

令和元年6月2日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H02179

研究課題名(和文) 液晶の自己組織化構造と界面相互作用を活用する高分子/無機融合材料の構築

研究課題名(英文) Development of Polymer/Inorganic Fusion Materials Using Self-Organized Structures of Liquid Crystals and Interface Interactions

研究代表者

加藤 隆史 (Kato, Takashi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：70214377

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 23,400,000円

研究成果の概要(和文)：水溶性高分子によって安定化した無機結晶のアモルファス前駆体の結晶化を、高分子基板で制御することにより、形状や配向を制御したヒドロキシアパタイトや酸化亜鉛の薄膜結晶を作製する手法を開発した。また、アモルファス無機粒子を異方的なコロイド結晶へと制御して変化させることにより、世界初となる炭酸カルシウムやヒドロキシアパタイトの液晶化にも成功した。さらに高分子ゲルと無機結晶を精密に複合化することにより、透明なアモルファス構造やらせん構造を有する無機/有機融合材料を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子の相互作用を利用することにより、生体親和性や生分解性の高い炭酸カルシウムやリン酸カルシウム、あるいは光機能性の酸化亜鉛などの結晶化を温和な条件下において制御する様々な手法を構築した。炭酸カルシウムやリン酸カルシウムの液晶化は世界初という学術的な価値だけでなく、低環境負荷であるこれらの素材から常温・常圧のプロセスにより機能性材料を作製するという環境・資源問題に資する社会的意義のある成果を達成している。

研究成果の概要(英文)：We have developed new methods to obtain thin film crystals with controlled morphologies and orientations using amorphous precursors of inorganic crystals stabilized by water soluble polymers and polymer film matrices. In addition, anisotropic colloidal crystals were successfully obtained by controlled crystallization of amorphous inorganic particles in aqueous solutions, and we succeeded in the development of liquid-crystalline calcium carbonate and hydroxyapatite. These are the first examples of liquid-crystalline biomineralization-related minerals. Furthermore, inorganic/organic fusion materials with helical or transparent amorphous structures were also obtained by tuned complexation of polymer gel matrices and inorganic crystals.

研究分野：高分子化学

キーワード：ハイブリッド材料 自己組織化 バイオミネラリゼーション 結晶成長 コロイド粒子 液晶 アモルファス ヒドロキシアパタイト

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

繊維強化プラスチックなどの複合材料は、現在、航空機や自動車など、強度と軽量さを求められる用途において広く利用されているが、製造や廃棄におけるエネルギーコストなどの問題を抱えている。自然界の複合材料として、甲殻類の外骨格に代表されるバイオミネラル系は、軽量で強靱であり、成分も環境適合性を有するなど、バランスのとれた優れた材料である。耐熱性や強度の絶対値では、これらバイオミネラル系の材料は人工系複合材料に敵わないが、生分解性であること、極めて精緻な階層構造形成が常温・常圧で行われているという特徴がある。高分子・超分子化学、材料化学の手法により、生体のような緻密な結晶形成の制御や複合体の構造制御が温和な条件で達成できれば、新たな複合材料が構築できると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では人工・天然材料双方の優れた点に学び、有機高分子と無機成分を秩序的・階層的に複合化・融合することにより、新しい環境低負荷・高機能複合材料を構築することを目的とした。ヒドロキシアパタイトや炭酸カルシウムなどの生体に存在するバイオミネラルと、モルホロジー・配向などを制御した有機高分子を複合化し、自己組織化により秩序構造を形成させた。これにより強靱な機械的強度と光学特性を有することによる環境適合性、高機能をもつ複合材料を構築すること、および、新しい材料科学のアプローチを確立することを目標とした。

### 3. 研究の方法

本研究は、(I) 有機テンプレートを用いる配列ナノ構造融合材料、(II) 無機コロイドを用いる配列ナノ構造融合材料、(III) 透明高靱性ナノ構造融合材料の構造制御プロセスの開発、の3つのテーマに沿って、機能性の無機/有機融合材料や無機材料の構造制御に取り組んだ。(I) 有機テンプレートを用いる配列ナノ構造融合材料においては、無機結晶のアモルファス前駆体の結晶化を制御するための新たな高分子基板の開発とそれらを用いた複合材料の作製、機能性無機結晶の構造制御、秩序構造を持つ結晶構造体の作製とその形成メカニズムの解明に取り組んだ。(II) 無機コロイド粒子を用いる配列ナノ構造融合材料では、アモルファス前駆体からの結晶形成を溶液系において制御することで異方性無機コロイドナノ粒子を作製する手法を構築し、さらにこれを用いて新たな無機液晶材料を開発した。(III) 透明高靱性ナノ構造融合材料の構造制御プロセスの開発では、多糖を中心とした高分子基板や有機超分子基板の開発と、それを用いた炭酸カルシウムとの複合化を行い、界面構造や添加物が物性に与える影響を調べた。

### 4. 研究成果

#### (I) 有機テンプレートを用いる配列ナノ構造融合材料

水溶性高分子によって安定化した無機結晶のアモルファス前駆体の結晶化を、ポリビニルアルコールやポリヒドロキシエチルメタクリレートなどの基板を用いて制御することにより、オクタカルシウムホスフェートの自立膜や規則構造膜を開発した。さらにそれらの膜を、ナノ構造を保ったままヒドロキシアパタイト膜へと変換する手法を構築した。同様の手法は水酸化炭酸亜鉛の結晶成長制御にも有効であることを見出し、結晶配向を制御した光触媒能を有する酸化亜鉛の薄膜を作製することに成功した。配向制御により光触媒能が変化することも見出した。また同様の手法により、天然多糖の1種であり、これまでの利用例が少ない $\alpha$ -キチンを基板に用いた酸化亜鉛の結晶成長制御を達成した。

## (II) 無機コロイドを用いる配列ナノ構造融合材料

有機/無機複合体に秩序構造を形成させる新たな手法として、異方的な無機コロイド微粒子が作る液晶を活用する手法を開発した。炭酸カルシウムのアモルファスコロイドを前駆体として結晶成長を精密に制御し、水溶液中で安定に分散する棒状の炭酸カルシウムナノ結晶を作製した。このナノ結晶を含む水溶液を濃縮することで、世界初となる炭酸カルシウムの液晶を開発し、磁場や機械的せん断により液晶の配向制御にも成功した。さらにこの手法をリン酸カルシウムの結晶成長に応用し、結晶成長条件を精密に制御することにより、これも世界初となるヒドロキシアパタイトのリオトロピック液晶の開発に成功した。また、放射光の専門家や海外のバイオマテリアルの専門家との共同研究により、コロイド液晶の集合構造の詳細な解析や、細胞培養基板への機能展開を達成した。

## (III) 透明高靱性ナノ構造融合材料の構造制御プロセスの開発

有機/無機融合材料の構造制御のため、ロッド状結晶性キチンナノ結晶のリオトロピック液晶を利用してコレステリック構造を有する高分子マトリクスを作製し、これと炭酸カルシウムとの複合化を行なった。酸性高分子によって安定化されたアモルファス状態の無機塩を含む水溶液に作製したマトリクスを浸漬し、ゆっくりと複合化することにより、高分子マトリクスの構造を反映した規則構造を有する複合体を得た。さらに、カルボキシメチルセルロースのゲル基板とアモルファス炭酸カルシウムからなる透明複合材料を開発し、その力学的特性と組成比の関係を評価した。さらに複合体に結晶性セルロースのナノファイバーを少量添加することにより、機械的強度が向上することを見出した。また、これらの結晶成長制御方法を、超分子ゲルを用いる新たな複合体作製方法にも展開した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 18 件)

- (1) Masanari Nakayama, Wei Qi Lim, Satoshi Kajiyama, Akihito Kumamoto, Yuichi Ikuhara, Takashi Kato, and Yanli Zhao, "Liquid-Crystalline Hydroxyapatite/Polymer Nanorod Hybrids: Potential Bioplatfor for Photodynamic Therapy and Cellular Scaffolds", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, pp. 17759-17765. (査読有, 国際共著論文)  
DOI: 10.1021/acsami.9b02485
- (2) Taiki Hoshino, Masanari Nakayama, So Fujinami, Tomotaka Nakatani, Yoshiki Kohmura, and Takashi Kato, "Static Structure and Dynamical Behavior of Colloidal Liquid Crystals Consisting of Hydroxyapatite-Based Nanorod Hybrids", *Soft Matter*, vol. 15, pp. 3315-3321 (2019). 査読有, バックカバーに採択.  
DOI: 10.1039/c9sm00101h
- (3) Rino Ichikawa, Satoshi Kajiyama, Misato Iimura, and Takashi Kato, "Tuning the *c*-Axis Orientation of Calcium Phosphate Hybrid Thin Films Using Polymer Templates", *Langmuir*, vol. 35, pp. 4077-4084 (2019). 査読有, 表紙に採択.  
DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b04318
- (4) David Kuo, Satoshi Kajiyama and Takashi Kato, "Development of Biomineralization-Inspired Hybrids Based on  $\beta$ -Chitin and Zinc Hydroxide Carbonate and Their Conversion into Zinc Oxide Thin Films", *CrystEngComm*, vol. 21, pp. 2893-2899 (2019). 査読有  
DOI: 10.1039/c9ce00141g
- (5) David Kuo, Tatsuya Nishimura, Satoshi Kajiyama, and Takashi Kato, "Bioinspired Environmentally Friendly Amorphous  $\text{CaCO}_3$  Based Transparent Composites Comprising Cellulose Nanofibers", *ACS Omega*, vol. 3, pp. 12722-12729 (2018). 査読有  
DOI: 10.1021/acsomega.8b02014
- (6) 市川理乃, 梶山智司, 中山真成, 加藤隆史, "バイオミネラリゼーションの仕組みにならう有機/無機融合材料の構築", 日本接着学会誌, 54, 389-395 (2018). 査読無し  
<https://www.adhesion.or.jp/journal/gakkaishi>

- (7) 齋藤継之, “TEMPO 酸化法によるセルロースナノファイバーの革新と高度活用に向けた技術展開”, *液晶*, vol. 22, pp. 222-227 (2018). 査読無し  
[https://bunken.org/jlcs/html/2018\\_10.html](https://bunken.org/jlcs/html/2018_10.html)
- (8) Masanari Nakayama, Satoshi Kajiyama, Akihito Kumamoto, Tatsuya Nishimura, Yuichi Ikuhara, Masafumi Yamato, and Takashi Kato, “Stimuli-Responsive Hydroxyapatite Liquid Crystal with Macroscopically Controllable Ordering and Magneto-Optical Functions”, *Nature Communication*, vol. 9, p. 568 (2018). 査読有  
 DOI: 10.1038/s41467-018-02932-7
- (9) Yulai Han, Tatsuya Nishimura, Misato Iimura, Takeshi Sakamoto, Chikara Ohtsuki, and Takashi Kato, “Periodic Surface-Ring Pattern Formation for Hydroxyapatite Thin Films Formed by Biomineralization-Inspired Processes”, *Langmuir*, vol. 33, pp. 10077-10083 (2017). 査読有  
 DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b02126
- (10) Fumiya Katase, Satoshi Kajiyama, and Takashi Kato, “Macromolecular Templates for Biomineralization-Inspired Crystallization of Oriented Layered Zinc Hydroxides”, *Polymer Journal*, vol. 49, pp. 735-739 (2017). 査読有  
 DOI:10.1038/pj.2017.42
- (11) 加藤隆史, “相乗効果による層状分子集合体の機能発現—液晶の自己組織化構造を活用する機能構造設計”, *化学と工業*, 70, 421-423 (2017). 査読無し  
<http://www.chemistry.or.jp/journal/ci1705.pdf>
- (12) Haruka Sukegawa, Tatsuya Nishimura, Masafumi Yoshio, Satoshi Kajiyama, and Takashi Kato, “One-Dimensional Supramolecular Hybrids: Self-Assembled Nanofibrous Materials Based on a Sugar Gelator and Calcite Developed along an Unusual Axis”, *CrystEngComm*, vol. 19, pp. 1580-1584 (2017). 査読有, Back Cover に採択.  
 DOI: 10.1039/c7ce00140a
- (13) Bram Cantaert, David Kuo, Shunichi Matsumura, Tatsuya Nishimura, Takeshi Sakamoto, and Takashi Kato, “Use of Amorphous Calcium Carbonate for the Design of New Materials”, *ChemPlusChem*, vol. 82, pp. 107-120 (2017). 査読有, Inside Cover に採択.  
 DOI : 10.1002/cplu.201600457
- (14) Satoshi Kajiyama, Takeshi Sakamoto, Moe Inoue, Tatsuya Nishimura, Taishi Yokoi, Chikara Ohtsuki, and Takashi Kato, “Rapid and Topotactic Transformation from Octacalcium Phosphate to Hydroxyapatite (HAP): A New Approach to Self-Organization of Free-Standing Thin-Film HAP-Based Nanohybrids”, *CrystEngComm*, vol. 18, pp. 8388-8395 (2016). 査読有, Back Cover に採択.  
 DOI: 10.1039/c6ce01336h
- (15) Shunichi Matsumura, Yoshimasa Horiguchi, Tatsuya Nishimura, Hideki Sakai, and Takashi Kato, “Biomineralization-Inspired Preparation of Zinc Hydroxide Carbonate/Polymer Hybrids and Their Conversion to Zinc Oxide Thin-Film Photocatalysts”, *Chemistry A European Journal*, vol. 22, pp. 7094-7101 (2016). 査読有, Hot Paper および Frontispiece に採択.  
 DOI : 10.1002/chem.201600141
- (16) Shunichi Matsumura, Satoshi Kajiyama, Tatsuya Nishimura, and Takashi Kato, “Formation of Helically Structured Chitin/CaCO<sub>3</sub> Hybrids through an Approach Inspired by the Biomineralization Processes of Crustacean Cuticles”, *Small*, vol. 11, pp. 5127-5133 (2015). 査読有.  
 DOI: 10.1002/sml.201501083
- (17) Masanari Nakayama, Satoshi Kajiyama, Tatsuya Nishimura, and Takashi Kato, “Liquid-Crystalline Calcium Carbonate: Biomimetic Synthesis and Alignment of Nanorod Calcite”, *Chemical Science*, vol. 6, pp. 6230-6234 (2015). 査読有.  
 DOI: 10.1039/c5sc01820j
- (18) Tatsuya Nishimura, Ken Toyoda, Takahiro Ito, Yuya Oaki, Yukiko Namatame, and Takashi Kato, “Liquid-Crystalline Biomacromolecular Templates for the Formation of Oriented Thin-Film Hybrids Composed of Ordered Chitin and Alkaline-Earth Carbonate”, *Chemistry An Asian Journal*, vol. 10, pp. 2356-2360 (2015). 査読有.  
 DOI: 10.1002/asia.201500462

[学会発表] (計 202 件)

- (1) Takashi Kato, “Biomineralization-inspired Organic/Inorganic Composite Materials”, 12th SPSI International Polymer Conference (IPC2018), 2018 年. (招待講演) (国際学会)
- (2) Takashi Kato, “Supramolecular Assemblies and Nanostructured Liquid Crystals for Future Materials”, Swiss Chemical Society Spring Meeting 2018, 2018 年 (基調講演) (国際学会)
- (3) Takashi Kato, “Biomineralization-Inspired Self-Organized Organic/Inorganic Composites—Stimuli-Responsive Ordered Nanorod Materials and Aligned Thin Films Formed with Macromolecular Templates”, 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2018 年. (招待講演) (国際学会)

- (4) Chikara Ohtsuki, “Fundamental Conditions for Hydroxyapatite Coating on Substrates in Bioinspired Solutions Mimicking Human Blood Plasma”, 29th Symposium and Annual Meeting of the International Society for Ceramics in Medicine (Bioceramics 29), 2017 年. (招待講演) (国際学会)
- (5) Tatsuya Nishimura, Takashi Kato, “Development of Organic/Inorganic Hybrid Materials by Using Self-Organization of Liquid Crystals”, Polymer Society, Korea, 2016 Spring Meeting, 2016 年. (招待講演) (国際学会)
- (6) Takeshi Sakamoto, “Development of Inorganic/Polymer Composite Film Materials with Ordered Structures Inspired by Biomineralization”, 東京大学-ストラスブール大学 交換プログラム、2018 年. (招待講演) (国際学会)
- (7) Tsuguyuki Saito, “Nematic Structuring of Transparent and Multifunctional Nanocellulose Papers”, 255th ACS National Meeting & Exposition, Anselme Payen Award Symposium, 2017 年. (招待講演) (国際学会)

など

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://kato.t.u-tokyo.ac.jp/>

東京大学大学院工学系研究科 加藤隆史研究室

東京大学プレスリリース (2018 年 2 月 9 日)

「人間の歯や骨の成分のヒドロキシアパタイトの液晶化による配列制御に世界で初めて成功  
～次世代バイオマテリアルとして人工骨、人工歯根などへの応用が期待～ : 化学生命工学専攻  
中山真成(D2)、加藤隆史教授ら」

[http://www.t.u-tokyo.ac.jp/foe/press/setnws\\_201802091650290574063240.html](http://www.t.u-tokyo.ac.jp/foe/press/setnws_201802091650290574063240.html)

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：大槻 主税

ローマ字氏名：Ohtsuki, Chikara

所属研究機関名：名古屋大学

部局名：工学研究科

職名：教授

研究者番号 (8 桁) : 00243048

研究分担者氏名：西村 達也

ローマ字氏名：Nishimura, Tatsuya

所属研究機関名：金沢大学

部局名：物質化学系

職名：准教授

研究者番号(8桁): 00436528

研究分担者氏名: 坂本 健

ローマ字氏名: Sakamoto, Takeshi

所属研究機関名: 東京大学

部局名: 大学院工学系研究科(工学部)

職名: 助教

研究者番号(8桁): 50626223

研究分担者氏名: 齋藤 継之

ローマ字氏名: Saito, Tsuguyuki

所属研究機関名: 東京大学,

部局名: 大学院農学生命科学研究科(農学部)

職名: 准教授

研究者番号(8桁): 90533993

(2)研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。