

# 加熱加水分解法を用いた紫外線吸収能を有するカルシウムヒドロキシアパタイト粒子の新規調製法の開発とそのキャラクタリゼーション

大阪教育大学教育学部

神鳥 和彦

Ti and Ce ions doped calcium hydroxyapatite (TiHap and CeHap) particles were produced by aging  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  (or  $\text{CeCl}_3$ ) and sodium triphosphate (sodium tripolyphosphate, Natpp:  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) mixed solution at  $100^\circ\text{C}$  for 18 h. The ellipsoidal secondary particles with ca. 100~150 nm in length composing by aggregation of small ellipsoidal primary particles with ca. 20 nm in length were produced at atomic ratio of  $\text{Ti}/(\text{Ca}+\text{Ti})$  [ $X_{\text{Ti}} \leq 0.2$ ]. The *in-situ* IR spectra of these TiHap particles exhibited very small bulk  $\text{OH}^-$  band at  $3570 \text{ cm}^{-1}$ . This result indicated that the TiHap particles were produced by aggregation mechanism and  $\text{OH}^-$  ions along with *c*-axis in the poorly crystallized primary particles were disordered. The diffuse reflectance UV spectra of TiHap particles revealed that these particles have a UV absorption property, especially produced at  $X_{\text{Ti}}=0.1$ . The morphology of the particles produced with  $\text{CeCl}_3$  was changed to rod-like with ca. 50~100 nm in width and 100~300 nm in length at  $0.1 \leq X_{\text{Ce}} \leq 0.2$ . Furthermore, particle shape varied to needle-like at  $0.4 \leq X_{\text{Ce}} \leq 0.8$  and finally fine spherical particles with 5~10 nm in diameter were precipitated at  $X_{\text{Ce}}=1.0$ . The XRD patterns of the particles indicated that highly crystallized pure CeHap particles are produced at  $X_{\text{Ce}} \leq 0.2$ . On the contrary, the needle-like and very fine spherical particles precipitated at  $X_{\text{Ce}}=0.4\sim 1.0$  were identified as  $\text{CePO}_4$ . The time resolved TEM and XRD measurements suggested that the rod-like large CeHap particles are produced by the Ostwald ripening mechanism. The diffuse reflectance UV measurement indicated that CeHap particles have a UV absorption property, especially produced at  $X_{\text{Ce}}=0.15$ .

## 1. 緒言

我々はこれまでに、単分散コロイド粒子は非常に微細なクラスター粒子が集合して生成する、いわゆる凝集機構によることを明らかにしてきた<sup>1-2)</sup>。そこで、このように微細な一次粒子の凝集速度をコントロール出来れば、得られる粒子の形態と大きさを任意にコントロールすることが出来るものと期待される。今回取り上げる無機粒子は金属リン酸塩の1つであるリン酸カルシウムで、生体親和性の高い物質として古くから知られているカルシウムヒドロキシアパタイト (CaHap) である。これは人工骨、人工歯根等の他に触媒あるいは吸着剤などに使われているバイオセラミックスである。近年我々は、Tiや軽ならびに重希土類元素をドーブしたCaHap粒子の調製に成功し、これが強い紫外線吸収能を有するを見出している<sup>3-5)</sup>。しかし、それらの粒子の合成はオルトリン酸またはオルトリン酸塩をリン酸源として用いてきたため、反応速度が大変速く、凝集機構による粒子のモルフォロジーを制御する事は出来なかった。今回、縮合リン酸塩の加熱加水分解法を用いて、反応速度を制御し形態を制御したTiやCeをドーブした紫外線吸収能を有し生体に優しいCaHap白色顔料粒子の合

成を目指した。

## 2. 実験

今回はドーブする元素としてTiならびにCeを検討した。粒子の調製は、 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Ti}^{4+}$ を総量10mM、原子比 $X_{\text{Ti}}=\text{Ti}/(\text{Ca}+\text{Ti})=0\sim 1.0$ になるように $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{TiCl}_4$ を脱炭酸水に溶解し、さらにトリポリリン酸ナトリウム (NaTPP;  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ : 以下TPPと略記する)の濃度が1mMになるように調整した水溶液20mLを、テフロンキャップ付き試験管中で $100^\circ\text{C}$ 、18時間熟成して行った。ここで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液は使用前にミリポアフィルターでろ過したものを用いた。一方Ceの場合は、 $\text{CeCl}_3$ を用いて、 $X_{\text{Ce}}=\text{Ce}/(\text{Ca}+\text{Ce})=0\sim 1.0$ の範囲で、その他の条件はTiと同様にして行った。また、反応前後の溶液のpHを室温で測定した。得られた粒子はミリポア水で十分にろ過、洗浄を行い空气中 $40^\circ\text{C}$ で乾燥した。粒子のキャラクタリゼーションは、TEM、XRD、TG-DTA、FTIR、 $\text{N}_2$ および $\text{H}_2\text{O}$ 分子吸着測定から行った。また粒子ならびに反応溶液中のCa、Ti、CeとPの濃度はICP-AESによって測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. Ti添加系について

Fig. 1に様々な $X_{\text{Ti}}$ で得られた粒子のTEM写真を示した。 $X_{\text{Ti}}=0$ では前報<sup>6)</sup>と同様に約20nm程度の楕円体形一次粒子が凝集して約100nm程度の楕円体形二次粒子が得られた。 $X_{\text{Ti}}$ の増加とともに、0.2まで一次、二次粒子の大きさは大きく変化しないものの、0.4以上では大変微細な粒子へと変化した。Fig. 1中の左下にある数字は、溶液の反応



Preparation and Characterization of Calcium Hydroxyapatite Particles with UV Absorption Property From Forced Hydrolysis Reaction

Kazuhiko Kandori

School of Chemistry, Osaka University of Education

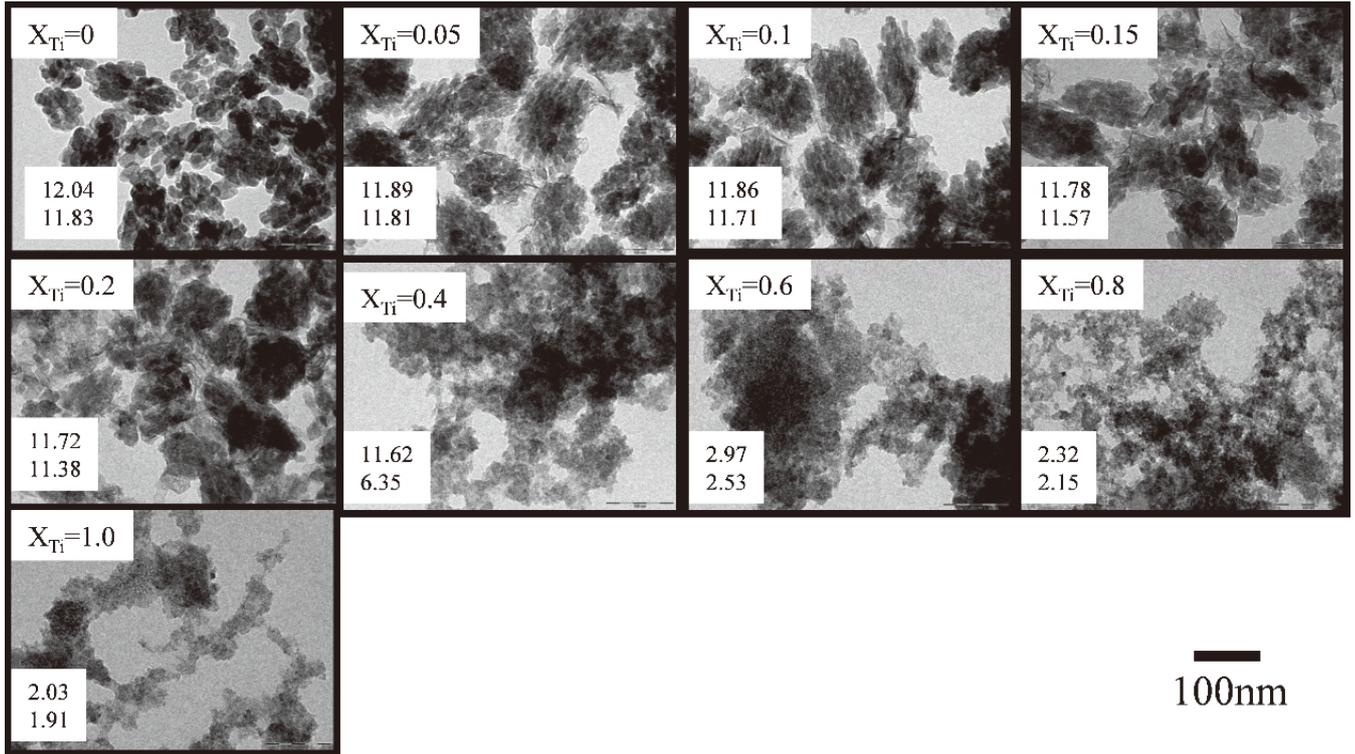
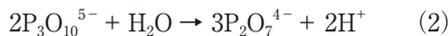


Fig. 1 TEM micrographs of the particles produced at various  $X_{Ti}$  values. The upper and lower values in the picture represent pH values before and after the reaction, respectively.

前(上段)と反応後(下段)の溶液のpHである。TPPの加水分解は以下の式(1)、(2)で表されるように、 $H^+$ が生成する。



したがって、反応後のpHが低下していることから、TPPは加水分解したものと考えられた。Fig. 2は、 $X_{Ti}$ が0.2までの一次、二次粒子の平均短軸長と長軸長を $X_{Ti}$ に対してプロットしたものである。TEMでも見られた様に、 $X_{Ti}=0.2$ まで大きな変化は見られず、一次粒子の凝集体であることが分かった。

Fig. 3 (a) には、様々な $X_{Ti}$ で得られた粒子のXRDパターンを示した。 $X_{Ti}=0 \sim 0.4$ ではHapに特有な回折パターンのみが得られているが、 $X_{Ti}=0.4$ ではその強度は大変弱くなった。この結果から、 $X_{Ti}=0 \sim 0.4$ ではCaHapのCa原子の一部がTi原子に置換したチタンアパタイト(TiHap)が生成したことが分かった。また、 $X_{Ti}=1.0$ ではアナターゼ型の $TiO_2$ の回折パターンが得られているが、その回折パターンはブロードで、粒子の結晶性は低いことが示唆された。この結果は、TEM写真で粒子が5 nm程度の非常に小さなものであることと良く対応している。 $X_{Ti}=0 \sim 0.2$ で得られたTiHap粒子について、(002)面と(300)面からScherrerの方法で結晶子径を求め、Fig. 2中に破線( $\Delta$ 、 $\blacktriangle$ )

