

環境研究総合推進費
革新型研究開発（若手枠）

課題番号： 3 R F - 1 9 0 2

体系的番号： J P M E E R F 2 0 1 9 3 R 0 2

研究課題： **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**

【重点課題⑨】 3 R を推進する技術・社会システムの構築

【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

研究代表者

松本 和也（秋田大学大学院理工学研究科）

研究分担者

芳賀 一寿（秋田大学大学院国際資源学研究科）

研究実施期間：平成 3 1 年度～令和 2 年度

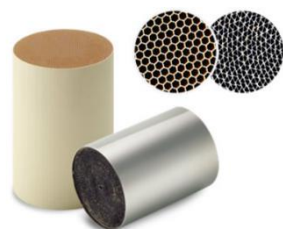
研究背景

白金族金属 (PGM)

Pd Pt Ir Ru Rh Os

- 優れた触媒特性
- 耐食性，耐熱性
- 高価，価格変動が大きい

用途：ハイテク機器，電子部品，触媒，メッキ，宝飾品



自動車排ガス浄化触媒

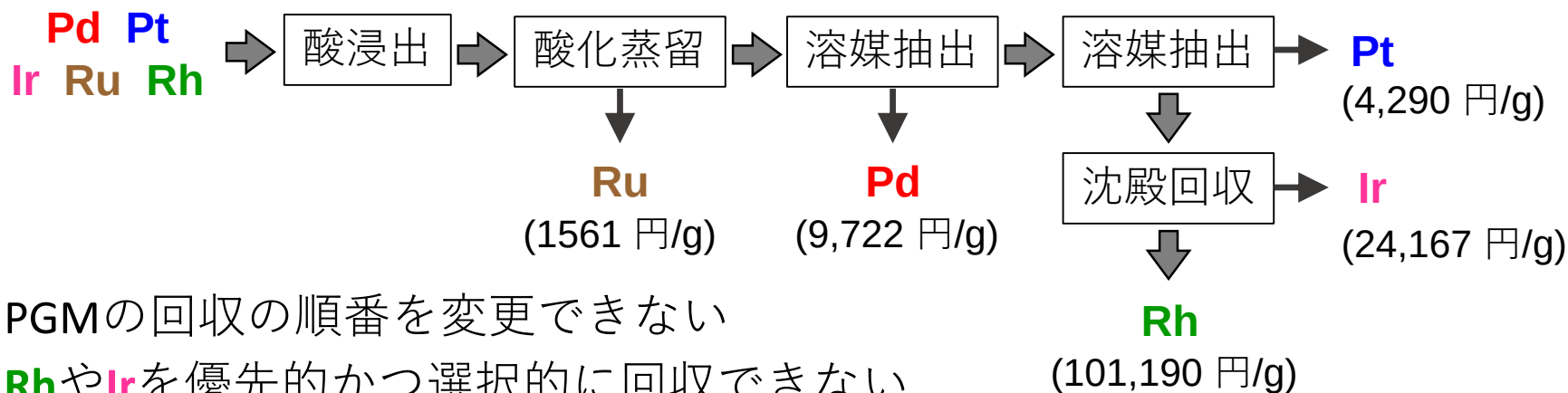
Pt, Pd, Rhが使用されている

↓
〔全供給量に対する割合〕
Pt: 40%, Pd: 80%, Rh: 80%

使用済み製品（都市鉱山）からのリサイクルが必須
⇒ 安定供給の実現

資源の乏しい我が国にとって極めて重要

従来技術



- PGMの回収の順番を変更できない
- RhやIrを優先的かつ選択的に回収できない

（金属参考価格：2021年4月）

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

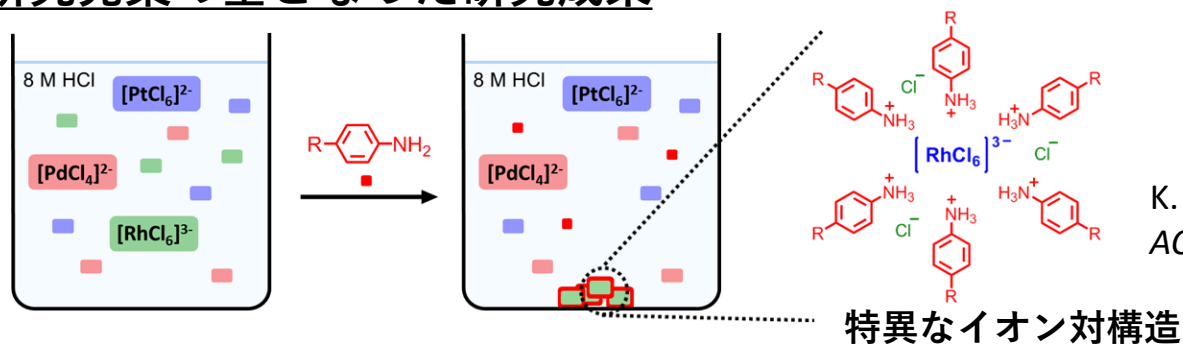
研究開発目的

- **第一級アミン化合物**を回収剤とし、**特異なイオン対形成**を巧みに利用することにより、**任意の白金族金属を優先的かつ選択的に回収する手法**を開発する
(Os以外のすべてのPGMを選択回収のターゲットとする)
- PGM選択回収の機構を化学的に明らかにする
 - 従来法とは異なる順番での金属回収や、これまでにない金属選択性を達成し、どのような金属組成からでも最も経済性の高い順番で回収できる方法を確認する
 - 実際に使用される状況を想定した検討を行い、実用性の高い技術を開発する

