

XAFS 測定による貴金属吸着材料の局所構造解析 Analysis of Local Structure of Precious Metal Adsorbents by XAFS

遠藤 克^a, 高尾 直樹^a, 永井 寛嗣^a, 新井 隆^a, 本間 徹生^b,
ビスワス フォニ ブション^c, 中窪 圭佑^c, 眞塩 麻彩実^c, 長谷川 浩^c
Masaru Endo^a, Naoki Takao^a, Kanji Nagai^a, Takashi Arai^a, Tetsuo Honma^b,
Foni Bushon Biswas^c, Keisuke Nakakubo^c, Asami S. Mashio^c, Hiroshi Hasegawa^c

^a (株)ダイセル, ^b (公財)高輝度光科学研究センター, ^c 金沢大学
^a Daicel Corporation, ^b JASRI, ^c Kanazawa University

セルロースに高置換度でジチオカルバメート(DTC)基を修飾したキレート樹脂を開発した。この樹脂は優れた貴金属吸着量を有することが分かっており、高い吸着性能と分子構造の相関を理解するため、XAFS 分析によって吸着剤中の貴金属元素の局所構造を評価した。セルロース骨格中の酸素・DTC 基の窒素・硫黄原子のうち、硫黄のみが貴金属に配位している一方で、金、銀吸着樹脂においては硫黄の配位に加えて、それぞれ吸着した金属の還元、DTC 基との 1:1 以上の錯体形成の可能性が示唆された。

キーワード： 貴金属、キレート樹脂、配位状態、XAFS

背景と研究目的：

金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウムは、希少価値が高く高価な貴金属元素として、工業的に様々な用途で利用される。白金、パラジウム、ロジウムは自動車の三元触媒に使用され、窒素酸化物や炭化水素等を窒素や二酸化炭素に変換するために自動車への設置が義務付けられている。他にも抗がん剤（白金）や歯の治療（パラジウム）、金属メッキ（ロジウム）などに多用される。我が国は貴金属の消費大国にもかかわらず、貴金属資源のほとんどを輸入に依存しており、資源戦略の観点から工場排水や廃棄物に含まれる貴金属元素の回収・再利用が期待されている。廃液・廃棄物からの貴金属回収プロセスの開発において、貴金属元素に対して高い選択性を有する新規固相抽出樹脂の開発が求められている。

試料水中の貴金属元素を分離回収する環境技術として、固相抽出法は簡便かつ迅速で経済的合理性に優れた手法である[1]。そのような固相抽出材には、静電的な相互作用を利用するイオン交換樹脂やイミノジ酢酸等を修飾したキレート樹脂が広く利用されてきた。しかし、ほとんどの実試料（工業廃液）では、貴金属元素の含有量は比較的 low、多量成分（アルカリ金属、アルカリ土類金属等）の妨害により貴金属元素の効率的な分離回収が妨げられることが課題であった。

我々の研究グループでは新たなキレート樹脂の開発に取り組んでおり、最近、セルロース骨格に対して貴金属元素に高い選択性を有するジチオカルバメート(DTC)基[2]を修飾した新たなキレート樹脂(DMC: Dithiocarbamate Modified Cellulose)を開発した[3]。この DTC 修飾セルロース樹脂は、従来の固相抽出材と比較して、金(Au)、白金(Pt)、銀(Ag)、パラジウム(Pd)等の貴金属に対して高い選択性を有し、かつ優れた飽和吸着量(Au: 5.07 mmol/g, Pt: 2.41 mmol/g, Ag: 10.97 mmol/g, Pd: 4.28 mmol/g)も有することが明らかとなっている。DTC 基は 1 価の配位子として金属に配位して吸着作用を示すと考えられるが、これらの吸着量は樹脂中のキレート基導入量(ca. 3.6 mmol/g)から見積もられる量論量以上の吸着量であり、樹脂中において DTC 基の硫黄原子以外の元素が吸着に寄与している、又は金属が系中で還元されより少ない配位子で金属が吸着されている可能性が示唆された。本課題では、金、白金、銀、パラジウムを吸着させた吸着剤中の DTC 基と貴金属元素との結合状態や金属元素の価数を測定し、吸着性能と分子構造の相関を理解することを目的とした。

実験：

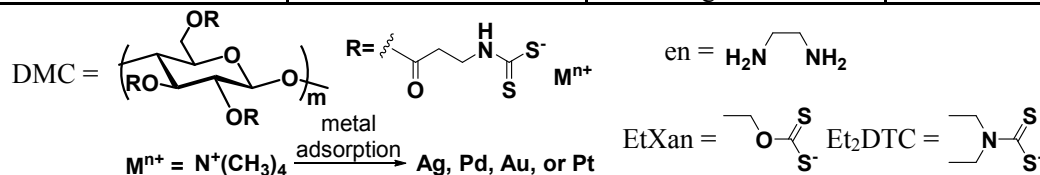
試料：金属箔、金属酸化物はビームライン保有のリファレンスを、その他の参照化合物は購入、又は文献に従って合成した化合物を用いた（表 1）。金、白金、銀、パラジウムを吸着させたセルロース樹脂は、樹脂に各金属を飽和になるまで吸着させた試料を用いた。金属粉(Au, Pt, Ag or Pd powder)は、上記金属吸着樹脂を電気炉中で所定の温度で焼成することで得られた粉末を用いた。測定には各化合物を窒化ホウ素で任意の濃度に希釈し、直径 7 mm または 10 mm のディスク状に成型した試料を用いた。

実験方法：*ex situ* QXAFS 測定を行った。

使用装置・実験測定条件：産業利用ビームライン BL14B2 にて測定を実施した。分光結晶には Si(311)を使用し、金、白金については L_{III} 端、パラジウム、銀については K 端を室温下で測定した。データ解析には Athena (ver. 0.9.26)を使用した。

表 1. 測定したサンプル

Au	Pt	Ag	Pd
Au foil	Pt foil	Ag foil	Pd foil
Au powder	Pt powder	Ag powder	Pd powder
Au ₂ O ₃	PtO ₂	Ag ₂ O	PdO
Au(en) ₂ Cl ₃	Pt(en) ₃ Cl ₄	AgNO ₃	Pd(NH ₃) ₄ (C ₂ O ₄)
KAuCl ₄	K ₂ PtCl ₆	Ag(S ²⁻ C ₃ H ₇)	Na ₂ PdCl ₄
Au(EtXan)	Pt(EtXan) ₂	Ag(EtXan)	Pd(EtXan) ₂
Au(Et ₂ DTC) ₃	Pt(Et ₂ DTC) ₂	Ag(Et ₂ DTC)	Pd(Et ₂ DTC) ₂
Au-DMC	Pt-DMC	Ag-DMC	Pd-DMC



結果および考察：

各サンプルの XANES スペクトル、EXAFS スペクトル、動径構造関数を図 1-4 に示した。

吸着剤中の金属の価数を評価するため、XANES スペクトルを比較した。金については、Au-DMC は 3 価の DTC 錯体である Au(Et₂DTC)₃ よりもホワイトラインの強度が弱いことから、吸着時に金イオンは 3 価から 1 価または 0 価に還元されていることが示唆された。また、白金についても、Pt-DMC のホワイトラインは位置・強度共に 4 価と 2 価の参照化合物の中間にあり、白金イオンが部分的に還元され、2 価と 4 価のイオンが混在していることが示唆された。一方で、銀およびパラジウムについては、Ag-DMC、Pd-DMC のスペクトルはそれぞれ 1 価錯体である Ag(Et₂DTC)、2 価錯体である Pd(Et₂DTC)₂ とよく一致しており、吸着剤中において銀は 1 価、パラジウムは 2 価の錯体として存在していることが分かった。

金属吸着樹脂を燃焼させることで得られた粉末のスペクトルについては、いずれの金属種においてもリファレンスである金属箔のスペクトルとよく一致した。このことから、樹脂中に吸着された金属イオンは燃焼させることで 0 価まで還元され金属粉として得られる、すなわち、燃焼により薬液を使用することなく樹脂中から直接貴金属を回収することができることが分かった。

次に、配位状態を評価するため、EXAFS スペクトルから算出した動径構造関数の比較を行った。いずれの金属種においても、金属吸着 DMC は硫黄、塩素配位の参照化合物とよく一致する距離にピークが観測されたのに対して、酸素や窒素配位の参照化合物において観測される金属-酸素/窒素間の結合に由来する位置にピークは見られなかった。このことから、予想に反して、樹脂中においてはセルロース骨格の酸素や DTC 基の窒素による貴金属への配位はほとんどなく、硫黄原子による配位が支配的であることが分かった。

一方で、Au-DMC、Ag-DMC においては、金属-硫黄間距離に由来するピークに加えて、金属-金属間距離に相当すると考えられるピークが観測された。XANES スペクトルより、金においては金属イオンの還元が示唆されるのに対して、銀においては生成する錯体の価数は 1 価であることから、前者においては還元による 0 価金属の生成、後者においては DTC 基に対して銀イオンが 1 分

子以上配位して近接したことにより金属-金属間距離に相当するピークが現れたと考えている。今後、XPS 等の他の分析手法も用いながら、吸着状態のさらなる解明を行っていく。

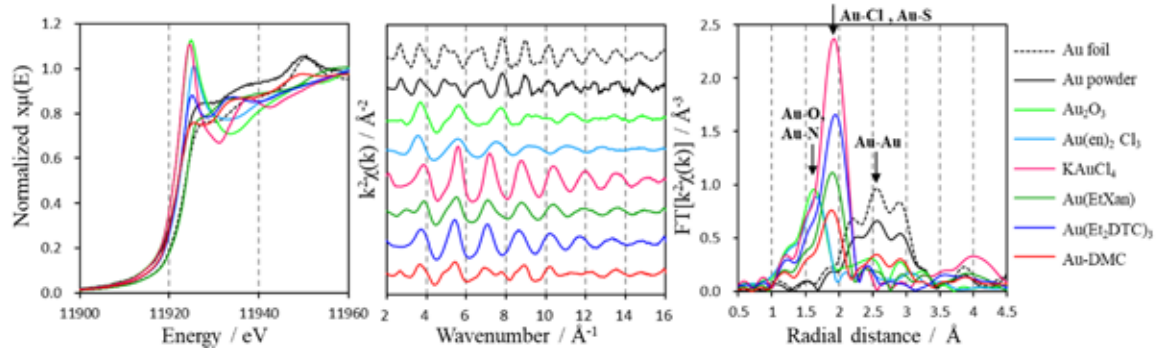


図 1. 金化合物の XANES スペクトル (左)、EXAFS スペクトル (中央、 k -weight = 2)、動径構造関数 (右)

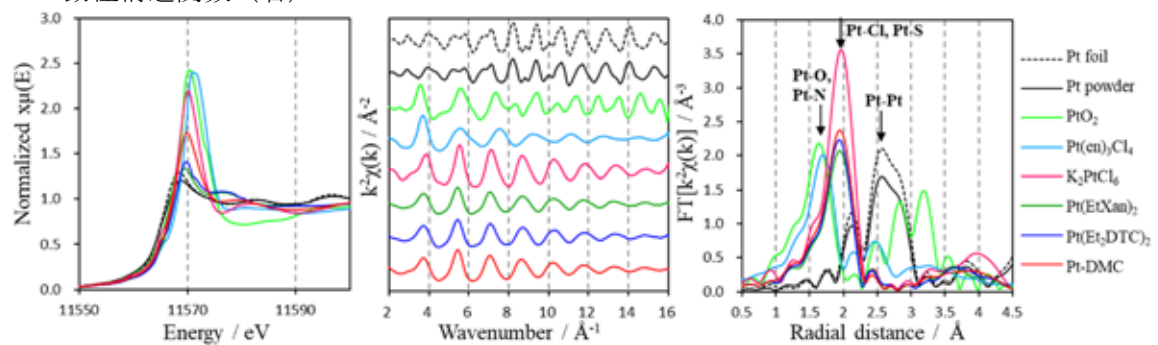


図 2. 白金化合物の XANES スペクトル (左)、EXAFS スペクトル (中央、 k -weight = 2)、動径構造関数 (右)

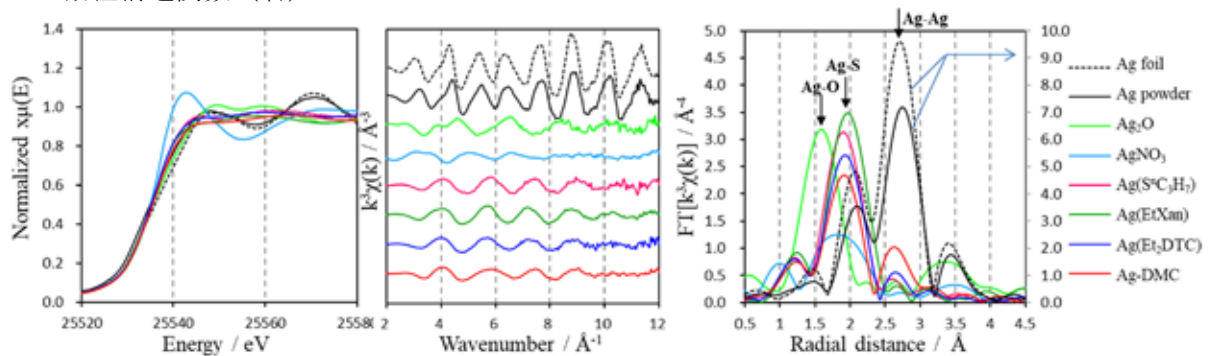


図 3. 銀化合物の XANES スペクトル (左)、EXAFS スペクトル (中央、 k -weight = 3)、動径構造関数 (右)

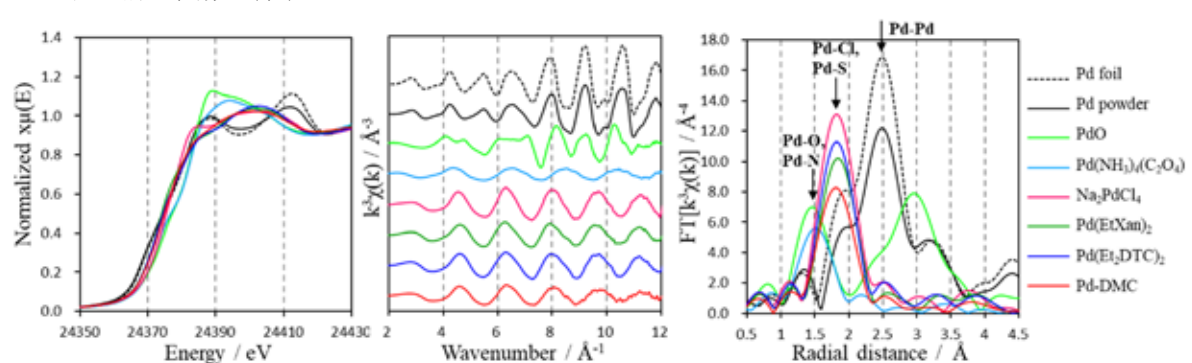


図 4. パラジウム化合物の XANES スペクトル (左)、EXAFS スペクトル (中央、 k -weight = 3)、動径構造関数 (右)

参考文献：

- [1] J.C. Lee, Kurniawan, H. J. Hong, K. W. Cung and S. Kim, *Sep. Purif. Technol.*, **246**, 116896 (2020).
- [2] J. F. Dingman Jr., K. M. Gloss, E. A. Milano and S. Siggia, *Anal. Chem.*, **46** (6), 774 (1974).
- [3] K. Nakakubo, H. Hasegawa, M. Ito, K. Yamazaki, M. Miyaguchi, F. B. Biswas, T. Ikai and K. Maeda, *J. Hazard. Mater.*, **380**, 120816 (2019).