ゾル-ゲル法を用いたハイドロキシアパタイト厚膜の 作製とイオン交換性[†]

鈴木 傑* 中根 英樹** 大島 正成**
高橋 実* 引地 康夫***

Fabrication of Hydroxyapatite Sheet by a Sol-gel Method and Its Ion-exchange Characteristics

by

Suguru SUZUKI*, Hideki NAKANE**, Masanari OHSHIMA**

Minoru TAKAHASHI* and Yasuo HIKICHI***

Fabrication of hydroxyapatite (HAp) sheets was attempted by the sol-gel method. The sol, the starting material, was prepared with 5 % sodium alginate solution and sodium diphosphate. The sol sheet was dragged out 0.5~2.0 mm thick on a glass plate with a chromatographic sheet maker and subjected to an ion-exchange process in the solution consisting of $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and CaCl_2 . The gel sheet, after calcium substitution, was fired at 900~1200°C for 1 h. The gel sheet ion-exchanged simultaneously from both sides maintained its shape after firing but became uneven. Therefore, it was tried to produce a flat sheet on an alumina plate by a dip-coating method. The thickness of the sheet was proportional to the number of repeated runs consisting of dip-coating, ion-substituting and firing. The fired HAp can remove Pb^{2+} ions in a strong acidic solution of pH 3 and pH 2 containing Pb^{2+} ions.

Key words: Hydroxyapatite sheet, Sol-gel method, Ion-exchanger, Fired hydroxyapatite

1 緒 言

ハイドロキシアパタイト ($\text{HAp: Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) は動物の骨、歯の無機質の主成分であることから、生体親和性が良く人工骨、歯への応用開発を試みた研究が報告されている¹⁾⁻²⁾。また、 Cl^- , F^- などの陰イオンと OH^- イオンとの間の陰イオン交換だけでなく、陽イオンの Ca^{2+} イオンが Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} などの重金属イオンと陽イオン交換することが知られている。したがって、工業廃水中の有害イオン除去用無機イオン交換体としても期待が持てる³⁾⁻⁵⁾。一般にハイドロキシアパタイトは微小粒子になることが多く比表面積が大きくなり、イオン交換を行うのには適した特徴を持つ半面、均一充てんおよび膜状、繊維状、板状等を成形するには困難を伴うことが多い。今回は、ゾル-ゲル法を利用して、ハイドロキシアパタイトをイオン交換体として取扱いを容易にするため、処理操作に耐え得る強度を持つ多孔質の膜、板状の成形を試みたのでその結果を報告する。

2 実 験

今回は、膜状およびシート状に作製するため、アルギン酸ナトリウム（以下 Na-Alg と略す）にピロリン酸ナトリウム ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) を加えたゾルを出発試料とした。Na-Alg は高い吸着能を有し、ほとんどのイオンとイオン交換し、同時にゲル化する特徴を有する。Na-Alg と $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の混合は岩崎らの HAp 生成の最適条件である重量比 3 を中心に行った。実験フローチャートは Fig. 1 に示した。5%Na-Alg 水溶液に $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ を加え室温で 3 h かく拌脱気し、均一なゾルにし、薄層クロマト作製器により、ガラス板上に 0.5~2.0 mm 厚のゾル膜を作製した。つぎに、 CH_3COOH で pH 6.5 に調整した 0.15 mol $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と 0.1 mol CaCl_2 の等量混合溶液の置換液を用い、ゾル膜中の Na^+ イオンを Ca^{2+} イオンと置換しゲル膜とした (Fig. 2)。ゲル膜は 60°C, 1 h 熟成し、蒸留水で洗浄してから乾燥した。しかる後に、電気炉内で $1.7 \times 10^{-2} (^{\circ}\text{C}/\text{s})$ ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) で昇温し、900~1200°C で 1 h 焼成した。さらに、膜の強度を増すためにディップコーティング法により、薄層を重ね合

† 原稿受理 平成 3 年 8 月 30 日 Received Aug. 30, 1991

* 正 会 員 名古屋工業大学セラミックス研究施設 〒507 多治見市旭ヶ丘, Ceramics Res. Lab., Nagoya Inst. of Tech., Asahigaoka, Tajimi, 507

** 名古屋工業大学セラミックス研究施設 〒507 多治見市旭ヶ丘, Ceramics Res. Lab., Nagoya Inst. of Tech., Asahigaoka, Tajimi, 507

*** 正 会 員 名古屋工業大学材料工学科 〒466 名古屋市中区御器所町, Dept. of Mat. Sci. Eng., Nagoya Inst. of Tech., Showa-ku, Nagoya, 466

Fig. 1. Experimental flow chart to produce hydroxyapatite sheet.

