



暗所抗菌性アナターゼ型酸化チタンの解析

廣田 健, Nguyen Phuong Thi Minh, 加藤将樹, 田口秀樹
同志社大学理工学部

キーワード：カリウム, リン, アナターゼ, 暗所抗菌性, 結晶構造

1. 背景と研究目的

酸化チタン TiO_2 は、紫外線照射により光触媒反応で活性酸素 ROS を生成し、この ROS が抗菌性を示すことは従来からよく知られている。今回この TiO_2 の低温相であるアナターゼ $\alpha\text{-TiO}_2$ (Ti^{4+} のイオン半径 $r_{(\text{Ti})}$: 0.0605 nm) に少量の K^+ ($r_{(\text{K})}$: 0.138 nm) や P^{5+} ($r_{(\text{P})}$: 0.038 nm) および複合添加($1\cdot\text{K}^++3\cdot\text{P}^{5+}$)/4, r : 0.063 nm, 4+) を添加すると遮光下でも、ROS を大量に生成する。この K と P のアナターゼ中の結晶構造上の環境を調べ、この抗菌メカニズムを調べる基礎データとする。

2. 実験内容

高純度 (99.99%) で微粒子 (P_s : 34.5 nm) の $\alpha\text{-TiO}_2$ 粉体に KHCO_3 や $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を添加混合して大気中 700°C で 1 h 熱処理し (この温度の加熱ではアナターゼ相が安定に存在する), 内割で 5 at% P, 5 at% K, または, $1\cdot\text{K}+n\cdot\text{P}$ ($n=2,3,4$) の比率の混合添加 [ここで, $\text{K}=0.75$ at% とすると, P は 1.5, 2.25, 3.0 at% となる]. それぞれを dope した $\alpha\text{-TiO}_2$ を調製した. なお, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 中の P は蒸気圧が高く, 蒸発しやすいので, 熱処理後の P の含有量を, 蛍光 X 線にて測定すると, P の単独添加では仕込み量に対して残存量は約 55%, $1\cdot\text{K}+3\cdot\text{P}$ 添加では約 90% 残存する. しかし K については仕込み量と残存量はほぼ同じであった.

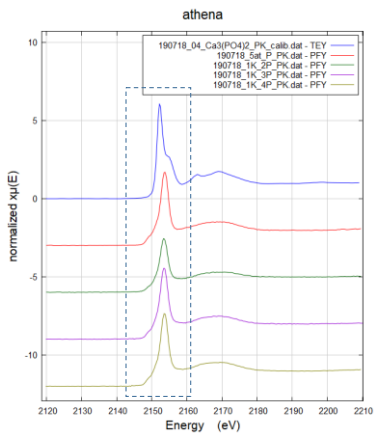
3. 結果および考察

- P^{5+} 周辺の局所的化学環境 (XANES): P を dope した $\alpha\text{-TiO}_2$ の P の K 端 XANES スペクトルは単一添加, 複合添加ともよく似ており, P^{5+} 周辺の局所的化学環境はほぼ同じであった (Fig. 1).
- K^+ 周辺の局所的化学環境 (XANES): Fig. 2 に示すように, K を dope した $\alpha\text{-TiO}_2$ の K の K 端 XANES スペクトルは単一添加, 複合添加では, 約 3614 eV 近傍と, 3619.2 eV での高エネルギー側のショルダーに微妙な差異が認められる.
- 複合添加: $\alpha\text{-TiO}_2$ の P の K 端の結晶構造 (EXAFS). Fig. 3 に示すように, 最初 $1\cdot\text{K}+3\cdot\text{P}$ を dope した $\alpha\text{-TiO}_2$ の P の K 端の EXAFS から, P-O イオン間の距離は PO_4^{3-} における P-O 間距離 1.45~1.50 Å よりも短いと考えられたが, EXAFS 振動のフーリエ変換で得られる動径構造関数上の結合距離は, 位相因子と呼ばれる因子により実際の結合距離よりも 0.数 Å 短くなるので, 詳細は不明である. よって P の最近接にはおそらく O が存在してそれ以遠は秩序性がほとんどないと考えられる.

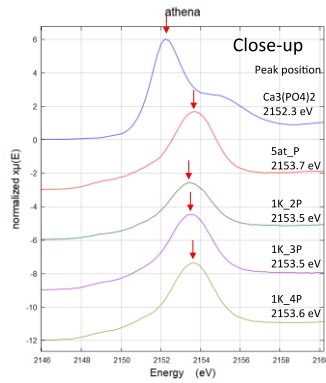
4. 参考文献

- S. Matsuo, N. Sakaguchi, K. Yamada, T. Matsuo, H. Wakita, "Role in photocatalysis and coordination structure of metal ions adsorbed on titanium dioxide particles: a comparison between lanthanide and iron ions", *Applied Surface Science*, 228 (2004) 233-244.
- Thi Minh Phuong Nguyen, S. Hirota, Y. Suzuki, M. Kato, K. Hirota, H. Taguchi, H. Yamada, K. Tsukagoshi, "Preparation of ZnO powders with Strong Antibacterial Activity under Dark Conditions", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, 65 [6](2019)316-324.

P K-edge XANES



All the spectra except for Ca₃(PO₄)₂ are measured by partial fluorescence yield (PFY) mode.

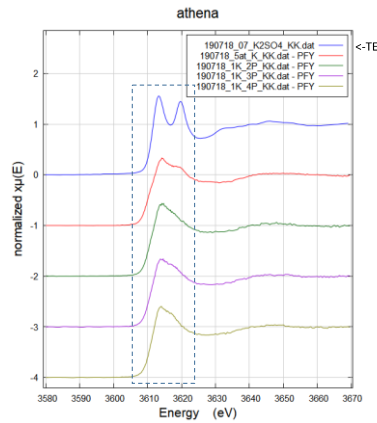


The shape of the XANES spectra of the P-doped TiO₂ resemble each other.
 -> Local chemical environments of P atoms in all the samples resemble each other.

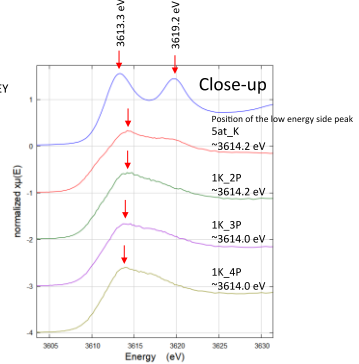
Fig. 1 K-edge of XANES of P in *a*-TiO₂ doped with constant K and various P content; 0.75 at% K + (1.5~3) at% P.

K K-edge XANES

Fig. 2 K-edge of XANES of K in *a*-TiO₂ doped with constant K and various P content; 0.75 at% K + (1.5~3) at% P.



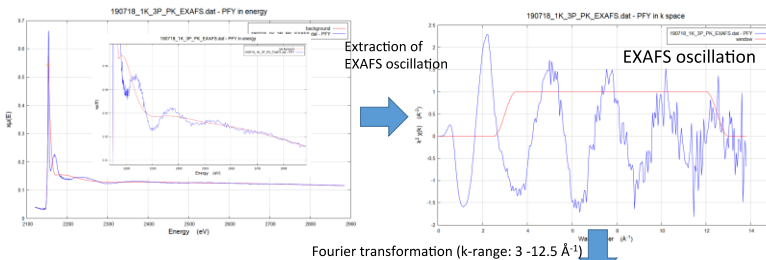
All the spectra except for K₂SO₄ are measured by partial fluorescence yield (PFY) mode.



- Small differences can be seen for the peak at ~3614 eV and the shoulder structure in the higher energy side of the peak.

Original data file for 190718_1K_3P_KK: "190718_1K_3P_KK_EXAFS.dat"

P K-edge EXAFS of 1K+3P (PFY)



Fourier transformation (k-range: 3 - 12.5 Å⁻¹)

The nearest neighbor peak probably corresponds to O atoms bonded directly to P atom.

Cf. The bond length of P-O bonds in PO₄³⁻ is 1.45 - 1.50 Å.

https://in_photo.sci.yokohama-cu.ac.jp/nightsemi/phosphorus.pdf

Other peaks farther than the nearest neighbor peak cannot be seen.

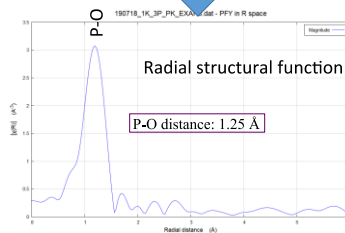


Fig. 3 K-edge of EXAFS of P in *a*-TiO₂ doped with (1-K + 3-P) [0.75 at% K+2.25 at% P].