

令和 6 年 6 月 23 日現在

機関番号：50102

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14664

研究課題名（和文）セルロースナノファイバーとキトサンを骨格とした高強度金属除去回収ゲル材料の創製

研究課題名（英文）Preparation and characterization of cellulose nanofiber and chitosan based hydrogels for removal and recovery of heavy metal

研究代表者

藤田 彩華 (Fujita, Sayaka)

苫小牧工業高等専門学校・創造工学科・准教授

研究者番号：90782011

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、キトサンとセルロースナノファイバーを基材とした金属除去回収材料の創製を目指した。キレート剤であるエチレンジアミン四酢酸（EDTA）を導入したキトサン誘導体の分子間架橋を行い得られたキトサンゲルは短時間で重金属イオンを水中から除去できることが示された。また、セルロースナノファイバー表層にEDTAを導入することで短時間に金属イオンを吸着するナノ繊維の合成にも成功した。金属吸着後は希酸で処理することで金属脱着が可能であり、吸着・脱着を繰り返しても吸着性能が大きく低下せず、反復使用に耐えうる材料であることを確認した。本材料は排水処理や有用金属資源の回収などへ応用できると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、産業活動に由来する有害化学物質による環境汚染が多発しているが、その一つに重金属による水質汚染が挙げられる。水資源の利用や環境保全の観点から、重金属を効率よく迅速に処理し、可能な限り元の安全な状態に戻す技術が必要不可欠である。重金属吸着材は通常合成高分子を支持体としたものが多い。しかし、石油資源の安定かつ持続的な供給に対する懸念や、二酸化炭素排出抑制の観点から循環型社会に向けて石油資源に依存しない吸着材の開発が必要とされる。本研究で開発した重金属吸着回収材は天然高分子で構成され、安全で環境低負荷性材料といえる。本材料は水質浄化や有用金属回収など様々な分野で応用できると期待される。

研究成果の概要（英文）：The aim of this research was to develop a chitosan and cellulose nanofibre based material for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. The hydrogels were prepared from EDTA-chitosan by cross-linking with ethylene glycol diglycidyl ether as a cross-linking agent. Chitosan hydrogels showed adsorption towards metal ion, and the adsorption process in aqueous solution was achieved in a short time. Furthermore, EDTA grafting was carried out on the surface of cellulose nanofibres to convert into chelating nanofibres. The chelating nanofibres preferentially adsorbed transition metals in aqueous solutions and the adsorption was extremely fast. There was no significant loss of adsorption efficiency even after continuous adsorption-desorption cycles, confirming the good stability. Based on these results, these adsorbents are expected to be applied in the fields of remediation and treatment of wastewater containing heavy metal ions.

研究分野：天然高分子

キーワード：キトサン セルロースナノファイバー 金属吸着材料

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

重金属廃水処理やレアメタル回収における安全面の確保や資源循環問題は、持続可能な社会構築のためにも解決しなければならぬ。申請者は、これまで天然高分子を用いた環境低負荷な金属除去回収材の創製を行ってきた。金属と安定なキレート形成する EDTA を導入した水溶性キトサン誘導体が金属イオンを捕捉・凝集し除去できることを報告した[Fujita *et al.*, *RSC Advance*, **6**, 10385, (2016)]。水溶性ポリマーである故に金属イオンとの接触効率がが高く、瞬時に金属イオンを捕捉し、低濃度で含まれる金属イオンもほぼ完全に除去可能であることを明らかにした。しかし、次の二点が課題として残った。(1)金属イオンの捕捉で電荷密度が変動し電荷中和が生じて凝集が生じるが、溶液 pH によっては金属イオンを捕捉していても溶液中にポリマーが残留し、使用条件が限定されてしまう。(2)凝集物から金属を回収する場合、金属吸着機能と凝集物形成がどちらもキレート形成で発生するため金属脱着で凝集物の崩壊が生じ、金属イオンとポリマーの分離が容易ではなく、金属回収の用途には適していない。

そこで、ハイドロゲルに着目した。ハイドロゲルは三次元網目構造内に溶媒(水)を取り込むため、溶媒と高分子鎖との接触面積が大きく、固体吸着材と比較して金属吸着効率が高い。EDTA キトサン誘導体を骨格としたハイドロゲルを合成することで、上記に二点の課題を克服できると考え研究を実施した。

