

# Bi<sup>3+</sup>置換リン酸三カルシウムの合成と評価

井上直幸

指導教員 大倉利典, 吉田直哉

工学院大学大学院 工学研究科 化学応用学専攻 ナノセラミックス化学研究室

キーワード：リン酸三カルシウム(α, β-TCP)・生体セメント・金属イオン置換・相転移

## 1. 緒言

環境浄化材料や生体材料として研究されている無機化合物にリン酸カルシウム系材料がある。リン酸カルシウムは我々の骨や歯などを構成する主成分で、構造中のカルシウム(Ca)とリン(P)の比によって多形態を示すことが知られている。その中に、Ca / P = 1.50 の条件で合成した際に得られるβ-リン酸三カルシウム(β-tricalcium phosphate : β-TCP)がある。Fig. 1 には、β-TCP の結晶構造の概略図を示す。β-TCP は Ca / P = 1.50, 烧成温度 1000°C で焼成した際に得られる材料で、その構造は A カラムと B カラムと呼ばれる二つの独立したカラムから成り立っている。また、各カラム中の Ca サイトおよび PO<sub>4</sub> サイトはそれぞれ陽イオン、陰イオンで置換することが可能であり、各サイトへの金属イオンの置換は、新たな特性の付与につながると考えられている。

一方で、TCP には β-TCP の他に α-TCP と呼ばれ

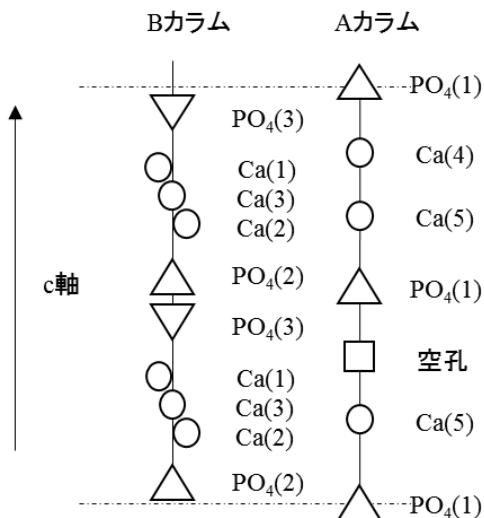


Fig. 1 β-TCP の結晶構造概略図

る安定した構造をとる。一般に、β-TCP から α-TCP への転移温度は 1150±30°C 程度であると報告されており<sup>1)</sup>、実際に生体セメントとして応用されている。α-TCP を水と反応させると、水和硬化反応を示しながらカルシウムハイドロキシアパタイト(CaHAp)へと転移する。この特性からセメント状にした α-TCP を骨折部分あるいは骨の欠損部分に流し込むことで複雑な形状でも補填することができる。生体内で徐々に硬化、骨と直接結合する。ここで重要なファクターとして硬化速度がある。硬化速度が向上すると、生体内での反応がより早く進み、迅速に患部へと補填することが可能となる。本研究では、Ca サイトに Bi<sup>3+</sup>の置換を行った TCP を焼成温度毎に合成し、その特性の変化および相転移の様子を観察する。Bi は比較的安価であり、生体内に入れた場合でも無害であることから、今回 Bi を選択した。

## 2. 実験

試料の合成には乾式合成法を用いた。出発原料として CaHPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O、CaCO<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使用し、Bi の置換率を、0, 1, 5, 9, 10, 15% となるように原料を秤量した。アルミナ乳鉢内で十分に粉碎・混合を行った後、電気炉を用いて 1000°C, 10 h の焼成を行った。得られた試料に対して粉末 X 線回折(XRD)測定、UV-vis 拡散反射スペクトル測定、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。

一方で、焼成温度ごとによる試料の変化を見るために、置換率が 0, 9% の試料を、焼成温度を 1100°C から 50°C ずつ 1350°C まで変化させて 10 h 焼成し、得られた試料に対して XRD 測定、UV-vis

拡散反射スペクトル測定、SEM観察を行った。

### 3. 結果および考察

作製した試料は全て白色の粉末であった。Fig. 2 に  $1000^{\circ}\text{C}$ , 10 h で焼成した試料の XRD パターンを示す。 $\text{Bi}^{3+}$  の置換率が 9% までは  $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_7$  の単一相となり、格子定数は  $a$  軸、 $c$  軸とともに無添加のものよりも増加した。一方で、置換率が 10% 以上の試料では  $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_7$  のほか、 $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$  のピークが見られた。このことから、 $\beta$ -TCP への  $\text{Bi}^{3+}$  置換限界は 9% までであることがわかった。また、試料の吸収スペクトルは、 $\text{Bi}^{3+}$  を置換した試料では紫外光領域での吸光度が増加したもの、可視光領域では吸収が見られなかった。

