

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月5日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21686072

研究課題名（和文）レーザー光還元による微粒子生成過程を利用した難分離性元素の相互分離法開発

研究課題名（英文）Development of mutual separation among platinum-group metals by using laser induced particle formation

研究代表者

佐伯 盛久（SAEKI MORIHISA）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：30370399

研究成果の概要（和文）：本研究では報告者が最近考案した「レーザー微粒子化による元素分離回収法」の、難分離性元素の1つである白金族元素群の相互分離への適用可能性について探った。その結果、紫外レーザーを白金族元素水溶液に照射した時、微粒子化効率の照射レーザー波長依存性は元素間で類似しているが、照射レーザー強度依存性は元素間で違いがあることを発見した。そして照射強度調節により Pd, Rh 混合塩酸溶液において相互分離をすることに成功した。

研究成果の概要（英文）：The metal separation and recovery technique by using laser induced particle formation, which has been recently developed by me, was applied to mutual separation among platinum-group metals (PGMs). I found that particle-formation efficiency of PGMs in aqueous solution depend on not wavelength of the irradiation UV laser but on intensity. Based on this principle, I succeeded to separate and recover the Pd and Rh elements in HCl solution by arrangement of the intensity of the irradiation laser.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	13,300,000	3,990,000	17,290,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：レーザー物理化学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：元素分離、レーザープロセッシング、白金族元素、粒子工学

1. 研究開始当初の背景

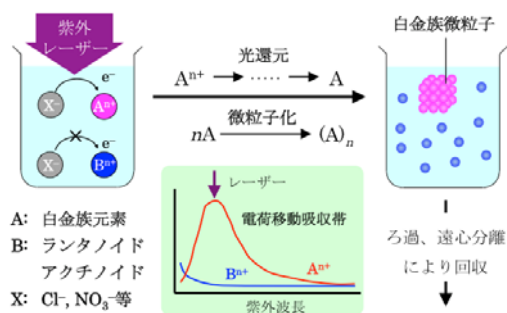
(1)白金族元素や希土類元素はレアメタルとしていずれも産業応用分野において有用な元素ばかりであり、天然鉱物や都市鉱山からこれらの元素を分離・回収する技術は元素戦略上欠かせないものである。白金族元素や希土類元素はその元素群内での化学的・物理的性質が類似しており、これらの元素は分

別沈殿法やイオン交換法、電気化学的手法では効率よく分離できない。このように分離が難しい元素のことをまとめて難分離性元素と呼ぶ。難分離性元素に対しては、工業的には多段階プロセスを構築することが容易な溶媒抽出法が利用されることが多い。しかし、溶媒抽出法でも1段階での分離効率はあまり高くなく、従来手法とは異なる

る、新しい概念に基づいた分離・回収法の開発が望まれていた。

(2) 一方原子力分野では地球環境への負荷軽減の観点から、原子力発電所から排出される使用済み核燃料の放射能の低減及び処理処分における負担軽減が要求されており、1988年からこれらの分離・変換に関する計画が検討されてきた。この計画では、再処理プロセスにより使用済み核燃料からウランおよびプルトニウムを取り除いた後に発生する高レベル放射性廃液に含まれる元素を(i)超ウラン元素群 (Am, Cm, Np)、(ii)白金族元素+テクネチウム群 (Ru, Rh, Pd, Tc)、(iii)ストロンチウム+セシウム群 (Sr, Cs)、(iv)その他の元素群に分類し、それぞれの性質に応じて処理方法を変えることにより、使用済み核燃料処理時の地球環境への負荷軽減を図ることを目指していた。そしてその一環として、有用元素である白金族元素を高レベル放射性廃液からイオン交換分離法や電気化学法により分離・回収する技術が研究されてきた。しかしながら、イオン交換分離法や電気化学法では分離・回収時に新たに放射化したイオン交換樹脂や電極基板が廃棄物として発生するので、2次放射性廃棄物の発生量を抑制した手法が必要とされていた。

(3) そこで、近年報告者は今までに報告例のない「レーザー微粒子化による元素分離回収法」を提案した(図1)。この手法ではアルコールを添加した放射性廃液に紫外レーザー光を照射することにより、白金族イオンだけが紫外領域にもつ電荷移動吸収帯を励起して元素選択的に光還元する。光還元により中性化した白金族元素は、溶液中では自発的に凝集してサブミクロンサイズの微粒子を形成するので、ろ過や遠心分離により容易に回収することができる。報告者はこのレーザー微粒子化による元素分離回収法を提案し、希土類と数種類の白金族イオンを含む放射性廃液の模擬溶液から、白金族元素群をまとめて分離・回収できることを実証した。



2. 研究の目的

通常の化学的元素分離法では酸化剤・還元剤を使用して元素イオンの価数調整を行い沈殿や抽出を行うが、レーザー微粒子化による元素分離回収法では光を触媒代わりに使うので化学的分離法と比較して薬品の使用量が少なく、環境負荷を減らせるという利点がある。これまでも紫外ランプを白金族イオン水溶液に照射して光還元反応を起こし、溶液中の元素イオンの価数調整を行うことにより、元素を分離する手法は研究されてきた。しかし、レーザー微粒子化を利用した元素分離法は世界的にみてもほとんど報告例がなく、この手法をどのような系に応用することができるのか全くわかっていなかった。そこで本課題ではレーザー微粒子化による元素分離法の特徴を明らかにするために、難分離元素であり、かつランプによる光還元反応を利用した元素分離法による研究例のあるルテニウム Ru, ロジウム Rh, パラジウム Pd を対象にし、Ru, Rh, Pd どちらの相互分離を行うことを目指して研究を進めた。そして、その過程においてレーザー微粒子化に関する基礎データを取得し、ランプを用いた光還元分離法とした場合の、本分離法の利点を明らかにした。

3. 研究の方法

(1) ランプと比較した場合、レーザーの特徴として単色性の高さや光強度の高さが挙げられる。単色性の高い光源を用いれば、白金族元素イオンの電荷移動吸収帯を励起するときに、特定の波長領域のみを選択的に励起できるので、元素選択的な光還元および微粒子化ができる可能性がある。一方、光強度の高い光源を用いれば、光還元および微粒子化反応が多光子過程で進む場合、反応効率を飛躍的に向上させることができる。そこで、これらの特徴がレーザー微粒子化による元素分離法の利点に反映されるのではないかと予想し、白金族元素の微粒子化効率の(i)照射レーザー波長依存性および(ii)照射レーザー強度依存性を調べることにした。

(2) 本実験に使用した装置を図2に示す。試料は元素イオン濃度を0.5–2mMの間で、酸濃度を10–100mMの間で調整し、それに等量のエタノールを加えて準備した。作成した1.5–3mL程度の試料溶液を石英セル2にいれ、マグネットスターラー4上に置き、攪拌しながら紫外パルスレーザー光源1から発生する光を側方から石英セル2に照射することにより微粒子を生成する。照射レーザー波長依存性を調べる時にはオプティカルパラメトリックオシレーター(OPO)レーザーと倍波発生器との組み合わせにより240–290nm紫

外光（繰り返し 10Hz）を発生して、紫外パ

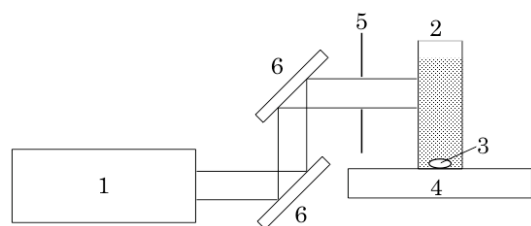


図2 レーザー微粒子化による元素分離装置 (1: 紫外パルスレーザー光源、2: 紫外光用石英セル、3: 攪拌子、4: マグネットスターラー、5: スリット、6: 紫外線領域波長レーザー光反射鏡)

ルスレーザー光源 1 として用いた。また照射レーザー強度依存性を調べる時には、4 倍波非線形結晶を備えた Nd:YAG レーザー (266nm, 繰り返し 10Hz) をレーザー光源 1 として用いた。そして、レーザー照射後の試料溶液中から生成したサブミクロンサイズの白金族元素微粒子をろ過 (孔径 0.1 μm のろ紙を使用) や遠心分離により回収した後、上澄み中に含まれるイオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)で測定し、レーザー照射前のイオン濃度と比較することにより、微粒子生成効率を計算した。

(3) さらに、レーザー微粒子化による元素分離効率は試料中に含まれるイオン濃度、酸濃度、および酸の種類によって変化することが考えられる。そこで、これらの実験パラメータについても(2)に述べたのと同様の手法で微粒子生成効率を測定し、パラメーター依存性を調べた。

