

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760613

研究課題名(和文) 溶融塩電解法を利用するイリジウムの革新的高速リサイクルプロセスの開発

研究課題名(英文) Study on High Speed Dissolution Process for Iridium Using Molten Salt Electrolysis

研究代表者

野瀬 勝弘 (Nose, Katsuhiro)

東京大学・生産技術研究所・特任助教

研究者番号：50572476

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液を用いる湿式溶解法による従来のイリジウムのリサイクルプロセスは長時間の溶解処理が必要となる。さらに、強力な酸化性酸廃液の処理が必要となるなどの課題があった。そこで、高温溶融塩中での電解法によるイリジウムの高速溶解プロセスの開発を目的として、塩化物系溶融塩を用いた基礎的な研究を実施した。溶解電流密度や溶解効率等のアノード溶解挙動に関する基礎的な電解特性を、電気化学的手法による実験から明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Conventional recycling process for iridium using hydrometallurgical process requires long processing time for its dissolution. Moreover, there is a problem of detoxification treatment for waste water containing strong oxidizing acid. From these background, with the aim of development of high-speed dissolution process using electrolysis of iridium in a high temperature molten salt, fundamental study using a chloride molten salt was conducted. Fundamental properties of electrolysis regarding anodic dissolution behaviors such as current density and current efficiency were investigated.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：イリジウム 白金族金属 アノード溶解 リサイクル 溶融塩

1. 研究開始当初の背景

Ir は白金族金属(PGMs)の中でも産出量の極めて少ない超希少金属である。白金(Pt)の年間産出量が200トン程度であるのに対し、Pt やパラジウム(Pd)の副産物としての生産しかない Ir は、産出量がわずか数トンしかない。また、資源の偏在性が高く、全体の8割以上が南アフリカで産出される(図1)^[1]。Irは融点が2460°Cと極めて高く、化学的にも他の PGMs と比べて極めて安定である。例えば、Pt や Pd は王水に溶解するが、Ir は強酸や強アルカリはもちろん、王水などの酸化性の溶液にも安定でほとんど溶解しない。優れた高温安定性と抜群の耐腐食性を有するため、各種無機材料の融解用の坩堝材料として利用されてきた。現在では、Ir 坩堝は GaN の成長用基板として大量に必要とされるサファイヤ(融点2050°C)などの単結晶作製用として欠かすことができない必須の材料となっており、Ir 需要の大部分を占めている。

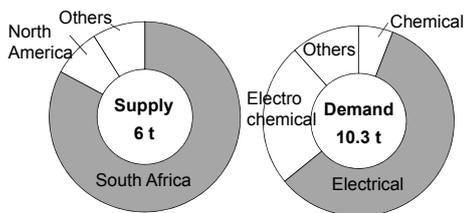


図1 イリジウムの供給と需要(2010年)

Ir は希少で高価な貴金属であるため、使用済み坩堝などはリサイクルされ繰り返し利用されている。しかしながら、従来のリサイクルプロセスでは、有害物質を伴う多段の化学処理を必要とし、既存プロセスの処理容量の低さや処理時間の長さが問題となっている。

図2に代表的なIrの溶解プロセスを示す。Ir を合金化した後に、酸処理によって粉末化し、その後、NaCl と共に Cl₂ ガス気流中で長時間加熱処理して可溶性の Na₂IrCl₆ とする多段のプロセスである^[2,3]。他にも Ir をアルカリ塩化物中で塩素ガス導入などの方法を用いて可溶性塩へと変換する方法も報告されている^[4,5,6]。炭素またはCOによる還元雰囲気中で Cl₂ ガス気流によって塩化し、IrCl_x を気相分離する方法^[7]なども検討されている。Ir のリサイクルに関してはこれらの特許文献がいくつかあるものの、Ir のリサイクルプロセスの開発を目的とした学術的な研究報告は見られない。

プロセスタイムが長く、坩堝を回収してから再生するまでに場合によっては数カ月もの時間を要する上、多量の有害物質の使用や廃液の処理が避けられない。

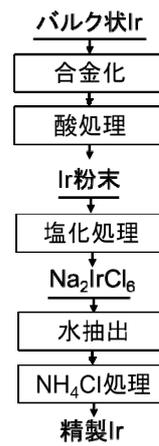


図2 代表的なイリジウムの精製プロセス

2. 研究の目的

本研究では、化学的に極めて安定な Ir を格段に速く溶解させる手法として、溶融塩中でのアノード溶解を利用する方法を提案する。水溶液中での電解プロセスと比して大きな電位窓を有する溶融塩の特性を活かして、Ir を電極として電気化学的に溶解するプロセスを提案する。溶融塩中での電解による難溶性貴金属の溶解方法が特許として提案されているが、不動態被膜の形成や溶解速度といった詳細なアノード溶解挙動は不明な部分が多い^[8]。溶融塩中での Ir のアノード溶解に関する研究に関しては、Saltykova ら(1986)によって KCl-NaCl-CsCl 溶融塩中での Ir の不動態化挙動^[9]や、Colon ら(1990)によって KCl-LiCl 溶融塩中での Ir のアノード溶解挙動^[10]に関して報告されている。本研究では溶融塩として精製しやすく取り扱いやすい NaCl-KCl 溶融塩中での Ir のアノード溶解挙動について調査し、高速アノード溶解プロセスとしての可能性を検討することを目的とした。

参考文献

[1] Johnson Matthey Plc., Website <http://www.platinum.matthey.com/>
 [2] 岡田辰三, 後藤良亮, 白金族と工業的利用: 精製, 合金, 性質(物理的, 化学的, 機械的)並びに工業的の応用, 産業図書株式会社出版, 東京, 1956.
 [3] 芝田準次, 奥田晃彦, “貴金属のリサイクル技術”, 資源と素材, vol.118, pp.1-8, (2002).
 [4] 鎌田聡明, ルテニウム及び/又はイリジウムの回収方法, 日本国特許, 2004-99975, 2004.
 [5] 鎌田聡明, 後藤研滋, 太田孝俊, 廃

棄物からの白金族金属の回収方法, 日本国特許, 特開 2008-202063, 2008.

[6] 佐藤謙, 白金族元素の回収方法, 日本国特許, 特開 2010-150569, 2010.

[7] 庄司亨, イリジウム回収方法, 日本国特許, 特開昭 62-256932, 1987.

[8] 鎌田聡明, 高橋光弥, 鈴木弘章, 熔融塩電解法による白金族金属の回収・精製方法, 日本国特許, 特開 2008-202064, 2008.

[9] N.A. Saltykova, L.S. Pechorskaya, A.N. Baraboshkin, S.N. Kotovskii, L.T. Kosikhin, Salt passivation during anodic iridium dissolution in chloride melts, *Elektrokhimiya*, vol.22, no.5, pp.579-584, (1986).

[10] F. Colom, A de la Plaza, Anodic corrosion of iridium in the LiCl+ KCl eutectic melt, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol.290, pp.105-118, (1990).

3. 研究の方法

電極として使用する Ir や、電気化学測定に必要な特殊電解セル、電極回転装置、各種電極などの実験装置、消耗品を購入し、実験の準備を進めた。ステンレス製の管を工作機械や溶接機を使用して、自作の高温電解反応器および電極類を準備し、ポテンショスタットによる電気化学測定手法を用いて熔融塩中でのアノード溶解の熱力学・速度論に関する基礎データを系統的に測定し、Ir のアノード溶解・不動態化の電気化学反応を解明した。

4. 研究成果

図 3 に本研究で使用した Ir 線をアノード電極としたサイクリックボルタメトリー (CV) 測定のための電気化学測定のセットアップの概略図を示す。電気化学測定には英国製高性能ポテンショガルバナスタット ソーラートロン (Solartron 1287A) を用いた。

