

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

3RF-1902 特異的イオン対形成を利用した白金族金属リサイクル技術の開発
(JPMEERF20193R02)

平成31年度～令和2年度

Methodological Development in Recycling Platinum Group Metals Using Specific Ion-Pair Formation

〈研究代表機関〉

秋田大学

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ. 成果の概要」の図表番号は「0. 通し番号」としております。なお、「Ⅱ. 成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ. 成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号. 通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和3年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 特異的イオン対形成を利用した白金族金属リサイクル技術の開発 (秋田大学)	11
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細	25
IV. 英文Abstract	27

I. 成果の概要

課題名 3RF-1902 特異的イオン対形成を利用した白金族金属リサイクル技術の開発
 課題代表者名 松本 和也 (秋田大学 准教授)

重点課題 主：【重点課題⑨】 3Rを推進する技術・社会システムの構築

副：【重点課題⑩】 廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能向上に資する研究・技術開発

行政要請研究テーマ（行政ニーズ） 非該当

研究実施期間 平成31年度～令和2年度

研究経費 (千円)

	契約額	実績額 (前事業年度繰越分支出額含む)
平成31年度	5,525	5,525
令和2年度	3,380	3,380
合計額	8,905	8,905

本研究のキーワード 白金族金属, リサイクル, 第一級アミン, 沈殿回収, イオン対, イオン結晶, 自動車排ガス触媒

研究体制

(サブテーマ1) 特異的イオン対形成を利用した白金族金属リサイクル技術の開発 (秋田大学)
 他のサブテーマはない。

研究協力機関

研究協力機関はない。

1. はじめに (研究背景等)

白金族金属 (PGM) は宝飾品や触媒, 電子機器などに用いられる利用価値が極めて高い資源である。これらの金属は希少かつ産出地が偏在していることから, 供給量や価格の安定化を実現するためにリサイクルが必須である。また, 国連が定めた国際的な目標であるSDGs (Sustainable Development Goals) への貢献という点においても, 資源の循環や利用効率向上を可能にするPGMリサイクルは極めて重要である。しかし, PGMは様々な方法で分離・回収が行われているが, PGMは互いに性質が類似しており個別の金属に分離して回収するのは極めて困難であるという課題を抱えている。現在, PGMの分離回収法として広く用いられているのはVale社の分離プロセスを参考にした手法である。この手法では, 酸浸出, 蒸留などで分離できる金属を除いた後, 溶媒抽出法を用いて選択的に特定の金属を抽出し, PGMの選択分離を達成している。しかし, 回収できる金属の順番は決まっており, PGMの中で最も価格の高いRhおよび2番目に価格の高いIrは回収工程の最後に回収されている。経済性の観点からは, 価格の高い金属は回収工程の初期段階で優先的に回収すべきであるが, 現状では達成できていない。これは, RhおよびIrが抽出不活性であることに起因するが, なぜ抽出不活性であるのか明確な化学的説明はなされていない。また, 他のPGMについても回収の順番を変更することは極めて困難であり, リサイクル時の金属組成によって

は経済性の低い順番で回収せざるを得ない状況が生じてしまう。現在の技術の延長ではRhやIrといった価値の高いPGMを初期段階で優先的かつ選択的に回収することや、金属組成に応じて回収の順番を変更するといったことはできず、解決への道筋も見出せない状況であった。

これまで数多くのPGM回収剤が開発されてきたが、第一級アミン化合物は回収剤としてほとんど検討されてこなかった。研究代表者らは、芳香族第一級アミン化合物を沈殿剤として用いることにより、Rh, Pt, Pdを含む塩酸溶液からRhのみを優先的かつ選択的に回収することに成功し、これを報告している。そして、Rh塩化物錯アニオンとアミン化合物が従来の常識では想定できない特異なイオン対構造を形成することが選択回収の鍵であることを明らかにしている。そこで本研究では、第一級アミン化合物を回収剤とし、PGM錯アニオンと特異なイオン対を形成させるというメカニズムに着目した、これまでにない金属選択性を発現する新たなPGMリサイクル技術を提案するに至った。

2. 研究開発目的

本研究は、特異なイオン対形成を巧みに利用することにより、任意のPGMを優先的かつ選択的に回収する新しい手法を開発するとともに、その回収機構について化学的に明らかにすることを目的とする。そして、どのようなPGM組成の溶液からでも最も経済性の高い順番で金属を選択分離回収することのできる手法の確立を目指す。

PGMの分離回収法には様々あるが、本研究では第一級アミン化合物を回収剤としてPGMの沈殿回収、溶媒抽出、樹脂による吸着といった一般に広く用いられる方法を適用し、選択回収を目指す。また、回収剤である第一級アミン化合物は、入手が容易かつ安価なものを中心に検討を行うことで、実用性の高い技術の開発を目指す。選択回収のターゲットとなる金属は、酸化物が極めて高い毒性を示すOs以外のPGM (Pd, Pt, Rh, Ir, Ru) すべてである。想定される二次資源に含まれる金属を含む溶液から目的とするPGMのみを選択的に分離回収できるかを検討し、本手法の実用性の高さを実証する (図0. 1)。

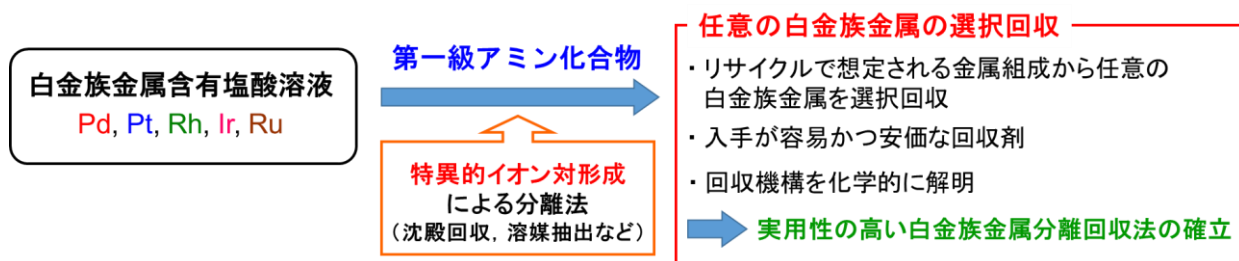


図0. 1 研究開発目的

3. 研究目標

全体目標	任意の白金族金属を優先的かつ選択的に回収する方法を開発するとともに、その回収機構についても化学的に明らかにする。
サブテーマ1	特異的イオン対形成を利用した白金族金属リサイクル技術の開発
サブテーマリーダー/所属機関	松本 和也/秋田大学
目標	従来法では選択的な回収が困難であるロジウム、イリジウム、ルテニウム、白金について優先的かつ選択的な回収を実現する。実際のリサイクルで共存することが想定される金属を含む塩酸溶液から、対象とする白金族金属(溶液中の含有量100~1000 ppm程度)を80%以上回収し、その他の金属は10%以下となる選択回収を目標とする。また、白金族金属を含む回収物を化学的に分析し、回収機構を明らかにすることで従来法と異なる新しいリサイクル技術を確立する。

4. 研究開発内容

本研究では、第一級アミン化合物の分子構造と金属回収挙動に関する基礎的な検討を行った後に、各PGMの優先的かつ選択的な回収を検討した。選択的な回収が達成されたものについては、回収メカニズムについて詳細に検討を行った。また、実際に想定される二次資源に含まれる金属を含む溶液からの選択回収試験を行うことにより、実用性についても評価を行った。

(1) 第一級アミン化合物の分子構造と金属回収挙動の検討

回収剤である第一級アミン化合物の分子構造が金属回収挙動に与える影響は極めて大きいことが想定される。基礎的な知見を得るため、塩酸への溶解性や立体的な効果がほぼ同一であり、アミノ基の塩基性度（窒素の電子密度）のみが異なる第一級アミン化合物を用いて検討を行った（図0.2）。回収挙動の検討は、自動車排ガス触媒からのリサイクルを想定し、Pd, Pt, Rhを含む塩酸溶液を対象とした。

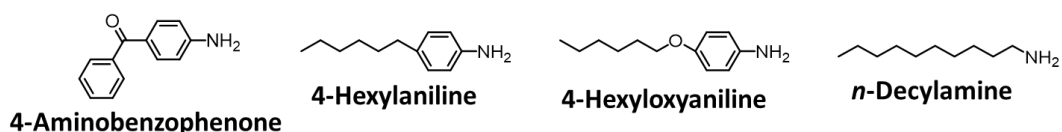


図0.2 第一級アミン化合物の分子構造

(2) 第一級アミン化合物を用いた任意のPGM選択回収技術の開発

PGMの中で最も価格が高く、また、選択的な分離回収が最も困難とされているのがRhである。本研究ではRhの優先的かつ選択的な分離回収を最大の目標として検討を行った。研究代表者らは、芳香族モノアミン化合物である4-アルキルアニリンを用いることで、Rhの選択沈殿回収が可能となることを報告しているが、Rh選択性や回収率が十分ではなかった。そこで、芳香族ジアミン化合物を沈殿剤とした沈殿回収試験、芳香族モノアミン化合物を抽出剤とした溶媒抽出試験を行い、Pd, Pt, Rhを含む塩酸溶液からの金属回収挙動を調査した（図0.3）。また、低濃度Rh塩酸溶液からの効率的なRh回収を目的に、芳香族モノアミン化合物を吸着させた樹脂を用いた金属回収試験を行った。

PtはPdに優先して選択的に回収することが困難であることが知られている。そこで、脂肪族モノアミン化合物および芳香族ジアミン化合物を沈殿剤とした沈殿回収試験を行い、Pt選択性について検討を行った。また、IrやRuはRhと同様にPdやPtといったPGMに優先して選択的に回収することが極めて困難であることが知られている。本研究で得られたRhやPtの回収挙動の結果を基に、IrおよびRuの選択回収についても検討を行った。Ruについては、錯イオンの構造が当初の想定と異なっていたため、紫外可視吸収スペクトル測定によるRu錯イオン構造の同定も併せて検討した。Pd選択回収については従来法が存在するが、第一級アミン化合物を回収剤とした本手法の適用範囲の広さを実証するため、芳香族モノアミン化合物を抽出剤としたPd選択抽出について検討を行った。

従来法では、PGMを個別に分離する際、ターゲットとなる金属ごとに回収剤を変更するか、塩酸濃度などの条件を大きく変更する必要がある。本研究では、ベンジルアミノ基を有するジアミン化合物を沈殿剤とし、回収条件をほとんど変えることなくPt, Rh, Pdをこの順番に逐次分離回収する検討を行った。

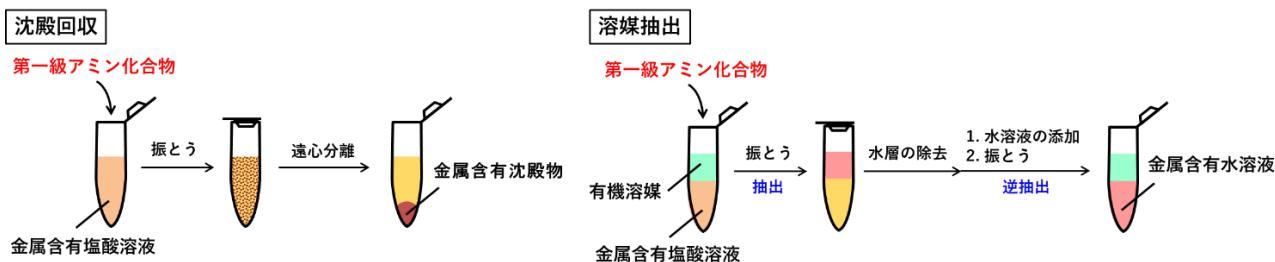


図0.3 PGM回収試験

(3) イオン対の構造解析と回収機構解明

PGM選択回収の機構を解明するため、沈殿回収においては金属とアミン化合物からなる沈殿物の熱重量分析やX線光電子分光分析による組成分析を行った。さらに、沈殿物から単結晶を作製し、単結晶X線構造解析を行うことで詳細な構造情報を調べた。溶媒抽出においては、金属とアミン化合物からなる沈殿物の有機溶媒への溶解挙動を詳細に調査し、溶媒中における構造を検討した。こうした詳細な構造解析に基づき、回収機構を議論するとともに、選択性発現の因子の検討を行った。

(4) 実用性を考慮したPGM回収技術の検討

現在、Pd, Pt, Rhの多くは自動車排ガス触媒に利用されている。そこで、自動車排ガス触媒の浸出模擬溶液または実際の使用済み自動車排ガス触媒を塩酸により浸出した溶液を用いてPd, PtおよびRhの選択回収試験を行った。IrはRhとともに熱電対として利用されるため、IrとRhの選択分離について検討を行った。Ruは電気接点としてPtやPdとともに利用されるため、Ru, Pt, Pd混合溶液からのRu選択回収について検討を行った。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

(1) 第一級アミン化合物の分子構造と金属回収挙動の検討

塩酸への溶解度およびアミノ基周辺の立体的な混み合いが同程度である第一級アミン化合物として、4-アミノベンゾフェノン、4-ヘキシルアニリン、4-ヘキシルオキシアニリン、*n*-デシルアミンを選択し、Pd, Pt, Rhを含む塩酸溶液からの沈殿回収試験を行った。なお、¹⁵N NMR測定により、アミノ基の窒素の電子密度（塩基性度）は4-アミノベンゾフェノン < 4-ヘキシルアニリン < 4-ヘキシルオキシアニリン < *n*-デシルアミンであることが確認された。高濃度塩酸条件下におけるPGMの沈殿回収挙動としては、塩基性度の低いアミン化合物ではいずれの金属も沈殿せず、アミンの塩基性度が高くなるにつれてRh, Pt, Pdの順番で沈殿回収されるようになることが判明した。最も塩基性度の高い*n*-デシルアミンではすべてのPGMが沈殿してしまい、金属選択性が発現しなかった。PGMは塩酸中で塩化物錯アニオンとして存在し、第一級アミン化合物とイオン対を形成することで沈殿することが分かっている。本研究の結果より、PGM塩化物錯アニオンと第一級アミン化合物が形成するイオン対の安定性はアミノ基の塩基性度に大きく影響を受け、塩基性度の高いアミノ基ほど安定なイオン対が形成されるためPGMが沈殿するようになることが明らかとなった（図0.4）。

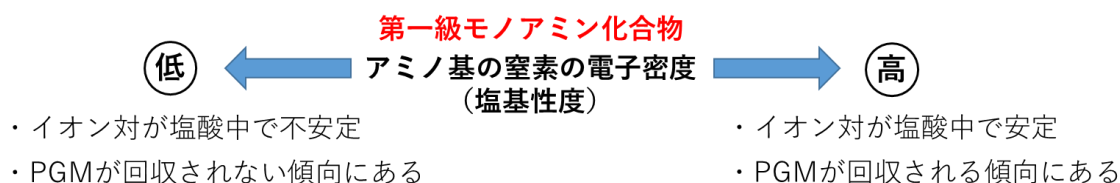


図0.4 第一級アミン化合物の分子構造と金属回収挙動

(2) 第一級アミン化合物を用いた任意のPGM選択回収試験、実用性の検討、回収機構の解明

本研究では、0s以外のすべてのPGMを対象に選択回収技術の開発を行ったため、各金属ごとの選択回収試験、実用性の検討、回収機構解析の結果を以下に示す。

・Rh選択回収

芳香族ジアミン化合物である*p*-フェニレンジアミン（PPDA）を沈殿剤とした金属回収試験を行った。Pd, Pt, Rhを各300 ppm含む塩酸溶液にPPDAをRhに対して15倍モル添加し、3時間振とうを行ったところ、塩酸濃度が4~6 Mの範囲でRhのみが選択的に沈殿回収されることが分かった。特に、5 M塩酸溶液を用いた際に、Rhが82%、PdとPtは2%以下というRh高選択的な沈殿回収を達成した。実用性を評価するため、Pd,

Pt, Rhに加え, ベース金属やランタノイドを多量に含む自動車排ガス触媒浸出模擬溶液からの金属回収試験を行った。その結果, Rhが84%, その他の金属はすべて2%未満というRh高選択的な沈殿回収を達成した(図0.5)。PPDAは国内試薬メーカーから1g当たり30円以下の価格で入手可能であることから, このRh選択回収法は実用性が高いことが明らかとなった。Rh回収機構を明らかにするため, Rh含有沈殿物から単結晶を作製し, X線構造解析を行った。結晶はRh塩化物錯アニオン ($[\text{RhCl}_6]^{3-}$) とプロトン化したPPDA, 塩化物アニオンと水からなる特異なイオン結晶であることが判明した。このイオン結晶が塩酸中でも安定に存在できること, PPDAの塩酸への溶解性が高く, また, アミノ基の塩基性度が低いためにPdやPtと安定なイオン対(イオン結晶)を構築できないことがRh選択回収の鍵となっていることが明らかとなった。

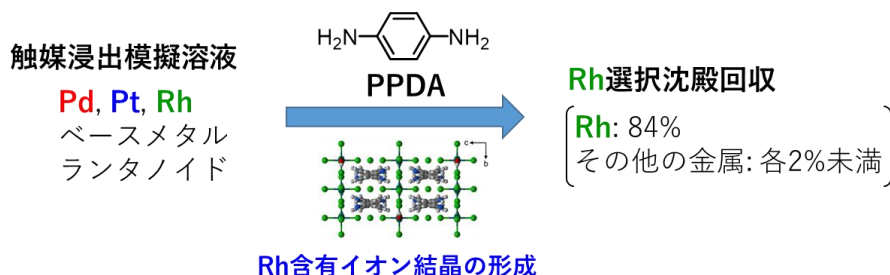


図0.5 PPDAを用いたRh選択沈殿回収

現行のPGM分離回収では, 溶媒抽出法が多く用いられている。そこで, 芳香族モノアミン化合物である4-ヘキシルアニリン(HexAni)を抽出剤とした金属回収試験を行った。Pd, Pt, Rhを各1mM含む塩酸溶液に有機溶媒としてトルエン, 抽出剤としてHexAniをRhに対して15倍モル添加し, 10分間振とうを行ったところ, 4M以上の高濃度塩酸溶液を用いた際にRhを優先的かつ定量的に有機層へと抽出することができた。一部のPtも抽出されてしまうが, 塩酸で洗浄を行うことで除去可能であり, また, 抽出されたRhは3Mアンモニア水を用いることで有機層から水層へと定量的に逆抽出できることも判明した。自動車排ガス触媒浸出模擬溶液からの金属回収試験を行ったところ, 抽出, 洗浄, 逆抽出後の金属回収率はRhが94%, それ以外の金属は2%未満となり, 高選択的にRhが回収でき, 実用性にも優れることが判明した(図0.6)。HexAniとRhからなる沈殿物はトルエンに溶解しないが, HexAniの塩酸塩を添加することで溶解するようになる。この挙動を詳細に調査したところ, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ が14分子のHexAniに囲まれた構造体を形成することでRh抽出が行われたことが明らかとなった。

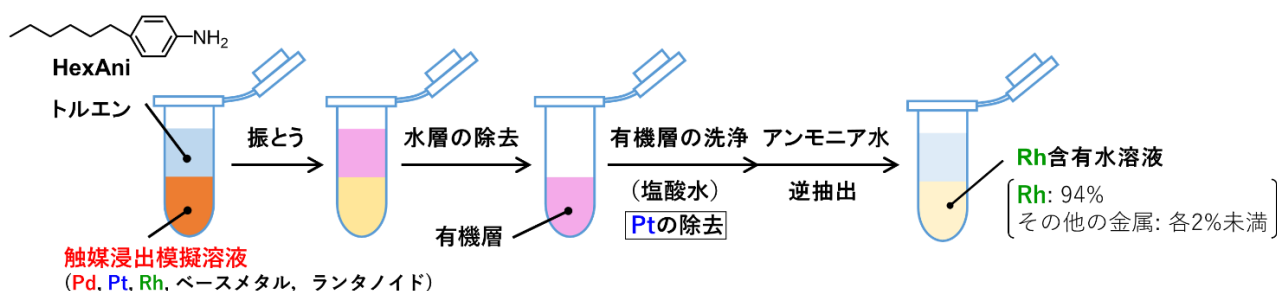


図0.6 HexAniを抽出剤としたRh選択抽出

Rhは低濃度溶液からの回収が特に困難であることが知られている。そこで, ポリスチレンベースの多孔質樹脂に4-ブチルアニリン(BuAni)を吸着させたアミン担持樹脂を作製し, Rh吸着試験を行った。アミン担持樹脂を添加し1時間振とうすることで, Rh濃度が10ppmである6M塩酸溶液から, 89%のRhを樹脂に吸着させることに成功した。芳香族アミン化合物を用いた沈殿回収法では, 10ppm程度の低濃度Rh溶液からの回収はできないため, アミン担持樹脂は効率的なRh吸着剤として機能することが示された。

・Pt選択回収

脂肪族モノアミン化合物である2-エチルヘキシルアミン（2EHA）を沈殿剤とした金属回収試験を行った。Pd, Pt, Rhを各1 mM含む塩酸溶液に2EHAをPtに対して50倍モル添加し、30分間振とうを行ったところ、1~8 Mの広い塩酸濃度範囲でPtのみが90%以上の回収率で沈殿回収され、PdやRhの回収率は5%未満となることが分かった。また、AlやCu, Fe, Znなどのベースメタルが各10,000 ppmという高濃度で存在する塩酸溶液からもPtのみを選択的に沈殿回収できることが分かり、実用性にも優れることが判明した（図0.7）。回収されたPt含有沈殿物の分析の結果、Pt塩化物錯アニオン（ $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ）とプロトン化した2EHAが1:2となるイオン対を形成していることが分かった。塩基性度の高い脂肪族アミンはPdやRhとも沈殿を形成するはずであるが、2EHAの塩酸への溶解性の高さからPdの沈殿が形成されないこと、2-エチルヘキシル基の立体障害によって $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ とイオン対を形成できないことから、Pt選択回収が達成できたことが明らかとなった。

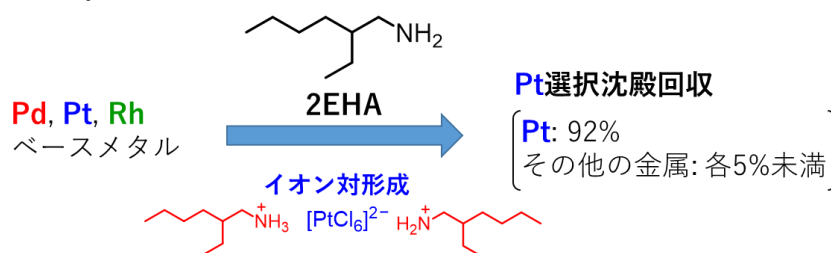


図0.7 2EHAを用いたPt選択沈殿回収

2EHAによってPt選択沈殿回収が達成されたが、PGM濃度が5 mM以上の高濃度となるとPt選択性が低下することや、使用する2EHA量が多いことなどが課題であった。そこで新たな沈殿回収剤として芳香族ジアミン化合物である*m*-フェニレンジアミン（MPDA）に着目した。Pd, Pt, Rhを各5 mM含む塩酸溶液にMPDAをPtに対して15倍モル添加し、1時間振とうを行ったところ、8 M以上の高塩酸濃度領域でPtのみを選択的に沈殿回収できることが判明した。使用済み自動車排ガス触媒の塩酸浸出液を作製して金属回収試験を行ったところ、金属回収率はPtが97%、それ以外の金属は1%未満であり、高選択的にPtが回収できる実用性の高い回収法であることが示された（図0.8）。PtとMPDAからなる単結晶のX線構造解析を行ったところ、密な結晶構造をとるイオン結晶であることが判明した。MPDAとMPDAはどちらも塩酸濃度が5 M付近ではRhを沈殿させるが、8 M以上の濃度では沈殿が形成されない。単結晶X線構造解析の結果、MPDAやMPDAがRhと形成するイオン結晶はMPDAとPtが形成するイオン結晶よりも結晶構造が疎であり、高濃度塩酸溶液中で不安定なため溶解してしまうことが分かった。MPDAの高いPt選択性は、Pt含有イオン結晶の高い安定性に起因することが明らかとなった。

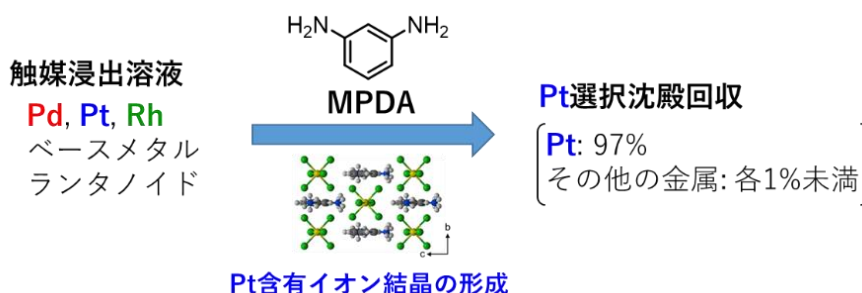


図0.8 MPDAを用いたPt選択沈殿回収

・Ir選択回収

Ir(III)は塩酸溶液中でRh(III)に類似した塩化物錯アニオン（ $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ ）を形成することから、これまで開発してきたRh回収剤がIr回収剤としても機能するのではと考え、検討を行った。Pd, Pt, Irを各1 mM含む塩酸溶液にBuAniをIrに対して30倍モル添加し、1時間振とうを行ったところ、8 M以上の高塩酸濃度領域でIrを85%以上沈殿回収でき、PdおよびPtの回収率は10%未満となることが判明した（図0.9）。

