



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	磁気現象を利用した高機能材料の創製
Author(s)	萩尾, 健史
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12300号
Issue Date	2016-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12300
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/73359
Type	doctoral thesis
File Information	Takeshi_Hagio.pdf



学位論文

磁気現象を利用した高機能材料の創製

Creation of High Performance Materials Utilizing Magnetic Phenomena

2016 年 3 月

北海道大学大学院 工学院 材料科学専攻

エコマテリアル講座 電磁・応用プロセッシング研究室

26115201

萩尾 健史

目次

第 1 章 序論	・・・	1
1-1 緒言	・・・	2
1-2 磁石の発展と磁場強度の増加	・・・	3
1-3 磁気現象の基礎とその工業的利用	・・・	6
1-3.1 磁性の起源	・・・	6
1-3.2 磁性の種類とその特徴	・・・	7
1-3.3 磁気現象とその工業的利用	・・・	9
1-3.3-1 磁場が磁気モーメントに及ぼす力	・・・	9
1-3.3-2 磁化と磁気エネルギー	・・・	9
1-3.3-3 磁気力とその工業的利用	・・・	11
1-3.3-4 磁気トルクとその工業的利用	・・・	12
1-4 本研究の目的	・・・	14
1-5 本論文の章構成とその内容	・・・	15
第 1 章 参考文献	・・・	16
第 2 章 ゼオライト系吸着材への磁気分離機能の付与	・・・	19
2-1 緒言	・・・	20
2-2 研究背景	・・・	21
2-2.1 ゼオライト	・・・	21
2-2.2 ゼオライト系吸着材の課題	・・・	24
2-2.3 ゼオライトとマグネタイト(Fe_3O_4)の複合化	・・・	25
2-3 本章の研究目的	・・・	26
2-4 磁性強化 LTA ゼオライトの開発検討	・・・	27
2-4.1 磁性強化 LTA ゼオライトの合成実験	・・・	27
2-4.1-1 目的	・・・	27
2-4.1-2 方法	・・・	27
2-4.1-2.1 水熱合成法	・・・	27
2-4.1-2.2 合成実験	・・・	28
2-4.1-3 結果	・・・	30
2-4.1-4 考察	・・・	37

2-4.2 磁性強化 LTA ゼオライトの特性評価	・ ・ ・ 40
2-4.2-1 目的	・ ・ ・ 40
2-4.2-2 方法	・ ・ ・ 40
2-4.2-2.1 イオン交換性能評価試験	・ ・ ・ 40
2-4.2-2.2 磁気特性評価試験	・ ・ ・ 41
2-4.2-3 結果	・ ・ ・ 41
2-4.2-3.1 イオン交換性能評価結果	・ ・ ・ 41
2-4.2-3.2 磁気特性評価試験結果	・ ・ ・ 42
2-4.2-4 考察	・ ・ ・ 43
2-5 磁性強化 MOR ゼオライトの開発検討	・ ・ ・ 46
2-5.1 磁性強化 MOR ゼオライトの合成実験	・ ・ ・ 46
2-5.1-1 目的	・ ・ ・ 46
2-5.1-2 方法	・ ・ ・ 46
2-5.1-3 結果	・ ・ ・ 48
2-5.1-4 考察	・ ・ ・ 50
2-5.2 磁性強化 MOR ゼオライトの特性評価	・ ・ ・ 52
2-5.2-1 目的	・ ・ ・ 52
2-5.2-2 方法	・ ・ ・ 52
2-5.2-2.1 メチレンブルー吸着性能評価試験	・ ・ ・ 52
2-5.2-2.2 磁気分離能評価試験	・ ・ ・ 53
2-5.2-3 結果	・ ・ ・ 53
2-5.2-3.1 メチレンブルー吸着性能評価結果	・ ・ ・ 53
2-5.2-3.2 磁気分離能評価結果	・ ・ ・ 55
2-5.2-4 考察	・ ・ ・ 56
2-5.3 磁性強化 MOR ゼオライトの製造簡素化の試み	・ ・ ・ 58
2-5.3-1 目的	・ ・ ・ 58
2-5.3-2 方法	・ ・ ・ 58
2-5.3-3 結果	・ ・ ・ 59
2-5.3-4 考察	・ ・ ・ 63

2-6 種結晶添加法による LTL ゼオライトの磁性強化	・・・ 64
2-6.1 目的	・・・ 64
2-6.2 方法	・・・ 64
2-6.3 結果	・・・ 65
2-6.4 考察	・・・ 67
2-7 第 2 章の結論	・・・ 68
第 2 章 参考文献	・・・ 69
 第 3 章 磁場を用いた結晶配向による熱電材料の性能向上	・・・ 73
3-1 緒言	・・・ 74
3-2 研究背景	・・・ 75
3-2.1 高マンガンシリサイド($\text{MnSi}_{1.73}$)	・・・ 75
3-2.2 ナトリウム型層状コバルト酸化物(Na_xCoO_2)	・・・ 76
3-2.3 磁場による結晶配向	・・・ 77
3-2.3-1 磁場による結晶配向に必要な条件	・・・ 77
3-2.4 Welch's t-test	・・・ 78
3-3 本章の研究目的	・・・ 78
3-4 $\text{MnSi}_{1.73}$ 熱電材料の結晶配向による性能向上検討	・・・ 79
3-4.1 磁場中凝固による結晶配向 $\text{MnSi}_{1.73}$ 多結晶体の作製実験	・・・ 79
3-4.1-1 目的	・・・ 79
3-4.1-2 方法	・・・ 79
3-4.1-3 結果	・・・ 81
3-4.1-4 考察	・・・ 87
3-5 Na_xCoO_2 熱電材料の結晶配向による性能向上検討	・・・ 90
3-5.1 目的	・・・ 90
3-5.2 方法	・・・ 90
3-5.2-1 スリップキャスティング法	・・・ 90
3-5.2-2 粉末合成実験	・・・ 91
3-5.2-3 結晶配向バルク多結晶体作製実験	・・・ 92

3-5.3 結果	・・・ 92
3-5.3-1 粉末合成結果	・・・ 92
3-5.3-2 結晶配向バルク多結晶体作製結果	・・・ 94
3-5.4 考察	・・・ 95
3-6 第3章の結論	・・・ 97
第3章 参考文献	・・・ 97
 第4章 磁場を用いた結晶配向による生体材料の機能制御	 ・・・ 100
4-1 緒言	・・・ 101
4-2 研究背景	・・・ 102
4-2.1 生体材料	・・・ 102
4-2.2 リン酸カルシウム系セラミックス	・・・ 103
4-2.3 生体硬組織の構造	・・・ 107
4-3 本章の研究目的	・・・ 110
4-4 磁場による結晶配向した HAp 焼結体の作製検討	・・・ 111
4-4.1 結晶配向した HAp 焼結体の作製	・・・ 111
4-4.1-1 目的	・・・ 111
4-4.1-2 方法	・・・ 111
4-4.1-3 結果	・・・ 113
4-4.2 結晶配向した HAp 焼結体の生体活性評価	・・・ 114
4-4.2-1 目的	・・・ 114
4-4.2-2 方法	・・・ 114
4-4.2-2.1 疑似体液(SBF)	・・・ 114
4-4.2-2.2 生体活性評価に使用した HAp 焼結体	・・・ 116
4-4.2-2.3 生体活性評価試験	・・・ 119
4-4.2-3 結果	・・・ 120
4-4.2-4 考察	・・・ 122
4-4.3 結晶配向した HAp 焼結体の生体親和性評価	・・・ 126
4-4.3-1 目的	・・・ 126

4-4.3-2 方法	・・・128
4-4.3-2.1 培養する細胞の準備	・・・128
4-4.3-2.2 生体親和性評価に使用した HAp 焼結体	・・・129
4-4.3-2.3 培養 3h 後の細胞接着性評価試験	・・・131
4-4.3-2.4 培養 24h 後の細胞接着形状評価試験	・・・133
4-4.3-2.5 培養 168h 後のアルカリホスファターゼ(ALP)活性評価試験	・・・134
4-4.3-3 結果	・・・134
4-4.3-3.1 培養 3h 後の細胞接着性評価結果	・・・134
4-4.3-3.2 培養 24h 後の細胞接着形状評価結果	・・・136
4-4.3-3.3 培養 168h 後の ALP 活性評価結果	・・・137
4-4.3-4 考察	・・・137
4-4.4 BSA の吸着試験	・・・142
4-4.4-1 目的	・・・142
4-4.4-2 方法	・・・142
4-4.4-2.1 BSA 吸着性評価に使用した HAp 焼結体	・・・142
4-4.4-2.2 BSA 吸着性評価試験	・・・144
4-4.4-3 結果	・・・144
4-4.4-4 考察	・・・146
4-5 他のリン酸カルシウム系セラミックスへの磁場配向技術展開	・・・147
4-5.1 目的	・・・147
4-5.2 結晶配向した β -TCP 焼結体の作製検討	・・・147
4-5.2-1 方法	・・・147
4-5.2-2 結果	・・・148
4-5.2-3 考察	・・・150
4-5.3 結晶配向した DCPD の作製検討	・・・152
4-5.3-1 方法	・・・152
4-5.3-1.1 粉末合成実験	・・・152
4-5.3-1.2 結晶配向バルク多結晶体作製実験	・・・152

4-5.3-2 結果	・・・ 153
4-5.3-2.1 粉末合成結果	・・・ 153
4-5.3-2.2 結晶配向バルク多結晶体作製結果	・・・ 154
4-5.3-3 考察	・・・ 155
4-6 第 4 章の結論	・・・ 156
第 4 章 参考文献	・・・ 157
 第 5 章 結言	・・・ 162
5-1 総括	・・・ 163
 謝辞	・・・ 165
 研究業績	・・・ 167

第 1 章

序論

1-1 緒言

現代社会は、地球温暖化をはじめとする環境問題、化石燃料や鉱物資源の可採埋蔵量の減少といったエネルギー・資源の枯渇問題、そして高齢化の進行など複数の大きな問題を抱え、これまでにない深刻な状況に直面している。このため、環境調和型の持続可能な社会の構築、そして人々の生涯を通じた生活の質(QOL: Quality of Life)を向上することが大きな課題となっている¹⁻⁷⁾。環境・エネルギーの分野では、有害物質による環境汚染の発生防止や浄化、廃棄物からの資源回収、省エネルギーによるCO₂低減、クリーンエネルギーの創出等による地球環境を維持しつつ発展させる技術が強く求められ、医療の分野では、疾病等により失われた機能を回復する再生医療技術の発展が今まで以上に望まれている。

現代社会の課題を解決するためには、高機能材料の存在が不可欠であると思われる。材料は産業の基盤であり、新たな材料やその特性を適切に引き出すあるいは活かすプロセスの開発は、いつの時代も産業の発展に寄与し、現代社会を支える多くの既存技術の開発にも貢献してきた^{1,2,8-12)}。近年、ノーベル賞を受賞した青色発光ダイオードの開発⁹⁻¹²⁾は正に材料およびプロセスの開発が結実し、社会の発展に寄与した例であると言える。このため、持続可能な社会および高QOLの実現には、鍵となる『環境』、『エネルギー』、『医療』の各分野における高機能材料の開発が重要であると考えられる。

近年、材料の高機能化を実現する一手法として、電場や磁場などの外場を利用する方法が注目されている¹³⁻³⁰⁾。外場を利用する高機能化には、2つのアプローチがある。1つは外場の印加を引き金に機能が発現する、いわゆる外場応答性を付与することによる材料の高機能化であり、もう1つは外場を材料作製プロセスに利用することで、材料の構造を制御して高機能化する方法である。その外場には様々な種類があり、中でも磁場は20世紀後半以降における永久磁石の大幅な性能向上や超電導技術の飛躍的発展^{14-20,27-31)}などによって、取扱可能な磁場強度が大幅に増加したため、その利用が精力的に研究されるようになった発展途上の外場である。従来、鉄などの強磁性体のみで確認されていた磁場が引き起こす様々な磁気現象は、磁場強度の増加によって、磁場の影響がないと見なされてきた非磁性体でも観察されるようになり^{14-19,27-34)}、磁場はあらゆる材料の高機能化を実現する可能性がでてきた。

本研究では、この磁気現象を利用することで、現代社会の課題である持続可能な社会および高QOLの実現に向けて、鍵となる「環境」、「エネルギー」、「医療」の分野における高機能な材料の創製を目指した。

本章では、本研究の背景にあたる近年の磁場強度増加を実現した磁石発展の歴史および本研究で利用する磁気現象の基礎とその工業的利用の可能性を紹介するとともに、本研究の目的を明らかにする。

1-2 磁石の発展と磁場強度の増加 ^{31-32,35-43)}

外場として磁場の利用が活発に検討されるようになった背景には、取扱可能な磁場強度の大幅な増加を実現した磁石の発展がある。ここでは、近年における磁石発展の歴史と、その発展による磁場強度の増加について紹介する。

磁石の歴史の始まりは、紀元前 600 年にまで遡るとされる。ギリシャのマグネシア地方および中国の慈州で最古の磁石を考えられている天然の磁鉄鉱が産出されたことから、磁石の存在が知られるようになった。これらの産地の名称が、現在の”マグネット”そして”磁石”の語源であると言われている。磁石は古くから存在するが、その利用は長らく羅針盤(方位磁針)に限られていた。磁石の工業的な発明は、19 世紀に入ってからであり、その歴史は比較的新しい。最初の電磁石の登場は 1825 年であり、永久磁石も工業的な発明は 1855 年に炭素鋼にタングステン(W)を添加したものとされている。その後、磁場強度の大幅な増加への道が開かれたのは、20 世紀以降である。

現在は、永久磁石、電磁石、超電導磁石、超電導バルク磁石という 4 種類の磁石が利用されている。永久磁石 ^{31,37-40)}は、一度磁化されると、外部磁場や電流なしでも鉄を引き付けるなどといった磁石の性質を長期間保持続ける物体である。主相には常温での強磁性元素である Fe、Co、Ni が用いられる。現在は、主に 3 種類の永久磁石が使用されているが、20 世紀後半に登場した希土類元素と遷移金属を主相とする希土類磁石の発明が、磁場強度を大きく増加させた (Fig.1-2-1) ³¹⁾。

電磁石 ^{32,41)}は、導線に電流を流すと磁場が形成されるアンペールの法則を利用し、コイル状の導線に電流を流すことで、磁場を発生させる装置である。コイルに流す電流およびコイルの単位長さ当たりの巻き数が増加するほど発生する磁場の強さが増大し、鉄心など透磁率の高い物質を芯としてコイル内に設置することで、更に強い磁束密度を得ることができる。導線に流す電流の強さや向きを変えることで、発生する磁場の強さや方向を変えられるうえ、電流を止めるとほぼ完全に磁力を 0 にできるという特徴を有するため、永久磁石より制御が容易であり、同じ大きさの永久磁石と比較すると、強い磁場を発生できる。ジュール熱が発生するため、強磁場を得るためには冷却を要するが、通常の鉄心と銅線を用いる電磁石で 1cm 幅に最大 2T 程度の磁場が発生可能と言われ

ている。更に、1911 年には Onnes が物質の電気抵抗がある温度以下で突然 0 になるという超伝導現象を発見し、その特徴を持つ超伝導体を導線に用いた超伝導磁石^{29,32,42)}が開発された。超伝導磁石は、導線に超伝導体を用いるため、ジュール熱の問題がなく、大電流を流すことが可能となり、10T 以上という極めて高い磁場強度の発生を実現した。その後、20 世紀後半に、超伝導状態を実現できる温度が格段に上昇した高温超伝導体が発見されたことにより、液体ヘリウムを必要としない超伝導磁石が開発され、10T 程度の強磁場が比較的容易に入手できるようになり、磁場の利用に対する検討が加速した。

更に、近年、超伝導体を添加材とともに焼結したバルク体を超電導状態で着磁した、超伝導バルク磁石^{32,43)}が新たに登場した。超伝導バルク磁石は、着磁後も、冷却によって超電導状態を保持することで、外部磁場や電流なしでも磁石としての性質を保持する超電導体でできた永久磁石のようなものである。超伝導体は、弱い磁場では磁束を内部から完全にはじき出す完全反磁性を示す(マイスナー効果)。超伝導体のバルクを液体窒素に浸漬し、超伝導状態にして外部磁場を印加すると、磁場が弱いときは磁束をバルク内部から完全にはじき出すが、磁場が強くなると、磁場が量子化された磁束としてバルク中に侵入し始め、磁束が超伝導体内にトラップされ、外部磁場を取り去ってもバルクに磁束が捕捉されたままになる。超伝導状態では電気抵抗がないため、磁場印加による誘導電流が減衰することなく流れ続け、磁場を維持する。超伝導磁石を用いて 10T の磁場を印加した際の捕捉磁場は 25K まで冷却することで最大で 9.0T に達したとの報告がある。超伝導バルク磁石は、磁場強度の面では永久磁石よりも優れ、磁石のコストや規模の面では超電導磁石よりも優れる、永久磁石と超電導磁石の中間的な磁石として注目されている(Fig.1-2-2)³²⁾。

このように、磁石が発展してきたことによって、数テスラ程度の強磁場が比較的容易に発生可能な環境が整った。強磁場下では、鉄などの強磁性体のみでなく、磁化率が強磁性体の 10^{-6} から 10^{-9} 程度しかない常磁性や反磁性といった非磁性物質においても磁場の影響が顕在化することが確認され、多様な物質への磁場利用が活発に検討されるようになった。

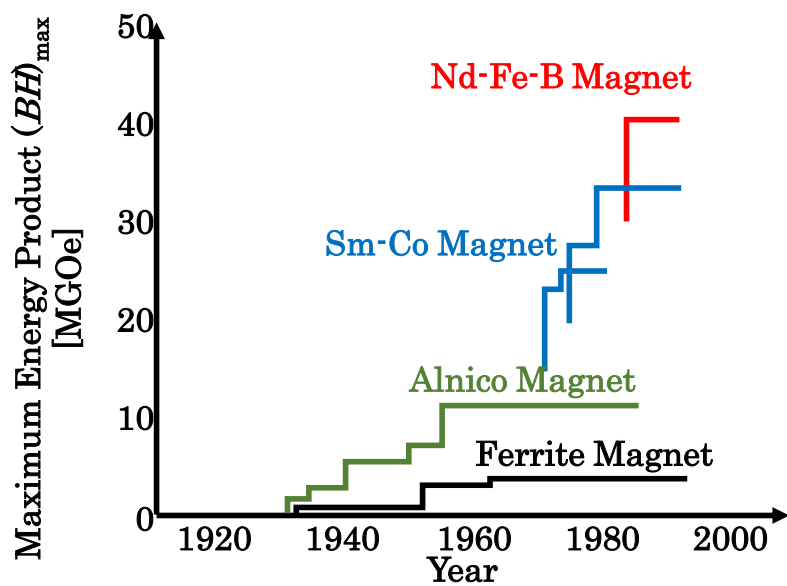


Fig.1-2-1 History of recently used permanent magnets³¹⁾

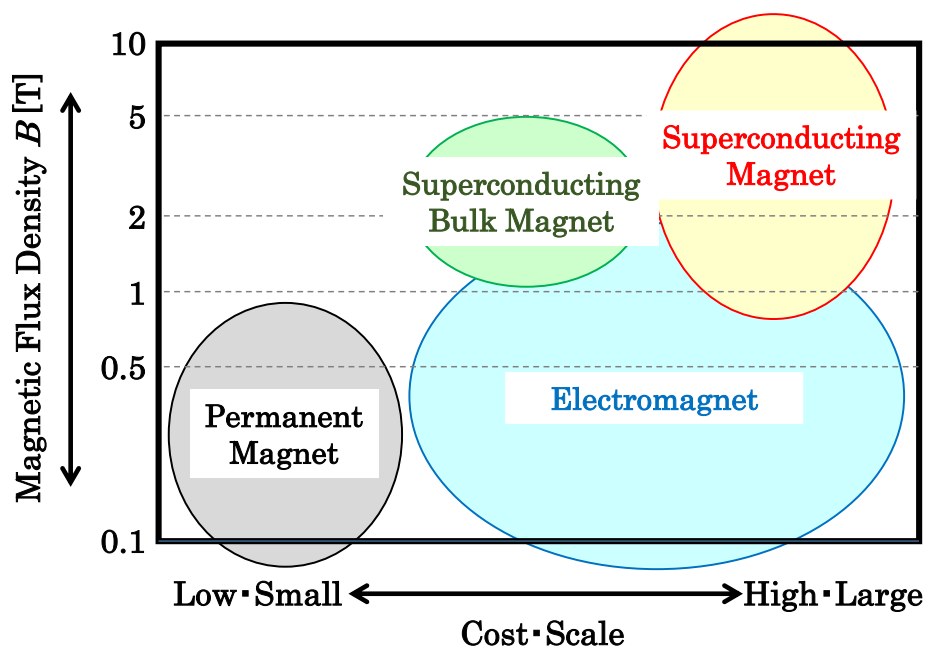


Fig.1-2-2 Four types of magnets and their characteristics³²⁾

1-3 磁気現象の基礎とその工業的利用

1-3.1 磁性の起源 ^{29,32,44,45)}

物質に対する磁場の影響は、その材料のもつ磁性によって決定される。材料の磁性は、原子を構成する電子の磁気モーメントに起因する。電子の磁気モーメントは原子核の周りを回る電子の軌道運動と電子が自身の軸の周りを自転している、いわゆるスピンの2つに起因したものである。これらを軌道磁気モーメントおよびスピン磁気モーメントという(Fig.1-3-1)。軌道運動起因では、電荷を有する電子が運動していることは電流のループと同義であるため、磁場が発生し、回転軸に沿った磁気モーメントが生じる。スピン起因では、スピンによって自転軸に沿った磁気モーメントが生じる。スピン起因の磁気モーメントには上向きと下向きの2種類存在する。

電子一個から生ずる磁気モーメントの最小単位をボーア磁子 μ_B と呼ぶ。実際の原子では原子核の周りには多くの電子が様々な軌道で運動しているが、パウリの禁制率によって各軌道には上向きと下向きのスピンの2個しか入れないので、大部分の電子のスピンは相殺され、磁気モーメントに寄与しない。また、軌道運動による磁気モーメントも幾つかの軌道からの磁気モーメントによって相殺され、磁気モーメントに寄与しない。ところが遷移金属や希土類元素のように3d軌道や4f軌道が閉殻となっていない場合、電子のスピンによる磁気モーメントが生ずる。つまり、通常固体の場合は、電子スピンによる磁気モーメントが支配的である。最外殻の電子は、構成スピンが最大になるように配列する(フントの法則)ため、遷移金属のd軌道の原子が1から5まで増えると、上向きスピンが1から5まで増加し、それ以降は電子が増えるとスピンの相殺しあい、全体として差し引きのスピンの量はd電子が5のときに $5\mu_B$ で最大となる。実際の金属の原子一個あたりの飽和磁化は $5\mu_B$ の半分程度にしかならないが、これは結晶ではd電子が自由電子として多くの原子に共有されてバンド構造を取るためである。

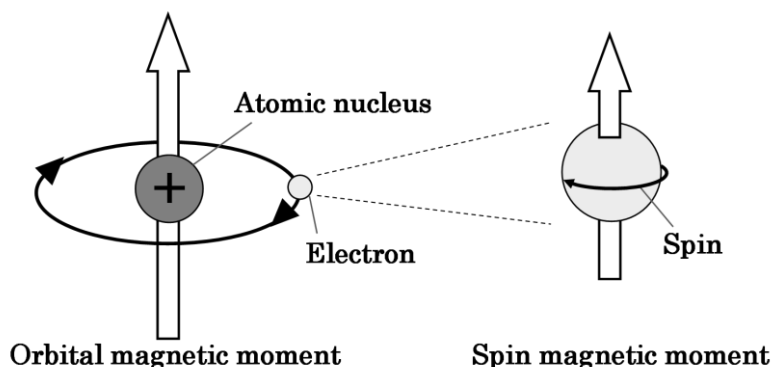


Fig.1-3-1 Magnetic moment based on orbital motion and spin motion

1-3.2 磁性の種類とその特徴 ^{29,45-47)}

すべての物質は原子から成り、電子を有しているため、何らかの磁氣的性質を有している。磁性体の分類の仕方は様々な観点から可能だが、最も大きい分類は強磁性と非磁性である。強磁性はフェロ磁性とフェリ磁性、非磁性材料は弱磁性と反磁性、更に弱磁性は反強磁性と常磁性に分類することができる。すべての材料は、この 5 種類の中のいずれかに属する。それぞれの特徴を以下に示し、Table1-3-1 にまとめる。強磁性体は磁化率が 10^3 程度と大きく、非磁性体は 10^{-3} から 10^{-6} 程度と極めて小さい。このため、非磁性体に対する磁場の影響が従来は確認できていなかったが、近年は磁場強度の増加により、非磁性体でも様々な磁気現象が確認されるようになった。

フェロ磁性

強磁性の 1 種であり、物質中の原子が磁気モーメントをもち、かつ磁気モーメントが同一方向に揃うように働く磁性である。強磁性体では、磁気モーメントのそろった領域(磁区)が存在し、外部磁場がなくとも磁化が存在する(自発磁化)。磁場を加えない初期状態では、各磁区が互いを相殺して、全体としては磁化を示さないが、磁場を印加すると磁場と同方向に磁化した磁区の割合が増加する。全体が単一の磁区になった時、磁化が飽和する(飽和磁化)。ある特定の温度(キュリー温度 T_c)以上になると熱エネルギーが交換力を上回り、自発磁化が消失し、常磁性に転移する。

フェリ磁性

強磁性の 1 種であり、隣り合う原子の電子スピンの反対平行に配列されるが、反対平行の磁気モーメントが完全に相殺せず、差分が自発磁化として残る磁性である。自発磁化が残らないものが後述の反強磁性である。1 つの方向の磁気モーメントだけを取り出すとフェロ磁性のように揃っており、これを副格子と呼ぶ。副格子の自発磁気モーメントは、強磁性の自発磁化と同様の温度変化をし、反強磁性転移温度(ネール温度 T_N)で 0 となり、それ以上で常磁性になる。

反強磁性

弱磁性の 1 種であり、隣り合う原子の電子スピンの反対平行に配列され、反対平行の磁気モーメントが完全に相殺し、自発磁化を持たない磁性である。フェリ磁性と同じような副格子から成るが、2 つの副格子が釣り合った状態になっている。フェリ磁性同様、反強磁性転移温度(ネール温度 T_N)で常磁性になる。

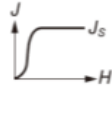
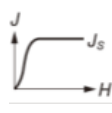
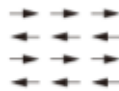
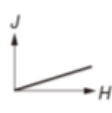
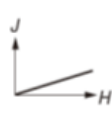
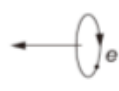
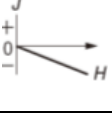
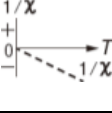
常磁性

弱磁性の 1 種であり、原子間の磁気モーメントに相互作用のないときに生じる磁性である。相互作用がないため、熱エネルギーによって磁気モーメントはランダムな方向を向く。磁場を印加すると、磁気モーメントが磁場と平行になろうと回転し、全体として正味の磁化を生じる。熱エネルギーに比べて十分に強い磁場を印加した場合、磁場と同じ方向に配向する。磁化率 χ は極めて小さい正の値をとる。

反磁性

反磁性は非磁性体の 1 種であり、外部磁場が印加されているときのみ、それを打ち消す方向に磁化する磁性である。この現象は外部磁場に起因する電子の軌道運動の変化によって誘導される。磁化率 χ が極めて小さい負の値をとり、誘導された磁気モーメントはかけられた外部磁場の大きさに依存し、その向きはレンツの法則により常に外部磁場と反対方向になる。

Table 1-3-1 Characteristics and types of magnetism^{29,47)}

Type of Magnetism			Arrangement of magnetic moment	J - H curve	J - T curve $1/\chi$ - T curve	Examples of substance
Magnetic materials	Strong magnetism	Ferromagnetism				Fe, Ni, Co, Gd, Magnet materials (Sm-Co alloys, Nd-Fe-B alloys)
		Ferrimagnetism				Ferrite, Fe ₃ O ₄ , MnO·Fe ₂ O ₃
Non-magnetic materials	Feeble magnetism	Antiferromagnetism				FeO, CoO, MnO
		Paramagnetism				Al, Cr, Mn, Pt, O ₂
	Diamagnetism		no spin 			Cu, Ag, Bi, He, H ₂ O

J : Magnetic polarization H : Magnetic field strength χ : Magnetic susceptibility T : Absolute temperature

1-3.3 磁気現象とその工業的利用

1-3.3-1 磁場が磁気モーメントに及ぼす力^{36,48)}

磁場 $\mathbf{H}$ の中に磁気モーメント $\mathbf{m}$ がある状態を考える。このときポテンシャルエネルギー E は、磁場 $\mathbf{H}$ と磁気モーメント $\mathbf{m}$ のなす角度を θ とすると、

$$E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H} = -mH \cos \theta \quad (1-2-1)$$

で表される。ポテンシャルエネルギー E は θ が 0 のとき最小となり、最も安定な状態になる。また、磁気モーメント $\mathbf{m}$ が磁場 $\mathbf{H}$ で受ける力を考えると、エネルギー保存則の成り立つ場においては求める力 $\mathbf{F}$ は保存力であるので、一般に以下の関係が成立する。

$$\mathbf{F} = -\nabla E \quad (1-2-2)$$

磁場中に置かれた物質には並進力と回転力の 2 つの力が働くと考えられる。磁気モーメント $\mathbf{m}$ の重心に働く並進力は任意の方向 r に対して

$$\mathbf{F}_r = -\frac{\partial E}{\partial r} = \mathbf{m} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial r} \quad (1-2-3)$$

と表される。これは磁場勾配が存在するときのみ、並進力が働くことを示している。次に磁場による回転力 $\mathbf{T}_m$ を求めると、

$$\mathbf{T}_m = -\frac{\partial E}{\partial \theta} = mH \frac{\partial \cos \theta}{\partial \theta} = -mH \sin \theta \quad (1-2-4)$$

と表される。 $\mathbf{T}_m$ は H の関数であるので、磁場勾配が存在しなくても磁場が存在するだけで回転力が働くことを示している。

1-3.3-2 磁化と磁気エネルギー^{29,30)}

真空下で物質が磁場に晒されるとその物質は磁化される。この磁化する為に必要なエネルギーを磁気エネルギー U という。磁化されたとき、磁気モーメントを持つ物質の両端には磁極が存在するので、磁極によって物質内部に反磁場が生じる。反磁場を $\mathbf{H}_d$ 、反磁場係数を N 、磁場によって発生した物質の磁化を $\mathbf{M}$ とすると反磁場は次式で表される。

$$\mathbf{H}_d = -N\mathbf{M} \quad (1-2-5)$$

物質に外部磁場を印加するとその物質は磁化され、物質内部に外部磁場とは逆方向に反磁場を生じる。外部磁場を $\mathbf{H}_{ex}$ 、物質内部の磁場を $\mathbf{H}_{eff}$ とおくと、

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H}_{ex} + \mathbf{H}_d \quad (1-2-6)$$

(1-2-5)式を代入して、

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H}_{ex} - N\mathbf{M} \quad (1-2-7)$$

ここで、磁化率 χ を用いると非磁性体の磁化 $\mathbf{M}$ は

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}_{eff} \quad (1-2-8)$$

と表せる。(1-2-7)式に(1-2-8)式を代入して変形すると、

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H}_{ex} - N(\chi\mathbf{H}_{eff}) \rightarrow (1 + N\chi)\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H}_{ex} \rightarrow \mathbf{H}_{eff} = \left(\frac{1}{1 + N\chi}\right)\mathbf{H}_{ex} \quad (1-2-9)$$

となる。物質の磁気エネルギー U は

$$U = -\int_0^{\mathbf{H}_{ex}} \mu_0 \mathbf{M} d\mathbf{H}_{eff} \quad (1-2-10)$$

と表せるので、(1-2-9)式を代入すると、

$$U = -\int_0^{\mathbf{H}_{ex}} \mu_0 \chi \mathbf{H}_{eff} d\mathbf{H}_{eff} = -\int_0^{\mathbf{H}_{ex}} \mu_0 \chi \left(\frac{1}{1 + N\chi}\right) \mathbf{H}_{ex} d\left(\frac{1}{1 + N\chi}\right) \mathbf{H}_{ex} \quad (1-2-11)$$

となるので、

$$U = -\frac{\mu_0 \chi}{2(1 + N\chi)^2} |\mathbf{H}_{ex}|^2 \quad (1-2-12)$$

各種磁気現象は、この磁気エネルギー U を低下しようとする結果、引き起こされる。

非磁性体の場合

非磁性体では、 $|\chi| \ll 1$ (常磁性 $\chi > 0$ 、反磁性 $\chi < 0$) のため、 $(1 + N\chi) \approx 1$ とみなせるので磁気エネルギーは

$$U \approx -\frac{\mu_0 \chi}{2} |\mathbf{H}_{ex}|^2 \quad (1-2-13)$$

と表わすことができる。また、外部磁場 $\mathbf{H}_{ex}$ と磁束密度 $\mathbf{B}$ の間には

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}_{ex} \quad (1-2-14)$$

の関係があるため、磁気エネルギーは以下のように表せる。

$$U \approx -\frac{\chi}{2\mu_0} |\mathbf{B}|^2 \quad (1-2-15)$$

強磁性体の場合

強磁性体では、 $|\chi| \gg 1$ であり、1-3.2 項にて説明したように飽和磁化が存在する。外部磁場を H_{ex} 、飽和磁化に達する磁場を H_S ($H_{ex} \geq H_S$)、飽和磁化を M_S とすると、(1-2-9)式より、以下のように表される。

$$U = -\frac{\mu_0 M_S}{2(1+N\chi)^2} H_S - \mu_0 M_S H_{ex} + \mu_0 M_S H_S \quad (1-2-16)$$

1-3.3-3 磁気力とその工業的利用 ^{29,32,49-53)}

磁気力は鉄が磁石に引き寄せられるように、物質に並進運動を引き起こす力である。外部磁場 H_{ex} が任意の方向 r の関数であると仮定すると、 r 方向に働く磁気力 F_M は以下の式で表される。

$$F_M = -\frac{\partial U}{\partial r} = -\frac{\mu_0 \chi}{(1+N\chi)^2} H_{ex}(r) \frac{\partial H_{ex}(r)}{\partial r} \quad (1-2-17)$$

この式より、磁気力は $H_{ex}(r)$ と $\partial H_{ex}(r)/\partial r$ の積に比例する。つまり、磁場勾配があるときのみが生じる力であり、磁場勾配の方向に平行または逆平行に働くことが分かる。反磁性体は磁化率が負であるため、磁場の弱い方向に、それ以外では磁化率が正のため、磁場の強い方向に移動する力が働く。

磁気力の工業的利用としては、磁気浮上や磁気分離が挙げられる。磁気浮上は、磁気力による反発力を重力と拮抗させることで浮上が可能となる技術であり、身近ではリニアモーターカーなどの輸送技術に利用されている。また、磁気浮上の利用により、金属やガラスなどの溶解の際に容器が不要になり、容器からのコンタミネーションのない材料が得られる ^{29,50,51)} ことや、疑似的な無重力環境を実現できる ^{50,51)} ことなどから、新材料開発への応用も期待されている。一方、磁気分離は、磁化率の違いを利用して液体や気体などの分散媒に分散している粒子を、磁気力を用いて分離する技術である。強磁性の鉱物である磁鉄鉱などを非磁性体の鉱物から分離するために古くから用いられており、飲料缶の Fe 部分と Al 部分を分離するためにも利用されている ⁵²⁾。近年では、分散した非磁性材料を強磁性体と複合化することによって、磁場による容易かつ迅速な回収を実現する技術としても利用されている ^{49,53)}。本研究でも、非磁性体である廃水処理用吸着材に強磁性体を複合化することで、磁気分離能を付与することに取り組み、『環境』分野における高機能材料の創製を試みる。

1-3.3-4 磁気トルクとその工業的利用 ^{16,18,29,30,48,51)}

磁気トルクは磁気異方性を有する物質に働く回転力である。磁気異方性とは材料の磁化過程を決定する因子の一つであり、結晶構造、製造プロセス、熱処理や形状に大きく依存している。結晶磁気異方性は磁気異方性の一種であり、結晶方位によって磁化率が異なる性質であり、磁化のしやすさの違いが結晶構造との関連で現われる。これは電子雲の形状に異方性が存在することに起因している。

ここでは非磁性体を例にとって説明する。磁気異方性を有する物質は結晶軸によって(1-2-15)式の磁気エネルギーが異なるため、磁場中でエネルギー的に安定な結晶軸が存在する。この安定な結晶軸を磁化容易軸、不安定な結晶軸を磁化困難軸という。六方晶系に属する結晶の場合、 $a(=b)$ 軸と c 軸で異なるため、磁気エネルギーはそれぞれ

$$U_a \approx -\frac{\mu_0 \chi_a}{2} |\mathbf{H}_{ex}|^2 \quad U_c \approx -\frac{\mu_0 \chi_c}{2} |\mathbf{H}_{ex}|^2 \quad (1-2-18), (1-2-19)$$

と表される。このように磁気エネルギーは結晶方位に依存するため、磁場下では結晶が拘束されていない場合、エネルギー的に安定な方向に結晶が回転する。この回転の駆動力となる力を磁気トルク T_M という。ここで外部磁場と磁化容易軸の間の角度を θ' 、磁化容易軸と磁化困難軸の磁化率差を $\Delta\chi$ と置くと磁気トルク T_M は以下の式で表される。

$$T_M = -\frac{\partial U}{\partial \theta'} = -\frac{1}{2} \mu_0 \Delta\chi H_{ex}^2 \sin 2\theta' \quad (1-2-20)$$

この式からも結晶はエネルギーが低減する方向、つまり安定な方向に回転することが分かる。結果、 $\chi_a > \chi_c$ の場合 $U_a < U_c$ となり、結晶は c 軸が磁場と垂直になるように回転し、 $\chi_a < \chi_c$ の場合は $U_a > U_c$ となり、結晶は c 軸が磁場と平行になるように回転する。

磁気トルクを利用すると、結晶の配向性を制御した材料の作製が可能となる。例えば、六方晶構造の結晶を一軸配向させる場合、 $\chi_a < \chi_c$ を示す結晶では静磁場で実現できる(Fig.1-3-2)。一方、 $\chi_a > \chi_c$ を示す結晶では静磁場を印加すると a, b 面には配向できるが、磁場と垂直な方向ではランダムな面が出現してしまう(Fig.1-3-3(b))。これは、磁場と垂直面内における c 軸の方向に対しては、磁気エネルギー的に等価なため、拘束力が生じないことに起因する。このような結晶を一軸配向する方法として磁場を相対的に回転して印加することにより、 a, b 軸を平面内に固定させる方法がある(Fig.1-3-3(c))。Fig.1-3-3 に一軸配向の原理を模式的に示す。結晶方位によって異なる性質(異方性)を示す材料では、結晶配向によって特定の結晶方位の性質が顕在化可能となり、材料の高機能化を実現し得る ^{16,18,29,30,)}。結晶配向の手法としては、既にテープキャストや圧延などが報告されているが、結晶の形状によって配向方向が限定されることや結晶配向するの

が材料の表面近傍のみと部分的であることなど、均質な結晶配向性を有するバルク材料の作製は困難であるなどの問題があり、実用化されているものは多くない。一方、磁場は非接触で個々の結晶に作用するため、内部まで高度に結晶配向したバルク材料が得られるといった利点があり、結晶配向に適した外場であるといえる。本研究では、この磁場による結晶配向性の制御を熱電材料および生体材料に適用することで、『エネルギー』および『医療』の各分野で高機能材料の創製を試みる。

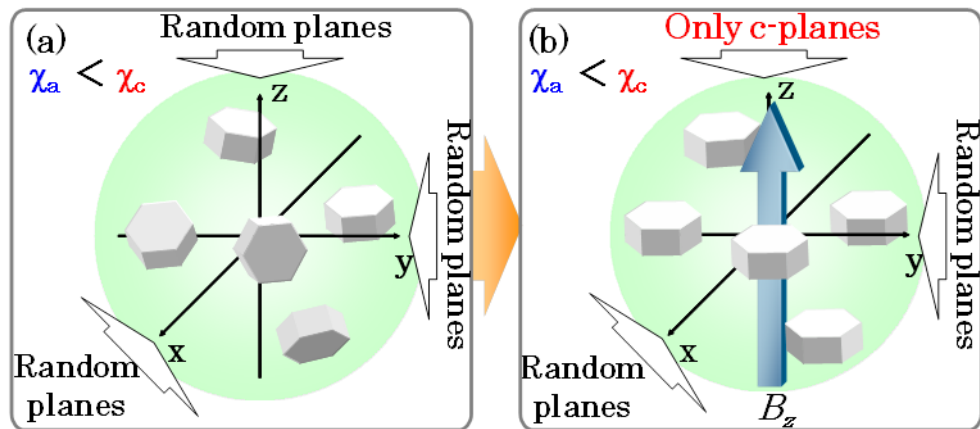


Fig.1-3-2 Uni-axial Orientation of crystals with magnetic susceptibility of $\chi_a < \chi_c$

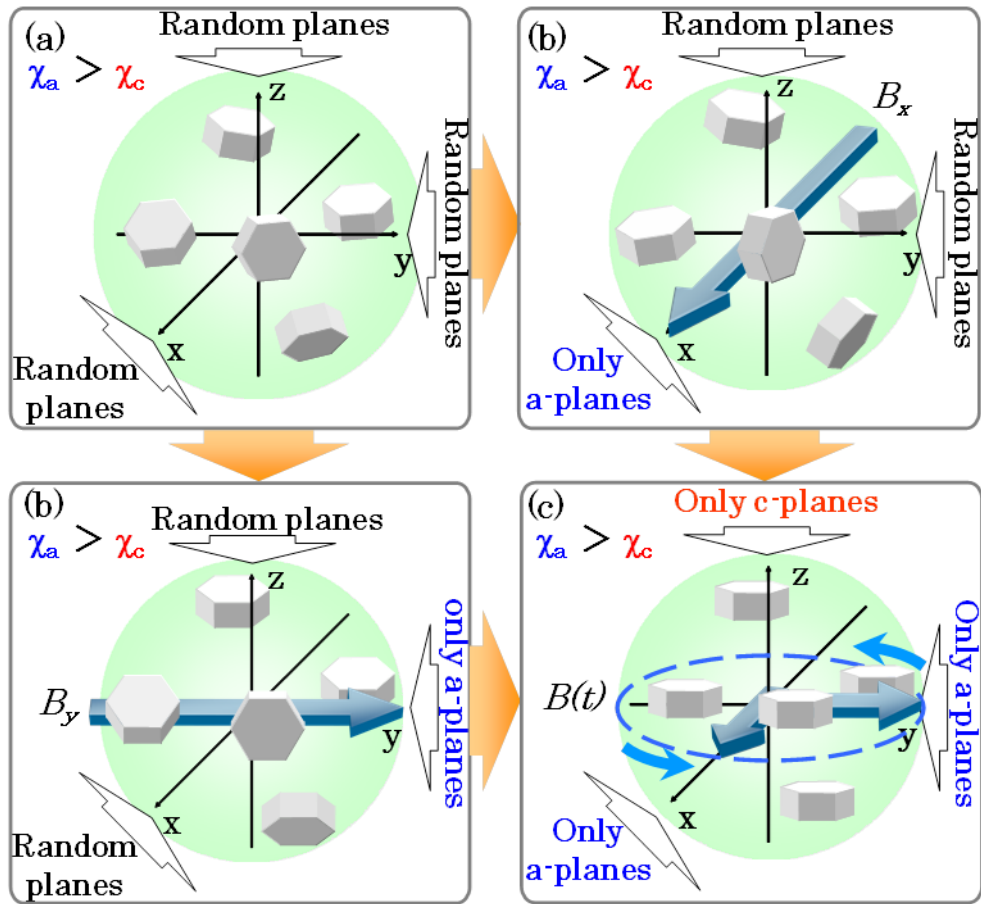


Fig.1-3-3 Uni-axial Orientation of crystals with magnetic susceptibility of $\chi_a > \chi_c$

- (a) Without magnetic field
- (b) With static magnetic field
- (c) With rotating magnetic field (Uni-axial orientation)

1-4 本研究の目的

現代社会においては、環境調和型の持続可能な社会および医療の発展による QOL の向上を実現することが求められており、その実現には高機能材料の開発が重要な役割を果たすと考えられる。一方で、磁場によって引き起こされる様々な磁気現象は、取扱が可能な磁場強度が近年急激に増加したこともあり、非磁性体を含む多様な高機能材料の創製に有用であることが期待できる。本研究では、現代社会における課題解決の鍵となる『環境』、『エネルギー』、『医療』の各分野に対し、磁場という外場を用いることで、高機能材料を創製することを目的とした。

1-5 本論文の章構成とその内容

本論文は以下の5章によって構成されている。

第1章では、現代社会の課題解決に対して、鍵となる『環境』、『エネルギー』、『医療』の各分野における高機能材料の必要性を述べ、本研究で利用する外場である『磁場』の発展してきた歴史と、その磁場が引き起こす磁気現象およびその工業的利用の可能性について言及し、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、環境分野への磁気現象応用として、廃水処理用の吸着材への磁場に対する応答性付与による高機能化を検討した。吸着材は粒子が微細なほど比表面積が増大し、かつ粒子内への拡散距離が減少して吸着性能が向上するが、その一方で微細なほど沈降しにくく、回収が困難になる。そこで、分子サイズの細孔とイオン交換能を有する有望な吸着材であるゼオライト3種類に対して、強い磁気力が働く強磁性体であるマグネタイト(Fe_3O_4)との複合化を検討し、磁石によって容易に分離・回収可能なゼオライト系吸着材の創製を試みた。ゼオライト中最大のイオン交換能を有することから重金属イオンの除去に有用と期待できるLTAゼオライト、そして染料などの生態系破壊を引き起こす比較的大型の有機物質も吸着できるうえ、耐酸性も高いMORという2種類のゼオライトについては、ゼオライトの合成原料中に、 Fe_3O_4 を添加して水熱合成することで複合化できることを示す。そして、その結晶化の過程、吸着特性、磁気分離能等を評価した結果を示す。また、ミリング処理によって、ゼオライトの種結晶と Fe_3O_4 を機械的に接着した粉末を原料中にいれてゼオライトを合成することで、従来法よりも大幅に短い時間で Fe_3O_4 と複合化した微細なゼオライトが得られる簡易な新しい製造方法を提案する。そして、同製法は、結晶構造の異なるLTLゼオライトにも適用できることから、他のゼオライト種へも展開できる可能性があることを示す。

第3章では、エネルギー分野への磁気現象応用として、クリーンエネルギーの一つとして研究されている熱電材料の磁場を用いた結晶配向による高機能化について述べる。結晶方位により熱電性能が強く依存する金属間化合物系の熱電材料であるマンガンスリサイド($\text{MnSi}_{1.73}$)と層状酸化物系の熱電材料であるナトリウム層状コバルト酸化物(Na_xCoO_2)に着目し、磁場による結晶配向の制御技術を利用した高性能化を試みる。 $\text{MnSi}_{1.73}$ は凝固中への磁場印加によって結晶配向性を制御できることを明らかにし、その熱電特性が向上できる見込みを示す。また、 Na_xCoO_2 は磁場中でスリップキャストリングすることで、結晶の配向性を制御できることを示す。

第4章では、医療分野への磁気現象応用として、骨の代替材料として注目されている

リン酸カルシウム系セラミックスの磁場を用いた結晶配向による高機能化について述べる。骨や歯の無機主要成分であるリン酸カルシウム系セラミックスの一種であるハイドロキシアパタイト(HAp)に対し、磁場によって結晶がa面あるいはc面に配向したHAp焼結体を作製し、疑似体液や細胞培養によって疑似的な生体環境下での性質を評価し、その差異を示すとともに骨の代替材料に適した結晶配向の設計指針を獲得する。更に磁場による結晶配向の技術を他のリン酸カルシウム系セラミックスにも展開し、骨の織代替材料や骨を充てんするセメント材として実用化されている β 型リン酸三カルシウム(β -TCP)とリン酸水素カルシウム二水和物(DCPD)の結晶配向性を磁場によって制御できること示す。

第5章では本論文の総括として、各章で得られた結論をとりまとめ、今後の展望を示す。

第1章 参考文献

- 1) 日本学術会議 第三部報告書「理学・工学分野における科学・夢ロードマップ」(2011)
- 2) 日本学術会議 第三部報告書「理学・工学分野における科学・夢ロードマップ」(2014)
- 3) K. Takanashi, M. Itoh, S. Katayama, N. Tanaka, T. Osaka and Y. Miyahara, *Materia Japan* **54** [5], p.225-226 (2015)
- 4) S. Yamaura, T. Sekiguchi and T. Yogo, *Materia Japan* **54** [5], p.227-231 (2015)
- 5) T. Hanawa and M. Niinomi, *Materia Japan* **54** [5], p.236-238 (2015)
- 6) 佐藤あい、中島崇文、中原美恵、中川隆之, 知的資産創造 **5**, p.60-81 (2013)
- 7) K.V. Wong, *Adv. Sust. Eng.*, p.1-5 (2015)
- 8) 世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI プログラム) 平成19年度拠点構想進捗状況報告書
- 9) I. Akasaki and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** [12], p.9001-9010 (2006)
- 10) S. Nakamura and M. R. Krames, *Proceedings of the IEEE* **101** [10], p.2211-2220 (2013)
- 11) *The Noble Prize in Physics 2014*, The Royal Swedish Academy of Sciences, p.1-5 (2014)
- 12) *Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2014*, The Royal Swedish Academy of Sciences, p.1-9 (2014)

- 13) 報告書 科学技術未来戦略ワークショップ (物質科学)・夢の材料の実現へー
独立行政法人科学技術振興機構 研究開発戦略センター(2005)
- 14) 北澤宏一、材料の科学と工学 **39** [6] p.215-243 (2002)
- 15) 廣田憲之、材料の科学と工学 **39** [6] p.216-221 (2002)
- 16) 田橋正浩、浅井滋生、材料の科学と工学 **39** [6] p.222-225 (2002)
- 17) 木村恒久、材料の科学と工学 **39** [6] p.226-231 (2002)
- 18) 鈴木達、目義雄、材料の科学と工学 **39** [6] p.232-237 (2002)
- 19) 小原健司、三橋和成、和田仁、熊倉浩明、岡田秀彦、材料の科学と工学 **39** [6] p.238-243 (2002)
- 20) 連川貞弘、科学研究費補助金基盤研究(S) 「材料磁気科学の新展開と実用材料技術への応用」 粒界・界面設計制御(粒界工学)に基づく磁場中組織制御, p.1-18 (2009-2012)
- 21) 目義雄、材料の科学と工学 **40** [1] p.1 (2003)
- 22) 石垣隆正、大橋直樹、羽田肇、作田忠裕、材料の科学と工学 **40** [1] p.2-6 (2003)
- 23) 滝沢博胤、材料の科学と工学 **40** [1] p.7-12 (2003)
- 24) 前田泰昭、興津健二、西村六郎、材料の科学と工学 **40** [1] p.13-18 (2003)
- 25) 仙名保、材料の科学と工学 **40** [1] p.19-23 (2003)
- 26) 三留秀人、材料の科学と工学 **40** [1] p.24-29 (2003)
- 27) Y. Sakka, K. Hiraga, H. Tanaka, N. Hirotsuki, T. Ishigaki and S. Inoue, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **8**, p.571 (2007)
- 28) Y. Sakka, T. Suzuki and T. Uchikoshi, *The Micrometrics* **54**, p.28-35 (2011)
- 29) 浅井滋生著、入門 材料電磁プロセッシング、内田老鶴圃 (2000)
- 30) K. Sassa, T. Morikawa and S. Asai, *J. Japan Inst. Metals* **61** [12], p.1283-1287 (1997)
- 31) 加藤哲男著、新コロナシリーズ③ 磁石の世界、コロナ社 (1997)
- 32) 能登宏七監修、入門 磁気活用技術、工業調査会 (2005)
- 33) S. Ozeki, *Chemistry* **68** [1], p.39-43 (2013)
- 34) S. Asai, K. Sassa, M. Tahashi, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **4**, p.455-460 (2003)
- 35) NeoMag 通信 9 月号、ネオマグ株式会社 HP (2006);
(<http://www.neomag.jp/mailmagazines/topics/letter200609.php>)
- 36) 中山正敏著、電磁気学、裳華房 (2000)

- 37) 中性子関連技術情報 用語一覧、ひたちなかテクノセンター
(<http://www.htc.co.jp/12cyuseishi/yougo.html>)
- 38) 久保田猛、Nippon Steel Monthly 2005.4, p.11-14 (2005)
- 39) 美濃輪武久、2011.1 金属資源レポート、p.55-78 (2011)
- 40) K. Hono and S. Hirosawa, *Magnetics Japan* 7 [6], p.1-10 (2012)
- 41) 脇島修、大阪と科学教育 19, p.3-6 (2005)
- 42) 北澤宏一、応用物理 80 [5], p.371-382 (2011)
- 43) 生田博志、岡徹雄、水谷宇一郎、応用物理 68, p.403 (1999)
- 44) 近角聰信著、”強磁性体の物理(上) ー物質の磁性ー”、裳華房 (1978)
- 45) 磁性材料ユニット、国立研究開発法人 物質・材料研究機構
(http://www.nims.go.jp/mmu/tutorials/magnetism_j.html)
- 46) ネオマグ株式会社 HP 磁石・磁気の用語辞典
(http://www.neomag.jp/mag_navi/glossary/glossary_top.php)
- 47) 佐川真人、浜野正昭著、図解 希土類磁石、日刊工業新聞社 (2012)
- 48) 丸川知考、学士論文 “磁場中スリップキャスティングによるハイドロキシアパタイトの結晶方位制御”、名古屋大学 (2003)
- 49) 小原健司、低温工学 46 [11], p.617-628 (2011)
- 50) N. Kitamura and M. Motokawa, *NEW GLASS* 15 [3] p.38-41 (2000)
- 51) 山登正文、高分子論文集 61 [8], p.433-441 (2004)
- 52) 社団法人 日本金属学会編、金属化学入門シリーズ 3 金属精錬工学 (1999)
- 53) D. Mehta, S. Mazumdar and S.K. Singh, *Journal of Water Process Engineering* 7, p.244-265 (2015)

第 2 章

ゼオライト系吸着材への 磁気分離機能の付与

2-1 緒言

近年、工業廃水や生活排水等の各種廃水に含まれる人や環境に有害な影響を及ぼす重金属イオンや有機物質などによる環境汚染は深刻な問題となっている¹⁻¹²⁾。これらを除去・回収するため、現在は物理化学的処理(沈降法^{3,4,7-9,11)}、膜濾過法^{4,8,9)}、吸着法^{2-6,11,12)}など)や生物学的処理(活性汚泥法^{4,9)}、生物膜法^{4,9)}、接触酸化法⁴⁾など)が利用されている。中でも吸着法の一つである吸着材に有害物質を吸着させ、後に吸着材を分離・回収する手法は設備面の簡単さ、処理の容易さに加え、特殊技術が不要であり、高い除去率を実現できるなどの理由から有望な処理法として注目されている^{3,4,12)}。特に大型の設備を導入しにくい小規模な施設にとっては極めて有用であり¹²⁾、その適用範囲は極めて広いと思われる。

ゼオライトは、結晶構造自体に分子オーダーのマイクロ細孔をもつ多孔質な結晶性アルミノケイ酸塩の総称であり、その細孔構造に起因した分子篩能、イオン交換能、吸着能などを示す有望な吸着材である^{3,6,13-18)}。ゼオライトはこれまでに 200 種以上の骨格構造が見出されており¹⁹⁾、それぞれ細孔径や細孔形状が異なるため、吸着対象に合わせてチューニングできることに加え、優れたイオン交換能を有している。このため、廃水中から高度経済成長期に公害をもたらした有害な重金属イオン^{13,17,18)}や人体や生態系に悪影響を及ぼす有機物質^{14,15)}など、様々な有害物質の除去・回収に適用できると期待される。

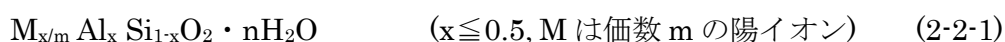
吸着材を用いた有害物質除去・回収の手法としては、一般的に 1mm 以上の塊状にした吸着材をカラムへ充填して使用するカラム処理法や、廃水中に分散させ沈降分離によって回収する方法がある¹²⁾。しかしながら、前者は目詰まりや吸着材が大きな塊状であるが故に生じるデッドスペースの増加によって吸着材の性能が十分に発揮されないといった問題があり¹²⁾、後者は回収が困難であるという問題がある^{12,20)}。特に、後者は粒子が微細なほど比表面積が増大し、粒子内の拡散距離も減るため、吸着性能は向上するが、沈降分離の駆動力が粒子の体積に依存するため、微細なほど回収が一層困難になるというトレードオフの関係が存在する。

一方、吸着材を強磁性体等の磁場に対する応答性の高い物質と複合化した磁性強化吸着材は、磁気分離による容易かつ迅速な回収が可能であり、分離時間が短縮できることから大きい溜池を必要とせず、省スペースな処理を実現できる可能性を有している^{6,12,20-22)}。更に、福島原子力発電所での事故のような有害物質が環境中に短時間で大量に放出されるような緊急時にも、迅速な対応が期待でき、有用性が高い技術と思われる。

2-2 研究背景

2-2.1 ゼオライト²³⁻³¹⁾

ゼオライトは、加熱すると泡立つ現象が見られたことから、1756年にスウェーデンの鉱物学者によってギリシャ語の「沸騰する石」を語源に命名された結晶材料である²³⁾。化学的には(2-2-1)式で表される組成のアルカリあるいはアルカリ土類金属を含む多孔質な結晶性アルミノケイ酸塩の総称であり²⁴⁾、天然および人工的に合成したものが存在する²³⁾。



その基本単位はケイ素(Si)あるいはAl原子を中心として4つのO原子が頂点に配置した四面体で、頂点のO原子を介して三次元的に結合することにより、結晶内に分子と同程度の大きさの細孔を有する構造を形成している^{23,24)}。その組合せは多様であり、既に200種以上の構造が国際ゼオライト学会(International Zeolite Association, IZA)によって認可・分類されており、英字3文字で表されるコードが割り当てられている¹⁹⁾。ゼオライトの構造ではSi原子(+4価)またはAl原子(+3価)とO原子(-2価)は1:2の比率で結合しており、その結果、Si原子の周りは電氣的に中性、Al原子の周りは-1価の負に帯電する。Al原子の周りの電荷を補うため、ゼオライト構造中にはアルカリ金属などがカチオンとして存在する²³⁾。ゼオライトの細孔は、水や有機分子などを骨格中に吸着でき、前述のカチオンは他の金属イオンと容易に交換できる(Fig.2-2-1)。このため、ゼオライトは吸着材、イオン交換剤、触媒など様々な用途に使用されている²⁵⁻²⁸⁾。工業利用されているゼオライトはまだ20種類程度だが、近年拡大傾向にある²⁵⁻²⁹⁾。現在も新しい構造を有するゼオライトの合成は盛んに研究されており、多くはアルカリ金属またはアルカリ土類金属などの無機塩基ではなく、嵩高い有機塩基を構造規定剤として利用することによって行われている²⁴⁾。

多様なゼオライト構造を理解するため、その構造を基本単位の組み合わせによって分類する試みがなされている²⁴⁾。先の四面体を第一次構造単位(Primary Building Unit, PBU)、PBUが連結したパーツを第二次構造単位(Secondary Building Unit, SBU)と呼ぶ(Fig.2-2-2)。更に複数のPBU・SBUが連結してできる対称的な多面体は第三次構造単位(Tertiary Building Unit, TBU)と呼ばれ、その一つであるβ-ケージ(ソーダライトケージ)は連結方法を変えるだけでSOD、LTA、FAU、EMTの4種の異なるゼオライト構造を作り得ることなどが知られている(Fig.2-2-3)^{24,31)}。本研究ではTable2-2-1に示す3種類のゼオライトを対象に、磁気分離能の付与を検討した。

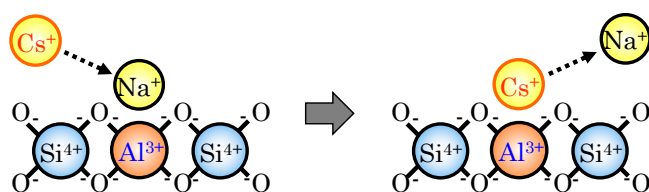


Fig. 2-2-1 Image of ion exchange using zeolite

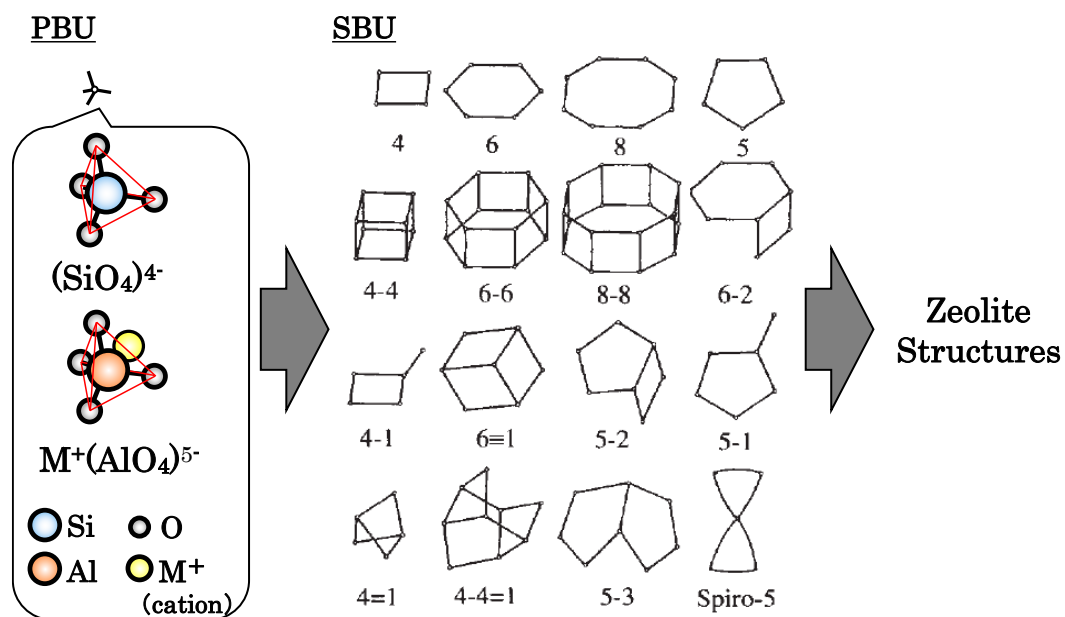


Fig. 2-2-2 Structures of PBU and SBU²⁴⁾

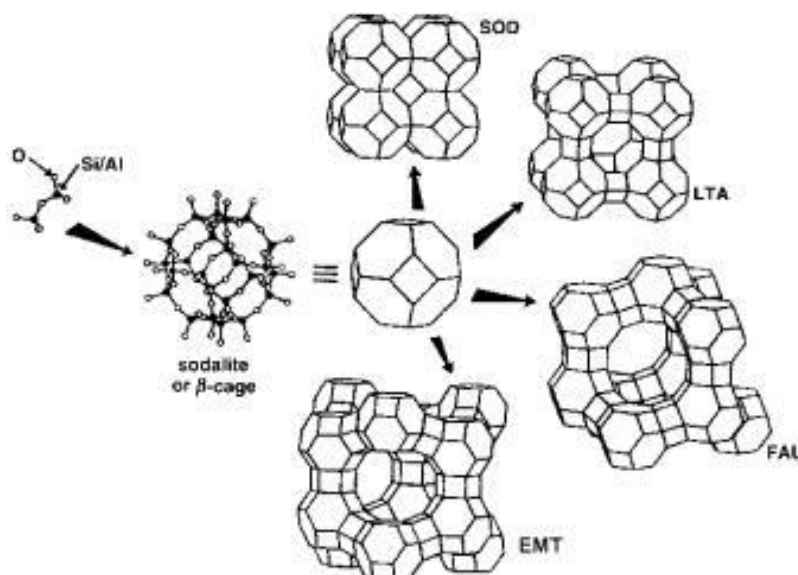
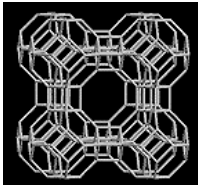
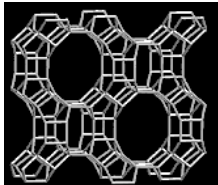
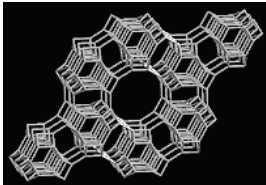


Fig. 2-2-3 Four different zeolite structures formed using sodalite cage^{24,31)}

Table 2-2-1 Basic information of zeolites used in this study^{19,23,30,31)}

	Zeolite structure		
	LTA	MOR	LTL
Crystal structure ^a	cubic	orthorhombic	hexagonal
Space group ^a	Pm-3m	cmcm	P6/mmm
Structure ^a			
Unit Cell ^a			
a	11.919	18.256	18.126
b [Å]	11.919	20.534	18.126
c	11.919	7.542	7.567
α	90	90	90
β [deg]	90	90	90
γ	90	90	120
Pore size ^a	8 (4.1×4.1 Å)	12 (6.5×7.0 Å) 8 (2.6×5.7 Å)	12 (7.1×7.1 Å)
Pore dimension ^a	3	2 (in times considered as 1)	1
Natural analogue ^a	none	mordenite	perlialite
Characteristics ^{a,c}	• Small pore zeolite • Usually crystallize in low Si/Al ratio (Si/Al=1) • Highest ion exchange capacity • Highly hydrophilic	• Large pore zeolite • Usually crystallize in high Si/Al ratio (Si/Al>5) • High acidic resistance • Highly hydrophobic • High hydrothermal resistance	• large pore zeolite • Usually crystallize in Si/Al ratio between Si/Al=3~6 • High ion exchange capacity • Highly hydrophilic
Some Industrial Applications ^{b,d}	• Ion exchanger for detergents • Dehydration agent for organic solvents	• catalyst for -light paraffin hydroisomerization -oligomerization - etc.	• catalyst for -aromatization reaction

^a Database of Zeolite Structures, (<http://www.iza-structure.org/databases/>)

^bM.Miura, T.Tsujiuchi, S.Morishita, T.Fukazawa, J. TOSOH Res.21 [2], (1977)

^cY. Ono, T. Yashima, "Zeolite no Kagaku to Kogaku", Kodansha (2007)

^dW. Vermeiren and J.-P. Gilson, Top. Catal. 52, p.1131-1161 (2009)

2-2.2 ゼオライト系吸着材の課題

ゼオライトは、分子サイズの細孔による吸着能とイオン交換能を有するため、有望な吸着材である。ゼオライト系吸着材は、粒子が微細なほど比表面積が増大し、かつ粒子内への拡散距離が短くなるため、吸着性能が向上する。しかしながら、ゼオライトを微細な粉末状の吸着材として使用する場合、処理後に廃水からの分離・回収が困難となる。自然沈降の場合、重力による沈降距離 L_S は以下の(2-2-2)式で表される。

$$L_S = \frac{(\rho_p - \rho_f)}{18\eta} D_p^2 \Delta t \quad (2-2-2)$$

ここで、 D_p はゼオライトの粒子径[m]、 Δt は時間[s]、 ρ_p と ρ_f はそれぞれゼオライト系吸着材と溶媒の密度[kg/m³]、 η は溶媒の粘性[Pa・s]である。この式より、吸着材の粒子径が小さいほど、粒子と溶媒との密度差が小さいほど、また液体の粘性が大きいほど沈降が困難と分かる。ゼオライトは密度がおおよそ $2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 前後¹⁹⁾と水のおおよそ 2 倍程度と小さいこともあり、微細な粒子の沈降は極めて困難である。また、ブラウン運動も沈降を阻害するため、 L_S はブラウン運動による粒子の移動距離 L_B を十分に上回る必要がある。ブラウン運動による粒子の移動距離は、以下の(2-2-3)式により表される。

$$L_B = \sqrt{\frac{2k_B T}{3\pi\eta D_p} \Delta t} \quad (2-2-3)$$

ここで、 T は温度[K]、 k_B はボルツマン定数[m²・kg/s²・K]である。この式より、粒子径が小さいほど、ブラウン運動の影響が大きくなり、沈降による分離・回収がより困難になることが分かる。高速な分離・回収プロセスの実現を考え、分離・回収時間 Δt を 60s と設定し、 T を 300K、溶媒を水と仮定して、 L_S と L_B の関係を計算すると、Fig.2-2-4 のようになる。この条件では、ブラウン運動を無視し、重力による沈降のみを考えたとしても、1 μm の粒子が 1m 沈降するためには 500h 以上もの時間が必要となるうえ、粒子径が 0.55 μm 以上になって初めて L_S が L_B を上回るため、実際は更に沈降に時間がかかる。このことから、沈降分離による実用的な分離・回収は極めて困難であることが分かる。高い吸着性能を発揮するゼオライト系吸着材を開発するためには、沈降分離が困難な粒子径がミクロンオーダー以下の吸着材でも、容易に分離・回収できるようにすることが大きな課題である。

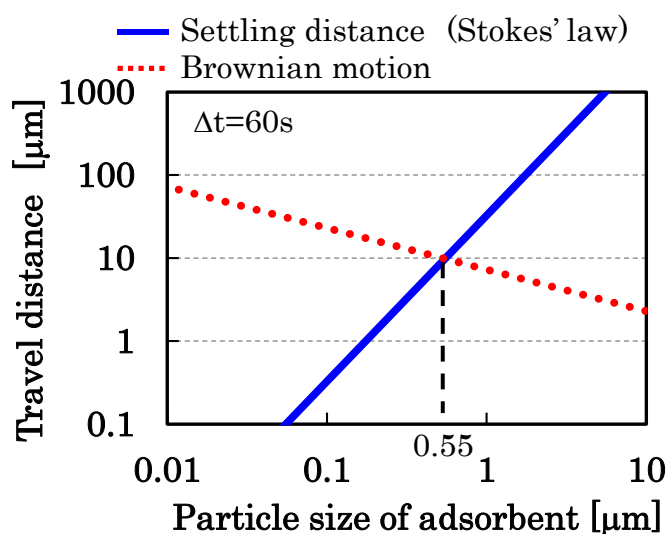


Fig. 2-2-4 Relation between particle size and travel distance

2-2.3 ゼオライトとマグネタイト (Fe_3O_4)の複合化^{32,33)}

Fe_3O_4 ³²⁾は最古の磁石として知られる磁鉄鉱のことであり、その化学式は $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ とも表され、+2 価と+3 価の荷電子状態の Fe イオンが 1 : 2 の割合で存在する代表的なスピネル型フェライトの一種である。密度は $5.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ である。立方晶系に属し、逆スピネル格子の立方格子の頂点に酸素が配置し、酸素を中心とした 8 面体の頂点(配位数 6)のうち半分に Fe^{2+} イオンが、8 面体の頂点の残り半分と 4 面体の頂点に Fe^{3+} イオンが配置した構造をとる。8 面体の頂点にある Fe^{3+} イオンと 4 面体の頂点にある Fe^{3+} イオンのスピン磁気モーメントは互いに平行だが、逆方向を向いているため、実質的には相殺され、磁化に影響しない。一方で、 Fe^{2+} イオンは同じ方向に整列した磁気モーメントを有するため、強磁性の 1 種であるフェリ磁性を示す。このため、ゼオライトと Fe_3O_4 を複合化することにより、密度の増加による沈降の容易化、そして磁石による容易な分離・回収が可能となる磁気分離能の付与が可能である。また、 Fe_3O_4 は軟磁性材料であり、保持力が低く、磁場を取り除くと磁化が大幅に低下することから、回収後の再利用も可能と考えられる。更に、 Fe_3O_4 は生物の中にも見つかっており、安全性の面からも複合化に適した材料³³⁾であるといえる。

磁気分離は、磁石を用いることによって物質の磁性を利用して分離する物理的な分離技術であるため、基本的に薬品を使用しない上、高速な処理および省スペース化が可能であり、回収した吸着材も再生使用することで二次廃棄物も少なくできるという特徴を有しており、持続可能な社会の実現に適した環境負荷の少ない手法であると思われる。

2-3 本章の研究目的

ゼオライトは有望な吸着材であるが、2-2.2 項で示した通り、吸着性能の高い微細粉末では工場などから廃棄される工業廃水中の有害物除去などに使用した後の回収が困難であるという問題がある。また、ゼオライトは非磁性体であるため、磁気分離も適用できない。そこで、非磁性体であるゼオライトを密度が高く、安全かつ安価で、磁場に対する応答性も高い Fe_3O_4 と複合した材料を開発することで、永久磁石で容易に磁気分離可能なゼオライト系吸着材を作製することを試みた。ゼオライト系吸着材は、攪拌によって廃水中に分散させると予想されるため、磁性体が吸着材から脱離しにくく、かつ吸着材が有害物質と接触しやすい表面に配置されることが理想的と考えられる。そこで、ゼオライト表面に Fe_3O_4 を生成、または付着させる従来法^{6,34,35)}ではなく、 Fe_3O_4 存在下でゼオライトを合成することで、ゼオライトが Fe_3O_4 を取り込む形で複合化した磁性強化ゼオライトを開発することを目的とした。

有害な重金属イオンの除去には、高いイオン交換能が求められ、染料などの比較的大きい有機物質の除去には、大型分子も吸着し得る大きい細孔も求められる。また、廃水処理の観点からは、酸性溶液などを含む、様々な環境下で利用できることも必要と考えられる。そこで本研究では、ゼオライト中最大のイオン交換能を有することで知られている LTA ゼオライト³⁰⁾、および LTA ゼオライトよりもイオン交換能は劣るものの、大型の有機分子を吸着できる比較的大きい細孔を持つうえ、耐酸性³⁶⁾や水熱耐性^{37,38)}が高い MOR ゼオライトと Fe_3O_4 の複合化を試みる。また、MOR ゼオライトは合成に長い時間を要したことから、種結晶を添加する手法を応用して、より微細な磁性強化 MOR ゼオライトが短時間で合成できる新手法を提案する。加えて、MOR ゼオライトより大きい細孔を有し、かつ結晶構造も異なる LTL ゼオライトについても、新手法による Fe_3O_4 との複合化を試み、新手法の有用性を明らかにする。

2-4 磁性強化 LTA ゼオライトの開発検討

2-4.1 磁性強化 LTA ゼオライトの合成実験

2-4.1-1 目的

LTA ゼオライトはイオン交換能が高いため、高度経済成長期に発生した公害に代表される、人体に有害な影響をもたらす重金属イオンの吸着・除去に有望な候補材であると考えられる。また、LTA ゼオライトは 0.41nm の比較的小さい細孔径と低い Si/Al 比に起因した高い親水性を発揮するため、大型の有機物質などの吸着を弱め、重金属イオンを選択的に吸着することが期待できる。更に、LTA ゼオライトは合成が比較的容易であり、有機構造規定剤を使用せず合成できるため、合成による環境負荷が小さく、基礎的な検討にも適する。そこで、本実験では、磁性強化 LTA ゼオライトの合成方法およびその合成過程を明らかにすることを目的とした。

2-4.1-2 方法

2-4.1-2.1 水熱合成法³⁹⁾

密閉容器内にある水を加熱すると、解放系とは異なり、圧力が上昇する。高温高压下の水は、室温の水とは異なる性質を有する。飽和蒸気圧下の水の密度、粘性、表面張力、誘電率は、温度が上昇すると連続的に減少する。また、水のイオン積は温度の上昇に伴い増加し、約 543K(270°C)で極大値をとる。このように高温高压下の水は、イオン反応の好適な反応場を形成し、イオンや分子が拡散しやすく高い反応速度が得られる優れた溶媒となりうる。この飽和水蒸気下における溶液内の反応場を利用した合成が水熱合成である。この性質を利用して、水熱合成法は様々なセラミックス粉末の合成に利用されており、ゼオライトの合成でも広く使用されている。

2-4.1-2.2 合成実験

100ml のポリエチレン(PE)製容器を 2 本準備し、溶液 A と溶液 B を以下の手順にて調整した。

■溶液 A

イオン交換水 60g に水酸化ナトリウム(NaOH; Kishida Chemical, 特級, 純度 98%)を 0.15g 加え、NaOH が完全に溶解するまでマグネッスターラ(IKA®社製 Yellowline Type: MSH Basic S4)で攪拌した。そこにケイ酸ナトリウム溶液(水ガラス 3 号, Kishida Chemical)を 3.5g 投入し、更に 60min 攪拌を続け、溶液 A を得た。

■溶液 B

溶液 A と同様にして、イオン交換水 60g に NaOH 0.15g を加え、NaOH が完全に溶解するまでマグネッスターラで攪拌した。そこにアルミン酸ナトリウム(NaAlO_2 , Kishida Chemical)を 5.6g 投入後、60min 攪拌を続け、溶液 B を得た。

次に、新たな PE 容器を準備し、溶液 A と溶液 B をそれぞれ 10ml ずつ、更に強磁性体である市販マグネタイト粉末(Fe_3O_4 ; 四酸化三鉄, Kishida Chemical)を 0.1g 添加して、密閉した後、振盪式恒温水槽(ASONE, SWB-17)を用いて室温で 90min 混合し、均一なゲルを得た。ゲルの組成は mol 比で $2.5\text{Na}_2\text{O} : 1\text{SiO}_2 : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : 390\text{H}_2\text{O}$ となる。このときの Fe_3O_4 の添加量は SiO_2 1mol に対し、およそ 0.025mol となる。ゲルを封入した密閉容器を送風定温乾燥器(Yamato Scientific Co., DKN-401)内に静置し、353K(80℃)にて 3, 5, 7, 14, 21, 28, 42 日の間水熱合成を行った。冷却後、イオン交換水を用いて合成物を繰り返し洗浄し、乾燥した。乾燥体を乳鉢で粉砕することによって試料を得た。また、 Fe_3O_4 添加の影響を確認するため、同手順にて Fe_3O_4 無添加(0g)の条件でも合成を実施した。得られた試料は、X 線回折(XRD)装置(Rigaku, JMTD-4.5T50/20SP cat. No. 2035G403)にて結晶相を、走査型顕微鏡(SEM, Keyence, VE-7800)によって結晶形態をそれぞれ確認した。本実験で行った合成手順を Fig.2-4-1 に、作製した条件の一覧および以下で使用する各試料の略称を Table 2-4-1 に示す。

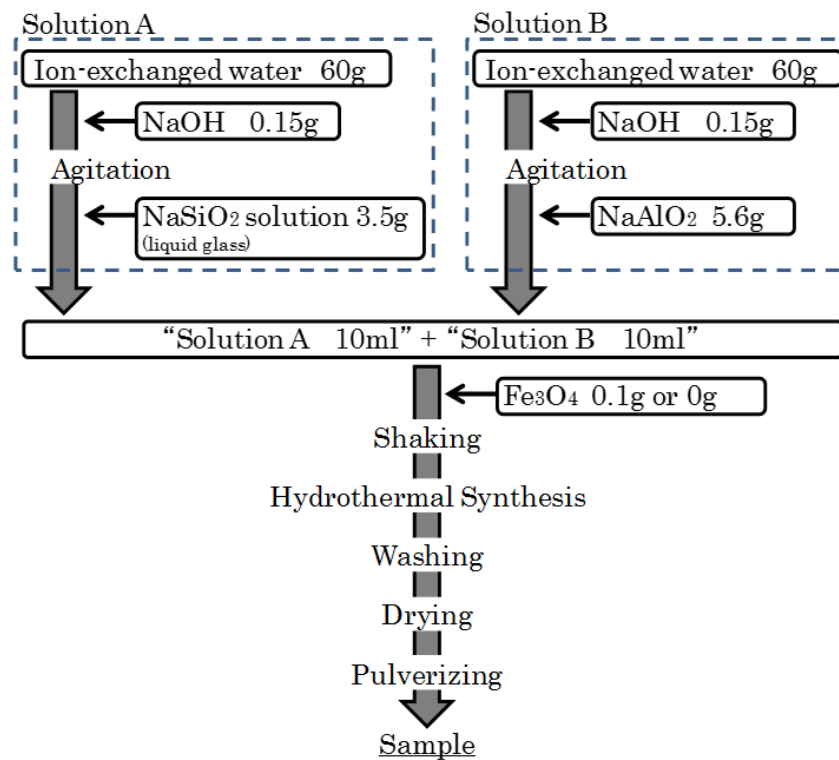


Fig. 2-4-1 Procedure of magnetically intensified LTA zeolite synthesis

Table 2-4-1 Synthesis conditions used in this experiment

Sample No.	Synthesis conditions					Abbreviations	
	Fe ₃ O ₄ Addition	Gel composition			Temperature [K]		Time [days]
		Na ₂ O/SiO ₂	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂			
S01	Yes	2.5	2	390	353 (80°C)	3	MAZ-03d
S02						5	MAZ-05d
S03						7	MAZ-07d
S04						14	MAZ-14d
S05						21	MAZ-21d
S06						28	MAZ-28d
S07						42	MAZ-42d
S08	No	2.5	2	390	353 (80°C)	3	AZ-03d
S09						5	AZ-05d
S10						7	AZ-07d
S11						14	AZ-14d
S12						21	AZ-21d
S13						28	AZ-28d
S14						42	AZ-42d

2-4.1-3 結果

XRD 測定結果

以下の条件にて合成物の XRD 測定を実施した。

<XRD の測定条件>

●X-ray radiation source		●Slits	
Target	: Cu-K α	Divergence slit	: 1 deg
Voltage	: 40kV	Scatter slit	: 1 deg
Current	: 20mA	Receiving slit	: 0.3 deg
●Scanning			
Scanning Mode	: 2 θ / θ		
Scanning Type	: Continuous Scanning		
Scanning Speed	: 2 deg/min		
Step	: 0.02 deg		

Fe₃O₄ を添加した条件にて作製した試料(MAZ-03d～MAZ-42d)および Fe₃O₄ 無添加の条件にて作製した試料(AZ-03d～AZ-42d)の XRD 測定結果を、それぞれ Fig.2-4-2 および Fig.2-4-3 に示す。また、LTA ゼオライト(ICDD: PDF#38-0241)および Fe₃O₄ の標準的な XRD パターン(ICDD: PDF#19-0629)を、それぞれ Fig.2-4-4 および Fig.2-4-5 に示す。Fe₃O₄ を添加した条件では、合成時間が 3 日の段階で LTA ゼオライトの(200)面と Fe₃O₄ のピークが検出され、合成時間が 7 日以上になると LTA ゼオライトの他の結晶面のピークも観察されるようになった。また、合成時間が 21 日以上では LTA ゼオライトにはない 2 θ =18°付近のピークが確認され、異相の生成が確認された。

同様に、Fe₃O₄ 無添加の条件でも、合成時間が 3 日の段階で LTA ゼオライトの(200)面のピークが観察され、合成時間が 7 日以上で LTA ゼオライトの他の結晶面のピークも観察されるようになった。また、合成時間が長期化した試料では Fe₃O₄ 添加したものと同様に異相の生成が確認された。

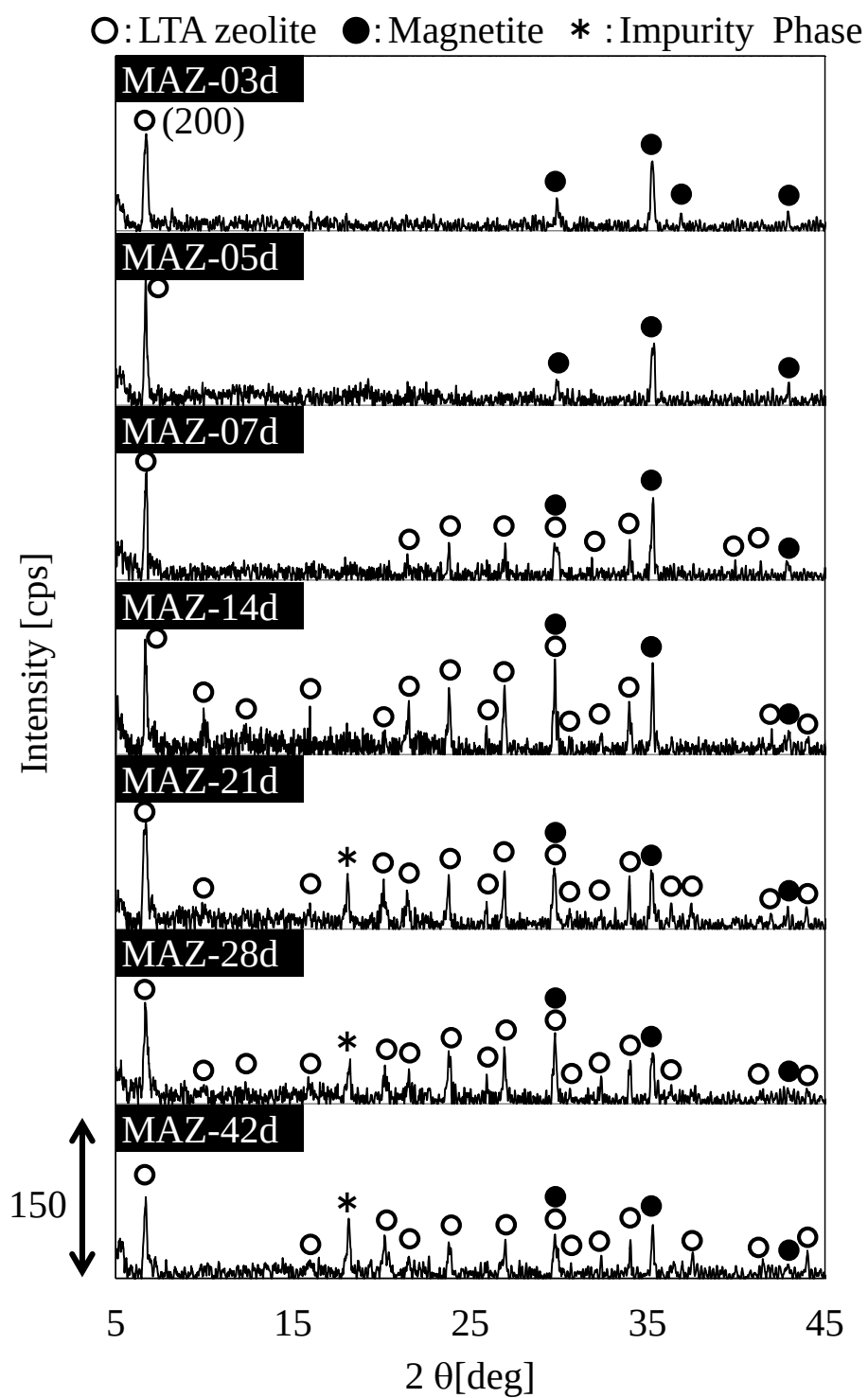


Fig. 2-4-2 XRD patterns of magnetically intensified LTA zeolite

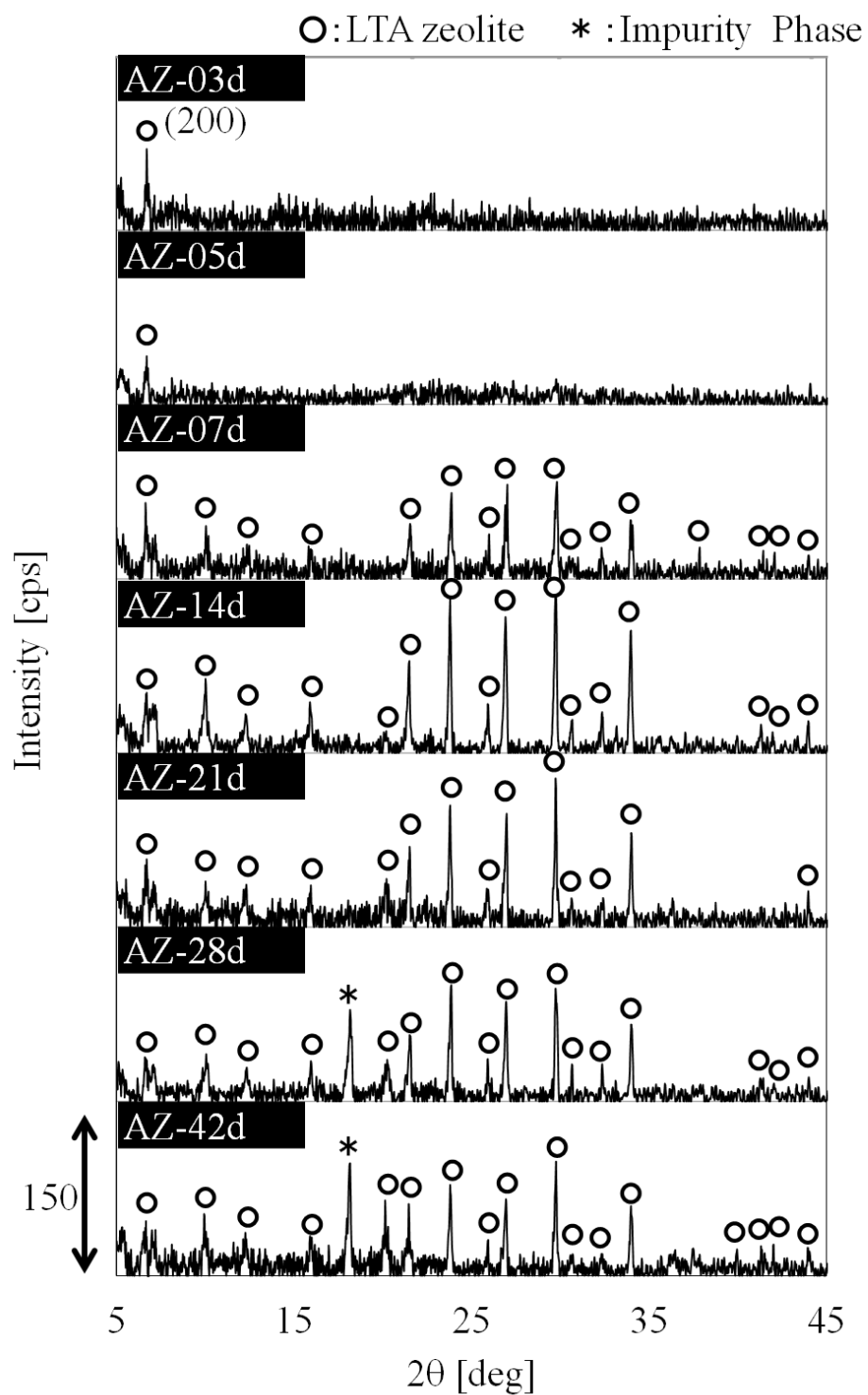


Fig. 2-4-3 XRD patterns of synthetic LTA zeolite

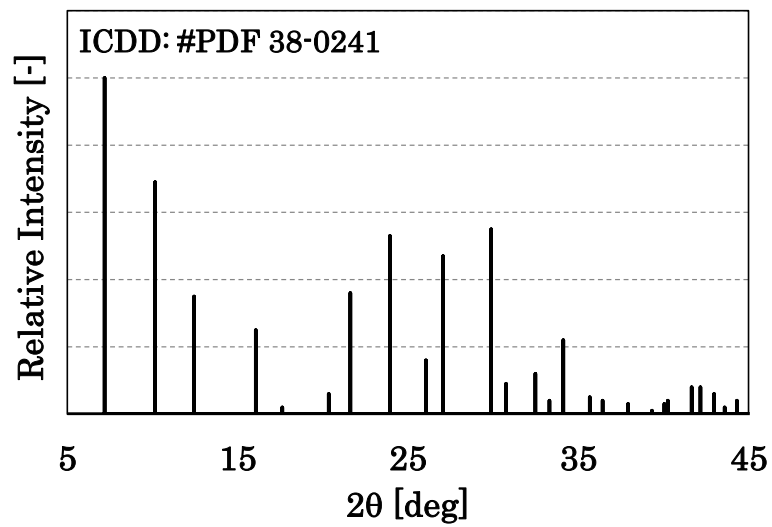


Fig. 2-4-4 Reference XRD pattern of LTA zeolite

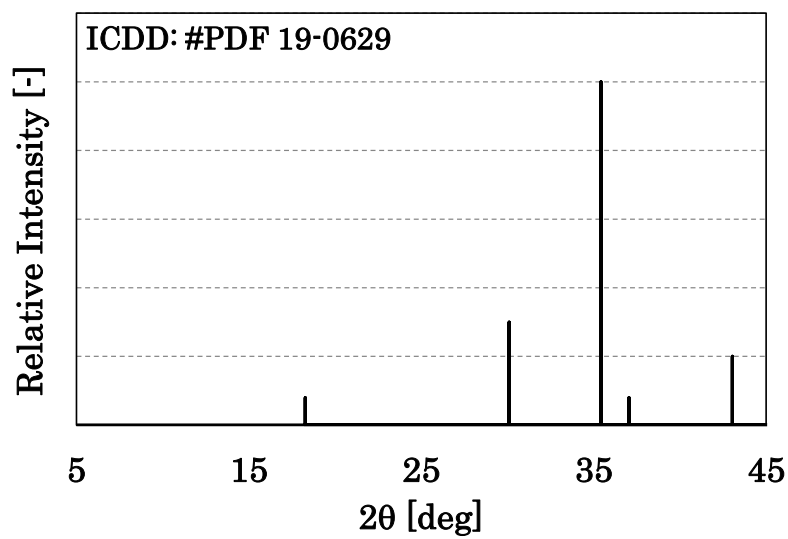


Fig. 2-4-5 Reference XRD pattern of magnetite

SEM 観察結果

使用した市販 Fe_3O_4 の SEM 観察結果を Fig.2-4-6 に、 Fe_3O_4 添加(MAZ-03d～MAZ-42d)および無添加の試料(AZ-03d～AZ-42d)の SEM 観察結果をそれぞれ Fig.2-4-7 および Fig.2-4-8 に示す。観察は加速電圧 20kV にて行った。SEM 観察の結果、 Fe_3O_4 添加の有無に関わらず、合成時間が 5 日までの間は不定形かつ不均一な塊状をした粗大粒子が見られ、合成時間が 7 日になると数 μm 程度の等方的な塊状粒子に変化し、14 日間以上では 2 μm 以下の等方的な多面体形状の結晶に成長する様子が確認された。

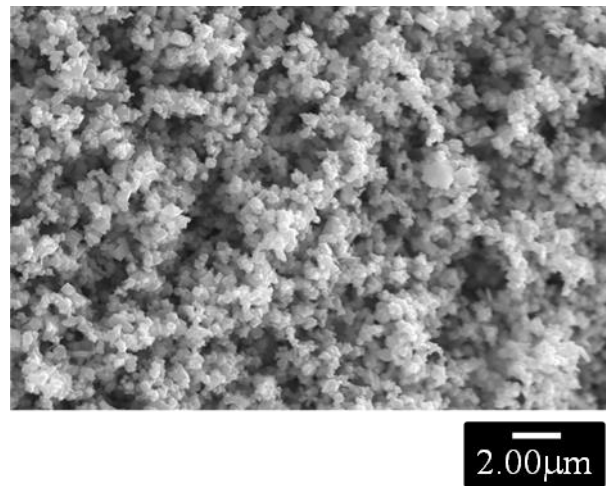


Fig. 2-4-6 SEM image of commercial magnetite used in this study

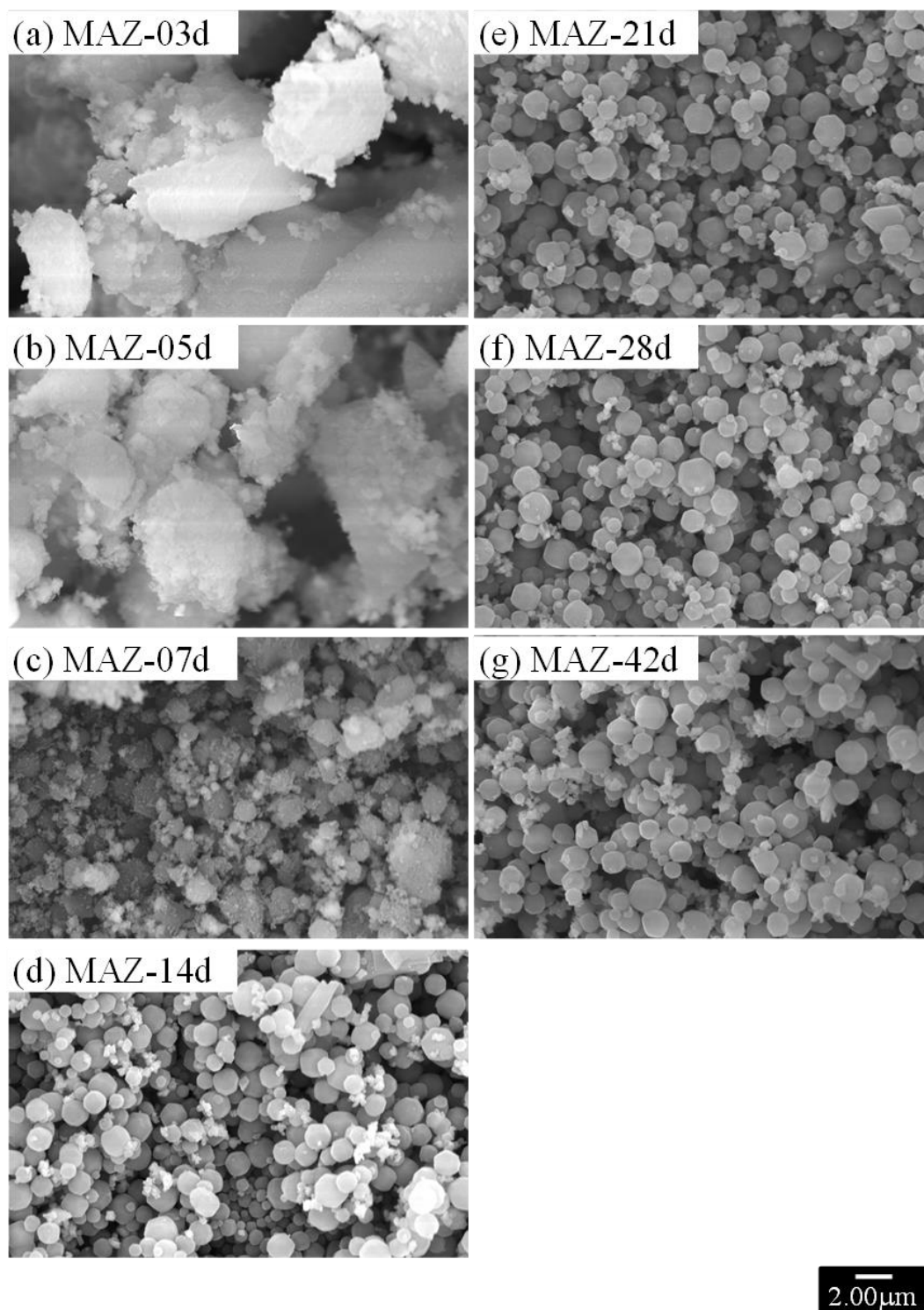


Fig. 2-4-7 SEM Images of magnetically intensified LTA zeolite
 Synthesized at 353K for (a) 3days, (b) 5days, (c) 7days,
 (d) 14days, (e) 21days, (f) 28days and (g) 42days.

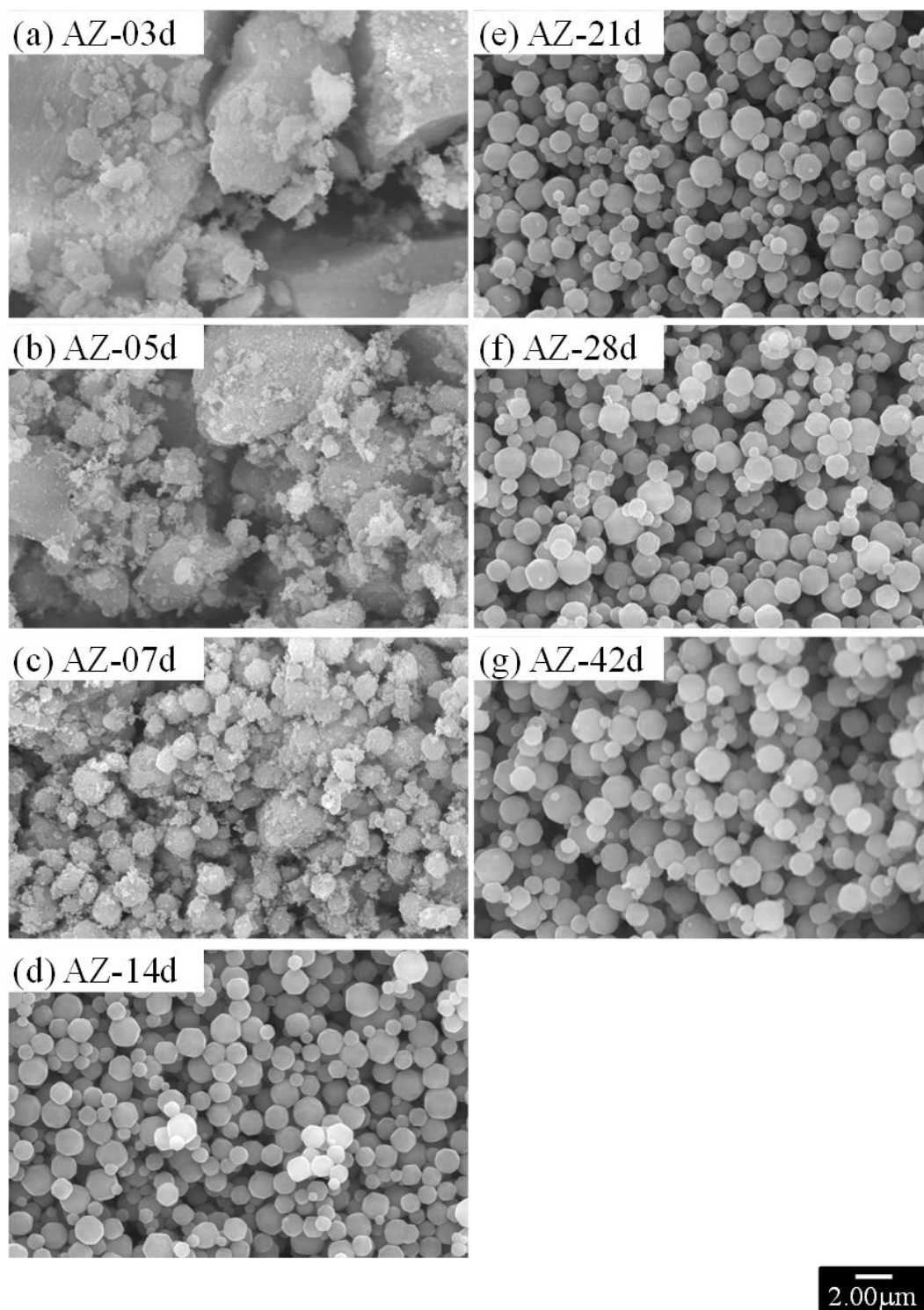


Fig. 2-4-8 SEM Images of LTA zeolite synthesized without magnetite
 Synthesized at 353K for (a) 3days, (b) 5days, (c) 7days, (d) 14days,
 (e) 21days, (f) 28days and (g) 42days.

2-4.1-4 考察

LTA ゼオライト合成に対する合成時間の影響

合成時間が 3 日および 5 日の段階では、SEM では不定形かつ不均一な塊状粒子であり、XRD 測定でも LTA ゼオライトの(200)面以外のピークが観察できなかった。これは、合成時間が 5 日の間は、原料であるゲル内にて LTA ゼオライトの核生成が起こるものの、大部分はゲルのまま残存しているためと思われる。不定形かつ不均一な形状の粒子は、乾燥したゲルが粉碎時に破砕されたものと考えられる。

合成時間が 7 日になると、SEM にて観察される形状が等方的かつ大きさも近い塊状粒子になり、XRD 測定からも LTA ゼオライトの(200)面以外のピークが多数検出されるようになった。これは、先のゲル内にて生成した LTA ゼオライトの核が残存したゲルを原料に結晶成長し、個々の結晶がゲル外に現れたためと考えられる。検出される結晶面が増えた理由も、個々の結晶がゲル外に現れたことにより、粉末本来のランダムな結晶面が検出されるようになったためと推定できる。粗い粒子表面、そして多数の微細な粒子の付着が観察されたのは、ゲルが完全には消費されていないためと考えられる。

合成時間が 14 日以上になると、SEM にて観察される形状は多面体状になり、XRD 測定からも LTA ゼオライトのピークが多数検出された。これは、結晶成長が進行し、粒子表面が安定な結晶面で構成されたためと考えられる。このため、十分に結晶化した LTA ゼオライトを得るには、少なくとも 14 日以上での合成が必要であると考えられた。

更に合成が 21~28 日以上では、LTA ゼオライトに加え、異相のピークが検出されるようになった。異相は合成時間の長期化によって生成したことから、その原因は 2 つ考えられた。1 つは LTA ゼオライトの生成で原料混合物のゲルが消費された後に残った上澄み液の組成が、別のゼオライトの合成に適した組成になっていた可能性、もう 1 つは LTA ゼオライトが一部より高密度なゼオライトに転換した可能性である。過去の研究においても、原料の組成や合成時間・合成温度の違いによって異なるゼオライト相が得られることがあると報告されている⁴⁰⁻⁴²⁾。また、ゼオライト自身を原料として転換させ、他の構造のゼオライトを得る合成方法が報告されている⁴³⁾。LTA ゼオライトの場合、後者は確認されていないが、前者では異相が生成するケースが報告されており、少なくとも ABW、SOD、GIS、JBW、CAN、FAU ゼオライトが生成、または副生する例が存在する⁴⁰⁻⁴²⁾。XRD 測定から最も異相の生成量が多いと思われた MAZ-42d を SEM にて細かく観察したところ、多面体状の LTA ゼオライトの結晶以外に角柱状の結

晶が混在していることが分かった(Fig.2-4-9)。既存の報告例や XRD の $2\theta=18^\circ$ 付近にピークを持つことから考えると、異相は GIS ゼオライトであると推定された。

前述した一連の変化は、 Fe_3O_4 添加の有無にかかわらず、類似していた。そこで、本系では Fig.2-4-10 ように磁性強化 LTA ゼオライトの合成が進行したと考えられる。まず、(a)合成時間が 5 日の間までは、ゲル内で LTA ゼオライトの核生成が発生し、残存しているゲルが乾燥し、外観として不定形の塊状が観察され、次に(b)合成時間が 7 日の段階で、先に生成した核が結晶成長して、ゲル外に現れ、等方的な塊状となり、そして、(c)更に結晶成長が進むことによって特定の結晶面が発達した多面体形状になり、(d)その後、結晶成長が更に進むとともに、残った溶液内から異相が生成したものと思われる。また、合成時間が 7 日の間は Fe_3O_4 添加の有無によって、外観に明確な差が見られないことから、添加した Fe_3O_4 はゲル内に取り込まれており、核が生成した付近に存在した Fe_3O_4 は一部取り込まれる形で、複合していると予想された。

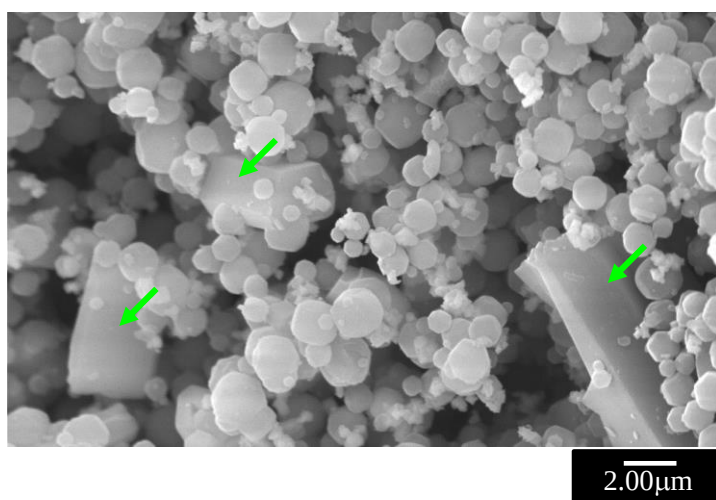


Fig. 2-4-9 SEM image of impurity phase observed in MAZ-42d

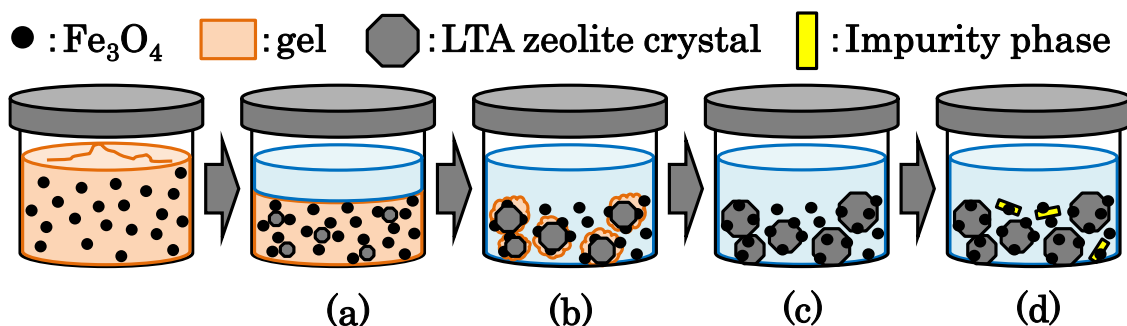


Fig. 2-4-10 Mechanism of magnetically intensified LTA zeolite crystallization

LTA ゼオライトの合成に対する Fe_3O_4 添加の影響

Fe_3O_4 を添加した試料の XRD 測定結果からは、いずれも Fe_3O_4 のピークが確認できた。また、合成時間によらず、他の酸化鉄のピークは検出されなかった。このことから、本実験の組成と合成温度では、合成中も Fe_3O_4 は安定して存在し、結晶構造を維持したと考えられる。また、Tremaine ら⁴⁰⁾は、 Fe_3O_4 の溶解に対する pH 依存性を調査し、アルカリ領域では Fe_3O_4 の溶解度が著しく低いことを報告している。本実験で使用した組成は NaOH を使用するため、強いアルカリ性であり、 Fe_3O_4 の溶解は著しく少ないと推定される。このことから、 Fe_3O_4 は安定して存在したと予想されるとともに、 Fe_3O_4 の溶解によって、LTA ゼオライトの合成が影響された可能性は低いと考えられた。実際、 Fe_3O_4 添加の有無で比較してみても、XRD で検出される LTA ゼオライトのピーク数が合成 7 日で増加する傾向、そして合成が長期化すると $2\theta=18^\circ$ 付近にピークを持つ異相が生成する傾向も類似している。

一方、LTA ゼオライトの(200)面のピークは、 Fe_3O_4 添加時の試料の方が、無添加の試料より強い傾向にあった。また、異相の生成も、 Fe_3O_4 添加した試料の方が 7 日間早く検出された。前者は、 Fe_3O_4 の表面で不均一核生成が起こり、核生成が促進され、最初に現れる(200)面のピークを強めた可能性や、測定時の試料の充填率に差があったことが考えられる。しかしながら、合成時間が 7 日の試料における XRD の変化や粒子の大きさや形状に Fe_3O_4 添加による明確な差異が見られないことから、核生成が促進されたようには見受けられない。このため、核生成の促進以外の原因も考慮に入れて、今後検討する必要がある。後者は、合成ゲルが密度の高い Fe_3O_4 を取り込んだことによって、合成の早い段階で沈降し、上澄み溶液が早くから生じたことにより、異相の生成が早まった可能性が考えられる。また、 Fe_3O_4 添加した試料の LTA ゼオライトおよび異相のピーク強度が全体的に低かったが、これは Fe_3O_4 を複合したことで、試料中の LTA ゼオライトおよび異相の割合が減少したためと考えられる。

2-4.2 磁性強化 LTA ゼオライトの特性評価

2-4.2-1 目的

本試験では、先の 2-4.1 項にて作製した合成時間の異なる磁性強化 LTA ゼオライトのイオン交換性能を評価することで、重金属イオンの吸着材に適する高いイオン交換性能を有する LTA ゼオライトの合成条件を見出すことを目的とした。

また、 Fe_3O_4 との複合化によって、磁性がどの程度強化されたのか確認するとともに、磁気特性から Fe_3O_4 の含有率を推定することを目的とした。

2-4.2-2 方法

2-4.2-2.1 イオン交換性能評価試験

合成時の原料混合組成より 2-4.1 項で得られた LTA ゼオライトに含まれるカチオン種はナトリウムイオン(Na^+)と考えられたため、本試験では、カルシウムイオン(Ca^{2+})を指標として、以下の手順にてイオン交換性能を評価した。

100mg/L に調整した Ca^{2+} 標準溶液(メトラー・トレド社製)100ml に、合成時間が 7, 14, 28, 42 日の磁性強化 LTA ゼオライトおよび合成 LTA ゼオライト(Table2-4-1 参照)を 0.1g 添加した。添加後、容器を密閉し、振盪式恒温水槽(ASONE, SWB-17)を用いて室温で 60min 振とうすることによって、イオン交換を実施した。振とう後、カルシウムイオン電極(メトラー・トレド社製 Calcium Ion Selective Electrode (Ca^{2+} ISE))を用いて電位を測定した。 Ca^{2+} 濃度 100, 10, 1mg/L に調整した標準液を用いて検量線を作成し、検量線と測定電位から初期濃度と溶液中に残存する Ca^{2+} 濃度を算出した。溶液中から減少した Ca^{2+} 量をイオン交換されたものとして、以下の(2-4-1)式より、単位質量当たりのイオン交換された Ca^{2+} 量(Q_{IEx} [mg/g])を算出した。

$$Q_{\text{IEx}} = \frac{(C_0 - C_r)}{m} V \quad (2-4-1)$$

ここで、 C_0 は初期の溶液中の Ca^{2+} 濃度[mg/L]、 C_r はイオン交換後の溶液の Ca^{2+} 濃度[mg/L]、 m は吸着材の添加量[g]、 V はイオン交換に用いた溶液の体積[L]である。試験は 2 回実施し、その平均値を各試料のイオン交換量とした。また、指標として市販の Na 型 LTA ゼオライト粉末(Wako Pure Chemical Co., 合成ゼオライト A-4, 0.5-1.18mm)を用いて同様の試験を実施し、比較した。

2-4.2-2.2 磁気特性評価試験

振動試料型磁力計(TOEI, Vibrating Sample Magnetometer(VSM))を用いて、磁性強化 LTA ゼオライト、合成 LTA ゼオライト、および市販 Fe_3O_4 の磁化曲線を測定した。

2-4.2-3 結果

2-4.2-3.1 イオン交換性能評価結果

イオン交換性能の評価には、XRD で LTA ゼオライトのピークが複数見られ、SEM から結晶成長が一定以上進んだと考えられた合成時間が 7 日間以上の磁性強化 LTA ゼオライトを使用した。

各試料の単位質量あたりの Ca^{2+} 交換量を Fig.2-4-11 に示す。磁性強化 LTA 型ゼオライトおよび合成 LTA ゼオライトともに、合成時間が 7 日から 28 日までの間ではイオン交換量の増加が認められ、28 日から 42 日までの間ではほぼ横ばいとなった。また、合成ゼオライトの Ca^{2+} 交換量は合成時間が 21 日までの段階では市販品よりイオン交換量が少なく、合成時間が 28 日に達すると市販の LTA ゼオライトとほぼ同等な値まで上昇した。

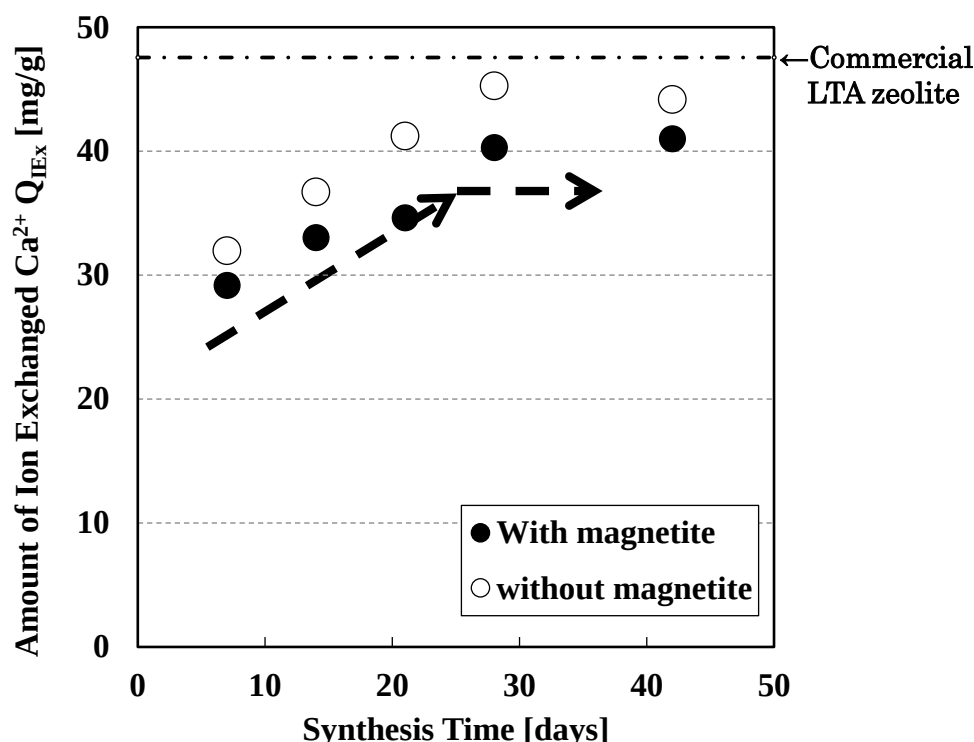


Fig. 2-4-11 Relation between synthesis time and amount of ion exchanged Ca^{2+}

2-4.2-3.2 磁気特性評価結果

磁気特性の評価には、イオン交換試験にて高いイオン交換性能を示した合成 28 日間の試料、MAZ-28d と AZ-28d を使用した。

Fig.2-4-12 に磁性強化 LTA ゼオライト(MAZ-28d)、合成 LTA ゼオライト(AZ-28d)、および市販 Fe_3O_4 の磁化曲線を示す。合成 LTA ゼオライトは磁場を印加した際に負の磁化を示すのに対して、磁性強化 LTA ゼオライトおよび市販 Fe_3O_4 は正の磁化を示した。また、磁性強化 LTA ゼオライトおよび市販 Fe_3O_4 は共に磁場を印加すると、磁化が急激に増大し、約 $0.5 \times 10^6 \text{ A/m}$ ($\approx 0.6 \text{ T}$) の磁場で磁化が飽和する傾向を示した。約 $0.1 \times 10^6 \text{ A/m}$ ($\approx 0.1 \text{ T}$) および $1.0 \times 10^6 \text{ A/m}$ ($\approx 1.3 \text{ T}$) 印加時における磁性強化 LTA ゼオライトの磁化は、合成 LTA ゼオライトのそれと比べ、それぞれ 4000 倍および 400 倍強化されていると分かった。

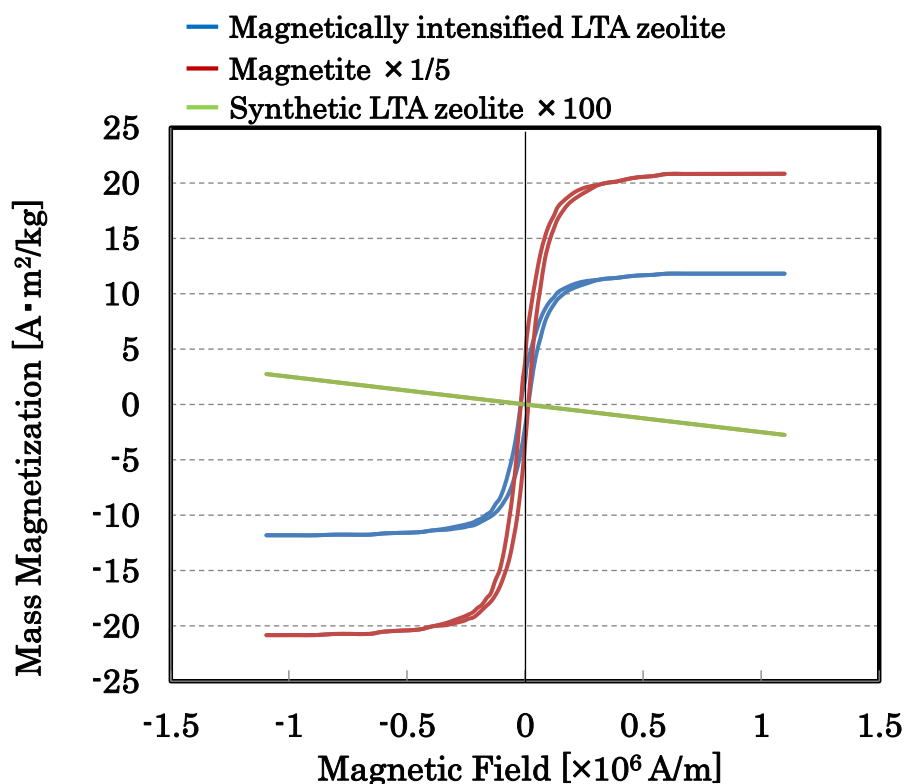


Fig. 2-4-12 Magnetization Curves of Synthesized Samples and Magnetite

2-4.2-4 考察

イオン交換性能への合成時間の影響

Fe_3O_4 添加の有無に関わらず、合成時間が 28 日間までイオン交換量が増大し、28 日から 42 日までの間はほぼ横ばいとなった(Fig.2-4-11)。2-4.1 項の SEM では、合成 14 日以上では LTA ゼオライトは結晶面が成長した多面体状の粒子となっており、XRD でも LTA ゼオライトのピークに大きな差は見られなかった。寧ろ、合成が長時間のものは異相が検出されており、イオン交換性能の低下が懸念されたが、実際は上昇した。合成時間が 14 日および 21 日の試料のイオン交換性能が 28 日間の試料と比べて低かった理由は、以下の 2 つが考えられる。1 つはゼオライトのイオン交換は、結晶を構成する四面体のうち、 $\text{AlO}_{4/2}^-$ の電荷を補償するために存在するカチオンが交換されることによって行われるため、この $\text{AlO}_{4/2}^-$ 四面体が十分に形成しておらず、イオン交換性能が低くなった可能性である。合成時間を長時間化すると異相の生成も起こるが、LTA ゼオライトの結晶性も向上すると考えられる。つまり、合成時間が 28 日の間までは、SEM や XRD からは大きな違いが見られなかったが、イオン交換サイトであるゼオライト骨格中の $\text{AlO}_{4/2}^-$ 四面体の形成が進行し、イオン交換量が向上したと考えられる。もう 1 つは、LTA ゼオライト結晶の最表面における結晶性が低く、細孔の形成が不十分で、 Ca^{2+} が細孔内に浸入できなかった可能性である。ゼオライトの細孔内部にあるイオン交換サイトを活用するためには、細孔が粒子の外部から内部まで連続的に繋がる必要がある。合成時間が 28 日より短い試料では、結晶性の低い部分があつた、あるいは結晶表面に原料ゲルが残存していたなどの理由で、細孔の連続性が不十分だった可能性がある。合成時間が 28 日間以上では、LTA ゼオライトの結晶化がほぼ完了したため、有効なイオン交換サイトの増加が小さくなり、または異相生成による低下分と釣り合い、ほぼ一定になったと考えられる。合成時間が 28 日の合成ゼオライトのイオン交換量が市販の LTA ゼオライトとほぼ同等の値に達したのも、上記の $\text{AlO}_{4/2}^-$ 四面体の形成と細孔の連続性が同程度まで近づいたためと推定できる。異相の生成は、イオン交換能を低下させる可能性があるため、今回の組成と合成温度では、合成時間は 28 日間がイオン交換用に適していると考えられる。

イオン交換性能への Fe_3O_4 複合化の影響

いずれの合成時間でも、 Fe_3O_4 を添加した磁性強化 LTA ゼオライトの方が、合成 LTA ゼオライトよりイオン交換性能が 1 割ほど低い結果となった。これはイオン交換能を有していない Fe_3O_4 が含まれる分、LTA ゼオライトの割合が減少し、イオン交換サイトが減少したことに起因するものと思われる。

Fe₃O₄複合化による磁性の強化

Fig.2-4-12 の磁化曲線より、合成 LTA ゼオライトは磁化が非常に弱く、負の傾きをもつことから反磁性であり、そのままでは磁気分離できないことが分かる。また、磁性強化 LTA ゼオライトは市販 Fe₃O₄ と類似した形状の磁化曲線を示したことから、28 日間の水熱処理後でも Fe₃O₄ の特性が維持された状態で複合化できており、磁性が狙い通り強化できていることが確認できた。特に、永久磁石で発生可能な<0.5T 程度の低磁場における磁化の上昇が著しく、磁気分離に適した吸着材となっていると考えられる。

Fe₃O₄含有率の推定

磁性強化 LTA ゼオライトの磁化は、LTA ゼオライトの磁化に複合した Fe₃O₄ の磁化を足し合わせたものであると考えられる。そこで、磁化曲線より、以下の式を用いて Fe₃O₄ 含有率を算出した。

$$M_{MAZ} \cdot m_{MAZ} = M_{AZ} \cdot m_{AZ} + M_M \cdot m_M \quad (2-4-2)$$

$$m_{MAZ} = m_{AZ} + m_M \quad (2-4-3)$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ 含有率} = m_M / m_{MAZ} \times 100 \quad (2-4-4)$$

ここで、 M は吸着材 1kg あたりの磁化[Am²/kg]、 m は質量[kg]を表し、下付文字の MAZ、AZ、M はそれぞれ磁性強化 LTA ゼオライト、合成 LTA ゼオライト、Fe₃O₄を表す。磁化測定から算出した結果、MAZ-28d の Fe₃O₄ 含有率は 11.4mass%と推定された。

一方、イオン交換性能もイオン交換能を有していない Fe₃O₄ が含まれる分が低下していると考えられる。そこで、イオン交換性能からも Fe₃O₄ の含有率の推定が可能かを試みた。先の 2-4.1 項の結果から、Fe₃O₄ は LTA ゼオライトの合成に殆ど影響しないと考えると、磁性強化ゼオライト中のゼオライトの部分は、同一合成時間で作製した合成ゼオライトと同等のものが得られていると予想される。そこで以下の式より、各試料の Fe₃O₄ 含有率を推定した。

$$Q_{MAZ} \cdot m_{MAZ} = Q_{AZ} \cdot m_{AZ} + Q_M \cdot m_M \quad (2-4-5)$$

$$m_{MAZ} = m_{AZ} + m_M \quad (2-4-6)$$

$$\text{推定 Fe}_3\text{O}_4 \text{ 含有率} = m_M / m_{MAZ} \times 100 \quad (2-4-7)$$

ここで、 Q は吸着材 1g あたりにイオン交換された Ca²⁺の量[mg/kg]、 m は質量[kg]を表し、下付文字の MAZ と AZ はそれぞれ同一の合成時間の磁性強化 LTA ゼオライトと合成 LTA ゼオライト、M は Fe₃O₄を表している。 $Q_M \approx 0$ と仮定すると、イオン交換性能から推定された MAZ-28d の Fe₃O₄ 含有率は 11.3mass%であり、磁化曲線から算出した Fe₃O₄ 含有率 11.4mass%と非常によく整合していることが分かった。このこと

から、イオン交換性能からも Fe_3O_4 含有率が推定できる可能性が示唆されるとともに、磁性強化 LTA ゼオライトのイオン交換性能は複合化した LTA ゼオライトの割合に比例する可能性があることが分かった。各合成時間の推定 Fe_3O_4 含有率は Fig.2-4-13 となる。イオン交換性能から予測された Fe_3O_4 含有率は $12 \pm 6\text{mass}\%$ の範囲であった。

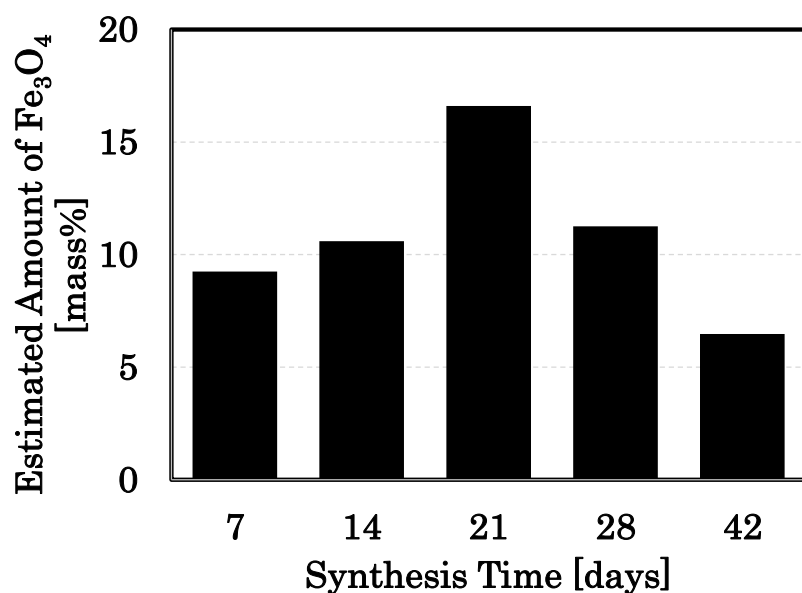


Fig. 2-4-13 Estimated mass ratio of magnetite in magnetically intensified LTA zeolite

2-5 磁性強化 MOR ゼオライトの開発検討

2-5.1 磁性強化 MOR ゼオライトの合成実験

2-5.1-1 目的

廃水中の有機物質には人体や生態系に悪影響を及ぼすものが多く存在する。LTA ゼオライトは細孔径が 0.41nm と小さいため、大きな有機物質は細孔内に浸入できず、ゼオライトの内部空間の表面積、および内部空間内に存在するイオン交換サイトを有効に利用できない。例えば、染料などは繊維業界や電子機械分野などで利用されており、排水基準を満たすために廃水時の色度を下げる必要がある。吸着材と磁気分離によって、薬品を使わず、省スペースで除去できれば、廃棄物処理コストや人的コストを軽減できる可能性がある。そこで、大型の有機分子も吸着できるようベンゼンの分子径に相当する 0.585nm²³⁾以上の細孔径を有し、耐酸性³⁶⁾や水熱耐性^{37,38)}に優れることで知られる MOR ゼオライトに着目し、磁性強化 LTA ゼオライトと同様、MOR ゼオライトの合成原料中に Fe₃O₄ を添加する手法によって磁性強化 MOR ゼオライトの合成を試みた。

2-5.1-2 方法

250ml の PE 製容器を準備し、64.77g のイオン交換水に 2.18g の NaOH(Nacalai Tesque, 特級, 純度 97%)を加え、マグネットスターラ(ASONE, RS-D6R)で攪拌・溶解した。1.44g の NaAlO₂(Nacalai Tesque)を投入し、完全に溶解するまで攪拌した。最後に 41.88g のコロイダルシリカ(Ludox HS-30, Sigma Aldrich)を添加し、得られた白濁した溶液を室温(約 28℃)で 72h 混合・熟成し、合成ゾルを得た。100ml の PE 製容器を準備し、得られたゾルを 54g 投入し、5.5g の Fe₃O₄ (Nacalai Tesque)を添加した。また、別の PE 製容器にもゾルを 54g 投入し、Fe₃O₄ 無添加(0g)の水準でも作製した。シェーカーにて 10min 振とうした後、超音波洗浄機内で 5min 間超音波を照射し、Fe₃O₄ を十分に分散させた。この際、条件を統一するため、Fe₃O₄ 無添加の条件でも同様の処理を実施した。最終的なゾル組成は mol 比で 4.3Na₂O : 23.8SiO₂ : 1Al₂O₃ : 594H₂O となる。また、Fe₃O₄ の添加量は SiO₂ 1mol に対して、およそ 0.11mol となる。ゾルを 100ml 用耐圧容器に投入・密閉し、送風定温乾燥器(Yamato Scientific Co., DKN-402)内に移し、453K(180℃)で 72h の間水熱合成を実施した。冷却した後、内容物をイオン交換水 1000ml によって洗浄し、Fe₃O₄ を添加した試料はネオジム磁石にて磁選したもの、Fe₃O₄ 無添加の試料は回収しなかった。回収物を乾燥・粉砕することで試料を得た。得られた試料は、重量測定によって回収量を、XRD 装置(Shimadzu, XRD-6100)にて結晶相を、そして SEM(JOEL,

JSM-6330F)によって結晶形態をそれぞれ確認した。また、 Fe_3O_4 無添加の試料を用いて SEM-EDX(Hitachi, S-4800 equipped with Horiba, EMAX)によって合成したゼオライトの Si/Al 比を確認した。本実験で行った合成手順を Fig.2-5-1 に、作製した条件の一覧および以下で使用する各試料の略称を Table 2-5-1 に示す。

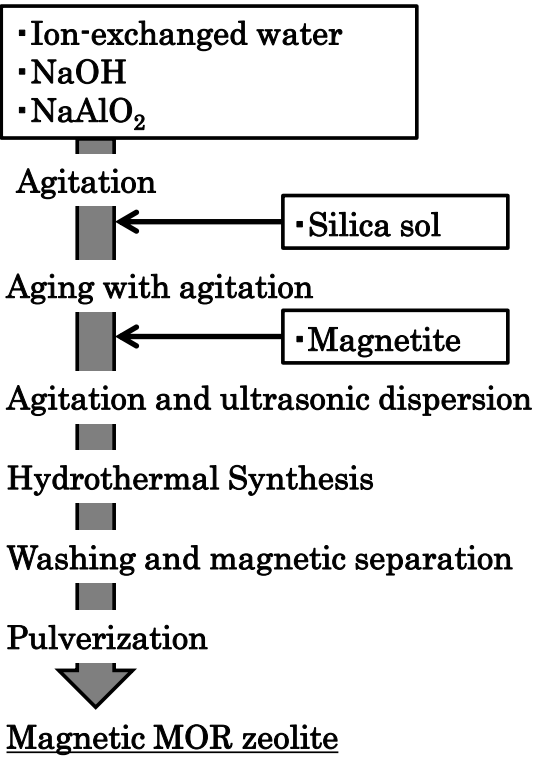


Fig. 2-5-1 Preparation procedure of magnetically intensified MOR zeolite

Table 2-5-1 Synthesis conditions used in this experiment

Sample No.	Sol composition			Aging condition	Synthesis condition			Abbreviation
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$		Fe_3O_4 Addition	Temperature [K]	Time [h]	
S1	4.3	23.8	594	RT*×72h	Yes	453 (180°C)	72	MZ-MOR
S2					No			Z-MOR

*approx. 28°C

2-5.1-3 結果

各試料の回収量

MZ-MOR および Z-MOR の洗浄・乾燥後の回収重量は、それぞれ 11.36g および 4.87g であった。

XRD 測定結果

測定条件は、X 線源の Current を 30mA に変更した以外は 2-4.1 項と同様とした。本章の XRD 測定は、以降本条件にて行った。MZ-MOR、Z-MOR および添加した市販 Fe_3O_4 の XRD 測定結果を MOR ゼオライトの標準的な XRD パターン⁴⁵⁾と合わせて Fig.2-5-2 に示す。Z-MOR は MOR ゼオライトと α -Quartz と思われる回折ピークが検出され、 Fe_3O_4 を添加して合成した MZ-MOR からは上記に加え、 Fe_3O_4 の回折ピークが検出された。

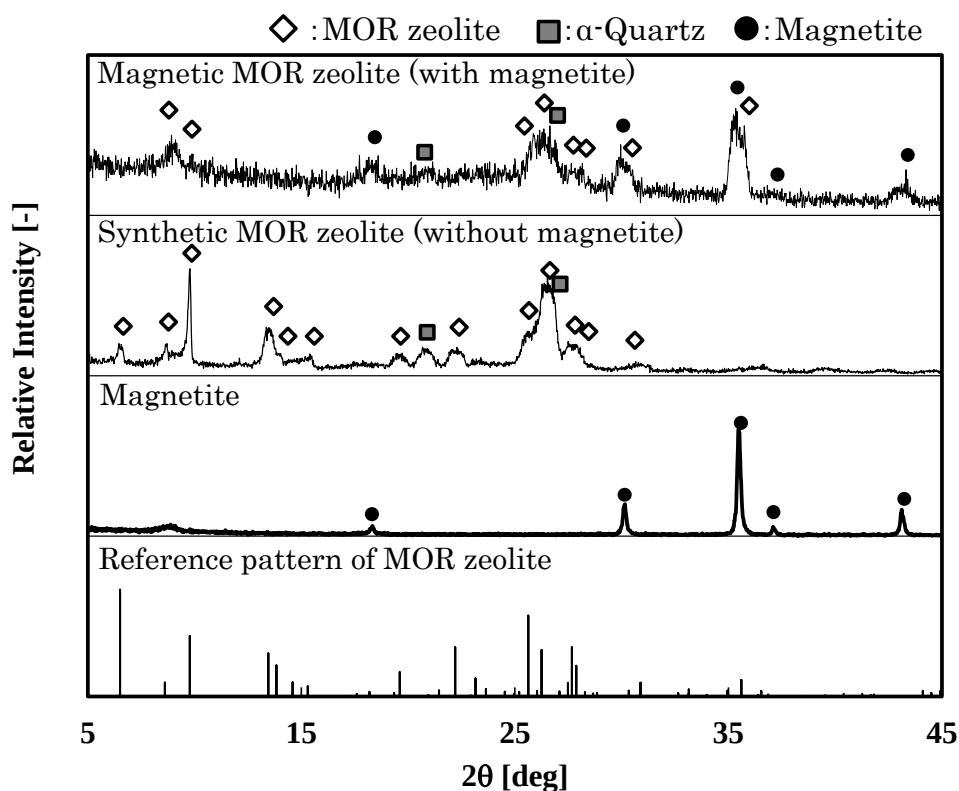


Fig.2-5-2 XRD pattern of samples synthesized with and without magnetite

SEM 観察結果

MZ-MOR、Z-MOR および使用した市販 Fe_3O_4 の SEM 観察結果を Fig.2-5-3 に示す。いずれの条件で合成した試料でも、角柱形状と微細なフレーク状という 2 種類の結晶から成る 10-20 μm の二次粒子が観察された。

また、MZ-MOR では、添加した Fe_3O_4 と思われる粒子が、二次粒子の外表面やゼオライトのない部分でも一部観察された(Fig.2-5-3(b),(c))。このことから、本条件では、MOR ゼオライトに取り込まれなかった Fe_3O_4 が存在することが分かった。

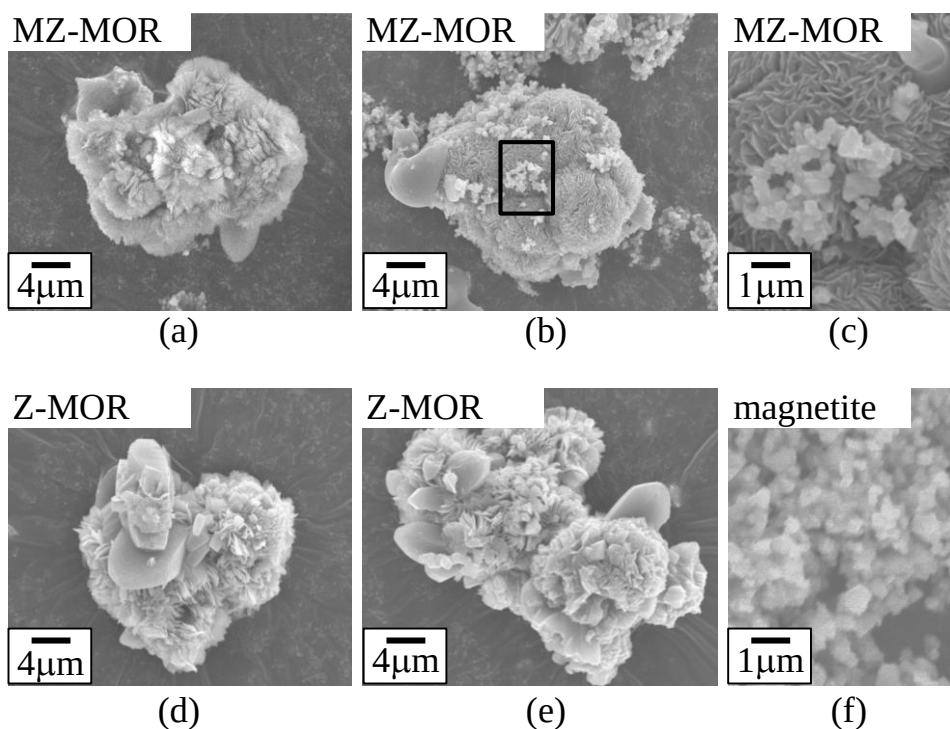


Fig. 2-5-3 SEM image of samples synthesized and magnetite used in this study

(a,b,c) is magnetic MOR zeolite, (d,e) is synthetic MOR zeolite and (f) is commercial magnetite. (c) is the high magnification image of the squared part in image (b)

SEM-EDX による組成分析結果

合成した MOR ゼオライトの組成を SEM-EDX にて調査した。組成分析を行った箇所を Fig.2-5-4 に、測定結果を Table2-5-2 に示す。角柱形状の結晶とフレーク状の結晶では組成が異なり、角柱形状の粒子は Al の含有率が高く、フレーク状部分は Al の含有率が低いことが分かった。別の視野で測定しても傾向は同様であった。

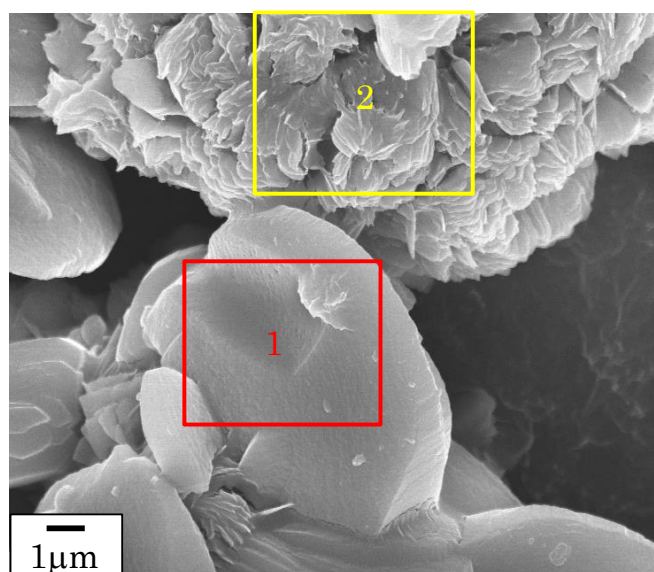


Fig. 2-5-4 Sections analyzed with EDX

Table 2-5-2 Composition of analyzed areas in Fig. 2-5-4

Analyzed Area	Atomic Percentage [%]				Si/Al
	Na	Al	Si	O	
1	2.05	3.34	33.38	61.19	10.0
2	0.87	0.46	40.82	57.85	88.7

2-5.1-4 考察

MOR ゼオライトの合成に対する Fe_3O_4 添加の影響

SEM で観察された MOR ゼオライトの結晶の形状は、いずれの試料でも明確な差が見られなかった。また、XRD の結果より、MZ-MOR では MOR ゼオライトと Fe_3O_4 のピークが検出された。このことから、 Fe_3O_4 の添加は生成する結晶相には影響を与えなかったと考えられる。これは、磁性強化 LTA ゼオライトの結果と同様の結果である。

一方、 Fe_3O_4 を添加した MZ-MOR では MOR ゼオライトのピーク強度が著しく低下した。これは本実験における Fe_3O_4 の添加量がゼオライトの生成量に対して過剰で、試料中の MOR ゼオライト割合が減少したこと、ゼオライト中に取り込まれなかった Fe_3O_4 粒子が MOR ゼオライトの表面にも付着してしまったことが原因と思われる。実際、Fig.2-5-3 の(b)および(c)にて、MOR ゼオライトの周辺や表面に Fe_3O_4 と思われる粒子が多数観察されている。また、原料に添加した Fe_3O_4 の量(5.5g)が磁選によって全量回収されたと考えると、合成で得た MZ-MOR(11.36g)中の Fe_3O_4 含有率は重量比で 48.4% を占めることになり、前述の磁性強化 LTA ゼオライトより Fe_3O_4 が多量に含まれていると推定される。このため、MOR ゼオライトのピークが弱まったと考えられる。また、多量の Fe_3O_4 が MOR ゼオライトの結晶に入り込んだことで、MOR ゼオライトの結晶性が低下した可能性も考えられた。このことから、 Fe_3O_4 がゼオライトの外部に残存しない適正量を見極めることが必要であり、合成で生成するゼオライトの量に合わせて Fe_3O_4 の添加量を調整する必要があると思われる。

MOR ゼオライトの Si/Al 比

Table2-5-2 より、本実験では Si/Al 比の異なる 2 種類の粒子が合成されていた。この理由は、次のように考えられる。本実験では合成ゾルが白濁しており、合成時間も 72h と長かった。このため、合成中に白濁物質が沈降または凝集して、合成ゾル中に Si/Al 比が局所的に異なる部分ができ、その結果 2 種類の Si/Al 比を有する MOR ゼオライトが結晶化した可能性が考えられる。尚、本実験では僅かに α -Quartz も検出されたが、これは合成ゾル中に Si/Al 比が高い部分が存在したため、 α -Quartz が生成してしまったと予想され、上記の仮説を支持するものと考えられる。また、Bodart ら⁴⁶⁾は MOR ゼオライト合成時のアルカリ量、水分量、Si/Al 比の影響を調査し、 SiO_2 の多いゲルを用いると、扁平な MOR ゼオライトが生成すると報告しており、本実験と近い $2.4\text{Na}_2\text{O}:19\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:353\text{H}_2\text{O}$ の合成ゾル組成を 165°C で水熱合成することで、扁平な MOR ゼオライトを得ていた⁴⁶⁾。更に、文献 47 でも、本実験に近い $6\text{Na}_2\text{O}:30\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:780\text{H}_2\text{O}$ の組成で MOR ゼオライトを合成する際に、Si/Al 比 10 程度の結晶以外にも SiO_2 リッチなプレート状の結晶が生成する場合があると報告しており⁴⁷⁾、同組成から MOR ゼオライトを合成する際の競合する結晶相として α -Quartz を挙げている⁴⁷⁾ことから、本実験でも類似した状態で合成しており、2 種類の結晶および α -Quartz が生成したものと考えられる。

2-5.2 磁性強化 MOR ゼオライトの特性評価

2-5.2-1 目的

メチレンブルー(MB, Fig.2-5-5)は水溶液が青色を示す染料の一種であり、酸素の存在下であれば紫外光を照射してもほとんど分子構造、つまり色が変わらない⁴⁸⁾。そこで、MOR ゼオライト及び磁性強化 MOR ゼオライトの MB 吸着挙動を確認することで、磁性強化 MOR ゼオライトが大型の有機物質の吸着特性を有していることを確認するとともに、磁性強化による吸着特性への影響を確認することを目的とした。

また、磁性強化 MOR ゼオライトの磁気分離能の有無を確認することを目的とした。

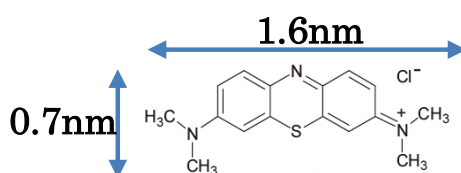


Fig. 2-5-5 Structure and size of methylene blue⁴⁹⁾

2-5.2-2 方法

2-5.2-2.1 メチレンブルー吸着性能評価試験

試料は水分を除去するため、全て 323K(50℃)の乾燥器内で一晩乾燥した後に使用した。市販の MB 粉末(Nacalai Tesque)を用いて 2mg/L の MB 溶液を調整し、その中に 2-5.1 項で作製した MZ-MOR あるいは Z-MOR を 2g/L あるいは 0.2g/L 添加し、室温(約 28℃)で振とうした。所定の時間ごとに溶液を一定量抜き取り、試料をテフロンフィルターで除去した後、MB の残留濃度を分光光度計(Shimadzu, UV-2450 または ASONE, PD-303)を用いて波長 $\lambda=664\text{nm}$ の吸光度を測定した。MB 濃度 0.1-5.0mg/L に調整した標準液を用いて検量線を作成し、検量線と吸光度から初期濃度と溶液中に残存する MB 濃度 $C_r[\text{mg/L}]$ を算出した。また、溶液中から減少した MB を吸着されたものとして、以下の(2-5-1)式より、単位質量当たりの MB 吸着量 $Q_{Ads} [\text{mg/g}]$ を算出した。

$$Q_{Abs} = \frac{(C_0 - C_r)}{m} V \quad (2-5-1)$$

ここで、 C_0 は初期の溶液中の MB 濃度 $[\text{mg/L}]$ 、 m は試料の添加量 $[\text{g}]$ 、 V はイオン交換に用いた溶液の体積 $[\text{L}]$ である。また、本試験では、細孔径の影響を確認するため、比較対象として MB より細孔径の小さい市販 LTA ゼオライト粉末(Wako Pure Chemical Co., 合成ゼオライト A-3)にて同様の試験を実施した。この際、耐酸性を調査するため、2g/L 添加した試験では、2mol/L に調整した硝酸(HNO_3 , Nacalai Tesque)を途中で滴下

することで、pH2 に調整し、1h 後の吸着量も調査した。更に、MB 溶液の濃度を 30mg/L、試料の添加量を 0.5g/L に変更して、同様の試験を実施した。

2-5.2-2.2 磁気分離能評価試験

0.1g の磁性 MOR ゼオライトを 30g のイオン交換水中に分散させた後に、ネオジム磁石を近づけ、その磁気分離能の有無を確認した。

2-5.2-3 結果

2-5.2-3.1 メチレンブルー吸着性能評価結果

2mg/L MB 溶液を用いた吸着試験結果

MZ-MOR、Z-MOR および市販の LTA ゼオライトの 2mg/L MB 溶液からの MB 吸着試験結果を Fig.2-5-6 に示す。MZ-MOR あるいは Z-MOR を 2g/L 添加した場合、左図より、いずれも 0.2h 以内に MB の残留濃度が検出下限に達したが、市販の LTA ゼオライトは 1h 後でも MB が溶液に残存しており、開始から 0.2h 以内に吸着飽和に達していることが分かった(Fig.2-5-6(a))。また、HNO₃を用いて pH2 に調整したところ、LTA ゼオライトでは 1h 後の MB 吸着量がほぼ 0 となったが、MZ-MOR あるいは Z-MOR は吸着を維持することが分かった(Fig.2-5-6(b))。

一方、MZ-MOR あるいは Z-MOR を 0.2g/L 添加した場合でも、MB をほぼ完全に除去できており(Fig.2-5-6(c))、MZ-MOR および Z-MOR は市販の LTA ゼオライトの 10 倍以上の吸着能力を有すると分かった(Fig.2-5-6(d))。しかし、MZ-MOR は MB の吸着除去におよそ 2h 要したのに対して、Z-MOR は 0.5h 程度で吸着除去できており、Fe₃O₄ を添加した MZ-MOR の方が無添加の Z-MOR より吸着速度が遅いことが確認された。

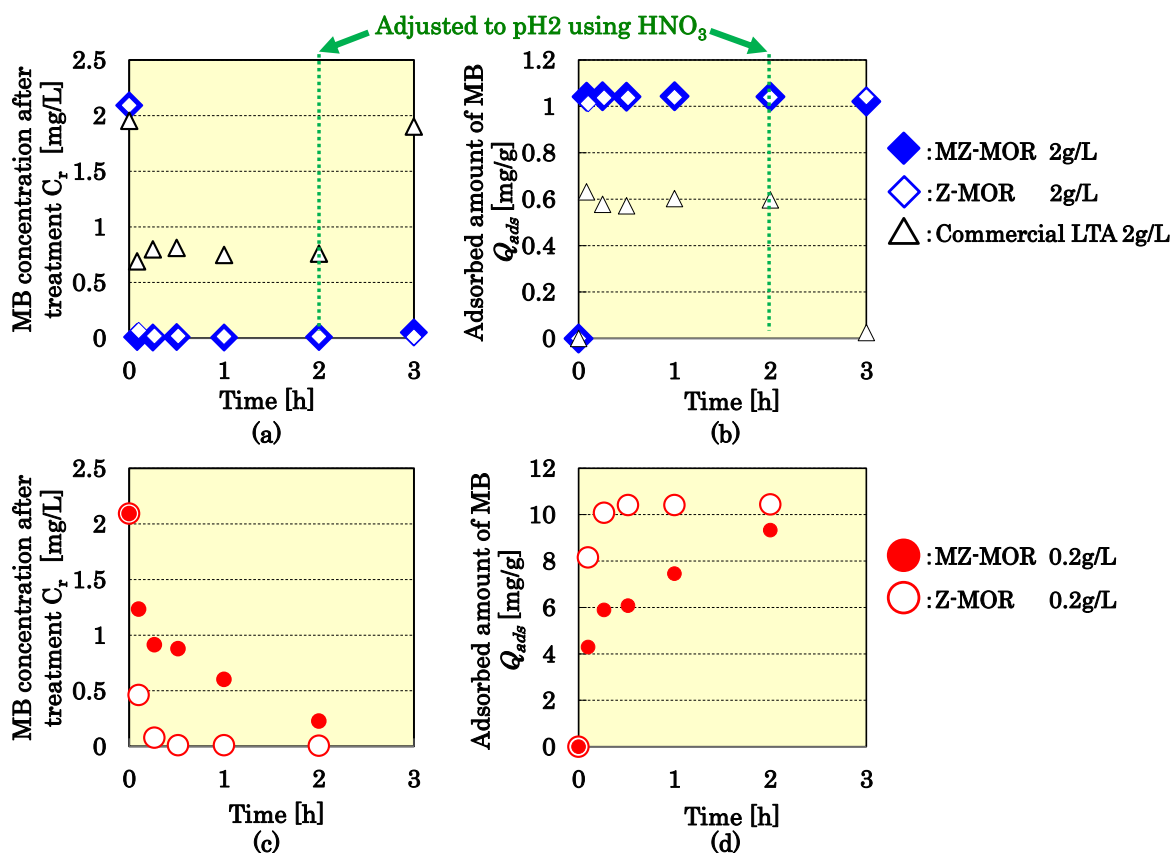


Fig. 2-5-6 Adsorption of MB from 2mg/L MB solution

(a,c) is remaining MB concentration and (b,d) is adsorbed amount of MB

30mg/L MB 溶液を用いた吸着試験結果

MZ-MOR あるいは Z-MOR の 30mg/L MB 溶液からの MB 吸着試験結果を Fig.2-5-7 に示す。先の 2mg/L の MB 溶液に試料を 0.2mg/L 添加した場合と同様に、 Fe_3O_4 を添加した MZ-MOR の方が無添加の Z-MOR に比べて吸着が遅いことが分かった。この傾向は、特に短時間の吸着において顕著であり、24h 以内では MZ-MOR の方が Z-MOR の 3 倍程度の吸着量を示したが、250h 後ではおよそ 2 倍程度であった。また、いずれの試料もおおよそ 100h 程度で飽和吸着に達した。

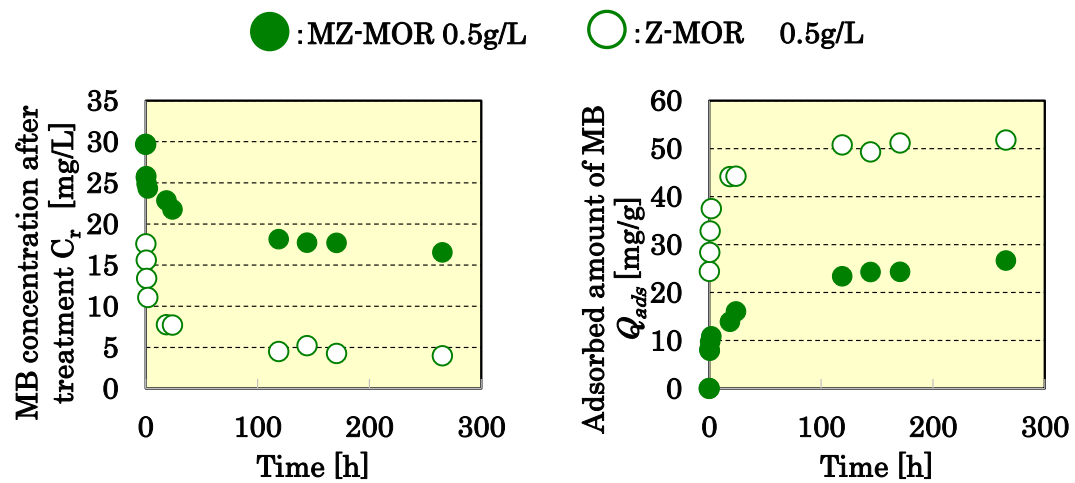


Fig. 2-5-7 Adsorption of MB from 30mg/L MB solution

2-5.2-3.2 磁気分離能評価結果

磁性強化 MOR ゼオライト粉末を分散させた様子を Fig.2-5-8(a)に、市販のネオジム磁石にて磁気分離した様子を Fig.2-5-8(b)に示す。Fe₃O₄ 添加して合成した試料は永久磁石で瞬時に分離され、容易に回収できることが確認できた。

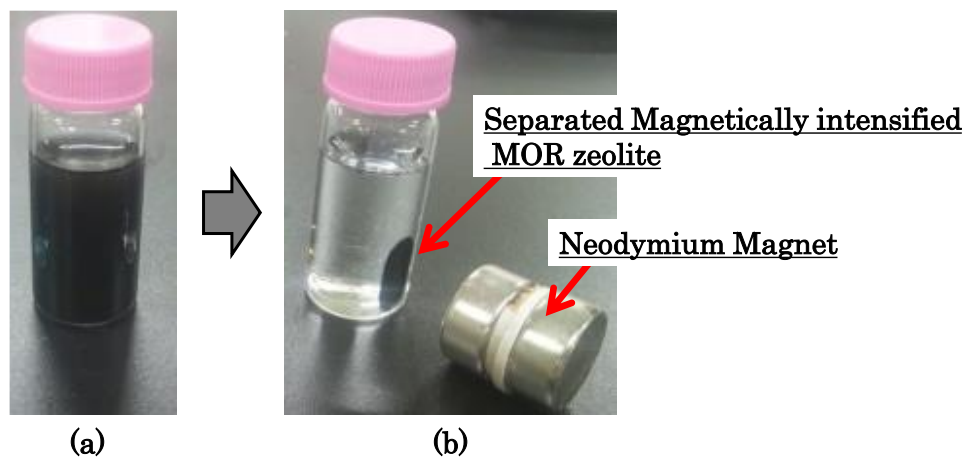


Fig.2-5-8 Separation of Magnetic MOR zeolite using Permanent Magnets

(a) Magnetically intensified MOR zeolite suspension

(b) Magnetically intensified MOR zeolite separated using permanent magnet

2-5.2-4 考察

MB 吸着性能への細孔径の影響

市販の LTA ゼオライトは、低濃度でも MB を吸着しきれなかったのに対して、MZ-MOR あるいは Z-MOR は LTA ゼオライトの 1/10 の添加量でも MB を吸着除去できていた(Fig.2-5-6)。市販 LTA ゼオライトの細孔径は 0.3nm であり、MB の分子径(0.70×1.6nm)より小さいため、MB が表面には吸着するものの、細孔内には浸入できず、吸着量が少なかったと推定される。一方、MZ-MOR あるいは Z-MOR では、高濃度な MB 溶液からの吸着試験にて、低濃度よりも更に MB 吸着量が増加したため(Fig.2-5-7)、MZ-MOR および Z-MOR は大きい細孔(0.65×0.70nm)によって、MB のような大型の有機分子も細孔内に吸着できており、そのため、吸着量が大幅に増加したと考えられる。このことから、MOR ゼオライトの大きい細孔径は、大型有機分子の吸着に有効であると考えられた。

MB 吸着性能への Fe₃O₄複合化の影響

Fig.2-5-6 および Fig.2-5-7 より、Fe₃O₄を添加した MZ-MOR の方が無添加の Z-MOR より吸着速度が遅い結果となった。2-5.1 項より、今回作製した ZM-MOR は Fe₃O₄が重量比で 48.4%含まれていることが予想されている。磁性強化 LTA ゼオライトのイオン交換試験と同様に MOR ゼオライトの割合が吸着量に寄与すると仮定すると、MZ-MOR の吸着量は Z-MOR の 51.6%になると予想される。飽和吸着量付近の MZ-MOR の吸着量は Z-MOR の 51.5%であり、この傾向に合致していることから、Fe₃O₄の添加量が多過ぎたために、MB の吸着性能が低くなってしまったと考えられる。この考え方が適用できるとすると、Fe₃O₄含有率は添加した Fe₃O₄量と作製後の回収量でおよそ判断できることになり、磁性強化 MOR ゼオライトの Fe₃O₄含有率の推定が容易にできることが期待できる。

一方、Fig.2-5-6 および Fig.2-5-7 より、MZ-MOR と Z-MOR の短時間の吸着量を比較すると、Fe₃O₄含有率以上の吸着速度差が生じていることが分かる。短時間での MB 吸着が予想より遅い理由は、Fig.2-5-3 に見られたようにゼオライト表面あるいは表面近傍に Fe₃O₄が多数付着していることが原因と考えられる。つまり、Fe₃O₄が MOR ゼオライトの表面を一部覆ってしまい、MOR ゼオライトと MB の接触面積が減少し、結果、吸着速度が減少したと予想された。つまり、Fe₃O₄を完全にゼオライト内部に複合化できれば解消できる可能性がある。このため、Fe₃O₄を完全に内包させ、磁気分離能

を十分に発揮できる最少の Fe_3O_4 含有率となる最適化することにより、高性能な磁性強化ゼオライトが得られると考えられる。 Fe_3O_4 の添加量の調整等で実現可能と思われるが、未確認のため、これは今後の開発課題である。

耐酸性

作製した MZ-MOR および Z-MOR は pH2 の溶液に 1h 晒しても MB を放出しなかったことから、耐酸性を有していると考えられた。このため、酸性廃液にも適用できると期待できる。

Fe_3O_4 複合化による磁性の強化

Fig.2-5-8 より MZ-MOR は永久磁石により、容易に回収できた。このことから、磁性強化 LTA ゼオライト同様に磁性が強化されており、永久磁石で発生可能な $<0.5\text{T}$ 程度の低磁場で分離できることから、磁気分離に適した吸着材となっていると考えられる。

2-5.3 磁性強化 MOR ゼオライトの製造簡易化の試み

2-5.3-1 目的

2-5.2 節の結果から、磁性強化 MOR ゼオライトは比較的大型の有機分子も吸着除去でき、耐酸性を有することが分かった。しかしながら、作製に約 1 週間の時間を要していることに加え、異相として α -Quartz が生成してしまう問題あった。工業的に利用するためには、簡便かつ短時間で製造する方法が必要となる。

ところで、ゼオライト単相の合成では目的とするゼオライト構造の結晶を種結晶として合成ゾルに添加することで、目的とする結晶相の生成を誘導し、かつ合成時間を短縮できることが知られている⁵⁰⁻⁵³⁾。しかしながら、磁性強化ゼオライトの合成にこれを応用した例は見受けられない。そこで、本研究では 2-5.1 項にて作製した合成 MOR ゼオライト粉末を種結晶として利用することで、工業的に製造が容易な磁性強化 MOR ゼオライトの製造方法を開発することを目的とした。

2-5.3-2 方法

種結晶として 2-5.1 項にて作製した Z-MOR を用いた。また、MOR の結晶化を早めるため、文献 54 を参考にし、条件を $10\text{Na}_2\text{O} : 40\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1500\text{H}_2\text{O}$ に、合成温度を $190^\circ\text{C}(463\text{K})$ に変更し、Table 2-5-3 の条件で合成を実施した。典型的な合成は以下の手順にて行った。

250ml のポリエチレン(PE)製容器を 2 本準備し、溶液 A と溶液 B を以下の手順にて調整した。

■溶液 A

イオン交換水 70.56g に NaOH(Nacalai Tesque, 特級, 純度 97%)を 7.15g 加え、NaOH が完全に溶解するまで手で振とうした。そこに NaAlO_2 (Nacalai Tesque)を 1.63g 加え、再度完全に溶解するまで手で振とうし、溶液 A を得た。

■溶液 B

イオン交換水 141.1g にコロイダルシリカ(Ludox HS-30, Sigma Aldrich)を 79.54g 加え、手で軽く振とうすることで、溶液 B を得た。

次に、新たに 100mlPE 容器を準備し、溶液 A を 14.54g、溶液 B を 40.46g 加えて、シェーカーにて 20min 混合し、その後、市販 Fe_3O_4 粉末、種結晶、種結晶と Fe_3O_4

粉末のいずれかを 0.5g 添加して、更に 40min 振とうし、均一なゾルを得た。この際、種結晶と Fe_3O_4 粉末を合わせて投入するものは、それぞれを個別に投入する場合と乳鉢で事前に 5min 混合したものを投入する場合の 2 条件で実施した。比較用として無添加のものも作製した。ゾルを耐圧容器に封入した後、送風定温乾燥器(Yamato Scientific Co., DKN-402)内に静置し、463K(190℃)にて水熱合成を行った。冷却後、計 1000ml のイオン交換水を用いて合成物を洗浄し、乾燥した。尚、 Fe_3O_4 を添加した条件では洗浄時に磁選を行い、永久磁石で回収できるもののみ回収した。得られた試料は、重量測定にて回収重量、XRD(Rigaku, RINT 2500TTR)にて結晶相を、SEM(Hitachi, S-4800)によって結晶形態をそれぞれ確認した。

Table 2-5-3 Synthesis conditions used in this experiment

Sample No.	Sol composition			Aging condition	Synthesis condition		
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$		Additive	Temperature [K]	Time [h]
SS1	10	40	1500	none	none	463 (190℃)	24
SS2					Fe_3O_4		24
SS3					seed		24
SS4					seed+ Fe_3O_4 (separately)		24
SS5					seed+ Fe_3O_4 (mechanically milled)		24
SS6					seed+ Fe_3O_4 (mechanically milled)		12

2-5.3-3 結果

回収物の状態

合成後の容器内の様子を Fig.2-5-9 に示す。合成物はいずれの条件でもペレット状の塊となっていたが、種結晶を添加した条件のみ、ペレット状の塊が崩れていた。また、種結晶と Fe_3O_4 を個別に投入した条件のみ容器の底部に黒い粉末が大量に観察された。

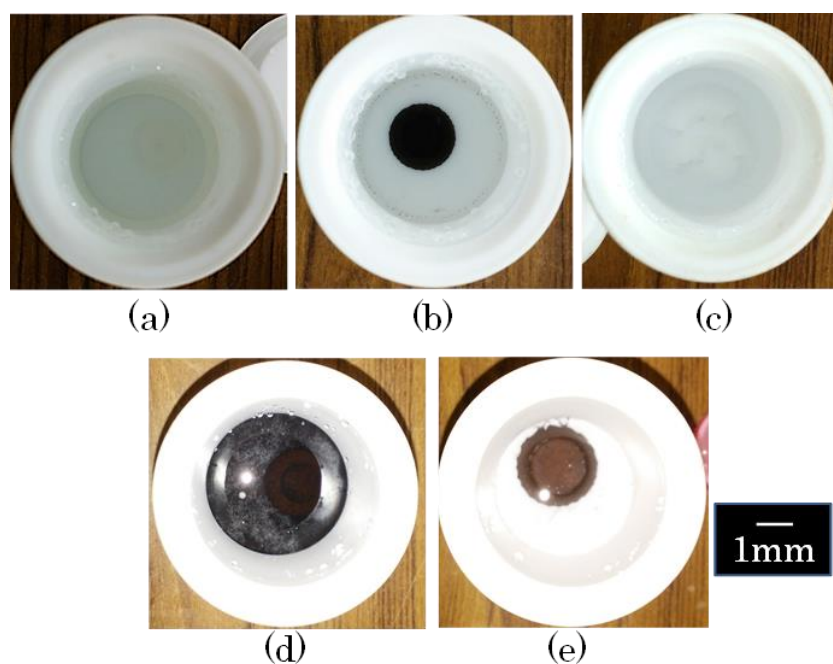


Fig.2-5-9 Appearance of samples after synthesis

- (a) Nothing added, (b) with Fe_3O_4 , (c) with seed crystals
 (d) separate addition of seed crystals and Fe_3O_4
 (e) mixed addition of seed crystals and Fe_3O_4

回収重量

SS1～SS6 の回収量はそれぞれ 2.79g、3.08g、2.14g、1.97g、1.91g、1.92g であった。

XRD 測定結果

使用した種結晶、種結晶と Fe_3O_4 の混合物および最終的に得られた粉末の XRD 測定結果を Fig.2-5-10 に示す。無添加および Fe_3O_4 を添加したゾルからはアモルファスが得られ、結晶性のものは得られなかった。一方、種結晶を添加した条件では、回収量が添加量の約 4 倍に増加したにもかかわらず MOR ゼオライトのピークが明確に現れ、不純物の α -Quartz の比が減少した。また、種結晶と Fe_3O_4 をともに添加した条件では、全条件で MOR ゼオライトのピーク強度が大幅に増大し、 Fe_3O_4 のピーク強度が減少する様子が観察されたうえ、 α -Quartz のピークが見られない条件も見出せた。

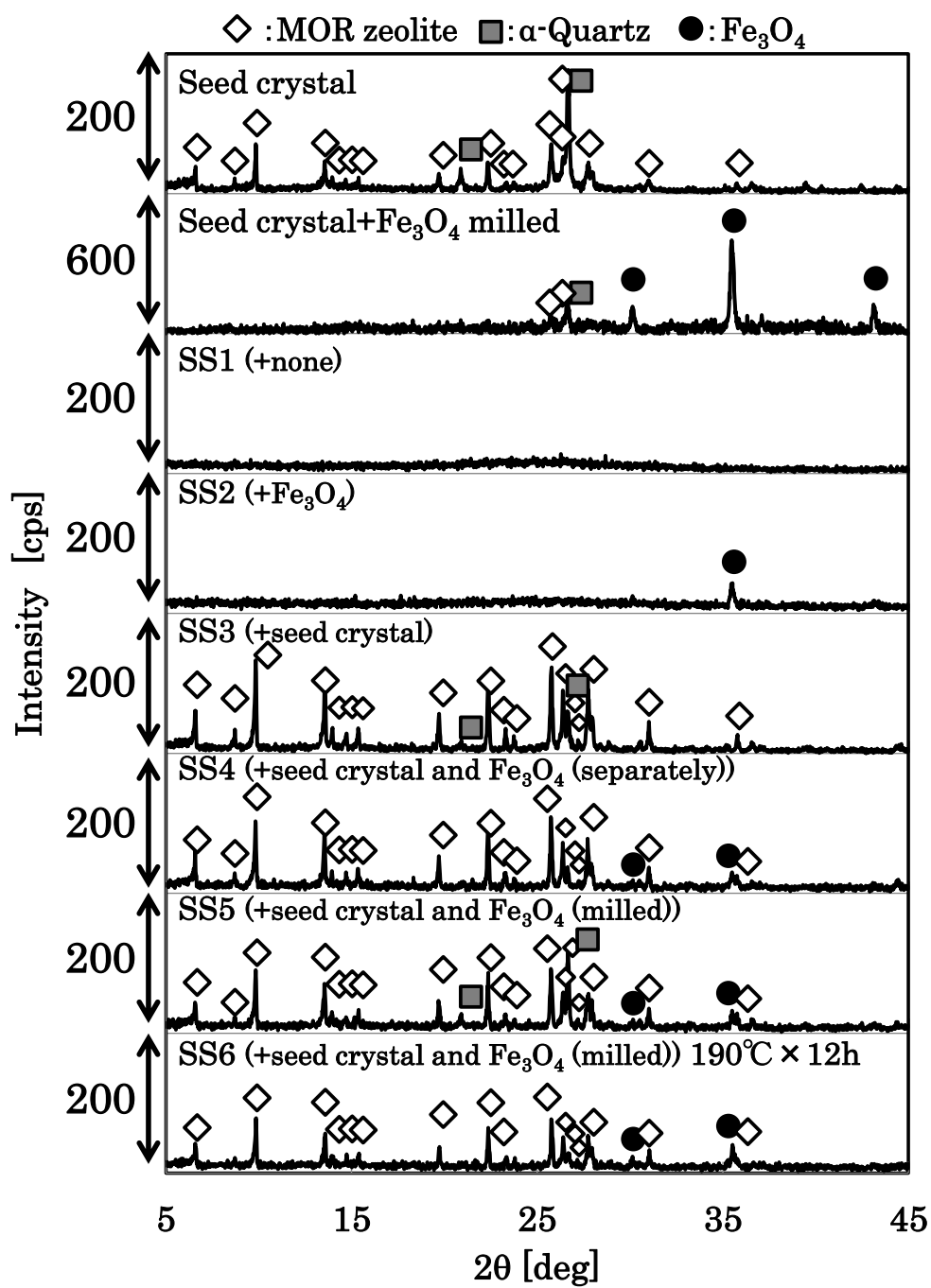


Fig. 2-5-10 XRD patterns of synthesized samples

SEM 観察結果

190℃×24h で合成した 5 つの試料の SEM 観察結果を Fig.2-5-11 に示す。種結晶を添加していない水準では、不定形かつ不均一な粗大粒子が観察された。種結晶および種結晶と Fe_3O_4 を個別で添加した条件では、10 μm 前後の粒子が成長しており、種結晶と Fe_3O_4 を乳鉢で混合した条件では、5 μm 以下の微粒子が得られたことが観察された。使用した種結晶は数 μm 程度の一次粒子なら成る 10-20 μm の凝集体(Fig.2-5-3 参照)であったため、この一次粒子が核として機能し、成長したことが予想された。また、種結晶と Fe_3O_4 を個別に入れたものでは、表面に多数の凹凸が見られた(Fig.2-5-11(d))のに対して、ミリングしていたものでは、平滑な結晶面が見られた(Fig.2-5-11(f))。これは、ミリングした条件では、 Fe_3O_4 がゼオライト内に取り込まれたのに対して、個別で添加した場合は、 Fe_3O_4 の一部がゼオライトの表面に付着したことに起因すると考えられた。

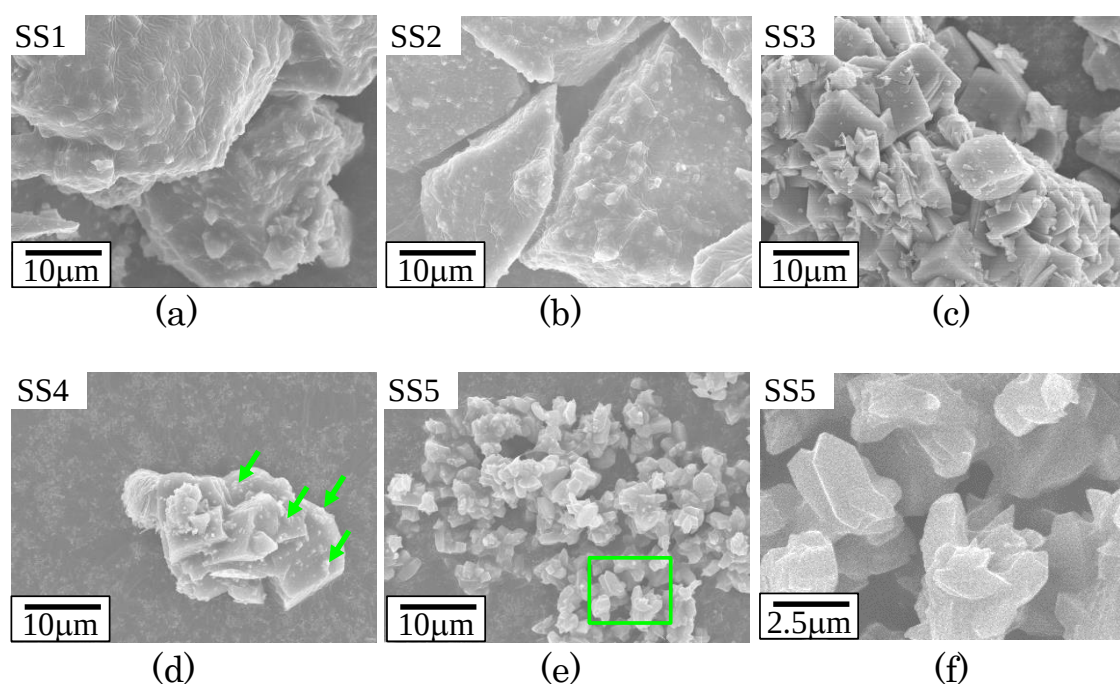


Fig.2-5-11 SEM image of synthesized samples

- (a) Nothing added, (b) with Fe_3O_4 , (c) with seed crystals
- (d) separate addition of seed crystals and Fe_3O_4 (arrows show projection)
- (e) mixed addition of seed crystals and Fe_3O_4
- (f) is the high magnification image of the squared part in image (e)

2-5.3-4 考察

種結晶添加の効果

本試験の種結晶無添加の条件からは、 $190^{\circ}\text{C}\times 24\text{h}$ の合成では結晶性物質は得られなかった。このことから、本実験の原料組成と合成温度からは本来 24h ではゼオライトは得られないと分かる。また、 Fe_3O_4 のみを添加した条件からも結晶性物質が得られなかったことから、 Fe_3O_4 には核生成促進に対する大きな効果はないと言える。一方、種結晶を含む条件ではすべて MOR ゼオライトが得られており、特に種結晶と Fe_3O_4 を共に添加した系では、添加した粉末と比べ、MOR ゼオライトのピーク強度の増大と Fe_3O_4 のピーク強度の低下が明らかに見られたことから、種結晶の添加は MOR ゼオライトの生成を促進したと分かる。ゼオライトの結晶化機構を考えると、本来はまず核生成が起こり、次にそれが周囲の原料を取り込んで結晶成長していく。種結晶はこの核の役割を担い、核生成に必要な導入時間を省略し、合成初期から結晶成長が始まると考えられる。実際に、種結晶と Fe_3O_4 を加えた条件では合成時間を 12h に半減しても MOR ゼオライトのピーク強度の増加および Fe_3O_4 のピーク強度の低下が認められ、更なる合成時間の短縮が図れることが期待できる。以上より、種結晶を Fe_3O_4 とともに添加する新たな製法は熟成期間をなくせ、合成時間も短縮できることから、作製期間を約 1 週間から 1 日に短縮でき、磁性強化 MOR ゼオライトの製造簡易化に有効であると分かった。

種結晶と Fe_3O_4 の添加方法の影響

種結晶と Fe_3O_4 の添加方法として個別に投入する方法と、乳鉢でミリングする方法を試した。種結晶と Fe_3O_4 を個別に添加した場合、合成後の容器底に大量の黒い粉が残存した。これは投入した Fe_3O_4 の一部が合成中に種結晶と接触していないかったために、MOR ゼオライトの結晶成長中に結晶内に取り込まれず、溶液中に残ってしまった Fe_3O_4 が沈降したためと考えられる。Fig.2-5-11 の SEM でも、個別で投入した条件では結晶の表面に矢印で示したような多数の凹凸がみられることから、 Fe_3O_4 が完全に複合化できていないことが示唆される。一方で、ミリングした場合、種結晶と Fe_3O_4 が機械的に接着する。このため、種結晶から結晶成長が始まることで、接着している Fe_3O_4 が粒子内に取り込まれやすくなったものと思われる。また、ミリング処理によって、合成される結晶が微細化する可能性も示唆された。ミリング処理によって、ゼオライトの結晶内に Fe_3O_4 を取り込みやすくすることができれば、 Fe_3O_4 の含有率も制御が容易になると考えられる。

2-6 種結晶添加法による LTL ゼオライトの磁性強化

2-6.1 目的

2-5.3 項にて種結晶添加法を磁性強化 MOR ゼオライトに応用することによって、簡単かつ短期間に磁性強化 MOR ゼオライトを合成できることを示した。一方、ゼオライトは 200 種以上存在し、それぞれ細孔径や細孔の形状などが異なることから、対象物質に適したゼオライト種の磁性を強化する必要がある。そこで、本試験では先に用いた種結晶添加法が他のゼオライト種の磁性強化にも有効であることを確認することを目的として、MOR ゼオライトとは結晶構造が異なるうえ、MOR ゼオライトよりも大きいよりも有機分子を吸着できる可能性のある更に大きい細孔を有し、合成時間も長い⁵⁵⁾ LTL ゼオライトの磁性強化を試みた。

2-6.2 方法

作製した条件の一覧を Table2-6-1 に示す。典型的な合成は文献 55 を参考として以下の手順にて実施した。100ml のテフロン製容器を準備し、33.29g のイオン交換水に 2.77g の NaOH(Nacalai Tesque, 特級, 純度 97%)および 5.21g の水酸化カリウム(KOH, Nacalai Tesque, 特級, 純度 85%)を加え、手で軽く振とうし、溶解させた。そこに 1.19g の NaAlO_2 (Nacalai Tesque)を投入し、5min 間の超音波照射によって完全に溶解させた。更に 43.43g のコロイダルシリカ(Ludox HS-30, Sigma Aldrich)を先に作製した液に投入した。この際、 Fe_3O_4 /種結晶複合粉末、 Fe_3O_4 粉末、種結晶のいずれかを添加した条件については、投入前のコロイダルシリカに 0.5g 添加することで投入した。 Fe_3O_4 /種結晶複合粉末は LS1 で合成した LTL ゼオライト粉末と市販の Fe_3O_4 粉末を重量比 1:1 にて、およそ 5min ほど乳鉢でミリングしたものを用いた。得られた原料混合液を室温(約 28℃)でシェーカーを用いて 60min 混合し、均一なゾルを得た。最終的なゾル組成は mol 比で $5.4\text{Na}_2\text{O} : 5.7\text{K}_2\text{O} : 15\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 500\text{H}_2\text{O}$ となる。得られたゾル 85g を 100ml 用耐圧容器に投入し、耐圧容器を送風定温乾燥器(Yamato Scientific Co., DKN-402)内に設置し、443K(170℃)で水熱合成を実施した。冷却した後、合成物をイオン交換水 1000ml にて洗浄し、回収・乾燥・粉碎することで試料を得た。得られた試料は、XRD 装置(Rigaku, Rint 2500TTR)にて結晶相を確認した。

Table 2-6-1 Synthesis conditions used in this experiment

Sample No.	Sol composition				Aging condition	Synthesis condition		
	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	K ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Al ₂ O ₃		Additive	Temperature [K]	Time [h]
LS1	5.4	5.7	15	500	none	none	443 (170°C)	70
LS2						Fe ₃ O ₄		70
LS3						none		12
LS4						Fe ₃ O ₄		12
LS5						seed(LS1) (mechanically milled)		12
LS6						seed(LS1)+Fe ₃ O ₄ (mechanically milled)		12

2-6.3 結果

XRD 測定結果

使用した種結晶と Fe₃O₄ の混合物および合成した粉末の XRD 測定結果を Fig.2-6-1 に示す。170°C×70h で合成した試料ではいずれも LTL ゼオライトが得られたが、Fe₃O₄ を添加した試料では、検出される LTL ゼオライトのピークが非常に弱かった。一方、合成時間が 170°C×12h で合成した試料を見ると、無添加および Fe₃O₄ を添加したゾルからはアモルファスが得られ、結晶性の物質は得られなかった。一方、種結晶を添加した条件では LTL ゼオライトのピークが明確に確認できた。また、種結晶と Fe₃O₄ をミリングした混合粉を添加した条件では、LTL ゼオライトのピーク強度の増大と Fe₃O₄ のピーク強度の減少がみられた。また、種結晶と Fe₃O₄ をミリングした混合粉には見られない LTL ゼオライトのピークも多数検出されるようになった。

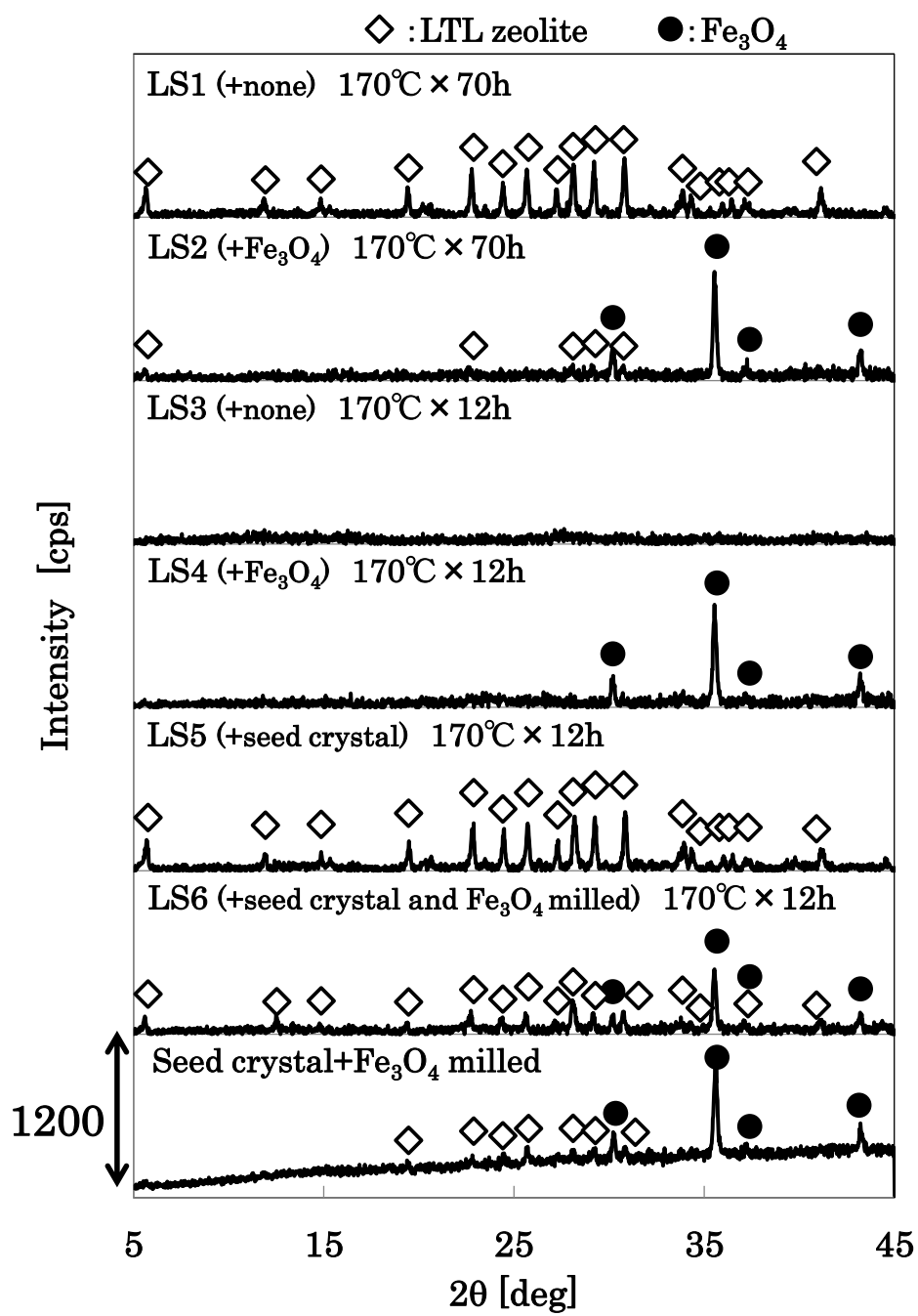


Fig.2-6-1 XRD patterns of synthesized LTL zeolite samples

2-6.4 考察

Fe₃O₄添加による LTL ゼオライトの磁性強化

Fig.2-6-1 より、170℃×70h で合成した条件では、無添加のゾルからでも LTL ゼオライトが得られたが、Fe₃O₄を添加した条件では、170℃×70h でも LTL ゼオライトのピークが弱く、複合された LTL ゼオライトの割合が少ないことが示唆された。これは本実験で用いた原料混合物が合成時にゲルを形成せずに直接液中から核生成しているためと考えられる。ゲル状になる組成では Fe₃O₄がゲルに取り込まれ、最終的にゼオライト内に取り込まれるが、液中から核生成してしまう場合には、Fe₃O₄が取り込まれるためには、Fe₃O₄が核生成する場にいる必要がある。これまでの研究から Fe₃O₄は核生成を誘起する効果は弱い、またはないと考えられ、かつ粘性が低いと沈降することから、複合化されにくい状況であったと考えられる。このため、Fe₃O₄添加のみで磁性強化ゼオライトを作製する場合は粘性の高いゾルまたはゲルを形成する原料組成を選定することが重要と考えられた。

種結晶添加の影響

一方、170℃×12h の条件では無添加および Fe₃O₄ 添加のゾルからはやはり結晶性の物質は得られなかった。このことから、MOR ゼオライトの時と同様に Fe₃O₄ 添加は核生成に殆ど寄与しないと考えられる。種結晶を使用した場合、LTL ゼオライトが得られ、種結晶と Fe₃O₄をミリングした混合粉を添加した条件からは磁性強化 LTL ゼオライトが得られた。本実験の系では合成原料に Fe₃O₄を添加するだけでは、LTL ゼオライトが得られる合成条件でも複合化の程度が低かったが、種結晶と Fe₃O₄をミリングした混合粉を添加した条件では、LTL ゼオライトのピークが多数みられ、ピーク強度も増大しており、明らかに LTL ゼオライトが多く複合化されていた。以上より、種結晶を用いた磁性強化ゼオライトの合成方法は、MOR ゼオライト以外のゼオライトの磁性強化にも有用であり、製造簡易化に有効であることが示唆された。

2-7 第2章の結論

第2章では、環境分野への適用として、環境浄化に有望な磁石により容易に分離・回収可能なゼオライト吸着材の創製について検討を行った。その結果、強磁性体である Fe_3O_4 をゼオライトの合成原料に添加することでゼオライトと Fe_3O_4 が複合した磁性強化ゼオライトが合成でき、更に Fe_3O_4 とともに種結晶を添加することで、短時間で磁性強化ゼオライトを合成でき、簡易な製造方法を提案できた。これらはゼオライト系吸着材の高機能化および工業的利用に有用な知見であると思われる。それぞれの実験にて得た知見は以下のとおりである。

磁性強化 LTA ゼオライト関連

- ・ Fe_3O_4 を添加した原料ゲルにて LTA ゼオライトを合成することで、LTA ゼオライトと Fe_3O_4 が複合した磁性強化 LTA ゼオライトを作製できると分かった。
- ・ Fe_3O_4 の添加は LTA ゼオライトの核生成や結晶成長に殆ど影響しないと分かった。
- ・ $2.5\text{Na}_2\text{O} : 1\text{SiO}_2 : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : 390\text{H}_2\text{O}$ のゲルを用いて 80°C で合成した場合、合成時間が 28 日のとき良好なイオン交換能が得られると分かった。
- ・ 磁性強化 LTA ゼオライトの約 1T の磁場を印加した時の磁気特性は、 Fe_3O_4 を 11% 程度含有することで 400 倍に増大できると分かった。
- ・ 磁気特性、イオン交換能いずれからでも Fe_3O_4 含有率が推定できる可能性が示唆された。

磁性強化 MOR ゼオライト関連

- ・ 磁性強化 LTA ゼオライトと同様に、MOR ゼオライトの原料に Fe_3O_4 を添加することで磁性強化 MOR ゼオライトを作製できると分かった。
- ・ Fe_3O_4 の添加は MOR ゼオライトの核生成や結晶成長に殆ど影響しないと分かった。
- ・ 磁性強化 MOR ゼオライトはメチレンブルーのような大型の有機分子も吸着し、耐酸性も有することが確認できた。
- ・ 磁性強化 MOR ゼオライトのメチレンブルー吸着能は、磁性強化 LTA ゼオライト同様、 Fe_3O_4 の含有率によって推定できる可能性が示唆された。
- ・ Fe_3O_4 含有率を Fe_3O_4 の添加量と試料の回収重量から推定できることが示唆された。
- ・ 種結晶添加法を応用することで、製造時間を 12h 以下に短縮できると分かった。

- ・種結晶を Fe_3O_4 とミリングしてから添加することで、短時間で微細な磁性強化 MOR ゼオライトが得られると分かった。

種結晶添加法による LTL ゼオライトの磁性強化関連

- ・ LTL ゼオライトに対しても同様に製造時間を 12h 以下に短縮できる効果が見込めることが明らかとなった。
- ・ Fe_3O_4 を添加するだけではゼオライトと Fe_3O_4 の複合率が低い合成条件でも、種結晶添加法を応用することで、複合率を改善できることが示唆された。
- ・ 種結晶添加法の応用は、様々なゼオライト種の磁性強化に有効である可能性が示された。

第 2 章 参考文献

- 1) Y. Fujiwara, *J. Environ. Biotechnol.* **2** [2], p.117-126 (2002)
- 2) H. Golestanifar, B. Haibati, H. Amini, M. H. Dehghani and A. Asadi, *Environ. Prot. Eng.* **41** [2], p.133-145 (2015)
- 3) D. Lakherwal, *Int. J. Environ. Res. Develop.* **4** [1], p.41-48 (2014)
- 4) P. S. Keng, S. L. Lee, S. T. Ha, Y. T. Hung and S. T. Ong, *Environ. Chem. Lett.* **12**, p.15-25 (2014)
- 5) J. P. Bell and M. Tsezos, *Wat. Sci. Tech.* **19**, p.409-416 (1987)
- 6) L. C.A. Oliveira, D. I. Petkowicz, A. Smaniotto and S. B.C. Pergher, *Water Res.* **38**, p.3699-3704 (2004)
- 7) 門木秀幸、除田雅之、岸田悟、鳥取県衛生環境研究所報 **47**, p.11-15 (2007)
- 8) 堤剣治、山梨伊知郎、深谷太郎、東芝レビュー **67** [5], p.28-31 (2012)
- 9) 田中康男、畜産環境対策技術、一般財団法人 畜産環境整備機構
- 10) 和田洋六著、図解入門よくわかる最新水処理技術の基本と仕組み、秀和システム (2008)
- 11) 田中幹也、原田晃、平成 23 年度 産総研 環境・エネルギーシンポジウムシリーズ 1、産総研、研究発表会、p.65-69 (2007)
- 12) 神本祐樹、後藤貴充、小栗聖也、市野良一、岩井一彦、第 24 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 2013, p.277-278 (2013)

- 13) S. Babel and T. A. Kurniawan, *J. Hazardous Mater.* **B97**, p.219-243 (2003)
- 14) S. Syafalni, S. R. B. Sing and H. Zawawi, *World Appl. Sci. J.* **32** [5], p.818-824 (2014)
- 15) G. Crini, *Bioresour. Technol.* **97**, p.1061-1085 (2006)
- 16) K. Egeblad, M. Kustova, S. K. Klitgaard, K. Zhu, and C. H. Christensen, *Micropor. Mesopor. Mater.* **101**, p.214-223 (2007)
- 17) U. Wingenfelder, C. Hansen, G. Furrer and R. Schulin, *Environ. Sci. Technol.* **39**, p.4606-4613 (2005)
- 18) E. Erdem, N. Karapinar and R. Donat, *J. Colloid Interface Sci.* **280** [2], p.309-314 (2004)
- 19) Database of Zeolite Structures, (<http://www.iza-structure.org/databases/>)
- 20) R. Sivashankar, A.B. Sathya, K. Vasantharaj and V. Sivasubramanian, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* **1-2**, p.36-49 (2014)
- 21) C. Jilin, C. Guihuan G. Hongfei and C. Jianxin, *Trans. Tianjin Univ.* **19**, p.326-331 (2013)
- 22) I. W. Nah, K.Y. Hwang and Y.G. Shul, *Powder Technology* **177**, p.99-101 (2007)
- 23) 三浦正道、辻内孝文、森下悟、深沢豊昭、東洋曹達研究報告 **21** [2], p.89-106 (1977)
- 24) 稲垣伸二、豊田中央研究所 R&D レビュー **29** [2], p.11-22 (1994)
- 25) J.E. Naber, K.P. de Jong, W.H.J. Stork, H.P.C.E. Kuipers and M.F.M Post, *Stud. Surf. Sci. Cat.* **84**, p.2197-2219 (1994)
- 26) C. Perego and A. Carati, "Zeolites: From Model Materials to Industrial Catalysts", p.357-389 (2008)
- 27) H. Konno, R. Ohnaka, J. Nishimura, T. Tago, Y. Nakasaka and T. Masuda, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, p.4265-4273 (2014)
- 28) H. Konno, T. Okumura, Y. Nakasaka, T. Tago and T. Masuda, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **55** [4] (2012)
- 29) W. Vermeiren and J.-P. Gilson, *Top. Catal.* **52**, p.1131-1161 (2009)
- 30) 小野嘉夫、八嶋建明、ゼオライトの化学と工学、講談社 (2007)
- 31) M.E. Davis and R.F. Lobo, *Chem. Mater.* **4**, p.756-768 (1992)
- 32) 四三酸化鉄：安全データシート(SDS)、昭和化学株式会社

- 33) B. Andrzejewski, W. Bednarski, M. Kaźmierczak, A. Łapiński, K. Pogorzelec-Glaser, B. Hilczer, S. Jurga, G. Nowaczyk, Karol Załęski, M. Matczak, B. Łęska, R. Pankiewicz and L. Kępiński, *Composites: Part B* **64**, p.47-154 (2014)
- 34) L.C.A. Oliveira, D.I. Petkowicz, A. Smaniotto and S.B.C. Pergher, *Wat. Res.* **38** p.3699-3704 (2004)
- 35) D.A. Fungaro, M. Yamaura and T.E.M. Carvalho, *J.At. Mol. Sci.* **2** [4], p.305-316 (2011).
- 36) A. B. Hamzah and S. Nasir, *The Third Basix Science International Conference 2013*, p.C03-1-C03-5(2013)
- 37) W. Lutz, H. Toufar and R. Kurzhals, *Adsorptions* **11**, p.405-413 (2005)
- 38) J. C. Moreno-Piraján, V. S. Garcia-Cuello, and L. Giraldo, *J. Thermodynamics & Catalysis* **1** [1], 1000101 (2010)
- 39) 柳澤和道、ニチアス技術時報 **2** [353], p.1-7 (2008),
- 40) D.C. Lin, X.W. Xu, F. Zuo and Y.C. Long, *Micropor. Mesopor. Mater.* **70**, p.63-70 (2004)
- 41) C. A. R. Reyes, C. D. Williams and O. M. C. Alarcón, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º* **53**, p.30-41 (2010)
- 42) C.A. Ríos, C.D. Williams and M.A. Fullen, *Appl. Clay Sci.* **42**, p.446-454 (2009)
- 43) I. Goto, M. Itakura, S. Shibata, K. Honda, Y. Ide, M. Sadakane and T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.* **158**, p.117-122 (2012)
- 44) P. R. Tremaine and J. C. LeBlanc, *J. Sol. Chem.* **9** [6], 415-442 (1980)
- 45) M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Fourth Revised Edition, Elsevier, p.244-245 (2001)
- 46) P. Bodart, J.B. Nagy, E.G. Derouane and Z. Gabelica, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **18**, p.125-132 (1984)
- 47) H. Robson and K.P. Lillerud, Verified Syntheses of Zeolitic Materials 2nd Revised Edition, Elsevier (2001)
- 48) 野坂芳雄、野坂篤子、”入門 光触媒”、東京図書株式会社 (2004)
- 49) P. Simoncic and T. Armbruster, *Micropor. Mesopor. Mater.* **81**, p.87-95 (2005)
- 50) K. Iyoki, K. Itabashi and T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.* **189**, p.22-30 (2014)

- 51) Y. Kamimura, S. Tanahashi, Ke. Itabashi, A. Sugawara, T. Wakihara, A. Shimojima and T. Okubo, *J. Phys. Chem. C* **115**, p.744-750 (2011)
- 52) N. Ren, J. Bronic, B. Subotic, X.C. Lv, Z.J. Yang and Y. Tang, *Micropor. Mesopor. Mater.* **139**, p.197-206 (2011)
- 53) B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li and Feng-Shou Xiao, *Chem. Mater.* **20** [14], p.4533-4535 (2008)
- 54) V.P. Shiralkar and A. Clearfield, *Zeolites* **9**, p.363-370 (1989)
- 55) J. White, P. K. Dutta, K. Shqua and H. Verweij, *Micropor. Mesopor. Mater.* **115**, p.389-398 (2008)

第 3 章

磁場を用いた結晶配向による 熱電材料の性能向上

3-1 緒言

現在、化石燃料の燃焼によって得られる熱エネルギーの約 70%は排熱という形で棄てられている¹⁾。そのエネルギー量は膨大であり、例えば自動車から生じる排熱からエネルギーを回収できれば、国家的規模で大量の化石エネルギーの削減に繋がるといわれている²⁻³⁾。近年、排熱からのエネルギー回収の有望な技術として熱電変換が注目を集めている⁴⁻⁶⁾。

一般に、金属や半導体に温度差を与えると、熱起電力が発生する。この現象をゼーベック効果と呼ぶ。熱電変換とは、このゼーベック効果を利用し、温度差から電気を取り出す発電技術であり、それを実現する材料を熱電材料と呼ぶ。熱電材料は熱を電気に直接変換できるため動力源を必要とせず、振動・騒音が起こらない。更に材料が劣化するまで使用可能であるため、メンテナンスフリーで長寿命という利点を持つため、クリーンな環境調和型のエネルギー変換材料として注目を集めている^{7,8)}。

熱電材料の性能の評価には、一般的にパワーファクター $PF(=S^2\sigma)$ と無次元性能指数 $ZT(=S^2\sigma T/\kappa)$ が用いられる⁹⁾。ここで S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 T は絶対温度、 κ は熱伝導率である。 PF は単位温度差あたりの発電電力に対応し、 ZT は変換効率に対応する。すなわち、 S と σ が大きく、 κ が小さいほど高性能になる⁴⁾。 $ZT>1$ が、熱電材料の実用化の一つの目安とされている。

身の回りには様々な排熱が存在するが、温度により低温域(300-600K)、中温域(600-900K)、高温域(900-1200K)に分けられる。低温域は高性能な熱電材料であるビスマステルル(BiTe)が存在し⁵⁾、高温域はタービンなどによって回収が可能である。しかしながら、中温域の排熱は、効率の高い有望な回収手段が確立されていない。熱電変換は変換効率がエネルギーの規模に依存せず、小さな温度差からでも発電が可能のため、希薄に分散した排熱の回収に適している。熱電変換は n,p 型の熱電材料を対にした熱電素子を用いて行われる。中温域で使用可能な n 型としては高い性能を示す Mg_2Si 系熱電材料¹²⁾が既にあるため、その対となる p 型熱電材料が求められている。そこで、本研究では、中温域で高機能を発現する p 型熱電材料の中でも熱電性能が結晶方位に強く依存することが知られている高マンガンシリサイド($MnSi_{1.73}$)¹⁰⁻¹³⁾およびナトリウム型層状コバルト酸化物(Na_xCoO_2)¹⁴⁻¹⁶⁾に着目し、磁場を用いた結晶配向による高機能化について検討した。

3-2 研究背景

3-2.1 高マンガンシリサイド($\text{MnSi}_{1.73}$)^{10-13,17-19)}

$\text{MnSi}_{1.73}$ は中温域(600-900K)で比較的高い性能を示し、耐熱性・耐酸化性にも優れ、毒性のある元素を含まず、資源も豊富なことから有望な p 型熱電材料の一つである¹⁷⁾。 $\text{MnSi}_{1.73}$ は正方晶に属する多数の相の総称的な名称であり、 Mn_4Si_7 、 $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ 、 $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ 、 $\text{Mn}_{26}\text{Si}_{45}$ 、 $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ などの存在が報告されている^{10-13,18)}。これらの物質の a 軸方向の格子定数は組成によらずほぼ一定であるが、c 軸方向の格子定数は組成と相関関係があり、 $\text{Mn}_x\text{Si}_{1.73x}$ の添え字 x が大きくなるほど c 軸方向に長い正方晶構造となる。 Mn_4Si_7 および $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ の結晶構造を例として Fig.3-2-1¹⁹⁾に示す。以降は本研究で扱う $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ を $\text{MnSi}_{1.73}$ として扱う。 $\text{MnSi}_{1.73}$ は層状構造を持ち、熱電特性に大きな異方性をもつことが知られている。特に電気伝導率(σ)の異方性が非常に大きく、a 軸方向と c 軸方向の電気伝導率の比は $\sigma_a/\sigma_c=5\sim 10$ と高い。一方、ゼーベック係数(S)、熱伝導率(κ)の異方性はそれぞれ $S_a/S_c=0.7$ 、 $\kappa_a/\kappa_c=2$ である^{18,20)}。

更に $\text{MnSi}_{1.73}$ には磁氣的に異方性があることが既に報告されている。Kaga ら¹⁰⁾は溶媒中に分散した $\text{MnSi}_{1.73}$ の結晶に磁場を印加することで、磁場と c 軸が垂直になることを報告している。

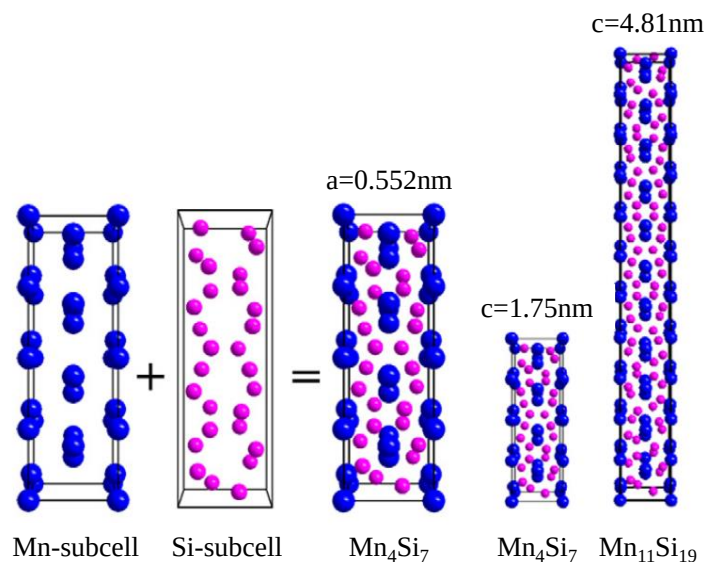


Fig. 3-2-1 Crystal structures of Mn_4Si_7 and $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ¹⁹⁾

3-2.2 ナトリウム型層状コバルト酸化物(Na_xCoO_2)^{14,16)}

層状コバルト酸化物 Na_xCoO_2 は、1997 年に高い PF を有することが寺崎ら¹⁵⁾によって発見されて以来、700K 前後の中温域で高い性能が望めるとして注目を集めている p 型熱電材料の一つである。更に、熱電材料としては珍しい酸化物であるため、耐酸化性にも優れる有望な材料である。 Na_xCoO_2 は六方晶系に属し、その構造は、Co イオンが上下 6 個の O イオンでできた八面体に囲まれ、この O の八面体が辺を共有しながら二次元的な三角格子を形成している CoO_2 層と Na から成る層が積層した構造をとる (Fig.3-2-2)。 CoO_2 層は高い電気伝導度を有し、Na 層は絶縁層である。 CoO_2 層では Co^{3+} と Co^{4+} が共存しており、 NaCoO_2 の場合、 Co^{3+} と Co^{4+} が 1:1 で分布することになる。一方、Na 層は $x \leq 1$ であるため、Na 空孔が存在する。 Na_xCoO_2 は x の値により α 相 ($0.9 \leq x \leq 1.0$)、 β 相 ($0.55 \leq x \leq 0.6$)、 γ 相 ($0.5 \leq x \leq 0.7$) の 3 種類の結晶構造に分けられ、なかでも γ - Na_xCoO_2 は金属的な導電性を示すにも関わらず高いゼーベック係数を持ち、高い熱電特性を示すことが知られている¹⁴⁾。 Na_xCoO_2 はこの層状構造に起因した大きな異方性を示し、単結晶の c 面内における性能が $ZT > 1$ を満たすことが Fujita ら¹⁶⁾により報告されている。

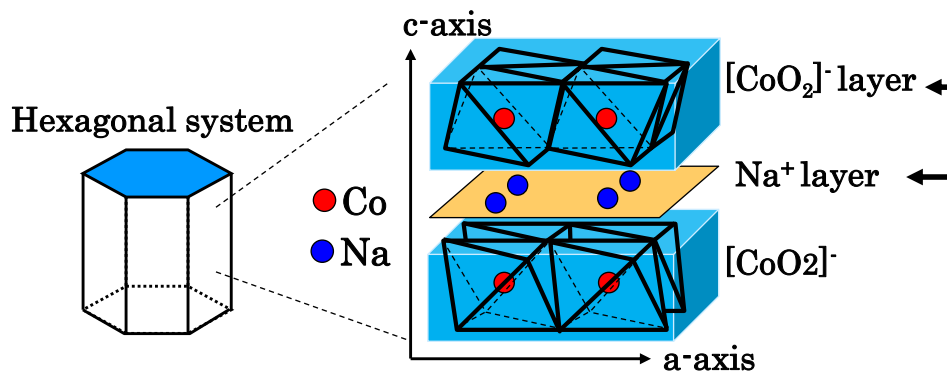


Fig. 3-2-2 Crystal structure of Na_xCoO_2

3-2.3 磁場による結晶配向

本研究で対象とする $\text{MnSi}_{1.73}$ および Na_xCoO_2 はいずれも熱電性能が結晶方位に強く依存している。このため、磁場によって結晶の配向性を制御することは、高機能化に有効であることが考えられる。以下に、結晶配向に必要な条件を示す。

3-2.3-1 磁場による結晶配向に必要な条件

1-3.3 項の磁気トルクを利用した磁場による結晶配向に必要な条件を以下に挙げる。磁場を利用した結晶配向の主な条件としては次の4つが挙げられる。

- i) 用いる結晶が磁気異方性を有すること
- ii) スラリー内の粒子が単結晶の状態で存在すること
- iii) 粒子が回転可能な環境にあること
- iv) 結晶配向の駆動力となる磁化エネルギーが熱エネルギーより大きいこと

i)の条件は、磁場を印加した際に結晶に磁気トルクが生じる条件である。

ii)の条件は、単結晶状態で無い場合、凝集した粒子が一つの塊として振る舞い、凝集の仕方によって磁気異方性が変化し、時に殆ど消失してしまう。また、凝集体自体を構成する粒子がランダムな方向を向いている場合、それらの結晶は配向出来ないため、やはり単結晶状態にする必要がある。これを実現するためには、スラリーに解膠剤(分散剤)を加えて、超音波照射することや乳鉢を用いて粉碎処理するなど、凝集を解膠し、一次粒子に近づけるような処理を行う方法がある。

iii)の条件は、結晶配向する際には結晶が回転する必要があるため、圧粉体のような周囲が拘束され、回転できない系では配向出来ないことを示している。

iv)の条件は、磁化エネルギーよりも熱エネルギーが支配的な系では、熱エネルギーによって起こる粒子のブラウン運動が磁場による配向させる力を上回ってしまい、配向が崩れてしまうため、考慮しなければならない条件である。

3-2.4 Welch's t-test²¹⁾

実験結果の差を評価するために、統計学的手法である t 検定を利用した。t 検定は、2 組の標本の母平均に有意差があるかどうかを検定する統計学的手法である。標本が正規分布に従うという仮定のもと、2 組の標本の分散性が等しいことを前提とする場合には "Student's t-test" と呼ばれる方法、分散性が等しくないことを前提とする場合には "Welch's t-test" と呼ばれる方法にて行う²¹⁾。各母平均を X, Y とする時、帰無仮説を $X=Y$ 、つまりこの母平均に差はないとする仮説を立て、有意水準(危険率)が α だとして検定する。危険率とは、想定した帰無仮説が正しいにもかかわらずその仮説を棄却してしまう可能性であり、一般的には 5% ($\alpha=0.05$) で行うケースが多いが、1%、0.1%で行うケースもある。本研究では、 α を 5%または 1%として考え、使用した。

3-3 本章の研究目的

$\text{MnSi}_{1.73}$ および Na_xCoO_2 は排熱からの熱エネルギーを回収する有効な手段が確立されていない中温域(600-900K)において、高い性能が見込める有望な p 型熱電材料である。しかしながら、その性能は結晶方位に依存しているため、性能を最大限発揮するためには大型単結晶あるいは結晶配向を制御した多結晶を作製する必要があるが、大型の単結晶を作製することは困難である。一方、磁場は結晶配向性を制御する有望なツールであることが知られている^{10,22-30)}。そこで、本章では熱電性能を向上するため、磁場によって $\text{MnSi}_{1.73}$ および Na_xCoO_2 の結晶の配向性を制御することを試みた。

3-4 $\text{MnSi}_{1.73}$ 熱電材料の結晶配向による性能向上検討

3-4.1 磁場中凝固による結晶配向 $\text{MnSi}_{1.73}$ 多結晶体の作製実験

3-4.1-1 目的

$\text{MnSi}_{1.73}$ は異方性を示す熱電材料であり、 c 軸と垂直方向の方が高い熱電性能を示すことが知られている¹⁰⁾。一方、共晶合金においては、凝固中に磁場を印加することで結晶の配向性を制御した組織が得られることが報告されている²⁶⁻³⁰⁾。このことから、 $\text{MnSi}_{1.73}$ も磁場中で凝固させることで、 $\text{MnSi}_{1.73}$ の結晶配向性を制御し、高機能化を実現できることが予想される。しかしながら、 $\text{MnSi}_{1.73}$ の磁場中凝固については報告されていない。凝固中に直接結晶の配向性を制御することができれば、 $\text{MnSi}_{1.73}$ の合成、結晶配向、そして成形が同時に可能となり、従来報告されているような材料合成、成形、緻密化を 1 つのプロセスに集約することができると期待される。そこで、本研究では $\text{MnSi}_{1.73}$ を磁場中で凝固することにより、その結晶配向性を制御し、熱電性能を向上することを目的とした。

3-4.1-2 方法

$\text{MnSi}_{1.73}$ の凝固では、 Mn-Si 系の状態図において隣接する結晶相である MnSi あるいは Si の副生を完全に防ぐことは極めて困難であり、 $\text{MnSi}_{1.73}$ を単相で得ることはほぼ不可能と考えられている³¹⁾。一方、 MnSi は副生すると Si が副生する場合と比べて熱電性能の大幅な低下を招くことが報告されている⁶⁾。このため、本研究では MnSi の副生を防止するため、 Mn と Si の mol 比は狙い組成の $\text{MnSi}_{1.73}$ より Si の割合が多い、1:1.8 に設定して実施した。

まず、タンマン管(材質:SSA-S,内径 20mm×外径 25mm×長さ 120mm)に 14.6g の Mn (Mitsuwa Chem., 片状、純度>99.9%)と 13.5g の Si (Sigma Aldrich, 塊状、純度>98%)を投入し、超電導磁石(Sumitomo Heavy Industries, HF7.5-100VHT-100HT)のボア内に設置した。実験装置の概略図を Fig.3-4-1 に示す。セラミックス保護管(材質:SSA-S,外径 6mm×内径 4mm×長さ 600mm)で被覆した R 熱電対により温度測定しつつ、高周波誘導加熱により試料を Mn 、 Si の融点より高温の 1773K まで昇温し、溶融させた。実験は試料の酸化を防止するため、アルゴン雰囲気下で実施した。組成を均一にするため、5min 以上溶融状態を保持した後、 $\text{MnSi}_{1.8}$ における液相線温度より高温の 1523K まで温度を下げ、安定化させた。安定した後、冷却速度を 2.5K/min に保ちながら、423K まで冷却し、その後、高周波誘導コイルの出力を切ることで空冷した。

凝固は無磁場($B=0\text{T}$)あるいは重力方向に 3T の磁場($B=3\text{T}$)を $1523\text{--}1273\text{K}$ ($1250\text{--}1000^\circ\text{C}$)の間印加しながら行った。以降、無磁場あるいは 3T の磁場を印加しながら作製した試料をそれぞれ HMS-B0 および HMS-B3 と記す。尚、本実験における温度制御は全て高周波誘導コイルへの出力を手動で制御することによって行った。冷却後、タンマン管を割って作製した試料を取り出し、重力方向に対し平行あるいは垂直に切断し、切断面を研磨した。研磨は研磨紙および $5\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ のアルミナ粉末によるバフ研磨を行った。その後、XRD 測定装置(Rigaku, JMTD-4.5T50/20SP cat. No. 2035G403) を用いて結晶相および結晶配向性の評価を、SEM(Keyence ,VE-7800)を用いて微構造観察を行った。また、重力方向が長軸となるよう試料を四角柱状($3\text{mm}\times 3\text{mm}\times 15\text{mm}$)に切り出し、熱電性能評価装置(Ulvac-Riko, ZEM-3)を用いて重力方向(磁場と平行方向)のゼーベック係数と電気伝導率の測定を行った。解析や評価を実施した面や方向についてまとめたものを Fig.3-4-2 に示す。

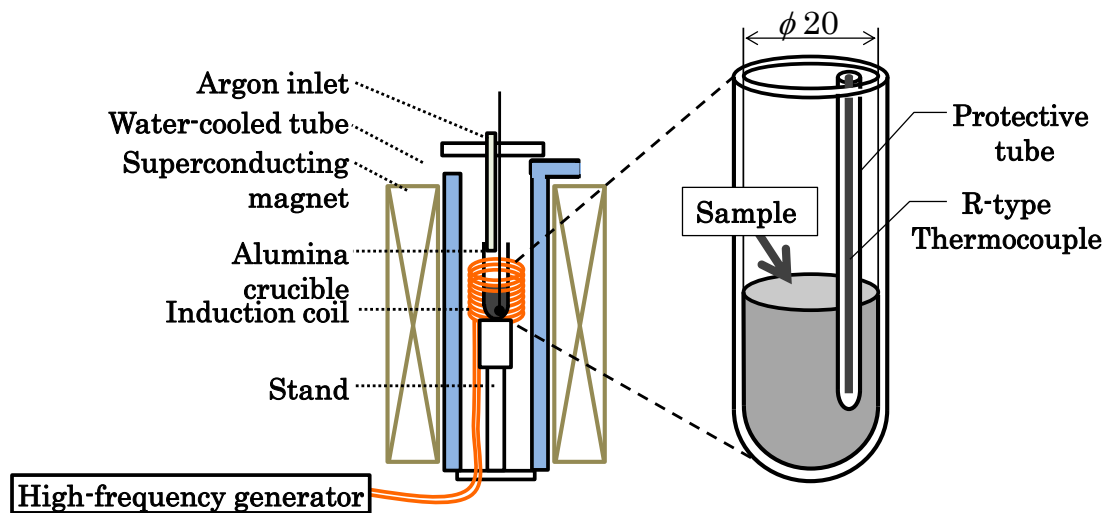


Fig. 3-4-1 Schematic view of experimental apparatus³²⁾

© 2015 The Japan Society of Applied Physics

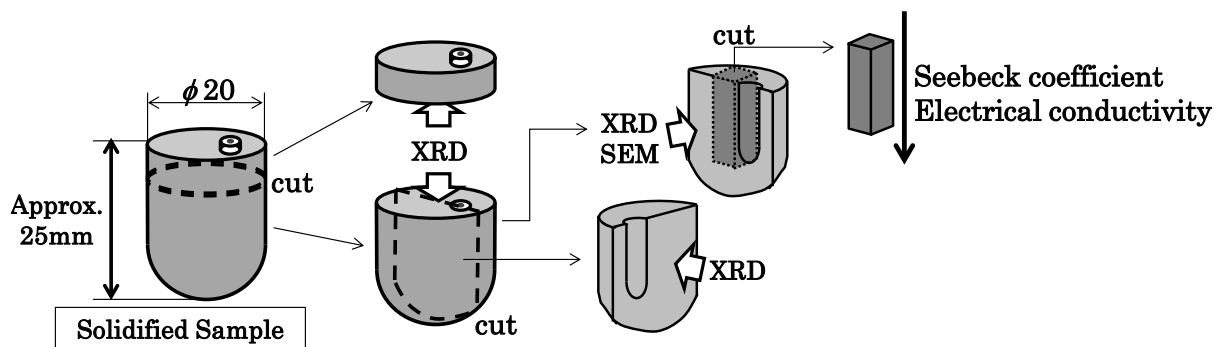


Fig. 3-4-2 Illustrations of analyzed sections³²⁾

© 2015 The Japan Society of Applied Physics

3-4.1-3 結果

冷却曲線

作製した試料の冷却曲線を Fig.3-4-3 に示す。いずれの条件でも $\text{MnSi}_{1.8}$ の融点である 1423K から 423K の間の冷却速度はおよそ 2.5K/min であり、狙いとほぼ一致した。

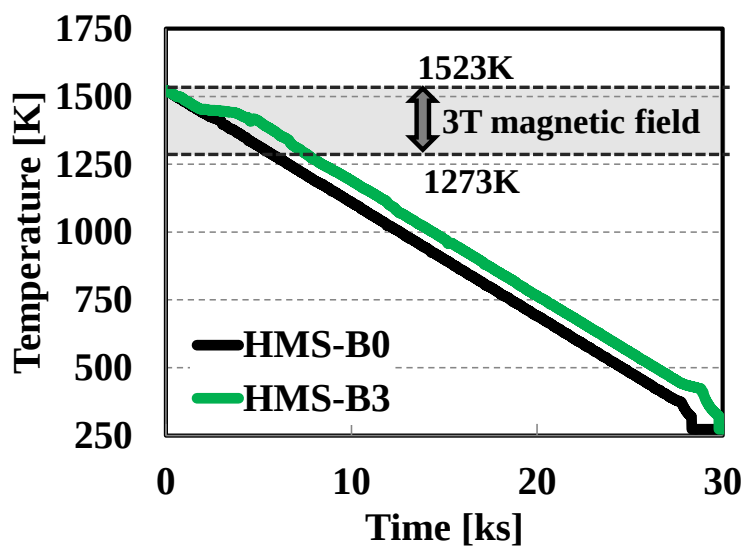


Fig. 3-4-3 Cooling curves of samples in this study³²⁾

© 2015 The Japan Society of Applied Physics

XRD 測定結果

本研究では、結晶の配向性が局所的でないことを確認するため、研磨の途中で度々 XRD 測定を実施した。HMS-B0 および HMS-B3 の重力方向に対して平行あるいは垂直な面で測定した代表的な XRD 測定結果を Fig.3-4-4 に示す。殆どのピークが標準的な $\text{MnSi}_{1.73}$ の回折パターン ($\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$, JCPDS No. 20-0724) と一致したことから $\text{MnSi}_{1.73}$ が得られたと考えられる。HMS-B0 の代表的な XRD 測定結果では (2 1 11) 面、(1 1 30) 面、(3 2 15) 面、(2 1 15) 面、(1 1 30) 面の回折ピークが見られ、HMS-B3 では (1 1 30) 面、(4 2 0) 面、(4 2 4) 面の回折ピークが見られた。また、一部の測定結果からは Si に対応するピークが検出され、 MnSi のピークは検出されなかった。

一方、結晶配向性の評価の指標には、以下(3-4-1)式の平均面角 θ_f ³³⁾を用いた。

$$\theta_f = \frac{\sum_{k=1}^n \{I(h_k k_k l_k) \times \theta(h_k k_k l_k)\}}{\sum_{k=1}^n I(h_k k_k l_k)} \quad (3-4-1)$$

ここで $I(h_k k_k l_k)$ は (hkl) 面の回折ピークの強度、 $\theta(h_k k_k l_k)$ は (hkl) 面と c 面である (00n) 面のなす角である。 θ_f の概略を Fig.3-4-5 に示す。全ての結晶の c 軸が磁場と平行に配向したとき θ_f は 0° になり、全ての結晶の c 軸が磁場と垂直に配向したとき 90° となる。HMS-B0 と HMS-B3 の重力方向に垂直および平行な面における θ_f を比較したものが、Fig.3-4-6 である。HMS-B0 の重力方向と垂直(n=4)および平行(n=8)な面の θ_f の平均値は 48.1° および 44.3° であり、どちらの値も中心的な値に近かった。一方、HMS-B3 の重力(磁場)方向と垂直(n=8)および平行(n=4)な面の θ_f の平均値は 85.9° および 39.0° であり、重力(磁場)方向と垂直な面は明らかに高い値を示し、逆に平行方向は低めの値を示した。このことから、c 軸が磁場と垂直に配向していることが予想された。これは先行研究¹⁰⁾にて $\text{MnSi}_{1.73}$ 粒子を溶媒中に浮遊させた系で見られた結果と一致する。各試料の θ_f に関して、優位水準 5% または 1% として t-検定を行った結果、HMS-B0 の 2 つの垂直な面における測定値には有意な差は見受けられなかった ($P \approx 0.7$)。一方、磁場を印加した HMS-B3 の 2 つの垂直な面については明らかに差があるという結果となった ($P < 0.001$)。また、重力(磁場)方向と垂直な面に関して磁場印加ありなしで比較した結果、やはり有意な差が見受けられた ($P < 0.05$)。

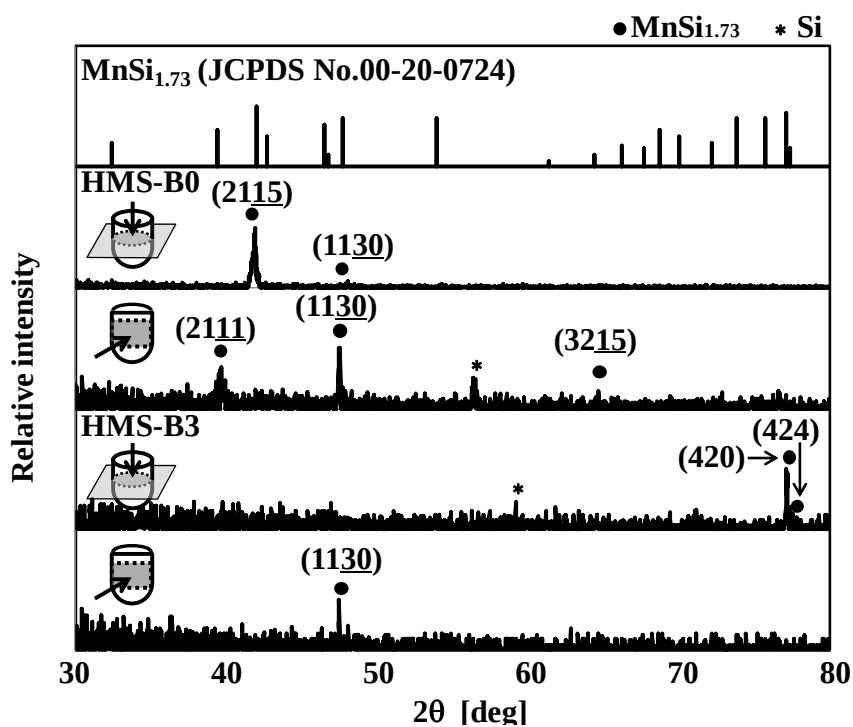


Fig. 3-4-4 XRD profiles of sample surfaces perpendicular and parallel to gravitational direction ³²⁾

© 2015 The Japan Society of Applied Physics

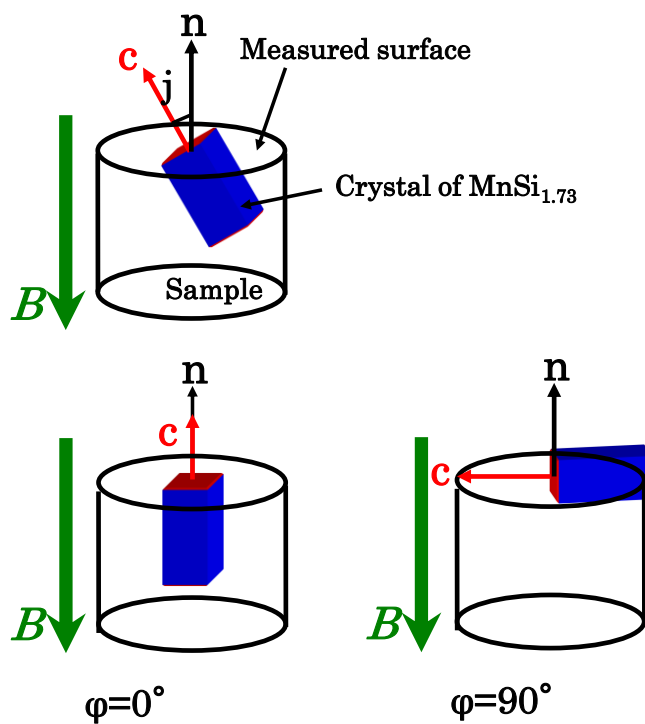


Fig. 3-4-5 Schematic diagram of relative facial angle ³⁴⁾

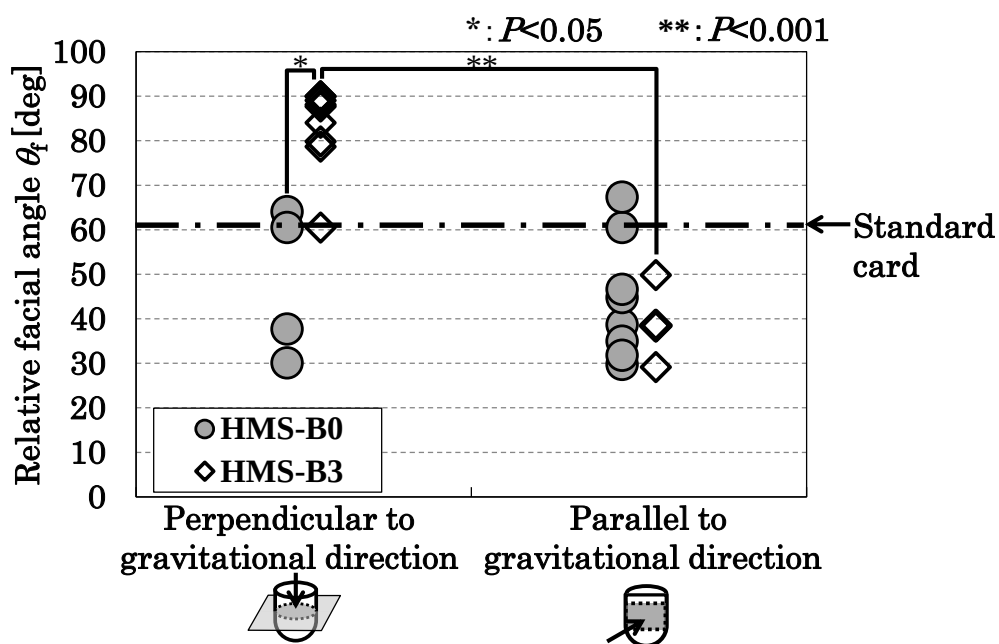


Fig. 3-4-6 Relative facial angle of the two samples ³²⁾

© 2015 The Japan Society of Applied Physics

SEM 観察結果

作製した 2 つの試料の重力方向と平行方向の SEM 観察結果を Fig.3-4-7 に示す。明るい領域が $\text{MnSi}_{1.73}$ であり、暗い領域が Si に対応している。Fig.3-4-7 より、作製した試料には無数のクラックが観察されており、磁場のありなしによる顕著な差は見られなかった。クラックの発生位置を観察すると、クラックは $\text{MnSi}_{1.73}$ と Si の境界に多く存在しているように見受けられた。

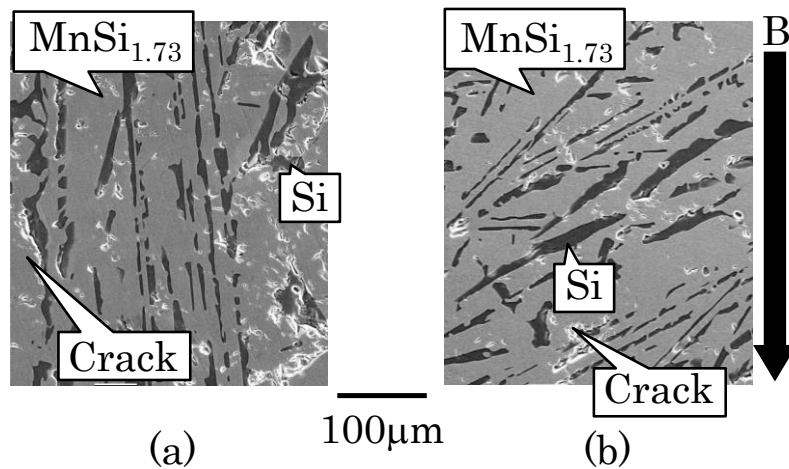


Fig. 3-4-7 SEM image of the two samples³²⁾

Cross section of (a) HMS-B0 and (b) HMS-B3

© 2015 The Japan Society of Applied Physics

熱電性能の測定結果

作製した 2 つの試料のゼーベック係数の測定結果を Fig.3-4-8 に示す。Fig.3-4-8 より、ゼーベック係数は共に正の値を示しており、作製した試料が p 型熱電材料であることが分かる。また、2 つの試料のゼーベック係数を比較すると、磁場中で凝固させた HMS-B3 の方が、無磁場で凝固させた HMS-B0 より本実験の測定温度域全域で僅かに低い値を示していた。

次に、作製した 2 つの試料の電気伝導度の測定結果を Fig.3-4-9 にしめす。電気伝導度はいずれの試料でも 500-600K 付近まで僅かに低下し、それ以降は増加する挙動が見られた。また、電気伝導度は HMS-B0 および HMS-B3 いずれの試料でも測定した最大温度である 965K 前後において 3.2×10^3 S/m および 8.1×10^3 S/m と最大の値を示した。また、2 つの試料の電気伝導度を比較すると、磁場中で凝固した HMS-B3 の電気伝導度は無磁場で凝固させた HMS-B0 の電気伝導度に比べ、2 倍以上高い値を測定した温度域全体で示した。

ゼーベック係数および電気伝導度の測定値から、各試料のパワーファクター(PF)を算出した。結果、磁場を印加して凝固した HMS-B3 の PF は無磁場で凝固した HMS-B0 のものより測定範囲全体にわたり、2-3 倍程度高い値を示した。このことから、磁場を印加した HMS-B3 の性能が向上したことが確認できた。HMS-B3 は 771K において PF が最大 $2.09 \times 10^{-4} \text{W/m} \cdot \text{K}^2$ を示した。

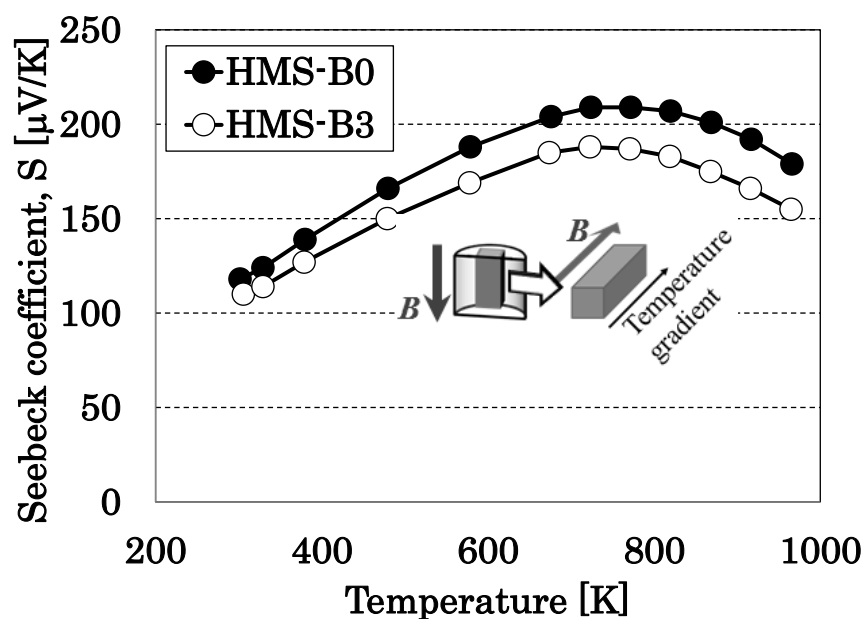


Fig. 3-4-8 Seebeck coefficient as function of temperature ³²⁾

© 2015 The Japan Society of Applied Physics

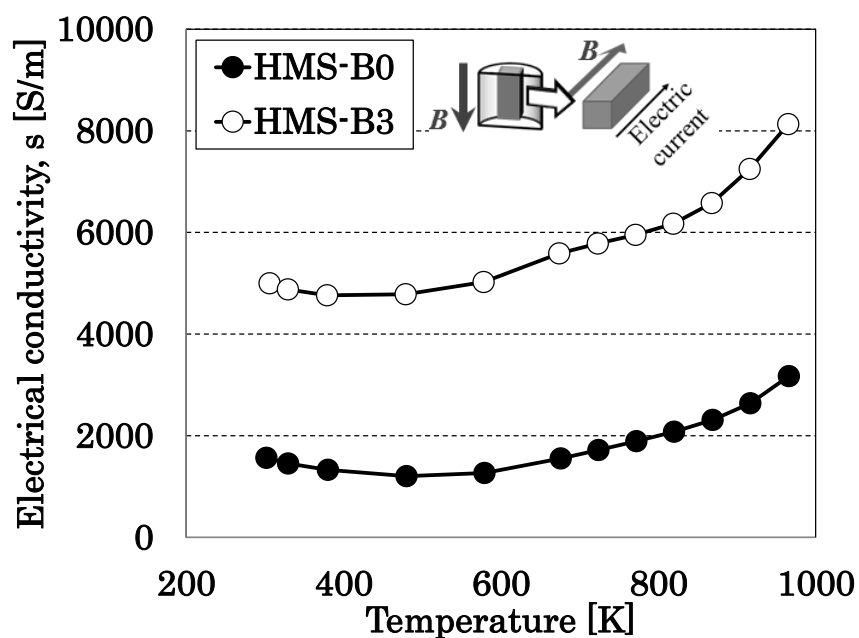


Fig. 3-4-9 Electrical conductivity as function of temperature³²⁾

© 2015 The Japan Society of Applied Physics

3-4.1-4 考察

MnSi_{1.73}の凝固過程の推定

Mn-Si 系の状態図と本試験における凝固中の状態変化を表した模式図を Fig.3-4-10 に示す。状態図は文献 31 を参考に作成した。本実験における MnSi_{1.73} の凝固中の状態変化は以下のように進むと予想される。まず、1435K 付近で MnSi が溶融合金から析出する。この段階で磁場は既に印加されているが、MnSi は対称性の高い立方晶構造を有することから磁気異方性がなく、磁場による結晶配向は起こらないものと考えられる。次に溶融合金中の Si が MnSi に拡散していき、MnSi_{1.73} が生成し始める。MnSi_{1.73} は磁氣的異方性を有することが既に報告されているため、磁場が印加されている HMS-B3 ではこの段階から結晶配向が始まると思われる。そして最後に最終凝固部である粒界に Si が濃縮され、凝固が完了するものと予想される。

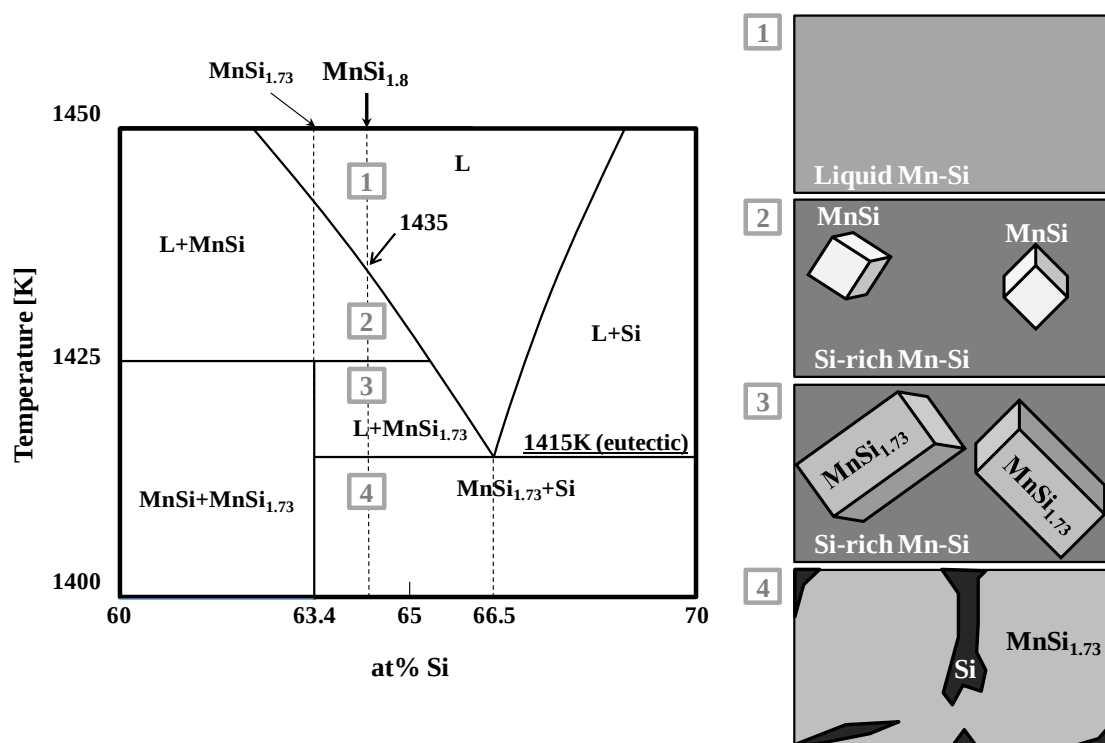


Fig. 3-4-10 Phase diagram of Mn-Si system and state change proposed in this study³²⁾

MnSi_{1.73} の凝固中の磁場印加による結晶配向性

磁場による MnSi_{1.73} の結晶配向は前述のとおり、MnSi_{1.73} が生成してから凝固が完了するまでの間に起こる必要がある。磁場による結晶配向が進行するためには、3-2.3 項にて説明したように結晶配向の駆動力である磁気エネルギー差 ΔU が熱エネルギーよりも大きくなる必要がある。つまり、以下の(3-4-2)式を満たす必要がある。

$$\Delta U = |U_{//} - U_{\perp}| = \frac{|\chi_{//} - \chi_{\perp}|}{2\mu_0} VB^2 > k_B T \quad (3-4-2)$$

ここで、 $U_{//}$ および $U_{\perp}$ は MnSi_{1.73} の c 軸が磁場に対して平行および垂直の時の磁気エネルギー、 $\chi_{//}$ および $\chi_{\perp}$ は MnSi_{1.73} の c 軸に平行および垂直な時の磁化率、 V は生成した MnSi_{1.73} 粒子の体積、 B は磁場の磁束密度、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。ところで、Kaga ら¹⁰⁾ は 1 μm の MnSi_{1.73} 粒子が 2T の磁場で配向できることを報告している。Kaga らの製法は室温付近で実施していると考えられるため、(3-4-2)式より MnSi_{1.73} の磁化率差が推定できる。計算した結果、磁化率差は $\Delta\chi = |\chi_{//} - \chi_{\perp}| > 5 \times 10^{-9}$ と推定された。この推定磁化率差を用いて、本実験条件における(3-4-2)式を再度計算すると、MnSi_{1.73} の粒子径が 2 μm 以上であれば配向可能ということになる。先に推定した MnSi_{1.73} の凝固過程によると Si は最終凝固部である粒界に濃縮される。そこで、SEM にて観察された Si 粒子間の間隙を MnSi_{1.73} の粒子径と仮定すると、粒子径は 10-300 μm 程度であった。これは必要な粒子径である 2 μm に比べ、明らかに大きい。このため、本実験の系では、3T の磁場で結晶配向が十分進行しており、その結果 Fig.3-4-6 の平均面角の差が表れたと考えられる。また、結晶配向することでゼーベック係数が僅かに低下し、電気伝導度が向上する傾向は、単結晶の性能から予想される変化と合致しており、その意味でも結晶配向性が制御されていると考えられる。

結晶配向による熱電性能への影響

本試験で作製した試料は、磁場中で凝固した HMS-B3 の方が無磁場で凝固させた HMS-B0 よりも高い熱電性能を示した。HMS-B3 は、771K にて最大 $2.09 \times 10^{-4} \text{W/m} \cdot \text{K}^2$ の PF を示したが、これは単結晶の高性能な結晶方位における PF のおよそ 1/5 程度でしかない。作製した試料のゼーベック係数と電気伝導度を単結晶の報告値と比較したところ、主要原因は電気伝導度が低いことだと分かった。Fig.3-4-7 の SEM 画像にて確認されたクラックがこの原因と思われる。本試験で作製した試料にはいずれもクラックが観察されており、そのクラックは MnSi_{1.73} と Si の境界に多く存在していた。MnSi_{1.73}

の熱膨張率は室温付近では Si と近いが、1000K 以上ではおよそ 2 倍にまで増加することが報告されている^{35,36)}。このため、この熱膨張率の差によって、凝固時にクラックが発生したものと思われる。クラックが電気伝導率を低下させ、熱電性能が低くなったと思われる。熱電性能の差をクラック影響と結晶配向影響に分けるため、作製した 2 つの試料の見かけ密度を計算した。HMS-B0 と HMS-B3 の見かけ密度は、それぞれ 97% と 90% であった。見かけ密度が低いほど、クラックが多いと考えられるため、HMS-B3 の方が HMS-B0 よりもクラックが多いと考えられたが、熱電性能は HMS-B3 の方が高かった。このことから、HMS-B3 の方が HMS-B0 よりも高い熱電性能を示した理由は、クラック影響ではないと推定された。多結晶では多数の粒界が存在する。異方性を示す材料では結晶粒界での結晶方位が大きく異なる高角度粒界が存在すると電気伝導率が大幅に低下することが知られている。HMS-B3 は結晶が配向していたため、高角度粒界が少なく、結果電気伝導率が上昇した可能性が考えられた。よって、クラックを防止しつつ磁場中で結晶を配向することでより高性能な $\text{MnSi}_{1.73}$ が得られることが予想された。

3-5 Na_xCoO_2 熱電材料の結晶配向による性能向上検討

3-5.1 目的

Na_xCoO_2 は c 軸方向に CoO_2 層と Na 層が積層した層状構造を有するため、諸特性は結晶方位に強く依存する^{15,16)}。このため、多結晶体の場合、結晶の配向性を制御することによって、熱電性能の向上が可能であるが、これまでの研究において磁場により Na_xCoO_2 の結晶配向性を制御したバルク多結晶体を作製した事例はない。そこで、本研究では結晶配向に適した凝集の少ない Na_xCoO_2 の合成方法を検討するとともに、磁場を用いることで、結晶配向性を制御したバルク多結晶体を作製することを目的とした。

3-5.2 方法

3-5.2-1 スリップキャスト法^{22-24,33)}

スリップキャストは鋳込み成形とも言われ、粉末からバルク体を得るためのコロイドプロセスである。スリップキャストでは液体中に原料粉末を分散させたスラリーを石膏型などの多孔質な型に流し込み、毛細管現象を駆動力としてスラリーを脱水することで、成形体を得られる。

結晶磁気異方性を利用した磁場配向はこのコロイドプロセスに適用することが出来る。これは、磁気異方性を有する結晶の分散性および粒子径を調整したスラリーを作製できれば 3-2.3 項の磁場による結晶配向の条件を満たすことが出来るからである。非磁性材料の一般的な磁化率が 10^{-5} - 10^{-7} であることを踏まえ、磁化率差が 10^{-5} - 10^{-8} の間に存在し、粒子が球形だと仮定した場合、温度 $T=300\text{K}$ の時の磁化エネルギー U が熱エネルギー $k_B T$ を上回るのは Fig.3-5-1 中の線より上部の領域であり、この領域では配向が可能となり、線より下部の領域では不可能となる。

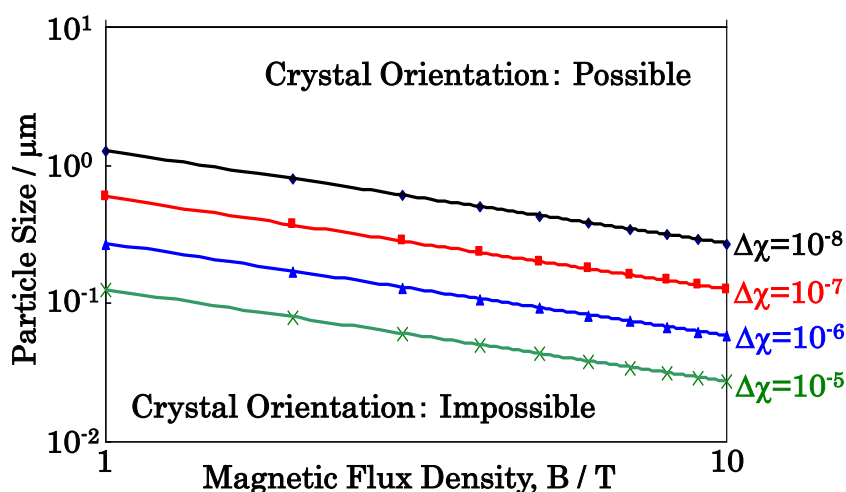


Fig. 3-5-1 Minimum particle size necessary to exceed thermal energy

3-5.2-2 粉末合成実験

一般的な固相反応法³⁷⁾で作製した粒子は圧粉して作製するため、強く凝集しており、スリップキャストに必要となる条件である一次粒子まで解膠することは困難である。そこで、錯体を利用した Na_xCoO_2 の合成方法を検討した。錯体の場合、合成に伴い配位子が除かれる際に、個々の生成物の間に空隙が生まれるため、凝集の少ない粉末の作製に適していることが期待される。また、配位子が大きい有機分子の場合、反応時に多量の CO_2 が発生してしまうため、好ましくない。そこで、配位子が小さいシュウ酸錯体に着目して、合成を検討した。

100ml のテフロン容器に 20g のイオン交換水に無水シュウ酸($(\text{COOH})_2$, Kanto Chemical Co.)を 5.0g 加え、373K (100°C)に設定したヒーター付マグネットスターラ (IKA®社製 Yellowline Type: MSH Basic S4)にて熱しながら攪拌し、シュウ酸をイオン交換水に完全に溶解させた。そこに、Co:Na の mol 比が 1:0.85 となるように無水塩化コバルト(CoCl_2 , Kishida Chemical Co.)および塩化ナトリウム(NaCl , Kishida Chemical Co.)をそれぞれ 2.6g および 1.0g 加え、シュウ酸錯体を形成した。スターラの設定温度を 150°Cに変更し、更に攪拌を継続し、混入した塩素を塩化水素(HCl)として蒸発させた。6-7h 加熱・濃縮した後、泥状の流体をアルミナるつぼに移し替え、800°Cで 6, 12, 36h 加熱した。作製手順を Fig.3-5-2 に示す。得られた生成物は乳鉢で粉碎後、XRD 測定装置 (Rigaku, JMTD-4.5T50/20SP cat. No. 2035G403) を用いて結晶相の評価を、SEM(Keyence, VE-7800)を用いて生成物の形態を確認した。

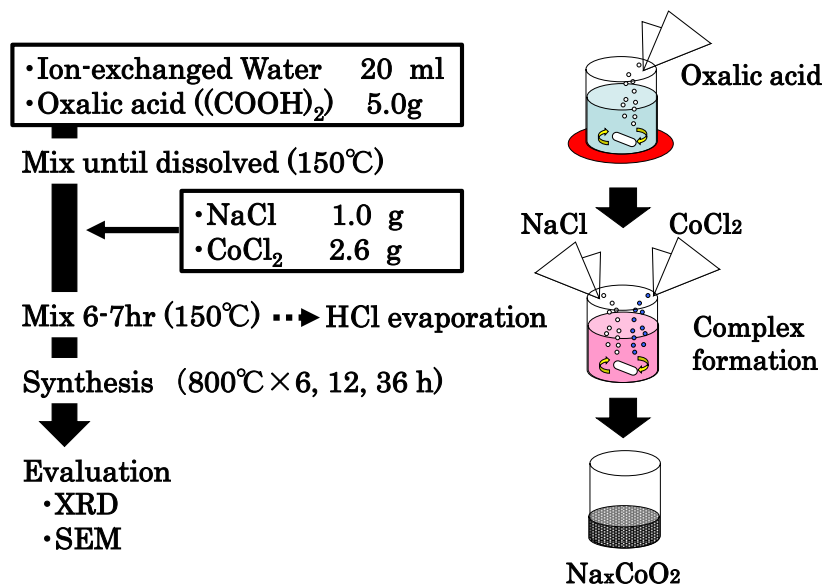


Fig. 3-5-2 Preparation procedure of Na_xCoO₂

3-5.2-3 結晶配向バルク多結晶体制作実験

作製した粉末のうち、12h 加熱により得た Na_xCoO₂ の合成粉末を少量のエタノールを添加したイオン交換水内に、解膠剤(Chukyoyushi Co., Celuna D-305)を用いて分散させた。分散溶液をボールミルで 6h 粉碎処理し、その後、超音波を 5min 照射したものを最終的なスラリーとした。このスラリーを事前に作製しておいた石膏型に注ぎ込み、超伝導磁石(Sumitomo Heavy Industries, HF7.5-100VHT-100HT)のボア内に静置した。そして、脱水方向(鉛直方向下向き)と平行方向に 0, 3, 4T の静磁場を印加してスリップキャストニングを行った。また、同様の手順にて、脱水方向と垂直方向に 4T の静磁場を印加した試料も作製した。XRD 測定装置(Shimadzu, XRD-6100)を用いて結晶相および結晶配向性の評価を、SEM(Keyence ,VE-7800)を用いて成形体内の粒子の状態を確認した。

3-5.3 結果

3-5.3-1 粉末合成結果

合成した Na_xCoO₂ 粉末の XRD 測定結果を Fig.3-5-3 に、SEM 観察結果を Fig.3-5-4 に示す。XRD 測定の結果は加熱時間によらず NaCoO₂ 粉末の回折パターン(ICDD, JCPDS#27-0682)に完全に一致しており、NaCoO₂ の単相が得られたと考えられた。また、加熱時間が長いほど(002)面のピーク強度が増した。SEM 観察結果より、生成し

た Na_xCoO_2 は板状であり、個々の粒子が接点の少ない状態で存在している様子が確認できた。また、加熱時間の長期化に伴い、板状が成長し、粒子径が増加している様子が確認された。

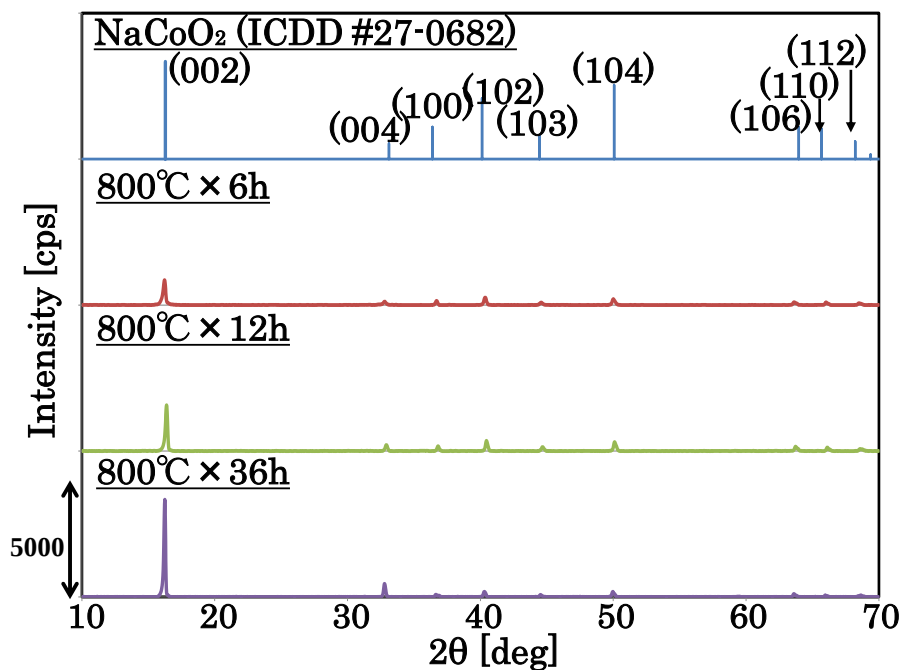


Fig. 3-5-3 XRD pattern of synthesized Na_xCoO_2 powder

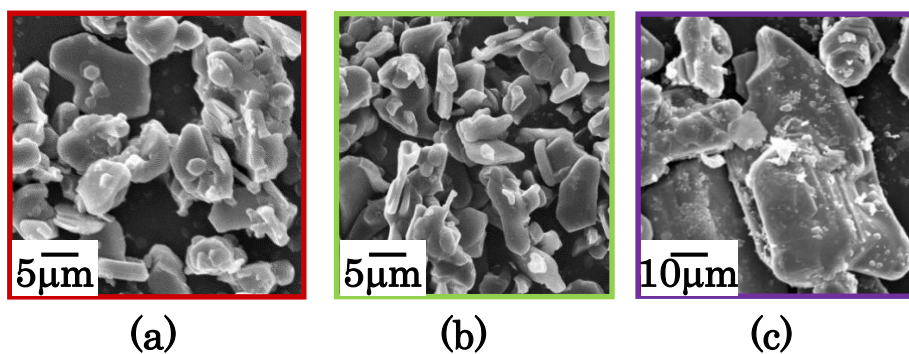


Fig. 3-5-4 SEM image of synthesized Na_xCoO_2 powder
Synthesized at 1023K for (a) 6h, (b) 12h and (c) 36h.

3-5.3-2 結晶配向バルク多結晶体作製結果

重力方向に平行に 0, 3, 4T の静磁場を印加して成形した試料の XRD 測定結果を Fig.3-5-5 に、0, 4T の同試料における破面の SEM 観察結果を Fig.3-5-6 示す。無磁場 ($B=0\text{T}$) で成形した試料は(00l)面の回折ピークのみが観察された。つまり、スリップキャストを実施するのみで、c 面に配向した表面が得られた。一方、磁場を印加した試料では磁場強度の増加に伴い、c 面と垂直な(100)面の回折ピーク比が増加する傾向が見られた。また、SEM 観察の結果から、 NaCoO_2 の板状結晶の面内方向が無磁場では重力方向と垂直に配向しているのに対して、重力方向に 4T の静磁場を印加した場合は重力方向と平行になっている様子が確認された。次に磁場を重力方向と垂直に 4T 印加した試料の XRD 測定結果を Fig.3-5-7 に示す。磁場を重力方向と垂直に印加した場合は、(00l)面以外の回折ピークが見られなくなった。これらの結果より、 NaCoO_2 は c 軸が磁場と垂直に配向することが分かった。

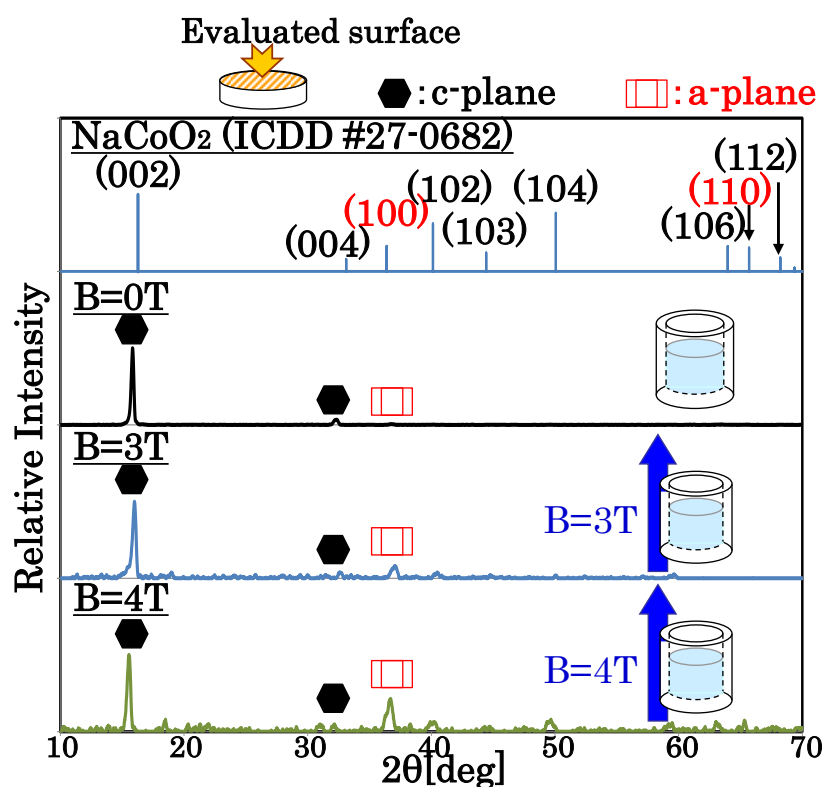


Fig. 3-5-5 XRD pattern of samples slip cast under different magnetic field strength

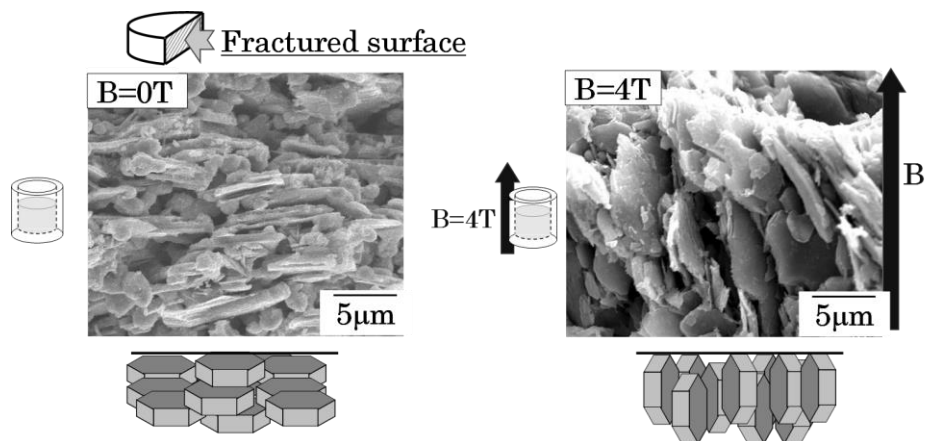


Fig. 3-5-6 SEM image of samples slip cast under 0 and 4T vertical magnetic field

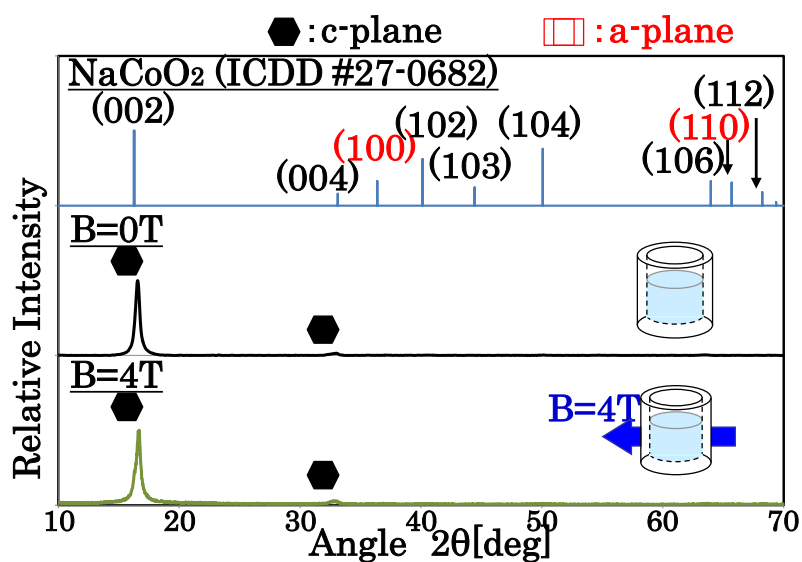


Fig.3-5-7 XRD pattern of samples slip cast under horizontal magnetic field

3-5.4 考察

錯体を利用して合成した NaCoO_2 粉末の状態

一般的によく用いられる固相反応法で作製した場合、粒子同士が密に接着した多結晶体が得られる。一方、本実験で作製した錯体を利用した NaCoO_2 粉末は、粒子同士の接点が少ない。密に接着した多結晶体は、個々の粒子に解膠することが困難であると予想されるが、本実験の手法で得た NaCoO_2 粉末は接点が少ないため、容易に解膠ができると考えられる。このため、磁場による結晶配向に適した粉末であると考えられた。

NaCoO₂の結晶配向に対する磁場の影響

Fig.3-5-5 より、無磁場では(00l)面の回折ピークのみが観察されたのに対して、磁場を印加した場合は、磁場強度の増加に伴って(00l)面と垂直な(100)面のピーク強度比が増加した。一方、磁場を水平に印加すると無磁場と同じように(00l)面の回折ピークのみが観察されるようになった。これらの結果から、今回作製した粉末は板状であったため、分散させてスリップキャストリングすることで自然と c 軸が配向する形状になっているが、磁場を印加することで NaCoO₂ の c 軸と垂直な方向が磁場と平行になるよう配向できることが分かった。NaCoO₂ は c 軸と垂直な方向(面内方向)において高い熱電性能を示すことから、磁場を印加しながら作製することで、高性能な結晶方位が揃った材料を作製できると期待される。このため、高機能な熱電材料の創製が実現できる可能性がある。

磁場強度に対する NaCoO₂ の結晶配向性の変化を確認するため、作製した成形体の(100)面と(002)面のピーク強度比 $R_{I(100)/I(002)}$ を比較した。結果を Fig.3-5-8 に示す。Fig.3-5-8 の結果より、本実験で使用した NaCoO₂ 粉末の結晶配向性は 4T の磁場を印加することによって制御できると考えられた。

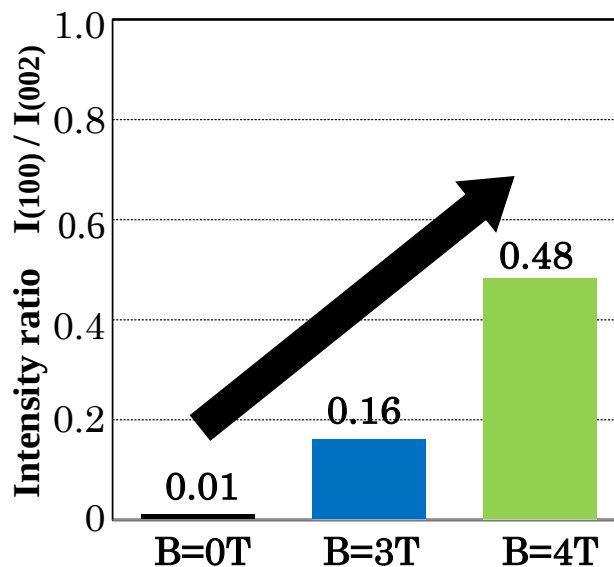


Fig. 3-5-8 Relation between magnetic field strength and $R_{I(100)/I(002)}$

3-6 第3章の結論

第3章では、エネルギー分野への適用として、クリーンエネルギーの一つとされる熱電材料の結晶配向を磁場によって制御することによって高機能な熱電材料の創製を検討した。強い異方性を持つ中温域の p 型熱電材料である $\text{MnSi}_{1.73}$ の凝固中の磁場印加および Na_xCoO_2 のスリップキャストリング中の磁場印加によって結晶の配向性を制御することができることを明らかにした。また、 $\text{MnSi}_{1.73}$ はクラックを防止しつつ、磁場中で凝固することで、更なる高性能化の可能性が示された。更に、 Na_xCoO_2 に関しては、磁化困難軸が c 軸であることを示した。これらの知見は高機能な熱電材料の創製するための有用な知見であると思われる。得られた知見を以下にまとめる。

$\text{MnSi}_{1.73}$ の結晶配向による高性能化関連

- ・3T の磁場中で $\text{MnSi}_{1.73}$ を凝固させることで、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 結晶の配向性を制御できた。
- ・ $\text{MnSi}_{1.73}$ は磁場中で凝固すると、c 軸が磁場と垂直な方向に配向すると分かった。
- ・凝固中に磁場を印加し、結晶配向させることで、 PF を改善できることが分かった。

Na_xCoO_2 の結晶配向による高性能化関連

- ・シュウ酸溶液に Co 塩と Na 塩を加えて錯体形成させた後、800℃に加熱することで凝集の少ない板状の NaCoO_2 結晶が合成できると分かった。
- ・ Na_xCoO_2 は合成時の加熱時間を延ばすことで板状が成長し、加熱時間を変えることで大きさを制御できることが分かった。
- ・ NaCoO_2 は c 軸が磁場と垂直になる方向に配向することが分かった。
- ・ NaCoO_2 の磁化困難軸は c 軸と推定された。 $(\chi_a > \chi_c)$

第3章 参考文献

- 1) 舟橋良次、三原敏行、産総研 Today **8**, p.14-17 (2005)
- 2) K. Shinohara, *Materia Japan* **38** [10], p.768-771 (1994)
- 3) 通省産業省資源エネルギー庁: エネルギー政策の歩みと展望, 東京, 通商産業調査会, p.75 (1993)
- 4) G. H. Dong, Y. J. Zhu and L. D. Chen, *J. Mater. Chem.* **20**, p.1976-1981 (2010)

- 5) B. Liang, Z. Song, M. Wang, L. Wang and W. Jiang, *J. Nanomater.* **2013**, 210767 (2013)
- 6) Y. Sadia, M. Elegrably, O. Ben-Nun, Y. Marciano and Y. Gelbstein, *J. Nanomater.* **2013**, 701268 (2013)
- 7) 河本洋、科学技術動向 **9** [90]、p.20-32 (2008)
- 8) 日本セラミックス協会・日本熱電学会編、“熱電変換材料”、日刊工業新聞社 (2005)
- 9) 中村雅一、応用物理 **82** [11], p.954-959 (2013)
- 10) H. Kaga, Y. Kinemuchi, K. Watari, S. Tanaka, A. Makiya, Z. Kato and K. Uematsu, *J. Mater. Res.* **22**, p.2917-2923 (2007)
- 11) I. Aoyama, M. I. Fedorov, V. K. Zaitsev, F. Y. Solomkin, I. S. Eremin, A. Y. Samunin, M. Mukoujima, S. Sano and T. Tsuji, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, p.8562-8570 (2005).
- 12) I. Aoyama, H. Kaibe, L. Rauscher, T. Kanda, M. Mukoujima, S. Sano and T. Tsuji, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, p.4275-4281 (2005).
- 13) H. Udonon, K. Nakamori, Y. Takahashi, Y. Ujiie, I. J. Ohsugi and T. Iida, *J. Electron. Mater.* **40**, p.1165-1170 (2011).
- 14) M. Ito, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **5**, p.125-131 (2004)
- 15) I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997)
- 16) K. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, p.4644-4647 (2001)
- 17) T. Itoh, *Trans. JWRI* **39** [2], p.276-278 (2010).
- 18) M. I. Fedorov, *J. Thermoelectr.* **2**, p.51-60 (2009)
- 19) Z.Q. Zou, *Acta Materialia* **59** [20], p.7473-7479 (2011)
- 20) Zaitsev V.K., “CRC Handbook of Thermoelectrics”, ed. by Rowe D.M., N.Y., CRC press, (1995)
- 21) 森敏昭、吉田寿夫、“データ解析テクニカルブック”、北大路書房, (2007)
- 22) T. Kuribayashi, M. G. Sung, T. Itoh, K. Sassa and S. Asai, *Mater. Trans.* **47**, p.2387-2392 (2006)
- 23) S. Horii, I. Matsubara, M. Sano, K. Fujie, M. Suzuki, R. Funahashi, M. Shikano, W. Shin, N. Murayama, J. Shimoyama and K. Kishio, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, p.7018-7022 (2003)

- 24) T. Kumagai, S. Horii, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, T. Okamoto, J. Shimoyama and K. Kishio, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1263 (2005)
- 25) S. Horii, A. Ishihara, T. Fukushima, T. Uchikoshi, H. Ogino, T. S. Suzuki, Y. Sakka, J. Shimoyama and K. Kishio, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 014604 (2009).
- 26) K. Iwai and M. Usui, *ISIJ Int.* **50**, p.1950-1954 (2010)
- 27) Z. M. Ren, X. Li, K. Deng, H. Wang and Y. Q. Zhuang, *Proc. Joint 15th Riga and 6th PAMIR Conf. Fundamental and Applied MHD*, p.253-256 (2005)
- 28) H. Yasuda, I. Ohnaka, Y. Yamamoto, A. S. Wismogroho, N. Takezawa and K. Kishio, *Mater. Trans.* **44**, 2550-2554 (2003)
- 29) C. Li, Z. Ren, W. Ren, Y. Wu, Y. Zhong and K. Deng, *Prog. Electromagn. Res. Lett* **18**, p.71-84 (2010).
- 30) T. Okutani, Y. Nakata, H. Nagai, and M. Mamiya, *Microgravity Sci. Technol.* **16**, p.84-88 (2005)
- 31) L. M. Levinson, *J. Solid State Chem.* **6**, p.126-135 (1973)
- 32) K. Yamauchi, T. Hagio, T. Mitsuo, K. Iwai and T. Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 117102 (2015)
- 33) J. Akiyama et al., *Mater. Trans.* **46** [2], p.203-206 (2005)
- 34) 山内和成、卒業論文、名古屋大学(2012)
- 35) I. Engström and B. Lönnberg, *J. Appl. Phys.* **63**, p.4476-4484 (1988)
- 36) C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan and K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **43**, p.5024-5027 (1991)
- 37) J.J. Ding, Y.N. Zhou, Q. Sun, X.Q. Yu, X.Q. Yang and Z.W. Fu, *Electrochimica Acta* **87** p.388-393 (2013)

第 4 章

磁場を用いた結晶配向による 生体材料の機能制御

4-1 緒言

高齢者人口が急増している昨今の高齢化社会と高度医療化社会の到来により、先天性、あるいは事故などによる骨欠損や、骨粗鬆症などによる骨変形に対する効果的な治療に対する要求が増大している¹⁻²⁾。このような状況の中、生体機能を補う生体材料の役割は益々重要視され²⁻³⁾、研究開発が日々活発に行われている。代表的な代替医用セラミックスにリン酸カルシウム系セラミックスが挙げられる¹⁻³⁵⁾。リン酸カルシウム系セラミックスは骨や歯などの生体硬組織と化学組成が類似しており^{20-22,31-34)}、生体内で周囲組織と直接結合する生体活性²²⁻²⁵⁾、そして毒性などの悪影響を周囲組織に及ぼすことなく生体となじむ良好な生体親和性^{3,8,24-26)}を示すため、現在は人工歯根、人工骨、骨充填材などの生体硬組織代替材料として広く臨床応用が進んでいる^{2,3,8,25)}。

リン酸カルシウム系セラミックスは異方的な結晶構造を有するため、結晶面や結晶方位によって構成元素や原子配列などが異なり、それ故に物理的・化学的性質が結晶面や結晶方位によって異なる(異方性)と考えられている²⁹⁻³⁵⁾。例えば、リン酸カルシウム系セラミックスの 1 種であり、骨や歯の無機主要成分であるハイドロキシアパタイト (HAp; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)^{2-11,24,25)}は六方晶系に属し、c 面の方が a 面に比べて酸に対する溶解性が低いこと^{2,28)}や結晶面によって吸着されやすいタンパク質が異なること^{25,28,29,36-40)}などが報告されている。

一方、異方性を示す結晶から成る多結晶体は結晶を特定方向に配向させることにより、その異方性を顕在化した材料を作製することが可能である。特に、異方的な結晶構造を有する場合、磁場印加は結晶の配向性を制御する有効な手段である^{13,41-49)}。近年は超伝導技術の著しい発展により、磁場による結晶配向はポリマー⁴³⁾や HAp を含むセラミックス⁴⁴⁻⁴⁹⁾などの非磁性材料にも適用可能となった。このため、リン酸カルシウム系セラミックスも磁場によって結晶配向を制御することで高機能化が可能であると考えられる。実際に自然骨や歯を構成するナノサイズの HAp 結晶も配向組織を形成している⁵⁰⁻⁵²⁾。長管骨内では構成する HAp のナノ結晶の c 軸がコラーゲン線維の長軸方向および荷重が最大となる長手方向に対して平行に並んでいることが報告され^{50,51)}、歯のエナメル表面も酸に強い c 面に配向していることが報告されている⁵²⁾。生体硬組織は、HAp 結晶を特定方向に配向させた構造を形成することにより、晒される環境に適した性質を実現していると考えられている。近年、自然の構造から学び、高機能な材料を創製することが提唱されているように⁵³⁾、生体硬組織の配向構造を理解し、用途に応じて適した配向構造を実現することで、高機能な生体材料の創製が可能と考えられる。

4-2 研究背景

4-2.1 生体材料^{23-25,28,54-57)}

生体材料とは、医療・歯科などの領域において、主に生体に移植することを目的とした材料のことを指す。今日までは金属系・有機系・無機系の生体材料が用いられており、それぞれの利点を活かし、用途に応じた各部位で利用されている(Table 4-2-1)²⁴⁾。

無機系生体材料の歴史はまだ比較的新しく、1965 年頃に基礎研究が始まったばかりである。臨床研究の始まりは 1975 年前後であり²⁴⁾、未だ 40 年程度である。従来のアルミナ(Al_2O_3)やジルコニア(ZrO_2)などの無機系生体材料は、もともとは生体環境下において化学的に安定で、故に生体に対して害が小さいという特徴と本質的に硬いという特徴を長所として、主に人工関節の材料として開発された²³⁾。例えば、1970 年に Al_2O_3 から成る人工関節が Boutin により作製されている^{23,54)}。その後、1971 年に bioglass® という $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系のガラスがアメリカで発明され⁵⁵⁾、これまでにない優れた骨親和性を有するセラミックスとして注目を浴びた^{23,24,56)}。また、同時期に西ドイツでは骨や歯の組成に近い TCP セラミックスが開発され、その多孔体は骨置換材として極めて優れていることが動物実験により実証された⁵⁷⁾。このように無機系生体材料研究のトレンドは生理学的安全性に優れているだけでなく、骨中に埋入すると周囲組織と直接化学的に結合する生体活性を示すリン酸イオンやカルシウムイオンなどを含有するセラミックスへと大きくシフトしていった²³⁾。その後、1970 年代にアメリカと日本で同時にハイドロキシアパタイトセラミックスが開発された^{24,25,28)}。これが自家骨と同程度に生体親和性が高いことが分かり、1980 年代には実用化され、今日世界的に使用されるようになった^{24,28)}。

Table 4-2-1 Biomedical application of metallic, organic and inorganic materials ²⁴⁾

Category	Material Example	Application Example
Metallic Materials	Co-Cr alloy Ni-Cr alloy Ni-Ti alloy precious metal alloy	artificial joint fracture fixator artificial joint dental implant
Organic Materials	acetylcellulose polyethylene terephthalate polymethyl methacrylate high density polyethylene	immobilized enzyme carrier artificial blood vessel bone cement artificial joint
Inorganic Materials	silicon alumina single crystal apatite porous glass bioglass ceramics carbon	artificial lung artificial dental root and bone artificial dental root and bone immobilized enzyme carrier artificial dental root and bone artificial valve

4-2.2 リン酸カルシウム系セラミックス ⁵⁸⁾

リン酸カルシウムは基本的にカルシウム(Ca, +2 価)、リン(P, +5 価)、酸素(O, -2 価)から構成される物質であり、リン酸の状態によっていくつかに分類されている。リン酸カルシウムを構成するリン酸の状態としては、オルトリン酸(PO_4^{3-})、メタリン酸(PO_3^-)、ピロリン酸($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)、ポリリン酸($(\text{PO}_3)_n^{n-}$)があるが、一般的には最も長年研究されてきたオルトリン酸カルシウムをリン酸カルシウムと呼ぶことが多い。本研究で対象とするリン酸カルシウムは、このオルトリン酸カルシウムを指す。

リン酸カルシウムにはその Ca/P 比と結晶水の数によって異なる 10 種類の構造が存在し、その基本特性は Ca/P 比に強く依存している。Ca/P 比の低いリン酸カルシウムは、結晶水の数によらず溶解性が高い傾向がある。リン酸カルシウムをその特徴と合わせて Table4-2-2 に示す。また、本研究で対象としたリン酸カルシウム系セラミックスを以下に紹介する。

Table 4-2-2 Types of calcium phosphates and their properties⁵⁸⁾

Ca/P molar ratio	Compound	Formula	Solubility at 25 °C, -log(<i>K</i> _s)	Solubility at 37 °C, -log(<i>K</i> _s)	pH stability range in aqueous solution 25 °C
0.5	Monocalcium phosphate monohydrate (MCPM)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	1.14	No data	0.0-2.0
0.5	Monocalcium phosphate anhydrous (MCPA)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	1.14	No data	^b
1.0	Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD), mineral brushite	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	6.59	6.63	2.0-6.0
1.0	Dicalcium phosphate anhydrite (DCPA), mineral monetite	CaH ₂ PO ₄	6.90	7.02	^b
1.33	Octacalcium phosphate (OCP)	Ca ₈ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ ·5H ₂ O	96.6	95.9	5.5-7.0
1.5	α-Tricalcium phosphate (α-TCP)	α-Ca ₃ (PO ₄) ₂	25.5	25.5	^c
1.5	β-Tricalcium phosphate (β-TCP)	β-Ca ₃ (PO ₄) ₂	28.9	29.5	^c
1.2-2.2	Amorphous calcium phosphate (ACP)	Ca _x H _y (PO ₄) _z ·nH ₂ O, <i>n</i> = 3-4.5	^a	^a	~5-12 ^d
1.5-1.67	Calcium-deficient hydroxyapatite (CDHA)	Ca ₁₀ (HPO ₄) _x (PO ₄) _{6-x} (OH) _{2-x}	~85.1	~85.1	6.5-9.5
1.67	Hydroxyapatite (HA)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	116.8	117.2	9.5-12
1.67	Fluorapatite (FA)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	120.0	119.2	7-12
2.0	Tetracalcium phosphate (TTCP), mineral hilgenstockite	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	38-44	37-42	^c

^a Cannot be measured precisely.^b Stable at temperature above 100 °C.^c These compounds cannot precipitated from aqueous solution^d Always metastable

ハイドロキシアパタイト(HAp)^{2,24,25,28,29,36-38,55,58,59)}

HAp は $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ の組成式で表されるアパタイトと呼ばれる鉱物グループの一種であり、その組成式は $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ で表される^{2,24,25,38)}。比重は 3.15、分子量は約 1005 である²⁾。このアパタイト(apatite)という語は、ギリシャ語の”惑わす”(apate)という言葉に由来しており、事実、上記の組成式の M, Z, X の部分に様々な元素が比較的容易に置換でき、多様なアパタイト化合物が存在する。このイオン交換性もアパタイトの優れた特徴の一つであり、Table 4-2-3 に示すように、イオン置換は陽イオン、陰イオンの両方で起こる⁵⁹⁾。更に、その構造も非常に複雑であるため、1960 年代まで詳細な構造が明らかになっていなかった。これは、特に水酸化物イオンが安定位置から 0.03nm ずれていたことが大きな原因となっていた⁵⁵⁾。これに対し、アパタイト化合物で結晶構造が最初に明らかになった $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ の OH を F で置換したフッ素アパタイトは、フッ素が安定位置に収まっていたため、1930 年には Naray-Szabo によって既に解明されていた^{24,25,55)}。HAp はこのフッ化アパタイトとほぼ同じ構造をしており、結晶構造は六方晶系、空間群は $p6_3/m$ である。HAp の場合単位格子は六方格子で表わされ、この中に $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 1 分子に相当する Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH⁻ が配列してい

る。 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ で考えると Ca の陽イオン半径は $0.99\text{\AA}$ であり、格子定数は a 軸が $9.423\text{\AA}$ 、 c 軸が $6.875\text{\AA}$ である。(100)面に出ている各原子を平面状に書いてみると、単位格子中の Ca^{2+} には 2 種類の異なった位置 $\text{Ca}(1)$ 、 $\text{Ca}(2)$ がある。 $\text{Ca}(1)$ は、 c 軸に沿って上下に直線的に配置している。また、 $\text{Ca}(2)$ は c 軸の周りに Ca^{2+} の正三角形を作り、この Ca^{2+} の三角形は互いに 60° 回転しながら c 軸方向に積み重なっている。 OH^- は Ca^{2+} の三角形の中心から c 軸方向にややずれた位置にある。 P は 4 つの O によって取り囲まれ、四面体を形成している。この PO_4^{3-} 四面体の歪みは小さく、ほぼ正四面体である (2,24,25,28)。

HAp 結晶の表面は、基本的に a 面と c 面の 2 つの結晶面によって構成される。それらの面の構造は Fig.4-2-1 の様に考えられている。 a 面では、Fig.4-2-1(a)に見られるように 2 通りの面が考えられるが、結晶表面には、面密度の高い面がそのエネルギー的安定性から表われ易いとする、 $x=1/2$ にあたる面が表われ易いと考えられる²⁹⁾。この面では、 Ca 原子 4 個に対して PO_4 基が 2 個存在する。一方、 c 面では、Fig.4-2-1(b)のような 4 通りが考えられ、上から 1 番目と 3 番目の面が表われ易いと言える²⁹⁾。この面では、 Ca 原子 3 個に対して PO_4 基が 3 個表われる。この、 Ca と PO_4 基の比の違いから、 a 面は正に帯電し、 c 面は負に帯電していると考えられている²⁹⁾。また、HAp の a 面は Ca イオンによる C-site と呼ばれる吸着サイトが現れ、酸性タンパク質を吸着しやすいのに対し、 c 面では PO_4 イオンによる P-site と呼ばれる吸着サイトが現れ、塩基性タンパク質を吸着しやすいと言われている^{29,36-38)}。このため、結晶配向性を制御することで、特定の結晶面の性質を顕在化し、高機能な生体材料を創製し得ると考えられる。

Table 4-2-3 Ion exchange ability of HAp²⁾

Substitution Site	Substituent Ions
Calcium site	Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Eu^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Bi^{3+} etc.
Phosphorus site	B^{3+} , Al^{3+} , Si^{4+} , As^{5+} , Cr^{5+} , V^{5+} , Mn^{6+} , CO_3^{2-}
Hydroxide site	F^- , Cl^- , I^- , O^{2-} , CO_3^{2-} etc.

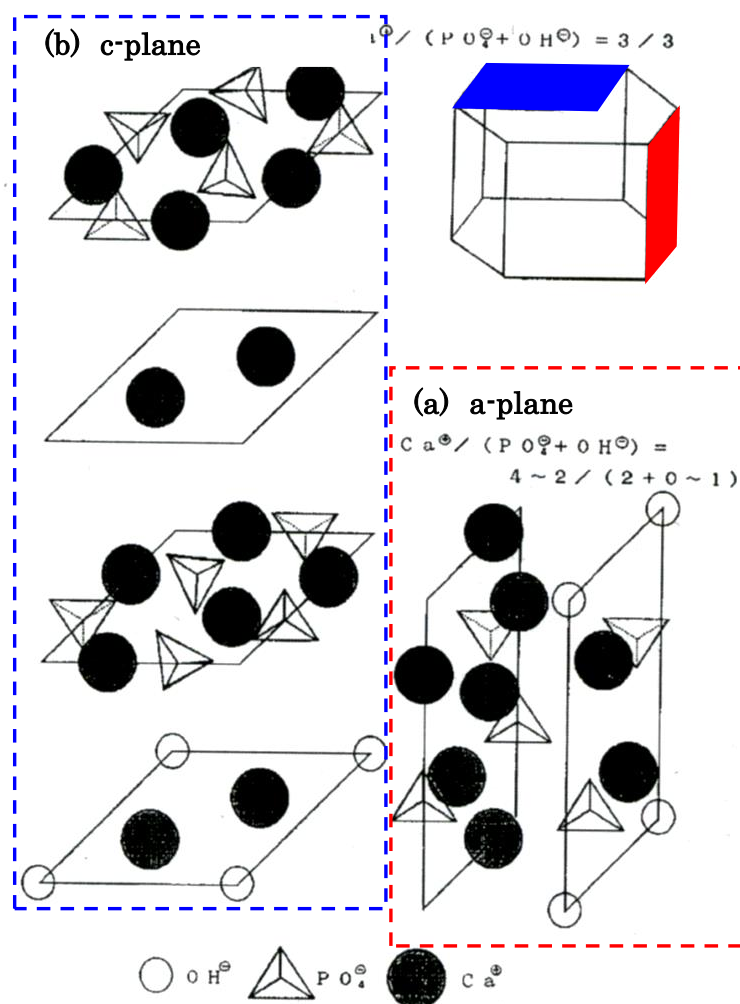


Fig. 4-2-1 Atom arrangements on crystal planes of HAp²⁹⁾

(a) a-plane and (b) c-plane of HAp.

β型リン酸三カルシウム (β-TCP)^{16,26,34,58)}

β-TCPはCa欠損HAp(CDHA)を1073K(800℃)以上で加熱することで得られるリン酸カルシウムの1種である。Mgが置換されたものは歯石、尿路結石、虫歯などに見られ、単体あるいはHApとの混合物は人工骨として使用されている⁵⁸⁾。1433±40K(1160±40℃)で非可逆的にα型に相変態するが、化学的安定性や機械強度、溶解性の観点から生体材料としてはβ型の方が好まれる傾向にある³⁴⁾。β-TCPの結晶構造は空間群R-3c(167)の菱面体晶に属するが、a=10.439Å、c=37.375Å、Z=21の格子定数を持つ六方晶としても表される。本研究では、この六方晶として面指数を表記する。β-TCPも非対

称な結晶構造を有することから異方性を示すと考えられ、実際エチレングリコール溶媒で水熱合成することによって得た β -TCP の六角板状の結晶は水中で c 軸方向に選択的に溶解する様子が見られ¹⁶⁾、Flux 法で作製した大型 β -TCP 結晶の(102)面におけるマイクロビッカーズ試験にて破壊靱性が結晶方位に依存する傾向が見られた²⁶⁾と報告されており、結晶方位によって生体材料に適した機能を引き出すことが可能と思われる。

リン酸水素カルシウム二水和物 (DCPD)^{35,58,60-63)}

DCPD は、生体環境下で比較的高い溶解性を示すリン酸カルシウムの 1 種である。CHPD とも略される。生体硬組織の主成分である HAp の前駆体としても知られており、生体親和性の高い材料である^{35,58)}。Ca/P 比が 1 と低いため、溶解性が高く、これまでに骨セメントなどの生体材料として使用されている³⁵⁾。DCPD は単斜晶系に属する結晶であり、Ca イオンと HPO_4 イオンの層および水の層とが b 軸方向に積層した層状構造を呈する^{35,60,61)}。DCPD はこの層状の結晶構造に起因して、異方性を示すことが知られている。例えば、結晶成長速度や溶解速度に異方性があることが報告されている⁶²⁾。また、結晶の配向性が異なる DCPD のコーティングにおいて、HAp へ結晶転移する速度が異なることが報告されており⁶³⁾、特定の結晶方位の性質を利用することで、高機能な生体材料になることが期待できる。

4-2.3 生体硬組織の構造^{2,28,50,51,55,64)}

生体硬組織の結晶構造・微細組織の解析はバイオメディックデザインに関する基礎的知見を得るための重要なアプローチである。つまり、硬組織の代替材料として無機系生体材料を利用するためには、まず生体骨や歯の結晶構造や微細組織を理解することが必要である。そこで代表的な生体硬組織である歯と骨を構成する HAp の配向性について調査した。

まず、歯は口内という歯が溶解し、破壊されるう蝕の危険に絶えず晒される苛酷な環境で使用される。このため、歯はその無機結晶の存在状態・形態を制御することにより、これを防御していると考えられている。特に、上記の環境に直接晒されている歯の最表面は 95%以上が HAp で構成されているエナメル質が覆っている⁵⁵⁾。Fig.4-2-2(b)に正常なエナメル質の X 線回折パターンを示す⁶⁴⁾。これから分かるように、エナメル質の表面は HAp の(002)面、つまり c 面に配向していると分かる。これに対し、形成不全のエナメル質では結晶の c 面への配向性が低下していることが Fig.4-2-2(a)から確認でき

る⁶⁴⁾。これは、HApのa面と違いc面が唾液に対して不活性であり、酸に溶解しにくいという性質をエナメル質が反映していると考えられている^{2,28)}。

一方、自然骨を構成するHApに関しては、部位に応じて結晶が異なる配向性を有していることが報告されている。自然骨内のHApの配向性に関する研究結果^{50,51)}をFig.4-2-3に示す。Fig.4-2-3は上から順にウサギの尺骨、頭蓋骨、およびサルの下顎骨、脊椎骨の配向性が示されている。尚、配向性の指標としてはHApのc面である(002)面の回折強度をc面と垂直な面である(310)面の回折強度で割ったものをを用いている。一軸的な応力のかかる尺骨は、荷重方向に高いc軸配向性を有する組織となっていることがわかる。下顎骨についても咀嚼による荷重が加わるため、c軸方向への配向性を有する。一方、頭蓋骨については面内に応力が加わるため、HApのc軸は面内に二次元的に配向した構造となっている。更に鉛直方向の一軸応力が掛かる脊椎骨はやはり荷重がかかる方向にc軸が平行になるよう配向している。これらの結果は緻密骨のものであるが、海綿骨に関しても緻密骨と同様、外力に対応した構造となっており、基本的には荷重に対して抵抗力の大きくなる方向に組織を配列させている⁵⁰⁾。

このように、生体硬組織はその構成要素であるHAp結晶を特定方向に配向させることにより、それぞれが存在する生体環境下に適した力学的・化学的特性を発現していることが分かる。以上のことから、生体材料を設計する上で、歯や骨特有の配向構造の機能や役割を解明し、それに学ぶことの重要さは明白である。実際の硬組織の配向構造を模倣することは、生体材料の生体活性や生体親和性、置換性や力学的強度等の更なる性能向上につながることを期待できる。

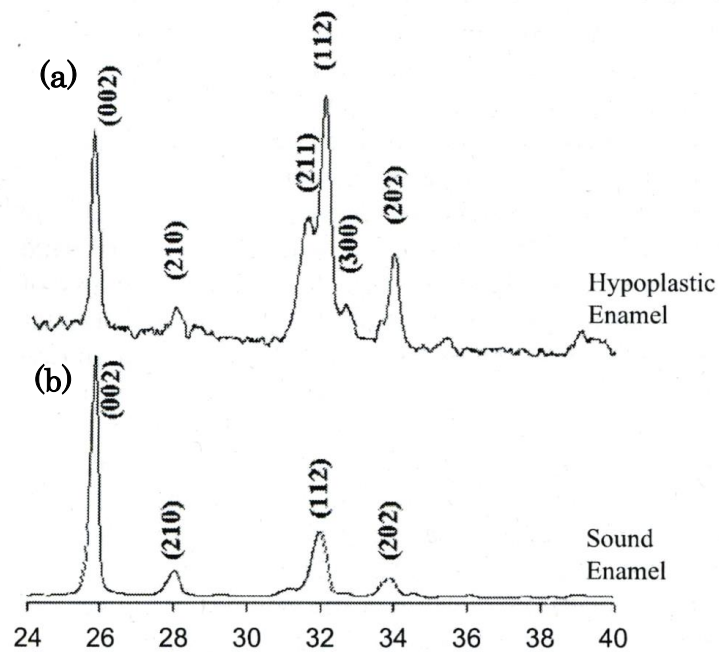


Fig.4-2-2 XRD pattern of enamel⁶⁴⁾

(a) Hypoplastic Enamel and (b) Sound Enamel

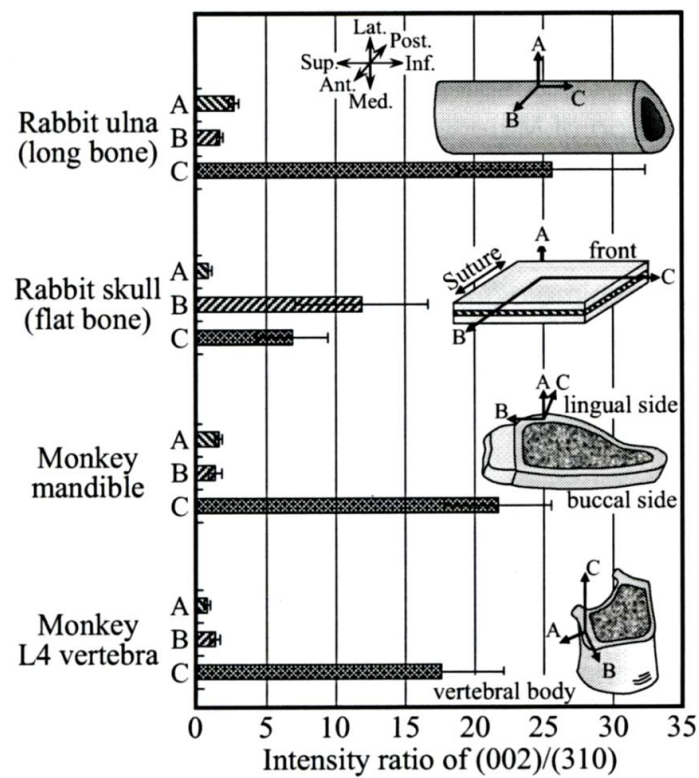


Fig.4-2-3 Study on crystal orientation of HAp crystals in various bones of mammals⁵⁰⁾

4-3 本章の研究目的

近年の超伝導技術を応用した試料作製手法である磁場中スリップキャスト法を用いることにより、HAp の結晶配向性の制御が可能であることは当研究室より既に報告している^{46,48,49)}。しかしながら、HAp の磁場による結晶配向自体は報告されているものの、その表面における生体活性、生体親和性などを評価した例は少なく、結晶面毎の性質に関する知見は未だ不足している。このため、高機能を実現する設計指針は明らかになっていない。そこで、生体活性や生体親和性を評価するため、疑似体液(SBF)浸漬試験や細胞培養試験などを実施することで、材料設計に必要な生体活性や生体親和性などの生物学的特性を明らかにし、高機能な生体材料を創製することを目的とした。

また、他のリン酸カルシウム系セラミックスについては磁場による結晶の配向性制御が可能であるか自体が確認されていない。そこで、本研究では前述の磁場中スリップキャスト法を他のリン酸カルシウム系セラミックスに展開し、その異方性を評価するための結晶配向性を制御したリン酸カルシウム系セラミックスを創製することも目的とした。

4-4 磁場による結晶配向した HAp 焼結体の作製検討

4-4.1 結晶配向したハイドロキシアパタイト焼結体の作製

4-4.1-1 目的

高機能な HAp の生体材料を創製するため、磁場により結晶配向性を制御した HAp 焼結体の生体活性や生体親和性の調査を行うために必要な試料を作製することを目的とした。

4-4.1-2 方法

市販の HAp 粉末 (Taihei Chemical Co., HAp-200) を解膠剤 (Chukyoyushi Co., Celuna D-305) を用いてイオン交換水内に分散させた。このとき、HAp 粉末と解膠剤の混合比は重量比で約 30:1 であった。初期粉末の凝集した二次粒子を分解するために、この分散溶液を自動乳鉢 (Nitto Kagaku Co. Ltd., Type ANM1000) で 4-24h 粉碎処理し、最終的なスラリーとした。

このスラリーを事前に作製しておいた石膏型に注ぎ込み、超伝導磁石 (Sumitomo Heavy Industries, HF7.5-100VHT-100HT) のボア内に静置した。そして、脱水方向 (鉛直方向下向き) と平行及び垂直な方向に 10T の静磁場を印加してスリップキャストイングを行った。尚、脱水方向と垂直な方向に磁場を印加したものに関しては磁場印加と並行して石膏型を 5-8rpm で回転させた。更に control として無磁場にてスリップキャストイングした試料も成形した。本研究で行ったスリップキャストイングの各条件を Fig.4-4-1 に模式図として示す。脱水が完了した後、それぞれの条件で得られた成形体を 24h 以上室温で乾燥させ、無磁場・大気圧下において 1473K (1,200°C) 以上で焼結を行った。

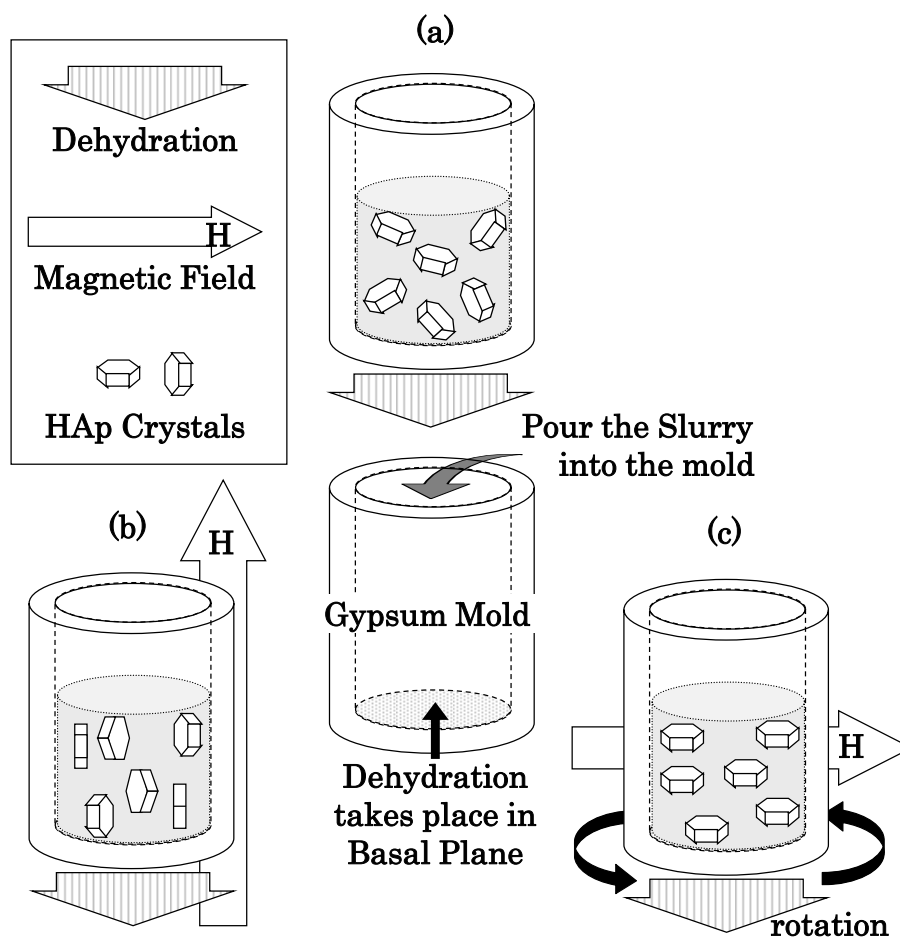


Fig. 4-4-1 Schematic view of slip casting conditions

- (a) In absence of magnetic field
- (b) With vertical static magnetic field
- (c) With horizontal static magnetic field with mold rotation

4-4.1-3 結果

スラリー中の HAp 粒子の粉砕挙動

Fig.4-4-2 にレーザ回折/散乱式粒度分布測定装置(Horiba, LA-920)で測定した粉砕前、粉砕 0.5h、粉砕 12h、粉砕 24h 後のスラリーの粒度分布から得た粉砕時間と粒子径の関係を示す。初期粉末のメジアン径とモード径は共に $10\mu\text{m}$ 程度であるのに対し、粉砕 0.5h 後には $1/5$ 程度まで減少し、4h 後以降は殆ど一定になっていることが分かる。最初の急激な粒子径の減少は自動乳鉢によって凝集した二次粒子が解砕され、一次粒子に近づいたためと考えられる。それ以降は粒子径が緩やかに減少していることより、強く凝集している部分や単結晶が破碎されていると考えられる。ここで、磁化率差が 10^{-8} のとき、 10T で配向可能な最小粒径は 270nm となる。粉砕 24h 後でもメジアン径とモード径が共に 370nm 程度であることから、仮に HAp の磁化率差が 10^{-8} であったとしても 10T の強磁場を印加することにより、配向条件を満たすことが可能である(Fig.3-5-1 参照)。

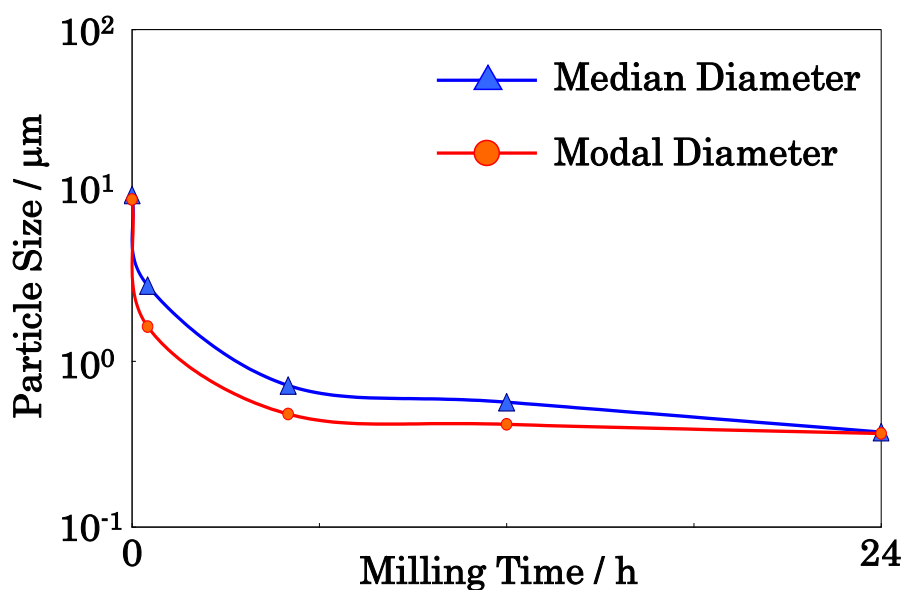


Fig. 4-4-2 Relation between milling time and particle size

作製した試料の結晶配向性

評価試験毎にサンプルを作製したため、評価試験毎に記す。

4-4.2 結晶配向した HAp 焼結体の生体活性評価

4-4.2-1 目的

材料の生体活性評価には、疑似体液(SBF)と呼ばれる溶液への浸漬試験が用いられる。SBF の提案者である Kokubo らは 2006 年に過去の SBF を用いた研究を見直すことで、SBF 内でのアパタイト層生成と生体活性との関係を考察し、毒性や抗体反応を示さなければ SBF 内でアパタイト層を生成するものは自然骨と結合し、SBF 内において骨類似アパタイト層をより短期間で生成するものほど短期間で自然骨に結合するとまとめた⁵⁶⁾。このため、アパタイト層の析出挙動は生体活性と深く結びついていると言える。そこで、本研究では結晶配向性を制御した HAp 焼結体を SBF に浸漬し、その焼結体の表面に析出する層の析出挙動を、析出厚みというパラメーターを基に調査することで HAp が示す生体活性の結晶配向方向に対する依存性を明らかにすることを目的とした。

4-4.2-2 方法

4-4.2-2.1 疑似体液 (SBF)^{56,65-68)}

1980 年に Hench らは先に紹介した Bioglass®を生体内に埋入するとその表面に SiO₂ リッチな層とリン酸カルシウムの層を生成することで自然骨と結合すること、そしてそのリン酸カルシウムの層は pH7.4 のトリス緩衝溶液内でも生成できることを明らかにした。一方、Kitsugi らは A-W glass-ceramics を生体内に埋入するとその表面に SiO₂ リッチな層は生成しないが、リン酸カルシウムの層が生成し、やはり自然骨と結合することを報告している。その後、Kokubo らはこのリン酸カルシウムの層は結晶質のアパタイトであることをマイクロ X 線回折測定により確認し、A-W glass ceramics 上に生成したリン酸カルシウムの層はトリス緩衝溶液では生成しないが、ヒトの血漿と無機イオン濃度がほぼ同等の溶液内で生成することを見出した。この Kokubo らによって提案された細胞やタンパク質などの有機成分を含まず、ヒトの血漿と無機イオン濃度がほぼ同等に調節された溶液を疑似体液(SBF)と呼ぶ。ヒトの血漿および SBF の無機イオン濃度を Table4-4-1 に示す。この SBF 内で生成したアパタイト層を薄膜 X 線回折(TF-XRD)、フーリエ変換型赤外分光(FTIR)、SEM、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて更なる解析を行った結果、SBF 内で生成するアパタイト層が生体内の骨塩と類似していることが明らかとなった。そして後に、Al₂O₃ は SBF 内でリン酸カルシウムの層を生成せず、生体内でも自然骨と結合しないことが確認された。上記の結果を踏まえ、Kokubo らは 1991 年に人工的に作られた材料が生体内で自然骨と結合するための必須条件は、

生体内に埋入した材料表面に骨類似アパタイトが生成することだという説を提唱し、この骨類似アパタイトの層は SBF 内で生成することが可能であると説いた。つまり、骨中に埋入すると骨類似アパタイト層を形成することで周囲組織と直接化学的に接合する生体活性という性質を有するかどうかは SBF 内でアパタイト層が生成するかどうかで予想できると説いたのである。それ以来、多くの研究者がこの SBF を用いて生体活性評価を行っている。SBF を用いた生体活性評価は、簡便であり、困難な動物実験を減らすことが可能な方法と考えられている。2003 年には生体材料の生体活性を評価する試験用の溶液として国際標準化機構(ISO)に提議されている。

Table 4-4-1 Ion concentration of SBF ⁵⁶⁾

Ion species	Concentration [mol/m ³]
Positive ions	
Na ⁺	142.0
K ⁺	5.0
Mg ²⁺	1.5
Ca ²⁺	2.5
Negative ions	
Cl ⁻	147.8
HCO ³⁻	4.2
HPO ₄ ²⁻	1.0
SO ₄ ²⁻	0.5

4-4.2-2.2 生体活性評価に使用した HAp 焼結体

使用した試料の結晶配向性を XRD 測定(Rigaku, JMTD-4.5T50/20SP cat. No. 2035G403)によって、試料表面を構成する粒子の粒度分布を硝酸で腐食した試料の SEM 観察画像の画像解析(Keyence Corp., VE-7800 および Olympus, analysis 5.0)によって調査した。尚、本試験では 1573K (1300℃)で焼結した、試料直径約 12mm、厚さ 1-2mm 程度の試料を用いた。

XRD 測定結果

4-4.1 項の方法で作製した結晶配向性の異なる 3 種の HAp 焼結体の XRD 測定結果を Fig.4-4-4 に示す。無磁場で成形した試料(以降 control)の測定結果からは(002)面のように c 面に対応する面や(300)のような a 面に対応する面、更に(211)面や(112)面など、様々な結晶面のピークが観察され、HAp(JCPDS #73-0293, Fig.4-4-5)の回折パターンと類似していた。このことより、結晶がランダムな方向を向いており、理想的な無配向試料が作製されていると考えられる。それに対し、磁場を印加しながら成形した 2 つの試料の測定結果には大きな差が見られた。脱水方向と平行に静磁場を印加した試料に関しては無磁場にて作製された control と比べ、a 面に対応する(300)面や c 面と垂直な(hk0)面のピークが強く現れており、逆に(002)面のように c 面に対応するピークが顕著に小さくなっていた。一方、石膏型を回転させつつ脱水方向と垂直に静磁場を印加して作製した試料では c 面にあたる(002)面や(004)面のピークが非常に強く現れ、その他の結晶面のピークは全体的に大幅に抑えられていた。以上のことより、磁場中で成形された HAp 焼結体が a 面または c 面に高度な結晶配向性を有していることが確認された。

試料表面の粒度分布測定結果

SEM 画像の画像解析により測定した試料表面における粒度分布を Fig.4-4-6 に示す。測定結果は各試料で 82-104 個の粒子から得ている。どの試料においても全粒子のうち 90%以上の粒子が 2-20 μ m の範囲に存在し、平均粒径は $11.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ であった。このことから、粒子径の観点からは試料間で大きな差はないことが確認された。

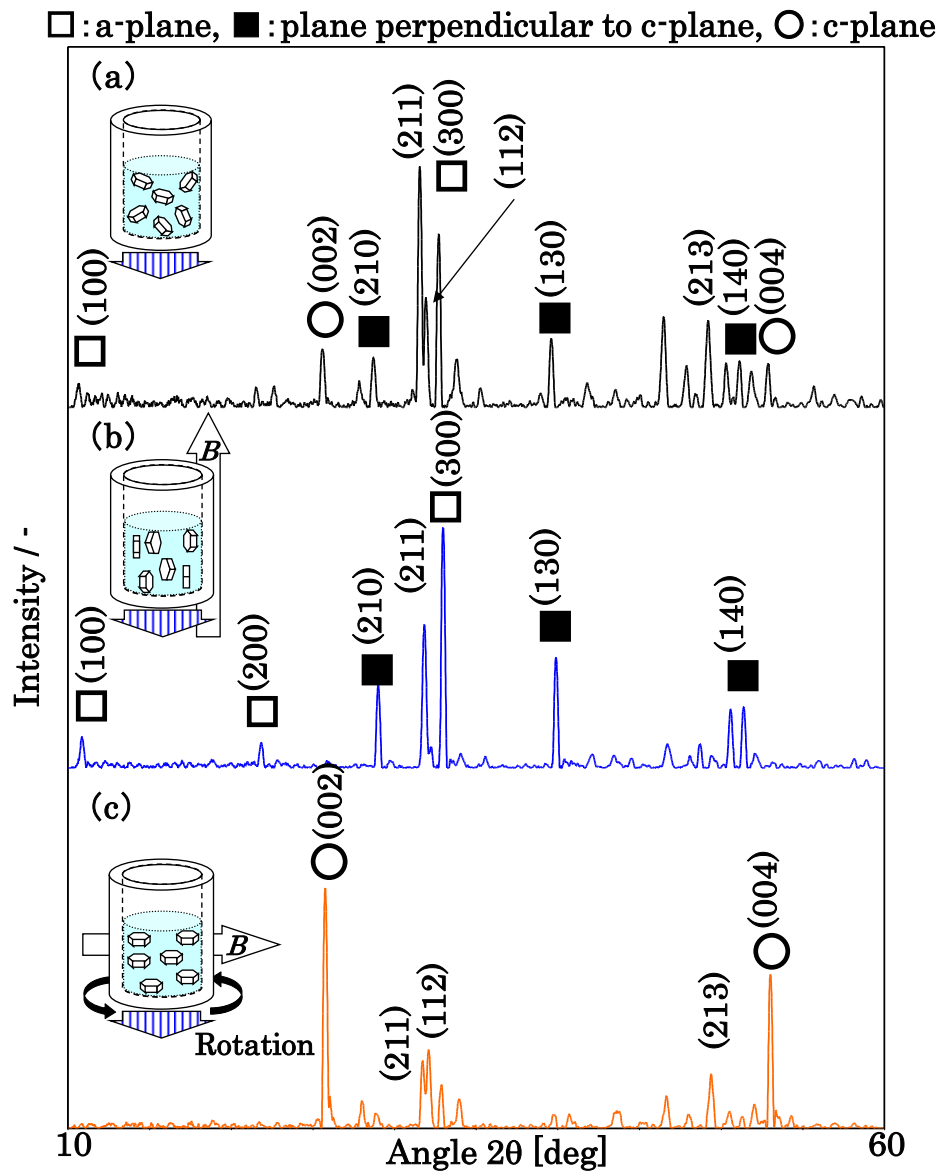


Fig. 4-4-4 XRD pattern of samples used for SBF immersion test³³⁾

(a) Without magnetic field

(b) With vertical static magnetic field

(c) With horizontal magnetic field and mold rotation

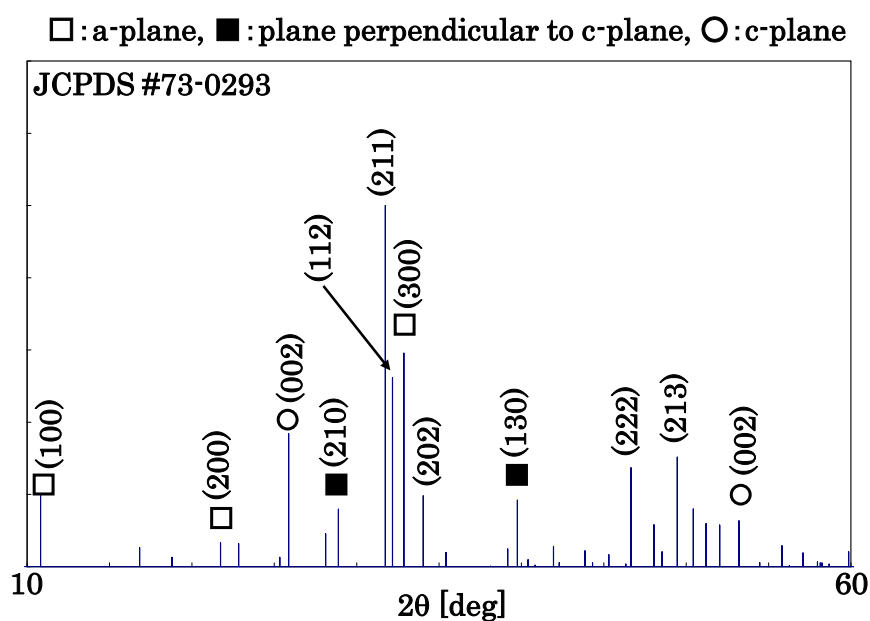


Fig. 4-4-5 Reference XRD pattern of HAp

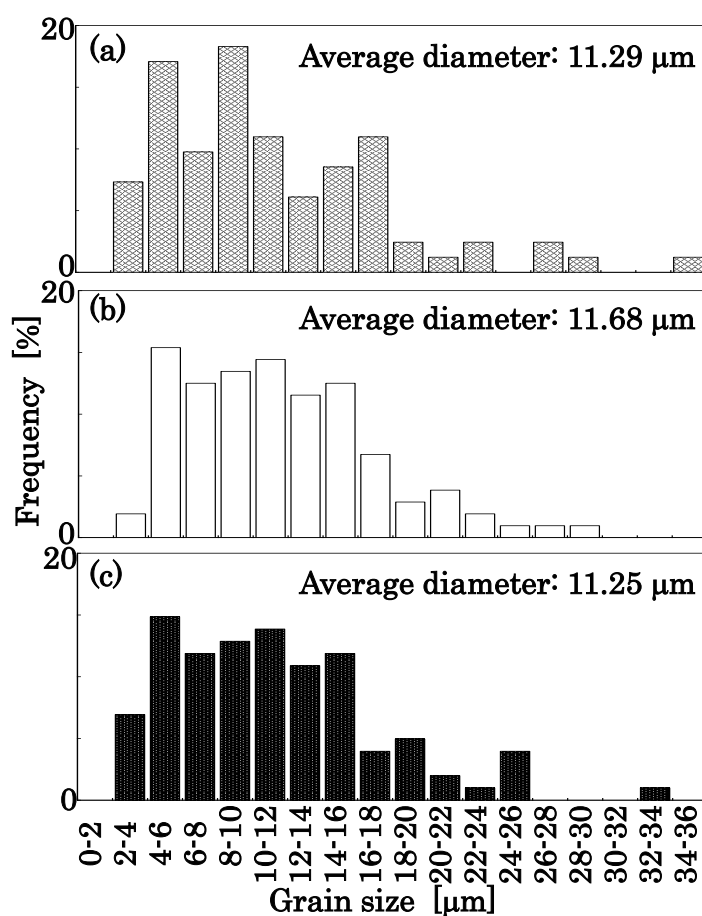


Fig.4-4-6 Grain size distribution of samples used for SBF immersion test³²⁾

(a) Control, (b) a-plane oriented, (c) c-plane oriented samples

4-4.2-2.3 生体活性評価試験

前述の特徴を持つ試料の表面粗さ影響を極力小さくするため、5, 1, 0.3 μm のアルミナ粒子を順に用いて、試料表面のバフ研磨を行った。その後、試料を洗浄し、シャーレ内で SBF に浸漬した。この際、SBF の温度を 37℃に保持するため、シャーレはインキュベーター内に静置した。浸漬してから 12, 24, 48, 72h 経過した後、シャーレから各試料を回収し、その破面の様子を SEM により観察した。得られた SEM 画像から析出物の析出形態、析出開始時間および析出厚みを調査した。析出厚みは各試料表面で生成した析出物を、各試料の 8-12 枚の SEM 画像それぞれからランダムな 2 点(計 16-24 箇所/試料)において測定した。得られたデータから結晶配向した試料上における析出厚みの 95%信頼区間を算出するとともに、異なる結晶配向性を示す 2 種類の試料上における析出厚みの平均値に関して有意差検定を行った。また、control 上の析出厚みに関しては SBF 浸漬 12, 24, 48, 72h 後それぞれにおける測定値の分布を先ほどの a 面および c 面の 95%信頼区間と照らし合わせて比較した。

4-4.2-3 結果

SBF に浸漬 12, 24, 48, 72h 後の a 面配向および c 面配向試料破面にて観察し、測定した析出厚みの平均値およびそれぞれの 95%信頼区間を Fig.4-4-7 に示す。これより、a 面および c 面に配向した試料の析出厚みの 95%信頼区間は重なっていないことが示され、c 面配向試料表面の方が a 面配向試料表面より厚く析出することが分かった。また、この差を統計的に評価するために行った有意差検定の結果も合わせて図中に記した。浸漬 24h 後以外では、有意水準 1%でも差があることが言え、浸漬 24h にいたっても有意水準 5%であれば差があると言えることが分かった。

次に Fig.4-4-8 に SBF 浸漬 12, 24, 48, 72h 後の control 上において測定された析出厚みのプロットを a 面および c 面配向試料の 95%信頼区間とともに示す。ここから、無配向な control の表面における析出厚みは広範囲に分布しており、a 面配向および c 面配向における析出厚みの範囲を跨いで分布していることが分かった。

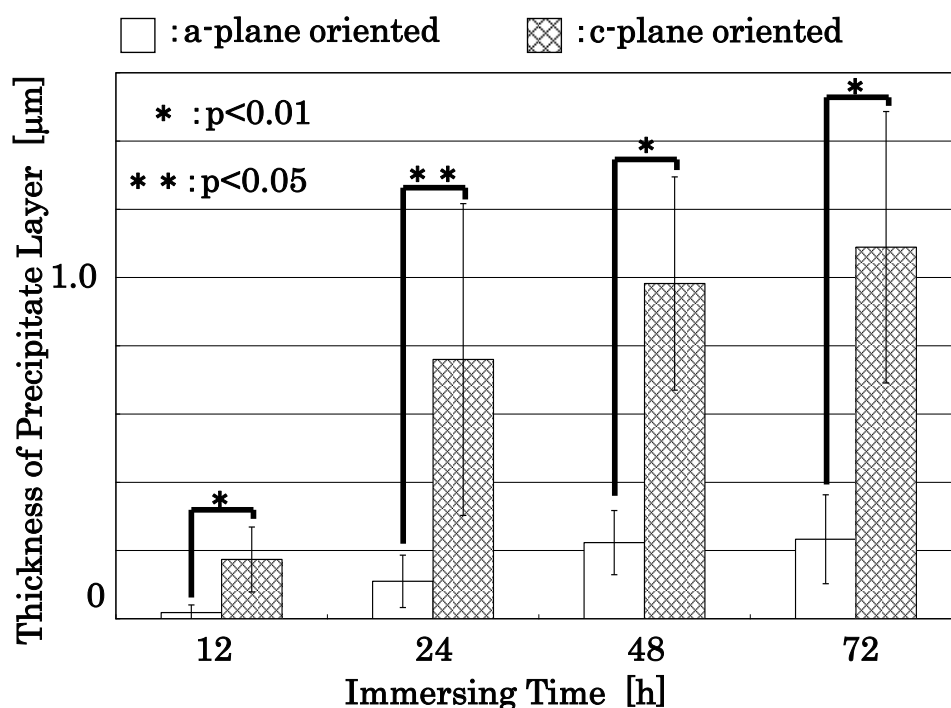


Fig. 4-4-7 Relation between immersing time and thickness of precipitation layer³³⁾

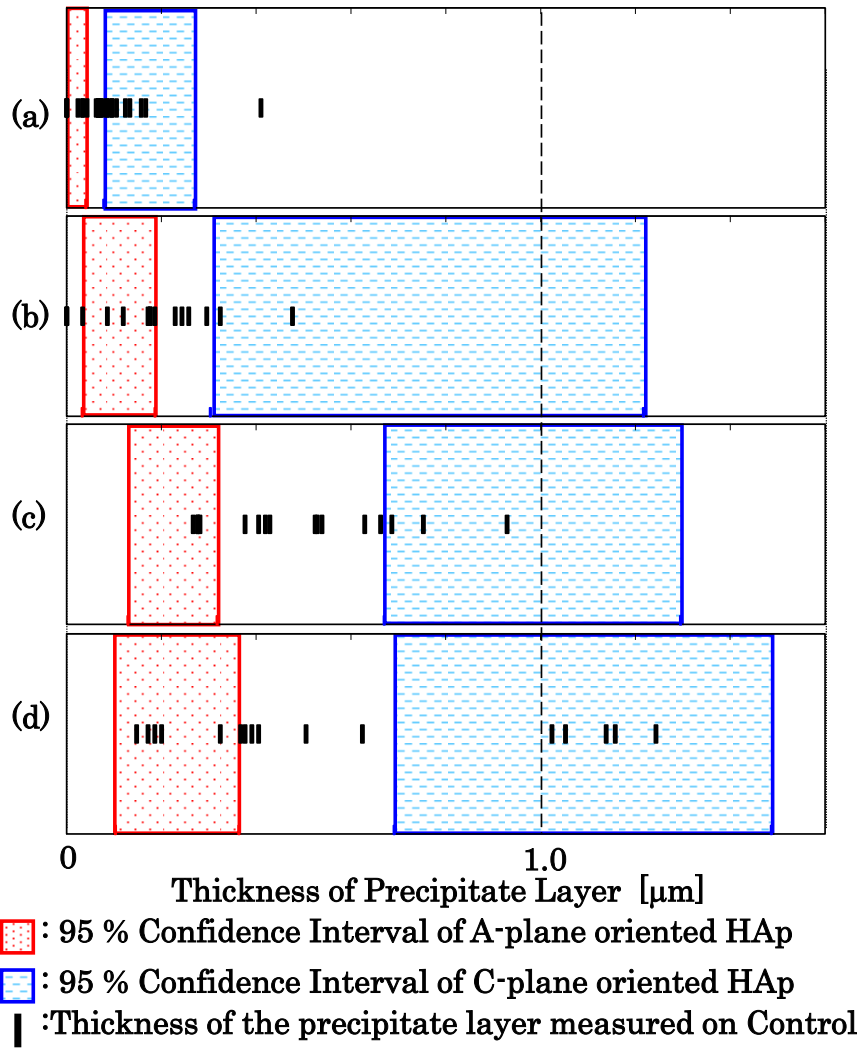


Fig. 4-4-8 Thickness of precipitate layer formed on control immersed in SBF
 Immersion time (a) 12 h, (b) 24 h, (c) 48 h and (d) 72 h.

4-4.2-4 考察

析出厚みに対する結晶配向の影響

SEM 観察の結果より、a 面配向試料よりも c 面配向試料表面に析出物が厚く生成した。これは、結晶成長のメカニズムの違い、あるいは結晶面による表面電荷の違いによる可能性が考えられる。Onuma ら⁶⁹⁻⁷¹⁾は原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、二つの結晶面における結晶成長を in-situ 観察している。彼らによると、a 面は最初にステップ成長が起こり、やがてそれが二次元核生成との組み合わせになるのに対し、c 面は最初から二次元核の多核成長であり、螺旋成長などは起こらないと報告している。このような結晶成長メカニズムの違いが、結晶配向性を制御した本研究で用いた試料上でも生じたと考えられる。一方、HAp の各結晶面は構成元素の違いによって表面電荷が異なると言われており、この表面電荷の違いが本研究の結果を引き起こしたとも考えられる。Tanahashi ら⁶⁶⁾は自己組織化単分子膜(SAM)を用いて SBF 内での析出層の生成に対する官能基の影響を考察している。彼らの研究によると負に帯電したリン酸基($-\text{PO}_4\text{H}_2$)やカルボキシル基($-\text{COOH}$)を有する SAM はアパタイト層の生成を強く誘発したのに対し、正に帯電したアミノ基($-\text{NH}_2$)を有する SAM は強く誘発しなかったことを明らかにした(析出速度: $-\text{PO}_4\text{H}_2 > -\text{COOH} \gg -\text{NH}_2$)。また、Yamashita ら⁶⁷⁾はアパタイトを白金板で挟み、高電圧をかけることにより分極させることが可能であることを見出し、SBF と比べ濃度が 1.5 倍濃い 1.5SBF 内で負に帯電した表面と正に帯電した表面における析出挙動を観察し、負に帯電した表面ではアパタイト層の析出が加速されたことを報告している。更に、Kim ら⁶⁸⁾は焼結された HAp のゼータ電位は、低温で焼結するほど強い負の値を示し、SBF 内でのアパタイト層の析出がより短時間で観測されたと報告している。そして、この析出したアパタイト層はまず Ca リッチ、そして Ca 欠損と交互に表れたことから、負のゼータ電位を有する表面は SBF 中の Ca イオン・ PO_4 イオンを交互に引き寄せることによってアパタイト層の析出が起こり、Ca イオンをより強く引き付ける強い負のゼータ電位を持つ試料上で析出が早まったと考察した。本研究でも a 面配向試料表面では HAp の a 面の Ca イオンによって正に帯電し、c 面配向試料表面では c 面の PO_4 イオンによって負に帯電していると考えられている。このため、Fig.4-4-9 のようになると考えられる。Kim らと同様に c 面配向試料表面は負に帯電することで SBF 中の Ca イオン(Table4-4-1 参照)を引き寄せ、析出物の層が短時間に生成し、その層が厚く成長したと考えられる(Fig.4-4-9(b))。逆に a 面配向試料表面は正に帯電していたため、SBF 中最も多く存在する塩化物イオン(Table4-4-1 参照)を引き付けてしま

い、結晶成長が阻害された可能性がある(Fig.4-4-9(a))。本結果では、析出層の析出速度は、c 面配向試料の方が a 面配向試料と比べて大きいため、c 面の方が a 面より短期間に骨と接着することを示唆しているものと思われる。

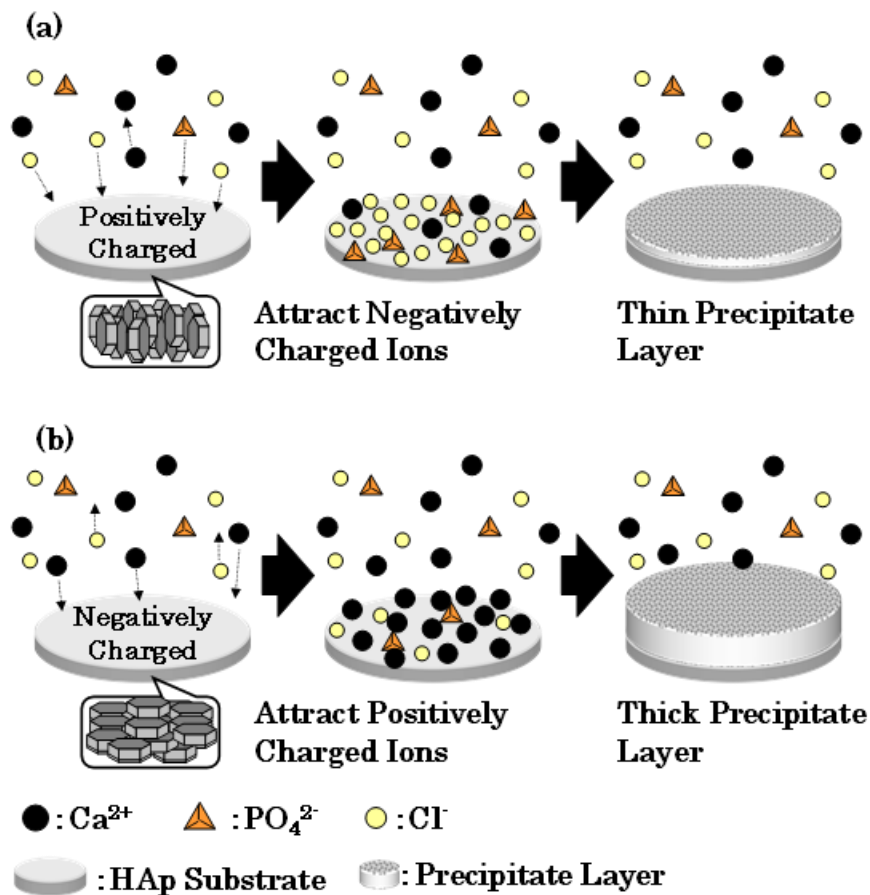


Fig. 4-4-9 Anticipated mechanism of precipitate layer formation

(a) a-plane Oriented Sample Immersed in SBF

(b) c-plane Oriented Sample Immersed in SBF

無配向な表面における析出厚みの分布に対する考察

Fig.4-4-7 の結果から、control 上での析出厚みは浸漬 12h の約 $0.4\mu\text{m}$ の点と浸漬 24h の $0\mu\text{m}$ の点の 2 点以外は、浸漬期間によらず a 面配向試料上の析出厚みの 95%信頼区間の最小値と c 面配向試料上の析出厚みの 95%信頼区間の最大値の間で広く分布している様子がみられた。これは、析出挙動が結晶面に大きく依存していることを示していると考えられる。つまり、析出厚みは表面を構成している個々の結晶面によって異なっているということである。実際、SBF に 12h 浸漬した無配向試料の上面を観察した SEM 画像からは析出層が試料表面に均一に析出しておらず、析出している部分としていない部分が存在した。また、これらの部分の形状は多角形を形成しており (Fig.4-4-10(a))、エッチングした試料の SEM 画像に見られた個々の粒子形状に類似していた (Fig.4-4-10(b))。このことから、アパタイト層の析出能力は試料表面に表出している結晶面ごとに差があり、その析出厚みはそれぞれの結晶面の性質に依存することが予想された。これは前述した結晶成長のメカニズムの違いによって説明が可能であると思われる。つまり、a 面では初めにステップ成長が起こり、途中から二次元核の生成が生じるため、析出層は緩やかに成長し、最表面は比較的平滑になることが考えられる。これに対し、c 面では最初から既に多くの二次元核が同時に生成する二次元核の多核成長であるため、析出層の表面は a 面と比べ凹凸が激しくなることが予想される。これに加え、c 面配向試料表面における析出層の析出速度が a 面配向試料表面のそれと比べ、遥かに大きいいため、この表面の凹凸により顕著な差が現れたと考えられる。実際、c 面配向試料表面で測定した析出厚みの標準偏差は a 面配向試料表面で測定した析出厚みの標準偏差の 2 倍であった。c 面配向試料上の析出厚みの方が a 面配向試料の析出厚みよりも 95%信頼区間が大きかったのではこのためと考えられる。

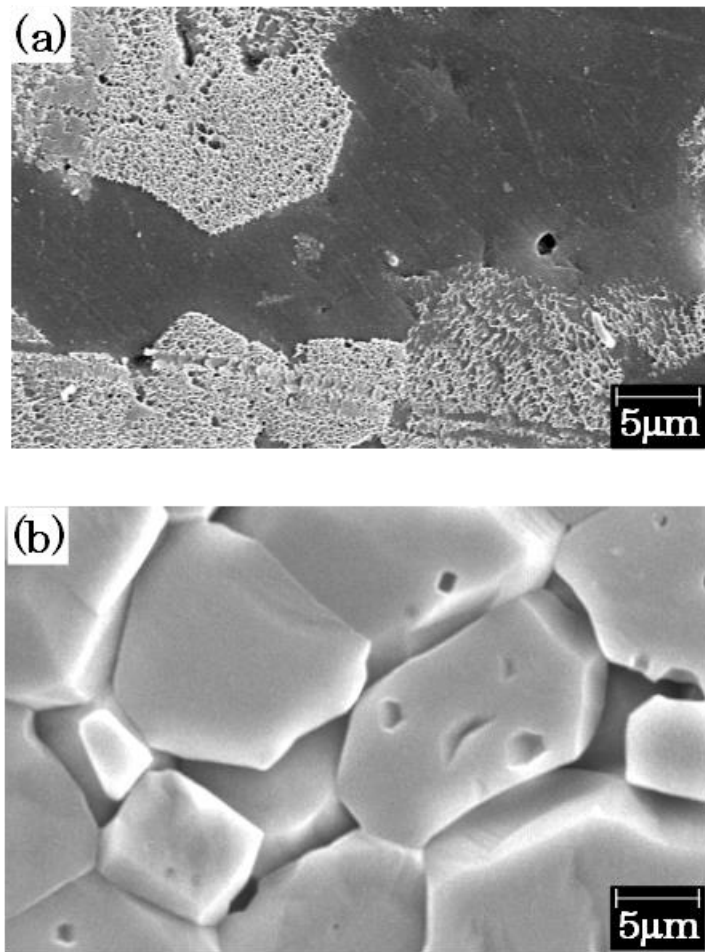


Fig. 4-4-10 SEM Image of top surface of control³²⁾

(a) Immersed in SBF for 12 h

(b) Etched with Nitric Acid

4-4.3 結晶配向した HAp 焼結体の生体親和性評価

4-4.3-1 目的

生体親和性は生体内で毒性を示さず、身体となじむ性質である。このため、細胞を培養し、その細胞が材料表面に接着、分化、増殖するか確認することにより、生体親和性を評価できる。そこで、本研究では結晶配向性を制御した HAp 焼結体表面で骨芽細胞様細胞を培養することで、HAp が示す生体親和性の結晶配向方向に対する依存性を明らかにすることを目的とした。

骨芽細胞は骨の主成分である HAp やコラーゲンを多く産出し、新しい骨を作製する役割を担い、古い骨を壊す細胞(破骨細胞)の発生を監視し、その活動を制御している細胞である⁷²⁾。骨芽細胞は 間葉系幹細胞から分化するが、材料表面との接着性不良の場合、骨芽細胞にはならず、脂肪細胞に分化する(Fig.4-4-11)⁷³⁾。このため、細胞の接着は増殖性およびその細胞の活性といった機能に深く影響を及ぼすため、重要である。細胞の接着は、必ず材料表面上に吸着されたタンパク質の層中のアミノ酸の一部を介して接着する⁷³⁾。細胞を接着する機能を有するタンパク質を細胞接着タンパクと呼ぶ。骨芽細胞の場合、フィブロネクチンやラミニン(Fig.4-4-12)といった細胞接着タンパクを介して材料表面と接着する(Fig.4-4-13)。本試験では、短時間培養した際の細胞接着率やその後の細胞接着形状、および接着後に一定期間培養した骨芽細胞の活性度を評価することを通して、生体親和性の評価を試みた。

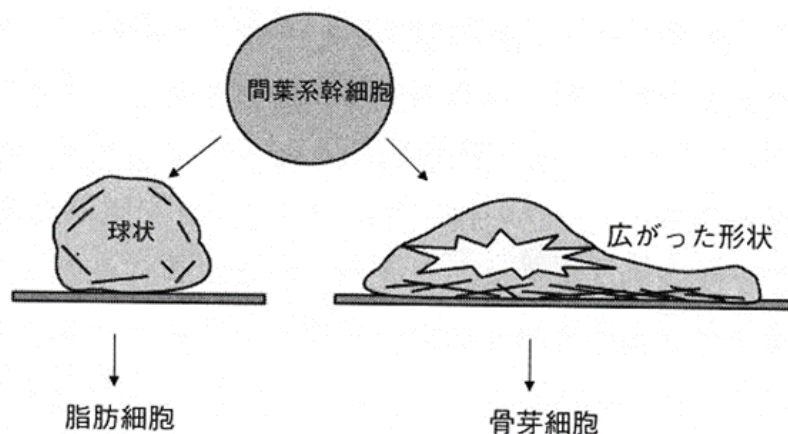


Fig. 4-4-11 Relation between differentiation and cell attachment of mesenchymal stem cells⁷²⁾

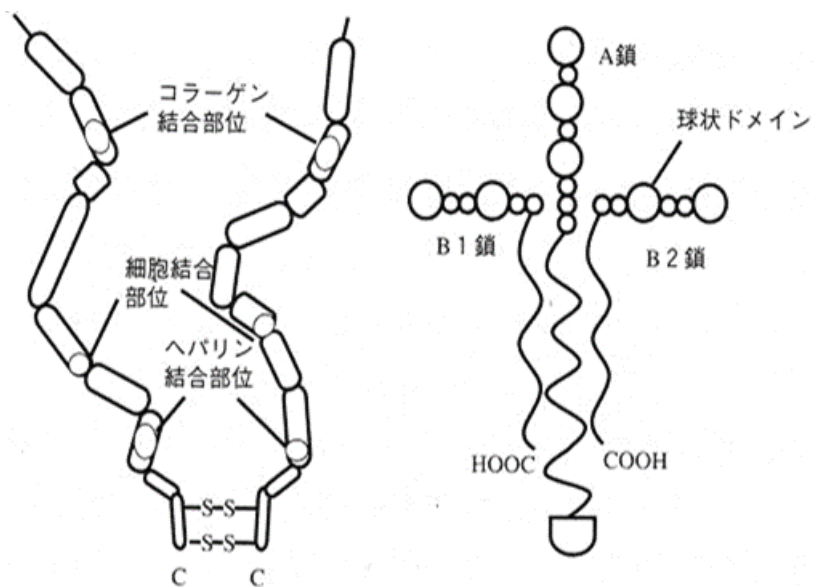


Fig. 4-4-12 Structure of Fibronectin and Laminin⁷³⁾
 (a) Fibronectin, (b) Laminin

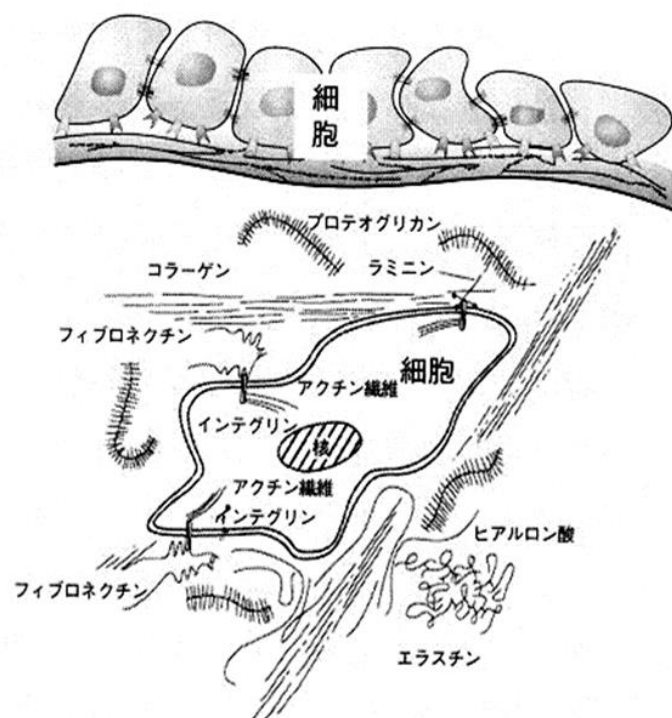


Fig.4-4-13 Binding Mode Between Cell and Substrate ⁷³⁾

4-4.3-2 方法

4-4.3-2.1 培養する細胞の準備

本研究ではマウス由来骨芽細胞様細胞 MC3T3-E1(Riken Bioresource Center, RCB1126)を骨芽細胞のモデルとして用いた。まず、約 193K (-80℃)に凍結保存され、休眠状態にある MC3T3-E1 の入ったセル用バイアルを 37℃前後の温水中で素早く融解させ、クリーンベンチ内でパストゥールピペットを用いてセル用バイアル内部の細胞を懸濁し、予め培養液 4mL を入れておいたコニカルチューブに移して軽く混合した。上記の培養液は、 α -MEM(Sigma Aldrich)200mL に非動化处理によって補体を失活させたウシ胎児血清(FBS; Sigma Aldrich)22.5mL および抗生物質としてペニシリン-ストレプトマイシン(Sigma Aldrich)4mL を混合したものをを用いた。その後、1000rpm で 3min 間、室温にて遠心分離を行い、上澄み液をパストゥールピペットで細胞を吸わないよう注意して取り除いた。細胞と残りの溶液をパストゥールピペットで懸濁(ピペッティング)し、予め培養液を 4mL 加えた直径 60mm の滅菌ディッシュ 2 枚に細胞が均質になるように撒いた(以下、播種)。播種 3 日後の細胞の位相差顕微鏡による観察画像を Fig.4-4-14(a)に示す。この図より細胞が基板と接着し、伸展している様子が見られる。播種後は、培養液を 2 日ないし 3 日に 1 度の頻度で交換した。細胞がディッシュ内で飽和前(細胞密度が 90%程度)の状態(サブコンフルエント, Fig.4-4-14(b))に達したディッシュに対しては、継代作業を行った。

継代作業とは、細胞を変質させないために、ディッシュが飽和に達する前に、一度細胞を回収し、新しい培養液に数を減らして播種する作業であり、以下の手順で行った。サブコンフルエント状態のディッシュに入った培養液を培養液交換時と同様にして回収し、駒込ピペットで二価イオンを含まないリン酸緩衝液 Dulbecco's Ca, Mg-free phosphate buffered saline(PBS(-))2mL によって細胞を洗浄した。洗浄作業は 2 回繰り返し行った。次に冷凍庫から取り出したトリプシン/EDTA (PET; Sigma Aldrich)を温水中で素早く融解させ、ディッシュに 4mL 滴下して細胞をディッシュから剥離した。この際、PET は細胞を溶かしてしまうため、細胞が剥がれた後に、培養液を 4mL 加え、混合することで PET を失活させた。得られた単一細胞からなる細胞浮遊液をパストゥールピペットでコニカルチューブに回収し、播種のときと同様に遠心分離し、上澄み液を取り除いた。残りの溶液と細胞をピペッティングし、得られた細胞浮遊液を、予め培養液を 8mL 加えた直径 100mm のディッシュに均質になるように播種した。その後は、このサブコンフルエントなる度に同様の操作を行った。

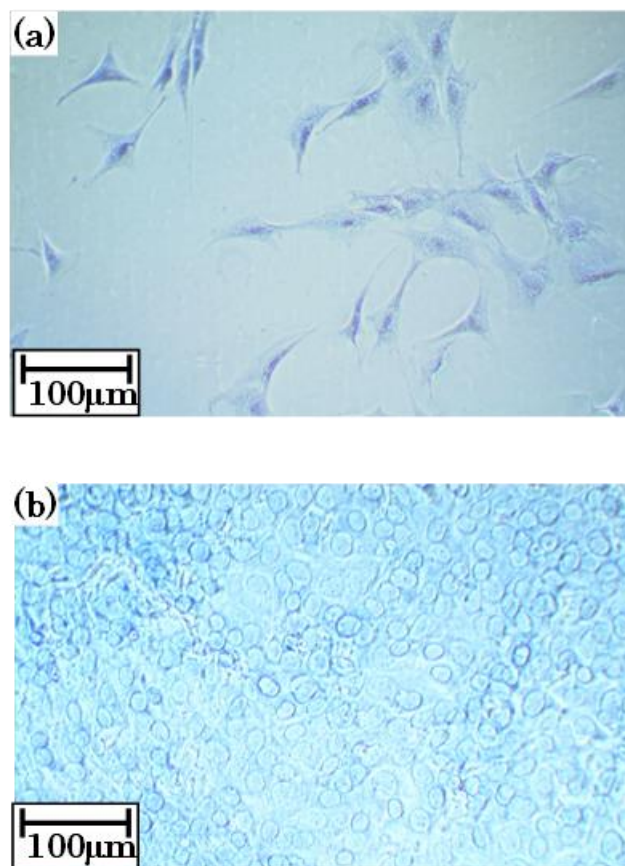


Fig. 4-4-14 Phase-contrast microscope image of MC3T3-E1 cells incubated in petri dish

(a) 3 days after semination, (b) Subconfluent state

4-4.3-2.2 生体親和性評価に使用した HAp 焼結体

各種 HAp 焼結体の XRD 結果を Fig.4-4-15 に示す。生体活性評価に使用したのものとほぼ同様の配向性を有することが分かる。尚、本試験に使用した試料は 1473K (1200°C)にて 3h 焼結したものであり、その直径および厚みはそれぞれ $10.8 \pm 0.4\text{mm}$ 、 $1.3 \pm 0.1\text{mm}$ であった。細胞培養実験を行うにあたり表面粗さの影響を極力小さくするため 5, 1, $0.3\mu\text{m}$ のアルミナ粒子を順に用いてバフ研磨を行った。その後、滅菌するため、 121°C 、15min 以上に設定したオートクレーブ装置にかけ、更に 30min 以上紫外線滅菌を施した後、細胞培養試験に使用した。

Table 4-4-2 に研磨後の各配向試料の幾何学的に計算した密度および気孔率を示す。

気孔率は、HAp の理論密度を 3.15 として計算を行った。この結果より、細胞培養に用いた試料の密度には大きな差は無いことが分かった。また、全て気孔率が 5%程度であったため、試料を緻密体であるとみなし、接着への気孔の影響は無視できるとした。

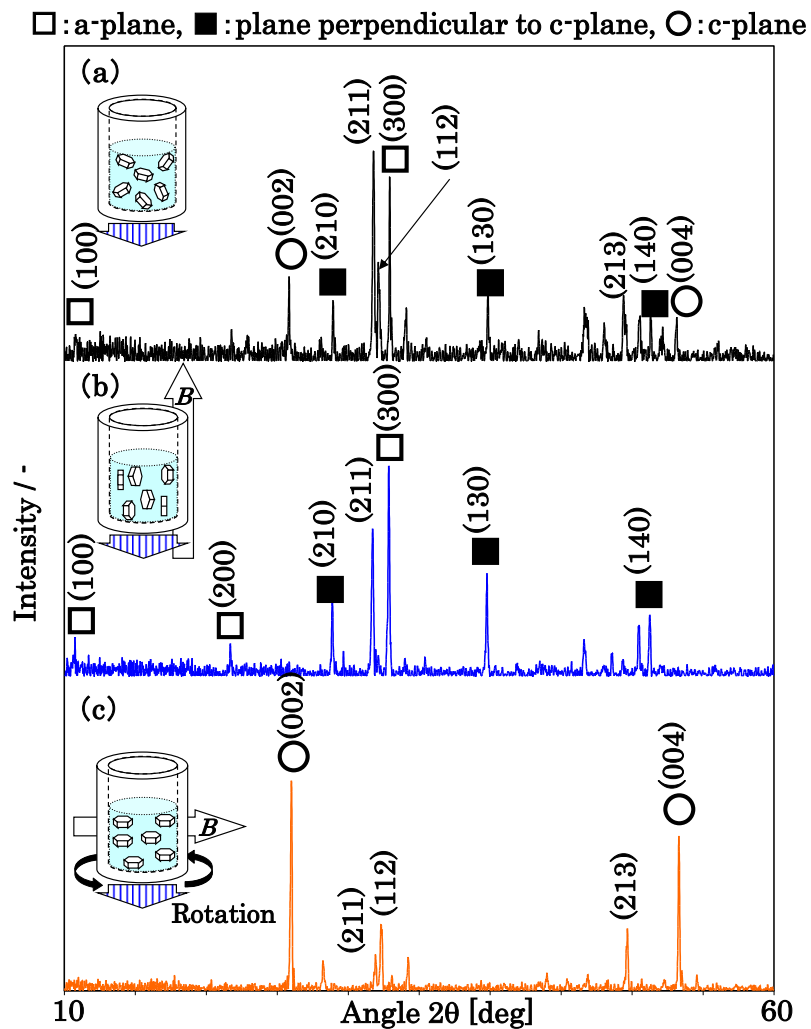


Fig. 4-4-15 XRD pattern of samples used for cell culture test³³⁾

- (a) Without magnetic field
- (b) With vertical static magnetic field
- (c) With horizontal magnetic field and mold rotation

Table 4-4-2 Density and porosity of substrates used for cell culture test

Type of Substrate	A-plane Oriented	C-plane Oriented	Control
Density [g/cm ³]	2.99	2.98	2.97
Porosity [%]	5.12	5.49	5.67

4-4.3-2.3 培養 3h 後の細胞接着性評価試験

細胞の接着性はその後の分化・増殖性、活性といった機能に深く影響を及ぼす。このため、早期な細胞接着は生体親和性を評価する上でも重要な因子と考えられる。そこで、細胞培養を短時間行い、細胞の接着効率を調査した。短期間における細胞の接着は 3h 程度で起こるという Liu らの報告⁷⁴⁾から、培養時間は 3h とした。細胞の接着・増殖と培養期間の関係を記した図を Fig.4-4-16⁷⁴⁾に示す。

異なる結晶配向性を示す 3 種の HAp 焼結体をバフ研磨した表面が上に向くように事前に紫外線滅菌した 48 ウェルマルチディッシュ(各ウェルの直径 12mm)内に設置した。そして、継代と同様の手順により培養中の細胞を回収し、細胞浮遊液を得た。尚、このとき使用した細胞は解凍後 2-4 回継代したものをを用いた。この細胞浮遊液内の細胞数を改良ノイバウエルという器具を用いて数え、その結果から細胞数が 10⁴ 個/mL のオーダーになるように細胞浮遊液を調整した。そして、各試料の入ったウェルに試料表面が浸る程度に少量の培養液を先に加え、それぞれにオーダーが 10⁴ 個/well となるように細胞を播種した。播種後、マルチディッシュを炭酸ガス濃度 5%、温度 310K に保持した CO₂ インキュベーター内に静置した。そして、播種した細胞数を確認するため、使用した細胞浮遊液の余りを用いて実際の播種数を改良ノイバウエルにより確認した。

各試料上で 3h 培養した後、PBS にて 2 回洗浄した。その後、エタノールを用いて細胞を固定し、50 倍に希釈されたギムザ染色液を用いて細胞の染色を行った。染色された細胞を光学顕微鏡(Olympus, PMG3)で観察し、その観察画像 5-8 枚から接着した細胞の密度を計算し、初めに播種した細胞が well 内で均一に接着した場合の細胞密度と比較することで初期接着効率を求めた。初期接着効率は(4-4-1)式より算出した。

$$\frac{(\text{観察画像内の培養3時間後の細胞数})/(\text{観察画像の面積})}{(\text{初期播種細胞数})/(\text{48ウェルマルチディッシュの面積})} = \text{初期の細胞接着効率} \quad (4-4-1)$$

尚、画像からの細胞数に関しては画像の上端と右端に掛かっている細胞は含め、下端と

左端に掛かっているものは除外した。Fig.4-4-17 に数え方を説明した概略図を示す。
最終的に、a 面配向と c 面配向試料上における初期接着効率の平均値に関して有意差
検定を行った。

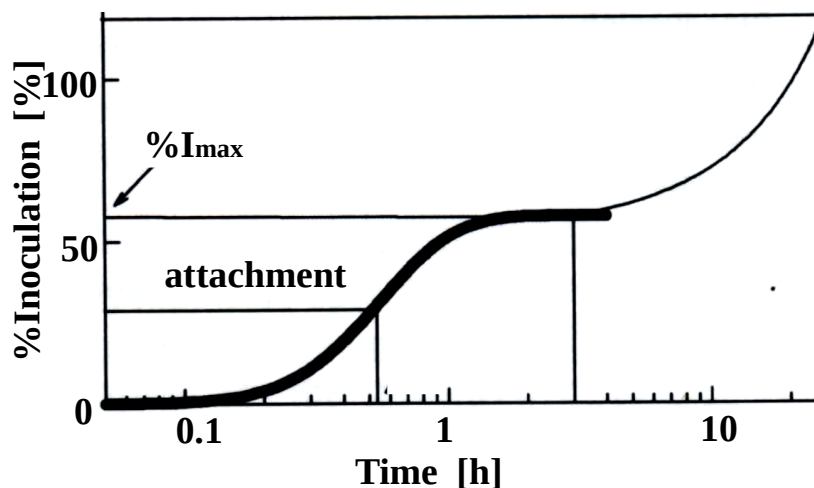


Fig. 4-4-16 Schematic illustration of cell attachment kinetics⁷⁴⁾

%I_{max} is the maximum percentage of a cell inoculum
that attaches to a surface from a sessile cell suspension.

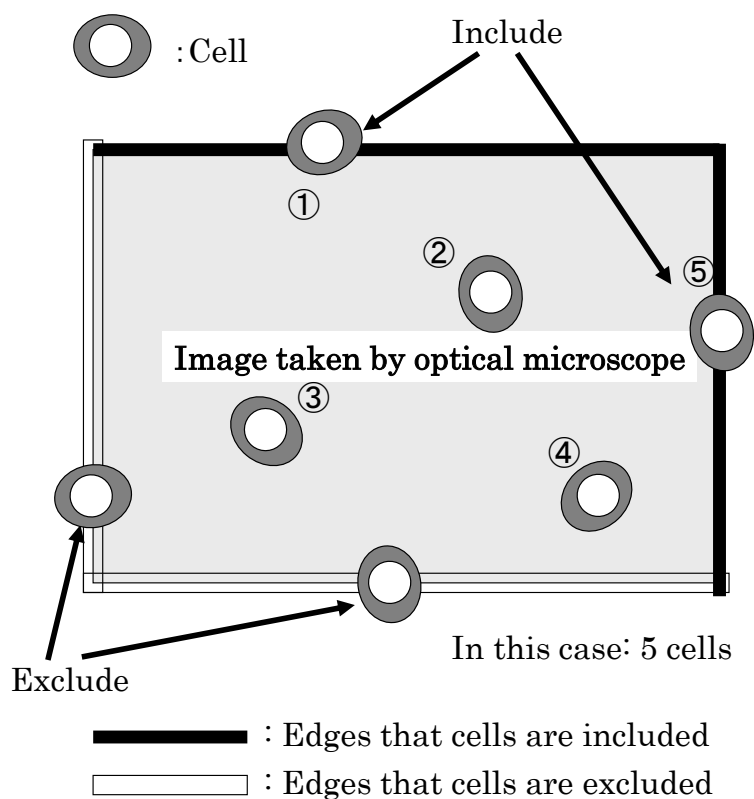


Fig. 4-4-17 Cell counting method

4-4.3-2.4 培養 24h 後の細胞接着形状評価試験

細胞は足場となる材料に接着した後、細胞質を伸展させる。そして、活発に分化・増殖を始める。この際、細胞は材料への接着性が良好な方が活発に活動する。このため、細胞の接着形状は細胞と材料との親和性を評価する上での一つの指標となると考えられる。そこで、24h 培養試験を行った際の細胞接着形状を調査した。

先の実験と同様の手法にて 24h の培養試験を行った。培養後も同様の処理にて細胞を固定し、その接着形状を試料間で比較した。a 面および c 面配向試料上における細胞の接着形状は光学顕微鏡画像を用いて単独で存在している接着細胞のアスペクト比により評価した。ここでのアスペクト比とは Fig.4-4-18 のように A, B を定義したときの B/A とした。

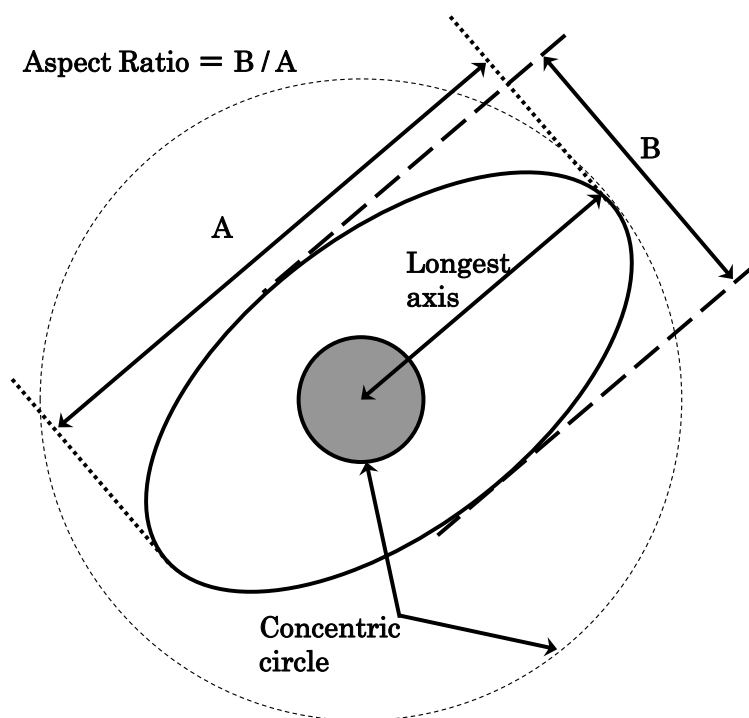


Fig. 4-4-18 Definition of aspect ratio of osteoblastic cells

A and B are parallel and perpendicular to the longest axis, respectively.

4-4.3-2.5 培養 168h 後のアルカリホスファターゼ(ALP)活性評価試験

ALP とは、生体膜に結合して存在する糖タンパク質であり、骨に特異なものは骨型 ALP と呼ばれる。1959 年に Burstone⁷⁸⁾が骨芽細胞に ALP 活性が認められることを報告した。この酵素は骨芽細胞膜に結合して存在し、石灰化部位において結晶形成を阻害するピロリン酸を分解するとともに、有機リン酸エステルを分解して無機リン酸濃度を上げることにより、骨形成を促進させる働きがあるとされている。このため、骨型 ALP は特に骨芽細胞による骨形成マーカーとして認知されている。そこで、骨芽細胞の骨型 ALP 活性を評価した。

先の実験と同様の手法により、168h の培養試験を行った。培養中は 2 日に 1 回培養液交換を行った。その後、TRACE&ALP Assay Kit (Takara)を用いて ALP 活性の評価を行った。168h 培養後、培養液をアスピレーターで取り除き、PBS にて 1 回洗浄した。次に PBS を取り除き、細胞抽出用溶液を各 well に 500 μ L ずつ加え、ピペッティングを行った。その後、細胞濃度が検査の適正域に入るように 4 倍に希釈し、ALP 用緩衝液を各 well に緩衝液と細胞抽出溶液が 1:1 となるように加え、37 $^{\circ}$ C(310K)に保持したインキュベーター内に 45min 静置した。反応停止液を先ほどの緩衝溶液と等量加え、呈色後に波長 405nm の吸光度を測定した。

4-4.3-3 結果

4-4.3-3.1 培養 3h 後の細胞接着性評価試験結果

光学顕微鏡によって各試料上を観察した画像の一部分を拡大したものを Fig.4-4-19 に示す。画像中の赤紫色の物体が染色された細胞の核である。この核の個数を先の Fig.4-4-17 の法則に則り数えた。計算により求めた初期の細胞接着効率を Fig.4-4-20 に示す。Fig.4-4-20 の結果を見ると、細胞の接着効率は 60-85%の間であり、Fig.4-4-16 にみられる値と類似の値を示していることが分かる。また、a 面配向試料の方が c 面配向したものと比べ初期の細胞接着効率が高いことが分かる。比較対象である無配向の control と比べて、初期の細胞接着効率は a 面配向試料の方が高く、逆に c 面配向試料の方が低かった。また、有意差検定の結果、a 面配向試料と c 面配向試料の接着率の差には有意水準 5%で差があると言えることが分かった。

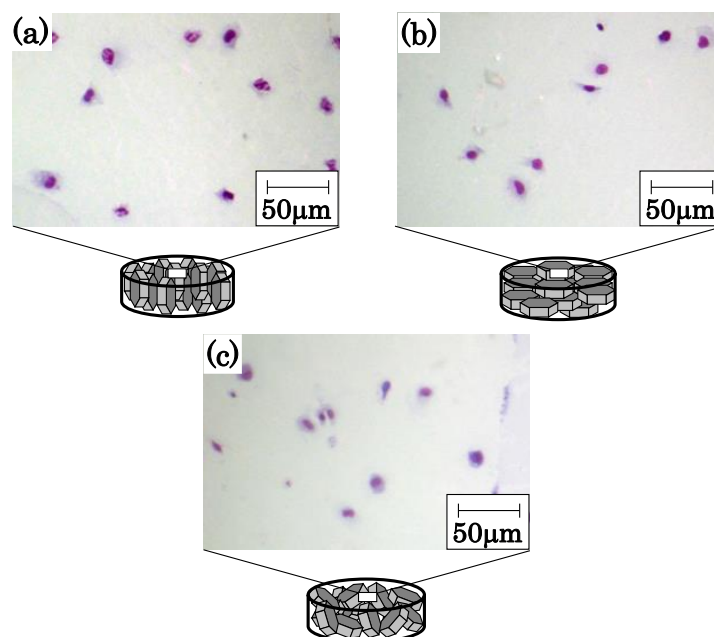


Fig. 4-4-19 Optical microscope image of MC3T3-E1 cells incubated for 3 h on the three substrates

- (a) MC3T3-E1 cells on a-plane oriented HAp
- (b) MC3T3-E1 cells on c-plane oriented HAp
- (c) MC3T3-E1 cells on control

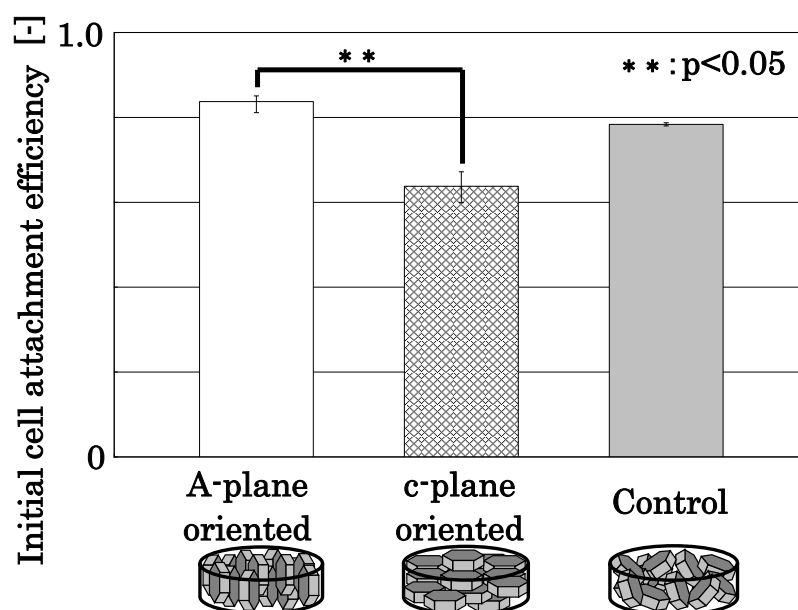


Fig. 4-4-20 Initial cell attachment efficiency on three substrates ³³⁾

4-4.3-3.2 培養 24h 後の細胞接着形状評価結果

Fig.4-4-21 に a 面配向、c 面配向および control の試料上で培養した MC3T3-E1 の光学顕微鏡画像を示す。Fig.4-4-21(a)が a 面配向試料、(b)が c 面配向試料、(c)が control 上での画像である。a 面配向試料と c 面配向試料上とは、細胞の伸展状態に明らかな差が見られた。また、control では両方の形状があるように見えた。細胞の接着形状は接着細胞のアスペクト比は周辺細胞と接していない細胞の画像から求めた。今回は細胞を各 3 個評価して得たアスペクト比の平均値を Table4-4-3 に示す。この結果より、a 面配向試料上では骨芽細胞のアスペクト比は 0.5 より大きいものに対し、c 面配向試料上では同アスペクト比が 0.5 より小さいことが分かった。

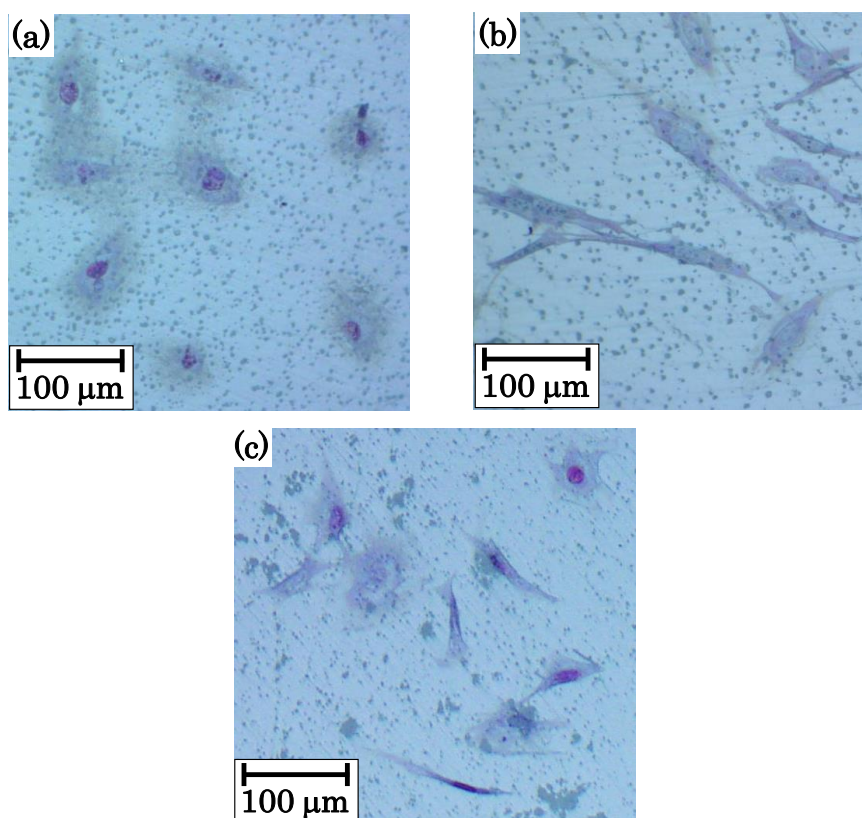


Fig. 4-4-21 Optical microscope images of cells incubated on substrates for 24 h ³³⁾

(a) A-plane oriented HAp, (b) c-plane oriented HAp, (c) control

Table 4-4-3 Morphology of MC3T3-E1 incubated for 24h

Type of Substrate	a-plane Oriented	c-plane Oriented
Aspect ratio B/A [-]	0.84	0.21

※The aspect ratio is defined in Fig.4-4-22

4-4.3-3.3 培養 168h 後の ALP 活性評価結果

アルカリ性緩衝液中では p-ニトロフェニルリン酸は ALP により加水分解し、p-ニトロフェニルとリン酸に遊離する。この p-ニトロフェニルはアルカリ性側では黄色(吸光波長 $\lambda=405\text{nm}$)を呈するため、405nm における吸光度を測定することにより、ALP を測定できる。それぞれの吸光度を測定した結果を Table4-4-4 に示す。A 面配向試料では吸光度は control と比べ大きな差はみられなかったが、c 面配向試料では著しく減少しているという結果となった。つまり、c 面配向試料上では ALP 活性が低いという結果となった。

Table 4-4-4 Light absorbance of wave length 405nm

Type of Substrate	A-plane Oriented	C-plane Oriented	Control
Adsorbance	0.866	0.666	0.879

4-4.3-4 考察

初期細胞接着率への結晶配向の影響

A 面配向試料の方が c 面配向したものとは比べ初期の細胞接着効率が高くなった(Fig.4-4-20)。この理由としては、次の 2 点が考えられる。1 つ目は表面電荷の違いによる効果、2 つ目はタンパク質の吸着能力の違いによる効果である。1 つ目の表面電荷の違いに関しては、緒言でも触れたように a 面では Ca が、c 面では PO_4 が主に表面を構成している。このため、a 面は正に、c 面は負に帯電しているとされている。Kizuki ら⁷⁵⁾は分極させた HAp の緻密体を用いて、細胞培養中期においては正に帯電した面で最も多くの細胞接着が見られ、逆に負で帯電した面では未処理の HAp と比べ少ない細胞接着が見られたことを報告している。本研究でも、正に帯電しているとされる a 面で構成された表面を持つ a 面配向試料で無配向よりも高い初期の細胞接着効率が見られ、負に帯電しているとされる c 面で構成された表面を持つ c 面配向試料で細胞の接着効率が無配

向に比べ、抑制されたという結果を得ている。このことから、本試験でも同様に、表面電荷の差が今回の結果を引き起こしていると考えられる。表面電荷の細胞接着に及ぼす影響としては細胞との間に働く静電力が考えられる。基板に接着する前の浮遊細胞は負に帯電している⁷³⁾と言われているため、正に帯電した a 面には引き付けられ、負に帯電した c 面では反発し、基板表面に細胞が接着しにくかったことが考えられる。

2 つ目のタンパク質の吸着能力の違いに関しては、HAp は結晶面により吸着されるタンパク質に差が存在することから、この違いが細胞接着に影響していると考えられる。Kawachi ら⁴⁰⁾は多面体状の HAp から成る多孔体と a 面の面積の広い針状の HAp からなる多孔体におけるアルブミン(BSA, 酸性タンパク質)と塩化リゾチーム(LC, 塩基性タンパク質)の吸着量の差を調査し、a 面の面積の広い針状の HAp からなる多孔体では LC の吸着量に変化が無かったのに対し、BSA の方では 2 倍以上吸着したことを報告している(Fig.4-4-22)。一般的に a 面では酸性タンパク質が、c 面では塩基性のタンパク質が吸着するといわれていることから、a 面配向試料では酸性タンパク質である BSA の吸着能力が c 面配向試料より高いことが予想される。BSA は本研究では培養液に添加している FBS 内に最も多く含まれる主要なタンパク質であることから、細胞培養実験中に a 面配向試料で多く吸着した可能性がある。一方で、Bernards ら⁷⁶⁾は HAp に骨シアロタンパク質、オステオポンチン、BSA をそれぞれ吸着させた際の MC3T3-E1 の接着に関して調査を行っている。彼らの結果によると BSA の存在下で HAp に対する最も多い細胞接着が見られ、BSA が細胞接着およびその増殖に影響を及ぼす可能性がある」と結論付けた。本研究においても BSA と親和性の高いとされる a 面において最大の細胞接着が見られたことから、この BSA の吸着能力の違いによって引き起こされている可能性が考えられる。これまでに、考察した効果を模式的に Fig.4-4-23 に示す。加えて、FBS には細胞接着タンパクも多く含まれている。細胞接着タンパクであるフィブロネクチンは a 面の方が接着しやすい酸性タンパク質であるため、細胞接着タンパクの影響もあるものと考えられる。

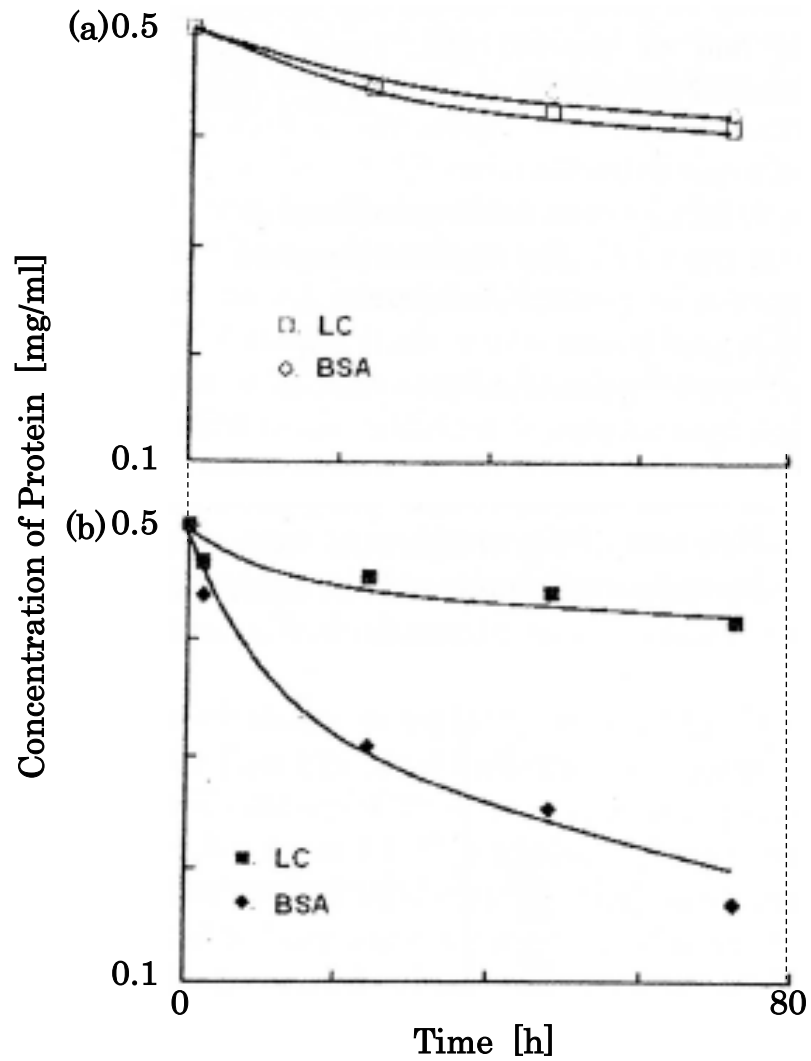


Fig. 4-4-22 Concentration changes of proteins after soaking samples into solution with proteins ⁴⁰⁾

(a) Isotropic HAp with polyhedral shape grains

(b) Anisotropic HAp with needle-shape grains

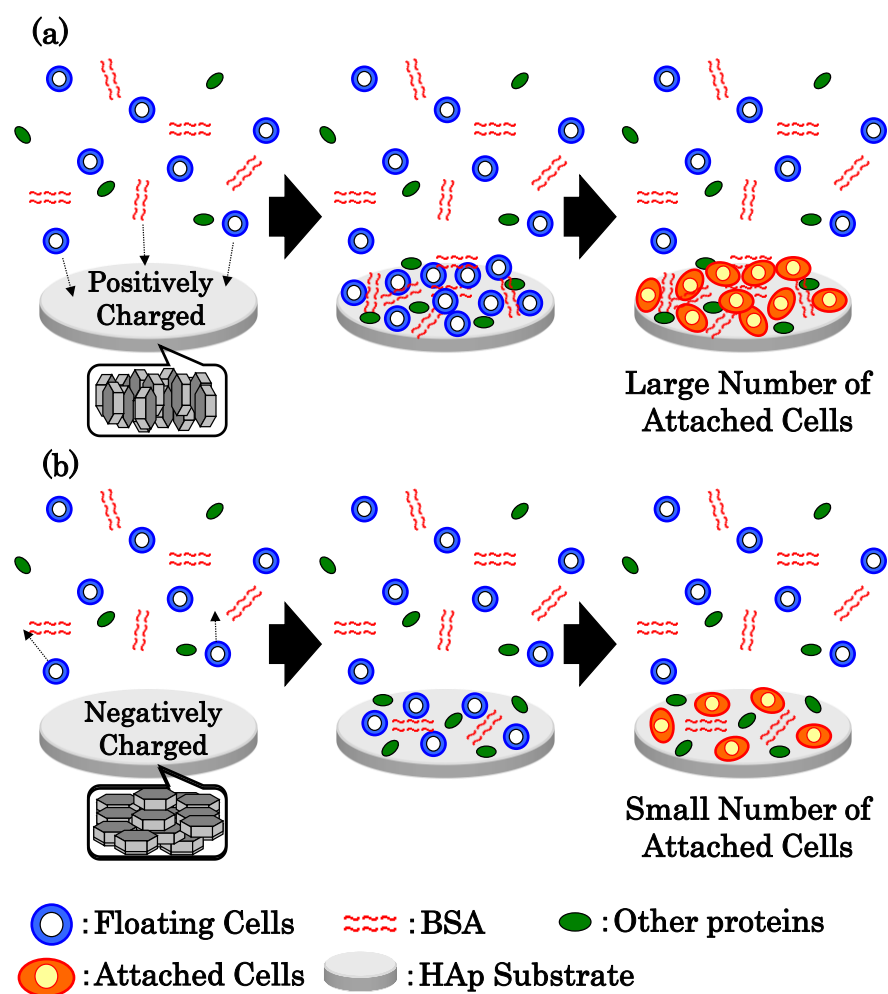


Fig. 4-4-23 Anticipated mechanism of initial cell attachment difference

(a) Cell attachment on a-plane oriented HAp,

(b) Cell attachment on c-plane oriented HAp

細胞接着形状への結晶配向の影響

アスペクト比の結果から、a 面上では骨芽細胞は放射状に接着するのに対し、c 面上では細胞が細長く伸展して接着してする傾向があることが示めされた。この細胞の接着形状の違いの理由として、次の二つの理由が考えられた。まず、一つ目は細胞接着タンパクと結晶面上の構成元素との親和性の違いである。これは細胞が接着・伸展する際に、基板と細胞をつなぐ接着タンパクの存在が重要となると考えられるが、フィブロネクチンのような細胞接着タンパクは c 面より a 面の方が吸着しやすいと考えられる。もう一つ目は初期接着からの培養期間の違いから来る細胞の成長段階の違いである。MC3T3-E1 は最初に基板に接着する時は紡錘形になり、やがて細胞基質を伸展させることで薄く広がっていくとされる⁷⁶⁾。本研究では初期の接着効率は c 面よりも a 面配向試料の方が高かったため、a 面では細胞同士が接着あるいは分化してから時間がある程度経過した細胞が、c 面では接着あるいは分化してからあまり時間がたっていない細胞が観察されている可能性がある。一方、一般的に細胞は細胞の成長を支える基板に接着すると球形から円盤状へと平坦になっていくと報告されている⁷⁷⁾。このことを踏まえると、a 面配向試料の方が、MC3T3-E1 との親和性が高い可能性が示唆される。現状では詳細な原因の特定は困難であり、細胞接着タンパクの吸着性などを考慮に入れた更なる調査が必要であるが、a 面配向の方が c 面配向試料よりも生体親和性が高い可能性が示唆された。

ALP 活性への結晶配向の影響

ALP 活性は c 面配向試料で最も低くなった。この原因としては以下の 3 つが考えられる。まずは、早期に接着した細胞数が少なかったことから、168h 経過後も c 面上で細胞数が少なく、結果検出された ALP が減少した可能性である。2 つ目は細胞の接着状態の差に起因する差である。A 面配向試料では c 面配向試料に比べ、培養 24h 後の段階で放射状に接着していたため、細胞の接着性がよく、個々の活性度が a 面配向試料上での方が高かった可能性が考えられる。最後に、血清中の BSA の影響である。Oba ら³⁾はゾル状の HAp(HAm)を用いて、HAm の BSA による前処理が骨芽細胞の ALP 活性に及ぼす影響について報告している。その結果、未処理の HAm は ALP 活性を抑制したが、BSA により前処理した HAm では僅かな抑制にとどまることを明らかにした。HAp の a 面の方が c 面と比べ BSA の吸着能力が高いことが示唆されているため、BSA が多く吸着したであろう a 面配向試料の方が c 面配向試料と比べ ALP 活性が高く現れた可能性があると考えられる。

4-4.4 BSA の吸着試験

4-4.4-1 目的

先の細胞培養の実験にて、細胞接着の一因は血清中の BSA の吸着によって引き起こされている可能性を指摘した。しかしながら、HAp の a 面が多く表出しているとされる針状結晶に関しては既に BSA の吸着量が増大することが報告されている⁴⁰⁾ものの、磁場によって結晶配向性を制御した試料でも同様に吸着量に差が存在するかは確認されていない。そこで、本研究では磁場を用いて作製した結晶配向性の異なる 3 種の試料表面における BSA の吸着量を調査することを目的とした。

4-4.4-2 方法

4-4.4-2.1 BSA 吸着性評価に使用した HAp 焼結体

本研究では a 面に高配向、a 面配向、c 面に高配向した HAp 焼結体を用いた。焼結温度、時間はそれぞれ細胞培養試験と同様の 1473K (1200℃)、3h である。Fig.4-4-24 に本研究で用いた試料の上面および裏面の XRD 測定結果を示す。A 面配向試料は a 面に高配向した試料に比べ(211)面のピークが強く残っており、配向度が僅かながら劣ることが分かる。また、幾何学的に計算して各試料の密度を求め、そこから気孔率を求めた。結果を Table4-4-5 に示す。これより、a 面配向と c 面に高配向した試料の気孔率は 10% 程度と大きな違いは無かったが、a 面に高配向した試料の気孔率は 20% 程度と他の 2 つと比較して 10% ほど高かった。気孔率 20% の場合、気孔の影響が大きいことが予想されたため、幾何学的な面積あたり比較するのは不適切な可能性がある。そこで、BSA の吸着量は試料の幾何学的に求めた表面積あたりおよび気孔率あたりの吸着量でそれぞれ評価することとした。また、本研究で用いた試料では配向した表面以外でのアルミニウムの吸着を最小限に抑えるため、試料厚みを 0.52mm 以下まで研磨し、結晶配向している上面の方が配向性を制御できていない側面と比べ、面積が 10^5 倍以上になるようにした。また、細胞培養試験に用いたものと同様に 5, 1, 0.3 μ m のアルミナ粒子を順に用いてバフ研磨を行った。その後、付着した可能性がある余分な油分などを取り除くため、炉内にて 773K (500℃) で 1h ほど熱処理してから吸着試験に使用した。

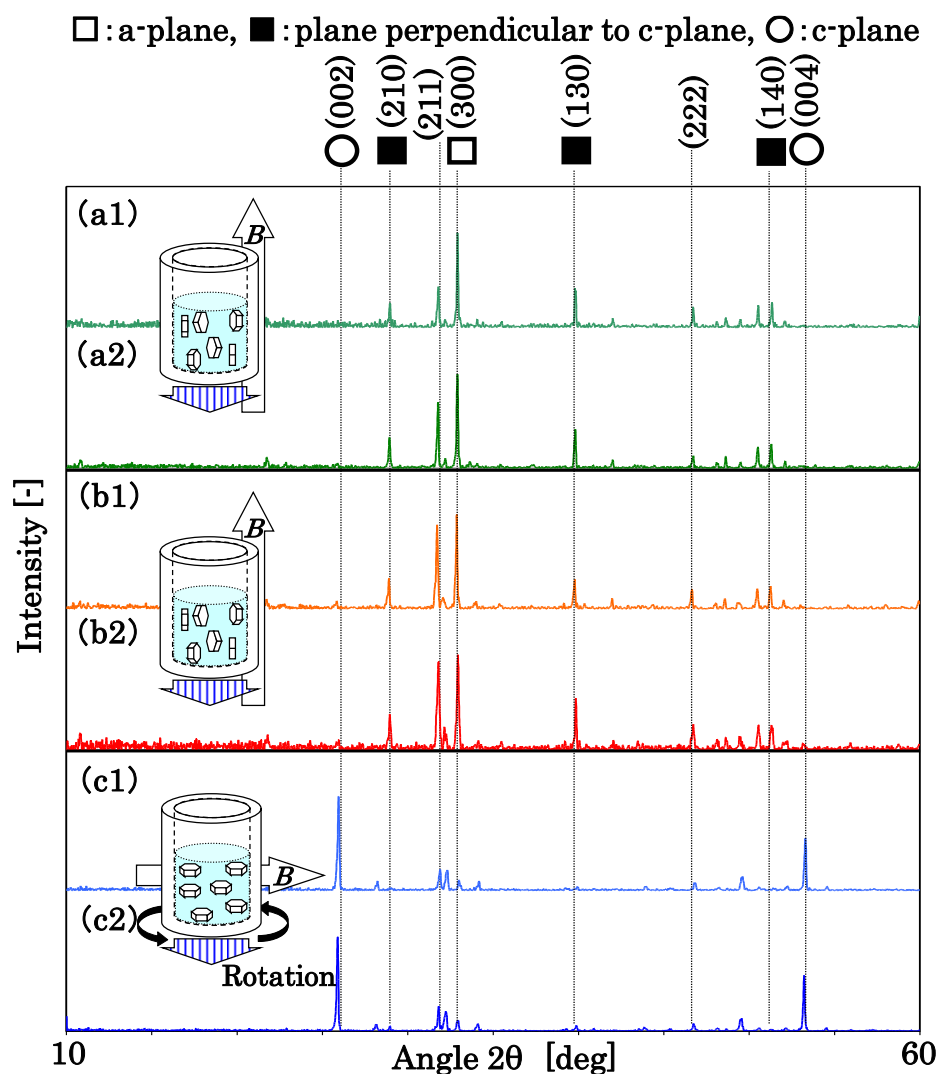


Fig. 4-4-24 XRD pattern of substrates for BSA adsorption test

Top (a1) and bottom (a2) surface of highly a-plane oriented HAp

Top (b1) and bottom (b2) surface of decent a-plane oriented HAp

Top (c1) and bottom (c2) surface of highly c-plane oriented HAp

Table 4-4-5 Density and porosity of samples used for BSA adsorption test

Type of substrate	Highly a-plane oriented	Decent a-plane oriented	Highly c-plane oriented
Density [g/cm ³]	2.51	2.79	2.77
Porosity [%]	20.30	11.57	12.14

4-4.4-2.2 BSA 吸着性評価試験

まず、BSA(Wako Pure Chemical Industry Inc., コーンフラクション V pH7)約 5mg を細胞培養実験で使用している α -MEM と同じリン酸濃度である 1mM リン酸緩衝液 (37°C、pH7.4)5mL に溶かし、更に 10 倍希釈することで 100 μ g/mL の BSA 溶液を準備した。この BSA 溶液を 1mM のリン酸緩衝液を 9mL ずつ加えたコニカルビーカーに 4 本に 1mL ずつ加えることで 10mg/mL となるよう希釈した後、37°Cに暖め、各コニカルビーカー内に試料を投入した。尚、1 本はチューブによる吸着を確認するため、試料を入れずにおいた(blank)。3h 後、上澄みを採取し、Bradford 法に基づいてマイクロ assay を試みた。この際、染色液はプロテインアッセイ染色液(BioRAD)を用いた。その後、吸光波長 595.0nm における吸光度を測定した(Hitachi, Spectrometry U-3410)。検量線は BSA の濃度が 0, 2, 3.6, 5, 7.2, 10, 20 μ g/mL となる基準溶液を用意して作製した。得られた検量線から、それぞれの上澄みに残った BSA の濃度を吸光度によって測定し、減少量を試料に吸着しているものとして BSA の量を算出した。

4-4.4-3 結果

Blank および試料を入れたコニカルチューブ内の上澄みの BSA 濃度を検量線より求めて、それを初期濃度から blank の吸着量を引いた値から引くことにより、それぞれの試料への吸着量を決定した。幾何学的な表面積あたりの BSA の試料への吸着量を Fig.4-4-25 に、気孔率あたりの BSA の試料への吸着量を Fig.4-4-26 に示す。この結果、c 面配向試料では吸着が殆ど確認されなかったのに対し、a 面配向試料では BSA の吸着量が確認された。また、a 面への配向性が若干高い試料でも気孔率あたりに換算した吸着量には大きな差は見られなかった。

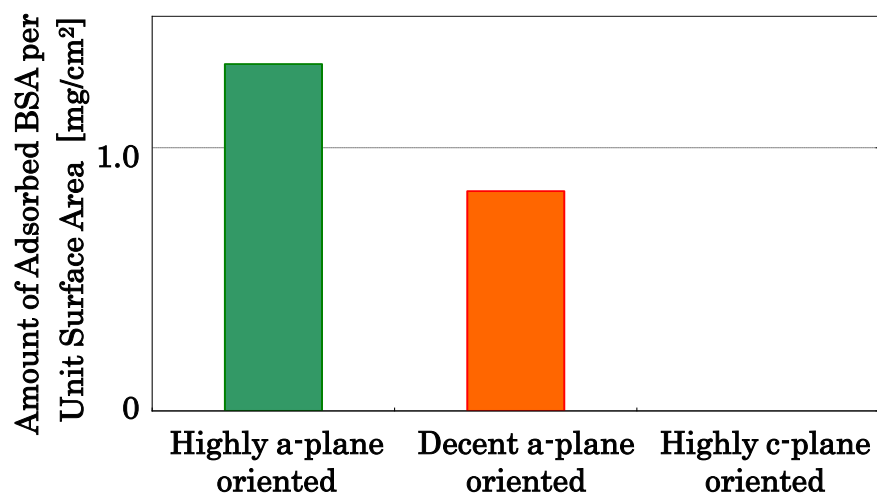


Fig. 4-4-25 Amount of BSA adsorbed on three samples per unit surface area

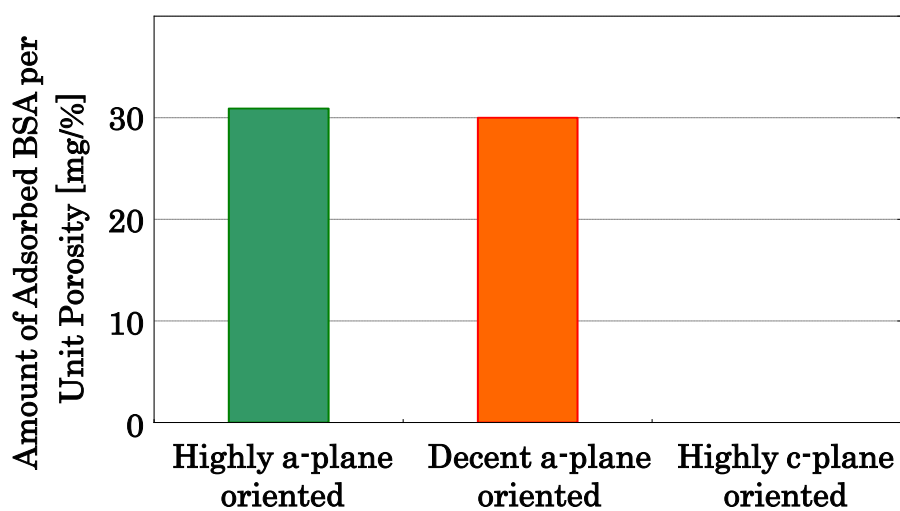


Fig. 4-4-26 Amount of BSA adsorbed on three samples per unit porosity

4-4.4-4 考察

本研究において、a 面配向試料では BSA の吸着が明らかに見られたが、c 面配向試料では殆ど見られなかった。これは 4-4.3 項で述べたように HAp の結晶面によって吸着されやすいタンパク質の差が現れていると思われる。前述したように BSA は酸性タンパク質であるため、酸性タンパク質を吸着しやすい a 面では吸着が起こったと考えられる。これは HAp の針状結晶と同じ傾向^{29,40)}であると言える。このことから、c 面配向よりも a 面配向試料の方が BSA を多く吸着することが確認された。このため、4-4.3 項における初期細胞接着や ALP 活性の差には BSA の吸着が関与していると考えられた。

また、a 面に高配向した試料と a 面配向試料とでは、a 面に高配向した試料の方が幾何学的な表面積あたりの BSA 吸着量が多かった。これは、a 面に高配向した試料の方が、BSA を吸着しやすい a 面の性質が強く表れた可能性がある。しかしながら、気孔率が大きく異なったため、幾何学的な表面積あたりの吸着量での単純な比較できない可能性もある。そこで、気孔率 1%あたりの吸着量で計算した結果から考察した。a 面に高配向した試料と a 面配向試料とでは、吸着量の差は非常に小さく、明確な違いは見られなかった。このため、この 2 つの試料間でみられた程度の配向度の差では表面に現れる a 面の割合に大きな差がなく、吸着量への影響が少なかった可能性も考えられた。

4-5 他のリン酸カルシウム系セラミックスへの磁場配向技術展開

4-5.1 目的

磁場によって結晶配向性を制御した HAp 焼結体を作製し、その生体活性や生体親和性といった性質を評価した結果、結晶配向方向による性質の差異が確認できた。例えば、生体活性は c 面配向した HAp の方が a 面配向した HAp より高いため、骨と接する部分には c 面を表出することで、接合を促進できると考えられる。このように、使用目的に合わせて結晶配向性を制御することで生体材料として高機能化できると考えられる。一方、他のリン酸カルシウム系セラミックスも異方的な結晶構造を有するため、異方性を示すことが予想され、実際に結晶方位や結晶配向方向によって性質が異なるという報告例がある^{16,26,62,63)}。このことから、他のリン酸カルシウム系セラミックスも磁場による結晶配向制御を行うことで、高機能化できる可能性がある。そこで、他のリン酸カルシウム系セラミックスのうち、 β -TCP と DCPD の磁場による結晶配向制御の可能か明らかにすることを目的とした。

4-5.2 結晶配向した β -TCP 焼結体の作製検討

4-5.2-1 方法

市販の β -TCP 粉末(Wako Pure Chemical Industries, Apatite beta-TCP)を解膠剤(Chukyo-yushi Co., Celuna D-305)を用いてイオン交換水内に分散させた。このとき、 β -TCP 粉末と解膠剤の混合比は重量比で約 6:1 とした。初期粉末の凝集した二次粒子を分解するために、この分散溶液を自動乳鉢(Nitto Kagaku Co. Ltd., Type ANM1000)で 5h 粉碎処理し、最終的なスラリーとした。

このスラリーを事前に作製しておいた石膏型に注ぎ込み、超伝導磁石(Sumitomo Heavy Industries, HF7.5-100VHT-100HT)のボア内に静置した。そして、脱水方向(鉛直方向下向き)と平行および垂直な方向に 10T の静磁場を印加してスリップキャストニングを行った。尚、脱水方向と垂直な方向に磁場を印加したものは石膏型を回転させながら磁場を印加した。更に比較用として無磁場にてスリップキャストニングした試料も成形した。本研究で行ったスリップキャストニングの各条件は HAp と同様である。脱水が完了した後、それぞれの条件で得られた成形体を 1 晩以上室温で完全に乾燥させ、無磁場・大気圧下において β - α 相変態温度($1433 \pm 40\text{K}$ ($1160 \pm 40^\circ\text{C}$))より低い 1323K ($1,050^\circ\text{C}$)にて 12h 焼結を行った。焼結後、 $\phi 1000$ まで研磨を行い、試料の上面の XRD 測定(Shimadzu Co., XRD-6100)を実施し、結晶配向性を調査した。

4-5.2-2 結果

スラリーの分散性

スラリーの一部を採取し、湿式粒度分布測定装置(HORIBA, LA-920)を用いて液中での粒度分布を測定した。また、スラリーの一部を乾燥させ、SEM(Keyence Corp., VE-7800)観察を行い、観察画像から一次粒子の粒子径を調査した。最終的なスラリーを乾燥させた粉末の SEM 観察結果を Fig.4-5-1 に示す。SEM 画像からは主に 0.2-1.5 μm の多面体形状の β -TCP の一次粒子が観察された。複数の SEM 観察画像から、計 219 個の一次粒子の粒子径を求め、一次粒子の粒度分布を推定した。湿式での粒度分布測定結果と、SEM で求めた一次粒子の粒度分布を Fig.4-5-2 に示す。湿式および乾式で測定した粒度分布の結果は比較的良好に一致することが分かった。

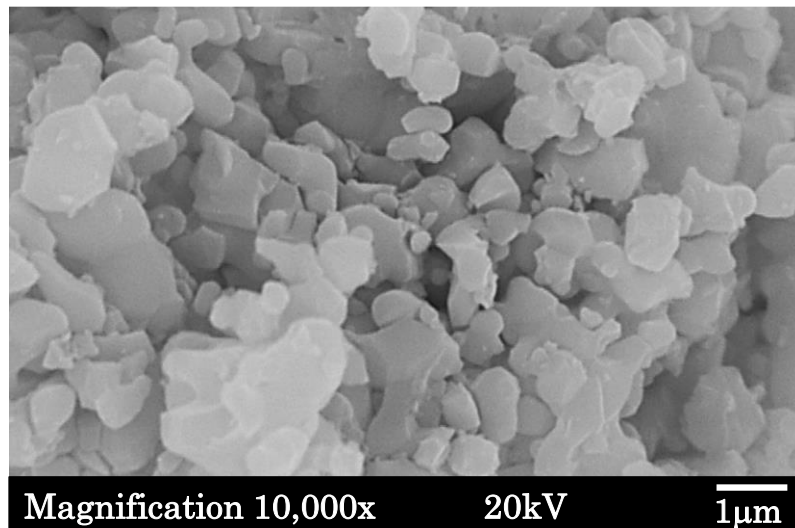


Fig. 4-5-1 SEM image of β -TCP powder pulverized for 5h³⁴⁾

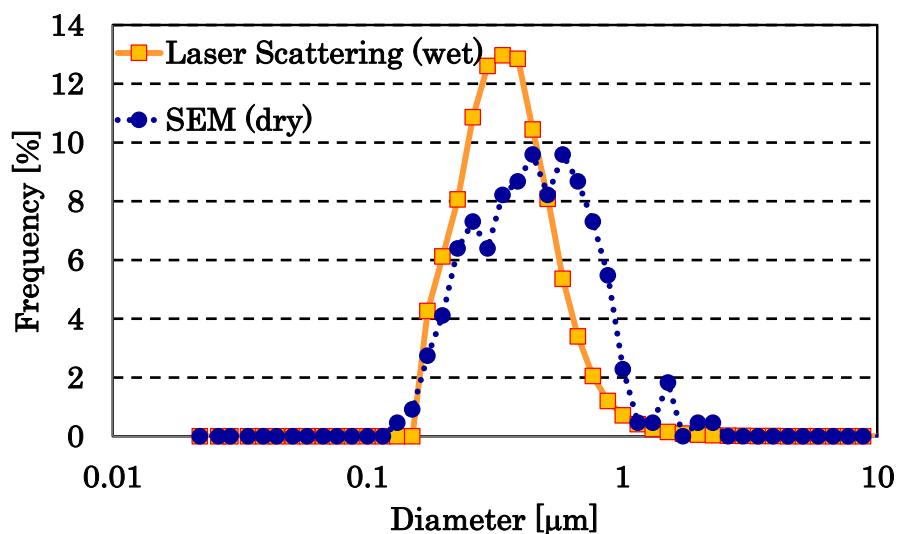


Fig. 4-5-2 Particle size number distribution of cast β -TCP powder³⁴⁾

焼結体の XRD 測定結果

3 種の条件で作製した XRD 測定結果を Fig.4-5-3 に示す。尚、面指数は六方晶系の面指数にて記した。無磁場で作製した試料(N-TCP)では多様なピークが検出され、ピーク強度も標準的な β -TCP の回折パターン(JCPDS#09-0169)に近い回折パターンが得られた。一方、脱水方向と平行に 10T の静磁場を印加した試料(V-TCP)では a 面に該当する(220)面のピーク強度が大幅に増大したが、回転させながら垂直に 10T の静磁場を印加した試料(H-TCP)では逆に(220)面のピーク強度が抑制されていた。

また、結晶配向性の評価指標として、3 章で用いた平均面角 θ_f ((3-4-1)式)を使用した。計算した結果を Table4-5-1 に示す。平均面角 θ_f は V-TCP>N-TCP>H-TCP の順となった。このことから、c 軸が磁場と垂直に配向することが示唆された。

Table 4-5-1 Calculated Values of Relative Facial Angle θ_f ³⁴⁾

JCPDS card	N-TCP	V-TCP	H-TCP
57.6 °	57.9 °	74.8 °	46.5 °

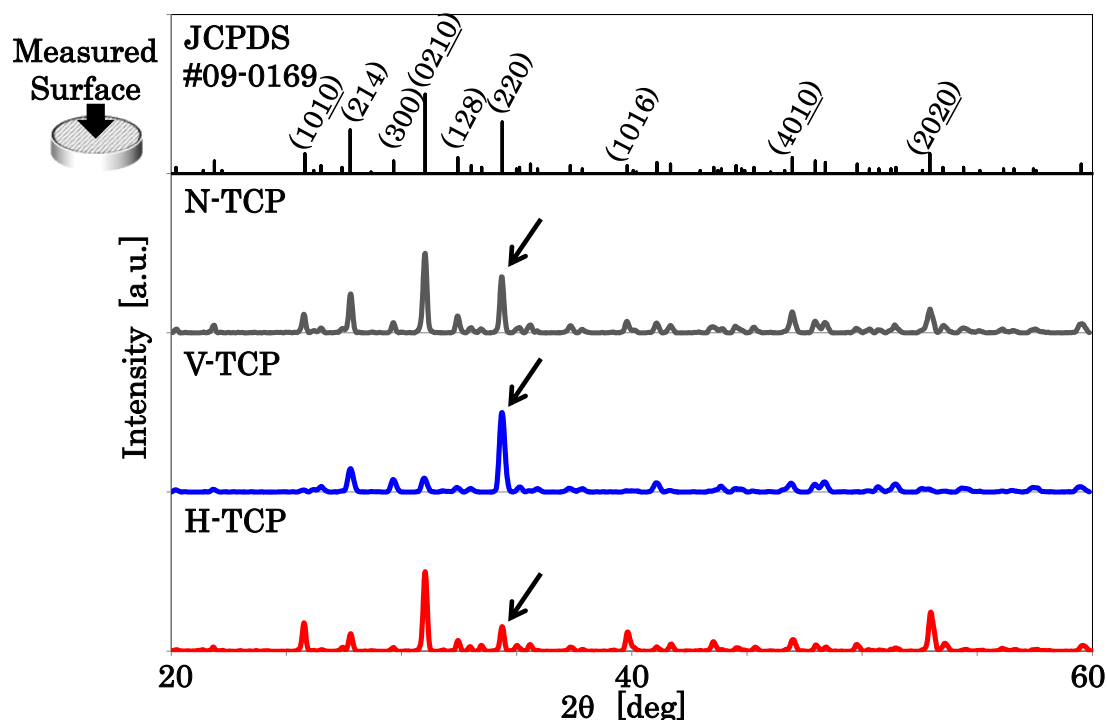


Fig. 4-5-3 XRD profiles of the three sintered samples³⁴⁾

4-5.2-3 考察

磁場による結晶配向に対するスラリーの状態

スラリーの分散性は結晶配向するための重要な要素である。凝集していると正味の磁気異方性が小さくなり、磁場による結晶配向が困難になる。Fig.4-5-2 において湿式で測定した粒度分布が乾式で観察した一次粒子から測定した粒度分布がよく一致していたことから、本研究で用いたスラリーは殆どの粒子が一次粒子の状態で分散していたと考えられる。このため、磁場による結晶配向には適した状態であったと考えられる。

β -TCP の結晶配向に対する磁場の影響

XRD 測定結果および平均面角 θ の計算より、c 軸が磁場に対して垂直に配向することが示唆された。そこで、Fig.4-5-3 に記載されている 9 つ結晶面について以下の(4-5-1)式を用いて V-TCP あるいは H-TCP の相対ピーク強度と N-TCP 相対ピーク強度との関係を比較した。

$$F_{VorH(hkl)} = \frac{I_{VorH(hkl)}}{I_{N(hkl)}} \quad (4-5-1)$$

ここで、 $I_{\text{VorH(hkl)}}$ および $I_{\text{N(hkl)}}$ は V-TCP または H-TCP および N-TCP それぞれの試料の XRD 測定における最強ピークの強度を 1 とした時の(hkl)ピークの相対強度である。9 つのピークの c 面からの角度を Table4-5-1 に、 F_{VorH} を比較した結果を Fig.4-5-4 に示す。Fig.4-5-4 より、V-TCP では明らかに a 面寄りのピーク強度が増大しており、逆に H-TCP では c 面寄りのピーク強度が増大していると分かった。このことから、 β -TCP は c 軸が磁場に対して垂直に配向することが明らかとなり、その磁化率は $\chi_{c\perp} > \chi_{c\parallel}$ であることが示唆された。つまり、 β -TCP の磁化困難軸は c 軸であることが分かった。

Table 4-5-1 Plane indices with their facial angles between c-plane³⁴⁾

Plane indices (h k l)	Facial Angle between C-plane [deg]
(2 2 0)	90.0
(3 0 0)	90.0
(2 1 4)	69.9
(4 0 10)	58.9
(1 2 8)	53.8
(0 2 10)	39.6
(1 0 10)	22.5
(2 0 20)	22.5
(1 0 16)	14.5

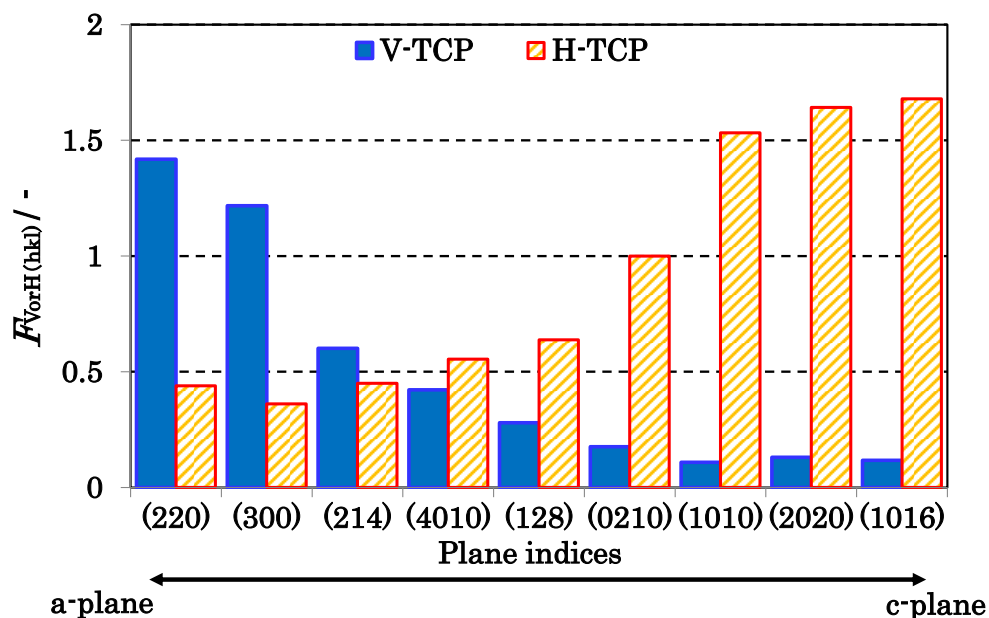


Fig. 4-5-4 Variation of normalized peak intensities on specimens cast under magnetic field ³⁴⁾

4-5.3 結晶配向した DCPD の作製検討

4-5.3-1 方法

4-5.3-1.1 粉末合成実験

DCPD に関しては粉末の合成から行った。まず以下 2 種類の溶液 A, B を用意した。

溶液 A

10g のイオン交換水にリン酸水素二ナトリウム(Na_2HPO_4 , Kishida Chemical Co.)3.00g を完全に溶解させ、透明な溶液 A を得た。

溶液 B

40g のイオン交換水に無水塩化カルシウム(CaCl_2 , Kishida Chemical Co.)1.47g を完全に溶解させ、透明な溶液 B を得た。

攪拌した状態の溶液 B に、およそ 5.5g の溶液 A を滴下し、室温で約 6h 攪拌し続けた。生成した白色の析出物をろ紙によって回収し、イオン交換水で洗浄した後、室温にて 1 晩乾燥させた。得られた粉末は XRD 測定(Shimadzu Co., XRD-6100)によって結晶相を、SEM 観察によって(Keyence, VE-7800)によって結晶の形態を確認した。

4-5.3-1.2 結晶配向バルク多結晶体作製実験

前述の DCPD の合成粉末を解膠剤(Chukyoyushi Co., Celuna D-305)を用いてイオン交換水内に分散させた。分散溶液を自動乳鉢(Nitto Kagaku Co. Ltd., Type ANM1000)で 1h 粉碎処理し、最終的なスラリーとした。このスラリーを事前に作製しておいた石膏型に注ぎ込み、超伝導磁石(Sumitomo Heavy Industries, HF7.5-100VHT-100HT)のボア内に静置した。そして、脱水方向(鉛直方向下向き)と平行方向に 0, 1, 2, 3T の静磁場を印加してスリップキャストイングを行った。また、0, 3T の条件に関しては、分散性の向上を狙い、直前に超音波を 20min 印加したスラリーでも同様に成形を行った。試料上面の XRD 測定(Shimadzu Co., XRD-6100)を実施し、結晶の配向性を確認した。

4-5.3-2 結果

4-5.3-2.1 粉末合成結果

合成した DCPD 粉末の XRD 測定結果を Fig.4-5-5 に、SEM 観察結果を Fig.4-5-6 に示す。XRD 測定の結果は標準的な DCPD 粉末の回折パターン(ICDD, JCPDS#72-0713)に非常によく一致しており、DCPD が単相で得られたことが分かる。また、SEM 観察の結果より、粉末は 2-10 μm 程度の板状結晶が生成しており、積み重なって凝集している様子が観察された。板状結晶の最も広い面は XRD 測定結果および先行研究^{60,79)}の結果より(0k0)面であると考えられた。

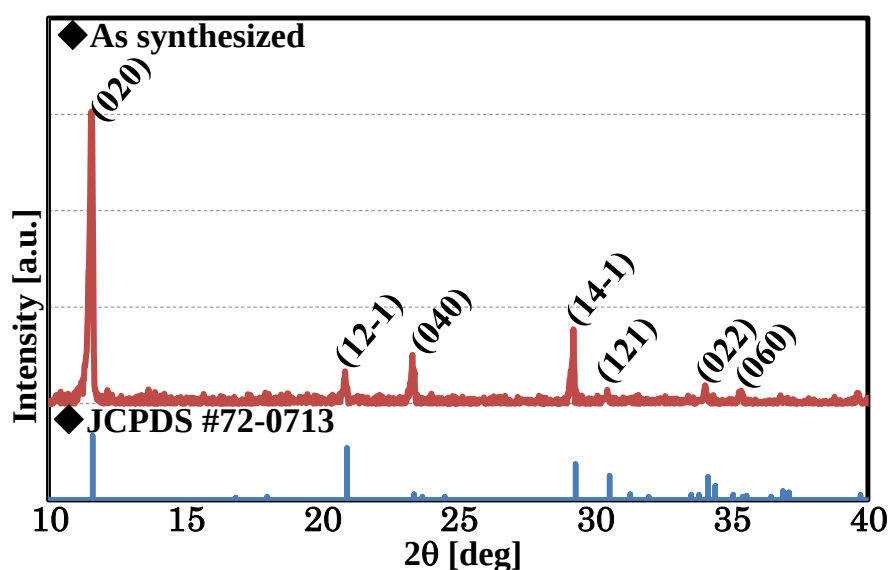


Fig. 4-5-5 XRD pattern of synthesized powder³⁵⁾

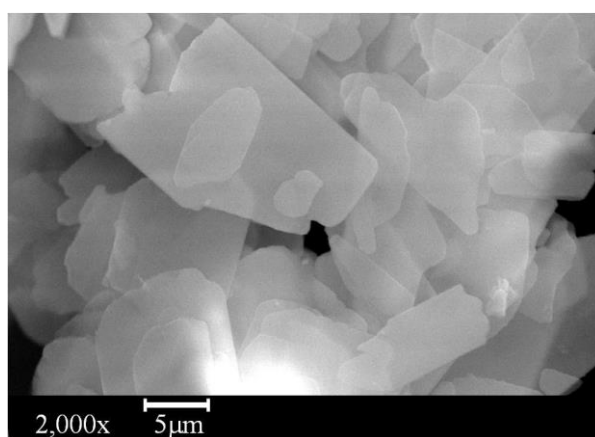


Fig. 4-5-6 SEM Image of Synthesized Powder³⁵⁾

4-5.3-2.2 結晶配向バルク多結晶体制製結果

0, 1, 2, 3T で成形した試料の XRD 測定結果を Fig.4-5-7 に示す。無磁場($B=0T$)で成形した試料は先の合成粉末の XRD 測定結果に類似しており、(020)面の強い回折ピークが観察された。つまり、無磁場では結晶の配向性が変わっていないことが分かる。一方、磁場を印加した試料では磁場強度の増加に伴い、(121)面および(022)面の回折ピーク比が強くなる傾向が見られた。また、Fig.4-5-8 に示す超音波を印加した試料では、この傾向が顕著に表れた。

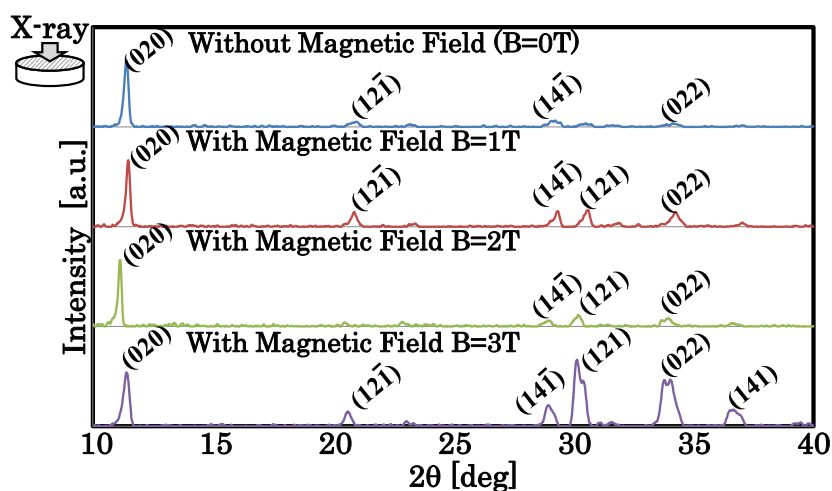


Fig. 4-5-7 XRD pattern of samples fabricated under different magnetic field strength ³⁵⁾

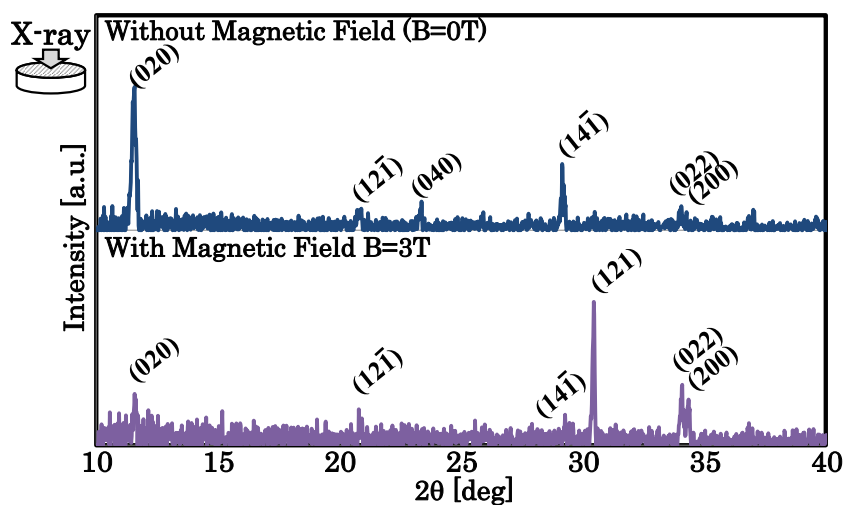


Fig. 4-5-8 XRD pattern of samples fabricated with sonication ³⁵⁾

4-5.3-3 考察

DCPD の結晶配向に対する磁場の影響

Fig.4-5-7 および Fig.4-5-8 より、磁場強度の増加に伴って(121)面および(022)面のピーク強度比が増大する傾向が見られた。合成粉末および無磁場で成形した試料の最強ピークである(020)面と(121)面および(022)面の幾何学的関係を Fig.4-5-9 に示す。(121)面および(022)面はそれぞれ(020)面から 67.3° および 69.8° 傾いた面に対応する。このことから、b 軸方向が磁場から遠ざかるように配向していると考えられる。また、同結果より、DCPD の磁化困難軸は b 軸であることが示唆された。

磁場強度に対する DCPD の結晶配向性の変化を確認するため、作製した成形体の(121)面と(020)面のピーク強度比 R と合成粉末の(121)面と(020)面のピーク強度比 R_0 の比 R/R_0 の磁場強度に対する変化を確認した。結果を Fig.4-5-10 に示す。Fig.4-5-10 の結果より、1-2T 磁場を印加することによって僅かに R/R_0 が増大し、3T の磁場を印加することで大幅に増大することが確認された。この結果より、1-2T の磁場でも結晶配向は影響されるが、本実験で用いた粉末の結晶配向には 3T 以上の磁場が望ましいことが分かった。

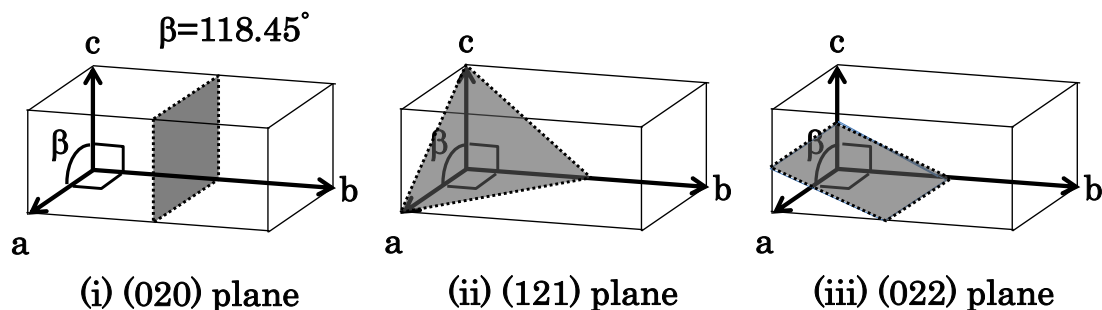


Fig. 4-5-9 Schematic view of (020), (121) and (022) plane³⁵⁾

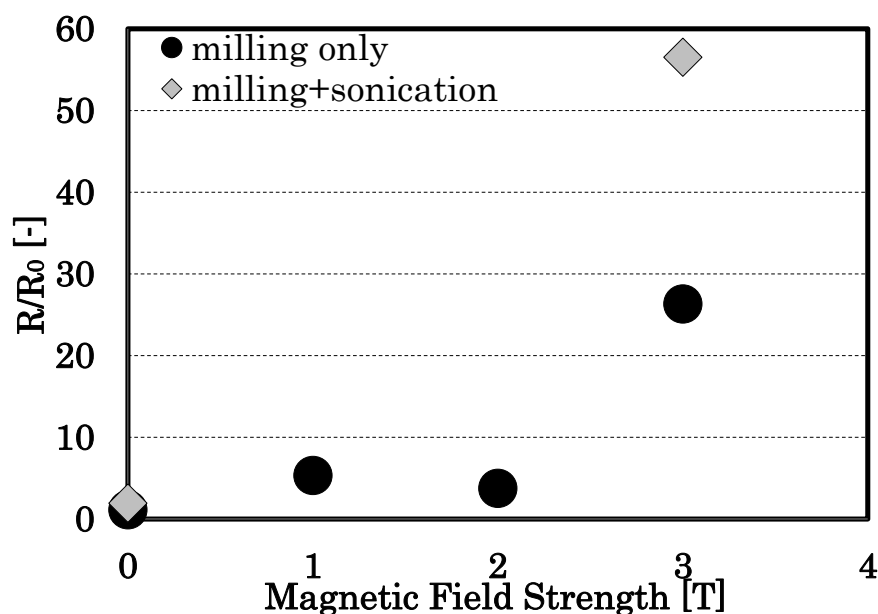


Fig. 4-5-10 Relation between applied magnetic field strength and crystal orientation against (121) plane³⁵⁾

4-6 第4章の結論

第4章では、医療分野への磁場の適用対象として、硬組織代替材料として注目されているリン酸カルシウム系セラミックスの高機能化について検討を行った。HApでは、a面よりもc面の方が生体活性は高く、HApのc面よりa面の方が細胞に対する親和性が高いことが示唆された。このため、骨と接合する部分にはc面を、細胞と接する部分にはa面を配置することが好ましいと考えられた。これらの結果は高機能な生体材料を創製するための設計指針を得る上で有用な知見であると思われる。更に、他のリン酸カルシウム系セラミックスとしてβ-TCPとDCPDも磁場によって結晶配向性を制御できることを明らかにした。これらの試料の性質評価を行うことで、β-TCPとDCPの異方性が明らかとなり、高機能な生体材料創製に繋がることを期待できる。得られた知見を以下にまとめる。

HApの結晶配向による高機能化関連

- ・ SBF内ではc面配向試料の方がa面配向試料よりも析出速度が大きく、短期間に析出物が厚く生成した。
- ・ a面配向およびc面配向試料上の浸漬12,48,72hにおける析出物の厚みは有意水準1%でも差があった。

- ・無配向の control 上での析出厚みは基本的に a 面配向試料上の析出厚みの 95%信頼区間の最小値と c 面配向試料上の析出厚みの 95%信頼区間の最大値の間に広く分布していた。
- ・MC3T3-E1 の培養 3h における細胞接着効率は a 面配向の方が c 面配向試料よりも高く、無配向の control はその間の値をとった。
- ・MC3T3-E1 の培養 24h において観察された接着細胞のアスペクト比は c 面配向よりも a 面配向試料上の方が大きかった。
- ・MC3T3-E1 の培養 168h における ALP 活性は c 面配向試料の方が a 面配向および無配向の control と比べて低かった。
- ・単位面積あたりの BSA の吸着は a 面配向試料の方が c 面配向試料より多かった。

β-TCP の結晶配向による高機能化関連

- ・β-TCP は六方晶と見たときの c 軸が磁場と垂直になる方向に配向することが分かった。
- ・静磁場を印加することで、c 面と垂直な面を、回転磁場を用いることによって、c 面寄りの面に配向させることが可能であることが確認できた。
- ・β-TCP の磁化困難軸は c 軸と推定された。 $(\chi_a > \chi_c)$

DCPD の結晶配向による高機能化関連

- ・DCPD は b 軸が磁場と垂直になる方向に結晶配向することが分かった。
- ・DCPD が 3T の磁場で結晶配向の制御が可能であった。
- ・DCPD の磁化困難軸は b 軸と推定された。 $(\chi_a, \chi_c > \chi_b)$

第 4 章 参考文献

- 1) 板橋孝至、赤澤敏之、堀川弘善、内田典昭、勝世敬一、高橋英徳、北海道立工業試験場報告 **305**, p.159-162 (2006)
- 2) 平尾一之・田中勝久・中平敦、”無機化学” 東京化学同人 (2002)
- 3) S. Oba and T. Imai: *J. Dent. Hlth.* **53**, p.103-110 (2003)
- 4) M. Jarcho: *Clin. Orthop.* **157**, p.259 (1981)
- 5) K. Ioku, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan* **3**, p.412 (1996)
- 6) H. Oonish,: *Biomaterials* **12**, p.171-178 (1991)

- 7) T. Matsumoto, M.Okazaki, M.Inoue, Y.Hamada, M.Taira and J.Takahashi, *Biomaterials* **23**, p.2241-2247 (2002)
- 8) R. Z. LeGeros and J. P. LeGeros, “An Introduction to Bioceramics”, World Scientific (1993)
- 9) K. Kandori, T. Shimizu, A. Yasukawa and T. Ishikawa, *Biointerfaces* **5**, p.81-87 (1995)
- 10) V. Hlady and H. Füredy-Milhofer, *J. Colloid Interface Sci.* **69**, p.460 (1979)
- 11) H. Aoki and K. Kato, *Ceramics Japan* **10**, p.469-478 (1975)
- 12) S. Langstaff, M. Sayer, T.J.N. Smith and S.M. Pugh, *Biomaterials* **22**, p.135-150 (2001)
- 13) Y. Sakka, K. Takahashi, N. Matsuda and T. S. Suzuki, *Mater. Trans.* **48** [11], p.2861-2866 (2007)
- 14) N. Kanzaki, K. Onuma, A. Ito, K. Teraoka, T. Tateishi and S. Tsutsumi, *J. Phys. Chem. B* **102**, p.6471-6476 (1998)
- 15) M. Okazaki, J. Takahashi and H. Kimura, *J. Japan. Soc. Dent. Mater. Dev.* **10** [2], p.204-212 (1991)
- 16) J. Tao, W. Jiang, H. Zhai, H. Pan, X. Xu and R. Tang, *Cryst. Grow. Des.* **8** [7] p.2227-2234 (2008)
- 17) M. Kitamura, C. Ohtsuki, S. Ogata, M. Kamitakahara and M. Tanihara, *Mater. Trans.* **45** [4], p.983-988 (2004)
- 18) A. Cuneyt Tas, *J. Am. Ceram. Soc.* **94** [11], p.3722–3726 (2011)
- 19) H. Ryu, H. Youn, K. S. Hong, B. Chang, C. Lee and S. Chung, *Biomaterials* **23**, p.909-914 (2002)
- 20) N. Matsumoto, K. Yoshida, K. Hashimoto and Y. Toda, *J. Ceram. Soc. Japan* **118** [6], p.451-457 (2010)
- 21) H. K. Varma and S. Sureshbabu, *Mater. Lett.* **49**, p.83-85 (2001)
- 22) Y. Pan, J. Huang and C. Y. Shao, *J. Mater. Sci.* **38**, p.1049-1056 (2003)
- 23) 菊池正紀、末次寧、2006 年度物質材料研究アウトルック, p.243-246 (2006)
- 24) 牧島亮男、青木秀希, “バイオセラミックス”、技報堂出版株式会社 (1984)
- 25) H. Aoki, “Medical Applications of Hydroxyapatite”, Ishiyaku EuroAmerica Inc., Tokyo, St. Louis (1994)

- 26) B. Viswanath, R. Raghavan, N.P. Gurao, U. Ramamurty and N. Ravishankar, *Acta Biomaterialia* **4**, p.1448-1454 (2008)
- 27) K. Yoshida, M. Kobayashi, H. Hyugaa, N. Kondo, H. Kita, K. Hashimoto and Y. Toda, *J. Euro. Ceram. Soc.* **27**, p.3215-3220 (2007)
- 28) H. Aoki, *Surf. Sci.* **10** [2], p.96-101 (1989)
- 29) 高木修、東亜合成研究年報 TREND1999、第 2 号、p.11-19 (1999)
- 30) S. Morimoto, T. Anada, Y. Honda and O. Suzuki, *Biomed. Mater.* **7** [4], 045020 (2012)
- 31) T. Hagio, T. Tanase, J. Akiyama, K. Iwai and S. Asai, *J. Ceram. Soc. Japan* **116** [1], p.79-82 (2008)
- 32) T. Hagio, T. Tanase, J. Akiyama, K. Iwai and S. Asai, *J. Phys. Conf. Ser.* **156**, 012004 (2009)
- 33) T. Hagio, T. Tanase, J. Akiyama, M. Umino, K. Iwai and S. Asai, *Mater. Trans.* **50** [4], p.734-739 (2009)
- 34) T. Hagio, K. Yamauchi, T. Kohama, T. Matsuzaki and K. Iwai, *Mater. Sci. Eng. C* **33**, p.2967-2970 (2013)
- 35) T. Hagio, K. Yamauchi and K. Iwai, *J. Mater. Sci. Res.* **3** [2], p.38-43 (2014)
- 36) T. Kawasaki, *J. Chromatogr.* **151**, p.95-112 (1978)
- 37) T. Kawasaki, *J. Chromatogr.* **157**, p.7-42 (1978)
- 38) T. Kawasaki, M. Nimura and Y. Kobayashi, *J. Chromatogr.* **515**, p.91 (1990)
- 39) S. Hjerten, *Biochem. Biophys. Acta* **31**, p.216 (1956)
- 40) G. Kawachi, S. Sasaki, K. Nakahara, E. H. Ishida and K. Ioku, *Key Eng. Mater.* **309-311**, p.935-938 (2006)
- 41) H. Morikawa, K. Sassa and S. Asai, *Mater. Trans.* **39**, p.814-818 (1998)
- 42) S. Asai, K. Sassa and M. Tahashi, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **4**, p.455-460 (2001)
- 43) T. Kimura, *Polymer Journal* **35** [11], p.823-843 (2003)
- 44) T. Suzuki, Y. Sakka and K. Kitazawa, *J. Ceram. Soc. Japan* **109**, p.886-890 (2001)
- 45) S. Tanaka, A. Makiya, Z. Kato, N. Uchida, T. Kimura and K. Uematsu, *J. Mater. Res.* **21** [3], p.703-707, (2006)

- 46) K. Inoue, K. Sassa, Y. Yokogawa, Y. Sakka, M. Okido and S. Asai, *Mater. Trans.* **44**, p.1133-1137 (2003)
- 47) Y. Sakka, K. Takahashi, T. S. Suzuki, S. Ito and N. Matsuda, *Mater. Sci. Eng. A* **475**, p.27-33, (2008)
- 48) J. Akiyama, M. Hashimoto, H. Takadama, F. Nagata, Y. Yokogawa, K. Sassa, K. Iwai and S. Asai, *Mater. Trans.* **46**, p.203-206 (2005)
- 49) J. Akiyama, M. Hashimoto, H. Takadama, F. Nagata, Y. Yokogawa, K. Sassa, K. Iwai and S. Asai, *Mater. Trans.*, **46** [11], p.2514-2517 (2005)
- 50) T. Nakano, K. Kaibara, Y. Tabata, N. Nagata, S. Enomoto, E. Marakawa and Y. Umakoshi, *Bone* **31**, p.479-487 (2002)
- 51) T. Nakano, T. Ishimoto, J. W. Lee and Y. Umakoshi, *Archieves of BioCeramics Research Vol. 7*, Proceeding of the Asian BioCeramics 2007 (2007)
- 52) E. K. Mahoney, R. Rohanizadeh, F. S. M. Ismail, N. M. Kilpatric and M. V. Swain, *Biomaterials* **25**, p.5091-5100 (2004)
- 53) 下村政嗣、科学技術動向 **5** [110]、p.9-28 (2010)
- 54) Boutin P., *Presse Med.* **79**, p.639-640 (1971)
- 55) 岡崎正之、バイオマテリアル **26** [2], p.101-110 (2008)
- 56) T. Kokubo and H. Takadama, *Biomaterials* **27**, p.2907-2915 (2006)
- 57) S. N. Bhaskar, J. N. Brady, L. Getter, M. F. Grower and T. D. Driskel, *Oral Surg.* **32**, p.336 (1971)
- 58) N. Ikawa, Thesis “Synthesis of Calcium Phosphate/Designed Organic Molecule Composites”, Hiroshima University (2009)
- 59) 野浪亨著、図解 光触媒とアパタイト、日刊工業新聞社 (2004)
- 60) Abbona, F., Christensson, F., Angela, M. F. and Madsen, H. E. L. *J. Crystal Growth* **131**, p.331-346 (1993)
- 61) Schofield, P. F., Knight, K. S., Houwen, J. A. M. and Jones, E. V., *Phys. Chem. Minerals* **31**, p.606-624 (2004)
- 62) J. L. Giocondi, B. S. El-Dasher, G. H. Nancollas, and C. A. Orme; *Phil. Trans. R. Soc. A*, 368, 1937-1961 (2010)
- 63) B. E. Prasad, and P. V. Kamath; *Bull. Mater. Sci.*, 36(3), 475-481 (2013)

- 64) E. K. Mahoney, R. Rohanizadeh, F. S. M. Ismail, N. M. Kilpatric and M. V. Swain, *Biomaterials* **25**, p.5091-5100 (2004)
- 65) C. Ohtsuki, H. Kushitani, T. Kokubo, S. Kotani and T. Yamamuro, *J. Biomed. Mater. Res.* **24**, p.721- 734 (1990)
- 66) M. Tanahashi and T. Matsuda, *J. Biomed. Mater. Res.* **34**, p.305-315 (1997)
- 67) K. Yamashita, N. Oikawa and T. Umegaki, *Chem. Mater.* **8**, p.2697-2700 (1996)
- 68) H. M. Kim, T. Himeno, T. Kokubo and T. Nakamura, *Biomaterials* **26**, p.4366-4373 (2005)
- 69) K. Onuma, A. Ito, T. Tateishi and T. Kameyama, *J. Cryst. Growth* **154**, p.118-125 (1995)
- 70) N. Kanzaki, K. Onuma, A. Ito, K. Teraoka, T. Tateishi and S. Tsutsumi, *J. Phys. Chem. B* **102**, p.6471-6476 (1998)
- 71) K. Onuma, N. Kanzaki, A. Ito and T. Tateishi, *J. Phys. Chem. B* **102**, p.7833-7838 (1998)
- 72) 米田俊之、”骨のバイオサイエンス”、羊土社 (2002)
- 73) 岩田博夫、”バイオマテリアル”、共立出版 (2005)
- 74) X. Liu, J. Y. Lim, H. J. Donahue, R. Dhurjati, A. M. Mastro and E. A. Vogler, *Biomaterials* **28**, p.4535-4550 (2007)
- 75) T. Kizuki, M. Ohgaki, M. Kastura, S. Nakamura, K. Hashimoto, Y. Toda, S. Udagawa and K. Yamashita, *Biomaterials* **24**, p.941-947 (2003)
- 76) M. T. Bernards, C. Qin and S. Jiang, *Colloids and Surfaces B* **64**, p.236-247 (2008)
- 77) F. Grinnell, *Academic Press* p.67-145 (1978)
- 78) M. S. Burstone, *J. Histochem. Cytochem* **7**, p.39-41 (1959)
- 79) Mandel S. and Tas A. C., *Mater. Sci. Eng. C* **30**, p.245-254 (2010)

第 5 章

結言

5-1 総括

本論文は、磁気現象を材料作製プロセスに利用、または磁気現象を誘起する機能を付与することにより、現代社会における重要な『環境』、『エネルギー』、『医療』の各分野において、有用な高機能材料の創製を目的としたものである。

第1章では、『環境』、『エネルギー』、『医療』の各分野における高機能材料の必要性を述べ、磁石の発展による磁場強度増加の歴史を紹介するとともに、高機能材料の創製に対する磁気現象利用の可能性について言及し、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、環境分野に貢献する水処理用のゼオライト系吸着材の磁場を利用した高機能化について検討した。分子サイズの細孔を持ち、イオン交換能を有する有望な吸着材であるゼオライトは微細なほど比表面積が増大し、粒子内への拡散距離も短くなるため、吸着性能が向上するが、その一方で微細なほど沈降しにくく、回収が極めて困難になる。そこで、ゼオライトと磁気力が強く働く強磁性体である Fe_3O_4 を複合化することによって、容易に磁気分離・回収可能なゼオライト系吸着材の創製を試みた。まず、高いイオン交換能を持つため、重金属イオン除去に適すると期待される LTA ゼオライト、そして高い耐酸性を有し、大型分子も吸着可能な MOR ゼオライトの原料混合物中に Fe_3O_4 を添加し、水熱合成法によってゼオライトを結晶化させることで、磁気分離可能な LTA ゼオライト、MOR ゼオライトの合成に成功した。そして、LTA ゼオライトにおいては、ゼオライトの合成に及ぼす Fe_3O_4 添加の影響、結晶化の過程、高いイオン交換能を示す合成条件を明らかにした。また、MOR ゼオライトでは、色素の一種であるメチレンブルーの吸着試験を通して、大型分子の吸着に有効なことや高い耐酸性を有することを確認した。更に、実用化に向け、簡易的な製造方法として、種結晶添加法の応用し、原料混合物中に添加する Fe_3O_4 に目的とするゼオライト構造の種結晶をミリング処理によって事前に機械的に接着させることで、製造時間を大幅に短縮でき、微細なゼオライトが得られる新製法を見出すことに成功した。そして、この新製法が他のゼオライト種である LTL ゼオライトでも有効であることを明らかにし、幅広いゼオライトに対して有用である可能性を示した。

第3章では、エネルギー分野への利用として、クリーンエネルギーの一つとして期待されている熱電材料の磁場による高機能化を検討した。有効なエネルギーの回収手段がない中温域(600-900K)の排熱で高性能を発現する p 型熱電材料を得るため、特定の結晶方位にて高い熱電性能を示す p 型熱電材料である $\text{MnSi}_{1.73}$ と Na_xCoO_2 に着目し、磁気トルクによって高性能な結晶方位が配向した多結晶体の作製を試みた。 $\text{MnSi}_{1.73}$ に

関しては、3T の磁場を凝固過程で印加することにより、熱電性能の高い c 軸と垂直な方向を磁場と平行に配向可能であることを明らかにし、配向によって熱電性能が向上できることを示した。Na_xCoO₂ では、磁場による結晶配向に適した粉末を得るため、粉末の合成方法から検討し、合成した Na_xCoO₂ 粉末を磁場中にてスリップキャストリングにて成形することで結晶の配向性を制御することを試みた。粉末合成では、シュウ酸を用いた合成方法によって、配向に適した解膠しやすいと思われる凝集の弱い Na_xCoO₂ の板状粉末の合成に成功した。そして、得られた板状粒子は 4T の磁場によって、高性能な c 軸と垂直方向が磁場と平行に配向できることを見出した。この結果、Na_xCoO₂ の磁化困難軸は c 軸であり、結晶の配向性が磁場で制御できることを示した。

第 4 章では、医療分野の利用を目指し、骨の代替材料として注目されているリン酸カルシウム系セラミックス(CaP)の磁場による高機能化を検討した。まず、CaP の一種であり、骨の主要な無機成分である HAp に着目した。骨を構成する HAp 結晶は配向していることが以前から知られているが、骨の代替材料にとって重要な HAp の a 面や c 面が生体内で示す性質の違いは明らかにされていなかった。そこで、磁気トルクを利用して a 面と c 面に結晶配向した HAp 焼結体を作製することで、疑似体液浸漬や細胞培養などの疑似的な生体環境での結晶面毎の性質評価を可能にした。その結果、c 面の方が a 面よりも骨と接合しやすく、a 面の方が c 面よりも細胞と接着しやすい見込みを得た。そして、これらの結果より、高機能な骨の代替材料を作製するための結晶配向性に対する設計指針が得られた。更に、結晶配向によって高機能化が期待できる他の CaP についても、同様に磁場によって結晶の配向性を制御することを試みた。そして、骨の代替材料として利用可能なβ-TCP と DCPD も磁場によって結晶の配向性が制御できることを明らかにした。それらの結果から、β-TCP そして DCPD の磁化困難軸がそれぞれ c 軸および b 軸であることを示した。特に、単斜晶に属する DCPD の磁化困難軸の情報は、3 軸配向するための有用な情報である。そして、得られた結晶配向した試料は、各結晶面が生体内で示す性質の評価が可能となることが期待できる。

本論文の成果を通して、磁場が『環境』、『エネルギー』、『医療』の各分野における材料の高機能化に寄与し、現代社会の課題解決に貢献することが期待される。残された課題としては、未だ超電導磁石は磁場が発生する空間が限定的であり、維持費も高いため、高機能を引き出す磁気現象を今より弱い磁場で得られる方法の考案や、磁場強度の高い永久磁石の更なる開発を進めていくことであると思われる。

謝辞

本論文は名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻および北海道大学工学院材料科学専攻にて、博士前期課程および博士後期課程の学生として在籍した期間に行った研究をまとめたものであり、多くの方々の温かいご指導・ご協力のもとに形作られたものです。企業に勤めながら、企業とは異なる研究に取り組んだ博士後期課程での活動を支えてくださった皆様にこの場を借りて深く感謝の気持ちを申し上げます。

本研究の遂行にあたり、名古屋大学時代から長年、終始適切なご指導を賜りました北海道大学教授 岩井一彦先生 に深甚なる感謝の意を表します。研究者として未熟な私を日々叱咤激励してくださり、研究者として成長する機会を多数お与えいただきました。そして、私の性格を尊重し、幅広い分野に関する研究をお許しいただきました。この上なく感謝しております。誠にありがとうございました。

学部 4 年時よりご指導いただき、磁場の魅力をお教えいただきました既に退官された名古屋大学時代の恩師である 浅井滋生先生 に深く感謝申し上げます。常に新しいことに対する感度を高める *What's new?* の精神は現在の研究に対する姿勢の礎となっていてと感じています。今後もその精神を大切にします。本当にありがとうございました。

生体材料の研究時に、TEM や光学顕微鏡などの実験装置をお貸しくださいました名古屋大学教授 臼倉治郎先生 に心より感謝致します。そして、直接操作を御指導いただきました臼倉研究室の吉村安寿弥様に深く感謝しております。また、同研究にてタンパク質吸着試験を行うに当たり、測定装置をお貸しいただきました名古屋大学教授 大槻主税先生 に心より御礼申し上げます。そして、同実験を行うに際し、御指導、ご助言を多く賜りました当時の助教 川内義一郎先生に深く感謝致します。また、同実験にてご助言いただきました渡辺知子様に大変感謝しております。

北海道大学転学にあたり、遠隔地の社会人という特殊な状況における手続きを初め、様々な面でお世話いただきました北海道大学教授 鈴木亮輔先生、同事務 石川由香里様、名古屋大学事務 細江智子様、名古屋大学時代の岩井研究室秘書 堀田依里様に深く感謝し、御礼申し上げます。

また、北海道大学転学後、突然研究室に入ってきた私を温かく受け入れてくださり、時にご指導いただき、時に会話で心を和ませてくださいました北海道大学准教授 大参達也先生、同助教 熊谷剛彦先生に深く御礼申し上げます。また、同じく私を温かく迎え入れてくださいました北海道大学 電磁応用プロセッシング研究室の学生の皆様に感謝申し上げます。特に

丸山明日香様には訪問の度に装置の準備などをお願いしてしまい、ご迷惑をお掛けしました。ここにお詫びと御礼申し上げます。

そして、北海道転学後に、共同研究を快く承諾いただき、数多くのご指導と共に、研究の進め方にも随所でご助言いただきました名古屋大学教授 市野良一先生、同講師 神本祐樹先生に心からの感謝を表します。本論文の研究の一部は同先生方が所属する 名古屋大学エコトピア科学研究所の助成を受けて行われたものです。先生方にはいろいろと配慮いただき、本当に感謝してもしきれません。本当にありがとうございました。

更に、私の研究遂行にあたり実際の実験および作業面で協力くださいました先輩、同輩そして後輩の皆様に御礼申し上げます。特に、直接研究に協力いただきました名古屋大学時代の岩井研究室の秋山順様、棚瀬智彦様、海野正法様、松崎俊哉様、浅野誠様、山内和成様、共同研究先の市野研究室の神谷昌憲様、山岡啓一様、林勇太様には心からの感謝の意を表します。

また、私的な理由での博士後期課程進学を見守り、応援くださいました日本ガイシ株式会社 NCM プロジェクトの皆様に深く感謝申し上げます。

最後に、私をここまで育て、支えてくださいました両親、そして転学など様々な困難を伴いながらも私の博士進学という我儘を許し、支え続けてくれた妻沙智恵に深く感謝申し上げます、本論文の結びとさせていただきたいと思います。

平成 28 年 3 月

萩尾 健史

平成 28 年 3 月 24 日 萩尾 健史

研究業績

1. 学術論文

学位論文関連

第 2 章

[1-1] “Synthesis of Magnetically Intensified Aluminosilicate”,

Iwai K., Asano M. and **Hagio T.**

J. Iron Steel Res. Int. **19** [S1], pp.327-330 (2012)

(査読あり)

第 3 章

[1-2] “Thermoelectric properties of crystal aligned higher manganese silicide fabricated by solidification under magnetic field”,

K. Yamauchi, **T. Hagio**, T. Mitsuo, T. Itoh and K. Iwai:

Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 117102 (2015)

(査読あり)

第 4 章

[1-3] “Formation and biological affinity evaluation of crystallographically aligned hydroxyapatite”,

T. Hagio, T. Tanase, J. Akiyama, K. Iwai and S. Asai,

J. Ceram. Soc. Jpn. **116** [1], pp.79-82 (2008).

(査読あり)

[1-4] “Different properties exhibited on the two typical crystal faces of hydroxyapatite in a simulated body environment”,

T. Hagio, T. Tanase, J. Akiyama, K. Iwai and S. Asai,

J. Phys.: Conf. Ser. **156** [1], pp.1-7 (2009).

(査読あり)

[1-5] “Difference in Bioactivity, Initial Cell Attachment and Cell Morphology Observed on the Surface of Hydroxyapatite Ceramics with Controlled Orientation”,

T. Hagio, T. Tanase, J. Akiyama, M. Umino, K. Iwai and S. Asai,

Mater. Trans. **50** [4], pp.734-739 (2009).

(査読あり)

- [1-6] “Beta tricalcium phosphate ceramics with controlled crystal orientation fabricated by application of external magnetic field during the slip casting process”,
T. Hagio, K. Yamauchi, T. Kohama, T. Matsuzaki and K. Iwai,
Mater. Sci. Eng. C, Mater. Biol. Appl. **33** [5], pp.2967–2970 (2013) (査読あり)
- [1-7] “Magnetically Induced Crystal Alignment of Calcium Hydrogen Phosphate Dihydrate”,
T. Hagio, K. Yamauchi and K. Iwai,
J. Mater. Sci. Res. **3** [2], pp.38–43 (2014). (査読あり)

その他

- [1-8] “Electrochemical Leaching of Tungsten from Hard Metal Alloy Using Molten Sodium Hydroxide”,
 Y. Kamimoto, M. Kamiya, R. Kasuga, **T. Hagio**, K. Kuroda and R. Ichino,
Mater. Trans. **56** [5], pp.733–737 (2015). (査読あり)

2. 講演

- [2-1] “Controlling Crystal Alignment in Polycrystals using a Magnetic Field”,
Takeshi Hagio
 日本鉄鋼協会 高温プロセス部会 ノーベルプロセッシングフォーラム Symposium on Novel Processing of Materials, 名古屋市工業試験所,
 2013 年 9 月 20 日

3. 国際会議発表

- [3-1] “Combined Process of Mold Rotation and Static Magnetic Field for Uni-axial Orientation of Nonmagnetic Hexagonal Crystals with $\chi_a > \chi_c$ and its Optimization”,
○T. Hagio, J. Akiyama, T. Tanase, J. Lin, K. Iwai and S. Asai,
 A Summer School on Electromagnetic Processing of Materials, Korea,
 2007 年 7 月 9–11 日 (口頭発表)

- [3-2] “Fabrication of Crystal Oriented Hydroxyapatite and its Biocompatibility”,
○T. Hagio, T. Tanase, J. Akiyama, J. Lin, K. Iwai and S. Asai,
 Asian BioCeramics Symposium 2007 (ABC2007), Osaka,
 2007 年 9 月 25–28 日 (口頭発表)
- [3-3] “Influence of Crystalline Orientation of Hydroxyapatite on Biocompatibility”,
○T. Hagio, T. Tanase, J. Akiyama, J. Lin, K. Iwai and S. Asai,
 1st Asian Biomaterials Congress (1stABMC), Tsukuba,
 2007 年 12 月 6–8 日 (ポスター発表)
- [3-4] “Effect of Hydroxyapatite Crystal Planes on Biochemical Properties”,
○T. Hagio, T. Tanase, J. Akiyama, J. Lin, K. Iwai and S. Asai,
 3rd International Workshop on Material Analysis and Processing in Magnetic
 Fields (MAP3), Tokyo,
 2008 年 5 月 14–16 日 (ポスター発表)
- [3-5] “Anisotropy of Hydroxyapatite Exposed by Magnetic Field”,
○T. Hagio, M. Umino, K. Iwai and S. Asai,
 The 3rd Asian Workshop and Summer School on Electromagnetic Processing of
 Materials, China,
 2008 年 10 月 13–15 日 (口頭発表)
- [3-6] “Crystal Alignment of Bioceramic under Magnetic Field”,
 ○Iwai K. and Hagio T.
 2012 International Joint Symposium between HU & CNU on Advanced Material
 Science & Technology, Sapporo,
 2012 年 11 月 28 日–12 月 1 日
- [3-7] “Crystal Alignment Control of Calcium Orthophosphate Bioceramics and Its
 Influence on Biological Reactions”,
○T. Hagio, T. Tanase, J. Akiyama and K. Iwai,
 International Symposium on EcoTopia Science 2013 (ISETS’13), Nagoya,
 2013 年 12 月 13–15 日 (ポスター発表)

- [3-8] “Removal properties of ammonium ion with surface modified zeolite”,
Y. Kamimoto, S. Oguri, R. Ichino, T. Hagio, K. Iwai, K.S. Min, K.H. Kwon and Y. J. Jung,
2nd IWA Specialized International Conference, ecoSTP2014–EcoTechnologies for Wastewater Treatment, Italy,
2014 年 6 月 23-27 日
- [3-9] “Optimization of Crystal Alignment Process for Formation of Bio-ceramics”,
○Iwai K. and Hagio T.
17th Hokkaido University–Seoul National University Joint Symposium, Sapporo,
2014 年 11 月 28 日
- [3-10] “Simple Synthesis of Magnetic MOR Zeolite using Seed Assisted Method”,
○T. Hagio, K. Yamaoka, K. Iwai, Y. Kamimoto and R. Ichino,
International Symposium on EcoTopia Science 2015 (ISETS’15), Nagoya,
2015 年 11 月 27-29 日 (口頭発表)

4. 国内学会発表

- [4-1] “高度に結晶配向したハイドロキシアパタイトの SBF 浸漬による生体親和性評価”
○萩尾健史、秋山順、棚瀬智彦、岩井一彦、浅井滋生
第 2 回 日本磁気科学会、大阪、
2007 年 6 月 6-8 日 (口頭発表)
- [4-2] “生体親和性に対するハイドロキシアパタイト結晶の異方性評価”
○萩尾健史、棚瀬智彦、秋山順、岩井一彦、浅井滋生
第 29 回 日本バイオマテリアル学会大会、大阪、
2007 年 11 月 26-27 日 (ポスター発表)

[4-3] “結晶面に依存したハイドロキシアパタイトの生体活性”

○萩尾健史、岩井一彦

第 17 回 学生による材料フォーラム、名古屋、

2007 年 12 月 14 日

(ポスター発表)

[4-4] “結晶方位制御されたハイドロキシアパタイトの生体活性”

○岩井一彦、棚瀬智彦、萩尾健史、海野正法、

第 142 回 日本金属学会 春期大会、東京

2008 年 3 月 26-28 日

[4-5] “水酸アパタイトが示す生化学的性質の結晶面依存性”

○萩尾健史、海野正法、秋山順、棚瀬智彦、岩井一彦、浅井滋生

第 69 回 応用物理学会学術講演会、春日井、

2008 年 9 月 2-5 日

(口頭発表)

[4-6] “配向性を制御した水酸アパタイトが擬似生体環境下で示す異方性”

○萩尾健史、棚瀬智彦、秋山順、海野正法、岩井一彦、浅井滋生

第 143 回 日本金属学会秋期大会、熊本、

2008 年 9 月 23-25 日

(口頭発表)

[4-7] “結晶配向性を制御したハイドロキシアパタイトの表面で観察された初期細胞接着の違い”

○萩尾健史、岩井一彦

第 18 回 学生による材料フォーラム、名古屋、

2008 年 12 月 4 日

(ポスター発表)

[4-8] “ハイドロキシアパタイトの機械特性に対する結晶面異方性”

○海野正法、萩尾健史、岩井一彦

第 70 回 応用物理学会学術講演会、富山、

2009 年 9 月 8-11 日

[4-9] “ハイドロキシアパタイトの結晶配向とその機械特性”

○海野正法、萩尾健史、岩井一彦

第 4 回 日本磁気科学会年会、松本、

2009 年 11 月 13-14 日

[4-10] “ハイドロキシアパタイト配向体の機械特性”

○海野正法、萩尾健史、岩井一彦

第 31 回 日本バイオマテリアル学会、京都、

2009 年 11 月 16-17 日

[4-11] “磁場配向により作製した結晶配向リン酸三カルシウム焼結体”

○萩尾健史、形部文規、岩井一彦、山内和成

第 7 回日本磁気科学会年会、高山、

2012 年 11 月 20-22 日

(ポスター発表)

[4-12] “マグネタイトを含有した MOR 型ゼオライトの合成とメチレンブルー
吸着性能”

○萩尾健史、山岡啓一、岩井一彦、神本祐樹、市野良一

第 9 回 日本磁気科学会年会、高山、

2014 年 11 月 13-14 日

(ポスター発表)

[4-13] “リン酸水素カルシウム二水和物の磁場配向”

○萩尾健史、山内和成、岩井一彦

第 9 回 日本磁気科学会年会、高山、

2014 年 11 月 13-14 日

(ポスター発表)

[4-14] “層状コバルタイトの合成と磁場配向”

○萩尾健史、岩井 一彦、山内和成、神本祐樹、市野良一

第 76 回 応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、

2015 年 9 月 13-16 日

(口頭発表)

5. 受賞

[5-1] A Summer School on Electromagnetic Processing of Materials, Korea (2007.7)にて

The best discussion award 受賞 (上記[3-1])

[5-2] Asian BioCeramics Symposium 2007, Osaka (2007.9)にて、

口頭発表“Fabrication of Crystal Oriented Hydroxyapatite and its Biocompatibility”
により、

Young Investigator's Award 受賞 (上記[3-2])

[5-3] The 3rd Asian Workshop and Summer School on Electromagnetic Processing of
Materials, China (2008.10)にて、

口頭発表 “Anisotropy of Hydroxyapatite Exposed by Magnetic Field”により、
Excellent Presentation Award 受賞 (上記[3-5])