4. 研究成果

(1)微粒子化効率の照射レーザー波長依存性：0.1M 塩酸溶液中での 1mM Ru, Rh, Pd の紫外可視吸収スペクトルを図3に示す。この図に示すように、Pd, Rh は 350nm よりも短波長領域に電荷移動吸収帯に由来する強い吸収バンドを持つのに対し、Ru は 650nm よりも短波長領域に幅広い吸収バンドを持つ。吸収バンドの形状はそれぞれの元素ごとに異なるので、もし微粒子化効率が白金族元素イオンの吸光度に比例するならば、微粒子

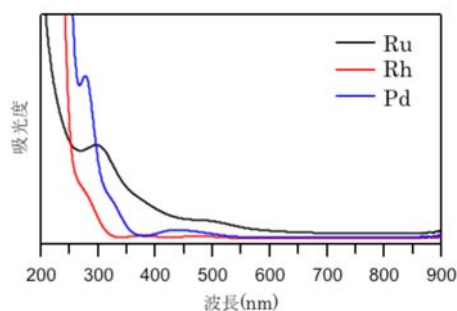


図3 Ru, Rh, Pd 塩酸溶液の吸収スペクトル

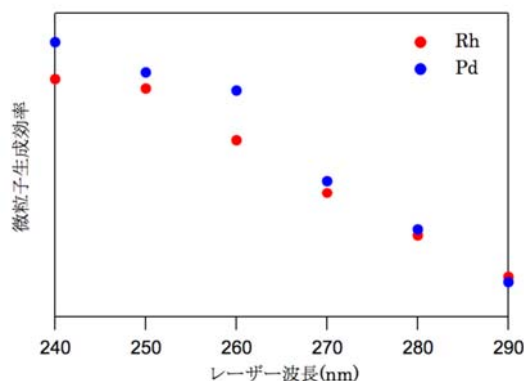


図4 微粒子生成効率のレーザー波長依存性

化効率のレーザー波長依存性にも違いがでてくるはずである。そこで、等量のエタノールを加えた 0.5mM Ru, Rh, Pd 塩酸溶液を別々に準備し、強度を一定に保ちながら 240–290nm の紫外レーザーを 30 分照射した時の微粒子化効率を測定した。その結果、図4に示すように微粒子化効率のレーザー波長依存性は Pd と Rh では全く変化しないことがわかった。一方、Pd, Rh と同じ条件下で Ru でもレーザー微粒子化を試みたが、いずれの波長でも微粒子は生成しなかった。

以上の結果より白金族元素の微粒子化効率を支配しているのは白金族元素イオンの吸光度ではなく、照射レーザー波長の調整による白金族元素の選択的微粒子化は困難であることがわかった。

(2)微粒子化効率の照射レーザー強度依存性：まず、等量のエタノールを加えた 0.5mM Ru, Rh, Pd 塩酸溶液を準備し、それに 266nm 紫外レーザーを 0–20mJ の範囲で強度を変えながら 10 分間照射し、その時の微粒子化効率を測定した。その結果、図5に示すように Rh と Pd では類似したレーザー強度依存性を

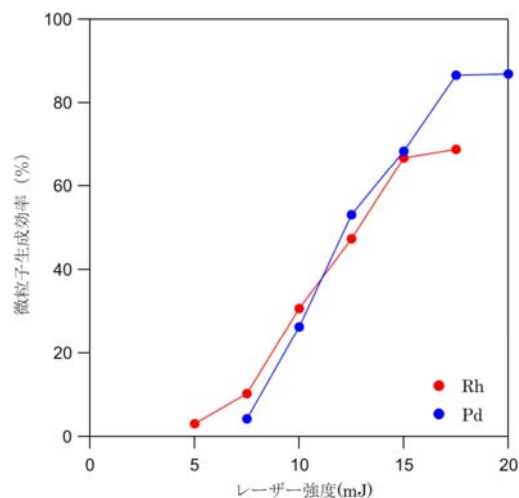


図5 微粒子生成効率のレーザー強度依存性 (白金族元素イオン単体溶液の場合)

示し、また Rh では 7.5mJ、Pd では 5mJ 以上のレーザーを照射しないと微粒子化が起こらないことがわかった。一方 Ru 試料溶液に 20mJ の紫外レーザーを照射しても単体溶液では微粒子化は起こらなかった。さらに、光還元および微粒子化反応に何個の光子が関与しているかを調べるために、図 5 を両対数グラフにプロットし、その傾きを求めた結果、Rh、Pd と共に 2.8 前後になった。この値は実験条件により変化するものの 2 以下になることはなく、光還元・微粒子化反応は多光子過程により進むことがわかった。

