

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2012

課題番号：23656566

研究課題名（和文） 金属複合化合物を経由する新規な白金族金属の再資源化プロセスの確立

研究課題名（英文） Establishment of new recycling process of platinum group metals via metal complex oxides

研究代表者

粕谷 亮 (KASUYA RYO)

独立行政法人産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・研究員

研究者番号：50509734

研究成果の概要（和文）：白金の回収における溶解プロセスの環境負荷を低減するため、白金とリチウムの複合酸化物を合成して塩酸に溶解する経路を検討した。白金黒と炭酸リチウムを混合し、空气中、600–800°Cで焼成することで白金とリチウムの複合酸化物である Li_2PtO_3 が得られた。得られた Li_2PtO_3 は塩酸に対して容易に溶解でき、濃度 1–12 M の範囲では塩酸の濃度上昇とともに Pt 溶解率が増加した。600°C で得た Li_2PtO_3 を 80°C の濃塩酸に 9 h 溶解したところ、Pt 溶解率はほぼ 100% に達した。 Li_2PtO_3 の溶解挙動を明らかにするため、誘導結合プラズマ発光分光分析法を用いて金属溶解率の時間変化を評価した。溶解初期に得られた結果から、リチウムは白金よりも迅速に溶解することがわかった。

研究成果の概要（英文）：To decrease the environmental load due to current Pt dissolution process, a route to dissolve Pt in hydrochloric acid (HCl) via a double oxide of Pt and Li, Li_2PtO_3 , was examined. Li_2PtO_3 powder was obtained by calcination of a mixture of Pt black and Li_2CO_3 powder at 600, 700 and 800° C in air. The resulting Li_2PtO_3 powder was soluble in HCl solution, and the Pt solubility increased with the concentration of HCl in the range of 1–12 M. The Pt solubility of Li_2PtO_3 increased with dissolution temperature, and nearly 100% solubility of Pt was recorded after dissolution treatment in 12 M HCl at 80° C for 9 h. To clarify the dissolution behavior of Li_2PtO_3 , the time dependence of metal solubilities was monitored by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. The dissolution studies of Li_2PtO_3 confirmed the faster leaching of Li than Pt, especially in the initial stages.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：再資源化、複合酸化物、 Li_2PtO_3 、塩酸、溶解特性

1. 研究開始当初の背景

白金族金属 (PGMs) は希少かつ高価であり、さらに資源偏在性が高いため供給リスクが高い元素群である。PGMs の需要が最も高いのは自動車用排ガス浄化触媒であるが、近年の新興国における自動車の急速な普及に伴って、PGMs の需要は今後さらに増加する見込み

である。これに対して、PGMs はフル生産の状態が続いていることから、廃触媒等からの PGM 回収の重要性は増加の一途を辿っている。

PGMs は、従来、王水などの強力な酸化剤を含む酸を用いて溶解した後に精製・回収されてきた。王水を用いて PGMs を溶解する場合、王水中で生じる塩素、および塩化ニトロシル

(NOCl)が酸化剤として働く。しかし、これらの酸化剤は腐食性が高く、有毒という問題がある。塩素ガスを塩酸に通気することでもPGMsを溶解できるが、プロセスの環境負荷を低減するためには、このような腐食性・毒性が高い酸化剤の使用を避けて、例えば塩酸だけでPGMsを溶解することが望まれている。

酸化剤を併用しない塩酸のみでの溶解は、塩酸に酸化力がないため、PGMsに前処理を施すなどの工夫が必要である。例えば、PGMを前処理して得られる Ca_4PtO_6 やPGM含有ペロブスカイト型複合酸化物は、塩酸に溶解できることが報告されている。しかし、これらの複合酸化物を作製するためには、合金化および酸化処理といった複雑な工程、または高温、長時間にわたる加熱処理が必要である。故に、より簡便、かつ穏やかな条件でPGMを含む複合酸化物が作製できれば、前処理の工程を簡略化することができ、PGMの溶解プロセスとしてより環境負荷の低い方法を提案することができる。

