平成23年度 環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書

貴金属のリサイクル

(K 2 1 2 0, K 2 2 0 8 9, K 2 3 4 6)

平成24年3月

東京大学 前田 正史

- 補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業(平成 21 年度~平成 23 年度)
- 所管 環境省
- 国庫補助金 64,003,000 円(総計)

(21年度 20,445,000円)

(22年度 19,227,000円)

(23年度 24,331,000 円)

- 研究課題名 貴金属のリサイクル
- 研究期間 平成 21 年 4 月 1 日~平成 24 年 3 月 31 日
- 代表研究者名 前田 正史(東京大学)
- 研究分担者名 永井 崇(東京大学)

佐々木 秀顕(東京大学)(平成 22, 23年度)

大藏 隆彦(東京大学) (平成 22, 23 年度)

目次

本研究の目的と概要	1
第1章 緒言	2
1.1 貴金属の地域別需要と供給	2
1.1.1 貴金属の地域別需要	2
1.1.2 白金族金属の部門別需要	3
1.1.3 貴金属の供給	6
1.2 貴金属のリサイクル	7
1.2.1 貴金属のリサイクル量	7
1.2.2 湿式プロセス	9
1.2.3 乾式プロセス	11
1.2.4 リサイクルプロセスの問題点	13
1.3 本研究で想定する貴金属回収プロセス	15
1.3.1 実装自動車触媒の構造	15
1.3.2 金属蒸気を利用した貴金属回収プロセス	16
1.4 本研究の課題	18
第 2 章 貴金属-Zn 合金の作製	21
2.1 非等温蒸気接触法	21
2.2 Pt-Zn 合金の作製	26
2.2.1 実験方法	26
2.2.2 結果	30
2.3 Pd-Zn 合金の作製	35
2.3.1 実験方法	35
2.3.2 結果	36
	00
2.4 Rh-Zn 合金の作製	38
2.4 Rh-Zn合金の作製2.4.1実験方法	38 38
 2.4 Rh-Zn 谷金の作製 2.4.1 実験方法 2.4.2 結果 	38 38 39
 2.4 Rh-Zn 合金の作製 2.4.1 実験方法 2.4.2 結果 2.5 Au-Zn 合金の作製 	38 38 39 40
 2.4 Rh-Zn 合金の作製 2.4.1 実験方法 2.4.2 結果 2.5 Au-Zn 合金の作製 2.5.1 実験方法 	38 38 39 40 40
 2.4 Rh-Zn 合金の作製 2.4.1 実験方法 2.4.2 結果 2.5 Au-Zn 合金の作製 2.5.1 実験方法 2.5.2 結果 	38 38 39 40 40 42
 2.4 Rh-Zn 合金の作製 2.4.1 実験方法 2.4.2 結果 2.5 Au-Zn 合金の作製 2.5.1 実験方法 2.5.2 結果 2.6 Pt-Pd-Zn 合金の作製 	38 38 39 40 40 42 45
 2.4 Rh-Zn 合金の作製 2.4.1 実験方法 2.4.2 結果 2.5 Au-Zn 合金の作製 2.5.1 実験方法 2.5.2 結果 2.6 Pt-Pd-Zn 合金の作製 2.6.1 実験方法 	38 38 39 40 40 42 45 45

2.7 小括	49
第 3 章 貴金属-Zn 合金の溶解速度測定	52
3.1 チャンネルフロー二重電極法	52
3.2 Pt-Zn 合金の溶解	56
3.2.1 Pt の溶解に関する情報	56
3.2.2 結果	57
3.3 Pd-Zn 合金の溶解	67
3.3.1 Pd の溶解に関する情報	67
3.3.2 結果	68
3.4 Rh-Zn 合金の溶解	71
3.4.1 Rh の溶解に関する情報	71
3.4.2 結果	72
3.5 Au-Zn 合金の溶解	76
3.5.1 Au の溶解に関する情報	76
3.5.2 結果	77
3.6 考察	86
3.7 小括	89
第 4 章 使用済み触媒の観察と Zn 蒸気接触実験	92
4.1 SEM-EDS, XRD による使用済み触媒の観察および分析	92
4.1.1 SEM-EDS による観察	93
4.1.2 XRD による分析	98
4.2 アルカリ溶融法を用いた使用済み触媒の分析	99
4.2.1 触媒の分析方法	99
4.2.2 実験方法	100
4.2.3 実験結果	102
4.3 使用済み触媒への Zn 蒸気処理	103
4.3.1 実験方法	103
4.3.2 結果と考察	103
4.4 FE-SEM による使用済み触媒の観察	106
4.4.1 実験方法	106
4.4.2 実験結果	106
4.5 小括	111

第5章モ	デル触媒を用いた浸出試験	112
5.1 実懸	食 方法	113
5.1.1	試料	113
5.1.2	フローチャート	114
5.1.3	使用済み触媒を模擬するための熱処理	115
5.1.4	テストピースの加工	116
5.1.5	Zn 蒸気処理	117
5.1.6	脱酸処理	117
5.1.7	溶解および分析	119
5.2 実懸	 検結果	123
5.3 塩伯	と第二鉄を加えた塩酸での溶解	127
5.4 考察	Ϋ́ς	128
5.5 小者	岳	131
第6章 総	括	132
研究発表		134

金(Au),銀(Ag)および 6 種類の白金族金属(白金(Pt),パラジウム(Pd),ル テニウム(Ru),ロジウム(Rh),イリジウム(Ir),オスミウム(Os))は、貴金属と 総称され、その名が示すとおり高い耐食性を有する.さらに電気伝導性や耐熱 性,触媒能などの優れた特性を持つため、工業分野において様々な用途で利用 されている.しかしながら、これらの金属の生産量は小さく、値段も高価であ る.さらに白金族金属の産出国は偏在しており、安定的な供給には不安がある. したがって、貴金属消費国である日本にとって、使用後の製品からこれらの金 属を回収・再利用することは極めて重要である.

貴金属の回収プロセスとしては、高温で貴金属含有スクラップを溶融する乾 式プロセスや、酸溶液で貴金属を抽出する湿式プロセスがある.しかしながら、 これらのプロセスは大きなエネルギーコストや高い環境負荷を伴うものである. 特に、化学的に安定な貴金属を水溶液中へ溶解するためには酸化剤および錯化 剤が必要であり、処理困難な廃液も発生する.したがって、低コストかつ環境 調和型のリサイクルプロセスの開発のためには、貴金属の溶解を容易にする手 法の開発が望まれる.

過去の知見により、貴金属を他の金属との合金とすれば溶解性が向上するこ とが明らかとなっている.この現象を生かして、亜鉛(Zn)等の金属蒸気をス クラップ中の貴金属に接触し、貴金属-Zn 合金としてから溶解するプロセスが 提案された.合金化によって貴金属の溶解性が高まれば、溶解に必要となる薬 品使用量や処理時間を削減することが期待できる.

しかし、貴金属-Zn 合金の溶解については詳細が不明であり、どのような合 金が溶解しやすいかを調査し、また、貴金属の溶解性が高まる原理を理解する ことは重要である.加えて、貴金属が Zn 蒸気と接触した際に、反応条件に応 じて形成する合金の種類を調査することは、Zn 蒸気を利用した回収プロセスを 行う上で重要な知見となる.本研究では貴金属-Zn 合金の物理化学的な性質や 挙動(おもに生成反応および溶解)について調査を行い、優れた貴金属回収プ ロセスを提案することを目的とする.さらに、実際に触媒に対して Zn 蒸気処 理および浸出処理を行い、提案するプロセスの有用性を実証するとともに、よ り適した反応条件を探索することを目的とする.

第1章では、本研究の背景として貴金属リサイクルについて概観する.第2 章では、貴金属と Zn 蒸気の接触による合金生成実験について報告する.第3 章では、貴金属-Zn 合金の溶解挙動についての試験結果を報告する.第4章で は、使用済み触媒を用いた調査について報告し、第5章ではモデル触媒を用い た実証試験について紹介する.

1

第1章 緒言

1.1 貴金属の地域別需要と供給

1.1.1 貴金属の地域別需要

金(Au), 銀(Ag)および 6 種類の白金族金属(白金(Pt), パラジウム(Pd), ル テニウム(Ru), ロジウム(Rh), イリジウム(Ir), オスミウム(Os))は、貴金属と 総称され,その名が示すとおり高い耐食性を有する.さらに電気伝導性や耐熱 性, 触媒能などの特性を持つため,工業分野において様々な用途で利用されて いる^[1-3].

2010 年における Pt および Pd の地域別需要を図 1.1.1 に示す^[2]. 同図か ら明らかなように、日本は世界的に見ても貴金属の消費大国である.



図 1.1.1 (a) Pt および (b) Pd の地域別需要 (2010 年)^[2]

1.1.2 白金族金属の部門別需要

図 1.1.2 に, 2010 年における世界の Pt, Pd, Rh の部門別使用量を示す^[2]. これらの金属の用途として特に重要なのが,自動車触媒である.自動車触媒と は,ガソリンを燃料とする自動車の排気ガスに含まれる炭化水素 (C_xH_y),一酸 化炭素 (CO),窒素酸化物 (NOx) といった有害物質を除去するものである. 炭化水素を水と二酸化炭素に,一酸化炭素を二酸化炭素に,窒素酸化物は窒素 に,それぞれ酸化もしくは還元するための三元触媒として触媒として, Pt, Pd, Rh が利用されている^[4]. これらの化学反応は以下の式 1.1.1~1.1.6 のように示 せる (ただし式中で化学量論的関係は無視している).

炭化水素の酸化

$C_xH_y + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	(1.1.1)
--	---------

一酸化炭素の酸化

 $CO + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{1.1.2}$

$$\mathrm{CO} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}_2 \tag{1.1.3}$$

窒素酸化物の還元

$$NO (or NO_2) + CO \rightarrow N_2 + CO_2$$
(1.1.4)

- NO (or NO₂) + H₂ \rightarrow N₂ + H₂O
- $NO (or NO_2) + C_x H_y \to N_2 + CO_2 + H_2O$ (1.1.6)

CH 間の結合の切断 (式 1.1.1) や,一酸化炭素の酸化 (式 1.1.2) には, Pt や Pd が高い活性を示す.前者の反応に関しては Pt が Pd より高い活性を示す が, Pt が CO による被毒を受ける一方で, Pd は被毒を受けないと言われてい る.また, Pt に Pd を加えることで熱安定性が増し,焼結による劣化が防がれ る点で合金化のメリットもある.価格は Pt に比較すると Pd が安いため, Pt から Pd への代替の研究が進められている.

Pt・PdにRhを加えることで窒素酸化物の還元が可能となり,三元触媒としての機能が発揮される.Rh は最も生産量が少なく高価であるが,窒素酸化物の還元において優れた触媒であるため,代替は難しい.Pt は NH₃の生成なしにNO を還元できないのに対し,Rh は反応条件を上手く選ぶと NH₃ を生成せずに NO を還元できる.

(1.1.5)



図 1.1.2 世界全体の部門別貴金属使用量(2010年)[2].

日本国内における Pt および Pd の部門別需要(2010 年)を図 1.1.3 に示 す^[2]. 自動車産業が盛んである日本にとって自動車触媒としての貴金属は当然重 要であり,2004 年来約 20 t で推移している. Pt から Pd への代替は現状で限 界に近づきつつあり,さらに,低排出ガス対応車への税制優遇に加えて,日本 の大型ディーゼル車には Pd はほとんど使用されないことが,Pt の使用量を大 きくしている背景であるとの見方もある.

自動車触媒の以外の需要として、Pt の宝飾品としての需要が高いことは日本の特徴である. 欧米は Pt より金の色調を好む傾向が強いため、日本におけるPt の宝飾需要は他国と比べて高い傾向にある. ただし、日本の宝飾需要は1900年から 1999 年まで世界第 1 位の座にあったものの、2000 年以降中国にその座を譲っている.

これら以外で重要な Pt の工業的用途としては電気・電子工業用である. ハー ドディスクはプラッタと呼ばれる円盤に磁性層がコーティングされており、こ こに Co-Cr-Pt 合金などが用いられる. また,読み取りヘッド素子にも Pt がマ ンガンとの合金などとして利用される.

将来的な需要として燃料電池用途が自動車用及び据置型とも期待されている. 図 1.1.3 (b) に Pd の部門別需要を示す. エレクトロニクス部門や歯科用の需 要も高いことが分かる.





図 1.1.3 日本における Pt および Pd の部門別貴金属使用量(2010年)^[2]

1.1.3 貴金属の供給

上記のとおり貴金属の用途は広く産業的に重要であるが、その資源は世界的 に見て希少であり、産出地も限られている. 2010 年における Pt, Pd, Rh の地 域別生産量を図 1.1.4 に示す. 白金族金属の生産は大部分を南アフリカおよび ロシアに依存している. これらの国の政治的な不安に加え、南アフリカにおけ る生産は天候・地質学上の問題、安全面からの鉱山閉鎖、電力供給の問題、製 錬所の問題、熟練工の不足などの不安要素を抱えている. したがって、自国の 製造業を支えるための資源を確保するために、国内のリサイクルを推進するこ とは重要である.



図 1.1.4 Pt, Pd, Rh の地域別生産量(2010 年)^[2]

(b) Pd: 計 227 t



■ロシア(116 t) ロジンバブエ(7 t) □北米(18 t) ■その他(6 t) 1.2 貴金属のリサイクル

1.2.1 貴金属のリサイクル量

上述のとおり希少な貴金属の供給には不安があり、特に我が国では工業製品 を生産するために大量の貴金属を消費しているため、使用済みの製品から貴金 属を高い効率で回収することが重要となっている.

世界全体における貴金属のリサイクル量(部門別)として報告されているものを表 1.2.1 に示す^[2](なお, 1.1 で紹介した貴金属の需要中にはリサイクルにより賄われた量が含まれている.)

	X 1.2.1		(2010 ; +)	<u> </u>
	自動車触媒	宝飾品	電子材	リサイクル量合計
Pt	34	23	0.3	57
Pd	41	2.5	14	57
Rh	7	-	-	7

表 1.2.1 リサイクル量(2010年、単位:トン)[2]

日本における Pt のマテリアルフローを図 1.2.1 に示す^[5]. 銅, ニッケル等 の精錬工程にて副産物として得られる Pt は少量であり統計としても充分に把 握されていない. したがって, 我が国の Pt はリサイクル品以外ほぼ全量が輸 入である. 輸入先は南アフリカ, アメリカ, ロシアなどであるが、南アフリカ が大部分を占めている.

石油精製,硝酸製造,シリコン製造に使用される触媒など,工場で使用されている Pt については,劣化した時点で交換され,触媒メーカーがリサイクルを行っており,リサイクル率は高い.るつぼ,熱電対に使用される Pt も大部分が回収され,メーカーにてリサイクルされている.

自動車用触媒のリサイクルについては廃車の際にコンバータを取り外し、切断して中の触媒を取り出し、リサイクル業者に持ち込まれている.

スクラップなどの二次原料から貴金属を回収する際には,対象とする貴金属 の状態(組成,形状,化学的状態)や,共存する物質の種類に応じた処理が必 要となる.次項では現在行われている貴金属含有スクラップの処理について記 述する.



図 1.2.1 日本の Pt のマテリアルフロー(2006 年)[5]

宝飾品などの高品位の貴金属スクラップは,王水等で溶解したのちに不純物 を除去し,還元・精製が行われる.しかし,多くの工業製品スクラップは貴金 属を低濃度で含んでいるため,機械的な処理ののちに貴金属を濃縮する工程(焙 焼など)が必要である.

浸出液を用いて溶解するなどして、水溶液の状態を経由して貴金属を回収す る方法は湿式プロセスと呼ばれる.セラミックスと貴金属が共存した状態から 分離する方針としては、セラミックスを溶解するプロセスと貴金属を溶解する プロセスがある.

セラミックスを溶解する手法としては、 Al_2O_3 に担持された Pt 触媒の回収 時には、担体を硫酸で $Al_2(SO_4)_3$ として溶解し、Pt を不溶解残渣として得る方 法がある.一方、スクラップ中の貴金属を溶解する場合には、王水、塩酸/塩素 ガス、シアン化ナトリウム/酸素などの水溶液を浸出剤として用いる.

前者で得た貴金属残渣および後者の貴金属含有水溶液は、その後、液相での 反応を利用した精製工程に回される.このため、貴金属残渣は精製に先立って 王水等で溶解される.また、浸出により得た貴金属含有水溶液からは、還元に よって粗貴金属が分離され、再度溶解して精製を行う.

溶液から貴金属を回収する際には、亜鉛(Zn)などの金属によるセメンテー ション、その他の還元剤による析出、電解採取、溶媒抽出、イオン交換樹脂、 活性炭等への吸着などがある.これらの方法のうちどれが用いられるかは濃度 や組成に依存するが、一般的に高濃度の貴金属含有溶液には沈殿法、セメンテ ーション、溶媒抽出が用いられ、低濃度の場合はイオン交換樹脂や吸着が行わ れる.

化学的性質が類似した白金族金属を分離するためには、従来は多岐にわたる 繰り返し操作による沈殿晶析法が行われていたが、処理時間を短縮するための 方法が開発され実用化されている.図 1.2.1 に、田中貴金属工業が実施してい る貴金属の回収精製プロセスを示す^[11].







図 1.2.1 田中貴金属工業で実施されている貴金属回収プロセス^[11]. (a) 電子機 器スクラップからの Au および Ag の回収. (b) 触媒などの白金族金属含有ス クラップからの貴金属回収.

1.2.3 乾式プロセス

スクラップ中の貴金属品位が低い場合など,既存の湿式プロセスではコスト 的にリサイクルが成り立たない場合は,高温での溶融を行う乾式プロセスによ り貴金属の回収が行われる.自動車用触媒,石油化学用触媒,セラミックがモ ールドされた半導体チップなどが対象となる.古くから実用化されているもの は,銅や鉛といった非鉄精錬を利用したものである^[7].図 1.2.2 に銅精錬を利 用した貴金属回収を示す.貴金属含有スクラップはマット精錬に投入され,貴 金属はマットに取り込まれる.その先の電解精錬によって,貴金属はアノード スライムとして回収される.

銅精錬を利用した貴金属回収方法を基礎とし、貴金属回収に特化した乾式の プロセスが開発・実用化されている.これらは、貴金属含有スクラップを銅や 鉄と共に高温で溶融することで、銅や鉄を貴金属のコレクターメタルとして利 用し、金属相に貴金属を濃縮させる方法である.プラズマによる溶融も試みら れている.

(株)日本ピージーエムでは、銅精錬を利用した貴金属回収を基礎として、 Rose 法と呼ばれる貴金属回収のための独立したプロセスを開発し、自動車廃触 媒および石油廃触媒からの貴金属回収を行っている^[12]. Rose 法の工程を図 1.2.3 に示す.貴金属触媒および担体成分に合わせたフラックスを、酸化銅およ び還元剤とともに溶融する.銅はコレクターメタルとして働き、貴金属は酸化 物から分離される.その後、貴金属を取り込んだ銅を酸化させ、貴金属を金属 相中で濃縮させる.分離した酸化銅は再び還元剤と廃触媒とともに溶解され、 繰り返し利用される.これらの乾式プロセスは、回収率が高く、回収コストが 安く、湿式法より回収期間が短いなどの利点がある.ただし、湿式プロセスと 比較してエネルギーコストが高い点や大型の設備が必要となる点でデメリット がある.



図 1.2.2 銅精錬を利用した貴金属リサイクルプロセス.



図 1.2.3 (株)日本ピージーエムにおいて操業されている白金族金属回収プロ セス (ローズ法)^[12].

1.2.4 リサイクルプロセスの問題点

銅精錬プロセスを利用して貴金属を回収する乾式のプロセスは、主プロセス に貴金属含有スクラップを投入することになるため、本来目的としている精錬 プロセスに対して悪影響を与えかねない.また、貴金属の回収を考慮した条件 で処理が行われることで、主プロセスの効率を低下させる恐れがある.これら の問題は、Rose 法などの貴金属専用のプロセスを用いることで解消するが、高 温でスクラップ全体を溶融する処理は大きなエネルギーコストがかかる.また、 自動車触媒を構成するセラミックスが大量のスラグとなることも問題である.

スクラップ中の貴金属を分離・回収する上で必要となるエネルギーを考慮す ると、金属成分を選択的に反応させる湿式処理が理想的である.また、貴金属 精錬における金属同士の分離・高純度化においては、貴金属を水溶液中へ溶解 する工程が不可欠であるため、初期の分離工程で貴金属を溶解することは効率 的である.

