

平成 22 年 6 月 7 日現在

研究種目：基盤研究（B）（一般）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19360411
 研究課題名（和文）電子機器廃棄物からの貴金属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
 研究課題名（英文）Development of essential biomass-adsorbents for construction of recovery process of precious metals from electronic wastes
 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

研究成果の概要（和文）：

電子機器廃棄物からの貴金属の回収プロセスの確立を目指し、キチン・キトサンを出発原料とした貴金属・有価金属、あるいは有害金属イオンの回収・除去のために、数種類の高機能性吸着材の開発を行った。特に、工業的に重要な貴金属イオンに対する高い吸着選択性と速い吸着速度を発現させるために、キレート配位子の分子設計・分子インプリント法の開発・貫通孔を有する細孔構造設計、さらには吸着材の球状化も含めて検討し、貴金属回収のための重要な要素技術を開発した。

研究成果の概要（英文）：

In order to establish the recovery process of precious and useful metals from electronic wastes, we have developed highly selective adsorbents from chitin and chitosan. Especially, essential techniques such as molecular design, molecular imprinting method, pore structure design and spherical techniques have been newly developed to attain high selectivity, capacity and rapid adsorption rate for recovery of precious metals.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,800,000	2,640,000	11,440,000
2008年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：有価物回収

1. 研究開始当初の背景

カニやエビの殻は食品加工業から発生するバイオマス産業廃棄物であり、近年、ロンドン条約により海洋投棄が全面禁止され、それらの有効利用の技術開発が望まれている。一方、自動車、家電などのリサイクルに関する法律も施行され、資源循環型社会への移行が求められている。本研究では、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、イリジウムおよびロジウム等の貴金属に着目し、コンピューター、携帯電話、使用済み自動車触媒からの回収プロセスを構築するために、カニやエビの殻に含まれるキチン・キトサンのバイオマスの機能性（豊富な配位基と柔軟性）を最大限に活用することによって、貴金属イオンに

高い吸着選択性を有する新規なキトサン誘導体吸着素子の開発を行い、バイオマス廃棄物の資源化と貴金属の資源循環システムの構築を同時に達成することを企画した。

2. 研究の目的

廃電子機器、例えば携帯電話には少なくとも 20 種類以上のレアメタルが含有されており、その中から貴金属イオンのみを高選択的に回収するには、鉄、銅、ニッケルなどのようなベースメタルとは全く相互作用せず、金、パラジウム、白金などの貴金属のみと選択的に反応する新規吸着材の開発がポイントであり、それが本プロセスの成否を決定する。そのためには従来型の高分子吸着材では不十分であり、精密なアフィニティを発現できる吸着材の開発が重要となる。

そこで、本研究では、貴金属を回収するためにバイオマスの機能（豊富な配位基と柔軟性）を最大限に発現することにより、大量のベースメタルが混在する中から、貴金属イオンのみを高選択的、簡便かつ高効率に回収するプロセスを構築するために、バイオマスを素材とした分離機能材料（高選択的キトサン誘導体、分子インプリントキトサン誘導体、パーフュージョンクロマト用吸着材等）を創製し、バイオマス廃棄物の資源化と貴金属の資源循環システムの構築を同時に達成することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では以下に示すような 3 種類の新しい概念に基づいた合成法により、吸着素子を開発し、それらの吸着性能を評価することによって、吸着材の最適化を行った。

(1) キチンを原料とした貴金属イオンの高選択的キトサン誘導体吸着素子の創製

キチンを出発原料として架橋剤の種類、架橋度、架橋温度を変化させて架橋キトサンの合成を行い、この樹脂をベースにして、新規なキレート配位子を導入したキトサン誘導体吸着素子を開発する。キチンを原料にした架橋キトサンは、架橋後に脱アセチル化するために多孔性の架橋キトサンが得られる。この細孔制御は、キチンの架橋度を変えることによって制御できることが期待される。

(2) 二重アフィニティ分子インプリント法による貴金属イオンの分子認識分離材料の創製

キトサンを出発原料として新規キトサン誘導体を合成し、それを用いて分子インプリント法により高選択性の吸着素子を開発する。ここではキレート配位子と金属の親和力だけではなく、イオンの形状認識能を付与するために、分子インプリント法によりさらに高選択性を有する吸着材を創製する。分子インプリント法で重要なことは、吸着および完

