

## チタンドーパタイトの構造と光触媒機能性

五十嵐 栄

### The Structure and Photocatalytic Function of Hydroxyapatite with Doped Ti(IV) Ion

Sakae IGARASHI

Hydroxyapatite (HAp) has a molecular structure in which  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{OH}^-$  are major components. When hydroxyapatite is formed the  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{OH}^-$  ions can be substituted with other specific ions. When a specific ion is purposely replaced in the forming hydroxyapatite crystal, there is a possibility that the new hydroxyapatite might demonstrate properties that could be attributed to the substituted ion.

This change in hydroxyapatite properties has been demonstrated when  $\text{F}^-$  has been substituted for  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$  has significant acid resistance. The acid resistance property of  $\text{F}^-$  was observed when  $\text{F}^-$  was substituted for  $\text{OH}^-$  in hydroxyapatite.

Therefore, the author performed the following experiment : The first portion of the experiment was the synthesis of HAp using the coprecipitation method substituting  $\text{Ti}^{4+}$  for  $\text{Ca}^{2+}$ . The  $\text{Ti}^{4+}$  was doped to the  $\text{Ca}^{2+}$  position in the forming hydroxyapatite crystal. In the next phase of this experiment the author analyzed whether the HAp had obtained photocatalytic function that is a major character of  $\text{Ti}^{4+}$ .

HAp using the coprecipitation method was synthesized with different concentrations of  $\text{Ti}^{4+}$ . Respectively the HAp was prepared with  $\text{Ti}^{4+}$  concentrations of 0.01, 0.005, 0.0025 and 0 moles.

The determination of the elementary composition of the synthesized TiHAp was investigated with ICP analysis. The structure of the TiHAp crystal was also investigated by X-ray diffraction.

The TiHAp was irradiated by ultraviolet light to determine and measure the presence of photocatalytic function. The formation of radicals and their strength were also measured by ESR spin trapping.

A specimen was prepared with 1% TiHAp combined with polypropylene and a second specimen was prepared with 1% TiHAp combined acrylic denture base resins. These specimens were then investigated by a facilitated deterioration exposure test. The photocatalytic function of each specimen was also investigated.

The following conclusions of the experiment were obtained :

1. The X-ray diffraction of the TiHAp showed a reversed correlative phenomenon when anatase dioxide titanium was at  $25^\circ (2\theta)$  and the peak strength of HAp was

at  $26^\circ (2\theta)$  due to the doped  $Ti^{4+}$ . Therefore, the observed change in the HAp must be a consequence of the doped  $Ti^{4+}$  into the HAp molecule. The mole ratio of the Ca/P in the synthetic substance showed that the  $Ti^{4+}$  concentration was dependent on the successful doping of  $Ti^{4+}$  for  $Ca^{2+}$ . It was observed that the more successful the dope of  $Ti^{4+}$  for  $Ca^{2+}$  the mole ratio showed a rectilinear decrease. Therefore, this observation confirmed that  $Ti^{4+}$  had replaced  $Ca^{2+}$ .

2. The OH radical was identified from the post ultraviolet irradiated synthesized substance. The strength of the OH radical increased when the success of the substitution of  $Ti^{4+}$  for  $Ca^{2+}$  increased.
3. The observation of a clear OH radical signal by ultraviolet irradiation was confirmed from the outer layers of both the polypropylene and acrylic denture base resins that had been combined with 1% of the synthesized TiHAp. It was observed that there was delayed depletion in the resins that had been combined with the synthesized TiHAp.

The results of this experiment provided these conclusions :

When a desired concentration of  $Ti^{4+}$  has been successfully substituted for  $Ca^{2+}$  in a synthesized hydroxyapatite crystal the newly synthesized HAp obtained photocatalytic function that is a special characteristic of titanium.

Key words : Ti(IV) ion, hydroxyapatite, OH radical, photocatalytic function

## 緒 言

ハイドロキシアパタイト ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , 以下HApと略す。)は、歯や骨など硬組織の無機質成分として多結晶体を形成して生体に存在している<sup>1)</sup>。HApはカルシウムやリンで構成されるが、生体のHApでは結晶中の $Ca^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $OH^-$ が種々のイオンと置換しており、その結果としてHApの性状変化に強い影響を及ぼす場合がある<sup>1-4)</sup>。たとえばOH<sup>-</sup>は等価の陰イオンと置換し易く、代表例としてF<sup>-</sup>が置換するとフルオロアパタイトとなって、アパタイト自体に強い耐酸性が付与される<sup>1)</sup>。一方 $Ca^{2+}$ は一価ないし多価の陽イオンと置換して、その陽イオンの特性を反映して齶蝕感受性の異なるアパタイトを形成することがある。

HApは生体材料、食品添加物あるいは工業材料として広汎な分野に広く用いられることから、その用途を考慮した合成法が報告されている<sup>4-6)</sup>。一般的にHApの合成法は湿式法、水熱法、乾式法などに分類され、その湿式法には沈殿法と加水

分解法があり、沈殿法によるHApの合成は硝酸カルシウムとリン酸水素二アンモニウムをアルカリ域で反応させる方法がある<sup>6)</sup>。この反応原液に、ある特定の陽イオンを共存させ、沈殿時に取り込ませる、いわゆる共同沈殿法で特定陽イオンをHApの $Ca^{2+}$ と置換させることが可能であると考えられる<sup>3)</sup>。

チタンは金属材料として耐食性や生体親和性に優れ、その酸化物は親水性を具備し、また酸化物が光照射を受けるとラジカルを生成して抗菌、漂白、脱臭などの作用が付与されることが報告されている<sup>7,8)</sup>。また、チタンの酸化物は有機質系材料に塗ったり練り込んで使用する場合、そのラジカル活性によって、有機質材料までも分解してしまうことがある。そこで、チタンの機能を保持させた状態で、安定なバインダーに結合させて応用することが必要となる。HApはラジカル安定性を示すことから、チタンの良好なバインダーになり得る可能性がある。

本研究は、HApの生成過程でその主要構成元素が、特定のイオンと置換し易いという性質を利

用し、共同沈殿法による合成でTi<sup>4+</sup>をCa<sup>2+</sup>の一部と置換させることで、HApの結晶中にTi<sup>4+</sup>をドーピングさせることが可能であるかを検討した。さらに、Ti<sup>4+</sup>をドーピングした場合、チタンの特性である光触媒機能がHApに付与されるかを評価検討することを目的とした。HApへのTi<sup>4+</sup>のドーピングに関する研究は、Wakamuraら<sup>9)</sup>によって着手されており、著者も参画する機会を得て展開<sup>10-13)</sup>しているところである。

材料および方法

1. 材 料

1) チタンドープアパタイトの合成

Ti<sup>4+</sup>をドーピングしたHApは、Wakamuraら<sup>9)</sup>の方法に準拠して共同沈殿法で合成し各実験に供試し

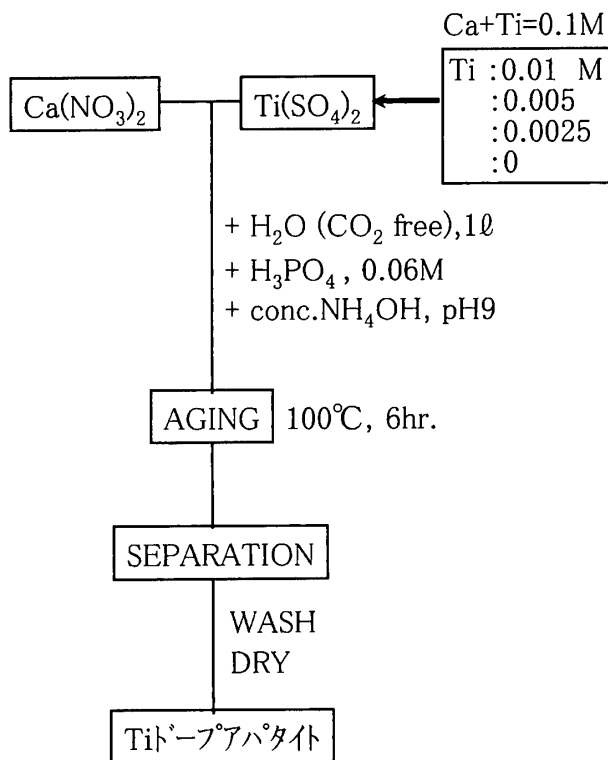


図1 Tiドーピングアパタイトの合成法

共同沈殿法によるTiドーピングアパタイトの合成法を示した。反応物は硝酸カルシウムと正リン酸で、そのCaとPO<sub>4</sub>の濃度を0.1Mおよび0.06Mとしている。Tiのドーピング濃度は0.01M、0.005M、0.0025Mおよび0Mになるよう硫酸チタン(IV)で調整し、かつ反応溶液の(Ca+Ti)濃度が0.1Mになるよう反応溶液を調製した。

た。反応原液中の(Ca+Ti)とPの初濃度は、それぞれ0.1モルと0.06モルとした。しかし、Ti<sup>4+</sup>のドーピング濃度は結晶中のCa<sup>2+</sup>とTi<sup>4+</sup>の置換と光触媒機能性を精査する目的から、0.01、0.005、0.0025および0モルとした。したがって、反応原液中のCaの初濃度は、0.1モルからTi<sup>4+</sup>のドーピング濃度を差し引いた0.09、0.095、0.0975および0.1モルに調整した。以下、Ti<sup>4+</sup>をドーピングさせて合成したヒドロキシアパタイトをチタンドープアパタイト(以下TiHApと略す。)と称する。TiHApの合成法の概略を図1に示す。

2. 実験方法

1) TiHApのSEMとXRD

TiHApの結晶形態はSEM(S-2380型, 日立ハイテクノロジーズ)、結晶構造は粉末法によるX線

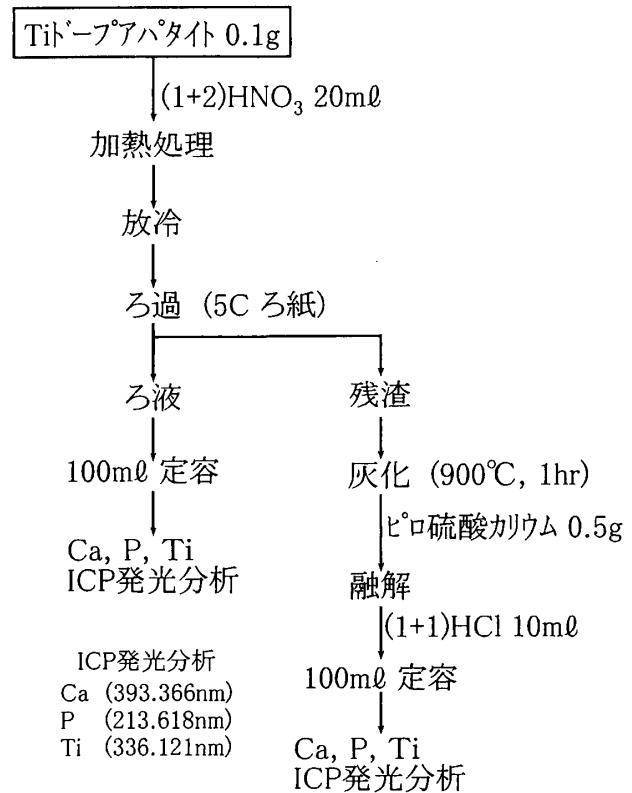


図2 Tiドーピングアパタイトの元素定量分析法

硝酸による湿性灰化で合成Tiドーピングアパタイトを酸化分解した。分解溶液をろ過し、ろ液は水を加えて定容化する。一方、チタンの酸化物と考えられる残渣が一部残るので、これをピロ硫酸カリウムで加熱融解してから塩酸で定容化する。定容化溶液は、ICP発光分析に供試してCa, P, Tiの元素定量を行った。

表1 劣化促進暴露試験の条件

機	種：スーパーキセノンウェザーメーター (SC-750, スガ試験機KK)
照	度：60W/m <sup>2</sup> (300nm-400nm)
槽	内 温 度：43±2℃
槽	内 湿 度：50±5%RH
暴	露サイクル：1サイクル2時間 (内, 降雨18分)
暴	露 時 間：300時間

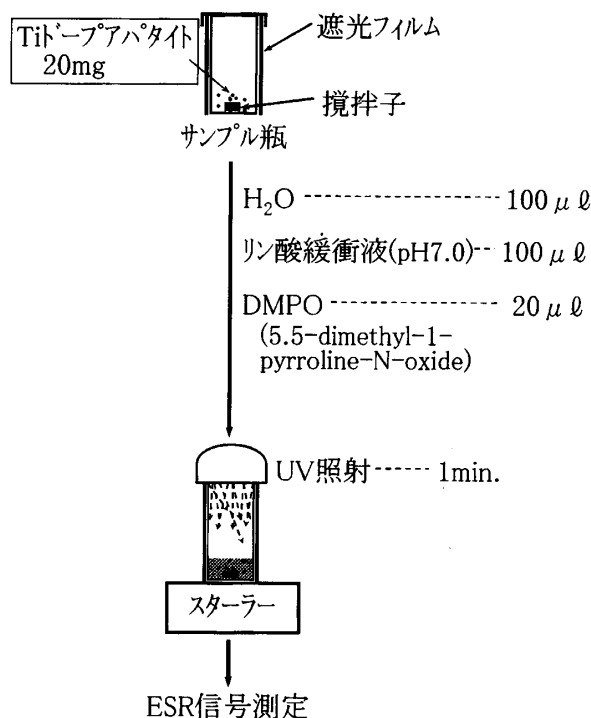


図3 スピントラップ法によるラジカル測定  
合成Tiドープアパタイト(20mg)に中性下でラジカル捕獲剤(DMPO)を加え、一定条件の紫外線(380nm)照射を行って、生成するDMPO-ラジカル付加体をESRスペクトルとして測定した。

た。

一方、義歯床用レジンの劣化は、劣化促進暴露試験前後の色調の退色程度から評価した。試験片を画像補正用カラーチャート(CASMATCH)と共にデジタルカメラ(フジS7000)で撮影し、画像処理ソフト(AdobePhotoshop)を用いて色調補正を行ってからL\*, a\*, b\*を計測した。劣化促進暴露試験前後の試験片のL\*, a\*, b\*から色差(以下

回折(RINT2500-VHF/PC, リガク)で測定した。測定条件はSEMが加速電圧25kV, XRDがCuKα線, 50kV, 300mA, 0.02°/step, 1秒/stepである。また、TiHAp中の二酸化チタンの存在を確認する目的で、XRDで25°(2θ)付近を精査した。

## 2) TiHApの元素分析

TiHApを硝酸により湿性灰化し、その残渣をピロ硫酸カリウムによる加熱融解処理を行ってから、誘導結合プラズマ法(Inductively Coupled Plasma)によるICP(JY238ULTRACE, 堀場製作所)分析でCa, P, Tiの元素組成を測定した。測定分析波長は、Ca; 393.366nm, P; 213.618nm, Ti; 336.121nmとした。なお湿性灰化法による元素定量分析法の概略を図2に示す。

## 3) 光触媒としての機能性評価

### フリーラジカルの測定

TiHApに紫外線を照射することによって発生するフリーラジカルを、スピントラップ法を用いてラジカル種の同定と強度の定量を行った<sup>14,15)</sup>。その手順は、TiHApにスピントラップ剤(DMPO; 5, 5-ジメチル-1-ピロリンN-オキシド)を添加してから、重合用光照射器(Daylight-Lamp II, SHOFU)で照射後、発生ラジカルを捕捉したDMPO付加体をESR spectrometer (JES-FR30, 日本電子)で計測する。ESRの測定条件は、Pw; 4mW, Fd; 337.1mT, SW; 5mT, ST; 1min., MW; 0.1mT, Gin; 100~400, TC; 0.1sec., マーカー; MnO(Mn<sup>2+</sup>)とした。スピントラップ法によるラジカル測定法の概略を図3に示す。また、ポリエチレンおよび義歯床用レジン(クイックアクロン, GC)にTiHApを1%練り込んだ試験片を成形して、これらについてもスピントラップ法によるラジカルの測定を試みた。

## 4) TiHAp練り込みレジンの劣化促進試験

ポリプロピレンおよび義歯床用レジン(アクリル系)にTiHApを1%練り込んだ辺長54×88mm, 厚さ3mmの試験片を成形して、表1に示す条件の劣化促進暴露試験に供試した。ポリプロピレンの劣化は、熱分析装置(MDSC2920, TAインストルメント)で酸化発熱曲線を測定し、その不連続点を挟む二方向曲線の接線の交点を酸化開始温度(以下IOTと略す。)とし、IOTの低下から評価し

表2 Tiドーパアパタイトの元素分析結果

Tiドーパ濃度 (Ca+Ti=0.1M)	Ca %	P %	Ti %	Ca/P モル比	(Ca+Ti)/P モル比
0.01M	33.60±0.66	18.03±0.21	3.68±0.07	1.44±0.01	1.57±0.01
0.005M	35.87±0.47	18.07±0.35	2.16±0.08	1.53±0.02	1.61±0.02
0.0025M	37.13±0.25	18.30±0.26	1.04±0.09	1.57±0.01	1.61±0.01
0M	40.57±1.72	19.07±0.81	0.00	1.64±0.04	—
化学量論的 HAp	39.9	18.5	—	1.67	—

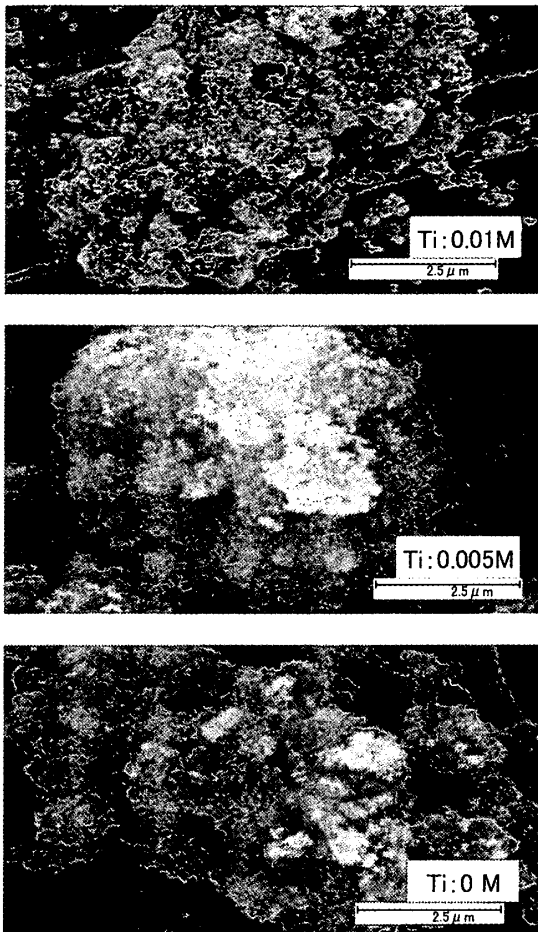


図4 TiドーパアパタイトのSEM像(×10,000倍)

Tiをドーパさせたアパタイトと非TiアパタイトをSEM像(×10,000倍)で比較した。上段はTiを0.01M, 中段はTiを0.005M, 下段は非Tiのアパタイト結晶である。Tiドーパの濃度の違い, あるいは非ドーパによって合成アパタイトの結晶性に差異が認められない。

ΔEと略す。)を算出しレジンの劣化指標とした。ΔEの換算は次式に示す：

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

##### 5) 統計処理

各群の標本数は3～5例とし, 平均値差の検定

は一元配置分散分析と多重比較で行った。また, 二変量間の関連性の解析は, 線形回帰と順位相関で検定した。

## 結 果

### 1. TiHApの結晶性と元素組成

Ti<sup>4+</sup>をドーパさせたものとドーパさせないアパタイトをSEM像で比較し図4に示す。結晶の形態にはアパタイト特有の配向性がみられるが, ドーパによる特徴的な差異は観察されなかった。結晶構造のXRDチャートを図5に示す。Tiドーパおよび非TiのピークプロファイルのJCPDSによる一次および二次検索から, ハイドロキシアパタイトであることが同定された。さらに, TiHApのピーク強度が, 非Tiアパタイトよりも弱いことからTiのドーパによって結晶性の低下傾向が認められた。そこで, 両合成物の25°(2θ)付近を精査したXRDチャートを図6に示す。25.3°(2θ)付近に二酸化チタンそして25.9°(2θ)付近にハイドロキシアパタイトのピークが認められ, 両ピークの強度順位に高度な負の順位相関がみられた。

ドーパ濃度別のTiHApのCa, PおよびTiの質量パーセント値を表2に示す。また, Ti<sup>4+</sup>のドーパ濃度とTiHApのCa/P(モル比)の関連性を図7に示す。Ti<sup>4+</sup>のドーパ濃度とCa/P(モル比)の相関関係は $r=0.965$ ,  $Y=-19.5X+1.63$ の有意性( $p<0.05$ )が認められた。

### 2. フリーラジカルの同定

380nm付近の紫外線で照射した場合と非照射のアパタイトおよび酸化チタン(IV)をスピントラップ法で測定し, そのESRスペクトルを図8に示す。アパタイト(非Ti)では非照射, 照射ともにス

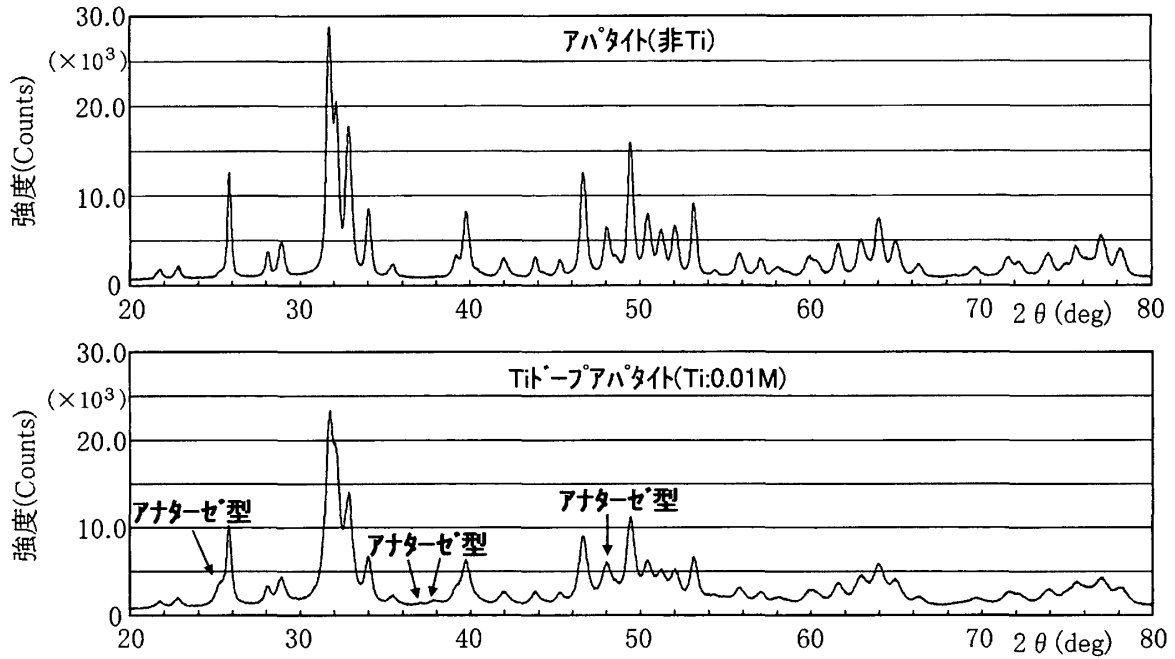


図5 TiドープアパタイトのXRDチャート

非Tiと0.01MTiをドープさせたアパタイトの粉末法によるX線回折像を比較した。両方とも一次および二次検索でハイドロキシアパタイトと同定された。しかし、Tiドープアパタイトは非Tiに比較してピーク強度が低いことから、結晶性の低下が示唆された。また、Tiドープアパタイトのピークプロファイルの25.28, 36.94, 37.80および48.04°に二酸化チタンと考えられるピークが認められた。

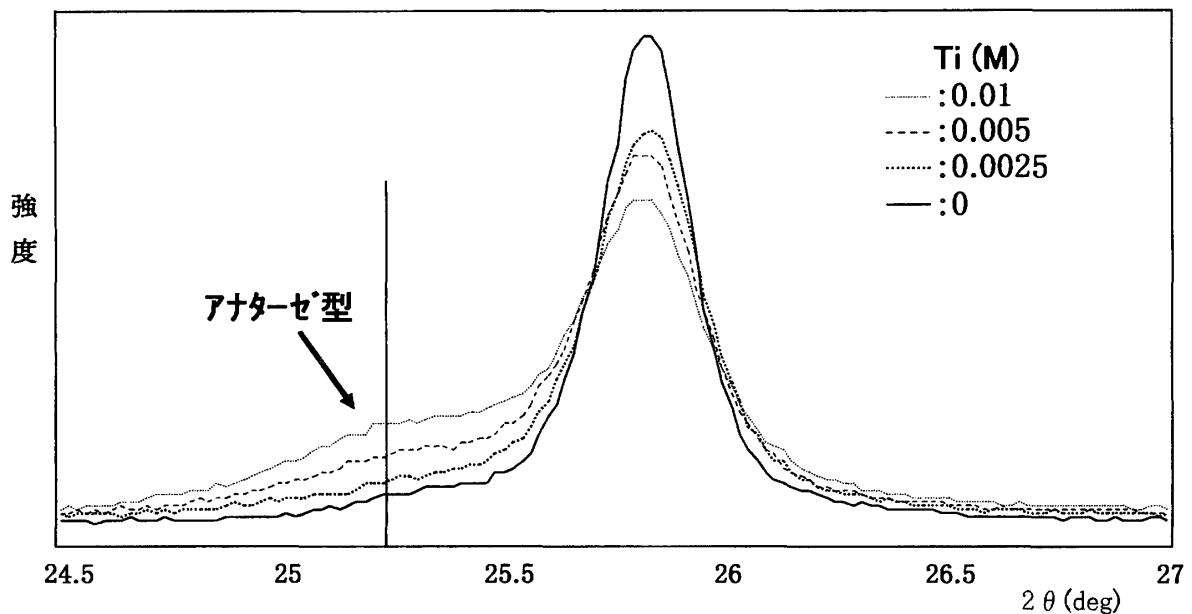


図6 25°(2θ)付近のTiドープアパタイトXRDチャート

Tiドープアパタイトの24.5°から27°を精査したXRDチャートである。二酸化チタン(アナターゼ型)の25.28°とハイドロキシアパタイトの25.88°のピーク強度の順位相関に負の相関が認められた。Tiドープ濃度が上がることで、Tiドープアパタイトの結晶性が低下している。

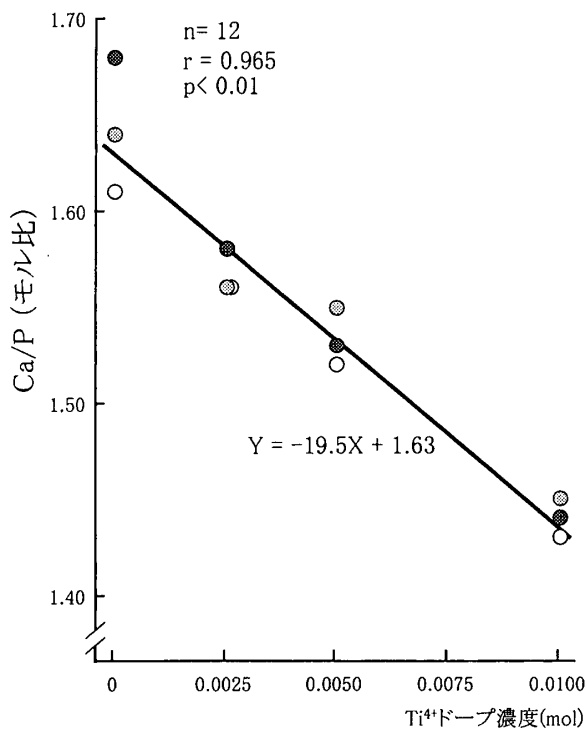


図7 TiドーパタイトのTiドーパ濃度とCa/P(モル比)の関係

Tiのドーパ濃度と合成TiドーパタイトのCa/P(モル比)の相関図を作図した。両者間の相関係数は $r=0.965$  ( $p<0.01$ )となり高度の相関関係が認められた。このことからTiをドーパさせることによって、TiとCaは定量的に置換することが示唆された。

ペクトルが認められない。しかし、二酸化チタンとTiHApでは、非照射で痕跡、照射で明確なスペクトルが認められ、いずれも第1次ピークから第4次ピークが検出され、ラジカル種はOHラジカルであると同定された<sup>14,15)</sup>。Tiのドーパ濃度別のアパタイトのESRスペクトルを図9に示す。ドーパ濃度とスペクトルの強度は比例傾向を示した。また、TiHApを1~5%練り込んだ義歯床用レジン表面のESRスペクトルを図10に示す。強度的には弱いですが、OHラジカルの捕捉が確認された。

### 3. 練り込みレジンの劣化への影響

ポリプロピレンにTiO<sub>2</sub>、HAp+TiO<sub>2</sub>混合物(Ti濃度をTiHApに調整)、TiHApを質量比で各1%練り込み、300時間の劣化促進暴露試験後のIOTを図11に示す。TiO<sub>2</sub>はいずれの群よりも劣化が

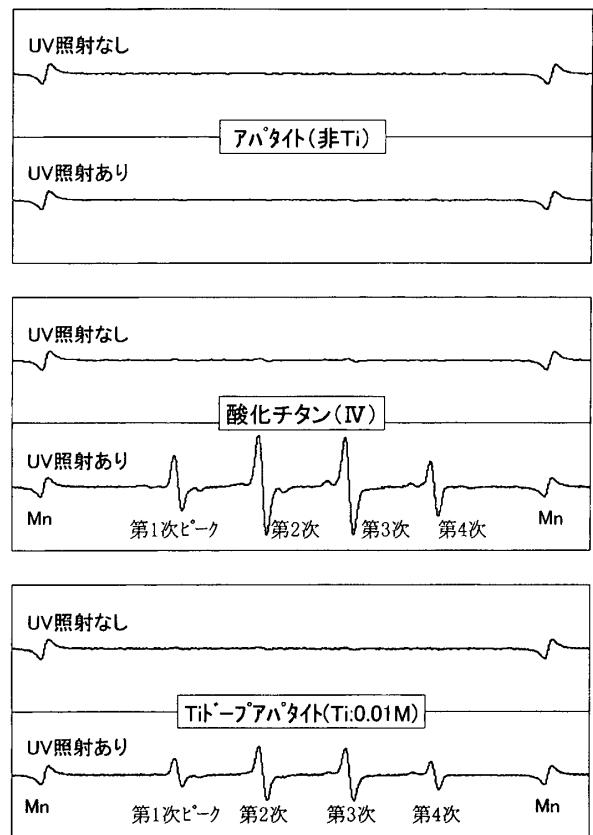


図8 アパタイトと酸化チタン(IV)のOHラジカル

非Tiアパタイト、酸化チタン(IV)およびTiドーパアパタイトに紫外線照射なしとありの発生ラジカルについてスピントラップ法を用いESRで測定した。酸化チタン(IV)とTiドーパアパタイトは紫外線照射によって、第一、二、三、四次ピークを示すOHラジカルが同定された。TiドーパアパタイトのTi量は、酸化チタン(IV)の1/16であるが、OHラジカルの強度(第二次ピーク)比は1/2であって、高いラジカル発生効率が認められた。

促進され、一方TiHApの劣化傾向は無添加(対照)に近似し、特異的に劣化を促進することが認められなかった。同様に義歯床用レジンに練り込んだ場合の劣化を劣化促進暴露試験前後から測定した $\Delta E$ を図12に示す。義歯床用レジンの劣化傾向はポリプロピレンの傾向とほぼ一致し、TiHApに特異的な劣化促進が認められなかった。

## 考 察

### 1. TiHApの構造と組成

HAp(ハイドロキシアパタイト, 化学量論組成:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )を結晶学的にみると、ユニッ

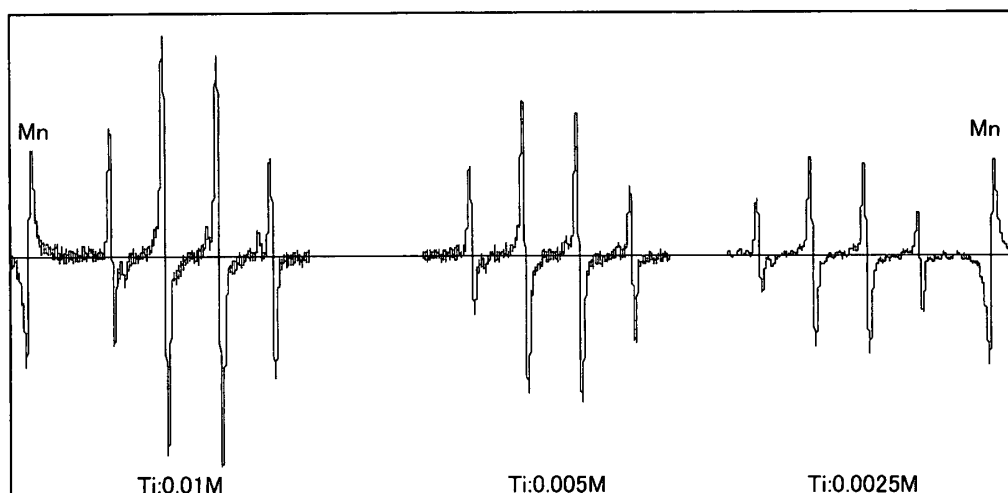


図9 Tiのドーブ濃度別アパタイトのOHラジカル

TiドーブアパタイトのTi濃度別のOHラジカル強度を比較した。ドーブ濃度が0.01Mの1/4に相当する0.0025Mでも、ラジカル強度は1/2に止まりOHラジカルの効率的発生が認められた。

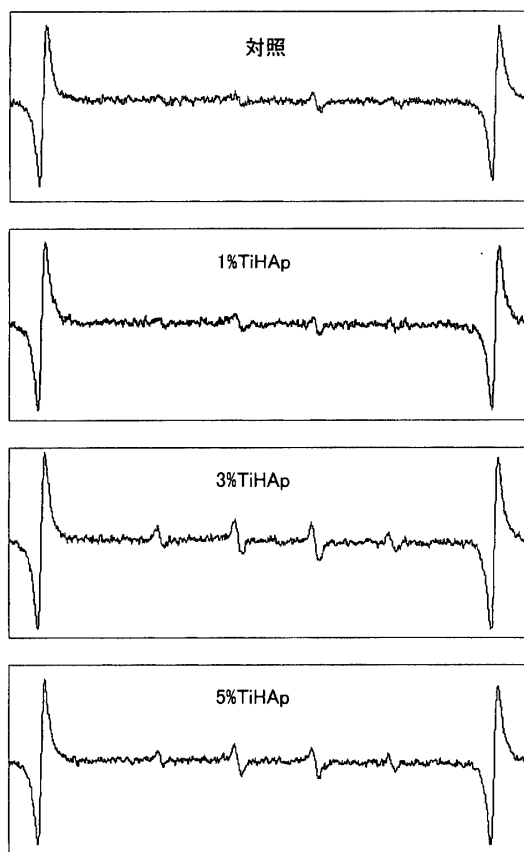


図10 Tiドーブアパタイト練り込み義歯床用レジンのOHラジカル

義歯床用レジン(アクリル, GC)にTiドーブアパタイトを質量濃度で1, 3および5%を練り込み重合後、その表層に紫外線を照射、スピントラップ法で発生ラジカルを非練り込みの対照と比較した。3%練り込みで明確なOHラジカルが認められ、1%でもOHラジカルと考えられるピークが検出された。

トセル中にある10個の $\text{Ca}^{2+}$ のうち4個は、サイトIカルシウムとよばれるC軸方向のチャンネルに沿ってセルの中央部に配位している<sup>1,6)</sup>。サイトIカルシウムはColumnar Caともよばれている。残りの6個の $\text{Ca}^{2+}$ は、サイトIIカルシウムとよばれるC軸を中心に1種のトンネルを形成している。サイトIIカルシウムはScrew axis Caといわれ、そのトンネルの中にOHを配位させている。 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Ti}^{4+}$ のイオン半径は0.100nmと0.061nmであり、 $\text{Ti}^{4+}$ が $\text{Ca}^{2+}$ より小さい。両イオンが置換するとすれば、 $\text{Ca}^{2+}$ より小さいイオンはColumnar Ca、大きいイオンはScrew axis Caの位置で置換する傾向があることから、 $\text{Ti}^{4+}$ はColumnar Caの位置で置換すると考えられる<sup>6)</sup>。 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Ti}^{4+}$ の置換は、両イオンの電荷バランスを考慮すると2:1になるが、Wakamuraら<sup>9,16)</sup>や秋山ら<sup>13)</sup>が1:1の置換比を示唆している。このことから、Columnar Caの $\text{Ca}^{2+}$ 1個が $\text{Ti}^{4+}$ 1個と置換するとしてTiHApの構造(イメージ図)を図13に示す。

TiHApの合成は $(\text{Ca}+\text{Ti})$ を0.1M、 $\text{PO}_4^{3-}$ を0.06Mの濃度で行っている(図1)。共同沈殿法による合成では、 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Ti}^{4+}$ の置換が1:1で起こる条件として $\text{Ti}/(\text{Ca}+\text{Ti}) \leq 0.1$ であること、逆に $\text{Ti}/(\text{Ca}+\text{Ti}) > 0.1$ では無定型のリン酸チタンが共沈すると報告されている<sup>17)</sup>。本研究ではリン酸チタンの生成を抑えながら、かつ $\text{Ti}^{4+}$ のドーブ効率



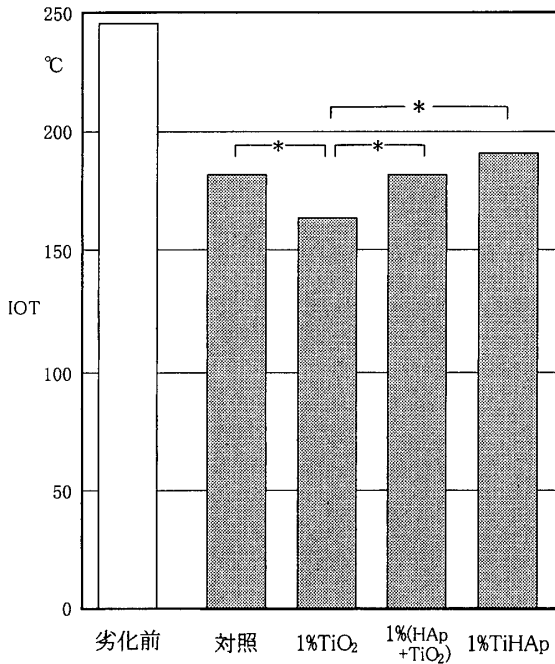


図11 劣化促進暴露試験後のポリプロピレン酸化開始温度 (IOT)

暴露時間：300時間， $p < 0.01$ /one-way ANOVA,

\* :  $p < 0.05$ /multiple comparison

ポリプロピレンに1%の酸化チタン (IV)，TiドーパパタイトおよびTiドーパパタイトのTi量に相当する(HAp+TiO<sub>2</sub>)を練り込み，非練り込みの対照と劣化促進暴露試験後の酸化開始温度(IOT)で比較した。劣化促進暴露試験(300hr.)によって，IOTは約50°C以上の低下から明らかな劣化が認められる。なかでも，酸化チタン (IV) の練り込みは対照に比較してもさらに劣化が進むのに対して，Tiドーパパタイトは対照と有意差が認められなかった。

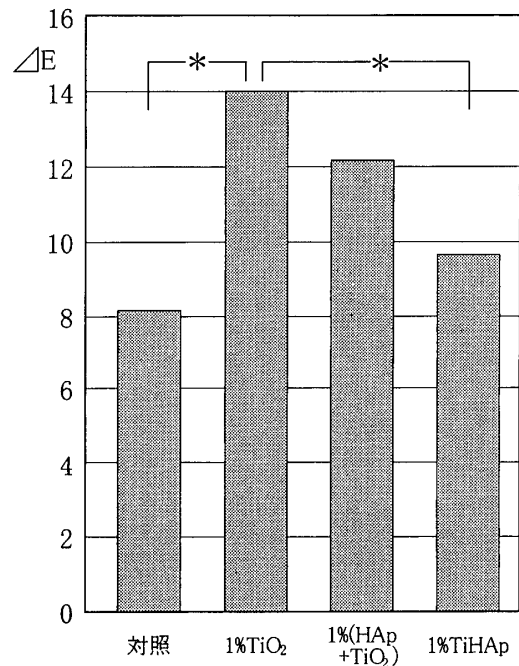


図12 劣化促進暴露試験前後の義歯床用レジンの色差

暴露時間：300hr， $p < 0.01$ /one-way ANOVA,

\* :  $p < 0.05$ /multiple comparison

図11と同様の方法で光触媒材料を義歯床用レジン(アクリル，GC)に練り込み，劣化促進暴露試験前後のL\*，a\*，b\*を計測し色差(ΔE)を算出した。劣化促進暴露試験前後のΔEは，対照と比較して酸化チタン(IV)で有意に増加し劣化促進が裏付けられたが，一方Tiドーパパタイトでは対照との間に有意差が認められなかった。

を上げるため， $Ti / (Ca + Ti) \leq 0.1$ となるTi<sup>4+</sup>濃度として，0.01M，0.005M，0.0025Mおよび0Mを調整してTiHApの合成を試みた。

TiHApのXRDチャートのピーク検索から，0～0.01MのTi<sup>4+</sup>ドーパでアパタイトを同定した(図4，5)。しかし，Tiのドーパ濃度を上げることにより，アパタイトの25.5°(2θ)のピーク強度が減弱し，逆に24.9°(2θ)付近の二酸化チタン(アナターゼ型)と考えられるピーク強度が増強し，両ピーク強度の順位に高度な負の順位相関が認められた(図6)。アパタイトの生成過程でTi<sup>4+</sup>が殆どドーパされずに二酸化チタンの結晶として混在した場合，Ti<sup>4+</sup>濃度を上げれば生成する二酸化チタン量も増加するから負の順位相関が成立することにな

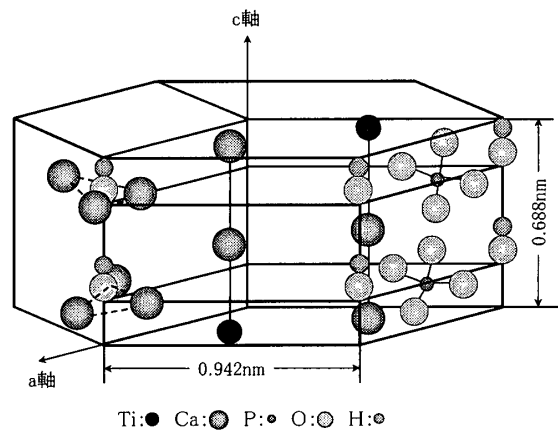


図13 Tiドーパパタイトの構造 (イメージ図)

Tiのイオン半径はCaよりも小さいことから，ハイドロキシアパタイト結晶のユニットセルのCaがTiと置換するとすればColumnar Caの位置で起こると考えられる。また，置換比が1:1とすればユニットセルの表面のCaが置換すると考えられる。図はTiドーパパタイトの構造をイメージで示した。また，置換によって結晶性の低下が認められるのは，c軸のCa欠損が多くなることによると考えられる。

り、このことは秋山ら<sup>13)</sup>もその可能性を示唆している。しかし、 $Ti^{4+}$ がアパタイトの $Ca^{2+}$ と1:1の原子比で置換されドーピングしたとすると、 $Ti^{4+}$ のイオン半径が $Ca^{2+}$ より小さいことにより結晶内に空隙と歪みが生じ、その影響がピーク強度の順位差として成立することも十分に考えられる<sup>18)</sup>。

$Ti^{4+}$ ドーピングの裏付けを探るため、Ca, P, Tiの元素についてドーピング濃度別にその分布を分析してみた(図2, 表2)。TiHApの $Ca^{2+}$ と $Ti^{4+}$ の濃度分布の関係は、 $Ti^{4+}$ のドーピング濃度を減少させることによって、TiHApのCa/P(モル比)が順次増加する。ドーピングを0にすることで、アパタイトのCa/P(モル比)が1.64となり化学量論値の1.67に近似した。またPの動態は、ドーピング濃度に影響されず18.03~18.30%を維持している(表2)。さらに、 $Ti^{4+}$ のドーピング濃度とCa/P(モル比)の両因子間の相関係数は、 $r=0.965$  ( $p<0.01$ )となり高度な数量的関連性が示された(図7)。これらのことから、 $Ti^{4+}$ の存在下でアパタイトが合成されると、 $Ca^{2+}$ と $Ti^{4+}$ の定量的な置換反応が強く支持された。

いま、Wakamuraら<sup>9)</sup>と秋山ら<sup>13)</sup>が報告した $Ca^{2+}$ と $Ti^{4+}$ の置換モル比1:1の妥当性を考えてみる。0.01Mの $Ti^{4+}$ をドーピングさせると、3.68%(0.077モル)がTiHApに取り込まれ、一方 $Ca^{2+}$ は6.97%(0.174モル)が減少したことになる(表2)。モル比で $Ca^{2+}$ は $Ti^{4+}$ の2.26倍となり、むしろ2:1の置換比に近似してしまう。しかし、本法のように低温(4~100°C)、常圧下で湿式合成するとCaの欠損が多くなることが報告されている<sup>18)</sup>。そこで、Ca欠損を前提として置換モル比を1:1と仮定すると、(Ca+Ti)/Pのモル比は一定値をとることになる。実験値は1.57~1.61でほぼ一定であることが裏付けられ、1:1の置換を強く支持できる(表2)。

## 2. TiHApの光触媒機能性

二酸化チタンは $Ti^{4+}$ のカチオンと $O^{2-}$ のアニオンが無数に結合しており、これに光を照射すると電子と正孔ができる<sup>7,8)</sup>。光励起で生じた電子は、結晶格子の $Ti^{4+}$ カチオンにトラップされ $Ti^{3+}$ を生成する。このとき酸素が存在すると $Ti^{3+}$ から酸素に電子が移動し $O^{2-}$ (スーパーオキサイドアニオンラジカル)をつくることになる。一方、正孔は $O^{2-}$ ア

ニオンにトラップされ $O^-$ となるが、 $O^-$ はOHとの反応性が高いただちにOHラジカルをつくる。二酸化チタンおよびアパタイトなどの表面には一般に水や酸素が吸着しており、とくに水はOH<sup>-</sup>とH<sup>+</sup>の平衡状態を保って存在している。二酸化チタンは酸素と水の存在で、光エネルギー(380nm)の照射を受け続けるかぎり、電子と正孔を発生させ結果として $O^{2-}$ およびOHラジカルをつくり続ける。このラジカル種はともに強い酸化力を示し、有機質を炭酸ガスと水にまで完全に分解する光触媒機能性をもつものである。

本研究の目的は、 $Ti^{4+}$ をアパタイト合成の過程で結晶中にドーピングさせることで、二酸化チタンの光触媒機能がTiHApに付与<sup>19)</sup>されたことを実証することである。また、光触媒機能性が付与されるとした場合、 $Ti^{4+}$ のドーピング濃度をどの程度まで下げられるかについても検討した。ここでは、ラジカル種としてOHラジカルを取り上げ、スピントラップ法でラジカルの同定と強度を定性的に分析した<sup>14)</sup>。一般に、ラジカルは生成から消失するまでの反応速度が極めて短時間である。したがって、そのラジカルを測定するには反応速度に等しいか、あるいはそれ以上にラジカルの生成速度を維持することが必要になってくる。一般に生成速度を制御することは困難であることから、ラジカルの消失速度を遅延制御する方法がとられる。ラジカルの消失速度を遅延させるには、試料を凍結して生成したラジカルを蓄積する方法が用いられる。しかし、凍結によって得られた粉末スペクトルの解析には、高度な熟練が必要であり、この方法は一般的でない。そこで、本研究ではスピントラップ<sup>14,15)</sup>と呼ばれる分子にラジカルを付加させて安定化を図り、それをESRで測定する方法で行った(図3)。また、スピントラップ剤に5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide(DMPO)を用い、ラジカルをDMPO-OHとしてESRスペクトルの解析をした。実験では、二酸化チタンおよびTiHAp(Ti:0.01M)からラジカル種が検出され、それがOHラジカル<sup>14,15)</sup>であると同定された(図8)。

二酸化チタンおよびTiHApのOHラジカルを比較すると、二酸化チタンはTiHApよりもTi量で16倍あるにもかかわらず、ピーク強度(第二次ピー

ク)比は1.8倍に止まっていた(表2, 図8)。これはTiHApからのOHラジカルの発生効率が極めて良好であることを示唆している。Ti<sup>4+</sup>のドーブ濃度別OHラジカルは、Tiの濃度比が4:2:1であるのに対し、そのラジカル強度比は4:3:2となり、ドーブ濃度の低いTiHApほど効率的にOHラジカルを発生する機能性を有していた(図9)。

### 3. TiHApの練り込みによるレジン劣化への影響

ラジカルは強力な酸化作用を保持していることから、二酸化チタンなどを応用する場合の保持剤(バインダー)は強い抗酸化作用を具備することが必要で、おのずとその材質が限定される<sup>9)</sup>。とくに、有機材料に二酸化チタンを練り込むには、あらかじめ二酸化チタンを安定なバインダーで被覆し、二酸化チタンが直接有機材料に接触しないなどの工夫が必要である。アパタイトはバインダーの条件を具備した優れた材料である<sup>8,20)</sup>。TiHApはバインダーと光触媒の機能を具備させたことで、このまま単体で有機質材料に練り込んでもラジカルによる劣化作用を抑え、また光触媒機能を発揮できると考えた。そこで、レジンにポリプロピレンと義歯床用レジン(アクリル系)を用い、1~5%のTiHApを練り込み、そのレジンからのラジカルの測定と劣化促進暴露試験による劣化への影響を二酸化チタンと比較した(表1, 図10~12)。義歯床用レジンでは、1%以上のTiHApの練り込みで、紫外線照射によるOHラジカルの発生を認めた。このことから、レジンに1~5%TiHApを練り込むことによって、そのレジンに光触媒機能を付与できることが示唆された(図10)。

一方、TiHApをレジンに練り込むことによって、発生するラジカルが劣化を促進する可能性がある。実験では、ポリプロピレンの酸化開始温度(IOT)を評価指標とし、劣化促進暴露試験(300時間)前後を比較したところ、いずれも顕著に低下した(図11)。試験後のIOTを群間で比較すると1%TiO<sub>2</sub>が有意に劣化しており、TiO<sub>2</sub>のラジカルがバインダーとしてのレジンを酸化していることが裏付けられた。また、1%(HAp+TiO<sub>2</sub>)はチタン量をTiHApに等しくしたものである。両群間に有意差はみられないものの、TiO<sub>2</sub>を混合した方

が劣化促進傾向が観察された。一方、義歯床用レジンではピンク系の色調からL\*, a\*, b\*を計測し、劣化試験前後の計測値からΔEを算出した。したがって、劣化前後でΔEが大きければ劣化が促進されていることになる(図12)。この劣化傾向はポリプロピレンのIOTによく近似した傾向を示した。すなわち、1%TiO<sub>2</sub>をレジンに練り込むと発生するラジカルの影響と考えられる劣化の促進現象が認められた。しかし、1%TiHApを練り込んだポリプロピレンおよび義歯床用レジンの劣化は、無添加の対照と一致したことから、ラジカルは発生するものの、バインダーとしてのレジンに特異的な劣化作用を示さないことが示唆された。

### ま と め

Ca<sup>2+</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>のモル比を10:6、さらにTi/(Ca+Ti)≤0.1としてTi<sup>4+</sup>濃度を0.01M, 0.005M, 0.0025Mおよび0Mに調製し、TiHApを共同沈殿法で合成してその構造と光触媒機能性を解析し、以下の結論が得られた。

1. TiHApのXRDチャートから、Ti<sup>4+</sup>のドーブ濃度を上げるとアパタイトのピーク強度が順次低下し、逆にTiO<sub>2</sub>のピーク強度が上昇した。HApにTiO<sub>2</sub>の混在の可能性が否定できなかった。しかし、TiHApの元素分析結果から、Ti<sup>4+</sup>のドーブ濃度とCa/P(モル比)に高度の相関関係が成立すること、さらにCa<sup>2+</sup>とTi<sup>4+</sup>を1:1の置換と仮定した場合の(Ca+Ti)/Pは、実験値で1.57~1.61の一定値が得られたことから、ユニットセルのColumnar Caの一個がTi<sup>4+</sup>の一個と置換していることが強く示唆された。

2. TiHApに紫外線(380nm)を照射して、スピントラップ法でラジカルの同定と強度の計測を行った。ラジカル種はOHラジカルと同定され、その強度比はTiHApのTi量がTiO<sub>2</sub>の1/16にもかかわらず1/2弱に止まり発生効率が優れていた。また、Ti<sup>4+</sup>のドーブ濃度を0.01Mの1/4の0.0025Mまで低下させても、OHラジカル強度は1/2強に止まり光触媒機能性が維持された。

3. ポリプロピレンと義歯床用レジン(アクリル系)に1%のTiHApとTiO<sub>2</sub>を練り込み、劣化促

進暴露試験による影響を酸化開始温度と $\Delta E$ の変化から解析した。ポリプロピレンでは、酸化開始温度が $TiO_2$ で有意に低下するのに対し、TiHApでは対照と一致し劣化への影響が認められなかった。また、 $TiO_2$ の義歯床用レジンでは、劣化促進試験によって対照より $\Delta E$ が有意に増加し、明らかにレジン劣化作用が認められた。一方、TiHApの義歯床用レジンでは、 $\Delta E$ が対照と一致しており劣化への影響が認められなかった。

## 謝 辞

稿を終えるにあたり、本研究に対し終始ご懇篤なるご指導とご校閲を賜った口腔衛生学講座主任宮澤忠蔵教授に謹んで感謝の意を表します。また、本研究の遂行にあたり貴重なご助言とご援助を頂いた太平洋化学産業KK研究開発部植田正彦氏に心から謝意を表します。併せて、ご協力下さいました口腔衛生学講座の各位に感謝いたします。

なお本論文の要旨は、第36回奥羽大学歯学会（平成15年11月8日 郡山）、第52回日本口腔衛生学会（平成15年9月26日 北九州）および第53回日本口腔衛生学会（平成16年9月19日 盛岡）において発表した。

## 文 献

- 1) 一條 尚：Ⅲ 歯と骨を構成する無機の結晶。歯と骨の結晶構造1,000万倍の世界；7-16 医歯薬出版 東京 1995.
- 2) 岡崎正之：4章 物理化学的特異性。歯と骨をつくるアパタイトの化学；67-131 東海大学出版会 東京 1992.
- 3) 石川達雄：アパタイトの表面化学。表面 **35**；388-397 1997.
- 4) R. A. Young and D. W. Holcomb：Variability of hydroxyapatite preparations. *Calcif Tissue Int* **34**；S17-S32 1982.
- 5) 大塚 誠：人工アパタイトの合成と物理化学的性質。粉体と工業 **20**；53-59 1988.
- 6) 門間英毅：アパタイトー構造，組成，合成一。J. ION EXCHANGE **5**；18-24 1994.
- 7) 安保重一：第1講 酸化チタン光触媒の高機能化の現状。最新光触媒技術；1-35 エヌ・ティー・エヌ 東京 2000.
- 8) 安保重一：第1講 紫外・可視光で機能する新規な第2世代の $TiO_2$ 光触媒の開発 可視光応答型

光触媒開発最前線；1-48 エヌ・ティー・エヌ 東京 2002.

- 9) Masato, W., Kazuhito, H. and Toshiya, W.：Surface structure and photocatalysis of calcium hydroxyapatite modified with titanium ions. *Phosphorus Research Bulletin* **10**；323-328 1999.
- 10) 五十嵐 栄，長岡正博，相馬親良，秋山哲夫ほか：合成光触媒アパタイトの機能性について(1)。口腔衛生会誌 **53**；459 2003.
- 11) 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.
- 12) 五十嵐 栄，大橋明石，相馬親良，秋山哲夫ほか：合成光触媒アパタイトの機能性について一義歯床用レジン練り込みによる影響評価一。口腔衛生会誌 **54**(4)；495 2004.
- 13) 秋山哲夫，五十嵐栄，長岡正博，大橋明石ほか：光触媒アパタイトの構造について。奥羽大歯学誌 **31**；207-212 2004.
- 14) 小澤俊彦：ESRを用いた活性酸素・フリーラジカルの測定—スピントラップ法を中心として—。ぶんせき **2000**；68-74 2000.
- 15) 中野稔：フリーラジカルの基礎。ぶんせき **2000**(1)；2-8 2000.
- 16) Masato, W., Kazuhiko, K. and Tatsuo, I.：Surface composition of calcium hydroxyapatite modified with metal ions. *Colloids Surfaces A：Physicochem. Eng. Aspects* **142**；107-116 1998.
- 17) Masato, W., Kazuhito, H. and Toshiya, W.：Photocatalysis by calcium hydroxyapatite modified with Ti(IV)：Albumin decomposition and bactericidal effect. *Langmuir* **19**(8)；3428-3431 2003.
- 18) 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)—。化学の領域 **27**；662-672 1973.
- 19) 松田信之，中川草平，梅村俊光，鍛冶文宏：アパタイトの光触媒への応用について。Phosphorus Letter **48**；22-26 2003.
- 20) 野浪 亨：第1章 アパタイトと二酸化チタン光触媒の複合化。光触媒とアパタイト；1-44 日刊工業新聞 東京 2002.

著者への連絡先：五十嵐 栄，(〒963-8611)郡山市富田町字三角堂31-1 奥羽大学歯学部口腔衛生学講座

Reprint requests：Sakae IGARASHI, Department of Preventive Dentistry, Ohu University School of Dentistry

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