

令和 4 年 9 月 12 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21866

研究課題名(和文) 金属酸化物の酸化特性を利用しためっき廃液処理と肥料製造プロセスの開発

研究課題名(英文) Wastewater treatment of plating solution and fertilizer production process using the oxidation properties of metal oxides

研究代表者

永長 久寛 (Einaga, Hisahiro)

九州大学・総合理工学研究院・教授

研究者番号：90356593

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：無電解めっき工程から排出されるリン含有廃液からのリン資源回収の開発を目的として銅系酸化物触媒の開発を行った。炭酸ナトリウムを沈殿剤とした液相沈殿法によりCu-Al、Cu-Zn-Al系酸化物材料を調製し、酸素パルス法や昇温水素還元法により各触媒材料の酸化還元特性を比較検討した。アルミナを添加することにより触媒の表面積が向上し、銅酸化物がアルミナ上に高分散担持されること、これらへの亜鉛の添加によりアルミナ上の酸化銅の粒径が増大し、酸化還元特性が変化することがわかった。水酸化テトラメチルアンモニウムを沈殿剤として用いると酸化還元特性が向上し、酸素吸着量が飛躍的に向上することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リン化合物は化学工業から農業用肥料まで幅広く使用される汎用製品であるが、枯渇性の資源である。一方、化学工業プロセスから排出されるリンは環境中に排出されると海水の汚染につながるため、排水処理方法の高度化が求められている。本研究では、無電解ニッケルめっき工程におけるリンを含む化合物を温和な条件で酸化し、回収する方法の開発の一環として、酸化還元特性の高い酸化銅系触媒材料を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, copper-based oxide catalysts with high redox properties were developed for the development of phosphorus resource recovery from phosphorus-containing waste liquids discharged from electroless plating processes. Cu-Al and Cu-Zn-Al oxide materials were prepared by a liquid phase precipitation method using sodium carbonate as a precipitant, and the redox properties of each catalyst material were compared by the oxygen pulse method and the temperature rise hydrogen reduction method. It was found that the addition of alumina increases the surface area of the catalysts and the copper oxides are highly dispersed on alumina, and that the addition of zinc to these materials increases the particle size of copper oxide on alumina and changes the redox properties. The use of tetramethylammonium hydroxide as a precipitant was found to improve the redox properties and dramatically increase the amount of oxygen adsorbed.

研究分野：触媒化学

キーワード：酸化銅 亜鉛 酸化還元特性 リン 再資源化

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リン化合物は化学工業から農業用肥料まで幅広く使用される汎用製品であるが、枯渇性の資源であり、リサイクル方法の確立が強く求められている。一方、化学工業プロセスから排出されるリンは環境中に排出されると海水の汚染につながるため、排水処理方法の高度化が求められている。無電解ニッケルめっき工程は電子デバイス、自動車、化学など様々な産業で用いられる汎用のプロセスである。その廃液からの金属イオン、リンの回収と再利用が資源有効利用の観点から望まれる。現在、無電解ニッケルめっき廃液からの金属の回収方法については確立されつつあるが、還元剤としてホスフィン酸イオン ( $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ) が用いられるが、これを含む廃液の量は年間 120,000 トンに及び、産業廃棄物として処理されている。これを資源物質として回収し、廃液を下水放流可能な条件にまで浄化することが強く望まれている。

### 2. 研究の目的

本研究では、めっき廃液中のホスフィン酸を温和な条件で酸化してホスホン酸(亜リン酸)とし、肥料として回収するとともに、下水放流可能なレベルまでリンの残留濃度を低下させる。すなわち、リンのリサイクルと環境汚染を防止する新規なプロセスを開発する(図1)。

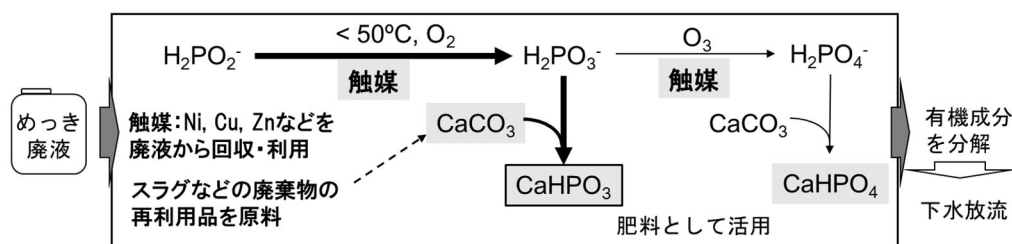


図1 ホスフィン酸イオンの酸化によるめっき廃液の処理と亜リン酸肥料の製造

ホスフィン酸はニッケルの還元剤として機能するため、ニッケルよりも酸化力の高い金属酸化物を用いることによりホスフィン酸を温和な条件で酸化することができる。申請者はこれまでに、Ni、Cu の酸化物を触媒とすることで、 $50^\circ\text{C}$  程度の温水中でホスフィン酸を亜リン酸に酸化し、Ca 源の添加により  $\text{CaHPO}_3$  を生成できることを見出した(図1)。本研究では、この知見を生かし、ホスフィン酸の酸化に優れた特性を示す触媒材料の開発を目的とした。

$\text{CuO}$  は  $\text{NiO}$ 、 $\text{ZnO}$  などの酸化物状と複合化すること、高表面積担体上に微粒子を担持することにより酸化還元特性および触媒酸化特性が著しく向上する。このような指針のもと、複合酸化物触媒を調製し、XRD、放射光による X 線吸収微細構造(XAFS)測定によりその構造を解析した。さらに、昇温還元反応(TPR)や酸素吸着特性を測定し、基礎的な触媒物性について知見を得た。

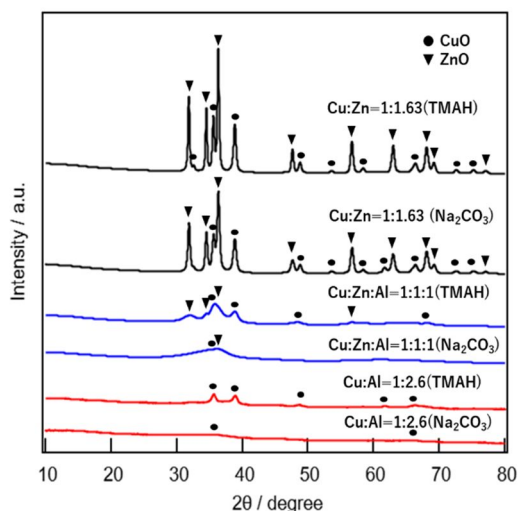


図2. Cu-Zn-Al 系酸化物の XRD 測定結果

### 3. 研究の方法

Cu, Zn, Al の硝酸塩水溶液に炭酸ナトリウム水溶液を加え、得られた沈殿を乾燥後、 $500^\circ\text{C}$  で焼成処理を施した(炭酸塩法)。また、水酸化テトラエチルアンモニウム(TMAH)を沈澱剤として同様に酸化物を調製した(アンモニウム法)。以下、炭酸塩法、アンモニウム法にて調製し、Cu/Zn/Al のモル比を 1/1/1 とした試料の表記を Cu:Zn:Al=1:1:1( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、Cu:Zn:Al=1:1:1(TMAH)とした。またこの際、調製した試料に対して XRF(蛍光 X 線測定)により組成を確認した。各触媒の BET 比表面積は 77 K での窒素吸着等温線より求めた。触媒の還元特性、再酸化特性は水素流通下での昇温還元( $\text{H}_2$ -TPR)、 $\text{O}_2$  パルス試験によりそれぞれ評価した。Cu K 吸収端における *in-situ* XAFS スペクトルは九州大学ビームライン(SAGA-LS BL-06)にて透過法により測定した。 $\text{N}_2$  流通下で  $200^\circ\text{C}$  まで昇温した後に  $200\text{ ml/min}$   $\text{H}_2$  流通下で測定を行った。

### 4. 研究成果

#### Zn 添加及び調製法による Cu 粒子のサイズ制御

炭酸塩法およびアンモニウム法で調製した各試料の XRD パターンを図 2 に、Cu-K 吸収端 EXAFS スペクトルを図 3 に示す。炭酸塩法で調製した Cu-Zn 二元系酸化物(表面積  $19\text{m}^2/\text{g}$ )では CuO 相の明瞭な回折線および Cu-O, Cu-Cu に帰属される EXAFS ピークが見られており、CuO

相の存在が確認された。一方, Al 添加触媒では CuO, ZnO の回折線強度, EXAFS スペクトルの Cu-Cu ピークの強度が著しく小さくなった。Cu-Zn-Al 三元系酸化物では表面積が 163 m<sup>2</sup>/g に増大しており, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の共存により CuO 相が微粒子化することがわかった。Zn 添加試料では無添加試料に比べて Cu-Cu ピークが増大しており, Zn の共存により CuO 相が粗大化しやすくなると考えられる。アンモニウム法で調製した試料においても同様に Al 添加による CuO の微粒子化、Zn 添加による CuO の粗大化が見られたが、炭酸塩沈殿法により調製した試料と比較すると CuO, ZnO のピーク強度が増大していることから、沈殿剤を選択することにより CuO の粒子サイズを制御できることが明らかとなった。

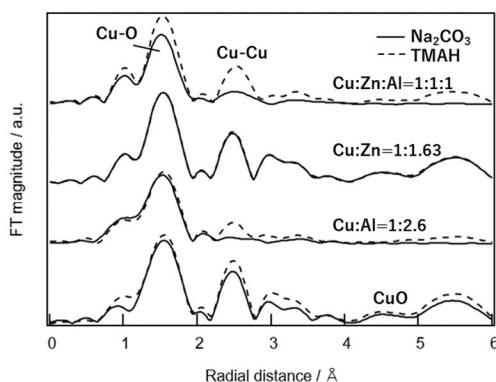


図 3. Cu-Zn-Al 系酸化物の EXAFS スペクトル

#### Cu-Zn-Al 系酸化物触媒の酸化還元特性

図 4 に各試料の H<sub>2</sub>-TPR 測定結果を示す。いずれも CuO の Cu<sup>0</sup> への還元によるピークが観測された。Al 非共存試料に着目すると Zn を添加することで還元温度が低下した。一方, Al を添加した試料では、高表面積化と CuO の高分散化に伴い表面 CuO の割合が増加しており、表面 CuO に由来する低温側のピーク強度が増大するとともに還元温度が低温化した。Cu-Zn-Al 三元系試料では Zn 添加による CuO 粒子の粗大化により CuO バルクに由来する高温側のピークが大きくなった。このように、Al の共存、非共存条件において Zn の添加効果が異なることがわかった。

同一組成ではアンモニウム法で調製した試料の還元温度は炭酸塩法で調製した試料に比べて還元温度が低くなった。アンモニウム法の試料では CuO と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の相互作用が弱くなり、還元特性が向上したものと考えられる。

表 1 に表面積および酸素吸着量測定結果を示す。酸素吸着量は Cu:Al=1:2.6 (TMAH) > Cu:Zn:Al=1:1:1 (TMAH), Cu:Al=1:2.6 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) > Cu:Zn:Al=1:1:1 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) の序列となり、各試料の酸素吸着量は H<sub>2</sub> 還元特性と相関があることが明らかとなった。また、炭酸塩法で調製した試料では徐々に酸素吸着量が増大する傾向にあるが、アンモニウム法で調製した試料は測定を繰り返しても酸素吸着量は一定の値を保ち安定に酸化還元反応が進行した。

図 5 に H<sub>2</sub> ガス流通下での Cu:Zn:Al=1:1:1 (TMAH) の *in-situ* Cu-K EXAFS スペクトルを示す。180°C~200°C で急速に還元が進行し、CuO が完全に Cu<sup>0</sup> 粒子に還元されたことがわかった。

Cu 酸化物の酸化還元特性向上を目的として Cu-Al, Cu-Zn-Al 酸化物を調製した。Al 添加による表面積向上, Zn 添加および酸化物前駆体調製時の沈殿剤の選択により CuO の粒子径や酸化還元特性を制御できるという知見を得た。また、酸化特性と還元特性における相関についても明らかにした。

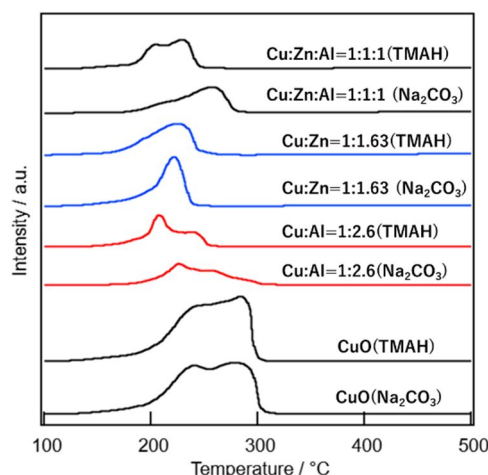


図 4. Cu-Zn-Al 系酸化物の H<sub>2</sub>-TPR

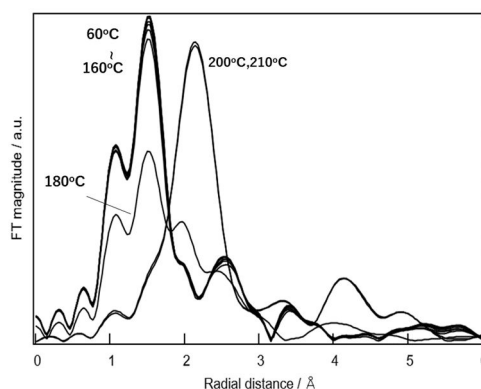


図 5. H<sub>2</sub> 流通下における Cu-Al 系酸化物の *in-situ* Cu K 吸収端 EXAFS スペクトル

表 1. Cu-Zn-Al 系酸化物の表面積および酸素吸着量測定結果

モル比			沈殿剤	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	酸素吸着量 (cm <sup>3</sup> /g)				
Cu	Zn	Al			1	2	3	4	5
1	1	1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	33	2.1	3.7	3.8	4.7	4.1
1	1	1	TMAH	92	8.6	9.2	9.3	9.2	9.0
1	—	2.6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	163	3.1	3.7	5.1	6.1	6.7
1	—	2.6	TMAH	164	13.8	14.0	13.7	13.5	13.7

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Xin Liu, Ya Zhang, Shigenori Matsushima, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga	4. 巻 402
2. 論文標題 Photocatalytic oxidation process for treatment of gas phase benzene using Ti <sup>3+</sup> self-doped TiO <sub>2</sub> microsphere with sea urchin-like structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 126220
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cej.2020.126220	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ziru Wang, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga	4. 巻 515
2. 論文標題 Photocatalytic hydroxylation of benzene to phenol with dioxygen using sodium decatungstate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 111933
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mcat.2021.111933	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akane Doi, Kenji Obata, Shigenori Matsushima, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga	4. 巻 47
2. 論文標題 Fabrication and characterization of La-added MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> as catalyst support for CO oxidation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 32786-32793
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ceramint.2021.08.175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ziru Wang, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga	4. 巻 427
2. 論文標題 One-step oxidation of benzene to phenol with H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> under photoirradiation: Effect of operating conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 131369
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cej.2021.131369	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 永長久寛
2. 発表標題 複合金属酸化物触媒の設計と空気清浄技術への応用
3. 学会等名 2020年度（第11回）触媒科学研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 桑原孝輔、徳永陸、北條元、永長久寛
2. 発表標題 表面サイトへの異種金属添加によるLaMnO <sub>3</sub> 触媒特性の制御
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 猪原由香、北條元、永長久寛
2. 発表標題 La-Ni系ペロブスカイト型酸化物の触媒特性向上に関する研究
3. 学会等名 セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------