

称号及び氏名	博士（工学） 齋藤 範三
学位授与の日付	2020年3月31日
論文名	「微生物機能を活用した有用金属（Cu, Zn, Pd, Pt, Rh, Au）の湿式分離・回収に関する研究」
論文審査委員	主査 小西 康裕 副査 荻野 博康 副査 安田 昌弘 副査 野村 俊之

論文要旨

世界的な陸上金属資源の低品位化・枯渇ならびに貴金属・レアメタルの需要が高まる状況のなか、未利用・低品位鉱物資源に含まれるベースメタル（Cu、Zn等）や都市鉱山（使用済み製品、工程内スクラップ、工業廃液、排水等）に存在する貴金属・レアメタルに対して高効率な分離・回収を実現し、有用金属の供給リスクや価格変動リスクを払拭することは、天然の金属資源に恵まれない我が国にとって重要な課題である。加えて昨今の地球環境問題を踏まえ、有用金属の分離・回収技術の開発にあたっては低エネルギー・低環境負荷であることにも十分配慮することが肝要である。

本論文は、従来型の化学的方法や物理的方法に比べて低コスト・低エネルギー・低炭素型である微生物的方法に着目し、微生物機能を活用した有用金属（Cu、Zn、Pd、Pt、Rh、Au）の湿式分離・回収について工学的観点から基礎的知見を収集した成果をまとめたものである。まず、無機硫黄/鉄イオン酸化古細菌を用いる低品位硫化鉱石からのベースメタル（Cu、Zn）等の浸出挙動について明らかにした。次に、Fe(III)イオン還元細菌が貴金属・レアメタル（Au、Pd、Pt、Rh）イオンを還元・析出できることを見出し、この微生物機能をベースにした都市鉱山からの貴金属・レアメタル分離・回収について考察検討した。さらに、パン酵母が貴金属（Au）イオンを吸着または還元・析出できることを見出し、この微生物機能を利用する都市鉱山からの貴金属リサイクルについても考察を加えた。本論文の各章の概要は、次のとおりである。

第1章では、本論文の研究背景をまとめるとともに、研究目的と本論文の構成について述べた。

第2章では、好熱性・鉄/硫黄酸化古細菌 *Acidianus brierleyi* による低品位黄銅鉱（CuFeS₂）鉱石（海底熱水鉱床鉱石、酸化鉄型銅鉱床鉱石）からのベースメタル（Cu、Zn）等の浸出挙動について検討した。海底熱水鉱床鉱石（粉碎試料 38-53 μm）に対しては、*A. brierleyi* の代謝作用によってベースメタル（Cu、Zn）の浸出が著しく促進され、気泡攪拌槽における 10 d の回分操作（65°C、溶液 pH 1.2-2.0、初期鉱石-溶液混合比 5-40 kg/m³）において両金属浸出率は 80% を超えることを明らかにした。なお、共存物である脈石（SiO₂）ならびに金は溶出せずに浸出残渣に濃縮されることがわかった。また、磁鉄鉱（Fe₃O₄）を主体とする酸化鉄型銅鉱床鉱石（粉碎

試料 53-75 μm) に対しては、脈石 (磁鉄鉱) の溶解を抑制して *A. brierleyi* による黄銅鉱の溶解が選択的に起こり、カラム型固定層浸出装置における Cu 浸出率は気泡攪拌槽の場合と同程度に維持できることを示した。

第 3 章では、淡水性 Fe(III)イオン還元細菌 *Shewanella oneidensis* 静止細胞が、温和な条件下 (温度 25°C、溶液 pH 7.0) で乳酸塩またはギ酸塩を電子供与体として用いて液相 Pd(II)イオンを迅速に還元し、Pd ナノ粒子をペリプラズム空間 (細胞外膜と内膜に挟まれたナノ空間) に合成できることを明らかにした。特に、電子供与体とし 50 mol/m³ ギ酸塩を添加した場合、5.0 mol/m³ Pd(II)イオンのバイオ還元・析出が 15 min 以内に完了した。また、初期液相 Pd(II)濃度はバイオ合成 Pd ナノ粒子の粒子径および分散性に影響を及ぼす重要な操作因子であり、初期液相 Pd(II)濃度 20 mol/m³ の場合には Pd ナノ粒子 (中位径 7.0 nm、幾何標準偏差 1.4) を合成することができた。次に、このバイオ合成 Pd ナノ粒子を乾燥 *S. oneidensis* 細胞に担持した状態で燃料電池の電極触媒として利用した。バイオ調製 Pd 触媒は、固体高分子形燃料電池の水素極における H₂酸化反応において、市販 Pd 触媒 (炭素担持) に対して約 90%の発電力を示した。また、*S. oneidensis* 細胞に担持した Pd ナノ粒子は、モデル化学反応 (Cr(VI)イオン液相還元) において市販 Pd 触媒 (炭素担持) に比べて高い触媒活性を示し、不均一触媒としても応用できることがわかった。

第 4 章では、海洋性 Fe(III)イオン還元細菌 *Shewanella algae* 静止細胞が、温和な条件下 (温度 25°C、溶液 pH 7.0) において、乳酸塩を電子供与体として用いて 1.1 mol/m³ Pt(IV)イオンの 90%を 60 min の短時間で還元し、細菌細胞ペリプラズム空間に Pt ナノ粒子を合成することを発見した。

第 5 章では、海洋性 Fe(III)イオン還元細菌 *S. algae* 静止細胞と電子供与体 H₂ が共存する中性溶液の場合には、温度 25°C で 30 min 以内に 0.1-1.0 mol/m³ Au(III)イオンがほぼ完全に還元され、細菌細胞のペリプラズム空間に Au ナノ粒子が析出することを明らかにした。また酸性溶液 (pH 2.0-2.8) の場合には、10 min 以内に *S. algae* 静止細胞は Au(III)イオンを還元して Au ナノ粒子凝集体または三角板状 Au 単結晶を細胞外に合成したことから、溶液 pH が Au ナノ粒子の生成場と形体に大きく影響を与えることがわかった。

さらに、淡水性 Fe(III)イオン還元細菌 *S. oneidensis* 静止細胞は、電子供与体にギ酸塩を用いて中性溶液中の 0.49 mol/m³ Au(III)イオンを効率よく還元し、細胞に Au ナノ粒子を生産することがわかった。また、Au ナノ粒子の粒子径は初期ギ酸塩濃度および操作時間の影響を受けて変化し、その平均粒子径が 3.8-14.2 nm の範囲内で変化した。

第 6 章では、バイオ分離剤として低コストで大量入手できるパン酵母 (食品分野の普及品) に着目し、パン酵母による Au(III)イオンの吸着および還元・析出について検討した。温度 33°C においてパン酵母 *Saccharomyces cerevisiae* 静止細胞には、酸性溶液 (pH 1.0) 中の Au(III)イオンを吸着する機能とともに、中性溶液中の Au(III)イオンを電子供与体にギ酸塩を用いて還元し Au ナノ粒子 (10-20 nm) を細胞表面に析出する機能が備わっていることを見出した。

第 7 章では、3 章~6 章の研究結果を踏まえ、使用済み製品溶解液からの貴金属・レアメタル (Au、Pd、Pt、Rh) のバイオ分離・回収について検討した。使用済み電子部品の王水溶解液 (pH 1.2 に調整、Au 濃度 1.25 mol/m³、Cu 濃度 4.93 mol/m³、Ni 濃度 22.5 mol/m³、Fe 濃度 35.6 mol/m³) を対象に、10 min 以内の回分操作で、パン酵母 *S. cerevisiae* 静止細胞を用いて酸性溶解液中の Au(III)イオンの 98%を選択的に吸着分離できることを示した。また、使用済み自動車用触媒の溶解液 (pH 6.0 に調整、Pd 濃度 0.96 mol/m³、Pt 濃度 0.27 mol/m³、Rh 濃度 0.14 mol/m³) を対象に、連続操作における平均滞留時間が 5 min の場合でも、還元細菌 *S. algae* 静止細胞を用いて供給液中の PGMs イオン (Pd(II)、Pt(IV)、Rh(III)) の 95%以上を還元・析出できることを明らかにした。貴金属・レアメタルのバイオ分離速度と国内年間需要量を比較検討した結果、使用済み製品溶解液からの貴金属・レアメタル (Au、Pd、Pt、Rh) のバイオ分離操作は実用化レベルの高速・高効率に実施できることがわかった。さらに、微生物細胞に分離濃縮された貴金属・レアメタルは、処理液から固液分離した湿潤細胞を乾燥・焼成することにより、金

属塊として回収することができた。

第8章では、本論文における各章の研究成果を総括したうえで、今後の研究展望を示した。

審査結果の要旨

本論文は、従来の化学的方法や物理的方法に比べて低エネルギー・低炭素型である生物的方法に着目し、微生物機能を活用した有用金属 (Cu, Zn, Pd, Pt, Rh, Au) の湿式分離・回収について工学的観点から研究したものであり、以下の成果を得ている。

1) 低品位黄銅鉱 (CuFeS_2) (酸化鉄型銅鉱床鉱石、海底熱水鉱床鉱石) からのベースメタル (Cu, Zn) 等の浸出挙動について検討し、好熱性・鉄/硫黄酸化古細菌 *Acidianus brierleyi* を用いて、脈石 (Fe_3O_4 , SiO_2) の溶出を抑制し、有用金属 (Cu, Zn) を選択的に溶出できることを明らかにした。

2) 通性嫌気性細菌 *Shewanella algae*, *Shewanella oneidensis* の静止細胞は、乳酸塩またはギ酸塩を電子供与体として用いて、中性溶液中の貴金属・レアメタル (Au, Pd, Pt) イオンを室温で迅速に還元し、金属ナノ粒子を細胞ペリプラズム空間に生産できることを見出した。また、バイオ調製 Pd ナノ粒子は、液相化学反応の不均一触媒として利用できることを示した。

3) パン酵母 *Saccharomyces cerevisiae* の静止細胞には、酸性溶液中の貴金属 (Au) イオンを吸着する機能と、また中性溶液中の貴金属 (Au) イオンを電子供与体としてギ酸塩を用いて還元・析出する機能が備わっていることを見出した。

4) 上記の研究成果を踏まえ、使用済み製品溶解液からの貴金属・レアメタルを対象にバイオ分離・回収実験を行った。そこで、パン酵母 *S. cerevisiae* を用いて、電子部品の王水溶解液 (pH 1.2 に調整) に溶存する貴金属 (Au) の 98% を 10 min の回分操作で選択的に吸着分離できることを明らかにした。また、通性嫌気性細菌 *S. algae* を用いて、自動車触媒の溶解液 (pH 6.0 に調整) に溶存する白金族金属 (Pd, Pt, Rh) を実用化レベルの高速・高効率で還元・回収できることを見出した。

以上の諸成果は、これまで十分に検討されていなかった有用金属のバイオ湿式分離・回収について学術的のみならず工業的にも重要な知見を与えるものであり、有用金属のリサイクルにおいて貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士 (工学) の学位を授与することを適当と認める。