

## 研究成果報告書

研 究 題 目		自己組織化バイオマスゲルを利用したレアメタルの高度分離・回収技術の開発	実 施 年 度 H26,27 年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学大学院理工学研究科	
	氏 名	通 阪 栄 一	印
<p>1. 研究の目的・背景</p> <p>本研究では、廃棄された工業製品に含まれるレアメタルを再資源化するための金属分離・回収技術の開発を目指している。</p> <p>廃棄工業製品中には少量多種の金属が混在しており、この中から必要な金属を分離・回収する技術は未だ確立されていない。今回、レアメタル混合溶出液から目的金属を選択的分離・回収するための吸着剤の開発にあたり、金属配位子を適切な位置に配置し、「多官能基＋認識空間」を制御することが重要だと考えた。そこで本研究では、最も効果的に官能基を配置し、分子認識空間を造り上げている天然のタンパク質に習い、その精巧な構造と分子認識場を糖鎖の組織化により構築し、レアメタルの高選択的分離材料の開発を目指した。糖鎖としては、未利用有機性資源の利用を検討している。</p> <p>具体的には、海藻から抽出した親水性糖鎖を主鎖とし、側鎖に金属配位官能基と疎水基を導入した高分子を合成する。金属配位と疎水的会合の両作用を利用して高分子を自己組織化させることで特異的金属認識部位を構築し、高度分離材料を開発し、レアメタル混合溶液の分離・回収プロセスの確立を目指す。</p> <p>本研究は、ターゲット金属に対する高親和性・高選択性分離材料の開発を行う手法として、金属吸着剤を、親水性糖鎖、疎水性部位、そして金属配位官能基の3つのモジュールの組み合わせで合成し、その化合物ライブラリーからターゲット金属に親和性と選択性が最も高いものを選択するという手法を進める。この方法により、合理的にターゲット金属の認識に最適な分子認識空間（金属特有の配位形態と配位子間距離）を高分子の自己組織化により構築できると期待している。この手法により、複雑な合成や特殊な処理を行わず、高性能な金属分離材料の開発を目指す。疎水基は高分子架橋に利用する予定だが、助成期間内では検討が困難であったため、容易な化学的架橋を代替法で取り入れ検討した。</p> <p>本研究期間内に以下の目標の達成を目指し検討を行った。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>① 金属認識ゲルの調製法の確立</li> <li>② 分子認識ゲル粒子の金属分離性能の評価</li> </ol>			

## 2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

アルギン酸とキトサンの糖鎖高分子のイオンコンプレックスで形成されるゲルに、金属配位官能基としてヒスチジンと尿素を導入し、それぞれの金属吸着特性を評価した。

図1に、ヒスチジンを導入したキトサン-アルギン酸ゲルに対する各種金属イオンの吸着特性を示す。ほとんどの金属がpHの上昇に伴い吸着量が上昇するのに対し、Au(III)は広いpH範囲で高い吸着率を示した。この結果からAu(III)の吸着メカニズムが他と異なることが予想された。図2に、チオ尿素を導入したキトサン-アルギン酸ゲルに対する金属イオンの吸着特性を示す。この吸着剤へは特にIn(II)とPb(II)の吸着率が高かった。キトサン-アルギン酸に導入する官能基により大きく吸着特性が変化することが確認された。

続いて、尿素修飾ゲルの金属選択性を向上させるために、In(II)溶液中で高分子を組織化させ架橋を加えた後に、In(II)を脱着させることによる鑄型効果の評価を行った（図3）。結果として、In(II)以外の金属吸着性の抑制はみられず、特異的吸着（鑄型効果）の発現は確認できなかった。一方で、鑄型操作で官能基を集積させることができたため、一部金属の吸着性が大幅に向上した。これは、Pb(II)の鑄型吸着剤でも同様であった。今後、疎水基を利用した緻密な架橋部位の導入により、選択性の向上を図りたい。

本研究期間内に吸着剤の設計をし、特性評価をした後に、分離プロセスを検討することを目標としていたが、特性評価までしかできていない。今後、官能基、疎水基の組み合わせで、どこまで選択的吸着が可能になるかを引き続き検討し、分離プロセスの構築を目指す予定である。

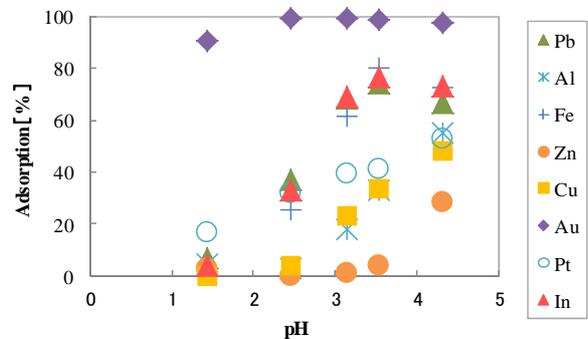


図1 ヒスチジン修飾ゲルの金属吸着特性

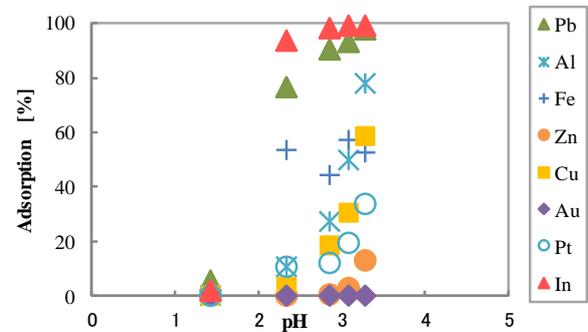


図2 尿素修飾ゲルの金属吸着特性

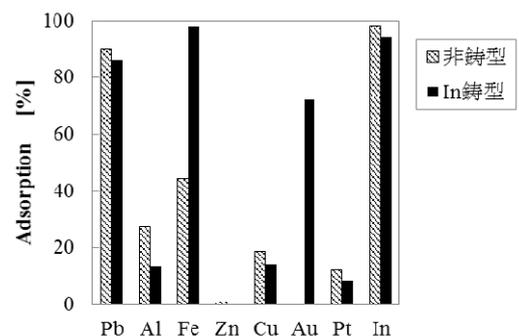


図3 In鑄型ゲルの金属吸着能

### 3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

分析に使用していたマイクロプレートリーダーと蛍光光度計制御用 PC が故障により使用不可能となったため、急遽購入した。また、金属吸着実験の効率を向上させるためにシェーカーを購入した。一方で、カラム分離での評価まで到達していないため、フラクションコレクターの購入は断念した。

このほか、消耗品費は金属吸着剤合成用試薬、分析用消耗品で計画通り使用した旅費は、学会参加と研究打ち合わせとして予定通りに支出した。

また、多種金属の分析や吸着剤組成の評価に、他機関の ICP 分析機器や元素分析装置を使用したため借料損料として支出した。

### 4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

これまでの検討で、糖鎖+官能基、糖鎖+認識空間、それぞれで吸着する金属の選択性に違いがでることが分かった。今後は糖鎖+官能基+認識空間を有する吸着剤とすることで、より選択性の高い吸着剤が得られると考えている。また、より認識能が高く脱着の容易な吸着サイトを形成するためには、化学的架橋と物理的架橋（疎水性相互作用など）を効果的に用いることが重要だと考える。

実用化に向けては、微粒子化によりカラム分離プロセスを構築することが重要である。本研究で開発する吸着剤は、対象金属を選ばず、また複雑な合成や特殊な処理をせず開発可能であるため、これまでにない吸着剤開発方法となると期待している。また、バイオマスを利用しプロセスを最適化することで、環境負荷の少ないレアメタル回収技術を開発できると考えている。

### 5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

1. 深井みどり，通阪栄一，未利用有機性資源の組織化による金属分離材料の開発，第8回中四国若手 CE 合宿，岡山，2014年8月4日

2. 深井みどり，上野仁美，通阪栄一，バイオマス高分子の組織化による金属分離材料の開発，化学工学論文集，投稿予定