

課題番号 : 2021A-E10
利用課題名(日本語) : 新規白金族分離精製プロセス構築のためのルテニウム含有複合酸化物の非酸溶液への溶解メカニズムの解明
ProgramTitle(English) : Approach to dissolution mechanism of ruthenium complex oxides into non-acidic solutions
利用者名(日本語) : 鈴木智也¹⁾, 粕谷亮¹⁾, 成田弘一¹⁾, 小林徹²⁾, 塩飽秀啓²⁾, 岡部凱靖^{1,3)}, 下村遼太郎^{1,3)}
Username(English) : T. Suzuki¹⁾, R. Kasuya¹⁾, H. Narita¹⁾, T. Kobayashi²⁾, H. Shiwaku²⁾, Y. Okabe³⁾, S. Shimomura³⁾
所属名(日本語) : 1) 国立研究開発法人産業技術総合研究所,
2) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構,
3) 学校法人千葉工業大学
Affiliation(English) : 1) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
2) Japan Atomic Energy Agency,
3) Chiba Institute of Technology

キーワード: 白金族金属、溶解、XAFS

1. 概要(Summary)

白金族金属(Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os)は、使用済み品からの回収、リサイクルが積極的に行われている。白金族金属は酸溶解を含むいくつかの工程を経て回収されるが、Ru が共存すると他の白金族金属の分離精製を阻害する問題がある。Ru は白金族金属の中では特異的に VIII 価にまで酸化され、RuO₄として揮発する。この性質を利用することで、溶液から選択的に Ru を除去できる。しかし、蒸留法には特殊な設備が必要となる。また、生成される RuO₄ ガスは毒性や腐食性が極めて高く、欧州等では近年、蒸留法の使用は忌避されつつある。

これらの背景から、我々は白金族金属分離精製プロセスを高度化する独自技術として、複合酸化物を用いる白金族金属の浸出分離法の開発を進めている。この過程で、Ru 複合酸化物が純水や水酸化物溶液といった非酸溶液に溶解できることが明らかになってきた。本課題では、Ru 溶解率向上のための基礎的知見を得るべく、Ru 複合酸化物の溶解機構を XAFS 法により検討した。

2. 実験(Experimental)

Ru 含有複合酸化物は、金属の Ru 粉末 250 mg と炭酸ナトリウム無水物 524 mg を混合し、大気中、800 °C で 1 h 焼成することにより得た。ここでは Ru に対して Na を過剰量投入しており、Na/Ru 比は原子比で 4.0 となる。得られた試料(全重量:約 790 mg)のうち約 200 mg(Ru 分とし

て約 63 mg)を分取して溶解試験に供した。溶解試験は密閉容器を用いて行った。容器内筒(容量 25 mL)に KOH 水溶液(5 M, 10 mL)と焼成試料を投入した後、容器外筒に格納、密栓して恒温槽中で 200 °C、2 h 保持した。保持終了後、固液分離を行い、残渣と溶解液を得た。

Ru 含有複合酸化物及び残渣は、室温で乾燥した後、金属濃度が 10 mass% になるように窒化ホウ素で希釈し、ペレット化したものを XAFS 測定用の試料とした。溶解液は同じ溶媒に希釈し、光路長 1 cm の分光セルに充填し測定に用いた。BL-22XU にて透過法により、Ru K-edge (22.12 keV) XAFS の測定を行った。XAFS スペクトルの解析には ARTEMIS (ソフトウェア, version 0.8.012)を用いた^[1]。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Ru 複合酸化物とその溶解残渣、溶解液(5 M KOH)および比較用試料(Ru(0), Ru(III)Cl₃, Ru(IV)O₂)の XANES スペクトルを図 1 にそれぞれ示す。Ru 複合酸化物、残渣及び溶解液のスペクトル形状はそれぞれ異なっていた。Ru の XANES スペクトルの特徴として、試料に含まれる Ru の平均の価数が大きくなると、高エネルギー側に吸収端がシフトすることが知られている^[2,3]。図 1 における Ru 複合酸化物の吸収端は、Ru(IV)O₂ よりも高エネルギー側に位置していることから、複合酸化物中の Ru の価数の平均は IV よりも大きいことが示唆される。また、22115 eV 付近にショルダーが見られることから、VI 価の Ru の存在も示唆された。残渣について

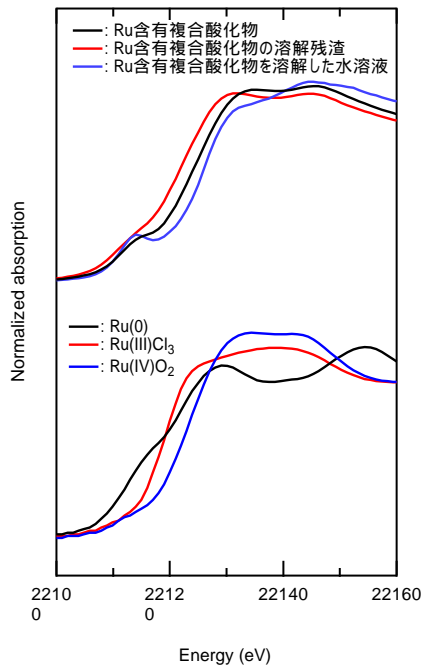


図 1 Ru 含有複合酸化物とその溶解残渣及び溶解後の水溶液 (5 M KOH) 比較試料の Ru K edge XANES スペクトル

は、溶解前と比べてピーク位置が低エネルギー側へとシフトした。また、吸収端の位置も低エネルギー側にシフトしており、Ru(IV)O₂ に近い。これに対して、溶解液では 22115 eV 付近にプレエッジピークが見られた。Sander らによると、KRu(VII)O₄ のプレエッジピークは 22120 eV 付近に、SrRu(VI)O₄・H₂O のプレエッジピークは 22120 eV よりも数 eV、低エネルギー側に現れる^[3]。これらの結果から、Ru 価数は溶解液では VI 価が主、残渣では IV 価が主であると考えられる。

Ru 複合酸化物と残渣、溶解液の EXAFS スペクトル及びそのフーリエ変換図を図 2 に示す。Ru 複合酸化物と残渣のフーリエ変換図は類似していたことから、Ru 複合酸化物の短距離秩序は溶解後も維持されていたと考えられる。一方、溶解液の Ru(VI)錯体については、2 Å 以上にピークは見られなかった。このことから、Ru(VI)は単核構造で溶存していることがわかる。溶解液の第一ピークと報告されている Ru(VI)-O の結合距離⁴⁾の関係から、溶液中の Ru は、[RuO₄]²⁻であると考えられる。図 1 の Ru の価数評価と図 2 の構造評価より、溶解機構は以下のように考えられる。Ru 含有複合酸化物は、Ru(IV)が主成分であり、副成分として Ru(VI)を含む。この複合酸化物を溶解させると、Ru(VI)の成分が優先的に溶解する。

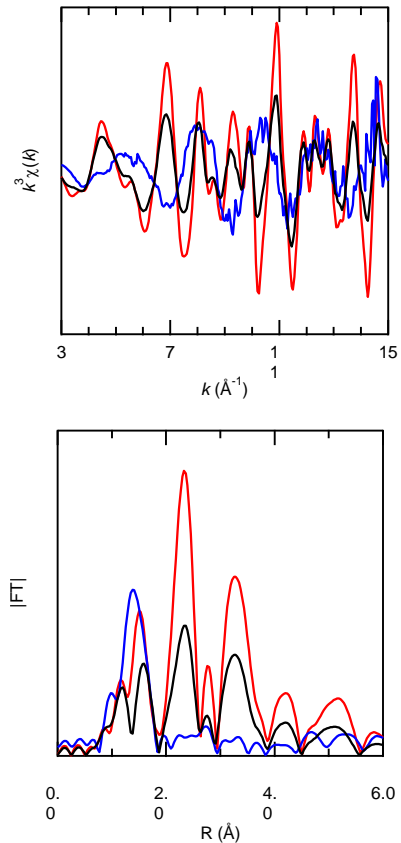


図 2 Ru 含有複合酸化物とその溶解残渣及び溶解後の水溶液、比較試料の Ru K edge EXAFS スペクトル及びそのフーリエ変換図 (R は未補正), - : Ru 含有複合酸化物, - : Ru 含有複合酸化物の溶解残渣, - : Ru 含有複合酸化物を溶解した水溶液 (5 M KOH)

以上の結果から、Ru(VI)を含む複合酸化物の溶解が比較的容易であることが判明した。今後、Ru(VI)を生成させるよう合成条件を最適化することで、Ru の溶解効率の改善が期待できる。

4. その他・特記事項 (Others)

参考文献

- [1] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **2005**, 12, 537.
- [2] C. I. Hiley, M. R. Lees, J. M. Fisher, D. Thompsett, S. Agrestini, R. I. Smith, R. I. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 4423.
- [3] K. Sardar, E. Petrucco, C. I. Hiley, J. D. B. Sharman, P. P. Wells, A. E. Russell, R. J. Kashtiban, J. Sloan, R. I. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 10960.
- [4] K. M. Mogare, W. Klein, E.-M. Peters, M. Jansen, *Solid State Sciences*, **2006**, 8, 500.