Fig. 3 には、 $\text{Bi}^{3+}$  置換率 9% 試料の焼成温度ごとの XRD パターンを示す。置換率 0% の試料において、焼成温度  $1100^{\circ}\text{C}$  では  $\beta$ -TCP 単一相であったが、 $1150^{\circ}\text{C}$  で焼成した場合は  $\beta$ -TCP と  $\alpha$ -TCP との混合相となり、 $1200^{\circ}\text{C}$  では  $\alpha$ -TCP 単一相となった。 $\beta$ -TCP から  $\alpha$ -TCP への相転移温度は  $1150 \pm 30^{\circ}\text{C}$  であることからこの結果は妥当であると考えられる。一方で置換率 9% の試料では、焼成温度を  $1350^{\circ}\text{C}$  まで上げた場合でも回折線は  $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_7$  と一致し、 $\alpha$  相への転移は見られなかった。このことから、 $\text{Bi}^{3+}$  で置換した TCP の相転移温度は  $1350^{\circ}\text{C}$  以上になったと考えられる。なお、 $1100^{\circ}\text{C}$  から  $1250^{\circ}\text{C}$  にかけて  $\text{CaHAp}$  のピークが見られたが、これは試料の粉碎・混合が不十分であったからだと考えられる。また、試料の吸収スペクトルは  $1000^{\circ}\text{C}$  焼成の試料よりも吸収端が長波長側へとシフトしていた。

### 4. 今後の予定

今回、焼成温度を  $1350^{\circ}\text{C}$  として  $\text{Bi}^{3+}$  置換の TCP を合成したが、 $\alpha$  相への転移が見られなかったことから、今後さらに焼成温度を上げての合成、または Bi の添加率を下げて TCP の合成を行う。 $\alpha$  相への転移が見られた場合は、水と反応させ、硬化速度の測定を行い、生体セメントとして応用することが可能であるか検討していく。

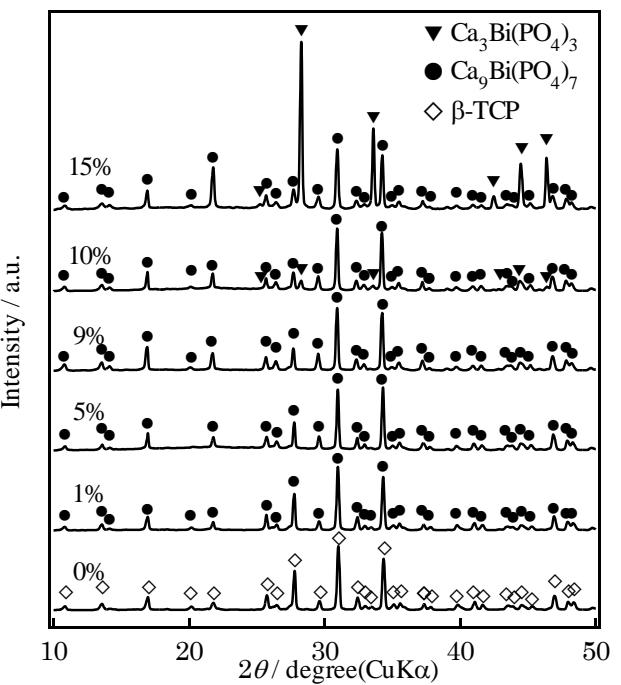


Fig. 2  $1000^{\circ}\text{C}$ , 10 h 焼成試料の XRD パターン

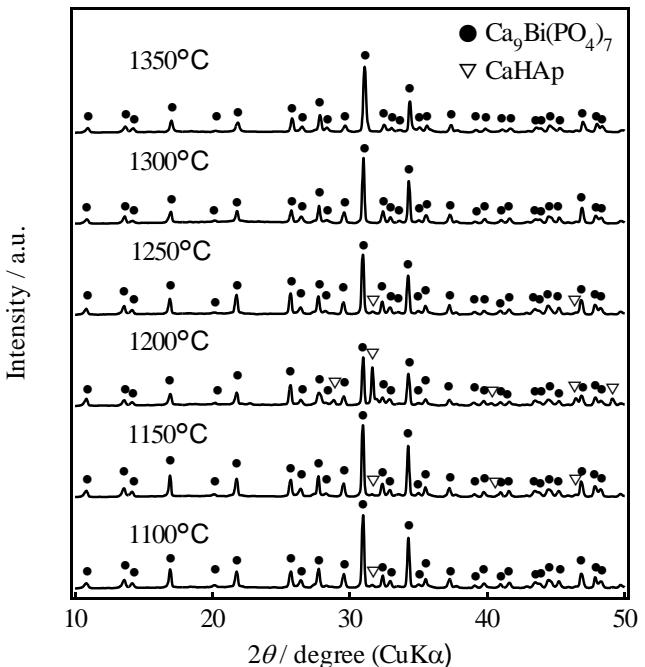


Fig. 3 9% 試料の焼成温度ごとの XRD パターン

### 5. 参考文献

- 1) 門間英毅, 後藤優, 窯業協会誌, **91**, pp473-475 (1983).