溶媒抽出法による白金族金属分離に関する最近の研究

成田 弘¹ 鈴木 智也¹ 元川 竜平²

¹国立研究開発法人産業技術総合研究所環境管理研究部門

²国立研究開発法人日本原子力研究開発機構物質科学研究センター

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 4 (2017), pp. 157-167
Special Issue on Frontier of Recycling Technology for Precious Metals
© 2017 The Japan Institute of Metals and Materials
Review

Recent Research in Solvent Extraction of Platinum Group Metals

Hirokazu Narita¹, Tomoya Suzuki¹ and Ryuhei Motokawa²

¹*Environmental Management Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba 305-8569*

²*Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Tokai 319-1195*

Most of the refineries for platinum group metals (PGMs) in Japan have adopted solvent extraction methods for mutual separation of PGMs. Few effective extractants for industrial use have been found although some industrial processes were established in 1970's. Recently, some compounds have been reported as candidates for practical PGM extractants in addition to new concepts for PGM extraction mechanisms. In this review article, we present well-known PGM recovery processes based on solvent extraction, industrial extractants and their properties, and conventional extraction mechanism for PGMs. Additionally, we discuss recent interesting extraction systems (amide-type compounds and ionic liquid) and then introduce new extraction concepts based on the specific interactions at the outer-sphere of a metal complex in the organic phase. [doi:10.2320/jinstmet.JE201604]

(Received October 31, 2016; Accepted January 16, 2017; Published February 17, 2017)

Keywords: platinum group metals, solvent extraction, amide-type extractants, ionic liquids, inner- and outer-sphere interactions

1. はじめに

白金族金属 (PGM) の分離精製 (相互分離) は湿式法によって行われることが多い。湿式法による金属の分離方法には、沈殿晶析、イオン交換樹脂や活性炭による吸着、電解採取、セメンテーション、溶媒抽出法等があり¹⁾、水溶液中の PGM 濃度等に応じてより効率的な方法が選択される。これら分離法の中でも特に溶媒抽出法が国内外を問わず広く用いられている¹⁻³⁾。溶媒抽出 (液-液抽出) 法は、水溶液 (水相) と疎水性有機溶液 (有機相) 等の互いに混ざり合わない二相間における物質の分配を利用した分離技術であり、通常、有機相は特定の金属に対して高い親和性を有する有機化合物 (抽出剤) を有機溶媒 (希釈剤) にて薄めたものが使用される。金属イオンの溶媒抽出プロセスは、抽出工程 (目的金属の水相→有機相移動)・洗浄工程 (抽出された不純物の有機相→水相移動)・逆抽出工程 (抽出された目的金属の有機相→水相移動) から構成される。その長所として高選択性であり最終産物の高付加価値化が可能、高抽出容量で濃縮操作が可能、常温での操作が可能であり設備のための材質選定が容易、クロードシステム化が可能、連続運転が可能、操業規模に対して柔軟に対応可能といった点が挙げられる⁴⁾。

PGM は水溶液への溶解性が低く、その溶解には王水等の強酸が使用されるが、工業用プロセスでは塩素ガス/塩酸溶液にて溶解されることが多い¹⁻³⁾。比較的高濃度の塩化物イオン

を含む水溶液中で、すべての PGM が塩化物錯体のアニオンとして存在することから、これらアニオンの抽出分離挙動の把握がより優れた抽出系開発には求められる。

湿式法による PGM 分離精製技術全般に関しては、芝田らによる総説¹⁾が非常に詳しい。さらに上田らは、基礎的な観点から貴金属抽出剤について総説にまとめている⁵⁾。また著者らは、溶媒抽出法を中心とした PGM 分離に関する総説を 2011 年に発表している⁶⁾。よって本総説では、従来の PGM 抽出分離に関する情報に加え、現在活発に研究が行われている新規抽出系および最新の PGM 抽出分離メカニズム研究等を中心に述べる。

2. 従来型 PGM 抽出分離

2.1 代表的な精錬プロセスと使用される抽出剤³⁾

PGM 精錬プロセスは、大まかに沈殿法、溶媒抽出法およびイオン交換法をそれぞれ中心に据えたものに分けられ、そのうち代表的な溶媒抽出プロセスとしては Vale (Acton)、Johnson Matthey、Anglo American Platinum が挙げられる。尚、これらのプロセスにおいては、金および銀の分離も含まれる。プロセスの詳細については企業秘密のところが多いが、公開されている情報に基づく PGM 分離プロセス (Fig. 1) を以下に記す。

2.1.1 Vale (Acton) プロセス

以前は INCO 法と呼ばれたプロセスであり、国内でもこれ

Fig. 1 Separation schemes for precious metals of (A) Vale refinery in Acton and (B) Anglo American Platinum's refinery in Rustenburg.

をベースにした PGM 分離精製プロセスは多い。初めに塩素ガス/塩酸溶液により貴金属の溶解を行う。この段階で Ag は AgCl として沈殿分離される。次に NaOH により中和後、ベースメタルが分離される。さらに酸化剤の添加により、Os は OsO_4 、Ru は RuO_4 として蒸留にて回収される。蒸留後の溶液に HCl を加え、Au をジブチルカルビトール (DBC) にて抽出する。抽出された Au はシュウ酸によって逆抽出され直接 Au の粉末へと還元される。その後、Pd はジ-*n*-オクチルスルフィド (DOS) により抽出され、アンモニア溶液で逆抽出される。それに続く分離スキームは、INCO 法として記載されている文献^{1,2)}では Ir を抽出分離するが、比較的新しい文献³⁾では Ir を沈殿分離している。前者では、Pd 抽出後に Ir を抽出不活性な 3 価に還元し、りん酸トリ-*n*-ブチル (TBP) により Pt(IV) を選択的に抽出する。抽出した Pt は水で逆抽出される。その後 Ir を 4 価に酸化し TBP により抽出する。最後にラフィネートより Rh を回収する。一方、後者では、白金抽出後の Ir(IV) 溶液に塩化アンモニウムを添加し $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ として沈殿分離し、その後 Rh を回収している。

2.1.2 Johnson Matthey/Anglo American Platinum プロセス

Johnson Matthey と Anglo American Platinum プロセスの主要な点は同じである。Vale プロセスと同様に初めに塩素ガス/塩酸溶液により貴金属を溶解する。この際に Os は OsO_4 として気体で分離される。また溶解残渣として Ag が回収される。次に Au がメチルイソブチルケトン (MIBK) により抽出され、シュウ酸による還元により回収される。続いて Pd が LIX84A (主要成分: 2-ヒドロキシ-5-ノニル-アセトフェノンオキシム) により抽出され、6 M 塩酸により逆抽出される。Ir を 3 価に還元後、Pt はアミンによって抽出され、11 M 塩酸により逆抽出される。そして Ru を蒸留によって除去し、溶液に残った Ir と Rh を水酸化物沈殿として回収する。水酸化物を高濃度塩酸で再び溶解後、Ir を *N*-iso-トリデシルトリデカンアミド (NITTA) により抽出し、希塩酸で Ir を逆抽出する。

最後に Rh をラフィネートから回収する。

2.2 金属抽出反応の一般的分類

金属を有機相に抽出するには、水相中の金属イオンの電荷を中和することが必要である。これは、液-液抽出による金属イオン分離の基本的事項の一つである。故に、金属イオンの電荷の中和の仕方によって、カチオン交換型抽出、アニオン交換型抽出、溶媒和型抽出の 3 種の抽出反応タイプに分類されることが多い。

カチオン交換型抽出とは、水溶液中にカチオンで存在している金属イオンに対し、マイナス電荷をもった抽出剤により金属イオンの電荷を中和する反応である。この反応は一般に式 1 で示される。

(M^{n+} : 金属イオン, EH: カチオン交換型抽出剤のプロトン型, org: 有機相)

プロトン解離した抽出剤により金属イオンが抽出されることから、対象の水溶液は抽出剤のプロトンの解離が起こりやすい pH の領域であることが多い。

アニオン交換型抽出とは、一般に式 2 で表される、水溶液中にアニオンで存在している金属イオンに対し、プラス電荷をもった抽出剤により金属イオンの電荷を中和して抽出する反応である。

(X^- : アニオン, E 又は EH^+X^- : アニオン交換型抽出剤)

酸の抽出に伴い抽出剤が EH^+X^- を形成することで (四級アンモニウム塩の様に、初めから EH^+X^- 型の抽出剤もある)、金属アニオンの交換反応が起こる。対象の水溶液は酸抽出が起こりやすい、高酸濃度の範囲であることが多い。PGM 分離精製工程で使用される比較的濃度の高い塩酸系水溶液においては、PGM は塩化物錯体のアニオンとして存在しているため、

この抽出反応がよく用いられる。

溶媒和型抽出とは、金属カチオンの電荷が抽出剤以外のアニオンによって中和され、電荷を持たない抽出剤が溶媒和する反応である(式3)。

(E: 溶媒和型抽出剤)

電荷を中和するアニオンとしては、溶解している酸溶液の種類によって Cl^{-} , NO_3^{-} , SO_4^{2-} 等となる。アニオンとして、有機配位子やカチオン交換型抽出剤を用いることで、大幅な抽出能力の向上(協同効果)が起こる場合もある。

2.3 従来型抽出剤とその抽出反応

2.1節で述べた PGM 分離精製プロセスにおいて使用されている主な抽出剤に関して説明する。抽出剤の構造を Fig. 2 に示す。

Vale プロセスで使用されている PGM 抽出剤は DOS と TBP である。DOS は Pd(II) を高選択的に抽出分離可能である。 $[PdCl_4]^{2-}$ が優勢に存在する塩酸溶液から下記の反応式で Pd(II) を抽出する。

Pd(II) の電荷を 2 個の Cl^{-} で中和し、2 個の DOS 分子によって抽出していることから、溶媒和型の抽出反応である。一方、

TBP は代表的な溶媒和型抽出剤であるが、ここでの Pt 抽出においては下記のアニオン交換反応が用いられる。

通常、アニオン交換型抽出には強塩基性のアミン系抽出剤が用いられるが、このプロセスでは TBP を高塩酸濃度(5 M 程度)で使用しプロトン化させることで、Pt の抽出を行っている。TBP・H のプロトン解離は、酸濃度の低下で容易に起こるので、水により Pt の逆抽出が行えるというメリットがある。

Johnson Matthey/Anglo American Platinum プロセスでは、LIX84A が Pd(II) の抽出に使用されている。この抽出剤は β -ヒドロキシアリールオキシム型であり、酸素原子と窒素原子によって Pd へ二座配位していると考えられている。Pt に対しては、アミン系化合物で抽出しているとされるが抽出剤の構造に関する詳しい情報は明らかではない。しかし、塩基性の高いアミン系の抽出剤を使用していることから、アニオン交換反応で $[PtCl_6]^{2-}$ を抽出していると推測される。Ir の抽出剤には NITTA が使用されているが詳しい情報がなく、その反応機構は不明である。

3 PGM 相互分離に必要な基礎的知見

3.1. PGM 塩化物錯体のアニオンの特性

PGM 分離精製の実操業においては、一般に比較的高濃度の

Dialkyl sulfide (DAS)

β -Hydroxyoxime

Trialkylphosphate

Tertiary amine

Quaternary amine

N,N-dialkylamide

Fig. 2 Structures of the conventional extractants for PGM.

塩酸溶液から抽出操作が行われる。よって、塩酸溶液中での PGM 化学種の把握およびそれらの特性を知ることが重要である。

塩酸溶液中において PGM イオンの代表的な価数と化学種²⁾を Table 1 に示す。Pd および Pt に関しては、それぞれ 2 価および 4 価のイオンが抽出対象となることがほとんどである。また、PGM 塩化物錯体の主要なアニオン種は MCl_4 と MCl_6 の 2 種類あるが、前者は平面四角形、後者は正八面体構造である。これら塩化物錯体は、 Cl^- 濃度の低下によりそれぞれ $[\text{MCl}_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$ 、 $[\text{MCl}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$ といった配位水を含む塩化物錯体へと変化する。金属アニオンの価数も変化するため、特にアニオン交換型抽出では抽出率に大きく影響する。Rh に関しては、塩酸濃度 1 M 以上においても $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ 、 $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ および $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ が共存することが^{7,8)}、Rh 抽出をより複雑にしている。

PGM 塩化物錯体における配位子交換反応の一般的な特徴と

Table 1 Common Chlorospecies of PGM.

Metal	Oxidation state	Major chlorospecies
Platinum (Pt)	II	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$
	IV	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$
Palladium (Pd)	II	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$
	IV	$[\text{PdCl}_6]^{2-}$
Iridium (Ir)	III	$[\text{IrCl}_6]^{3-}$
	IV	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$
Rhodium (Rh)	III	$[\text{RhCl}_6]^{3-}$
Ruthenium (Ru)	III	$[\text{RuCl}_6]^{3-}$
	IV	$[\text{RuCl}_6]^{2-}$
Osmium (Os)	III	$[\text{OsCl}_6]^{3-}$
	IV	$[\text{OsCl}_6]^{4-}$

して、(1)ベースメタルよりも反応性が低い、(2)ソフトドナー原子との反応性は第 5 周期の PGM (Ru, Rh, Pd) の方が第 6 周期 (Os, Ir, Pt) よりも高い、(3) 2 価の PGM イオンはそれより高い酸化数の PGM イオンよりも迅速に反応するといった事が挙げられる⁹⁾。配位子交換速度の大きさの序列は $\text{Pd(II)} > \text{Pt(II)} > \text{Ru(III)} \gg \text{Rh(III)} > \text{Ir(III)} > \text{Os(III)} \gg \text{Ir(IV)}, \text{Pt(IV)}$ であり、Rh(III) 以降は配位子交換不活性とみなされる²⁾。

PGM 塩化物錯体のアニオン交換反応におけるイオン対錯体の生成し易さは、 $[\text{MCl}_6]^{2-} > [\text{MCl}_4]^{2-} \gg [\text{MCl}_6]^{3-} > [\text{MCl}_{n-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{m-}$ の順であり、高い電荷密度の化学種ほどその周辺により大きな水和殻を持ち、イオン対錯体を形成し難くすると推測されている⁹⁾。

これらの特性からも、配位子交換反応、イオン対生成反応ともに起こりにくい Rh(III) は抽出困難であることが理解できる。

3.2. 配位型およびイオン対型抽出

前章において、カチオン交換型、アニオン交換型および溶媒和型の 3 種類の抽出反応を紹介した。しかしながら、前節における PGM イオンの性質を考慮すると、抽出反応の理解や制御のためには、反応後の PGM 錯体の構造によって、抽出タイプを分類する方が適切であると著者らは考えている。それは、抽出剤が直接 PGM イオンに配位し抽出するか(配位型抽出)、配位せずにプロトン化した抽出剤と PGM 塩化物錯体とのイオン対錯体形成により抽出するか(イオン対型抽出)の 2 つの系への分類である。

Figure 3 に比較的高濃度の塩酸溶液中からの Pd(II) 抽出を例にとって示す。水相中では $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ が主要な化学種である。配位型抽出では、抽出剤のドナー原子が $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ の Cl^- と配位子交換することで電荷が中和される。一方、イオン対型抽出ではプロトン化した抽出剤が $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ の電荷を中和す

Fig. 3 Coordinative and ion-pair extractions for $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

ることで Pd が抽出される。つまり、配位型抽出では水相中の Pd(II) の配位構造(内圏)が抽出後の有機相中の Pd(II) と異なるのに対し、イオン対型抽出では変化がない。以前は抽出錯体の内圏・外圏の区別が困難であったが、X線吸収微細構造(XAFS)法等の構造解析技術の発展により、このような抽出メカニズムの議論が可能となってきている。

配位型抽出は、キレート錯体を生成する様なカチオン交換型抽出反応や溶媒和型抽出反応においてしばしば見られる。この抽出系は HSAB 則に基づく抽出剤(ドナー原子)の選択が決め手になる。HSAB 則とは、「硬い酸は硬い塩基と、柔らかい酸は柔らかい塩基と安定な錯体を形成する」というものであり¹⁰⁾、PGM イオンはそのほとんどが柔らかい酸に分類されることから、柔らかい塩基である硫黄ドナー原子等を有する抽出剤と親和性が高い。故に Vale プロセスで使用される DOS はスルフィド基の硫黄原子が Pd(II) に直接配位することにより Pd を抽出する。ただし配位型抽出の短所として、PGM の遅い配位子交換反応のため抽出が遅いこと、およびイオン対抽出に比べ安定な錯体を形成するため抽出された金属の逆抽出が困難になることが挙げられる。

