

フッ素化アパタイト被覆二酸化チタンにおける合成条件の最適化

中根久志^{*1,*2}・青木早苗^{*2}・野浪 亨^{*3}・田中一彦^{*4}・森 勝伸^{*5}・幸本和人^{*5}・刀根如人^{*6}・亀山哲也^{*1,*7}^{*1}名古屋工業大学都市循環システム工学科, 466-8555 名古屋市昭和区御器所町^{*2}ジャニス工業株式会社, 479-0021 愛知県常滑市大曾町 4-40^{*3}中京大学, 470-0393 愛知県豊田市貝津町床立 101^{*4}広島大学大学院国際協力研究科, 739-8529 広島県東広島市鏡山 1-5-1^{*5}群馬大学工学部, 376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1^{*6}株式会社トウメイ, 433-8103 静岡県浜松市豊岡町 147-1^{*7}産業技術総合研究所, 463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98

Optimization on Synthetic Conditions of Fluoride Apatite Coated Titanium Dioxide in Simulated Body Fluid

Hisashi NAKANE,^{*1,*2} Sanae AOKI,^{*2} Toru NONAMI,^{*3} Kazuhiko TANAKA,^{*4} Masanobu MORI,^{*5}
Kazuhiro SACHIMOTO,^{*5} Kisato TONE^{*6} and Tetsuya KAMEYAMA^{*1,*7}^{*1}Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi 468-8555^{*2}Janis Ltd., 4-40, Ohso-cho, Tokoname-shi, Aichi 479-0021^{*3}Chukyo University, 101, Tokodachi, Kaizu-cho, Toyota-shi, Aichi 470-0393^{*4}Graduate School for International Development and Cooperation, 1-5-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 739-8529^{*5}Faculty of Engineering, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma 376-8515^{*6}Toumei Co., Ltd., 147-1, Toyooka-machi, Hamamatsu-shi, Shizuoka 433-8103^{*7}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
2266-98, Anagahora, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya-shi, Aichi 463-8560

An acid resistant fluoroapatite coated titanium dioxide (FAP-TiO₂) was synthesized by adding a fluoride ion (F⁻) to hydroxyapatite (HAp), in order to avoid dissolution of the HAp at an acidic atmosphere. In this study, the optimization of synthetic conditions of FAP-TiO₂ was investigated in terms of the amount of the fluorine (F⁻) added to the simulated body fluid, the reaction temperature and the time. The addition of F⁻ to simulated body fluid was performed after coating HAp on the surface of TiO₂ surface. The crystallinity of FAp phase generated on the TiO₂ was strongly affected by changing the reaction conditions. The optimized synthetic conditions of FAP-TiO₂ as photocatalyst were the addition of 0.25 mM-0.5 mM F⁻ in the fluid and then the reaction time for 3 h at 60°C. The adsorptivity and the photocatalytic activity of the FAP-TiO₂ in the optimum conditions were investigated using the butyric acid and trimethylamine as model solutions. Consequently, the FAP-TiO₂ could obtain higher adsorptivity and photocatalytic activity for trimethylamine, rather than the uncoated TiO₂.

[Received September 26, 2006; Accepted December 18, 2006]

Key-words : Apatite, Titanium dioxide, Photocatalyst, Fluoride ion

1. 緒 言

人体の骨や歯を構成しているハイドロキシアパタイト (HAp) は、生体材料として非常に魅力的な材料であるのみならず、菌やウイルスを選択的に吸着する特性から環境浄化材料としても注目されている^{1)~3)}。

この材料の合成は、低温領域で可能であることから経済的にも有利であるが、合成時の温度、pH、添加イオンの種類及び量等の違いによりさまざまなリン酸カルシウム系化合物が生成することも報告されている⁴⁾。例えば、合成時の温度に関しては、歯のエナメル質のような結晶性の良いアパタイトは80°Cで、逆に象牙質のような結晶性の悪いアパタイトは37°C付近と言われている¹⁾。合成時のpHについてもアパタイトが生成する領域は、中性から弱アルカリ性であり、弱酸性ではリン酸八カルシウム (OCP: Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O) が生成すると報告されている⁵⁾。さらに、著者らは、アパタイト材料の合成に用いる擬似体液中のイオン組成を変化させることにより、異なった組成の鉱物が生成し、また同一の鉱物でもその結晶のサイズや結晶形が異なることをしばしば経験している。したがって、その合成条件の最適化は、生成したアパタイトの結晶組成やその形状等

に影響を及ぼすため、品質管理を行ううえでも詳細な検討を行うことが非常に重要であると考えている。

ところで、著者らは、光触媒原料としてアナターゼ型二酸化チタン (TiO₂) 粒子を用い、その表面に Nonami らの方法⁶⁾に準じ40°Cの擬似体液中でフッ素化アパタイト (FAp) を被覆する方法について検討を行った⁷⁾。その際、フッ化物イオンを、(1) HApの生成と同時に添加した場合、(2) HApが生成した後に添加した場合に関し、得られたFAp系チタニアの結晶形とその吸着能及び光触媒能について比較したところ、上述(2)の方法の方が(1)の方法よりTiO₂表面に被覆したFApの結晶形及び径が小さくなり、高い光触媒性能を示すことが明らかとなった。

しかしながら、前報⁷⁾では擬似体液へのフッ素イオンの添加方法の有効性の検証に関するものであり、反応温度や擬似体液に添加したフッ素イオンの濃度等が一定である等、最適なフッ素化アパタイト被覆TiO₂を作成するための合成反応条件のより詳細な検討が不可欠であった。

そこで、本研究では、フッ素化アパタイト被覆TiO₂の結晶形態に及ぼすフッ化物イオンの添加量、生成温度及び時間の影響を調べ、形成したFAp-TiO₂の結晶形態や光触媒性能の相関

を検討し、合成条件の最適化を行った。

今回合成した試料の同定は粉末 X 線回折 (XRD) 測定装置を用いて行い、その結晶表面の形状の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて行った。フッ素化アパタイト被覆 TiO₂ の光触媒分解性能の評価試験は、指標物質として酪酸及びトリメチルアミンを用いて行い、一定時間ごとに採水した試料の濃度変化をイオンクロマトグラフィー (IC) により定量した。

本論文では、擬似体液中にフッ素イオンを種々添加して得られたさまざまな特性を有する FAp-TiO₂ の合成法の最適化及び光触媒材料としての性能評価の結果について述べる。

2. 実験

2.1 試料の調製

アパタイト作製に用いる擬似体液の出発原料として、CH₃COONa·3H₂O (和光純薬工業製、純度99.0%)、KCl (和光純薬工業製、純度99.5%)、KH₂PO₄ (和光純薬工業製、純度99.0%)、Na₂HPO₄ (和光純薬工業製、純度99.0%)、Ca(NO₃)₂·4H₂O (和光純薬工業製、純度98.5%) の各粉末試薬を用いた。これらのうち、Ca²⁺、F⁻を除く試薬を表 1 に示すようなモル濃度になるように調製し、K⁺、Na⁺、CH₃COO⁻を含む擬似体液を作製した。ハイドロキシアパタイト (HAp) 及びフッ素化アパタイト (FAp) の作製は次のように行った。液温はウォーターバスを用いて40°Cとし、光触媒性粉末であるアナターゼ型二酸化チタンには ST-01 (石原産業製) を用い、擬似体液に 1 g/l 添加した。その後、Ca 塩は所定のモル濃度になるように 4 回に分けて添加した (図 1)。これは、擬似体液中に必要な Ca²⁺ を一度に混合すると液中で反応が生じ、遊離のアパタイトが生成しやすくなり、二酸化チタン表面での析出が起こりにくくなるためである。なお、ハイドロキシアパタイト被覆 TiO₂ 作製後の擬似体液の最終的な pH は 7.3~7.6 である。その後、フッ素化アパタイト作製は以下の方法で行った。最初に擬似体液を除去し、イオン交換水で洗浄し、F⁻として NH₄F (和光純薬工業製、純度99.0%) をイオン交換水中に添加し、ウォーターバスを用いて液温を 40, 60, 80°C の 3 条件とし、かくはんを 3 h ないし 6 h 行った。その後、ウォーターバスから取り出し、遠心分離機を用いて水洗した後、40°C で乾燥し、粉末を得た。

なお、比較試料としてこれら図 1 の操作を 3 サイクル繰り返し、HAp-TiO₂ とした。

2.2 生成結晶の測定

生成した結晶の形態は走査型電子顕微鏡 (FE-SEM: HITACHI 製, S-3700) を用いて観察し、結晶相は粉末 X 線回折法 (X 線源: CuKα, RIGAKU 製, RINT2100) により同定した。組成分析は蛍光 X 線 (RIGAKU 製, RIX-3100) で行った。また、表面の電位を測定するために、Pen Kem 社製 LASER ZEE Model 501 により水中でのゼータ電位測定を行った。

2.3 光触媒としての性能評価

フッ素化アパタイト被覆 TiO₂ の光触媒としての性能評価は、指標物質として 1 mM 酪酸及び 0.1 mM トリメチルアミンを用い、その溶液中にアパタイト量として 0.1% になるように添加した試料を 1.5 mW/cm² の紫外線照射下での濃度変化をイオンクロマトグラフィーにより測定することにより行った。一方、それぞれの指標溶液にアパタイト被覆二酸化チタン試料を 0.1% 添加し、暗所に 3 h 静置することにより吸着量を安定化させた。

酪酸からの分解物質の計測は、Tanaka ら⁸⁾によるイオン排除型イオンクロマトグラフィー (IC) を用いて行った。この時の溶離液は 0.5 mM H₃PO₄ (0.6 ml/min)、分離カラムは東ソー製の弱酸性陽イオン交換樹脂 (TSKgel SuperIC-A/C) であった。

Table 1. Chemical Composition of Ion Species in Simulated Body Fluid

Concentration (mM)			
K ⁺	Na ⁺	CH ₃ COO ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻
2.05	16.8	15.2	2.39

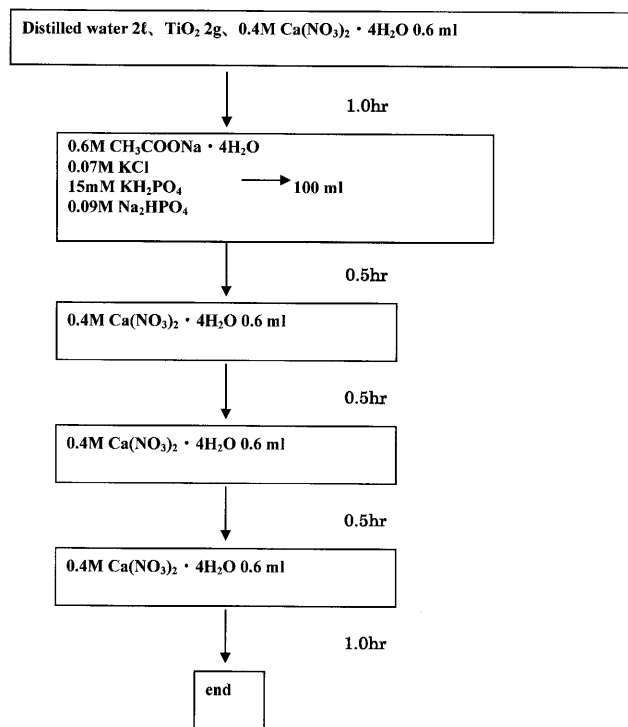


Fig. 1. Flow chart of synthesized apatite (1 cycle).

検出は導電率検出器を用いて行った。

また、アミン類の計測は、陽イオン交換型 IC を用い、溶離液は 1 mM HNO₃ (1.5 ml/min)、分離カラムは東ソー製の強酸性陽イオン交換樹脂 (TSKgel IC-Cation-1/2-HR) であった。検出は導電率検出器を用いて行った。

3. 結果及び考察

3.1 試料の同定

結晶中の F⁻ の存在とアパタイト生成量を同定するため、各試料の蛍光 X 線分析を行った。アパタイト生成量は、その主要構成元素である P₂O₅ と TiO₂ の比で比較した。フッ素元素 (F) の蛍光 X 線分析の値と併せて表 2 に表した。P₂O₅/TiO₂ は、0.037~0.052 の範囲でほとんど変化がなかった。蛍光 X 線分析のフッ素元素 (F) は、水温 40°C で 0.2 mass%~0.4 mass%、水温 60°C で 0.3 mass%~0.6 mass%、水温 80°C で 0.2 mass%~0.5 mass% と 60°C にて最も多くのフッ素量であった。F イオン添加量が各水温で 0.25 mM 及び 0.5 mM の場合にアパタイト被覆二酸化チタン試料中のフッ素量が多くなった。

試料の粉末 X 線回折による測定結果を図 2 に示す。X 線回折パターンによる結晶相は、二酸化チタンとアパタイトの二相であった。30°~35°におけるアパタイトに起因する (211), (112), (300), (202) 面のピークがそれぞれ観察され、F⁻ イオンの添加

Table 2. Chemical Composition of Various Apatite-Coated TiO₂

Temperature	F ⁻ added in the simulated body fluid (mM)	P ₂ O ₅ /TiO ₂	F (wt%)
40°C	0.125	0.049	0.4
	0.25	0.042	0.4
	0.50	0.039	0.4
	1.00	0.046	0.3
	1.50	0.048	0.3
	2.00	0.049	0.2
60°C	0.125	0.046	0.5
	0.25	0.042	0.6
	0.50	0.041	0.6
	1.00	0.043	0.5
	1.50	0.047	0.4
	2.00	0.052	0.3
80°C	0.125	0.037	0.2
	0.25	0.040	0.5
	0.50	0.041	0.5
	1.00	0.039	0.4
	1.50	0.042	0.3
	2.00	0.037	0.3

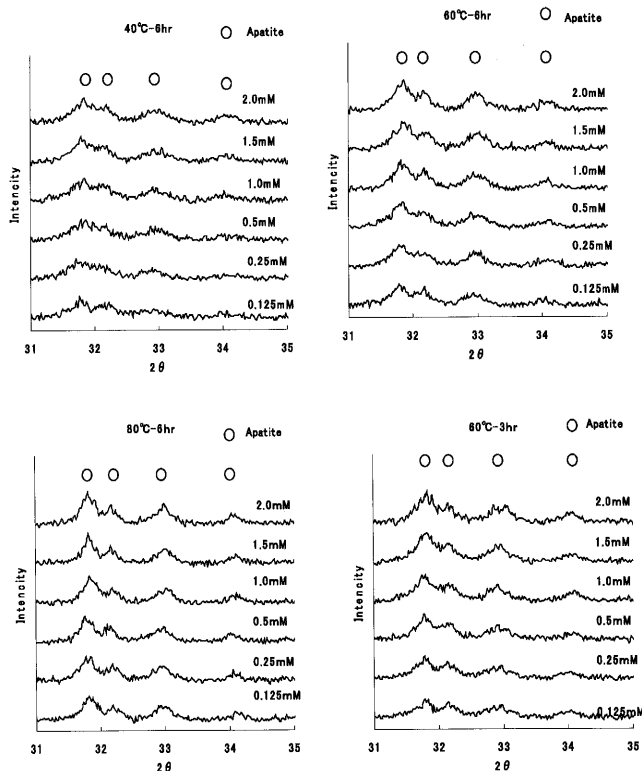


Fig. 2. XRD patterns of various apatite-coated titanium dioxide.

時の水温が40°Cと60°Cの場合では、60°Cの方がピークは高く、またF⁻イオンの添加量が増加する程高くなる傾向にある。しかし、水温が60°Cと80°Cではアパタイトのピークパターンには大きな差は見られなかった。

NapperとSmythe⁹⁾は、アパタイトの合成温度が60°Cと80°Cの場合、80°Cの方の結晶性が良いと報告している。彼らは、F⁻イオンとしてHFを用い、CaイオンとPイオンと同時に添加する合成方法であり、本研究とはF⁻イオンの添加方法が異なる。しかし、彼らは、合成温度が高くなるとアパタイトの結晶性は良くなり、イオン交換反応が進むと述べており、本研究

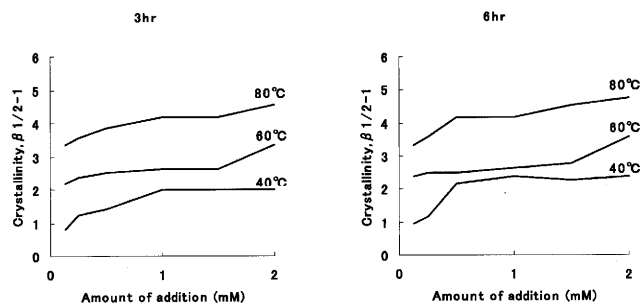


Fig. 3. Crystallinity of various apatite-coated titanium dioxide.

の結果と一致する。

他方、水温が40°Cのときのアパタイトのピークが、60°C及び80°Cでのそれよりも小さい理由について詳細は不明であるが、F⁻を添加する前の40°CでのHAp合成時に、その一部が非晶質の状態であったためと思われる。

また、同一の反応温度でF⁻イオンの添加濃度に及ぼすアパタイトの結晶性への影響について調べた場合、F⁻イオンの添加量が増加するに伴って、X線回折でのピークは高くなる傾向であった。これは、図3に示す(300)の結晶子径がF⁻イオンの添加量が増加するに伴い大きくなる傾向と一致する。

Fイオン添加量によるピーク高さの違いは、



と表されるように、OHイオンの一部とFイオンとのイオン交換反応が起こったものと考えられる。また、アパタイト結晶中のOH⁻は格子の安定位置から少しずれていることが分かっており、F⁻はその安定位置におさまることが知られている¹⁰⁾。そのため、Fイオン添加の水温が高いと、この反応がさらに促進されると考えられる。

以上より、TiO₂表面上でのアパタイト結晶の成長は、その擬似液体に添加されるFイオンの濃度、反応温度に依存して促進すると結論付けられる。

本研究において、Fイオン置換量を調査する目的で(300)に起因するピークの挙動を比較したが、F⁻イオン添加量による明確なピークのずれは見られなかった。Okazaki¹¹⁾は、NapperとSmythe⁹⁾らの合成方法に準じ、合成温度80°C、pH=7.4、合成時間7日間程度で各濃度におけるFイオンの置換量を調査している。その結果、擬似液体に添加したFイオンの濃度の約1/10程度が、ハイドロキシアパタイト結晶中に取り込まれると述べている。また、Moreno¹²⁾らは、高結晶性アパタイトの場合、(300)回折線のピーク位置はF含有量の増加に伴って高角度にシフトすると述べている。逆に、Okazaki¹¹⁾は、低結晶性アパタイトの場合、極低濃度のF含有領域での挙動は明確にその差が観察できないと述べている。これより、本研究でのFイオン添加量は、0.125~2.0mMの範囲であり、Fイオン添加量を0~200mMで行った岡崎らによる議論と比較検討すると、今回の濃度範囲は極低濃度での挙動を観察したと言える。さらに本研究のFイオン添加前のハイドロキシアパタイトの合成温度は、40°Cであることからかなり低結晶性のアパタイトへのFイオン置換を実施していると考えられることができる。このことから、本研究で行ったFイオンの添加濃度では、X線回折ピークの位置のずれが明確に観察できる範囲でなかったと推定できる。

Fイオン添加によるフッ素化アパタイトの結晶形状のSEM観察を図4に示す。Fイオン添加前は、ハイドロキシアパタイ

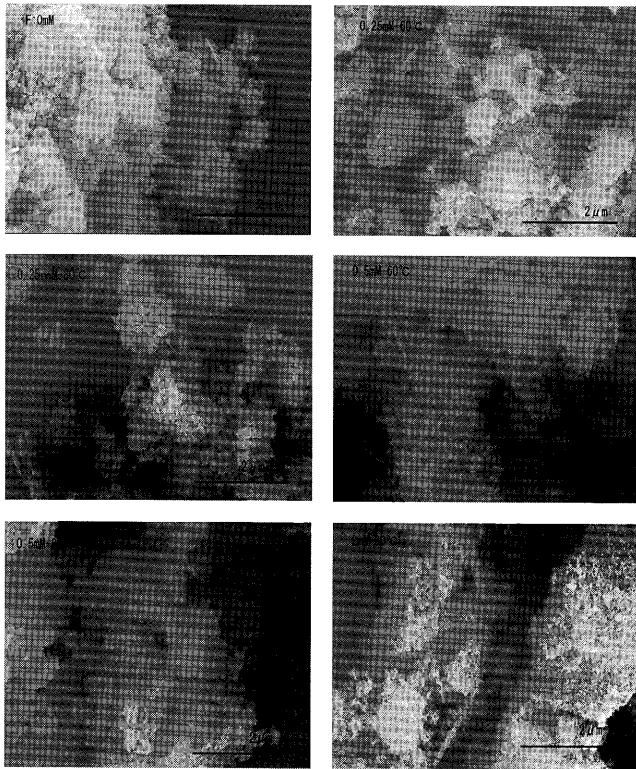


Fig. 4. SEM image of various apatite-coated titanium dioxide.

トの板状結晶が二酸化チタンの表面に観察される。F イオン添加前は、ハイドロキシアパタイトの板状結晶が二酸化チタンの表面に観察される。これに対し、60°CにてF イオン添加した場合には、針状結晶と板状結晶の混在となっているが、針状結晶が多く観察される。しかし、水温80°Cにおいては両方が大きく確認できる。F イオンを添加する溶液の水温が高く、非晶質の状態であったハイドロキシアパタイトの一部の反応が進み、結晶化しF イオンと置換するより前に大きな板状結晶になったと推定できる。他方、F イオン添加量においては、0.25 mM、0.5 mMの付近が板状結晶と針状結晶の比率において針状結晶が多く観察された。これに対し、F イオン添加量が1 mM以上が増えると、フッ素化アパタイトが成長し、大きな針状結晶となる。これらの被覆しているハイドロキシアパタイト及びフッ素化アパタイトの結晶性(大きさ等)は後述する、本来の触媒性能に大きく左右するため、この結晶生成メカニズムをさらに詳細に検討することが今後の課題である。

3.2 フッ素化アパタイト被覆二酸化チタンの光触媒性能

フッ素化アパタイト被覆TiO₂(FAp-TiO₂)の光触媒性能を調べるため、光照射時間に伴う濃度変化を、酸性領域として酪酸(BA)、アルカリ領域としてトリメチルアミン(TMA)をそれぞれ追跡した。生活臭の中で酪酸は体臭、一方、トリメチルアミンは生ゴミ臭として知られている。

最初に酪酸に対する光触媒性能を調べた。(図5)

暗所条件下での酪酸に対するFAp-TiO₂への吸着による減少は、いずれの試料においてもほとんど見られず、光照射条件のみに、酪酸の減少が確認された。光照射10 hでは、F⁻イオンの添加濃度が0.25 mM、反応温度60°C、そして反応時間3 hで合成したFAp-TiO₂が酪酸の分解効率が最も良く、85%の減少を示した。作製水温による分解効率を比較すると、3 hの反応時間において60°Cが最も良く、次いで、80°C、40°Cの順であ

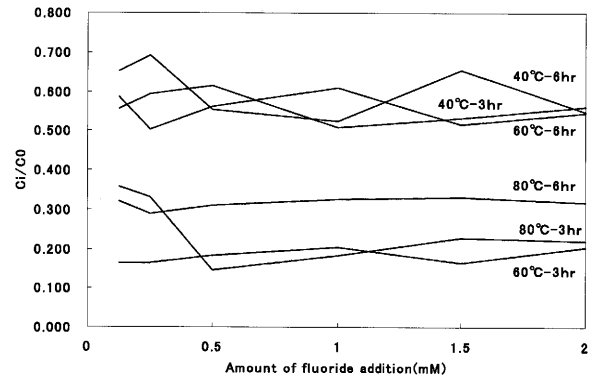


Fig. 5. Photodecomposition of butyric acid (BA) for 10 h irradiation time by various apatite-coated anatase. C₀: initial concentration of BA (1 mM); and C₁: concentration of BA collected with each irradiation time.

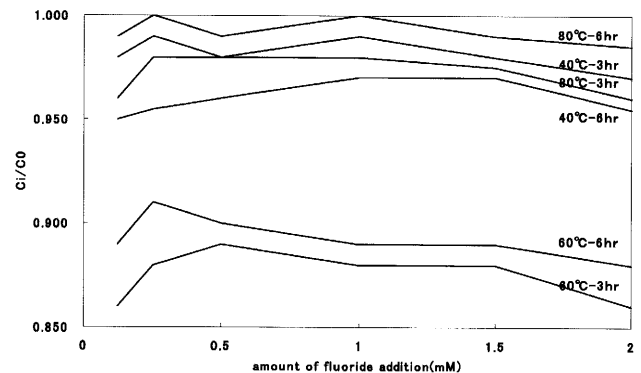


Fig. 6. Adsorption of trimethylamine (TMA) for 1 h by various apatite-coated anatase. C₀: initial concentration of TMA (0.1 mM); and C₁: concentration of TMA collected with each irradiation time.

た。6 hの反応時間においては、80°Cが最も良く、次いで、60°C、40°Cの順であった。反応時間を比較すると相対的に3 hのほうの分解効率が高かった。一方、F⁻イオンの添加量の比較においては、0.25 mMと0.5 mMで最大となっている(図5)。なお、母体となっているアナターズ型TiO₂(ST-01)の酪酸の分解は95%であり、ハイドロキシアパタイト被覆TiO₂のそれは34%であった。対して、FAp-TiO₂の最大で85%程であり、被覆されている影響で、10%程分解効率が減少している。しかしながら、HAp-TiO₂の減少率(TiO₂に対し)65%に対しては被覆による影響は改善されている。これは、被覆しているアパタイト結晶の大きさによるところが大きく、ハイドロキシアパタイトは板状結晶で比較的大きく(数μm程度)、それに対し、上記条件合成されたフッ素化アパタイトの多くは1μm以下の針状結晶で構成されており、分解の阻害を最小限にとどめられていると考えられる。

次に、トリメチルアミンに対する光触媒性能を調べた。暗所条件下でのTMAに対する吸着性能は、水温60°C、反応時間3 hで合成されたFAp-TiO₂が最も大きく、約20%減少している(図6)。母体となっているTiO₂(ST-01)の吸着は0%であった。光照射によるTMAの分解効率は、酪酸と同様に、水温60°C、反応時間3 hで合成されたFAp-TiO₂が最も大きく68%の分解を示した(図7)。ここで注目すべきは、母体となっているTiO₂単体(ST-01)のTMAの分解は55%であり、FAp-

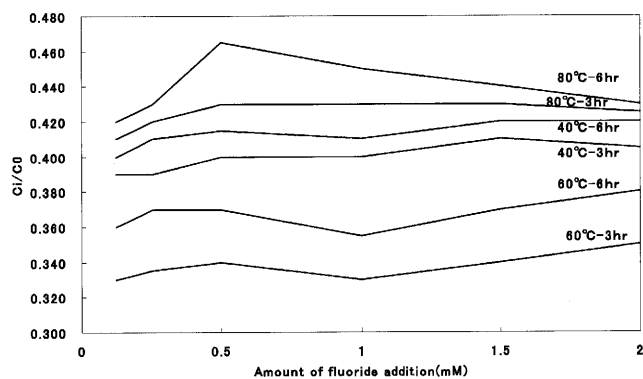


Fig. 7 Photodecomposition of trimethylamine (TMA) for 3 h irradiation time by various apatite-coated anatase. C_0 : initial concentration of TMA (0.1 mM); and C_1 : concentration of TMA collected with each irradiation time.

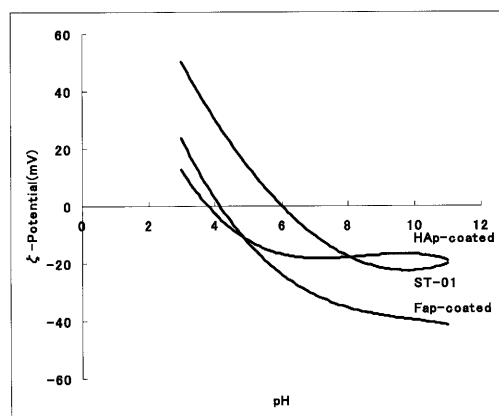


Fig. 8. ζ -potential patterns of various apatite-coated titanium dioxide.

TiO_2 による TMA の分解効率は酸化チタン単体よりも優れていた。なお参考に、ハイドロキシアパタイト被覆二酸化チタンのそれは28%であった。

この要因を調べるために、 TiO_2 単体 (ST-01)、ハイドロキシアパタイト被覆二酸化チタン、FAp- TiO_2 の比表面積を測定した。ST-01 が $303 \text{ m}^2/\text{g}$ であったのに対し、ハイドロキシアパタイト被覆二酸化チタンのそれは $247 \text{ m}^2/\text{g}$ 、FAp- TiO_2 のそれは $294 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、ハイドロキシアパタイト被覆二酸化チタンのそれは他よりも小さいが、ST-01 及び FAp- TiO_2 は大きく差はない。

そこで、酪酸と TMA に対する FAp- TiO_2 の吸着能の違いをその表面電位の見地から調査した。図 8 は FAp- TiO_2 、HAp- TiO_2 そして TiO_2 (ST-01) の ζ 電位挙動を示す。なお、ここで用いた FAp- TiO_2 は、F イオン添加量が 0.25 mM 、水温 60°C 、反応時間 3 h で合成された FAp- TiO_2 である。

等電点は、ST-01 が 5.6 であるのに対し、FAp- TiO_2 は F イオンの添加量、反応温度及び時間にかかわらず約 4 であり、ハイドロキシアパタイトの等電点 (3.8) に近い。本実験で用いられた 0.1 mM TMA の pH は 10 であり、そのときの ST-01 の ζ 電位は -20 mV であるのに対し、FAp- TiO_2 のそれは -40 mV

程度と約 2 倍であった。一方、 1 mM 酪酸 (pH=4) では FAp- TiO_2 の電位は 0 である。したがって、TMA 溶液の pH が 10 では、FAp- TiO_2 の表面電位が高いため、電気的親和力が作用した結果、強く吸着したのに対し、酪酸溶液の pH が 4 では、FAp- TiO_2 の電気的親和力が殆ど作用せず、吸着されなかったと考えられる。

以上の結果から、擬似体液の F イオン添加量が $0.25 \text{ mM} \sim 0.5 \text{ mM}$ 、水温 60°C 、反応時間 3 h で合成された FAp- TiO_2 の光触媒機能が最も高かった理由として、

(1) F イオン添加前の非晶質アパタイトが結晶化し、水温 80°C 及び反応時間 6 h のようにそのアパタイト結晶が肥大化しないため分解を阻害しなかった、(2) 本研究で採用した F イオンの添加方法により生成したフッ素化アパタイトの結晶形状が、針状結晶になり、ハイドロキシアパタイトの板状結晶の被覆より基材の TiO_2 に紫外線が届きやすくなった、(3) アルカリ領域では、FAp- TiO_2 の表面電位が高くなり電気的親和により吸着が大きくなったと推定することができる。

4. まとめ

本研究では、実用化に向け二酸化チタン表面にアパタイトを被覆しても安定な光触媒性能を発揮するための FAp- TiO_2 の合成条件の最適化を試みた。その結果、光触媒としての FAp- TiO_2 の最適な合成条件は、添加量 $0.25 \sim 0.5 \text{ mM}$ 、水温 60°C 、反応時間 3 h であった。特に、トリメチルアミンのようなアルカリ領域での光触媒分解は、その表面電位が負に増大することとの相乗効果により、被覆していない二酸化チタンよりも効率的に分解することができた。これより、本法で開発した試料は、新たな光触媒原料として使用できることを示唆した。今後の課題としては、実用化の観点から、一回の合成で得られる生成量の増大をはかることが望まれる。

References

- 1) Aoki, H., "Marvelous Biomaterial, Apatite," Ishiyaku Publishers, INC. (1999) [in Japanese].
- 2) Suzuki, T., *J. Ion Exchange*, Vol. 9, pp. 14-19 (1998) [in Japanese].
- 3) Monma, H., *New-Ceramics*, Vol. 10, pp. 9-15 (1996) [in Japanese].
- 4) Kanazawa, T., Umegaki, T., Monma, H. and Yamashita, K., *Gypsum & Lime*, No. 210, pp. 261-273 (1987) [in Japanese].
- 5) Umegaki, T., *Inorganic Materials*, Vol. 3, Jan., pp. 3-9 (1996) [in Japanese].
- 6) Nonami, T., Taoda, H., Nguen, T. H., Watanabe, E., Iseda, K., Tazawa, M. and Fukaya, M., *Material Research Bull.*, Vol. 33, pp. 125-131 (1998).
- 7) Nakane, H., Aoki, S., Nonami, T., Tanaka, K., Mori, M., Tone, K. and Kameyama, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 114, pp. 838-843 (2006) [in Japanese].
- 8) Tanaka, K. and Haddad, P. R., "Encyclopedia of Separation Sciences Writing Section: Ion Exclusion Chromatography: Liquid Chromatography," Academic Press (2000).
- 9) Napper, D. H. and Smythe, B. M., *J. Dent. Res.*, Vol. 45, pp. 1775-1783 (1966).
- 10) Young, R. A., van der Lugt, W. and Elliott, J. C., *Nature*, Vol. 223, pp. 729-730 (1969).
- 11) Okazaki, M., "Apatite no Kagaku," Toukaidaiigaku Syuppankai (1992) [in Japanese].
- 12) Moreno, E. C., *Caries Res.*, Vol. 11, (Suppl. 1), pp. 142-171 (1977).