

整理番号	H29-J-138	報告者氏名	後藤 知代
------	-----------	-------	-------

研究課題名

水熱合成法によるヒドロキシアパタイトの形態制御と触媒への応用

<代表研究者> 機関名： 大阪大学産業科学研究所 職名： 助教 氏名： 後藤 知代

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

環境浄化材料として用いられる燃焼触媒や光触媒の触媒担体材料には、高い比表面積、熱安定性、触媒反応を促進する Promoter としての作用が求められる。従来、これらの担体としては遷移金属酸化物などのナノ粒子が用いられる。しかし、担体の結晶形態、構造、露出する結晶面を精密に設計することで、触媒活性を高めることが可能であると期待される。そこで、触媒担体としてヒドロキシアパタイト (HAp) に注目した。

HAp は骨の無機成分として知られるリン酸カルシウム的一种であり、骨親和性、無機イオン交換特性、特異なタンパク質吸着特性などを有することが知られている。中性の水溶液中において HAp の a 面は正に帯電し、c 面は負に帯電すると考えられることから、結晶面によって酸性、塩基性の異なるタンパク質が吸着すると考えられている。本研究では、異なる形態を有する結晶を容易に合成できる水熱法を用いて、種々の HAp 結晶を合成して結晶形態、サイズや露出する結晶面に対する酸性および塩基性物質の吸着特性について調べた。溶媒としてはイソプロパノールと水の混合溶媒を用いて溶媒条件と生成する結晶形態との関係を調べるとともに、モデル分子として酸性および塩基性色素の吸着試験を行った。

HAp の合成は著者らの過去の報告を参考に、 α 型リン酸三カルシウム(α -TCP; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)粉末を原料として、種々の混合割合を有するイソプロパノールと水の溶媒を使用してソルボサーマル法により合成した。生成物は、溶媒の条件にかかわらずすべて HAp 単相となり、溶媒中のイソプロパノール濃度が高くなるほど、生成する結晶のアスペクト比および結晶サイズは小さくなり凝集する様子が観察された。さらに、酸性および塩基性色素に対する吸着試験を行った結果、特に酸性色素では結晶サイズが小さくなるほど吸着量が高くなる傾向が見られた。これは、サイズが小さい結晶ほどゼータ電位が正の値をとったためであると考えられる。以上の結果から、針状結晶のサイズを変えることで、色素の吸着量が変化することが示唆された。

今後は、溶媒条件に加えて攪拌の有無、速度の影響も調べることで、結晶形態やサイズの制御を試みるとともに、HAp 結晶と吸着特性との関係について、さらに詳細に分析を進める予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【ポスター発表】

Tomoyo Goto*, Sung Hun Cho, Chikara Ohtsuki, Tohru Sekino,
“Adsorption Property of Dye on Needle-shaped Hydroxyapatite Synthesized by Solvothermal Treatment”
30th Symposium and Annual Meeting of the International Society for Ceramics in Medicine
(BIOCERAMICS30), Nagoya University, Nagoya, Japan, October 26-29, 2018

【口頭発表】

後藤知代*, 趙 成訓, 大槻主税, 関野 徹

「ソルボサーマル法により合成した針状水酸アパタイトの色素吸着特性」
日本セラミックス協会 2019 年年会, 工学院大学, 東京都, 2019 年 3 月 24 日(日)~26 日(火)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

【研究目的】

ヒドロキシアパタイト (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) は、骨の無機成分として知られるリン酸カルシウム的一种であり、人工骨のようなバイオマテリアルや、カラム充填材料、環境浄化材料といった医療や環境分野への応用、研究が進められている。これは HAp が生体組織に対して高い親和性を示すとともに、陽陰イオン交換特性や特異な生体分子吸着特性を示すためである。例えば、HAp 結晶の結晶面や表面の吸着サイトが影響していると考えられており、中性の水溶液中において HAp 結晶の a 面は正に、c 面は負に帯電すると考えられている。このことから有機分子やタンパク質の吸着特性は、結晶の形態、組成、露出する結晶面や構造を制御することで変化すると考えられる。この特性を利用すれば、HAp の結晶形態制御により、吸着特性を利用した触媒担体等への利用も可能と期待される。しかし、HAp 結晶特性と吸着特性との関係についてはこれまで多くの研究報告がなされているものの、未だ不明な部分も多い。