IrとBuAniからなる単結晶のX線構造解析を行ったところ、Rhを用いた場合と同一の構造（ヘキサアンモニウム構造）を有するイオン結晶を形成していることが明らかとなった。また、Rh沈殿回収剤として機能するPPDAを用いたところ、Pd, Pt, Irを各5 mM含む5 M塩酸溶液からIrのみを選択的に沈殿回収できることが分かり、Ir(III)の回収にはRh(III)回収技術が適用可能であることが明らかとなった。しかし、この方法ではRhとIrの分離はできないということになる。そこで、Ir(III)は酸化剤にて容易にIr(IV)に変化するが、Rh(III)は変化しないこと、Ir(IV)はPt(IV)に類似した塩化物錯アニオン（ $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ ）を形成することを利用し、本研究で開発したPt回収剤を用いたIr(IV)選択試験を行った。Ir(IV)とRh(III)を含む塩酸溶液に2EHAまたはMPDAを添加し、振とうすることでIr(IV)のみを選択的に沈殿回収することに成功した。Ir(IV)の回収にはPt回収技術が適用可能であることが明らかとなった。

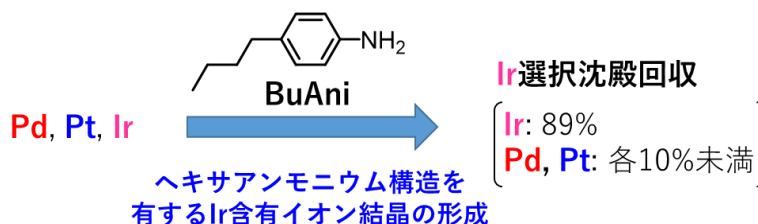


図0. 9 BuAniを用いたIr選択沈殿回収

・Ru選択回収

Ru(III)は塩酸溶液中でRh(III)に類似した塩化物錯アニオン（ $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ ）を形成することから、Rh回収剤を用いることができると想定したが、回収挙動が大きく異なっていた。そこで、Ru含有塩酸溶液の紫外可視吸収スペクトル測定を行ったところ、Ru(III)の塩化物を溶解させた場合であってもRu(IV)として存在し、 $[\text{Ru(IV)}_2\text{OCl}_{10}]^{4+}$ という2核錯体の構造をとっていることが明らかとなった。これは、Ru(III)が空気中で容易に酸化されてしまうことに起因すると考えられる。Pd, Pt, Ruを各1 mM含む塩酸溶液にHexAniをRuに対して30倍モル添加し、30分間振とうを行ったところ、5 M以上の塩酸濃度領域でRuを90%以上沈殿回収でき、PdおよびPtの回収率は10%未満となることが判明した（図0. 10）。一方、Rh回収剤であるPPDAやPt回収剤であるMPDAを用いた場合にはRuを沈殿回収できないことが分かった。RuとHexAniが形成した沈殿物のX線光電子分光分析を行ったところ、Ruの2核錯体に対して8分子のプロトン化したHexAniと4つの塩化物アニオンがイオン対を形成していることが明らかとなった。

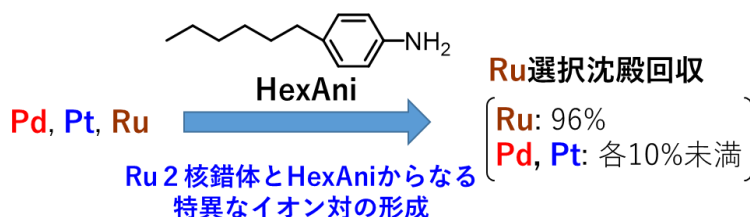


図0. 10 HexAniを用いたRu選択沈殿回収

・Pd選択回収

項目(1)での検討より、4-アミノベンゾフェノン (ABP) を用いた1 M塩酸溶液からの沈殿回収では、Pdが優先して回収されることが判明した。一部のPtが共沈殿してしまうことから、溶媒抽出法を適用することで選択性の向上を図った。4'-ヘキシル-4-アミノベンゾフェノン (HAPK) を合成し、Pd, Pt, Rhを各1 mM含む1 M塩酸溶液に有機溶媒としてトルエン、抽出剤としてHAPKをPdに対して15倍モル添加し、1時間振とうを行ったところ、Pdを優先的かつ定量的に有機層へと抽出することができた。また、抽出されたPdは0.2 Mチオ尿素塩酸溶液を用いることで有機層から水層へと定量的に逆抽出できることも判明した。自動車排ガス触媒浸出模擬溶液からの金属回収試験を行ったところ、抽出および逆抽出後の金属回収率はPdが96%、それ以外の金属は2%未満となり、高選択的にPdが回収でき、実用性にも優れることが判明した（図0. 11）。ABPとPdからなる単結晶のX線構造解析を行ったところ、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ とABPのアン

モニウムが1:2となるイオン対を形成していることが判明し、HAPKにおいても同様のイオン対を形成し、抽出されていることが明らかとなった。

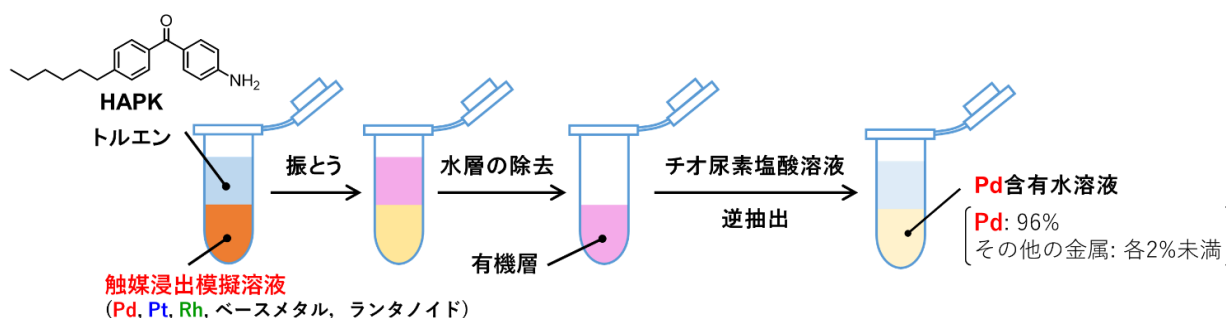


図0. 1 1 HAPKを抽出剤としたPd選択抽出

・Pd, Pt, Rhの逐次分離回収

ベンジルアミノ基を2つ有する*m*-キシリレンジアミン (MXDA) は、芳香族アミンや脂肪族アミンとは塩基性の異なるジアミン化合物であるため、これまでとは異なる金属選択性が発現することを期待し、金属回収試験を行った。Pd, Pt, Rhを各5 mM含む8 M塩酸溶液にMXDAをPtに対して15倍モル添加し、10分間振とうを行ったところ、96%のPtが選択的に沈殿として回収された (Pt: 96%, Rh: 3%, Pd: 0%)。Pt回収後の溶液にRhに対して90倍モルのMXDAを添加し、10分間振とうを行ったところ、86%のRhが選択的に沈殿として回収された (Pt: 3%, Rh: 86%, Pd: 5%)。最終的な残液には95%のPdが存在していたことから、Pt, Rh, Pdをこの順番で逐次分離回収することに成功した。沈殿形成速度についての詳細な検討結果より、Rh含有イオン結晶の結晶核形成速度がPt含有イオン結晶よりも極めて遅いことが金属選択性発現の鍵となっていることが明らかとなった。この知見を基に、Rh回収時に結晶核となるRh-MXDAの結晶を少量添加したところ、MXDAの使用量の削減 (90倍モルから20倍モル) やRh回収率および選択性の向上 (Pt: 2%, Rh: 93%, Pd: 0.6%) が確認された。また、自動車排ガス触媒浸出模擬溶液からも第一段階でPt (Pt: 92%, Rh: 5%, Pd: 1%)、第二段階でRh (Pt: 1%, Rh: 88%, Pd: 4%) を選択沈殿回収でき、最終的な残液にはPd (Pt: 7%, Rh: 7%, Pd: 95%) とその他の金属が存在するという形で逐次分離回収が達成されたことから、実用性にも優れることが示された (図0. 1 2)。塩酸濃度を変化させることなく、MXDAという1つの回収剤で逐次分離ができることは、これまでのPGM回収剤と比較しても大きな利点である。

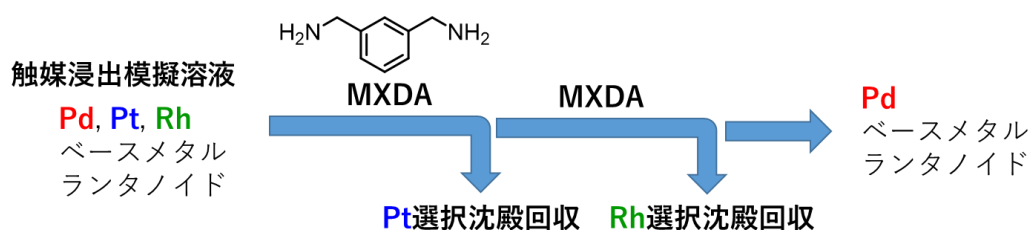


図0. 1 2 MXDAを用いたPGM逐次分離回収

5-2. 環境政策等への貢献

<行政等が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

本研究により、第一級アミン化合物を回収剤とすることで、0s以外の任意のPGMを選択的に回収する技術が確立された。実際の二次資源からのリサイクルで想定される金属溶液からも任意のPGMを高回収

率かつ高選択的に回収できるため、金属組成や金属価格を考慮した最も経済性の高い順番でPGM回収を実現できる。こうした新たなPGM回収技術は、資源の循環や利用効率向上を可能にし、SDGs (Sustainable Development Goals) の達成にも大きく貢献できると考えられる。特にRhは、ここ1年ほどで価格が3倍以上に高騰しており、2021年5月現在で1 gの価格が10万円に到達している。これまでRhの選択回収法は確立されておらず開発が急務であったが、本研究成果はRh回収率、選択性、回収剤の価格、回収方法の容易さから実際のリサイクルにおいて活用できることが大いに見込まれる。現在、貴金属リサイクル企業およびアミン化合物を製造している化学企業と実用化に向けた共同研究を進めている。

5-3. 研究目標の達成状況

本研究では、①任意のPGMを優先的かつ選択的に回収する方法を開発すること、②その回収機構を化学的に明らかにすることを目標として研究を行った。結果として、第一級アミン化合物を沈殿剤や抽出剤として用い、リサイクルで想定される金属組成の塩酸溶液から0s以外の任意のPGMを優先的、選択的かつ高収率に回収可能となる技術を確立することができた。開発したすべての金属回収法において、ターゲットとなるPGMを80%以上、その他の金属を10%以下という金属回収率および選択性の目安・目標としていた値を達成した。また、回収物や回収挙動の詳細な解析により、回収機構を化学的に明らかにすることも成功した。PGM選択回収においては、特異なイオン対を構造単位とするイオン結晶の形成が鍵となっていることを明らかにした。本研究では、0s以外のすべてのPGMを選択回収のターゲットとしたが、回収剤である第一級アミン化合物の分子構造や回収条件を最適化することにより目標を達成し、これまで回収剤としてほとんど注目されていなかった第一級アミン化合物の可能性を示すことができた。ひとつの化合物群が、これほどまでに様々な金属種の選択回収剤として機能した例はこれまでになく、本研究の成果はPGMリサイクル分野に大きなインパクトを与えるものである。本研究では、金属選択性、回収率、回収剤の価格の点から実用化が期待できる回収法の実例を数多く示すことができたが、それに加え、第一級アミン化合物の塩基性度、溶解性、立体構造に加え、PGM塩化物錯アニオンと形成するイオン結晶の安定性や形成速度が金属選択性を制御する因子となることを明らかにし、今後の回収剤設計における重要な指針を示すことができたことも大きな成果である。

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

4件

<主な査読付き論文>

- 1) K. Matsumoto, Y. Hata, Y. Sezaki, H. Katagiri, M. Jikei: ACS Omega, 4, 14613-14620 (2019)
Highly Selective Rh(III) Recovery from HCl Solutions Using Aromatic Primary Diamines via Formation of Three-Dimensional Ionic Crystals
- 2) K. Matsumoto, Y. Sezaki, S. Yamakawa, Y. Hata, M. Jikei: Metals, 10, 324 (2020)
Selective and Mutual Separation of Palladium (II), Platinum (IV), and Rhodium (III) Using Aliphatic Primary Amines
- 3) K. Matsumoto, S. Ohno, Y. Hata, Y. Sezaki, M. Jikei: Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour, 24, 13-17 (2020)
Rhodium(III) Recovery from HCl Solutions Using 4-Alkylaniline-Impregnated Resins
- 4) K. Matsumoto, Y. Sezaki, Y. Hata, M. Jikei: Separations, 8, 40 (2021)
Selective Recovery of Platinum (IV) from HCl Solutions Using 2-Ethylhexylamine as a

Precipitant

6-2. 知的財産権

- 1) 松本和也，寺境光俊：秋田大学，三菱瓦斯化学株式会社；「白金族金属回収剤及び白金族金属回収方法」，特願2021-033855，令和3年3月3日
- 2) 松本和也，寺境光俊，畠勇氣，瀬崎勇斗：秋田大学；「ルテニウム回収剤、および、ルテニウムの回収方法」，特願2021-083285，令和3年5月17日

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表（査読なし）	1件
口頭発表（学会等）	7件
「国民との科学・技術対話」の実施	2件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究に関連する受賞	7件

7. 国際共同研究等の状況

特に特筆すべき事項はない。

8. 研究者略歴

研究代表者

松本 和也

東京工業大学大学院理工学研究科修了，博士（工学），
現在，秋田大学大学院理工学研究科准教授

研究分担者

芳賀 一寿

秋田大学大学院工学資源学研究科修了，博士（工学），
現在，秋田大学大学院国際資源学研究科准教授

II. 成果の詳細

II-1 特異的イオン対形成を利用した白金族金属リサイクル技術の開発

秋田大学大学院

理工学研究科 准教授

国際資源学研究科 准教授

松本 和也

芳賀 一寿

<研究協力者>

山形大学大学院

有機材料システム研究科 教授

片桐 洋史

[要旨]

本研究では、従来法では選択回収が困難であった白金族金属 (PGM) を優先的かつ選択的に回収するとともに、従来法とは異なる順番でPGMを選択回収する技術を開発することを目的とする。選択回収の対象となる金属は0s以外のPGMすべてである。想定される二次資源に含まれる金属を含む塩酸溶液から目的とするPGMのみを選択的に分離回収できるかを検討するとともに、その選択回収機構についても詳細に検討を行った。

Rhは従来法では選択的な回収が極めて困難であることが知られているが、芳香族第一級ジアミン化合物による沈殿回収および芳香族第一級モノアミンによる溶媒抽出によって実際のリサイクルで想定される金属組成の塩酸溶液からRhのみを優先的かつ選択的に回収することに成功した。Pt選択回収については、脂肪族第一級モノアミン化合物や芳香族第一級ジアミン化合物による沈殿回収により達成され、実用性が高いことも明らかとなった。Irについては、芳香族第一級モノアミン化合物やジアミン化合物を用いた沈殿回収によってPdやPtと分離可能であることが明らかとなった。また、Ir(III)をIr(IV)に酸化させることで、Ir(IV)とRhを脂肪族第一級モノアミン化合物を用いた沈殿回収により分離することにも成功した。Ruについては、芳香族第一級モノアミン化合物を用いることによって選択沈殿回収されることが判明した。Pdについては、芳香族第一級モノアミン化合物を抽出剤とした溶媒抽出によって選択回収可能であることが明らかとなった。さらに、ベンジルアミノ基を有するジアミン化合物を沈殿剤とすることで、回収条件をほとんど変えることなくPt, Rh, Pdをこの順番に逐次分離回収することにも成功した。PGMの選択回収機構を詳細に検討したところ、第一級アミン化合物の塩基性度、溶解性、立体構造に加え、PGM塩化物錯アニオンと形成するイオン結晶の安定性や形成速度が金属選択性を制御する因子となることが明らかとなった。

本研究では、0s以外のすべてのPGMを選択回収のターゲットとしたが、回収剤である第一級アミン化合物の分子構造や回収条件を最適化することにより目標を達成し、これまで回収剤としてほとんど注目されていなかった第一級アミン化合物の可能性を示すことができた。ひとつの化合物群が、これほどまでに様々な金属種の選択回収剤として機能した例はこれまでになく、本研究の成果はPGMリサイクル分野の発展に大きく貢献するものである。

1. 研究開発目的

本研究は、特異なイオン対形成を巧みに利用することにより、任意のPGMを優先的かつ選択的に回収する新しい手法を開発するとともに、その回収機構について化学的に明らかにすることを目的とする。そして、どのようなPGM組成の溶液からでも最も経済性の高い順番で金属を選択分離回収することのできる手法の確立を目指す。

PGMの分離回収法には様々あるが、本研究では第一級アミン化合物を回収剤としてPGMの沈殿回収、溶媒抽出、樹脂による吸着といった一般に広く用いられる方法を適用し、選択回収を目指す。また、回収剤である第一級アミン化合物は、入手が容易かつ安価なものを中心に検討を行うことで、実用性の高い

技術の開発を目指す。選択回収のターゲットとなる金属は、酸化物が極めて高い毒性を示す0s以外のPGM (Pd, Pt, Rh, Ir, Ru) すべてである。想定される二次資源に含まれる金属を含む溶液から目的とするPGMのみを選択的に分離回収できるかを検討し、本手法の実用性の高さを実証する。

2. 研究目標

従来法では選択的な回収が困難であるロジウム、イリジウム、ルテニウム、白金について、優先的かつ選択的な回収を実現する。実際のリサイクルで共存することが想定される金属を含む塩酸溶液から、対象とする白金族金属（溶液中の含有量100～1000 ppm程度）を80%以上回収し、その他の金属は10%以下となる選択回収を目標とする。また、白金族金属を含む回収物を化学的に分析し、回収機構を明らかにすることで従来法とは異なる新しいリサイクル技術を確立する。

3. 研究開発内容

本研究では、第一級モノアミン化合物の分子構造と金属回収挙動に関する基礎的な調査を行い、PGM回収における選択性発現の因子について検討を行った。その後、0s以外の各PGMについて優先的かつ選択的な回収を行うことのできる回収剤の分子構造や回収条件を検討した。選択的な回収が達成されたものについては、金属含有沈殿物の構造解析を行うなどして回収メカニズムについて詳細に検討を行った。また、実際に想定される二次資源に含まれる金属を含む溶液からの選択回収試験を行うことにより、実用性についても評価を行った。

(1) 第一級モノアミン化合物の分子構造と金属回収挙動の検討

塩酸への溶解性や立体的な効果がほぼ同一であり、アミノ基の塩基性度（窒素の電子密度）のみが異なる第一級モノアミン化合物を沈殿剤としたPGM回収試験を行った。¹⁵N NMR測定により、アミノ基の窒素の電子密度（塩基性度）を評価し、PGM回収挙動との関係を検討した。基礎的な知見を得るため、回収挙動の検討は、自動車排ガス触媒からのリサイクルを想定し、Pd, Pt, Rhを含む塩酸溶液を対象とした。

(2) 第一級アミン化合物を用いた任意のPGM選択回収技術の開発

0s以外のPGMをターゲットとし、第一級アミン化合物を沈殿剤や抽出剤として用いた金属回収試験を行った。Rhについては、芳香族第一級ジアミン化合物を用いた選択沈殿回収、芳香族第一級モノアミン化合物を抽出剤とした選択抽出、芳香族第一級モノアミン化合物を担持させた多孔質樹脂による低濃度溶液からの高効率回収を検討した。Ptについては、脂肪族第一級モノアミン化合物を用いた選択沈殿回収、芳香族ジアミン化合物を用いた選択沈殿回収を検討した。Irについては、Ir(III)の場合には芳香族第一級モノアミン化合物を用いた選択沈殿回収、Ir(IV)の場合には脂肪族第一級モノアミン化合物を用いた選択沈殿回収を検討した。Ruについては、イオン種の構造を紫外可視吸収スペクトル測定によって調べた後、芳香族第一級ジアミン化合物を用いた選択沈殿回収を検討した。Pdについては、新規に合成した芳香族第一級モノアミン化合物を抽出剤とした溶媒抽出を検討した。さらに、ベンジルアミノ基を有するジアミン化合物を沈殿剤とし、回収条件をほとんど変えることなくPt, Rh, Pdをこの順番に逐次分離回収する検討を行った。

(3) イオン対の構造解析と回収機構解明

PGM選択回収の機構を解明するため、項目(2)で得られた金属含有沈殿物の熱重量分析やX線光電子分光(XPS)分析による組成分析を行った。さらに、沈殿物から単結晶を作製し、単結晶X線構造解析を行うことで詳細な構造情報を調べた。溶媒抽出においては、金属含有沈殿物から作製した単結晶の構造と沈殿物の有機溶媒への溶解挙動の関係を詳細に調べることにより、抽出時の溶媒中における構造を検討した。こうした詳細な構造解析に基づき、回収機構を議論するとともに、選択性発現の因子の検討を行った。

(4) 実用性を考慮したPGM回収技術の検討

ターゲットとなるPGMについて、実際のリサイクルの際に共存する金属を含む塩酸溶液からの選択回収試験を行った。Pd, Pt, Rhの多くは自動車排ガス触媒に利用されていることから、自動車排ガス触媒の浸出模擬溶液または実際の使用済み自動車排ガス触媒を塩酸により浸出した溶液を用いてPd, PtおよびRhの選択回収試験を行った。IrはRhとともに熱電対として利用されるため、IrとRhの選択分離について検討を行った。Ruは電気接点としてPtやPdとともに利用されるため、Ru, Pt, Pd混合溶液からのRu選択回収について検討を行った。

4. 結果及び考察

(1) 第一級アミン化合物の分子構造と金属回収挙動の検討

第一級アミン化合物である4-アミノベンゾフェノン、4-ヘキシルアニリン、4-ヘキシルオキシアニリン、*n*-デシルアミンを沈殿剤とした、Pd, Pt, Rhを含む塩酸溶液からの金属回収試験を行った。これら4種のアミンは4 M塩酸への溶解度が1.1~1.5 mg/mLと同程度であることを確認している。図1. 1に塩酸濃度と金属沈殿率の関係を示す。全体的な傾向として、塩酸濃度が低い場合にはPdやPtが沈殿回収され、塩酸濃度の上昇とともにPdやPtの回収率が低下すると同時にRh回収率が上昇する挙動が見られた。次に、第一級アミン化合物の塩酸塩を作製し、¹⁵N NMR測定を行うことでアミノ基の窒素の電子密度（塩基性度）を評価した（図1. 2）。その結果、アミノ基の窒素の電子密度（塩基性度）は4-アミノベンゾフェノン < 4-ヘキシルアニリン < 4-ヘキシルオキシアニリン < *n*-デシルアミンの順に高いことが分かった。そこで、4 M塩酸における¹⁵N NMRのケミカルシフトと金属回収率の関係をプロットしたところ、窒素の電子密度が高くなるにつれて、すべての金属が沈殿回収されるようになる傾向を示すことが判明した（図1. 3）。PGMは塩酸中で塩化物錯アニオンとして存在し¹⁾、第一級アミン化合物とイオン対を形成することで沈殿することが分かっている^{2,3)}。本研究の結果より、PGM塩化物錯アニオンと第一級アミン化合物が形成するイオン対の安定性はアミノ基の塩基性度に大きく影響を受け、塩基性の高いアミノ基ほど安定なイオン対が形成され、PGMが沈殿するようになることが明らかとなった。

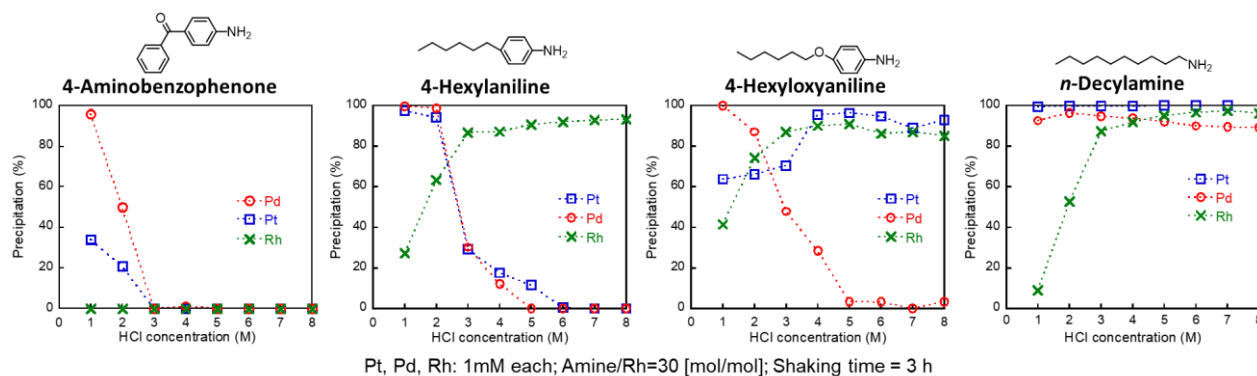


図1. 1 第一級アミン化合物の構造とPGM沈殿挙動の関係

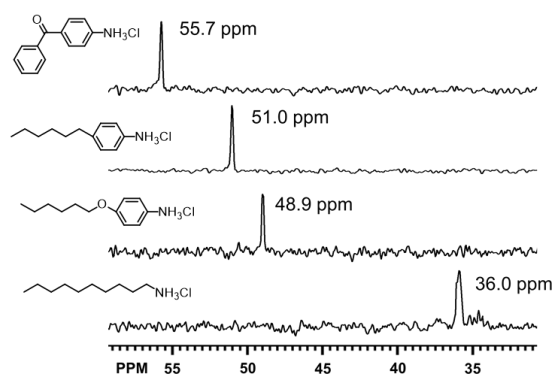


図1. 2 第一級アミン化合物の¹⁵N NMRスペクトル

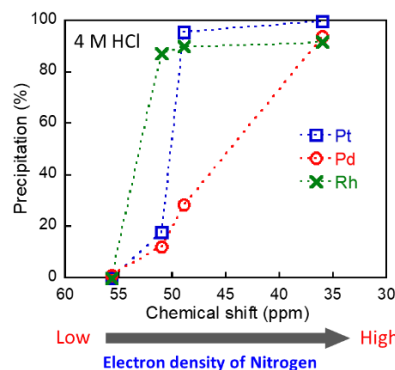


図1. 3 電子密度とPGM沈殿挙動の関係

(2) 第一級アミン化合物を用いた任意のPGM選択回収試験, 実用性の検討, 回収機構の解明

本研究では, 0s以外のすべてのPGMを対象に選択回収技術の開発を行ったため, 各金属ごとの選択回収試験, 実用性の検討, 回収機構解析の結果を以下に示す。

・Rh選択回収

Rh沈殿剤として芳香族ジアミン化合物である

フェニレンジアミン (PPDA) を選択し, 金属回収試験を行った。Pd, Pt, Rhを各300 ppm含む塩酸溶液にPPDAをRhに対して15倍モル添加し, 6時間振とうを行った。その結果, 塩酸濃度4~6 Mの範囲においてRhが沈殿として回収され, PdおよびPtはすべての塩酸濃度領域でほとんど沈殿を形成しなかった (図1. 4)。Rhを300 ppm含む5 M塩酸溶液を用いてPPDAの添加量および振とう時間の検討を行ったところ, PPDAはRhに対して10倍モル以上, 振とう時間は3時間以上が最適であることが判明した (図1. 4)。また, 回収されたRhを含む沈殿物 (Rh-PPDA) は1 Mアンモニア水に投入し, 10分間振とうすることでRhをアンモニア水へと溶解させることができることも判明した。そこで, PPDAを用いたRh回収法の実用性を評価するため, 自動車排ガス触媒浸出模擬溶液を用いた金属回収試験を行った。PGMに加え, 大量のベースメタルやランタノイドを含む溶液からでもRhが84%, その他の金属はいずれも2%未満というRh高選択的な回収を達成した (図1. 5)。PPDAは国内試薬メーカーから1 g当たり30円以下の価格で入手可能であることから, このRh選択回収法は実用性が高いことが明らかとなった。Rh回収機構を明らかにするため, Rh-PPDAの単結晶を作製し, 単結晶X線構造解析を行った。作製した単結晶は $[\text{RhCl}_6]^{3-}$:プロトン化したPPDA:塩化物アニオン:水が1:2:1:2となる特異なイオン結晶であることが判明した (図1. 6)。また, このイオン結晶は塩酸中で安定に存在できることも判明した。プロトン化したPPDAは, アンモニウム (プロトン化したアミノ基) が電子求引性であることから窒素の電子密度が低いと想定される。項目(1)での検討結果より, 電子密度の低い窒素を有するプロトン化したPPDAは, PdやPtと安定なイオン対を形成できないために沈殿が形成されないと考えられる。また, PPDAの塩酸への溶解度が高いことも沈殿が形成されない要因の一つとなっていると考えられる。一方, RhはPPDAと特異なイオン結晶を形成し, さらに, そのイオン結晶が塩酸中で安定に存在できるために選択的にRhのみが沈殿として回収可能となる。つまり, 形成されるイオン結晶 (イオン対) の安定性の違いがRh選択回収の鍵となっていることが明らかとなった。

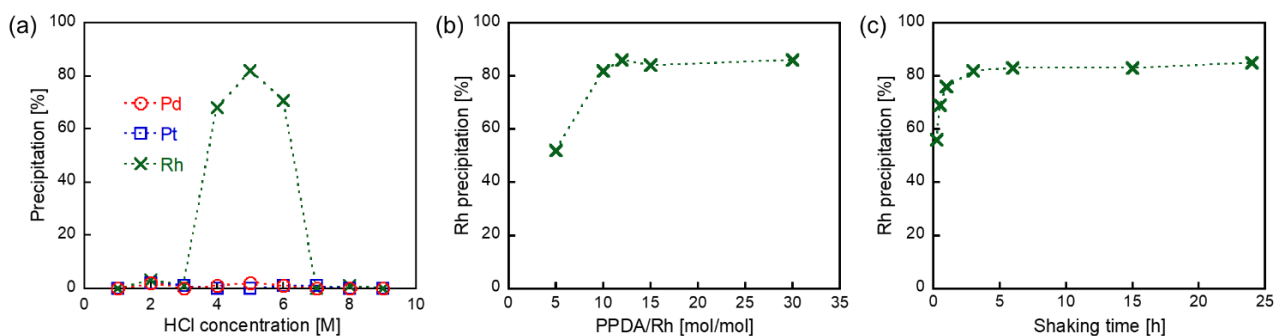


図1. 4 PPDAを用いたPGM沈殿挙動における (a) 塩酸濃度の影響, (b) PPDA添加量の影響, (c) 振とう時間の影響

触媒浸出模擬溶液組成

Metals	5 M HCl mg/L
Pd	895
Pt	592
Rh	300
Ce	5494
Al	2785
Ba	2609
Zr	207
La	53
Y	32

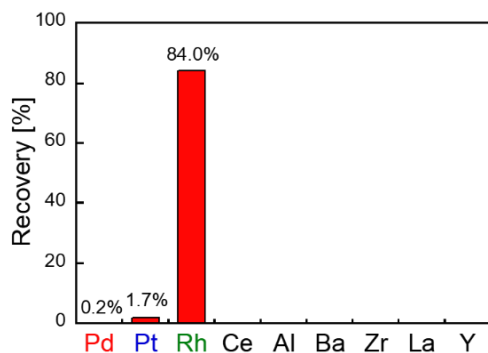


図 1. 5 PPDAを用いた触媒浸出模擬溶液からのRh選択沈殿回収

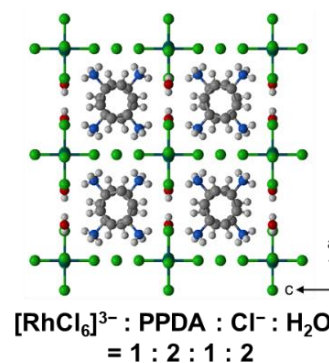


図 1. 6 単結晶構造

現行のPGM分離回収では、溶媒抽出法が多く用いられている。そこで、すでにRh沈殿剤として機能することが判明している芳香族モノアミン化合物である4-ヘキシルアニリン (HexAni)⁴⁾を抽出剤とした金属回収試験を行った。Pd, Pt, Rhを各1 mM含む8 M塩酸溶液に有機溶媒としてトルエン、抽出剤としてHexAniを添加し、10分間振とうを行った。その結果、HexAni添加量が増えるにつれてRh抽出率も増大するが、同時にPt抽出率も増大してしまうことが判明した (図 1. 7)。HexAniをRhに対して15倍モル添加した条件では、Rhが93%, Ptが27%, Pdが5%抽出され、Rhの優先的な抽出が達成された。Rh選択性を向上させるため、金属抽出後の有機層を8 M塩酸で洗浄した。その結果、Rh抽出率を低下させることなく、Pt抽出率を5%未満まで低下させることに成功した (図 1. 8)。また、抽出されたRhは3 Mアンモニア水を用いることで有機層から水層へと定量的に逆抽出できることも判明した。そこで、実用性を評価するため、自動車排ガス触媒浸出模擬溶液からの金属回収試験を行った。抽出、洗浄、逆抽出後の金属回収率はRhが94%, それ以外の金属は2%未満となり、高収率かつ高選択的にRhが回収でき、実用性にも優れることが判明した (図 1. 9)。なお、HexAniを沈殿剤として用いた場合には、PdやPtの濃度が5 mM以上では十分なRh選択性が発現しなかったことから、抽出剤としての利用の方が適していることも判明した。Rh抽出機構の検討のため、RhとHexAniからなる沈殿物 (Rh-HexAni) を作製し、トルエンへの溶解性を確認した。その結果、当初の予想に反し、Rh-HexAniはトルエンに溶解しないことが判明した。しかし、HexAni塩酸塩を添加することで、Rh-HexAniがトルエンに溶解するようになり、Rh-HexAniに対して8倍モルのHexAni塩酸塩を添加すると完全溶解した。また、溶液の動的光散乱測定を行ったところ、平均粒子径7.7 nmの構造体となって溶解していることが判明した。Rh-HexAniは $[\text{RhCl}_6]^{3-}$:プロトン化したHexAni:塩化物アニオンが1:6:3となる特異なイオン対 (ヘキサアンモニウム構造) を構造単位とした無限構造を有するイオン結晶であることが分かっている⁴⁾。ここにHexAni塩酸塩が添加されることで交換反応により無限構造が崩壊し、1つの $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ の周りを14分子のHexAniが取り囲むナノサイズの構造体となる (図 10)。こうした構造体を形成することでトルエンに溶解し、抽出されていると考えられる。

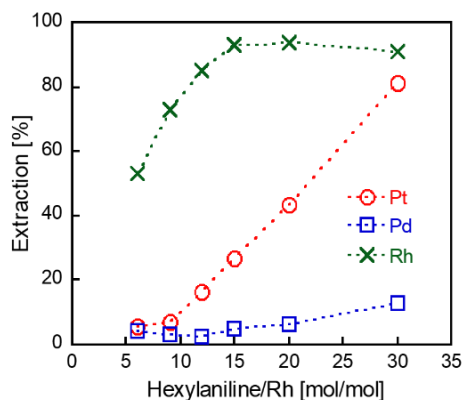


図 1. 7 HexAniを用いた溶媒抽出

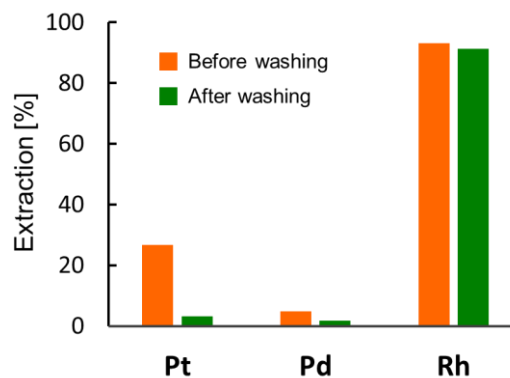


図 1. 8 塩酸洗浄による影響

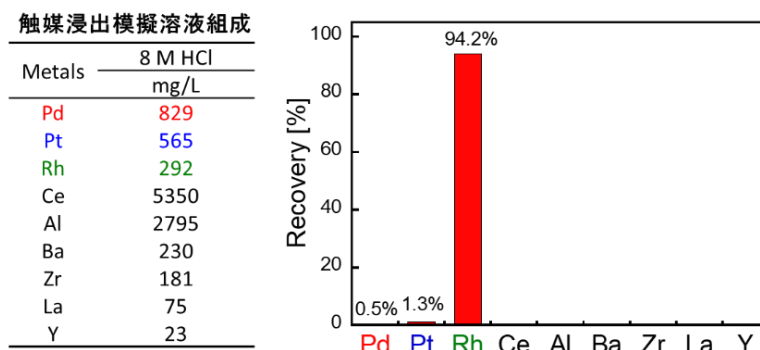
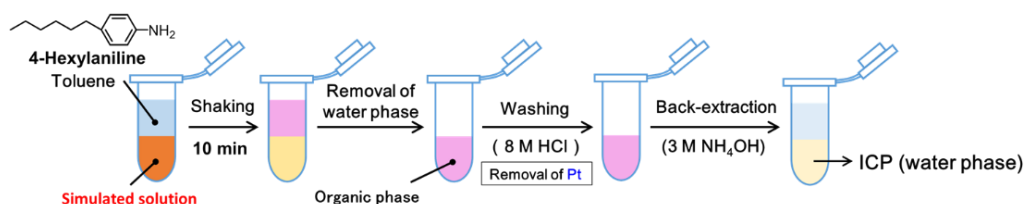


図 1. 9 HexAniを用いた触媒浸出模擬溶液からのRh選択回収

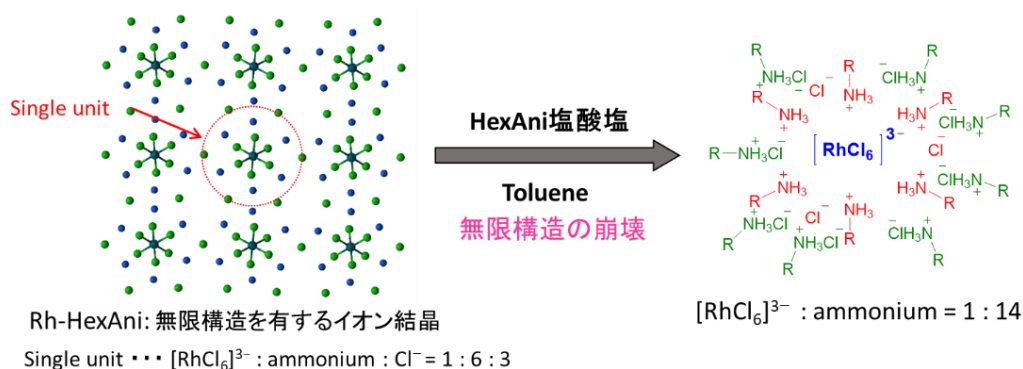


図 1. 10 HexAniによるRh抽出時の構造

Rhは低濃度溶液からの回収が特に困難であることが知られている。そこで、ポリスチレンベースの多孔質樹脂（セパピーズSP700，三菱ケミカル株式会社）を4-ブチルアニリン（BuAni）の塩酸溶液に浸漬させ、BuAniを吸着させたアミン担持樹脂を作製した（図 1. 11）。金属回収試験として、Rhを10 ppm含む6 M塩酸溶液にアミン担持樹脂を添加し、1時間振とうさせた。その結果、89%のRhを樹脂に吸着させることに成功した。また、メタノールで洗浄することで樹脂からRhおよびBuAni塩酸塩を定量的に脱離させることができ、また、脱離させた回収物を真空中で加熱することにより、RhとBuAni塩酸塩も容易に分離できることが判明した。Rh回収前後の塩酸溶液の紫外可視吸収スペクトル測定を行ったところ、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ が選択的に回収されていることが分かり、溶液中の $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ の存在率（91%）とRh回収率（89%）がほぼ等しいことから、極めて効率的なRh回収が達成された。芳香族アミン化合物を用いた沈殿回収法では、10 ppm程度の低濃度Rh溶液からの回収はできないため、アミン担持樹脂は効率的なRh吸着剤として機能することが明らかとなった。

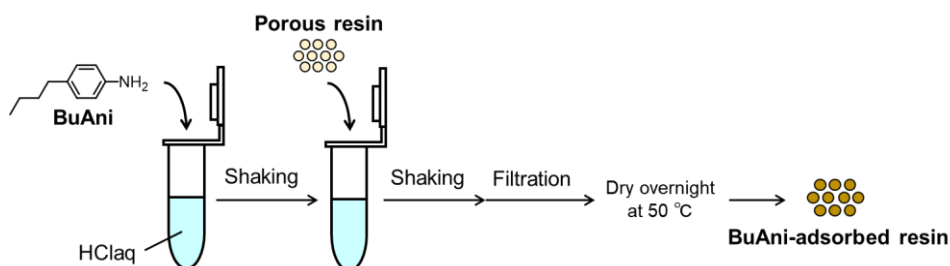


図 1. 11 BuAni担持樹脂の作製

・Pt選択回収

脂肪族モノアミン化合物である2-エチルヘキシルアミン（2EHA）を沈殿剤とした金属回収試験を行った。Pd, Pt, Rhを各1 mM含む塩酸溶液に2EHAをPtに対して50倍モル添加し、30分間振とうを行った。その結果、1~8 Mの広い塩酸濃度範囲でPtのみが90%以上の回収率で沈殿回収され、PdやRhの回収率は5%未満となることが分かった（図1. 1 2）。また、6 M塩酸溶液からの金属回収試験により、2EHAの添加量はPtに対して50倍モル以上が最適であり、1分間の振とうでも90%のPtが回収できることが判明した（図1. 1 2）。実用性を検証するため、AlやCu, Fe, Znなどのベースメタルが各10,000 ppmという高濃度で存在する塩酸溶液からのPt回収試験を行った。図1. 1 3に示すように、Ptのみを選択的に沈殿回収できることが分かり、実用性にも優れることが判明した。また、2EHAは国内試薬メーカーから1 g当たり20円以下の価格で入手可能であることから、実用化が期待できる。回収機構を解明するため、回収されたPt含有沈殿物（Pt-2EHA）のXPS測定を行った。その結果、Pt塩化物錯アニオン（ $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ）とプロトン化した2EHAが1:2となるイオン対を形成していることが分かった（図1. 1 4）。項目（1）で示したように、塩基性度の高い脂肪族アミンはPd, Pt, Rhすべてを沈殿させることが可能である。しかし、脂肪族鎖が短く（炭素数8以下）、塩酸への溶解度が高い場合にはPdは沈殿しないことが判明している⁵⁾。2EHAは炭素数8の脂肪族アミンであるため、塩酸への溶解性が高いためにPdが沈殿しないと考えられる。また、Rhは脂肪族アミンとヘキサアンモニウム構造を形成して沈殿することも分かっている⁵⁾。ヘキサアンモニウム構造はアミン同士の距離が近く、アミンの立体構造の影響を大きく受けることが想定され、立体障害の大きい2-エチルヘキシル基をもつ2EHAではヘキサアンモニウム構造を形成できないためにRhが回収されないと考えられる。2EHAの高い塩酸への溶解性と立体障害がPt選択回収の鍵となっていると結論付けられる。

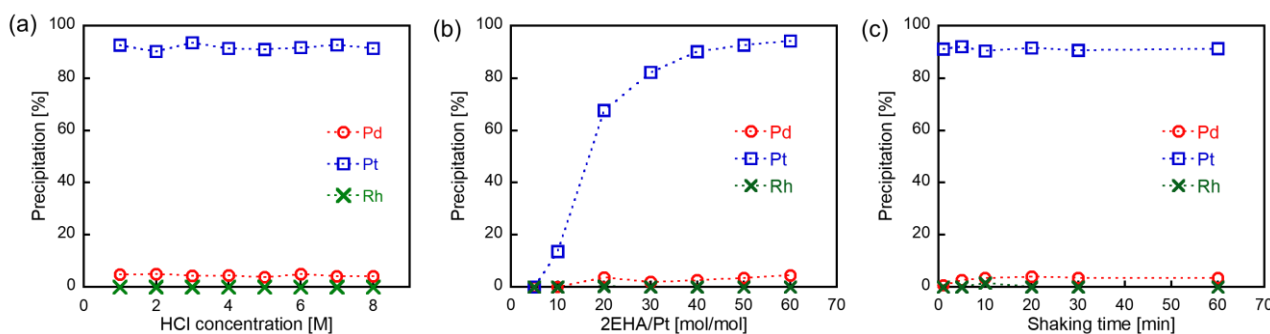


図1. 1 2 2EHAを用いたPGM沈殿挙動における(a)塩酸濃度の影響、(b)2EHA添加量の影響、(c)振とう時間の影響

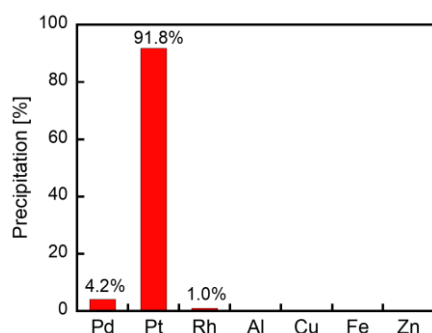


図1. 1 3 ベースメタルを含む溶液からのPt選択沈殿回収

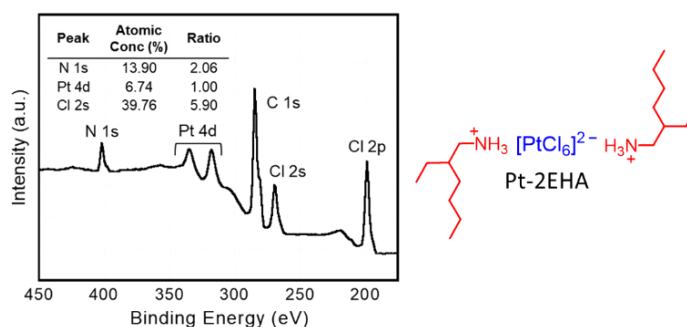


図1. 1 4 Pt-2EHAのXPSスペクトルおよびイオン対構造

2EHAによってPt選択沈殿回収が達成されたが、PGM濃度が5 mM以上の高濃度となるとPt選択性が低下することや、使用する2EHA量が多いことなどが課題であった。そこで新たな沈殿回収剤として芳香族ジアミン化合物である*m*-フェニレンジアミン（MPDA）に着目した。Pd, Pt, Rhを各5 mM含む塩酸溶液にMPDA

をPtに対して15倍モル添加し、1時間振とうを行った。図1. 15に示すように、4~7 M塩酸溶液からはRhの沈殿が見られたが、8 M以上の濃度ではRhは沈殿しなかった。このRh沈殿挙動はPPDAを用いた場合と類似していた。また、Pdは1 M塩酸溶液を用いた際に沈殿が見られたが、その他の塩酸濃度では沈殿は見られなかった。一方、Ptは6 M以上の塩酸濃度で沈殿が生成し、8 M以上の高塩酸濃度領域ではPtのみを選択的に沈殿回収できることが判明した。実用性を検証するため、使用済み自動車排ガス触媒を入手し、過去の報告に従って塩酸浸出液を作製した(図1. 16)⁶⁾。この浸出液を用いて金属回収試験を行ったところ、金属回収率はPtが97%、それ以外の金属は1%未満であり、MPDAは高選択的にPtが回収できる実用性の高い沈殿剤であることが示された(図1. 17)。MPDAは国内試薬メーカーから1 g当たり20円以下の価格で入手可能であることから、実用性が高いと判断できる。PtとMPDAからなる沈殿物(Pt-MPDA)から作製した単結晶のX線構造解析を行ったところ、密な(パッキング係数の大きい)結晶構造をとるイオン結晶であることが判明した(図1. 18)。一方、PPDAまたはMPDAとRhからなる沈殿物(Rh-PPDAまたはRh-MPDA)からなる単結晶はどちらもPt-MPDAの単結晶よりもパッキング係数が小さく、相対的に疎な結晶構造を有するイオン結晶であることが分かった。PPDAとMPDAはどちらも塩酸濃度が5 M付近ではRhを沈殿させるが、8 M以上の濃度では沈殿が形成されない。一方、MPDAは8 M以上の高濃度塩酸溶液からもPtを沈殿回収できる。これは、Rh-PPDAやRh-MPDAのイオン結晶は結晶構造が疎であり、高濃度塩酸溶液中で不安定なため溶解してしまうが、Pt-MPDAのイオン結晶は密な結晶構造をとるため、高濃度塩酸溶液中で安定であることに起因する。よって、MPDAの高いPt選択性は、Pt含有イオン結晶の高い安定性に起因することが明らかとなった。

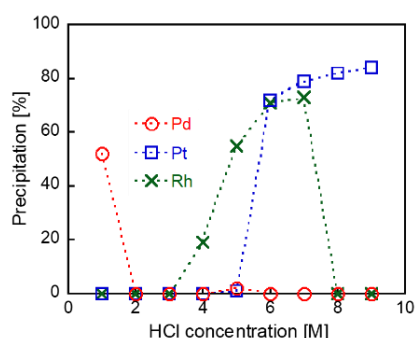


図1. 15 MPDAを用いたPGM沈殿挙動における塩酸濃度の影響



図1. 16 使用済み自動車排ガス触媒の塩酸浸出

触媒浸出液の組成	
Metals	mg/L
Pd	979
Pt	1680
Rh	256
Ce	70997
Al	1563
Fe	2351
Zr	328
La	1237
Mg	36625

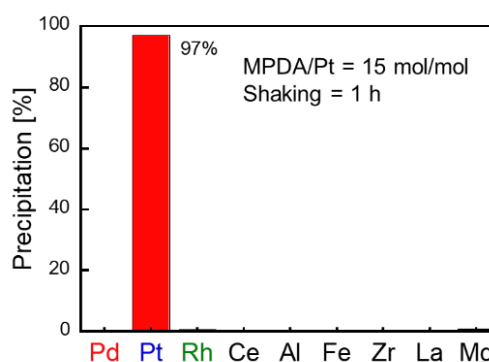


図1. 17 MPDAを用いた触媒浸出液からのPt選択沈殿回収

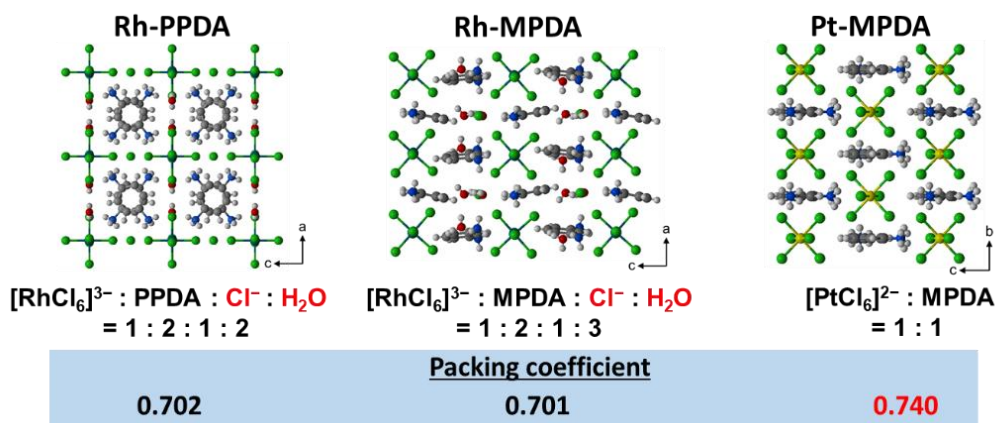


図 1. 18 PtおよびRh含有イオン結晶の構造とパッキング係数

・Ir選択回収

Ir(III)は塩酸溶液中でRh(III)に類似した塩化物錯アニオン ($[\text{IrCl}_6]^{3-}$) を形成することから¹⁾, Rh回収剤として用いたアミン化合物がIr回収剤としても機能するのではと考え, 検討を行った。Pd, Pt, Irを各1 mM含む塩酸溶液にBuAniをIrに対して30倍モル添加し, 1時間振とうを行ったところ, 8 M以上の高塩酸濃度領域でIrを85%以上沈殿回収でき, PdおよびPtの回収率は10%未満となることが判明した(図1. 19)。このIr沈殿挙動はすでに報告しているRh沈殿挙動と良い一致を示している⁴⁾。Ir含有沈殿物(Ir-BuAni)から単結晶を作製し, X線構造解析を行ったところ, Rhを用いた場合と同一のヘキサアンモニウム構造をとることが判明した(図1. 20)。これにより, Ir(III)はRh(III)と同一の回収機構により選択沈殿回収されることが明らかとなった。また, Rh沈殿回収剤として機能するPPDAを用いたところ, Pd, Pt, Irを各5 mM含む5 M塩酸溶液からIrのみを選択的に沈殿回収できることが分かった(Ir: 84%, Pd: 1%, Pt: 1%)。この結果からもIr(III)の回収にはRh(III)回収技術が適用可能であることが明らかとなった。しかし, この方法ではRhとIrの分離はできないということになる。そこで, Ir(III)は酸化剤にて容易にIr(IV)に変化するが, Rh(III)は変化しないこと, Ir(IV)はPt(IV)に類似した塩化物錯アニオン ($[\text{IrCl}_6]^{2-}$) を形成すること¹⁾を利用し, 本研究で開発したPt回収剤である2EHAを用いたIr(IV)選択試験を行った。図1. 21に示すように, Ir(III)とRh(III)を各1 mM含む6 M塩酸溶液に塩素酸ナトリウムを加えてIr(IV)とRh(III)を含む塩酸溶液に変化させた後, 2EHAをIrに対して50倍モル添加し, 5分間振とうすることでIr(IV)のみを選択的に沈殿回収することに成功した(Ir: 85%, Rh: 0%)。この結果より, Ir(IV)の回収にはPt回収技術が適用可能であることが明らかとなった。

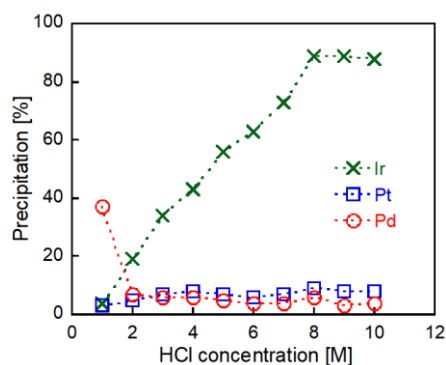


図 1. 19 BuAniを用いたPGM沈殿挙動における塩酸濃度の影響

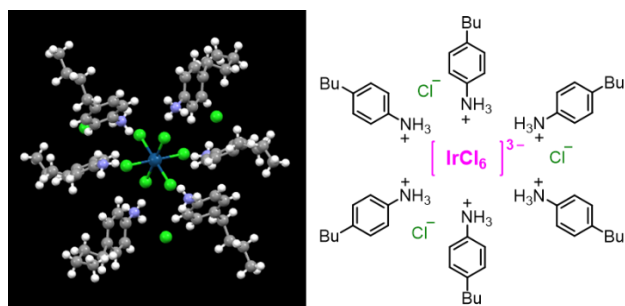


図 1. 20 Ir-BuAniのイオン対構造

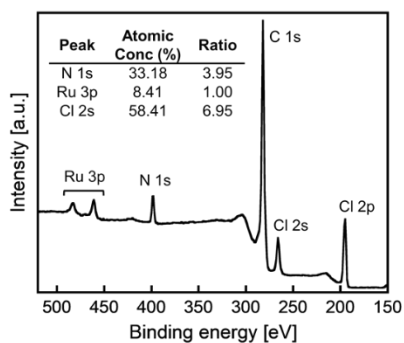


図 1. 2 4 Ru-HexAniのXPSスペクトル

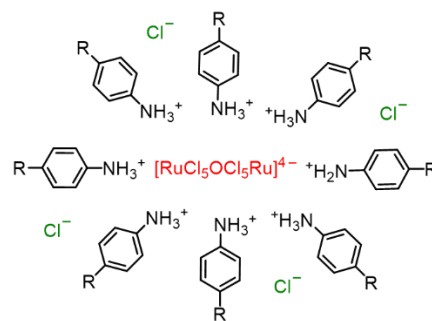


図 1. 2 5 Ru-HexAniのイオン対構造

• Pd選択回収

Pd選択回収については、すでに従来法により達成されているが、第一級アミン化合物によるPGM回収の適用範囲の広さを実証するため検討を行った。項目(1)での検討より、4-アミノベンゾフェノン (ABP) を用いた1 M塩酸溶液からの沈殿回収では、Pdが優先して回収されることが判明した。一部のPtが共沈殿してしまうことから、溶媒抽出法を適用することで選択性の向上を図った。4'-へキシル-4-アミノベンゾフェノン (HAPK) を新規に合成し (図 1. 2 6), Pd, Pt, Rhを各1 mM含む1 M塩酸溶液に有機溶媒としてトルエン, 抽出剤としてHAPKをPdに対して15倍モル添加し, 1時間振とうを行ったところ, Pdを優先的かつ定量的に有機層へと抽出することができた (図 1. 2 7)。また, 抽出されたPdは0.2 Mチオ尿素塩酸溶液を用いることで有機層から水層へと定量的に逆抽出できることも判明した。自動車排ガス触媒浸出模擬溶液からの金属回収試験を行ったところ, 抽出および逆抽出後の金属回収率はPdが96%, それ以外の金属は2%未満となり, 高選択的にPdが回収でき, 実用性にも優れることが判明した (図 1. 2 8)。また, 合成に使用した試薬からの概算より, HAPKはおよそ1 g当たり150円程度であり, 抽出剤として繰り返し使用できることを考えると十分安価であると考えられる。ABPとPdからなる単結晶のX線構造解析を行ったところ, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ とプロトン化したABPが1:2となるイオン対を形成していることが判明し, HAPKにおいても同様のイオン対を形成し, 抽出されていることが明らかとなった。

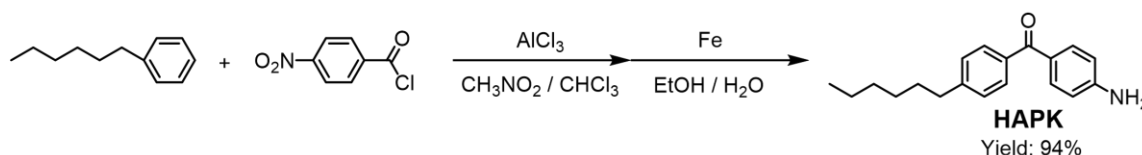


図 1. 2 6 HAPKの合成

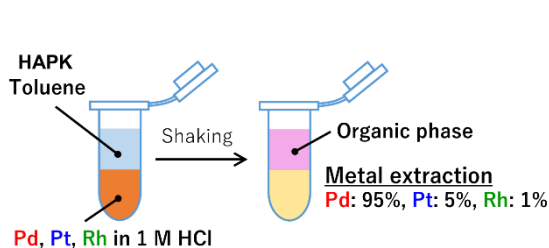


図 1. 2 7 HAPKを用いたPGM抽出

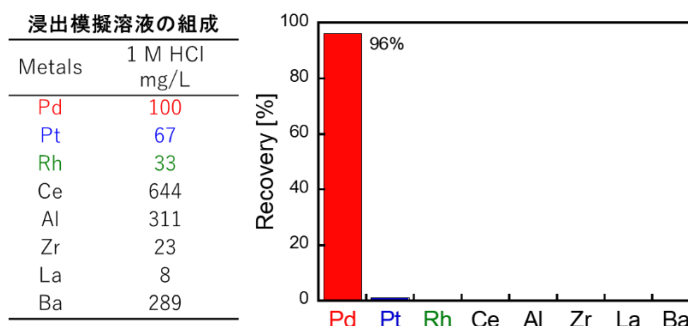


図 1. 2 8 HAPKを用いたPd選択回収

・Pd, Pt, Rhの逐次分離回収

ベンジルアミノ基を2つ有する*m*-キシリレンジアミン (MXDA) は、芳香族アミンや脂肪族アミンとは塩基性度の異なるジアミン化合物であるため、これまでとは異なる金属選択性が発現することを期待し、金属回収試験を行った。Pd, Pt, Rhを各5 mM含む塩酸溶液にMXDAをPtに対して15倍モル添加し、1時間振とうを行った。その結果、1~9 Mの広い塩酸濃度範囲でPtが選択的に沈殿回収され、特に5 M以上の塩酸濃度ではPtが90%以上、PdとRhは5%未満と選択的かつ効率的なPt回収が達成された(図1. 29)。また、Ptの回収率は10分の振とうで95%に達し、極めて迅速に回収が行われることが判明した。MXDA添加量の検討を行ったところ、MXDAが大過剰存在するとRhやPtも沈殿回収されることが分かった(図1. 29)。そこで、PdおよびRhを各5 mM含む8 M塩酸溶液を用いてMXDA添加量を変化させた金属回収試験を行った。その結果、Rhに対して75倍モル以上のMXDAを添加することで90%以上のRhを沈殿回収可能であり、MXDA添加量を増やしてもPdの沈殿は生じないことが判明した(図1. 29)。つまり、PdはPt含有沈殿物が溶液中に存在するときのみ、Ptと共に沈殿することが明らかとなった。MXDAの添加量を制御することでPtおよびRhの沈殿を制御できることが分かったため、Pd, Pt, Rhの逐次分離試験を行った。Pd, Pt, Rhを各5 mM含む8 M塩酸溶液にMXDAをPtに対して15倍モル添加し、10分間振とうを行ったところ、96%のPtが選択的に沈殿として回収された(Pt: 96%, Rh: 3%, Pd: 0%)。Pt回収後の溶液にRhに対して90倍モルのMXDAを添加し、10分間振とうを行ったところ、86%のRhが選択的に沈殿として回収された(Pt: 3%, Rh: 86%, Pd: 5%)。最終的な残液には95%のPdが存在していたことから、Pt, Rh, Pdをこの順番で逐次分離回収することに成功した。

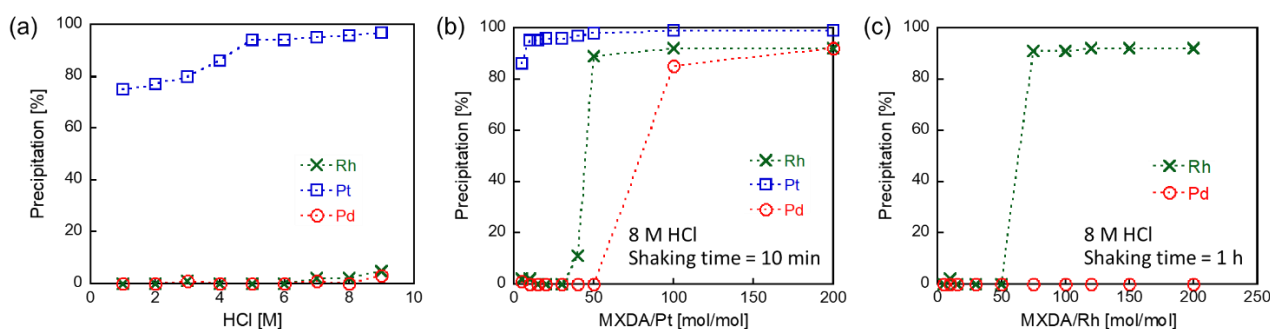


図1. 29 MXDAを用いたPGM沈殿回収における(a)塩酸濃度および(b)(c)MXDA添加量の影響

PtとRhのMXDAを用いた沈殿挙動を比較した結果、Rh含有沈殿物(Rh-MXDA)が生成する速度が遅いことが判明し、これはRh-MXDAイオン結晶の核形成速度が遅いためであると推定された。そこで、Rh沈殿回収の際に結晶核となる少量のRh-MXDA結晶を添加した実験を行った。その結果、Rh-MXDA結晶を添加することで、少量(Rhに対して15倍モル程度)のMXDAでも十分なRh回収率を達成できることが判明した。また、Pd, Pt, Rhを各5 mM含む8 M塩酸溶液からの逐次分離の第二段階において、結晶核となるRh-MXDAの結晶を少量添加したところ、MXDAの使用量の削減(90倍モルから20倍モル)やRh回収率および選択性の向上(Pt: 2%, Rh: 93%, Pd: 0.6%)が確認された。実用性を検証するため、自動車排ガス触媒浸出模擬溶液(8 M HCl)からの逐次分離回収を行った。その結果、表1. 1に示すように、第一段階でPt, 第二段階でRhを選択沈殿回収でき、最終的な残液にはPdとその他の金属が存在するという形で逐次分離回収が達成されたことから、実用性にも優れることが示された。特に、塩酸濃度を変化させることなく、MXDAという1つの回収剤で逐次分離ができることは、これまでのPGM回収剤と比較しても大きな利点である。また、MXDAは国内試薬メーカーから1 g当たり30円以下の価格で入手可能である点も、大きな利点である。回収機構を解明するためにPt含有沈殿物(Pt-MXDA)およびRh-MXDAから単結晶を作製し、X線構造解析を行った。その結果、Pt-MXDAはプロトン化したMXDAと $[PtCl_6]^{2-}$ が1:1となるイオン結晶を形成しており、Rh-MXDAはプロトン化したMXDA, $[RhCl_6]^{3-}$, H_3O^+ , H_2O , 塩化物アニオンからなる非常に複雑なイオン結晶を形成していることが判明した(図1. 30)。Rh-MXDAのイオン結晶は構造が複雑であるため形成に時間がかかり、Pt-MXDAのイオン結晶と大きな形成速度差があることが選択回収の鍵であると考えられる。

表 1. 1 MXDAを用いた触媒浸出模擬溶液からのPGM逐次分離回収

	Pt	Rh	Pd	Ce	Al	Zr	Ba	La
Metal concentration [mg/L]	990	486	475	6451	3639	515	330	68
1st precipitation [%]	92	5	1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
2nd precipitation [%]	1	88	4	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.4
Residue [%]	7	7	95	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99

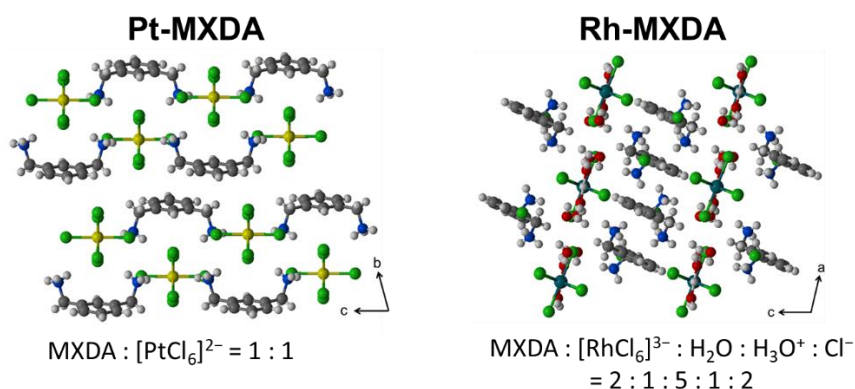


図 1. 30 PtおよびRh含有イオン結晶の構造

5. 研究目標の達成状況

本研究では、0s以外の任意のPGMを優先的かつ選択的に回収する方法を開発し、その回収機構を化学的に明らかにすることを目標として研究を行った。結果として、第一級アミン化合物を沈殿剤や抽出剤として用いることにより、想定される二次資源に含まれる金属を含む溶液からターゲットとなるPGMを80%以上、その他の金属を10%以下で回収するという金属回収率および選択性の目安・目標としていた値を達成した。また、回収物や回収挙動の詳細な解析により、回収機構を化学的に明らかにすることにも成功した。本研究の主な達成状況を表 1. 2 にまとめる。

表 1. 2 本研究の主な達成状況

	想定される二次資源	目標	主な達成状況
Rh選択回収	自動車排ガス触媒 (Pd, Pt, Rh)	ターゲット金属： 80%以上 その他の金属： 各10%以下	◎安価なPPDAで選択沈殿回収を達成
Pt選択回収			◎安価な2EHAおよびMPDAで選択沈殿回収を達成
Pd選択回収			○HAPKで選択抽出を達成
Pt, Rh, Pd逐次分離回収			◎安価なMXDAによる沈殿回収で逐次分離を達成
Ir選択回収	熱電対 (Ir, Rh or Ir, Pt) 電気接点 (Ir, Pd)		◎安価なPPDAで選択沈殿回収を達成 ◎安価な2EHAでIrとRhの分離を達成
Ru選択回収	電気接点 (Pd, Pt, Ru)		○HexAniで選択沈殿回収を達成

本研究では、金属選択性、回収率、回収剤の価格の点から実用化が期待できる回収法の実例を数多く示すことができたが、それに加え、第一級アミン化合物の塩基性度、溶解性、立体構造に加え、PGM塩化物錯アニオンと形成するイオン結晶の安定性や形成速度が金属選択性を制御する因子となることを明らかにし、今後の回収剤設計における重要な指針を示すことができたことも大きな成果である。

6. 引用文献

- 1) F. L. Bernardis, R. A. Grant, 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
- 2) K. Matsumoto, S. Yamakawa, M. Jikei: *Chem. Lett.*, 46, 22-24 (2017), Selective recovery of platinum (IV) from palladium (II)-containing solution using 4-(hexyloxy)aniline
- 3) K. Matsumoto, S. Yamakawa, K. Haga, K. Ishibashi, M. Jikei, A. Shibayama: *Sci. Rep.*, 9, 12414 (2019), Selective and preferential separation of rhodium (III) from palladium (II) and platinum (IV) using a *m*-phenylene diamine-containing precipitant
- 4) K. Matsumoto, S. Yamakawa, Y. Sezaki, H. Katagiri, M. Jikei: *ACS Omega*, 4, 1868-1873 (2019), Preferential precipitation and selective separation of Rh (III) from Pd (II) and Pt (IV) using 4-alkylanilines as precipitants
- 5) K. Matsumoto, Y. Sezaki, S. Yamakawa, Y. Hata, M. Jikei: *Metals*, 10, 324 (2020), Selective and mutual separation of palladium (II), platinum (IV), and rhodium (III) using aliphatic primary amines
- 6) S. Harjanto, Y. Cao, A. Shibayama, I. Naitoh, T. Nanami, K. Kasahara, Y. Okumura, K. Liu, T. Fujita: *Mater. Trans.*, 47, 129-135 (2006), Leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue in various chloride based solutions
- 7) A. V. Bashilov, S. Y. Lanskaya, Y. A. Zolotov: *J. Anal. Chem.*, 58, 845-851 (2003), Spectrophotometric determination of ruthenium in solutions of nitroso and sulfate complexes using microwave radiation

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

【サブテーマ1】

- 1) K. Matsumoto, Y. Hata, Y. Sezaki, H. Katagiri, M. Jikei: ACS Omega, 4, 14613-14620 (2019)
Highly Selective Rh(III) Recovery from HCl Solutions Using Aromatic Primary Diamines via Formation of Three-Dimensional Ionic Crystals (IF: 2.9)
- 2) K. Matsumoto, Y. Sezaki, S. Yamakawa, Y. Hata, M. Jikei: Metals, 10, 324 (2020)
Selective and Mutual Separation of Palladium (II), Platinum (IV), and Rhodium (III) Using Aliphatic Primary Amines (IF: 2.1)
- 3) K. Matsumoto, S. Ohno, Y. Hata, Y. Sezaki, M. Jikei: Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour, 24, 13-17 (2020)
Rhodium(III) Recovery from HCl Solutions Using 4-Alkylaniline-Impregnated Resins
- 4) K. Matsumoto, Y. Sezaki, Y. Hata, M. Jikei: Separations, 8, 40 (2021)
Selective Recovery of Platinum (IV) from HCl Solutions Using 2-Ethylhexylamine as a Precipitant (IF: 1.9)

<その他誌上発表 (査読なし) >

【サブテーマ1】

- 1) 松本和也: 化学工学, 84, 444-446 (2020)
ロジウムの優先的かつ選択的な分離回収

(2) 口頭発表 (学会等)

【サブテーマ1】

- 1) 松本和也, 山川澄人, 瀬崎勇斗, 畠勇氣, 片桐洋史, 寺境光俊: 資源・素材2019 (京都) (2019)
芳香族第一級アミン化合物を沈殿剤としたRh(III)選択回収とメカニズム解析
- 2) 松本和也, 瀬崎勇斗, 片桐洋史, 寺境光俊: 第38回溶媒抽出討論会 (2019)
芳香族第一級アミンを用いたRh(III)の高選択抽出とメカニズム解析
- 3) 畠勇氣, 瀬崎勇斗, 松本和也, 寺境光俊: 第54回秋田化学技術協会研究技術発表会 (2020)
芳香族第一級ジアミン化合物とRhのイオン結晶形成を利用したRh(III)の高選択的回収
- 4) 松本和也, 畠勇氣, 片桐洋史, 寺境光俊: 資源・素材2020 (仙台) (2020)
イオン結晶の安定性の差を利用した白金族金属の選択沈殿回収
- 5) 畠勇氣, 松本和也, 片桐洋史, 寺境光俊: 第13回資源・素材学会東北支部若手の会 (2021)
イオン結晶の安定性差を利用した白金族金属の選択沈殿回収
- 6) 青木瞭太, 松本和也, 寺境光俊: 秋田化学技術協会第55回研究技術発表会 (2021)
4-アミノベンゾフェノン誘導体を用いた溶媒抽出によるパラジウムの選択回収
- 7) 畠勇氣, 松本和也, 片桐洋史, 寺境光俊: 資源・素材2021年度春季大会 (2021)
イオン結晶の形成速度差を利用したPt(IV), Rh(III), Pd(II)の逐次分離回収

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1】

- 1) 秋田土壌浄化コンソーシアム講演会 (主催: 秋田土壌浄化コンソーシアム, 2019年6月5日, 秋田大学地方創生センター2号館大セミナー室, 聴講者約30名) にて講演
- 2) 令和元年度秋田わか杉科学技術奨励賞受賞記念講演会 (主催: あきた産学官ネットワーク事務局, 秋田地方総合庁舎605会議室, 2020年8月6日, 聴講者約50名) にて講演

(4) マスコミ等への公表・報道等>

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

(5) 本研究費の研究成果による受賞

- 1) 松本和也：秋田わか杉科学技術奨励賞（秋田県）受賞（2019）, 「第一級アミン化合物を用いた白金族金属の選択回収技術の開発」
- 2) 瀬崎勇斗, 片桐洋史, 松本和也, 寺境光俊：資源・素材2019（京都）（2019）, 芳香族第一級アミン化合物を抽出剤とした触媒浸出模擬溶液からのRh(III)選択抽出, 若手ポスター賞受賞
- 3) 梶勇氣, 瀬崎勇斗, 松本和也, 寺境光俊：第54回秋田化学技術協会研究技術発表会（2020）, 芳香族第一級ジアミン化合物とRhのイオン結晶形成を利用したRh(III)の高選択的回収, 優秀発表賞受賞
- 4) 松本和也：インテリジェント・コスモス奨励賞（益財団法人インテリジェント・コスモス学術振興財団）受賞（2020）, 「特異的イオン対形成を利用した革新的白金族金属回収技術の開発」
- 5) 梶勇氣, 松本和也, 片桐洋史, 寺境光俊：化学系学協会東北大会（2020）, Highly Selective Recovery of Pt(IV) by Ionic Crystal Formation Using *m*-Phenylenediamine, 優秀ポスター賞受賞
- 6) 梶勇氣, 松本和也, 片桐洋史, 寺境光俊：第13回資源・素材学会東北支部若手の会（2021）, イオン結晶の安定性差を利用した白金族金属の選択沈殿回収, 優秀賞受賞
- 7) 梶勇氣, 松本和也, 片桐洋史, 寺境光俊：資源・素材2021年度春季大会（2021）, イオン結晶の形成速度差を利用したPt(IV), Rh(III), Pd(II)の逐次分離回収, 優秀発表賞受賞

IV. 英文Abstract

Methodological Development in Recycling Platinum Group Metals Using Specific Ion-Pair Formation

Principal Investigator: Kazuya MATSUMOTO

Institution: Akita University

1-1 Tegatagakuen-machi, Akita-shi, Akita 010-8502, JAPAN

Tel: +81-18-889-2745 / Fax: +81-18-889-2745

E-mail: kmatsu@gipc.akita-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Platinum group metals, Recycle, Primary amines, Precipitation, Ion-pairs, Ionic crystals, Automobile catalysts

Platinum-group metals (PGMs) are of crucial importance because of their wide range of applications, such as automobile catalysts and electrical devices. Despite the increasing demand for PGMs, their availability remains limited due to their scarcity in Nature and regional maldistribution. Therefore, efficient recovery and separation processes are necessary to recycle PGMs from post-consumer scrap. In this study, we aimed to develop selective PGM recovery methods using primary amines as precipitants or extractants. Moreover, we analyzed PGM recovery mechanisms in detail.

We succeeded in preferential and selective recovery of Rh from metal-containing HCl solutions using an aromatic primary diamine as a precipitant or an aromatic primary monoamine as a extractant. Selective recovery of Pt was achieved by precipitation using an aliphatic primary monoamine and an aromatic primary diamine. It was clarified that Ir can be separated from Pd and Pt by precipitation using aromatic primary monoamine and diamine compounds. We also succeeded in separating Ir (IV) and Rh by precipitation using an aliphatic primary monoamine by oxidation of Ir (III) to Ir (IV). It was found that Ru was selectively precipitated and recovered by using an aromatic primary monoamine compound. It was clarified that Pd can be selectively recovered by solvent extraction using an aromatic primary monoamine as an extractant. Furthermore, mutual separation of Pt, Rh, Pd in this order was successfully achieved using a diamine compound having benzylamino groups as a precipitant. Detailed studies of the PGM recovery mechanisms revealed that the stability and formation rate of the ionic crystals composed of chloro-complex anions of PGMs and amines, as well as basicity, solubility, and steric effect of the amines control the PGM selectivity.

In this study, all PGMs other than Os were targeted for selective recovery, and the selective PGM recovery was achieved using primary amine compounds as recovery agents. The developed recovery methods in this study will be promising for use in the practical PGM recycling from secondary resources.