

令和 3 年 8 月 24 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22047

研究課題名（和文）真珠層アラゴナイトからの水素吸蔵・放出現象を先進臓器移植医療分野とマッチングする

研究課題名（英文）Compatible between hydrogen absorption-desorption phenomena from nacreous aragonite and advanced organ transplantation medical care

研究代表者

斉藤 秀俊 (saito, hidetoshi)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：80250984

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000 円

研究成果の概要（和文）：アコヤガイ由来の真珠層（タンパク質とアラゴナイト）を大気中にて熱処理した。タンパク質を除去すると同時に、アラゴナイトの結晶成長を得るため、大気中にて600℃まで熱処理した。水素を雰囲気とする比表面積測定ならびに12 MPaまでの水素吸着・吸蔵特性を得たところ、比表面積も水素吸着も量としては活性炭に比較して極めて低かった。

アラゴナイト・カルサイト変態はおおよそ400℃で起こる。この変態温度付近で得られた試料について水素雰囲気400 MPaでの超高压処理を行った。超高压水素処理したアラゴナイトは純水との分子交換により、大量の水素を水中に放出した。アラゴナイト超高压水素吸蔵は存在すると言える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究代表者は2002年に窒素含有炭素で水素吸蔵特性を得て以来、炭素系水素吸蔵材料で世界的な吸蔵量チャンピオンデータの中で戦ってきた。ところが先進移植医療分野では炭素よりむしろ炭酸カルシウム（カルサイトとアラゴナイト）の方が生体攻撃性が少なく、よりよい。また水中にて水との分子交換により水素を放出することが肝心だ。

一般的な炭酸カルシウムであるカルサイトは水素を吸わない。ところがアラゴナイトを使うことでその課題がクリアできた。本研究で長時間にわたり、きめの細かな水素泡を十分な量にて外部エネルギーを使用することなく供給できることになり、先進移植医療とのマッチングができるようになった。

研究成果の概要（英文）：The nacre (protein and aragonite) derived from pearl oysters was heat treated in the atmosphere. At the same time as removing the protein, it was heat-treated to 600 °C. in the air in order to obtain crystal growth of aragonite. When the specific surface area was measured using hydrogen as an atmosphere and the hydrogen adsorption / occlusion characteristics up to 12 MPa were obtained, the specific surface area and hydrogen adsorption were extremely low compared to activated carbon.

Aragonite-calcite metamorphosis occurs at approximately 400 °C. The samples obtained near this transformation temperature were subjected to ultra-high pressure treatment in a hydrogen atmosphere of 400 MPa. Aragonite treated with ultra-high pressure hydrogen released a large amount of hydrogen into water by molecular exchange with pure water. It implies that aragonite ultra-high pressure hydrogen storage phenomenon exists.

研究分野：材料工学

キーワード：水素 炭酸カルシウム アラゴナイト 超高压 吸蔵 移植医療 分子交換

1. 研究開始当初の背景

元々、研究代表者は燃料電池むけ水素吸蔵材料の開発を行ってきた。その成果に先進移植医療の専門家の目に留まったのが、そもそもの背景と経緯である。

2002年に窒素含有炭素で水素吸蔵特性を得て以来、窒素含有量や真密度を様々に変化させた炭素系水素吸蔵材料で世界的な吸蔵量チャンピオンデータの中で戦ってきた。

ところが先進移植医療分野では、炭素よりむしろ炭酸カルシウムの方が生体攻撃性が少なく、よりよいということで材料を変えたばかりでなく、これまで水素放出を気相で行うことばかり考えてきたのだが、水中にて水との分子交換により水素を放出することが肝心という。

炭酸カルシウムが水素を吸うわけなく、さらに水中で水素を放出するという困難の中、アラゴナイトを使うことであっさりとその課題がクリアできることに気が付き、今回の申請に至った。

①超高压溶液中で溶液のpHに影響を与えることなく

②長時間にわたり

③きめの細かな水素泡を十分な量にて

④外部エネルギーを使用することなく供給できる

ことを実現し、先進移植医療とのマッチングをはかる。

研究助言者らは、腎移植における腎臓虚血再灌流障害を症例に、University of Wisconsin液に水素を溶解させて、ラットの腎移植片を保存し、それを他のラットに移植した。その結果、尿細管上皮細胞が炎症およびアポトーシスから保護され水素の溶解により臓器の保存期間を伸ばせることを示した。ラット小腸においても水素の溶解により臓器の保存期間を伸ばせる可能性を示唆している。すなわち、臓器移植医療において、水素がこの分野をさらに先進させる物質になることを示唆しており、上述のような課題を解決することにより、実用化にむけて進むことができると期待している。

【アラゴナイト水素吸蔵】

そもそも、水素吸蔵の分野では水素吸蔵合金、炭素が主流であった。このような材料では、臓器に直接触れたりわずかなカスが吸着したりすることで様々な障害を発生させる。

今回は生体適合性のよい材料から水素吸蔵材料を探索するという、これまでとは逆の発想で出発した。「こんな材料で水素を吸蔵するわけない」というところから出発した点で新しい材料分野を構築しつつある。

現時点で、応用物理学会でも、セラミックス協会でも適切なセッションがない。

【超高压溶液中での水素供給】

たいていは、「水素を直接溶液に吹き込めばいいのでは」と発想する。ところが、現

時点での臓器貯蔵容器中では静水圧300 MPaがかけられている。このような圧力液体の中に水素を供給するには3000気圧以上の圧力を水素にかけなければならず、事実上不可能である。

ここに、水中での分子交換（水素—水）が起きてくる。これまでの研究では、常圧や10 MPaの加圧状態でも、カルサイトが水中に水素を放出することが確認された。これを最大400 MPaでも分子交換し、水素サーバー剤としての役割を果たすか、実現すれば超高压技術を使った先進移植医療学の分野を大きく動かすことのできる可能性を有している。

2. 本研究の目的

新たに発見した炭酸カルシウムの水素吸着・吸蔵を応用し、最大400 MPaまでの超高压溶液中における水素放出材料に仕上げ、先進移植医療分野とのマッチングをはかる。

(1) 炭酸カルシウムの超高压水素吸着・吸蔵

炭酸カルシウムは、結晶構造から大きくカルサイトとアラゴナイトに分けられる。カルサイトは貝殻の外側で稜柱層構成し、アラゴナイトは内側、すなわち真珠層を構成する。カルサイトではあまり水素を吸着しないが、研究代表者は、このアラゴナイトに12 MPaの高压水素処理を施すことで、きわめて高い水素吸着・吸蔵特性があることを発見した。本研究ではこれを最大400 MPaの超高压水素下にてさらに水素を吸着・吸蔵させる。

(2) 分子交換特性評価

先進移植分野では、超高压静水の中で臓器保存する研究が進められている。ここにさらに水素を溶存させることにより、臓器内で産生される活性酸素を抑え、移植後の再灌流障害を抑え込もうとしている。本研究では、図1のように最大400 MPaをかけた臓器保存を最終目標として、まず純水にて、水素と水の分子交換による溶液中への水素放出がなされると仮定し、その量の特性を調査する。

(3) 水素サーバー剤としての最適な材料設計

なぜ炭酸カルシウムかということ、生体に対する攻撃性や毒性がほとんど見られないからだ。このような材料で水素吸着・吸蔵能力が発見されたことは、先進移植医療分野では驚きをもって迎えられている。得られるパフォーマンスが先進移植分野と先端材料工学との橋渡しにふさわしい材料となるよう材料設計を行う。

3. 研究方法

2020年度までの2年間で、生体由来アラゴナイトに熱処理を施し、最大400 MPaまでの超高压溶液中における水素放出特性を得て、先進移植医療分野とのマッチングをはかる。

【研究方法1 アラゴナイト水素吸蔵材料合成】2019年度-2020年度

アコヤガイ由来の真珠層を大気中にて熱処理する。その結晶構造と水素吸着・吸蔵特性を得る。

材料合成

アコヤガイ由来の真珠層はタンパク質とアラゴナイトからなる。このタンパク質を除去すると同時に、アラゴナイトの結晶成長を得るため、大気中にて600℃まで50℃刻みで現有のマッフル炉で熱処理する。アラゴナイト→カルサイト変態はおおよそ400℃で起こることがわかっている。この変態温度付近ではとくに綿密に温度をふり、材料を得る。

材料解析

得られた試料の結晶構造解析を行い、水素を雰囲気とするBET比表面積測定ならびに12 MPaまでの水素吸着・吸蔵特性を得る。

【研究方法2 分子交換特性評価】2020年度

純水における水素と水の分子交換により、溶液中への水素放出量を調べる。

超高压処理

得られた試料を水素雰囲気中で高压処理する。実験用等方加圧装置を有する施設にて水素雰囲気400 MPa(4,000気圧)での超高压処理を行う。具体には、図2に示すように、試料を水素で満たしたアルミパウチ袋に入れて、それを超高压シリンダに水をともに挿入、水を媒介して等方加圧する。得た試料を材料解析・臓器保存液への適応性実験にまわす。

分子交換 純水

高压処理した試料3 gを15 ccの純水とと

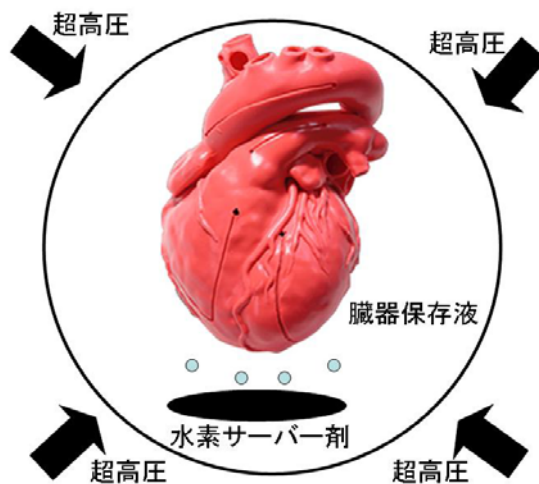


図1 先進移植医療では、超高压臓器保存液の中でも水素を供給し続ける水素サーバー剤が求められている。

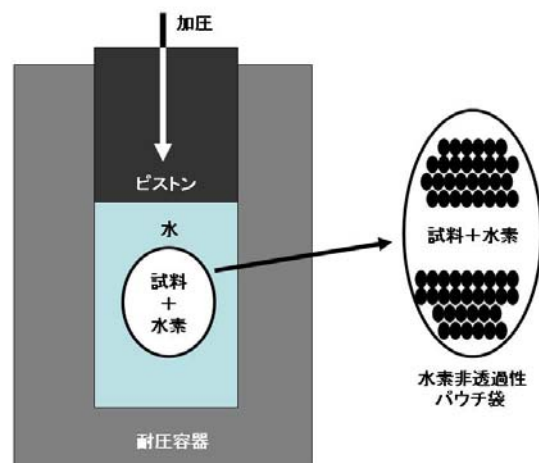


図2 実験用静水圧装置の概念図と処理する試料と水素あるいは溶液の位置関係。分子交換実験では、パウチ袋の中身が水素吸蔵材料と溶液になる。

もに30 ccパウチ密封袋に入れて超高压装置に再度入れる。高压印加後に溶液を採取し、し、現有の溶存水素量測定装置で定量する。

【研究方法 2 分子交換特性評価】 2020年度

純水における水素と水の分子交換により、溶液中への水素放出量を調べる。

超高压処理

得られた試料を水素雰囲気中で高压処理する。実験用等方加压装置を有する施設にて水素雰囲気400 MPa(4,000気圧)での超高压処理を行う。具体には、図3に示すように、試料を水素で満たしたアルミパウチ袋に入れて、それを超高压シリンダに水をともに挿入、水を媒介して等方加压する。得た試料を材料解析・臓器保存液への適応性実験にまわす。

分子交換 純水

高压処理した試料3 gを15 ccの純水とともに30 ccパウチ密封袋に入れて超高压装置に再度入れる。高压印加後に溶液を採取し、し、現有の溶存水素量測定装置で定量する。

4. 研究成果

環境にやさしい方法でアコヤガイ貝殻の廃棄物処理問題の再利用ソリューションを見いだすために本研究成果は得られた。

アラゴナイト約95%以上で構成されているアコヤガイ真珠層粉末が水素吸着剤として選択され、臓器移植または経口摂取のための潜在的な水素ドラッグデリバリーを構成することを想定している。

一連の真珠層粉末は、温度、時間、および圧力を変化させることによって合成された。次に、X線回折法 (XRD)、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、および紫外可視分光法 (UV-VIS) を実装して、形態と組成を解析した。

試料の熱処理後、真珠層アラゴナイト間のタンパク質が除去され、亀裂のようなギャップが残った。処理温度450°Cで10分間あるいは400°Cで5時間にてアラゴナイト-カルサイト相転移が起こり、断面におけるギャップが拡大した。

気孔率と表面積は窒素吸着等温線によって調査され、各試料においての気孔率がほとんど得られなかった。

12 MPaまでの高压水素の放出量は熱処理温度の増加により最初に減少し、相変化が起こり、次に温度が上昇するにつれて増加した。形態と有機マトリックスと結晶相を含む組成中の親水性物質が、水和段階での吸着水素と水の置換に大きな影響を及ぼし、水素放出能力を促進したことを示唆した。

500°Cで熱処理した試料では12 MPaの圧力で負荷をかけた後、水との分子交換で 21.1×10^3 ppmの最大放出量を達成した。400 MPaの圧力では 56×10^3 ppmに達した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Li H.,Komatsu K.,Nakamura A.,Ito O,Nambu K,Saitoh H.	4. 巻 8
2. 論文標題 Hydrogen adsorption and desorption characteristics of heat-treated calcium carbonate derived from Akoya-Pearl-Oyster nacre	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 103983
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jece.2020.103983	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Okuda R.,Komatsu K.,Nakamura A.,Ito O.,Nambu K.,Saitoh H.	4. 巻 4
2. 論文標題 Evaluation of released amount of hydrogen after high pressure hydrogen loading in carbonate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Results in Engineering	6. 最初と最後の頁 100047
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.rineng.2019.100047	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Zhu J.,Komatsu K.,Li H.,Kudo Y.,Okuda R.,Ishibashi Y.,Yamada T.,Toda I.,Ohshio S.,Tuda Y.,Saitoh H.	4. 巻 173
2. 論文標題 True density of nanoporous carbon fabricated from rice husk	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the International Measurement Confederation	6. 最初と最後の頁 108627
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.measurement.2020.108627	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 李 恒、高德 祐之輔、小松 啓志、中村 淳、伊藤 治、南部 景樹、齋藤 秀俊
2. 発表標題 アコヤガイ真珠層粉末の水素吸着特性と構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
タイ	王立シンクロトン放射光施設			
中国	寧波材料技術研究所			