学術的・技術的に価値ある成果の創出

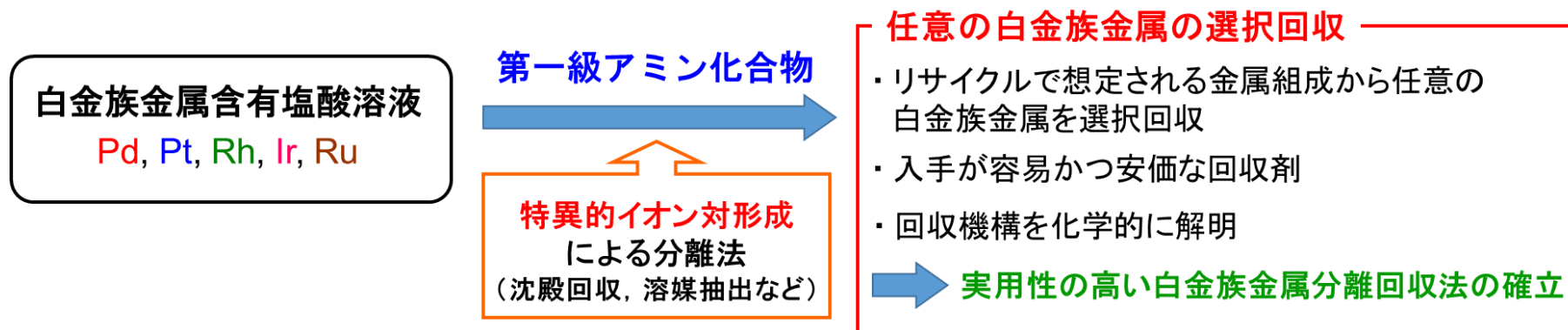
既存技術とは全く異なる化学をベースにすることで、
既存技術の延長では解決できない課題の解決に挑む

本研究発案の基となった研究成果



K. Matsumoto et al.,
ACS Omega, **2019**, 4, 1868-1873.

研究目標

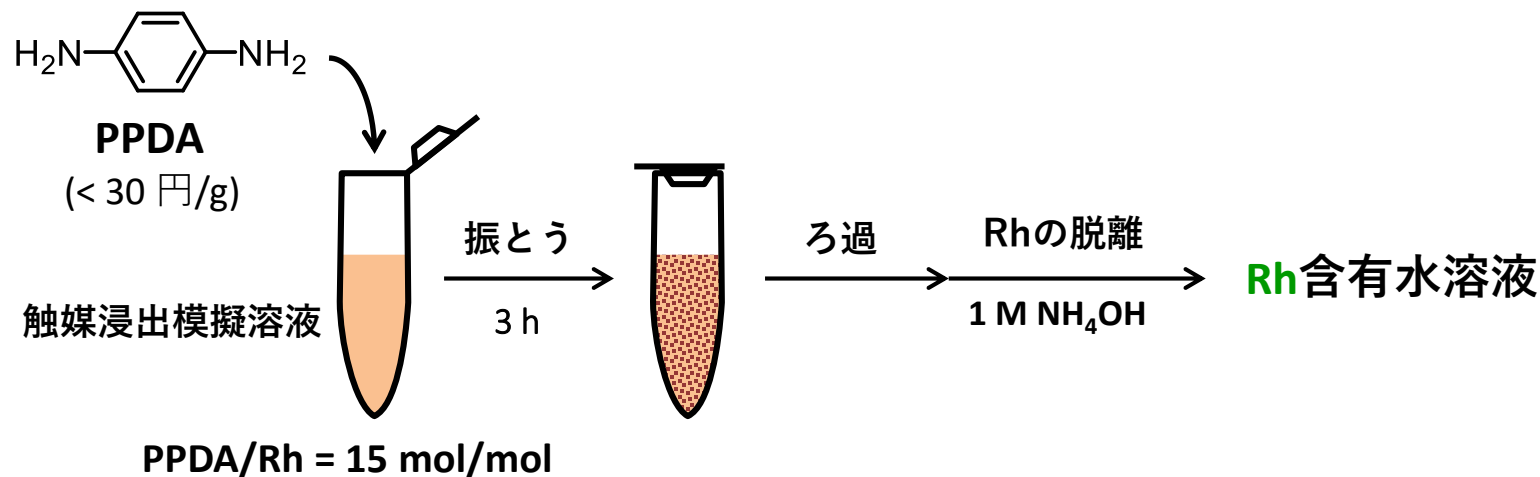


- ・ 実際のリサイクルで共存することが想定される金属を含む塩酸溶液から**対象となるPGMを80%以上回収し, その他の金属は各10%以下**となる選択回収を目標とする
- ・ PGMを含む回収物を化学的に分析し, 回収機構を明らかにする



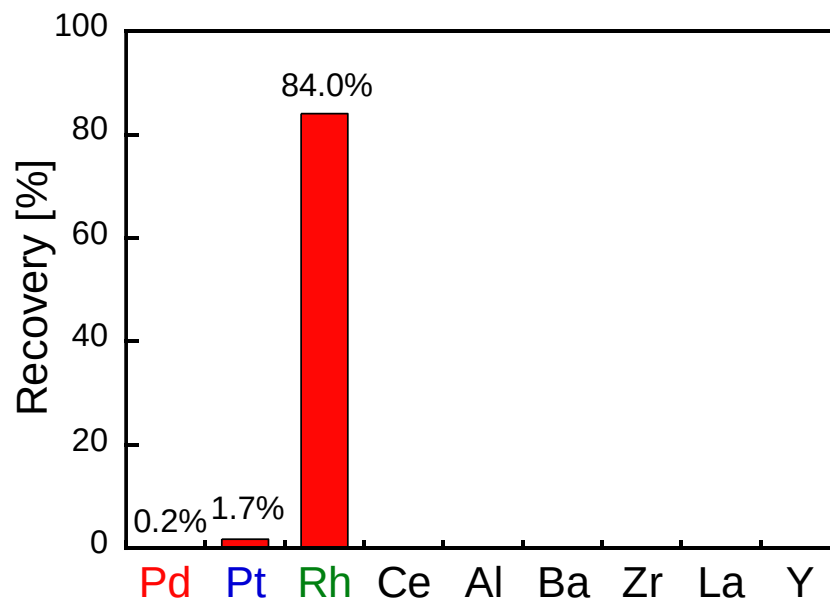
実用性の高いPGM選択回収技術の創出

研究開発内容：Rh選択沈殿回収

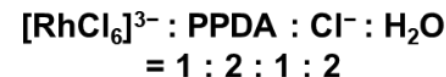
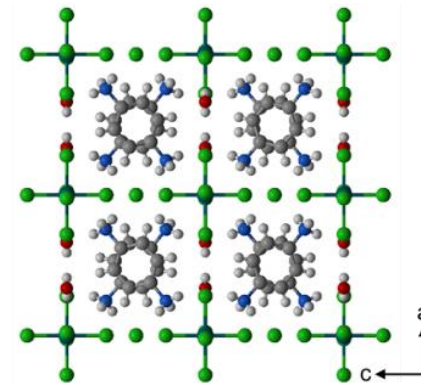