次に等量のエタノールを加えた 0.5mM (Ru, Rh, Pd) 混合塩酸溶液を準備し、それに 266nm 紫外レーザーを 0-20mJ の範囲で強度を変えながら 10 分間照射し、その時の微粒子化効率を測定した。その結果、図 6 に示すように、混合溶液では Ru も微粒子を形成し (Rh, Pd 微粒子に吸着している可能性も有り)、Ru, Rh, Pd でそれぞれ異なるレーザー強度依存性を示すことがわかった。混合溶液の場合にも微粒子化の閾値は存在し、Pd と Ru では 5mJ、Rh では 10mJ 以上のレーザー光を照射しないと微粒子化しなかった。さらに、図 6 の結果を両対数グラフにプロットし、その傾きを求めた。その結果、Ru では 1.5、Rh では 2.2、Pd では 2.3 となり、いずれの元素でも傾きが 2 前後の値になった。Rh, Pd 単体溶液の時の傾きが 2.8 であり、かつ混合溶液では Ru も微粒子化するようになったことから、3つの元素イオンが共存することにより微粒子化が促進されるのではないかと考えられる。

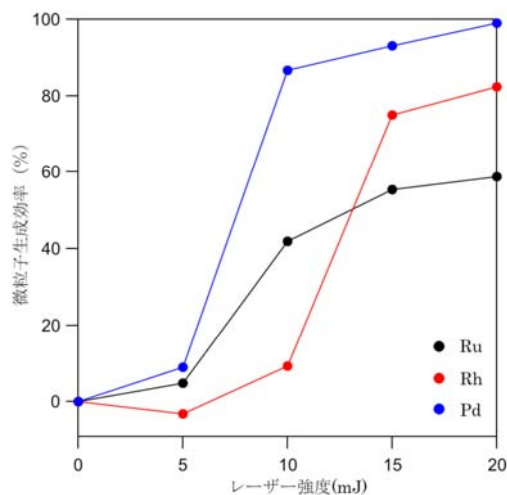


図 6 微粒子生成効率のレーザー強度依存性 (白金族元素イオン混合溶液の場合)

また図 6 より、Pd と Rh の微粒子化効率の閾値が異なるため、10mJ の紫外レーザーで微粒子化した場合、Pd は 87%程度回収できるのに対し、Rh は 9%しか回収されない。よって、レーザー強度を調整するだけで Pd と

Rh を相互分離できることもわかった。

(3) 微粒子化効率のイオン濃度および塩酸濃度依存性：図 7 に 0.5, 1, 2mM (Ru, Rh, Pd) 混合塩酸溶液 (塩酸濃度 10mM, 50mM, 100mM; 等量エタノールを添加) に 266nm 紫外レーザーを照射した時の、イオン濃度に対する微粒子化効率の変化をプロットしたものを示す。元素イオンの種類および塩酸濃度に依らず、イオン濃度が高くなるにつれて微粒子化効率が下がることがわかる。イオン濃度依存性を比較してみると、いずれの元素もイオン濃度が 0.5mM の時には 90-100%微粒子化しており、2mM の時には Ru の微粒子化効率は 70-80%、Pd では 70-95%までしか減少しないのに対し、Rh では 55%まで減少している。よって、Ru, Pd よりも Rh の方がイオン濃度依存性が大きいことがわかる。イオン濃度の増加につれ微粒子化効率が減少する原因が、試料の吸光度が増えたせいであるならば、イオンの種類に依らず、濃度依存性は同じになるはずである。よって、この微粒子化効率のイオン濃度依存性は試料の吸光度の変化だけでは説明できない。おそらく Ru, Pd と Rh では微粒子化メカニズムに違いがあり、それがこのイオン濃度依存性に表れているのではないかと考えている。

