

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19760469  
 研究課題名 (和文) ラマン散乱、中性子回折による水酸アパタイトおよび光触媒の  
 結晶構造と機能の発現  
 研究課題名 (英文) Raman Scattering and Neutron Diffraction Study on the Crystal  
 Structures and the Properties of Hydroxyapatite and Photocatalyst  
 研究代表者  
 藤森 宏高 (FUJIMORI HIROTAKA)  
 山口大学・大学院理工学研究科・准教授  
 研究者番号：00301309

研究成果の概要：水素イオン、酸素イオンの具体的な結晶構造に関する信頼性の高い情報を与える中性子回折を用い、X線回折では測定不可能なアパタイト中の OH に由来する欠陥とそれに誘起される構造変化を、また光触媒では  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  への Ba ドーピングによる酸素八面体由来する構造変化を、リートベルト解析を行うことにより明確にした。更には MEM 解析を行い水酸アパタイト中の高温下での核密度分布を調べることにより、プロトン伝導のパスの可視化に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	0	1,800,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	450,000	3,750,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：セラミックス、中性子、ラマン、アパタイト、光触媒

#### 1. 研究開始当初の背景

生体材料、電子材料など様々な分野で応用が期待されている水酸アパタイト

hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  の物理的、化学的性質は、その結晶構造、特に  $\text{OH}^-$  イオンと密接に関係している。高温、低水蒸気圧下における脱水により hydroxyapatite は、oxy-hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x$  ( $x$ : 欠陥) に可逆的に変化し、これがアパタイトのプロトン伝導、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  及び  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  への分解反応につながると考えられている。また結晶中の  $\text{OH}$  サイトは、イオン伝導のパスとして重要な役割を果たすことが報告されている。そ

こで高温下における  $\text{OH}^-$  イオンの欠陥構造、そしてプロトン伝導パスを調べるのが、アパタイトの基礎科学のみならず実用上重要であるが、高温でのアパタイトの欠陥構造変化に関する研究は、1972年に Seuter が一度報告したのみである。これらの材料を研究するために一般的に用いられてきた粉末 X 線回折 (XRD) では、 $\text{OH}^-$  イオンの情報を十分に得にくい。そこで熱重量 (TG)、赤外分光 (IR) 測定により  $\text{OH}^-$  イオンの定量が行われてきた。しかしながら、 $\text{OH}^-$  イオン以外の成分 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ 、吸着水等) の蒸発が TG 測定における重量減少に影響を及ぼす可能性がある。また IR の手段

は、超高温領域（1000°C以上）での測定は困難である。そこで、研究代表者と東工大の研究グループは、最近世界で初めて開発した高温その場観察用紫外ラマン装置を用いて、水酸アパタイト中のOH<sup>-</sup>イオンの欠陥に関する有用な知見を得ている。

近年深刻化しているエネルギー・環境問題を根本的に解決するために、エネルギー源として自然エネルギーを使うシステムを開発しなくてはならない。この1つの方法として、光触媒を用いた水の分解反応が注目されている。研究代表者は山口大学の酒多准教授と共同で、水の完全光分解反応に、より高活性を示す光触媒の開発を目的とし、層状ペロブスカイト構造を持つ Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> に Ba をドーブしたストロンチウム-バリウム-タンタレート<sup>1</sup>の合成を試みた。その結果 Ba のドーピング量に伴い、光触媒活性が変化することが明らかとなった。特に金属イオンのモル比が Sr:Ba:Ta=0.8:0.2:1 の時、水の完全光分解に対する光触媒活性が無添加の Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と比較し3倍以上に向上した。しかしながら、その理由に関しては明らかとはなっていない。

## 2. 研究の目的

そこで研究代表者は水素イオンに比較的敏感な中性子回折により、アパタイトの欠陥構造の研究を行う。上記に述べた水酸アパタイトのラマン散乱は、OH<sup>-</sup>の対称性や振動の情報に関しては感度良い情報を与えるが、具体的な原子の位置は決定できない。そこで、OH<sup>-</sup>の具体的な結晶構造に関する信頼性の高い情報を与える中性子回折を用いた研究が必要となるため、これを実施する。本研究課題では、高温その場観察で中性子回折測定を行い、アパタイト構造中のOH<sup>-</sup>イオンの欠陥と、それに誘起される構造変化を、リートベルト解析により精密に調べることを目的とする。更にはMEM解析を行い水酸アパタイト中の核密度分布を調べることにより、プロトン伝導のパスを明らかにする。

