

新規光触媒チタンアパタイトの 特徴と構造評価

株式会社 富士通研究所

野村健二、土井修一、若村正人、淡路直樹

■ チタンアパタイトの特徴

- 光触媒とは
- チタンアパタイトとは
- チタンアパタイトの作製方法
- アセトアルデヒド分解試験
- 臭気試験
- アルブミン分解試験
- アレルゲン物質分解試験
- インフルエンザウイルス分解試験
- 抗菌試験
- 樹脂との複合化

■ チタンアパタイトの構造評価

- UV-VISスペクトル
- 第一原理計算
- X線回折
- 中性子回折
- XAFS

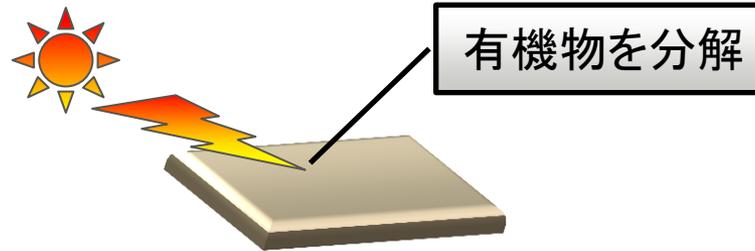
■ チタンアパタイトの製品化・広告

- 量産と製品適用
- 環境広告

光触媒とは

代表的な光触媒活性物質： 酸化チタン (TiO₂)

- ・1972年、東京大学の本田教授と藤嶋教授が発見 (ホンダ・フジシマ効果)
- ・日本発の技術であり、実用化においても世界に先行



=== 機能 ===

大気浄化

脱臭

抗菌

防汚



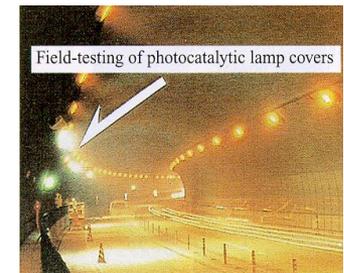
建物外壁
道路遮音壁



空気清浄器
壁紙・カーテン



便器・タイル
空気清浄器



ランプカバー
建物外壁

チタンアパタイトとは

- ・富士通研究所)若村と東京大学)渡部教授Gr.が実用化した光触媒(特許:3697608号)
- ・ヒドロキシアパタイトの有機物を特異的に吸着する機能と、酸化チタン(光触媒)のように、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機能を併せ持つ

カルシウム**ヒドロキシアパタイト**



骨や歯の無機成分

有機物を特異的に吸着

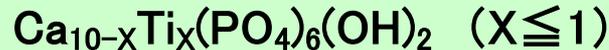


チタン

Ti

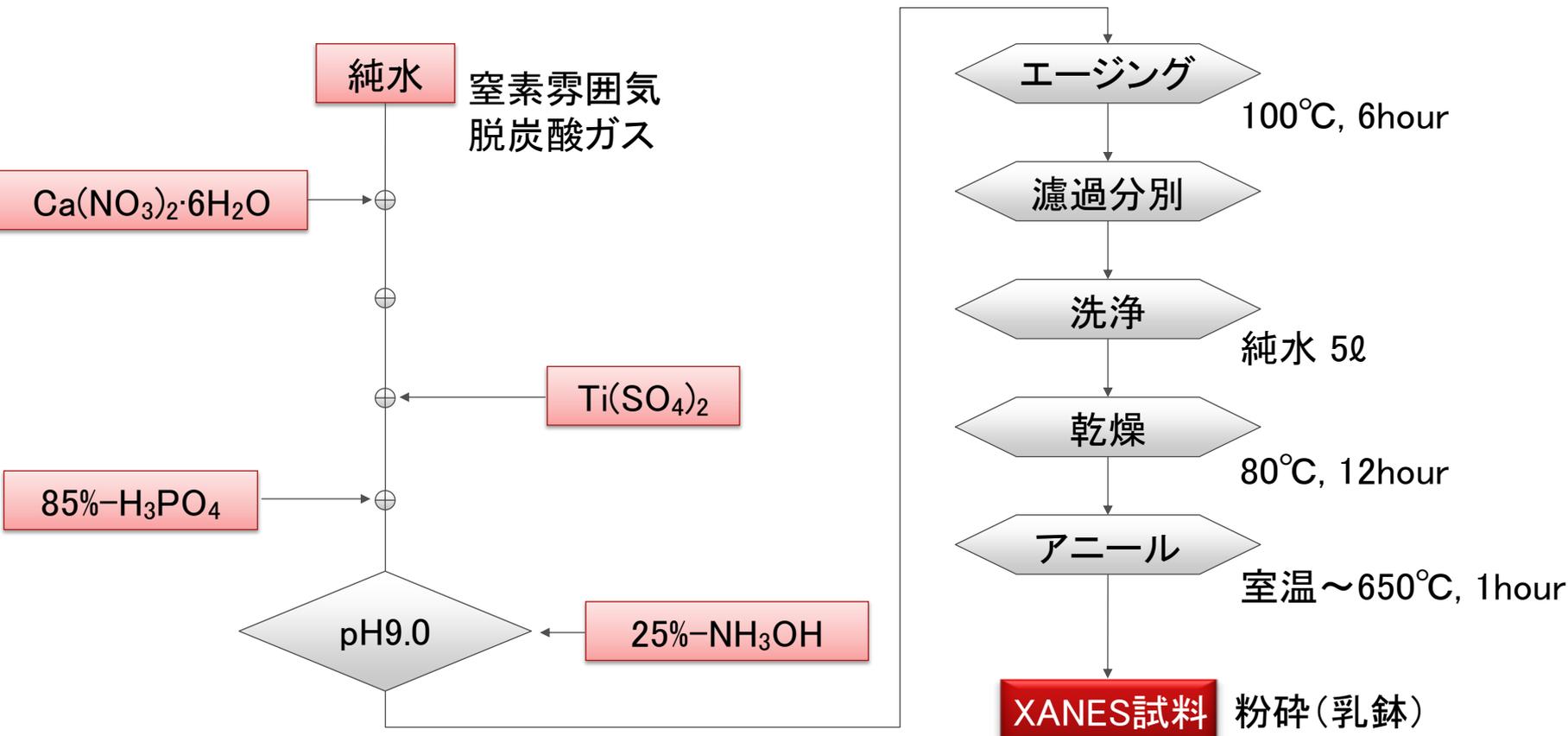


チタンドーパカルシウム**ヒドロキシアパタイト**



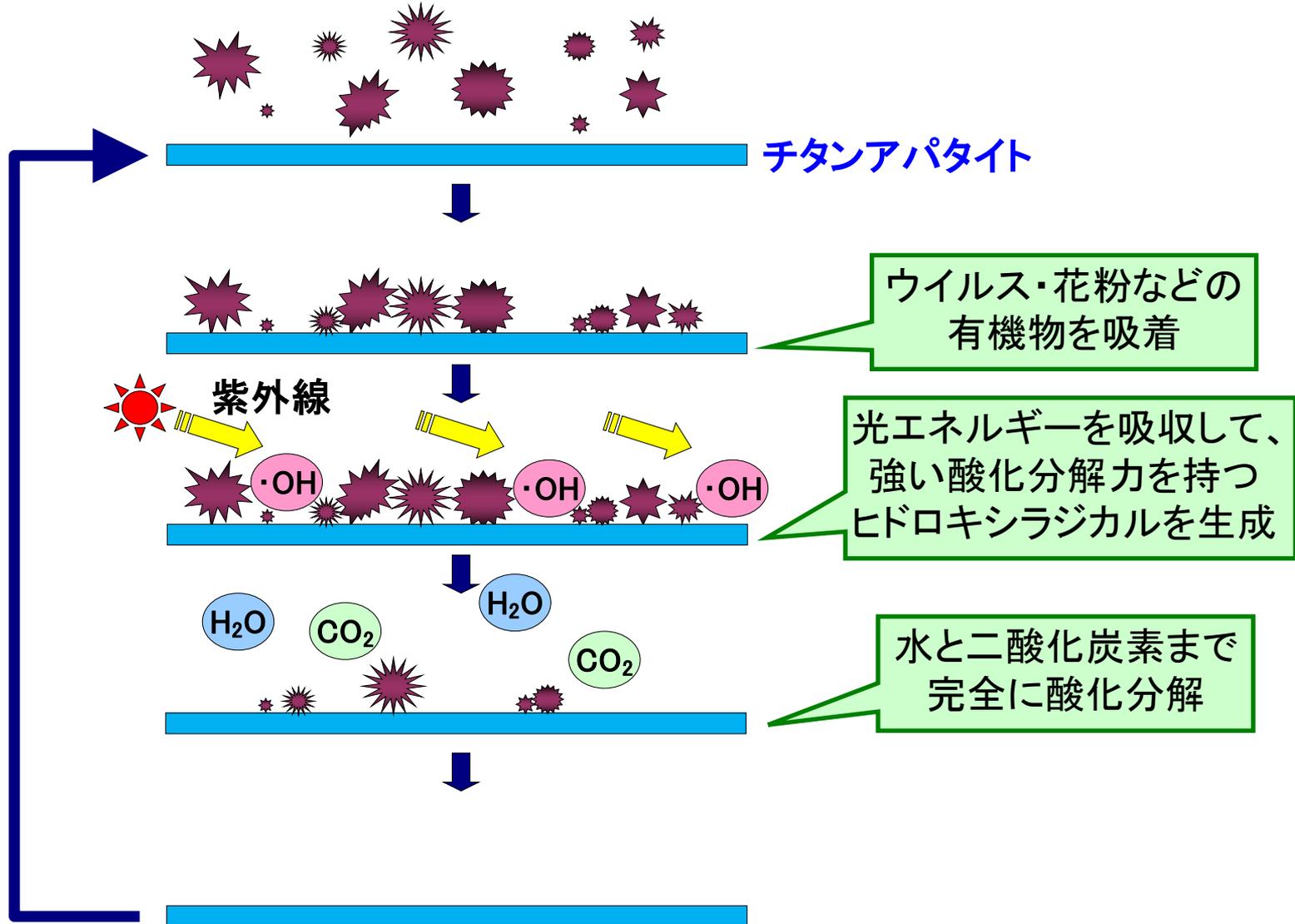
インフルエンザウイルス・花粉等の毒素を吸着・分解

チタンアパタイトの作製方法



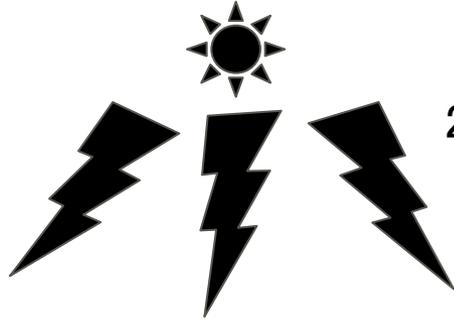
チタンアパタイトの光触媒機能

インフルエンザウイルス・
黄色ブドウ球菌・花粉



アセトアルデヒド分解による光触媒活性試験

ブラックライト(紫外線ランプ)



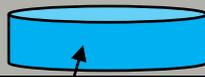
24時間間隔で照射・非照射

波長: 360nm

光量: 1mW/cm²

密封デシケーター(500ml)

アセトアルデヒド(CH₃CHO)ガス
200~400 ppm



ヒドロキシアパタイト/チタンアパタイト



定量

アセトアルデヒドの減少量
CO₂の増加量

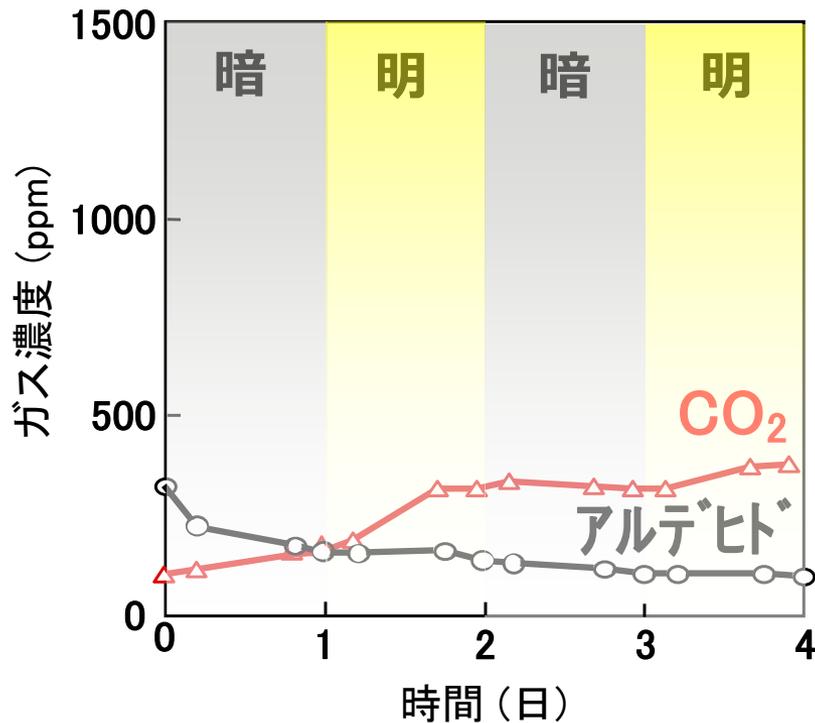
ガスクロマトグラフィー



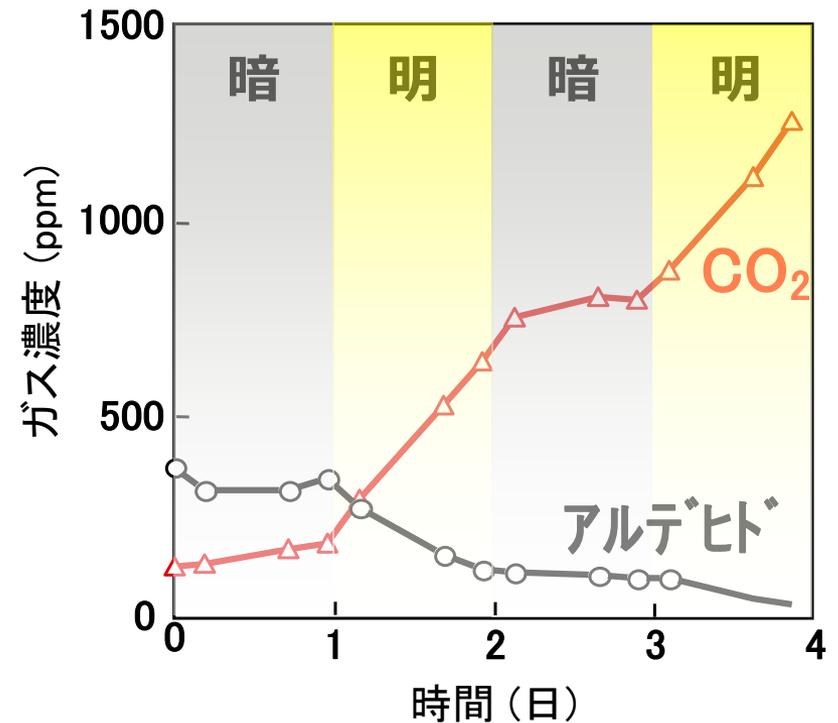
* アセトアルデヒド: 自動車の排ガス、たばこ煙などに含有。発癌性物質。

アセトアルデヒドの分解試験結果

ヒドロキシアパタイト



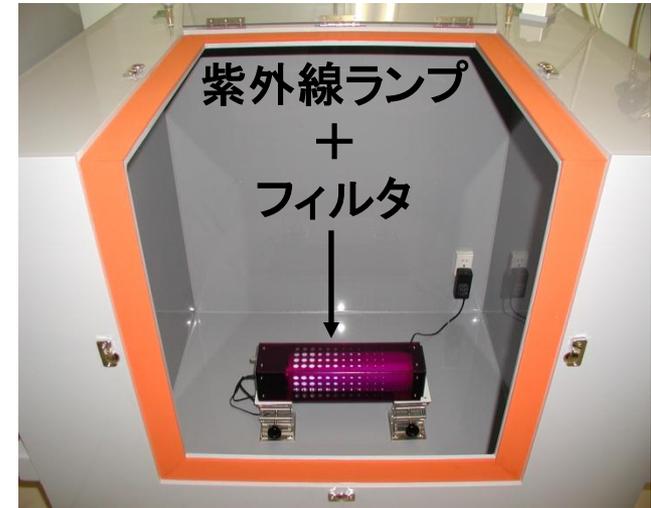
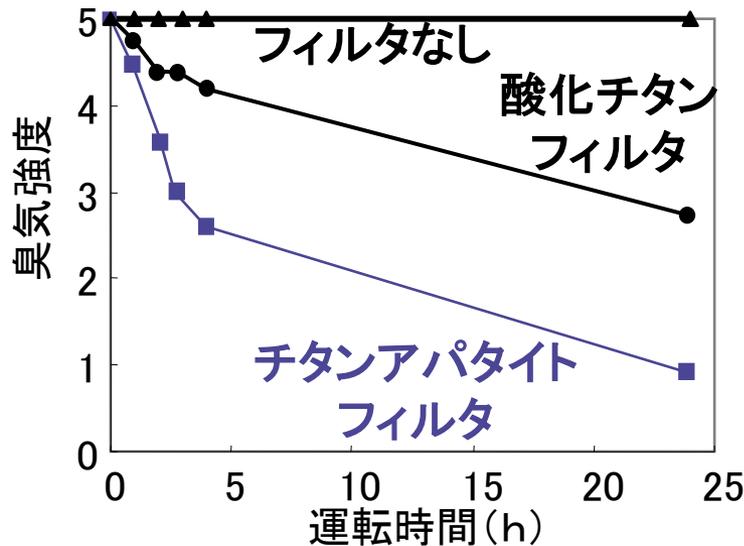
チタンアパタイト



チタンアパタイトが光応答性を有することを確認

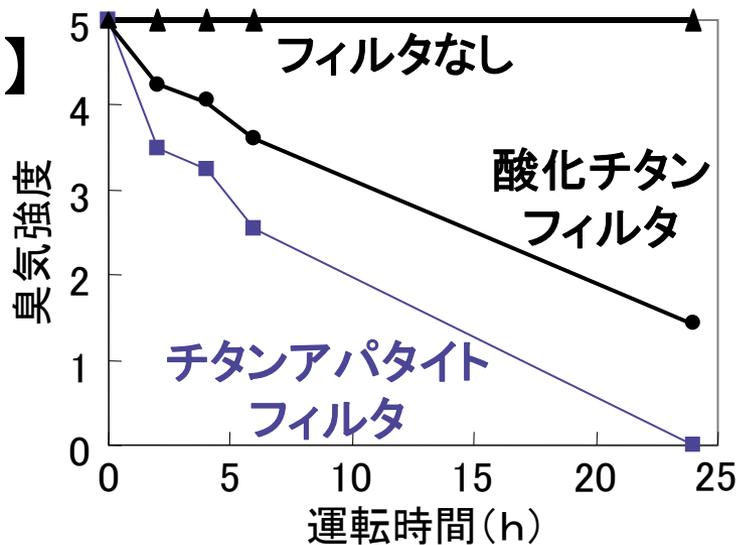
6段階臭気強度表示法による官能試験

【煙草臭】



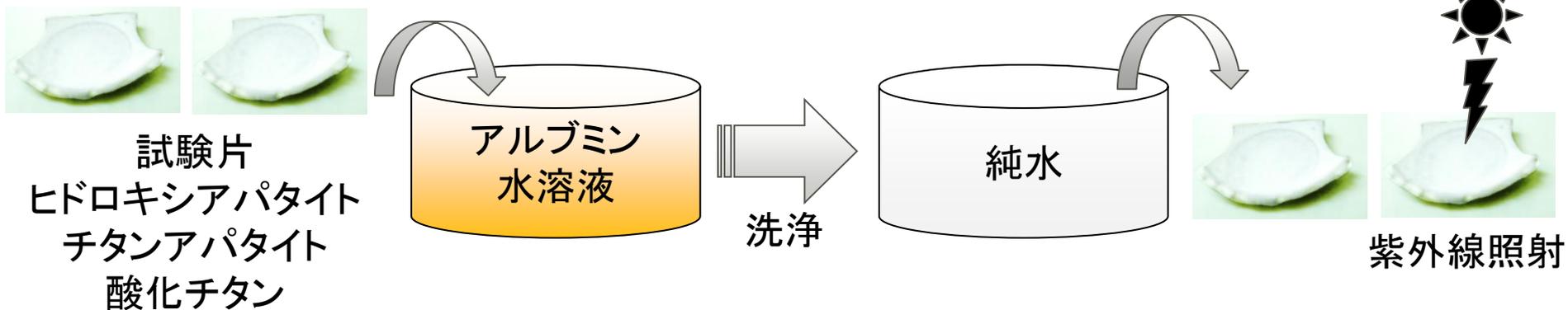
1m³評価ボックス

【魚の腐臭】

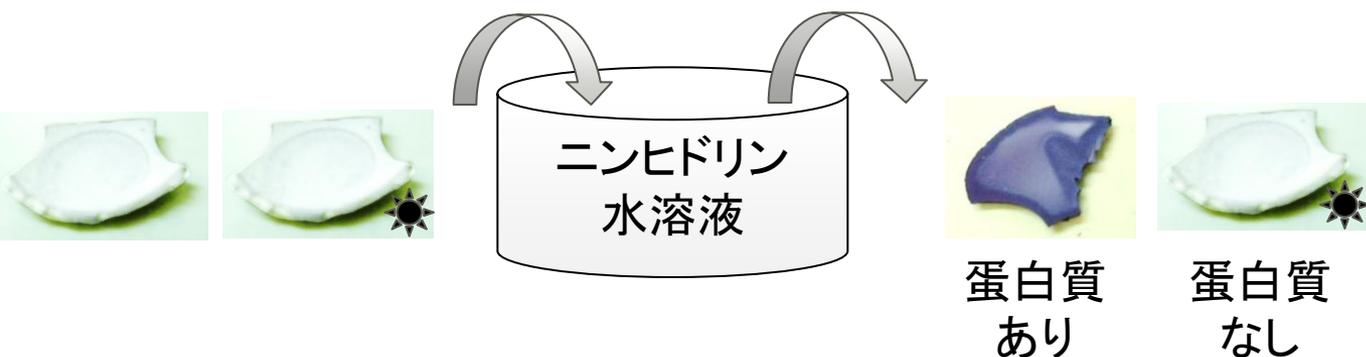


- 0: 無臭
- 1: やっと感知できる臭い
- 2: 何の臭いか分かる弱い臭い
- 3: 楽に感知できる臭い
- 4: 強い臭い
- 5: 強烈な臭い

蛋白質(アルブミン)の吸着と紫外線照射



ニンhidリン反応試験

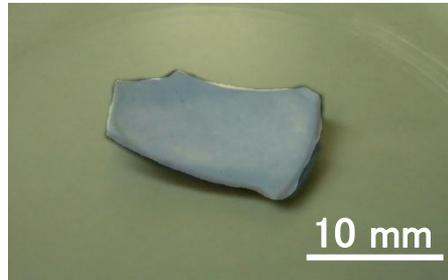


* アルブミン: 生物を構成する代表的な蛋白質。卵白、血液中に広く含有。

蛋白質の分解試験結果

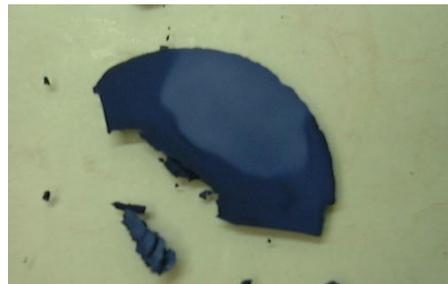
色が青い程、蛋白質吸着量が多い

酸化チタン



少量吸着

ヒドロキシアパタイト



多量吸着
分解なし

チタンアパタイト



多量吸着
多量分解

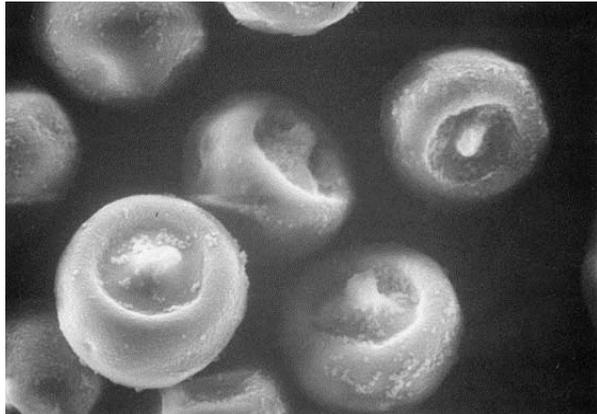
紫外線照射なし

紫外線照射あり

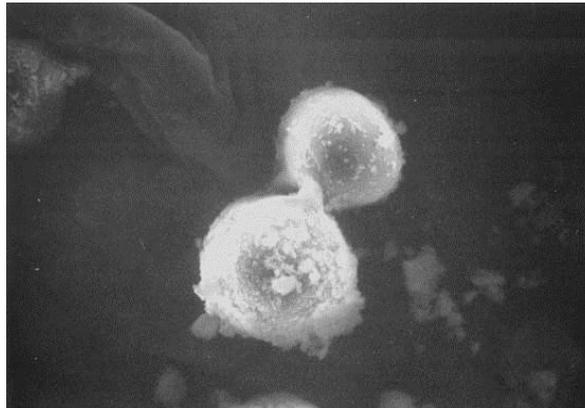
チタンアパタイトは蛋白質を多量吸着・多量分解

アレルギー物質の分解試験結果

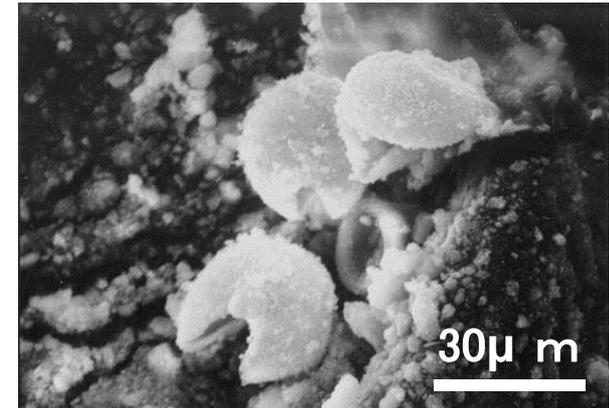
吸着前の花粉の様子



吸着後24時間後の様子



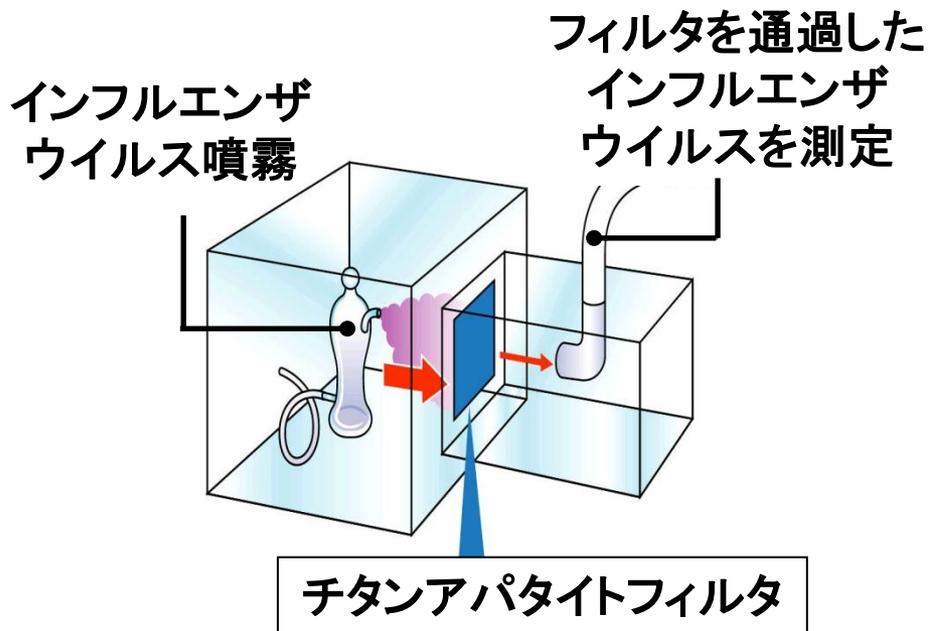
吸着後72時間後の様子



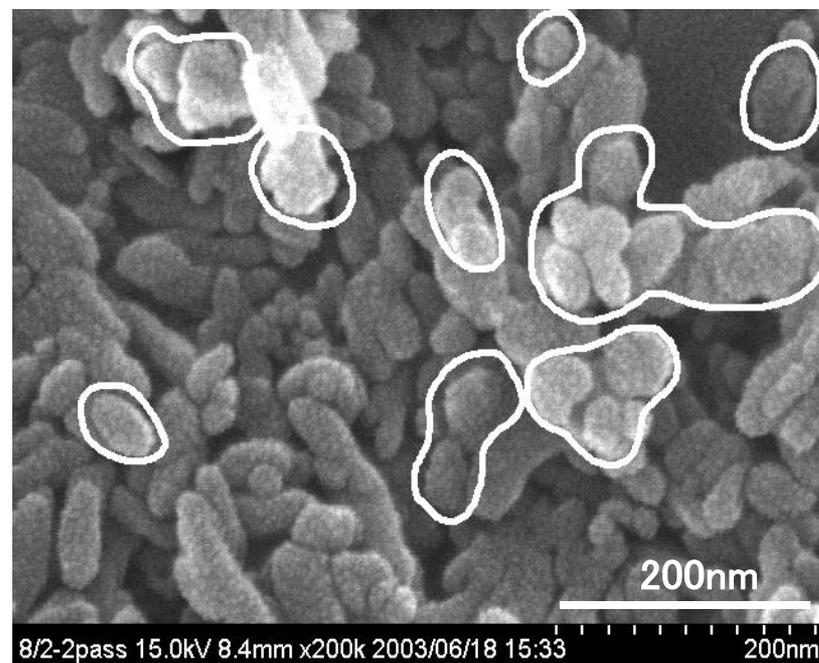
	不活性化率	試験機関
ダニアレルゲン 花粉アレルギー	99.6%以上 99.6%以上	和歌山県立医科大学

資料提供:ダイキン工業(株)

インフルエンザウイルスの分解試験結果



インフルエンザウイルス吸着の電子顕微鏡写真



撮影：山形大学医学部

	不活性化率	試験機関・認定番号
インフルエンザウイルス	99.9% 以上	北里環境科学リサーチセンター No.15-0073

抗菌等の公的機関における実証

		不活性化率	試験機関と認定番号
インフルエンザウイルス		99.99%以上	(財)日本食品分析センター 第203052102号
抗菌性	大腸菌 (O-157)	99.99%以上	(財)日本食品分析センター 第203030567-001号
	黄色ブドウ球菌	99.99%以上	(財)日本食品分析センター 第203030567-001号
	クロカワカビ	99.99%以上	(財)日本食品分析センター No.203030567-001
毒素	エンテロトキシン	99.9%以上	(財)日本食品分析センター No.203050715-001

資料提供:ダイキン工業(株)

チタンアパタイトと樹脂との複合化

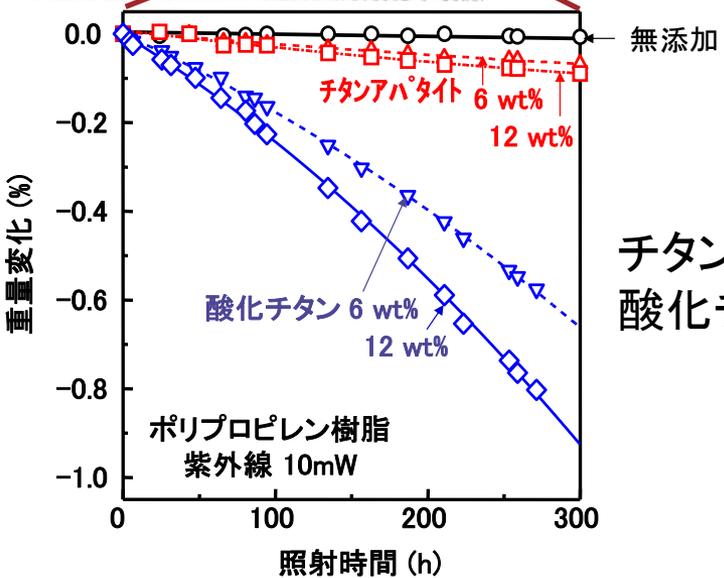
光触媒機能を持つ樹脂開発

富士通研、新用途・新材料に道

光触媒アパタイトを樹脂に盛り込み
パソコンなどに利用も



紫外線照射時間 (h)	ポリプロピレン	ポリプロピレン - 12wt% チタンアパタイト	ポリプロピレン - 12wt% 酸化チタン
0			
24			

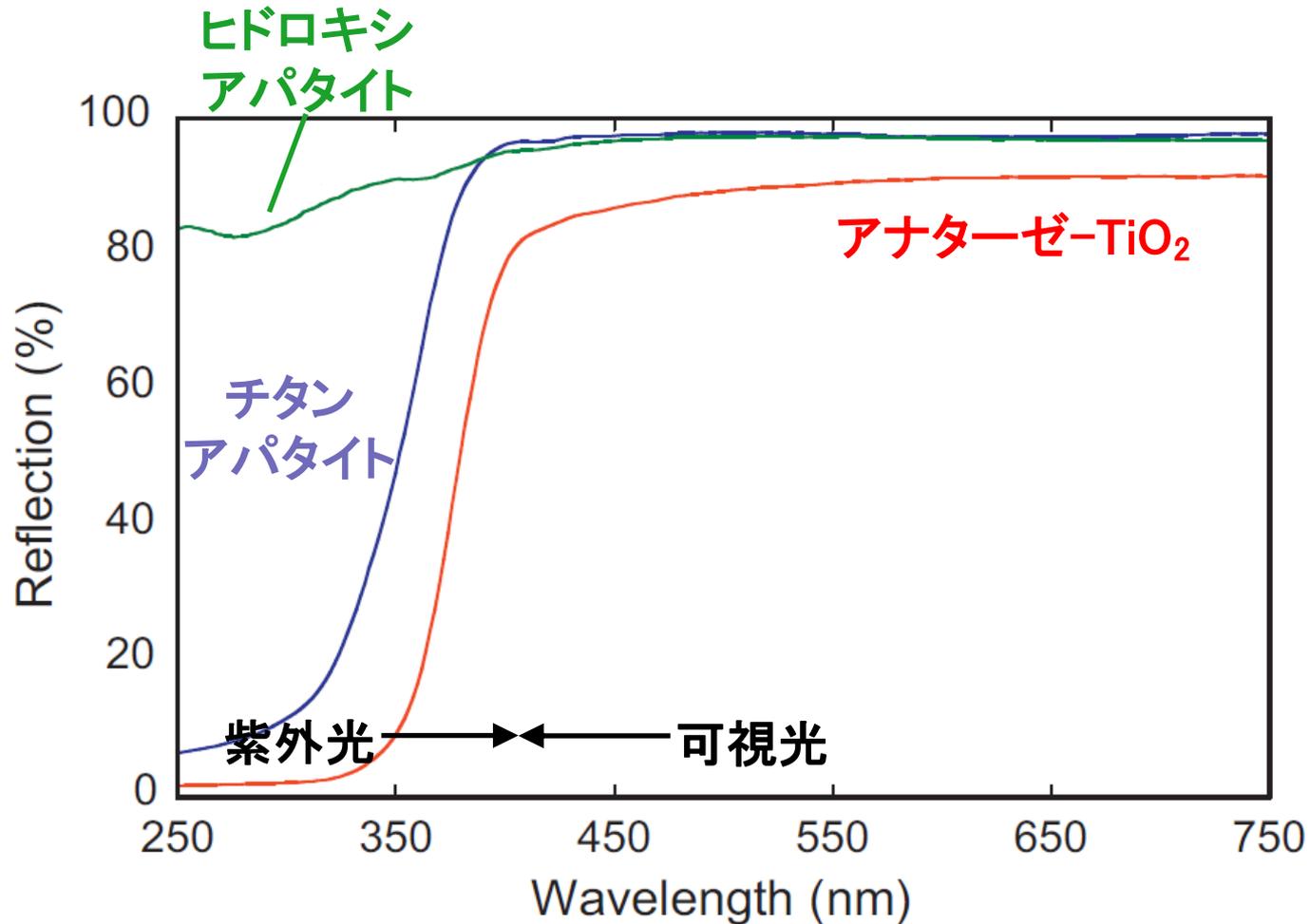


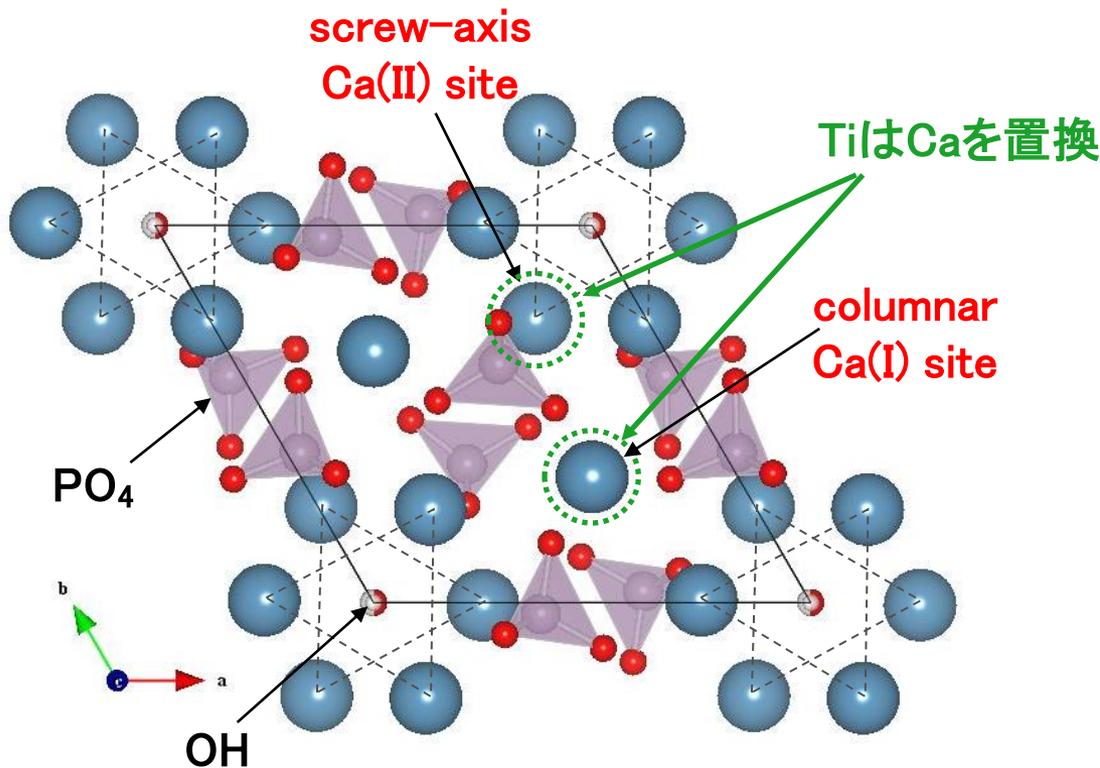
チタンアパタイト：樹脂の分解がほとんどない
酸化チタン：樹脂の分解で酸化チタン粒子が露出 (チョーキング現象)

チタンアパタイト：樹脂の重量現象が少ない
酸化チタン：樹脂の重量現象が多い

チタンアパタイトは、樹脂の分解なく、表面に付着した汚れを分解

チタンアパタイトのUV-VIS反射スペクトル



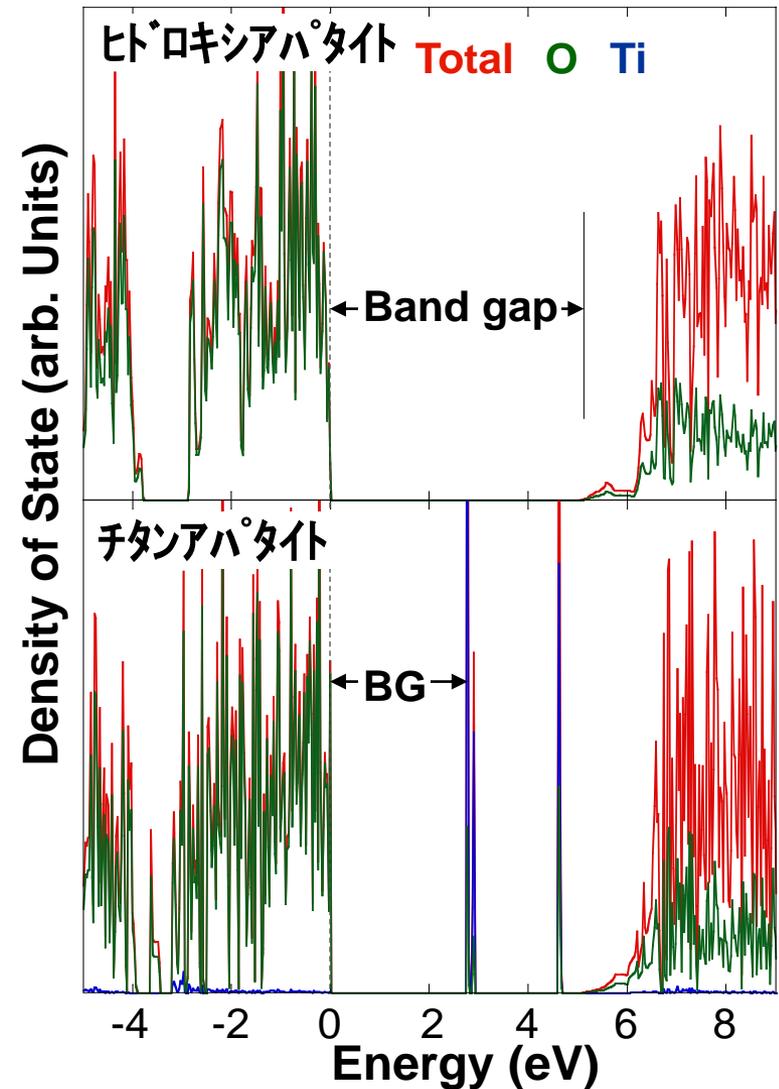
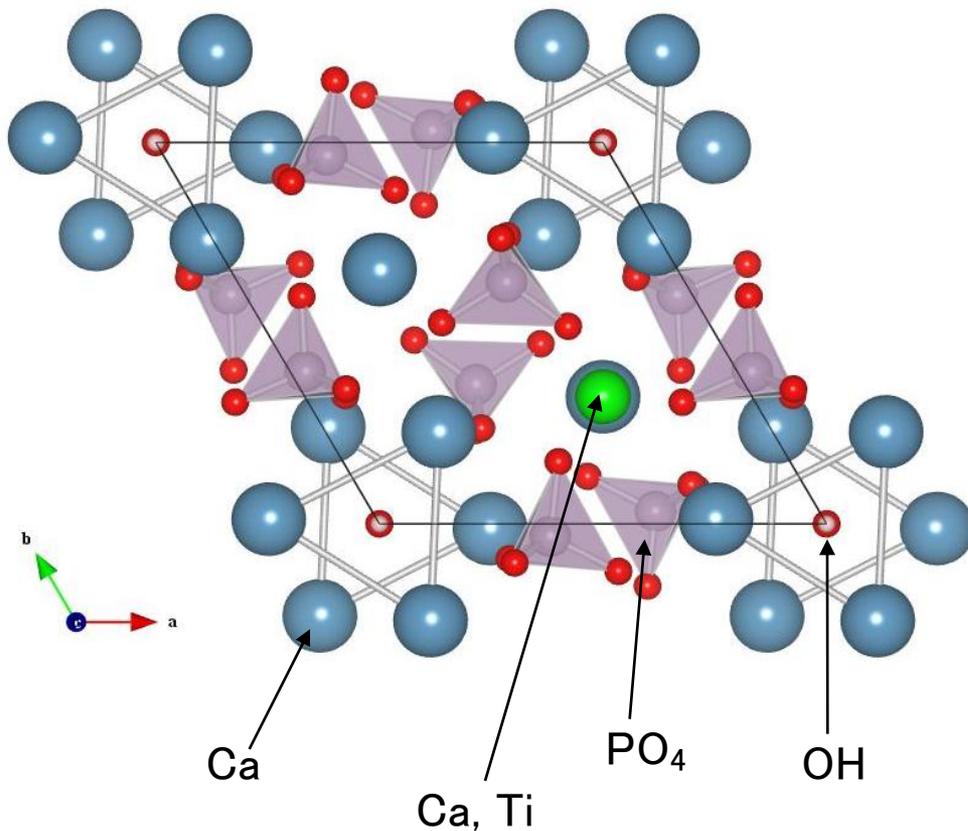


第一原理計算

Ca(I)サイトを置換する方が
Ca(II)サイトを置換するよりも安定

計算に用いた チタンアパタイトの構造

(Drawn by VESTA)



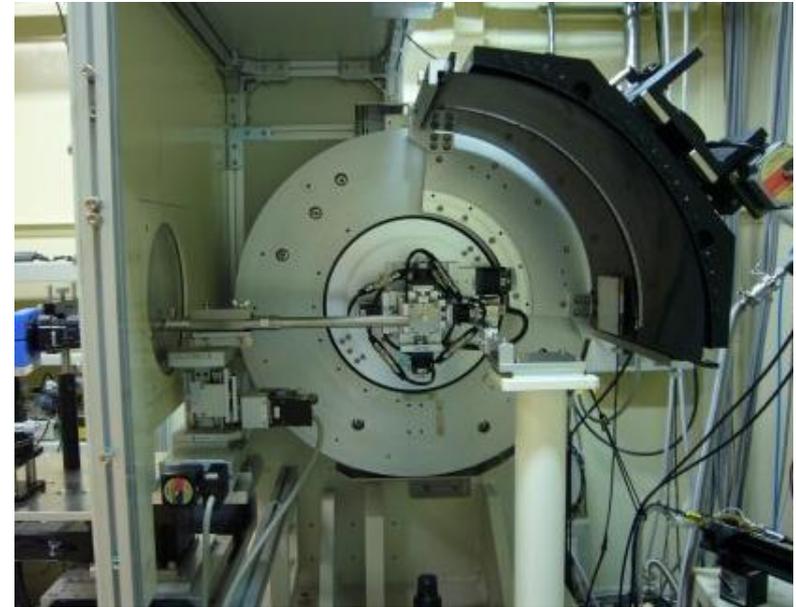
M. Tsukada et al., J. Mol. Catal. A Chem. 338 (2011) 18.

SPring-8(BL19B2)における粉末X線回折

大型放射光施設
SPring-8



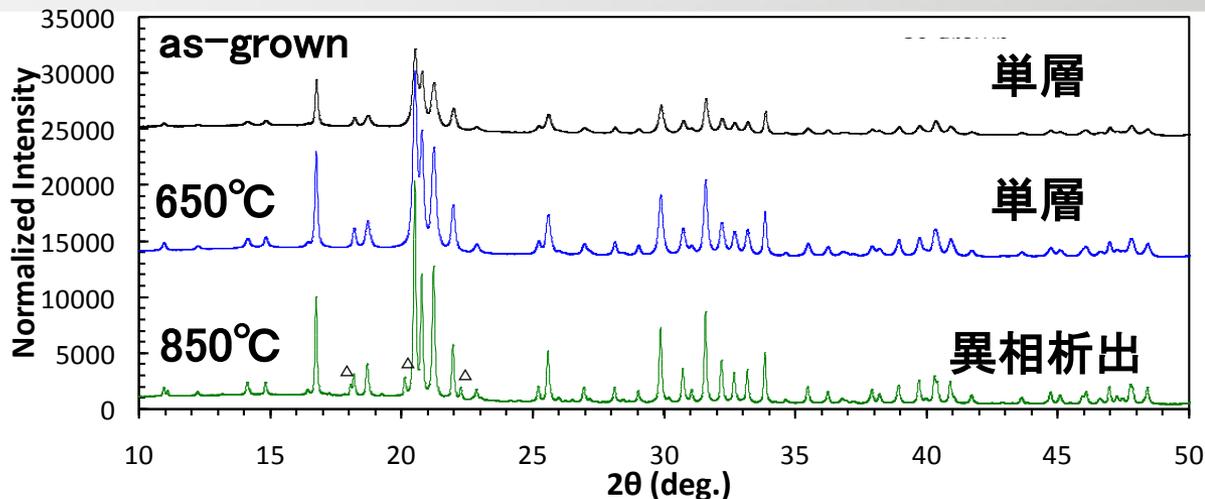
粉末X線回折装置
(デバイシェラーカメラ)



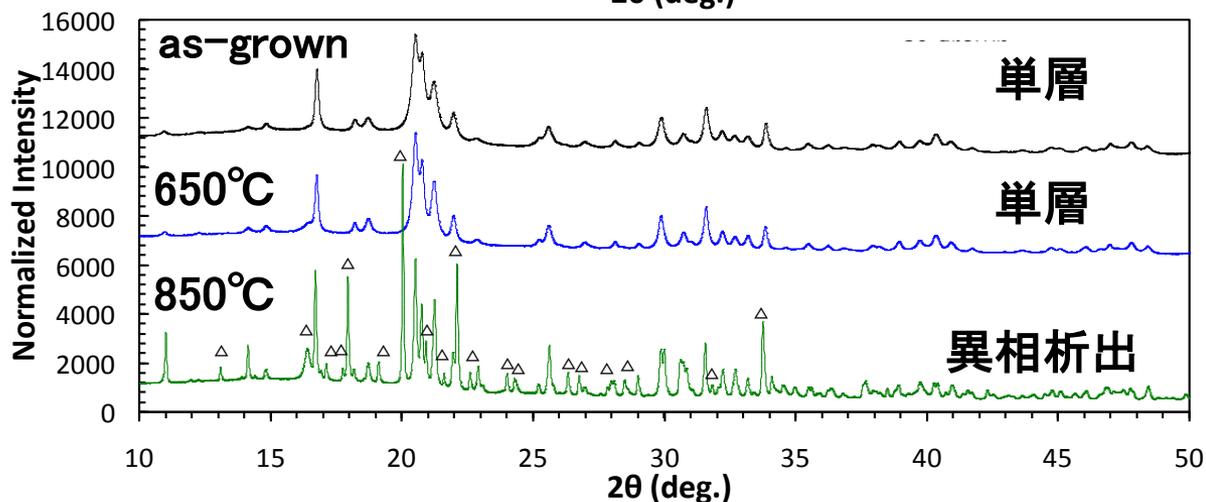
波長: 1 Å
1測定: 0.5hour

粉末X線回折による構造解析

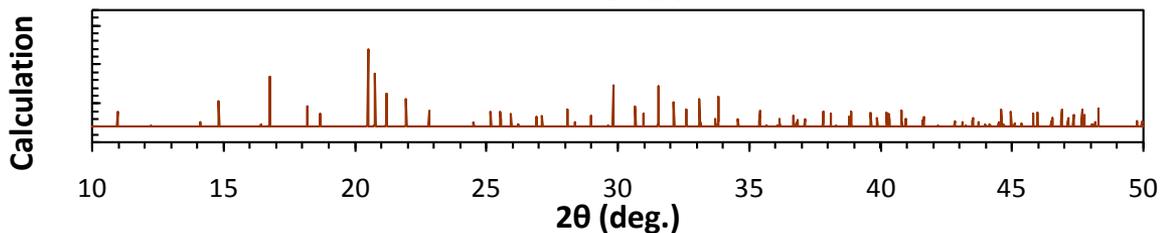
ヒドロキシ
アパタイト



チタン
アパタイト

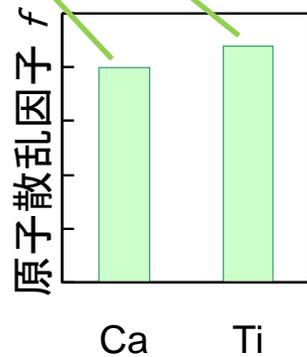
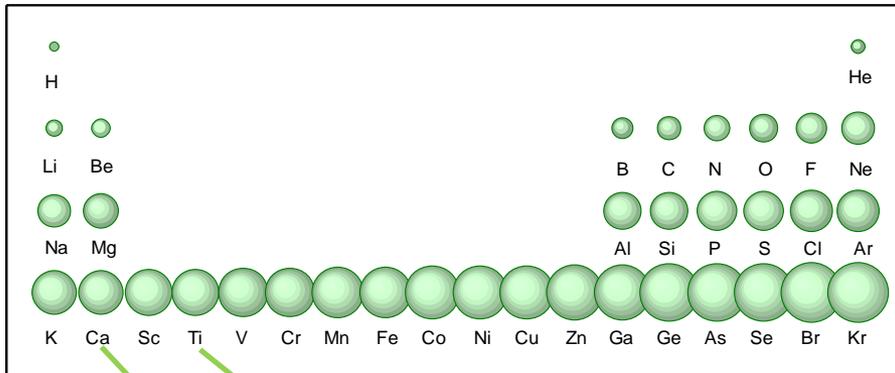


計算値

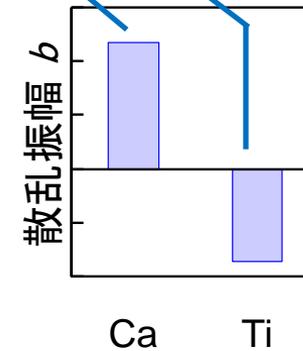
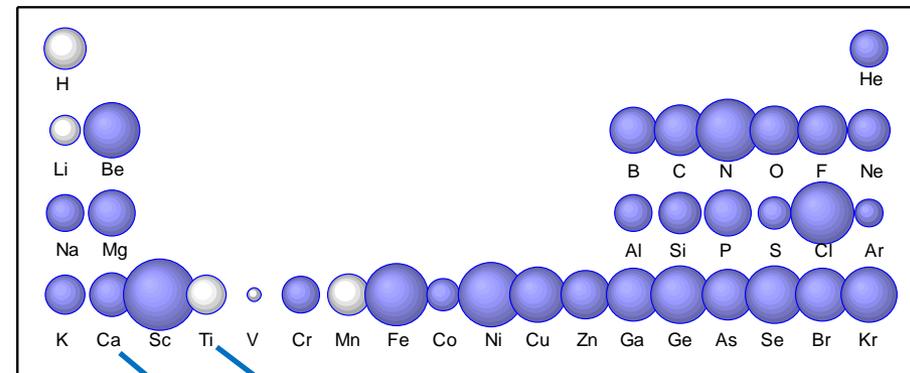


X線と中性子線の散乱能の比較

X線



中性子線



中性子線を利用するメリット

CaとTiの散乱コントラストが大きい
軽元素にも感度がある

JRR-3(HRPD)における粉末中性子回折

研究用原子炉
(JRR-3)



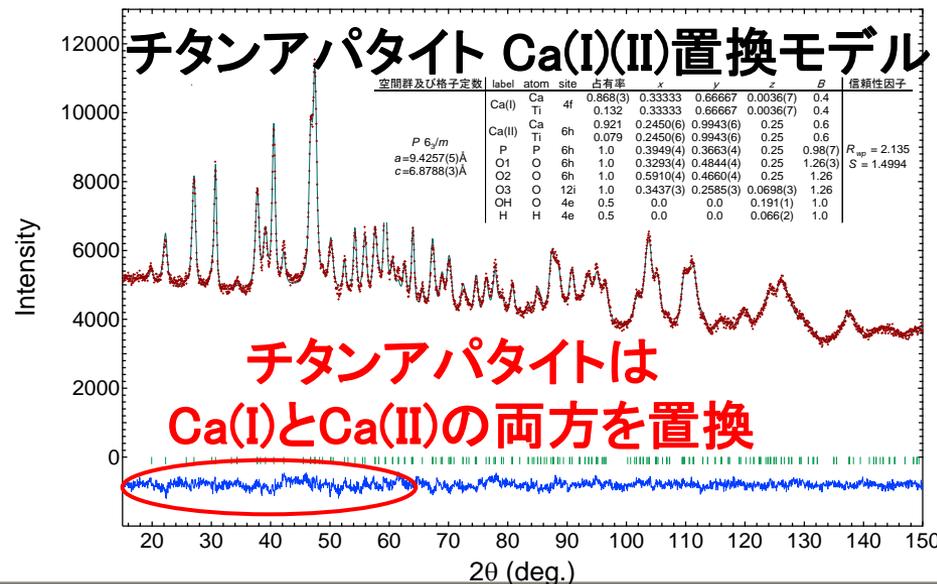
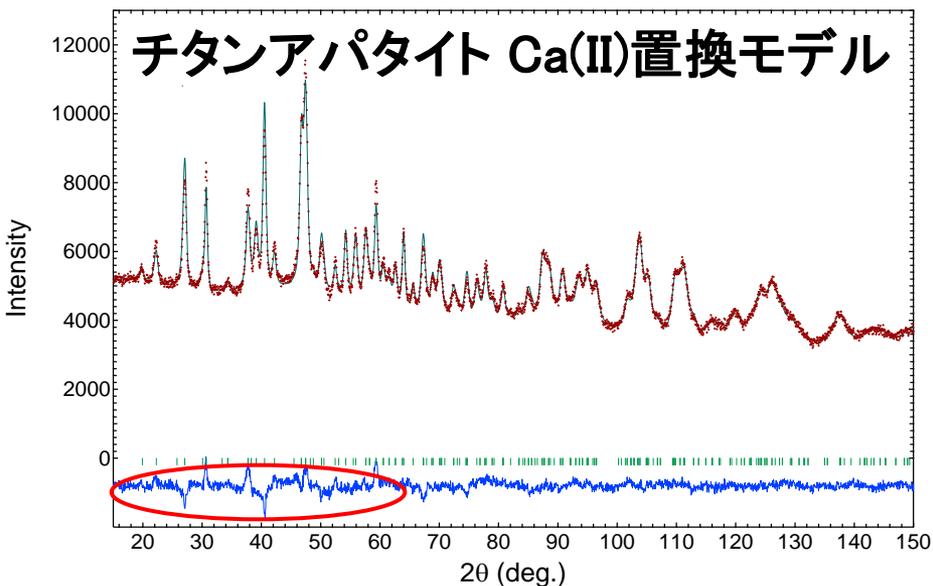
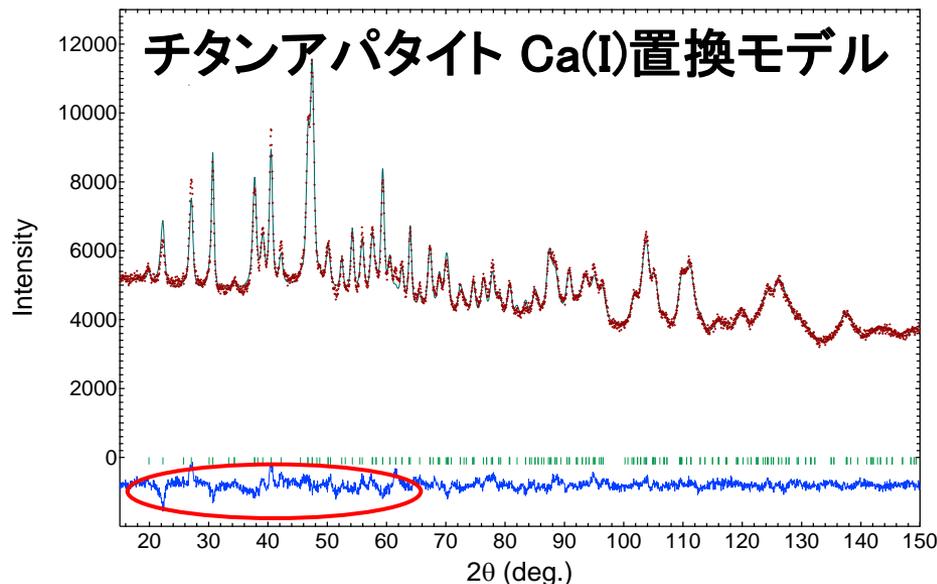
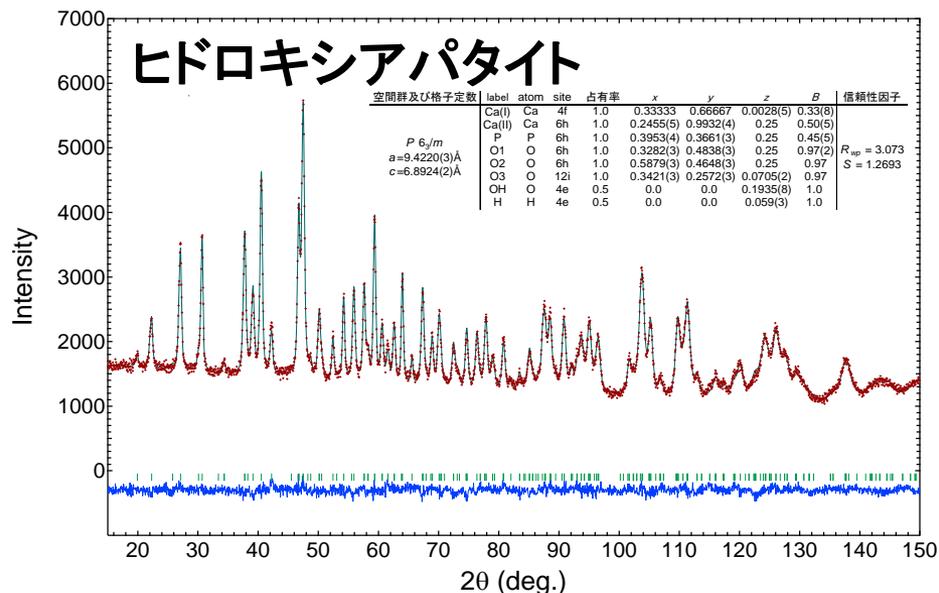
高分解能粉末
中性子回折装置
(HRPD)



