

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410188

研究課題名(和文)レアメタル抽出能を有する天然物有機-無機複合材料の創成

研究課題名(英文) Rare metal extraction ability of hybrid polymers consist of cyclodextrin and diatomite

研究代表者

近藤 良彦 (Kondo, Yoshihiko)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：00361238

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：シクロデキストリン(CyD)はD-グルコースが環状に連なった構造をしており、その空孔内に他の有機分子を取り込む性質知られている。しかし、CyDは水溶性のため一般的に金属抽出に適さないが、ポリマー化することで水不溶性となる。我々はCyDのポリマー合成中に珪藻土を添加した、CyD-珪藻土複合ポリマーがセシウムを高効率で吸着できることを明らかにしている。本研究ではセシウム吸着機構の解明を目的とし、振とう時間、添加量、pHを変化させた条件での吸着実験を行った。その結果、複合ポリマーは振とう時間1分、弱酸性から中性領域で90%以上の吸着率を示した。また高い吸着容量を有することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Cycrodextrins (CyDs) trous-shaped cyclic oligomer composing of 1,4-linked D-glucopyranose. A variety of organic compounds can be included in their center cavities in aqueous media. A couple years ago, we have reported hybrid polymer consisted of be-ta-CyD and diatomite. In that report, it was shown that the hybrid polymer was high affinity for Cesium ion. In this study, we prepared hybrid polymers consisted of be-ta-CyD and diatomite, where ratio by weight of be-ta-CyD and diatomite in a reaction mixture was changed ranging from 1:0.5, 1:1, and 1:2. It was shown that the cesium extraction value of those hybrid polymers were over 90 % from 1 min of mixture time and mild acidity-neutral of pH condition.

研究分野：超分子化学

キーワード：シクロデキストリン レアメタル ポリマー

### 1. 研究開始当初の背景

レアメタルリサイクルなどに用いられる金属抽出剤に関する研究開発は、様々な研究者が様々な素材を基にして研究しており、多くの報告や特許が出願されている。我々は金属親和性が高いという特徴がある含硫黄大環状化合物(チアカリックス[n]アレーン: TCnA)を用いたレアメタル抽出剤に関する研究を行っている。しかしながら、TCnA誘導体の合成は多段階的に合成を行わなければならないという問題点が存在していた。そこで、新たな抽出剤に基質として比較的手続きしやすい大環状化合物であるシクロデキストリン(CyD: 図1)を選択した。

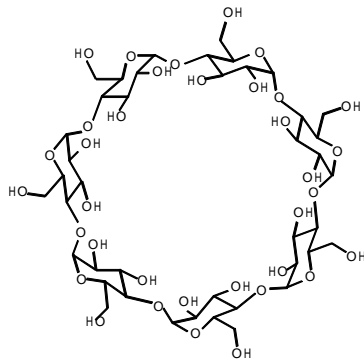


図1 β-シクロデキストリンの構造

CyDはD-グルコースが環状に連なった構造をしており、その空孔内に他の有機分子を取り込む性質(包接)や取り込んだ有機分子を放出(徐放)することが知られており、既に食品や医薬品に利用されている天然由来の大環状化合物である。CyDは水溶性のため一般的に金属抽出への利用が難しい化合物であるが、ポリマー化(CDP)することで不溶性となることが知られている。我々は天然物無機多孔質材料である珪藻土を混在させた、CyD-珪藻土複合ポリマー(珪藻土-CDP)の合成を行い、セシウムの吸着能を検討したところ、珪藻土のみやCDPよりも抽出能が高いという結果(図2)を得ており、特許出願した(特許第5892837号)。

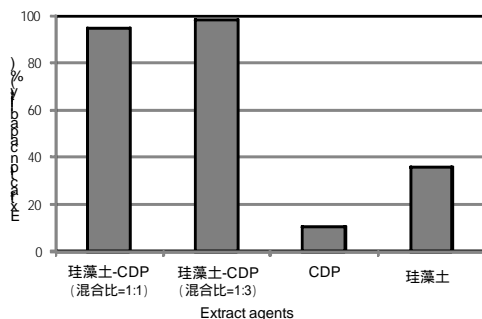


図2 セシウム抽出結果

### 2. 研究の目的

本研究では珪藻土-CDP中の有機、無機物質組成比の金属吸着に及ぼす影響と金属イ

オン吸着機構の解明、更にCyD誘導体を用いたポリマー合成を目的としている。

### 3. 研究の方法

#### (1) 各種珪藻土-CDPの合成

水酸化ナトリウム水溶液にβ-CyDを加え、β-CyDが完全に溶解した後、珪藻土を重量比1:1 (Polymer A)、1:2 (Polymer B)、1:0.5 (Polymer C)となるように添加し、攪拌させながら、エピクロロヒドリンを加え、80℃で6h加熱攪拌させた。反応終了後、室温まで放冷し、反応液に2N塩酸を加え、pH試験紙にて中性になったことを確認した後、ブフナー漏斗を用いて吸引濾過、得られた固体を水とメタノールで洗浄後、減圧乾燥により各種珪藻土-CDPを得た。