触媒浸出模擬溶液組成

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

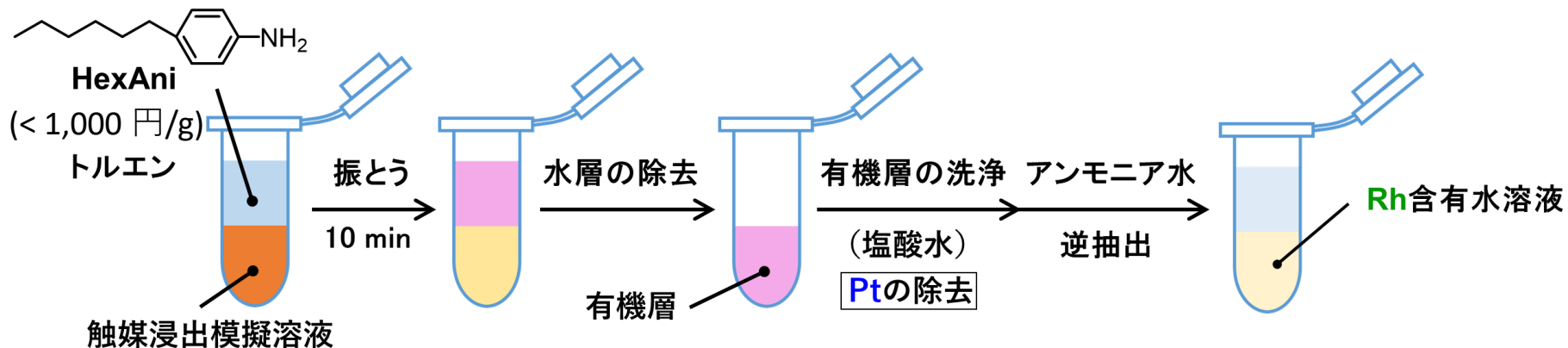


Rh選択回収を達成



特異なイオン結晶の形成

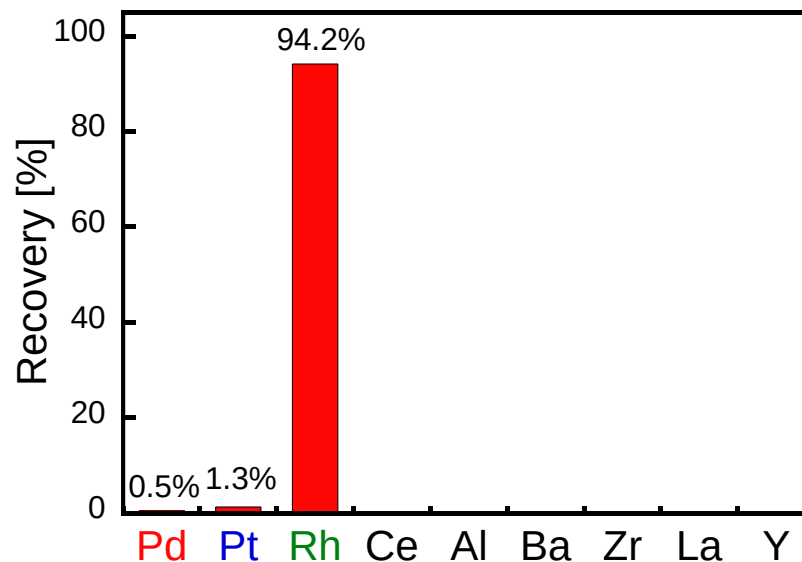
研究開発内容：Rh選択抽出



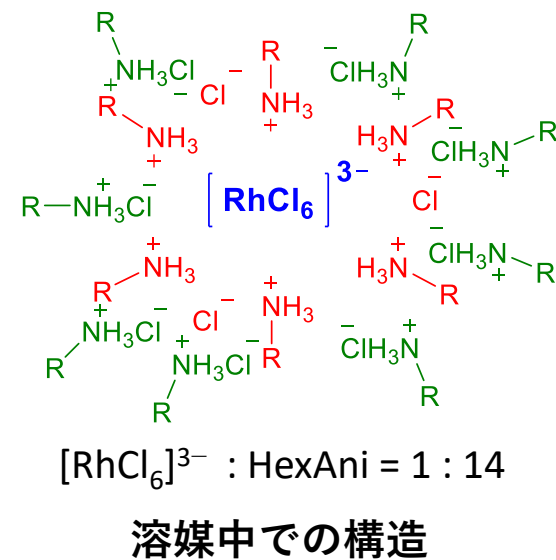
HexAni/Rh = 15 mol/mol

