

# 光触媒TiアパタイトのCr,W添加による構造変化の解明

利用者 淡路直樹<sup>1</sup>、土井修一<sup>1</sup>、野村健二<sup>1</sup>、塚田峰春<sup>1</sup>、若村正人<sup>1</sup>、山本孝雄<sup>2</sup>  
 所属 <sup>1</sup>富士通研究所、<sup>2</sup>富士通(株)沼津工場

## 1. はじめに

新光触媒材料TiドープCaアパタイトにおいて、Tiの置換サイト及びCrやWなどの金属ドープに伴う結晶構造の変化を解明するために、JRR-3において、粉末中性子回折測定を行った。得られた回折データをもとに、Rietveld解析を行った結果、Tiイオンは、4fサイトのCaを置換している可能性が高いことが分かった。

## 2. 実験目的

新光触媒チタンドープカルシウムヒドロキシアパタイト(略称:Tiアパタイト)は、有機物を特異的に吸着する能力があるCaアパタイトCa<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>に、Tiイオンをドープしたものである。Tiアパタイトは、光を吸収して強い酸化分解力を持つヒドロキシラジカルを生成し、吸着した有機物を水と二酸化炭素にまで完全に酸化分解するため、抗菌マスクやエアコンのフィルターなど、環境材料として利用が進んでいる。また、この材料に微量のWやCrを添加することにより、光触媒活性作用を高めたり、光触媒効果に必要な波長を可視光領域に近づけたりすることが検討されている。Tiアパタイトの結晶構造については、これまでの分析によりCaアパタイトのCaの約1割がTiに置き換わっていると推定している。光半導体触媒の結晶構造は、伝導帯のバンドギャップ構造に影響を与え、光触媒のラジカル発生性能に直接関係するため重要である。しかし、X線回折においては、Tiアパタイトは軽元素が多く、CaとTiの原子番号が近いこと、精密な構造解析は難しかった。一方、中性子回折では、軽元素にも感度があり、Caの散乱長は正であるのに対し、Tiの散乱長は負であることから精密構造解析に適している。今回我々は、高分解能中性子粉末回折装置(HRPD)の測定から得られるデータについて、Rietveld法による精密結晶構造解析を行うことで、Tiの置換サイトを同定し、WやCrをドープすることにより引き起こされる結晶構造の変化を解明することを目的とした。

## 3. 実験方法

Tiアパタイトは、共沈法を用いてCaアパタイトから生成した[1]。生成したTiアパタイトに重水素置換処理を行い、測定試料としてTiアパタイト、WドープTiアパタイト及びCrドープTiアパタイトを準備した。また標準試料として、重水素置換処理を行ったCaアパタイトを準備した。準備した試料粉末を、直径15mmのバナジウム製試料容器に充填し、試料の中性子回折を測定した。中性子回折測定は、中性子の波長:1.82371 Å、コリメータ:Open、試料上流のスリット:15mm、2θ角度範囲:2.5~162.35°、角度ステップ:0.05°の各測定条件の下で行った。1試料あたり16~26時間の測定時間をかけることにより、5000カウント以上の中性子回折強度が得られた。

## 4. 研究成果

得られた中性子回折データをもとにRietveld解析を試みた。Rietveld解析用ソフトにはRIETAN-FP[2]を用いた。今回、Tiアパタイトの結晶構造として、図1に示すCaアパタイトの結晶構造(空間群:P 63/m, 格子定数:a=9.42Å, c=6.88Å)において、Aサイト(P 63/mの4fサイトのCa)がTiに置換された「モデルA」及び、Bサイト(P 63/mの6hサイトのCa)がTiに置換された「モデルB」という2つの構造モデルを仮定した。解析において、標準試料のCaアパタイトの回折データを用いて、各原子の分極座標、原子変位パラメータ及び重水素置換率などの結晶構造パラメータの最適化を行い、Tiアパタイトの構造パラメータの初期値とした。また、回折データには、アモルファス相からのバックグラウンド散乱が観測された。今回、バックグラウンドは、Sonnerveld-Visser法[4]により処理した。図2(a)及び(b)に、Tiアパタイトの中性子回折データについて、それぞれ2つのモデルでRietveld解析を行った結果を示す。図2の回折プロファイルは、アモルファス相のバックグラウンドを除去したプロファイルである。図2の解析結果から、Tiアパタイトの結晶構造モデルとして、モデルAの方がフィッティング後のR因子が小さいことから、ドープされたTiイオンは、図1のAサイトのCaを置換している可能性が高いことが分かった。このことから、Tiイオンが特定のCaサイトを優先的に置換することにより、光触媒効果が発現している可能性が考えられる。今後のTiアパタイトの解析において、2つのサイトのTi置換率をパラメータにした詳細な解析を行うことや、WやCrをドープした試料の解析により、WやCrのドープによる結晶構造の変化を明らかにする予定である。

## 5. 引用(参照)文献等

- [1] M.Wakamura, FUJITSU 59.2 (2008) 34
- [2] F.Izumi and T.Ikeda, Mater.Sci.Forum, 321-324 (2000) 198
- [3] K.Momma and F.Izumi, J. Appl. Crystallogr., 41 (2008) 653
- [4] E.J.Sonnerveld and J.W.Visser, J. Appl. Crystallogr., 8 (1975) 1

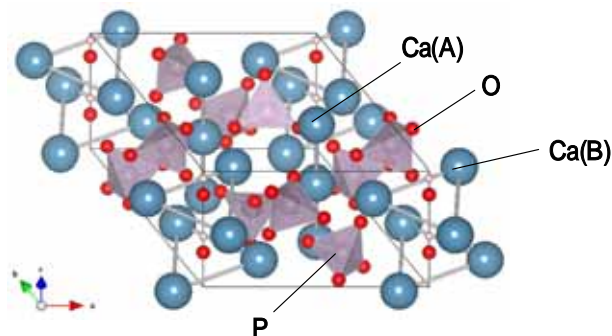


図1 Tiアパタイトの母相となるCaアパタイトの結晶構造。結晶構造の描画には、VESTA[3]を利用した。

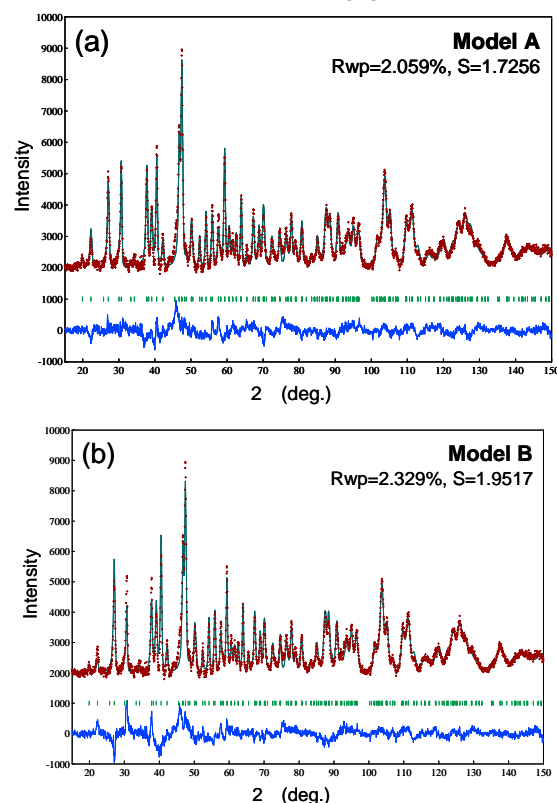


図2 中性子回折プロファイルのRietveld法による解析結果

# 光触媒TiアパタイトのCr, W添加による構造変化の解明

利用者 淡路直樹<sup>1</sup>、土井修一<sup>1</sup>、野村健二<sup>1</sup>、塚田峰春<sup>1</sup>、若村正人<sup>1</sup>、山本孝雄<sup>2</sup>  
 所属 <sup>1</sup>富士通研究所、<sup>2</sup>富士通(株)沼津工場

## 1. 要旨

新光触媒材料チタンアパタイトにおいて、結晶中のTiサイトを同定し、さらにCr,Wなどの金属元素のドーピングに伴う結晶構造の変化を解明するために、JRR-3において、粉末中性子回折実験を行った。得られた回折データをもとに、TiイオンがCaサイトに置換するモデルに基づいて、その置換率を構造パラメータとするRietveld解析を行った。その結果、Tiイオンは、4fサイト及び6hサイトのCaイオンを置換しており、4fサイトの置換率の方が高いことが分かった。

## 2. 実験目的

光触媒チタンアパタイト(以下、TiHAP)は、有機物を特異的に吸着する能力があるカルシウムヒドロキシアパタイトCa<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>(以下、CaHAP)に、Tiイオンをドーピングしたものである。TiHAPは、光を吸収して強い酸化分解力を持つヒドロキシラジカルを生成し、吸着した有機物を水と二酸化炭素にまで完全に酸化分解するため、抗菌マスクやエアコンのフィルターなど、環境材料としての利用が進んでいる。また、光触媒活性を高めるために、この材料に微量の金属元素を添加することにより、光触媒効果が発現する光波長を可視光領域に近づけることが研究されている。光半導体触媒の結晶構造は、伝導帯のバンドギャップ構造に影響を与え、光触媒のラジカル発生性能に直接関係する。TiHAPの結晶構造については、これまでの分析からCaHAPのCaの約1割がTiに置き換わっていると推定しているが、TiHAPは軽元素が多いためX線回折による精密な構造解析は難しく、その詳細はまだ良く分かっていない。一方、中性子回折は軽元素にも感度があり、特にCa原子の散乱長が正であるのに対し、Ti原子の散乱長は負であることから、TiHAPの精密構造解析に適していると考えられる。我々は、平成21年度に、JRR-3のHRPD装置を利用した粉末中性子回折実験を実施した。(課題番号10A-A120) その実験においては、粉末試料は重水置換処理を行ったものを利用したが、測定の結果、本材料に特異的な吸着性により、重水が試料粉末表面に多量に吸着し、逆にこれが粉末中性子回折プロファイルにアモルファス的なバックグラウンドを生じさせることが判明した。一方、比較のために荒く測定した通常試料の中性子回折プロファイルでは、バックグラウンドは低く、詳細なRietveld解析が可能であることが判明した。今回の実験では、重水置換処理を行っていない試料について、高精度の粉末中性子回折測定を行うことにより詳細なRietveld解析を可能にし、TiHAPの構造を解明することを目的としている。

## 3. 実験方法

TiHAPは、共沈法を用いてCaHAPから生成した[1]。測定試料としてTiHAP及びCrドーピングTiHAPを準備した。また、標準試料としてドーピング前のCaHAP粉末を準備した。すべての試料を650度で熱処理を行った。準備した試料粉末を直径15mm のバナジウム製試料容器に充填し、試料の中性子回折を測定した。中性子回折測定は、中性子の波長：1.82391 Å、コリメータ：Open、試料上流のスリット：15mm、2θ角度範囲：2.5~162.35°、角度ステップ：0.05°の各測定条件の下で行った。1試料あたり16~20時間の測定時間をかけることにより、5000カウント以上の中性子回折強度が得られた。

## 4. 実験結果

得られた中性子回折データをもとにRietveld解析を試みた。Rietveld解析にはRIETAN-FP[2]を用いた。図1にTiHAPの母相であるCaHAPの結晶構造(空間群：P6<sub>3</sub>/m, 格子定数：a=9.422Å, c=6.883Å)を示す。CaHAPの結晶構造中には、図中のCa(A)で示したcolumnar Caサイト(P6<sub>3</sub>/m - 4fサイト)と、Ca(B)で示したscrew-axis Caサイト(P6<sub>3</sub>/m - 6hサイト)の2つのCaサイトが存在する。今回、Rietveld解析において、TiHAP中のTiイオンは、上記の2つのサイトのCaイオンを置換するというモデルにより、それぞれのサイトの置換率を構造パラメータとしてフィッティングを実行した。構造パラメータの初期値は、標準試料のCaHAPの回折データを用いて最適化した、各原子の分極座標、原子変位パラメータを用いた。表1および図2に、TiHAPの中性子回折データのRietveld解析から得られた結果を示す。今回、重水置換を行っていない試料を用いることにより、前回の実験で得られた重水置換データよりも、フィッティングの収束が良くR因子も小さくなり、図2のように測定値を良く再現している。表1に示した解析結果から、TiHAP中のTiイオンはCa(A)とCa(B)の両方のサイトのCaイオンを置換しており、特にCa(A)サイトの置換率の方が高いことが分かった。また、解析により得られた格子定数は、a=9.425Å及びc=6.879Åであり、Tiイオンのドーピングにより、CaHAPに比べてa軸がわずかに伸び、c軸が縮んでいることが分かった。今後、W及びCrをドーピングしたTiHAP試料のデータ解析も行い、ドーピングによる結晶構造の変化も明らかにする予定である。

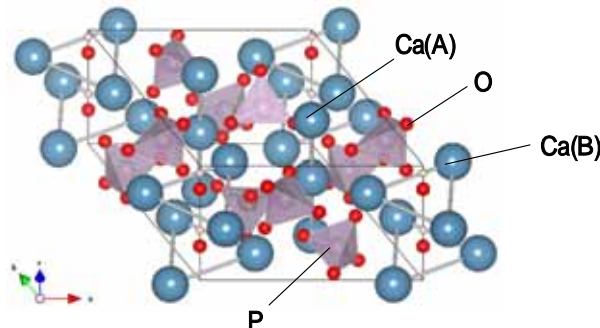


図1 Tiアパタイトの母相となるCaアパタイトの結晶構造。結晶構造の描画には、VESTA[3]を利用した。

表1 Rietan-FPによるRietveld解析結果

空間群及び格子定数	サイト	Atom	サイト占有率	信頼性因子
P6 <sub>3</sub> /m a=9.425Å c=6.879Å	Ca(A)	Ca	0.868(3)	R <sub>wp</sub> = 2.117 S = 1.4815
		Ti	0.132	
	Ca(B)	Ca	0.921	
		Ti	0.079	

## 5. 引用文献

- [1] M.Wakamura, FUJITSU 59.2 (2008) 34
- [2] F.Izumi and T.Ikeda, Mater.Sci.Forum, 321-324 (2000) 198
- [3] K.Momma and F.Izumi, J. Appl. Crystallogr., 41 (2008) 653
- [4] E.J.Sonnerveld and J.W.Visser, J. Appl. Crystallogr., 8 (1975) 1

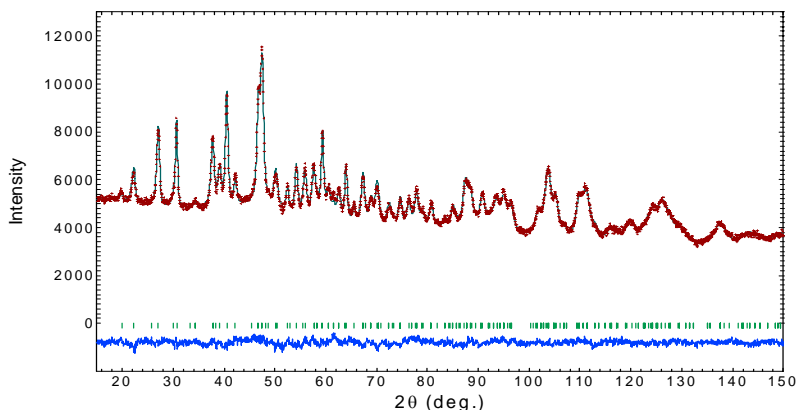


図2 TiHAPの中性子回折測定データ(点)とシミュレーション結果(実線)及び残差