

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：32612

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2010～2014

課題番号：22107010

研究課題名(和文)有機分子制御型無機結晶の合成と融合機能の開拓

研究課題名(英文) Synthesis of Inorganic Crystals Controlled by Organic Molecules and Exploration of Their Functions

研究代表者

今井 宏明 (IMAI, Hiroaki)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：70255595

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 68,300,000円

研究成果の概要(和文)：バイオミネラルは、分子制御プロセスにより合成され、ありふれた無機物質と有機分子がナノレベルから階層的に複合化された有機介在型階層的無機結晶であり、高い機能を発現している。本研究課題は、有機分子-無機結晶の相互作用に基づいて自発的に制御された結晶成長により、バイオミネラル類似の有機介在型階層的無機結晶(メソクリスタル)を多様な物質群において作製し、自然調和型構造材料および動的融合機能の開拓を行った。

研究成果の概要(英文)：Biominerals are inorganic-organic composites based on abundant resources. The molecular-controlled processes produce the hierarchically organized structures with sophisticated properties. Aim of the present project is synthesis and functional exploration of mesocrystals as a fusion material. A variety of oriented nanocrystals, such as mesocrystals, were prepared through the molecular-controlled crystal growth inspired by biomineralization. The resultant mesocrystals showed versatile properties based on the characteristic structures.

研究分野：材料化学

キーワード：バイオミネラリゼーション メソクリスタル 融合マテリアル 有機無機融合材料 分子制御プロセス
構造材料 動的機能

1. 研究開始当初の背景

ありふれた無機物質を主成分とするバイオミネラルは、有機分子の制御によってナノレベルから階層的に複合化され、その構造に由来する高い機能を発現する。バイオミネラルに倣った溶液系の材料合成技術は、既存技術に比べて低コストで量産性に優れ、さらに微細構造の制御性から次世代プロセスとして期待されている。しかし、生物化学的な研究や結晶学的なアプローチでは、形態変化や分子と界面の相互作用に基づく形成メカニズムの解明に留まっており、機能性発現へのアプローチはあまり見られない。一方、工学的アプローチとして、金属酸化物などの低温におけるソフト合成技術として着目され、様々な結晶粒子や薄膜の合成が数多く報告されている。しかし、合成された結晶は、既存技術と同等かそれ以下の性能であり、水溶液プロセス特有の高機能性は十分に見出されていない。したがって、これまでのアプローチでは、バイオミネラルの本質を理解し利用した機能材料の開発や実用的な展開はほとんどおこなわれていない。研究代表者らは、バイオミネラルは、ナノ結晶が有機分子に制御されて階層的に結晶方位を揃えて連結しながら集積した有機介在型階層的無機結晶 (=メソクリスタル) であることを見出した (図1)。本研究課題は、有機分子-無機結晶の相互作用に基づいて自発的に制御された結晶成長により、バイオミネラル類似のメソクリスタルを多様な物質群において作製し、その環境調和型構造材料や動的融合機能を有する材料への応用を目指すものである。

メソクリスタルの作製と機能開拓

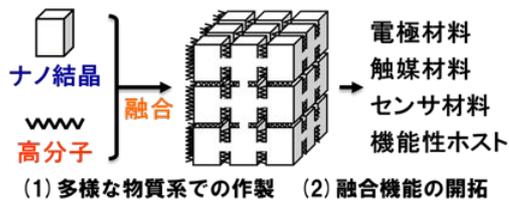


図1. 本研究の全体像.

2. 研究の目的

本研究は、大きく2つに区分される。(1) バイオミネラル類似の有機介在型階層的無機結晶であるメソクリスタルについて、多様な物質系における作製とその形成メカニズムを理解と(2) 作製したメソクリスタルを活用した、環境エネルギー関連材料、生体材料、高強度材料、センサ材料などへの応用を試み、多様な融合機能の開拓、動的機能などの融合機能の開拓を目指して研究を進めた。

3. 研究の方法

バイオミネラルのようなメソクリスタル構造は、気相法や固相法のような既存プロセスでは実現し得ない特異的な形態であり、その構築には、有機分子との相互作用による自己組織化を利用した水溶液プロセスを利用

した。具体的には、バイオミネラル化にヒントを得た溶液系で、有機分子に制御された結晶成長をおこすことで、多様な物質系において無機結晶のナノユニットが連結したメソクリスタルを作製した。得られた階層的構造は、単純な多結晶の集積体とは異なり、多孔質で高比表面積、結晶の連結による単結晶的な性質、有機分子の融合による性質を併せ持っている。このような構造的な特徴を活かした機能開拓を行った。

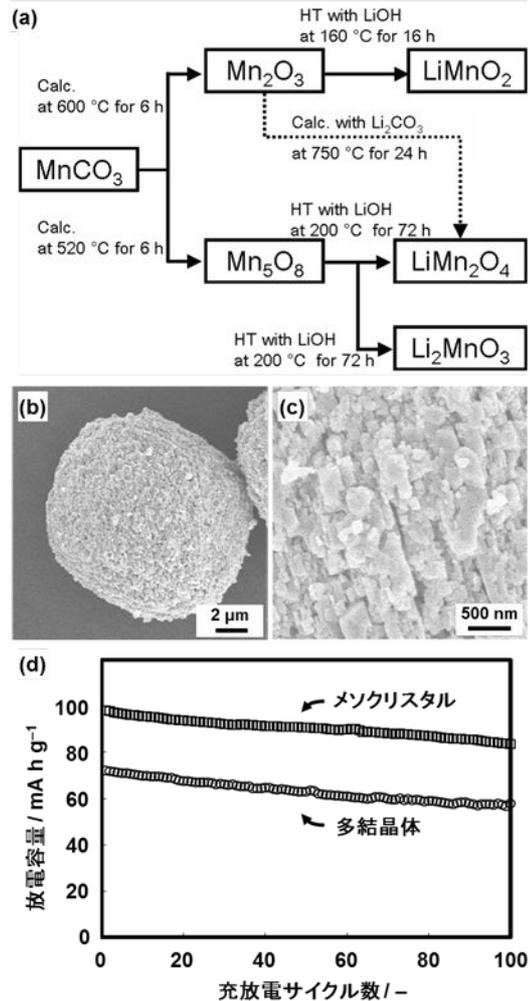


図2. 開拓したマンガン酸リチウム合成プロセス(a)と得られたメソクリスタルの形態(b,c)および電気化学特性(d).

4. 研究成果

(1) 中間体を経由したメソクリスタル構造の合成とリチウム二次電池活物質への応用

バイオミネラル類似構造の炭酸塩を前駆体として、様々なマンガン酸リチウムメソクリスタルを合成し、その構造と電気化学特性の相関性を調査した。寒天ゲルを反応場として結晶成長を制御する手法を用い、第1中間体である炭酸マンガン($MnCO_3$)メソクリスタル結晶を合成した。様々な組成比でコバルトイオンを固溶させた第1中間体を還元雰囲気下で熱処理することで、 MnO /金属 Co 複合体を作製した。この複合体を活物質として充放電反応を行うことで、電解液中の有機分子と

反応して MnO/金属 Co/有機電解質融合マテリアルが作製できた。第1中間体作製時において、Co/Mnのモル比を20/80と最適化することで、最も劣化の少ない負極材料となることを見出した。第1の中間体を熱処理することで、第2の中間体としてMn₃O₈を合成した。この第2の中間体を原料とした水熱合成により、メソクリスタル構造を維持したスピネル型LiMn₂O₄、Li₂MnO₃、LiMnO₂-Li₂MnO₃を合成する方法論を確立し、それらの充放電試験を行った(図2)。特に、LiMn₂O₄メソクリスタルは、繰り返し充放電を行った容量保持率が、メソクリスタル構造を持たない多孔質体と比較して72%から87%へと向上した。さらに、実用化されている電極活物質の1つであるコバルト酸リチウム(LiCoO₂)によるメソクリスタル構造を作製し、構造と電気化学特性の関係を調査した。LiCoO₂メソクリスタル構造においても、市販のナノ粒子やユニット結晶のランダムな凝集体と比較し、その特徴である単結晶性と多孔性に起因し、充放電速度を上げた場合および充放電を繰り返した場合においても劣化が抑制されることがわかった。これらの結果は、メソクリスタル構造が電気化学特性の向上に寄与していることを強く示唆していた。

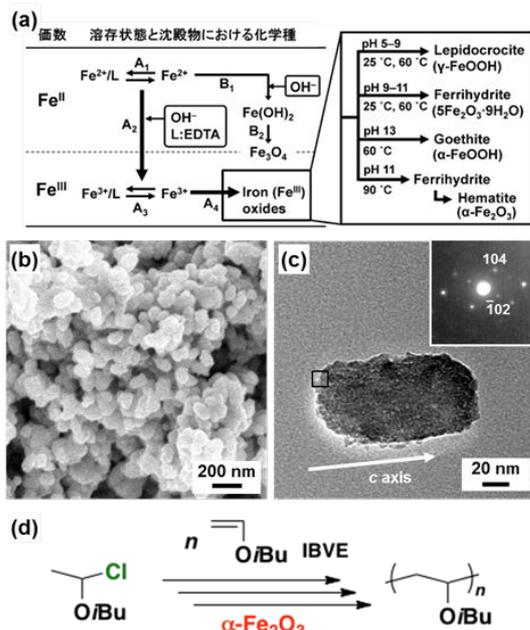


図3. 開発した酸化鉄合成プロセス(a)と得られたメソクリスタルの形態(b,c)および特性向上が見られた触媒反応(d)。

(2)細菌を模倣した水溶液合成プロセスによるメソクリスタル構造の合成と触媒応用

鉄酸化細菌やマンガン酸化細菌は、水溶液中の温和なプロセスによって、価数・形態・結晶相を制御した酸化物の合成を行っている。このような酸化物の合成は、酵素などが関与した分子制御プロセスということができる。本研究グループでは、エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム(EDTA)を用い

て価数の低いマンガンイオンの沈殿を抑制し、価数を上げてから酸化物を沈殿させることで、様々な価数と形態の酸化マンガンを得ることに成功してきた。ここでは、このアプローチを酸化鉄へ応用し、価数と形態のみならず、結晶相まで制御した酸化鉄を合成できることを見出した(図3)。領域内のA02・青島グループ、A02・新垣グループとの共同研究により、これらの酸化鉄メソクリスタルがビニルエーテルのリビングカチオン重合の触媒として優れた活性を発揮することを見出した(図3d)。本成果は、これまでは交流の無かった多様な研究者による新たな視点や手法による共同研究によって得られたものである。既存の高分子化学、無機材料化学、生物化学の学問分野の枠に収まらない新興・融合領域が創成されたとも言える。

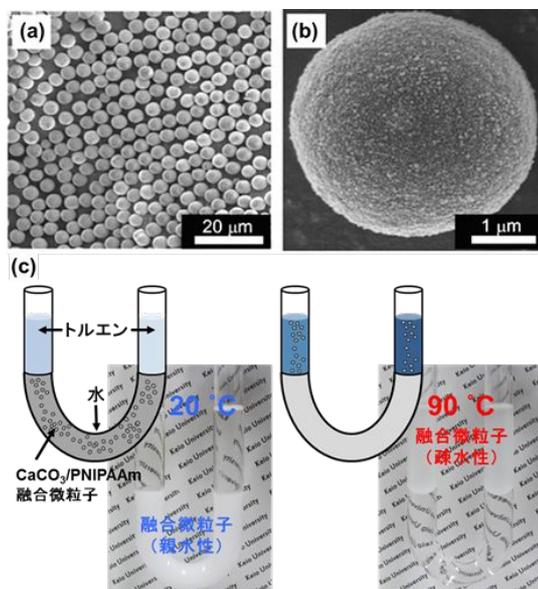


図4. 炭酸カルシウムメソクリスタルビーズ(a,b)と温度応答性高分子の融合による動的機能の一例としての物質輸送挙動(c)。

(3)炭酸カルシウム・リン酸カルシウムメソクリスタル構造の構築と有機分子の融合による動的融合機能開拓

ポリスチレンスルホン酸(PSS)を含む水溶液系で急速に炭酸カルシウム結晶を析出させると、1~10 μmの範囲で粒径がそろった球状ビーズが得られることを見出した(図4)。この単分散球状ビーズは、PSSに被覆された約20 nmサイズのバテライト型ナノ結晶がほぼ方位をそろえて集積したメソクリスタル構造を有している。これは、有機高分子の吸着作用により結晶成長が制御されてバイオミネラル類似の階層構造が自発的に形成されたと考えられる。領域内のA02・青島グループとの共同研究により、この球状粒子を構成するナノ結晶の間に温度応答性高分子を融合することで、温度に応答した物質輸送や凝集・分散挙動の制御といった動的機能を発現することを明らかにした。これは、炭酸カルシウム球状ビーズあるいは温度応答性

高分子単独では得られない機能であり、当初の想定を超えた予想外の成果であり、多様な研究者による新たな視点や手法による共同研究によるものである。

歯のエナメル質では、分子制御プロセスによりヒドロキシアパタイト(HAp)のナノロッドが *c* 軸をそろえて配向したメソクリスタル構造が形成される。この構造に由来して特異な機械的強度を示すことが知られている。本研究では、*c* 面を露出した HAp 基板を利用し、分子制御プロセスにより結晶成長を行うことで、HAp ナノロッドが *c* 軸をそろえて配向したメソクリスタル構造を作製することに成功した(図5)。得られたメソクリスタル構造は、領域内の A02・大槻グループとの共同研究により、エナメル質と同レベルのヤング率を示し、機械的特性を任意にコントロールできる可能性が示唆された。

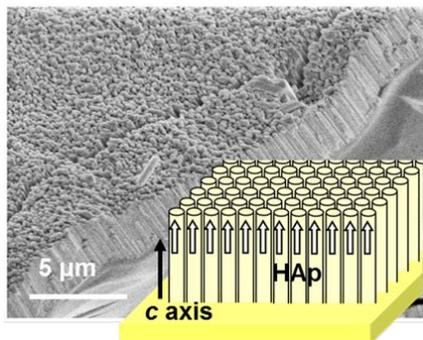


図5. エナメル質類似の構造と機能的特性を有する HAp ナノロッドメソクリスタル。

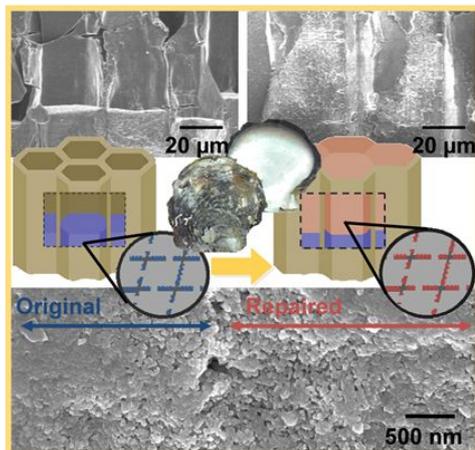


図6. 貝殻稜柱層階層構造の *in vitro* 修復実験の概要。

(4)炭酸カルシウムメソクリスタルの *in vitro* 修復

自然界において、貝殻や骨などのバイオミネラルは、損傷を受けても自己修復を行っている。本研究では、有機無機複合材料・メソクリスタルの自己修復を目指し、その前段階として *in vitro* における修復を行った。二枚貝の稜柱層は、有機物で構成される棒と *c* 軸を上に向けて配向した太さ約 50 μm、長さ約 200 μm のカルサイト柱状結晶によって形成されている。そのカルサイト柱状結晶について調

べると、その他の炭酸カルシウムが構成されるバイオミネラルと同様に、20 nm 程度のナノ結晶が方位をそろえたメソクリスタルであった。この稜柱層を希塩酸でエッチングすることで損傷部分を作り、その部分の人工的な修復を試みた。エッチングされた部分の修復は、合成高分子のポリアクリル酸(PAA)を溶解させたカルシウムイオンを含む溶液に、炭酸ガスを導入することで行った。その結果、結晶の配向性、メソクリスタル構造、マクロな形態をもとの稜柱層とほぼ同じ状態で修復させることが可能であった(図6)。もとの稜柱層の配向性を引き継ぎつつ、ポリアクリル酸の相互作用をともなった結晶成長により、メソクリスタル構造が修復できたと考えられる。

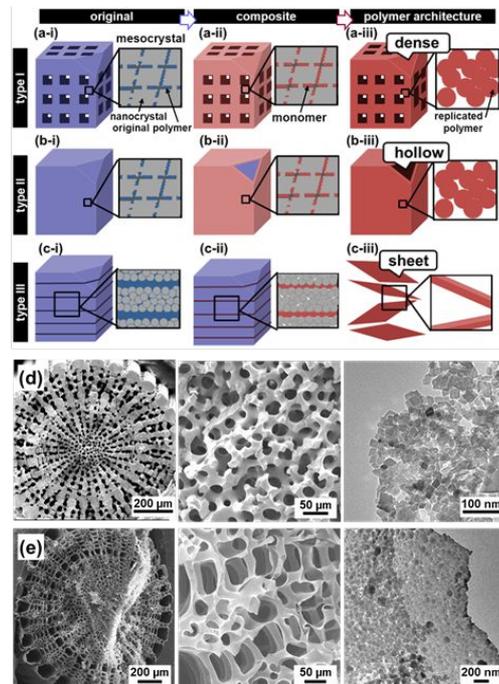


図7. メソクリスタルナノ空間を活用した有機高分子融合材料の作製と形態転写の概念図(a)と転写元の構造(b)および転写後に得られた有機高分子の形態(c)。

(5)炭酸カルシウムメソクリスタルのナノ空間を活用した融合材料および融合機能の開拓

メソクリスタル構造に存在するナノ空間を利用して有機高分子を合成することができた。炭酸カルシウムで構成されるバイオミネラルは、50 nm 前後のナノ結晶が方位をそろえた構造に有機高分子が複合した構造であることを当研究グループで見出してきた。この炭酸カルシウムナノ結晶間の空間へ、モノマーの導入と重合による有機高分子の融合を行い、さらに炭酸カルシウムを除去することで有機高分子の構造体を得ることができた。本手法は、様々な形態を有するメソクリスタルといくつかの無機・有機高分子・有機結晶の組み合わせに適用可能であることを見出した(図7)。このように精密に階層構

造を写し取ることができる点は、当初の想定を超えた予想外の成果であると言える。さらに、このメソクリスタルナノ空間は、クロマトグラフィー固定相に利用可能であることを見出した。

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48件)(全て査読有)

(1) Atsuharu Inoue, Hitoshi Tamagawa, Yuya Oaki, Sadahito Aoshima, Hiroaki Imai, “Switchable Dispersivity and Molecular-Trapping Performance of Mesosstructured CaCO₃/Thermosensitive Polymer Composite Microspheres”, *J. Mater. Chem. B*, **3**, 3604-3608 (2015).

DOI: 10.1039/C5TB00342C

(2) Kosuke Sato, Yuya Oaki, Daisuke Takahashi, Kazunobu Toshima, Hiroaki Imai, “Hierarchical CaCO₃ Chromatography: A Stationary Phase Based on Biominerals”, *Chem. Eur. J.*, **21**, 5034-5040 (2015).

DOI: 10.1002/chem.201405724

(3) Yurika Munekawa, Yuya Oaki, Kosuke Sato and Hiroaki Imai, “Incorporation of Organic Crystals in the Interspace of Oriented Nanocrystals: Morphologies and Properties”, *Nanoscale*, **7**, 3466-3473 (2015).

DOI: 10.1039/c4nr05317f.

(4) Yurika Munekawa, Yuya Oaki and Hiroaki Imai, “An Experimental Study on the Processes of Hierarchical Morphology Replication by Means of a Mesocrystal: A Case Study of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)”, *Langmuir*, **30**, 3236-3242 (2014).

DOI: 10.1021/la404942v

(5) Hiroaki Imai, “Mesocrystals and Their Related Structures as intermediates between single crystals and polycrystals”, *Journal of the Ceramics Society of Japan*, **122**, 737-747 (2014).

DOI: 10.2109/jcersj2.122.737

(6) Tatsuya Ikeda, Yuya Oaki and Hiroaki Imai, “Thin Film of CuO Mesocrystal Nanosheets: Microbial-Mineralization-Inspired Approaches Applied to Formation of Thin Films”, *Chemistry-An Asian Journal*, **8**, 2064-2069 (2013).

DOI: 10.1002/asia.201300493

(7) Keisuke Nakajima, Yuya Oaki and Hiroaki Imai, “Syntheses of LiCoO₂ Mesocrystals via Topotactic Transformation and Their Improved Electrochemical Properties”, *ChemPlusChem*, **78**,

1379-1383 (2013).

DOI: 10.1002/cplu.201300213

(8) Wensi Wang, Yuya Oaki, Chikara Ohtsuki, Takayoshi Nakano and Hiroaki Imai, “Formation of c-axis-oriented columnar structures through controlled epitaxial growth of hydroxyapatite”, *Journal of the Asian Ceramics Society*, **1**, 143-148 (2013).

DOI: 10.1016/j.jascr.2013.03.009

(9) Naoki Yagita, Yuya Oaki, and Hiroaki Imai, “A Microbial-Mineralization Approach for Syntheses of Iron Oxides with a High Specific Surface Area”, *Chemistry-A European Journal*, **19**, 4419-4422, (2013).

DOI: 10.1002/chem.201204333

(10) Feng Dang, Yuya Oaki, Takao Kokubu, Eiji Hosono, Haoshen Zhou, and Hiroaki Imai, “Formation of Nanostructured MnO/Co/Solid-Electrolyte Interphase Ternary Composites as a Durable Anode Material for Lithium-Ion Batteries”, *Chemistry-An Asian Journal*, **8**, 760-764, (2013).

DOI: 10.1002/asia.201201109

(11) Feng Dang, Tatsuhiko Hoshino, Yuya Oaki, *Eiji Hosono, Haoshen Zhou, and Hiroaki Imai, “Synthesis of Li-Mn-O Mesocrystals with Controlled Crystal Phases through Topotactic Transformation of MnCO₃”, *Nanoscale*, **5**, 2352-2357, (2013).

DOI: 10.1039/C3NR33767G

(12) Arihiro Kanazawa, Shokyoku Kanaoka, Naoki Yagita, Yuya Oaki, Hiroaki Imai, Mayumi Oda, *Atsushi Arakaki, Tadashi Matsunaga, and *Sadahito Aoshima, “Biologically Synthesized or Bioinspired Process-Derived Iron Oxides as Catalysts for Living Cationic Polymerization of Vinyl Ether”, *Chemical Communications*, **48**, 10904-10906 (2012).

DOI: 10.1039/C2CC36218J

(13) Misako Kijima, Yuya Oaki, Yurika Munekawa, and Hiroaki Imai, “Synthesis and Morphogenesis of Organic and Inorganic Polymers by Means of Biominerals and Biomimetic Materials”, *Chemistry-A European Journal*, **19**, 2284-2293 (2013).

DOI: 10.1002/chem.201203088

(14) Yuya Oaki, Naoki Yagita, and Hiroaki Imai, “One-Pot Aqueous Solution Syntheses of Iron Oxide Nanostructures with Controlled Crystal Phases through a Microbial-Mineralization-Inspired Approach”, *Chemistry-A European Journal*, **18**, 110-116 (2012).

DOI: 10.1002/chem.201102663

(15) Hiroaki Imai, Natsuki Tochimoto, Yuichi Nishino, Yoko Takezawa, and Yuya Oaki, “Oriented Nanocrystal Mosaic in Monodispersed CaCO₃ Microspheres with Functional Organic Molecules”, *Crystal Growth & Design*, **12**, 876-882 (2012).

DOI: 10.1021/cg201301x

(16) Yuya Oaki, Misako Kijima, and Hiroaki Imai, “Synthesis and Morphogenesis of Organic Polymer Materials with Hierarchical Structures in Biominerals”, *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 8594–8599 (2011).

DOI: 10.1021/ja200149u

(17) Misako Kijima, Yuya Oaki, and Hiroaki Imai, “*In vitro* Repairing of a Biomineral with Mesocrystal Structure”, *Chemistry—A European Journal*, **17**, 2828-2832 (2011).

DOI: 10.1002/chem.201003203/abstract

(18) Takao Kokubu, Yuya Oaki, Eiji Hosono, Haoshen Zhou, and Hiroaki Imai, “Biomimetic Solid-Solution Precursors of Metal Carbonate for Nanostructured Metal Oxides: MnO/Co and MnO-CoO Nanostructures and Their Electrochemical Properties”, *Advanced Functional Materials*, **21**, 3673-3680 (2011).

DOI: 10.1002/adfm.201101138/abstract

〔学会発表〕(計 135 件)

(1) Hiroaki Imai, “Synthesis and Application of Bio-inspired Mesocrystals”, *2013 NIMS CONFERENCE Structure Control of Atomic / Molecular Thin Films and Their Applications*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan, July 2, 2013.

(2) Hiroaki Imai, “Bioinspired Techniques and Mesoscale and Microscale hierarchical Assembly”, *12th International Conference on Ceramic Processing Science (ICCP-12)*, Portland, Oregon, USA, August 4-7, 2013.

(3) Hiroaki Imai and Yuya Oaki, “Bio-Inspired Synthesis of Hierarchical Crystals”, *Pacificchem 2010*, Honolulu, USA, December 15, 2010.

〔図書〕(計 4 件)

(1) 今井宏明, “無機・有機ハイブリッド”, 最先端材料システムワンポイントシリーズ「自己組織化と機能材料」, pp. 55–66, 代表執筆者/加藤隆史, 共立出版 (2012). (分担執筆)

(2) 今井宏明, 緒明佑哉, “バイオミネラルのナノ構造に学ぶ材料の開発”, *セラミックデータブック* 2010/11, **38**, 68-72 (2010).

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.applc.keio.ac.jp/~hiroaki/lab.html>

報道関連情報

(1) 今井宏明, “バイオミネラルをヒントに作製したリチウムイオン二次電池電極材料”, BS ジャパン(171 チャンネル)テレビ番組, 地球 アステク#27 生物から学ぶ驚きの技術特集, 2011 年 10 月 6 日 22 時 00 分~22 時 30 分放送.

(2) 今井宏明, “理想の素材、電池・触媒に”, 日本産業新聞, 2011 年 3 月 3 日.

(3) 今井宏明, “放充電しても劣化少ない素材”, 日本経済新聞, 2010 年 11 月 8 日.

アウトリーチ活動

(1) ケーキサイエンス~川崎市立木月小学校-慶應義塾大学連携授業~:「生き物のような結晶をつくってみよう」講義と実験(参加者:小学生約 50 名), 於:川崎市立木月小学校, 日時:2011 年 10 月 28 日

(2) ひらめきときめきサイエンス~ようこそ大学の研究室へ~KAKENHI:「生き物による結晶づくりを学び、まねしてみよう」講義と実験(参加者:中高生 19 名), 於:慶應義塾大学矢上キャンパス, 日時:2011 年 8 月 27 日.

(3) 全国高校化学グランプリ 2011・2 次選考特別講演(参加者:中高生約 80 名), 主催:「夢・化学-21」委員会, 公益社団法人日本化学会, 於:慶應義塾大学日吉・矢上キャンパス, 日時:2011 年 8 月 20 日.

6. 研究組織

(1)研究代表者

今井 宏明 (IMAI, Hiroaki)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号: 70255595

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

細野 英司 (HOSONO, Eiji)

独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・主任研究員

研究者番号: 80462852

緒明 佑哉 (OAKI, Yuya)

慶應義塾大学・理工学部・講師

研究者番号: 90548405