速 報

ゾル-ゲル法によるホタテ貝殻からの ハイドロキシアパタイト合成と結晶形状特異性

小林 淳哉^{1*}・Kelvin Ng WIJAYA²

Shape Specificity of Crystal of Hydroxyapatite Synthesized by Sol-Gel Method from Scallop Shell

Junya KOBAYASHI^{1*} and Kelvin Ng WIJAYA²

¹National Institute of Technology, Hakodate College, Hokkaido 042-8501, Japan

²Department of Environmental and Life Science, Toyohashi University of Technology, Aichi 441-8580, Japan

Abstract

We synthesized hydroxyapatite (HAp) by the sol-gel method based on reaction of phosphoric acid and the calcium acetate obtained by dissolving scallop shells in acetic acid. The synthesized HAp was the crystal that is flat and elliptical shape (50–100 nm). On the other hand, HAp from the commercial calcium acetate is large crystal of irregular shape. Mg^{2+} , K^{+} and Na^{+} ions were contained in HAp from scallop shell. Effective utilization of waste scallop shell as a high value-added product such as adsorbent or artificial biomaterial can be expected.

Key words: Hydroxyapatite, Sol-Gel Method, Shape specificity

1. 目 的

ホタテガイの漁獲量は平成 26 年度で約 23 万トンであり、産業廃棄物としての貝殻の重量はその約半分を占める。ホタテガイ貝殻は土壌改良剤などに活用されているが、リサイクルの主たる目的は、廃棄物の保管用地確保であり、製品価格とリサイクルコストの関係からすると、より高付加価値な製品へ再利用することが期待される。また、貝殻の主成分は炭酸カルシウムであるが、同じく炭酸カルシウムを主成分とする石灰石の生産量が年間約 1 億 7 千万トンであることから、石灰石に由来する原料からの製品との差別化も重要である。

ハイドロキシアパタイト（以後 HAp）は吸着剤や骨充填材などの医療用材料として付加価値が高い。一方、ゾル-ゲル法は、金属アルコキシドの加水分解による無機材料合成法であり、合成された粒子が微粒子化、粒径均一性を示すことが多いのが特徴である¹。そこで、本研究では、ホタテガイ貝殻を原料としたゾル-ゲル法に

よるハイドロキシアパタイトの合成方法を見出し、さらに貝殻を利用することによる粒子形状の特徴を明らかにすることを目標とした。

2. 実験方法

2.1 ゾル-ゲル法による HAp 合成

ホタテガイ貝殻を空气中 800°C で 3 h 焼成し、焼成物を 0.1 mol/L の酢酸水溶液に溶解させた。溶解せずに残存した貝殻をろ過後、ろ液をロータリーエバポレーターで蒸発乾燥させたのち、さらに乾燥器で 110°C、1 h 乾燥させた。その後、乾燥試料はエチレングリコールに溶解させた。このエチレングリコール溶液に対し、リン酸溶液を 4°C の環境下で滴下してゲルを生成させた。リン酸の滴下量は、貝殻を酢酸に溶解させ乾燥させた試料が酢酸カルシウムであると仮定し、HAp ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) 中のカルシウムとリンの化学量論比から Ca:P=5:3 のモル比になるようにした。

生成したゲルをロータリーエバポレーターで乾燥後、さらに乾燥器で 110°C、24 h 乾燥させた。乾燥試料は、赤外線イメージ炉にセットし、純水に窒素ガスをバブリングさせて発生させた H_2O/N_2 を導入しながら焼成した。焼成は、室温から 30 min で 600°C まで昇温し、2 h 保持後、引き続き 800°C まで 20 min かけて昇温し、2 h 保持

キーワード：ハイドロキシアパタイト、ゾル-ゲル法、形状特異性

¹ 函館工業高等専門学校

² 豊橋技術科学大学生命環境工学科

平成 29 年 8 月 17 日受理

*e-mail: kobayasi@hakodate-ct.ac.jp

後、室温まで自然冷却することで行った。同様の方法で、市販の酢酸カルシウムをエチレングリコールに溶解させた場合の実験も行った。

2.2 キャラクタリゼーション

調製した試料はCu K α を用いたX線回折（以後XRD）で結晶構造を明らかにした。また、フィールドエミッション走査電子顕微鏡（以後FE-SEM）で結晶形状を観察した。比較のため、市販の2種類のハイドロキシアパタイト（ワコー純薬製：カタログ番号011-14882, Hydroxyapatite, monoclinic, 以後HAp-WAKOと太平化学産業製、製品名HAP-100）もまた測定した。なお、HAP-100は人工骨・人工歯根等の生体材料、骨充填剤、カラムクロマト用充填剤としての用途を持つ。

ゾル-ゲル法で合成した試料は、波長分散型蛍光X線分析（以後XRF）により、微量金属元素を定量した。

3. 結果と考察

3.1 XRDによる結晶構造の解析

Fig. 1に酢酸水溶液に溶解後に乾燥させた試料のXRDパターンを示した。

$2\theta = 10\text{--}30^\circ$ の範囲の主要ピークは酢酸カルシウムの回折線と一致した。 30° より高角度側に現れた多数のピークもまた大部分は酢酸カルシウムに一致したが、未確定のピークもある。以後はこの乾燥試料をホタテガイ由来の酢酸カルシウムとして取り扱うこととした。

Fig. 2にホタテガイ貝殻由来あるいは市販の酢酸カルシウムを原料としてゾル-ゲル法で合成した試料と、市販の2種類のHApのXRDパターンを示した。

ゾル-ゲル法で合成した試料は、酢酸カルシウムが貝殻に由来するかどうかによらず、市販品との比較からHApであった。HApには単斜晶系と六方晶系があり、一般には空間群P63/mの六方晶系として表される。単斜晶系のHApは、 200°C 以上では六方晶系に相転移することから²、今回の焼成条件ではJCPDSカード（9-0492）などに代表される六方晶系であると推定している。なお、

Fig. 1 XRD pattern of a sample obtained by drying the solution after dissolution of scallop shell with acetic acid.

HAp-WAKOは製品名からは単斜晶系であるが、HAP-100にはその記載はないが、六方晶系であると考えられる。

ホタテガイ貝殻を原料としてゾル-ゲル法で合成した試料はXRF分析からナトリウムが1.01%、マグネシウムが0.65 wt%, カリウムが0.19%含まれていた。これらの金属元素はカルシウムイオンと置換して、六方晶系をとっていると推定している³。

3.2 FE-SEMによる結晶形状観察

Fig. 3に焼成後の各試料のFE-SEM写真を示した。ホタテガイ貝殻からの酢酸カルシウムを原料とした場合、 $50\text{--}100\text{ nm}$ の扁平な形状のHApが観察された。一方、市販の酢酸カルシウムを用いた場合には、特徴ある形状を示さず、焼成処理により焼結も進んでいる。なお、HAp-WAKOのHApは単斜晶系の柱状構造であり、

Fig. 2 XRD patterns of samples synthesized from (a) calcium acetate derived from scallop shell and (b) commercial calcium acetate, and (c) HAp-WAKO, and (d) HAP-100.

Fig. 3 FE-SEM images of HAp from (a) scallop shell and (b) commercial calcium acetate, and (c) HAp-WAKO, and (d) HAP-100.

HAP-100 はより小さな柱状の結晶が凝集している。今回ホタテガイ貝殻からゾル-ゲル法で合成した HAp が特異的な構造を取った原因は、貝殻中の Mg^{2+} , Na^+ , K^+ が Ca^{2+} イオンと置換して固溶することによる結晶成長が関係していると考えている。したがって、ホタテガイ貝殻には、HAp の特徴的な結晶成長を促す金属イオンがあらかじめセットされているとみなすことができ、貝殻の高付加価値製品への展開が期待できる。

4. 結 言

ホタテ貝殻に由来する酢酸カルシウムからゾル-ゲル法で扁平な形状を持つ HAp を合成できた。また、HAp 中にマグネシウムイオンを含むことは骨芽細胞の成長に有利であるので、貝殻を原料とすることはバイオセラミックスとしての用途で利点となる可能性がある。こうした用途への活用を目指すために、タンパク質など有機

物の吸着活性を評価する必要がある。さらに、HAp の形状や組成は、反応中の溶液の pH の影響も受けることが知られている⁴。また、ホタテ貝殻は産地や生育環境で微量金属イオン量がわずかに異なることも知られているので、貝殻の個体差や調製条件が結晶形状に与える影響を明らかにしていくことが今後の研究課題である。

References

1. A. Ueno: *Hyomen no Kagaku, Gakkai Shuppan Center* (Tokyo), pp. 325 (1985)
2. T. Saito, K. Hashimoto, Y. Toda: *J. Jpn. Soc. Colour Materi.*, **70**, 1, pp. 26–34 (1997)
3. A. Bigi, G. Falini, E. Foresti, M. Gazzano, A. Ripmonti, N. Roveri: *Acta Cryst.*, **B52**, pp. 87–92 (1996)
4. Y. Masuda, K. Matsubara, S. Sakka: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **98**, 1143, pp. 1255–1266 (1990)