全脱着の確立と吸着材の繰り返し使用による鑄型維持であり、工業化するためにも非常に重要な基礎データとなる。

(3) 超多孔性キトサン誘導体の架橋反応とキレート配位子導入を同時に行う方法の開発とパーフュージョンクロマトグラフィーへの応用

本法は、超多孔性キトサンを球状化した後に、架橋反応と同時にキレート配位子を導入する方法である。この方法によれば、アミノ基の保護も必要なく、反応ステップが非常に少なくすむ利点を有しており、実用的な方法といえる。具体的には、キトサンを球状化するためにキトサン水溶液を芯物質とする W/O、あるいは O/W/O エマルジョンと、食塩水を芯物質とする W/O エマルジョンを作成し、これらを混合することによってこれらのエマルジョン間の浸透圧差を駆動力としたキトサン水溶液の脱水が生じ、球状化することができる。細孔構造の制御は、有機酸の種類、食塩の濃度、キトサンの濃度に大きく依存する。カラム仕様の場合には 1-3 μm の細孔を樹脂表面に創製することによって、パーフュージョンクロマトグラフ用の吸着材を開発する。その最適化が本プロジェクトの成否を決める大きなポイントとなる。

4. 研究成果

(1) キチンを原料とした貴金属イオンの高選択的キトサン誘導体吸着素子の創製

架橋キトサン (CLAC) の調製は、一般的にキトサンを出発原料として調製されるが、キトサン由来のアミノ基の保護し、架橋後、脱保護の処理が必要であり、反応が複雑である。したがって本研究では、キチンを出発原料として架橋キトサンの合成法の開発を行った。この方法を用いれば保護の必要はなく、より簡便な操作で架橋キトサン (CLAC) の調製が可能であり、架橋処理後、脱アセチル化することでフリーなアミノ基が得られることになる。

CLAC の合成は、まずキチンを原料とし、架橋剤としてエピクロロヒドリンを用い、氷浴中で架橋反応を行った。その後、架橋されたキチンを脱アセチル化し、塩酸および水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、最後に蒸留水で十分に洗浄を繰り返した。得られた架橋キトサン (CLAC) は、FT-IR、元素分析、および塩酸の吸着を行うことによって同定し、脱アセチル化度は 90% 以上であった。なお、合成された CLAC は酢酸溶液に溶解しないことを確認した。

CLAC の吸着材としての性能を評価するために、キトサンを原料に合成した架橋キトサン (CLC) と CLAC を用いて塩酸の吸着等温線を測定した。その結果、CLAC の飽和吸着量は 1.82 mmol/g に対し、CLAC は 2.42

mmol/g と高い吸着量を示した。さらに、CLAC による各金属イオンの吸着選択性を 1 M の硝酸アンモニウム水溶液から測定し、その吸着序列は以下のとおりであった。

$\text{Pd}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{In}^{3+} > \text{Ga}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^{+} > \text{Ni}^{2+} = \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$

この吸着序列は、CLAC を用いれば pH の低い領域から、パラジウムや金などの貴金属が選択的に吸着されることを示唆している。

そこで、工業的に重要な塩酸溶液からの金属イオンの吸着選択性について検討し、塩酸濃度が低い領域では貴金属はほぼ 100% 吸着され、塩酸濃度の増加とともに、それらの吸着量は減少した。一方、銅、ニッケル、コバルトなどのベースメタルは全塩酸濃度領域から全く吸着されなかった。これらの結果から、CLAC は塩酸濃度の低い領域では、貴金属イオンに高選択的な吸着材として利用できることがわかった。

さらに、このような CLAC にピジン環を導入したピリジルメチル架橋キトサン(PMAC) を新たに合成した。同じようにキトサンから調製し、キトサンから調製したピリジルメチル架橋キトサン(PMC) との吸着性能の評価を行った。その吸着選択性の序列は以下に示すようになった。

$\text{Pd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$

PMAC と PMC はほぼ同じような pH 依存性を示したが、30°C におけるパラジウムの吸着等温線は大きく異なり、吸着平衡定数と飽和吸着量の値は、PMAC が 3.29 mmol/g の飽和吸着量を示し、一方 PMC は 2.31 mmol/g であった。このことは、PMAC がキチンを出発原料として、架橋後、脱アセチル化を行ったために、自由に動けるアミノ基が大量に存在しており、それにピジン環を化学修飾したことにより、自由な配位基と溶液中に溶解している金属イオンとがキレート形成しやすくなったためと考えられる。

(2) 二重アフィニティー分子インプリント法による貴金属イオンの分子認識分離材料の創製

① 硝酸アンモニウム水溶液からのパラジウムの吸着選択性

キトサンからピリジルメチルキトサン (PMC) を合成し、分子インプリント法によりパラジウムをインプリント (鑄型) したキトサン樹脂 (PIPMC) の合成を行った。これらによる各金属イオンの吸着選択性を調べた。まず、鑄型なしの PMC 吸着実験の結果を **図 1** に示し、**図 2** に鑄型ありの PIPMC の結果を示す。これらの図を比較すると、パラジウムを鑄型とした PIPMC は、明らかに、鑄型なしのキトサン誘導体 (PMC) と比較してパラジウムおよび金を選択的に吸着している。さらに、金やパラジウムと同じ錯体構造 (平面 4 配位型) を取ると考えられるニッケル、銅についても PIPMC の吸着

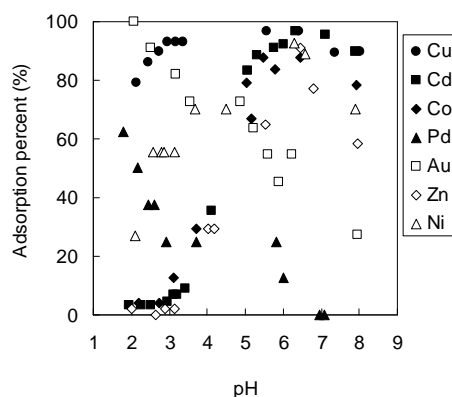


Fig. 1 Effect of pH on the adsorption percentage on metal ion on PMC

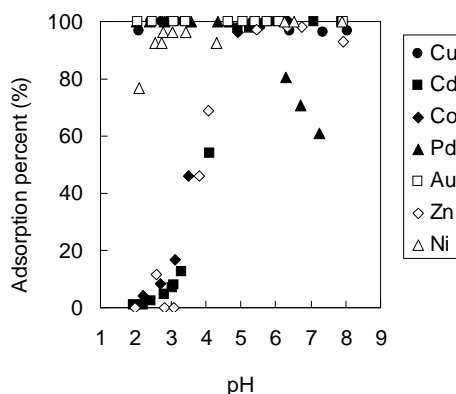


Fig. 2 Effect of pH on the adsorption percentage on metal ion on Ni-PMC

性能は高くなっている。一方、八面体錯体構造を取ると考えられる亜鉛、カドミウム、コバルトに関する pH 依存性はほとんど影響されていない。このことは、キトサンのような生体高分子を基体としたキレート吸着材は、その柔軟性と大量の配位子のために、鑄型金属イオンのサイズを認識するのではなく、鑄型金属イオンがとる錯体構造である平面 4 配位型構造の鑄型効果が発現したと思われる。

② 塩酸溶液からのパラジウムの吸着特性

実用的な観点から塩酸溶液からのパラジウムの吸着について、鑄型をもった PIPMC と PMC の吸着性能の比較を行い、その結果を以下にまとめた。

(i) パラジウム(II)を鑄型分子に用いた PIPMC は、鑄型の無い PMC よりもパラジウムに対する吸着速度が増加した。PIPMC は鑄型を導入したことにより、吸着に関与する官能基があらかじめ吸着に有利な形で固定されているため、鑄型の無い PMC よりもより速い吸着速度を示したと考えられる。

(ii) PIPMC は銅(II)がパラジウム(II)の 100 倍モル量存在する溶液 (3 M HCl) から高選択的にパラジウムを吸着した。

(iii) PIPMC はピリジン環による安定な N, N 配位のキレート錯体を作ると共に、Pd(II)型

の鑄型空間を有していると考えられ、その錯体は平面四配位構造をとっていると考えられる Au(III)、Cu(II)、Ni(II)にも高い選択性を示した。

(iv) PIPMC の吸着機構は、PMC の静電的な親和性だけでなく、ピリジン環による配位結合も関与していることが明らかとなった。このことにより、PIPMC とパラジウム(II)の錯体は、非常に安定な五員環キレートを形成することになり、鑄型効果として発現したものと考えられる。

PMC および PIPMC によるパラジウム(II)の吸着量は、温度によらずほぼ一定の値を示し、その吸着は ΔS° (標準エントロピー変化) に依存していることが判った。また、PIPMC は PMC よりも小さな ΔG (自由エネルギー) 値を持ち、PMC よりもパラジウム(II)との吸着反応が起こりやすいことが熱力学的に証明された。

(3) 超多孔性キトサン誘導体の架橋反応とキレート配位子導入を同時に行う方法の開発とパーフュージョンクロマトグラフィーへの応用

① O/W/O エマルジョンを利用した貫通孔を有する超多孔性微粒子 (OWOC) の調製

新たに開発した O/W/O エマルジョン法を利用して細孔構造を制御する方法の最適化を行った。ここで重要なポイントは、ナノポア・メソポアなどの細孔構造制御はもちろんのこと、金属イオンが溶液中から吸着材の中を通過するマクロ孔 (数ミクロンオーダーの貫通孔) の制御をいかに効果的に行うかである。本キトサン樹脂の工業化を実現するためには、樹脂強度を保ち、しかも速い吸着速度を達成するためには、最適な孔径と最適な空隙率をもった超多孔性樹脂の細孔構造設計が大きなファクターとなる。キトサンやキトサン誘導体を含む O/W/O エマルジョンの最内殻の油相液滴の粒径を制御することによって、貫通孔の大きさをコントロールできる方法を確認できた。その SEM 写真を 図 3 に示す。

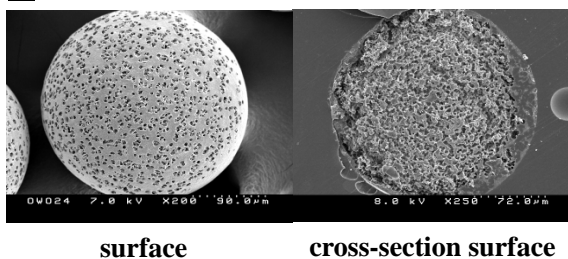


Fig. 3 SEM photos of OWOC

キトサンの脱水に伴い、O/W/O エマルジョン中の内油相滴の合一によって滴径の大きな内油相が形成され、これによって大きな貫通孔が形成されたと考えられる。水銀ポシロメ

ーターを用いた細孔構造の解析より、直径 2~6 μm の均一な孔を有することが分かった。

② 架橋と配位子導入を同時に達成する超多孔性球状体キトサン誘導体の合成

架橋と配位子導入を同時に達成するために、二官能基をもった 1,2-エタンジチオール (HSCH₂CH₂SH, EDTSC) および 1-アミノエタンチオール (H₂NCH₂CH₂SH, AETSC) を用いることによって、1,2-エタンジチオールおよび 1-アミノエタンチオールの両端を OWOC に固定化することにより配位子を導入し、さらに配位子の両端のチオール基とアミノ基が架橋キトサン微粒子と反応することによって、架橋も同時に達成した新規キトサン誘導体を開発した。

S, S 配位が期待される EDTSC による塩酸溶液からの金属イオンの吸着選択性を 図 4 に示している。この結果から明らかなように、貴金属イオンに対して高い選択性を示しており、貴金属イオンの吸着材として期待される。パラジウムの吸着等温線から飽和吸着量は 2.3 mmol/g と高い吸着量を示した。さらに吸着材からの溶離実験では 1 M のチオ尿素

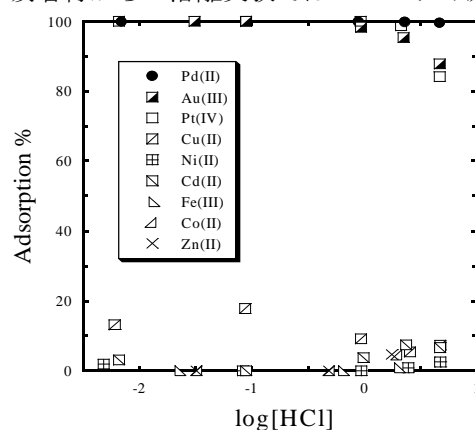


Fig. 4 Effect of concentration of hydrochloric acid on the adsorption percentage of metal ions with EDTSC.

溶液や (塩酸 + チオ尿素) 水溶液を用いれば、ほぼ 100% の脱離を行うことができた。

一方、N, S 配位が期待される AETSC による塩酸溶液からの吸着を検討した。その結果、S, S 配位の EDTSC とほぼ同じ吸着選択性を示した。溶離実験では AETSC では 1 M のチオ尿素溶液や (塩酸 + チオ尿素) 水溶液はもちろんであるが、1 M のアンモニア水でも 90% 以上の溶離率が得られた。これは、多孔性キトサンに導入された配位子によって、S, S 配位および S, N 配位の差によるものと考えられる。

これらのキトサン誘導体は、貴金属に対して高い選択性を示し、貫通孔をもった細孔構造により、その吸着速度は 10-100 倍を示し、しかも吸着された貴金属の溶離が容易になることが見出された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 18 件)

- ① K. Fujimoto, M. Shimizu, and Y. Baba Preparation of Monodispersed Chitosan Microspheres Using SPG Membrane Emulsification and Its Application as Drug Carriers, *J. Ion Exch.*, 査読有, **18**(4), 76-81 (2007).
- ② 清水正高、藤本幹治、馬場由成、膜乳化法による均一キトサン微粒子の調製と薬物運搬体への応用、宮崎県工業技術センター研究報告、**51** 巻、pp. 23-28 (2007).
- ③ Y. Kanai, T. Oshima, Y. Baba, Synthesis of Highly Porous Chitosan Microspheres Anchored with 1,2-Ethylenedisulfide Moiety for the Recovery of Precious Metal Ions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 査読有, **47**(4), 3114-3120 (2008).
- ④ M. Iwakuma, T. Oshima, Y. Baba, Chemical Structure-Binding/Extractability Relationship Using New Extractants containing Sulfur and Nitrogen Atoms as Donor Atoms for Precious Metals, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, 査読有, **15**, 21-35 (2008).
- ⑤ R. P. Dhakal, T. Oshima, Y. Baba, Planarity-recognition enhancement of *N*-(2-pyridylmethyl)chitosan by imprinting planar metal ions, *React. Func. Polym.*, 査読有, **68** (11), 1549-1556 (2008).
- ⑥ 馬場由成、天然多糖類キチン・キトサンの高機能化と金属イオン交換技術を活用した高度分離・回収技術の開発、日本イオン交換学会誌、査読有, **20**(1), pp. 2-15 (2009).
- ⑦ P. Suksabye, A. Nakajima, P. Thiravetyan, Y. Baba, W. Nakbanpote, Mechanism of Cr(VI) adsorption by coir pith studied by ESR and adsorption kinetics, *J. Hazard. Mater.*, 査読有, **161**(2-3), 1103-1108 (2009).
- ⑧ T. Oshima, Y. Yamanaka, K. Ohe, Y. Baba, Adsorption of sulfur-containing amino acid on silver(I) immobilized chelating resin, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, 査読有, **16**, 67-77 (2009).
- ⑨ D.R.Prasad, T. Oshima, Y. Baba, Synthesis of Unconventional Materials Using Chitosan and Crown Ether for Selective Removal of Precious Metal Ions, Proceeding of World Academy of Science, Engineering and Technology, 査読有, pp. 204-208 (2009).
- ⑩ Y. Baba, Y. Kanai, K. Ohe, T. Oshima, Synthesis of Thioether-Anchored Porous Chitosan Microspheres with Large Pores and its Application to Recovery of Precious Metals, Proceedings of CHEM ECA 2009, 査読有, pp. 67-77 (2009).

〔学会発表〕(計 31 件)

- ① Y. Baba, K. Ohe, T. Oshima, R.P.Dhakal, Preparation of Palladium-Imprinted Chitosan Derivative and its Adsorption Properties of Precious Metals, The 4th International Conference on Ion Exchange (2007/10/15-19) 千葉大学
- ② 馬場由成、「バイオマス廃棄物の高機能化による廃電子機器からの貴金属の回収プロセスの構築」、平成 20 年度第 1 回廃棄物リサイクル研究会の技術講演会 (2008/6/8) 佐賀県工業技術センター
- ③ 前田香織、大島達也、大栄薫、
- ④ 馬場由成、「超多孔性キトサン微粒子を基体とした新規キトサン誘導体の調製と貴金属の回収」、第 45 回 化学関連支部合同九州大会、(2008/7/5) 北九州国際会議場
- ⑤ 岩熊美奈子、上池琴江、益止和江、馬場由成、「硫黄と窒素原子を有する新規吸着剤の合成とそのパラジウム吸着特性」、日本分析化学会第 57 年会 (2008/9/10) 福岡大学
- ⑥ 馬場由成、前田香織、大島達也、「浸透圧差を利用したキトサン微粒子の合成と硫黄を配位子とするキトサン誘導体による貴金属回収」日本分析化学会第 57 年会 (2008/9/10) 福岡大学
- ⑦ 馬場由成、金井祐基、大島達也、「超多孔性架橋キトサン樹脂の調製と貴金属イオンの高選択的吸着」化学工学会第 40 回秋季大会 (2008/9/24) 東北大学
- ⑧ 前田香織、大島達也、馬場由成、「超多孔性キトサン微粒子を基体とした新規キトサン誘導体の調製と貴金属の回収への応用」、第 24 回日本イオン交換研究発表会 (2008/10/11) 上智大学
- ⑨ 黒木裕太、Geoff. W. Stevens, Jilska. M. Perera, Spas. D. Kolev 大島達也、大栄薫、馬場由成、「アミノメチルピリジングラフトアセチル化キトサンの調製と貴金属吸着特性」、第 24 回日本イオン交換研究発表会 (2008/10/11) 上智大学
- ⑩ 馬場由成、「バイオマス廃棄物による廃電子機器からの貴金属の回収プロセスの構築」、平成 20 年度第 2 回環境ビジネス講座大分県環境ビジネス支援セミナー (2008/11/27) 大分県工業技術センター
- ⑪ 黒木裕太 Geoff. W. Stevens, Jilska. M. Perera, Spas. D. Kolev、大島達也、大栄薫、馬場由成、

「グラフト化キトサン誘導体の調製と貴金属吸着特性の評価」、化学工学会第74年会(2009/3/18-20) 横浜国立大学

[図書] (計5件)

- ① **Ion Exchange and Solvent Extraction** (Edited by Arup K. Sengupta), K. Inoue, Y. Baba, "Chitin and Chitosan", pp.339-374(2007), CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton London, New York.
- ② **貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成** 馬場由成、「バイオマス由来吸着材による廃棄物からのクロムの抽出技術」、pp. 233-246 (2008)
- ③ **化学工学シンポジウムシリーズ80** -機能性微粒子の高機能化・新展開・新用途開発 機能性微粒子の高機能化・新展開・新用途開発- 馬場由成、金井祐基、大島達也、「O/W/O エマルションを利用した超多孔性キトサン誘導体微粒子の調製と貴金属イオン回収技術への応用」 pp. 177-185(2008).
- ④ **図解最先端 イオン交換技術のすべて** 馬場由成「キチン・キトサン」 pp. 326-329 (2009), 工業調査会
- ⑤ **図解最先端 イオン交換技術のすべて** 馬場由成・増田 悟、「レアメタルとイオン交換」 pp. 330-333 (2009), 工業調査会

[産業財産権]

○出願状況 (計8件)

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：特願

番号：2009-022864

出願年月日：

国内外の別：国内

名称：金属イオンの抽出剤、及び抽出方法

発明者：馬場由成

権利者：宮崎大学

種類：特願

番号：2009-022879

出願年月日：

国内外の別：国内

名称：金属の吸着剤、およびそれを用いた金属の吸着方法

発明者：馬場由成

権利者：宮崎大学

種類：特願

番号：2009-23009

出願年月日：

国内外の別：国内

名称：キッチンを出発源とした架橋キトサンによるモリブデン、タングステン、およびバナジウムなどのオキソニウム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：特願

番号：2009-114723

出願年月日：

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：特願

番号：2009-197768

出願年月日：

国内外の別：国内

○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

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

大島 達也 (OSHIMA TATSUYA)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：00343335

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・物質工学科・准教授

研究者番号：00342593

(3) 連携研究者

(0)

研究者番号：