

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：17601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25550073

研究課題名(和文)濃縮・還元機能を備えた刺激応答性ポリマーによる貴金属イオンの高選択的分離法の開発

研究課題名(英文)Development of highly selective separation method of precious metals with stimuli-responsive polymers having concentration and reduction functions

研究代表者

馬場 由成 (baba, yoshinari)

宮崎大学・工学部・特任教授

研究者番号：20039291

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では「濃縮・還元機能」をもつ刺激応答性ポリマーを創出し、水溶液中の貴金属イオンをナノ粒子として分離・回収する革新的技術開発を行った。新規に合成したポリマーは大量のベースメタルから貴金属イオンのみを高選択的に吸着・濃縮し、ポリマーの表面・界面で還元され、貴金属ナノ粒子が生成した。さらにポリマー膜表面に金ナノ粒子を高密度に生成させることに成功し、分離・回収だけでなく機能性材料開発への応用も期待される。

研究成果の概要(英文)：The final goal of this study is to create the innovative technologies to separate and recover precious metal ions in the aqueous solution as not ions but nano-particles using stimuli-responsive polymers having concentration and reduction functions. The stimuli-responsive (pH or temperature) polymers were newly synthesized using chitosan and chitosan derivatives. These polymers selectively adsorb precious metals in a large amount of base metals, and then the adsorbed precious metals were reduced to get their nano-particles on the surface of the polymers. In addition, we achieved to densely make nano-particles of gold on the polymer surface using the chitosan membrane indicating pH response, indicating that this method is applicable to development of new functional materials as well.

研究分野：分離機能材料工学

キーワード：貴金属ナノ粒子 濃縮・還元機能 刺激応答性ポリマー 水溶性キトサン誘導体 廃電子機器 レアメタル 次世代分離技術 高選択的分離

### 1. 研究開始当初の背景

レアアースや貴金属の希少金属の分離・回収法には、従来から溶媒抽出法、電解法、あるいはキレート樹脂を用いた吸着法が一般に使用されている。しかしながら溶媒抽出法では、有害な有機溶媒の使用や装置に防爆装置の設置を必要とする。電解法では、大量のエネルギーが必要であり、選択的な精密分離が困難である。また吸着法では、大量処理が難しいことやリサイクル操作が煩雑などの欠点を有しており、将来の循環型社会を目指すには、従来法とは異なる新たな革新的技術の創出が求められている。

我々はこれまで、バイオマス廃棄物である海老や蟹の殻の有効利用を目指して、これらの殻から得られる「キチン・キトサン」を基体とする多くの吸着材を開発し、廃電子機器やメッキ廃液から希少金属元素の分離・回収技術の開発を行ってきた。その中で Au, Ag, Pd, Pt, Rh 等の貴金属は、吸着速度が遅く、しかも吸着した貴金属を脱離するのが困難であるという大きな課題が見えてきた。また、タンニンを固定化した吸着材により、溶液中の金イオンが還元されるという報告は以前からなされているが、その現象を積極的に応用した研究は全く行われていない。

本研究では、この現象を積極的に利用し、「水中に溶存している金属イオン」を「固体のナノ粒子」として、しかも貴金属のみを高選択的に取り出すことはできれば、省エネで環境保全型の貴金属の実用的な回収技術として期待される。その際、大きな要素技術となる吸着材と金粉末との分離を「刺激応答性ポリマーの特異的な相分離現象」によって解決するという着想に至った。

### 2. 研究の目的

循環型社会の構築を目指す我が国において、希少金属の資源不足は国際競争において大きな弱点となっており、希少金属資源の確保に関する革新的科学技術の創出は緊急を要する研究課題である。本研究の目的は、廃電子機器やメッキ廃液中の貴金属に関する新しい次世代型の分離回収システムを考案し、国家的弱点を克服する革新的リサイクル技術を開発することにある。本研究では、分離メディアとして刺激応答性ポリマーに焦点を絞り、そこに新しい「濃縮・還元機能」をハイブリッド化することによって、今までにない反応分離場を創出し、省エネで環境に配慮した高効率・高選択的な貴金属資源のリサイクルシステムを構築する。

### 3. 研究の方法

本研究は、貴金属イオンを含む廃液から貴金属イオンのみを固体ナノ粒子として分離回収することができる、今までにはない貴金属イオンの革新的分離・回収技術の創出である。そのための分離材として、濃縮・還元機能を有する刺激応答性ポリマーを新たに分

子設計・合成し、これらの分離機能の評価と新しい分離システムの構築を目指した。

刺激応答性ポリマーとしては、pH 応答性を示す「キトサン」をベースにして、貴金属イオンに高選択的に相互作用する新規キトサン誘導体を新たに合成した。さらに、キトサンやキトサン誘導体に新たに感温性を付与した「温度応答性キトサン誘導体」の開発を目指した。一方、金属イオンとしてはまず「金イオン」をターゲットとし、新たに開発した水溶性の刺激応答性ポリマーと共存させることによって、水溶液中の「金イオン」を「金ナノ粒子」として分離回収できるかどうかについて詳細に検討した。さらに、他の貴金属イオンについても応用し、本法が廃電子機器等からの貴金属の分離回収に応用できるかどうかについて検討した。

また、本法で溶液中から回収した「金ナノ粒子」を光学・磁性・導電材料等として応用するために、特に pH 応答性を示す「キトサン膜」を新たに調製し、キトサン膜による金イオンを吸着後、各種の還元剤を用いることによってキトサン膜の表面に「単一分散した真球状の金ナノ粒子」を生成させることを目指した。

### 4. 研究成果

#### 平成 25 年度

初年度は、pH 応答性を示すポリマーである「キトサン」そのものを反応・分離素材として用いた。キトサンが還元作用も合わせ持つ有機酸に溶解することを利用して、生体高分子の特長（アミノ基による濃縮機能、ナノ粒子分散機能）を活かして、金イオンを金ナノ粒子として分離回収できる技術開発を目指した。

まず、希塩酸に溶解したキトサン溶液と 1 mM の金の混合溶液に、還元剤加え、金ナノ粒子の生成に及ぼす影響について検討した。その結果、生成した金ナノ粒子は真球状体であり、粒径が大きく異なることを見出した。クエン酸では変化がなく、アスコルビン酸 Na の還元剤では茶色に懸濁し 400-500 nm の真球状体の金ナノ粒子が得られた。一方、シュウ酸やギ酸では金粉末が析出し、水素化ホウ素 Na では赤黒く懸濁し 40-50 nm の真球状体の金ナノ粒子であった。以上の結果より、生体高分子であるキトサンを金イオンの溶液に共存させることによって真球状体のナノ粒子が得られることを見出した。これらの結果は、キトサンが金ナノ粒子の分散剤として挙動しており、キトサン高分子の表面、あるいは内部で金イオンの濃縮・還元が行われており、キトサンの高分子鎖間に金ナノ粒子が生成したものと考えられる。さらに、溶液の色の変化から推察されるように、金ナノ粒子の粒径はキトサンを溶解した有機酸の種類や還元剤の種類によって制御できることがわかった。このことは金イオンの回収は勿論であるが、廃電子機器から得られた金ナノ粒

子の光学的応用や医学分野で応用する際に重要な要素技術の一つとなる。

これらの結果を踏まえて、金イオン以外の貴金属イオンの応用を検討した。一例として金の溶液状況を図1

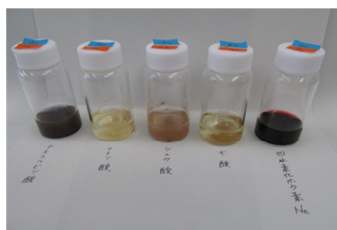


図1 金イオンの還元溶液の観察

に示す。用いた貴金属イオンは金、銀、白金、パラジウムであり、キトサンを溶解する有機酸(還元剤)としてクエン酸、シュウ酸、ギ酸、アスコルビン酸 Na、水素化ホウ素 Na の水溶液を用いた。30、2 時間振盪し、1 時間静置した。その結果を以下の表1に示す。

表1 有機酸による貴金属イオンの還元作用(キトサン溶液共存下)

	アスコルビン酸 Na	クエン酸	シュウ酸	ギ酸	NaBH <sub>4</sub>
Au	茶色に懸濁	変化なし	金が析出	金が析出	赤黒の懸濁
Ag	グレーに懸濁	変化なし	変化なし	変化なし	黄黒の懸濁
Pt	変化なし	変化なし	青く懸濁	変化なし	黄黒の懸濁
Pd	黄褐色	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし

#### 平成 26 年度

今年度は pH 応答性ポリマーとして、カルボン酸を含む 5 種類のキトサン誘導体を合成した。ここでは、その内の水溶性のグリシン型キトサン誘導体(GAC)について詳細に述べる。金ナノ粒子の生成は

金イオンを含む溶液に GAC を溶解させ、その溶液を 60 に加熱することによって、2 時間で直径 5-20 nm の金ナノ粒子を得た。このときの TEM 写真を図2に示した。写真から明らかなように、金ナノ粒子はキトサン誘導体の中、あるいは表面に生成しており、球状体、トライアングルおよびヘキサゴナルなど様々な形の金ナノ粒子が確認された。このときの最適温度は 60 であった。この方法では金が還元される過程で GAC の一部が酸化され、GAC の水溶性が減少し、しかもカルボキシル基を有しているため pH が低い領域では固体として沈殿した。金ナノ粒子の生成条件として GAC の濃度、金イオン濃度、還元温度、還元時間などの影響を検討

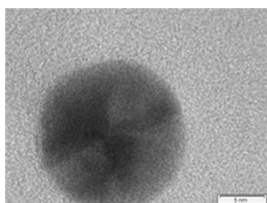
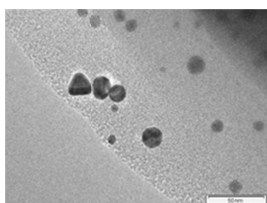


図2 金ナノ粒子の TEM

した。その結果 GAC の濃度には殆ど関係なく、生体高分子のキトサン誘導体の有無が重要であると思われる。これは GAC ポリマー上にイオンが濃縮され、そこが反応場となり、金ナノ粒子が生成したと推測される。また生成した金ナノ粒子の分離回収は、キトサン誘導体が希薄な有機酸やアルカリ溶液に溶解することを利用して容易に回収できることが明らかとなった。

次いで、水溶性のグリシン型キトサン誘導体(GAC)と金イオンの混合溶液に 30 で還元剤のクエン酸、アスコルビン酸、水素化ホウ素 Na の水溶液を加えた。クエン酸の場合は 30 では金は還元されなかった。これは GAC と金イオンの相互作用が強く、クエン酸による金イオンの還元反応が進まなかったと考えられる。しかし反応温度を 70 に上昇させると、7 時間後に金ナノ粒子が確認され、48 時間後には室温で赤から青紫(30 nm)へと色が変化した。アスコルビン酸の場合もほぼ同様な結果であった。水素化ホウ素 Na では瞬間的に金が還元され、金の濃度と共に GAC 溶液中で金ナノ粒子が大きく成長した(50 nm)。またクエン酸はアスコルビン酸よりも強い酸であり、低 pH 領域で反応活性の高い AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンが大半を占め、核成長より核生成が優先して進み、より小さいナノ粒子が生成し、回収率の増加につながったと考えられる。ケトグルタル酸やクエン酸を導入したキトサン誘導体での同様な結果を示した。このような結果は、今後の貴金属の革新的なリサイクル技術の発展につながる結果が得られたものと判断している。

#### 平成 27 年度

##### (1) 感温性キトサンの合成と物性評価および金ナノ粒子生成への応用

キトサンと感温性モノマーとの反応により、感温性の刺激応答性ポリマーの開発を行った。このポリマーは温度差によって水溶性ゲル化が起こり、この特性を利用してポリマーの高分子鎖間で生成した金ナノ粒子とポリマーを分離することを目指した。しかしながら、キトサン誘導体は感温性は示すものの、多糖類構造であるためにその親水性は高く、温度変化によってゲル化するまでには至らなかった。感温性キトサンのみで金イオンから金ナノ粒子は生成したが、60 で生成した金ナノ粒子もほとんどがキトサン誘導体に付着したままの状態であった。

温度応答性キトサン誘導体については引き続き検討中であるが、キトサンを基体とした刺激応答性は温度変化による相変化よりも、pH 応答性ポリマーとしてのその機能性を発現させることが高効率であると思われる。

##### (2) pH 応答性を示すキトサン膜を用いた金ナノ粒子の生成

実験方法は、酢酸に溶解したキトサンを調製し、それをシャーレに流し込んで乾燥させ、



その後水酸化ナトリウム水溶液によってキトサン膜を処理した。このキトサン膜を 100 ppm-Au/0.1 N, NaCl の金水溶液中で 2 h 振とうすると金イオンがほぼ 100%吸着された。これを以下に示す還元剤水溶液に浸し、それを取り出し十分水洗後、キトサン膜表面の SEM 観察を行った。

まず、吸着後のキトサン膜の様子を図 3 に示す。金を吸着したキトサン膜は表面が黄色く、ガラスのように硬く割れやすくなっていた。こ



図 3 金を吸着したキトサン膜

のキトサン膜を a : アスコルビン酸 Na、b : シュウ酸 Na、c :  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  (= pH 6.4)、d :  $\text{NaBH}_4$  の溶液に浸し、1 h 後 (b、c を除く)キトサン膜を取り出し、蒸留水で十分に洗浄した。b は静置時間を一日とした。c の  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  に関しては、静置時間を 30 min、1 h、2 h と変化させキトサン膜を取り出し、蒸留水で十分に洗浄した。さらに c については pH を 7.2 および 8.2 と変化させた。各キトサン膜表面を SEM (S-5500) で観察した。その結果の SEM 画像を図 4 に示す。

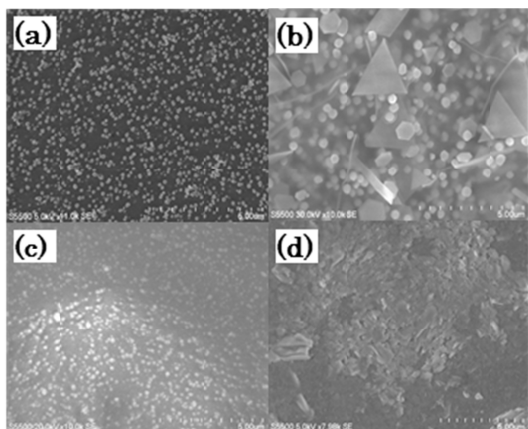
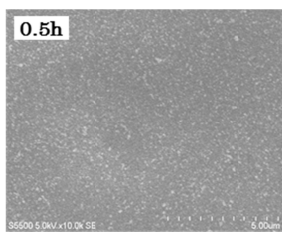


図 4 キトサン膜表面の SEM

図 4 から明らかなように、a および c では比較的粒子径が揃っており、しかも球状体を形成している。c の pH の影響については、pH が高くなるほど金ナノ粒子の粒径は小さくなった。1 日静置した b では、他と比べて三角形や六角形の大きな金の結晶が生じており、これは結晶の熟成によるものと考えられる。この結果は金ナノ粒子の形態制御法として利用できると考えられる。d には金ナノ粒子はほとんど観察されなかった。

図 5 には、キトサン膜に生成した金ナノ粒子の粒径に及ぼす還元時間の影響を示す。還元時間を長くすると、金ナノ粒子の粒径は大きくなる



傾向を示した。また、金ナノ粒子の粒径に及ぼす還元試薬の種類の影響を検討した。いずれの条件でも 50 100 nm の金粒子が確認された。一方、一日静置した c のシュウ酸 Na によって生成した金ナノ粒子 (400 nm) は粒子の熟成が行われ、最も大きい粒子が得られたものと思われる。

### (3) シュウ酸 Na を用いたキトサン膜による吸着および金ナノ粒子の生成

キトサン膜を用いて金イオンの吸着を行った。金イオンは 20 分で 100%吸着された。それをシュウ酸 Na 水溶液に浸し、その濃度を 0.5 M、0.25 M、0.125 M、0.05 M と変化させて、還元反応を 1 時間行った。その結果の SEM 画像 (除 0.125 M) を図 6 に示す。

図 6 から還元剤濃度が低いほど金ナノ粒子がキトサン膜表面上に高密度で生成することがわかった。金ナノ粒子は還元剤濃度の違いにかかわらず球状体であったが、それらの平均粒子径は 300 nm 程度と大きく、いずれの試料でもほぼ同じ大きさであった。したがって、金ナノ粒子の粒子成長には還元時間は大きく影響せず、還元剤の種類が関わっているのではないかと考えられる。これは還元剤の種類によって、その還元速度が大きく異なっていることが大きな要因と考えられるが、さらなる検討が必要である。

以上述べたように、溶液中の貴金属イオンをイオンとして分離・回収するのではなく、ナノ粒子として分離・回収するために水溶性の刺激応答性高分子、あるいは高分子膜を利用することによってそれを達成できることが明らかとなった。本研究の今後の展開が期待される。

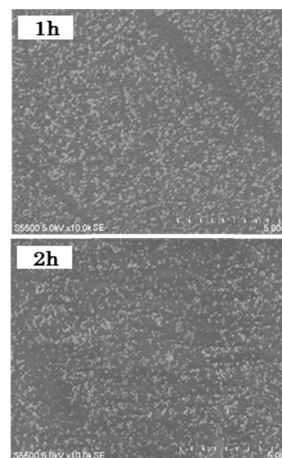


図 5 金ナノ粒子の粒径に及ぼす還元時間の影響

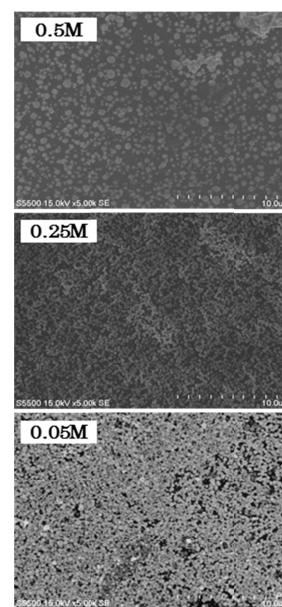


図 6 金ナノ粒子生成に及ぼすシュウ酸 Na 濃度の影響

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

T. Oshima, I. Fujiwara, Y. Baba, Extraction Behavior of Metal Ions Using D2EHPA in Cyclopentyl Methyl Ether, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, 査読有, Vol. 22, No. 2, 2015, pp. 119-125, DOI:<http://www.jstage.jst.go.jp/browse/serdj>

A. Yamashita, K. Yoshida, T. Oshima, Y. Baba, Synthesis of an Aminophenylthio-methyl Chitosan Derivative and Its Adsorption of precious Metals, *J. Chem. Eng. Japan*, 査読有, Vol. 48, No.11, 2015, pp. 897-902  
DOI:[http://www.jstage.jst.go.jp/browse/jcej/48/11/\\_contents](http://www.jstage.jst.go.jp/browse/jcej/48/11/_contents)

T. Oshima, K. Kaneizumi, K. Ohe and Y. Baba, Synergistic effect of nitrogen-containing donors on extraction of divalent metal ions using *p*-tert-octylphenoxyacetic acid, *Sep. Purif. Technol.*, 査読有, 141, 2015, pp. 301-306  
URL:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586614007126>

T. Oshima, T. Sakamoto, K. Ohe, Y. Baba, Cellulose aerogel regenerated from ionic liquid solution for immobilized metal affinity adsorption, *Carbohydr. Polym.*, 査読有, 103, 2014, pp. 62-69  
DOI:10.1016/j.carbpol.2013.12.021

土居礼佳, 大榮薫, 大島達也, 馬場由成, N-ドデシルアニリンによる塩酸溶液からの白金(IV)の抽出平衡, *化学工学論文集*, 査読有, 40, 2014, pp. 470-474  
DOI:<http://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.40.470>

大榮薫, 大島達也, 馬場由成, マグネタイトによる砒素吸着平衡に及ぼすイオン強度, 温度の影響および吸着速度, *化学工学論文集*, 査読有, 40, 2014, pp.90-97  
DOI:<http://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.40.90>

土居礼佳, 大榮薫, 大島達也, 馬場由成, コウジ酸由来の新規抽出剤の開発とIn(III)およびGa(III)の高選択的抽出, *化学工学論文集*, 査読有, 2014, 40, pp. 470-474  
DOI:<http://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.40.470>

T. Sugimachi, T.Oshima, Y. Baba, Synthesis of Highly Porous Chitosan Derivative with Phosphinic Acid and Its Adsorption

Properties for Rare Metals, *J. Chem. Eng. Japan*, 査読有, 2014, 47(8), pp.651-655  
DOI: <http://doi.org/10.1252/jcej.13we281>

〔学会発表〕(計 34 件)

日高菜、大島達也、馬場由成、キトサンを利用した高選択的吸着材の開発と貴金属イオンの分離・回収への応用、第31回日本イオン交換研究発表会・第34回溶媒抽出討論会、2015年10月23日-24日、金沢工業大学(石川県、金沢市)

山下彬宏、大島達也、馬場由成、アミノフェノールを配位基とする新規キトサン誘導体の合成と貴金属イオンの吸着特性、第31回日本イオン交換研究発表会・第34回溶媒抽出討論会、2015年10月23日-24日、金沢工業大学(石川県、金沢市)

岩尾征志郎、大島達也、馬場由成、側鎖にフランを有するアミン抽出剤における貴金属の抽出平衡特性、第31回日本イオン交換研究発表会・第34回溶媒抽出討論会、2015年10月23日-24日、金沢工業大学(石川県、金沢市)

Y. Baba, M. Toda and T. Oshima, Synthesis of Super-Highly Porous Chitosan Microspheres with 8-Hydroxyquinoline Moiety and its Adsorption Properties for Precious Metals and Rare Metals, *APCCHE*, 2015年9月27日-10月1日, The University of Melbourne, (Melbourne, Australia)

杉本匡弥、大榮薫、大島達也、馬場由成、新規キトサン誘導体の合成と貴金属・レアメタルに対する吸着選択性、化学工学会第47回秋季大会、2015年9月9日-11日、北海道大学(北海道、札幌市)

岩尾征志郎、大島達也、馬場由成、側鎖に酸素を有する新規アミン抽出剤の合成と貴金属の抽出、化学工学会第47回秋季大会、2015年9月9日-11日、北海道大学(北海道、札幌市)

山下彬宏、大島達也、馬場由成、アミノフェノールを配位基とした超多孔性キトサン微粒子の調製と貴金属の吸着特性、化学工学会第47回秋季大会、2015年9月9日-11日北海道大学(北海道、札幌市)

T. Oshima, S. Ohnishi, K. Ohe, Y. Baba, Adsorptive immobilization of gold nanoparticles onto cellulose aerogel prepared using ionic liquid solution, *ICIE2014 (International Conference of Ion Exchange)*,

2014年10月9日-12日, 沖縄コンベンションセンター(沖縄県、宜野湾市)

M. Nakashima, T. Oshima and Y. Baba, Synthesis of functionalized-cellulose particles and its application to selective adsorption and recovery of precious metals and rare metals, *ICIE2014(International Conference of Ion Exchange)*, 2014年10月9日-12日, 沖縄コンベンションセンター(沖縄県、宜野湾市)

Y. Sasaki, Y. Kanamaru, S. Kanamaru, T. Oshima and Y. Baba, Synthesis of new extractant with amide group and its selective extraction for gold(III), *ICIE2014(International Conference of Ion Exchange)*, 2014年10月9日-12日, 沖縄コンベンションセンター(沖縄県、宜野湾市)

A. Yamashita, K. Yoshida, T. Oshima and Y. Baba, Synthesis of new chitosan derivative with nitrogen and sulfur atoms and its adsorption behavior for precious metals, *ICIE2014(International Conference of Ion Exchange)*, 2014年10月9日-12日, 沖縄コンベンションセンター(沖縄県、宜野湾市)

日高 菜、大榮 薫、大島 達也、馬場 由成、クエン酸を固定化したキトサン誘導体の合成とレアメタルの吸着選択性、化学工学会第46回秋季大会、2014年9月17日-19日、九州大学 伊都キャンパス(福岡県、福岡市)

日高菜、杉町知洋、大島達也、馬場由成、カルボン酸およびホスフィン酸を導入したキトサン誘導体の合成とレアメタルの吸着選択性、第51回化学関連支部合同九州大会、2014年6月28日、日、北九州国際会議場(福岡県、北九州市)

山下彬宏、吉田華奈、大島達也、馬場由成、窒素および硫黄を配位原子とした新規キトサン誘導体の合成と貴金属吸着、化学工学会第79年会、2014年3月18日-20日、岐阜大学柳戸キャンパス(岐阜県、岐阜市)

岩熊美奈子、石川麻里生、馬場由成、硫黄と窒素原子を有する高分子型抽出剤の合成とPd(II)およびAu(III)の抽出平衡、第32回溶媒抽出討論会、2013年11月22日-23日、名古屋大学(愛知県、名古屋市)

杉町知洋、大島達也、馬場由成、超多孔性高機能キトサン誘導体の調製と廃電子機器の浸出液への応用、第29回日本イオン交換研究発表会、2013年10月17日-18

日、東北大学青葉山キャンパス(宮城県、仙台市)

他18件(含国際学会)

〔図書〕(計2件)

馬場 由成 他、シーエムシー出版・バイオベース資源確保戦略-都市鉱山・海底鉱山に眠る貴金属・レアメタル等の分離・回収技術-、2015、281

馬場 由成 他、株式会社エヌ・ティー・エス、ゲルテクノロジーハンドブック(Science and Technology Handbook of Gels)2014、908

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

名称：金の高選択的抽出剤、並びに前記抽出剤を用いた金の抽出方法又は回収方法

発明者：馬場 由成

権利者：同上

種類：特許

番号：特願2014-248067

出願年月日：平成26年12月8日

国内外の別：国内

名称：架橋キトサン誘導体を含む吸着材ならびに金属イオンの吸着方法および回収方法

発明者：馬場 由成

権利者：同上

種類：特許

番号：特願2014-132732

出願年月日：平成26年8月12日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<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・特任教授

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

岩熊 美奈子 (IWAKUMA, Minako)

都城工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：00342593