(3) 量子ドットを光アンテナとする触媒の可視光応答化

図 4-1-19 に示したように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、キセノンランプのような出力の大きな紫外線源を使用し てきたが、その場合にはエネルギー効率が悪く、少量の金を回収するのに多量のエネルギーを使用するこ とになる。従って、室内光や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、その中でも、光アンテナ と複合化する手法が最近注目を集めている。そこで本研究では、光アンテナとして可視光応答性の半導体 ナノ結晶(量子ドット)を用いて貴金属イオンの可視光還元を試みた。量子ドットとしては CuInS₂ (CIS) を選択した。この材料は有害な物質を含まず、幅広い波長(λ<800 nm)の光を吸収できるためである。

1) CuInS₂ (CIS) ナノ結晶の合成

CuInS₂(CIS)ナノ結晶はホットソープ法を用いて合成した。この方法はCu、Inの有機金属塩を有機溶 媒中に溶解し、脱空気雰囲気下で加熱するというものである。本方法で合成された粒子表面には使用した 界面活性剤が吸着しており、疎水性を示し、有機溶媒に分散できる。そのため、特別な後処理を行うこと なく、二相系光還元法に導入できる。本合成では1-ドデカンチオールを溶媒、界面活性剤および硫黄源と して使用した。

図 4-3-1 にホットソープ法による CuInS₂の合成フローチャートを示す。金属錯体を銅およびインジウム 源としてドデカンチオールに加え、溶液を 100℃にして真空引きして脱水処理を行い、加熱はアルゴン雰囲 気下で行った。具体的には、Cu(Ⅱ)アセチルアセテートと In(Ⅲ)アセテートを 15 mL の 1-ドデカンチオール が入った 25 mL 三つロフラスコに加えた。この 3 つロフラスコを真空引き・アルゴン置換管理を行いなが ら加熱をした。



図 4-3-1 CuInS2の合成スキームとフローチャート

加熱後に溶液を冷却し、遠心分離によって得られた粒子を洗浄して、余分なチオールを除去して回収した。図 4-3-2 に示すように回収した粒子は表面に疎水性のドデカンチオールが吸着しており、非極性溶媒、 例えばヘキサン・トルエン・クロロホルムなどに分散できる。回収した粒子はクロロホルムもしくはトル エン 10 mL に分散させて冷蔵保存した。



図 4-3-2 合成した CuInS₂ ナノ結晶分散溶液

2) CuInS₂の物性評価

粉末 X 線構造解析(XRD)、レーザー粒子径測定、結合誘導プラズマ(ICP-AES)、紫外-可視吸収スペクトル (UV-Vis 吸収スペクトル)および蛍光分光測定(FP)によって合成したナノ結晶の物性評価を行った。

a. ICP による組成分析

CuInS₂には多くの場合、格子欠陥が存在し、仕込み組成と実際の組成が異なることが多い。さらに、組成 比が変化することによって、光応答性が変化することが報告されている。そこで、表 4-3-1 に示すように幾 つかの組成の CuInS₂を合成し、光アンテナとして最適なものを検討した。

合成した粒子について、表 4-3-2 に ICP により決定した組成を示す。実際の組成は多くの場合で仕込みの ものとは異なっていることがわかった。例えば、量論組成の Cu/In = 1 とした試料においては、銅の含量が 小さくなっており、量論組成を実現するには銅の出発原料の組成を増やす必要があることがわかる。

番号	Cu (mmol)	In (mmol)	Cu / In
CIS-4	0.8	0.2	4
CIS-3	0.75	0.25	3
CIS-2	0.67	0.33	2
CIS-1.5	0.6	0.4	1.5
CIS-1	0.5	0.5	1
CIS-0.7	0.4	0.6	0.66

表 4-3-1 合成した CuInS₂ ナノ結晶の原料組成

表 4-3-2 合成した CuInS₂ナノ結晶の ICP-AES により決定した組成

	材料比	ICP-AES 測定結果					
番号	Cu / In	Cu	In	S	C / In	S / In	
CIS-4	4	2.08	0.92	1.77	3.23	1.99	
CIS-3	3	1.17	0.96	1.87	1.22	1.94	
CIS-2	2	1.93	0.89	1.18	2.17	1.33	
CIS-1.5	1.5	0.66	1.12	2.22	0.59	1.98	
CIS-1	1	0.86	1.40	1.73	0.61	1.23	
CIS-0.7	0.66	0.84	1.53	1.63	0.55	1.07	

b. 粉末 X 線構造解析

線源 CuKa を用い、測定範囲は 20 = 10~70°の範囲で測定した。各条件で合成した半導体粒子の XRD パ ターンを図 4-3-5 に示す。20℃付近にあるブロードなピークはガラス基板由来のピークである。CIS-4 以外 のサンプルの XRD パターンから、合成したものがカルコパイライト型 CuInS₂の結晶構造を有しているこ とが確かめられた。また、CuS、InS 等の不純物由来の XRD ピークは確認されなかった。一方で、CIS-4 に ついては、他とは異なる XRD パターンが現れた。このパターンはウルツザイト型の結晶構造に一致し、銅 の出発組成を過剰にすることによって結晶構造の異なる結晶が得られたことがわかった。この場合の XRD ピークの半値幅は他に比べてシャープであり、粒子の結晶径が大きく、有機溶媒への分散性も悪かったた め、光アンテナとしての利用は難しいことが判明した。



図 4-3-5 CuInS, ナノ結晶の XRD パターン

c. 粒子径測定

CuInS₂ナノ結晶の粒子径を DLS(動的光散乱法)法によって測定した。希釈した CuInS₂の溶液を疎水性 PTFE 0.20 μ m フィルターでろ過して測定を行った。測定の結果を図 4-3-6 に示す。ナノ結晶の粒径は 2~7 nm と小さく、CIS-1.5 で 6.5±3.5 nm、CIS-1 で 2.6 ± 0.65 nm となった。TEM 観察の結果においても同様なサ イズの結晶が確認できたことから、本法によってナノサイズの CuInS₂量子ドットが合成できたことがわか った。



図 4-3-6 CuInS, ナノ結晶の粒子径分布

d. 紫外-可視吸収スペクトル

合成した CuInS₂ナノ結晶の光応答性を確かめるため、UV-Vis 吸収スペクトル測定を行った。溶媒はクロ ロホルムを使用した。図 4-3-7 に各サンプルの UV-vis スペクトルを示す。いずれのサンプルにおいても可 視光全域に渡る広い範囲で光吸収がみられた。光吸収端から算出したバンドギャップは 2.0~2.1 eV であり、 ポリオキソ酸に比べるとバンドギャップが小さく、ポリオキソ酸が利用できない波長域も利用可能である ことがわかる。一方で、CIS-4 についてはクロロホルムへの分散性が悪く、光散乱のため良好なスペクトル は得られなかった。



図 4-3-7 CuInS, ナノ結晶の UV-Vis 吸収スペクトル

e. 蛍光分光測定

蛍光特性を調べることでナノ結晶の品質を調べることができる。図 4-3-8 に合成したナノ結晶の発光スペクトルを示す(励起波長:470 nm)。いずれの結晶においても、600~620 nm 付近に発光ピークが存在することがわかった。また、発光のピーク位置が試料に依存していることがわかった。これは結晶のサイズにより、バンドギャップが変化しているためと考えられる。

合成したナノ結晶の中でも、CIS-1.5の試料が最も良好な発光特性を示した。ICP 分析の結果、この試料 は Cu 欠損を有していることから、この欠陥が発光中心となっているものと考えられる。良好な蛍光特性を 示すナノ結晶は、励起電子の移動を追跡する際に有利になるため、以降の分析では合成した試料の中でも CIS-1.5の試料を使用した。



図 4-3-8 CuInS₂ナノ結晶の蛍光発光スペクトル(励起波長 470 nm)

3) CuInS2からポリオキソ酸への電子移動の評価

a. 蛍光の消光

蛍光の消光現象(クエンチング)は半導体ナノ結晶間の電子移動を評価する場合に、非常に参考になる。 合成したナノ結晶が光アンテナとして作用するためには、効率的な電子移動がナノ結晶からポリオキソ酸 に生じる必要がある。そこで、CuInS₂ナノ結晶とポリオキソ酸が共存した状態で、CuInS₂ナノ結晶からの 蛍光が如何に変化するかについて詳細に検討した。

図 4-3-9 には、ハイブリッド光触媒 SiW₁₂O₄₀/4DOD または W₁₀O₃₂/4DODA と CuInS₂ナノ結晶を共存させ た場合の蛍光スペクトルを示す。ポリオキソ酸が存在すると CuInS₂ナノ結晶からの蛍光が大きく減少した。 ナノ結晶分散溶液に加えるポリオキソ酸の量が多くなるほど蛍光の消光度合は大きくなっていった。特に、 SiW₁₂O₄₀は消光作用が大きく、少量の添加で CuInS₂ナノ結晶からの蛍光が消光されることがわかった。



図 4-3-9 SiW₁₂O₄₀/4DOD または W₁₀O₃₂/4DODA と CuInS₂ナノ結晶を共存させた場合の蛍光ス ペクトル(励起波長: 470 nm)

その挙動をより詳しく観察するために、蛍光強度のポリ酸添加量依存性を調べた。図 4-3-10 には、CuInS₂ ナノ結晶の蛍光強度のポリオキソ酸添加量依存性を示す。この場合、608 nm の蛍光ピークの強度を添加量 に対してプロットした。蛍光強度はポリオキソ酸の添加によって徐々に減少し、SiW₁₂O₄₀/4DOD について は、CuInS₂ナノ結晶に対して 30 倍のモル量のポリオキソ酸を添加した場合に、蛍光が完全に消光された。 ナノ結晶からの蛍光は、可視光照射(470 nm)によってナノ結晶の伝導帯に生じた励起電子が正孔と再結 合する際に生じるが、励起電子が別の物質に移動した場合には生じないことになる。従って観測された結 果は、ナノ結晶からの励起電子のポリオキソ酸への移動を示すものである。



図 4-3-10 CuInS,ナノ結晶からの蛍光強度のポリオキソ酸添加量依存性

b. 蛍光寿命測定

ナノ結晶からポリオキソ酸への電子移動の更なる確証を得るため、蛍光寿命測定を行った。図 4-3-11 に は、CuInS₂ナノ結晶のトルエン溶液にポリオキソ酸(PMo₁₂O₄₀)を少量添加した場合の蛍光の減衰曲線を 示す。添加量を増やすにつれて減衰速度が大きくなっていることがわかる。また、種々のポリオキソ酸を 用いて蛍光寿命測定を行ったところ、同様な減衰曲線が得られた。従って、ポリオキソ酸はナノ結晶から の蛍光を消光できる優れた消光剤であることが確認できた。



図 4-3-11 CuInS,ナノ結晶からの蛍光の減衰曲線と蛍光寿命のポリオキソ酸添加量依存性

そこで以下の式を使って、減衰曲線をフィッティングし、蛍光寿命を求めた。

$$G(t) = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)$$
(4.4)

ここでは**τ**₁、**τ**₂はそれぞれ早い成分と遅い成分の蛍光寿命とし、<**τ**>を下記の式で定義できる平均寿命 として、図 4-3-11 にプロットした。

$$<\tau>=\frac{\sum_{i=1}^{n}a_{i}\tau_{i}^{2}}{\sum_{i=1}^{n}a_{i}\tau_{i}}$$

$$(4.5)$$

蛍光寿命はポリオキソ酸の添加量が大きくなるとともに減少することがわかった。さらに蛍光寿命の減少 は PMo₁₂O₄₀で最も大きくなることがわかった。電気化学測定の結果判明したように、PMo₁₂O₄₀が最も貴な 酸化還元電位を有しており、より効率的な電子移動がナノ結晶と PMo₁₂O₄₀の間に生じたためと考えられる。

4) CuInS₂ナノ結晶を光アンテナとする金イオンの光還元

上の結果から、可視光照射によって CuInS₂ナノ結晶内に生じた励起電子は、ポリオキソ酸に効率的に移動することを明らかにできた。そこで、このポリオキソ酸に移動した励起電子を用いた金イオンの還元を 試みた。

実験条件を表 4-3-3 に示す。合成したナノ結晶の中から最も強い蛍光を示した CIS-1.5 を使用した。ハイ ブリッド光触媒としては SiW₁₂O₄₀/4DODA を用いた。光源には、ソーラーシミュレーター(PECCEL、 PEC-L01、150 W-Xe ランプ)を用い、可視光のみが照射されるように、500 nm カットオフフィルターを光 源に装着した。図 4-3-12 には反応系の写真を示す。

水相	15 mM 塩化金酸水溶液	10mL			
	ハイブリッド光触媒	50 µmol			
有機相	1ーヘキサノール	45 mM			
	CuInS ₂	10 µmol			
光源	150 W キセノンラン	/プ			
	Super cold filter				
フィルター	λ < 500 nm Cut off filter				

表 4-3-3 首金属原工法における条	3ける条件
-----------------------	-------



図 4-3-12 反応系の写真

図 4-3-13 に CuInS₂ 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、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。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 4-3-13 $CuInS_{2}$ ナノ結晶-Si $W_{12}O_{40}$ /4DODA を用いた場合の金イオン濃度の照射時間依存性

図 4-3-14 に得られた金粒子の SEM 画像を示す。金粒子は 10~100 nm 程度の六角形や三角形のシート状 になっており、一部の粒子はそのシート状の形態によりシートが折れ曲がったような状態であった。これ より還元反応が主に二相界面で生じたことが明らかである。この結果は、つまりナノ結晶が可視光を吸収 し、生じた励起電子をポリ酸に注入し、さらに界面において水相の金イオンに電子が移動したことを示す ものである。



図 4-3-14 CuInS₂+SiW₁₂O₄₀/4DODA 触媒を用いて回収した金の FE-SEM 像

以上の結果から、ナノ結晶による貴金属の還元メカニズムが以下のように提案できる。

 $\begin{aligned} \text{CuInS}_2 &\xrightarrow{\text{hv}} \text{CuInS}_2 \ (\text{e}^- + \text{h}^+) \\ \text{CuInS}_2 \ (\text{h}^+) + \text{S} &\rightarrow \text{CuInS}_2 + \text{S}^+ \\ \text{CuInS}_2 \ (\text{e}^-) + \text{POM} &\rightarrow \text{CuInS}_2 + \text{POM}^- \\ \text{POM}^- &+ 1/3\text{AuCl}_4^- &\rightarrow \text{POM} + 1/3\text{Au}^0 + 4/3\text{Cl}^- \end{aligned}$

まず CIS ナノ結晶が可視光を吸収し、励起電子が生成する。対で生成した励起正孔は犠牲剤と反応する 一方で、励起電子はポリオキソ酸(POM)に移動し、ポリ酸の還元体(POM)が生成する。還元体は非常 に活性が高いので塩化金酸のような酸化還元電位が貴の物質に容易に電子を注入することができ、その結 果金粒子が界面に生成したものと考えられる。

このメカニズムはさらに、図 4-3-15 に示すナノ結晶のバンドダイアグラムとポリ酸の酸化還元電位から も支持される。ナノ結晶の伝導帯端は SiW₁₂O₄₀ に比べより高いエネルギーに位置にしているため、可視光 照射で生成した励起電子はポリオキソ酸へと移動できる。



図 4-3-15 CuInS₂ナノ結晶のバンドダイアグラムと SiW₁₂O₄₀の酸化還元電位

5) 可視光照射によるポリオキソ酸の1電子還元体の生成

上述のように、実験結果からナノ結晶を用いた場合の反応メカニズムを考察した。このメカニズムの更 なる確証を得るために、反応中間体のポリオキソ酸の還元体の検出を試みた。

ポリオキソ酸の還元体は強い還元力を有しているため、系に酸素が存在すると、金イオンのようなアク セプタが存在しない場合には、速やかに酸素と反応して基の状態に戻ってしまう。そこで、系から酸素を 除去し CuInS₂ナノ結晶とポリオキソ酸、電子供給源(犠牲剤)を共存させた状態で可視光を照射して、ポ リオキソ酸の還元体の生成効率を調べた。ポリオキソ酸が還元されると電子の蓄積により可視光領域に光 吸収帯が生じる。従って、この吸光度変化を調べることでポリオキソ酸還元体の生成をモニターすること ができる。

表 4-3-4 には、可視光照射による1電子還元体の生成条件を示す。CuInS₂ナノ結晶とポリオキソ酸、電子 供給源(犠牲剤)をクロロホルムに溶解させキャップ付きの石英セルに入れ、アルゴンを封入し酸素を除 去した後に可視光を照射し、一定時間経過後に溶液の吸光度を測定した。

溶液	クロロホルム	3.5 mL	
	SiW ₁₂ O ₄₀ /4DODA	5 mM	
	トリエタノールアミン	100 µL	
	CuInS ₂	10 mM	
光源	150 W キセノンラン	<i>゚</i> プ	
フィルター	λ>420 nm カットオフフ	イルター	

表 4-3-4 ポリ酸 1 電子還元体の生成条件

図 4-3-16 に一定時間経過ごとの溶液の UV-vis スペクトルを示す。CuInS₂ナノ結晶を添加しない場合には 吸光スペクトルにはほとんど変化は無いが、ナノ結晶を添加した場合には、600-900 nm の領域の吸光度が 上昇しており、ポリ酸の1電子還元体の生成が示唆される。



図 4-3-16 可視光照射後の $CuInS_2$ ナノ結晶 $-SiW_{12}O_{40}/4DODA 溶液の UV-vis スペクトル$ (a) $CuInS_2$ ナノ結晶無し、(b) $CuInS_2$ ナノ結晶添加

この挙動を詳しく解析するために、図 4-3-17 に一定時間経過ごとの溶液の 780 nm 吸光ピーク強度を可視 光照射時間に対してプロットした。CuInS₂ ナノ結晶を添加しない場合には吸光スペクトルにはほとんど変 化は無いが、ナノ結晶を添加した場合には、600-900 nm の領域の吸光度が可視光の照射とともに上昇して いったことがわかる。先に示したようにポリオキソ酸はバンドギャップが大きく、紫外線照射しなければ 還元できないが、このように光アンテナを添加すれば弱いエネルギーの可視光でも、化学的活性の高いポ リ酸の1電子還元体を生成させることができた。



図 4-3-17 CuInS₂ナノ結晶-SiW₁₂O₄₀/4DODA 溶液における 780 nm 吸光ピーク強度の可視光照射時間に対する依存性

表 4-3-5 には、 $W_{10}O_{32}$ を用いた場合の可視光照射による1電子還元体の生成条件を示す。この場合には、より各成分の濃度を少なくして、1電子還元体の生成を試みた。

溶液	クロロホルム	3.5 mL	
	W10032/4DODA	0.2 mM	
	トリエタノールアミン	100 µL	
	$CuInS_2$ (CIS-1.5)	0.04 mM	
光源	150 W キセノンラ	ンプ	
フィルター	λ>420 nm カットオフラ	1イルター	

表 4-3-5 ポリ酸 1 電子還元体の生成条件

図 4-3-18 に一定時間経過ごとの溶液の UV-vis スペクトルを示す。 $W_{10}O_{32}$ を用いた場合においても CuInS₂ ナノ結晶を添加しない場合には吸光スペクトルにはほとんど変化は無いが、ナノ結晶を添加した場合には、 600-900 nm の領域の吸光度が上昇しており、1 電子還元体が生成したことがわかった。また、図 4-3-19 に 示すように、ナノ結晶を添加した場合には、600-900 nm の領域の吸光度が可視光の照射とともに上昇して いった。



図 4-3-18 可視光照射後の $CuInS_2$ ナノ結晶 $-W_{10}O_{32}/4DODA$ 溶液の UV-vis スペクトル (a) $CuInS_4$ ナノ結晶無し、(b) $CuInS_4$ ナノ結晶添加



図 4-3-19 CuInS₂ナノ結晶-W₁₀O₃₂/4DODA 溶液における 780 nm 吸光ピ ーク強度の可視光照射時間に対する依存性

以上の結果より、CuInS₂ ナノ結晶は可視光を吸収して励起電子をポリオキソ酸に注入する光アンテナと して利用できることを明らかにできた。この成果は、バンドギャップの大きなポリオキソ酸を可視光でも 触媒として駆動させることができる大きな成果であり、他に幅広い応用が考えられる。特に、ポリオキソ 酸の還元体は化学的に活性が高いが、酸素が存在しない場合には安定であり、可視光によって生成した励 起電子をその内部に蓄積できることから、この技術をベースにすれば光エネルギーの蓄積に応用できる可 能性がある。つまり、可視光のエネルギーをポリ酸1電子還元体の形で蓄積しておき、必要に応じて暗所 でも化学反応に利用できる。また、この蓄積エネルギーを電気エネルギーの形で放電できる可能性もある。 そのメカニズムを図 4-3-20 に示す。



図 4-3-20 CuInS₂ナノ結晶とポリ酸を組み合わせた光エネルギー貯蔵システムの提案

CuInS₂ナノ結晶は可視光を吸収して励起電子をポリオキソ酸に注入し、1電子還元体が生成される。この メカニズムにより可視光エネルギーをポリ酸1電子還元体の形で貯蔵できるであろう。

(4) Ru 錯体を光アンテナとする触媒の可視光応答化

上で示したように半導体ナノ結晶(量子ドット)を光アンテナとして用いることでバンドギャップの大きなポリオキソ酸の可視光応答化に成功した。しかしながら、用いたカルコゲナイド系の量子ドットは若干耐久性に劣るため、より安定な量子ドットを開発する必要があることがわかった。そこで、より安定な光アンテナとして、色素増感型太陽電池などに用いられる Ru 系色素を用いて、本触媒の可視光応答化を試みた。本研究ではポリ酸ハイブリッド触媒との複合化のために疎水性の Ru 色素を合成した。その物性を詳細に評価した後、貴金属回収に応用し、さらにその反応メカニズムを詳細に検討した。

さらに光源として Xe ランプに代えて LED ランプを使用して金の回収を試み、エネルギー効率の大幅な 改善を図った。

1) Ru 錯体の合成と物性評価

a. 疎水性 nbpy 配位子を用いた[Ru(nbpy)₃]Cl₂の合成

疎水性 Ru 錯体[Ru(nbpy)₃]Cl₂を合成するにあたり、合成した Ru 錯体が疎水性を持つようにビピリジル配 位子の4位と4'位に直鎖状のC9のアルキル基を持つ配位子4,4'-Dinoyl-2,2'-bipyridyl(nbpy)を使用した。ま た、反応溶媒にはRuCl₃とnbpyに対する溶解性の高いエタノールを使用した。この時使用するエタノール は、エタノールに含まれている水分子がRu³⁺に配位することを防ぐため、あらかじめ使用するエタノール に4Aのモレキュラーシーブを入れて脱水させた。純度の高い生成物を得るため、反応終了後にシリカゲル カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行った。本節では、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の合成手法および精製手法に ついて記述する。

4, 4'-Dinoyl 2, 2'-bipyridyl 0.878 g (2.15 mmol)と RuCl₃ 0.153 g (0.74 mmol)を 4A のモレキュラーシーブで 1 日間脱水させたエタノール 200 mL に溶かし、3 ロフラスコの中へ入れた (図 4-4-1)。N₂気流下、遮光条件 下で 39 時間加熱還流させた。還流終了後、反応器を室温まで放冷し、ダイヤフラム (Oerlikon、 DIVAC 0.6 L) 取り付けたエバポレーター (Tokyo Rikakikai、N1110)を用いて、反応溶媒を減圧下留去させた。反応 生成物の分離はシリカゲルカラムクロマトグラフィーを使用した。まず、最初にアセトンを展開溶媒とし て使用し配位子を分離させた。このとき原点付近に生成物が残留しているため、展開溶媒をエタノールに 変えて原点付近に残留している目的物を展開させ回収した。回収した溶媒を減圧下留去させ、赤色固体の [Ru(nbpy)₃]Cl₂を得た。収量: 0.576 g (0.412 mmol) 収率: 55.7 %



図 4-4-1 [Ru(nbpy)₃]Cl₂の合成経路と合成装置概要図

b. UV-vis 測定および FL 測定による光物性評価

一般的な Ru 錯体は、450 nm 付近に中心金属 Ru から配位子への d π - π *MLCT(Metal to Ligand Charge Transfer)に由来する吸収を持つことが報告されている²³⁾。また、その d π - π *MLCT に由来する吸収波長を励 起波長として蛍光を測定すると 600 nm 程度に蛍光を示す。そこで合成した[Ru(nbpy)₃]Cl₂について UV-vis 測定と FL 測定を行い、吸光特性および発光特性を評価した。

まず、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の UV-vis 測定を行った。1×10⁻³、 1×10⁻⁴、 1×10⁻⁵ M、 2×10⁻⁵ M の濃度になるよう に[Ru(nbpy)₃]Cl₂のクロロホルム溶液を作製した。それぞれの溶液を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)を用いて吸光特性を測定した。その結果を図 4-4-2 に示す。





図 4-4-2 (a)より [Ru(nbpy)₃]Cl₂は、462 nm に d π - π *MLCT に由来する吸収を持つことがわかった。この吸 収波長は、[Ru(bpy)₃]Cl₂の吸収波長 455 nm と比較して、長波長側へシフトしていることがわかった。この 原因として、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の合成に使用した nbpy 配位子は、電子供与基であるアルキル基が結合している ため、電子密度が bpy 配位子に比べ高いことが考えられる。つまり、nbpy 配位子のピリジン環の電子密度 が高くなり、ルテニウム金属中心への σ ドナー性が増加することにより、HOMO のエネルギー準位が上昇 し、HOMO と LUMO のエネルギー差が小さくなったと推測される。

次に、分光蛍光光度計(JASCO、FP-6200ST)を用いて、吸収波長の462 nm を励起波長とした時の蛍光 波長測定を行った。その結果を図4-4-2(a)に示す。蛍光測定の結果より、励起波長462 nm の時の蛍光波長 は、610 nm であることがわかった。そのため、この蛍光は、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の励起三重項からの発光である と考えられる。

次に、図 4-4-2 (b)よりそれぞれの濃度の吸収スペクトルを比較したところ、濃度が上昇するにつれて赤外 領域まで吸収を持つようになる傾向を示した。 各濃度における励起波長と蛍光波長の関係を確認するため、1×10⁻³、1×10⁻⁴、1×10⁻⁵ M の濃度の [Ru(nbpy)₃]Cl₂ クロロホルム溶液を用いて FL 測定を行った。その結果を図 4-4-3 に示す。



図 4-4-3 (a)より、1.0×10⁻³、1.0×10⁻⁴、1.0×10⁻⁵ M の最大蛍光波長は、それぞれ 623 nm、613 nm、610 nm で あるとわかった。一方、図 4-4-3 (b)より 1.0×10⁻³、1.0×10⁻⁴、1.0×10⁻⁵ M の最大励起波長は、それぞれ 522 nm、 484 nm、475 nm であるとわかった。蛍光強度は、1.0×10⁻⁴ M が最も大きく、1.0×10⁻⁵ M、1.0×10⁻³ M の順で 小さくなった。この結果から、蛍光強度は濃度が高くなることで小さくなっているため、濃度消光が起こ っていることが考えられる。また、最大蛍光波長および最大励起波長は、濃度が増加するにつれて長波長 側にシフトしているが、これはエキシマー発光に由来する。本研究で合成した[Ru(nbpy)₃]Cl₂ は、分子内に 立体障害の大きな置換基を導入していないため、芳香環由来のエキシマー発光が起こったと考えられる。

c. FT-IR 測定による官能基の同定

赤外分光法 FT-IR により、分子内に存在しているヒドロキシル基-OH、アルキル基-R、カルボニル基-C=O などの官能基を同定した。本研究で合成した[Ru(nbpy)₃]Cl₂は、試料の状態が固体であるため KBr 錠剤法を 採用して FT-IR 測定を行った。[Ru(nbpy)₃]Cl₂は、分子内に C-H 基、ピリジン由来の C=C 結合および C=N 結合が存在していることが考えられるため、その官能基を確認することを目的とした。また、原料である nbpy 配位子と[Ru(nbpy)₃]Cl₂の FT-IR スペクトルを比較して、錯形成によってスペクトルにどのような変化 が起きているか確認した。

まず、[Ru(nbpy)₃]Cl₂を秤量し、その量に対して約 100~300 倍の KBr 粉末をメノウ乳鉢に加え、メノウす り鉢を使用して[Ru(nbpy)₃]Cl₂ と KBr 粉末が均一になるまで混合した。混合した粉末をミクロ錠剤成型器 (JASCO、 MT-1C、Ø3) に充填させ、加圧成型器ミニプレス(JASCO、 MP-1)を用いて 30 秒間加圧成型 し、半透明な KBr 錠剤を成型した。次に、作製した KBr 錠剤は、フーリエ変換赤外分光光度計(JASCO、 FT/IR-4100ST)を用いて測定を行った。また、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の FT-IR スペクトルと比較するため、nbpy 配 位子の KBr 錠剤を作製し同様の測定を行った。その結果を図 4-4-4 に示す。



図 4-4-4 (a)より nbpy 配位子は、分子内にアルキル基を有するので 2800~2900 cm⁻¹付近に C-H 伸縮運動に 基づく吸収が確認された。また、約 1400~1600 cm⁻¹に bpy 配位子の C=C 伸縮運動および C=N 伸縮運動の特 徴的なピークが確認された。一方、[Ru(nbpy)₃]Cl₂については、3500 cm⁻¹付近に O-H の伸縮運動、2800~2900 cm⁻¹付近に C-H 伸縮運動、1400~1600 cm⁻¹付近に nbpy 配位子の C=C 伸縮運動および C=N 伸縮運動の特徴 的なピークが確認された。十分に真空乾燥させてから測定を行ったが、O-H 伸縮運動より水分子の存在が 認められたため、[Ru(nbpy)₃]Cl₂は吸湿性が高い化合物であると考えられる。図 4-4-4 (b)より nbpy 配位子の 吸収領域である 1400 ~ 1700 cm⁻¹を拡大してみると、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の C=C 伸縮運動と C=N 伸縮運動は、nbpy 配位子のそれらのピークと一致しなかったため、混合物ではなく化合物を形成したと考えられる。

d. 電気化学的測定による[Ru(nbpy)₃]Cl₂の酸化還元電位の決定

[Ru(nbpy)₃]Cl₂の酸化還元電位を明らかにするため、サイクリックボルタンメトリーCV を行った。この [Ru(nbpy)₃]Cl₂の酸化還元電位は、可視光応答型光触媒が機能するうえで重要な因子である。その理由とし て、この酸化還元電位から[Ru(nbpy)₃]Cl₂のバンドギャップ E_g、HOMO や LUMO のエネルギー準位を確認 することができ、HOMO のエネルギー準位は、色素増感剤を繰り返し使用するために必要な犠牲剤を選択 する指標となり、LUMO の準位は光触媒の種類を選択する指標となるからである。そのため、この [Ru(nbpy)₃]Cl₂の酸化還元電位を確認することにより、可視光応答型光触媒を機能させるための触媒系の設 計指針を立てることができる。

合成した[Ru(nbpy)₃]Cl₂は、クロロホルムのような有機溶媒に溶解するため、非水系での CV 測定を行っ た。非水系で CV 測定を行う際の注意点として、有機溶媒から水を取り除くこと、水に比べて有機溶媒は 溶存している酸素量が多いため、有機溶媒から溶存酸素を取り除くことの 2 点が挙げられる。そこで、使 用する溶媒は必ず脱水溶媒を使用するか、あらかじめモレキュラーシーブを使用する溶媒に入れ、脱水し た溶媒を使用することが望ましい。また、溶存酸素が溶媒中に混入していると正確な CV 測定を行うこと ができないため、あらかじめアルゴンや窒素のような不活性ガスで反応系のバブリングを行うことが必要 不可欠である。

[Ru(nbpy)₃]Cl₂ 1 mM、支持電解質である Tributylammonium hexafluorophosphate: TBAPF₆ 0.1 M となるよう に脱水アセトニトリル AN に溶解させ、その溶液に 4A のモレキュラーシーブを加え 1 日間脱水処理を行っ た。非水系の測定には、三電極法を採用し作用極を GC 電極、対極をコイル状 Pt 電極、参照電極に非水溶 媒系参照電極 (Ag/Ag⁺) (BAS、RE-7 非水溶媒系参照電極(Ag/Ag⁺)、0.01 M 硝酸銀含む 0.1 M 過塩素酸テ トラブチルアンモニウム(TBAP)アセトニトリル溶液)を使用した。溶存酸素を取り除くために脱水した溶 液を Ar gas 30 mL/min で 30 分間置換し測定を行った。詳細な実験条件については表 4-4-1 に示した。



図 4-4-5 [Ru(nbpy)₃]Cl₂と nbpy 配位子のサイクリックボルタモグラム

测中计划	1 mM [Ru(nbpy) ₃]Cl ₂				
测止武科	1 mM nbpy				
支持電解質	0.1 M TBAPF ₆				
溶媒	脱水CH₃CN				
処理	30 mL/min Ar for 30 min				
作用極	ID 1.6 mm GC				
参照電極	Ag/Ag ⁺ (AgNO ₃)				
対極	Pt				
初期電位/V	1.5, (2.0)*				
最高電位/V	1.5, (2.0)*				
最低電位/V	-2.0				
感度/A	1.0E-05				

表 4-4-1 [Ru(nbpy)3]Cl2 と nbpy 配位子の CV 測定の測定条件

*: nbpyの時の条件

表 4-4-2 [Ru(nbpy),]Cl, の CV 測定結果

	T 7		A / A	
(9)	×/	VC	$\Lambda \sigma / \Lambda$	\mathbf{r}
141	v	v.ə.	$\Delta \Sigma / \Delta S$	2
(/				

(b) V vs. NHE

[Ru(nbpy) ₃]Cl ₂	E _{pa} /V	E _{pc} /V	E _{1/2} /V	$\Delta E_p/V$	[Ru(nbpy) ₃]Cl ₂	E _{pa} /V	E _{pc} /V	E _{1/2} /V	$\Delta E_{p}/V$
Ru^{4+}/Ru^{3+}	0.858	0.786	0.822	0.036	Ru^{4+}/Ru^{3+}	1.618	1.546	1.582	0.036
Ru^{3+}/Ru^{2+}	0.533	0.409	0.471	0.062	Ru^{3+}/Ru^{2+}	1.293	1.169	1.231	0.062
nbpy/nbpy	-1.726	-1.774	-1.750	0.024	nbpy/nbpy	-0.966	-1.014	-0.990	0.024

図 4-4-5 より [Ru(nbpy)₃]Cl₂ と nbpy 配位子のサイクリックボルタモグラムを比較すると明らかに異なる酸 化還元波を示しており、[Ru(nbpy)₃]Cl₂ のサイクリックボルタモグラムは、可逆的な酸化還元波を持ってい ることがわかった。これは、Ru 錯体由来の酸化還元反応によるものだと考えられる。次に、[Ru(nbpy)₃]Cl₂ のサイクリックボルタモグラムより、ピーク電流 i_p の電位より酸化還元電位を見積もった。その結果を表 4-4-2 (a)に示す。表 4-4-2 (a)より Ru⁴⁺/Ru³⁺に由来する酸化還元電位は 0.822 V vs. Ag/Ag⁺、Ru³⁺/Ru²⁺に由来す る酸化還元電位は 0.471 V vs. Ag/Ag⁺、 nbpy / nbpy⁻に由来する酸化還元電位は-1.750 V vs. Ag/Ag⁺であること がわかった。ポリオキソ酸の CV 測定より得られた酸化還元電位 (vs. NHE) と比較をするため、Ag/Ag⁺参 照電極電位 (vs. Ag/Ag⁺) を標準水素電極電位 (vs. NHE) へ変換した。その変換した結果を表 4-4-2 (b)に示 す。その電極電位の変換方法は以下の通りである。フェロセン-フェリシニウムイオン電極 (Fc/Fc⁺) は、 アセトニトリル溶液中で+0.69 V vs. NHE を示す。また、Ag/Ag⁺参照電極電位は、アセトニトリル溶液中で -0.07 V vs.Fc/Fc⁺であるため、2 つの基準電極電位より Ag/Ag⁺ (CH₃CN) 参照電極は、E^o = +0.76 V vs. NHE である。Ru⁴⁺/Ru³⁺と nbpy / nbpy⁻の酸化還元電位の電位差は 2.57 V であり、その電位差を eV に変換し波長 換算すると 482 nm であった。この波長は、UV-vis 測定によって得られた dπ-π*MLCT に基づく吸収である 462 nm とよく一致することがわかった。

e. 蛍光量子効率測定

ー般的な Ru 錯体である[Ru(bpy)₃]Cl₂の量子効率は、0.016 と報告されている²⁴)。また、その化合物に類 似したデンドリマー型の Ru 錯体の量子効率 Φ は、0.019 ~ 0.048 と報告されている²⁵)。そのため、励起光が 100 個の光子であると仮定した場合、Ru 錯体は 2 ~ 5 個の光子を蛍光として放出していると解釈できる。そ こで、蛍光量子効率測定を行い、合成した[Ru(nbpy)₃]Cl₂の量子効率を求め、どのくらいの光子を触媒反応 に利用できるか見積もった。

2×10⁵ M、6×10⁵ M、1×10⁴ M の[Ru(nbpy)₃]Cl₂ クロロホルム溶液をそれぞれ調製し、分光蛍光光度計 (JASCO、FP-8600DS、150 W Xe lamp)、光路長 3 mm の石英セルを使用した。また、溶存酸素の影響を除 去するため 6×10⁵ M、1×10⁴ M のクロロホルム溶液のみ Ar ガスを 20 分間置換した。量子効率は、励起波 長を 460 nm、蛍光波長を 612 nm の波長とした時の量子効率を見積もった。表 4-4-3 に各濃度の[Ru(nbpy)₃]Cl₂ の量子効率をまとめた。

測定の結果より 6×10⁵ M の時に最も外部量子効率が高くなった。2×10⁵ M の時には、溶液濃度が薄かったため試料吸収率が低くなったことに起因し、外部量子効率が 6×10⁵ M に比べ低くなったと考えられる。しかし、1×10⁴ M の時には、試料吸収率は最も高かったが、内部量子効率が最も低くなった。その理由として、溶液濃度が高い場合には、濃度消光が発生するため、吸収した光子を放出しなかったからと考えられる。Ru 錯体の外部量子効率は 2~3 % 程度と報告²⁵されているため、[Ru(nbpy)₃]Cl₂は報告例と比較して同程度の外部量子効率であることがわかった。

表 4-4-3 [Ru	$(nbpy)_3]Cl_2$	の蛍光量子効率
-------------	-----------------	---------

	試料吸収率/%	外部量子効率/%	%内部量子効率/%
0.02 mM*	4.39	1.22	27.78
0.06 mM	11.36	2.93	25.81
0.1 mM	16.94	2.03	11.96
*: Ar置換なし	<u>ل</u>	Excitation; 470 nm	n, Emission; 612 nm

f. 蛍光寿命測定

Ru錯体は、励起3重項状態³MLCTを形成することが一般的に知られており、代表的なRu錯体である [Ru(bpy)₃]Cl₂の励起3重項状態³MLCTの蛍光寿命τは、報告例によって多少の差はあるが100~600 ns程度と報 告されている²⁵。しかし、本研究で合成した[Ru(nbpy)₃]Cl₂の蛍光寿命に関する報告例はなく、どの程度の 蛍光寿命であるのかわかっていない。そこで本節では、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の蛍光寿命測定を行った。

蛍光寿命測定は、スクリューキャップ付石英セルに 6×10^5 M [Ru(nbpy)₃]Cl₂のクロロホルム溶液を調製し、 小型蛍光寿命測定装置(Hamamatsu Photonics、Quantaurus-Tau C11367-01)を用いて測定した。脱溶存酸素 を行うため、あらかじめサンプル溶液を 20 分間 Ar ガスで置換した(Excitation; 405 nm LED lamp、Emission; 612 nm)。図 4-4-6 に[Ru(nbpy)₃]Cl₂の蛍光寿命測定結果を示す。[Ru(nbpy)₃]Cl₂は、1 成分の蛍光寿命を有す ると仮定し、フィッティングを行ったところ、CHI 値(R^2)は 1.05 と算出されたため、蛍光寿命は1 成分 であると考えられる。また、そのフィッティングより見積られた蛍光寿命τは 653 ns であることがわかった。 この蛍光寿命は、報告されている[Ru(bpy)₃]Cl₂の蛍光寿命 $\tau = 600 \text{ ns}^{26}$ と比較して非常に近い値であることがわかった。

輻射過程および無輻射過程の速度定数より分子の蛍光寿命を求めることができる。蛍光の速度定数をk_f、 スピンの多重度が同じ無輻射過程である内部転換の速度定数をk_{ic}、スピンの多重度が異なる無輻射過程で ある項間交差の速度定数をk_{isc}、蛍光の速度定数をk_rとすると、蛍光寿命τは各緩和過程の速度定数を用いて 式(4.6)で定義することができる。

 $\tau = 1 / (k_f + k_{isc} + k_{isc} + k_r) \dots (4.6)$

一方、蛍光量子効率Φは、速度定数を用いて式(4.7)で定義することができる。ただし、本研究において、蛍 光量子効率Φは励起3重項状態³MLCTからの発光量子効率を求めている。

 $\Phi = k_r / (k_r + k_{isc} + k_{isc} + k_r) \cdots (4.7)$

上記の2式より、蛍光寿命τと蛍光量子効率Φは、以下の関係式(4.8)で表すことができる。

すでに測定した量子効率 $\Phi = 0.0293$ とここで測定した蛍光寿命 $\tau = 653$ nsを式(4.8)に代入し、速度定数k_rを算出した。その結果、速度定数は $k_r = 4.49 \times 10^4$ [s⁻¹]となることがわかった。



図 4-4-6 [Ru(nbpy)₃]Cl₂の蛍光減衰曲線

2) Ru 錯体を光アンテナとする金イオンの光還元と作動メカニズム

a. 触媒活性

図 4-4-7 に光還元実験を行った実験系の模式図を示す。光源には、ソーラーシミュレーター(PECCEL、 PEC-L01、150 W Xe ランプ)を用いた。光源から反応系までの距離を決定するため、ソーラーシミュレー ターに Air Mass フィルターを装着し、光源から 5 cm 離して置いた Si 系フォトダイオード検知器(分光計 器、BS-520BK、アモルファスシリコン)に光照射を行い、AM1.5 となるような電流値 0.602 mA になるようにソーラーシミュレーターの出力値を設定した。次に、ソーラーシミュレーターにカットフィルター (λ > 420 nm)を装着し、光源から 5 cm 離して置いたレーザパワー/エネルギーメーター (OPHIR、Nova)を用いて 450 nm における出力値測定を行った。その測定の結果、出力値は 129 mW/cm²であった (450 nm 以上の波長の出力値の積分値)。



図 4-4-7 光還元実験の実験装置図

これまで光還元実験には石英製のビーカーを用いてきた。ポリオキソ酸は基本的に紫外領域の光にのみ

感度を有し、一般的なソーダガラス製のビーカーは 紫外線を吸収するため、これを使用した場合には触 媒に紫外線が届かないからである。しかし、Ru 錯体 は可視光領域に光応答を示すため、高価な石英ビー カーを用いる必要がない。そこで本研究では、密栓 ができる 30 mL セプタムキャップ付ガラス管を用い て光還元実験を行った。光還元実験に使用する反応 容器が可視光を透過するか確認するため、反応容器 の透過率測定を行った結果を図 4-4-8 に示す。測定 結果より、可視光領域(400 < λ < 800 nm)では、波 長に依存するが 70 ~ 80 %透過することがわかった。 そのため、この反応容器は、有効に可視光を利用で きることがわかった。



表 4-4-3 には可視光照射下での光還元実験の条件を示す。

水層			有機層		
金属イオン	濃度 [mM]	全量 [mL]	試料	濃度 [M]	全量 [mL]
HAuCl ₄ 水溶液	15	6	[Ru(nbpy) ₃]Cl ₂	2.0×10 ⁻⁵	
			ハイブリッド光触媒	3.2×10 ⁻⁴	6
			TEOA(犠牲剤)	2.0×10 ⁻²	

表 4-4-3 可視光照射下での光還元実験の条件

水層には 15 mM HAuCl₄水溶液 6 mL 用いた。一方、有機層には、全量 6 mL の 2.0×10^5 M [Ru(nbpy)₃]Cl₂、 3.2×10⁴ M ハイブリッド光触媒、 2.0×10^2 M TEOA をクロロホルムに加え、触媒相溶液を調製した。有機層 に用いる試料濃度をこのように決定した理由として、使用するガラス管の直径が約 3 cm であるため、 [Ru(nbpy)₃]Cl₂の溶液濃度が高い場合、管内部まで光を透過せず効率的に光を利用できないと考えたからで ある。[Ru(nbpy)₃]Cl₂の濃度が 2.0×10^5 M の時に吸光度は、0.17程度であったため、その濃度であれば効率 的に光を利用することができると考えた。そこで、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の濃度に対し、ハイブリッド光触媒の濃 度を 16 倍、犠牲剤の濃度を 1000 倍として溶液を作製した。

調製した4種類のハイブリッド光触媒を使用し、可視光照射下($\lambda > 420 \text{ nm}$)でHAuCl₄の光還元実験を行った結果を図4-4-9に示す。24時間可視光照射後のHAuCl₄の還元量は、SiW₁₀O₃₆/8DODA、W₁₀O₃₂/4DODA、SiW₁₂O₄₀/4DODA、PMo₁₂O₄₀/3DODAは、それぞれ99%、86%、73%、54%のHAuCl₄を光還元した。また、



図 4-4-9 ハイブリッド光触媒用いた可視光照射による HAuCl₄の光還元

犠牲剤である TEOA のみを使用して同様の光還元実験を行った場合、65 %の HAuCl₄を還元した。この結果より、SiW₁₀O₃₆/8DODA は最も触媒活性が高くなることがわかった。一方、PMo₁₂O₄₀/3DODA を使用した

場合、TEOAのみの条件よりも還元量が少なくなることがわかった。TEOAのみで還元が起こる原因として HAuCl₄の酸化還元電位+0.99 V vs. NHE よりも TEOA の酸化還元電位+0.611 V vs. NHE の方が貴な電位に位 置しているためであり、触媒の効果をより詳細に調べるため、現在、金イオンを還元しない犠牲剤を探索 中である。また、TEOA より PMo₁₂O₄₀/3DODA の還元量が少なかった原因については、光触媒反応過程で PMo₁₂O₄₀/3DODA が還元され、分解したことで触媒活性が低下したことによるものだと考えられる。 PMo₁₂O₄₀³のサイクリックボルタンメトリー測定では、-0.2 V まで電位走査した条件において 0 V 付近に不 可逆なアノード電流が生じていたことに対して-0.1 V まで電位走査を行った条件では、不可逆アノード電流 を確認することができなかった。つまり、PMo₁₂O₄₀³は、卑な電位に曝されると不可逆的な還元体を生じ、 分解が起こっていることが考えられる。同じように光触媒反応過程では、PMo₁₂O₄₀³は-0.99 V vs. NHE の位 置にある[Ru(nbpy)₃]Cl₂から電子を受け取り、還元される。従って、光触媒反応過程で PMo₁₂O₄₀/3DODA が 不可逆的に還元され分解したため、触媒活性が低下し、TEOA よりも還元量が少なくなったことが示唆さ れる。

次に、HAuCl₄の還元量がハイブリッド光触媒の種類によって異なった原因についてサイクリックボルタ ンメトリーより見積もった酸化還元電位の結果を基に考察した。表 4-4-5 にサイクリックボルタンメトリー で測定した試料の酸化還元電位をまとめた。

Compound	E _{pa} [V]	E _{pc} [V]	E _{1/2, red} [V]	$\Delta E_p [V]$	q/m [-]
[Ru(nbpy) ₃]Cl ₂	-0.966	-1.014	-0.990	0.024	
SiW ₁₀ O ₃₆ ⁸⁻	-0.431	-0.529	-0.480	0.049	0.80
W ₁₀ O ₃₂ ⁴⁻	-0.301	-0.402	-0.352	0.051	0.40
SiW ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻	0.046	-0.019	0.014	0.033	0.33
PMo ₁₂ O ₄₀ ³⁻	0.532	0.468	0.500	0.032	0.25

表 4-4-5 本研究で使用した試料の酸化還元電位(V vs. NHE)およびポリ オキソ酸の *a/m* 比

測定の結果、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の酸化還元電位は-0.990 V であり、本研究で使用した試料の中で最も卑電位 に位置していることがわかった。そのため、可視光照射によって[Ru(nbpy)₃]Cl₂ から励起された電子は、 [Ru(nbpy)₃]Cl₂ よりも酸化還元電位が貴電位にあるポリオキソ酸へ移動可能である。さらに、ポリオキソ酸 の酸化還元電位は、卑な電位から順に SiW₁₀O₃₆[&]、W₁₀O₃₂⁴、SiW₁₂O₄₀⁴、PMo₁₂O₄₀³となることがわかった。 この傾向は HAuCl₄ の還元量の序列と一致しており、HAuCl₄ とポリオキソ酸の電位差が大きいほど触媒活 性が高く、HAuCl₄の還元量増大に寄与することが考えられる。

さらに、ポリオキソ酸の組成と酸化還元電位の関係に着目すると、ポリオキソ酸[XM_mO_n]⁴の酸化還元電 位は、ポリオキソ酸の負電荷 q と金属元素数 m の q/m 比によって決まることが報告されている⁸⁰⁻⁸¹。表 4-4-5 にまとめているそれぞれのポリオキソ酸の q/m 比より、q/m 比の最も大きい SiW₁₀O₃₆⁸は、ポリオキソ酸の 中で酸化還元電位が最も卑な電位に位置しており、q/m 比の最も小さい PMo₁₂O₄₀³は、酸化還元電位が最も 貴な電位に位置していることがわかった。これら結果より、q/m比、ポリオキソ酸の酸化還元電位および AuCl₄の光還元活性の序列が一致したため、ポリオキソ酸のq/m比を制御することによってAuCl₄の光還元 活性を向上させることができると考えられる。また、Keggin 型構造の構成金属元素とその元素数が等しい 場合、酸化還元電位は $[XM_mO_n]^q$ のXの元素によって決まることが報告されている²⁷⁻²⁹⁾。この報告によると、 Xを同族元素で比較した場合、 $[BW_{12}O_{40}]^5$ 、 $[AIW_{12}O_{40}]^5$ 、 $[GaW_{12}O_{40}]^5$ の酸化還元電位は、それぞれ+0.458 eV、+0.373 eV、+0.337 eV であるため、周期が下にいくほど酸化還元電位が卑電位にシフトすることがわか っている。従って、ポリオキソ酸 $[XM_mO_n]^q$ の酸化還元電位は、X、m、qを制御することで組成をコントロ ールすれば活性の制御も可能であろう。

[Ru(nbpy)₃]Cl₂濃度を $5.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ M の範囲で変え、W₁₀O₃₂/4DODA および TEOA の濃度一定条件 における可視光照射下($\lambda > 420$ nm)で HAuCl₄の光還元実験を行った結果を図 4-4-10 に示す。この結果より、 1.0×10^{-5} M の時に 24 時間可視光照射後の HAuCl₄の濃度が最も減少し、初期濃度に比べ 88.3 %還元されて いることがわかった。しかし、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の濃度を 1.0×10^{-5} M から上昇させることに伴い、HAuCl₄の還 元量が減少し、 1.0×10^{-4} M の時には 62.6 % しか還元されないがわかった。これは、 [Ru(nbpy)₃]Cl₂の濃度が 高い場合、光を透過しないため反応容器の側面部分でしか光吸収を行うことができず、管内部の方で光を 利用できなかったことが原因であると考えられる。以上の結果から、光還元実験を行う場合、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の濃度は 1.0×10^{-5} M の濃度域が最適である。



図 4-4-10 [Ru(nbpy)₃]Cl₂の濃度を変えた時の HAuCl₄の還元量

b. SEM 観察による回収 Au 粒子の形状観察

ハイブリッド光触媒(SiW₁₀O₃₆/8DODA、W₁₀O₃₂/4DODA、SiW₁₂O₄₀/4DODA、PMo₁₂O₄₀/3DODA)の違い による Au 粒子の形状変化について調べるため、電界放射走査型電子顕微鏡 FE-SEM(JEOL、JSM-6340F)を 用いて粒子の観察を行った。図 4-4-11、4-4-12 に各ハイブリッド光触媒を用いて還元された Au 粒子の SEM 像を示す。粒子径は1 µm 程度であるが、所々に存在するシート状粒子は10 µm 程度であることがわかった。 W₁₀O₃₂/4DODA を使用し回収された Au 粒子は、PMo₁₂O₄₀/3DODA や SiW₁₂O₄₀/4DODA を使用し回収した Au 粒子と比較し、粒子同士の凝集が促進されて密な形状となっていた。また、最も触媒活性が高かった SiW₁₀O₃₆ /8DODA を使用し回収された Au 粒子は、W₁₀O₃₂/4DODA と同様の形状を確認することができた。 これらの SEM 像より、Au の還元量が増大するにつれて Au 粒子は、粒子同士の凝集により密な構造体を形 成しやすくなると考えられる。



図 4-4-11 回収した金粒子の SEM 像 (a) SiW₁₂O₄₀/3DODA (b) PMo₁₂O₄₀/3DODA

c. 回収した貴金属粒子への触媒の吸着性

開発した触媒材料を実際に利用する場合には、繰り返し耐久性は重要な性能の一つである。触媒反応の 過程で触媒が劣化もしくは目的物と触媒を分離できない場合は、繰り返し使用できず大きな問題になる。 本研究で使用している触媒は、有機層と水層の界面で HAuCl₄を還元し、その界面に固体の Au 粒子が析出 するため、還元反応の過程で Au 粒子が触媒を取り込み、定量的に回収できない可能性も否定はできない。 そこで、還元によって得られた Au 粒子に触媒由来の金属元素(W、Mo、Ru)が付着しているかどうかを ICP 発光分析装置(Seiko Instruments Inc.、SPS1700HVR)によって調査した。

測定試料溶液の調製につい ては、反応後の水層の上澄み 液を捨て、界面に残った Au 粒子と有機層を遠沈管に入れ、 遠心分離器(TOMY、LC-200) を用いて分離した。遠心分離 後、遠沈管の底部に堆積した Au 粒子をアセトンで数回洗 浄し、60℃で5時間真空乾燥 させた。その後、乾燥させた Au 粒子を王水 10 mL に溶解 させ、その王水溶液を10分間 60 °C で加熱しながら撹拌し た。撹拌後、その王水溶液を 100 mL のメスフラスコを用 いて蒸留水で 100 mL に希釈 し、ICP-AES 測定用の試料溶



図 4-4-12 回収した金粒子の SEM 像 (a) W₁₀O₃₂/4DODA (b) SiW₁₀O₃₆/8DODA

液とした。また、検量線用(Au、W、Ru、Mo)の溶液調製を行った。Auの検量線用の溶液については、30、 60、120、150 ppmの王水溶液を調製し、0 ppmのブランクは 10 %の王水溶液を調製した。また、Mo、W の検量線用の溶液については、0.01、0.05、0.1、0.5、1、5 ppmの王水溶液を調製し、Ruの検量線用の溶液 については、0.001、0.05、0.01、0.005、0.1、0.5 ppmの王水溶液を調製した。検量線の溶液およびサンプル 溶液を ICP-AES を用いて、測定元素を Au、W、Mo、Ru に設定し各元素の定量を行った。その結果によっ て得られたデータを表 4-4-6 にまとめた。