2. 研究の目的

本研究ではキトサンとセルロースナノファイバー(CNF)を基材とした重金属除去回収材料の合成技術の構築とその物理特性および金属吸着特性の評価を目的とした。原料として天然高分子を用いることにより安全で環境低負荷性を持つ材料として持続可能な社会構築への貢献を目指す。

3. 研究の方法

(1)重金属吸着ゲル材料

水溶性 EDTA キトサン(ED-CS)の分子間架橋構造を導入するために、両末端に活性エポキシ基を持つエチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDE)を用いて架橋反応を行った。ED-CS 濃度や EGDE 添加量について検討を行い、ED-CS ゲルの合成技術を構築する。

(2)重金属吸着ナノ繊維材料

CNF の持つ超表面積効果により、吸着効率が極めて高いナノ繊維材料の合成ができると着想した。また、CNF は高い結晶性から鋼鉄材料以上の強靱性を持つ。その性質から、吸着-脱着を繰り返し行う反復使用に耐える材料が提供できるのではないかと考え、CNF 表面水酸基に EDTA をグラフト化修飾することで金属吸着ナノ繊維材料の合成を試みた。CNF としては、カルボキシメチルセルロースを含む培地で酢酸菌を培養することで得られる CNF (ナノフィブリル化バクテリアセルロース; NFBC) を選択した。一般的な CNF は植物繊維を機械的もしくは化学的処理により調製され断裂・褶曲など不均一な繊維形態であり、その繊維長は僅か~2 μm である。一方、NFBC は均一かつ 15 μm 以上の繊維長を有する利点を持つ。NFBC の特性を保持しつつ、表面への EDTA グラフト化反応の方法を確立する。

(1)および(2)で得られた材料について、構造解析および重金属吸着特性を評価し、金属除去・回収材料としての有用性を見出す。

4. 研究成果

(1)重金属吸着ゲル材料

ED-CS をアルカリ水溶液中にて EGDE を用いて架橋反応を行った (Fig. 1)。ED-CS 濃度 5-10 wt% に振り、架橋反応を行ったところ、7.5 wt% 以上でゲル化が確認された。ED-CS ゲルの FTIR スペクトルでは、ED-CS に比べエーテル由来 (1050 cm^{-1}) とメチレン由来 ($1400, 2950\text{ cm}^{-1}$) の吸収強度が増加しており、ED-CS の水酸基が EGDE とエーテル結合で架橋されたと示唆された。さらに、そのレオロジー特性は貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' が周波数に依らず一定であり、 G' が G'' よりも高く弾性ゲルの特長を示していた。ED-ch 濃度および EGDE 添加量を増加させると G' の上昇が見られゲル強度が向上していたことから、ED-ch 濃度と EGDE 添加量により物理的強度を制御できることが明らかとなった。

次に、ED-CS ゲルの成形合成を検討した。キトサンを含め多糖由来のハイドロゲルは、熱可塑性や有機溶媒への溶解性が無いため成形加工性に乏しく、一度バルク合成したものを粉末化した不規則形状のものが多い。不規則形状の粉末では、金属吸着後の材料回収が困難であるため、球状粒子の合成を試みた。Fig. 2 に示すよう、流動パラフィン(油相)中に、ED-CS 溶液(水相)を添加し、攪拌によって生じた剪断力と水/油界面の表面張力により形成される液滴内の架

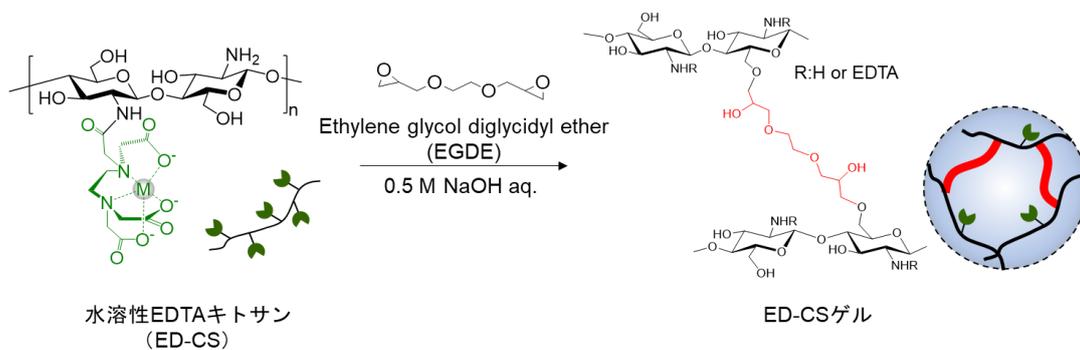


Fig. 1 ED-CS ゲルの合成スキーム

橋反応を試みた。その結果、球状ゲルが得られ ED-CS ゲルの成形に成功した。また、攪拌速度が高くなるにつれて粒径が小さくなることが確認された。これは、攪拌速度の上昇により高い剪断力が発生し、反応溶液がより小さな液滴に分裂され粒径が減少したと考えられる。このことから、攪拌速度により粒径を制御できることが確認された。攪拌速度 400 rpm で合成した球状 ED-CS ゲルの粒径は平均 1.7 ± 0.4 mm (水膨潤時) であることが確認された。また、粒径分布は短分散であり粒径を制御できることが確認された (Fig. 3)。

球状 ED-CS ゲルを用いて、金属吸着性の評価を行った。Cu(II)に対する吸着性は開始 15 分で Cu(II)溶液中の 99% の Cu(II)を吸着することが確認された (Fig. 4)。また、3 つの吸着等温式 (Langmuir, Freundlich, BET) を用いて ED-CS ゲルの吸着モデルを決定したところ、Langmuir と Freundlich モデルに高い相関を示すことが分かった。従って、ED-CS ゲルは化学結合による単分子層吸着であることが明らかとなった。Freundlich 式より、 n の値が 1 より大きいことから広い濃度範囲にわたって同程度の吸着量を有すると考えられる。最大吸着量は 714 mg/g と高い値を示しており、ED-CS ゲルが重金属吸着材料として高い吸着能を持つことが明らかとなった。

また、金属吸着-脱着を繰り返すによる材料崩壊が生じない材料を目指し、高強度ゲル材料として ED-CS と CNF が互いに独立的な高分子ネットワーク構造を構築したダブルネットワーク (DN) ゲルの合成を試みた。ED-CS ゲルを一次ネットワークとし、CNF を二次ネットワークとする DN ゲルの合成を目指し、CNF

