

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書

**硝酸性窒素等の有害物を排出しない白金族リサイクルプロセスの開発
(3K163010)**

平成 28 年度～平成 30 年度

Development of PGM Recycling Processes without Emissions of
Toxic Substances Including Nitrate-Nitrogen

国立研究開発法人産業技術総合研究所 成田 弘一

令和元年 5 月

目 次

I. 成果の概要.....	i
1. はじめに（研究背景等）	i
2. 研究目的.....	i
3. 研究方法.....	ii
4. 結果及び考察.....	vi
5. 本研究により得られた主な成果.....	ix
6. 研究成果の主な発表状況.....	xi
7. 研究者略歴.....	xi
II. 成果の詳細.....	1
1. はじめに.....	1
2. 研究目的.....	11
3. 研究方法.....	13
4. 結果及び考察.....	22
5. 本研究により得られた成果.....	59
6. 国際共同研究等の状況	60
7. 研究成果の発表状況.....	60
8. 引用文献.....	63
III. 英文 Abstract	67

I. 成果の概要

補助事業名 環境研究総合推進費補助金 循環型社会形成推進研究事業（平成 28 年度～平成 30 年度）

所管 環境省 及び 独立行政法人 環境再生保全機構

研究課題名 硝酸性窒素等の有害物を排出しない白金族リサイクルプロセスの開発

課題番号 3K163010

研究代表者名 成田弘一（国立研究開発法人産業技術総合研究所）

国庫補助金実績額 52,045,000 円（うち平成 28 年度：20,494,000 千円、平成 29 年度：14,375,000 千円、平成 30 年度：17,176,000 千円）

研究期間 平成 28 年 6 月 1 日～平成 31 年 3 月 31 日

本研究のキーワード 白金族金属、複合酸化物、アルカリ金属、ペロブスカイト、塩酸溶液、相互分離、溶媒抽出、アミド化合物

研究分担者 野村勝裕（国立研究開発法人産業技術総合研究所）
粕谷 亮（国立研究開発法人産業技術総合研究所）

1. はじめに（研究背景等）

白金族金属はその優れた触媒特性から、工業用材料として広範囲に使用されている。また、産地が偏在し、価格の変動も大きいことから、その安定供給のためには、リサイクル技術の向上が必須である。特に近年では製品における省金化（元素代替等による製品中の白金族含有量の減少）や複雑化（製品中に含まれる金属の多様化）といった新たな問題も現れつつあり、高価な金属であるが、より一層のリサイクルプロセスの簡便化が求められている。白金族金属の分離精製フローでは、はじめに水溶液に溶解し白金族イオンにするが、白金族金属は化学的に極めて安定であるために、その溶解は困難である。現状では、王水（塩酸と硝酸の混合物）や塩素含有塩酸溶液等の強力な酸化剤を含む水溶液が用いられている。しかしながら塩素ガスは非常に危険であり、堅牢な施設が必要となる。また硝酸については「硝酸性窒素等」の排水規制の強化に伴い、今後使用がより困難になることが予想される。これらを回避するには、強力な酸化剤を使用せずに白金族金属を溶解せねばならないことから、従来の金属溶解技術の応用で成し遂げることは困難であり、全く新しい溶解法を確立させる必要がある。溶解後の白金族イオン相互分離では主に溶媒抽出法等が用いられているが、抽出し難い白金族イオンが存在することで、蒸留・酸化還元といった異なる分離手法が入り、分離フローを複雑かつ時間を要するものになっている。上記の省金化、複雑化といった問題に対応するには、これら白金族イオンに対する新規分離系開発による工程の高効率化が必要である。さらに、相互分離工程でも硝酸やアンモニアといった「硝酸性窒素等」が使用されることが多く、これらの試薬を使用しないことも求められる。ゆえに、従来型工業用分離剤による最適化のみでは、これらの条件をクリアすることは困難であり、新規分離剤の導入等による大幅な改良を要することは明らかである。

2. 研究目的

本研究の開発目的は、硝酸性窒素等を排出せず且つより簡便なフローで白金族金属の溶解から相互分離までを可能にする、新しい環境調和型の白金族湿式プロセスの構築である。そのために、溶解工程においては、

王水や塩素ガスなど有害な酸化剤を一切用いることなく、空气中で白金族金属を酸化させ、塩酸のみで溶解させる技術である、ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解プロセス（ペロブスカイト法）及び複合酸化物を利用する白金族回収（複合酸化物法）を確立する。これらの溶解技術においては、白金族金属の全量溶解に加え、使用する試薬の低コスト化や再利用のための回収に関しても検討を行う。また、分離工程では、白金族イオンの塩酸溶液中での挙動を調べ、それらの知見を基に、工業用抽出分離剤が存在しない塩酸溶液中の3価のRu及びIrに対する新規分離剤を見出すとともに、白金族イオンの選択的分離が可能な条件を明確にする。得られた試験結果に基づき、実製品などを用いた試験を行うことで、溶解工程と分離工程を組み合わせた一貫フローを提示する。

3. 研究方法

本研究は、二種類の白金族の新規溶解工程と溶解後の相互分離工程という3つの要素に大きく分けられる（図1）。これまでに研究代表者及び分担者によって基本特許が取得されており、各要素技術の高度化による実用性向上がポイントとなる。

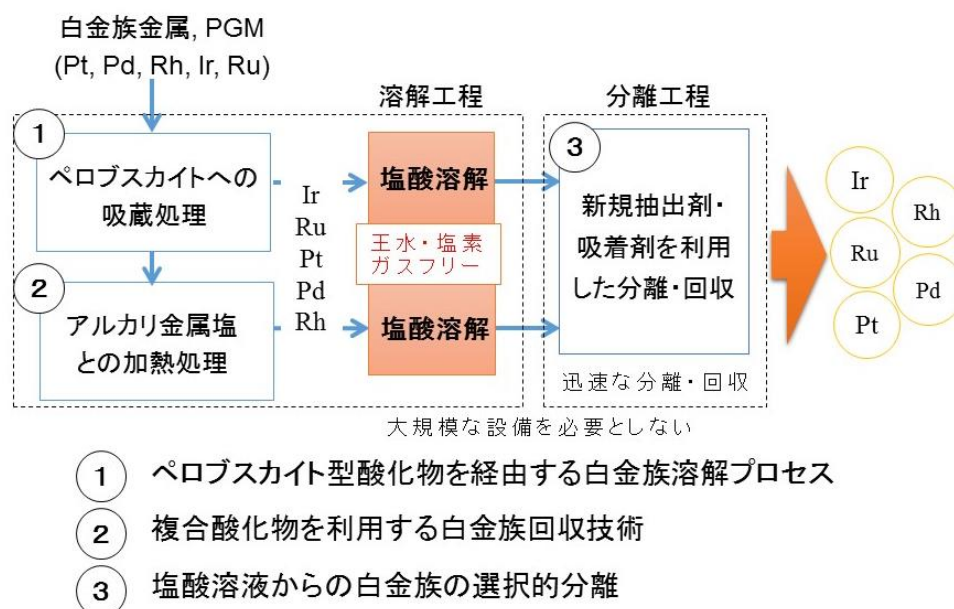


図1 研究のアプローチ

（1）ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解プロセス

本プロセスは、特定の組成を持つペロブスカイト型酸化物が白金族（特にIr、Ru）を吸蔵できる性質を利用するものである（図2）。ペロブスカイト型酸化物への吸蔵過程で白金族金属はイオン化（酸化）するため、塩酸のみでその溶解が可能となる。白金族の中でも特に溶解が困難なIr、Ruを中心として、白金族をペロブスカイト型酸化物に吸蔵させ、塩酸に可溶化する条件を検討した。Ir、Ruは高温、酸素含有雰囲気中で酸化物を生成し、これら酸化物の蒸気圧は他の白金族（Pt、Pd、Rh）の酸化物が示す蒸気圧と比べて高いため、比較的低い温度でペロブスカイト型酸化物に吸蔵されることが期待される。白金族吸蔵剤としてのペロブスカイト型酸化物には、白金族に対して高い反応性を示す LaScO_3 系ペロブスカイト型酸化物 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.1})\text{ScO}_{3-\delta}$ （ δ ：酸素空孔）（略称LSBS）及び、LSBSと比べて安価な CaMnO_3 を選んだ。

最初に、Ir（又は Ru）粉末とペロブスカイト型酸化物 LSBS 粉末（又は CaMnO_3 粉末）とを混合し、接触状態で反応させる場合の最適吸蔵条件（反応温度、反応時間、酸素濃度）、並びに反応生成物の塩酸への溶解性を調べた。より短い時間で白金族をペロブスカイト型酸化物に吸蔵させるため、焼成時の酸素濃度を変化させることを検討した。次に、接触状態での実験結果を踏まえて、Ir（又は Ru）粉末とペロブスカイト型酸化物 CaMnO_3 粉末とを同一容器内に離れた状態で置き、非接触状態で反応させる場合の最適吸蔵条件、並びに反応生成物の塩酸への溶解性を検討した。

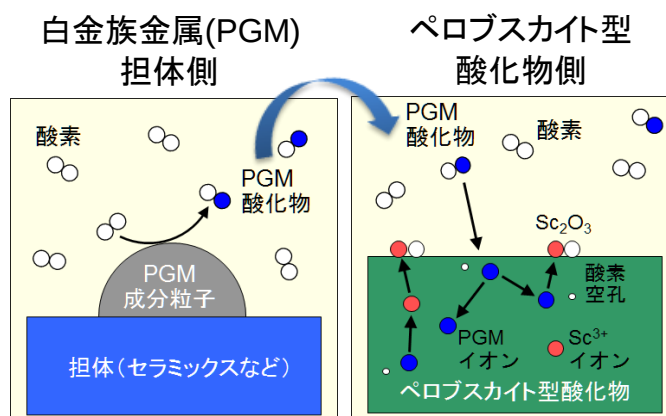


図2 ペロブスカイト法における、白金族金属（PGM）とペロブスカイト型酸化物 LSBS との推測される反応機構

これらの実験結果を基に、実用製品とペロブスカイト型酸化物とを組み合わせた場合の最適吸蔵条件、並びに反応生成物の塩酸への溶解性を調べた。具体的には、固体高分子形燃料電池用電極触媒（カーボン担持 PtRu 合金）とペロブスカイト型酸化物 CaMnO_3 とを混合し、接触状態で反応させる場合の最適吸蔵条件、並びに反応生成物の塩酸への溶解性を調べた。

（2）複合酸化物を経由する白金族溶解プロセス

白金族金属とアルカリ金属やアルカリ土類金属の塩とを空气中で加熱することにより、塩酸に溶解可能な複合酸化物が得られる。複合酸化物法と従来の溶解プロセスの比較を図3に示す。複合酸化物法では、空气中的酸素が酸化剤として働くため、王水や塩素ガスのような強力な酸化剤を必要としない。また、塩酸溶解後の白金族イオンは従来プロセスと同様、塩化物イオンと錯イオンを形成する。そのため、後段の分離精製工程をそのまま適用できる利点がある。

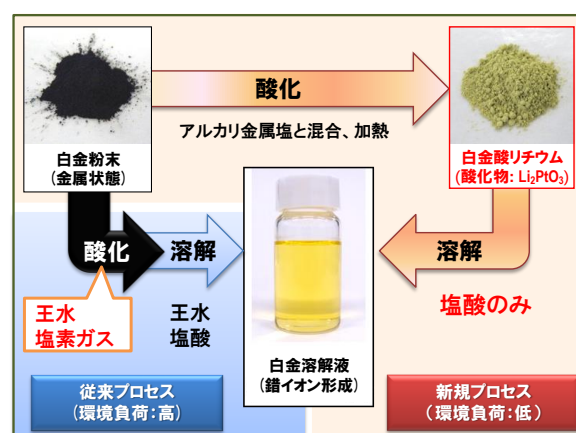


図3 複合酸化物法と従来法による白金溶解の比較

本研究の開始までに得られた知見として、

Li 塩と Pt 粉末を加熱することで、Pt が反応して複合酸化物 (Li_2PtO_3) へと変換し、塩酸に可溶であることが示された(図4)。これに対して、Pt 微粉末（白金黒）の溶解試験を行った結果、王水には 100%溶解したが、塩酸のみではほとんど溶解しなかった。以上のことから、複合酸化物を経由することで白金族の塩酸への溶解率が飛躍的に向上できることが明らかとなった。また、複合酸化物形成について、Li と同族元素である Na、及び K の塩を用いて調べたところ、白金族の種類に対して元素依存性を示すことが分かった。また、Li 塩の種類について検討した結果、炭酸リチウム (Li_2CO_3) が最も反応性が高いことも明らかとなった。

これらを踏まえ、本研究では反応性の高い Li 塩を中心に用いて複数の白金族を含む廃材や実製品からの白

金族回収を試みた。白金族の回収対象物としては実車由来の自動車排ガス浄化触媒(Pt、Pd、Rh 含有)、並びに実用材料として燃料電池用電極触媒(カーボン担持PtRu 合金)及びエンジン用スパークプラグ(IrRh 合金)を選定し、Li との複合酸化物形成、及び塩酸による溶解試験を行った。

原料に用いる Li 塩(Li_2CO_3)は、近年、リチウムイオン二次電池(LIB)の生産量増大に伴い価格が高騰しつつある。そこで、原料コスト削減のため、溶解液からの Li 回収、及び複合酸化物形成における Li 代替についても検討した。溶解液からの Li 回収は、モデル物質

(Li_2PtO_3)の塩酸溶解液から溶媒抽出法により Pt を除去した後、得られた Li 残液に沈澱剤(Na_2CO_3 飽和水溶液)を添加することで行った。Li 代替では、Li 塩及び Na 塩を用いて自動車廃触媒と反応させた後、塩酸による溶解試験を行った。

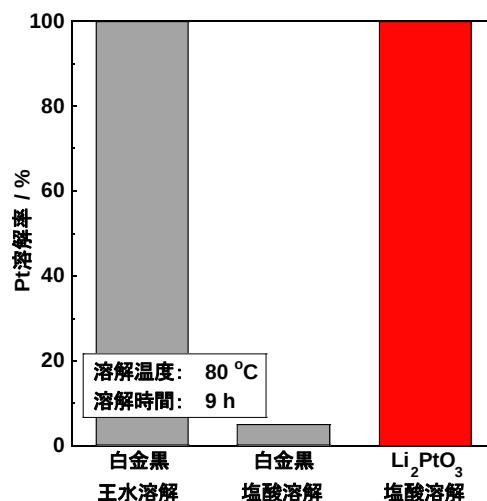


図4 白金黒及び白金含有複合酸化物の溶解結果

(3) 塩酸溶液からの白金族の選択的分離

現在、白金族(及び金、銀)の分離精製フローとして、国内で広範囲に使用されているのが、Vale 法と言われる溶媒抽出法を中心としたプロセスである(図5)。この中で、溶媒抽出法以外の蒸留、酸化還元、沈澱分離法が、プロセスを複雑かつ時間を要するものになっている。これらの操作が必要になる理由は、Ru、Ir、Rh の3価の陰イオン性クロロ錯体の抽出・吸着分離が極めて困難であることに起因する。そこで、本研究では、塩酸溶液中の3価白金族イオンに対する有用な分離法を確立することが目標の一つである。当グループではこれまでに白金族に対する新規抽出剤 *N,N,N',N'*-テトラ-2-エチルヘキシル-チオジグリコールアミド(TEHTDGA、図6左)及び *N*-2-エチルヘキシル-ビス(*N,N*-2-エチルヘキシル-エチルアミド)アミン(EHBAA、図6右)を開発している。EHBAA については塩酸溶液中の Rh に対して高い抽出率を示すことが分かっているが、Ru、Ir に対する抽出特性は不明である。これら産総研開発の抽出剤に加えて、市販の金属分離剤を用いた分離試験を行い、性能の比較を行った。

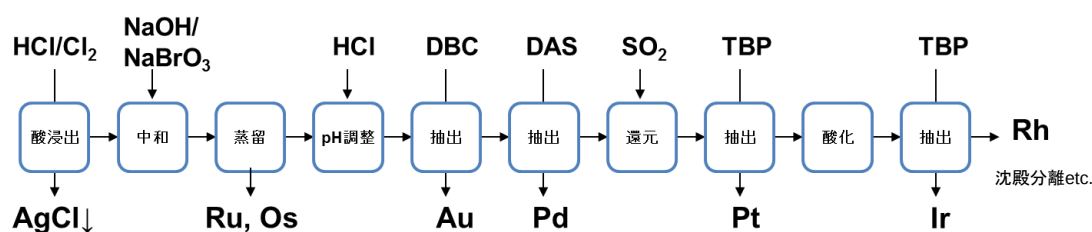


図5 従来型白金族分離回収フロー (Vale 法)

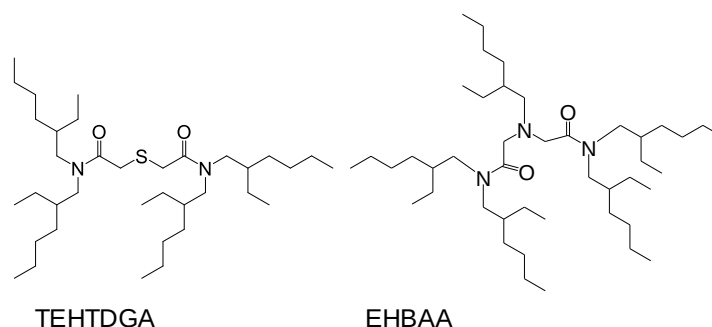


図6 産総研開発抽出剤

塩酸溶液中の白金族イオンに対する新規分離系の開発には、白金族イオンの溶存状態の把握がまず必要である。特に Ru に関しては、塩酸溶液中の詳細な特性が未だ明確になっていないことから、Ru 主要化学種の塩酸濃度依存性や平衡時間依存性を、紫外可視吸光度 (UV-VIS) 測定及び大型放射光施設 SPring-8 における X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により調べた。

(4) 実製品を対象とした溶解・回収一貫工程の実施

対象製品の選択に関しては、第四次循環型社会形成推進基本計画の 2.7.2. 循環分野における技術開発、最新技術の活用と対応において記載されている「(技術開発例) 急速に普及が進む新製品・新素材についての 3R に関する技術開発」に基づき、今後リサイクルの重要性が増すと考えられる、燃料電池用電極触媒及びエンジン用スパークプラグを対象として取り扱った。燃料電池用電極触媒には、家庭用などの定置用、自動車用などの移動体用として使用されている固体高分子形燃料電池 (PEFC) の燃料極として使用されており、今後廃製品が増加する可能性が高いカーボン担持 PtRu 電極触媒 (図 7) を用いた。エンジン用スパークプラグには、近年、新車装着率が 80% を超え、将来的に廃製品の量が増大すると予想される Ir プラグの円柱状電極部分 (IrRh 系合金) (図 8) を用いた。燃料電池用電極触媒については、上記の 2 種類の溶解複合酸化物法によって、塩酸溶液への溶解試験を行い、続いて EHBAA 及び従来型工業用抽出剤を用いて溶媒抽出試験を行い、本研究における要素技術による白金族金属の分離回収の可能性について検討した。エンジン用スパークプラグについては、複合酸化物法による塩酸溶液への溶解試験を行い、続いて EHBAA を用いて溶媒抽出試験を行い、白金族金属の分離回収について検討した。また、実用材料に対する本プロセスの経済性を評価するため、ペロブスカイト法及び複合酸化物法による、ラボスケールでの燃料電池用電極触媒の白金族溶解コスト試算を行った。



図7 燃料電池用電極触媒 (田中貴金属工業株式会社製 TEC61E54、C:Pt:Ru = 46.7:30.0:23.3 mass%)

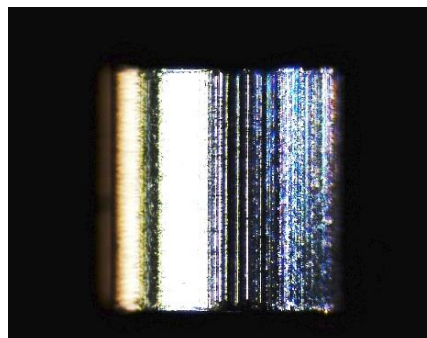


図8 エンジン用スパークプラグ (A 社製、円柱状電極部分、Ir:Rh = 90:10 mass%)

4. 結果及び考察

(1) ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解プロセス

ペロブスカイト型酸化物 CaMnO_3 粉末と白金族粉末 (Ir 又は Ru) との混合物 (CaMnO_3 : 白金族 = 92.4 : 7.6 mol%) 成形体を空气中、950 °C (又は 900 °C) で 10 時間焼成して得られた反応生成物を 12 M 塩酸に投入し、大気圧下、90 °C で 20 分間加熱した。溶液中の白金族濃度を測定した結果、Ir (又は Ru) の溶解率はいずれも 99% 超であった。LSBS よりも安価な CaMnO_3 を用い、LSBS より 300~350 °C 低い温度で Ir (又は Ru) を吸蔵し、溶解率 > 99% を達成することができた (図 9)。

反応時間を短くするため、試料焼成時の酸素濃度を変化させる方法を検討した。 CaMnO_3 粉末と Ir 粉末との混合物 (CaMnO_3 : Ir = 92.4 : 7.6 mol%) 成形体を N_2 気流中で室温から 900 °C まで加熱し、900 °C で N_2 から 21% O_2 -79% N_2 に切り替えることにより、30 分以下で Ir が CaMnO_3 に高速吸蔵されることが分かった。酸素濃度を変化させることにより短時間で得られた反応生成物は、長時間の反応 (反応時間 10 時間) で得られた反応生成物と同様、熱濃塩酸に易溶で、溶解率 > 99% であった。

CaMnO_3 粉末と Ir (又は Ru) 粉末 (CaMnO_3 : 白金族 = 92.4 : 7.6 mol%) を一つの容器内に非接触状態で置き、70% O_2 -30% N_2 中、1250 °C で 20 時間焼成 (又は空气中、1250 °C で 10 時間焼成) して得られた反応生成物を大気圧下、90 °C で 20 分間加熱し、12 M 塩酸に溶解させた。溶液中の白金族濃度を測定した結果、Ir の溶解率は 52% であり、Ru のそれは 79% であった。溶解率が 100% に達しない理由としては、1250 °C での焼成中に Ir、又は Ru が揮発して散逸することが推定される。散逸量は、加熱中に白金族蒸気と反応せず、かつ蒸気が散逸しない構造の容器を使用することにより減少させることが可能と考えられる。

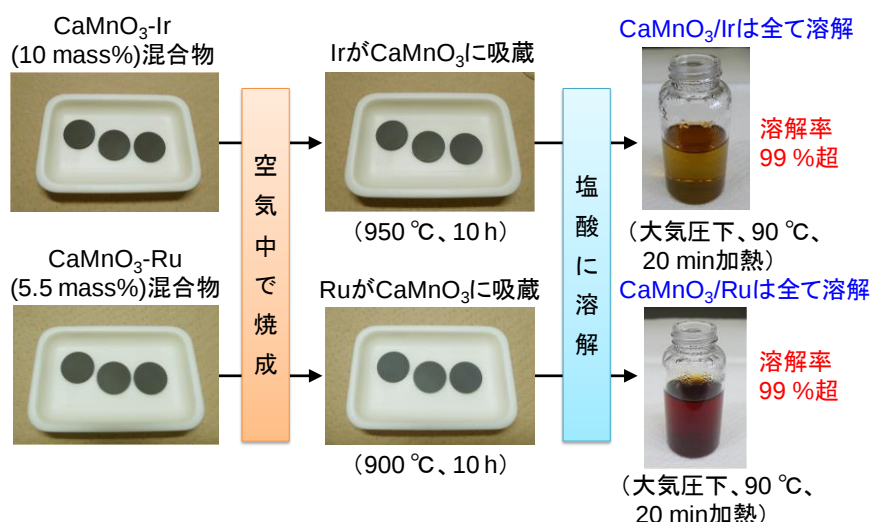


図9 ペロブスカイト法による Ir 又は Ru 粉末の吸蔵及び塩酸溶解結果

(2) 複合酸化物を経由する白金族溶解プロセス

自動車廃触媒と Li 塩を空气中で焼成後、得られた試料を塩酸に溶解させた。溶解液中の白金族濃度測定の結果、自動車廃触媒に含まれる白金族 (Pt、Pd、Rh) の大半が塩酸に溶解できたことが分かった。最適な処理条件 (Li_2CO_3 10 mass% 添加、800 °C、3 時間焼成) のもとでは、Pt 及び Rh がほぼ 100% 溶解できた。これに対して、Pd 溶解率は最高でも 80% 程度に留まった。残渣に含まれる微量の Pd を完全に溶解させるため、残渣を再度複合酸化物法によって処理した。その結果、残渣中の Pd を 100% 塩酸に浸出させることができた。

白金族の単体粉末を用いた結果から、溶解前の試料は複合酸化物として Li_2PtO_3 、 Li_2PdO_2 及び Li_2RhO_3 を含んでいたと考えられる。

Li 循環利用にむけた模擬残液からの Li 回収では、残液の蒸発乾固により塩化リチウム (LiCl) が生成したこと、及び、沈澱剤 (Na_2CO_3 飽和水溶液) 添加により LiCl が Li_2CO_3 へと変化したことが分かった。回収した Li_2CO_3 は極微量の NaCl も含んでいたが、目的物である Li_2CO_3 が大半を占めることが分かった。XRD 解析から Li_2CO_3 と NaCl の質量比を算出したところ、 Li_2CO_3 が 92 mass%、 NaCl が 8 mass% であった。また、Li 回収率を算出するため、Li 回収前後の溶液中の Li 濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析、ICP-AES により調べた。濃度測定の結果、Li 回収前では Li 濃度が 3.15 ppm であったのに対して、Li 回収後では 0.26 ppm と 1/10 以下に減少した。Li 濃度の差から Li 回収率を算出したところ、91.7% と非常に高い値であった。

また、Na 塩による Li 代替の可能性を検討した結果、Li 塩の 50% を Na 塩に代替しても、自動車廃触媒中の白金族の大半を塩酸に溶解できることが分かった。 Li_2CO_3 と Na_2CO_3 の平均輸入価格は 2018 年時点でそれぞれ 1687 円/kg、32 円/kg であり 50 倍以上もの開きがある。Li 塩の半分以上を Na 塩に代替した場合、原料コストとしては 1/3 以下に削減できることになる。

(3) 塩酸溶液からの白金族の選択的分離

Ru に対する新規分離剤開発のために、はじめに塩酸溶液中 (0.5~10 M) の Ru の溶存状態の解析を UV-VIS 及び XAFS 解析により行った。Ru-Cl 錯体の塩酸溶液中での平衡時間を UV-VIS スペクトル変化の時間依存性から調べたところ、塩酸濃度が 5 M 以上ではほぼ 24 時間以内に平衡に達したが、塩酸濃度の減少とともに平衡到達時間は長くなり、塩酸濃度 0.5 M では 1 か月程度要した。平衡後の溶液を用いて XAFS スペクトル測定を行ったところ、X 線吸収端近傍構造 (XANES) より、全ての塩酸濃度で Ru は 3 価であることが分かった。また、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 解析より、塩酸濃度の増加に伴い $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ から $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ へと主要錯体に変化することが示唆された (図 10)。これらのスペクトル解析から、Ru-Cl 錯体の平衡定数を求めたところ、比較的高濃度の塩酸溶液中では、主要化学種がアニオン錯体であることが分かった。Ir も Ru と同様にアニオン錯体が塩酸溶液 (>0.5 M) では優勢であることから、陰イオン交換型の分離系が候補であることが示された。

従来型工業用白金族抽出剤 (リン酸トリブチル (TBP)、ジヘキシルスルフィド (DHS)、トリオクチルアミン (TOA))、産総研で開発した抽出剤 (TEHTDGA 及び EHBAA (図 5)) 及びベタイン型吸着剤 AMPO3 を用いて、塩酸溶液からの Ru 分離試験を行った。その結果、EHBAA、TEHTDGA の各単独抽出系で高い Ru 抽出率を示した。さらに、EHBAA に DHS 又は TEHTDGA を混合することで、協同効果により高濃度塩酸溶液からの Ru 抽出が可能であることも明らかとなった。しかし、金属の逆抽出 (剥離) に関しては EHBAA 単独利用のみが優れた特性を示した。また、EHBAA と同様の第 3 級アミン系化合物である TOA と Ru 抽出率の塩酸濃度依存性を比較すると、EHBAA は極めて高効率抽出が可能であり、EHBAA のアミド基が Ru 抽出を促進させていると推測された (図 11)。また、Ir に対しても EHBAA は高抽出率を示したが、抽出平衡まで長時間を要した。

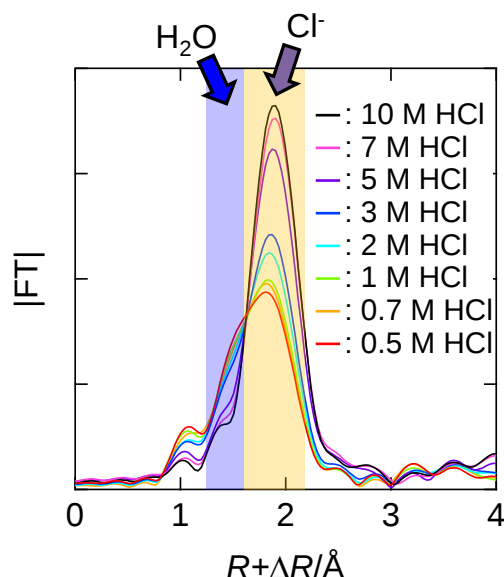


図 1 0 EXAFS スペクトルのフーリエ変換図

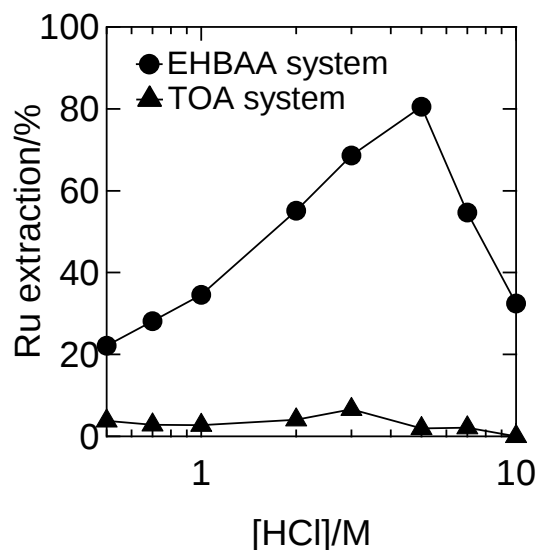


図 1 1 EHBA 及び TOA による Ru 抽出率の塩酸濃度依存性

(4) 実製品を対象とした溶解・回収一貫工程の実施

はじめに燃料電池用電極触媒（カーボン担持 PtRu 触媒）を用い、ペロブスカイト法及び複合酸化物法による溶解試験を行い、得られた溶解液を用いて、白金族イオンの相互分離を溶媒抽出法によって行った。

ペロブスカイト法での試験では CaMnO_3 : 燃料電池用電極触媒 = 6:1 (質量比) 混合物成形体を空气中 1000 °C で 10 時間焼成して得られた反応生成物、並びに CaMnO_3 : 燃料電池用触媒 = 6:1 (質量比) 混合物成形体を N_2 気流中で室温から 1000 °C まで昇温後、直ちに N_2 から 21% O_2 -79% N_2 に切り替えて 1000 °C で 30 分間焼成して得られた反応生成物を大気圧下、90 °C で 20 分間加熱し、12 M 塩酸に溶解させた。溶液中の白金族濃度を ICP-AES により定量した結果、空气中、1000 °C で 10 時間焼成して得られた反応生成物のみならず、ガスを切り替えて 1000 °C で 30 分間焼成した反応生成物についても、Pt 溶解率 > 99%、Ru 溶解率 > 99% であることが分かった。

複合酸化物法による試験では、燃料電池用電極触媒と Li_2CO_3 を焼成後、塩酸に溶解させることにより、試料中の Pt 及び Ru を完全に溶解できた。溶解前の試料に含まれる結晶相を粉末 X 線回折法 (XRD) により同定したところ、複合酸化物として Li_2PtO_3 及び Li_2RuO_3 を含むことが分かった。従って、複合酸化物形成に伴い Pt と Ru は 4 価へ酸化されたこと、及びこれらの複合酸化物が塩酸に溶解したことが示唆された。

実用材料に対する本プロセスの経済性を評価するため、ペロブスカイト型酸化物 CaMnO_3 を用いた際のラボスケールにおける燃料電池触媒の白金族溶解コストの試算を行った。その結果、燃料電池用電極触媒 18.8 g (PtRu 合金として 10 g 含有) の溶解コストは 76.3 円と見積もられた。PtRu 合金 1 g あたりに換算すると、溶解コストは 7.6 円となった。同様に、複合酸化物法による、燃料電池触媒の白金族溶解コスト、及び溶解液からの Li 回収にかかるコストも試算した。その結果、燃料電池用電極触媒 20 g (PtRu 合金として 10 g 含有) の溶解コストは 54.4 円と見積もられた。PtRu 合金 1 g あたりの溶解コストは 5.4 円となる。これに対して、Li 塩の回収 (Li_2CO_3 回収量として最大 9.0 g) にかかる沈澱剤 (Na_2CO_3) のコストは、バッチあたり 0.46 円と見積もられた。燃料電池用電極触媒の処理で使用する Li_2CO_3 の量 (10 g) に換算すると、沈澱剤のコストは 0.51 円となる。これに対して、 Li_2CO_3 バージン材の原料コストは 17.0 円であり 30 倍以上も開きがある。

Li 塩回収にかかるプロセスコスト、例えば蒸発乾固のための電気料金等を考慮しても、Li 工程内循環によるコスト削減は充分可能と考えられる。

上記の溶解工程で得られた浸出液に対し、EHBAA 抽出剤を用いて溶媒抽出実験を行ったところ、Ru と Pt のみを共抽出可能であった。さらに抽出後有機相を蒸留水と接触させることで Ru のみ選択的に水相へ逆抽出でき、続いて水酸化ナトリウム溶液と有機相を接触させることで Pt を水相に逆抽出できることを見出した（図 1 2）。代表的な工業用 Pt 抽出剤である TBP、TOA を用いた比較試験も行ったが、抽出率や相互分離性能の点で、EHBAA よりもかなり劣っていた。

エンジン用スパークプラグ（Ir, Rh 系）については、複合酸化物法による塩酸溶液への溶解及び EHBAA を用いた溶媒抽出試験を行ったところ、Rh と Ir を個別に回収可能なことが示唆された。

このように、当該技術の組合せで、実製品から白金族を選択的に回収可能であることが示された。

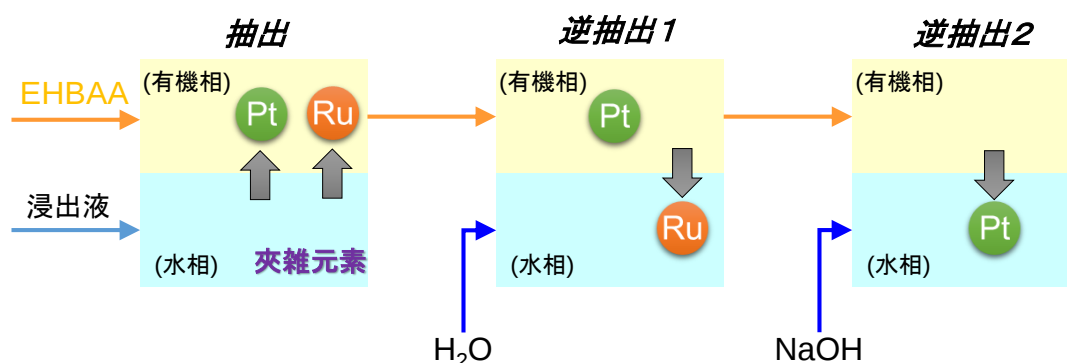


図 1 2 EHBAA 抽出剤による燃料電池用電極触媒浸出溶液からの Ru、Pt の選択的回収

5. 本研究により得られた主な成果

（1）科学的意義

ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解プロセスに関する研究では、ペロブスカイト型酸化物 CaMnO_3 粉末と Ir（又は Ru）粉末の混合物を空气中、1000 °C 以下で焼成することにより、Ir（又は Ru）吸蔵 CaMnO_3 を含む混合物が得られた。焼成時に酸素濃度を変化させることで、白金族吸蔵の反応時間を大幅に（10 時間から 30 分以下に）短縮できることが明らかになった。得られた反応生成物は塩酸に容易に溶解し、溶出率 99% 以上を達成できた。また、燃料電池用電極触媒（Pt、Ru）に本プロセスを適用したところ、Pt、Ru の両方を塩酸のみで 99% 以上溶出できることが分かった。

複合酸化物法による白金族回収を使用済み自動車排ガス浄化触媒（Pt、Pd、Rh）、及び燃料電池用電極触媒（Pt、Ru）に適用した結果、一回の処理では Pd 以外の白金族を塩酸のみで溶出できることが分かった。溶解後に残存していた極微量の Pd については、再度複合酸化物法を適用することで完全に塩酸へと溶出でき、目標値である白金族溶出率 99% 以上を達成できた。また、模擬残液からの Li 回収に成功したほか、Li 塩の 50% を Na 塩に代替しても、自動車触媒中の白金族の大半を塩酸に溶出できることが分かった。

