

氏名	Withanage Isuru Udakara Withanage
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	医工博甲第53号
学位授与年月日	令和3年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
専攻名	工学専攻 エネルギー物質科学コース
学位論文題目	Study on properties of silver niobates and tantalates prepared by soft chemical processes
(ソフト化学的プロセスによって合成したニオブ酸銀およびタンタル酸銀の特性に関する研究)	
論文審査委員	主査 教授 熊田伸弘
	教授 田中功
	教授 武井貴弘
	准教授 新森英之
	教授 入江寛
	准教授 高嶋敏宏

学位論文内容の要旨

昨今の情報化時代における電気通信、電気光学、圧電材料、固体電解コンデンサおよびフォトクロミックデバイスなどの材料開発では、アルカリ金属ニオブ酸塩およびタンタル酸塩が有望視されている。これらの化合物は水熱反応によって容易に合成でき、反応条件に応じてパイロクロア、ペロブスカイト、層状およびトンネル型などの結晶構造を生成する。また、水熱合成法はさまざまな特性を持つ新しい無機材料を調製するための重要な合成手法である。水熱合成法は、反応系の pH、出発物質の比率、温度および反応時間を調整することにより、金属酸化物の凝集、形態、結晶サイズおよび結晶構造などを制御できる重要な合成手法といえる。また、粒子形態の制御や、ウィスカー、プレートあるいは立方体状など、特定の結晶学的方向を有する形状を生成することができる。さらに、水熱合成法では不純物の除去が可能であり、これは自己精製プロセスであるといわれている。この種の自己精製プロセスは、高温煅焼法などの他の合成方法では困難である。水熱合成法で合成されたニオブ酸塩およびタンタル酸塩は、光触媒、強誘電性、鉛フリー圧電材料、光学デバイスおよびイオン交換体などのさまざまな応用が報告されている。

この学位論文では光触媒材料としてのニオブ酸塩およびタンタル酸塩、特に銀とのイオン交換で合成されたパイロクロア型ニオブ酸塩およびタンタル酸塩の結晶構造および諸特性について述べている。これらの光触媒材料では、有機化合物を酸化して CO₂ と H₂O の無

害な生成物に変換することができ、環境に優しい廃水処理の有望な方法となる可能性がある。また、光触媒材料は活性炭吸着、塩素処理、膜ろ過、ヨウ素化、化学凝固、イオン交換およびオゾン処理などの従来の浄水方法と比較して低コストで安全性が高く高効率という特徴があり注目を集めている。本研究では水熱合成およびその生成物の特性評価によって新しく合成された材料について詳細に調査した。

$K_2O-Nb_2O_5-H_2O$ 系の水熱反応ではその生成物の結晶構造は、出発物質の比率、反応時間および温度を調整することによってパイロクロア型、ペロブスカイト型、および層状構造の化合物を合成でき、それぞれに銀をドーピングすることができた。フェノールの分解による光触媒活性を確認したところ、それぞれの光触媒活性は銀のドーピングによってペロブスカイト型およびパイロクロア型化合物では僅かに向上し、層状化合物では低下することが明らかになった。この原因を調べるためにドーピングした銀の配位環境をX線吸収微細構造 (EXAFS) 測定によって調査した。層状化合物では、 Ag^+ イオンが2種類の層間に取り込まれており、これによって再結合が促進されて光触媒活性の低下したものと考えられた。パイロクロア型化合物ではトンネル中に Ag^+ イオンが存在し、ペロブスカイト型化合物では粒子表面に銀が金属として存在していると考えられ、このような銀の化学状態によって光触媒活性に差異が生じたと考えられた。

