

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	チタンドーブヒドロキシアパタイト光触媒の開発と応用
Title(English)	Development and Application of Titanium-doped Hydroxyapatite Photocatalyst
著者(和文)	若村正人
Author(English)	Masato Wakamura
出典(和文)	学位; 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4099号, 授与年月日:2014年5月31日, 学位の種類:論文博士, 審査員:中島 章,鶴見 敬章,田中 順三,坂井 悦郎,松下 祥子,渡部 俊也
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4099号, Conferred date:2014/5/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(論文博士)

## 論 文 要 旨 (和文2000字程度)

(Summary)

報告番号	乙 第 号	氏 名	若村 正人
<p>( 要 旨 )</p> <p>カルシウムヒドロキシアパタイト(<math>\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2</math>、以下CaHAP)は、人間の歯や骨のような生体硬組織の主成分であり、各種遷移金属イオンと容易にイオン交換することが可能で、様々な物性を付与することができる。またウイルスや菌などのタンパク質(有機物)を吸着する能力に優れ、人工骨、人工歯などの医用材料をはじめとして、吸着剤、化学センサー、イオン交換体、触媒など様々な分野への応用が検討されている。一方光触媒は、環境浄化技術として幅広く応用され、主に酸化チタンが使用されている。しかしながら酸化チタンは、ウイルスや菌などの有機物を吸着する能力が必ずしも十分ではないため、空気浄化フィルターへの応用では、活性炭などの吸着剤を併用したり、酸化チタン表面に多孔質CaHAPをコーティングするなどして抗菌性能や有機物分解効率の向上が試みられてきた。吸着剤を併用する手法は、吸着性能が高すぎると分解対象物である有機物の光触媒材料表面への拡散が阻害され、またCaHAPをコーティングする手法は、コーティング量の増大に伴い光触媒材料表面の露出部分が減少する。このため、これらの従来技術はいずれも分解効率の向上に限界があった。本研究ではCaHAPのイオン交換性能に着目し、有機物に対する優れた吸着特性を損なうことなく、それ自体が光触媒活性を有するこれまでにない新規なヒドロキシアパタイト(HAP)を開発し、その特性を評価するとともに、実用材料としての可能性について検討した。本論文は8章からなり、以下に各章の概要を示す。</p> <p>第1章「緒言」では、HAPについてコロイド界面化学の観点から概説し、また酸化チタン光触媒の研究の歴史、特に活性向上や環境浄化への取り組みについて概要を述べ、現在の技術的課題を明らかにして本研究の目的と方針を述べた。</p> <p>第2章「各種金属イオンで置換したHAPの合成とキャラクタリゼーション」では、2種類の方法(共沈法と浸漬法)を用いて様々なイオンで置換したHAPを合成し、その評価を行った。各種の分光学的手法や吸着法から、HAPのリン酸由来の表面水酸基(P-OH)への水の吸着には2つの異なる状態があること、二価遷移金属(<math>\text{Co}^{2+}</math>, <math>\text{Ni}^{2+}</math>, <math>\text{Cu}^{2+}</math>)イオンでイオン置換すると、P-OHの数が置換量の増大に伴い減少すること、粒子表面と内部の置換濃度は、合成方法とイオンに依存すること、三価遷移金属(<math>\text{Al}^{3+}</math>, <math>\text{La}^{3+}</math>, <math>\text{Fe}^{3+}</math>, <math>\text{Cr}^{3+}</math>)は、二価遷移金属に比べ、粒子成長が顕著になること等が明らかになった。</p> <p>第3章「チタンドープヒドロキシアパタイト粉末の合成と光触媒活性」では、水熱法を用いて、チタンイオン(<math>\text{Ti}^{4+}</math>)でイオン置換したHAP(Ti-HAP)を合成し、特性評価を行った。HAP中の<math>\text{Ca}^{2+}</math>と<math>\text{Ti}^{4+}</math>の置換比率(<math>X_{\text{Ti}}=\text{Ti}/(\text{Ca}+\text{Ti})</math>)は、合成時のチタン添加量がカルシウム比20%程度までは、<math>\text{Ca}^{2+}</math>と<math>\text{Ti}^{4+}</math>がほぼ同量(1:1)で置換し、30%を越えると、リン酸チタンの不定形アモルファス粒子と、粒子成長したTi-HAP粒子が混在した状態となること、これらの変化はアパタイト結晶の格子定数の変化と対応していることを明らかにした。<math>\text{Ti}^{4+}</math>の置換比率は粒子の内部よりも表面の方が低かった。また、Ti-HAPはアセトアルデヒドやアルブミンを吸着するとともに、紫外光の照射によりこれらを分解する特性を有することを明らかにした。</p> <p>第4章「チタンドープヒドロキシアパタイトのゾルゲル法による透明薄膜の作製」では、高い透過率を持つTi-HAP</p>			

薄膜をゾルゲル法で作製する方法について検討した。XPS、UV-VISスペクトルなどの分析結果から、作製したTi-HAP薄膜はTi-HAP粉末とほぼ同じ化学組成と光吸収を示すことが明らかになった。この透明Ti-HAP薄膜は光触媒活性を有し、メチレンブルーとイソプロピルアルコールを吸着分解するものの、酸化チタンのような光励起親水化反応は示さず、また屈折率も酸化チタンよりも小さいことを明らかにした。

第5章「チタンドープヒドロキシアパタイトの結晶構造と電子状態」では、Ti-HAPが光触媒活性を発現する機構について、計算科学的手法により検討した。その結果、HAPの構造中に存在する二種類のCa<sup>2+</sup>サイト (Ca-1:columner Ca, Ca-2:screw axis Ca)のうちTi<sup>4+</sup>が占める位置は主にCa-1のサイトである可能性が高いこと、その近くにはCa欠陥があること、Ti<sup>4+</sup>の3d軌道と、リン酸の酸素の2p軌道とが共有結合性の強い混成軌道を形成し、Ti-HAPの紫外線吸収をもたらすことを明らかにした。計算により得られたモデル結晶構造は、中性子線回折の結果とよく一致した。これらの結果に基づき、Ti-HAPの光励起モデルを提案し、実証した。

第6章「Cr<sup>3+</sup>イオンで交換したチタンドープヒドロキシアパタイトの合成と可視光下での光触媒活性」では、浸漬法を用いてCr<sup>3+</sup>でTi-HAPのCaをイオン交換し、その光触媒活性を評価した。浸漬液のCr<sup>3+</sup>濃度が10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>以上になると交換しきれないCr<sup>3+</sup>が粒子表面で水酸化クロム層を形成することを明らかにした。Cr<sup>3+</sup>をイオン交換したTi-HAPは、可視光下でアセトアルデヒドの分解し、二酸化炭素を発生させることを明らかにしている。可視光下で最も高い光触媒活性を与える浸漬液のCr<sup>3+</sup>濃度は10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>であり、これ以上になると光触媒活性力が低下することが明らかになった。

第7章「チタンドープヒドロキシアパタイトを用いた胡蝶蘭の軟腐病防除効果」では、Ti-HAPの吸着性能と抗菌効果の応用として、胡蝶蘭の軟腐病に対する防除効果について検討した。Ti-HAPの散布は、胡蝶蘭の軟腐病防除に関して顕著な効果が認められ、この材料の軟腐菌に対する吸着性能と抗菌効果が、実用レベルでも有効に作用することを明らかにした。

第8章「結言」では、各章での結果をまとめ、本研究論文の内容を総括した。また本研究で得られた知見から、新しい光触媒材料であるTi-HAPの今後の研究の展望を述べた。

(論文博士)

## 論 文 要 旨 ( 英 文 )

(300語程度)

報告番号	乙 第	号	氏 名	Masato Wakamura
<p>( 要 旨 )</p> <p>Synthetic calcium hydroxyapatite <math>\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2</math>, referred to as hydroxyapatite (CaHAP), doped with Ti(IV) ions by co-precipitation method. The photocatalytic activity of the modified CaHAP samples was examined by decomposition of acetaldehyde and albumin. From UV-VIS measurements, it was found that only the Ti(IV) modified CaHAP samples exhibited UV absorption. Also, photocatalytic studies revealed that Ti-doped samples can readily decompose acetaldehyde and albumin upon irradiation.</p> <p>The effect of Ti-substitution in CaHAP on the band gap of CaHAP was evaluated experimentally and theoretically using three samples, namely CaHAP, 10 mol% Ti substituted CaHAP (Ti-CaHAP) prepared by co-precipitation and commercially available anatase <math>\text{TiO}_2</math> photocatalytic powder. The experimentally obtained optical band gap energies of Ti-CaHAP, CaHAP and <math>\text{TiO}_2</math> powder measured by diffuse reflectance spectroscopy were 3.65 eV, 6 eV and 3.27 eV, respectively. Depending on the total energy evaluation and structure optimization by the first principle density functional calculation, the Ti position in the apatite structure was predicted to be at columnar Ca(I) sites, the sites with Ca(I) site deficiency. In Ti-CaHAP, Ti-3d orbitals hybridized with O-2p orbitals to form an internal state in the CaHAP band gap, causing absorption edge lowering of Ti-CaHAP. Moreover, acetaldehyde gas decomposition efficiency of Ti-CaHAP upon UV-VIS irradiation appeared to enhance compared with UV irradiation alone.</p> <p>Ti-CaHAP particles were treated with different concentrations of aqueous <math>\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}</math> solutions. The Cr(III)-doped Ti-CaHAP showed absorption peaks at 446 and 623 nm in the VIS range in addition to the UV absorption of charge transfer transition of <math>\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}</math>. The VIS</p>				

absorption peaks enhanced on raising the Cr(III) concentration. The photocatalytic decomposition of acetaldehyde into CO<sub>2</sub> over Cr(III)-doped Ti-CaHAP was detected under VIS irradiation.

In order to develop a control system for soft rot disease of Moth orchid caused by *Pectobacterium Carotovorum* subsp. *Carotovorum*, the effectness of Ti-CaHAP was evaluated by in vitro test and field test in a glass greenhouse. This study revealed that Ti-CaHAP has an antagonistic effect similar to pesticides due to photocatalytic activity of the material. Therefore, this material is expected to be useful as a new bio-control agent.