

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：32503

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870686

研究課題名(和文)白金族金属の新規分離・回収法の開発

研究課題名(英文)Recovery of Platinum Group Metals Using Perovskite-type Oxide

研究代表者

永井 崇(NAGAI, Takashi)

千葉工業大学・工学部・准教授

研究者番号：40533633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：自動車排ガス浄化触媒からの白金族金属の新しいリサイクル方法を開発するため、様々なペロブスカイト型酸化物の白金族金属酸化物の吸蔵特性について調査した。自動車排ガス触媒に含まれる白金、パラジウム、ロジウムの3種類の白金族金属それぞれについて、適切な複数のペロブスカイト型酸化物を適切に選択することで、自動車排ガス浄化触媒から白金族金属を回収すると同時に元素ごとに単体分離可能な画期的なリサイクル方法を提案した。

研究成果の概要(英文)：PGM oxide absorption properties of various perovskite-type oxides are investigated to develop a new recovery and separation process. The various perovskite-type oxide were synthesized with metallic platinum, palladium, rhodium at high temperature in air atmosphere. And the PGM contents in the perovskite-type oxide after the experiment are determined by chemical analysis. Some of them have the properties to absorb specific PGM oxide selectively. In addition, in order to increase the amount of absorption of PGM oxide and composition of the perovskite-type oxide experimental temperature was investigated. Then it is also found that doping another specific element to the perovskite-type oxide is effective to increase the amount of absorption of PGM oxide. Then a new recovery process of PGM from wasted automobile catalyst, in which PGM can be separate to each element, was designed.

研究分野：金属生産工学

キーワード：リサイクル 白金族金属 自動車触媒

1. 研究開始当初の背景

白金族金属(PGM)の白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)は、それぞれ需要の約 40, 60, 80%が自動車の排ガス浄化触媒として利用されている。排ガス規制の強化および新興国における需要増加のため、今後、Pt, Pd, Rh の需要はますます増加していくことが予想される。PGM は高価であり、産出量も年間 Pt, 245 t, Pd, 299 t, Rh, 27 t と少なく、資源の偏在により産出国も限られるため、安定供給のためには使用済み製品からのリサイクルは極めて重要である。

自動車排ガス触媒の一般的な構造は、八ニカム構造のコーデイエライト(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO 系セラミック)の担体上に、助触媒(CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>)などを含むウォッシュコートが塗布されており、ここに PGM がナノ粒子の形で分散している。

これまでの自動車廃触媒からの白金族金属の回収方法としては、(1)触媒を高温溶融し、PGM をコレクターメタルに濃縮する手法(ローズ法)、(2)既存の非鉄金属製錬プロセスを利用して PGM を濃縮する手法、(3)王水や塩素などを用いて PGM を浸出する湿式法などが研究されている。いずれの手法を用いた場合も、各 PGM 元素に分離するため、最終的には酸などに溶解し、溶媒抽出法などを用いて各 PGM 元素を分離する工程が必要となる。しかしながら、白金族金属は、化学的に非常に安定であり容易には水溶液には溶解しない。このため、合金化や塩化処理などにより PGM の水溶液への溶解性を向上させる研究がなされており、申請者らもこれに関連する研究を実施してきた。また、各白金族元素を分離するための溶媒抽出法についても、非常に多くの課題があり、新しい抽出液の開発あるいは溶媒抽出以外の分離方法(樹脂、微生物、バイオマス利用など)の研究などがさかんに実施されてきた。

2. 研究の目的

これに関連して、野村らによってペロブスカイト型酸化物を用いた PGM の新しい回収方法についての報告がある。この手法は、PGM を酸化雰囲気下(大気中)で高温保持し、酸化した PGM(気体)をペロブスカイト型酸化物に吸蔵させ回収するものである。本研究では、PGM 酸化物を含む酸化物の物性調査を目的に、実験を進めていたところ、Pt 酸化物、Pd 酸化物および Rh の酸化物を吸蔵しやすい酸化物がそれぞれ存在することを見出した。

本研究では、新しい PGM 分離・回収手法を提案する。この手法では、PGM は酸化物として回収できるため、強力な酸化剤を用いることなく、塩化物イオンなどの錯化剤のみで水溶液に溶解することができる。また、すでに、各 PGM 元素に分離済みであるので、その後の分離工程も不要であり、セメンテーションや電析など簡単な手法で、PGM を回

収することが可能である。この手法により、先述した現状リサイクルの際の課題となっている(1)PGM の水溶液への溶解性向上と(2)PGM 元素の分離方法の開発の両課題を同時に解決することが可能となる。

3. 研究の方法

(1) ペロブスカイト型酸化物の選定

適切なペロブスカイト型酸化物を選定するため、様々なペロブスカイト型酸化物を作製し、その白金族金属酸化物の吸蔵特性を調査した。酸化物の合成に必要な試薬を電子天秤で秤量し、メノウ乳鉢で混合後、Pt 坩堝、Pd 箔または Rh 板上で、所定時間、所定温度、大気雰囲気の条件で試料を焼成した。焼成後の試料は粉碎し均一にした後、粉末 X 線回折を用いて生成相の同定を行った。焼成した試料の一部を濃塩酸で加熱溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)を用いて Pt、Pd、Rh の濃度分析を行い、各ペロブスカイト型酸化物の白金族金属酸化物の吸蔵特性を明らかにした。

(2) 吸蔵特性の向上

ペロブスカイト型酸化物の白金族金属酸化物の吸蔵特性を向上させるため、ペロブスカイト型酸化物の組成比の変更および第三元素の添加の影響について調査した。

4. 研究成果

(1) ペロブスカイト型酸化物の選定

実験結果の一例として、各種ペロブスカイト型酸化物の白金酸化物の吸蔵特性を表 1 に記す。

表 1. 白金酸化物の吸蔵特性

酸化物	Pt 含有率, C (mass%)
BaCeO <sub>3</sub>	0.15
CaTiO <sub>3</sub>	0.14
LaScO <sub>3</sub>	0.08
SrZrO <sub>3</sub>	0.05
BaTiO <sub>3</sub>	0.01
CaZrO <sub>3</sub>	0.01
NdScO <sub>3</sub>	0.03
BaZrO <sub>3</sub>	0.07
MgTiO <sub>3</sub>	×
LaAlO <sub>3</sub>	×
NdAlO <sub>3</sub>	×
CeAlO <sub>3</sub>	×
DyAlO <sub>3</sub>	×
NdFeO <sub>3</sub>	0.03
DyFeO <sub>3</sub>	×
YAlO <sub>3</sub>	×
SrTiO <sub>3</sub>	0.03
NiTiO <sub>3</sub>	×
CaSiO <sub>3</sub>	×
LaFeO <sub>3</sub>	×
LaYO <sub>3</sub>	×
DyScO <sub>3</sub>	0.03

ペロブスカイト型酸化物によって、白金酸化物の吸蔵特性が異なり、本研究で実施した実験条件では、BaCeO<sub>3</sub>が白金酸化物をもっともよく吸蔵することが分かった。

パラジウム、ロジウムについても同様に調査を実施した。

### (2) 吸蔵特性の向上

ペロブスカイト型酸化物 BaCeO<sub>3</sub> について白金酸化物の吸蔵特性と組成の関係を表2に記す。

表2. 白金酸化物吸蔵特性と組成

酸化物	Pt 含有率, C (mass%)
BaCeO <sub>3</sub>	0.15
Ba <sub>0.95</sub> CeO <sub>3</sub>	0.08
BaCe <sub>0.95</sub> O <sub>3</sub>	0.48

BaCeO<sub>3</sub>については、Ba と Ce の比を 0.95:1 とした場合は、化学量論比のものと比較して白金含有量が小さくなり、1:0.95 とした場合には、白金含有量は増加した。いくつかのペロブスカイト型酸化物についても同様の結果が得られた。このことから、白金酸化物は、ペロブスカイト型酸化物(ABO<sub>3</sub>)の B サイトに置換し吸蔵されているものと推測される。

ペロブスカイト型酸化物 BaCeO<sub>3</sub> について第三元素を添加した場合の白金酸化物の吸蔵特性を表3に記す。

表3. 第三元素添加の影響

酸化物	Pt 含有率, C (mass%)
BaCeO <sub>3</sub>	0.15
Ba <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	0.14
Ba <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> CeO <sub>3</sub>	0.09
BaCe <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	0.66
BaCe <sub>0.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	0.65
BaCe <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	0.13
BaCe <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	0.27
BaCe <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	0.54

ペロブスカイト型酸化物 BaCeO<sub>3</sub> の Ba を Sc や Y など置換しても白金吸蔵特性の向上は見られなかった。Ce を Y や Nd などの希土類元素で置換すると白金酸化物の吸蔵特性が向上することが分かった。

### (3) まとめ

種々のペロブスカイト型酸化物の白金族金属酸化物(白金酸化物、パラジウム酸化物およびロジウム酸化物)の吸蔵特性が明らか

になった。3種類のペロブスカイト型酸化物を適切に選択することで、自動車排ガス浄化触媒から白金族金属を回収すると同時に元素ごとに分離することの可能な画期的なリサイクル方法を提案することが可能となった。

### 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 0件)

[学会発表](計 5件)

永井 崇; “ペロブスカイト型酸化物を利用した白金族金属のリサイクル”, 資源・素材学会, 愛媛大学(愛媛県松山市), 2015年9月8~10日

H. Kumakura, K. Nagai, S. Yanai and T. Nagai; “Recovery of Platinum Group Metals from Wasted Automobile Catalyst Using Perovskite-type Oxide”, EMC 2015 (8th European Metallurgical Conference) Düsseldorf (Germany), 2015年6月14~17日.

K. Nagai, H. Kumakura, S. Yanai and T. Nagai; “Recovery of Platinum Group Metals from Wasted Automobile Catalyst Using Perovskite-type Oxide”, 2015 TMS Annual Meeting & Exhibition, Orlando, FL, USA, 2015年3月15~19日.

T. Nagai, K. Nagumo, H. Ishii, and T. Wada; “Platinum Group Metal Oxide Absorption Properties of Perovskite-type Oxide”, 2014 TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego, CA, USA, 2014年2月16~20日.

永井 崇, 南雲 和真, 石井 寛之, 和田 卓也; “ペロブスカイト型酸化物を利用した白金族金属のリサイクル”, 日本金属学会 2013 年秋期講演大会, 金沢大学(石川県金沢市), 2013年9月17~19日

[図書](計 0件)

[産業財産権]  
出願状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:

出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

永井 崇 (NAGAI Takashi)  
千葉工業大学・工学部・准教授  
研究者番号：40533633