しかし,貴金属は化学的安定性が高く,水溶液中で溶解しにくい.図 1.2.4 に Pt の電位-pH 図を示す.同図(a) から分かるように,水溶液中で Pt がイオン として溶解する条件は強酸性かつ高い電位に限られる.一方,同図(b)に示した とおり,貴金属と錯体を形成する塩化物イオンが存在すれば,Pt が溶解する領域は広くなり,浸出が可能となる.このように,貴金属を溶解するためには酸 化剤および錯化剤が必要となり,前項で説明したとおり塩素やシアンなどの強力で有害な化学物質を用いる必要がある.

さらに、Pt など一部の貴金属は溶解速度が極めて小さい.Pt, Pd および Au について報告されている,酸溶液中への溶解速度を図 1.2.5 に示す^[3].同図に よると、Pt は王水中でも 30 °C 付近では 10^{-3} g·cm⁻²·h⁻¹ 程度の速度でしか 溶解しない.これはアノード溶解時の電流密度に換算すると、約 0.5 mA·cm⁻² 以下の速度である.Pt の溶解は昇温によって促進されるが、120 °C において も 10^{-1} g·cm⁻²·h⁻¹ 程度(約 50 mA·cm⁻²)であり、かなり遅いことが分かる. 一方、Au は白金族金属と比較して溶解速度が大きく、同じ王水で溶解した場合 に Pt よりも 3~4 桁大きい速度で溶解する.ただし、強力で有害な薬品の使用 が必要であり、Au と安定な錯体を形成する物質として広く用いられているシア ンは人体への毒性が高い.

以上の理由により、貴金属の浸出処理を行う際には有毒な廃液が大量に発生 し、これらを適切に処理することが必須である.また、浸出処理中に発生する 塩素などの有害なガスや、反応容器等の設備の腐食も大きな問題である.

したがって、貴金属の浸出処理には高い環境負荷およびコストが伴うため、 貴金属を容易に溶解するための手法が求められる.貴金属のリサイクルが社会 的重要性を増している現在,水溶液中に溶けた貴金属を回収する手法の開発は 広く行われているが,貴金属を容易に溶解させる手法については研究が活発に 行われていない.



図 1.2.4 Pt の電位-pH 図. (a) Pt-H₂O 系. (b) Pt-Cl-H₂O 系.



図 1.2.5 各浸出条件における貴金属の溶解速度^[3]. (a) Pt および Pd. (b) Au.

1.3 本研究で想定する貴金属回収プロセス

1.3.1 実装自動車触媒の構造

自動車触媒から貴金属をリサイクルするプロセスを提案するにあたり, 触媒の構造を理解する必要がある. 触媒の組成(貴金属量など)は多種多様であるが, もっとも基本となる構造は図 1.3.1 である.

基材としてハニカム構造を有するコーディエライト(2MgO・Al₂O₃・5SiO₂) が一般的に用いられる.この内部に,高温において高い表面積を保持可能な多 孔質の酸化物(Al₂O₃)や,触媒反応を促進する酸化物(CeO₂,ZrO₂)が塗布 されている.これらの酸化物上に,貴金属微粒子が担持される.基本となる構 造は以上のようなものだが,多段階のコーティング処理を行うことにより複数 の層を形成させたり,上流部と下流部のように位置により塗り分けがされてい たりする.

貴金属触媒は粒径が小さいほど比表面積が大きく活性である.したがって, 貴金属使用量を低減する上で粒径が小さい触媒を形成させることが望ましい. しかし,触媒の使用環境は高温であるため,粗大化は避けられない.このため, 粗大化を防ぐための触媒担体の設計など研究が行われているが,現実的には, 粗大化が起こっても触媒としての機能を果たすように,多めに貴金属が使用さ れている.車種や触媒ごとの貴金属使用量は明らかではないが,車1台あたり 数~10g程度と予想される.

CeO₂ 系化合物の重要な機能として,酸素吸蔵および放出がある.酸化物中の Ceは +III 価および +IV 価の状態を取ることができるため,酸素過多の状態で は酸素を吸蔵し,酸素欠乏の状態では酸素を放出することで,触媒反応を促進 する.

また,貴金属触媒を CeO₂ 上に担持することは,触媒の粗大化による劣化を 防ぐ上でも有効であるとされる. Al₂O₃ 上の貴金属微粒子は,高温で容易に凝 集・粗大化し,触媒能を低下すると言われるが, CeO₂ 上の貴金属は粗大化しに くいとの報告がある. とくに,酸素が豊富な環境では Pt が CeO₂ 等と強く結 合して凝集しにくくなり,状況によっては粗大化した Pt 粒子が CeO₂ 上へ再 分散されることが提唱されている.



図 1.3.1 典型的な自動車触媒の構造

1.3.2 金属蒸気を利用した貴金属回収プロセス

上記の構造をもった貴金属触媒を水溶液中へ溶解することを考える.貴金属 は化学的に安定であるため,水溶液中へ溶解するためには酸化剤および錯化剤 が必要である.さらに,Rh などいくつかの白金族金属については,特に高濃度 の金属状で存在する場合には酸化剤および錯化剤の存在下においてもほとんど 溶解しないことが知られている.これは,これらの金属の溶解の反応速度が遅 いことと,表面が酸素と結合するなどして不動態化することが一因であると考 えられる.

しかし、貴金属を他の金属との合金として低濃度で分散した状態とすれば、 溶解が容易になることが知られている.また、これらの合金から貴金属以外を 溶出させて貴金属粉末を得ると、この粉末が容易に溶解することも知られてい る.そのため、白金族金属(Rh, Ir, Ru, Os)の精錬においては、これらの金 属を銅、鉛、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、ビスマス、銀などと合金化した 後に溶解する手法がとられている^[3].

この知見を生かして、金属蒸気による貴金属の合金化を組み込んだ貴金属回 収プロセスが過去に提案された^[13-16]. このプロセスの手順を図 1.3.2 に示す. リサイクルの対象とするものは、主に自動車触媒に用いられている白金族金属 (Pt, Pd, Rh)であり、セラミック上に微粒子の状態で担持されている状態を 想定する.まず,触媒スクラップに対してカルシウム(Ca),マグネシウム(Mg), Zn といった活性な金属の蒸気を接触する.貴金属はこれらの蒸気と反応するこ とにより,合金となる.つづいて,金属蒸気処理を施したスクラップを酸溶液 中で溶解する.合金化によって貴金属の溶解性が高まれば,溶解に必要となる 薬品使用量や処理時間を削減することが期待できる.

これまでに、金属蒸気により生成した貴金属の合金が王水中で溶解する速さ を、純貴金属と比較することで、合金化の有効性が検証された.表 1.3.1 の実 験結果が示すとおり、活性金属との合金化処理を行った Pt および Rh は、未 処理の貴金属と比較して速く溶解することが示された.

また,実際の自動車触媒は貴金属をアルミナ等の酸化物に担持しているため, 活性金属としては Zn が最も有効であると予想された. Ca や Mg はアルミナ を還元するため反応の効率が低下するが, Zn は酸化物担体との反応が進行しな いため貴金属と選択的に反応すると期待できる.



図 1.3.2 過去に提案された、金属蒸気を利用した貴金属回収プロセス[13-16].

試料	王水溶解の時間, 温度	貴金属全量に対して 溶解した割合(%)
Pt 粉末	4時間, 室温	14
Pt 板	1時間, 室温	8
Pt-Mg	1時間, 室温	96
Pt-Ca	1時間, 室温	97
Pt-Zn	1時間, 室温	100
Pt-Zn	1時間, 室温	100
Rh	1時間, 50~60 [°] C	8
Rh-Mg	1時間, 50~60°C	99
Rh-Mg	1時間, 50~60°C	98
Rh−Ca	1時間, 50~60°C	24
Rh−Ca	1時間, 50~60°C	30
Rh-Zn	1時間, 50~60 [°] C	90

表 1.3.1 合金化により貴金属の溶解が促進された結果の一例[16].

1.4 本研究の課題

上述のとおり、Zn 蒸気を利用した貴金属回収プロセスにより、環境調和型の リサイクルを実現することが期待できる.しかし、貴金属-Zn 合金が溶解する 現象については未解明であり、最適なプロセスの条件を設定するうえでもより 詳細な調査が必要である.本研究は、貴金属と Zn 蒸気の合金生成反応および 溶解について系統的な調査を行い、プロセス設計に有用となる知見を得ること を目指す.さらに調査対象を単純な貴金属試料から複雑な実用触媒へと拡大し、 プロセスの実証試験を行う.

参考文献

- [1] 貴金属の科学 田中貴金属工業株式会社創立 100 周年記念出版 (1985).
- [2] J. Butler, "Platinum 2011", Johnson Matthey Ltd. Co., England (2011). 田中貴金属工業株式会社 HP内日本語版
- [3] F. Habashi, "Handbook of extractive metallurgy", VCH Verlagsgesellschaft- VCH, A Wiley company, Germany (1997).
- [4] S. Matsumoto and H. Shinjoh, "Dynamic behavior and characterization of automobie catalysts", Advances in Chemical Engineering, 33 (2008) 1.
- [5] JOGMEC 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 Virtual 金 属資源情報センター.

http://www.jogmec.go.jp/mric_web/jouhou/material_flow_frame.html.

- [6] 芝田隼次,奥田晃彦,"貴金属のリサイクル技術",資源と素材,118 (2002) 1-8.
- [7] 大藏隆彦, "白金のリサイクル", 金属, 76 (2006) 1030-1033.
- [8] J. S. Yoo, "Metal recovery and rejuvenation of metal-loaded spent catalysts", Catalysis Today, 44 (1998) 27-46.
- [9] M. A. Baraket and M. H.H. Mahmoud, "Recovery of platinum from spent catalyst", Hydrometallurgy, 72 (2004) 179-184.
- [10] T. N. Angelidis and E. Skouraki, "Preliminary studies of platinum dissolution from a spent industrial catalyst", Applied Catalysis A: General, 142 (1996) 387-395.
- [11] 奥田晃彦, "田中貴金属工業(株)における貴金属回収", Journal of MMIJ, 123 (2007) 737-740.
- [12] 鈴木茂樹, 荻野正彦, 松本武, "(株)日本ピージーエムにおける白金族金 属回収", Journal of MMIJ, 123 (2007) 734-736
- [13] T. H. Okabe, Y. Kayanuma, S. Yamamoto and M. Maeda, "Platinum recovery using calcium vapor treatment", Material Transaction, 44 (2003) 1386-1393.
- [14] Y. Kayanuma, T. H. Okabe, Y. Mitsuda and M. Maeda, "New recovery process for rhodium using metal vapor", Journal of Alloys and Compound 365 (2004) 211-220.
- [15] Y. Kayanuma, T. H. Okabe and M. Maeda, "Metal vapor treatment for enhancing the dissolution of platinum group metals from automotive catalyst scrap", Metallurgical and Material Transaction

35B (2004) 817-824.

[16] 萱沼義弘 東京大学学位論文 (2004).

第2章 貴金属-Zn 合金の作製

貴金属と Zn が反応して合金となる際には,温度および組成に応じて様々な 合金(または金属間化合物)が形成される^[1-2].これらの合金は腐食環境下で異 なる挙動を示すことが予想されるため,貴金属の浸出に先立って合金化を行う 際には処理条件の検討が必要である.つまり,貴金属の溶解性を効果的に増大 させる合金組成を知った上で,その合金を生成させる蒸気処理条件を設定する 必要がある.本項では,不明な点が多い貴金属-Zn 合金の生成反応について調 査を行い,各合金の生成条件を明らかにする.

2.1 非等温等圧力蒸気接触法

本研究では、貴金属-Zn 合金(または金属間化合物)を非等温等圧蒸気接触法(Isopiestic vapor pressure method)を用いて作製した.非等温蒸気接触法は、蒸気圧が高い金属と低い金属からなる合金系の熱力学的研究において用いられてきた手法である^[3-4].

作製方法を模式的に図 2.1.1 に示す.石英管内に貴金属と Zn 蒸気供給源 (純 Zn もしくは Zn 合金)を真空封入し,貴金属の温度を Zn 蒸気源の温度 よりも高く保つ温度勾配下で加熱した.

Zn の蒸気圧曲線を,他の金属と並べて図 2.1.2 に示す^[3, 5]. Zn は比較的蒸気圧が高い金属であり,例えば 723 K における平衡蒸気圧は約 5×10⁻⁴ atm である.この蒸気圧は十分高いため,Zn 蒸気は貴金属と反応し,合金・金属間 化合物を形成する.一方,貴金属の蒸気圧は小さいため,アンプル内で加熱し た際の蒸発は無視でき,移動しないまま Zn 蒸気と反応する.以後の説明にお いて,Zn 蒸気源の加熱温度を T_1 ,貴金属の加熱温度を T_2 とする.貴金属と Zn 蒸気の反応が十分に進行すると,貴金属・Zn 合金中の Zn の蒸気圧が蒸気源に おける Zn の蒸気圧と等しい状態で平衡となる.

温度 *T* における純 Zn の平衡蒸気圧を $p^{\circ}(T)$ とすると,生成する貴金属-Zn 化合物中の Zn 活量 a_{Zn} は式 2.1.1 で表される.この式中で, $p(T_1)$ は蒸気供 給源からの Zn 蒸気圧であり,純 Zn を用いた場合は $p^{\circ}(T_1)$ に等しい.なお, $p^{\circ}_{Zn}(T)$ は式 2.1.2 で算出が可能である.

$$a_{\rm Zn} = p(T_1) / p^{\circ}(T_2) \tag{2.1.1}$$

$$\log p^{\circ}(T) \text{ [atm]} = -(6680 / T) - 1.27 \log T \text{ [K]} + 9.56$$
(2.1.2)

21

蒸気供給源として Zn 合金を用いた場合は、その合金中の Zn 活量 $a_{Zn in}$ vs を用いて $p(T_1)$ は式 2.1.3 で表される.

$$p(T_1) = a_{\text{Zn in VS}} \cdot p^{\circ}(T_1)$$
 (2.1.3)

したがって、純 Zn の平衡蒸気圧の情報を用いれば、アンプル内の温度 T_1 および T_2 を調節することによって、生成する貴金属-Zn 合金の Zn 活量を制御 することができる.本研究では、上記の方法で Pt-Zn、Pd-Zn、Rh-Zn、Au-Zn および Pt-Pd-Zn 合金を作製した.



図 2.1.1 非等温等圧蒸気接触法



図 2.1.2 亜鉛,貴金属およびその他の金属の蒸気圧曲線^[3,5].

貴金属合金の作製は、以下の手順で行った.反応容器として、石英管の一端 を閉じた容器を用意した.この石英管を、超音波洗浄機を利用して水およびエ タノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥し、合金の原料となる貴金属および Zn 蒸 気供給源を入れた.

貴金属原料は,貴金属板(厚さ $0.3 \sim 1 \text{ mm}$)を $10 \times 3 \text{ mm}$ 程度に切断し て用いた. Pt および Au については,貴金属板に穴を開けてタングステン(W) 線(ニラコ製,太さ 0.5 mm)を通し,反応容器内で支持した. W 線によって 支持した目的は,反応中に試料が大きく変形することを防ぐためである.また, W は Zn と反応しない点でも都合が良い^[1]. Pt と W は反応する可能性があ るが,金属間化合物が生成する温度および組成は明らかでなく,本実験では無 視した.一方,Au と W は 1336 K 以下で全く反応しないと考えられる.

Zn 蒸気供給源は,特定の場合を用いて Zn を用いた. Zn 板(ニラコ製,厚 さ 2 mm)を約 10 × 20 mm に切断してから表面を研磨し,十分と思われる 量(4 g 以上)を反応管内に入れた.一部の実験においては, Zn 蒸気供給源と して黄銅(Cu-Zn)を用いた.

貴金属と Zn を入れた反応容器は,最終的に溶断する位置を細く絞ってから 一旦真空排気して内部を乾燥させた.その後,開放部からチタン(Ti)線(ニ ラコ製,太さ 1 mm)を入れ,再び排気をした.ロータリーポンプおよびディ フュージョンポンプで 10⁻⁴ Pa 程度にしながら石英管を溶断して,封入した.

Ti 線は、反応容器内の酸素を吸収して Zn の蒸発を補助するために、原料と ともに封入した. 過去の予備的な実験より、Ti を入れないと Zn の蒸発が十分 には起こらないことが示唆されたためである. また、Ti は Zn 蒸気と反応して 合金となるが、Ti を Zn 蒸気源より高温に保った上で十分な量の Zn を封入す れば、目的とする貴金属合金生成に影響を及ぼさない. 上記の手順で作製した アンプルの一例として、Pt-Zn 合金作製に用いたアンプルの写真を図 2.1.3 に 示す.



図 2.1.3 試料封入後のアンプル. 写真は純 Zn を蒸気源とした Pt-Zn 作製時.

以上の手順で作製した反応容器を,電気炉で加熱した.先に説明したとおり, 本実験では貴金属と Zn 蒸気源の間に温度差を設けて加熱する.この目的のた め,発熱体を並べて配置した水平型の電気炉を用いた.この炉には二箇所の発 熱体が直列に置かれ,それぞれ独立に温度が制御可能となっている.使用した 炉(一例)の写真を図 2.1.4 に示す.発熱体としてカンタル社製 Cr-Al-Fe 合 金(カンタル A1)を使用し,発熱体への出力の制御用に K 型熱電対を使用し ている.二つの発熱体の中間付近が温度の谷間となるため,ここに Zn 蒸気源 を配置した.さらに別個の発熱体(カンタル線)をこの中間付近に配置し,ス ライダックスを用いて手動で出力を制御することで,Zn 蒸気源温度の制御を可 能とした.



図 2.1.4 連結炉外観.

2.2 Pt-Zn 合金の作製

2.2.1 実験方法

想定している Pt-Zn 二元系状態図を図 2.2.1 に示す^[1]. 普及している状態図 上には Zn 濃度 83~84% の化合物が記されてはいないが, Thimmaiah らに よって γ_1 の存在が報告されている^[6].



図 2.2.1 Pt-Zn 二元系状態図

Pt-Zn 系の熱力学に関する研究例は少ないが、Thimmaiah らは前述の等温 蒸気接触法において Zn 蒸気供給源を 873 K 近辺と固定して、945~880 K の Pt 板に Zn 蒸気を接触した結果、Zn 濃度 80 ~ 84 %の Pt-Zn 合金を作製 した.本研究では、Thimmaiah らの報告を一部参考にして、表 2.2.1 および 2.2.2 に示した5 種類の温度条件(条件 A~E)で合金作製を行った.

《純 Zn を蒸気源とする非等温蒸気接触法》

厚さ 0.3~1.0 mm の Pt 板(田中貴金属社製, 純度 99.95%)を W 線によ り支持し, Zn (4g 以上) および Ti 線(約 0.3g) とともに内径 11 mm の石 英管内に封入した. この反応容器を温度を設定した電気炉に投入し, 所定の時 間加熱したのち, 石英アンプルを水冷し, 試料を取り出した.

条件 A では,報告例のある実験に近い条件とし,純 Zn と Pt をそれぞれ 873 K, 890 K で加熱して反応させた.条件 B~D は,本研究で新たに条件を 設定し,生成する合金相を探索したものである.

条件	Zn 温度,	Pt 温度,	a_{Zn}	Pt 板厚さ,	反応時間,
	T_1 / \mathbf{K}	T_2 / K		l / mm	<i>t</i> / 日
А	873	890	0.73	0.25	$4 \sim 5$
В	873	973	0.19	0.5	$2\sim\!3$
С	973	1173	0.086	0.3~1.0	$3\sim\!4$
D	873	1173	0.016	0.3	6

表 2.2.1 純 Zn を蒸気供給源とした合金作製の条件

《Cu-Zn を蒸気源とする非等温蒸気接触法》

黄銅 (Cu-35%Zn) を Zn 蒸気供給源として用いることで, Zn 蒸気源が酸化 しにくい状況での合金作製を行った. この場合, 式 2.1.3 ですでに示したとお り,得られる Pt-Zn 合金中の Zn 活量は純 Zn の平衡蒸気圧と Zn 蒸気供給源 中 Zn 活量によって表わされる. つまり, Cu-Zn 中の Zn 活量 *a*_{Zn in Cu-Zn} を用 いて式 2.2.1 となる.

$$a_{\rm Zn} = a_{\rm Zn \ in \ Cu-Zn} \cdot p(T_1) / p^{\circ}(T_2)$$
 (2.2.1)

Zn 蒸気供給源として Cu-Zn を用いる場合は、Cu 表面で Zn が欠乏しない ように配慮が必要である.このため、Cu-Zn を融点以上に保つことで、Cu-Zn 内 の原子の移動を容易にし、組成が均一に保たれるようにした. Cu-35%Zn は約 1200 K で液体となるため、本実験では T_1 がこの温度以上であることを目安と した.いくつかの条件で作製を試み、Pt-50%Zn に近い組成を得た条件を以降 で紹介する.

実験は以下の手順で行った. W 線で支えた Pt 板と黄銅 7.6 g を減圧して石 英管に封入し, アンプルを作製した. 黄銅を用いるため脱酸素剤の Ti 線は使用 しなかった. さらに, アンプルの外側には Pt-Rh 線を巻き,加熱中に電気炉の 反応管(HB 管)と石英が反応・密着するのを防いだ(図 2.2.2). また,高温 用の炉としてシリコニット発熱体を連結した水平型の炉を用意した. アンプル を $T_1 = 約$ 1333 K, $T_2 = 1543$ K で 18 日間加熱後, 炉から取り出して空気中 で冷却した.



図 2.2.2 黄銅を用いた Pt-Zn 合金作製用のアンプル (加熱前).

表 2.2.2 Cu-Zn を Zn 蒸気供給源とした合金作製(条件 E)

Cu-Zn 温度,	Pt 温度,	Pt 板厚さ,	反応時間,	
<i>T</i> ₁ / K <i>T</i> ₂ / K		l/mm	t/ 日	
1333	1543	0.3	18	

(ii) 溶融法による Pt-Zn 合金の作製

Zn 濃度が約 90%を超える合金は,高温では安定でないため,Pt 板に Zn 蒸気を接触する上記の方法で作製することは困難と考えた.このため,所定の量比で Pt と Zn を石英管内に封入し,高温で溶融することにより作製した.

Zn 濃度約 89%の合金を作製する際には Pt:Zn =1:8 となるように Pt 板 5.7 g に対して Zn 板 15.29 g を一緒に封入し, 1273 K で溶融したのち水冷 した.Zn 濃度約 93%の合金を作製する際には Pt:Zn =1:15 となるように Pt 板 1.07 g に対して Zn 板 5.38 g を一緒に封入し, 1273 K で溶融したのち水 冷した. 2.2.2 結果

表 2.2.3 に, Pt-Zn 合金作製実験の結果をまとめ, 以降で各条件について説 明する.

	Zn 源	Zn 源温度,	Pt 温度,	均一性	平均組成	相
		<i>T</i> ₁ / K	T_2 / K			
А	Zn	873	890	0	84.4%	γ1'
В	Zn	873	973	\bigcirc	75.2%	γ_1 -Pt ₃ Zn ₁₀
С	Zn	973	1173	0	63.5%	$PtZn_{1.7}$
D	Zn	873	1173	×	-	Pt + PtZn
Е	Cu-Zn	1333	1543	0	50.7%	υ-PtZn

表 2.2.3 Pt-Zn 合金作製実験の結果

(i) 条件 A

873 K の純 Z n を蒸気源とし, 890 K の Pt と反応させた条件 A では, Pt-84%Zn を得た. Pt-84%Zn を粉末にして得た XRD パターンを図 2.2.3 (A) に示す.



図 2.2.3 作製した Pt-Zn 化合物の XRD. (A) 条件 A により得た Pt-84%Zn. (F) 溶融法で作製した Pt: Zn = 1:8 の合金. (G) 溶融法で作製した Pt: Zn = 1:15 の合金. (H) 比較用, 純 Zn 板.

(ii) 条件 B

作製条件 B で得られた合金の外観を図 2.2.4 (a) に示す. 生成した Pt-Zn 合金は灰色であり,表面に光沢は見られなかった. 試料断面を SEM の二次電 子像および反射電子像で観察し,さらに試料深さ方向の元素分布を EDS によ り得た結果,均一であると見なした. 生成した Pt-Zn 合金中の平均 Zn 濃度は 約 75% であった. 作製した合金を粉末にして得た XRD パターンを図 2.2.4 (b) に示す. また, Johansson らが報告した Pt-75%Zn (γ_1 -Pt₃Zn₁₀)の XRD パ ターンを同図に示す^[7]. ただし,同図は Johansson らが a = 1.811 nm とした 格子定数を, 1.8615 nm として再計算したものである. 作製した合金と報告さ れた γ_1 -Pt₃Zn₁₀ には共通の回折パターンが見られ,本条件では γ_1 -Pt₃Zn₁₀ が 得られたと考えられる. Thimmaiah らは Pt-75%Zn 付近で Pt₁₁Zn₃₂ が生成 すると報告したが^[8],本研究では確認されなかった.



図 2.2.4 (a) 条件 B において作製した Pt-Zn 合金外観. (b) 条件 B で得た Pt-Zn 合金の粉末および γ_1 -Pt₃Zn₁₀ の回折パターン^[7]. a = 1.8615 nm とした.
(iii) 条件 C

条件 C では光沢のない灰色の合金が得られた.また,試料内部には亀裂が入っているため,それを起点とした欠落が起こりやすい状態となっていた. 試料断面を SEM で観察し,均一性を確認した.Zn 濃度の平均は約 64at% であった. 試料が欠けやすいのは,状態図からも分かるように,作製温度から冷却する際に相変態が起こるためと考えられる.作製した合金を粉末にして得た XRD パターンおよび Carl らが報告した Pt-64%Zn (PtZn1.7, r 相)の XRD パターンを図 2.2.5 に示す^[9]. これらの回折パターンには共通のピークが見られる.ただし,本研究では試料は高温から冷却されており,その間に変態が起こっているため,結晶性が良くないものと見られる.



図 2.2.5 条件 C で作製した Pt-Zn 合金の粉末 XRD と r-PtZn_{1.7} の回折パ ターン^[9].

(iv) 条件 D

条件 D で Zn 蒸気と反応させた Pt の重量変化は少なく, 試料断面を SEM で観察したところ試料表面近傍にのみ Pt-Zn 合金の生成が確認された(図 2.2.6(a)). 試料表面の XRD パターンは図 2.2.6 (b) であり, PtZn (v 相)の 生成が確認された. 上記の条件で得た合金と比較して, この合金相中の Zn 濃度は低く, 拡散が遅いために, 試料全体が合金化するには長時間の処理が必要 と考えられる.



図 2.2.6 (a) 条件 D で作製した Pt-Zn 合金断面の SEM 写真(反射電子の 組成コントラスト) および EDS により得た元素分布分析結果. (b 合金表面の XRD パターン. ◆は v-PtZn のピーク位置^[10-12].

(v) 条件 E

Cu-Zn を蒸気源とする非等温蒸気接触実験では, Zn 濃度 50.7% および 50.6% の化合物を得た. 以降では, この条件で得た試料を v-PtZn と呼ぶ.

(vi) 溶融法による Pt-Zn 作製結果

Pt: Zn = 1:8 および 1:15 を溶融状態 (1273 K) から水冷したものの組 織を図 2.2.8 に示す.状態図 (図 2.2.1) からも分かるように,これらの組成で は Zn 相と Pt-Zn 相が分離する.本結果の写真からも,二相の存在が確認され る. XRD は前出の図 2.2.3 の (F)(G) に示した.



図 2.2.8 作製した Pt-Zn 合金. (a) Pt: Zn = 1:8(b) 1:15.

2.3 Pd-Zn 合金の作製

2.3.1 実験方法

状態図(図 2.3.1)が示すとおり, Pd-Zn 系では数種類の化合物が形成される^[1-2]. また,各組成における Zn 活量や,各化合物の生成自由エネルギーは文献で報告がされている^[13,14].本研究では,過去の報告を参考に,表 2.3.1 の条件で非等温等圧蒸気接触法を行い, Pd-Zn 化合物を作製した.



条件	Zn 温度,	Pd 温	a_{Zn}	反応時間,	
	T_1 / K	度, T ₂ /K		<i>t</i> / 日	
A1	822	1123	0.0099	6	
A2	832	1123	0.012	5	
A3	827	1123	0.011	7	
A4	901	1128	0.043	4	
A5	973	1128	0.14	5	
В	873	973	0.19	6	
С	873	940	0.31	4	

表 2.3.1 Pd-Zn 合金作製の条件

2.3.2 結果

表 2.3.2 に、Pd-Zn 化合物作製実験の結果をまとめる. 条件 A1~A5 では、 Zn 濃度が 40% に近いほぼ均一な合金が得られた. また、条件 B、C ではそれ ぞれ Zn 濃度 60%、78% の均一な化合物が得られた. 図 2.2.3 および 2.2.4 に、 Pd-60%Zn および Pd-78%Zn それぞれの XRD パターンを示す. Pd-60%Zn は PdZn の構造に近いが、複数の相が共存していると考えられる. この組成に おいては冷却の過程で相変態が起こるため、本手法により結晶性のよい合金を 得ることは困難と予想される. Pd-78%Zn は γ 相の結晶構造を有することが確 認された.

条件	平均組成			
	(Zn 濃度, atom%)			
A1	39.4%			
A2	39.4%			
A3	40.4%			
A4	38.1%			
A5	41.3%			
В	60.3%			
С	77.5%			

表 2.3.2 Pd-Zn 化合物作製実験の結果



図 2.3.3 Pd-78%Zn の XRD パターン. (a) 全体. (b) 拡大. ◆は, γ 相で予 想されるピーク位置.

2.4 Rh-Zn 合金の作製

2.4.1 実験方法

Rh-Zn 系の金属間化合物については, RhZn, Rh₅Zn₂₁, Rh₂Zn₁₁ および RhZn₁₃の存在が報告されている^[15].しかし,これらの合金についての熱力学 的な性質についてはほとんど報告されておらず,信頼性のある状態図は作成さ れていない(図 2.4.1).本研究では非等温蒸気接触法を用いることにより,Zn 活量を制御して Rh-Zn 合金を作製した.反応条件を決める上で参考となる文献 が存在しないため,Zn 活量を任意に選択して反応条件を決定した.

また, Rh は W と金属間化合物を生成することが報告されているため, W 線 による Rh 板の支持は行わなかった.



図 2.4.1 Rh-Zn 二元系状態図^[1].

2.4.2 結果

アンプル内 Zn 温度 1093 K, Rh 温度 1173 K で 10 日間加熱して得た Rh-Zn 合金を SEM で観察した結果,均一と見られる合金が得られた(図 2.4.2). 重量変化 (0.596 \rightarrow 1.702 g)から平均組成は Zn 濃度 74.5% と見積 られたため,この合金を RhZn₃ と呼ぶことにする.粉末にして得られた XRD パターンは図 2.4.3 であり,正方晶であることを推定した.



図 2.4.2 (a) 作製した Rh-Zn 合金の断面 SEM 写真. 反射電子により得られ た組成像. (b) EDS による元素分析結果.



図 2.4.3 作製した RhZn₃の XRD.

2.5 Au-Zn 合金の作製

2.5.1 実験方法

次頁の図 2.5.1 (上部) に Au-Zn 二元系状態図を示す^[1]. また, Au-Zn 系に 関しては熱力学的な研究が過去に行われており, 図 2.5.1 (下部) が示すとおり, 活量曲線も作成されている^[16]. 本研究では, この情報をもとに, 非等温蒸気接 触法を用いて Au-Zn 合金を作製した. Pt-Zn 作製時と同様に, Au 板 (厚さ 0.5 ~1.0 mm, 田中貴金属社製, 99.95%) と Zn および Ti 線を石英管に封入し, 連結炉で加熱した. 表 2.5.1 に反応条件を示す. ただし, Au-75%Zn の作製時 は, 高温では安定でない化合物を短時間で得るための工夫として, いったん Zn 濃度が低い別の相 (Au-70%Zn) を生成させた後に, γ_2 が生成する温度条件へ 変化させて Zn をさらに浸透させる方法を試みた (条件 A).

条件	Zn 温度,	Au 温度,	Zn 活量,	反応時間	想定される
	T_1 / K	T_2 / K	a_{Zn}		生成物
А	803	843	0.42	3 日	Au-70%Zn
	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow
	719	753	0.40	2 日	Au-75%Zn
В	803	843	0.42	3 日	Au-70%Zn
С	714	850	0.040	3~10 日	Au-50%Zn

表 2.5.1 Au-Zn 合金作製の反応条件



図 2.5.1 (上)Au-Zn 二元系状態図^[1,13]. (下)Au-Zn 合金中の Zn の活量^[16].

2.5.2 結果

(i) 条件 A (Au-75%Zn)

条件 A で得た Au-Zn 合金の外観を図 2.5.2 に示す. Zn との反応により Au 板は膨れ, 銀色となった. 反応前後の重量変化から算出した Zn 濃度は約 75%であり, 期待した組成が得られた. 粉末 XRD パターンは AuZn₃ (γ₂ 相) とよく一致した(図 2.5.2(b)).



図 2.5.2 (a) 作製した Au-75%Zn の外観. (b) Au-75%Zn の粉末 XRD. ◆は γ₂-AuZn₃^[17].

(ii) 条件 B

条件 B で得られた合金の組成は重量変化から算出して Au-70%Zn であった. この組成で形成される合金相を状態図から予想すると,反応温度である 850 K においては γ 相で安定だが,約 600 K 以下では γ と γ_2 相に分離する. SEM (図 2.5.3(a)) および XRD (図 2.5.3(b)) からは, 2 種類の相の存在が確認された.



図 2.5.3 (a) Au-70%Zn 断面写真 (b) Au-70%Zn (γ + γ2 相)の粉末 XRD.

(iii) 条件 C

条件 C で得られた試料はピンク色であり,結晶粒と見られる模様が目視で確認できた(図 2.5.4 (a)).反応前後の重量変化から算出した組成は Au-50%Zn であり,温度勾配を用いた活量の制御により所望の組成が得られたことが確認された.また SEM-EDS による断面の観察および分析により試料の均一性が確認され,XRD パターンも報告されている β 'AuZn の構造と一致した(図 2.5.4(b))^[18-19].



図 2.5.4 (a) Au-50%Zn の外観 (b) 作製した Au-50%Zn を研磨して露出させ た面から得た XRD パターン. ◆ は AuZn (β'相, CsCl 構造). 回折面およ び強度は JCPDS#30-0608 を参考とした. 格子定数は *a* = 0.3148 nm とした.

2.6 Pt-Pd-Zn 合金の作製

2.6.1 実験方法

Pt と Pd をモル比 1:1 で溶融し, PtPd 合金を作製した. 状態図 (図 2.6.1) からも分かるとおり, Pt-Pd を溶融して均一な合金を作るためには,約 1600 ℃ 以上の高温が必要となる^[20]. 通常の電気抵抗炉ではこの温度を達成するのは難しいため,高周波溶解装置を用いて作製した.

図 2.6.2 に高周波溶解装置の外観を示す.反応管内の電気伝導性がある部分 が発熱体となるため、反応容器にグラファイトを用い、これを発熱体として働 かせた.ただし、試料の汚染を防ぐためにはグラファイトと試料の間に別の容 器を置く必要があり、さらにグラファイトの熱を逃がさないためにはさらに外 側を断熱材で覆うことが有効である.このため、試料をアルミナ製タンマン管 で保持し、この外側に発熱体となるグラファイトるつぼを置き、さらにその外 側には断熱のために酸化物(CP)を置く三層構造とした.

厚さ 0.5 mm の Pt 板および Pd 板をそれぞれ 10 mm 四方に切断し, PtPd 合金の原料とした. Pt および Pd の重量はそれぞれ 1.0652 g, 0.5817 g であった. これを上記の三層構造のるつぼに入れ,高周波溶解装置を用いて Ar 中で溶解するまで加熱した.

高周波溶解装置で作製した Pt-Pd 合金は球状で得られたため, ハンドプレス 機を用いて板状に延ばし, さらに 1000 ℃ で焼鈍した. 最終的に合金の厚さは 約 0.35 mm となった.

得られた PtPd 板を, Zn 蒸気処理を施すために短冊状にカットし, さらに タングステン線で支持するための穴をあけた.

PtPd 合金への Zn 蒸気接触は、単体貴金属に施した場合と同様の手法に非 等温等圧力蒸気接触法を用いた. Pt-Pd-Zn の生成条件は不明であるため、Zn 濃 度 84% の Pt-Zn が生成する場合と同一の温度条件である $T_1 = 873$ K, $T_2 = 893$ K で 3 日間加熱した.







図 2.6.2 高周波溶解装置

2.6.2 結果

作製した Pt-Pd 合金の外観は図 2.6.3 (左) であり,表面には光沢が見られた. この合金の断面を SEM で観察した写真が図 2.6.3 (右) である. 反射電子像で観察したため,合金の組成に不均一さがあればコントラストとして現れると考えられるが,この試料からは不均一な箇所が確認されなかった. 均一な合金となっていると考えられる. 状態図上 (図 2.6.1) は低温で (Pt) 相と (Pd)相に分離するが,相分離には長時間を要することが予想され,今回は均一とみなせる合金が得られたと考えられる.



図 2.6.3 (左)得られた PtPd を Zn 蒸気接触実験用に成形したもの (Zn 蒸 気処理#2 で使用) (右) Pt-Pd 合金の断面 SEM 写真 (反射電子像)

PtPd 合金への Zn 蒸気処理は, 同一条件で 2 回行った. Zn 蒸気処理を施 した PtPd 板の外観を図 2.6.4 (左) に示す. PtPd 板は Zn 蒸気処理により 厚みが増し, 脆くなった. 以上の観察から, PtPd 合金が Zn 蒸気と反応し, 合金が形成されたことが予想される. 表 2.6.1 において, Zn 蒸気接触前後の Pt-Pd 合金の重量変化を示し, さらにそれから見積もった組成を示す. Zn 濃度 は約 83% であった.

図 2.6.4 (右) に, 生成した PtPdZn 合金の断面を SEM により観察した写 真を示す. 厚さは約 2 mm あり, 図 2.3.1 との比較によっても合金化による体 積膨張が確認できる. また, 同図は反射電子により得た二次電子像であり, 組 成不均一性は見られなかった.



図 2.6.4 (左) Pt-Pd 合金に Zn 蒸気を接触して得た Pt-Pd-Zn 合金 (右) PtPd-Zn 合金の SEM

No.	PtPd	反応前	反応後	生成	PdPtZn 中	ц	۲u	7
	重量,	PtPd+W,	PtPdZn+W,	PtPdZn,	Zn 重量,	P(Pa	∠n (•+%)
	$m_{ m PtPd}$ / g	m_1 / g	m_2 / g	$m_{ m PtPdZn}$ / g	m_{PtPd} / g	(at%)	(at%)	(at%)
1	0.3126	0.6049	1.2716	0.9793	0.6667	8.45	8.46	83.1
2	0.5250	0.8052	1.8804	1.6002	1.0752	8.74	8.75	82.5

表 2.6.1 Pt-Pd への Zn 蒸気接触実験結果

2.7 小括

温度勾配を設けた反応容器内で貴金属板に Zn 蒸気を接触する「非等温蒸気 接触法」により,貴金属-Zn 合金を作製した.貴金属の加熱温度を Zn 蒸気源 よりも高温にして反応させることで,生成する貴金属-Zn 合金中の Zn の活量 を制御した.

Pt-Zn 系においては、Pt-84%Zn、Pt-75%Zn (γ₁ 相)、Pt-64%Zn (r 相) お よび Pt-50%Zn (υ 相) を作製した. 同時に、新しい知見として、これらの合 金中における Zn 活量を得た. より Zn 濃度が高い合金は溶融法により作製し た.

Pd-Zn 系では,報告されている熱力学的情報を参考とし,Pd-40%Zn, Pd-60%Zn,Pd-78%Zn を得た.

Rh-Zn 系においては, **Zn** 濃度約 75%の報告されていない合金(**RhZn**₃)を 作製し, **XRD** により構造を推定した.

Au-Zn 系では,報告されている熱力学的情報を参考とし,三種類の合金 Au-75%Zn (γ₂ 相), Au-70%Zn (γ 相+ γ₂ 相) および Au-50%Zn (β'相) を 作製した.

複数の貴金属を含む合金として, PtPd に Zn 蒸気を接触し, PtPdZn 合金 を作製した. 参考文献

- [1] B. Predel, edited by O. Madelung, "Phase equilibria of binary alloys", Springer-Verlag, Germany (2003).
- [2] T. B. Massalski, "Binary alloy phase diagrams", American Society for Metals (1986).
- [3] S. Kou and Y. A. Chang, "Thermodynamics of ordered β₁-PdZn alloys", Acta Metallurgica, 23 (1975) 1185-1190.
- [4] M. Boström, M. Gemmi and K. W. Richter, "Preparation and crystal structure of nanocrystalline RuZn₃", Journal of Alloys and compounds, 427 (2003) 300-304.
- [5] I. Barin, "Thermochemical data of pure substances", VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Germany (1989).
- [6] S. Thimmaiah, K. W. Richter, S. Lee and B. Harbrecht, "γ₁-Pt₅Zn₂₁ a reappraisal of a γ-brass type complex alloy phase", Soled State Science, 5 (2003) 1309-1317.
- [7] A. Johansson and S. Westman, "Determination of the structure of cubic gamma-Pt,Zn; a phase of gamma brass type with an 18 Å superstructure", Acta Chemica Scandinavica 24 (1970) 3471-3479.
- [8] S. Thimmaiah, M. Conrad, S.Lee and B. Harbrecht, "The commensurate misfit structure of γ -brass-related Pt₁₁Zn₃₂", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 630 (2004) 1762.
- W. Carl and K. Schubert, "Structur von Pt₇Zn₁₂", J. Less-Common Metals, 19 (1969) 279-283.
- [10] H. Nowotny, E. Bauer, A. Stempfl und Bittner, "Über die Systeme: Platin-Zink und Platin-Kadmium", Monatsh. Chem. 83 (1952) 221-236.
- [11] H. Nowotny, E. Bauer and A. Stempfl, "Die Kristallstrukturen von PtZn, PtCd und PdCd", Monatshefte für Chemie. 81 (1950) 1164.
- [12] Z. Chen, K. M. Neyman, A. B. Gordienko and N. Rösch, "Surface structure and stability of PdZn and PtZn alloys: Density-functional slab model studies", Physical review B 68 (2003)"
- [13] T. Chiang, H. Ipser and Y. A. Chang, "Thermodynamic properties of palladium-zinc alloys", Z. Metallkde, 68 (1977) 141-147.
- [14] S. Kou and Y. A. Chang, "Thermodynamic of ordered β₁-PdZn alloys", Acta metallurgica, 23 (1975) 1185-1190.
- [15] N. Gross, G. Kotzyba, B.Kunnen and W. Jeitschko, "Binary compounds of

rhodium and zinc: RhZn, Rh_2Zn_{11} and $RhZn_{13}$ ", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 627 (2001) 155-163.

- [16] H. S. Liu, K. Ishida, Z. P. Jin and Y. Du, "Thermodynamic assessment of the Au-Zn binary system", Intermetallics 11 (2003) 987-994.
- [17] E. Günzel and K. Schubert, "Kristallstruktur von AuZn₃ (r)", Zeitschrift für Metallkunde, 49 (1956) 234-235.
- [18] W. B. Pearson, "The gold-zinc equilibrium diagram in the region 55-58at% Zn", J. Less-Common Metals, 68 (1979) P9-P15.
- [19] K. Krompholz and A. Weiss, "X-Ray study of the quasibinary system AuZn-PdZn", J. Less-common Metals, 50 (1976) 213-222.
- [20] S. R. Bharadwaj, A. S. Kerkar, S. N. Tripathi and S. R. Dharwadkar,
 "The palladium-platinum phase diagram", Journal of the Less-Common Metals, 169 (1991) 167-172.

第3章 貴金属-Zn 合金の溶解速度測定

3.1 チャンネルフロー二重電極法

本研究では, チャンネルフロー二重電極法(CFDE)^[1-6]を用いて貴金属-Zn 化 合物の溶解速度を測定した. CFDE の測定装置の模式図および測定原理を図 3.1.1 に示す. なお,同図中では作用電極を Pt-Zn 合金としてあるが,測定対 象とする貴金属-Zn 合金を作用電極として試験を行う.本手法では,幅 10 mm, 深さ 1 mm のチャンネルに塩酸を流し,チャンネル壁面に配置した貴金属-Zn 合金電極をアノード溶解する.作用電極の下流には,検出電極が配置されてい る.

例として Pt-Zn 合金を溶解した場合の測定原理を説明する. 塩化物イオン含 有水溶液中における Pt と Zn の電位-pH 図を図 3.1.2 に示す. 酸性領域(例 えば pH < 6) に注目すると,高い電位(約 0.7 V 以上)では Pt と Zn がと もに酸化され,イオンとなって溶解する. Pt の溶解(式 3.1.1)および Zn の 溶解(式 3.1.2)の反応が進行するため,作用電極を流れる電流 I_W は Pt と Zn の溶解速度の和となる(式 3.1.3). ただし,式 3.1.3 中で, A は作用電極面積 を表し, i_{Pt} および i_{Zn} はそれぞれの溶解による単位面積あたりの電流密度とす る. この電流密度を,以降で各元素の溶解速度と考える.

$$Pt + 6Cl^{-} \rightarrow [PtCl_{6}]^{2-} + 4e^{-}$$
 (3.1.1)

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-} \qquad (3.1.2)$$

$$I_{\rm W} = A \left(i_{\rm Pt} + i_{\rm Zn} \right) \tag{3.1.3}$$

ここで、電位-pH 図上より、Zn が酸化して Zn²⁺ になる電位が約 -0.8 V で あるのに対して、Pt が溶解して [PtCl₄]²⁻ や [PtCl₆]²⁻ になる電位は約 0.7 V であることが分かる. したがって、Zn イオンと Pt 錯イオンが共存する溶液中 で電極を-0.8 V から 0.7 V の間に保てば、Zn はイオンのまま存在し、Pt の みが還元されると考えられる. この関係を利用し、本研究は Pt-Zn 合金から溶 解した Pt のみを下流の検出電極上で還元し、合金からの Pt の溶解速度を測 定する (図 3.1.1(b)). 合金電極上で発生したイオンのうち検出電極上で還元さ れるものの割合を捕捉率 N と呼び、検出電極の電流を $I_{\rm C}$ とすると、以下の関 係が成り立つ.

$$I_{\rm C} = -Ai_{\rm Pt} \times N \tag{3.1.4}$$

なお,検出電極での反応が拡散律速となる場合に,捕捉率の理論値が式 3.1.5 を

用いて算出可能であることが知られている^[1-2]. 同式中の x は電極長さおよび電極の間隔であり、図 3.1.1 (b) 中で示した長さと一致する.

$$N = 1 - G\left(\frac{x_2}{x_3}\right) + \left(\frac{x_3}{x_1}\right)^{2/3} \left\{ 1 - G\left(\frac{x_2}{x_1}\right) \right\} - \left(\frac{x_1 + x_2 + x_3}{x_1}\right)^{2/3} \left[1 - G\left\{\left(\frac{x_2}{x_3}\right) \left(\frac{x_1 + x_2 + x_3}{x_1}\right) \right\} \right]$$

$$\mathcal{TETEU}, \quad G(x) = \left(\frac{3^{1/2}}{4\pi}\right) \ln\left\{\frac{\left(1+x^{1/3}\right)^3}{2+x}\right\} + \frac{3}{2\pi}\arctan\left\{\frac{2x^{1/3}-1}{3^{1/2}}\right\} + \frac{1}{4}$$
(3.1.5)

以上より、Pt-Zn 合金からの Pt の溶解速度 i_{Pt} は、検出電極電流 I_C および捕捉率 N を用いて式 3.1.6 で求められる.

*i*_{Pt} = - *I*_C / *NA* (3.1.6) 一方,作用電極の電流は貴金属と Zn の溶解速度の和であるため, Zn の溶 解速度は式 3.1.7 で求まる.

 $i_{\rm Zn} = I_{\rm W} / A - i_{\rm Pt}$ (3.1.7)

したがって,作用電極電流,検出電極電流および電極形状から求まる捕捉率 を用いることで,貴金属-Zn 合金からの貴金属および Zn の溶解速度を電流密 度として定量的に得ることが可能となる.したがって,貴金属合金の溶解速度 を,成分ごとに,その場で測定することができ,合金化による貴金属の溶解性 向上を簡易に評価することが可能となる.また,合金が溶解する挙動の電位依 存性が調査できるため,反応の基礎的な解釈をする上で有効な手法である.

Pd-Zn, Rh-Zn および Au-Zn 合金についても同様に, 合金から溶解した貴 金属を還元して定量することが可能となる.



図 3.1.1 (a) CFDE 装置図 (b) 測定原理



図 3.1.2 Zn (直線) と Pt (破線) の Pourbaix diagram. 金属イオンおよび 塩化物イオンの活量はそれぞれ 10⁻³, 1 として作成.

3.2 Pt-Zn 合金の溶解

3.2.1 Pt の溶解に関する情報

図 3.2.1 に,水溶液中における Pt の電位-pH 図を示す. Pt の溶解反応は, 一般的に式 3.1.1, 3.1.2 で表される. これらの反応の標準電位は,それぞれ E = 0.758 V, 0.742 V である^[1,7]. 純 Pt の溶解については,過去の文献^[8-10] が 詳しい.過去の予備的な実験により, Pt の溶解は式 3.1.2 の反応が優先的に起 こると考えられており,以下ではこちらの反応が進行すると前提して説明を行 う.

Pt + 4Cl⁻ → [PtCl₄]²⁻ + 2e- (3.1.1) Pt + 6Cl⁻ → [PtCl₆]²⁻ + 4e- (3.1.2)



図 3.2.1 Pt の電位-pH 図. (a) Pt-H₂O 系. (b) Pt-Cl-H₂O 系.

3.2.2 結果

(i) 純 Pt の溶解

純 Pt を作用電極として CFDE により 5 mol·L⁻¹ 塩酸中で得られたボル タモグラムを図 3.2.2 (a) に示す. i_{Pt} は i_W とよく一致しており,作用電極か らの Pt の溶解速度が,検出電極により正しく評価されていることが確認され た. 純 Pt は 1.1 V 以上の電位において溶解し,溶解速度は電位とともに増大 することが分かる.

純 Pt を一定の電位 1.2 V で溶解した際の電流の変化を図 3.2.2 (b) に示す. 溶解速度は溶解開始直後から減少して, 300 秒後に約 0.3 mA·cm⁻² となった.



図 3.2.2 5 mol・L⁻¹ 塩酸中における純 Pt の溶解速度測定結果 (a) ボルタモ グラム (掃引速度 10 mV・s⁻¹) (b) 1.2 V で溶解時の電流値変化.

(ii) v-PtZn の溶解

v-PtZn のボルタモグラムを図 3.2.3(a) に示す. 0.9 V 以下の電位において は, i_{Zn} および i_{Pt} が観測されず, 合金中の Zn および Pt がどちらも溶解しな いことが確認された. 0.9 V 付近において, i_{Zn} および i_{Pt} が立ち上がり, 高い 電位においては Zn および Pt がともに溶解することが確認された. i_{Pt} は約 0.9 V から観測され, 純 Pt より低い電位で Pt が溶解していると示された.

PtZn を塩酸中で一定の電位 1.1 V で溶解した際の, i_{W} , i_{Zn} および i_{Pt} の変 化を図 3.2.3(b) に示す. すべての電流は初期の段階で増大し, その後はほぼ一 定となった. 溶解速度は 1.1 V のとき最も大きく,約 10 mAcm⁻² であった.



図 3.2.3 5 mol·L⁻¹ 塩酸中における v-PtZn の溶解速度測定結果 (a) ボルタ モグラム (掃引速度 10 mV·s⁻¹) (b) 1.1 V で溶解時の電流値変化.

1.1 V で溶解した PtZn 電極の表面を SEM 写真で観察した結果, 溶解の過程で, 周期的な形状が表面に生じたことが確認された (図 3.2.4).



図 3.2.4 塩酸中 1.1 V で溶解した PtZn の表面 SEM 写真.

(iii) Pt-64%Zn (r 相)の溶解

Pt-64%Zn を作用電極として 5 mol·L⁻¹ 塩酸中で得られたボルタモグラム を図 3.2.5 (a) に示す. 0.1 V 付近においては Pt, Zn ともにほとんど溶解しな いが,約 0.2 V から Zn のみの溶解が顕著になることが分かる. したがって, v-PtZn とは異なり, Pt-64%Zn からは特定の電位において Zn が選択的に溶 解できることが確認された. Pt-64%Zn を一定の電位 1.0 V で溶解した際の電 流値の時間変化を図 3.2.5 (b) に示す. Zn が先立って溶解し,その溶解速度 が減衰する一方で, Pt の溶解速度は時間とともに増大した.



図 3.2.5 5 mol・L⁻¹ 塩酸中における Pt-64%Zn の溶解速度測定結果 (a) ボル タモグラム (掃引速度 10 mV・s⁻¹) (b) 1.0 V で溶解時の電流値変化.

0.7 V および 1.0 V で溶解した Pt-64%Zn の表面および断面の SEM 写真, さらに EDS で分析した元素分布を図 3.2.6 に示す. 0.7 V で溶解した表面に は亀裂が確認され,合金から Zn が溶解したことによって生じたものと考えら れる.また,表面の亀裂以外の部分は平坦に見える.このような場合,肉眼で は表面が鈍い銀色に見える.一方,1.0 V で溶解した後の表面は,亀裂が発生す るとともに表面が微細な凹凸となっていることが確認された.合金表面では亀 裂を伴って Pt が濃縮し,複雑な凸凹が形成された.このような場合,肉眼で は黒く見える.Zn の優先溶解に伴う表面積の増加等が,Pt の溶解促進に寄与 するものと考えられる.図 3.2.7 に示した溶解後の XRD から,表面は Pt や PtZn に近い結晶構造となっていることが分かった.



図 3.2.6 塩酸中で溶解した Pt-64%Zn の表面 SEM 写真(上), 断面 SEM 写 真組成像(中), 元素分析結果(下). 溶解電位は (a) 0.7 V (b) 1.0 V.



図 3.2.7 溶解前後の Pt-64%Zn の XRD. (a) 溶解前. (b) 0.7 V 溶解後表面. (c) 1.0 V 溶解後表面.

(iv) Pt-75%Zn (y1 相)の溶解

Pt-75%Zn を作用電極として CFDE により 5 mol・L⁻¹ 塩酸中で得られたボ ルタモグラムを図 3.2.5 (b) に示す. 測定を行った全ての電位の範囲内において Pt-75%Zn から Zn が溶解した. 一方, Pt-75%Zn からの Pt の溶解は, 約 0.7 V から開始した. この *i*Pt は純 Pt の溶解時より遥かに大きく, 合金化による Pt の溶解速度向上が確認された.

1.0 V における i_{Zn} および i_{Pt} の時間変化を図 3.2.6(b) に示す. i_{Zn} は i_{Pt} よりも遥かに大きく,時間とともに減衰した. 一方, i_{Pt} は時間とともに増大し,約 150 mA·cm⁻² に達した.



図 3.2.8 5 mol·L⁻¹ 塩酸中における Pt-75%Zn の溶解速度測定結果 (a) ボル タモグラム (掃引速度 10 mV·s⁻¹) (b) 1.0 V で溶解時の電流値変化.

Pt-75%Zn を塩酸中で 0.7 および 1.0 V において 5 分間溶解した後の,合 金表面を図 3.2.9 に示す. Pt-64%Zn で観察されたように, Zn のみならず Pt も溶解する 1.0 V では,表面形状がより複雑になると考えられる.

各電位において 5 分間溶解した Pt-75%Zn の断面の SEM 写真および元素 分析の結果を図 3.2.9 に示す. いずれの電位で溶解した場合にも,表面に Pt 濃 度が高い層が生成したことが確認され,この領域には細かい亀裂が見られた. また,0.1,0.4,0.7 V で溶解した後の写真を比較すると,高い電位で溶解した ほど Pt 濃縮層の厚さが大きい.溶解速度測定結果より,電位が高いほど Zn の 溶解速度が高いことが確認されており,同じ時間溶解した際には高い電位ほど Zn の溶解量が大きく,生成した Pt 濃縮層が厚くなると考えられる.ただし 1.0 V で溶解した場合には,Zn のみならず Pt も溶解するため,溶解後に確認 された Pt 濃縮層は 0.7 V で溶解した場合よりも厚みが薄い.



図 3.2.9 5 mol・L⁻¹ 塩酸中,各電位で 5 分間溶解した Pt-75%Zn の断面の SEM 写真. 反射電子による組成像. 右側が溶解時の表面に相当する. (a) 0.1 V (b) 0.4 V (c) 0.7 V (d) 1.0 V. (c) および (d) については EDS による元素分布 を下に示す.

(v) Pt: Zn = 1:8 および (iv) Pt: Zn = 1:15 の合金の溶解

溶融法によって作製した Pt-Zn 化合物の溶解速度を CFDE により測定し た結果は,再現性が低かった.これは,溶融状態から急冷して試料を作製した 過程で,組成および組織に不均一性が生じたためだと考えられる.さらに,Zn の 激しい溶解に伴う電極表面形状の著しい変化が電流値に影響している可能性も 高い.

測定結果の一例として、Pt の溶解が顕著に見られたものを以下で紹介する. 図 3.2.10 (a) は、Pt: Zn = 1:8 の溶解速度測定結果である. 0.1~0.5 V では 電流値が波状となってはいるが、 i_{Pt} が観測されたことはこの領域において Pt の溶解が進行していることを意味する. これほどの低い電位における Pt の溶 解は通常見られず、合金化によって Pt の溶解性が劇的に向上していることが 示唆されている. この溶解挙動については不明な点が多いが、電流値が波状と なっている原因については化合物組成の不均一性が寄与している可能性がある. もしくは、電極周辺の物質移動が反応を律速することによって、周期的な挙動 が現れた可能性もあるが、より確かな見解を得るにはさらに調査が必要である. 0.5 V 付近で見られた電流値の減少からは、0.5 V 以下の低い電位において、 Pt の溶解が効果的に促進されることが示唆されている.

図 3.2.10(b) は, Pt: Zn = 1:15 の溶解速度測定結果である. この合金でも, 低い電位からの Pt の溶解が見られた.



図 3.2.10 (a) Pt: Zn = 1:8 の合金の分極曲線. (b) Pt: Zn = 1:15 の合金の分極曲線.

3.3 Pd-Zn 合金の溶解

3.3.1 Pd の溶解に関する情報

Pd の溶解は,式 3.3.1, 3.3.1 などで表される. Pd の溶解反応として代表的 な式 3.3.1 の標準電位は 0.64 V であり,塩酸中でアノード溶解した場合はこ の付近の電位で Pd の溶解が進行すると予想される^[7].

$$Pd + 4Cl^{-} \rightarrow [PdCl_4]^{2-} + 2e^{-} \qquad (3.3.1)$$

$$Pd + 6Cl^{-} \rightarrow [PdCl_6]^{2-} + 4e^{-} \qquad (3.3.2)$$

Pd は Pt と比較して溶解速度が大きいため, 電解液として用いる塩酸の濃度を 1 mol L⁻¹ とした.また,予備試験として,水晶振動子マイクロバランス法 (EQCM)^[11]を用いて純 Pd の溶解反応を確認した.この手法は,Pd 電極の 溶解にともなう重量変化を測定することができ,電極上を流れる電流がアノー ド溶解によるものかを確認することができる.また,電流値と重量変化を比較 することで反応式 (3.3.1)および (3.3.2)のどちらが支配的かを予想するこが 可能となる.予備試験の結果より,Pd 電極をアノード分極した際の電流は Pd の溶解反応によるものと確認され,さらに式 (3.3.1)および (3.3.2)の反応が 同時に進行していることが推測された (EQCM の試験結果の一部は次頁で紹介 する).
3.3.2 結果

(i) 純 Pd の溶解

3.1 において説明した CFDE を用いて、純 Pd の溶解速度を測定した. ただし、作用電極から溶解した Pd を検出電極で還元するにあたり、検出電極の電位が 0.1 V では不十分であることが予備的な試験により明らかとなった. このため、Pd および Pd-Zn 合金の溶解速度測定においては検出電極の電位を 0 V に統一して測定を行った.

図 3.3.1 に,検出電極を 0 V にして測定した純 Pd の溶解速度を示す.二 回の測定結果 (Ex. #1 および 2)を, EQCM で観測された電流と同時に示す. #1 および #2 のそれぞれにおいて, i_W と i_{Pd} が発生する電位はほぼ等しく, 0.8 V 付近で溶解が開始することを示している.これは, EQCM で Pd の溶解 が確認された電位にも近かった. CFDE により求めた i_{Pd} は低い電位 (0.1~ 0.8 V) においても 0.5 mAcm⁻²程度流れているが,検出電極の電位が低いため 水素の還元等の副反応が進行したためと考えている.



図 3.3.1 CFDE で測定した純 Pd の溶解速度. 1 molL⁻¹ 塩酸中, 電位掃引速度 10 mV s⁻¹. *iw* および *i*Pd はそれぞれ作用電極電流および検出電極(0 V) から求めた Pd の溶解速度. EQCM で得られた分極曲線を比較のために示す.

(ii) Pd-40%Zn の溶解

図 3.3.2(a) は、Pd-40%Zn の溶解速度を測定した結果である. この合金から の Pd および Zn の溶解は、0.6 V 付近から同時に開始している. Zn 濃度が 小さいために、Zn の優先的な溶解は起こらないと考えられ、v-PtZn の溶解に 似た挙動を示している. 高い電位において i_{Zn} が減衰しているが、これは測定 時間の経過とともに測定精度が下がることが原因と考えられる. 具体的には、 化合物から溶解した Pd が検出電極上で析出することで、捕捉率が理論値より も大きくなることが考えられる.

(iii) Pd-60%Zn の溶解

図 3.3.2(b) は, Pd-60%Zn の溶解速度測定結果である. Pd-40%Zn と同様に, Pd と Zn の溶解が同時に進行しているが, この反応が開始する電位は 0.5 V 程度であり, 純 Pd および Pd-40%Zn が溶解する電位よりも低い.

(iv) Pd-78%Zn の溶解

図 3.3.2(c) は、Pd-78%Zn の溶解速度測定結果である. この合金からは、Pd に先立って Zn が優先的に溶解することが分かる. この挙動は Pt-75%Zn 等の 溶解と似ているが、 i_{Pd} が 0.3 V 付近という低い電位から見られることから、Pd の溶解が劇的に促進されていることが分かる. 合金化による Pd の溶解電 位の低下については、3.6 において考察する.



図 3.3.2 (a) Pd-40%Zn (b) Pd-60%Zn (c) Pd-78%Zn のボ ルタモグラム. 1 molL⁻¹ 塩酸中, 掃引速度 10 mV s⁻¹.

3.4 Rh-Zn 合金の溶解

3.4.1 Rh の溶解に関する情報

Rh-Cl-H₂O 系化学種についての報告をもとに作成した Rh の電位-pH 図を 図 3.4.1 に示す. 図 3.4.1(a) は塩化物イオンを含まない水溶液中を仮定し, Rh³⁺ の活量は 1, 10⁻³, 10⁻⁶ の場合を考慮した. 同図より, Rh は強酸性かつ 酸化性の環境において, Rh³⁺ として溶解し得ることが分かる. このときの反応 は式 3.4.1 に示され, 熱力学的には Pt および Au よりも溶解しやすい金属と 言える. 図 3.4.1 (b) では塩化物イオン含有水溶液中を仮定したものであり, Rh 錯イオンの活量は 10⁻³ とし,塩化物イオン活量は 5, 1, 10⁻³ の場合を考 慮した. 同図より,塩化物イオン共存下では, Rh はより高い pH・低い電位に おいて溶解が可能であることが示され,反応式は式 3.4.2 および 3.4.3 である. ただし,上記の考察は熱力学データのみを基にした評価にすぎず,実際には Rh の溶解は非常に困難であり,酸化剤存在下およびアノード分極下においてもほ とんど溶解しないことが報告されている^[12-15].

$Rh \rightarrow Rh^{3+} + 3e^{-}$	$E^{\circ} = 0.758 \text{ V}$	(3.4.1)
$Rh + 6Cl^- \rightarrow [RhCl_6]^{3-}$	$E^{\circ} = 0.501 \text{ V}$	(3.4.2)
$\mathrm{Rh} + \mathrm{6Cl} \rightarrow \mathrm{[RhCl_6]^{2-}}$	$E^{\circ} = 0.675 \text{ V}$	(3.4.3)



図 3.4.1 (a) Rh-H₂O 系の電位-pH 図. Rh イオンの活量として 1, 10⁻³ および 10⁻⁶ を想定. (b) Rh-Cl-H₂O 系の Pourbaix diagram. Rh イオンの活量は 10⁻³ とし, $a_{\rm Cl}$ = 10⁻³, 1, 5 を想定.

3.4.2 結果

(i) 純 Rh の溶解

塩酸中における純 Rh のボルタモグラムを CFDE を用いて測定した結果を, 図 3.4.2 に示す.ただし,電位の掃引中には一定のバックグラウンド電流が発 生したものとみなし,それを除去した電流を Rh の溶解電流として示した.

(ii) RhZn₃の溶解

図 3.4.3 に、CFDE により得られた RhZn₃ のボルタモグラム を示す.ただし、検出電極における電流値には無視できないバックグラウンドが含まれたため、(i) と同様にバックグラウンドを除去して Rh の溶解速度を示している. 測定結果より、低い電位において Zn のみが優先的に溶解したことが示され、同程度の Zn を含んだ γ_1 -Pt₃Zn₁₀ の溶解時と類似している. Rh の溶解は 0.5 V 付近でわずかに見られ、0.8 V から顕著になった.

図 3.4.4 に、一定の電位 0.7 V で RhZn₃ を溶解した際の電流値変化を示す. γ_1 -Pt₃Zn₁₀ の溶解時と同様に、Zn の優先的溶解および溶解速度の減衰、Rh の 溶解速度の増大が確認された.ただし、測定初期 (0 s 付近) において観測され た i_{Rh} の立ち上がりについては、Rh の溶解であるかは不明であり、測定手法 上避けられないバックグラウンドの可能性がある.

溶解後の断面を SEM-EDS で観察した結果,表面には多くの亀裂を伴って Rh が濃縮したことが分かった(図 3.4.5). また,溶解前後の RhZn₃ の XRD パターンを比較したものが図 3.4.6 であり,溶解により Rh 相や RhZn 相が 生成したことが示された.



図 3.4.2 純 Rh 電極のボルタモグラム. 5 molL⁻¹ 塩酸中, 掃引速度 10 mV⁻¹. バックグラウンドを除去した電流密度.



図 3.4.3 RhZn₃ 電極のボルタモグラム. 5 molL⁻¹ 塩酸中, 掃引速度 10 mV⁻¹. バックグラウンドを除去した電流密度.



図 3.4.4 5 mol・L⁻¹ 塩酸中 0.7 V における溶解速度測定変化.



図 3.4.5 塩酸中 0.9 V で 5 分間溶解した RhZn₃ の断面 SEM 写真(上部),および EDS により得た元素分布(下部).



図 3.4.6 溶解前後の RhZn₃ の XRD. (a) 溶解前(粉末). (b) 0.4 V 溶解後表面. (c) 0.9 V 溶解後表面.

3.5 Au-Zn 合金の溶解

3.5.1 Au の溶解に関する情報

Au-Cl-H₂O 系で形成される化学種の生成自由エネルギーをもとに作成した Au の電位-pH 図を図 3.5.1 に示す^[16-17]. 図 3.5.1 (a) は塩化物イオンを含まな い水溶液中における Au の状態を示し, Au イオンの活量は 10⁻³ および 10⁻⁶ の場合を考慮した. 同図より, Au は強酸性かつ酸化性の環境において, Au³⁺ と して溶解し得ることが分かる. また, 熱力学的には Au は Pt よりも溶解しに くい金属である. 図 3.5.1 (b) は, 塩化物イオン含有水溶液中における Au の 状態を示す. Au 錯イオンの活量は 10⁻³ とし, 塩化物イオン活量は 10⁻³, 1, 5 の場合を考慮した. 同図より, 塩化物イオン共存下では, Au はより高い pH・ 低い電位において [AuCl₄]- として溶解が可能であることが示される. 塩化物イ オン存在下における Au のアノード溶解については報告例がある^[18].



図 3.5.1 (a) Au-H₂O 系の Pourbaix diagram. イオンとして溶解した Au の活量として 10^{-3} (実線) および 10^{-6} (点線) を想定. (b) Au-Cl-H₂O 系の Pourbaix diagram. イオンとして溶解した Au の活量は 10^{-3} とし, $a_{Cl} = 10^{-3}$ (点線), 1 (破線), 5 (実線) を想定.

3.5.2 結果

(i) 純 Au の溶解

純 Au を作用電極として CFDE により塩酸中で得られたボルタモグラムを 図 3.5.2 (a) に示す. iw は作用電極における電流密度, iAu は検出電極により求 めた Au の溶解速度を示す. iAu は iw とよく一致しており,作用電極からの Au の溶解速度が,検出電極により正しく評価されていることが確認された. 純 Au は 0.9 V 以上の電位において溶解し,溶解速度は電位とともに増大するこ とが分かる.

純 Au を一定の電位 1.0 V で溶解した際の, iw および iAu の変化を図 3.5.3 に示す. これらの電流値は近い値であり,作用電極上の Au の溶解が検出電極 からも評価可能であることが示されている. ただし,時間の経過とともに iw と iAu の差が大きくなった. これは, Au の溶解によって作用電極表面がチャンネ ル壁面から窪んでいくことや, Au の電析による検出電極の出っ張りなどにより, 測定精度が次第に低下したためと考えられる. Au の溶解速度は,開始直後に約 25 mA·cm⁻² まで上昇したのち,次第に低下して 300 秒後に 10 mA·cm⁻² 程 度となった.

溶解後の純 Au 表面の SEM 写真を図 3.5.4 に示す. 表面には周期的なパタ ーンが観察でき,沿面溶解によって低指数面が露出しながら溶解しているもの と考えられる.



図 3.5.2 5 mol·L⁻¹ 塩酸中, 純 Au のボルタモグラム. i_W と i_{Au} は, 作用電極の電流密度と Au の溶解速度を示す. 掃引速度 10 mV·s⁻¹.



図 3.5.3 5 mol·L⁻¹ 塩酸中 1.0 V において純 Au で流れた電流 (i_W) と,検 出電極により求めた Au の溶解速度 (i_{Au})の時間変化.



図 3.5.4 5 mol·L⁻¹ 塩酸中 1.0 V において 5 分間溶解した Au 表面の SEM 写真.

(ii) Au-50%Zn (β'相)の溶解

Au-50%Zn を作用電極として CFDE により塩酸中で得られたボルタモグラ ムを図 3.5.5 に示す. 0.8 V 以下の低い電位においては電流が観測されず,約 0.8 V の電位において i_{Zn} および i_{Au} がともに立ち上がり, Zn と Au の溶解 が開始した.

この合金を一定の電位で溶解した結果が図 3.5.6 である. 0.9 V における結果(図 3.5.6 (a))からは、溶解開始直後を除いて、溶解速度がほぼ一定であり、 また、Zn と Au の溶解速度がほぼ等しいことが分かる. 1.0 V における結果

(図 3.5.6 (b))では, izn が減衰, iAu が増大しているが,これは測定時間の経 過による測定精度の低下によるものと思われる. つまり, Au-50%Zn の溶解に よる電極表面の窪みや, Au の析出による検出電極の出張りが, 捕捉率を上げた 結果と考えられる. iw が一定であることから, 0.9 V の測定時と同様に, Au と Zn がほぼ一定の速さで溶解していることが予想される. また, 純 Au の溶解 速度測定結果と比較すると, Au-50%Zn からの Au の溶解速度は大きい.

溶解後の合金表面はピンク色であり,溶解前と同色であった.このことは, CFDE の測定結果で示された Au と Zn の溶解の同時進行と一貫性がある. 溶解後の電極表面(図 3.5.7)は,沿面溶解の進行を示唆した.



図 3.5.5 5 mol・L⁻¹ 塩酸中における Au-50%Zn から得られたボルタモグラ ム. *i*w, *i*Au および *i*Zn はそれぞれ全体の電流密度, Au の溶解速度, Zn の溶 解速度を示す. 掃引速度 10 mV・s⁻¹.



図 3.5.6 5 mol·L⁻¹ 塩酸中における Au·50%Zn の定電位アノード溶解結果. *i*w は合金電極で流れた電流の総量.*i*Zn および *i*Au は,合金から Zn および Au が溶解する速度. (a) 0.9 V. (b) 1.0 V.



図 3.5.7 1.0 V 溶解後の Au-50%Zn の表面 SEM 像.

(iii) Au-70%Zn (γ+γ2 相)の溶解

Au-70%Zn を作用電極として CFDE により塩酸中で得られたボルタモグラ ムを図 3.5.8 に示す. この合金からは、Au が溶解しない 0.1~1.0 V において も、Zn が選択的に溶解した. また、 i_{Au} の立ち上がりは、純 Au 等と比較して 高い電位となった. この合金を 1.0 V で溶解した場合の電流値変化が図 3.5.9 であり、Zn が大きな電流値で溶解することが確認された. また、この電流は時 間とともに減衰した. 一方、Au の溶解速度は時間とともに増大した. この Zn の溶解挙動は、Pt-75%Zn の溶解時と類似しているが、溶解開始直後における Au-70%Zn からの Au の溶解速度は純 Au の溶解速度より小さい.

Au-70%Zn を塩酸中において 1 V で 75 秒間および 300 秒間溶解した後 の表面を SEM で観察した結果を, それぞれの図 3.5.10 (a) および (b) で示す. (a) では, 方向がそろった割れ目が見られるものの, 表面はほぼ平坦である. 溶 解速度測定結果より, 溶解開始後 75 秒の間では Au の溶解が遅いため, ほぼ Zn の溶解のみが進行したと見られる. また, 溶解の痕跡が異なる 2 種類の領 域 (図中 A と B) が観察された. (b)を見ると, C で示した部分は溶解の進行が 遅く, 細かい板状になっている. D で示した部分は溶解の進行が速く, スポン ジ状に見える. 溶解前の組織と比較すると, 溶解後に見られる 2 種類の領域は 溶解前の組成の違いを反映しているものと推察される.



図 3.5.8 5 mol・L⁻¹ 塩酸中における Au-70%Zn から得られたボルタモグラ ム. 掃引速度 10 mV・s⁻¹.



図 3.5.9 5 mol・L⁻¹ 塩酸中 1.0 V における Au-70%Zn の定電位アノード溶 解結果. *iw* は合金電極で流れた電流の総量. *i*Zn および *i*Au は, 合金から Zn お よび Au が溶解する速度.



図 3.5.10 5 mol·L⁻¹ 塩酸中において Au-70%Zn を 1.0 V で溶解した後の表面. (a) 溶解時間 75 秒. (b) 300 秒.

(iv) Au-75%Zn (γ₂相)の溶解

Au-75%Zn を作用電極として CFDE により 5 mol·L⁻¹ 塩酸中で得られた ボルタモグラムを図 3.5.11 に示す. この合金からは, Au が溶解しない 0.1~ 1.0 V において Zn が選択的に溶解した. また, i_{Au} の立ち上がる電位は純 Au よりもやや高い. この合金を各電位で溶解した場合の電流値を図 3.5.12 に示す. いずれの電位においても Zn が大きな電流値で溶解することが確認され, この 電流は時間とともに減衰した. また, 電流の大きさに電位依存性はほとんど見 られなかった. 一方, 1.0 V において Au の溶解が時間とともに速度を増すこ とが確認されたが, 純 Au の溶解速度と比較すると i_{Au} は倍程度に過ぎない. 以上の挙動は, Au-70%Zn の溶解挙動と共通している.

Au-75%Zn を塩酸中において 1.0 V で溶解した後の表面には, 黄色の粉末が 目視で確認された. 粉末をそのままにして SEM で観察した写真が図 3.5.13(a) であり, 粉末を洗い落として観察した表面が図 3.5.13 (b) である. いずれ の写真においても, 表面は粒子の集合と見られる.

溶解した合金の断面の SEM 写真および元素分布が図 3.5.14 であり,合金 表面に亀裂を伴って Au が濃縮していることが分かる.また,溶解後の表面の XRD パターンからは, AuZn と Au 相の生成が確認された(図 3.5.15).



図 3.5.11 5 mol・L⁻¹ 塩酸中における Au-75%Zn から得られたボルタモグラ ム. *i*w, *i*Au および *i*Zn はそれぞれ全体の電流密度, Au の溶解速度, Zn の溶 解速度を示す. 掃引速度 10 mV・s⁻¹.



図 3.5.12 5 mol・L⁻¹ 塩酸中における Au-75%Zn の定電位アノード溶解結果. *i*Zn および *i*Au は,各電位で合金から Zn および Au が溶解する速度.



図 3.5.13 1.0 V で溶解した Au-75%Zn の表面. (a) 溶解後に表面に表れた粉 末. (b) 粉末を除去した表面. (a')および(b') はそれぞれ(a)(b)を拡大したもの.



図 3.5.14 塩酸中で 5 分間溶解した Au-75%Zn の断面 SEM 写真. (a) 0.7 V (b) 1.0 V.



図 3.5.15 5 mol·L⁻¹塩酸中において各電位で 5 分間溶解した Au-75%Zn 表面の XRD. (a) 1.0 V (b) 0.7 V (c) 0.4 V (d) 0.1 V. ▲ : Au, ◆ : β'-AuZn.

3.6 考察

本項では、合金化による貴金属の溶解促進についてギブス・トムソン効果によ る説明を試みる. 微粒子や、結晶粒径がナノサイズと小さい多結晶などは、そ の表面や粒界に由来するエネルギーが無視できないほどに大きいため、粒径が 大きい状態と比較して不安定な状態にあることが認められている(以降、表面 が平坦と見なせるほどに粒径が大きい状態を「通常」の状態と呼ぶ). 例えば、 通常 1063 °C である Au の融点が粒子径 5 nm では約 800°C となり、それ 以降サイズとともに急激に低下することが知られている^[19].

表面に起因する過剰なエネルギーは、ギブス-トムソンの式で見積られ、ナノ 粒子の自由エネルギー G^onano は通常の状態 G^obulk と以下の関係にある^[20].

$$G^{\circ}_{\text{nano}} = G^{\circ}_{\text{bulk}} + 2\sigma V / r \qquad (3.6.1)$$

ここで σ , V, r はそれぞれ表面エネルギー, モル体積, 粒径である. 表面エネ ルギーの寄与である右辺第二項は粒径に反比例し, 後で示すようにナノオーダ ー以下の粒子では数十 kJ mol⁻¹ 以上にもなる. これは化学反応の自由エネルギ ー変化 (ΔG) に匹敵する値であり, ナノ粒子などでは表面に起因するエネルギ ーの影響が顕著に現れることになる.

貴金属の微粒子が表面エネルギーのために熱力学的に不安定な状態にあると, 水溶液中での溶解の駆動力が大きくなる.このことを電気化学反応式と平衡電 位から説明するために,まず通常の状態で貴金属 Me が溶解する式 3.6.2 の反 応を考える.

$$Me \rightarrow Me^{n+} + ne^{-} \tag{3.6.2}$$

この反応の標準自由エネルギー変化 ΔG^o から,溶解反応の標準電極電位が式 3.6.3 と定義され、この電位が高いほど平衡論的には溶解しにくい金属と言える (式 3.6.3 の右辺は一般的に用いられている式と正負の符号が異なる. この理 由は、電気化学反応の平衡を考える際に慣例的には電子を左辺に置くが、アノ ード溶解反応を表した 3.6.2 においては電子を右辺に置いたためである).

$$E^{\circ} = \Delta G^{\circ} / nF \tag{3.6.3}$$

 $Øえば金の溶解 (Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^-) や白金の溶解 (Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2e^-) では,$ $それぞれ <math>E^{\circ} = 1.52$, 1.19 V vs. SHE と, 高い電位が必要である^[7]. このため,

86

溶けにくい金属の溶解を進行するためには錯体を形成させるために塩化物イオ ンやシアンが利用される.しかし,例えば式 3.6.4 の反応については $E^\circ = 0.74$ V であり,貴金属の溶解にはやはり高い電位が必要となる.王水中ならば Pt は 1.1 V 程度,塩素ガス共存下ではそれ以上の電位となるため式 3.6.4 の溶解が 進行するが,これらを用いる貴金属の浸出処理は大きな環境負荷・コストを伴 う.

 $Pt + 6Cl^- \rightarrow [PtCl_6]^{2-} + 4e^-$ (3.6.4)

ここで、粒径 1 nm の Pt (V=9.1 cm³ mol⁻¹)の 微粒子が溶解する場合を考え る.水溶液中における Pt の表面エネルギーは明らかではないが、真空中にお ける値 $\sigma = 2 \sim 3 \times 10^{-4}$ J cm⁻² ^[21]を参考に、ここでは仮に $\sigma = 2 \times 10^{-4}$ J cm⁻² とすると、式 3.6.1 より、微粒子は通常より 36000 J mol⁻¹ 高いエネルギー状 態にある.この過剰なエネルギーが平衡電位に与える影響は式 3.6.3 の関係か ら求まり、Pt の平衡電位は 93 mV 低下すると予想される(ナノ結晶にするこ とで金属の平衡電位が下がる現象については、起電力法を用いて検証した報告 がある^[22-25]).金属の平衡電位が卑な電位にシフトすることは、溶解がより低い 電位で進行することを意味し、薬品を用いた浸出を行う際には弱い酸化剤での 浸出処理が期待できる.したがって、貴金属合金が溶解する際に、仮にナノサ イズの貴金属微粒子や、それより小さいクラスターが生成すると考えれば、理 論上は溶解する電位が数百 mV も低下することも可能であり、弱い酸化剤での 溶解が可能となる.

図 3.6.1 および 3.6.2 は、Pt-Zn 系合金および Pd-Zn 系合金から得られボ ルタモグラムにおいて貴金属が溶解を開始する電位に着目し、比較したもので ある. 貴金属の溶解開始電位は Zn 含有量が高くなるとともに低下し、Pt:Zn = 1:15 の合金や Pd-78%Zn では溶解電位が劇的に下がることが示唆されている. これらの理由の一つとして、上述の貴金属の微粒子化が寄与している可能性が ある.



図 3.6.1 Pt-Zn 合金から Pt が溶解する電位.



図 3.6.2 Pd-Zn から Pd が溶解する電位

3.7 小括

作製した貴金属-Zn 合金の溶解速度を CFDE によって評価した.

Pt-Zn 系については、Pt-50%Zn からは Pt と Zn の溶解が同時に進行し、 純 Pt よりも溶解が若干促進された. Pt-64%Zn および Pt-75%Zn では、Zn の 優先的な溶解が確認されるとともに Pt の溶解促進が確認された. Pt: Zn = 1: 8 および 1:15 の合金では、現時点で再現性の乏しい結果を得ているが、Pt の溶解が劇的に促進されることが示唆された.

Pd-Zn 系では, Pd-40%Zn, Pd-60%Zn, Pd-78%Zn の溶解速度を測定し, Zn 濃度が高くなるにつれて Pd の溶解電位が低下することを明らかにした.

RhZn₃ では, **Zn** 濃度が高い **Pt-Zn** 合金らと同様に, **Zn** の優先溶解によって **Rh** の溶解が促進されることが確認された.

Au-Zn 合金については、Au の溶解速度が AuZn としたときに大きくなり、 AuZn₃ としたときには溶解性向上が顕著に現れない結果を得た.

Zn 濃度が高い合金とした場合に白金族金属の溶解が劇的に促進されること について, Zn の優先的な溶解による合金表面の微細化を想定し,ギブス-トム ソン効果による説明を紹介した. 参考文献

- [1] 電気化学会編, "電気化学測定マニュアル 基礎編", 丸善 (2002).
- [2] K. Aoki, K. Tokuda and H. Matsuda, "Hydrodynamic voltammetry at channel electrodes: Part VII. Current transients at double channel electrodes", Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 195 (1985) 229–249.
- [3] T. Tsuru, "Anodic dissolution mechanism of metals and alloys", Materials Science and Engineering, A146, 1 (1991).
- [4] 佐伯 雅之,西方 篤,水流 徹,"チャンネル・フローマルチ電極によるクロムのアノード溶解における溶出イオン検出",電気化学,65 (1997) 208-213.
- [5] 佐伯 雅之,西方 篤,水流 徹, "チャンネル・フローマルチ電極による硫酸酸性溶液中の Fe-Mo 合金のアノード溶解機構",電気化学,65 (1997) 580-585.
- [6] B. Vuillemin and R. Oltra, "The quantitative analysis of chromous ions by channel flow double electrode (CFDE) technique, Corrosion Science, 41 (1999) 1419-1430.
- [7] 電気化学会編,"電気化学便覧" 丸善 (2000).
- [8] G. Benke and W. Gnot, "The electrochemical dissolution of platinum", Hydrometallurgy, 64 (2002) 205-218.
- [9] J. A. Bittles and E. L. Littauer, "Anodic dissolution and passivation of Pt in Cl⁻ solution", Corrosion Science, 10 (1970) 29-41.
- [10] J. Llopis and A. Sancho, "Electrochemical corrosion of platinum in hydrochloric acid solutions", Journal of Electrochemical Society, 180, (1961) 720-726.
- [11] K. Murase, Y. Tanaka, T. Hirato and Y. Awakura, Journal of The Electrochemical Society, 152, 5 (2005) C304-C309.
- [12] Y. Danzaki and T. Ashino, "New convenient and dissolution of iron-rhodium alloys using hydrochloric acid containing a small amount of nitric acid without heating for an ICP-AES analysis", Analytical Sciences, 17 (2001) 1011-1013.
- K. Juodkazis, G. Stalnionis, B. Sebeka, V. Sukiene and I. Savickaja, "EQCM study of rhodium anodic dissolution in sulfuric acid", Russian Journal of Electrochemistry, 38 (2002) 1157-1162.
- [14] J. Llopis, I. M. Tordesillas and M. Muniz, "Anodic corrosion of rhodium

in hydrochloric acid solutions", Electrochimica Acta, 10 (1965) 1045-1055.

- [15] J. Llopis and M. Vazquez, "Passivation of rhodium in hydrochloric acid solutions", Electrochimica Acta, 9 (1964) 1655-1663.
- [16] G. H. Kelsall, N. J. Welham and M. A. Diaz, "Thermodynamics of Cl·H₂O, Br-H₂O, I·H₂O, Au-Cl·H₂O, Au-Br-H₂O and Au-I-H₂O systems at 298 K", Journal of Electroanalitycal Chemistry, 361 (1993) 13-24.
- [17] K. S. Nam, B. H. Jung, J. W. An, T. J. Ha, T. Tran and M. J. Kim, "Use of chloride-hypochlorite leachants to recover gold from tailing", International Journal of Mineral Processing, 86 (2008) 131-140.
- [18] S. Ye, C. Ishibashi, K. Shimazu and K. Uosaki, "An in situ electrochemical quartz crystal microbalance study of the dissolution process of a gold electrode in perchloric acid solution containing chloride ion", Journal of Electrochemical Society, 145 (1998) 1614-1623.
- [19] Ph. Buffat and J-P. Borel, Physical Review A, 13 (1976) 2287.
- [20] T. Nishizawa, Micro Soshiki no Netsurikigaku, The Japan Institute of Metals, Japan (2005).
- [21] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollar, Surface Science, 411 (1998) 186.
- [22] R. Kirchheim, X.Y. Huang, P. Cui, R. Birringer and H. Gleiter, Nanostructured Materials, 1, (1992) 167.
- [23] F. Gartner, R. Bormann, R. Birringer and A. Tschope, Scripta Materialia, 35 (1996) 805.
- [24] S. Villainm J. Cabane and P. Knauth, Scripta Materialia, 38 (1998) 1003.
- [25] A. Schroeder, J. Fleig, H. Drings, R. Wuerschum, J Maier, W. Sitte, Solid State Ionics, 173 (2004) 95.

第4章 使用済み触媒の観察とZn 蒸気接触実験

4.1 SEM-EDS, XRD による使用済み触媒の観察および分析

使用済み自動車触媒を入手し,実験用試料とした.写真を図 4.1.1 に示す. 実験の経緯により,廃触媒 1 および廃触媒 3 と名付けたものについて観察した.廃触媒 1 は円柱型のものであり,廃触媒 3 は角丸長方形に近い形状をしている.



図 4.1.1 使用済み触媒の外観(上)廃触媒 1.(下)廃触媒 3.

4.1.1 SEM-EDS による観察

廃触媒を一部破砕し,SEM-EDS(日本電子製 JSM-6510LA)により観察した. EDS による分析は,組成の測定精度は高くないものの,存在する元素を定性的に調べるには便利であるため,元素の分布や使用後の触媒表面に付着した不純物等の検出を目的とした.

SEM による触媒断面の観察には、ハニカム構造の升目の数周期分が保持され ている破片を利用した.破片を導電性樹脂に埋めて固定したのち、研磨(SiC 粗 研磨→ダイヤモンドバフ研磨)により断面を平面状に露出させて観察を行った.

SEM による触媒内部壁面の観察には,薄片状に得られた廃触媒破片を使用した.破片の片面に導電性テープを貼り付けて,試料台に固定して観察した.

なお、触媒の大部分は導電性を有しない酸化物によって構成されるが、 SEM-EDS の観察において導電性コーティング等の前処理は行わなかった.

触媒断面の様子

図 4.1.2 および 4.1.3 が, 廃触媒1の断面である. 図 4.1.2 はハニカム構造 の空洞が樹脂で埋まっていない部分であり, 図 4.1.3 は樹脂で埋まっている部 分である. どちらにおいても, 碁盤の目状のハニカム基板 (コーディエライト) をコート層が覆っていることが確認できる. 特に前者ではコート層が研磨され ていないため, ポーラスなコート層の構造が観察される.

図 4.1.4 は廃触媒 3 の断面であり, 廃触媒と同様に碁盤の目状の基材をコート層が覆っている. 触媒の空洞部分の形状がやや四角形に近く, 円に近かった触媒 1 の形状とはやや異なる.



図 4.1.2 廃触媒 1 の断面 SEM 写真. 空洞部分に導電性樹脂が満ちていない 箇所. (上) 50 倍 (左下) 350 倍 (右下) 2500 倍.







図 4.1.3 廃触媒 1 の断面 SEM 写真. 空洞部分に導電性樹脂が満ちている箇 所. (上) 50 倍 (左下) 500 倍 (右下) 5000 倍.







図 4.1.4 廃触媒 3 の断面 SEM 写真. 空洞部分に導電性樹脂が満ちている箇 所. (上) 50 倍 (左下) 1000 倍 (右下) 2500 倍. 触媒 1 の内部壁面は、大部分が灰色であったが、片端のみ壁面が黒ずんでいた. 図 4.1.5 は、灰色部分の壁面を観察したものである. 破砕した触媒の壁面には、ハニカム構造の基板が筋状に見られる. 図 4.1.5 中で上下方向に走っている 2 本の筋が基材のコーディエライトであり、これ以外の部分が貴金属および酸化物粒子が塗布されたコート層である. コート層部分を狙って EDS で分析した結果からは、予想される Al, Ce, Zr に加え La も見られた. また、試料表面に P, Ca, Fe, Zn の存在が確認された. これらの元素は、使用環境下によって触媒を汚染する元素として知られているものである^[1].



図 4.1.5 廃触媒 1 の内部壁面

4.1.2 XRD による分析

X 線回折装置 (RINT-2500) を用いて, 触媒を構成する物質を調べた. XRD では, 触媒破片全体を粉末した場合にはコーディエライトの回折ピークが目立った (図 4.1.6 の1番上). 触媒を砕かずに一枚のシート状に破砕されたものを 用い, 助触媒と貴金属が塗布されている面に X 線を当てたものが図 2 の下 2 つである. 30, 50, 60 ° 近傍の ZrO₂ の回折ピークが顕著となった.

SEM 観察および XRD では,貴金属の存在を確認することは成功しなかった. 4.2 では貴金属存在量を化学分析により評価する. 4.4 では高分解能の FE-SEM を用いて貴金属粒子を観察する.



図 4.1.6 廃触媒の XRD パターン

4.2 アルカリ溶融法を用いた使用済み触媒の分析

4.2.1 触媒の分析方法

前項の観察では貴金属の同定に成功しなかったため,試料中に含まれる貴金 属濃度を ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry)を用いた化学分析により定量した. ICP とは,アルゴンガスに よって生成される誘導結合プラズマがサンプルを数 1000-10000℃まで加熱し, 原子化・熱励起することを利用して化学分析を行う手法である. ICP-AES では, 原子化・熱励起された元素が基底状態に戻る際の発光スペクトルにより同定・ 定量を行う.

ICP は、感度、再現性に優れ、共存元素の影響が少ないなどの利点から各分野で活用されているが、共存元素によるスペクトル干渉や溶液の物理的性質の相違による試料導入効率の変化により目的元素の定量が妨害される.そこで、測定試料に含まれている主成分元素あるいはスペクトル干渉を生ずる元素を標準溶液にも添加することによって、影響を補正することが一般的である.しかし、貴金属触媒を分析する場合、試料ごとにセラミック担体の組成が大きく異なるため、このマトリックス調整法では多様の標準溶液が必要となる.そこでICP の前処理として、試料全体(SiO₂ など一部を除く)を酸に溶解したのちにテルル共沈法により貴金属を分離捕集することによって濃縮する方法が用いられている.分離・濃縮の方法として、以下の方法がある.

アルカリ溶融法+テルル共沈法[2]

試料をアルカリ溶剤,酸化剤とともに加熱溶融して溶融塩とし,これを冷却 して得た固形物を塩酸中に溶解させ,共沈剤 Te を添加して SnCl₂ 等の還元剤 で貴金属元素を沈殿させることにより貴金属元素を分離回収する.

<u>NiS マット法(NiS fire assay)</u>

試料を酸化ニッケル,硫黄,炭酸ソーダ,ホウ砂,珪砂,食塩などとともに 加熱溶融して硫化ニッケルボタンを作り,これを塩酸に溶解して濾過すること により白金族元素を分離回収する.

乾式試金法(灰吹法, Fire assay)

試料を酸化鉛,硫黄,炭酸ソーダ,ホウ砂,珪砂,食塩などとともに加熱溶 融して,鉛ボタンとともに貴金属元素を分離回収する. 4.2.2 実験方法

本研究では、文献に従い、以下の手順でアルカリ溶融法およびテルル共沈法を用いて分析を行った.

i) 破砕・縮分

触媒 1 を適当な大きさに切りわけ,さらに外周をダイヤモンドカッターで取 り除いた.これにより得た触媒の一部分(16.7883g)をタングステンカーバイ ト製鉢で粉砕した.破砕した試料は 100,200メッシュのふるいに全量とおし, 75μm 以下の粉末に揃えた.粉末を円錐四分法にて縮分し,1.0179gを採取し た.

ii) アルカリ溶融

粉末にした触媒 1.0179gと Na₂O₂(含有量 85%、和光純薬製)10.0166gを アルミナるつぼに入れ混合した.アルミナるつぼにアルミナ製のフタをしてマ ッフルにセットし、ガスバーナーにより加熱してアルカリ溶融を行った.はじ め、ごく弱火で Na₂O₂と試料をなじませ(約 650℃で1h),その後強熱し反応 させた(約 950℃で 2h).なお、これら加熱中の温度は、予備試験としてアル ミナ粉末と熱電対をるつぼに入れた状態で加熱し、バーナーの火力と温度の関 係を確認した結果を参考にしている.

iii) 酸による溶解

アルカリ溶融後のアルミナるつぼとアルミナ製フタをビーカーに入れ,塩酸, その後で硝酸を加えて王水の形にし,融成物を溶解した.溶解後,るつぼとフ タは取り出した.

Te 共沈澱反応において硝酸が共沈澱反応を妨害するのを防ぐため,硝酸を以下の手順を取り除いた.溶液を乾固ちかくまで濃縮し,その溶液に 2M 塩酸を数滴加えると,硝酸が残留している場合は塩酸と硝酸の反応により亜硝酸ガスが発生する.亜硝酸ガスの発生は視覚的に確認できるため,ガスの発生による色が見られなくなるまで,この操作を繰り返す.

溶液の濃縮に伴い、溶液中に塩が析出するため,2M塩酸を加えて可溶性塩を 溶解した.溶液中に残ったSiO2等と考えられる残渣分は,5C濾紙にて分離し た.分離操作に用いる洗浄液は,2M塩酸を用いた.

iv) テルル共沈

H₆TeO₆(特級、関東化学製)1.8078gを100mlの2M塩酸に溶解し、Te溶

液(1w/v%)とした. SnCl₂・2H₂O 49.254g(純度 97% 和光純薬製)を塩酸(1+1)66mlに溶解し、その後純水を加えて約 200mlとすることで、SnCl₂溶液(20w/v%)を調整した. 調整後の塩酸濃度は約 2M となる.

iii)で得た濾液(300ml)に Te 溶液(1w/v%)10ml を加え、ホットプレート 上で約90℃に加熱した. さらに SnCl₂溶液(20w/v%)30ml を加えた(Sn が 還元剤となり、Te および貴金属を還元して共沈澱させる). 還元析出により溶液 が黒くなることが確認された. 共沈澱反応を完全にするため、90℃で約5h保持 した. その後、沈澱生成の完了を確認するため再度 SnCl₂溶液(20w/v%)を 数滴加えて、沈澱生成の有無を確認した.

v) 濾過·再溶解

ガラスフィルター(11G-4)にガラス濾紙 GA-100(アドバンテック製)をセットし,iv)の沈澱生成物を吸引濾過した.沈澱の洗浄には加温した 2M 塩酸を 用いた.濾過した沈澱生成物を約 30ml の王水で溶解し,500ml コニカルビー カーに移した.コニカルビーカーに移した試料溶液を乾固ちかくまで濃縮し, 2M 塩酸を加えては亜硝酸ガスを発生させて硝酸根を希散させた.2M 塩酸を加 えて、酸の入れ替えを行ったのち 100ml のメスフラスコに移し,2M 塩酸でメ スアップした.

vi) 分析

試料溶液は、誘導結合プラズマ発光分光装置(SPS 4000, Seiko Instruments Inc. 製)により定量分析をした.標準試料として, Pt, Pd, Rh の 1000 mg/L (1000 ppm)溶液を関東化学株式会社から購入し,これらを2M 塩酸で希釈して 40 ppm, 10 ppm の標準液を調整した. 40 ppm 標準液, 10 ppm 標準液, 2M 塩酸(貴金属濃度 0 ppm)により検量線を作成し,試料溶液の分光強度から濃度を求めた.

4.2.3 実験結果

Pt の定量には 248.7168 nm の分析線を用い,検量線作成ののち試料溶液 (触媒溶解液)の分光強度を 3 回測定した. 試料溶液中 Pt 濃度の分析値とし ては 0.320 ppm, 0.268 ppm, 0.181 ppm となり平均 0.0256 ppm の値が得ら れたが,低濃度であり,数値の信頼性は低い.分光強度のプロファイルにおい ても Pt の存在が確認されなかったことから,試料とした使用済み触媒中に Pt は含まれていないことが予想される.

Pd の定量には、340.458 nm および 248.892 nm の 2 種類の分析線を使用 し、それぞれにおいて試料溶液の分光強度を 2 回した. 液中濃度の分析結果は 分析線 340.458 nm において 20.8±0.1 ppm, 分析線 248.892 nm において 20±0.2 ppm となり、大きな違いはなかった.

Rh の定量には 249.077 nm の分析線を用い, 試料液中濃度 3.94±0.3 ppm の結果を得た.

試料溶液の分析値から,もとの触媒試料中の貴金属濃度を算出した.分析結果を表 4.2.1 にまとめる.今回使用した触媒は偶然的に Pt-Pd 二元系の触媒だったが,このように全ての自動車触媒が Pt, Pd, Rh 三種類すべての貴金属を含むわけではなく,その組成・構造は多様であると考えられる.

測定元素	分析線	分析值	100 ml 液中	触媒中
	(nm)	(ppm)	存在量 (mg)	濃度 mass%
Pt	248.7168	(0.256)	(0.0256)	(0.00252)
	340.458			
Pd	および	20.5	2.02	0.202
	248.893			
Rh	249.077	3.94	0.387	0.0387

表 4.2.1 触媒 1 の組成分析結果まとめ

4.3 使用済み触媒への Zn 蒸気処理

4.3.1 実験方法

使用済み触媒への Zn 蒸気接触実験は,貴金属試料に施した際と同様に,非 等温蒸気接触法を用いた.

廃触媒1を用いて、以下の3種類の条件において観察した.

(A) 廃触媒1から切り分けた 0.5066gの触媒を, Zn 板(5g)と Ti 線(0.3g) とともに石英管内に真空封入し、石英管の長さを最終的に 13 cm とした. これ を水平型連結炉に投入し、Zn 蒸気源側温度 600℃, 触媒側温度 670℃で 1 時 間加熱した.

