

ペロブスカイト型酸化物を用いた白金族金属のリサイクル

Recycling of Platinum Group Metals Using Perovskite-type Oxide

● 永井 崇
 機械サイエンス学科 准教授
 南雲 和真
 機械サイエンス学科 学生
 石井 寛之
 機械サイエンス学科 学生
 和田 卓也
 機械サイエンス学科 学生

● Takashi NAGAI
 Dept. of Mechanical Science and Engineering, Associate Professor
 Kazuma NAGUMO
 Dept. of Mechanical Science and Engineering Undergraduate Student
 Hiroyuki ISHI
 Dept. of Mechanical Science and Engineering Undergraduate Student
 Takuya WADA
 Dept. of Mechanical Science and Engineering Undergraduate Student

● 2013年9月20日受付

● Received : 20 September 2013

A large amount of platinum group metals (PGMs) are used in automobile catalyst. It is important to recover these metals from wasted catalyst. Recently, a recovery process that PGM oxides were absorbed into perovskite-type oxide has been suggested. In addition, it is thought that the PGM can be separate to each element in this process if the perovskite-type oxide is selected properly. In this study, the absorption properties of CaTiO_3 and BaCeO_3 are investigated. CaTiO_3 and BaCeO_3 were synthesized with metallic platinum or palladium at high temperature in air atmosphere. And the platinum or palladium contents are investigated by chemical analysis. The CaTiO_3 absorbed both platinum and palladium oxide, while the BaCeO_3 absorbed only platinum.

キーワード : Platinum Group Metals, Recycling, Perovskite-type Oxide

1. はじめに

白金族金属 (PGM) とは、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir) および白金 (Pt) の6種類の金属の総称であり、これに金 (Au) および銀 (Ag) を加え貴金属と呼ぶことが一般的である。白金族金属は、触媒や電子材料などに広く利用されており、様々な産業で欠くことのできない金属である。白金族金属の世界の年間産出量は、産出の多い Pt, Pd で 200-300t 程度、ほかの白金族金属は、数 t から数十 t 程度であり、Au (2,500t) や Ag (22,000t) などと比べても非常に少ない。また、資源が南アフリカ、ロシアなどの数ヶ国に偏在しており、安定供給に不安があり、そのためにも使用済み製品等からのリサイクルは非常に重要である。^[1]

図1に Pt, Pd, Rh の用途別需要を示す。Pt, Pd, Rh は、自動車排ガス浄化触媒に多く利用されており、使用済み触媒からの白金族金属のリサイクルは重要であると考えられる。

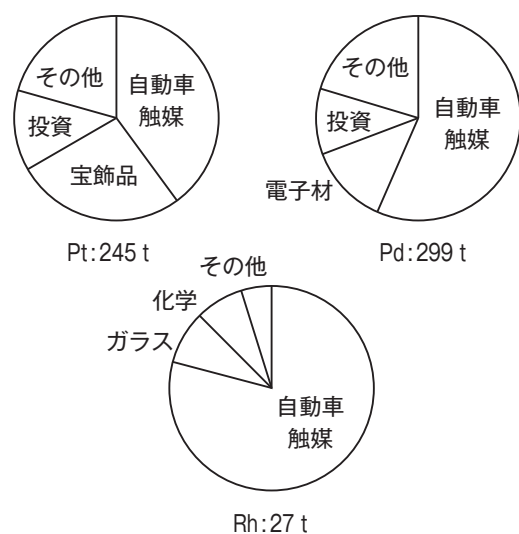


図1 Pt, Pd および Rh の用途別需要 (2010年)

自動車排ガス浄化触媒とは、エンジンで燃料を燃焼させた際に発生する一酸化炭素、酸化窒素および炭化水素などの有害な排気ガスを無害化するための触媒であり、その構造は、コーディエライトや金属の担体に、助触媒となる酸化セリウムや酸化ジルコニウムとともに白金族金属の金属微粒子を分散させたものである。現在は、Pt, Pd, Rhの三元触媒が主に利用されている。(図2)

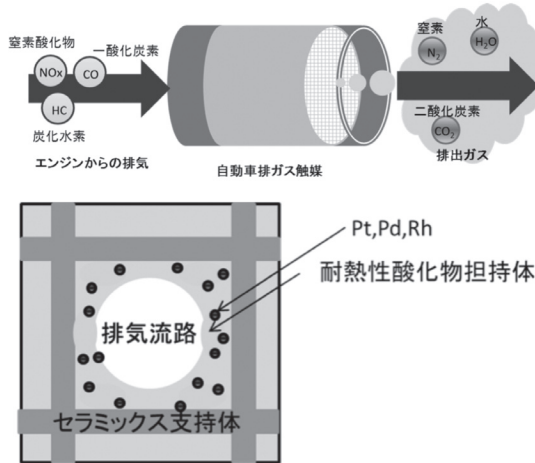


図2 自動車排ガス触媒模式図

廃自動車排ガス触媒や廃電子基板などの貴金属を含有する廃棄物からの貴金属の回収方法としては、銅製錬プロセスなどの非鉄製錬プロセスなどを利用したものがある。銅精錬プロセスを利用した貴金属の回収フローを図3に示す。廃棄物中の貴金属は、マット、粗銅を経て、濃縮され、電解精錬工程で電解スライムとして回収される。^[2]

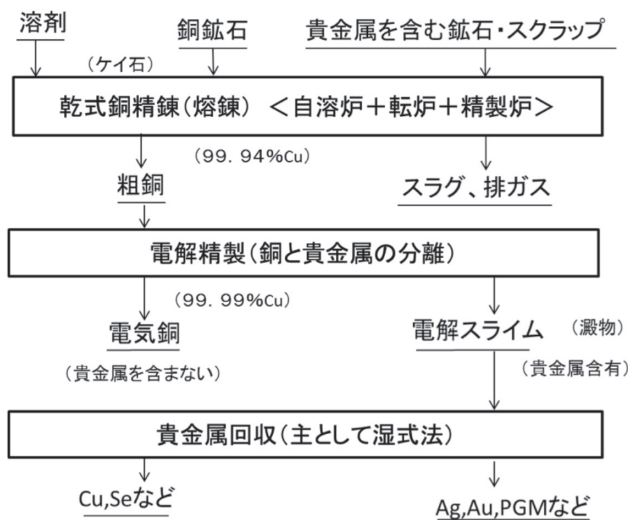


図3 銅精錬プロセスによる貴金属の回収フロー

また、廃自動車排ガス触媒からの白金族金属の回収方法として、ローズ法が開発され実用化されている。ローズ法による白金族金属回収フローを図4に示す。この手法では、廃自動車触媒をコレクターメタルおよびフラックスとともに

に溶融し、コレクターメタルに白金族金属を吸収させる。その後、濃縮行程を経て、白金族金属濃縮物を回収する。^[2]

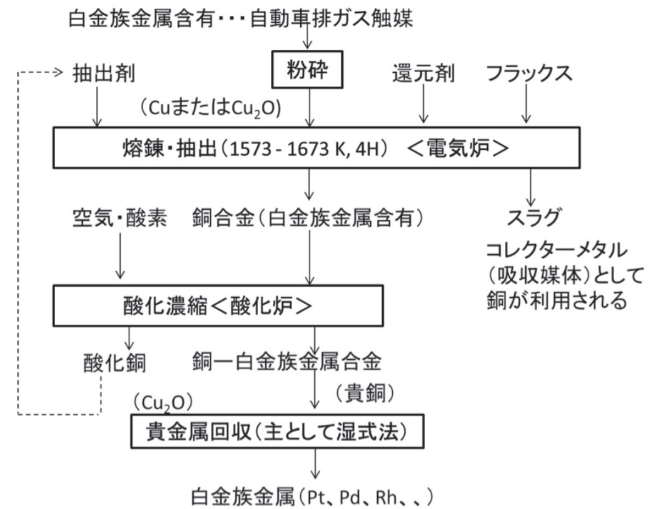


図4 ローズ法による白金族金属の回収フロー

これらの回収手法では、貴金属あるいは白金族金属を元素ごとに分離することはできないため、別途分離工程が必要である。この分離工程は、通常は置換沈殿法や溶媒抽出法などの湿式法で行われるため、回収した貴金属を水溶液にすることが不可欠となる。しかしながら、白金族金属は化学的に安定で、水溶液にすることは容易ではない。

近年、野村ら^[3]により、LaScO₃系およびSrZrO₃系などのペロブスカイト型酸化物に、白金族金属酸化物を吸蔵させるリサイクル方法が提案されている。(図5(a))それぞれの白金族金属酸化物のみを吸蔵するペロブスカイト型酸化物を利用すれば、白金族金属の回収と同時に、分離も行うことができると考えた。(図5(b))本研究では、白金酸化物またはパラジウム酸化物のみを吸蔵する酸化物を探索するため、様々なペロブスカイト型酸化物の白金酸化物およびパラジウム酸化物の吸蔵性を調査した。

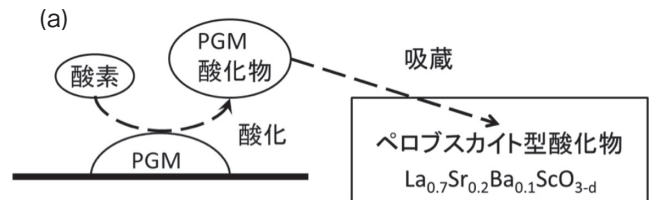


図5(a) 野村らの提案する回収方法

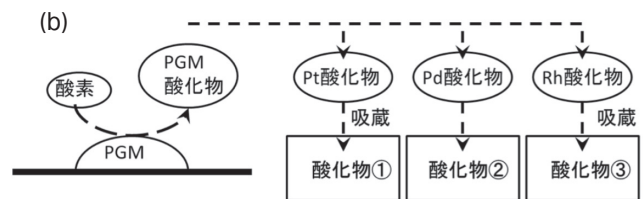


図5(b) 本研究で提案する回収方法

2. 研究内容

2.1 実験方法

2.1.1 Pt-CaTiO₃

炭酸カルシウム (CaCO₃, 関東化学株式会社, 99.5%) と酸化チタン (TiO₂, 関東化学株式会社, 99%) をモル比 1:1 で混合した混合物を試料とした。これを白金るつぼに入れ、縦型管状炉 (発熱体: シリコニット) (図6) で大気雰囲気下 1673K, または高温チャンバー炉 (発熱体: モリブデンシリサイド) (図7) で大気雰囲気下 1873K で 4h 加熱し、ペロブスカイト型酸化物である CaTiO₃ を合成し、白金酸化物を吸蔵させた。

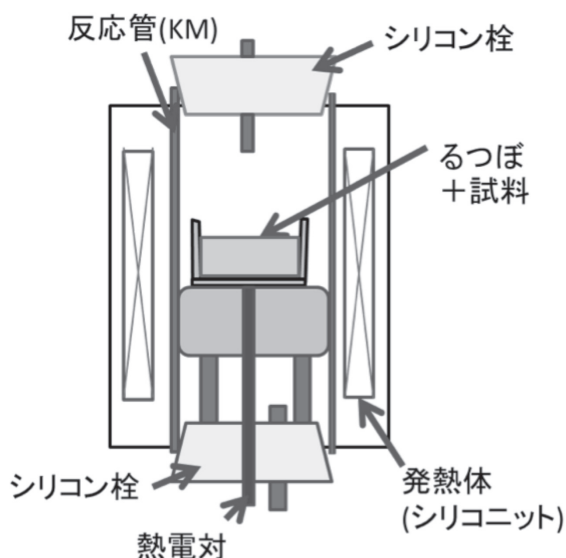


図6 縦型管状炉模式図

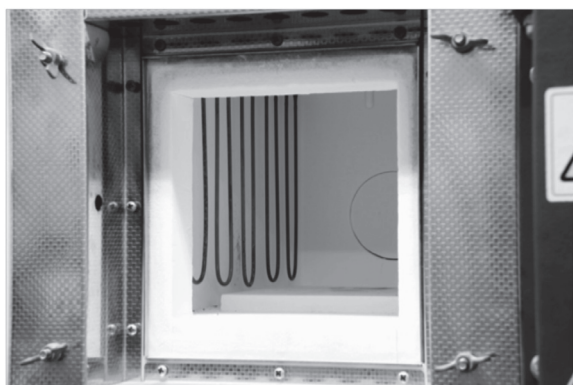


図7 高温チャンバー炉の写真

2.1.2 Pd-CaTiO₃

炭酸カルシウムと酸化チタン混合物を、パラジウム線 (株式会社ニラコ, φ0.5mm) とともに Al₂O₃ 製るつぼに入れ、縦型管状炉 (図6) で大気雰囲気下 1673K で 4h 加熱し、パラジウム酸化物を吸蔵させた。また、パラジウム板 (株式会社ニラコ, 50 × 50 × 0.1mm) 上に乗せ、高温チャンバー

炉で大気雰囲気下 1773K で 4h 加熱し、CaTiO₃ を合成し、パラジウム酸化物を吸蔵させた。

2.1.3 Pt-BaCeO₃

炭酸バリウム (BaCO₃, 関東化学株式会社, 99%) と酸化セリウム (CeO₂, 関東化学株式会社) をモル比 1:1 で混合した混合物を試料とした。これを白金るつぼに入れ、高温チャンバー炉で大気雰囲気下 1873K で 4h 加熱し、BaCeO₃ を合成し、白金酸化物を吸蔵させた。

2.1.4 Pd-BaCeO₃

炭酸バリウムと酸化セリウムの混合物をパラジウム板上に乗せ、高温チャンバー炉で大気雰囲気下 1773K で 4h 加熱し、BaCeO₃ を合成し、パラジウム酸化物を吸蔵させた。

2.1.5 分析方法

白金族金属吸蔵後の試料は、酸で溶解したのち、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) による化学分析を実施し、白金族金属の吸蔵の有無を調査した。さらに、粉末 X 線回折 (XRD) による生成相の同定などにより、ペロブスカイト型酸化物が焼成していることを確認した。

2.2 実験結果

2.2.1 CaTiO₃

作製した CaTiO₃ の粉末 X 線回折結果を図8に示す。得られた回折線は、CaTiO₃ の回折線 (PDF No. 00-022-0153) と一致し、CaTiO₃ が生成したことが確認された。白金族金属酸化物を吸蔵していない CaTiO₃ は、薄黄色であるが、Pt 酸化物および Pd 酸化物を吸蔵した CaTiO₃ は、薄桃色であった。白金族金属酸化物の吸蔵の有無は、試料の色により判別可能であると考えられる。

また、試料を酸溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置により Pt および Pd の含有の有無を確認したところ、Pt および Pd の含有が確認された。

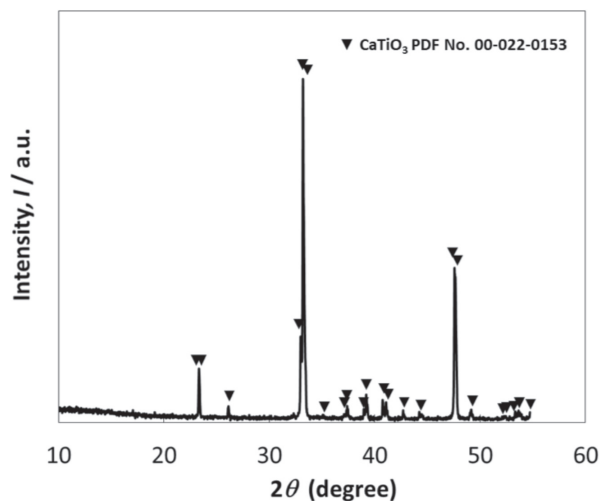


図8 XRD パターン (CaTiO₃)

2.2.2 BaCeO₃

作製した BaCeO₃ の粉末 X 線回折結果を図 9 に示す。得られた回折線が、BaCeO₃ の回折線 (PDF No. 00-022-0274) と一致し、BaCeO₃ が生成したことが確認された。白金族金属酸化物を吸蔵していない BaCeO₃ および Pt 酸化物を吸蔵した BaCeO₃ はともに薄黄色であった。試料の色からは、白金族金属酸化物の吸蔵の有無は判断できないと考えられる。

参考文献

- [1] Johnson Matthey, Platinum 2011
- [2] 岡部徹, 中田英子, 森田一樹, 表面科学, Vol. 29, No. 10, pp. 592-600
- [3] 野村勝裕, 藤山博之, まてりあ, Vol. 52, No. 2, pp.58-63

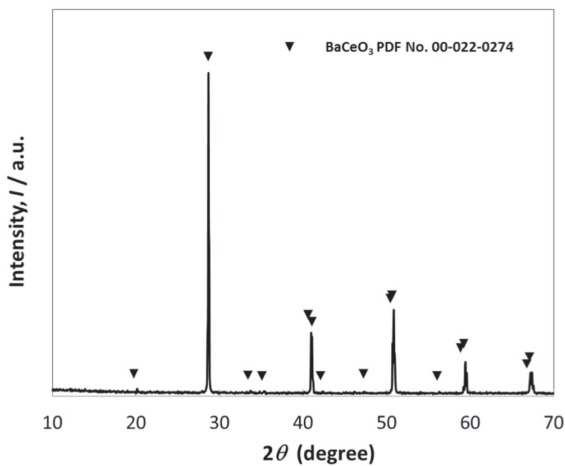


図9 XRD パターン (BaCeO₃)

また、試料を酸溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置により Pt および Pd の含有量を定量したところ、Pt の含有が確認されたが、Pd の含有は確認されなかった。

2.3 まとめ

本研究で実施した条件では、CaTiO₃ は、白金酸化物およびパラジウム酸化物を吸蔵した。また、BaCeO₃ は、白金酸化物を吸蔵するがパラジウム酸化物は吸蔵しなかった。BaCeO₃ を利用することで、Pt と Pd を分離・回収する可能性が示された。

3. おわりに

白金族金属は、耐食性、耐熱性、触媒機能を有することから、自動車排ガス触媒や電子材料などとして利用される。今後は、先進国のみならず新興国でも自動車排ガス規制などの環境規制が強化されることが予想されるなど、白金族金属の需要は拡大していくと考えられる。したがって、廃自動車触媒など使用済み製品からの白金族金属の回収は、ますます重要になると考えられる。