

別紙1 (博士論文の審査結果の要旨)

専攻名 システム創成科学専攻
氏名 YU Dan

金属資源に乏しい我が国において先端材料の原料となるレアメタル確保の観点から、電子材料廃棄物を金属資源の鉱山と見立てた都市鉱山からの様々な金属の工業的な回収が望まれている。バイオマス資源は豊富であり、これらを素材とするバイオマス吸着剤に関する金属吸着の研究は、低コストや環境への低負荷の観点から、金属回収や放射性元素などの有害元素除去のために重要な役割を担っている。バイオマス吸着剤はさまざまな官能基を有するのみならず、他の有機系吸着剤と比較して、高い選択性と金属充填容量を有している。バイオマス吸着剤の上述のような優位性に基づき、本研究ではバイオマス吸着剤による貴金属回収やセシウム除去のための工業的方法が検討された。

本論文は全5章から構成されている。

第1章では、研究背景として、貴金属やアルカリ金属の特性、貴金属の供給や需要、ならびに金属吸着のためのバイオマス吸着剤の優位性が紹介された。バイオマス廃棄物中の主成分に基づき、吸着剤は多糖類系、ポリフェノール系、タンパク質系吸着剤の3つの種類に分類される。4つの代表的な物質であるキチン、キウイ果皮、茶葉、および人毛が選ばれ、それぞれ2章から4章で述べられた。

第2章では、典型的な多糖類吸着剤であるキチン、セルロースおよびキトサン粉末を用いて、金、白金、およびパラジウムの吸着を行った。異なった資源からの2つのタイプのキチンはセルロースよりもパラジウムおよび白金の吸着についてよりよい性能を示すことが分かった。キトサンは酸溶液に溶解するため、使用できなかった。2種のキチンによるパラジウムと白金の吸着容量は優れており、簡単な化学修飾によりさらに改善される可能性を有する。

天然多糖類の化学修飾が貴金属の吸着能を改善するか否かをさらに検討するために、セルロース含有量の高いキウイの果皮廃棄物を架橋して貴金属の吸着を検討した。2価パラジウムや4価白金に対して3価金の高吸着能と高選択性が簡単な化学修飾によって示された。さらに、XRDの結果から吸着過程において3価金の還元が起こっていることが分かった。吸着平衡到達には長時間を要することも分かった。

第3章では、ポリフェノール系吸着剤によるセシウム除去について述べられた。使用前後の茶葉が用いられた。多量のナトリウムとカリウムを含んだセシウム汚染水や土壌を想定し、これら3種のアルカリ金属イオンの吸着がそれぞれ検討された。濃硫酸による化学修飾後、架橋した新茶葉と使用済み茶葉

が報告されている他の吸着剤と比較して、セシウムの吸着能が高いことが分かった。架橋茶葉によるアルカリ金属の吸着はプロトン交換機構、かつ架橋によって水酸基から形成されるエーテルの酸素原子による配位も起こることが分かった。後者は金属イオンに水和した水分子の脱水和を引き起こし、吸着に反応に大きく寄与する。架橋後の両吸着剤とも低水合エネルギーのためにセシウムに対して高い選択性を示した。さらに、クロマトカラムを用いることで、アルカリ金属の混合溶液からセシウムが除去できることが分かった。適切な茶葉量を使用することで、実用レベルでのセシウムの完全な除去が可能であることが示された。

第4章では、タンパク質を豊富に含む人毛を用いた主に硝酸溶液からの貴金属回収が検討された。化学修飾を施すことなく、黒毛も白髪も白金やパラジウムよりも金の吸着に高い吸着性能を示した。人毛による金の吸着容量は報告されるバイオマス吸着剤よりも高い場合が多く、金の吸着後でも人毛の表面の形状は損なわれることなく、内部層によりも表面に金粒子の凝集体が観察された。さまざまなアミノ酸モノマーによる金イオンとの接触の実験を通して、システインの二量体であるシスチンが人毛による金の吸着の主成分であることが明らかとなった。人毛の表層のEDS分析によって、シスチンの硫黄成分の存在が明らかとなり、この成分が金吸着に寄与することが分かった。同様に吸着される2価パラジウムは希塩酸中のチオ尿素から5分以内に溶離され、溶離されない金と分離できることが分かった。人毛に吸着し還元した金は、人毛を焼却処分することにより回収できることが分かった。

第5章では、本研究において得られた知見について総括し、各章で述べた考察について記述した。用いた3種のバイオマス吸着剤は金属回収や除去に優れた性能を示すことから、バイオマス廃棄物を利用してそのまま、もしくは簡単な化学修飾を施した吸着剤は有価金属の回収や有害元素除去に高い可能性を有することが示された。

令和元年8月7日に実施した博士論文公聴会において、金の吸着と還元反応機構、セシウムの取り込み反応の機構、著者本人のオリジナリティーに関する寄与部分など種々の質問がなされ、いずれも著者の説明により質問者の理解が得られた。

また、本研究は、審査付学術論文1編(英文)と佐賀大学理工学部集報1編(和文)で報告されており、著者は研究者としての能力を有していると言える。

以上の審査結果に基づき、本論文は博士(工学)の学位を授与するに値すると判断され、審査員全員一致で合格と判定した。