

## 光触媒アパタイトの構造について

秋山哲夫 五十嵐 栄<sup>1</sup> 長岡正博<sup>1</sup>  
大橋明石<sup>1</sup> 植田正彦<sup>2</sup>

### The Structure of Photocatalytic Apatite

Tetuo AKIYAMA, Sakae IGARASHI<sup>1</sup>, Masahiro NAGAOKA<sup>1</sup>  
Akashi OHASHI<sup>1</sup> and Masahiko UEDA<sup>2</sup>

In recent years titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) has been widely identified as a photocatalyst. Compound materials with their surface covered with apatite microcrystals have been used in various fields. On the other hand, titanium was substituted for the calcium ion in the apatite crystal. The titanium-ion-substitution apatite exhibited photocatalytic properties and was termed photocatalytic apatite.

It is thought that the titanium ion was substituted for column calcium in photocatalytic apatite. However, X-ray diffraction analysis of photocatalytic apatite revealed a feeble peak that was attributed to  $\text{TiO}_2$ . Therefore, the question arised as to if the titanium signal from the apatite crystals indicated that the titanium existed as titanium dioxide microparticles. To answer this question, photocatalytic apatites with various titanium concentrations were synthesized. Additionally apatites with concentration of 0% titanium and measured amounts of titanium dioxide were also synthesized. Then the photocatalytic apatites with variable concentration of titanium and the apatites with variable concentration of titanium dioxide were compared with them, using X-ray diffraction analysis and chemical analysis.

The following results were obtained :

- (1) The author could not completely deny the possibility that the titanium which existed as titanium dioxide particles had been mixed with apatite particles in the photocatalytic apatite.
- (2) In the photocatalytic apatite, where the substitution of titanium (IV) for Calcium (II) occurred, the substitution ratio was likely 1 : 1.

Key words : photocatalyst, photocatalytic apatite, substitution type apatite

### 緒 言

光酸化作用で有機物を強力に分解する能力を持

つ二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は、近年光触媒として多くの注目を集め、様々な分野で応用されている。しかし、一方その特性はプラスチック、繊維など

受付：平成16年6月29日，受理：平成16年7月12日  
奥羽大学歯学部生体材料学講座  
奥羽大学歯学部口腔衛生学講座<sup>1</sup>  
太平化学産業株式会社研究開発部<sup>2</sup>

Department of Biomaterials Science, Division of Chemistry, Ohu University School of Dentistry  
Department of Preventive Dentistry, Ohu University School of Dentistry<sup>1</sup>  
Department of Research and Development, Taihei Chemical Industrial Co., Ltd.<sup>2</sup>

広範囲に渡る応用が期待される有機系基材との複合物の実用化に大きな障害となっていた<sup>1)</sup>。

このような応用を可能とするための手段の一つとして、バイオセラミックや触媒、吸着材としても優秀なアパタイトとの複合化が検討された。アパタイトは無機物質であるため光酸化作用を受けない。二酸化チタン表面をアパタイトの微結晶で被覆した複合材ならば、プラスチックや繊維に練り込んでも、二酸化チタンと直接接触しないため基材は分解を免れることになる。この試みは成功し、以後、実用化が急速に進展した<sup>2)</sup>。

しかし、二酸化チタンは光を吸収することにより能力を発揮する。表面のアパタイトが吸着物で覆われてしまうと二酸化チタンへ光が届かなくなり、光触媒効果を発揮できなくなる場合もあるという欠点も明らかになってきた。そこで光触媒の表面を吸着材で覆うのではなく、吸着材自身に光触媒機能を持たせるという研究が、Wakamura *et al*<sup>3)</sup>によってなされ、アパタイト結晶中のCaイオンの一部をTiイオンで置き換えたチタンイオン交換アパタイト（以下光触媒アパタイトと称し、TiHApと略称する）が共沈法により合成された。この光触媒アパタイトは太平化学産業から“PHOTOHAP® PCAP-100”として市販されている。

我々は、この光触媒アパタイトの歯科分野での応用を試みてきた<sup>4)</sup>。

光触媒アパタイトにおいて、TiはcolumnCaと置換しているとされているが、X線回折チャートを解析した所、弱いながらもTiO<sub>2</sub>に帰属されるピークが出現していることが判明した。そのため、Tiの一部が二酸化チタン微粒子としてアパタイト粒子と混合状態で存在しているのではないかという疑いが生じた。

この疑問を解明するため、Ti含有量の異なる光触媒アパタイトを合成すると共に、Ti量0%のアパタイトに一定量の二酸化チタンを加えた混合品を作り、X線回折、化学分析などの手法を用いて両者の相違点を確認することを試みた。

## 材料及び方法

### 1. 実験材料

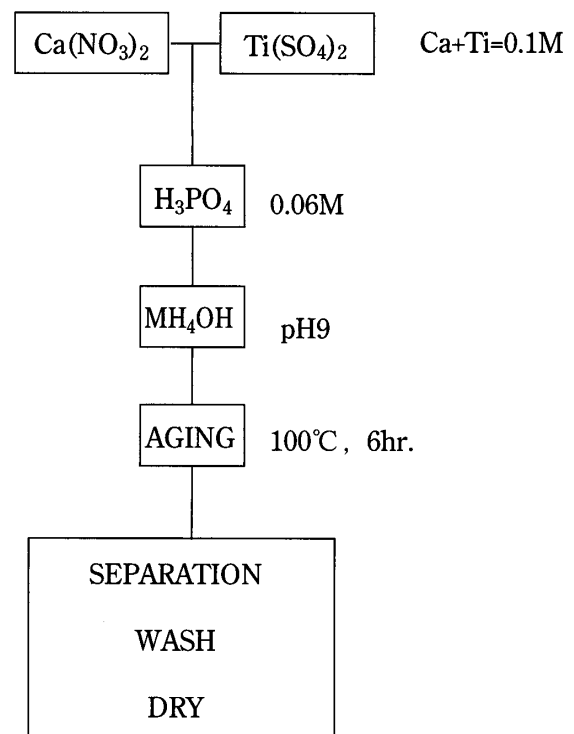


Fig. 1 Schema for photocatalytic apatite synthesis

光触媒アパタイトはWakamura *et al*の報告<sup>3)</sup>に基づいて合成した。合成法の概略を図1に示す。合成時のTiの割合 (Ti/(Ca+Ti))は、最大0.1とした。アパタイトを水溶液反応によって合成する場合、合成条件によって組成、物性などが大きく変化する<sup>5-7)</sup>。そこで、Ti量0%のアパタイトを同様の方法で合成し対照とした（以下、対照アパタイトと称する）。混合物は、二酸化チタンをできるだけ均一に分散させ、かつアパタイト粒子の水による凝結を防止するため、アセトンを用いた湿式法を採用した。対照アパタイト粉末の一定量をアセトンに懸濁、スターラーを用いて強力で攪拌しながらチタニアゾル（サブミクロンサイズの二酸化チタンスラリー：チタニアゾルTKS-203テイカ社製）の一定量を加え、攪拌を続けて十分に分散させた後、湯浴加温してアセトンを飛ばし、さらに105°Cエアバスで3時間乾燥したものを混合試料とした（以下混合アパタイトと称し、Mixと略称する）。

### 2. 実験方法

#### 1) XRD (X線回折)

試料は、X線回折装置 (RINT2500-VHF/PC,

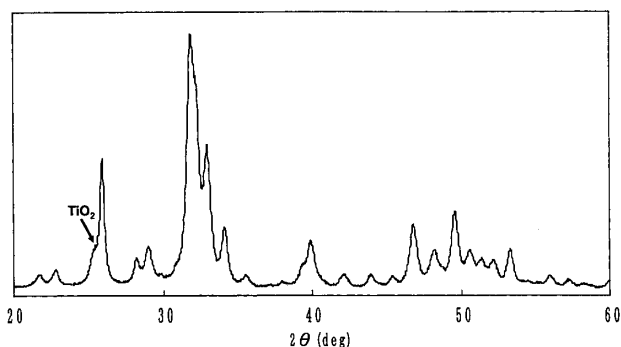


Fig.2 X-ray diffraction pattern of the TiHAp (3.7)

Table 1 Analytical data of samples

Sample	Ca(wt%)	P(wt%)	Ti(wt%)	Ca/P	(Ca+Ti)/P	(Ca+Ti×2)/P
TiHAp(1.0)	36.9	18.1	1.03	1.58	1.61	1.65
TiHAp(1.1)	36.9	18.0	1.05	1.58	1.62	1.66
TiHAp(2.1)	36.4	18.4	2.08	1.53	1.60	1.68
TiHAp(3.7)	33.7	18.1	3.69	1.44	1.57	1.70
TiHAp(4.6)	34.2	18.8	4.63	1.38	1.54	1.70
control	40.2	19.2	0.00	1.62	1.62	1.62
Mix(1.8)	37.3	17.8	1.78	1.62	1.69	1.75
Mix(3.1)	36.6	17.3	3.1	1.64	1.75	1.87

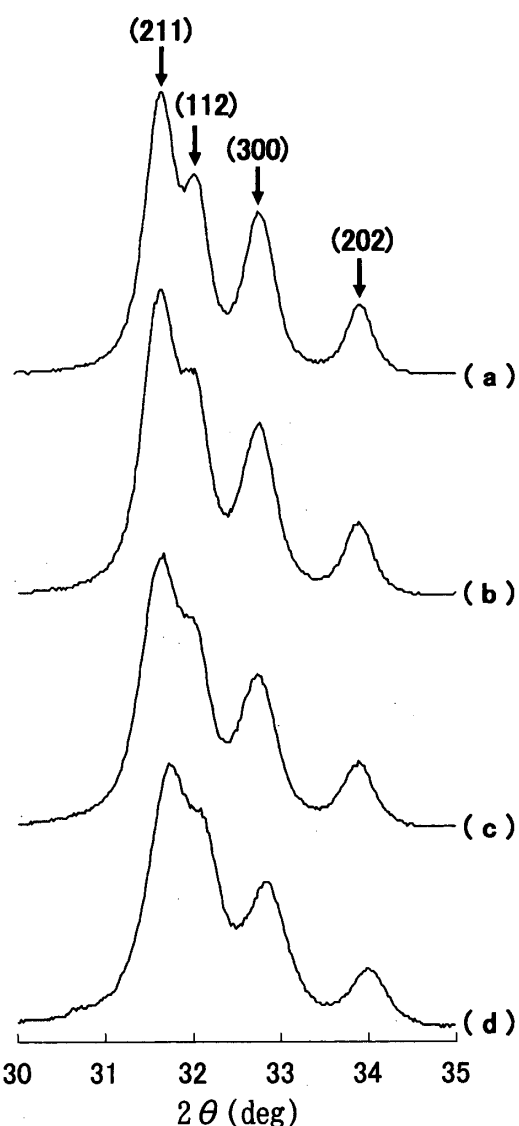


Fig.3 X-ray diffraction patterns of control and TiHAp's  
 a : control, b : TiHAp(1.0), c : TiHAp(2.1)  
 d : TiHAp(3.7)

理学電機) を用いた粉末 X 線回折法により、CuK $\alpha$  線、50kV、300mA、0.02°/step、1 秒/step の条件で測定した。

2) 組成分析

アパタイト試料の定量は誘導結合プラズマ法によって行った。装置はJY238ULTRACE (堀場製作所) を用い、分析波長：P ; 178.229nm, Ti ; 334.941nm, Ca ; 393.366nmにて検量線法により測定した。各試料は少なくとも 3 回分析して平均値を求め分析値とした。

3) FT-IR

光触媒アパタイトのFT-IRをFTIR-8200PC (島津製作所社製) を用い、KBr錠剤法により測定した。

実験結果

1. XRDの結果

図 2 は光触媒アパタイト (Ti濃度3.7%, 以下カッコ内には%数字のみ表記する) のXRDパターンを示す。TiO<sub>2</sub>ピーク (2 $\theta$  : 25.3°) の出現位置を矢印で示した。Ti量の異なる光触媒アパタイトの場合ピーク強度の若干の変化は見られるが、全体のパターンに大きな変化は認められなかった。混合アパタイトの場合は、ピーク強度が若干強いが、パターンは同一であったので省略した。

図 3 はアパタイトの特性ピークが現れる 2 $\theta$  = 30~35°の範囲を拡大したものである。(a) は対照アパタイト、(211)面と(112)面のピークがはっきりと分裂している。(b), (c), (d) はそれぞれ、TiHAp(1.0), TiHAp(2.1), TiHAp(3.7)のチャートを示す。(112)面のピーク強度がTi量の増加に伴い減少している。若干分かりにくい(300)面の強度もTi量の増加に伴い減少している。

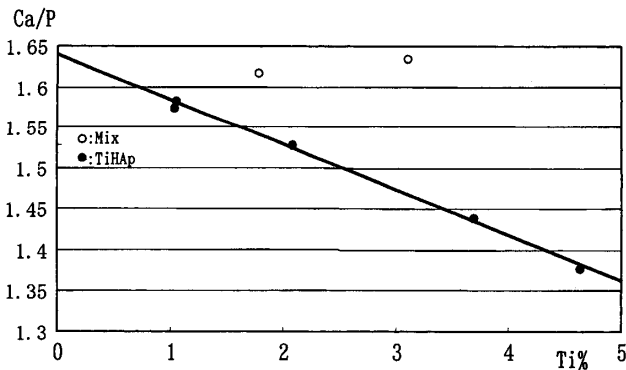


Fig. 4 Change in Ca/P ratios of TiHAp as a function of Ti wt%

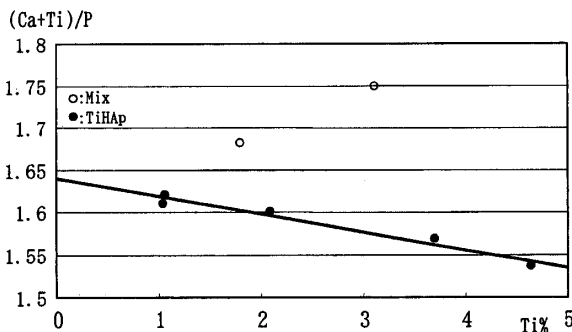


Fig. 5 Change in (Ca+Ti)/P ratios of TiHAp as a function of Ti wt%

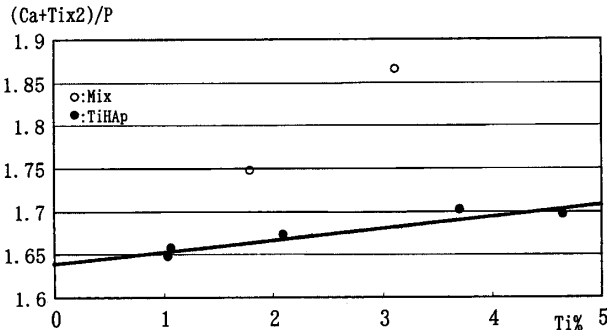


Fig. 6 Change in (Ca+Ti×2)/P ratios of TiHAp as a function of Ti wt%

2. 組成分析の結果

表1に今回実験に使用したアパタイト試料の分析結果を示す。

1) Ti量-Ca/Pモル比の変化

アパタイトの結晶性を評価する一つの指標としてCa/Pモル比は頻繁に用いられている。表1を基に、Ti%を横軸、Ca/P値を縦軸に取ったグラフを図4に示す。○は混合アパタイト、●は光触媒アパタイトのデータを示す。光触媒アパタイトの回帰直線は  $y = -0.056x + 1.64$  (相関係数  $r =$

Table 2 Moler ratio of ions and anion/cation ratios

Sample	moler ratio				$\frac{[anion]}{[cation]}$
	[cation]		[anion]		
	Ca <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	OH <sup>-</sup>	
TiHAp(1.0)	0.921	0.0215	0.584	0.195	1.01
TiHAp(1.1)	0.921	0.0219	0.581	0.194	1.00
TiHAp(2.1)	0.908	0.0434	0.594	0.198	1.00
TiHAp(3.7)	0.841	0.0771	0.584	0.195	0.98
TiHAp(4.6)	0.837	0.0967	0.607	0.202	0.98
control	1.003	0.0000	0.620	0.207	1.03

$OH^- = PO_4^{3-} \times 1/3$

$[anion]/[cation] = ((PO_4^{3-}) \times 3 + [OH^-]) / ([Ca^{2+}] \times 2 + [Ti^{4+}] \times 4)$

0.998)となり、Ti量の増加と共にCa/P値は減少している。一方、Ca-Ti置換していない混合アパタイトの場合は実験の誤差範囲内で一定値を示しており、上記回帰直線からは外れている。

2) Ti量-(Ca+Ti)/Pモル比の変化

Wakamura *et al*は、合成時の溶液中のTi/(Ca+Ti)値と生成物中のTi/(Ca+Ti)値がほぼ等しいことから、Ti(IV)量の増加は等量のCa(II)の減少を伴っており、Ti(IV)が2価イオン(例えば[Ti(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>)の形を取って、Ca(II)と1対1で置換して存在していると示唆している。Wakamura *et al*の示唆通りCa(II)-Ti(IV)が1対1で置換したと考えた場合、アパタイト構造が変化しないという条件の下では、(Ca+Ti)/Pモル比は一定に保たれる筈である。それを確認するために、Ti%を横軸に(Ca+Ti)/P値を縦軸に取ったグラフを図5に示す。○は混合アパタイト、●は光触媒アパタイトのデータを示す。光触媒アパタイトの回帰直線は  $y = -0.021x + 1.64$  ( $r = 0.98$ )となり、Ti量の増加と共に(Ca+Ti)/P値が減少傾向にあることを示している。

3) Ti量-(Ca+Ti×2)/Pモル比の変化

Ti(IV)イオンとCa(II)イオンが置換する場合、一般的に電気的中性を保つためには、Ca(II)-Ti(IV)は2対1で交換する必要がある。その場合、アパタイト構造が変化しないという条件の下では、(Ca+Ti×2)/Pモル比が一定に保たれる筈である。それを確認するために、Ti%を横軸に、(Ca+Ti×2)/P値を縦軸に取ったグラフを図6に示す。○は混合アパタイト、●は光触媒アパタイトのデータを示す。光触媒アパタイトの回帰直線は  $y =$

$0.013x + 1.64$  ( $r = 0.94$ ) となり、Ti量の増加と共に  $(Ca+Ti \times 2)/P$  値は増加傾向にある。Ca-Ti 置換が化学量論比を保ちつつ行われるとすると、光触媒アパタイトの化学式は、 $Ca_{5-x}Ti_{x/2}(PO_4)_3(OH)_2$  となる。表1のデータを基に、各構成イオンのモル比及びカチオンとアニオンの比を求めたものを表2に示す。

### 3. FT-IRの結果

1420 $cm^{-1}$ 付近にB型炭酸アパタイトに起因すると見られるピークが確認されたが、その強度から炭酸イオン量としては1%以下と推定される。

## 考 察

光触媒アパタイト中のTiはアパタイト結晶中のCaイオンと置換しているのか、二酸化チタン微粒子として混合、分散しているのかを確認するために、Ti含有量の異なる光触媒アパタイトを合成、さらにTi量0%の対照品に一定量の二酸化チタンを加えた混合品を作成し、XRD、化学分析を行いデータの比較を行った。

### 1. XRD

Ti量の最も少ないTiHAp(1.0)においても $TiO_2$ ピークは検知された。 $TiO_2$ ピーク強度とTi量の関係から混合系と置換系の違いが求められることを期待したが、光触媒アパタイトの場合、アパタイトのピーク強度がTi量により異なっていたため特定のピーク強度を基準に用いた規格化ができず、この方法での確認はできなかった。

アパタイト結晶中のCaイオンがTiイオンと置換した場合、 $Ca^{2+}$ のイオン半径は1.00 Å、 $Ti^{4+}$ は0.605 Åとかなり異なっているため、結晶中のCa(II)とTi(IV)の置換の割合が増加するにつれて結晶格子の歪みが増大し、アパタイト本来のXRDパターンに変化が生じる筈である。今回の場合、Ti量が数wt%と少ないため、図2に示されるようにアパタイトの基本的パターンに大きな変化は観察されない。しかし図3に示されるように、Ti量の増加と共に、(112)面のピーク強度が減少している。これは、アパタイトの結晶性が低下していることを意味する。光触媒アパタイトにおいて、Ca-Ti置換のため結晶格子に歪みが生じ、結晶性が低下した可能性を強く示唆している。しかし、

アパタイトを沈殿法によって合成する場合、非量論性が著しく、わずかな反応条件の差によって、生成物の結晶性が変化してしまうことが知られている<sup>5,7)</sup>。エナメル質のような高結晶性アパタイトのピークは、今回合成した対照アパタイトのものよりもシャープでかつ強度も強い。そのため、「共存するTi(IV)の量」という合成時の条件の違いによって、(Ti置換は生じていないにしても)生成したアパタイトの結晶性が低下したという可能性も否定できない。XRDの結果からは、混合系と置換系の明確な違いを見つけることはできなかった。今後の検討課題として、別の方法による混合系試料の合成、規格化のための外部標準の検討などの手段が必要と思われる。なお、アパタイトの結晶性は、炭酸イオン含量の増大と共に低下する<sup>5,6,8,9)</sup>、FT-IRの結果から光触媒アパタイトに含まれる炭酸イオンの量は1%以下と推定され、結晶性に対する影響はほとんど無視し得る程度のもと考えられる。したがって、以下の結晶性に関する議論において、炭酸イオンの影響については触れていない。

### 2. Ca, Ti, Pのモル比

アパタイトの結晶性を評価する一つの指標としてCa/Pモル比は頻繁に用いられている。図4から明らかなように、Ti量の増加と、Ca/P値は非常に高い相関を示している。これはCa-Ti置換が生じている可能性を強く示唆している。

図2に示されるように、Ca-Ti置換が生じていてもアパタイトの基本構造は保たれていると考えられる。今、結晶中のCa(II)の一つがTi(IV)と置換した場合、結晶全体の電荷を中性に保つためには、以下の2つの方法が考えられる。

① 余分なアニオンを取り込む。…結晶中に存在するイオンの数は増加。

② 余分なカチオンを放出する。…結晶中に存在するイオンの数は減少。

Wakamura *et al*は①を支持している。その報告<sup>3)</sup>の中で、合成時の $Ti/(Ca+Ti)$ 値と生成物中の $Ti/(Ca+Ti)$ 値がほぼ一致していること、粒子中のTi(IV)量の増加は等量のCa(II)の減少を伴っていることなどから、Ti(IV)が結晶中では $[Ti(OH)_2]^{2+}$ や $[Ti(HPO_4)]^{2+}$ のような2価イオンの形

で存在していることを示唆している。置換率が増加するにつれて結晶中の余分なアニオンの量も増加、結晶格子の歪みも増加し、結晶性は低下することになる。図3はTi量の増加と共にアパタイトの結晶性が低下していることを示している。当然、 $(Ca+Ti)/P$ 値は化学量論比の値から外れていくと考えられる。図5では、 $(Ca+Ti)/P$ モル比がTi量の増加に比例して減少していることを示し、この考え方を裏付けている。この場合、電気的中性を保つためにアニオンの量が増加している筈であるが、今回は $[OH^-]$ の定量を行っていないのでその点を確認することはできなかった。

②の場合、放出可能なカチオンはCa(II)だけである。したがって、結果的にTi(IV)イオン1個は、Ca(II)イオン2個と置換することになる。図6では $(Ca+Ti \times 2)/P$ 値はTi量の増加によって、1.65~1.70に増加しているが、この値は hidroksiapatiteの化学量論比、 $Ca/P=1.67$ に近似している。また、表2に示されるように、余分な電荷を考慮に入れなくても、全体的に電気的中性をよく保っている。ただこの考え方は、図3を“Ti量の増加と共にアパタイトの結晶性が低下している”とする解釈と矛盾する。結晶中に存在するイオンの数が減少すれば、結晶格子の歪みも増加し、結晶性は低下する筈である。結晶性は低下するが化学量論比は保つという現象は考えにくい。アモルファス状態ならば、ミクロ的には異なってもマクロ的には化学量論比を保つことも十分可能であるが、光触媒アパタイトの場合、XRDにより基本的にアパタイトの結晶構造を保っていることが明確になっている。したがって、光触媒アパタイトにおいてCa-Ti置換が生じている場合、その置換比は、Wakamura *et al*の報告通り1対1の可能性が高い。

## 結 論

1. 光触媒アパタイト中のTiは、二酸化チタン

微粒子としてアパタイト粒子と混合状態で存在しているのではないかという疑いを完全に否定することはできなかった。

2. 光触媒アパタイトにおいてCa-Ti置換が生じている場合、その置換比は、Wakamura *et al*の報告通り1対1の可能性が高い。

## 文 献

- 1) 秋山司郎：光触媒技術の問題点。光触媒と関連技術(秋山司郎, 埴田博史)第一版；49-51 日刊工業新聞 東京 2000.
- 2) 野浪 亨：アパタイトと二酸化チタン光触媒の複合化。図解光触媒とアパタイト 第一版；2-44 日刊工業新聞 東京 2002.
- 3) Wakamura, M., Hashimoto, K. and Watanabe, T.: Surface structure and photocatalysis of calciumhydroxyapatite modified with titanium ions. Phosphorus Research Bulletin **10**; 323-328 1999.
- 4) 相馬親良：歯のホワイトニングと外来性色素による後戻り現象に関する実験的研究。奥羽大歯学誌 **30**; 289-302 2003.
- 5) 金澤孝文, 門間英毅：りん酸カルシウムの化学—アパタイトの組成・構造・物性, 最近の進歩(1)—。科学の領域 **27**; 22-33 1973.
- 6) 門間英毅：アパタイト—構造, 組織, 合成—。J. Ion exchange **5**; 18-24 1994.
- 7) 松田信之, 若菜 穰, 鍛冶文宏：水酸アパタイトおよび関連リン酸塩類の結晶および結晶集合体の形態制御。Inorganic Materials **258**; 393-400 1995.
- 8) LeGeros, R. Z.: Formation and stability of synthetic apatites. Calcium phosphates in oral biology and medicine; 89-95 Karger New York 1991.
- 9) 岡崎正之：物理化学的特異性。歯と骨をつくるアパタイトの化学 第一版；83-87 東海大学出版会 東京 1992.

著者への連絡先：秋山哲夫, (〒963-8611)郡山市富田町字三角堂31-1 奥羽大学歯学部生体材料学講座

Reprint requests: Tetuo AKIYAMA, Department of Biomaterials Science, Division of Chemistry, Ohu University School of Dentistry

31-1 Misumido, Tomita, Koriyama, 963-8611, Japan