総説

ベクトルマテリアルの材料科学と応用

堀内 尚紘, 和田 徳雄, 中村 美穂, 永井亜希子, 山下 仁大

東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 無機材料分野, 〒101-0062 千代田区神田駿河台 2-3-10.

Material Science and Applications of Vector Materials

Naohiro Horiuchi, Norio Wada, Miho Nakamura, Akiko Nagai and Kimihiro Yamashita

Institute of Biomaterial & Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University,
2-3-10 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0062, Japan.

Received ebruary 3, 2011

SYNOPSIS

We define a vector material as one can manipulate surroundings or circumstance of oneself. Especially, the interaction effect between surface charges and materials based on the electric force is called termed as electrovector effect. In this report, we demonstrated that fabrication and development of electrets which have electrovector effect. The electrets with hydroxyapatite (HAp) have the electrovector effect which increases the ability to promote bone regeneration (osteoanagenesis). In order to reveal the working and mechanism of electrovector effect on biomineralization in vivo, we study electrovector effect of crystal growth on the electret substrates. We found that surface charges on the substrates promoted precipitation of HAp in simulated body fluid (SBF), and influenced the morphology of calcite thin film growth on substrates with HAp and yittria stabilized zirconia (YSZ).

KEY WORDS

vector materials, hydroxyapatite, calcite, yittria-stabilized zirconia, electret

1 ベクトルマテリアル

人体は外界に対して“閉じた系”を形成しているとみなすことができる。同様に、物体内部に形成された界面も“閉じた系”であると考えられる。この閉じた系の内部の反応を何らかの刺激によって制御することを考えると、外部より電場、磁場を印加する、または放射線や超音波など照射するという手段が先ず考えられる(Fig.1 (A)). しかし、この場合、外部からの刺激は、所望の場所以外の場所に二次的な望ましくない効果を与えてしまう可能性がある。一方、閉じた系の内部で周辺に対してのみ影響を与えることができる物質ならば、このような状況下で非常に有用であろう(Fig.1 (B)). 例えば磁石(マグネット)は外部からのエネルギー供給が不要であり、またその近傍にのみ磁力を作用させることができる。また、生体はイオンやたんぱく質など電解質によって構成されているため、静電場が生体内部への刺激として非常に有用であることは容易に想像できる。ところが、外部からの静電場の印加は、細胞や組織を破壊してしまう。この問題は、生体内部に

Fig.1 Stimulated reactions induced by external field and vector material.

局所的に静電場を形成できるエレクトレットを用いることで解決できる。筆者らは、生体親和性に優れたハイドロキシアパタイトをエレクトレット化することに成功し、さらにそのエレクトレットを用いて生体内部の局所的な反応制御に成功した¹⁻⁶⁾。

上記のような材料の周辺物質・物体を制御する材料のことをベクトルマテリアルと定義した。ベクトル[vector]は、一般的には、大きさや方向を持った量を表す数学的用語、またはウイルスの担体を意味する分子生物学用語であるが、これに加えて「電波によって物体を誘導する」という意味を持つ。これに基づき筆者らは、「材料によって周辺物質あるいは生物を操る(マニピュレート)すること」と解釈を加え、ベクトルマテリアルを定義し、さらにその効果をベクトル効果と呼ぶことにした。ベクトルマテリアルのうち特に静電気力による効果をエレクトロベクトルマテリアルと呼ぶ。

ベクトルマテリアルの代表例をTable 1に示す。エレクトレット、マグネットに加えて放射性物質もベクトルマテリアルである。放射性物質をガラス中に分散させたベクトルマテリアルは、癌治療に応用されている。バイオガラスや β リン酸三カルシウムは体内において高い溶解性を持ち、高い骨伝導能を有する^{7,8)}。これは化学ベクトルマテリアルと呼ぶことができる。

本報告では、まず次節において、エレクトレットの創製と、生体内においてのベクトル効果として、ハイドロキシアパタイト(HAp)エレクトレットによる骨伝導能向上効果、言い換

えるとバイオミネラリゼーションへのベクトル効果を紹介する。第3節以降では、このバイオミネラリゼーションへのベクトル効果のメカニズム理解の基礎として、結晶成長におけるエレクトロベクトル効果を研究したその成果を紹介する。擬似体液(SBF)を用いたHApエレクトレット基板上で水酸アパタイトの結晶成長およびHAp、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)エレクトレット基板上でポリアクリル酸(PAA)の添加・無添加の下でのカルサイト(炭酸カルシウムの多形の一つで、常温常圧下で最も安定な結晶相)の結晶成長について得られたエレクトロベクトル効果の成果について紹介する。

2 エレクトレットの創製と生体マニピュレーション

ハイドロキシアパタイト($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$; HAp)は優れた生体親和性を有すると同時に、電気的特性においても重要な性質を持っている^{9,10)}。HApはプロトン伝導体であり、HAp中のプロトンは外部電圧の印加によって移動する。その結果HAp中にプロトン濃度分布の勾配が形成(空間電荷分極の形成)され、HApはエレクトレット(electret)となる。エレクトレットは、磁力を有するマグネット(magnet)に対して、静電気力を有する物質に対して命名された。マグネットが古くから多方面に利用されているのに比べ、エレクトレットの利用は極めて少ない。この理由としては、静電気力を長期にわたって維持できる高品質なエレクトレットの希少性が一因であると考えられる。この点からHApの持つ分極可能であるという性質は非常に重要である。

HApの分極は、中高温での電圧印加によってプロトンを移動させることで形成する。HApの焼結体を 300°C に保持し、 $1\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ の直流電界を一定時間印加し、電界を保持したまま室温まで冷却することで分極HApを得ることができる。電圧処理時、電源負極側に接している面をP面(Positively charged surface)、正極側に接している面をN面(Negatively charged surface)と呼ぶ(Fig.2)。また、分極していない面のことを0面と呼ぶ。分極状態の評価は熱刺激脱分極電流(TSDC; Thermally stimulated depolarization current)の測定によって行うことができる。昇温過程での脱分極による緩和電流を観測することで、蓄積電荷量、分子運動の活性化エネルギーを求めることがで

Table 1 Examples of vector materials.

Vector materials	Driving force	Possible examples/materials
Electrovectro material	Electrostatic force	Hydroxyapatite
Magnetovectro material	Magnetic force	Nd-Fe-B magnet
Chemicovectro material	Chemical property	Bioglass, Tricalcium phosphate
Biovectro material	Biological property	Cells with ceramic scaffold
Radioactivevectro material	Radioactive property	YAS glass
Thermovectro material	Thermal property	Ferrite deposited glass
Optovectro material	Optical property	Phosphorescent material
Mechanovectro material	Mechanical property	Shape memory alloy

Fig.2 Schematic illustration of electrical polarization procedure and nomenclature of polarized and unpolarized surfaces.

きる. Fig.3にTSDC測定の一例を示した. 分極処理時の印加電圧の増加に伴い緩和電流が増加している.

分極によって形成したHApエレクトレットのエレクトロベクトル効果は, 骨再生を促進する. これは, ビーグル犬を用いた動物実験により明らかになった. ビーグル犬の大腿骨に分極および未分極HApを埋入した. 埋入したセラミックス面と皮質骨切断面の間隔は0.2~0.3 mmに固定した. 7日後, 試料を埋入した骨を取り出し, 観測した. N面においては, 厚さ0.02 mmの層状の新生骨が形成し, さらに, この層状新生骨の反対側では, 陽性の骨芽細胞と思われる平面状の細胞群が観察された. (Fig.4(A))平板上の細胞は, N面对向して位置する皮質骨切断面の上にも観察された. P面近傍では, 直接接合している新生骨は観察されなかったが, 骨芽細胞と思われる細胞に取り囲まれた類骨様組織が観察された(Fig.4(B)). O面近傍においては, 皮質骨切断面とセラミックス面の間は繊維状組織に満たされているが, 新生骨の再生は観測できなかった(Fig.4(C)). 以上より, 分極HApは表面の極性によって骨再生の様態に影響を与え, 分極処理を施さないHApに比べて高い骨伝導能を有することがわかった.

3 エレクトレットによる電場と核形成理論

誘電率 ϵ の媒質中で厚さ ξ , 表面積 S , そして表面電荷密度 $\pm\sigma$ の円板エレクトレット基板から r 離れた場所の電位 V は

$$V = \pm \xi \sigma \cos \omega / 4\pi \epsilon r^2$$

で与えられる. ω はエレクトレット内の電気双極子モーメントの軸と位置ベクトル r とのなす角を表す. 電場 E は $-\partial V / \partial r$ で与えられるので, 局所に作用することになる. この電場は静電相互作用により帯電した面の基板近傍でイオン濃度を高め, 基板近傍で析出物に対して大きな過飽和度をもたらす. このことはHAp基板上でのHAp結晶成長実験において, 分極HAp基板のN面近傍で Ca^{2+} イオンからの強い蛍光が共焦点レーザー顕微鏡により観察されたことにより示された¹¹⁾.

Fig.3 TSDC spectra of HA ceramics polarized at 300 °C.

ある不安定相の中に初めて安定相が形成されるときのエレクトロベクトル効果を古典的核形成理論と電磁気学により考察する. このときの安定相が1分子層でできた表面二次元核と仮定すると, 大きさ E の電場の存在下での核形成の活性化エネルギー ΔG^* は

$$\Delta G^* = \beta^2 \gamma^2 / \{4kT (\ln \alpha + \phi E^2)\}$$

と表せる¹²⁾. ここで β は核の幾何学的形状に依存する定数, γ は形成する核の表面エネルギー, k はボルツマン定数, T は絶対温度, α は母液の過飽和度, ϕ は

$$\phi = -v \left[(1/\epsilon_s - 1/\epsilon_i) + \left\{ (\epsilon_s^2 - 1)/\epsilon_s - (\epsilon_i^2 - 1)/\epsilon_i \right\} \sin^2 \theta / kT \right]$$

Fig.4 Cell morphologies extracted 7 days after implantation in wide gap between HAp ceramics (HA) and cortical bones (Cb) Insets are magnified views of rectangular frames of broken lines. (A) Newly formed bone (Nb) layer of 0.02 mm with osseous cells (Os) and layered osteoblastic cells (Ob) were in direct contact with N-surfaces. Newly formed bones also were found on cortical bone with cement line. Many blood vessels (Bv) with erythrocytes occupied space among newly formed bones. (B) Osteoid tissues surrounded by osteoblastic cells in the vicinity of P-surface. (C) Osteoid tissues were found to be isolated from O-surface by dominant fibrin layers (Fb).

ここで, v は結晶を構成する分子の体積, ϵ_s は結晶核の誘電率, ϵ_l は水溶液の誘電率, θ は電場ベクトルと核形成した結晶面とのなす角である. Fig.5にこの ΔG^* と θ の間の関係を示す. 核形成のための活性化エネルギーは, 核形成する結晶面と電場ベクトルのなす角が 90° に近づくにつれて減少し, かつ, 核形成する結晶面の表面エネルギーが小さくなるにしたがって減少することが分かる. 一方, 結晶核が作られる確率 P は C を定数として, $P = C \exp(-\Delta G^*/kT)$ と表される. したがって, エレクトレットによる電場の向きがエレクトレット基板に対して垂直であることを考慮すると, 表面電場は表面エネルギーが一番小さい結晶面の配向成長を促進する.

基板上での核形成は不均一核形成である. この核形成における活性化エネルギーにとって接触角は重要な要素である. γ を核の表面エネルギー, γ_1 を核と基板の表面エネルギー γ_2 を基板の表面エネルギーとすると, これらの間には接触角を ψ とするとヤングの式, $\gamma_2 = \gamma_1 + \gamma \cos \psi$ が成り立つ. 古典的核形成理論によれば球冠状の核 (V_m : 分子容) が接触角 ψ で析出すると, 核形成の活性化エネルギー ΔG_{het}^* は

$$\Delta G_{het}^* = 16\pi V_m^2 \gamma^3 f(\psi) / 3(\Delta G_v)^2$$

ここで, ΔG_v は結晶化の駆動力で結晶成分が環境相から結晶相に組み込まれるときのギブスの自由エネルギーの変化, $f(\psi)$ は

$$f(\psi) = (2 - 3\cos\psi\theta + \cos^3\psi) / 4$$

で示され $0 \leq f(\theta) \leq 1$ の範囲で変化する ψ の単調増加関数である. Fig.6に活性化エネルギー G_{het}^* と接触角 ψ の関係を示す. すなわち, 接触角の低下は活性化エネルギーの減少を表し, 核形成は起こりやすくなる.

そこで, 分極・未分極のHApペレットとYSZペレット上の水の接触角を測定した. 未分極HApペレット(0面)の接触角は 60° であったが, 分極HApペレットのP面およびN面ではともに 35° まで低下した¹³⁾. YSZペレットについても, 0面では 101° , P面およびN面では, 80° と 83° に低下した. すなわち, 分極処理はこれらの基板上での核形成を起こしやすくする.

Fig.5 Variation of the critical free energy with the orientation of the electric field with respect to the surface of nucleation for various values of an interfacial tension: (—) and (---) correspond to values of γ and $2\gamma/3$, respectively.

4 分極アパタイトと分極イットリア安定化ジルコニアを基板とした結晶成長実験

4.1 水酸アパタイトの結晶成長^{11,14,15)}

無機成分の混合比をヒトの体液とほぼ等しく調整した水溶液, 擬似体液(SBF), の濃度を1.5倍した水溶液(1.5SBF)の中に分極・未分極HAp基板を浸漬して, 結晶成長実験を行った.

1.5SBF中に24時間浸漬後, 分極HAp基板のN面と未分極基板の面全体は結晶粒で覆われた. 一方, P面では結晶粒は確認できなかった. この結晶粒は骨類似結晶であることがX線回折測定および赤外分光測定結果から確認できた. 分極・未分極基板上に析出した骨類似結晶の厚みを浸漬時間に対してプロットして, 結晶成長速度を求めたところ, 未分極基板上では $1\mu\text{m/d}$ であるのに対し, N面上では $6\mu\text{m/d}$ に加速した. 一方, P面上では0面板上で得られた値より小さかった. また, 析出した薄膜を構成しているHAp結晶のc軸が分極基板に対して垂直になっていた. すなわち, 分極基板による電場ベクトルに平行にHAp結晶は成長した. 共焦点レーザ顕微鏡観察により分極HAp基板のN面近傍で Ca^{2+} イオンからの蛍光の高い強度を得たことによりN面近傍での Ca^{2+} イオンの濃度の増加が確認された.

HAp多孔体(多孔度75%)とHAp緻密体内に1本の細穴を貫通させた2つの試料を用意し, それぞれの分極・未分極試料をSBFに浸漬させ, 細孔の表面からの深さによるその表面に析出したHAp量を調べた. HAp多孔体の場合は, 細孔の表面のHAp析出量は浸漬時間に比例して増加し, 0面での膜厚と比べると, N面で厚く, P面では薄かった. その細孔の位置が試料表面から深くなるにしたがって薄膜の厚さは減少した. その膜厚の変化は0面では $2.6 \sim 0\mu\text{m}$, N面では $3.1 \sim 0.2\mu\text{m}$, P面では $2.5 \sim 0.2\mu\text{m}$ であった. HAp緻密体の場合は, 未分極試料内のHAp結晶成長に比較して, 分極試料内のHAp結晶成長は貫通した細穴の位置に関係なく促進した.

HAp結晶析出に対するエレクトロベクトル効果はN面上での結晶析出の促進, P面上での抑制である. また, c軸配向を促進する. この現象の説明は, 分極基板による表面電場と

Fig.6 Change of the critical free energy of heterogeneous nucleation as a function of contact angle.

SBF中のイオンまたはイオングループとの相互作用により説明できる。SBF中では、N面近傍にカチオンが、P面近傍にはアニオンが静電的に引きよせられる。骨類似結晶核形成においてカルシウムイオンが核形成を促進するので、0面に比較してN面近傍でカルシウムイオン濃度が高く、P面近傍で低くなることで、N面上での結晶成長速度の増大、P面上で結晶成長速度の減少が生じたと考えられる。

4.2 炭酸カルシウムの結晶成長

炭酸カルシウムの結晶成長実験は、水溶液成長で一般的に用いられている $\text{CaCl}_2\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 実験系を用いた¹⁶⁻²³⁾。使用した基板はHApとYSZの分極・未分極基板である。可溶性高分子を添加した場合のエレクトロベクトル効果も検討するためにポリアクリル酸(PAA)を添加した。デシケータの中のピーカーに CaCl_2 溶液(NaOHでpH 7.2に調整)を入れ、この中に分極・未分極ペレットを浸漬させた。ペレットは、空気と水溶液の界面での均一核形成により生成した微小結晶が基板上に付着することを避けるために、溶液中につるした。PAAを添加する場合はあらかじめ CaCl_2 溶液に加えた。 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ からの CO_2 vaporを調整し、これを CaCl_2 溶液に拡散させることで CaCO_3 の結晶化を行った。固体 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ からの CO_2 と NH_3 が拡散することにより CaCO_3 の形成による反応水溶液のpHの減少を抑制し、最終的には反応水溶液のpHはアンモニウム-水酸化アンモニウム緩衝液のpHである9.4になる。

析出した炭酸カルシウム集合体の同定と配向成長の詳細な分析を薄膜X線解析で行った。分析結果から成長方向が配向しているカルサイト結晶であることが分かった。回折角が $20^\circ \sim 50^\circ$ の範囲で得られたカルサイト(hk.l)の回折線強度より、その(hk.l)面の存在割合を次の式を用いて求めた²⁴⁾。

$$\%_{\text{hk.l}} = (I_{\text{hk.l}}/I_{\text{hk.l}}^*) / \sum (I_{\text{hk.l}}/I_{\text{hk.l}}^*) \times 100$$

ここで、 $I_{\text{hk.l}}$ は形成した集合体から得られた(hk.l)面の回折線強度、 $I_{\text{hk.l}}^*$ はカルサイト結晶の標準試料から得られた(hk.l)面の回折線強度である。まったく配向していない試料に関して、すべての(hk.l)の $(I_{\text{hk.l}}/I_{\text{hk.l}}^*)$ は一定値をとる。しかし、配向がある場合、ある(hk.l)面の $(I_{\text{hk.l}}/I_{\text{hk.l}}^*)$ は、その他(hk.l)面の増減により変化する。 $\sum (I_{\text{hk.l}}/I_{\text{hk.l}}^*)$ はカルサイトの析出量を反映した値であるから、 $\%_{\text{hk.l}}$ は、析出結晶中の(hk.l)面の存在割合となる²³⁾。

4.2.1 水酸アパタイト基板上での炭酸カルシウムの結晶成長^{21,22)}

分極処理電場の大きさと、PAAの濃度を変化させたときのHAp基板上に形成した炭酸カルシウム結晶の配向結果をTable 2に示す。分極処理電場が $1 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ の場合の蓄積電荷量は $1.20 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $5 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ の場合は $6.02 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。PAAの無添加の場合、Fig.7に示すように菱面体カルサイト単結晶が形成した。Fig.7より、基板に平行になっているカルサイトの菱形の角度を測定すると、(10.4)面であられる 104° であった。Table 2に示す結晶の配向結果からこの配向成長の出現率は分極処理の電場の大きさに比例して増大する傾向が得られた。この事実は、分極基板による電場がカルサイ

ト結晶の(10.4)面が基板に平行になる配向成長を促進することを示す。つまり、表面電場は(10.4)面の配向成長を促進する。このことを前述の電場存在下の核形成理論から考察すると、核生成の活性化エネルギーを低下させるために、表面エネルギーが最も小さい(10.4)面が分極基板に平行に核形成されると理解できる。

析出した結晶の密度をTable 3に示す。0面と比較してN面では密度が増加、P面では減少した。また、N面の結晶密度は分極処理の電場の大きさに比例し、P面では反比例することが示された。これは電場の極性による基板近傍の Ca^{2+} イオンの濃度変化、すなわち、N面では炭酸カルシウムの過飽和度が増加し、P面では減少することを示唆している。

ポリアクリル酸(PAA)添加の場合、形態は劇的に変化し、カルサイト柱状結晶による平坦な島状集合体あるいは半球状集合体が形成した。個々のカルサイト柱状結晶はサブミクロンのカルサイト結晶が互いに結合して形成されており、これらの柱状結晶が密に接触して集合体を形成している。これら集合体はVolmer-Weber薄膜形成過程、すなわち、集合体の形成→成長・合体→網目構造、により薄膜へ成長した。その破断

Table 2 Percentages of (10.4) and (00.6) peaks of calcite crystals formed on non-polarized and polarized HAp ceramics with and without PAA.

Electric field	Amount of PAA	Surface	Crystallographic orientation	
			(10.4)	(00.6)
kV·cm ⁻¹	mg/10mL	—	% _(hk.l)	
0	0	0	17	13
0	1	0	14	50
0	2	0	12	54
0	3	0	8	59
0	5	0	8	64
1	0	N	41	8
1	0	P	38	7
1	1	N	25	26
1	1	P	24	25
1	2	N	22	35
1	2	P	26	29
1	3	N	10	50
1	3	P	13	46
1	5	N	19	54
1	5	P	21	41
5	0	N	64	0
5	0	P	60	0
5	1	N	19	51
5	1	P	25	38
5	2	N	18	56
5	2	P	21	40
5	3	N	6	66
5	3	P	14	46
5	5	N	3	87
5	5	P	9	71

Fig.7 Scanning electron micrographs of calcite crystals formed on 0- and N-surfaces. (a), calcite crystals formed on 0-surface. (b), calcite crystals formed on N-surface polarized by 5 kVcm^{-1} without PAA. In (b), the {10.4} faces are indicated by an open arrow. Scale bars = $50 \mu\text{m}$.

Table 3 Crystal density of calcite formed 0, N, and P surfaces without PAA.

Electric field (vcm^{-1})	Surface	Crystal density (cm^{-2})
0	0	3.0×10^5
20	N	2.3×10^6
20	P	1.8×10^5

面はカルサイト柱状晶による貝殻類似構造あるいは扇型構造を示した。電場とPAAの協調作用はカルサイトの薄膜形成を促進し、薄膜の強度を増加させた。さらにこの協調作用はN面に顕著に発揮された。

N面上で形成した薄膜は平坦な表面を有していた。PAAの添加量が 2 mg 以下では、破断面が貝殻類似構造を持つ膜厚が $4 \sim 10 \mu\text{m}$ の薄膜が分極基板全体に形成した。薄膜は、基板に平行な3回対称の三角形の(00.1)面を先端とし、c軸を成長方向としたカルサイト柱状結晶の集合体で構成されていた(Fig.8(a), (b))。一方、PAAの添加量が 3 mg 以上では、破断面が扇型構造を持つ膜厚が $3 \sim 7 \mu\text{m}$ の薄膜が分極基板全体に形成した。薄膜は、(10.4)面で囲まれた三角錐の先端を持ったカルサイト柱状晶(成長方向がc軸)の半球状集合体で構成されていた。

P面上で形成した薄膜は凹凸のある表面を有していた。PAAの添加量が 2 mg 以下の場合、 $1 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ での分極処理では、(10.4)面で囲まれた三角錐の先端を持ったカルサイト柱状晶(成長方向がc軸)による半球状集合体で構成された、破断面が扇型構造を持つ膜厚が $2 \sim 4 \mu\text{m}$ の薄膜が基板全体を覆った(Fig.8(c), (d))。 $5 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ で分極処理した際は同様な構造を持つ部分膜が形成した。一方、PAAの添加量が 3 mg 以上の場合、1ならびに $5 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ で分極処理した基板上では上述したAAの添加量が 2 mg 以下の場合と同様な形態と構造を持つ膜厚が $3 \sim 6 \mu\text{m}$ の薄膜が基板全体を覆った。

0面上では、(10.4)面で囲まれた三角錐の先端を持ったカルサイト柱状晶(成長方向がc軸)による破断面が見られ、扇型構造を持つ部分膜が形成した(Fig.8(e), (f))。

PAAの添加量を一定にした実験において、実験終了後の薄膜の膜厚はP面上よりもN面上で厚かった。この事実はN面上でのカルサイト結晶の成長速度がP面上のものより大きいということを反映している。この現象はすでに述べたHApの結晶成長の結果と一致し、N面による表面電場が反応溶液中の Ca^{2+} イオンを引きつけ、その近傍で CaCO_3 の高い過飽和状態を形成することから説明できる。

PAAの添加量と配向方向に着目する。カルサイト集合体から得られたX線回折に(10.4)面と(00.6)面に相当する二つの強いピークがみられ、かつPAAの添加量に依存してその強度に変化が見られた。各実験条件で得られた試料について、この二つの面の存在比を求めた結果がTable 2に示されている。分極処理電場の大きさを一定にしたとき、PAAの添加量が大きくなるにしたがって(00.6)面の存在比が増加し、(10.4)面の存在比が減少した。すなわち、PAAの添加量は(00.1)配向成長を促進した。

PAA存在下での薄膜の形成過程について以下に述べる。高分子添加物であるPAA(分子量2000)の解離定数(pK)は4.5であるため、反応水溶液のpHが $7.2 \sim 9.4$ でPAAのカルボキシル基の多くは $-\text{COO}^-$ の形になっている。そのため水溶液中の一部の Ca^{2+} イオンはPAA- Ca^{2+} 錯体を形成する。この際、PAA- Ca^{2+} 錯体は部分的に帯電状態を示す。この錯体中で $-\text{COO}^-$ 基の間隔は 0.502 nm であり、この間隔はカルサイト(00.1)面のCaサイトの間隔である 0.499 nm にほぼ一致する。このため、カルサイトの結晶化の初期段階において、分極・未分極基板上に CaCl_2 溶液中で形成した不安定な帯電部位を持つPAA- Ca^{2+} 錯体集合体が吸着し、カルサイト(00.1)面がその錯体に平行に配向して成長するカルサイト結晶の鋳型となる。その結果、c軸配向のカルサイト結晶が成長する。その際、PAA- Ca^{2+} 錯体集合体の形態は分極基板による表面電場の特性、およびPAA- Ca^{2+} 錯体の帯電分布によりその構造が伸長様態あるいは半球様態をとると考えると、破断面の構造を合理的に説明できる。N面(PAA添加量 2 mg 以下)では伸長様態のPAA- Ca^{2+} 錯体集合体を鋳型とし、基板に垂直方向をc軸とした力

Fig.8 Scanning electron micrographs of the surface morphology (a, c, e) and fracture (b, d, f) of calcite thin films formed on N-, P- and 0-surfaces. (a, b), N-surface polarized by 5 kVcm^{-1} and 2 mg PAA addition. (c, d), P-surface polarized by 5 kVcm^{-1} and 2 mg PAA addition. (e, f), 0-surface and 5 mg PAA addition. Scale bars = $1 \mu\text{m}$.

ルサイト柱状晶が成長し、貝殻類似構造の破断面を持つ薄膜が形成する。これ以外の実験条件下で形成した破断面が扇構造を持つカルサイト薄膜またはカルサイト集合体は、半球様態のPAA- Ca^{2+} 錯体集合体から放射状にc軸を成長方向としてカルサイト柱状晶が成長して形成する。一方、水溶液中に浮遊しているPAAとPAA- Ca^{2+} 錯体は、表面エネルギーが大きいカルサイト(00.1)面に吸着することにより、その表面エネルギーを減少させ、カルサイト(00.1)面を安定させる。

以上まとめると、エレクトロベクトル効果は Ca^{2+} イオンの輸送を制御し、また、カルサイト(10.4)面の配向成長を促進する。さらに、PAAを添加することにより、PAA- Ca^{2+} 錯体の帯電分布を通じて結晶成長形態を制御できる。

4.2.2 イットリア安定化ジルコニア基板上で炭酸カルシウムの結晶成長²³⁾

分極処理電場 $20 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ にて分極したYSZ基板(蓄積電荷量 $1.0 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-1}$)上と未分極YSZ基板上にPAAの添加・無添加により形成したカルサイト結晶について、X線回折分析より求めた配向性および $\Sigma(I_{\text{hkl}}/I_{\text{hkl}}^*)$ の結果をTable 4に示す。HAp基板上のカルサイト結晶成長実験と同様な結果が得られた。PAAの無添加の場合、菱面体カルサイト単結晶が形成し(Fig.9)、分極基板上では、カルサイト結晶の(10.4)面が基板に平行になる配向成長が促進されることが示された。析出した結晶の密度をTable 5に示す。0面と比較してN面では密度が増加、P面では減少した。また、この結果はHAp基板で得

Table 4 Percentages of (10.4) and (00.6) peaks and $\Sigma(I_{hk,l}/I_{hk,l}^*)$ of calcite crystals formed on non-polarized and polarized YSZ ceramics with and without PAA.

Amount of PAA mg/10ml	Surface	Crystallographic orientation		$\Sigma(I_{hk,l}/I_{hk,l}^*)$
		(10.4)	(00.6)	
		%		
0	0	17	13	3.2×10^3
0	N	41	8	4.2×10^3
0	P	38	7	2.4×10^3
2	0	12	37	4.3×10^3
2	N	28	50	5.1×10^3
2	P	23	44	4.0×10^3
4	0	11	51	6.0×10^3
4	N	13	54	7.4×10^3
4	P	19	47	3.0×10^3
8	0	12	61	2.0×10^5
8	N	7	73	2.2×10^5
8	P	7	63	1.8×10^5
10	0	12	32	4.7×10^4
10	N	12	37	5.6×10^4
10	P	14	34	3.7×10^4

Table 5 Crystal density of calcite formed on 0-, N- and P-surfaces without PAA.

Electric Field (kVcm ⁻¹)	Surface	Density (cm ⁻²)
0	0	7.0×10^4
1	N	7.8×10^4
1	P	6.5×10^4
5	N	9.8×10^4
5	P	5.6×10^4

られた結晶の密度と比較すると、1桁大きい。これはYSZ基板の蓄積電荷量が大きいのに関係していると考えられる。PAAを添加した場合、HApでの実験結果と同様に、c軸配向のカルサイト柱状晶集合体による破断面が扇構造を持つ薄膜 (Volmer-Weber mode) が形成した (Fig.10)。c軸配向はPAA添加量が増加するに従って促進され、N面の方がP面よりその傾向は顕著であった。カルサイトの析出量を反映している $\Sigma(I_{hk,l}/I_{hk,l}^*)$ は、添加量に比例して増加し、PAAの添加量が8mgのとき最大となった。P面、N面および0面上に析出したカルサイトの析出量はN面>0面>P面の関係である。PAAの添加量が8mgの場合の薄膜の厚さは5.0μmであった。一方、添加量が10mgの場合、カルサイトのc軸配向の割合およびその析出量は減少した。形成した薄膜は、混在する三角形の(00.1)面を先端とし、c軸を成長方向としたカルサイト柱状晶の集合体と(10.4)面で囲まれた三角錐の先端を持ったカルサイト柱状晶 (成長方向がc軸) の集合体で構成されていた。HAp基板上で形成した破断面が貝殻類似構造の薄膜は、YSZ基板上では形成しなかった。カルサイトの結晶成長におけるHAp基板とYSZ基板での異なる結果は、結晶析出におけるエレクトロベクトル効果の違いが原因であると考えられる。すなわち、HAp基板とYSZ基板では、表面電場の大きさが異なり、さらに、HApが水酸化物でYSZが酸化物であることから表面特性が異なる。この表面電場と表面特性に起因して、カルサイト結晶の鑄型になるPAA-Ca²⁺錯体集合体の構造とその部分的な帯電分布状態がHAp基板上とYSZ基板上では異なると考えられる。この差異によって、結晶析出の様態の基板種類による差が生じるものと考察できる。

5 結 言

本稿では、ベクトルマテリアルのコンセプトとその応用について紹介した。特に、エレクトロベクトル効果、すなわち、エレクトレットの生成する静電場が周辺物質に影響を与える例を紹介した。生体内における例として、HApエレクトレットによる骨再生能の向上効果を紹介した。また、結晶成長におけるエレクトロベクトル効果について、理論とHApおよびカルサイトの結晶成長実験の結果について論述した。カルサイト結晶成長実験から得られた知見は、表面電場により、結晶の多形とその集合体の構造を制御できることを指摘する。

Fig.9 Scanning electron micrographs of calcite crystals formed on 0- and N-surfaces without PAA: (a) 0-surface; (b) N-surface. Scale bar = 2μm.

Fig.10 Scanning electron micrographs of the surface and fracture morphologies of calcite thin films formed on N-surface in the presence of 2 mg PAA: (a) fracture; (b) calcite needles capped with the rhombohedra (10.4) planes; (c) calcite needles with the top of (00.1) planes. Scale bar = 1 μ m.

さらに、高分子添加物の種類と濃度を調整することで、多彩な構造を持つ結晶集合体の形成も期待できる。以上示したように、エレクトロベクトル効果は生体活動の制御および結晶成長の制御に新たな切り口を提供できる。ベクトルマテリアルの概念が、新しい材料科学の発展に貢献できると期待している。

文 献

- 1) K. Yamashita and S. Nakamura: "Concept and Development of Vector Ceramics for Bio-interface Engineering", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113**(2005)1-9.
- 2) S. Nakamura, T. Kobayashi, and K. Yamashita: "Extended bioactivity in the proximity of hydroxyapatite ceramic surfaces induced by polarization charges", *J. Biomed. Mater. Res.*, **61** (2002)593-599
- 3) S. Itoh, S. Nakamura, M. Nakamura, K. Shinomiya, and K. Yamashita: "Enhanced bone ingrowth into hydroxyapatite with interconnected pores by Electrical Polarization", *Biomaterials*, **27**(2006)5572-5579.
- 4) S. Nakamura, T. Kobayashi, M. Nakamura, and K. Yamashita: "Enhanced in vivo responses of osteoblasts in electrostatically activated zones by hydroxyapatite electrets", *J. Mater. Sci. - Mater. Med.*, **20**(2009)99-103.
- 5) S. Nakamura, T. Kobayashi, M. Nakamura, S. Itoh, and K. Yamashita: "Electrostatic surface charge acceleration of bone ingrowth of porous hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate ceramics", *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **92A**(2010) 267-275.
- 6) D. Kumara, J.P. Gittingsb, I.G. Turnerb, C.R. Bowenb, A. Bastida-Hidalgoa, and S.H. Cartmella: "Polarization of hydroxyapatite: Influence on osteoblast cell proliferation", *Acta Biomaterialia*, **6**(2010)1549-1554.
- 7) Klein CPAT, de Blieck-Hogervorst JMA, Wolke JGC, de Groot K: "Studies of the solubility of different calcium phosphate ceramic particles in vitro", *Biomaterials*, **11** (1990)509-512 .
- 8) Koerten HK, van der Meulen J: "Degradation of calcium phosphate ceramics", *J. Biomed. Mater. Res.*, **44**(1999)78-86.
- 9) K. Yamashita, K. Kitagaki, and T. Umegaki: "Thermal Instability and Proton Conductivity of Ceramic Hydroxyapatite at High Temperatures", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1995)1191-1197.
- 10) K. Yamashita, H. Owada, H. Nakagawa, T. Umegaki, and T. Kanazawa: "Trivalent-Cation-Substituted Calcium Oxyhydroxyapatite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(1986)590-594.
- 11) M. Ueshima, S. Nakamura, M. Ohgaki, and K. Yamashita: "Electrovectorial Effect of Polarized Hydroxyapatite on Quasi-Epitaxial Growth at Nano-Interfaces", *Solid State Ionics*, **151** (2002)29-34.
- 12) R. Dhanasekaran and P. Ramasamy: "Two-dimensional Nucleation in the Presence of an Electric Field", *J. Crystal Growth*, **79**(1986)993-996.
- 13) M. Nakamura, A. Nagai, T. Hentunen, J. Salonen, Y. Sekijima, T. Okura, K. Hashimoto, Y. Toda, H. Monma, and K. Yamashita: "Surface Electric Fields Increase Osteoblast Adhesion through Improved Wettability on Hydroxyapatite Electrets", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1** (2009)2181-2189.

- 14) K. Yamashita, N. Oikawa, and T. Umegaki, "Acceleration and Deceleration of Bone-Like Crystal Growth on Ceramic Hydroxyapatite by Electric Poling", *Chem. Mater.*, **8**(1996) 2697-2700.
- 15) T. Iwasaki, Y. Tanaka, M. Nakamura, A. Nagai, K. Hashimoto, Y. Toda, K. Katayama, and K. Yamashita: "Rate of Bone like Apatite Formation Accelerated on Polarized Porous Hydroxyapatite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**(2009)3943-3949.
- 16) P.C. Pieke: "Selection of Phase and Control of Orientation during Physisorption on Surfaces of Homogeneously Formed Calcium Carbonate Nuclei", *Mater. Sci. Eng.*, **C2**(1995)181-189.
- 17) A. Sugawara, T. Ishii, and T. Kato, "Self-Organized Calcium Carbonate with Regular Surface-Relief Structures", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**(2003)5299-5303.
- 18) N. Wada, S. Suda, K. Kanamura, and T. Umegaki: "Formation of Thin Calcium Carbonate Films with Aragonite and Vaterite Forms Coexisting with Polyacrylic Acids and Chitosan Membranes", *J. Colloid Interface Sci.*, **279**(2004)167-174.
- 19) A. Kotachi, T. Miura, and H. Imai: "Morphological Evaluation and Film Formation with Iso-Oriented Calcite Crystals Using Binary Poly(Acrylic Acid)", *Chem. Mater.*, **16**(2004)3191-3196.
- 20) X. Xu, J.K. Han, and K. Cho: "Deposition of Amorphous Calcium Carbonate Hemispheres on Substrates", *Langmuir*, **21**(2005)4801-4804.
- 21) N. Wada, M. Nakamura, T. Hiyama, A. Nagai, and K. Yamashita: "Controlled Deposition of Calcite Crystals on Yttria-Stabilized Zirconia Ceramic Electrets", *Cryst. Growth Des.*, **11**(2011)166-174.
- 22) N. Wada, Y. Tanaka, M. Nakamura, K. Kanamura, and K. Yamashita: "Controlled Crystallization of Calcite Under Surface Electric Field Due to Polarized Hydroxyapatite Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**(2009)1586-1591.
- 23) N. Wada, M. Nakamura, Y. Tanaka, K. Kanamura, and K. Yamashita: "Formation of Calcite Thin Films by Cooperation of Polyacrylic Acid and Self-generating Electric Field Due to Aligned Dipoles of Polarized Substrates", *J. Colloid Interface Sci.*, **330**(2009)374-379.
- 24) J. Aizenberg, A.J. Black, and G.M. Whitesides: "Oriented Growth of Calcite Controlled by Self-Assembled Monolayers of Functionalized Alkanethiols Supported on Gold and Silver", *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(1999)4500-4509.