

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05578

研究課題名(和文) 選択的なイオン結晶形成に基づく白金族金属の選択回収と多孔質触媒創製

研究課題名(英文) Selective Recovery of Platinum Group Metals Based on Selective Ionic Crystal Formation and Preparation of Porous Catalysts

研究代表者

松本 和也 (Matsumoto, Kazuya)

秋田大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：70467025

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：白金族金属を含む塩酸溶液に複素環を有する第一級アミン化合物であるメラミンを添加することで、ロジウムを定量的かつ選択的に回収することに成功した。また、脂肪族第一級ジアミンである1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサンをを用いることで、白金の定量的かつ選択的な回収にも成功した。金属の選択的な回収は、イオン結晶形成が鍵となっていることが明らかとなった。イリジウムと第一級アミン化合物からなるイオン結晶を空気下で焼成することで多孔質酸化イリジウム触媒の作製に成功した。アニリンを用いたイオン結晶から得られた多孔質酸化イリジウム触媒は、極めて優れた酸素発生触媒能を示すことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

第一級アミン化合物を用いたイオン結晶形成に基づく新たな白金族金属選択回収法の開発に成功した。特にロジウムおよび白金については実用性の高い選択回収法であることを実証した。また、イオン結晶形成が選択回収の鍵となっていることを明らかにした。さらに、イリジウム含有イオン結晶は焼成により、多孔質酸化イリジウム触媒となることが判明した。作製した触媒は、市販品や過去の報告よりも優れた酸素発生触媒能を示すことが分かった。本研究の成果は、イオン結晶形成が選択回収技術としてだけでなく、新たな触媒作製技術としても応用できることを明らかにしており、リサイクル分野および触媒分野の発展に大きく寄与すると期待される。

研究成果の概要(英文)：Quantitative and selective recovery of rhodium was successfully achieved by adding melamine, which is a primary amine compound with a heterocycle, to hydrochloric acid solutions containing platinum group metals. We also succeeded in quantitative and selective recovery of platinum by using 1,4-bis(aminomethyl)cyclohexane, an aliphatic primary diamine compound. It was revealed that the formation of ionic crystals is the key to selective recovery of the metals. We succeeded in preparation of porous iridium oxide catalysts by calcination under air of ionic crystals composed of iridium and primary amine compounds. It was revealed that the porous iridium oxide catalysts obtained from ionic crystals using aniline exhibited excellent oxygen evolution catalytic ability.

研究分野：材料化学, 複合化学

キーワード：白金族金属 ロジウム 白金 イリジウム イオン結晶 第一級アミン化合物 酸素発生触媒

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

白金族金属 (PGM) は産業的価値の高い金属資源であり、安定な供給を実現するために二次資源からのリサイクルが必須である。しかし、金属を浸出させた溶液からの PGM 回収において、PGM は金属同士の性質が類似していることから、選択的な分離回収は極めて困難である。その中でもロジウム (Rh) は従来法 (溶媒抽出法、沈殿回収法、イオン交換法など) では経験的・理論的に優先的かつ選択的な回収ができない金属であるとされてきた。しかし我々は、芳香族第一級アミン化合物を用いることにより、白金 (Pt) やパラジウム (Pd) を含む塩酸溶液から Rh のみを優先的かつ選択的に沈殿物 (結晶) として回収することに世界で初めて成功し、報告している (K. Matsumoto et al., *ACS Omega*, **2019**, 4 (11), 14613-14620.; *Sci. Rep.*, **2019**, 9, 12414.; *ACS Omega*, **2019**, 4 (1), 1868-1873.)。しかし、Rh 回収において回収率や選択性は十分ではなく、また、Pt 等の他の PGM の選択回収技術も確立する必要があり、未だ多くの課題を抱えている。

PGM は主に触媒として用いられており、資源の高効率利用や触媒活性向上の観点からナノ微粒子化やナノ多孔質化が精力的に研究されている。金属種や保護配位子、還元方法など種々の条件の最適化が必須となるが、Rh, Ru, Ir およびその錯イオンは配位置換不活性かつイオン対形成も不利であるため、ナノ微粒子化やナノ多孔質化が困難である。Rh, Ru または Ir からなるナノ多孔質体の簡便な作製法は未だなく、高活性触媒開発のために新たな作製法の開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、PGM と第一級アミン化合物との選択的なイオン結晶形成を利用した PGM 選択回収技術を確立させる。さらに、得られるイオン結晶を前駆体としたナノ多孔質金属の簡便作製と触媒能を明らかにすることを目的とする。これまでの PGM 回収技術では、回収剤と金属が形成する構造に焦点が当たることなく、金属回収率や選択性のみが議論の対象であった。本研究は、革新的な PGM 回収法の確立を目指すと同時に、回収剤と金属が形成するイオン結晶に着目し、それをナノ多孔質触媒の前駆体として利用するというこれまでにない発想に基づく。これにより、PGM 回収技術としてだけでなく、新たな触媒作製技術としても応用でき、資源循環の点から非常に有用かつ重要な技術となることが期待される。

3. 研究の方法

(1) PGM 選択沈殿回収

PGM を含む塩酸溶液に第一級アミン化合物を添加し、振とうまたは攪拌することで生成した沈殿物をろ過にて回収した。ろ液および沈殿物中の金属量を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) を用いて測定することで、金属回収率および金属純度を評価した。第一級アミン化合物の分子構造や塩酸濃度、アミン添加量、金属濃度などを変化させて詳細な検討を行った。

PGM と第一級アミン化合物からなる沈殿物から単結晶を作製し、単結晶 X 線構造解析により詳細な構造を明らかにすることで、金属回収機構を議論した。

(2) イオン結晶の焼成による多孔質触媒の作製と評価

Ir の塩酸溶液に第一級アミン化合物を添加し、攪拌することで Ir とアミン化合物からなるイオン結晶を作製した。次に、イオン結晶を酸素存在下にて焼成することで酸化 Ir 触媒を得た。触媒の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、多孔質構造であるかどうかを評価した。

作製した多孔質酸化 Ir 触媒について、電気化学測定装置を用い、0.5 M 硫酸水溶液中における酸素発生触媒能について評価した。触媒前駆体であるイオン結晶の作製に用いたアミン化合物の種類や焼成条件が酸素発生過電圧に及ぼす影響を調べるとともに、市販の酸素発生触媒と性能を比較することで本触媒の有用性を評価した。

4. 研究成果

(1) メラミンを用いた Rh 選択沈殿回収

複素環を有する第一級アミン化合物であるメラミンを用いて PGM 回収試験を行ったところ、Rh を沈殿として回収できることが判明した。Pd や Pt が共存する場合においても Rh のみを選択的に回収できることが分かった (Fig. 1a)。PGM 濃度を各 5 mM から 50 mM に変更したところ、室温での回収では主に Pt が共沈してしまうことが分かったが、60 °C 以上の温度にて回収を行うと Rh のみを回収できることが判明した (Fig. 1b, c)。本研究で開発した Rh 回収法の有用性を示すため、様々な金属が含まれる自動車排ガス触媒浸出模擬溶液からの Rh 選択回収試験を実施した。得られた Rh 沈殿物を塩酸に再溶解させ、再度メラミンで析出させるという精製を行うことで、Rh 回収率 96%、Rh 純度 99.4% を達成した (Fig. 2)。Rh は一般的な回収法では選択回収できず、我々が過去に開発した Rh 回収法も選択性や回収率の点で不十分であったが、本研究で開発した Rh 回収法は複雑な組成の金属溶液から高選択的かつ高回収率で Rh を回収することができ、極めて実用性が高いことが明らかとなった。

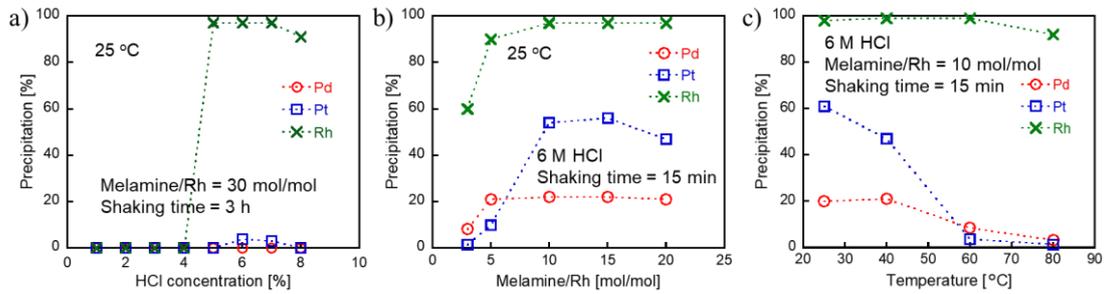


Fig. 1 (a) 金属濃度が各 5 mM の塩酸溶液からの金属回収試験における塩酸濃度の影響, 金属濃度が各 50 mM の塩酸溶液からの金属回収試験における (b) メラミン添加量の影響, (c) 回収時の温度の影響

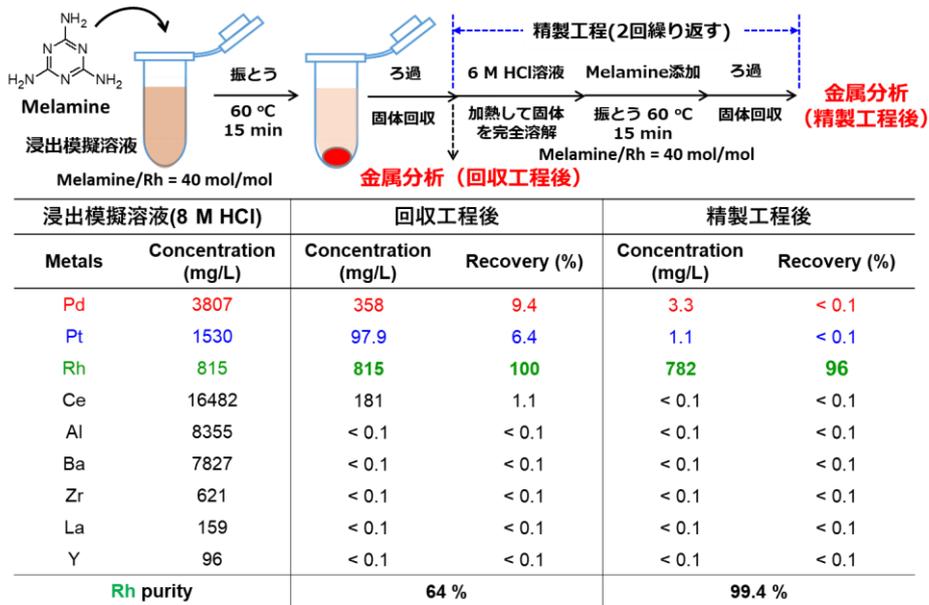


Fig. 2 自動車排ガス触媒浸出模擬溶液からの Rh 選択回収試験結果

Rh とメラミンからなる沈殿物から単結晶を作製し, X 線構造解析を行った。その結果, Fig. 3 に示すような構造が得られ, アミノ基ではなく, 複素環がプロトン化することで Rh 塩化物錯アニオンとイオン結晶を構築していることが判明した。これまで我々が開発してきた第一級アミン化合物を用いた PGM 回収においては, アミノ基がプロトン化することで金属錯イオンとイオン結晶を形成する例しかなかったため, 今回の結果は想定外であった。この特異な構造のイオン結晶を形成することが高選択的に Rh が回収できる鍵となると考えられる。

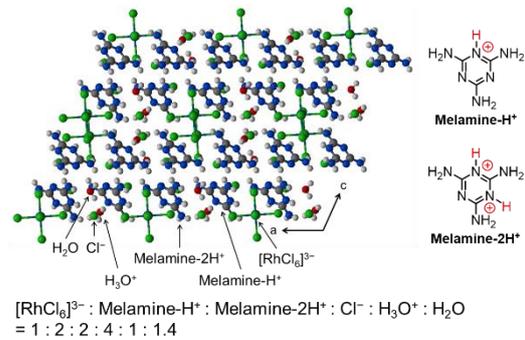


Fig. 3 単結晶 X 線構造解析結果

(2) 脂肪族ジアミンを用いた Pt 選択沈殿回収

脂肪族第一級ジアミン化合物である 1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン(BAC)を用いて PGM 回収試験を行ったところ, Pt を沈殿として回収できることが判明した。Pd や Rh が共存する場合においても, 広い塩酸濃度範囲において Pt のみを定量的かつ選択的に回収できることが分かった (Fig. 4a)。得られた沈殿物から単結晶を作製し, X 線構造解析を行ったところ, アミノ基がプロトン化した BAC と Pt 塩化物錯アニオンからなるイオン結晶であることが判明した (Fig. 4b)。

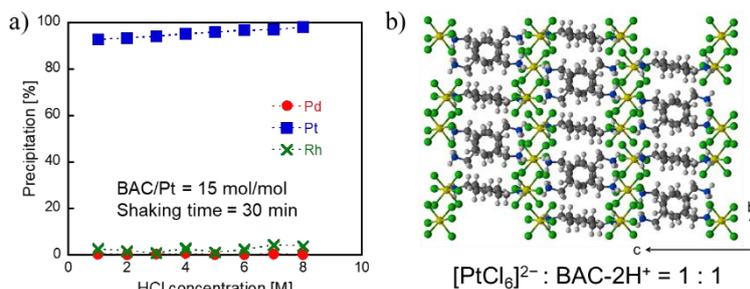


Fig. 4 (a) 金属濃度が各 5 mM の塩酸溶液からの金属回収試験における塩酸濃度の影響, (b) 単結晶 X 線構造解析結果

実際の使用済み自動車排ガス触媒を濃塩酸で浸出し、得られた触媒浸出液を用いて Pt 選択回収試験を実施した。得られた沈殿物の塩酸への再溶解および BAC を用いた再析出を行うことで、Pt 回収率 96%、Pt 純度 99.3%を達成した (Fig. 5)。この結果より、BAC を用いた Pt 回収法は実用性が高いことが明らかとなった。

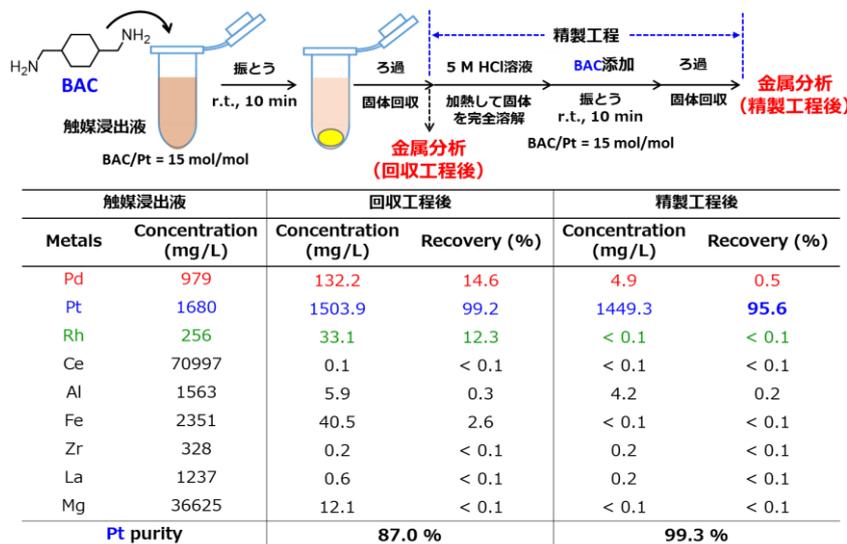


Fig. 5 自動車排ガス触媒浸出液からの Pt 選択回収試験結果

(3) イオン結晶の焼成による多孔質触媒の作製と評価

Ir 含有塩酸溶液に *p*-フェニレンジアミンを添加することで、沈殿物 (PPDA-Ir) を得た。これを空気雰囲気下にて焼成することで、多孔質酸化 Ir 触媒を作製した。380 °C で焼成した触媒の SEM 観察を行ったところ、多孔質構造であることが確認された (Fig. 6)。また、窒素ガス吸着測定より BET 比表面積を求めたところ、99.4 m²/g であった。

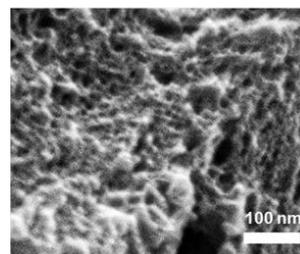
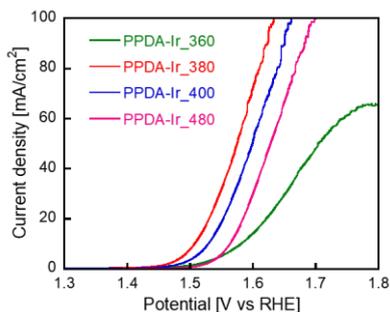


Fig. 6 触媒の SEM 像

0.5 M 硫酸水溶液中におけるリニアスイープボルタンメトリーにより、作製した触媒の酸素発生触媒能を評価した (Fig. 7)。電流密度 10 mA/cm² に到達した際の電位と水電解における酸素発生反応の酸化還元電位 (1.23 V) の差から酸素発生過電圧を求めたところ、380 °C で焼成した触媒が最も低い過電圧 (0.270 V) を示し、焼成温度が高温になるにつれて過電圧も高くなる傾向が見られた。



サンプル名	焼成温度 (°C)	酸素発生過電圧 (V) @ 10 mA/cm ²
PPDA-Ir_360	360	0.344
PPDA-Ir_380	380	0.270
PPDA-Ir_400	400	0.285
PPDA-Ir_480	480	0.326

測定条件 0.5 M 硫酸水溶液, 作用電極: グラッシーカーボン, 参照電極: Ag/AgCl, 対極: 白金, 走査速度: 0.01 V/s, 回転速度: 1600 rpm, 触媒量: 128 μg/cm²

Fig. 7 触媒のリニアスイープボルタモグラムと酸素発生過電圧

触媒の粉末 X 線回折測定を行ったところ、過電圧が低い触媒ほど結晶性が低いことが判明した (Fig. 8)。焼成温度を低くし、酸化 Ir の結晶性を抑えることが触媒能向上の鍵となることが明らかとなった。しかし、PPDA-Ir の 380 °C 未満における焼成では、十分な有機成分除去ができず、過電圧が高くなってしまう (Fig. 7)。そこで、より低温でも除去可能かつ Ir とイオン結晶を形成する第一級アミン化合物としてアニリンを選択した。検討の結果、Ir とアニリンからなるイオン結晶 (Ani-Ir) は、350 °C での焼成でも有機成分を除去できることが判明した。Ani-Ir を 350 °C で焼成した触媒の酸素発生過電圧は 0.255 V となり、PPDA-Ir を 380 °C で焼成した触媒の過電圧である 0.270 V よりも低い値であった (Fig. 9)。また、市販の高活性触媒として知られる田中貴金属社製の酸化 Ir 触

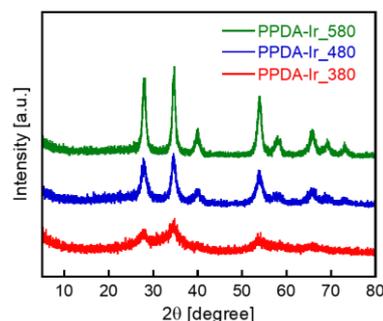


Fig. 8 触媒の粉末 X 線回折測定結果

媒や過去に報告されている文献値と比較しても、本研究の触媒の酸素発生過電圧は低く、優れた触媒能を有することが判明した。

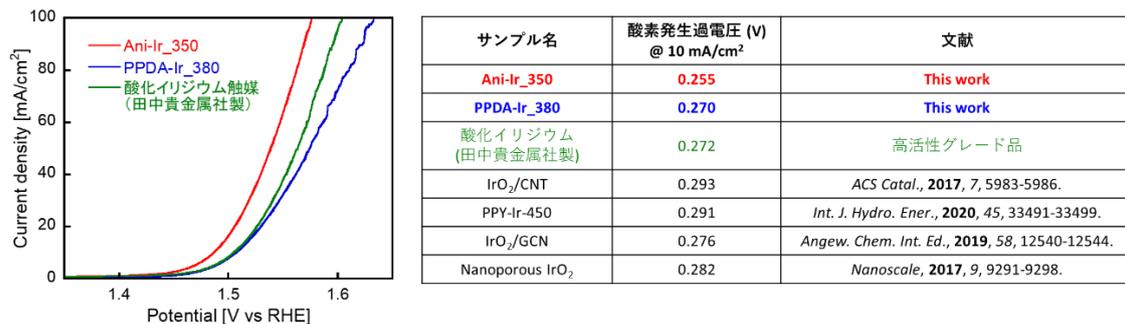


Fig. 9 本研究の触媒および市販の触媒のリニアスイープボルタモグラムと酸素発生過電圧

本研究において、イオン結晶形成に基づく新たな PGM 選択回収法の開発に成功した。特に Rh および Pt については、極めて複雑な組成である自動車排ガス触媒浸出液からも定量的かつ高選択的な回収に成功し、実用性の高い選択回収法であることを実証した。また、特異なイオン結晶形成が選択回収の鍵となっていることを明らかにした。さらに、Ir 含有イオン結晶は焼成により、多孔質酸化 Ir 触媒となることが判明した。触媒の作製条件を最適化することにより、市販品や過去の報告よりも優れた酸素発生触媒能を示す触媒の作製に成功した。これらの結果より、第一級アミン化合物と PGM のイオン結晶形成は、PGM 回収技術としてだけでなく、新たな触媒作製技術としても応用できることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 松本和也, 藤井里緒, 畠勇氣, 寺境光俊	4. 巻 70
2. 論文標題 第一級アミン化合物を用いた金属塩酸溶液からのレニウム沈殿回収	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 環境資源工学	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsumoto Kazuya, Sezaki Yuto, Hata Yuki, Jikei Mitsutoshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Selective Recovery of Platinum (IV) from HCl Solutions Using 2-Ethylhexylamine as a Precipitant	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Separations	6. 最初と最後の頁 40 ~ 40
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/separations8040040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 舟木麟太郎, 松本和也, 片桐洋史, 寺境光俊
2. 発表標題 イオン結晶の焼成による多孔質酸化イリジウムの作製と酸素発生触媒への応用
3. 学会等名 資源・素材2022 (福岡)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青木瞭太, 松本和也, 片桐洋史, 寺境光俊
2. 発表標題 メラミンを用いた塩酸溶液からの白金族金属の高選択沈殿回収
3. 学会等名 資源・素材2022 (福岡)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本和也, 坂本隆, 片桐洋史, 寺境光俊
2. 発表標題 ビスアミノメチルシクロヘキサンを用いた塩酸溶液からの白金高選択沈殿回収
3. 学会等名 資源・素材2022 (福岡)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林佳菜, 青木瞭太, 松本和也, 寺境光俊
2. 発表標題 メラミン含有架橋体を用いた低濃度ロジウム塩酸溶液からのロジウム回収
3. 学会等名 資源・素材学会2023年度春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松本和也, 青木瞭太, 寺境光俊
2. 発表標題 メラミンを回収剤としたイオン結晶形成に基づく白金族金属選択回収
3. 学会等名 資源・素材学会2023年度春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 舟木麟太郎, 松本和也, 寺境光俊
2. 発表標題 Rh含有イオン結晶の焼成によるナノ多孔質Rh触媒の作製と評価
3. 学会等名 日本素材物性学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青木瞭太, 松本和也, 寺境光俊
2. 発表標題 4-アミノベンゾフェノン誘導体を抽出剤とした金属混合溶液からのロジウム選択回収
3. 学会等名 資源・素材2021(札幌)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本和也, 畠勇氣, 寺境光俊
2. 発表標題 芳香族第一級アミン化合物を沈殿剤としたルテニウムの選択沈殿回収
3. 学会等名 資源・素材2021(札幌)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂本隆, 松本和也, 片桐洋史, 寺境光俊
2. 発表標題 シクロヘキサン環を有する脂肪族第一級ジアミンを沈殿剤とした白金の選択沈殿回収
3. 学会等名 秋田化学技術協会第56回研究技術発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青木瞭太, 松本和也, 片桐洋史, 寺境光俊
2. 発表標題 複素環を有する第一級アミン化合物を沈殿剤とした塩酸溶液からのロジウム高選択回収
3. 学会等名 資源・素材学会2022年度春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuya Matsumoto, Yuki Hata, Hiroshi Katagiri, Mitsutoshi Jikei
2. 発表標題 Selective Separation of Platinum Group Metals by Precipitation Using Primary Amine Precipitants
3. 学会等名 ICMR 2021 AKITA (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本和也, 畠勇氣, 片桐洋史, 寺境光俊
2. 発表標題 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
3. 学会等名 資源・素材2020 (仙台)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 畠勇氣, 松本和也, 片桐洋史, 寺境光俊
2. 発表標題 Highly Selective Recovery of Pt(IV) by Ionic Crystal Formation Using m-Phenylenediamine
3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 畠勇氣, 松本和也, 片桐洋史, 寺境光俊
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第13回資源・素材学会東北支部若手の会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青木瞭太, 松本和也, 寺境光俊
2. 発表標題 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
3. 学会等名 秋田化学技術協会第55回研究技術発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畠勇気, 松本和也, 片桐洋史, 寺境光俊
2. 発表標題 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. 学会等名 資源・素材2021年度春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 作田善哉, 松本和也, 寺境光俊
2. 発表標題 4-アセチルアニリンを用いた金属含有塩酸溶液からの白金選択沈殿回収
3. 学会等名 資源・素材2024年度春季大会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計7件

産業財産権の名称 白金族金属回収剤, 及び新規白金族金属回収法	発明者 松本和也, 寺境光俊, 片桐洋史, 橋野治	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-027406	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 白金族金属回収剤及び白金族金属回収方法	発明者 松本和也, 寺境光俊	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-014362	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 新規多孔質酸化金属	発明者 松本和也, 寺境光俊	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-213884	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 白金族金属回収剤、及び新規白金族金属回収法	発明者 松本和也，寺境光俊，片桐洋史	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-184328	出願年 2021年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 ルテニウム回収剤、および、ルテニウムの回収方法	発明者 松本和也，寺境光俊，畠勇氣，瀬崎勇斗	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-083285	出願年 2021年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 白金族金属回収剤及び白金族金属回収方法	発明者 松本和也，寺境光俊	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-033855	出願年 2021年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 金属-炭素触媒の製造方法	発明者 松本和也，寺境光俊	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2024-089955	出願年 2024年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	片桐 洋史 (Katagiri Hiroshi) (40447206)	山形大学・大学院理工学研究科・教授 (11501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関