

課題番号 : 2022B-E07
利用課題名 (日本語) : パラジウムイオン間の相互作用を活用した新たなイオン認識沈殿剤の開発
Program Title (English) : Novel ion-recognition techniques based on palladophilic interactions
利用者名 (日本語) : 鈴木智也¹⁾, 粕谷亮¹⁾, 本間諒¹⁾, 成田弘一¹⁾, 小林徹²⁾, 塩飽秀啓²⁾
Username (English) : T. Suzuki¹⁾, R. Kasuya¹⁾, R. Honma¹⁾, H. Narita¹⁾, T. Kobayashi²⁾, H. Shiwaku²⁾
所属名 (日本語) : 1) 国立研究開発法人産業技術総合研究所
2) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

キーワード : 白金族分離プロセス、XAFS、金属錯体

1. 概要 (Summary)

白金族金属は希少且つ高価であり、産業に不可欠な元素であるため、使用済み製品から分離精製を経て、再資源化されている。現行の分離精製プロセスでは、選択性の高さから溶媒抽出法が主に用いられているが、沈殿法に選択性が付与できれば、コンパクトな白金族金属の分離精製プロセスの構築が可能になる。このような背景から、ピリジンをベースにしたパラジウムに選択性を有する沈殿剤の開発を進めている。

これまでに、オルト位にアミド基を持つピリジンと、塩酸溶液に加えることで、Pd(II)に選択的な沈殿現象を確認している。しかし、その選択性発現のメカニズムについては、不明である。そこで、本研究では、2-ピコリンアミドにより、生成する塩化パラジウム錯体の構造について、XAFS法を用いて検討した。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

測定に塩化パラジウム錯体は、Pd(II)を含む塩酸溶液に2-ピコリンアミドを加えることで合成した。得られた錯体は、ろ過とエタノールによる洗浄を行った。乾燥した塩化パラジウム錯体は、Pd濃度が最大で10mass%になるように窒化ホウ素で希釈し、ペレット化することで、測定試料とした。また、0.1 MのPd(II)を含む塩酸溶液を塩化パラジウム錯体の比較用のサンプルとして測定した。Pd K edge (24.35 keV) XAFSは透過法によりBL-22XUにて測定した。XAFSスペクトルの解析にはARTHEMIS(ソフトウェア, version 0.8.012)を用いた^[1]。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図1(a)に0.1 M Pd(II) 0.9 M NaClを含む0.1 M塩酸溶液から沈殿させたPd錯体のXANESスペクトルを示す。塩酸溶液中のPd(II)の濃度に対し等倍量と二倍量の配位子を加え、合成した錯体のスペクトルを比較すると、形状が違

うことから配位子の添加量により沈殿するPd錯体の形態が異なることを示唆している。図1(b)(c)にEXAFSスペクトルとそのフーリエ変換図を示す。2.0 Å付近のピークは、塩酸溶液中のPdの形態は $[PdCl_4]^{2-}$ であることから、Pd-Clの結合に帰属できる^[2]。 $[L]/[Pd] = 1.0$ の条件で沈殿した錯体のスペクトルは、1.6 Åと2.0 Å付近にピークが見られることから、Pdに対し配位子と塩化物イオンが配位した形態での沈殿形成が示唆される。一方、 $[L]/[Pd] = 2$ の条件で沈殿した錯体のスペクトルは、 $[L]/[Pd] = 1.0$ の条件に比べ、2.0 Å付近のピークに減衰が見られる。これは、 $[L]/[Pd] = 2.0$ の条件で沈殿した錯体の塩化物の配位数が $[L]/[Pd] = 1.0$ よりも少ないことを意味している。 $[L]/[Pd] = 2.0$ のPd錯体では電荷の中和のために、塩化物イオンの代わりとなるアニオンが必要であることから、配位子である2-ピコリンアミドの脱プロトン化による錯体形成が起こることが本結果より示唆される。

4. その他・特記事項 (Others)

参考文献

- [1] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **2005**, *12*, 537.
- [2] T. Suzuki, R. Kasuya, H. Narita, *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **2021**, *85*, 305.

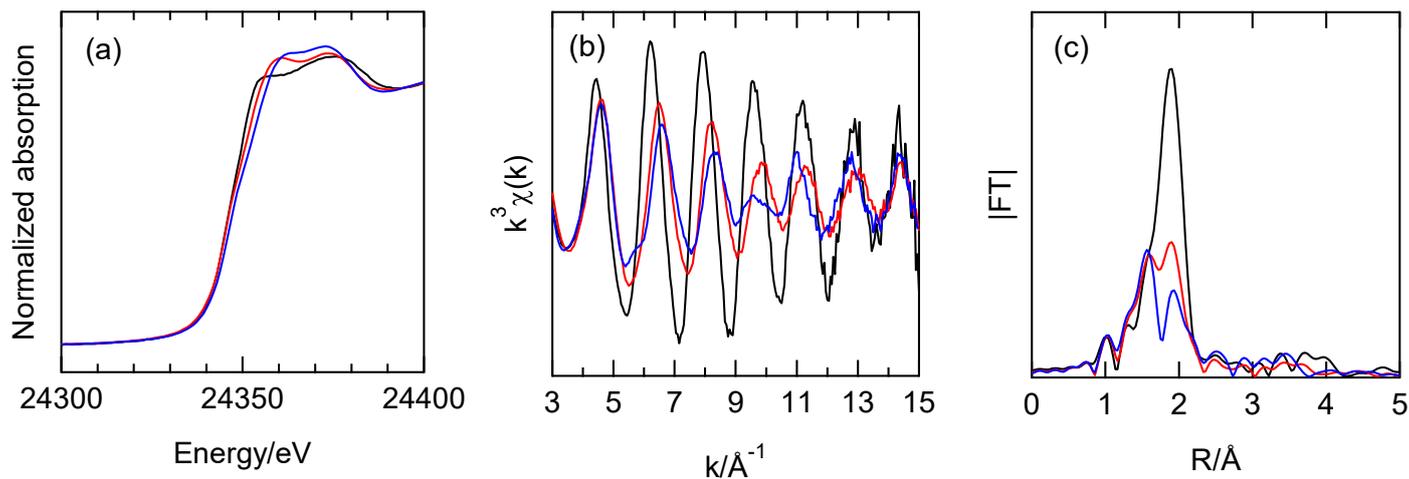


図 1. Pd 錯体の(a) XANES, (b) EXAFS 及び(c)フーリエ変換スペクトル, — : 0.1 M Pd 及び 0.9 M NaCl を含む 0.1 M HCl 水溶液, — : Pd-2-ピコリンアミド錯体 (沈殿剤添加条件, $[L]/[Pd] = 1.0$), — : Pd-2-ピコリンアミド錯体 (沈殿剤添加条件, $[L]/[Pd] = 2.0$), L: 2-ピコリンアミド