

課題番号 : 2015A-E05
利用課題名 (日本語) : セレン及びテルル溶液錯体の内圏構造解析
Program Title (English) : Structural analyses of the inner-sphere coordination of Se and Te complexes in solution
利用者名(日本語) : 成田 弘一¹⁾, 前田 基生²⁾
Username (English) : Hirokazu Narita¹⁾, Motoki Maeda²⁾
所属名(日本語) : 1) 産業技術総合研究所, 2) 早稲田大学
Affiliation (English) : 1) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
2) Waseda University
キーワード : セレン、テルル、XAFS、抽出錯体

1. 概要 (Summary)

セレン及びテルルはいずれもレアメタルに指定されている希少かつ有用な金属である。これらの金属は銅製錬におけるアノードスライム中にも貴金属とともに含有されており、湿式法によって分離回収されている。しかし、貴金属に比べ、その溶液化学的性質に関する知見は極めて乏しく、新規分離系の開発が遅れている。その理由の一つには、セレン、テルルともに溶液中でオキソ酸イオンを形成し易く、且つ4価と6価のいずれも安定であり、多種の錯体を形成することが挙げられる。さらに、湿式製錬工程で多くみられる塩酸系溶液においては、より複雑な化学種の形成や価数の変化が予想される。

近年、金属アニオン分離の高度化研究に注目が集まっており、金属一配位子間の内圏/外圏における相互作用の解明が進められている。特に、金属アニオンの外圏における配位子との相互作用や、配位子内でのプロトンの固定化といった、金属の分離効率を著しく向上させる新たな現象が報告され始めている[1]。我々は、これまで白金族クロロアニオン錯体の高効率分離に関する研究を進めてきており、アミド含有第3級アミン化合物が、外圏における相互作用等の効果によって、極めて高い白金族金属の抽出分離特性を有することを示している[2, 3]。セレン、テルルともに水溶液中ではオキソ酸アニオン等の形成が予測されることから、これらの抽出メカニズムと白金族クロロアニオンのそれとを比較することで、アミド含有第3級アミン分子と金属アニオン間の特異な相互作用の解明も期待できる。そこで、本研究では、まず水溶液系におけるセレン及びテルル錯体構造の塩酸濃度依存性を調べ

ることで、各条件下の水溶液中での優勢化学種の同定を行った。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

XAFS 測定は BL11XU において透過法により行った。測定試料は、セレン及びテルルの4価及び6価の化合物 ($\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_2$, $\text{Te}^{\text{IV}}\text{Cl}_4$ (和光純薬製)、 $\text{Na}_2\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Te}^{\text{VI}}(\text{OH})_6$ (Alfa Aesar 製)) をそれぞれ 0.5 M、1 M、6 M 塩酸で溶解後 [$\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_2$ 系(S-a1, S-a2, S-a3), $\text{Na}_2\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 系(S-b1, S-b2, S-b3), $\text{Te}^{\text{IV}}\text{Cl}_4$ 系(T-a1, T-a2, T-a3), $\text{Te}^{\text{VI}}(\text{OH})_6$ 系(T-b1, T-b2, T-b3), a1&b1: 0.5 M HCl, a2&b2: 1 M HCl, a3&b3: 6 M HCl]、密封栓のついた石英セルに封入したものをを用いた。溶液中の金属濃度は、S-a1~a3, S-b1~b3, T-a1 が 0.1 M、T-a2~a3, T-b1~b3 が 0.2 M とした。試料調整後3週間経過後に XAFS 測定を行ったが、T-a1 及び T-a2 に関しては、時間経過に伴い析出物が生成することから試料調製直後に測定を行った。また、比較のため $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_2$, $\text{Na}_2\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (Aldrich 製), $\text{Te}^{\text{VI}}(\text{OH})_6$ を窒化ホウ素で希釈した試料も測定した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図1に Se K-edge XANES スペクトルを示す。S-a1~a3 のスペクトル形状は非常に類似しており、吸収端エネルギーは固体の $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_2$ とほぼ一致した。EXAFS スペクトルのフィッティングより、いずれもオキソ酸($\text{H}_x\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-x}$) が優勢であることが示唆された。S-b1, b2 の吸収端エネルギーは $\text{Na}_2\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ のそれと一致しており、また EXAFS 解析の結果、オキソ酸($\text{H}_x\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-x}$) の存在が確認できた。一方、S-b3 については、低エネルギー側の $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_2$ のピーク付近にもピークが広がっており、6価から4価

への還元が生じていることが分かった。

図2にTe K-edge XANES スペクトルを示す。T-a1～a3 及びの吸収端の位置は固体の $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_2$ のそれとほぼ一致しており、いずれも4価であることが示された。しかし、スペクトル形状は T-a1 と T-a2 は類似しているが、T-a3 は異なっている。EXAFS スペクトルのフィッティングの結果、T-a1 及び T-a2 はオキソ酸 ($\text{H}_x\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-x}$) が優勢である一方、T-a3 は Te-Cl の相関があり $\text{Te}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{OH})$ が優勢であると推測された。T-b1～b3 に関しては、そのスペクトル形状はいずれも固体の $\text{Te}^{\text{VI}}(\text{OH})_6$ のものと類似していた。EXAFS スペクトル解析からも、いずれもオクタヘドラル錯体であることが示唆されたが、酸濃度が高いことから、固体と同様の $\text{Te}^{\text{VI}}(\text{OH})_6$ 錯体であるかは、さらなる検討が必要である。

今回の測定から、Se、Te の塩酸溶液中の存在形態を確認することができた。今後はアミド含有第3級アミン化合物等を用いた Se 及び Te 抽出錯体の構造解析を行うことで、アニオン錯体の特異な抽出メカニズムの解明を行う予定である。

4. その他・特記事項 (Others)

参考文献: [1] J. R. Turkington, P. J. Bailey, J. B. Love, A. M. Wilson, P. A. Tasker, *Chem Commun.*, **49**, 1891-1899 (2013). [2] H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, *Chem Commun.*, 5921-5923 (2008). [3] H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **33**, 407-417 (2015).
共同実験者: 元川竜平, 塩飽秀啓, 矢板毅 (日本原子力研究開発機構)

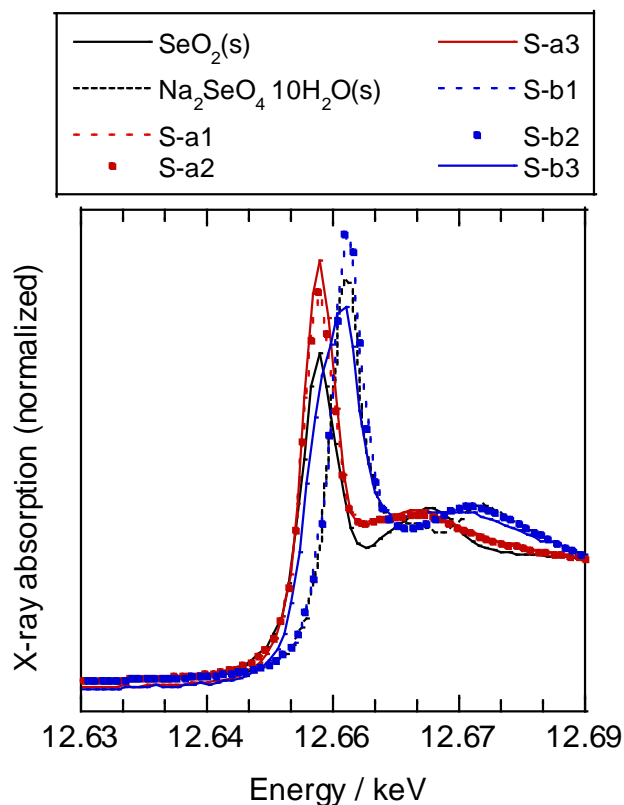


図1 Se K-edge XANES スペクトル

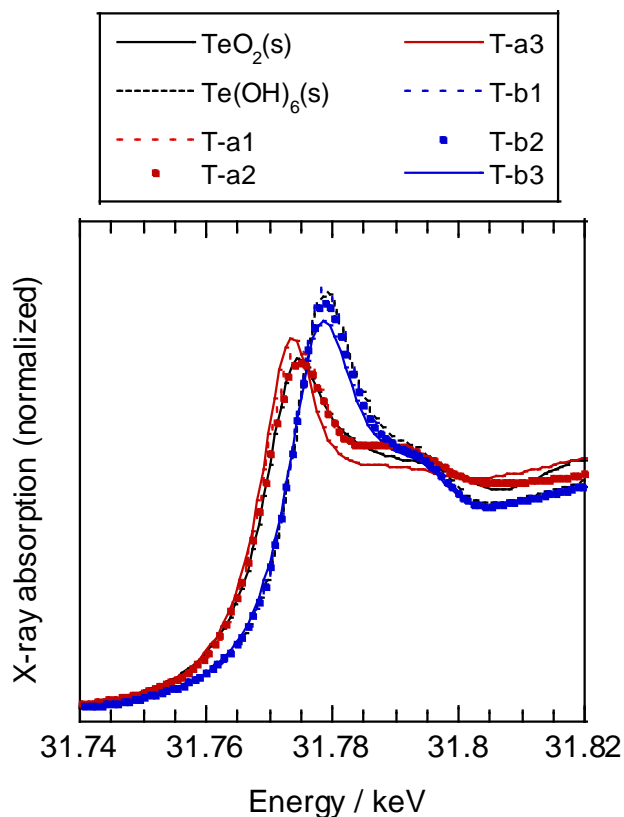


図2 Te K-edge XANES スペクトル