

令和 6 年 6 月 1 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18906

研究課題名（和文）気相錯体形成の利用による白金族金属の揮発分離精製への挑戦

研究課題名（英文）Challenge to the volatile separation and purification of platinum group metals by using vapor complex formation

研究代表者

谷ノ内 勇樹（Taninouchi, Yu-ki）

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：40644521

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：白金族金属の塩化と揮発分離に適した反応条件を探索した。塩化剤としてアルカリ金属塩化物やアルカリ土類金属塩化物を用いる手法の有効性を、熱力学解析と実験によって調査した。その結果、酸素含有雰囲気における塩化マグネシウムとの高温反応により、白金族金属やその酸化物を塩化できることが分かった。また、種々の白金族金属塩化物について塩化アルミニウム蒸気の共存が揮発性に及ぼす影響を調べた結果、複数の塩化物において気相錯体形成による揮発輸送の促進が認められた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

白金族金属の相互分離・精製は、水溶液中への溶解抽出から始まる多段かつ複雑な湿式処理によって行われており、元素回収まで長い時間がかかることや、有害な廃液が多量に発生することが課題となっている。本研究を今後さらに推し進めることによって、これら課題を解決する新技術を実現できる可能性がある。また、気相錯体形成現象を利用することで白金族金属の塩化揮発性を向上できることが確かめられたため、本現象に関する学術研究は今後大きな展開が見込まれる。

研究成果の概要（英文）：This study explored suitable reaction conditions for the chlorination and volatile separation of platinum group metals. The effectiveness of the method using alkali-metal or alkaline-earth-metal chlorides as chlorinating agents was investigated through thermodynamic analyses and experiments. Results showed that platinum group metals and their oxides could be chlorinated by high-temperature reactions with magnesium chloride in an oxygen-containing atmosphere. In addition, the effects of the coexistence of aluminum chloride vapor on the volatility of various platinum group metal chlorides was investigated, and the enhancement of volatile transport through vapor complex formation was confirmed for several chlorides.

研究分野：非鉄金属製錬

キーワード：白金族金属 塩化反応 揮発分離 元素分離法 リサイクルプロセス

## 1. 研究開始当初の背景

白金族金属 (Platinum group metals, PGMs) とは、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) に代表される 6 種類の金属元素の総称である。白金族金属は、レアメタルの中でも特に高価であるとともに、価格の変動が激しい。また、白金族金属の天然資源は南アフリカとロシアに偏在しており、その安定供給には常に不安要素を抱えている。さらに、白金族金属の鉱石の採掘と製錬は、莫大なエネルギーを要するとともに、大きな環境負荷をとらなう。そのため、白金族金属のリサイクルは重要な取り組みであり、廃触媒などのスクラップから分離回収する手法について一層の高度化が求められている。

PGMs の最終的な分離精製 (各元素の単離と高純度化) は、水溶液中への溶解抽出から始まる多段階かつ複雑な湿式処理によって行うのが一般的であり、元素回収まで長い時間がかかることや、有害な廃液が多量に発生することが課題である。これら課題の抜本的な解決策としては塩化揮発法の適用が考えられるが、白金族金属塩化物の気体状態の安定性が低いこともあり、その技術開発はあまり進展していない。

本研究では、塩化揮発法による白金族金属の元素分離精製を実現するために、気相錯体と呼ばれる気体状態が安定な複塩が存在することに着目した。活性金属塩化物蒸気との複合化によって Pt や Pd の塩化物の揮発性が向上することが、1970 年代に報告されている [G.N. Papatheodorou, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1899-1902.; G.N. Papatheodorou, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 472-477.; V.H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 403 (1974) 116-126.; V.H. Schäfer & M. Trenkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 414 (1975) 137-150.]。しかしながら、本現象に関する学術研究は非常に限られており、その詳細については不明確な点が多い。

## 2. 研究の目的

高速かつ低環境負荷な白金族金属分離精製技術の創製に向けて、白金族金属が気相錯体を形成して効率良く塩化揮発する反応条件を明らかとすることを目指した。本研究では、(1) 白金族金属やその酸化物の塩化工程と、(2) 活性金属塩化物蒸気との気相錯体の形成工程に分割し、利用可能な反応条件や手法の有用性を調査した。

## 3. 研究の方法

### (1) 塩化工程

有毒性の高い塩素ガスを用いずに塩化する手法を調査した。塩化剤の候補としては、アルカリ金属塩化物とアルカリ土類金属塩化物を取り上げた。

まずは金属 Rh とその酸化物 ( $Rh_2O_3$ ) について、既存の熱力学データを基に適切な反応条件を解析した。得られた解析結果の妥当性は、実験により検証した。塩化反応の進行の有無は、XRD と SEM-EDS によって評価した。

さらに、上記の調査にて有用性が示された塩化手法について、他の白金族金属への適応可能性を熱力学解析した。

### (2) 気相錯体形成工程

錯形成剤としては塩化アルミニウム ( $AlCl_3$ ) を選択し、その蒸気が共存することによって塩化白金 ( $PtCl_2$ ,  $PtCl_4$ )、塩化パラジウム ( $PdCl_2$ )、塩化ロジウム ( $RhCl_3$ ) の揮発輸送挙動がどのように変化するかを調査した。石英ガラス製アンフル内に白金族金属塩化物と塩化アルミニウムの両者、あるいは白金族金属塩化物のみを真空封入した後、温度勾配を有する炉内で加熱保持した。熱処理後のアンフル内の観察によって、揮発輸送の進行の有無を確認した。塩化アルミニウム蒸気の共存により、アンフル内での輸送が確認された場合には、輸送物 (低温部に蒸着していた物質) を XRD や SEM-EDS によって分析した。

## 4. 研究成果

### (1) 塩化工程

金属 Rh とその酸化物に適した手法を調査した結果、高温・高酸素濃度雰囲気において塩化マグネシウム ( $MgCl_2$ ) を用いることによって効果的に塩化できることが明らかとなった。図 1 は、熱力学解析の一例であり、 $800^\circ C$  で描いた Rh-O-Cl 系化学ポテンシャル図となる。RhCl<sub>3</sub> の熱力学データは Bell et al. による報告値を [W. E. Bell, M. Tagami, U. Merten, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 490-494]、それ以外の化学種の熱力学データについては FactPS データベースから取得した値を用いた。また図中には、 $R_2O/RCI_x$  平衡 (R: Na, Mg, Ca) で決まる酸素分圧と塩素分圧の関係を点線で示している。反応系内に十分な量の  $MgCl_2$  が存在する場合には、 $MgO/MgCl_2$  平衡により系内の酸素分圧と塩素分圧が制御できる。よって、例えば反応系内に Ar-1% O<sub>2</sub> ガスを導入して酸素分圧を 0.01 atm 程度に保持することを想定すると、図 1 中の A 点近傍に反応系内の雰囲気を保持できる。A 点近傍の雰囲気では RhCl<sub>3</sub> が安定相であるため、このような酸素含有雰囲気では  $MgCl_2$

を作用させることで金属 Rh や  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  を塩化できると予測される。一方、反応系内の酸素分圧が 0.01 atm と高くとも、 $\text{CaO}/\text{CaCl}_2$  平衡を利用する場合には反応系内の雰囲気は図 1 中の B 点近傍となる。B 点近傍の雰囲気では  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  が安定相である。よって、酸素含有雰囲気では  $\text{CaCl}_2$  と反応させても、反応生成物の活量を十分に低い値に保つことができない限り、金属 Rh や  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  の塩化は進行しない。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{NaCl}$  平衡や  $\text{K}_2\text{O}/\text{KCl}$  平衡を利用する場合も同様であり(図 1 中の C 点と D 点)、 $\text{NaCl}$  と  $\text{KCl}$  を用いた塩化は困難であることが分かる。

以上のような熱力学解析の結果の妥当性は、実験によって確認した。金属 Rh と  $\text{MgCl}_2$  の混合粉末を石英ガラス製容器に入れ、 $700^\circ\text{C}$  の純  $\text{O}_2$  雰囲気中で 40 分間保持したところ、金属 Rh のほぼ全量が  $\text{RhCl}_3$  に変換された。また、 $800^\circ\text{C}$  の Ar-1%  $\text{O}_2$  雰囲気において  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgCl}_2$  を反応させたところ  $\text{RhCl}_3$  が生成した。一方で、同じ条件で  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  を  $\text{CaCl}_2$  や  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  と反応させても塩化は進行しなかった。

他の白金族金属について  $\text{MgCl}_2$  を用いる塩化法の適応可能性を熱力学解析した結果、反応温度が重要な因子となることが分かった。例えば、Pt, Pd, Rh を同時に塩化する場合には、Pt の塩化物の安定性が比較的低いため、 $\sim 550^\circ\text{C}$  以下の温度域が適切と予測された。

以上のように、有毒性の高い塩素ガスを用いない塩化法を開発することができた。一般的に、塩化物の状態の方が、金属や酸化物の状態と比べて酸溶解性が高い。そのため、酸素含有雰囲気において  $\text{MgCl}_2$  を用いる塩化処理は、スクラップ中に微量に含まれている白金族金属を易溶化する技術(酸浸出の前処理)としても利用できる可能性がある。

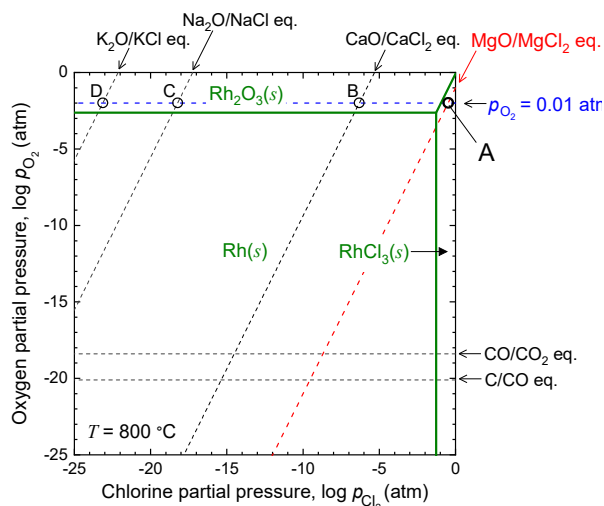


図 1 Rh-O-Cl 系等温化学ポテンシャル図。

## (2) 気相錯体形成工程

複数の白金族金属塩化物について、塩化アルミニウム蒸気の共存によって揮発輸送が促進されることが確かめられた。実験結果の一例として、図 2 に、 $\text{PtCl}_2$  を対象とした実験でのガラスアンプルの外観写真を示す。アンプルの下部(白金族塩化物試薬の担持部)を  $\sim 350^\circ\text{C}$  に、アンプルの上部を  $\sim 300^\circ\text{C}$  に加温した。その結果、 $\text{PtCl}_2$  のみをアンプル内に封入した場合には揮発輸送は進行しなかった。一方で、塩化アルミニウムを共存させた場合には、 $\text{PtCl}_2$  がアンプルの上部へと輸送された。この  $\text{PtCl}_2$  の揮発輸送は、過去の報告を踏まえると [G.N. Papatheodorou, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1899-1902.; V.H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 403 (1974) 116-126.],  $\text{PtAl}_2\text{Cl}_8(\text{g})$  の生成と分解を介した現象と理解された。

同じ温度勾配条件での実験を  $\text{PtCl}_4$  と  $\text{PdCl}_2$  に対して行った結果、 $\text{PtCl}_2$  と同様に、塩化アルミニウム蒸気が共存する場合のみ揮発輸送された。一方、 $\text{RhCl}_3$  については、塩化アルミニウム蒸気が存在しても、同じ温度域では揮発輸送されなかった。なお  $\text{PtCl}_4$  を対象とした実験では、加熱時にアンプル内で熱分解反応:  $\text{PtCl}_4 \rightarrow \text{PtCl}_3 + 1/2 \text{Cl}_2$  が進行し、生成した  $\text{PtCl}_3$  が塩化アルミニウムと気相錯体を形成して輸送されたと推定される。

塩化揮発法による白金族金属の分離精製の実現に向けて、塩化アルミニウムとの気相錯体形成の利用は有用なアプローチと判断された。生成した気相錯体の安定性や化学構造、 $\text{RhCl}_3$  を揮発輸送しうる条件など未解明な点は多く残されており、今後さらなる研究開発が望まれる。

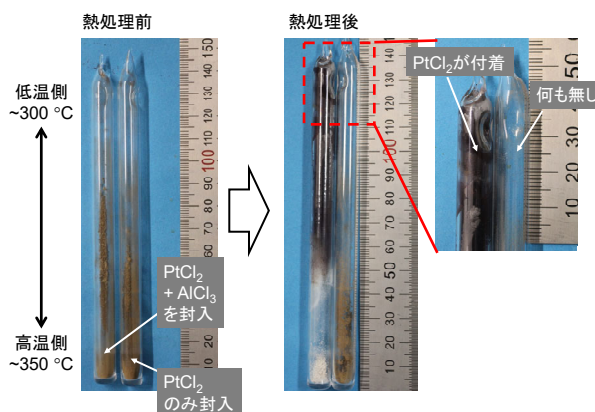


図 2  $\text{PtCl}_2$  に対する気相錯体形成実験の一例。熱処理前後における石英ガラス製アンプルの外観写真。塩化アルミニウム共存時のみ塩化白金が揮発輸送された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 谷ノ内 勇樹, 岡部 徹	4. 巻 139
2. 論文標題 白金族金属リサイクルの研究開発動向：溶解抽出の効率化に資する化学的前処理	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of MMIJ	6. 最初と最後の頁 29 ~ 38
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2473/journalofmmij.139.29	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 砂川 皓平, 谷ノ内 勇樹
2. 発表標題 白金族金属リサイクルの効率化のための塩化鉄蒸気による化学処理
3. 学会等名 令和5年度日本金属学会九州支部、日本鉄鋼協会九州支部、軽金属学会九州支部、合同学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤井 琳太郎, 砂川 皓平, 谷ノ内 勇樹, 中野 博昭
2. 発表標題 塩化マグネシウムを用いたロジウムの高温塩化プロセス
3. 学会等名 西日本腐蝕防蝕研究会第204回例会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 谷ノ内 勇樹
2. 発表標題 白金族金属の冶金プロセス ~ 焙焼に関する基礎研究 ~
3. 学会等名 特別・合同シンポジウム(第11回貴金属シンポ) 貴金属の製錬・リサイクル技術の最前線 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 藤井 琳太郎, 谷ノ内 勇樹, 砂川 皓平, 中野 博昭
2. 発表標題 金属塩化物を用いたロジウムの塩化プロセス
3. 学会等名 資源・素材学会2024年度春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 藤井 琳太郎, 谷ノ内 勇樹, 中野 博昭
2. 発表標題 塩化マグネシウムを用いた白金金属の高温塩化プロセス
3. 学会等名 一般社団法人資源・素材学会九州支部 令和6年度 若手研究者および技術者の研究発表会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	藤井 琳太郎  (Fujii Rintaro)		
研究協力者	砂川 皓平  (Sunagawa Kohei)		
研究協力者	中野 博昭  (Nakano Hiroaki)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	岡部 徹  (Okabe Toru)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関