

審査の結果の要旨

氏名 佐々木 秀顕

本論文「亜鉛蒸気を用いた貴金属 - 亜鉛化合物の作製と水溶液中におけるそれらの溶解挙動」は、穏和な環境で貴金属を回収することを目的として、浸出処理の前処理に亜鉛蒸気を利用することを想定し貴金属-亜鉛化合物の物理化学的な性質・反応を調査したものである。亜鉛蒸気処理により貴金属を溶解性の高い化合物にすることができれば、浸出処理の環境負荷の低減・コストの削減につながり、リサイクル可能範囲がひろがる。貴金属は種類によって産出国が限られているため、我が国では使用後の製品から回収することが特に重要である。したがって、本研究で得られた知見は、産業的にも有用なものである。貴金属の需給およびリサイクルに関しては、本論文の第 1 章で概説されている。

本研究では、白金、金、ロジウムが対象とされた。第 2 章に記された貴金属と亜鉛蒸気の接触反応においては、反応容器内で亜鉛蒸気源を貴金属より低温に保つことで、特定の亜鉛活量の化合物が生成する条件を設定した。白金-亜鉛系においては、熱力学的な性質が明らかにされていないため、三種類の化合物 (Pt-75%Zn, Pt-63%Zn, Pt-52%Zn) が生成する反応条件を本研究において見出した。同時にこれらの化合物中の亜鉛活量が得られた。熱力学的な研究がすでに報告されている金-亜鉛系に関しては、亜鉛活量を推定して、三種類の化合物 (Au-75%Zn, Au-70%Zn, Au-50%Zn) の単相、あるいは二相共存試料を 3~5 日間の熱処理により作製した。ロジウム-亜鉛系においては報告がほとんどなく、本研究において一種類の化合物 (Rh-75%Zn) を新たに作製し、その結晶構造を推定した。以上の実験結果より、亜鉛蒸気接触により特定の貴金属-亜鉛化合物が生成する反応条件を明らかにするとともに、数種類の化合物の熱力学的性質 (亜鉛活量) を新たな知見として得た。

第 3 章の貴金属-亜鉛化合物の溶解実験においては、新たに自作した装置によりチャンネルフロー二重電極法を用いて、塩酸中で化合物から貴金属および亜鉛がアノード溶解する速度を測定し、その電位依存性および時間変化を明らかにした。合金・化合物が溶解する機構に関しては不明な点が多いが、本論文では反応に関する有用な情報を簡便に得られるための工夫がなされている。本実験により、貴金属-亜鉛化合物の溶解では二種類の挙動が観察された。まず亜鉛濃度が 50atom% のものは、化合物からの亜鉛の優先的な溶解は観察されず、

貴金属と亜鉛が見た目上はほぼ同時に溶解した。また、これらの化合物から貴金属が溶解する速度は、貴金属単体の溶解時と比較して大きかった。一方、亜鉛濃度が 63%以上の化合物からは、低い電位においては亜鉛のみが溶解し、高い電位においてのみ貴金属の溶解が確認された。このとき、化合物からの亜鉛の溶解速度は時間とともに減衰し、一方で貴金属の溶解速度が増大することが明らかとなった。亜鉛が優先溶解した化合物の表面をエネルギー分散型元素分析装置付き走査電子顕微鏡および X 線回折により観察および分析した結果から、表面には亀裂を伴った貴金属濃縮層の生成が確認された。したがって、亜鉛の優先溶解に伴った表面の変化が、上記の溶解速度の時間変化の理由であると考えられた。ただし、これら Zn 濃度が比較的高い化合物においては、合金化によって貴金属の溶解性が向上する効果が貴金属ごとに異なった。白金およびロジウムでは純貴金属と比較して溶解性が顕著に増大したのに対し、金は溶解性の向上が僅かに増加した。とくに溶解開始直後においては、金-亜鉛化合物から金が溶解する速度は、純金の溶解速度より遥かに小さかった。これら合金成分ごとの溶解速度の時間変化および電位依存性は、本研究手法によって初めて明らかになったものであり、化合物の溶解を理解する上で有用となる新たな知見である。また、得られた溶解速度は、合金化を利用した貴金属の浸出処理において、ほぼそのまま参考にすることが出来る。

本論文の第 4 章では以上の測定結果を考察するにあたり、貴金属-亜鉛化合物の物性値、亀裂発生機構、貴金属の微粒子化および水溶液側の組成変化に着目し、合金化が溶解速度に与える影響が評価された。

第 5 章においては上記の実験結果をもとに、亜鉛蒸気を利用した貴金属回収プロセスの具体的な処理条件が提案された。

第 6 章では本論文の内容が総括された。

以上に記したとおり、本研究は貴金属合金の生成および溶解反応についての基礎的な情報を得た。とくに化合物から貴金属が溶解する速度を分離して測定した結果は学術的に新規性が高く、重要な発見である。また、貴金属のリサイクルプロセスの開発として産業的に有用な結果を得た。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。