

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05199

研究課題名(和文) 高活性ガラス媒体中における白金族金属の水溶化メカニズムの解明

研究課題名(英文) Synthesis of water-soluble compounds of platinum group metals in molten glass media

研究代表者

岡田 敬志 (Okada, Takashi)

福井大学・学術研究院工学系部門・准教授

研究者番号：30641625

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：白金族金属(PGMs)リサイクルにおいて、有害な王水等を使用せずにPGMsを溶解するため、溶融アルカリホウ酸塩中でPGMsを水溶性化合物に変換する技術について研究した。分光法などで化合物形態を調べ、媒体の組成(カチオンやアニオン種)や加熱時間が及ぼす水溶化効率への影響も検討した。PGM化合物は水溶性と希酸溶解性の形態をとり、後者にはPGMs、Al、B、アルカリ金属が含まれていた。構成成分の割合や化学状態によって溶解性が変化し、PtやPdは水溶性、Rhは希酸溶解性の形態をとる傾向があった。媒体のアルカリ金属種(Li, Na, K, Cs)を検討した結果、カリウム系での水溶化効率が最も高かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来のPGMリサイクルでは、強力な酸化剤を有する酸(王水、塩素ガスと塩酸)を用いてPGMsを溶解する。これらの酸は腐食性が高く有害であり、環境負荷低減の観点から使用を避けることが望ましい。本手法をPGMリサイクルに応用することができれば、クリーンな水によるPGM溶解プロセスを開発することにつながるため、社会的に意義がある。また、PGMsと他成分の複合酸化物を対象とし、水溶性の形態に変換することに着目した点に特色がある。アルカリホウ酸塩媒体における水溶性PGM複合酸化物の生成挙動に関するデータは、水溶化反応の制御方法を確立するうえで有用であり、学術的に意義がある。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of water-soluble PGM compounds in a molten alkaline borate media was studied for the purpose of extracting PGMs without hazardous aqua regia in PGM recycling processes. Chemical forms of the compounds were investigated by spectroscopic methods, and effects of components of the molten media (cations and anions) and heating duration on the PGM solubilization efficiencies were evaluated. In the molten media, water-soluble and dilute acid-soluble PGM compounds were generated, and PGMs, Al, B, and alkaline metals were present in latter compounds. The solubilities of the compounds depended on the proportion of the elements and their chemical states. Pt and Pd tended to form water-soluble compounds, whereas Rh did dilute acid-soluble compounds. Among Li, Na, K, and Cs, molten media in potassium system produced large quantities of the water-soluble PGM compounds.

研究分野：化学

キーワード：白金族金属 水溶化 酸化 錯形成 リサイクル 溶融媒体

1. 研究開始当初の背景

白金族金属 (PGMs) は、自動車排ガスの浄化触媒等に利用されており、産業上、必要不可欠な元素である。その一次供給源は特定の国に偏在しているため、供給リスクが高い。よって、国内における効率的な PGM リサイクルは安定供給のために重要である。現在の PGM リサイクルプロセスは乾式製錬と湿式製錬からなり、一連の工程を経て得られた PGM 濃縮物は溶解処理後、さらに分離精製がなされる。この溶解工程において、王水などの有害な酸化剤を含んだ強酸が用いられる。環境負荷低減の観点から、王水フリーの PGM 溶解プロセスが望まれる。

この課題を解決するため、前処理によって PGMs を可溶性化合物へと変換したのち、環境負荷の低い溶媒で溶解処理する研究が行われてきた。研究代表者の岡田は、熔融アルカリホウ酸塩媒体中で PGMs を加熱することにより、PGMs が水溶性の化合物へ変化する現象を見出した (図 1)。この PGM 水溶化現象のメカニズムを解明することができれば、前処理による PGM 可溶化プロセスの開発を促進することにつながる。特に、水に溶解するという性質は、それまでの PGMs の可溶化研究において十分に検討されてこなかった。そのため、研究開始当初、上記の水溶化現象のメカニズムは明らかではなく、その解明が必要であった。以上を背景とし、水や希酸によって PGMs を溶解することを目的とし、PGM 水溶化メカニズムの解明に取り組んだ。