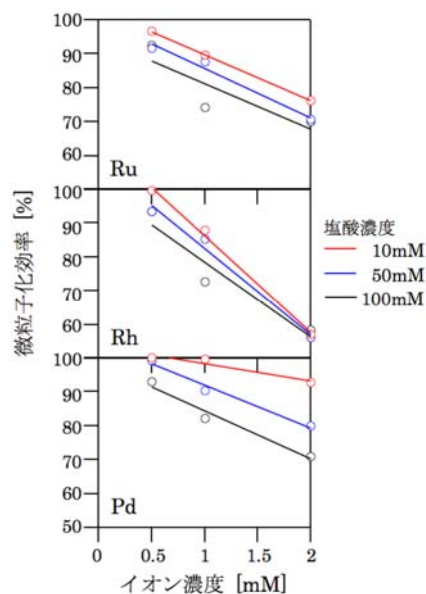


図 7 様々な塩酸濃度における粒子化効率のイオン濃度依存性 (白金族元素イオン混合溶液)

次に、同じデータを用いて、塩酸濃度に対する微粒子化効率の変化をプロットしたものを図 8 に示す。いずれの場合にも、塩酸濃度が高くなるにつれて、微粒子化効率が下がっている。これは酸性度の増加により微粒子が還元されにくくなるためと考えられる。ただし、イオン濃度が 2mM の時の Rh

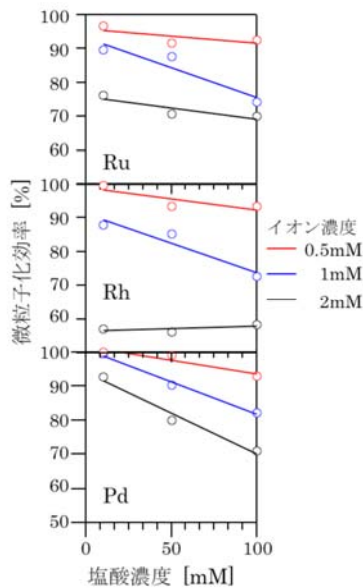


図8 様々なイオン濃度における粒子化効率の塩酸濃度依存性 (白金族元素イオン混合溶液)

の微粒子化効率だけは特殊で、塩酸濃度が10mM の時でも微粒子化効率は 60%程度であるが、塩酸濃度が高くなっても微粒子化効率はほとんど変化しない。この原因については、現在考察中である。

(4)白金族元素イオン硝酸溶液におけるレーザー微粒子化：これまでの実験は全て塩酸溶液で行ってきたが、実際の白金族元素分離は硝酸溶液で行われることも多い。しかし、硝酸溶液は塩酸よりも酸化力が強く、光還元が阻害されてレーザー微粒子化ができない可能性がある。そこで、硝酸溶液中でのレーザー微粒子化による元素分離回収法が可能か調べるため、0.5mM Pd 硝酸溶液 (酸濃度 0.1M) に等量のエタノールを添加した試料を準備し、266nm 紫外レーザー光 (強度 30mJ) を 20 分照射した後、生成した微粒子をろ過 (孔径 0.1 μ m のろ紙を使用) により回収した。その時の吸収スペクトルの変化を図 9 に示す。レーザー照射後には可視領域にブロードなバンドが出現し、さらにろ過により消滅す

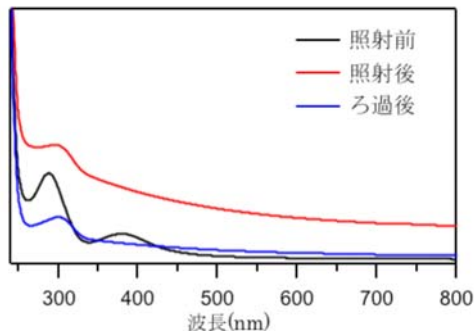


図9 Pd 硝酸溶液でレーザー微粒子化およびろ過による分離を行った時の吸収スペクトル変化

ることがわかる。これはレーザー微粒子化によりサブミクロンサイズの微粒子が形成されたことを示す結果であり、よって、硝酸溶液中でも Pd は微粒子化して回収できることがわかった。

次に、Pd だけでなく Rh 硝酸溶液でも同様の実験を行った。0.5mM Rh 硝酸溶液 (酸濃度 0.1M) に等量のエタノールを添加した試料を準備し、266nm 紫外レーザー光 (強度 30mJ) を 40 分照射した結果、図 10 (上) に示すように 266nm 付近の吸収バンドは減少したが、可視領域に散乱バンドは観測されなかった。そこで、動的光散乱粒径分布測定装置により、レーザー照射後の試料溶液を観測した結果、図 10 (下) に示すように数 nm 程度の Rh ナノ微粒子が生成していることがわかった。しかし、この大きさの微粒子を回収するのは困難であり、Rh 硝酸溶液にレーザー微粒子化による元素分離回収法を適用するには、微粒子を効率よく成長させる方法か、ナノ微粒子を回収する方法を開発する必要がある。

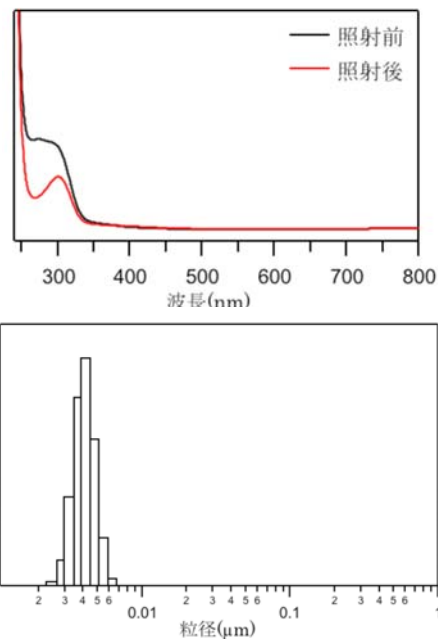


図10 Pd 硝酸溶液でレーザー微粒子化した時の吸収スペクトル変化 (上図) と生成した微粒子の粒径分布 (下図)

(5)得られた成果の国内外における位置づけとインパクト：本課題では難分離元素に属するルテニウム、ロジウム、パラジウムを対象にし、それらの相互分離を行うことを目指し、①微粒子化効率の照射レーザー波長依存性、②微粒子化効率の照射レーザー強度依存性、③微粒子化効率のイオン濃度および塩酸濃度依存性、④白金族元素イオン硝酸溶液におけるレーザー微粒子化の可能性

を調べた。その結果、白金族元素イオンのレーザー微粒子化反応は多光子過程で進行するので、ランプを用いた光還元分離法よりもレーザーを用いる方が効率良く反応を進行できることがわかった。また、レーザー微粒子化反応を起こすには、ある一定強度以上の光を試料溶液に照射する必要がある、その閾値が Rh と Pd で異なる為、レーザー強度を調整するだけで Rh と Pd ができることを明らかにした。

このような研究は国内外においてほとんど進められておらず、報告者が先鞭をつけた形になっている。現在はバッチ式実験しか行っていないが、レーザー微粒子化による元素分離法を本当にインパクトのある研究にするためには、多量の試料溶液（数リットル程度）を処理できるようにし、実プロセス化することが可能であることを証明しなくてはならない。今回得られた基礎データは、実プロセス化のための道筋をつけるために必須のものである。

(6)今後の展望：現在はバッチ式で数 mL しか試料を処理できないが、今後は今回得られた知見を基にフロールー式システムを構築し、より多量の試料から白金族元素が分離回収できることを実証していく。また、今回は白金族元素にターゲットを絞って研究を進めたが、レーザー微粒子化による元素分離法がもう 1 つの難分離性元素である希土類金属にも適用できるのか、その可能性も探っていきたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 5 件)

①佐伯盛久、佐々木 祐二、江坂 文孝、大場弘則、「レーザー光還元による微粒子生成過程を利用した白金族元素分離・回収法の開発」分子科討論会、2009 年 9 月 (名古屋)

②佐伯盛久、田口富嗣、大場弘則、「レーザー光還元による微粒子生成過程を利用した貴金属分離・回収法の開発」日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 (神奈川)

③佐伯盛久、大場弘則、"Separation and recovery technique for platinumgroup metals based on particle-formation process induced by laser photo-reduction", The 12th Symposium on Advanced Photon Research, 2011 年 5 月 (京都)

④佐伯盛久、江坂文孝、佐々木祐二、浅井志保、大場弘則、「レーザー誘起微粒子生成過

程を利用した白金族元素分離・回収法の開発」第 22 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会、2011 年 11 月 (茨城)

⑤佐伯盛久、大場弘則「レーザー誘起微粒子形成過程を利用した白金族元素分離法の開発」日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 (神奈川)

[その他]

ホームページ等

所属グループホームページ

<http://www.apr.kansai.jaea.go.jp/aprc/app-qe.html>

にて成果の一部を公開

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐伯 盛久 (SAEKI MORIHISA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：3 0 3 7 0 3 9 9

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし