(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6762064号
(P6762064)

(45)発行日　令和2年9月30日(2020.9.30)　(24)登録日　令和2年9月10日(2020.9.10)

(51)Int.Cl.		F I		
C22B 3/24	(2006.01)	C22B	3/24	101
B01J 20/22	(2006.01)	B01J	20/22	B
C22B 11/00	(2006.01)	C22B	11/00	101
B01D 15/00	(2006.01)	B01D	15/00	N
C02F 1/28	(2006.01)	C02F	1/28	B

請求項の数 5　(全 13 頁)　最終頁に続く

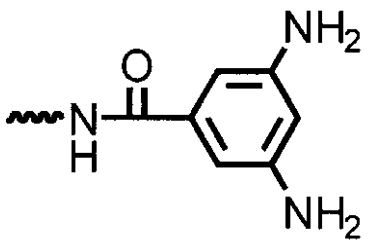
(21)出願番号　特願2016-64570(P2016-64570)
(22)出願日　平成28年3月28日(2016.3.28)
(65)公開番号　特開2017-179409(P2017-179409A)
(43)公開日　平成29年10月5日(2017.10.5)
審査請求日　平成31年3月28日(2019.3.28)

(73)特許権者　504409543
国立大学法人秋田大学
秋田県秋田市手形学園町１番１号
(74)代理人　100129838
弁理士　山本　典輝
(72)発明者　松本　和也
秋田県秋田市手形学園町１番１号　国立大学法人秋田大学内
(72)発明者　寺境　光俊
秋田県秋田市手形学園町１番１号　国立大学法人秋田大学内
(72)発明者　柴山　敦
秋田県秋田市手形学園町１番１号　国立大学法人秋田大学内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ロジウム回収剤及びロジウム回収方法

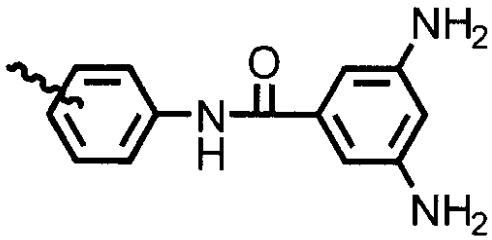
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で示される化学構造を有し、ロジウム回収後に６．０ｍｏｌ／Ｌ以上のいずれかの濃度にある塩酸に対して不溶の固体である、ロジウム回収剤。
【化１】



（１）

【請求項２】
下記一般式（２）で示される構造を有する、請求項１に記載のロジウム回収剤。

【化２】



(2)

【請求項３】
請求項１又は２に記載のロジウム回収剤を用いて、ロジウムを含む混合物から、ロジウムを回収する方法であって、前記ロジウム回収剤と前記混合物とを濃度６．０ｍｏｌ／Ｌ以上の塩酸に含ませ、前記ロジウム回収剤に前記ロジウムを吸着させる、ロジウム回収方法。
【請求項４】
前記混合物が白金及びパラジウムから選ばれる少なくとも一つとロジウムとを含む、請求項３に記載の方法。
【請求項５】
前記ロジウム回収剤全体に含まれるアミノ基と前記混合物に含まれる前記ロジウムとのモル比（NH_2／Ｒｈ）を１０以上とする、請求項３又は４に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本願はロジウム回収剤及びロジウム回収方法を開示するものである。
【背景技術】
【０００２】
ロジウムは極めて希少で最も高価な貴金属の一つであり、産出地が偏在しているため、安定供給のためにはリサイクルが必須である。例えば、ロジウムは白金やパラジウムとともに自動車排気ガス浄化用触媒として用いられており、リサイクルの際は、白金やパラジウムを含む溶液からロジウムを選択的に回収する技術が必要となる。
【０００３】
一般に貴金属の回収には電解析出法やセメンテーション法、イオン交換法、溶媒抽出法などの方法が用いられる。これらの方法の中で経済性や操作性に優れた溶媒抽出法が広く用いられている。例えば、ジアルキルスルフィドを用いた溶媒抽出法により複数の貴金属を含む溶液からパラジウムを選択的に回収する方法が知られている（特許文献１）。しかしながら、ロジウムは効率的かつ選択的に回収できる抽出剤が存在しないため、他の貴金属を抽出した後の抽残液中から回収されてきた（特許文献２）。このような方法では最も高価な貴金属であるロジウムの回収が後回しになるため、回収コストがかかるという問題がある。
【０００４】
溶媒抽出法によるロジウム回収技術として、ピリジン環含有化合物を用いた例が報告されている（特許文献３）。該抽出剤では、ロジウムとベースメタルを分離することが可能であるが、白金やパラジウムとの分離については記載されていない。また、イミダゾール誘導体を用いた例では、金および白金とロジウムとの分離はある程度達成されているが、パラジウムとの分離はできていない（特許文献４）。白金およびパラジウムとロジウムとの分離は、アミド含有３級アミン化合物を用いることで可能であることが報告されている（特許文献５）。この方法では、該抽出剤を含む有機相に白金、パラジウム、ロジウムを含む水相を接触させることで、すべての金属を有機相に抽出する。その後、有機相を高濃度塩酸溶液と接触させることで、ロジウムのみを水相に逆抽出させることで選択的にロジウムを回収するものである。しかし、このような方法では、ロジウムを回収するために少

なくとも２回の抽出工程を必要とするため、廃液が多量になることや工程の増加によってコストがかかるといった問題がある。また、ロジウムが白金およびパラジウムよりも抽出剤に吸着されにくいことを利用して、ロジウムのみを抽出剤から選択的に外す方法であるため、最初の抽出の段階においてロジウムのみを回収することは原理的に不可能である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開平９－２７９２６４号公報

【特許文献２】特開２００４－３３２０４１号公報

【特許文献３】特開平５－２９５４５８号公報

【特許文献４】特開２０１３－０３２５６３号公報

【特許文献５】国際公開第２００９／００１８９７号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

上記の先行技術に鑑み、本願では、ロジウムを低コストで効率的に回収可能な回収剤及び回収方法を開示する。また、白金、パラジウムおよびロジウム含有溶液からロジウムを選択的に回収する方法を提供する。

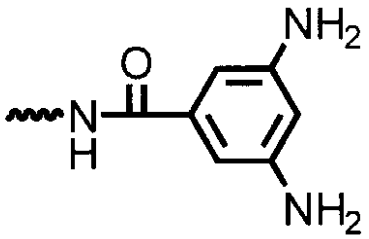
【課題を解決するための手段】

【０００７】

本願は、上記課題を解決するための手段の一つとして、下記一般式（１）で示される化学構造を有し、ロジウム回収後に６．０ｍｏｌ／Ｌ以上のいずれかの濃度にある塩酸に対して不溶の固体である、ロジウム回収剤を開示する。

【０００８】

【化１】



（1）

【０００９】

一般式（１）中の左側の波線は、式（１）に係るアミドが他の材料に化学的に結合していてもよいことを意味する。すなわち「一般式（１）で示される化学構造を有し」とは、ロジウム回収剤を構成する材料の化学構造において、側鎖や末端に上記の化学構造を有しており、ロジウム回収剤の表面に当該化学構造が露出していることを意味する。

「６．０ｍｏｌ／Ｌ以上のいずれかの濃度にある塩酸に対して不溶」とは、ロジウム回収後の回収剤が、当該塩酸濃度範囲のうちの少なくとも一部において不溶であればよく、当該塩酸濃度範囲の全範囲において常に不溶である必要はない。

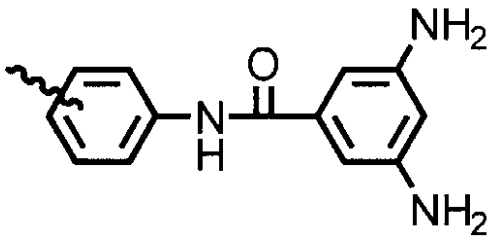
「ロジウム回収後」とは、「回収剤にロジウムが吸着・結合した状態」を意味する。すなわち、本開示のロジウム回収剤は、ロジウムを吸着・結合した状態において塩酸に不溶な固体状である。

【００１０】

本開示のロジウム回収剤は、下記一般式（２）で示される構造を有することが好ましい。すなわち、ベンズアニリド構造を有することが好ましい。

【００１１】

【化２】



(2)

【００１２】

本願は、上記課題を解決するための手段の一つとして、上記のロジウム回収剤を用いて、ロジウムを含む混合物から、ロジウムを回収する方法であって、前記ロジウム回収剤と前記混合物とを濃度６．０ｍｏｌ／Ｌ以上の塩酸に含ませ、前記ロジウム回収剤に前記ロジウムを吸着させる、ロジウム回収方法を開示する。

【００１３】

本開示のロジウム回収方法において、前記混合物が白金及びパラジウムから選ばれる少なくとも一種とロジウムとを含むことが好ましい。

【００１４】

本開示のロジウム回収方法において、前記ロジウム回収剤全体に含まれるアミノ基と前記混合物に含まれる前記ロジウムとのモル比（NH_2／Ｒｈ）を１０以上とすることが好ましい。

【発明の効果】

【００１５】

本開示のロジウム回収剤及びロジウム回収方法によれば、ロジウムを低コストで効率的に回収可能である。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】本開示のロジウム回収剤によってロジウムを回収する推定メカニズムを説明するための図である。

【図２】実施例における実験手順を説明するための概略図である。

【図３】４ＰＯＡ－ｍとロジウムとのモル比（NH_2／Ｒｈ）を３０とし、振とう時間を２４時間とし、塩酸濃度を１ｍｏｌ／Ｌから１０ｍｏｌ／Ｌの範囲で変化させた場合におけるロジウム、パラジウム及び白金の回収率を示す図である。

【図４】塩酸濃度を８ｍｏｌ／Ｌとし、振とう時間を２４時間とし、４ＰＯＡ－ｍとロジウムとのモル比（NH_2／Ｒｈ）を２～１００の範囲で変化させた場合におけるロジウム、パラジウム及び白金の回収率を示す図である。

【図５】４ＰＯＡ－ｍとロジウムとのモル比（NH_2／Ｒｈ）を３０とし、塩酸濃度を８ｍｏｌ／Ｌとし、振とう時間を１０分～２４時間の範囲で変化させた場合におけるロジウム、パラジウム及び白金の回収率を示す図である。

【図６】塩酸濃度を６ｍｏｌ／Ｌとし、ＯＤＡ－ｍのアミノ基とロジウムとのモル比（NH_2／Ｒｈ）を３０とし、振とう時間を３時間とした場合におけるロジウム、パラジウム及び白金の回収率を示す図である。

【図７】塩酸濃度を６ｍｏｌ／Ｌとし、振とう時間を２４時間とし、４ＰＯＡ－ｏのアミノ基とロジウムとのモル比（NH_2／Ｒｈ）を５～１００の範囲で変化させた場合におけるロジウム、パラジウム及び白金の回収率を示す図である。

【図８】塩酸濃度を６ｍｏｌ／Ｌとし、振とう時間を２４時間とし、４ＰＯＡ－ｐのアミノ基とロジウムとのモル比（NH_2／Ｒｈ）を５～１００の範囲で変化させた場合におけるロジウム、パラジウム及び白金の回収率を示す図である。

【発明を実施するための形態】

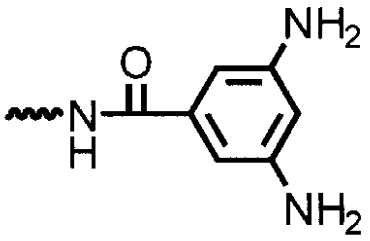
【００１７】

１．ロジウム回収剤

本開示のロジウム回収剤は、下記一般式（１）で示される化学構造を有し、ロジウム回収後に６．０ｍｏｌ／Ｌ以上のいずれかの濃度にある塩酸に対して不溶であることを特徴とする。

【００１８】

【化３】



（１）

【００１９】

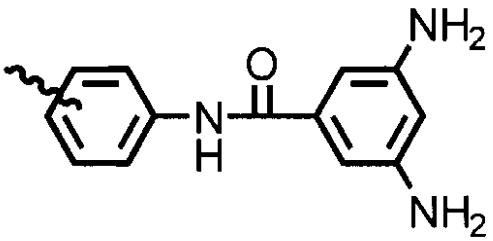
本開示のロジウム回収剤は、上記一般式（１）で示される化学構造を有する。上記一般式（１）中の左側の波線は、式（１）に係るアミドが他の材料に官能基として化学的に結合していてもよいことを意味する。すなわち、本開示のロジウム回収剤は、当該ロジウム回収剤を構成する材料の化学構造において、側鎖や末端に上記の化学構造を有しており、ロジウム回収剤の表面に当該化学構造が露出している。例えば、表面に当該化学構造を有する不溶性の高分子（イオン交換樹脂等）としてもよい。

【００２０】

特に、本開示のロジウム回収剤は、下記一般式（２）で示される化学構造を有することが好ましい。すなわち、ベンズアニリド構造を有することが好ましい。

【００２１】

【化４】



（２）

【００２２】

本開示のロジウム回収剤は、濃度６．０ｍｏｌ／Ｌ以上の塩酸において、ロジウムを選択的に吸着・結合する。このような高濃度の塩酸においては、ロジウムは２価又は３価のアニオン錯体（特に３価のアニオン錯体）として存在することが知られている（Hydrometallurgy, 1996, 40, 135-152）。

【００２３】

図１に、本開示のロジウム回収剤によってロジウムを回収する推定メカニズムを示す。本開示のロジウム回収剤は、上述の高濃度の塩酸において末端のアミノ基がアンモニウムカチオンとなり得る。一方で、上述の通り、ロジウムはアニオン錯体として存在する。すなわち、本開示のロジウム回収剤は、アンモニウムカチオンとロジウムアニオン錯体との静電相互作用によって、ロジウムを吸着・結合するものと推定される。本開示のロジウム回収剤はロジウム回収後に固体であることから、塩酸から固形分を回収するだけで、ロジウムを優先的に回収できる。このように、本開示のロジウム回収剤は、有機溶媒に溶解させることなく使用するものであり、特許文献１および３～５に開示されたような従来の溶媒抽出法とはロジウムの抽出・回収メカニズムが大きく異なる。

【００２４】

尚、本開示のロジウム回収剤は上述の通り、ロジウム回収後に所定濃度の塩酸に対して不溶の固体であることが前提である。本開示のロジウム回収剤は、これらの前提事項を考慮して上記化学構造以外の構造が決定される。本開示のロジウム回収剤は、粉体状や塊状であってもよいし、成形体（例えば、膜状）であってもよい。

【００２５】

２．ロジウム回収方法

上述の通り、所定の高濃度塩酸中で、本開示のロジウム回収剤にロジウムを吸着・結合させることで、ロジウムを優先的に回収できる。以下、本開示のロジウム回収方法の具体的な形態について説明する。

【００２６】

本開示のロジウム回収方法は、上述のロジウム回収剤を用いて、ロジウムを含む混合物から、ロジウムを回収する方法であって、当該ロジウム回収剤と混合物とを濃度６．０ｍｏｌ／Ｌ以上の塩酸に含ませ、ロジウム回収剤にロジウムを吸着させることを特徴とする。

【００２７】

２．１．混合物

混合物には少なくともロジウムが含まれており、さらにその他の金属や貴金属が含まれていてもよい。本発明者らの知見によれば、混合物中にロジウム以外の貴金属として、パラジウム及び白金から選ばれる少なくとも一つが含まれていたとしても、本開示のロジウム回収剤によってロジウムを優先的に回収できる。例えば、混合物として、自動車排気ガス浄化用触媒そのものを適用することができる。

【００２８】

２．２．塩酸

本開示のロジウム抽出剤は、濃度６．０ｍｏｌ／Ｌ以上の塩酸においてのみ、高いロジウム選択性を発揮する。一方で、本開示のロジウム吸着剤は、濃度６．０ｍｏｌ／Ｌ未満の塩酸においては、ロジウムだけでなく他の貴金属元素をも吸着してしまう。

【００２９】

２．３．その他の条件

上述の通り、本開示のロジウム回収剤は、ロジウム回収後に上記の所定濃度の塩酸に対して不溶な固体であることが前提である。この前提を維持できる限り、ロジウム回収時の温度や圧力や雰囲気については特に限定されるものではない。常温・常圧・大気雰囲気でも効率的にロジウムを回収できる。

【００３０】

本発明者らの知見では、ロジウム回収剤全体に含まれるアミノ基と混合物に含まれるロジウムとのモル比（NH_2／Ｒｈ）を１０以上とした場合、混合物からのロジウムの回収率が一層向上する。より好ましくは当該モル比（NH_2／Ｒｈ）を２０以上とする。尚、当該モル比の上限は特に限定されるものではない。本発明者らの知見では、当該モル比を１００以上と過大とした場合であっても、高いロジウム選択性及びロジウム回収率が得られる。

【００３１】

本発明者らの知見では、ロジウム回収剤及び混合物の塩酸への浸漬時間については、特に限定されるものではなく、短時間の浸漬でロジウム回収剤に混合物を吸着・結合させることができる。ただし、浸漬の際は、振とうや攪拌を行うことが好ましい。振とうを行う場合、振とう時間は好ましくは１０分以上である。

【００３２】

以上の通り、本開示のロジウム回収剤を用いることで、所定の濃度の塩酸中で、混合物からロジウムを固体状にて選択的に回収することができる。

【実施例】

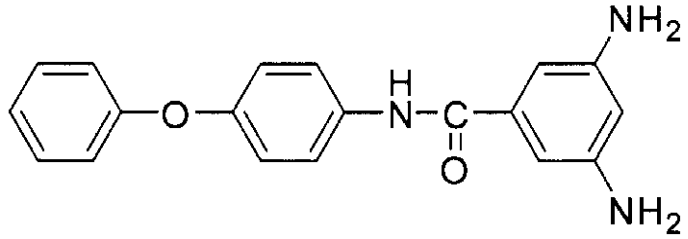
【００３３】

＜製造例１＞

ロジウム回収剤として下記式（３）で示されるジアミン（以下「４ＰＯＡ－ｍ」という場合がある。）を公知の方法（Polymer Chemistry, 2015, 6, 4758-4765）を参考にして、下記の方法で合成した。

【００３４】

【化５】



(3)

【００３５】

冷却管、アルカリトラップをつけた二口フラスコに３，５－ビス（トリフルオロアセトアミド）安息香酸０．８７ｇ(２．５ｍｍｏｌ)、塩化チオニル１５ｍＬを入れ、９０℃で３時間撹拌した。その後、塩化チオニルを除去し、固体を得た。得られた固体にＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド５ｍＬを加え溶解させ、それに４－フェノキシアニリン０．４３ｇ(２．３ｍｍｏｌ)を加え、窒素雰囲気下で一晩撹拌させた。５０℃で１時間撹拌した後、水０．３５ｍＬを加え、さらに５０℃で１時間撹拌した。その後、ヒドラジン一水和物２．５ｍＬを加え５０℃で４時間撹拌した。５％重曹水に再沈殿し、沈殿物を吸引ろ過後、室温で１２時間減圧乾燥した。収量０．６６ｇ、収率８８％で４ＰＯＡ－ｍを得た。

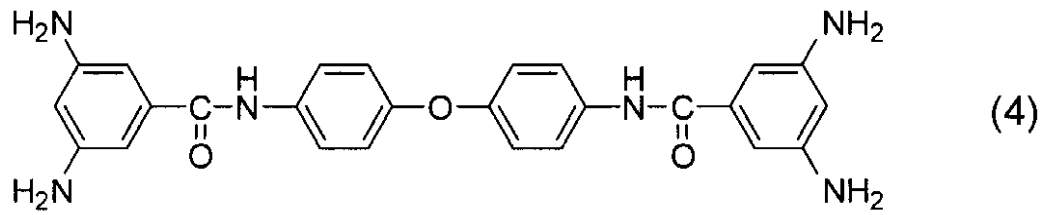
【００３６】

＜製造例２＞

ロジウム回収剤として下記式（４）で示されるテトラミン（以下「ＯＤＡ－ｍ」という場合がある。）を公知の方法（Polymer Chemistry, 2015, 6, 4758-4765）を参考にして、下記の方法で合成した。

【００３７】

【化６】



(4)

【００３８】

冷却管、アルカリトラップをつけた二口フラスコに３，５－ビス（トリフルオロアセトアミド）安息香酸１．６５ｇ(４．８ｍｍｏｌ)、塩化チオニル１５ｍＬを入れ、９０℃で３時間撹拌した。その後、塩化チオニルを除去し、固体を得た。得られた固体にＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド８ｍＬを加え溶解させ、それに４，４’－オキシジアニリン０．４０ｇ(２．０ｍｍｏｌ)を加え、窒素雰囲気下で一晩撹拌させた。５０℃で１時間撹拌した後、水０．５ｍＬを加え、さらに５０℃で１時間撹拌した。その後、ヒドラジン一水和物４ｍＬを加え５０℃で４時間撹拌した。５％重曹水に再沈殿し、沈殿物を吸引ろ過後、室温で１２時間減圧乾燥した。収量０．９５ｇ、収率１００％でＯＤＡ－ｍを得た。

【００３９】

＜実施例１＞

ロジウム、パラジウム及び白金をそれぞれ１００ｐｐｍずつ含む塩酸に、ロジウム回収剤として４ＰＯＡ－ｍを浸漬した後で、振とう及び遠心分離し、上澄み液を回収して、当該上澄み液に含まれるロジウム、パラジウム及び白金の濃度をＩＣＰにて分析することで

、回収剤に吸着・結合したロジウム、パラジウム及び白金の回収率を算出した。参考までに図２に実験手順の詳細を示す。

【００４０】

塩酸の濃度、４ＰＯＡ－ｍとロジウムとのモル比（NH_2／Ｒｈ）、振とう時間を変化させて、ロジウム、パラジウム及び白金の回収率をそれぞれ確認した。結果を図３～５に示す。

【００４１】

図３に、４ＰＯＡ－ｍとロジウムとのモル比（NH_2／Ｒｈ）を３０とし、振とう時間を２４時間とし、塩酸濃度を１．０ｍｏｌ／Ｌ～１０ｍｏｌ／Ｌの範囲で変化させた場合におけるロジウム、パラジウム及び白金の回収率を示す。図３から明らかなように、塩酸濃度６．０ｍｏｌ／Ｌ未満において、４ＰＯＡ－ｍは、ロジウム、パラジウム及び白金すべてについて吸着性を示した。一方で、塩酸濃度６．０ｍｏｌ／Ｌ以上では、ロジウムに対してのみ、選択吸着性を示した。

【００４２】

図４に、塩酸濃度を８ｍｏｌ／Ｌとし、振とう時間を２４時間とし、４ＰＯＡ－ｍとロジウムとのモル比（NH_2／Ｒｈ）を２～１００の範囲で変化させた場合におけるロジウム、パラジウム及び白金の回収率を示す。図４から明らかなように、８Ｍ塩酸において、４ＰＯＡ－ｍは、ロジウム、パラジウム及び白金を含む混合物に対して、ロジウムについて選択吸着性を示し、パラジウム及び白金については選択吸着性を示さなかった。また、モル比（NH_2／Ｒｈ）が２０までの領域では、４ＰＯＡ－ｍの添加量が増大するほど、ロジウムの回収率が増大した。一方で、モル比（NH_2／Ｒｈ）を３０以上と多量としても、モル比が２０の場合からロジウム回収率が増大することはなく、ロジウム回収率は９０％程度と高い値を維持した。

【００４３】

図５に、４ＰＯＡ－ｍとロジウムとのモル比（NH_2／Ｒｈ）を３０とし、塩酸濃度を８ｍｏｌ／Ｌとし、振とう時間を１０分～２４時間の範囲で変化させた場合におけるロジウム、パラジウム及び白金の回収率を示す。図５から明らかなように、ロジウムは４ＰＯＡ－ｍに早期に吸着し、振とう時間を増大させても、ロジウム回収率にほとんど変化がなかった。

【００４４】

＜実施例２＞

ロジウム回収剤として、４ＰＯＡ－ｍに替えて、ＯＤＡ－ｍを用い、塩酸濃度を６ｍｏｌ／Ｌとし、モル比（NH_2／Ｒｈ）を３０とし、振とう時間を３時間として、実施例１と同様の操作で実験を行い、ロジウム、パラジウム及び白金の回収率を算出した。結果を図６に示す。

【００４５】

図６に示すように、ＯＤＡ－ｍにより、ロジウム、パラジウム及び白金を含む混合物から、ロジウムのみを選択的に回収することができた。ロジウムの回収率は約７０％であった。

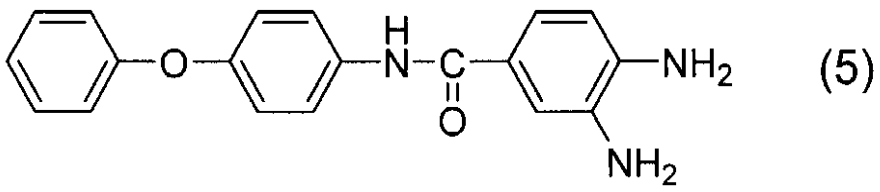
【００４６】

＜比較製造例１＞

ロジウム回収剤として下記式（５）で示されるジアミン（以下「４ＰＯＡ－ｏ」という場合がある。）を公知の方法（Polymer Chemistry, 2015, 6, 4758-4765）を参考にして、下記の方法で合成した。

【００４７】

【化７】



【００４８】

冷却管、アルカリトラップをつけた二口フラスコに３，４－ビス（トリフルオロアセトアミド）安息香酸０．８７ｇ(２．５ｍｍｏｌ)、塩化チオニル１０ｍＬを入れ、９０℃で３時間撹拌した。その後、塩化チオニルを除去し、固体を得た。得られた固体にＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド５ｍＬを加え溶解させ、それに４－フェノキシアニリン０．４３ｇ(２．３ｍｍｏｌ)を加え、窒素雰囲気下で一晩撹拌させた。５０℃で１時間撹拌した後、水０．３５ｍＬを加え、さらに５０℃で１時間撹拌した。その後、ヒドラジン一水和物２．５ｍＬを加え５０℃で４時間撹拌した。５％重曹水に再沈殿し、沈殿物を吸引ろ過後、室温で１２時間減圧乾燥した。収量０．７４ｇ、収率９８％で４ＰＯＡ－ｏを得た。

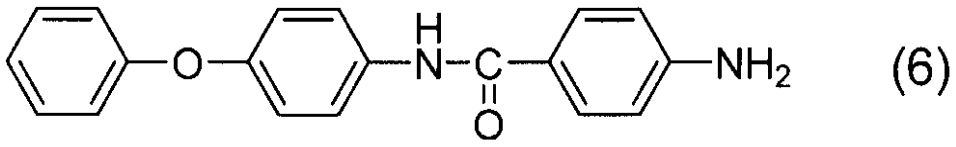
【００４９】

＜比較製造例２＞

ロジウム回収剤として下記式（６）で示されるアミン（以下「４ＰＯＡ－ｐ」という場合がある。）を公知の方法（Polymer Chemistry, 2015, 6, 4758-4765）を参考にして、下記の方法で合成した。

【００５０】

【化８】



【００５１】

冷却管、アルカリトラップをつけた二口フラスコに４－トリフルオロアセトアミド安息香酸０．６３ｇ(２．７ｍｍｏｌ)、塩化チオニル１０ｍＬを入れ、９０℃で３時間撹拌した。その後、塩化チオニルを除去し、固体を得た。得られた固体にＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド５ｍＬを加え溶解させ、それに４－フェノキシアニリン０．４６ｇ(２．５ｍｍｏｌ)を加え、窒素雰囲気下で一晩撹拌させた。５０℃で１時間撹拌した後、水０．３５ｍＬを加え、さらに５０℃で１時間撹拌した。その後、ヒドラジン一水和物１．４ｍＬを加え５０℃で４時間撹拌した。５％重曹水に再沈殿し、沈殿物を吸引ろ過後、室温で１２時間減圧乾燥した。収量０．７２ｇ、収率９６％で４ＰＯＡ－ｐを得た。

【００５２】

＜比較例１＞

ロジウム回収剤として、４ＰＯＡ－ｍに替えて、４ＰＯＡ－ｏを用い、塩酸濃度を６ｍｏｌ／Ｌとし、振とう時間を２４時間とし、４ＰＯＡ－ｏのアミノ基とロジウムとのモル比（NH_2／Ｒｈ）を５～１００の範囲で変化させた場合について、実施例１と同様の操作で実験を行い、ロジウム、パラジウム及び白金の回収率を算出した。結果を図７に示す。

【００５３】

図７に示すように、回収剤として４ＰＯＡ－ｏを用いた場合、ロジウム、パラジウム及び白金を含む混合物から、ロジウムのみを選択的に回収することはできなかった。ロジウム単独の回収率についても３０％未満と低い値であった。

【００５４】

＜比較例２＞

ロジウム回収剤として、４ＰＯＡ－ｍに替えて、４ＰＯＡ－ｐを用い、塩酸濃度を６ｍｏｌ／Ｌとし、振とう時間を２４時間とし、４ＰＯＡ－ｐのアミノ基とロジウムとのモル比（NH_2／Ｒｈ）を５～１００の範囲で変化させた場合について、実施例１と同様の操作で実験を行い、ロジウム、パラジウム及び白金の回収率を算出した。結果を図８に示す。

【００５５】

図８に示すように、回収剤として４ＰＯＡ－ｐを用いた場合、ロジウム、パラジウム及び白金を含む混合物から、ロジウムのみを選択的に回収することはできなかった。ロジウム単独の回収率についても１％未満とほとんど回収できなかった。

【００５６】

以上、実施例及び比較例の結果から、ロジウム回収剤として好適に機能する材料は以下の条件１～３を備えたものと考えられる。

（条件１）末端にｍ－フェニレンジアミン構造（３，５－フェニレンジアミン構造）を有する。

（条件２）ｍ－フェニレンジアミンがアミド結合を介して何らかの材料に化学的に結合している。

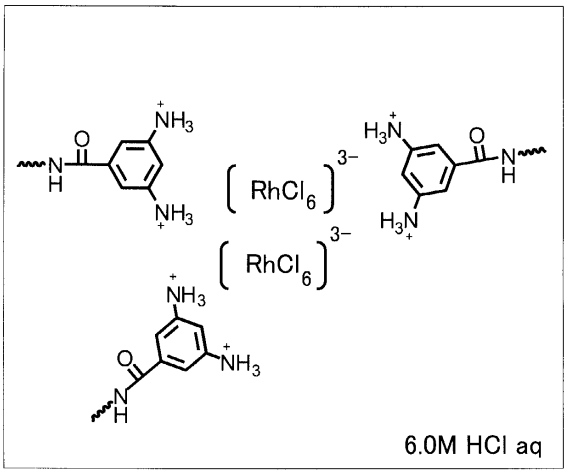
（条件３）ロジウムアニオン錯体が２価又は３価となるような高濃度塩酸（濃度６．０ｍｏｌ／Ｌ以上）においてロジウム回収後に不溶の固体となる。

【産業上の利用可能性】

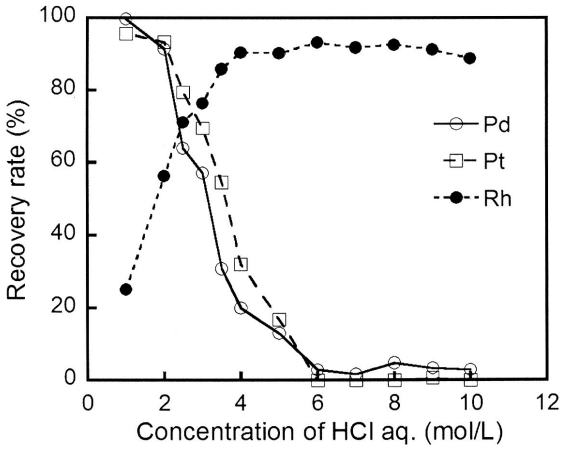
【００５７】

本開示の材料は、複数種類の貴金属を含む混合物から、ロジウムを回収することができる。例えば、自動車排気ガス浄化用触媒をリサイクルする際のロジウム回収剤として好適に利用可能である。

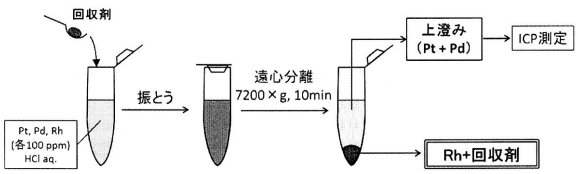
【図１】



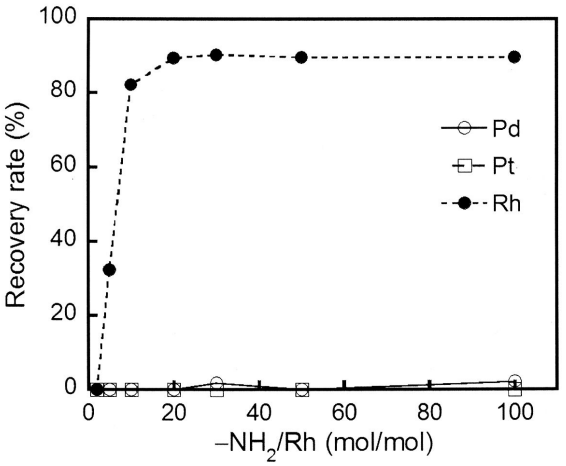
【図３】



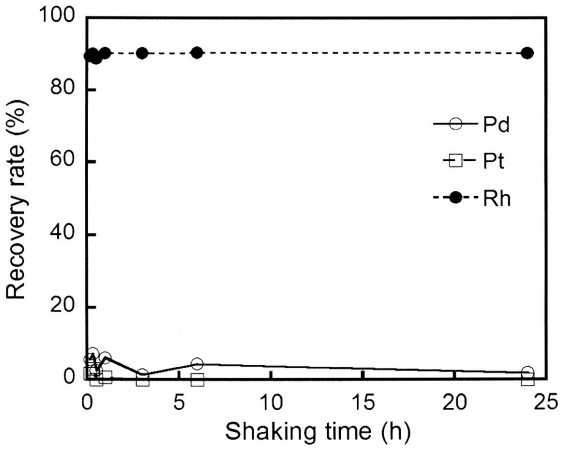
【図２】



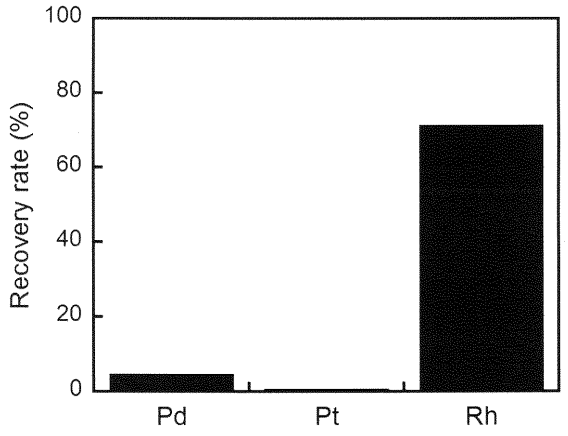
【図４】


Recovery rate (%)
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
Pd
Pt
Rh
–NH2/Rh (mol/mol)

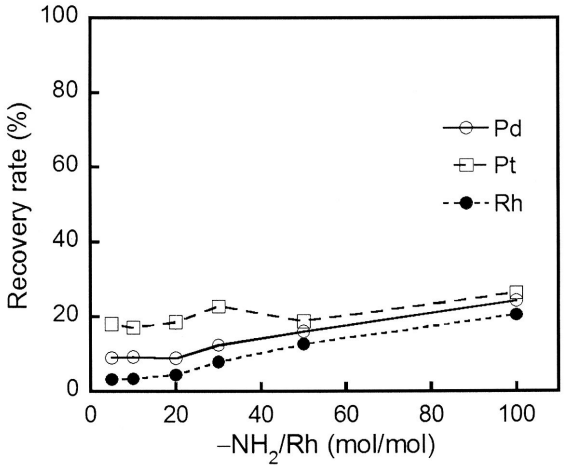
【図５】


Recovery rate (%)
100
80
60
40
20
0
0
5
10
15
20
25
Pd
Pt
Rh
Shaking time (h)

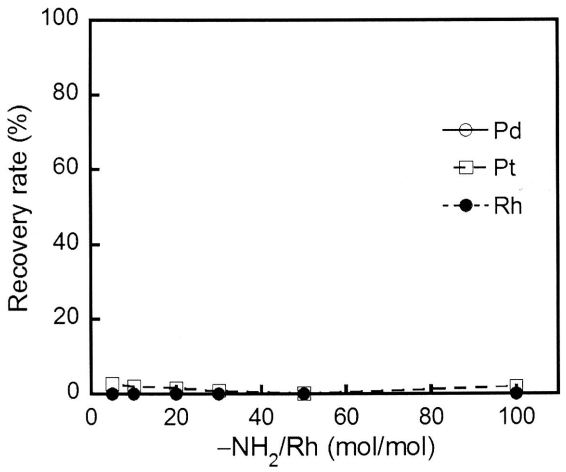
【図６】


Recovery rate (%)
100
80
60
40
20
0
Pd
Pt
Rh

【図７】


Recovery rate (%)
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
Pd
Pt
Rh
–NH2/Rh (mol/mol)

【図８】


100
80
60
40
20
0
Recovery rate (%)
Pd
Pt
Rh
0
20
40
60
80
100
–NH2/Rh (mol/mol)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ＦＩ
Ｃ０２Ｆ　1/62　(2006.01)　Ｃ０２Ｆ　1/62　Ｚ

(72)発明者　芳賀　一寿
秋田県秋田市手形学園町１番１号　国立大学法人秋田大学内
(72)発明者　山川　澄人
秋田県秋田市手形学園町１番１号　国立大学法人秋田大学内

審査官　菅原　洋平

(56)参考文献　特開２００５－１９４５４６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２２Ｂ　１１／００
Ｃ０２Ｆ　１／２８，１／６８
Ｂ０１Ｄ　１５／００
Ｂ０１Ｊ　２０／２２
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）