また光触媒活性に関しては格子歪みが大きく影響することが提唱されているが、この効果をストロンチウム-バリウム-タンタレート<sup>1</sup>で明らかにするためには、酸素原子に敏感なラマン散乱および中性子回折により、ペロブスカイトにおける酸素八面体の歪みを明らかにする必要があるためこれを実施する。

## 3. 研究の方法

水酸アパタイトとバリウム置換ストロンチウムタンタレート<sup>1</sup>の合成は、組成が極めて均一な試料を合成できる錯体重合法を用いて行った。中性子回折測定用の試料として、重水(D<sub>2</sub>O)を用いて、アパタイト中のOHサイトをODサイトに置換した水酸アパタイト(DAp)を作製した。重水素置換率は回折法

では評価が難しいため、ラマン散乱を用いて行った。

得られた試料に対して日本原子力研究所の研究用原子炉(改3号炉)のガイドホール<sup>2</sup>のT1-3ビームラインに設置されている東北大学金属材料研究所のHERMESを用いて広い2θ範囲でトータルパターンを測定した。これらの測定データのリートベルト解析を行うことにより、高温その場での水酸アパタイトの格子定数、原子座標、席占有率、熱振動を精密化し、結晶内のOD<sup>-</sup>イオンの微妙な変化(欠陥)に由来する構造変化を求めた。更にはMEM解析を行い水酸アパタイト中の高温下での核密度分布を調べることにより、プロトン伝導のパスを明らかにし可視化した。またBa置換Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>においても、中性子回折実験を行うことにより、ペロブスカイト構造中のBa置換に誘起される酸素八面体の回転による構造変化を明らかにした。

## 4. 研究成果

水酸アパタイトに関しては、粉末X線回折測定の結果から、Ca過剰時に見られるCaOや、Ca欠損時に見られるβ-リン酸三カルシウム(β-TCP)は共に検出されなかった。また、FT-IRスペクトルからは結晶構造中に存在する炭酸イオンに起因するピークは認められなかった。そのため合成した試料は炭酸を含有しない化学量論の水酸アパタイトであることがわかった。ラマンスペクトルのOHとODのピーク面積を比較することにより重水素置換率を求め、その結果を中性子回折のリートベルト解析に用いた。リートベルト解析の結果、OD欠損量は温度上昇と共に増加し、酸素の原子変位パラメーターは水素のそれと比べて、すべての温度範囲で低いことがわかった。リートベルト解析で得られた結晶構造因子F<sub>0</sub>を用いてMEM解析を行い、原子核密度分布を可視化した。低温では重水素は局在化し、イオン伝導は示さなかったのに対して、高温では重水素は非局在化しており<001>方向に伝導していることが確認できた。つまりDApは温度上昇およびOD欠損量の増加により、重水素イオンが酸素原子をパスとしてc軸方向にホッピングしていることを実験的に証明することに成功した。