触媒浸出模擬溶液組成

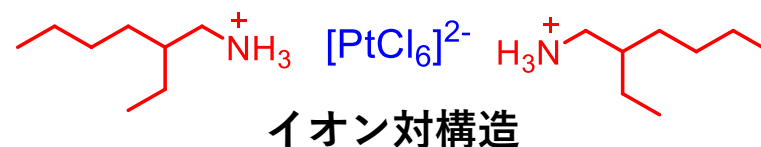
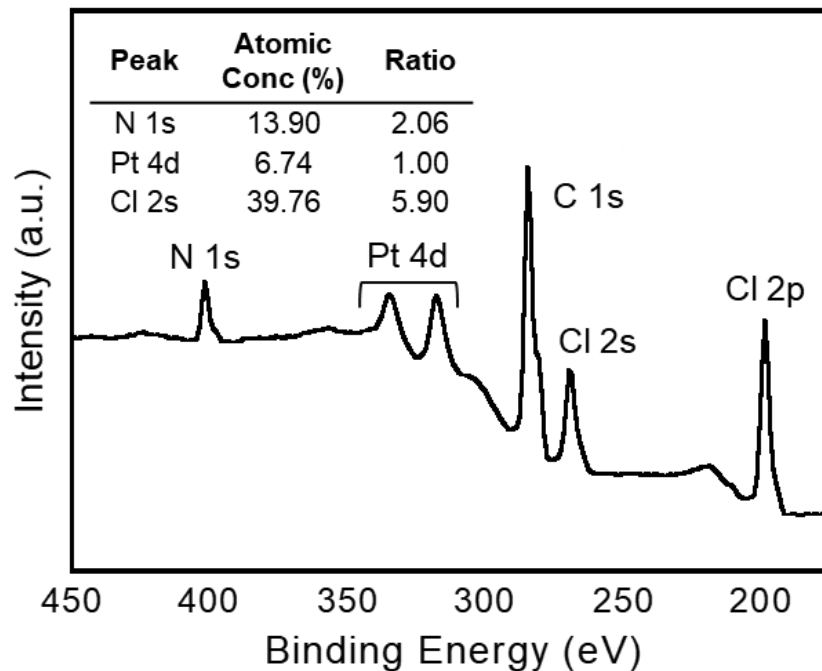
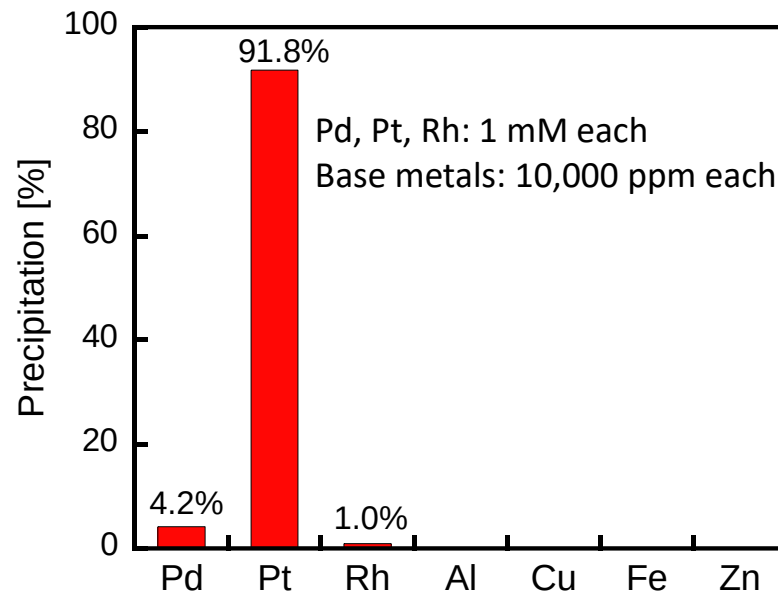
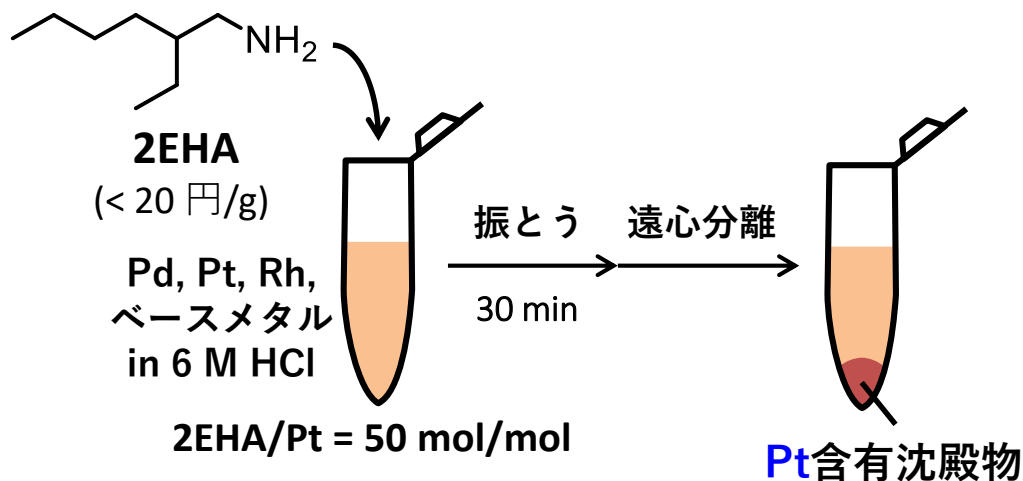
Metals	8 M HCl mg/L
Pd	829
Pt	565
Rh	292
Ce	5350
Al	2795
Ba	230
Zr	181
La	75
Y	23



Rh選択回収を達成

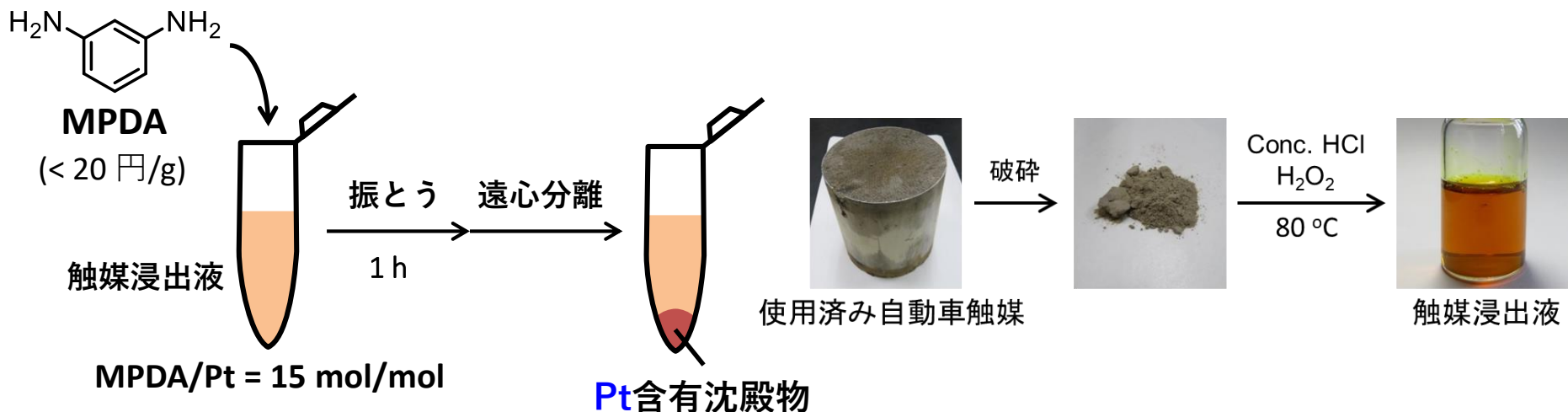


研究開発内容：Pt選択沈殿回収



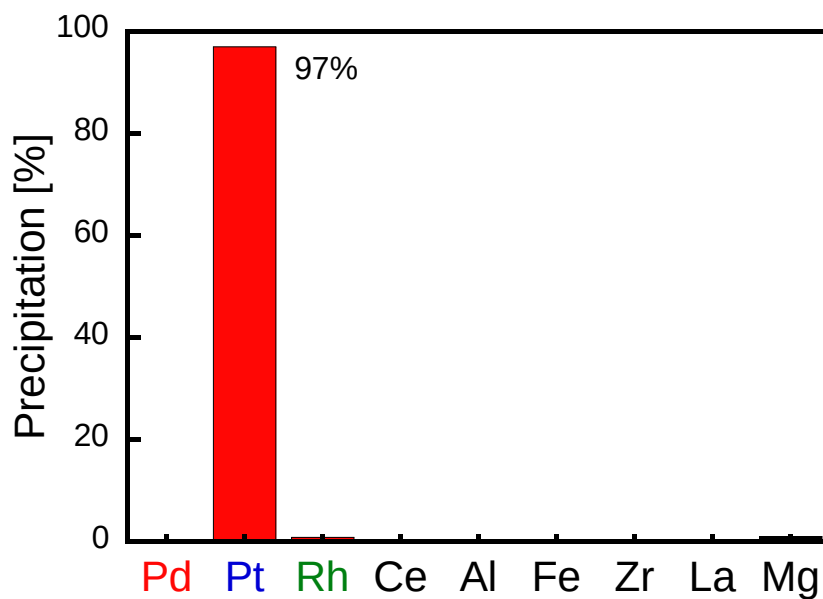
Pt選択回収を達成

研究開発内容：Pt選択沈殿回収

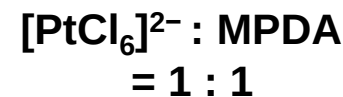
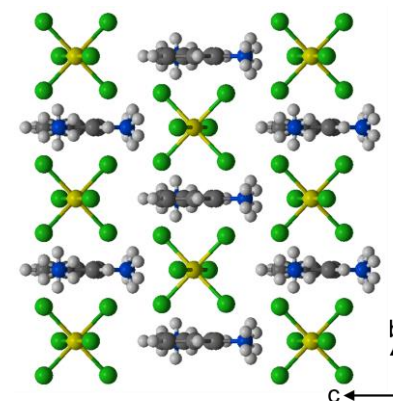


触媒浸出液の組成

Metals	mg/L
Pd	979
Pt	1680
Rh	256
Ce	70997
Al	1563
Fe	2351
Zr	328
La	1237
Mg	36625

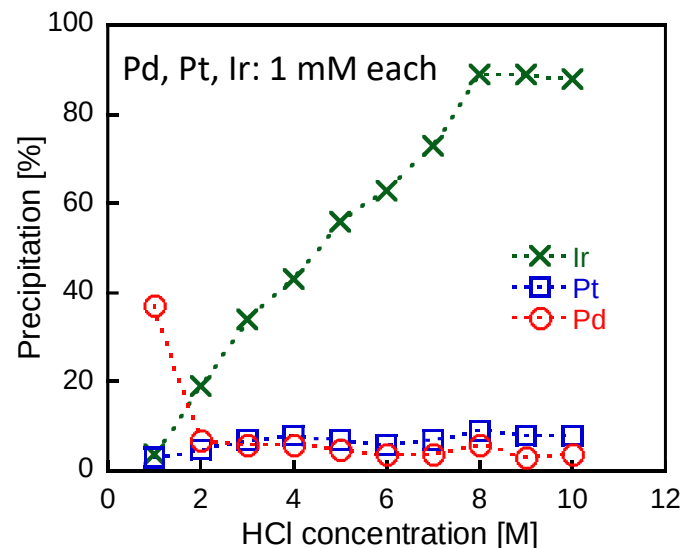
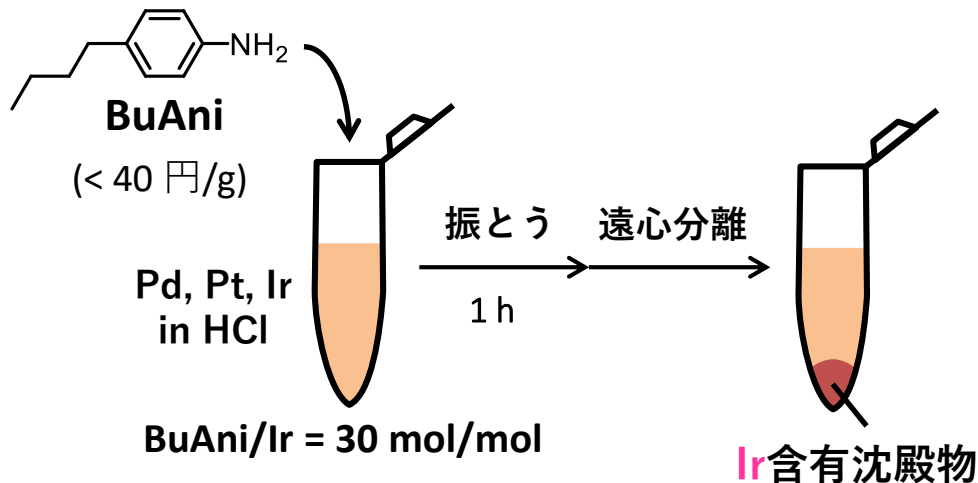


Pt選択回収を達成

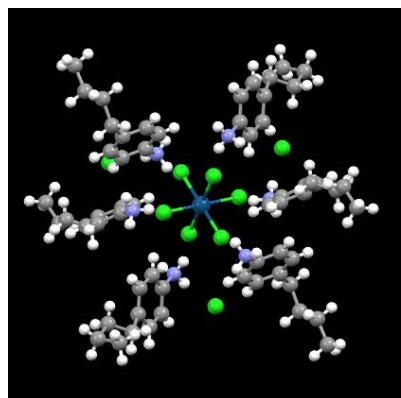


特異なイオン結晶の形成

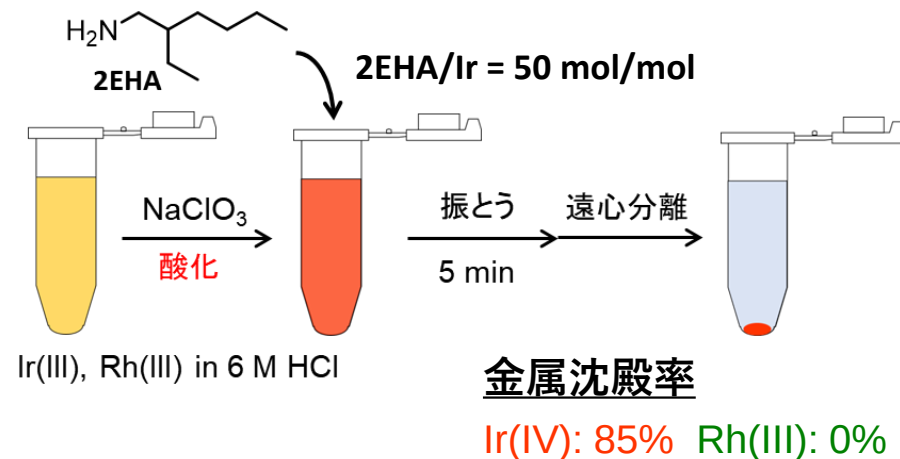
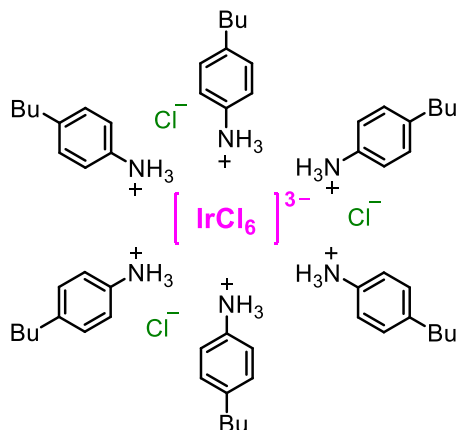
研究開発内容：Ir選択沈殿回収



Ir選択回収を達成

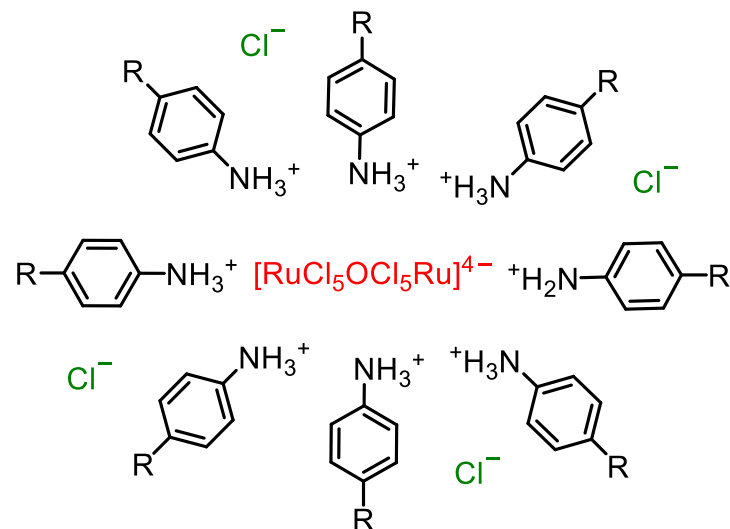
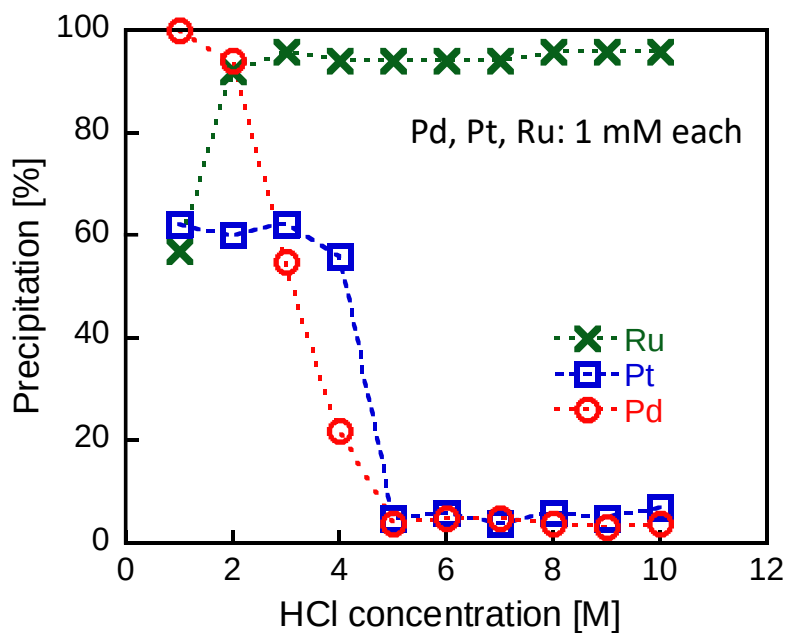
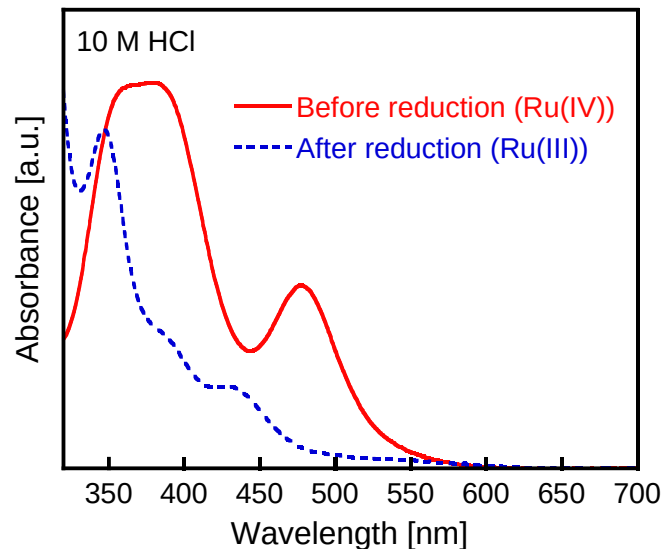
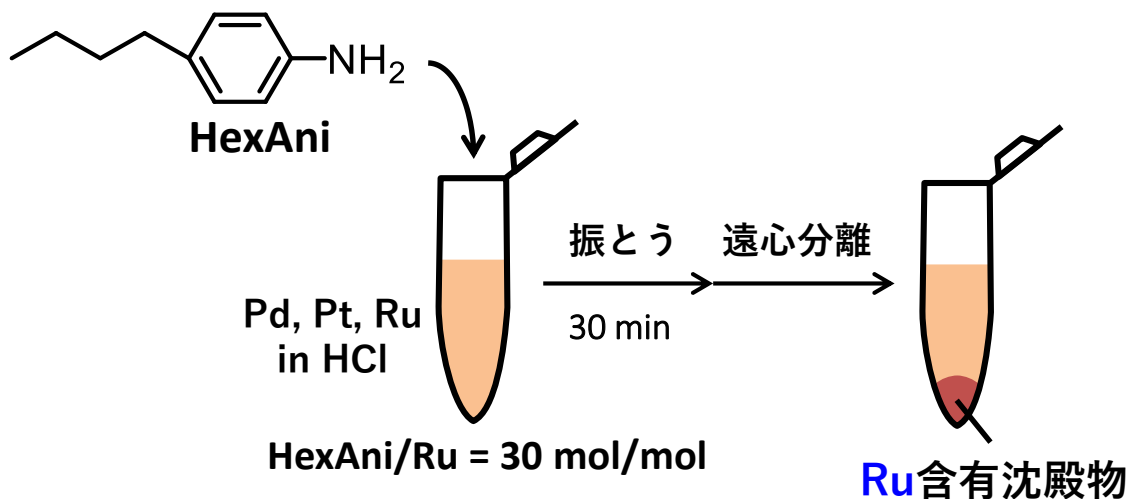


特異なイオン対構造



Ir(IV)とRh(III)の分離を達成

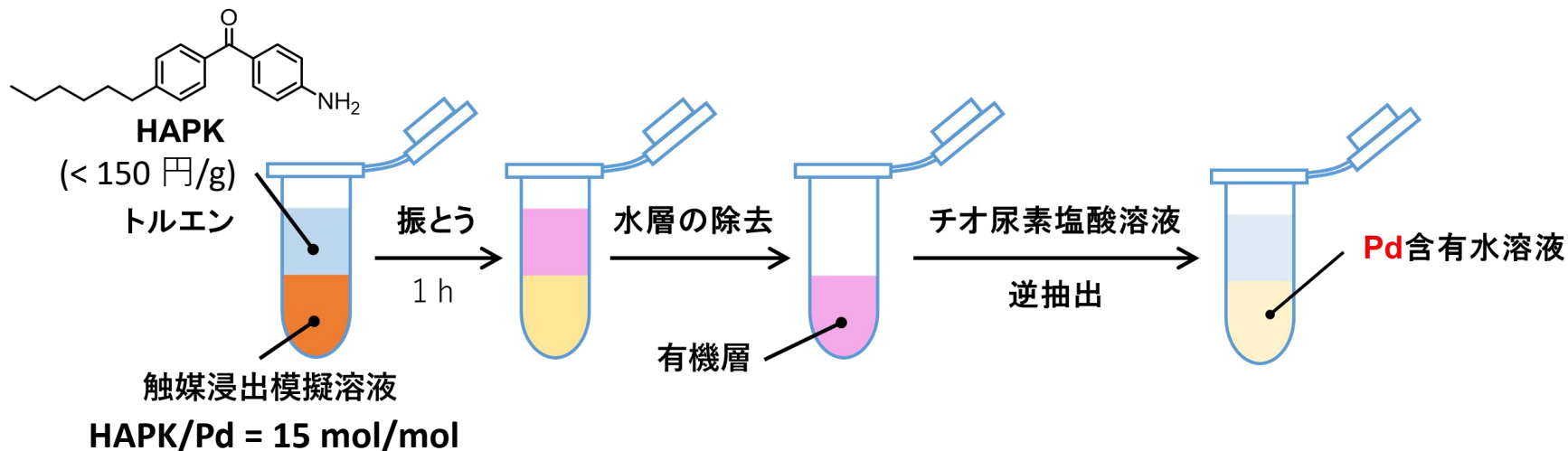
研究開発内容：Ru選択沈殿回収



特異なイオン対構造

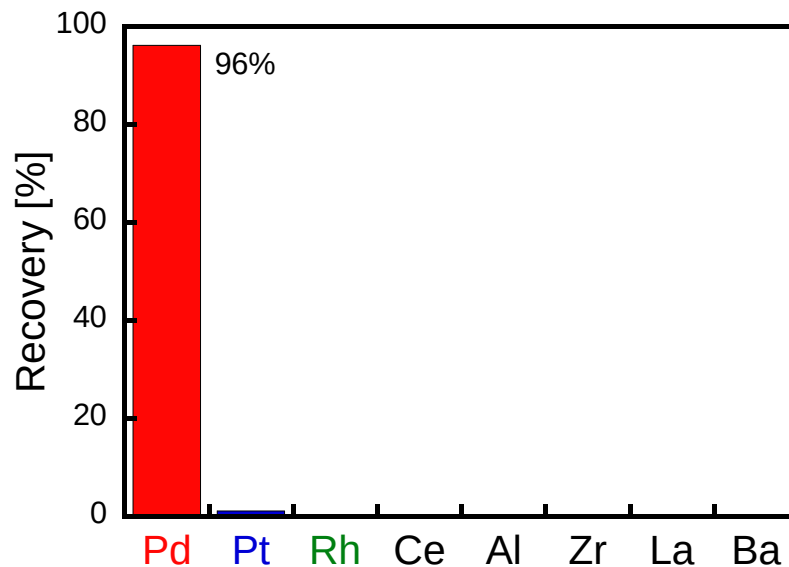
Ru選択回収を達成

研究開発内容：Pd選択抽出

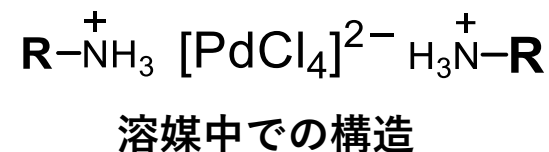


浸出模擬溶液の組成

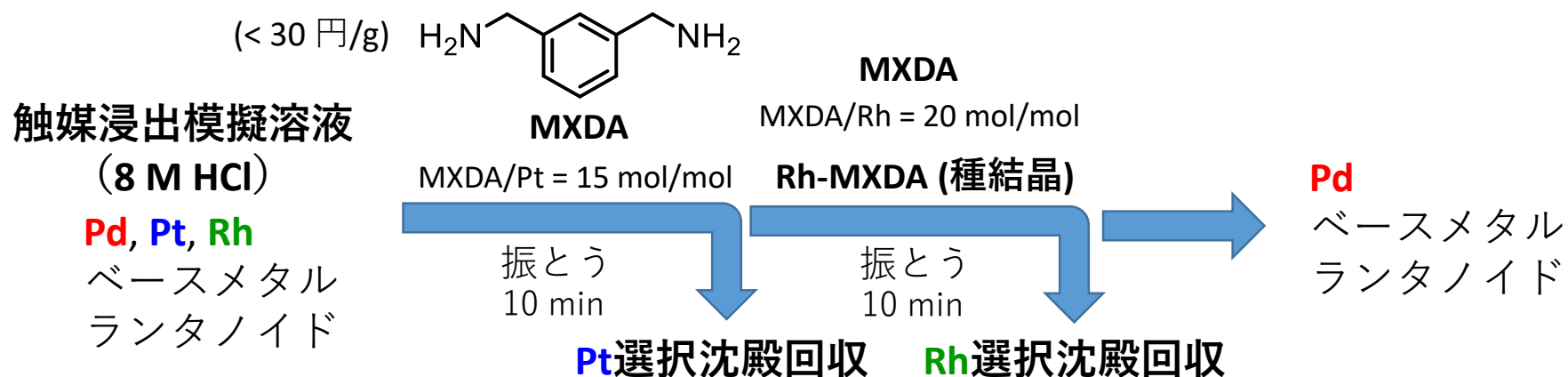
Metals	1 M HCl mg/L
Pd	100
Pt	67
Rh	33
Ce	644
Al	311
Zr	23
La	8
Ba	289



Pd選択回収を達成



研究開発内容：Pd, Rh, Pdの逐次分離回収



	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

Pt含有イオン結晶とRh含有イオン結晶の結晶形成速度差により選択性が発現

Pt, Rh, Pdの逐次分離を達成

研究成果の概要

- **第一級アミン化合物**を回収剤とすることで、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ターゲットとなる**PGMを優先的かつ選択的に回収**する方法の開発に成功
- PGM選択回収の機構を化学的に明らかにした

	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

PPDA: *p*-フェニレンジアミン, 2EHA: 2-エチルヘキシルアミン, HAPK: 4'-ヘキシル-4-アミノベンゾフェノン, MXDA: *m*-キシリレンジアミン, HexAni: 4-ヘキシルアニリン

環境政策等への貢献

- 本研究により、Os以外の任意のPGMを選択的に回収する技術が開発された
 - ➡ 資源の循環や利用効率向上に資する技術であり，SDGs (Sustainable Development Goals) の達成に大きく貢献する
- 本研究成果は金属回収率，選択性，回収剤の価格，回収方法の容易さの点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。
 - ➡ 特にRhは近年の価格高騰のため選択回収技術の開発が急務であったため，本技術の実用化が期待される
(企業と実用化に向けた共同研究を進めている)

研究成果の発表状況

【査読付き論文】計4件

- 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

【知的財産権】計2件

- 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

【本研究に関連する受賞】計7件

- 1) 松本和也: 秋田わか杉科学技術奨励賞（秋田県）(2019)
 - 2) 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）(2020)
- 他5件

【学会口頭発表】計7件

【国民との科学・技術対話】計2件