

機関番号：17102

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21710082

研究課題名 (和文) 有機・無機ハイブリッド光触媒を用いる低環境負荷貴金属回収技術の開発

研究課題名 (英文) Development of a new green method for the recovery of noble metals from waste solutions using organic/inorganic hybrid photocatalysts

研究代表者

木田 徹也 (Kida Tetsuya)

九州大学・総合理工学研究院・准教授

研究者番号：70363421

研究成果の概要 (和文)：

新しい貴金属回収技術として、ポリ酸を界面活性剤と複合化させた触媒を用い、水と有機溶媒の界面で貴金属イオンを光還元し、貴金属を溶液から回収する方法を考案した。種々の有機・無機ハイブリッド触媒を調製し、その金イオンの光還元に対する活性を調べたところ、欠損型  $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$  が高い活性を有することがわかった。生成した金はシート状の形態を有しており、金の光還元が水と有機溶媒の界面で進行することが確認された。

研究成果の概要 (英文)：

We have developed a method of recovering gold from solution using organic-inorganic hybrid photocatalysts based on surfactant and polyoxometallate. Gold ions are photo-reduced by the hybrid photocatalyst under UV light irradiation at the interface between water and an organic solution in which the photocatalyst is dissolved. Among the catalyst tested, the catalyst based on  $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$  showed high activity for recovery of gold. It was found that the gold particles formed were sheet-like, indicative of their catalytic formation at the water/organic solution interface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工業物理化学

科研費の分科・細目：環境技術・環境材料

キーワード：リサイクル技術、光触媒、貴金属、回収、太陽光

## 1. 研究開始当初の背景

近年、貴金属需要の急増によりその採掘量が増大している。結果、埋蔵量の少ない天然資源としてその枯渇が懸念され始めており、廃棄物や廃液から貴金属を回収する技術が益々重要になっている。廃液からの回収方法としては電解法や硫化法、キレート系吸着剤を用いる方法等がこれまでに考案されているが、プロセスが煩雑であり、より低コストな回収方法の開発が望まれている。

最近、申請者は、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 等のヘテロポリ酸イオンを界面活性剤と複合化した光触媒を用いて、金イオンの光還元によりシート上の金粒子を製造するプロセスを考案した（特願2007-282447, Langmuir, 24, 9227-9229 (2008).）。開発したハイブリッド光触媒は水には溶解しないが、有機溶媒には溶解するという特徴があり、これを水と有機溶媒との二相系に溶解させると、ヘテロポリ酸イオンの高い親水性により、水相と有機相の界面にハイブリッド触媒が集まる。申請者はこの特性に着目し、有機溶媒-水界面という二次元的な空間を反応場に用い、貴金属イオンの光還元を行うことで、厚さ70 nm、幅1-20  $\mu\text{m}$ のシート状の金粒子が調製できることを見出した。シート状の貴金属粒子はその特異な形状異方性から回収が容易であり、本プロセスは貴金属の新しい回収技術として期待できる。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、ヘテロポリ酸と界面活性剤を複合化した有機・無機ハイブリッド光触媒を用い、貴金属イオンの触媒的光還元を利用した全く新しい貴金属回収プロセスの実現を試みた。光照射によって貴金属を還元できるヘテロポリ酸を探索し、高価で危険な薬品を使用せず、太陽光のもとで貴金属の還

元・回収を行う低環境負荷・省エネルギー技術の開発を目指した。

これまでも光触媒を用いた貴金属の光回収法が提案されているが、 $\text{TiO}_2$ 等の不均一触媒を用いた場合、触媒表面への還元金属の析出により触媒が劣化するという問題がある。また、ポリ酸等の均一系触媒を用いた場合でも、廃液に溶解させた触媒の回収に手間がかかり、その再利用が難しい。一方、本手法では、界面活性剤と複合化させた有機溶媒に可溶性ポリ酸触媒を用い、反応系を触媒相（有機相）と貴金属イオン相（水相）の二相溶液とすることで、貴金属の分離回収と触媒の繰り返し利用を可能にした。

