

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360405

研究課題名(和文)ゾルゲル法による無機/バイオ吸着素子の開発と革新的レアメタル分離プロセスの構築

研究課題名(英文)Development of new inorganic-biomass adsorbents using sol-gel method and establishment of innovative separation process for critical metals

研究代表者

馬場 由成 (BABA, YOSHINARI)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：20039291

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円、(間接経費) 4,260,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマスを利用して新規吸着材の開発を行い、レアメタルの吸着選択性と化学構造との関係を明らかにし、さらにイオン鋳型法による吸着選択性がイオンサイズではなく錯体構造の認識によることを見出した。また「ゾル-ゲル法」により無機シリカをハイブリッド化した貫通孔をもつ真球状体シリカ/キトサン誘導体を創製し、超高速クロマト用充填材として活用できた。またコーティングフィルターによる選択的回収技術を確立した。

研究成果の概要(英文)：New adsorbents using chitosan with the primary amine and lignin with phenolic and hydroxyl groups were developed to elucidate the relationship between their chemical structures and selectivity for critical metals. We also found that the adsorbents prepared by the ion-imprinting method were able to recognize not the ion-size of target metal ion but its complex structure. The hybrid adsorbents of silica/chitosan derivatives with through-pores also were obtained by cross-linking the chitosan derivatives with silica (TEOS) using the sol-gel method. The hybrid adsorbents exhibited the high selectivity for precious metals while those on lignin exhibited the selective adsorption for base metals such as Pb, Cd and Zn. Silica/chitosan derivatives achieved the space velocity (SV) of 50-500 folds over the conventional SV in column method. Chitosan-coated filter was also prepared by a dipping method, and selective recovery of In over Ga from industrial wastes was established using this filter.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：リサイクル工学

キーワード：廃棄物再資源化 環境材料 反応・分離化学 分子認識 環境技術

1. 研究開始当初の背景

太陽電池廃パネルや小型廃電子機器などからの希少金属元素(レアアース・レアメタル・貴金属)のリサイクル技術の開発が急務となっているが、これらの廃棄物には少なくとも20種類以上の希少金属元素が含まれており、従来の分離材では対応できない。蟹や海老殻から得られる「キトサン」は、窒素を含む天然多糖類であるが、線、強酸・強塩基にもびくともしない。キトサンのアミノ基は金属イオンと高い親和性を示し、このアミノ基を起点として新たなキレート形成機能を付与した高機能性(高選択性・高容量・高速吸着)キトサン誘導体の開発が期待される。一方、木材の30%を占める「リグニン」は製紙産業の副産物として大量に産出されるが、その殆どが廃棄されている状況である。リグニンはフェニル基を基本単位とする三次元網目構造をもつ高分子化合物であり、フェノール基やカルボン酸が持つ潜在的機能を活用した技術開発が求められている。

本研究は、殆ど鉱物資源のない日本でリサイクルが必須と考えられる金、パラジウム、白金等の「貴金属」、インジウム、ガリウム、コバルト、モリブデン等の「レアメタル」に着目し、コンピューターや携帯電話等の廃電子機器や使用済み触媒、最近では生産工程で排出される太陽電池パネルの不良品からの高効率な回収プロセスを構築するために、「ゾル-ゲル法」によるバイオマスの機能(豊富な配位子と柔軟性)と無機シリカをハイブリッド化した革新的「シリカ/バイオマス吸着素子」を開発し、バイオマス廃棄物の資源化とレアメタルの資源循環システムの構築を同時に達成するものである。

2. 研究の目的

資源循環型社会への移行が求められている今日、太陽電池廃パネルや小型廃電子機器からのレアメタルのリサイクル技術の開発が急務となっている。一方、海老や蟹の殻は食品加工業から発生する産業廃棄物であり、これらの海洋投棄が全面禁止され、殻を構成する「キトサン」の有効活用の技術開発が望まれている。さらに農林業から大量に排出される「リグニン」は現在パルプ工業で燃料としてしか有効活用されておらず、新規な技術開発が求められている。本研究では、「ゾル-ゲル法」により、これらのバイオマス資源と無機シリカをハイブリッド化し、バイオマスの生物構造とシリカ構造体を基盤とする「ハイブリッド化機能+化学的親和力+サイズ認識能」を付与した「高機能性シリカ/バイオマス吸着素子」を開発し、殆ど鉱物資源のない日本でレアメタルを含む電子スクラップに着目し、環境保全型のレアメタル資源リサイクル技術を構築する。

3. 研究の方法

本研究では、「キトサン」や「リグニン」および「シリカ」を出発原料とした新たな吸着材を開発し、それらの吸着挙動を評価した。さらに、工業的応用を目指し、実浸出液からの貴金属回収の実証試験を行った。

(1)ゾル-ゲル法によるハイブリッド吸着材の合成とレアメタルの分離特性

貫通孔を有する多孔性シリカ/バイオハイブリッド吸着材の開発とその最適化

ゾル-ゲル法によりリグニン・キトサンのバイオマスと無機シリカをハイブリッド化したシリカ/バイオマス吸着素子を合成し、そこに導入するキレート配位子の化学構造および細孔構造が最適化されたハイブリッド吸着材を用いてバッチ法、または超高速クロマトグラフィー(Perfusion chromatography)により混合模擬溶液を用いてレアメタルの分離・回収を行い実用化を目指した。

ゾル-ゲル法を用いた分子インプリント法による二重アフィニティーを示すシリカ/キトサンハイブリッド分子認識素子(吸着材)の創製

目的金属イオンに高い吸着選択性を発現するキトサン誘導体との錯体を形成し、トリエトキシシラン(TEOS)を用いて架橋し、その後、酸で金属イオンを除去することによって調製(ゾル-ゲル分子インプリント法)した吸着材を用いて配位子と金属との親和力だけではなく、「イオンの形状やサイズ認識能」を付与した吸着材を創製し、その吸着選択性及び吸着速度の性能評価を行った。

(2)実浸出液からの貴金属回収のための超高速クロマトグラフィーおよびコーティングフィルターを用いた工学的実証試験

貴金属の中でも吸着速度が遅いとされるPt(IV)およびPd(II)の選択的な吸着回収の実用化試験について検討した。ここではベースメタルからの分離と貴金属間の相互分離も含めて検討した。具体的には、大量のベースメタルを含んだ塩酸溶液からのPt(IV)およびPd(II)の選択的な吸着をバッチ法およびカラム法によって評価した。充填カラムを用いるパーフュージョンクロマト法ではシリカとリグニン誘導体・キトサン誘導体とのハイブリッド化によって構築されたメソポアや貫通孔の効果により、超高速で貴金属の吸着実験を行った。一方、キトサン誘導体コーティングフィルターの場合は、大量処理が可能なバッチ法によって行った。これらの分離機能が完全に達成されれば、微量貴金属を含む大量の溶液から高選択的に回収できる工業プロセスの実現が期待される。

4. 研究成果

(1)ゾル-ゲル法によるハイブリッド吸着材の合成とレアメタルの分離特性

貫通孔を有する多孔性シリカ/バイオハイブリッド吸着材の開発とその最適化

ゾル-ゲル法によりキトサン/シリカハイブリッド吸着材を合成し、キレート配位子としてイソチオウレア(POTUC)、ガラクトース(GALC)、ガラクトuron酸(GAALC)などを導入した新規な吸着材を開発した。POTUCによる吸着のpH依存性では、全pH領域においてPd(II)およびRh(III)は架橋キトサン(CLAC)より高い吸着率を示した。一方、塩酸濃度依存性では各貴金属においてCLACよりも高い吸着率を示した。特にPd()では全塩酸濃度領域において高い吸着率を示しており、これはPOTUCの構造中に強力な配位性を示す硫黄原子が存在することによりPd(II)を高選択的に吸着していると考えられる。GALCでは高pH領域でGe(IV)およびB(III)に高い吸着率を示し、Se(VI)については低pH領域で吸着している。これはアニオン種である HSeO_4^- とキトサン由来のアミノ基による静電的相互作用が要因であると考えられる。一方、GAALCでは低pH領域でGe(IV)、Sb(III)以外は吸着されず、Ge(IV)の高選択的分離が可能である。高pH領域ではこれらの吸着率は激減し、B(III)については全pH領域で全く吸着されなかった。これはGAALCのカルボン酸の解離によって生じた、 B(OH)^+ との静電的反発によるものである。(紙面の都合上、POTUC、GALCのpH依存性のグラフは掲載していない)

図1にGALCおよびGAALCによる各金属

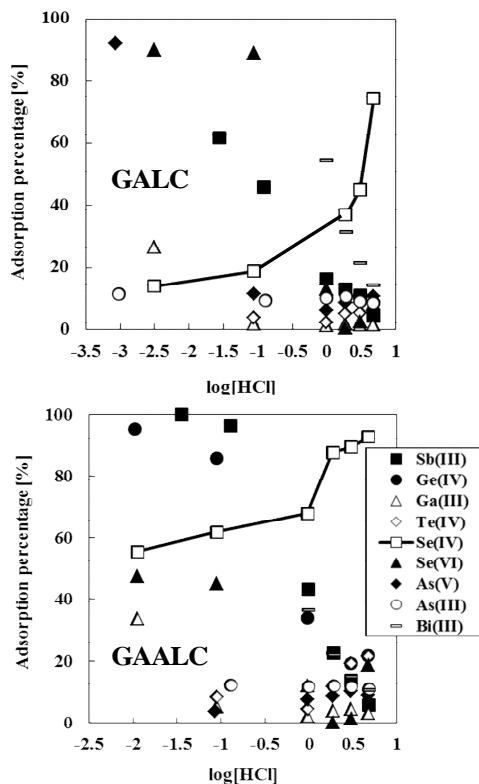


Fig.1 Adsorption percentage of metals on GALC and GAALC from HCl solution.

吸着に対する塩酸濃度依存性を示す。これらはSe(IV)に対して特異的な吸着挙動を示し、Se(IV)の塩化物錯体が塩酸の増加につれてアニオン種となり、キトサンのアミノ基との静電的相互作用により吸着していると考えられる。この特異的な吸着挙動は他の金属イオンや貴金属類との分離ができることを示している。また、Cu(II)やAu(III)の他にSe(IV)が多く含まれる銅電解アノードスライムの8M塩酸の実際の浸出液からの吸着でもSe(IV)への高い吸着選択性が認められた。

ゾル-ゲル法を用いた分子インプリント法による二重アフィニティーを示すシリカ/キトサンハイブリッド分子認識素子の創製

吸着母体にシリカを選択し、配位子としてジピリジルメチルアミンを用い、貴金属イオンに高い吸着能を付与するために、この配位子を2個固定化したBis[(N-ethylaminomethyl)-2-pyridine]amino-Silica(BEPS)およびBis[(N-propylaminomethyl)-2-pyridine]amino-Silica(BPPS)を合成した。スペーサーであるメチレン鎖の制御によって「イオンサイズ認識」の可能性を検討した。まず、BEPSおよびBPPSのアミノ基量の定量を行った。塩酸の飽和吸着量は1.17および0.998 mmol g⁻¹となったことからBEPSおよびBPPSのアミノ基量は約1 mmol g⁻¹であった。

BEPSおよびBPPSの塩酸溶液からの金属イオンの吸着実験結果を図2に示す。Pd(II)

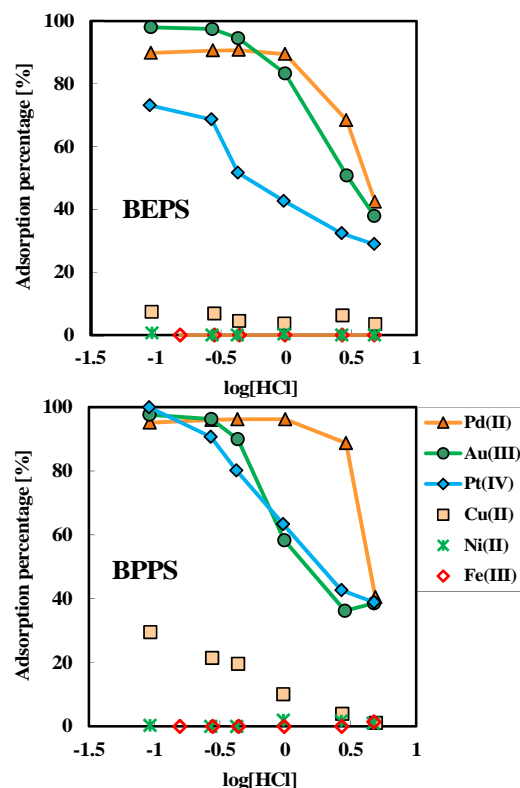


Fig.2 Effect of HCl concentration on the adsorption percentage of metal ions on BEPS and BPPS.

を比較すると、3Mの塩酸でBPPSでは急な吸着率の減少が見られたが、BEPSではあまり減少しなかった。Au(III)も同様な結果であり、これらはBEPSのスペーサーが短く、より安定した錯体を形成したためだと考えられる。一方、Pt(IV)はBEPSよりもBPPSの方が吸着率が高かった。これはスペーサーの分岐点である三級アミンがプロトネーションして、錯体の形成に関与しているためだと考えられる。

BEPSおよびBPPSによる吸着速度の解析では、吸着速度定数を比較するとPd(II)、Au(III)およびPt(IV)の3金属ともBPPSの方が高い値を示した。Pt(IV)では吸着剤の細孔径に違いはあるもののBEPSよりBPPSの方が約4倍大きいことが明らかとなった。さらに吸着の熱力学的パラメーターからBPPSによるPt(IV)の吸着のみが吸着のエンタルピー変化がほぼ0だったことから、静電的に吸着していることが示唆された。

また、キトサン誘導体をトリエトキシランで架橋した、「ハイブリッド型のイオンプリント吸着材」では、イオンサイズを認識するのではなく、金属イオンがとる錯体構造を認識することを見出した。樹脂が強固に架橋できることから「イオンサイズ認識」の発現も期待される。

(2)実浸出液からの貴金属回収のための超高速クロマトグラフィーおよびキトサンコーティングフィルターによる工学的実証試験

塩酸溶液中におけるQNOC(ヒドロキシキノリンキトサン誘導体)によるPd(II)の吸着率と振とう時間の関係を図3に示す。2時間でPd(II)は吸着平衡に達しており、これまでにない迅速な吸着が可能となった。これは、QNOCが大きな貫通孔もつ細孔構造のためにPd(II)の粒子内拡散速度が増加したためと考えられる。

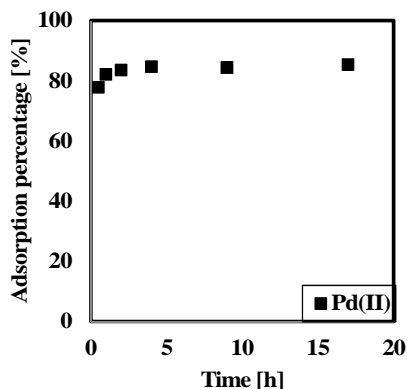


Fig. 3 Effect of contact time on the adsorption percentage of on QNOC from 0.1 mol dm⁻³ HCl.

