

補助事業名	環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業（平成 25 年度～平成 27 年度）
所管	環境省
研究課題名	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
研究代表者名	木田 徹也（熊本大学大学院自然科学研究科）
国庫補助金	43,830,577 円（うち平成 27 年度：10,893,000 円）
研究期間	平成 25 年 5 月 15 日～平成 28 年 3 月 31 日
本研究のキーワード	貴金属、分離・回収、光触媒、ポリオキソ酸、Ru 錯体、半導体ナノ結晶、有機・無機ハイブリッド、液液反応、可視光
研究分担者	なし

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

近年、自動車やエレクトロニクスなど多岐に渡る先端技術産業において、貴金属の需要が高まっている。特に自動車排ガス浄化触媒に用いられるパラジウムや白金、ロジウムについては、アジアにおける急速なモータリゼーション化によりその需要が急増しており、世界的に貴金属争奪戦が加熱している。結果、将来的な鉱山資源や海底資源の乱開発による環境汚染が懸念される。そこで資源および環境保護のため、廃棄家電等の廃電子機器に含まれる貴金属の有効活用が強く求められており、それらからの効率的な貴金属の回収技術が益々重要になっている。特に、携帯電話やスマートフォン、パソコンなどの電子機器には金鉱山の含有率を上回るほどの金が含まれており、日本の廃電子機器は都市鉱山として大きな注目を集めている。



図 1 携帯端末に含まれる貴金属類の重量

廃棄物からの貴金属の回収法としては、酸により貴金属を溶出させた後、電解を行う、または吸着材、還元剤を用いて分離するといった手法が代表的である。しかし、共存する他の多くの金属から貴金属のみを分離するためには煩雑な前処理が必要であり、また種々の薬品を多量に消費する。廃コンピュータや携帯電話の 1 台当たりの貴金属含有量は微量であるため、従来の方法では効率的な貴金属の選択的分離は難しい。また、過剰の薬品を使用することになればその廃棄または無害化プロセスが必要となり、作業者の健康および環境に与える影響も生じる。もし、複雑な工程や高価な装置を必要としない、簡易・簡便かつ安価な回収技術が開発できれば、コスト削減のみならず多くの処理場や事業所での資源回収が可能になり、リサイクル率の大きな向上が見込める。そこで本課題では、申請者が見出した両親媒性の光触媒を用いて、光照射によって貴金属イオンのみを選択的に還元し、廃液から貴金属のみを分離・回収する低コストかつ環境負荷の少ない技術の開発を目指す。

2. 研究開発目的

先端技術産業に不可欠な貴金属の安定・持続的調達が求められている。我が国に多量に存在する電子系廃棄物は貴金属源として有望であり、それら廃棄物からの効率的な貴金属の分離・回収は極めて重要である。しかし現状の回収技術では大量のエネルギーを必要とし、かつ有害で高価な薬品を使用する。そこで本研究では、光エネルギーを利用して、触媒的に電子系廃棄物由来の廃液から貴金属を回収する環境負荷の小さいプロセスの開発を試みる。触媒的に貴金属を回収することで薬品の使用量を低減でき、太陽光や室内光といった光エネルギーを有効利用することで電気エネルギーの削減につながる。また、触媒のイオン還元性能や回収条件をコントロールすることで、目的とする貴金属のみを選択的に取り出すことができる。このような再生可能エネルギーを使用する低環境負荷かつ低コストな貴金属回収技術は、再生資源の有効活用による低炭素社会および循

環型社会の実現に資するものであり、また貴金属の安定・持続的調達という産業的・社会的ニーズにも大きく貢献できる。

提案手法は、水溶性のポリ酸を界面活性剤と複合化して両親媒性の有機無機ハイブリッド光触媒として、液/液界面という反応場で、貴金属イオンの光還元によって貴金属を回収するものである。本有機無機ハイブリッド光触媒は有機溶媒に可溶であり、そのため触媒相と貴金属を含む水相とを分離できるため、触媒の繰り返し利用が可能になっている。さらに、液/液界面という束縛された2次元反応場で貴金属イオンの還元を行うため粒子が凝集し易く、その分離・回収が非常に容易であり、簡単な濾過によって生成物と反応系を分離できる。加えてこの方法では、電子供与性の試薬（電子ドナー）を必要とするが、例えば有機廃液等を電子ドナーとして利用することもでき、有機廃液を同時に処理できる利点がある。

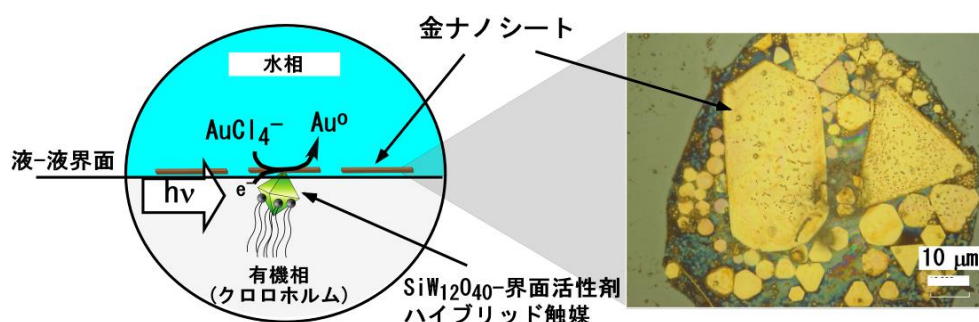


図2 本プロセスによる貴金属の分離回収スキーム

しかしながら、研究提案時点では実用に供するほどの触媒性能は無く、プロセス的にも問題があった。事前実験では、300Wのキセノンランプを用いた場合、金の回収に必要な電力は概算で100 Wh/g-Auであった。また30 mgの金を全て回収するには10時間ほど必要とした。そこで、本研究の達成目標として0.1 Wh/g-Auを設定した。この値に到達できれば、電解法（必要電力=およそ200 kWh/kg-Au）に対してエネルギー効率的に優位となる。さらに、30 mgの金の回収時間として1~3時間以内を目指した。

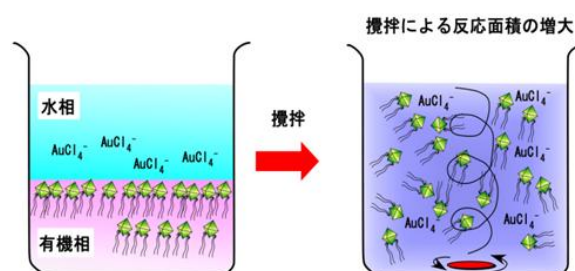
3. 研究方法

本研究では、触媒的に電子系廃棄物由来の廃液から貴金属を回収する環境負荷の少ないプロセスの確立を目指して、申請者が開発した有機相に溶解させたポリ酸と界面活性剤から成る光触媒（有機無機ハイブリッド光触媒）を用いた貴金属回収技術の性能を大幅に向上させることを目的とした。そのために目標としたのは、〈1〉金回収のエネルギー効率0.1 Wh/g-Aを達成するとともに〈2〉30 mgの金の回収時間を3時間へと短縮することである。

この目標を達成するために、以下の項目について研究を行った。

(1) 反応面積の影響

これまでは廃液と触媒を含む有機相に光を照射して貴金属の回収を行っていたが、この場合には反応サイトが水相と有機相との界面のみに限定されるため、反応速度が小さかった。そこで、右図に示すように反応サイト数を稼ぐために反応系の攪拌を検討した。これによって、静置して反応させた場合に比べて、二相界面は三次元的に増加し、反応速度の大幅な向上が見込める。



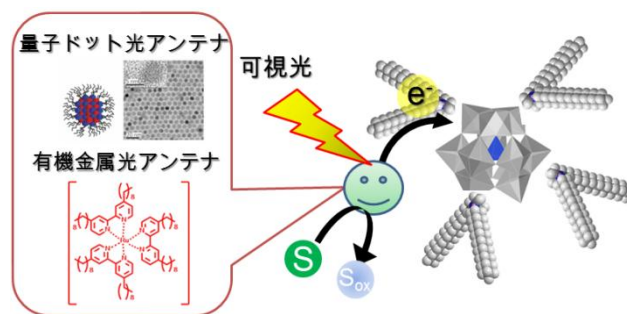
(2) チオール化合物の影響

チオール系化合物は貴金属、特に金に共有結合的に強く吸着することが広く知られている。そこで、種々のチオール化合物を系に添加し、金の回収効率に及ぼすチオールの影響を詳細に調べた。また、チオール化合物

を添加することで、銀や白金、パラジウムが共存しても、金が優先的に還元・回収できる効果も期待できる（銀や銅にもチオールは吸着するが、金に対する吸着能がより強い）。さらにチオールによる凝集効果によって、低濃度金廃液（100～1000 ppm）を用いた場合においても、金が回収できる可能性がある。

（３）触媒の可視光応答化

触媒として用いるポリ酸は基本的に近紫外域に大きな光吸収を示すため、蛍光灯など一般的な光源を用いた場合には回収効率は低い。もし、太陽光や室内光のような低エネルギー光源でも貴金属が回収できるようになれば、大きなエネルギーの削減が見込める。そこで、光捕集機能を有する光アンテナ材料と複合化することで可視光のもとでも活性を示す触媒を開発する。光アンテナ材料としては、有機溶媒に可溶性半導体ナノ結晶（量子ドット）または有機金属色素を選択し、これをポリ酸と複合化させ、新しい可視光応答性触媒を開発した。



（４）実廃液からの貴金属の回収

以上の方針で開発した触媒およびプロセスを実廃液に適用し、実貴金属含有廃液から金の回収を試みる。この検討により、本プロセスの実用性・可能性を明らかにする。

4. 結果及び考察

（１）反応系の攪拌による効率改善

幾つかのポリ酸の活性を調べた結果、 $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}$ が貴金属イオンの還元に対して良好な光触媒活性を有していることを見出した。そこで $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}$ を DODA（ジオクタデシルジメチルアンモニウム）と複合化させて、有機無機ハイブリッド触媒 $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ を合成した。これをクロロホルムに溶解させ、有機相と塩化金酸水溶液の二相溶液を用いて金の光還元を行った。この際、スターラーを用いて二相溶液を攪拌し、攪拌によって如何に回収効率が変化するかを調べた。実験条件を下表に示す。

水相	有機相	光源	攪拌条件
15 mM 塩化金酸水溶液 10 mL	クロロホルム 10 mL	150 W キセノンランプ ($\lambda > 310\text{nm}$)	300 rpm
	1-ヘキサノール(犠牲剤) 16 mM		
	$\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ (触媒) 5 μmol		

光照射の一定時間毎に水相を一部採取し、UV-Vis 吸収スペクトル計測を行って水相中の塩化金酸濃度の変化を調べた。結果を図 3 に示す。二相溶液を攪拌した場合、攪拌しない場合に比べ金の還元速度が約 2 倍向上し、光照射 15 時間で 15 mM の塩化金酸水溶液を全量還元できた。よって、二相溶液の攪拌は金の還元速度の向上に有効であることがわかった。

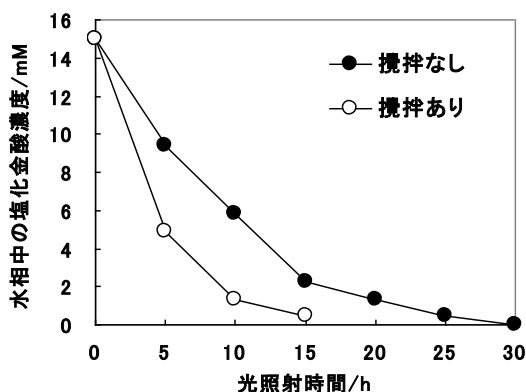


図3 反応系の攪拌による金イオン還元速度の変化

(2) チオール化合物添加による効率改善

前項で、二相溶液を攪拌した条件で金を還元した場合、還元速度が約2倍に向上することを見出した。そこでさらに効率を改善するためにチオール化合物の添加を検討した。チオール(R-SH)はS-Au間の相互作用により金粒子の凝集剤として作用することが知られており、チオールを反応溶液に添加することで、還元された金粒子を効率的に凝集でき、回収効率の向上につながると考えた。チオール系添加物としては、1-ヘキサデカンチオール、1、10-デカンジチオール、エタンジチオールなどを用いて光還元実験を行った。図4に(a)無触媒・犠牲剤(1-ヘキサノール)添加、(b)無触媒・1-ヘキサデカンチオール添加、(c)系の攪拌、(d)系の攪拌およびチオール添加の実験条件で行った場合の水中の金イオン濃度の光照射時間依存性を示す。照射時間を長くしても犠牲剤のみでは金イオンの還元は見られなかった。1-ヘキサデカンチオールを添加した場合には、初期に金イオンの還元が見られた。このことから、1-ヘキサデカンチオールも犠牲剤として金イオンの還元にも効果を有することがわかった。しかしながら、20時間の紫外線照射によっても完全に金イオンを還元できなかった。一方、図の(d)に示すように、系を攪拌するとともにチオールを添加した場合には5時間ほどで金イオンを全量還元できることが分かった。(c)においては完全には金イオンを還元できなかったことから、チオールの影響は明らかである。これは、上述したようにチオールにより還元された金イオン粒子の凝集が促進したと考えられる。また、疎水性のチオールが金粒子に吸着することで二相界面に金の核が引き寄せられ、界面での金の粒子成長が促進されたことも原因と考えられる。以上の検討結果から、系の攪拌と最適なチオール化合物を添加することで金の回収時間を30時間から5時間へと短縮することに成功した。

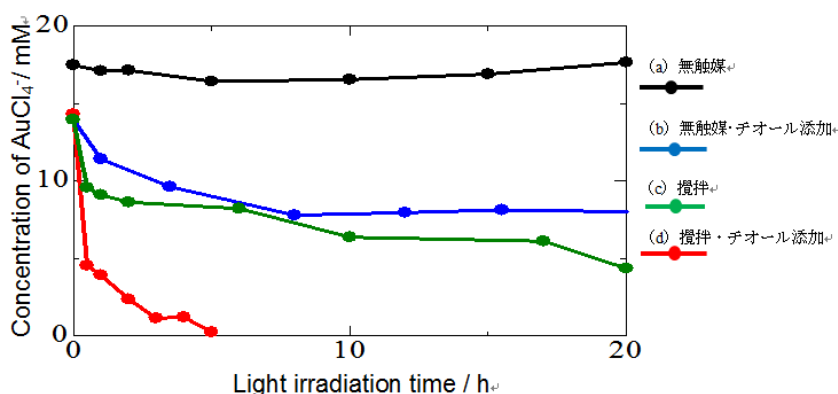


図4 チオール添加かつ攪拌下での水中金イオン濃度の光照射時間依存性

(3) 光アンテナによる触媒の可視光応答化

ポリ酸触媒は通常バンドギャップが大きく、太陽光のうち紫外線(波長420 nm以下)しか利用することができない。そのため、太陽エネルギーを利用して貴金属を回収するためには、触媒の可視光応答化が不可欠である。可視光応答触媒の開発には数多くの手法が報告されているが、酸化チタンなどの不均一系触媒系において

は古くから有機金属色素を用いた増感方法が知られている。そこで本研究では、色素増感型太陽電池の新しい増感剤として注目されている半導体ナノ結晶（量子ドット）に着目し、これを光アンテナとしてポリオキソ酸触媒と複合化して、その可視応答化を試みた。

半導体ナノ結晶として、強い蛍光を発生し、バンドギャップが 1.7 eV と小さく、可視光を広く吸収できる CuInS_2 (CIS) ナノ結晶を合成し、その可視光アンテナとしての機能を調べた。ナノ結晶は、ドデカンチオール中で銅とインジウムのアセチルアセトン を 220°C で熱分解させることによって合成した。ここでドデカンチオールは溶媒および一部分解して硫黄を供給する硫黄源として働く。本手法により、粒径 5 nm ほどで、非極性有機溶媒によく分散するナノ結晶を合成することができた。図 5 に本量子ドットとポリ酸 (POM) 触媒を含む溶液の蛍光強度の混合比依存性を示す。

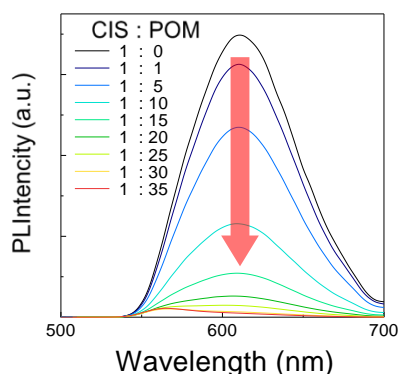


図 5 ポリオキソ酸添加による CIS の蛍光強度の変化

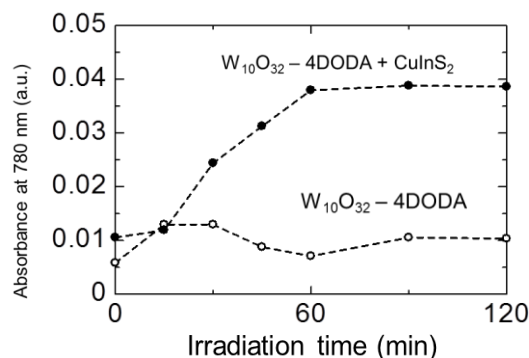


図 6 CIS 量子ドット存在下での 780 nm における吸光度の光照射時間変化

が上昇しており、ポリ酸 ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}$) の 1 電子還元体の生成を示している。以上、量子ドットを用いることで、貴金属イオンの還元に必要なポリ酸の 1 電子還元体を可視光照射によって生成させることに成功した。

図 7 には、 CuInS_2 ナノ結晶を光アンテナとして用いた場合の金イオン濃度の照射時間依存性を示す。触媒を使用しない場合、ナノ結晶が存在しない場合には金イオンの濃度減少は全く生じなかったが、触媒にナノ結晶を添加することによって金イオンの濃度が次第に減少することがわかった。これは、可視光照射によってナノ結晶内に生成した励起電子がポリオキソ酸に移動し、そこから金イオンに電子移動が生じて金が還元されたことを示している。照射した 500 nm 以上の光の強度は非常に弱いため完全に金イオンを還元するまでには至らなかったが、本結果はナノ結晶が光アンテナとして作用し、ポリ酸の可視光応答を可能にした点において大きな意味がある。

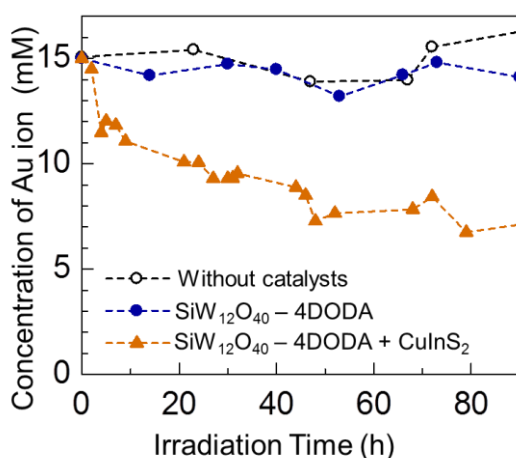


図 7 CuInS_2 ナノ結晶- $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ を用いた場合の金イオン濃度の照射時間依存性

次に、同じく可視光を捕集できる光アンテナとして Ru 色素錯体の利用を試みた。Ru 錯体を有機層中で取り扱えるようにするため、疎水性の $[\text{Ru}(\text{nbp})_3]\text{Cl}_2$ (nbp: 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine) の合成を行った。Ru 色素からのポリ酸への電子移動を調べるため、二つを混合した系に可視光を照射し、ポリ酸の 1 電子還元体の生成挙動を追跡した。ポリ酸ハイブリッド光触媒としては $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/4\text{DODA}$ 、 $\text{W}_{10}\text{O}_{32}/4\text{DODA}$ を用い、これらをクロロホルム溶液に添加し、同時に合成した Ru 色素を添加した。クロロホルム溶液に犠牲剤である Triethanol amine (TEOA) を加え、可視光を照射し、吸光度の変化からポリ酸の還元挙動を調べた。

この Ru 色素を光アンテナとして、ポリ酸触媒に可視光を照射したところ、溶液が青色となり、量子ドットを用いた場合と同様に UV-vis スペクトルに 780 nm に光吸収ピークが現れた(図 8)。この吸光ピーク強度は光照射に伴い増加する挙動を示した。この 780 nm における吸収は、ポリオキソ酸を構成している W の価数が 6 価から 5 価に変化したことを示すものであり、可視光照射によってポリ酸が還元されたことを示している。通常、可視光ではポリ酸は光還元されないため、この結果から、Ru 色素が光アンテナとして可視光を吸収し、その結果生じた励起電子がポリ酸に移動したことがわかった。この還元ポリ酸は非常に活性が高く、貴金属イオンや酸素に電子を与えることが知られているので、この系は可視光によって貴金属イオンを還元できるポテンシャルを有している。

図 9 に、 $[\text{Ru}(\text{nbp})_3]\text{Cl}_2$ と $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ を用い、系に 1-ヘキサデカンチオールを添加し、可視光または紫外線を照射した場合の水中の金イオン濃度の経時変化を示す。可視光では金の完全還元に 30 時間必要であったが、チオールを添加し、さらに紫外線を照射することで大きく回収時間が短縮できることがわかった。

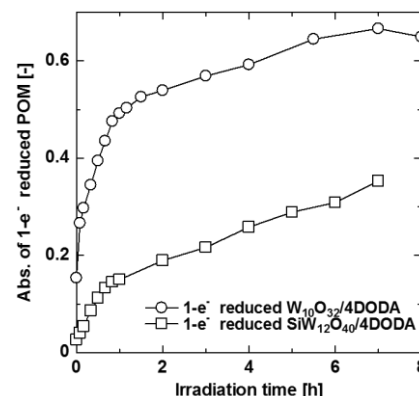


図 8 Ru 色素存在下での 780 nm における吸光度の光照射時間変化

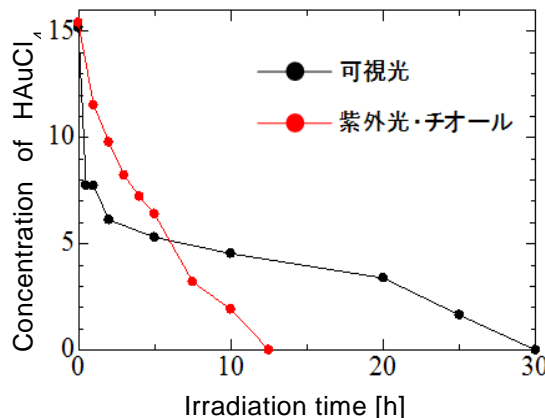


図 9 1-ヘキサデカンチオールを添加し、可視光または紫外線を照射した場合の水中の金イオン濃度の経時変化

これまでに貴金属回収試験にはキセノンランプを使用してきたが、実用化を考えた場合にはより低エネルギーの光源が好ましく、もし室内照明のような光源が利用できるようになれば、本プロセスの実用価値は非常に高くなる。上述のように疎水性の Ru 錯体を利用することで可視光によっても金イオンの還元が生じるようになったため、ここでは消費電力を抑えることができる白色 LED ランプを光源として用いて、金イオンの還元を試みた。

回収試験は Ru 錯体を用いた際のものと同じ条件で行った。白色 LED ランプは消費電力 7 W のデスク用のものを用いた。さらに系の攪拌、チオールの添加による回収効率への影響について検討した。図 10 に、Ru 錯体とハイブリッド触媒を用いた際の LED 光源照射下での金イオン濃度の経時変化を示す。LED ランプを用いた場合においても、反応系を攪拌し、チオールを添加すれば約 8 時間で金は全量還元されることがわかった。エネルギー効率を計算すると 0.9 kWh/g-Au となり、目標とした 0.1 kWh/g-Au には及ばないものの、高出力のキセノンラ

ンプを用いた初期の効率 (100 kWh/g-Au) に比べると 100 倍ほどエネルギー効率が改善されたことになる。以上のように、可視光応答型の両親媒性触媒の開発によって大幅なエネルギー効率の改善が成された。

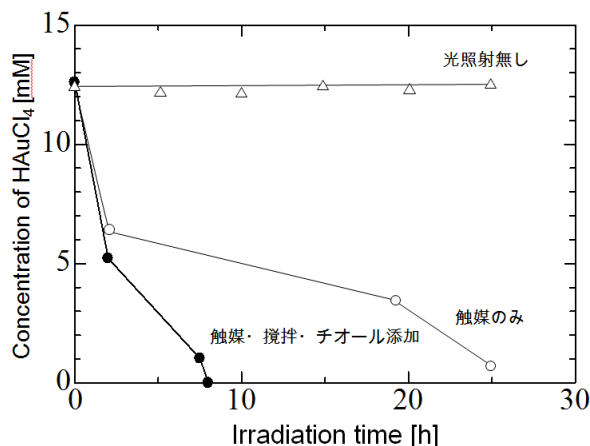


図 10 Ru 錯体とハイブリッド触媒を用いた際の LED 光源照射下での金イオン濃度の経時変化

このように高いエネルギー効率が得られた原因については、開発した Ru 錯体の吸収帯と LED ランプの発光波長が良く合致していることが挙げられる。Ru 錯体の吸収スペクトルと白色 LED 光源の発光スペクトルは良い一致を示しており、白色 LED から光を効率良く Ru 錯体は吸収できると考えられ、その効果によってエネルギー効率の大きな向上が得られたものと推測される。

(4) 実廃液からの貴金属の回収

上述したようにポリオキソ酸の組成を制御するとともに、光アンテナを導入することで可視光でも作動可能な触媒を開発し、さらに系の攪拌とチオールの添加により、回収時間の短縮とエネルギー効率の改善を達成した。この新しく開発した触媒とプロセスの有用性を検証するために、実廃液から貴金属を光還元・回収することを試みた。

図 11 に $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ を用い、系に 1-ヘキサデカンチオールを添加し、紫外線を照射した場合の廃液中の金イオン濃度の経時変化を示す。この場合には攪拌は行わなかった。金の廃液中濃度は照射が進むに連れて減少しており、約 2 時間で完全に無くなり、金粒子となって回収された。上で示したように、15 mM の塩化金酸溶液 (2960 ppm) を使用した場合、チオール添加により回収時間が短縮されたが、濃度が低い場合はさらに短時間で金が回収できた。一方で、パラジウムと白金は濃度変化が見られず、粒子として析出しなかった。しかしながら、系を攪拌することでパラジウムイオンも短時間で還元できることがわかった。一方で、白金に関しては溶存酸素の影響を大きく受けるため、脱気していない条件では白金は還元されず、銅なども濃度変化は生じなかった。以上の結果から、触媒を用いる紫外線照射下では実廃液中の金イオンの選択的還元が可能であることがわかった。

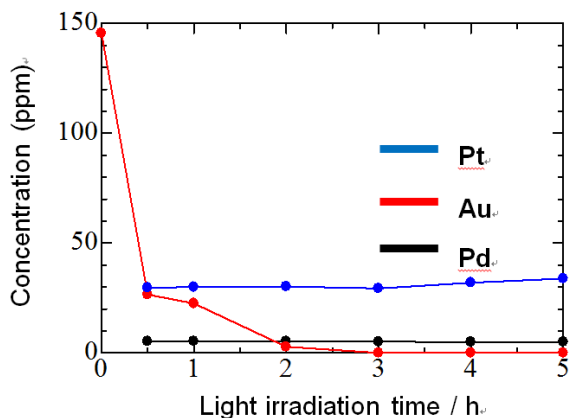


図 11 SiW₁₀O₃₆/8DODA を用いて紫外線を照射した場合の廃液中の貴金属イオン濃度の経時変化（チオール添加・無攪拌）

次に、[Ru(nbpy)₃]Cl₂と SiW₁₀O₃₆/8DODA を用いて可視光照射により、実廃液からの貴金属回収を試みた。図 12 には、[Ru(nbpy)₃]Cl₂と SiW₁₀O₃₆/8DODA を用いて、可視光を照射した場合の廃液中の貴金属イオン濃度の経時変化を示す。この場合、チオールは添加したが、無攪拌状態で回収試験を行った。金の廃液中濃度は照射が進むに連れて減少しており、約 2 時間で完全に無くなり、金粒子となって回収された。一方で、白金とパラジウムの濃度は変化しないことがわかった。紫外線照射の際と同様の挙動が観察された。金イオンの還元に関しては、紫外線照射時に比べると、可視光照射時はやや初期の還元速度が遅いが、それでも短時間で金を全量還元できた。これは、Ru 錯体の良好な可視光吸収特性に大きく起因していると考えられる。このように、可視光照射下でも光アンテナを共存させることで、紫外線照射時と同様の結果が得られたことから、開発した触媒を用いることでよりエネルギーの低い光源でも貴金属イオンの還元に応用できるものと考えられる。

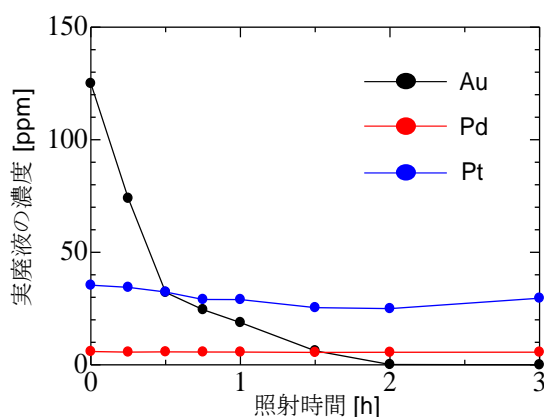


図 12 [Ru(nbpy)₃]Cl₂と SiW₁₀O₃₆/8DODA を用いて可視光を照射した場合の廃液中の貴金属イオン濃度の経時変化（チオール添加・無攪拌）

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

本研究では、申請者が開発した有機無機ポリオキソ酸ハイブリッド光触媒を用いた貴金属回収技術の性能を大幅に向上させることを目的とし、<1>金回収のエネルギー効率 0.1 Wh/g-A を達成するとともに<2>30 mg の金の回収時間を 3 時間へと短縮することを目指した。

まずポリオキソ酸の組成および構造を制御することで触媒の活性向上を試みた。4 種類のポリオキソ酸ハイブリッドを合成し、それらの活性を評価したところ非対称の構造を有する SiW₁₀O₃₆/8DODA が高い活性を有することを見出した。次に二相界面での反応面積を増大させるため、反応系を攪拌し、その回収効率に与える影響を調べた。その結果、30 mg の金の回収時間が 30 時間から半分以下になることを確認した。また貴金属、特に金に

対して特異的な吸着作用を有するチオールを添加して、回収効率の改善を目指した。アルキル鎖の長い疎水性のチオールが金イオンの還元効率の向上に適合していることを見出した。さらにこの二つの手法を組み合わせることで、紫外線照射下で 30 mg の金の回収時間を 5 時間へと短縮することができた。

次に貴金属の回収に必要なエネルギーの削減を目指して、可視光照射下でも作動可能な触媒の開発を行った。可視光捕集機能を有する光アンテナとハイブリッド触媒を組み合わせることで、触媒の可視光応答化を試みた。200 nm から 800 nm の波長領域に大きな吸収を有する CuInS_2 ナノ結晶（量子ドット）を組み合わせたと、可視光照射（ $\lambda > 500$ nm）によっても金イオンを還元できることを見出した。さらに、疎水性のルテニウム色素を新しく合成し、ハイブリッド触媒と組み合わせたと、可視光照射（ $\lambda > 420$ nm）によって、色素から触媒、さらには貴金属イオンへの電子移動が生じることを明らかにした。この Ru 色素-ポリオキソ酸触媒を用いて金イオンの還元を行えば、LED ランプのような低エネルギー光源によっても貴金属の回収が可能になり、エネルギー効率は初期の 100 kWh/g-Au から 0.9 kWh/g-Au へと大きく改善することができた。可視光応答性触媒の開発は非常に難しいものであるが、このようにポリ酸と量子ドット、Ru 色素を組み合わせる手法はほとんど例がなく学術的にも大きな独創性を有する。

最後に、この新しく開発した触媒とプロセスの有用性を検証するために、実廃液から貴金属を光還元・回収することを試みた。本触媒を使用すれば 150 ppm の金含有溶液から紫外線照射および可視光照射によっても金を回収できることがわかった。一方で、酸素共存下では白金イオンは還元されず、系の攪拌によってパラジウムイオンが還元されたことから、金の選択的回収の可能性が示された。

（２）環境政策への貢献

＜行政が既に活用した成果＞

特に記載すべき事項はない。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

本研究では、可視光を捕集できる光アンテナを用いることで可視光照射でも光触媒が動作することを見出した。紫外線ではなく太陽光や室内白色照明といった波長の長い光で光触媒が機能するようになれば、電気エネルギーを利用する手法に比べてエネルギー的に非常に優位となるため、得られた結果から研究成果の応用可能性も大きく高まった。費用面についても、現在電気料金が上昇していることから、本プロセスのように簡易・簡便な設備で光触媒反応を進行させることができ、エネルギー源として天然光や室内光を使用できる点は大きな利点である。

光触媒反応は、大気汚染物質の除去による空気環境改善や水中汚濁物質の分解による水質改善などに利用されており、行政が主導してこの技術を導入した事例も数多い。従って、環境改善に資する光触媒技術は、環境政策における重要な技術的対応策である。しかし従来使用されている光触媒は紫外線照射下で機能を発揮するので室内光などの弱い光ではどうしても活性が低くなりがちである。もし政策的に触媒の活性を上げて環境改善を図るのであれば、本研究で見出した光アンテナの使用は一つの大きな技術的対応策になり得る。その点において、今後この手法の発展が進めば近い将来行政がこの技術革新を利用できる。

6. 研究成果の主な発表状況

（１）主な誌上発表

＜査読付論文＞

- 1) T. Kida, H. Matsufuji, M. Yuasa, K. Shimanoe, Photocatalytic Recovery of Noble Metals from Waste Solutions using a Polyoxometallate (POM)-based Hybrid Photocatalyst, *Advanced Materials Research*, 747, 518-521 (2013).
- 2) T. Kida, H. Furuso, K. Kumamoto, A. D. Pramata, M. Yuasa, K. Shimanoe, Visible Light Sensitization and Photoenergy Storage in Quantum dot-Polyoxometallate Systems, *Chemistry - A European Journal*, 21, 7462-7469 (2015).
- 3) T. Kida, K. Horita, S. Suehiro, M. Yuasa, A. T. Quitain, T. Tanaka, K. Fujita, Y. Ishiwata, K. Shimanoe, Influence of Processing Conditions on the Performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystal Solar Cells, *ChemistrySelect*, 1, 86-93 (2016).

<査読付論文に準ずる成果発表>

「特に記載すべき事項はない

(2) 主な口頭発表 (学会等)

- 1) T. Kida, H. Matsufuji, M. Yuasa and K. Shimano, Photocatalytic Recovery of Noble Metals from Waste Solutions Using a Polyoxometallate (POM)-Based Hybrid Photocatalyst, The 4th International Conference of Multifunctional materials and Structures, July, 2013, Bangkok, Thailand.
- 2) 古相博正、湯浅雅賀、木田徹也、島ノ江憲剛、有機無機ハイブリッド光触媒を用いた貴金属粒子の合成と回収、第52回セラミックス基礎科学討論会、2014年1月、名古屋
- 3) T. Kida, H. Furuso, K. Kumamoto, M. Yuasa, K. Shimano, Polyoxometallate-surfactant hybrid photocatalysts coupled with light antennas, SETCOR International Conference on Smart Materials and Surfaces, 26-28 August, 2014, Bangkok, Thailand.
- 4) 隈元康太、湯浅雅賀、木田徹也、島ノ江憲剛、色素増感 Ru 錯体を導入した可視光応答型光触媒の貴金属イオン還元、トークシャワーイン九州 2014、2014年9月1日、宮崎.
- 5) K. Kumamoto, M. Yuasa, K. Shimano, T. Kida, Photorecovery of Gold from Acidic Solution using Polyoxometalates combined with Ru Complex, Cross Straits Symposium on Energy and Environmental Science and Technology (CSS-EEST), 14 December, Pusan, Korea.
- 6) T. Kida, K. Tsuchibashi, M. Kitazima, K. Kumamoto, Q. Armando, M. Sasaki, Preparation of Polyoxometalates combined with Ru Complex toward Photorecovery of Noble Metal Ions under Visible Light Irradiation, Joint International Symposium on "Regional Revitalization and Innovation for Social Contribution" and "e-ASIA Functional Materials and Biomass Utilization 2015, 1 October, 2015, Tagawa, Fukuoka.
- 7) 土橋賢太、北島瑞希、隈元康太、キタイン アルマンド、佐々木満、木田徹也、Ru 錯体-ポリオキソ酸ハイブリッド光触媒による貴金属イオンの光回収”、第52回化学関連支部合同九州大会、2015年6月27日、北九州.
- 8) 土橋賢太、北島瑞希、隈元康太、キタイン アルマンド、佐々木満、木田徹也、光アンテナ/ヘテロポリ酸ハイブリッドを用いた貴金属の光回収、トークシャワーイン九州 2015、2015年9月4日、福岡.
- 9) 佐土原巧樹、土橋 賢太、キタイン アルマンド、佐々木 満、木田 徹也、ヘテロポリ酸触媒を用いる貴金属分離回収技術の効率改善、第18回化学工学会学生発表会(福岡大会)、2016年3月5日、福岡.
- 10) 土橋 賢太、佐土原 功樹、隈元 康太、キタイン アルマンド、佐々木 満、木田 徹也、Ru 錯体-ポリ酸ハイブリッド触媒を用いた可視光照射による貴金属の回収、化学工学会 第81年会、2016年3月14日、大阪

7. 研究者略歴

研究代表者：木田 徹也

九州大学工学部応用化学科卒業、工学博士、現在、熊本大学大学院自然科学科教授

研究分担者：無し

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

[要旨]

先端技術産業に不可欠な貴金属の安定・持続的調達が求められている。我が国に多量に存在する電子系廃棄物は貴金属源として有望であり、それら廃棄物からの効率的な貴金属の分離・回収は極めて重要である。しかし現状の回収技術では大量のエネルギーを必要とし、かつ有害で高価な薬品を使用する。そこで本研究では、光エネルギーを利用して、触媒的に電子系廃棄物由来の廃液から貴金属を回収する環境負荷の小さいプロセスの開発を目指す。申請者が見出したポリオキソ酸と界面活性剤を複合化した両親媒性の有機・無機ハイブリッド光触媒を用い、光エネルギーによって廃液から貴金属の回収を行う。

まずポリオキソ酸の組成および構造を制御して、触媒の活性向上化を試みた。4種類のポリオキソ酸ハイブリッドを合成し、それらの活性を評価したところ非対称の構造を有する $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ が高い活性を有することを見出した。次に二相界面での反応面積を増大させるため、反応系を攪拌し回収効率の向上を図った。その結果、30 mg の金の回収時間が 30 時間から半分以下になることを確認した。また貴金属、特に金に対して特異的な吸着作用を有するチオールを添加して、回収効率の改善を目指したところ、アルキル鎖の長い疎水性チオールが金イオンの還元効率向上に適していることを見出した。さらにこの二つの手法を組み合わせた結果、紫外線照射下で 30 mg の金の回収時間を 5 時間へと短縮することができた。

次に貴金属の回収に必要なエネルギーの削減を目指して、可視光照射下でも作動可能な触媒の開発を行った。可視光捕集機能を有する光アンテナとハイブリッド触媒を組み合わせることで、触媒の可視光応答化を試みた。200 nm から 800 nm の波長領域に大きな吸収を有する CuInS_2 ナノ結晶（量子ドット）を組み合わせたところ、可視光照射 ($\lambda > 500 \text{ nm}$) によっても金イオンを還元できることを見出した。さらに、疎水性のルテニウム色素を新しく合成し、ハイブリッド触媒と組み合わせたところ、可視光照射によって色素から触媒へ、更に貴金属イオンへの電子移動が生じることを明らかにした。この Ru 色素-ポリオキソ酸触媒を用いて金イオンの還元を行えば、LED ランプのような低エネルギー光源によっても貴金属の回収が可能なことを見出した。結果、エネルギー効率は初期の 100 kWh/g-Au から 0.9 kWh/g-Au へと大きく改善することができた。最後に、この新しく開発した触媒とプロセスの有用性を検証するために、実廃液から貴金属を光還元・回収することを試みた。本触媒を使用すれば金含有廃液から紫外線照射および可視光照射によって金を回収できることがわかった。

1. はじめに

(1) 有望な貴金属源としての廃家電と貴金属回収の現状

近年、自動車やエレクトロニクスなど多岐に渡る先端技術産業において、貴金属の需要が高まっている。特に自動車排ガス浄化触媒に用いられるパラジウムや白金、ロジウムについては、アジアにおける急速なモータリゼーション化によりその需要が急増しており、世界的に貴金属争奪戦が加熱し、その結果需要の増大により世界的に価格が高騰している。日本は貴金属の国内の産出量がほぼゼロであり、大部分を輸入に頼っているが、貴金属産出国は限定されることが多く、地域的な政治、経済、社会状況によっては安定な供給が絶たれる可能性がある。一方、国内では多くの貴金属やレアアースが電子機器や家電などに使用されている。特に最近、日本国内に大量に存在する廃棄パソコンや廃棄携帯電話に含まれている貴金属に大きな注目が集まり、これら電子系廃棄物が最近「都市鉱山」と称されている。なかでも金に関しては、それらに含まれる総量が6800トン

におよび、全世界の金の埋蔵量の16%にも達すると試算されている¹⁾。また銀やパラジウムに関しても、都市鉱山と呼ぶにふさわしい量が国内の電子系廃棄物に蓄積されている。他の廃棄物、歯科材料やレントゲンフィルム、定着液、排ガス浄化触媒、めっき廃液なども貴金属源として有望である。廃家電

には多種多様な貴金属および希土類などのレアアースが使用されている。例えば、通話のスピーカーやマナーモードの振動を発生させるモータには、ネオジなどのレアメタルが使用されている。中でも、貴金属の含有量は大きく、携帯電話一台につき、金が0.032g、銀が0.184g、パラジウムが0.008g使用されているおり、1トンの携帯電話本体からは約150gの金が精製できると概算されている。²⁾ 金鉱石1tから得られる金は約5gと言われていることから、携帯電話は金鉱石の30倍の金鉱脈であると見なせる。この高い貴金属含有量によって、携帯電話は有望な貴金属源として注目されている。

しかし今のところ、それら廃棄物の効率的な回収・収集システムが確立されておらず、さらに廃棄物から資源を分離・取出する際に多くの費用と労力が必要という問題が指摘されている。そのため、図1-1に示すように、概算した見かけのリサイクル率も高いとは言えない。従って、回収・収集率の向上とともに、技術的課題として廃棄物から資源を取り出すプロセスの低コスト化が必要とされている。鉱石生産量が極めて少なく、生産、消費量が非常に多いことを踏まえ、また枯渇性資源の保存を目指す立場から、貴金属資源のリサイクルを進めることはわが国の急務である。

廃棄物からの貴金属の回収法としては、酸により貴金属を溶出させた後、電解を行う、または吸着材、還元剤を用いて分離するといった手法が代表的である。しかし、共存する他の多くの金属から貴金属のみを分離するためには煩雑な前処理が必要であり、また種々の薬品を多量に消費する。廃コンピュータや携帯電話の1台当たりの貴金属含有量は微量であるため、従来の方法では効率的な貴金属の選択的分離は難しい。また、過剰の薬品を使用することになればその廃棄または無害化プロセスが必要となり、作業者の健康および環境に与える影響も生じる。

国内リサイクル率(2010年)

	Au	Pt	Pd	Ag
国内供給量(トン)	131	51	83	3986
リサイクル量(トン)	16	11	29	314
リサイクル率(%)	12	21	35	8

データ出典：鉱物資源マテリアルフロー、(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構

図 1-1 代表的な貴金属の国内リサイクル率 (2010 年度の見かけのリサイクル率)

もし、複雑な工程や高価な装置を必要としない、簡易・簡便かつ安価な回収技術が開発できれば、コスト削減のみならず多くの処理場や事業所での資源回収が可能になり、リサイクル率の大きな向上が見込める。そこで本課題では、申請者が見出した両親媒性の光触媒を用いて、光照射によって貴金属イオンのみを選択的に還元し、廃液から貴金属のみを分離・回収する低コストかつ環境負荷の少ない技術の開発を目指す。

(2) ポリ酸の触媒作用と貴金属分離回収・環境浄化への利用について

1) ポリ酸の一般的物性

ポリ酸とは、化学式が M_xO_y ($M = Mo, V, W, Ti, Al, Nb,$ etc) で表される遷移金属 4A-7A 元素の金属酸化物クラスターアニオンの総称である³⁾。その構造は、遷移金属元素に酸素原子が 4 配位または 6 配位した四面体あるいは八面体を基本単位とし、これが脱水縮合により頂点または稜を共有することで結合した構造を持つ。そのため、ポリ酸は絶縁体から超伝導体までを広く構成する金属酸化物をマイクロサイズ (10~50 Å) まで切り刻んだ分子断片ともみなすことが出来る。これらポリ酸の構造は以下のように、四面体、四角錐、八面体などのオキソ酸多面体が稜や頂点を共有して多数縮合してできている。

ポリ酸は、構成される金属の種類、結合様式により多様な構造を示し、物理的、化学的性質も変化する。特筆すべき性質としては以下のものが挙げられる⁴⁻⁵⁾。

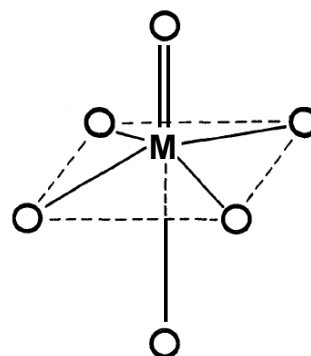


図 1-2-1 ポリ酸を構成する金属酸化物 (MO_6) の八面体ユニット

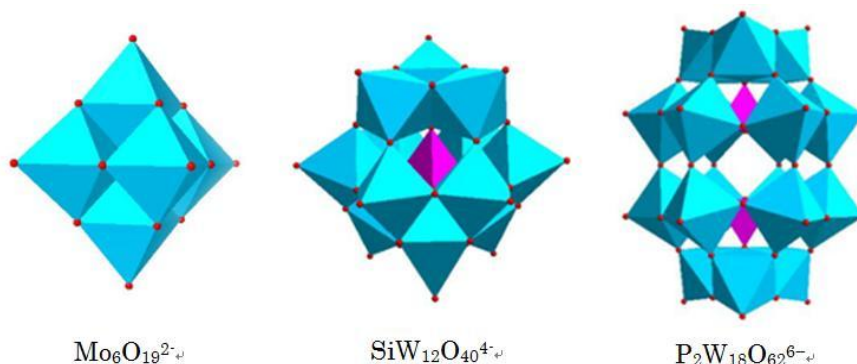


図 1-2-2 代表的なポリ酸の構造

- ① 多くの配位水を持ち、高い酸化力、酸性を有する。
- ② 水及び極性溶媒に対し高い溶解度を示す。
- ③ 電気化学的、光化学的な多電子酸化還元反応を可逆的に行う。
- ④ 組成、構造、サイズ、イオン電荷量を分子レベルで制御できる。
- ⑤ 中性分子、イオンをゲストとするカプセル分子を形成する。

これらの特性は組成に応じて変化し、触媒活性、プロトン導電性、発光性、生理活性、フォトクロミズム性、電子輸送性など多くの機能を発現する。また、ポリ酸は大きな負電荷を有しているため、正電荷を有する有機化合物と容易に複合化でき、更なる機能の付与が可能である。

2) ポリ酸の光電気化学的特性 (光触媒作用)

ポリ酸は、特徴的な光励起反応により様々な基質との間で酸化還元反応を行う⁶⁻⁸⁾。ポリ酸は、Mo、Wなどの遷移金属の酸化物である八面体ユニットや四面体ユニットから構成されるが、この金属酸化物ユニットは、金属-酸素間に電荷移動吸収帯と呼ばれる特異な光吸収帯をもつ。この吸収帯に相当する光をポリ酸に照射すると、ポリ酸の酸素原子上の電子に光励起が起こり、電子が中心金属へ移動して金属原子が一価還元され、酸素原子上にホールが形成される。これにより、電子と正孔の光分離が生じた電荷移動錯体が生成する。この電荷移動錯体は、酸素原子上に形成された正孔により、様々な基質に対して強力な酸化剤として働く。これにより還元されたポリ酸は強い還元力を持つ。これを利用し、ポリ酸は光触媒として種々の酸化還元反応に応用される。

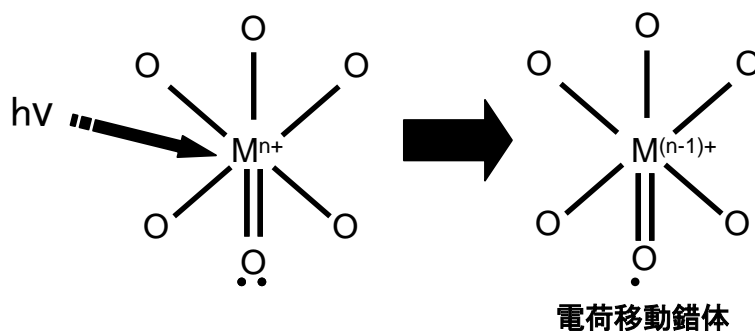


図 1-2-3 ポリ酸の光励起による電荷移動錯体の生成

ポリ酸の光励起反応は、光照射による電荷移動錯体の生成が開始反応となる。この吸収帯の波長域は、ポリ酸の構造によって変化があるものの、大部分は 3.2 eV 以上の紫外光領域である。そのため、太陽光によってポリ酸の励起を試みた場合、太陽光は 500 nm に最大のエネルギー分布を持つため効率の面で不利である。これを解決するためには、可視光で光励起反応を示すポリ酸を開発するか、分光増感剤 (光アンテナ分子) を複合化する手段が考えられる。前者の方法は V のイソポリ酸や V を含む種々のヘテロポリ酸などについて検討されたが、まだ成功例は報告されていない⁹⁻¹⁰⁾。一方、分光増感反応については、モリブデン系ポリ酸のフラビン系色素による分光増感光還元反応が報告されているに過ぎない¹¹⁾。

3) ポリ酸を用いた貴金属の回収法

近年、エネルギー消費が少ない手法で貴金属を抽出するという観点から、新たな貴金属の回収法として光触媒を用いる光還元法が提案されている。この方法は、光触媒の励起反応を利用して貴金属を還元するもので、光源として太陽光を利用できればクリーンな貴金属回収法を確立できるため期待されている。

これまで、光還元法において酸化チタンなどの不均一系光触媒を用いることが検討されてきた¹²⁾。しかし、貴金属が触媒表面に析出して触媒の活性サイトが減少する。また、貴金属と触媒の分離が困難であるという問題がある。これを改善するため、ポリ酸を均一系触媒として液相中に溶解させて使用することで、

貴金属の触媒表面への析出を防ぐことが提案されている¹³⁻¹⁵⁾。この場合、金属粒子が触媒表面に析出しな
いので、反応が進行しても活性を維持し、触媒と金属粒子の分離が容易である。

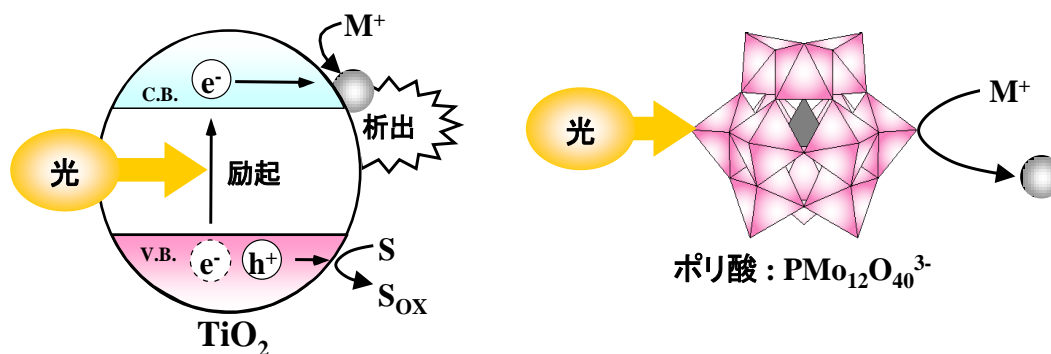
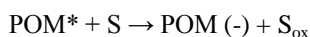
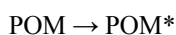
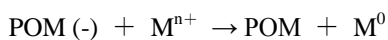


図 1-2-4 貴金属の光還元 (不均一系触媒 TiO_2 (左)、均一系触媒ポリ酸 (右))

ポリ酸による貴金属の光還元反応の概略を以下に示す。ポリ酸 (POM)、犠牲剤 (S)、貴金属イオン (M^{n+}) が
存在する水溶液へ光を照射すると、ポリ酸の光励起により電荷移動錯体 (POM^*) が生成する。この電荷移
動錯体は、表面の酸素原子上の正孔により、有機基質を酸化し、ポリ酸は一価の還元を受ける。



次に、還元したポリ酸は貴金属イオンに電子を与えることで、貴金属が還元され、ポリ酸の還元状態は
元に戻る。この反応は光の照射を必要としない。



この反応が繰り返されることで、ポリ酸は光触媒として作用し、貴金属を還元できる。ポリ酸による貴
金属の光還元反応サイクルを図 1-2-5 に示す。

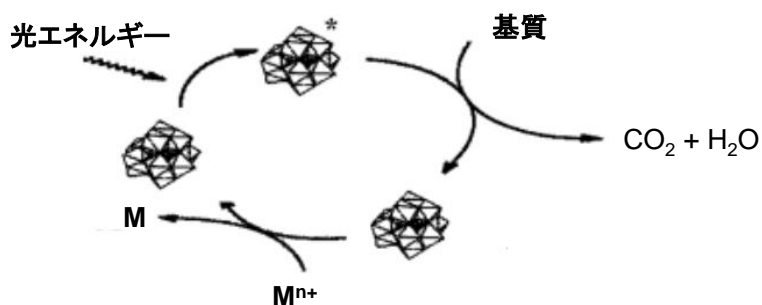


図 1-2-5 ポリ酸を光触媒に利用した貴金属の光還元反応サイクル

還元されたポリ酸の酸化還元電位は $0 \sim +0.5 \text{ V}$ 程度であるため、ポリ酸は酸化還元電位が貴な金属である
 Pd 、 Ag 、 Au 、 Hg などを容易に還元できる。しかし、還元電位が卑な金属である Ni などはポリ酸に還元さ
れない。このように、ポリ酸による金属イオンの還元反応はポリ酸と金属の酸化還元電位差に依存する。

したがって、適度な酸化還元電位を持つポリ酸を選択することで、目的の金属イオンの選択的還元も可能である。特に、携帯電話などに多く使用されている金や銀、パラジウムを選択的に回収するには、この特性は好都合である。またポリ酸は酸に対して安定であるので、高酸性の貴金属含有廃液に曝しても劣化しない（ただし pH が大きくマイナスになる領域では、脱水縮合して粒子が生成する）。

以上のようにポリ酸を用いることで光エネルギーにより溶液に存在する貴金属を分離回収することが可能であるが、ポリ酸自体が水溶液に可溶であるので、触媒として再利用するためには、ポリ酸を回収しなければならないという大きな問題がある。

4) 有機無機ハイブリッド触媒

ポリオキソ酸の機能を拡張するために種々の有機分子と複合化させ、それぞれの分子の特長をともに発現させる有機無機ハイブリッド分子に関する研究が盛んに行われている¹⁶⁾。これはポリオキソ酸がクラスター分子であり、アニオン性（マイナスに荷電）を有することに着目した成果である。ポリオキソ酸を基盤とする有機無機ハイブリッド分子は、その結合様式から2種類に分類することができる。1つ目は、有機分子とポリ酸が非共有結合（静電的相互作用、水素結合、van der Waals 相互作用）により結合を形成したハイブリッド分子である。ポリオキソ酸はアニオンの性質を有するため、カチオン系の有機分子と静電的相互作用させることができる。一方、2つ目の有機無機ハイブリッド分子は、ポリオキソ酸と有機分子が共有結合したハイブリッド分子である。この場合、有機配位子はポリオキソ酸の oxo 部位と置換することができ、ポリオキソ酸を構成する金属原子と直接結合を形成する。また、ポリオキソ酸上に局在する O 原子は求核性の性質を持つため、求電子的な有機化合物の部位と共有結合を形成できる。このようにして、有機化合物が持つ性質とポリオキソ酸が持つ性質を併せ持った興味深い分子が合成されている。

これまでに著者らは、ポリオキソ酸の触媒設計を行い、触媒と貴金属の両者の回収と再利用を容易にした新しい貴金属回収法である“二層界面光還元法”を開発している。この方法では、アニオンであるポリオキソ酸にカチオン性界面活性剤 Dimethyldioctadecyl ammonium (DODA)を複合化させた有機無機ハイブリッド光触媒を合成し、ポリオキソ酸を疎水化させ有機層で取り扱う。その反応スキームを図 1-2-6 に示す。

金属イオンを含んだ水相とハイブリッド光触媒を含んだ有機相の界面に光照射を行うことで還元反応が2相界面で起こり、光還元によって析出した金属は水層から回収することができる。さらに、反応後の水層のみを取り替えるだけで触媒を繰り返し利用できる。これによって、上に述べたポリオキソ酸のみを用いた場合の生成物と触媒の回収が困難という問題点を解決することができた。これまでに、有機無機ハイブ

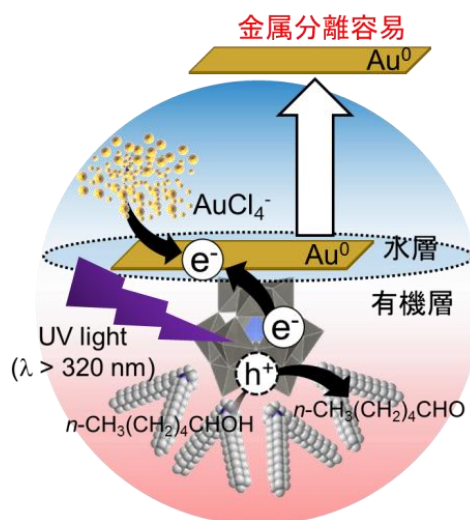


図 1-2-6 有機無機ハイブリッド光触媒を使用した金属イオンの光還元

リッド光触媒を用いて種々の金属イオンを光還元できることを明らかにしている。ポリオキソ酸である $W_{10}O_{32}^{4-}$ と DODA を複合化させた有機無機ハイブリッド光触媒 $W_{10}O_{32}/4DODA$ を用いて、紫外線照射下で $AuCl_4^-$ を光還元できることを報告している¹⁷⁾。2相界面で $AuCl_4^-$ の還元反応が起こるため、界面にシート状の金粒子が析出することがわかっている。その触媒を繰り返し光還元反応に使用した場合、5回目の触媒反応までは80%以上の効率で光還元が行えることを見出した。

2. 研究目的

先端技術産業に不可欠な貴金属の安定・持続的調達が求められている。我が国に多量に存在する電子系廃棄物は貴金属源として有望であり、それら廃棄物からの効率的な貴金属の分離・回収は極めて重要である。しかし現状の回収技術では大量のエネルギーを必要とし、かつ有害で高価な薬品を使用する。そこで本研究では、光エネルギーを利用して、触媒的に電子系廃棄物由来の廃液から貴金属を回収する環境負荷の小さいプロセスの開発を目指す。触媒的に貴金属を回収することで薬品の使用量を低減でき、太陽光や室内光といった光エネルギーを有効利用することで電気エネルギーの削減につながる。また、触媒のイオン還元性能や回収条件をコントロールすることで、目的とする貴金属のみを選択的に取り出すことができる。このような再生可能エネルギーを使用する低環境負荷かつ低コストな貴金属回収技術は、再生資源の有効活用による低炭素社会および循環型社会の実現に資するものであり、また貴金属の安定・持続的調達という産業的・社会的ニーズにも大きく貢献できる。

本研究提案では、水溶性のポリ酸を界面活性剤と複合化して両親媒性の有機無機ハイブリッド光触媒として、液/液界面を反応場とし、貴金属イオンの光還元によって貴金属を回収する手法の確立を目指す。そのスキームを図 2-1-1 に示す。本有機無機ハイブリッド光触媒は、有機溶媒に可溶であり、そのため触媒相と貴金属を含む水相とを分離できるため、触媒の繰り返し利用が可能になっている。さらに、液/液界面という束縛された 2 次元反応場で貴金属イオンの還元を行うため粒子が凝集し易く、その分離・回収が非常に容易であり、簡単な濾過によって生成物と反応系を分離できる。加えてこの方法では、電子供与性の試薬（電子ドナー）を必要とするが、例えば有機廃液等を電子ドナーとして利用することもでき、有機廃液を同時に処理できる利点がある。また、これまでに報告された不均一系の光触媒、 TiO_2 や CdS を用いる手法とは材料およびプロセスが全く異なり、性能も格段に向上している。

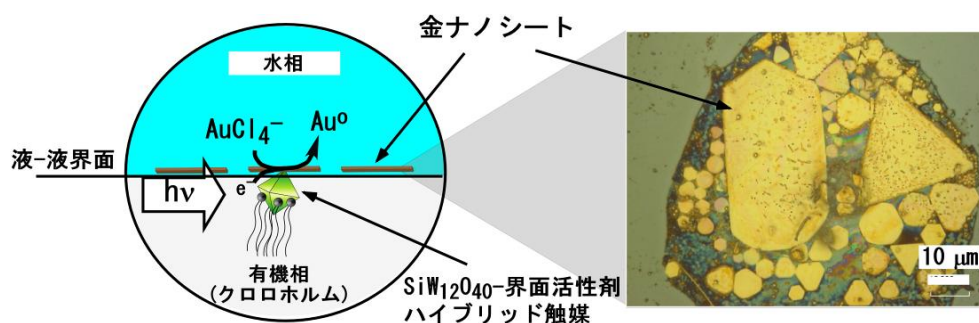


図 2-1-1 本プロセスによる貴金属の分離回収スキーム

しかしながら、研究提案時点では実用に供するほどの触媒性能は無く、プロセス的にも問題があった。事前実験では、300W のキセノンランプを用いた場合、金の回収に必要なとする電力は概算で 100 Wh/g-Au であった。また 30 mg の金を全て回収するには 10 時間ほど必要した。そこで、本研究の達成目標として 0.1 Wh/g-Au を設定した。この値に到達できれば、電解法（必要電力＝おおよそ 200 kWh/kg-Au）に対してエネルギー効率的に優位となる。さらに、30 mg の金の回収時間を 1～3 時間以内を目指した。

3. 研究方法

本研究では、触媒的に電子系廃棄物由来の廃液から貴金属を回収する環境負荷の少ないプロセスの確立を目指して、申請者が開発した有機相に溶解させたポリ酸と界面活性剤から成る光触媒（有機無機ハイブリッド光触媒）を用いた貴金属回収技術の性能を大幅に向上させることを目的とした。そのために目標としたのは、〈1〉金回収のエネルギー効率 0.1 Wh/g-A を達成するとともに〈2〉 30 mg の金の回収時間を3時間へと短縮することである。

この目標を達成するために、以下の項目について研究を行った。

（1）反応面積の影響

これまででは廃液と触媒を含む有機相に光を照射して貴金属の回収を行っていたが、この場合には反応サイトが水相と有機相との界面のみに限定されるため、反応速度が小さかった。そこで、図 3-1-1 に示すように反応サイト数を稼ぐために反応系の攪拌を検討した。これによって、静置して反応させた場合に比べて、二相界面は三次元的に増加し、反応速度の大幅な向上が見込める。

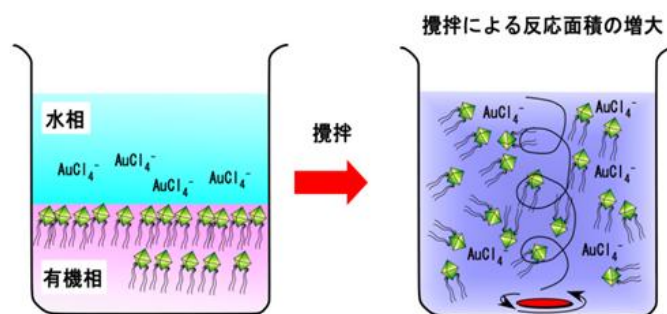


図 3-1-1 反応系の攪拌による回収効率の改善スキーム

（2）チオール化合物の影響

チオール系化合物は貴金属、特に金に共有結的に強く吸着することが広く知られている。そこで、種々のチオール化合物を系に添加し、金の回収効率に及ぼすチオールの影響を詳細に調べた。また、チオール化合物を添加することで、銀や白金、パラジウムが共存しても、金が優先的に還元・回収できる効果も期待できる（銀や銅にもチオールは吸着するが、金に対する吸着能がより強い）。さらにチオールによる凝集効果によって、低濃度金廃液（ $100\sim 1000 \text{ ppm}$ ）を用いた場合においても、金が回収できる可能性がある。

（3）触媒の可視光応答化

触媒として用いるポリ酸は基本的に近紫外域に大きな光吸収を示すため、蛍光灯など一般的な光源を用いた場合には回収効率は低い。もし、太陽光や室内光のような低エネルギー光源でも貴金属が回収できるようになれば、大きなエネルギーの削減が見込める。そこで、図 3-3-1 に示すように光捕集機能を有する光アンテナ材料とポリ酸触媒を複合化することで可視光のもとでも活性を示す触媒を開発する。光アンテナ材料としては、有機溶媒に可溶な半導体ナノ結晶（量子ドット）または有機金属色素を選択し、これをポリ酸と複合化させ、新しい可視光応答性触媒を開発した。

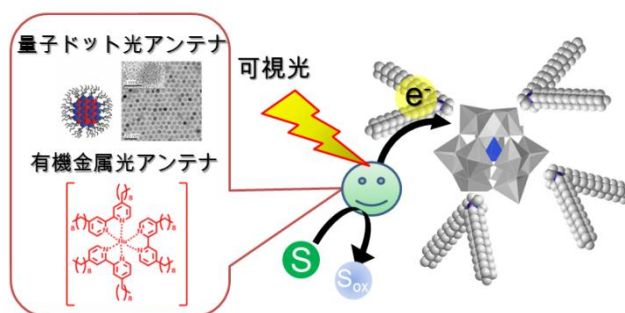


図 3-3-1 可視光捕集光アンテナを用いるエネルギー効率の改善スキーム

(4) 実廃液からの貴金属の回収

以上の方針で開発した触媒およびプロセスを実廃液に適用し、実貴金属含有廃液から金の回収を試みる。図 3-4-1 には廃棄携帯電話由来の廃液からの貴金属回収スキームを示す。このように調製された実廃液から貴金属の回収を実施し、本プロセスの実用性・可能性を明らかにする。

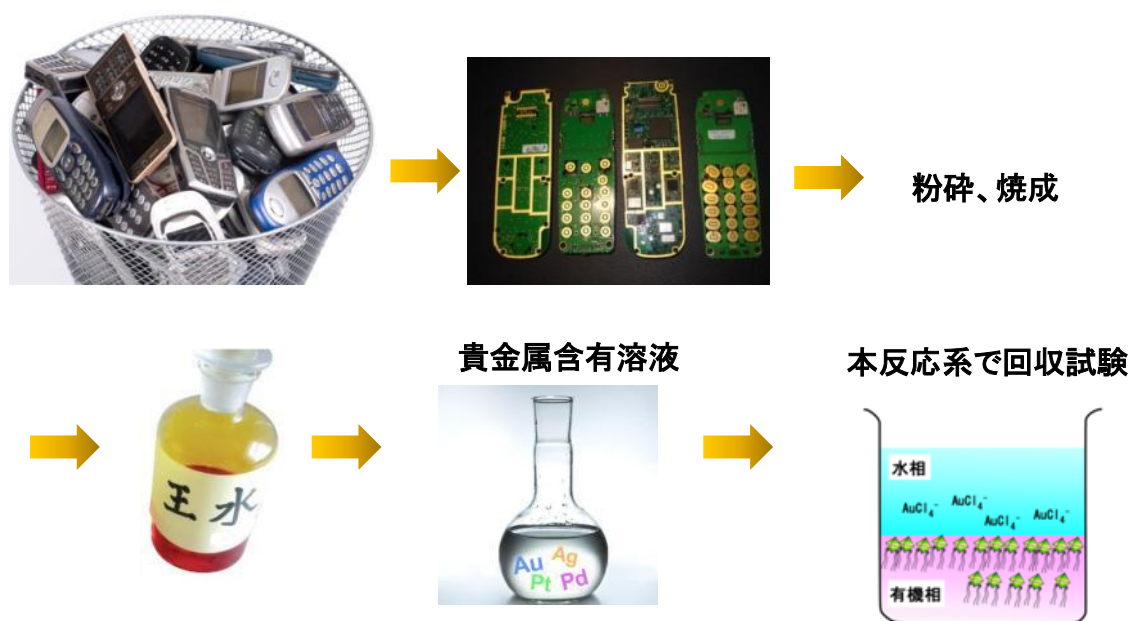


図 3-4-1 廃棄携帯電話由来の廃液からの貴金属回収スキーム

4. 結果及び考察

本研究プロジェクトの成否は、第一に優れた材料を開発できるかによる。そのため多くの努力を材料開発に費やした。ここでは触媒の合成とその物性について詳細を検討した結果を述べる。

(1) 有機無機ハイブリッド光触媒の合成と物性評価

本研究では4種類のポリオキソ酸 ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 、 $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ 、 $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$) を基本として、ハイブリッド光触媒を調製した。Keggin型構造である $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ については、市販されている試薬を使用した。が、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ の欠損型構造である $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ 、デカタングステン酸である $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ については、過去の報告例に従いそれぞれ調製を行った。

1) $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ の調製

$\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ は、Herve のグループによって報告¹⁸⁾されている方法を用いて合成を行った (図 4-1-1)。合成手順を以下に示す。 $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ を 6.0 g 秤量し、60 mL の蒸留水に溶解させた。その水溶液に 2.0 M K_2CO_3 を 15 mL 程度加えて pH = 9.1 に調整した。その後、その pH 調整された溶液を 25°C に設定された恒温槽の中へ入れ 20 分間静置した。静置後、8.0 g の KCl を加え欠損型タングステイ酸である $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ の白色沈殿を生成させた。その溶液を減圧下乾燥させ溶媒を取り除き白色粉末の $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ を得た。

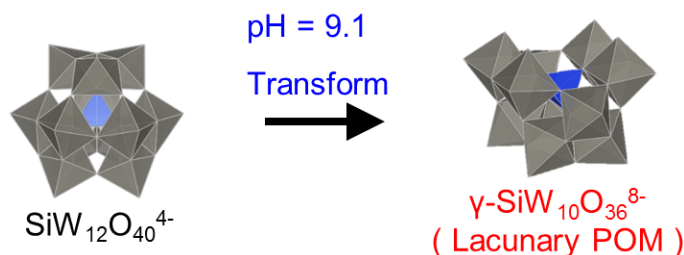


図 4-1-1 $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ の調製法

2) $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ の調製

$\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ は、Hill らのグループによって報告されている調製方法¹⁹⁾を参考にして合成を行った (図 4-1-2)。合成手順を以下に示した。 Na_2WO_4 を 5.0 g 秤量した後、2.0 M HCl を pH = 2.0 になるまで加えた。pH 調整後、反応系に生じた $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ を回収するため反応溶液を減圧下乾燥させ生成物である淡黄色粉末である $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ を得た。

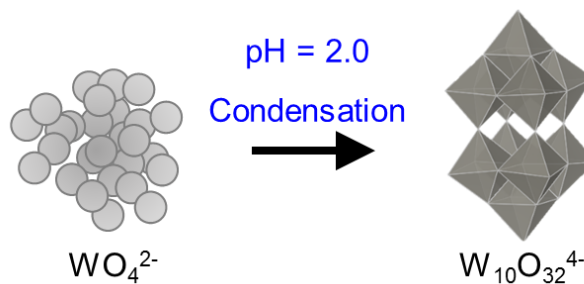


図 4-1-2 $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ の調製法

3) UV-vis 測定によるポリオキソ酸の光物性評価

種々のポリオキソ酸を蒸留水に溶解させ、その水溶液を 1 cm 四方の石英セルの中に入れ紫外可視分光光度計 UV-vis (JASCO、V-660ST) を用いてポリオキソ酸の光物性を評価した。その測定により得られた結果を図 4-1-3 に示す。

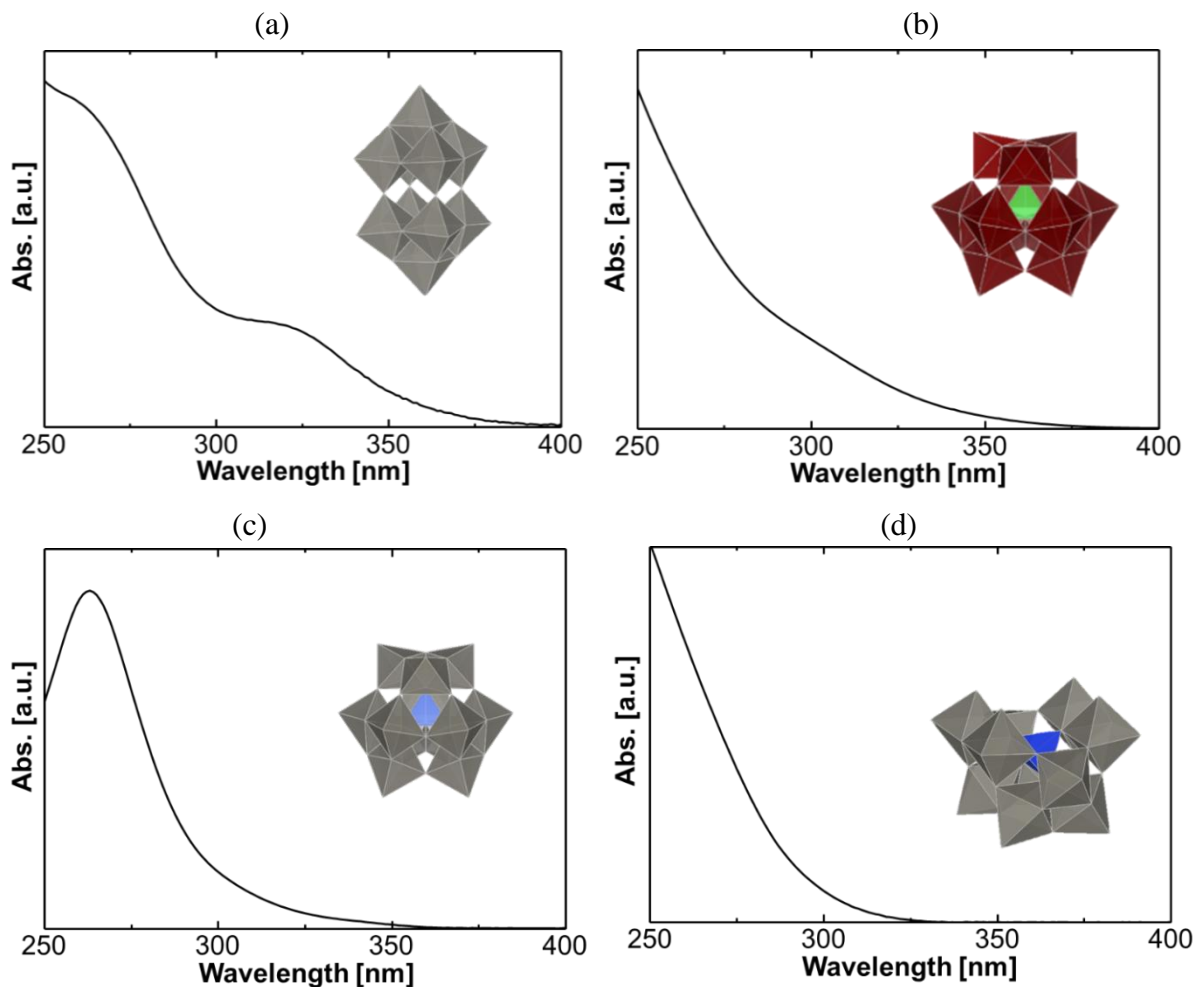


図 4-1-3 ポリオキソ酸の UV-vis 吸収特性 (a) $W_{10}O_{32}^{4-}$ 、(b) $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 、(c) $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ 、(d) $SiW_{10}O_{36}^{8-}$

UV-vis 測定の結果より、本研究で使用する 4 種類のポリオキソ酸は全て紫外領域 ($\lambda < 400$ nm) に吸収を有することがわかった。また、 $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ と $SiW_{10}O_{36}^{8-}$ の吸収スペクトルを比較したところ、 $SiW_{10}O_{36}^{8-}$ の吸収スペクトルが変化していることがわかった。この変化は、分子構造の変化により $SiW_{10}O_{36}^{8-}$ の電子構造が変化したことが原因であると考えられる。次に、それぞれのポリオキソ酸のバンドギャップ E_g を見積もるため、以下の(4.1)式から $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ プロットを行った結果を図 4-1-4 に示す。 α は吸収係数、 A は定数である。

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots \dots \dots (4.1)$$

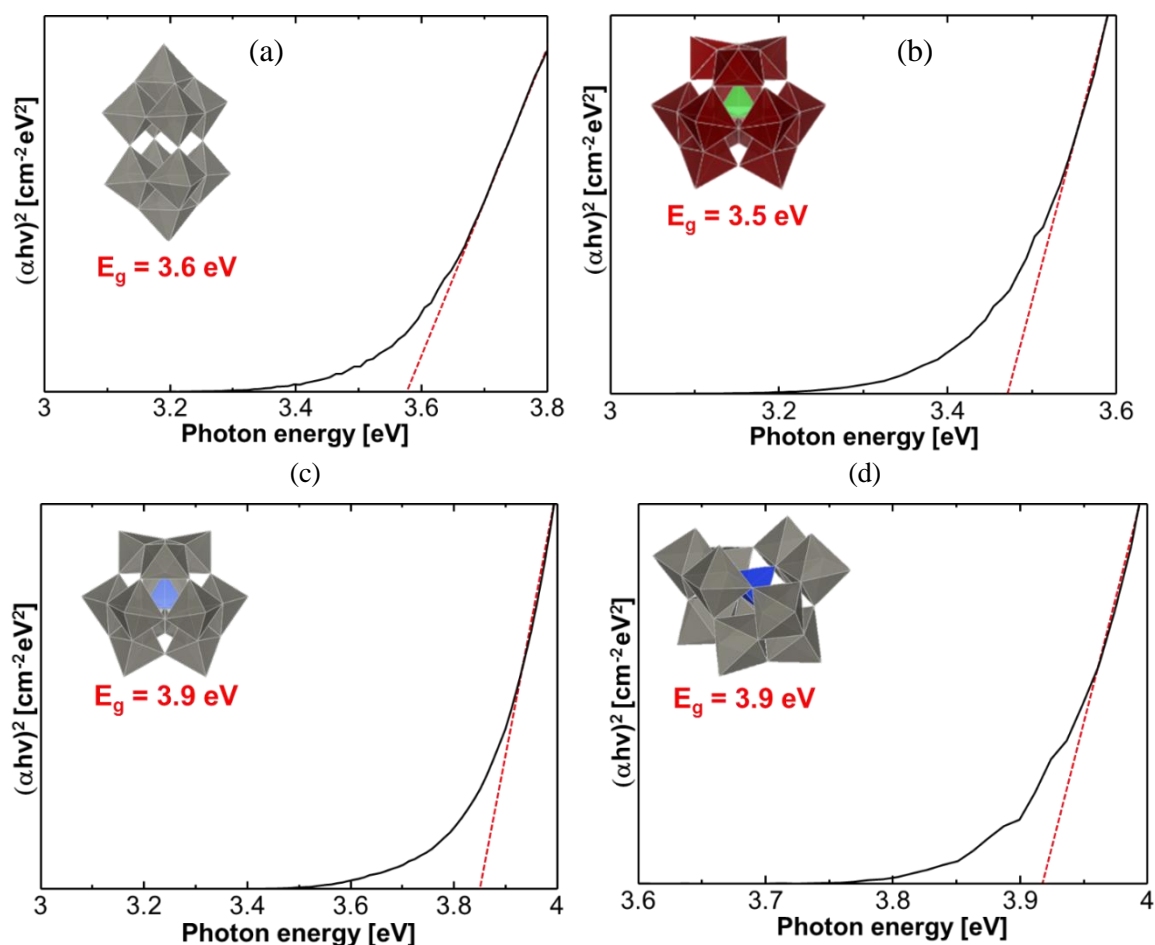


図 4-1-4 ポリオキソ酸の $(\alpha hv)^2$ vs. $h\nu$ プロット。

(a) $W_{10}O_{32}^{4-}$ 、(b) $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 、(c) $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ 、(d) $SiW_{10}O_{36}^{8-}$

$(\alpha hv)^2$ vs. $h\nu$ プロットの結果より、傾きが一定になっている領域より直線を外挿し、x 軸との交点から光学バンドギャップ E_g を見積もった。 $W_{10}O_{32}^{4-}$ 、 $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 、 $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ および $SiW_{10}O_{36}^{8-}$ の E_g は、それぞれ 3.6 eV、3.5 eV、3.9 eV および 3.9 eV であることがわかった。この解析結果より $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ の E_g が解析したポリオキソ酸の中で最も小さく、 $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ と $SiW_{10}O_{36}^{8-}$ の E_g が最も大きいことがわかった。ポリオキソ酸の伝導帯端は、構成する金属元素の軌道に大きく依存していることが報告されている²⁰⁾。この効果を考慮すると、Mo よりも W の方が主量子数が多く軌道半径が大きいことが要因となり、伝導帯端が上昇し W を含んでいるポリオキソ酸の E_g が大きくなったと考えられる。

4) 電気化学測定によるポリオキソ酸の酸化還元電位の決定

本研究においてポリオキソ酸の酸化還元電位は、触媒活性を評価するうえで重要なパラメーターである。ポリオキソ酸の触媒活性と酸化還元電位の相関性を調べるため、まずサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定によって基本単位となる各種ポリオキソ酸の酸化還元電位を決定した。

測定はバイポテンシオスタット (BAS、ALS/DY2325) を用いて行った。測定には作用電極、補助電極、参照電極を組み合わせて計測する 3 電極法を採用した。使用した作用電極は、GCE グラッシーカーボン電極 (BAS、Glassy carbon electrode、OD: 6 mm ID: 1.6 mm) を使用し、参照電極には Ag/AgCl 電極 (BAS、Ag/AgCl electrode)、補助電極には、Pt 電極 (BAS、Pt、L: 5cm DIA: 0.5 cm) を用いて測定を行った。測定用のセルには、溶媒中の溶存酸素を除去できるようにパージ用のチューブを取り付けた (図 4-1-5)。本研究では、 $W_{10}O_{32}^{4-}$ を除き酢酸緩衝液を溶媒として種々のポリオキソ酸を溶解させ CV を行った。

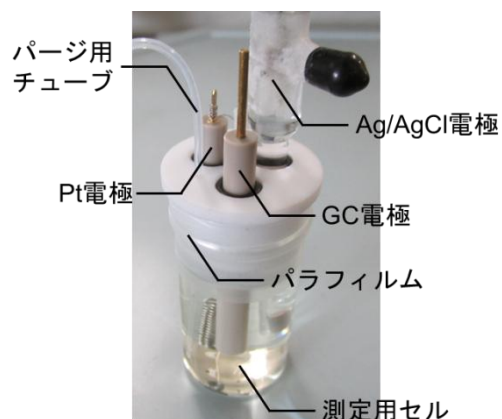


図 4-1-5 サイクリックボルタンメトリー装置図 (水系)

a. $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ の CV 測定

$SiW_{12}O_{40}^{4-}$ が 2 mM となるように 0.5 M の CH_3COOH 水溶液 (0.5 M CH_3COONa buffer) に溶解させた。測定には、作用極を GC 電極 (ID 1.6 mm)、対極を Pt 電極、参照電極を Ag/AgCl 電極を使用した。溶媒中の溶存酸素を除去するため、溶液に Ar を 30 mL/min で 30 分間バブリングした。電位走査速度は 5~100 mV/s の範囲で走査し、電位走査速度がピーク電流に比例するかどうかを調べた。測定の詳細な測定条件については表 4-1-1 に示す。CV によって得られたサイクリックボルタモグラムの図 4-1-6 に示す。また、そのサイクリックボルタモグラムより見積もられた種々の酸化還元電位を表 4-1-2 に示した。

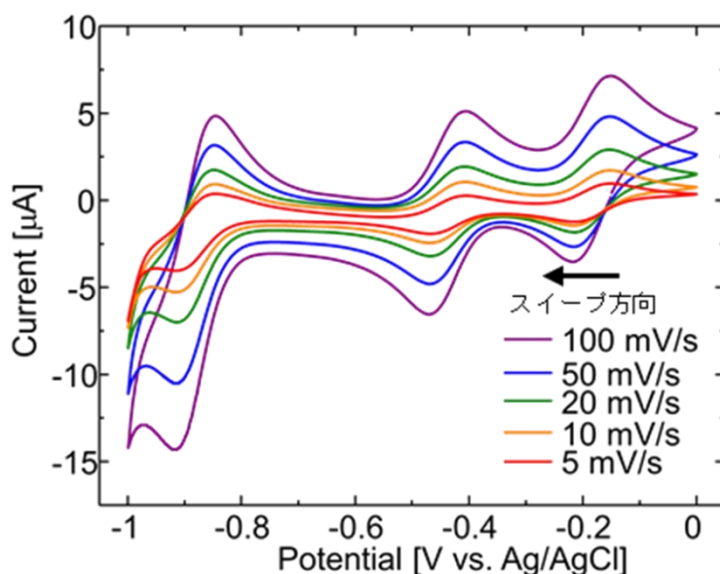


図 4-1-6 $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ のサイクリックボルタモグラム

表 4-1-1 SiW₁₂O₄₀⁴⁻の CV 測定条件

測定試料	2 mM SiW ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻
緩衝液	0.5 M CH ₃ COONa
溶媒	0.5 M CH ₃ COOH aqu.
処理	30 mL/min Ar for 30 min
作用極	ID 1.6 mm GC
参照電極	Ag/AgCl
対極	Pt
pH	4.93
初期電位/V	-0.15
最高電位/V	0
最低電位/V	-1
感度/A	1.0E-05

表 4-1-2 SiW₁₀O₄₀⁴⁻の CV 測定結果

SiW ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻	E _{pa} /V	E _{pc} /V	E _{1/2} /V	ΔE _p /V
W ⁶⁺ /W ⁵⁺	0.046	-0.019	0.014	0.033
W ⁵⁺ /W ⁴⁺	-0.212	-0.274	-0.243	0.031
W ⁴⁺ /W ³⁺	-0.640	-0.725	-0.683	0.043

得られたサイクリックボルタモグラムより SiW₁₂O₄₀⁴⁻は、3つの酸化還元ピークを有することがわかった。そのサイクリックボルタモグラムより酸化還元電位を見積もったところ、W⁶⁺/W⁵⁺に由来する酸化還元電位が+0.014 V vs. NHE、W⁵⁺/W⁴⁺に由来する酸化還元電位が-0.243 V vs. NHE、W⁴⁺/W³⁺に由来する酸化還元電位が-0.683 V vs. NHE であることがわかった (表 4-1-2)。pH = 3 の条件における SiW₁₂O₄₀⁴⁻の W⁶⁺/W⁵⁺に由来する酸化還元電位は、+0.057 V vs. NHE ということが報告²¹⁾されており、pH が低い条件では酸化還元電位が貴電位にシフトするため、この実験値は妥当であることが考えられる。また、電位走査速度を大きくするにしたがって種々の酸化還元由来するピーク電流 i_p も大きくなることが確認された。この挙動は、以下に示す(4.2)式に従っている。

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} C^b v^{1/2} @ 25^\circ\text{C} \dots\dots\dots (4.2)$$

$$i_p: \text{A}, \quad A: \text{cm}^2, \quad D: \text{cm}^2/\text{s}, \quad C^b: \text{M}, \quad v: \text{V/s}$$

SiW₁₂O₄₀⁴⁻の酸化還元反応が可逆過程であるか確認するため、 $v^{1/2}$ vs. i_p プロットを行った結果を図 4-1-7 に示す。W⁶⁺/W⁵⁺に由来する酸化還元反応の $v^{1/2}$ vs. i_p プロットを行ったところ、ピークアノード電流 i_{pa} とピークカソード電流 i_{pc} のいずれもプロットに対して直線性を示すことがわかったため、可逆過程の反応であることが考えられる。しかし、 i_{pa} と i_{pc} を比較した場合、 i_{pa} の方が大きくなることがわかった。そのため、W⁶⁺/W⁵⁺については、還元反応よりも酸化反応の方が起こりやすいと考えられる。

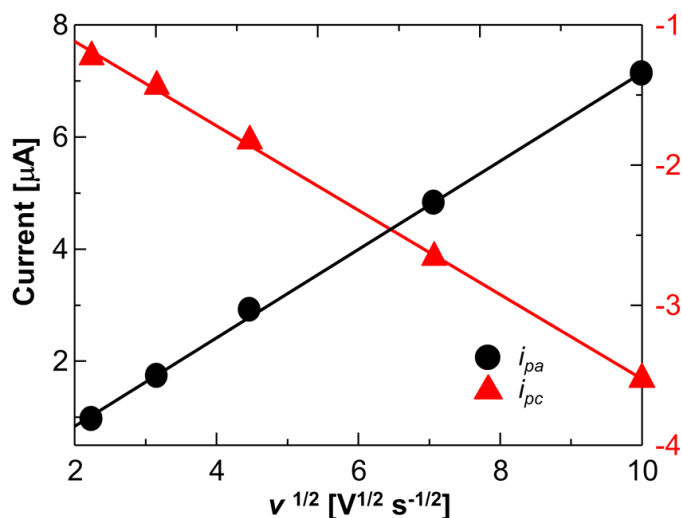


図 4-1-7 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ の $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ に由来する $v^{1/2}$ vs. i_p プロット

b. $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ の CV 測定

$\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ が 2 mM となるように 0.5 M の CH_3COOH 水溶液 (0.5 M CH_3COONa buffer) に溶解させた。測定には、作用極を GC 電極 (ID 1.6 mm)、対極を Pt 電極、参照電極を Ag/AgCl 電極を使用した。溶媒中の溶存酸素を除去するため、溶液を Ar gas 30 mL/min で 30 分間置換した。電位走査速度は 5~100 mV/s の範囲で走査し、電位走査速度がピーク電流に比例するか検討した。測定の詳細な測定条件については表 4-1-3 に示した。CV によって得られたサイクリックボルタモグラムを図 4-1-8 に示した。また、そのサイクリックボルタモグラムより見積もられた種々の酸化還元電位を表 4-1-4 に示した。

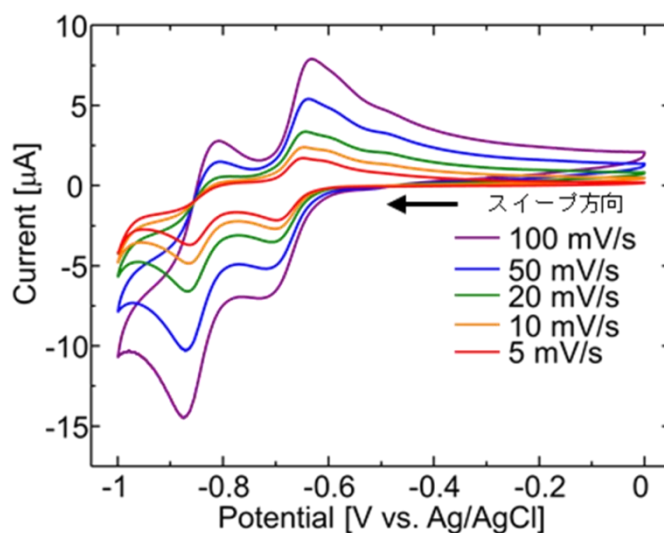


図 4-1-8 $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ のサイクリックボルタモグラム

表 4-1-3 $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ の CV 測定条件

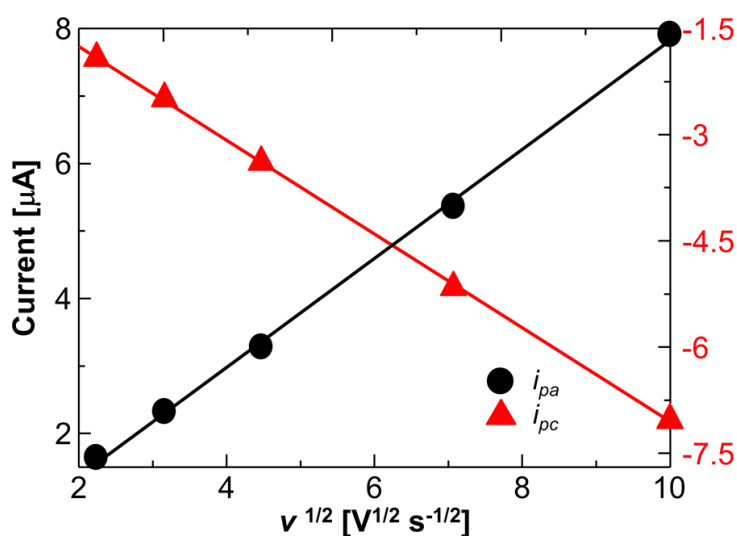
測定試料	2 mM $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$
緩衝液	0.5 M CH_3COONa
溶媒	0.5 M CH_3COOH aqu.
処理	30 mL/min Ar for 30 min
作用極	ID 1.6 mm GC
参照電極	Ag/AgCl
対極	Pt
pH	4.96
初期電位/V	-0.3
最高電位/V	0
最低電位/V	-1
感度/A	1.0E-05

表 4-1-4 $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ の CV 測定結果
(V vs. NHE)

$\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$	E_{pa}/V	E_{pc}/V	$E_{1/2}/\text{V}$	$\Delta E_p/\text{V}$
$\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$	-0.431	-0.529	-0.480	0.049
$\text{W}^{5+}/\text{W}^{4+}$	-0.607	-0.674	-0.641	0.034

図 4-1-8 より電位走査速度を大きくするにしたがって種々の酸化還元由来するピーク電流 i_p も大きくなることを確認された。また、その種々の酸化還元電位は、 $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ に由来する酸化還元電位が -0.480 V vs. NHE、 $\text{W}^{5+}/\text{W}^{4+}$ に由来する酸化還元電位が -0.641 V vs. NHE であることがわかった (表 4-1-4)。この $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ に由来する酸化還元電位 -0.480 V vs. NHE は、文献値¹⁸⁾の酸化還元電位 -0.47 V vs. NHE と比較してよく一致している。 $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ の出発物質である $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ のサイクリックボルタモグラムと比較して、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ が 3 つの酸化還元反応であるのに対し、 $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ は 2 つの酸化還元反応に減少していることがわかった。また、 $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ に由来する酸化還元電位においても $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ は、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ に比べて大きく卑な電位にシフトしている。そのため、 $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ は還元されにくいポリオキソ酸であると言える。

次に、 $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ における酸化還元反応が可逆過程か確認するため、 $v^{1/2}$ vs. i_p プロットを行った。その結果を図 4-1-9 に示す。

図 4-1-9 $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ の $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ に由来する $v^{1/2}$ vs. i_p プロット

この結果より W^{6+}/W^{5+} に由来する i_{pa} と i_{pc} は(4.2)式に従い、電位走査速度 v [V/s] の 1/2 乗に比例することがわかった。また、 W^{6+}/W^{5+} に由来する酸化還元は i_{pa} と i_{pc} がほぼ一致したため、この W^{6+}/W^{5+} に由来する酸化体と還元体は同程度生成すると考えられる。

c. $W_{10}O_{32}^{4-}$ の CV 測定

$W_{10}O_{32}^{4-}$ が 2 mM となるように 0.5 M のクエン酸水溶液 (0.5 M クエン酸 Na buffer) を調製しようと試みたが、この溶媒に対して完全に溶解しなかった。そのため、作製した懸濁溶液を静置して、静置後に生じた上澄み液を使用して CV 測定を行った。測定には、作用極を GC 電極 (ID 1.6 mm)、対極を Pt 電極、参照電極を Ag/AgCl 電極を使用した。溶媒中の溶存酸素を除去するため、溶液を Ar gas 30 mL/min で 30 分間置換した。電位走査速度は 5~100 mV/s の範囲で走査し、電位走査速度がピーク電流に比例するか検討した。測定の詳細な測定条件については表 4-1-5 に示した。CV によって得られたサイクリックボルタモグラムを図 4-1-10 に示した。また、そのサイクリックボルタモグラムより見積もられた種々の酸化還元電位を表 4-1-6 に示した。

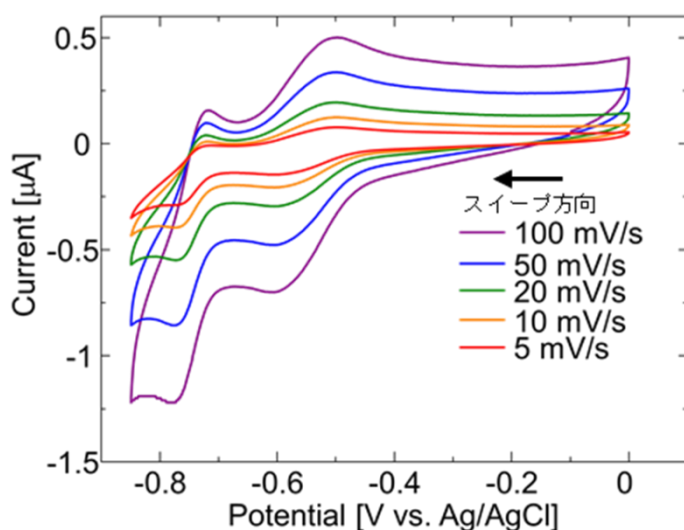


図 4-1-10 $W_{10}O_{32}^{4-}$ のサイクリックボルタモグラム

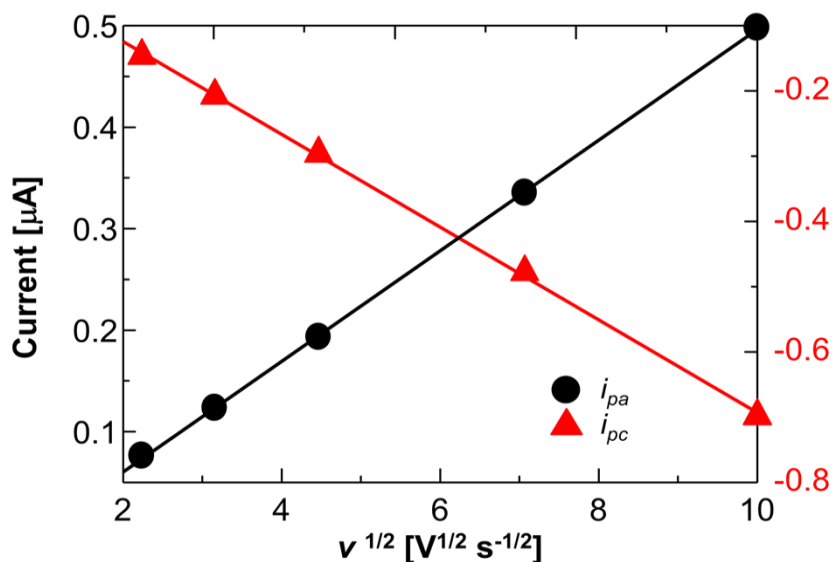
図 4-1-10 より $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ や $SiW_{10}O_{36}^{8-}$ のピーク電流 i_p に比べて、 $W_{10}O_{32}^{4-}$ のピーク電流 i_p は小さくなることがわかった。これは、試料が完全に溶解しなかったため、濃度が低くなり、ピーク電流が低くなったと考えられる。また得られたサイクリックボルタモグラムより種々の酸化還元電位を見積もったところ、 W^{6+}/W^{5+} に由来する酸化還元電位が -0.352 V vs. NHE、 W^{5+}/W^{4+} に由来する酸化還元電位が -0.549 V vs. NHE となった (表 4-1-6)。 $SiW_{10}O_{36}^{8-}$ の W^{6+}/W^{5+} に由来する酸化還元電位と比較し、 $W_{10}O_{32}^{4-}$ は貴な電位に酸化還元電位を有していることがわかった。種々の酸化還元反応が可逆過程であるか確認するため、 $v^{1/2}$ vs. i_p プロットを行った (図 4-1-11)。その結果より、 W^{6+}/W^{5+} に由来する i_{pa} と i_{pc} はいずれもプロットに対して直線性を示したため、この酸化還元反応は可逆過程であることが考えられる。しかし、 W^{6+}/W^{5+} に由来する酸化還元反応からさらに卑な電位に走査した場合、 W^{5+}/W^{4+} に由来する i_{pa} と i_{pc} は一致しないことがわかった。これは、還元反応によって生成した 2 電子還元体が酸化されにくいからだと考えられる。

表 4-1-5 $W_{10}O_{32}^{4-}$ の CV 測定条件

測定試料	2 mM $W_{10}O_{32}^{4-}$
緩衝液	0.5 M $Na_3C_6H_5O_7$
溶媒	0.5 M $C_6H_8O_7$ aqu.
処理	30 mL/min Ar for 30 min
作用極	ID 1.6 mm GC
参照電極	Ag/AgCl
対極	Pt
pH	4.18
初期電位/V	-0.2
最高電位/V	0
最低電位/V	-0.85
感度/A	1.0E-05

表 4-1-6 $W_{10}O_{32}^{4-}$ の CV 測定結果
(V vs. NHE)

$W_{10}O_{32}^{4-}$	E_{pa}/V	E_{pc}/V	$E_{1/2}/V$	$\Delta E_p/V$
W^{6+}/W^{5+}	-0.301	-0.402	-0.352	0.051
W^{5+}/W^{4+}	-0.520	-0.578	-0.549	0.029

図 4-1-11 $W_{10}O_{32}^{4-}$ の W^{6+}/W^{5+} に由来する $v^{1/2}$ vs. i_p プロット

d. $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ の CV 測定

市販されている $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ は n 水和物であるため、2 mM の溶液を作製できなかった。そのため、0.8 g/100 mL の濃度となるように 0.5 M のクエン酸水溶液 (0.5 M クエン酸 Na buffer) を調製した。測定には、作用極を GC 電極 (ID 1.6 mm)、対極を Pt 電極、参照電極を Ag/AgCl 電極を使用した。溶媒中の溶存酸素を除去するため、溶液を Ar gas 30 mL/min で 30 分間置換した。電位走査速度は 5~100 mV/s の範囲で走査し、電位走査速度がピーク電流に比例するか検討した。測定の詳細な測定条件については表 4-1-7 に示した。CV によって得られたサイクリックボルタモグラムを図 4-1-12 に示した。また、そのサイクリックボルタモグラムより見積もられた種々の酸化還元電位を表 4-1-8 に示した。

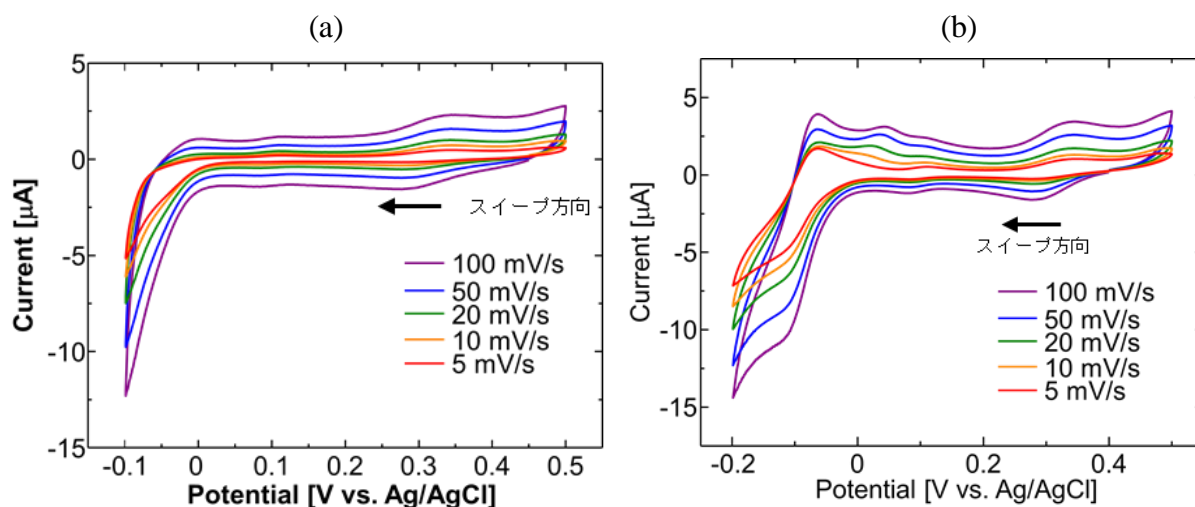


図 4-1-12 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ のサイクリックボルタモグラム

(a) -0.1 V まで最低電位を走査した条件

(b) -0.2 V まで最低電位を走査した条件

図 4-1-12 より、 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ は走査する最低電位の大きさによってサイクリックボルタモグラムが大きく変化することがわかった。最低電位を-0.1 V と-0.2 V まで走査を行ったサイクリックボルタモグラムを比較した場合、-0.2 V まで電位を走査すると-0.1 V 付近で大きなカソード電流が流れ、その電位付近でアノード電流が流れるた。また、走査電位速度の上昇に伴い 0 V 付近にアノード電流が流れることが確認されたが、-0.1 V まで電位走査した条件ではこのアノード電流を確認することができなかった。-0.2 V まで電位走査を行うと酸化還元反応ができない生成物が生じたため、不可逆なアノード電流が出現したものと考えられる。この結果より、不可逆な生成物を生じるため、 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ は卑電位の反応系には適していないと結論できる。

次に、図 4-1-12 (a)のサイクリックボルタモグラムより種々の酸化還元電位を見積もったところ、 $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ に由来する酸化還元電位が0.500 V vs. NHE、 $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}$ に由来する酸化還元電位が0.391 V vs. NHE となった (表 4-1-8)。この見積もった酸化還元電位より、 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ は本研究で使用するポリオキソ酸の中で最も貴な電位で酸化還元反応が起こることがわかった。種々の酸化還元反応が可逆過程であるか確認するため、図 4-1-12 (a)より $v^{1/2}$ vs. i_p プロットを行った (図 4-1-13)。

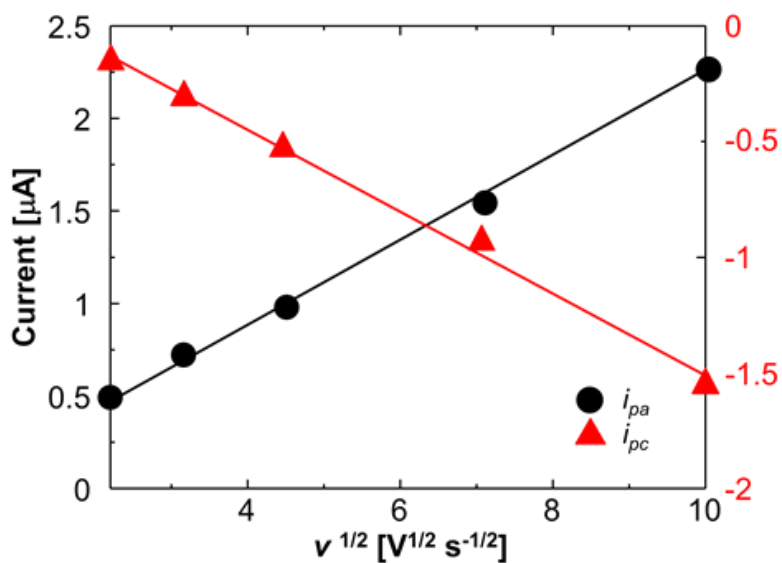
表 4-1-7 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ の CV 測定条件

測定試料	0.8 g/100 mL $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$
緩衝液	0.5 M CH_3COONa
溶媒	0.5 M CH_3COOH aqu.
処理	30 mL/min Ar for 30 min
作用極	ID 1.6 mm GC
参照電極	Ag/AgCl
対極	Pt
pH	4.82
初期電位/V	0.45
最高電位/V	0.5
感度/A	1.0E-06

表 4-1-8 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ の CV 測定結果
(V vs. NHE)

$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	E_{pa}/V	E_{pc}/V	$E_{1/2}/V$	$\Delta E_p/V$
$\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$	0.532	0.468	0.500	0.032
$\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}$	0.312	0.278	0.295	0.017

$v^{1/2}$ vs. i_p プロットの結果より、 $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ に由来する i_{pa} と i_{pc} はいずれもプロットに対して直線性を示したことから、この酸化還元反応は可逆過程であることが考えられる。このピーク電流と他のポリオキソ酸の 1 電子に由来の i_p を比較すると、1 桁程度小さい、調製した濃度が低かったことがひとつの原因であると考えられる。

図 4-1-13 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ の $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ に由来する $v^{1/2}$ vs. i_p プロット

5) カチオン系界面活性剤とポリオキソ酸の複合化

本研究で使用する有機無機ハイブリッド光触媒は、4種類である。すでに合成して得られた γ - $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ 、 $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ 、 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ にカチオン系界面活性剤 DODA を複合化させ、静電的相互作用により有機無機ハイブリッド光触媒 $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ 、 $\text{W}_{10}\text{O}_{32}/4\text{DODA}$ 、 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/3\text{DODA}$ 、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/4\text{DODA}$ を調製した。調製したハイブリッド光触媒は、クロロホルムに溶解させ UV-vis 測定により光物性を評価した。

a. $\text{W}_{10}\text{O}_{32}/4\text{DODA}$ の調製

$\text{W}_{10}\text{O}_{32}/4\text{DODA}$ の調製法は、すでに報告されている調製法²²⁾を踏襲した (図 4-1-14)。 WO_4^{2-} を脱水縮合させるため、100 mL の 0.4 mM Na_2WO_4 水溶液に HCl を加え、 $\text{pH} = 2.0$ に保ちながら攪拌させた。その後、0.940 g (1.6 mmol) の DODA を 100 mL のエタノールに溶解させ、そのエタノール溶液へ pH 調整した Na_2WO_4 水溶液を加え、2 時間攪拌させた。その反応溶液を濾過した後、得られた濾物を蒸留水で数回洗浄し、真空乾燥により $\text{W}_{10}\text{O}_{32}/4\text{DODA}$ を得た。

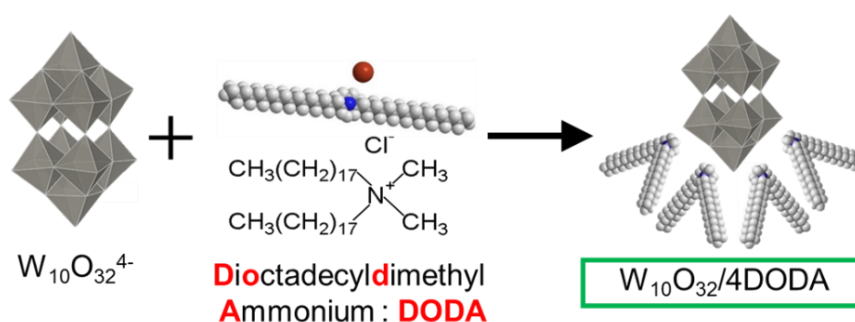


図 4-1-14 $\text{W}_{10}\text{O}_{32}/4\text{DODA}$ の調製

b. $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/3\text{DODA}$ の調製

12-モリブドリン酸を 1.00 g 秤量し、蒸留水に溶解させた。その後、秤量した 0.50 g (0.852 mmol) の DODA を 100 mL のエタノールに溶解させ、そのエタノール溶液を 12-モリブドリン酸水溶液に加えて 2 時間攪拌させた。反応溶液を濾過した後、得られた濾物を蒸留水で数回洗浄し、真空乾燥により $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/3\text{DODA}$ を得た (図 4-1-15)。

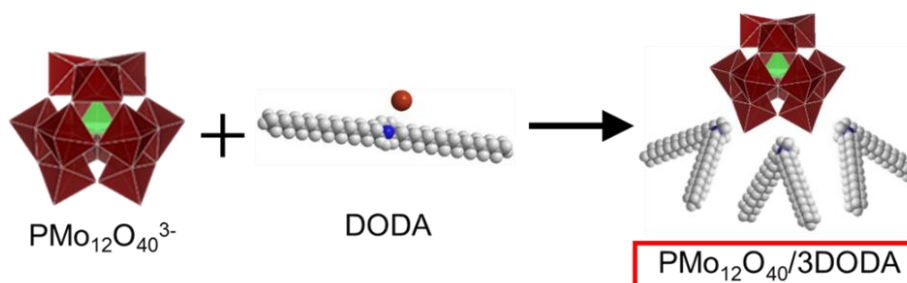


図 4-1-15 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/3\text{DODA}$ の調製

c. $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/4\text{DODA}$ の調製

$\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ を 1.00 g (0.302 mmol) 秤量し、蒸留水に溶解させた後、その水溶液に 0.709 g (1.21 mmol) の DODA を溶解させたエタノール溶液を添加し、1 時間攪拌した。反応溶液を濾過した後、得られた濾物を蒸留水で数回洗浄し、真空乾燥により $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/4\text{DODA}$ を得た (図 4-1-16)。

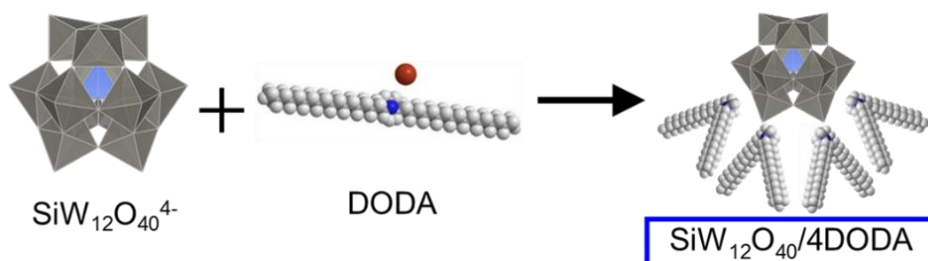


図 4-1-16 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/4\text{DODA}$ の調製

d. $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ の調製

$\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ を 6.0 g (1.81 mmol) 秤量し、60 mL の蒸留水に溶解させた。その水溶液に 2.0 M K_2CO_3 を 15 mL 程度加えて pH = 9.1 に調整した。pH 調整後、その pH 調整された溶液を 25°C に設定された恒温槽の中へ入れ 20 分間静置した。その処理後、8.0 g の KCl を加え欠損型タングステイ酸である $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ の白色沈殿を生成させた。その水溶液に 4.20 g (7.15 mmol) の DODA を溶解させたエタノール溶液を添加し、1 時間攪拌した。反応溶液を濾過した後、得られた濾物を蒸留水で数回洗浄し、真空乾燥により $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ を得た (図 4-1-17)。

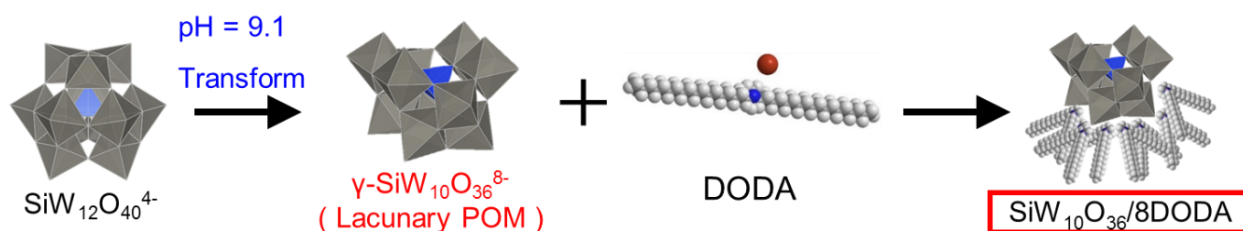


図 4-1-17 $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ の調製

6) 有機無機ハイブリッド光触媒の光物性評価

4 種類のハイブリッド光触媒を溶媒であるクロロホルムに溶解させ、そのクロロホルム溶液を 1 cm 四方の石英セルの中に入れ、紫外可視分光光度計 UV-vis (JASCO、V-660ST) を用いてハイブリッド光触媒の光物性を評価した。得られた結果を図 4-1-18 に示す。

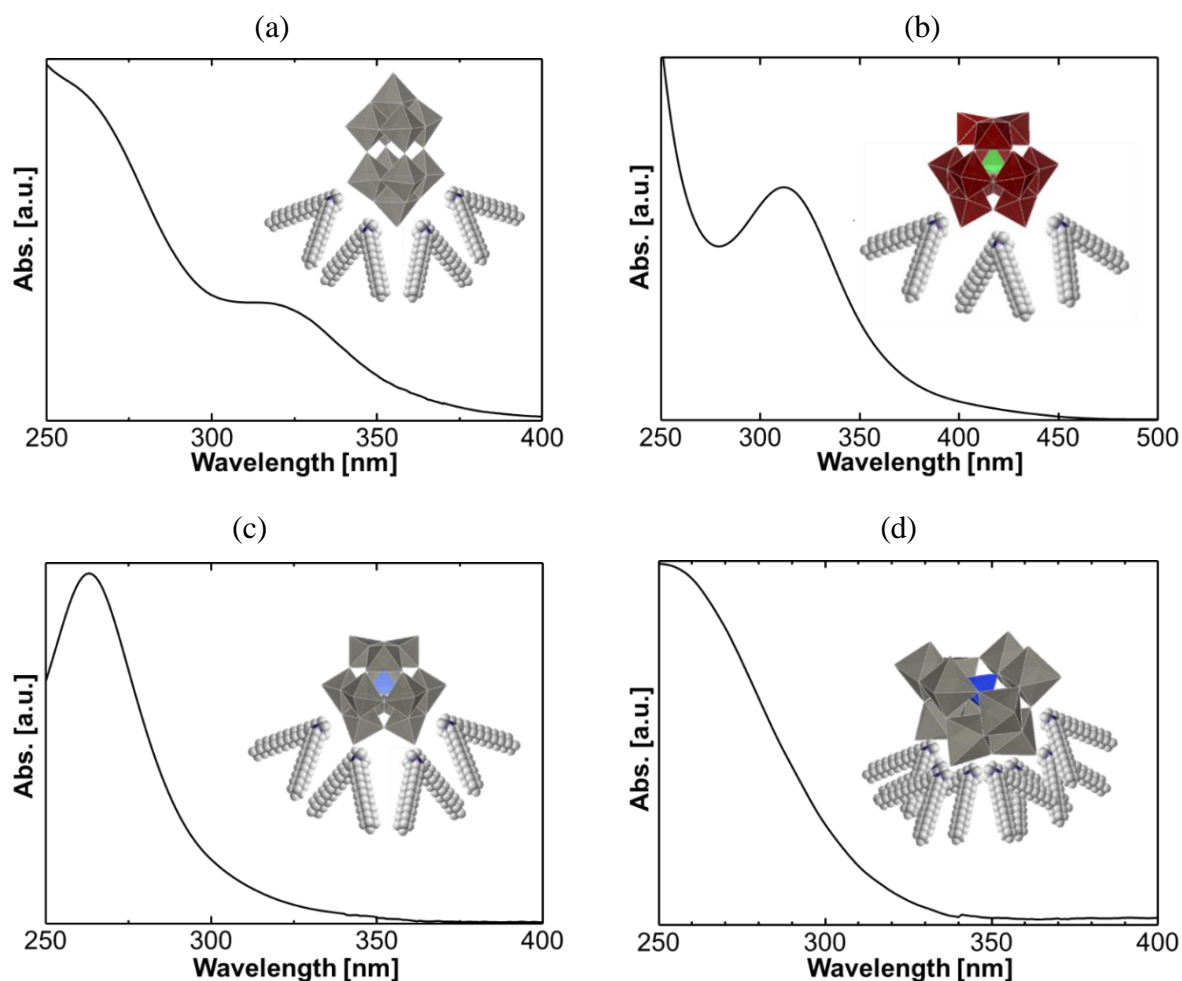


図 4-1-18 有機無機ハイブリッド光触媒の UV-vis 吸収特性

(a) $W_{10}O_{32}/4DODA$ 、(b) $PMo_{12}O_{40}/3DODA$ 、(c) $SiW_{12}O_{40}/4DODA$ 、(d) $SiW_{10}O_{36}/8DODA$

全てのハイブリッド光触媒は有機溶媒であるクロロホルムに分散させることができたが、 $W_{10}O_{32}/4DODA$ と $SiW_{10}O_{36}/8DODA$ については、溶解性が悪くクロロホルムに完全に溶解できなかった。UV-vis 測定の結果より、4種類の有機無機ハイブリッド光触媒は、400 nm 以下の紫外領域に吸収を有することがわかった。また、 $SiW_{12}O_{40}/4DODA$ と $PMo_{12}O_{40}/3DODA$ は Keggin 型のポリオキソ酸であるが、 $W_{10}O_{32}/4DODA$ と $SiW_{10}O_{36}/8DODA$ は Keggin 型とは異なる構造であるため、その構造に起因して DODA との結合の仕方が変わり、クロロホルムへの溶解性が悪くなったと考えられる。特に、 $SiW_{10}O_{36}/8DODA$ に関しては、頂点酸素を 4 つ有しているためハイブリッド分子の極性が高くなり、DODA と結合を形成してもクロロホルムへの溶解性が乏しくなったと考えられる。また、ポリオキソ酸と同様にしてハイブリッド光触媒の吸収スペクトルから $(ch\nu)^2$ vs. $h\nu$ プロットを行い、それぞれのハイブリッド光触媒の E_g を見積もった。プロットした結果を図 4-1-18 に示す。

$(ch\nu)^2$ vs. $h\nu$ プロットの結果より、傾きが一定になっている領域より直線を x 軸に外挿し、その交点から E_g を見積もった。 $W_{10}O_{32}/4DODA$ 、 $PMo_{12}O_{40}/3DODA$ 、 $SiW_{12}O_{40}/4DODA$ および $SiW_{10}O_{36}/8DODA$ のバンドギャップ E_g は、それぞれ 3.6 eV、3.4 eV、3.8 eV および 3.9 eV となった。ポリオキソ酸の E_g と比較して、

$W_{10}O_{32}/4DODA$ と $SiW_{10}O_{36}/8DODA$ の E_g については変化なかったが、 $PMo_{12}O_{40}/3DODA$ と $SiW_{12}O_{40}/4DODA$ の E_g については 0.1 eV 小さくなっていることがわかった。

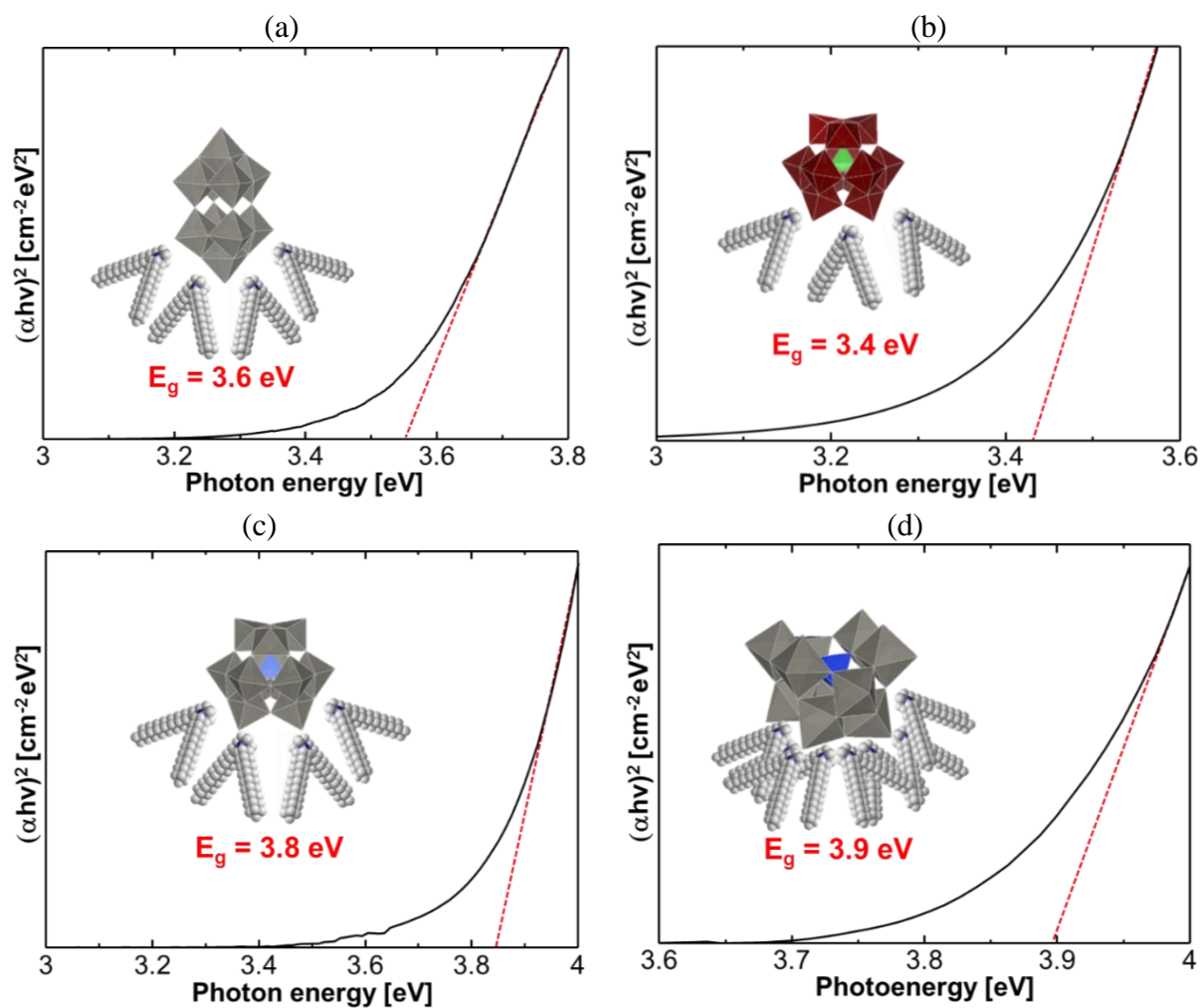


図 4-1-19 ハイブリッド光触媒の $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ プロット

(a) $W_{10}O_{32}/4DODA$ (b) $PMo_{12}O_{40}/3DODA$ (c) $SiW_{12}O_{40}/4DODA$

(d) $SiW_{10}O_{36}/8DODA$

(2) 回収条件の最適化

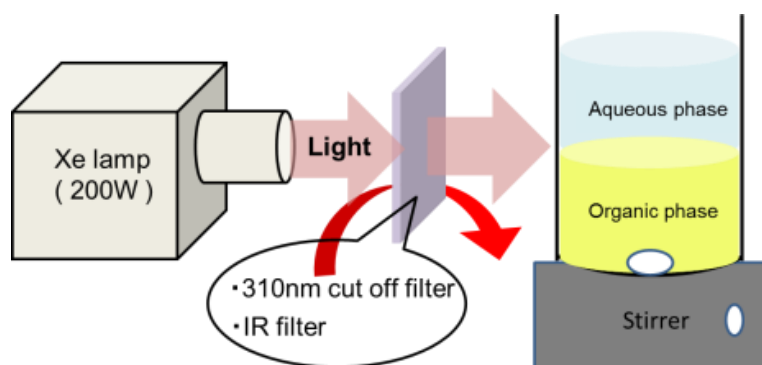
1) 各種ハイブリッド光触媒を用いた金の光還元

まず上に示した手法で合成したハイブリッド光触媒を用いて、有機相と塩化金酸(HAuCl_4)水溶液との二相溶液において、光還元反応により金を還元・回収することを試みた。その際、触媒の組成、構造が金の還元効率に与える影響を調べた。

合成したハイブリッド光触媒 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/3\text{DODA}$ 、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/4\text{DODA}$ 、 $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ を用いて、触媒を溶解させたクロロホルム相と 15 mM 塩化金酸水溶液 (10 mL 中に金 30 mg 相当の濃度) からなる二相溶液を調製した。このとき、クロロホルム相に犠牲剤として 1-ヘキサノールを 20 μL 加えた。この溶液に 150 W キセノンランプを用いて光を照射し、金の光還元反応を行った。この際、紫外光照射による金の直接還元を防ぐため照射波長を $\lambda > 310 \text{ nm}$ とした。さらに加熱防止のため赤外光を遮る IR フィルターをキセノンランプに装着した。反応条件を表 4-2-1 に示す。

表 4-2-1 水/有機二相系を用いた金の回収条件

水相	有機相
15 mM 塩化金酸水溶液 10 mL	クロロホルム 10 mL
	触媒 0.5 mM
	1-ヘキサノール(犠牲剤) 20 μL 16 mM



解析として、光照射開始後の水溶液相の UV-Vis 吸収スペクトルを計測し、塩化金酸水溶液の吸光度 vs 濃度の検量線から、水相中に溶解する塩化金酸の濃度を算出した。塩化金酸の光還元反応における、水相中の塩化金酸濃度の紫外光照射時間変化を図 4-2-1 に示す。また、この反応を 1 次反応と見なし、水相中の塩化金酸濃度について、 $\ln(C/C_0)$ vs 紫外光照射時間[s]のプロットをとったものを図 4-2-2 に示し、傾きからそれぞれの触媒を用いた場合の反応速度定数 k [s^{-1}] を求めた。さらに、下に示す式からそれぞれの触媒の紫外光照射 20 時間後のターンオーバー数(Turnover number : TON)を算出した。得られた結果を表 4-2-2 に示す。

$$\text{TON} = (\text{還元された金のモル数}) / (\text{ハイブリッド光触媒中のポリ酸のモル数}) \dots\dots\dots (4.3)$$

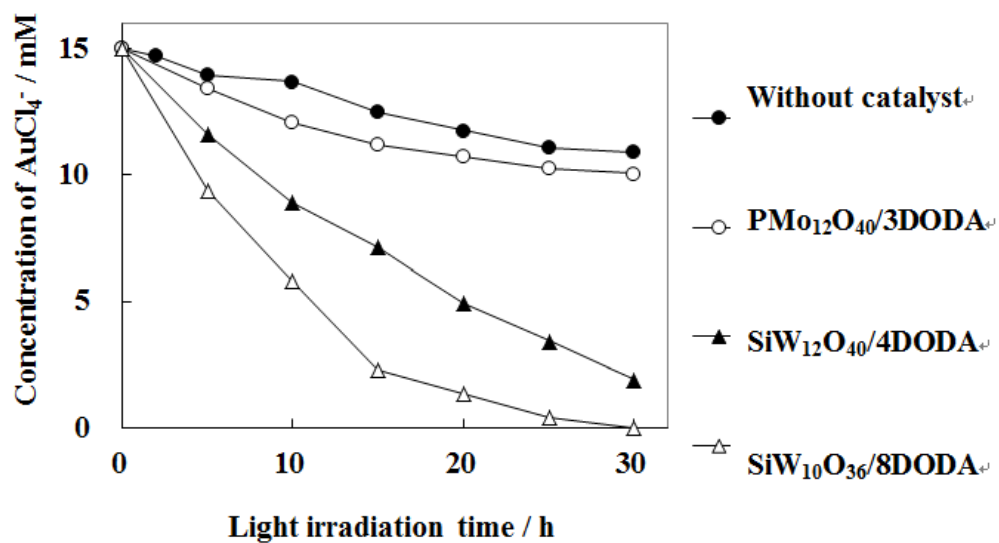


図 4-2-1 水相中の塩化金酸濃度の光照射時間変化

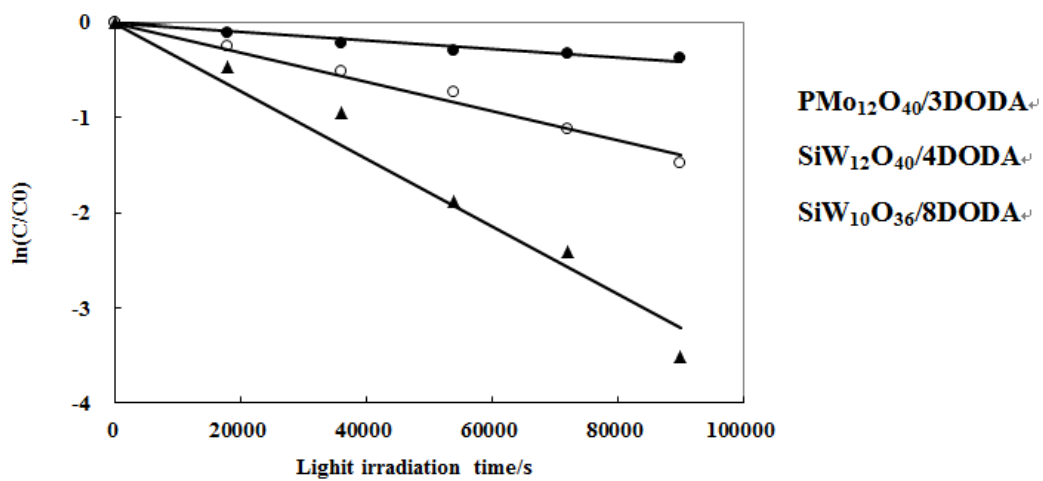


図 4-2-2 水相中の塩化金酸濃度の $\ln(C/C_0)$ vs t プロット

表 4-2-2 各触媒を用いた場合の金の還元速度定数(k)
とターンオーバー数(TON)

触媒	k [s^{-1}]	TON
$PMo_{12}O_{40}/3DODA$	4.7×10^{-6}	179
$SiW_{12}O_{40}/4DODA$	1.5×10^{-5}	281
$SiW_{10}O_{36}/8DODA$	3.6×10^{-5}	345

$$TON = (\text{還元された金のモル数}) / (\text{ハイブリッド光触媒中のポリ酸のモル数})$$

図 4-2-2 より、ハイブリッド光触媒を使用した場合、使用しない場合に比べ、金の還元速度の向上が確認され、特に組成として SiW 系の触媒が高い還元速度を示した。ターンオーバー数については、いずれの触媒も 100 を超える程度の高い値を示しており、この反応は触媒反応と見なせることが確認された。

図 4-2-3 には、電気化学測定によって決定した各種触媒の酸化還元電位を示す。用いた触媒の中では、 $SiW_{10}O_{36}$ がより高い還元力を有していることがわかる。この高い還元力によって、利用した触媒の中でも高い活性を示したものと考えられる。

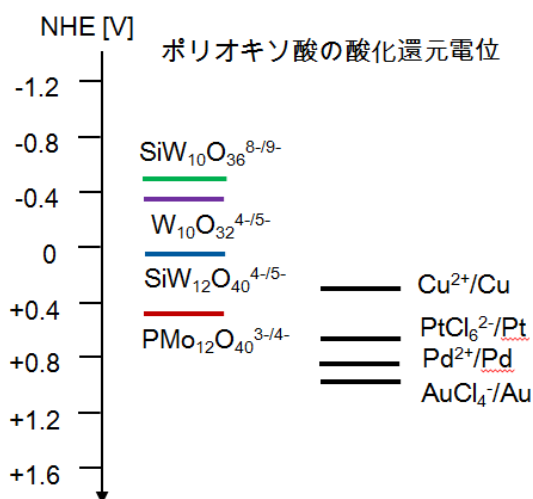


図 4-2-3 ポリオキソ酸と貴金属の酸化還元電位

2) ポリオキソ酸の組成および構造が回収した金粒子の形状に与える影響

光還元反応によって二相溶液の界面上に得られた金粒子を、ろ過によって回収し、水で洗浄後、真空乾燥させることで金粒子の粉末を得た。得られた金粒子について、粉末 X 線回折による構造解析を行い、粒子の形状について考察を行った。各ハイブリッド光触媒を用いて得られた金粒子の XRD パターンを図 4-2-4 に示す。

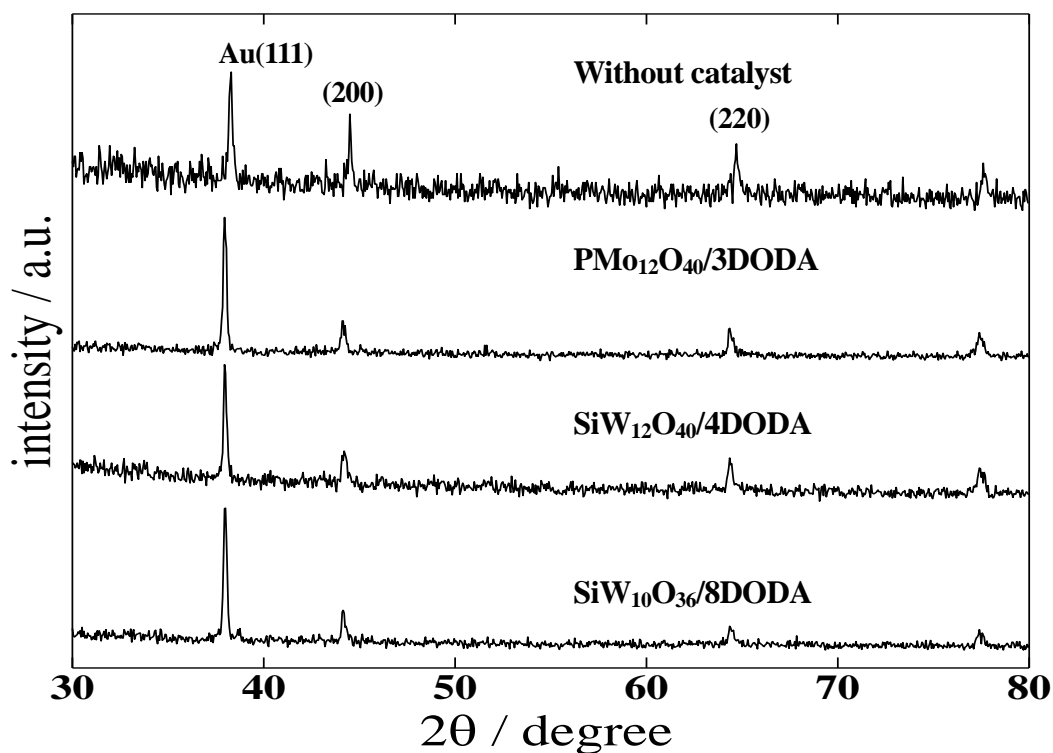


図 4-2-4 各ハイブリッド光触媒を用いて得られた金粒子の XRD パターン

得られた XRD パターンより、金粒子の回折ピークは、金の回折ピーク(JCPDS : 04-0748)と一致していることが確認された。また、得られた XRD パターンはいずれも(111)面の回折ピークが突出して大きくなっていることが確認された。このことから、得られた金粒子は(111)面に配向した構造をしていることがわかった。XRD パターンの(111)面と(200)面の強度比から、金粒子の(111)面への配向率(I_{111}/I_{200})を見積もった。結果を表 4-2-3 に示す。

表 4-2-3 各触媒を用いて得られた金粒子の(111)面への配向率(I_{111}/I_{200})

触媒	金粒子の配向率 (I_{111}/I_{200})
PMo ₁₂ O ₄₀ /3DODA	3.3
SiW ₁₂ O ₄₀ /4DODA	2.5
SiW ₁₀ O ₃₆ /8DODA	3.5
触媒なし	1.4

表 4-2-3 より、触媒を使用して得られた金粒子は触媒なしの条件で得られた金粒子に比べ (111) 面への配向が増加しており、特に欠損型の触媒 SiW₁₀O₃₆/DODA を用いた場合に最も高いことが確認された。ここで、金は一般に結晶状態で面心立方格子(fcc)構造をとり、(111)面は最密充填面となる。このことから、金粒子は最密充填面である(111)面に配向して結晶成長が進行したと考えられる。回収された金粒子について FE-SEM 観察を行い、粒子の形状、大きさについて比較を行った。金粒子の FE-SEM 像を図 4-2-5 に示す。

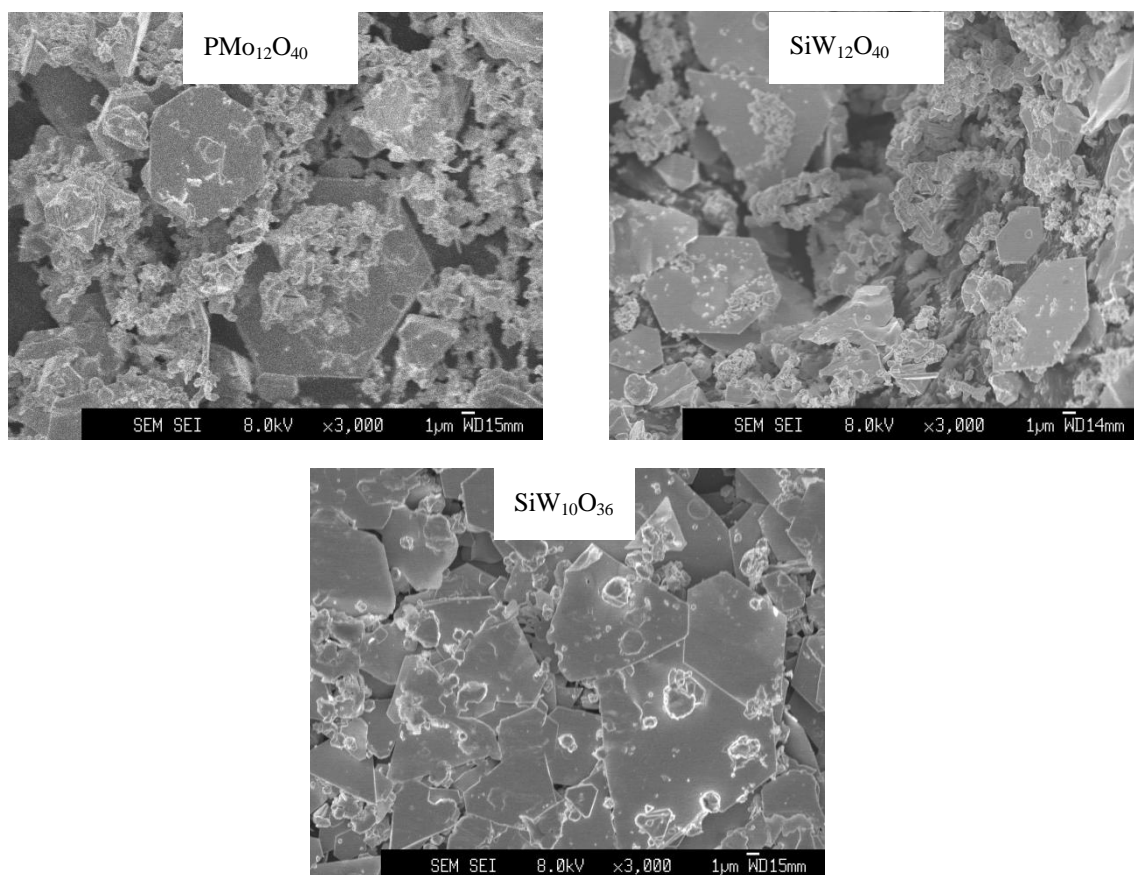


図 4-2-5 各ハイブリッド光触媒を用いて得られた金粒子の XRD パターン

得られた FE-SEM 像より、水/有機二相系で触媒として PMo₁₂O₄₀/3DODA を用いた場合、シート状の粒子と 3 次的に成長した球状または不規則な形状の粒子が混在していることが確認された。粒子の大きさについては、シート状粒子においては、直径 20 μm を超えるものも幾つか見つかったが、概ね 10 μm 程度であり、FE-SEM 像から見積もったその厚さは、500 nm 程度であると考えられる。球状または不規則な形状の粒子については、その大きさもまた不規則で統一性がなく、直径 100 nm 以下の極微小のものから、5 μm 程度の

ものまで様々な粒子が確認された。シート状粒子については、概ね三角形、六角形、またはこれらが欠損した形状をしていることが確認された。粉末 X 線回折の結果より、このシート状粒子の二次元平面は、(111)面であると考えられる。

触媒として $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/4\text{DODA}$ を用いた場合も、シート状の粒子と球状または不規則な形状の粒子が混在していることが確認された。シート状粒子については、三角形、六角形、これらが欠損したものが確認された。粉末 X 線回折の結果より、この二次元平面は(111)面であると考えられる。粒子の大きさについては、シート状粒子は概ね $10\ \mu\text{m}$ 程度で、球状または不規則な形状の粒子の大きさは概ね $1\ \mu\text{m}$ 程度であることが確認され、 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/3\text{DODA}$ を用いた場合に比べシート状粒子、球状粒子とも若干微小化していることがわかった。

触媒として $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ を用いた場合では、シート状粒子の生成した割合が他の触媒を用いた場合に比べ、明らかに増加していることが確認された。このシート状粒子は、直径が $10\ \mu\text{m}$ 程度であり、その厚さは $100\ \text{nm}$ 程度であると見積もられ、 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/3\text{DODA}$ 、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/4\text{DODA}$ を用いた場合より薄膜化していることが確認された。また、この条件においても $1\ \mu\text{m}$ 程度の球状または不規則な形状の粒子は若干ながら確認された。

触媒を使用しない場合、粒子は球状または不規則な形状をしたものが高い割合で生成した。またその大きさは触媒を用いた条件に比べ微小化しており、概ね $1\ \mu\text{m}$ 程度であった。

以上の結果より、金の光還元反応において水/有機二相系でハイブリッド光触媒を用いることで、金粒子はシート化する傾向が見られた。この内、最も効果的にシート状粒子を生成する触媒は、 $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ であることがわかった。これは、欠損型タングストケイ酸である $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ の構造が、水/有機二相界面で還元された金粒子に最も吸着し易いためであると考えられる。

3) 金粒子と触媒の相互作用評価

前項において、水/有機二相系でハイブリッド光触媒を用いて金を還元したところ、界面に直径 10 μm 程度のシート状金粒子の生成が確認された。この際、金粒子がシート化する傾向は、触媒として $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ 、 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/3\text{DODA}$ 、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/4\text{DODA}$ を用いた順に高いことが確認され、これは触媒の金粒子への吸着特性に依存すると考察した。

本項では、金に吸着する触媒量を評価するために、3 種のハイブリッド触媒 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/3\text{DODA}$ 、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/4\text{DODA}$ 、 $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ を用いて得られた金粒子について、誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-AES) によって金粒子に吸着する元素の組成を分析し、吸着する触媒量を評価した。

各ハイブリッド触媒を用いて回収された金粒子を王水 10mL に溶解させ、攪拌しながら 60 度で 5 分加熱した。これを水で希釈して 100 mL に調製し、これを測定溶液として ICP 分析を行った。発光強度は、3 回測定した平均を用いた。ICP 分析結果より、Au、Mo、W の発光強度から検量線を用いて試料溶液中に含まれる Au、Mo、W の濃度を算出し、金粒子に吸着した触媒量を測定した。結果を表 4-2-4 に示す。

表 4-2-4 金粒子に吸着した触媒の量 (ICP 分析)

触媒	測定元素	mmol /Au-1 mol 当たり
$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/3\text{DODA}$	Mo	7.8
$\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/4\text{DODA}$	W	5.2
$\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$	W	12.8.

分析結果より、回収された金に対する W、Mo の濃度比は $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ 、 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/3\text{DODA}$ 、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/4\text{DODA}$ の順に大きいことが確認された。よって、 $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ は他の触媒に比べ金に対する吸着力が最も高いと考えられる。 $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}$ は他のポリオキソ酸に比べて非対称な構造を有しており、その特異な構造により、金に対する吸着力が強かったものと考えられる。

4) 二相界面での反応メカニズム

これまでの実験結果より、各触媒による金の還元効率、組成は SiW 系が PMo 系より高く、構造は欠損型が Keggin 型より高いことがわかった。また、触媒として欠損型の $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ を用いた場合、他の触媒に比べ得られる金粒子がシート化する傾向が高いことがわかった。結果から、シート状金の生成メカニズムを以下のように考察した。

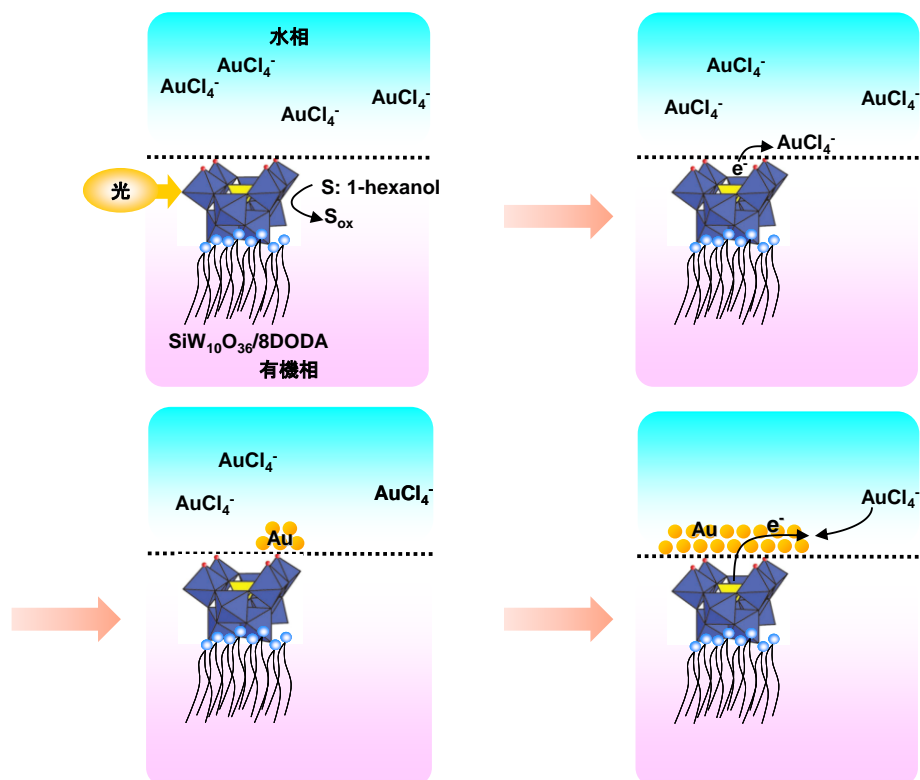
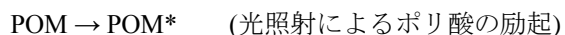
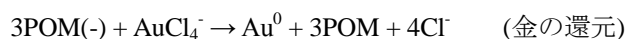


図 4-2-6 触媒の光励起によるシート状金の生成メカニズム

水/有機二相溶液において、有機相中に溶解したハイブリッド光触媒は、ポリ酸を水溶液側に、アルキル鎖を有機相側に向けて界面近傍に配列する。また、界面近傍には犠牲剤の 1-ヘキサノールも存在すると考えられる。ここで、紫外光の照射を行うことでポリ酸の光励起反応によって、1-ヘキサノールが酸化される一方でポリ酸は還元され、その還元体が生成する。



還元されたポリ酸（還元体）は、水相中に存在する塩化金酸イオン(AuCl_4^-)を還元し、ポリ酸は元の状態に戻る。



このとき、欠損型触媒は金への吸着力が高く、還元された金粒子に触媒が可逆的に吸着する。吸着する面は金の最密充填面である(111)面であると考えられる。これにより、吸着された金粒子の $\text{Au}(111)$ 面は表面

エネルギーが減少して[111]方向への結晶成長が抑えられ、Au(111)面が配向するように結晶成長が進行する⁽⁶³⁾。その結果、(111)面に配向した金粒子が得られたと考えられる。

5) 他貴金属の回収試験

前章まで、水/有機二相系光還元法で金を還元し、触媒の組成や構造がもたらす還元速度や得られる金粒子の形状への影響について調べてきた。本章では、この方法を金以外の種々の金属 (Ag、Pt、Pd、Cu) に適用し、各金属の還元速度や得られる金属粒子の形状を調べた。

Pt、Ag、Pd、Cu の水/有機二相系を用いた光還元条件を表 4-2-5 に示す。光触媒として Au の還元にも最も有効であった $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ を用いた。金属源としては H_2PtCl_6 、 AgNO_3 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を用いた。光源として 150W キセノンランプ ($\lambda > 310 \text{ nm}$) を用い、光照射時間を 30 時間とした。光照射時間ごとの水中の貴金属イオン濃度を ICP 分析によって決定した。

表 4-2-5 各金属の光還元条件 実験条件 (水/クロロホルム二相、静置系)

水相	有機相
15mM H_2PtCl_6 水溶液 10 mL	クロロホルム(溶媒) 10 mL
15mM AgNO_3 水溶液 10 mL	$\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ (触媒) 0.5 mM
15mM $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 10 mL	1-ヘキサノール(犠牲剤) 16 mM
15mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 10 mL	

Au、Ag、Pt、Pd、Cu を光還元した際の光照射時間における各金属イオンの濃度変化を図 4-2-7 に示す。また、 $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}$ および各金属と酸素の酸化還元電位を図 4-2-8 に示す。各金属の還元速度は $\text{Au} > \text{Pd} > \text{Ag} \gg \text{Pt}, \text{Cu}$ となり、また Pt、Cu は還元がほとんど進行しないことが確認された。ここで、各金属の酸化還元電位 (V v.s. NHE) はそれぞれ $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0 = 0.990$ 、 $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0 = 0.987$ 、 $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = 0.799$ 、 $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}^0 = 0.725$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = 0.153$ である。このことから、金属の還元速度はその金属の酸化還元電位に比例して大きくなることがわかった。また、Pt、Cu の還元がほとんど進行しない原因として、溶液中の溶存酸素が Pt、Cu より優先して還元されたためと考えられる。溶存酸素は還元を受けて OH^- や H_2O_2 を生じ、その酸化還元電位は $\text{O}_2/\text{OH}^- = 0.41 \text{ V}$ 、 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.7 \text{ V}$ である。よって、溶存酸素が優先して還元されたため、Pt、Cu は還元されなかったと考えられる。

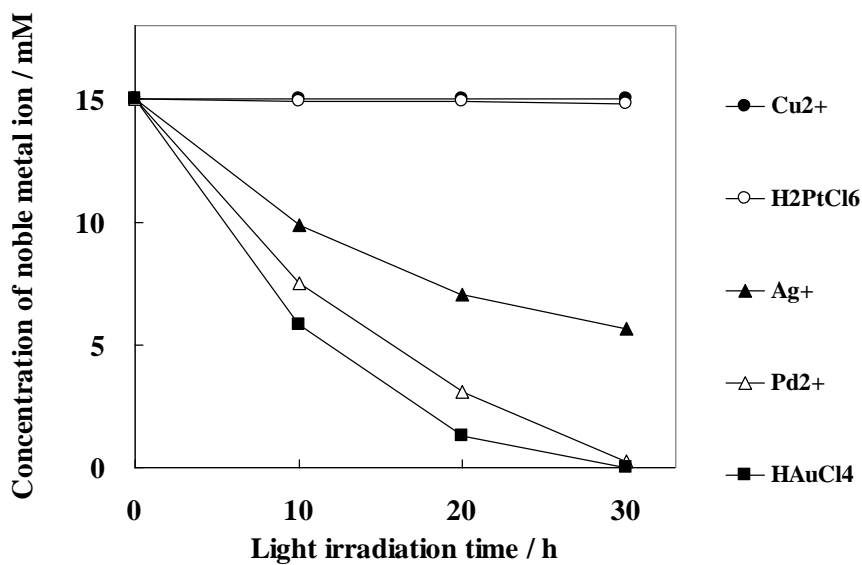


図 4-2-7 各種金属イオン濃度の光照射時間依存性

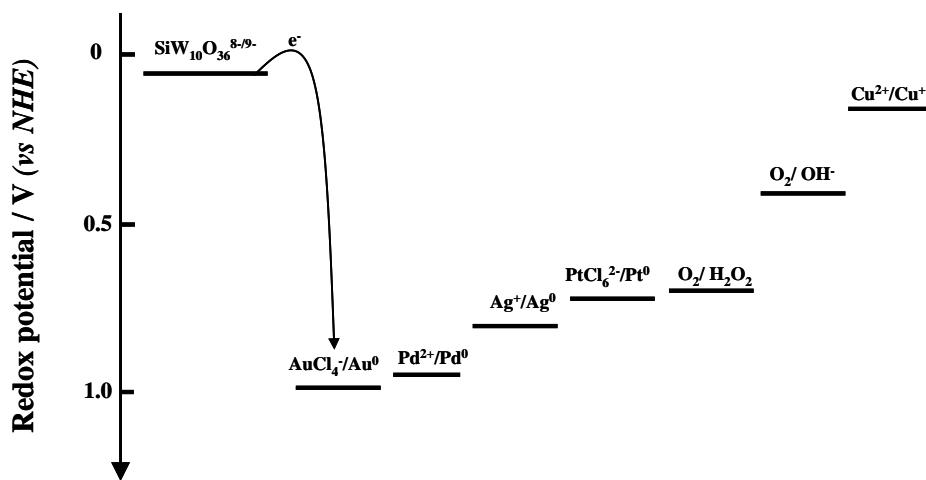


図 4-2-8 触媒、各金属、酸素の酸化還元電位

次に、Ag について、触媒を使用した場合と使用しなかった場合で還元速度を比較した結果を図 4-2-9 に示す。Ag においても Au と同様に触媒を使用しない場合には還元がほとんど進行せず、触媒の使用により還元が促進されていることが確認された。

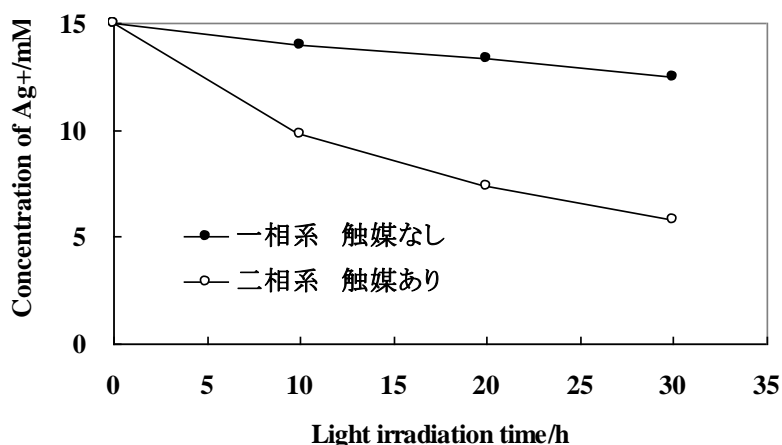


図 4-2-9 Ag イオン濃度の光照射時間依存性

a. 溶存酸素の影響

水/有機二相系光還元法で Au、Ag、Pt、Pd、Cu の各金属の還元を試みたが、Pt、Cu は還元がほとんど進行しないことがわかった。これは系に存在する酸素の阻害による可能性がある。この点について確認するために、溶存酸素を除去した条件で貴金属の回収を行った。

系に Ar ガスを 30 分間バブリングして反応溶液を脱気し、パラフィルムで蓋をして光還元を行った。光触媒として Au の光回収に最も有効であった $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ を用いた。光源として 150 W キセノンランプ ($\lambda > 310 \text{ nm}$) を用い、光照射時間を 30 時間とした。

脱気した条件での各金属イオンの濃度変化を図 4-2-10 に示す。検討の結果、脱気した条件では Pt、Cu の還元が進行することがわかった。これは光照射によって生成したポリオキソ酸の還元体の活性が高く、溶存酸素と直ぐに反応するためである。従って、系中の溶存酸素濃度をコントロールすることで貴金属の選択的還元の可能性があることがわかった。

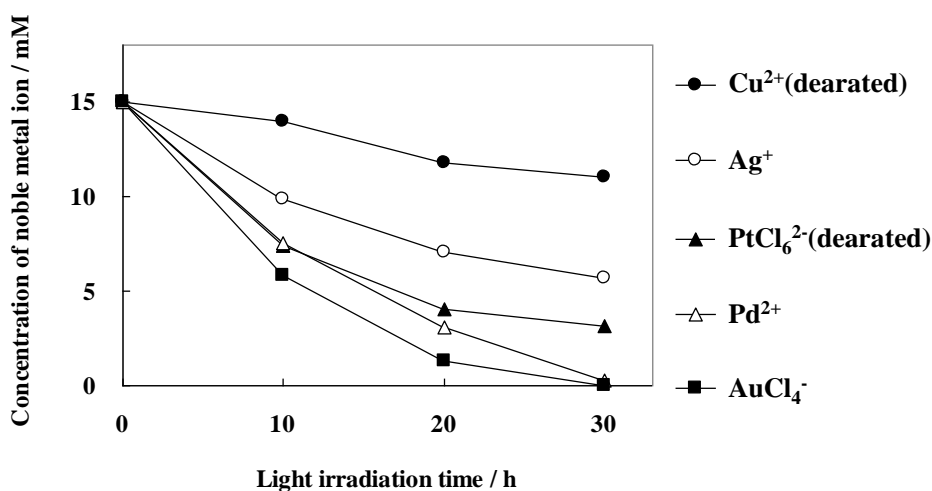


図 4-2-10 各種金属イオン濃度の光照射時間依存性

還元された Pt 粒子を回収し、粉末 X 線回折を行ったところ、得られた XRD パターン（図 4-2-11）は文献値の Pt と一致していることがわかった。また、Pt 粒子の FE-SEM 像（図 4-2-11）から、粒子がシート状になっており、直径 10 μm 、厚さが 100 nm 程度であることがわかった。このことから白金イオンの還元も二相界面で生じたことが明らかである。

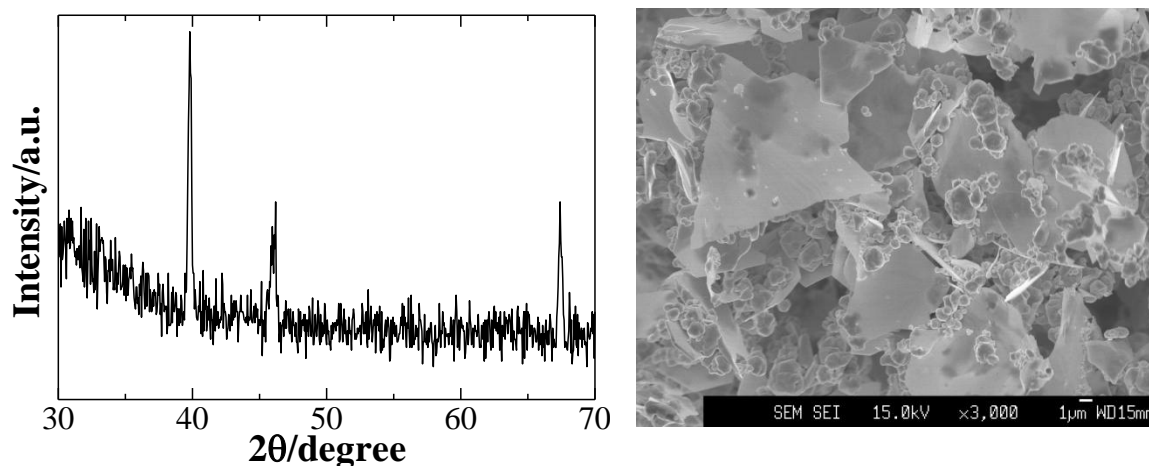


図 4-2-11 回収された Pt 粒子の XRD パターンおよび SEM 像

b. pH の影響

実際の廃棄物からの貴金属を回収する場合には、溶液の pH は重要なパラメーターとなり得る。特に、貴金属含有廃棄物はまず硝酸、硫酸などの強酸性の溶液で処理されるためである。そこで、水相の pH が如何に貴金属の回収効率に影響を及ぼすかを検討した。

貴金属源として HAuCl_4 、 AgNO_3 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ を用い、その水溶液の pH を制御した後に回収試験を行った。Au、Ag、Pd を光還元した際の光照射時間における各金属イオンの濃度変化を図 4-2-12 に示す。それぞれの金属イオン水溶液について、pH = 1 の処理を行ったものを行わなかったもので還元速度を比較した。その結果、いずれの金属でも pH = 1 の処理で還元速度の減少が見られ、特に Pd で大きく減少していた。この原因として、硝酸、硫酸はいずれも酸化力が高いオキソ酸であるため、金属の還元が抑制されたものと思われる。しかし、なぜ Pd だけが特に大きく還元が抑制されたのかは今のところわかっていない。

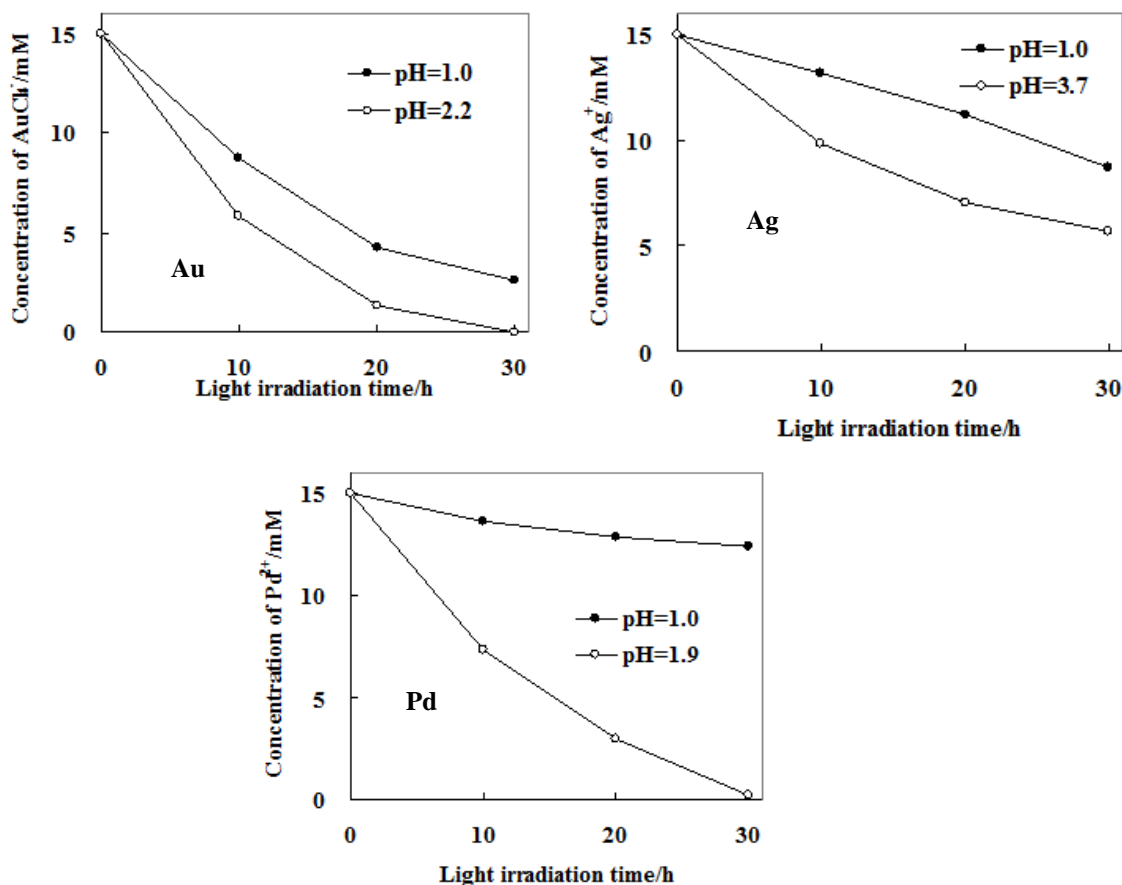


図 4-2-12 水相中の各貴金属イオン濃度の光照射時間依存性

6) 金の回収効率の向上化

a. 溶液の攪拌による還元効率の向上化

これまで、水/有機二相系で反応を行った際に溶液を攪拌しておらず、有機相に溶解する触媒と水相に溶解する塩化金酸の反応面積が二相界面に限られたものだった。本項では、溶液の攪拌を行う二相界面の反応面積を増大させ金の還元速度の向上を目指した。

触媒として、これまで金の還元効率が最も高かった $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}$ (欠損型)/8DODA を用い、これをクロロホルムに溶解させた有機相と、塩化金酸水溶液の二相溶液を用いて金の光還元を行った。この際、スターラーを用いて溶液を攪拌した。実験条件を表 4-2-6 に、試験結果を図 4-2-6 に示す。

表 4-2-6 水/有機二相系を用いた金の回収条件

水相	有機相
15mM 塩化金酸水溶液 10mL	クロロホルム 10mL
	SiW ₁₀ O ₃₆ /8DODA(触媒) 5 μmol
	1-ヘキサノール(犠牲剤) 16 mM

光源: 150W キセノンランプ ($\lambda > 310\text{nm}$)
 攪拌条件: 300 rpm

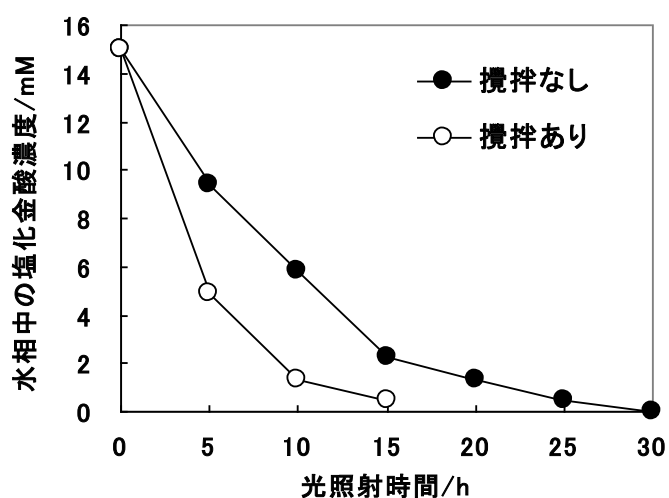


図 4-2-6 水相中の塩化金酸濃度の光照射時間変化

二相溶液を攪拌した場合、攪拌しない場合に比べ金の還元速度が約2倍向上し、光照射15時間で15 mMの塩化金酸水溶液を全量還元できた。よって、二相溶液の攪拌は金の還元速度の向上に有効であることがわかった。

b. 高沸点溶媒の使用による有機相の不揮発化

上に示したように系を攪拌することで金イオンの還元速度が大きく向上したが、系を密封しない場合は溶媒の揮発が問題となった。高い沸点を持つオレイン酸、ドデカンに有機相に使用し、溶液の攪拌に伴う溶媒の揮発を防ぐことを試みた。

触媒として、金の還元効率が最も高かった SiW₁₀O₃₆(欠損型)/8DODA を用いた。これをオレイン酸およびドデカンに溶解させた有機相と、塩化金酸水溶液の二相溶液を用いて金の光還元を行った。この際、スターラーを用いて溶液を攪拌した。

オレイン酸を有機相に使用して二相溶液を攪拌した場合、溶液の粘度が非常に高く一度攪拌を始めると攪拌を止めても水相と有機相の分離が困難であった。そのため、水相中の塩化金酸濃度の測定が不可能であった。この状態で攪拌/光照射を行った場合、攪拌/光照射2時間後から溶液が赤黒くなり始め、3時間後

には完全に黒く濁り、その後の実験が続行不可能であった。これは、オレイン酸が不飽和脂肪酸であり酸化されたためと考えられる。

そこでドデカンを有機相に使用し、金の回収試験を行った。その結果、攪拌後も水相と有機相が綺麗に分離し、水相中の塩化金酸濃度の測定が可能であった。この場合の塩化金酸濃度の照射時間変化を図 4-2-7 に示す。また、塩化金酸濃度(C)と照射時間(t)から $\ln(C/C_0)$ vs t をプロットしたものを図 4-2-8 に示す。また、プロットの傾きから、各条件での金の還元速度を見積もった。その結果、金の還元速度は溶液を攪拌した場合は、 $k_2=7.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の値が得られ、攪拌すると金の還元速度が約 2 倍に増加していることがわかった。

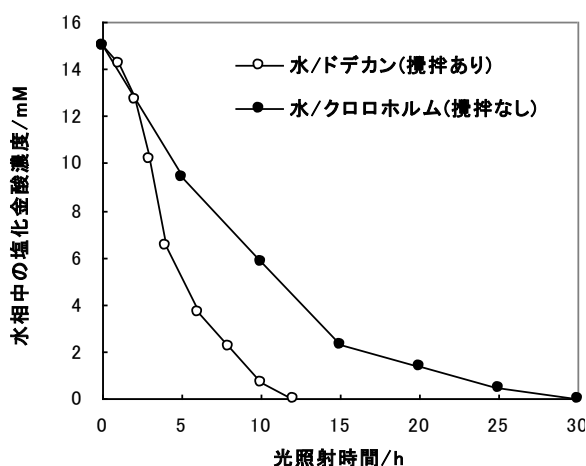


図 4-2-7 攪拌条件下における水相中の塩化金酸濃度の照射時間変化

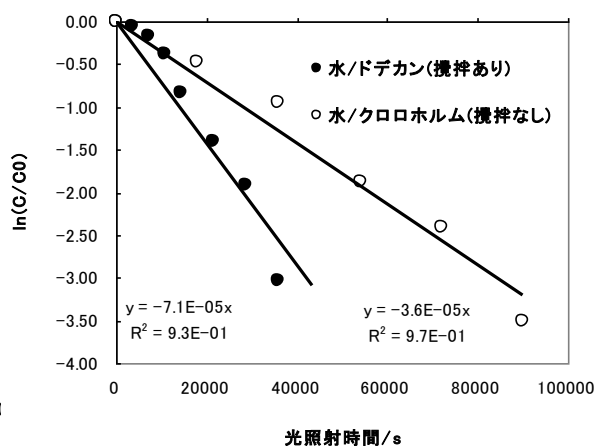


図 4-2-8 攪拌条件下における塩化金酸濃度の $\ln(C/C_0)$ vs t プロット

c. チオール系添加剤による回収効率の向上化

前項で、二相溶液を攪拌した条件で金を還元した場合、還元速度が約 2 倍に向上することを見出した。そこで更なる還元速度向上のために、チオール系の添加物を有機相に加えることによりさらなる改善を図った。チオール化合物は S-Au 間の相互作用により金に特異的に吸着するということが良く知られており、その結果、まず生成する金粒子の核が凝集化され、凝集した金粒子を経由した金粒子の成長が生じ、金の還元が加速されると予想した。以下にそのモデルを示す。

チオール系添加物としては、1-ヘキサデカンチオール、1、10-デカンジチオール、エタンジチオールなどを用いて光還元実験を行った。

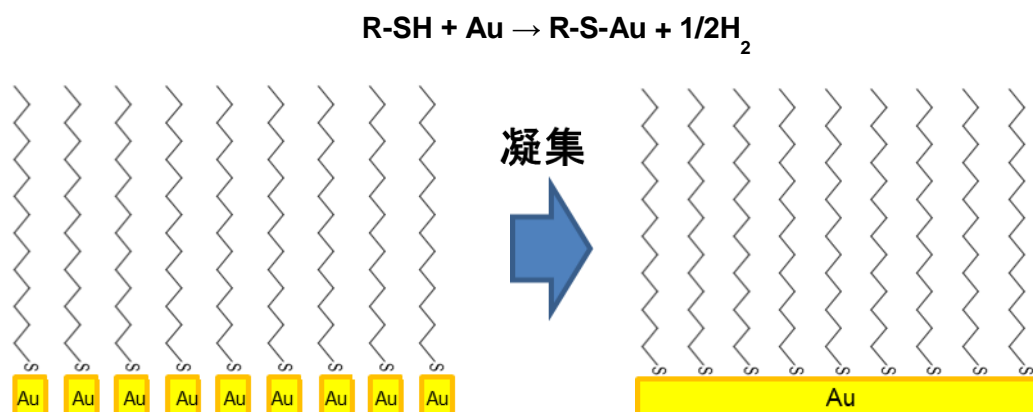


図 4-2-9 チオールと金との相互作用

本試験では、上述した検討の結果、最も活性が良好であった $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ を用いた。これまでと同様に、触媒を溶解させたクロロホルム相と 15 mM 塩化金酸水溶液からなる二相溶液を調製し、クロロホルム相に犠牲剤として 1-ヘキサノールを 20 μL 加え、200 W キセノンランプを用いて光を照射し、溶液を攪拌しながら、金の光還元反応を行った。キセノンランプには、塩化金酸の自己還元を防ぐためのカットオフフィルター (310 nm)、さらに赤外光を遮るための IR フィルターを装着した。

図 4-2-10 に (a) 無触媒・犠牲剤 (1-ヘキサノール) 添加、(b) 無触媒・1-ヘキサデカンチオール添加、(c) 系の攪拌、(d) 系の攪拌およびチオール添加の実験条件で行った場合の水中の金イオン濃度の光照射時間依存性を示す。

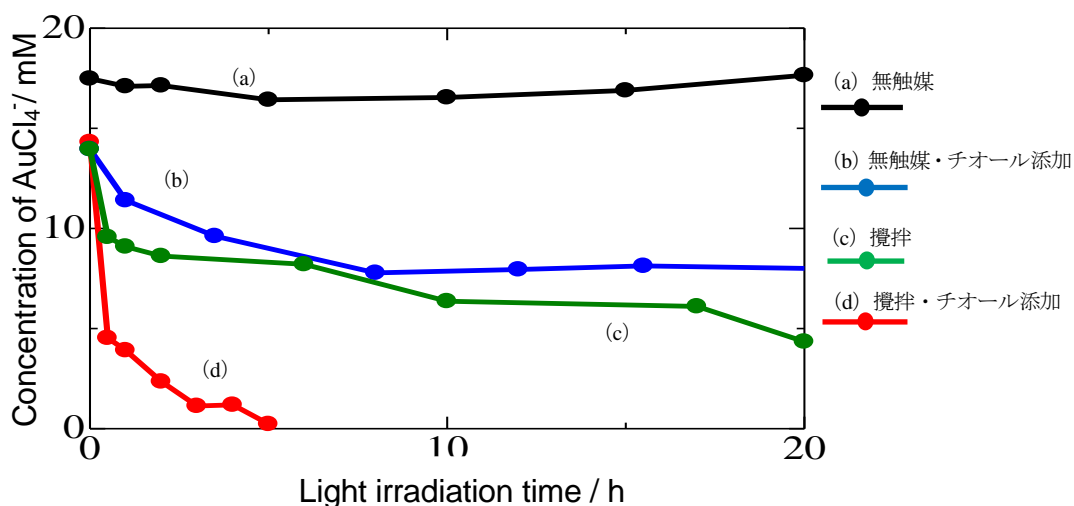


図 4-2-10 チオール添加かつ攪拌下での水中金イオン濃度の光照射時間依存性

これまでのように、照射時間を長くしても犠牲剤のみでは金イオンの還元は見られなかった。1-ヘキサデカンチオールを添加した場合には、初期に金イオンの還元が見られた。このことから、1-ヘキサデカンチオールも犠牲剤として金イオンの還元に効果を有することがわかった。しかしながら、20 時間の紫外線照射

によっても完全に金イオンを還元できなかった。一方、図の(d)に示すように、系を攪拌するとともにチオールを添加した場合には5時間ほどで金イオンを全量還元できることが分かった。(c)においては完全には金イオンを還元できなかったことから、チオールの影響は明らかである。これは、上述したようにチオールにより還元された金イオン粒子の凝集が促進したと考えられる。また、疎水性のチオールが金粒子に吸着することで二相界面に金の核が引き寄せられ、界面での金の粒子成長が促進されたことも原因と考えられる。

以上の検討結果から、系の攪拌と最適なチオール化合物を添加することで金の回収時間を30時間から5時間へと短縮することに成功した。