

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360407

研究課題名(和文)白金族抽出における外圏サイズ認識効果の解明及び新規分離試薬開発

研究課題名(英文)Elucidation of outer-sphere size recognition effects and development of new separation reagents for extraction of platinum group metals

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円、(間接経費) 4,140,000円

研究成果の概要(和文)：塩酸溶液からのロジウム及びルテニウムの新規抽出分離系の開発のため、抽出メカニズム解析及び抽出剤構造の最適化を行った。X線吸収微細構造法と中性子小角散乱法による、アミド含有3級アミン抽出系の錯体構造解析では、ロジウムクロロ錯体の外圏において抽出剤との相互作用が生じていることが示唆された。また、N-2-エチルヘキシル-ビス(N,N-ジ-2-エチルヘキシル-エチルアミド)アミンが実験を行った抽出剤の中で最も実用的であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a new extraction system for rhodium and ruthenium in hydrochloric acid solution, we performed analyses of metal extraction mechanism and structure optimization of new extractants for practical use. Structural analyses of rhodium chloro complexes with amide-containing tertiary amide extractants by X-ray absorption fine structure and small angle neutron scattering methods suggested that the extractants interact with the rhodium chloro complex in the outer-sphere of the rhodium ion. The most practical extractant among the studied compounds was N-2-ethylhexyl-bis(N,N-di-2-ethylhexyl-ethylamide)amine.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：白金族 溶媒抽出 アミド アミン 抽出錯体 構造解析

1. 研究開始当初の背景

白金族は産地が偏在しており、且つ近年、その価格の変動が激しい。現在その需要の大部分を工業製品が占めることから、白金族の安定供給を行うためにも、製錬技術及び金属リサイクル技術の向上が必要である。白金族の分離精製工程には、実用性に優れた溶媒抽出法が国内外を問わず広く用いられている。しかしながら、一般に白金族は抽出不活性であり、特に八面体六配位のオクタヘドラル構造を示す Rh(III)及び Ru(III)は抽出が困難な化学種を形成することが知られている。それゆえ工業用抽出剤は存在せず、国際的に有名な分離精製工程では Ru は蒸留で、Rh は抽出残液から回収されており(図1)、新規抽出分離系の開発が期待されている。

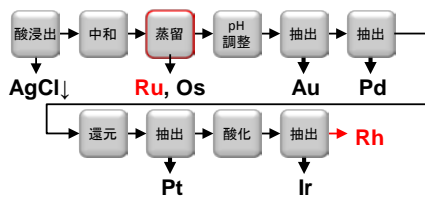


図1 貴金属分離精製工程(INCO プロセス[1])

新規の金属抽出分離系開発を促進するには、対象金属の抽出反応メカニズムに関する知見が不可欠であるが、液-液抽出分離は、非常に複雑ないくつかの反応から成り立っていることから、精密なメカニズムの解明は困難であった。しかし最近、X線や中性子を用いた構造解析により、より詳しい反応の様子を知ることが可能になってきている。中でも X線吸収微細構造(XAFS)法と中性子小角散乱(SANS)法は、それぞれ数Åと10Å程度の空間スケールを分解能良く観察することができるため、内圏における錯形成状態と、外圏における金属イオン錯体と抽出剤の相互作用を明らかにできる。

これまでの研究で、白金族クロロアニオンとのイオン対反応による抽出にプラスアルファとなる効果を付加すると白金族抽出に有効であることが、3級アミンにN,N-二置換アミドを導入した抽出剤(アミド含有3級アミン化合物(ACTA))による塩酸溶液からのロジウム抽出系において示唆された[2]。同じ3級アミン系イオン対型抽出剤であるトリオクタリルアミン(TOA)に比べて極めて高いロジウム抽出率を示すことから、ACTA系ではイオン対反応になにかプラスアルファの効果が生じていることが予想できるが、詳細は明らかになっていない。また、イオン対反応にプラスアルファを加えた抽出反応が白金族クロロアニオンに有効であるという結果は、イオン対抽出剤 TOA に、別のタイプの抽出剤を混合する協同抽出系も有望であることを示唆している。

基礎的に優れた性能を示す新規抽出剤の実用化には、側鎖等を変化させることで実用性を向上させる必要がある。実工程で使用さ

れる抽出剤には、対象金属に対する選択性に加え、実用的な希釈剤への溶解性、高濃度の酸/金属溶液と接触した際の高い安定性等が求められる。

2. 研究の目的

白金族の中で有効な工業用分離試薬が存在しない、塩酸溶液からの Rh 及び Ru の新規抽出分離系の開発のため、新規抽出系における白金族クロロ錯体の抽出機構解明及び実用化のための抽出剤構造の最適化を行う。抽出剤には ACTA に加え、イオン対型抽出剤 TOA とスルフィド系抽出剤との混合抽出剤も検討する。抽出機構の解明は、金属の二相間分配挙動解析に加え、特に ACTA-Rh 系に関しては XAFS 法及び SANS 法により抽出錯体構造解析を行う。また、ACTA 系に関しては、実用化を目指した抽出剤構造の最適化を行う。

3. 研究の方法

(1) 抽出剤

ACTA 化合物のうち N-n-ヘキシル-ビス(N-メチル-N-n-オクタリル-エチルアミド)アミン(HBMOEAA:  $n-C_6H_{13}\{CH_3(n-C_8H_{17})NC(O)CH_2\}_2N$ )は文献[2]に記載の方法で合成した。他の ACTA 化合物は(株)ケミクレア製のものを用いた。TOA( $(n-C_8H_{17})_3N$ )及びジ-n-ヘキシルスルフィド(DHS:  $(n-C_6H_{13})_2S$ )は和光純薬製のものをそのまま用いた。N,N'-ジメチル-N,N'-ジ-n-オクタリル-チオジグリコールアミド(TDGA:  $\{n-C_8H_{17}(CH_3)NC(O)CH_3\}_2S$ )は文献[3]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、1-オクタノール又は 80 vol% n-ドデカン-20 vol% 2-エチルヘキサノールを用いた。予備平衡化後の有機相と等体積の金属含有塩酸溶液を 30~60 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逆抽出用水溶液を加え、同様の振盪、遠心分離及び金属濃度測定により行った。すべての操作は室温(22±3°C)で行った。

(3) 構造解析

① X線吸収微細構造(XAFS)測定

XAFS スペクトル測定は SPring-8 BL-11XU において透過法により行った。測定試料は、抽出剤に HBMOEAA、希釈剤に 1-オクタノールを用いた抽出系を用いた。

② X線及び中性子散乱実験

X線小角散乱実験は放射光施設 SPring-8 に設置される BL40B2、中性子小角散乱実験は米国のオークリッジ国立研究所 大強度陽子加速器施設(SNS)内の BL6 (EQ-SANS) を使用して行った。測定試料は、HBMOEAA-

1-オクタノール有機溶媒に塩酸又は Rh(III)を抽出させた溶液を用いた。

#### 4. 研究成果

##### (1) HBMOEAA 系

##### ①Rh(III), Ru(III)抽出挙動

HBMOEAA 抽出系における塩酸溶液からの Rh(III)及び Ru(III)の抽出挙動の比較を行った。図2に 0.5 M HBMOEAA(希釈剤:クロロホルム)による Ru(III)抽出率の塩酸濃度依存性を Rh(III)のデータ[2]とともに示す。塩酸濃度 5 M 未満では Rh(III)抽出率の方が Ru(III)のそれより高いが、5 M 以上では逆転している。しかしながら、高濃度領域で抽出率が急激に減少するパターンは類似しており、且つ抽出された Ru(III)は Rh(III)同様に 10 M 塩酸で逆抽出された。