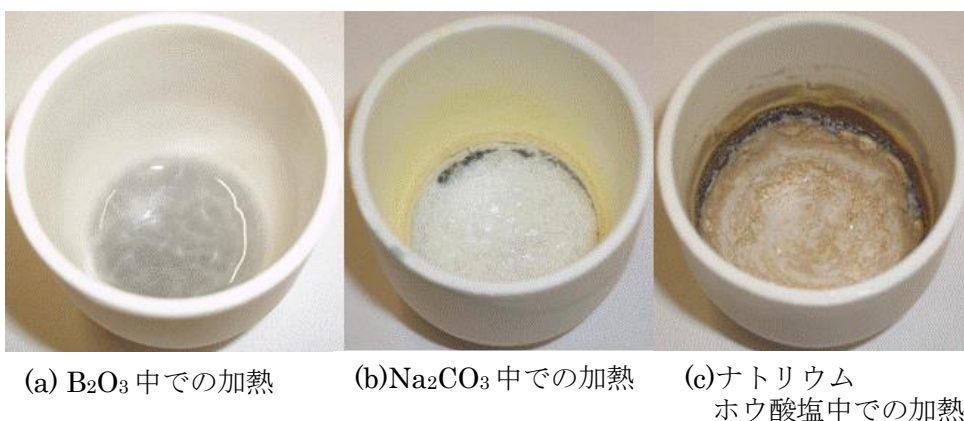
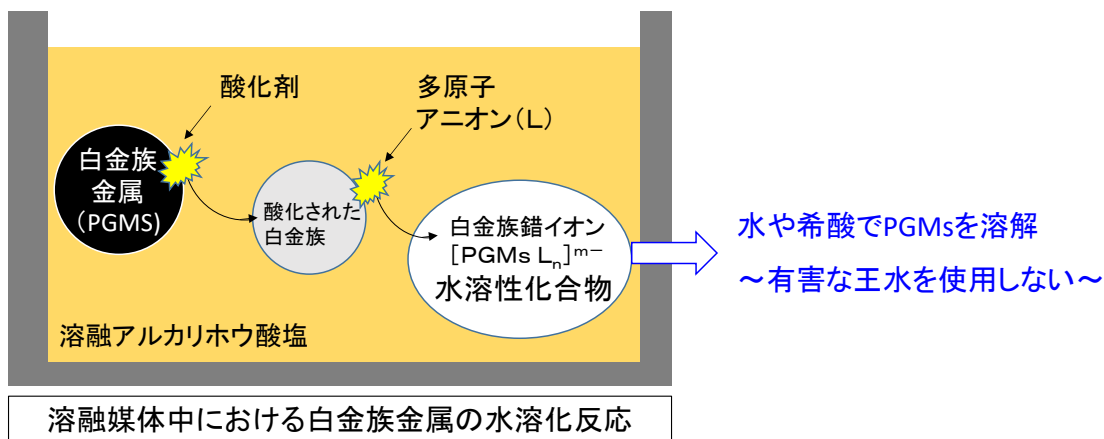


図 1 本研究の概要 (写真は、媒体中で金属 Pd を加熱したもの)

2. 研究の目的

本研究では、熔融ガラス媒体 (アルカリホウ酸塩) 中における PGMs の水溶化機構を解明することを目的とした。水溶化現象は、媒体中における PGMs の酸化反応、多原子アニオンとの錯体形成反応が連鎖的に生じた結果と予想される。そこで PGMs を水溶化するための因子 (カチオン種およびアニオン種等) を探索するとともに、媒体の種類 (ラジカル (酸化剤)、多原子アニオンの化学状態) が及ぼす PGMs 水溶化への影響を調べた。そして、媒体中で生成する PGMs 複合酸化物の種類、同酸化物と多原子アニオンとの間で生じる錯体形成反応を追跡することによって、PGMs の水溶化現象を調べた。

3. 研究の方法

熔融アルカリホウ酸塩中で PGMs を加熱し、水溶性 PGM 化合物を生成した。この化合物を水処理し、得られた溶解液から水分を蒸発させて沈殿物（水溶性 PGM 化合物を含んだ固体）を得た。一方、水処理後の固体残渣は、難水溶性 PGM 化合物として回収した。これらの組成を分析するとともに、ラマン分光法や XPS で配位子の種類や PGMs の化学状態を調べた。さらに媒体中のアルカリ金属種や加熱時間を変えて PGMs を加熱し、ICP で生成物の水処理液を分析することで PGM 溶解率を求めた。それによって加熱条件が及ぼす PGM 水溶化挙動への影響を調べた。また、固体残渣（難水溶性 PGM 化合物）の化学状態変化から融体での反応メカニズムに関する知見を集積するとともに、溶解処理における成分溶出量の経時変化から溶解機構を調べた。

4. 研究成果

4.1 水溶性白金族化合物の構造

加熱合成した水溶性パラジウム化合物の水処理液において、液の一部を蒸発させることでパラジウムを含んだ沈殿物を得た。この沈殿物に水溶性パラジウム化合物が含まれているとして、パラジウムの化学状態や配位子の構造を調べた。その結果、沈殿物中には、パラジウム、ホウ素、カリウム、アルミニウムが含まれていた。ただし、沈殿物中から水溶性パラジウム化合物のみを分離することは困難であったため、ここでは具体的な化学量論組成を求めることはできない。XPS より、単体パラジウムと比べて、沈殿物中パラジウムの Binding energy が高エネルギー側にシフトしており、酸化されている状態であることがわかった。ラマン分光分析より、酸素六配位構造のアルミニウム酸化物に起因するピークが観察された。ホウ素に関しては、diborate group 構造の酸化物に起因するピークが観察された。

一方、水処理残渣（難水溶性パラジウム化合物）には、同じくパラジウム、ホウ素、カリウム、アルミニウムが含まれていた。すでに熔融塩由来の成分を水処理で洗浄除去していることから、難水溶性パラジウム化合物は、上記の成分から構成されるものと言える。XPS によって残渣を分析したところ、パラジウムが酸化されていることもわかった。水溶性パラジウム化合物も、これと類似のものであり、構成成分の化学状態や割合によって溶解性が異なることを示唆するデータが得られた。ラマン分光分析より、酸素四配位構造のアルミニウム酸化物に起因するピークが観察された。ホウ素に関しては、diborate group や metaborate group 構造の酸化物に起因するピークが観察された。これらアルミニウムやホウ素の構造は、先の沈殿物の分析結果とは異なる。このことから、多原子アニオン（錯化剤）の化学状態は、水溶性パラジウム化合物の生成に影響を及ぼすことがわかった。

熔融媒体中に酸化アルミニウムを投入し、パラジウムを取り込んだ結晶性物質を生成させたところ、 $K_2Al_2B_2O_7$ が同定された。この中にパラジウム酸化物のユニットが組み込まれているものと推察される（図2）。

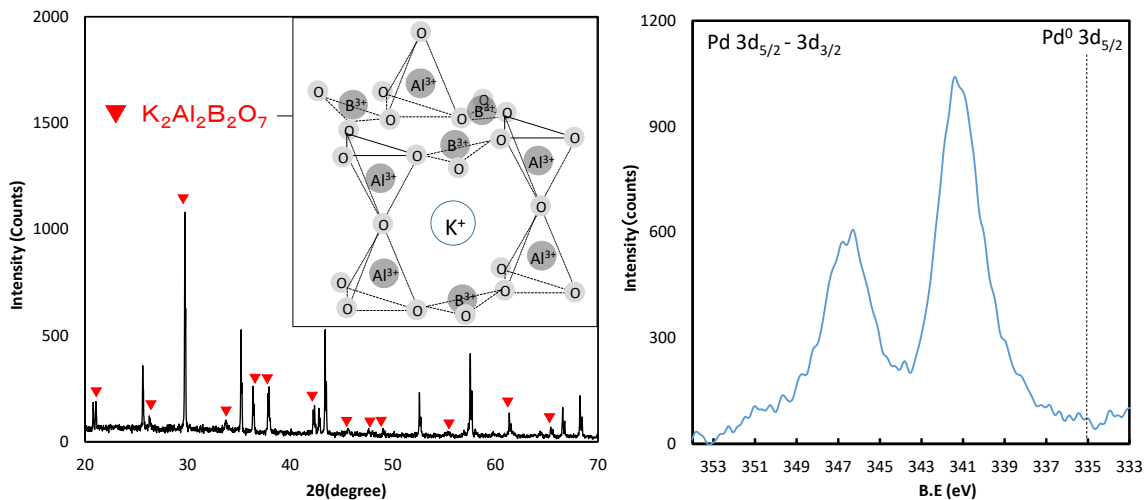


図2 可溶性パラジウム含有物質の結晶構造および化学状態分析

4.2 媒体の組成が及ぼす白金族水溶化への影響

当初は、熔融ガラス媒体を対象としたが、ガラス以外の結晶物質を投入物とした場合でも PGMs の水溶化が進行することがわかった。よって、ガラスに限定せずに反応媒体の検討を進めた。カチオン種の検討として、熔融媒体中アルカリ金属の種類を変化させた。それぞれの媒体中で金属パラジウムを加熱し、生成物を水処理した。その結果、水に溶解するパラジウムの量は、アルカリ金属種によって異なっていた。リチウム、ナトリウム、カリウムと原子番号が大きくなるにシ

たがって、パラジウム溶解量は増加した。より原子番号の大きいセシウム系の媒体を用いると、逆にパラジウム溶解量が低下した。このことから、水溶性パラジウム化合物の溶解性は、カチオンの種類に左右されることがわかった。

アニオン種の検討として、酸化物系と塩化物系の二種類の溶融媒体を検討した。具体的には、酸化物系媒体に塩化物を添加し、水溶性パラジウム化合物の生成量への影響を調べた。その結果、塩化物共存下で得られた生成物については、水に溶解するパラジウム量は減少した。よって、溶融媒体中のアニオン種もパラジウムの水溶化に影響を及ぼすことがわかった。媒体中におけるラジカルの量を直接分析することは困難であったため、炭酸カリウムの投入量を変化させて、パラジウム水溶化の進行度に及ぼす影響を調べた。溶融炭酸カリウムにおいては、超酸化イオンなどのラジカルを有する物質が存在することが知られている。炭酸カリウム量によって、ラジカルの総量も変化すると考え、上記の検討を行ったところ、炭酸カリウム量の増加とともに、水溶性パラジウム化合物の割合も増加した。

次に PGM 水溶化反応がどのように進行するのかを明らかにするため、以下の実験を行った。PGMs の水溶化は、酸化反応・媒体中成分との錯形成反応の順に進行すると予想し、はじめにパラジウムの酸化生成物を調査した。具体的には、パラジウム線を溶融媒体中に浸漬させ、線表面における反応の様子を観察した。錯体化したパラジウム化合物は溶融媒体中へと移行し、錯形成前の酸化されたパラジウム化合物はパラジウム線に残留しうる。すなわち、加熱後のパラジウム線表面を分析することで、錯形成前のパラジウム酸化物を分析できると考えた。XPS でパラジウム線を分析した結果、線表面のパラジウムは酸化されていた。ラマン分光法より、Pd-O 結合振動に起因するとみられるピークが観察され、SEM-EDS より、線表面ではパラジウムや酸素に加えて、カリウムやアルミニウムも存在していることがわかった。このことから、溶融媒体中において、パラジウムはカリウムやアルミニウムとの複合酸化物形成反応を経由しているものと推察される。

より詳細に PGM 水溶化反応を調べるため、加熱時間を変えて水溶性パラジウム化合物の生成量を調べた。加熱時間とともに水溶性パラジウムの割合が減少し、逆に希酸溶解性パラジウムの割合が増加した (図 3)。これは時間経過とともに、反応容器であるアルミナるつぼから溶融媒体へのアルミナ溶解が進行し、媒体中でアルミナ濃度が増加したためである。その結果、媒体中アルミナがパラジウムと結合し、難水溶化する結果となった。さらに時間経過とともに、希酸溶解性パラジウムの溶解性も低下し、より高濃度の酸を用いなければ、溶解が進行しなかった。酸処理液を分析したところ、アルミニウムに対するホウ素の割合が多かったことから、パラジウムと結合する酸化ホウ素の割合が増加したため、ネットワーク形成が進行し、溶解性が低下したと推察される。さらにロジウムの溶解性に関しては、カルシウムが作用している可能性を見出した。溶融媒体中においてロジウムは希酸溶解性化合物を形成し、0.01M 塩酸水溶液に溶解した。この希酸溶解性ロジウム化合物を電子顕微鏡で観察すると、微細な粒子状で存在し、ロジウム、アルミニウム、カリウム、ホウ素のほかに、カルシウムも存在していた。このカルシウムは加熱反応容器中に不純物として含まれるものである。この希酸溶解性ロジウム化合物を 0.01M 塩酸水溶液で溶解処理したのち、未溶解残渣を分析したところ、カルシウムは含まれていなかった。この未溶解残渣中のロジウム化合物は、扁平状の物質として存在しており、希酸溶解性化合物と組成も形状も異なっていた。微粒子状の希酸溶解性ロジウム化合物は、上記の扁平状物質を覆うようにして形成されていることも分かった。したがって、扁平状の難溶解性ロジウム化合物が生成したのち、これに溶融媒体中カルシウムが反応することで微細な希酸溶解性ロジウム化合物に変化すると反応機構が示唆される。

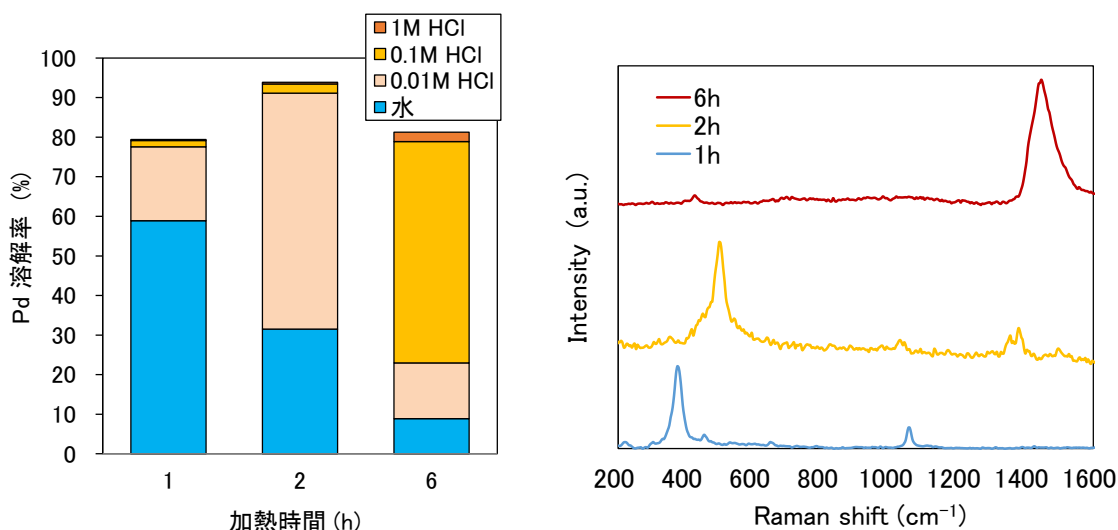


図 3 加熱時間が及ぼす可溶性パラジウム化合物の溶解性変化

4.3 水溶性白金族化合物の溶解挙動

最後にパラジウム、プラチナ、ロジウムの溶解挙動の違いを調べた。これらはいずれも酸化アルミニウム共存下の媒体中において可溶化することがわかった（なお、参考までに、同じ貴金属である金も溶融媒体中で加熱したが、可溶化現象は確認されなかった）。ただし、PGMsの種類によって生成物の溶解性は異なっていた（図4）。パラジウムやプラチナに関しては、水溶性化合物として、より多く存在していた。これに対して、ロジウムは、希塩酸溶解性の化合物として存在する割合の方が多かった。このことから、媒体中での反応を制御することによって、それぞれ種類の異なるPGMsを溶解処理によって選択的に分離できる可能性を見出した。また、未溶解残渣中のPGM化合物を観察したところ、扁平状の物質として存在していた。すなわち、未酸化の単体として残留しているわけではなく、化合物への変換はなされていた。したがって、可溶化を促進するためには、この扁平状の難溶解性PGM化合物の生成量を抑え、より溶解性の高い化合物の生成を促進する必要があることがわかった。

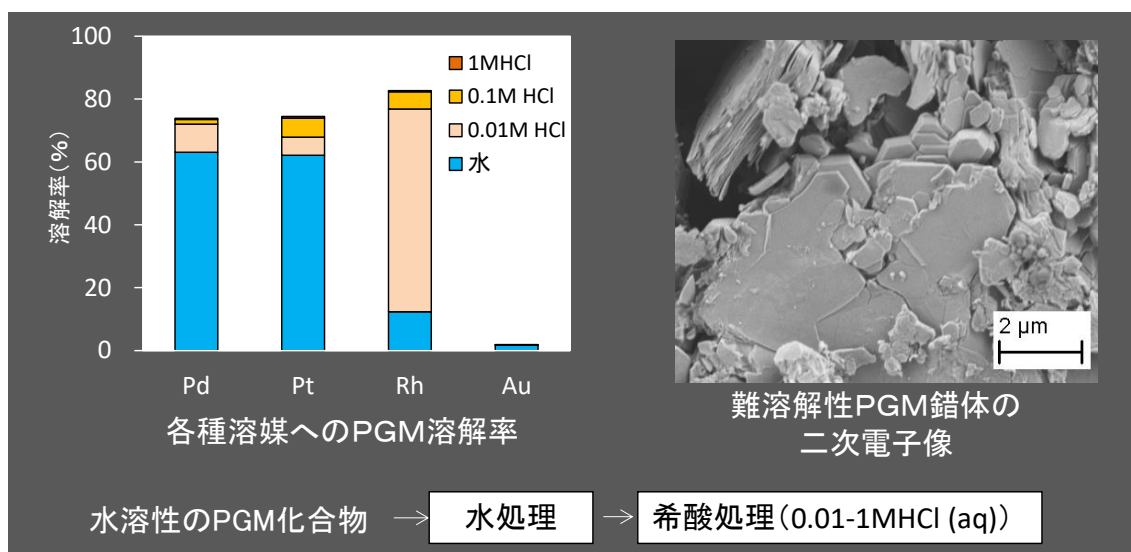


図4 白金族種ごとの可溶性化合物の溶解性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Takashi Okada, Fumihito Nishimura, Susumu Yonezawa	4. 巻 2
2. 論文標題 Reactivity of metallic palladium in a K ₂ CO ₃ -K ₂ O-B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ melt	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Results in chemistry	6. 最初と最後の頁 1,9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.rechem.2020.100077	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 -

1. 著者名 Takashi Okada, Yoshiya Taniguchi, Fumihito Nishimura, Susumu Yonezawa	4. 巻 13
2. 論文標題 Solubilization of palladium in molten mixture of sodium borates and sodium carbonate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Results in Physics	6. 最初と最後の頁 1,3
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.rinp.2019.102281	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 -

1. 著者名 Takashi Okada, Fumihito Nishimura, Susumu Yonezawa	4. 巻 271
2. 論文標題 Leaching characteristics of palladium heat-treated in a molten K ₂ CO ₃ -K ₂ O-B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ media	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 1,7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matchemphys.2021.124918	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐竹悠理、岡田敬志
2. 発表標題 カリウムホウ酸塩中における可溶性ロジウム化合物の生成挙動
3. 学会等名 日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西悠斗
2. 発表標題 アルカリホウ酸塩媒体中における水溶性パラジウムの合成
3. 学会等名 日本化学会近畿地区発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田敬志
2. 発表標題 水溶化技術を用いた白金族金属のクリーンな回収
3. 学会等名 J S T 新技術説明会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷口義弥, 岡田敬志
2. 発表標題 ナトリウムホウ酸塩媒体中における金属パラジウムの水溶化
3. 学会等名 日本化学会近畿支部 平成30年度 北陸地区講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計5件

産業財産権の名称 白金族金属の回収方法、白金族金属含有組成物およびセラミックス材料	発明者 岡田敬志、谷口義弥、西悠斗	権利者 国立大学法人福井大学
産業財産権の種類、番号 特許、FU20427	出願年 2021年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 前処理方法、白金族金属の回収方法	発明者 岡田敬志	権利者 国立大学法人福井大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-13995	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 前処理方法、白金族金属の抽出方法、および白金族金属の抽出システム	発明者 岡田敬志	権利者 国立大学法人福井大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-237037	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 前処理方法、白金族金属の抽出方法、および白金族金属の抽出システム	発明者 岡田 敬志、谷口 義 弥、福澤 伸	権利者 国立大学法人福 井大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-245981	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 分離方法	発明者 岡田 敬志、谷口 義 弥、西 悠斗、西出勉	権利者 国立大学法人福 井大学、日本管 機工業株式会社
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-22495	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------