イオン対型抽出では、金属抽出速度が大きい、逆抽出が比較的容易であるといった長所があるが、金属選択性や金属抽出率の大きさ等については配位型抽出より劣ることがある。ここで、塩酸溶液中の Pd(II) および Pt(IV) の抽出について、配位型抽出およびイオン対型抽出と前節の PGM 塩化物錯体の性質に基づいて考察してみる。配位子交換速度に関しては、Pt(IV) は Pd(II) に比べ非常に小さい。故に配位型抽出反応を用いると、Pd(II) を選択的に抽出できる(Vale プロセスにおける DOS 等)。一方、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ と $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ のイオン対形成の反応性の差は小さいため、イオン対型抽出による相互分離は難しいが共抽出が可能になる。

4. 研究が進展している新規抽出系

4.1 アミド系抽出剤

アミド化合物による金属の溶媒抽出研究は1980年代後半から見られるようになった¹¹⁾、現在、特に原子力分野におけるランタノイド、アクチノイド抽出において、アミド化合物は TBP と並ぶ知名度を持つ抽出剤となっている¹²⁾。2000年代中盤から、PGM 抽出に関する研究の進展が著しく、実用化された抽出剤も現れている。

4.1.1 配位型パラジウム抽出

Pd(II) の配位子交換速度は、ベースメタルに比べると小さいが、PGM イオンの中では比較的大きいため、配位型抽出剤が用いられることが多い。国内でもジ-*n*-ヘキシルスルフィド(DHS)が工業用抽出剤として広く普及している。しかしながら、Pd(II)抽出が十分に速くないことおよびスルフィド基の硫黄原子が酸化しやすいといった問題がある²⁾。著者らは、スルフィド含有ジアミド化合物チオジグリコールアミド(TDGA)(Fig. 4A)が、塩酸溶液中の Pd(II) を選択的かつ迅速に抽出でき、DHS に比べて高い耐酸化性を有することを見出した^{13,14)}。その抽出反応は式 4 と同じ配位型錯体を形成するものである。その後の応用研究を経て、現在 TDGA は試薬会

Fig. 4 Structures of sulfur-containing amide compounds.

社から入手可能であり¹⁵⁾、実プラントにおける使用実績もある。

上記の発表以降、硫黄含有アミド化合物による Pd(II) 抽出の研究は広く進められている。Paiva らは、TDGA による塩酸溶液からの Pd(II) 抽出に関して、高濃度塩酸溶液における Pt(IV) との分離性や抽出平衡式について報告している¹⁶⁻¹⁹⁾。原子力分野においては、高レベル廃液からの Pd(II) 分離の観点から、硝酸系での研究が多い。Mowafy らは、TDGA による硝酸溶液からの Pd(II) 抽出特性および PGM、ベースメタルからの選択性に及ぼす *N*-置換基構造の影響を示した²⁰⁾。Ruhela らは、TDGA に加えスルフィド基を 2 個有するジチオジグリコールアミド(DTDGA)(Fig. 4B)による硝酸溶液からの Pd(II) 抽出を行っている²¹⁾。EXAFS 等による構造解析の結果、硝酸溶液からの Pd(II) 抽出錯体は、TDGA 系では硫黄原子と酸素原子による二座配位で 1 : 2 Pd(II) : TDGA 錯体を、DTDGA 系では 2 個の硫黄原子と 2 個の酸素原子による四座配位で 1 : 1 Pd(II) : DTDGA 錯体を形成すると報告されている²²⁾。塩酸系においても DTDGA は Pd(II) を高効率で抽出する²³⁾が、より安定な錯体を形成するので、おそらく逆抽出が困難であると予想される。スルフィド含有モノアミド化合物(Fig. 4C)も TDGA 同様に塩酸溶液から迅速な Pd(II) 抽出が可能である。FT-IR および EXAFS による構造解析から、アミド基の酸素原子は Pd(II) へ直接配位しておらず、硫黄原子のみ配位に関与していることが示された²⁴⁾。Ueda らは、2 級フェニルアミド基を有するノネニルトリメチルロール誘導体が硝酸溶液から Pd(II) を選択的に抽出することを示した²⁵⁾。

前述の様に、塩酸からの Pd(II) 抽出を遅くしている原因の一つは、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ の Cl と抽出剤との遅い配位子交換反応の

ためであり、イオン対型抽出にすればこの問題は解決できるが、Pt(IV)をはじめとする他の金属アニオンからの選択性が低下するといった問題がある。故に、配位型抽出で抽出速度が比較的大きい TDGA は実用的と言える。

4.1.2 イオン対型 PGM アニオン抽出

$[\text{PtCl}_6]^{2-}$ のように配位子交換速度が極めて小さい化学種に関しては、イオン対型抽出が現実的である。イオン対抽出のためには抽出剤がプロトン化する必要がある。マロンアミド ($\{\text{R}_1\text{R}_2\text{NC}(\text{O})\}_2\text{CH}_2$) やジグリコールアミド ($\{\text{R}_1\text{R}_2\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\}_2\text{O}$)、TDGA でも $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ をイオン対抽出することは可能であるが^{26,27)}、TBP 同様に弱塩基性の抽出剤であるため、高濃度塩酸からのみ抽出できる。広範囲の塩酸溶液から抽出するには、よりプロトン化しやすいアミノ基を導入したアミド化合物が良い。Tasker らは、アミド基又は尿素基を有するトリス(2-アミノエチル)アミン(tren) (Fig. 5) による $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ の抽出試験を行い、それら抽出剤が、アミノ基以外にドナー原子を持たないトリ-*n*-オクチルアミン(TOA) ($(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$) と比較して、極めて高い抽出率を有することを示した^{28,29)}。抽出反

応は TOA と変わらないが、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ の外圏にある高電子密度のポイントと tren の NH 基との位置の適合や、アミノ基の窒素原子とアミド基の酸素原子による安定なプロトン化(詳細は次章に記載)等による、イオン対錯体の安定化により抽出率が向上したと推測されている。

PGM の中でも抽出が困難な Rh(III) に対しても、*N,N*-二置換アミド含有第 3 級アミン化合物 (ACTA, Fig. 6) が高い抽出率を示すことを著者らは見出している^{30,31)}。アミノ基に結合している *N,N*-二置換アミドの数が増えるに従い Rh の抽出率も増加した (Fig. 7)。塩酸 2 M における抽出反応は次式で表される。

Pt(IV)—tren 系と同様に ACTA と TOA による Rh 抽出に関する反応式の差異はないことから、ACTA においても外圏相互作用により抽出率が向上している可能性が高い。また、Rh の抽出に関しては、TDGA と TOA の混合溶媒による協同効果

Fig. 5 Structures of tren derivatives.

Fig. 6 Structures of TOA and ACTA compounds.

Fig. 7 Extraction of Rh(III) from 2 mol/L HCl with 0.5 mol/L extractants in CHCl_3 .

現象も確認されている³²⁾. $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ の水分子がTDGAと置き換わり、プロトン化したTOAにより電荷が中和している式7の反応が有力であるが、詳細はまだ明確になっていない。

4.2 イオン液体の利用

2000年頃からイオン液体(ionic liquid, IL)を有機溶媒の代替として用いる抽出分離研究が進められている。イオン液体とは、100℃以下で液体の有機塩のことを指し、塩としての特徴である不揮発性、難燃性を有する³³⁾。イオン液体は、塩であるため、カチオンとアニオンから構成されている。Fig. 8にイオン液体に用いられる代表的なカチオンとアニオンを示す。イオン液体の性質は、カチオンとアニオンの組み合わせによって変化する。したがって、目的に応じた構成イオンの選定が重要となる。溶媒抽出においては、水と分離して二相を形成するため、疎水性が重要なパラメータとなる。 Cl^- 、テトラフルオロボレート(BF_4^-)、酢酸アニオン(CH_3COO^-)は、比較的親水性のイオン液体を形成するのに対し、ヘキサフルオロリン酸(PF_6^-)やビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(Tf_2N^-)は、疎水性を示す^{34,35)}。それ故、抽出分離研究においては、後者が広く用いられてきた³⁵⁻³⁷⁾。一方、2010年頃からは、長鎖のアルキル基を有するカチオンと組み合わせた

PF_6^- や Tf_2N^- 以外のアニオンを有するイオン液体の抽出分離研究も進められてきている³⁸⁻⁴⁰⁾。Fig. 9にPGMイオンの抽出分離研究として本節で紹介するイオン液体の構造を示す。

イオン液体における抽出系は、大きく2種類に分類される：①イオン液体のみを用いて金属イオンを抽出する系(イオン液体を抽出剤として使用)、②抽出剤を溶解したイオン液体を用いる系(イオン液体を希釈剤として使用)がある。

前述の様に塩酸溶液に溶解したPGMイオンは、塩化物錯体のアニオンを形成するため、①アニオン交換による抽出が報告されている。Yangらは、 $\text{C}_{12}\text{mim} \cdot \text{Cl}$ を含む $\text{C}_8\text{mim} \cdot \text{PF}_6$ を用いることで、0.8 M HClからの $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ の選択的な抽出分離に成功している³⁹⁾。Billardらは、トリヘキシルテトラデシルホスホニウム($\text{P}_{66614} \cdot \text{Cl}$ or Br)を用い、1-2 M HCl中の $[\text{RhCl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{3-x}$ ($x=5$ or 6)および $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ の90%以上の抽出を報告している⁴⁰⁾。Pd(II)については以下の反応で抽出が進行する。

一方、硝酸系のようなPGMイオンがカチオンとして存在する系においては、①の方法では、抽出が難しい。Ikedaらは、抽出剤としてオクチル(フェニル)- N,N -ジイソブチルカルバモイルメチルホスフィンオキシド(CMPO)を加えた $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OMe} \cdot \text{Tf}_2\text{N}$ を用いることで、0.01 M HNO_3 から94%のRhを抽出している⁴¹⁾。この高い抽出率は、Rh(III)と抽出剤分子が1:2錯体($[\text{RhL}_2]^{3+}$)を形成することで、イオン液体相に移行しやすい化学種を形成したためと考えられている。

さらに、最近では、PGMイオンの配位子となる構造を修飾したイオン液体Hbet- Tf_2N について報告がされている^{42,43)}。Fig. 8にHbet- Tf_2N とその類似構造を有するCholine- Tf_2N およびTMPA- Tf_2N を示す。カチオンに酢酸構造を有するHbet- Tf_2N は、Choline- Tf_2N やTMPA- Tf_2N に比べ、低硝酸濃度領域において、Pd(II)、Rh(III)、Ru(III)に比較的高い抽出率を示した(Fig. 9)。これは、Hbetカチオンの $-\text{COOH}$ が低硝酸濃度で酸解離し、 $-\text{COO}^-$ とPGMカチオンが錯形成し、イオン液体相に抽出され易かったためと推測されている^{42,43)}。詳細な反応メカニズムについては、現在検討が進められているが、Pd(II)の抽出を例に示すと以下の反応式と考えられている。

Fig. 8 Structures of cations and anions commonly used in ILs.

