

インジウム—すず抽出分離系における溶液錯体の局所構造解析

Structural Analysis of the Indium-Tin Complexes in Solution

成田 弘一,¹⁾ 田中 幹也,¹⁾ 小山 和也,¹⁾ 矢板 毅,²⁾ 岡本 芳浩,²⁾ 塩飽 秀啓²⁾

Hirokazu NARITA, Mikiya TANAKA, Kazuya KOYAMA, Tsuyoshi YAITA, Yoshihiro OKAMOTO,

Hideaki SHIWAKU

¹⁾産総研 ²⁾原子力機構

酸化インジウムスズ(ITO)を対象としたインジウム回収における新規抽出系開発のための基礎研究として、インジウムの溶液錯体構造を広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)法により調べた。

キーワード: EXAFS、構造解析、インジウム、塩酸

1. 目的 使用済み ITO のリサイクルには、酸溶液に ITO を溶解後、分離精製する湿式法が検討されている。よって、インジウムイオンの溶液錯体構造情報は、新規分離系開発のための基礎データとして重要である。本報告では、塩酸溶液中のインジウム及びトリ-*n*-オクチルアミン(TOA)によるインジウム抽出錯体の局所構造を EXAFS 法により解析した結果について述べる。

2. 方法 測定試料には、塩化インジウム(III)四水和物を所定濃度の塩酸に溶解した水溶液([In]: 0.1 M)及び TOA(希釈剤:2-ethylhexanol)によりインジウムを塩酸溶液から抽出した有機溶液をポリエチレン製セルに封入したものをを用いた。EXAFS 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。解析は WinXAS, Ver.2.3[1]にて行い、後方散乱因子及び位相シフト計算は FEFF8[2]を用いた。

3. 研究成果 図 1 に、In の 2, 6, 10 M 塩酸溶液(Aq. soln.)及びそれらの溶液から In を 0.5 M TOA により抽出した溶液(Org. soln.)の、In K-edge k^3 -weighted EXAFS スペクトルのフーリエ変換図を示す。2 M 塩酸溶液中のスペクトルでは $\sim 1.7 \text{ \AA}$ 及び $\sim 2.0 \text{ \AA}$ にピークが確認でき、これらはそれぞれ O(H₂O)及び Cl との相間である。また、酸濃度の増加に伴い In-O の相間は減少し In-Cl が優勢になった。カーブフィッティングを行ったところ、2, 6 及び 10 M 塩酸溶液において、それぞれ、[InCl₄(H₂O)₂]: 2.16 Å for In-O; 2.43 Å for In-Cl, [InCl₅(H₂O)]²⁻: 2.17 Å for In-O; 2.45 Å for In-Cl 及び [InCl₆]³⁻: 2.47 Å for In-Cl が主要な化学種であることが分かった。一方、抽出錯体のスペクトルは、塩酸溶液中のスペクトルとは形状が異なっており、また抽出時の塩酸濃度に依存せず 1.9 Å 付近にピークが見られる。フィッティングの結果、内圏構造は [InCl₄]⁻(4.0 Cl at 2.36 Å)であることが示された。得られた構造パラメーターは、正四面体 [InCl₄]⁻単結晶錯体[3]及び高温下で脱水和した四配位 In-Cl 水溶液錯体の値[4]とほぼ一致している。

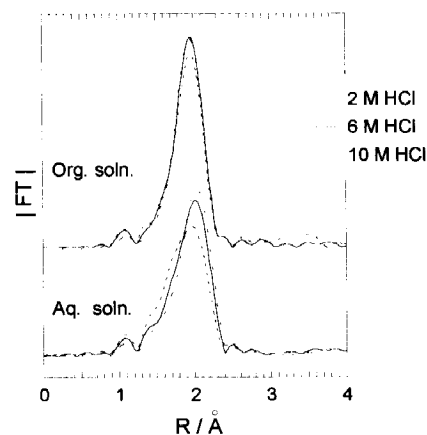


図 1. In K-edge k^3 -weighted EXAFS スペクトルのフーリエ変換図 (位相シフト未補正)
Org.soln.: In(III) extracted from x M HCl, Aq.soln.: In(III) in x M HCl.

4. 結論・考察 In K-edge EXAFS スペクトルのカーブフィッティングにより、塩酸溶液中の In の主要な化学種は、塩酸濃度が 2→10 M へと増加するにつれて [InCl₄(H₂O)₂]⁻→[InCl₆]³⁻と変化することが分かった。また、TOA-In 抽出錯体の内圏構造は、抽出時の塩酸濃度に依存せず [InCl₄]⁻であり、報告されている塩基性抽出剤による In 抽出反応[5]と同様に、イオン対抽出型(抽出錯体: [(H·TOA)(InCl₄)]⁻)であることが示唆された。

5. 引用(参照)文献等

[1] T. Ressler: *J. Synchrotron. Rad.*, 5, 118 (1998). [2] A.L. Ankudinov et al.: *Phys. Rev. B*, 58, 7565 (1998). [3] J. Trotter et al.: *Acta Crystallogr. Sect. B*, 25, 603 (1969). [4] T. M. Seward et al.: *J. Chem. Geol.*, 167, 117 (2000). [5] A. P. Paiva: *Solvent Extr. Ion Exch.*, 36, 1395 (2001).