抽出・吸着分離法による白金族相互分離では、これまで詳細なデータが存在しなかった塩酸溶液中の Ru イオンの平衡状態を UV-VIS 及び XAFS 測定により明らかにした。また、塩酸溶液からの分離が困難であるため工業用抽出剤が存在しなかった Ru(III) 及び Ir(III) に対して、アミド含有第 3 級アミン化合物である EHBAA 抽出剤が有効であることが分かった。また、アミド化合物とアミン化合物の混合溶媒を用いると、Ru(III) 抽

出に関して顕著な協同効果現象が見られた。特に EHBA 抽出剤は白金族イオンと夾雑元素との分離性能にも優れており、極めて実用的な抽出剤であることが示された。

白金族の溶解及び分離精製の結果を実用材料へと応用するため、燃料電池用電極触媒を対象に白金族の分離回収試験を行った。上記のペロブスカイト法、及び複合酸化物法を用いて得た塩酸溶解液(Pt、Ru 含有)に対し、新規抽出剤 EHBA を用いると、硝酸及びアンモニアを用いず、Ru と Pt を個別に回収可能であることが判った。Ru は従来、蒸留工程を経て分離されているが、その過程で極めて毒性の高いガス(RuO_4)が発生する。本プロセスでは蒸留工程を必要としないため、白金族の分離回収をより安全に行うことができる。

今後、実用化のためには、プロセス毎に以下の様な課題に取り組む必要があると考えている。ペロブスカイト法では、実廃材（白金族金属以外の元素を含むもの、微粉末以外の形状のものなど）を対象とする際の問題点の抽出、及びスケールアップのため、大型の加熱装置により大量の実廃材を処理する際の最適吸蔵条件を明らかにすることが必要である。これらの課題について令和元年度より、貴金属製造業者との連携の下、実用化に向けた共同研究（実証研究）を開始予定である。複合酸化物法ではスケールアップが最も重要な課題と認識しており、例えばロータリーキルン等の大型の加熱装置を用いての試験を行う必要がある。また、プロセスの安全性向上も重要な課題の一つであることから、取扱が容易な低濃度の塩酸における白金族の浸出挙動を明らかにする予定である。白金族相互分離プロセスにおいて有用性が示された抽出分離剤 EHBA は、産総研の基本特許が既に化学薬品メーカーにライセンスされており、金属製錬企業へ提供する体制は整っている。本研究において、その適用可能範囲が広がったことから（特許出願済み）、企業における具体的な実例に関して分離試験を計画している。また、産業技術総合研究所では「戦略的都市鉱山」の実現に向けた企業連携組織である「SURE コンソーシアム（会員数 91）」を主宰しており、定期的開催される技術セミナーやプログラムを通じて、新規技術に関して民間企業の助言を受けることができるシステムが構築されている。白金族製錬を行っている企業も多数参加していることから、コンソーシアム内で実用性・汎用性の議論を進め、技術の社会実装を加速することが可能である。

（２）環境政策への貢献

＜行政が既に活用した成果＞

特に記載すべき事項はない。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

本プロセスでは、原理的には硝酸性窒素の排出なしに白金族を溶解、回収できるため、貴金属製造・再生業における暫定排水基準値の見直しに際して、本研究の成果を活用できることが見込まれる。硝酸性窒素等の排水基準は、現在、一般が 100 mg/L であるのに対し貴金属製造・再生業は 2900 mg/L であるが、中央環境審議会水環境部会資料(第 31 回、H25. 4)における事業者の遵守事項には「リサイクルを含め、できるだけ硝酸を使わない方法を検討すること」と明記されており、貴金属製造・再生業においても基準値が厳しくなることは必須である。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付論文>

- 1) T. SUZUKI, T. OGATA, M. TANAKA, T. KOBAYASHI, H. SHIWAKU, T. YAITA and H. NARITA: Metals, 8, 7, 558-567 (2018)

Speciation of Ruthenium(III) Chloro Complexes in Hydrochloric Acid Solutions and Their Extraction Characteristics With an Amide-containing Amine Compound

(2) 主な口頭発表 (学会等)

- 1) 成田弘一：第4回貴金属シンポジウム (2017)
依頼講演「溶媒抽出による白金族金属(PGM)分離研究の最前線」
- 2) 成田弘一：平成29年度循環型社会形成推進研究発表会 (2017)
依頼講演「硝酸性窒素等の有害物を排出しない白金族リサイクルプロセスの開発」
- 3) 成田弘一：環境資源工学会シンポジウム (2018)
依頼講演「貴金属・レアアース湿式分離研究の最前線」
- 4) 野村勝裕：第28回日本MRS年次大会 (2018)
招待講演「ペロブスカイト型酸化物と白金族金属との化学反応」
- 5) 成田弘一：日本学術振興会素材プロセッシング第69委員会 (2019)
依頼講演「新規抽出剤開発と金属分離機構解明への錯体化学的アプローチ」
- 6) 成田弘一：平成30年度環境研究総合推進費研究成果発表会 (2019)
依頼講演「硝酸性窒素等の有害物を排出しない白金族リサイクルプロセスの開発」

7. 研究者略歴

研究代表者：成田 弘一

青山学院大学理工学部卒業、茨城大学大学院理工学研究科修了、博士（理学）、
日本原子力研究所博士研究員、現在、産業技術総合研究所環境管理研究部門研究グループ長

研究分担者

1) 野村 勝裕

名古屋工業大学大学院工学研究科修了、博士（工学）、
現在、産業技術総合研究所無機機能材料研究部門主任研究員

2) 粕谷 亮

慶應義塾大学大学院理工学研究科修了、博士（工学）、東北大学大学院環境科学研究科助教、
現在、産業技術総合研究所無機機能材料研究部門主任研究員

Ⅱ．成果の詳細

[要旨]

本研究では、硝酸や塩素ガスといった有害成分を使用せずに、複数の金属が混在する材料から白金族金属を溶解し且つ高効率で分離する、新しい環境調和型の白金族湿式リサイクルプロセスの確立を目的とした。我々が所有する、白金族金属溶解技術（ペロブスカイト型酸化物へ白金族を吸蔵後に溶解（ペロブスカイト法）及びアルカリ金属と白金族の複合酸化物を形成後に溶解（複合酸化物法））、及び塩酸溶液からの白金族イオンの選択分離技術に関して、各技術の高度化を進めるとともに実材料からの回収フローの構築を行った。

ペロブスカイト法では、ペロブスカイト型酸化物と白金族金属（イリジウム又はルテニウム）を混合し、空气中で加熱後に塩酸溶液を添加することで、ほぼ 100%の溶解率が得られた。さらに焼成時に酸素濃度を変化させることで、イリジウムの母材への吸蔵速度が劇的に向上することが分かった。また、複数の白金族金属を含む燃料電池用電極触媒（カーボン担持白金－ルテニウム合金）に対しても、99%以上の白金族金属を溶解可能であった。複合酸化物法では、使用済み自動車排ガス浄化用触媒（白金、パラジウム、ロジウム）及び燃料電池用電極触媒を対象とし溶解試験を行った。その結果、いずれも対象物中の白金族金属をほぼ 100%塩酸溶液に溶解可能であった。また、高価なリチウム使用への対策となる、溶解後の残液からのリチウム回収、及びナトリウム塩併用によるリチウム塩の使用量削減も成し遂げた。白金族の選択的分離では、塩酸溶液中でのルテニウム化学種の同定を UV-VIS 及び XAFS 法により行った。また、これまで工業用抽出分離剤が存在していなかった塩酸溶液中の 3 価ルテニウム及び 3 価イリジウムに対して、*N,N*-ジ-2-エチルヘキシル-エチルアミド)アミン (EHBAA) が有効であることを見出した。

実材料からの回収フローに関しては、燃料電池用電極触媒を用いてペロブスカイト法及び複合酸化物法により得られた白金、ルテニウム含有塩酸溶解液に対し、EHBAA 化合物の単独利用で、白金とルテニウムの相互分離が行えることが示された。

1. はじめに

白金族金属はその優れた触媒特性から、広範囲に工業用材料として使用されている。また、産地が偏在し、価格の変動も大きいことから、その安定供給のためには、リサイクル技術の向上が必須である。特に近年では製品における省金化（元素代替等による製品中の白金族含有量の減少）や複雑化（製品中に含まれる金属の多様化）といった新たな問題も現れつつあり¹⁾、高価な金属ではあるが、より一層の分離精製プロセスの簡便化が求められている。

現行の白金族の分離回収法においては、技術的には、全量に近い回収が可能である。白金族は通常、銅製錬プロセスやローズ法等を経て粗分離後、酸への溶解工程及び分離精製工程を経て回収される（図 1-1）が²⁾、白金族金属は化学的に極めて安定であるために、その溶解は困難である。現状では、王水（塩酸と硝酸の混合物）や塩素含有塩酸溶液等の強力な酸化剤を含む水溶液が用いられているが、塩素ガスは非常に危険であり、また硝酸に含まれる硝酸性窒素については排水規制の対象となっていることから、今後使用がより困難になると予想される。

硝酸性窒素の排水規制については、過剰摂取が人体に有害であることから、世界保健機構(WHO)により飲料水の水質ガイドライン³⁾が定められている。我が国では、飲料用水道水及び工場等からの排水基準がそれぞれ定められている。飲料用水道水の基準値は 10 mg-N/L⁴⁾であるのに対して、工場等に適用される一般排水基準値はそれよりも高く 100 mg-N/L⁵⁾である。また、いくつかの分野では暫定排水基準が適用されており、例えば貴金属製造・再製業の暫定排水基準値は 2900 mg-N/L⁶⁾である。この暫定措置は、できるだけ早期の解決が求められており、数年おきに基準値が見直されている。

白金族回収では、硝酸性窒素、またはアンモニア性窒素含有廃液が排出されることから、企業では窒素無害化处理として微生物や高温酸化装置を用いて処理する方法などが検討されている¹⁾。なお、硝酸性窒素と同様、アンモニア性窒素も環境規制の対象である。微生物処理では硝酸性窒素を無害化できるが、廃液中の塩濃度が高いため、微生物が生育するためには希釈が必要となり、その結果として廃液の総量が大幅に増してしまう。また、微生物の生育環境維持に手間とコストがかかる問題もあり、実用には至っていない。これに対して、高温酸化装置では硝酸廃液とアンモニア廃液を同時に窒素へと分解できるが、処理コストが高いという課題を抱えている。

溶解後の分離精製工程においても、解決すべき課題がある。現在、白金族分離精製工程では主に溶媒抽出法等が用いられるが、抽出し難い白金族イオン(Rh、Ru、Ir)が存在することで、蒸留・酸化還元工程等が入り、分離精製フローを複雑かつ時間を要するものになっている(図 1-2)^{2,7)}。また、安全性の観点からも有毒ガスの使用、発生を伴うため望ましくない。蒸留工程では揮発性の高い酸化物(RuO_4)が発生するほか、酸化還元工程では二酸化硫黄(SO_2)が使用される。 SO_2 は常温では気体であり、環境中に放出されると酸性雨の原因となることから、環境基準⁸⁾が定められている。

本研究では、我々が保有する各要素技術(白金族の溶解プロセス二種類、及び溶解後の白金族イオンを対象とした分離精製プロセス一種類)の高度化、及びプロセス組み合わせを実施することにより、上述した課題を解決できる新たな環境調和型の白金族湿式リサイクルプロセスを確立することを目的とする。各要素技術について、以下簡潔に紹介する。

(1) ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解プロセス

白金族とペロブスカイト型酸化物⁹⁾とを同一容器に入れ、空气中、接触(又は非接触)状態で加熱することにより、白金族はイオン交換の形でペロブスカイト型酸化物に吸蔵される¹⁰⁻¹⁵⁾。ペロブスカイト型酸化物の一例として、 LaScO_3 系ペロブスカイト型酸化物($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ (δ :酸素空孔)(略称LSBS)の結晶構造を図 1-3 に示す。また、図 1-4 に白金族とLSBSとの反応機構を示す。推定される反応機構は以下の通りである^{16,17)}。①高温、酸素雰囲気中で、白金族は酸素と反応し白金族酸化物の蒸気を生成する。②生成した白金族酸化物の蒸気はLSBSの表面で白金族イオンとなりLSBS中を移動し、 Sc^{3+} イオンサイトに吸蔵される。③ Sc^{3+} イオンは Sc_2O_3 としてLSBS表面に析出する。この方法では、空气中的酸素が白金族の酸化剤として働くため、王水、塩素ガスといった強力な酸化剤は不要である。また、ペロブスカイト型酸化物に吸蔵された白金族は、王水以外の塩酸などにも溶解可能である。

本研究のきっかけは、固体酸化物形燃料電池用の電解質材料開発時、緻密焼結体を作成するためにPt箔上にLSBS成形体を載せ、空气中、1625℃で10時間焼成したところ、焼結体は崩壊し、各断片の表面が0.5 mm程度の深さまで群青色に変色するという現象を発見したことに遡る¹⁵⁾。その後、白金箔の上にLSBS粉末を載せ、空气中、1625℃で10時間焼成したところ、粉末全体が淡赤色から群青色に変色し、ICP-AES分析の結果、群青色粉末には0.5 mass%のPtが含まれていることが明らかになった。また、一旦LSBSに吸蔵されたPtは、王水以外の塩酸などに溶解可能であることが分かった(図 1-5)。Pt以外の白金族

(Rh、Ir、Ru、Pd)についても、空气中、1000℃以上で、接触(又は非接触)状態で焼成することによりLSBSに吸蔵されること、LSBSに吸蔵された白金族は塩酸に溶解可能なこと、などが明らかになった。

これらの結果を踏まえ、本研究では白金族の中でも特に溶解が困難なIr、Ruを中心として、白金族をペロブスカイト型酸化物に接触(又は非接触)状態で吸蔵させ、塩酸に可溶化する条件を検討した。Ir、Ruは高温、酸素含有雰囲気中で酸化物を生成し、これら酸化物の蒸気圧は他の白金族(Pt、Pd、Rh)の酸化物が示す蒸気圧と比べて高い¹⁸⁾ため、比較的低い温度でペロブスカイト型酸化物に吸蔵されることが期待される。

白金族吸蔵剤としてのペロブスカイト型酸化物には、白金族に対して高い反応性を示す LSBS 及び、LSBS と比べて安価な CaMnO_3 を選んだ。より短い時間で白金族をペロブスカイト型酸化物に吸蔵させるため、焼成時の酸素濃度を変化させることを検討した。さらに、実用製品である燃料電池用電極触媒(PtRu 合金含有)とペロブスカイト型酸化物とを組み合わせた場合の最適吸蔵条件、並びに反応生成物の塩酸への溶解性を調べた。

(2) 複合酸化物を経由する白金族溶解プロセス

白金族とアルカリ金属やアルカリ土類金属の塩とを空气中で加熱することにより、塩酸に溶解可能な複合酸化物が得られる¹⁹⁻²²⁾。複合酸化物法では、空气中的酸素が酸化剤として働くため、王水や塩素ガスのような強力な酸化剤を必要としない(図 1-6)。また、塩酸溶解後の白金族イオンは従来プロセスと同様、塩化物イオンと錯イオンを形成する。そのため、後段の分離精製工程をそのまま適用できる利点がある。

本研究のきっかけは、リチウムイオン二次電池用正極材の合成にあたり、Li 塩の熱挙動を調べたことに遡る。Pt パンをを用いて Li 塩の熱分析を行ったところ、Pt が反応して複合酸化物(Li_2PtO_3)へと変化した。Pt 粉末を用いた場合でも Li_2PtO_3 は同様に生成し、塩酸に溶解できた(図 1-7)。これに対して、Pt 微粉末(白金黒)の溶解試験を行った結果、王水には 100%溶解したが、塩酸のみではほとんど溶解しなかった。以上のことから、複合酸化物を経由することで白金族の塩酸への溶解率が飛躍的に向上できることが明らかとなった。また、複合酸化物形成について、Li と同族元素である Na、及び K の塩を用いて調べたところ、白金族の種類に対して元素依存性を示すことが分かった。また、Li 塩の種類について検討した結果、炭酸リチウム(Li_2CO_3)が最も反応性が高いことなども明らかとなった。さらに、触媒材料へ本プロセスを適用した結果、市販のアルミナ担持触媒中の Pt は 100%溶解できることが分かった²³⁾。その一方、市販触媒と同じ処理条件では実車由来の自動車排ガス浄化触媒(Pt、Pd、Rh 含有)中の白金族を 100%溶出させるには至らなかった。

これらの結果を踏まえ、本研究では反応性の高い Li 塩を中心に用いることで、複数の白金族を含む廃材や実製品からの白金族回収を試みた。白金族の回収対象物としては使用済み自動車排ガス浄化触媒、スパークプラグ用 Ir ベース合金(Ir 及び Rh 含有)、及び燃料電池用電極触媒(PtRu 合金含有)を選定し、Li との複合酸化物形成、及び塩酸による溶解試験を行った。自動車排ガス浄化触媒については、標準的な焼成条件(空气中、800 °C、1 時間)では白金族が 100%浸出できなかったことから、焼成条件の最適化を中心に検討した。また、複合酸化物法で原料に用いる Li_2CO_3 は、リチウムイオン二次電池(LIB)としての需要が最も多い²⁴⁾。近年、電子デバイスや電気自動車向けに LIB の生産量は急速に伸びており(図 1-8)、これに伴って原料に用いられる Li_2CO_3 の輸入価格も高騰しつつある(図 1-9)。本研究では原料コスト削減のため、Li 塩の循環利用及び代替塩の使用についても検討した。

(3) 塩酸溶液からの白金族の選択的分離

湿式法による金属の分離精製法には、沈殿晶析、イオン交換樹脂や活性炭による吸着、電解採取、セメンテーション、溶媒抽出法等があるが、特に溶媒抽出法が国内外を問わず広く用いられている^{2,7,25)}。溶媒抽出(液-液抽出)法は、水溶液(水相)と疎水性有機溶液(有機相)等の互いに混ざり合わない二相間における物質の分配を利用した分離技術であり、通常、有機相は特定の金属に対して高い親和性を有する有機化合物(抽出剤)を有機溶媒(希釈剤)にて薄めたものが使用される。金属イオンの溶媒抽出プロセスは、抽出工程(目的金属の水相→有機相移動)・洗浄工程(抽出された不純物の有機相→水相移動)・逆抽出工程(抽出された目的金属の有機相→水相移動)から構成される。

前述のように白金族金属の溶解に一般的に使用される王水、塩素ガス含有塩酸溶液を用いると、ほぼ全ての白金族イオンは塩化物錯体のアニオンとして存在することから、これらアニオンの抽出分離挙動の把握もより優れた抽出系開発には求められる。我々は、Rh の塩酸溶液中の挙動について、XAFS 測定により明らかにしており²⁶⁾、本研究ではこれらの手法を拡張することで、これまでほとんど明らかになっていない、塩酸溶液中の Ru の化学形態の把握を行った。

水溶液中の白金族塩化物錯体の代表的な価数と化学種を表 1-1 に示す。Pd 及び Pt に関しては、それぞれ 2 価及び 4 価のイオンが抽出対象となることがほとんどである。これら塩化物錯体は、 Cl^- 濃度の低下によりそれぞれ $[\text{MCl}_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$ 、 $[\text{MCl}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$ といった配位水を含む塩化物錯体へと変化する。金属アニオンの価数も変化するため、特にアニオン交換型抽出では抽出率に大きく影響する。Rh に関しては、塩酸濃度 1 M 以上においても $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 、 $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 及び $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ が共存することが²⁶⁾、Rh 抽出をより複雑にしている。また、Ru に関してはその詳細には不明な点が多い。また、これらの特徴として、低反応性（ベースメタルとの比較）、ソフトドナー原子との反応性は第 5 周期の白金族 (Ru, Rh, Pd) の方が第 6 周期 (Os, Ir, Pt) よりも高い、2 価の白金族イオンはそれより高い酸化数の白金族イオンよりも迅速に反応するといったことが挙げられる²⁵⁾。配位子交換速度の大きさの序列は $\text{Pd(II)} > \text{Pt(II)} > \text{Ru(III)} \gg \text{Rh(III)} > \text{Ir(III)} > \text{Os(III)} \gg \text{Ir(IV)}, \text{Pt(IV)}$ であり、Rh(III) 以降は配位子交換不活性とみなされる⁷⁾。白金族塩化物錯体のアニオン交換反応におけるイオン対錯体の生成し易さは、 $[\text{MCl}_6]^{2-} > [\text{MCl}_4]^{2-} \gg [\text{MCl}_6]^{3-} > [\text{MCl}_{n-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n-}$ の順であり、高い電荷密度の化学種ほどその周辺により大きな水和殻を持ち、イオン対錯体を形成し難くすると推測されている²⁵⁾。

図 1-2 の白金族分離精製フロー (Vale 法) は、以前 INCO 法と呼ばれたプロセスであり、国内でも比較的大手の金属製錬企業ではこれをベースにしたものを採用しているところが多い^{2, 7, 27)}。初めに塩素ガス含有塩酸溶液により白金族、金及び銀の溶解を行う。この段階で Ag は AgCl として沈殿分離される。酸化剤の添加により、Os は OsO_4 、Ru は RuO_4 として蒸留にて回収される（現状で Os はリサイクル工程で現れることはほぼない）。蒸留後の溶液に HCl を加え、Au をジブチルカルビトールにて抽出する。その後、Pd はジ-n-オクチルスルフィド（国内ではジ-n-ヘキシルスルフィド (DHS) が主として使用）により抽出され、アンモニア溶液で逆抽出される。それに続く分離スキームは、Ir を抽出分離するものと沈殿分離しているものがあり（図 1-2 は前者）。前者では、Pd 抽出後に Ir を抽出不活性な 3 価に還元し、りん酸トリ-n-ブチル (TBP) により Pt (IV) を選択的に抽出する。抽出した Pt は水で逆抽出される。その後 Ir を 4 価に酸化し TBP により抽出する。最後にラフィネートより Rh を硝酸塩等を経由する沈殿法で回収する。一方、後者では、白金抽出後の Ir(IV) 溶液に塩化アンモニウムを添加し $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ として沈殿分離し、その後 Rh を回収している。このプロセスは溶媒抽出法以外にも、蒸留、酸化還元、沈殿等の工程を含み、それらが系をより複雑かつ時間のかかるものになっている。また、溶媒抽出工程においても問題はあり、Pd 抽出剤 DHS は Pd の低抽出速度及び低耐酸化性、Pt 抽出剤 TBP は Pt に対する低選択性及び低親和性などが挙げられる。

我々はこれまでの研究で、Pd を迅速且つ選択的に抽出可能で、耐酸化性にも優れた新規抽出剤チオジグリコールアミド (TDGA) を開発している^{28, 29)}。また、塩酸溶液中の Rh に対する抽出剤としてアミド含有第 3 級アミン化合物^{30, 31)} が有効なことを見出した。このうち、N-2-エチルヘキシルービス (N-ジ-2-エチルヘキシルーエチルアミド) アミン (EHBAA) は塩酸溶液からの Pt 抽出に対しても、従来型イオン対抽出剤トリ-n-オクチルアミン (TOA) に比べ優れた分離性能を示しており³²⁾、他の白金族塩化物錯体のアニオンに対しても高い親和性を有することが推測される。吸着剤に関しても、ペタイン型吸着剤 AMP03 が硝酸溶液中の Rh に対して高い吸着率を有することから³³⁾、塩酸系での白金族の挙動に関して調査した。

以上より、本研究では、Ru、Ir に対する新規分離系の開発を行うとともに、塩酸溶液中での Ru 溶存状態、他白金族や夾雑元素からの分離挙動を調べた。使用した抽出剤及び吸着剤構造を図 1-10 に示す。

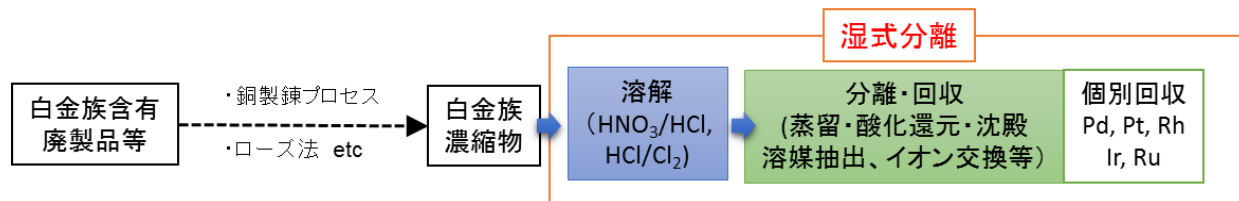


図 1-1 白金族分離回収における主要工程

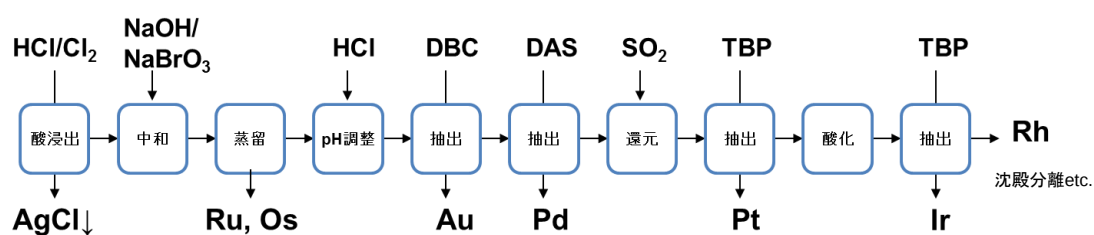
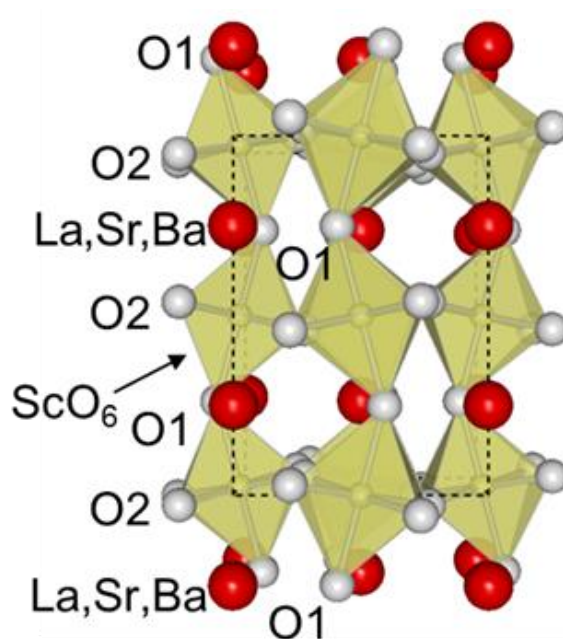


図 1-2 従来型白金族分離抽出フロー

図 1-3 LaScO₃系ペロブスカイト型酸化物 (La_{0.7}Sr_{0.2}Ba_{0.1})ScO_{3-δ} (略称LSBS) の結晶構造

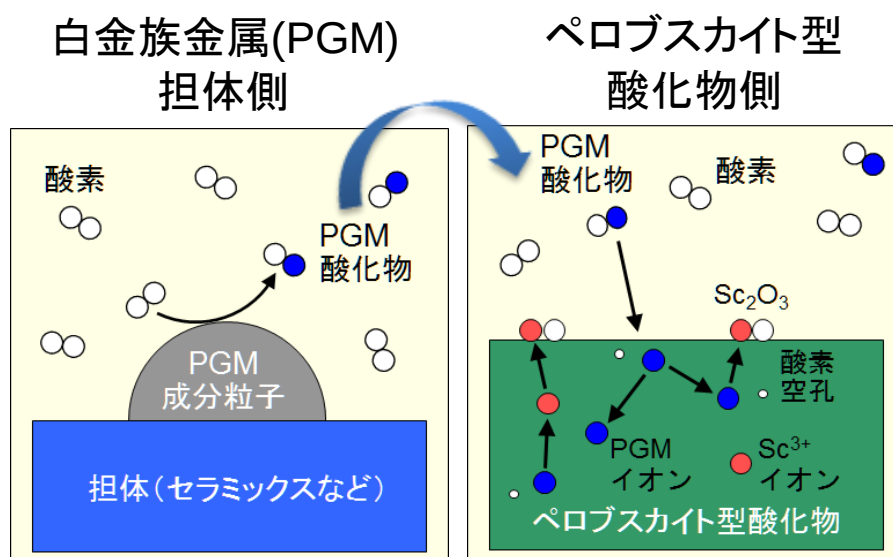


図 1-4 白金族金属 (PGM) とペロブスカイト型酸化物 LSBS との反応機構



図 1-5 LSBS 粉末の Pt 吸蔵、及び LSBS に吸蔵された Pt の塩酸への溶解

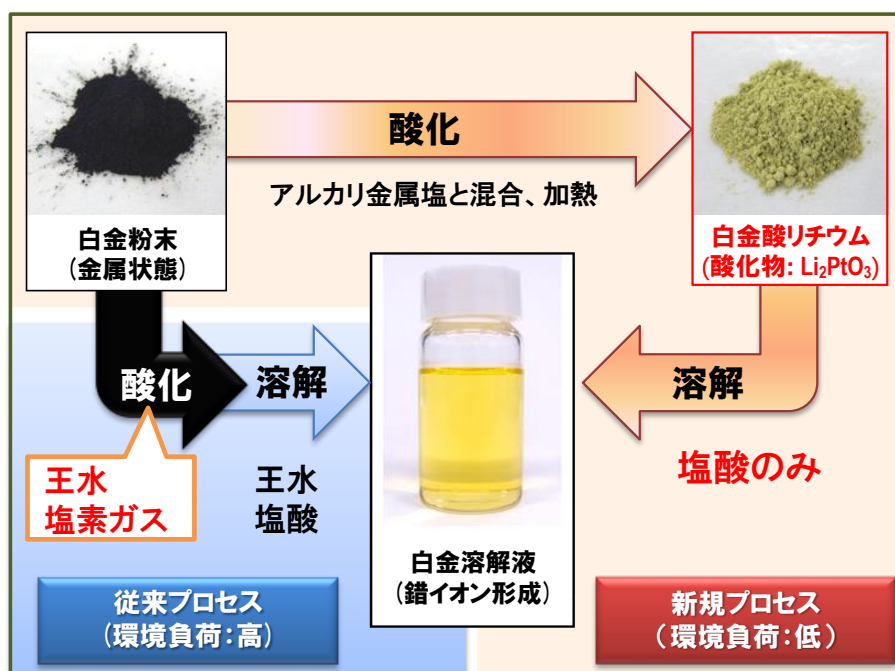


図 1-6 複合酸化物法と従来法による白金溶解の比較

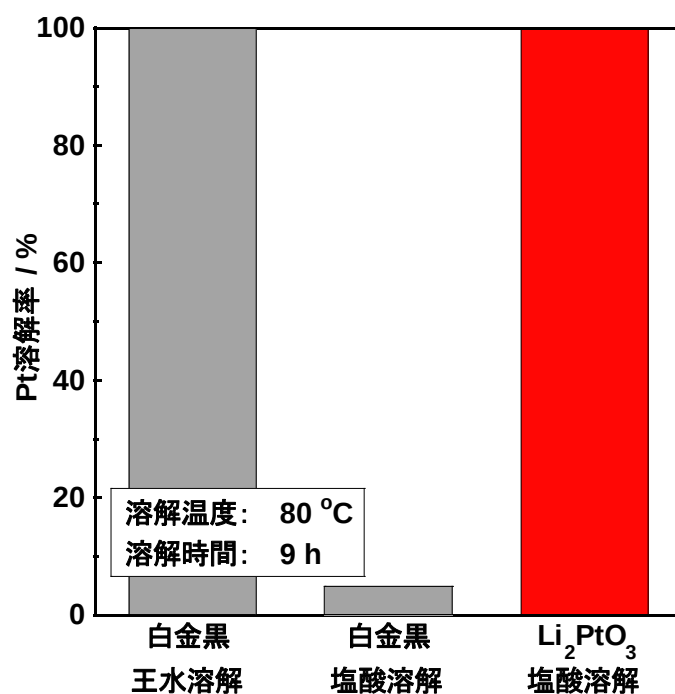


図 1-7 白金黒及び白金含有複合酸化物の溶解結果

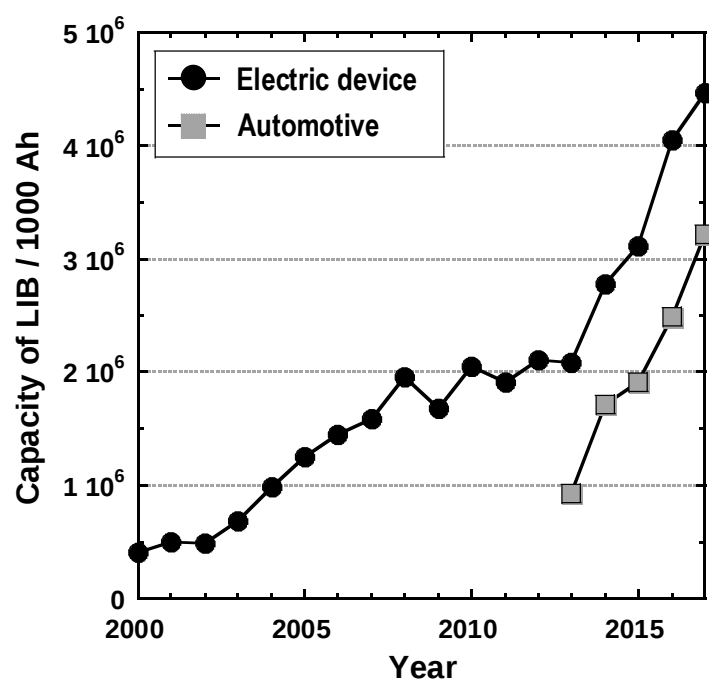


図 1-8 LIB の生産量推移 (2000 年-2017 年、容量ベース) ³⁴⁾

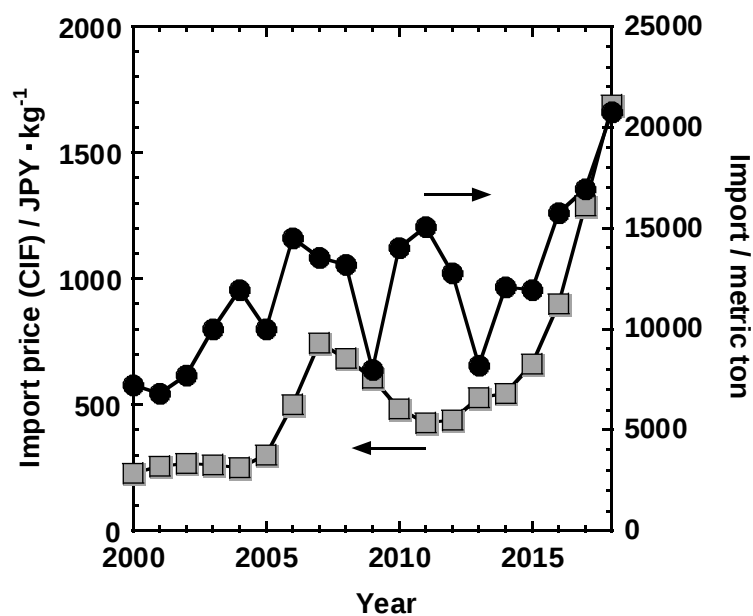


図 1-9 Li₂CO₃ の輸入価格及び輸入量の推移 (2000 年-2018 年) ³⁵⁾

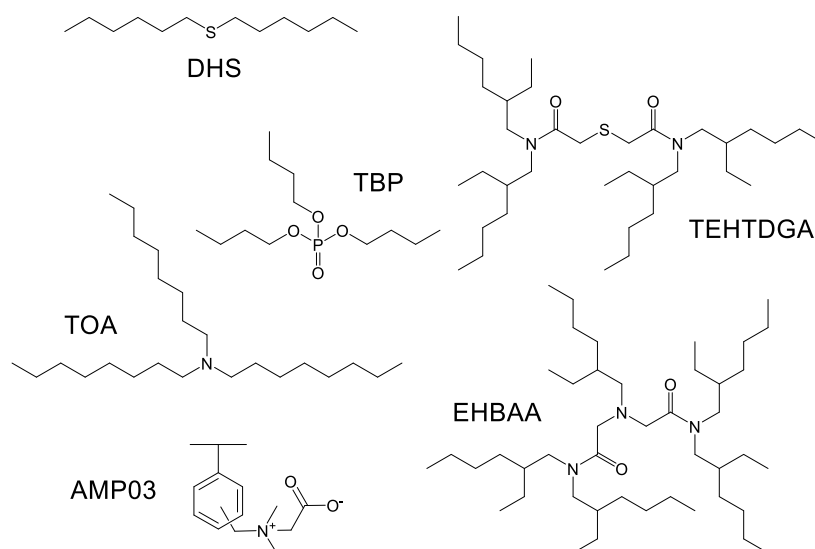


図 1-10 抽出剤及び吸着剤の構造

表 1-1 白金族塩化物錯体

元素名	酸化数	主要化学種
白金 (Pt)	II	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$
	IV	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$
パラジウム (Pd)	II	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$
	IV	$[\text{PdCl}_6]^{2-}$
イリジウム (Ir)	III	$[\text{IrCl}_6]^{3-}$
	IV	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$
ロジウム (Rh)	III	$[\text{RhCl}_6]^{3-}$
ルテニウム (Ru)	III	$[\text{RuCl}_6]^{3-}$
	IV	$[\text{RuCl}_6]^{2-}$
オスミウム (Os)	III	$[\text{OsCl}_6]^{3-}$
	IV	$[\text{OsCl}_6]^{4-}$

2. 研究目的

本研究では、硝酸等の今後規制強化が予想される物質や塩素ガス等取扱が困難な有害成分を使用せずに、複数の金属が混在する材料の中から白金族を溶解し、かつ簡便に分離する、新しい環境調和型の白金族湿式リサイクルプロセスの確立を目的とする(図 2-1)。我々はこれまでに、白金族溶解のための研究として、(1)ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解プロセス、及び(2)複合酸化物を利用する白金族回収技術を、白金族イオンの分離精製研究として、(3)塩酸溶液からの白金族の選択分離をそれぞれ進めており、各要素技術においていくつか特許を有している。よって、これらの技術の高度化を進め、実材料からの回収フローを構築することを目指した。

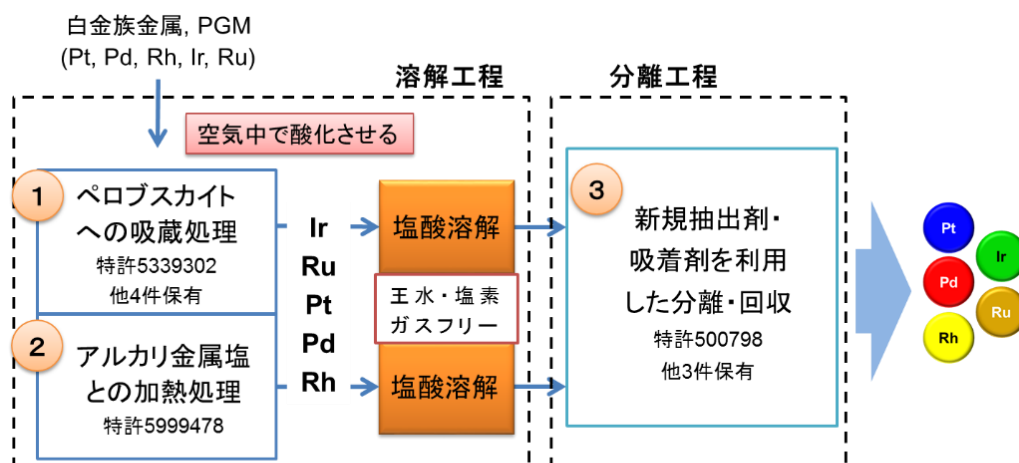
本研究では、白金族の回収対象物として、今後も長期的な排出が見込まれる使用済み自動車触媒(Pt、Pd、Rh 含有)のほか、第四次循環型社会形成推進基本計画³⁶⁾の 2.7.2. 循環分野における技術開発、最新技術の活用と対応において記載されている「(技術開発例) 急速に普及が進む新製品・新素材についての 3 R に関する技術開発」に基づき、今後リサイクルの重要性が増すと考えられる、エンジン用スパークプラグ(Ir ベース合金)、及び燃料電池用電極触媒(PtRu 合金)を選定した。回収対象物の選定理由について、以下に詳しく述べる。

現在、白金族の需要が最も多いのは自動車用排ガス浄化触媒である。2018 年における世界全体での白金族の需要³⁷⁾は Pt 243.4 トン、Pd 314.8 トン、Rh 31.4 トンであった。このうち、自動車用排ガス浄化触媒としての需要は Pt 94.9 トン、Pd 269.2 トン、Rh 26.8 トンとなっている。

自動車触媒からの白金族回収は、現在既に行われており、その回収率は技術的にはほぼ 100%に達している。回収量の目安となる自動車の販売動向については、国際エネルギー機関(IEA, International Energy Agency)から見通し³⁸⁾が示されており、それによれば平均気温の上昇に応じた 3 つの技術シナリオ、(1)参照シナリオ、(2)2 °C 達成シナリオ、(3)2 °C 未満達成シナリオの全てにおいて、自動車の販売台数は増大する。また、経済産業省のパワートレイン別長期見通し³⁹⁾によれば、2 °C 未満達成シナリオであっても、エンジン搭載車が占める割合は 84%(2040 年時点)と高い。従って、自動車触媒からの白金族回収は、脱白金など触媒の組成が根本から変化しない限り、今後も続けられると考えられる。

エンジン用スパークプラグについて、近年では低燃費、低エミッションといった課題に貢献できる Ir プラグが主流となっている。スパークプラグメーカーのインタビュー記事⁴⁰⁾によれば、我が国では Ir プラグは様々な自動車メーカーで新車装着プラグとして採用されており、Ir プラグの新車装着率は 80%超(2014 年時点)と非常に高い。先に述べたエンジン搭載車の販売動向も考慮すると、自動車排ガス浄化触媒と同様、Ir プラグも将来的に排出量が増大すると予想される。このような背景から、本研究では使用済み自動車排ガス浄化触媒、及び Ir プラグを回収対象物に選定した。

本研究では、次世代パワートレインのひとつとして有望視されている燃料電池にも着目した。燃料電池は水素と酸素を反応させて電気を取り出すものであり、近年、自動車や定置用電源などの用途で存在感を増しつつある。燃料電池の作動方式には固体高分子形燃料電池(PEFC)や固体酸化物形燃料電池(SOFC)などいくつかあるが、このうち PEFC では、水素と酸素を反応させるための電極触媒として Pt や Ru などの白金族が用いられている⁴¹⁾。燃料電池に関する市場予測⁴²⁾によれば、2030 年における世界市場は 4.9 兆円規模と、2018 年時点の約 23 倍にもなる。また、今後市場を牽引するのは主に PEFC であり、2030 年には市場の約 93%を PEFC が占めると予想されている。このことから、将来的には燃料電池由来の白金族含有廃材が多量に排出するようになると考えられる。そこで、本研究課題では現時点で入手可能な触媒として、PEFC の燃料極標準触媒(PtRu 合金)からの白金族回収について検討した。各研究テーマにおける実施内容、及び目標を表 2-1 にまとめた。



- ① ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解
 ② 複合酸化物を利用する白金族溶解
 ③ 塩酸溶液からの白金族の選択的分離

図 2-1 本研究で用いる各要素技術と白金族の処理イメージ

表 2-1 各研究テーマの実施内容、及び目標

研究テーマ名	実施内容	目標
ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解プロセス	白金族(Ir, Ru)を LSBS 又は CaMnO_3 と接触状態で吸蔵させ、塩酸に溶解するための最適条件の探索	試薬ベースで Ir, Ru の溶解率 >99%
	白金族(Ir, Ru)を LSBS 又は CaMnO_3 と非接触状態で吸蔵させ、塩酸に溶解するための最適条件の探索	試薬ベースで Ir, Ru の溶解率 >99%
	実製品を使用した白金族金属の分離試験 (燃料電池用電極触媒)	製品中の全白金族の溶解率 >99%
複合酸化物を経由する白金族溶解プロセス	廃自動車排ガス浄化触媒中の白金族を複合酸化物へと変化させ、塩酸に溶解するための最適条件の探索	標準廃自動車触媒中の Pt, Pd, Rh の溶解率 >99%
	Li 塩の使用量削減、及び工程内循環の検討	・ Li 回収率 >90% 以上 ・ Na 塩の併用時の白金族溶解挙動の把握
	実製品を使用した白金族金属の分離試験 (燃料電池用電極触媒、及びスパークプラグ)	製品中の全白金族の溶解率 >99%
塩酸溶液からの白金族の選択的分離	・ UV-VIS 及び X 線吸収微細構造測定により、塩酸溶液中の Ru を化学種同定 ・ 塩酸溶液中の Rh(III) 及び Ir(III) に対し有用な分離剤の探索	・ 多様な条件下での Ru 主要化学種の同定 ・ Rh(III) 及び Ir(III) の抽出及び逆抽出 (剥離) 可能な分離系の開発
	白金族以外の金属イオン分離性評価	夾雑元素 (白金族以外) の排除
	実製品を使用した白金族金属の分離試験 (燃料電池用電極触媒、及びスパークプラグ)	白金族の選択回収

3. 研究方法

(1) ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解プロセス

1) 接触法による Ir、Ru の吸蔵、及び塩酸への溶解試験

白金族 (Ir、Ru) を LSBS 又は CaMnO_3 と接触状態で吸蔵させ、塩酸に溶解するための最適条件を探索するため、以下の手順で実験を行った。

図 3-1 に実験手順を示す。ペロブスカイト型酸化物として、LSBS 粉末 (共立マテリアル株式会社製、平均粒子径：サブミクロンオーダー)、又は CaMnO_3 粉末 (共立マテリアル株式会社製、平均粒子径：サブミクロンオーダー) を用いた。白金族としては、Ir 粉末 (株式会社ニラコ製、純度 99.9%) 又は Ru 粉末 (株式会社ニラコ製、純度 99.9%) を用いた。LSBS (又は CaMnO_3) 粉末と Ir (又は Ru) 粉末とを所定比 (Ir の場合、ペロブスカイト型酸化物 : Ir = 90:10~50:50 mass%, Ru の場合、ペロブスカイト型酸化物 : Ru = 94.5:5.5~56.6:34.4 mass%) で秤量し、エタノールを添加して遊星ボールミル (Fritsch 社製、P-7) により 300 rpm で 20 分間湿式混合した。得られた混合物を一軸プレスにより 0.2 MPa の圧力で円盤状 (直径 13 mm、厚さ~1 mm) に成形した後、アルミナ容器 (株式会社ニッカトー製、材質：SSA-S、容積：約 15 cm^3) に入れ、同寸法のアルミナ容器で蓋をし、空气中 (大気中)、あるいは酸素濃度制御下 (酸素ガス・窒素ガスの混合比を変化させることで実現)、800~1400 $^{\circ}\text{C}$ のいずれかの温度で所定時間 (30 分間~40 時間) 焼成した。空气中での試料焼成には箱形炉 (株式会社モトヤマ製、スーパーバーン ST2025D) を用いた。酸素濃度制御下での試料焼成には雰囲気調製電気炉 (西山製作所製、NS-3243) を使用した (図 3-2)。加熱前後の LSBS (又は CaMnO_3) 粉末試料について、色の変化を目視で確認するとともに、XRD 測定を行った。XRD 測定にはディフラクトメータ (PANalytical 製、X' Pert Pro MPD) 及び試料加熱装置 (Anton Paar 製、XRK-900) (図 3-3) を用い、以下の条件で測定を行った⁴³⁾。使用管球 : Cu、管電圧 45 kV、管電流 40 mA、光学系 : 平行ビーム光学系、又は集中法光学系 (半導体検出器使用時)、モノクロメータ : 平板グラフアイト (半導体検出器使用時は Ni フィルタを使用)、検出器 : 比例計数管・半導体検出器、測定角度範囲 : $2\theta = 10\sim 145^{\circ}$ 、測定間隔 : 0.02 deg/step、最強ピーク強度 : 10,000 カウント超 (リートベルト解析用データ取得時)、回転試料台使用時 : 30 rpm、測定温度 : 25~900 $^{\circ}\text{C}$ 。測定雰囲気 : 空气中 (大気中) 又は酸素・窒素混合ガスによる酸素濃度制御下。得られた XRD データについて解析プログラム RIETAN-FP⁴⁴⁾ を用いたリートベルト解析を行い、相の同定、定量、及び構造の精密化を行った。リートベルト解析では、LSBS の Sc サイトに Ir (又は Ru) が置換固溶する構造モデル、又は CaMnO_3 の Mn サイトに Ir (又は Ru) が固溶置換する構造モデルを用いて解析を行った。 CaMnO_3 と Ir との反応生成物中における Mn 及び Ir の価数を調べるため、反応生成物を BN と混合し、円盤状に成形し、あいちシンクロトロン光センター BL11S2 において、透過法による XAFS スペクトル測定を行った。データ解析には Athena⁴⁵⁾ を使用した。白金族吸蔵 LSBS 粉末又は白金族吸蔵 CaMnO_3 粉末 (30 mg) を 20 mL の 12 M 塩酸に加え、ホットプレート上で、大気圧下、所定温度 (90~110 $^{\circ}\text{C}$) に加熱し、溶解性を調べた。白金族溶解率を調べるため、溶液試料は ICP-AES による濃度測定を実施した。

2) 非接触法による Ir、Ru の吸蔵、及び塩酸への溶解性試験

白金族 (Ir、Ru) を LSBS 又は CaMnO_3 と非接触状態で吸蔵させ、塩酸に溶解するための最適条件を探索するため、以下の手順で実験を行った。

ペロブスカイト型酸化物として、 CaMnO_3 (共立マテリアル株式会社製、平均粒子径：サブミクロンオーダー) を用いた。白金族としては、Ir 粉末 (株式会社ニラコ製、純度 99.9%) 又は Ru 粉末 (株式会社ニラコ製、純度 99.9%) を用いた。 CaMnO_3 と Ir (又は Ru) の粉末を所定比 (Ir の場合、ペロブスカイト型酸化

物：Ir = 90:10～70:30 mass%、Ru の場合、ペロブスカイト型酸化物：Ru = 94.5:5.5～88.4:11.6 mass%）で秤量し、アルミナ容器（株式会社ニッカトー製、SSA-S、容積：約 15 cm³）に非接触状態に入れ、同寸法のアルミナ容器で蓋をし、空气中、あるいは酸素濃度制御下（酸素ガス－窒素ガスの混合比を変化させることで実現）、1000～1400 °Cのいずれかの温度で所定時間（30 分間～20 時間）焼成した。空气中での試料焼成には箱形炉（株式会社モトヤマ製、スーパーバーン ST2025D）を用いた。酸素濃度制御下での試料焼成には雰囲気調製電気炉（株式会社西山製作所製、NS-3243）を使用した（図 3-2）。加熱前後の CaMnO₃ 粉末試料について、色の変化を目視で確認するとともに、XRD 測定を行った。白金族吸蔵 CaMnO₃ 粉末（30 mg）を 20 mL の 12 M 塩酸に加え、ホットプレート上で、大気圧下、所定温度（90～110 °C）に加熱し、溶解性を調べた。白金族の溶解率を調べるため、溶液試料は ICP-AES による濃度測定を実施した。

3) 実製品を使用した白金族の分離試験

実製品である燃料電池用電極触媒を使用した白金族金属の分離試験を以下の手順で行った。

ペロブスカイト型酸化物として、CaMnO₃（共立マテリアル株式会社製、平均粒子径：サブミクロンオーダー）を用いた。実製品としては、燃料電池用電極触媒（田中貴金属工業株式会社製、TEC61E54、カーボン 46.7 mass%、Pt 30.0 mass%、Ru 23.3 mass%）を用いた。CaMnO₃ と燃料電池用電極触媒とを質量比 6:1 で秤量し、メノウ乳鉢で 30 分間、乾式混合した。得られた混合物を一軸プレスにより 0.2 MPa の圧力で円盤状（直径 13 mm、厚さ～1 mm）に成形した後、アルミナ容器（株式会社ニッカトー製、SSA-S、容積：約 15 cm³）に入れ、蓋をしない状態で、空气中、あるいは酸素濃度制御下（酸素ガス－窒素ガスの混合比を変化させることで実現）、800～1200 °Cのいずれかの温度で所定時間（30 分間～10 時間）焼成した。空气中での試料焼成には箱形炉（株式会社モトヤマ製、スーパーバーン ST2025D）を用いた。酸素濃度制御下での試料焼成には雰囲気調製電気炉（株式会社西山製作所製、NS-3243）を使用した（図 3-2）。加熱前後の CaMnO₃ 粉末試料について、色の変化を目視で確認するとともに、XRD 測定を行った。白金族の塩酸溶解については、白金族吸蔵 CaMnO₃ 粉末（30 mg）を 20 mL の 12 M 塩酸に加えてホットプレート上で、大気圧下、所定温度（90～110 °C）に加熱する方法、あるいは密閉容器を用いて高温下で溶解を行う加圧酸分解法⁴⁶⁾と呼ばれる方法を用いた。加圧酸分解法では小型密閉容器（三愛科学株式会社製、HU-25）の内筒（ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製、容量 25 mL）に白金族吸蔵 CaMnO₃ 粉末（30 mg）と 12 M 塩酸（10 mL）を加え、内筒をステンレス製の外筒にマウントして密閉した後、恒温槽を用いて 180 °C で 2 時間保持した。保持終了後、溶解反応を急冷するため密閉容器をウォーターバスに浸漬した。得られた溶液試料は ICP-AES による濃度測定を実施した。

（2）複合酸化物を経由する白金族溶解プロセス

1) 自動車用排ガス浄化触媒

本研究では、実車由来の廃触媒として、アメリカ国立標準技術研究所 (NIST) 製標準物質、SRM2557 を用いた。SRM2557 は 1990 年代のガソリン自動車に搭載されているハニカム触媒を粉砕、篩い分けしたものである。SRM2557 に含まれる金属濃度は NIST よりデータシート⁴⁷⁾ が公開されており、それによれば各金属の濃度は表 3-1 の通りである。表 3-1 より、触媒 1 g 中に白金族として Pt 1131 µg、Pd 233.2 µg、Rh 135.1 µg がそれぞれ含まれていることが分かる。白金族全体では、触媒 1 g あたり 1499.3 µg/g (約 0.15 mass%) が担持されていることになる。

本プロセスは白金族含有材料とアルカリ金属塩の粉末を混合、焼成することで白金族複合酸化物を形成させるが、固相反応では廃材中の白金族濃度が低いほどアルカリ金属塩と接触できる確率は減少する。反応率

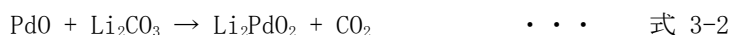
を維持するためにアルカリ金属塩の投入量を増やすと、今度は原料コストが増大する。また、自動車排ガス浄化触媒は通常、白金族微粒子が多孔質の担体（アルミナ等）に担持された構造となっている。そのため多孔質内部に白金族が存在していた場合、固相反応ではアルカリ金属塩と細孔内の白金族とは接触できず、複合酸化物が形成されないおそれがある。未反応の白金族は塩酸にはほとんど溶解しないため、溶解率低下の原因となってしまう。そこで、アルカリ金属塩の使用量を抑制しつつ、白金族を 100%複合酸化物へと変化させるため、原料である Li_2CO_3 を溶融状態で使用することとした。 Li_2CO_3 の融点（720 °C⁴⁸⁾、及び白金族含有複合酸化物の生成温度を考慮し、焼成温度は 800 °C に設定した。

自動車用排ガス浄化触媒に含まれる白金族の溶解手順をフローチャートにまとめた（図 3-4）。自動車廃触媒中の白金族を複合酸化物へと変化させるため、自動車廃触媒粉末（1.0 g）と Li_2CO_3 （0.1 g または 0.2 g）をメノウ乳鉢を用いて混合した。自動車触媒に対する Li_2CO_3 の質量比は 10 mass% または 20 mass% となる。得られた混合物をアルミナボートに載せ、横型管状炉に導入した。Li 塩とアルミナとの反応を避けるため、混合物は金箔に載せた上でアルミナボートに置いた。アルミナボートを環状炉に導入し、空气中、800 °C で 1 時間、または 3 時間焼成した。

白金族含有複合酸化物の生成反応は、式 3-1^{49, 50)} 及び式 3-2⁵¹⁾ のように進む。Pt 及び Rh は金属状態のまま Li 塩と反応、複合酸化物へと変化するのに対して、Pd のみ金属状態のままでは Li 塩とは反応せず、焼成中に空気中の酸素と反応して生成する PdO を経由する。



(M = Pt, Rh)



白金族含有複合酸化物の生成反応式から、自動車廃触媒 1 g 中の白金族を複合酸化物へと変化させるのに必要な Li_2CO_3 の量は 0.69 mg と見積もられる。これに対して、 Li_2CO_3 の仕込量は 0.1 g または 0.2 g としており、10 倍以上も過剰である。Li 塩を過剰に用いた理由は、担体であるコージェライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 等と Li 塩が反応する可能性を考慮したためである。

焼成後の試料は、白金族を溶解させるため、塩酸による溶解試験を行った。試料中の白金族を完全に溶解させるため、ペロブスカイト法と同様に加圧酸分解法⁴⁶⁾を用いた。小型密閉容器（三愛科学株式会社製、HU-25）の内筒（ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製、容量 25 mL）に焼成試料全量と 12 M 塩酸（10 mL）を加え、内筒をステンレス製の外筒にマウントして密閉した後、恒温槽を用いて 180 °C で 2 時間保持した。保持終了後、溶解反応をクエンチするため密閉容器をウォーターバスに浸漬した。溶液と残渣を固液分離するため、メンブレンフィルター（PTFE 製、孔径 0.1 μm）を用いて減圧濾過を行った。

2) 燃料電池用電極触媒

燃料電池用電極触媒を用いる実験では、燃料電池用電極触媒（田中貴金属工業株式会社、TEC66E50、カーボン 50 mass%、Pt 32.4 mass%、Ru 16.8 mass%）500 mg と Li_2CO_3 246 mg をメノウ乳鉢で混合した。電極触媒における Pt と Ru の質量比は、モル比で 1:1 に相当する。また、 Li_2CO_3 の仕込量は、生成物を Li_2MO_3 (M=Pt, Ru) と仮定して、必要量（122.8 mg）の 2 倍過剰とした。得られた混合物を金箔に乗せ、横型管状炉を用いて空气中、800 °C で 1 時間焼成することにより焼成試料を得た。焼成試料の溶解試験は、自動車廃触媒と同様の手順で行った。

3) エンジン用スパークプラグ

エンジン用スパークプラグを用いる実験では、アルミナ容器（株式会社ニッカトー製、SSA-S、容積：約 15 cm³）に底付き円筒形状にした金箔を置き、金箔の上に Li₂CO₃ 粉末（23 mg）を載せた。Li₂CO₃ 粉末中に A 社製 Ir プラグの円柱状電極部分（IrRh 合金、Ir:Rh = 90:10 mass%）28 mg（10 個）を置き、蓋をしない状態で、空气中、800 °C で 24 時間焼成した。Li₂CO₃ の仕込量は、生成物を Li₂MO₃（M = Ir, Rh）と仮定して、必要量の 2 倍量（モル比）とした。試料焼成には箱形炉（株式会社モトヤマ製、スーパーバーン ST2025D）を用いた。焼成後試料について XRD 測定を行い、反応後生成物の確認を行った。反応生成物の溶解試験は、反応条件を一部変更（12 M 塩（5 mL）、加熱時間：4 時間保持）の上、自動車廃触媒と同様の手順で行った。

4) 残液からの Li 回収及び Li 塩代替

Li 塩の循環利用について検討するため、以下の手順で模擬残液の調製、及び残液からの Li 回収を行った。Pt 粉末（250 mg）と Li₂CO₃（189.9 mg）を空气中、800 °C で 1 時間焼成することにより、焼成試料を得た。Li₂CO₃ の仕込量は必要量の 2 倍であり、そのため焼成試料は複合酸化物（Li₂PtO₃）のほかに過剰な Li₂CO₃ を含む。得られた試料を 12 M 塩酸（10 mL）に投入し、密閉容器中、180 °C で 2 時間保持することで完全に溶解させた後、超純水で 50 mL にメスアップした。メスアップ後の金属濃度は Pt 5.00 mg/mL、Li が 0.72 mg/mL となる。また、メスアップ後の溶液における塩酸濃度は 2.4 M となる。次に溶解液中の Pt を除去するため、溶媒抽出法を用いて Pt を抽出した。抽出剤として 0.5 M tri-n-octyl amine in 80 vol% n-dodecane/20 vol% 2-ethylhexanol を用いることにより、Li を全く抽出せずに、Pt をほぼ 100% 抽出できた。Pt 抽出後の Li 残液を蒸発乾固させた後、論文⁵²⁾を参考に沈澱剤として Na₂CO₃ 飽和水溶液（Na₂CO₃ として 28 mass% 含有）を加えた。得られた沈澱を減圧濾過した後、余剰の Na₂CO₃ を除去するため熱水で洗浄した。その後、110 °C で 3 時間乾燥させることにより粉末試料を得た。

複合酸化物形成における Li 塩の使用量を削減するため、資源量が豊富かつ安価な Na 塩による代替も検討した。自動車廃触媒（1 g）及びアルカリ金属塩（0.1 g）をメノウ乳鉢で混合した後、空气中、800 °C で 3 時間焼成を行った。アルカリ金属塩としては Li₂CO₃ 及び Na₂CO₃ 無水物を用いた。アルカリ金属塩の重量は合計 0.1 g（触媒重量に対して 10 mass%）で固定し、Li₂CO₃ と Na₂CO₃ の質量比を変化させることにより試料を調製した。

5) キャラクターゼーション

試料の結晶相同定のため、ニッケルフィルター付の CuK α 線源を装備した Rigaku RINT-2000 ディフラクトメータを用いて XRD 測定を行った。回折プロファイルは以下の条件で取得した。測定範囲：2 θ で 10-80°、ステップ幅 0.02°、40 kV、30 mA（スキャン速度 2°/min）。

溶液試料は ICP-AES（日本ジャーレルアッシュ IRIS Advantage）により、白金族の濃度を決定した。触媒中の白金族濃度は表 3-1 の通りであり、ICP-AES 分析では表 3-1 における白金族の量を 100% として白金族溶解率を算出した。

（3）塩酸溶液からの白金族の選択的分離

1) 塩酸溶液中の Ru 化学種の同定

三塩化ルテニウム・*n* 水和物に濃塩酸を加え、純水にて所定の塩酸/Ru 濃度に調整した溶液を、UV-VIS 及び XAFS スペクトルの測定試料とした。Ru 濃度は UV-VIS 及び XAFS 測定に関して、それぞれ 1.0 mM 及び 0.10

Mとした。UV-VIS 測定(島津製 UV-2500PC 使用)に関しては、Ru(III)の平衡時間についても考察するために、溶液調製後長期間に渡り測定を行った。XAFS 測定は、試料溶液をポリエチレン製のセルに封入したものを測定試料とし、SPring-8 BL-11XUにおいて、透過法により行った。

$\text{RuCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ 錯体の平衡定数解析($n = 4-6$)は、UV-VIS スペクトルを基に、modified Debye-Hückel 式を用いた活量係数の推定値を導入した Hypspec ソフトウェアを用いて行った。

2) Ru(III)及び Ir(III)の分離試験

抽出剤には従来型抽出剤として TOA、DHS 及び TBP (いずれも和光純薬製)を、産総研開発抽出剤として N,N,N',N' -テトラ-2-エチルヘキシル-チオジグリコールアミド(TEHTDGA)及び EHBAA (いずれもケミクレア製)を用いた。

溶媒抽出試験においては、これら抽出剤をクロロホルム(一部 n -ドデカン)に希釈したものを抽出有機溶媒とした。この有機溶媒は、金属抽出操作の前に、金属を含まない塩酸溶液と予備平衡化した。抽出水溶液は Ru 又は Ir を 1.0 mM 含む所定濃度の塩酸溶液を用いた。Ru 水溶液は、室温で暗室において所定時間静置することで、金属イオン種が平衡になったものを用いた。Ir に関しては、三塩化イリジウム・ n 水和物溶解後 30 日経過した溶液を使用した。予備平衡化した有機溶媒と等体積(各 1 mL)の金属含有塩酸溶液を 10 mL の蓋付試験管に加え、縦型振とう器(振幅 100 mm、200 strokes/min)を用いて所定時間振とうを行った。振とう、遠心分離後に、水相中の金属濃度を ICP-AES (Horiba 製 ULTIMA2)により定量した。また、一部の抽出後の有機相については、FT-IR (Perkin Elmer 製 Spectrum 100) スペクトル及び XAFS スペクトル測定を行った。

また、Ru に関しては、ベタイン型吸着剤 AMP03(三菱化学製)による吸着試験を行った。水溶液は溶媒抽出試験と同様に所定時間静置した Ru を 1.0 mM 含む所定濃度の塩酸溶液を用いた。吸着剤(各 0.2 g)と Ru 含有の水溶液(各 1 mL)を 10 mL の蓋付試験管に加え、横型振とう機(1800 rpm、東京理科器械製 CM1000)を用いて 2 時間の振とうを行った。振とう後、水相中の金属濃度を ICP-AES により定量した。

3) 白金族イオンの選択分離

各種白金族塩(PdCl_2 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)に、各白金族イオン濃度が約 0.5 g/L になるように 3 M 塩酸溶液を添加した。塩酸添加後の溶液は、その後(1)バイアル瓶中室温で 3 時間攪拌後ろ過、もしくは(2)テフロン密閉容器中 110 °C のオイルバスで 2 時間加熱後室温で攪拌した溶液を、所定濃度の塩酸溶液にて金属濃度 0.1 g/L 及び塩酸濃度 3、6、10 M に調整した。調製後 1、3、8 日経過した(1)又は(2)の溶液を用いて溶媒抽出試験を行った。抽出剤には DHS、TBP、TEHTDGA 及び EHBAA を使い、 n -ドデカンで希釈することでそれぞれ 0.5 M に調整した。抽出操作は上記の縦型振とう器で 24 時間振とう(有機相/水相比 = 1)することで行った。抽出振とう及び遠心分離後、水相中の金属濃度を ICP-AES により測定した。

ペロブスカイト法で生じる夾雑元素(Ca, Sc, Mn, Sr, Ba, Lu)の抽出は、0.5 M EHBAA を用いて行った。1 時間の抽出振とう及び遠心分離後、有機相を分取し、そこに同体積の純水を添加し同様の抽出振とうを行うことで、各元素の抽出率及び純水による洗浄挙動を調べた。

4) 実製品溶解液からの白金族イオン相互分離

ペロブスカイト法及び複合酸化物法によって得られた、燃料電池用触媒(カーボン担持 PtRu 合金)からの Ru 及び Pt 含有溶解液に対し、代表的な Pt 抽出剤である TBP 及び TOA と産総研開発抽出剤である EHBAA を用いて、溶媒抽出試験を行った。各抽出剤濃度は n -ドデカンで希釈することで、TBP: 0.5 M、TOA: 0.01 M 及び EHBAA: 0.005 M とした。溶解液は純水で 2 又は 4 倍に希釈した。溶解液からの抽出後、有機相を分取し、

同体積の純水を添加し、縦振とうを行った。さらに純水との振とう後の有機相を分取し、同体積の 1 M 水酸化ナトリウム水溶液を添加し、逆抽出操作を行った。いずれも振とう時間は 1 時間で、遠心分離後水相濃度を ICP-AES にて測定した。エンジン用スパークプラグ (IrRh 合金) からの溶解液に関しては、純水にて 4 倍希釈後、0.5 M EHBAA を用いた抽出試験を行った。いずれも水相中の金属濃度は ICP-AES により定量した。

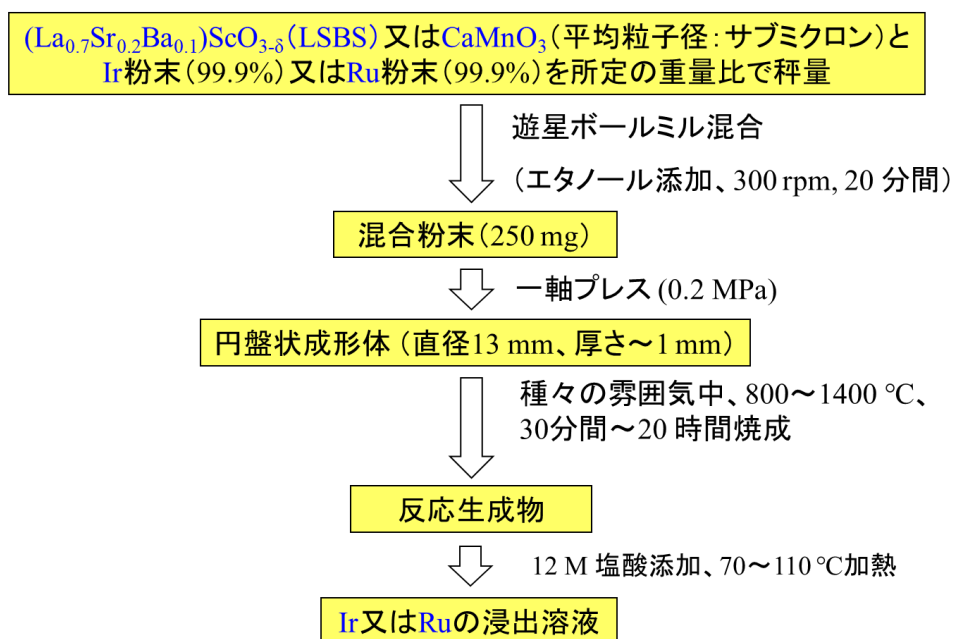


図 3-1 ペロブスカイト法における実験手順



図 3-2 雰囲気気調製電気炉



図 3-3 X線回折装置（ディフラクトメータ（集中法光学系、半導体検出器付）及び試料加熱装置）

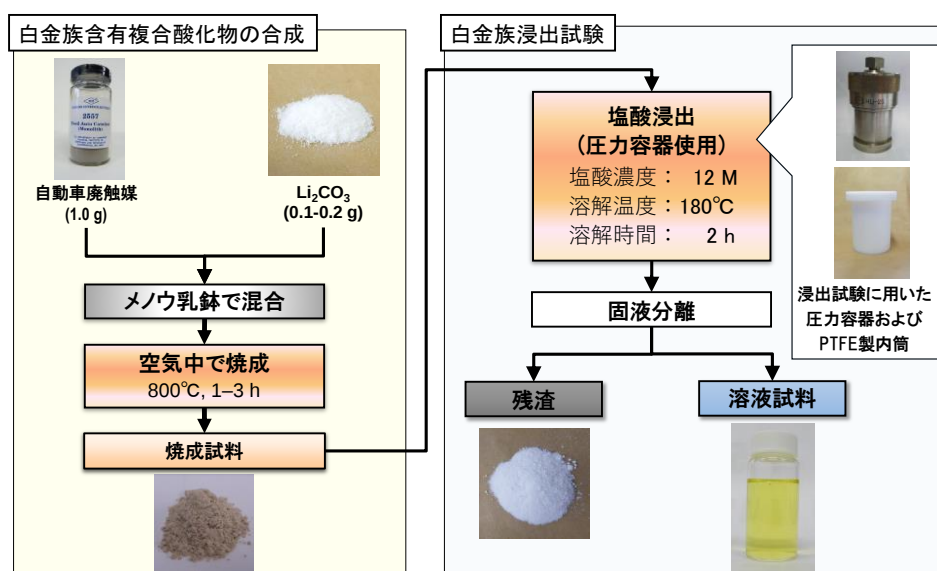


図 3-4 複合酸化物法による自動車廃触媒の処理フロー

表 3-1 自動車廃触媒(SRM2557)に含まれる金属の濃度⁴⁷⁾

元素	濃度
Pt	1131 ± 11 mg/kg
Pd	233.2 ± 1.9 mg/kg
Rh	135.1 ± 1.9 mg/kg
Pb	13931 ± 97 mg/kg
Al	20 mass%
Ba	0.29 mass%
Ca	0.2 mass%
Cd	44 mg/kg
Ce	1.3 mass%
Fe	1.5 mass%
La	0.07 mass%
Mg	6 mass%
Ni	0.5 mass%
Si	18 mass%
Zn	1000 mg/kg
Zr	300 mg/kg

4. 結果及び考察

(1) ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解プロセス

1) 接触法による Ir, Ru の吸蔵、及び塩酸への溶解性試験

白金族 (Ir, Ru) を LSBS 又は CaMnO_3 と接触状態で吸蔵させ、塩酸に溶解するための最適条件を探索した結果、安価な CaMnO_3 で Ir, Ru の溶解率 > 99% を達成することができた。詳細な結果と考察を以下に記す。

i. Ir と LSBS との反応性

LSBS 粉末と Ir 粉末とを 90:10 mass% (=88.7:11.3 mol%) の割合で混合し、成形後、空气中、1000~1400 °C で 10 時間焼成することにより、粉末試料は微赤色から黄土色あるいは焦茶色に変化した (図 4-1)。

リートベルト解析により、1000~1400 °C の焼成前後で LSBS の格子定数・格子体積の減少 (図 4-2)、及び Sc_2O_3 相の析出が確認された。また、Sc サイトの Ir 占有率が焼成温度の上昇とともに 0.03 から 0.12 に増加した (図 4-3)。これらの解析結果から、Sc サイトに Ir が置換固溶したことが推定された (酸素 6 配位イオン半径: $\text{Sc}^{3+}=0.745 \text{ \AA}$, $\text{Ir}^{3+}=0.68 \text{ \AA}$, $\text{Ir}^{4+}=0.625 \text{ \AA}^{53)}$ 。図 4-4 に、空气中、1000~1400 °C で 10 時間焼成した後の粉末試料に含まれる各相の混合比 (mass%) を示す。焼成温度の上昇とともに Ir 及び IrO_2 相の割合が減少し、1300 °C 以上では Ir 吸蔵 LSBS (LSBS/Ir) と Sc_2O_3 の 2 相混合物となった。

ii. Ru と LSBS との反応性

LSBS 粉末と Ru 粉末とを 90:10 mass% (=80.4:19.6 mol%) の割合で混合し、空气中、1000~1400 °C で焼成することにより、粉末試料は微赤色から黄土色あるいは薄茶色に変化した (図 4-5)。

リートベルト解析により、1000~1400 °C の焼成前後で LSBS の格子定数・格子体積の減少 (図 4-6)、及び Sc_2O_3 相の析出が確認された。また、Sc サイトの Ru 占有率が焼成温度の上昇とともに 0.03 から 0.22 に増加した (図 4-7)。これらの解析結果から、Sc サイトに Ru が置換固溶したことが推定された (酸素 6 配位イオン半径: $\text{Sc}^{3+}=0.745 \text{ \AA}$, $\text{Ru}^{3+}=0.68 \text{ \AA}$, $\text{Ru}^{4+}=0.62 \text{ \AA}^{53)}$ 。図 4-8 に、空气中、1000~1400 °C で 10 時間焼成した後の粉末試料に含まれる各相の混合比 (mass%) を示す。焼成温度の上昇とともに RuO_2 相の割合が減少し、1200 °C 以上では Ru 吸蔵 LSBS (LSBS/Ru) と Sc_2O_3 の 2 相混合物となった。

iii. Ir (又は Ru) 吸蔵 LSBS を含む反応生成物の 12 M 塩酸に対する溶解性

図 4-9 に、LSBS : Ir = 90:10 mass% (=88.7:11.3 mol%) 混合物、及び LSBS : Ru = 94.5:5.5 mass% (=88.7:11.3 mol%) 混合物を空气中、1300 °C で 10 時間焼成して得られた反応生成物 (LSBS/Ir、及び LSBS/Ru)、及び反応生成物の 12 M 塩酸への溶解性を示す。LSBS/Ir 又は LSBS/Ru (30 mg) を 20 mL の 12 M 塩酸に加え、ホットプレートを用いて、大気圧下、加熱した。LSBS/Ir を 90 °C で 20 分間加熱することで、Ir 吸蔵 LSBS 相のみが溶解した。さらに、110 °C で加熱することで残渣の Sc_2O_3 も完全に溶解した。LSBS/Ru についても、同様に、90 °C で 20 分間加熱することで、Ru 吸蔵 LSBS 相のみが溶解した。さらに、110 °C で加熱することで Sc_2O_3 残渣も完全に溶解した。LSBS に吸蔵された Ir (又は Ru) が熱濃塩酸に可溶な理由としては、LSBS の結晶構造中に Ir (又は Ru) がイオン化した状態で存在していることが考えられる。LSBS/Ir の溶解率 (=LSBS/Ir 塩酸溶解液中に含まれる Ir 量 / LSBS-Ir 混合物中の Ir 量) は 95% であり、LSBS/Ru の溶解率 (=LSBS/Ru 塩酸溶解液中に含まれる Ru 量 / LSBS-Ru 混合物中の Ru 量) は 87% であった。LSBS/Ir 及び LSBS/Ru の溶解率が 100% にならないのは、焼成する際に、Ir (又は Ru) が揮発することが原因と考えられる。

iv. Ir と CaMnO_3 との反応性

CaMnO_3 粉末と Ir 粉末を 90:10 mass% (=92.4:7.6 mol%) の割合で混合し、空气中、900~1200 °C で焼成することにより、試料は黒色からわずかに灰色を帯びた黒色に変化した (図 4-10)。

リートベルト解析により、焼成後 CaMnO_3 の格子定数・格子体積の増加 (図 4-11)、及び CaMn_2O_4 相の析出が確認された。また、Mn サイトの Ir 占有率が焼成温度の上昇とともに 0.14 から 0.11 に減少した (図 4-12)。これらの解析結果から、Mn サイトに Ir が置換固溶したことが推定された (酸素 6 配位イオン半径: $\text{Mn}^{4+}=0.530 \text{ \AA}$, $\text{Ir}^{4+}=0.625 \text{ \AA}$, $\text{Ir}^{5+}=0.57 \text{ \AA}$ ⁵³⁾)。図 4-13 に、空气中、900~1200 °C で 10 時間焼成した後の試料に含まれる各相の混合比 (mass%) を示す。950 °C 以上で Ir 及び IrO_2 相が消失し、Ir 吸蔵 CaMnO_3 (CaMnO_3/Ir)、 CaMnO_3 と CaMn_2O_4 の混合物となった。

図 4-14 に CaMnO_3 粉末と Ir 粉末を 90:10 mass% (=92.4:7.6 mol%) の割合で混合し、空气中、950 °C で 10 時間焼成した後の反応生成物の (a) Mn K-edge 及び (b) Ir L-edge の XANES スペクトルを示す。Mn の 4 価の標準物質として CaMnO_3 を、Ir の 4 価、5 価の標準物質として IrO_2 及び $\text{Sr}_2(\text{Y}, \text{Ir})\text{O}_6$ をそれぞれ使用した。図 4-14 より、反応生成物中で Mn は 4 価よりわずかに低い価数を、Ir は 4 価と 5 価の間の価数を取ることが示唆された。

v. Ru と CaMnO_3 との反応性

CaMnO_3 粉末と Ru 粉末を 90:10 mass% (=86.4:13.6 mol%) の割合で混合し、空气中、800~1200 °C で焼成することにより、粉末試料は黒色からわずかに灰色を帯びた黒色に変化した (図 4-15)。

リートベルト解析により、800~1200 °C の焼成前後で CaMnO_3 の格子定数・格子体積の増加 (図 4-16)、及び CaMn_2O_4 相、 CaMn_3O_6 相の析出が確認された。また、Mn サイトの Ru 占有率が 900 °C で極大 0.32 を示し、900 °C より高温では減少した。 (図 4-17)。これらの解析結果より、Mn サイトに Ru が置換固溶したことが推定された (酸素 6 配位イオン半径: $\text{Mn}^{4+}=0.530 \text{ \AA}$, $\text{Ru}^{4+}=0.620 \text{ \AA}$, $\text{Ru}^{5+}=0.565 \text{ \AA}$)⁵³⁾。図 4-18 に空气中、800~1200 °C で 10 時間焼成した後の粉末試料に含まれる各相の混合比 (mass%) を示す。850 °C 以上で Ru 及び RuO_2 相が消失し、Ru 吸蔵 CaMnO_3 (CaMnO_3/Ru)、 CaMnO_3 、 CaMn_3O_6 と CaMn_2O_4 の混合物となった。Ru 吸蔵 CaMnO_3 (CaMnO_3/Ru) 中の Mn は 4 価よりわずかに低い価数を、Ru は 4 価と 5 価の間の価数を取ると推定される⁵⁴⁾。

vi. Ir (又は Ru) 吸蔵 CaMnO_3 を含む反応生成物の 12 M 塩酸に対する溶解性

図 4-19 に、 CaMnO_3 : Ir=90:10 mass% (=92.4:7.6 mol%) 混合物を空气中、950 °C で 10 時間焼成して得られた反応生成物 (CaMnO_3/Ir)、並びに CaMnO_3 : Ru=94.5:5.5 mass% (=92.4:7.6 mol%) 混合物を空气中、900 °C で 10 時間焼成して得られた反応生成物 (CaMnO_3/Ru)、及び反応生成物の 12 M 塩酸への溶解性を示す。 CaMnO_3/Ir 又は CaMnO_3/Ru (30 mg) を 20 mL の 12 M 塩酸に加え、ホットプレートを用いて、大気圧下、90 °C で 20 分間加熱することで、 CaMnO_3/Ir の溶解率及び CaMnO_3/Ru のそれはいずれも 99% 超であった。 CaMnO_3 に吸蔵された Ir (又は Ru) が熱濃塩酸に可溶な理由としては、 CaMnO_3 の結晶構造中に Ir (又は Ru) がイオン化した状態で存在していることが考えられる。LSBS よりも安価な CaMnO_3 を用い、LSBS より 300~350 °C 低い温度で Ir 又は Ru を吸蔵し、溶解率 99% 超を達成することができた。

vii. 酸素濃度制御による白金族の高速吸蔵、及び反応生成物の塩酸への溶解性

上記の様に、LSBS より安価な CaMnO_3 を使用することで、LSBS よりも 300～350 °C 低い温度で白金族 (Ir, Ru) を吸蔵し、溶解率 99% 超の効率で塩酸に溶解することが可能となった。次に、反応時間をさらに短くするため、試料焼成時の酸素濃度を変化させる方法を検討した。

実験結果の一例として、図 4-20 に CaMnO_3 と Ir の混合物成形体 (直径 13 mm、厚さ～0.5 mm) を N_2 気流中 (流速 100 cm^3/min) で室温から 900 °C まで 10 °C/分で加熱し、900 °C で 15 分間保持した後、ガスを N_2 ($P(\text{O}_2) \sim 10^{-4} \text{ atm}$) から 21% O_2 -79% N_2 (流速 100 cm^3/min 、 $P(\text{O}_2) = 0.21 \text{ atm}$) に切り替えた際の *in situ* XRD パターンの変化を示す。1 スキャン 1 分の高速 XRD 測定を行うため、半導体検出器を使用した。図中の数字はガスを切り替えてからの時間 (単位: 分) を示す。Ir 111 ピーク ($2\theta = 40.3^\circ$ 付近) が時間とともに小さくなり 9 分後に消失する一方で、ペロブスカイト型酸化物 CaMnO_3 の最強ピーク ($2\theta = 33.2^\circ$ 付近) は低角度から高角度にシフト (33.25° から 33.45° : 酸素濃度の増加に伴い結晶格子が収縮することに起因すると推定される) するとともに、最強ピークの低角度側 ($2\theta = 32.5 \sim 33^\circ$) に新たなピークが現れた。この低角度側のピークは Mn サイトに Ir がイオン交換して生じた $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Ir})\text{O}_3$ に起因するものと推察される。この実験データから、 CaMnO_3 と Ir との混合物を 900 °C に保持して、酸素濃度を変化させることにより、10 分未満で Ir が CaMnO_3 に高速吸蔵されることが分かった。この高速吸蔵現象は、図 3-2 の雰囲気調製炉を使用した場合も再現された。

酸素濃度を変化させることにより短時間で得られた反応生成物は、従来の長時間の反応 (反応時間 10 時間) で得られた反応生成物と同様、熱濃塩酸に易溶で、溶解率 > 99% であった。

2) 非接触法による Ir, Ru の吸蔵、及び塩酸への溶解性試験

白金族 (Ir, Ru) を CaMnO_3 と非接触状態で吸蔵させ、塩酸に溶解するための最適条件を探索した結果、Ir については溶解率 52%、Ru については溶解率 79% が得られた。詳細な結果と考察を以下に記述する。

図 4-21 に、 $\text{CaMnO}_3 : \text{Ir} = 90:10 \text{ mass\%}$ ($= 92.4:7.6 \text{ mol\%}$) 混合物を 70% O_2 -30% N_2 中、1250 °C で 20 時間焼成して得られた反応生成物 (CaMnO_3/Ir)、並びに $\text{CaMnO}_3 : \text{Ru} = 94.5:5.5 \text{ mass\%}$ ($= 92.4:7.6 \text{ mol\%}$) 混合物を空气中、1250 °C で 10 時間焼成して得られた反応生成物 (CaMnO_3/Ru)、及び得られた反応生成物の 12 M 塩酸への溶解性を示す。 CaMnO_3/Ir 又は CaMnO_3/Ru (30 mg) を 20 mL の 12 M 塩酸に加え、ホットプレートを用いて、大気圧下、90 °C で 20 分間加熱することで、 CaMnO_3/Ir の溶解率は 52% であり、 CaMnO_3/Ru のそれは 79% であった。 CaMnO_3/Ir 、 CaMnO_3/Ru の溶解率が 100% に達しない理由としては、1200 °C、又は 1250 °C での焼成中に Ir、又は Ru が揮発して散逸することが推定される。散逸量は、加熱中に蒸気と反応せず、かつ蒸気が散逸しない構造の容器を使用することにより減少させることが可能と考えられる。

3) 実製品を使用した白金族の分離試験

実製品を使用した白金族金属の分離試験を行った結果、安価な CaMnO_3 で製品中の全白金族の溶解率 > 99% を達成することができた。詳細な結果と考察を以下に記述する。

図 4-22(a) に、 $\text{CaMnO}_3 : \text{TEC61E54} = 6:1$ (質量比) 混合物を空气中 (大気中)、1000 °C で 10 時間焼成して得られた反応生成物、及び得られた反応生成物の 12 M 塩酸への溶解性を示す。また、図 4-22(b) に $\text{CaMnO}_3 : \text{TEC61E54} = 6:1$ (質量比) 混合物を N_2 ガス気流 ((流速 100 cm^3/min) 中で室温から 1000 °C まで昇温後、直ちに N_2 ガス (流速 100 cm^3/min 、 $P(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ atm}$) から 21% O_2 -79% N_2 ガス (流速 100 cm^3/min 、 $P(\text{O}_2) = 0.21 \text{ atm}$) に切り替えて 1000 °C で 30 分間焼成して得られた反応生成物、及び得られた反応生成物の 12 M 塩酸 (20 mL) への溶解性を示す。ホットプレートを用い、大気圧下、90 °C で 20 分間加熱することにより、空気

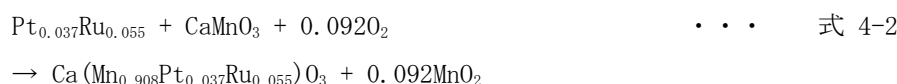
中、1000℃で10時間焼成して得られた反応生成物のみならず、ガスを切り替えて1000℃で30分間焼成した反応生成物についても、Pt溶解率>99%、Ru溶解率>99%を得ることができた。

実用材料に対する本プロセスの経済性を評価するため、ラボスケールにおける燃料電池触媒の白金族溶解コストを試算した。コスト試算では、図4-23のように物質収支を仮定した。また、ペロブスカイト型酸化物CaMnO₃の生成反応は式4-1で、白金族(Pt, Ru)の吸蔵反応は式4-2で、反応生成物の塩酸への溶解は式4-3で進行すると仮定した。CaCO₃の単価は財務省貿易統計(2018年平均輸入価格)60.7円/kg⁵⁵⁾、MnO₂の単価は同(2018年平均輸出価格)233.2円/kg⁵⁶⁾、12M塩酸の単価は2017年の経産省生産動態統計⁵⁷⁾を参考に17.1円/Lと見積もった。試算の結果、燃料電池用電極触媒18.8g(PtRu合金として10g含有)の溶解にかかるコストは76.3円と見積もられた(表4-2)。これはPtRu合金1gあたり7.6円に相当する。

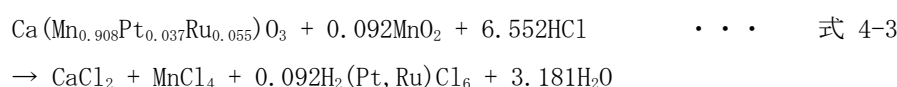
ペロブスカイト型酸化物CaMnO₃の生成反応式



白金族(Pt, Ru)の吸蔵反応式



反応生成物の塩酸への溶解反応式



(2) 複合酸化物を経由する白金族溶解プロセス

1) 自動車用廃ガス浄化触媒

自動車廃触媒とLi塩を焼成して得た試料の白金族溶解結果を図4-24に示す。図4-24には比較のため、自動車廃触媒をそのまま塩酸に溶解した場合の結果も含めてある。図4-24より、焼成試料では未処理の場合と比べて白金族溶解率が飛躍的に増大したことが分かる。白金族溶解率が最も高かったのはLi₂CO₃を10mass%添加して800℃で3時間焼成した試料であり、Pt及びRhについては溶解率がほぼ100%に達した。これに対して、Pdの溶解率は80%程度に留まり、一回の処理では白金族を完全に溶解させることはできなかった。そこで、残渣に含まれるPdを完全に溶解させるため、溶解残渣を再度複合酸化物法で処理した。溶解残渣、及び残渣重量の10mass%に相当する量のLi₂CO₃と混合し、得られた混合物を空气中、800℃で3時間焼成した後、12M塩酸(10mL)を用いて180℃で2時間溶解させたところ、Pdを完全に溶出できた。

図4-24から、Li塩投入量及び焼成時間が溶解結果を大きく左右することも見て取れる。複合酸化物の生成反応率は塩酸への溶解率に反映することから、焼成条件によって複合酸化物の生成率がそれぞれ異なっていた可能性がある。これに対して、未処理の自動車廃触媒をそのまま塩酸に溶解しても、白金族はほとんど浸出されなかったことから、焼成前の自動車廃触媒では大半が金属状態にあると推察される。

焼成前後での結晶相の変化を調べるため、焼成前後で試料のXRDを測定した。焼成前、及びLi₂CO₃を10mass%添加し、800℃で1時間焼成して得た試料のXRDプロファイルを図4-25に示す。図4-25より、焼成前ではコージェライト((2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂))に由来する回折ピークが大半であったのに対して、焼成後では未同定の回折ピークが数本、新たに出現した。未同定の回折ピークはいずれも白金族含有複合酸化物とは一致しなかったことから、白金族以外の金属成分がLiと複合酸化物を形成した可能性がある。

自動車廃触媒を用いて得た試料では、白金族を含む結晶相を同定するには至らなかった。これは、試料中の白金族濃度が極めて少ないためと考えられる。そこで、白金族金属の単体粉末とLi塩を用いて模擬的に複

合酸化物の形成反応を追跡した。Pt 粉末及び Pd 粉末を Li_2CO_3 とともに空气中、800 °C で焼成したところ、白金族含有複合酸化物として Li_2PtO_3 及び Li_2PdO_2 が生成した (図 4-26)。これに対して、Pt 粉末、Rh 粉末及び Li_2CO_3 の混合物を焼成した場合は、 Li_2PtO_3 または Li_2RhO_3 が得られた (図 4-27)。

Li_2PtO_3 ⁵⁸⁾ 及び Li_2RhO_3 ⁵⁹⁾ の結晶構造データによると、これらの結晶は両方とも単斜晶系、かつ同じ空間群 ($C2/m$) に属することから結晶学的に同形である。また、図 4-27 に示したように、 Li_2PtO_3 と Li_2RhO_3 の XRD プロファイル形状はよく類似している。 Li_2PtO_3 の結晶構造データ⁵⁸⁾ をもとに、結晶構造可視化ソフトウェア VESTA⁶⁰⁾ を用いて Li_2PtO_3 の結晶構造を描画した (図 4-28)。 Li_2PtO_3 は層状構造をとり、稜を共有した PtO_6 八面体と LiO_6 八面体から成るネットワーク、及び Li^+ のみの層で構成される。 Li_2RhO_3 では格子定数は異なるものの、結晶構造としては Li_2PtO_3 と同じである。これに対して、 Li_2PdO_2 の結晶構造⁶¹⁾ は Li_2PtO_3 や Li_2RhO_3 とは大きく異なり、 b 軸方向に走る PdO_4 の鎖と、 ab 平面に広がる LiO_4 四面体のシートからなる (図 4-29)。以上のことから、自動車廃触媒中の Pt 及び Rh は Li 塩との反応によって Li_2PtO_3 と Li_2RhO_3 の混合物へと変化したか、または $\text{Li}_2(\text{Pt}, \text{Rh})\text{O}_3$ のような固溶体を形成した可能性がある。一方、Pd は Li 塩との反応により Li_2PdO_2 を形成したと考えられる。また、塩酸への溶解反応では、複合酸化物はそれぞれ以下の反応を経て白金族と塩化物の錯イオンを形成したと考えられる^{49, 51)}。



(M = Pt, Rh)



2) 燃料電池用電極触媒

燃料電池用電極触媒を用いて得た試料を塩酸に溶解させたところ、肉眼では残渣は認められなかった。残渣の有無について検討するため、溶解液を減圧濾過した後、減圧濾過に用いたフィルタの重量を測定した。その結果、フィルタ重量は減圧濾過の前後ともほぼ同じ値を示した。従って、焼成試料中の白金族は 100% 塩酸に溶解できたことが分かった。

燃料電池用電極触媒中の白金族を塩酸のみで完全に溶解できたことから、次に焼成試料に含まれる結晶相を調べた。燃料電池触媒と Li_2CO_3 を焼成して得た試料の XRD プロファイルを図 4-30 に示す。比較のため、図 4-30 には Li_2PtO_3 及び Li_2RuO_3 の XRD プロファイルも併記した。図 4-30 より、焼成試料は Li_2PtO_3 及び Li_2RuO_3 に由来する回折ピークを示したことが分かった。また、過剰に加えた Li_2CO_3 も若干含んでいた。燃料電池触媒は重量全体の 50 mass% をカーボン担体が占めるが、焼成試料中にカーボン由来の回折ピークは見られなかった。これは、焼成中にカーボン担体が燃焼したためと考えられる。以上の結果から、複数の白金族を含む材料や白金族の合金といった実用材料に対しても、複合酸化物法は有効だと分かった。また、白金族溶解率はほぼ 100% であり、目標値 (99%) を達成することができた。

実用材料に対する本プロセスの経済性を評価するため、ラボスケールにおける燃料電池触媒の白金族溶解コストを試算した。コスト試算では、図 4-31 のように物質収支を仮定した。また、 Li_2RuO_3 の塩酸への溶解反応は式 4-4 と同様に進むと仮定した。試算の結果、燃料電池用電極触媒 20 g (PtRu 合金として 10 g 含有) の溶解にかかるコストは 54.4 円と積もられた (表 4-2)。これは PtRu 合金 1 g あたり 5.4 円に相当する。表 4-2 から、焼成工程にかかる電気料金が最も高額であり、次に原料に用いる Li_2CO_3 のコストが高いことが分かる。複合酸化物の生成温度が 800 °C 近辺であることから、焼成温度低減によってコストを大幅に下げることは難しいと考えられる。

3) エンジン用スパークプラグ

図 4-32 に、IrRh 合金電極 (Ir:Rh = 90:10 mass%) と Li_2CO_3 を空气中、800 °C で 24 時間焼成して得られた反応生成物、及び反応生成物の 12 M 塩酸への溶解性を示す。1 回目の Li_2CO_3 との反応・塩酸溶解により、Ir 合金電極の重量は 27.2 mg から 23.2 mg に減少した (重量比 : 85.3%、重量減 : 14.7%)。IrRh 合金電極は、1 回の反応・塩酸溶解では表面部分のみ溶出し、内部は不溶であることが分かった。図 4-33 に 1 回目反応前後の IrRh 合金電極の XRD パターンを示す。反応前の XRD パターンでは IrRh 合金の回折ピークが、反応後の XRD パターンでは Li_2IrO_3 、 Li_2RhO_3 及び Li_2CO_3 の回折ピークが観測された。また、塩酸溶解後の試料では、反応前の IrRh 合金に由来する回折ピークが現れた。

Li_2CO_3 との反応、塩酸溶解を 2 回繰り返し行った場合 (12 M 塩酸溶液は 1 回目の溶解に使用したものを再利用)、IrRh 合金電極の重量は 27.2 mg から 16.9 mg に減少した (重量比 : 62.1%、重量減 : 37.9%)。ICP-AES 分析の結果、 Li_2CO_3 との 2 回目反応後の塩酸溶解における Ir の溶解率は 82%、Rh の溶解率は 79% であった。白金族の溶解率が約 80% に留まった理由の 1 つとして、反応に使用した IrRh 合金の量が少なく、反応生成物の量が約 10 mg と少なかったため、塩酸溶解過程における損失の割合が大きかったこと (反応生成物が金箔に強固に固着し完全に回収することが困難であったこと、及び反応・塩酸溶解を繰り返すことによる損失があったこと) が考えられる。反応に使用する IrRh 合金電極の量を増やすこと、及び IrRh 合金電極と Li_2CO_3 との反応条件 (反応温度、反応時間、溶融した Li_2CO_3 と Ir 合金電極との接触状態など) の最適化により、より少ない回数での完全溶解が実現できれば、溶解率を 100% に近づけることが可能と考えられる。

4) 残液からの Li 回収及び Li 塩代替

Li_2CO_3 のコスト削減を目指し、溶解後の残液からの Li 回収、及び Li 塩の代替について検討した。複合酸化物溶解後の溶解液から Li を回収するため、模擬的に作製した複合酸化物 (Li_2PtO_3) を塩酸に溶解後、溶液中の Pt を溶媒抽出法により除去して Li 残液を準備した。この Li 残液を蒸発乾固して粉末試料 (粉末試料①) を得た。また、粉末試料①に含まれる Li 塩を炭酸化処理するため、沈澱剤 (Na_2CO_3 飽和水溶液) を添加して試料 (粉末試料②) を得た。粉末試料①、及び②について、結晶相を同定するため XRD を測定した。得られた結果を図 4-34 に示す。図 4-34 から、粉末試料①では LiCl に由来する回折ピークのみ観測された。これに対して、炭酸化処理後の粉末試料②では Li_2CO_3 、及び NaCl に由来する回折ピークが確認された。一連の反応は溶液中のイオン間で起こったものと考えられるが、見かけの反応式としては次のように書ける。



Li_2CO_3 と NaCl の質量比を XRD 解析ソフト (リガク製、統合粉末 X 線解析ソフトウェア PDXL) を用いて調べたところ、 Li_2CO_3 が 92 mass%、 NaCl が 8 mass% であった。従って、回収した試料の大半が目的とする Li_2CO_3 であると分かった。また、回収率を算出するため、Li 回収前後の残液中の Li 濃度を ICP-AES により調べた。その結果、Li 回収前では 3.15 ppm であったのに対して、Li 回収後では 0.26 ppm であり 90% 以上も低下した。Li 濃度の差から Li 回収率を算出したところ、91.7% にも達したことが分かった。

模擬残液からの Li 回収に成功したことから、燃料電池用電極触媒からの白金族回収における Li 工程内循環のコスト削減効果を検討することとした。物質収支を図 4-35 のように仮定して原料コストを試算した結

果、 Li_2CO_3 (9.0 g) の回収に必要な沈澱剤 (Na_2CO_3 、2018 年の平均輸入価格 32.1 円/kg⁶²⁾) のコストは 0.46 円と見積もられた。表 4-2 では、燃料電池用電極触媒 20 g を処理するために 10 g の Li_2CO_3 を用いるとしており、その場合には沈澱剤のコストは 0.51 円となる。表 4-2 における Li_2CO_3 (バージン材) のコストは 17.0 円であり、蒸発乾固等にかかる電気料金を仮に 10 円としても、コスト削減が見込める。

続いて、Li 塩と Na 塩を併用した結果について説明する。Li 塩と Na 塩を用いて得た試料の溶解結果 (図 4-36) から、Li 塩の半分を Na 塩に代替した場合でも、自動車廃触媒中の白金族の大半を溶解できることが分かった。白金族溶解率としては Pt、Rh が 90% 超、Pd ではほぼ 100% に達した。

Na 塩併用試料における白金族溶解率が非常に高かったことから、Na 塩のみ用いた試料についても調製及び溶解試験を行った。これまでの研究で、Pt と Na の複合酸化物 (Na_2PtO_3) を形成させるには、800 °C で 20 時間という長時間の焼成が必要とわかっている⁶³⁾。そこで、Na 塩のみ用いた場合では焼成条件を 800 °C、20 時間に設定した。Na 塩のみ用いて得た試料の塩酸溶解結果を図 4-37 に示す。図 4-37 から、Na 塩のみ用いて得た試料の白金族溶解率は、Li 塩を含む試料と比べて全体的に低いことが分かる。特に Pd、Rh の溶解率が低く、Pt 溶解率は 70%~90% 超であったのに対して、Pd 及び Rh はそれぞれ 30~40%、20~40% に留まった。

Na 塩のみ用いた試料において溶解率が全体的に低かった理由は、アルカリ金属塩の反応様式の違いが原因かもしれない。 Na_2CO_3 の融点は 850 °C であり、焼成中も固相の状態を維持する。そのため白金族、特に担持量が少ない Pd、Rh とは十分に接触できず、結果的に複合酸化物の生成反応率、つまり塩酸への溶解率が低下した可能性がある。未処理品と比べれば溶解率は高くなっていることから、Na 塩を熔融状態で反応させるなどの工夫を施すことで、複合酸化物の生成反応率、つまり塩酸への溶解率を増大できると考えられる。

(3) 塩酸溶液からの白金族の選択的分離

1) 塩酸溶液中の Ru 化学種の同定

図 4-38 に Ru 含有塩酸溶液の塩酸濃度、及び溶解後経過時間に伴う色及び UV-VIS スペクトルの変化を示す。左の写真の様に、塩酸濃度の増加に伴い緑から黄色へと色の変化し、さらに溶解後 4 日では、特に低塩酸濃度領域で色の変化 (緑→黄) が大きく見られる。UV-VIS スペクトルの時間変化からは、塩酸濃度により Ru-Cl 錯体の平衡到達時間が大きく変わることが示された。塩酸濃度 5 M 以上ではほぼ 1 日以内に平衡に達するが、塩酸濃度の低下に伴い、平衡到達に長時間要し、0.5 M 塩酸溶液では約 1 か月かかった。

図 4-39 に平衡後 Ru 塩酸溶液の Ru K-edge XANES スペクトルを示す。0、3 及び 4 価の標準物質として、Ru フォイル、三塩化ルテニウム水和物及び酸化ルテニウムをそれぞれ用いた。1~10 M 塩酸溶液中の Ru のスペクトル吸収端構造はいずれも三塩化ルテニウム水和物のものと類似していることから、3 価であることが分かった。また、スペクトル構造は低塩酸濃度 (1~3 M) と高塩酸濃度 (5~10 M) で明確に異なっており、錯体の種類が変化していることを示唆している。これらの塩酸溶液に対する Ru K-edge k^3 -weighted EXAFS スペクトルとそのフーリエ変換図を図 4-40 に示す。フーリエ変換図 (位相シフト未補正) において、1.9 Å 付近に生じているピークは Ru-Cl の相関に基づくものであり、そのピークの低 R 側に見られるショルダーは Ru イオンに配位した水分子に由来するものである。塩酸濃度の増加とともにこのショルダーピークは減少しており、7.0 M 付近ではほとんど見られない。これは、この高塩酸濃度領域においては $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ が主要化学種であることを示唆している。また、カーブフィッティングの結果、塩酸濃度 2.0 M 以上では $[\text{RuCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ において $n > 4$ のアニオン種が優勢であることが分かった。同じ 3 価白金族イオンが安定である Rh(III) 化学種の塩酸濃度依存性²⁶⁾と比較すると、Rh(III) は塩酸濃度 1~5 M では $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ が、それ以上では $[\text{RhCl}_6]^{3-}$

が優勢であり、 $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ が 1.0 M 塩酸以上でも多く存在することが示唆された Ru(III) と若干異なっている。

次に Ru-Cl 錯体の平衡定数を求めるために、UV-VIS スペクトルの塩酸濃度依存性（図 4-41）の形状解析を行った。塩酸濃度を 0.1～10 M と変化させた 41 のスペクトルに対し、modified Debye-Hückel^{64,65)}（式 4-7、式 4-8）を用いた活量係数の推定を行い、Hypspec により解析を行ったところ、log Kn 値は 0.408 ± 0.005 ($n = 4$)、 -0.642 ± 0.005 ($n = 5$)、 -1.48 ± 0.02 ($n = 6$) となった。

$$\log y_n = -\frac{A(3-n)^{0.5}}{1+Ba_n^{0.5}} + b_1I + b_2I^2 + b_3I^{3.5} \quad \dots \quad \text{式 4-7}$$

$$\log \frac{y_n}{y_{n-1}} = -\frac{A(3-n)^{0.5}}{1+Ba_n^{0.5}} + \frac{A(2-n)^{0.5}}{1+Ba_{n-1}^{0.5}} \quad \dots \quad \text{式 4-8}$$

得られた値を基に算出した塩酸濃度と Ru-Cl 化学種の存在量の関係を図 4-42 に示す。塩酸濃度 1 M 付近では $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ が優勢であるが、5 M 付近では $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ が最も多く存在し、さらに高濃度になると $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ が急増することが分かる。また、得られた Ru と結合した Cl の数は、これまで報告されているもの⁶⁶⁾と低塩酸濃度領域で若干差が現れたが、今回 EXAFS 解析より得られたものと同様であり、信頼性の高いものである（図 4-43）。

また、0.5 M EHBAA により 5 M 塩酸溶液から抽出した Ru に対しても Ru K-edge EXAFS スペクトル測定を行った（図 4-44）。解析の結果、EHBAA 相の Ru 内圏構造は抽出前の 5 M 塩酸溶液中とほぼ同様であり、 $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ であることが示唆された。抽出メカニズムに関しては次節にて議論する。

2) Ru(III) 及び Ir(III) の分離試験

初めに 3 M 塩酸溶液中の Ru(III) 抽出率の抽出振とう時間依存性を調べたところ、EHBAA 単独抽出系や EHBAA + DHS 混合抽出系において、6 時間の抽出振とう時間を超えると Ru 抽出率はほぼ一定となった。よって、この後の Ru 抽出実験においては、抽出振とう時間を 6 時間とした。

単独抽出系及び混合抽出系における Ru(III) 抽出率の塩酸濃度依存性を図 4-45 に示す。図 4-45 左において、従来型抽出剤である DHS 及び TOA は塩酸濃度 0.5～10 M の範囲で、全く Ru(III) を抽出しなかった。TEHTDGA については、塩酸濃度が 5 M 付近から抽出し始め、10 M においてほぼ全量の Ru(III) を抽出した。一方 EHBAA を用いると、Ru(III) 抽出率は塩酸濃度とともに増加し、塩酸濃度 5 M を超えると急激に減少した。よって 10 M 塩酸では、TEHTDGA の方が高い抽出率を示した。図 4-42 右の混合抽出系では、TOA-DHS 系において EHBAA 系と類似した抽出挙動が見られた。TOA 及び DHS 単独では Ru(III) はほぼ抽出されないことから、この系において顕著な協同効果が生じている。TOA-TEHTDGA 系においても 5 M 塩酸以下で協同効果が現れている。EHBAA の混合系においては、TOA 系におけるような顕著な協同効果は生じていないが、EHBAA-DHS 系において、EHBAA 単独で用いた際に見られる高濃度塩酸領域における抽出率の減少はなく、反対に上昇した。

同様に Ir(III) に関しても、初めに抽出率の塩酸濃度 3.0 M における抽出振とう時間依存性を調べたところ、Ru(III) と同様の抽出系において、抽出平衡に達するには 16～24 時間程度を要した。これは、Ru(III) と比較しても極めて長い。よって、Ir(III) の抽出実験は 24 時間の振とう時間で行った。

図 4-46 左に単独抽出系による Ir(III) 抽出率の塩酸濃度依存性を示す。TOA、DHS、TBP 及び TEHTDGA は、この塩酸濃度領域において、Ir(III) をほとんど抽出しなかった。一方、EHBAA は 5 M 付近で約 90% の高い抽

出率を示した。また、Ru(III)と異なり、0.5～3 M 塩酸濃度範囲においても高い Ir(III)抽出率を有している。しかし、同じように高濃度塩酸溶液中では抽出率は急激に減少した。混合抽出系（図 4-46 右）に関してはそれぞれ単独で用いるよりも数%高い抽出率が得られていることから、僅かな協同効果が生じている可能性はある。しかしながら、その抽出パターンは EHBAA 単独系とほとんど変わらなかった。

EHBAA によって抽出された Ru(III)及び Ir(III)は、それぞれチオ尿素—塩酸溶液及び 1 M 水酸化ナトリウム水溶液により逆抽出が行えた。しかしながら、TEHTDGA 系及び混合抽出系においてはいずれを用いても、その逆抽出率は低かった。さらに、希釈剤にクロロホルムより実用的な *n*-ドデカンを用いて、EHBAA による Ru(III)及び Ir(III)の抽出挙動を調べたところ、いずれもクロロホルムよりも若干高い抽出率を示した。

ベタイン型吸着剤における Ru 吸着率の塩酸濃度依存性については、0.1 M 付近で 70%以上の高い吸着率を示したが、0.5 - 5.0 M の塩酸濃度では吸着率が減少し約 50%となった（図 4-47）。しかしながら、高塩酸濃度において、不安定であるといった問題があった。

EHBAA 系における Ru(III)及び Ir(III)の抽出メカニズムについて、抽出挙動及び構造データを基に考察する。塩酸濃度 5 M 以上で Ru 抽出率が減少しているのは、水溶液中における Ru(III)の主要化学種に関するデータより、この塩酸濃度範囲において存在比が増加する $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ を EHBAA が抽出し難いためと考えられる。図 4-42 の $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ の存在する塩酸濃度領域と図 4-45 左の EHBAA による Ru(III)抽出率の塩酸濃度依存性は類似していることから、 $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ を選択的に抽出していると推測される。また EHBAA は HCl と 1:1 錯体を形成することから³¹⁾、 $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ とイオン対錯体を形成する、陰イオン交換型反応で抽出されている可能性が高い。一方、Ir(III)については、UV-VIS スペクトルより抽出前後の水相においては Ir(III)のみ存在しているが、抽出後の有機相では、価数の変化を示唆するスペクトルが生じていた。ゆえに有機相中の抽出剤の変化等の可能性が示された。

3) 白金族イオンの選択分離

複数の白金族イオン（Pd, Pt, Rh, Ru, Ir）を含有した塩酸溶液からの抽出試験は、常温で溶解した溶液を 1、3、8 日保管したもの及び加熱溶解後 1 日経過したものを用い、工業用抽出剤 DHS 及び TBP（図 4-48）、産総研開発抽出剤 EHBAA 及び TEHTDGA（図 4-49）による抽出実験を行った。各抽出系における白金族イオンの抽出率より、Ir が溶解後時間の影響が大きく、Ru も僅かに影響することが分かった。加熱後溶解は塩酸溶液中での白金族イオンの平衡時間を加速させる効果があることから、それと比較すると、室温で溶解し 8 日経過したものでも、Ir はまだ水溶液中で平衡に達していないと考えられる。加熱後水溶液における各白金族イオンの抽出率については、Pd は TBP 以外の抽出系で高い抽出率を示した。Pt は EHBAA 系で広い塩酸濃度でほぼ全量抽出され、TEHTDGA 系では塩酸濃度の増加とともに抽出率も増加した。Rh と Ru については、塩酸濃度の増加に伴い、EHBAA 系では減少、TEHTDGA 系では増加と、異なる塩酸濃度依存性を示した。Ir は EHBAA 系のみで抽出されたが、塩酸濃度 10 M では抽出率が減少した。

ペロブスカイト法において生じる夾雑元素（Ca, Sc, Mn, Sr, Ba, La）の抽出挙動を EHBAA により調べた結果を図 4-50 に示す。塩酸濃度 6、10 M で Mn が高い抽出率を示した。また少量の Sc も塩酸濃度 10 M では抽出された。一方、抽出後の有機相に純水を加えて振とうを行ったところ、Mn、Sc とともに高い洗浄率を示した。EHBAA によって抽出された白金族イオンは、純水で逆抽出されないことから、溶媒抽出法にてこれら夾雑元素との分離が可能であることが分かった。

4) 実製品溶解液からの白金族イオン相互分離

燃料電池用電極触媒（カーボン担持 PtRu 合金）をペロブスカイト法及び複合酸化物法によって溶解した塩酸溶液 (12 M) を用いて、溶媒抽出法による Pt 及び Ru の選択分離試験を行った。分離試験に用いた溶解液中の金属イオンの組成は、ペロブスカイト法による溶解液が Pt: 535 g/L, Ru: 463 g/L, Ca: 3319 g/L, Mn: 4406 g/L、複合酸化物法が Pt: 1569 g/L, Ru: 1465 g/L, Li: 579 g/L であった。抽出剤には従来型の Pt 抽出剤である TBP と TOA に加え、EHBAA を用いた。いずれの試験もこれら抽出剤に金属の正抽出→純水による逆抽出→1 M 水酸化ナトリウム水溶液による逆抽出の 3 種の操作を行った。図 4-51 に溶解液を純水で 2 倍希釈した水溶液を用いて抽出試験を行った結果を示す。各抽出系とも Ru と Pt の抽出率は高くなかった。抽出後有機相を用いて、純水による逆抽出操作を行ったところ、TOA 系では全く逆抽出されなかったが、EHBAA では Ru のみが、TBP では、Ru と Pt の両方が水相に一定量移動した。さらに 1 M 水酸化ナトリウム水溶液による逆抽出では EHBAA 系のみ Pt に対して高い逆抽出率を示した。次に溶解液を純水で 4 倍希釈した水溶液を用いて同様の試験を行ったところ (図 4-52)、EHBAA 系及び TOA 系において Ru と Pt の抽出率が著しく向上し、また、純水及び 1 M 水酸化ナトリウム水溶液による逆抽出性能も 2 倍希釈のものと同様であった。よって、EHBAA のみを用いることで、Pt と Ru を溶解液から選択的に回収可能であることが示された。また、EHBAA 系において EHBAA の濃度を 0.005 M から 0.1 M へと上げると、Pt と Ru の抽出率は向上したが、純水では Ru がほとんど逆抽出されなくなった (図 4-53)。この結果より、抽出分離操作における EHBAA 濃度の設定が重要なことが分かった。複合酸化物法によって得られた溶液についても同様の試験を行った (図 4-54)。ペロブスカイト法と同様に、純水で 4 倍に希釈した溶液から、Pt と Ru の選択回収が可能であることが示された。

エンジン用スパークプラグ (IrRh 合金) を複合酸化物法で溶解した Ir 及び Rh を含有した塩酸溶液 (塩酸濃度: 12 M) について、同様に純水にて 4 倍希釈後 0.5 M EHBAA により、抽出操作を行った。分離試験に用いた溶液中の金属イオンの組成は、Ir: 154 mg/L, Rh: 14 mg/L, Li: 30 mg/L であった。前述の様に Ir の抽出平衡時間は非常に大きい、Rh は極めて迅速に抽出されることから、この抽出時間の差を利用することで、短時間 (30 分) の抽出で初めに Rh を回収し、その後 24 時間抽出することで Ir を分別回収できることが示唆された。

(4) まとめ (各研究テーマにおける課題達成度)

これまで得られた結果をもとに、各研究テーマの実施内容、目標値、及び課題に対する達成度をまとめた (

表 4-3)。このように、全ての研究テーマにおいて、当初設定した目標をほぼ達成することができた。また、当初目標とは別に、ペロブスカイト法では焼成時の酸素濃度を変化させることにより吸蔵にかかる時間を 10 時間から 30 分へと劇的に短縮できることが新たに見出された。この発見は長時間の焼成を必要とするペロブスカイト法の短所を克服するものであり、焼成にかかるプロセスコストの大幅な圧縮につながる。また、燃料電池用電極触媒に対して本技術群を適用することにより、硝酸不使用かつ蒸留や酸化還元工程を含まない白金族の個別分離抽出が可能であることも実証できた。従来、複数の白金族イオンの抽出分離には、数種の抽出剤が必要であったが、本研究成果によれば 1 種類の抽出剤 (EHBAA) で分離が可能になる。したがって新規プロセスでは、従来よりも溶解液からの白金族分離にかかる労力を大幅に低減できると期待される。

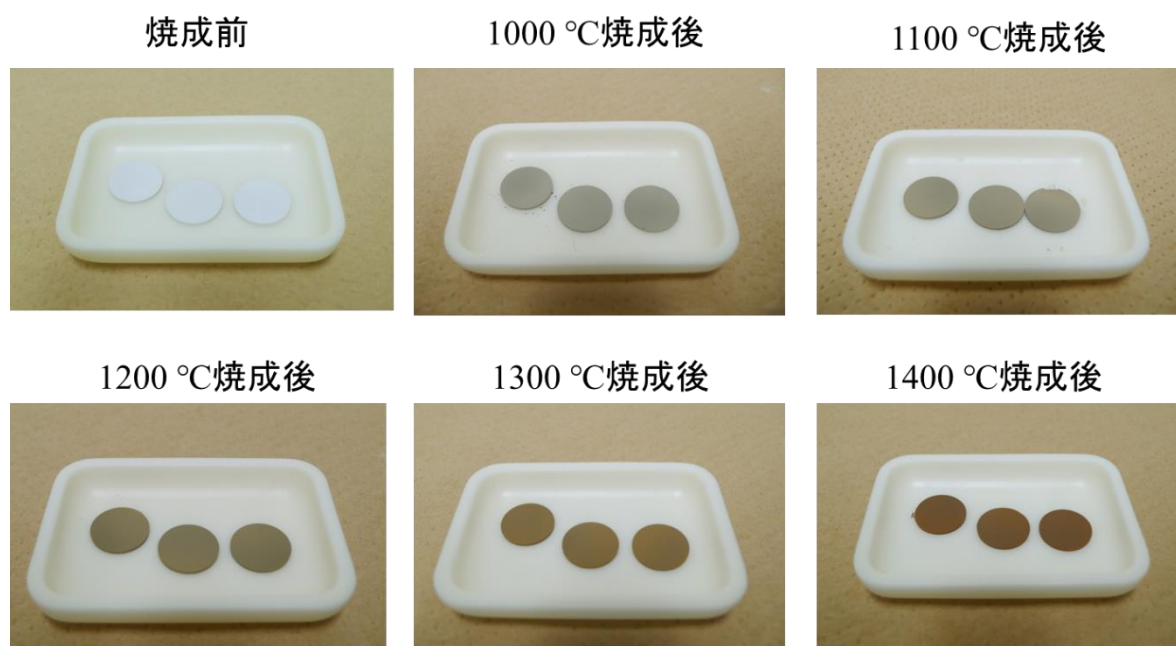


図 4-1 LSBS:Ir=90:10 mass% (=88.7:11.3 mol%) 混合物成形体の焼成前、及び空气中、1000～1400 °C、10 時間焼成後の状態

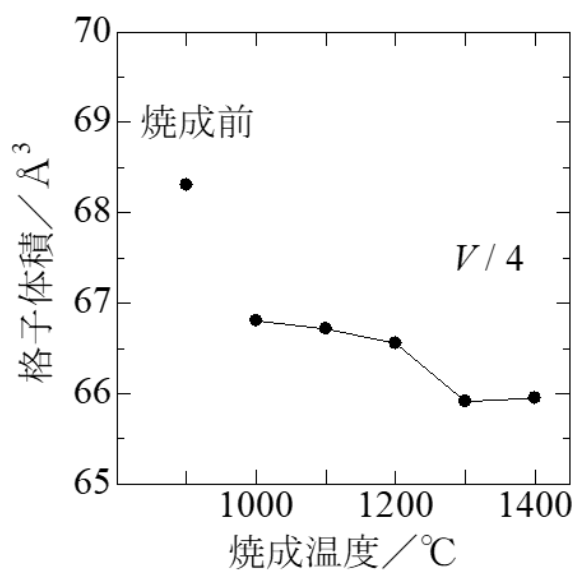


図 4-2 LSBS:Ir=90:10 mass% (=88.7:11.3 mol%) 混合物の焼成前、及び空气中、1000～1400 °C、10 時間焼成後の格子体積

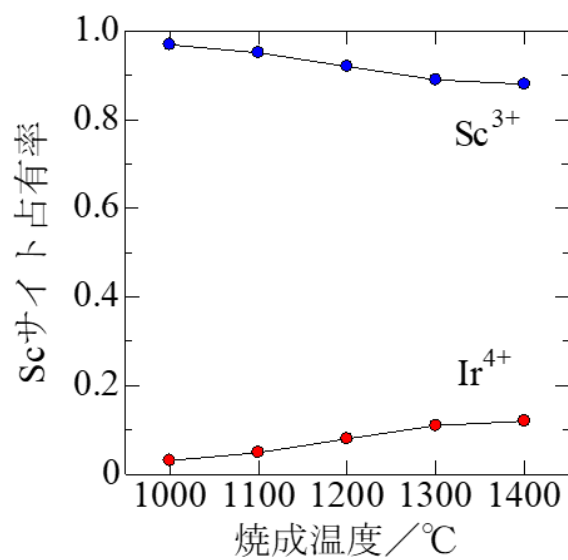


図 4-3 LSBS:Ir = 90:10 mass % (= 88.7:11.3 mol%) 混合物の空气中、1000～1400 °C、10 時間焼成後の Sc サイトの占有率

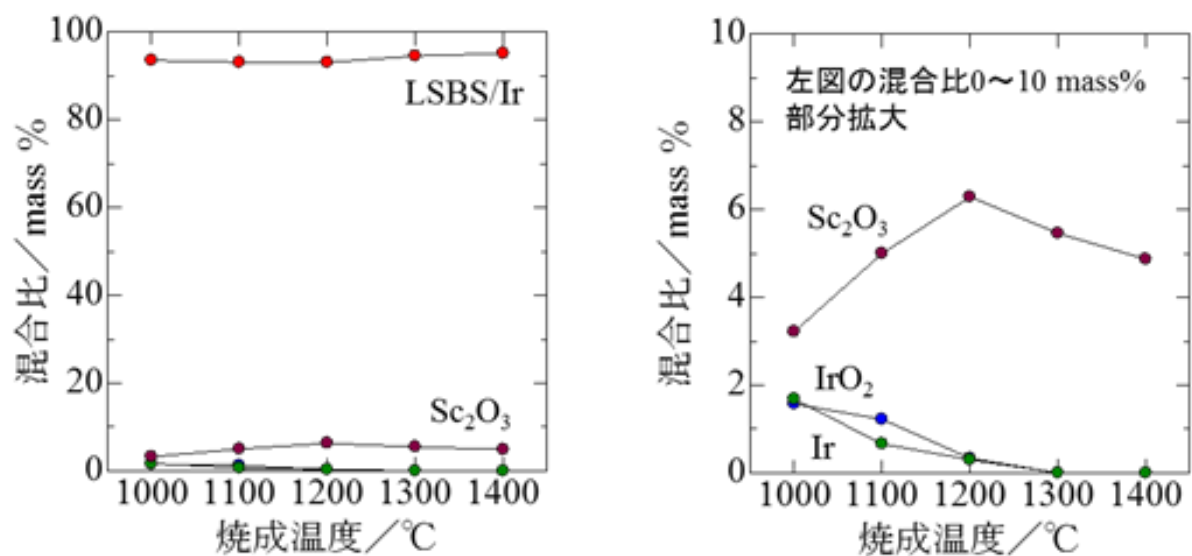


図 4-4 LSBS 粉末と Ir 粉末とを 90:10 mass% (=88.7:11.3 mol%) の割合で混合し、空气中、1000~1400 °C で 10 時間焼成して得られた粉末試料に含まれる各相の混合比 (mass%)

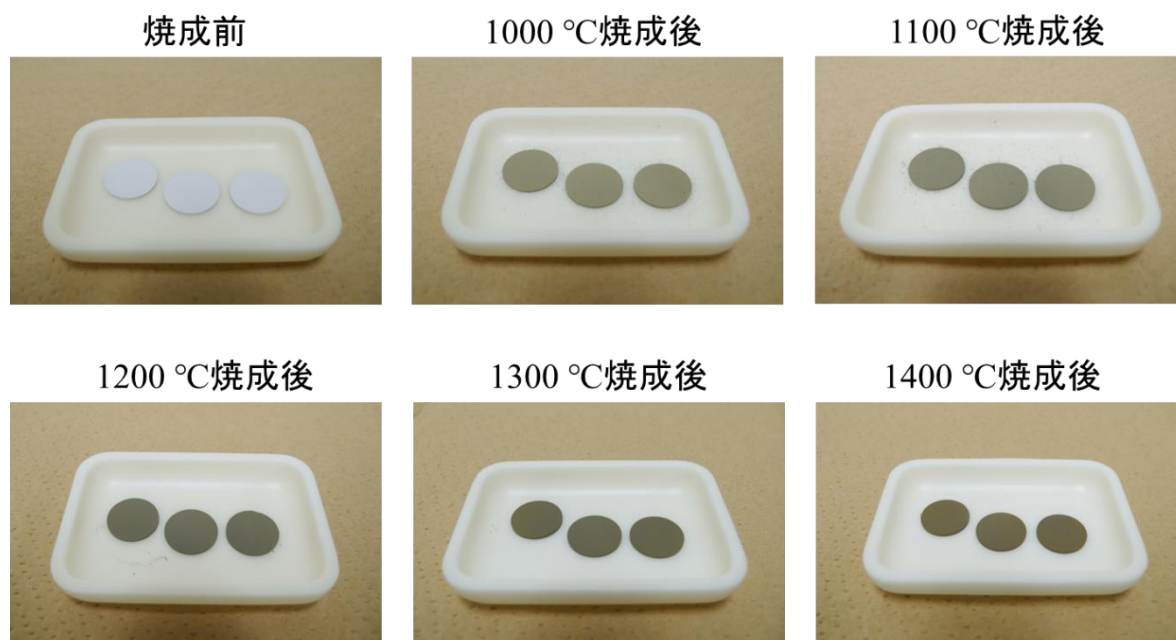


図 4-5 LSBS:Ru=90:10 mass% (=80.4:19.6 mol%) 混合物の焼成前、及び空气中、1000~1400 °C 焼成後の状態

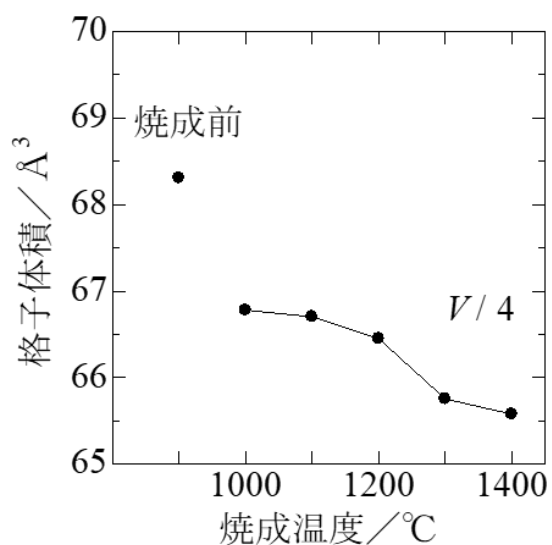


図 4-6 LSBS:Ru = 90:10 mass % (= 80.4:19.6 mol%) 混合物の焼成前、及び空气中、1000～1400 °C、10 時間焼成後の格子体積

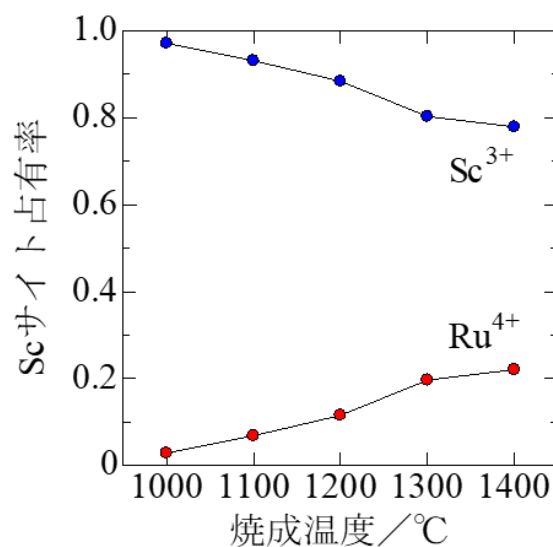


図 4-7 LSBS:Ru = 90:10 mass % (= 80.4:19.6 mol%) 混合物の空气中、1000～1400 °C、10 時間焼成後の Sc サイトの占有率

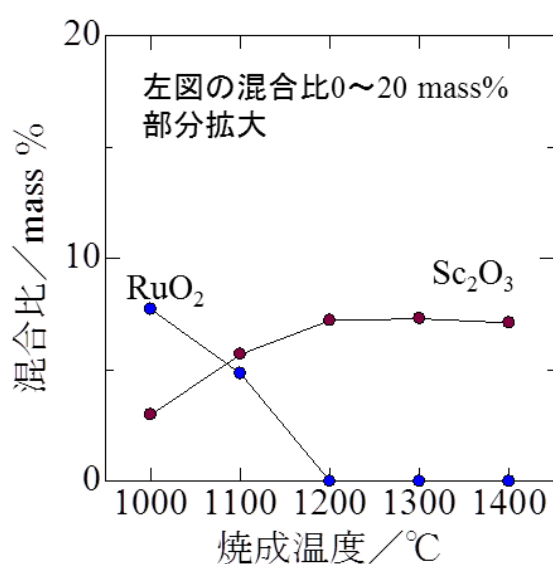
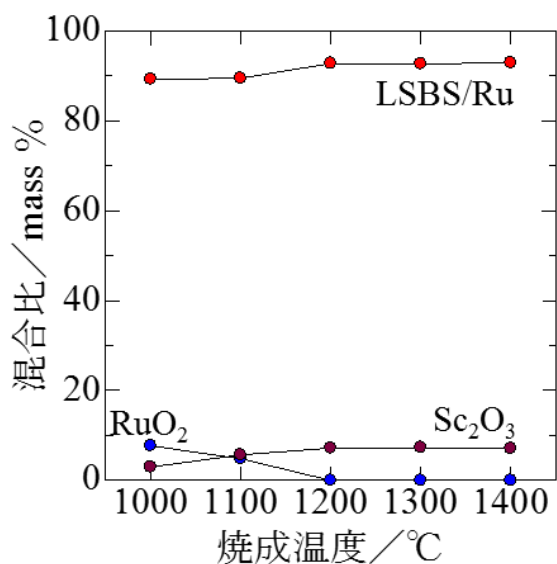


図 4-8 LSBS 粉末と Ru 粉末とを 90:10 mass% (=80.4:19.6 mol%) の割合で混合し、空气中、1000～1400 °C で 10 時間焼成して得られた粉末試料に含まれる各相の混合比 (mass%)

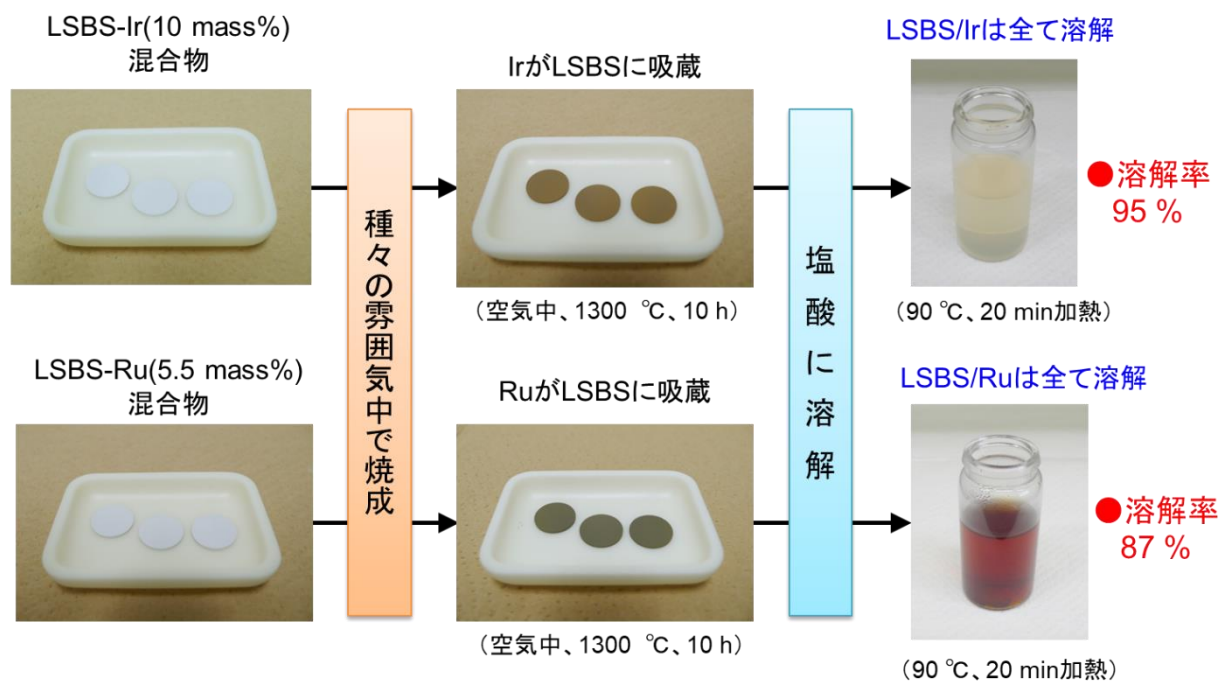


図 4-9 LSBS:Ir=90:10 mass% (=88.7:11.3 mol%) 混合物、LSBS:Ru=94.5:5.5 mass% (=88.7:11.3 mol%) 混合物を空气中、1300 °Cで10時間焼成して得られた反応生成物、及び反応生成物の12 M塩酸への溶解性

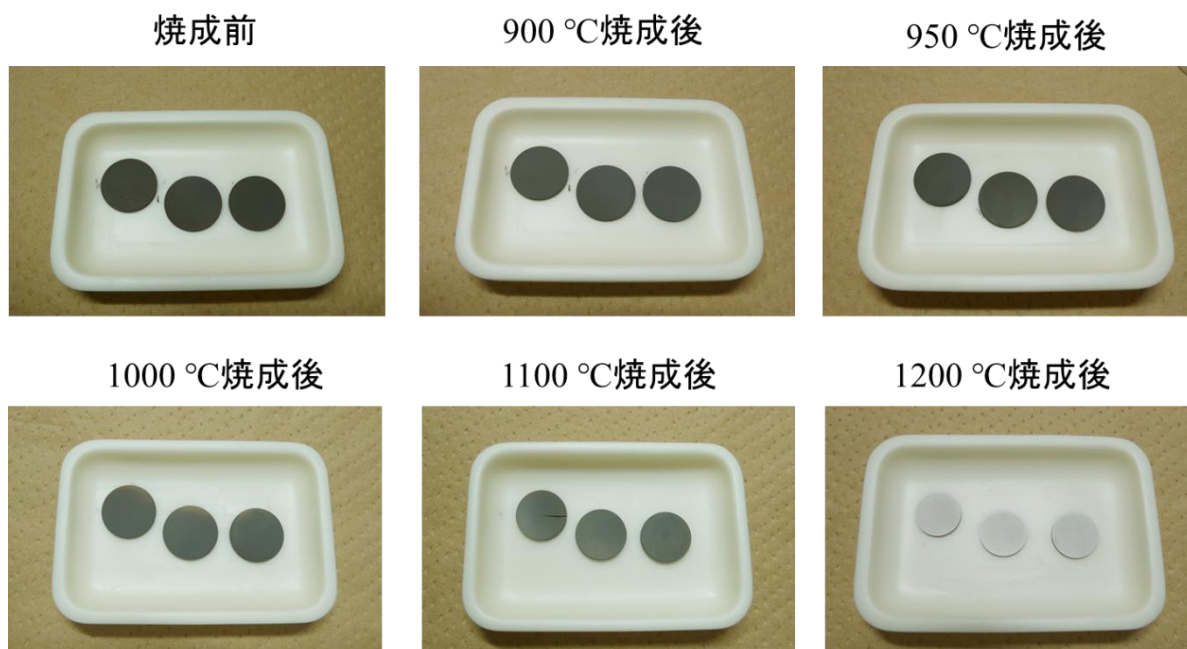


図 4-10 $\text{CaMnO}_3\text{:Ir}=90:10$ mass% (=92.4:7.6 mol%) 混合物の焼成前、及び空气中、900～1200 °C 焼成後の状態

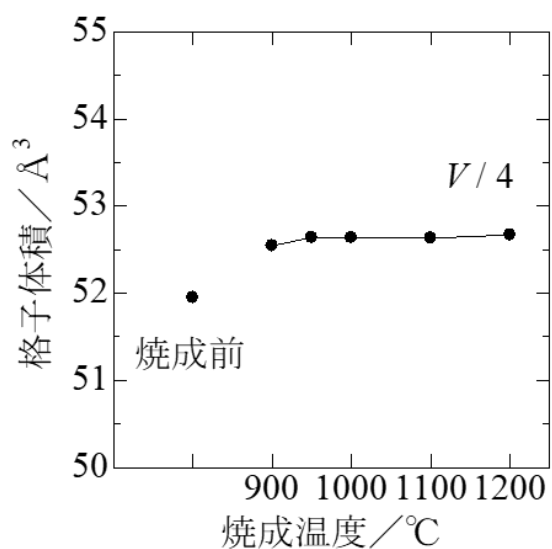


図 4-11 $\text{CaMnO}_3:\text{Ir} = 90:10$ mass % (= 92.4:7.6 mol %) 混合物の焼成前、及び空气中、900～1200 °C、10 時間焼成後の格子体積

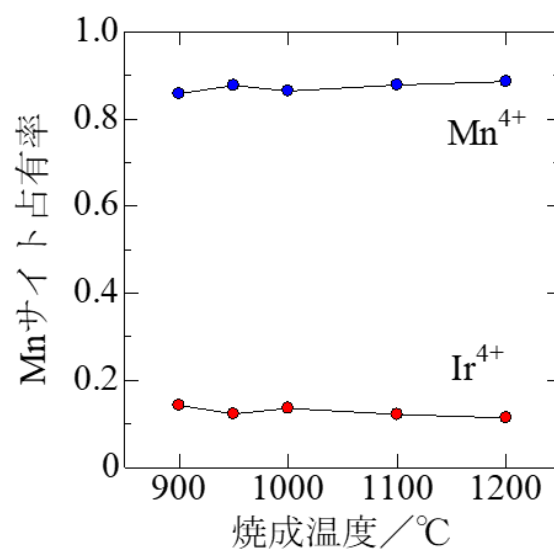


図 4-12 $\text{CaMnO}_3:\text{Ir} = 90:10$ mass % (= 92.4:7.6 mol %) 混合物の空气中、900～1200 °C、10 時間焼成後の Sc サイトの占有率

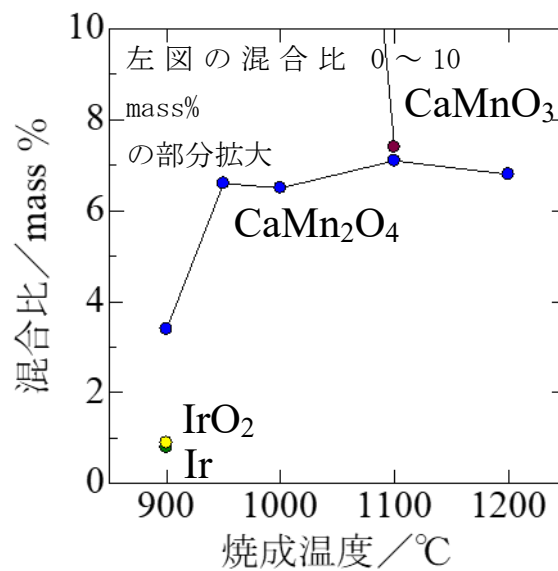
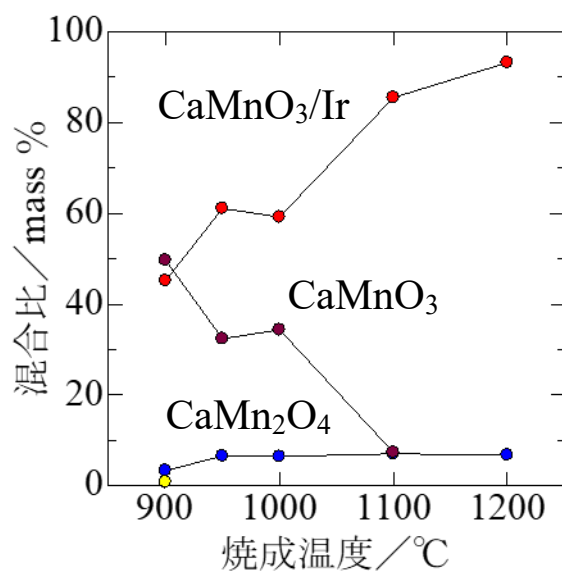


図 4-13 CaMnO_3 粉末と Ir 粉末とを 90:10 mass % (= 92.4:7.6 mol %) の割合で混合し、空气中、900～1200 °C で 10 時間焼成して得られた粉末試料に含まれる各相の混合比 (mass %)

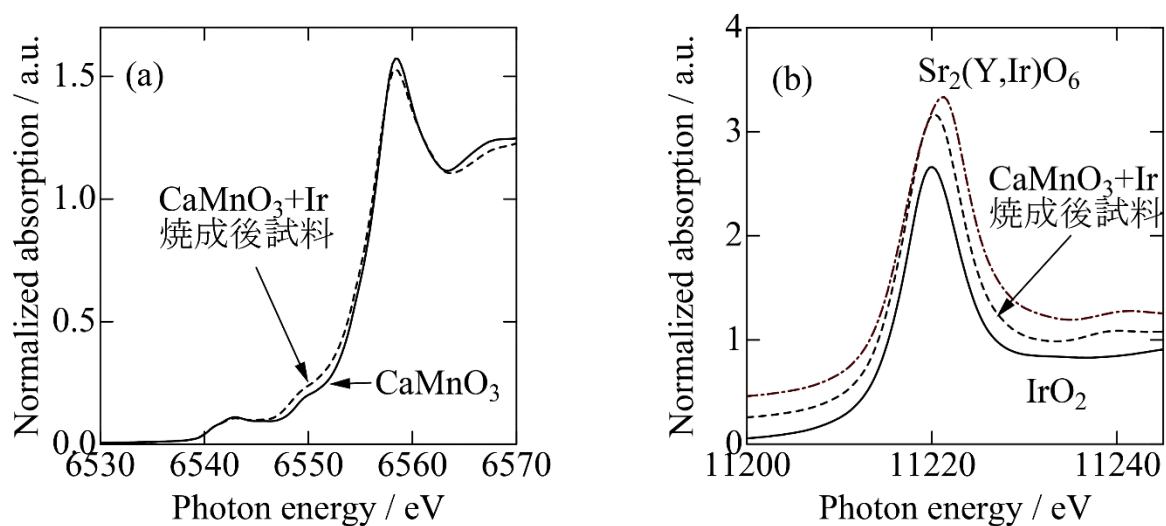


図 4-14 CaMnO₃粉末と Ir 粉末とを 90:10 mass% (=92.4:7.6 mol%) の割合で混合し、空气中、950 °C で 10 時間焼成して得られた粉末試料の (a) Mn K edge 及び (b) Ir L edge の XANES スペクトル

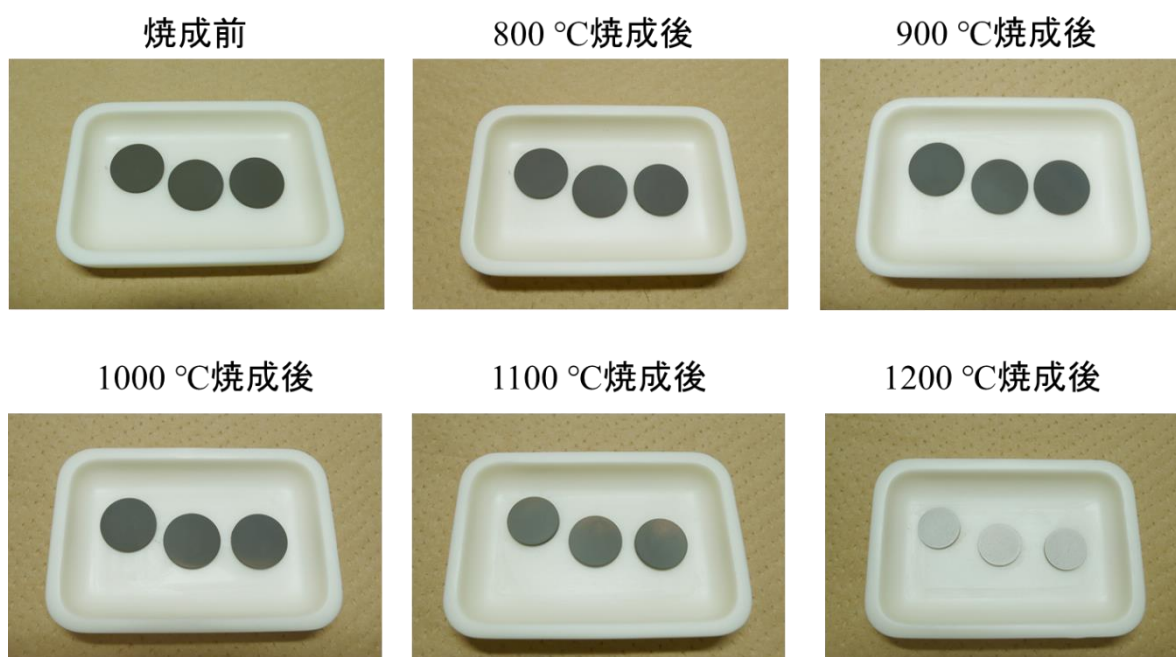


図 4-15 CaMnO₃:Ru=90:10 mass% (=86.4:13.6 mol%) 混合物の焼成前、及び空气中、800～1200 °C 焼成後の状態

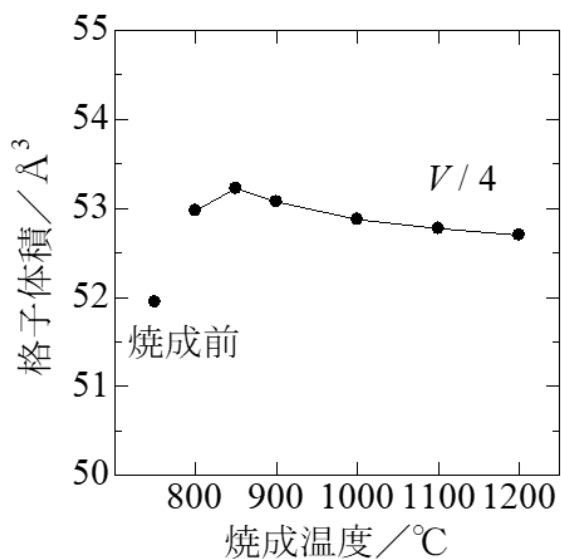


図 4-16 $\text{CaMnO}_3\text{:Ru} = 90\text{:}10$ mass% (= 86.4:13.6 mol%) 混合物の焼成前、及び空气中、800～1200 °C、10 時間焼成後の格子体積

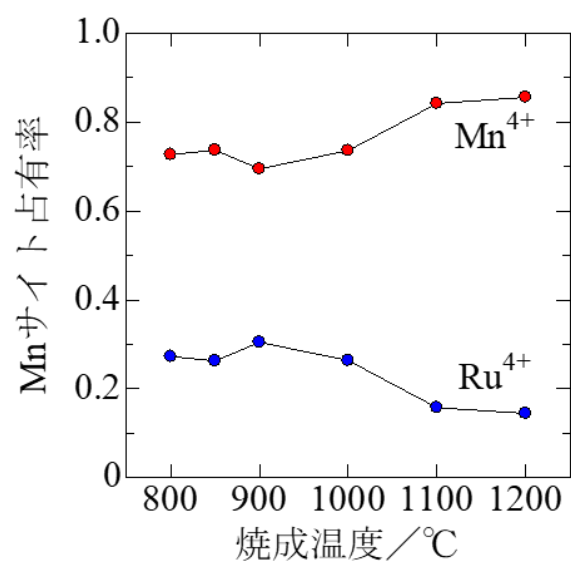


図 4-17 $\text{CaMnO}_3\text{:Ru} = 90\text{:}10$ mass% (= 86.4:13.6 mol%) 混合物の空气中、800～1200 °C、10 時間焼成後の Mn サイトの占有率

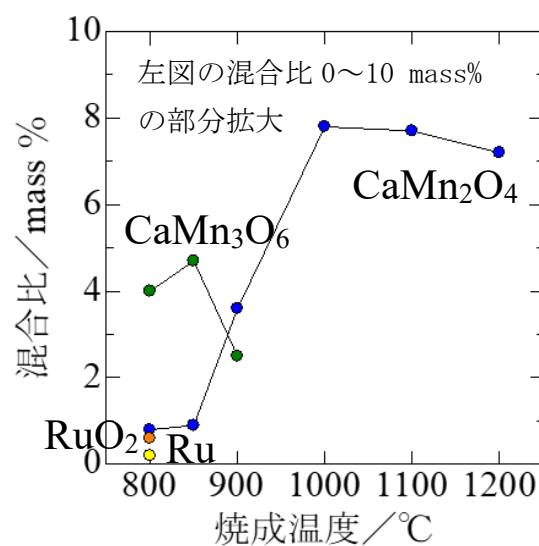
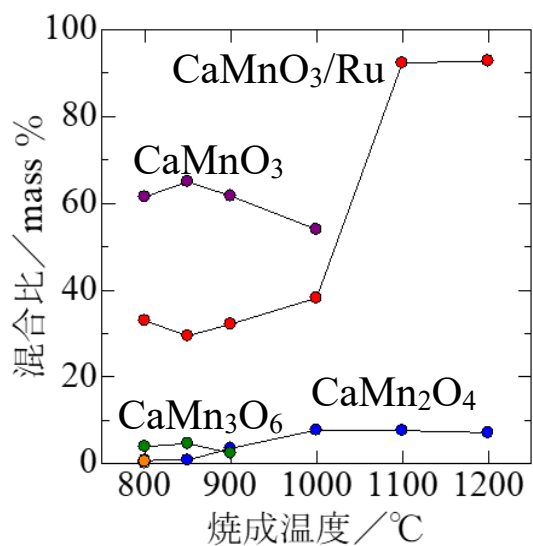


図 4-18 CaMnO_3 粉末と Ru 粉末とを 90:10 mass% (=86.4:13.6 mol%) の割合で混合し、空气中、800～1200 °C で 10 時間焼成して得られた粉末試料に含まれる各相の混合比 (mass%)

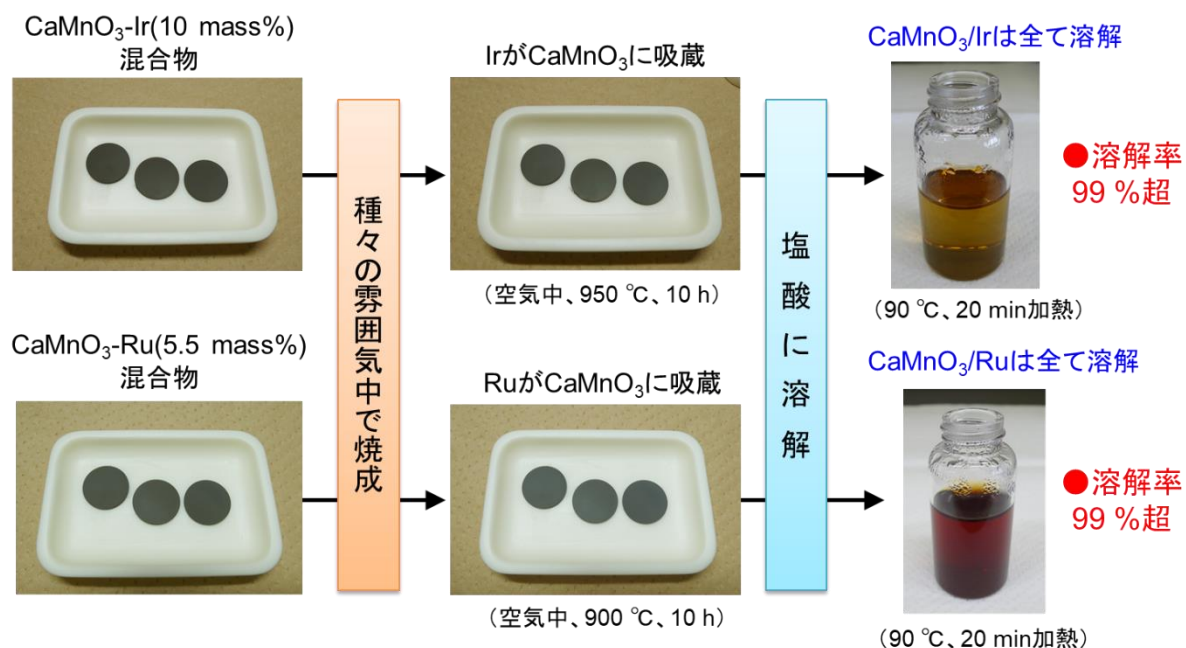


図 4-19 CaMnO₃ : Ir=90:10 mass% (=92.4:7.6 mol%) 混合物を空气中、950 °Cで10時間、CaMnO₃ : Ru=94.5:5.5 mass% (=92.4:7.6 mol%) 混合物を空气中、900 °Cで10時間焼成して得られた反応生成物、及び反応生成物の12 M 塩酸への溶解性

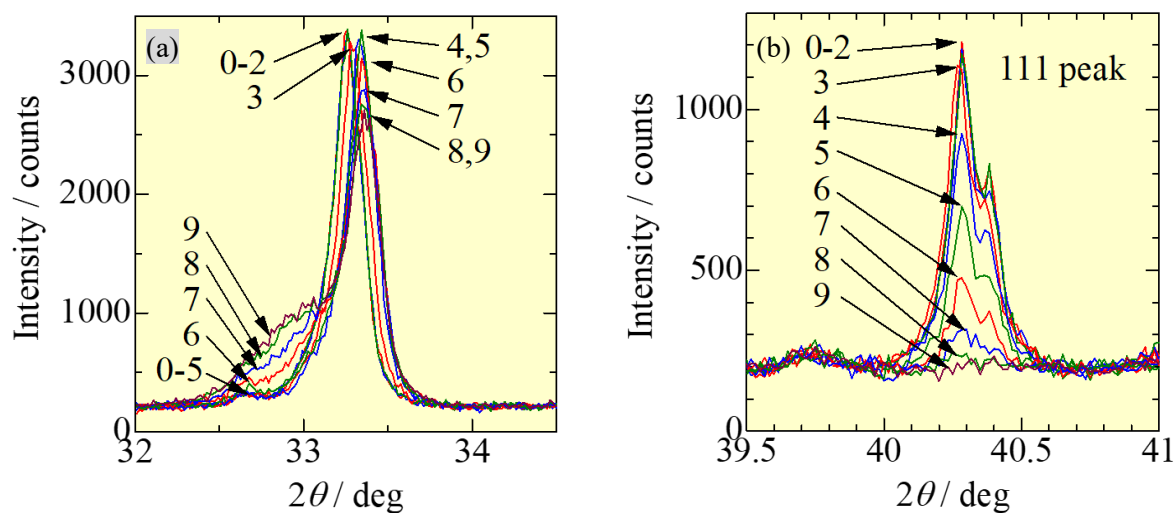


図 4-20 900 °C保持状態でN₂から21% O₂-79% N₂にガスを切り替えた際の *in situ* XRD パターンの経時変化：(a) ペロブスカイト酸化物 CaMnO₃ の最強ピーク、(b) Ir 111 ピーク、図中の数字はガスを切り替えてからの時間 (単位：分)

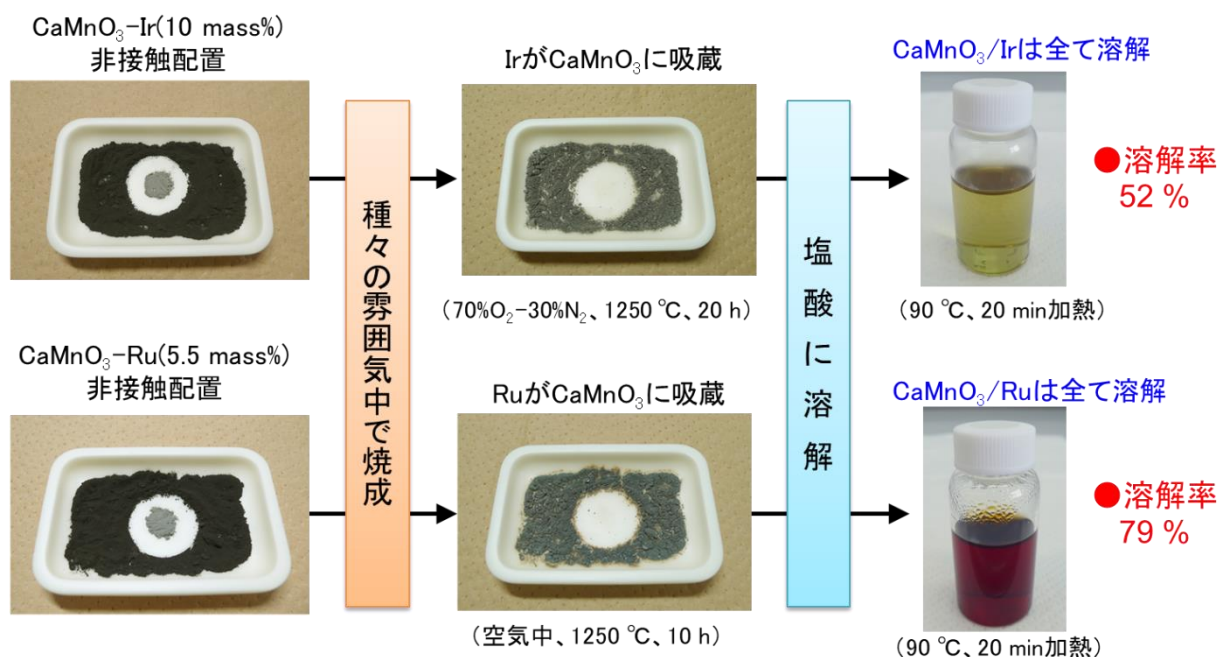


図 4-21 CaMnO₃ : Ir=90:10 mass% (=92.4:7.6 mol%) を非接触状態で 70% O₂-30% N₂ 中、1250℃ で 20 時間、CaMnO₃ : Ru=94.5:5.5 mass% (=92.4:7.6 mol%) を非接触状態で空气中、1250℃ で 10 時間焼成して得られた反応生成物、及び反応生成物の 12 M 塩酸への溶解性

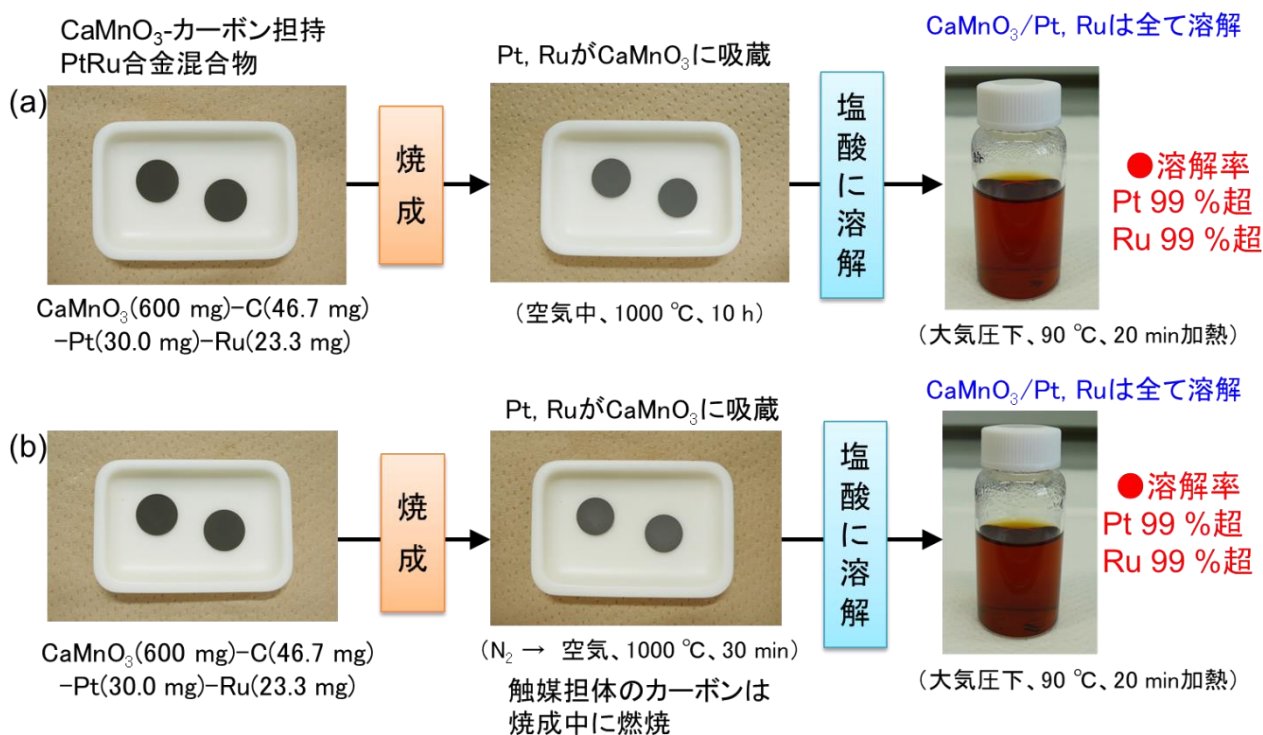


図 4-22 (a) CaMnO₃ : TEC61E54=6:1 (質量比) 混合物を空气中、1000℃ で 10 時間焼成して得られた反応生成物、及び得られた反応生成物の 12 M 塩酸への溶解性、(b) CaMnO₃ : TEC61E54=6:1 (質量比) 混合物を N₂ ガス気流中で室温から 1000℃ まで昇温後、1000℃ に保持した状態で N₂ ガスから 21% O₂-79% N₂ ガスに切り替えて 30 分間焼成して得られた反応生成物、及び得られた反応生成物の 12 M 塩酸への溶解性

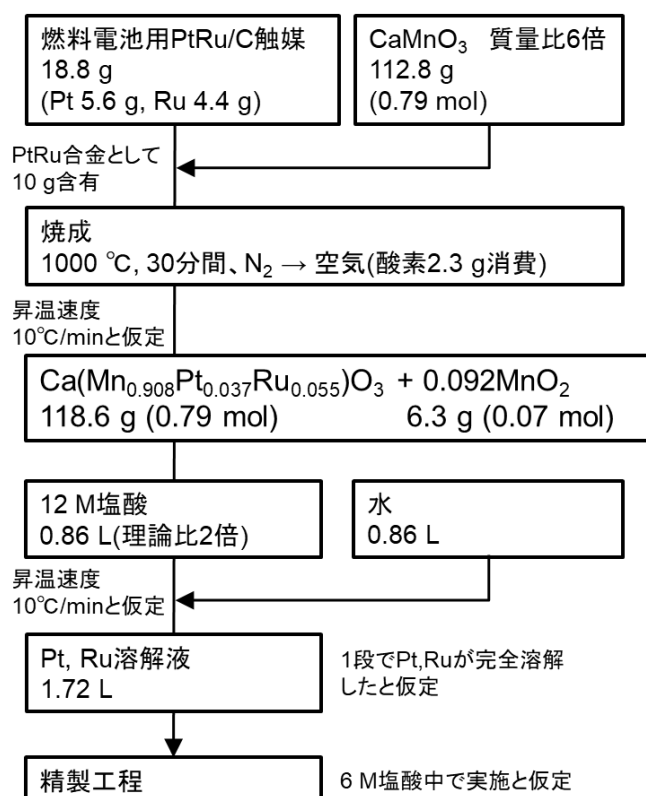


図 4-23 コスト試算に用いた燃料電池用電極触媒の処理フロー

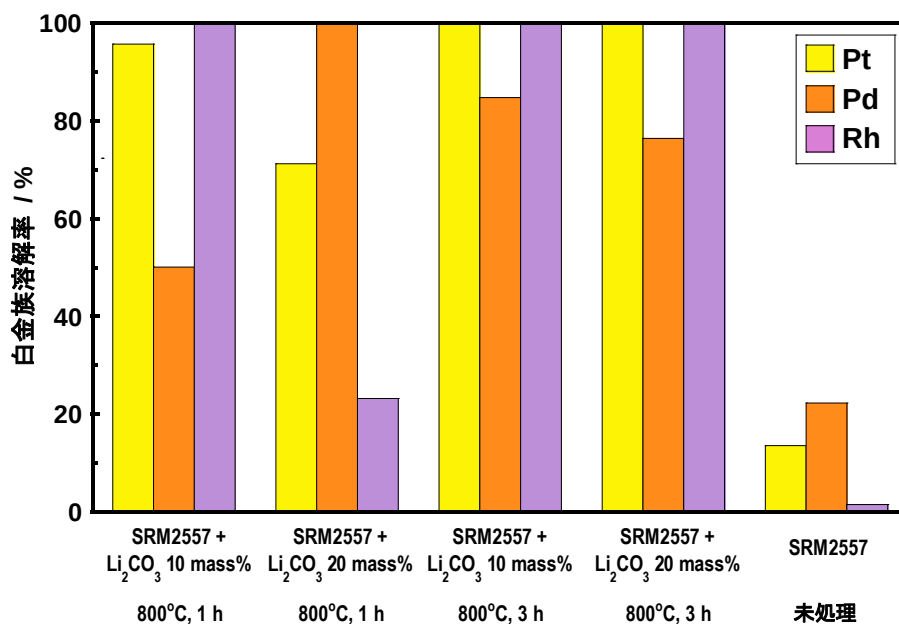


図 4-24 Li 塩を用いて得た試料の溶解結果

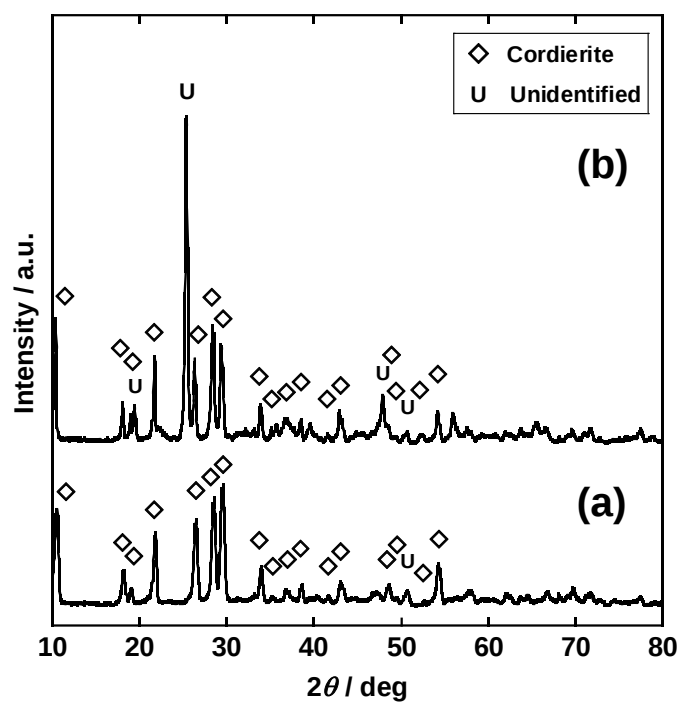


図 4-25 複合酸化物法による処理前後の試料の XRD プロファイル
(a) 未処理品、(b) 自動車廃触媒と Li_2CO_3 0.1 g (10 mass%) を
800 °C で 1 時間焼成して得た試料

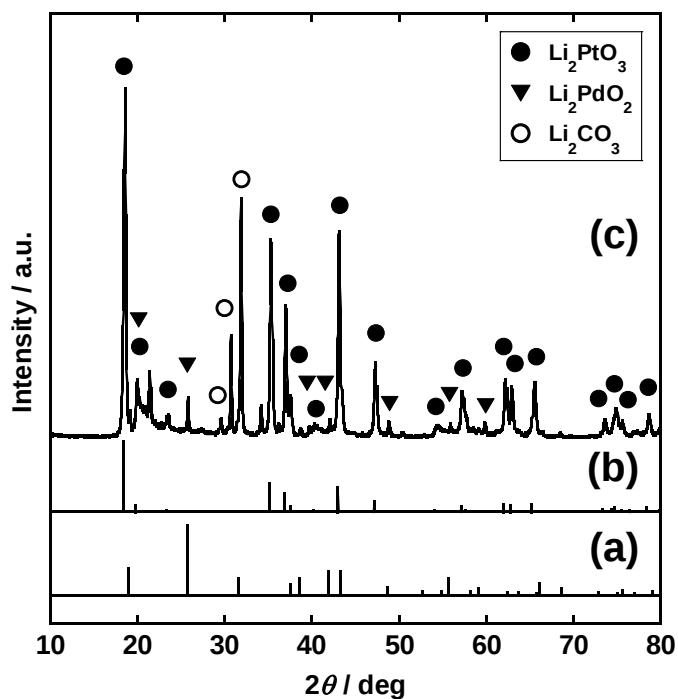


図 4-26 白金族含有複合酸化物、及び Pt 粉末と Pd 粉末を用いて
得た試料の XRD プロファイル
(a) Li_2PdO_2 , (b) Li_2PtO_3 , (c) Pt 粉末と Pd 粉末、及び Li_2CO_3 を 800 °C
で 1 時間焼成して得た試料

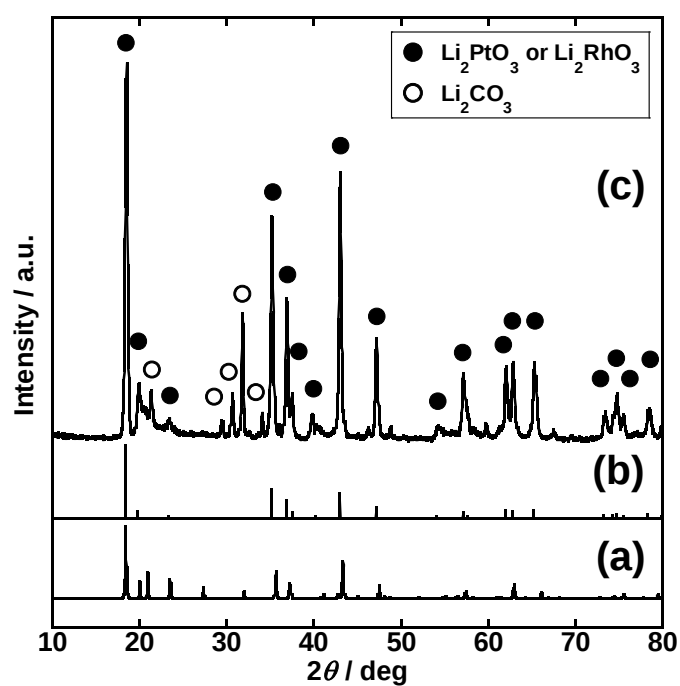


図 4-27 白金族含有複合酸化物、及び Pt 粉末と Rh 粉末を用いて得た試料の XRD プロファイル

(a) Li_2RhO_3 , (b) Li_2PtO_3 , (c) Pt 粉末と Rh 粉末、及び Li_2CO_3 を 800 °C で 3 時間焼成して得た試料

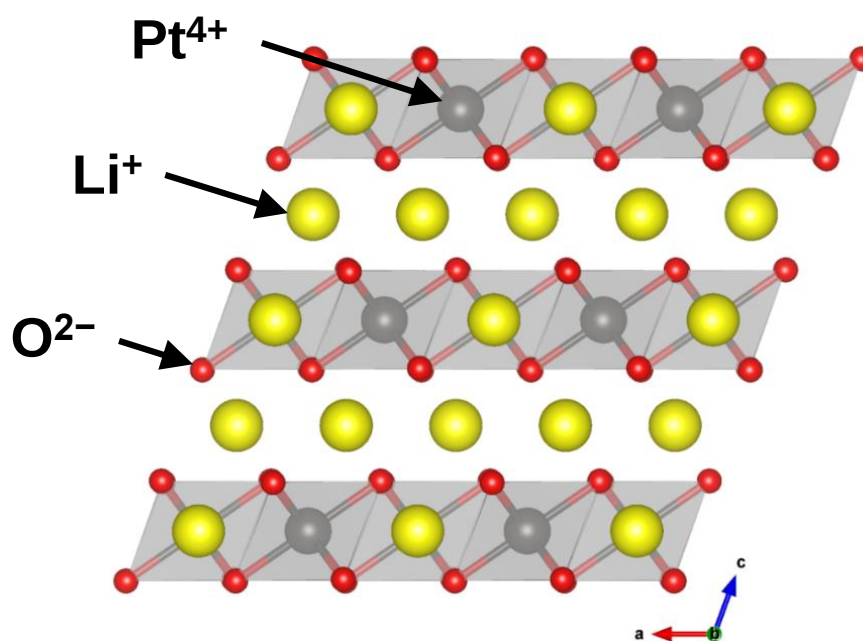


図 4-28 Li_2PtO_3 の結晶構造 (b 軸から見た図)

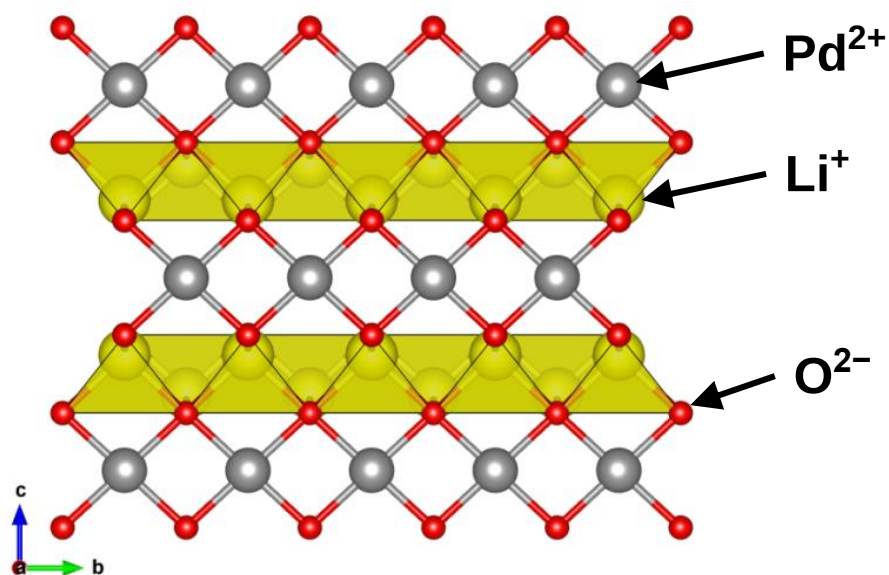


図 4-29 Li_2PdO_2 の結晶構造 (a 軸から見た図)

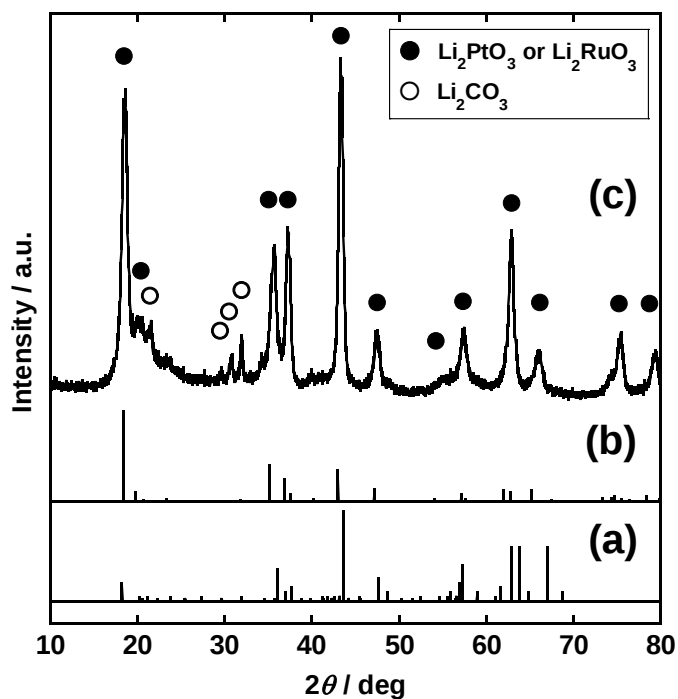


図 4-30 白金族含有複合酸化物、及び燃料電池用電極触媒を用いて得た試料の XRD プロファイル

(a) Li_2RuO_3 , (b) Li_2PtO_3 , (c) 燃料電池用電極触媒、及び Li_2CO_3 を 800°C で 1 時間焼成して得た試料

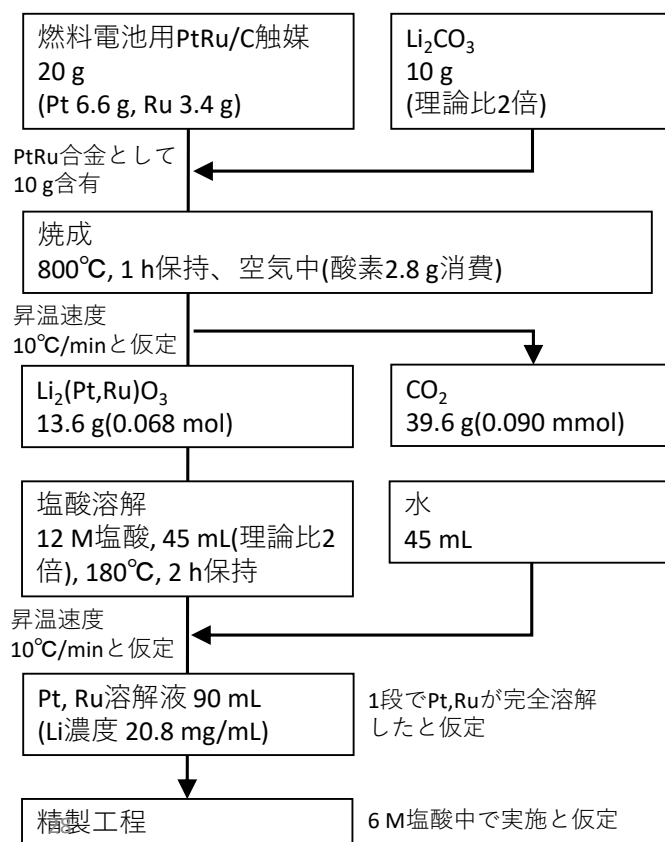
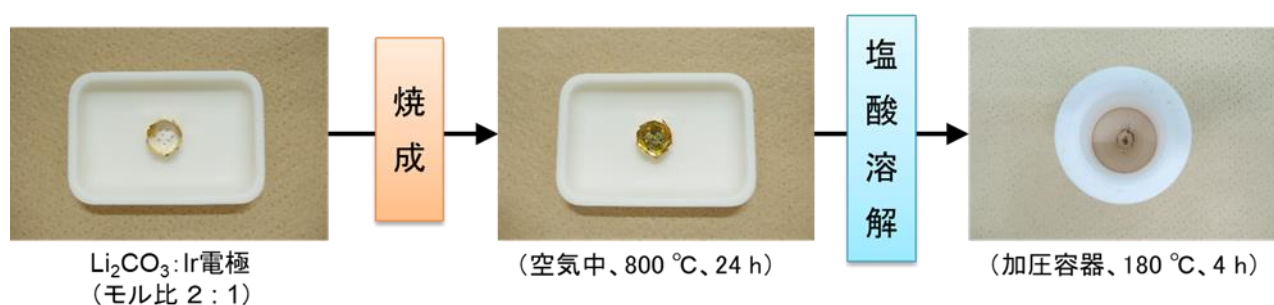


図 4-31 コスト試算に用いた燃料電池用電極触媒の処理フロー

図 4-32 IrRh 合金電極 (Ir:Rh = 90:10 mass%) を Li₂CO₃ 中に置き、空气中、800 °C で 24 時間焼成して得られた反応生成物、及び反応生成物の 12 M 塩酸への溶解性

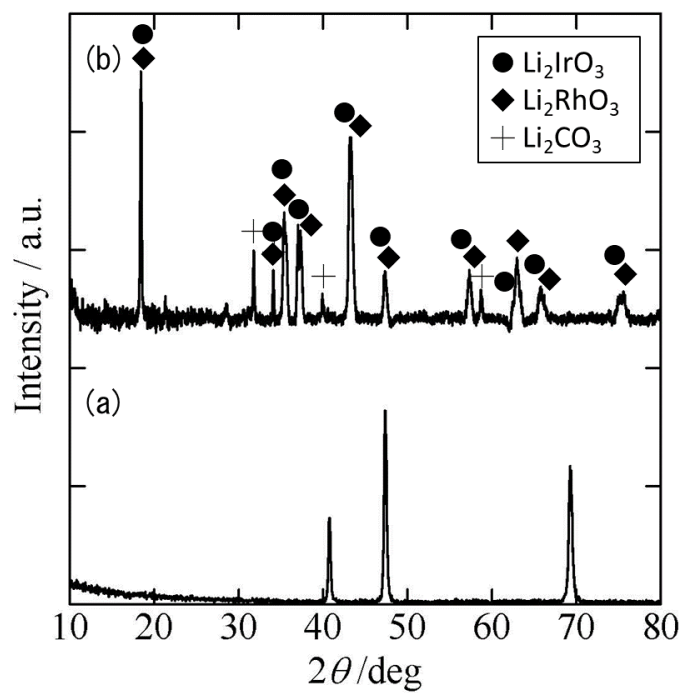


図 4-33 Li_2CO_3 との反応前(a)及び反応後(b)の IrRh 合金電極の XRD プロファイル

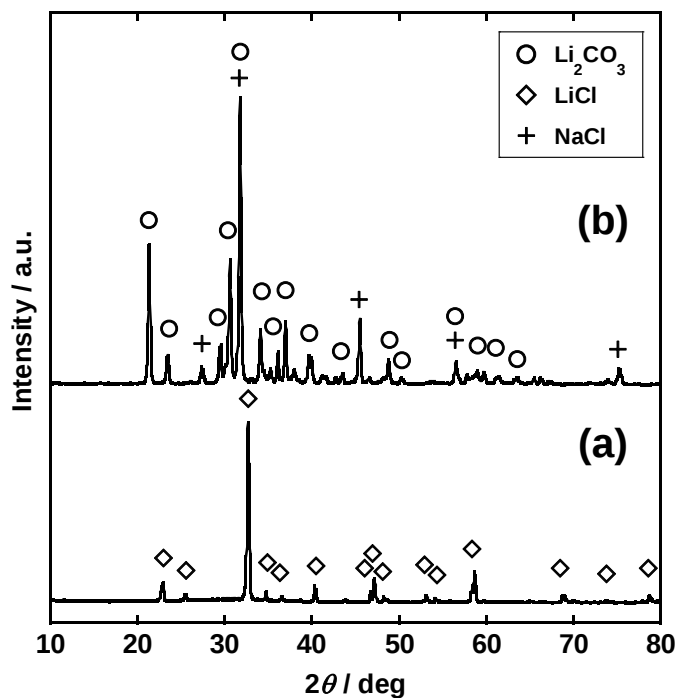


図 4-34 炭酸化処理前後の粉末試料の XRD プロファイル
(a)炭酸化処理前、(b)炭酸化処理後

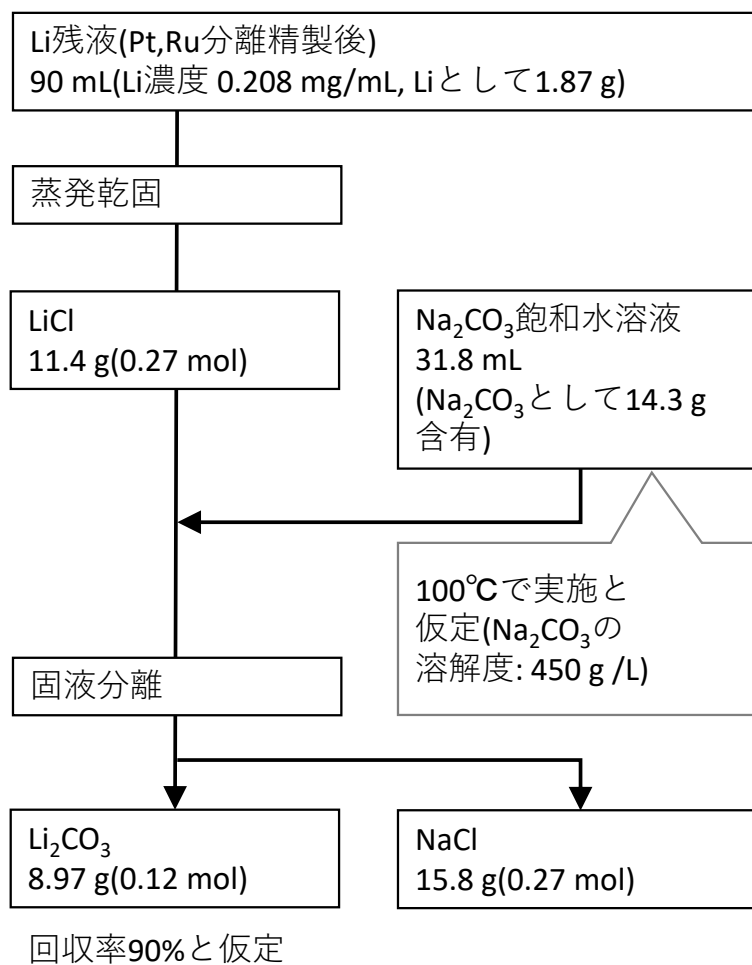


図 4-35 コスト試算に用いた Li 塩の回収フロー

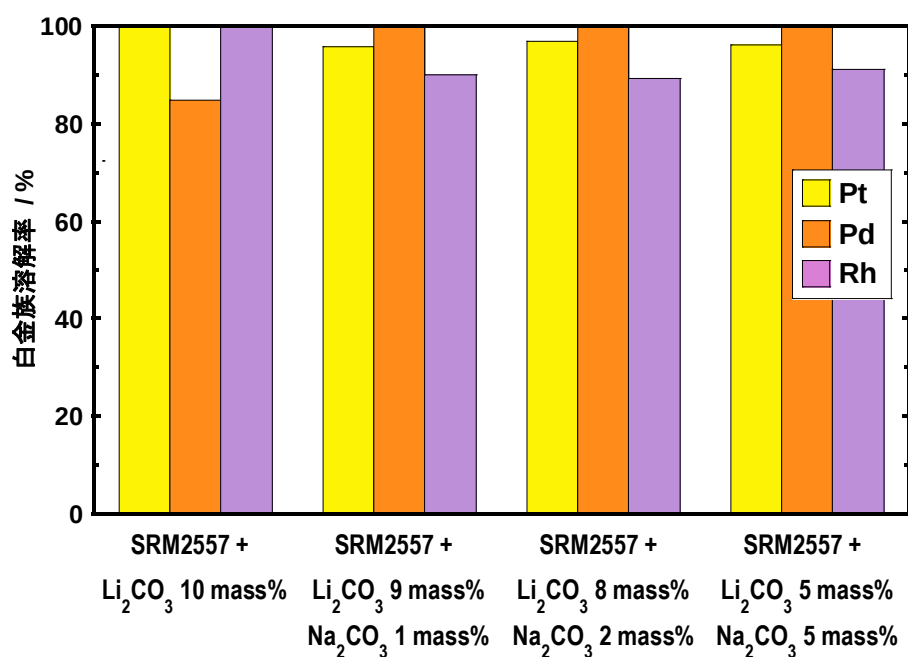


図 4-36 Li 塩と Na 塩を併用して得た試料の溶解結果

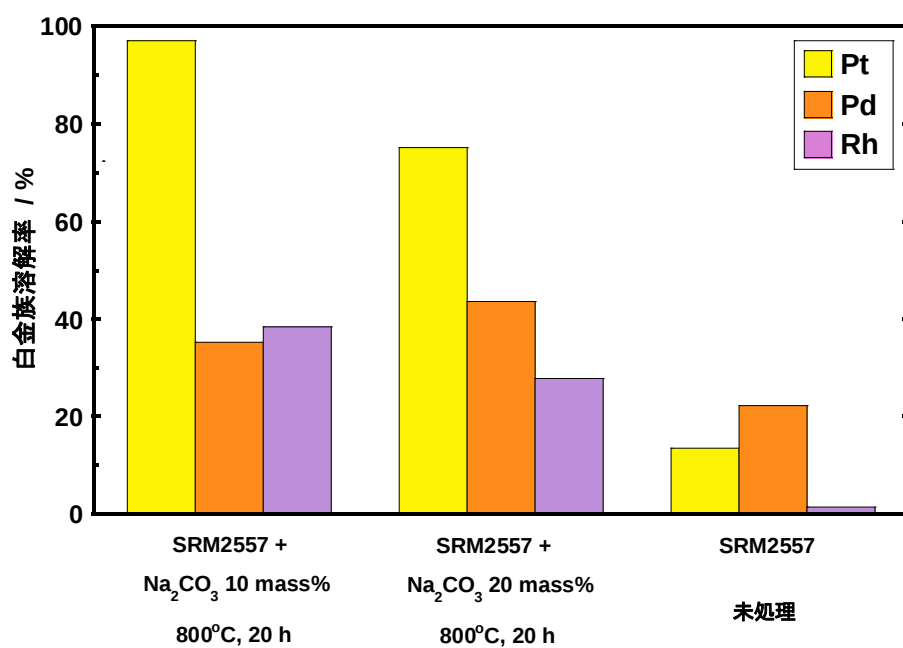


図 4-37 Na 塩のみ用いて得た試料の溶解結果

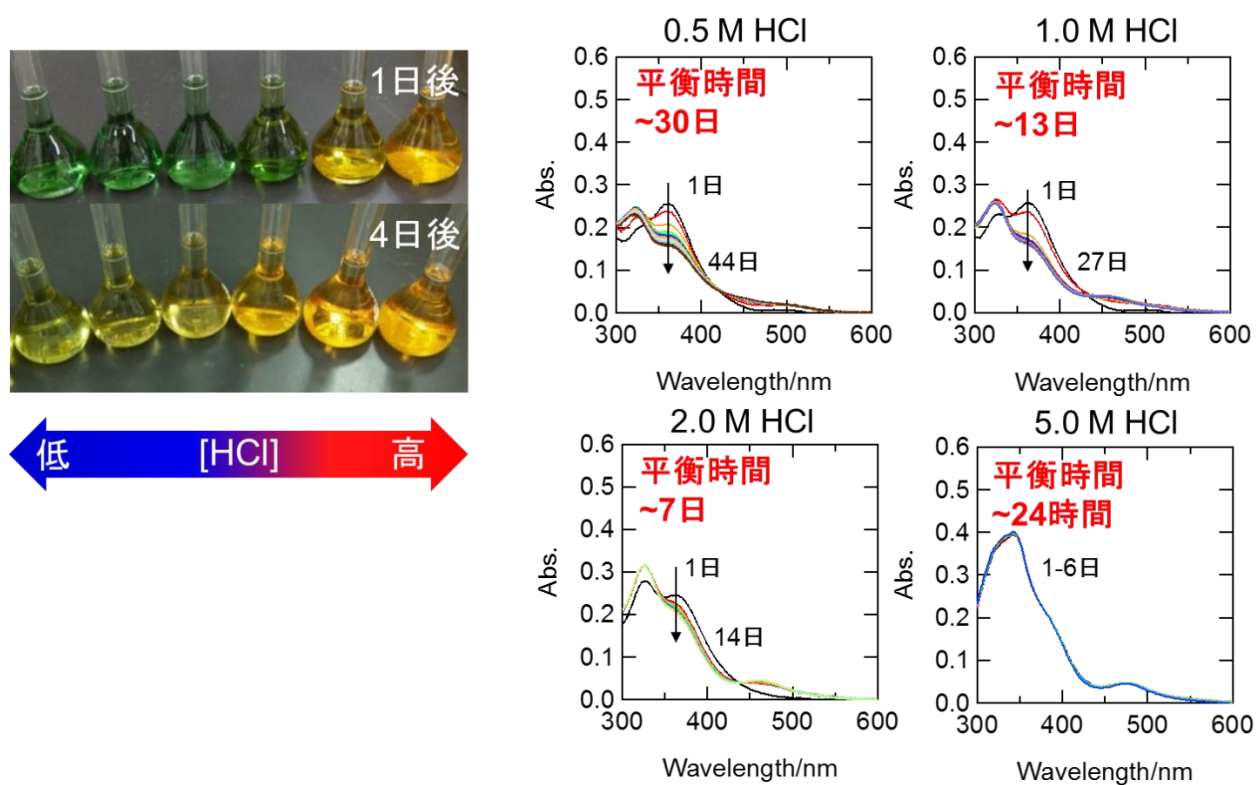


図 4-38 塩酸溶液中 Ru イオンの色及び UV-VIS スペクトルの変化

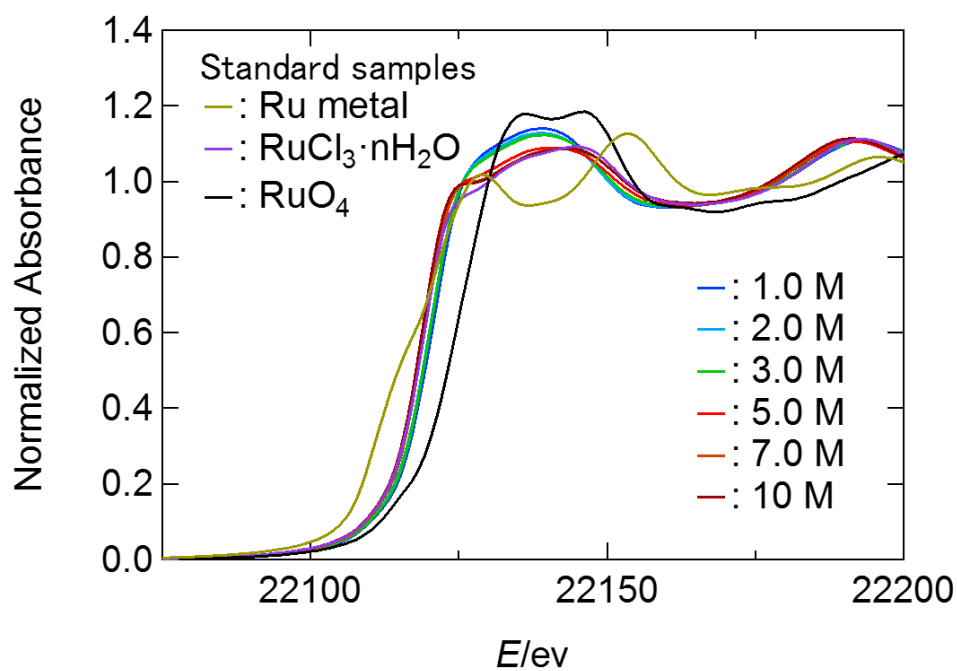


図 4-39 塩酸溶液中 Ru イオンの Ru K-edge XANES スペクトル

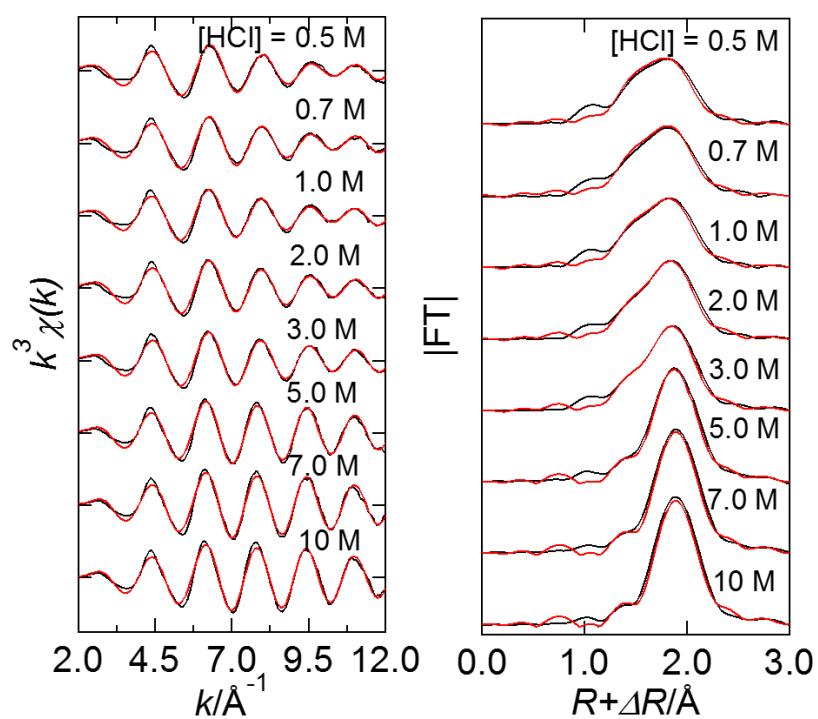


図 4-40 塩酸溶液中 Ru イオンの Ru K-edge k^3 -weighted EXAFS スペクトルとそのフーリエ変換図（位相シフト未補正）黒線：測定値 赤線：フィッティング

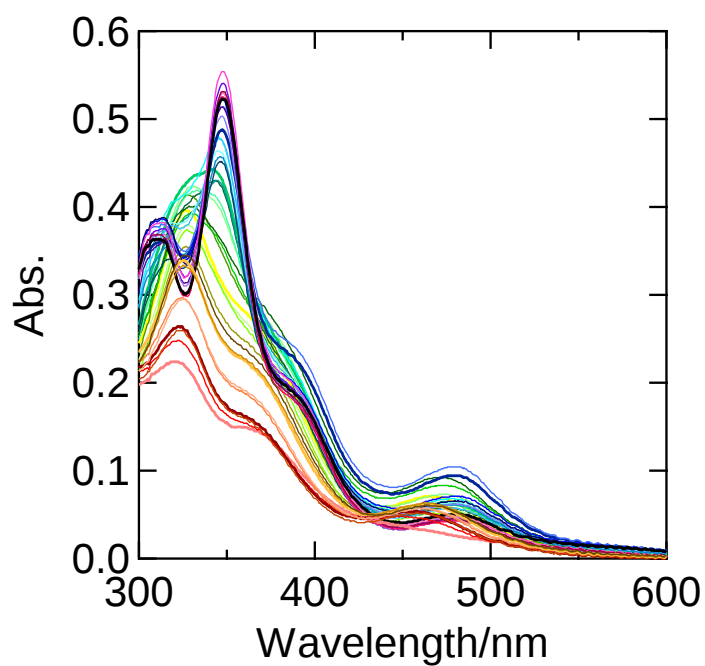


図 4-41 塩酸濃度変化に伴う UV-VIS スペクトル変化

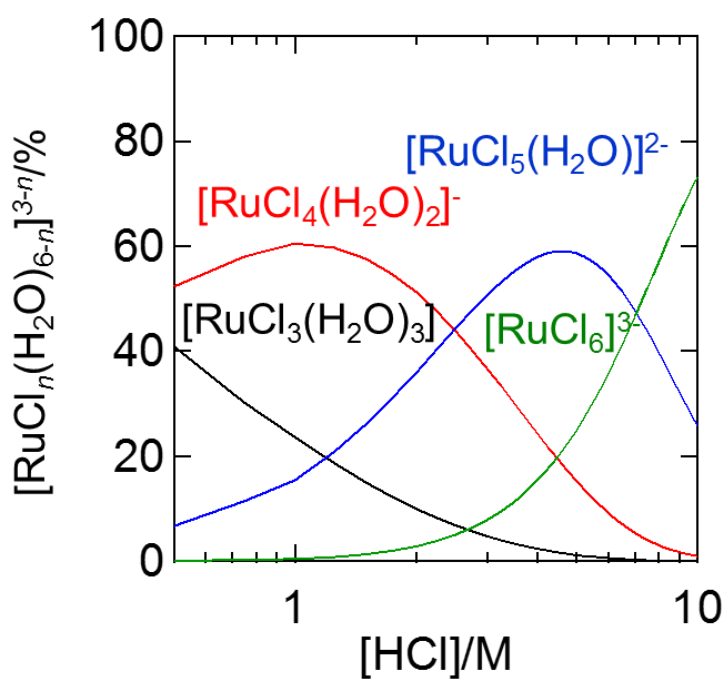


図 4-42 得られた平衡定数を基に計算した塩酸濃度と Ru 化学種の存在比の関係

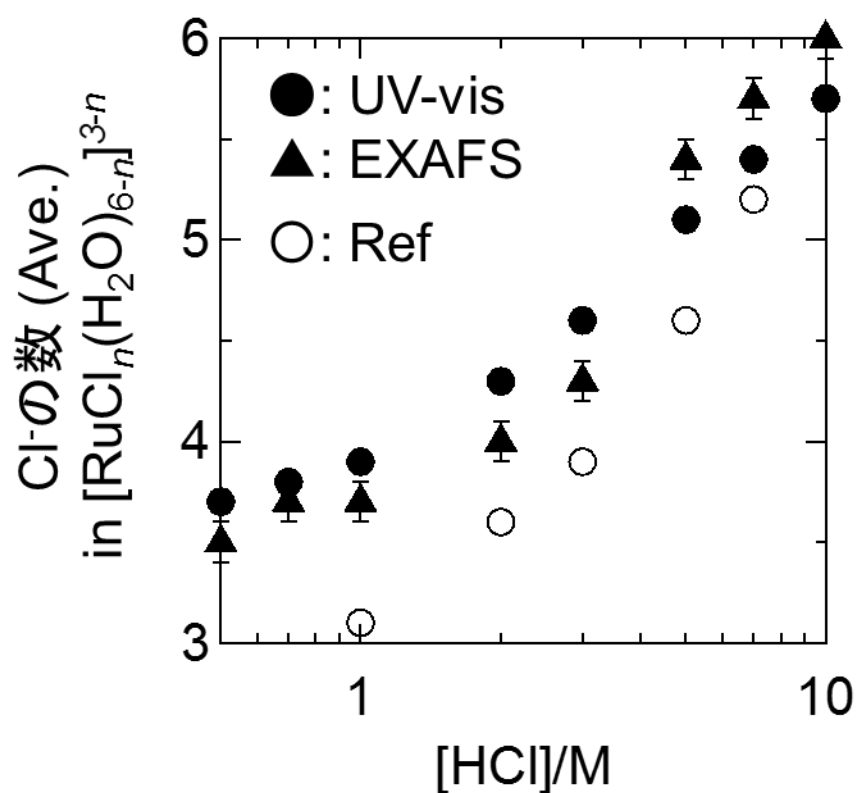


図 4-43 Ru 錯体中の Cl の平均個数と塩酸濃度との関係

○ : Ref. 66

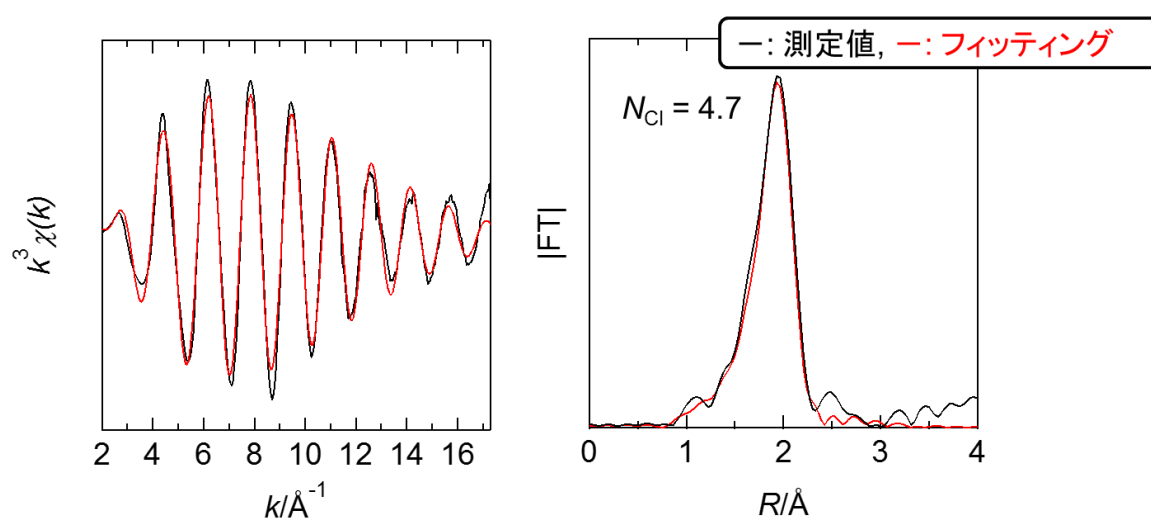


図 4-44 EHBAA 相に抽出された Ru 錯体に関する Ru K-edge k^3 -weighted EXAFS スペクトルとそのフーリエ変換図（位相シフト未補正）

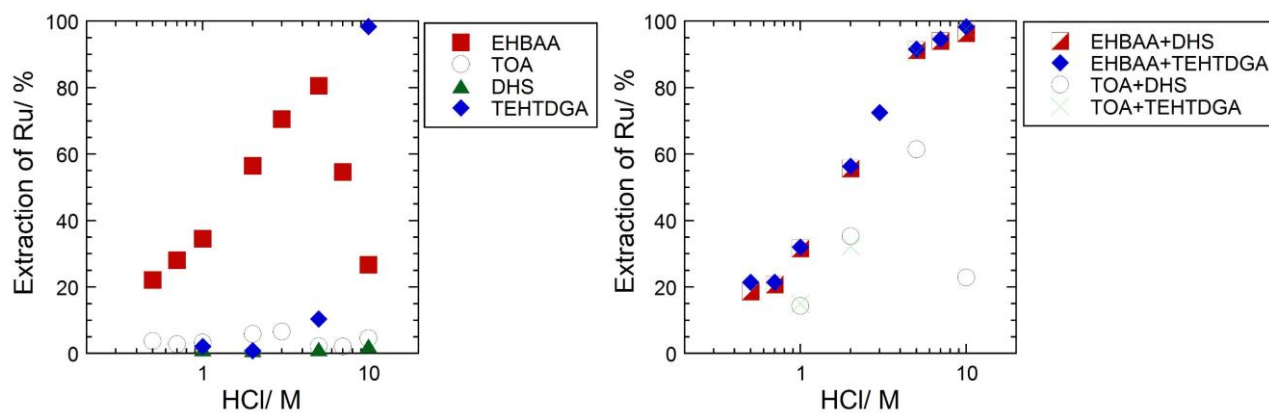


図 4-45 Ru 抽出率の塩酸濃度依存性

(左：単独抽出系(抽出剤濃度 0.5 M)、右：混合抽出系(抽出剤濃度 0.25 M + 0.25 M))

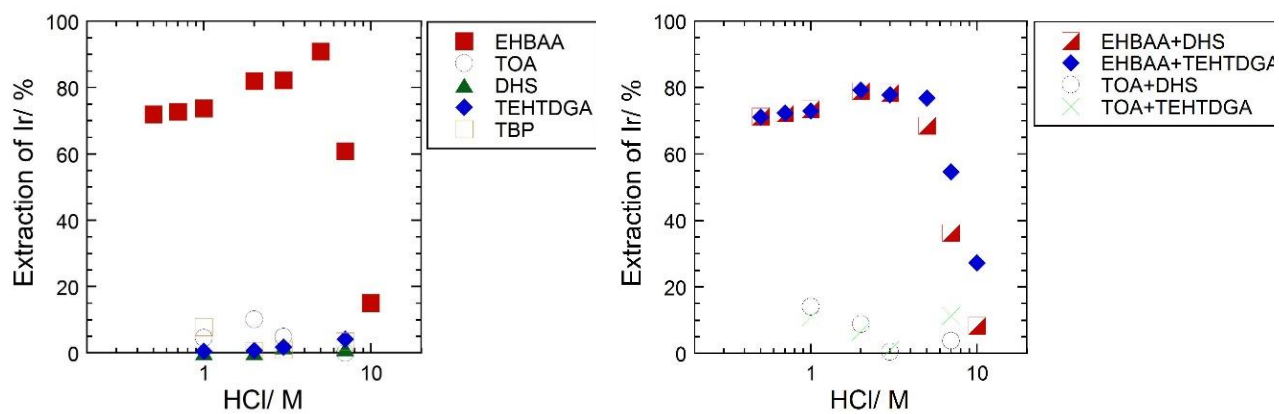


図 4-46 Ir 抽出率の塩酸濃度依存性

(左：単独抽出系(抽出剤濃度 0.5 M)、右：混合抽出系(抽出剤濃度 0.25 M + 0.25 M))

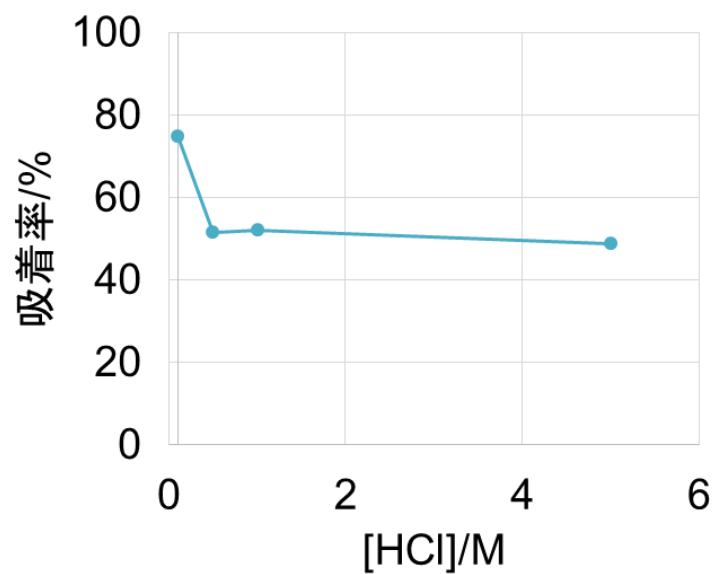


図 4-47 ベタイン型吸着剤 AMP03 による Ru 吸着率の塩酸濃度依存性

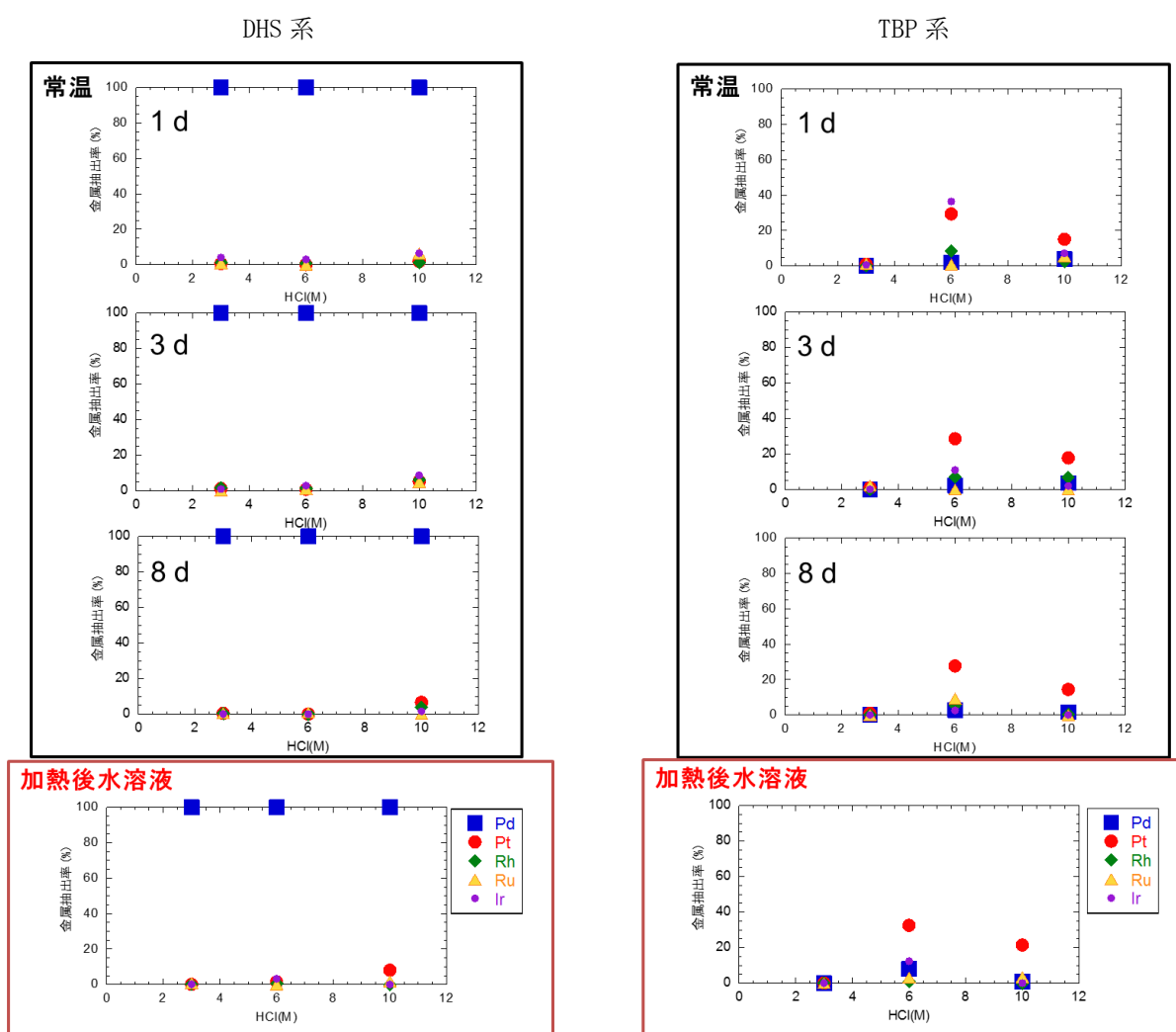


図 4-48 白金族イオン混合溶液における抽出挙動 (左側: DHS 系 右側: TBP 系)

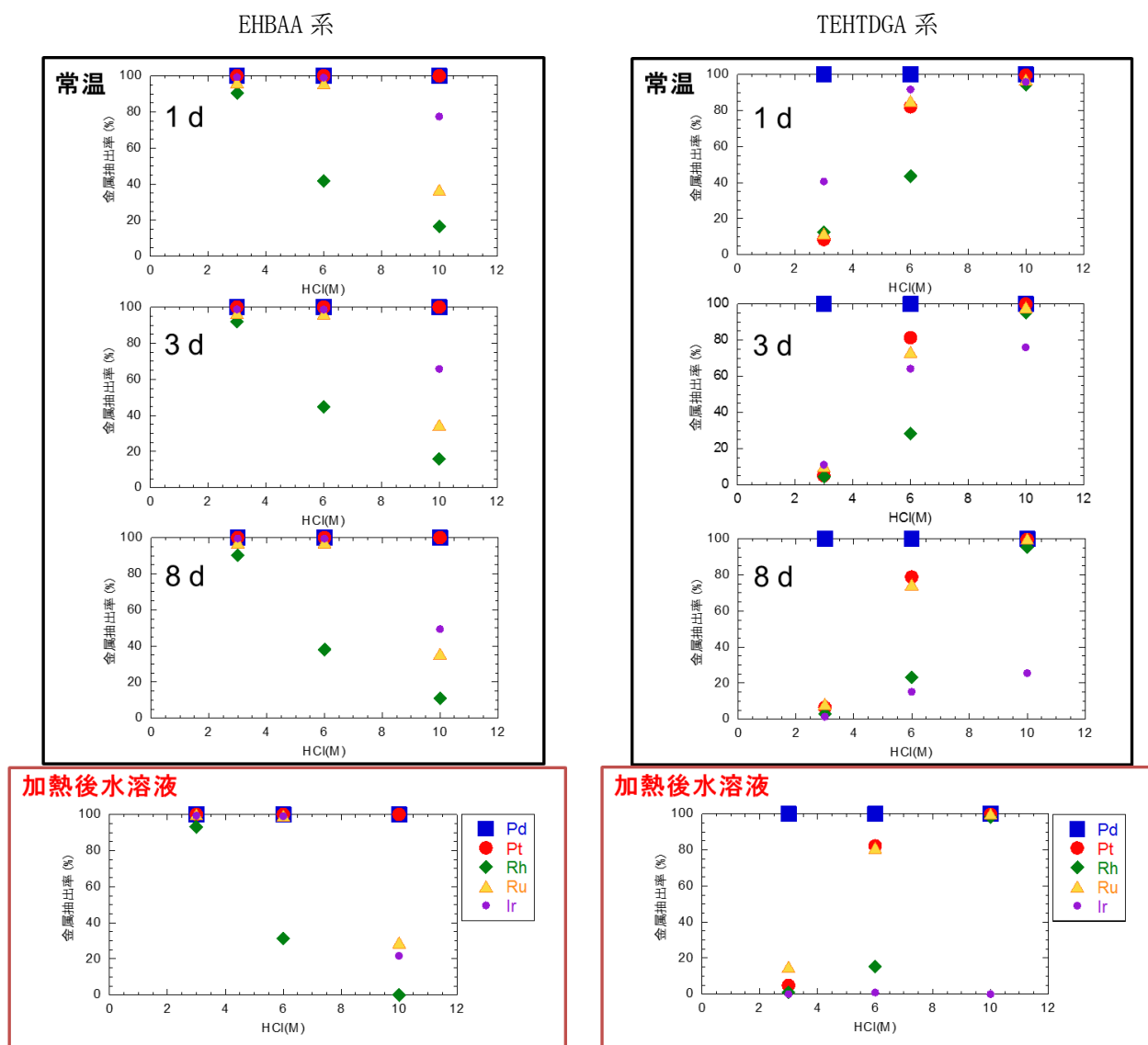


図 4-49 白金族イオン混合溶液における抽出挙動 (左側: EHBA 系 右側: TEHTDGA 系)

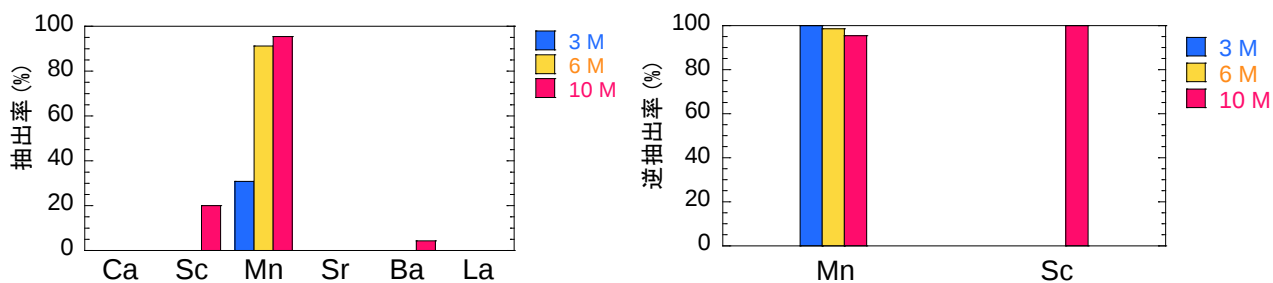


図 4-50 EHBA によるペロブスカイト法による夾雑元素の分離挙動

左側: 正抽出 右側: 純水洗浄 初期水相: 塩酸濃度 3, 6, 10 M

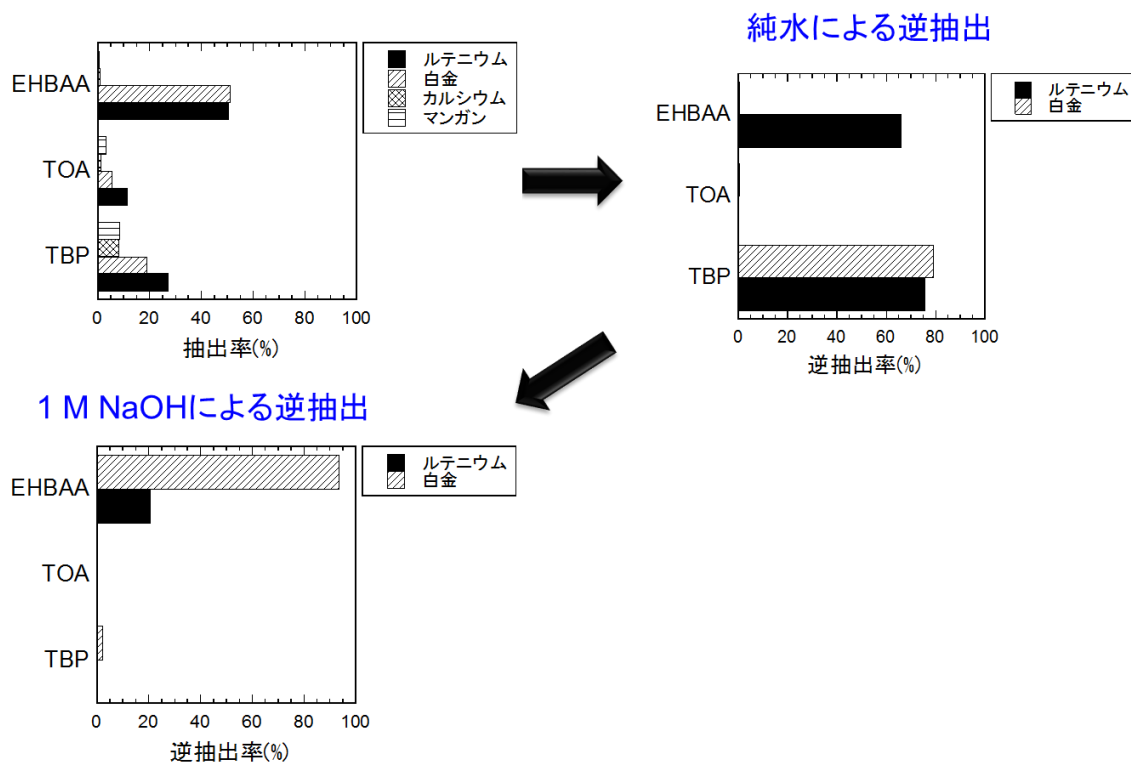


図 4-51 燃料電池用電極触媒溶解後の溶媒抽出法による白金族イオン回収結果
ペロブスカイト法溶解液 純水 2 倍希釈、EHBAA 濃度:0.005 M

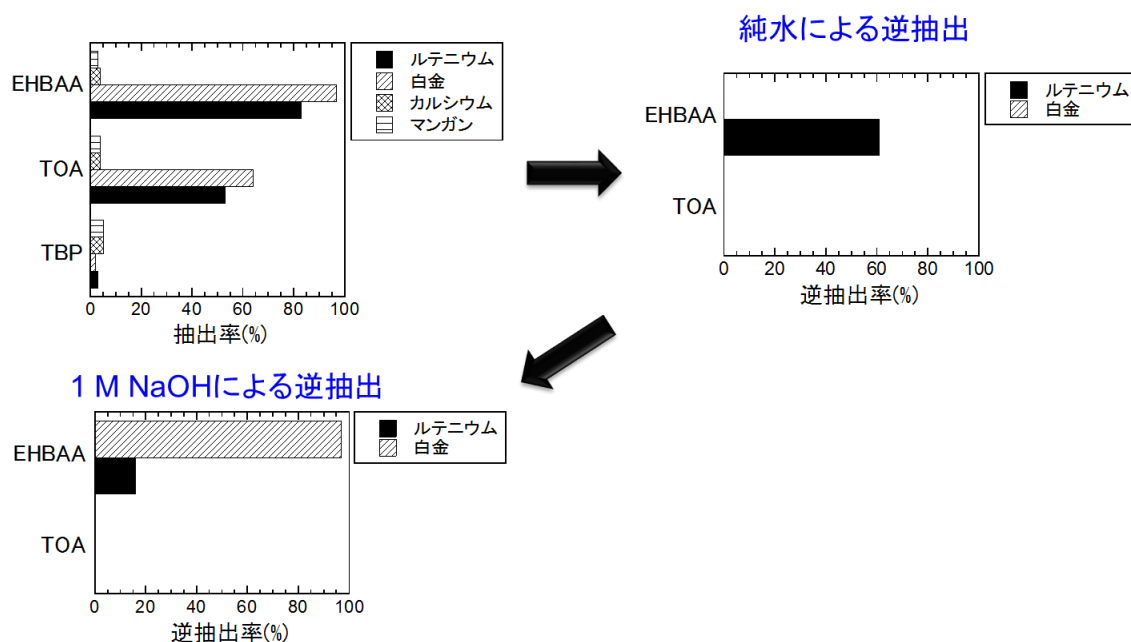


図 4-52 燃料電池用電極触媒溶解後の溶媒抽出法による白金族イオン回収結果
ペロブスカイト法溶解液: 純水 4 倍希釈、EHBAA 濃度:0.005 M

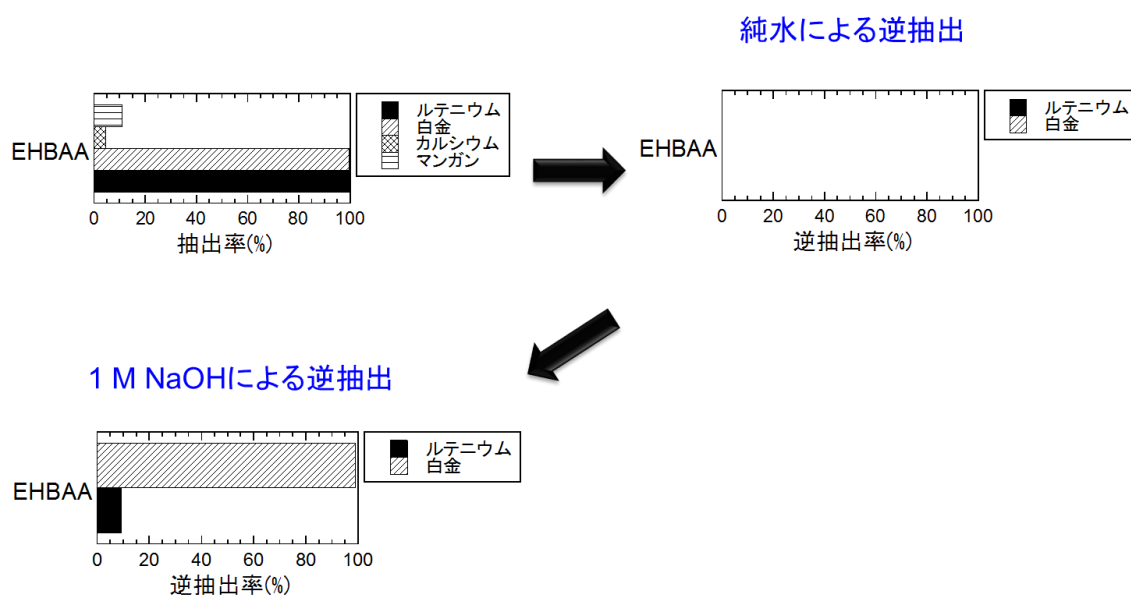


図 4-53 燃料電池用電極触媒溶解後の溶媒抽出法による白金族イオン回収結果
 ペロブスカイト法溶解液：純水 4 倍希釈、EHBAA 濃度：0.1 M

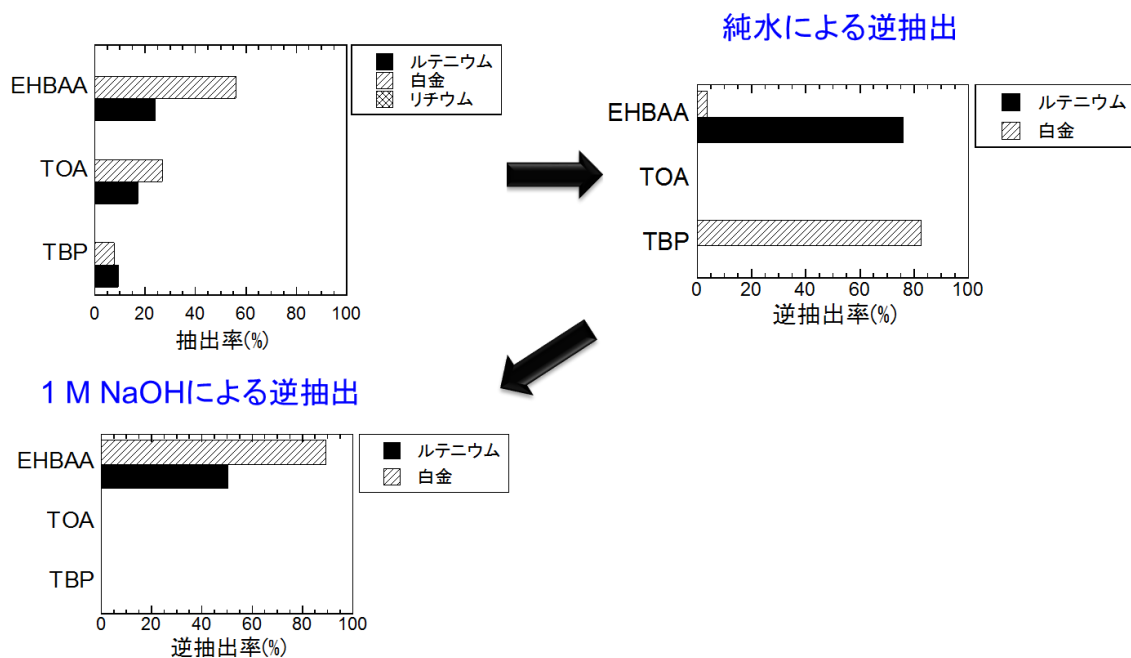


図 4-54 燃料電池用電極触媒溶解後の溶媒抽出法による白金族イオン回収結果
 複合酸化物法溶解液：純水 4 倍希釈、EHBAA 濃度：0.005 M

表 4-1 燃料電池用電極触媒(PtRu 合金として 10 g 含有)の溶解にかかる薬品及び電力コスト

薬品/工程	単価	投入量または処理時間	金額
CaCO ₃	0.061 円/g	78.8 g	4.8 円
MnO ₂	0.233 円/g	68.4 g	15.9 円
12M 塩酸	0.017 円/mL*	859 mL	14.6 円
焼成** (昇温速度 10 °C/min, (1000 °C, 0.5 時間保持)	19.5 円/kWh****	1.66 時間 (昇温, 負荷 70%) + 0.5 時間 (温度保持, 負荷 30%)	31.9 円
溶解*** (昇温速度 10 °C/min, (180 °C, 2 時間保持)	19.5 円/kWh****	0.3 時間 (昇温, 負荷 70%) + 2 時間 (温度保持, 負荷 15%)	9.1 円
合計			76.3 円

* 統計資料⁵⁷⁾をもとに算出した値

** 焼成用電気炉の仕様を単相 100 V、電気容量 1.4 kW と仮定

*** 溶解処理用恒温槽の仕様を単相 100 V、電気容量 1.3 kW と仮定

**** 東京電力 従量電灯 B の単価

表 4-2 燃料電池用電極触媒(PtRu 合金として 10 g 含有)の溶解にかかる薬品及び電力コスト

薬品/工程	単価	投入量または処理時間	金額
Li ₂ CO ₃	1.7 円/g	10 g	17.0 円
12 M 塩酸	0.02 円/mL*	45 mL	0.9 円
焼成** (昇温速度 10 °C/min, 800 °C、1 時間保持)	19.5 円/kWh***	1.33 時間 (昇温, 負荷 70%) + 1 時間 (温度保持, 負荷 15%)	27.4 円
溶解** (昇温速度 10 °C/min, 180 °C、2 時間保持)	19.5 円/kWh***	0.3 時間 (昇温, 負荷 70%) + 2 時間 (温度保持, 負荷 15%)	9.1 円
合計			54.4 円

* 統計資料⁵⁷⁾をもとに算出した値

** 焼成用電気炉及び溶解処理用恒温槽の仕様を単相 100 V、電気容量 1.3 kW と仮定

*** 東京電力 従量電灯 B の単価

表 4-3 各研究テーマの実施内容、目標、及びその達成状況

研究テーマ名	実施内容	目標	達成状況
ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解プロセス	白金族 (Ir, Ru) を LSBS 又は CaMnO_3 と接触状態で吸蔵させ、塩酸に溶解するための最適条件の探索	試薬ベースで Ir, Ru の溶解率>99%	○安価な CaMnO_3 で溶解率>99%を達成
	白金族 (Ir, Ru) を LSBS 又は CaMnO_3 と非接触状態で吸蔵させ、塩酸に溶解するための最適条件の探索	試薬ベースで Ir, Ru の溶解率>99%	△焼成中の散逸によるロス分(約 20%)を除き、 CaMnO_3 で 100%溶解を達成
	実製品を使用した白金族金属の分離試験 (燃料電池用電極触媒)	製品中の全白金族の溶解率>99%	○溶解率>99%を達成
複合酸化物を経由する白金族溶解プロセス	廃自動車排ガス浄化触媒中の白金族を複合酸化物へと変化させ、塩酸に溶解するための最適条件の探索	標準廃自動車触媒中の Pt, Pd, Rh の溶解率>99%	○溶解率>99%を達成
	Li 塩の使用量削減、及び工程内循環の検討	・ Li 回収率>90%以上 ・ Na 塩の併用時の白金族溶解挙動の把握	○回収率>90%を達成 ○Li:Na = 1:1 で白金族の 90%以上を溶解
	実製品を使用した白金族金属の分離試験 (燃料電池用電極触媒、及びエンジン用スパークプラグ)	製品中の全白金族の溶解率>99%	○溶解率>99%を達成 (燃料電池用電極触媒) △スパークプラグから白金族が溶解可能なことを確認
塩酸溶液からの白金族の選択的分離	・UV-VIS 及び X 線吸収微細構造測定により、塩酸溶液中の Ru を化学種同定 ・塩酸溶液中の Rh(III) 及び Ir(III) に対し有用な分離剤の探索	・多様な条件下での Ru 主要化学種の同定 ・Rh(III) 及び Ir(III) の抽出及び逆抽出 (剥離) 可能な分離系の開発	○各種塩酸濃度及び平衡時間における Ru 主要化学種を明確化 ○EHBAA 化合物が有用であることを発見
	白金族以外の金属イオン分離性評価	夾雑元素 (白金族以外) の排除	○EHBAA で白金族/夾雑元素の分離達成
	実製品を使用した白金族金属の分離試験 (燃料電池用電極触媒、及びエンジン用スパークプラグ)	白金族の選択回収	○燃料電池用電極触媒から溶解した Pt & Ru を EHBAA により個別に回収 ○スパークプラグから溶解した Ir 及び Rh の EHBAA による相互分離性能を確認

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解プロセスに関する研究では、ペロブスカイト型酸化物 CaMnO_3 粉末と Ir (又は Ru) 粉末の混合物を空气中、1000 °C 以下で焼成することにより、Ir (又は Ru) 吸蔵 CaMnO_3 を含む混合物が得られた。焼成時に酸素濃度を変化させることで、白金族吸蔵の反応時間を大幅に (10 時間から 30 分以下に) 短縮できることが明らかになった。得られた反応生成物は塩酸に容易に溶解し、溶出率 99% 以上を達成できた。また、燃料電池用電極触媒 (Pt, Ru) に本プロセスを適用したところ、Pt, Ru の両方を塩酸のみで 99% 以上溶出できることが分かった。

複合酸化物法による白金族回収を使用済み自動車排ガス浄化触媒 (Pt, Pd, Rh)、及び燃料電池用電極触媒 (Pt, Ru) に適用した結果、一回の処理では Pd 以外の白金族を塩酸のみで溶出できることが分かった。溶解後に残存していた極微量の Pd については、再度複合酸化物法を適用することで完全に塩酸へと溶出でき、目標値である白金族溶出率 99% 以上を達成できた。また、模擬残液からの Li 回収に成功したほか、Li 塩の 50% を Na 塩に代替しても、自動車触媒中の白金族の大半を塩酸に溶出できることが分かった。

抽出・吸着分離法による白金族相互分離では、これまで詳細なデータが存在しなかった塩酸溶液中の Ru イオンの平衡状態を UV-VIS 及び XAFS 測定により明らかにした。また、塩酸溶液からの分離が困難であるため工業用抽出剤が存在しなかった Ru (III) 及び Ir (III) に対して、アミド含有第 3 級アミン化合物である EHBAA 抽出剤が有効であることが分かった。また、アミド化合物とアミン化合物の混合溶媒を用いると、Ru (III) 抽出に関して顕著な協同効果現象が見られた。特に EHBAA 抽出剤は白金族イオンと夾雑元素との分離性能にも優れており、極めて実用的な抽出剤であることが示された。

白金族の溶解及び分離精製の結果を実用材料へと応用するため、燃料電池用電極触媒を対象に白金族の分離回収試験を行った。上記のペロブスカイト法、及び複合酸化物法を用いて得た塩酸溶解液 (Pt, Ru 含有) に対し、新規抽出剤 EHBAA を用いると、硝酸及びアンモニアを用いず、Ru と Pt を個別に回収可能であることが判った。Ru は従来、蒸留工程を経て分離されているが、その過程で極めて毒性の高いガス (RuO_4) が発生する。本プロセスでは蒸留工程を必要としないため、白金族の分離回収をより安全に行うことができる。

今後、実用化のためには、プロセス毎に以下の様な課題に取り組む必要があると考えている。ペロブスカイト法では、実廃材 (白金族金属以外の元素を含むもの、微粉末以外の形状のものなど) を対象とする際の問題点の抽出、及びスケールアップのため、大型の加熱装置により大量の実廃材を処理する際の最適吸蔵条件を明らかにすることが必要である。これらの課題について令和元年度より、貴金属製造業者との連携の下、実用化に向けた共同研究 (実証研究) を開始予定である。複合酸化物法ではスケールアップが最も重要な課題と認識しており、例えばロータリーキルン等の大型の加熱装置を用いての試験を行う必要がある。また、プロセスの安全性向上も重要な課題の一つであることから、取扱が容易な低濃度の塩酸における白金族の浸出挙動を明らかにする予定である。白金族相互分離プロセスにおいて有用性が示された抽出分離剤 EHBAA は、産総研の基本特許が既に化学薬品メーカーにライセンスされており、金属製錬企業へ提供する体制は整っている。本研究において、その適用可能範囲が広がったことから (特許出願済み)、企業における具体的な事例に関して分離試験を計画している。また、産業技術総合研究所では「戦略的都市鉱山」の実現に向けた企業連携組織である「SURE コンソーシアム (会員数 91)」を主宰しており、定期的に行われる技術セミナーやプログラムを通じて、新規技術に関して民間企業の助言を受けることができるシステムが構築されている。白金族製錬を行っている企業も多数参加していることから、コンソーシアム内で実用性・汎用性の議論を進め、技術の社会実装を加速することが可能である。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本プロセスでは、原理的には硝酸性窒素の排出なしに白金族を溶解、回収できるため、貴金属製造・再生業における暫定排水基準値の見直しに際して、本研究の成果を活用できることが見込まれる。硝酸性窒素等の排水基準は、現在、一般が 100 mg/L であるのに対し貴金属製造・再生業は 2900 mg/L であるが、中央環境審議会水環境部会資料(第 31 回、H25. 4)における事業者の遵守事項には「リサイクルを含め、できるだけ硝酸を使わない方法を検討すること」と明記されており、貴金属製造・再生業においても基準値が厳しくなることは必須である。

また、複合酸化物プロセスで使用する Li_2CO_3 は必ずしも純品でなくてもよいため、使用済み LIB 等、廃材由来の Li の二次利用先としても活用できると考えられる。今後、実用化試験等を進めることにより、地域循環共生圏の創造に貢献できると期待される。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) T. SUZUKI, T. OGATA, M. TANAKA, T. KOBAYASHI, H. SHIWAKU, T. YAITA and H. NARITA: Metals, 8, 7(vol, issue), 558-567(2018)
“Speciation of Ruthenium(III) Chloro Complexes in Hydrochloric Acid Solutions and Their Extraction Characteristics With an Amide-containing Amine Compound”

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 成田弘一：第 4 回貴金属シンポジウム (2017)
依頼講演「溶媒抽出による白金族金属(PGM)分離研究の最前線」
- 2) 粕谷亮、野村勝裕、成田弘一：第 4 回貴金属シンポジウム (2017)
「アルカリ金属塩法による触媒からの白金族回収に関する検討」
- 3) 野村勝裕：資源・素材学会平成 29 年度春季大会 (2017)
「 LaScO_3 系ペロブスカイト型酸化物と Ir、ルテニウムとの反応及び生成物の塩酸への溶解について」
- 4) 粕谷亮、木村辰雄、野村勝裕、成田弘一：資源・素材学会平成 29 年度春季大会 (2017)
「層状 Li-Rh 複合酸化物の調製と塩酸への溶解挙動」
- 5) 粕谷亮、野村勝裕、成田弘一：日本セラミックス協会 2017 年年会 (2017)
「層状構造を有する Li-Rh 複合酸化物の合成」

- 6) 粕谷亮、野村勝裕、成田弘一：平成 29 年度日本セラミックス協会資源・環境関連材料講演・討論会 (2017)

「アルカリ金属塩法による自動車廃触媒からの白金族金属回収」

- 7) 成田弘一：平成 29 年度循環型社会形成推進研究発表会 (2017)

依頼講演「硝酸性窒素等の有害物を排出しない白金族リサイクルプロセスの開発」

- 8) 野村勝裕：資源・素材学会平成 30 年度春季大会 (2018)

「 CaMnO_3 系ペロブスカイト型酸化物と Ir、ルテニウムとの反応及び生成物の塩酸への溶解について」

- 9) 野村勝裕：平成 30 年度産総研知財普及講演会 (2018)

「ペロブスカイト型酸化物を用いた白金族金属の可溶化技術」

- 10) 成田弘一：環境資源工学会シンポジウム (2018)

依頼講演「貴金属・レアアース湿式分離研究の最前線」

- 11) 野村勝裕：第 28 回日本 MRS 年次大会 (2018)

招待講演「ペロブスカイト型酸化物と白金族金属との化学反応」

- 12) 成田弘一：日本学術振興会素材プロセッシング第 69 委員会 (2019)

依頼講演「新規抽出剤開発と金属分離機構解明への錯体化学的アプローチ」

13) 成田弘一：平成 30 年度環境研究総合推進費研究成果発表会（2019）

依頼講演「硝酸性窒素等の有害物を排出しない白金族リサイクルプロセスの開発」

(3) 知的財産権

- 1) 粕谷亮、多井豊、新藤裕一郎、萱沼義弘、土田和典：国立開発法人産業技術総合研究所、松田産業株式会社；「貴金属の回収方法」、特開 2018-162473、平成 30 年 10 月 18 日公開
- 2) 野村勝裕：国立研究開発法人産業技術総合研究所；「貴金属等の回収方法」、特開 2019-31699、平成 31 年 2 月 28 日公開
- 3) 野村勝裕：国立研究開発法人産業技術総合研究所；「被回収成分を回収する方法、ペロブスカイト型の複合酸化物、および処理体を連続的に製造する装置」、特願 2018-116444、平成 30 年 6 月 19 日出願
- 4) 成田弘一、鈴木智也、野村勝裕、粕谷亮：国立研究開発法人産業技術総合研究所；「燃料電池用触媒からの白金族金属の浸出及び個別回収方法」、特願 2019-40639、平成 31 年 3 月 6 日出願

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 中部センターオープンラボ（主催：産業技術総合研究所中部センター、2016 年 9 月 13 日、産総研中部センター、参加者数約 70 名）にてパネル展示
- 2) テクノブリッジフェア 2016 in つくば（主催：産業技術総合研究所、2016 年 10 月 20 日～10 月 21 日、産総研つくば中央、参加者数約 1700 名）にてパネル展示
- 3) 第 2 回高機能セラミックス展（主催：リードエグジビションジャパン（株）、2017 年 4 月 5 日～4 月 7 日、東京ビッグサイト、参加者数 67615 名）にてパネル展示
- 4) テクノブリッジフェア 2018 in つくば（主催：産業技術総合研究所、2018 年 10 月 25 日～2018 年 10 月 26 日、産総研つくば中央、参加者数約 1880 名）にてパネル展示
- 5) nano tech 2019 第 18 回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議（主催：nano tech 実行委員会、2019 年 1 月 30 日～2 月 1 日、東京ビッグサイト、参加者数 43622 名）にてパネル展示

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 参考文献

- 1) 萱沼義弘、水橋正英、新藤裕一朗：日本金属学会誌，81，4，152-156（2017）
「貴金属リサイクルを取り巻く現状と課題」
- 2) 芝田隼次、奥田晃彦：Journal of MMIJ，118，1-8（2002）
「貴金属のリサイクル技術」
- 3) World Health Organization：Guidelines for drinking-water quality, fourth ed. Chapter 8
Chemical aspects, pp. 155-201（2011）
- 4) 環境省：水質汚濁に係る環境基準、昭和46年12月28日環境庁告示第59号／改正 平31環告46
- 5) 環境省：一律排水基準
- 6) 総理府：排水基準を定める省令（昭和四十六年総理府令第三十五号）附則（平成二八年六月一六日環境省令第一五号）
- 7) M. COX: Solvent extraction in hydrometallurgy. In Principles and Practices of Solvent Extraction; Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., Choppin, G. R., Eds., Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 455-505（2004）
- 8) 環境省：大気汚染に係る環境基準について、昭和48年5月環境庁告示第25号／改正 平8環告73
- 9) 高野幹夫、武田保雄：ペロブスカイト型および関連化合物、第4版実験化学講座、第16巻無機化合物、pp. 391-445（2003）
- 10) K. NOMURA, M. DATÉ, H. KAGEYAMA and S. TSUBOTA: J. Mater. Res., 22, 2647-2650（2007）
“Ultramarine colored: solid-phase elution of Pt into perovskite oxides”
- 11) 野村勝裕、伊達正和、蔭山博之、坪田 年：PCT/JP2009/64819（特許第5344493号、US 13/923740）
「金属成分の回収用組成物」
- 12) 伊達正和、藤谷忠博、野村勝裕、蔭山博之：PCT/JP2009/53388（特許第5339302号、US 12/919724）
「金属の回収方法」
- 13) M. DATÉ, K. NOMURA, H. KAGEYAMA and T. FUJITANI: Chem. Phys. Chem., 12, 109-112（2011）
“Noble metal collection through air: perovskite oxide as a novel collector”
- 14) H. KAGEYAMA, K. NOMURA, K. OHMI, M. FUJITA and T. UEDA: Proceedings of the 13th Asian Conference on Solid State Ionics - Ionics for Sustainable World, ed. by B.V.R. Chowdari, J. Kawamura, J. Mizusaki and K. Amezawa, World Scientific, pp. 621-628（2012）
“XAFS Study of Platinum Group Metals Occluded in LaScO₃-based Perovskite Oxide by Solid Phase Reaction at High Temperatures”
- 15) 野村勝裕、蔭山博之：まてりあ、52(2) 58-63（2013）
「ペロブスカイト型酸化物を利用した白金族金属回収技術」
- 16) K. NOMURA, H. KAGEYAMA, K. OHMI, M. FUJITA and T. UEDA: Chem. Lett., 42(10), 1268-1270（2013）
“Chemical Reactivities of LaScO₃-based Perovskite Oxides and Platinum”
- 17) 野村勝裕、蔭山博之、近江健太郎、藤田光晴、上田哲也：セラミックス、49(1), 18-21（2014）
「気相を介したペロブスカイト型酸化物と白金族金属との反応機構」
- 18) J. C. CHASTON: Platinum Metals Rev., 19(4), 135-140（1975）
“The Oxidation of the Platinum Metals - A Descriptive Survey of the Reactions Involved”
- 19) R. KASUYA, T. MIKI and Y. TAI: J. Ceram. Soc. Jpn., 121, 261-264（2013）
“Preparation of Li₂PtO₃ and its dissolution properties in hydrochloric acid”
- 20) R. KASUYA, T. MIKI, H. MORIKAWA and Y. TAI: J. Ceram. Soc. Jpn., 121, 884-890（2013）
“Synthesis of alkali metal platinates and their dissolution behavior in hydrochloric acid”
- 21) R. KASUYA, T. MIKI, H. MORIKAWA and Y. TAI: Metal. Mater. Trans. B, 46, 2476-2483（2015）
“Dissolution Process of Palladium in Hydrochloric Acid: A Route via Alkali Metal Palladates”
- 22) R. KASUYA, T. MIKI, H. MORIKAWA and Y. TAI: Int. J. Miner. Process., 128, 33-39（2014）
“Synthesis of sodium platinates and their dissolution behaviors in hydrochloric acid: Effects of lithium carbonate addition on platinate formation”
- 23) R. KASUYA, T. MIKI, H. MORIKAWA and Y. TAI: Miner. Eng., 87, 25-31（2016）
“Dissolution of platinum in catalyst materials using hydrochloric acid: A new method based on the use of complex oxides”
- 24) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC): 鉱物資源マテリアルフロー2018、pp. 129-143（2019）
- 25) F. L. BERNARDIS, R. A. GRANT and D. C. SHERRINGTON: React. Funct. Polym. 65, 205-217（2005）
“A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes”

- 26) H. NARITA, M. TANAKA, H. SHIWAKU, Y. OKAMOTO, A. IKEDA-OHNO and T. YAITA: Bull. Chem. Soc. Jpn., 86, 203–209 (2013)
“Inner-sphere structure of rhodium complexes with tin(II) chloride in concentrated hydrochloric acid solution”
- 27) F. K. CRUNDWELL, M. S. MOATS, V. RAMACHANDRAN, T. G. ROBINSON and W. G. DAVENPORT: Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals, Elsevier (2011)
- 28) H. NARITA, M. TANAKA, K. MORISAKU and T. ABE: Chem. Lett., 33, 1144–1145 (2004)
“Rapid separation of palladium(II) from platinum(IV) in hydrochloric acid solution with thiodiglycolamide”
- 29) H. NARITA, M. TANAKA and K. MORISAKU: Miner. Eng., 21, 483–488 (2008)
“Palladium extraction with N,N,N',N',-tetra-n-octyl-thiodiglycolamide”
- 30) H. NARITA, K. MORISAKU and M. TANAKA: Chem. Commun., 5921–5923 (2008)
“The first effective extractant for trivalent rhodium in hydrochloric acid solution”
- 31) H. NARITA, K. MORISAKU and M. TANAKA: Solvent Extr. Ion Exch., 33, 407–417 (2015)
“Highly efficient extraction of rhodium(III) from hydrochloric acid solution with amide-containing tertiary amine compounds”
- 32) M. MAEDA, H. NARITA, C. TOKORO, M. TANAKA, R. MOTOKAWA, H. SHIWAKU and T. YAITA: Sep. Pur. Technol., 177, 176–181 (2017)
“Selective extraction of Pt(IV) over Fe(III) from HCl with an amide-containing tertiary amine compound”
- 33) T. SUZUKI, K. MORITA, Y. SASAKI and T. MATSUMURA: Bull. Chem. Soc. Jpn., 89, 608–616 (2016)
“Recovery of rhodium(III) from nitric acid solutions using adsorbent functionalized with N,N,N-trimethylglycine”
- 34) 経済産業省大臣官房調査統計グループ：経済産業省生産動態統計年報 機械統計編、pp.323（リチウムイオン蓄電池）（2017）
- 35) 財務省：財務省貿易統計 統計品別表 HSコード283691（リチウムの炭酸塩）
- 36) 環境省：第四次循環型社会形成推進基本計画、2018年6月
- 37) Johnson Matthey: Pgm Market Report February 2019 (2019)
- 38) International Energy Agency (IEA). Energy Technology Perspectives 2017: Chapter 5: Steering transport towards sustainability; International Energy Agency: Paris, France, 2017; ISBN 978-92-64-27597-3
- 39) 経済産業省：自動車新時代戦略会議（第1回）資料、2018年4月18日
- 40) Response.jp：“スパークプラグのフラッグシップ”、NGK プレミアム RX、その低燃費性、加速性、長寿命の秘密を探る、2014年1月7日
- 41) 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター：低炭素社会の実現に向けた技術及び経済・社会の定量的シナリオに基づくイノベーション政策立案のための提案書 水素製造技術における燃料電池(SOFC・PEFC)の役割 -固体酸化物型燃料電池システム(Vol.5)-, 2018年1月
- 42) 日本経済新聞電子版：燃料電池は2次電池に勝てるか 3つの強みと4つの弱点, 2019年4月5日.
- 43) 野村勝裕：日本結晶学会誌、50(2)、155–160 (2008)
「平行ビーム光学系をもつ実験室系 X 線回折装置によるペロブスカイト型酸化物の結晶構造とプロトン伝導経路に関する研究」
- 44) F. IZUMI and K. MOMMA: Solid State Phenom., 130, 15–20 (2007)
“Three-dimensional Visualization in Powder Diffraction”
- 45) B. RAVEL and M. NEWVILLE: J. Synchrotron Rad., 12, 537–541 (2005)
“ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT”
- 46) E. JACKWERTH and S. GOMIŠČEK: Pure Appl. Chem., 56, 479–489 (1984)
“General aspects of trace analytical methods–VI. Acid pressure decomposition in trace element analysis”
- 47) National Institute of Standards & Technology: Certificate of Analysis, Standard Reference Material 2557, Used Auto Catalyst (Monolith) (1993)
- 48) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, New York (1973)
- 49) R. KASUYA, T. MIKI and Y. TAI: J. Ceram. Soc. Jpn., 121, 261–264 (2013)
“Preparation of Li_2PtO_3 and its dissolution properties in hydrochloric acid”
- 50) R. KASUYA, T. MIKI, H. MORIKAWA and Y. TAI: J. Ceram. Soc. Jpn., 121, 884–890 (2013)
“Synthesis of alkali metal platinates and their dissolution behavior in hydrochloric acid”

- 51) R. KASUYA, T. MIKI, H. MORIKAWA and Y. TAI: Metal. Mater. Trans. B, 46, 2476-2483 (2015)
“Dissolution Process of Palladium in Hydrochloric Acid: A Route via Alkali Metal Palladates”
- 52) 樺田 榮一, 金 鍾和, 駒沢 勲: 化学工学論文集, 15, 857-862 (1989)
「使用済みリチウム電池からのリチウムの回収プロセス」
- 53) R.D. SHANNON: Acta Cryst., A32, 751-767 (1976)
“Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”
- 54) Q. ZHOU, B.J. KENNEDY, Z. ZHANG, L-Y. JANG and J.B. AITKEN: Chem. Mater., 21, 4203-4209 (2009)
“X-ray Absorption near Edge Structure and Crystallographic Studies of the Mixed Valence Oxides $\text{CaRu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ”
- 55) 財務省: 財務省貿易統計 統計品別表 HS コード 283650 (カルシウムの炭酸塩)
- 56) 財務省: 財務省貿易統計 統計品別表 HS コード 282010 (二酸化マンガン)
- 57) 経済産業省大臣官房調査統計グループ: 経済産業省生産動態統計年報 化学工業統計編、 pp.1 (塩酸 (35%換算)) (2017)
- 58) M. J. O'MALLEY, H. VERWEIJ, P. M. WOODWARD: J. Solid State Chem., 181, 1803-1809 (2008)
“Structure and properties of ordered Li_2IrO_3 and Li_2PtO_3 ”
- 59) V. TODOROVA and M. JANSEN: Z. Anorg. Allg. Chem., 637, 37-40 (2011)
“Synthesis, Structural Characterization and Physical Properties of a New Member of Ternary Lithium Layered Compounds - Li_2RhO_3 ”
- 60) K. MOMMA and F. IZUMI: J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011)
“VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”
- 61) R. WOLF and R. HOPPE: Z. Anorg. Allg. Chem., 536, 77-80 (1986)
“Notiz über Li_2PdO_2 ”
- 62) 財務省: 財務省貿易統計 統計品別表 HS コード 2836.20100 (炭酸二ナトリウム/ソーダ灰)
- 63) R. KASUYA, T. MIKI, H. MORIKAWA and Y. TAI: Int. J. Miner. Process., 128, 33-39 (2014)
“Synthesis of sodium platinates and their dissolution behaviors in hydrochloric acid: Effects of lithium carbonate addition on platinate formation”
- 64) J. I. PARTANEN, P. M. JUUSOLA, K. P. VAHTERISTO, A. J. G. de MENDONCA: J. Solution Chem. 36, 39-59 (2007)
“Re-evaluation of activity coefficients of aqueous hydrochloric acid solutions up to a molality of 16.0 mol·kg⁻¹ using the Hückel and Pitzer equations at temperatures from 0 to 50 °C”
- 65) M. UCHIKOSHI: J. Solution Chem., 46, 704-719 (2017)
“Determination of the distribution of cupric chloro-complexes in hydrochloric acid solutions at 298 K”
- 66) K. VILJOEN: Master of Science, University of Stellenbosch, South Africa, December 2003.
“Ruthenium(III) aqua-chloro complex chemistry: The interconversion of the hexachlororuthenate (III) and aquapentachlororuthenate(III) species”

Ⅲ. 英文 Abstract

Development of PGM Recycling Processes without Emissions of Toxic Substances Including Nitrate-Nitrogen

Principal Investigator: Hirokazu NARITA
 Institution: Environmental Management Research Institute, National
 Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, JAPAN
 Tel: +81-29-861-7895 / Fax: +81-29-861-8486
 E-mail: hirokazu-narita@aist.go.jp

[Abstract]

Key Words: Platinum Group Metal, Perovskite, Alkali Metal, Complex Oxide, HCl, Mutual Separation, Solvent Extraction, Amide Compound

This study aims to develop a novel eco-friendly recycling process for platinum group metals (PGMs), which involves the dissolution of PGM from materials containing various metals and their subsequent efficient separation without using toxic compounds such as nitrate nitrogen and Cl_2 gas.

We have previously developed two techniques for the dissolution of PGM, i.e., the Perovskite method, in which PGMs dissolved into HCl solution after being occluded into perovskite-type oxides, and the Complex Oxide method, which involves the formation of complex oxides of PGM and an alkali metal. Additionally, we implemented a separation technique of PGM ions from a HCl solution. Therefore, we have improved each technique and proposed a new recovery flow for PGM from practical materials.

In the Perovskite method, in which perovskite oxides are mixed with Ir or Ru, followed by their heating in air and adding a concentrated HCl solution, the dissolving efficiency was nearly 100% for Ir and Ru. Moreover, the rate of occluding Ir into the matrix drastically increased by changing oxygen partial pressure during heating. This method also dissolved both Pt and Ru with >99% efficiency from the electrode catalyst of a fuel cell.

Using the Complex Oxide method, all the PGMs in spent autocatalyst and electrode catalyst dissolved with almost 100% solubility into HCl solutions. Additionally, Li could be recovered from the resulting solution and usage of Li salts was reduced by substitution with Na salts, which decreased the operation cost.

Regarding the mutual separation of PGM ions in HCl solutions, we determined that *N*-2-ethylhexyl-bis(*N,N*-2-ethylhexyl-ethylamide)amine (EHBAA) can be used to effectively recover trivalent Ru and Ir by solvent extraction, although no separation reagent for both metals has been reported to date. Additionally, we determined dominant species for Ru and the apparent equilibrium time in a wide concentration range of HCl solutions. Moreover, we investigated the selective recovery of Pt and Ru in the resulting solutions from the electrode catalyst by both the Perovskite and Complex

Oxide methods. We determined that the EHBAA compound simultaneously extracted Pt and Ru, which were then selectively stripped using water and NaOH solution, respectively. The results obtained using the electrode catalyst indicate that the combination of both techniques can lead to a novel eco-friendly recovery flow for PGM from practical materials.