2. 研究の目的

本研究では、PGMsの回収における溶解プロセスの環境負荷を低減するため、上述したPGMsの前処理で作られる複合酸化物、特にPtとLiの複合酸化物である Li_2PtO_3 に着目し、Pt黒とLi塩を混合、焼成するという簡便な方法での Li_2PtO_3 の調製を試みた。 Li_2PtO_3 の調製条件としては、主に焼成温度について検討し、また焼成温度が Li_2PtO_3 の塩酸への溶解特性に対して及ぼす影響についても検討した。

3. 研究の方法

(1) Li_2PtO_3 の調製

Pt黒と Li_2CO_3 をメノウ乳鉢を用いて混合した。Ptに対するLiの原子比、Li/Pt比は2.0または4.0とした。Pt黒と Li_2CO_3 の混合物を管状電気炉を用いて、空气中、500から800°Cで1h焼成することで Li_2PtO_3 を調製した。

(2) 試料の溶解処理

焼成試料に塩酸(濃度1-12M)を加え、40から80°Cのいずれかの温度で5minから9h加熱攪拌した。溶解処理後に減圧濾過を行い、溶液試料と残渣を分離した。Pt溶解率は、錯イオン $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ のモル吸光係数をもとに、波長262nmにおける溶液試料の吸光度を用いて算出した。

処理時間を変えて得た溶液試料については、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)によりLiとPtの濃度を決定した。試料中の金属の量は、加圧酸分解法を用いて試料を全て溶解させた後に測定した。試料の加圧

酸分解は以下の手順で行った、全重量の1/10の重量の焼成試料と12M塩酸(10mL)をPTFE製の内筒に加え、ステンレス製の容器で密閉した後、恒温槽で保持した。保持条件は、600°C焼成試料、およびその残渣では80°C、9hとした。また、700、800°C焼成試料、およびそれらの残渣では180°C、2hとした。また、焼成試料は過剰な Li_2CO_3 を含んでいるため、 Li_2PtO_3 中のLi量はPtの2倍と仮定し、未反応の Li_2CO_3 由来のLiの量は次の式を用いて算出した。(溶液試料中のLiの量) - (全溶解した試料中のPtの量) × 2。

4. 研究成果

(1) Li_2PtO_3 の合成

Li_2PtO_3 の生成温度を調べるため、焼成温度を変えて試料を調製した。Li/Pt比を2.0として500-800°Cで焼成した試料のXRDプロファイルをFig. 1に示した。Fig. 1から、500-800°C焼成後に Li_2PtO_3 の生成が確認できた。しかし、700°C以下で焼成した試料では、未反応のPtに由来する回折ピークも確認された。

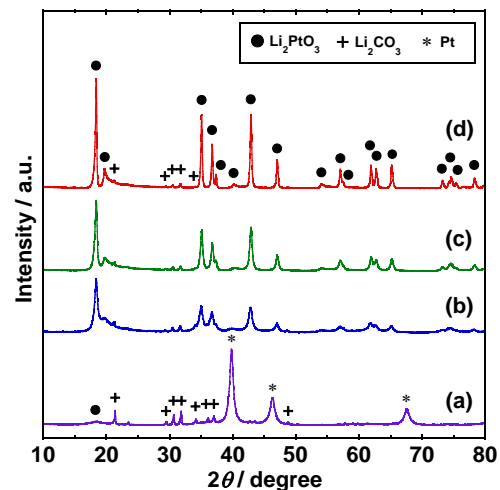


Fig. 1 Li/Pt比 = 2.0として得た焼成試料のXRDプロファイル。

(a) 500, (b) 600, (c) 700, (d) 800°C.

Ptは塩酸に対しては溶解しないため、未反応のPtが残存していると溶解率が減少する。そこで、Ptを完全に反応させるため、 Li_2CO_3 を過剰に用いて試料を調製した。

Li/Pt比を4.0として得た試料のXRDプロファイルをFig. 2に示した。Fig. 2から、600-800°C焼成試料ではPtに由来する回折ピークはほとんど確認できなかった。したがって、 Li_2CO_3 を過剰に用いることで、600°C、1hという低温、短時間の焼成でPtがほぼ完全に Li_2PtO_3 へと変化したことがわかった。600°Cでの焼成は Li_2CO_3 の融点(720°C)を下回

るため、 Li_2PtO_3 は固相反応により生成したことになる。 Pt 黒と Li_2CO_3 から Li_2PtO_3 が生成する反応は、式(1)のように表され、酸素は空気から供給される。

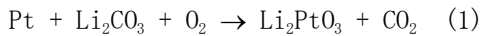


Fig. 2のXRDプロファイルから Li_2PtO_3 の結晶子径をシェラーの式を用いて求めたところ、 600°C 焼成試料では19 nm、 700°C 焼成試料では31 nm、 800°C 焼成試料では71 nmと算出された。これらの結果から、焼成温度が高くなると Li_2PtO_3 の結晶子径が増大することがわかった。

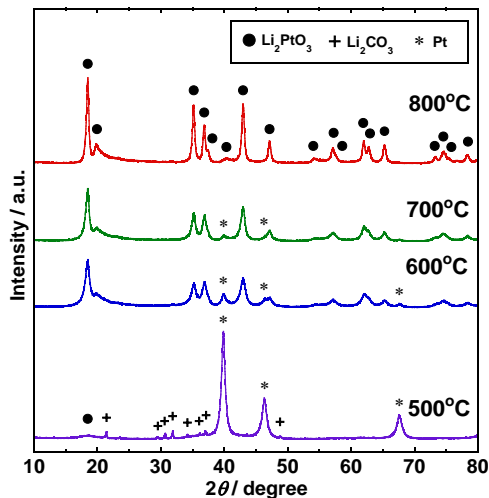


Fig. 2 Li/Pt比= 4.0として得た焼成試料のXRDプロファイル。

(2) 焼成温度が溶解特性に及ぼす影響

未反応の Pt が確認されなかった 600°C 、 700°C 、 800°C 焼成試料、および Pt 黒を塩酸に溶解し、 Pt 溶解率を算出した。溶解温度を 60°C 、溶解時間を9hとしたときの Pt 溶解率をFig. 3に示した。 Pt 溶解率は、 600°C 焼成試料では76.5%であったのに対して、 Pt 黒では3.1%に留まった。これらの結果から、 Li_2PtO_3 を経由することで塩酸に対する Pt 溶解率が大幅に増加したことがわかった。

また、焼成温度が高くなると塩酸に対する Pt 溶解率は低下し、 700°C 焼成試料では11.2%、 800°C 焼成試料では3.7%という値に留まった。これは、焼成温度が上昇すると Li_2PtO_3 の結晶子径、または粒子径が増大し、塩酸に対する接触面積が減少したためと考えられる。

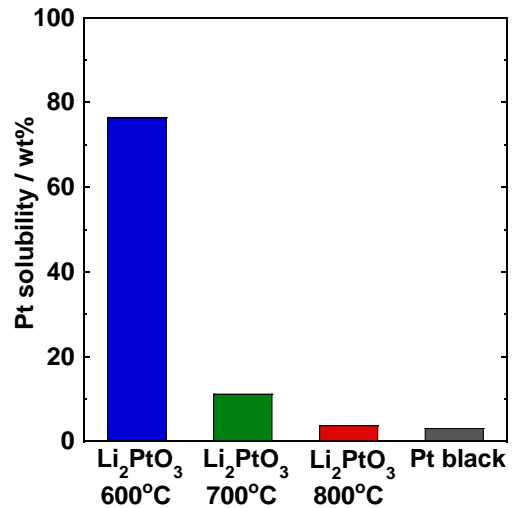


Fig. 3 12 M 塩酸を用いて 60°C で9 h 溶解処理した焼成試料および Pt 黒の Pt 溶解率。

(3) Pt 溶解率の塩酸濃度依存性

焼成温度が低くなるほど Pt 溶解率が増加したことから、次に 600°C 焼成試料を用いて塩酸濃度依存性を評価した。1-12 Mの塩酸を用いて 60°C で溶解処理を行った結果、塩酸の濃度上昇とともに Pt 溶解率が増加したことがわかった。これらの結果から、 Li_2PtO_3 の溶解には高濃度の塩酸を用いることが望ましいことが分かった。