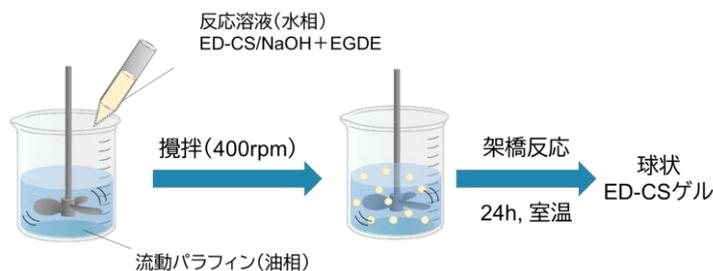


Fig. 2 球状 ED-CS の合成手法

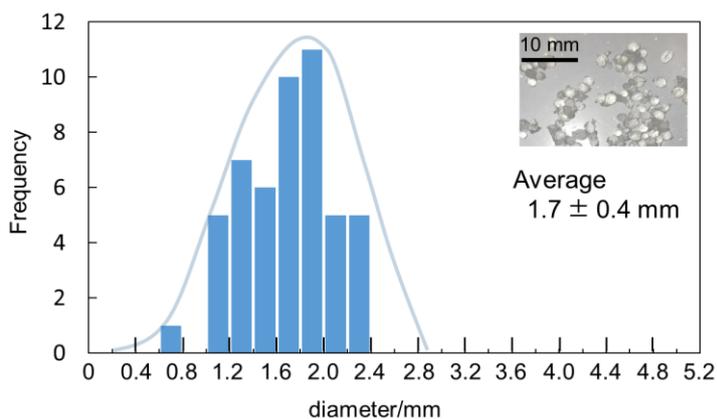


Fig. 3 膨潤時の ED-CS ゲルの粒径分布

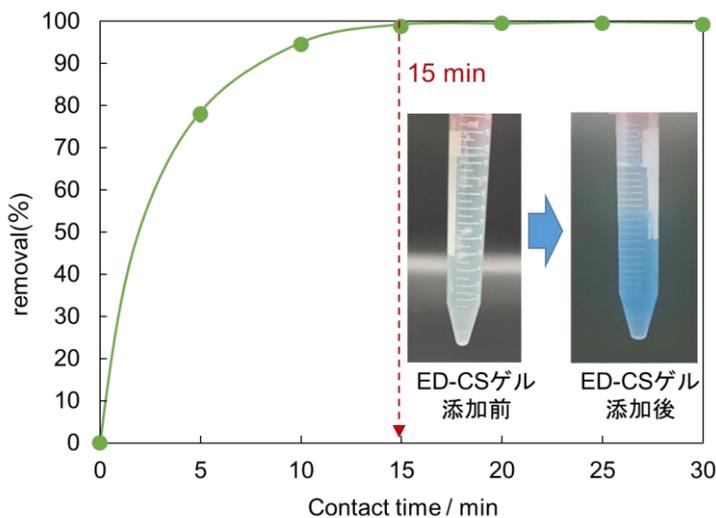


Fig. 4 ED-CS ゲルによる Cu(II)吸着量の経時変化
Cu(II)初濃度 100 ppm, pH 5.0, ED-CS ゲル 1 g/L

単独でのハイドロゲルの合成を実施した。CNF としては NFBC を用いた。NFBC の分子鎖間に EGDE を用いて架橋構造の導入を試みたが、NFBC 水酸基に EGDE が反応していることを確認したが架橋構造が導入されずハイドロゲルの合成には至らなかった。そこで、NFBC の利点を生かした金属吸着材料の合成を目指し、(2)NFBC 表層水酸基への EDTA グラフト化修飾を行った。

(2) 重金属吸着ナノ繊維材料

NFBC を DMSO 溶媒中にて分散させ、EDTA 一無水物を添加し NFBC 表層水酸基への EDTA グラフト化 NFBC (ED-NFBC) の合成を行った (Fig. 5)。合成した ED-NFBC の FT-IR スペクトルからは、原料 NFBC ではみられなかったエステル由来する C=O の伸縮振動 (1730 cm^{-1})、カルボキシルイオンによる伸縮振動 (1460 、 1600

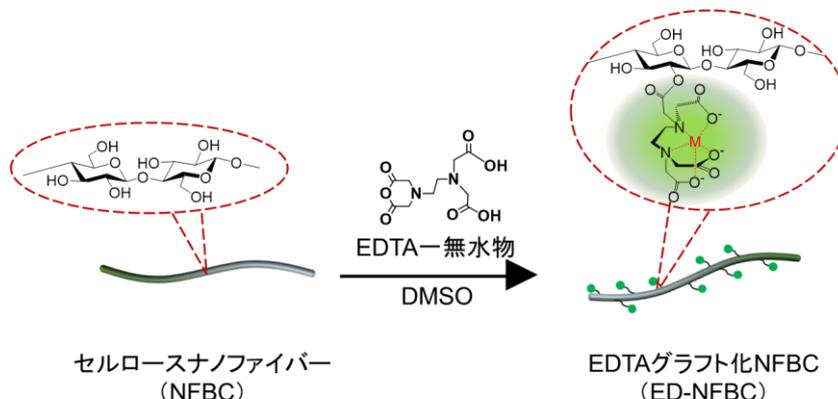


Fig. 5 ED-NFBC の合成スキーム

cm^{-1}) の吸収がみられた。よって EDTA が NFBC とエステル結合でグラフト化したと推定した。NFBC 繊維内部で EDTA 置換が進行した場合、セルロース分子間水素結合が切断され、結晶化度が低下することが予想される。合成した ED-NFBC の XRD は $2\theta = 14.6^\circ$ 、 16.7° 、 22.5° にセルロース I 型結晶面の回折が確認され、その結晶化度はグラフト化度に関わらず NFBC とほぼ同一 (58%) であった。SEM による形態観察からは、繊維構造自体もナノ構造を保持していることが確認された。したがって、EDTA グラフト化反応は NFBC 表層でのみ進行し、繊維構造は反応前後で変化しないことが明らかとなった。以上、NFBC の表層水酸基に EDTA 一無水物を導入することで ED-NFBC の合成に成功した。

次に ED-NFBC の Cu(II) に対する吸着性評価を行った。Cu(II) 吸着量の経時変化を求めた結果、急速に吸着が行われ、開始 5 分で速やかに進行し、1 時間で吸着平衡に達することがわかった (Fig. 6)。一般に EDTA の金属吸着では 1) 重金属が拡散して EDTA に遭遇する段階、2) キレート形成する段階の二段階で進行する。固相固定化した EDTA の場合、1) が律速段階となるが、NFBC は極めて高い表面積を持ち、水中で三次元的なネットワーク構造を示すため、極めて短時間で吸着したと考えられる。また、その吸着反応は擬一次吸着速度式に適合することがわかった。Langmuir 吸着モデルに強い相関を示していたことから、ED-NFBC は吸着サイトに Cu(II) が 1 対 1 で単分子層化学吸着しているといえる。合成時の EDTAM 添加量の増加に伴って最大吸着量 Q_{max} が向上しており、吸着量は合成段階で制御できることが明らかになった。

また、ED-NFBC の各種金属に対する吸着試験を行ったところ (Fig.7)、吸着量は Pb(II) が一番

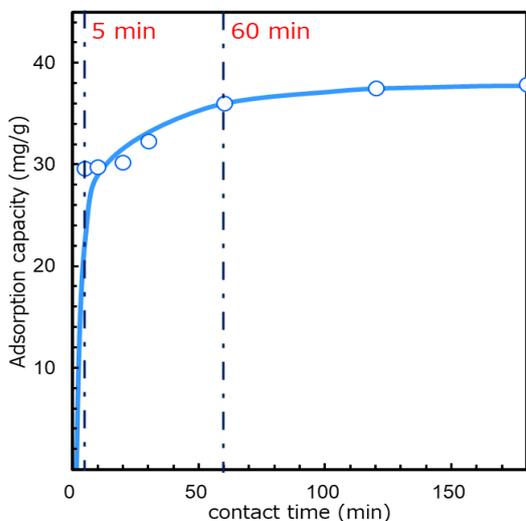


Fig. 6 ED-NFBC による Cu(II) 吸着量経時変化
Cu(II) 初濃度 100 ppm, pH 5.0, 吸着材 1 g/L

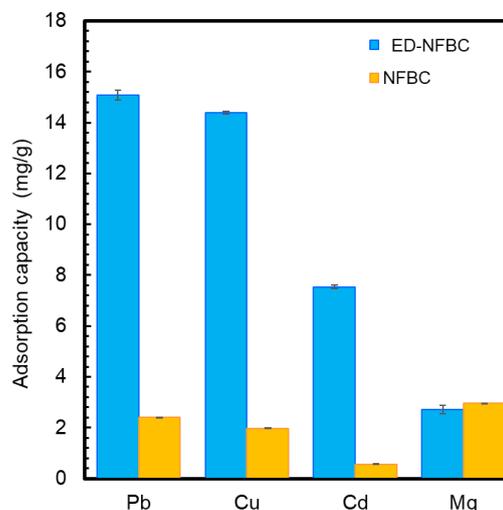


Fig. 7 各金属イオンに対する吸着性
金属初濃度 25 ppm, pH 5.0, 吸着材 1 g/L

高く、次に Cu(II)、Cd(II)と続いた。一方、Mg(II)は他に比べて圧倒的に低い値となった。以上の結果から、ED-NFBC の吸着性は EDTA のキレート安定度定数に強く依存し、安定な錯体を形成する Pb(II)などの遷移金属は選択的に吸着できることが明らかになった。吸着能の差異から、多種金属が存在する中で選択的に重金属の除去への応用が期待できる。さらに、金属吸着後に 1 M HCl で処理することで金属イオンの脱着が可能で、吸着材を再利用できることが示された (Fig. 8)。吸着-脱着のサイクルを繰り返すことで徐々に吸着性能の低下が見られたが、5 回繰り返しても吸着性能は初期の 90% (Cu(II))、80% (Pb(II)) 保持されていた。反復使用にも耐える材料であることが分かった。

以上の検討の結果、EDTA-CS は、今後金属回収やその再利用方法を確立することで、実用的な材料としての利用が期待できる。

ED-NFBC は水中に溶解している重金属イオンを効率よく回収することができる有用な材料であることから、排水処理や有用金属資源の回収などへの応用が期待できる。今後はナノファイバーの特長を活かしたフィルターやフィルムなどへの成型加工を検討することで、より実用的な重金属吸着材としての展開が可能になる。

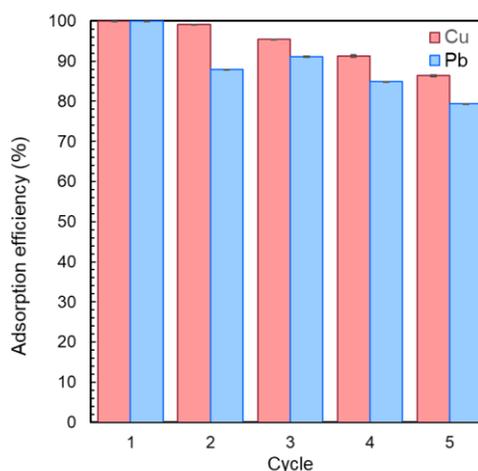


Fig. 8 各サイクルにおける ED-NFBC の Cu(II)および Pb(II)吸着効率

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Fujita Sayaka, Takeda Hijiri, Noda Junki, Wakamori Haruki, Kono Hiroyuki | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 Chitosan Hydrogels Crosslinked with Oxidized Sucrose for Antimicrobial Applications | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Gels | 6. 最初と最後の頁 786 ~ 786 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/gels9100786 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Fujita Sayaka, Tazawa Toshiaki, Kono Hiroyuki | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 Preparation and Enzyme Degradability of Spherical and Water-Absorbent Gels from Sodium Carboxymethyl Cellulose | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Gels | 6. 最初と最後の頁 321 ~ 321 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/gels8050321 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 佐々 涼水、木下 七海、藤田 彩華、岸本 亮太、甲野 裕之、田島 健次 |
| 2. 発表標題 EDTA-グラフト化セルロースナノファイバーの金属吸着特性 |
| 3. 学会等名 第58回 高分子学会北海道支部研究発表会 |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Sayaka Fujita, Yuri Ainai, Hiroyuki Kono |
| 2. 発表標題 Preparation and characterization of the spherical chitosan based hydrogels for removal of heavy metal |
| 3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 藤田 彩華、相内 優里、甲野 裕之 |
| 2. 発表標題 キトサンを基材とした金属吸着ハイドロゲルの合成とその特性 |
| 3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 藤田 彩華, 田澤 寿明, 甲野 裕之 |
| 2. 発表標題 セルロース誘導体を基材とした球状吸水性ゲルの合成と粒径制御 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 藤田彩華, 木下七海, 岸本亮太, 甲野裕之, 田島健次 |
| 2. 発表標題 EDTAグラフト化セルロースナノファイバーの合成と金属吸着特性 |
| 3. 学会等名 セルロース学会第28回年次大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 相内優里, 甲野裕之, 藤田彩華 |
| 2. 発表標題 EDTAキトサンハイドロゲルの合成と金属吸着性 |
| 3. 学会等名 第36回日本キチン・キトサン学会大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 藤田彩華, 加瀬由城, 佐々木俊太, 岸本亮太, 甲野裕之 |
| 2. 発表標題 W/O型エマルジョンを利用したキトサンハイドロゲルの粒径制御 |
| 3. 学会等名 第36回日本キチン・キトサン学会大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計2件

| | |
|------------------------------------|-----------------|
| 1. 著者名 川本克也 | 4. 発行年 2023年 |
| 2. 出版社 シーエムシー出版 | 5. 総ページ数 336 |
| 3. 書名 脱炭素と環境浄化に向けた吸着剤・吸着技術の最新動向 | |

| | |
|--|-----------------|
| 1. 著者名 田島健次, 松島得雄, 小瀬亮太, 藤田彩華, 甲野裕之, 安藤英紀, 石田竜弘 | 4. 発行年 2021年 |
| 2. 出版社 (株) エヌ・ティー・エス | 5. 総ページ数 896 |
| 3. 書名 セルロースナノファイバー 研究と実用化の最前線 | |

〔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 |
|---------|---------|
|---------|---------|