

光エネルギーを利用した廃液からの 触媒的貴金属分離・回収技術の開発

課題番号：3K133008

研究代表者：木田 徹也

所属：熊本大学大学院自然科学研究科

研究実施期間：平成25～27年度

累積予算額：33,862,924円

研究背景

貴金属 ⇒ 希少資源

例：金 …… 産出 2500 ~ 3000 t / year

埋蔵量 約 52000 t (20~30年で枯渇)

廃家電

都市鉱山



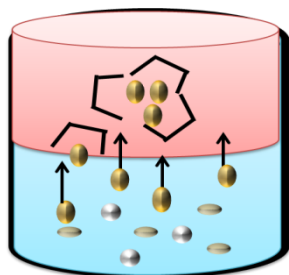
	日本都市鉱山(千t)	世界順位
金 Au	6.8 (13%)	1位
銀 Ag	60 (22%)	1位
白金類	2.5 (3.5%)	3位

Ref. K. Harada et al. 日本金属学会誌.2009. 73. 151

都市鉱山の観点から
“資源大国日本”

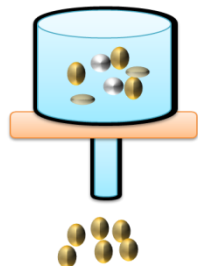
既存の貴金属回収法

溶媒抽出



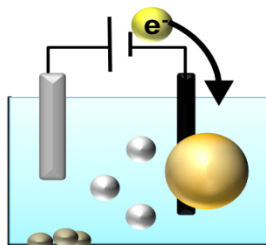
キレート剤

イオン交換膜



交換膜

電解精錬



電解槽、電力

電気エネルギー・高価薬品消費

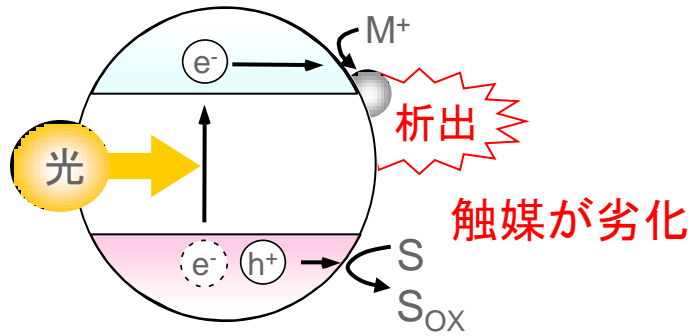


貴金属回収
“高コスト化”

省エネルギーかつクリーンな貴金属回収技術が重要

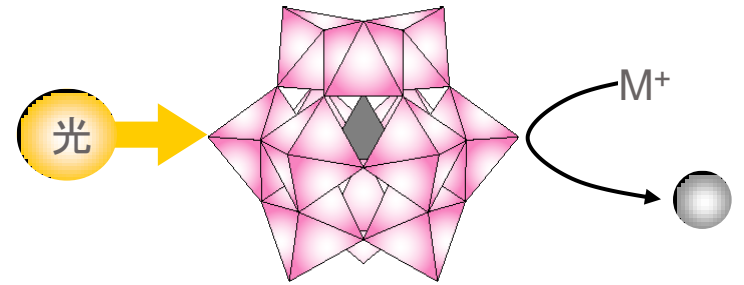
光還元法：光触媒を使う省エネルギーな貴金属の回収法

不均一系触媒: TiO_2 など



Hada et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55 (1982) 2010.

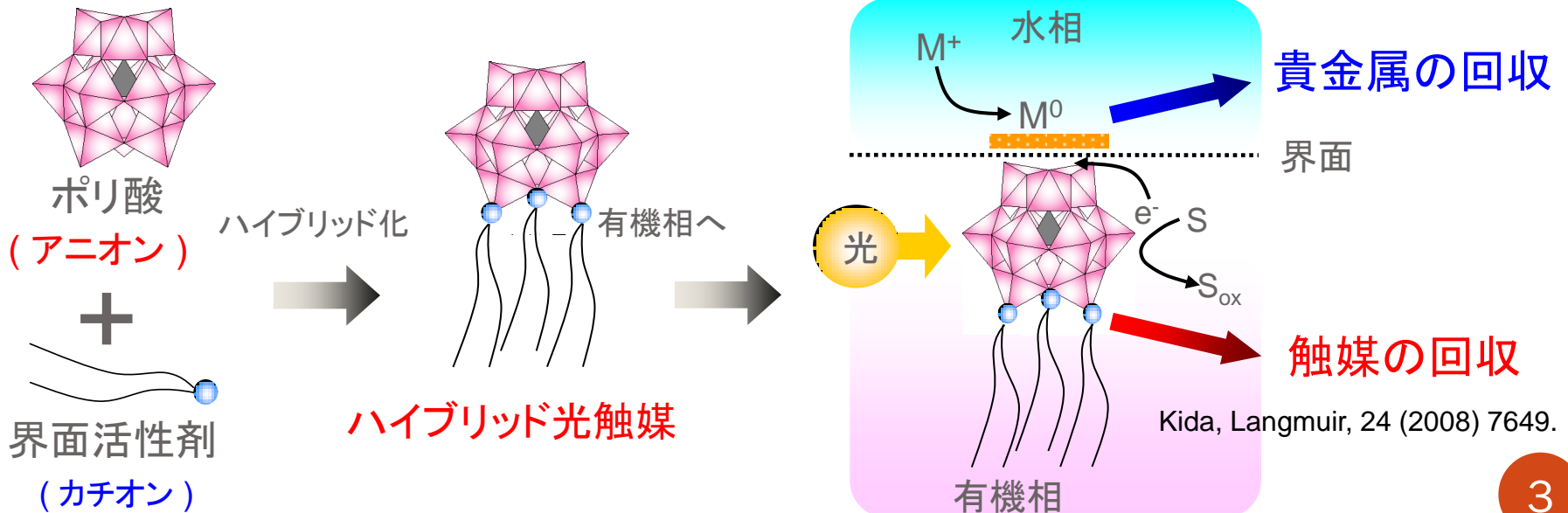
均一系触媒: $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ など



触媒が水相に溶解 \Rightarrow 再利用が困難

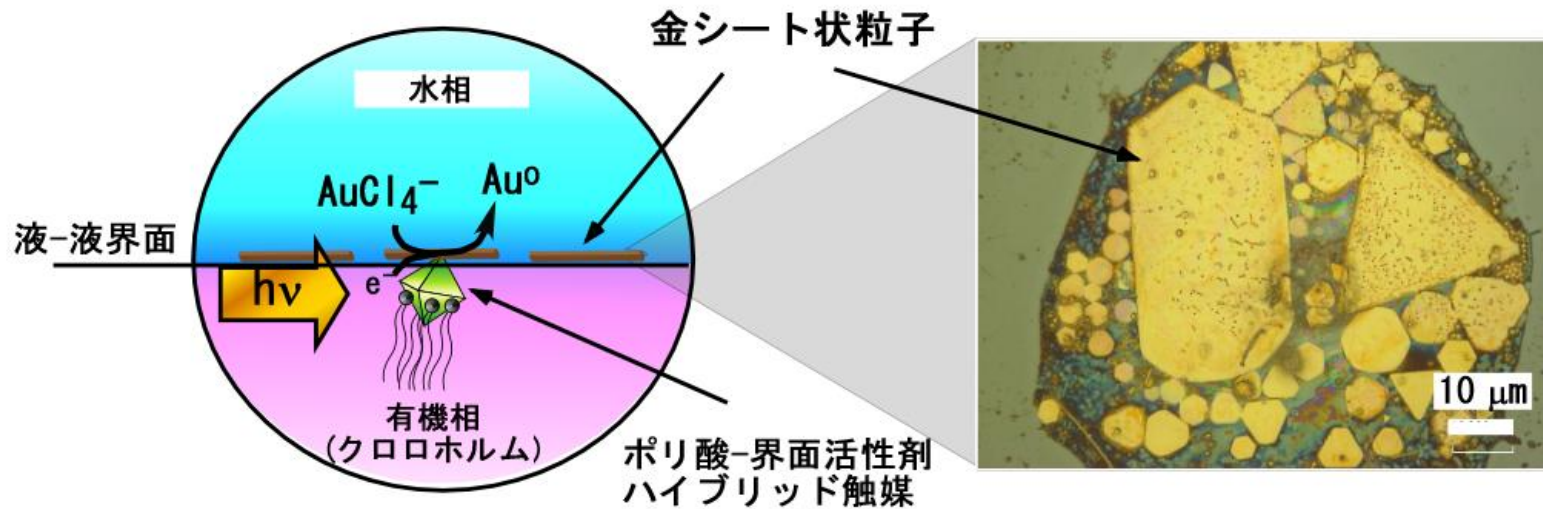
Troupis. et al., Angew. Chem. Int. Ed., 41 (2002) 1911.

水/有機二相系光還元法：二相界面を反応場を利用



提案技術の特徴

両親媒性の触媒を用い、水/有機相の界面において、室温、大気下で光エネルギーにより貴金属イオンを還元し、貴金属を回収する。

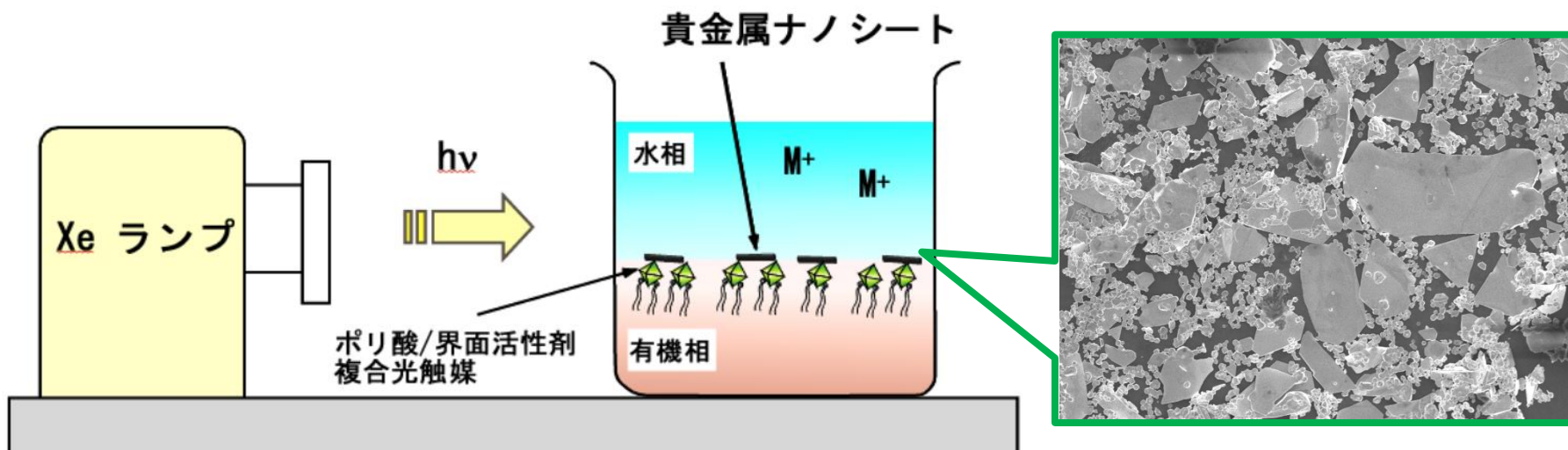


- ・ 貴金属イオンのみを選択的に還元できる
- ・ 触媒は再利用可能
- ・ シート状貴金属の析出により分離回収が容易
- ・ 高価な試薬や危険な試薬を必要としない

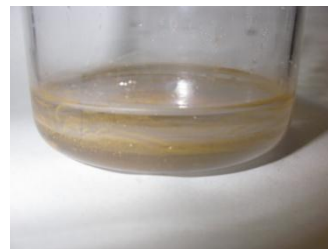
簡易な設備

リサイクル率の向上

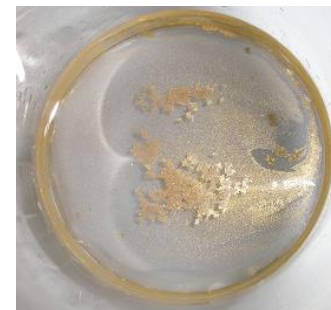
貴金属光回収方法の模式図



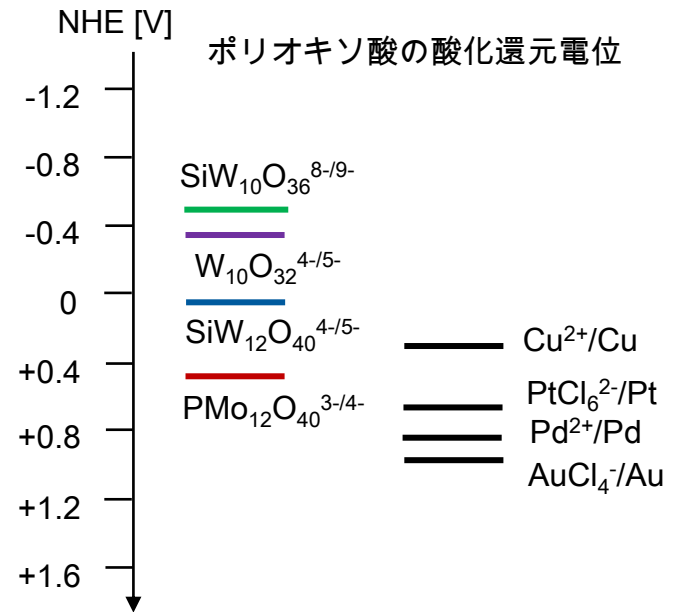
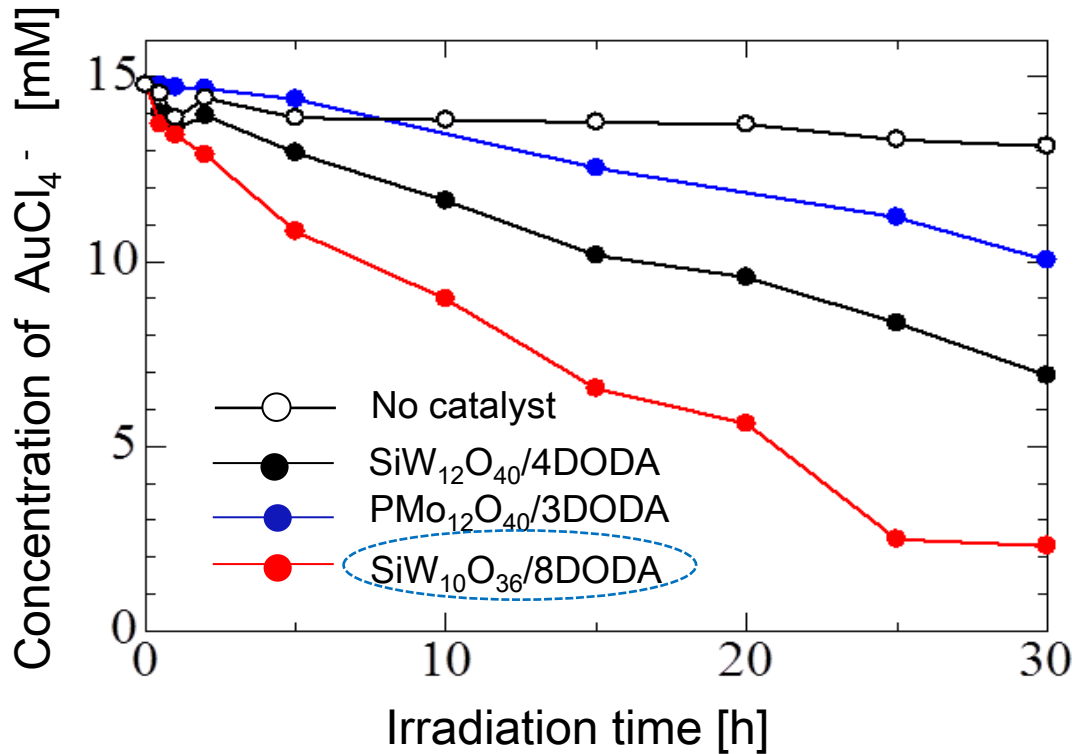
光照射



界面に粒子が生成



光触媒材料（ポリオキソ酸）の最適化



SiW₁₀O₃₆が最も高い触媒活性を示した

200WのXeランプを用いても金を全量還元するのに30時間以上必要

省エネルギーを達成するには、還元効率の大幅な改善が求められる

100 kWh/g-Au → 0.1 kWh/g-Au

達成目標と研究計画 1

光還元法の課題：貴金属還元速度の向上および実用性の検討


反応面積の増加



還元速度の大幅な向上

吸着剤の添加



回収時間：30 h  1 h

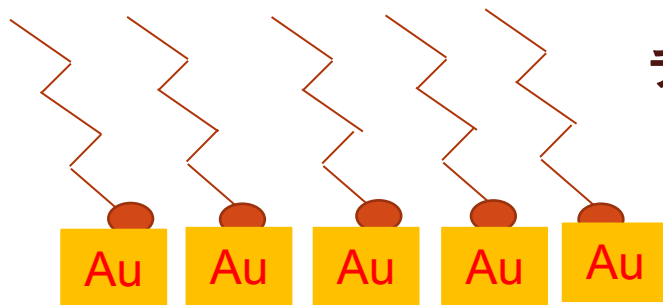
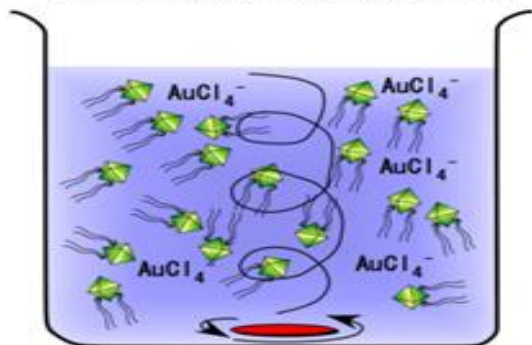
実廃液での光還元



実用性の向上

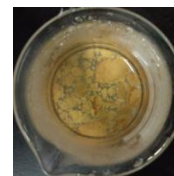
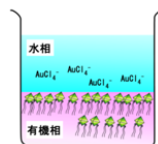
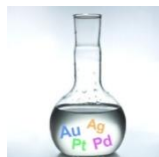
反応面積の増加 / 吸着剤の添加

攪拌による反応面積の増大



チオールの
添加

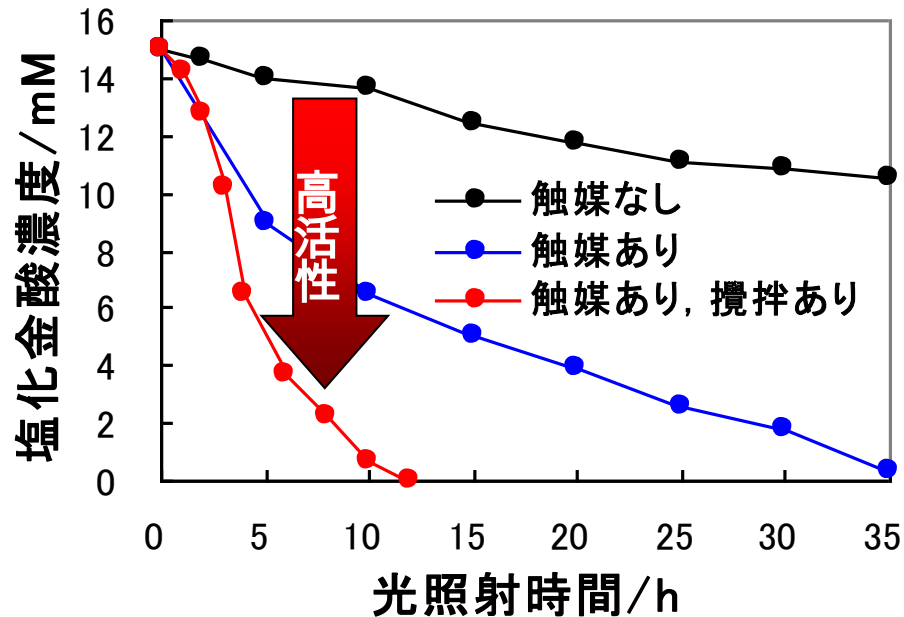
実廃液での光還元実験



実用性の確認

主要結果：反応系の攪拌効果

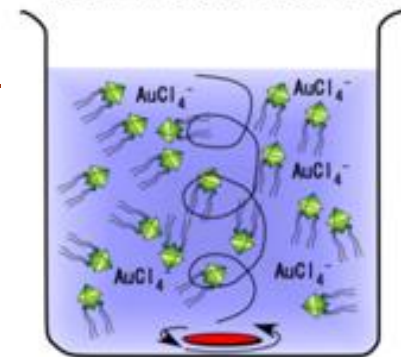
水相中の塩化金酸濃度の照射時間変化



実験条件

水相	15 mM 塩化金酸 (HAuCl_4) 水溶液	10 mL
有機相	ドデカン 1-ヘキサノール (犠牲剤) ハイブリッド光触媒 $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$	10 mL 20 μL 2 mg
光源	150 W キセノンランプ ロングパスフィルター ($\lambda > 310 \text{ nm}$)	

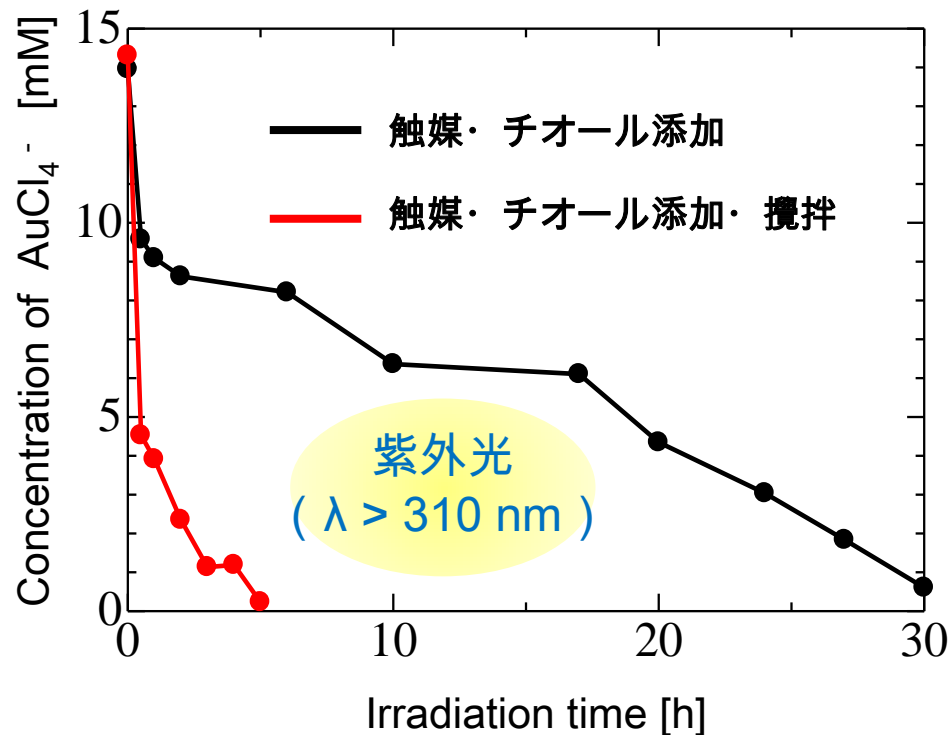
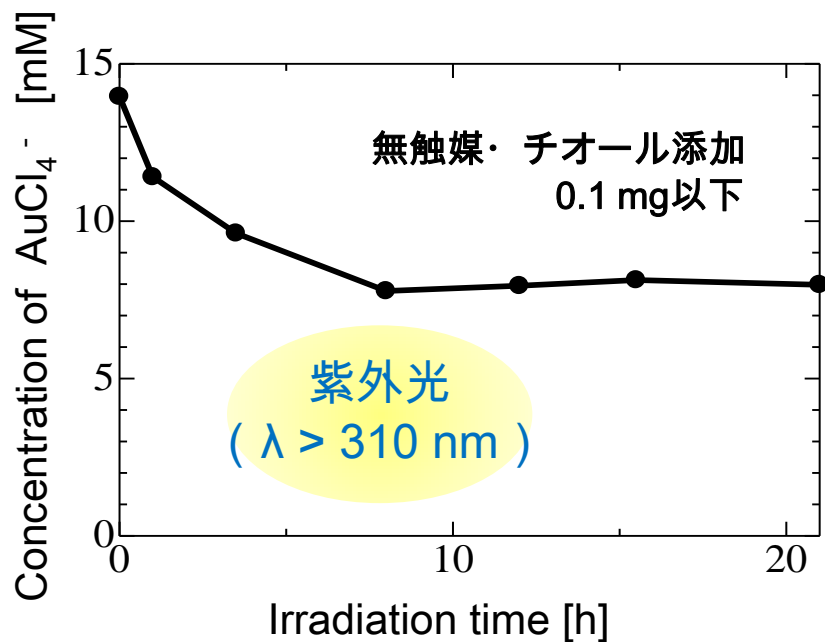
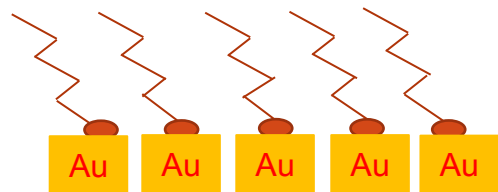
攪拌による反応面積の増大



- 攪拌により、金の還元効率が約2倍以上向上
- 攪拌した場合、金の還元速度が反応の進行に従い上昇
- 還元初期に発生した種結晶が攪拌によって拡散され、金の還元を促進

主要結果：吸着剤添加による金還元速度の向上

チオールによる金粒子の疎水化・核成長促進・凝集促進・電子ドナー供与



ヘキサデカンチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$)が優れた効果を示すことを見出した

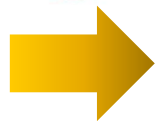
系の攪拌・チオール添加によって金還元速度の大幅な向上が達成された

実廃液からの貴金属の選択的回収

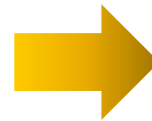
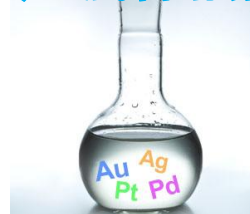
廃棄携帯電話



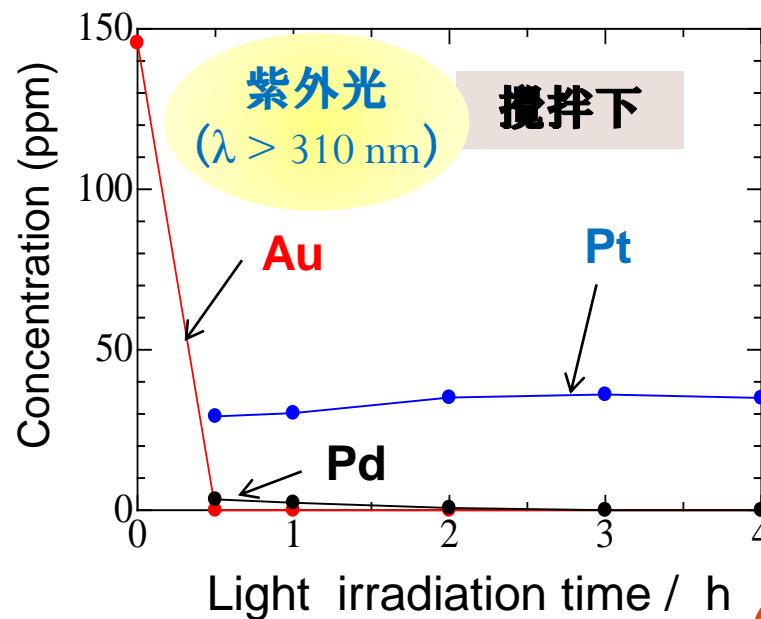
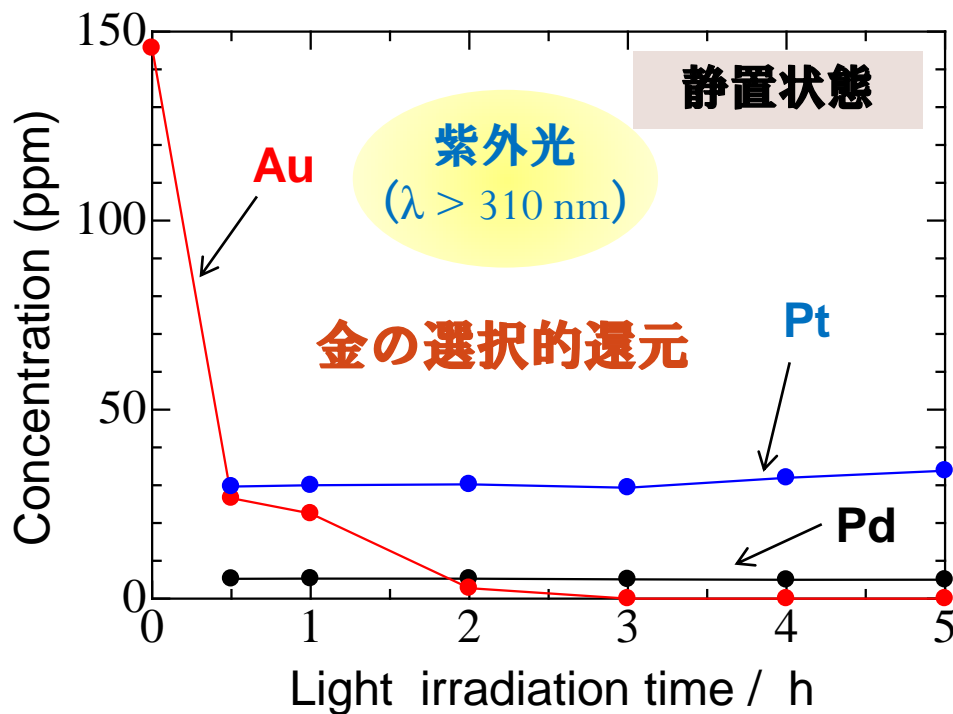
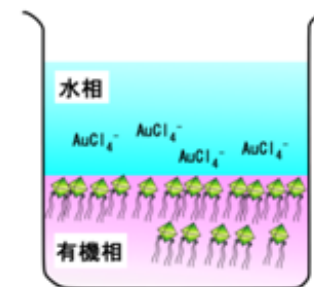
粉碎・焼成・溶解



貴金属含有溶液



回収試験



達成目標と研究計画 2

触媒の問題点：可視光域 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) の光吸収が小さい

可視光応答型触媒の開発



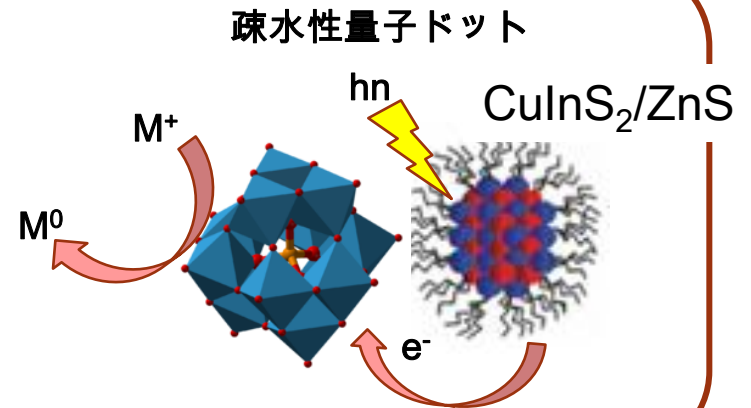
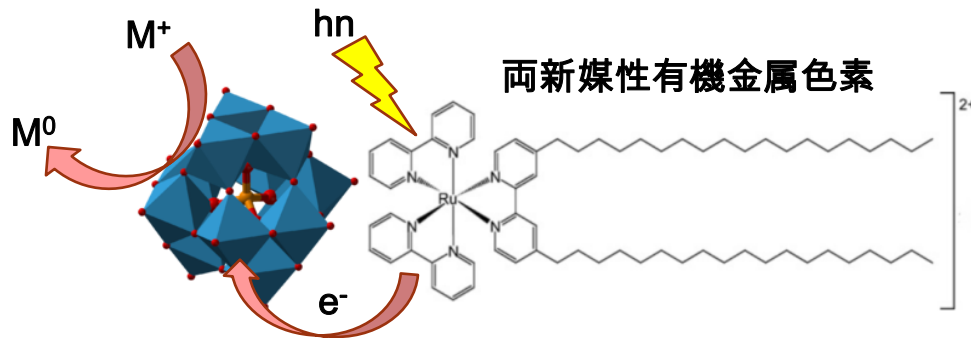
エネルギー効率の大幅な改善

100 kWh/g-Au

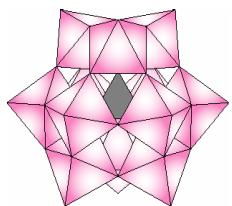
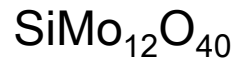


0.1 kWh/g-Au

光捕集アンテナとの複合化



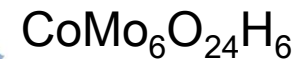
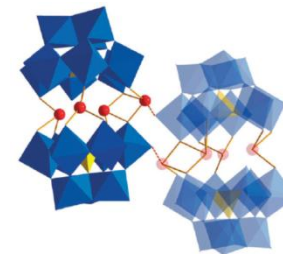
可視光応答性ポリ酸の合成



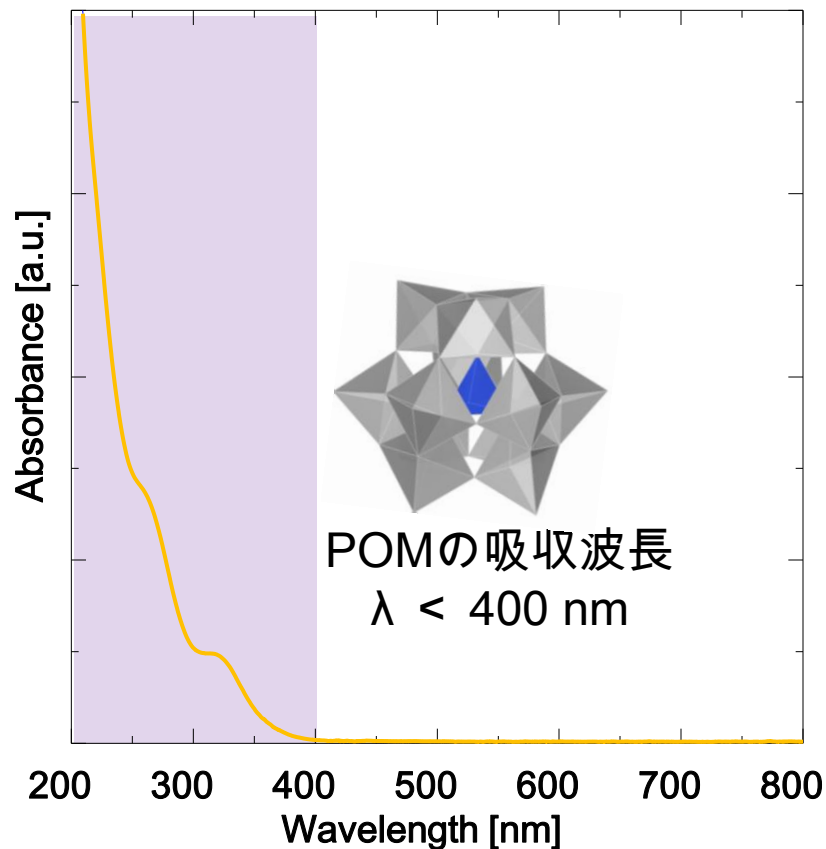
構造および組成制御



可視光応答性ポリ酸



主な成果：Ru錯体を用いた光アンテナシステム



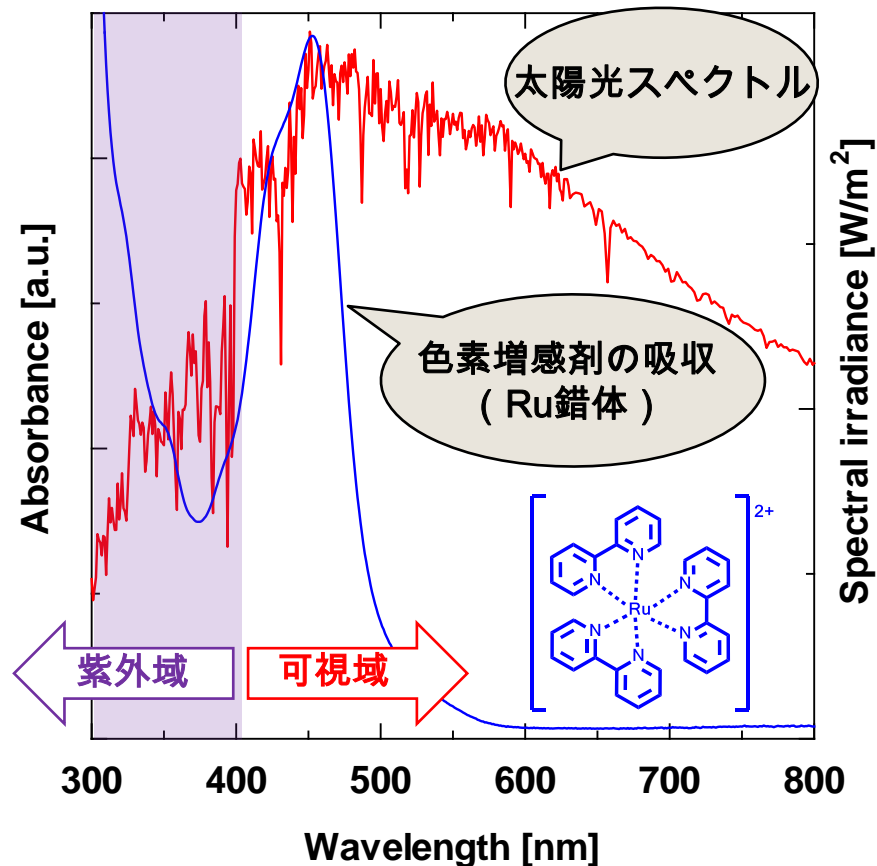
問題点

触媒が紫外線にしか応答しない
→ 可視光を利用することができない



解決策

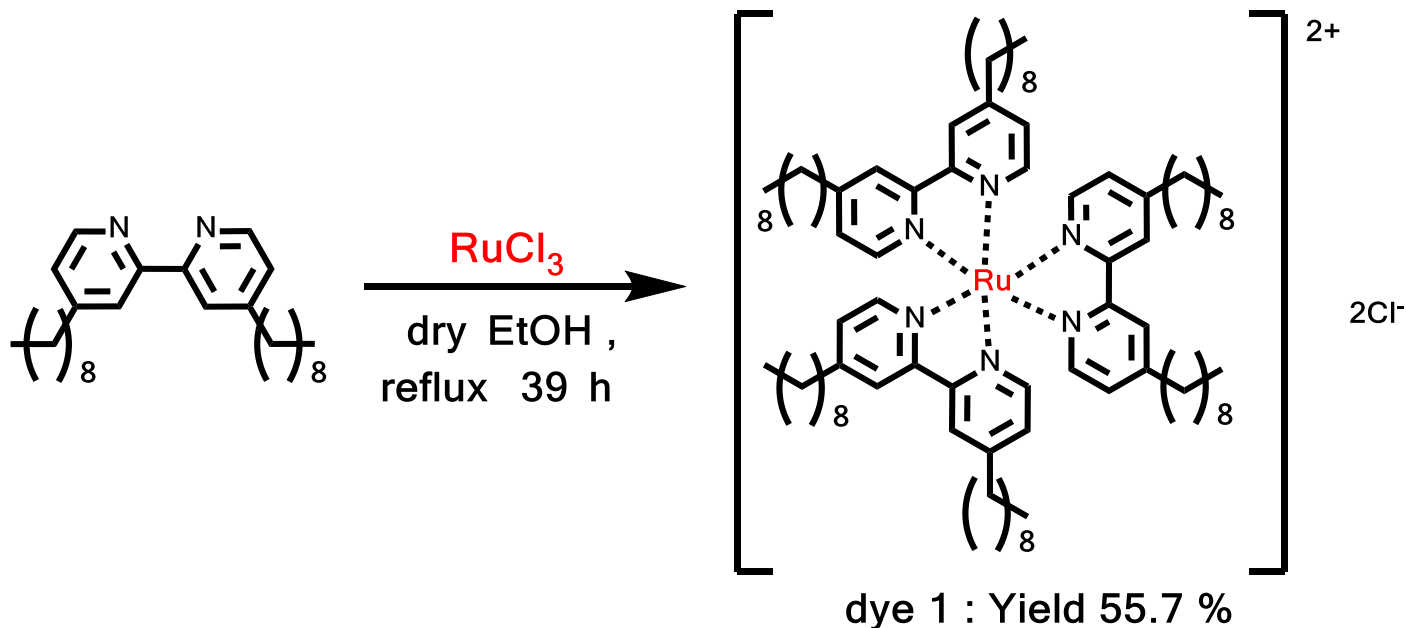
ポリ酸に色素増感剤を組み合わせることによって可視光線応答性を付与する



太陽光の極大波長(450 nm)とRu錯体の吸収波長(450 nm)の類似

→ Ru錯体は効率的に可視光を利用可能

疎水性Ru錯体 [Ru(nbpy)₃]Cl₂ の合成

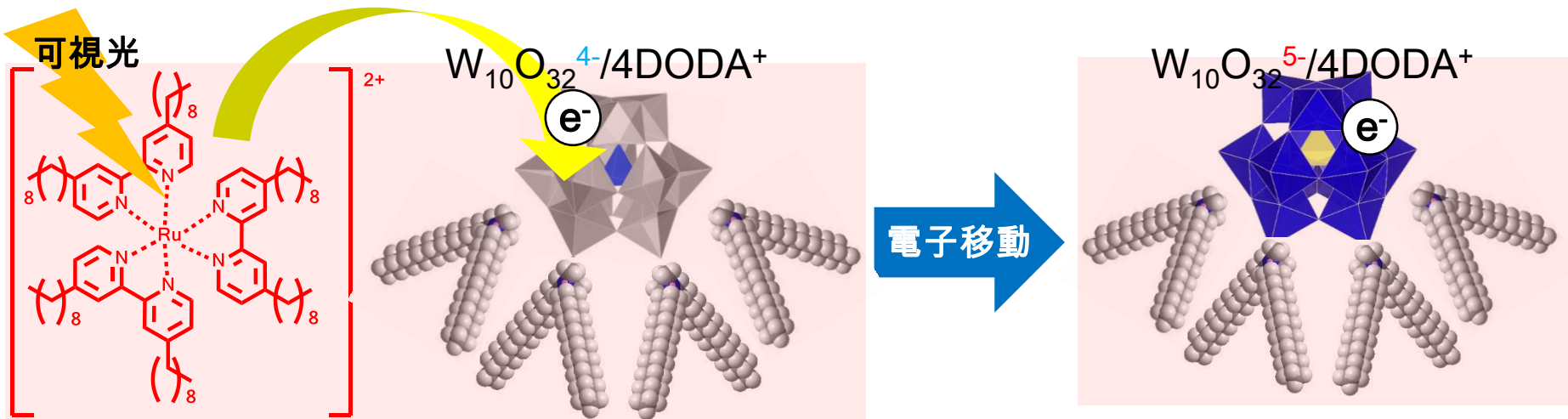


通常のRu錯体は親水性のため、本触媒系には適用出来ない

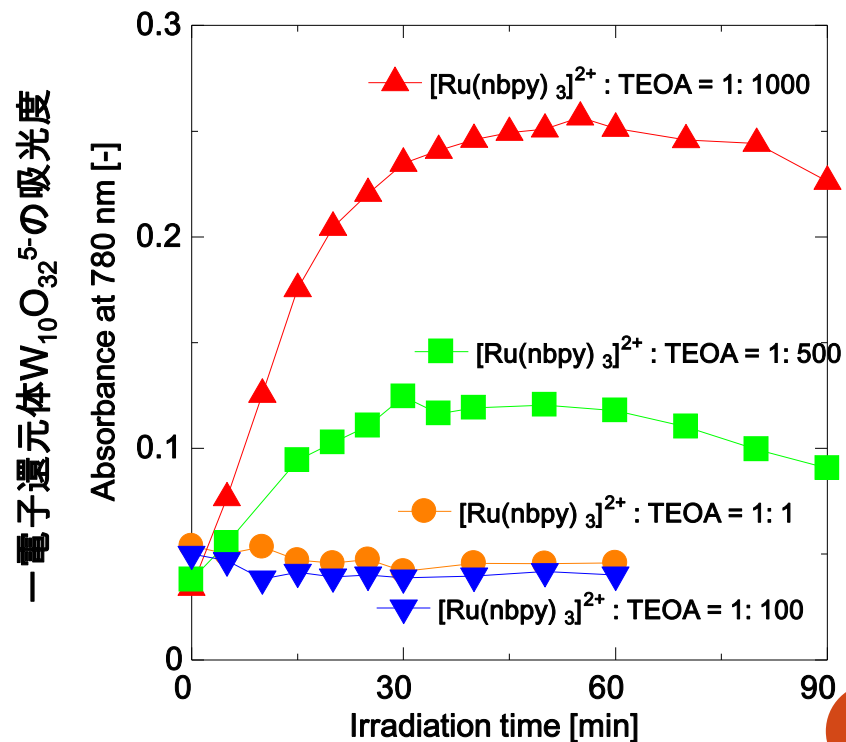
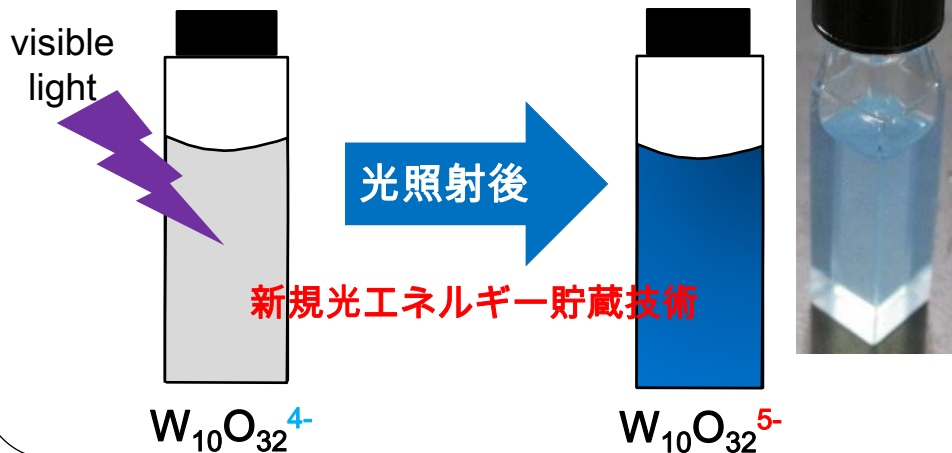


長いアルキル鎖を取り付けたRu錯体を合成し、ポリ酸と複合化させた

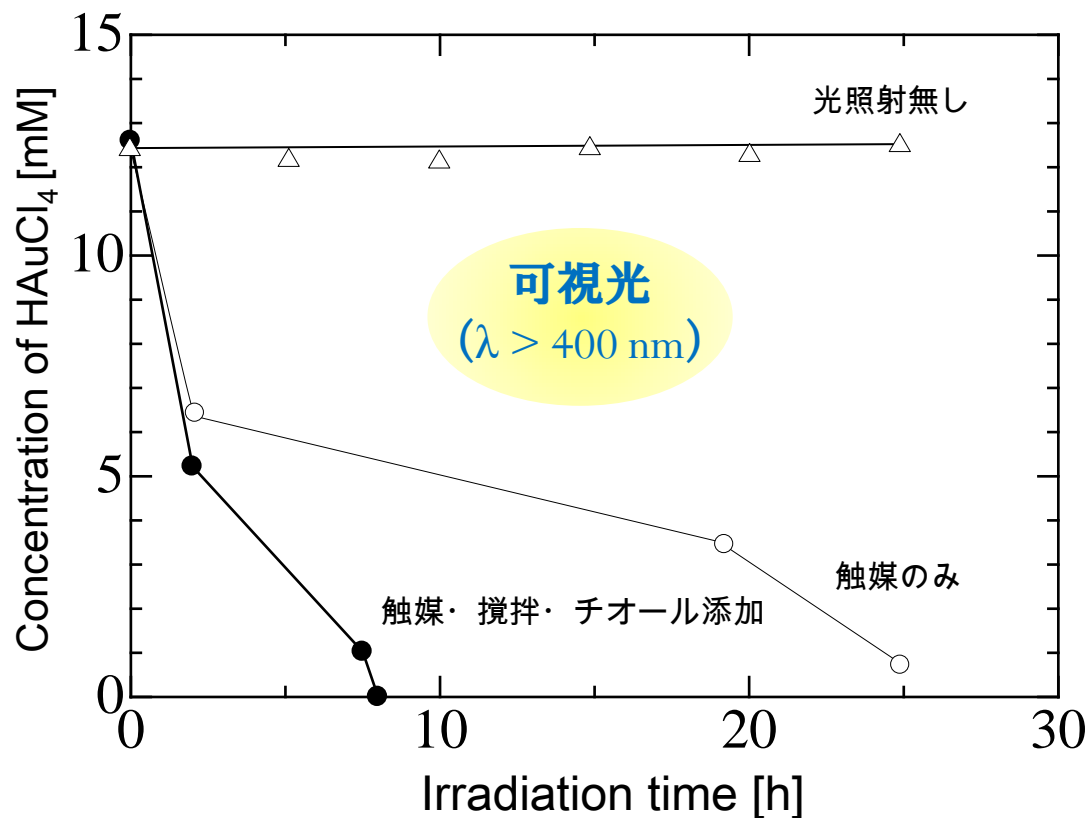
Ru錯体を用いる可視光照射によるポリ酸1電子還元体の生成



POM : $W_{10}O_{32}/4DODA$ (2.0×10^{-4} M)
 犠牲剤 : トリエタノールアミン (TEOA)
 溶媒 : クロロホルム 3 mL
 光源 : 150 W-Xeランプ ($\lambda > 420$ nm)
 処理 : 10 分間Ar置換 (脱溶存酸素)



可視光応答型触媒を用いたLED照射による金の還元・回収



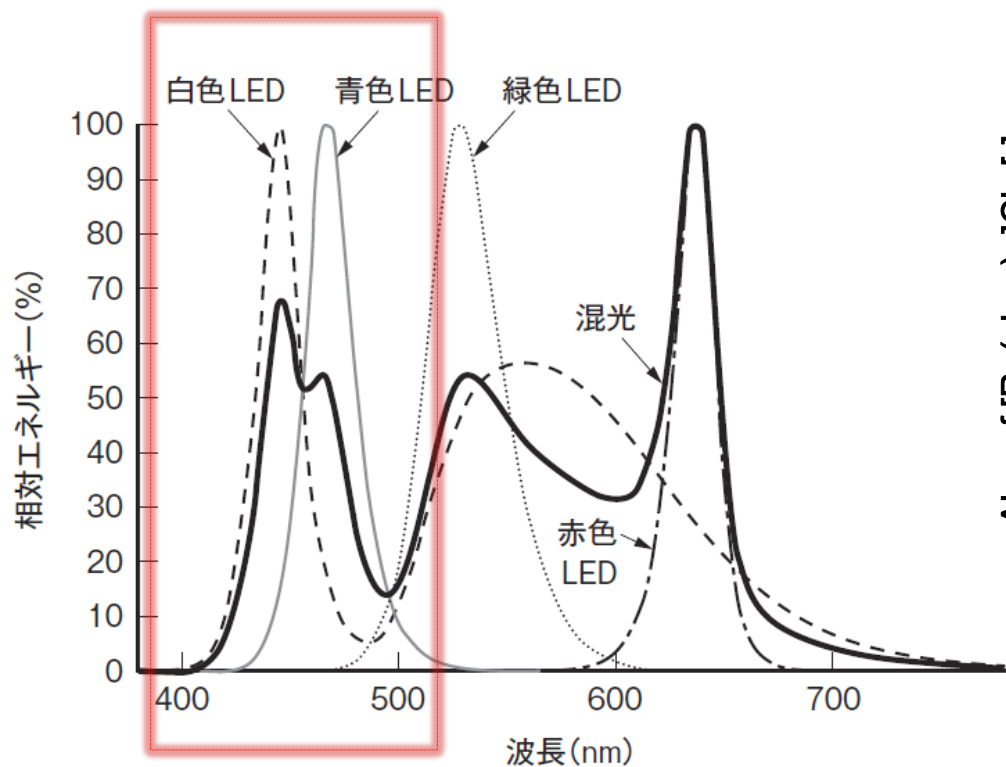
LEDランプを用いた場合
約8時間で金は全量還元された

エネルギー効率 **0.9 kwh/g-Au**

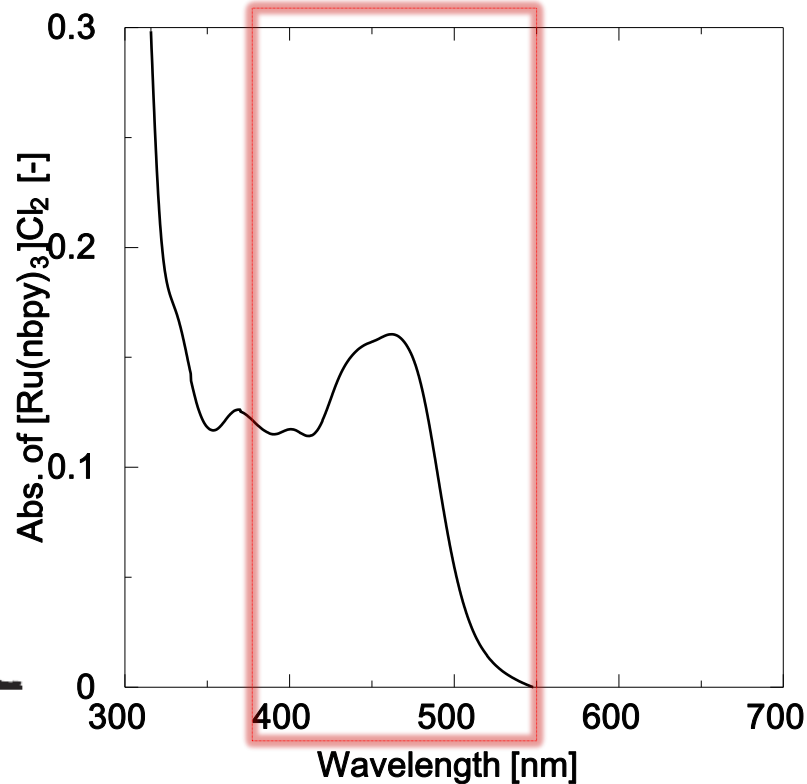
可視光応答型の両親媒性触媒の開発による大幅なエネルギー効率の改善

触媒の吸収スペクトルとLEDランプの発光スペクトル

LEDランプ



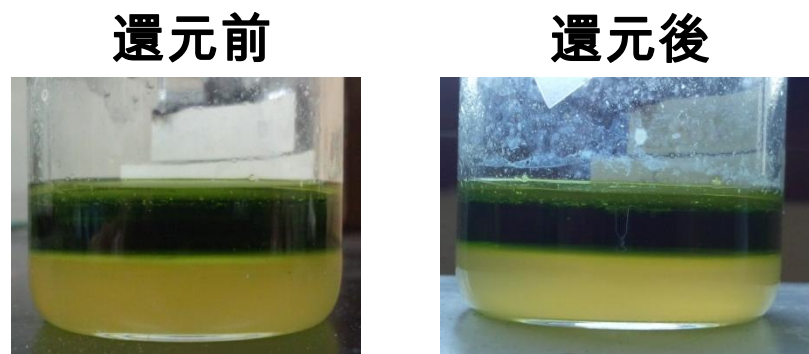
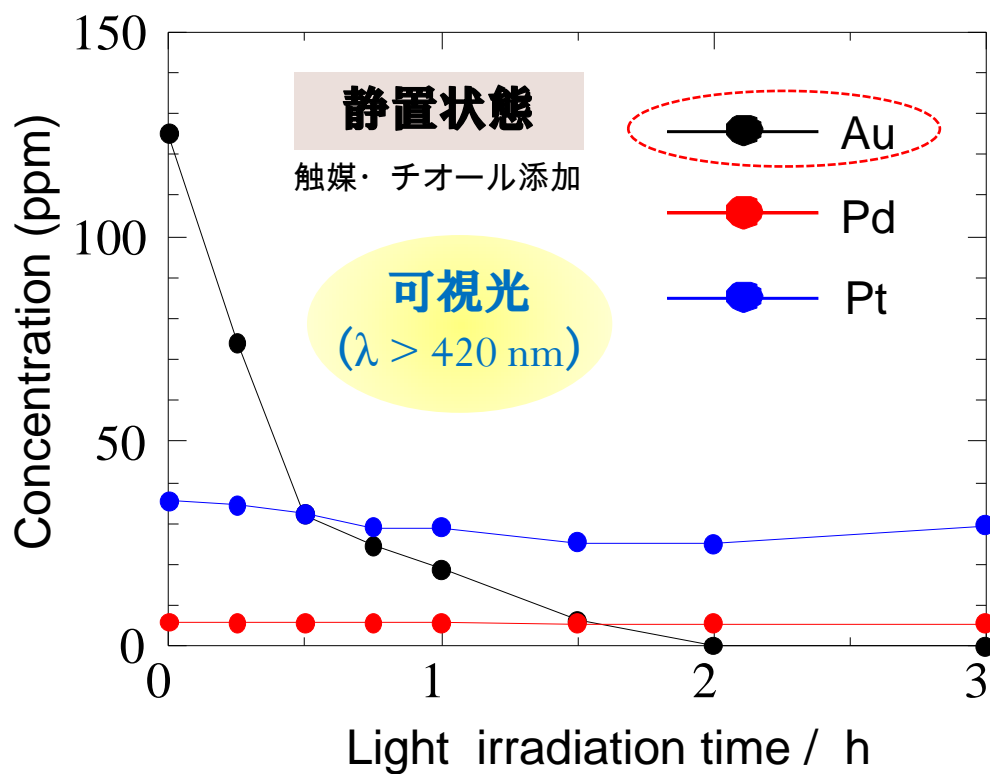
Ru錯体([Ru(nbpy)₃]Cl₂)



Ru錯体の光吸収波長はLEDランプの発光波長 (400-500 nm) と良く一致する

Ru錯体による効率的な光吸収によって光触媒作用が発現した

可視光応答型触媒を用いた実廃液からの貴金属の選択的回収



触媒の劣化は観測されなかった

実廃液からの金の選択的回収の可能性が示された

成果まとめ

- 反応系の攪拌により金の還元効率が2倍以上向上し、必要時間が1/3に短縮された。
- 疎水性のチオールであるヘキサデカンチオールを用いることで金が凝集し、より効率的に回収できることがわかった。
- チオールを添加剤として使用し、反応系を攪拌することで、回収時間を1/6以下に短縮できた。

回収時間：30 時間  5 時間

- Ru錯体の光アンテナ作用によって、可視光照射でもポリ酸が還元され、光エネルギーがポリ酸還元体の生成という形で蓄積された（新規光エネルギー貯蔵技術）。
- Ru錯体-ポリ酸ハイブリッド触媒を用いて、LEDランプ照射下で金イオンが還元された。Ru錯体の400-500nmにおける強い光吸収によるものと考えられる。
- LEDランプ（7W）を光源として用いることで、エネルギー効率をキセノンランプ（150W）を仕様した場合に比べ、100倍ほど改善できた。

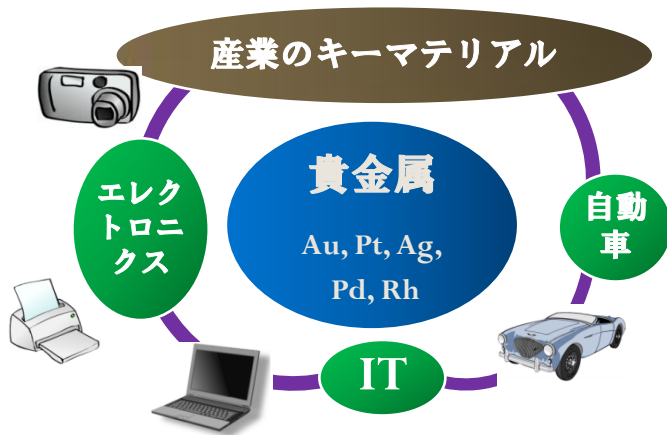
エネルギー効率：100 kWh/g-Au  0.9 kWh/g-Au

- 開発した触媒を用いることで、廃携帯電話から調製された貴金属含有溶液から、エネルギーの弱い可視光照射下でも金イオンのみを選択的に還元できた。

今後の検討事項

- ・ 触媒の耐久性評価、共存イオンの影響評価

3K133008 光エネルギーを利用した廃液からの触媒的貴金属分離・回収技術の開発

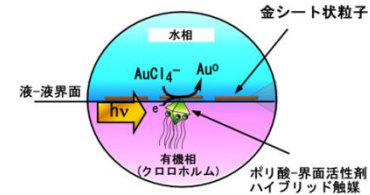


貴金属“希少資源”

- ・需要の急増 ⇒ 価格の高騰
- ・資源の偏在による供給不安 ⇒ 枯渇の懸念

■本研究の目的

- 低コスト・低環境負荷な貴金属の回収技術の開発
- ポリ酸と界面活性剤をハイブリッド化させた両親媒性光触媒を用いる貴金属イオンの光還元手法の確立



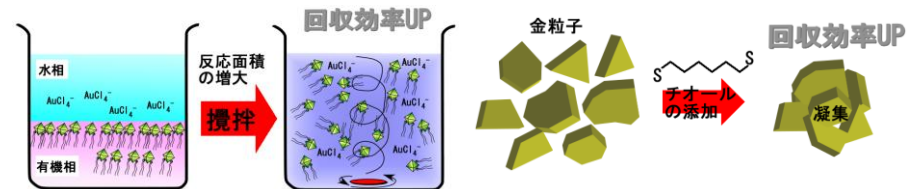
研究事項および成果

■検討事項

- ◆ 回収条件(反応系の攪拌、pH制御、添加剤)の最適化
- ◆ 可視光応答型触媒の開発による効率改善
 - 新規ポリ酸の開発
 - 量子ドット光アンテナ、有機金属色素の利用
- ◆ 実廃液を用いた触媒活性評価

■成果1 ◆ 回収時間の短縮

回収時間 : 30 h → 5 h



■成果2 ◆ エネルギー効率の改善



■成果3 ◆ 実廃液からの金の選択的還元

