

機関番号：82626

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20686060

研究課題名（和文） ロジウム抽出剤開発のための金属抽出挙動及び溶液錯体構造解析

研究課題名（英文） Extraction Behavior and Structure Analyses of Metal Complexes in Solution for Development of Rhodium Extractant

研究代表者

成田 弘一 (NARITA HIROKAZU)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・主任研究員

研究者番号：60357689

研究成果の概要（和文）：塩酸溶液からのロジウム分離は最も困難な抽出反応の一つであり、これまで有用な工業用抽出剤は存在していなかった。本研究では、塩酸溶液中のロジウムを効率的に抽出及び逆抽出可能な抽出剤 *N,N*-二置換アミド含有 3 級アミン化合物を開発した。この抽出剤はパラジウム及び白金よりも先にロジウムを選択的に回収可能であることから、有望な実用抽出剤である。また抽出錯体の構造解析から、ロジウムは 1:2 ロジウム-抽出剤錯体としてイオン対反応により抽出されることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：Rhodium separation from acidic chloride solution is one of the most difficult extraction reactions. To date, there has been no effective Rh extractant developed for industrial use. We have developed the tertiary amine compounds containing *N,N*-disubstituted amide groups capable of the effective extraction and back-extraction of Rh from hydrochloric acid solution. These compounds are promising for practical use, because Rh can be recovered prior to Pd and Pt. Structural analyses of the extracted complexes suggest that Rh is extracted as a 1:2 Rh-extractant complex by an ion-pair reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2009年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2010年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
年度			
年度			
総計	18,700,000	5,610,000	24,310,000

研究分野：溶媒抽出

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：ロジウム、パラジウム、白金、溶媒抽出、抽出剤、塩酸

1. 研究開始当初の背景

近年、自動車排ガス浄化触媒の需要は国内外を問わず増えており、今後その廃棄物の増加も見込まれる。排ガス浄化触媒は、白金族金属であるパラジウム、白金、ロジウムを多量に含有しており、それら金属の資源の偏在性や価格を考慮すると高効率のリサイクルプロセス開発が急務となっている。特にロジウ

ムは、産地が極めて偏在しており（南アフリカが世界の供給の約 88% (2006 年)[1]）、その価格も白金の約 4.7 倍と非常に高価である（2007 年 9 月平均）。さらに、米国連邦排ガス基準や欧州第 4 次排ガス規制において、窒素酸化物の排出量の大幅削減が義務化されるなかで、窒素酸化物の還元でロジウムが非常に有効なことから、排ガス触媒におけるロジ

ウムの平均装填量は増加している[1]。現在、白金族金属の分離精製は、酸性塩酸溶液から溶媒抽出により分離する方法が主流であるが、他の白金族金属とは異なりロジウムに対し高分離性能を示す抽出剤は未だ皆無である[2]。よって、鉱山会社による溶媒抽出法を中心とした貴金属の分離精製プロセスが金属リサイクルにも用いられているが、ロジウムに関しては抽出残液中に最後まで滞留し、そこから回収されている[3]。高価なロジウムを長時間滞留させることは経済性の面でマイナスであることから、新規ロジウム抽出剤開発の必要性は高い。

2. 研究の目的

未だ皆無である塩酸溶液からのロジウムに対する有用な抽出剤開発を目的とする。抽出剤は、酸に対し比較的安定な *N,N*-二置換アミド基[4]を有し、アミン、スルフィド基、エーテル基を導入した化合物を中心に検討する。HSAB 則、サイズ効果などを考慮に入れた *N,N*-二置換アミド含有化合物の合成、これら化合物による塩酸溶液からのロジウムの抽出分配測定、X 線吸収微細構造法などによる構造解析等を進めながら最適な基本構造を探索し、さらに実用化へ向けた応用研究を行う。

3. 研究の方法

(1) 抽出剤

N,N-二置換アミド含有 3 級アミン化合物 (図 1) は下記の方法より得た。*N,N*-ジ-*n*-ヘキシル-(*N*-メチル-*N*-*n*-オクチルエチルアミド)アミン、DHMOEAA: *N*-メチル-*N*-*n*-オクチルアミンとクロロアセチルクロライドの反応より得た *N*-メチル-*N*-*n*-オクチルクロロアセトアミドに、*n*-ヘキシルアミンを 1:1 で反応させ合成した。*N*-*n*-ヘキシル-ビス(*N*-メチル-*N*-*n*-オクチルエチルアミド)アミン、HBMOEAA: 上記の *N*-メチル-*N*-*n*-オクチルクロロアセトアミドと *n*-ヘキシルアミンを 1:2 で反応させ合成した。*N*-*n*-ヘキシル-ビス(*N*-メチル-*N*-フェニルエチルアミド)アミン、HBMPheAA は HBMOEAA と同様の方法で合成した。トリス(*N*-メチル-*N*-*n*-オクチルエチルアミド)アミン、TMOEAA: ニトリロ三酢酸とオキサリルクロライドの反応より得たクロロニトリロ三酢酸に、*N*-メチル-*N*-*n*-オクチルアミンを 1:3 で反応させ合成した。トリ-*n*-オクチルアミン(TOA: (*n*-C₈H₁₇)₃N) は和光純薬製のものをもそのまま用いた。*N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジ-*n*-オクチル-ジグリコールアミド(MODGA: {*n*-C₈H₁₇(CH₃)NC(O)CH₃}₂O) 及び *N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジ-*n*-オクチル-チオジグリコールアミド(MOTDGA: {*n*-C₈H₁₇(CH₃)NC(O)CH₃}₂S) は文献[5]に記載の方法で合成した。

(2) 溶媒抽出実験

希釈剤にはクロロホルムを用いた。予備平衡化後の有機相と等体積の塩酸溶液 (Pd(II)、Pt(IV) 及び Rh(III) をそれぞれ $\sim 10^{-3}$ M 含有) を

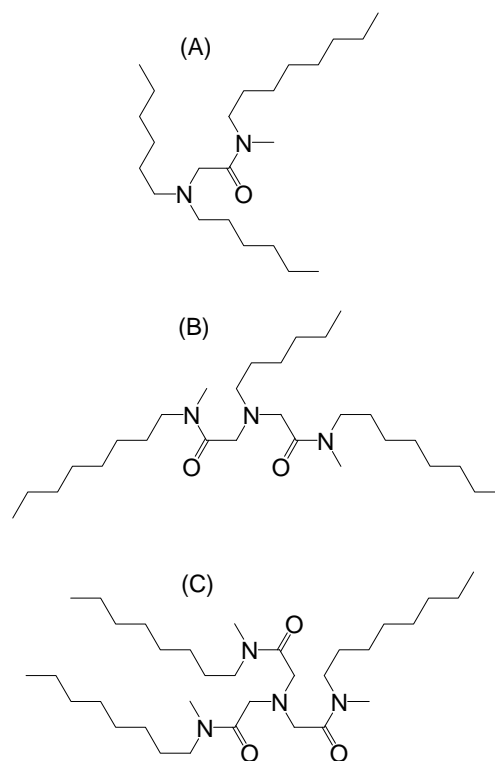


図 1 抽出剤構造

(A)DHMOEAA, (B)HBMOEAA, (C)TMOEAA

30 分間縦振盪し、遠心分離後に水相中の金属濃度を ICP-AES (Horiba ULTIMA2) で測定した。逆抽出実験は、金属抽出後の有機相に等体積の塩酸又は硝酸溶液を加え、同様の振盪、遠心分離及び金属濃度測定により行った。Rh(III) の抽出容量は、1 回の抽出操作 (0.50 M 抽出剤—2.0 M HCl) において、水相の Rh(III) 初期濃度を増加させた際の、有機相中の Rh(III) の飽和濃度より調べた。すべての操作は室温 (22±3 °C) で行った。

(3) 構造解析

① 単結晶 X 線構造解析

クロロホルム-メタノール混合溶媒に三塩化ロジウムと HBMPheAA を溶解後、析出させた結晶を、Bruker 製 Smart APEX diffractometer で測定した。

② X 線吸収微細構造(XAFS)測定

抽出錯体試料は、0.1 M の Rh(III) を含む 2 M 塩酸溶液から 0.5 M HBMPheAA を含む有機溶液 (2-エチルヘキサノール) へ Rh(III) を抽出させたものを用いた。XAFS スペクトル測定は、SPring-8 BL-11XU に

において透過法により行った。解析は WinXAS, Ver.3.1[6]にて行い、後方散乱因子及び位相シフト計算は FEFF8[7]を用いた。

4. 研究成果

(1) 白金族金属抽出挙動

①Rh(III)抽出率

図2に、抽出剤濃度 0.50 M における Rh(III) 抽出率の塩酸濃度依存性(0.50–10 M)を示す。TOA、MODGA 及び MOTDGA は、MOTDGA が塩酸濃度 7 M 付近で Rh(III)を約 50%抽出する以外はいずれも低抽出率である。一方、アミド含有 3 級アミンの DBMOEAA、HBMOEAA 及び TMOEAA は、上記の抽出剤に比べ、Rh(III)に対する抽出率は極めて高い。その抽出率の大きさは DBMOEAA < HBMOEAA < TMOEAA であり、アミド基の個数の増加に伴い抽出率が増加することが分かった。また、DBMOEAA、HBMOEAA 及び TMOEAA による Pd(II)及び Pt(IV)の抽出率

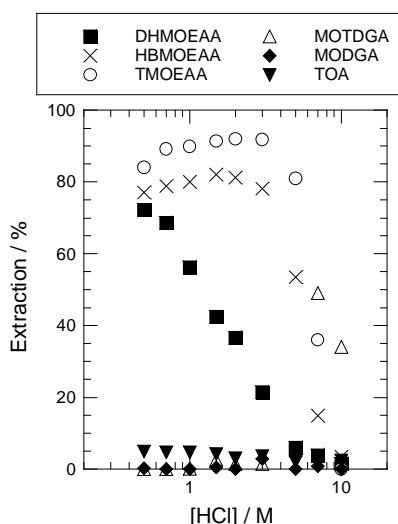


図2 Rh(III)抽出率の塩酸濃度依存性 有機相: 0.50 M 抽出剤(希釈剤: クロロホルム)

は、塩酸濃度 0.50–10 M の範囲でいずれもほぼ 100%である。

②逆抽出特性

ロジウムの逆抽出特性は、2.0 M 塩酸溶液から Rh(III)を抽出した有機相(抽出剤濃度: 0.50 M)溶液と等体積の 10 M 塩酸又は硝酸溶液を振り混ぜることにより調べた。10 M 塩酸を使用した際には、いずれの系も約 90%の Rh(III)が逆抽出され、Pd(II)及び Pt(IV)の逆抽出率はほぼ 0%であった。以上の結果より、逆抽出操作において Rh(III)を選択的に回収可能なことが分かった。Rh(III)回収が Pd(II)及び Pt(IV)よりも早い段階で行えることから、これらの抽出系は極めて有効である。また、

10 M 硝酸溶液を使用すると、Rh(III)に関してはいずれの系も 90-100%の高い逆抽出率を示した。Pd(II)及び Pt(IV)についてはそれぞれ 50-80%、30-60%であり、アミド基の数が多いほど逆抽出率は低下した。

③Rh(III)抽出分配比の抽出剤濃度依存性

塩酸濃度 2.0 M における Rh(III)抽出分配比の抽出剤濃度依存性を調べた結果、いずれの系においても抽出剤濃度の増加に伴いロジウム抽出分配比も約 2 の傾きで増えており、1:2 Rh-抽出剤錯体が優勢であることが示唆された。

(2) ロジウム錯体の構造解析

図3に X 線回折により得られた HBMPheEAA-Rh 単結晶構造を示す。HBMPheEAA と Rh は 1:1 であり、HBMPheEAA はアミン N 原子及び 2 個のカルボニル O 原子により Rh へ三座配位している。図4に、この単結晶錯体及び HBMPheEAA による Rh 抽出錯体に関する Rh K-edge k^3 -weighted EXAFS のフーリエ変換図を示す。フィッティングを行ったところ、単結晶錯体については Rh-O/N: 2.05 Å, Rh-Cl: 2.32 Å となり、X 線回折で得られた各結合距離の平均値(Rh-2O&N: 2.06 Å, Rh-3Cl: 2.31 Å)とほぼ一致した。一方、抽出錯体のスペクトルは、単結晶錯体のものとは大きく異なり、解析の結果、 $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ の構造であることが示唆された。

溶液(抽出)系と固体系における HBMPheEAA-Rh 錯体の内圏構造は大きく異なっており、HBMPheEAA は抽出系では非配位、固体系では配位していることが分かった。固体系において、HBMPheEAA 単独では、2

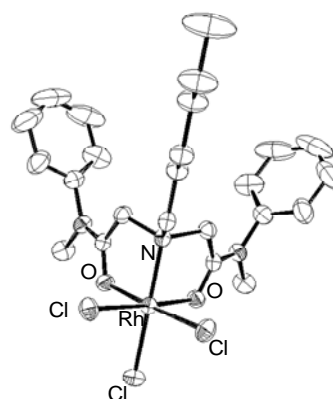


図3 $[\text{Rh}(\text{HBMPheEAA})\text{Cl}_3]$ の構造 Monoclinic ; P21/m, $a=12.149(10)$ Å, $b=16.300(13)$ Å, $c=12.543(10)$ Å, $\beta=113.881(1)^\circ$, $V=2271.2(3)$ Å³, $Z=2$.

個のカルボニル基 C=O は双極子相互作用を最小化するために反対方向を向いているが、Rh 錯体では Rh への配位のため同じ方向を向いている。抽出系では配座の再配向に要する

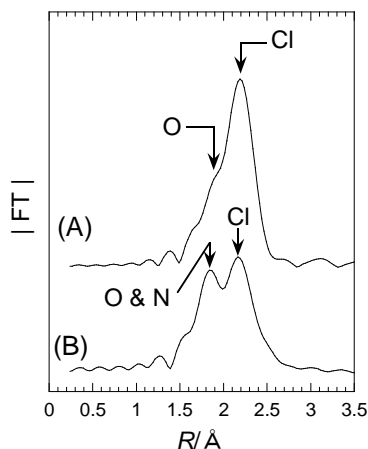


図4 Rh K-edge EXAFS のフーリエ変換図 (位相シフト未補正) (A)抽出錯体 (B)単結晶錯体

エネルギーに加え、塩酸溶液中での Rh クロロアニオン錯体が極めて安定で置換され難いことにより、HBMPEAA 分子が Rh に直接配位することが困難であったと推測できる。

また、DHMOEAA, HBMOEAA, TMOEAA による Rh 抽出錯体についても HBMPheAA の抽出錯体と同様に、Rh への配位は見られなかった。

(3) ロジウム抽出メカニズム

抽出分配比のスロープアナリシスの結果、抽出錯体は 1:2 Rh-DHMOEAA, HBMOEAA, TMOEAA 種が優勢であることが示唆された。また、構造解析より、抽出錯体において抽出剤は直接ロジウムに配位していないことが分かった。よって 2 個のプロトン化した抽出剤分子が $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 錯体をイオン対反応により抽出していると考えられる。*N,N*-二置換アミド-3級アミンの組み合わせによる Rh(III)高抽出の詳細に関しては検討中である。

(4) ロジウム抽出剤の応用特性

① ロジウム抽出容量

0.50 M DHMOEAA, HBMOEAA, TMOEAA による Rh(III)の抽出容量を調べるために、水相の初期 Rh(III)濃度を変化させた際の有機相中の Rh(III)濃度を調べたところ、いずれも抽出剤モル濃度の約半分の Rh(III)モル濃度で飽和になった。これは、2 個の抽出剤分子が 1 個の Rh(III)抽出に関与していることを示しており、前記の抽出剤濃度依存性の結果と一致している。また、今回得られた抽出容量

(約 25 g/L)は、実用抽出剤として十分な値である。

② 塩酸に対する耐久性

0.5 M HBMOEAA と 10 M 塩酸を 3 ヶ月間接触させ、抽出剤の劣化を調べたところ、抽出剤構造及び抽出特性に変化は見られなく、HBMOEAA が高耐久性であることが分かった。

【参考文献】

- [1] D. Jollie, Platinum 2006 Interim Review, Johnson Matthey, London (2006).
- [2] E. Benguerel et al., *Hydrometallurgy*, **40**, 135 (1996).
- [3] 芝田ら, 資源と素材, **118**, 1 (2002); M. Cox, Solvent Extraction Principles and Practice, Marcel Dekker, New York, p.455 (2004).
- [4] H. Narita et al., *Miner. Eng.*, **21**, 483 (2008).
- [5] H. Narita et al., In *General Abstracts: Extraction and Processing; Proceedings of TMS 2007*, The Minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvania, 2007, pp 101.
- [6] T. Ressler: *J. Synchrotron. Rad.*, **5**, 118 (1998).
- [7] A.L. Ankudinov et al.: *Phys. Rev. B*, **58**, 7565 (1998).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① 成田弘一, 田中幹也, 白金族金属分離のための新規抽出剤開発, *Journal of MMIJ*, 査読有, 2011, Vol. 127, 175-181.
- ② H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, The First Effective Extractant for Trivalent Rhodium in Hydrochloric Acid Solution, *Chemical Communications*, 査読有, 2008, 5921-5923.

[学会発表] (計 8 件)

- ① 森作員子, 成田弘一, 田中幹也, アミド含有 3 級アミン化合物による塩酸溶液中の白金族金属の抽出及び抽出錯体の構造特性, 第 29 回溶媒抽出討論会, 2010 年 11 月 26 日, 広島
- ② 成田弘一, 森作員子, 田中幹也, アミド含有 3 級アミン化合物によるロジウムの抽出特性, 資源・素材 2009 秋季大会, 2009 年 9 月 9 日, 札幌
- ③ H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, Development of the First Effective Rhodium Extractant from Hydrochloric Acid Solution, The 6th Japan/Korea International Symposium

on Resources Recycling and Materials Science,
2008 年 11 月 20 日, Pohang, Korea

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称：アミド含有 3 級アミン化合物及びそれ
を用いた白金族金属分離回収

発明者：成田弘一、田中幹也、森作員子

権利者：独立行政法人 産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2010-043001

出願年月日：2010 年 2 月 26 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

成田 弘一 (NARITA HIROKAZU)

独立行政法人 産業技術総合研究所・環境
管理技術研究部門・主任研究員

研究者番号：60357689

(3)連携研究者

田中 幹也 (TANAKA MIKIYA)

独立行政法人 産業技術総合研究所・環境
管理技術研究部門・グループ長

研究者番号：20357437

矢板 毅 (YAITA TSUYOSHI)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・
量子ビーム応用研究部門・ユニット長

研究者番号：40370481