Ba置換Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>においては、SrサイトにBaが置換されることにより酸素八面体が回転し、その回転角はBa添加量増加に伴い増大し格子歪みが誘起されることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- (1) H. Fujimori, K. Okanishi, K. Ohoyama, M. Yashima, "Structural Defect and Ionic Conduction of Hydroxyapatite", Report Number: 480 in Activity Report on Neutron Scattering Research: Experimental Reports, vol. 15, Edited by Y. Oohara and T. J. Sato, Neutron Science Laboratory, Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Ibaraki, Japan, 2008. (ISSN 1881-4611) 査読無
- (2) 藤森宏高, 岡西計典, 木元祐一, 田畑健一郎, 森田健介, 吉村昌弘, 「紫外ラマン散乱による高機能性材料の高温その場観察」、東京工業大学応用セラミックス研究所 平成19年度共同利用研究報告書、**12**, p.86-6 (2008). 査読無
- (3) Asuka Kozu, Hiroataka Fujimori, Kiyong Kim, Kazunori Oshiro, Setsuo Yamamoto, Yoshihisa Sakata, and Hayao Imamura, "Photocatalytic Performance of Barium-doped Strontium Tantalate", *Material Science Forum*, 534-536, 1481-1484 (2007). 査読有
- (4) 酒多喜久, 藤森宏高, 金畿永, 今村速夫, 「8. アルカリ土類-タンタル複合酸化物光触媒の水の完全分解反応に対する特性」、会報光触媒、**22**, 64-73 (2007). 査読有
- [学会発表] (計 22 件)
- (1) Hiroataka Fujimori, Keisuke Okanishi, Kensuke Morita, Kenji Ohoyama, and Masatomo Yashima, "In situ Observation of Water in Hydroxyapatite by Neutron Diffraction", 6th International Workshop on WATER DYNAMICS, Sendai International Center, Sendai, Japan, p. 24, March 4-6, 2009. Invited
- (2) 藤森宏高, 岡西計典, 大山研司, 八島正知, 「中性子回折法による重水素置換水酸アパタイトのイオン伝導の可視化」、第 9 回 MRS-J 山口大学支部研究発表会、山口大学工学部、pp. 28-29、2008 年 11 月 22 日
- (3) 藤森宏高, 阿部信人, 今村速夫, 酒多喜久, 「ストロンチウムタンタレート歪みと光触媒活性」、第 9 回 MRS-J 山口大学支部研究発表会、山口大学工学部、pp. 26-27、2008 年 11 月 22 日
- (4) 藤森宏高, 岡西計典, 大山研司, 八島正知, 「中性子回折法による水酸アパタイトの重水素伝導パスの可視化」、2008 年度セラミックス総合研究会、宮島商工会館 (広島)、p. 1、2008 年 10 月 23-24 日
- (5) 藤森宏高, 岡西計典, 大山研司, 八島正知, 「中性子回折法による水酸アパタイトの重水素イオン伝導の可視化」、日本セラミックス協会 第 21 回秋季シンポジウム、北九州国際会議場 (西日本総合展示場)、p. 301 (1L14)、2008 年 9 月 17-19 日
- (6) 森田健介, 藤森宏高, 岡西計典, 大山研司, 八島正知, 「中性子回折による水酸アパタイトの欠陥構造」、日本セラミックス協会 第 21 回秋季シンポジウム、北九州国際会議場 (西日本総合展示場)、p. 301 (1L15)、2008 年 9 月 17-19 日
- (7) 藤森宏高, 阿部信人, 今村速夫, 酒多喜久, 「ストロンチウムタンタレート光触媒の活性を向上させる歪み効果」、日本セラミックス協会 第 21 回秋季シンポジウム、北九州国際会議場 (西日本総合展示場)、p. 311 (2PL01)、2008 年 9 月 17-19 日
- (8) 藤森宏高, 本田享, 吉村昌弘, 「紫外ラマン散乱による 1773K までの Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 光触媒の高温その場観察」、日本セラミックス協会 第 21 回秋季シンポジウム、北九州国際会議場 (西日本総合展示場)、p. 312 (2PL02)、2008 年 9 月 17-19 日
- (9) Hiroataka Fujimori, Keisuke Okanishi, Kenji Ohoyama, and Masatomo Yashima, "Neutron Diffraction Study on Visualization of Deuterium Ionic Conduction in Hydroxyapatite", The 4<sup>th</sup> International Symposium on Apatites and Correlative Biomaterials (ISACB 2008), EDSA Shangri-La Hotel, Manila, Philippines, September 10-13, 2008.
- (10) Yoshihisa Sakata, Keisuke Matsumoto, Hirokazu Kamioka, Hiroataka Fujimori and Hayao Imamura, "Effective Preparation Condition of Barium Tantalate Photocatalysts for Overall H<sub>2</sub>O Splitting by Complex Polymerization Method", the 14<sup>th</sup> International Congress on Catalysis (14<sup>th</sup> ICC), COEX, Seoul, Korea, p. 513, July 13-18, 2008.
- (11) Hiroataka Fujimori, Keisuke Okanishi, Kenji Ohoyama, and Masatomo Yashima, "Anisotropic Ionic Conduction of Hydroxyapatite by High-temperature Neutron Powder Diffraction", The 2nd Workshop on Anisotropic Science and Technology of Materials and Devices, TÜBİTAK Türkiye Sanayi Sevk ve İdare Enstitüsü (TÜSSİDE) [TÜBİTAK Turkish Institute for Industrial Management], Gebze, Kocaeli, Turkey, pp. 70-71, June 22-25, 2008. Invited
- (12) 田畑健一郎, 藤森宏高, 「オキシ・ハイドロキシアパタイトの<sup>31</sup>P MAS NMRによる局所構造の観察」、第 20 回日本アパタイト研究会、東京都立産業技術研究センター、p. 34-35、(講演番号A6)、2007 年 12 月 17 日
- (13) 森田健介, 藤森宏高, 大山研司, 八島正知, 「中性子回折を用いたオキシ・ハイドロキシアパタイトのリートベルト解析」、第 20 回日本アパタイト研究会、東京都立産業技術研究センター、p. 110-111、(講演番号P8)、

2007年12月17日

- (14) 藤森宏高、田畑健一郎、「 $^{31}\text{P}$  MAS NMR によるオキシ・ハイドロキシアパタイトの局所構造」、日本セラミックス協会九州支部・耐火物技術協会九州支部 平成 19 年度秋季合同研究発表会、北九州テクノセンター、p. 26-27 (講演番号 11)、2007 年 12 月 7 日
- (15) 阿部信人、藤森宏高、山本節夫、今村速夫、酒多喜久、「錯体重合法によるカルシウム置換ストロンチウムタンタレート合成と光触媒活性評価」、日本セラミックス協会九州支部・耐火物技術協会九州支部 平成 19 年度秋季合同研究発表会、北九州テクノセンター、p. 50-51 (講演番号 21)、2007 年 12 月 7 日
- (16) 本田享、藤森宏高、吉村昌弘、「紫外ラマン散乱による 1773K までの  $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$  の高温その場観察」、第 8 回 MRS-J 山口大学支部研究発表会、山口大学工学部、pp. 24-25、2007 年 11 月 17 日
- (17) 藤森宏高、「紫外ラマン散乱による機能性セラミックス (水酸アパタイト、ペロブスカイト化合物) の高温その場観察」、第 95 回応用セラミックス研究所講演会 2007 年度応用セラミックス研究所長賞受賞記念講演会、東京工業大学、2007 年 10 月 30 日 招待講演
- (18) 松本圭祐、藤森宏高、酒多喜久、今村速夫、「アルカリ土類タンタル系複合酸化物光触媒の調製条件が与える光触媒特性への影響」、第 100 回触媒討論会、札幌コンベンションセンター・北海道大学理学部他 (北海道)、p. 329 (4H04)、2007 年 9 月 17-20 日
- (19) 田畑健一郎、藤森宏高、「 $^{31}\text{P}$  MAS NMR によるオキシ・ハイドロキシアパタイトの観察」、日本セラミックス協会 第 20 回秋季シンポジウム、名古屋工業大学、p. 163 (1H16)、2007 年 9 月 12-14 日
- (20) 藤森宏高、金畿永、大城和宣、山本節夫、吉村昌弘、「紫外ラマン散乱による  $\text{BaTa}_2\text{O}_6$  の 1573K までの高温その場観察」、日本セラミックス協会 第 20 回秋季シンポジウム、名古屋工業大学、p. 166 (1H23)、2007 年 9 月 12-14 日
- (21) Y. Sakata, K. Matsumoto, H. Fujimori, H. Imamura, "Effect of the Preparation Condition of Barium Tantalate Photocatalyst to the Photocatalytic Overall Splitting of  $\text{H}_2\text{O}$ ", Europacat VIII, Turku/ABO, Finland, p. P17-16, August 26-31, 2007
- (22) Hiroataka Fujimori, Kiyoung Kim, Kazunori Oshiro, Setsuo Yamamoto, and Masahiro Yoshimura, "In situ Observation of  $\text{BaTa}_2\text{O}_6$  up to 1573 K by Ultraviolet Laser Raman Spectroscopy", International Conference and Exhibition: Materials and Austceram 2007,

Novotel Brighton Beach, Sydney, Australia, p. 101, July 4-6, 2007

[図書] (計 0 件)

[産業財産権] なし  
○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]  
ホームページ等 なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤森 宏高 (FUJIMORI HIROTAKA)  
山口大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：00301309

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし