

マイクロ固液界面を反応場にした階層構造制御が拓く環境材料の新領域

(国立研究開発法人日本原子力研究開発機構) 関根 由莉奈

A new field of environmental materials by hierarchical structure control under microscopic solid-liquid interfaces as reaction fields (Japan Atomic Energy Agency) Yurina Sekine

In aqueous solutions, various microscale solid-liquid interfaces are formed by water-ice phase transition and crystal precipitation, and molecular structures change drastically at these interfaces. Utilizing the knowledge obtained by analyzing the correlation between micro structural changes and physical properties in the system, we have been promoting research on hierarchical structure control by using the solid-liquid interface as a reaction field. I will discuss the results of developing functional environmental materials using natural polymers such as cellulose nanofibers and food waste bone, respectively.

Keywords : *Solid-liquid interface, Phase transition, Environmental materials, water, ice crystallization*

水溶液中では水—氷相転移や結晶析出により多様な固液界面が形成され、その界面では分子構造が劇的に変化する。今までに微細構造解析研究を基軸にして、特異的な階層構造制御法を見出し、様々な材料の開発に繋げてきた。本発表では天然高分子や食品廃棄物を原料にして機能性環境材料を開発した成果について紹介する。

先ず、凍結状態における水と高分子の不完全相分離構造を活用することで、高強度かつ全て無害なサステナブル素材から構成されるハイドロゲルの架橋法を開発した成果^{1,2)}について示す。高分子水溶液を凍結すると不完全相分離が生じ、氷晶の周りを高分子凝集層が取り囲むみだら構造が発現する。凍結時だけ現れるこの構造を固定化出来れば、新たな物性発現に繋がるのではと着想した。そこで、凍結体に架橋剤溶液を添加して染み込ませ、氷晶存在下で高分子凝集体と架橋剤と反応させることを試みた。結果、氷晶存在下で高分子凝集層が架橋されて固定化され、氷が融解後もゲル骨格構造が維持され、凍らせていない場合と比べて特異な性質を持つゲルが形成することを発見した。この手法を凍結架橋法と名付けた。

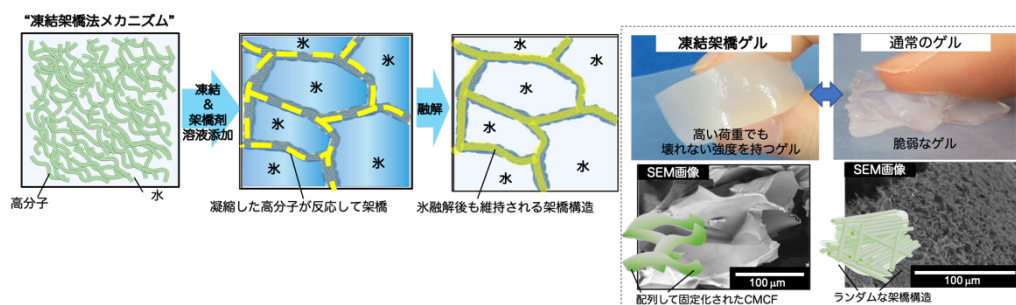


図1 凍結架橋法の概要図

今までに、カルボキシメチルセルロースナノファイバー(CMCF)ゾルを凍らせた凍結体にクエン酸溶液を添加して溶解させ、高強度な凍結架橋ゲルが形成することを確認している。CMCF とクエン酸は共に食品添加物であり無害でサステナブルな原料である。80MPa 以上の高い圧縮強度を示し、凍結過程無しに形成した CMCF-クエン酸ゲルに比べて、強度は 20 万倍以上向上した。氷晶界面に形成した CMCF 凝集体が反応した結果、水素結合による強固な三次元ネットワーク構造が形成され、高強度性につながったと考えられる。最近では未修飾のセルロースナノファイバーやキトサンなどを原料にした凍結架橋ゲルの形成にも成功しており、詳しい構造物性解析やゲルを活用した応用研究を進めている。

次に、食品廃棄物である廃棄骨を構造制御して機能化することで、高機能吸着剤を実現した成果³⁾について示す。廃棄物を低コストかつ簡易に機能化して高付加価値をつけることは資源循環や新しい機能性材料への探究に繋がる。我々は、先ず食品廃棄物の活用に着目した。骨は、主成分であるヒドロキシアパタイト(HAP)とコラーゲン等の有機物から構成される。HAP は、ストロンチウム(Sr)やカドミウム(Cd)を吸着する性能を持ち、結晶構造や化学組成が吸着性能に大きく関与することが知られている。今までに、Ca を欠損させた人工合成 HAP 結晶が Sr や重金属に高い吸着性能を持つことを明らかにしていた。そこで廃棄骨を原料にしても HAP の結晶構造や組成を制御することが出来れば、優れた吸着剤が実現出来るのではと着想した。

廃棄骨から性能の高い吸着剤を創り出すために、骨を加圧加熱処理して生体由来 HAP を抽出し、高濃度の炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)水溶液に浸漬させることで、HAP 結晶の固液界面において表面の Ca が溶解すると同時に Ca 欠損 HAP が形成するような溶解析出反応を促した。結果、浸漬法という簡易な方法で骨由来 HAP の表面に Ca が欠損した HAP 材料の開発に成功した。吸着性能を調べたところ、Sr だけではなく Cd や鉛などの重金属イオンに極めて優れた吸着性を示した。Sr に対しては、未処理の骨に比べて約 250 倍、天然ゼオライトに比べて約 20 倍高い吸着性能を示した。また、Cd に対しても、天然ゼオライトと比較して 370 倍も高い性能を示した。Ca が欠損した廃棄骨由来 HAP 表面において、構造及び静電的相互作用に起因して高い吸着性能が発現したと考えられる。

このように、化学的知見に基づいて固液界面での構造制御を行うことで、極めて高い性能の材料が創り出せる結果を得た。現在では種々の廃棄物や天然材料を原料にして、多様な高機能性材料の開発や用途拡大を進めている。

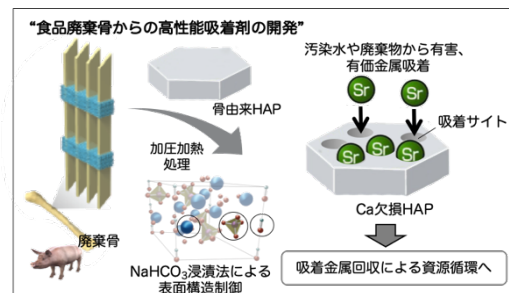


図 2 廃棄骨を原料にした吸着剤開発の概要

- 1) Y. Sekine et al., *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, 2, 5482.
- 2) D. Miura et al., *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* **2022**, 4, 100251.
- 3) Y. Sekine et al., *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9, 105114.