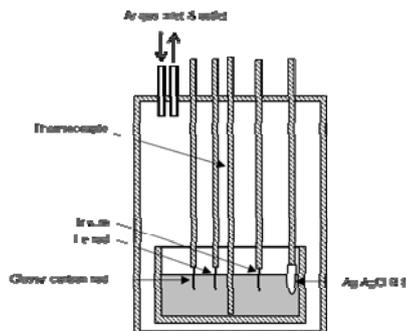


図 3 イリジウム線をアノード電極とした電気化学測定のセットアップの概略図。

熔融塩として KCl (50 mol%) - NaCl

(50 mol%) の共晶熔融塩を使用し、CV 測定等の電気化学測定前には予備電解を行うことで水分等の不純物除去を行った。図 4 に予備電解後の KCl-NaCl 熔融塩の CV 測定結果を示す。卑な電位における測定では Na 析出によるカソード電流が観測され、貴な電位における測定では Cl₂ 発生によるアノード電流が観測された。アノード電流の測定時には不溶性電極として作用電極にグラッシーカーボンを用いた。カソード電流とアノード電流発生時の電位差は約 3.2 V であり、両電位間には電流波は観測されなかったことから、不純物等は含まれない精製された NaCl-KCl 熔融塩であることを確認した。

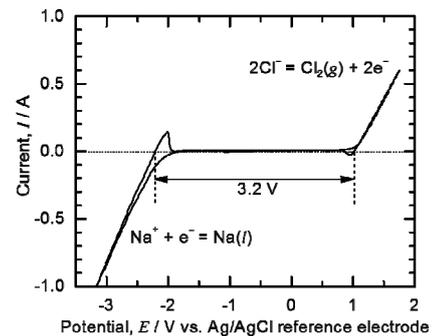


図 4 NaCl-KCl 熔融塩のサイクリックボルタモグラム (T = 1000 K) .

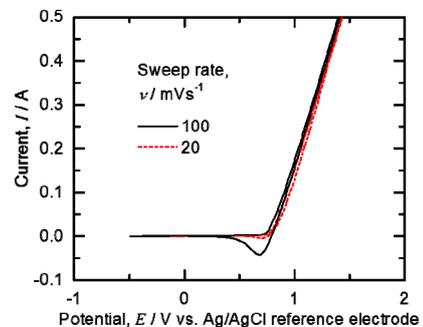


図 5 NaCl-KCl 熔融塩におけるイリジウム電極のサイクリックボルタモグラム (T = 1000 K) .

次にこの熔融塩中で直径 1.0 mm の Ir 線をアノード電極として CV 測定を実施した。図 5 に Ir 電極を用いた場合の CV 測定結果を示す。Ag/AgCl 参照電極に対して 0.7 V より貴に電位を掃引するとアノード電流が観測された。Cl₂ 発生電位よりも低い電位であることから、Ir のアノード溶解に起因した電流であると推察した。不動態膜の生成等による電流値の低下等は観測されなかった。図 6 に CV 測定後の Ir 電極の様子を示す。熔融塩に浸漬されていた部分が溶解して直径が減少している様子が分かる。

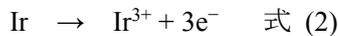


図6 CV測定後のイリジウム電極の様子。

Irのアノード溶解の電流効率を調査するために、Ir電極を用いた定電位電解実験を実施した。アノード溶解が生じる電位以上の電位を印加し、電極が完全に溶解して電流値が $0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ になるまで電解を実施し、電気量(Q)とIr電極の溶解質量(Δm)から電流効率(ϵ)を式(1)を用いて求めた。ここで、 M はIrの原子量、 F はファラデー定数である。

$$\epsilon = \frac{\Delta m}{M} \left(\frac{Q}{nF} \right)^{-1} \cdot 100 \quad \text{式(1)}$$

図7に定電位電解実験の結果を示す。高電位での電解において、より高い溶解電流密度が観測された。電解電位に対する電流効率の値を図8に示す。溶解反応の価数 n は3と仮定した。図9に縦軸に質量変化、横軸に電気量として実験結果をプロットした図を示す。また、図中の点線は反応の価数 n を2、3、4として100%の効率で溶解する際の理論計算値を示している。本解析から本実験において、Irは価数3で溶解していると結論した(式(2))。



以上の実験結果より、Irは1000 KのNaCl-KCl 熔融塩中において電解することにより、100%近い効率で溶解することが明らかとなった。また、溶解電流密度は $8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ と大きく非常に速い溶解速度であることから、熔融塩を利用した新規溶解プロセスとして十分な可能性を有していることが本研究から明らかとなった。

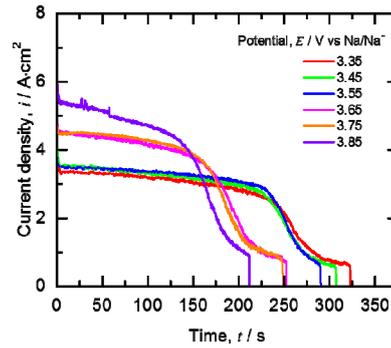


図7 NaCl-KCl 熔融塩中でのIr電極を用いた定電位電解実験 ($T = 1000 \text{ K}$)。

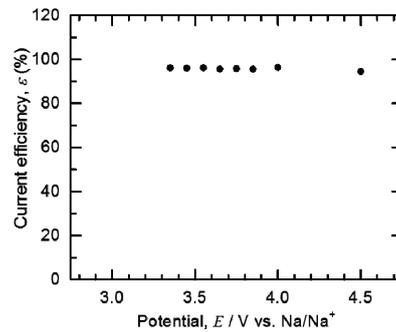


図8 NaCl-KCl 熔融塩中でのイリジウムの定電位電解における電流効率。反応の価数 $n = 3$ と仮定。

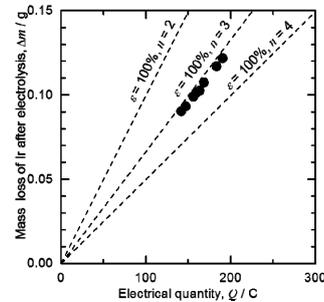


図9 電解実験における質量損失と電気量のプロット。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- ① 野瀬勝弘、岡部徹、レアメタルの供給や需要に関する今後の展望、金属、株式会社アグネ技術センター, vol.83, no.11, (2013) pp.943-949. (査読なし)
- ② 野瀬勝弘、岡部徹、レアメタルの現状と問題点、表面技術、一般社団法人表面技術協会, vol.63, no.10, (2012) pp.618-624. (査読有)
- ③ 野瀬勝弘、岡部徹、白金族金属の資源とリサイクルプロセス、三洋化成ニュース、三洋化成工業株式会社,

vol.夏, no.473, (2012) pp.14-18. (査読なし)

- ④ 野瀬勝弘、岡部徹、環境保全に役立つ白金族の資源と回収、工業材料、株式会社日刊工業出版プロダクション, vol.60, no.6, (2012) pp.28-32. (査読なし)

[学会発表] (計 10 件)

