

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14037

研究課題名(和文) 溶融塩電解を用いる革新的貴金属回収プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of novel process to recycle precious metals using molten salt electrolysis

研究代表者

大内 隆成 (Ouchi, Takanari)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：50555290

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：持続型社会の確立には、スクラップ中に含まれる貴金属のリサイクルプロセスの開発が極めて重要である。貴金属は化学的安定であるため、従来のリサイクルプロセスでは溶解プロセスに強力な薬品を要する。さらに、スクラップは多様な元素を含み、それらの分離・回収には多段で複雑な工程を要するため、多量の有害廃液を排出する。本研究では、貴金属を溶融塩中に迅速に溶解するプロセス、および、溶解した貴金属を電気化学的に選択回収する新しいプロセスを開発した。開発した新規リサイクルプロセスは、簡便で廃液を一切排出せず、スクラップから貴金属を分離回収するプロセスとして有効である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

貴金属の需要は、我々の生活水準の向上、クリーンテクノロジーの導入に伴い、益々増加すると予想される。一方で、これらの貴金属の天然資源は、南アフリカやロシアなど限られた地域に偏在しており、我が国の安定的な資源供給のためには、使用済みの電子機器や自動車排ガス触媒からのリサイクルプロセスが極めて重要である。本研究では、簡便で有害廃液の発生のない、効率性と環境調和性を兼備した新規リサイクルプロセスを開発した。本研究で開発したプロセスが実用化されることで、貴金属のリサイクルがさらに促進することが期待される。

研究成果の概要(英文)：Development of recycling process of precious metals from scraps is crucial for sustainable society. Precious metals are chemically stable, and strong chemical agents are required to dissolve them in an aqueous solution in conventional recycling processes. Furthermore, scraps contain many elements, and their separation/recovery requires multiple complicated steps and generates large amounts of hazardous liquid waste. In this study, a new process to dissolve precious metals from scraps in molten salt and to selectively recover precious metals in the molten salt electrolyte utilizing electrochemical deposition was developed. This novel recycling process is simple and does not generate harmful wastes, and is valid for separation and recovery of precious metals from waste scraps.

研究分野：金属・資源生産工学

キーワード：貴金属 リサイクル 乾式プロセス 溶融塩 電気化学

1. 研究開始当初の背景

貴金属は、希少性が高く化学的安定性に優れることから、宝飾品や貨幣のほか、投資目的の地金としても用いられている。さらに、その耐酸化性および触媒活性から、自動車の排気ガス処理触媒や工業用触媒として使用される。また、磁性材料や、創薬などにも利用されている。これらの貴金属の需要は、我々の生活水準の向上、クリーンテクノロジーの導入に伴い、益々増加すると予想される。一方で、これらの貴金属の天然資源は、南アフリカやロシアなど限られた地域に偏在しており、我が国の安定的な資源供給のためには、使用済みの自動車用触媒や電子デバイスからの回収プロセスが極めて重要である。

図1に貴金属含有スクラップのリサイクルプロセスを示す。スクラップ中の貴金属の含有濃度は合計でも数千ppm程度であり、溶銅や溶鉄などの抽出剤(コレクターメタル)により吸収・分離することで濃縮処理される。その後、貴金属を含む合金を水溶液中での湿式処理により、溶解・相互分離・精製されている。貴金属は化学的に安定である(イオン化エネルギーが大きい)ため、水溶液中へ溶解させるには、強力な酸化剤(イオン化剤)を要する。さらに、貴金属は水溶液中での化学的性質が類似しているため、その相互分離には強力な錯化剤を用いた多段階かつ複雑な工程が必要である。そのため、貴金属の分離・回収には強力な酸や錯化剤などを含む有害廃液を多量に発生するという問題がある。従って、貴金属のリサイクルにおいては、簡便で有害廃液の低減を可能とする革新的プロセス設計が求められている。

2. 研究の目的

こうした現状を踏まえ、本研究で我々は、図2に示すような高温乾式技術を用いて、簡便で有害廃液の発生のない、効率性と環境調和性を兼備した新規リサイクルプロセスの開発に取り組む。本研究では、イオン化する工程を湿式(室温の水溶液系)から乾式(高温の溶融塩系)へ変更し、またそのイオン形態を従来のカチオンからアニオンに変

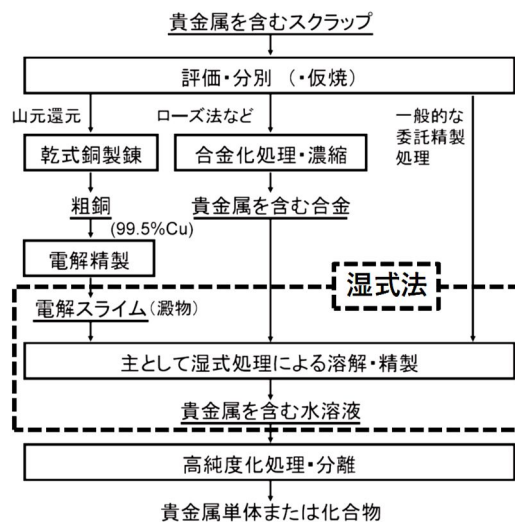


図1 貴金属を含むスクラップの主なリサイクルプロセス。酸を用いた水溶液中への溶解(イオン化)から始まる複雑な湿式処理によって行われており、貴金属の回収までには長い時間がかかるとともに、有害な廃液が多量に発生する[野瀬勝弘他, 廃棄物資源循環学会誌, Vol. 22, No. 1, pp. 50- 57, (2011)]。

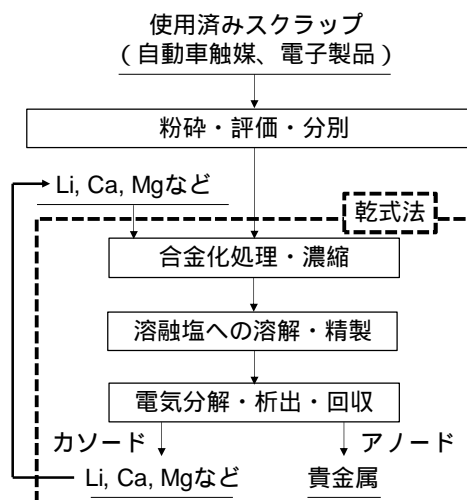


図2 貴金属を含むスクラップの新規リサイクルプロセス。合金化処理によるアニオン化、溶融塩への溶解、アノード析出による廃液ゼロのプロセス(溶融塩および活性金属の消費もゼロ)。

更することで、これまでに行われてこなかった「まったく新規な分離手法」を用いた貴金属の選択回収技術の開発を目指した。

### 3. 研究の方法

貴金属を含むスクラップをアルカリ金属や、アルカリ土類金属、または希土類元素などのように、電気陰性度が小さい活性金属 (Reactive metals, R) の液体もしくはガスに接触させることにより、R-Pt, R-Auなどを形成する。このような化合物中の貴金属は、その電子親和性から、還元能の高いRから電子供与され、アニオンとして存在するケースが報告されている。図3に示すように、アニオン化処理した触媒を含むスクラップを熔融塩に分散し、 $R^{n+}$ などのカチオンと  $Au^{n-}$ のようなアニオンとして溶解させる。その熔融塩電解液中に、2本の電極を挿入し分極することで、電気化学的“酸化反応”により、貴金属アニオンを“アノード析出” ( $Au^{n-} = Au + n e^{-}$ ) して回収し、同時にカチオンを“還元反応” ( $R^{n+} + n e^{-} = R$ ) により“カソード析出”する。析出したRは合金化プロセスに再利用する。原理的には、電極の消耗や溶媒の消費(金属溶解もしくは  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_x$ ,  $O_2$  などのガス発生)などの副反応が含まれないことから、高い電流効率と環境調和性を兼備するプロセスとなり得る。従来プロセスは溶解・分離の湿式プロセス工程時間が長い。一方新規プロセスではプロセスの簡便化、廃液ゼロ、高温乾式法を活かした時間短縮を目指した。

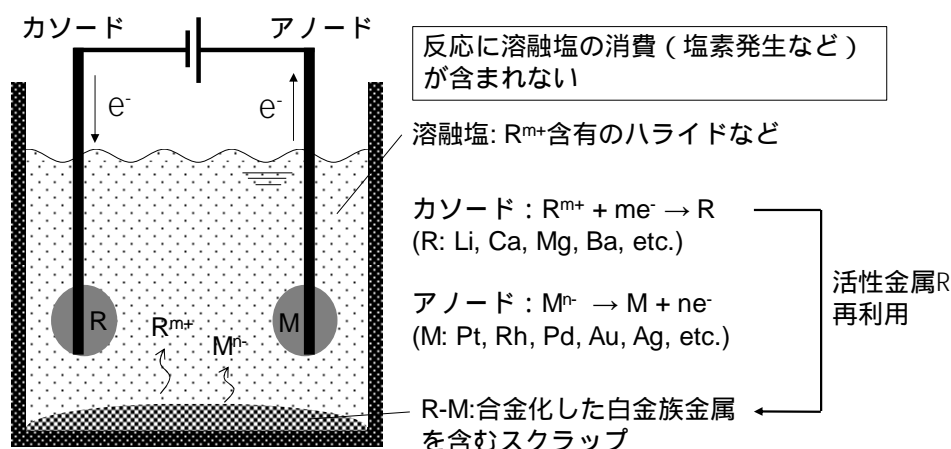


図3 アノード析出を用いた新規リサイクルプロセス。

### 4. 研究成果

2018年度は、実験に必要な、乾式処理に使用する設備の整備や条件設定を行い、白金 (Pt) および金 (Au) について、乾式処理および熔融塩への溶解に関する基礎的実験を行った。Li や Na を活性金属 R として用いて Pt や Au の溶解現象を評価した。その結果、Na を活性金属として用いた場合、Au が熔融塩中に溶解することを明らかにした。電気化学的に溶解現象を解析するためのセルの設計・構築を行った。活性金属を含む系の電気化学反応の評価には、極めて高精度に雰囲気制御されたセルが必要となる。構築した電気化学セルを利用して、Pt および Au 合金の熔融塩への溶解現象を電気化学的に解析することに成功した。

2019年度は、活性金属 R として Na を用いて、Au を NaCl-NaI 混合熔融塩に溶解する

とともに、溶解した Au を電気化学的酸化反応によりアノード析出可能であることを実証した。

次に、本プロセスを廃プリント配線基板 (WPCB) に含まれる Au の回収に適用することを目的として、WPCB に含まれる Au 以外の元素の影響を評価した。複数の元素を含有する Au 合金を Na と合金化し、溶融塩中への溶解現象およびアノード析出挙動を詳細に解析した。熱力学的解析により、それぞれの元素のアノード析出電位を見積り、Au を選択的に抽出可能とするアノード析出条件を見出した。アノード析出反応においては Na が対極にカソード析出するため、Au のアニオン化工程に要する Na を一切消費せず、また塩素ガスなどの排ガスも発生しないプロセスである。

以上の様に本研究では、複雑な合金に含まれる貴金属を簡便な方法で溶融塩に溶解し、電気化学的アノード析出を用いて、選択的に回収可能であることを実証した。本研究で開発した新規リサイクルプロセスは、複雑なスクラップから Au を選択的に分離回収するプロセスとして有効であると考えられる。

一方で、活性金属と対象となる貴金属との合金の化学結合状態、電子構造、などについての系統的な理解には至っていない。その溶解メカニズムや、溶解している Au の化学状態、溶融塩の種類と溶解現象の相関性などは、さらなる解明が必要であり今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 大内 隆成
2. 発表標題 電気化学プロセスと資源循環
3. 学会等名 2018 年度[早大] 大和田・所・山口研 × [東大] 岡部・八木研合同ゼミ合宿講演会 「これからの資源循環を考える」（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shuang Wu, Takanari Ouchi, Toru. H. Okabe
2. 発表標題 Fundamental Consideration of Electroplating of Precious Metals using Molten Salt Electrolyte
3. 学会等名 The 14th Workshop on Reactive Metal Processing (RMW14) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shuang Wu, Takanari Ouchi, Toru H. Okabe
2. 発表標題 Electrodeposition of Gold in Molten Mixture of Sodium Chloride and Sodium Iodide
3. 学会等名 資源・素材学会 関東支部 第16回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大内 隆成
2. 発表標題 電気化学を用いた高効率エネルギー利用と資源循環への挑戦
3. 学会等名 日本実験力学会 マテリアル反応工学分科会 主催 日本鉄鋼協会 環境・エネルギー・社会工学部会 グリーンエネルギーフォーラム 共催 2019 年度第1回講演会「持続可能な社会を目指した材料設計・プロセスの新展開」（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takanari Ouchi, Shuang Wu, and Toru H. Okabe
2. 発表標題 Development of a New Electrodeposition Process based on Liquid Metal Electrochemical Technologies in Molten Salt Electrolytes
3. 学会等名 TMS2020, 149th Annual Meeting and Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020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