

アパタイトセラミックスの作製と評価 (第2報)

—流動焼成法による牛骨アパタイトの作製とそのイオン交換特性—

赤澤敏之, 長野伸泰, 勝世敬一
工藤昌史*, 西陰研治*

Preparation and Characterization of Apatite Ceramics (Part II)

-Preparation and Ion Exchange Property of Cattle Bone-Apatite by a Fluidized Calcination-

Toshiyuki AKAZAWA, Nobuhiro NAGANO, Keiichi KATSUSE
Masahumi KUDO*, Kenji NISHIKAGE*

抄 録

流動焼成法により牛骨アパタイトを比較的安価で多量に分離・精製し、その焼成特性とイオン交換特性を合成アパタイトと比較検討した。流動焼成温度を700～750℃に設定し、炭素含有量と水酸アパタイトの結晶性を制御することにより、牛骨アパタイトは、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} および Zn^{2+} イオンの金属イオン除去材料などへの応用が可能であることが判明した。

1. 緒 言

道内畜産物の加工処理過程で産出される牛骨を原料としたアパタイトは、微量の多種イオンを含有する Ca^{2+} 欠損型水酸アパタイト($b-HAp:Ca_{10-x}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}$)である¹⁾。 $b-HAp$ は、水酸アパタイト(HAp)と同様に、優れたイオン交換性、生体親和性およびイオン導電性を有する機能性セラミックスとして、生体機能セラミックス(生体埋入材料)²⁾、生化学関連セラミックス(吸着材料)、微生物利用セラミックス(微生物固定担体)³⁾および電子セラミックス(燃料電池、湿度センサー)⁴⁾などへの応用が期待される。

HApのイオン交換反応では、その結晶構造中の Ca^{2+} イオンは陽イオンと、 OH^- イオンは陰イオンとイオン交換されるため、HApは、陽イオン交換体、 F^- イオン

補集剤、上下水道の最終処理材および触媒活性金属イオン担体などへの応用が検討されている⁵⁾。HApの陽イオン置換サイトについては、c軸方向に鎖状に配列した9配位のCa I (columnar Ca) サイトと三角形で7配位のCa II (screw Ca) サイトがあり、 Ca^{2+} イオンよりイオン半径が小さい金属イオンはCa Iサイトに、逆に、イオン半径が大きい金属イオンはCa II (screw Ca) サイトに分布する傾向があると言われている⁶⁾。HAp固溶体による Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} および Hg^{2+} などの毒性金属イオン除去に関する基礎研究では、HApの結晶構造のloosening effectによって、炭酸イオンまたはケイ酸イオン含有アパタイトの方がHApより、金属イオン除去率は大きくなることが報告されている^{7),8),9),10)}。しかしながら、このようなHAp固溶体の合成は、原料と製造コストが高価で、多量なニーズに即応できないのが現状である。

本研究では、流動焼成法により比較的安価で多量に分

* 株式会社 酵生舎

離・精製が可能である b-HAp を作製し、金属イオン除去材料へ応用することを目的として、その焼成特性とイオン交換特性を合成アパタイト (s-HAp) と比較検討した。

2. 実験

2.1 アパタイトの出発原料

b-HAp については、ホルスタイン肉牛から切断、解体、冷凍保存された牛大腿骨 (図 1) を出発原料とした。s-HAp については、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 試薬 (関東化学 KK 製特級) を用いた。