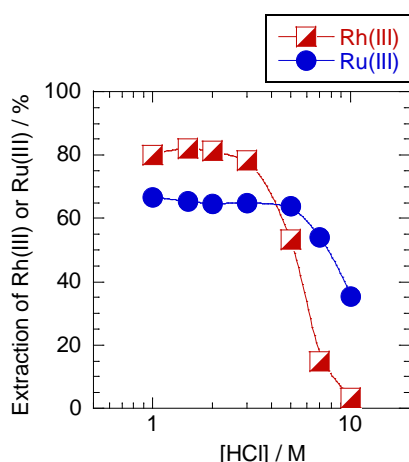


図2. HBMOEAA による Rh(III)及び Ru(III)抽出率の塩酸濃度依存性 Rh(III)データは文献2より

##### ②XAFS 法による Rh(III)抽出錯体

HBMOEAA—1-オクタノール系において、2 M 塩酸溶液から Rh(III)を抽出させた錯体について XAFS 測定を行ったところ、Rh(III)の内圏構造は 2 M 水溶液中と同様に  $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ であることが示唆された。

##### ③X 線及び中性子散乱実験

抽出前の有機相(HBMOEAA—重 1-オクタノール)の混合液について中性子小角散乱測定を実施したところ、会合構造の存在を示唆する小角散乱成分が観察された。このことから、抽出前(初期)の HBMOEAA は有機相中で一様に分散して存在しているのではなく、逆ミセル的な会合状態を形成していることが明らかになった。さらに、この有機相に対して塩酸を抽出させた溶液について測定を行ったところ、会合体のサイズが数Å程度大きくなることが明らかになった。これは HBMOEAA と塩酸との結合により、逆ミセル様構造のコアが膨張したことが原因と思われる。

図3に 2 M 塩酸溶液から Rh(III)を抽出した

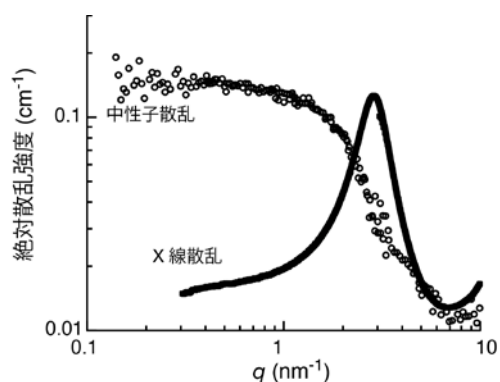


図3. ロジウムクロロアニオンと HBMOEAA の相互作用によってつくられる抽出錯体溶液の X 線・中性子散乱測定プロファイル。

有機相について得られた X 線・中性子小角散乱実験の結果を示す。同一の試料を測定しているにも関わらず、それぞれのプローブで観測できる部分構造が異なるために、全く異なる散乱プロファイルが得られている。X 線小角散乱プロファイルでは、波数  $3 \text{ nm}^{-1}$  付近に明瞭なピークが観測された。これはロジウムの抽出錯体間の相間に由来するピークであり、イオン対型の会合体が形成していない場合には観測されることはないピークである。そのためこのピークの出現が、外圏におけるロジウムの錯イオンと HBMOEAA の間で何らかの相互作用が作られていることを示す証拠になっている。一方、中性子小角散乱測定では、波数  $2 \text{ nm}^{-1}$  以下の波数領域に第二配位圏の構造情報を含んだ小角散乱成分(ギニエ領域)が強く観察されている。この小角散乱プロファイルを定量的に解析したところ、第2配位圏において約2分子の HBMOEAA が配位することで、楕円状のシェル層を有するナノ会合体(長軸: 3 nm、短軸: 0.6 nm)が溶液中に一様に分散していることが明らかになった。このような、イオンに直接相互作用しない領域(第2配位圏)の観察はこれまでの溶液化学的手法や構造解析では得られなかった結果であり、新しい構造情報を含んでいる。これらの分析結果から、初期につくられている逆ミセル的な会合構造とイオンの抽出効率の相間関係、あるいは抽出錯体構造の特性を明らかにすることで、外圏における白金族イオンの認識メカニズムについて、より詳細なモデルが構築できると期待している。今後は HBMOEAA に加えて、TOA の小角散乱スペクトルの測定を行い、両系の比較をすることでより詳細な分析を進める予定である。

##### (2)混合抽出系

##### ①Rh(III), Ru(III)抽出挙動

アミン系抽出剤とスルフィド系抽出剤の混合溶媒を用いて、塩酸溶液中の Rh(III)及び Ru(III)の抽出挙動を調べた。アミン系抽出剤には TOA を、スルフィド系抽出剤には DHS、及び TDGA を用いた。0.5 M TDGA—0.5 M TOA、0.5 M DHS—0.5 M TOA 混合抽出系にお

ける Rh(III), Ru(III)抽出率の塩酸濃度依存性を図4に示す。抽出パターンはRh(III)とRu(III)で類似しており、いずれも塩酸濃度の増加とともに抽出率も増加し、Ru(III)—TGDA—TOA系以外では高塩酸濃度での抽出率減少が観察された。また、Ru(III)抽出率の最大値はRh(III)のそれより高塩酸濃度に生じている。これは、 $[\text{RhCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n-3}$ 及び $[\text{RuCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n-3}$ の優勢化学種が同じ塩酸濃度下で若干異なるためと考えられるが、今後塩酸溶液中の化学種の詳細な同定が必要である。また、これらの混合溶媒系におけるRh(III)及びRu(III)抽出率は、それぞれ単独で使用した場合の抽出率の和よりも大きく、協同効果を示すことが分かった。

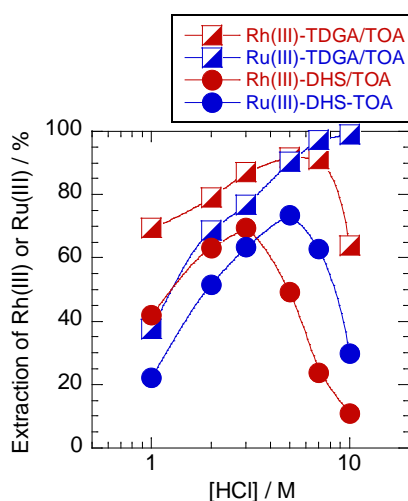


図4. 混合抽出系 0.5 M TDGA—0.5 M TOA 及び 0.5 M DHS—0.5 M TOA における Rh(III) 及び Ru(III)抽出率の塩酸濃度依存性

塩酸濃度 2 M において Rh(III) 及び Ru(III) 抽出分配比のシロップ解析を行い、抽出錯体中の Rh(III) 及び Ru(III) と各抽出剤の比を求めたところ、いずれも (Rh, Ru) : TOA : スルフィド比は約 1 : 2 : 1 であることが示唆された。この結果よりプロトン化した TOA 分子により電荷が中和され、スルフィドにより溶媒和抽出されていると推測される。

TOA とスルフィド化合物の混合溶媒、つまりイオン対型抽出剤と溶媒和型抽出剤の組み合わせによる協同効果現象は希であることから、今後詳細な抽出機構解析を行う予定である。さらに、耐久性や逆抽出性能等の実用性についても試験を行う計画である。

### (3) 実用化のための応用研究

#### ① 抽出剤構造の最適化

ACTA 化合物について、アミド基が 2 個のビス型 ( $\{\text{RR}'\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\}_2\text{NR}''$ ) 7 種類 ([R, R', R'']: [メチル, ヘキシル, ヘキシル] [ブチル, ブチル, ヘキシル] [ブチル, ブチル, 2-エチルヘキシル] [プロピル, プロピル, 2-エチルヘキシル] [ヘキシル, ヘキシル, ヘキシル] [2-エチルヘキシル, 2-エチルヘキシル, ブチル] [2-エチルヘキシル, 2-エチルヘキシル, 2-エチルヘキシル]) 及び 3 個のトリス型 ([R

R'NC(O)CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N) 5 種類 ([R, R']: [メチル, ヘキシル] [ブチル, ブチル] [プロピル, プロピル] [ヘキシル, ヘキシル] [2-エチルヘキシル, 2-エチルヘキシル]) を用いて、アミドの N-置換基の構造変化による Rh(III) の抽出率の変化について調べた。クロロホルムを希釈剤として用いた際には、いずれの抽出剤も、(1) Rh(III) 抽出率は塩酸濃度 1–3 mol/L に最大値を示し、塩酸濃度の上昇に伴い著しく低下、(2) 抽出した Rh(III) は 10 mol/L で選択的に逆抽出可能、といった抽出挙動を示した。

また、希釈剤に実用的な溶媒である 80 vol% n-ドデカン—20 vol% 2-エチルヘキサノールを用い、上記抽出剤の溶解性、高濃度の塩酸/金属含有溶液に対する安定性を調べたところ、ビス型では N-2-エチルヘキシルビス (N,N'-ジ-2-エチルヘキシル-エチルアミド) アミン (EHBDEHEAA) が、トリス型ではトリス (N,N'-ジ-2-エチルヘキシル-エチルアミド) アミン (TDEHEAA) が優れていることが分かった。

#### ② ベースメタルとの分離

上記の実験で実用性に優れた構造であることが分かった EHBDEHEAA 及び TDEHEAA を用いて、塩酸濃度 0.5–10 M における、ベースメタル (Fe(III), Cu(II) 及び Ni(II)) からの Rh(III) の分離性能を調べた。両系とも Ni(II) はほとんど抽出しなかった。一方、Fe(III) 及び Cu(II) に関しては、EHBDEHEAA 系及び TDEHEAA 系とで異なり、前者では塩酸濃度 1 M 以下でほとんど抽出されないのに対し、後者では全塩酸濃度領域に渡って高抽出率を示した。また、抽出された Fe(III) 及び Cu(II) は、EHBDEHEAA 系では純水又は希塩酸で逆抽出可能だが、TDEHEAA では逆抽出されなかった。以上より、EHBDEHEAA が最も実用性の高い構造を有する抽出剤であることが示された。

#### 【参考文献】

- [1] 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).
- [2] H. Narita et al., Chem. Commun., 5921 (2008).
- [3] H. Narita et al., Chem. Lett., **33**, 1144 (2004).

#### 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 1 件)

- ① H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, K. Nagao, T. Fuchikami, T. Yoshida, K. Kuroda, Extraction of Rhodium with Amide-Containing Tertiary Amine Compounds: Effect of N-substituents on Extraction Properties, Proceedings of Hydrometallurgy 2014, 査読

無, 2014, 受理済.

〔学会発表〕(計 13 件)

- ① 成田弘一, 森作員子, 田中幹也, 元川童平, 小林徹, 塩飽秀啓, 矢板毅, 新規 3 級アミン-ロジウム抽出系における金属分離メカニズム解析, 第 32 回溶媒抽出討論会, 平成 23 年 11 月 22 日, 名古屋
- ② 元川童平, 成田弘一, 田中幹也, 鈴木伸一, 矢板毅, 中性子散乱法による白金族イオン抽出溶液のミクロ構造観察, 資源・素材 2013, 平成 23 年 9 月 5 日, 札幌
- ③ H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, R. Motokawa, H. Shiwaku, T. Yaita, Extraction and Structural Properties of Rhodium Chloride Compounds with Amide-Containing Tertiary Amine, The 11th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, 平成 23 年 6 月 17 日, 大阪
- ④ 成田弘一, 溶媒抽出法による金属分離～貴金属抽出剤開発のための基礎的知見, 新化学技術推進協会環境技術部会講演会, 平成 23 年 5 月 22 日, 東京

## 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

### (2) 研究分担者

元川 童平 (MOTOKAWA RYUHEI)

独立行政法人 日本原子力研究開発機  
構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用  
研究センター・研究副主幹

研究者番号: 50414579