Fig. 9 Structures of ILs with extractabilities for PGM ions.

Fig. 10 Extraction of (A) Pd(II), (B) Rh(III), and (C) Ru(III) from HNO₃ solutions using (Hbet-Tf₂N), [M] = 20 mmol/L. Ref. 40 - Reproduced by permission.

以上のように、PGM イオンの抽出に効果的なイオン液体が報告されてきている。

今後イオン液体を利用した PGM 精製プロセスが実用に至るには、①非効率な PGM の逆抽出、②イオン液体の高い粘

性、③抽出に伴うイオン液体の水への溶解、④イオン液体の価格等の課題をクリアしていく必要がある。

5. 最新の基礎研究の傾向

5.1 イオン対形成の高度化

Pt(IV)、Rh(III) 塩化物錯体等の高効率抽出のためには、これらアニオンと高い親和性を有する抽出剤の開発が必要となる。アニオン交換型抽出平衡式(式 2)からすると、HCl 分子と高い反応性を有する抽出剤が良い。しかしながら、前述の ACTA 化合物においては、アミド基の数が増えるに従い見かけの塩基性(酸の抽出性能)は低下するが、Rh(III) の抽出効率は反対の傾向を示している³¹⁾。Tasker らは、DFT 計算や単結晶 X 線回折データ等を基に、アミン型抽出剤による金属アニオン錯体の抽出能力は、①抽出剤のプロトン化の容易さおよび②外圏相互作用による抽出錯体の安定化に依存すると報告している^{28,29,44,45)}。①に関しては、抽出剤の effective な塩基性も考慮すべきとしている。例えば ACTA 化合物は、アミノ基の窒素原子とアミド基の酸素原子によるキレート化によって H⁺ を安定化させることができる (Fig. 11)。アミド基の個数の増加に伴いキレート環の数も増え、それが effective な塩基性の向上の一因と推測される³¹⁾。②については、前述したアニオンの電荷密度が高い部位(例えば [PtCl₆]²⁻ 錯体の正八面体の面および辺)と抽出剤のプラス電荷の部位(-NH 等)の相互作用によるケースがある。さらに、抽出剤の C-H 部位(よりソフトである)が Cl⁻ よりもよりソフトな [PtCl₆]²⁻ 等のアニオンと強く相互作用することが、高抽出率に繋がると推測されている。

5.2 抽出錯体の外圏における相互作用

有機相中に存在する抽出錯体の内圏構造に加え外圏構造の情報、抽出メカニズム解析のポイントになってきている。式 2 右辺第一項の [MX_m](EH)_n に関しても、[MX_m] と (EH)_n が完全又は部分的に会合しているのか、もしくは有機相中で

は解離しているのかと言うことは、間接的な手法により議論はされていたが、推測の域を出てはいなかった。さらに、前節で述べた $[MX_m]$ と $(EH)_n$ 間の特異な相互作用や、抽出錯体の重合等も金属の抽出挙動を左右する鍵であることが分かってきた。故に、抽出された金属イオンの外圏における相互作用(有機相中での抽出錯体の存在状態)の解明が注目されている。

抽出された金属イオンの内圏構造に関してはXAFS法やFT-IR法によって解析されてきたが、金属原子から1 nm以上離れた外圏を観察することは大変難しいと考えられてきた。XAFS法では金属の内圏に位置する原子の種類、配位数、結合距離に関する構造情報を与えるものの、その外側の構造情報を与えることは実質不可能である。

この問題を克服するための新たな方法として、中性子およびX線小角散乱(SANS・SAXS)法を相補的に利用する動きが

Fig. 11 Estimated scheme: stability of protonation in the ACTA systems.

拡がりは始めている。小角散乱法は、一般に数度以下の散乱角に散乱されたX線、あるいは中性子線の強度分布を精度良く観測する手法であり、ナノスケールの構造体を観察することを得意とするため、イオン対錯体の外圏を含めた全体の構造情報を与えることができる。この手法を中核的に用いることで、外圏でのイオン対型抽出錯体の構造やそれらの凝集による高次構造の解明を行い、これまでにない新しい金属イオンの抽出分離メカニズムを提案する研究成果も現れてきている。

溶媒抽出に関連するこれまでの研究では、有機相が相分離した際につくられる第三相の生成メカニズムを明らかにすることを目的に、小角散乱法が利用されてきた実績がある⁴⁶⁻⁴⁸⁾。

SAXS法とSANS法の特徴を直感的に理解させる例として、TBPとオクタンの混合溶液について得られた結果を挙げて紹介する⁴⁹⁾。著者らは、TBPがオクタン中では一様に分散しておらず、Fig. 12Aに示す会合体をつくることを報告している。Figs. 12B, CはSAXS法とSANS法において観察されるこの会合体の部分構造の違いを、散乱長密度のダイアグラムとしてそれぞれ示している。X線散乱では、電子密度の大きい部分ほどX線を強く散乱する。そのため、原子番号が相対的に大きいリン原子を含む内側(Inner core)の散乱長密度が大きくなり、この部分構造が観察されることを示している。一方、中性子散乱では軽水素と重水素の散乱能が大きく異なるため⁵⁰⁾、重水素化オクタンを用いることでTBP会合体の全体と重オクタンとの間に大きな散乱長密度差をつけることができる。この時、会合体の内側と外側(Outer shell)の散乱長密度はほぼ等しい。そのため、中性子散乱では会合体全体のサイズ、形状、会合数などを詳細に決定することができる。SANSデータの定量的な解析を行ったところ、その形状は回転楕円体で平均2分子のTBPで会合体が構成されることが示されている。このような構造解析は2量体のTBPが金属を取り込んで配位型の抽出錯体を作った場合にも効果的である。

PGMの抽出に関してはまだ報告例が少ないが、Bourgeois

Fig. 12 (A) Schematic of TBP assembly, consisting of a hydrophilic inner core and a hydrophobic outer shell, in octane, and diagram for scattering length densities in (B) SAXS and (C) SANS measurements.

らが興味深い報告をしている⁵¹⁾。彼らは、マロンアミドの希釈剤に *n*-ヘプタンおよびトルエンの 2 種類を用い、硝酸溶液からの Pd(II) および Nd(III) 抽出錯体について、SAXS 法を中心とした構造解析を行った。その結果、*n*-ヘプタン系では硝酸抽出により有機相中でプロトン化された複数のマロンアミドによる凝集体の形成が進むのに対し、トルエン系ではマロンアミド間の凝集は起こらずにそれぞれが有機相中で個々に分散することを明らかにしている。これらの有機相中に対して金属イオンの抽出操作を行ったところ、Pd(II) ではいずれの希釈剤を用いた場合でもその抽出挙動に変化がなかったが、Nd(III) では *n*-ヘプタン系のみで抽出が確認された。彼らはこの現象について、Pd(II) はマロンアミドと安定な 1 : 1 錯体を形成するために凝集体の形成が抽出に与える影響は小さいが、Nd(III) - マロンアミド錯体はあまり安定ではないため、有機相中でのマロンアミドの凝集が Nd(III) の抽出に深く関与しているものと推測している。凝集体の形成や安定性が水相から有機相への物質移動に対してどのように関与するかは未解明であるが、今後、凝集体についての詳細な構造解析が行われることで理解されるであろう。この結果は希釈剤選択の重要性を示すとともに、有機相中における抽出剤の凝集(高次構造形成)を利用する次世代の抽出分離技術の可能性を示唆している。

5. お わ り に

PGM 分離精製において 1970 年代頃から導入されている溶媒抽出法は、今なお広範囲に使用されている主要な分離法である。しかしながら、その新規抽出剤はほとんど現れていなかった。これは、金属の溶媒抽出研究において、基礎と応用が上手くリンクしていなかったことが原因の一つと考えられる。故に工業用抽出剤の開発のためには、基礎研究と応用研究を並行して行い、互いに結果をフィードバックすることで実用化を加速させる必要がある。

2011 年の総説⁶⁾において予想したように、現在、基礎的な金属の溶媒抽出研究の流れは、計算化学、XAFS 法、小角散乱法等を組み合わせることにより、抽出錯体の内圏および外圏構造、さらに抽出錯体間の相互作用を解明するというものになってきている。つまり、弱い相互作用の制御が、金属イオン認識技術の新しいテーマになるであろう。溶媒抽出法における金属イオンの分離反応は極めて複雑であり、熱力学的な考察のみでは解析は困難であったが、これら新しい手法により詳細な考察が可能になった。また、有機相中の抽出錯体間の相互作用が明らかになるにつれ、それに影響を及ぼす希釈剤に関しても重要性が増している。希釈剤の選択は工業的にも重要であるが、近年あまり注目されていなかった。故に今後は基礎と応用が結びつく研究としても、希釈剤効果の解明が期待される。

著者らによる PGM 抽出研究および SANS による構造解析は、NEDO 産業技術助成事業(03A44001)、科研費(20686060, 23360407, 26289283, 26289368, 16K18352)によって行われた研究の一部である。また、産業技術総合研究所環境管理研究

部門 田中幹也研究部門長には本稿をまとめるにあたって懇切な助言を頂いた。ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) J. Shibata and A. Okuda: J. MMIJ **118**(2002) 1-8.
- 2) M. Cox: *Principles and Practices of Solvent Extraction*. 2nd ed. (Marcel Dekker, Inc., New York, 2004) pp. 455-505.
- 3) F. K. Crundwell, M. S. Moats, V. Ramachandran, T. G. Robinson and W. G. Davenport: *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, (Elsevier, Oxford, 2011).
- 4) M. Tanaka: J. MMIJ **113**(1997) 940-944.
- 5) Y. Ueda and K. Ohto: Bunseki **492**(2015) 534-544.
- 6) H. Narita and M. Tanaka: J. MMIJ **127**(2011) 175-181.
- 7) E. Benguerel, G. P. Demopoulos and G. B. Harris: Hydrometallurgy **40**(1996) 135-152.
- 8) H. Narita, M. Tanaka, H. Shiwaku, Y. Okamoto, A. Ikeda-Ohno and T. Yaita: Bull. Chem. Soc. Jpn. **86**(2013) 203-209.
- 9) F. L. Bernardis, R. A. Grant and D. C. Sherrington: React. Funct. Polym. **65**(2005) 205-217.
- 10) R. G. Pearson: J. Am. Chem. Soc. **85**(1963) 3533-3539.
- 11) C. Musikas: Inorg. Chim. Acta **140**(1987) 197-206.
- 12) M. Ozawa, S. Suzuki and K. Takeshita: Solvent Extr. Res. Dev.-Jpn. **17**(2010) 19-34.
- 13) H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku and T. Abe: Chem. Lett. **33**(2004) 1144-1145.
- 14) H. Narita, M. Tanaka and K. Morisaku: Miner. Eng. **21**(2008) 483-488.
- 15) "Pd extractant, thiodiglycolamide": <http://www.wako-chem.co.jp/siyaku/product/chemical/TDGA/index.htm>, (accessed 2016-10-04)
- 16) A. P. Paiva, G. I. Carvalho, M. C. Costa, A. M. R. Costa and C. Nogueira: Solvent Extr. Ion Exch. **32**(2014) 78-94.
- 17) O. Ortet and A. P. Paiva: Sep. Purif. Technol. **156**(2015) 363-368.
- 18) A. P. Paiva, M. E. Martins and O. Ortet: Metals **5**(2015) 2303-2315.
- 19) O. Ortet, M. S. C. S. Santos and A. P. Paiva: Sep. Purif. Technol. **170**(2016) 1-9.
- 20) E. A. Mowafy, D. Mohamed and A. Alshammari: Sep. Sci. Tech. **50**(2015) 2352-2359.
- 21) R. Ruhela, A. K. Singh, B. S. Tomar and R. C. Hubli: RSC Adv. **4**(2014) 24344-24350.
- 22) R. Ruhela, B. S. Tomar, A. K. Singh, R. C. Hubli and A. K. Suri: Dalton Trans. **42**(2013) 7085-7091.
- 23) A. Das, R. Ruhela, A. K. Singh and R. C. Hubli: Sep. Purif. Technol. **125**(2014) 151-155.
- 24) H. Narita, K. Morisaku, K. Tamura, M. Tanaka, H. Shiwaku, Y. Okamoto, S. Suzuki and T. Yaita: Ind. Eng. Chem. Res. **53**(2014) 3636-3640.
- 25) Y. Ueda, S. Morisada, H. Kawakita and K. Ohto: Solvent Extr. Res. Dev.-Jpn. **21**(2014) 9-19.
- 26) A. P. Paiva, G. I. Carvalho, M. C. Costa and A. M. R. Costa: Sep. Sci. Tech. **49**(2014) 966-973.
- 27) H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku and K. Tamura: Solv. Extr. Res. Dev., Jpn. **13**(2006) 101-106.
- 28) K. J. Bell, A. N. Westra, R. J. Warr, J. Chartres, R. Ellis, C. C. Tong, A. J. Blake, P. A. Tasker and M. Schröder: Angew. Chem. Int. Ed. **47**(2008), 1745-1748.
- 29) R. J. Warr, K. J. Bell, A. Gadzhieva, R. Cabot, R. J. Ellis, J. Chartres, D. K. Henderson, E. Lykourina, A. M. Wilson, J. B. Love, P. A. Tasker and M. Schröder: Inorg. Chem. **55**(2016) 6247-6260.
- 30) H. Narita, K. Morisaku and M. Tanaka: Chem. Commun. (2008) 5921-5923.
- 31) H. Narita, K. Morisaku and M. Tanaka: Solvent Extr. Ion Exch. **33**(2015) 407-417.
- 32) H. Narita, K. Morisaku and M. Tanaka: Solvent Extr. Ion Exch. **33**(2015) 462-471.
- 33) J. S. Wilkes: Green Chem. **4**(2002) 73-80.
- 34) H. Kato, K. Miki, T. Mukai, K. Nishikawa and Y. Koga: J. Phys. Chem. B **109**(2009) 14754-14760.
- 35) N. Hirayama: J. Ion Exchange **22**(2011) 73-80.
- 36) K. Binnemans: Chem. Rev. **107**(2007) 2592-2614.
- 37) K. Takao, T. J. Bell, and Y. Ikeda: Inorg. Chem. **52**(2013) 3459-3472.
- 38) D. Depuydt, W. Dehaen, and K. Binnemans: Ind. Eng. Chem. Res. **54**(2015) 8988-8996.

- 39) Y. Tong, C. Wang, Y. Huang, and Y. Yang: *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**(2015) 705–711.
- 40) L. Svecova, N. Papaiconomou, and I. Billard: *Dalton Trans.* DOI: 10.1039/c6dt02384c.
- 41) T. Bell and Y. Ikeda: *Dalton Trans.* **41**(2012) 4303–4305.
- 42) K. Sasaki, K. Takao, T. Suzuki, T. Mori, T. Arai, and Y. Ikeda: *Dalton Trans.* **43**(2014) 5648–5651.
- 43) S. Ikeda, T. Mori, Y. Ikeda and K. Takao: *ACS Sustainable Chem. Eng.* **4**(2016) 2459–2463.
- 44) R. J. Ellis, J. Chartres, P. A. Tasker and K. C. Sole: *Solvent Extr. Ion Exch.* **29**(2011) 657–672.
- 45) R. J. Ellis, J. Chartres, D. K. Henderson, R. Cabot, P. R. Richardson, F. J. White, M. Schröder, P. A. Tasker and K. C. Sole: *Chem. Eur. J.* **18**(2012) 7715–7728.
- 46) C. Erlinger, D. Gazeau, T. Zemb, C. Madic, L. Lefrancois, M. Hebrant and C. Tondre: *Solvent Extr. Ion Exch.* **16**(1998) 707–738.
- 47) R. Chiarizia, M. P. Jensen, P. G. Rickert, Z. Kolarik, M. Borkowski and P. Thiyagarajan: *Langmuir* **20**(2004) 10798–10808.
- 48) J. Mu, R. Motokawa, C. D. Williams, K. Akutsu, S. Nishitsuji and A. J. Masters: *J. Phys. Chem. B* **120**(2016) 5183–5193.
- 49) R. Motokawa, S. Suzuki, H. Ogawa, M. R. Antonio and T. Yaita: *J. Phys. Chem. B* **116**(2012) 1319–1327.
- 50) J. S. Higgins and H. C. Benoit: *Polymers and Neutron Scattering*, (Oxford University Press, Oxford, 1994) pp. 51–80.
- 51) R. Poiriot, X. L. Goff, O. Diat, D. Bourgeois and D. Meyer: *ChemPhysChem* **17**(2016) 2112–2117.