

課題番号 :2023B-E13
利用課題名 (日本語) : 貴金属高選択吸着剤の開発を目的とした貴金属-チウラムジスルフィド錯体の局所構造解析
Program Title (English) : Local Structure Analysis of Precious Metal-Thiuram Disulfide Complexes for Selective Adsorbent
利用者名(日本語) : 中窪 圭佑 1), 鈴木 智也 1), 粕谷 亮 1), 成田 弘一 1), 小林 徹 2), 谷田 肇 2), 塩飽 秀啓 2)
Username (English) : Keisuke Nakakubo, Tomoya Suzuki, Ryo Kasuya, Hirokazu Narita, Tohru Kobayashi, Hajime Tanida, Hideaki Shiwaku
所属名(日本語) : 1)産業技術総合研究所 2)原子力機構
キーワード : XAFS、貴金属吸着、錯体

1. 概要 (Summary) 目的・用途・実施内容

廃触媒、電子廃棄物、産業排水などの二次資源から湿式法で貴金属を選択的に分離し、リサイクル可能な吸着剤の開発を目指している。過去にジチオカルバメートと呼ばれる配位子をセルロースに修飾した吸着剤を開発したが、金、銀、白金、パラジウムの相互分離が困難であった。しかし、これまでの検討から、テトラエチルチウラムジスルフィド配位子は上述の金属のうち金・銀を選択的に吸着可能であるということが明らかとなった。これらの有機配位子の化学構造は非常に類似しているにもかかわらず、金属選択性に大きな違いがある。この選択性の変化を錯体構造の観点から詳細に理解することは、更に選択性が高い化学構造発見の一助となる。本提案では、チウラムジスルフィドとジチオカルバメートを配位子とする貴金属錯体の構造的な違いを X線吸収微細構造 (XAFS) により検討した。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

適当な溶媒に溶解させたジエチルジチオカルバメートあるいはテトラエチルチウラムジスルフィド溶液に所定濃度の金あるいは銀水溶液を添加することで貴金属錯体を合成した。生じた錯体を溶媒抽出法で分離し、再結晶により固体として得た。測定試料は、金属濃度が最大で 10mass%になるように窒化ホウ素で希釈し、ペレット化した。Au L_{III} edge (11.9 keV) および Ag K edge (25.5 keV) XAFS は透過法により BL22XU にて測定した。XAFS スペクトルの解析には Athena を用いた。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

金については、錯体合成における原料の塩化金酸ナトリウム水溶液と比較して、チウラムジスルフィドとの反応により、ホワイトラインのピーク位置が 11914.4 eV から 11915.3 eV にシフトした。金-ジチオカルバメート錯体については、錯体形成後においてホワイトラインピークが 11914.4 eV から 11917.8 eV に大きくシフトした。Au-チウラムジスルフィド錯体に比べ、スペクトルの形状に大きな変化が見られた。以上のピークシフトから、錯体形成による金の価数や構造変化が示唆された。錯体中の金の価数や構造の具体的な変化を同定するためにも、1 価金等の様々な価数や構造を含む参照物質の測定が必要であると考えている。

銀については、原料の硝酸銀と比較して、合成した錯体は、XANES スペクトルの形状に変化がみられた (図 1b)。銀箔や硫化銀の XANES スペクトルと比較すると、各錯体のスペクトルの形状は硫化銀のそれに近いことから [1]、価数に変化はなく 1 価として存在していると考えられる。

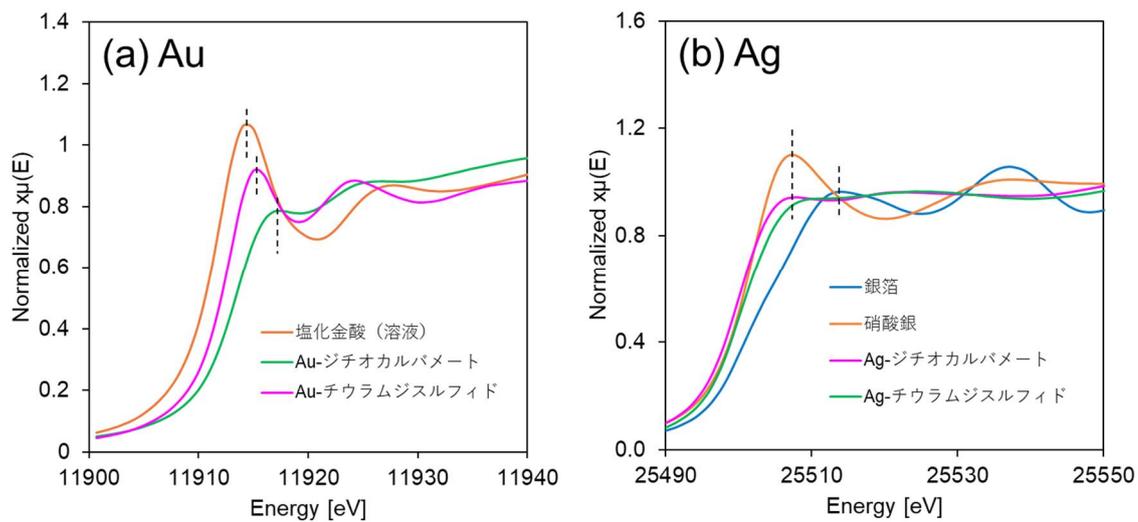


図 1. XANES スペクトル (a)金試料、(b)銀試料

4. その他・特記事項 (Others)

参考文献:[1] R. Sekine et al., *Environ. Sci. Technol.*, (2015) **49**, 2, 897–905