

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03438

研究課題名(和文)有機相における錯体の凝集化現象の解明及び新規白金族抽出溶媒の開発

研究課題名(英文)Elucidation of aggregation properties of complexes in the organic phase and development of extraction solvents for platinum group metals

研究代表者

成田 弘一 (Narita, Hirokazu)

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・研究グループ長

研究者番号：60357689

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、希釈剤にn-オクタノールを用い、スルフィド系抽出剤ジ-n-ヘキシルスルフィド(DHS)及びチオジグリコールアミドによる、塩酸溶液からのPd(II)液-液抽出における1-オクタノールの影響を明らかにするために、金属抽出分配挙動、抽出溶媒の物性及び液-液界面のX線/中性子反射率測定等を行った。DHS系においては、DHSモル濃度の10～50倍の1-オクタノールが含まれている際に、Pd(II)抽出速度が最小になることが分かった。誘電率や界面張力等の物性に関しては、この様な特異点はなかった。一方、反射率測定からは、界面付近の1-オクタノールの凝集に顕著な変化が見られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属製錬における液-液抽出プロセスでは、アルカン系希釈剤へのアルコールの添加が、第三相等の操業を阻害する物質の生成を防ぐために頻繁に行われている。しかしながら、その添加が金属の抽出挙動に与える影響の詳細について、これまで解明されていなかった。本研究では、基礎科学的データを取得することで、アルコール添加量と金属抽出速度の関係がかなり明らかになった。金属リサイクルの精製工程においても、液-液抽出はその中心技術であることから、本研究の成果は、リサイクル推進の点でも貢献しており、その社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is elucidation of effects of 1-octanol on the liquid-liquid extraction of Pd(II) from HCl solution with sulfide-type extractants, di-n-sulfide (DHS) and thiodiglycolamide diluted in n-octane/1-octanol. To this end, we measured the extraction rate of Pd(II) and physical properties of the organic solvents, and analyzed the molecular structure near the interface by X-ray/neutron reflection measurements. In the DHS system, the minimum for the Pd(II) extraction rate was found at $[1\text{-octanol}]/[\text{DHS}] = 10\text{-}50$. Regarding relative permittivity and interfacial tension, there was no significant difference at this point. In contrast, the reflection measurements indicated that aggregation properties of 1-octanol near the interface could affect the Pd(II) extraction.

研究分野：湿式製錬

キーワード：溶媒抽出 溶液化学 白金族金属

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、白金族金属 (PGM) の工業的重要性が増しているが、一方で PGM は産地が偏在しており、かつ 2000 年代以降は価格が著しく変動している^[1]。よって、PGM の安定供給のためには、金属リサイクル技術や製錬技術の向上が必須である。PGM の分離精製 (相互分離) は湿式法によって行われることが多く、中でも 1970 年代から導入されている液-液抽出法は、現在も広範囲に使用されている主要な分離法である^[2]。ゆえに、金属選択性や抽出効率の向上を目指した新規抽出剤開発に関する研究は盛んに行われているが、実用的に非常に重要である第三相 (重有機相) の生成を考慮したものは限られている。

液-液抽出においては、抽出剤 (有機化合物) は希釈剤と呼ばれる有機溶剤に溶解して用いられることが多く、希釈剤の選択は工業的にも極めて重要である。しかし金属抽出における希釈剤効果の研究は、抽出剤開発や金属分離メカニズム研究に比べ圧倒的に少ない。また、第三相生成防止の点でも、希釈剤の重要性は認識されているものの、その応用研究は限られている。PGM 抽出分離の実プロセスにおいては、アルカン系の希釈剤が主に使用されているが、第三相生成を防ぐために、アルコール系の溶媒を添加することが多い。しかしながら、その効果を詳細に調べた例は少ない。我々は、*n*-オクタノールに溶解した DHS による塩酸溶液からの Pd(II)抽出において、有機相に 1-オクタノールを添加した際に、Pd(II)抽出速度が大きく影響を受けることを見出し、この現象について解明することが、実用性の高い新規抽出分離系開発につながるものと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、塩酸溶液からの Pd(II)の液-液抽出において、希釈剤として用いる 1-オクタノール/*n*-オクタノールの比率が、その抽出速度や抽出化学種に与える影響を詳細に把握するとともに、有機相の物理特性に加え、液-液界面付近における分子や錯体の凝集化現象を明らかにすることで、金属抽出における希釈剤効果に関する知見を得ることを目的とする。

