

# 論文審査の結果の要旨

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

審査委員：（主査） 教授 小 嶋 芳 行

（副査） 教授 遠 山 岳 史 准教授 梅 垣 哲 士

水酸アパタイト( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; HAp)は生体適合性を有しているため人工歯根および人工骨などの生体材料として用いられている。さらには、たんぱく質の吸着・分離ができるためイオンクロマト用充填剤、さらにはエタノールをブタノールに転換させる触媒、有害金属の除去剤などとしても利用されている。HApを微細化することにより、イオン交換性、触媒特性、焼結性などの機能をさらに向上させることが可能である。液相反応を行う際に超音波を照射すると、その振動により接触回数が増えることにより反応速度が促進され、微細粒子が生成することは知られている。また、機能性を比較するためには高純度である必要がある。そこで、不純物を含まない $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系反応によりHApの合成を行い、さらに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ には純度99.99%の高純度材料を用いることにより高純度で超微細HApを合成した。この超微細HApを用いて、イオン交換性、触媒特性、焼結性などの機能向上について検討を行った。

本学位論文は、「目的」および「総括」を含めて全9章から構成されている。

## 第1章 本研究の目的

水酸アパタイト(HAp)のこれまでの利用法が記載されており、超音波照射による超微細水酸アパタイトを合成するためのメリットなどについて述べられている。

## 第2章 本研究の背景

アパタイトは $\text{M}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$ で表すことができ、Mサイトには $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{ZO}_4$ サイトには $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ , Xサイトは $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ などが入る。水酸アパタイトの構造について示されており、構造中の $\text{Ca}^{2+}$ イオンには結晶学的に独立な2種類のサイトCa IとCa IIが存在し、Ca IとCa IIの割合は4:6であり、イオン半径の大きい陽イオンはCa IIに入ることを解説した。水酸アパタイトの合成法にも述べられ、大別すると湿式法と乾式法があり、湿式法には沈殿法、加水分解法、水熱合成法があることが述べられている。また、HApの特性としては、イオン交換性、吸着性、触媒特性および生体親和性があげられ、これらについて詳細に説明している。また、超音波照射による微細化についても述べられている。

## 第3章 本研究で用いた主な測定方法

合成した試料のキャラクタリゼーションに用いた測定方法について述べられている。測定方法として、X線回折、赤外吸収スペクトル、走査型電子顕微鏡観察、比表面積測定およびマイクロ波プラズマ原子発光分光分析の測定方法について記している。

## 第4章 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水酸アパタイトの合成

$\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系反応によるHApの合成方法は不純物を含まない反応として知られている。この合成時に超音波を照射することにより超微細なHApを合成することが可能である。さらに、高純度 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いることにより高純度で超微細なHApが得られる。ここでは、HApの比表面積に及ぼす超音波照射条件について検討を行った。Ca(OH)<sub>2</sub>懸濁液に超音波を照射しながらリン酸水溶液を添加すると非晶質リン酸カルシウムが生成し、それが結晶化してHApが生成した。直接法では懸濁液の温度を30℃とし、4分間反応させることにより比表面積 $250\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ のHApを得ることができた。また、超音波のホーンの直径を19mmと6mmで比較した場合、6mmのホーンを使うことにより $300\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ のHApが得られた。この粒度分布を測定した結果、モード径が5nmであり、平均径は6.3nmであった。これより、合成したHApが超微細であることが確認された。しかしながら、直接法で合成すると、ホーン先端の金属が腐食し、試料内に入り込むことが確かめられた。そこで、間接照射でHApの合成を行った。その結果、比表面積

257m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>のHApを得ることができ、その平均粒径は7.4nmであった。間接法で合成したHApの不純物量は50ppmであり、合成したHApは純度99.995%の高純度なものであった。このような、高純度で超微細HApの合成はされておらず、世界トップレベルの比表面積の値である。

## 第5章 超微細水酸アパタイトを用いた微細フッ素アパタイト(FAp)の合成

高純度で超微細HApを用いてフッ素アパタイト(FAp)を合成した。これまで微細FApの合成はされていない。超微細HApをフッ化アンモニウム水溶液に浸漬させることによりFApを合成した。比表面積5m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>の試薬HApを用いて比較実験をした結果、12時間浸漬させてもFApの生成はみられなかった。超微細HApをフッ化アンモニウム水溶液に浸漬させると、F<sup>-</sup>イオンが順次OH<sup>-</sup>イオンとイオン交換した。イオン交換はX線回折の回折ピークが高角度に移動していることから確かめられた。これはOH<sup>-</sup>イオンよりF<sup>-</sup>イオンのほうが大きいためである。12時間でのイオン交換率は91%であった。これより、超微細HApは大変イオン交換性に優れ、アパタイトの合成の基材として用いることが可能となる。

## 第6章 超微細水酸アパタイトを用いた水溶液中の希土類イオンの捕集

南鳥島近海で高濃度のレアアース泥が発見された。レアアースは魚の骨や歯などのHApに吸着または固溶していた。そこで、超微細HApを用いてレアアースの吸着あるいはイオン交換性について検討を行った。レアアースとしては海水中に最も多く含まれているランタン(La)に注目した。pH5.0、初期濃度14ppmのLa<sup>3+</sup>イオン水溶液に比表面積236m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>の合成HApを添加した場合、20分間で捕集率は100%となった。また、水溶液中にはHApのCa<sup>2+</sup>イオンが溶出し、40分間で溶出量は12%となった。捕集されたLa<sup>3+</sup>イオンと溶出したCa<sup>2+</sup>イオンからCa<sup>2+</sup>/La<sup>3+</sup>原子比を算出した結果、試薬HApでは1.5程度となった。これはCa<sup>2+</sup>イオンとLa<sup>3+</sup>イオンとの電荷補償によるものと考えられる。比表面積236m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>のHApのCa<sup>2+</sup>/La<sup>3+</sup>原子比は1.8程度であった。これはイオン交換以外にCa<sup>2+</sup>イオンが過剰に溶出したと考えられる。これより、超微細HApはイオン交換反応のみならず吸着性にも大変優れ、今後海水からの希土類イオンの捕集なども可能になると考えられる。

## 第7章 超微細水酸アパタイト焼結体の性質

HApを生体材料として使用する場合、焼結体として用いられている。超微細HApを加熱することにより焼結は進み、低温度での焼結が可能となる。そこで、超微細HApの焼結性について検討を行った。600℃以上で加熱することによりHAp圧粉体の結晶性は向上した。また、比表面積260m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>のHApでは200℃以上で線収縮が始まり、粒径の小さいほうが低温度で線収縮が始まった。一般的に、HAp焼結体の曲げ強さは1100~1250℃で最大となるが、超微細HApを用いるとその温度は1000℃まで低下し、その曲げ強さは77MPaであり、相対密度は90%であった。焼結体の表面を観察すると比表面積の高いHApを用いた焼結体の一次粒子が最も成長していた。HAp焼結体は自家骨と置換しないが、その理由は溶解度が低いためである。これに対して、リン酸カルシウム(TCP)焼結体はHAp焼結体より溶解度が高いために体内に吸収し、骨と置き換わる。900℃で作製したHAp焼結体の溶解量は1000℃で作製したTCP焼結体のそれと同等であり、曲げ強さは高くなった。これより、超微細HApはこれまでにない低温度焼結を可能にするため新規生体材料として注目される。

## 第8章 ストロンチウム固溶水酸アパタイトの合成とその触媒特性

HApのCa<sup>2+</sup>イオンの位置にSr<sup>2+</sup>イオンを置換させることができ、その焼結性、触媒特性について検討を行った。Ca(OH)<sub>2</sub>の代わりにSr(OH)<sub>2</sub>の添加量を増やすと生成したHApのX線回折ピークが順次低角度に移動した。X線回折、ICPおよびEDXの結果より、HApとストロンチウムアパタイトは完全固溶体を形成することが確かめられた。生成したSr<sup>2+</sup>イオン固溶HApの(Ca+Sr)/P原子比はSr/(Ca+Sr)原子比0.4以上では1.67以上となった。また、Sr<sup>2+</sup>イオン無添加のHApの比表面積は260m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>であったが、Sr<sup>2+</sup>イオン固溶HApの比表面積はSr/(Ca+Sr)原子比0.4まで順次低下し、それ以降100m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>で一定となった。アパタイト構造の物質はアルコールの転換用の触媒として使われており、エタノールからブタノールへの転換触媒として超微細HApおよびSr<sup>2+</sup>イオン固溶HApを用いた。その結果、試薬HApと比較して超微細HApのエタノール転換率は1.3倍となった。なお、比表面積100m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>のストロンチウムアパタイトのエタノール転換率は試薬HApの40%程度であった。これより、超微細HApはエタノールからブタノールへの変換触媒として優れ、今後のエネルギー問題解決にも寄与すると考えられる。

## 第9章 総括

本論文の総括を簡潔に述べている.

このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、又はその他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士（工学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

令和2年2月20日