

【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（H25～H27；累計予算額 43,772 千円）

木田 徹也（熊本大学）

1．研究開発目的

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、世界的に貴金属競争戦が加熱している。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。

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．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 $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}/8\text{DODA}$ 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、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（ $\lambda > 420 \text{ nm}$ ）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することがわかった。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。

３．委員の指摘及び提言概要

貴金属分離回収に光触媒と増感剤を応用する点は独創的であるが、他の技術と比較した優位性や事業化の可能性が全く見えない。環境政策への貢献、実用化には、Life Cycle Cost の観点からのアプローチが必要である。全体として、設定した数値目標には達成していない。

４．評点

総合評点：B

