

## 揮発分離を用いた白金族金属のリサイクル

實方 涼二・高橋 浩介・永井 崇\*

千葉工業大学

## Recycling of Platinum Group Metals by Volatile Separation

Ryoji SANEKATA, Kosuke TAKAHASHI and Takashi NAGAI\*

Chiba Institute of Technology

## 1. はじめに

イリジウム (Ir) は、白金族金属 (PGM) の一種であり、耐熱性や耐食性、特異な触媒特性を有することから様々な用途で用いられており、工業的に欠かせない材料である。しかし、Irの年間生産量は数トン程度と少なく、白金 (Pt) の副産物として産出するため Ir の生産量は Pt の生産量に依存する。また、産出地は南アフリカなどの特定地域に限られることから安定供給への懸念がある。さらに、PGM は鉱石中の品位が数 ppm と低く、製錬の際には莫大なエネルギーを必要とし、膨大な量の廃棄物が発生するため環境負荷が大きい。PGM の生産と供給に関しては、資源供給、技術および環境制限をボトルネックとして抱えていることから、使用済み製品から PGM を回収することは重要である<sup>1,2</sup>。

Irの主な用途は酸素発生用電極であり、亜鉛めっきなどの電気化学工業で利用されている。酸素発生用電極では、チタン (Ti) 基体上に触媒層として  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  などの化合物が被覆されており、Ir は酸素発生の触媒として用いられている<sup>3,4</sup>。酸素発生用電極のリサイクルの際には、触媒層を物理的に剥離したのち、触媒層を強力な酸により溶解している。Ir の分離精製は、錯イオンを対象として行われることから溶解が必要不可欠であるが、強力な酸を必要とし、危険性や環境負荷が大きいなどの課題があるため酸溶解性の向上が望まれる。

本研究では、触媒層中の Ir のみを酸化物として蒸発させて他の元素 (ex. Ta, Ti) との分離をすると同時に、酸化物の Ir 吸収剤に吸収させることで塩酸に溶解可能な状態で Ir を回収する方法の開発を目的とした。Figure

1 に Ir 吸収剤となる酸化物を利用した Ir の分離・回収方法を模式的に示す。この回収方法の概略は以下のようなものである。

- ① Ir は大気中高温下で  $\text{IrO}_2$  または  $\text{IrO}_3$  として蒸発するため、Ir のみ蒸発分離される。
- ② 蒸発した Ir 酸化物は、気相を介して Ir 吸収剤の酸化物に吸収され、回収される。
- ③ 吸収された Ir は、酸化物中でイオンの状態が存在するため塩酸に易溶となる。

このようにして、非接触状態で Ir のみを塩酸に溶解可能な状態で分離・回収することが可能であると考えられる。実験では、非接触状態での Ir の吸収能力に優れた酸化物の調査、および Ir の吸収挙動を調査した。吸収剤としては、酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) などのアルカリ土類金属酸化物<sup>5,6</sup>、酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) などの希土類酸化物<sup>7</sup>、酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) などのアルカリ金属酸化物<sup>8</sup>、ランタンスカンデート ( $\text{LaScO}_3$ ) などペロブスカイト型酸化物<sup>9</sup> などが有効であることが考えられ

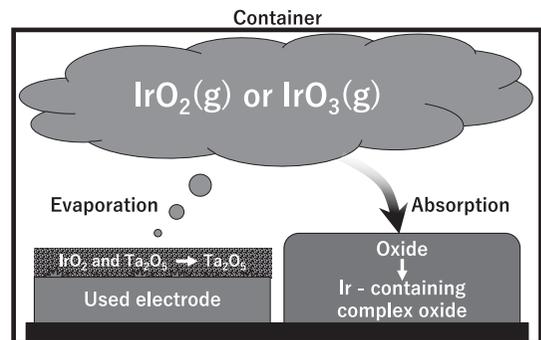


Figure 1 Schematic configuration of the concept of a new recycling method.

る。本研究では、アルカリ土類金属酸化物と希土類酸化物について、それぞれについて検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 模擬試料の作製

Ir 酸化物 ( $\text{IrO}_2$ ) および Ta 酸化物 ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) を含む模擬触媒を作製した。模擬触媒試料は、特許<sup>10</sup> 記載事項を参考にヘキサクロイリジウム酸・n 水和物約 10 g, 塩化タンタル約 3.2 g, 塩酸 10 mL, プタノール 100 mL を混合し, 373 K で乾燥させたのち, 723 K で 20 min 焼成し熱分解させることで作製した。作製した模擬触媒試料について, 過酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) を用いてアルカリ融解<sup>11</sup> し, 模擬触媒試料中の Ir 初期含有量を調査した。この際, 質量比で [模擬触媒 :  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ] = [1:50] となるようにニッケルのつぼに入れ, 1073 K で 30 min 焼成した。その後, 融解生成物を王水 (濃塩酸 : 濃硝酸 = 3:1) により溶解した。溶液は, 適切に希釈後, 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) により Ir 濃度を分析し, Ir 初期含有量を算出した。

### 2.2 吸収実験および酸溶解

Ir 吸収剤となる酸化物について Ir 吸収能力を調査した。焼成時は, 模擬触媒試料と Ir 吸収剤の酸化物が非接触状態となるようにして設置して実験を実施した。本研究では Ir 吸収剤として, CaO, ストロントリウム酸化物 (SrO),  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 酸化ネオジム ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) を用いた。模擬触媒試料約 0.1 g を小さいアルミナ板 (50 × 25 mm) に, 吸収剤の酸化物約 1 g を大きいアルミナ板 (50 × 50 mm) にそれぞれ広げて載せた。これらをアルミナ容器に並べて入れて蓋をし, 大気雰囲気下にて 1373 K で 24 h 高温保持した。冷却後, 吸収剤側の試料を回収し, メノウ乳鉢で粉碎したのち粉末 X 線回折による生成相の同定および塩酸への溶解試験を行った。溶解試験の際は, 濃塩酸 20 mL を用いて焼成後の吸収剤側の試料全量を 353 K で 3 h 加熱溶解した。溶解後, 残渣が生じた際はろ過を行ったのち, Ir 濃度が適切な濃度になるように希釈した。溶液は, ICP-OES で分析し得られた Ir 濃度 ( $\rho_{\text{Ir}}$ ) から, 以下の式 (1) を用いて模擬触媒中の Ir 初期含有量 ( $C_{\text{Ir}}^0$ ) に対する Ir 溶解率 ( $S_{\text{Ir}}$ ) を算出した。ここで,  $v$  (L) は溶液の体積である。

$$S_{\text{Ir}} (\text{mass}\%) = \frac{\rho_{\text{Ir}} (\text{mg}/\text{L}) \times 10^{-3} \times v (\text{L})}{C_{\text{Ir}}^0 (\text{g})} \times 100 \quad (1)$$

## 3. 実験結果および考察

実験前後で模擬触媒試料は黒色から白色へ, Ir 吸収剤

**Table 1** Ir dissolution rate to hydrochloric acid.

Oxide	Ir Dissolution rate, $S_{\text{Ir}}$ (mass%)
Untreated	3.6
CaO	91.1
SrO	95.9
$\text{La}_2\text{O}_3$	100
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	96.3

は白色 ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$  は淡青色) から黒色へと変化していた。粉末 X 線回折の結果, 吸収剤として CaO を用いた場合は, CaO と  $\text{IrO}_2$  の複合酸化物である  $\text{Ca}_2\text{IrO}_4$  の生成が確認できた。SrO,  $\text{La}_2\text{O}_3$  および  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を吸収剤としてして使用した場合には, 複合酸化物の回折線を明確に観察することはできなかった。

Ir 溶解率 ( $S_{\text{Ir}}$ ) を Table 1 にまとめた。比較のため, 模擬触媒試料を同様の方法で塩酸溶解した際の Ir 溶解率についてもあわせて記載した。未処理の模擬触媒試料の塩酸への溶解率は 3.6 mass% と極めて低いものの, Ir 吸収剤に CaO, SrO,  $\text{La}_2\text{O}_3$  および  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を使用した場合の Ir 溶解率は 91.1–100 mass% と非常に高い結果が得られた。このことから, 高温保持中に模擬触媒試料から Ir 酸化物が Ir 吸収剤に移動して Ir 吸収剤に吸収されたと考えられる。また, Ir 酸化物が塩酸に溶解可能な状態で回収できることが示された。さらに, 溶液からは, Ta はほとんど検出されなかったため, Ir と Ta を分離して Ir のみを溶解・回収することができたと考えられる。

## 4. ま と め

本研究では, 使用済みの酸素発生用電極からの Ir を回収するにあたり, 環境負荷の低い回収方法として, Ir 酸化物を気化して Ir 吸収剤に吸収させて Ir のみを回収する方法について検討した。Ir 吸収剤として CaO, SrO,  $\text{La}_2\text{O}_3$  および  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を用いることで,  $\text{IrO}_2$  および  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を含む模擬触媒から Ir と Ta を分離して Ir のみを塩酸に易溶な状態で回収することが可能であることが示された。

## References

- 岡部徹, 中田英子, 森田一樹: 表面科学, 第 29 巻, 第 10 号, 592–600 (2008)
- 岡部徹, 野瀬勝弘: 金属, 第 83 巻, 第 11 号, 943–949 (2013)
- 増子昇: 鉄と鋼, 第 77 巻, 第 7 号, 871–877 (1991)
- 盛満正嗣: Journal of MMIJ, 第 130 巻, 第 8\_9 号, 415–420 (2014)
- Y. Kobayashi, S. Yamada, T. Nagai: 2019 TMS Annual Meeting & Exhibition, San Antonio, TX, USA, Mar. 2019.

6. 高橋浩介, 實方涼二, 永井崇: 資源・素材学会 2022 年度春季大会, 2022 年 3 月, 3K0301-06-02.
7. 實方涼二, 高橋浩介, 山田翔太, 永井崇: 日本金属学会 2022 年春期大会, 2022 年 3 月, [89]
8. 粕谷亮, 三木健, 森川久, 多井豊: 日本金属学会誌, 第 78 卷 第 7 号, 242-249 (2014)
9. 野村勝裕, 蔭山博之: まてりあ, 第 52 卷, 第 2 号, 58-63 (2013)
10. 井本祐樹, 山内信次, 清水宏勝: 酸素発生用陽極, WO 2010/128641 A1 (2010)
11. 山本吉信, 御手洗容子, 廣崎尚登, 原田広史: 分析化学, 第 52 卷, 第 5 卷, 341-345 (2003)