- ① 岡部徹、野瀬勝弘、谷ノ内勇樹、貴金属の環境調和型リサイクル技術の開発、資源・素材学会平成 26 年度春季大会, 東京大学生産技術研究所, (2014.3.27) oral.
- ② K. Nose, T. H. Okabe, Fundamental Study on Anodic Dissolution Process of Platinum Group Metals in Molten Salt, The 9th Workshop on Reactive Metal Processing (RMW9), Caltech, Pasadena, CA, USA, (2014.2.21) oral.
- ③ K. Nose, T. H. Okabe, Fundamental study on new dissolution process for platinum group metals using molten salt electrolysis, 2014 TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego Convention Center, CA, USA, (2014.2.18) oral.
- ④ 野瀬勝弘、岡部徹、白金族金属の新規溶解プロセスの開発、貴金属の製錬・リサイクル技術の最前線 (貴金属シンポジウム), 東京大学生産技術研究所, (2014.1.10) oral.
- ⑤ 野瀬勝弘、岡部徹、熔融塩電解を利用した白金族金属の新規溶解プロセスの基礎的研究, 第 55 回レアメタル研究会, 東京大学生産技術研究所, (2013.3.22) poster.
- ⑥ K. Nose, T. H. Okabe, Fundamental Study on Anodic Dissolution Behavior of Platinum Group Metals in NaCl-KCl Fused Salt, The 8th Workshop on Reactive Metal Processing, MIT, Cambridge, MA, USA, (2013.3.8) poster.
- ⑦ K. Nose, T. H. Okabe, Fundamental study on anodic dissolution behavior of platinum group metals, 2013 TMS Annual Meeting & Exhibition, Henry B. Gonzalez Convention Center, San Antonio, TX, USA, (2013.3.4) oral.
- ⑧ K. Nose, T. H. Okabe, Development of Environmental Sound Recycling Process for Platinum Group Metals, The 1st KOREA-JAPAN Symposium on

Rare Metals Recycling & The 3rd Rare Metal Industry Development Forum, Hotel President, Brahms Hall (19th floor), Seoul, Korea, (2012.10.30) oral.

- ⑨ K. Nose, T. H. Okabe, Development of environmentally sound recycling process for platinum group metals, International Union of Materials Research Societies- International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM2012), Pacifico Yokohama, (2012.9.27) oral.
- ⑩ 野瀬勝弘、岡部徹、白金族金属のアノード溶解に関する基礎的研究、平成 24 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, 秋田大学手形キャンパス, (2012.9.13) oral.

[図書] (計 4 件)

- ① “化学便覧 応用化学編 第 7 版”, [編集] 日本化学会, 丸善出版株式会社, 東京, (2014.1), 全 1766 頁, ISBN: 9784621087596. III 編 無機化学品/材料 13 章 金属材料, 13.6 レアメタルの資源と用途, (岡部徹, 野瀬勝弘), pp.776-781.
- ② “Treatise on Process Metallurgy, Volume 3: Industrial Processes”, [Chief in Editor] Seshadri Seetharaman, Elsevier, UK, (2013.12), 全 3185 頁(全 3 冊), ISBN: 9780080969886. 2.10 Platinum Group Metals Production, (K. Nose, T. H. Okabe), pp. 1071-1097.
- ③ “CSJ カレントレビュー11 未来を拓く元素戦略-持続可能な社会を実現する化学”, [編著者] 公益社団法人日本化学会, 株式会社化学同人, 東京, (2013.1), 全 216 頁, ISBN: 9784759813715. PartII 研究最前線, 21 章産業分野にかかわる貴金属・レアメタルなどのリサイクル技術, (野瀬勝弘, 岡部徹), pp. 158-164.
- ④ “レアメタルの最新動向”, [監修] 岡部徹, 野瀬勝弘, 株式会社シーエムシー出版, 東京, (2012.10), 全 316 頁, ISBN: 9784781306216. 第 4 章 レアメタルの資源の現状と中長期展望, (岡部徹, 野瀬勝弘), pp. 28-41. 第 9 章 貴金属, 4 白金族金属の乾式製錬とリサイクル, (野瀬勝弘), pp. 95-207. 第 13 章 タングステン, 3 タングステンの製錬技術とリサイクル, (野瀬勝弘, 岡部徹), pp. 304-315.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野瀬 勝弘 (NOSE, Katsuhiko)
東京大学・生産技術研究所・特任助教
研究者番号：50572476