選択的分離のための XAFS 法による白金族金属溶液錯体構造解析

Structural Analysis of the Platinum Group Metals Complexes in Solution for Selective Separation by XAFS Method

成田　弘一,[1] 田中　幹也,[1] 矢板　毅,[2] 岡本　芳浩,[2] 塩飽　秀啓 [2]

Hirokazu NARITA, Mikiya TANAKA, Tsuyoshi YAITA, Yoshihiro OKAMOTO, Hideaki SHIWAKU

[1]産総研　　[2]原子力機構

新規抽出剤チオジグリコールアミドによるパラジウムの抽出メカニズム解明のために、抽出錯体の構造をＸ線吸収微細構造(XAFS)法により調べた。

キーワード：XAFS、構造解析、溶媒抽出、パラジウム、塩酸

１．目的　自動車排ガス浄化触媒の需要増加に伴い、三元触媒として用いられるパラジウム、白金、ロジウムのリサイクルが注目されている。白金族金属リサイクルにおける分離精製工程では、主として溶媒抽出法が適用されていることから、効率的な抽出剤の開発は必須であり、それには抽出メカニズムの解明が重要なポイントとなる。本報告では、従来型工業用パラジウム抽出剤であるジ-*n*-ヘキシルスルフィド(DHS)とパラジウムの迅速抽出が可能で高耐酸化性である*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(TDGA)[1]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、溶媒抽出によって得られたパラジウム抽出錯体（抽出条件　水相：0.1 M Pd in 3.0 M HCl—有機相：0.5 M DHS or TDGA in 2-ethylhexanol)をセルに封入したものを用いた。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[2]にて行い、後方散乱因子及び位相シフト計算はFEFF8[3]を用いた。

３．研究成果　図１にDHS及びTDGA抽出錯体の、Pd K-edge k^3-weighted EXAFSスペクトル及びモデル錯体のシミュレーションスペクトルを示す。両抽出錯体においてスペクトルの形状はほぼ同じである。またFEFF8 によるスペクトルのシミュレーションでは、Pd(II)は平面四配位構造を示すこと及びTDGA－Pd(II)－HCl系が溶媒和型抽出であることを考慮し、$PdCl_2S_2$、$PdCl_2O_2$、$PdCl_2SO$の３パターンをモデルとして選んだ。図１より明らかなように、$PdCl_2S_2$ のスペクトルが実測値と最も良く合っている。よって、DHS、TDGAともにスルフィドが直接Pd(II)に配位していることが示唆された。またこれらは、抽出分配比やFT-IR測定で得られた結果[4]（Pd:TDGA = 1:2、カルボニル酸素はPdに配位していない）と一致している。

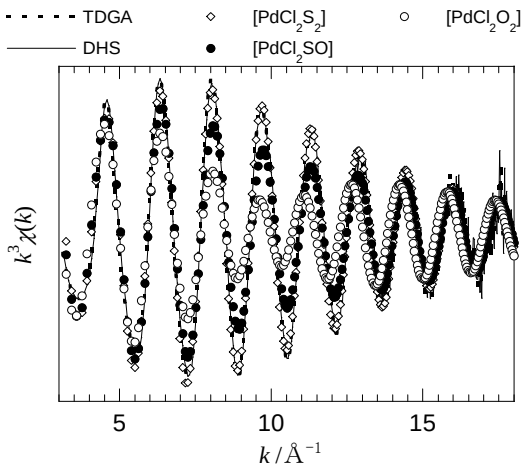

図 1. Pd K-edge k^3-weighted EXAFS スペクトル
TDGA、DHS は実測値、$PdCl_2S_2$、$PdCl_2O_2$、$PdCl_2SO$ は計算値（S_0^2: 0.95, r: Pd-S 2.325 Å [5], Pd-O 2.029 Å [6], Pd-Cl 2.295 Å [5], σ^2: 0.003 Å^2, ΔE_0: 5 eV)

４．結論・考察　EXAFSスペクトル測定の結果、抽出錯体におけるPd(II)の内圏構造は、TDGA、DHSとも等しいことが示された。しかし、Pd(II)抽出速度はTDGA >> DHSであることから、TDGAのアミド基（カルボニル酸素）がPd(II)迅速抽出に関し、配位以外のところで役割を果たしている可能性が大きい。

５．引用(参照)文献等

[1] H. Narita et al.: *Chem. Lett.*, **33**, 1144 (2004); H. Narita et al.: *Miner. Eng.*, **21**, 483 (2008). [2] T. Ressler: *J. Synchrotron. Rad.*, **5**, 118 (1998). [3] A.L. Ankudinov et al.: *Phys. Rev. B*, **58**, 7565 (1998). [4] 成田ら: 資源・素材 2006(福岡), 講演資料(C)(D), p. 261 (2006). [5] B, Zhao et al.: *Chin. J. Struct. Chem.*, **18**, 1 (1999). [6] Y. Laligant et al., *Mat. Res. Bull.*, **26**, 269 (1991).