16103

アニオン包接結晶をコアに持つアパタイトナノ結晶の開発
Fabrication of Apatite Nanocrystals on the Surface of C12A7 Crystal

研究代表者 Research leader: 稲田 幹 Miki INADA

九州大学中央分析センター 准教授

Center of Advanced Instrumental Analysis, Kyushu University, Associate Professor

E-mail: inada.miki.300@m.kyushu-u.ac.jp

抄 録

本研究は、アニオンを包接した $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) 多孔体表面をアパタイト結晶で被覆した新規コア-シェル結晶を開発することを目的に行った。計画では、① C12A7 ナノ結晶を合成し、②表面をアパタイト化してコア-シェル結晶を作製し、③擬似体液浸漬法により生体親和性の評価を行う予定であったが、① C12A7 多孔質ナノ結晶の開発についてのみ達成できた。C12A7 前駆体であるハイドロガーネットを合成するため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ゾルと $\text{Al}(\text{OH})_3$ ゾルを混合・熟成した。得られたハイドロガーネットの熱処理により水酸基の脱離に伴う多孔質化とともに C12A7 の結晶化が起り、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える比表面積を有する高結晶な多孔質 C12A7 粒子の開発に成功した。これまでのどの報告よりも高い比表面積を達成でき、本研究の目的に沿った結果であった。

ABSTRACT

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) is composed of cationic cages in which various anions are incorporated. Conventionally, most of reported C12A7 were synthesized by solid state reaction at high temperature above 1200°C using starting reagents such as CaCO_3 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. This strict heating condition causes the undesirable problems such as increase of the C12A7 particle size and decrease of specific surface area (SSA). Liquid phase process is one of the potential methods of synthesis of C12A7 fine particles with high SSA, which does not require high temperature for heat treatment. In this study, C12A7 porous particles were synthesized from $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (hydrogarnet) as precursor prepared by liquid phase process. The synthesized C12A7 were cubic-shaped particles with porous surfaces and the SSA reached the maximum at $55 \text{ m}^2/\text{g}$.

研究背景と目的

マイエナイト $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 C12A7) 結晶は正電荷を帯びたケージ構造内に種々の陰イオン (F^- , Cl^- , OH^- , O^{2-} , O_2^- , O^- , S^{2-} , H^-)

などを包接する結晶である (図 1)。アニオン置換された C12A7 は化学量論組成の C12A7 とは、大きく異なる特性を示し、さまざまな分野で応用が期待されている。特に e^- を包接した C12A7 エレクトライドは、電子放出素子や

Fig. 1 Unit cell of C12A7 crystal. Spheres indicate Ca, Al and O elements in descending order.

還元触媒としての利用が期待されており、高比表面積化が望まれている。C12A7は従来、固相法により1200°C以上の高温で合成されており、得られるC12A7は粗粒で比表面積が低い（～数m²/g）。粉体を得るには粉碎が必要であり、表面に欠陥が導入されるため特性の低下を生じる問題がある。

C12A7のCaサイトを全てSrに置換した物質12SrO·7Al₂O₃（以下S12A7）は、C12A7とほぼ同様の結晶構造を持つが、SrO-Al₂O₃系の準安定相であることからC12A7に比べて合成が難しいとされていた。HayashiらはS12A7固相合成において温度変化に伴った主相変化を調査し、3SrO·Al₂O₃·6H₂O（S3AH6, Sr-ハイドロガーネット）がS12A7前駆体であることを見出した^[1]。C12A7系でも同様な現象が起きると考え、本研究ではC12A7前駆体として3CaO·Al₂O₃·6H₂O（C3AH6, ハイドロガーネット）を液相合成し、C12A7の高比表面積化を目的とした。

さらに、C12A7表面をアパタイト結晶で被覆させ、C12A7が包接するアニオン種によって表面に析出するアパタイトシェルの組成が変化し、コア-シェル間に静電的な分極を持たせてアパタイトの特性向上を図ることを目的とした。ハイドロキシアパタイトCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂に代表されるアパタイト化合物は、人工骨や歯科材料、DNA精製カラムに利用されている。OH⁻サイトは様々なアニオンに置換でき、アニ

オン種によってアパタイトの生体親和性や吸着特性などが変化する。アニオン包接結晶をコアにすることでアパタイトの組成変化とコア-シェル分極効果による特性向上を期待したが、本研究ではアパタイトをC12A7表面に合成することができず、本項については未達成である。

研 究 方 法

三五らにより報告された常圧水溶液法によってC12A7前駆体であるハイドロガーネットを合成した^[2]。粒径の異なる水酸化カルシウムCa(OH)₂と水酸化アルミニウムAl(OH)₃を出発物質として用いた。市販のCa(OH)₂とAl(OH)₃を粗粒（Coarse）な出発原料と定義した。微粒（Fine）原料である水酸化物ゾルは次のように調整した。硝酸カルシウム4水和物と硝酸アルミニウム9水和物をモル比でCa/Al=3となるように秤量し、それぞれ純水に溶解させた。Ca-OH水溶液に10M水酸化ナトリウム水溶液を加え20分間攪拌した。得られたCa(OH)₂沈殿はデカンテーションにより、Al(OH)₃沈殿は遠心分離により、分離、洗浄した。Ca(OH)₂とAl(OH)₃を混合し、水を加えて100°Cで1-5時間還流後、ブフナー漏斗で吸引ろ過し、一晚真空乾燥した。得られた乾燥粉末を500-900°Cで1-6時間焼成した後、副生成相であるCaOを除去するため0.1M NH₄Cl/MeOH溶液で洗浄し、C12A7粉末を得た。得られた試料はXRD, SEM, N₂吸脱着測定により評価した。

研 究 成 果

Ca(OH)₂とAl(OH)₃の混合分散溶液を加熱したところ、原料であるCa(OH)₂とともにハイドロガーネットとCaCO₃水和物（C3A2·CaCO₃·H₂O, C3A·CaCO₃·H₂O）が確認された（図2(I)）。焼成後はC12A7とCaOのピークが確認され（図2(II)）、CaOを0.1M NH₄Cl/MeOH溶液を用いて除去することでC12A7単

相が得られた。原料粒子と 900°C で 6 時間焼成した試料の SEM 像を図 3 に示す。粗大な市販 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用いると不定形粒子が、微粒 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用いると一辺が 1–2 mm 程度の立方体粒子が生成した。生成粒子の形態は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒径とは関係なく $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒径のみに依存し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の粒径が小さい場合にハイドロガーネットの自形である立方体粒子が生成した。

微粒 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用いて生成したハイドロガーネットは平滑な表面を持つ粒子であったが、焼成後に CaO を溶解除去することで表面に 100–200 nm 程度の孔が生成した (図 4)。立方状多孔体の BET 比表面積は最大で $55 \text{ m}^2/\text{g}$ を示し、固相法で合成した C12A7 の比表面積 ($1 \text{ m}^2/\text{g}$) と比べ、飛躍的に高かった。これらのことから、熱処理過程で前駆体であるハイドロガーネット

Fig. 2 XRD of (I) as-prepared and (II) heat-treated samples. The samples were prepared from (a) Coarse Ca-OH and Coarse Al-OH , (b) Fine Ca-OH sol and Coarse Al-OH , (c) Coarse Ca-OH and Fine Al-OH sol, and (d) Fine Ca-OH sol and Fine Al-OH sol, respectively.

Fig. 3 SEM images of sources and heat-treated samples.

Fig. 4 SEM images of heat-treated particles after removal of CaO.

から C12A7 と CaO が、不純物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や CaCO_3 から CaO が生成し、0.1 M $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{MeOH}$ 溶液によって CaO が溶解除去されるこ

とで C12A7 が単相として得られたこと、また、ハイドロガーネットの熱分解ではスピノーダル分解のような現象が起きることが示唆された。

なお、得られた C12A7 立方状多孔体をリン酸溶液に浸漬し、表面へのアパタイト析出を試みたが、合成条件を見出せず、アパタイト生成には至らなかった。今後の課題としたい。

参考文献

- [1] Hayashi K., Ueda N., Matsuishi S., Hirano M., Kamiya T., Hosono H., Solid state syntheses of $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and formation of high density oxygen radical anions, O^- and O_2^- , Chemistry of Materials, 20 (2008) 5987–5996. DOI: 10.1021/cm800666p
- [2] Sango H., Miyakawa T., Synthesis of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in aqueous solution under the atmospheric pressure and rehydration of their thermal decomposition products, Gypsum & Lime, 1987 (1987) 88–98. DOI: 10.11451/mukimate1953.1987.88

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 守谷 静香, 稲田 幹, 榎本 尚也, 林 克郎, “C12A7 微粒子の液相合成とエレクトライド化”, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016 年 3 月 (口頭発表).
2. 守谷 静香, 稲田 幹, 長谷川 丈二, 榎本 尚也,
- 林 克郎, “ハイドロガーネット前駆体の液相合成と C12A7 エレクトライドの作製”, 第 55 回セラミックス基礎科学討論会, 2017 年 1 月 (口頭発表).
3. 稲田 幹, 守谷 静香, 榎本 尚也, 林 克郎, “ハイドロガーネット前駆体を經由したアニオン包接結晶 C12A7 の開発”, 2017 年度セラミックス総合研究会, 2017 年 9 月 (口頭発表).