(B) 廃触媒 1 から切り分けた 0.3149 の触媒を, Zn 板 (5g) と Ti 線 (0.3g) とともに石英管内に真空封入し、石英管の長さを最終的に 7 cm とした. これ を水平型連結炉に投入し、Zn 蒸気源側温度 600℃, 触媒側温度 620℃で 1 時 間加熱した.

(C) 廃触媒 1 から切り分けた触媒 0.4328 g に対して, Zn 蒸気処理を施す前 に, 脱酸処理を施した. 触媒 0.4328 g を他の触媒ピース (0.3303 g, 0.2227 g, 0.2118 g) およびスポンジチタンとともに石英管内に封入し, 水平型連結炉を用 いて Ti 源側温度 600℃, 触媒側温度 670℃で 1 時間加熱した. 触媒を取り出 して, Zn 板 (5 g) と Ti 線 (0.3 g) とともに石英管内に再度真空封入し, 水 平型連結炉で Zn 蒸気源側温度 600℃, 触媒側温度 670℃で 1 時間加熱した.

4.3.2 結果と考察

(A) Zn 側 600℃- 触媒側 670℃で 1 時間加熱した場合

炉から取り出した直後の反応容器中には, Zn 近傍に黄色い気体が見られ,水 冷するとアンプル壁面に白く付着した. 黄色い気体は, ZnO の可能性がある. 取り出した後の Zn 蒸気源の表面には光沢が見られず, Ti 表面が黒光りしてい た. 以上の観察より,加熱中にアンプル内の酸素分圧が高くなっていたと考え られ, Zn が十分に蒸発していない可能性もある.

アンプルを破壊して中身を取り出す際に, 触媒の一部が崩れた. 触媒の重量 は 0.5032 g であり, 反応前重量 0.5066 g より減少した.
(B) Zn 側 600℃- 触媒側 620℃で 1 時間加熱した場合

炉から取り出した直後の反応容器内では Zn 表面が黄色く,冷えるに従って 銀白色となった. Zn の酸化が起こったと推察される.

(C) 脱酸処理を施してから Zn 蒸気処理を施した場合

脱酸処理において触媒とともに加熱されたスポンジチタンは、表面が青くなり、反応前重量 2.5308 g が反応後重量 2.5368 g に増加した. 一方、チタンとともに加熱された触媒の重量は、0.4328 g \rightarrow 0.4282 g、0.3303 g \rightarrow 0.3275 g、0.2227 g \rightarrow 0.2208 g、0.2118 g \rightarrow 0.2087 g と一様に減少した. ただし、チタンと触媒の総重量変化が一致しないのは、熱処置の過程で試料の一部が散逸したためと考えられる.

脱酸することにより重量が 0.4282 g となった触媒に対して, Zn 蒸気源側温 度 600℃, 触媒側温度 670℃で1時間の Zn 蒸気を施すと, 触媒重量が 0.4326 g に増加した. 触媒に脱酸処理を施したことにより Zn の酸化は抑制されたも のと考えられる.

考察

密閉容器内で単体の貴金属と Zn 蒸気を反応させる際, Zn の酸化は大きな 問題とならなかった.とくに, Ti を共存させることにより,容器内に残留した 酸素は吸収され,酸素分圧が高くなることはなかったものと考えられる.

一方,触媒は大部分が酸化物より形成されている. コーディエライトを形成 する Al₂O₃ や SiO₂, MgO は Zn を酸化しないと予想されるが,助触媒とし て用いられる CeO₂ は酸素吸蔵・放出能がある. つまり,酸素が多い条件では CeO₂ で安定だが,酸素欠乏状態では一部が Ce₂O₃ となり,酸素を放出するこ とで触媒反応を促進している.本研究が想定する Zn 蒸気処理では,真空かつ 還元雰囲気下で触媒を加熱するため,酸素が放出され, Zn を酸化することが十 分予想される.

廃触媒中に CeO₂ が存在した場合に,共存する Zn が酸化されるかを予想す るため, CeO₂ と Ce₂O₃ が平衡する酸素分圧を熱力学データから見積もった. 各温度において Ce₂O₃/CeO₂ の平衡酸素分圧を Zn/ZnO の平衡酸素分圧とと もに図 4.3.1 に示す^[3]. 前者が後者よりやや低いため,一定温度ならば Zn は CeO₂ によっては酸化されないことになる. ただし, CeO₂ より低温に Zn が 配置された場合は, Zn が酸化されて ZnO となることが可能となる. 本研究の 予備試験においても, とくに反応容器内の温度差が大きい場合には,低温側の Zn が酸化されることが示唆された. また, Ce₂O₃/CeO₂ の平衡状態ではなく, CeO_2 の一部が Ce_2O_3 になるような反応を想定すると、さらに ZnOの酸化はより容易に進行すると推察される.

改善策としては、アンプル封入前に触媒を十分に脱酸するか、Zn 蒸気処理時 に十分な量の脱酸剤を封入すれば、密閉容器内での Zn 蒸気処理が進行しやす くなると予想される.

本研究では、CeO₂からの酸素放出の影響を小さくするために、密閉容器内の 温度差を小さくして Zn 蒸気処理を行うこととする.このような加熱条件で触 媒を Zn 蒸気と反応させれば、貴金属は必然的に Zn 濃度の高い合金となる. 昨年度までの調査によると、貴金属の溶解性を向上するには Zn 濃度の高い合 金とすることが望ましいため、浸出処理の前処理としては問題がない.

触媒中の CeO₂ が酸素を吸蔵していることは, Zn の酸化を阻害するのみで なく, 触媒と接触した Zn を酸化物の形で取り込む可能性も生じさせる. つま り, 以下の反応が進行する可能性がある.

 $2 \text{ CeO}_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$

とくに,触媒中の酸化物と ZnO と親和性が高ければ,複合酸化物を形成す ることも予想される.したがって,Zn 蒸気処理による触媒の重量増加について は,貴金属と合金化した Zn のみによるものではなく,酸化物として取り込ま れた Zn も存在しうることを認識する必要がある.



温度, T/K

図 4.3.1 熱力学データより見積もった平衡酸素分圧[3]

4.4 FE-SEM による使用済み触媒の観察

4.4.1 実験方法

4.1 で述べたとおり、走査型電子顕微鏡(JSM-6510LA)を用いての貴金属 触媒の観察は成功しなかった.本項では、より高分解での東京大学総合研究機 構による協力のもと、高分解能 FE-SEM (JSM-7001F)を用いて観察した. また、付属の EDS によって元素分析を行った.

試料は,破砕した触媒 1 を導電性接着剤により試料台に固定した. さらに微細な形状を観察するのに適した Os コーティングを施し,大部分がセラミックスである触媒を観察可能な状態にした.

また,破砕したのみの触媒 1 に加えて,前項(4.3)中で(C)の方法により Zn 蒸気処理を施した触媒(試料 1C と呼ぶ)も,同様の方法で観察した.

4.4.2 実験結果

触媒 1 のコート層を観察した写真(二次電子像)が図 4.4.1(a)である.微細な粒子が凝集していることが分かるが,写真中のどの粒子が貴金属かを判別することはできない.一方,同じ箇所を反射電子により観察した写真(組成像)が図 4.4.1(b)である.反射電子像では,小さな白い点が分散している様子が見られる.反射電子像では密度の高い箇所が明るく見えるため,白い点が貴金属粒子であると判断した.粒の大きさは,数十 nm ~100 nm 程度のものが見られる.

図 4.4.2 は、より高倍率で観察した反射電子像である. 同図中の十字印で表わした箇所を EDS で分析したところ、X 線のスペクトルは図 4.4.3 のようになった. Pd および Rh の存在は確認され、Pt の存在は確認されなかった. このことは、4.2 で行った触媒の化学分析の結果と一致する.

Zn 蒸気を接触した試料 1C の写真を図 4.4.4 (a) および (b) に示す.図 4.4.4 を図 4.4.1 と比較すると,凝集していた細かい粒子が,Zn 処理後に大き く成長した様子が見られる.このことは,Zn 蒸気処理により助触媒がZn と 反応するとの予想(前頁の 4.3.2)と一致する.Zn 蒸気処理前の触媒と同様に, 二次電子像では見られない白い点が反射電子像で確認できる.図 4.4.2 に示し た部分を EDS で分析したところ,Pd,Rh の存在が確認されるとともに,Zn の 存在も確認された.この粒子の大きさは 200 nm 以上に成長しており,貴金属 粒子がZn 蒸気処理によってZn と合金化されたものであると推測される.





図 4.4.1 FE-SEM により撮影した使用済み自動車触媒(触媒 1)の写真. (a) 二次電子像 (b) 反射電子像



図 4.4.2 触媒 1 の EDS 分析箇所



図 4.4.3 触媒 1 の EDS で得られたスペクトル



(b)



図 4.4.4 FE-SEM により撮影した Zn 蒸気処理後の使用済み自動車触媒 (試料 1C) 写真. (a) 二次電子像 (b) 反射電子像



図 4.4.5 試料 1C の EDS 分析箇所



4.5 小括

実際の使用済み触媒の形状観察および組成分析を行った.さたに, Zn 蒸気処 理を施し,反応の様子を確認した.

今回試料とした触媒は Pd と Rh が使用されているものであり, 触媒中の貴 金属量を化学分析により定量するとともに, Pd-Rh 粒子を FE-SEM により観 察した. また, Zn 蒸気処理実験は, 助触媒により反応が影響を受けるものの, 貴金属の合金化が進行することを示した.

参考文献

- M. L. Granados, C. Larese, F. C. Galisteo, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, R. Fernandez-Ruiz, R. Sanguino and M. Luna, "Effect of mileage on the deactivation of vehicle-aged three-way catalysts", Catalysis Today 107-108 (2005) 77-85.
- [2] 江藤 元則, 徳森 尚志, "誘導結合プラズマ発光分析法による触媒中の白金, ロジウムの定量", 分析化学 35 (1986) T39-T42.
- [3] I. Barin, "Thermochemical data of pure substances", VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Germany (1989).

第5章

本章では、前処理が貴金属の浸出に与える影響を検証するため、触媒に各種の条件で浸出処理を施したのち溶出量を比較する.ただし、第1章で説明したとおり自動車触媒の仕様は多岐に渡る.また、一つの触媒をとっても、触媒内部において不均一な貴金属の塗布が形成されていることが予想される^[1].さらに、それらの構成について公表されている情報は少ない.

本研究においては貴金属触媒の浸出挙動の基礎的知見を得るために系統的な 試験を行う必要があるため、構成を統一したモデル触媒を浸出実験用の試料と して用い、それぞれ異なる条件で浸出実験を行うことにより貴金属を効果的に 溶解させる条件について検討した.

5.1 実験方法

5.1.1 試料

トヨタ自動車株式会社の協力のもと、貴金属担持量を制御されたモデル触媒を用意した.

モデル触媒は以下の方法で作製された. 混合した酸化物(Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂) に貴金属(Pt, Pd, Rh)を担持し,仮焼成した. これに酸化物をさらに加えて スラリーを作製し,正方格子状のハニカム構造を有する基材に塗布された. コ ート後に再度焼成を行い,コーティングする前後の基材重量変化から,コート 量を算出した.

本試験で用いたモデル触媒の基材重量は約19g であり、1個あたり約5gの コート層が塗布された.なお、コート層の組成は、塗布する前の仕込み量とし て把握できるものと考える.

5.1.2 フローチャート

図 5.1.1 に示す流れで. Zn 蒸気前処理が浸出処理に及ぼす効果を調査した. まず,モデル触媒の一部を使用済み触媒と似た状態とするため,高温で保持 し,貴金属触媒の粒成長を促進した.つづいて,新品状態のモデル触媒および 熱処理を施した触媒を小型のダイヤモンドカッターで切り,内部を直方体に切 り分けた.切り分けられたサンプルを,以降でテストピースと呼ぶ.テストピ ースに対して Zn 蒸気処理や脱酸処理を施したのち浸出処理を行い,溶出した 金属を化学分析によって定量・比較する.

以降で,各処理の詳細について説明する.



図 5.1.1 フローチャート

5.1.3 使用済み触媒を模擬するための熱処理

使用後の触媒を模擬するための加熱条件は,空気中1100℃で5時間とした. モデル触媒のコート部分は加熱前には茶色だったが,加熱により灰色となった. いずれのモデル触媒においても,約 0.1g分の重量減少が見られ,触媒表面の 吸着物やコート層に残存した溶媒等が蒸発したものと予想される.







図 5.1.2 モデル触媒 (a) 新品状態 (b) 1100℃熱処理後

5.1.4 テストピースの加工

新品および加熱したモデル触媒は、ダイヤモンドカッターで約9×8×20mm (約1.1g前後)のテストピースに分割したのち,浸出実験の前処理としてZn 蒸 気処理もしくは脱酸処理を施された.

なお,分割したテストピースについての貴金属含有量は以下のように見積も った.

5.1.1 で述べたとおり,モデル触媒の基材重量,コート層重量,コート層組成の情報は既知であり,テストピースごとの貴金属含有量はこれらから算出することができる.ただし,モデル触媒の外周部分となる円柱型の枠は,コート層が塗布されておらず,かつ基材重量のうちかなりの部分を占めている.この部分の重量を 6.45g と見積もり,テストピースごとの貴金属濃度を以下の式で算出した.

テストピースの貴金属濃度

=テストピースにおけるコート層の割合×コート層中の貴金属濃度

ただし,

テストピースにおけるコート層の割合

=コート層重量 / (モデル触媒全体重量-外周部分 6.45g)

上述の式によりモデル触媒のロットごとに内部の貴金属濃度が見積もられ,分割したテストピースの重量と貴金属濃度の積がテストピース中の貴金属存在量となる.

5.1.5 Zn 蒸気処理

テストピースを Zn 板およびスポンジチタンとともに石英アンプルに真空封 入し,連結型の横型電気炉中で加熱した. 図 5.1.3 が,加熱前のテストピース およびアンプルの外観である(新品モデル触媒封入時). 第 2 章および第 4 章 での実験を参考に,Zn 側 600℃,テストピース側 620~625℃で 1 時間反応 させた.加熱後に電気炉から取り出したアンプルは大気中で冷やした.Zn 蒸気 処理後のアンプルおよびテストピースの様子は図 5.1.4 である.Zn を配置し た低温部分の壁面を中心にZn が付着し,加熱時にZn が蒸発したことが伺え る.ただし,いくつかのアンプルでは,炉から取り出した瞬間のアンプル内で 黄色い煙の発生が見られた.黄色い煙は酸化亜鉛と予想され,アンプル内の酸 素分圧は比較的高かったものと思われる.アンプル内における高い酸素分圧は, 酸素吸蔵能を有する CeO₂ が高温真空において酸素を放出したためと考えられ る.CeO₂ は表面積も大きく,密閉容器内で完全に脱酸するのは難しかった.

・Zn 蒸気処理前後における新品模擬触媒の変化

新品のモデル触媒はコート層が茶色であるが, Zn 蒸気処理後は黒く変化した. ただし,後述するとおり,この色の変化は Zn との合金化によるものではなく, 脱酸等による構造の微細化が起因するものと考えられる.

重量変化は、例えば試料① 1.1318g→1.1430 g, 試料②1.1250g→1.1360g (剥落した破片を含む)のように、Zn 蒸気処理前後で 0.01g 程度の重量増加が見られた.

高温保持により粗大化させた触媒も,同様に Zn 蒸気処理を行った.色は薄い灰色が,若干濃い灰色となった.重量変化は,試料① 1.1483g→1.1583 g, 試料②1.1571g→1.1674g(剥落した破片を含む).こちらも,Zn 蒸気処理前後 で 0.01g 程度の重量増加が見られた.

5.1.6 脱酸処理

脱酸処理は、Zn の効果を検証するための比較実験とするために行った. テス トピースをスポンジチタンとともに真空石英アンプルに封入し、チタン側 600℃、 触媒側 620~625℃で 1 時間反応させた. これは、Zn 蒸気処理と行う際と同 様の温度条件である. これにより、還元雰囲気における加熱が貴金属の浸出に 影響を与えるかを検証するとともに、Zn 蒸気処理との比較を行う.



図 5.1.3 Zn 蒸気接触前





図 5.1.4 Zn 蒸気接触後

5.1.7 溶解および分析

溶解・分析の手順を以下に示す.

(i) 溶解後に濾過をするための器具の準備

1サンプルあたりにコニカルビーカーを 2 個ずつ用意する(例えば 300 ml と 500 ml のもの). 300 ml のコニカルビーカーには純粋をあらかじめ 50 cc ほど入れておき, 500 ml のコニカルビーカーには漏斗と濾紙(1B)をセットして おく.

(ii) 溶解

浸出液として王水を用いる場合は、コニカルビーカーに体積比3:1 の塩酸と 硝酸を入れ、ガラス棒で撹拌して調整した.濃塩酸で溶解する場合は、37%塩 酸をそのまま使用した.これらの浸出液を、サンプル名を記した溶解用ビーカ ー(50 mlのビーカーもしくは200 mlのトールビーカー)に入れた.溶解中 には蓋をするため、溶解用ビーカーごとに時計皿を用意した.

撹拌を行わない浸出実験①と, 撹拌を行う浸出実験②を行った.

<u>浸出実験① 王水もしくは塩酸 50 ml, 室温および 60℃, 30 分間, 撹拌なし</u>

·室温溶解

室温の浸出実験は、ドラフト等は使わずに通常の作業台上で実施した.浸 出液(王水もしくは塩酸)を溶解用ビーカー(50 ml用)に取り分けた.ま た、予備のビーカーにも同様に浸出液を入れ、温度計を入れた.溶解後のビ ーカーに試料を入れ、30分後保持した.

・高温の実験,撹拌なし

小型恒温水槽 NTT-2000 に水を入れ,水温を 65℃に設定した(この設定 で水槽内にビーカーを入れた場合,ビーカー内の浸出液が 60℃となる).浸 出液を入れたビーカーを水槽内に投入し,5 分間予熱したのちにビーカーに サンプルを投入した.浸出液から反応性ガスが発生することが予想されるた め,浸出液の予熱および溶解試験中は,ペトリ皿によりビーカーロにフタを した.

なお、恒温水槽に溶解用ビーカーを入れる時には、浸出の水面が水槽の水 面より低くなるように調整し、浸出液全体が温まるように配慮した.また、 NTT-2000 が作動するためには適当な水深が必要であるため、必要に応じて シャーレを溶解用ビーカーの土台として利用し、高さ調整を行った.

<u>浸出実験② 王水もしくは塩酸 100 ml, 60℃, 撹拌あり</u>, 30 分間

撹拌実験においては、撹拌用のシャフトとテストピースを接触させないた め、浸出液の水深を必要とした.このため、200 mlのトールビーカーに浸 出液を 100 ml入れて試験を行った.小型恒温水槽 NTT-2000 により水槽 内の水を 65℃に保ち、浸出液を入れたビーカーを水槽内で 5 分間予熱した. このとき、ガスの漏洩を抑える目的で対溶媒性フィルム(東洋紡製 TS-film) をビーカーの口に被せた.5 分経過後、サンプルをビーカー内に投入すると ともに、できるだけ手早く耐溶媒性フィルムの切れ目から撹拌棒をビーカー に挿入し、ハイパワーミキサー SM-102 (アズワン株式会社)を用いて約 100 rpm で撹拌を開始した.このとき、浸出液の性質を考慮してテフロン製 の撹拌シャフトおよび羽根を用いた.

時間が経過したら,溶解用ビーカー中の液体を純水が入ったコニカルビーカー(容積 300 ml)へ手早く移した.浸出時に時計皿で蓋をしていた場合は,その 裏側を純水で洗いながら,この液も一緒に回収した.さらに純水で溶解用ビー カーやその中のサンプルを洗ってはコニカルビーカーへ移すのを 3 回以上繰 り返した.とくにハニカム構造のサンプル中に付着した液体を回収できるよう 努めた.

コニカルビーカー内で希釈された浸出液を,濾過しながら別のコニカルビー カー(500 ml 用)へ移した.全体を濾過した後,さらに純水でコニカルビーカ ーを三回以上洗い,このときの液も濾過しながら回収した.さらに濾紙も純水 で4回ほど洗い,つづいて漏斗も洗ったが,これらの液もすべて回収した.濾 紙および漏斗を取り外して,濃縮へ進んだ.

(iii) 濃縮

浸出液が入ったコニカルビーカーをホットプレートで加熱し、濃縮を行った. 突沸による吹きこぼれを防ぐため、コニカルビーカーごとにガラス棒を入れ、 たまにかき混ぜた. 乾固しない程度まで濃縮を行うが、とくに王水を使用した 場合は硝酸を抜くことが重要である. 濃縮する手前まで量が減ったら、塩酸を 加えて、亜硝酸ガス等の黄色い気体が出るかを確認する. 亜硝酸ガスの発生が 見られなくなるまで、同様の操作を繰り返す. 硝酸が抜け切ったと思ったら、 たまに純水を加えながら加熱を続け、濃縮を完了させる.

(iv) 溶液の希釈, 調整

本研究では浸出液中の溶存イオンを ICP-AES (後述)により定量する.サ ンプルの溶媒は 2 molL⁻¹ 塩酸で統一するため,大容量のコニカルビーカー中で 塩酸と純水を体積比 1:5 で混合して希釈用の溶媒とした.50ml ビーカーに希 釈用溶媒をまず 30 ml 程度汲み取り,濃縮した浸出液が入ったコニカルビーカ ーへ注いだ.軽く振って浸出液と溶媒を混ぜ合わせ,100 ml メスフラスコに移 す.さらに,同 50 ml ビーカーを用いて溶媒を少量ずつコニカルビーカーに注 いでは,ビーカー壁面を洗うようにしてからメスフラスコへ移す.最後に溶媒 (もしくは純水)を 1 滴ずつ垂らすように加え,液量を 100 ml ぴったりにな るよう調整した. (v) ICP 分析

浸出液中の溶存イオンを,誘導結合プラズマ発光分光分析装置(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)により定量した.分析対象とする元素は、Pt、Pd、Rh、Ce、Zr、Al、Zn である.また、これら各元素の1000 ppm 標準溶液を購入し、以下の手順で希釈することにより標準溶液を作製した.1000 ppm 標準溶液をメスピペットにより 10 ppm 取り、 250 ml メスフラスコに移す.2 molL⁻¹ 塩酸を加えて液量を 250 ml に調整する.これにより 40 ppm 標準溶液が得られる.つづいて、この 40 ppm 標準溶液をメスピペットにより 25 ml 取り、100 ml メスフラスコに移す.2 molL⁻¹ 塩酸を加えて液量を 100 ml に調整することにより、10 ppm 標準溶液が得られる.

これらに加え, ブランクとして 2 molL⁻¹ 塩酸を用意し, Ce は 100 ppm 標 準も用意した.

ICP はサンプルを原子化・熱励起し、これが基底状態に戻る際の発光スペクトルから元素の同定・定量を行う.共存する他の元素から影響を受けにくい波長を選択する必要があり、本研究では以下の波長を利用した.

Pt: 265.945 nm Pd: 342.124 nm Rh: 343.489 nm Ce: 413.380 nm Zr: 327.305 nm Al: 396.152 nm Zn: 202.548 nm

5.2 実験結果

5.1.4 で述べたとおり,各テストピースに含まれる貴金属量は,モデル触媒作 製時に調整されたコート層組成から見積もるができる.本項では,テストピー ス中の貴金属量に対し,浸出処理により溶解した貴金属量の割合を算出し,各 条件で比較する.

浸出実験① 王水もしくは塩酸 50 ml, 室温および 60℃, 30 分間, 撹拌なし

図 5.2.1 に,浸出実験①の結果をまとめる.各グラフ中に記入した新品および使用後とは,それぞれ新品状態のモデル触媒および 1100℃の熱処理を加えたモデル触媒を表す.また,横軸は浸出実験に先立って施された前処理(未処理,脱酸処理,Zn 蒸気処理)を示し,それぞれの条件で溶解した割合を元素ごとに示してある.

熱処理を施していない触媒(新品・未処理)は、王水中および塩酸中ともに 貴金属の溶出量が少なかった.新品の触媒は、助触媒と強力に化合するなどし て、溶解しにくい状態となっているためと予想される.1100℃を施した触媒(使 用後・未処理)では、貴金属の溶解が起こりやすくなっている.

脱酸処理および Zn 蒸気処理は、ともに貴金属の溶解を促進することが示された.ただし、その効果は貴金属の種類により異なる.とくに使用後の触媒について、以下の傾向が見られた.

- 王水中における Pt および Pd の溶解は, 脱酸処理および Zn 蒸気処理に よって同程度に促進された.
- 王水中における Rh の溶解は, 脱酸処理のみによっても促進されるが, Zn 蒸気処理を施した場合はさらに促進された.
- ・ 塩酸中における Pt および Pd の溶解は, 脱酸処理および Zn 蒸気処理に よる促進が見られなかった.
- ・ 塩酸中における Rh の溶解は脱酸処理および Zn 蒸気処理によって促進された.



図 5.2.1 浸出実験①において溶解した Pt, Pd, Rh の割合. (1-a) 室温王水 (1-b) 60℃王水, (1-c) 60℃塩酸

浸出実験② 王水もしくは塩酸 100 ml, 60℃, 撹拌あり, 30 分間

図 5.2.2 に,浸出実験②結果をまとめる.浸出実験に用いた試料は,すべて 1100[°] の熱処理を施した使用後模擬触媒である.浸出実験①よりも液量を増や して撹拌を行ったため,浸出率が向上すると期待したが,顕著な効果は見られ なかった. とくに Pt と Pd については,王水中・塩酸中ともに脱酸処理およ び Zn 蒸気処理の効果も見られなかった. Rh については,脱酸処理が溶解を 促進し,Zn 蒸気処理によりさらに促進された.

王水と塩酸で溶解した場合では,助触媒の溶解性に顕著な違いが見られた. 図 5.2.2 の下部 (2-a) および (2-b) で助触媒の溶解量を表す.未処理での結果 を比較しても,塩酸中では助触媒の Ce,Zr が溶解しやすいことが分かる.さ らに,脱酸処理,Zn 蒸気処理を施すことで Ce および Zr の溶解が促進され た.



図 5.2.2 浸出実験②において溶解した元素の割合(上)(2-a)60℃王水中で溶 解した Pt, Pd, Rh. (2-b)60℃塩酸中で溶解した Pt, Pd, Rh. (下)(2-a)60℃ 王水中で溶解した Ce, Zr, Al. (2-b)60℃塩酸中で溶解した Ce, Zr, Al.

5.3 塩化第二鉄を加えた塩酸での溶解

本研究の目的の一つは、貴金属を合金化して、より弱い酸化剤で溶解することであった. 第3章において、貴金属合金が低い電位で溶解することを電気化学測定によって明らかにしたため、本項では王水より弱い酸化剤を用いての試験を行った.酸化力が王水より低く、環境負荷の小さい酸化剤として、塩化第二鉄(FeCl₃)を選択した.

塩化第二鉄の水溶液は $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ の反応により酸化剤として働き,酸 化還元電位は 0.77 V である. 貴金属合金のアノード溶解では Pt, Pd, Rh と もに 0.7 V 以下の電位で溶解したため,塩化第二鉄により酸化されることを期 待した.

しかしながら、 $FeCl_3 1 molL^{-1} を加えた 2 M HCl および FeCl_3 0.1 molL^{-1} を加えた 2 M HCl で浸出実験を行ったが、<math>FeCl_3 を加えない場合と比較して 顕著な溶解促進は見られなかった. このことについては、次頁からの 5.4 で考察する.$

5.4 考察

(i) 王水での溶解性

電気化学的溶解試験においては Pt, Pd, Rh ともに Zn との合金化により溶 解性が向上したのに対し, 王水での触媒の浸出実験では Rh においてのみ顕著 な効果が見られた. 両者の違いとして, 大きく 2 点の違いがある.

・電気化学的溶解と、酸化剤による化学的溶解である点

合金の溶解速度を CFDE で評価する際には,合金電極の電位を外部から 制御し,その電位における溶解速度を測定した.一方,合金を酸溶液に浸漬 し,酸化剤によって溶解する際には,溶解する金属と酸化剤との反応により 電位が決定する.とくに,Zn との合金化は電位の低下を招き,合金表面か らZn が枯渇するまでの初期段階では貴金属の溶解を抑制する可能性があ る.これは,亜鉛メッキした鉄板(トタン)等において犠牲防食として知ら れている現象である.

この観点から、Pt および Pd と比較して Rh において Zn との合金化が 効果的であった理由として、貴金属の酸化電位の違いが考えられる. 高い電 位においてのみ溶解する Pt は、Zn の存在による電位の低下により溶解が 妨げられやすいとの見方が可能である. 一方、Rh は Pt および Pd よりも 酸化される電位が低いため、Zn との合金化により浸漬電位が低下した際に も溶解が進行する可能性が高い.

・触媒は多元系であること.

現在までに行ったモデル触媒への Zn 蒸気処理において, Pt および Pd の合金化が十分に進行しているかは明らかでない. さらに,様々な金属および酸化物が共存した状態において,それらが溶解する際には,お互いの相互 作用を把握しなければ溶解の解釈は不可能である.

Zn 蒸気処理の条件を様々に変更し, Pt や Pd の溶解を促進する処理条件 を見出せる可能性がある.また,合金化および溶解の様子について,詳細な 調査を行う必要がある.

(ii) 塩酸中での溶解機構

本実験では、王水を用いずとも高温の塩酸によって貴金属の溶解が進行した. Pt が塩酸中で少しずつ溶解することが経験的には知られているが、その機構に ついての理解は十分ではない.前提として、金属が溶解してイオンとなる際に は酸化物が必要である.貴金属が塩酸中へ溶解する際には、空気中もしくは液 中に溶存した酸素が寄与している可能性が高い.一方、触媒を溶解する際に酸 化剤として働く物質としては、CeO₂が考えられる.酸化状態の Ce により担 持された金属が高い電位となっている可能性があり、電気化学的な検証が必要 である.

溶存酸素や助触媒が貴金属の酸化剤として十分に働く場合,新たに酸化剤(硝酸など)を加える必要はない.このことは、5.3において,塩酸中に酸化剤として FeCl₃を添加しても効果がなかった理由の一つであると考えられる.

(iii) CeO₂の溶解について

塩酸中での溶解において Ce の溶出が促進されたことは注目すべきである. 酸素を吸蔵・放出する助触媒は,使用環境下で粒成長した貴金属触媒を取り囲み,貴金属の露出面積を小さくすることが知られている^[2].したがって,触媒の 浸出処理において CeO₂-ZrO₂ をも溶解することは,貴金属を高効率で溶解する 上で有利となる可能性がある.

Ceの電位-pH 図を図 5.4.1 に示す^[3]. Ce はイオン化傾向が大きく, Ce³⁺ が 安定として存在する領域は広い. つまり, 熱力学的には溶解しやすい元素であ る. 同図からは CeO₂ に還元剤を作用させることにより Ce³⁺ になる還元的溶 解が予想され,本研究において王水中よりも塩酸中において助触媒が溶解した ことと一致する. しかし, CeO₂ は非常に安定であることが知られ, Al₂O₃ と同 様に,特にいったん高温で緻密化された場合は溶解が非常に困難となる. また, 純度も問題であり,酸化ランタンを含む低純度の CeO₂ は酸へ溶解すると言わ れる.

これらの知見より、本試験結果において脱酸処理および Zn 蒸気処理が助触 媒の溶解を促進したことは以下のように解釈できる.還元処理においては、CeO₂ の一部が酸素を失い Ce₂O₃ となることで、緻密性が低下するとともに、Ce³⁺ と しての溶解が進行しやすくなった. Zn 蒸気処理においては Ce₂O₃ の一部が 溶解しやすい ZnO と複合化し、助触媒の溶解を促進した.



図 5.4.1 水溶液中における Ce の電位-pH 図^[3]

5.5 小括

組成が既知のモデル触媒を用いて,前処理(Zn 蒸気処理および脱酸処理)が 貴金属の浸出に及ぼす影響を調査した.今回の試験条件で得られた結果からは, 王水・塩酸中における Rh の溶解が Zn 蒸気処理により促進されることが示さ れた.一方, Pt および Pd については, Zn 蒸気処理と脱酸処理が同様に王水 への溶解を促進する結果を一部で得た.また, Pt および Pd の塩酸中での溶解 は,前処理により促進されなかった.

触媒は多数の元素を含んだ複雑な構造体であるため、Zn 蒸気処理による貴金 属の合金化および水溶液中の溶解を理解するには、微細構造の観察を含むより 詳細な調査が必要である.とくに、Zn 蒸気処理時の反応条件を変更することに より Pt や Pd の溶解を促進できる可能性は高く、前処理における合金化反応 の進行の程度は確認すべき事項である.

また, Zn 蒸気処理および浸出処理において助触媒が浸出処理に及ぼす影響も 無視できるものではないため,予想される反応について本章で考察した.

参考文献

- P. Lucena, J. J. Laserna, "Three-dimensional distribution analysis of platinum, palladium and rhodium in auto catalytic converters using imaging-mode laser-induced breakdown spectrometry", Spectrochimica Acta Part B, 56 (2001) 177-185.
- [2] G. W. Graham, H.-W. Jen, W. Chun and R.W. McCabe, " High-Temperature-Aging-Induced Encapsulation of Metal Particles by Support Materials: Comparative Results for Pt, Pd, and Rh on Cerium-Zirconium Mixed Oxides" Journal of Catalysis, 182 (1999) 228-233.
- [3] S. A. Hayes, P. Yu, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe and J. O. Stoffer, "The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems I. E-pH Diagram for the Ce-HClO₄-H₂O System", Journal of The Electrochemical Society, 149(12) (2002) C623-C630.

第6章 総括

第1章では、貴金属リサイクルの背景を概説し、その重要性と現在の課題を まとめた.

第2章では、温度勾配を設けた反応容器内で貴金属板に Zn 蒸気を接触する「非等温蒸気接触法」により、種種の貴金属-Zn 合金を作製した. Pt-Zn 系, Pd-Zn 系, Au-Zn 系では組成の異なる金属間化合物および合金の生成条件を明 らかにした. Rh-Zn 系においては、報告例の見られない RhZn₃ を作製し、そ の構造を推定した. また、複数の貴金属を含む合金として、PtPd に Zn 蒸気 を接触し、PtPdZn 合金を作製した.

作製した貴金属・Zn 合金の溶解速度を,第3章において,チャンネルフロー 二重電極法 (CFDE) によって評価した. Pt-Zn 系については, v-PtZn からは Pt と Zn の溶解が同時に進行し,純 Pt よりも溶解が若干促進された. Pt-64%Zn および Pt-75%Zn では,Zn の優先的な溶解が確認されるとともに Pt の溶解促進が確認された. Pt: Zn = 1:8 および 1:15 の合金では,現時 点で再現性の乏しい結果を得ているが,Pt の溶解が劇的に促進されることが示 唆された. Pd-Zn 系では,Pd-40%Zn,Pd-60%Zn,Pd-78%Zn の溶解速度を 測定し,Zn 濃度が高くなるにつれて Pd の溶解電位が低下することを明らか にした. RhZn₃ では,Zn 濃度が高い Pt-Zn 合金らと同様に,Zn の優先溶解 によって Rh の溶解が促進されることが確認された.Au-Zn 合金については, Au の溶解速度が AuZn としたときに大きくなり,AuZn₃ としたときには溶解 性向上が顕著に現れない結果を得た.

Zn 濃度が高い合金とした場合に白金族金属の溶解が劇的に促進されること について, Zn の優先的な溶解による合金表面の微細化を想定し,ギブス-トム ソン効果による説明を紹介した.

第4章では、実際の使用済み触媒の形状観察および組成分析を行った. さらに、Zn 蒸気処理を施し、反応の様子を確認した. 性状不明の触媒を試料としたが、化学分析により含有される貴金属を定量して Pd と Rh の存在を確認し、これらを定量した. さらに Pd-Rh 粒子を FE-SEM により観察した. また、実際の触媒への Zn 蒸気処理においては、助触媒により反応が阻害される現象を確認したが、貴金属粒子と Zn 蒸気の反応による合金化が進行することがFE-SEM により観察された.

第5章では、組成が既知のモデル触媒を用いて、Zn 蒸気処理および脱酸処 理が貴金属の浸出に及ぼす影響を調査した.王水・塩酸中における Rh の溶解 がZn 蒸気処理により促進されることを示す実験結果を得た.一方、Pt および Pd については、Zn 蒸気処理と脱酸処理が同様に王水への溶解を促進する結果 を一部で得た.また,Pt および Pd の塩酸中での溶解は,前処理により促進されなかった.これらの結果は触媒からの貴金属の浸出が Zn 蒸気処理等の前処理により促進でき,反応条件の改善によって回収の効率をさらに高められる可能性を示唆するものである.ただし,触媒は多数の元素を含んだ複雑な構造体であるため,Zn 蒸気処理による貴金属の合金化および水溶液中の反応を解明するためには,微細構造の観察を含むより詳細な調査が必要である.

以上の研究により,貴金属-Zn 合金(または金属間化合物)の生成および溶 解について基礎的な知見を得るとともに,ある種の合金において貴金属の溶解 が劇的に促進される重要な情報を得た.さらに,実際に使用された触媒に Zn 蒸 気処理を施した際の反応の観察や,モデル触媒を用いた体系的な浸出試験によ り,提案した貴金属回収プロセスの実現可能性を示し,特定の処理条件におけ る有効性を定量的に評価した.

今後,本研究の知見をもとに回収のさらなる高効率化を行うとともに,すで に協力関係にある産業界と提携して実用化を図り,リサイクルに伴う環境負荷 の低減を実現することを目指す.

研究発表

論文

- H. Sasaki, M. Miyake and M. Maeda "Enhanced Dissolution Rate of Pt from a Pt-Zn Compound Measured by Channel Flow Double Electrode", Journal of The Electrochemical Society, .157(5) E82-E87 (2010).
- [2] H. Sasaki, T. Nagai and M. Maeda, "Synthesis of Pt-Zn and Au-Zn compounds by isopiestic method", Journal of Alloys and Compounds, 504 (2010) 475-478.
- [3] H. Sasaki and M. Maeda, "Dissolution rates of Au from Au-Zn compounds measured by channel flow double electrode method", Journal of The Electrochemical Society, 157, (2010) C414-C418
- [4] 佐々木秀顕,前田正史,"合金化および微粒子化を利用した貴金属の溶解法 (Dissolution Method for Precious Metals Using Alloying and Atomization Pretreatment)"日本金属学会誌(J. Japan Inst. Metals), Vol. 75, No. 11 (2011 t) 602-606.
- [5] H. Sasaki and M. Maeda, "Dissolution of Rh enhanced by alloying with Zn", Metallurgical and Materials Transactions B, 43 (2012) 443-448.

国内学会発表

- [1] 佐々木秀顕,永井 崇,前田正史,"水溶液中における貴金属-活性金属化合物の溶解速度測定",日本金属学会,京都大学,京都,2009年9月.
- [2] 佐々木秀顕, 永井 崇, 前田正史, "水溶液中における貴金属合金の溶解", 資源・素材学会, 北海道大学, 札幌, 2009 年 9 月.
- [3] 佐々木秀顕,永井崇,前田正史,"水溶液中における貴金属合金のアノード 溶解速度",日本金属学会秋季大会,北海道大学,札幌,2010年9月.
- [4] 佐々木秀顕,永井崇,前田正史,"合金化による白金族金属の溶解の促進", 資源・素材学会秋季大会,九州大学,福岡,2010年.

国際会議

- H. Sasaki, T. Nagai and M. Maeda; "Dissolution of Precious Metal Alloys Containing Zinc in Acid Solution", 2010 TMS Annual Meeting & Exhibition, Seattle, WA, USA, Feb. 2010.
- [2] Hideaki Sasaki, Takashi Nagai and Masafumi Maeda, "Zinc vapor pretreatment for precious metal leaching", The 9th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science,

2011年5月30日-6月1日,大阪,関西大学.

- [3] Hideaki Sasaki, "Facilitation of Precious Metals Leaching by Zn Vapor Pretreatment", Sustainability Symposium "Sustainable Materials, Processes & Technologies; Future Pathways for Reducing Greenhouse Gas of Impacts of Materials", The University of New South Wales, Sydney, NSW, Australia, Jul. 2011.
- [4] Masafumi Maeda, "Metal vapor pretreatment and hydro-metallurgical recovery process of precious metals", A Special Symposium on Minor Rare Metals Recycling Supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research for Rare Metals Recycling in Ministry of The Environment in Japan (環境科研費レアメタル枠委員会 国際シンポジウム), 2011 年 10 月 24 日.
- [5] Hideaki Sasaki, Takashi Nagai, Masafumi Maeda, "Underpotential Dissolution of Precious Metals from Intermetallic Compounds with Zn", 2012 TMS Annual Meeting & Exhibition, Orlando, FL, USA, Mar. 2012.