

次世代型超省エネルギーリサイクル技術開発(3 期目)

研究代表者 山口 勉功
(創造理工学部 環境資源工学科 教授)

1. 研究課題

- 1) ウズベキスタンにおける銅浮選尾鉱を利用した光触媒複合体の合成及びその水素生成への応用
- 2) 超難処理金鉱石の開発のためのバイオ処理による前処理法および金の抽出方法に関する研究

2. 主な研究成果

1)においては、JST SATREPS プロジェクトの一環として、ウズベキスタンにおける銅生産プロセスで年間 600,000 トン発生している製錬スラグを利用した光触媒の合成および、グリーン水素製造技術の確立を目的としている。ウズベキスタンは、中央アジアに位置し、年間を通して高い日照率や国土の半分以上を占める砂漠を有していることに特徴づけられる。また、銅生産量が世界 20 位であり、さらに 2026 年までにその生産量を倍増する計画があり、製錬スラグの発生量はさらに増大する。同国にとって非鉄鉱業は重要な産業で、これを持続的なものとしていくには、スラグの付加価値の高い用途を開発していく必要がある。

相手国からの提供試料は、X 線回折、蛍光 X 線分析、X 線吸収微細構造解析を総合すると、 Fe_3O_4 および CuFe_2O_4 を結晶相として含み、そのモル比はおおよそ 1:5 であり、そのほか Cu を含む非晶質相も含まれていると推定された。水素生成実験では、大気下で 5 時間、 900°C で焼成した焼成体と TiO_2 との複合体が最も高い水素生成活性を示し (約 $6 \text{ mmol/g} \cdot \text{h}$)、これは TiO_2 単体の 1.5 倍に相当した。また Fe_3O_4 および CuFe_2O_4 の特級試薬を用い、上述の最適化された試料を模擬したものを TiO_2 との複合化条件の異なる 2 種類を合成し (TiO_2 を金属酸化物の共存下で水熱合成したものと、単独に水熱合成した TiO_2 を金属酸化物と物理的に混合したもの)、光触媒反応による水素生成活性を比較した。その結果、水素生成活性は、 TiO_2 を金属酸化物の共存下で水熱合成したもののほうが物理混合したものよりも高く、実際のスラグを基とした TiO_2 複合体の方が、試薬による模擬試料よりも高かった。このことは、その場合合成では、 TiO_2 とそれ以外の金属酸化物との間の界面の接合がより密着していて励起電子の移動に有利であること、さらに模擬試料にはないそのほかの成分の影響があるためと考えられる。結晶相のうち、 Fe_3O_4 は半導体ではなく、 CuFe_2O_4 は p 型半導体であり光励起電子の輸送にかかわってくる。XPS の Ti 2p および O 1s の結合エネルギーは、 TiO_2 がスラグ焼成物と複合化することによって、高エネルギー側へシフトしたことから、複合体になったときには、 TiO_2 側は正に帯電すると予想される。バンドギャップと価電子帯トップ (VBT) のエネルギー準位をもとに TiO_2 と CuFe_2O_4 のバンドダイアグラムを描くと右図のようになり、2 相が接触して光が照射されると、正孔は TiO_2 側から CuFe_2O_4 側へ、励起電子は CuFe_2O_4 側から TiO_2 側へ移動し、励起電子は TiO_2

の伝導帯ボトム(CBB)に蓄積する。蓄積した電子は助触媒である Pt (0) ナノ粒子表面で還元反応に消費され、この光電子励起機構は持続すると考えられる。いわゆる TypeII 型に分類される。

この機構は光励起電子が TiO_2 と焼成試料の間に接合部が形成されていることが前提となっている。その接合を支持する結果として、Cu K-edge EXAFS 解析から複合化によって、Cu 原子に Ti 原子が配位しているとみられる結果や、逆二重励起光音響分光法による電子トラップ密度分布から、複合体中の TiO_2 の電子トラップ総密度が単体 TiO_2 の半分以下となっていることが挙げられる。密度分布の最も高いエネルギー位置が複合体のほうが TiO_2 単体より VBT から離れた準位にあることも H_2 生成光触媒活性が高くなる特徴として知られている。

以上より、銅製錬スラグ中の CuFe_2O_4 相が TiO_2 と接合することにより、 TiO_2 単独よりも有意に高い光触媒活性をもって、Hg ランプを光源として H_2 生成ができ、その電子励起機構を提案した。

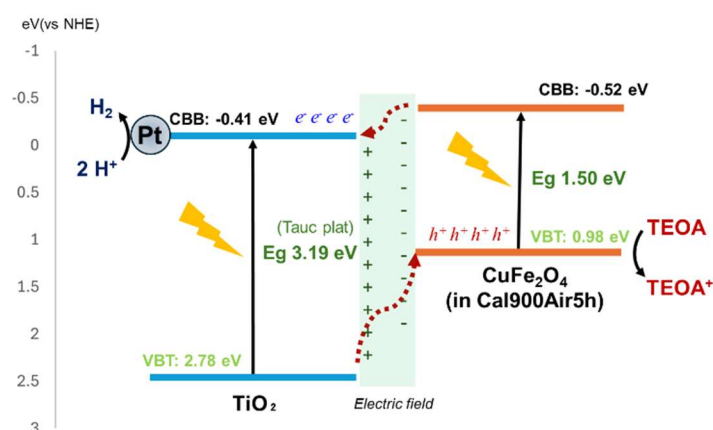


図1 精錬スラグ焼成体と TiO_2 との複合体表面での水素生成光触媒反応機構の提案

2) においては、超難処理金鉱石 (double refractory gold ores, DRGOs) とよばれている炭素質を含む硫化物内包型金鉱石が未利用資源であり、この開発を課題として取り組んでいる。今年度は DRGOs を複数の産出国から収集し、これに対して、大気汚染を誘発する「焙焼」ではなく環境にマイルドな前処理法として、バイオオキシデーション (BIOX) を検討した。BIOX では酸性条件で生育する複数の菌種を使うことが可能であり、ここではこの組み合わせの最適化を行った。金抽出法を従来通りのシアン化法とする場合には、BIOX の初期接種菌は好酸性従属栄養細菌を含む鉄酸化細菌とイオウ酸化細菌の mixed culture とするのが、後続するシアン抽出率が最も高くなり、一方、金抽出法をチオ尿素とする場合には、BIOX の初期接種菌は好酸性従属栄養細菌を含まない鉄酸化細菌とイオウ酸化細菌の mixed culture とするのが、後続するチオ尿素抽出率が最も早く抽出でき、しかも高い抽出率を得た。このことは、DRGOs 中の炭素質とチオ尿素は親和性が低く、炭素質分を改質しないままに取り扱うほうが、抽出段階において妨害が少ないことを示している。

チオ尿素抽出の特徴は、強酸性条件で錯体が安定していること、抽出した金錯体が炭素質にほとんど再吸着しないことで、BIOX プロセスに後続するものとして pH 条件を大きく変化させる必要がないこと、シアンに比べると毒性が低いこと、しかもほぼ 100% の安定した抽出率が得られることなどのメリットを実際に複数の DRGOs を用いて実証した。また、抽出したチ

オ尿素錯体は、桁違いの Fe^{3+} イオンが共存しているにもかかわらず、一般的な陽イオン交換樹脂によって完全回収できることもわかった。この成果は国際学会口頭発表および査読付き国際誌にオープンアクセスとして公表し、DRGOs は五大洲に渡って世界中に点在していることを考えると、インパクトが大きいものと思われる。ただし、実装業の中ではチオ尿素抽出に対応したプラント設計になっておらず、シアン抽出法を前提とした前処理法の開発も依然として重要である。ここでは、炭素質にアクセスする方法として、リグニン分解系酵素（リグニンペルオキシダーゼ、マンガンペルオキシダーゼ、ラッカーゼ）処理や、界面活性剤処理も検討している。ラッカーゼ処理では、逐次添加法で良好な成績を示し、国際学会および査読付き国際誌に公表した。界面活性剤処理の方法については、メカニズムや効率の面でまだ調査検討中であり、論文公表は次年度に持ち込まれた。

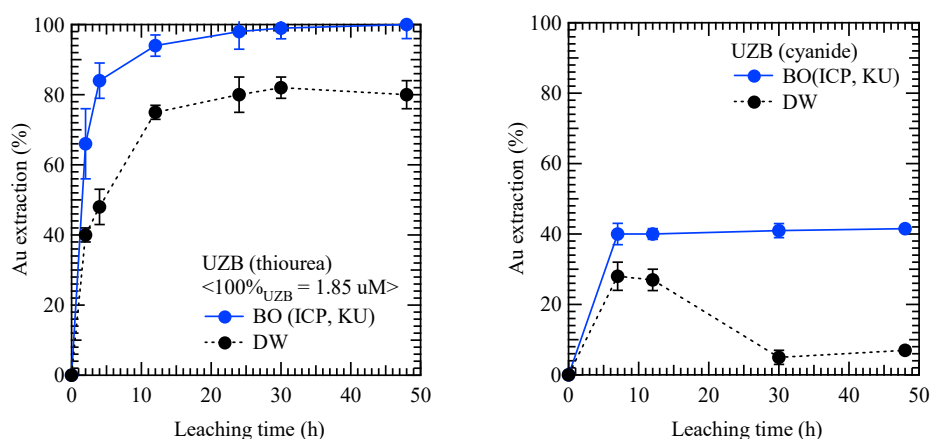


図2 DRGOからの金のチオ尿素抽出（左）とシアン抽出（右）。青がBIOX後、黒がBIOX前の試料を用いた場合である。

3. 共同研究者

1)

Chitiphon Chuaicham（元理工総研、次席研究員、現在 タイ チュラロンコン大学 講師）

Cai Weinan（理工総研、次席研究員）

伊東将吾（創造理工学部 4年）

大谷文章（北海道大学 名誉教授）

2)

一瀬博文（九州大学大学院農学研究院 准教授）

Cindy（九州大学大学院工学府博士課程 JSPS DC1）

滝本琉星（九州大学大学院工学府修士課程 1年）

下村 みあ（早稲田大学 創造理工学部 4年）

Jacques Eksteen（豪州 カーティン大学 教授）

Hayrullo Hamidov（ウズベキスタン ナボイ大学 教授）

Ismaila Dabo（米国 カーネギーメロン大学 教授）

Kojo Twum Konadu（ガーナ 鉱山工科大学 講師）

4. 研究業績

4.1 學術論文

- 1) Keiko Sasaki, Ikumi Suyama, Ryusei Takimoto , Kojo Twum Konadu , Hirofumi Ichinose, Jacques Eksteen, Complete gold extraction and recovery from double refractory gold ores by thiourea after bio-oxidation of sulfides by mixed cultures, Hydrometallurgy 227 (2024) 106330(国際共著)
- 2) Changshuai Chen; Sulakshana Shenoy; Chitiphon Chuaicham; Jirawat Trakulmututa; Quanzhi Tian; Haijun Zhang; Keiko Sasaki, Enhancing Photocatalytic Efficiency: Geopolymer-Supported TiO₂ Composites for Sustainable Organic Pollutant Degradation, Optical Materials, 150 (2024) 115165(国際共著)
- 3) (*Best Paper Award*) Ikumi Suyama, Diego Mendoza, Takashi Kaneta, Keiko Sasaki, Trace analysis of Au in carbonaceous gold ores by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and mass spectrometry, Mater. Trans, 65(6) (2024) 644-651
- 4) Assadawoot Srikhaow, Chitiphon Chuaichama, Jirawat Trakulmututa, Kaiqian Shu, Keiko Sasaki, Mg-modified graphitic carbon nitride/converter slag composites as an efficient photocatalyst for sugar Conversion, RSC Sustainable Energy & Fuels, DOI: 10.1039/D4SE00209A
- 5) G. P. W. Suyantara, H. Miki, T. Hirajima, K. Sasaki, D. Ochi, Y. Aoki, Selective Flotation of Copper Concentrates Containing Arsenic Minerals Using Potassium Amyl Xanthate and Oxidation Treatment, Materials Transactions, 65 (2024) 27-36
- 6) D. Berdakh, H. Miki, G T. Hirajima, K. Sasaki, A. Ulmaszoda, R. Nakao, D. Ochi, Y. Aoki, G. P. W. Suyantara, Effect of Oxidation Treatment on the Selective Separation of Molybdenite from Chalcocite Using Flotation, Powder Technology, 431 (2024) 119078. (国際共著)
- 7) Diego M. Mendoza, Hirofumi Ichinose, Ryotaro Sakai, Kojo T. Konadu, Ikumi Suyama, Cindy, Keiko Sasaki, Defining the applicable pathway of laccase pre-treatment in the bio-mineral processing of double refractory gold ores based on carbonaceous matter characterization, Journal of Environmental Chemical Engineering, 12, 2024, 113997.
- 8) Sulakshana Shenoy, Chitiphon Chuaicham, Karthikeyan Sekar, Keiko Sasaki, Seamless carbon nitride growth on bimetallic oxide for antibiotic residue degradation, Environmental Chemistry Letters, doi.org/10.1007/s10311-024-01781-9. (国際共著)
- 9) Jirawat Trakulmututa, Chitiphon Chuaicham, Assadawoot Srikhaow, Keiko Sasaki, Transforming temperature effects on TiO₂/iron oxide composite derived from copper slag as a photocatalyst for glucose conversion, Sustainable Materials and Technologies, 42, 2024, e01129.
- 10) Cindy, Hirofumi Ichinose, Diego M. Mendoza, Kojo T. Konadu, Ryusei Takimoto, Gde Pandhe, Keiko Sasaki, Enhancing the Biotreatment of Carbonaceous Matter in Double Refractory Gold Ores: The Impact of Various Mediators on Laccase Performance, Process Safety and Environmental Protection 194(2025) 1360-1371. (国際共著)
- 11) Quanzhi Tian, Zhen Zhang; Weijie Meng; Yinhai Pan; Shuo Yao; Haijun Zhang;

Mengmeng Wang; Keiko Sasaki, Chemical associations of selenium oxyanions in metal oxides derived from layered double hydroxides: An implication for the immobilization of radionuclide, *Environmental Research*, 269 (2025) 120951 (国際共著)

- 12) Chitiphon Chuaicham, Pilasinee Limsuwan, Jutharat Pongpaia, Doungporn Yiamsawas, Wiwut Tanthapanichakoon, Kreangkrai Maneeintr, Jirawat Trakulmututa, Assadawoot Srikhaow, Siwaporn Meejoo Smith, Keiko Sasaki, Harnessing Durian Seed and Shell Waste-Derived Activated Carbon for Effective Aqueous Phenol Removal, *Adsorption*, doi.org/10.1007/s10450-025-00606-7 (国際共著)

4.2 総説・著書

- 1) Keiko Sasaki, Chitiphon Chuaicham, Binglin Guo, Quanzhi Tian, "Key conception, current practice and future sustainability of waste-to-materials in low-carbon construction" in "Wastes to Low-Carbon Construction Materials", 2024, Elsevier

4.3 招待講演

- 1) (*plenary*) Keiko Sasaki, Conversion of industrial wastes into smart materials for green transformation, EARTH 2025 (Changsha), November, 2024.
- 2) (*invited*) Keiko Sasaki, Conversion of industrial wastes into smart materials for green energy, The 4th International Conference on Energy-Earth-Environment-Engineering (Tashkent), December, 2024.
- 3) 笹木圭子、資源・素材学会 学術功績賞 受賞記念講演

4.4 受賞・表彰

- 1) 資源・素材学会 学術功績賞、2025 年 3 月
- 2) 資源・素材学会 論文賞、2025 年 3 月

4.5 学会および社会的活動

- 1) 米国化学会会員として、光触媒関係の論文査読多数
- 2) COM2024(Halifax, Canada) において、International Biohydrometallurgy Society の International Scientific Committee Meeting に出席
- 3) 資源・素材学会 正会員として、春季大会(東京)および秋季大会(秋田)に出席、前学会長として将来構想委員会を開催
- 4) 日本学術会議第三部会員として、サーキュラーエコノミーのための資源・材料の循環利用検討分科会委員長として、学術フォーラム「サステナブル社会への移行における資源循環の役割」を 2024 年 11 月に一般公開として開催 (<https://www.scj.go.jp/ja/event/index.html>)、当該分野の学術課題をまとめた見解を作成中である。
- 5) 伊東将悟、シティフォンチャイチャム、笹木圭子、ウズベキスタン銅鉱石の浮選尾鉱から合成した光触媒複合体による水素の生成 (ポスター)、資源・素材学会関東支部 (津田沼) 2024.08
- 6) 顔超雲、シティフォンチャイチャム、笹木圭子、転炉スラグを基とした光触媒複合体によ

る水素の合成（ポスター）、資源・素材学会関東支部（津田沼）2024.08

- 7) Keiko Sasaki, Ikumi Suyama, Mia Shimomura, Ryusei Takimoto, Kojo Konadu, Complete gold extraction from double refractory gold ores by thiourea after bio-oxidation of sulfides using mixed culture (oral), IBS 2024 (Halifax, Canada) 2024.08
- 8) Cindy, Hirofumi Ichinose, Keiko Sasaki, Laccase-Mediator System Using Violuric Acid for Biodegradation of Carbonaceous Matter in Double Refractory Gold Ores (oral), IBS 2024 (Halifax, Canada) 2024.08
- 9) Ryusei Takimoto, Ikumi Suyama, Keiko Sasaki, Bio-oxidation of double refractory gold ores by the mixed culture including acidophilic heterotroph prior to cyanidation (poster), IBS 2024 (Halifax, Canada) 2024.08
- 10) (*plenary*) Keiko Sasaki, Conversion of industrial wastes into smart materials for green transformation, EARTH 2025 (Changsha), 2024.08
- 11) (*invited*) Keiko Sasaki, Conversion of industrial wastes into smart materials for green energy, The 4th International Conference on Energy-Earth-Environment-Engineering (Tashkent), 2024. 12
- 12) 笹木圭子、ジオミメティクス環境材料およびバイオミネラルプロセッシングに関する分光学的研究, 資源・素材学会 学術功績賞 受賞記念講演, 2025.03
- 13)

5. 研究活動の課題と展望

2024年度の光触媒研究は、早大に赴任して初年度であったため、1名の学部4年生の卒論として、SATREPSプロジェクトを遂行した。この学生は卒業前の3月に学会発表を行う予定である。欲を言えば、得られた光触媒複合体の接合界面のTEM-EDX観察ができればよかったが、接合面を探すことは熟練を要する。今後の光触媒複合体の研究は、SATREPSプロジェクトをより水素発生効率を高める工夫をしながら継続するほか、日本の鉄鋼スラグと主触媒との複合化を成功させ、CO₂排出量の高い鉄鋼プロセスから排出されるスラグをもとにした光触媒によってより高い量子効率を得る方向を目指す方が研究としてはインパクトが高い。

さらに、粘土鉱物のような天然の2次元鉱物やメタルフリー光触媒に異元素ドーピングをして、電子トラップ密度を高めて、触媒としての効率を高めつつ、主触媒との複合化により、H₂生成やCO₂還元などクリーンエネルギー生成の方向をめざしている。