

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289283

研究課題名(和文) 協同効果を利用した新規ロジウム抽出系開発及びそのメカニズム解析

研究課題名(英文) Development of new rhodium extraction systems by using synergistic effect and analyses of their separation mechanism

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・環境管理研究部門・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) 11,300,000円

研究成果の概要(和文)：協同効果を利用した塩酸溶液からの効率的なロジウム抽出分離系を確立するために、スルフィド系抽出剤とアミン系抽出剤による混合抽出系における抽出メカニズム解析を行った。抽出有機相・塩酸溶液間のロジウム分配挙動及び抽出されたロジウム錯体の構造解析から、プロトン化したアミン系抽出剤がロジウムアニオンの電荷を中和し、さらにスルフィド系抽出剤がロジウムの配位水と交換することにより協同効果が生じていると推定された。

研究成果の概要(英文)：In order to develop effective extraction systems for rhodium in hydrochloric acid solution by using a synergistic effect, we investigated the extraction mechanism of rhodium in mixed solvent systems of sulfide-type and amine-type extractants. We analyzed the distribution behavior of rhodium between the organic extractant phase and hydrochloric acid solution, and the structure of the rhodium complexes extracted. As a result, the synergistic effect would stem from neutralization of a rhodium complex anion with the protonated amine-type extractants and substitution of the coordinated water of the rhodium by the sulfide-type extractant.

研究分野：溶媒抽出、溶液錯体科学

キーワード：溶媒抽出 ロジウム 協同効果 構造解析 抽出機構

1. 研究開始当初の背景

ロジウムは自動車排ガス浄化触媒に用いられる主要な金属の一つであるが、産地の偏在や近年の大きな価格変動等[1]を考慮すると、ロジウム安定供給のために、製錬技術や金属リサイクル技術の向上が必要である。現在、貴金属の分離は溶媒抽出法を中心としたプロセスが、操作性・経済性の観点から広く用いられているが、ロジウムは、金属イオンの中でも特に抽出が難しいため、有用な工業用分離試薬が存在せず、抽出残液から分離されている。高価なロジウムを長時間滞留させることに加え、溶媒抽出法による分離が行えないことは、経済性の面でも大きなマイナスである。

ロジウムの抽出が困難な理由としては、分離精製プロセスにおける高濃度塩酸溶液中 (>1 M) で存在する $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 等のアニオンが抽出不活性であることが挙げられる。金属アニオンに対しては一般にイオン対型(陰イオン交換型)反応による抽出が考えられるが、典型的な塩基性抽出剤であるアミン化合物を用いても十分な抽出率が得られない。そこで我々は、イオン対型反応の高度化が必要と考え、イオン対(塩基性)抽出剤であるトリ-*n*-オクチルアミン(TOA)に、スルフィド系抽出剤であるジ-*n*-ヘキシルスルフィド(DHS)又はチオジグリコールアミド(TDGA)を添加した混合抽出系を調べたところ、それぞれ単独で用いた時に比べ、ロジウムクロロアニオンに対し非常に高い抽出率を有することが分かった。これは金属アニオンの抽出であり、多く報告されている金属カチオン抽出における協同効果とは異なるメカニズムであることが考えられる。このロジウム抽出に関する協同効果メカニズムは明らかになっていないが、解明することで新たな金属抽出分離コンセプトの創設へ結びつく可能性が高い。ゆえに、この系に関し抽出メカニズムの解析を行うことは、新たな協同効果を利用した抽出系の確立に貢献できる。金属の抽出分離系は非常に複雑ないくつかの反応から成り立っており、さらに2種類の抽出剤が加わる協同抽出系においては、抽出平衡解析のみによる精密な分離メカニズム解明は困難である。そこで本研究では、Rh(III)の有機相 水相間分配特性に加え、これらの複雑な溶液錯体の構造特性を X 線吸収微細構造(XAFS)法及び X 線小角散乱(SAXS)法により明らかにすることで、協同効果による Rh(III)抽出メカニズムの解明を試みた。

2. 研究の目的

酸溶液中のイオンが極めて抽出不活性であるために実用的な分離試薬が存在しないロジウムに対し、2種類の抽出剤を混合した溶媒による協同効果を利用した新規抽出分離系の開発を目的とし、アミン系及びスルフィド系化合物によるロジウムクロロアニオン

抽出の協同効果メカニズムを明らかにする。そのために、金属イオンの二相間分配解析等の熱力学的考察に加え、X 線吸収微細構造(XAFS)法及び X 線小角散乱(SAXS)法によりロジウム抽出錯体の内圏及び外圏における構造特性の解明を行う。

3. 研究の方法

(1) 抽出剤

TOA 及び DHS は和光純薬製のものをそのまま用いた。*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(TEHTDGA)はケムクレアより提供されたものを使用した。*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)は文献[2]に記載の方法で合成した。各抽出剤の構造を図1に示す。

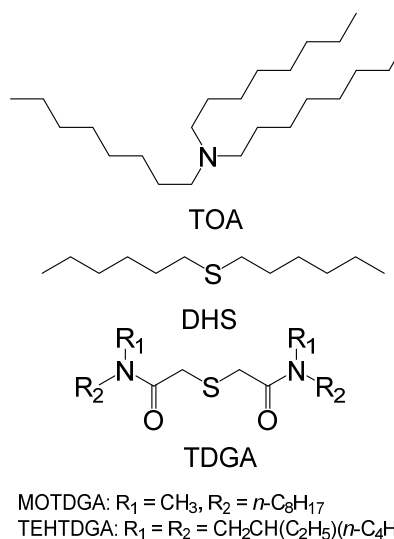


図1. 抽出剤の構造

この他に DHS との比較として、ジフェニルスルフィド(DPhS: $(n\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$ 、和光純薬製)、ジ-*n*-オクチルスルホキシド(DOSO: $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{SO}$ 、東京化成製)及びジ-*n*-オクチルスルホン(DOSO2: $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{SOO}$ 、和光純薬製)も用いた。

(2) 溶媒抽出実験

希釈剤にはクロロホルムを用いた。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。予備平衡化後の有機相と 10^{-3} mol/L のロジウムを含有した水溶液を混合し、60 分間縦振盪し、遠心分離後に水相中の金属濃度を ICP-AES で測定した。また、振とう後の水相の酸濃度を NaOH 滴定により求め、塩酸の抽出特性も調べた。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、同様の抽出操作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。有機相と水相の体積比は 1:1 とした。

(3) 構造解析

FT-IR 及び NMR 測定は、MOTDGA TOA クロロホルム抽出剤を用い、上記の方法で塩酸/Rh(III)を抽出したものを試料とした。

XAFS 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、TOA、DHS TOA 又は MOTDGA TOA 1-オクタノールに塩酸溶液から Rh(III)を抽出したもの、及び Rh(III)含有の塩酸溶液とした。

SAXS 測定には XAFS 測定と同様の試料を用い、光路長 2 mm のキャピラリーセルに封入して測定を行った。実験はあいちシンクロトロン光センター BL8S3 にて行った。

4. 研究成果

(1) 二相間抽出分配挙動

酸抽出

はじめに、TOA DHS 系及び TOA MOTDGA 系における塩酸の抽出特性を調べた。有機相中の酸濃度と TOA 濃度の関係を示したグラフを図 2 に示す。

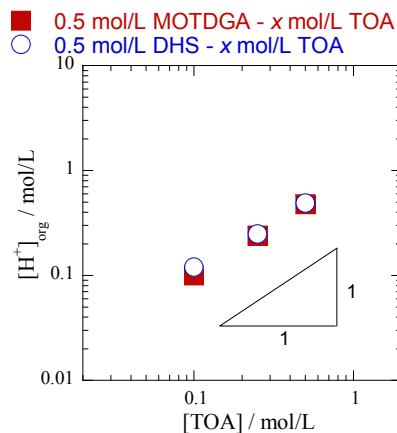


図 2 . 予備平衡化後有機相中の酸濃度と TOA 濃度との関係

TOA 濃度の増加と共に有機相中の塩酸濃度も増加した。一方、TOA 濃度一定で、DHS 又は MOTDGA 濃度を变化させても、抽出された塩酸濃度は一定であった。また TOA 濃度と有機相中の酸濃度がほぼ等しいことから、有機相中で 1:1 TOA:HCl 錯体が形成されていると考えられる。

Job's Plots

図 3 に DHS TOA 及び MOTDGA TOA 混合溶液中のそれぞれ DHS 及び MOTDGA 濃度を变化させた際の、2 mol/L 塩酸溶液からの Rh(III)抽出分配比の変化(Job's plots)を示す。合計の抽出剤濃度は 0.5 mol/L に固定した。Rh(III)抽出分配比の最大値は、両抽出系ともモル分率が 0.30-0.35 に見られた。この結果は Rh(III) : TOA : (DHS 又は MOTDGA)比が 1 : 2 : 1 (最大値は約 0.33 に

生じる)であることを示唆している。また、希釈剤に 1-オクタノールを使用した場合や、MOTDGA の代わりに TEHTDGA を用いた際にも同様の傾向を示した。

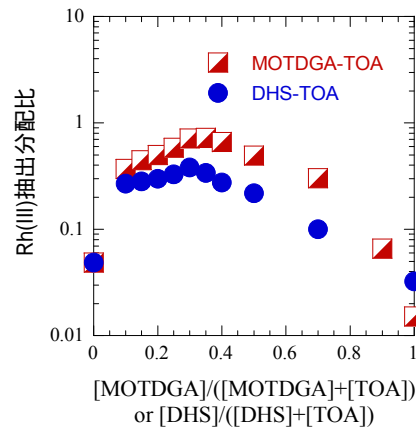


図 3 . DHS TOA 及び MOTDGA TOA 系における Rh(III)抽出分配比の Job's Plots

プロトン及び Rh(III)濃度の影響

塩酸と予備平衡化後の有機溶液を用い、2 mol/L 塩酸と 2 mol/L 塩化リチウム溶液の体積比を変えた際の Rh(III)抽出分配比を調べたところ、プロトン濃度(リチウム濃度)の変化に伴う抽出分配比の変化はなかった。これは、TOA・HCl 錯体以外に抽出錯体への HCl 分子の関与が無いことを示唆している。

また、抽出剤濃度及び塩酸濃度を一定にし、抽出前水相の Rh(III)濃度を变化させた際も、Rh(III)抽出分配比に変化はなかったことから、抽出錯体は Rh(III)の単核錯体であることが分かった。

Rh(III)逆抽出

逆抽出試薬として、10 mol/L 塩酸、0.5 mol/L 水酸化ナトリウム溶液、28%アンモニア溶液、0.5 mol/L チオ尿素溶液及び 10 mol/L 硝酸を用い、DHS TOA 及び MOTDGA TOA によって抽出された Rh(III)の逆抽出を行った。DHS TOA 系において 10 mol/L 硝酸を使用した際に 60%程度の逆抽出率が得られたが、その他はすべて 10%以下の低い値であった。

DPhS、DOSO 及び DOSO2 との比較

DHS TOA 系における DHS を DPhS、DOSO、DOSO2 に置き換えて、塩酸溶液からの Rh(III)抽出実験を行った。その結果、DPhS 及び DOSO では顕著な協同効果が生じたが、DOSO2 では全く見られなかった。DOSO2 は硫黄原子が金属へ配位する可能性が無いことを考慮すると、他の協同効果が生じた硫黄ドナー含有抽出剤では、硫黄原子が Rh(III)へ直接配位していると推測できる。また、DPhS TOA 系における Rh(III)抽出率は、DHS TOA 系よりも低く、DPhS の高高いフ

エニル基が、硫黄原子の Rh(III)への配位の際に立体障害となっていることを示唆している。

(2) Rh(III)抽出錯体構造解析

アミド酸素原子の配位

TDGA 分子のアミド酸素原子の役割を調べるために、MOTDGA TOA 系において、抽出前、2 mol/L 塩酸との予備平衡化後及び 2 mol/L 塩酸から Rh(III)を飽和量抽出後の、それぞれ有機相に関して FT-IR 測定を行った (図 4)。カルボニル伸縮振動に基づく強いピークが $1,650\text{ cm}^{-1}$ 付近に生じている。塩酸抽出後のスペクトルでは、このピークに全く変化はないが、Rh(III)抽出後のものでは、約 60 cm^{-1} 低波数シフトした。これは、MOTDGA の酸素原子が直接 Rh(III)に配位していることを示唆しており、TEHTDGA TOA 系でも同様のシフトが観測された。

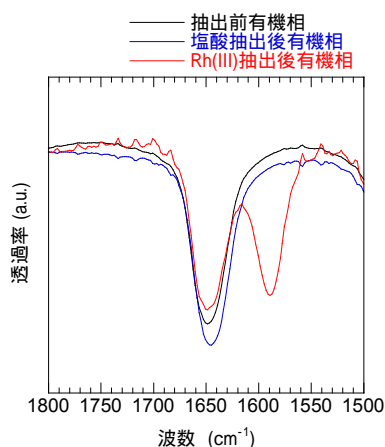


図 4 . MOTDGA TOA 系における FT-IR スペクトル

また、同じ試料を用いて ^{13}C NMR スペクトル測定を行ったところ、 $\sim 168.5\text{ ppm}$ のカルボニル炭素原子のピークが、Rh(III)抽出後の試料では、高磁場シフトした。この様に FT-IR 及び ^{13}C NMR によるスペクトル測定より、TDGA のアミド酸素原子が Rh(III)に直接配位していることが明らかとなった。

Rh(III)抽出錯体の内圏構造

抽出錯体中の Rh(III)周辺構造を Rh K-edge XAFS 測定より調べた。DHS TOA 系、MOTDGA TOA 系の Rh 抽出錯体に加え、抽出前の水溶液 (Rh(III)含有 2 mol/L 塩酸溶液) 及び TOA 系の抽出錯体について測定を行った。XANES スペクトルから、Rh の水溶液と TOA 抽出錯体のスペクトルはほぼ等しい、つまり Rh の内圏構造に変化がない (イオン対型抽出である) ことが示唆された。また、DHS TOA 系、MOTDGA TOA 系に関しては、それぞれ、水溶液系とは異なるスペクトルであり、上記の結果からも予想される様に、単純なイオン対型抽出ではないことが

推測できる。

図 5 に Rh K-edge EXAFS のフーリエ変換図を示す。FEFF によるカーブフィッティングより、(a)の水溶液系及び(b)の TOA 系抽出錯体では $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ が主要化学種であることが示された。これらのスペクトルにおいて、 1.9 \AA 付近の主要ピークは Cl と Rh の、 1.6 \AA 付近に見られるショルダーピークは配位水の O 原子と Rh の相関によるものである。一方、(c)の DHS - TOA 系では、ショルダーピークが消失している。これは、配位水が DHS の硫黄原子により置換されたことによると考えられる。 1.9 \AA 付近の主要ピークのみ生じているのは、Rh-Cl と Rh-S の結合距離が類似しているためであろう。また、(d)の MOTDGA - DHS 系においては、 1.6 \AA 付近のショルダーピークが現れているが、FT-IR 等の結果から、アミド酸素原子によるピークであると推測できる。

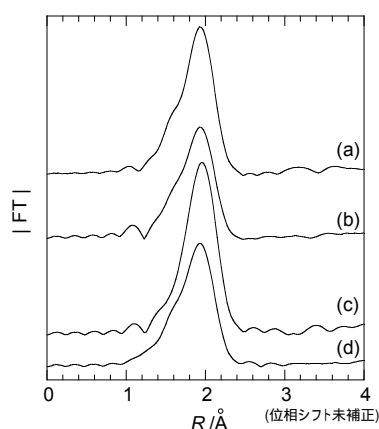


図 5 . Rh K-edge EXAFS のフーリエ変換図 (a) Rh(III) in 2 M HCl、(b) Rh TOA 錯体、(c) Rh DHS TOA 錯体、(d) Rh MOTDGA TOA 錯体

外圏における相互作用

TEHTDGA TOA 1-オクタノール抽出溶媒への 2 mol/L 塩酸からのロジウム協同抽出系における抽出錯体について SAXS 法を用いた検討を行った。小角散乱法では数 nm 以上の中長距離に渡る空間スケールの構造を明らかにすることができるため、抽出錯体の外圏における相互作用に関する知見を得ることが期待できる。

図 6 に SAXS 測定の結果を示す。はじめに、TOA(1.0 mol/L) 1-オクタノール溶媒へロジウムを抽出させた溶液について SAXS 測定を行ったところ、波数 3.3 nm^{-1} 付近に Rh-Rh の相間に由来する明瞭なピークが観測された。次に TEHTDGA(0.5 mol/L) TOA(0.5 mol/L) 1-オクタノール溶媒へロジウムを抽出した溶液の測定を行ったところ、Rh-Rh の相間に由来するピークは高波数側にシフトした。この傾向は DHS-TOA 溶液を用いた場

合にも観測されている。故に協同抽出系では、TOA のみで抽出されるロジウムの外圍錯体とは異なる長周期構造がつけられていることが示唆された。より詳細な構造と外圍における相互作用については、今後、計算科学的な手法を用いてデータを解析して明らかにする予定である。また、希釈剤を *n*-オクタンに変更した抽出溶液についても SAXS 測定を行ったところ、 1.0 nm^{-1} 以下の波数領域で強い小角散乱成分が観測された。これは外圍錯体どうしが凝集していることを示しており、この凝集体の形成が *n*-オクタン系において 1-オクタノール系より高いロジウム抽出率が得られたことに寄与していると推測された。

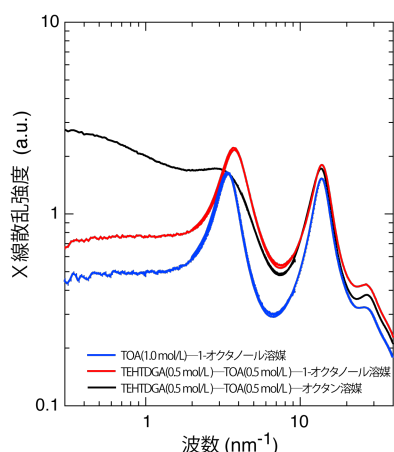


図6 . TOA(1.0 mol/L) 1-オクタノール溶媒、TEHTDGA(0.5 mol/L) TOA(0.5 mol/L) 1-オクタノール溶媒、TEHTDGA(0.5 mol/L) TOA(0.5 mol/L) *n*-オクタン溶媒にロジウムを抽出した溶液で得られた SAXS プロファイル

【参考文献】

- [1] <http://www.platinum.matthey.com/>
 [2] 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2件)

H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, Synergistic Extraction of Rhodium(III) from Hydrochloric Acid Solution with Tri-*n*-octylamine and Sulfide-type Extractants, Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 33, 462-471 (2015), 査読有. DOI: 10.1080/07366299.2015.1039834
成田弘一, 鈴木智也, 元川竜平, 溶媒抽出法による白金族金属分離に関する最近の研究, 日本金属学会誌, Vol. 81, 157-167 (2017), 査読有 . <http://doi.org/10.2320/jinstmet.JE201604>

〔学会発表〕(計7件)

H. Narita, M. Maeda, C. Tokoro, M. Tanaka, R. Motokawa, H. Shiwaku, T. Yaita, Highly Efficient Extraction of Platinum Group Metals Using Amide-Containing Tertiary Amine Compounds, The 15th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, 2017年4月19日, 関西大学(大阪府吹田市)

H. Narita, Development of New Separation Reagents for Platinum Group Metals, Interdisciplinary German-Japanese Symposium 2016, 2016年5月10日, ドレスデン工科大学(ドレスデン, ドイツ)

H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka,, R. Motokawa, H. Shiwaku, T. Yaita, Extraction and Structural Properties of Rhodium Chloride Complexes with Amide-Containing Tertiary Amine Compounds, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015年12月18日, (ホノルル, 米国)

成田弘一, 田中幹也, 元川竜平, 小林徹, 塩飽秀啓, 矢板毅, 硫黄含有化合物とトリオクチルアミンによるロジウム協同抽出, 資源・素材 2015(松山), 2015年9月8日, 愛媛大学(愛媛県松山市)

H. Narita, Extraction and Structural Properties of PGM Complexes with Amide-type Compounds, The 3rd International Symposium on Host Compounds for Separation and Functionality in Saga, 2015年7月29日, 佐賀大学(佐賀県佐賀市)

成田弘一, 構造化学的アプローチによるロジウム新規抽出剤開発, JAEA 放射光科学シンポジウム 2015, 2015年3月17日, SPring-8(兵庫県佐用郡)

成田弘一, 田中幹也, 元川竜平, 塩飽秀啓, 矢板毅, ロジウム協同抽出系における抽出錯体の構造解析, 第33回溶媒抽出討論会, 2014年12月11日, (兵庫県神戸市)

6 . 研究組織

(1)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・環境管理研究部門・研究グループ長
 研究者番号: 60357689

(2)研究分担者

元川 竜平 (MOTOKAWA RYUHEI)
 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・物質科学応用研究センター・研究副主幹
 研究者番号: 50414579