

N-6

二酸化炭素による水酸アパタイトの溶解機構の解明

Elucidation of dissolution mechanism of hydroxyapatite in the presence of carbon dioxide

○菱澤和樹¹・遠山岳史²・西宮伸幸²○Kazuki SHIBOSAWA¹, Takeshi TOYAMA², Nobuyuki NISHIMIYA²

Abstract: Hydroxyapatite (HAp) is known to be poorly soluble, but substantially solubilized by blowing CO₂. In the present work, higher concentration of HAp was sought under high pressure of CO₂. High concentration of HAp as thick as 8 times as a conventional solution was obtained at 20 °C and 10 MPa for 60 minute blowing of CO₂. This highly-concentrated HAp solution had an ATR absorption band caused by HCO₃⁻. Enhancement of dissolution of HAp would be due to the presence of Ca(HCO₃)₂ by CO₂ blowing.

1. 目的

水酸アパタイト (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, HAp) は生体親和性, タンパク質やアミノ酸などの吸着特性, 重金属イオンとのイオン交換能, 触媒機能などの様ざまな特性をもっており, 今後も広い分野での活用が期待されている. HAp のこのような特性は粒子の形状と結晶性が密接に関連しているため, HAp 粒子の形態制御は材料開発にとって重要である. しかし, 粒子の形態制御は溶解度の高い物質ほど容易であるが HAp は難溶性であり, その溶解量は 0.012 g・dm⁻³ (実測値) と小さいため形態制御はきわめて困難である. このため, HAp を形態制御するためにはオートクレーブを用いた高温・高圧条件下で行うのが一般的である.

一方, 演者らは HAp の形態制御を目的として HAp 懸濁液に二酸化炭素を吹き込むだけの簡便なプロセスにより, 高濃度 HAp 水溶液の調製に成功している¹⁾. この HAp の溶解機構は 1) HAp の構造中に CO₃²⁻が取り込まれることによって, 溶解度の高い炭酸アパタイトとなり溶解する機構, 2) 炭酸カルシウムが二酸化炭素により可溶性の炭酸水素カルシウム (Ca(HCO₃)₂) となって溶解するのと同様の機構, の 2つが考えられるが, 二酸化炭素吹き込み法により調製した HAp 水溶液の濃度は最大でも 0.2 g・dm⁻³ と希薄であり, 溶液中のイオン種の同定は困難である. このため, 二酸化炭素による HAp の溶解機構の解明のためには, より高濃度の水溶液の調製が不可欠である. そこで, 演者らは炭酸カルシウムの溶解量を高める方法の一つである高圧二酸化炭素を用いる方法に注目した. 炭酸カルシウムは高圧二酸化炭素雰囲気下では溶解度が急激に増大することが知られているため, HAp についても同様に溶解度が大きく増大するものと期待される. そこで, 本研究では HAp の溶解機構の解明を目的として, 高圧二酸化炭素条件下での HAp の溶解特性と, 得られた高濃度 HAp 水溶液中のイオン種の同定について検討を行った.

2. 方法

実験は Ca/P 原子比 1.67 の HAp を純水中に懸濁液濃度 0.5 mass% となるよう添加し, 調製した懸濁液を圧力容器の中に入れた. その後, 二酸化炭素を圧力容器内に導入し, 温度 20~80°C, 圧力 0.1~10 MPa で 30~180 分間攪拌, 溶解させ, ろ過によりろ液を回収した. また, 比較として HAp のほかに β 型リン酸三カルシウム (β-Ca₃(PO₄)₂, β-TCP) とリン酸一水素カルシウム二水和物 (CaHPO₄・2H₂O, DCPD) を用いて同様の実験を行い, 二酸化炭素による溶解特性についても検討を行った. なお, 得られた試料のキャラクタリゼーションは, 溶液の Ca²⁺イオン濃度はイオンクロマトグラフィーを用いて測定し, 溶解している炭酸のイオン種の同定は赤外吸収スペクトル (10 回反射 ATR 法) により検討を行った.

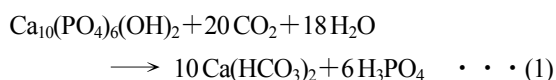
3. 結果

高圧二酸化炭素中で HAp を溶解させ得られた水溶液の Ca²⁺イオン濃度に及ぼす温度と圧力の影響を図 1 に示す. 従来法である二酸化炭素を常圧下で吹き込んだ方法では HAp の溶解量は低く, 溶液中の Ca²⁺イオン濃度は約 80 ppm と希薄であるが, 高圧二酸化炭素中では Ca²⁺イオン濃度は大きく増大し, 圧力の増大に伴い溶解量は増大していく傾向が見られた. 一方, いずれの圧力においても温度の上昇に伴い Ca²⁺イオン濃度は直線的に減少する傾向が見られた. この結

1: 日大理工・院・応化, 2: 日大理工・教員・応化

果から、二酸化炭素による HAp の溶解には二酸化炭素の水への溶解量が重要な役割を果たしていることが示唆された。なお、二酸化炭素は 7.4 MPa 以上、31.1°C 以上の条件下で超臨界状態となる。したがって、10 MPa の条件下において高压二酸化炭素は温度の上昇に伴い超臨界二酸化炭素へ相変化するが、HAp の溶解特性には二酸化炭素の相変化は影響がないことが明らかとなった。また、温度 20°C、圧力 10 MPa の条件下では Ca²⁺イオン濃度は約 660 ppm と最大となったが、HAp の溶解量に換算すると 1.6 g・dm⁻³ となり、この溶解量はこれまでの二酸化炭素吹き込み法に比べ約 8 倍に増大、二酸化炭素を吹き込まない場合の HAp の溶解量と比較しても約 130 倍と大きく増大しており、HAp の溶解量を大きく増大させることが可能であった。そこで、HAp の溶解機構について明らかにするために、この方法で得られた高濃度の HAp 水溶液を用いて得られた水溶液を ATR 法により測定した結果を図 2 に示す。比較のため Na₂CO₃ 水溶液と NaHCO₃ 水溶液を測定したところ、Na₂CO₃ 水溶液中には CO₃²⁻に起因する 1390 cm⁻¹ の吸収が、NaHCO₃ 水溶液中には HCO₃⁻に起因する 1364 cm⁻¹ の吸収が確認できた。一方、高濃度 HAp 水溶液においては HCO₃⁻の吸収のみが観察された。つぎに、比較としてアパタイト構造をもたないβ-TCP および DCPD の溶解特性について検討を行った結果を図 3 に示す。β-TCP および DCPD いずれを用いた場合においても二酸化炭素を吹き込むことにより溶解量はそれぞれ約 19 倍、約 7 倍と大きく増大した。したがって、この結果から二酸化炭素による HAp の溶解は炭酸アパタイトを経由して溶解していないことが確認できた。

以上の結果から、二酸化炭素による HAp の溶解メカニズムは(1)式で示されるように、二酸化炭素を吹き込むことで HAp が可溶性の Ca(HCO₃)₂ とリン酸に分解される機構で溶解していることが結論づけられた。



4. まとめ

二酸化炭素による HAp の溶解メカニズムは(1)式で示されるように、二酸化炭素を吹き込むことで HAp が可溶性の Ca(HCO₃)₂ とリン酸に分解される機構で溶解していることが結論づけられた。

文献

- 1) T. Toyama, H. Nakajima, Y. Kojima, N. Nishimiya, “The 6th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials”, (2008) p.P-9.

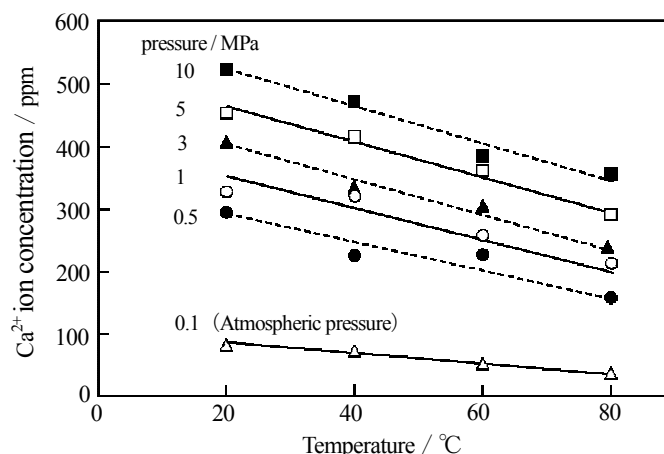


Figure 1 Variation of Ca²⁺ ion concentration with temperature as high-pressure of carbon dioxide changed

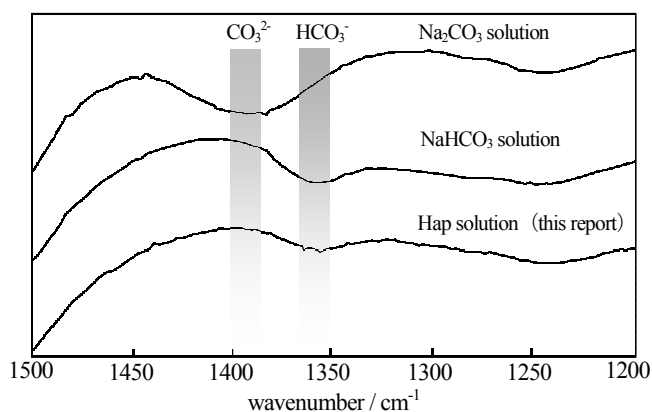


Figure 2 Infrared absorption spectra of various aqueous solutions (ATR method)

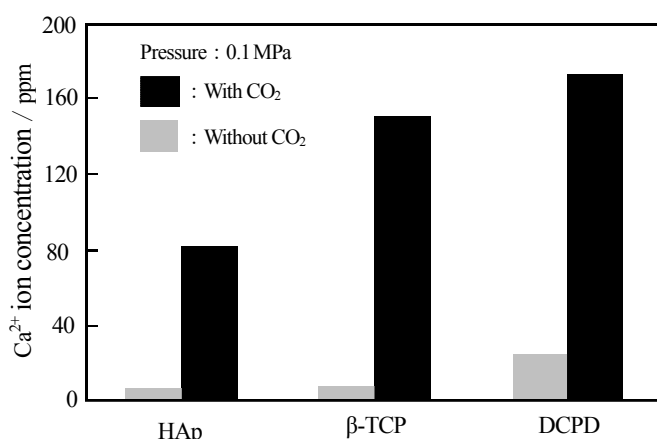


Figure 3 Amounts of dissolved calcium ions with and without of carbon dioxide