#### (2) 添加量変化によるセシウム吸着挙動

セシウム標準溶液(1000 ppm)をイオン交換水で20倍希釈し50 ppmに調整したセシウム標準溶液30 mLにPolymer A、B、Cを0.01 g、0.1 g、0.5 g、1.0 g加え、300 strokes/minで1h振とうした。その後、3500 ppmで30 min遠心分離を行い、静置後、上澄み液を分取し、金属元素濃度を測定した。

#### (3) 振とう時間変化によるセシウム吸着挙動

セシウム標準溶液(1000 ppm)をイオン交換水で20倍希釈し50 ppmに調整したセシウム標準溶液30 mLにPolymer A、B、Cを0.1 g加え、300 strokes/minで1 min、10 min、30 min、1 h振とうした。その後、3500 ppmで30 min遠心分離を行い、静置後、上澄み液を分取し、金属元素濃度を測定した。

#### (4) pH変化によるセシウム吸着挙動

セシウム標準溶液(1000 ppm)をイオン交換水で50倍希釈し20 ppmに調整したものを用い、2N塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを1~8に調整した。調整したセシウム標準溶液30 mLにPolymer A、B、Cを0.1 g加え、300 strokes/minで10 min振とうした。その後、3500 ppmで30 min遠心分離を行い、静置後、上澄み液を分取し、金属元素濃度を測定した。

#### (5) 修飾CyDを用いたポリマー合成

エチレンジアミン修飾β-CyD(EDA-β-CyD)とベンジル基修飾β-CyD(Benzyl-β-CyD)を準備した(図3)。

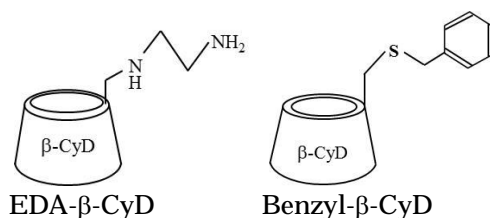


図3 各β-CyD誘導体の構造

水酸化ナトリウム水溶液にβ-CyD 誘導体を溶解させ後、非晶質ケイ酸を添加した。溶解後、エピクロロヒドリンを加え、50 で 7 h 加熱攪拌させた。反応終了後、室温まで放冷し、反応溶液を吸引濾過した。濾液が中性になるまで水で洗浄、さらにメタノールで洗浄後、減圧乾燥した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 各種珪藻土 - CDP の合成

得られた各珪藻土 - CDP の熱重量測定-示差熱分析 (TG-DTA)により有機・無機物質組成比を測定したところ、Polymer A では約 50 %、Polymer B では約 15 %、Polymer C は 70 % 以上の重量減少が確認できたこと。さらに電子顕微鏡 (SEM) 観察・表面スペクトル解析 (図 4) より、CyD-珪藻土複合ポリマーが合成できていることが確認された。

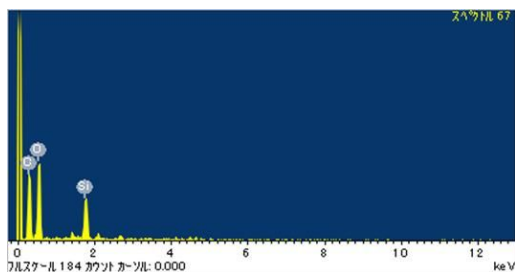
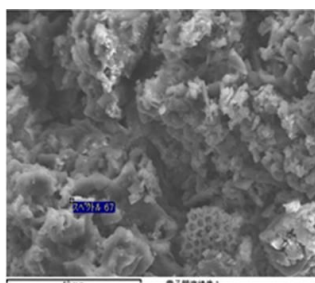


図 4 Polymer A の SEM 画像と表面スペクトル解析結果

##### (2) 添加量変化によるセシウム吸着挙動

図 5 に各 Polymer の添加量変化による吸着率変化を示す。この結果より、全ての Polymer で 0.1 g 以上使用すると 90 % 以上の吸着率を示した。このことは、本実験で使用したセシウム量はおよそ 1.5 mg であることから、1.5 mg のセシウムを吸着するには 0.1 g 以上が必要であることが示唆される。

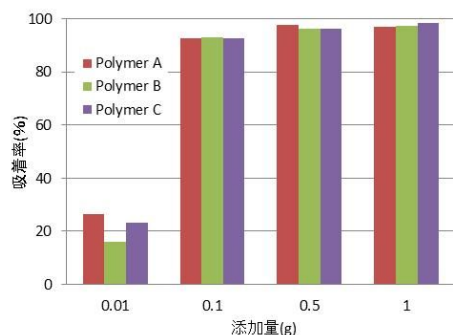


図 5 添加量変化によるセシウム吸着率

一方、各 Polymer の 0.01 g の吸着率から、セシウム吸着容量 (単位量当たりの吸着量) を計算すると、Polymer A が約 40 mg/mg、Polymer B が約 45 mg/mg、Polymer C が約 35 mg/mg であった。

##### (3) 振とう時間変化によるセシウム吸着挙動

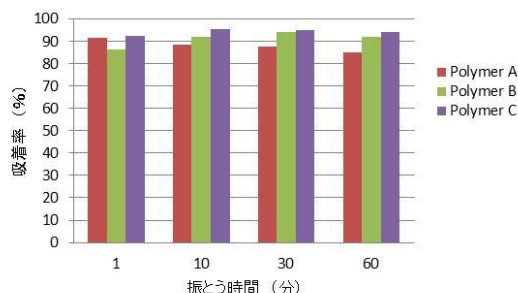


図 6 振とう時間によるセシウム吸着率

振とう時間によるセシウム吸着率の結果から、全ての Polymer で振とう時間 1 分で約 90% の吸着率を示した。このことから、珪藻土 - CDP のセシウムに対する吸着速度がとても早いことが明らかとなった。

##### (4) pH 変化によるセシウム吸着挙動

セシウム吸着に与える pH の影響を調べるために、pH 変化によるセシウム吸着挙動を検討した (図 7)。各 Polymer のセシウム吸着挙動は強酸性条件で低く、およそ pH 4 から中性にかけて吸着率が一定になることが明らかとなった。これは酸性条件下では Polymer 中の金属イオン吸着サイトが中和されることで、セシウム吸着能が下がるものと推測される。この結果から、各 Polymer 中の金属イオン吸着サイトは塩基性であることが示唆される。

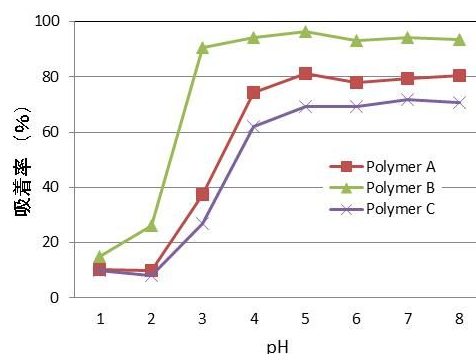
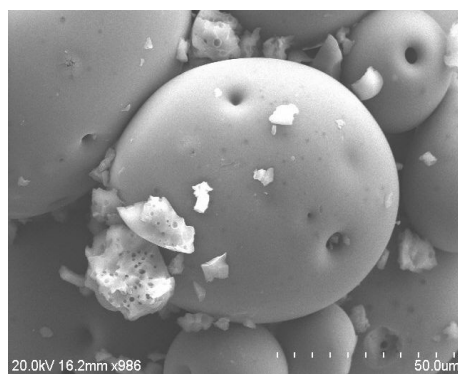


図 7 pH 変化によるセシウム吸着率

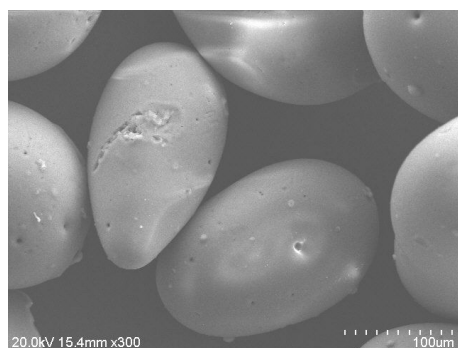
また、Polymer B が pH 3 で吸着率約 90% を示したのに対し、Polymer A、C は 40% 以下であった。これは Polymer B は他の二つに比べて珪藻土比率が大きいことが原因として考えられる。即ち、Polymer 中では珪藻土表面が塩基性を示すことが示唆され、結果として珪藻土比率が大きい Polymer B が pH 3 で吸着率約 90% を示したものと考えられる。

(5) 修飾 CyD を用いたポリマー合成  
 これまでの実験では未修飾 CyD を用いた Polymer の金属吸着能について検討を行ってきた。そこで、CyD に金属親和性が高い官能基を導入した修飾 CyD を用いてポリマー化が達成できれば、より高吸着能ポリマーが期待できる。そこで 2 種類の修飾 CyD を用いたポリマー化の検討を行った。その結果、2 種類ともこれまでと同様の手法を用いてポリマー化できることが明らかとなった。

それぞれの修飾 CyD を用いたポリマーの SEM 画像を図 8 に示す。



× 1000 EDA-β-CDP



× 300 Benzyl-β-CDP

図 8 修飾 CDP の SEM 画像

SEM 画像より、EDA-β-CDP は球状のポリマーとなり、Benzyl-β-CDP は楕円状のポリマーを形成することが明らかとなった。また TG-DTA 測定より、両ポリマー中には無機物質が含まれていないことを確認している。

これら研究成果より、珪藻土 - CDP は高いセシウム吸着能を有し、吸着能力は pH に依存することが判明した。また、修飾 CyD を用いてもポリマー化は可能であることも明らかとなった。今後、珪藻土 - CDP について他の金属種に対する吸着特性の解明を行うことで、より実用性の高い、天然物由来の金属吸着剤となることが期待される。

## 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 7 件 )

Manabu Yamada, Muniyappan Rajiv Gandhi, Yoshihiko Kondo and Fumio Hamada, Synthesis and characterization of *p*-diethylaminomethylthiacalix[4]arene for selective recovery of platinum from automotive catalyst residue, *Supramol. Chem.*, 26(7-8), 620-630 (2014). 査読有り

DOI: 10.1080/10610278.2014.887202

Yoshihiko Kondo, Munkhtuya Ulzii, Shinichi Itoh, Manabu Yamada and Fumio Hamada, High selective extraction ability for platinum-group metals based on thiacalix[6]arene derivatives, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, 20(1), 103-108 (2014). 査読有り  
<http://ci.nii.ac.jp/naid/130005095371>

Munkhtuya Ulzii, Yoshihiko Kondo, Manabu Yamada, and Fumio Hamada, Metal Extraction capability for hybrid polymers consisted of β-cyclodextrin and diatomite, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, 19(1), 32-36, (2013). 査読有り  
<http://ci.nii.ac.jp/naid/130004685654>

( 学会発表 ) ( 計 9 件 )

Yoshihiko Kondo, Munkhtuya Ulzii, Manabu Yamada, Fumio Hamada, Cesium extraction capability based on hybrid polymers consist of β-cyclodextrin and diatomite, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies(PACIFICHEM2015), December 15-20, Honolulu Hawaii.

Chiaki Sannohe, Chisa Matsuda, Yoshihiko Kodno, Fumio Hamada, Synthesis and Gas Adsorption Properties of Hybrid Polymers Consisting of Modified Cyclodextrin and Amorphous Silica, 8<sup>th</sup> Asian Cyclodextrin Conference 第 32 回シクロデキストリンシンポジウム合同会議、2015 年 5 月 14-16 日、くまもと県民交流館パレア ( 熊本県熊本市 )

Yoshihiko Kondo, Munkhtuya Ulzii, Katsuya Tsurubuchi, Manabu Yamada and Fumio Hamada, Cesium extraction for hybrid polymers consist of β-cyclodextrin and diatomite, 17<sup>th</sup> International Cyclodextrin Symposium (ICS17), Saarland University, Saarbrücken, Germany, May 29-31, 2014 高木思野、照井綾乃、松田智紗、近藤良彦、濱田文男、ガス吸蔵能を有する CDP の合

成とその物理的性状、第 31 回シクロデキストリンシンポジウム、2014 年 9 月 11-12 日、島根県民会館（島根県松江市）

Munkhtuya Ulzii, Yoshihiko Kondo, Manabu Yamada and Fumio Hamada, Metal Extraction Profile for Hybrid Polymers Consisted of  $\beta$ -cyclodextrin and Diatomite, 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Engineering for Resources, Akita, Japan, 11.20-11.22, 2013（秋田県秋田市）

近藤良彦、高木思野、山田学、濱田文男、シクロデキストリン - 珪藻土ハイブリッドポリマーの金属抽出挙動、第 30 回シクロデキストリンシンポジウム、2013 年 9 月 12-13 日、くまもと県民交流館パレア（熊本県熊本市）

〔図書〕(計 1 件)

近藤良彦、濱田文男、シーエムシー出版、シクロデキストリンの科学と技術 第 11 章修飾シクロデキストリンの工業的展開、2013、314

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

近藤 良彦 (KONDO Yoshihiko)  
秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・  
講師  
研究者番号：00361238

### (2) 研究分担者

濱田 文男 (HAMADA Fumio)  
秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・  
名誉教授  
研究者番号：40156401

山田 学 (YAMADA Manabu)  
秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・  
助教  
研究者番号：90588477