

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 18 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05109

研究課題名(和文) シクロデキストリンによる元素選択的貴金属回収メカニズムの解明

研究課題名(英文) Elucidation of the mechanism on element-selective recovery of precious metals by cyclodextrins

研究代表者

吉田 啓晃 (Yoshida, Hiroaki)

広島大学・先進理工系科学研究科(理)・助教

研究者番号：90249954

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：「シクロデキストリンによる元素選択的貴金属回収メカニズム」を解明することを本研究の目標とした。まず、静的メカニズム(包接前後の電子状態の変化)を解明するために、シクロデキストリンに包接された金錯体の軟X線および硬X線吸収スペクトルを広島大学の放射光施設HiSORにて測定し、包接に起因すると思われるスペクトルの変化を観測した。また、貴金属回収過程における動的メカニズムを解明するために、ガルバニック置換反応を利用してさまざまなシクロデキストリンの添加効果を調べた。その結果、シクロデキストリンの種類を変えることによってニッケル基板上への金析出反応の速度を制御できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シクロデキストリン包接前後における分子の電子状態の変化を、X線吸収スペクトルによる元素選択観測から明らかにした。これにより、単なる水溶解度の増加や熱耐性向上のための包接ではなく、包接された分子をより機能的に働かせるための基礎的な情報(電子状態)を得ることに成功した。また、ガルバニック置換反応を利用した金回収反応の速度を、シクロデキストリンの種類を変えて制御可能であることを明らかにした。これにより、複数の貴金属を順番に制御して積層させることや、金属ナノ粒子のサイズ制御・異種金属表面コーティング等にも応用可能な技術を提供することができた。したがって、社会的意義は大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The goal of this study was to elucidate the "element-selective noble metal recovery mechanism by cyclodextrins". First, to elucidate the static mechanism (change in electronic state before and after inclusion), soft and hard X-ray absorption spectra of gold complexes included in cyclodextrins have been measured at the synchrotron radiation facility HiSOR of Hiroshima University. Changes in spectra are observed which may be due to inclusion. To elucidate the dynamic mechanism of gold recovery process, the addition effect of various cyclodextrins has been investigated using the galvanic replacement reaction. It was found that the rate of the gold deposition reaction on the nickel substrate can be controlled by changing the type of cyclodextrin.

研究分野：放射光科学

キーワード：シクロデキストリン 包接 貴金属回収 ガルバニック置換 反応速度制御 軟X線 硬X線 吸収スペクトル

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

シクロデキストリン(CD)は、D-グルコースがつながって環状構造をとった「環状オリゴ糖」の一種である(図1参照)。一般的なものとしてはグルコースが6個結合した $\alpha$ -シクロデキストリン( $\alpha$ -CD)、7個結合した $\beta$ -シクロデキストリン( $\beta$ -CD)、8個結合した $\gamma$ -シクロデキストリン( $\gamma$ -CD)がある。シクロデキストリンのOH基は空孔の外縁部にあるため、空孔内部は疎水性となっている。したがって疎水性の分子を包接しやすく、この特徴を生かした研究や実用化例は数多くある。

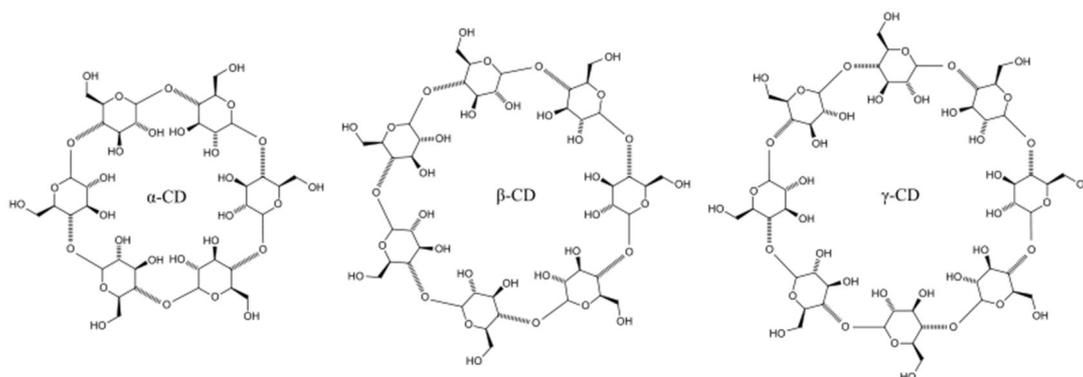


図1 3種類のシクロデキストリンの化学構造

( from <https://en.wikipedia.org/wiki/Cyclodextrin> )

金の回収プロセスで現在広く使われているのは極めて有毒な無機シアン化合物であり、水溶性の金錯体 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ にしてから回収する方法が用いられている。2013年に J. F. Stoddart 教授らが画期的な金の回収方法を発見し、Nature誌に報告した (Nat. commun.4 (2013)1855)。これはシクロデキストリンを用いる方法で、無毒で環境に優しいことから従来の方法に替わるものとして注目されている。K $\text{AuBr}_4$ 水溶液に $\alpha$ -CD水溶液を混ぜて数分で生じる共沈殿物の中に金が含まれており、これを還元してデカントするだけで金が回収できる。この手法の利点は、回収手順が単純なだけでなく、金以外の白金やパラジウムなどが混ざっている溶液からでも金のみを選択的に回収できる点である。

### 2. 研究の目的

本研究では「シクロデキストリンによる元素選択的貴金属回収メカニズム」を解明することを目的とした。シクロデキストリン(CD)に包接された金属錯体のX線吸収スペクトルを測定し、包接前後の電子状態の変化を調べ、“静的メカニズム”を明らかにするとともに、貴金属回収過程における各種CDの添加効果を調べ、“動的メカニズム”も明らかにすることを目標とした。

### 3. 研究の方法

静的メカニズム(包接前後の電子状態の変化)を解明するために、シクロデキストリンに包接された金錯体の硬X線吸収スペクトルを広島大学の放射光施設 HiSOR の BL-11 で測定した。臭化金酸カリウム K $\text{AuBr}_4$ の水溶液を作成し、各種シクロデキストリン( $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD)を添加し、十分な攪拌を行った後、カリウムを含まない石英ガラス上に滴下して真空乾燥を行

った。水溶液や滴下乾燥試料にカリウム 1s 領域の分光された放射光を照射し、蛍光収量法にて硬 X 線吸収スペクトルの測定を行った。比較のために CD を添加しない試料についても同様の測定を行った。

また、動的メカニズムを明らかにするために、ガルバニック置換反応を利用した。ガルバニック置換反応は、標準酸化還元電位の差によって起こる“異種金属間接触腐食反応”で、電解液中で自発的に起こる。卑な金属にとっては“腐食”であるが、相対的に貴な金属は表面析出されるので、近年は貴金属回収にも用いられている。

臭化金酸カリウム  $\text{KAuBr}_4$  水溶液に Ni 棒を浸漬させると、ガルバニック置換反応が起こり Ni 棒の表面上に金が析出する。このとき、水溶液中の金錯イオンの吸収ピークの強度が時間と共に減少することを利用して反応速度を測定した。この反応系に各種シクロデキストリンを添加することによって金錯イオンの包接が起こり、そのときの反応速度の変化について調べた。

#### 4. 研究成果

図 2 にカリウム 1s 領域の硬 X 線吸収スペクトルを示す。 $\text{KAuBr}_4$  の滴下乾燥膜では  $\text{K}^+$  と  $\text{AuBr}_4^-$  がイオン結合して 3611.5 eV 付近に 1s  $4p$  の強い吸収ピーク(黒線)を示す。一方、 $\text{KAuBr}_4$  水溶液中では水分子が  $\text{K}^+$  のまわりに配位して 3616 eV 付近に 1s  $^*(t_{1u})$  遷移に起因するピーク(赤線)を示す。この  $\text{KAuBr}_4$  水溶液に  $\alpha$ -CD を添加すると直ちに包接が起こり沈殿する。この沈殿物を真空乾燥して同様にスペクトルを測定(緑線)すると、 $\text{KAuBr}_4$  水溶液の場合と似たようなスペクトルが得られた。このことから、シクロデキストリンに金錯イオン( $\text{AuBr}_4^-$ )が包接される際に、水和したカリウムイオン  $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  も同時に包接されていることが明らかになった。

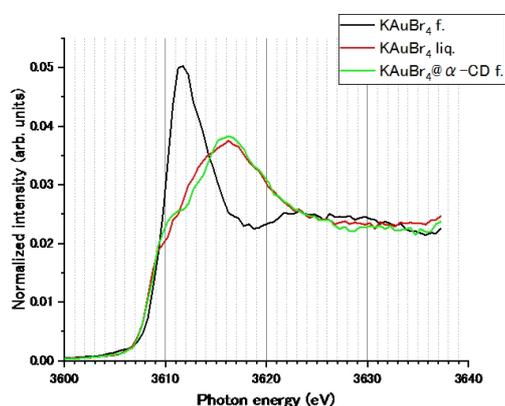


図 2 K1s 領域の硬 X 線吸収スペクトル (f : 滴下乾燥膜, liq.: 液体)

$\text{KAuBr}_4$  水溶液の可視紫外吸収スペクトルには 250 nm に強いピーク、377 nm に弱いピークがあり(図 3 参照) これらはそれぞれ  $\text{AuBr}_4^-$  の  $e_u(\pi^*) \rightarrow b_{1g}(\sigma^*)$ 、 $b_{2u}(\pi^*) \rightarrow b_{1g}(\sigma^*)$  遷移と帰属されている。この溶液に Ni 棒を浸漬すると  $\text{AuBr}_4^-$  は Ni とガルバニック置換し Au が析出される。その際に赤褐色の溶液が徐々に透明に変化する。そこで、可視紫外吸収スペクトルの時間変化を調べ(図 3) 析出速度を求めた。

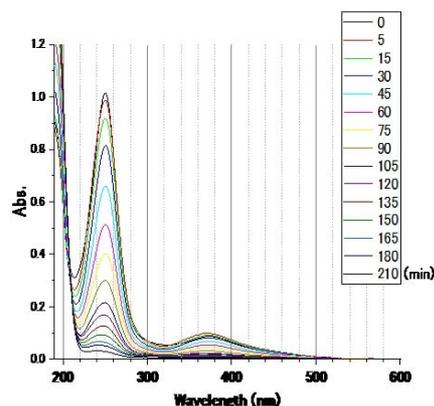


図 3 ガルバニック置換により減衰する  $\text{AuBr}_4^-$  の吸収スペクトルの時間変化

250 nm ピークの吸光度の自然対数を浸漬時間に対してプロットした結果を図 4 に示す。 $\text{KAuBr}_4$  溶液のみの場合(青線)は 3h で透明になったが、

$\alpha$ -CD を添加(紫線)すると 10h を要した。CD なしの場合の析出速度は  $1.1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$  であり、 $\alpha$ -CD を添加することにより、析出速度は  $1/4$  に遅く変化した。析出速度の変化が CD 包接に起因するも

のであることを示すために、グルコースを添加し、同様の実験を行った。グルコースを添加した場合は析出速度がほぼ変化しなかったことから、析出速度の変化は CD 包接によるものと結論した。また CD の外縁部の水酸基にメチル基が修飾されているトリメチル-β-CD を添加すると析出速度が 1/10 程度まで遅くなった（橙線）。したがって、CD の種類を変えて添加することによりガルバニック置換による金回収の速度を制御できることが明らかになった。

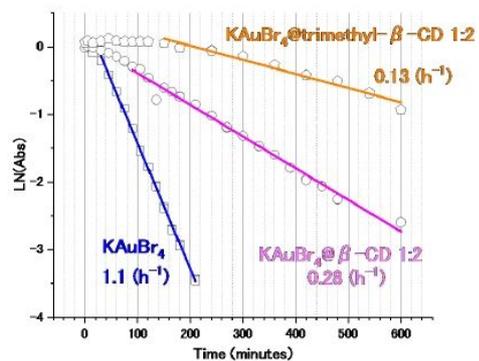
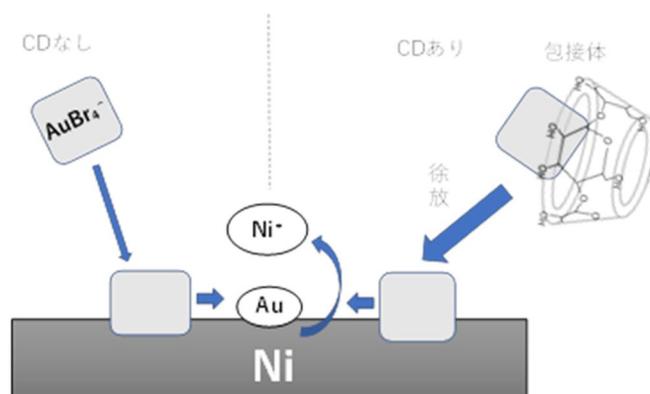


図4 AuBr<sub>4</sub><sup>-</sup>の 250 nm 吸収ピーク強度の時間変化

これらの結果をまとめた概念図を以下に示す。



#### シクロデキストリン包接を用いた金回収反応速度の制御

シクロデキストリン包接の大きな利点として、水への溶解度が低い物質（有機物など）の水溶性の向上や、熱耐性・紫外線耐性の弱い物質の耐性向上が注目されてきて、これまで数多くの研究や製品化がなされてきた。金属イオンの包接の研究は歴史こそ古いですが、上記の例と比べるとそれほど盛んではなかった。研究の背景の部分にも記載したが、J. F. Stoddart 教授らによる画期的な金回収方法の発見は、シクロデキストリンの新たな有用性を提示する意味でも大きな役割を果たした。本研究では、それに新たに「ガルバニック置換反応」を組み合わせることによって、単なる回収の可否だけではなく、“回収速度の制御”という点にまで踏み込んだ発展形を示すことが出来た。したがってこの分野における国内外のインパクトは強いと考えられる。

今後の展望としては、

- ・複数の貴金属の、順番を制御した積層膜の作成
- ・貴金属ナノ粒子のサイズ制御
- ・異種貴金属合金の作成

なども、本研究で得られた成果を利用して行うことが可能になるかもしれない。したがって社会的意義は大きいと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Kiminori Baba, Hiroaki Yoshida
2. 発表標題 Soft X-ray absorption spectroscopy of cyclodextrin compounds including a noble metal atom
3. 学会等名 The 26th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kiminori Baba, Hitoshi Sato, Hiroaki Yoshida
2. 発表標題 Soft x-ray photoelectron spectroscopy of the metal complex included in cyclodextrin
3. 学会等名 The 26th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kiminori Baba, Shinjiro Hayakawa, Hiroaki Yoshida
2. 発表標題 Hard X-ray absorption spectroscopy of a gold complex included by cyclodextrin
3. 学会等名 The 26th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Baba, H. Yoshida
2. 発表標題 Comparison of soft X-ray absorption spectra of transition metal sulfates
3. 学会等名 The 25th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Nakamura, R. Nobue, H. Yoshida
2. 発表標題 Study on electronic states of inclusion compounds with cyclodextrin and copper ion
3. 学会等名 35th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安藤玖瑠実、中村仁彦、馬場公範、吉田啓晃
2. 発表標題 シクロデキストリン包接による電子状態の変化
3. 学会等名 第36回シクロデキストリンシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田啓晃、中村仁彦、安藤玖瑠実、馬場公範
2. 発表標題 シクロデキストリンおよびその包接化合物の電子状態の研究
3. 学会等名 第62回放射線化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村仁彦、安藤玖瑠実、馬場公範、吉田啓晃
2. 発表標題 銅イオンを包接させたシクロデキストリンの軟X線吸収分光
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Nakamura, R. Nobue, H. Yoshida
2. 発表標題 Soft X-ray absorption spectra of copper ion complexes included in cyclodextrin
3. 学会等名 The 24nd Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Ando, K. Baba, H..Sato, H. Yoshida
2. 発表標題 Electronic States of Lipoic acid and related molecules included in cyclodextrin
3. 学会等名 The 24nd Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------