

新規光触媒 Ti ドープカルシウムヒドロキシアパタイトの構造解明 Structural Study of Ti-doped Calcium Hydroxyapatite as a novel photocatalyst

吉田直哉、尾形純、渡部俊也
Naoya Yoshida, Jun Ogata, Toshiya Watanabe

東京大学 国際・産学共同研究センター
CCR, The University of Tokyo

新規光触媒であるチタンドープアパタイト (TiHAP) の構造を明らかにするために、大型放射光施設 SPring-8 の BL13XU を使って、X 線回折測定を行った。試料は TiHAP およびリファレンスとしての CaHAP、TiO₂ の薄膜と、それぞれの粉末体である。これらについて、In-plane モードで 2θ スキャンを行って測定を行った。その結果、TiHAP 薄膜については結晶性を認めることができなかったが、粉末体での測定からはアパタイトの Ca サイトが Ti イオンで置換されていることを確認できた。

The crystal structures of thin film and powder of novel photocatalytic Ti-doped calcium hydroxyapatite (TiHAP) was investigated by in-plane x-ray diffraction technique. It was indicated that Ca in TiHAP powder was partially substituted with Ti ion, although TiHAP thin film showed no diffraction signals.

キーワード：光触媒、アパタイト、X 線回折

背景と研究目的： 近年環境浄化等の実用的観点から注目されている酸化チタンに代表される光触媒は、紫外光照射により吸着有機物等に対する強力な酸化（・還元）作用や光誘起親水化現象を示すが、これは主に酸化チタンの（光）半導体としての性質によるものと理解されている。一方で、我々のグループが発見し研究を行っているチタン導入アパタイト (TiHAP) 光触媒¹⁾ は、半導体ではなく絶縁体に分類されるべき化合物であるにも関わらず、酸化チタンに類似した光触媒作用（吸着有機物等に対する酸化作用）を示す。また酸化チタンとは異なり光誘起親水化しないこと、紫外光照射によりヒドロキシルラジカル等の酸化活性種が生じるが酸化チタンとは異なってその拡散が極めて弱い（ほとんど吸着・接触している物質にしか影響を及ぼさない）ことなどが明らかになっている。これまでの検討からチタンは酸化チタンとして混入しているわけではないことがわかっているため、これらの性質は、TiHAP の構造、特にその表面構造、によるものと考えられる。従って、その表面構造を明らかにすることで、酸化チタン等の光半導体型光触媒とは全く異なる光触媒系を構築できる可能性がある。

酸化チタン光触媒はこれまでに実用化されたほぼ唯一の光触媒であるが、いくつかの欠点が明らかとなっており、その欠点のために実用化が期待するように進んでいない面がある。ひとつには酸化分解力が強すぎるために

有機物（樹脂あるいは吸着剤）との複合化が難しいことが挙げられる。プラスチック基材に対してコーティングなどにより光触媒機能を付与したいとの産業上の要請が根強いが、基材を傷めないためには中間層を設けるなどの工夫とコストが必要であり、障害となっている。また酸化チタンそのものの吸着性が弱いことも知られており、表面積を増加させたり吸着剤との複合化によってある程度改善されてはいるものの本質的に希薄条件化（空気や水、土壌の浄化）での大量処理には向いていない。本研究の対象である TiHAP は、アパタイトのもつ吸着性を保持しており、しかも有機物との混和に障害が小さいために、補完的だが光触媒の応用に対して大きな役割が期待されている。先に述べたように TiHAP の表面構造を明らかとすることで、この酸化チタンにはない性質の起源を明らかにできる可能性があり、さらに実用上強力な新規光触媒を設計構築できる可能性がある。

実験： 用いたサンプルは、湿式コーティングによりガラス基板上に作製した厚さ 100-500 nm の TiHAP²⁾ およびリファレンスとしての CaHAP、TiO₂ の薄膜と、それぞれの粉末体である。薄膜サンプルは粉末と同様の焼成プロセス（500℃）を経ている（参考文献 1, 2）。X線回折は、いくつかの条件検討の末、In-plane モードで 2θ スキャンを行って測定を

行った。粉末サンプルについても、シリコン
グリースを塗ったガラス基板上に固定してや
ることで、薄膜と同様の測定を行った。

結果、および、考察： TiHAP 薄膜は、膜厚
にかかわらずアパタイトおよび酸化チタン
(アナターゼ・ルチル) の回折ピークは検出
されなかった。酸化チタン光触媒では結晶性
が重要な要素となっているが、TiHAP 薄膜に
はそのような酸化チタンが含まれていない
(含まれていたとしても活性がほとんどない
アモルファスである) ことが確認できた。これ
は、TiHAP 薄膜が酸化チタンの UV 吸収を
示さないこと²⁾ と矛盾しない。用いた TiHAP
薄膜は、2-プロパノール等の有機ガスの気相
分解およびメチレンブルー (付着物) 分解な
どの光触媒活性を示すが、酸化チタンとは異
なり結晶性の影響を受けない可能性が示唆さ
れる。

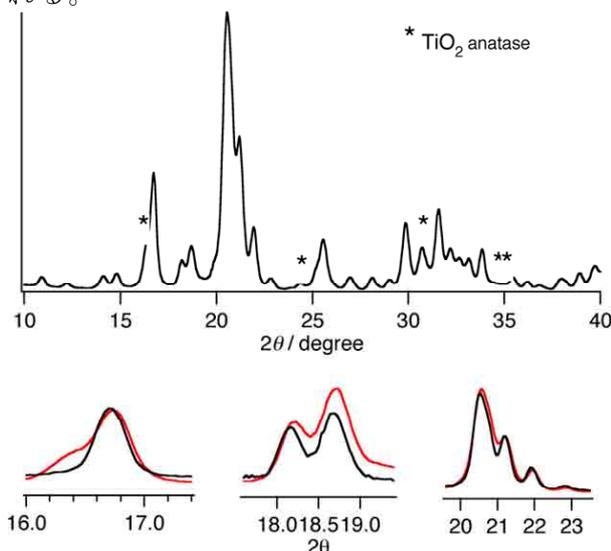


Fig. 1. Diffraction Pattern of TiHAP powder (upper) and significant peaks of TiHAP and CaHAP powders (lower, red line; TiHAP, black line; CaHAP).

図 1 に示したように、TiHAP の各回折ピーク
は、CaHAP と比較してシフトと形状変化が見
られた。特に 21°付近の変化は、Ni^{II} や Cr^{III}
等の金属イオンによる Ca イオンの置換で生
じる変化とほとんど同じであった³⁾。

CaHAP の Ca イオンが様々な金属イオンで置換
可能であることが古くからよく知られており、
共沈法 (Ca 塩と Ti 塩およびリン酸から直接沈
殿させる) と置換法 (CaHAP を希薄な Ti 塩水溶
液で処理し置換させる) のどちらからも同様の
化合物が得られることから支持されている。
CaHAP の結晶構造には 2 種類の Ca サイトがあり、

図 2 に示したこのうち columnar な Ca サイトが
置換されやすい。Ti イオンは Ca イオンの 10%
程度以下でしか安定して置換できないため (そ
れ以上の濃度では分相する; 価数とイオン半径
の問題と考えられる)、Ti イオン周りの構造に
関する情報を得ることは困難であるが、TiHAP
においても同様の置換が生じた結果、独特の光
触媒機能が発現していると考えられる。

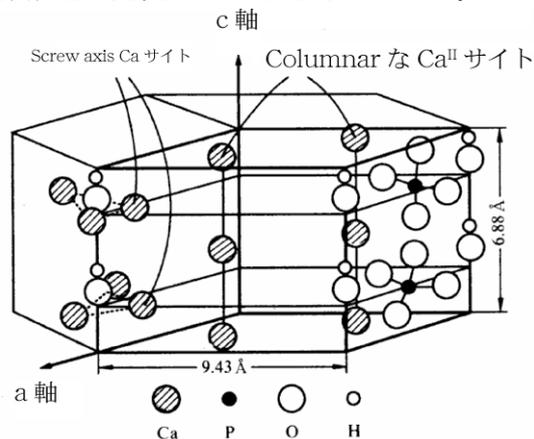


Fig. 2. Crystal structure of CaHAP.

今後の課題： 今回の結果からは、この置換
位置の特定および Ti^{III} に付随しているはずの
カウンターイオンに関する情報までは得るこ
とができなかったが、今回得られた粉末体の
データを精査するとともにさらに薄膜につい
てもデータを増やして行く必要がある。

TiHAP の光触媒機能を担っていると考えら
れる構造、特にその表面構造についてさらに
検討を重ねることにより、実用的な価値の高
い新規光触媒系を構築したい。そのために、
アモルファスである TiHAP 薄膜の表面構造
を明らかにするような実験を計画・遂行して、
光触媒機能発現と構造の関係を明らかにした
い。

参考文献

- 1) M. Wakamura, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Langmuir* 2003, 19, 3428-3431.
- 2) N. Yoshida, T. Ishida, C. Saiki, M. Wakamura, H. Ohsaki, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Chemistry Letters* 2005, (12), 1666-1667.
- 3) M. Wakamura, K. Kandori, T. Ishikawa, *Colloids Surf., A* 1998, 142, 107-116, and other references therein.