

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21710085

研究課題名（和文） ペプチド脂質が形成するナノ構造体を利用した新規リサイクル技術の開発

研究課題名（英文） Development of Novel Recycling Techniques Utilizing Nanostructures Made of Peptide Lipid

研究代表者

小木曾 真樹 (KOGISO MASAKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノチューブ応用研究センター・主任研究員

研究者番号：10356975

研究成果の概要（和文）：グリシルグリシンと脂肪酸が結合した簡易なペプチド脂質は水中でアルカリ金属以外のほぼ全ての金属イオンを捕捉して、ファイバー状やチューブ状などのナノ構造体を形成することがわかった。金属を捕捉したファイバーやチューブの還元処理や焼成処理により金属ナノ構造体へ変換できることも明らかにした。アルカリ土類金属存在下で希少金属のみが補足できることを明らかにし、油田の随伴水処理や海水資源化などへの応用可能性を見出した。

研究成果の概要（英文）：Peptide lipids consisting of glycyl-glycine and fatty acid gave unique nanostructures like fiber or tube in water by binding most of metal ions except alkali metal. In particular, peptide lipids were found to bind rare metal ions in the presence of alkali-earth metal ions. This character will apply this technique to treatment of produced water in oil fields or use of ocean resources.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：リサイクル、希少金属、ナノ材料、脂質、自己集合

1. 研究開始当初の背景

希少金属の価格高騰や安定的な確保は、資源の乏しい我が国ではますます重大な問題となっている。ただし、例えば携帯電話など電子機器の廃棄物は“都市鉱山”とも呼ばれ、使われている希少金属の総含有量は世界埋蔵量の10%を越えるものも多く、世界有数の資源国にも匹敵すると言われている。

また、工業製品を製造した際に出る廃液にも希少金属が多量に含まれるが、多くは再利用されことなく埋立地などに投棄されて

いる。そのため、これらの廃棄物・廃液中の希少金属を有効活用するため様々なリサイクル技術が研究開発されているが、コストとの兼ね合いもあり、資源価格が高騰した最近でも未だにリサイクル率が低い希少金属が多い。

従って、希少金属を簡易に回収、再資源化するための新しいリサイクル技術を開発する必要が求められていた。

2. 研究の目的

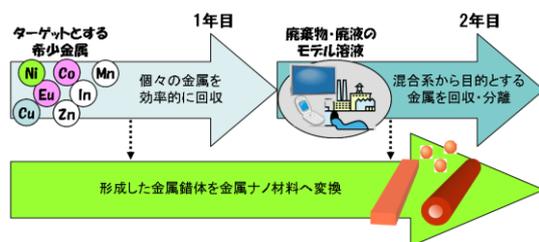
提案者はこれまで、再生可能な天然資源であるペプチドと脂肪酸を結合した簡易なペプチド脂質を合成し、溶液中で自発的に組織化させることで形成する有機ナノファイバーや有機ナノチューブに関する研究を行ってきた。その中で、これらのペプチド脂質が金属イオンに結合することでも同様のナノ構造体を形成することを見出している。また、形成した金属イオン配位型のナノファイバー・ナノチューブを鋳型に用いて、ナノ粒子を一次元的に配列させたナノファイバーや、金属酸化物ナノチューブ、ナノ粒子を膜中に埋包したナノチューブなど、独自性の高い金属ナノ材料を合成している。

最近、これらのペプチド脂質をアルコールなどに懸濁し、これに金属塩水溶液を加えるだけで、ペプチド脂質が金属イオンを捕捉してナノチューブなどのナノからサブマイクロメートルサイズの構造体を速やかに形成することを見出した。10 wt%以上の極めて濃厚な懸濁状態にもかかわらず、静置しておくだけでペプチド脂質の金属イオンへの配位とその後の形態変化は数分以内に完了する。このような極めて高い金属イオン捕捉能力は、自己集合体中で細密充填したカルボン酸がキレート効果により配位結合力を高めることと、形成する金属錯体が速度論的あるいは熱力学的に高い安定度をもっているためと考えられる。

これにより、ペプチド脂質が形成する自己集合体の高い金属イオン捕捉能力を活用し、「廃棄物・廃液からの希少金属の回収技術」として応用が可能ではないかと考えた。また同時に、回収した希少金属をそのままナノ粒子などの金属ナノ材料へ変換することにより、低コストのリサイクルシステムを開発することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 全体計画：2年間で希少金属の新しいリサイクルシステムの可能性を示し、研究期間中または終了後に共同研究などを提案できるように、1年ごとに行う予定の二段階の研究と、それと平行して2年間で行う一段階の研究を考えている



まず1年目は個々の希少金属に対する捕捉能力を、ペプチド脂質と金属イオンの錯形成定数や、形成した金属錯体の構造解析など

を、pHなどの条件を変えながら調べることで明らかにする。

2年目は、実際の廃棄物・廃液中に混在する金属を回収・分離するために、モデル混合系を用いてそれぞれの金属の回収・分離技術を検討する。これと平行して、研究の過程で得られる様々な形状の金属錯体を利用した金属ナノ材料製造技術を2年間をかけて開発する。

(2) 2009年度：現在の所、例えば、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛のように耐用年数が短く、リサイクル率も低い一般的な遷移金属、インジウムのように電子機器中に微量に含まれることで大きな課題となっている元素、ユーロピウムなどの希土類金属も簡単に捕捉することがわかっている。特に、備蓄7鉱種の中からニッケル、コバルト、マンガンの三種類、その他の有用な希少金属である希土類金属・インジウム、希少金属には入らないが耐用年数が短く今後の価格高騰が予想される銅と亜鉛を最初のターゲットとする。世間の動向、研究の進展などを見ながらターゲットを更に絞るか、適宜加えていく。ターゲットとした金属イオンに対するペプチド脂質の金属捕捉能力を明らかにするため、滴定や分光分析などの手法を用いて、pHなどの条件を変えながら錯形成定数や溶解度積などを求める。

同時に、各条件で得られる金属錯体から形成されるナノ構造体の構造解析を行う。得られた金属錯体が形成するナノ構造体を焼結、酸化・還元などの手法により金属ナノ材料へと変換させる。これまでの基礎研究では、銅ナノ粒子、酸化銅ナノチューブ、硫化カドミウムナノ粒子、銀ナノ粒子の四例のみが得られている。これらの製法がターゲットとする金属に応用できるように反応条件等を検討すると共に、これまでに得られていない金属酸化物ナノ粒子や金属や金属硫化物のナノワイヤー・ナノチューブなどの製法も新たに開発する必要がある。

(3) 2010年度：前年度中に個々の金属を効率的に回収する条件が明らかになっている予定である。従って、本年度は前年度に得られた知見を元にしなが、実際の廃棄物・廃液中に混在する金属を回収・分離するために、モデル混合系を用いてそれぞれの金属の回収・分離技術を検討する。例えば、錯形成定数・配位速度・金属錯体の形状・溶解度の違いなどを利用して、それぞれの金属の回収・分離ができるのではないかと予想している。もし分離が難しい金属の組み合わせが多いとわかった場合には、ニッケルメッキ廃液など金属種の少ない廃棄物・廃液に焦点を絞るか、他のリサイクル技術と組み合わせること

も検討する。

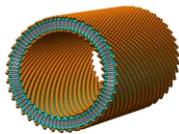
同時に本年度も金属ナノ材料へ変換するための研究も並行して進めていく。研究が順調に進んだ場合には、得られた金属ナノ材料をポリマーなどとハイブリッド化することで、金属ナノ材料に特有な電子・磁気・光学特性を持つ膜やシートなどを作成することも検討する。

また、回収・分離技術としてある程度期待できるデータが揃ってきた場合には、同じ産総研内に金属リサイクル研究グループが存在することから、連携も期待できる。本年度が終了するまでに、「廃棄物・廃液からの希少金属の回収技術」としての基礎的なデータをまとめて、企業との共同研究などに繋がることを期待している。

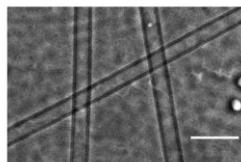
4. 研究成果

(1) 2009年度は、ターゲット金属としてコバルト、ニッケル、マンガン、希土類、インジウム、銅、亜鉛を選択し、ペプチド脂質が形成する自己集合体による補足能力およびその最適条件の検討を行った。それにより、それぞれの金属を高濃度、高速に補足させる条件を明らかにすることに成功し、またその時の条件によって板状、テープ状、チューブ状などの形状に作り分けられることを明らかにした。また、触媒などで極めて重要な金属である白金にもターゲット金属を広げ、ナノチューブ状の自己集合体を形成させることにも成功した。これらの結果から、ペプチド脂質が形成する自己集合体を多くの金属捕捉に展開が可能であることを見出すことが出来た。特許化の可能性を探りつつ研究を進めているため、学会発表や論文投稿はまだしていない。

金属ナノ材料への変換技術として、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛の場合に得られたチューブ状構造体を硫化水素処理することにより、金属硫化物のナノ粒子が構造体中に埋め込まれたナノチューブへ返還することにも成功した。また、金属を補足したペプチド脂質が形成する自己集合体を金属ナノ材料に返還するだけではなく、そのまま工業的に使用するための応用例を新たに生み出すため、酸化反応用触媒として再利用できるかどうか検討した。その結果、不均一系の酸化反応用触媒として極めて有用である結果を得



ニッケル錯体タイフナノチューブ(単層)



出発原料	生成物		転換率 (%)	選択性 (%)
桂皮アルコール	桂皮アルデヒド	Cu	17	87
		Ni	40	90
スチレン	スチレンオキシド	Cu	18	77
		Ni	40	88

Cu(4~6層構造ナノチューブ): 60℃, 5時間 Ni: 25℃, 5時間

た。リサイクル技術とは離して、この部分だけ特許出願を行った。

(2) 2010年度は、前年度に得られた単一種の金属イオンのペプチド脂質に対する結合能や、条件の違いによる形態多様性などの知見を元にして、二種以上の金属イオンを溶解させた混合系における金属イオンの選択性を検討した。その結果、溶液の pH などを変えることで金属イオンの選択性が表れることが分かった。また、原料であるペプチド脂質をそのまま用いた場合には選択性はあまり大きくないが、末端をイオン化したイオン型を用いた場合に大きな選択性が出ることも明らかにした。

これらの知見を元に、主に海底油田から排出される随伴水を廃液のモデル系として採用した。随伴水中において、ナトリウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属が除去すべきターゲットとなる重金属類に比べて著しく高い濃度で存在しており、重金属類だけを効率的に補足することが必要となる。簡易的なモデル系溶液を調整し、ペプチド脂質の末端イオン型を投入することで、特にアルカリ土類金属に邪魔されずに、重金属類のみを補足できる可能性を見出した。実際の随伴水を使用した実験を今後計画している。

また、昨年見出した、金属を補足したペプチド脂質が形成する自己集合体の酸化反応用触媒としての機能化を更に検討した。その結果、特にニッケルイオンを結合した場合に、すべてのニッケルイオンが表面に露出したナノチューブ状構造を取ることを明らかにし、昨年度に成果を出した銅イオンの場合より、はるかに高い効率で酸化反応を触媒出来ることが分かり、論文発表などを行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① 向井 理、青柳 将、南川 博之、浅川 真澄、清水 敏美、小木曾 真樹, A Simple N-Acyl-L-amino Acid Constructed Metal-complexed Organic Nanotube Having an Inner Diameter below 10 nm, CHEMISTRY LETTERS, 査読有、Vol. 40, pp. 218-220, 2011
- ② 小木曾 真樹、青柳 将、浅川 真澄、清水 敏美, Highly Efficient Production of Organic Nanotubes with Various Surfaces and Their Application as Adsorbents, SOFT MATTER, 査読有、Vol. 6, pp. 4528-4535, 2010

- ③ 小木曾 真樹、青柳 将、浅川 真澄、清水 敏美, Semi-Solid Phase Synthesis of Metal-Complexed Organic Nanotubes, CHEMISTRY LETTERS, 査読有、Vol. 39, pp. 822-823、2010

[学会発表] (計4件)

- ① 小木曾 真樹、青柳 将、浅川 真澄、清水 敏美, 有機ナノチューブの大量合成と機能化, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 27 日、神奈川県
- ② 小木曾 真樹、青柳 将、浅川 真澄、清水 敏美, ナノチューブ構造を形成する金属錯体の高効率合成と酸化反応用触媒への応用, 第 54 回日本学術会議材料工学連合講演会, 2010 年 10 月 25 日、京都府
- ③ 小木曾 真樹、青柳 将、浅川 真澄、清水 敏美, 異なる表面をもつ有機ナノチューブの高効率合成と吸着剤としての応用, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 16 日、北海道
- ④ 小木曾 真樹、青柳 将、浅川 真澄、清水 敏美, 異なる表面をもつ有機ナノチューブの簡易大量製造, 日本化学会第 4 回関東支部大会, 2010 年 8 月 31 日、つくば市

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 酸化反応用触媒

発明者: 小木曾真樹

権利者: 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2010-033440

出願年月日: 22 年 2 月 18 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小木曾 真樹 (KOGISO MASAKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノ

チューブ応用研究センター・主任研究員

研究者番号: 10356975

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: