

## 論文の内容の要旨

氏名：南 澤 宏 瑚

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：超音波照射を用いて合成した超微細水酸アパタイトの材料化学的研究

水酸アパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ : HAp) はリン酸カルシウム系化合物の一種であり、生体硬組織である歯や骨の主要構成成分として知られている。HAp は、生体適合性やイオン交換性が優れている機能性セラミックスとして知られているが、さらに吸着特性や電気的特性など多くの特性も備えている。そのため、人工骨や人工歯根などの生体材料、食品のカルシウム補給剤、クロマト用充てん剤など様々な用途に用いられている。また、HAp は結晶中の一部のイオンを置換してもその結晶構造を保つ非化学量論的化合物であり、結晶中の組成や結晶形状を精密に制御することにより、タンパク質の選択的吸着や触媒などの機能を向上させることができる。HAp の合成は、多くが湿式合成法を用いている。その一つに、カルシウム塩とリン酸塩を反応させ合成する湿式合成法がある。また、HAp は様々な用途として用いられるため、不純物含有率が低く高純度のものが求められる。そこで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  系反応を利用することとした。一方で、物質の粒径がナノメートルサイズになることで、バルク物質より焼結温度の低温化といった物性の変化が得られる。これには、構造的要因の化学結合効果や表面効果などが同時に影響を及ぼしあうことで、ナノ粒子特有の物性を発現させていると言われている。HAp の超微細化には、ソルボサーマル法などが用いられるが、合成過程に有機溶媒を用いるため不純物が含有する欠点が存在する。そこで、HAp の合成過程で超音波を照射することにより超微細な HAp を得ることを考えた。この方法は、超音波照射を行うことで反応速度を促進させ、合成時間を大幅に短縮でき、ナノ粒子が得られることが期待される。この超微細 HAp は、HAp の性質や表面特性を大きく向上できると考えられる。具体的には、HAp の焼結温度の低温化や焼結体の強度増加、表面特性は吸着性やイオン交換性、生体適合性などのさらなる機能性向上が期待される。そこで、本研究では、超微細水酸アパタイトの材料化学的研究を目的とし、超音波照射を用いて超微細 HAp を合成し、イオン交換特性、吸着特性、焼結特性および触媒特性について評価し、超微細 HAp の様々な応用に向けた有効性について検討した。

本論文は全 9 章より構成されている。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章では、本研究の目的として、HAp を超微細化すること、そしてその材料化学的研究を行う意義について述べた。

第 2 章では、本研究の背景について述べた。本論文のキーワードである水酸アパタイトは、リン酸カルシウム系化合物であり、アパタイト鉱物グループの一種でもある。そこで、HAp を主軸としているが、アパタイトの化学組成や結晶構造、合成方法、特性、用途について解説した。また、本研究は、超微細化試料、ナノ粒子を合成したため、ナノマテリアルの有効性についてもまとめた。

第 3 章では、本研究で用いた主な測定方法、試料のキャラクタリゼーションに用いた各種評価手法について述べた。

第 4 章では、超音波照射を用いた  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  系反応における超微細 HAp の合成について述べた。HAp と  $\text{Na}^+$ イオンなどの不純物含有を回避、HAp 単体としての機能性評価をするために  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  系反応を用いて合成した。さらに、反応中に超音波照射をすることで、前例のない超微細な HAp を合成した。反応溶液の初期温度や懸濁濃度、超音波照射におけるホーンの直径が超微細 HAp の粉体特性、とくに比表面積に及ぼす影響について検討した。HAp の前駆体である非晶質リン酸カルシウム (ACP) はリン酸を添加した直後に生成され、超音波照射をすることで速やかに結晶化し超微細 HAp が得られた。ホーン直径を変えることで HAp の比表面積に変化がみられた。ホーン直径 19 mm、溶液の初期温度 30°C で 3 分間超音波照射すると  $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  の HAp が得られた。一方、ホーン直径 6 mm を用いると、 $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  のさらに比表面積の大きい超微細 HAp が得られた。これは、今までに報告された HAp の中でも最も高い比表面積であった。一方、ホーン先端からの金属成分の溶出を懸念して、反応溶液外側から超音波を照射する間接照射法の検討も行った。反応時間 10 分間で比表面積が最大  $273 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  の HAp が得られた。総不純物含有量は、直接照射法の約 5 分の 1 程度となり、さらなる高純度化に成功した。

第5章では、超微細 HAp の反応性を検討するために、フッ素アパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ : FAp) の合成を行った。FAp は鉱物であるリン鉱石の主成分であり、リン肥料の原料として利用されている。また重金属元素、希土類元素が多く含まれていることが報告されている。FAp の合成法としては、乾式合成が主流となっており、湿式合成も何件か報告されている。乾式合成では、結晶性が高く比表面積が小さく、湿式合成では、副生成物のフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の存在が確認され、合成時間も比較的 24 時間以上と長いことが挙げられる。そこで、合成した超微細 HAp を出発原料とし、簡易的な液相法を用いて FAp を合成した。これにより、短時間の合成、さらに微細な FAp の合成が期待できる。 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  のフッ化アンモニウム水溶液に HAp を  $0.5 \text{ g}$  添加し 12 時間攪拌したところ、X 線回折図形より、比表面積が  $5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  の市販の HAp 粉体を用いた場合、回折ピークの移動は観察されず HAp の単一相のままであった。一方、超微細 HAp を用いた場合、攪拌時間増加に伴い回折ピークが連続的に高角度側へシフトした。攪拌時間 12 時間のとき、91%が HAp から FAp へ置換する固溶体  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.2}\text{F}_{1.8}$  を形成した。置換率 91%の試料の比表面積は  $169 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  であり、従来の固相法により得られる FAp よりも微細であった。超微細 HAp を出発原料とすることで、容易に超微細 HAp と FAp の固溶体、微細 FHAp を形成することが可能であった。置換率 91%とほぼ FAp である微細 FHAp は、イオン交換や吸着といった表面特性の向上が期待できる。

第6章では、超微細 HAp を用いた水溶液中の希土類イオンの捕集について述べた。HAp は、排水中の金属イオンの吸着材として使用されている。そこで、超微細 HAp の捕集材としての利用を目的とし、海水中に希土類イオンのなかで一番多く存在する  $\text{La}^{3+}$  イオンの捕集機構の解明をした。また、比表面積  $5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $40 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  の市販 HAp (それぞれ、5-HAp、40-HAp とする) を用いて比較検討した。 $14 \text{ ppm}$  の  $\text{La}^{3+}$  イオン水溶液  $300 \text{ cm}^3$  に HAp  $0.05 \text{ g}$  添加し、60 分間攪拌させた。市販 HAp を用いたときの  $\text{La}^{3+}$  イオンの捕集率は、攪拌時間増加に伴い増加し、60 分間で 5-HAp では 38.6%、40-HAp では 71.5%であった。超微細 HAp の  $\text{La}^{3+}$  イオン捕集率は、攪拌開始 10 分間で 82%まで、20 分間以降はほぼ 100% となり、圧倒的な捕集率と捕集速度を証明した。また、そのときの HAp 中の  $\text{Ca}^{2+}$  イオン溶出量より、 $\text{La}^{3+}$  イオン捕集における捕集機構について検討した。結果、HAp 中の  $\text{Ca}^{2+}$  イオンが 3 個放出し、溶液中の  $\text{La}^{3+}$  イオン 2 個と置き換わることを推察した。さらに、超微細 HAp  $1 \text{ g}$  あたりの  $\text{La}^{3+}$  イオン捕集量は、市販 HAp よりも圧倒的に多く、新たな捕集材として期待できる。

第7章では、超微細 HAp の焼結性について述べた。HAp が超微細であることから、低温度でも焼結が進行し、高密度かつ高強度の HAp 焼結体が得られると考えた。超微細 HAp を用いて HAp 焼結体を作製し、HAp の合成条件、焼結条件について検討を行い、さらに生体吸収性 HAp 焼結体としての有効性についても検討した。超微細 HAp 圧粉体を焼成すると、 $800^\circ\text{C}$  以上で結晶性が良好となり、 $1000^\circ\text{C}$  において HAp 焼結体の曲げ強さは  $77 \text{ MPa}$  の最大を示した。また、焼成温度  $300^\circ\text{C}$  とかなりの低温度から線収縮する様子が見られた。さらに、HAp 焼結体の水中での溶解性について検討した結果、焼成温度が高くなると水に対する溶解量は低下した。この溶解量は同じ  $1000^\circ\text{C}$  で得た  $\beta$ -TCP 焼結体のそれと比較して低かった。しかし、曲げ強さの同じ  $800^\circ\text{C}$  で溶解量を比較すると HAp 焼結体のほうが高くなった。超微細 HAp を用いて焼結体を作製することにより低温度で比較的高強度の HAp 焼結体を得ることができた。これにより、自家骨に置き換わる  $\beta$ -TCP 焼結体と同程度の溶解性をもつ生体吸収性 HAp 焼結体の作製も期待できる。

第8章では、触媒特性として、ストロンチウム固溶水酸アパタイトの合成とその性質について述べた。HAp は、Ca/P 原子比および構成元素を変えることにより、固体表面の酸-塩基特性を連続的に制御可能な触媒作用を示すことができる。さらに、超微細 HAp は高比表面積をもつため、通常よりも高い触媒機能が期待できる。また、 $\text{Ca}^{2+}$  イオンと同じ二価の陽イオンである  $\text{Sr}^{2+}$  イオンは、イオン半径の差が 10%程度であるため、HAp と置換固溶可能であると考えられる。そこで、微細ストロンチウム固溶水酸アパタイト (Sr-HAp) を合成した。各 Sr/(Ca+Sr) 原子比で合成した微細 Sr-HAp は、原子比の増加に伴い回折ピークが低角度側に連続的にピークシフトした。これにより HAp および SrAp の連続固溶体であることを確認した。各測定方法により算出した固溶率と合成時の仕込み原子比との関係を確認したところ、すべての条件でほぼ仕込み原子比に近い値を示した。エタノール変換反応における触媒活性を測定した。HAp および SrAp はエタノール変換において、1-ブタノールへ選択的に変換した。また、エタノール変換率は HAp の方が大きく、比表面積増大に伴い触媒活性の増大を確認した。

第9章では、総括として本研究による成果を要約した。