本研究では、回収効率の向上のため、新しい触媒の探索を行った。Keggin型および欠損型のポリ酸からなる数種のハイブリッド光触媒を調製し、それら触媒を用いた場合の金の回収効率を調べた。また回収促進剤としてチオール化合物やポリマー系添加剤の効果を検討した。

## 3. 研究の方法

ポリ酸として、Keggin型12-モリブドリン酸( $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ; PMo12)、12-タングストケイ酸( $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ; SiW12)、欠損型10-タングストケイ酸( $\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}^{8-}$ ; SiW10)を用いた。これらを水に溶解させ、界面活性剤(Dioctadecyldimethyl ammonium chloride; DODA)を加え、静電相互作用により両者を複合化させた。このように調製した触媒を用い、塩化金酸水溶液/有機溶媒の二相系において光還元を行った。光還元条件を表1に示す。また、水相にポリビニルピロリドン(PVP,  $M_w = 40000$ )を0.01 ~ 0.05 gを添加し、金の還元速度の向上を試みた。水相の金濃度をICP発光分析により調べ、その光照射時間依存性から触媒の性能を評価した。また得られた粒子の

形態と結晶構造を電子顕微鏡とXRDにより分析した。

表 1 水/有機二相系からの塩化金酸の光還元条件

水相	塩化金酸水溶液 (15 mM) 10 mL
有機相	クロロホルム 10 mL 1-ヘキサノール(犠牲剤) 16mM
触媒 0.5 mM	(i) PMo12-3DODA (ii) SiW12-4DODA (iii) SiW10-8DODA
光源	150 W キセノンランプ ロングパスフィルター(310 nm)
光照射時間	35 時間

#### 4. 研究成果

図 1 に、各触媒を用いた場合の水相中の塩化金酸濃度の光照射時間変化を示す。Au の還元速度は、SiW 系を用いた場合が PMo 系を用いた場合より大きいことがわかった。これは、SiW 系の方が酸化還元電位がより卑であり、金イオンの還元に有利であることに起因すると考えられる。また、欠損型の Keggin 構造を持つ SiW10 触媒が最も高い還元速度を示した。

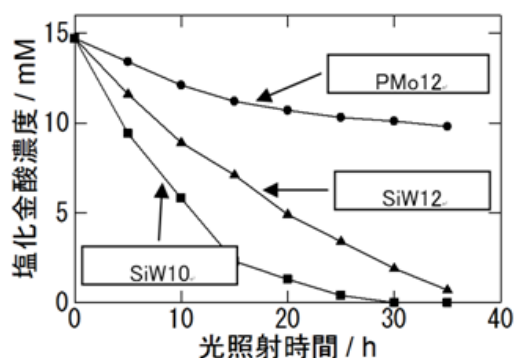


図 1 各触媒を用いた場合の水相中の塩化金酸濃度の光照射時間依存性

図 2 に SiW10 触媒を用いた際に得られた金の SEM 像を示す。大きなシート状の粒子が得られており、XRD 測定の結果、 $\langle 111 \rangle$  方向に配向した金粒子であることがわかった。シート状粒子とともに、球状の粒子も観察されるが、SiW10 を用いた場合には特にシート状粒子の存在率が大きかった。触媒が存在しない場合には、金イオンの光還元により微少な球状粒子のみが生成することが確認されたため、本結果は金イオンが水相中ではなく、水/有機界面において還元されたことを示している。このことについてより詳しく検討するため、回収された金粒子に残留する触媒の量を ICP 発光分光法によって調べた。その結果、SiW10 触媒がより多く金粒子に残留していることが確認された。以上の結果から、始めに生成する金の核に SiW10 触媒が界面において吸着し、その吸着によって金の 3 次元的な成長が抑えられ、金がシート状に成長したものと考えられる。このように水/有機界面において金イオンを還元することで、ミクロンサイズの大きな金粒子が生成することがわかった。このようなシート状の粒子はその特異な形状から粒子同士が凝集し易く、そのため水相からのその分離回収が非常に容易であった。

