル基を導入することで、さらに Pd(II)の抽出能力の向上が観測された。一方、抽出剤 1-4 は、Pt(IV)あるいは Rh(III)を塩酸に溶解させた単独溶液から、両金属イオンを抽出しないことも明らかとなった。以降、抽出剤 1 に限定し、Pd(II)の抽出能力の評価を行った。Fig. 6 は、振とう時間を 30 分及び 24 時間とし、塩酸濃度 (0.1 ~ 8.0 M) を変化させた際の Pd(II)の抽出率の変化について示している。振とう時間を 30 分とした場合、塩酸濃度が 0.1 M から 3.0 M で急激に抽出率が減少し、約 20%までに低下した。その後、3.0 M 以降から 8.0 M までは、若干の抽出率の増加が見られた。しかしながら、振とう時間を 24 時間として、各塩酸濃度 (0.1 ~ 8.0 M) で Pd(II)の抽出実験を行った際は、99%程度の抽出率を示した。恐らく、この Pd(II)の低抽出速度は、塩酸濃度を上昇させること増加する Cl⁻イオンの妨害が原因であると考えられる。

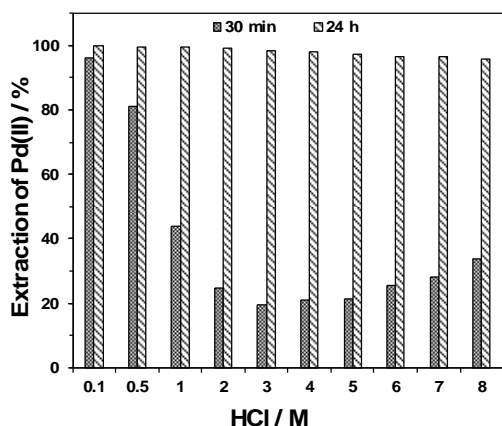


Fig. 6. 振とう時間を 30 分と 24 時間にした際の抽出剤 1 の Pd(II)抽出率の変化

上記の結果から、振とう時間は 30 分、塩酸濃度は 0.1 M HCl が最適な抽出条件であることが導かれた。抽出メカニズムは、上述の結果と核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル解析の結果からキレート効果による抽出であると推測し、抽出容量からは化学量論が抽出剤 : Pd(II) = 1 : 2 であると推定した。次に、抽出剤 1 の酸性溶液に対する安定性を確認するため、1 をクロロホルムに溶解させた溶液と 12 M HCl を 6 日間接触させ、強酸性処理後の 1 の赤外吸収スペクトル及び核磁気共鳴スペクトル解析を行った。両スペクトル解析からは、酸性溶液処理する前後での構造変化は観測されず、抽出剤 1 は強酸性溶液中でも安定に存在できることが示唆された。

続いて、上記抽出条件を参考に、実際のリサイクル資源である自動車触媒由来の酸浸

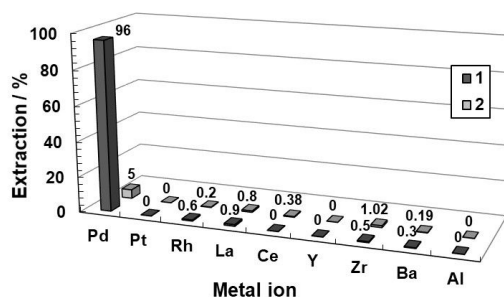


Fig. 7. 1 と 2 による自動車触媒由来の浸出液(5 倍希釈した浸出液)からの抽出実験

出液 (Pd(II)のほか、Pt(IV)、Rh(III)、6 種の金属種を含有する溶液)を対象とし、Pd(II)を選択的に抽出できるか調査した (Fig. 7)。抽出剤 1 は、Pd(II)に高い選択性と抽出能力 (抽出率 = 96.0%) を有し、他の金属種に対しては殆ど抽出能力を示さないことがわかった。一方、チオカルバモイル基未修飾の抽出剤 2 は、金属イオンをほぼ抽出しないことがわかった。逆抽出では、チオ尿素/塩酸溶液を用いることが最も有効であるという知見が得られた。抽出剤の利用性についても検討し、5 回繰り返しても抽出能力の低下が見られず、再利用可能な有益な抽出剤であることが明らかになった。

ジアルキルアミノメチルチオジフェノールの PGM 抽出特性と自動車触媒由来の浸出液からの Pd(II)と Pt(IV)回収

工業的希釈剤のケロシンに溶解させることを目的に含硫黄ジフェノールに 5 種のジアルキルアミノ基 (アルキル基はエチル~ヘキシル) を導入した含硫黄ジフェノールを合成した (Fig. 2 の下の構造式)。

Fig. 8 に、プロピル基を有するジプロピルアミノメチルチオジフェノールの結晶構造を示す。アミノ基とチオジフェノールのヒドロキシ基の間に O-H...N 分子内水素結合が確認された。その他の 4 種についても同様の構造で存在していると推測される。

次に、各塩酸濃度における Pd(II)、Pt(IV)、Rh(III)の単独溶液からの抽出について検討を行った。各抽出剤はケロシンに溶解性を示すものの、Pd(II)、Pt(IV)、Rh(III)の単独溶液から抽出を行った際、第三層 (固体層) の生成が観測された。そこで、改質剤として *n*-オクタノールをケロシンに 20 vol%混合して抽出実験したところ、第三層の形成を抑制することができた。この混合希釈剤を用いて、各 PGM 単独溶液からの抽出実験を行った結果を下記に示す。Fig. 9a)は、塩酸濃度を 0.1 ~ 8.0 M に変化させた際の Pd(II)の抽出率を示している。塩酸濃度の増加に伴い、抽出率は減少し、最終的には 20%以下となった。同様の現象は、Fig. 9b)の Pt(IV)抽出においても観測さ

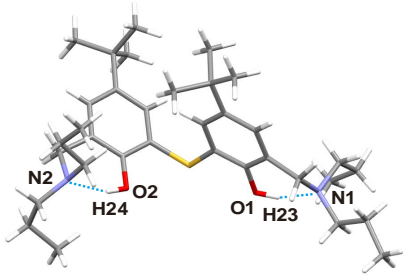


Fig. 8. O-H...N 分子内水素結合を有するジプロピルアミノメチルチオジフェノールの結晶構造

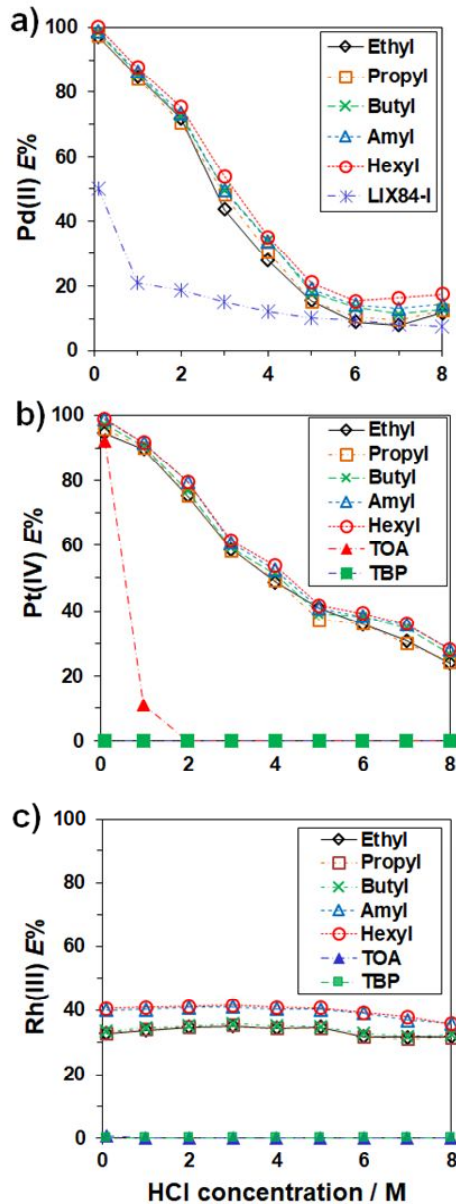


Fig. 9. ジアルキルアミノメチルチオジフェノール (アルキル基 = エチル ~ ヘキシル) による a) Pd(II)、b) Pt(IV)、c) Rh(III)の単独溶液からの抽出における塩酸濃度の影響；有機相：抽出剤濃度 = 10 mM；LIX84-I 及び TOA、TBP = 20 mM；水相：Pd(II) = 1 mM、希釈剤：ケロシン + 20% *n*-オクタノール、HCl = 0.1 ~ 8.0 M；振とう時間：30 分

れた。8.0 M HCl における Pt(IV)の抽出率は、約 25%となった。一方、Fig. 9c)に示す、Rh(III)の抽出では、塩酸濃度が変化しても抽出率は変化せず、40%程度を維持した。各 Pd(II)、Pt(IV)、Rh(III)の抽出実験では、工業的抽出剤の LIX84-I や TOA、TBP でも同様に比較し、本研究の抽出剤が各 PGM に高い抽出能力を有していることが示された。また、この抽出実験から、振とう時間を 30 分とし、塩酸濃度を 0.1 M とすることが、最も抽出効率が良いことが明らかとなった。次に、5 種の抽出剤の酸性溶液に対する安定性を確認するため、各抽出剤をクロロホルムに溶解させた溶液と 12 M HCl を 7 日間接触させ、強酸性処理後の 5 種の抽出剤の赤外吸収スペクトル及び核磁気共鳴スペクトル解析を行った。両スペクトル解析からはジアルキルアミノ部位のプロトン化が観測され、また酸性溶液で処理する前後での大きな構造変化は観測されなかったことから、強酸性中でも安定に使用できる抽出剤であることが明らかとなった。これら 5 種の抽出剤の内、ヘキシル基を有する抽出剤が最も良い抽出効率を示したので、以降の実験ではジヘキシルアミノメチルチオジフェノール(5)に限定し、Pd(II)と Pt(IV)の抽出挙動について検討を行った。

Pd(II)と Pt(IV)の抽出メカニズムの検討では、5 のスローブ解析を実施し、1 個の Pd(II) 或いは 1 個の Pt(IV)に対し、1 分子の 5 で抽出していることが示された。さらに、核磁気共鳴スペクトルおよび赤外吸収スペクトル解析から、初めに、5 が塩酸を抽出した後、アニオン交換によりクロロ錯体の Pd(II)と Pt(IV)を抽出していることが明らかとなった。

抽出剤 5 を用いて自動車触媒由来の酸浸出液からの抽出実験を行った結果を Fig. 10 に示す。5 は Pd(II)と Pt(IV)に高い抽出能力を有し、抽出率は Pd(II) が 99.5%と Pt(IV)は 99.3%であった。他の 7 種の金属種に対しては、殆ど抽出しないことがわかった ($E\% > 2.5\%$)。逆抽出は、チオ尿素/塩酸溶液を用いることが最も有効であるという知見が得られた。本抽出剤の再利用性についても検討し、5 回の抽出/逆抽出工程を繰り返しても、抽出

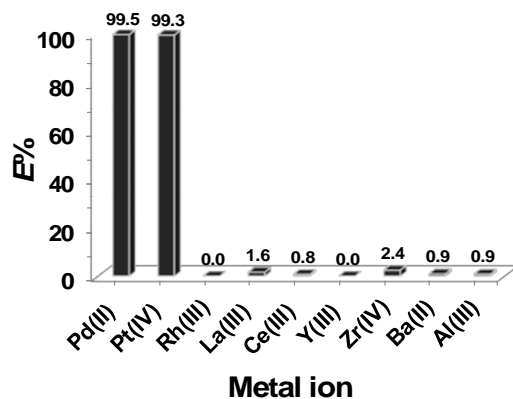


Fig. 10. 5 による自動車触媒由来の浸出液(10 倍希釈した浸出液)からの抽出実験

能力の低下が見られず、有益な抽出剤であることが示された。

以上の結果から、環状構造を有するチアカリックスアレーンを基本構造とする抽出剤と比較すると、本研究の非環状構造の含硫黄ジフェノールを母体とする抽出剤 1 及び 3 は、Pd(II)あるいは Pd(II)と Pt(IV)を効率良く抽出できることが示唆された。また、自動車触媒由来の酸浸出液から Pd(II)と Pt(IV)のみを分離・回収することが可能であり、PGM を分離・回収する一連のプロセスを構築できた。

本研究で開発した抽出剤は、リサイクル資源（排ガス浄化触媒や家電製品等）に含まれる PGM を対象にした高性能の PGM 抽出剤としての展開が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. Yamada, M.; Rajiv Gandhi, M.; Kaneta, Y.; Kimura, N.; Katagiri, H. "Thiodiphenol-Based *n*-Dialkylamino Extractants for Selective Platinum Group Metal Separation from Automotive Catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2018**, 57, 1361-1369, 査読有, 10.1021/acs.iecr.7b05009.
2. 柴山 敦, 山田 学「白金族リサイクルのための抽出剤の開発」, *金属*, **2017**, 87, 698-703, 査読無, <http://www.agne.co.jp/kinzoku/kin1087.htm#no1171>.
3. Kimuro, T.; Rajiv Gandhi, M.; Kunda, U. M. R.; Hamada, F.; Yamada, M., "Palladium(II) sorption of a diethylphosphate-modified thiacalix[6]arene immobilized on amberlite resin", *Hydrometallurgy*, **2017**, 171, 254-261, 査読有, 10.1016/j.hydromet.2017.05.022.
4. Rajiv Gandhi, M.; Yamada, M.; Haga, K.; Shibayama, A., "Synthesis of pincer-type extractants for selective extraction of palladium from PGMs: An improved liquid-liquid extraction approach to current refining processes", *Scientific Reports*, **2017**, 7, 8709, 査読有, 10.1038/s41598-017-09053-z.
5. Yamada, M.; Rajiv Gandhi, M.; Sato, D.; Kaneta, Y.; Kimura, N. "Comparative Study on Palladium(II) Extraction Using Thioamide-Modified Acyclic and Cyclic Extractants", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2016**, 55, 8914-8921, 査読有, 10.1021/acs.iecr.6b02135.

〔学会発表〕(計 5 件)

1. 岡部 悠, Muniyappan Rajiv Gandhi, 芳賀一寿, 山田 学, 柴山 敦, 「直鎖・分岐アルキル部位を持つチオアミド系抽出剤の開発と Pd(II)抽出特性」, 一般社団法人資源・素材学会 平成 30 (2018) 年度

春季大会, 東京大学本郷キャンパス (東京), 平成 30 年 3 月 27 日 ~ 29 日。

2. 山田 学, 「ピンサー型 Pd(II)抽出剤とシクロヘキサンを認識する有機結晶の開発」, 平成 29 年度日本素材物性学会研究会, 秋田大学手形キャンパス (秋田), 平成 29 年 12 月 8 日, 招待講演。
3. Yamada, M.; Rajiv Gandhi, M.; Kaneta, Y.; Kimura, N.; Shibayama, A. "Platinum group metal separation by thiodiphenol-based *n*-dialkylamino extractants", The 14th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH 2017), 北海道大学 (北海道・札幌), 平成 29 年 9 月 26 ~ 28 日。
4. Yamada, M.; Rajiv Gandhi, M.; Kaneta, Y.; Kimura, N., "Comparative Study on Palladium(II) Extraction from Automotive Catalysts Using Thioamide-Modified Acyclic and Cyclic Extractants", 日本化学会第 97 春季年会, 慶応義塾大学 日吉キャンパス (神奈川・横浜), 2017 年 3 月 16 日 ~ 19 日。
5. Yamada, M.; Rajiv Gandhi, M.; Sato, D.; Y.; Kimura, N., "Selective extraction of Pd(II) using 1,1'-bis[(dimethylthiocarbamoyl)-oxy]-2,2'-thiobis[4-*t*-butyl-benzene]", International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMCS2016), The K-Hotel Seoul (韓国, ソウル), 2016 年 7 月 10 日 ~ 14 日。

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: パラジウム・白金抽出剤、パラジウム・白金の分離方法
発明者: 山田 学, ムニヤパン ラジブ ガンジー, 金田 祐, 木村 望
権利者: 国立大学法人 秋田大学
種類: 特許
番号: 特願 2017-148632
出願年月日: 平成 29 年 7 月 31 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.akita-u.ac.jp/tenure/researcher/yamada.html#achievement>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 学 (YAMADA, Manabu)

秋田大学・大学院理工学研究科・講師

研究者番号: 90588477

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者

柴山 敦 (SHIBAYAMA, Atsushi)

秋田大学・大学院国際資源学研究科・教授

研究者番号: 30323132