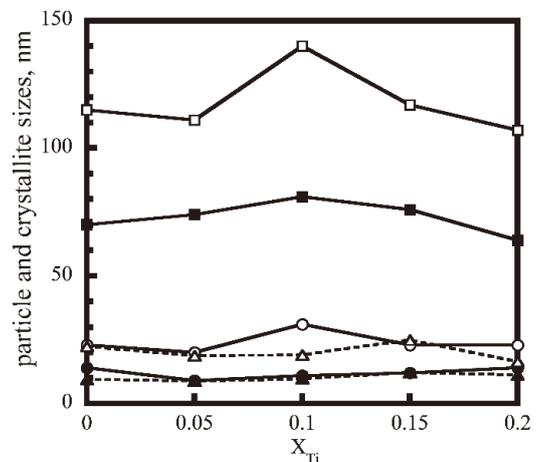


Fig. 2 Particle and crystallite sizes of the particles produced at various  $X_{Ti}$  values. The particle lengths ( $\square$ ,  $\circ$ ) and widths ( $\blacksquare$ ,  $\bullet$ ), respectively. The symbols ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ) and ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) are the results from secondary and primary particles, respectively. The crystallite sizes from (002) ( $\Delta$ ) and (300) ( $\blacktriangle$ ) faces are also plotted by dotted lines.

で示した。(002)、(300)面はそれぞれ $c$ 軸方向、 $a$ ,  $b$ 軸方向を代表している。この図より、(002)、(300)面から得られた結晶子径は一次粒子の長軸長、短軸長と良く一致している。このことは、楕円体のTiHap一次粒子は単結晶であることを意味している。このことから、単結晶の一次粒子が凝集して楕円体の二次粒子となってTiHap粒子が生成していることが分かった。

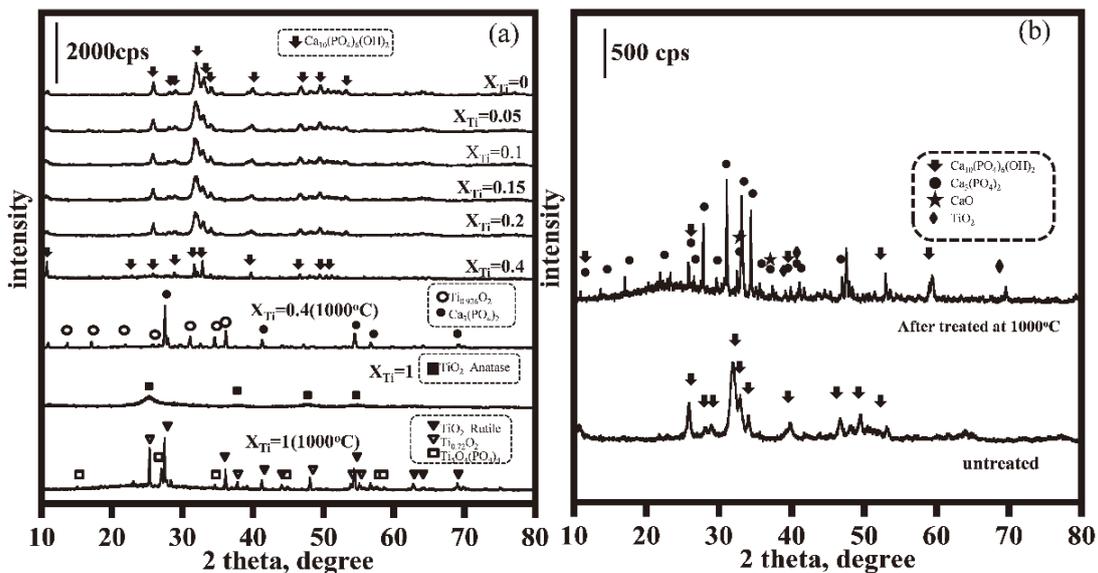


Fig. 3 (a) XRD patterns of the particles produced at various  $X_{Ti}$  values together with those after treated at 1000°C for 2h on the particles produced at  $X_{Ti} = 0.4$  and 1.0. (b) XRD patterns of the particles produced at  $X_{Ti} = 0.15$  before and after treated at 1000°C for 2h.

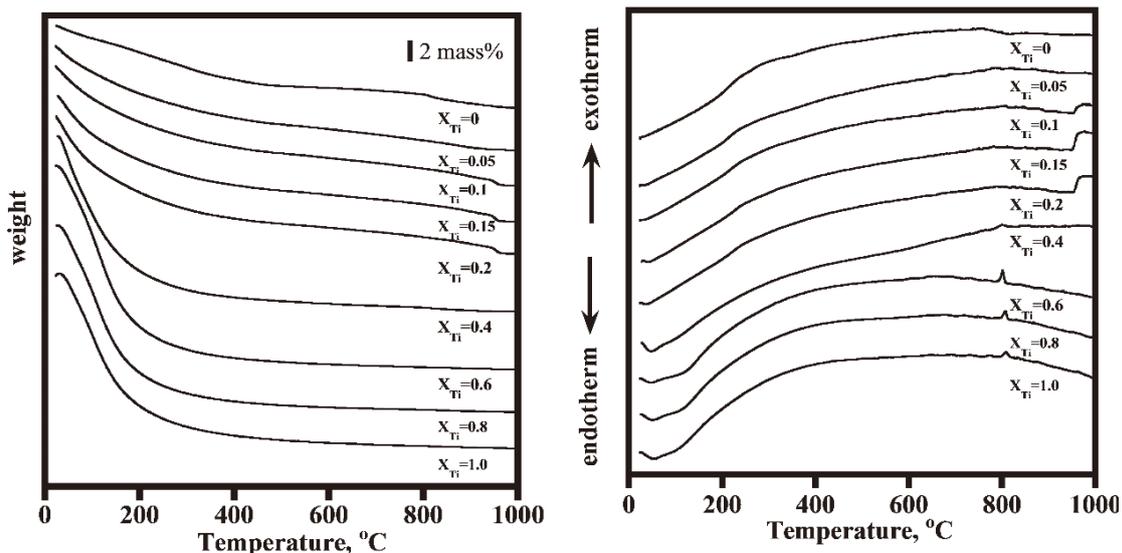


Fig. 4 TG-DTA curves of the particles produced at various  $X_{Ti}$  values.