パラジウム抽出剤には従来型工業用抽出剤であるジ-*n*-ヘキシルスルフィド (DHS) 及び我々が開発した新規抽出剤である *N,N,N',N'*-テトラ-2-エチルヘキシル-チオジグリコールアミド (TDGA) を用いた (図 1)。

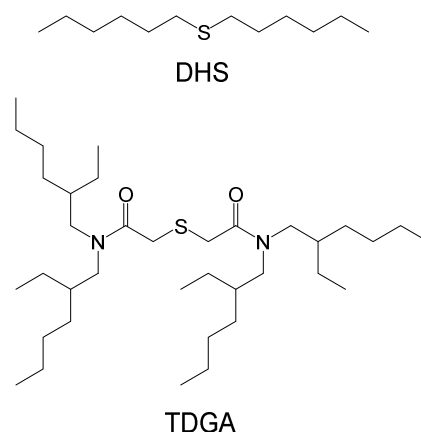


図 1 抽出剤構造

3. 研究の方法

(1) 試薬

DHS は和光純薬製のものをそのまま用いた。TDGA はケミクレアより提供されたものを使用した。中性子反射率測定用の重水素化溶媒では、重水 (和光純薬製)、重塩酸 (アルドリッチ製)、*d*-オクタノール (CIL 製)、*d*-オクタノール (CIL 製)、*d*-ジ-*n*-ヘキシルスルフィド (インテリウム製) を用いた。その他はすべて特級試薬を用いた。

(2) 溶媒抽出実験

希釈剤には 1-オクタノール、*n*-オクタノール又は 1-オクタノール/*n*-オクタノール混合溶媒を用いた。初めに抽出剤及び希釈剤から成る有機溶液と金属を含まない塩酸溶液とを振り混ぜることで、有機溶液を予備平衡化した。続いて、予備平衡化後の有機相 1 mL と等体積の Pd(II)を含む塩酸溶液を容量 10 mL の蓋つき試験管に加え、縦振盪 (振盪幅 10 cm、200 stroke/min) 後、遠心分離を行った。水相中の金属濃度は ICP-AES (Horiba 製 ULTIMA 2) にて測定した。有機相中の金属濃度は金属抽出前後における水相中の金属濃度の差より求めた。すべての操作は室温 (22±2 °C) で行った。

(3) 有機溶媒の比誘電率測定

有機溶媒の比誘電率測定は日本ルフト (株) 製液体用誘電率計 Model 871 を使用した。試料は 1-オクタノール/*n*-オクタノール比を変化させた有機溶液、それらに DHS を溶解した溶液、及び 1 M 塩酸で予備平衡化した有機相とし、すべて 25 °C で測定した。

(4) 界面張力測定

DHS 及び TDGA を、1-オクタノール/*n*-オクタノール比を変化させた有機溶液に希釈し、それらの濃度を 10⁻⁵~10⁻¹ M に調整した。これら溶液を 1 M 塩酸で予備平衡化したものを測定試料とした。測定は、界面張力測定器 (協和界面科学 Drop Master 500) を用い、すべて 25 °C で懸滴法により界面張力を求めた。

(5) X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析

測定試料には、5 種類の希釈剤 (1-オクタノール/*n*-オクタノール = 0/100, 10/90, 50/50, 100/0 v/v) に溶解した 0.2 M の抽出剤へ 0.1 M Pd(II) 含有 1 M 塩酸溶液から Pd(II) を上記の方法で抽出した有機溶媒を用いた。これら有機溶媒は、密封栓のついたポリエチレン製に封入し、SPring-8 BL11XU において透過法 XAFS 測定を行った。

(6) X 線及び中性子反射率測定

1-オクタノール/*n*-オクタノール/DHS を任意の割合で混合した溶液 (有機相) に 1 M の塩酸溶液

(水相)を接触させた後、化学平衡状態に達した溶液をテフロン製の試料セルに封入した。X線反射率(XR)測定による液-液界面の観察は放射光施設 SPring-8 の BL37XU にて行った。ビームサイズ $50 \times 10 \mu\text{m}$ (高さ \times 幅)のX線(25 kV)を上記の試料の液-液界面に斜入射し、その反射光強度の反射角依存性を観測した。検出器には PILATAS 100K を用いた。得られたX線反射強度を液-液界面に対して垂直方向の散乱ベクトル Q_z に対してプロットした。一方、中性子反射率(NR)測定は大強度陽子加速器施設 J-PARC の BL16 (SOFIA) にて行った。X線反射率測定と同じセルに試料溶液を封入し、ビームサイズ $30 \times 20 \text{ mm}$ (高さ \times 幅)の中性子線(2.2 \AA $<$ $<$ 8.8 \AA ; λ は入射中性子の波長)を液-液界面に対して 0.6° の入射角で照射した。界面を透過した中性子と反射された中性子の強度は ^3He 位置分解検出器で計測され、飛行時間分析(TOF)法によって反射中性子の強度を Q_z に対してプロットした。

4. 研究成果

(1) Pd(II)抽出率への1-オクタノール濃度の影響

図2に3及び6時間振盪後の10 mM DHSによる1 M 塩酸溶液からのPd(II)抽出率と n -オクタノール中の1-オクタノールの容量比の関係を示す。1-オクタノールの添加が無い条件では、ほぼ100%のPd(II)が抽出されているが、その添加により抽出率は急激に減少した。1-オクタノール容量比が5 vol%付近に最小値が生じた後、1-オクタノールの増加に伴い抽出率も増加した。その結果、100% 1-オクタノールの条件では、いずれの振盪時間においても約100%のPd(II)抽出率となった。他の振盪時間でも同様の結果が得られており、モル濃度に換算すると、1-オクタノールがおおよそ100~500 mMでPd(II)抽出速度の最小値が生じた。また、このような1-オクタノールの低容量比において抽出速度の最小値が生じる現象は、異なる塩酸濃度(0.1~3 M)においても確認された。TDGAを用いた場合、これまでも報告されている様にPd(II)抽出速度が大きいため^[3,4]、同条件下でDHSよりも高い抽出率を示したが、DHSと同様にPd(II)抽出率の最小値が生じた。その際の1-オクタノール容量比は約10 vol%であり、DHSより僅かに高い値であった。

DHSによるPd(II)抽出錯体の化学量論比を調べるために、1-オクタノール容量比を変化させた際の、Pd(II)抽出容量を調べた。図3に10 mM DHSによるPd(II)抽出平衡後の有機相中及び水相中のPd(II)濃度の関係を示す。有機相中のPd(II)飽和濃度は1-オクタノールの添加量に依存せず、いずれも約5 mMであり、1:2 Pd(II):DHS 錯体が1-オクタノールの影響を受けずに優勢に存在することが示唆された。

(2) 抽出有機溶媒の物理的特性

有機相中での抽出錯体の会合に関する情報を得る間接的な手法として、混合溶媒の比誘電率の測定を行った(図4)。1-オクタノール比の増加に伴い比誘電率も増加し、50 vol%付近からやや急激になった。各1-オクタノール比における比誘電率の値は、希釈剤のみ、DHSを希釈剤に溶解した溶液及び1 M 塩酸溶液で平衡化したDHS-希釈剤溶液でほとんど差がなかった。また、抽出実験において見られたような低1-オクタノール容量比における特異な変化は現れてお

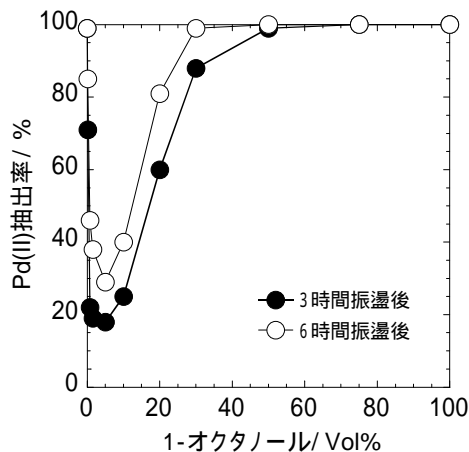


図2. DHSによるPd(II)抽出率と n -オクタノール中の1-オクタノールの容量比の関係
DHS: 10 mM, Pd(II): 1 mM, HCl: 1 M

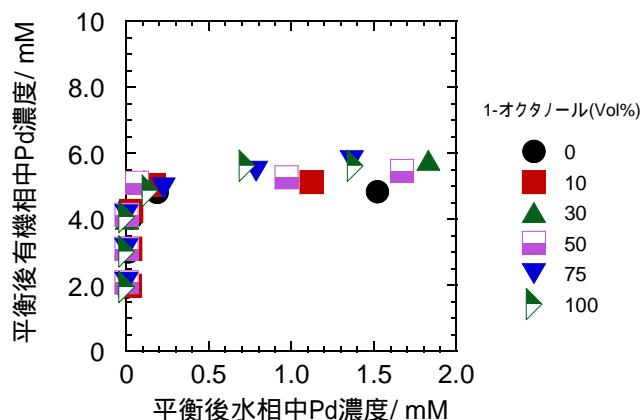


図3. Pd(II)抽出平衡後の有機相中及び水相中のPd(II)濃度の関係
DHS: 10 mM, HCl: 1 M

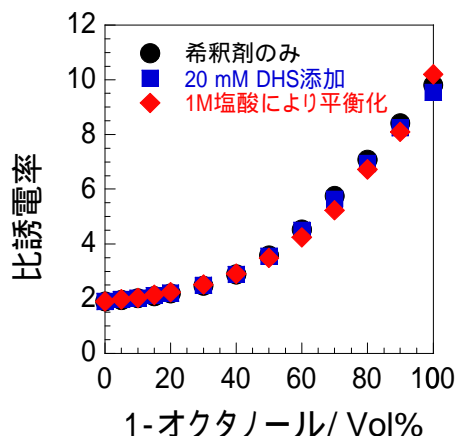


図4. 有機溶液の比誘電率の1-オクタノール依存性

らず、Pd(II)抽出速度への関与は小さいことが示唆された。後述の様に DHS は配位型の抽出錯体 ($[\text{PdCl}_2(\text{DHS})_2]$) を形成するため、有機相の比誘電率の影響が小さかったと考えられる。

界面張力と 1-オクタノール添加量の関係においては、DHS、TDGA の両系とも、1-オクタノール濃度に大きく依存し、1-オクタノール存在下では両系ともに抽出剤濃度による影響は現れなかった。一方、TDGA 系においては、100% *n*-オクタンを用いた際に界面活性が生じた。

これらの結果は、物理的性質からは Pd(II)抽出速度の特異な希釈剤効果を観測することが困難であることを示唆している。

(3) DHS Pd(II)抽出錯体の内圏構造特性

DHS Pd(II)抽出錯体における Pd(II)内圏構造の希釈剤による影響を調べるために、Pd K-edge XAFS 測定を行った。図 5 に 1-オクタノール/*n*-オクタンの比率を変化させた際の DHS Pd(II)抽出錯体に関する、(A) EXAFS スペクトルと(B)そのフーリエ変換図を示す。1-オクタノールの割合に係らずスペクトルの形状は極めて類似している。また構造解析の結果、いずれも四配位錯体を形成していることが分かった。また、Pd-O の相関が全く生じておらず、1-オクタノール分子は直接 Pd(II)に配位していないことが示された。1 M 塩酸溶液中の Pd(II)の主要化学種は $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ であることを考慮すると、EXAFS 測定では Pd-S 及び Pd-Cl の区別はできないが、抽出反応式より DHS の 2 個の S 原子と 2 個の Cl^- が Pd と結合していると考えられる。この様に、1-オクタノール/*n*-オクタン比の増加による DHS Pd(II)抽出錯体の内圏構造の変化はなく、Pd(II)への配位形態が Pd(II)抽出速度変化の要因ではないことが示された。

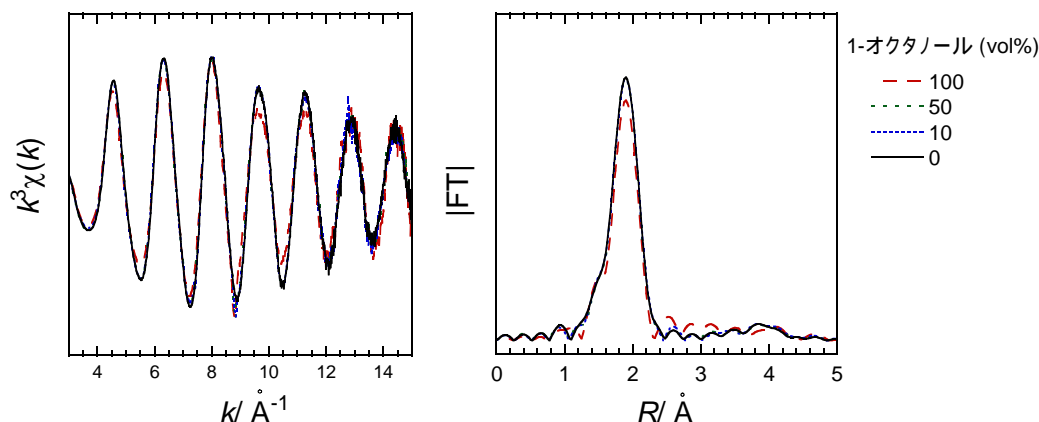


図 5 . 有機相(DHS in 1-octanol/*n*-octane)に抽出した Pd(II)錯体の(左)Pd K-edge k^3 -weighted EXAFS スペクトル及び (右) フーリエ変換図 (位相シフト未補正)

(4) DHS 系の液 - 液界面における構造特性

上記の比誘電率、界面張力の検討は、バルク有機相の物理化学的特性に注目しているが、これらの実験結果は図 2 に示す Pd(II)の特異な抽出挙動を説明することができなかった。そこで我々は、XR/NR を用いて液 - 液界面近傍の数ナノメートルにおける DHS、1-オクタノール、水分子の空間分布状態を明らかにして、抽出挙動との関係性を探ることにした。X 線と中性子線は、それぞれ電子、原子核と相互作用して回折する。そのため、本抽出系の場合 XR では主に水分子、NR では重水素化された試薬を用いることで DHS と 1-オクタノールのどちらかを選択的に観察することができる。XR 測定では、1-オクタノールの混合比が高くなると全反射臨界角が $\text{Low-}Q_z$ 側へシフトすることを確認した。これは 1-オクタノール濃度変化に伴う屈折率変化に由来したもので、有機相/水相界面の反射を正確に捉えていることを示す。加えて、1-オクタノールの濃度変化に伴い X 線反射率の減衰が大きくなる傾向も見出された。これは、有機相/水相界面のラフネス変化に由来するものであり、1-オクタノールの濃度が高くなるにつれて界面ラフネスが大きくなることを示している。中性子反射率測定においても同様の傾向が見られており、従って 1-オクタノールは有機相/水相界面を乱す効果があることが示唆されている。さらに、有機相/水相界面近傍における水、DHS、1-オクタノールの空間分布状態の解析も実施しており、1-オクタノールが存在する系では DHS よりも 1-オクタノールの方が有機相/水相界面近傍における濃度が高いことが見出された。現在、有機相/水相界面近傍における上記分子の濃度分布について、さらに詳細な解析を進めている。

<引用文献>

[1] <http://www.platinum.matthey.com/>.

[2] F. K. Crundwell et al.: Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals (Elsevier, 2011).

- [3] H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, T. Abe, Rapid separation of palladium(II) from platinum(IV) in hydrochloric acid solution with thiodiglycolamide, *Chem. Lett.*, **33**, 2004, 1144-1145.
- [4] H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku: Palladium extraction with *N,N,N',N'*-tetra-*n*-octyl-thiodiglycolamide, *Miner. Eng.*, **21**, 2008, 483-488.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hirokazu Narita, Mikiya Tanaka
2. 発表標題 Development of new extractants for platinum group metals and analysis of the extraction mechanism
3. 学会等名 Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering congress (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 成田弘一
2. 発表標題 貴金属・レアアース湿式分離研究の最前線
3. 学会等名 環境資源工学会シンポジウム「リサイクル設計と分離精製技術」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 成田弘一、田中幹也、小山和也、馬場由成、元川竜平、塩飽秀啓、矢板毅
2. 発表標題 パラジウム抽出における希釈剤の影響とその溶液特性
3. 学会等名 第37回溶媒抽出討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 成田弘一
2. 発表標題 新規抽出剤開発と金属分離機構解明への錯体化学的アプローチ
3. 学会等名 素材プロセッシング第69委員会 第4分科会 第15回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 成田弘一、田中幹也、小山和也、元川竜平、塩飽秀啓、矢板毅
2. 発表標題 パラジウム液 液抽出における分離挙動と希釈剤との関係
3. 学会等名 化学工学会 第49回秋季大会
4. 発表年 2017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
研究 分担者	元川 竜平 (Motokawa Ryuhei) (50414579)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究 部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹 (82110)	