

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：82670

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K21694

研究課題名(和文) 圧力を用いた生体鉱物模倣材料の開発

研究課題名(英文) Development of biomineral inspired materials using high-pressure

研究代表者

吉野 徹 (Yoshino, Toru)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部開発第二部環境技術グループ・副主任研究員

研究者番号：90614545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、加圧により非晶質炭酸カルシウムの結晶化温度を低下させることで、熱に弱い有機高分子と炭酸カルシウム結晶との複合化、さらには生体鉱物の構造や機能の再現を試みた。その結果、炭酸カルシウムとセルロースやキチンといった有機高分子との複合化に成功した。これら複合体は炭酸カルシウム単体に比べ高い機械的強度を示し、また、組織構造にも生体鉱物との類似点が見られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発された手法を用いることで炭酸カルシウム結晶と有機高分子との複合化が可能となった。これにより、同様の成分で構成される真珠をはじめとする多くの生体鉱物の構造が再現可能となり、その機能を活かした新たな材料開発が今後加速されるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：The crystallization temperature of amorphous calcium carbonate could be decreased by compression. This phenomenon was applied for fabrications of calcium carbonate and biopolymer composite materials with structures and functions like biominerals. As a result, fabrications of calcium carbonate and cellulose (or chitin) composite materials were accomplished. The fabricated materials had high compressive strength and a similar structure to biominerals.

研究分野：地球材料科学

キーワード：非晶質炭酸カルシウム 結晶化 生体鉱物 複合材料 圧力

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

生体鉱物は、炭酸カルシウムなどの無機結晶とたんぱく質などの有機物から成る、天然の無機-有機複合材料であり、優れた機能を有している。例えば貝殻の破壊靱性は、その主な構成物である炭酸カルシウム結晶の 40 倍以上の値を示す。この強度は生体鉱物に特有の階層構造に起因すると考えられている。貝殻を構成する真珠層は厚み 1 μ m 程度のタブレットが積み重なって形成されているが、そのタブレットも数十 nm のグレインから成り、その間に有機物が埋める構造となっている。この有機物がクッションとなり、高い靱性を示す。本研究では、数十 nm 程度の微粒子である非晶質炭酸カルシウム (以下 ACC) を前駆体として用い、さらに有機高分子と複合化させ、その後結晶化させることでこれら生体鉱物の構造の模倣を試みた。

ACC の結晶化プロセスは主に以下の 2 つが知られている。

溶液を介した溶解・再沈殿

熱による結晶化 (固相-固相の結晶化)

溶液を介して溶解・再沈殿する場合結晶が粒成長し ACC の微粒子性は失われる。一方、熱による結晶化は 300 程度の加熱が必要なため有機物は分解されてしまう。上記以外にも ACC が圧力により結晶化 (@室温) することが申請者らによって近年発見された。しかし、この方法で結晶化した場合、部分的に粒成長が起こることが明らかとなっている。また、この先行研究において、結晶化までには至らない圧力で加圧すると、結晶化温度が低下する現象が見出されている。本研究では、この現象に着目し前述の前駆体の結晶化を試みた。

2. 研究の目的

本研究では、ACC と有機高分子等の複合体を合成し、一旦、微粒子状の非晶質状態を経由させ、その後加圧と加熱を用いた低温条件 (有機物が分解しない程度) での結晶化方法を用いることで、溶液を介さない固相-固相の結晶化プロセスを実現させるとともに、生体鉱物に見られるような階層構造及び機械的強度等の機能性を有した無機-有機複合材料の実現を目指した。

3. 研究の方法

加圧圧力と結晶化温度の変化の関係性を明らかにするために、様々な圧力で加圧した ACC について高温 XRD 測定を行い、結晶化温度を求めた。それらの情報を基に圧力、温度条件を設定し、有機高分子 (セルロースやキチン) と ACC との複合体を加圧、加熱により結晶化させ、炭酸カルシウム結晶と有機高分子との複合体を合成した。

4. 研究成果

(1) 加圧圧力と結晶化温度の変化の関係性

各圧力条件で加圧した ACC について高温下での XRD 測定を行い、各条件における結晶化度を求めた。その結果、加圧前の ACC は 300 程度で結晶化するのに対して、加圧したものについては圧力条件によっては 150 程度まで結晶化温度が低下することが明らかとなった (図 1)。

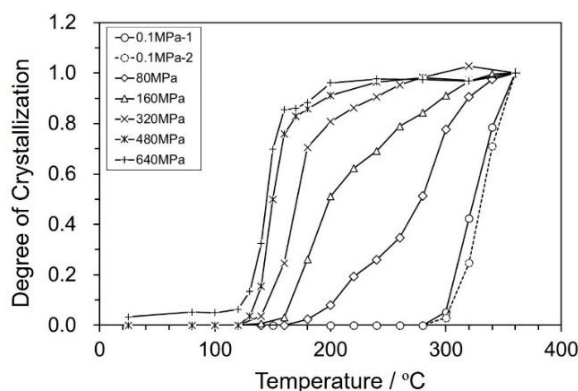


図 1 加圧前、加圧後の非晶質炭酸カルシウムの結晶化度と温度の関係

(2) 炭酸カルシウム セルロースナノファイバー複合体

有機高分子との複合化の一例として、セルロースナノファイバー (以下 CNF) との複合化について示す。ACC を水溶液合成する際に CNF を共存させることで ACC-CNF 複合体を得た。得られた複合体を 300MPa 程度で加圧し、その後 170 で加熱することで炭酸カルシウム (カルサイト) と CNF との複合体を得ることに成功した。複合体の組織観察から、ACC の微粒子性が保持されていることが確認できた。また、結晶化後の複合体の圧縮強度は ACC 単体から結晶化したものに比べ 2 倍程度の値を示した。また、CNF 以外にもキチンとの複合化に成功した。

(3) ACCの赤外吸収スペクトル

構造の評価を目的に、各圧力条件で加圧したACCについて赤外吸収スペクトルを測定した結果、加圧前のスペクトルに比べ、加圧後のスペクトルでは一部のピークで低波数側へのシフトが確認された。特に 1450 cm^{-1} 付近の炭酸イオンの非対称伸縮振動に帰属されるピークに大きな変化が見られた。非晶質炭酸カルシウムの場合、このピークは対称性のくずれにより2つに分離しているが、今回の圧力範囲では、加圧により、その幅が圧力の増加につれて増加することが明らかとなった。このスプリットの幅の増加は主に2つの山のうち、低波数側のピークのトップが圧力の増加につれて低波数側にシフトすることに起因している。また、注目すべきはこれらのピークシフトは加圧した後、常圧下で観測されたものであり、圧力によりACCが不可逆的に構造を変化させていることを示唆するものである。これらの結果は、加圧によりACCの結晶化温度が減少するメカニズムを解明する上で重要な情報といえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉野徹、佐野森、鍵裕之
2. 発表標題 非晶質炭酸カルシウムの結晶化温度に及ぼす圧力の影響
3. 学会等名 一般社団法人日本鉱物科学会2018年年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉野徹、佐野森、鍵裕之
2. 発表標題 非晶質炭酸カルシウムの赤外吸収スペクトルに見られる不可逆的な圧力応答
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉野徹、佐野森
2. 発表標題 加圧による非晶質炭酸カルシウムの結晶化温度の低下
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会2018年年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 圧力測定方法および圧力測定装置	発明者 吉野徹	権利者 地方独立行政法人東京都立産業技術研究セン
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-158272	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 炭酸カルシウム成形体の製造方法および炭酸カルシウム成形体	発明者 吉野徹	権利者 地方独立行政法人東京都立産業技術研究セン
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-213004	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----