		2401217		~	
Catalvat	Concentration of metal ion [mol]				
Catalyst	Au	W	Мо	Ru	
SiW10O36/8DODA	0.656				
SiW ₁₂ O ₄₀ /4DODA	0.602	1			
W ₁₀ O ₃₂ /4DODA	0.419	Limit		ction	
[Ru(nbpy)3]Cl2	0.417				
PMo ₁₂ O ₄₀ /3DODA	0.365				

表 4-4-6 ICP-AES によって得られた各元素の濃度

表 4-4-6 より、10% 王水溶液に含有される元素は Au のみ検出することができ、その他の W、Mo、Ru については、試料溶液の強度とブランクで測定した 10% 王水溶液の強度が同程度であったため、回収した Au

には触媒成分は含まれないことがわかった。そのため、反応過程で開発した光触媒は、不可逆的にはAuに 吸着せず電子を HAuCl₄へ供給しているため、吸着による触媒の損失がなく触媒を繰り返し使用できること がわかった。

d. [Ru(nbpy)₃]Cl₂とハイブリッド光触媒間の電子移動過程の解明

HAuCl₄の光還元活性は、ハイブリッド光触媒を構成するポリ酸の酸化還元電位に依存しているが、光還 元活性が酸化還元電位に依存しているのであれば、可視光照射によって[Ru(nbpy)₃]Cl₂から励起された電子 が有機無機ハイブリッド光触媒へ電子移動する挙動も触媒の酸化還元電位に依存して異なることが考えら れる。この電子移動過程は、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の励起3重項状態からの発光である610 nmの発光強度の減少よ り確認することができる。Scandola らのグループにより、[Ru(bpy)₃]²⁺に[Ru(bpy)₃]²⁺よりもエネルギー準位 の低いポリオキソ酸を添加することでポリオキソ酸へ電子移動が起こり、その結果として、[Ru(bpy)₃]²⁺の 蛍光強度が減少することが報告されている³⁰⁾。サイクリックボルタンメトリーの結果より、[Ru(nbpy)₃]Cl₂ は、測定した試料の中で最も卑な電位に位置しているため、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の励起された電子は、有機無機 ハイブリッド光触媒へ電子移動することが考えられる。つまり、そのような電子移動により、[Ru(nbpy)₃]Cl₂ の蛍光強度が減少することが考えられるため、[Ru(nbpy)₃]Cl₂とハイブリッド光触媒を組み合わせた系の蛍 光測定を行うことで電子移動を確認することができる。

蛍光の測定においては、まずスクリューキャップ付石英セルに[Ru(nbpy)₃]Cl₂ と有機無機ハイブリッド光 触媒(SiW₁₀O₃₆/8DODA、W₁₀O₃₂/4DODA、SiW₁₂O₄₀/4DODA、PMo₁₂O₄₀/3DODA)を入れ、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の 濃度(2.0×10⁻⁵ M)を一定として徐々に触媒濃度を上げていった。分光蛍光光度計(JASCO、FP-6200ST) によって、ある添加濃度毎に 610 nm における蛍光の強度を測定した。測定には、462 nm の励起波長を使用 した。溶液中の溶存酸素の影響を除去するため、あらかじめクロロホルム溶液を Ar gas 10 mL/min で 20 分 間置換した。



図 4-4-13 各触媒を加えた時の[Ru(nbpy)₃]Cl₂の蛍光強度

図 4-4-13 に有機無機ハイブリッド光触媒が[Ru(nbpy)₃]Cl₂の蛍光に及ぼす影響を示す。この結果より [Ru(nbpy)₃]Cl₂の蛍光強度の減少が大きい順に PMo₁₂O₄₀/3DODA > SiW₁₂O₄₀/4DODA > W₁₀O₃₂/4DODA > SiW₁₀O₃₆/8DODA であることがわかった。Ru 錯体からの蛍光は、ハイブリッド光触媒を添加するとハイブ リッド光触媒の種類に依存して急激に減少し、ある添加量でほぼ一定となった。使用したハイブリッド光 触媒の中で PMo₁₂O₄₀/3DODA が最も低濃度で[Ru(nbpy)₃]Cl₂を消光させることがわかった。PMo₁₂O₄₀/3DODA は、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の濃度に対して 0.5 倍の濃度添加した時に[Ru(nbpy)₃]Cl₂のみの蛍光強度と比較して 99.8 % 蛍光強度が減少することがわかった。一方、最も蛍光強度が減少しなかった SiW₁₀O₃₆/8DODA は、 [Ru(nbpy)₃]Cl₂の濃度に対して等倍の濃度添加した時でも 10.3 %しか蛍光強度が減少しないことがわかった。 これらの消光挙動は、[Ru(nbpy)₃]Cl₂ とハイブリッド光触媒間の酸化還元電位差に依存し、その電位差の大 小に応じて消光挙動に違いが生じたと考えられる。この消光挙動の序列と AuCl₄の光還元活性は一致しな かったため、AuCl₄の光還元活性は、ポリオキソ酸の酸化還元電位のみで決定することが示唆される。

消光剤を蛍光物質に添加した時の蛍光強度の減少曲線より、蛍光物質と消光剤の衝突による消光か静電 的相互作用による消光か推測することが可能である。そこで、衝突による消光が起こっている時に適用で きる Stern-Volmer モデル(Molar fraction of quencher vs. I₀/I)と静電的相互作用による消光が起こっている時に 適用できる Perrin モデル(Concentration of quencher vs. ln(I₀/I))でそれぞれプロットを行った。プロットを行っ た結果、Stern-Volmer モデルでは、プロットに対して直線性を示さなかったため、分子同士の衝突による消 光ではないことがわかった。また、Perrin モデルでプロットを行った結果を図 4-4-14 に示す。



図 4-4-14 Perrin モデルによるプロット (a) 橙: $PMo_{12}O_{40}/3DODA$, 青: $SiW_{12}O_{40}/4DODA$, 紫: $W_{10}O_{32}/4DODA$ (b) 赤: $SiW_{10}O_{36}/8DODA$

いずれのハイブリッド光触媒を使用した場合においても一定の濃度までは、プロットに対して直線性を示すことがわかったため、[Ru(nbpy)₃]Cl₂とハイブリッド光触媒同士が静電的相互作用によって消光したことが考えられる。また、その静電的相互作用による消光の起こりやすい傾向は、[Ru(nbpy)₃]Cl₂とハイブリッド光触媒の酸化還元電位差が大きいほど起こりやすいことがわかった。また、図 4-4-14 に作図している

破線は、[Ru(nbpy)₃]Cl₂ とハイブリッド光触媒が静電的相互作用によって生成した電荷移動錯体の濃度が飽 和する点を示すものと考えられる。



図 4-4-15 各サンプルの蛍光寿命測定

次に、ハイブリッド光触媒と[Ru(nbpy)₃]Cl₂を組み合わせた系で蛍光寿命測定を行った。この測定によっ て消光の失活速度を見積もれば、それぞれのハイブリッド光触媒への電子移動速度を明らかにすることが できる。[Ru(nbpy)₃]Cl₂の蛍光寿命測定により、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の蛍光寿命は 653 ns であることが明らかとな っており、この寿命成分よりも短い寿命成分がハイブリッド光触媒の消光による寿命成分であると考えら れる。蛍光寿命測定においては、スクリューキャップ付石英セルに 6×10⁻⁵ M [Ru(nbpy)₃]Cl₂のクロロホルム 溶液を調製し、[Ru(nbpy)₃]Cl₂の濃度に対して濃度比 0.2 になるよう各ハイブリッド光触媒 (PMo₁₂O₄₀/3DODA、 SiW₁₂O₄₀/4DODA、W₁₀O₃₂/4DODA、SiW₁₀O₃₆/8DODA)を加え、測定を行った (Excitation; 405 nm LED lamp、 Emission; 612 nm)。脱溶存酸素を行うため、あらかじめ 20 分間 Ar ガスをサンプル溶液に置換した。その測 定によって得られた結果を図 4-4-15 に示し、各々の条件における蛍光寿命成分を表 4-4-7 にまとめた。

[Ru(nbpy)₃]Cl₂に PMo₁₂O₄₀/3DODA を添加して蛍光寿命を測定した結果、2 成分の蛍光寿命を有している ことがわかった。表 4-4-7 より、その条件におけるそれぞれの蛍光寿命は、 τ_1 =0.797 ns、 τ_2 =625.8 ns であ った。この1 成分目の蛍光寿命は、励起状態の[Ru(nbpy)₃]²⁺*から PMo₁₂O₄₀/3DODA への電子移動に由来す る寿命成分だと考えられる。さらに、この1 成分目の蛍光寿命から電子移動速度を求めると 1.25×10⁹ s⁻¹ と なることがわかった。この電子移動速度は、文献値 ³¹⁾の拡散速度 2.7×10⁻⁵ s⁻¹よりも極めて早いため、拡散 による電子移動ではなく、[[Ru(nbpy)₃]...PMo₁₂O₄₀/3DODA]²⁺*の電荷移動錯体を形成し電子移動が起こって いると考えられる。また、2 成分目の蛍光寿命は、上記の蛍光寿命τ= 653 ns と近い数値であるため、 [Ru(nbpy)₃]Cl₂の蛍光に由来する蛍光寿命であると考えられる。他のハイブリッド光触媒でも1 成分目の蛍 光寿命から電子移動速度を求めたところ、拡散速度よりも早かったため同様にして電荷移動錯体を形成し 電子移動が起こっていると考えられる。今回の蛍光寿命測定によりハイブリッド光触媒を添加すると電荷 移動錯体を形成し、電子移動が起こることがわかったが、その電子移動速度はハイブリッド光触媒の何の 因子(酸化還元電位等)に起因するか特定できなかった。その点については今後も検討が必要である。

表 4-4-7 [[Ru(nbpy)₃]Cl₂にハイブリッド光触媒 (PMo₁₂O₄₀/3DODA, SiW₁₂O₄₀/4DODA, W₁₀O₃₂/4DODA と SiW₁₀O₃₆/8DODA) を加えた時の蛍光寿命成分

Sample	$\tau_{avg.}$ /ns	τ_1 /ns	τ_2/ns	CHI /-
[Ru(nbpy) ₃]Cl ₂	653.0	653.0		1.054
$[Ru(nbpy)_3]Cl_2: PMo_{12}O_{40}/3DODA$	623.4	0.797	625.8	1.014
$[\text{Ru}(\text{nbpy})_3]\text{Cl}_2 \colon \text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{4DODA}$	528.6	4.940	534.6	1.003
$[Ru(nbpy)_3]Cl_2:W_{10}O_{32}/4DODA$	533.4	0.819	535.1	1.019
$[Ru(nbpy)_3]Cl_2:SiW_{10}O_{36}\!/8DODA$	584.3	2.876	587.0	1.023

e. 可視光照射下での電子移動過程

WやMoなどの元素で構成されるポリオキソ酸は、光照射により1電子還元されるとW⁶⁺→W⁵⁺や Mo⁶⁺→Mo⁵⁺などの1電子還元体由来の吸収が出現し、青色になることが報告されている³²⁻³³。PW₁₂O₄₀³⁻な どのポリオキソ酸と還元剤であるアルコールを共存させた系に紫外線を照射すると、1電子還元体である PW₁₂O₄₀⁴とアルコールが酸化されたアルデヒドが生成する。この時、溶液は透明から青色に着色する。空 気中では、1電子還元体である PW₁₂O₄₀⁴は、大気中の酸素と反応し酸化され PW₁₂O₄₀³⁻へ戻り、溶液は青色 から透明に脱色される。ポリオキソ酸においては、このように可逆的な酸化還元反応を可視的に認識する ことができるため、フォトクロミック材料として研究されている。本研究で使用している W₁₀O₃₂⁴も同様に アルコール存在下で紫外線を照射すると、青色に着色することが報告されている²²⁾。

そこで[Ru(nbpy)₃]Cl₂を有機無機ハイブリッド光触媒と組み合わせ、可視光照射によるポリオキソ酸の1 電子還元体の生成について検討した。可視光照射によるポリオキソ酸の1電子還元体の生成を確認するこ とができれば、[Ru(nbpy)₃]Cl₂から有機無機ハイブリッド光触媒へ電子移動が起こっていることを証明する ことができ、1電子還元体の生成に必要な光エネルギーを紫外線から可視光に転換することが可能となる

1電子還元体生成実験においては、スクリューキャップ付石英セル3 mL 中で、[Ru(nbpy)₃]Cl₂を2.0×10⁵ M、 W₁₀O₃₂/4DODA を 3.2×10^4 M、DODA を 6.4×10^4 M、TEOA を 2.0×10^2 M となるようにそれぞれをクロロホ ルムに加えた。次に Ar ガスを 10 分間系中に吹き込み溶存酸素を除去した。これにカットフィルター(λ > 420 nm)を装着したソーラーシミュレーター(PECCEL、 PEC-L01、150 W-Xe ランプ)を用いて可視光照 射を行い、各時間における吸光度を UV-vis により測定した。また、ハイブリッド光触媒の種類の違いによ るポリオキソ酸の 1 電子還元体生成の比較を行うため、SiW₁₀O₃₆/8DODA を使用した条件でも同様の検討を 行った。 図 4-4-16 (a)に可視光照射 (λ>420 nm) における [Ru(nbpy)₃]Cl₂ と W₁₀O₃₂ / 4DODA を組み合わせた系の吸 光度変化を示す。図 4-4-16 (a)より、可視光照射を行うことで 780 nm の吸光度が増加することがわかった。



図 4-4-16 可視光照射 (λ>420 nm) における[Ru(nbpy)₃]Cl₂と(a)W₁₀O₃₂/4DODA または(b) SiW₁₀O₃₆/8DODA を組み合わせた系の吸光度変化

その吸光度は、可視光照射時間に伴い増加することがわかった。また、可視光照射を行うことで460 nm 付近の $[Ru(nbpy)_3]^{2+}$ の吸光度が小さくなり、550 nm 付近の $[Ru(nbpy)_3]^{+}$ の吸光度がわずかに大きくなることがわかった。この780 nm 付近に出現した吸収は、ポリオキソ酸が還元されて生じた W^{5+} 由来の吸収である。つまり、 $[Ru(nbpy)_3]Cl_2$ と $W_{10}O_{32}/4DODA$ を組み合わせたことにより、可視光照射によって $[Ru(nbpy)_3]Cl_2$ か



図 4-4-17 W₁₀O₃₂/4DODA に[Ru(nbpy)₃]Cl₂を組み合わせた場合 における 780 nm の吸光ピーク強度の可視光照射時間依存性

ら励起した電子が W₁₀O₃₂/4DODA へ移動し、780 nm の吸収が出現したことになる。

図 4-4-16 (b)に可視光照射による[Ru(nbpy)₃]Cl₂ と SiW₁₀O₃₆/8DODA を組み合わせた系の吸光度変化を示す。 可視光照射を行うことで[Ru(nbpy)₃]²⁺の吸収である 462 nm の吸光度は減少し、[Ru(nbpy)₃]⁺の吸収である 550 nm の吸光度は増加することがわかった。しかし、[Ru(nbpy)₃]Cl₂ と W₁₀O₃₂/4DODA を組み合わせた系と同様な 780 nm の吸光度の増加を確認することができなかった。

図 4-4-17 に、W₁₀O₃₂/4DODA に[Ru(nbpy)₃]Cl₂を添加した場合における 780 nm の吸光ピーク強度の可視光 照射時間依存性を示す。[Ru(nbpy)₃]Cl₂を組み合わせた条件では、可視光照射時間に伴い 780 nm の吸光度が 増加するが、一方の[Ru(nbpy)₃]Cl₂ が存在しない場合には吸光度が増加しないことがわかった。以上の結果 から、[Ru(nbpy)₃]Cl₂ を光アンテナとして組み合わせることで有機無機ポリオキソ酸ハイブリッドが可視光 応答性光触媒として機能することが証明できた。

3)回収条件の最適化による効率改善

a. 攪拌およびチオール添加の影響

以上のように、合成した疎水性の Ru 錯体を光アンテナとして使用することで、可視光照射下で光触媒反応が生じることを明らかにすることができた。しかしながら金イオンの還元には 30 時間以上が必要であり、 さらなる効率改善が必要である。そこで次に、これまでに見出した系の攪拌とチオールの添加を本系に適 用し、実用性に優れた回収手法の開発を目指した。

[Ru(nbpy)₃]Cl₂とSiW₁₀O₃₆/8DODAをクロロホルム相に溶解させ、15 mM 塩化金酸水溶液と接触させ、二 相溶液を調製した。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。この際、キセノンランプには可視光 を照射する場合には 420 nm のカットオフフィルターを、紫外線を照射する場合には 310 nm のカットオフ フィルターを装着した。

図 4-4-18 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。次に系の攪拌の効果を検討した。図 4-4-19 には、1-ヘキサデカンチオールを添加し、系を攪拌しながら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。チオールを添加して反応系を攪拌し、紫外線を照射することによっ て、金の回収時間がさらに短縮され、4 時間で金を全量還元することができた。これは先に示したように、 系の攪拌によって反応面積が増大するとともに、チオールの金への吸着によって金の凝集等が生じたため と考えられる。しかしながら、紫外線照射下では無媒無しでもチオールを添加すれば金イオンの還元が進 行することがわかった。紫外線照射下ではチオールが電子ドナーとして作用し、金イオンを還元するもの と考えられる。しかし、可視光照射下ではそのような挙動は見られなかったため、本研究で最適化した条 件および開発した触媒は、可視光のような弱いエネルギー光を使用して貴金属を還元する場合には、必要 とされるはずである。



図 4-4-18 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



図 4-4-19 1-ヘキサデカンチオールを添加し、系を攪拌しながら可視 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

b. LED 光を用いた貴金属回収

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 4-4-20

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 4-4-20 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。図 4-4-21 には、Ru 錯体の吸収スペクトルと白色 LED 光源 の発光スペクトルを示す。Ru 錯体には 462 nm に dπ-π*MLCT に由来する吸収ピークが存在するが、この 吸収ピークは、白色 LED 中の 450 nm 付近の発光スペクトルのピークと良い一致を示すことがわかる。従 って、白色 LED からの光を効率良く 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。



図 4-4-21 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

4) 実廃液からの貴金属回収試験

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、試薬から調製した貴金属含 有溶液ではなく実廃液に代えて、実廃液から貴金属を光還元・回収することを試みた。

使用済み携帯電話の廃回路基板から調製された貴金属含有廃液を企業より譲り受けた。貴金属含有廃液 は次のプロセスで調製された。まず、廃回路基板を機械的に粉砕し、750℃で熱処理を行い、エポキシ樹脂 を取り除いた。次に粉末試料を硝酸で処理しベースメタルを取り除き、残余物を再度焼成した。この残余 物を王水で処理し、金、パラジウム、白金を溶解させることで貴金属含有廃液が調製された。表 4-5-1 には 使用した実廃液の金属含有量 (ppm)を示す。貴金属以外にも Fe、Cu、Ni といったベースメタルを多量に含 むことがわかる。

表 4-5-1 使用した実廃液の金属含有量 (ppm)

Au	Pt	Pd	Zn	Ni	Cr	Cu	Fe
143	57	10	121	1428	18	30917	907

a. SiW₁₀O₃₆/8DODA を用いた紫外線照射による貴金属回収

回収試験においては、SiW₁₀O₃₆/8DODA をクロロホルム相に溶解させ、実廃液と接触させ、二相溶液を調 製した。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貴金属イオンの光還元反応を行った。この際、キセノンランプには 310 nm のカットオフフィルターを装着した。各金属の濃度変化は光照射時間ごとに ICP 測定によって追跡した。

図 4-5-1 に SiW₁₀O₃₆/8DODA 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。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。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ものと考えられる。 4 (2) 5) で示したように、低い pH (1 程度) ではパラジウムの還元速度は遅くなったことから、王水 を用いた強酸性の条件ではパラジウムイオンの還元は無攪拌状態では難しいようである。また、白金も同 様に還元が見られなかった。同じく4 (2) 5) で示したように、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なかったものと考えられる。一方で、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 4-5-1 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、攪拌による回収速度への影響を調べた。図 4-5-2 に廃液中の金イオン濃度の経時変化を示す。



 図 4-5-2 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・攪拌)

金イオンの還元に必要な時間は2時間から30分へとさらに短縮され、攪拌すればより効率的に金を回収で きることがわかった。この場合においても白金は還元できなかったものの、パラジウムについては時間は 必要ではあるが、3時間程度で還元が完了した。白金は溶存酸素の影響が大きいが、パラジウムの還元速度 は攪拌することで改善できることが明らかになった。以上の結果から、金とパラジウムの選択的還元の可 能性を示すことができた。

b. [Ru(nbpy)₃]Cl₂と SiW₁₀O₃₆/8DODA を用いた可視光照射による貴金属回収

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。 [Ru(nbpy)₃]Cl₂とSiW₁₀O₃₆/8DODAクロロホルム相に溶解させ、実廃液と接触させ、二相溶液を調製した。 クロロホルム相に犠牲剤としてトリエタノールアミンを20μL加え、200W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貴金属イオンの光還元反応を行った。この際、キセノンランプには420 nmのカ ットオフフィルターをを装着した。各金属の濃度変化は光照射時間ごとにICP 測定によって追跡した。

図 4-5-3 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 適用できるものと考えられる。



図 4-5-3 [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 SiW₁₀O₃₆/8DODA が高い活性を 有することを見出した。これは SiW₁₀O₃₆が卑な酸化還元電位を有するとともに金へのより高い吸着作用を 示すためである。

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。その結果、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化に適していることを見出した。さらにこの二つの 回収条件の改善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 CuInS₂ナノ結晶(量子ドット)を組み 合わせたところ、可視光照射(λ >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ころ、可視光照射(λ >420 nm) によって、色素から触媒への電子移動が生じることを明らかにした。この Ru 色素ー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であ る。その結果、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。 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。今後の検討によって、この組み合わせ は太陽エネルギー利用のために高い可能性があると考えており、本研究では可視光エネルギーの貯蔵とい うシステムの可能性を提示することもできた。

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 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>

光触媒反応は光照射によって生じる励起電子と正孔を利用して物質変換を行わせるプロセスである。通 常の熱触媒とは異なり、光エネルギーによって触媒反応を進行させるため、環境に優しいグリーンな技術 と評される。これまでに、環境浄化技術として大気汚染物質(NOxやVOC)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への応用が成されている。このような環境改善に資する光触媒技 術は、環境政策を立案するにおいて重要な技術的対応策となっている。

一般的に、光触媒反応は大まかに不均一反応と均一反応に分類できるが、貴金属イオンの光回収を行う 場合に、酸化チタンのような不均一触媒を用いると触媒表面に還元された貴金属粒子が析出し、触媒の不 活性化が生じ、繰り返し触媒を利用することができない。そのため貴金属粒子の回収にも余計なエネルギ ーが必要となってしまう。一方で、ポリオキソ酸のような均一系触媒を使用すれば、貴金属粒子の触媒表 面への析出は生じないが、ポリオキソ酸を水溶液から回収するのは非常に困難なため、この場合も触媒を 繰り返し使用することはできない。そこで本提案技術では、通常均一触媒として利用されるポリオキソ酸 を界面活性剤と複合化させて有機溶媒に溶解できるように設計し、水/有機の二相界面での貴金属イオンの 還元および回収法を開発した。この方法によって、不均一系触媒と均一系触媒のデメリットを解消できた。 すなわち、ポリオキソ酸を使用しているために貴金属粒子の触媒への析出が抑制され、尚かつ有機溶媒に 触媒を保持させているので、反応系と触媒(有機相)を簡単に分離できる。研究成果からもこの利点が確 認できた。すなわち、本研究で開発した有機無機のハイブリッド触媒は、不均一系や均一系触媒に代わる 触媒として環境浄化に応用でき、それは環境政策を立案する際の技術的方策の一つとして提案できる。

貴金属は非常に少量ではあるが自動車やエレクトロニクス製品に必ず使用されており、産業におけるキ ーマテリアルである。しかし貴金属需要の高まりとその産出地の偏りによって、安定的な入手が将来難し くなることが予想されている。その場合日本の産業に与える影響は甚大である。そのため日本国内に蓄積 された廃棄物から低コストで効率的に貴金属を分離回収する本技術の確立は、貴金属の安定・持続的な供 給に大きく資するものであり、日本の産業競争力の強化につながる。ここで提案する方法は非常に簡単な 設備(ビーカーと光源)のみで貴金属が回収できるので、高性能な触媒が開発できれば蛍光灯の利用によ り、大量排出源においては貴金属をその場で回収できるようになる。これは廃棄物からの貴金属のリサイ クルを大きく前進させる。従って本研究により提供される成果は、限りある貴金属資源の枯渇を防ぎ、社 会の持続的な発展に貢献できる。

また、貴金属の回収に留まらず本研究の成果は、光触媒を利用した環境改善技術としても活用できる。 従来使用されている光触媒は主に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が、我々は光アンテナの使用により、その欠点を克服できることを提案してお り、より環境に優しい環境改善技術対策になり得る。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.国際共同研究等の状況

現在、タイのチュラロンコーン大学化学工学科の Artiwan SHOTIPRUK 准教授とバイオマスの有価成分への転換について共同研究を行っており、現在、同大学から二人の大学院生を短期留学生として受け入れている。本研究で開発した可視光応答型の光触媒は有機物の光酸化・還元に応用でき、またこの触媒の両親 媒性は疎水性環境でも動作できるという特徴から、この応用には適している。さらに、超臨界 CO₂ といった特殊反応場でも本触媒は利用できると予想しており、今後の発展が期待できる。東南アジアはバイオマ スの有効利用に非常に力を入れており、国際的な共同研究のパートナーとしても適している。

7.研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

※雑誌名は正確に、欧文誌の場合は雑誌の正式な略称で記載すること(IF等の検索の際、支障をきたすため)。

<論文(査読あり)>

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 Cu₂ZnSnS₄ 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.

<その他誌上発表(査読なし)>

1) K. Kumamoto, M. Yuasa, K. Shimanoe, T. Kida, Photorecovery of Gold frpm Acidic Solution using Polyoxometalates combined with Ru Complex, Proceedings of Cross Straits Symposium on Energy and Environmental Science and Technology (CSS-EEST) 2014, pp 100-102 (2014).

(2) 口頭発表(学会等)

1) T. Kida, H. Matsufuji, M. Yuasa and K. Shimanoe, 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. Shimanoe, 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. Shimanoe, T. Kida, Photorecovery of Gold frpm 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 Octorber, 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

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない.

(4)「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない.

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない.

(6) その他

特に記載すべき事項はない.

8.引用文献

- 1) 原田幸明、井島清、島田正典、片桐望、日本金属学会誌、73 (2009) 151.
- 日経エコロジーリポート 2009.1.13.
 http://eco.nikkeibp.co.jp/article/special/20090113/100461/
- 3) 山瀬利博: "ポリ酸の化学 2 ポリ酸の二面性-酸化物分子と集合体"(学会出版センター1993) 13.
- 4) M. T. Pope: "Heteropoly and Isopoly Oxometalates" (Springer-Verlag 1983).
- 5) G. M. Varga et al.: Inorg. Chem., 9 (1970) 662.
- 6) T. Yamase: J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1978) 283.
- 7) T. Yamase et al.: J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1989) 661.
- 8) T. Yamase: J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1982) 2528.
- 9) T. Yamase et al.: Inorg. Chim. Acta., 77 (1983) 193.
- 1 0) P. Argitis et al.: Inorg. Chem., 25 (1986) 4386.
- 1 1) T. Yamase et al.: Inorg. Chim. Acta., (1981) 207.
- 1 2) Hada et al.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 55 (1982) 2010.
- 1 3) A. Troupis et al.: Angew. Chem. Int. Ed., 41 (2002) 1911.
- 1 4) A. Troupis et al.: Applied Catalysis B: Environmental, 42 (2003) 305.
- 1 5) A. Troupis et al.: Environ. Sci. Technol., 36 (2002) 5355.
- 1 6) A. Dolbecq et al.: Chem. Rev., 110 (2010) 6009-6048.
- 1 7) T. Kida et al.: J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 19986-19993.
- 18) Canny, J., Teze, A. Thouvenoy, R. and Herve, G., *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2114-2119.
- 1 9) Renneke, R. F., Pasquali, M. and Hill, C. L., J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 6585-6594.
- 2 0) Li, S., Liu, S., Liu, S., Liu, Y., Tang, Q., Shi, Z., Quyang, S. and Ye, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 19716-19721.
- 2 1) Pope, M. T. and Varga Jr., G. M., *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1249-1254.
- 2 2) Kida, T., Oshima, R., Nonaka, K., Shimanoe, K. and Nagano, M., J. Phys. Chem. C, **113** (2009) 19986-19993.
- 2 3) White, T. A., Knoll, J. D., Arachchige, S. M. and Brewer, K. J., Materials, 5 (2012) 27-46.
- 2 4) Issberner, J., Vogtle, F., De Cola, L. and Balzani, V., *Chem. Eur. J.*, **3** (1997) 706-712.
- 2 5) Vogtle, F., Plevoets, M., Nieger, M., Azzellini, G. C., Credi, A., De Cola, L., De Marchis, V., Venturi, M. and Balzani, V., *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 6290-6298.
- 2 6) Cances, E., Mennucci, B. and Tomasi, J., J. Chem. Phys., 107 (1997) 3032-3041.
- 2 7) M. T. Pope, *Springer-Verlag*, (1983) 1.
- 28) Lopez, X., Fernandez, J. A. and Poblet, J. M., Dalton Trans., 6 (2006) 1162-1167.
- 2 9) Lopez, X., Fernandez, J. A., Romo, S., Paul, J. F., Kazansky, L. and Poblet, J. M., *J. Comput. Chem.*, **25** (2004) 1542-1549.
- 3 0) Natali, M., Orlandi, M., Berardi, S., Campagna, S., Bonchio, M., Sartorel, A. and Scandola, F., *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 7324-7331.
- 3 1) Lv, H., Song, J., Zhu, H., Geletii, Y. V., Bacsa, J., Zhao, C., Lian, T., Musaev, D. G. and Hill, C. L., *Journal of Catalysis*, **307** (2013) 48-54.

- 3 2) Chalkley, L., J. Phys. Chem., 56 (1952) 1084-1086.
- 3 3) Chalkley, L., J. Opt. Sci. Am., 44 (1954) 699-702.



[研究概要図]

[英文概要]

Development of a new green process to selectively recover noble metals from waste solutions using an inorganic/organic hybrid photocatalyst

Principal Investigator:	Tetsuya KIDA				
Institution:	Department of Applied Chemistry & Biochemistry,				
Kumamoto University					
	2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, JAPAN				
	Tel: +81-96-342-3664 / Fax: +81-96-342-3679				
	E-mail: tetsuya@kumamoto-u.ac.jp				

[Abstract]

Key Words: Polyoxometallates, Photocatalysts, Inorganic-Organic Hybrid, Noble Metal Recovery, Quantum dots, Ru complex

Sustainable use of precious metals in advanced technology industries has been required. Currently, electronic wastes that are present in large quantities in our country are considered as a promising source for precious metals. Thus, the separation and recovery of precious metals from the wastes is critically important. However, conventional recovery techniques require large amounts of energy and the use of harmful and expensive chemicals.

In this study, we have developed a new green process to selectively recover noble metals from wastes using inorganic–organic hybrid photocatalysts. These catalysts are based on polyoxometalates (POMs) such as $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, $SiW_{12}O_{40}^{4-}$, and γ -SiW₁₀O₃₆⁸⁻coupled with a cationic surfactant, dimethyldioctadecylammonium (DODA). The hybridized POMs dissolved in an organic solution did not lose photocatalytic activity but showed activity at the two phase interface. This property was used successfully to recover noble metals from waste solutions under light irradiation. We demonstrated that gold was recovered effectively from solution using the γ -SiW₁₀O₃₆/DODA photocatalyst dissolved in chloroform by UV light irradiation.

However, the recovery speed is not sufficient for practical applications. To overcome this drawback, we stirred the reaction system to increase the number of reaction interfaces and thus to speed up the recovery. As a result, the recovery time of gold (30 mg) was significantly reduced; less than half the 30 hours. It is well known that thiol compounds have specific adsorption properties. To further improve the recovery efficiency, thiols were added to the reaction system. It was found that hydrophobic thiol compounds with longer alkyl chains are suitable for recovery of gold. Stirring the reaction system with thiol compounds under UV irradiation has efficiently shortened the recovery time of gold (30 mg) to 5 hours.

Usually, polyoxometallaets are active only under UV light irradiation because of their wide band gaps, which decreases the energy efficiency of the noble metal recovery. Thus, it is very important to develop a new photocatalyst that can function under visible light irradiation. Here, we sensitized wide band gap polyoxometalates (POMs) to visible light by using CuInS₂ quantum dots (nanocrystals) or a hydrophilic Ru complex dispersed in an organic solution. Photoluminescence quenching and lifetime studies revealed efficient electron transfer from the CuInS₂ quantum dots or the Ru complex to POMs, such as SiW₁₂O₄₀ and W₁₀O₃₂, that were hybridized with a cationic surfactant. CuInS₂ quantum dots function as an antenna that absorbs visible light irradiation, including noble-metal-ion reduction. It should be noted that the combination of the Ru complex with POMs significantly improved the energy efficiency of gold recovery from the initial 100 kWh/g-Au to 0.9 kWh/g-Au.

Finally, in order to verify the usefulness of this newly developed catalyst and process, we tried to recover noble metals from actual waste solutions. It was demonstrated that gold can be recovered by ultraviolet radiation or visible light radiation from metal-containing waste solutions with the developed catalyst.