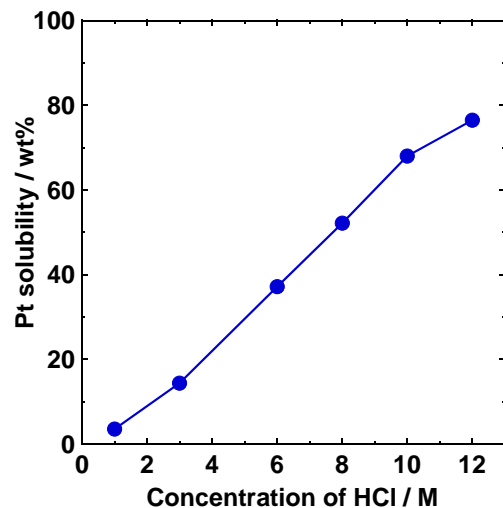


Fig. 4 600°C 焼成試料を1-12 M 塩酸中、 60°C で9 h 溶解処理したときの Pt 溶解率。

(4) Pt 溶解率の溶解温度依存性

Li_2PtO_3 の溶解特性に対して及ぼす溶解温度の影響を調べるため、Pt 溶解率が最も高かった 600°C 焼成試料を 40–80°C で塩酸に溶解した。得られた Pt 溶解率を Fig. 3 に示した。Fig. 3 から、溶解温度の上昇に伴って Pt 溶解率が増加し、40°C では 39.2% であったのに対して、80°C では 99.9% と、ほぼ完全に溶解できた。

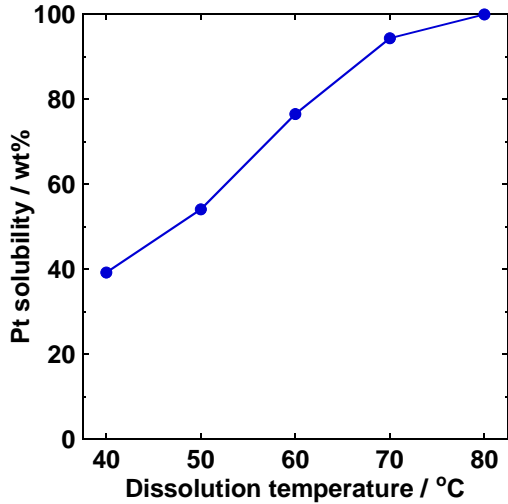


Fig. 5 600°C 焼成試料における Pt 溶解率の溶解温度依存性。

(5) 金属溶解率の時間変化

Li_2PtO_3 の金属溶解率が溶解時間とともにどう変化するか調べるため、溶解温度を 80°C に固定し、600–800°C 焼成試料を 80°C の塩酸に 0.5–9 h の範囲で溶解した。得られた Li 溶解率および Pt 溶解率を Fig. 6(a), (b) にそれぞれ示した。Fig. 6 から、焼成温度、および溶解時間によらず、Li 溶解率は Pt 溶解率を上回っていた。この結果から、Li は Pt よりも迅速に溶解したことが示唆された。そこで、初期の溶解挙動を調べるため、溶解時間を 5–60 min として溶解処理を行った。得られた Li, Pt 溶解率をそれぞれ Fig. 7(a), (b) に示した。Fig. 7 から、溶解初期においても Li 溶解率は Pt 溶解率を上回っていた。これらの結果から、 Li_2PtO_3 中の Li は Pt よりも迅速に溶解することがわかった。

(6) 溶解液中での Pt イオンの状態

塩酸溶解後の Pt の存在状態を調べるため、600°C 焼成試料を 12 M の塩酸を用いて 60°C で 9 h 溶解して得た溶液試料の紫外-可視吸収 (UV-vis) スペクトルを測定した。得られた結果を Fig. 8 に示した。Fig. 8 から、溶液試料は波長 262 nm をピークとする吸収を示した。また、塩化白金 (IV) 酸水溶液でも同じ波長 262 nm に吸収ピークが確認されたことか

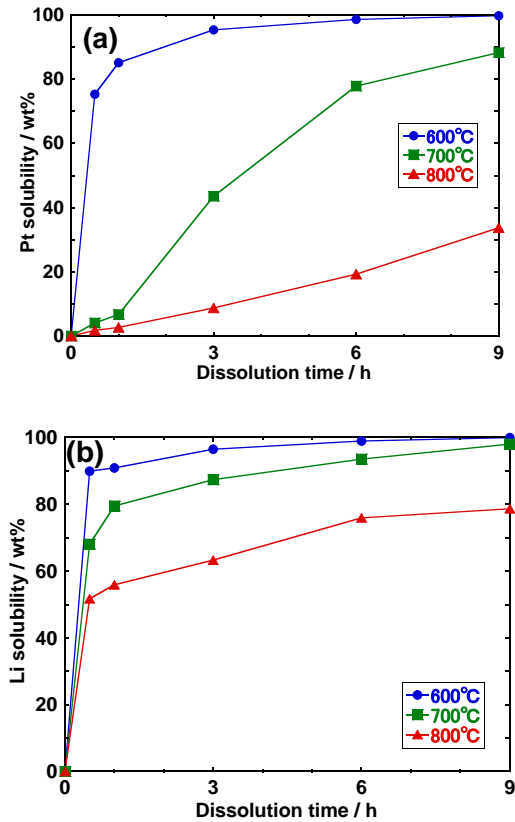


Fig. 6 600–800°C 焼成試料における金属溶解率の溶解時間依存性。

(a) Pt, (b) Li.

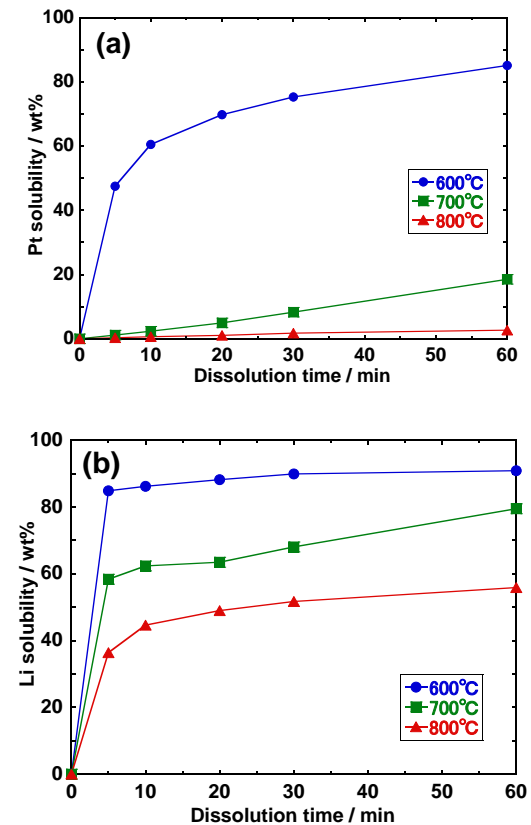


Fig. 7 600–800°C 焼成試料における金属溶解率の溶解時間依存性。

ら、この吸収ピークは錯イオン $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ に由来する。したがって、 Li_2PtO_3 中の Pt^{4+} は塩酸溶解後、 Cl^- と錯イオン $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ を形成したことが示唆された。 Li_2PtO_3 と塩酸が反応して塩化白金(IV)酸が生成したと仮定すると、その反応式は以下のように表せる。

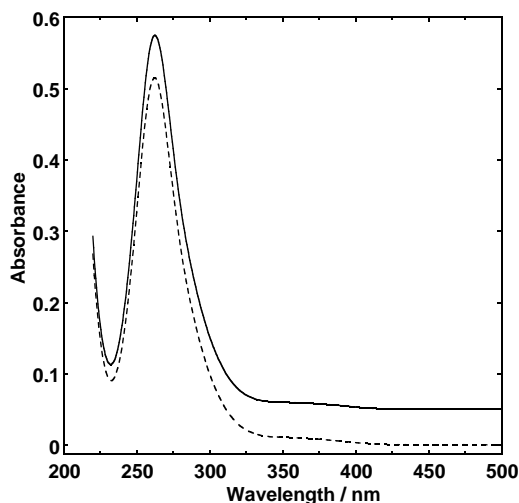


Fig. 8 溶液試料のUV-vis スペクトル。

(実線) 600°C焼成試料を12Mの塩酸を用いて60°C、9h溶解して得た溶解液(200倍希釈)、
(破線) 塩化白金(IV)酸水溶液(Pt濃度: 2.30×10^{-5} mol/L)。

錯イオン $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ は、王水や塩酸-塩素ガスを用いる従来のPt溶解プロセスでも同様に生じる。したがって、 Li_2PtO_3 の塩酸溶解液に対しても、溶媒抽出法や沈殿分離法などの既存の精製・回収方法をそのまま適用できる。これらのことから、本研究で提案された Li_2PtO_3 を経由するPtの塩酸による溶解プロセスは、Pt回収における溶解プロセスの環境負荷低減に有効と考えられる。

(6) 溶解処理による結晶構造の変化

金属溶解率の時間変化から、塩酸との反応によって Li_2PtO_3 中のLiが迅速に溶解することがわかった。この結果から、溶解処理後の残渣では、Ptに対するLiの比は Li_2PtO_3 の化学量論比である2.0を下回ると予想される。溶解処理に伴うLi/Pt比、および結晶構造の変化を調べるため、溶解処理後の残渣をICP分析、およびXRD測定により評価した。

600–800°C焼成試料を80°Cで5分溶解した後の残渣をICP分析した結果、Li/Pt比はいずれも2.0を下回っていた。また、600–700°C焼成試料の残渣のXRDプロファイルでは、 Li_2PtO_3 (003)に由来する回折ピークが高角度

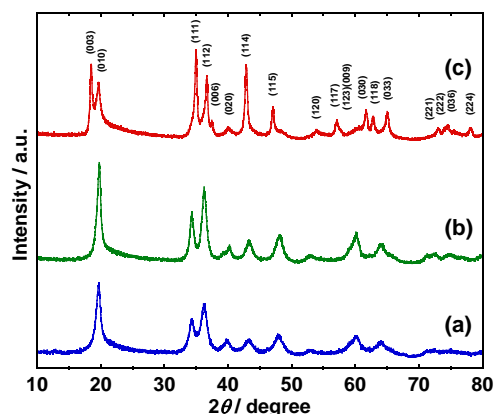


Fig. 9 焼成試料を80°Cで5 min溶解処理した後の残渣のXRDプロファイル。

(a) 600, (b) 700, (c) 800°C焼成試料。

側にシフトしていた。この結果は、溶解処理によってc軸の格子定数が減少したことを示す。

Li_2PtO_3 は層状酸化物であり、Li層とPt層がc軸方向に積層した構造をとる。溶解処理によって Li_2PtO_3 のc軸の格子定数が減少した理由は、結晶中の Li^+ がサイズの小さい H^+ と置き換わり、層間距離が減少したためと考えられる。

(7) Pt担持触媒に対する本プロセスの適用結果

単体であるPt黒に対しては、複合酸化物を経由して塩酸に溶解する本プロセスの有効性を示すことができた。しかし、本プロセスを実際に回収用途で利用するためには、触媒等のPGM含有材料に対しても本プロセスが有効であることを実証する必要がある。

担持触媒中の白金に対しても本プロセスが有効か確認するため、Pt担持触媒(Pt含有量: 5 wt%、担体: アルミナ)と Li_2CO_3 を混合し、空气中、600–800°Cで1h焼成した。 Li_2CO_3 の添加量は、Ptに対してはLi/Pt比が4.0(原子比)、Alに対してはLi/Al比が1.0(原子比)となる量をそれぞれ計算し、それらを合計した値とした。

600–800°C焼成試料をXRD測定したところ、担体である $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、およびLiとAlの複合酸化物である LiAlO_2 は確認できたが、 Li_2PtO_3 に由来する回折ピークは見られなかった(Fig. 10)。これは、試料中に存在するPtの割合が5 wt%と低いためと考えられる。

焼成試料中のPtが酸化状態となっていれば、塩酸に溶解できると考え、12M塩酸を用いて溶解処理を行った。溶解温度を80°C、溶解時間を9時間とした場合の600–800°C焼成試料のPt溶解率をFig. 11に示した。この

