

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02493

研究課題名(和文) 溶融塩中のアニオン種制御による貴金属・レアメタルの新規リサイクルプロセスの開発

研究課題名(英文) Development of novel process to recycle precious metals and rare metals by controlling the anionic species in molten salt electrolyte

研究代表者

大内 隆成 (Ouchi, Takanari)

東京大学・生産技術研究所・講師

研究者番号：50555290

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、工程時間の短縮、有害廃液の発生抑制、分離・精製の簡素化を実現する新たな貴金属・レアメタルのリサイクルプロセスを開発することを目的として、溶融塩中における金属アニオンの電気化学反応について詳細に研究を行った。各種合金から溶融塩へ金属(M)が金属アニオン(M⁻)として溶解する際の溶解挙動や、金属アニオンの電気化学的挙動を解析した。解析結果をもとに、電気化学的酸化反応による金属Mのアノード析出(M⁻ = M + e⁻)条件を見出し、各種Au合金からAuを選択分離・回収するという新しい技術を開発した。さらに、貴金属以外のいくつかのレアメタルへの同手法の有効性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、工程時間の短縮、有害廃液の発生抑制、分離・精製の簡素化を実現する新たな貴金属・レアメタルのリサイクルプロセスを開発した。この方法では、Auなどの電気陰性度の高い金属を活性金属と合金化して金属間化合物を作り、これを溶融塩に溶解する。溶解後、電気化学的にアノード析出し、Auを選択的に分離・回収する。本研究ではスクラップ含有金属元素とAuとの合金から、Auを効率的に分離・回収可能であることを明らかにした。従来のリサイクルプロセスは多工程からなるが、この新プロセスは初期工程で貴金属やレアメタルを選択的に分離・回収することが可能となり、リサイクルプロセス全体の効率化に繋がると期待される。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study was to develop a new recycling process for precious and rare metals that shortens processing time, reduces the generation of harmful waste liquids, and simplifies separation and purification. We conducted detailed research on the electrochemical reactions of metal anions in molten salt. We analyzed the dissolution behavior of metals (M) into molten salt as metal anions (M⁻) from various alloys, and the electrochemical behavior of metal anions. Based on the analysis results, we discovered the conditions for the anode deposition of metal M (M⁻ = M + e⁻) by electrochemical oxidation reaction and developed a new technology to selectively separate and recover Au from various Au alloys. Furthermore, we clarified the effectiveness of this method for some rare metals other than precious metals.

研究分野：金属製造・リサイクル工学

キーワード：リサイクル 貴金属 レアメタル 電気化学 溶融塩

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、創薬などにも応用されている。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)によって濃縮処理される。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、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。

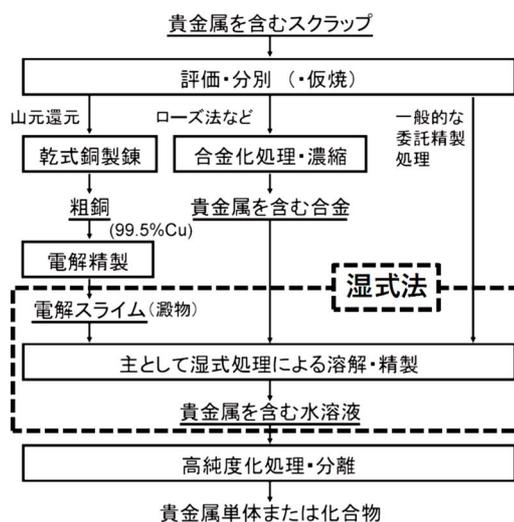


図1 貴金属を含むスクラップの主なリサイクルプロセス。酸を用いた水溶液中への溶解(イオン化)から始まる複雑な湿式処理によって行われており、貴金属の回収までには長い時間がかかるとともに、有害な廃液が多量に発生する[野瀬勝弘他, 廃棄物資源循環学会誌, Vol. 22, No. 1, pp. 50- 57, (2011)].

2. 研究の目的

こうした現状を踏まえ、本研究で我々は、図3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**に取り組んだ。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(高温の熔融塩系)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更することで、まったく新規な分離手法を用いた貴金属の選択回収を目指した**。貴金属を含むスクラップをアルカリ金属のように、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 (Na-Au など)。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” ($Au^{n-} = Au + ne^{-}$) して回収し、同時にカチオンを“還元反応” ($R^{n+} + ne^{-} = R$) 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、副反応が含まれず、また熔融塩の消費 (塩素発生など) がないことから、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す。

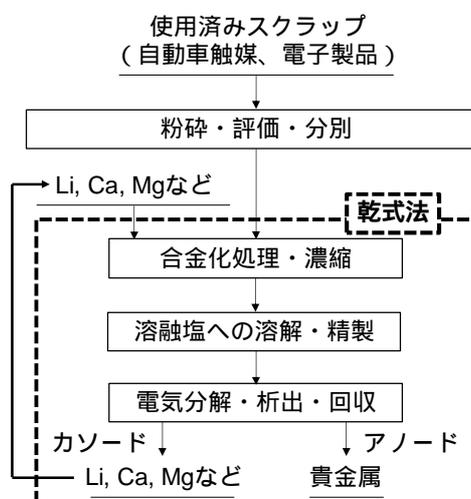


図2 貴金属を含むスクラップの新規リサイクルプロセス。合金化処理によるアニオン化、熔融塩への溶解、アノード析出による廃液ゼロのプロセス (熔融塩および活性金属の消費もゼロ)。

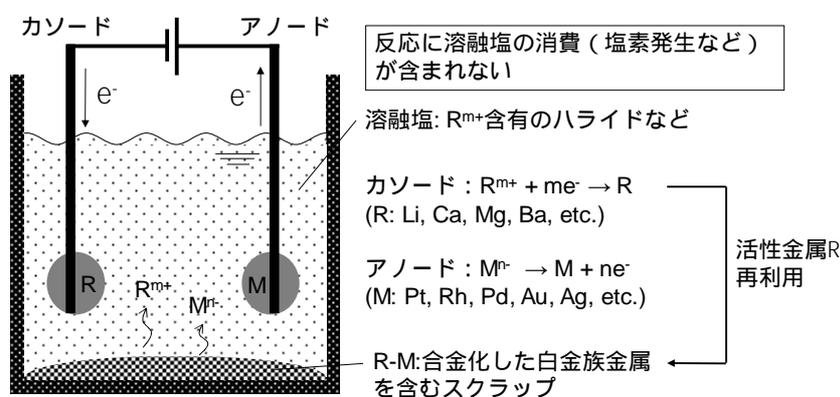


図3 アノード析出を用いた新規リサイクルプロセス。

3. 研究の方法

各種熔融塩をよく乾燥した後、アルミナるつぼ内に設置した。このるつぼをステンレス鋼製反応容器内に設置し、1048 K (775 °C) に昇温した。グラファイト棒、モリブデン棒、およびモリブデン線をそれぞれ電極材料として用いた。各種 Au 合金をアーク溶解により作製した。作製した合金を窒化ボロン (BN) るつぼの中に投入し、モリブデン棒で電氣的に接続した状態で熔融塩に浸漬した。

サイクリックボルタンメトリーを用いて、Au 並びに合金元素の各種イオンの電気化学的挙動を詳細に分析した。また、様々な条件でアノード電析を行った。析出物を電子顕微鏡、X線回折、並びに各種定量分析法を用いて分析した。

4. 研究成果

アノード電析法により、Au-Cu 合金から Au を選択的に分離可能であることを明らかにした。Au を含む一部の合金を Na と合金化させることで、Au を選択的に Na リッチ層に濃化することができることを実証した。濃化された Au は熔融塩にアニオンとして溶解し、アノード電析により、Au として回収できた。回収した Au は 99 % を超える高純度の Au であることが確認された。

また、アノード電析法により、Au-Ag 合金、Au-Pb 合金などの数種の 2 元系合金や多元系合金から Au を選択的に分離可能であることを示した。多元系合金を用いる場合、電極電位を変化させることで、アノード電析により得られる Au に対する他元素の混入濃度が変化することを実験的に示した。この結果から、適切な電圧をアノードに印加することにより、貴金属を含む複雑な組成のスクラップから貴金属を選択的に分離・回収できる可能性を示した。

一般的に貴金属含有スクラップは Cu や Pb などのベースメタルをはじめとする多数の金属元素を含むため、貴金属は多数の工程を経て分離・精製・回収される。一方、本研究で開発したプロセスが実現すると、リサイクルプロセスの初期工程で、貴金属を選択的に分離・回収するプロセスが実現可能となる。

さらに、本研究では、Bi や Sb など貴金属以外のレアメタルへアノード電析法が適用できることを明らかにした。これらの成果および今後の研究の発展性が評価され、2020 年度 貴金属に関わる研究助成金 奨励賞（一般財団法人 田中貴金属記念財団）、一般社団法人資源・素材学会 第 48 回 奨励賞を受賞した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6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 Okabe Toru H., Kong Lingxin, Ouchi Takanari	4. 巻 53
2. 論文標題 Thermodynamic Consideration of Direct Oxygen Removal from Titanium by Utilizing Vapor of Rare Earth Metals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Metallurgical and Materials Transactions B	6. 最初と最後の頁 1269 ~ 1282
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11663-021-02342-z	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 -
1. 著者名 Iizuka Akihiro, Ouchi Takanari, Okabe Toru H.	4. 巻 53
2. 論文標題 New Deoxidation Method of Titanium Using Metal Filter in Molten Salt	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Metallurgical and Materials Transactions B	6. 最初と最後の頁 1371 ~ 1382
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11663-021-02400-6	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 -
1. 著者名 Kamimura Gen, Ouchi Takanari, Okabe Toru H.	4. 巻 1
2. 論文標題 Deoxidation of Titanium Using Cerium Metal and Its Oxyhalide Formation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of REWAS 2022: Developing Tomorrow's Technical Cycles (Volume I)	6. 最初と最後の頁 83 ~ 89
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-3-030-92563-5_10	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 -
1. 著者名 Ouchi Takanari, Okabe Toru H.	4. 巻 85
2. 論文標題 New Process to Recycle Precious Metals Using Electrochemical Anodic Deposition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Institute of Metals and Materials	6. 最初と最後の頁 316 ~ 328
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.JA202102	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 -

1. 著者名 大内 隆成、岡部 徹	4. 巻 60
2. 論文標題 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)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materia Japan	6. 最初と最後の頁 802 ~ 804
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/materia.60.802	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Ouchi Takanari, Wu Shuang, Okabe Toru H.	4. 巻 167
2. 論文標題 Recycling of Gold Using Anodic Electrochemical Deposition from Molten Salt Electrolyte	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 123501 ~ 123501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/aba6c5	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 Ouchi Takanari, Akaishi Kenta, Kamimura Gen, Okabe Toru H.	4. 巻 64
2. 論文標題 Direct Oxygen Removal from Titanium by Utilizing Vapor of Rare Earth Metals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 61 ~ 70
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-MLA2022022	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23件(うち招待講演 13件/うち国際学会 10件)

1. 発表者名 Takanari Ouchi, Shuang Wu, and Toru H. Okabe
2. 発表標題 Anodic electrochemical deposition of gold from molten salt electrolyte
3. 学会等名 30th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toru H. Okabe, and Takanari Ouchi
2. 発表標題 Recycling of Rare Metals
3. 学会等名 20th Science Council of Asia Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Gen Kamimura, Takanari Ouchi, and Toru H. Okabe
2. 発表標題 Deoxidation of Titanium Using Cerium Metal and Its Oxyhalide Formation
3. 学会等名 TMS 2022 Annual Meeting & Exhibition (TMS2022)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 赤石 謙太, 大内 隆成, 岡部 徹
2. 発表標題 希土類金属の脱酸能を利用するチタンの新規気相脱酸技術の開発
3. 学会等名 資源・素材学会 関東支部 第18回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平松 大武, 大内 隆成, 岡部 徹
2. 発表標題 アノード電析法を用いたAu含有合金からのAuの選択抽出プロセスの開発
3. 学会等名 資源・素材学会 関東支部 第18回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大内 隆成
2. 発表標題 貴金属のアノード電析
3. 学会等名 貴金属の製錬・リサイクル技術の最前線シンポジウム (第94回レアメタル研究会) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大内 隆成, Shuang wu, 岡部 徹
2. 発表標題 アノード電析法を用いた新規貴金属リサイクル手法の開発
3. 学会等名 資源・素材2020 (仙台) - 2020年度 資源・素材関係学協会合同秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大内 隆成
2. 発表標題 化学冶金プロセス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 駒場材料学セミナー若手講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Ouchi, S. Wu, T. Okabe
2. 発表標題 Selective Extraction of Gold from Gold-copper Alloy Using Anodic Electrochemical Deposition in Molten Salt Electrolyte
3. 学会等名 TMS 2021 Virtual Annual Meeting & Exhibition (TMS2021 Virtual) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takanari Ouchi, and Toru H. Okabe
2. 発表標題 New recycling process of precious metals using electrochemical anodic deposition
3. 学会等名 CMSC2022, UT ² -Mac Student Workshop (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sukho Kang, Takanari Ouchi, and Toru H. Okabe
2. 発表標題 Development of pre-treatment technique for concentration of platinum group metals from autocatalyst by flotation
3. 学会等名 CMSC2022, UT ² -Mac Student Workshop ((国際学会))
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Gen Kamimura, Takanari Ouchi, and Toru H. Okabe
2. 発表標題 Development of a new recycling process of titanium scraps through deoxidation using cerium metal
3. 学会等名 CMSC2022, UT ² -Mac Student Workshop (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takanari Ouchi and Toru H. Okabe
2. 発表標題 Deoxidation of titanium using rare earth metals as deoxidation agents in molten salt electrolyte
3. 学会等名 Kipouros International Symposium, SIPS2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takanari Ouchi
2. 発表標題 Recycling Processes of Precious Metals and Rare Metals for Sustainable Development
3. 学会等名 The 7th Cambridge-UTokyo Joint Symposium 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takanari Ouchi and Toru H. Okabe
2. 発表標題 Anodic Electrochemical Deposition and Its Application
3. 学会等名 The 16th Workshop on Reactive Metal Processing (RMW16) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuka Kujiraoka, Takanari Ouchi and Toru H. Okabe
2. 発表標題 Recovery of precious metals from scraps using electrochemical anodic deposition in molten salt electrolyte
3. 学会等名 The 16th Workshop on Reactive Metal Processing (RMW16) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大内 隆成
2. 発表標題 溶融塩電気化学を用いる高効率エネルギー利用と資源循環への挑戦
3. 学会等名 第1回溶融塩化学オンラインサロン-Yo!You!en!cafe- (溶融塩委員会) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大内 隆成, 岩船 由美子
2. 発表標題 次世代エネルギーシステムにおける非鉄 金属製造・リサイクルプロセスの可能性
3. 学会等名 持続型材料エネルギーインテグレーション研究センター設立シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大内 隆成
2. 発表標題 溶融塩中でのアノード電解析出を用いた貴金属の新規リサイクル手法
3. 学会等名 溶融塩委員会 第209回定例委員会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大内 隆成
2. 発表標題 Recycling Processes of Nonferrous Metals for Sustainable Development
3. 学会等名 九州大学アジア・オセアニア研究教育機構シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大内 隆成
2. 発表標題 非鉄金属製錬・リサイクル技術について知ってほしいこと
3. 学会等名 第26回理科・化学教育懇談会フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大内 隆成
2. 発表標題 高効率エネルギー利用と資源循環に向けたコトづくりと人づくり
3. 学会等名 第100回レアメタル研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kang Sukho, 大内 隆成, 岡部 徹
2. 発表標題 自動車排ガス浄化触媒中の白金族金属の高効率物理濃縮に向けた前処理法の開発
3. 学会等名 資源・素材学会 関東支部 第17回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 Takanari Ouchi, Gisele Azimi, Kerstin Forsberg, Hojong Kim, Shafiq Alam, Neale R. Neelameggham, Alafara Abdullahi Baba, Hong Peng	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 353
3. 書名 Rare Metal Technology 2022	

1. 著者名 Gisele Azimi, Takanari Ouchi, Kerstin Forsberg, Hojong Kim, Shafiq Alam, Alafara Abdullahi Baba, Neale R. Neelameggham	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 362
3. 書名 Rare Metal Technology 2021	

1. 著者名 Takanari Ouchi, Kerstin Forsberg, Gisele Azimi, Shafiq Alam, Neale R. Neelameggham, Hojong Kim, Alafara Abdullahi Baba, Hong Peng, Athanasios Karamalidis	4. 発行年 2023年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 301
3. 書名 Rare Metal Technology 2023	

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

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