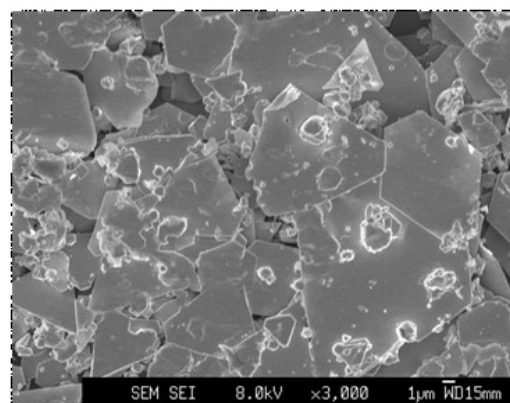


図 2 SiW10 触媒を用いた場合に得られた金粒子の SEM 像

以上のように、ハイブリッド触媒を用いることで、金の光回収が可能であることが実証できたが、その効率は低く更なる回収速度の向上が必要である。そこで、その目的のため種々の添加剤を検討した。その結果、チオール化合物を用いると還元速度が大きく向上することがわかった。チオール化合物は金に強く吸着することが広く知られており、分子内にチオール基を複数有するものを添加することで金が凝集するとともに、その成長が促進されたためと考えられる。チオールは非常に有望な添加剤であることが判明したため、今後は更に大きな促進効果を有するチオール化合物を探索する予定である。また、ポリマー系添加剤として、ポリビニルピロリドン (PVP) も促進効果があることがわかった。図3には、PVPを添加した場合の、塩化金酸イオン濃度の照射時間依存性を示す。PVPの添加により、金の還元速度が向上することがわかる。しかし、触媒が存在しない場合でも、その添加により還元速度が向上したため、PVP自身も金の光還元能を有することが示唆された。

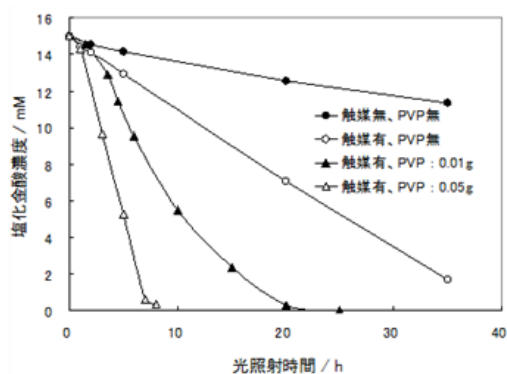


図3 PVPを用いた場合の水相中の塩化金酸濃度の光照射時間依存性

今後、光回収条件の最適化と高活性触媒の探索により、回収効率の更なる向上が可能であるとされる。

## 5. 主な発表論文等 (研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Tetsuya Kida, Ryuji Oshima, Kazuhiro Nonaka, Kengo Shimanoe, Masamitsu Nagano, Photoinduced Recovery of Gold Using an Inorganic/Organic Hybrid Photocatalyst, Journal of the Physical Chemistry C、査読あり、113 巻、2009、19986-19993

[学会発表] (計4件)

- ① 松藤浩正, 湯浅雅賀, 木田徹也, 島ノ江憲剛, Keggin型および欠損型ポリ酸-界面活性剤ハイブリッド光触媒を用いた水/有機二相界面からのAuの回収、電気化学会第78回大会、2011年3月
- ② 松藤浩正, 湯浅雅賀, 木田徹也, 島ノ江憲剛, ポリ酸-界面活性剤ハイブリッド触媒を用いた酸系水溶液からの金の光回収、2010年日本化学会西日本大会、2010年11月6日
- ③ 松藤浩正, 湯浅雅賀, 木田徹也, 島ノ江憲剛, ポリ酸・界面活性剤ハイブリッド触媒を用いた金の光回収、第47回化学関連支部合同九州大会、2010年7月10日
- ④ 松藤浩正, 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金の回収、日本化学会西日本大会2009、2009年11月7日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

木田 徹也 (Kida Tetsuya)

九州大学・総合理工学研究院・准教授

研究者番号：70363421