

白金を塩酸で溶解する新技術開発の裏話

岡部 徹*

1. はじめに

白金(Pt)をはじめとする貴金属は、化学的に安定しており、塩酸(HCl aq.)では溶解できない、と一般には思われている。これは、貴金属元素は酸化されにくく、通常的环境下ではPt⁺などのイオンになりにくいいため、塩酸などの酸に対して溶解しないからである。したがって、Ptを水溶液に溶解する場合には、王水(HCl aq.とHNO₃ aq.の混合物)など、極めて強い酸化力を有する酸を使って、強引に酸化する必要がある。

強い酸化力を有する酸を使えば、Ptでも水溶液中に溶解できるが、処理に長時間を要するが多い。また、スクラップ中のPtを溶解して回収する場合は、Ptより先に他の金属・酸化物等が溶解するため、重金属や酸化剤を多量に含む処理が困難な有害廃液が多量に発生する。このため、廃棄物中のPtを酸で溶解してリサイクルする操作は、廃液の処理など環境に対する負荷が大きい、という難点もある。

このような背景を踏まえ、著者らの研究室では、酸化剤を含まない溶液を使ってPtを溶解する環境調和型の新技術の研究・開発に取り組んでいる。この研究の詳細は、原典⁽¹⁾⁻⁽³⁾を参照されたいが、ここでは、塩化銅を用いた新技術開発にまつわるいくつかの裏話をご紹介します。

2. 塩化銅を塩化剤として選んだ裏話

2006年の夏、当時、博士課程の学生であった竹田修氏(現：東北大)に、著者は様々な金属化合物を研究室の試薬として購入するように指示した。これは、Ptの新規溶解法の開発プロジェクトのための合金の塩化剤として購入したのではなく、炎の中での発色を比較するために、種々の金属化合物を試薬として揃えようとしたものであった。これらの試薬は、キャンプファイアーやトーチの炎に様々な色をつける場合にも利用できる。しばらくして、多くの金属化合物が、研究室の大机の上に並べられたが、この中の一つに塩化銅(II)(CuCl₂)があった。

当時、修士課程の大学院生として白金を塩酸で溶解する新技術開発に取り組んでいた堀家千代子氏(現：関東化学(株))は、塩化剤として塩化鉄(III)(FeCl₃)を用いて研究を進めていた。偶然にも机の上に並べられていたCuCl₂を著者が見

つけ、これも塩化剤としては機能するはずなので、FeCl₃だけでなくCuCl₂も使ってみるよう指示した。ところが、様々な実験条件を試みても、なかなか上手くは研究が進まなかった。

当初はCuCl₂を用いても塩酸のみでは高々1%程度のPtしか溶解しなかった。しかし、研究は諦めず信念をもって努力することも大切である。試行錯誤の末、CuCl₂による塩化処理を行う温度を最適化させれば、溶解率が大きく上昇することを堀家氏は地道な実験により見出した。

最終的に堀家氏は、PtをMgと合金化したあと、この合金粉末をCuCl₂と混合して773 K(500°C)で反応させると、Ptの塩化は上手く進み、可溶性の塩が得られることを確認した。一連の研究の結果、合金化+塩化処理を前処理として行えば、353 K(80°C)の塩酸を用いてわずか15分で100%のPtを溶解できる条件を見出したのである⁽²⁾⁽³⁾。

合金化処理に続く塩化処理という前処理により、塩酸だけで短時間でPtを100%溶解できる条件を見出したことは、画期的な研究成果であった。そこで、堀家氏に学術誌(Journal)に本研究成果を投稿するように勧めた。

3. 論文投稿の苦労

堀家氏は、2008年3月に修士号を取得して卒業後、民間企業に就職したため、実際に本研究成果をMetallurgical and Materials TransactionというTMS(米国資源材料学会)の学会誌への投稿する準備に取り掛かったのは、卒業後1年半ほど経ってからであった。ようやく投稿の準備が整った2011年6月末に、著者らは著名な学術誌にPtと同じ白金族金属のRhに関する論文が掲載されたことを知った⁽⁴⁾。そこで、もしかすると、この研究にも興味を持ってもらえるのでは、と淡い期待を抱きつつ、本文を大幅に書き換えて、2011年12月にScience誌に投稿した。しかしながら、同誌では査読に回されることなく、1週間後には不採択(リジェクト)となった。気を取り直して少し書きなおし、今度は、JACS(Journal of American Chemical Society)に本研究成果を2012年1月に投稿した。同誌でも査読に回されることなく1週間で、リジェクトの連絡が来た。これらの著名な学術誌は、読者の注目を引かないという理由だけで、査読すらせずにリジェクトするようである。内容の吟味すらしないという対応は腹だたいが、投稿してから1週間でリジェ

* 東京大学生産技術研究所；教授，サステイナブル材料国際研究センター；センター長(〒153-8505 目黒区駒場4-6-1)
The Inside Story of Development of New Technology for Platinum Dissolution by Hydrochloric Acid; Toru H. Okabe(The University of Tokyo)
Keywords: platinum, precious metals, dissolution, recycling, environmental technology, inside story
2014年1月8日受理[doi:10.2320/materia.53.115]

クトの返事が来るというのは合理的ではある。

初めて書いた労作の論文が立て続けにリジェクトされた堀家氏は、意気消沈したことであろう。しかし、再度気を取り直して書きなおし、2012年3月には当初目標としていた *Metallurgical and Materials Transaction* 誌に投稿した。最初の3カ月は何の返事もなく、査読状況の催促をしても、なかなか返事が来なかった。ようやく戻ってきた査読のコメントには、査読者の事実誤認も多く含まれており、内容について適切な評価がなされていなかった。査読に対する返答を初めて書く堀家氏に対し、著者は、本質を理解していない査読に対しては妥協することなく、原文をあまり変更せずに査読対応するよう指示した。査読対応は難なく終了し、2012年9月には、大きな修正もなく受理され、2012年12月には論文⁽²⁾として掲載された。

一時は「この研究について、まともに評価してくれる学会はないのでは」とも悲観したが、この程度で我々はめげることにはなかった。ただ、欧米の学会では評価されないようなので、2012年11月には、「白金を塩酸で溶解する環境調和型の新リサイクル技術の開発」と題して、日本金属学会の第36回技術開発賞にエントリーした。学術論文としては認められなくとも、“環境調和型の新技術の開発に対する取り組み”は認めて貰えるのでは、と期待した次第である⁽³⁾。

4. 苦あれば楽あり

ところが、いざ論文が学術誌に掲載される段階になって事態が急変した。驚いたことには、TMS に投稿した論文は、編集者より「注目すべき論文(Editor's choice)」として選ばれ、雑誌の掲載に先だって、2012年10月18日に優先的に学会のホームページ上に掲載され、無償で広く一般公開されるとの連絡を受けた。誰の目にとまったのかは今もって不明であるが、本研究の進歩性を評価してくれる人がTMSの関係者の中にいることは間違いなく、欣快である。

さらに、2012年12月にはASM International というTMSの親組織から、「ASM International is considering for an ASM author award」受賞という連絡を受け、生年月日や正確な所属等の問い合わせがあった。著者はこのメールを「新卒の詐欺メール」と思い、危うくSpamメールとして削除するところであった。しかし、文面をよく読むと、著者宛のメールで、論文のタイトルなどの詳細情報が記載されているので、個人情報を送した。

半年後の2013年6月に、ASM から「Dear Gentleman; Please see the attached letter. Congratulations! I look forward to meeting you in Montreal in the Fall.」という連絡を受け、“The ASM Henry Marion Howe Medal for 2013”という賞をいただけるとの内定通知があった。調べてみると、この賞は1923年に創設された91年もの伝統ある荣誉ある賞で、TMSの学術誌 *Metallurgical and Materials Transaction* に投稿された論文の中で、最も優秀な論文に対して1年に1件程度の厳選された論文に贈られる賞である。

有難いことに、2013年6月には日本金属学会から技術開発賞受賞の内定の連絡も受けた。論文の投稿段階では辛いことが続いていたが、同様のテーマで論文賞と技術賞を同時に

受賞したのは、奇跡的である。

2013年10月末には、堀家氏とともにモンリオールで開催されたASMの年会に参加し、荣誉あるHenry Marion Howe Medalを受賞した。受賞式および祝宴は、Westinホテルの大宴会場で厳かに行われた。式典では、論文賞の他にも各種貢献賞やFellow等の授与式が行われ、受賞者は全員、男性はタキシード、女性はイブニングドレスでの出席が義務付けられていた。式典は格調高く華やかで、式次第も日本の文化とは全く異なるものであったので、一生の思い出となるイベントであった。残念ながら、共著者の森田教授は、この式典に参加できなかったが、筆頭受賞者の堀家氏は、着物姿で式典および祝宴に参加し、壇上のメインテーブルに着席したため、祝宴では皆から注目され、大変な人気者であった。

5. おわりに

ここで紹介したのは、合金化処理と酸化処理(塩化処理)という前処理によって、Ptを塩酸に溶解する新技術の開発とその論文発表から受賞に至るまでの裏話である。

スクラップ中の貴金属は、一般的には、複雑な構造体の中の表面に少量、他の元素とともに存在することが多い。本溶解手法の要素技術となる合金化処理や酸化処理は、気相を介して反応物質を供給することが可能であるため、スクラップ中の貴金属を処理するのに適している。

将来的には、本技術を応用し、“簡単な前処理の後に、塩水や水をかけるだけで、効率よく貴金属を溶解できる画期的な環境調和型のリサイクル技術”を開発したいと考えている。

レアメタルの製錬やリサイクルの研究は地味で、一般受けはしない。しかし、地道に取り組んでいると、「三度目の正直」で、良いこともあることが示された2013年であった。困難や苦労は多くとも、今後もNever Give Up, Challenge!の精神で、元気に明るく前向きに、レアメタルの製錬・リサイクルの研究を続けていきたい。

苦勞して実験を進めて成果を出し、度重なるリジェクトにもめげずに投稿論文を作成した堀家千代子氏、ならびに、研究プロジェクトの立案から予算の獲得、原稿執筆、メンタルケアまで常にサポートしていただいた森田一樹教授に対し、心より感謝いたします。また、本研究の礎となった、活性金属の合金を使った貴金属の溶解手法の研究開発⁽¹⁾をともにこなして下さった、前田正史教授(現:東京大学 理事・副学長)、萱沼義弘氏(松田産業㈱)、山本祥子氏、大川ちひろ氏(NEC)および関係各位に記して謝意を表します。

文 献

- (1) T. H. Okabe, S. Yamamoto, Y. Kayanuma and M. Maeda: *J. Mater. Res.*, **18**(2003), 1960-1967.
- (2) C. Horike, K. Morita and T. H. Okabe: *Metall. Mater. Trans. B*, **43**(2012), 1300-1307.
- (3) 堀家千代子, 森田一樹, 岡部 徹: まてりあ, **52**(2013), 71-73.
- (4) K. Kusada, M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa and Y. Kubota: *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(2010), 15896-15898.