

(様式第5号)

Fe 添加型非晶質リン酸カルシウムの結晶化過程における Fe の局所構造評価
Local structure around Fe atom in amorphous calcium phosphate during crystallization process

佐藤 充孝¹, 東郷 政一², 中平 敦^{1,2}
Mitsutaka Sato¹, Masakazu Togo² and Atushi Nakahira^{1,2}

1. 東北大学金属材料研究所附属研究施設関西センター
2. 大阪府立大学

1. Kansai Center for Industrial Materials Research, Tohoku University
2. Osaka Prefecture University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

高濃度に Fe を含んだヒドロキシアパタイトを得るために、ゾルゲル法を用いて Fe 添加型非晶質リン酸カルシウムを合成し、熱処理の有無による Fe 添加の影響を調査した。得られた試料はいずれも非晶質リン酸カルシウムであった。また、Fe の添加量の変化に伴う Ca および Fe 近傍の局所構造の変化は生じていないことが明らかとなった。

(English)

In order to obtain a hydroxyapatite containing Fe with a high concentration, Fe doped amorphous calcium phosphate was synthesized by sol-gel method, and the effect of Fe addition before and after heat treatment were investigated. Obtained Fe doped calcium phosphate samples had an amorphous structure in all preparation condition. Besides, there were no changes on the local structure around Ca and Fe atom by increasing the ratio of Fe.

2. 背景と目的

ヒドロキシアパタイトはリン酸カルシウム系化合物の一種であり、生体内の主要な無機成分であるため、人工的に合成された物でも高い生体活性、生体適合性を有し、医療分野において硬組織代替材料として幅広く利用されている。しかし、人工的に合成されたヒドロキシアパタイトは、生体内における吸収性に難があり、埋入後も長期間残存したままになってしまう。我々は、生体内での吸収を促進させるために、ヒドロキシアパタイトが有する高いイオン交換能に着目し、Si、Mg、Mn をはじめとした様々な元素をヒドロキシアパタイトに固溶させ、生体活性や吸収性等を評価している。中でも、Fe を固溶させたヒドロキシアパタイトは磁気ビーズとしての応用が期待できるため、ドラッグデリバリー材料や温熱療法への利用が可能となる。

これまでの報告から、Fe のヒドロキシアパタイトへの固溶限は非常に小さく、数%程度であることが知られているが、ゾルゲル法を用いて非晶質リン酸カルシウムを合成する際に Fe を添加することにより、高濃度の Fe を含有した非晶質リン酸カルシウムの合成に成功した。そこで、本申

請では、Fe 添加量の異なる非晶質リン酸カルシウムおよびそれらを熱処理した試料に対して Fe-K 端および Ca-K 端の XAFS 測定を行い、Fe の固溶状態を明らかにすることを目的とする。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定試料として、ゾルゲル法により合成した非晶質リン酸カルシウムおよびFeをCaに対して0 ~ 10 mol%添加して合成したFe添加型非晶質リン酸カルシウムを用いた。Ca-K端のXAFS測定では、所定量の試料とBNを混合させ、一軸加圧形成によりペレット状の試料とした。測定は透過法、クイックスキャン法を用いて行った。一方、Fe-K端の測定では、それぞれの試料をポリプロピレン袋に封入後、シリコンドリフト検出器(SDD)を用いた蛍光法によりステップスキャン法を用いて測定を行った。Fe-K端の測定では濃度が希薄であるため、濃度により積算回数を変化させることでSN比の向上に努めた。

得られた測定データは、リガク社製のソフトウェアであるREX2000を用い、smoothing point : 3、smoothing step : 1の条件でスムージング処理後に解析を行った。

4. 実験結果と考察

図1に合成したFe添加型非晶質リン酸カルシウム(Fe-ACP)のCa-K端 XANESスペクトルを示す。一般的に、4040 eVおよび4046 eVで観測される吸収帯は、1s→4pおよび1s→3p 遷移であることが報告されており^{1),2)}、この位置での吸収は結合エネルギーに相当する。その結果、測定原子の酸化数に対する情報を得ることができる。さらに、スペクトルに現れる吸収ピークから最外殻軌道に強く関連した中心原子への配位状況がわかり、吸収原子の価数が大きくなるほどエッジは高エネルギー側へシフトすることが知られている。Ca-K端のプレエッジでは、1s→3dの遷移に帰属し8面体対称性を表す³⁾。また、プレエッジにおけるピーク強度は、配位子場対称性を表すことで知られており²⁾、Ca-K端においてもCaサイトの対称性の増加とともにプレエッジのピーク強度が大きくなることが報告されている⁴⁾。得られたスペクトルはいずれのFe添加量においてもその位置はほぼ等しく、リファレンスである市販のHApと比較すると高エネルギー側へのシフトが確認された。したがって、ACPはHApと比較して、近接しているOの数(配位数)が増加していることが示唆されたが、Fe添加量の違いによるACPのCa近傍における構造上の変化は確認されなかった。さらに、4036 eVでのCa-K端プレエッジの強度についても全てのCa/P比で等しかった。したがって、ACPにおいて、Ca/P比は、Ca近傍の局所構造に影響せず、すべてのCa/PでCaの局所構造は同じであることが示唆された。

図2にCa-K端EXAFSスペクトルをフーリエ変換し得られた動径構造関数を示す。Ca原子の第1近接原子はOであり(Ca-O)、全てのFe-ACPとリファレンスであるHApで一致した。しかし、HApでは第2、3近接(Ca-P、Ca-Ca)が確認されたが、Fe-ACPにおいては確認されず消失していた。非晶質物質では、動径構造関数が第1近接のみ観測されることが報告されていることから、合成されたFe-ACPは、Fe添加およびその添加量に関わらず、Ca周辺の局所構造についても非晶質構造を有しており、長距離秩序性が欠落していることが示された。さらに、ACPとHApの第1近接は一致することから、ACPは、短範囲での規則性を有しており、HApの最小単位(クラスター)であることが示唆された。しかし、EXAFSからでは、短距離構造を知ることは極めて困難であるので、今後更なる検討が必要である。動径構造関数からカーブフィッティングにより算出したCa-O結合距離はそれぞれ0.237(市販HAp)、0.238(0 mol%)、0.237(1 mol%)、0.239(5 mol%) and 0.239(10 mol%) nmであった。

図3に合成した試料のFe-K端XANESスペクトルを示す。Fe-K端の測定では、市販のFeO、 α -Fe₂O₃、 α -FeOOH、Fe₃(PO₄)₂·8H₂OおよびFePO₄·4H₂Oをリファレンスとした。得られたスペクトルは、いずれのFe添加量においてもピークシフトやプレエッジピークの強度変化などは観察されず、Fe近傍の

局所構造は添加量の増加に伴い変化していないことが示唆された。また、吸収端のエネルギー位置から、添加したFe源は価数が変化することなく3価として試料中に存在していることが明らかとなった。リファレンスとの比較から、試料から得られたスペクトルは $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ によく似た形状を示しており、ACPの一部のCaがFeに置換されている可能性が示唆された。

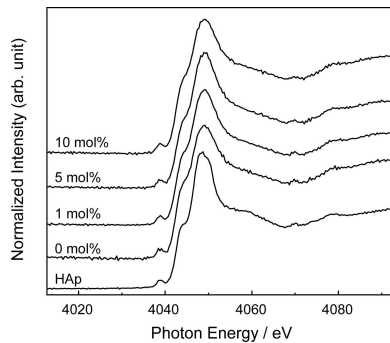


図1 合成した試料のCa-K端XANESスペクトル

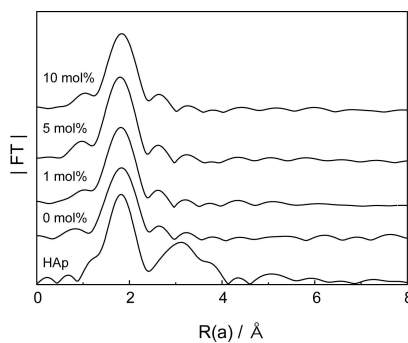


図2 合成した試料のCa-K端動径分布関数

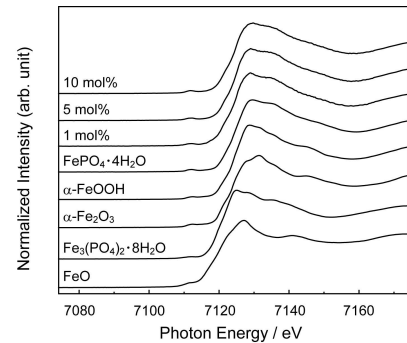


図3 合成した試料のFe-K端XANESスペクトル

5. 今後の課題

熱処理後の試料に対しても同様の解析を進めていき、熱処理に伴う結晶化挙動およびそれに伴うFeの化学状態の変化を明らかにし、論文投稿を行う予定である。

6. 参考文献

- 1) J.L.Fulton, S.M.Heald, Y.S.Badyal and J.M.Simonson, *J.Phys.Chem. A* **107** 4688 (2003).
- 2) D.R.Neuville, L.Cormier, A.M.Flank, V.Briois and D.Massiot, *Chem. Geology*, **213** 153 (2004).
- 3) L.Cormier and D.R.Neuville, *Chem.Geology*, **213** 103 (2004)
- 4) D.R.Neuville, L.Cormier, A.M.Flank, V.Briois and D.Massiot, *Chem. Geology*, **213** 153 (2004)

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

今回の測定で得られたデータを利用し、現在論文を投稿している。

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

Fe添加型非晶質リン酸カルシウム、XAFS、ゾルゲル法

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2013年度実施課題は2015年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期： 2014年10月)