

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14275

研究課題名(和文) バイオテンプレートによるリチウムイオンシートの合成と集積化

研究課題名(英文) Synthesis and fabrication of biotemplated lithium ion sieve

研究代表者

笹木 圭子 (SASAKI, Keiko)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30311525

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)：化学反応では不可能な中性領域においてMn(II)を酸化する真菌によるバイオミネラリゼーションから合成したマンガン酸化物の焼成条件を最適化することによって、戦略元素の一つであるリチウムイオンの吸着体の合成に成功した(最大吸着容量24.7 mg/g-吸着体)。この吸着体は粉末状であるため、ハンドリング性を向上させるために、高分子ゲル埋包型として集積化した。集積体のリチウムイオン吸着速度は、粉末状のものに比べて遅くなったが、最大吸着容量および再生性は粉末のものと同等であり、高分子ゲル埋包型集積化は、リチウムイオンの吸脱着を反復することを前提とした分離性に大きく貢献した。

研究成果の概要(英文)：Optimizing the calcination of biomineralized manganese oxides, biotemplated lithium ion sieve was successfully synthesized, which has the maximum adsorption capacity of 14.7 mg-Li/g-MnOx. Fabrication of powdery biotemplated lithium ion sieve in alginate beads improved the handleability. After fabrication, the maximum adsorption capacity and recycability were still maintained, although the adsorption kinetics decreased. Fabrication of powdery biotemplated lithium ion sieve in alginate beads largely contributed to separation and recovery of lithium from natural waters including geothermal and sea waters.

研究分野：環境材料学

キーワード：lithium ion sieve lithium adsorption biomineralization manganese oxides geothermal waters

### 1. 研究開始当初の背景

リチウム(Li)は、Liイオン電池の正極材料、核融合エネルギー、アルミニウム・リチウム合金軽量材料として次世代エネルギーや新素材開発のための代表的戦略元素である。世界のLi資源はその7割を海水・塩湖から、3割を鉱物資源から供給されているが、我が国のLi資源はすべてチリや中国からの輸入に依存している。海水中のリチウム濃度は平均0.2 mg/L程度であるが、九州北部の大分地熱水中には、その50倍以上の濃度が含まれていることはよく知られていない。ここでは毎時600トンの地熱水が発生するので、もしこの完全回収技術が確立されれば、年間53トンのLiが回収される試算となる。また、ポリピアやチリに偏在する塩湖・かん水中のLi濃度は2200 mg/Lにも上るものもあり、その埋蔵量は炭酸リチウム換算で14 Mtといわれるが、その経済的回収技術は明確に絞られていない。Liイオン吸着剤の高性能化に向けた研究はわが国では海水を対象として30年以上続いており、この間アトムホール形成によるスピネル型マンガン酸化物の開発によって、吸着量は1 mg/gから40 mg/g (5700 mmol/kg at pH 11) に飛躍した。しかし、粉末であるスピネル型マンガン酸化物を成型する技術は確立されておらず、検討されているPVCバインダーによる造粒法には、吸着容量の大きな低下やマイクロカプセル化によるコスト高など新たな課題も明らかになってきた。

### 2. 研究の目的

真菌合成低結晶層状マンガン酸化物由来するLi<sup>+</sup>イオン吸着体を、高リチウムイオン選択性を維持しながら、集積化を達成させる。生体鉱物のユニークな特性である低結晶性、高有機物含有率、マイクロ形状、相転移性を利用し、炭素繊維とスピネル結晶のコンポジットをつくる。生体鉱物を前駆体とした環境材料の優位性を抽出するとともに、これを形状設計自在な支持体上に配列することにより集積化の自由度を高め、南米の塩湖・かん水や日本の地熱水中の未利用リチウム資源の回収へ向けたバイオミネラリゼーションによる環境材料のイノベーションをはかる。

### 3. 研究の方法

当初 300°C 程度の熱耐性をもつ炭素繊維不織布を支持体とし、この上で常温中性条件のもとでマンガン酸化真菌を増殖させることを計画していたが、炭素繊維不織布は大気雰囲気での焼成では分解しやすく、集積化の方法を高分子ゲル埋包法に変更した。まず、中性領域でMn(II)を酸化する真菌の菌糸上にマンガン酸化物(低結晶性パーネサイト)をリチウムイオン共存下で合成し、これを500°Cで焼成してスピネル型Mn酸化物を得る。こ

の粉末状Mn酸化物のLi<sup>+</sup>イオンをH<sup>+</sup>イオンに置換後、アルギン酸ナトリウムによりゲル化し、1-2 mm径のビーズ型に埋包する。これに対して、イオン吸着容量、イオン選択性、再生性、温度の影響を評価した。

### 4. 研究成果

低結晶性パーネサイトを真菌により合成し、Li/Mn比を厳密に考慮しながら、バイオパーネサイトを前駆体として焼成し、マイクロチューブ型リチウムイオンシーブ(スピネル型 $H_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ )を合成した。焼成条件はTG/DTA曲線を参考としながら、昇温プログラム(温度、温度上昇速度、維持時間、冷却条件)を検討した。TG/DTA曲線から顕著な重量減少が起こるのは、三つの温度帯があり、100-150°Cの脱水反応、250-350°Cの有機物分解反応、450-550°Cのマンガン酸化物の相転移反応であるため、450-550°Cにて2時間維持し、自然冷却とした。炭素繊維不織布上でのバイオパーネサイトの焼成は、炭素不織布の二次元構造の維持を妨げ、集積化の方法をアルギン酸ビーズゲルへの埋包法に切り替えた。これによって、ナノ粒子のスピネル型 $H_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ は高分子ゲル中に分散し、2~3 mm径のビーズ中に閉じ込めることができた。ビーズ内に粉末吸着体はよく分散されていることが、走査電子顕微鏡観察および元素マッピングにより確認できた。ビーズ化された吸着体に対して、リチウムイオンの吸着速度および最大吸着容量を室温にて求めた。リチウムイオンの最大吸着容量は24.7 mg/g-HMOであり、アルギン酸ビーズ埋包前の粉末吸着体の値とほぼ同等であった。空試験によって、アルギン酸ビーズ自体はリチウムイオン吸着容量をほとんどもたないことを確認した。一方、吸着速度は擬二次速度式に従い、初期濃度18~50 mg/Lのときの速度定数は $2.0 \sim 9.0 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ であった。この速度は粉末吸着体に比べるとかなり遅いとはいえ、リチウムイオンシーブが具備すべき何度も吸脱着を繰り返すことを前提とした分離性の向上に、高分子ゲル埋包技術は大きく貢献する。この粉末の集積化法として、アルギン酸ゲルビーズの中に分散状態を保ったまま埋包することに成功した。このときのリチウムイオン最大吸着容量は、HMO単位重量あたり25.0 mg/gとなり、アルギン酸ゲルビーズ内に埋包しないHMO粉末のときの最大吸着容量の値(25.5 mg/g)に対して遜色ないものであった。リチウムイオンが高分子アルギン酸カルシウムゲルの網目構造を通過しながら、HMO上でのイオン交換が可能であることが示された。吸着過程のあとの脱着過程においても、イオン交換体の化学的安定性が確

認められた。海水相当のイオン強度をもつ水溶液の中で、吸着脱着過程を5回繰り返した後でもリチウムイオン最大吸着容量の減少率は10%以下にとどまっていた。アルギン酸ゲルビーズ埋包化によって、化学的再生性も強化されていることが明らかとなった。その詳細の内容は *Powder Technology* に公表された。

アルギン酸ゲルの物理的・化学的・温度耐性については、50°C までは安定性が維持できることが確認できたが、50°C 以上になると、ゲルの安定性が損なわれることがわかった。50°C 以下の範囲であれば、吸着速度、吸着容量、再生性、選択性に遜色はないといえる。ゲル内でのイオンの移動速度については、温度が高くなると速くなると考えられる。ゲルの物理的安定性を保つ温度範囲において、なるべく高い温度を用いるのが、最適といえる。地熱水の温度には分布があり、画一的には最適条件を提案できないが、原水温度で約50°C 以上の地熱水中に含まれる高濃度リチウムイオンを回収する場合には、少なくとも温度を約50°C までに温度を下げて、本高分子ゲル埋包型リチウムイオンシープを適用することが推奨できる。また、*Paraconiothyrium sp.* が放出するマンガンペルオキシダーゼを含む粗酵素液の資源回収利用として、超難処理炭素質金鉱石の有機炭素を分解する前処理段階に活用できる可能性を示した。

企業からの問い合わせもあったが、タイミングが合わず、特許には至らなかった。

#### 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 8 件) 全て査読有

- 1) Sumire Kudo, Airi Harada, Hiroe Kubota, Keiko Sasaki, Takashi Kaneta, Simultaneous determination of manganese peroxidase and lignin peroxidase by capillary electrophoresis enzyme assays, *ACS Omega*, 2 (2017) 7329-7333.
- 2) Qianqian Yu, Toshihiko Ohnuki, Naofumi Kozai, Fuminori Sakamoto, Kazuya Tanaka, Keiko Sasaki, Quantitative analysis of radiocesium retention onto birnessite and todorokite, *Chemical Geology*, 470 (2017) 141-151.
- 3) Kojo Twum-Konadu, Keiko Sasaki, Takashi Kaneta, Grace Ofori-Sarpong, Kwadwo Osseo-Asare, Bio-modification of carbonaceous matters in gold ore: Model experiments using powdery activated charcoal and cell-free extracts of *Phanerochaete chrysosporium*, *Hydrometallurgy*, 168 (2017) 76-83.

- 4) Harada Airi, Sasaki Keiko, Kaneta Takashi, Direct Determination of Lignin Peroxidase Released from *Phanerochaete chrysosporium* by In-Capillary Enzyme Assay Using Micellar Electrokinetic Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1440 (2016) 145-149.
- 5) Paulmanickam Koilraj, Siwaporn Meejoo Smith, Qianqian Yu, Sarah Ulrich, Keiko Sasaki, Encapsulation of a powdery spinel-type Li<sup>+</sup> ion sieve derived from biogenic manganese oxide in alginate beads, *Powder Technology* 301 (2016) 1201-1207.
- 6) Qianqian Yu, Keiko Sasaki, Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline lithium-ion sieve from biogenic manganese oxide: Effect of crystalline phase and morphology on the lithium adsorption capacity, *Hydrometallurgy*, 165 (2016) 118-124.
- 7) Kojo Twum KONADU, Keiko Sasaki, Grace OFORI-SARPONG, Kwadwo OSSEO-ASARE, Takashi KANETA, Activated carbon as surrogate for carbonaceous matter in gold ores: Degradation via enzyme treatment, *Advanced Materials Research*, 1130 (2015) 109-113.
- 8) 桃木大地、余 茜倩、平島剛、笹木圭子、バイオテンプレートイオンシープによる模擬地熱水からのリチウムイオン吸着特性の速度論的および熱力学的評価, *J. MMIJ*, 131 (2015) 465-469.

〔学会発表〕(計 5 件)

- 1) Kojo T. Konadu, Keiko Sasaki, Grace Ofori-Sarpong, Kwadwo Osseo-Asare, Bio-modification of carbonaceous matters in gold ore: Model experiments using powdered activated charcoal and cell-free extracts of *Phanerochaete chrysosporium*, 21st International Biohydrometallurgy Symposium (IBS, 2015).
- 2) Qianqian Yu, Keiko Sasaki, BIOTEMPLATED SYNTHESIS OF A LITHIUM ION-SIEVE DERIVED FROM BIOGENIC MN OXIDE, Asian Clay (2016)
- 3) Kojo T. Konadu, Keiko Sasaki, Takashi Kaneta, Kwadwo Osseo-Asare, Effect of Fe (II) oxidation on manganese peroxidase activity assay, CINEST 2016.
- 4) Kojo Twum Konadu, Keiko Sasaki, Kwadwo Osseo-Asare, Takashi Kaneta, Effect of lignin degrading enzymes on the decomposition of large aromatic hydrocarbons using coronene as a surrogate for powdered activated carbon, the 9<sup>th</sup> International Conference of the African Materials research Society (MRS, 2017).
- 5) Kojo T. Konadu, Keiko Sasaki, Kwadwo Osseo-Asare and Takashi Kaneta, Enzymatic

pre-treatment of carbonaceous matter in  
preg-robbing gold ores: Effect of iron  
additives. the 22nd International  
Biohydrometallurgy Symposium (IBS,  
2017).

〔図書〕(計 0 件)

〔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

笹木圭子 (SASAKI Keiko)  
九州大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号：30311525