

重金属の超高度選択分離性能を発現する新規な感温性ゲル吸着材の開発

研究代表者 名古屋大学大学院工学研究科 助手 徳山英昭

1. 緒言

近年、資源・環境面への配慮から、土壌や地下水などに含まれる環境汚染重金属の除去や産業廃棄物等からの有価金属の回収・再利用の必要性が高まっている。溶液中の重金属イオンの分離プロセスには、凝集沈殿法やイオン交換樹脂による吸着法があるが、これら既存の分離法では薬剤の添加により新たな廃棄物を生じる問題がある。そこで本研究では、環境負荷の小さい分離プロセスの構築を目指して、化学薬品を使用することなく温度スイングによって選択的に標的重金属を吸・脱着する新規な吸着材の開発およびその分離プロセスの構築について検討した。

本研究では、薬物除放材料やアクチュエータなどの機能性材料の開発が期待されている感温性高分子に着目した。その代表として知られている *N*-isopropylacrylamide (NIPA、図 1) ポリマーは、相転移温度である約 32°C を境にして、水への溶解挙動が可逆的に変化する^[1]。転移温度より低温では側鎖のアミド基と水分子との水素結合によりポリマーは水に溶解し透明になるが、転移温度より高温では側鎖の熱運動が活発になり水素結合を形成しないので、ポリマーは疎水性相互作用による相分離を起こし不溶化ポリマーが凝集して白濁して見える。感温性ポリマーを架橋剤により三次元的に架橋すると感温性ゲルとなる。この種のゲルは水中において転移温度を境に、低温では親水性となり膨潤、高温では疎水性となり収縮する。

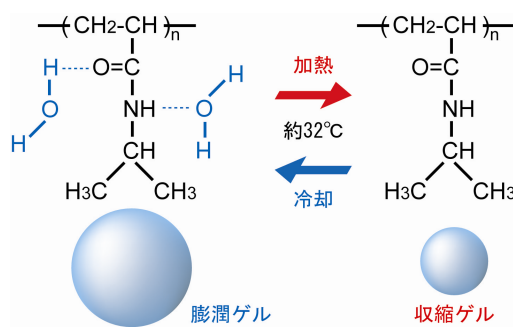


図 1 NIPA ゲルの相転移挙動

研究代表者は、これまでに、感温性成分である NIPA と、重金属イオンと相互作用するキレート化合物を分子インプリント法で共重合した分子インプリント感温性ゲル吸着材や、NIPA とイオン性化合物を共重合したポリマーおよびゲル吸着材の開発を行い、それらの吸着材が温度スイングで重金属イオンを吸・脱着することを明らかとした^[2-4]。この吸着現象の温度応答性は、感温性ゲルの親・疎水転移や膨潤・収縮の体積相転移の性質によるものである。この吸着材では、感温性を発現させるためには相互作用基の量を NIPA の数モル%程度と少なくしなければならないために、十分な吸着量が得られない欠点があった。

本研究は、選択分離や吸・脱着の性能を損なうことなく、吸着量が多い感温性ゲル吸着材を開発することを目的とする。研究代表者は、新規な吸着材の開発研究の過程で、NIPA ゲルは多くの金属種に対しては不活性であるが、金イオンを特異的に吸着することを見出した。そこで、本研究では、NIPA ゲルへの種々の重金属イオンの吸・脱着実験を行い、NIPA ゲルの温度スイングによる選択的な重金属イオンの吸・脱着の可能性について検討した。そして、NIPA ゲルへの金イオンの吸着特性について詳細に検討し、その挙動に基づいて温度スイング操作による金溶液の濃縮を試みた。さら

に、NIPA ゲルへの金イオンの吸着メカニズムについて検討するために、NIPA と類似した構造を持つ、*N, N*-dimethylacrylamide (DMAA、図 2) および diethylacrylamide (DEAA、図 2) をモノマーとするゲルを合成し、それらのゲルへの金イオンの吸着についても検証した。

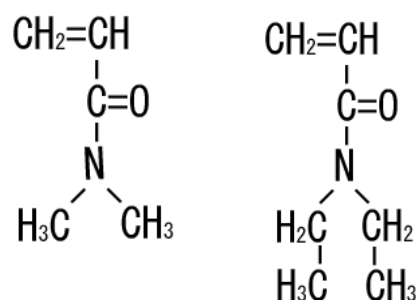


図 2 DMAA (左) および DEAA (右) の構造式

2. 実験方法

2.1. ゲルの合成

NIPA ゲルの合成に用いた試薬は、NIPA、架橋剤の *N, N'*-methylenebisacrylamid (MBAA)、重合促進剤の *N, N, N', N'*-tetramethylenediamin (TEMED) および重合開始剤の Ammonium peroxodisulfate (APS) であり、組成は、NIPA/MBAA/TEMED/APS = 1000/30/5/0.5 mol/m³ とした。ゲルの合成は次のように行った。NIPA、MBAA および TEMED を水に溶解させたモノマー水溶液 15 cm³ と、APS を溶解させた開始剤水溶液 1 cm³ を用意した。それぞれの水溶液を窒素パージした後、二つの水溶液を混合し、恒温水槽で 5°C に温度制御しながら窒素雰囲気下のラジカル重合を 4 時間行った。合成後、ゲル内の未反応物を取り除くために多量の水で洗浄した。洗浄後のゲルを厚さ約 2 mm で 5 mm 四方に切り、重ならないようにシャーレに並べ、50°C の乾燥機で乾燥させた。これを吸着実験に用いた。また、NIPA ゲルの合成手順と同様の操作で、DMAA ゲルおよび DEAA ゲルを合成した。組成は、DMAA/MBAA = 750/30 mol/m³、および DEAA/MBAA = 1000/30 mol/m³ である。

2.2. 円柱状ゲルの膨潤径の測定

円柱状ゲルの直径、すなわち膨潤径の測定は、ゲルを水、金濃度 1.0 mol/m³ の H₂AuCl₄ 塩酸水溶液 (1 kmol-HCl /m³) または 5.8 kmol/m³ の塩酸に浸し、恒温水槽で温度制御しながら、読み取り顕微鏡を用いて行った。使用したゲルは、内径 6 mm のガラス管内で合成し、長さを 6 mm に切ったものである。測定温度範囲は 10 °C から 50 °C である。

2.3. ゲルへの重金属イオンの吸着実験

吸着実験は回分操作で行った。吸着実験の手順を、金イオンの吸着量の温度依存性の確認を例に挙げて説明する。ふた付き容器に乾燥ゲル 0.33 g と金濃度 1.0 mol/m³ (200 ppm) の H₂AuCl₄ 塩酸水溶液 (1 kmol-HCl /m³) を 20 cm³ 仕込み、ゲルを膨潤させるため 10°C に一日置いた。その後、恒温水槽で温度制御して 10°C から 50°C の範囲の中の所定温度に一日置き、0.5 cm³ の溶液を採取した。サンプル液および初期溶液の金濃度をプラズマ発光分光分析装置で測定し、吸着量は物質収支式 $q = V(C_0 - C)/W$ から算出した。ここで、 q [mol/g-dry gel] は乾燥ゲル 1 g あたりの吸着量、 W [g] は乾燥ゲルの質量、 C_0 [mol/m³] は金イオンの初期濃度、 C [mol/m³] は金イオンの平衡濃度、 V [m³] は液体積である。同様の操作で種々の吸着実験を行ったが、その実験条件の詳細は、結果とともに表記する。

3. 結果および考察

3.1. NIPA ゲルの膨潤特性

図3に種々の溶媒に浸した円柱状 NIPA ゲルの所定温度での膨潤径を示す。どの溶媒中においても膨潤径は、温度上昇に伴い減少し30°C前後で急激に減少した。この急激な変化は、poly(NIPA)の親・疎水転移によるものであり、高温では poly(NIPA)が疎水性相互作用による相分離を起こしているからである。HAuCl₄ 塩酸水溶液中のゲルの膨潤挙動は、水中のものと同様であるが、わずかに転移温度が低温側へシフトしている。この原因として、NIPA が金イオンと相互作用することによりゲルネットワーク構造が密になっていることが考えられる。5.8 kmol/m³の塩酸水溶液中のゲルの膨潤径は、水中のものに比べて低温で小さく、高温で大きく、転移温度付近での変化量が小さくなっている。高濃度の塩酸中では、塩酸分子によって NIPA と水分子との水素結合が妨げられることにより、ゲルが膨潤しにくくなるといえる。

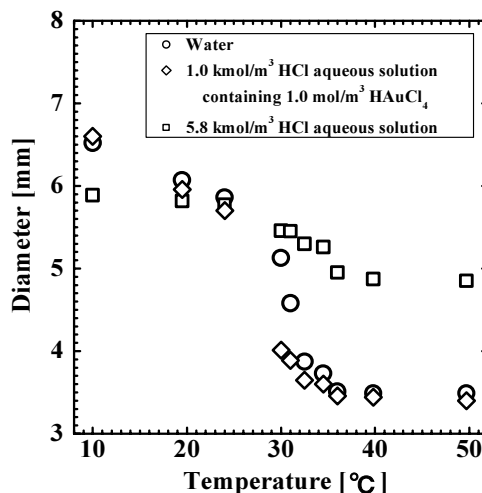


図3 円柱状 NIPA ゲルの膨潤径の温度依存性

3.2. NIPA ゲルへの重金属イオンの吸着特性

表1に、NIPA ゲルへの重金属イオンの吸着量を示す。図3に示したように、NIPA ゲルが膨潤する10°Cと、収縮する50°Cで吸着実験を行った。NIPA ゲルは、金イオンを吸着し、それ以外の金属イオンをほとんど吸着しなかった。また、金イオンの吸着量は、10°Cで小さく、50°Cで大きい。この結果は、NIPA ゲルの温度スイングによる選択的な金イオンの吸・脱着の可能性を示唆するものである。図4に、NIPA ゲルへの金イオンの吸着の様子を示す。ゲルの色は、10°Cで透明であったものが50°Cで黄色になり、ゲルへの金イオンの吸着を目視により確認できた。

表1 NIPAゲルへの重金属イオンの吸着量 q [mmol/g-dry gel] (実験条件: 乾燥ゲル 0.16 g、金属濃度 1.0 mol/m³の塩酸水溶液 (1 kmol-HCl/m³) 10 cm³)

Heavy metal	Salt	q at 10°C	q at 50°C
Au(III)	HAuCl ₄	0.00984	0.05414
Pt(IV)	H ₂ PtCl ₆	0.00019	0.00133
Pd(II)	PdCl ₂	0.00157	0.00134
Cu(II)	CuCl ₂	0.00014	0.00004
Ni(II)	NiCl ₂	0.00001	0.00075

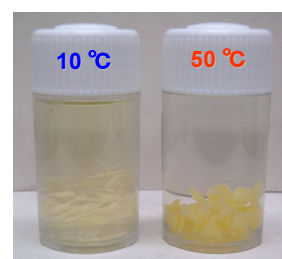


図4 NIPA ゲルへの金イオンの吸着の様子

3.3. NIPA ゲルへの金イオンの吸着量に及ぼす酸の影響

イオン交換樹脂やキレート樹脂は、一般的に重金属との相互作用が酸の濃度によって変化する。そこで、NIPA ゲルへの金イオンの吸着量に及ぼす塩酸濃度の影響を調べた。図5に、種々の濃度の塩酸水溶液からのNIPA ゲルへの金イオンの吸着量を示す。吸着量は、どの塩酸濃度でも10°Cで小さく、50°Cで大きい。吸着量の塩酸濃度依存性をみると、10°Cと50°Cとの間の吸着量の差は、1

kmol/m³ 以下では大きい、5.8 kmol/m³ ではきわめて小さい。5.8 kmol/m³ の塩酸水溶液中のゲルは、図 3 に示したとおり 10°C と 50°C で膨潤変形の度合いが小さい。したがって、ゲルの膨潤状態が金イオンの吸着に何らかの影響を及ぼしていると考えられる。以降の吸着実験では、10°C と 50°C で吸着量の差が大きい 1 kmol/m³ の塩酸水溶液を用いた。

金属を溶解させる溶媒として、塩酸と硝酸の混合液体である王水がある。そこで、硝酸水溶液からの金イオンの吸着について調べた。溶媒を 1 kmol/m³ の硝酸水溶液とした以外は表 1 と同じ条件で吸着実験を行ったところ、吸着量は、10°C で 0.00638、50°C で 0.0415 mmol/g-dry gel であった。したがって、NIPA ゲルは、硝酸水溶液からも金イオンを吸・脱着できる可能性があるといえる。

3.4. NIPA ゲルへの金イオンの吸着量の温度依存性

NIPA ゲルは、金イオンを選択的に吸着し、吸着量は 10°C で小さく、50°C で大きいことが明らかとなった。そこで、10°C から 50 °C の範囲での NIPA ゲルへの金イオンの吸着量を詳細に調べた。図 6 に、所定温度での NIPA ゲルへの金イオンの吸着量を示す。吸着量は、30 °C 前後で急激に増大した。図 3 の NIPA ゲルの膨潤挙動と比較すると、吸着量と膨潤径が急激に変化する温度が一致している。このことから、温度変化にตอบสนองした吸着量の急激な変化は NIPA ポリマーの感温特性、すなわち親・疎水転位あるいは体積相転移の影響を受けたためであると考えられる。

3.5. NIPA ゲルの金の吸着平衡

NIPA ゲルの金イオンの吸着性能の評価として、10°C と 50°C における吸着平衡を測定した。図 7 に、液相の種々の金イオン濃度に対する NIPA ゲルへの金イオンの吸着量を示す。調べた濃度範囲において、吸着量は、10°C で小さく、50°C で大きい。実測した 50°C における吸着量の最大値は、0.55 mmol/g-dry gel に達した。

吸着量は、金イオン濃度の上昇に伴い増大する。50°C の吸着量は、濃度が低いところで大きく増大するが、濃度が高くなるにつれて増大の度合いが小さくな

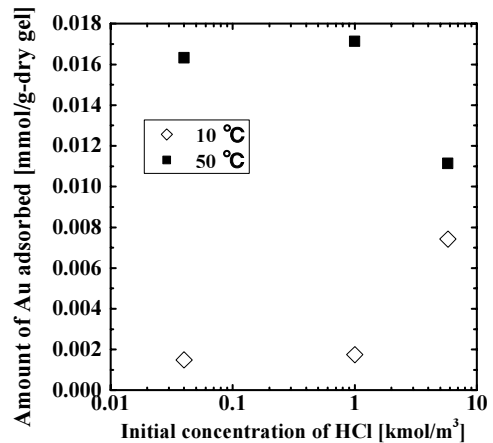


図 5 NIPA ゲルへの金イオンの吸着量の塩酸濃度依存性 (実験条件: 乾燥ゲル 0.2 g、HAuCl₄ 濃度 0.203 mol/m³ の塩酸水溶液 (0.04、1 および 5.8 kmol-HCl/m³) 20 cm³)

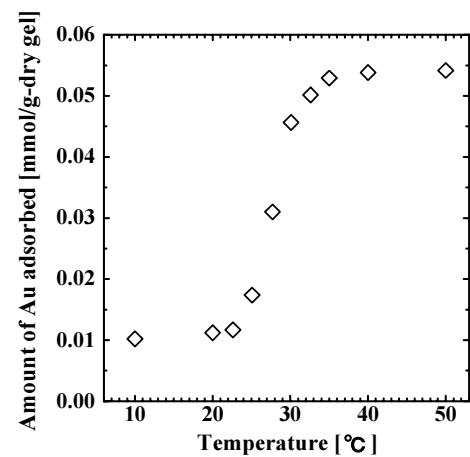


図 6 NIPA ゲルへの金イオンの吸着量の温度依存性 (実験条件: 乾燥ゲル 0.33 g、HAuCl₄ 濃度 1.0 mol/m³ の塩酸水溶液 (1 kmol-HCl/m³) 20 cm³)

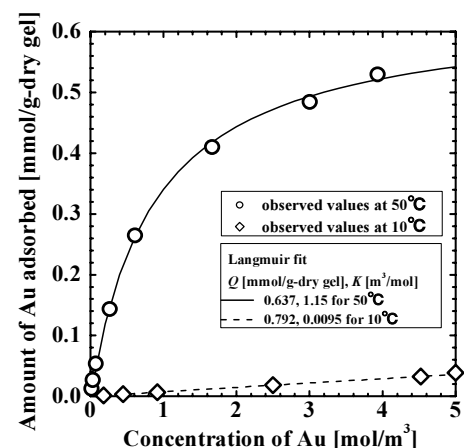


図 7 NIPA ゲルへの金イオンの吸着平衡 (実験条件: 乾燥ゲル 0.02 - 0.16 g、HAuCl₄ 濃度 0.203 - 5.08 mol/m³ の塩酸水溶液 (1 kmol-HCl/m³) 10 cm³)

る。そこで、吸着平衡を、単分子層吸着平衡式として知られている、Langmuir 型吸着等温式 $q = QKC/(1 + KC)$ による整理を試みた。ここで、 q [mol/g-dry gel] は乾燥ゲル 1 g あたりの吸着量、 Q [mol/g-dry gel] は乾燥ゲル 1 g あたりの飽和吸着量、 K [m³/mol] は吸着平衡定数、 C [mol/m³] は液相における金イオンの平衡濃度である。 C/q 対 C のプロットにおいてデータ群を直線で相関し、その傾きと切片から Q と K を求めた。

図 7 に、得られた Q および K の値と、それに基づく回帰曲線を実線および破線で示す。測定値と計算値は良好に一致しており、NIPA ゲルへの金イオンの吸着現象を Langmuir 型吸着等温式で数学的に表現できた。しかし、吸着平衡を Langmuir 型として表せう理由はわかっていない。吸着等温式から 50°C での飽和吸着量は 0.637 mmol/g-dry gel と見積もられた。既報のゲル吸着材の金の吸着量には、poly(ethylene glycol) gel の 0.614 mmol/g-dry gel^[5]、poly(acrylamide-allylthiourea) hydrogel の 4.77 mmol/g-dry gel^[6]、tannin gel の 40.6 mmol/g-dry gel^[7] がある。NIPA ゲルの吸着量は、これらの報告された吸着量と比べて、同等もしくはそれ以下であるが、後述するように NIPA ゲルは温度変化で脱着を容易に行えるという他のゲルには見られない特長がある。

吸着メカニズムを考えるために、NIPA ゲルへの金イオンの吸着の量論比を求める。50°C の飽和吸着量は、NIPA の単位モル数あたりの金イオンの吸着量で表すと、0.0721 mol-Au/mol-NIPA となる。この吸着量は、NIPA 約 14 分子で金イオン 1 分子を吸着していることを示している。実際にその量論で吸着が起こっているかはわからないが、金イオン 1 分子を吸着するのに NIPA の複数分子が関与している可能性は十分にある。

3. 6. 温度スイングによる金イオンの吸・脱着

本研究の目的である、温度スイングによる金イオンの吸・脱着について検討した。図 8 に、10°C と 50°C の温度スイングを繰り返し行ったときの NIPA ゲルへの金イオンの吸着量の変化を示す。温度スイングを繰り返し 3 回行った結果、可逆的な金の吸・脱着が可能であった。温度スイングの回数を重ねるにつれて、吸着量は 10°C ではわずかに増大し、50°C ではわずかに減少する傾向が見られるが、これは実験操作、すなわちサンプリングによる溶液の減少、による影響である。図 8 に、Langmuir 型の吸着等温式から推算した吸着量を示しているが、実測値と推算値は良好に一致した。NIPA ゲルは、繰り返しの温度スイング操作で、吸・脱着性能を低下することなく、金を可逆的に吸・脱着することができる。

3. 7. 温度スイング操作による金溶液の濃縮

より効率的に金属を回収するためには、省エネルギー的な操作で、希薄な溶液から濃厚な溶液へと濃縮することが求められる。そこで、NIPA ゲルを用いた温度スイング操作によって金溶液を濃縮できるか検証した。図 9 に、温度スイング吸・脱着を利用した金溶液の濃縮の操作条件と結果を示す。金イオン濃度が 0.508 mol/m³ (100 ppm) のプロセス排液を想定した。まず、50°C でゲルに金イオンを

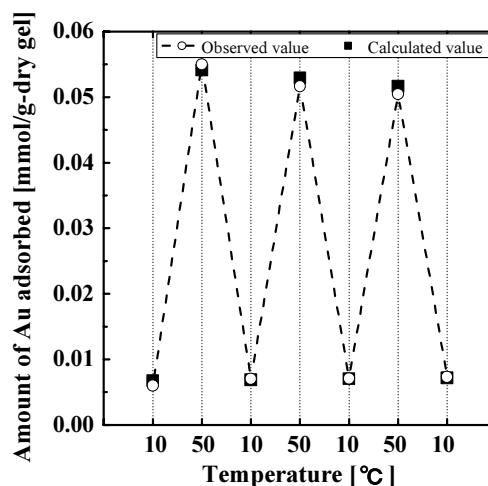


図 8 温度スイングによる NIPA ゲルへの金の吸着量の変化 (実験条件: 乾燥ゲル 0.33 g、HAuCl₄ 濃度 1.01 mol/m³ の塩酸水溶液 (1 kmol-HCl/m³) 20 cm³)

飽和吸着させた。具体的には、乾燥ゲル 0.1 g に HAuCl_4 濃度 0.508 mol/m^3 の塩酸水溶液 (1 kmol-HCl/m^3) を 40 cm^3 を加え、1 日後にゲルを取り出し、そのゲルを新たな HAuCl_4 水溶液に浸した。この溶液の交換を 4 回行うことにより、金イオン濃度 0.508 mol/m^3 の平衡吸着量に達したゲルが得られた。次に、金イオンを吸着したゲルを、同濃度の HAuCl_4 塩酸水溶液 40 cm^3 に移し 10°C に冷却することで、金イオンを脱着し金溶液が濃縮されるか確認した。その結果、金イオンの濃度は、 1.04 mol/m^3 と初期濃度の約 2 倍になったことから、温度スイング操作により金溶液が濃縮されることが確認された。また、脱着後の濃度は、上述の吸着等温式から 1.08 mol/m^3 と推算され実測値と良好に一致した。さらに、脱着操作を繰り返すことにより、3 回の操作で、 2.10 mol/m^3 まで濃縮できた。

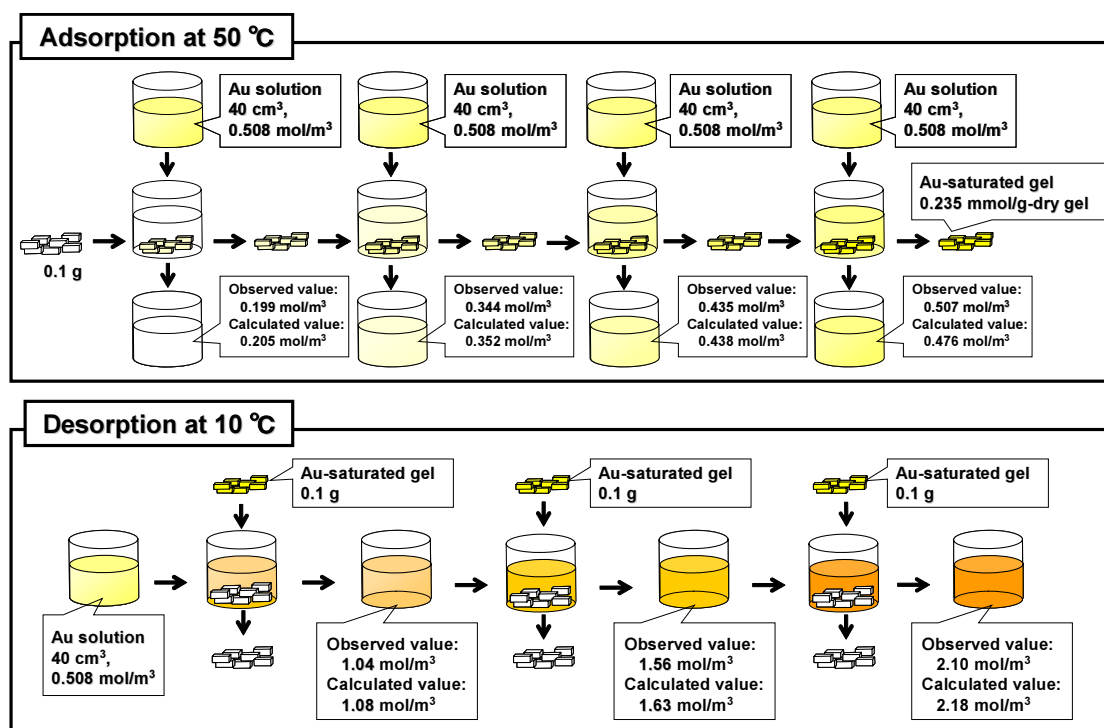


図9 温度スイング吸・脱着を利用した金溶液の濃縮

3.8. 種々のゲルへの金イオンの吸着特性

NIPA ゲルへの金イオンの吸着メカニズムを明らかにする目的で、これまでに検討してきた NIPA ゲルと比べて高濃度に架橋された NIPA ゲルと、NIPA と類似した構造を持つ DMAA ゲルおよび DEAA ゲルの金イオンの吸着特性を調べた。図 10 に、円柱状ゲルの膨潤径の温度依存性を、表 2 に、金イオンの吸着量を示す。

架橋剤濃度を変えた NIPA ゲルの膨潤特性および吸着特性について比較する。図 10 において、MBAA 濃度が 100 mol/m^3 の NIPA ゲルの 10°C での膨潤径は、 30 mol/m^3 のものと比べて小さい。ゲルの架橋剤濃度を変

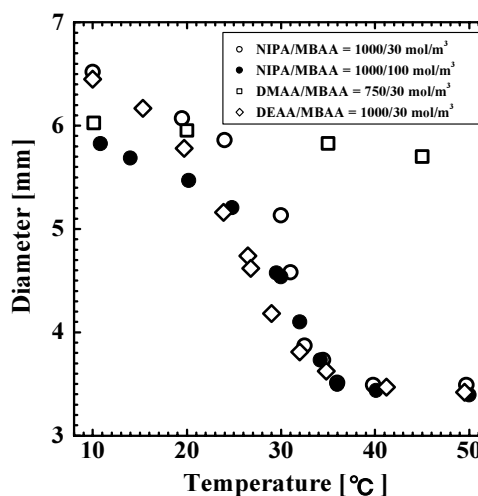


図10 円柱状ゲルの膨潤径の温度依存性

えると、ゲルの三次元網目ネットワーク構造が変化する。MBAA 濃度が 100 mol/m^3 のゲルは、架橋点が増大して膨潤しにくくなるといえる。 10°C における MBAA 濃度が 100 mol/m^3 のゲルへの金イオンの吸着量は、MBAA 濃度が 30 mol/m^3 のゲルと比べてわずかに大きい。MBAA 濃度が増大するとゲルネットワーク構造が密になり、金イオンと相互作用すると考えられる NIPA 分子中のアミド基どうしの距離が近づくため、 10°C では金イオンを吸着しやすくなったと考えられる。 50°C では、ゲルは収縮しているので、ゲルネットワーク構造の変化が吸着量に及ぼす影響が小さいといえる。

表2 NIPA ゲル、DMAA ゲルおよび DEAA ゲルへの金イオンの吸着量 q [mmol/g-dry gel]
(実験条件: 乾燥ゲル 0.16 g 、 HAuCl_4 濃度 1.01 mol/m^3 の塩酸水溶液 (1 kmol-HCl/m^3) 10 cm^3)

Gel	q at 10°C	q at 50°C
NIPA/MBAA = $1000/30 \text{ mol/m}^3$	0.0098	0.0541
NIPA/MBAA = $1000/100 \text{ mol/m}^3$	0.0131	0.0540
DMAA/MBAA = $750/30 \text{ mol/m}^3$	0.0327	0.0274
DEAA/MBAA = $1000/30 \text{ mol/m}^3$	0.0580	0.0610

DMAA ゲルの膨潤径は、温度上昇に伴い緩やかに減少しているが、NIPA ゲルのような感温性はない。DEAA ゲルは、温度変化に応答して NIPA ゲルとほぼ同様の膨潤・収縮挙動を示した。DMAA ゲルは、金を吸着した。吸着量は、 10°C の時よりも 50°C の時の方が小さいが、NIPA ゲルのような感温性はないといえる。DEAA ゲルへの金の吸着量は、NIPA ゲルのそれより大きかった。吸着量は、 10°C の時よりも 50°C の時の方がわずかに大きい、その差が小さいため、NIPA ゲルのような温度スイング操作には向かないといえる。これらのゲルへの金イオンの吸着は、NIPA ゲルと同様に、ゲルの色が透明から黄色に変化することから目視により確認できた。

以上の結果からアミド基を持つ NIPA ゲル、DMAA ゲルおよび DEAA ゲルへの金イオンの吸着メカニズムを考察する。三種類のゲルは、いずれもアミド基を持っていることから、金イオンはアミド基と相互作用して吸着したと考えられる。ゲルへの金の吸着は、NIPA ゲルのようにアミド基の窒素に炭素鎖が一つ結合している場合は結合力が弱いため感温性を発現し、DMAA ゲルおよび DEAA ゲルのように炭素鎖が二つ結合している場合は結合力が強いため感温性を示さないといえる。また、DEAA ゲルの方が DMAA ゲルよりも金の吸着量が大きいことから、アミド基の窒素に結合した炭素鎖が長いほど金イオンの吸着量は大きくなるといえる。

4. 結言

温度スイングで標的重金属を吸・脱着する新規な吸着材の開発を目指して、感温性 NIPA ゲルへの種々の重金属イオン、具体的には金、白金、パラジウム、銅およびニッケル、の吸着特性について検討した。NIPA ゲルは、金イオンを選択的に吸着することを明らかとした。NIPA ゲルへの金イオンの吸着量は、poly(NIPA)の転移温度である 30°C 付近を境に急激に変化し、低温では小さく、高温では大きかった。NIPA ゲルは温度スイング操作を繰り返すことにより、吸・脱着性能を損なうことなく、可逆的に金を吸・脱着することを確認し、温度スイング操作を応用することで金溶液を濃縮できることを実証した。NIPA ゲルへの金イオンの吸着メカニズムを明らかにする目的で、NIPA に類似した化学

構造の DMAA ゲルおよび DEAA ゲルを合成し吸着実験を行ったところ、アミド基と金イオンが相互作用していること、アミド基の窒素と結合しているアルキル基の数により吸着の温度応答性が発現することを見出した。

〔参考文献〕

- [1] Y. Hirokawa, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 81(12), 6379-6380 (1984)
- [2] H. Tokuyama, R. Kanazawa, S. Sakohara, *Sep. Purif. Technol.*, 44(2), 152-159 (2005)
- [3] H. Tokuyama, M. Fujioka, S. Sakohara, *J. Chem. Eng. Japan*, 38(8), 633-640 (2005)
- [4] H. Tokuyama, K. Yanagawa, S. Sakohara, *Sep. Purif. Technol.* 50(1), 8-14 (2006)
- [5] T. Kinoshita, Y. Ishigaki, K. Nakano, K. Yamaguchi, S. Akita, S. Nii, F. Kawaizumi, *Sep. Purif. Technol.*, 49(3), 253-257 (2006).
- [6] A. Gülden Kılıç, Savaş Malcı, Ömür Çelikbıçak, Nurettin Şahiner, Bekir Salih, *Analytica Chimica Acta*, 547(1), 18-25 (2005)
- [7] T. Ogata, Y. Nakano, *Water Research*, 39(18), 4281-4286 (2005)

本報告書の内容の公表

〔論文発表〕

H. Tokuyama and A. Kanehara, Temperature swing adsorption of gold(III) ions on poly(*N*-isopropylacrylamide) gel, *Reactive & Functional Polymers*, 67, 136-143 (2006)

〔学会発表〕

- 1) 徳山英昭, 金原明史, N-イソプロピルアクリルアミドゲルの重金属吸着特性, 第 55 回高分子討論会, 3Pa137, 名古屋国際会議場 (2006 年 5 月)
- 2) 金原明史, 徳山英昭, N-イソプロピルアクリルアミドゲルを用いた温度スイング吸着法による金の濃縮, 化学工学会第 38 回秋季大会, B206, 福岡大学 (2006 年 9 月)