図 1 牛大腿骨

2.1 実験操作方法

2.2.1 アパタイト粉末の作製方法

アパタイト粉末の作製方法を図 2 に示す。

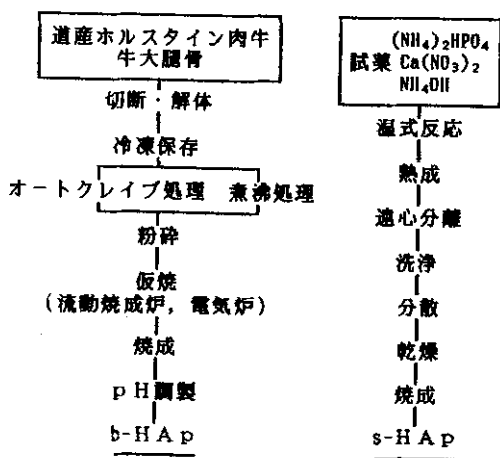


図 2 アパタイト粉末の作製方法

b-HAp については、牛大腿骨の骨幹部 (緻密骨) をオートクレイブまたは煮沸処理し、骨髓とコラーゲン成分をできるだけ抽出除去し、牛蒸成骨 (図 3) を精製した。その粉碎粉末を流動焼成炉 (図 4) または電気炉内 500 ~ 750℃ で仮焼後、さらに電気炉内 500 ~ 1200℃ で 2 ~ 24 時間焼成した。それを 0.004 ~ 1.74N- CH_3COOH 試薬を用いて 0.2 ~ 72 時間洗浄する pH 調整を行い、b-HAp 粉末を作製した。

一方、s-HAp については、前報¹⁾と同様にして、0.5M- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と 0.3M- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 試薬を用いて、アパタイト粉末合成装置 (図 5) 内温度 60 ~ 90℃、pH9 ~ 11 で湿式反応を行い、熟成、遠心分離、洗浄、分散、乾燥および焼成し、s-HAp 粉末を作製した。



図 3 オートクレイブ処理による牛蒸成骨 (上川畜産公社 KK 製)

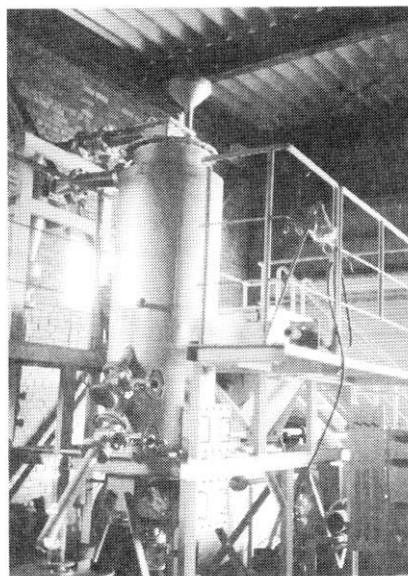


図 4 流動焼成炉 (醇生舎 KK 製)



図5 アパタイト粉末合成装置

得られた粉末について、熱重量分析 (TG) と示差熱分析 (DTA) による重量変化と示差熱の測定、粉末 X 線回折 (XRD) による生成相の同定、赤外分光分析 (IR) による官能基の帰属、高周波プラズマ発光分光分析 (ICP) と化学分析による構成成分の定量、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面組織の観察および電子線微小部分分析 (EPMA) による微細構造の組成分析などを行った。

2.2.2 アパタイト粉末と金属イオンの固液反応

アパタイト粉末と金属イオンの固液反応を図6に示す。

各々の 50 ~ 5000ppm-Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ または Cd²⁺ イオンの水溶液とアパタイト粉末 1g を 20 ~ 60

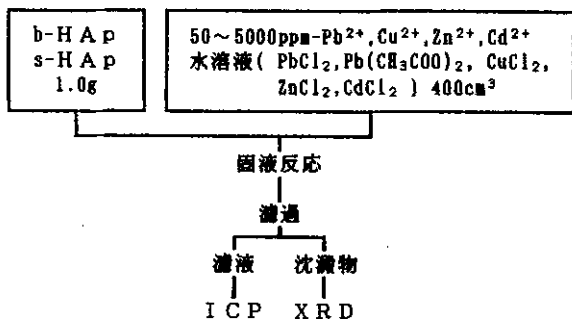


図6 アパタイト粉末と金属イオンの固液反応

℃, pH3 ~ 11, 0.5 ~ 3 時間, 500rpm で攪拌反応させた。それを濾過した後、ICP による濾液の定量分析と XRD による沈澱物の生成相の同定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 b-HAp の焼成特性

120℃, 1MPa, 24 時間オートクレイブ処理した牛蒸成骨の DTA と TG スペクトルを図7に示す。

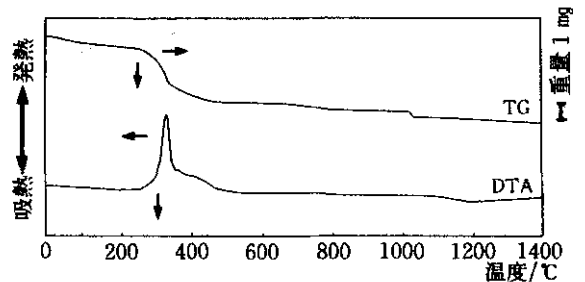


図7 牛蒸成骨の熱分析結果
(条件: 120℃, 1MPa, 24h オートクレイブ処理の牛蒸成骨 20.2mg, 昇温スピード 10℃/min)

約 300℃ の DTA の発熱ピークと TG の重量減少は、コラーゲンに由来する有機成分の焼失に起因すると考えられる。1400℃ の灼熱減量は、牛蒸成骨の 25.8% を示した。

図8は、その牛蒸成骨を電気炉内 700 ~ 1100℃, 2 時間焼成した粉末の IR スペクトルを示したものである。

900 ~ 1100℃ で 1400 ~ 1500cm⁻¹ の炭酸イオンに帰属される吸収ピークは消失すること、XRD の結果¹⁾ では 500 ~ 1100℃ で HAp 構造が保持されることから、120℃, 1MPa, 24 時間オートクレイブ処理後の b-HAp は、900 ~ 1100℃ で HAp 単一相が得られると考えられる。

しかしながら、オートクレイブまたは煮沸処理によるコラーゲン成分の抽出除去条件の相違により、牛蒸成骨の炭素含有量は大きく変化するため、その後の電気炉内焼成で HAp の結晶性と粒子径は異なることが分かった。炭素含有量の多い b-HAp の場合では、IR より、1100℃, 24 時間焼成でも炭酸イオンの吸収ピークが認められ、顕著な粒子成長が観察された。

産地の異なる牛大腿骨について、電気炉内 1100℃, 2 時間焼成した b-HAp の化学成分値を表1に示す。

b-HAp の化学成分は CaO と P₂O₅ を主成分とし、そ

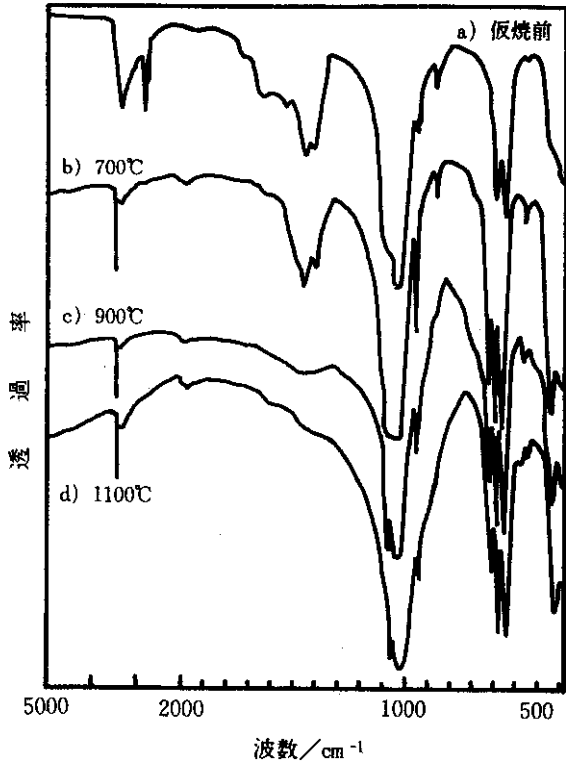


図8 牛蒸成骨のIRスペクトル
(条件: 120°C, 1MPa, 24h オートクレイブ
処理の牛蒸成骨, 電気炉内 2h 焼成)

のCaとPのモル比は1.65~1.66でHApの化学量論比の1.67に極めて近いことから、b-HApは不純物の混入量が少ないCa²⁺欠損型水酸アパタイト(Ca_{10-x}(PO₄)₆(OH)_{2-2x})であることが分かる。

牛蒸成骨から炭素含有量の少ないb-HApをできるだけ安価に多量に作製するためには、電気炉による固定低温焼成(500°C, 24時間)ではなく、流動焼成炉による連続焼成(700~750°C, 1分)が重要である。

図9は、750°C流動焼成粉末を電気炉内900~1100°C, 2時間焼成し、その焼成粉末1gを1.74N-CH₃COOH 100cm³を用いて、1時間pH調製したb-HAp粉末のXRDパターンを示したものである。SEMによるそれらの表面組織を図10に示す。

図9より、750°C流動焼成のb-HApは、900°CでHApが、1100°CでHApの他、2θ=33.7°と42.9°に未知相が検出された。s-HApでは、1350°C以下でHAp単一相が得られ¹⁾、流動焼成法によるb-HApの方がHAp単一相の生成温度範囲は極めて狭かった。その1100°C焼成b-HAp粉末は、CH₃COOHを用いてpH

表1 b-HApの化学成分値(条件: 電気炉内1100°C, 2h焼成)

	牛 大 腿 骨		
	札幌畜産公社KK		上川畜産公社KK
	海綿骨	皮質骨	皮質骨
Ca/P	1.66	1.65	1.65
	(%)	(%)	(%)
CaO	54.28	54.67	54.78
P ₂ O ₅	41.29	41.87	42.02
MgO	0.95	0.94	0.96
Na ₂ O	0.89	0.95	1.06
SiO ₂	0.05	0.03	0.02
	(ppm)	(ppm)	(ppm)
SrO	274	288	174
K ₂ O	203	223	
BaO	180	181	172
Fe ₂ O ₃	31	27	32
Al ₂ O ₃	21	6	
合計	97.53	98.53	98.88

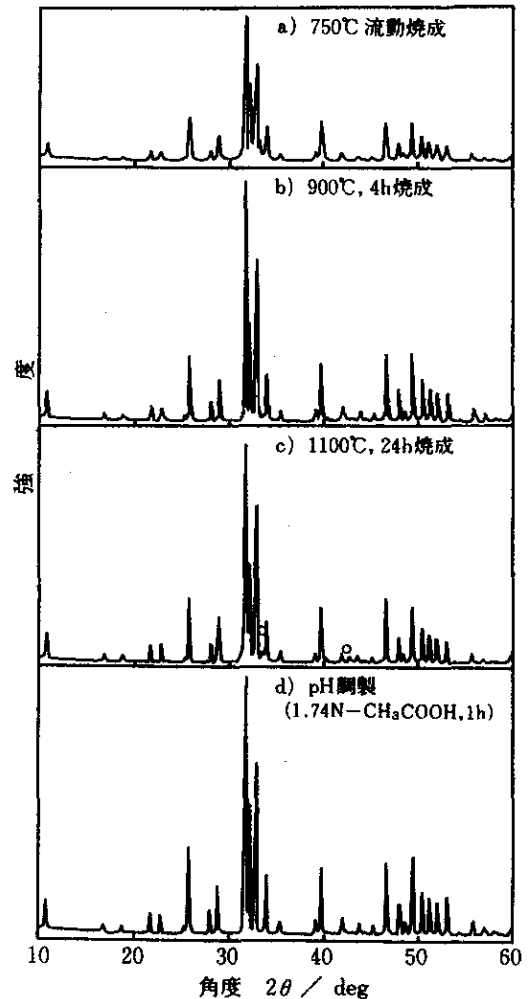


図9 b-HAp粉末のXRDパターン(条件: ○: 未知相)

調製することにより、HAp 単一相が得られた。これは、粒界に偏析された未知相の介在物が CH_3COOH によってエッチングされたためと考えられる。

図 10 より、750℃流動焼成の b-HAp は、1100℃で顕著な粒子成長がみられるが、pH 調製により平均粒径約 $1\ \mu\text{m}$ の均質粒子が得られた。

以上のことから、オートクレイブ処理と流動焼成炉運転条件の相違により、HAp の結晶性と粒子径の異なる b-HAp が分離・精製されても、pH 調製により、平均粒径約 $1\ \mu\text{m}$ の均質粒子からなる HAp 単一相の合成が可能である。

3.2 アパタイト粉末のイオン交換特性

アパタイト粉末による Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} および Zn^{2+} イオンの除去率は、固液反応温度と pH 条件に著しく依存し、高い反応温度と低い pH で大きな値を示す傾向がみられた。

図 11 は、20℃, pH4.5 ~ 5, 3 時間の固液反応にお

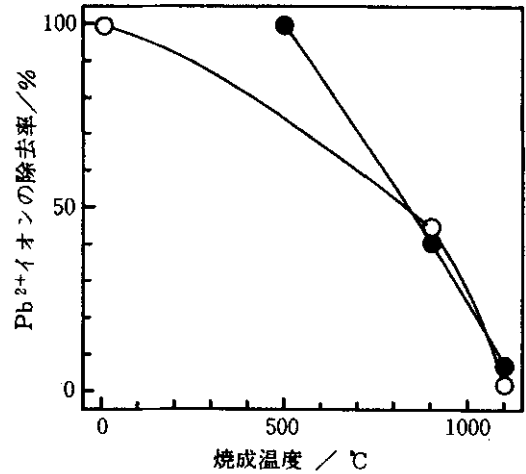


図 11 アパタイト粉末の電気炉内焼成温度と固液反応による Pb^{2+} イオンの除去率の関係

(条件: 焼成保持時間 24 h, ○; s-HAp, ●; b-HAp (焼成後 0.070 N- CH_3COOH , 1 h pH 調製), 固液反応 (20℃, pH 4.5 ~ 5, 3 h, 500 ppm- Pb^{2+} イオンの塩化物水溶液 400 ml, アパタイト粉末 1 g)

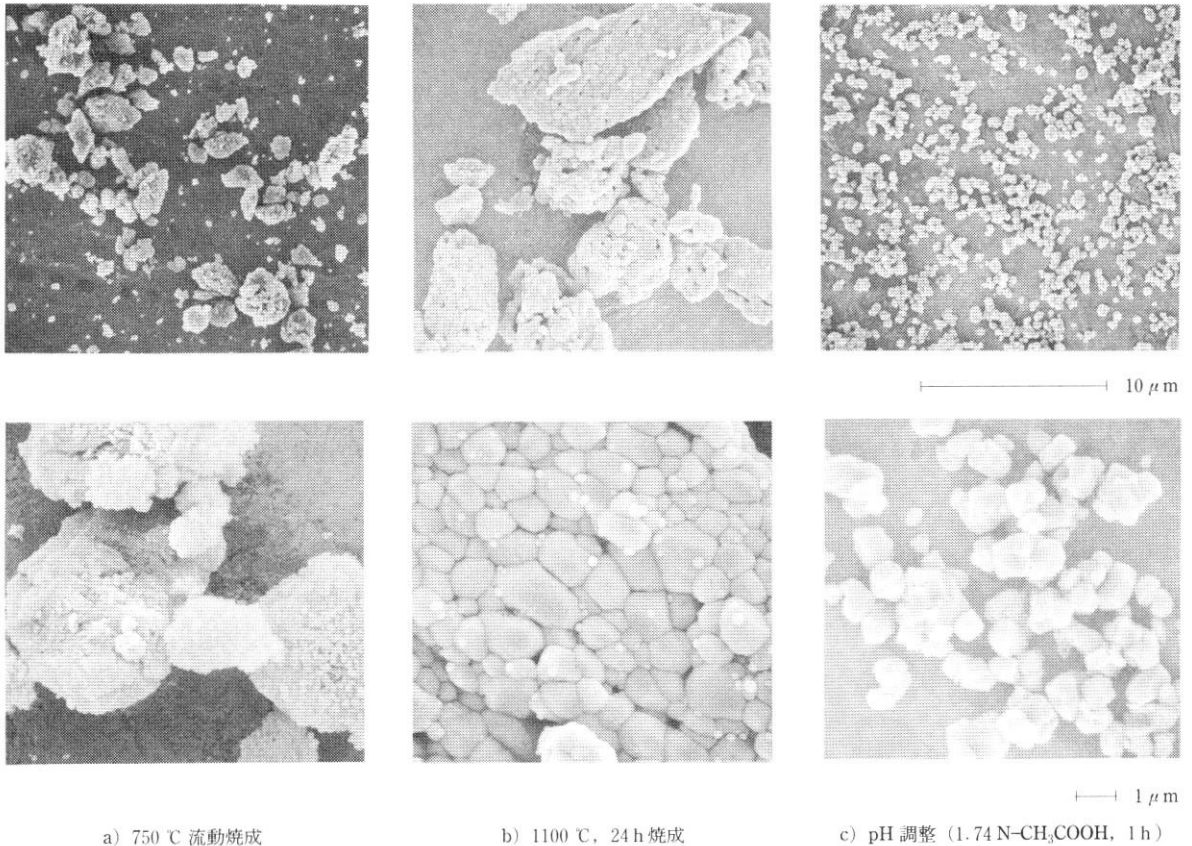


図 10 b-HAp 粉末の表面組織

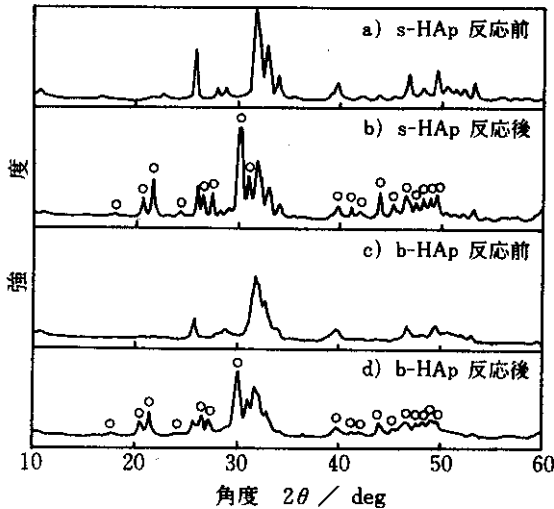


図12 Pb²⁺ イオンとの固液反応前後におけるアパタイト粉末のXRDパターン

条件: s-HAp (未焼成), b-HAp (電気炉内 500℃, 24h 焼成後 0.070 N-CH₃COOH, 1h pH 調整), 固液反応 (20℃, pH 4.5~5, 3h, 500 ppm-Pb²⁺ イオンの塩化物水溶液 400 ml, アパタイト粉末 1g), ○; Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂

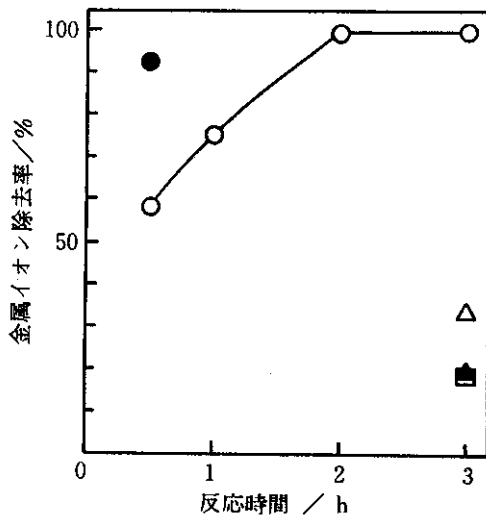


図13 b-HAp 粉末と Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ および Zn²⁺ イオンの塩化物水溶液の固液反応

条件: 反応温度 20℃, 反応 pH 4.5~5, 反応時間 0.5~3h, 500 ppm-金属イオンの塩化物水溶液 400 ml, 700℃ 流動焼成粉末 1g
 ○; Pb²⁺ イオン(20℃) ●; Pb²⁺ イオン(60℃)
 △; Cd²⁺ イオン(20℃) ▲; Cu²⁺ イオン(20℃)
 □; Zn²⁺ イオン(20℃)

けるアパタイト粉末の焼成温度と 500ppm-Pb²⁺ イオンの除去率との関係を示したものである。その固液反応前後の XRD パターンを図 12 に示す。ここで、b-HAp 粉末は所定温度で焼成後 0.070N-CH₃COOH で 1 時間

pH 調整された粉末である。

固液反応後における濾液中の Pb²⁺ イオンの除去モル数と Ca²⁺ イオンの溶出モル数は、約 1 対 1 であった。これは、Pb²⁺ イオンの除去は b-HAp への単なる吸着ではなく、Ca²⁺ イオンとのイオン交換反応であることを示唆している。

図 11 より、b-HAp と s-HAp では、焼成温度が上昇し HAp の結晶性がよくなるに伴い、Pb²⁺ イオンの除去率は減少した。Pb²⁺ イオンの除去率は、b-HAp で 500℃ 焼成粉末が、s-HAp で未焼成粉末が最も大きかった。図 12 より、固液反応前の粉末では、HAp の結晶性は悪く非晶質に近いため、Ca²⁺ イオンと周囲に配位された PO₄³⁻ 四面体との相互作用が弱く、結晶格子からの Ca²⁺ イオンの拡散は容易であると推測される。

また、500ppm-Pb²⁺ イオンの水溶液として、PbCl₂ 水溶液を用いた場合の方が Pb(CH₃COO)₂ 水溶液を用いた場合より Pb²⁺ イオンの除去率は大きかった。これは、図 12 より、PbCl₂ 水溶液では、Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ が生成することから、Ca²⁺ と Pb²⁺ イオン、OH⁻ と Cl⁻ イオンが、それぞれイオン交換するためと考えられる。

図 13 は、700℃ 流動焼成後 pH 調整を行わない b-HAp 粉末と各々の 500ppm-金属イオンの塩化物水溶液について、20℃, pH4.5~5, 3 時間の固液反応における反応時間と Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ および Zn²⁺ イオンの除去率の関係を示したものである。

b-HAp による 500ppm-Pb²⁺ イオンの除去率は、20℃, 3 時間で平衡状態に到達し、100% を示した。固液反応温度が高い場合の方がイオン交換反応速度は大きくなるため、その除去率は、20℃, 0.5 時間で 59%, 60℃, 0.5 時間で 93% を示した。

ZnCl₂ 水溶液の場合では、pH6.8 以上で Zn(OH)₂ が生成したが、この固液反応 pH 領域 4.5~5 でイオン交換は可能であり、500ppm-Zn²⁺ イオンの除去率は 17% であった。Cd²⁺ と Cu²⁺ イオンの除去率は、それぞれ 33% と 19% であった。

したがって、b-HAp による金属イオンの除去率は、Pb²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ であると考えられる。

700℃ 流動焼成の b-HAp 粉末 1g における 500ppm-Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ および Zn²⁺ イオンとの Ca²⁺ イオンのイオン交換反応率は、それぞれ 13%, 7%, 8% および 7% であり、HAp 構造中でイオン交換される Ca²⁺ イオン量は比較的少ないことが分かった。b-HAp

による金属イオンの除去率と Ca^{2+} イオンのイオン交換反応率は、s-HAp のそれと同様な値⁹⁾を示した。

金属イオンの配位数とイオン半径の関係を表 2¹¹⁾ に示す。

表 2 金属イオンの配位数とイオン半径の関係¹¹⁾

配位数	6	7	8	12
イオン	イオン半径 / nm			
Ca^{2+}	0.100		0.112	0.135
Pb^{2+}	0.118		0.129	0.149
Cu^{2+}	0.073			
Cd^{2+}	0.095	0.100	0.107	0.131
Zn^{2+}	0.075			

イオン半径は、いかなる配位数においても Ca^{2+} イオンより、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} および Zn^{2+} イオンの方が小さく、 Pb^{2+} イオンの方が大きいことが分かる。イオン交換後の b-HAp と s-HAp 粉末では、結晶化学的には、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} および Zn^{2+} イオンは Ca I (columnar Ca) サイトに、 Pb^{2+} イオンは Ca II (screw Ca) に分布される確率が高いと推察される⁶⁾。

以上のことから、流動焼成法により比較的安価で多量に分離・精製された b-HAp は、HAp の結晶性を抑制することにより、pH 調製を行わなくても、s-HAp と同様に金属イオン除去材料などへの応用が可能である。

4. 結言

流動焼成法により b-HAp を多量に分離・精製し、その焼成特性とイオン交換特性を検討した結果、下記の結論が得られた。

- 1) コラーゲン成分の抽出除去条件と流動焼成炉運転条件の相違により、b-HAp の炭素含有量は大きく変化するため、その後の電気炉内焼成で HAp の結晶性と粒子径は著しく異なる。
- 2) b-HAp は、不純物の混入量が少ない Ca^{2+} 欠損型水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}$, $\text{Ca}/\text{P}=1.65 \sim 1.66$) である。
- 3) 750℃流動焼成、1100℃電気炉焼成の b-HAp は、1.74N- CH_3COOH の pH 調製により、平均粒径約

1 μm の均質粒子からなる HAp 単一相が得られる。

- 4) アパタイト粉末による Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} および Zn^{2+} イオンの除去率は、高い反応温度と低い pH で大きくなる傾向を示す。
- 5) 500ppm- Pb^{2+} イオンの塩化物水溶液 400 cm^3 とアパタイト粉末 1g の固液反応では、 Pb^{2+} イオンの除去率は、非晶質 HAp に近い b-HAp で電気炉内 500℃焼成粉末の場合が、s-HAp で未焼成粉末の場合が最も大きく、20℃、pH4.5 ~ 5、3 時間で平衡状態に到達し、100%を示す。
- 6) PbCl_2 水溶液を用いた場合の Pb^{2+} イオンの除去率は、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液を用いた場合より大きい。
- 7) 500ppm- Cd^{2+} 、 Cu^{2+} および Zn^{2+} イオンの塩化物水溶液 400 cm^3 と 700℃流動焼成の b-HAp 粉末 1g の固液反応では、金属イオンの除去率は、20℃、pH4.5 ~ 5、3 時間で、それぞれ 33%、19% および 17% を示す。
- 8) b-HAp による金属イオンの除去率は、 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ である。
- 9) 700℃流動焼成粉末 1g で 500ppm- Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} および Zn^{2+} イオンとの Ca^{2+} イオンのイオン交換反応率は、20℃、pH4.5 ~ 5、3 時間で、それぞれ 13%、7%、8% および 7% である。

以上のことから、流動焼成法により比較的安価で多量に分離・精製された b-HAp は、HAp の結晶性を抑制することにより、金属イオン除去材料などへの応用が可能である。

5. 謝辞

本研究の推進にあたって、御懇切な御教示と御助言を賜った北海道大学工学部教授 小平紘平博士に、牛大腿骨を供給して頂いた上川畜産公社 KK 山近秀和課長ならびに札幌畜産公社 KK 山川広美係長に、ICP 法による定量分析に御指導を賜った当场化学技術部分析技術科高橋徹研究員と富田恵一研究員に、衷心より感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 赤澤敏之、長野伸泰、勝世敬一、北海道立工業試験

北海道立工業試験場報告 No.291 (1992)

場報告：No.290， 19～26 (1991)

- 2) 久保木芳徳：硬組織再建の原理， 17～258， 北海道大学歯学部口腔生化学講座 (1989)
- 3) 青木秀希， 牧島亮男：バイオセラミックス， 78～94， 技報堂出版 (1986)
- 4) Akazawa T., Kodaira K., Phosphorus Research Bulletin, 1, 1, 215 (1991)
- 5) 金澤孝文， 梅垣高士， 門間英毅， 山下仁大：石膏と石灰， 210， 261 (1987)
- 6) 門間英毅：触媒， 27， 237 (1985)
- 7) 鈴木喬：石膏と石灰， 195， 29 (1985)
- 8) 鈴木喬：石膏と石灰， 204， 58 (1986)
- 9) Suzuki T, Hatsushika T, Miyake M, Phosphorus Research Bulletin, 1, 1, 297 (1991)
- 10) 杉山公寿， 三宅通博， 鈴木喬：石膏と石灰， 236， 3 (1992)
- 11) 桐山良一， 桐山秀子：構造無機化学I, 237～238， 共立出版 (1979)