

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：82670

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05048

研究課題名（和文）フリーズキャスト技術を用いた人工真珠層の短時間合成法の開発

研究課題名（英文）Development of short-time synthesis of artificial nacreous layer using freeze-casting method

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・研究開発本部機能化学材料技術部プロセス技術グループ・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） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：真珠や貝殻に見られるCaCO<sub>3</sub>結晶とキチン等有機物との積層構造から構成される強靱な真珠層構造を人工的に短時間で合成する方法の開発を試みた。

そのためにフリーズキャスト法により形成したキチンの積層シートを多孔質化し、溶液や溶液中のイオンの透過性を向上させ、層間で非晶質CaCO<sub>3</sub>形成することに成功した。その後、加圧し加熱し結晶化させることで、10日間程度を要した従来法に対して1日程度の短時間で真珠層構造を形成することができた。しかし、今回の方法ではCaCO<sub>3</sub>結晶層に不純物が多く含まれ、また、層の厚さや厚みの均一性の制御が困難であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境負荷の小さい素材、合成プロセスから成る強靱な材料である真珠層を人工的に短時間で合成する方法の開発へ向けた1つの手法の検証がなされ、課題等も浮き彫りとなり、今後の実用化に向けて貴重な知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：We tried to artificially synthesize in a short time a strong nacreous layer structure consisting of CaCO<sub>3</sub> crystals and organic materials such as chitin.

We have succeeded in forming amorphous CaCO<sub>3</sub> inside a laminated chitin sheet formed by the freeze-casting method. The sheet was made porous to improve the permeability of solution and ions in the solution. Then, by pressurizing and heating the sheet to crystallize the amorphous CaCO<sub>3</sub>, a nacreous layer structure could be formed in a short time of about one day, compared to the previous work, which required about 10 days. However, it became clear that the CaCO<sub>3</sub> crystal layer contained many impurities in this method and that it was difficult to control the thickness and uniformity of the layer.

研究分野：地球材料科学

キーワード：真珠層 フリーズキャスト技術 無機有機ハイブリッド 非晶質炭酸カルシウム 結晶化 生体鉱物

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

真珠や貝殻に見られる真珠層は、厚さ  $1\mu\text{m}$  弱の  $\text{CaCO}_3$  結晶 (アラゴナイト) のタブレットと、キチンなど有機物のシートからなる層状構造で、 $\text{CaCO}_3$  結晶単体に比べ 40 倍以上の高い破壊靱性を示す強靱な材料であり、また、環境負荷の小さい素材、プロセスから成るため、人工的に再現しようとする試みがこれまで盛んに行われてきた。その結果、近年ではフリーズキャストリング (FC) 法 (図 1) を用いて層状のキチンシートの鑄型を形成し、その層間にアラゴナイト結晶を形成することで完成度の高い人工真珠層の合成が可能となった。しかし、 $\text{CaCO}_3$  結晶の成長プロセスに 10 日間という長時間を要する点が課題となっている。

FC を用いた先行研究で結晶成長に長時間を要したのは、キチンシートのイオン透過性が低く、キチンの層間に  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{CO}_3^{2-}$  をスムーズに供給できず、 $\text{CO}_2$  の脱ガスに伴う過飽和度の上昇を結晶成長の駆動力とする脱ガス法を用いざるを得なかったためである。脱ガス法では、比較的過飽和度が低い条件での結晶成長となるため、結晶の成長に時間を要する。

### 2. 研究の目的

本研究では FC で形成するキチンシートに孔を開けることで溶液の透過性や溶液中の各種イオンの透過性を向上させ、層間に短時間で合成可能な非晶質炭酸カルシウム (ACC) を形成し、さらに、加圧により ACC の結晶化温度が低下する加圧-低温結晶化法を用いてキチンが分解されない低温 (200 以下) での加熱により結晶化させることで、結晶成長の工程を 10 日間から数時間程度に短縮し、合成全体にかかる時間の大幅な短縮を目指した。

### 3. 研究の方法

FC でキチンシートを形成する際にサイズの揃ったスチレンビーズを添加し、キチンシート形成後、溶剤によりキチンシートから除去することでキチンシートに穴を開ける方法を試みた。

また、ACC の合成方法についても検討を行った。濃度等の条件だけでなく、従来、塩化カルシウム水溶液と炭酸カルシウム水溶液を混合することで ACC を合成してきたが、原料を一部溶液ではなく固体に変更する方法も検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) キチンシートの多孔質化

キトサン溶液に粒子径  $1\mu\text{m}$  程度のスチレンビーズを添加し、FC でキトサンシートを形成後アセチル化し、スチレンビーズを含有したキチンシートを得た。さらにアセトンやテトラヒドロフランといったキチンを溶かさな一方スチレンを溶かさず溶剤を用い、スチレンビーズを除去した。その結果、キチンシートに孔を

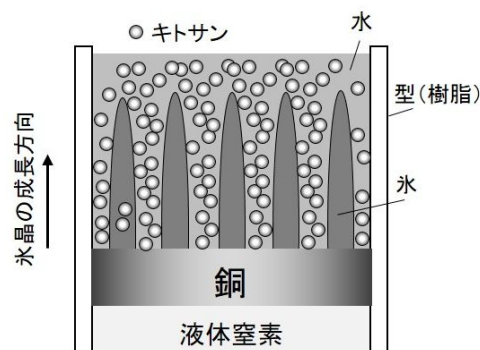


図 1 フリーズキャストリング法

水を一方向から冷却すると温度勾配に沿って柱状や層状の氷晶が成長する。この現象を利用し、水にセラミックスやポリマーを分散させたスラリーを冷却することで、氷晶を鑄型とした成型体を得られる。

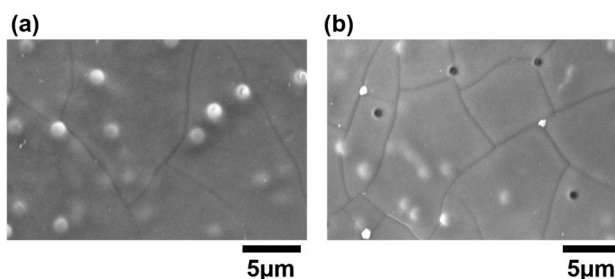


図 2 スチレンビーズ含有キチンシートの SEM 像  
(a) 溶剤処理前 (b) 溶剤処理後

形成することができた(図2)。また、多孔質化したキチンシートと孔をあけていない通常のキチンシートを水へ投入したところ、水が浸透しキチンシートが沈むまでの時間は多孔質化した方が有意に短く、多孔質化による水の浸透性の向上が確認できた。

## (2) ACCの合成方法の検討

塩化カルシウム水溶液と炭酸カルシウム水溶液を混合しACCを析出させる方法では従来それぞれ0.1Mの濃度で行ってきたが、キチンシートの層間でこの濃度でACCを析出させた場合、 $\text{CaCO}_3$ 量としては不十分であることが予想されたので、より濃い条件で検討を行った。その結果、濃い条件では塩化物等の不純物が混入することがわかった。

また、溶液同士の混合でACCを析出させる方法とは別に、予めキチンシート内部に塩化カルシウムまたは炭酸ナトリウムを乾固させ、その後もう一方の水溶液に浸漬させる方法を検討した。その結果、塩化カルシウム、炭酸ナトリウムともにこの方法でACCを形成できることを確認した。しかし、塩化カルシウムを加熱乾固させる場合、キチンシートが一部溶解する課題が残った。

## (3) 多孔質キチンシートを用いた真珠層の合成

多孔質化したキチンシートを用いて実際に層間にACCを合成し、その後乾燥、加圧、加熱の工程により $\text{CaCO}_3$ を結晶化させることで真珠層の合成を試みた。その結果、溶液の混合による方法では、純粋なACCが形成する比較的薄い濃度条件ではACCの析出量が少なく、また、キチンシートの内側までは十分に反応が進んでおらず、得られた積層体中に $\text{CaCO}_3$ 結晶がほとんど確認できなかった。一方で溶液濃度を濃くすると、一見、積層構造の形成が確認できたが、各種分析によりその多くが $\text{CaCO}_3$ 以外の不純物であることがわかった(図3)。一方で、これらの $\text{CaCO}_3$ を形成する工程は乾燥に半日程度かかるもののそれ以外の工程は1時間もかからないため、以前の10日間を要した結晶成長が1日程度に短縮できた。

キチンシート内部に予め炭酸ナトリウムを乾固させておく方法についても同様に試した結果、 $\text{CaCO}_3$ 結晶を含む積層体の形成が確認できたが、 $\text{CaCO}_3$ 結晶の量は少なく、未反応のものと思われる $\text{NaCO}_3$ 等の不純物が多くみられた。キチンシートの多孔質化により、わずかながら $\text{CaCO}_3$ 結晶の量の増加が確認できたが、それでも純粋な $\text{CaCO}_3$ は得られなかった。また、層構造についてもその厚さや厚みの均一性において課題が残る結果となった。

キチンシート内部にACCを形成し、その後 $\text{CaCO}_3$ 結晶へと結晶化させる方法により合成にかかる時間は1日程度に短縮された。だが一方で、形成された層構造は純粋な $\text{CaCO}_3$ ではなく不純物を多く含み、また、層の厚みや均一性に課題が残った。

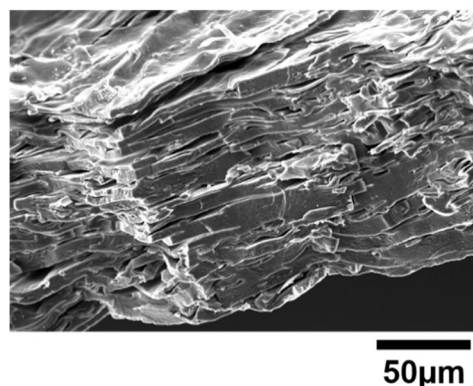


図3 合成した真珠層のSEM像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
研究分担者	佐野 森  (Sano Shin)  (60757376)	地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・研究開発本部機能化学材料技術部マテリアル技術グループ・副主任研究員    (82670)	

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