Fig. 4には、様々な $X_{Ti}$ で得られた粒子のTG-DTA曲線を示した。 $X_{Ti}=0 \sim 0.2$ のTiHap粒子では室温から400°Cまでの結晶水・結合水の脱離によるTGの減量は小さかった。また、 $X_{Ti}=0 \sim 0.05$ では800°C付近からTGに減量とDTAに吸熱ピークが現れていた。一方、 $X_{Ti}=0.1 \sim 0.2$ では950°CにTGの減量とDTAに吸熱ピークが見られた。Fig. 3 (b)には、 $X_{Ti}=0.15$ で得られた粒子と、さらにその粒子を1000°Cで2時間処理した粒子のXRDパターンを示した。非加熱ではHapに由来するパターンのみが見られるが、加熱処理した粒子では、Hapの他に、 $Ca_3(PO_4)_2$ 、CaO、 $TiO_2$ のパターンが現れていた。この結果は、TiHapの主成分であるCaHapにおいて次式の反応が起こったこ

とを示唆している。



すなわち、Fig. 4のDTA曲線において800~950°Cで現れた吸熱ピークは、 $H_2O$ の脱離によるものであることが分かった。 $X_{Ti}=0.4 \sim 1.0$ では、粒子の微細化にともなって、400°Cまでの吸着水の脱離にともなうTGの大きな減量と800°C付近に $TiO_2$ への結晶化にともなう発熱ピークが見られた。Fig. 3 (a)には $X_{Ti}=0.4$ と1.0で得られた粒子を1000°Cで2時間処理したもののパターンも示した。このように、いずれも $Ti_{0.936}O_2$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Ti_{0.72}O_2$ 、 $Ti_5O_4(PO_4)_4$

等の結晶相<sup>8)</sup>が確認でき、DTAの結果と良く対応した。

Table 1 には、ICP - AESで分析した粒子中の金属元素の濃度をまとめた。CaとPの濃度はいずれも理論値よりも小さく、特にPにおいてその傾向は強く見られた。このことは、PがTPPの加水分解から生成するため、どうしても低くなっているものと考えられた。また、CaとPは $X_{Ti}$ の増加とともにいずれも低下していた。これは、TiがTPPの加水分解を阻害したためと考えられる。粒子中の $X_{Ti}$ の値は、出発溶液組成のそれよりも大きかった。 $X_{Ti}=0.15$ で得られた粒子を1000℃で処理した後 $TiO_2$ が生成したことから、非晶質な $TiO_2$ が含まれているため、 $X_{Ti}$ の値が高くなったと考えられる。(Ca+Ti)/Pの値も化学量論比である1.67よりも高い。これは、いずれもTPPの加水分解が生じにくいいため、粒子内へのPの取り込みが少ないからと考えられる。

Fig. 5 には、100℃で前処理した粒子の $N_2$ ならびに $H_2O$ 分子吸着実験から求めた比表面積(それぞれ $S_N$ ,  $S_w$ と略記する)とその比( $S_w/S_N$ )を示した。 $S_N$ 値は $X_{Ti}=0$ で $80\text{ m}^2/\text{g}$ であり、 $S=6/Dp$ の式で球状粒子の直径 $D=20\text{ nm}$ 、密度 $\rho=3.16\text{ g/cm}^3$ と仮定して算出した $S$ 値 $95\text{ m}^2/\text{g}$ と良く一致していた。このことは、一次粒子が二次粒子の中でルーズ

に凝集していることを示唆している。 $S_N$ は $X_{Ti}\geq 0.4$ で突然大きく上昇し、 $X_{Ti}=1.0$ では $400\text{ m}^2/\text{g}$ となる。この $S_N$ の増加も、粒子の微細化によるものである。同様な傾向は $S_w$ においても見られた。したがって、 $S_w/S_N$ 比もほぼ1前後と水分子選択吸着性は見られなかった。

Fig. 6 (a) には $X_{Ti}=0\sim 0.2$ で得られたTiHap粒子のセルフサポーティング法で測定した*in-situ* IRスペクトルを示した。 $X_{Ti}=0$ には内部 $OH^-$ イオンの吸収が $3570\text{ cm}^{-1}$ に現れ、 $3650\text{ cm}^{-1}$ にわずかに表面P-OHの吸収が見られた。これらは、石川らが報告している $3659, 3673, 3682\text{ cm}^{-1}$ に現れる表面P-OHの1つが現れているものと思われる<sup>7)</sup>。 $X_{Ti}$ が増加すると $3570\text{ cm}^{-1}$ の吸収は弱くなり、表面P-OHの吸収は $3674\text{ cm}^{-1}$ に現れるようになった。これらの結果は、一次粒子が小さくc軸方向への $OH^-$ イオンの配向性が非常に低下するとともに、表面P-OHの状態も大きく変化していることを表している。 $X_{Ti}\geq 0.1$ のサンプルではわずかに $3737\text{ cm}^{-1}$ に表面Ti-OHの吸収が現れ、Ti原子のドーピングが確認できる。

我々は前報で、TiHapが600℃で熱処理することで、強い光触媒性を発現するのは、Tiドーピングによるトンネル構造の拡張や電場の変化によって摂動を受けた新たな内部

Table 1 Results of elemental analysis for the TiHap particles produced at  $X_{Ti}=0\sim 0.2$ .

$X_{Ti}$ in solution	Ca (mmol/g)	P (mmol/g)	Ti (mmol/g)	$X_{Ti}$ in particle	(Ca+Ti)/P in particle
0	9.646	5.384	0	0	1.79
0.05	8.850	4.675	0.716	0.08	2.05
0.10	8.356	4.305	1.376	0.14	2.26
0.15	7.656	3.961	1.898	0.20	2.41
0.20	7.449	3.964	2.354	0.24	2.65
	9.954 <sup>1)</sup>	5.972 <sup>1)</sup>			1.67 <sup>1)</sup>

1) The values represent the theoretical value.

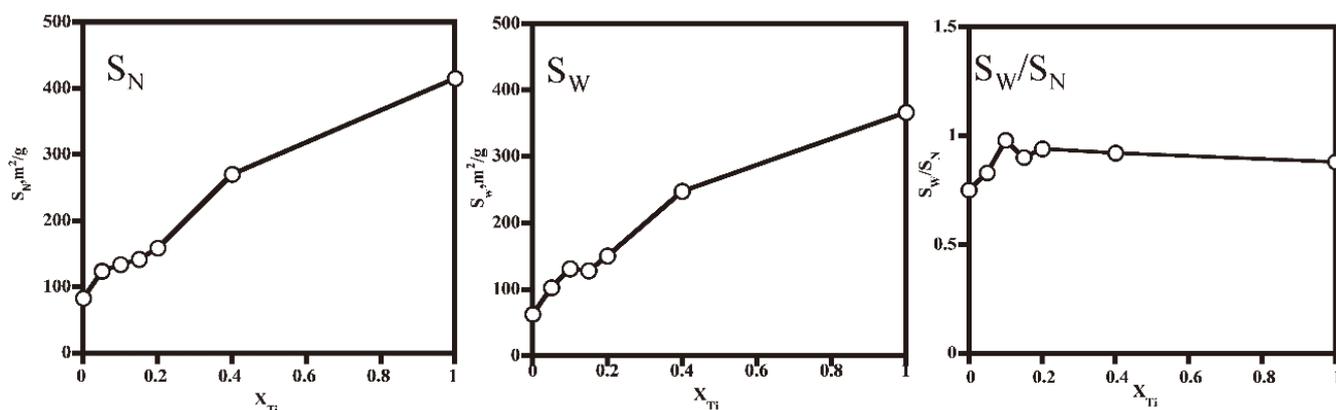


Fig. 5 Specific surface area of the particles produced at various  $X_{Ti}$  values measured by  $N_2$  ( $S_N$ ) and  $H_2O$  ( $S_w$ ) adsorption experiments and their ratios.

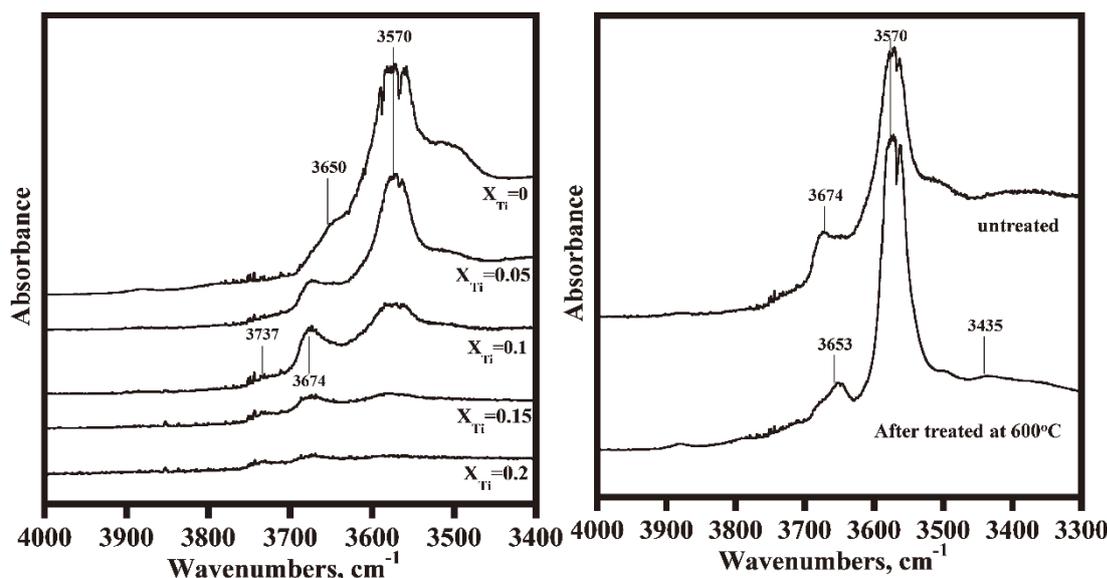


Fig. 6 (a) *In-situ* IR spectra of the TiHap particles produced at  $X_{Ti}=0 \sim 0.2$  and (b) *in-situ* IR spectra of the TiHap particle precipitated at  $X_{Ti} = 0.15$  before and after treated at  $600^{\circ}\text{C}$  for 2h.

OH<sup>-</sup>イオンが生成するためであると報告した<sup>10)</sup>。そこで、その点を明らかにする目的で、 $X_{Ti}=0.05$ で得られた粒子を $600^{\circ}\text{C}$ で2時間熱処理した粒子の*in-situ* IRスペクトルを測定し、Fig. 6 (b)に示した。確かに、前報と同様に $3435\text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークが出現したが、その強度は大変小さい。これは、一次粒子が小さいため、非加熱粒子においてもすでに内部OH<sup>-</sup>イオンの吸収が小さく、熱処理による効果が現れにくいと思われる。

さらに、 $X_{Ti}=0 \sim 0.2$ で得られたTiHap粒子の紫外線吸収能を調べるため、拡散反射UV測定を行った。その結果をFig. 7に示した。Ti原子を全く含まないCaHap ( $X_{Ti}=0$ )では全く吸収が見られないが、 $X_{Ti} \geq 0.05$ のサンプルでは、いずれも240–380 nmに $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ の電荷移動による吸収が現れ、特に $X_{Ti}=0.1$ のサンプルでは他の粒子の2倍の吸収が見られた。また、その吸収端波長からバンドギャップを見積もったところ、3.9–4.1 eVであった。これらのことから、今回得られたTiHap粒子の内、 $X_{Ti}=0.1$ のサンプルが最も高い紫外線吸収能を有することが分かった。

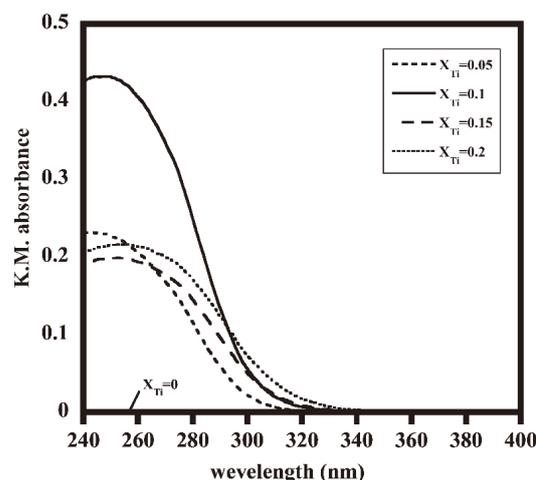


Fig. 7 Diffuse reflectance UV spectra of the TiHap particles produced at  $X_{Ti}=0 \sim 0.2$ .

分解したものと考えられた。

Fig. 9には、様々な $X_{Ce}$ で得られた粒子のXRDパターンを示した。 $X_{Ce}=0 \sim 0.2$ ではHapに特有な回折パターンのみが得られているが、 $X_{Ce}=0.4$ 以上では $\text{CePO}_4$ の回折パターンが表れ、その強度は $X_{Ce}$ の増加とともに強くシャープになった。この結果から、 $X_{Ce}=0 \sim 0.2$ ではCaHapのCa原子の一部がCe原子に置換したセリウムアパタイト (CeHap) が生成し、 $X_{Ce}=0.4 \sim 1.0$ では $\text{CePO}_4$ が生成することが分かった。この結果は、TEM写真で板状粒子がCeHap、棒状粒子ならびに微細粒子が $\text{CePO}_4$ であることを示唆している。前回の中間報告で $X_{Ti}$ が0.6以上で $\text{TiO}_2$ (アナターゼ型)が生成したのに対して、今回 $\text{CePO}_4$ が生成したのは、Ceイオンが3価であり、 $\text{PO}_4^{3-}$ イオンと反応し易いためと考えられる。すなわち、TiとCeイオンの価数の

### 3. 2. Ce添加系について

Fig. 8に様々な $X_{Ti}$ で得られた粒子のTEM写真を示した。 $X_{Ce}=0$ では前報<sup>7)</sup>と同様に約20 nm程度の楕円体形一次粒子が凝集して約100 nm程度の楕円体形二次粒子が得られた。 $X_{Ce}$ の増加とともに、0.2まで板状粒子となり大きさも大きくなった。さらに $X_{Ce}$ が0.4以上では細長い棒状粒子へと変化し、 $X_{Ce} = 1.0$ では大変微細な粒子へと変化した。なお、 $X_{Ce}$ が0.2までの大きな板状粒子にも一部 $X_{Ce} = 1.0$ で見られる小さな粒子が存在した(図中矢印)。Fig. 8中に示した反応後のpHが低下していることから、TPPは加水

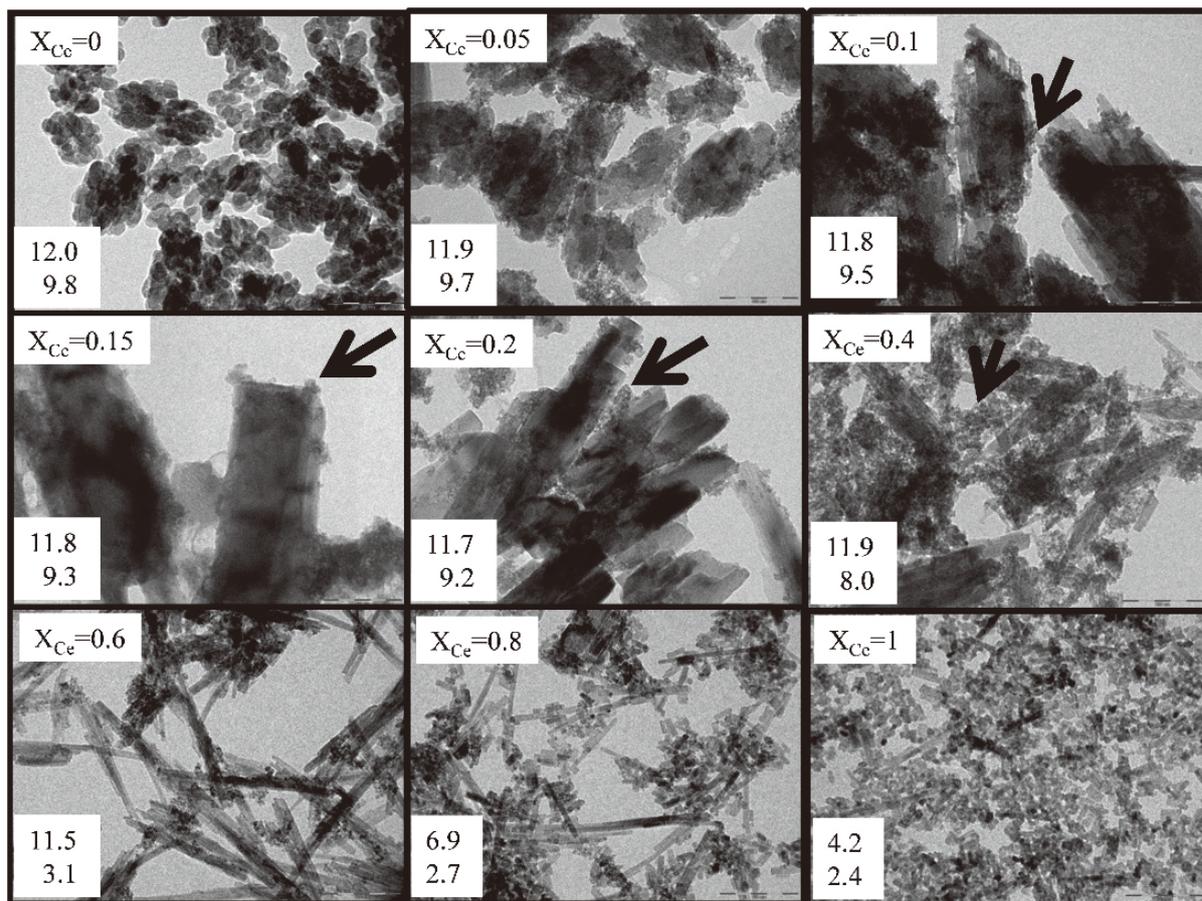


Fig. 8 TEM micrographs of the particles produced at various X<sub>Ce</sub> values. The upper and lower values in the picture represent pH values before and after the reaction, respectively.

100 nm

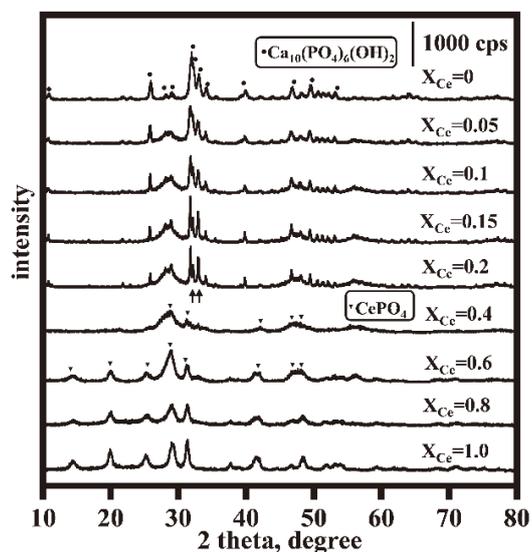


Fig. 9 XRD patterns of the particles produced at various X<sub>Ce</sub> values.

Table 2 Results of elemental analysis and crystal form of the particles produced at various X<sub>Ce</sub> values.

X <sub>Ce</sub> in solution	Ca (mmol/g)	P (mmol/g)	Ce (mmol/g)	X <sub>Ce</sub> in particle	(Ca+Ce)/P in particle	Crystal formula
0	9.646*	5.384†	0	0	1.79	CaCeHap
0.05	7.536*	4.239†	0.676	0.09	1.94	CaCeHap
0.10	6.439*	3.651†	1.194	0.16	2.09	CaCeHap
0.15	6.284*	3.095†	1.686	0.21	2.58	CaCeHap
0.20	5.955*	2.859†	1.928	0.24	2.76	CaCeHap
0.40	0	2.333	3.372	—	1.44	CePO <sub>4</sub>
0.60	0	2.153	3.540	—	1.64	CePO <sub>4</sub> ·0.4H <sub>2</sub> O
0.80	0	2.961	3.750	—	1.26	CePO <sub>4</sub> ·0.4H <sub>2</sub> O
1	0	3.714	3.832	—	1.03	CePO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O

9.954\* 5.972\* 1.67\*

\*Theoretical value of Hap

違いが大きく影響したものと考えられる。

Table 2には、ICP - AESで分析した粒子中の金属元素の濃度をまとめた。CaとPの濃度はいずれも理論値よりも小さく、特にPにおいてその傾向は強く見られた。これ

は、PがTPPの加水分解から生成するため、低くなったものと考えられる。この点は前報のTiHapと全く同様である<sup>6)</sup>。また、CaとPはX<sub>Ce</sub>の増加とともにいずれも低下していた。これは、CeがTPPの加水分解を阻害したため

と考えられる。粒子中の  $X_{Ce}$  の値は、出発溶液組成のそれよりも大きかった。(Ca+Ti)/Pの値も化学量論比である1.67よりも高い。これは、Ti添加系と同様に、いずれもTPPの加水分解が生じにくいいため、粒子内へのPの取り込みが少ないからと考えられる。

Fig. 10には  $X_{Ti}=0 \sim 1.0$  で得られたCeHapならびに  $CePO_4$  粒子のセルフサポータリング法で測定した *in-situ* IRスペクトルを示した。 $X_{Ce}=0$ には内部  $OH^-$  イオンの吸収が  $3570\text{ cm}^{-1}$  に現れ、 $3648\text{ cm}^{-1}$  にわずかに表面  $P-OH$  の吸収が見られた。これらは、石川らが報告している  $3659, 3673, 3682\text{ cm}^{-1}$  に現れる表面  $P-OH$  の1つが現れているものと思われる<sup>7)</sup>。 $X_{Ce}$ が増加すると  $3570\text{ cm}^{-1}$  の吸収は弱くなり、 $X_{Ce} \geq 0.6$  で生成した  $CePO_4$  粒子では消失し、表面  $P-OH$  の吸収が  $3637 \sim 3669\text{ cm}^{-1}$  に現れるようになった。これらの結果は、一次粒子が小さく  $c$  軸方向への  $OH^-$  イオンの配向性が非常に低下するとともに、表面  $P-OH$  の状態も大きく変化していることを表している。

さらに、 $X_{Ce}=0 \sim 0.2$  で得られたCeHap粒子の紫外線吸収能を調べるため、拡散反射UV測定を行った。その結果をFig. 11に示した。Ce原子を全く含まないCaHap( $X_{Ce}=0$ )では全く吸収が見られないが、 $X_{Ce} \geq 0.05$  のサンプルでは、いずれも  $240 - 400\text{ nm}$  に  $O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$  の電荷移動による吸収が現れ、特に  $X_{Ce}=0.15$  のサンプルで最も強い吸収が見られた。また、その吸収端波長からバンドギャップを見積もったところ、 $3.2 \sim 3.3\text{ eV}$  であった。これらのバンドギャップはTiHapの  $3.9 \sim 4.1\text{ eV}$  と比較すると少し低いが、CeHap粒子もかなり高い紫外線吸収能を有することが分かった。一方、 $X_{Ce} \geq 0.4$  の  $CePO_4$  粒子では吸光度は0.1以下となり、ほとんど紫外線吸収能が無いことがわかった。

謝 辞

本研究の遂行にあたりコスメトロジー研究振興財団よりご支援いただきましたことを深く感謝申し上げます。

(引用文献)

- 1) Kandori K, in "Surface and Colloid Science, Second Edition" Auther Hubbert ed., Taylor & Francis: New York, 2006; 4, pp. 3126 - 3138.
- 2) 球状金属リン酸塩粒子のサイズ制御とそのキャラクターゼーション, 色材, **72**, 301(1999).
- 3) Wakamura M, Hashimoto K, Watanabe T, Photocatalysis by calcium hydroxyapatite modified with Ti(IV): albumin decomposition and bacterial effect, Langmuir **19**, 3428-3431, 2003.
- 4) Yasukawa A, Goto K, Tanaka H and Kandori K, Preparation and structure of calcium hydroxyapatite substituted with light rare earth ions, Colloids and

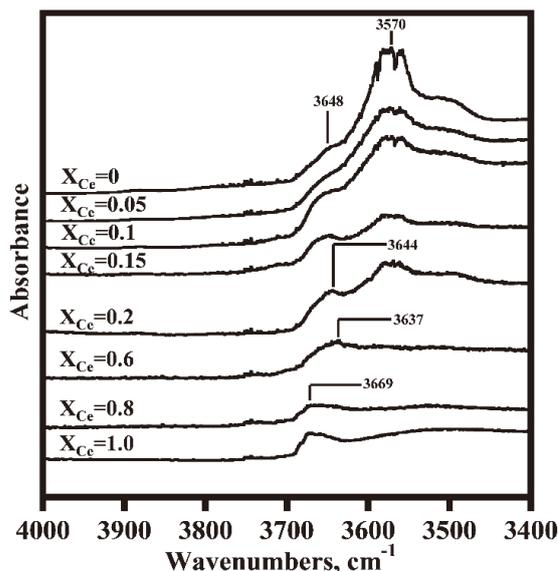


Fig. 10 *In-situ* IR spectra of the particles produced at various  $X_{Ce}$  values.

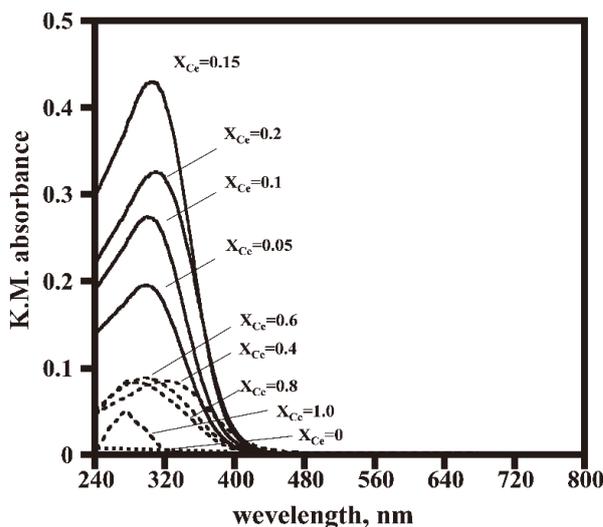


Fig. 11 Diffuse reflectance UV spectra of the particles produced at various  $X_{Ce}$  values.

Surfaces A., 393, 53-59, 2012.

- 5) Yasukawa A, Kandori K, Tanaka H and Goto K, Preparation and structure of calcium hydroxyapatite substituted with heavy rare earth ions, Materials Research Bulletin, **47**, 1257-1263, 2012.
- 6) Kandori K, and Matsui M, Preparation and characterization of calcium hydroxyapatite from forced hydrolysis of  $Ca(OH)_2$ -Triphosphate-HCl Mixed Solution, Phosphorus Research Bulletin, **28**, 37-44 (2013).
- 7) Ishikawa T, Wakamura M, Kondo S, Surface characterization of calcium hydroxylapatite by Fourier Transform Infrared spectroscopy, Langmuir, **5**, 140-144, 1989.