

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月25日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21164

研究課題名(和文)水和構造を介した界面張力制御による炭酸カルシウム結晶の多形選別機構の解明

研究課題名(英文)Clarification of mechanism of calcium carbonate polymorphism by control of interface tension through change of hydration structure

研究代表者

荒木 優希 (Araki, Yuki)

京都大学・工学研究科・特定研究員

研究者番号：50734480

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、炭酸カルシウム結晶の多形変化における水の影響を明らかにすることを目的として実施した。固液界面を原子分解能で観察することができる周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用い、マグネシウムや有機分子を添加したときの炭酸カルシウム結晶表面の水和構造の変化を観察し、特にマグネシウムによって界面水の空間分布が顕著に変化することがわかった。固液界面における水の空間分布の解析により、マグネシウムが水和構造を攪乱する効果があることが明らかとなった。親水的な添加物による界面水の攪乱効果によって結晶表面の水によるエネルギー障壁が低減し、多形変化を誘起する界面エネルギー変化が生じている可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で明らかとなった、マグネシウムによる結晶表面の水和構造の攪乱は親水的な添加物によって普遍的に生じる効果である可能性が高い。固液界面に形成される水和構造は、固体表面への物質の吸着や拡散に対して物理的なバリアとなり、固体表面における物質輸送を阻害する。この影響は、ぬれ性や摩擦などマクロな物性にも及ぶと考えられているが、これらの物性を変化させる触媒にはマグネシウムや遷移金属を始めとして親水的な物質が用いられている。そのため、このメカニズムにも水和構造の攪乱効果が関与していると考えられ、本研究の成果は液中の触媒メカニズムの解明に向けた研究へ波及することが期待できる。

研究成果の概要(英文)：We aim to clarify the effect of interface water in the polymorphism of calcium carbonate crystal. The change of hydration structure of the surfaces of calcium carbonate crystal (calcite) in the presence of magnesium ions and organic additives was observed by using frequency modulation atomic force microscopy (FM-AFM) in atomic-scale. Analyzing the 3D distribution of interface water, we found that magnesium ions disarrangement of hydration structure due to their hydrophilicity. Our result suggests that decreasing of energy barrier of dehydration through the disarrangement of hydration structure by hydrophilic additives induce decrease of interfacial energy in the polymorphism of calcium carbonate crystal.

研究分野：結晶成長

キーワード：バイオミネラリゼーション 固液界面 水和構造 炭酸カルシウム 周波数変調原子間力顕微鏡

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

生物が有機物と無機結晶との相互作用を駆使して硬組織を形成するバイオミネラリゼーションでは、結晶の多形や形態が制御されている。例えば、貝殻は炭酸カルシウム結晶の安定相のカルサイトと準安定相のアラゴナイトで構成されていることが知られる。多形の作り分けの鍵物質と考えられているのは、貝類が分泌する酸性タンパク質と海水の主成分であるマグネシウムイオンである。多形選別のメカニズムについては、不溶性の有機分子膜が基板となり、多形の核形成を制御するというテンプレートモデル[Hare (1963) *Science* 139, 216-217; Weiner and Hood (1975) *Science* 190, 987-989; Hosoda et al. (2003) *Macromolecules* 36, 6449-6452]や、マグネシウムを始めとする不純物によるカルサイトの溶解度の上昇によるという熱力学的なモデル[Kitano and Hood (1962) *J. Oceanograph. Society of Japan* 18, 141-145; Berner (1975) *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 489-504]をベースに考えられてきた。しかし、テンプレートモデルは不溶性有機分子の効果、熱力学的モデルはマグネシウムの効果を中心に考えられているものであり、水溶性有機分子のはたらきに着目したモデルは確立されていない。

筆者は、水溶性有機分子として、アラゴナイトの形成を促すことが確認されている合成ポリペプチド(DFDRPDPYDPYDRFD; D:アスパラギン酸、F:フェニルアラニン、R:アルギニン、P:プロリン、Y:チロシン)[Takagi and Miyashita (2010) *Zoolog. Sci.* 27, 416-426]を用い、添加物の存在下でのカルサイト結晶の成長過程をその場観察してきた。原子スケールの空間分解能を持つ周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いることで、成長しているカルサイト表面の原子配列の変化からアラゴナイトへの構造相転移を同定することが可能である[Araki et al. (2012) *J. Jpn. Appl. Phys.* 51, 08KB09]。FM-AFM 観察の結果、合成ポリペプチドとマグネシウムイオンが共存する場合にのみカルサイト結晶の再表層がアラゴナイト構造へ相転移することがわかった[荒木ほか (2011) *Nanotech Japan Bulletin* 4]。このとき、相転移の前後に添加物の表面吸着は見られず、表面構造に対する物理的作用は考えにくい。そこで、カルサイト結晶表面近傍の水和構造に対する水溶性有機分子やマグネシウムの影響に着目し、水和構造が界面張力を変化させ、多形選別が起こるというモデルを仮説として立てた。

2. 研究の目的

合成ポリペプチド（水溶性有機分子）やマグネシウムイオンによる水和構造、界面張力、多形の変化を FM-AFM を主軸に検証し、水が介在した炭酸カルシウム結晶の相転移機構を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) FM-AFM による水和構造の 3 次元観察

FM-AFM を用いて、カルサイト結晶表面近傍の水和構造を分子スケールでその場観察した。本研究では、3次元周波数シフトマッピング[Kimura et al. (2010) *J. Chem. Phys.* 132, 194705]により界面水の空間分布を測定することで、添加物による水和構造の3次元的な変化を評価することができた。固液界面における水の高さ方向の分布だけでなく、面内の分布を可視化できる点は、FM-AFM の特長の一つである。詳細は研究成果欄に述べるが、合成ポリペプチドやマグネシウムを加えた炭酸カルシウム過飽和溶液中の他、塩化カルシウム、塩化マグネシウムおよび塩化ストロンチウム溶液中で水和構造観察を実施した。

4. 研究成果

① 合成ポリペプチドとマグネシウムの複合効果による水和構造の発達

FM-AFM によって観察した、合成ポリペプチドとマグネシウムを両方添加した炭酸カルシウム過飽和溶液中における水和構造の3次元画像を図1に示す。図1の上段にカルサイト-過飽和溶液界面の2次元像を、下段に第一水和層からより外層の水和層の面内構造（カルサイト表面と平行な面の画像）を載せた。各画像中で、より明るい部分が水の存在確率が高い領域、暗い部分が低い領域を表している。言い換えると、画像の明暗によって水の密度分布を示している。各水和層の面内構造を見ると、第4水和層まで画像中に斜めに走る周期パターンが確認された。この周期がおおよそカルサイト表面の格子間隔と合うため、第4層まで水が面内方向にも秩序構造を保つことがわかった。これまでに行われた FM-AFM による無機結晶の水和構造の3次元観察では、結晶表面から離れ、バルク水に近づくほど面内の水の密度分布は均質になり、規則的パターンは消失すること

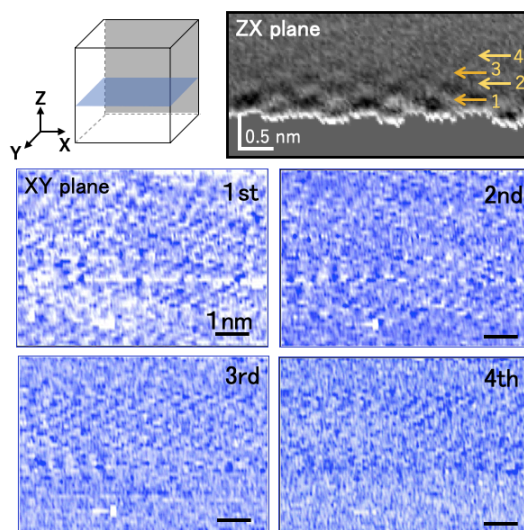


図1 合成ポリペプチドとマグネシウムを添加した炭酸カルシウム過飽和溶液中のカルサイトの水和像。上段：カルサイト-溶液界面の断面像。画像下部はカルサイトで、その上に形成された水和層に番号を振っている。下段：各水和層の面内構造。

が示されているが、添加物の効果によって面内構造が維持されていた。

② 親水的添加物による水和構造のダイナミックな変化

助成期間内には、合成ポリペプチドおよびマグネシウムをそれぞれ添加した過飽和溶液中での3次元像は得られなかったが、Araki et al. (2014)で示した2次元の水和像の観察結果をもとにすると、水和層数の増大や面内構造の発達にはマグネシウムの寄与が大きいと考えられる。そのため、マグネシウムが水の空間分布へどのような影響を及ぼすか明らかにすべく、100 mM CaCl₂, SrCl₂ および MgCl₂ 溶液中でのカルサイトの水和構造の3次元観察を実施した。図2に各溶液中での3次元イメージングから再構築したカルサイトの表面形状像と第一、第二水和層の面内構造像を示す。CaCl₂とSrCl₂溶液中では、第一水和水はジグザグのパターンを、第二水和水は格子状のパターンを示した。これは、純水中のカルサイト上の水和構造のシミュレーション結果[Raiteri et al. (2010) *J. Phys. Chem. C* 114, 5997-6010]と合致している。第一水和水はカルサイト表面に突き出した酸素原子のパターンに、第二水和水はカルシウム原子のパターンと整合的であり、つまり、水が結晶表面原子との相互作用によりその分布が決定されていることを表している。一方、MgCl₂溶液中では異なる構造が観察され、第一、第二水和水ともに格子状の配列が観察された(図2中列)。

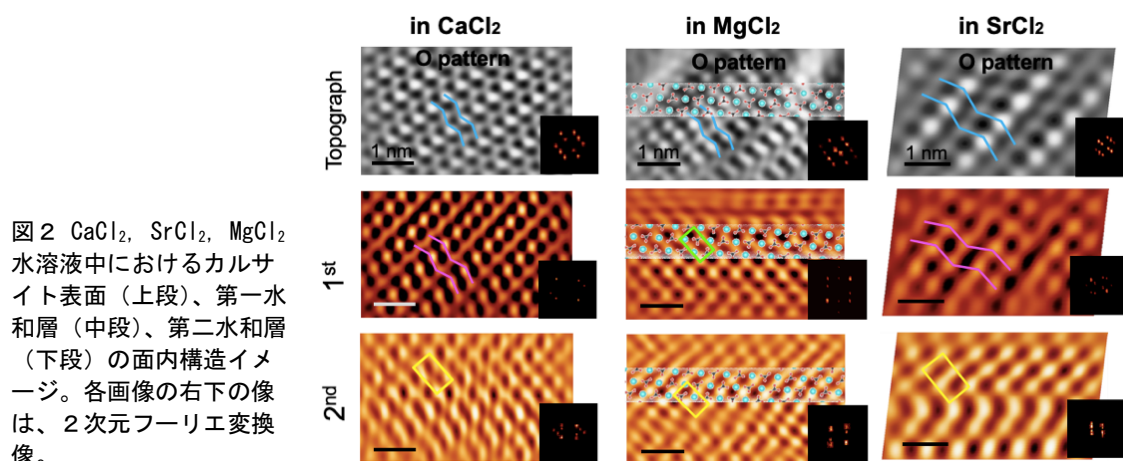


図2 CaCl₂, SrCl₂, MgCl₂ 水溶液中におけるカルサイト表面(上段)、第一水和層(中段)、第二水和層(下段)の面内構造イメージ。各画像の右下の像は、2次元フーリエ変換像。

第一、第二水和水の3次元的な分布を解析したところ、面心立方格子のように互い違いに水が積層していることがわかった。ここで、この構造がマグネシウムイオン自身の第一水和殻の構造(6配位)に類似している点に着目した。FM-AFM観察における探針の走査速度は、水の分子運動に対して10桁程度遅い。したがって、FM-AFMで観察しているのは水の時間平均的な分布である。このことを考慮すると、カルサイトの水和層内を拡散しているマグネシウムによって時間平均的には界面水が面心立方のような分布が観察されていると考えられる。言い換えると、マグネシウムによってカルサイト表面近傍の水が攪乱されている(図3)。カルサイト表面に対する各種イオンの高さ分布に関するシミュレーションでは、マグネシウムはその高い表面電荷密度により、カルシウムやストロンチウムに比べてよりカルサイト表面近くに分布することが報告されている[Kerisit and Parker (2004) *J. Am. Chem. Soc.* 126, 10152-10161]。表面電荷密度の違いは水和エネルギーに置き換えて考えることができ、より水和エネルギーの低い、つまり親水的なイオンはマグネシウムに限らず結晶表面近傍の水和層内に分布することを好み、水和層に直接影響を与える可能性が高い。

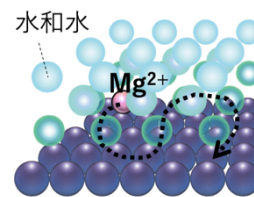


図3 マグネシウムによる水和構造変化の模式図

③ 多形に対する水和構造変化の影響

結晶表面に溶質が運ばれ、結晶成長に至るプロセスでは、結晶表面や溶質の脱水和エネルギーが最大の障壁となることが知られている[Bennema (1969) *J. Cryst. Growth* 5,29-43]。本研究で示したマグネシウムによる水和構造の攪乱によって、カルサイト表面への溶質の吸着、表面拡散、キンクサイトへの取り込みにおけるエネルギー障壁が下がっていることが予測される。マグネシウムのみ添加した場合には、カルサイト結晶表面のアラゴナイトへの構造相転移は確認されていないが、合成ポリペプチドも親水的な有機分子であることを考えると、マグネシウムと合成ポリペプチドによる相乗効果で水和構造の攪乱効果も大きくなると考えられる。①で示したように、合成ポリペプチドとマグネシウムが共存する系でより外層まで水の構造化が見られたのは、拡散している合成ポリペプチドのサイズに因ると推測される。合成ポリペプチドとマグネシウムが共存する系では、水の空間分布を解析できる精度のデータはまだ得られていないので、水和構造の攪乱効果を保証するためにより明瞭な3次元イメージが必要である。

親水的添加物による界面水の攪乱によって結晶表面の脱水和エネルギーが低減することで、界面自由エネルギーが実効的に下がると予測される。本助成期間内には界面自由エネルギーの定量評価には至らなかったが、今後、FM-AFMによって得られる界面水の3次元分布から水の密

度を求め、添加物による界面自由エネルギー変化の評価を展開していきたい。

今回用いたマグネシウムに限らず、水和構造をかき乱す効果は親水的な添加物に普遍的に見られる可能性が高い。マグネシウムを始めとする親水的添加物が触媒として用いられる事例は、石油貯留岩からの石油搾取、細胞膜の表面電位の変化、酵素タンパク質の活性化など数多く挙げられる。水和構造に対する添加物の攪乱効果は、これらの機構にも重要な役割を果たしていると推測される。本研究を通して、相転移に限らず、水中における物理現象に対する界面水の効果の理解に貢献する成果が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 12 件)

- 1) Y. Araki, H. Onishi, K. Kobayashi, H. Yamada; “Mg concentration dependence of calcite hydration structure”19th International Conference on non-contact Atomic Force Microscopy (nc-AFM 2016) [Nottingham, UK, 2016.7.25-29] (ポスター)
- 2) Y. Araki, K. Kobayashi, H. Yamada; “Mg²⁺ effect on 3D water distribution of calcite surface”24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM-24)[Honolulu, US, 2016.12.14-16] (ポスター)
- 3) 荒木優希, 小林圭, 山田啓文「Mg²⁺存在下におけるカルサイトの3次元水和構造評価」第64回応用物理学会春季学術講演会[横浜, 2017.3.14-17]
- 4) Y. Araki, K. Kobayashi, H. Yamada; “3D imaging of hydration structures at step edges of calcite”The 19th International Scanning Probe Microscopy (ISPM 2017) [Kyoto, 2017.5.16-19]
- 5) Y. Araki, H. Onishi, K. Kobayashi, H. Yamada; “Dependence of hydration structure above calcite surface on Mg²⁺ concentration probed by FM-AFM” The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE 2017)[Nagoya, 2017.8.7-12] (招待講演)
- 6) Y. Araki, K. Tsukamoto, T. Ryosuke, T. Miyashita, N. Oyabu, K. Kobayashi, H. Yamada; “Polymorphism of CaCO₃ crystal via change in hydration structure induced by organic and inorganic additives” Biomin XIV [Tsukuba, 2017.10.9-13]
- 7) 荒木優希, 小林圭, 山田啓文; 「カルサイト分子ステップ近傍の3次元水和構造評価」第46回結晶成長学会国内会議 [静岡, 2017.11.27-29]
- 8) Y. Araki, K. Kobayashi, H. Yamada; “3D observation of hydration structure above calcite in molecular-scale by FM-AFM” Water on Material Surfaces 2018 [Tokyo, 2018.7.25-27] (招待講演)
- 9) Y. Araki, K. Kobayashi, H. Yamada; “Particular effect of Mg²⁺ on hydration structure at calcite surface” Goldschmidt Conference 2018 [Boston, US, 2018.8.12-17]
- 10) Y. Araki, K. Kobayashi, H. Yamada; “Specific effect of Mg²⁺ on hydration structure of calcite revealed by 3D frequency shift mapping” The 21st International Conference on non-contact atomic force microscopy (nc-AFM 2018) [Porvoo, Finland, 2018.9.17-21]
- 11) Y. Araki, K. Kobayashi, H. Yamada; “Specific effect of Mg²⁺ on hydration structure of calcite probed by FM-AFM” 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) & 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26) [Sendai, 2018.10.21-25]
- 12) 荒木優希, 小林圭, 山田啓文; 「カルサイトの水和構造に対するマグネシウムイオンの特異的効果」第47回結晶成長学会国内会議 [仙台, 2018.10.31-11.2]

〔図書〕 (計 0 件)

〔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

6. 研究組織

※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。