

# 強磁場印加下における均一沈殿法による 水酸アパタイトの合成

林 英子<sup>1)</sup>\* 勝又靖博<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>千葉大学・教育学部

<sup>2)</sup>千葉大学教育学部・学部生

## Magnetic effect on synthesis of hydroxyapatite prepared by homogeneous precipitation method

HAYASHI Hideko<sup>1)</sup>\* KATSUMATA Yasuhiro<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Faculty of Education, Chiba University, Japan

<sup>2)</sup>Faculty of Education, Chiba University: Student, Japan

骨や歯の無機質主成分である水酸アパタイトは、生体材料や、吸着剤などとして様々な研究が行われている。本研究では、尿素の加水分解による均一沈殿法により水酸アパタイトを合成する際に、強磁場を印加し、結晶形態や結晶成長にどのような影響が出るか、検討を行った。6 Tの磁場を印加したところ、すべての合成温度で結晶形態を維持したままで、結晶性の向上が見られた。また、80 °Cでの還流においては、その効果がより顕著であることが確認された。

Hydroxyapatite was synthesized by homogeneous precipitation method under magnetic field of 6 T at the temperature of 80 to 95 °C. The effects of magnetic field on the morphology of precipitates were studied. The resultant precipitates were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction analysis (XRD). It was found that the shapes of the precipitates under magnetic field at each temperature were not changed from those obtained under no magnetic field. But the crystallinity of precipitates was enhanced a little at each temperature under magnetic field.

キーワード：水酸アパタイト (hydroxyapatite) 反磁性物質への磁場効果 (magnetic effect on diamagnetic substance)  
均一沈殿法 (homogeneous precipitation method) 溶液 (solution) pH

### 1. はじめに

尿素を用いた均一沈殿法は、尿素を含む水溶液を加熱することで、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ の化学反応で尿素が加水分解してアンモニアが生じ、溶液全体のpHを均一に上昇させて沈殿をゆっくり析出させる方法である。特別な実験器具がなくても還流装置があれば手軽に実験でき、また、液中のpHを測定することで沈殿析出時にはpHが変化することも確認できる、教育的な効果もある沈殿の合成方法である。

歯や骨を構成する水酸アパタイト (HAp:  $(\text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) は、骨充填剤や人工歯根などのバイオセラミックスの材料、および、金属イオンやタンパク質などの吸着剤などとして様々な研究が行われている。均一沈殿法により水酸アパタイトを合成すると、尿素由来の炭酸イオンを含む炭酸含有水酸アパタイト ( $\text{CO}_3\text{HAp}$ ) が生成し、繊維状の形態をもつ沈殿が得られている<sup>1,2)</sup>。アパタイトの結晶は異方性のある六方晶系に属しており、a面とc面という二つの結晶面を持っている。結晶面により表面の電荷が異なることから、タンパク質やアミノ酸などの吸着特性が異なることが明らかになっている<sup>3)</sup>。そのため、均一沈殿法による $\text{CO}_3\text{HAp}$ の合成においても、金属イオンやアルコールなどの添加剤を

加えた条件で形態制御の観点からの研究が行われている<sup>4)</sup>。

近年、無冷媒型の超電導マグネットの普及により、研究室レベルで数テスラの強磁場が容易に発生することが可能になったことから、非磁性物質とも呼ばれる反磁性物質においても、磁場の印加による効果が検討できるようになっている。HApは六方晶系であることから結晶に磁気的な異方性があり、水中に分散した微結晶に磁場を印加すると、結晶のc軸が磁場印加の方向に対して垂直に配向することが確認されている<sup>5,6)</sup>。水中に懸濁した微結晶が強磁場中で配向するのであれば、強磁場下において結晶を析出させた場合について、その形態への効果が見られるのではないかと考え、磁場中で均一沈殿法によりHAp沈殿の合成を行うこととした。

HAp沈殿の合成には、リン酸イオンを含む溶液とカルシウムイオンを含む溶液を直接混ぜて沈殿を析出させる方法があるが、混合した瞬間に局所的に沈殿が一度に析出してしまうため、磁場の印加効果を確認するには不適である。その点均一沈殿法を用いると、磁場中において、時間をかけて徐々に沈殿を合成することができる利点がある。本研究では、超電導マグネットのボア内で還流が可能な装置を作成して、磁場印加の有無での結晶の形態について観察をおこなうこととした。

\*連絡先著者：林 英子 hayashi@faculty.chiba-u.jp

## 2. 実験

### (1) 溶液調製

硝酸カルシウム四水和物、リン酸二水素アンモニウム、尿素、および、硝酸は、全て和光純薬製試薬特級を用いた。既報<sup>1)</sup>に従い、硝酸カルシウム、リン酸二水素アンモニウム、尿素の濃度がそれぞれ0.167 mol/L、0.100 mol/L、0.500 mol/Lとなるように硝酸水溶液で溶解して200 mLの溶液を調製した。溶解に用いた硝酸の濃度は、既報とは変更し0.02 mol/Lとした。

### (2) 還流装置の作成

超伝導マグネットの内径10 cmボア中でフラスコを加

熱可能な銅製の加熱容器を作成し、図1に示す様なシステムを用いて温度制御をおこなった。加熱容器は中に入れる外径7 cm、容積300 mLの円筒型フラスコに合うように銅板とハンダを用いて自作し、銅製容器の外側にヒーターと温度センサーをとりつけ、その周囲には断熱材として架橋ポリエチレン発泡体とアルミ蒸着シートを巻いた。フラスコと銅製容器の間にはシリコンオイルを少量入れて熱伝導を改善した。

強磁場印加に用いた超伝導マグネット (JMT製JMTD-6T100HH) の写真を図2に示す。図3に示すようにマグネットの直径10 cmのボア内の磁場中心に、溶液の中心部をセットし還流を行った。

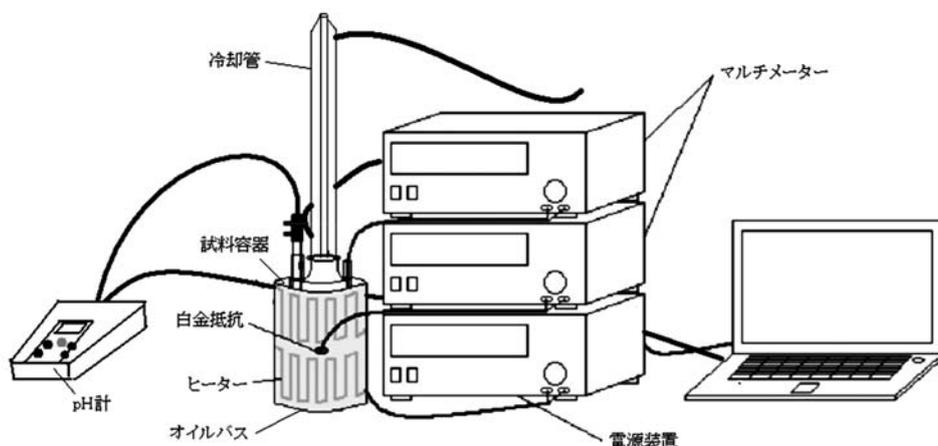


図1 還流装置の概略図

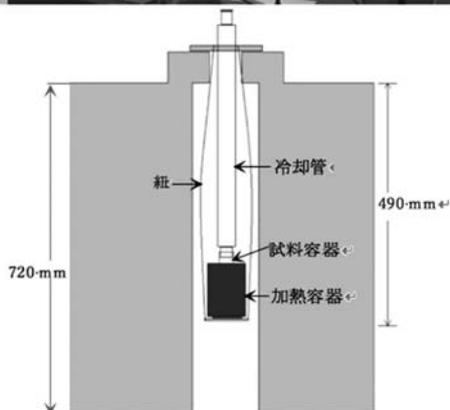


図2 超伝導マグネットの写真 (上図) とマグネット内に設置した還流加熱器具の概略図 (下図)  
マグネットのボア (直径100 mm) 内に紐を用いて、還流容器を吊している。

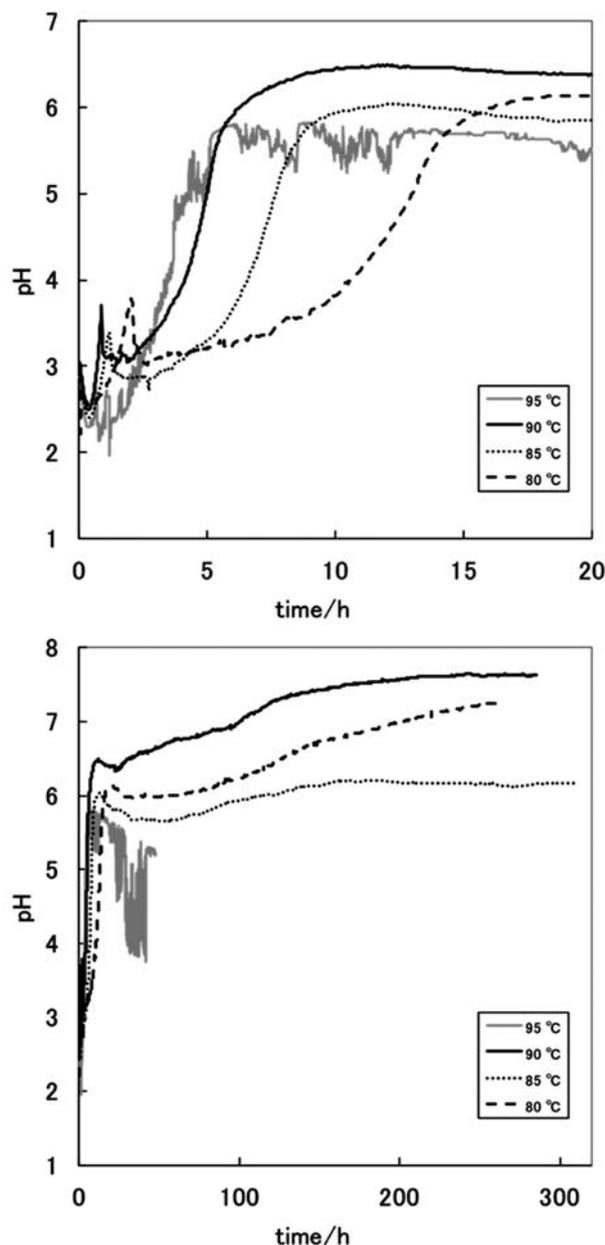


図3 還流合成時の試料溶液のpHの時間変化  
磁場印加無しでの合成、上図は最初の20時間の拡大図

### (3) 沈殿の合成と同定

磁場の印加無しと6 Tの磁場印加下において、80、85、90、および、95℃の一定温度で、還流を行った。温度制御は銅製容器に取り付けた温度センサーの温度でおこなった。磁場を印加しない合成では、pH電極（メトラ社Inlab Semi-Micro-L 外径7 mm、長さ約30 cm）をフラスコに取り付け、溶液のpHを測定した。還流時間は生成物が水酸アパタイト（HAp）の単相になるまでとし、既報<sup>1)</sup>を参考にpHが一定に達したことが確認できるまでおこなった。強磁場印加時にはpHの測定はおこなわず、印加しないときと同じ時間還流した。

生成した沈殿の同定は粉末X線回折（Bruker社製D8ADVANCE）により、形態観察は走査型電子顕微鏡（JEOL, JEM-2100F）によりおこなった。

## 3. 結果および考察

### (1) 還流時のpH変化と還流時間

図3に還流温度80、85、90、および、95℃での、磁場を印加しないときの合成におけるpHの時間変化を示す。溶液の初期のpH上昇は還流温度が高いほど速かった。これは、温度が高いほど尿素の分解速度が速いことによるものである。最初の3時間付近で、pHが3.8程度となるとpHの急激な低下が起こり、このときに沈殿の生成が始まった。その後、一度下がったpHが上昇してpH5.5以上となると、pHが馬の背状に低下もしくは変化が緩やかになり、再びおだやかな上昇が見られる。最初のpHの急激な低下は、過飽和の溶液において、 $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{CaHPO}_4 \downarrow + \text{H}^+$ の反応が起こり、沈殿生成に伴い $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ が $\text{HPO}_4^{2-}$ へ変化する際の水素イオンの放出によるものである。pH5.5付近へのpHの上昇中にリン酸八カルシウム（OCP）などの沈殿が析出し、それ以降の馬の背状のpHの低下はOCPからHApへの変化によるもので、 $\text{HPO}_4^{2-}$ から $\text{PO}_4^{3-}$ への変化による水素イオンの放出によるものと考えられる。この低下が終わり、pHが上昇したところを還流の終点とした。95℃での還流においては、pH電極上に沈殿が析出してしまったためか、大きく上下し正常な測定とは異なる形となった。95℃での還流終了時間は、既報<sup>1)</sup>を基にして48時間とした。

### (2) 生成物の還流温度依存性

磁場を印加しない場合と、6 T強磁場下での合成の生成物について、走査型電子顕微鏡（SEM）による形態観察結果と粉末X線回折の結果を、還流温度95℃（図4）、90℃（図5）、85℃（図6）、および、80℃（図7）についてそれぞれ示す。還流時間は図中に示したとおりである。粉末X線回折の結果から、生成物は何の温度においても、HApの単相であることが確認された。尿素を用いた均一沈殿法では、アンモニアとともに二酸化炭素も加水分解で生じるため、炭酸含有水酸アパタイト $\text{CO}_3\text{HAp}$ が生成することが、赤外吸光分析により明らかになっており<sup>1)</sup>、今回精製したのも粉末X線では区別できないが $\text{CO}_3\text{HAp}$ である。結晶形態は95℃および90℃では主としてイガグリ状の沈殿が生成し、85℃および80℃では主として繊維状の結晶が析出した。この傾向は、磁場印加の有無によって変化しなかった。イガグリ状の沈殿では面指数002面や211面の粉末X線ピークが目立っており（図4、5）、繊維状の沈殿では、100面や300面などa面に関係するピークが大きいことが見て取れる（図6、7）。これは、繊維状結晶の成長している方向がc軸であり、成長に伴い繊維の表面に見えているa面の面積が増えa面由来の回折ピークが高くなっているとして説明できる。既報<sup>1)</sup>においては、80℃から100℃での還流生成物はすべて繊維状の沈殿であったが、本研究においては90℃以上においてはイガグリ状球状の生成物が見られた。均一沈殿法では、還流温度は沈殿の析出（成長）速度に大きく影響している。溶液の液量の違いによる温度分布や加熱器具の違いなどが結晶形態の違いとなって現れたと考えられる。既報<sup>1)</sup>では丸形フラスコ

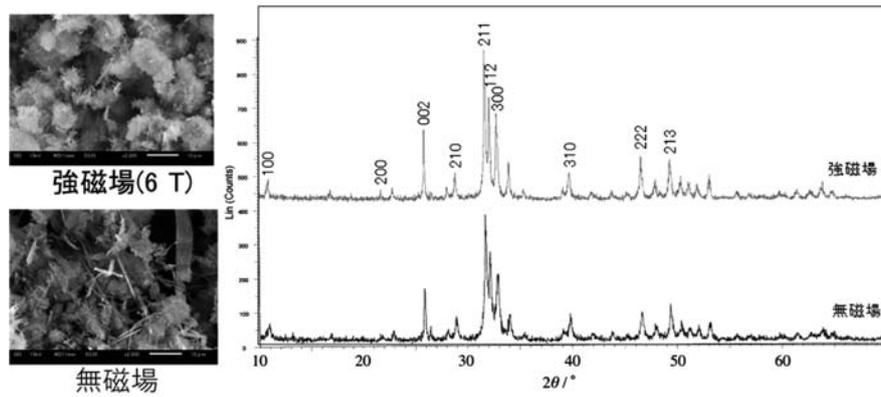


図4 還流温度95℃での生成物のSEM写真と粉末X線回折図（還流時間48時間）  
SEM写真の下部の白いバーは10 μm, 図中の数字はHApの主な格子面指数<sup>7)</sup>（図5～7も同様）

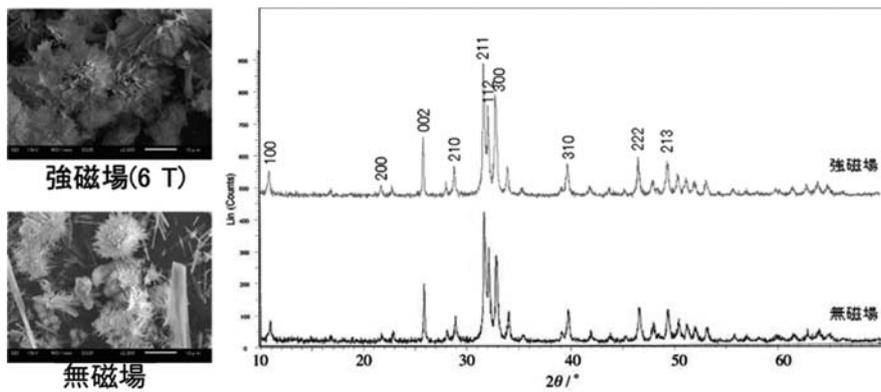


図5 還流温度90℃での生成物のSEM写真と粉末X線回折図（還流時間286時間）

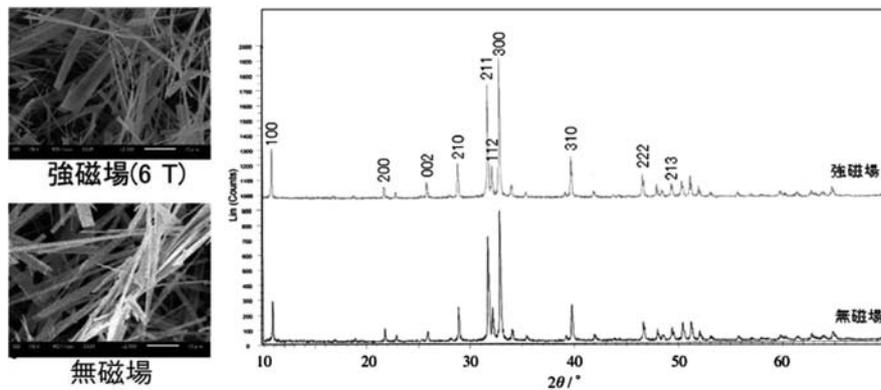


図6 還流温度85℃での生成物のSEM写真と粉末X線回折図（還流時間311時間）

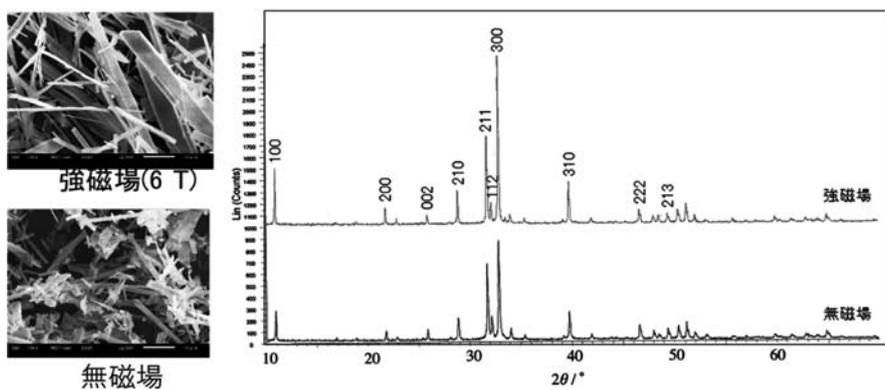


図7 還流温度80℃での生成物のSEM写真と粉末X線回折図（還流時間262時間）

に500 mLの溶液を入れてマントルヒーターで加熱しているが、本研究ではマグネットのボアに入る器具を用いたため、200 mLの溶液を底が平らな円筒型のフラスコに入れて上記の装置で加熱している。液量が少ないことから、還流時の液温の上昇が早く、高温においては、尿素の分解によるpH上昇がより速くなり、イガグリ状の沈殿が生成したものと考えられる。

### (3) 生成物への磁場印加効果

図4から7の各還流温度において、強磁場下と無磁場における生成物の粉末X線の回折ピークを比較すると、どの温度においても、強磁場下の方が回折ピークの高さが高くなっている。このことから、強磁場下で沈殿を合成すると結晶性が良くなることがわかる。これは、HAp微結晶が懸濁液中で磁場配向することが報告されており<sup>5,6)</sup>、結晶成長時において配列が規則正しくなる方向に磁場の印加効果が見られたものと考えられる。各温度について詳細に見ていくと、95℃(図4)においては、磁場を印加した場合は全体的にピーク強度が高くなっており、(211)面のピークの高さに対する(002)面、および、(300)面の強度の比をみると、磁場を印加した場合はしない場合に対して(002)/(211)面の強度比がわずかに高くなり、(300)/(211)面の強度比はわずかに低くなっている。このことはもともと成長しているc面成長に対して、成長促進効果が現れていると考えられる。90℃(図5)においては、磁場を印加した場合に全体的にピークが高くなっており、特にc面に関する(002)面の強度が高くなっており、(211)面のピーク強度との比で見ると、(002)/(211)面の強度比は無磁場の場合とほぼ変わらず、(300)/(211)面の強度比が高くなっていることがわかる。磁場印加はa面の成長に対して促進効果が見られている。85℃では、磁場下において(300)/(211)面の強度比は変わらないが、(100)/(211)面の強度比がわずかに大きくなっており、a面の成長に対して促進効果が見られている。80℃では、顕著に(300)/(211)面、および、(100)/(211)面の強度比が高くなっており、またSEM写真からも繊維状結晶の幅が広いものが増え、長さも長くなっていることから、a面が発達した結晶となっていることがわかる。

均一沈殿法により水酸アパタイトを生成時に磁場を印加すると、結晶成長を促進する方向に効果が現れる。95℃においては、イガグリ状の集合体を構成している個々の薄片状の結晶の表面であるc面の成長を促進するようにはたらいっているが、それ以外の温度ではa面の成

長を促進する方向に効果があると考えられる。これは、HApの反磁性磁化率の絶対値がc軸方向について大きいことから、結晶はc軸を磁場の印加方向に対して垂直になる様に配向するとの報告がされており<sup>5,6)</sup>、本研究においても磁場の印加方向(ボアの長軸方向に対して平行)にc軸方向の結晶成長が促進される傾向があったものと考えられ、その結果として粉末X線回折ピークのa面の強度が高くなる傾向が見られたと考えられる。また80℃において効果が顕著に見られたのは、尿素の加水分解速度が遅く、ゆっくりと結晶成長が進んだためと考えられる。

## 4. 結 論

6 Tの磁場中で均一沈殿法により80℃から95℃の還流温度において、水酸アパタイトを合成した場合、どの温度においても、結晶形態は磁場印加をしない場合に対して変化しなかったが、結晶性についてはわずかに向上することが観察された。特に、80℃で還流した繊維状の生成物では、c軸方向への結晶成長が促進されa面の発達を観察された。イガグリ状の生成物を生じる95℃では、わずかながらc面についての成長促進が見られた。反磁性物質に対しての磁場の影響は、非常に僅かであり、結晶を形態を変化させるほどではなかったが、それぞれの形態での結晶性の向上に対しては効果が見られた。これは、強磁場下において結晶の配向に効果が見られていることと関連していた。

## 参考文献

- 1) 木下真喜雄, 岸岡 昭, 林 英子, 板谷清司, 石膏と石灰, No. 206, 23, 1989.
- 2) M. Aizawa, H. Ueno, K. Itatani, I. Okada, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 501, 2006.
- 3) T. Kawasaki, *J. Chromatogr.*, 544, 147, 1991.
- 4) 相澤 守, 木下真喜雄, 山田耕二, 板谷 清, 岸岡 昭, 無機マテリアル, 5, 387, 1998.
- 5) K. Inoue, K. Sassa, Y. Yokogawa, Y. Sakka, M. Okido, S. Asai, *Materials Transactions*, 44, 1133, 2003.
- 6) 秋山 順, 橋本雅美, 高玉博朗, 永田夫久江, 横川 義之, 岩井一彦, 佐々健介, 浅井滋生, 日本金属学会誌, 70, 412, 2006.
- 7) PDF cards No.00-055-0592 " $(\text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ".