

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

令和 2 年 1 月

日本大学大学院理工学研究科博士後期課程

物質応用化学専攻

南 澤 宏 瑚

目 次

第1章 本研究の目的	……1
第2章 本研究の背景	……2
2.1 まえがき	……2
2.2 アパタイト	……2
2.2.1 アパタイトとは	
2.2.2 化学組成	
2.2.3 非化学量論性	
2.2.4 結晶構造	
2.2.5 合成方法	
2.2.6 HAp の特性	
2.2.7 HAp の用途	
2.3 ナノマテリアル	……13
2.3.1 ナノマテリアルとは	
2.3.2 ナノ粒子の構造と性質	
2.3.3 HAp ナノ粒子の合成方法	
2.3.4 超音波による微細化	
2.4 むすび	……16
文献	……17
第3章 本研究で用いた主な測定方法	……20
3.1 まえがき	……20
3.2 構造解析	……20
3.3 形状・粒径観察	……20
3.4 組成分析	……21
3.5 むすび	……21

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	……22
4.1 まえがき	……22
4.2 実験方法	……23
4.3 結果および考察	……24
4.3.1 HAp の比表面積に及ぼす初期温度の影響	
4.3.2 HAp の比表面積に及ぼすホーン直径と懸濁液濃度の影響	
4.3.3 間接照射法による超微細 HAp の合成	
4.4 むすび	……37
文献	……38
第5章 超微細水酸アパタイトを用いたフッ素アパタイトの合成	……40
5.1 まえがき	……40
5.2 実験方法	……40
5.3 結果および考察	……41
5.4 むすび	……49
文献	……50
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	……51
6.1 まえがき	……51
6.2 実験方法	……51
6.3 結果および考察	……52
6.4 むすび	……61
文献	……62
第7章 超微細水酸アパタイト焼結体の性質	……64
7.1 超微細水酸アパタイトの初期焼結過程	……64
7.1.1 まえがき	……64
7.1.2 実験方法	……64
7.1.3 結果および考察	……65
7.1.4 むすび	……74

7.2 低温度で高強度な超微細水酸アパタイト焼結体の作製	……75
7.2.1 まえがき	……75
7.2.2 実験方法	……75
7.2.3 結果および考察	……76
7.2.4 むすび	……85
文献	……86
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	……88
8.1 まえがき	……88
8.2 実験方法	……88
8.3 結果および考察	……89
8.3.1 微細 Sr-HAp の合成	
8.3.2 触媒活性試験	
8.4 むすび	……99
文献	……100
第9章 総括	……101
著者論文リスト	……105
謝辞	……106

第1章 本研究の目的

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、歯や骨といった生体硬組織の主要構成成分である。HAp は、生体適合性が高いことから、人工骨や人工歯根などの生体材料として使用されており、さらには健康食品や化粧品にも配合されている。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る。この特性を利用して、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、大半が湿式合成により得ている。その 1 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。しかし、この方法では Na^+ イオンなどが多量に含有した比表面積 $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の HAp が得られた。HAp は様々な用途として用いられるため、不純物含有率の低いものが求められる。さらには、高純度の HAp を用いることで、不純物含有を理由とした HAp の機能低下を防ぐことができ、HAp 単体としての機能評価も可能となる。一方で、HAp の機能性を向上させるために、HAp の粒子形状や粒径を総じて比表面積とし、これに着目した。比表面積の大きい超微細な HAp が得られれば、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、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。また、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の向上が期待される。

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。

第2章 本研究の背景

2.1 まえがき

水酸アパタイトは、アパタイト鉱物グループの一種である。本章では、アパタイトおよび水酸アパタイトについて述べる。また、超微細水酸アパタイトはナノサイズの粉体（ナノ粒子）である。そこで、ナノマテリアルについても述べた。

2.2 アパタイト

2.2.1 アパタイトとは

アパタイト (apatite) は、 $M_{10}(RO_4)_6X_2$ の基本組成をもつ結晶鉱物の総称である。なかでも、 $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$ ($X=OH, F, Cl$) は代表的なアパタイトであり、水酸アパタイト ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$: HAp)、フッ素アパタイト ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$: FAp)、塩素アパタイト ($Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$: CAp) と呼ばれている。歯や骨などの生体硬組織の主成分は HAp であり、天然のリン鉱石の主成分は FAp であることが知られている。そのほかに、天然のアパタイト鉱物として CAp や炭酸アパタイト $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$ なども存在する¹⁾。

1930年にリン肥の製造に必需であるリン鉱石の主成分が FAp であり、その結晶構造も初めて報告された²⁾。その後、リン肥の製造のために FAp の分解に関する研究が多く行われた³⁾。しかし、FAp を分解するためには、アパタイトそのものを理解しなければならないため、アパタイトの合成法が検討されるに至った。これが、その後のアパタイト各種の材料製出に関する多くの研究の流れの出発点ではないかと言われている。1970年代初めには H. Aoki, M. Jarcho らによって、人工的に合成した HAp が生体骨と直接結合することが報告された^{4), 5)}。以降、HAp の生体親和性が注目され、人工骨や人工歯根といった生体材料関連セラミックスの研究が多くなった⁶⁾⁻⁸⁾。一方、粉体材料としては、HAp を中心とした研究が進むにつれイオン交換体や吸着剤、触媒などの工業材料分野の研究もされている⁹⁾⁻¹¹⁾。

2.2.2 化学組成

アパタイトの基本組成は $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ と示され、M サイトには 1~3 価の陽イオン、 ZO_4 サイトには 3~7 価の酸素酸塩イオン、X サイトには OH⁻あるいはハロゲンイオンが置き換わることが可能である。また置換固溶も可能であることが報告されている。表 2-1 に各サイトへ置換可能であるイオンを示す^{12), 13)}。これより、アパタイトはイオン交換体として知られている。

表 2-1 アパタイト ($M_{10}(ZO_4)_6X_2$) の各サイトへ置換可能なイオン

M サイト	H ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Ra ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ Cu ²⁺ , Hg ²⁺ Al ³⁺ , Y ³⁺ , Ce ³⁺ , Bi ³⁺ , V ³⁺ , Tm ³⁺ , Nd ³⁺ , La ³⁺ , Dy ³⁺ , Sb ³⁺ , Eu ³⁺ Ge ⁴⁺ , Ti ⁴⁺
ZO ₄ サイト	SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₃ F ²⁻ PO ₄ ³⁻ , AsO ₄ ³⁻ , VO ₄ ³⁻ , CrO ₄ ³⁻ , BO ₃ ³⁻ SiO ₄ ⁴⁻ , GeO ₄ ⁴⁻ BO ₄ ⁵⁻ , AlO ₄ ⁵⁻
X サイト	OH ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ O ²⁻ , CO ₃ ²⁻ H ₂ O

2.2.3 非化学量論性

一定の化学量論的組成すなわち整数比の組成からずれた組成をもっても同じ結晶型を取る化合物を非化学量論的化合物という。不定比化合物、ベルトライド化合物とも呼ばれている¹⁴⁾。図 2-1 に、Kreidler らのアパタイト型構造の安定領域 (X=F) を示す¹⁵⁾。図 2-1 より、基本構造は極めて安定であり、各種の元素で置換しても広範囲でアパタイト構造が保たれる。とくに、Ca/P 原子比は 1.3 から 2 近くまで変化可能といわれており、Ca/P 原子比が HAp の化学量論比 (Ca/P=1.67)

からずれていてもアパタイト型構造が保たれる。水溶液反応で生成した HAp は Ca^{2+} イオン欠損を生じやすく、 $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1$, $n=0 \sim 2.5$) のようにあらわされ、非化学量論的水酸アパタイト (DAp) と呼ばれている¹⁶⁾。Ca/P 原子比は 1.5~1.67 となり、 Ca^{2+} イオン欠損による電荷の補償は H^+ や格子欠陥の導入によって行われる。以上のような非化学量論性が吸着特性、イオン交換特性、化学的活性などに影響してアパタイトの利用価値を高め、各種の材料として用いる場合に効果的に働く。

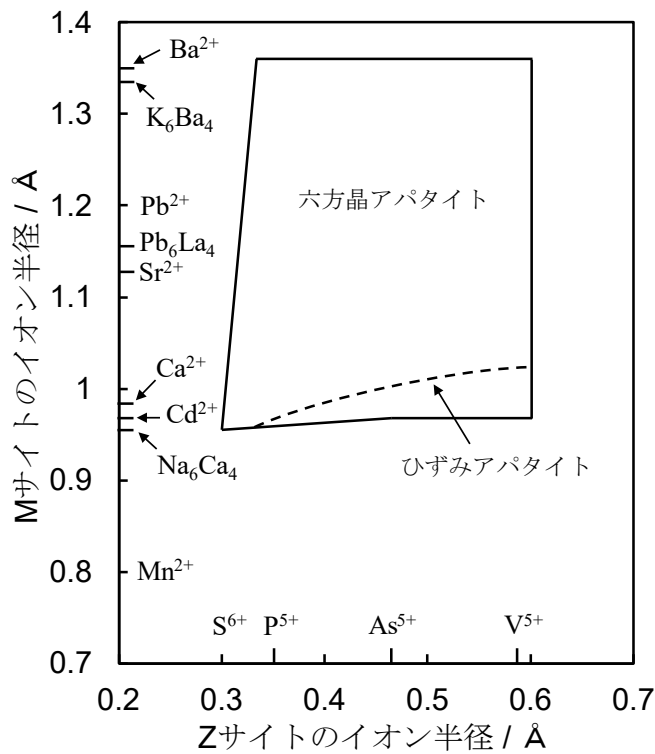


図 2-1 アパタイト型構造の安定領域 (X=F)
イオン半径 : Ahren の値¹⁵⁾

2.2.4 結晶構造

アパタイトの結晶構造に関する研究は、Hentchel が六方晶系、空間群 $P6_3/m$ と決定したことから始まった。フッ素アパタイトの原子配列は Naray-Szabo, Mehmel らによって独立に決定された^{2), 17)}。

代表的なアパタイト 3 種、水酸アパタイト (HAp)、フッ素アパタイト (FAp)

および塩素アパタイト (CAp) の結晶学的データを表 2-2 に示す¹⁸⁾。アパタイトの結晶系は六方晶系 (空間群 ; $P6_3/m$) であるが, HAp や CAp のようにひずんだアパタイト構造をとる場合には単斜晶系 (空間群 ; $P2_1/b$) になる。しかし, 単斜晶系の HAp は約 200°C の加熱によって六方晶系に結晶転移する。

表 2-2 アパタイトの結晶学データ¹⁸⁾

アパタイト	組成	結晶系	空間群	格子定数
FAp	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	六方	$P6_3/m$	$a=9.367, c=6.884 \text{ \AA}, z=2$
HAp	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	単斜	$P2_1/b$	$a=9.422, c=6.883 \text{ \AA}$ $\gamma=120^\circ, z=4$
CAp	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	単斜	$P2_1/b$	$a=9.642, c=6.764 \text{ \AA}$ $\gamma=120^\circ, z=4$

図 2-2 にアパタイトの構造を示す¹⁹⁾。X=OH は水酸アパタイト, F はフッ素アパタイト, Cl は塩素アパタイトである。構造中の Ca^{2+} には結晶学的に独立な 2 種類のサイト, Ca I (columnar Ca) および Ca II (screw axis Ca) が存在する。Ca I は柱状に c 軸方向に 0, 1/2 に位置する。Ca II は正三角形の配置を形成し, 互いに 60 度回転しながら c 軸方向に積み重なり, 1/4, 3/4 に位置する。HAp, FAp, CAp の構造上の相違は OH, F, Cl の位置にあり, その部分を図 2-3 に示す¹⁹⁾。F は Ca II と同様の 1/4, 3/4 の三角形の中心に位置し, FAp は鏡面となる。一方で, OH および Cl は, Ca II の三角形の平面上ではなく少しずれた位置にあるため, 対称性が低下し FAp より不安定な構造になる。また, Ca I および Ca II は PO_4^{3-} に属する O 原子によって取り囲まれている。Ca I は O 原子 9 配位, Ca II は OH 基を加えると酸素 7 配位となる。Ca サイトを考慮したアパタイトの組成は $[\text{Ca I}]_4[\text{Ca II}]_6(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ と表記することができる。一般にアパタイトは Ca I と X を中心にした c 軸方向に走るトンネル構造を形成しており, このトンネル構造

に沿ってイオン交換やイオンの移動が生じやすいといわれている。しかし、たとえば Sr^{2+} や Pb^{2+} の HAp に対する固溶は CaII が優位に生じる報告もある。Ca サイトの置換しやすさは、イオン半径に影響するものだと考えられる^{20), 21)}。

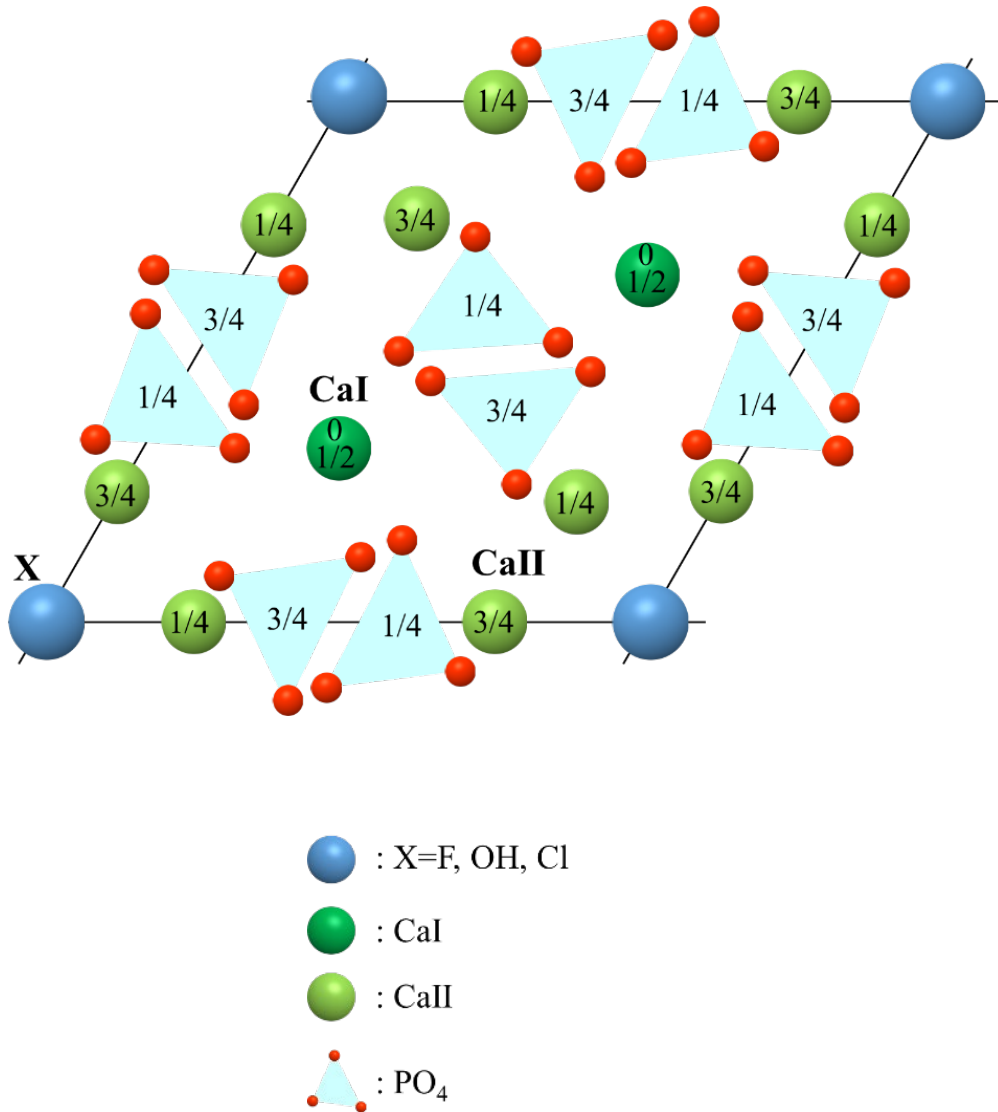


図 2-2 アパタイト構造¹⁹⁾

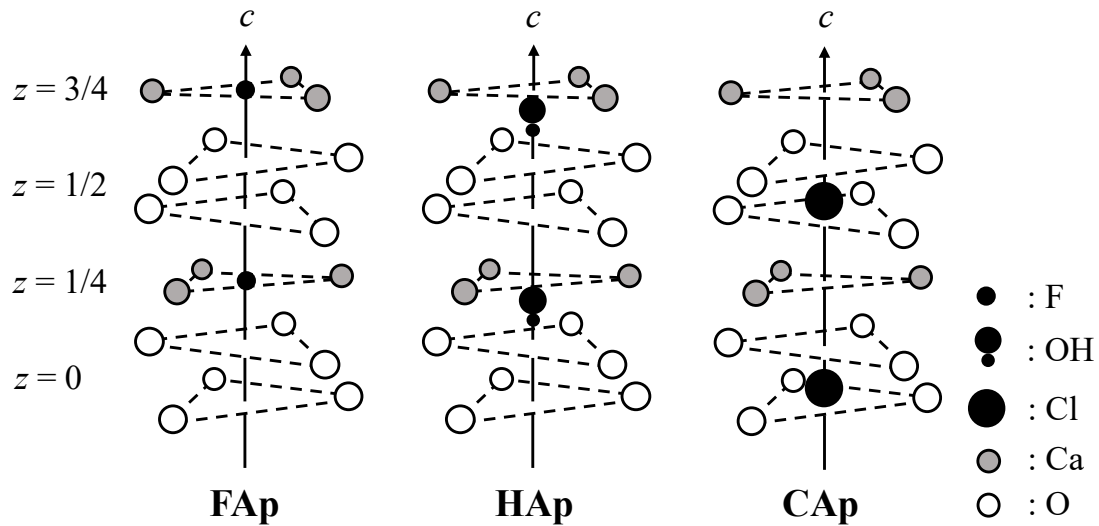


図 2-3 アパタイト構造での F, OH, Cl の位置

2.2.5 合成方法

リン酸カルシウム類の大部分は、水分存在下で HAp へと変化する。したがって、HAp の湿式合成では種々の経路が選択可能である。しかし、合成経路によって、得られる HAp の結晶性、結晶形態、表面物性、Ca/P などが異なってくるため、HAp の利用目的に応じた適切な選択をする必要がある。また、HAp は 1200°C の加熱でも安定な結晶構造を保つことができるため、乾式合成も行われる。HAp のように OH 基が構造中に保持できる物質はあまり例がない。ここでは、HAp の湿式合成および乾式合成の主な例を述べる。

湿式合成

(a) 沈殿法

Ca^{2+} , PO_4^{3-} イオンの各水溶液の濃度、混合前後の pH 変化の度合いなどにより、生成 HAp の性状が大きく異なってくる。また、乾燥方法などによっても HAp の粉体特性や焼結性が変化する。

化学量論的な Ca/P 原子比をもつ HAp の標準的な合成方法としては、Moreno らによる方法がしばしば採用されてきた²²⁾。7.25×10⁻² M のリン酸二水素アンモニウム水溶液と 13.33×10⁻² M の硝酸カルシウム水溶液により沈殿させた後、空気中の CO₂ による炭酸根の混入を避けつつ、熟成や煮沸による洗浄の工程を経て乾燥させると、Ca/P 原子比が量論比に近いものが得られる。硝酸根や塩化物イオンの混入を避け、洗浄操作などを省略できるように、Ca(OH)₂-H₃PO₄-H₂O 系からの合成も報告されている²³⁾。本研究は、不純物を含まない Ca(OH)₂-H₃PO₄-H₂O 系から超微細 HAp の合成を行った。

(b) 加水分解法

リン酸水素カルシウム二水和物 (CaHPO₄·2H₂O ; DCPD), α-リン酸三カルシウム (α-Ca₃(PO₄)₂ ; α-TCP), β-リン酸三カルシウム (β-Ca₃(PO₄)₂ ; β-TCP), リン酸四カルシウム (Ca₄(PO₄)₂O) などを加水分解して HAp を合成する²⁴⁾⁻²⁶⁾。Ca の不足分については、HAp の量論比となるよう適当なカルシウム塩を添加することで補充する。

(c) 水熱合成法

HAp の単結晶を得るには水熱合成法が最適であり、種々の条件下で試みられている。オートクレーブ中で固体：液体比が重量比で 100 : 1 程度とし、8 MPa, 30°C, 10 日間²⁷⁾, あるいは pH=4, 61 MPa, 350°C, 2~14 日間で、六角柱状の 2×0.3×0.3 mm 程度の結晶を得たとの報告がある²⁸⁾。

水熱フラックス法と呼ばれる合成法では、Ca₃(PO₄)₂-Ca(OH)₂-H₂O 系の出発物質を 100~120 MPa, 750~880°C の間の温度を往復させるか、104 MPa, 850~900°C で熔融状態とした後、徐々に冷却し HAp 結晶を育成させ得ている²⁹⁾。

(d) 乾式合成³⁰⁾⁻³²⁾

HAp の結晶格子中には OH 基が存在することから、完全な乾燥状態での HAp の合成法はない。そこで、適当な Ca 塩とリン酸塩とを Ca/P 原子比が 5 : 3 となるよう配合し、水蒸気雰囲気下で 1000°C 以上に加熱すると、高結晶性の HAp が得られる。さらに、CaO 分をいくらか過剰に加えておくと、反応が促進される。反応終了後に、過剰の CaO 分は NH₄Cl 水溶液で除去可能である。

2.2.6 HAp の特性

アパタイト類は合成リン酸塩肥料の原料であって、1940~50年代当時はいかに分解して、肥料として有効な形態に変えるかが重要な課題であった。その後、様々な機能材料としての性質が注目されるようになってきた。以下に、アパタイトの特性をいくつか述べる。

(a) イオン交換性³³⁾⁻³⁵⁾

HAp は格子結晶イオンである Ca^{2+} イオンは種々の陽イオン M (主に金属イオン) と陽イオン交換することから、“格子イオン-イオン交換体”とも呼称されている。また、 OH^- イオンは陰イオンと、とくに F^- イオンによってイオン交換されやすい。HAp の構造式を $[\text{Ca I}]_4[\text{Ca II}]_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ のようにあらわすと、構造的には 7 配位の Ca II より c 軸方向に鎖状に配列した 9 配位の Ca I の方が交換性は高いと予測される。しかし、実験的には Ca I サイトには Ca^{2+} イオンよりイオン半径の小さい陽イオンが、Ca II サイトには大きいイオンがイオン交換しやすい傾向があった。各イオンの吸着量および除去率には差が生じ、アパタイト構造を形成しうる元素のほうが置換しやすい。T. Suzuki らは HAp を用いた際の金属イオンの除去率は、 $\text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ba}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ の順に多いと報告している。このように、イオン種による選択性が存在する。

(b) 吸着特性³⁶⁾⁻³⁸⁾

HAp は無機イオンに対してはイオン交換、有機物に対しては大半が表面吸着で分類することができる。液相における有機物の吸着特性は、

- ① アミノ酸やポリペプチドの酸性基 ($-\text{COOH}$) や塩基性基 ($-\text{NH}_2$) を吸着する HAp 表面の Ca^{2+} (C サイト) と PO_4^{3-} (P サイト)
- ② 吸着の難易を HAp の電荷ゼロ点 (ZPC: zero-point of charge, $\text{pH}=6.5\sim 8.8$) と吸着種の等電点 (pI) の関係,

この 2 種類で主に説明されることが多い。たとえば、血清アルブミン (pI=4.8) が pH9.6 以上の媒質中で HAp 表面に吸着しにくくなるのは、どちらも負に荷電するためである。また、アパタイトに対する大部分の有機化合物の液相吸着は、

Langmuir 型単分子吸着とされており,

$$C/Q=(1/N) \times C+1/(A \times C)$$

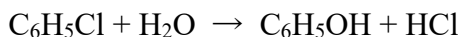
のような等温吸着式がよくあてはまる. ここで, C は吸着質の平衡濃度, Q は HAp 単位量当たりの吸着量, N は HAp 単位あたりの最大吸着サイト量, A は吸着親和力に相当する定数である.

液相からの吸着に関する結合は, 表面と吸着分子の両方に依存する. 例えば, HAp に対する Ar の吸着はファンデルワールス力が, 四極子モーメントをもつ N_2 , CO_2 の吸着では四極子相互作用がそれぞれ結合に関与する. HAp 表面は比較的親水性であり, 極性分子であるほど強く作用し合う. 極性分子である水, メタノールの吸着では, 水素結合力および双極子相互作用力が働いている. また, ポリアミノ酸やタンパク質などの高分子電解質の HAp への吸着は, 一般的にクーロン力による結合が支配的といわれている. しかし, 高分子の特性や液性によってはファンデルワールス結合あるいは疎水結合が優勢になるなどと様々な変化も考えられる.

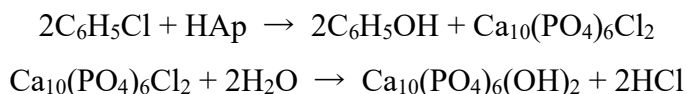
(c) 触媒特性^{39)~41)}

水酸アパタイト ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) は組成から予想される通り, 基本的には塩基性の触媒作用を示す. HAp の触媒特性に対する組成比や構成元素の影響に関する研究例はいくつか報告されている. それら研究より, アルコール類の変換反応において, Ca/P 原子比が化学量論比 (Ca/P=1.67) より低い場合は酸触媒として, 化学量論比以上の場合は塩基触媒として働くことが明らかにされている.

HAp を主体とする工業的触媒としては, 唯一の例である Raschig のフェノール合成法が知られている. これは 0.5~1.0% Cu^{2+} を含有させた HAp クロロベンゼンの加水分解触媒とし, Cu^{2+} 添加による加水分解率を無添加 HAp の 3% を 13% 程まで高める. しかし, 選択率が 100% から 92% に減少する欠点も多少ある. HAp は,



の反応において,



の陽にして再生および循環が行われるものと考えられている。HCl は回収してベンゼン→クロロベンゼンのために利用される。

(d) 生体適合性

1973年に青木らが HAp をイヌの顎骨に埋め込み、HAp が生体骨と直接結合し、HAp セラミックスの優れた生体親和性が示された⁴²⁾。骨組織内に HAp セラミックスを埋入すると、比較的短期間で新生骨におおわれ、新生骨と HAp が直接的に結合する。軟組織との親和性も良好であると知られている。その後、HAp の生体材料としての実用化開発が年々進み、現在では様々な歯科材料や、医用材料に用いられている。

2.2.7 HAp の用途

表 2-3 に HAp の性質から分類した主な用途を示した。HAp は様々な特性を持つため、吸着剤から蛍光体や生体材料まで幅広く応用されている。また、本論文は超微細 HAp (ナノ粒子) を用いた材料化学的研究を行った。粉体を材料として用いる場合には、粒子形態および粒径の制御により、性能が大きく変わってくる。そこで、表 2-4 にナノ粒子 HAp の主な用途を示す。主に医療関係に多く用いられている傾向があるが、ナノ粒子 HAp の応用例はあまり報告がない。

表 2-3 各性質より分類した主な HAp の用途

	吸着剤
表面吸着化学	分離用カラム充てん剤
	イオン交換体
	触媒
光学的	蛍光体
力学的	生体材料
熱的	湿度センサー

表 2-4 ナノ粒子 HAp の主な用途

ナノ粒子	生体材料
	DDS担体
	排水等フィルター材
	懸濁重合用安定剤

2.3 ナノマテリアル

2.3.1 ナノマテリアルとは

ナノマテリアルとは、1~100 ナノメートル (nm) の粒子状の物質や構造体をもつ物質のことで、一次粒子のサイズが数十 nm に微小化することにより、材料として新たな機能が発現することや分散性が向上することで、さらなる用途が開発されている⁴³⁾。フラーレンやカーボンナノチューブなどの新しい炭素系素材をはじめ、日用品に使われている銀ナノ粒子や酸化チタンナノ粒子など、様々な物質がナノマテリアルに含まれる。表 2-5 に主なナノマテリアルの種類を示す^{43), 44)}。

表 2-5 ナノマテリアルの種類

<u>炭素系</u>	フラーレン
	単層カーボンナノチューブ
	多層カーボンナノチューブ
<u>金属系</u>	銀・金・鉄ナノ粒子
	酸化セリウム
	酸化亜鉛
	二酸化チタン
<u>セラミックス系</u>	二酸化ケイ素
	水酸アパタイト
<u>有機高分子系, その他</u>	dendリマー
	量子ドット

2.3.2 ナノ粒子の構造と性質

粒径がナノメートルサイズになると、焼結温度や融点の低温化といった、ナノ粒子特有の物性が発現する。ナノ粒子の構造的要因は4つ存在し、

- ① 量子サイズ効果
- ② 化学結合効果
- ③ 表面効果
- ④ 体積効果

が挙げられる。これらの構造的要因が単独に、または多くの場合同時に影響を及ぼし合って、ナノ粒子特有のさまざまな物性を発現させる。例えば、触媒活性や吸着容量は、比表面積の増大が直接的に影響する。焼結体の作製では、比表面積増大の直接効果として焼結が容易となるが、さらに化学結合による融点降下がさらに焼結の低温度化に期待できる^{43)~46)}。

① 量子サイズ効果

通常の固体を扱う物性論では、通常十分多くの原子、たとえばアボガドロ数程度の原子が集合した状態を仮定することができる。しかし、構成原子数が少ないナノ粒子の場合、電子、正孔またはその対（励起子）が狭い空間に閉じ込められるため、運動が制限されるなど、仮定が成立しなくなる。電子のエネルギーバンドの準位間隔が、バルク物質では連続的とみなせたエネルギーバンドが、ナノ粒子では原子的な離散的準位となる。

② 化学結合効果

ナノ粒子は比表面積が大きいいため、バルク物質の表面原子の性質と類似点が多いと考えられるが、さらに曲率・形状などの差による違いが加わる。一般的には、1原子あたりの平均配位数がバルク中の原子と比較して小さく、固体としての凝集エネルギーが大きくなる。

③ 表面効果

比表面積が大きくなることで、バルク物質よりも量的に増大、あるいはバルク物質ではみえなかった現象が顕在化する効果、ナノ粒子独特の表面現象を生じる効果が期待できる。

④ 体積効果

体積が小さくなることにより，物性に与える効果である．とくに，磁性粒子の単磁区化などは，この効果の直接的反映として知られている．

2.3.3 HAp ナノ粒子の合成方法

ナノ粒子 HAp は現在までに様々な合成法により得られてきた．そのナノ粒子 HAp の合成法を表 2-6 に示す．また無機系ナノ粒子の主な合成法も表 2-7 に示す⁴⁴⁾．ナノ粒子 HAp の合成は以下の方法が用いられてきた．この中でも，最大比表面積の HAp は，L. Pajchel らによるマイクロ波ソルボサーマル法を用いた合成で $236 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の値を示した．しかし，この方法は試料を得るために約 32 時間，有機溶媒の使用により，不純物の含有が考えられる．

このように，ソルボサーマル法だけでなく，反応過程に刺激的なものを与えることでさらなる超微細化になると考えた．そこで，本研究では，超音波照射を用いた超微細 HAp の合成を目指した．

表 2-6 ナノ粒子 HAp の合成法

ナノ粒子 (超微粒子)	メカノケミカル法
	ゾルーゲル法
	ソルボサーマル法
	共沈法
	噴霧熱分解法
	沈殿法
	マイクロ波を用いた合成

表 2-7 無機系ナノ粒子の主な合成法

気相法	PVD法 CVD法
液相法	共沈法 アルコキシド（ゾルーゲル）法 噴霧熱分解法

2.3.4 超音波による微細化

従来、超音波は、試料の分散や超音波洗浄機として用いられてきた。液体への強力な超音波照射は、1927年 W. T. Richards らが化学反応の促進や特異的反応の発現の効果があることを証明した。これは、現在ソノケミストリーとして知られており、ダイオキシンやフロン等の難分解性有害物質の分解や、ナノ粒子やカーボンナノチューブ等のナノ材料の合成にも報告されている。これを可能とする反応場は、超音波により発生した微小気泡（キャビテーション）が圧縮破壊するときの、超高温・超高压の極限環境場に由来している。これをホットスポットという。さらに、超音波は高周波の振動であり、その振幅は見えなくらい小さいが、超音波の振動加速度として大きな衝撃力を対象とするものに与える⁴⁷⁾。そのため、超音波を用いることで、反応速度の促進や合成時間を大幅に短縮することが期待できる。さらには、溶液に超音波を発生させることで微細化することから、試料の高純度化も期待できる。HApの高純度化が可能となれば、HAp単体としての機能評価ができる。

2.4 むすび

本章では、アパタイトおよびHApについて、構造や合成法、性質について述べた。さらには、ナノ粒子を得るために、ナノマテリアルについて、本研究におけるナノ粒子の有用性について述べた。

文 献

- 1) 金澤孝文, “無機リン化学”, 講談社, (1985) p. 61.
- 2) S. Naray-Szabo, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, **75**, 387-398 (1930).
- 3) 安藤淳平, 日本土壤肥料学雑誌, **54**, 164-169 (1983).
- 4) 青木秀希, 加藤一男, セラミックス, **10**, 469-478 (1975).
- 5) M. Jarcho, *Clin. Orthop. Relat. Res.*, **157**, 259-278 (1981).
- 6) S. Liu, Y. Sun, Y. Fu, D. Chang, C. Fu, G. Wang, Y. Liu, F. R. Tay, Y. Zhou, *J. Endod.*, **42**, 1226-1232 (2016).
- 7) 古屋光太郎, 日関外誌, **14**, 317-318 (1995).
- 8) 青木秀希, 矢嶋龍彦, 小山利幸, 表面技術, **58**, 744-750 (2007).
- 9) 三宅通博, 小林智雄, 鈴木喬, 窯業協会誌, **94**, 136-140 (1986).
- 10) M. Peld, K. Tonsuaadu, V. Bender, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5626-5631 (2004).
- 11) T. Tsuchida, J. Kuho, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *J. Catal.*, **259**, 183-189 (2008).
- 12) 齊藤宗輝, 橋本和明, 戸田善朝, 色材, **70**, 26-34 (1997).
- 13) P. Ptacek, *Intech*, **6**, 289-334 (2016).
- 14) 桐山良一, 日本物理学会誌, **14**, 59-65 (1959).
- 15) E. R. Kreidler, F. A. Hummel, *Am. Mineral.*, **55**, 170-184 (1970).
- 16) 門間英毅, 田中順三, 上野精一, 石膏と石灰, No.165, 60-66 (1980).
- 17) M. Mehmel, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, **75**, 323-331 (1930).
- 18) K. Sudarsanan, R. A. Young, *Acta. Cryst.*, **B34**, 1401-1407 (1978).
- 19) 金澤孝文, “無機リン化学”, 講談社, (1985) p. 62.
- 20) H. J. M. Heijligers, F. C. M. Driessens, R. M. H. Verbeeck, *Calcif. Tissue. Int.*, **29**, 129-131 (1979).

- 21) R. M. H. Verbeeck, C. J. Lassuyt, H. J. M. Heijligers, F. C. M. Driessens, J. W. G. A. Vrolijk, *Calcif. Tissue. Int.*, **33**, 243-247 (1981).
- 22) E. C. Moreno, T. M. Gregory, W. E. Brown, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **72A**, 773-782 (1968).
- 23) M. McDowell, T. M. Gregory, W. E. Brown, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **81A**, 273-282 (1977).
- 24) 門間英毅, 後藤優, 甲村保, 石膏と石灰, **No.188**, 11-16 (1984).
- 25) H. Monma, T. Kanazawa, 窯業協会誌, **84**, 209-213 (1976).
- 26) 門間英毅, 後藤優, 中畠裕, 橋本弘一, 石膏と石灰, **No.202**, 151-155 (1986).
- 27) 永田夫久江, 横川善之, 無機マテリアル, **4**, 246-250 (1997).
- 28) 吉村昌弘, 須田洋幸, 岡本健吾, 井奥洪二, 日化, **10**, 140-1407 (1991).
- 29) W. Eysel, D. M. Roy, *J. Cryst. Growth.*, **20**, 245-250 (1973).
- 30) 荒井康夫, 安江任, 誉田唯信, 日化, **4**, 591-596 (1976).
- 31) 門間英毅, 金澤孝文, 日化, **2**, 339-343 (1972).
- 32) T. Hattori, Y. Iwadate, H. Inai, K. Sato, Y. Imai, 窯業協会誌, **95**, 825-827 (1987).
- 33) 妹尾学, 阿部光雄, 鈴木喬, “イオン交換”, 講談社, (1991) p. 141.
- 34) T. Suzuki, T. Hatsushika, Y. Hayakawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 1059-1062 (1981).
- 35) T. Suzuki, K. Ishigaki, M. Miyake, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80**, 3157-3165 (1984).
- 36) 無機マテリアル学会編, “セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”, 技報堂出版, (1995) p. 171
- 37) 木島剛, 石膏と石灰, **No.158**, 28-35 (1979).
- 38) V. Hlady, H. F. Milhofer, *J. Colloid Interface Sci.*, **69**, 460-468 (1979).

- 39) 恩田歩武, 小河脩平, 柳澤和道, 表面化学, **32**, 387-392 (2011).
- 40) C. L. Kibby, W. K. Hall, *J. Catal.*, **29**, 144 (1973).
- 41) S. Sugiyama, J. B. Moffat, *Catal. Lett.*, **81**, 77 (2002).
- 42) 青木秀希, 鉱物学雑誌, **16**, 83-89 (1983).
- 43) 日本材料科学会編, “超微粒子と材料”, 裳華房, (1993) p.2.
- 44) 小野真理子, 表面科学, **37**, 631-633 (2016).
- 45) 奥山喜久夫, 中曾浩一, *J. Inorg. Mater. Japan*, **8**, 409-417 (2001).
- 46) 木村啓作, 日本金属学会会報, **26**, 1069-1071 (1987).
- 47) 「超音波用語辞典」編集委員会, 超音波工業会編, “超音波用語辞典”, 工業調査会, (2005) p.3.

第3章 本研究で用いた主な測定方法

3.1 まえがき

本章では、本研究で合成した試料のキャラクタリゼーションの評価に用いた測定方法を述べる。

3.2 構造解析

合成した試料等の結晶相は、(株)リガク製粉末X線回折装置 MultiFlex を用いた。ターゲットは Cu とし、 $K\alpha$ 線 ($\lambda = 0.15418$ nm) にて測定した。測定条件は、試料の同定には、電圧 30 kV, 電流 16 mA, スキャンスピード $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, サンプル幅 0.1° , 発散スリット 1° , 散乱スリット 1° にて行った。また、格子定数を算出するための条件は、スキャンスピード $0.5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, サンプル幅 0.002° と変更し測定した。

HAp 中の PO_4^{3-} イオン, OH 基の同定のために、日本分光 (株) 製フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4600 を用いた。測定条件は、測定範囲を $4000 \sim 400$ cm^{-1} とし、分解を 4.0 cm^{-1} , 積算回数を 64 回にして行った。

3.3 形状・粒径観察

合成した試料の表面および形状は、(株)日立ハイテクノロジーズ製電界放出形走査電子顕微鏡 S-4500 によって観察した。加速電圧は 5 kV とした。試料の蒸着は、試料台の上に試料を少量分散させ、金をターゲットとして蒸着を行った。蒸着時間は、5 mA, 3 分間とした。また、合成した試料の粒径は、日本電子 (株) 製電界放出形透過電子顕微鏡 JEM-F200 を用いて評価した。

試料の比表面積は、(株)島津製作所製マイクロメリティックス自動比表面積測定装置ジェミニVII2390 を用いて窒素吸着により測定した。試料は 0.05 g 程度秤量し、 100°C で脱気した後測定した。

3.4 組成分析

組成分析には、試料を適当な濃度の硝酸に溶解させ、適宜希釈して測定した。各装置の検出限界の関係もあり、 Ca^{2+} イオン, La^{3+} イオンは、アジレント・テクノロジ (株) 製マイクロ波プラズマ原子発光分光分析装置 (MP-AES) を用い

て評価した。PO₄³⁻イオン、F⁻イオンはイオンクロマトグラフィーにより評価した。イオンクロマトグラフは東亜ディーケーケー製 ICA-5000 シリーズ（検出部は電気伝導度検出器を使用）を，分離カラムには東亜ディーケーケー製陰イオンカラム PCI-205（4.0 mm i.d. × 250 mm）を，サプレッサーは，メトローム製 833 Advanced IC Liquid Handling Suppressor Unit を，記録部はシステムインストルメンツ製 21 型クロマトコーダーをそれぞれ用いた。

3.5 むすび

本章では，本研究で合成した試料のキャラクタリゼーションの評価に用いた測定方法を述べた。その他の評価は，各章の実験方法にて説明する。

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

4.1 まえがき

結晶性の高い水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: HAp) を得るためには、固相反応によって約 1000°C 以上で合成を行う。一方、液相反応では水温が 100°C 以下でも合成することが可能であるため、多く合成方法が検討されてきた^{1)~4)}。液相反応における HAp の合成に使用するリン酸塩の選択は重要である。例えば、リン酸水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: DCPD) はリン酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4) 溶液を用いて容易に形成される⁵⁾。また、HAp はリン酸三ナトリウム (Na_3PO_4) を使用して直接合成することが可能であるが、 Na^+ イオンなどが不純物として HAp に多量に含有してしまう。これは HAp を生体材料として使用する場合、 Na^+ イオンなどの不純物が格子欠陥を作成し HAp の生体親和性としての機能を低下させてしまう可能性が高い¹⁾。また、微細な HAp の合成に関する報告も多く、その大半が有機物を加えて HAp を合成しており^{6)~8)}、粉末ジェット蒸着またはマイクロ波ソルボサーマル法を用いた合成の報告が挙げられる^{9), 10)}。報告されている中で最も微細な超微細 HAp の比表面積は $236 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ と知られている¹⁰⁾。そこで、著者らは不純物による HAp の汚染を回避する方法として知られているゾルーゲル法および $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系反応に着目した^{11), 12)}。さらに、HAp を超微細 HAp とすることで、より良い焼結性などが望まれる。

超音波照射は、微粒子を形成するためにも使用されている^{13), 14)}。著者らは、反応中の超音波照射による炭酸カルシウムおよび HAp の微粒子の合成を報告している^{1), 15), 16)}。結晶形状、粒径およびその分布などの特性は、超音波の周波数と振幅の影響を受けることがわかった。一例として、超音波照射しながら二酸化炭素を水酸化カルシウム懸濁液に吹き込むことで、超音波照射なしで得られる値の約 3 倍の比表面積を有する $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の炭酸カルシウムを得た¹⁵⁾。また、Ca/P 原子比や超音波の振幅および周波数を変化させ、 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_3\text{PO}_4$ 系反応により HAp を合成したとき、比表面積 $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の微細な HAp を確認した¹⁾。本研究では、不純物を含まない超微細 HAp 粒子の合成を目的とし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系反応における温度、懸濁液濃度および超音波の振幅の影響について検討した。

4.2 実験方法

超微細 HAp は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系の液相反応により合成した。リン酸水溶液を Ca/P 原子比 1.67 となるよう、 $0.167 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 水酸化カルシウム懸濁液 60 cm^3 に加えた。このときの溶液温度は $15\sim 40^\circ\text{C}$ の範囲で一定にした。また、先の条件における懸濁液濃度は 8.75 mass% であり、 $7\sim 12.25 \text{ mass}\%$ の範囲で変化させた。超音波照射による超微細 HAp の合成は、直接照射法と間接照射法の 2 種類で行った。直接照射法では、Branson 社製 Sonifer 450D (400 W, 20 kHz)、直径 19 mm または 6 mm のホーンを用いた。直径 19 mm のホーンを使用したときの超音波振幅は 70% とした。これは、直径 6 mm のホーンの最大振幅が 70% であるためである。ホーン直径 19 mm を用いたとき、最大振幅値（振幅 100%）は $135 \mu\text{m}$ で、10% のときは $19 \mu\text{m}$ 、70% では $96 \mu\text{m}$ であった。一方、直径 6 mm のホーンの最大振幅値（振幅 100%）は $247 \mu\text{m}$ であり、10% では $60 \mu\text{m}$ である。そのため、振幅 70% での振幅値は $185 \mu\text{m}$ と直径 19 mm のホーンの振幅 70% よりも振幅が大きい値であった。反応中に pH と温度についても測定した。ホーンの先端は、溶液表面から深さ 1 cm に配置した。

間接照射法では、Branson 社製の超音波発信器 S8580LP-5 に、ペンタゴナル型円筒型超音波振動子 BJ-2566ST (200W) を取り付け用いた。この装置の周波数は 80 kHz とした。水酸化カルシウム懸濁液の入った金属製ビーカーを五角形の水槽の中央に設置し、この五角形の各面より 1 分間超音波を照射して懸濁液を均一に分散させた。超音波を照射しながら懸濁液に $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ リン酸水溶液を速やかに添加し、 $2\sim 10$ 分間反応させた。この時の Ca/P 原子比は 1.67 とした。

それぞれ得られた HAp 懸濁液を 10000 rpm で遠心分離した後、メンブレンフィルターを用いてろ過、純水で洗浄した後、超微細 HAp を得た。

4.3 結果および考察

4.3.1 HAp の比表面積に及ぼす初期温度の影響

はじめに、直径 19 nm のホーンを用いて検討した。Ca(OH)₂-H₃PO₄-H₂O 系反応にて攪拌させながら反応を行ったとき、DCPD および水酸化カルシウムの回折ピークが観察された。これは、リン酸の中和により HPO₄²⁻イオンが形成され、Ca²⁺イオンと反応して DCPD が生成したと考えられる。また、反応中に超音波を照射したときのみ HAp は生成されることを確認した。しかし、超音波照射を続けていくと、懸濁液温度は 80°C 近くまで上昇し、温度が高くなりすぎると HAp の比表面積は減少し始めた。そこで、反応容器を外側から氷で冷却させながら、超音波照射時の温度上昇を防ぐことにした。

図 4-1 に超音波照射時間変化による懸濁液温度への影響について示す。懸濁液の温度は、初期温度に関係なくすべての条件で超音波照射時間の増加に伴い上昇した。初期温度 15°C の条件では、温度はほぼ直線的に上昇し、最大で 38°C に達した。初期温度 25°C では、超音波照射開始 5 分間で温度 38°C に達し、その後温度は徐々に上昇した。初期温度 30°C では、超音波開始 4 分間で 41°C まで達し、温度はほぼ維持された。初期温度 40°C では、緩やかに温度が上がり、最終的に約 1°C の変化がみられた。

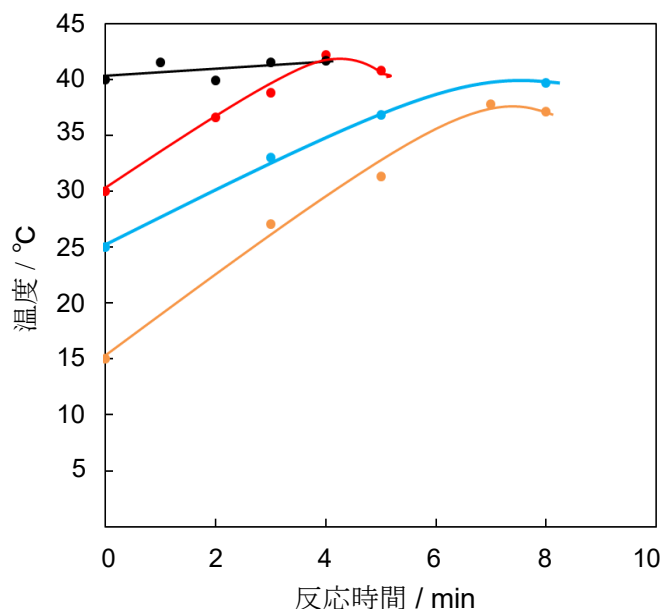


図 4-1 超音波照射時間変化による懸濁液温度への影響
周波数: 20 kHz, 振幅: 70 %, Ca/P 原子比: 1.67,
懸濁液初期温度: ● 15 °C, ● 25 °C, ● 30 °C, ● 40 °C

つぎに、初期温度 40°Cにおける各超音波照射時間（反応時間）で得られた試料の XRD 図形を図 4-2 に示す。超音波照射時間 0.5 分間のとき、回折ピークはほとんど観察されず、非晶質物質の XRD 図形のようなハローな XRD パターンが観察された。これは、HAp の前駆体である非晶質リン酸カルシウム (ACP) の生成によるものと考えられる。ACP は初期温度 40°Cで確認されたため、これより低い初期温度でも反応の初期段階で ACP が生成されることが示唆された。照射時間 1 分間で、 $2\theta=26^\circ$ および 32° 付近に HAp に起因する回折ピークが観察された。試薬 HAp と比較して、 $2\theta=32^\circ$ の回折ピークが試薬 HAp ほど分離されておらず、結晶性が低いことを確認した。また、超音波照射時間経過に伴う回折ピークの変化はみられなかった。これより、初期温度を下げることで、ACP から HAp への結晶化は遅れると考えられる。

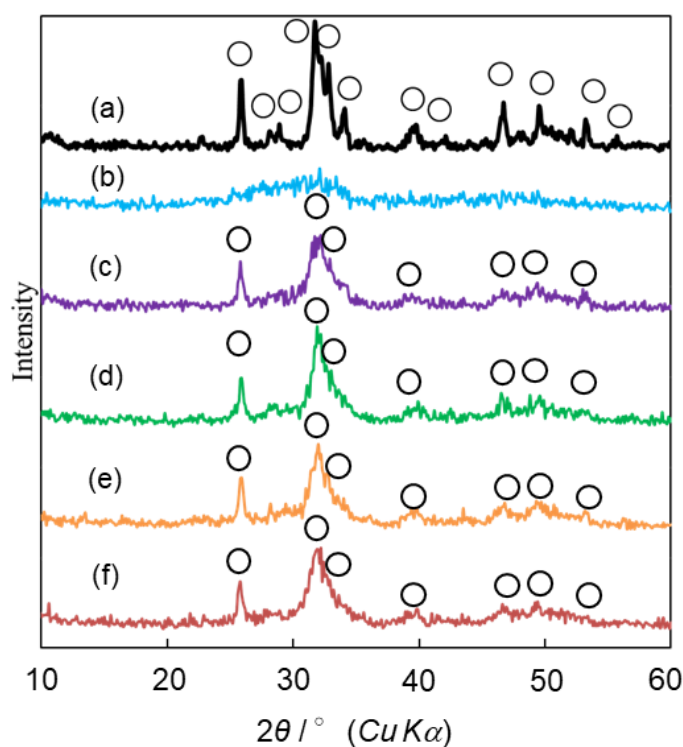


図 4-2 各超音波照射時間で得られた試料の XRD 図形

初期温度: 40 °C

(a): 市販 HAp, (b)~(f): 合成 HAp

反応時間: (b) 0.5 min, (c) 1 min, (d) 2 min, (e) 3 min, (f) 4 min

○ : HAp

X線回折では ACP が非晶質であるため、その存在を確認することができない。そこで、IR スペクトルにより評価することとした。図 4-3 に初期温度 40°C における各反応時間で得られた試料の IR スペクトルを示す。反応時間 0.5 分間では、1000~1100 cm^{-1} 付近のリン酸イオン (PO_4^{3-}) に起因する吸収が丸みを帯びていた^{17),18)}。これは、 PO_4^{3-} イオンが規則的に配列されていない場合にみられ、ACP の形成が示唆される。しかし、反応時間 1 分間以降では PO_4^{3-} イオンに起因する吸収は 2 つに分割され、ACP の消失を確認した。これより、初期温度 40°C で超音波照射を行うと、ACP は 1 分間以内に結晶化し HAp を形成することが考えられた。反応時間 2 分間以降は、IR スペクトルの変化はほぼみられなかった。また、すべての反応時間に観察される 1450 cm^{-1} 付近の吸収は CO_3^{2-} イオンに対応するが、その吸収はわずかであった。熱分析においても CO_2 の脱離による重量減少はほぼみられなかったため、炭酸アパタイトの生成はほとんど存在しないと推察した。

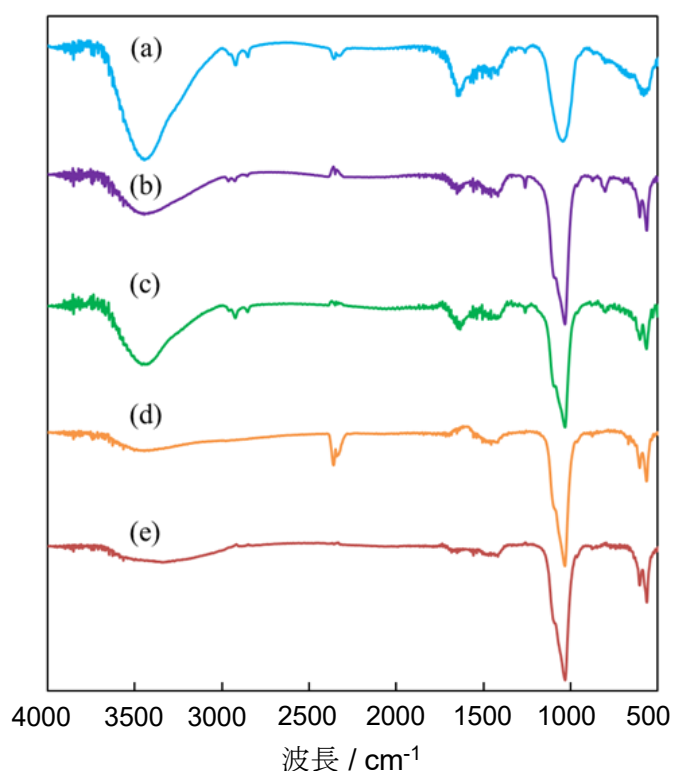


図 4-3 IR スペクトルによる各試料に及ぼす
超音波照射時間の影響

初期温度: 40°C

反応時間: (a) 0.5 min, (b) 1 min, (c) 2 min, (d) 3 min, (e) 4 min

図 4-4 に HAp の比表面積に及ぼす初期温度の影響を示す。初期温度 40°C のときの比表面積は、反応時間 0.5 分間で約 $105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。これは、得られた試料がまだ ACP であるため比表面積が小さいと考えられる。水分子が構造内に取り込まれることにより粒子は大きくなり、比表面積は小さくなる。ACP の比表面積は合成方法によって異なり、 $60 \sim 155 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の範囲が報告されている¹⁹⁾、²⁰⁾。そのため、時間の経過に伴い試料の比表面積は、HAp へ結晶化するにつれて大きくなることと考えられる。一方、初期温度 30°C のときは、反応時間 2 分間で比表面積が $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上となり、すでに ACP の大部分が HAp へ結晶化していることが予想できる。同条件の反応時間 3 分間では、最大の $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ を達成した。その後、照射時間経過するにつれて比表面積は減少した。これは、HAp の結晶成長によるものだと考えられる。初期温度 25°C では、反応時間 5 分間で比表面積が最大になり、その後は減少した。初期温度 15°C では、反応時間 7 分間で比表面積が最大、その後は急激に比表面積が $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下まで減少した。初期温度が高いほど、比表面積が大きくなるために要する時間は短くなった。その理由は、ACP は高い温度でより不安定になりやすく、HAp への結晶化が促進されるためだと示唆される。

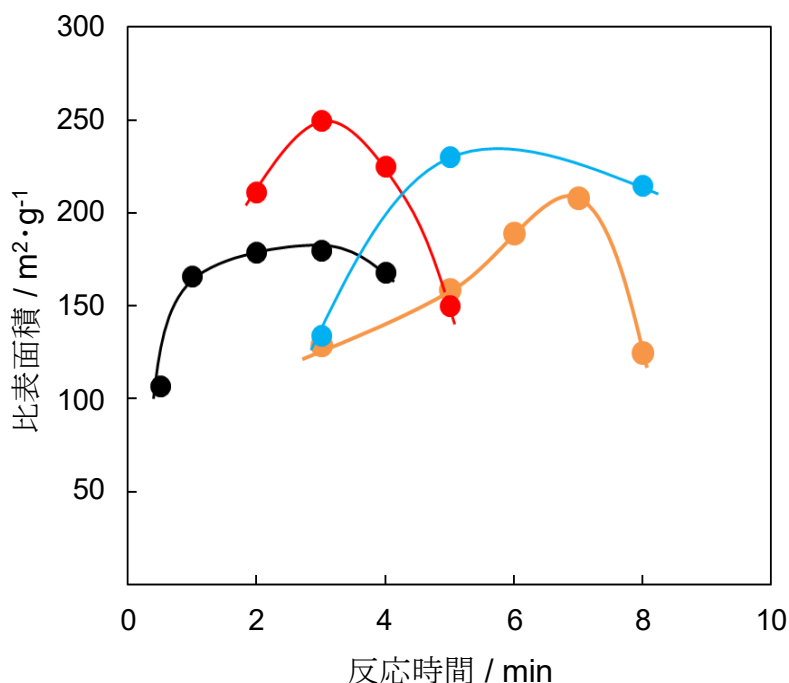


図 4-4 HAp の比表面積に及ぼす初期温度の影響
初期温度: ● 15 °C, ● 25 °C, ● 30 °C, ● 40 °C

図 4-5 に、比表面積が最大の $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ となった、初期温度 30°C 、反応時間 3 分間のときの FE-SEM 像 (a) および TEM 写真 (b) を示す。HAp は電子ビームに弱く、強い電子ビームを照射すると、OH 基の崩壊により HAp が非晶質化する報告がある²¹⁾。FE-SEM より、粒子サイズは $10\sim 50 \text{ nm}$ 程度と推定され、これらは不規則な形状で凝集していることが観察された。しかしながら、TEM 写真では、薄く細長い棒状のような粒子が観察された。

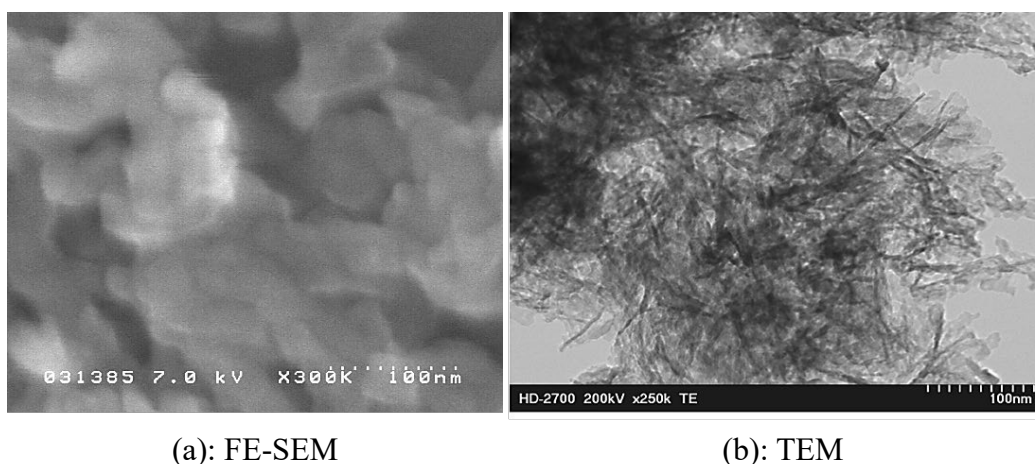


図 4-5 比表面積 $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ HAp の FE-SEM (a) 像および TEM (b) 写真
初期温度: 30°C ，時間: 3 min

4.3.2 HAp の比表面積に及ぼすホーン直径と懸濁液濃度の影響

4.3.1 では、ホーン直径が 19 mm のものを用いた場合、初期温度 30°C のときに比表面積 $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の超微細 HAp を得ることができた。つぎに、ホーンの直径および懸濁液濃度を変化させ、HAp の比表面積の増加を試みた。

ホーンの直径を 19 mm から 6 mm へと変化させた。ホーンの直径を短くすることにより、ホーン先端の超音波照射面が小さくなる。さらに、超音波の振幅がホーン直径 19 mm のときの $96 \mu\text{m}$ と比べてホーン直径 6 mm では $185 \mu\text{m}$ と長くなる。振幅が長くなることにより、反応場にかかる超音波照射の力が強くなり、更なる反応の促進が可能と考えられる。図 4-6 に、HAp の比表面積に及ぼす反応時間の影響について示した。反応時間 1 分間における生成物の比表面積は約 $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。この段階では ACP が生成していると考えた。ACP は反応時間の増加に伴い、超微細 HAp へ結晶化し、比表面積が大きくなった。図 4-3 と比較して、反応時間 2 分間で HAp の結晶が得られることから、比表面積が約 $240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ となった。さらに、反応時間 3 分間で $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の超微細 HAp を得ることに成功したが、反応時間 4 分間で比表面積は減少した。また、 $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ を有する HAp の平均粒子サイズを算出したところ、約 6.3 nm であった。

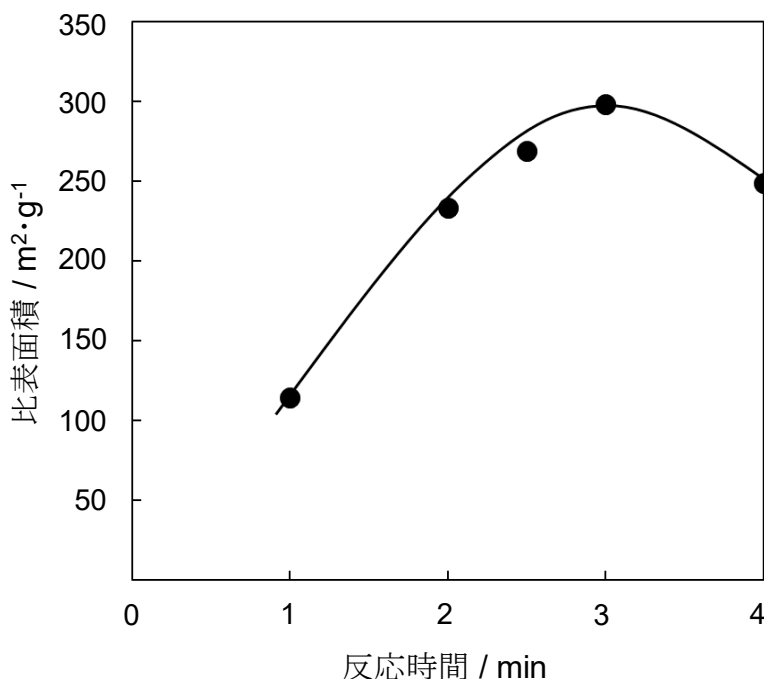


図 4-6 HAp の比表面積に及ぼす反応時間の影響
ホーン直径: 6 mm, 周波数: 20 kHz, 振幅: 30%,
初期温度: 30 °C

粒度分布測定, BET 式比表面積測定の異なる測定を用いて, HAp の粒径の検討を行った. 粒度分布測定 LiquiScan-ES 3980 を用いて, 比表面積 $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の HAp の粒度分布を図 4-7 に示す. 結果より, 粒径は $3 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲に分布され, モード径は 5.0 nm であった. BET 式比表面積測定で得た値から算出した平均粒子径 (6.3 nm) と比較したところ, わずかに粒径は小さいが, ほぼ同程度の値を示した.

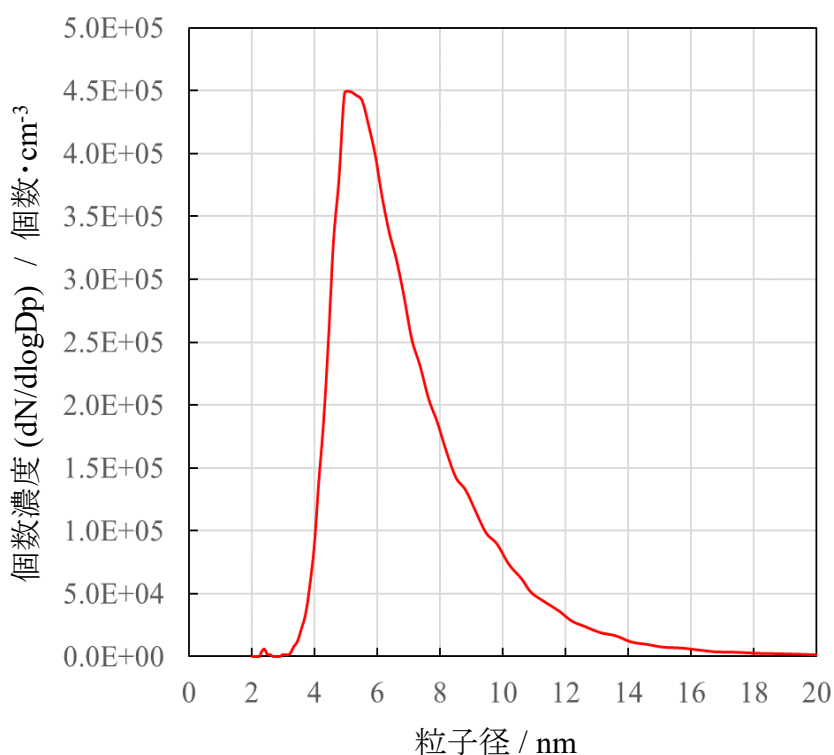


図 4-7 比表面積 $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の HAp の粒度分布
ホーン直径: 6 mm , 初期温度: $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 反応時間: 3 min

つぎに、HAp の比表面積に及ぼす懸濁液濃度の影響について検討した、結果を図 4-8 に示す。HAp の比表面積は、初期温度 30℃、反応時間 3 分間のとき、懸濁液濃度が 8.75 mass% で最大 $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ を示した。それ以降は、比表面積は懸濁液濃度の増加に伴い、わずかに減少する結果が得られたが、10%以下の範囲であった。懸濁液濃度が低すぎてしまうと比表面積は減少したが、これは、微細な HAp 粒子が溶解してしまうためだと考えられる。

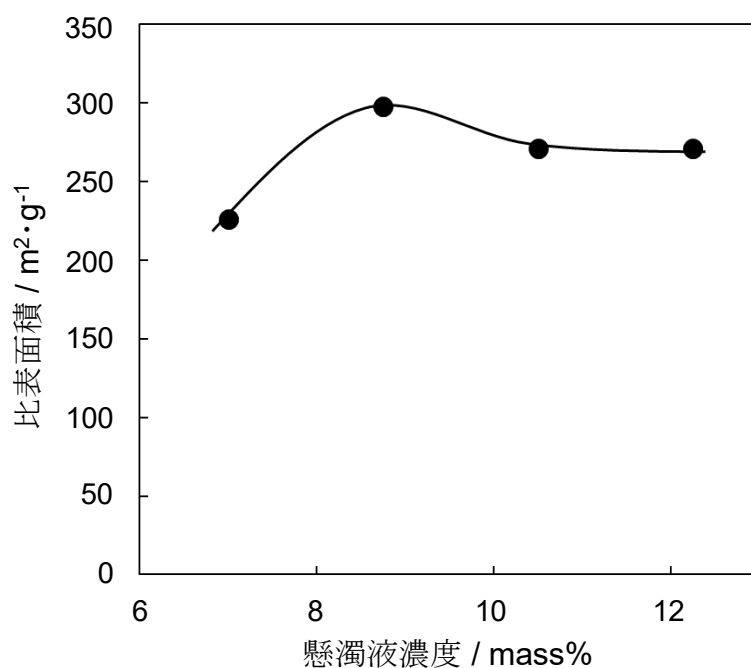


図 4-8 HAp の比表面積に及ぼす懸濁液濃度の影響
振幅: 30%, ホーン直径: 6 mm, 初期温度: 30 °C, 反応時間: 3 min

図 4-9 に $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の比表面積を有する超微細 HAp の明視野 (BF) および暗視野 (DF) の STEM 顕微鏡写真を示す. BF 画像 (a) より, 得られた粒子は 5~10 nm の楕円のような形に凝集した様子が観察された. したがって, 超微細 HAp 粒子の形状は均一でないことが確認された. 図 4-5 でも, 最小粒子径は 5 nm, 最大粒子径は約 10 nm, 平均粒径は約 6.7 nm であった. また, DF 画像 (b) では, BF 画像のような楕円形または細長い粒子も観察された.

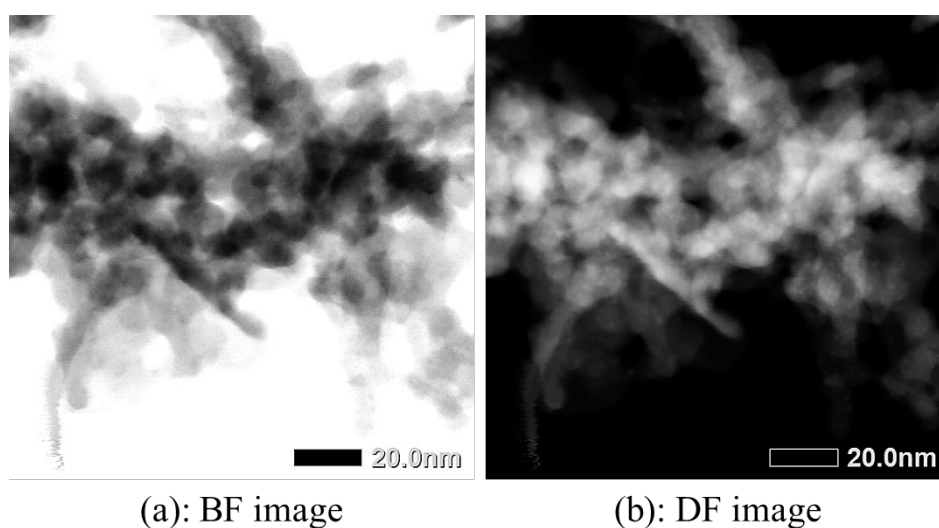


図 4-9 $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の比表面積を有する超微細 HAp の明視野 (BF) および暗視野 (DF) の STEM 顕微鏡写真
振幅: 30%, 初期温度: 30 °C, 反応時間: 3 min
(a): BF image, (b): DF image

図 4-10 に、ホモジナイザー先端の様子を示す。使用前と使用後を比較して、使用後はわずかに変色している様子が見られた。ホーンの超音波振動により発生したキャビテーションが圧縮破壊するときのジェット流により、ホーンの金属表面にエロージョン（壊食）が発生した。すなわち、エロージョンにより、懸濁液中に微量な金属がコンタミネーションしてしまう。金属成分のコンタミネーションが多いほど、材料の純度の低下に影響してきてしまうと考えた。そこで、超音波を直接ではなく、間接的に照射して合成することとした。

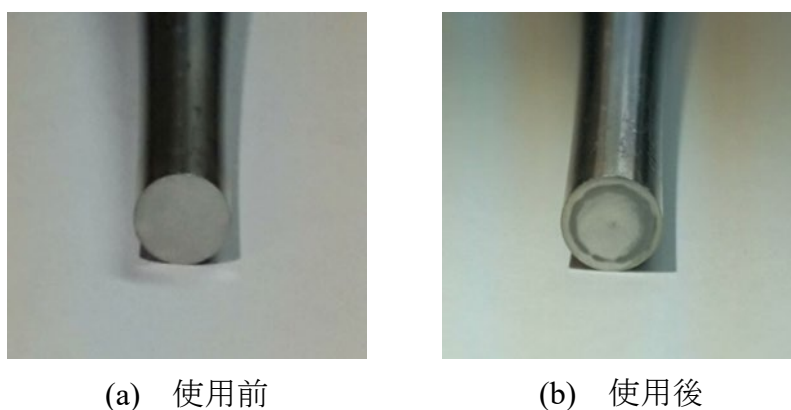


図 4-10 ホモジナイザー先端の様子
ホーン
材質：64Ti 合金
組成：Ti-6Al-4V

4.3.3 間接照射法による超微細 HAp の合成

図 4-11 に間接照射法で得られた HAp の X 線回折図形を示す。直接照射法では、反応開始時は、ACP の生成を確認した。間接照射法では、すべての反応時間で HAp の単一相であった。また、反応時間 1 分間で HAp の生成を確認した直接照射法同様、短時間での HAp の生成が可能であった。

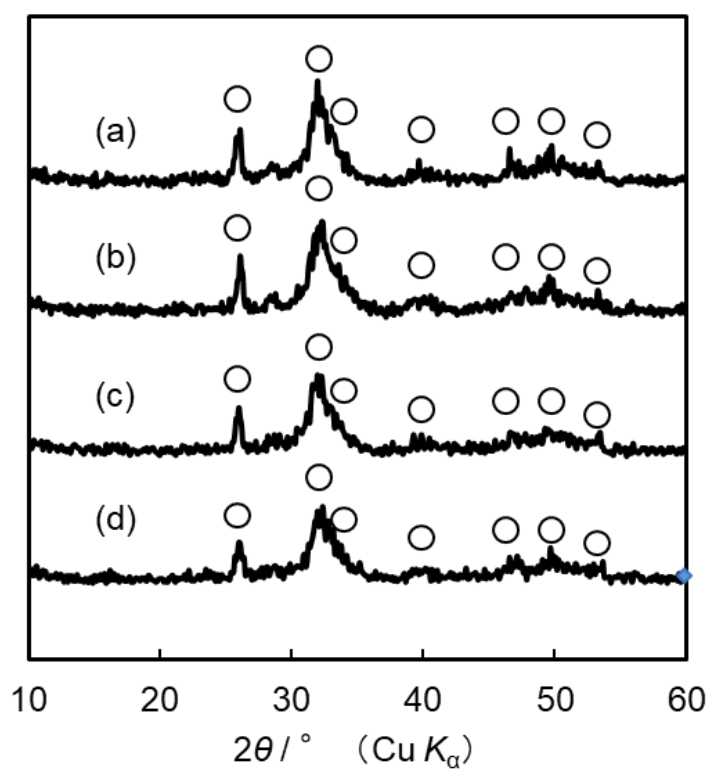


図 4-11 各超音波照射時間で得られた試料の XRD 図形.
初期温度: 30°C
反応時間: (a) 3 min, (b) 5 min, (c) 7 min, (d) 10 min
○ : HAp

図 4-12 に、間接照射法で得られた HAp の比表面積に及ぼす反応時間の影響を示す。間接法の場合、反応時間が長くなるに伴い、生成した HAp の比表面積が増大する傾向がみられた。これは反応初期において HAp の前駆体である ACP が生成するが、一般に ACP の比表面積は $60\sim 150\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ と報告されており^{19), 20)}、これが結晶化することにより比表面積の大きい HAp が生成し、生成物の比表面積は増大したと考えた。すなわち、間接法では 9 分間までの生成物は HAp と ACP の混合物であったと推察される。10 分間後の比表面積は最大の $273\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ を示した。間接法では懸濁液の温度がほとんど上昇しないため、ACP は速やかに形成するがそこからゆっくり HAp に結晶化したと考えられる。この比表面積 $273\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ の HAp の平均粒径は 6.9 nm であった。

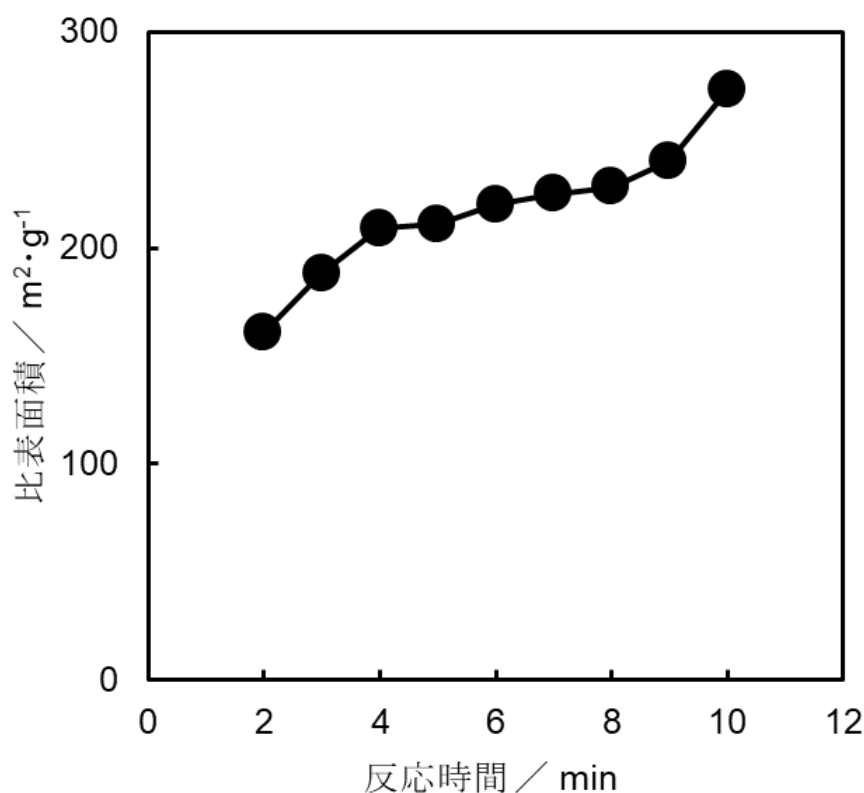


図 4-12 HAp の比表面積に及ぼす反応時間の影響

表 4-1 に HAp 中の不純物含有量に及ぼす各超音波照射法の影響を示す。直接照射法で用いたホーンは 64Ti 合金，組成は Ti-6Al-4V である。これを反応溶液に直接付け超音波照射をさせているため，Ti の濃度が高く，総不純物含有量は 257 ppm となった。一方で，間接照射法では，ステンレス製ビーカーを用いて反応を行った。超音波を間接的に，かつ耐食性のステンレス製ビーカーを用いることで，溶出量を大幅に下げることが可能となった。また，純度は，直接照射法は 99.97%，一方，間接照射法は 99.995%と高純度な HAp を合成することができた。

表 4-1 HAp 中の不純物含有量に及ぼす各超音波照射法の影響

	Ti	Si	Al	Na	Fe	Mg	Total / ppm
直接照射法	45	40	7	130	4	31	257
間接照射法	1.7	0	17.9	26.6	3.3	0.4	49.9

4.4 むすび

Ca(OH)₂-H₃PO₄-H₂O 系反応における超音波照射により、高比表面積の超微細 HAp が合成された。直接照射法では、リン酸添加直後に HAp 前駆体である ACP が形成され、その後 HAp の結晶化が進み超微細 HAp が得られたと考えられる。ホーン直径が 19 nm、初期温度 30°C で 3 分間超音波照射を行うと、250 m²·g⁻¹ の比表面積をもつ超微細 HAp が得られた。さらに、ホモジナイザーのホーン直径を 6 mm に変更したとき、超音波の振幅の長さが影響し、比表面積が 300 m²·g⁻¹ の超微細 HAp が得られた。これは、これまでに報告された HAp の中でも最も大きい比表面積であった。さらに、粒度分布測定より、この超微細 HAp のモード直径は 5.0 nm であることがわかり、平均直径は 6.3 nm であった。最大の比表面積は 8.75 mass% の懸濁液濃度で得られたが、12.25 mass% でも比較的高い比表面積の HAp が得られた。

一方、ホモジナイザー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。すべての反応時間で、HAp の単一相を確認し、直接照射法同様に短時間で HAp の合成が可能であった。また、反応時間 10 分間で比表面積が最大 273 m²·g⁻¹ であった。さらに、各超音波照射法により溶出する不純物含有量を調べた。直接照射法では Ti の濃度が高く、総不純物含量が 257 ppm であった。間接照射法では、直接照射法の約 5 分の 1 程度の溶出量であり、純度は 99.995% と高純度であった。以上のことから、イオン交換などの反応機構を検討する際は、間接照射法により得られた超微細 HAp を用いることとした。

文 献

- 1) Y. Kojima, K. Kitazawa, N. Nishimiya, *Journal of Physics: Conference Series*, **339**, (2012) 012001.
- 2) D. P. Minh, N. Lyczko, H. Sebei, A. Nzihou, P. Sharrock, *Mater. Sci. Engin. B*, **177**, 1080-1089 (2012).
- 3) H. Labjar, W. Cherif, S. Nadir, K. Digua, B. Sakkek, H. Chaair, J. Taibah, *Univer. Sci.*, **10**, 745-754 (2016).
- 4) E. Boanini, M. Gazzano, A. Bigi, *Acta Biomater.*, **6**, 1882-1894 (2010).
- 5) Y. Kojima, K. Kitazawa, N. Nishimiya, *J. Sci. Inorg. Mater., Japan*, **22**, 80-84 (2015).
- 6) H. Yang, T. Liang, X. Qi, H. Jiang, Y. Deng, P. Wang, H. Gao, *Mater. Sci. Engin. C*, **79**, 9-14 (2017).
- 7) J. Kano, Q. Zhang, F. Saito, M. Barno, A. Nzihou, *Process Safety and Envir. Protection*, **84**, 309-312 (2006).
- 8) Y. Wada, K. Kudoh, M. Matsumoto, K. Onoe, *J. Cryst. Growth*, **466**, 1-5 (2017).
- 9) A. J. Nathanael, J. H. Lee, D. Mangalaraj, S. I. Hong, T. H. Oh, *Advanced Powder Techn.*, **25**, 551-559 (2014).
- 10) L. Pajehel, V. Kowalska, D. Smolen, A. Kedzierska, E. Pietrzykowska, W. Lojkowski, W. Kolodziejski, *Mater. Res. Bull.*, **48**, 4818-4825 (2013).
- 11) I. Bogdanoviciene, A. Beganskiene, K. Tonsuaadu, J. Glaser, H. J. Meyer, A. Kareiva, *Mater. Res. Bull.*, **41**, 1754-1762 (2006).
- 12) W. Kim, F. Saito, *Ultrasonics Sonochem.*, **8**, 85-88 (2011).
- 13) Rojjar Akbari Sene, G. R. Moradi, S. Sharifnia, *Ultrasonics Sonochem.*, **37**, 490-501 (2017).
- 14) Michelle C. Barbosa, Nigel R. Messmer, Tayra R. Brazil, Fernanda R. Marciano,

- Anderson O. Lobo, *Mater. Sci. Engin. C*, **33**, 2620-2625 (2013).
- 15) Y. Kojima, K. Yamaguchi, N. Nishimiya, *Ultrasonics Sonochem.*, **17**, 617-620 (2010).
- 16) Y. Kojima, T. Umegaki, N. Nishimiya, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **20**, 282-287 (2013).
- 17) S. V. Dorozhkin, *Acta Biomaterialia*, **6**, 4457-4475 (2010).
- 18) C. Combes, C. Rey, *Acta Biomaterialia*, **6**, 3362-3378 (2010).
- 19) Y. Kojima, T. Hayashi, T. Yasue, Y. Arai, *Phos. Res. Bull.*, **8**, 59-63 (1998).
- 20) J. Vecstaudza, M. Gasik, J. Locs, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **39**, 1642-1649 (2019).
- 21) K. Sato, T. Kogure, H. Iwai, J. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 3054-58 (2002).

第5章 超微細水酸アパタイトを用いたフッ素アパタイトの合成

5.1 まえがき

第5章では、超微細水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: 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^{1)~3)}。また、このリン鉱石には、重金属元素や希土類元素が多く含まれていることが報告されている^{4), 5)}。1940~60年代当時はリン肥料を製造するために、いかにリン鉱石を効率的に脱フッ素化するかの研究が多くされてきた^{6), 7)}。そのため、FAp 自体の物性および反応性を知る必要があり、FAp の合成の研究も行われてきた^{8), 9)}。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^{10)~14)}。乾式合成では、結晶性が高く比表面積が小さい。湿式では、副生成物のフッ化カルシウム (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。また、これまでに比表面積に着目した合成法の検討では、 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ を超えるような FAp の合成は報告されていない^{15), 16)}。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。

5.2 実験方法

超微細 HAp は、間接照射法により得られた比表面積 $230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ のものを用いて FAp 合成の実験を行った。得られた超微細 HAp 0.5 g を $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ フッ化アンモニウム水溶液 200 cm^3 に添加し、室温で1~12時間攪拌した。各攪拌時間後に10000 rpm で8時間遠心分離を行い、アセトンを用いてろ過し、純水にて洗浄後、乾燥により試料を得た。また、比較検討として、比表面積 $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の試薬 HAp (富士フィルム 和光純薬 (株)) を用いて同様の条件にて FAp の合成も行った。

5.3 結果および考察

図 5-1 に試薬 HAp および超微細 HAp の XRD 図形を示す. どちらも HAp の単一相であることを確認した. 超微細 HAp は比表面積が $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上と結晶性が低く, XRD より回折ピークの強度が低く評価が困難である. そこで, 今回は得られた試料を焼成し, 結晶性を高めて評価することとした. 焼成温度の検討を図 5-2 に示す. 焼成温度を 500°C , 900°C と変化させて検討した. 焼成温度 900°C のときが, ある程度の結晶化も進行し, 格子定数の評価も可能と見込んだ. XRD の測定では, 焼成温度 900°C , 焼成時間 1 時間で行うこととした.

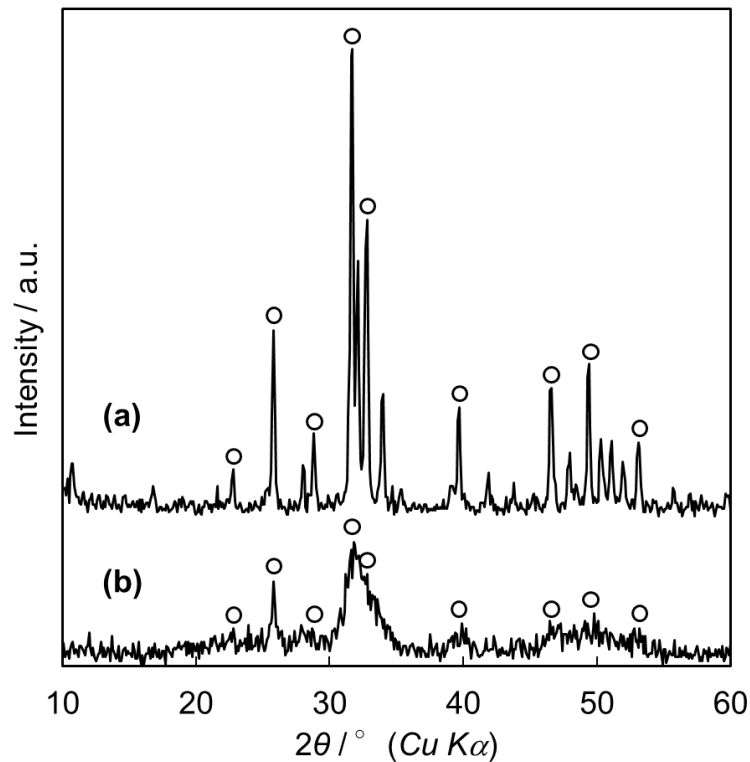


図 5-1 本研究で用いた試薬 HAp および超微細 HAp の XRD 図形
(a): 試薬 HAp, (b): 超微細 HAp
○ : HAp

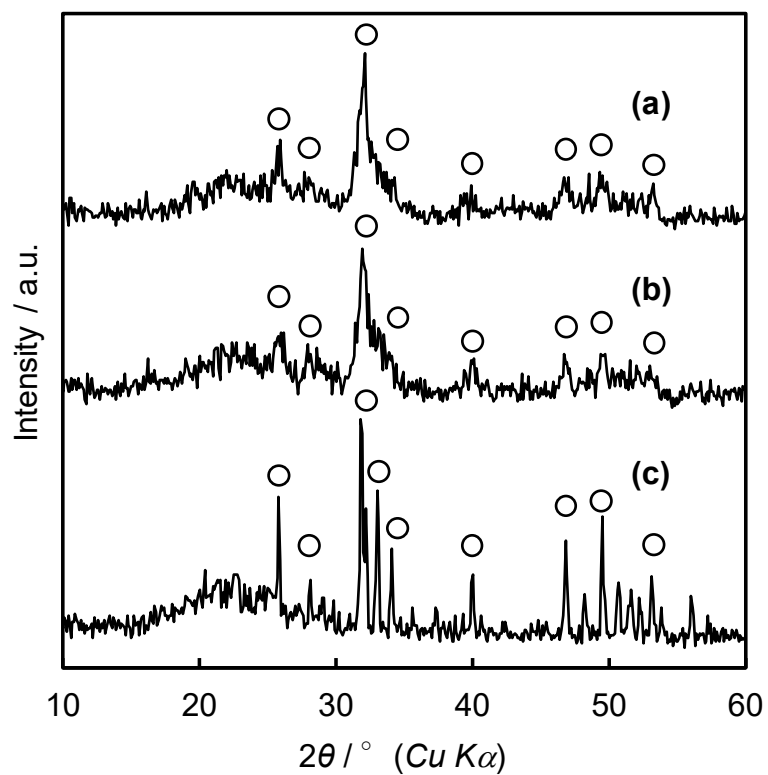


図 5-2 超微細 HAp を用いた焼成温度の検討

試料：超微細 HAp ($230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

(a): 焼成なし

焼成温度 / °C, (b): 500, (c): 900

○: HAp

HAp をフッ化アンモニウム水溶液に浸漬すると FAp が生成する。これは FAp が HAp よりも溶解度が低いためである。HAp および FAp の格子定数は非常に似ており、ピークがほぼ同じ位置に存在する。そこで、HAp と FAp の X 線回折のピーク角度差は $2\theta = 0.2^\circ$ と差が小さいため、(300) に位置する 33° 付近の回折ピークを拡大して評価した。試薬 HAp を $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ フッ化アンモニウム水溶液中にて浸漬させた、各時間における XRD 図形を図 5-3 に示す。試薬 HAp を用いたとき、攪拌時間が増加しても、HAp の単一相であり、高角度側に存在する FAp へ近づくようなピークシフトも一切みられなかった。このことから、試薬 HAp を用いたとき、FAp の合成は確認できなかった。

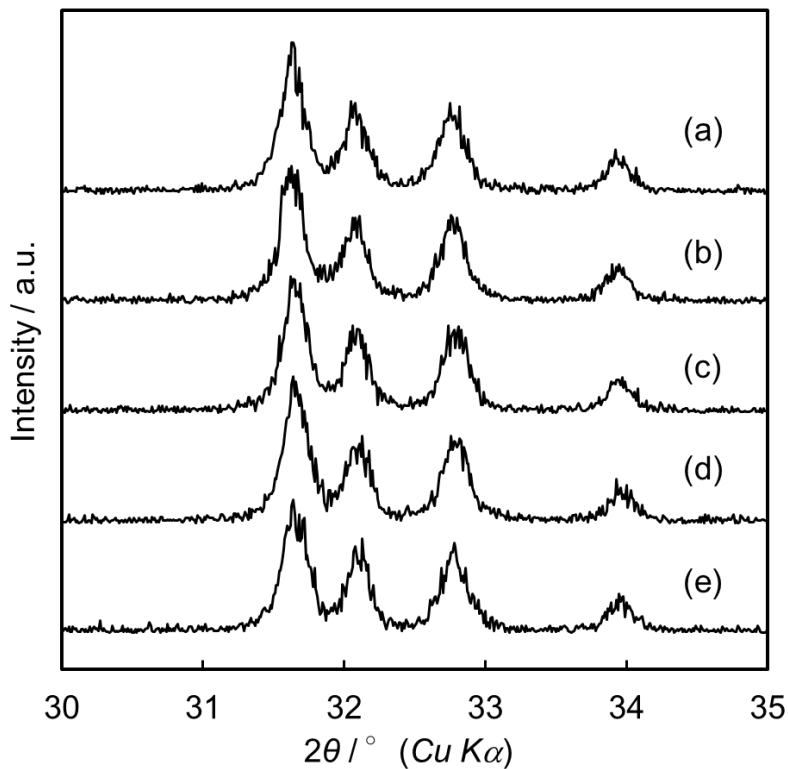


図 5-3 試薬 HAp を用いた合成試料に及ぼす攪拌時間の影響
試料：試薬 HAp ($5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
攪拌時間 / h, (a) ー, (b) 1, (c) 3, (d) 6, (e) 12

図 5-4 に、超微細 HAp を用いた合成試料に及ぼす攪拌時間の影響について示す。試薬 HAp を用いたときと比較しても、大きく変化している様子がみられた。攪拌時間 1 時間で大きく回折ピークがシフトし、攪拌時間増加に伴い回折ピークが連続的に移動した。F⁻イオンのイオン半径は、OH⁻のそれよりも小さい。そのため、HAp 中の OH⁻が溶液中の F⁻イオンとイオン交換が行われ、回折ピークのシフトが観察されたと考えた。このことから、HAp と FAp がそれぞれ存在するのではなく、HAp 中の OH⁻イオンが F⁻イオンと置換し、HAp と FAp の固溶体を形成することが考えられる。

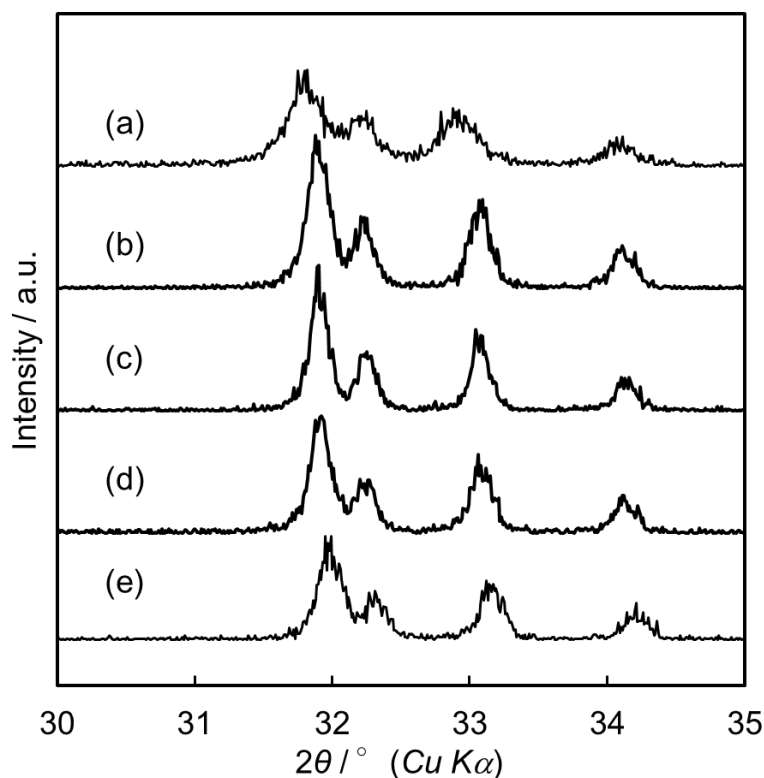
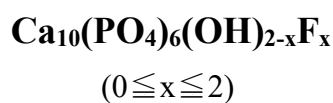


図 5-4 超微細 HAp を用いた合成試料に及ぼす攪拌時間の影響
 試料：超微細 HAp ($230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
 攪拌時間 / h, (a) ー, (b) 1, (c) 3, (d) 6, (e) 12

HAp と FAp の結晶系はいずれも六方晶である．そこで，格子定数の変化より HAp から FAp の置換率を求めた．式は六方晶系の式を用い算出した¹⁷⁾．

面間隔

六方晶（アパタイト系構造）

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

図 5-5 に F 置換率に及ぼす攪拌時間の影響を示す．攪拌時間 1 時間で速やかに約 55%置換し，攪拌時間 12 時間で約 91%FAp へ置換した．攪拌時間 1 時間で大幅な置換が行われた理由は，超微細であるため，溶解しやすい，かつ結晶構造が不安定であるため，F-イオンと容易に置換できたと考えられる．

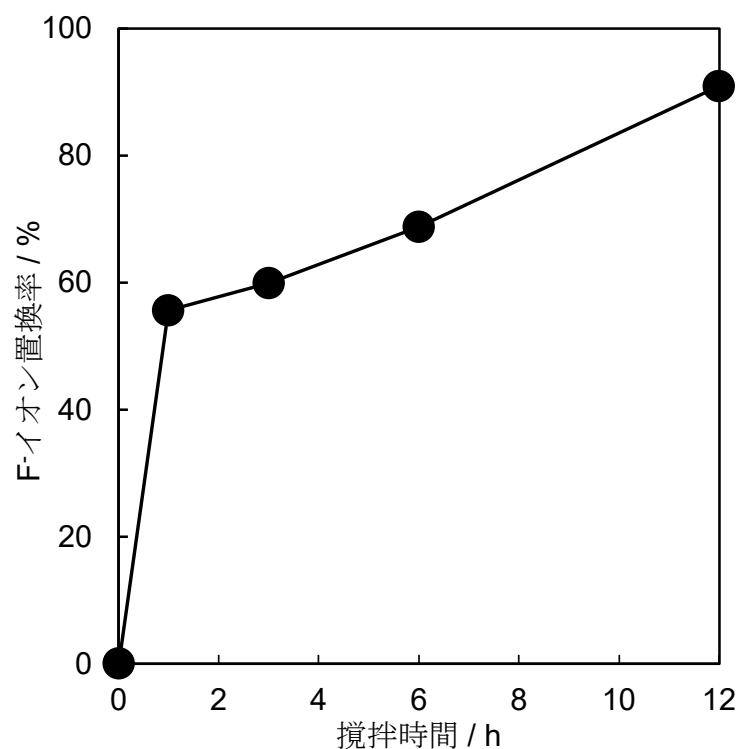


図 5-5 F 置換率に及ぼす攪拌時間の影響
試料：超微細 HAp ($230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

図 5-6 に、格子定数 a と F 置換量の関係について示す。図 5-6 より、HAp の格子定数 a は 0.9422 nm、超微細 HAp を用いると攪拌時間増加に伴い、固溶体を形成することから、FAp の格子定数 a の 0.9360 nm へと近づいた。また、表 5-1 にそのときの各試料の化学式について示した。攪拌時間 1 時間での化学式は $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.9}\text{F}_{1.1}$ となった。攪拌時間 12 時間では、置換率 91% の $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.2}\text{F}_{1.8}$ を得ることができた。FAp へと 100% 置換しない理由としては、HAp 表面を生成した FAp あるいはフッ化カルシウム (CaF_2) がち密に被覆し、以降の反応がこの層によって妨げられていると考えられる⁸⁾。比表面積 $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の試薬 HAp は F イオンとの置換が起きなかった。よって、高比表面積な HAp ほど置換が速やかに行われることが確認された。

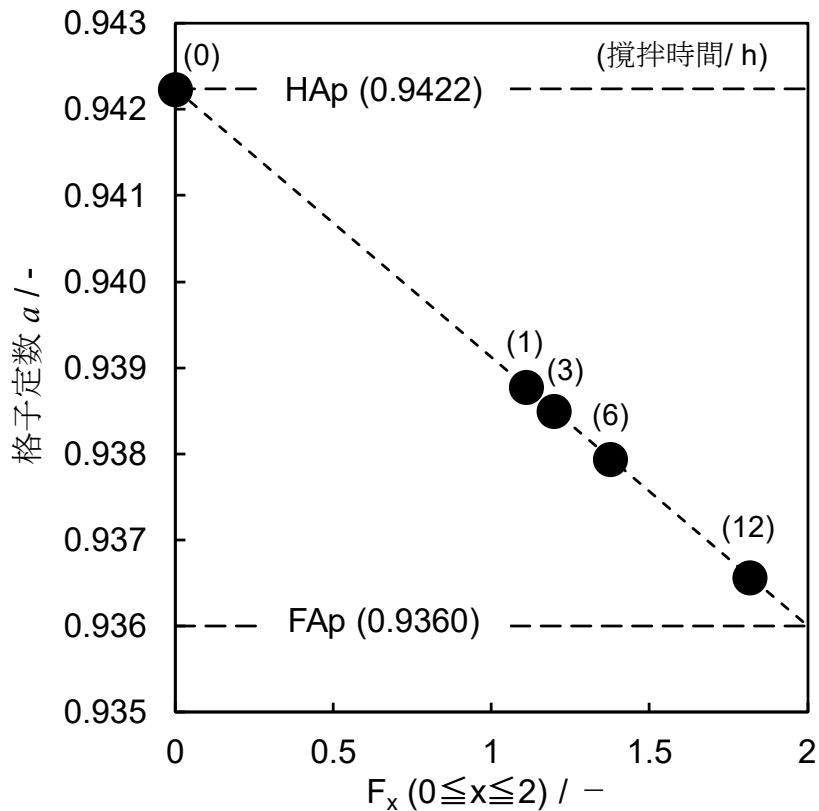


図 5-6 格子定数 a と F 置換量の関係

● : 合成試料

表 5-1 各合成試料の化学式に及ぼす攪拌時間の影響

攪拌時間 / h	1	3	6	12
Fine HAp	$(\text{OH})_{0.9}\text{F}_{1.1}$	$(\text{OH})_{0.8}\text{F}_{1.2}$	$(\text{OH})_{0.6}\text{F}_{1.4}$	$(\text{OH})_{0.2}\text{F}_{1.8}$
FAp置換率 / %	56	60	69	91

図 5-7 に微細 HAp 合成試料の比表面積に及ぼす攪拌時間の影響を示した。原料の比表面積は $230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり、攪拌時間増加に伴い比表面積は減少し、攪拌時間 12 時間で $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ となった。

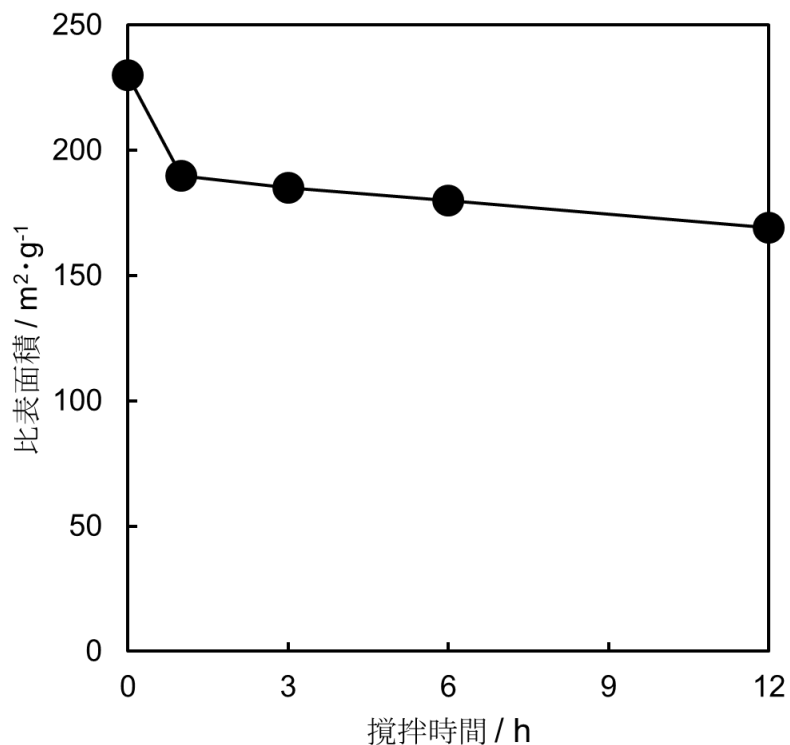


図 5-7 合成試料の比表面積に及ぼす攪拌時間の影響
試料：超微細 HAp ($230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

図 5-8 に FAp への置換率に及ぼす NH_4F 水溶液濃度の影響を示す。本実験は NH_4F 水溶液濃度を高濃度にするこゝで、反応効率の向上を試みた。 NH_4F 水溶液濃度を等モル (b) としたとき、FAp への置換率は 68%であった。一方で、高濃度 (a) の条件では、91%と FAp への置換率が向上する結果が得られた。Fイオン濃度を高濃度にすると、 CaF_2 の生成が起きやすく FAp へ置換されにくい¹⁸⁾。このため、比表面積が大きく結晶性が低い超微細 HAp を用いるこゝで、 CaF_2 が生成されずに速やかに FAp へ置換したと考えられる。

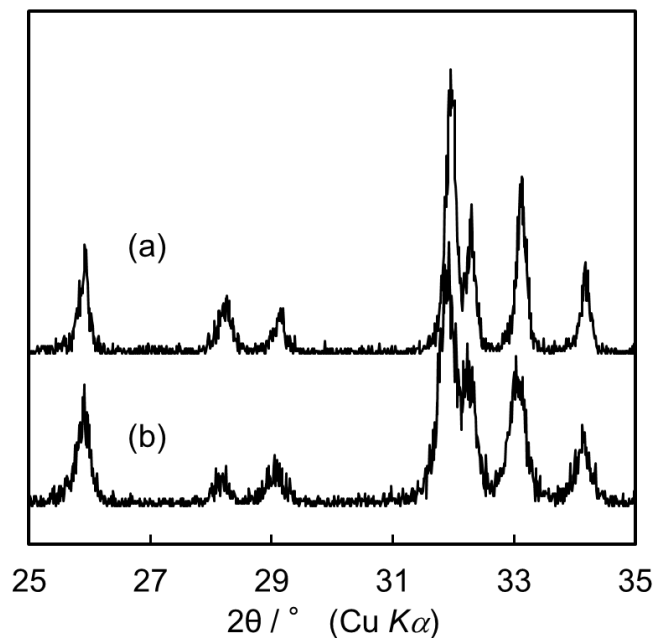


図 5-8 FAp への置換率に及ぼす NH_4F 水溶液濃度の影響
 試料：超微細 HAp ($230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
 NH_4F 水溶液濃度, (a): 高濃度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (1900.7 ppm),
 (b): 等モル $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (94.5 ppm)

5.4 むすび

第5章では、超微細 HAp の反応性を検討するために、FAp の合成を行った。0.1 M フッ化アンモニウム溶液に HAp 添加し攪拌時間を変化させて合成した。試薬 HAp を用いたとき、攪拌時間 12 時間でも回折ピークのシフトはみられず、HAp の単一相であった。一方で、超微細 HAp を用いると、攪拌時間増加に伴い、高角度側へ連続的にピークシフトしている様子がみられた。よって、HAp と FAp の固溶体を形成することが考えられた。開始 1 時間で大きく高角度側へピークシフトし、12 時間で置換率 91%の $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.2}\text{F}_{1.8}$ を得た。また、そのときの比表面積は $169 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ と微細な試料であった。これより、試薬 HAp ではイオン交換は起きないが、超微細 HAp を用いることで、FAp へ大きく近づき、 OH^- と F⁻イオンのイオン交換性の向上がみられた。

文 献

- 1) 安藤淳平, 日本土壤肥料学雑誌, **54**, 164-169 (1983).
- 2) Richard A. Jahnke, *International Geophysics*, **72**, 360-376 (2000).
- 3) 永井彰一郎, 工業化学雑誌, **62**, 1-10 (1959).
- 4) J. S. Preston, P. M. Cole, W. M. Craig, A. M. Feather, *Hydrometallurgy*, **41**, 1-19 (1996).
- 5) M. E. Fleet, Y. Pan, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 4745-4760 (1997).
- 6) 野口達彦, 工業化学雑誌, **65**, 880-884 (1962).
- 7) 畔上統雄, 工業化学雑誌, **72**, 2558-2565 (1969).
- 8) 門間英毅, 上野精一, 石膏と石灰, **No.163**, 226-232 (1979).
- 9) A. Bengtsson, A. Shchukarev, P. Persson, S. Sjoberg, *Langmuir*, **25**, 2355-2362 (2009).
- 10) 金沢孝文, 片山幸二, 植田稔, 井上茂樹, 工業化学雑誌, **72**, 1253-1258 (1969).
- 11) M. Karimi, M. R. Ramsheh, S. M. Ahmadi, M. R. Madani, M. Shamsi, R. Reshadi, F. Lotfi, *Mater. Sci. Eng. C*, **77**, 121-128 (2017).
- 12) M. Chen, D. Jiang, D. Li, J. Zhu, G. Li, J. Xie, *J. Alloys Compd.*, **485**, 396-401 (2009).
- 13) H. G. Zhang, Q. Zhu, Z. H. Xie, *J. Mater. Res. Bull.*, **40**, 1326-1334 (2005).
- 14) R. E-Kahrizsangi, B. N-Tabrizi, A. Chami, *Particuology*, **9**, 537-544 (2011).
- 15) H. Chen, K. Sun, Z. Tang, R. V. Law, J. F. Mansfield, A. C-Jakubowska, B. H. Clarkson, *Crystal Growth & Design*, **6**, 1504-1508 (2006).
- 16) M. Nabiyouni, H. Zhou, T. J. F. Luchini, S. B. Bhaduri, *Mater. Sci. Eng. C*, **37**, 363-368 (2014).
- 17) B. D. Cullity, “X線回折要論”, アグネ, (1980) p. 462.
- 18) 金澤孝文, 梅垣高士, 門間英毅, 山下仁大, 石膏と石灰, **No.210**, 261-273 (1987).

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

6.1 まえがき

第 6 章では、超微細水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: HAp) の反応性 (イオン交換性, 吸着特性) を検討するために、超微細 HAp を用いて水溶液中の希土類イオンの捕集を行った。レアアース泥は希土類元素を高濃度に含む深海堆積物のことを指し、第 4 の海底資源として注目されている¹⁾。なお、レアアース泥の定義は、総希土類元素およびイットリウム (REY) 濃度が 400 ppm を超えることとされている。とくに、南鳥島周辺に分布するレアアース泥には、5000~7000 ppm の極めて高い REY が含有されており、魚の歯や骨などの死がいからなる生物源リン酸カルシウムが従来のレアアース泥よりもはるかに多く存在することが報告されている^{2), 3)}。極めて高い REY 濃度を有する理由は、魚の歯や骨などの HAp にレアアースなどが吸着または固溶しているためだと考えられる。一方で、鉱物のリン鉱石の主成分は FAp であり、希土類を始めとする金属元素が多く含有していることが報告されている^{4)~6)}。そのため、HAp あるいは FAp のどちらが多く希土類イオンを捕集、取り込むのかは不明確である。また、海水および淡水中の希土類イオンの中で、 La^{3+} イオンが最も高い濃度で存在している^{7)~9)}。近年、金属イオン等をターゲットとした HAp 吸着剤に関する研究は多く存在する^{10)~12)}。しかし、本研究で合成した $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上の超微細 HAp を用いた捕集検討は報告がない。そこで、本章では、4 種類のアパタイトを用いて水溶液中の La^{3+} イオンの捕集を目的とし、攪拌時間、比表面積、溶液の pH の影響について検討を行った。

6.2 実験方法

1000 ppm ランタン標準液 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) は硝酸酸性であり、pH は 1.0 であった。水酸化ナトリウム水溶液を添加して、14 ppm (4.2 mg) の La^{3+} イオン水溶液 300 cm^3 を pH5.0 に調整した。この La^{3+} イオンを捕集するための試料としては、試薬 HAp (比表面積: $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) の二種類、超微細 HAp ($236 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、試薬 FAp ($15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) の 4 種類を用いた。それぞれ、5-HAp, 40-HAp, 236-HAp, 15-FAp とした。各アパタイト 0.05 g を La^{3+} イオン水溶液に添加し、攪拌しながら 10 分間おきに懸濁液を所定量採取した。採取した懸濁液は

速やかにろ過し、ろ液はマイクロ波プラズマ原子発光分光分析 (MP-AES) によって Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} および La^{3+} イオンを定量した。

6.3 結果および考察

HAp は水に難溶であるが、pH 1.0 の La^{3+} イオン標準液中に浸漬させると、強酸であるため溶解することが確かめられた。そこで、HAp の大幅な溶解を避けるために、 La^{3+} イオン水溶液中の pH を検討した結果を図 6-1 に示す。初期 La^{3+} イオン濃度 1 ppm (0.3 mg) の水溶液の pH を pH 2~8 の範囲で変化させた。pH 2~4 までは La^{3+} イオン濃度は 1 ppm と変化はみられなかった。pH 5 では 1%のごくわずかな減少がみられた。pH 6 以降になるにつれて溶液濃度は減少し、pH 8 のときに 87% と大幅に減少した。これは、pH 調整剤として用いた水酸化ナトリウム水溶液と La^{3+} イオンとが反応し、水酸化ランタン $\text{La}(\text{OH})_3$ として沈殿したためと考えられる。このため、本研究では La^{3+} イオン溶液の変化がほぼみられない pH 5 に調整した。

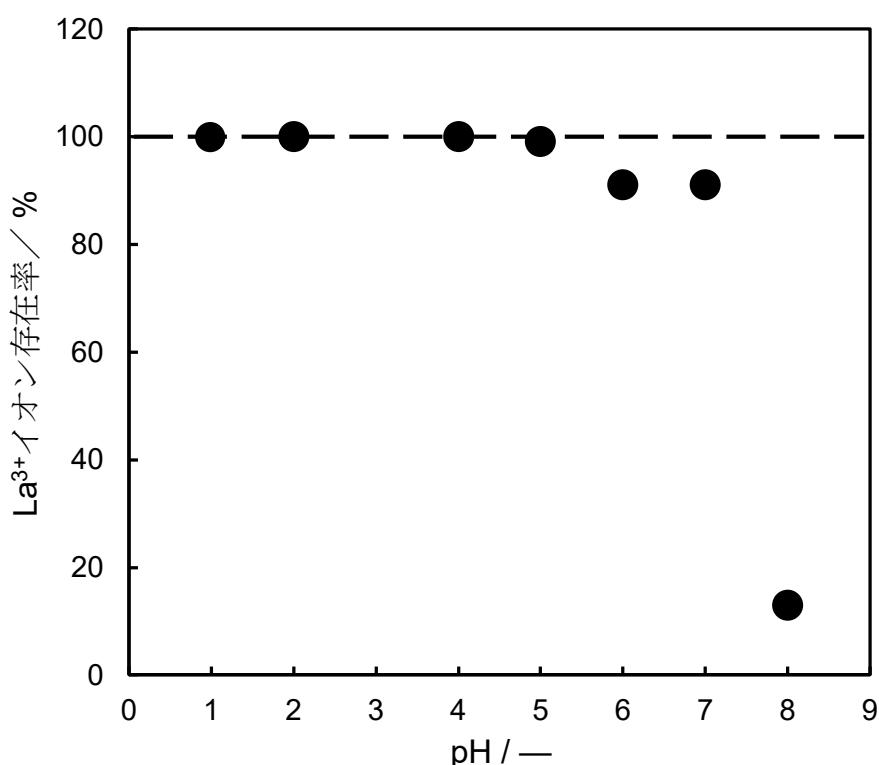


図 6-1 La^{3+} 水溶液の pH の決定

表 6-1 に pH 5 に調整した水溶液中で 1 時間各試料を浸漬させたときの Ca^{2+} および PO_4^{3-} イオンの溶出量を示す。各試料の Ca^{2+} イオンの溶出量は、HAp の比表面積の増加に伴い増加した。一方、15-FAp と比較するとすべての HAp より低い値を示した。これは FAp の溶解度が HAp より低いためだと考えられる。それぞれの試料から溶解した Ca^{2+} イオンの溶出量は、全体の Ca^{2+} イオンに対して 1% 未満であった。一方、 PO_4^{3-} イオンの溶解はいずれの試料においても確認されなかった。すなわち、いずれの試料においてもアパタイト結晶表面では Ca^{2+} のみ選択的に溶出することが示唆された。

表 6-1 水溶液中 (pH 5) における各アパタイト試料の溶解

	Ca^{2+} 溶出量 / mg	PO_4^{3-} 溶出量 / mg
5-HAp	0.036 (0.18%)	—
40-HAp	0.047 (0.23%)	—
236-HAp	0.120 (0.60%)	—
15-FAp	0.017 (0.09%)	—

試料 : 0.05 g
 溶液 : 100 cm³

図 6-2 に pH 5.0 に調整した初期濃度 14 ppm (4.2 mg) の La^{3+} イオン溶液に各 HAp または FAp を添加し、60 分間捕集を行った結果を示す。60 分後の La^{3+} イオンの捕集率は、260-HAp, 40-HAp, 5-HAp, 15-FAp の順で多くなった。HAp で比較すると、比表面積の増大に伴い捕集率は増加した。260-HAp のみ捕集率がほぼ 100% となった。これより、 La^{3+} イオンの捕集量は HAp の比表面積に依存することを確認した。また、15-FAp は、それよりも低い比表面積をもつ 5-HAp よりも低い捕集率を示した。試料が溶解することで Ca^{2+} イオンとのイオン交換が行

われやすくなると言われている¹³⁾。FAp は HAp よりも溶解量が低いことから、比表面積は大きいと捕集量は 5-HAp より低いと考えた。

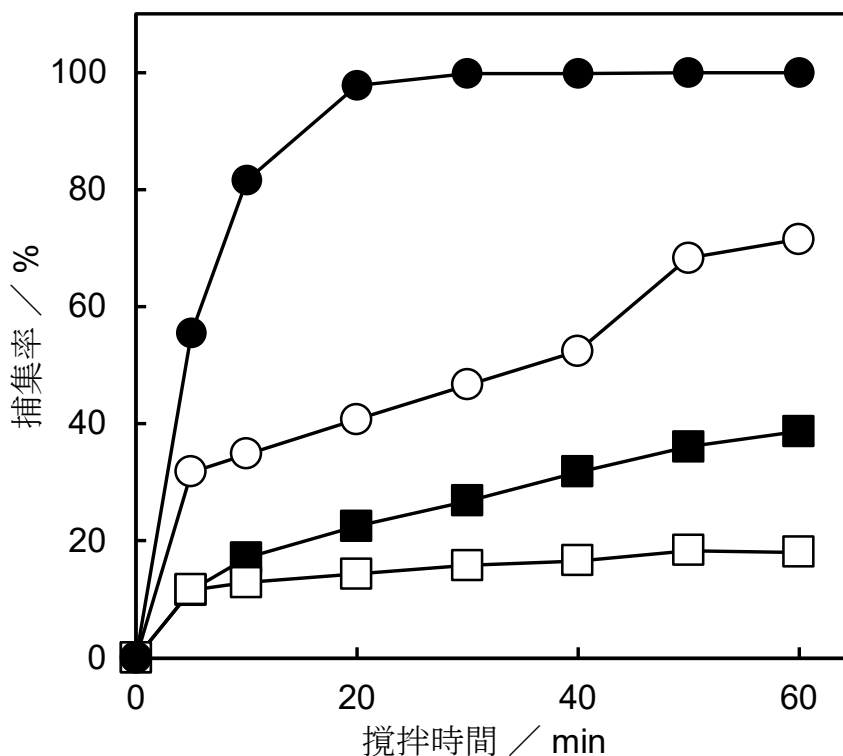


図 6-2 La³⁺イオン捕集率に及ぼす各 HAp および FAp の影響
 添加量 : 0.05 g, 初期濃度 : 14 ppm, 初期 pH : 5.0
 ● : 236-HAp, ○ : 40-HAp, ■ : 5-HAp, □ : 15-FAp

図 6-3 に各試料からの Ca²⁺イオン溶出量変化を示す。すべての試料が、攪拌時間の増加に伴い Ca²⁺イオン溶出量は増加した。HAp では、比表面積の増大に伴い Ca²⁺イオンの溶出量が増加する傾向を示した。なお、236-HAp は 60 分間後の Ca²⁺イオンの溶出量は全体の約 12%であった。15-FAp を用いた場合、Ca²⁺イオンの溶出量は 5-HAp を用いた場合よりも低い値を示した。表 6-1 の La³⁺イオンが含まれていない pH 5.0 に調整した水溶液の結果と比較すると、すべての試料の溶解量は La³⁺イオン水溶液に浸漬させたほうが多かった。このことから、Ca²⁺イ

オンの溶出には、 La^{3+} イオンが影響していることが確認された。

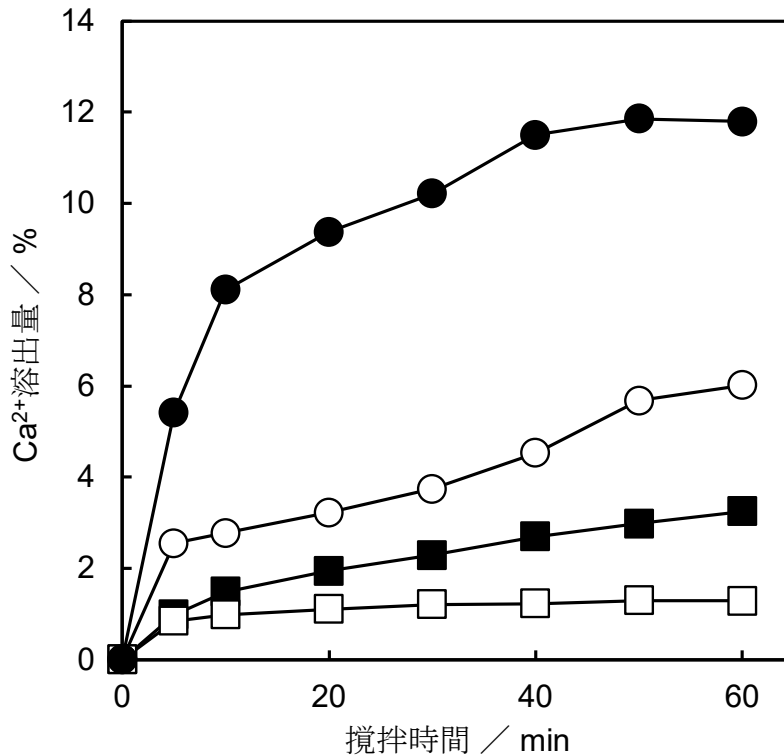


図 6-3 各 HAp および FAp からの Ca^{2+} イオン溶出量変化
添加量：0.05 g，初期濃度：14 ppm，初期 pH：5.0
●：236-HAp，○：40-HAp，■：5-HAp，□：15-FAp

HAp は、金属イオンと Ca^{2+} イオンがイオン交換することが報告されている。1 価の陽イオンは HAp 中の Ca^{2+} イオンと 1 : 1 の割合でイオン交換する。一方、3 価の陽イオンである La^{3+} イオンは、 Ca^{2+} イオンと置き換わるが、 OH^- や H^+ の放出や O^{2-} などによる電荷補償が行われると報告されている^{14)~16)}。このため、溶出した Ca^{2+} イオンと捕集された La^{3+} イオンとの関係は重要である。1 : 1 でイオン交換が行われれば、Ca/La 原子比は 1.0 となる。

図 6-2 の捕集された La^{3+} イオン量と図 6-3 の溶出した Ca^{2+} イオン量から

Ca²⁺/La³⁺原子比を求め、その結果を図 6-4 に示す。すべての試料の Ca²⁺/La³⁺は、236-HAp 以外の試料は 1.5 付近となった。これは、HAp から溶出した Ca²⁺イオンと電荷分を La³⁺イオンによってほぼ補っていることが考えられる。一方、236-HAp のとき、攪拌時間の増加に伴い、Ca²⁺/La³⁺が 1.5 から 2.0 付近まで上昇した。これは、La³⁺イオンはほぼ捕集されたが、Ca²⁺イオンは溶出し続けていたためだと考えられる。そのため、236-HAp の構造は La³⁺イオン以外による電荷補償、あるいは HAp 内の OH⁻の放出により電荷のバランスをとっていることが示唆された¹⁵⁾。

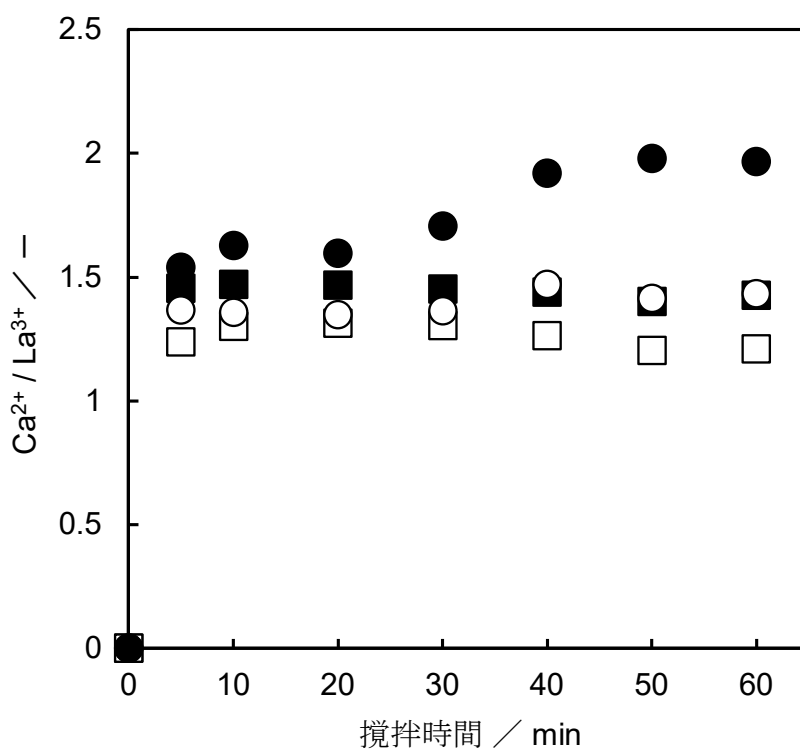


図 6-4 各アパタイト試料添加による Ca²⁺/La³⁺イオンの変化
 添加量 : 0.05 g, 初期濃度 : 14 ppm, 初期 pH : 5.0
 ● : 236-HAp, ○ : 40-HAp, ■ : 5-HAp, □ : 15-FAp

つぎに、試料 236-HAp を用いて La^{3+} イオンを捕集した前後の XRD 図形を図 6-5 に示す。初期 La^{3+} イオン濃度は 14 ppm, 各試料は結晶性が低いため、焼成温度 900°C , 保持時間 1 時間で焼成し、結晶性を高めて評価した。また、回折ピークのシフトを確認しやすくするために、 $30\sim 35^{\circ}$ 付近の拡大図を示した。 La^{3+} イオン捕集後の XRD 図形は、わずかに低角度側へ 0.05° シフトした。これは、HAp 中の Ca^{2+} イオン (0.099 nm) が La^{3+} イオン (0.115 nm) と置き換わり、結晶構造が大きくなり、回折ピークが低角度側へシフトし、固溶体を形成したと考えられる。以上から、236-HAp の Ca^{2+} イオンは La^{3+} イオンとイオン交換が行われていることが示唆された。

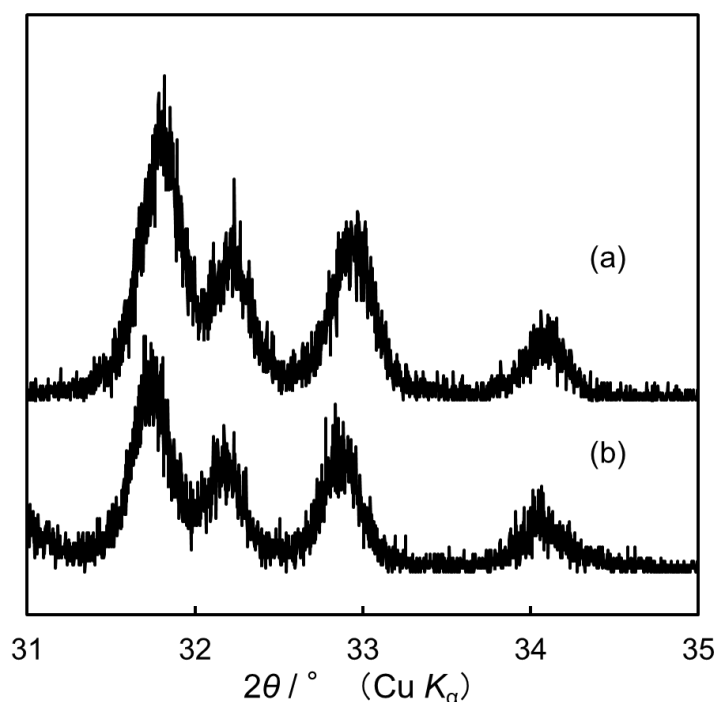


図 6-5 XRD 図形における超微細 HAp に及ぼす La^{3+} イオン捕集の影響
添加量: 0.05 g, 初期濃度: 14 ppm, 初期 pH: 5.0, 攪拌時間: 60 分間
(a): 捕集前, (b): 捕集後

つぎに、攪拌時間 60 分後での各試料 1 g あたりの La^{3+} イオン捕集量を算出した、表 6-2 に示す。HAp は、比表面積の増大に伴い La^{3+} イオン捕集量は増加し、最大で $82.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ の捕集量を示した。一方で、15-FAp の La^{3+} イオン捕集量は $14.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ と、5-HAp より比表面積が大きいのに捕集量は低い値であった。これは、FAp の Ca^{2+} イオンの溶出量が低く、イオン交換が行われにくいことが原因だと考えられる。また、 x 軸を比表面積、 y 軸に La^{3+} イオン捕集量とし、ともに常用対数を取りグラフとした、図 6-6 に示す。結果より、HAp は比表面積の増大に伴い捕集量が増加し、両辺に対数をとると直線関係を示した。236-HAp は La^{3+} イオンをほぼ 99% 捕集したため、さらなる捕集が期待できる一方、直線関係を示したことから、妥当な値であることも示唆された。また、 La^{3+} イオンは結晶構造の a 面付近に多く存在する、CaII サイトの Ca^{2+} イオンと交換すると考えられる¹⁴⁾。

表 6-2 試料 1g あたりの La^{3+} イオン捕集量

試料	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
5-HAp	31.5
40-HAp	58.2
236-HAp	82.9
15-FAp	14.7

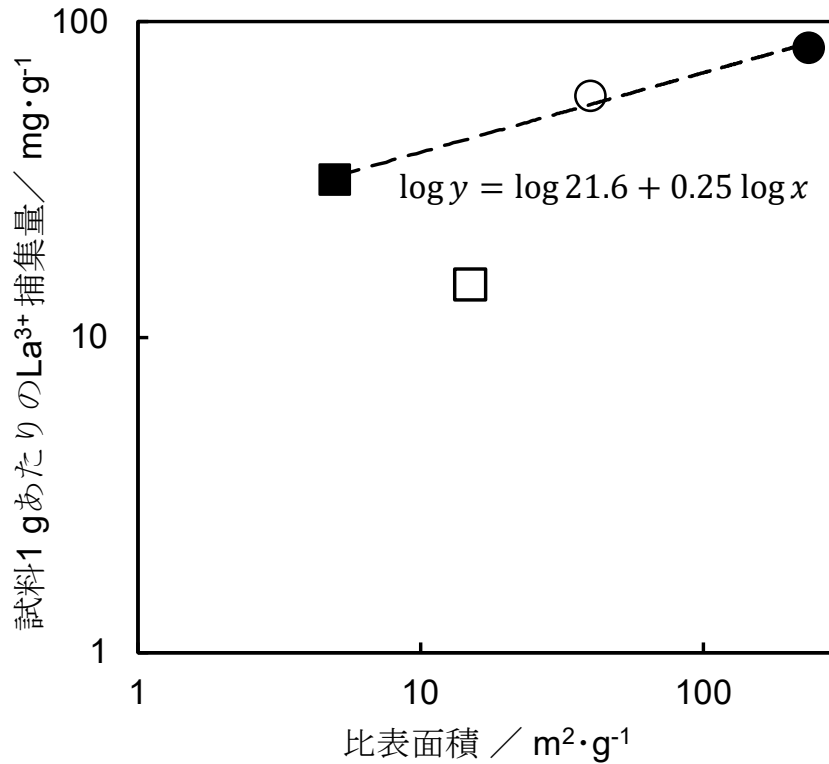


図 6-6 試料 1g あたりの La³⁺イオン捕集量に及ぼす比表面積の影響
 添加量: 0.05 g, 初期濃度: 14 ppm, 初期 pH: 5.0, 攪拌時間: 60 分間
 ●: 236-HAp, ○: 40-HAp, ■: 5-HAp, □: 15-FAp

つぎに、La³⁺イオンとイオン交換、吸着した割合を算出した。図 6-4 より、アパタイト中の Ca²⁺イオンが 3 個放出され、溶液中の La²⁺イオン 2 個と置き換わること考えた。水溶液中へ溶出した Ca²⁺イオン量より、HAp 構造内へと置換した La³⁺イオンの割合が求まる。さらに、その値を捕集した La³⁺イオン全量から引けば、吸着した La³⁺イオンの値が得られる。その結果を表 6-3 に示す。すべての試料でイオン交換が優先的に起き、Ca²⁺イオンが溶出しなくなれば、吸着が行われると考えた。また、試料表面に La³⁺イオンが吸着し、徐々に Ca²⁺イオンとイオン交換が行われるとも推察した。236-HAp では、捕集率がほぼ 100%であ

り, Ca^{2+} イオン溶出量から La^{3+} イオンとのイオン交換を算出しても, すべて構造内に取り込まれることを確認した. さらに高濃度にすれば, 吸着による捕集もあると示唆された.

表 6-3 試料 1g あたりの La^{3+} イオン捕集量に及ぼす比表面積の影響

	イオン交換 / %	吸着 / %
5-HAp	89.7	10.3
40-HAp	91.6	8.4
236-HAp	100	—
15-FAp	75.3	24.7

6.4 むすび

本章では HAp および FAp を用いた La^{3+} イオン水溶液中の La^{3+} イオンの捕集について検討をした。初期 La^{3+} イオン濃度を 14 ppm (4.2 mg) のとき、HAp 試料は比表面積の増大に伴い捕集量も増加した。また、15-FAp は、5-HAp よりも La^{3+} イオンの捕集量が低かった。これは、HAp が FAp よりも溶解度が高いためだと考えた。溶解量が高いほど、 Ca^{2+} イオンが溶出しやすくなる。そのため、捕集量も増加したと考えられる。また、すべての試料において、236-HAp は超微細 HAp であることから、溶出量が多く、試料 1 g あたり 82.9 mg の La^{3+} イオン捕集量であり、試料の中で最高の捕集能を示した。よって、超微細 HAp は捕集剤として、有用であることを確認した。

文 献

- 1) 野崎達生, 飯島耕一, 藤永公一郎, 中村謙太郎, 高谷雄太郎, 安川和孝, 大田隼一郎, 加藤泰浩, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **70**, 90-96 (2016).
- 2) 加藤泰浩, 日本マリンエンジニアリング学会誌, **50**, 64-68 (2015).
- 3) T. Kashiwabara, R. Toda, K. Fujinaga, T. Honma, Y. Takahashi, Y. Kato, *Chem. Lett.*, **43**, 199-200 (2014).
- 4) P. Zhang, *Procedia Eng.*, **83**, 37-51 (2014).
- 5) S. Wu, L. Wang, L. Zhao, P. Zhang, H. E-Shall, B. Moudgil, X. Huang, L. Zhang, *Chem. Eng. J.*, **335**, 774-800 (2018).
- 6) S. Wu, L. Zhao, L. Wang, X. Huang, Y. Zhang, Z. Feng, D. Cui, *J. Rare Earths*, **37**, 652-658 (2019).
- 7) E. R. Sholkovitz, W. M. Landing, B. L. Lewis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 1567-1579 (1994).
- 8) D. J. Piepgras, S. B. Jacobsen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1851-1862 (1992).
- 9) I. Kawabe, T. Toriumi, A. Ohta, N. Miura, *Geochem. J.*, **32**, 213-229 (1998).
- 10) A. Nakahira, C. Karatani, S. Konishi, F. Nishimura, S. Takeda, S. Nishijima, T. Watanabe, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **52**, 566-570 (2003).
- 11) Q. Zhang, S. Dan, K. Du, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 8705-8712 (2017).
- 12) I. Mobasherpour, E. Salahi, M. Pazouki, *J. Saudi Chem. Soc.*, **15**, 105-112 (2011).
- 13) 妹尾学, 阿部光雄, 鈴木喬, “イオン交換”, 講談社, (1991) p. 145.
- 14) N. V. Bulina, M. V. Chaikina, I. Y. Prosanov, D. V. Dudina, L. A. Solovyov, *J. Solid State Chem.*, **252**, 93-99 (2017).
- 15) P. E. Kazin, M. A. Pogosova, L. A. Trusov, I. V. Kolesnik, O. V. Magdysyuk, R. E. Dinnebier, *J. Solid State Chem.*, **237**, 349-357 (2016).

16) D. G. Guo, A. H. Wang, Y. Han, K. W. Xu, *Acta Biomater.*, **5**, 3512-3523 (2009).

第7章 超微細水酸アパタイト焼結体の性質

7.1 超微細水酸アパタイトの初期焼結過程

7.1.1 まえがき

水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: HAp) は高強度焼結体として骨欠損の補填やインプラントなどに応用できる優れた生体材料として知られている。一方で、機械的強度が必要なために高温焼結体とするが、長期的には非吸収性であることから、骨との置換を必要とする部位では利用できない欠点をもつ。そのため、低温で焼結し、ある程度の強度を保ちながら生体適合性をもつことも求められる^{1), 2)}。HApの焼結過程について、従来 HAp の粒成長は 800°C 付近より始まり、 1000°C を超えると著しく収縮率が上昇することが報告されている³⁾⁻⁵⁾。すなわち、HAp 焼結体を作製するためには 1000°C 以上で高温焼成しなければならない。そこで、ナノ粒子に着目した。物質の粒径がナノメートルサイズになると、バルク物質よりも焼結温度の低下などの性質をもつようになる^{6), 7)}。ナノサイズの超微細な HAp を用いれば、 1000°C 以下の低温で焼結体を作製することが期待できる。低温焼成による HAp 焼結体の作製は、 LiPO_4 などの焼結助剤の使用による HAp 焼結温度の低温化は報告されている^{8), 9)}。しかし、焼結助剤によって粒成長してしまう欠点が存在する。HAp 焼結体において比表面積に焦点を当てた報告例はなく、この合成した超微細 HAp で低温の焼結が進行することが確認できれば、大きく粒成長せずに焼結体ができ、骨誘導性の高い HAp 複合生体材料などにも応用できる。この章では、超微細 HAp を用いた低温での焼結体の作製を目的とし、その初期焼結過程について様々な比表面積の HAp を用いて比較検討を行った。

7.1.2 実験方法

超微細 HAp 圧粉体は、比表面積 $260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の超微細 HAp (260-HAp) 0.2 g を金属製の金型中に充填し 100 MPa の一軸加圧を 1 分間行い、直径 10 mm 、厚さ 2 mm の HAp 圧粉体を作製した。デジタルノギスを用いてこの圧粉体の大きさを測定した。電気炉を用いてこの HAp 圧粉体を温度 $200 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、保持時間 3 時間の条件で焼成し、HAp 焼結体を得た。比表面積 $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ および $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の試薬 HAp (それぞれ 5-HAp, 40-HAp とした) も比較のために用いた。

7.1.3 結果および考察

図 7-1-1 に各試料の XRD 図形を示す. すべての試料は HAp の単一相であった. また, 試料が微細, 比表面積の増大に伴い回折ピークの強度が低くなる様子がみられた. これは, 微細な試料であるほど結晶性が低いことが示唆された.

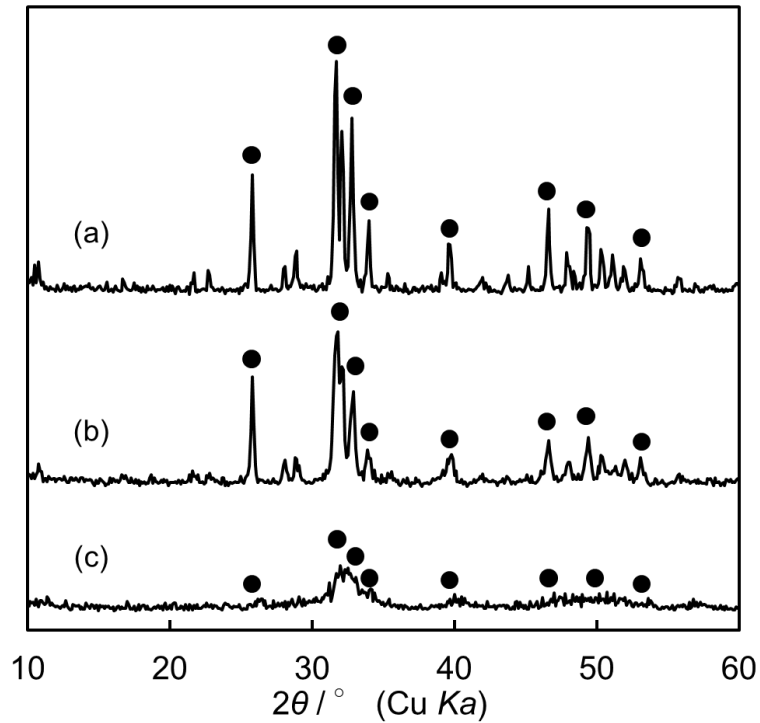


図 7-1-1 HAp の XRD 図形

(a) 5-HAp, (b) 40-HAp, (c) 260-HAp

●: HAp

図 7-1-2 に各温度で焼成した超微細 HAp 焼結体の XRD 図形を示す. すべての焼成条件において HAp の単一相であった. また, 温度上昇に伴い試料の結晶性が高くなる様子がみられ, 焼成温度 700°C 以降から結晶性が大きく上昇した. このため, 超微細 HAp 焼結体は, 700°C 以降から大きな粒成長が起きるのではないかと示唆した.

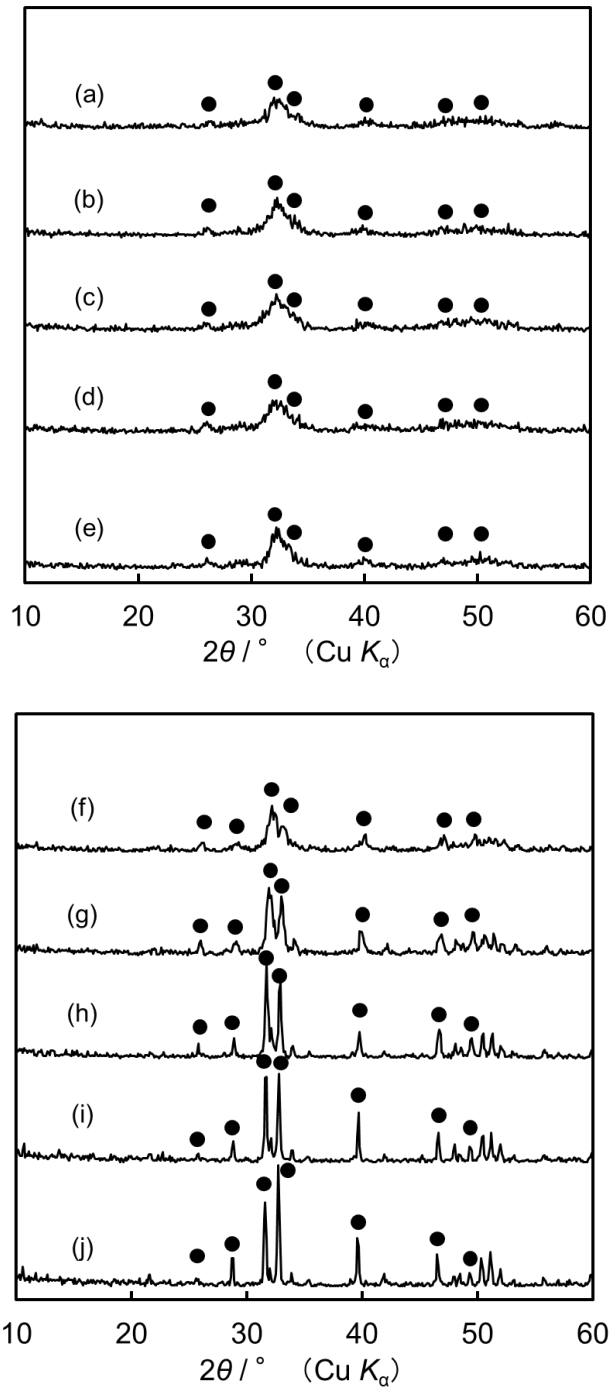


図 7-1-2 超微細 HAp の結晶性に及ぼす焼成温度の影響
 試料: 260-HAp, 昇温速度: $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
 焼成温度 / $^\circ\text{C}$, (a) —, (b) 200, (c) 300, (d) 400, (e) 500,
 (f) 600, (g) 700, (h) 800, (i) 900, (j) 1000
 ●: HAp

図 7-1-3 に線収縮率に及ぼす HAp の比表面積および焼成温度の影響を示す。本実験では、収縮率の評価を圧粉体の直径で、HAp 圧粉体の焼成前と焼成後と比較し算出することとした。5-HAp 圧粉体のときは焼成温度 1000°C から収縮が開始し、40-HAp 圧粉体では焼成温度 700°C から収縮した。一方、260-HAp 圧粉体は、大幅に早まり 300°C と低温度から収縮が開始した。これより、比表面積が大きいほど、線収縮開始温度は低温度になることが確認できた。次に、初期焼結を確認するため、拡大して評価した。結果を図 7-1-4 に示す。初期焼結は線収縮率が 0~4% 程度のことをいう。初期焼結は、5-HAp は焼成温度 900°C~1100°C、40-HAp は 600°C~770°C と範囲が狭かった。260-HAp は、焼成温度 200°C~600°C 以下と他の試料と比べて範囲が広い。このように、 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上の微細試料を用いることで、緩やかな初期焼結を観察することが可能となり、様々な温度の焼結体作製が期待できる。

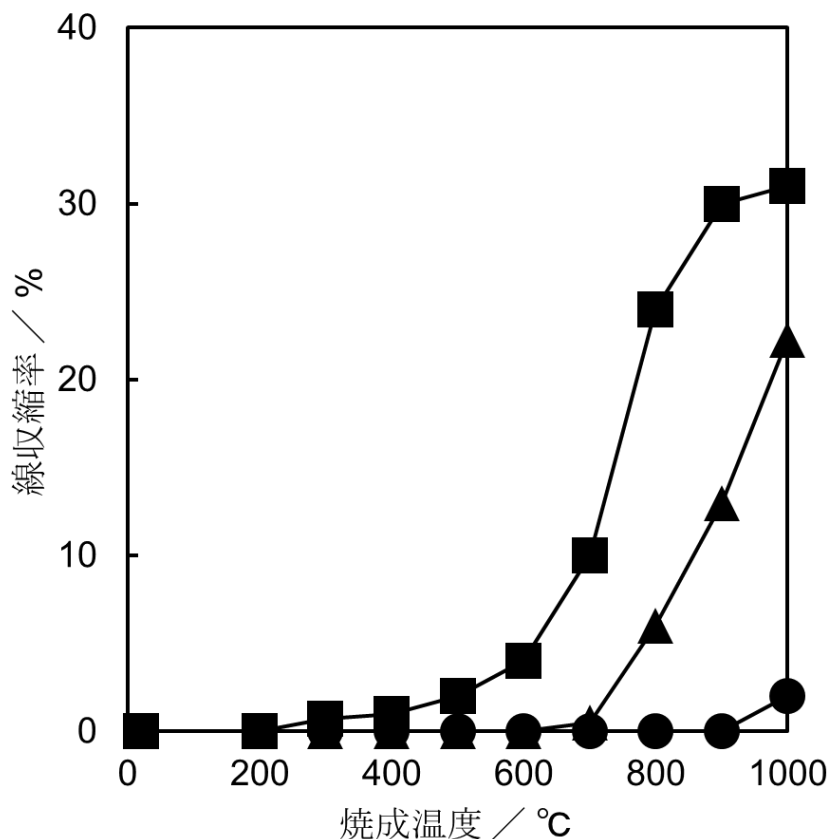


図 7-1-3 線収縮率に及ぼす HAp の比表面積および焼成温度の影響
 昇温速度: $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保持時間: 3 h
 ■: 260-HAp, ▲: 40-HAp, ●: 5-HAp

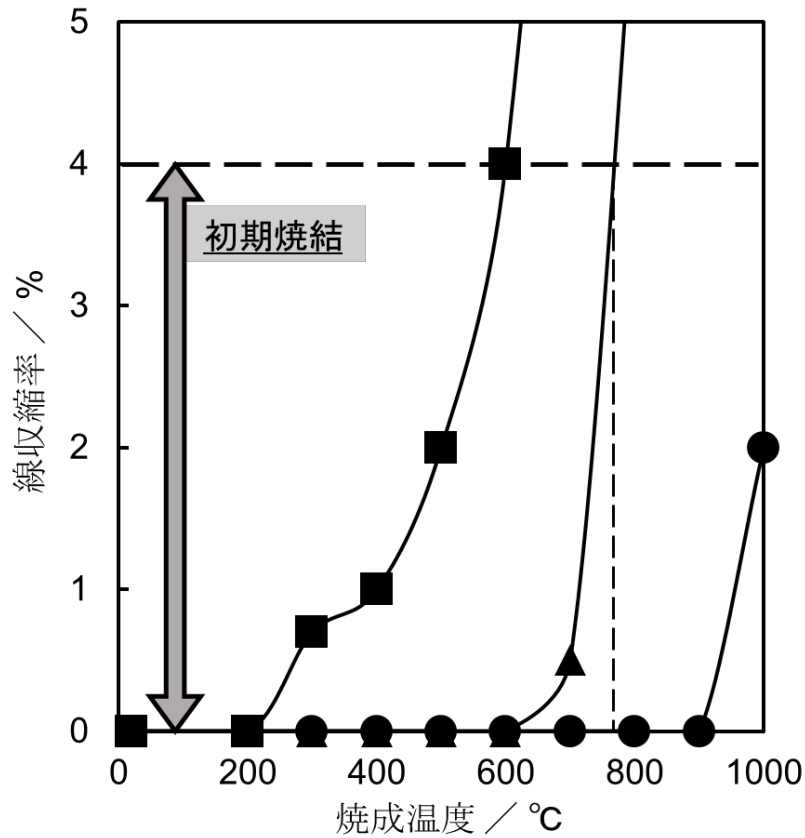


図 7-1-4 線収縮率に及ぼす HAp の比表面積および焼成温度の影響
(拡大図)

昇温速度: $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 保持時間: 3 h

■: 260-HAp, ▲: 40-HAp, ●: 5-HAp

各 HAp 比表面積に及ぼす焼成温度の影響を図 7-1-5 に示す. 図 7-1-4 の線収縮率の結果より, 260-HAp は 300°C 以降の比表面積の減少を推測したが, 焼成温度 200°C で比表面積が $191\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ と減少した. これより, 初期焼結は約 200°C と従来の HAp の 800°C と比較してもかなりの低温度で焼結が進んでいることが考えられた. 40-HAp は, 線収縮率の評価では焼結開始温度が 700°C であったが, 比表面積による評価では, 500°C から減少した. 5-HAp は初期の比表面積が $5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ と小さいため, 大きな変化はみられなかった. これより, 微細試料ほど, 比表面積による評価は, 線収縮率よりも焼結開始温度が明確にできることを示し

た. また, 表 7-1-1 に各焼結範囲における比表面積への影響を示す. 各 HAp の初期焼結終了時の比表面積変化量は, 5-HAp は 19%, 40-HAp は 25%, 260-HAp は 61%となった. これより, 高比表面積に伴い, 大幅に比表面積が変化することが確認できた,

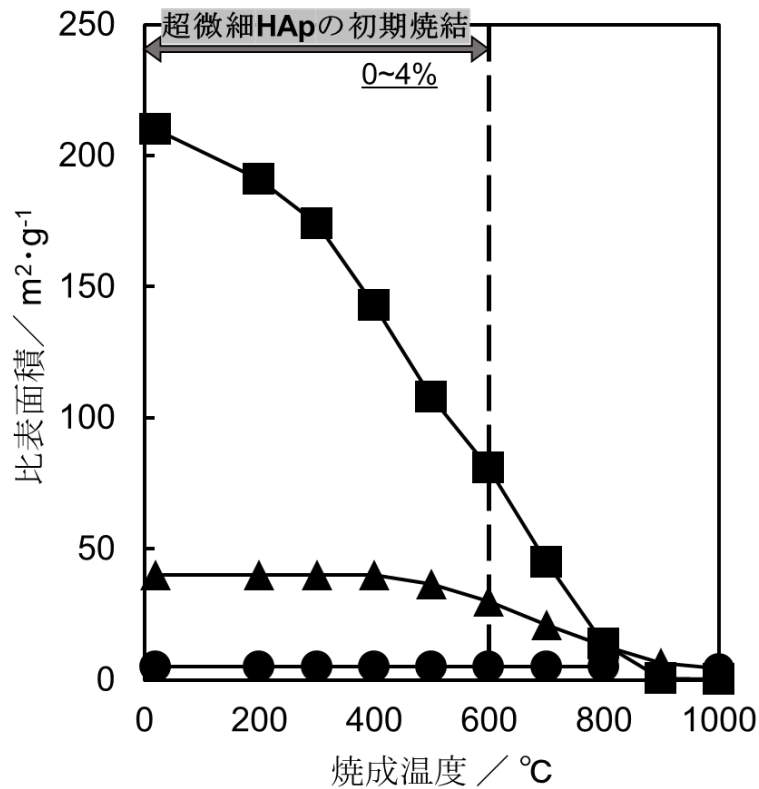


図 7-1-5 各 HAp 比表面積に及ぼす焼成温度の影響
 昇温速度: $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 保持時間: 3 h
 ■: 260-HAp, ▲: 40-HAp, ●: 5-HAp

表 7-1-1 各初期焼結範囲における比表面積への影響

焼結前 / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	初期焼結終了 / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	変化量 /%
260	81	61
40	30	25
5	4	19

つぎに、各温度で焼成した 260-HAp 圧粉体の粒径を検討した。粒径は線収縮率または比表面積の結果から算出した。線収縮率から粒径の算出は、二つの粒子の収縮を考慮している。線収縮率から算出するときの収縮モデルを図 7-1-6 に示す。比表面積から粒径の算出は、粒子一つあたりのサイズで考慮している。比表面積から算出するときの式を以下に示す。また、粒径評価のモデルを図 7-1-7 に示す。どちらの式も球状のときに用いられるが、ナノ粒子であるため変化がほぼみられないため、球状と仮定して評価することとした。

$$d_{sp} = \frac{6}{\rho S_w}$$

d_{sp} : 粒径 ρ : 粒子密度 S_w : 比表面積

横軸を線収縮率、縦軸を各条件から算出した粒径として、線収縮率が与える粒径への影響を図 7-1-8 に示す。線収縮率から算出した粒径は、収縮率増加に伴い収縮している様子がみられた。収縮率 4% で二つの粒径は約 13.4 nm だと示唆された。一方、比表面積から算出した粒径は収縮率上昇に伴い、粒径も大きくなった。これは、比表面積から一つ当たりの平均粒径を示しているが、初期焼結の段階でここまでの粒成長は考えられない。そのため、比表面積から焼結開始温度の評価は可能であるが、そこから粒径を算出するのは不向きであることが確認できた。

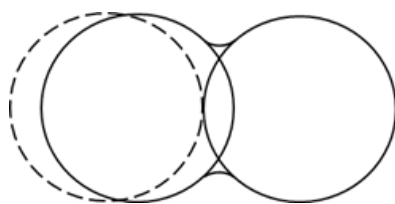


図 7-1-6 線収縮率から粒径を算出

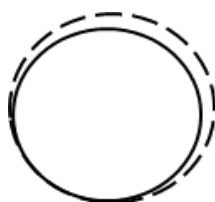


図 7-1-7 比表面積から粒径を算出

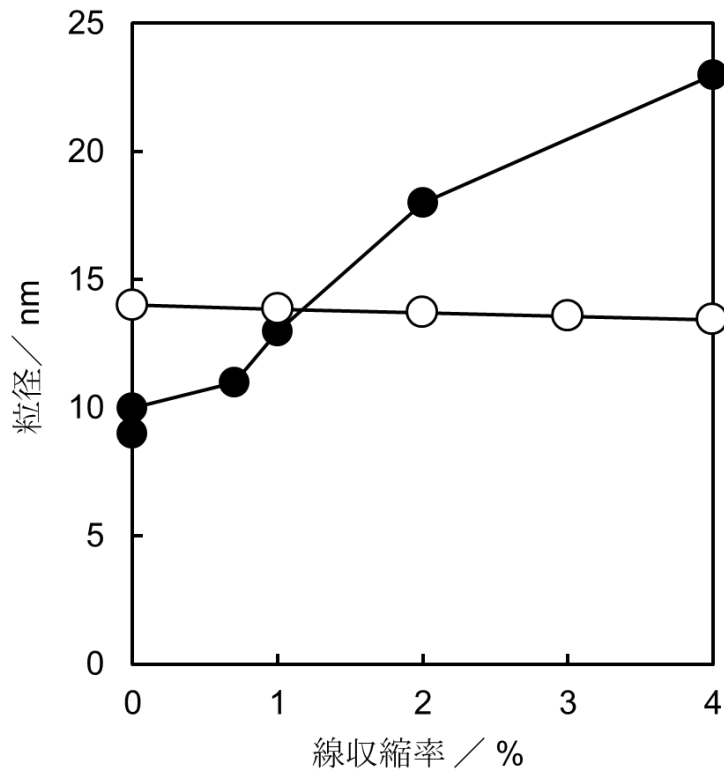


図 7-1-8 線収縮率が与える粒径への影響

●: 比表面積から算出

○: 線収縮から算出

焼結前の圧粉体の比表面積に及ぼす成形圧力の影響について検討した。原料比表面積と成形圧力 100 MPa による圧粉体作製後の比表面積の差で評価をした。結果を図 7-1-9 に示す。5 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ および 40 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 圧粉体は圧縮後の比表面積の減少はほぼみられなかった。一方で、260 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の超微細 HAp を圧粉体にする時、圧縮後の比表面積は 210 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ へと約 20% 減少した。また、比表面積 230 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の HAp も 217 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ へと減少した。このことから、微細試料ほど、圧縮のみで比表面積の減少を確認した。その後、粉碎して再度測定を行った。結果を図 7-1-10 に示す、260-HAp を圧縮した後に再粉碎を行うと、比表面積は 195 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の値を示した。また、260-HAp を粉碎のみでも 30 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 減少した。以上より、ナ

ノサイズの微細 HAp を用いると、ナノ粒子同士の表面が反応し、ナノ粒子の結合による凝集が起きやすくなり、比表面積の減少へと関係していることを考えた。

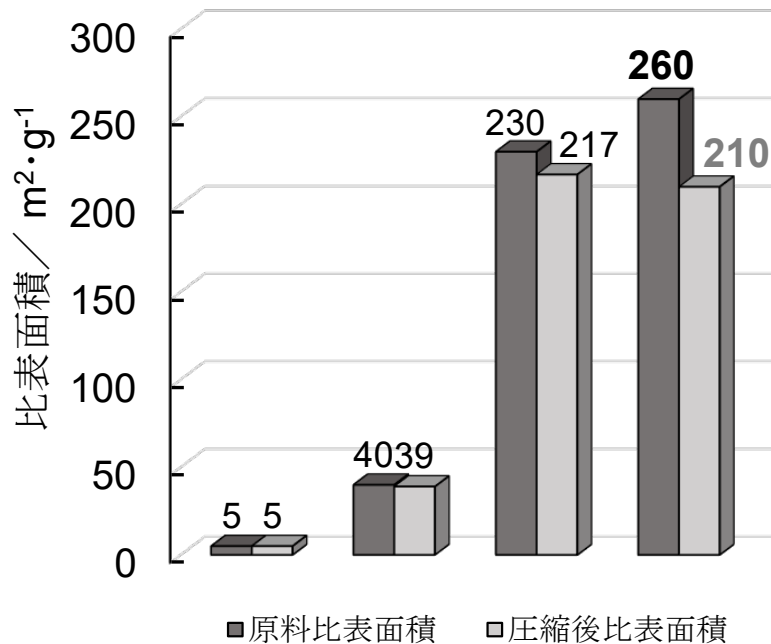


図 7-1-9 焼結前の圧粉体の比表面積に及ぼす成形圧力の影響
圧縮圧力: 100 MPa

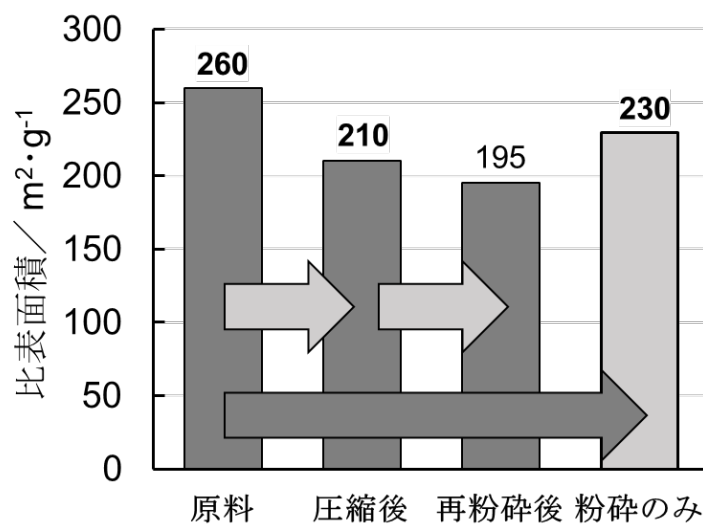


図 7-1-10 超微細 HAp 比表面積に及ぼす圧縮および粉碎の影響
圧縮圧力: 100 MPa

図 7-1-11 に 300℃, 600℃で焼成した 260-HAp 焼結体の SEM 像を示す. 焼成温度 300℃から 600℃にかけて大きな粒成長は観察されなかった. 線収縮率は 4%まで収縮, 比表面積は $81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ まで減少したとき, 焼成温度上昇によりわずかに粒子の凝集体サイズの低下がみられた. これより, 600℃付近までは, 粒成長ではなく, 焼成によるナノ粒子同士の表面の結合により二次粒子を形成したことから, 収縮および比表面積の減少が起きたと考えた.

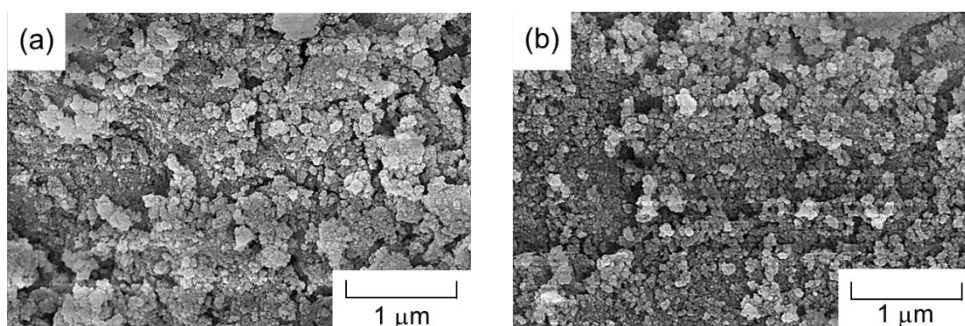


図 7-1-13 260-HAp 焼結体の SEM 像

焼成温度, 線収縮率, 比表面積

(a) 300℃, 0.7%, $174 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

(b) 600℃, 4.0%, $81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

7.1.4 むすび

本章では超微細 HAp を用いた低温度での焼結体の作製を目的とし、その初期焼結過程について様々な比表面積の HAp を用いて比較検討を行った。各 HAp 圧粉体を焼成し線収縮率を評価した結果、比表面積が大きいほど、線収縮開始温度は低温度になることが確認できた。超微細 HAp を用いれば、大幅に早まり、収縮開始温度が 300°C と低温度になった。また、初期焼結については、200°C～600°C と緩やかな初期焼結過程を観察することが可能となった。比表面積に及ぼす焼成温度の影響では、高比表面積に伴い大幅に変化し、焼結開始温度の評価の手法として適していることを確認した。SEM 像より、大きな粒成長は観察されなかったが、焼成温度上昇によりわずかに粒子の凝集体サイズの低下がみられた。これより、初期焼結の範囲では、粒成長ではなくナノ粒子である 260-HAp の焼成による粉体同士の表面の結合により凝集体を形成したことから、収縮および比表面積の減少が起きたと考えた。以上より、超微細 HAp を用いれば低温度で表面同士の結合により、焼結体が収縮することがわかった。つぎに低温度で高強度な焼結体を作製した。

7.2 低温度で高強度な超微細水酸アパタイト焼結体の作製

7.2.1 まえがき

HAp を生体材料として使用するために HAp を焼成して焼結体とすることが必要である。HAp の焼結体に関する研究は多く行われており、焼結は通常の乾式法^{10)~13)}および放電プラズマ焼結^{14), 15)}などで行われている。また、HAp 圧粉体の成形は一軸加圧¹⁶⁾、熱間等方圧加圧法 (HIP)^{17), 18)}、冷間等方圧加圧法 (CIP)¹⁹⁾、²⁰⁾などにより行われている。なお、HAp の焼成温度は一般的に 1000~1300°C で行われており、それにより相対密度が最大となり、焼結体の強さも最大となる¹⁰⁾。

物質の粒径がナノメートルサイズになると、莫大な比表面積や界面をもち、バルク物質より融点や焼結温度の低下などのユニークな性質をもつようになる。そのため、ナノサイズの超微細な HAp を用いれば、低温度でも焼結が進行し、超微細であることから高密度かつ高強度の HAp 焼結体が得られると考えられる。HAp 焼結体は骨欠損部に埋植すると、周囲の骨と強硬に結合して一体化するとされている²¹⁾。これに対して、 β -リン酸三カルシウム (β -TCP) 焼結体は HAp 焼結体とは異なり、生体吸収性を示し、骨に置換するのが特徴である²²⁾。これらの違いは溶解性にあると考えられる。そのため、超微細 HAp を用いて低温度で焼結することにより結晶成長させない焼結体を作製できれば溶解性が高くなり、生体吸収性を示す HAp 焼結体を得ることが可能になると考えられる。

そこで、7.2 節では、低温度で高強度を発現する HAp 焼結体の作製を目的とし、HAp の合成条件および焼結条件について検討した。さらに生体吸収性 HAp 焼結体としての有効性を期待し、焼結体の水中での溶出性などについても検討を行った。

7.2.2 実験方法

超微細 HAp 圧粉体は、0.2 g の超微細 HAp を金属製の金型中に充填し 100 MPa の一軸加圧を 1 分間行い、直径 10 mm、厚さ 2 mm の HAp 圧粉体を作製した。電気炉を用いてこの HAp 圧粉体を昇温速度 10°C \cdot min⁻¹ で加熱し、1000°C で 3 時間保持した。降温速度は 8.3°C \cdot min⁻¹ とし、300°C まで冷却してから HAp 焼結体を取り出した。HAp 焼結体の Ca²⁺溶解量は試料 50 mg を 100 cm³ の水中に 60 分間浸漬させ、マイクロ波プラズマ原子発光分光分析 (MP-AES) により定量した。

7.2.3 結果および考察

7.2.3.1 直接法および間接法による超微細 HAp を用いた焼結体の作製

各方法で合成した比表面積の異なる HAp を用いて HAp 圧粉体を作製した。このときの圧粉体の相対密度を図 7-2-1 に示す。直接法で合成した HAp を用いて HAp 圧粉体を作製し、その相対密度を測定した結果、比表面積の増大に伴い、相対密度はわずかに上昇した。比表面積 $257 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の HAp を用いた圧粉体の相対密度では 45.6% となった。一般的には、微細な粉体を用いると相対密度が上がらないとされているが、今回のナノ粒子では比表面積が高いほうの相対密度がよいことが確かめられた。一方、間接法で合成した HAp を用いて HAp 圧粉体を作製した場合、直接法と同じように比表面積が高いほうが相対密度は高くなったが、同じ比表面積で 5~6% 程度相対密度が低いことが確かめられた。これは非晶質リン酸カルシウム (ACP) を含むためと推察する。

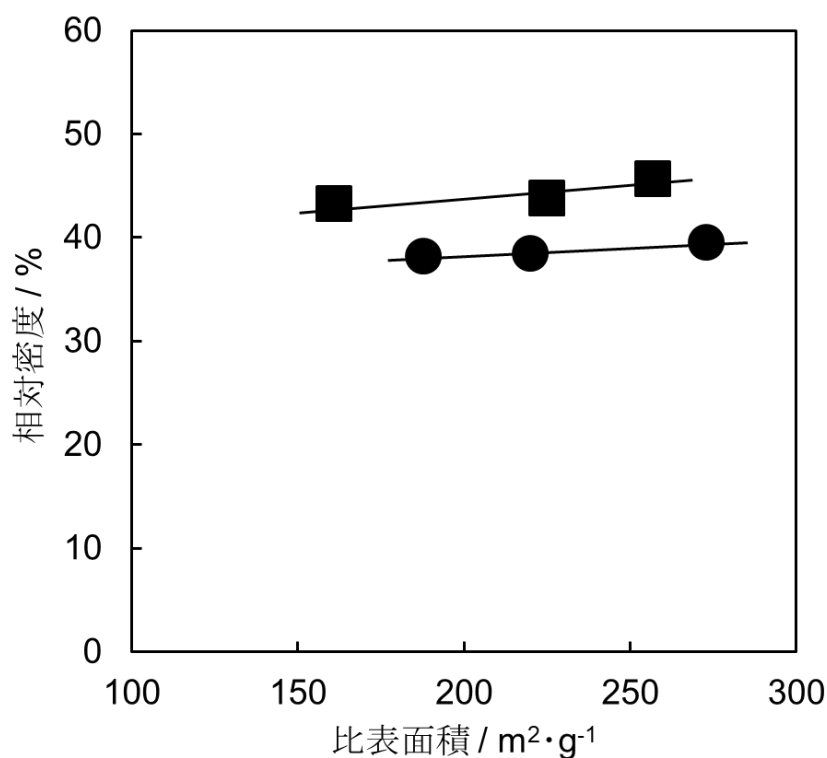


図 7-2-1 各 HAp 圧粉体相対密度に及ぼす比表面積への影響
成形圧力: 100 MPa, 時間: 1 min
超音波照射, ●: 間接法, ■: 直接法

7.2.3.2 HAp 焼結体の曲げ強さ

直接法で合成した比表面積 $257 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の HAp を加圧成形して作製した HAp 圧粉体を 800°C 以上で焼成した時の X 線回折図形を図 7-2-2 に示す. なお, この X 線回折図形は HAp 圧粉体をそのまま測定した結果である. 焼成前は低結晶性の HAp であったが, 800°C で焼成すると高結晶性の HAp の回折ピークが観察された. 1000°C まで焼成温度が高くなると HAp の結晶性はさらに向上した. しかしながら, 1100°C ではわずかに HAp の回折ピーク強度が低下した. また, ここでは示さないが, HAp の比表面積が低くなると, HAp 焼結体の回折ピークは低くなる傾向がみられた. すなわち, 微細な HAp ほど焼結しやすいと考えられる.

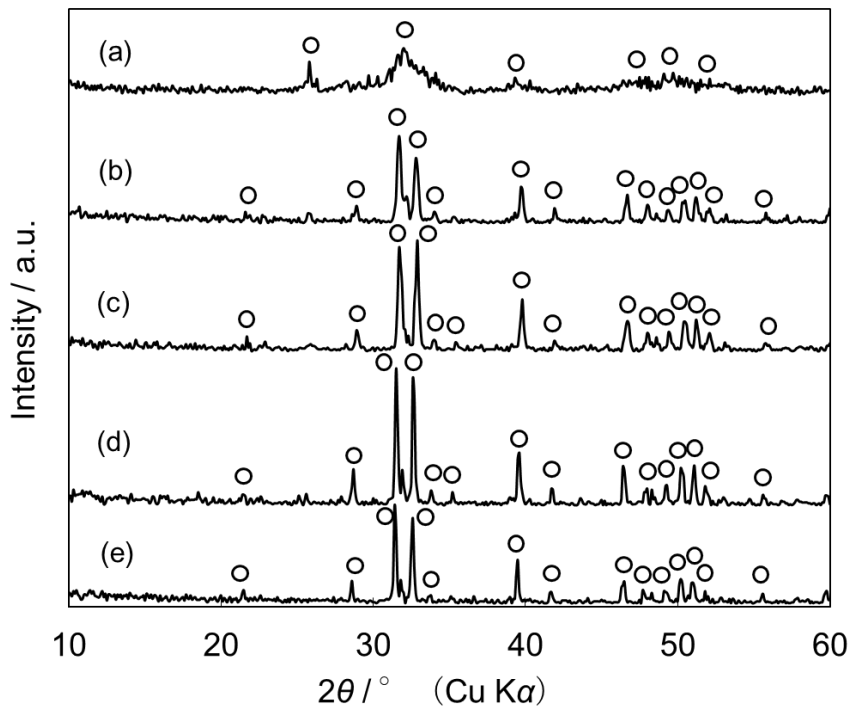


図 7-2-2 各温度で焼成した HAp 焼結体の XRD 図形
超音波照射: 直接法
比表面積: $257 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 時間: 3 h
(a): 超微細 HAp 圧粉体, (b)~(e): HAp 焼結体
焼成温度 / $^\circ\text{C}$, (b): 800, (c): 900, (d): 1000, (e): 1100
○: HAp

一方、図 7-2-3 に間接法で合成した比表面積の異なる HAp を加圧して HAp 圧粉体としてこれを 1000°C で焼成した時の X 線回折図形を示す。比表面積が高くなると HAp の回折ピークは強くなった。しかしながら、 β -TCP に起因する回折ピークも観察された。 β -TCP の回折ピークの強度は比表面積の低いほうが高くなる傾向がみられた。これは ACP から β -TCP への転移が起こっていることが考えられる²³⁾。ACP から β -TCP あるいは HAp に結晶化するかは Ca/P 原子比に影響される^{3), 24)}。すなわち、間接法で合成した HAp には ACP が含まれているため比表面積が小さく、すなわち反応時間が短いほど HAp 中に含まれている ACP 量が多くなっていると考えられる。

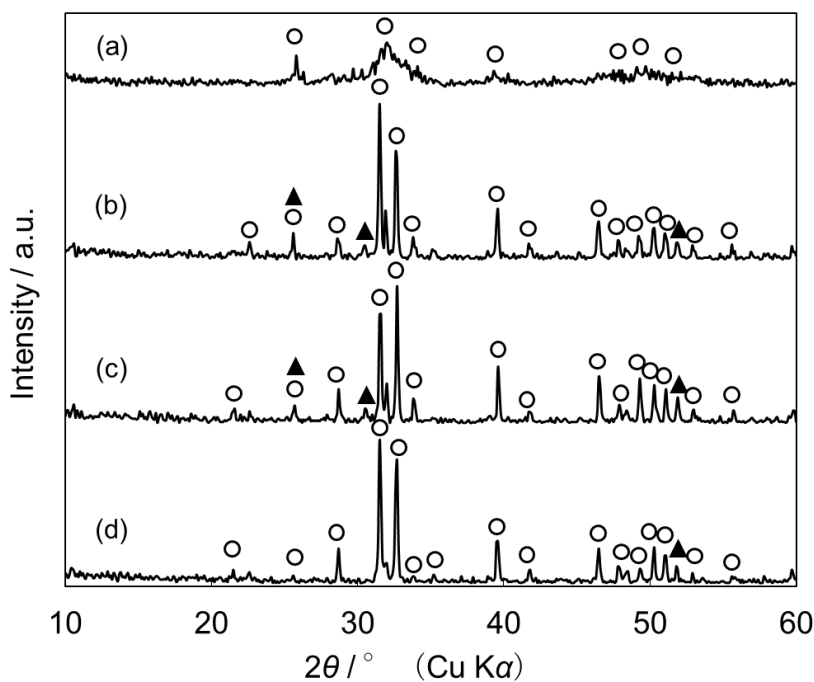


図 7-2-3 各比表面積から作製した HAp 焼結体の XRD 図形
 超音波照射: 間接法
 焼成温度: 1000 °C, 時間: 3 h
 (a): 超微細 HAp 圧粉体, (b)~(d): HAp 焼結体
 比表面積 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, (a): 220, (b): 188, (c): 220, (d): 273
 ○: HAp, ▲: β -TCP

図 7-2-4 に直接法で合成した HAp を用いて得られた焼結体の曲げ強さおよび相対密度に及ぼす焼成温度の影響を示す。800°Cで焼成した HAp 焼結体の曲げ強さは 16 MPa であり, 焼成温度の上昇に伴い曲げ強さは直線的に上昇し, 1000°C では 77 MPa となった。しかし, 1100°C では曲げ強さは 56 MPa に低下した。この結果は, 図 7-2-2 で示した HAp の回折ピーク強度と一致していた。また, 相対密度をみると曲げ強さと同じような傾向がみられ, 1000°C において最大の 90.7% を示した。HAp 焼結体は焼結温度 1150~1250°C 付近で最大の圧縮および曲げ強さとなるが^{25),26)}, ナノ粒子の HAp を用いることにより, 最適な焼成温度は 1000°C まで低下した。温度が高くなると強さが低下する理由としてはいくつか考えられるが, 一つは β -TCP の生成が考えられる。HAp と TCP の混合物を焼成した場合, TCP 量が増えると曲げ強さが低下する報告がある²⁷⁾。X 線では明

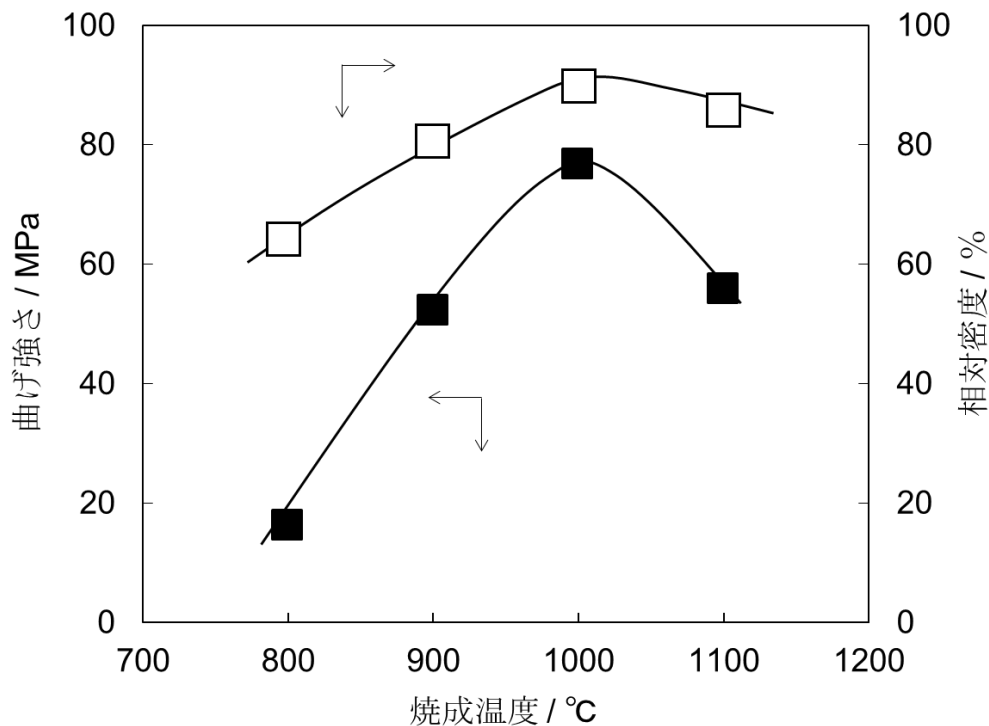


図 7-2-4 直接法で合成した HAp を用いて得られた焼結体の曲げ強さおよび相対密度に及ぼす焼成温度の影響
比表面積: $257 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 時間: 3 h
■: 曲げ強さ, □: 相対密度

確な β -TCP の回折ピークはみられないが、HAp の回折ピークが低下していることよりその生成が示唆される。なお、さらに曲げ強さを増大させるためには、圧粉体の作製を一軸加圧だけでなく、HIP や CIP を用いることにより等方的な圧力を加え、圧力の偏りがほぼない HAp 焼結体が作製でき、さらに高強度になると考えられる。

図 7-2-5 に直接法と間接法で得た HAp を用いて作製した HAp 焼結体の曲げ強さおよび相対密度に及ぼす原料 HAp の比表面積の影響を示す。直接法で得られた HAp を用いた場合には、比表面積が高くなるほど曲げ強さは直線的に大きくなり、最大値は比表面積 $257 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ で 77 MPa を示した。間接法で合成した HAp を用いた場合でも同じような傾向を示し、HAp の比表面積が高いほど HAp 焼結体の曲げ強さは増大する傾向がみられたが、曲げ強さは最大でも 39 MPa であった。直接法と比較して

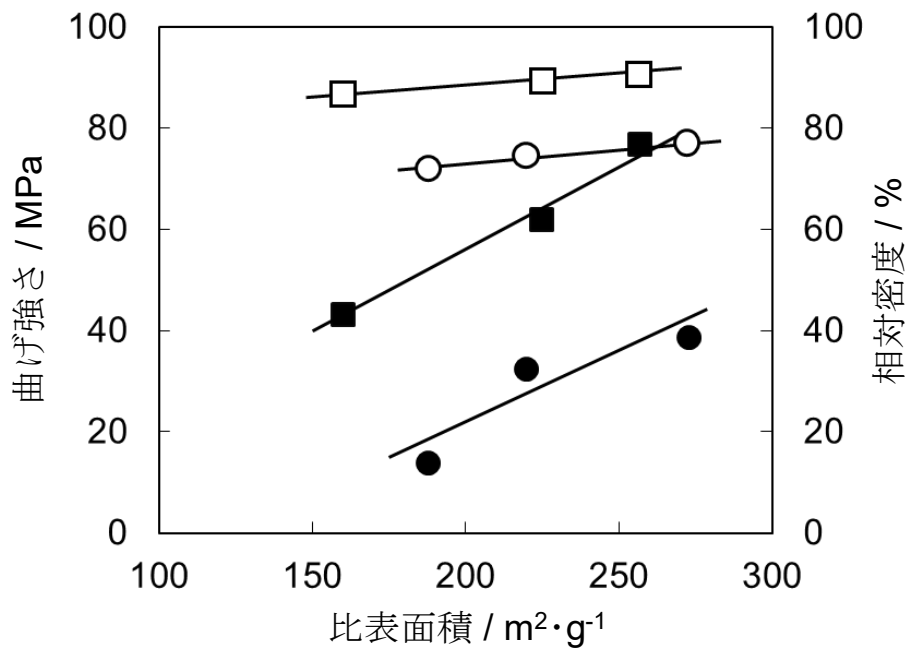


図 7-2-5 直接法と間接法で得た HAp を用いて作製した HAp 焼結体の曲げ強さおよび相対密度に及ぼす原料 HAp 比表面積の影響
 焼成温度: $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 時間: 3 h
 ●, ○: 間接法, ■, □: 直接法
 ●, ■: 曲げ強さ, ○, □: 相対密度

間接法で合成した HAp を用いると，HAp 焼結体の曲げ強さが低かったのは β -TCP を含むためと考えられる．また，いずれの超音波照射によって合成した HAp の相対密度も比表面積の低下に伴いわずかながら低下した．直接法と間接法とでは，得られた焼結体 HAp の相対密度の差は 13%程度であり，HAp 圧粉体との相対密度と比較して差が大きくなった．

図 7-2-6 に直接法で比表面積を変化させることにより得られた HAp 焼結体の表面の FE-SEM 写真を示す．図 7-2-5 に示したように比表面積 $161 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の HAp から作製された HAp 焼結体の相対密度は 87%であり，SEM 観察像には大きな空隙が観察された(a)．また，HAp 粒子の大きさは 100 nm 程度であった．HAp 原料粉の比表面積が高くなると順次この空隙は小さく，また少なくなった(b)，比表面積 $257 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の HAp 焼結体では空隙がいくつかみられるが，その大きさは 100 nm 以下となった(c)．

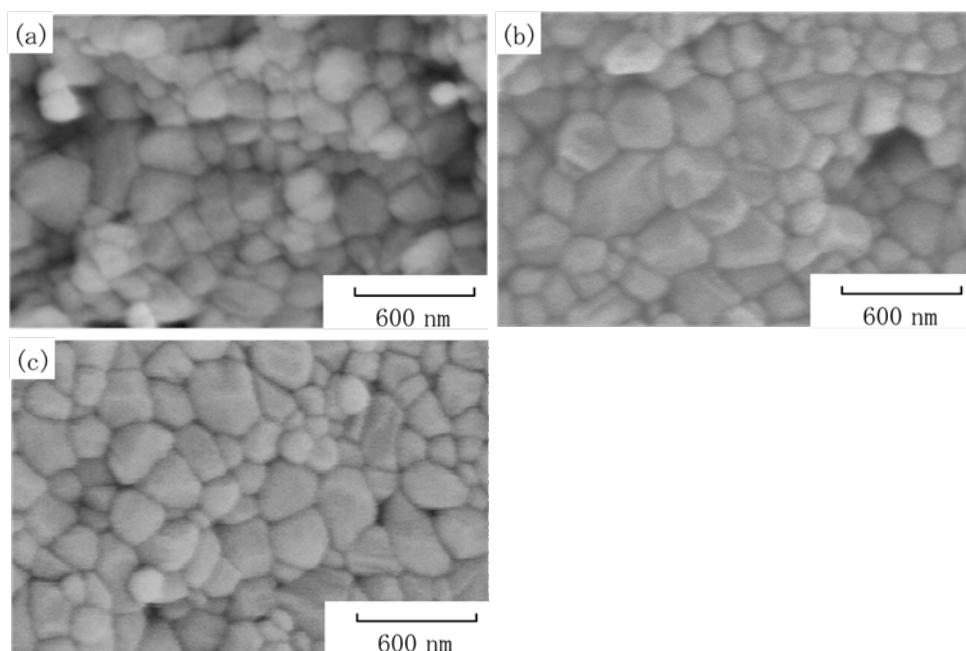


図 7-2-6 直接照射法により得られた HAp 焼結体表面の FE-SEM 像
超音波照射：直接照射法
焼成温度：1000 °C，焼成時間：3 h
比表面積 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，(a): 161, (b):225, (c):257

図 7-2-7 に間接法で比表面積を変化させることにより得られた HAp 焼結体の表面の FE-SEM 写真を示す. 図 7-2-6 の写真と比較して全体的に空隙が多くなっていた. これは焼成時に ACP が β -TCP に転移することにより収縮したことなどが起因していると考えられる.

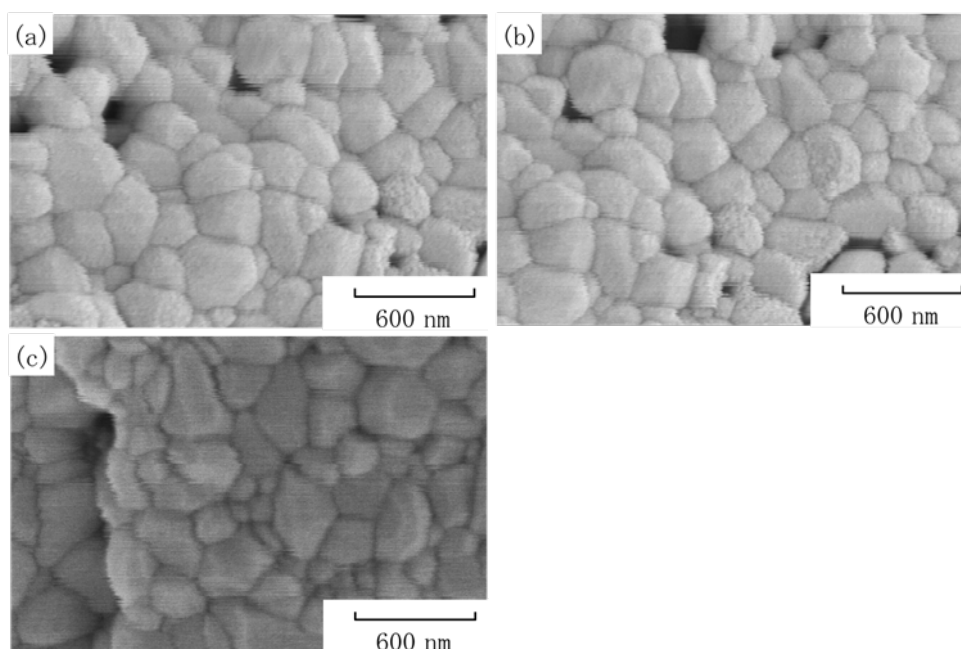


図 7-2-7 間接照射法により得られた HAp 焼結体表面の FE-SEM 像
超音波照射：直接照射法
焼成温度：1000 °C, 焼成時間: 3 h
比表面積 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, (a): 180, (b):220, (c):273

つぎに, 各試料との曲げ強さの比較を図 7-2-8 に示す. 超微細 HAp は圧粉体から焼成温度 1000°C までの焼結体を用いた. また, 比表面積 $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の市販の HAp および β -TCP は 1000°C で焼成した焼結体を用いて比較検討を行った. 市販の HAp 焼結体の曲げ強さは 10 MPa であり, β -TCP 焼結体は 15 MPa であった. 一方, 超微細 HAp の曲げ強さは, 焼成温度 800°C 以降で徐々に上昇した. 市販の HAp の相対密度は 46% であり, 超微細 HAp のそれと比べると半分程度の値で

あった。そのため、比表面積の増大は、低温度での曲げ強さの向上に影響すると考えられる。超微細 HAp 焼結体がβ-TCP 焼結体と同定度の強度を示すためには、焼成温度 800°C以降と低温度でも可能であった。

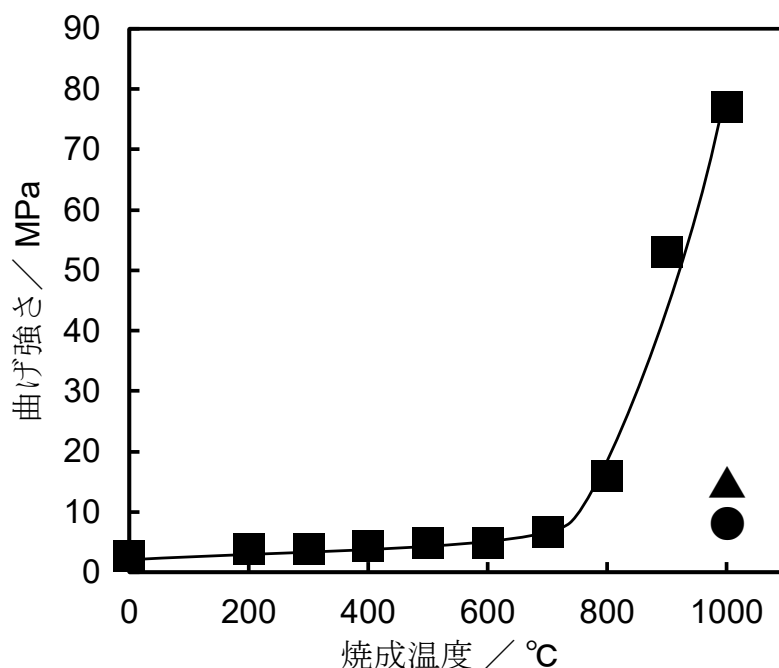


図 7-2-8 超微細 HAp 焼結体の曲げ強さに及ぼす焼成温度の影響
比表面積：257 m²·g⁻¹ 焼成時間：3 h,
■：超微細 HAp, ▲：β-TCP, ●：HAp (5 m²·g⁻¹)

7.2.3.3 HAp 焼結体の溶解性

HAp 焼結体の溶解性について検討を行った。図 7-2-9 に水中での HAp 焼結体の溶解に及ぼす焼成温度の影響を示す。800°Cで得られた HAp 焼結体の溶解量は 0.091 ppm となり、焼成温度が高くなると溶解量は低下し、1000°Cで最低の 0.015 ppm となった。しかし、1100°Cで得られた HAp 焼結体の溶解量は 0.055 ppm となった。HAp 焼結体の溶解量は相対密度に依存していると推察される。一方、試薬 β-TCP を用いて 1000°Cで焼結体を作製し、その溶解量を測定した結果、0.082 ppm となった。この β-TCP 焼結体の強さは 15 MPa であり、1000°Cで

の HAp 焼結体のそれと比較して 1/5 程度である。この曲げ強さは 800°C での HAp 焼結体と同程度である。同程度の曲げ強さを示す焼結体の溶解量を比較すると、HAp 焼結体のほうが高いことが確かめられた。

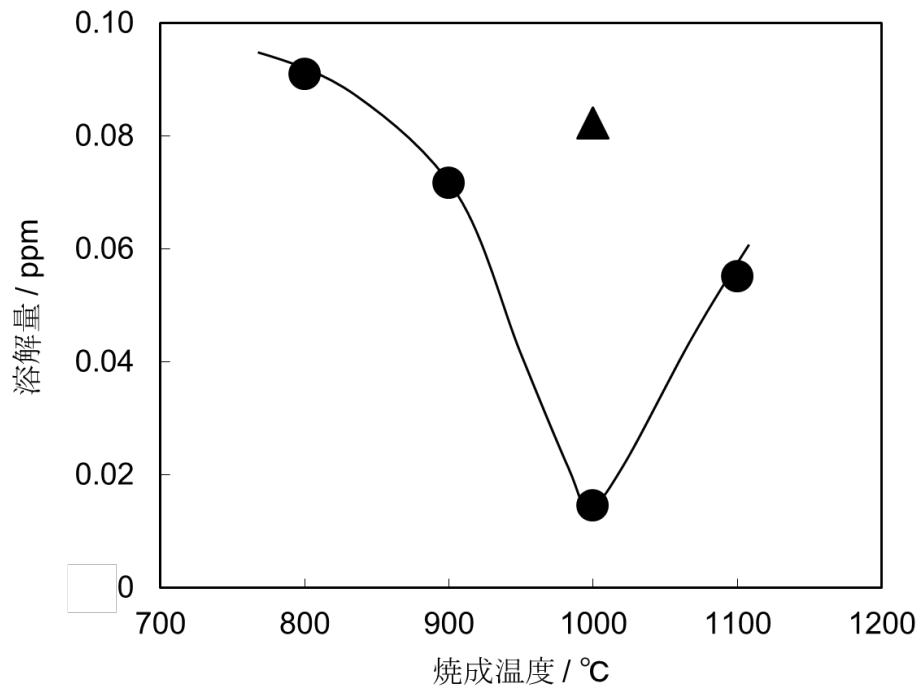


図 7-2-9 超微細 HAp 焼結体の溶解量に及ぼす焼成温度の影響
比表面積: $257 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 焼成時間: 3 h,
試料/水: 0.05 mass%, 溶出時間: 60 min
●: HAp, ▲: β-TCP (試薬)

7.2.4 むすび

本章では、超微細 HAp を用いて低温度で比較的高強度を示す HAp 焼結体を作製し、その HAp 焼結体の生体吸収性 HAp 焼結体としての有効性についても検討した。比表面積の異なる微細 HAp を用いて HAp 圧粉体を作製した結果、比表面積が大きいほうが相対密度の高い圧粉体が得られた。HAp 圧粉体を焼成すると、800°C以上で結晶性が良好となり、1000°Cにおいて HAp 焼結体の曲げ強さは 77 MPa の最大を示した。なお、比表面積が低下すると焼結体の曲げ強さは低下する傾向がみられた。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°Cで得た β -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°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、 β -TCP と同程度の溶解性をもつ生体吸収性 HAp 焼結体の作製も可能になると考えられる。

文 献

- 1) 土井豊, 若松宣一, 志水雄一郎, 足立正徳, 後藤隆泰, 亀水秀男, 森脇豊, 歯科材料・器械, **15**, 218-225 (1996).
- 2) 藤井宰, 小谷田宏, 黒田勝博, 井上正久, 石割裕三, 今村高行, 竹下信義, 川崎堅三, 日口腔インプラント誌, **5**, 228-234 (1991).
- 3) H. Monma, T. Kamiya, M. Tsutsumi, Y. T. Hasegawa, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **208**, 127-35 (1987).
- 4) 井奥洪二, 吉村昌弘, 宗宮重行, *J. Ceram. Soc. Japan*, **96**, 109-110 (1988).
- 5) G. Muralithran, S. Ramesh, *Ceram. Inter.*, **26**, 221-230 (2000).
- 6) J. Huang, H. Zhuang, W. Li, *Mater. Res. Bull.*, **38**, 149-159 (2003).
- 7) 山本真平, L. Seinberg, 陰山洋, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **64**, 147-154 (2017).
- 8) W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihama, M. Yoshimura, *Biomaterials*, **18**, 923-933 (1997).
- 9) 若松宣一, 後藤隆泰, 足立正徳, 亀水秀男, 飯島まゆみ, 渡辺孝, 金昇考, 土井豊, 森脇豊, 堤定美, 歯科材料・器械, **11**, 207-215 (1992).
- 10) S. Pramanik, A. K. Agarwal, K. N. Rai, A. Garg, *Chem. International*, **33**, 419-426 (2007).
- 11) H. Y. Yasuda, S. Mahara, Y. Umakoshi, S. Imazato, S. Ebisu, *Biomater.*, **21**, 2045-2049 (2000).
- 12) S. Dasgupta, S. Tarafder, A. Bandyopadhyay, S. Bose, *Mater. Sci. Engineer. C*, **33**, 2846-2854 (2013).
- 13) O. Prokopiev, I. Sevostianov, *Mater. Sci. Engineer. A*, **431**, 218-227 (2006).
- 14) M. Rizwan, M. Hamdi, W. J. Basirun, K. Kondoh, J. Umeda, *Ceram. Inter.*, **44**,

- 23052-23062 (2018).
- 15) Y. Liu, Z. Shen, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **32**, 2691-2696 (2012).
 - 16) L. M. Rodriguez-Lorenze, M. Vallet-Regi, J. M. F. Ferreira, *Biomater.*, **22**, 583-588 (2001).
 - 17) T. Onoki, T. Hashida, *Surface Coatings Technol.*, **200**, 6801-6807 (2006).
 - 18) M. B. Suresh, P. Biswas, YV. Mahender, R. Johnson, *Mater. Sci. Engineer. C*, **70**, 364-370 (2017).
 - 19) F. Heidari, M. Razavi, M. Ghaedi, M. Forooghi, M. Tahriri, L. Tayebi, *J. Alloy Compnd.*, **693**, 1150-1156 (2017).
 - 20) T. Matsuya, Y. Otsuka, M. Tagaya, S. Montozuka, K. Ohnuma, Y. Mutoh, *Mater. Sci. Engineer. C*, **58**, 127-132 (2016).
 - 21) 久森紀之, 大塚雄市, *J. Soc. Mater. Sci., Japan*, **63**, 563-568 (2014).
 - 22) 梅垣高士, 山下新一, 金澤孝文, 石膏と石灰, **No.183**, 11-15 (1983).
 - 23) 梅垣高士, 柴繁伸, 金澤孝文, 窯業協会誌, 612-616 (1984).
 - 24) 佐藤壱, 戸高章元, 池辺豊, 杉原久夫, 菅原清, 昭和 61 年度 研究報告 大分県工業試験場, 1-12 (1986).
 - 25) H. Y. Juang, M. H. Hon, *Biomaterials*, **17**, 2059-2064 (1996).
 - 26) A. Raksujarit, K. Pengpat, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, *Mater. Design*, **31**, 1658-1660 (2010).
 - 27) 村越琢磨, 小林訓史, 日本複合材料学会誌, **38**, 116-126 (2012).

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

8.1 まえがき

水酸アパタイト (HAp) は、歯や骨などの代替としての生体材料、重金属の補修材としてのイオン交換能、タンパク質などを吸収できるためクロマトグラフの充填剤さらにはアルコールを転換する触媒などとして利用することができる^{1)~4)}。一方、 Ca^{2+} イオンをすべて Sr^{2+} イオンに置換したストロンチウムアパタイト ($\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: SrAp) は HAp と同じような触媒能、イオン交換性能をもっていると考えられている。また、HAp にわずかに Sr^{2+} イオンを固溶したストロンチウム固溶水酸アパタイト (Sr-HAp) は HAp の焼結性を向上させるのに有効であると考えられている。Sr-HAp の合成としては、尿素加水分解法、水熱処理および高温でのリン酸水素塩添加により行われている^{5)~8)}。 Ca^{2+} イオンと Sr^{2+} イオンを含む硝酸塩にリン酸塩を添加して合成されていることが多い。水熱法による合成では、高温でゆっくり生成を行っているため、微細な Sr-HAp は得られていない。恩田らは HAp を用いたアルコールの転化について一連の研究を行っており、HAp および SrAp などのアパタイト構造別の触媒能について検討を行っている^{9)~13)}。触媒能が比表面積を高くすることにより向上することが予想される。そこで、本章では、超音波を用いた微細 Sr-HAp および SrAp の合成を目的とし、 Sr^{2+} 固溶量と比表面積の関係、SrAp の合成条件などについて検討した。また、一部合成した HAp、Sr-HAp さらに SrAp の触媒活性についても検討を行った。

8.2 実験方法

ストロンチウム固溶水酸アパタイトの合成は、水酸化ストロンチウム八水和物と水酸化カルシウムを $\text{Sr}/(\text{Ca}+\text{Sr})$ 原子比 0.1~1.0 となるようにそれぞれ採取し、 60 cm^3 の純水中に懸濁させた。懸濁液の温度を 30°C とし、間接照射法を用いて超音波照射した。超音波を照射した状態で $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のリン酸水溶液を懸濁液中に速やかに添加した。この時、 $(\text{Ca}+\text{Sr})/\text{P}$ 原子比は 1.67 とした。反応時間は最大 10 分間とした。生成物は 10000 rpm で 5 分間遠心分離を行い、沈殿物はメンブランフィルターを用いてろ過を行った。生成物は 70°C の真空乾燥機内で保持した。SrAp の合成は、水酸化ストロンチウム八水和物を水中でリン酸水

溶液を反応させ、合成方法は Sr-HAp 合成と同じように超音波を照射させながら行った。触媒活性はエタノールからブタノールの転換について検討をした。

8.3 結果および考察

8.3.1 微細 Sr-HAp の合成

図 8-1 に各 Sr/(Ca+Sr) 原子比における微細 Sr-HAp の XRD 図形を示す。また、回折ピークの 30°付近を拡大した XRD 図形を図 8-2 に示す。すべての原子比において、HAp および SrAp の単一相であることが確認された。また、原子比の増加に伴い回折ピークが低角度側に移動した。これにより、超微細 HAp は SrAp との完全固溶体を形成することが考えられる。さらに、原子比の増加に伴い回折ピークの強度が強くなり、SrAp 付近では結晶性が高まることが確認できた。つぎに、25°付近の (002) 面のピークを読み取り、HAp, SrAp が六方晶系であるため、格子定数を算出し Sr²⁺イオンの固溶率を求めた。

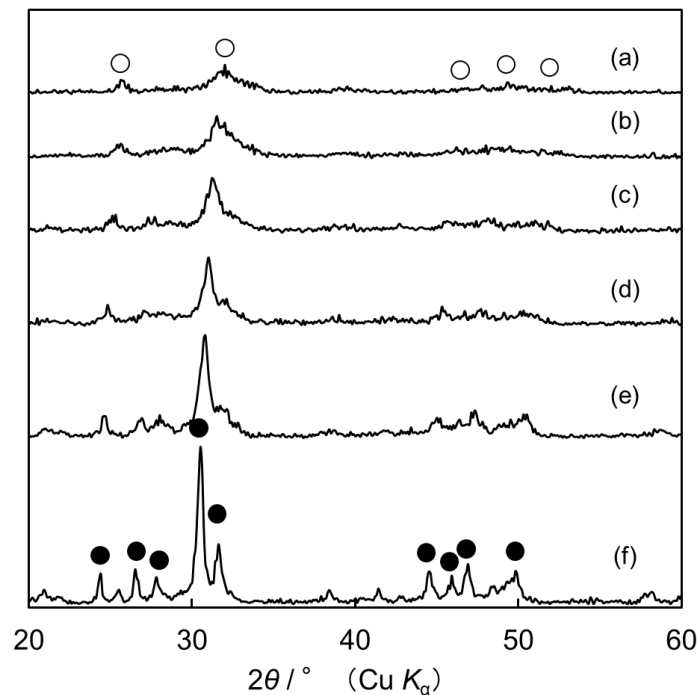


図 8-1 各 Sr/(Ca+Sr)原子比における微細 Sr-HAp の XRD 図形
Sr/(Ca+Sr)原子比, (a): -, (b): 0.2, (c): 0.4, (d): 0.6, (e): 0.8, (f): 1.0
○: HAp, ●: SrAp

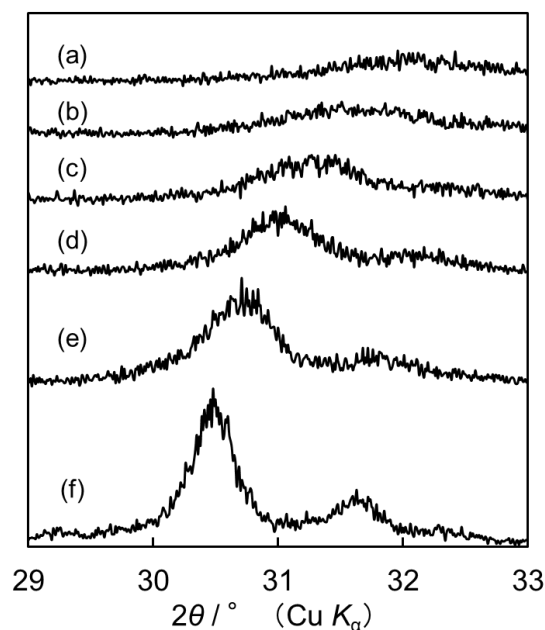
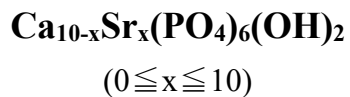


図 8-2 各 Sr/(Ca+Sr)原子比における微細 Sr-HAp の XRD 図形 (拡大図)
Sr/(Ca+Sr)原子比, (a): -, (b): 0.2, (c): 0.4, (d): 0.6, (e): 0.8, (f): 1.0

図 8-3 に, Sr/(Ca+Sr) 原子比と固溶率の関係を示す. 格子定数に加え, マイクロ波プラズマ原子発光分光分析 (MP-AES) および EDX の測定により得られた固溶率を示した. 格子定数の結果から, Sr/(Ca+Sr) 原子比と固溶率が近い値を示すため, 以下の式で示されるような HAp と SrAp の完全固溶体を形成することが確認された.



また, MP-AES, EDX の結果からも同様の結果が得られた. さらに, それぞれ合成時の初期 Sr/(Ca+Sr) 原子比と近い値を示したため, 陽イオン原料の比率によって微細 Sr-HAp の固溶率の制御が可能であることが確認された.

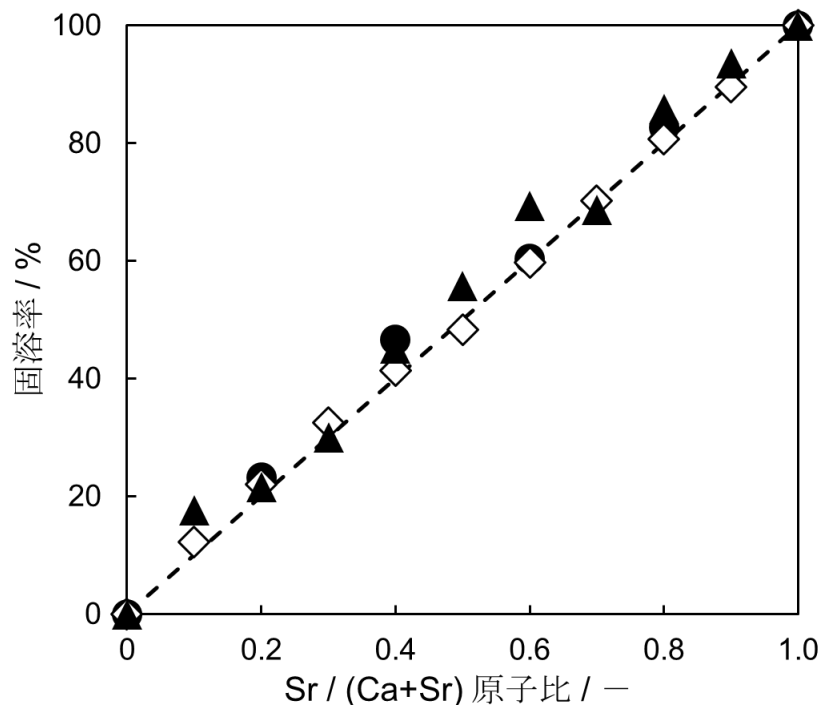


図 8-3 Sr/(Ca+Sr) 原子比と固溶率の関係

●: MP-AES, ◇: EDX, ▲: 格子定数

図 8-4 に MP-AES の測定により得られた試料中の (Ca+Sr)/P 原子比を示す。Sr/(Ca+Sr)原子比が 0 のとき、すなわち超微細 HAp のとき、(Ca+Sr)/P 原子比が 1.5 程度と Ca 欠損型 HAp であった。これに Sr²⁺イオンを固溶させていくと化学量論比の 1.67 に近くなる。また、Sr/(Ca+Sr)原子比 0.4 から SrAp にかけては 1.67 より大きい値を示した。これは、合成時に取り込まれた CO₂ 由来の CO₃²⁻が ZO₄ サイトに置換されたためと考えられる¹³⁾。

図 8-5 に、合成した試料の比表面積に及ぼす Sr/(Ca+Sr) 原子比の影響を示す。各原子比で合成した試料の比表面積は、HAp の 263 m²・g⁻¹ から原子比 0.3 にかけて低下し、原子比 1.0 まで 100 m²・g⁻¹ 程度を示した。これは、Ca²⁺イオンよりもイオン半径の大きい Sr²⁺イオンが構造内に入り込むことにより膨大し安定した構造となり、残りの Ca²⁺イオンの位置に Sr²⁺イオンが入るため、比表面積は概ね一定であったと考えられる。

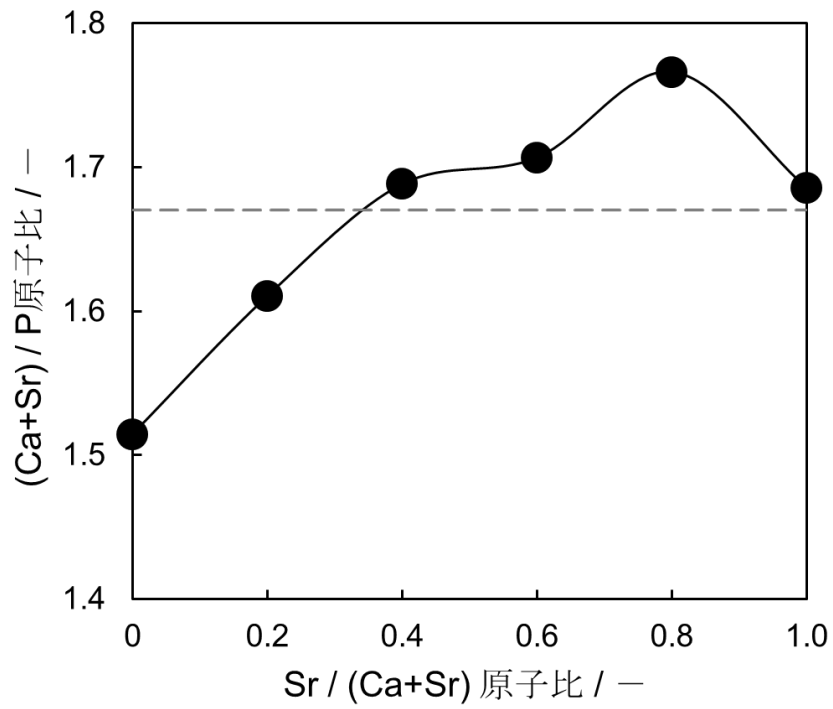


図 8-4 試料中の (Ca+Sr)/P 原子比

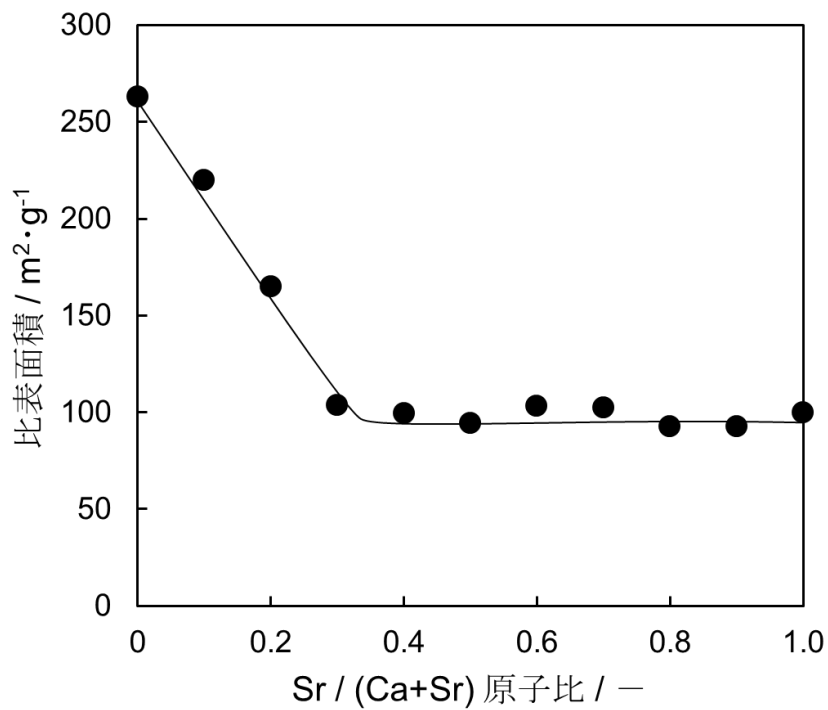


図 8-5 比表面積に及ぼす Sr/(Ca+Sr) 原子比の影響

図 8-6, 図 8-7 に微細 Sr-HAp の粉末溶出試験を示す. 微細 Sr-HAp 粉体 0.05 g を純水 100 cm³ に添加し 1 時間放置したときのイオンの溶出量を示した. 原子比の増加に伴い溶出量が低下している Ca²⁺イオンに比べ, PO₄³⁻イオンと Sr²⁺イオンは原子比 0.7 以上で急激に低下した. また, (Ca+Sr)/P 原子比を算出すると Sr/(Ca+Sr) 原子比 0.3 から 0.7 までの間は一定の値を示している. このことから PO₄³⁻イオンがより多く溶出していることがわかる. 比表面積が約 100 m²·g⁻¹ と大きいため, Sr²⁺イオンや PO₄³⁻イオンの溶出しやすさにつながっていると考えた.

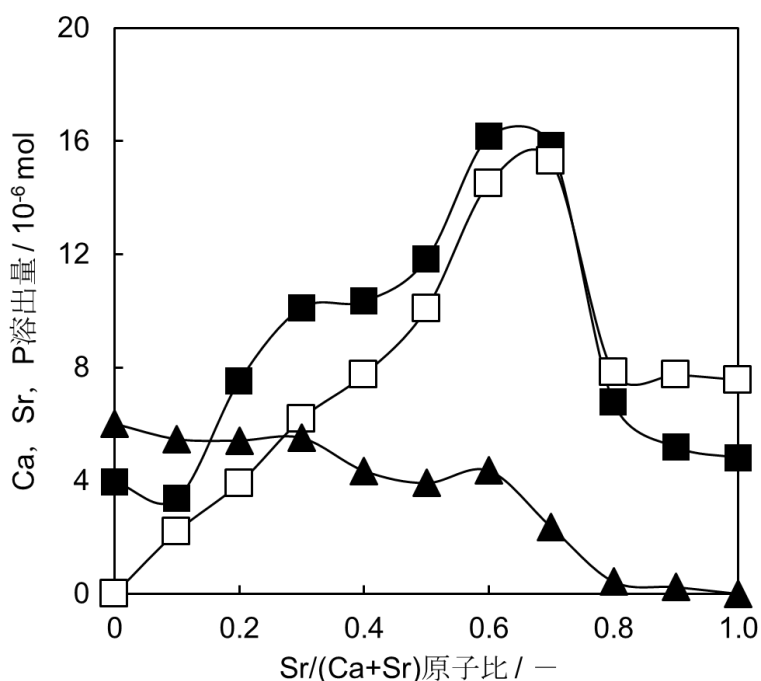


図 8-6 微細 Sr-HAp の粉末溶出試験 (各元素)
 ■: P, □: Sr, ▲: Ca

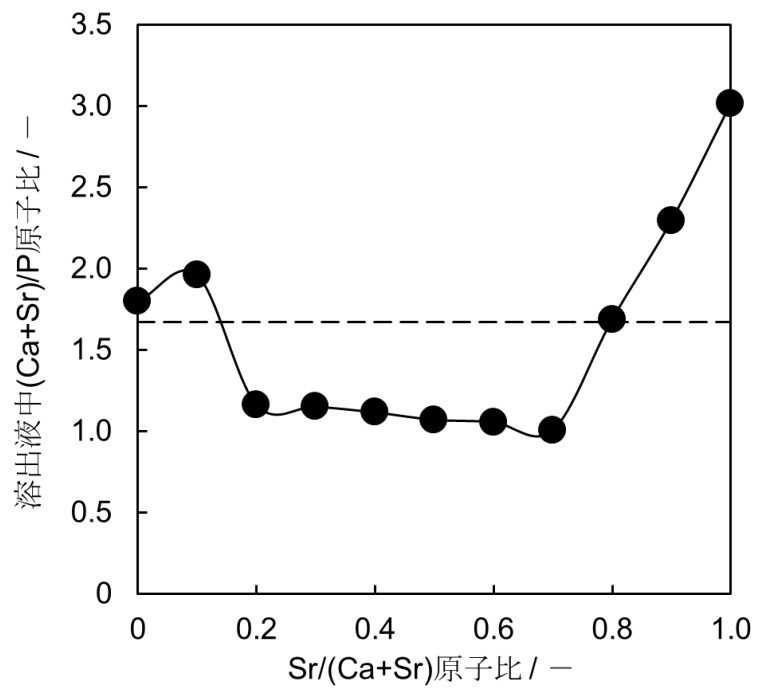


図 8-7 微細 Sr-HAp の粉末溶出試験
(Ca+Sr)/P 原子比

8.3.2 触媒活性試験

HAp はエタノールから 1-ブタノールに変換される反応において、触媒として働くことが知られている¹³⁾。図 8-8 に触媒活性試験のフローシートを示す。固定床流通式反応装置に微細 Sr-HAp 0.2 g をセットし、温度 350°C で N₂ ガス気流中にエタノールを 1 cm³・h⁻¹ の流速で供給を行った。エタノール冷却トラップで得られた試料をガスクロマトグラフィーで定性および定量を行った。また、図 8-9 にエタノールから 1-ブタノールへの変換反応を示す。これらの反応に HAp を用いることにより、1 段階で行うことができる。

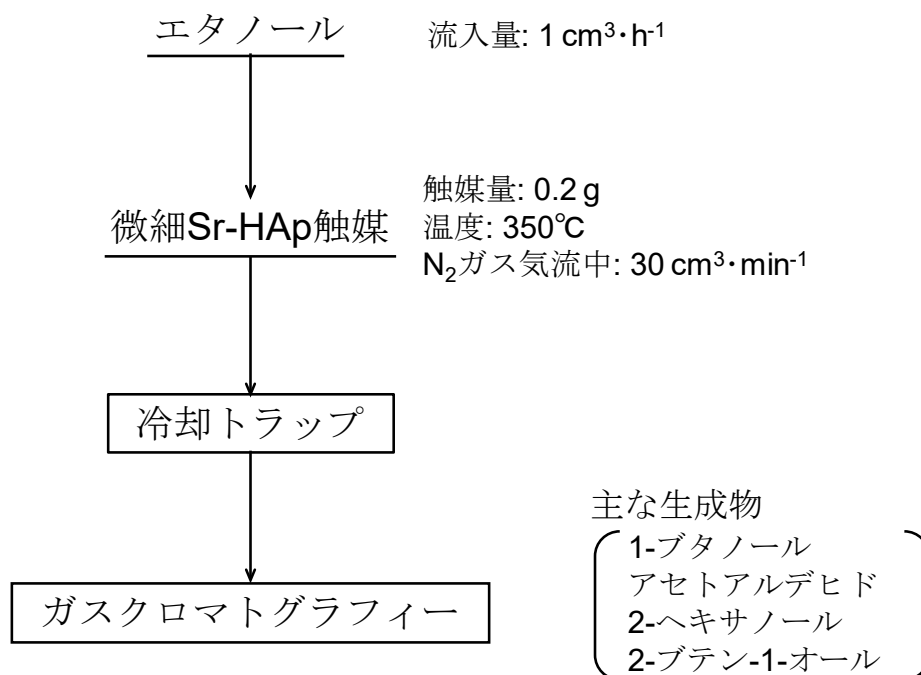


図 8-8 触媒活性試験のためのフローシート

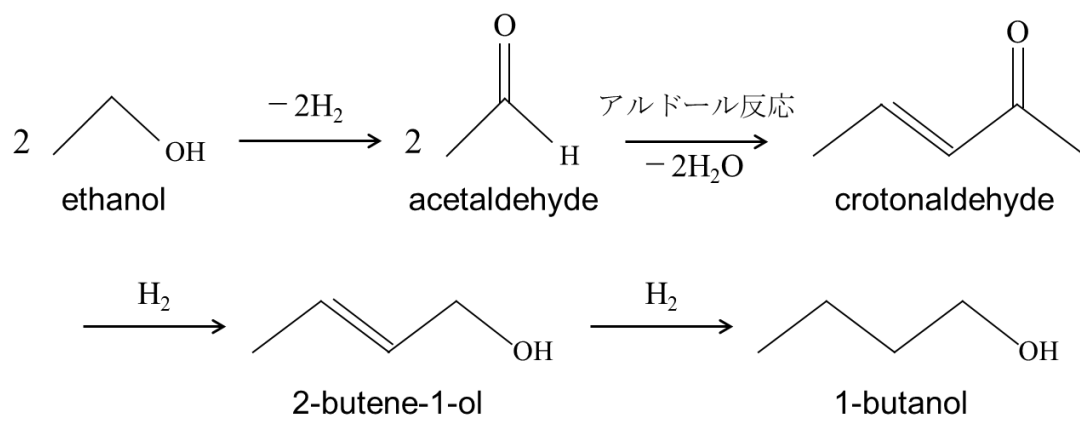


図 8-9 エタノール-1-ブタノール変換反応¹³⁾

図 8-10 に微細 Sr-HAp のエタノール変換率を示す。超微細 HAp, 試薬 HAp, 微細 SrAp, 原子比 0.7, 0.5 の順に高いエタノール変換率を示した。HAp の結果を比べると, 超微細 HAp が時間経過してもエタノール変換率が 6.2%と低下しづらく, 比表面積がエタノール変換率に大きく影響していると考えられる。試薬 HAp と比べて, 超微細 HAp は約 1.4 倍のエタノール変換率を示した。SrAp と HAp の違いとしては, Ca^{2+} イオンの有無であり, これが, エタノール変換率に影響しているのではないかと考える。 Sr^{2+} よりも電気陰性度の高い Ca^{2+} イオンの方が, 表面上にエタノールを引き寄せやすいため, エタノール変換率に影響していると考えた¹⁴⁾。

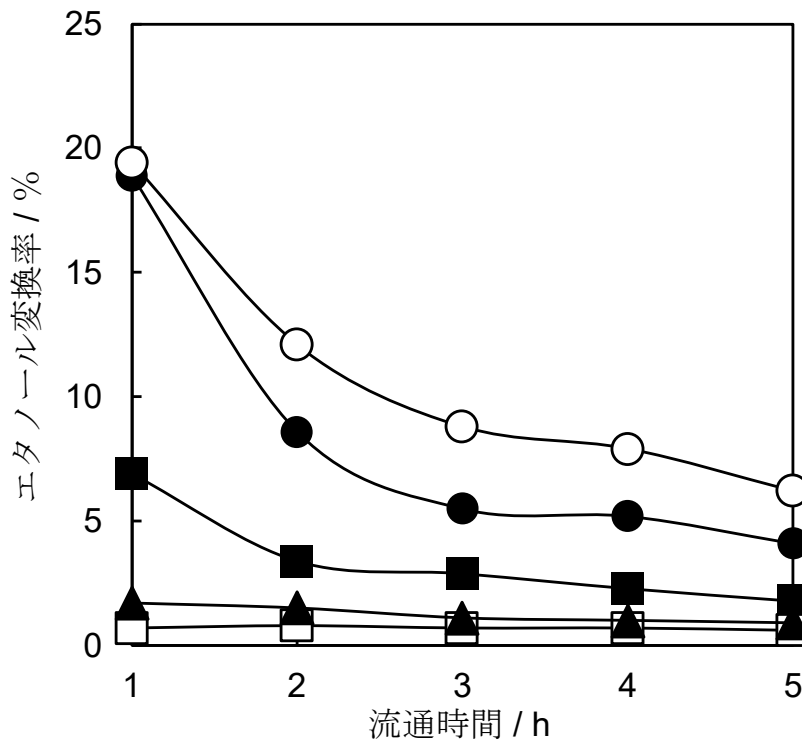


図 8-10 微細 Sr-HAp のエタノール変換
エタノール変換率: $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 触媒量: 0.2 g,
温度: 350°C , N_2 ガス気流中: $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
●: 市販 HAp, ○: 超微細 HAp, ■: 微細 SrAp
□: Sr/(Ca+Sr)原子比 0.5, ▲: Sr/(Ca+Sr)原子比 0.7

図 8-11 に、エタノール-1-ブタノール選択性について示す。超微細 HAp をはじめとした大半の試料において高い 1-ブタノール選択率を示した。一方，Sr/(Ca+Sr) 原子比 0.5 のとき，1-ブタノール選択率が 15%程度と低い選択率であった。これは，1-ブタノール生成における中間生成物であるアセトアルデヒドが多く生成したためと考えた¹³⁾。超微細 HAp と微細 SrAp のエタノール変換率に差があったが，選択性は同程度であるため，SrAp の比表面積の向上によって変換率を高めることができるのではないかと推察した。

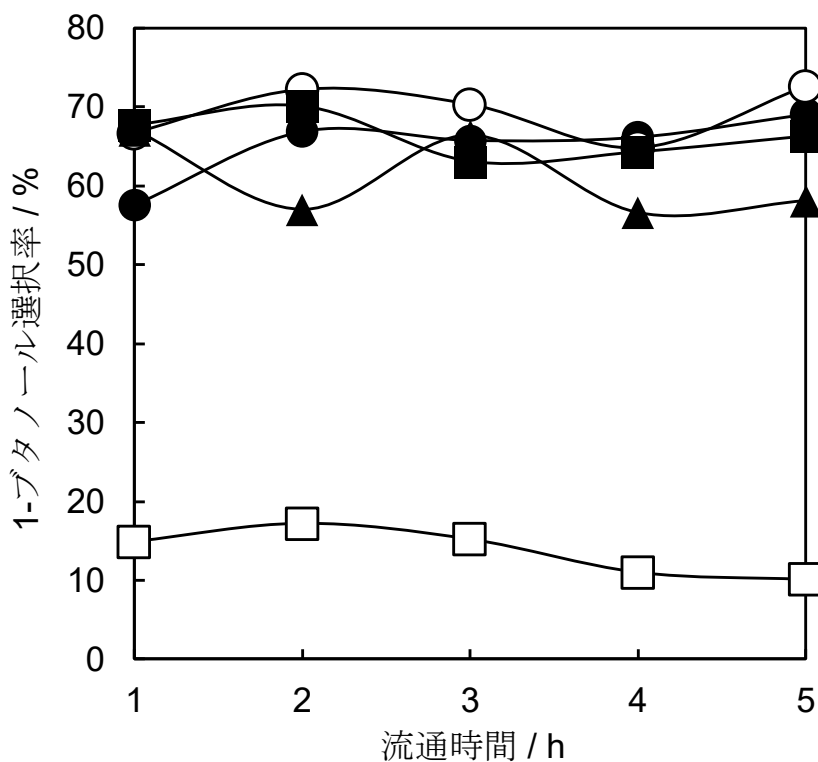


図 8-11 各 HAp のエタノール-1-ブタノール選択性
 エタノール変換率: $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 触媒量: 0.2 g,
 温度: 350°C , N_2 ガス気流中: $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
 ●: 市販 HAp, ○: 超微細 HAp, ■: 微細 SrAp
 □: Sr/(Ca+Sr)原子比 0.5, ▲: Sr/(Ca+Sr)原子比 0.7

8.4 むすび

本章では、Sr-HAp の合成とその応用として、超微細 HAp の触媒特性を検討した。Sr-HAp の合成において、HAp と SrAp の完全固溶体を形成した。比表面積は Sr/(Ca+Sr) 原子比の増加に伴って減少し、合成条件によって SrAp の比表面積は大きくなった。Sr²⁺イオンの固溶率を自由に制御可能であり、粉末試料では PO₄³⁻、Sr²⁺と Ca²⁺イオンで異なる溶解傾向が観測された。さらに、エタノール変換率では超微細 HAp がもっとも高く、試薬 HAp よりも約 1.4 倍のエタノール変換率であった。以上より、超微細 HAp の触媒活性の向上を確認した。

文 献

- 1) 三宅通博, 長山洋治, 後藤敦, 鈴木喬, 日本化学会誌, **4**, 635-639 (1998).
- 2) 鈴木華奈子, 多賀谷宣秋, 大林隆, 石川利弘, 金山直樹, 堀米恒好, 菅野浩, 分析化学, **39**, 487-492 (1990).
- 3) 奥山典生, 小川哲朗, 蛭原正臣, 石膏と石灰, **No.210**, 323-331 (1987).
- 4) 加藤真示, 岩田美佐男, 野浪亨, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **51**, 599-603 (2002).
- 5) 倉田茂昭, 藤原努, 根岸秀幸, 山崎升, 藤瀬精一, *Jpn. Oral Biol.*, **24**, 661-667 (1982).
- 6) M. D. O'Donnell, Y. Fredholm, A. de Rouffignac, R. G. Hill, *Acta Biomaterialia*, **4**, 1455-1464 (2008).
- 7) M. Kikuchi, A. Yamazaki, R. Otsuka, M. Akao, H. Aoki, *J. Solid State Chem.*, **113**, 373-378 (1994).
- 8) W. M. Lam, H. B. Pan, Z. Y. Li, C. Yang, W. K. Chan, C. T. Wong, K. D. K. Luk, W. W. Lu, *Ceram. Int.*, **36**, 683-688 (2010).
- 9) S. Ogo, A. Onda, Y. Iwasa, K. Hara, A. Fukuoka, K. Yanagisawa, *J. Catal.*, **296**, 24-30 (2012).
- 10) S. Ogo, A. Onda, K. Yanagisawa, *Appl. Catal. A*, **402**, 188-195 (2011).
- 11) S. Ogo, A. Onda, K. Yanagisawa, *Appl. Catal. A*, **348**, 129-134 (2008).
- 12) 恩田歩武, 小河脩平, 松浦由美子, 藤原尚史, 富岡尚敬, 柳澤和道, スマートプロセス学会誌, **5**, 327-333 (2016).
- 13) 恩田歩武, 小河脩平, 柳澤和道, 表面科学, **32**, 387-392 (2011).
- 14) T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *J. Catal.*, **259**, 183-189 (2008).

第9章 総括

第1章 本研究の目的

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、歯や骨といった硬組織の主要構成成分である。HAp は、生体親和性が高いことから、人工骨や人工歯根などの生体材料として使用されており、さらには健康食品や化粧品にも配合されている。HAp の合成は、大半が湿式合成により得ている。その1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。しかし、この方法では Na^+ イオンなどの不純物が多量に含有する。HAp は様々な用途として用いられるため、不純物含有率が低いものが求められる。そこで、水酸化カルシウムとリン酸を用いることにより、不純物を含まない高純度な HAp を合成することに成功した。一方で、超音波を照射することで反応速度を促進させ、合成時間を大幅に短縮でき、ナノサイズの超微細なセラミックス材料を合成することができると報告されている。そのため、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 が得られれば、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、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、生体親和性等のさらなる機能性向上が期待される。そこで、本研究では、従来の市販されている HAp よりも微細な合成した HAp の様々な用途の開発を行い、高純度微細 HAp の特性評価、イオン交換特性、吸着特性、焼結性および触媒特性について評価をすることを目的とした。

第2章 本研究の背景

本章では、本研究の背景について調査した。なかでも、HAp をはじめとしたアパタイトの化学組成や結晶構造、HAp の合成方法や特性、用途についてまとめた。また、ナノ粒子を得るために、ナノマテリアルについて述べ、HAp ナノ粒子の合成方法をまとめた。

第3章 本研究で用いた主な測定方法

本章では、本研究で合成した試料のキャラクタリゼーションに用いた装置の特徴を述べた。特に、構造解析、形態観察および組成分析について述べた。

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

本章では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系反応における超音波照射により、高比表面積の超微細 HAp が合成された。直接照射法では、リン酸添加直後に HAp 前駆体である ACP が形成され、その後 HAp の結晶化が進み超微細 HAp が得られたと考えられる。ホーン直径が 19 nm、初期温度 30°C で 3 分間超音波照射を行うと、 $250 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ の比表面積をもつ超微細 HAp が得られた。さらに、ホモジナイザーのホーン直径を 6 mm に変更したとき、比表面積が $300 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ の超微細 HAp が得られた。これは、これまでに報告された HAp の中でも最も大きい比表面積であった。粒度分布測定より、この超微細 HAp のモード直径は 5.0 nm であることがわかり、平均直径は 6.3 nm であった。最大の比表面積は 8.75 mass% の懸濁液濃度で得られたが、12.25 mass% でも比較的高い比表面積の HAp が得られた。

一方、ホモジナイザー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。すべての反応時間で、HAp 以外の回折ピークはみられなかった。また、反応時間 10 分で比表面積が最大 $273 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であった。さらに、各超音波照射法により溶出する不純物含有量を調べた。直接照射法では Ti の濃度が高く、総不純物含量が 257 ppm であった。間接照射法では、直接照射法の約 5 分の 1 程度の溶出量であった。以上のことから、イオン交換などの反応機構を検討する際は、間接照射法により得られた超微細 HAp を用いることとした。

第5章 超微細水酸アパタイトを用いたフッ素アパタイトの合成

本章では、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。0.1 M フッ化アンモニウム溶液に HAp 添加し攪拌時間を変化させて合成した。試薬 HAp を用いたとき、攪拌時間 12 時間でも回折ピークのシフトはみられず、HAp の単一相であった。一方で、超微細 HAp を用いると、攪拌時間増加に伴い、高角度側へ連続的にピークシフトしている様子がみられた。よって、HAp と FAp の固溶体を形成することが考えられた。開始 1 時間で大きく高角度側へピークシフトし、12 時間で置換率 91% の $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.2}\text{F}_{1.8}$ を得た。また、そのときの比表面積は $169 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ と微細な試

料であった。これより、試薬 HAp ではイオン交換は起きないが、超微細 HAp を用いることで、FAp へ大きく近づき、OH⁻と F⁻イオンのイオン交換性の向上がみられた。

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

本章では、HAp および FAp を用いた La³⁺イオン水溶液中の La³⁺イオンの捕集について検討をした。初期 La³⁺イオン濃度を 14 ppm (4.2 mg) のとき、HAp 試料は比表面積の増大に伴い捕集量も増加した。また、15-FAp は、5-HAp よりも La³⁺イオンの捕集量が低かった。これは、HAp は FAp よりも溶解度が高いためだと考えた。溶解量が高いほど、Ca²⁺イオンが溶出しやすくなる。そのため、捕集量も増加したと考えられる。また、すべての試料において、236-HAp は超微細 HAp であることから、溶出量が多く、試料 1 g あたり 82.9 mg の La³⁺イオン捕集量であり、試料の中で 1 番の捕集力を示した。よって、超微細 HAp は捕集剤として、有用であることを確認した。

第 7 章 超微細水酸アパタイト焼結体の性質

本章の“超微細水酸アパタイトの初期焼結過程”では、超微細 HAp を用いた低温度での焼結体の作製を目的とし、その初期焼結過程について様々な比表面積の HAp を用いて比較検討を行った。各 HAp 圧粉体を焼成し線収縮率を評価した結果、比表面積が大きいほど、線収縮開始温度は低温度になることが確認できた。超微細 HAp を用いれば、大幅に早まり、収縮開始温度が 300°C と低温度になった。また、初期焼結については、200°C~600°C と緩やかな初期焼結過程を観察することが可能となった。比表面積に及ぼす焼成温度の影響では、高比表面積に伴い大幅に変化し、焼結開始温度の評価の手法として適していることを確認した。SEM 像より、大きな粒成長は観察されなかったが、焼成温度上昇によりわずかに粒子の凝集体サイズの低下がみられた。これより、初期焼結の範囲では、粒成長ではなく焼成による粉体同士の表面の結合により凝集体を形成したことから、収縮および比表面積の減少が起きたと考えた。以上より、超微細 HAp を用いれば低温度で表面同士の結合により、焼結体が収縮することがわかった。

“低温度で高強度な超微細水酸アパタイト焼結体の作製”では、超微細 HAp を用いて低温度で比較的高強度を示す HAp 焼結体を作製し、その HAp 焼結体

の生体吸収性 HAp 焼結体としての有効性についても検討した。比表面積の異なる微細 HAp を用いて HAp 圧粉体を作製した結果、比表面積が高いほうが相対密度の高い圧粉体が得られた。HAp 圧粉体を焼成すると、800°C以上で結晶性が良好となり、1000°Cにおいて HAp 焼結体の曲げ強さは 77 MPa の最大を示した。なお、比表面積が低下すると焼結体の曲げ強さは低下する傾向がみられた。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°Cで得た β -リン酸三カルシウム (β -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°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、 β -TCP と同程度の溶解性をもつ生体吸収性 HAp 焼結体の作製も可能になると考えられる。

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

本章では、ストロンチウム固溶水酸アパタイト (Sr-HAp) の合成とその応用として、超微細 HAp の触媒特性を検討した。Sr-HAp の合成について、HAp と SrAp の完全固溶体を形成した。比表面積は Sr/(Ca+Sr) 原子比の増加に伴って減少し、合成条件によって SrAp の比表面積は大きくなった。Sr²⁺イオンの固溶率を自由に制御可能であり、粉末試料では PO₄³⁻、Sr²⁺と Ca²⁺イオンで異なる溶解傾向が観測された。さらに、エタノール変換率では超微細 HAp がもっとも高く、試薬 HAp よりも約 1.4 倍のエタノール変換率であった。以上より、超微細 HAp の触媒活性の向上を確認した。

第 9 章 総括

本章では、第 1 章から第 8 章までを総括した内容を述べた。本研究により、合成した超微細 HAp は、様々な性質の向上がみられた。また、その機能性の向上によって、応用化されることが期待できる新たな材料であることを示した。

著者論文リスト (A)

- (A-1) **Hirogo Minamisawa**, Tetsuo Umegaki, Yoshiyuki Kojima, Collection of Lanthanum ion in Aqueous Solution Using Hydroxyapatite and Fluorapatite, *The Ninth International Conference on Science and Engineering 2018*, pp. 1121-1123 (2018).
- (A-2) **Hirogo Minamisawa**, Tetsuo Umegaki, Yoshiyuki Kojima, SYNTHESIS OF ULTRAFINE HYDROXYAPATITE IN A $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ REACTION SYSTEM USING ULTRASOUND IRRADIATION, *Phosphorus Research Bulletin*, **35**, 42-47 (2019).
- (A-3) **南澤宏瑚**, 小池祥子, 梅垣哲士, 小嶋芳行, 超微細水酸アパタイトの合成およびその焼結体の性質, *Journal of the Society of Inorganic Materials. Japan*, **in press** (2019).

謝 辞

本論文をとじるにあたり，本研究を実施する機会をあたえていただき，終始多大なる懇切丁寧なご指導をいただきました，日本大学 理工学部 物質応用化学科 教授 小嶋芳行先生に心から感謝の意を表します。

また，本論文の審査にあたり，有意義なご指摘とご助言をいただきました，日本大学 理工学部 物質応用化学科 教授 遠山岳史先生，准教授 梅垣哲士先生に心から感謝の意を表します。

第7章の超微細 HAp 焼結体の SEM による観察では，上智大学 理工学研究科 理工学専攻 教授 板谷清司先生に，第8章の触媒活性試験では，高知大学 教育研究部 総合科学系 複合領域科学部門 講師 恩田歩武先生にご協力とご助言をいただきました，ここに感謝の意を表します。

学会発表および共同研究にあたり，とくにお世話になりました明治大学 理工学部 応用化学科 教授 相澤守先生に感謝の意を表します。

研究内容をはじめ研究に対する姿勢など様々な面でサポートしていただきました，京都府立大学 生命環境科学研究科 講師 斧田宏明先生，日本大学 生産工学部 環境安全工学科 専任講師 亀井真之介先生，産業技術総合研究所 ナノチューブ実用化研究センター CNT 合成チーム 主任研究員 松本尚之博士に感謝の意を表します。

本研究に協力していただきました，同研究室の小池祥子氏，野村海輝氏に感謝いたします。さらに，研究生活をともにした，無機材料化学研究室の学生にたいし，厚く御礼申し上げます。

令和 2 年 1 月