(a) Sol sheet (before ion-exchange).

(b) Gel sheet (after ion-exchange).

Fig. 2. Sol-Gel sheet.

わせる操作を繰り返し、上述と同じ条件で焼成し厚膜を作製することも試みた。

3 結果および考察

均一な膜を作製するにあたり、ゾルの流動性を把握するため、粘性をコーン・プレート型粘度計（レオロジ社製）で測定し、その結果を Fig. 3 に示した。図より、実験に使用したゾルはずり速度とともにわずかに粘性が低下する傾向、すなわち、ずり速度流動化（shear-rate thinning）の現象が見られた。したがっ

Fig. 3. Viscosity of Sol.

て、膜作製時の速度を同じにすることが均一な膜を作るのには良いことがわかった。ガラス板上に引いたゾル膜（Fig. 2）はそのままの状態で置換液中に浸して Na^+ イオンを Ca^{2+} イオンと置換したので、イオン交換はガラス板に接していない自由表面から行われるものと考えられる。そこで、イオン置換の速度を調べるため、Fig. 4(a)のごとくビーカー内にゾルを充し、そのままの状態で置換液内に浸し、ゾルの表面からイオン置換が進む様子を時間の関数として調べ、その結果を Fig. 4(b) に示した。厚さ 4 mm 位までは、比較的置換速度が大であることが分かったので、今回の膜厚 0.5~2.0 mm では、置換に要する時間は 3 h 位で完了

(a) Photographs of the starting sol and after 10 h.

(b) Substituted thickness as a function of time.

Fig. 4. The substitution of calcium for sodium.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns after firing at 900°C for 1 h.

すると判断した。置換液を通した膜はゲル膜となり、容易にガラス板からはく離できるので、これらの乾燥膜を 900°C で 1 h 焼成した。得られた膜を X 線解析により調べてみると、HAp のみならず β -TCP (リン酸三カルシウム: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) も共存していること

Fig. 6. SEM photograph after firing at 900°C for 1 h.

Fig. 7. HAp sheet produced with a wire netting after firing at 900°C for 1 h.

Fig. 8. SEM photograph at the cross section of HAp sheet produced with a wire netting after firing at 900°C for 1 h.

がわかる。また、昇温速度は遅いほど (1°C/min), HAp 生成に有利なことがわかった (Fig. 5)。できあがった膜は、強度が充分でなく、小片に分解することが多かった。SEM により焼成膜の表面を観察してみると、Fig. 6 に示したごとく、A、B 面とで様子が異なることがわかる。つまり、A 面から Na^+ イオンが Ca^{2+} イオンに置換していくと考えられるが、置換後 A、B 面が全く同じ状態とはならず、したがって、乾燥および焼成時に、膜の膨張、収縮が一樣にならず、クラックが入り破壊したものと考えられる。そこで、膜の両面を同じ状態にするため、置換液中で両面から同時にイオン置換することを試みた。ガラス板に代わり金網を用いて膜作製を行い、そのままの状態で置換液内に浸し、充分な時間を費やして後乾燥した。金網からゲル状膜は容易にはく離できるので、前述と同じ条件、1°C/min で昇温し、900°C で 1 h の焼成を行った。結果は Fig. 7 に示したごとく、収縮がまだ一樣ではないが、ハンドリング可能な程度の強さを持つようになった。SEM で微構造を観察してみると Fig. 8 のように両表面に微粒子が集まり中心部

Fig. 9. SEM photograph of HAp sheets produced by a dip-coating method after firing at 900°C for 1 h.

が疎になるような構造がみられた。すなわち、均一膜構造にはなっていないので膜の膨張、収縮も一樣ではなく強度も期待したほど出ないのかも知れないと考えられる。ゾル膜を置換液中でイオン交換させる際、 Na^+ イオンと Ca^{2+} イオンの置換はゾル膜の表面から行われ、順次内部へ進みゲル化して行くと考えられる。表面層がゲル化すると Ca^{2+} イオンは膜の内部へ到達し難くなり、したがって、もともと Ca^{2+} イオンが疎の状態にあり、焼成中に有機成分が昇華して焼成後中心部付近が空孔の多い構造になったものと思わ

Fig. 10. Thickness of HAp sheet as a function of dip-coating times.

れる。そこで、生成粒子の偏りを防ぐため、薄層を重ね合わせ厚膜を作製することをディップコーティング法を用い試みた。1 % 溶液 ($\text{Na-Alg}/\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7=3$, $\eta=0.2$ Pas) にアルミナ板を定速 ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) で浸し、取り出す操作を行い、しかる後に置換液内でイオン置換し、ゾル-ゲル化の操作を繰返し行い膜厚を増すようにした。しかし、ディップ回数は5回が限度で、それ以上ではアルミナ板からはく離脱落の現象が見られ、焼成後の膜厚も $\sim 0.4 \mu\text{m}$ が限度であった。そこで、ディップコーティング、イオン置換、焼成する操作を繰返すと Fig. 9 に示すように、ほぼ一様に積層することがわかり、繰返し回数と膜厚との関係をみると Fig. 10 のようにほぼ直線関係になった。以上試みた二つの膜作製の方法により、ゾル-ゲル法を応用して HAp の膜を作ることが可能になった。また、900°C で焼成した膜は前述の X 線解析 (Fig. 5) から β -TCP も共存することが判明したが、

ICP 分析 (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry) により、Ca, P の比を調べてみると、 $\text{Ca}/\text{P}=1.54$ であることがわかった。さらに、高温焼

Fig. 11. X-ray diffraction patterns after firing at 900°C and 1200°C for 1 h.

Table I. Removal of Pb^{2+} ion from $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution of pH 3 and pH 2 by fired HAp.

Sample	A (900°C)		B (1200°C)	
	pH 3	pH 2	pH 3	pH 2
Removal of Pb^{2+} (%)	18.8	98	11.2	66
Molar ratio of $\text{Pb}:\text{Ca}$	1.0:0.9	1.0:1.0	1.0:1.0	1.0:1.0

成 (1200°C で $\text{Ca}/\text{P}=1.65$) したもののほど、理論値、 $\text{Ca}/\text{P}=1.67$ に近づき、X 線解析でも 1200°C で焼成すると β -TCP がなくなり HAp のみが生成することになった (Fig. 11).

ゾル-ゲル法を用い、焼成して作製した HAp の性質を調べるのに、廃水中に含まれると厄介な重金属イオンである Pb^{2+} イオンとのイオン交換性を調べた。硝酸鉛 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) を塩酸 (HCl) で pH 3 および pH 2 に調整した水溶液を用意し、HAp を浸し重金属 Pb^{2+} イオンの除去実験を室温で行った。24 h 後にろ液中の Pb^{2+} イオンの定量を EDTA (エチレンジアミン四

酢酸) 滴定により行い、 Pb^{2+} イオンの除去量を調べた。同時に Ca^{2+} イオンおよび Pb^{2+} イオンと Ca^{2+} イオンの含量についても定量を行い、さらに、 Pb^{2+} イオン除去実験後の HAp の X 線回折測定も行った。 Pb^{2+} イオンを含有する実際の廃液は一般に低 pH 域にあり、また、HAp による Pb^{2+} イオン除去は、一般に低 pH 域ほど良いことが報告されているが³⁾、低 pH 域ほど HAp 自身が溶解する可能性がある。今回 900°C、1200°C で焼成した HAp を用いたところ、より低 pH 域でも溶解し難いことが判明したので、pH 3 および pH 2 域でのイオン交換性を調べてみることにした。滴定実験結果より、900°C 焼成の HAp (Sample A) では Pb^{2+} イオンの除去率は pH 3 で ~19%, pH 2 で 98% であり、 $\text{Pb}^{2+}:\text{Ca}^{2+}=1:0.9$ (pH 3), $1:1$ (pH 2) となり、除去が吸着ではなく、イオン交換であることがわかった (Table I)。 Pb^{2+} イオン除去実験後の試料の X 線回折パターンを Fig. 12 に示した。pH 2 でイオン交換実験を行った方が、 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ に変わっていることが図よりはっきりわかる。しかも、HAp の骨格構造が分解することなく、 Pb^{2+} イオンと Ca^{2+} イオンが交換し結晶性も保っているとみることができた。したがって、今回の焼成した HAp は、低 pH 域でイオン交換体として充分に利用できるものと思われる。

4 総 括

アルギン酸ナトリウムにピロリン酸ナトリウムを加えたゾルを出発原料としてハイドロキシアパタイト膜の作製を試み、以下のようなことがわかった。

- (1) ゼルはわず的速度流動化 (Shear-rate thinning) の現象を示す。
- (2) ゼル膜はカルシウム含有の置換液内で Na^+ イオンを Ca^{2+} イオンに置換し、ゲル膜とすることができる。
- (3) ゼル膜の両面から同時にイオン置換したゲル膜の方が焼成後、より強いハイドロキシアパタイト膜を形成する。
- (4) HAp は昇温速度が遅いほど、また、焼成温度が高いほど生成しやすい。
- (5) デイップコーティング法を用い、薄層を重ね合わせるにより、より均一な厚膜を作製することができ、また、ハイドロキシアパタイトの膜厚はデイップコーティング、イオン置換、焼成の操作を繰返す回数に比例する。
- (6) 焼成したハイドロキシアパタイト中の Ca^{2+} イオンは低 pH 域で Pb^{2+} イオンと 1:1 のイオン交換を行う。

本研究は平成 2 年度文部省科学研究費補助金 (一般 C) により実施したことを記し、謝意を表します。

(a) Sample A: HAp fired at 900°C for 1 h.
(b) Sample B: HAp fired at 1200°C for 1 h.

Fig. 12. X-ray diffraction patterns after ion exchange.

(平成2年10月2日 日本化学会第60秋季年会(連合討論会)にて講演)

参 考 文 献

- 1) 青木秀希, 加藤一男, セラミックス, **10**, 469 (1975).
- 2) G. L. deLange "CRC Hand-book of Bioactive Ceramics", vol. II, p. 61 (1990) CRC Press
- 3) T. Suzuki, T. Hatsushika and M. Miyake, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **1**, 78, 3605 (1982).
- 4) T. Suzuki, K. Ishigaki and M. Miyake, *ibid.*, **1**, 80, 3157 (1985).
- 5) Y. Takeuchi, T. Suzuki and H. Arai, J. Chem. Eng. Jpn., **21**, 98 (1988).
- 6) 岩崎弘通, 金子泰成, 材料, **37**, 60 (1988).

書 評

"Extraction, Refining and Fabrication of Light Metals"

Mahi Sahoo and Peter Pinfeld (編)

(1991年, Pergamon Press 発行, 26×18.5 cm, 472ページ, £ 79.00)

"Materials Performance Maintenance"

R. W. Revie, V. S. Sastri, M. Elboudjaini, E. Ghali,
D. L. Piron, P. R. Roberge and P. Mayer (編)

(1991年, Pergamon Press 発行, 26×18.5 cm, 360ページ, £ 56.00)

双方とも1991年にカナダのオタワで開催されたカナダ金属学会(CIM)総会の期間中に組織された同名の国際シンポジウムのプロシーディングスである。最近日本でも大きな学会では、それぞれの部門などが中心になって、オーガナイズドセッションとか、ワークショップと称して特定のテーマについての論文を集めて、議論を深めることが多いが、このシンポジウムもそのようなものである。筆者の知る限りでは、わが国では、いわゆる前刷集は全体で一括して配布されるが、北米などではこのようにそれぞれのシンポジウム毎に full paper がまとめられ、このように一冊のプロシーディングスとして出版されることがある。わが材料学会でもこのような試みは一考の余地があろう。

さて、前者は軽金属、とくにアルミニウムやマグネシウム、およびそれらの複合材料の製造、プロセッシングに関して35編の論文を、後者には金属の腐食を中心とする耐環境性、防食などを取り扱った論文が25編集められている。

前者について言えば、日本の大学では鋳造は過去のものとして、それを扱う金属系の研究者は最近極めて少なくなったが、軽金属やその複合材料を中心とする鋳造の問題、特にその熱・力学的シミュレーション手法の開発などは、ますます重要な問題として、再認識されていることが解り、及ばずながらこれに携わっている評者は意を強くした次第である。

(京都大学工学部 井上 達雄)