結果、600°C焼成試料では Pt 溶解率は 28.6% に留まったのに対して、700、800°C焼成試料では Pt 溶解率はそれぞれ 93.9%、92.0%に達した。以上の結果から、本プロセスは Pt 担持触媒に対しても有効であるとわかった。

単体である Pt 黒に対して本プロセスを適用した場合、600°C焼成試料が最も高いPt溶解率を示したのに対して、担持触媒中の Pt を効率よく溶解させるためには 700°C以上での焼成が必要であった。この理由は現在、以下のように考えている。担持触媒に含まれる γ - Al_2O_3 は多孔質であるため、アルミナの細孔内部に Pt 微粒子が存在していると考えられる。アルミナの細孔径に対して原料である Li_2CO_3 粒子が大きいと、細孔内に存在する Pt 微粒子は Li_2CO_3 粒子と接触できず、焼成後も未反応のまま残存する。これに対して、700°C

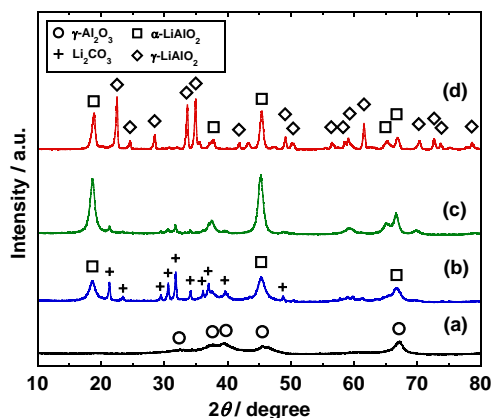


Fig. 10 Pt/Al₂O₃およびPt/Al₂O₃とLi₂CO₃を混合、焼成した試料のXRDプロファイル。
(a) Pt/Al₂O₃, (b) 600, (b) 700, (d) 800°C焼成試料.

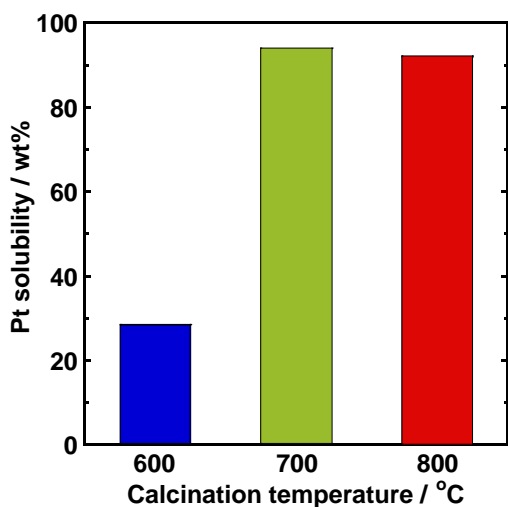


Fig. 11 焼成試料を 12 M 塩酸を用いて浸出処理したときの Pt 溶解率.

での焼成では Li_2CO_3 の融点(720°C)に比較的近く、 Li_2CO_3 が流動して Pt 微粒子と接触できるようになった可能性がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① 粕谷亮, 三木健, 多井豊, Preparation of Li_2PtO_3 and their solubility properties in hydrochloric acid, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, 121 巻, 2012, 261-264
DOI: 10.2109/jcersj2.121.261

[学会発表] (計2件)

- ① 粕谷亮, 三木健, 多井豊, Li_2PtO_3 の調製と酸に対する溶解特性, 資源・素材学会春季大会, 2013年3月28日、千葉工业大学(千葉県)
- ② 粕谷亮, 三木健, 多井豊, 塩酸に対して高い溶解性を示す Li_2PtO_3 の調製, 日本セラミックス協会年会, 2013年3月17日、東京工业大学(神奈川県)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 複合酸化物を経由する貴金属の回収方法および装置

発明者: 粕谷亮, 三木健, 多井豊

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2012-123604

出願年月日: 平成 24 年 5 月 30 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

粕谷 亮 (KASUYA RYO)

独立行政法人産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・研究員

研究者番号: 50509734