そこで本研究では、HAp 結晶と有機分子の吸着特性の関係を調べる目的で、ソルボサーマル法により種々の異なるサイズの HAp 結晶を合成し、HAp 結晶への色素の吸着試験を行った。ソルボサーマル合成条件と生成物の結晶相や形態、比表面積等を調べるとともに、有機分子のモデルとして酸性および塩基性色素を用いた吸着試験より結晶と吸着特性との関係について考察した。

【実験方法】

HAp 結晶は過去に著者らが報告したイソプロパノールと水を利用したソルボサーマル合成と同様の条件により作製した¹⁾。まず、水およびイソプロパノール混合溶媒を 20:00、18:2、15:5、10:10、5:15 (体積比)の割合でそれぞれ調製し、 α 型リン酸三カルシウム(α -TCP; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)粉末 0.81 mmol を加えて混合した。試料名は、例えば水およびイソプロパノール混合溶媒条件が 20:00 の場合は W20P00 と表記する。これらの試料をオートクレーブに封入し、150℃で6時間処理した。その後、スラリーを吸引濾過で回収し、凍結乾燥により試料粉末を得た。得られた試料の結晶相を X 線回折(XRD)により同定し、結晶形態やサイズを走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。さらに構造をフーリエ変換赤外分光光度計

(FT-IR)により調べるとともに、超純水中の試料のゼータ電位を電気泳動光散乱により測定した。また、試料の比表面積を BET 法により測定した。さらに合成試料を用いて色素を用いた吸着試験を行った。色素としては酸性色素である酸性フクシン(AF)と塩基性色素であるメチレンブルー (MB) を用いた。これらの色素の水溶液を 5~100 ppm 濃度で調整し、50 ml 遠沈管に水溶液と試料をそれぞれ加えて 25℃で3時間振盪した。試験後の水溶液を、紫外可視分光分析(UV-Vis)により吸収波長を測定して、検量線より水溶液の濃度を算出して吸着量を調べた。得られた吸着量から吸着等温線を作成した。

【結果および考察】

イソプロパノールと水の混合溶媒を用いて α -TCP をソルボサーマル処理することで、HAp 結晶の合成を試みた。まず、すべての試料に対して XRD により結晶相を調べた結果、溶媒の条件にかかわらず、すべての試料において HAp の単相となった。図 1 に出発原料である α -TCP と、ソルボサーマ

表 1 水熱溶媒の混合条件

Notation	Water	Isopropanol
	(mL)	(mL)
W20P00	20	0
W18P02	18	2
W15P05	15	5
W10P10	10	10
W05P15	5	15

ル処理後の試料の結晶形態を SEM により観察した結果を示す。処理前の α -TCP では、粒子状の形態が観察された。処理後の試料では針状の結晶の生成が観察され、溶媒中のイソプロパノール濃度が高くなるほど、生成する結晶のアスペクト比および結晶サイズは小さくなり凝集する様子がみられた

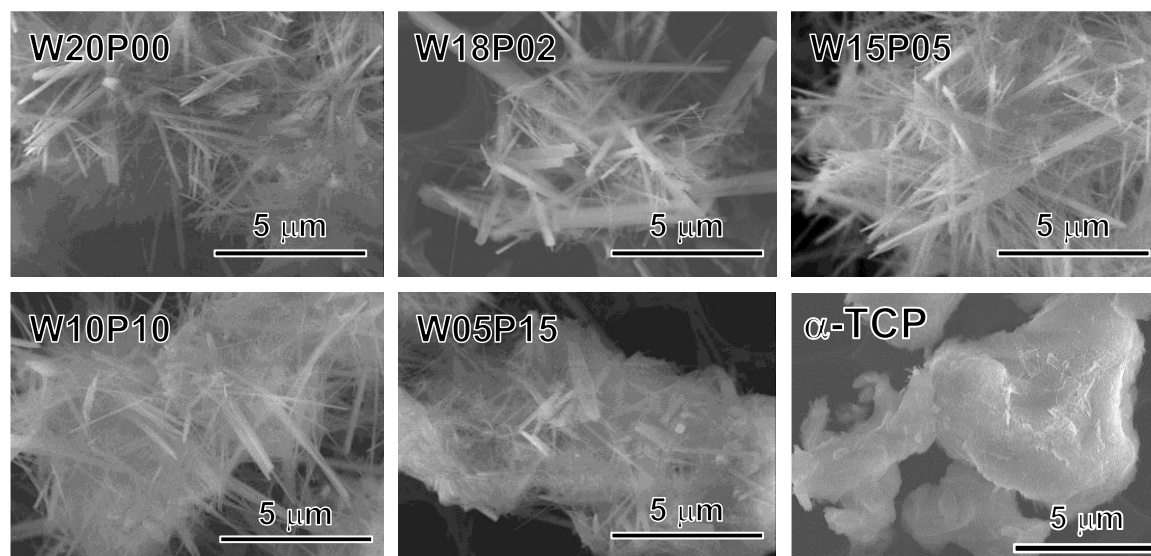


図1 異なる溶媒割合により水熱処理した生成物と、出発原料である α -TCP の SEM 写真

さらに FT-IR 測定の結果から、処理後のすべての試料において HAp に由来するパターンが見られ、 HPO_4^{2-} に由来するピークが検出されたことから、生成した HAp 結晶はカルシウム欠損型の HAp であることが示唆された。さらにこれらの結晶に対して比表面積を測定した結果、W05P15 の最もイソプロパノール割合が多い条件で処理した試料では、最も低い比表面積を示し、それ以外の試料では比表面積はおおよそ $17\sim 27 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲を示すことが分かった。一方、ゼータ電位を測定すると、ソルボサーマル処理時の溶媒の水の割合が多い試料ほど、低下する傾向を示した。すなわち、針状結晶のサイズが大きい試料ほどゼータ電位が負の値を示すことがわかった。

ソルボサーマル処理により合成した 5 つの HAp 試料に対して、塩基性および酸性色素の吸着試験を行った。図 2 に、酸性色素である AF の HAp 試料に対する吸着等温式を示す。平衡濃度に対する吸着量は、すべての試料において直線的に増加する傾向が見られた。これは希薄濃度からの吸着を示す Henry モデルに近い傾向を示していると考えられる。特に高濃度側での結果を比較すると、結晶サイズが小さい W05P15 の試料の吸着量が最も高くなった。一方、塩基性色素であるメチレンブルーの吸着等温式では、平衡濃度に対する吸着量はすべての試料において低い値を示した(図 3)。特に低濃度側では吸着がみられず、ばらつきも大きくなった。初期濃度が高い条件の結果と比較すると、針状結晶のサイズが大きい W20P00 の試料で最も吸着量が高かった。

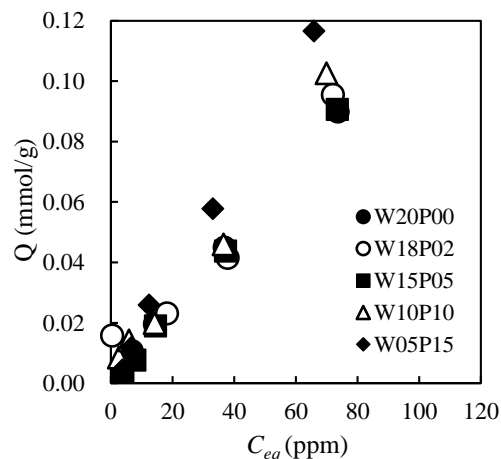


図2 25 °C での HAp 結晶に対する AF の吸着等温線

そこで、HAp 結晶サイズが吸着量に及ぼす影響を調べるため、初期濃度 100 ppm における吸着量の値を、ソルボサーマル処理の溶媒条件に対してプロットした (図 4)。ソルボサーマル処理時の溶媒中の水の割合が多くなるほど、AF の吸着量はわずかに低下する傾向をしめし、MB はわずかに増加した。この結果は生成した針状 HAp 結晶のサイズに由来すると考えられる。図 2 (b) に示すように、結晶サイズが小さくなるほど HAp 試料のゼータ電位は正の値を示しており、このゼータ電位の変化が酸性および塩基性色素に影響すると考えられる。特に AF 試料はスルホン酸を分子構造中に多く有しており、強く酸性の性質を示すと考えられることから、HAp に対する吸着量も MB に比べて高くなったと考えられる。

【結論】

本研究では、HAp 結晶と有機分子の吸着特性の関係を調べる目的で、ソルボサーマル法により種々の異なるサイズの HAp 結晶を合成し、HAp 結晶に対して色素の吸着試験を行った。すべての条件において針状の HAp 結晶が合成でき、ソルボサーマル処理時の溶媒のイソプロパノール濃度が高いほど生成する HAp 結晶のサイズは小さくなり、結晶が凝集して生成する様子がみられた。HAp 結晶サイズが小さくなるほど、試料のゼータ電位は正の値となる傾向を示した。さらに、酸性および塩基性色素の吸着試験の結果、酸性色素の吸着量は塩基性色素よりも高い傾向を示し、平衡濃度に対して直線的に増加した。HAp 試料サイズと比較すると、HAp 結晶のサイズが小さくなるほど、ゼータ電位が正の値をとるほど負に帯電する酸性色素の吸着量は多くなる傾向を示しており、結晶サイズの制御は、ゼータ電位の違いにより色素の吸着量に影響することが分かった。

今後は、溶媒条件に加えて攪拌の有無、速度の影響も調べることで、結晶形態やサイズの制御を試みるとともに、HAp 結晶と吸着特性との関係について、さらに詳細に分析を進める予定である。

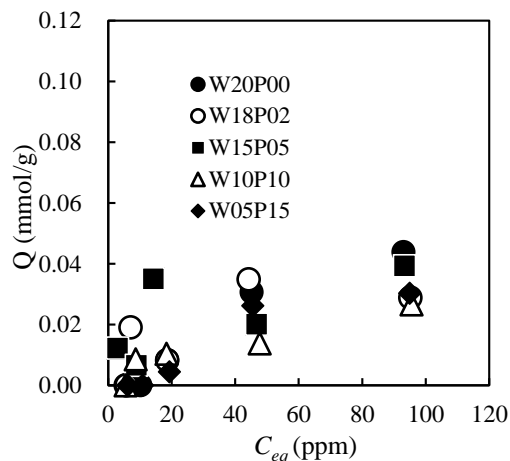


図3 25°CでのHAp結晶に対するMBの吸着等温線

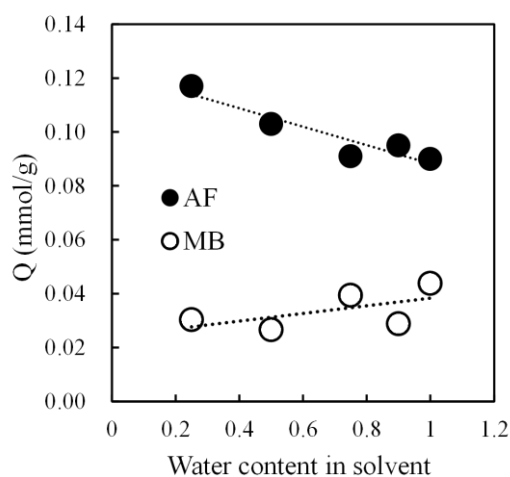


図4 水熱溶媒条件に対するAFとMBの吸着量の変化