

XAFSによる機能性元素添加アパタイトのCa局所構造評価  
Investigation of Ca local structures of apatite with nano-functional additives  
by XAFS

中平敦  
Atsushi Nakahira

大阪府立大学  
Osaka Prefecture University

1. 概要

バイオセラミックスとして有用なヒドロキシアパタイトの更なる高性能化を目指して合成された機能性元素添加ヒドロキシアパタイトの構造評価をX線吸収(XAFS)により行った。今回はCaのK殻局所構造の評価を中心に、ヒドロキシアパタイト構造中への機能性元素添加の影響の解明を進めた。

(English)

The microstructures were investigated for hydroxyapatite, one of useful bioceramics. In this study, the characterization was in detail carried out for hydroxyapatite with nano-functional additives. In special, the local structure of Ca-K edge was evaluated by XAFS at BL11 station in Saga SOR.

2. 背景と研究目的：

現在、バイオセラミックスやバイオポリマーなど多くのバイオマテリアル(生体材料)の高性能化が、超高齢化社会の到達した日本のみならず、世界各国において強く求められている。中でも高い生体活性と生体適合性を持ちあわせて優れたイオン交換能を持つ有用なヒドロキシアパタイトにおいては種々のナノ機能性金属元素ドーピングによる高機能化が可能であり、申請者はそれらナノ機能性元素のドーピングしたヒドロキシアパタイトに関する研究を進めてきた。通常の手法でのナノ機能性元素添加ではヒドロキシアパタイト単一相は得難く、ナノ機能性金属元素の影響を解明できなかったが、申請者らは、水熱プロセスを独自に改良したソフトケミカルプロセスを開発することで、ナノ機能性元素をドーピングしたヒドロキシアパタイト単一相を合成に成功した。

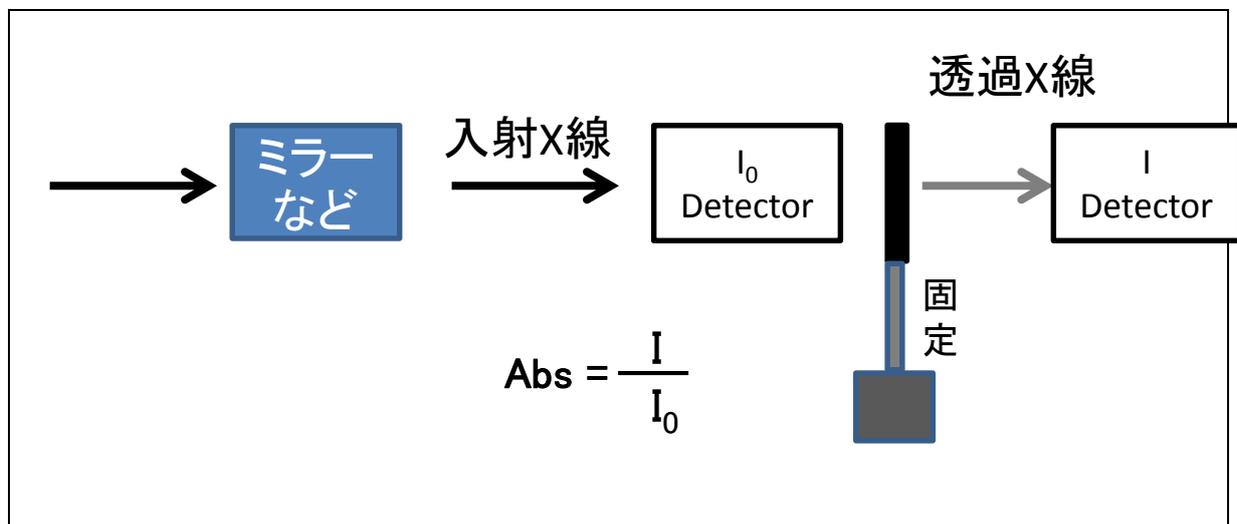
そこで、本申請テーマではナノ機能性元素の中でもZnは骨芽細胞などの細胞分化に影響し、骨形成・骨溶解などに影響を与えるナノ機能性微量元素の一つである。そこで、ヒドロキシアパタイト構造へのZn添加の影響をナノレベルで解明することを目的とした。特に、Zn固溶したヒドロキシアパタイト単一相を合成し、そのZn固溶にともなうCa局所構造の変化等を明らかにして、ヒドロキシアパタイト構造へのZn添加の影響を明らかにすることを主眼として研究

を進め、バイオセラミックスの高機能化に向けた基礎研究を行った。

### 3. 実験内容（試料、実験方法の説明）：

今回の実験は、九州シンクロトロン光研究センターの BL11 の XAFS 装置を用いて Si (111) の結晶面を使って行った。検出する元素は Ca ( $K$  殻 4.03 keV) として Ca 測定の透過法により行った。装置構成は以下のとおりであり、透過法用に BN 希釈してサンプルのペレット作成して、メンディングテープにて固定あるいは PP 袋に入れて測定した。また、今回の Zn 固溶したヒドロキシアパタイトにおいて Zn 測定は低濃度の試料についてはライトルを用いて蛍光法にて測定した。

試料は、水熱プロセスを独自に改良したソフトケミカルプロセスにて合成した。合成は、出発原料としては、Ca 源として  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、P 源として  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、Zn 源として  $\text{ZnCl}_2$  をそれぞれ



れ用い、そして、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  水溶液と  $\text{ZnCl}_2$  水溶液を混合しながら攪拌し、それらに  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

水溶液を滴下した。その際、 $\text{Ca}/\text{P}=1.5\sim 1.66$  となるように調整し、Zn 添加量を 0~5%としてソフトケミカルプロセスにて合成した。滴下後に得られた生成物を水熱処理した後に、ろ別し、十分に乾燥を経て試料とした。参考レファレンス試料として、 $\alpha$ -TCP (リン酸三カルシウム)、 $\beta$ -TCP (リン酸三カルシウム) および市販のヒドロキシアパタイト (HAP) も準備をした。

### 4. 実験結果と考察

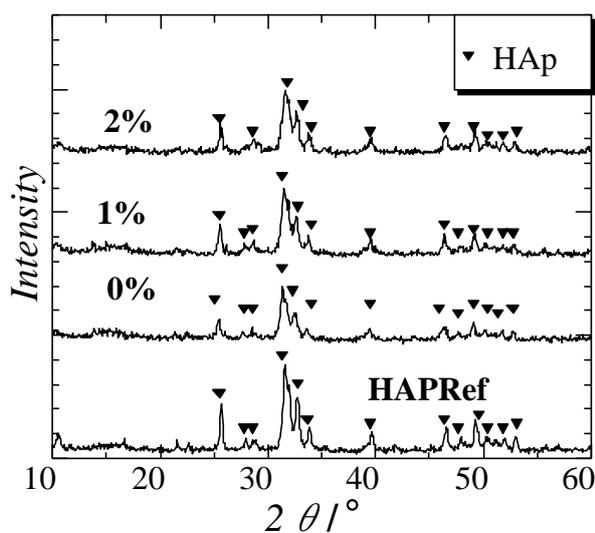
申請者らが水熱合成プロセスにて合成した固溶ヒドロキシアパタイトのキャラクタリゼーションを行った。これら開発ヒドロキシアパタイトはラボレベルの X 線回折の結果では、ヒドロキシアパタイトへの添加にともなって XRD パターンのピーク強度は低下し、合成ヒドロキシアパタイトの結晶性は低下する傾向を示していた。また、図 1 に示すように添加量に依らずヒドロキシアパタイト単一相であり異相を含まないことが明らかとなった。

さらに申請者らの開発した固溶ヒドロキシアパタイトは優れた生体活性を示していた。

これらの固溶ヒドロキシアパタイトについて九州シンクロトロン光研究センターの BL11 ス

テーションの XAFS 装置を用いて透過法にて X 線吸収実験を行った。今回の実験では特にそれら  
 ハイドロキシアパタイト試料の XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure の略) X 線吸  
 収端近傍スペクトルを中心に測定した。Zn 添加量を 0~2% として水熱プロセスを独自に改良し  
 たソフトケミカルプロセスにて合成した試料の Ca エッジ ( $K$  殻 4.03 keV) を透過法にて測定し  
 た。それらの測定結果を図 2 に示す。参考レファレンス試料として、 $\alpha$ -TCP (リン酸三カル  
 シウム)、 $\beta$ -TCP (リン酸三カルシウム) および市販のハイドロキシアパタイト (HAP)  
 も測定した。

Ca- $K$  殻の XANES の結果からは、Zn 添加しても Ca- $K$  殻の XANES に違いが認められな  
 かった。この結果から Zn 添加して合成したハイドロキシアパタイトの Ca 局所構造は大きく変  
 化せず、アパタイト構造は Zn 添加に依存せずしっかりと保持していることが判明した。さら  
 に固溶ハイドロキシアパタイトの詳細な格子定数の測定および FT-IR の測定結果からも Zn 添  
 加して合成したハイドロキシアパタイトは異相の無い単一相である結果が得られたので、それら  
 の結果および XANES の結果当初の狙いである固溶型ハイドロキシアパタイト単一相が得ら  
 れたと判断された。



XRDの結果

⇒ HAp 単一相が生成

第二相が形成されない

Fig.1 置換アパタイトのXRD

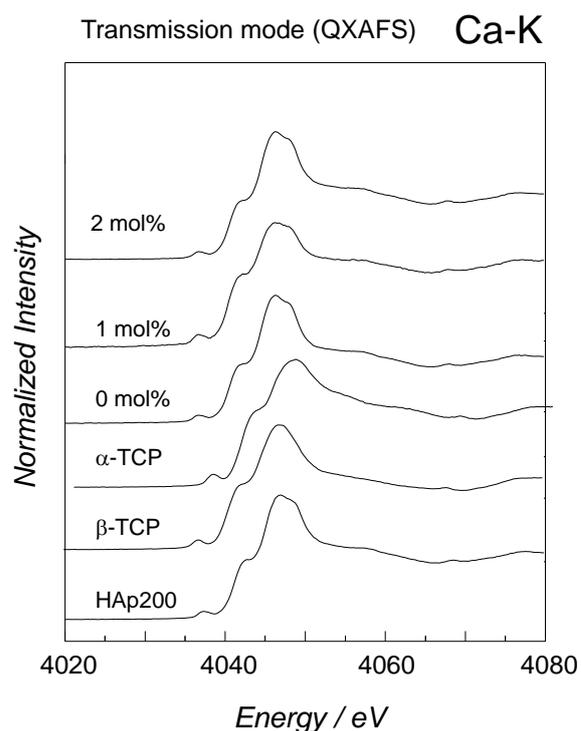


Fig.2 置換アパタイトのXANES

## 5. 今後の課題：

現在、固溶ハイドロキシアパタイトのXAFS結果のフーリエ変換からイオン間距離および配位数の評価を進めている。ハイドロキシアパタイト骨形成・骨溶解はアパタイト構造中での固溶挙動により大きく影響されるため、Znイオンのハイドロキシアパタイト構造中の占めるサイトの決定ならびにその化学状態についての情報は材料の高性能化に向け、極めて重要である。それらの結果とハイドロキシアパタイト構造中でのCa欠陥と固溶Znイオンの存在状態・固溶状態の関係を明らかにできれば、生体活性、骨伝導性、細胞分化、生体安定性の向上並びに制御が可能となり、次世代型の生体用ハイドロキシアパタイト材料の開発に大きな成果となると期待される。

## 6. 論文発表状況・特許状況

日本金属学会秋季大会：発表予定

日本セラミックス協会基礎討論会：発表予定

## 7. 参考文献

- ・無機化学—その現代的アプローチ，平尾一之他，東京化学同人，（2002）
- ・水溶液プロセス科学の進展、中平 敦、セラミックス、44、590-593（2009）。
- ・機能材料 2012年5月号、生体材料セラミックスの最新動向、ハイドロキシアパタイトのカチオン置換と特性、中平 敦、6-13、2012

## 8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

- ・ハイドロキシアパタイト

ハイドロキシアパタイトはリン酸カルシウム的一种で、歯や骨の主成分として知られており、生体組織になじみやすいため、人工骨や人工歯として利用される。

- ・バイオマテリアル

バイオマテリアルは人工関節やデンタルインプラント、人工骨および人工血管用の素材などが該当すし、とくにセラミックス系材料のバイオマテリアルをバイオセラミックスと呼ぶ。

- ・XANES

X-ray Absorption Near Edge Structure の略で X 線吸収端近傍スペクトル、XANES は光電子が原子の電子束縛ポテンシャルから抜け出せず非占有軌道に励起する過程を反映したスペクトルを示す