

ヒドロキシアパタイトの結晶構造と構造内カーボネート種

元上 康孝^{*1}・菅野 亨^{*2}・小林 正義^{*2}・赤澤 敏之^{*3}

(平成9年9月30日受理)

Crystal Structure and Carbonate Species into Structure of Hydroxyapatite

Yasutaka MOTOGAMI^{*1}, Tohru KANNO^{*2},
Masayoshi KOBAYASHI^{*2} and Toshiyuki AKAZAWA^{*3}

Abstract

The morphology of hydroxyapatite (HAp) had a significant effect on carbonates incorporated into HAp structures. A cattle bone-originated HAp (r-HAp) had two carbonates, OH-substituted and PO₄⁻ substituted, and chemically synthesized HAp (s-HAp) had only the latter carbonate. This difference was ascribed to the increased calcium deficiency of r-HAp. Partial substitution of Sr for Ca caused expansion of the P-O bond and subjected the HAp structure to stress. This stress decreased the decomposition temperatures of the HAp structure and carbonates in the HAp.

1. 緒 言

ヒドロキシアパタイト (HAp: Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) は、高い生体親和性、イオン交換性等を持つことから様々な分野に 응용が期待されているリン酸カルシウム系セラミックである。また大気中の CO₂ が容易に構造内に取り込まれ、この構造内のカーボネートは結晶成長の抑制や生体親和性の向上など⁽¹⁾、様々な影響を HAp に及ぼすことから、構造内カーボネート量の制御を目的とした研究⁽²⁾ が数多く行われている。しかし構造内カーボネートの性質と HAp 結晶構造との関係についての研究はほとんど行われていない。そこで本報では、合成 HAp、牛大腿骨から調製した天然 HAp、そして Sr, Mg を導入し構造に歪みを与えた Sr, Mg-HAp において、構造内カーボネートの性質に対する、HAp 結晶構造の変化、歪みの影響について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 サンプル調製法

合成 HAp (以下 s-HAp) Sr 導入 HAp (以下 Sr-HAp) Mg 導入 HAp (以下 Mg-HAp) 合成は、

*1 北見工業大学大学院 化学環境工学専攻

*2 北見工業大学 化学システム工学科

*3 北海道立工業試験場

硝酸カルシウム($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 硝酸ストロンチウム($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), 硝酸マグネシウム($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)をそれぞれ所定の濃度で混合した水溶液を, 水酸化アンモニウム(NH_4OH)により pH9~11に調整したリン酸水素アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)水溶液に滴下し, 70~90°Cに保ち18時間攪拌熟成により行った。生成した沈殿物を蒸留水で洗浄し, 遠心分離を行いエタノールに分散させた後, 18時間110°Cで乾燥, 粉碎した物をサンプルとして用いた。

天然 HAp(以下 r-HAp)はオートクレーブ処理を行った牛大腿骨を出発原料とし, 1100°C24時間焼成後, 硝酸に溶解させ25°Cで NH_4OH 添加により湿式反応を行い24時間攪拌熟成させて得た沈殿物を濾過, 蒸留水洗浄後, 乾燥, 粉碎した物をサンプルとした⁽³⁾。

2.2 操作方法

HAp 粉体を加圧形成して得られたディスク(直径20mm)を, 真空セル中で所定の温度で焼成後, 透過型赤外(IR)吸収スペクトル測定に使用した。走査回数及び分解能はそれぞれ100回, 4 cm^{-1} で行った。各温度により処理を行ったサンプルの X 線回折(XRD)パターンは室温, 大気中で測定した。線源は $\text{CuK}\alpha$, 走査速度は4度(2θ)毎分であった。

昇温脱離実験は流通式管型反応器(石英管製)を用い室温~1200°C, 昇温速度約3.4°C/minで行った。充填したサンプル量は1g, キャリア窒素ガス流量は10ml/minであり, 脱離炭酸ガス濃度の測定は TCD ガスクロにより行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 合成(s)及び天然(r)アパタイトの結晶構造特性

3.1.1 IR スペクトル及び XRD パターン

Fig. 1は800°C, 1h排気処理を行った両サンプルのIRデータである。両サンプルとも P-OHの伸縮及び変角振動に帰属される950~1150.550~650, リン酸ハーモニックピークの1900~2000, バルク OHの伸縮振動の3570~3580, そして強吸着 H_2O のOH伸縮振動の 3110cm^{-1} に吸収ピークが観測された⁽⁴⁾。更に1400~1600 cm^{-1} 領域のピークは構造内カーボネート種の存在を示しており, (a)s-HApでは1456及び1414 cm^{-1} の2本のみであるのに対し, (b)r-HApではこの2本のピークに加え1543 cm^{-1} にピークが観測された。前者の2本のピークは PO_4^{3-} と置換したカーボネー

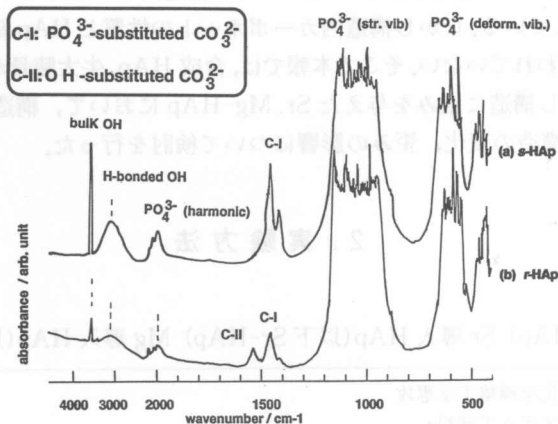


Fig. 1 IR spectra of (a) s- and (b) r-HAp pretreated at 1073 K in vacuo.

ト (C-I種とする), 後者は OH 基と置換したカーボネート (C-II種) に帰属されている⁽⁵⁾. この C-II種の有無は r-HAp には Ca 欠損⁽⁶⁾ に伴う OH 欠損により生じた OH 空隙が多く, カーボネート種が構造中により取り込まれやすいことに起因していると思われる.

Fig. 2 は 1200°C, N₂ 処理を行った両サンプルの XRD パターンである. s-HAp は純 HAp のパターンが得られたのに対し, r-HAp では HAp が部分的に分解したリン酸カルシウムの存在が認められる. 測定を 800°C 処理について行った結果, r-HAp の分解が観測されていることから, これらの結果は r-HAp の分解開始温度が s-HAp より低いことを示しており, r-HAp に存在する Ca 欠損が構造分解開始温度の低下の原因になっていると考えられる.

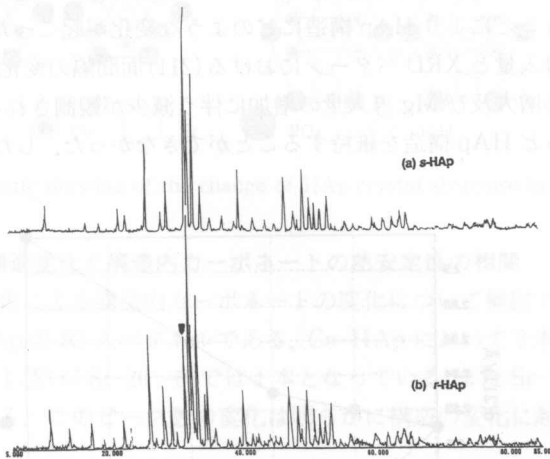


Fig. 2 XRD patterns of (a) s- and (b) r-HAp powders pretreated at 1473 K in N₂.

3.1.2 昇温脱離スペクトル

Fig. 3 は室温~1200°Cにおける両サンプルの CO₂ 脱離ピークである. ピークは低温側 (200~400°C) の表面吸着カーボネートと高温側 (600~900°C) の構造内カーボネートの 2 つに分けることができる. ここで先に述べた C-I, II種は脱離ピークから区別できないため, まとめて構造内カーボネートとする. s-HAp の構造内カーボネート脱離ピーク温度は r-HAp に比べおよそ 200°C 高くなった. これは r-HAp 構造内のカーボネートがより熱的に不安定であることを示しており, 先の XRD で示した HAp 分解開始温度の低下と相関性があることがわかる.

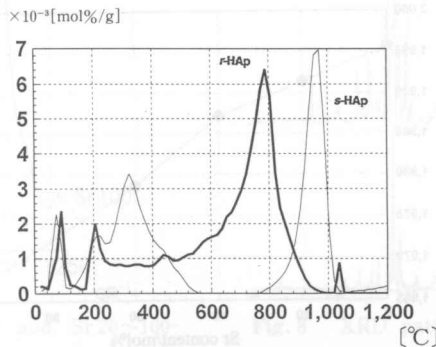


Fig. 3 CO₂ TPD peaks of s- and r-HAp.

これまで示した両 HAp 中のカーボネート, 構造の分解開始温度の違いは, r-HAp の Ca 欠損が原因であると考えられる. この Ca 欠損は HAp 構造の歪みであり構造内カーボネートの性質及び HAp 構造の熱的な安定性に影響を与えていることを示している. そこで HAp 構造の歪みと構造内カーボネートの性質, HAp 構造の分解温度の関係をより詳細に調べるために, Ca よりイオンサイズの大きい Sr, 小さい Mg を導入する事により構造に歪みを与えた HAp について同様な検討を行った.

3.2 ストロンチウム及びマグネシウム導入による結晶構造特性変化

3.2.1 Sr, Mg 導入による HAp 構造変化

異種金属を導入することにより HAp 構造にどのような変化が起こったかを示す. Fig. 4 は各未処理サンプルの金属導入量と XRD パターンにおける (211) 面間隔の変化を示している. Sr 導入量の増加に伴う面間隔の増大及び Mg 導入量の増加に伴う減少が観測される. Mg-HAp においては導入量が 30% を越えると HAp 構造を維持することができなかった. したがって以後 Sr-HAp についてのみ議論する.

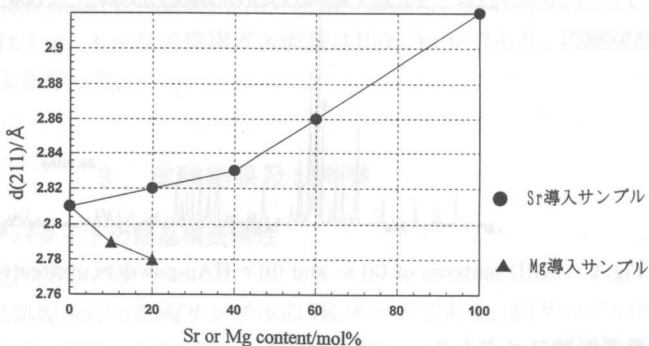


Fig. 4 Plots of the (211) face spacing from the XRD patterns vs. Sr content.

続いて800°C排気処理を行った各 Sr-HAp の IR 測定を行った. Fig. 5 は各サンプルの Sr 導入量に対する 2000cm⁻¹ 付近のハーモニックピークの波数を示している. Sr 導入量の増加に伴いピークの低波数側へのシフトが観測される. これはリン酸の P-O 結合力が弱くなっていることを示しており, Sr 導入量の増加により P-O 結合距離が増加していると解釈できる.

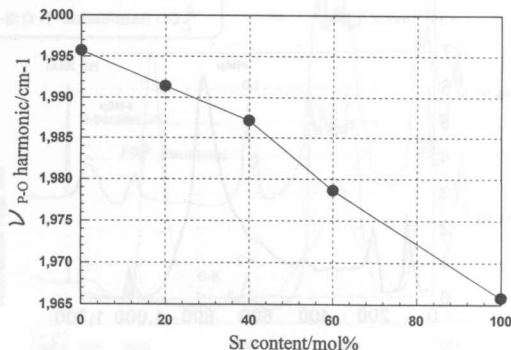


Fig. 5 νP-O vs. Sr content.

Fig. 6 はこれらの結果から考えられる構造の歪みを模式的に示している。(211)面の拡大から Sr の導入により screw Ca 骨格の拡大が生じていることがわかる。この拡大により外側に存在するリン酸 P-O 骨格が押し広げられ、P-O 結合力の低下が観測されたと思われる。

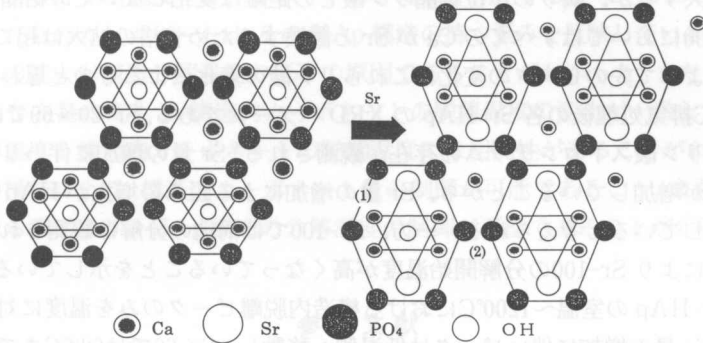


Fig. 6 Schematic drawing of the change of HAP crystal structure by introducing Sr.

3.2.2 アパタイト構造変化と構造内カーボネートの熱安定性の相関

先に示した構造の変化による構造内カーボネートの変化について検討する。Fig. 7 は800°C排気処理を行った各 Sr-HAp の RI スペクトルである。Ca-HAp において2本測定されるカーボネートピーク(2本とも C-I 種)が Sr-20~60 では1本となっている。また Sr-100 では4本となりピーク数の増加が観測される。このピーク数の変化は明らかに構造の変化に起因している。

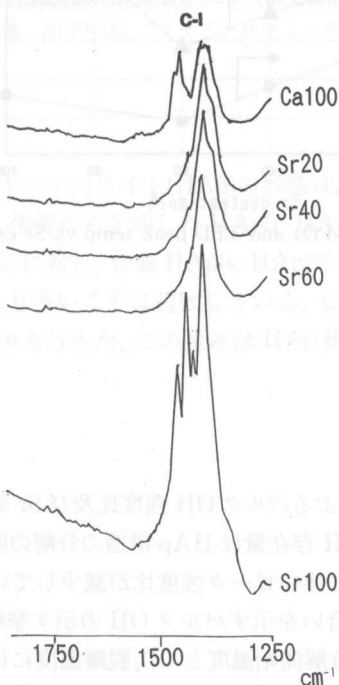


Fig. 7 IR spectra of Ca- and, Sr 20~100-HAp after heating at 1073 K in vacuo.

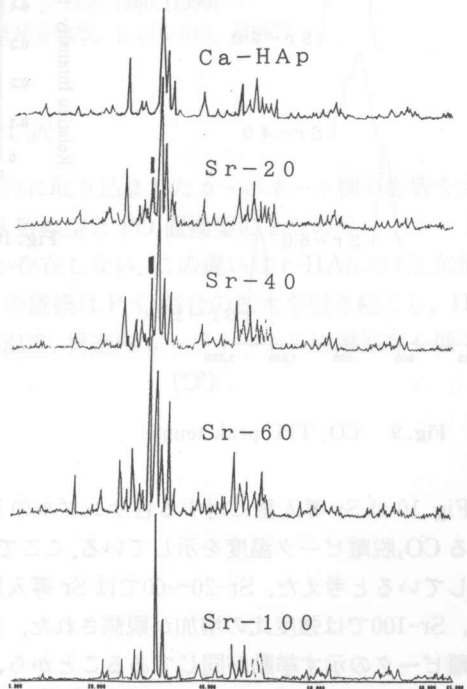


Fig. 8 XRD patterns of Ca, Sr20-100-HAp powders pretreated at 1073 K in vacuo.

ここで測定されたピークはすべて C-I 種であり HAp 構造内のリン酸の変化に影響されると考えられる。構造中のリン酸とリン酸の距離には単位結晶内の六角形を作るリン酸の距離(1)と隣りの単位結晶のリン酸との距離(2)が存在すると考えられる (Fig. 6)。Sr-20~60において、六角形リン酸の距離は拡大するが、隣りの単位結晶リン酸との距離は変化しないため結晶か歪んだ状態となる。また Sr-100においてはすべての Ca が Sr と置換するため骨格の拡大は起こるが、歪みは逆に緩和される。よって先のピークの変化はこれらリン酸の変化によるものと思われる。

Fig. 8 は800°C排気処理後の各 Sr-HAp の XRD パターンである。Sr-20~60では Sr-HAp が部分的に分解したリン酸ストロンチウムの存在が観測される。Sr 量の増加に伴いリン酸ストロンチウムピーク強度が増加していることから、Sr 量の増加による歪みの増大が HAp 分解開始温度の低下を引き起こしていると考えられる。一方、Sr-100では構造の分解は観測されない。これは構造の歪みの緩和により Sr-100の分解開始温度が高くなっていることを示している。

Fig. 9 は各 Sr-HAp の室温~1200°Cにおける構造内脱離ピークのみを温度に対しプロットしたデータである。Sr 量の増加に伴いピークは低温側へ移動し、Sr-60では688°Cまで低下する。しかし Sr-100では1088°Cとかなり高温にピークが観測された。これは構造の歪みが構造内カーボネートの脱離温度を低下させ、歪みの緩和が脱離温度を上昇させたと考えられる。

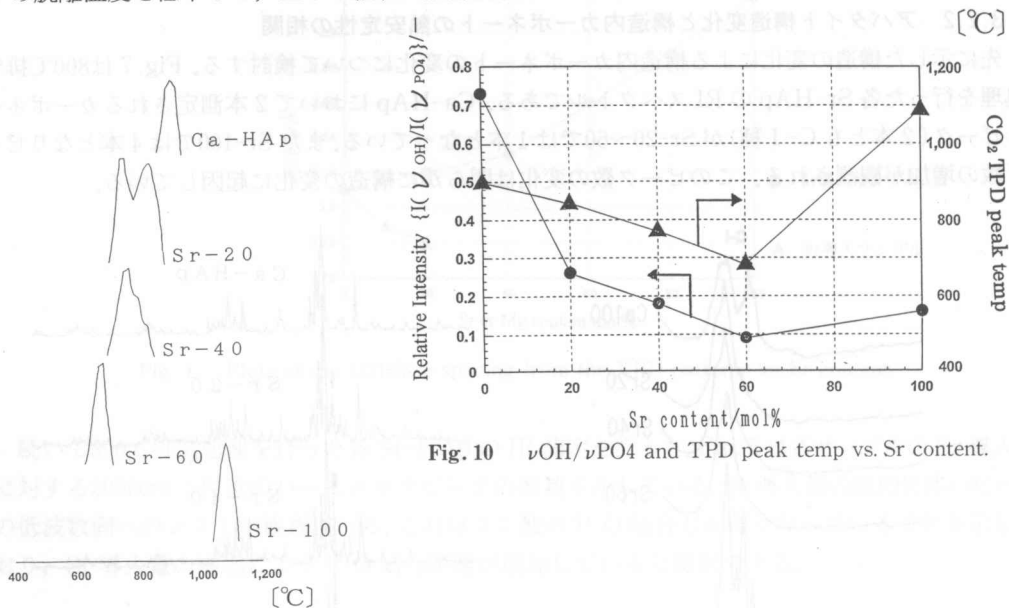


Fig. 10 ν_{OH}/ν_{PO4} and TPD peak temp vs. Sr content.

Fig. 9 CO₂ TPD peak temp.

Fig. 10 は Sr 導入量に対する各サンプルの IR 測定によるバルク OH 強度比及び Sr 導入量に対する CO₂脱離ピーク温度を示している。ここでバルク OH 存在量は HAp 構造の分解の度合いを反映していると考えた。Sr-20~60では Sr 導入量の増加に伴いピーク強度比が減少しているのに対し、Sr-100では強度比の増加が観測された。分解の度合いを示すバルク OH の示す挙動と、CO₂脱離ピークの示す挙動が同じであることから、構造の分解開始温度と CO₂脱離温度には相関性があることがわかった。

4. 結 論

- i) 構造内カーボネートには r-HAp の Ca 欠損による OH 置換型, PO₄置換型, Sr 導入 HAp に観測されなかった PO₄置換型カーボネートの 3 種類が存在すると考えられる。HAp 構造内に存在するこれらのカーボネートは, その HAp 構造の持つ歪みを反映していることがわかった。
- ii) 構造の歪みの拡大が構造分解温度の低下の原因であることがわかった。また各 Sr-HAp が示す構造 OH 存在量の変化と, 構造内カーボネートの脱離温度の変化が一致していることから, 構造の分解温度と構造内カーボネートの脱離温度には相関性があることがわかった。
- iii) 焼成温度の操作により, 構造内カーボネート量の制御が可能であること, また HAp 構造の歪みを操作する事により, HAp 構造の分解温度の制御が可能であることが示唆された。

参考文献

- (1) 岡崎正之, “アパタイトと微量元素”. Phosphorus Letter. No 24. 1995. p. 3-9
- (2) M. Okazaki, Y. moriwaki. “Solubility Behavior of CO₂ Apatites in Relation to Crystallinity”. Caries Res. 15. p. 477-483. (1981)
- (3) 赤澤敏之, 長野伸泰, 勝世敬一, “アパタイトセラミックスの作製と評価(第1報)”. 北海道立工業試験場報告, No 290. p. 19-26. (1991)1
- (4) Tatsuo Ishikawa, Hiroshi Saito, kazuhiko Kandori. “Fourier-transform Infrared Study of Adsorption on Non-stoichiometric Strontium hydroxyapatites”. J. Chem. Soc. Faraday Trans. No88. p. 2937-2942. (1992)
- (5) Masayuki Nagai, Tatuya Saeki, Tadashi Nishino. “Carbon Dioxide Sensor Mechanism of Porous Hydroxyapatite Ceramics”. J. Am. Ceram. Soc., No73. p. 1456-1460. (1990)
- (6) 永井正幸 山下仁大, “ファイナセラミックス事典”. 技報堂出版. p. 516-543. (1987)

abstract 訳

ヒドロキシアパタイト(HAp)の形態は, その構造内に取り込まれたカーボネート種の影響を大きく受ける。牛骨から生成した HAp(r-HAp)には OH 置換型と PO₄置換型の 2 つのカーボネートが存在するのに対し, 合成 HAp(s-HAp)には後者しか存在しない。この違いは r-HAp の Ca 欠損が s-HAp より多いことに起因している。Ca と Sr との置換は P-O 結合の拡大を引き起こし, HAp 構造に歪みを与えた。この歪みは HAp 構造の分解温度, 構造内カーボネートの脱離温度を低下させた。