次に図4にQNOCによる塩酸溶液からの金属イオンの吸着率と吸着後の塩酸濃度の関係を示す。QNOCは低塩酸濃度領域において、貴金属であるPd(II)、Au(III)、Pt(IV)をほぼ

100%回収できることが確認された。しかし、塩酸濃度が高くなると吸着率が低下した。一方、Cu(II)、Ni(II)、Fe(III)は、1 mol dm⁻³以上の塩酸濃度領域においてほとんど吸着されなかった。これは貴金属の殆どが塩化物陰イオン錯体となっているため、プロトネーションした窒素原子と静電的相互作用によって選択的に吸着していると考えられる。これらのことから、QNOCは高塩酸濃度溶液からの貴金属イオンの選択的回収材として活用できることがわかった。

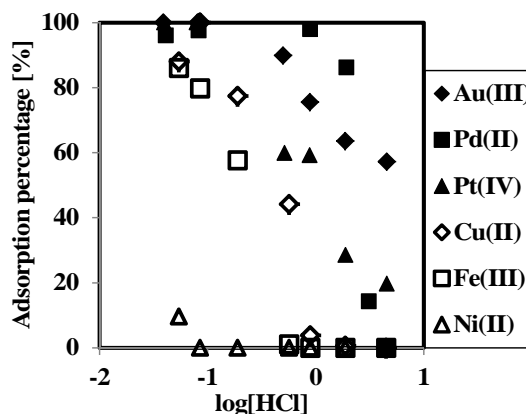


Fig. 4 Effect of HCl concentration on adsorption percentage on QNOC.

表1に貴金属イオンの脱離剤とその脱離率を示す。各金属イオンに対してチオ尿素が高い脱離率を示した。これはチオ尿素の持つ硫黄原子がそれぞれの金属イオンと親和性が高いことに起因すると考えられる。また、Pt(IV)に関しては、Pd(II)やAu(III)が脱離しないNH₃やNaOHの脱離剤を効果的に用いることにより、貴金属間での脱離による分離が可能であることが示唆された。

Desorption reagent	Desorption percentage [%]		
	Pd (II)	Au (III)	Pt(IV)
1 mol dm ⁻³ ammonia (aq)	1.1	0.0	43.2
1 mol dm ⁻³ NaOH	3.6	1.1	59.2
3 mol dm ⁻³ NaCl	0.0	61.1	50.0
3 mol dm ⁻³ HCl	100.0	70.6	71.9
1 mol dm ⁻³ thiourea	97.3	61.8	100.0
1 mol dm ⁻³ thiourea +HCl	96.0	100.0	100.0

Table 1 Desorption percentage of Pd(II), Au(III) and Pt(IV) from QNOC with desorption reagents.

図5にQNOCを充填したカラムによるPd(II)の各空間速度(460, 233, 113, 46 h⁻¹)における破過曲線を示す。この図は空間速度が460 h⁻¹の場合、吸着材体積の630倍のPd(II)溶液を処理することができ、さらに空間速度が233, 113および46 h⁻¹の場合、それぞれ吸着材体積の1200, 1400および2060倍のPd(II)溶液を処理できることがわかった。また、

V/V_{ad} が 7000 付近で供給液濃度と流出濃度が等しくなりカラムは飽和に達した。通常、固定相吸着における空間速度は 10 h^{-1} 以下で行われることが多い。これと比較すると QNOC は非常に迅速なクロマト分離が可能であり、

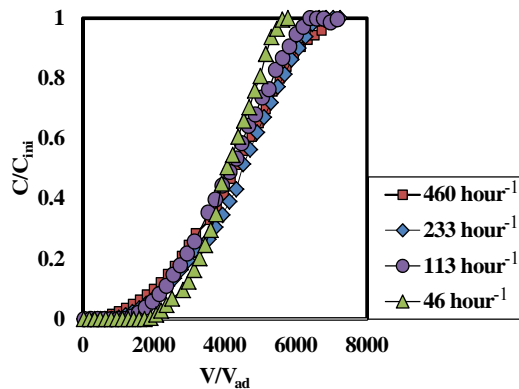


Fig. 5 Breakthrough curves for Pd(II) adsorption on QNOC.

QNOC はパーフェュージョンクロマトグラフィ用吸着剤としての利用が可能であった。また、 $Q_s = 46 \text{ h}^{-1}$ のときカラムの飽和吸着量は $q_m = 1.67 \text{ mol kg}^{-1}$ であった。一方バッチ法を用いた吸着等温線により求めた 303 K、 0.1 mol dm^{-3} 塩酸溶液における QNOC による Pd(II) の飽和吸着量は 2.58 mol dm^{-3} であったことから QNOC 充填カラムによる総交換容量は飽和吸着量の 70% 程度であった。以上述べたように、本吸着材を用いると空間速度が非常に速いにもかかわらず、吸着層体積に対して大量の Pd(II) 溶液を処理することができることがわかった。これは QNOC が大きな貫通孔を有しているため、Pd(II) の粒子内拡散速度が非常に速く、吸着が迅速に行われているためであると考えられる。

次に飽和した QNOC 充填カラムからの Pd(II) の回収およびカラムの再生に関する結果を図 6 に示している。脱離液として 1 mol dm^{-3} チオ尿素 + 1 M HCl 溶液を用いた場合カラムからの Pd(II) の脱離速度は非常に迅速であり、360 倍に濃縮された。吸着と脱離の物質収支から脱離率をそれぞれ算出すると、吸着した Pd(II) の 99.2% が回収された。以上の

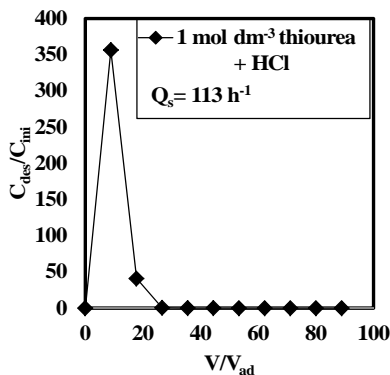


Fig. 6 Desorption curve of Pd(II) from QNOC column.

ことから、QNOC は多量のベースメタルを含んだ塩酸溶液から微量の Pd(II) を非常に迅速かつ高選択的に回収可能であり、また吸着分離した Pd(II) を非常に高濃度に濃縮して回収できることが明らかとなった。

キトサン誘導体樹脂の吸着性とカートリッジフィルターの流量性および操作性の特長を融合させたキトサン誘導体コーティングカートリッジフィルターを創製した。これを用いた塩酸からの Pd(II) の吸着実験では、吸着量は多孔性キトサン誘導体樹脂と同程度であり、平衡到達時間は樹脂と比べて数倍から数十倍とかなり速く、工業的に非常に有用であることが示唆された。さらに従来のコーティング法と比較して、本研究で見出した新規キトサン誘導体によるコーティング法は簡易調製法として工業的に期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件) すべて査読あり

Y. Baba, A quantitative consideration for template effect of palladium(II) using *N*-pyridylmethylchitosan, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 査読有 **29**, 509-517(2011)

Y. Baba, A. Arima, S. Kanemaru, M. Iwakuma, T. Oshima, Extraction Equilibria of Palladium(II) and Platinum(IV) with *N,N*-Di(2-ethylhexyl)aminomethylquinoline from Hydrochloric Acid, *J. Chem. Eng. Japan*, 査読有, **44**(10), 686-691 (2011)

(化学工学会優秀論文賞)

S. Kanemaru, T. Oshima, Y. Baba, Solid-Liquid Extraction and Transport of Metal Ion with the Polymer Inclusion Membrane Using a New Alkylated Pyrolidinedicarboxylic Acid, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 査読有, **45**(10), 816-822 (2012)

T. Oshima, S. Ishizaka, H. Morizono, K. Ohe, Y. Baba, Adsorption behavior of metal ions on alkylhistidine extractant impregnated resins; Effect of functional groups of histidine, *Sep. Purif. Technol.*, 査読有, **114**, 11-16 (2013)

佐々木雄史, 大島達也, 馬場由成, アミン類を固定化したシリカ誘導体の合成と塩酸溶液からの貴金属イオンの吸着特性, *環境資源工学*, 査読有, **60**(3), 145-150 (2013.9) (環境資源工学会論文賞)

その他 5 件

〔学会発表〕(計 25 件) 国際学会 (6 件) や招待講演 (2 件) などを含む

馬場由成 (招待講演) 天然多糖類を活用したキレート形成のための「分離場の創生」と「細孔構造設計」に基づいたレアメタルの高選択的吸着材の開発とその実用化, 化学工学会九州セミナー (2013/11/10) (熊本市市民会館) その他 24 件

[図書] (計4件)

馬場由成、フロンティア出版「レアメタル・希少金属リサイクル技術の最先端」(分担)キチン・キトサンを活用したレアメタル回収のための吸着材の開発とその工学的応用 pp.148-161 (2011)

馬場由成、日刊工業新聞社「トコトンやさしいイオン交換の本」(分担) pp.92-93, 152-153 (2011)

馬場由成、(株)産業調査会「リサイクル・廃棄物辞典」(分担)小型電子機器からのレアメタル回収プロセスの構築を目指したバイオマス吸着素子の開発, pp.442-443 (2011)

馬場由成、(株)産業調査会「リサイクル・廃棄物辞典」(分担)キトサンコーティングフィルターによるインジウムの高選択的分離回収の実用化, pp.444-445 (2011)

[産業財産権]

出願状況 (計4件)

名称: キトサンを用いた貴金属回収カートリッジフィルター

発明者: 馬場由成、共同出願

権利者: 宮崎大学

種類: 特願

番号: 2011-219330

出願年月日: 2011年10月3日

国内外の別: 国内

名称: 金属イオンの吸着材

発明者: 馬場由成

権利者: 宮崎大学

種類: 特願

番号: 2012-141278

出願年月日: 2012年6月22日

国内外の別: 国内

名称: 吸着材、その製造方法、および貴金属の回収方法

発明者: 馬場由成

権利者: 宮崎大学

種類: 特願

番号: 2013-050633

出願年月日: 2013年3月13日

国内外の別: 国内

名称: アセチル化キトサン微粒子を含む金属吸着剤の製造方法、およびアセチル化キトサン微粒子の製造方法

発明者: 馬場由成

権利者: 宮崎大学

種類: 特願

番号: 2013-249320

出願年月日: 2013年12月2日

国内外の別: 国内

取得状況 (計6件)

名称: 吸着材及びその製造方法

発明者: 馬場由成

権利者: 宮崎大学

種類: 特許

番号: 第4852743

取得年月日: 2011年11月4日

国内外の別: 国内

名称: 金の高選択的な抽出

発明者: 馬場由成

権利者: 宮崎大学

種類: 特許

番号: 第4945744

取得年月日: 2012年3月16日

国内外の別: 国内

名称: 架橋キトサンの製造方法

発明者: 馬場由成

権利者: 宮崎大学

種類: 特許

番号: 第5272168

取得年月日: 2013年5月24日

国内外の別: 国内

名称: 金属イオンの吸着剤、並びにそれを用いた吸着方法

発明者: 馬場由成

権利者: 宮崎大学

種類: 特許

番号: 第5046052

取得年月日: 2012年7月27日

国内外の別: 国内

名称: キチンを出発原料とした架橋キトサンによるMo、WおよびVなどのオキソアニオンの回収方法

発明者: 馬場由成

権利者: 宮崎大学

種類: 特許

番号: 第5489033

取得年月日: 2014年3月7日

国内外の別: 国内

名称: シュウ酸含有溶液からのインジウム

の回収方法

発明者: 馬場由成

権利者: 宮崎大学

種類: 特許

番号: 第5505604

出願年月日: 2014年3月28日

国内外の別: 国内

[その他] <http://www.chem.miyazaki-u.ac.jp/~babalab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

馬場 由成 (BABA YOSHINARI)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号: 20039291

(2) 研究分担者

大榮 薫 (OHE KAORU)

宮崎大学・工学部・助教

研究者番号: 00315350

(3) 研究分担者

岩熊 美奈子 (IWAKUMA MINAKO)

都城工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号: 00342593