助成番号　210337	５－２

研 究 成 果 報 告 書

研究テーマ（和文）	バイオポリマーマトリクスを用いた階層的ナノ構造を有する無機結晶材料の開発			
研究テーマ（英文）	Development of hierarchical nanostructured inorganic crystals with biopolymer matrix			
研究期間	2021年 ～ 2022 年		研究機関名	関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科
研究代表者	氏名	（漢字）	内山 弘章	
		（カタカナ）	ウチヤマ ヒロアキ	
		（英文）	Hiroaki Uchiyama	
	所属機関・職名			
共同研究者（１名をこえる場合は、別紙追加用紙へ）	氏名	（漢字）		
		（カタカナ）		
		（英文）		
	所属機関・職名			

概要　（600 字～800 字程度にまとめてください。）

生物が作り出す無機材料であるバイオミネラルは、その主成分である炭酸カルシウムのナノ結晶が結晶方位を揃えて集積した規則性・周期性の高い階層構造を有していることが明らかにされている。また、バイオミネラルは、そのナノ構造の周期性・規則性を維持したまま、手に持てるようなミリ・センチメートルスケール、時にはメートルサイズに至るバルク体にまで成長している点におおきな特徴がある。本研究では、生物が体内で行う無機化合物の合成経路である“バイオミネラリゼーション”に倣い、生物由来の有機高分子であるバイオポリマー共存下での結晶成長によって、“バイオミネラル類似の階層的ナノ構造を有する無機バルク体”の作製を試みた。

本申請課題では、対象とする物質を、当初の SnO から、色材としての利用が期待できる Fe,Al 系リン酸化合物に変えて検討を行った。Fe,Al 系リン酸化合物は形体や組成に応じて色彩が変化することが知られている。真珠のような階層構造を有する Fe,Al 系リン酸化合結晶が得られれば、天然の宝石のような色鮮やかな色材を人工的に作製することが可能となる。本研究期間においては、ナノ構造制御の前段階として、Fe,Al 系リン酸化合物の一つであるアンモニオチンスレイアイト（$(NH_4)Al_2(PO_4)_2(OH)\cdot 2H_2O$）およびスフェニシダイト（$(NH_4)Fe_2(PO_4)_2(OH)\cdot 2H_2O$）粒子の作製および遷移金属イオンドープによる着色について検討した。

$FeCl_3$ または $AlCl_3$、および $(NH_4)_2HPO_4$ を含む水溶液を出発原料とし、水熱処理することでアンモニオチンスレイアイトおよびスフェニシダイト粒子を作製した。いずれの系においても単相の結晶相で白色の試料が得られた。これらの粒子に対して、前駆溶液に Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} および Cu^{2+} イオンを加えることで、遷移金属イオンのドープを試みた。Al 系のアンモニオチンスレイアイト粒子においては、Cu^{2+} イオンのみがドープでき、白色から水色へと着色が見られた。また、Fe 系のスフェニシダイト粒子においては全ての遷移金属のドープが可能であり、Mn^{2+} および Co^{2+} イオンでは茶色、Ni^{2+} および Cu^{2+} イオンでは緑色へと着色した。今後は、上記の着色が見られた粒子において、バイポリマーの添加によるナノ構造制御の検討を予定している。

なお、本研究期間で得られた知見をまとめた論文が海外学術雑誌 CrystEngComm へ掲載された。

発表文献　（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）

雑誌	論文課題	Water-assisted crystallization and densification of sol- gel-derived TiO_2 films during low-temperature heating				
	著者名	Hiroaki Uchiyama, Takahiro Bando	雑誌名	Journal of Asian Ceramic Societies		
	ページ	253～261	発行年	2 0 2 2	巻号	Vol. 10, No.1
雑誌	論文課題	Nature-inspired compositional control of transition-metal-doped ammoniotinsleyite and spheniscidite particles for design of color hue				
	著者名	Hiroaki Uchiyama, Daisuke Nagoshi, Yuki Nagasu	雑誌名	CrystEngComm		
	ページ	1556～1564	発行年	2 0 2 3	巻号	25
雑誌	論文課題					
	著者名		雑誌名			
	ページ	～	発行年		巻号	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ﾍﾟｰｼﾞ	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ﾍﾟｰｼﾞ	

英文抄録　（100 語～200 語程度にまとめてください。）

Leucophosphite-group ammoniotinsleyite [$(NH_4)Al_2(PO_4)_2(OH)\cdot 2H_2O$] and spheniscidite [$(NH_4)Fe_2(PO_4)_2(OH)\cdot 2H_2O$] particles were prepared via a hydrothermal route. The color hues of the particles were controlled by transition-metal doping, i.e., with Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, and Cu^{2+} ions. Single-phase, non-doped ammoniotinsleyite and spheniscidite particles were obtained from $AlCl_3$ and $FeCl_3$ aqueous solutions, respectively, by mixing with $(NH_4)_2HPO_4$ solutions and subsequent hydrothermal treatment. Transition-metal doping was performed by adding $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, and $CuCl_2$ to the precursor solutions. The product colors depended on the host materials and dopants. For the ammoniotinsleyite particles, only Cu^{2+} doping was achieved, and the product colors varied from white to light blue. Transition-metal-doped spheniscidite particles were obtained with all the dopants. Brownish spheniscidite powders were obtained by addition of Mn^{2+} and Co^{2+} ions, whereas doping with Ni^{2+} and Cu^{2+} ions resulted in yellow- green and green colors, respectively.