

課題番号 :2021B-E15
利用課題名 (日本語) :IV 価の白金族イオンを含む複合酸化物の浸出挙動の解明
Program Title (English) :Leaching behavior of complex oxides containing tetravalent platinum group ions
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³⁾, 下村遼太郎³⁾
Username (English) : T. Suzuki¹⁾, R. Kasuya¹⁾, H. Narita¹⁾, T. Kobayashi²⁾, H. Shiwaku²⁾, Y. Okabe³⁾, R. 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) 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：ルテニウム複合酸化物、溶解、XAFS

1. 概要 (Summary)

通常、ハードディスク等の廃製品からRuとPtを分離精製するには、塩酸/塩素ガスによりそれらを浸出し、中和及び酸化剤によるRu(VIII)への調整を経て、まず、蒸留法によりRuを選択的に回収する。そして、HClの添加による酸性度の調整の後、溶媒抽出等によりPtが分離される。現行のRuの蒸留法は、極めて高い分離選択性を有することから、約半世紀も前から実操業に用いられている。しかし、この手法では毒性や腐食性の高いRuO₄ガスを生成させること、また特殊な蒸留設備を用いるという課題がある。故に、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Ruの浸出分離法の開発を進めている。これまでの研究から、Ruの金属粉末と炭酸ナトリウムを焼成したRu複合酸化物が水酸化物溶液に溶解できることを明らかにしている。本課題では、Ruを含むモデル廃材として、燃料電池用触媒を用いて、本法を適用した際のRuの価数及び構造変化について検討した。

2. 実験方法 (Experimental)

表1にRu金属粉末と燃料電池用触媒の成分を示す。Ru含有複合酸化物は、Ruの金属粉末または燃料電池用触媒(カーボン担持PtRu合金)と炭酸ナトリウムを混合し、空气中で焼成することで得た。得られた試料は、5 MのKOH水溶液による浸出後に、固液分離を行い、浸出残渣と水溶液を得た。固体試料(Ru含有複合酸化物及び浸出残渣)は、乾燥の後、Ru濃度が最大で10mass%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測定試料とし

表1. 本研究で用いた出発物質の組成

	Ru 金属粉末	燃料電池用触媒
Ru/mass%	100	17.1
Pt/mass%	-	32.9
その他の成分	-	カーボン

た。溶液試料は光路長5 mmの分光セルを用いて測定した。BL22XU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ARTHEMIS(ソフトウェア, version 0.8.012)を用いた^[1]。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

得られた試料のXANESスペクトル、EXAFSスペクトル、及びフーリエ変換図を図1に示す。Ru(0)のRu K edge EXAFSスペクトルのフーリエ変換図((a)の黒線)において、2.5 Å付近にピークが見られた。これは、Ru-Ruの相関に由来している。焼成前の燃料電池用触媒中のRuは、Ruの金属粉末と同様のXANES及びEXAFSスペクトル形状を示したことから、Ru(0)として存在することがわかる。一方、焼成後には、異なるXANES及びEXAFSスペクトル(図1(b))となった。Ru金属とNa塩の焼成試料のフーリエ変換図では、2.5 Å付近にRu-Ruの相関に由来するピークが見られる。その他のピークについては、RuO₂のスペクトルと似ている。このことから、Ru金属粉末を用いて得た試料では、酸化されたRuと一部未反応のRu(0)が混合した状態と考えられる。燃料電池用触媒とNa塩を焼成したサンプルでは、XANESスペクトルの22115 eV付近に、Ru(VI)のプ

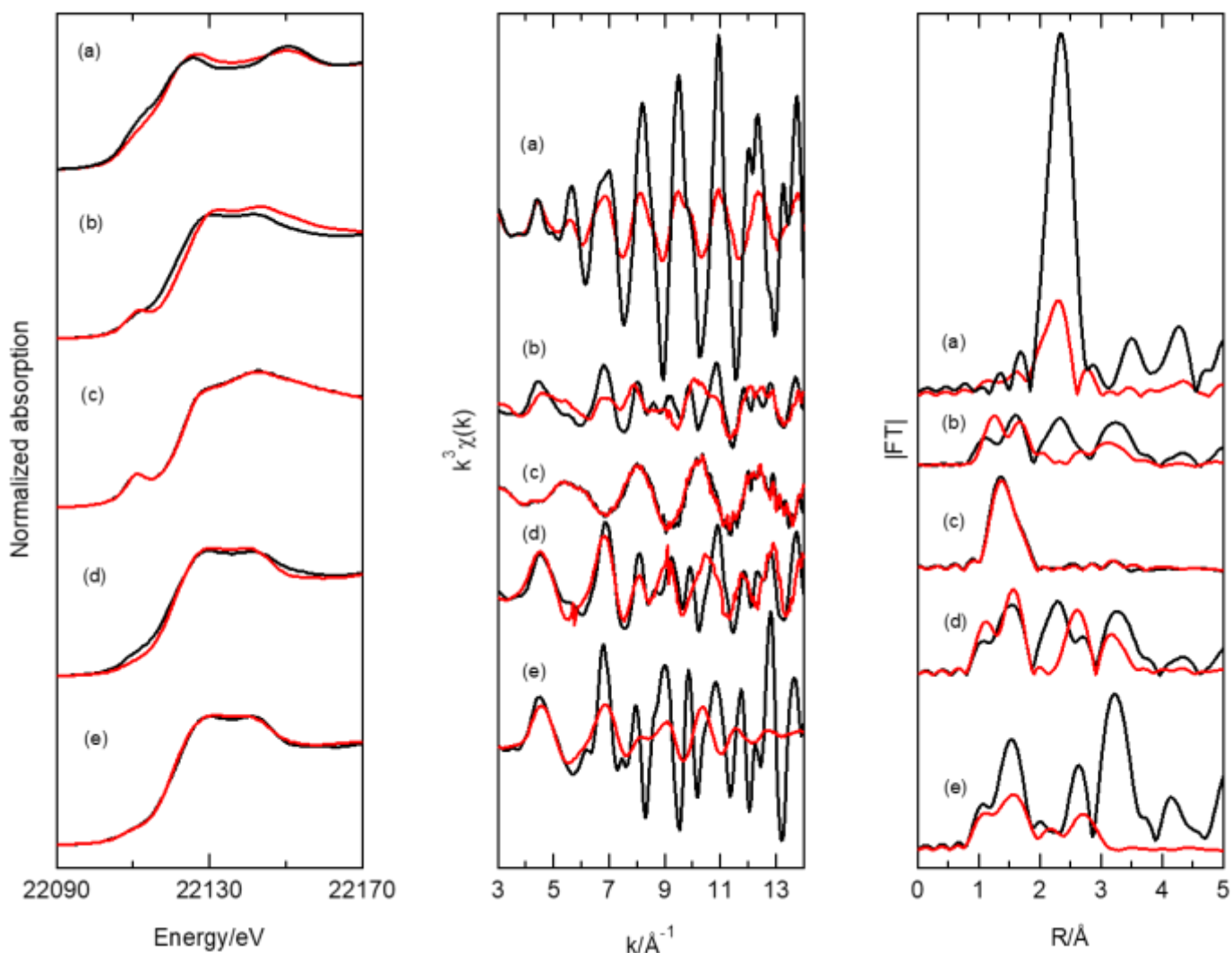


図 1. Ru K edge XANES スペクトル(左)、EXAFS スペクトル(中央)、フーリエ変換図(右)、(a) - (d): Ru 粉末(黒線) 及び Ru を含む燃料電池用触媒(赤線)を出発物質としたサンプル ((a): 焼成前、(b): 焼成後、(c): 浸出液、(d): 浸出残渣、(e): RuO₂(黒線)、RuO₂·H₂O(赤線))

レエッジピークが見られ^{[2], [3]}、EXAFS やフーリエ変換図でも、Ru の金属粉末から調製したサンプルのスペクトル形状とは異なっていた。

浸出液の XANES 及び EXAFS スペクトルについては、出発物質に依らず、一致していた。XANES スペクトルに Ru(VI) のプレエッジピークが見られたことから、Ru は Ru(VI) として KOH 水溶液に溶存することがわかる。浸出残渣では、Ru の金属粉末から調製したサンプルのフーリエ変換図に、Ru-Ru の相関によるピーク(図 1(d)の黒線、2.5 Å 付近)が見られるが、その他のピークについては、RuO₂ のスペクトル形状と概ね一致していた。以上のことから、Ru の金属粉末由来の浸出残渣の主成分は、RuO₂ 及び Ru(0) と考えられる。同様に、燃料電池用触媒由来の浸出残渣に

ついては、スペクトルの類似性から RuO₂ が主成分と考えられる。

燃料電池用触媒における焼成後のサンプル、浸出液、浸出残渣の XANES スペクトルのうち、浸出残渣のみ Ru(VI) のプレエッジピークが見られなかった。以上のことから、焼成時に生成した Ru(VI) が、KOH 水溶液との接触時に溶液側に移行したことがわかる。

一方、Ru の金属粉末と燃料電池用触媒では、焼成による Ru の酸化挙動には違いが見られた。この理由については、今後詳しく検討する必要があるが、出発物質の粒径の違いや燃料電池用触媒中のカーボン、または Pt(0) の存在等が影響した可能性がある。

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.