試料容器: 15mm ϕ
中性子波長: 1.82391 Å
1測定: 16~24hour



Rietveldによる精密構造解析



精密構造解析結果

ヒドロキシアパタイト

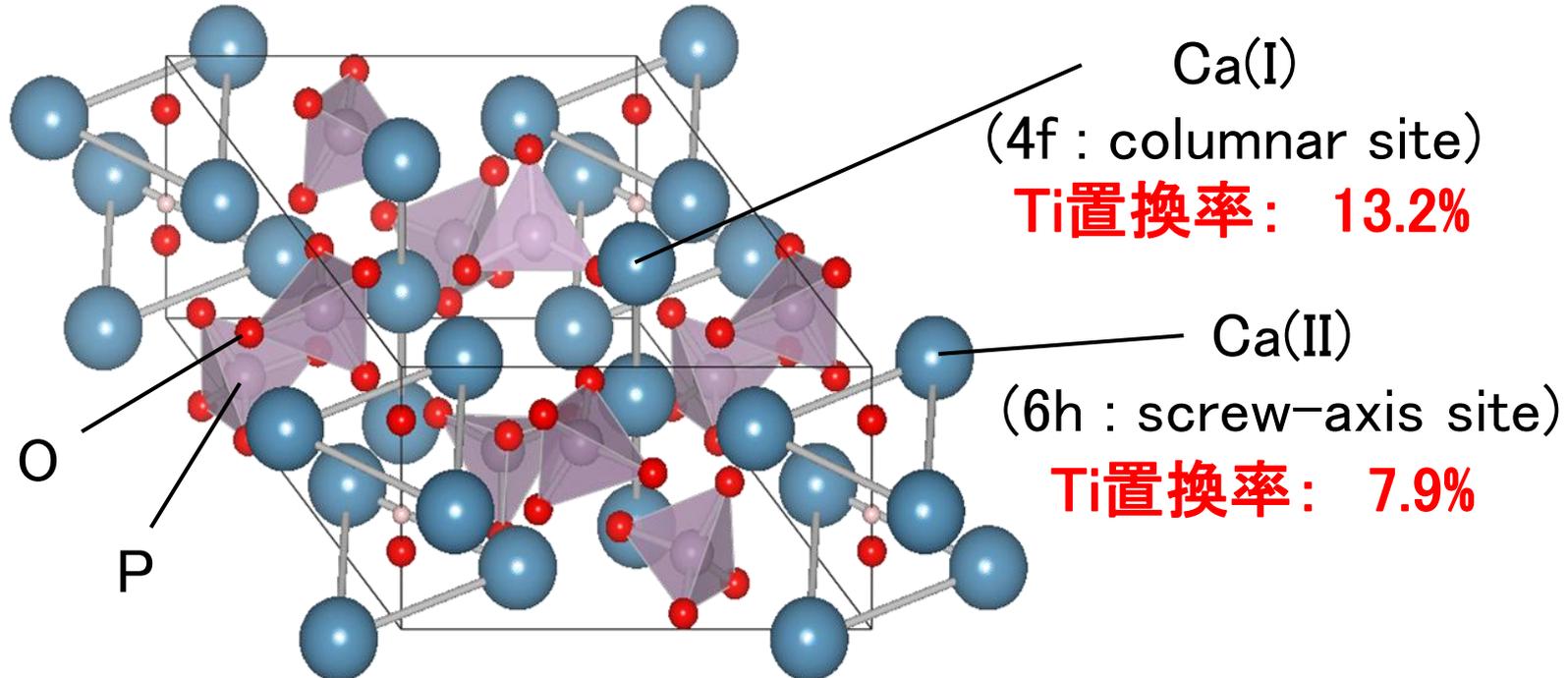
空間群及び格子定数	label	atom	site	占有率	x	y	z	B	信頼性因子
$P 6_3/m$ $a=9.4220(3)\text{\AA}$ $c=6.8924(2)\text{\AA}$	Ca(I)	Ca	4f	1.0	0.33333	0.66667	0.0028(5)	0.33(8)	$R_{wp} = 3.073$ $S = 1.2693$
	Ca(II)	Ca	6h	1.0	0.2455(5)	0.9932(4)	0.25	0.50(5)	
	P	P	6h	1.0	0.3953(4)	0.3661(3)	0.25	0.45(5)	
	O1	O	6h	1.0	0.3282(3)	0.4838(3)	0.25	0.97(2)	
	O2	O	6h	1.0	0.5879(3)	0.4648(3)	0.25	0.97	
	O3	O	12i	1.0	0.3421(3)	0.2572(3)	0.0705(2)	0.97	
	OH	O	4e	0.5	0.0	0.0	0.1935(8)	1.0	
	H	H	4e	0.5	0.0	0.0	0.059(3)	1.0	

$a = 9.4220 \text{ \AA}$
 $c = 6.8924 \text{ \AA}$

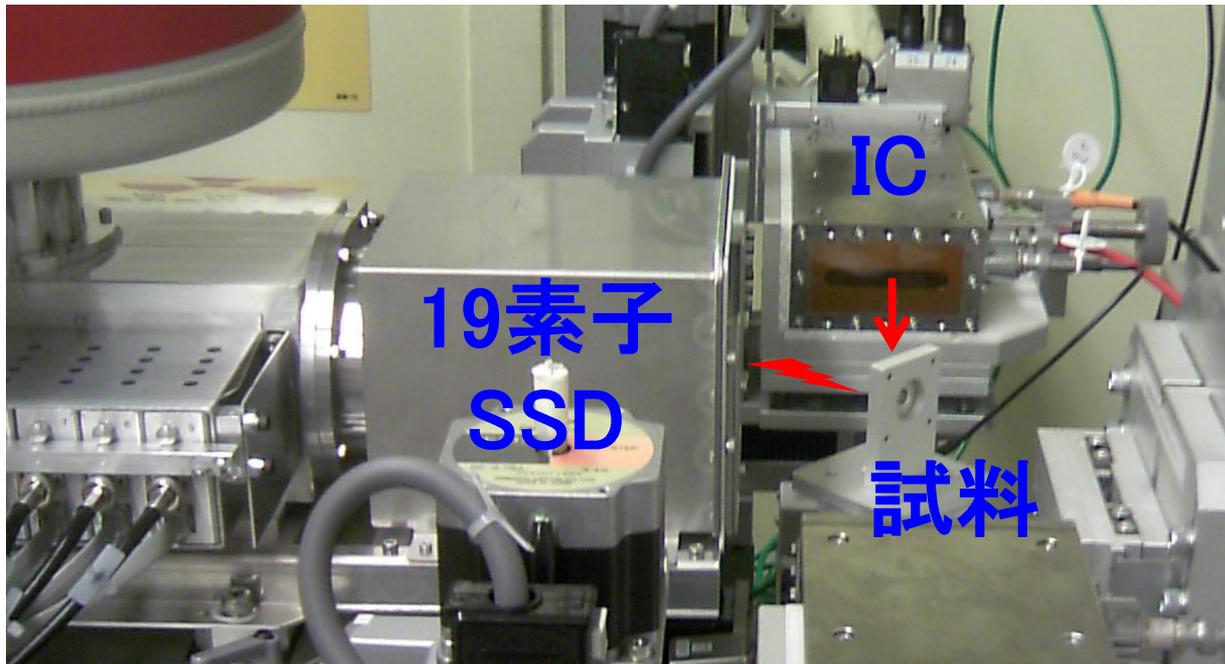
チタンアパタイト

空間群及び格子定数	label	atom	site	占有率	x	y	z	B	信頼性因子
$P 6_3/m$ $a=9.4257(5)\text{\AA}$ $c=6.8788(3)\text{\AA}$	Ca(I)	Ca	4f	0.868(3)	0.33333	0.66667	0.0036(7)	0.4	$R_{wp} = 2.135$ $S = 1.4994$
	Ti	Ti	4f	0.132	0.33333	0.66667	0.0036(7)	0.4	
	Ca(II)	Ca	6h	0.921	0.2450(6)	0.9943(6)	0.25	0.6	
	Ti	Ti	6h	0.079	0.2450(6)	0.9943(6)	0.25	0.6	
	P	P	6h	1.0	0.3949(4)	0.3663(4)	0.25	0.98(7)	
	O1	O	6h	1.0	0.3293(4)	0.4844(4)	0.25	1.26(3)	
	O2	O	6h	1.0	0.5910(4)	0.4660(4)	0.25	1.26	
	O3	O	12i	1.0	0.3437(3)	0.2585(3)	0.0698(3)	1.26	
	OH	O	4e	0.5	0.0	0.0	0.191(1)	1.0	
	H	H	4e	0.5	0.0	0.0	0.066(2)	1.0	

$a = 9.4257 \text{ \AA}$
 $c = 6.8788 \text{ \AA}$

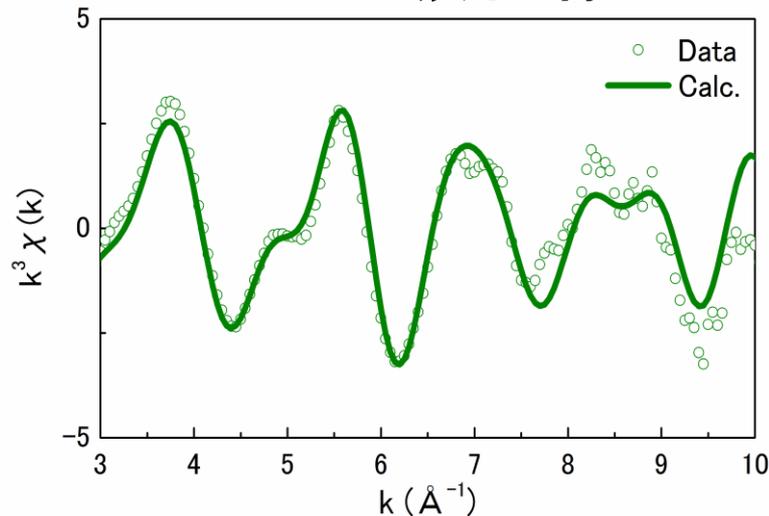


XAFS装置 (19素子SSD)

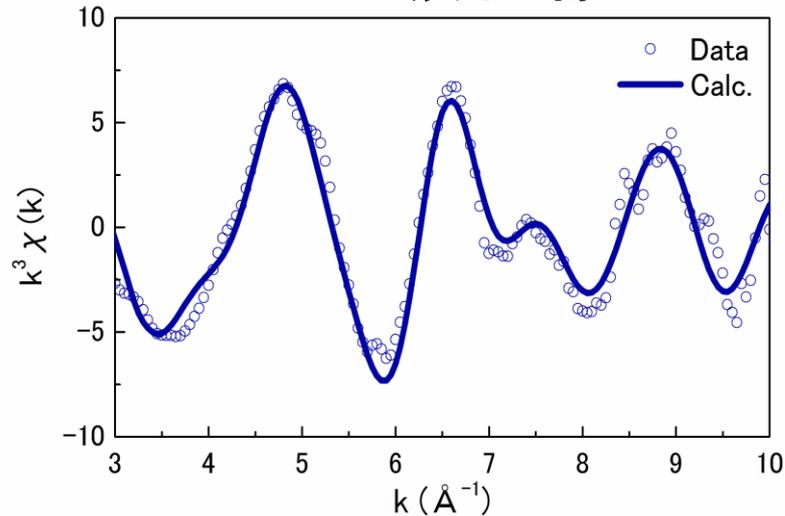


波長: Ti-K吸収端(4.964 keV)
Ca-K吸収端(4.038 keV)
1測定: 6~12hour

CaK吸収端



TiK吸収端

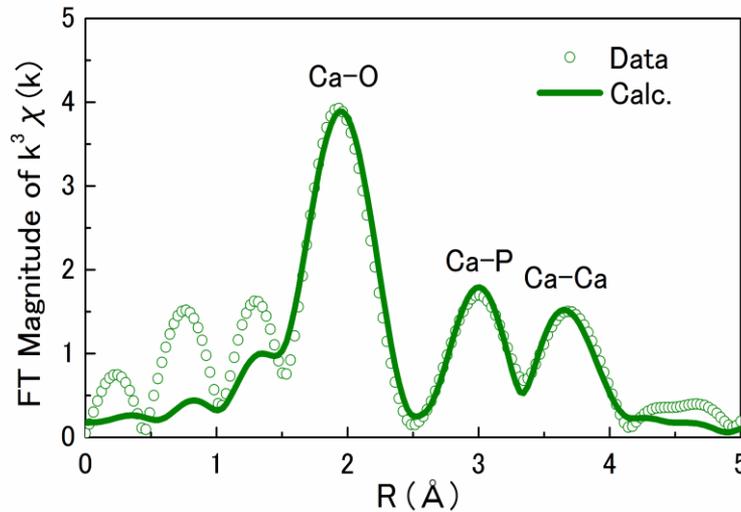


解析モデル

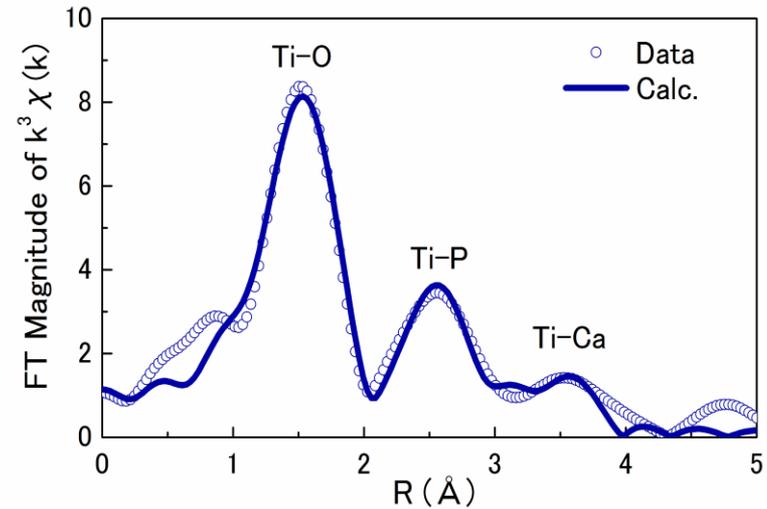
	元素	Ca(I) site			Ca(II) site		
		ラベル	距離	配位数	ラベル	距離	配位数
shell 1	O	O(I)	2.406	3	O(III)	2.349	2
		O(II)	2.458	3	O(IV)	2.378	1
		O(III)	2.816	3	O(III)	2.506	2
		O(III)	2.816	3	O(I)	2.707	1
shell 2	P	P	3.234	3	P	3.062	1
					P	3.260	1
shell 3	P	P	3.594	3	P	3.502	1
					P	3.668	2
shell 4	Ca	Ca(II)	3.950	3	Ca(I)	3.950	2
		Ca(II)	4.042	3	Ca(I)	4.042	2
		Ca(II)	4.042	3	Ca(II)	4.064	2

- ・解析にはAthena・Artemisパッケージを利用
- ・FEFF8.3より求めた後方散乱振幅を使用
- ・解析の初期値は、中性子で得られた、格子定数及び原子位置を使用

Ca周り



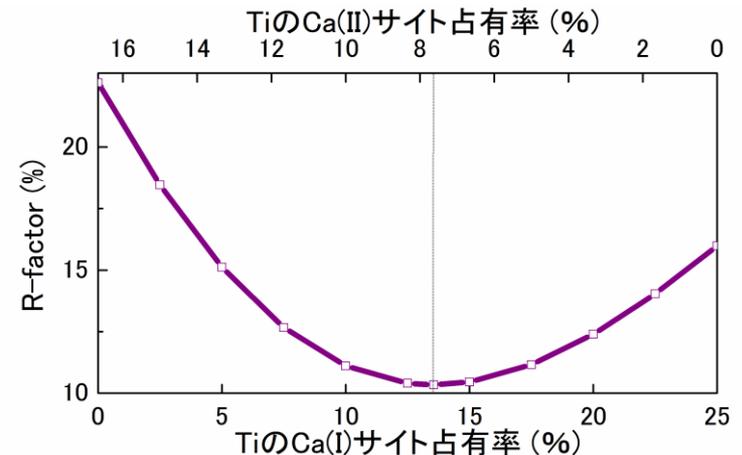
Ti周り



	shell 1 (Ca-O)	shell 2 (Ca-P)	shell 3 (Ca-P)	shell 4 (Ca-Ca)
モデル構造からの変位量 Δd (\AA)	0.00	-0.04	-0.07	0.08
デバイワラー因子 σ^2 (\AA ²)	0.005	0.002	0.006	0.009

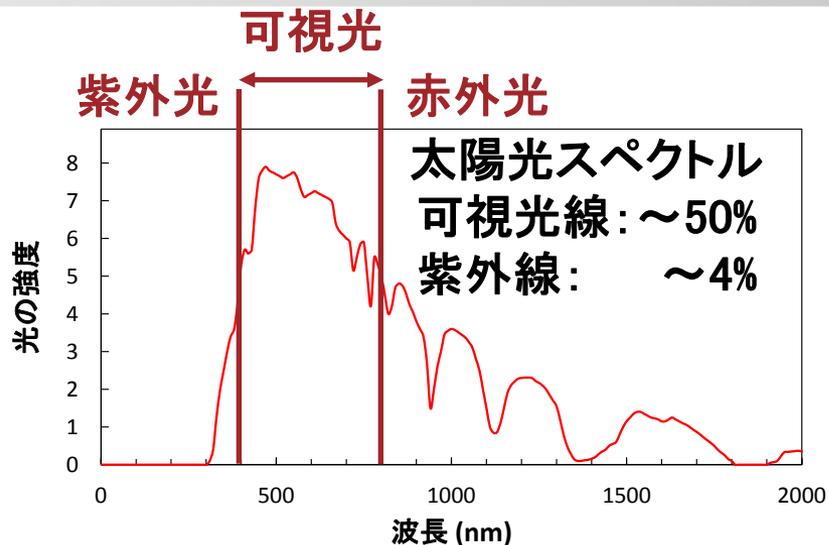
	shell 1 (Ti-O)	shell 2 (Ti-P)	shell 3 (Ti-P)	shell 4 (Ti-Ca)
モデル構造からの変位量 Δd (\AA)	-0.44	-0.42	-0.40	-0.02
デバイワラー因子 σ^2 (\AA ²)	0.010	0.004	0.012	0.021

- チタンアパタイトの構造は、ヒドロキシアパタイトに比べて、ドーピングされたTi周りのO及びP原子は、Tiに0.4 Å程度近づくように原子変位している。一方、Ca原子の位置はほぼ維持されている。
- Ti原子のCa(I)サイト及びCa(II)サイトの占有率は、各々13.7%、7.6%であり、Ca(I)サイトに、より多くのTiがドーピングされている。

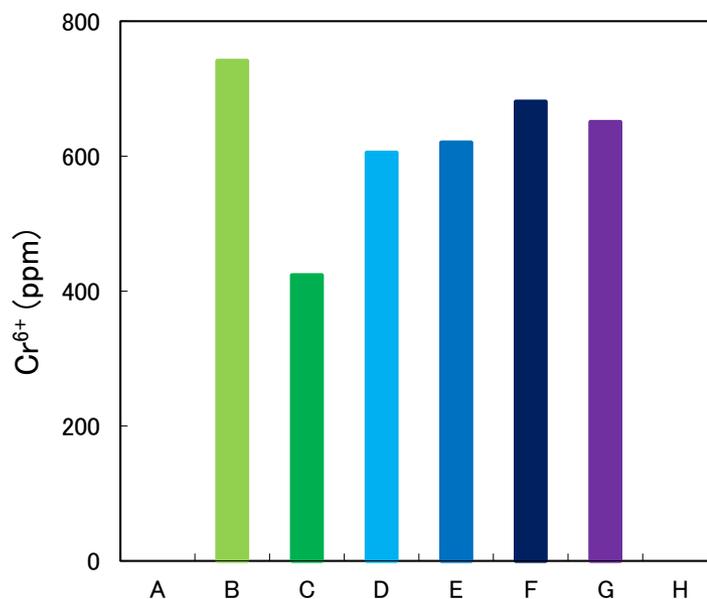
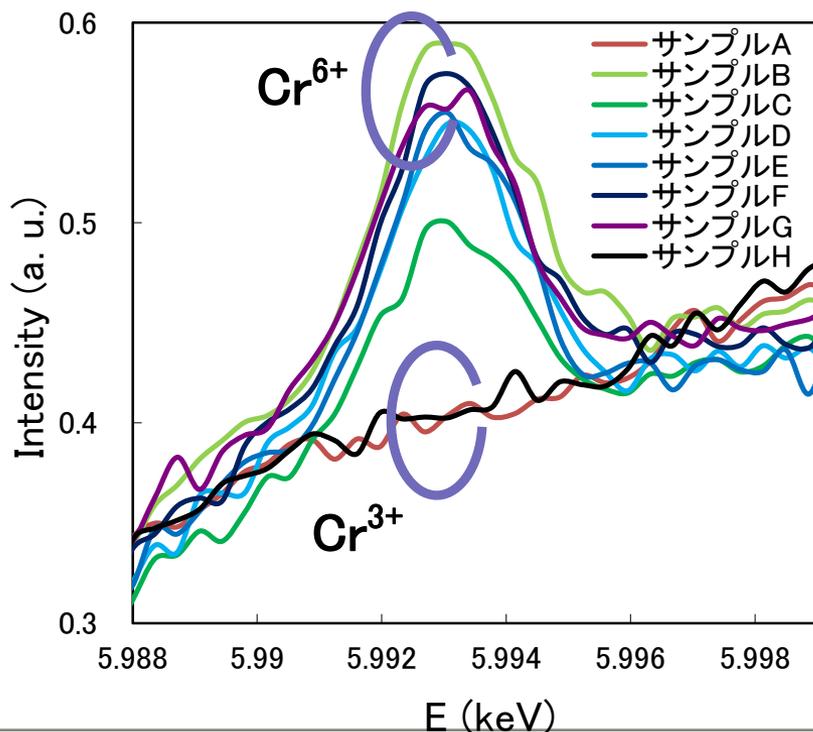


微量元素のドーピングによる可視光応答化

チタンアパタイトに
Crをドーピングすることにより、
可視光応答化



Cr-Kプリエッジ



チタンアパタイトの量産と製品適用

(株)富士通研究所
富士通(株)

共同研究
チタンアパタイト技術

東京大学先端研
(株)東京大学TLO

基本特許実施許諾

応用特許実施許諾

材料メーカー

不織布メーカーなど

太平化学産業(株)

粉末生産・提供



製品メーカー



空気清浄器



エアコン



抗菌マスク



抗菌まな板



フェイスクアマスク



抗菌ボールペン



抗菌カーペット

ダイキン工業(株)

(株)富士通ゼネラル

玉川衛材(株)

(株)ダイキョー

(株)フェスコ

セーラー万年筆(株)

ヨシツ毛織(株)



FUJITSU

shaping tomorrow with you