

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K21157

研究課題名(和文) 遷移金属イオン置換ハイドロキシアパタイトの水熱合成と浄化特性評価

研究課題名(英文) Hydrothermal synthesis and investigation of Transition metal added hydroxyapatite for environmental remediation materials

研究代表者

後藤 知代 (Goto, Tomoyo)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：60643682

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機汚染物質の浄化材料としての応用を目的に、遷移金属置換ハイドロキシアパタイト(HAp)の水熱合成と特性制御を試みた。水熱およびソルボサーマル合成の結果、金属イオンのHAp結晶構造中への導入と形態制御は困難であったが、酸化チタン(TiO₂)ナノ粒子を表面に担持した種々のHAp結晶を合成できた。HAp結晶の結晶形態やサイズを任意に変化させることで、酸性・塩基性色素の吸着特性を制御可能であることを明らかとし、触媒担体としてのHApの有用性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、水環境の有機汚染物質除去を目的として、ハイドロキシアパタイト(HAp)を用いた浄化材料開発に取り組んだ。骨の無機成分でもあるHApは身近な材料であり、結晶の形やサイズを変えることで有機物の吸着特性を制御可能と期待される。光触媒である酸化チタンと複合化し有機物分解特性を付与するとともに、HApの結晶形態を変えることで有機物の吸着特性を制御できることを明らかとした。本研究の成果は、新規な環境浄化材料や有機物の吸着材への応用だけでなく、結晶構造・形態制御による特性制御のためのプロセス技術の発展に寄与すると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, synthesis of transition metal added hydroxyapatites were attempted using hydrothermal method for application as environmental remediation materials for decomposition of organic pollutants. Although morphological control and substitution of transition metal ion into HAp structure were difficult, titanium oxide (TiO₂) nanoparticles deposited HAp crystals, which show the various morphologies, were synthesized by hydrothermal or solvothermal methods. The adsorption property of dyes can be controlled by changes in crystal morphology and size of HAp crystals. These findings indicate the usefulness of HAp as catalyst support.

研究分野：無機材料科学

キーワード：ハイドロキシアパタイト 水熱合成 ソルボサーマル合成 結晶形態 吸着 光触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ハイドロキシアパタイト (HAp; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) は、骨の無機成分として知られるリン酸カルシウム的一种であり、生体親和性を有するとともに特異な有機物吸着特性、陽陰イオン交換特性を示す。さらに溶解度が低く、特に中性～塩基性水溶液中では安定に存在することから、カラム充填剤や水中の有機汚染物質や有害無機イオン等の吸着剤としての検討も進められている。

HAp のタンパク質や有機分子に対する吸着特性は、結晶表面に露出する吸着サイトが関与すると考えられており⁽¹⁾、HAp 結晶の形態やサイズ、露出する結晶面の比を変えることで、特性の向上や選択性の付与などが可能となると期待される。この結晶形態、構造やサイズを制御する合成手法として水熱法が知られている。水熱法は、液相からの無機結晶の合成および育成手法の一つであり、水と原料を密閉容器に封入し、沸点以上の高温高压下で溶媒中または飽和蒸気内で原料から結晶を合成する。処理条件や原料、共存分子によって HAp 結晶の大きさや形態を変化させることが可能である⁽²⁾。そこで、この HAp が持つ特異な吸着特性と結晶形態を生かした光触媒材料への応用に注目した。

HAp は、結晶構造中に陽陰イオンを置換することが可能であり、Si 元素の置換による生体親和性向上の試みや⁽³⁾、Ti 元素の置換による光触媒活性の付与が報告されている⁽⁴⁾。Ti 元素の置換のみならず、酸化チタン (TiO_2) ナノ粒子と HAp を組み合わせた光触媒材料としての報告例も多く、HAp の吸着特性の有用性が報告されている^(5, 6)。即ち、これらの既存の報告から、HAp 結晶の形態、構造やサイズを精密に制御すれば、吸着特性の選択性や特性向上が期待でき、光触媒特性にも影響すると考えられる。

2. 研究の目的

そこで、本研究では光触媒特性を示す Ti 元素に注目し、水熱合成法により Ti イオンを HAp 構造中へ置換または TiO_2 との複合化を試みた。HAp の結晶構造、形態および露出する結晶面を制御するため、水熱法と溶媒を用いるソルボサーマル合成を試みた。Ti の複合状態を調べるとともに、生成物の有機物質吸着特性と紫外光照射下での光触媒特性を酸性および塩基性色素を用いて試験した。これらの特性と HAp 結晶との関係性を調べることで、光触媒担体としての吸着特性制御の設計指針の確立を目指した。

3. 研究の方法

(1) 水熱合成およびソルボサーマル合成

まず、尿素分解による水熱法により合成を試みた。0.1, 0.25, 1.0 mol/L (M) の尿素 ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) を含む水溶液を調整し、硝酸カルシウム、30%硫酸チタン ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) 溶液、リン酸水素アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) を水溶液に加えて混合し、硝酸で pH を 2.0 ± 0.5 に調整した。その後、この懸濁液をテフロン容器に入れてオートクレーブに封入し、 160°C で 6 時間水熱処理した。処理後の粉末を超純水で洗浄し、吸引ろ過して凍結乾燥により粉末状の試料を得た。得られた試料の略称を“XM-T-HAp”と記載し、X には使用した尿素濃度を記載する。例えば 1.0M 尿素の場合は 10M-T-HAp とする。

さらに、イソプロパノールを加えたソルボサーマル合成も試験した。水およびイソプロパノール混合溶媒を、18 : 2, 15 : 5, 10 : 10, 5 : 15 (体積比) の割合で調製し、 α 型リン酸カルシウム (α -TCP; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 粉末とチタニウム (IV) イソプロポキシド ($\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$) を混合溶媒に加えて攪拌した。この懸濁液をテフロン容器にいれてオートクレーブに封入し、 150°C で処理した。処理後の試料はエタノールで洗浄し、吸引ろ過後、 60°C で一晩乾燥した。

各試料の結晶相を X 線回折 (XRD) により同定し、結晶形態を走査電子顕微鏡 (SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) により観察した。さらに試料の比表面積を、細孔分布測定装置を用いて窒素吸着脱着から調べるとともに、ゼータ電位を電気泳動光散乱により測定した。

(2) 色素退色試験による光触媒特性評価

退色試験は塩基性色素であるメチレンブルー (MB) と、酸性色素である酸性フクシン (AF) を使用して行った。所定の濃度の色素水溶液を調整し、0.03 g の合成後の各粉末試料をそれぞれ加えて 1 時間遮光条件下で攪拌し、その後、紫外光照射下で攪拌した。試験前後の色素溶液を、紫外可視分光光度計 (UV-Vis) より測定し溶液濃度の変化を、算出した。

(3) 色素の吸着試験

さらに、色素の吸着試験を行った。5~100 ppm 濃度で調整した色素水溶液を準備し、50 mL 遠沈管に色素溶液と合成後の各試料を加えて 25°C で 1 日間振盪した。吸着後の水溶液を UV-Vis により吸収波長を測定し、検量線から試料への吸着量を算出した。

4. 研究成果

(1) 尿素分解法による TiO_2 修飾 HAp 結晶の合成と光触媒特性評価

図 1 に、水熱合成後試料の SEM および TEM 像を示す。すべての条件で HAp 結晶表面に TiO_2 ナノ粒子が担持した HAp 結晶複合体 (TiO_2 修飾 HAp) が生成した。尿素濃度が高い試料では細かな板状結晶が集合したスポンジ状 HAp が生成し、尿素濃度を低下させると針状結晶へと形態が変化した。尿素濃度が高いほど HAp 結晶中の炭酸イオンの割合も多くなり、 TiO_2 ナノ粒子の含有量

に対する HAp の割合も増加する傾向が見られた。これらの違いは、尿素分解による溶液 pH の差によるものと考えられる。尿素分解法では温度上昇により、アンモニア (NH₃) と炭酸 (CO) が生成し溶液の pH を上昇させる。報告されているリン酸カルシウムの溶解度曲線から⁽⁷⁾、pH が高いほど HAp は生成しやすく生成割合が増加したと考えられる。さらに、高 pH では過飽和度が高い条件となり核生成頻度は高く、細かな結晶が得られやすいためスポンジ状結晶が生成したと考えられる。色素の退色試験の結果、遮光条件下ではすべての試料において溶液濃度が低下し、AF が吸着する様子が観察された。スポンジ状結晶である 10M-T-HAp では最も吸着量が高くなる傾向が見られた。紫外光照射下では、処理時間とともにすべての試料で濃度減少が見られ、光触媒反応による退色反応が生じていることが示唆された。そこで、この各試料の吸着特性を調べるため、各試料のゼータ電位と比表面積 (SSA) を測定し、1 時間遮光条件下で反応させた際の吸着割合 (C₀/C) の結果と比較した (図 2)。その結果、比表面積とゼータ電位はともに水熱合成時の尿素濃度が低下するほど、低下する傾向を示した。HAp 結晶のゼータ電位は正に近い値を示し、TiO₂ 粒子は負の値を示すことが分かっている。一方、AF は酸性色素であり、中性の溶液中では負に帯電していると考えられる。即ち、HAp の割合が高い 10M-T-HAp ほどゼータ電位が正に近い値を示すとともに、結晶構造評価の結果から、細かなスポンジ状結晶を有するため比表面積が高くなったと考えられ、10M-T-HAp では AF 吸着量が高くなったと考えられる。これらの結果から、触媒担体として機能する HAp 結晶の形態およびサイズを変えることで、吸着特性が向上することが分かった。一方で、TiO₂ ナノ粒子の割合が色素の吸着と光触媒反応へ影響することが分かった

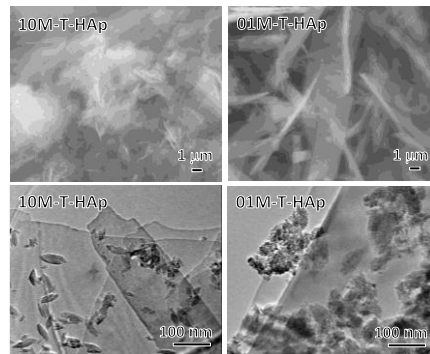


図 1 水熱合成後の 10M-T-HAp と 01M-T-HAp の SEM 及び TEM 観察像

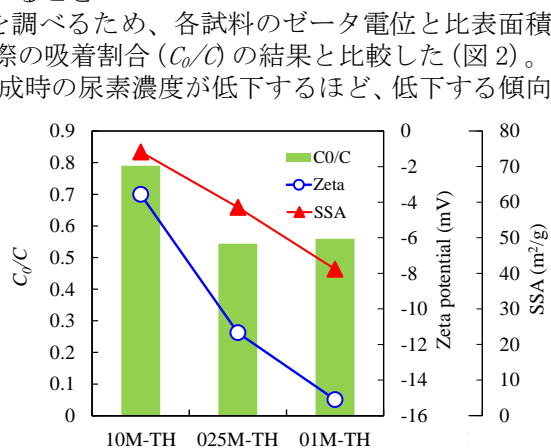


図 2 TiO₂ 修飾 HAp 試料への AF 吸着量とゼータ電位、比表面積の関係

(2) イソプロパノール-水混合溶媒を用いた TiO₂ 修飾 HAp 結晶の合成と光触媒特性評価

次に、イソプロパノール-水混合溶媒を用いたソルボサーマル処理を用いて合成を試みた。すべての条件で HAp と TiO₂ の生成が見られ、イソプロパノールの添加量が高くなるほど複生成物としてβ型リン酸三カルシウム (β-TCP; Ca₃(PO₄)₂) の生成が検出された。HAp 結晶はすべて針状結晶であり、イソプロパノール割合が高くなるほど結晶のアスペクト比とサイズは低下する傾向が観察された。図 3 に示すように、HAp 針状結晶表面に TiO₂ ナノ粒子が担持された、TiO₂ 修飾 HAp 結晶が合成できた。そこで、この合成試料を用いて AF および MB 色素を用いた紫外光照射下での退色試験を実施した。MB とは異なり、AF 濃度は遮光条件下で減少を示し、試料へ吸着する傾向を示した。紫外光照射下では、照射時間とともに MB、AF ともに濃度減少を示し、光触媒による退色反応を示した。この吸着反応に対する HAp 試料の結晶形態の影響を詳細に調べるため、TiO₂ を含まない HAp 試料 UV-Vis の MB と AF に対して吸着試験を実施した結果、AF は平衡濃度に対して吸着量が直線的に増大し、ヘンリーモデルのような吸着挙動を示す一方、MB は吸着量が少なく平衡濃度に対する吸着量はバラつきが大きい傾向が見られた。さらに、TiO₂ を含まない HAp 試料のゼータ電位に対する AF の吸着量をプロットした結果 (図 4)、結晶サイズおよびアスペクト比が大きい試料ほどゼータ電位が負の値を示し、AF の吸着量が直線的に低下する傾向が見られた。即ち、HAp 針状結晶のサイズやアスペクト比を変えることで、吸着特性を制御できることが示唆された。ただし、TiO₂ 試料を含む試料ではゼータ電位は -10 ~ -15 mV 程度の負の値を示し、触媒担体として使用した HAp 結晶の吸着特性に影響することが分かった。

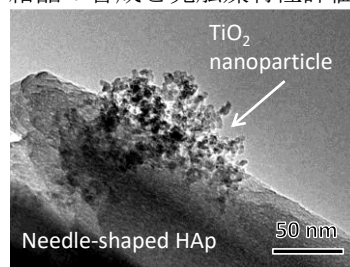


図 3 ソルボサーマル合成 TiO₂ 修飾 HAp 試料の TEM 観察像

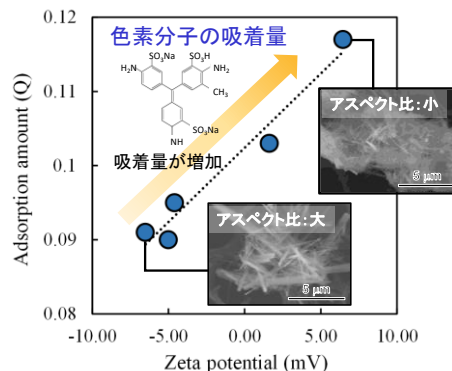


図 4 針状 HAp 結晶のゼータ電位、アスペクト比との AF 吸着量比較

以上の研究から、Ti イオンを HAp 結晶構造中へ置換する当初の目的は完遂できなかったもの

の、TiO₂ナノ粒子が修飾された HAp 複合体の水熱合成に成功するとともに、HAp 結晶形態やサイズ、構造を変化させることで水溶液中の色素の吸着特性を制御できることを明らかにした。さらに、Ti イオンは水溶液中で析出しやすいことから、出発原料として安定性の高い錯体を利用する必要がある等、本研究から今後の合成指針となる多くの知見を得ることができた。

<引用文献>

- (1) T. Kawasaki, *J. Chromatogr. A*, 544 (1991) 147-184.
- (2) M. Yoshimura and H. Suda, "Hydroxyapatite and related materials", Ed. by P. W. Brown and B. Constantz, CRC Press, Boca Raton, FL (1994) pp. 4572.
- (3) N. Patel, et al, *J Mater Sci Mate Med* 16 (2005) 429-440.
- (4) M. Wakamura, et al, *Langmuir* 19 (2003) 3428-3431.
- (5) M. Kamitakahara, et al, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 2283-2287.
- (6) S. Hirakura, et al, *Colloid. Surf. B Biointerface*, 79 (2010) 131-135.
- (7) J. C. Elliot, "Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates", Elsevier, Amsterdam (1994) pp. 3450.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tomoyo Goto, Sung Hun Cho, Chikara Ohtsuki, Tohru Sekino	4. 巻 922
2. 論文標題 Solvothermal Synthesis of TiO ₂ - Modified Hydroxyapatite Using Water-Isopropanol Solution	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 86 - 91
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.922.86	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 後藤 知代	4. 巻 52
2. 論文標題 水酸アパタイトを基材とする浄化材料の水熱合成と特性制御	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 492 - 493
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計27件（うち招待講演 4件/うち国際学会 9件）

1. 発表者名 Tomoyo Goto, Sung Hun Cho, Chikara Ohtsuki, Tohru Sekino
2. 発表標題 Synthesis of morphology-controlled hydroxyapatite and its application as carrier for photocatalyst
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM 13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 後藤 知代, 趙 成訓, 大槻主税, 関野 徹
2. 発表標題 針状水酸アパタイトのソルボサーマル合成と吸着特性制御
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第1回資源・環境関連材料部会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 後藤 知代, 趙 成訓, 大槻主税, 関野 徹
2. 発表標題 針状水酸アパタイトのソルボサーマル合成と光触媒担体としての応用
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2019年度秋季大会(第124回講演大会)(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 後藤 知代, 趙 成訓, 関野 徹
2. 発表標題 水酸アパタイトの吸着特性制御と光触媒応用
3. 学会等名 大阪大学大学院医学系研究科 産業科学研究所懇話会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 後藤知代, 趙 成訓, 大槻主税, 関野 徹
2. 発表標題 イソプロパノールを用いたTiO ₂ 修飾水酸アパタイトの合成と吸着および光触媒特性
3. 学会等名 第13回日本セラミックス協会関西支部学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoyo Goto, Shu Yin, Yusuke Asakura, Sung Hun Cho, Tohru Sekino
2. 発表標題 Hydroxyapatite formation from β -tricalcium phosphate treated by water controlled-release solvothermal process
3. 学会等名 The 6th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (ISHA2018)(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 後藤知代, 殷 しゅう, 朝倉裕介, 趙 成訓, 関野 徹
2. 発表標題 カルボン酸を用いたソルボサーマルプロセスによる水酸アパタイトの合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31 回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoyo Goto*, Sung Hun Cho, Chikara Ohtsuki, Tohru Sekino
2. 発表標題 Adsorption Property of Dye on Needle-shaped Hydroxyapatite Synthesized by Solvothermal Treatment
3. 学会等名 30th Symposium and Annual Meeting of the International Society for Ceramics in Medicine (BIOCERAMICS30) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 後藤知代, 趙成 訓, 大槻主税, 関野 徹
2. 発表標題 水酸アパタイトを基材とする光触媒材料の吸着特性制御
3. 学会等名 ダイナミック・アライアンス第6回アライアンス若手研究交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 後藤知代, 趙 成訓, 大槻主税, 関野 徹
2. 発表標題 水酸アパタイトを基材とする光触媒材料の吸着特性制御
3. 学会等名 ニューセラミックス懇話会第235回特別研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 後藤知代, 趙 成訓, 大槻主税, 関野 徹
2. 発表標題 ソルボサーマル法により合成した針状水酸アパタイトの色素吸着特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoyo Goto, Sung Hun Cho, Tohru Sekino
2. 発表標題 Adsorption Behavior of Acidic Dye on TiO ₂ -Modified Hydroxyapatite as Photocatalyst
3. 学会等名 CJK2017 (2017 China-Japan-Korea Multifunctional Nanomaterials Seminar) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 後藤 知代, 趙 成訓, 関野 徹
2. 発表標題 TiO ₂ 修飾水酸アパタイトに対する酸性色素の吸着および分解特性
3. 学会等名 第12回 日本セラミックス協会関西支部 学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 後藤 知代, 趙 成訓, 関野 徹
2. 発表標題 TiO ₂ ナノ粒子を担持した水酸アパタイトの水熱合成と光触媒特性
3. 学会等名 第5 回アライアンス若手研究交流会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tomoyo Goto, Jee Hoon Shin, Sung Hun Cho, Tohru Sekino
2. 発表標題 Effects of crystal morphology and zeta potential of TiO ₂ -modified Hydroxyapatite on adsorption and photocatalytic decoloration of dye
3. 学会等名 IUMRS-IACM 2017 (The 15th International Conference on Advanced Materials) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 後藤 知代
2. 発表標題 水熱合成法によるリン酸カルシウムの結晶形態の制御
3. 学会等名 バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 後藤 知代, 趙 成訓, 大槻 主税, 関野 徹
2. 発表標題 インプロパノール 水混合溶媒を用いたTiO ₂ 修飾水酸アパタイトのソルボサーマル合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tomoyo Goto, Sung Hun Cho, Chikara Ohtsuki, Tohru Sekino
2. 発表標題 Photocatalyst Property of TiO ₂ -Modified Needle-Shaped Hydroxyapatite Synthesized by Solvothermal Treatment
3. 学会等名 J-K Ceramics 34 (The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 後藤 知代
2. 発表標題 水酸アパタイトの形態制御と浄化特性の評価
3. 学会等名 2017年度第3回界面特性を利用した粒子設計とプロセス開発に関するワークショップ(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 後藤知代、趙 成訓、大槻主税、関野 徹
2. 発表標題 ソルボサーマル法により合成したTiO ₂ 修飾水酸アパタイトの光触媒特性の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2018年年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoyo Goto, Ill Yong Kim, Tohru Sekino, Chikara Ohtsuki
2. 発表標題 Comparative Study of Hydroxyapatite Formation from Calcium Orthophosphates by Hydrothermal Treatment
3. 学会等名 EnCera 2016 (The International Symposium on the Science of Engineering Ceramics) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 後藤知代、趙 成訓、関野 徹
2. 発表標題 水熱法により合成したTiO ₂ 修飾水酸アパタイトの吸着および光触媒特性
3. 学会等名 2016年度 セラミックス総合研究会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Tomoyo Goto, Sung Hun Cho, Tohru Sekino
2. 発表標題 Adsorption and Photocatalytic Decoloration of Acidic Dye on TiO ₂ -Modified Hydroxyapatite Obtained by Hydrothermal Synthesis
3. 学会等名 K-J Ceramics 33 (The 33rd International Korea-Japan Seminar on Ceramics) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 後藤知代, 趙成訓, 関野 徹
2. 発表標題 TiO ₂ 修飾水酸アパタイトの水熱合成とその光触媒特性
3. 学会等名 第20回生体関連セラミックス討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 後藤知代, 趙成訓, 関野徹
2. 発表標題 酸化チタンナノ粒子を担持した水酸アパタイトの光触媒特性
3. 学会等名 ニューセラミックス懇話会 第225回特別研究会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Tomoyo Goto, Sung Hun Cho, Chikara Ohtsuki, Tohru Sekino
2. 発表標題 Solvothermal synthesis of TiO ₂ -modified hydroxyapatite using water-isopropanol solution
3. 学会等名 ISEPD-2017 (18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 後藤 知代, 趙 成訓, 関野 徹
2. 発表標題 TiO ₂ 修飾水酸アパタイトに対する酸性フクシンの吸着特性とその光触媒分解
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2017 年年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考