

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02497

研究課題名(和文) 液-液抽出における貴金属錯体の界面反応及び高次構造に基づく新規分離系開発

研究課題名(英文) Development of new liquid-liquid extraction systems based on the interfacial reaction and nanostructures of precious metal complexes

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・研究チーム長

研究者番号：60357689

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、貴金属の液-液抽出において特異な分離挙動を示す、ジヘキシルスルフィド-塩化パラジウム抽出系及びジブチルカルビトール-塩化金酸抽出系に関して金属抽出特性の解明を行った。前者では、液-液界面における分子の分布をX線及び中性子反射率測定より調べ、パラジウム抽出速度と界面構造の関係について考察した。後者では、抽出分配比のスロープアナリシスに加え、X線及び中性子小角散乱測定より得られた有機相中のナノ構造から、塩化金酸の抽出錯体の特性について明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、金属イオンの液-液抽出メカニズムにおいて未解明なところが多い、有機相-水相間の界面構造や有機相中の高次構造等に関する知見を、当該分野ではこれまであまり用いられていないX線/中性子反射率や小角散乱測定等により明らかにしたところが、特に新規性が高い。得られた知見は、金属イオンの抽出速度や、第三相(貴金属精錬の操業を阻害する物質)の生成等に大きく関連することから、実プロセスの効率化に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we revealed the metal extraction behavior in the dihexyl sulfide (DHS)-chloropalladate and dibutyl carbitol (DBC)-chloroaurate extraction systems, which show unique extraction behavior in liquid-liquid extractions of precious metals. In the DHS system, the distribution of molecules at the liquid-liquid interface was investigated by X-ray/neutron reflection measurements, and the relationship between the palladium extraction rate and the interfacial structure was discussed. In the DBC system, we clarified the properties of the chloroaurate complexes extracted with DBC on the basis of the nanostructures in the organic phase obtained by small-angle X-ray/neutron scattering measurements as well as slope analyses of the distribution ratios of chloroaurate.

研究分野：湿式製錬

キーワード：溶媒抽出 金 パラジウム 構造解析

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

貴金属の分離精製工程では、塩酸溶液中の貴金属イオンに対し液-液抽出法を中心とした手法が、国内外を問わず広く用いられている[1,2]。金属イオンに対する液-液抽出分離に関する研究は枚挙に暇がないが、現在、実操業で用いられている抽出剤は1970年代以前に見出されたものがほとんどである。その理由として、基礎的に優れた抽出能力を有する抽出剤はあるが、実操業で重要なポイントである、抽出時間に大きく影響する有機相-水相の界面性能や、第三相(重有機相)等の操業を阻害する物質の生成といった知見が不十分であったことが挙げられる。従来の研究では、二相間分配係数解析による化学量論的考察や、抽出錯体の内圏(金属イオンの第一配位圏)の解明にとどまっており、これらの現象解明の鍵となる界面における精密な構造や有機相中の錯体間の相互作用で形成される高次構造を正確に観測する手段に乏しく、この問題の解決策が見出せなかった。本研究ではX線/中性子反射率法とX線/中性子小角散乱法により、これら課題の克服を目指した。

貴金属の中でも金は3価イオン(Au(III))の配位子交換速度やその陰イオン錯体(AuCl₄⁻)の反応性が、他の貴金属に比べて高いために[3]、比較的分離しやすい金属であり、多くの抽出剤・吸着剤が提案されている。しかしながら、ジブチルカルビトール(DBC)が、特に国内では広範囲に工業用抽出剤として使用されている[2]。それにも関わらず、DBCによる塩酸溶液からの金の抽出メカニズムは定まっておらず、このことが、金に対する低選択性、水相への高溶解性といった、DBCによる実操業における長年の懸念事項の解決に至らない理由の一つと考えられる。また、工業用パラジウム抽出剤ジヘキシルスルフィド(DHS)も、アルカン系希釈剤へのアルコールの少量添加によりPd(II)抽出速度が大きく変化することが分かっているが[4]、界面反応の考察については全く進んでいない。本研究では、これら従来型分離系の問題点の原因を理論的に解明するために上記の手法を導入した。

2. 研究の目的

金属イオンの液-液抽出分離メカニズムにおいて、未解明なところが多い、有機相-水相間の界面構造及び有機相中の高次構造の知見を、液-液界面のX線/中性子反射率(XR/NR)測定及びX線/中性子小角散乱(SAXS/SANS)測定を軸とし、計算科学、X線吸収微細構造(XAFS)法及び従来型分析法(分配比測定等)により得ることで、貴金属抽出系における特異な分離現象を明らかにすることを目的とした。

パラジウム抽出系ではDHSを、金抽出系ではDBCを用い(図1)前者では界面反応を、後者では抽出反応解析及び有機相中の高次構造を中心に検討した。

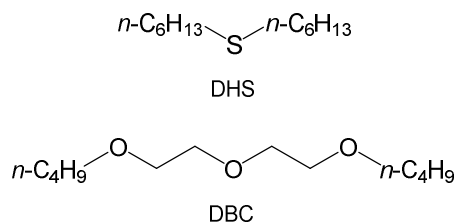


図1 抽出剤構造

3. 研究の方法

(1) 試薬

各種抽出実験においてDBCは富士フィルム和光純薬製のものをそのまま用いた。中性子反射率及び中性子小角散乱測定用の重水素化溶媒は、重水(富士フィルム和光純薬製)、重塩酸(アルドリッチ製)、オクタン-*d*₁₈(CIL製)、オクタノール-*d*₁₇(CIL製)、DHS-*d*₂₆(インテリウム製)及びDBC-*d*₁₈(iケミカルラボ製)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(DBC-Au(III)系)

希釈剤には*n*-オクタンを用いた。初めにDBC又はDBC-*n*-オクタン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溶液1 mLと等体積のAu(III)を含む塩酸溶液を容量10 mLの蓋つき試験管に加え、1時間の縦振盪(振幅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) DBC-Au(III)系における有機相中の水分量測定

塩酸と予備平衡化後及びAu(III)抽出後のDBC中の水分量の測定を、潤滑油水分気化装置(EV-2000L)を接続したカールフィッシャー水分計(AQ-2200)にて室温(22±2 °C)で行った。測定試料は、上記の溶媒抽出実験と同様の操作で調製した。

(4) XAFS測定(DBC-Au(III)系)

測定試料には、塩酸により予備平衡後のDBC(100%)へ0.05 M Au(III)含有塩酸溶液からAu(III)を上記の方法で抽出した有機溶液を用いた。有機溶液中のAu(III)はいずれも~0.05 Mであった。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 BL22XUにおいて透過法XAFS測定を行った。

(5) XR及びNR測定(DHS-Pd(II)系)

1-オクタノール/*n*-オクタン/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。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 $50 \times 10 \mu\text{m}$ (縦×横) 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、NR 測定は大強度陽子加速器施設 (J-PARC MLF) の BL16 (SOFIA) にて行った。液-液界面作成用の石英/テフロン複合セルに試料溶液を封入し、ビームサイズ $15 \times 20 \text{ mm}$ (縦×横) の中性子線 ($2.2 \text{ \AA} < \lambda < 8.8 \text{ \AA}$; 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。有機相を透過した中性子及び界面から反射した中性子の反射強度は 2 次元検出器で計測され、それら中性子強度から求めた反射率を Q_z に対してプロットした。なお、本実験では 3 成分 (1-オクタノール、*n*-オクタン、DHS) のうち、構造を調べる分子は軽水素体を、それ以外の成分は重水素体を用いることで対象の分子の反射のみを選択的に観測した。

(6) SAXS 及び SANS 測定 (DBC-Au(III)系)

重水素化した DBC (DBC-*d*; $\text{C}_{12}\text{H}_{8.13}\text{D}_{17.87}\text{O}_3$) と H 体 DBC (DBC-*h*; $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_3$) の中性子に対する散乱長密度 (SLD) は、それぞれ $4.46 \times 10^{10} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$ と $-0.001 \times 10^{10} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$ である。この 2 つを DBC-*d*/DBC-*h* = 0.658 の体積比で混合した溶液の SLD は HAuCl_4 の $2.94 \times 10^{10} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$ と等しくなる (コントラストマッチングポイント)。そのため、SANS 測定で DBC-*d*/DBC-*h* = 0.658 の溶液を用いた場合には、DBC と HAuCl_4 からの小角散乱は原理的に観測されず、抽出相内の水 (+塩酸) からの小角散乱成分のみを観測することが可能になる。本 SANS 実験では、DBC-*d*/DBC-*h* = 0.658 を用い、抽出時における水相中の AuCl_4^- 濃度を 0.01 M から 1.0 M まで段階的に変化させて得られた複数の抽出相を厚さ 2 mm の石英セルに封入して測定を行った。実験には、日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 (JRR-3) に設置されている装置 (SANS-J) を用いた。試料と検出器間の距離は 2 m と 4 m の 2 条件を選択し、波長 $\lambda = 0.65 \text{ nm}$ の中性子線を試料に照射した。各試料 3 時間の測定を室温下で行った。得られたデータは、検出器面での感度補正を行い、波数 ($Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$) に対する散乱強度としてプロットした。その後、試料の透過率を考慮して石英セルと溶媒 (DBC-*d*/DBC-*h* 混合液) の散乱成分を差し引くことで試料からの中性子散乱成分 $I(Q)$ を得た。さらに、SANS 測定を行った同一の溶液についても SAXS 測定を RIGAKU Nano-viewer を用いて行った。試料と検出器の距離は 650 mm と 60 mm の 2 条件を選択した。入射 X 線の波長は 0.154 nm、検出器には PILATAS 100K を用いた。試料は、厚さ 1.25 mm のチタン製セルに封入され、窓材には厚さ 20 μm の石英板を使用して各試料 1 時間の測定を室温で行った。得られた 2 次元散乱データは、SANS 実験と同様に処理し、 $I(Q)$ を得た。

(7) DBC-Au(III)系への計算化学的アプローチ

DBC の代わりにジメチルカルビトール (DMC) を用いた系について、次のように量子動力学 (MD) 計算を行った。

- ・ $[\text{AuCl}_4]^-$, H_3O^+ , 8DMC, $64\text{H}_2\text{O}$ を一辺 16 \AA の立方体に配置。初期構造は、 $[\text{AuCl}_4]^-$ と H_3O^+ がイオン対 (contact ion-pair) を作り、周囲を H_2O と DMC がランダムに配置。初期構造は Packmol を用いて生成。

- ・ 構造緩和の後、周期的境界条件で量子 MD を実行。計算ソフトは CP2k、計算レベルは半経験 MO 法 PM6、積分時間は 100ps。

4. 研究成果

(1) DHS-Pd(II)系

DHS 系の液-液界面における構造特性

比誘電率や界面張力などの物性パラメーター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アルコールの少量添加による Pd(II) の特異な抽出挙動を説明することができなかった [4]。そこで、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調べた。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 では主に有機相/水相界面の粗さ、NR では重水素化された試薬を用いることで DHS と 1-オクタノールの界面分布状態を選択的に観察した。XR 測定では、1-オクタノールの濃度変化に伴い反射率の減衰が大きくなる傾向が見出された。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、5 \AA から 7 \AA の間で変化することが確認された。したがって、1-オクタノールの添加は有機相/水相界面の乱れを誘発する効果があることが示された。一方、中性子反射率実験では DHS、1-オクタノール、水の界面付近における分布状態を分析した。その結果、1-オクタノール及び水の界面分布状態は 1-オクタノールの添加量によって大きく変化するものの、DHS の界面分布状態は

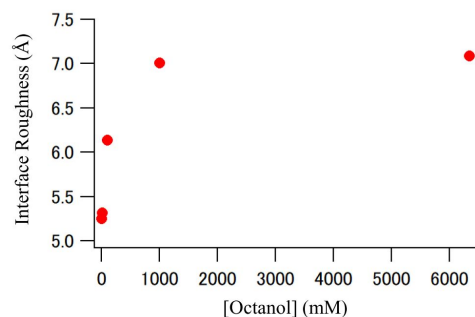


図 2 .XR から求めた界面粗さの 1-オクタノール濃度依存性。

1-オクタノール濃度にあまり依存しないことが明らかとなった。このことから、アルコール少量添加による Pd(II)抽出速度の変化は、DHS ではなく 1-オクタノールもしくは水の界面分布変化に由来する可能性が高いことが示された。

(2) DBC-Au(III)系

DBC-Au(III)抽出錯体の内圏構造特性

DBC-Au(III)抽出錯体における Au(III)内圏構造を調べるために、Au L_{III}-edge XAFS 測定を行った。カーブフィッティングの結果、1 M 塩酸溶液中の Au(III)は[AuCl₄]⁻が優勢であることが示された。また、DBC による Au(III)抽出錯体に関しても、水相の塩酸濃度に関わらず、いずれも[AuCl₄]⁻が優勢であることが示され、Au(III)抽出の際に DBC 分子が Au(III)に直接配位していないことが分かった。

Au(III)抽出に関する水分子

図3に塩酸濃度 1、3、6 M の各水相から Au(III)を DBC に抽出させた際の、有機相中の Au 濃度と水分量との関係を示す。Au(III)が無い際にも水分子は抽出されており、その量は塩酸濃度の増加に伴い減少した。一方、塩酸濃度に関わらず、Au(III)濃度の増加とともに、水分量も増加し、その傾きから Au(III)イオン 1 個 あたりおよそ 7 個の水分子が共抽出されることが示された。

スローブ解析による Au(III)抽出メカニズムの推定

図4に塩酸濃度 1、3 及び 6 M における Au(III)抽出率の抽出剤濃度依存性を示す。最小二乗法により得られた直線の傾きは、塩酸濃度の増加に伴い減少した：5.9(1 M), 5.0(3 M), 4.4(6 M)。この結果より、Au(III)を抽出する際に塩酸濃度 1 M では約 6 個の DBC 分子が関与しており、塩酸濃度の増加に伴い、関与する DBC の個数が 1~2 個減少することが示唆された。

上記の EXAFS の結果より、抽出錯体中の Au(III)は[AuCl₄]⁻として存在していることが示されている。さらに、およそ 7 個の水分子も抽出に関与していることから、DBC-Au(III)-HCl 系においては、以下の反応で Au(III)が抽出されていることが推測される。

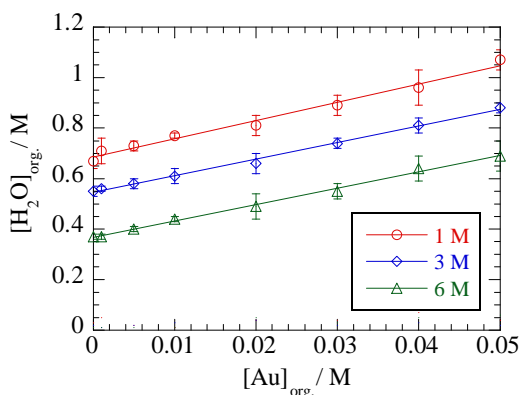


図3．水相塩酸濃度 1, 3, 6 M における DBC に抽出された金濃度と水濃度との関係

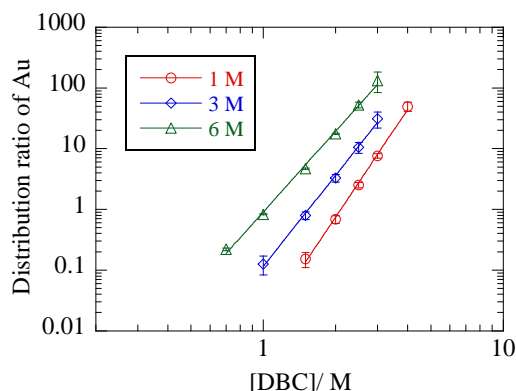


図4．水相塩酸濃度 1, 3, 6 M における金抽出分配比の DBC 濃度依存性

DBC-Au(III)抽出錯体の会合特性

DBC による水相からの塩化金酸の抽出において、水相中の[AuCl₄]⁻が 0.1 M 以下の場合には抽出相に取り込まれる水分子の体積分率は 1% に満たない。そのため、有意な SANS シグナルを観察することができなかった。一方、[AuCl₄]⁻ = 0.5 M と 1.0 M では抽出相の水分子の体積分率は 5% と 10% になる。そのため、有意な SANS シグナルを観測することができた。2 条件で得られた SANS データをギニエ近似で評価したところ、その回転半径は 1~2 nm 程度のサイズであり、水分子が抽出相内で一様に分散せず数 nm の疎密をつくることが示された。SAXS 法を用いて同一の溶液を測定した場合、抽出相内で原子番号の最も大きい金を含む H₂AuCl₄ を観察することができた。この結果からは、条件によって H₂AuCl₄ がナノサイズの凝集体をつくることが確認された。そのため、水分子の不均一性と H₂AuCl₄

の凝集構造との関係性に着目した検討が必須となる。水分子の空間分布が HAuCl_4 のそれと一致するならば配位水として取り扱うことが妥当であるが、濃度揺らぎとして捉えるのであればウォータープールのような不均一構造を考える必要がある。

計算による DMC-Au(III)系の安定構造
強酸溶液中の溶液構造を知るため、DMC を用いた系について、量子 MD 計算を行った。30ps 程度のスナップショットを図5に示す。 $[\text{AuCl}_4]$ の Cl が一つ DMC で置換される構造が見いだされ、金錯体周りの H_2O と DMC の分布が不均一になることが示された。この結果は、DBC 系の XAFS 結果と異なっており、更なる検討が必要である。

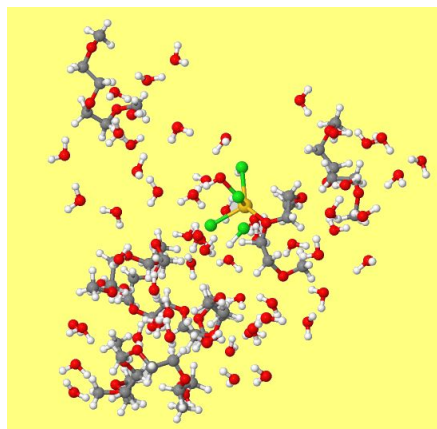


図5 . DMC-Au(III)系のスナップショット

<引用文献>

- [1] F. K. Crundwell et al.: Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals (Elsevier, 2011).
- [2] J. Shibata and A. Okuda: J. MMIJ, **118**, 2002, 1–8.
- [3] H. Narita et al.: Precious Metal Separations, Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry (John Wiley & Sons, Ltd, 2020).
- [4] 成田ら: 第37回溶媒抽出討論会 講演要旨集 (2018).

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 1件）

1. 著者名 Akutsu-Suyama Kazuhiro, Yamada Norifumi L., Ueda Yuki, Motokawa Ryuhei, Narita Hirokazu	4. 巻 12
2. 論文標題 New Design of a Sample Cell for Neutron Reflectometry in Liquid-Liquid Systems and Its Application for Studying Structures at Air-Liquid and Liquid-Liquid Interfaces	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 1215 ~ 1215
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/app12031215	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Narita Hirokazu	4. 巻 1
2. 論文標題 Development of New Extractants for Platinum Group Metal Ions in Hydrochloric Acid Solutions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Rare Metal Technology 2022	6. 最初と最後の頁 161 ~ 167
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/978-3-030-92662-5_16	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 Narita Hirokazu, Morisaku Kazuko, Tanaka Mikiya	4. 巻 39
2. 論文標題 Structural Effect of Sulfide-Containing Diamides on the Extraction of Palladium(II) from HCl	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solvent Extraction and Ion Exchange	6. 最初と最後の頁 1 ~ 12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/07366299.2021.1876372	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2件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 下村 遼太郎、鈴木 智也、元川 竜平、上田 祐生、塩飽 秀啓、小山 和也、成田 弘一
2. 発表標題 溶媒和型抽出剤DBCによる塩化金酸の分離機構解析
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 Narita Hirokazu
2. 発表標題 Development of New Extractants for Platinum Group Metal Ions in Hydrochloric Acid Solutions
3. 学会等名 TMS2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022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	伊藤 文之 (Ito Fumiyuki) (20344153)	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 (82626)	
研究分担者	元川 竜平 (Ryuhei Motokawa) (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)	
研究分担者	上田 祐生 (Yuki Ueda) (80806638)	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・研究職 (82110)	
研究分担者	阿久津 和宏 (Kazuhiro Akutsu) (60637297)	一般財団法人総合科学研究機構(総合科学研究センター(総合科学研究室)及び中性子科学センター(研究開発・中性子科学センター・技師) (82121)	

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
---------	---------