パイロクロア型化合物の K^+ イオンをイオン交換法を用いて Ag^+ イオンとイオン交換しパイロクロア型タンタル酸銀および蛍石型ニオブ酸銀を合成した。それらの結晶構造は放射光 X 線粉末回折を用いた Rietveld 法によって精密化され、パイロクロア型タンタル酸銀は、UV 光照射下でのフェノール分解に対して光触媒活性を示した。さらに、銀を含んだこれらの化合物はイオン伝導性を示した。パイロクロア型タンタル酸銀とフルオライト型ニオブ酸銀のイオン伝導度は、1 Hz~10 MHz の周波数範囲で AC インピーダンス測定によって評価した。240°C で、タンタル酸銀およびニオブ酸銀の導電率は、それぞれ 4.00×10^{13} と $9.03 \times 10^{14} S/cm$ であった。タンタル酸銀の活性化エネルギーは 0.61eV であり、ニオブ酸銀は 120°C 未満の温度で 0.52 eV、120°C を超える温度で 0.33eV の活性化エネルギーとなり非直線性が認められた。

パイロクロア型のトンネル構造では、トンネル中の Ag^+ イオン量をイオン交換法によって制御して、その抗菌活性を評価した。これらのサンプルの抗菌効果をコロニーカウント法で調べ、阻害ゾーンの直径に基づいてその抗菌活性を比較した。 $Ag/Nb = 0.05$ [KAN1]、0.44 [KAN2]、0.67 [KAN3]および $Ag/Ta = 0.07$ [KAT1]、0.44 [KAT2]、0.64 [KAT3]のモル比の試料を合成することができた。*Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, gram-positive) および *Escherichia coli* (*E. coli*, gram-negative) に対して 100%の抗菌活性を示した。これらの中で、KAN1 と KAT1 は、トンネル構造中の Ag^+ イオンの放出により、最も高い抗菌活性を示した。放出された Ag^+ イオンは、クーロン相互作用によって負に帯電した細菌の細胞壁に付着する可能性があり、これにより細胞の周囲の表面電荷に不均衡が生じ、この静電力と不安定な表面電荷によって細胞壁と原形質膜の破壊を引き起こし、細胞の溶解と死を引き起こすと考えられる。さらに、細菌の細胞膜の細孔によって細胞に組み込まれた金属イオンは、細胞内の枯渇と DNA 複製の破壊を引き起こすと考えられる。これらの光触媒

材料では、金属イオンと同様にスーパーオキシドアニオン ($\cdot\text{O}_2^-$)、ヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$)、 H_2O_2 などの活性酸素種 (ROS) を生成することにより、特別な抗菌メカニズムを導入すると考えられる。強力な酸化力を持つ ROS は、有機物 (微生物の細胞膜を含む) を最終的に CO_2 と H_2O に酸化しすることができる。本研究では、パイロクロア型ニオブ酸塩およびタンタル酸塩の抗菌特性により、 Ag^+ イオンの排出が可能で、さまざまな能力で細菌の効力が阻害されると考えられた。

また、ペロブスカイト型 KNbO_3 の水熱合成時に Ag を添加しその抗菌活性を評価した。この場合には Ag/Nb 比で最大で 0.06 までしか添加することができず、パイロクロア型化合物の場合と比較して優れた抗菌特性は認められなかった。

以上のように本研究では水熱反応によってパイロクロア型、ペロブスカイト方および層状構造のニオブ酸塩を合成することができ、さらにイオン交換法によって合成された銀を含む化合物についてその光触媒、抗菌およびイオン伝導特性について明らかにした。

論文審査結果の要旨

本論文は、Study on properties of silver niobates and tantalates prepared by soft chemical processes (ソフト化学的プロセスによって合成したニオブ酸銀およびタンタル酸銀の特性に関する研究) と題して 8 章より構成されている。

第 1 章では、本研究の背景となる水熱反応の理論および応用、ニオブ酸塩およびタンタル酸塩の結晶化学および特性について予備考察し、章末では本研究の目的について述べている。

第 2 章では、本研究で用いた粉末 X 線回折、放射光粉末 X 線回折、走査型電子顕微鏡、X 線光電子分光、高速液体クロマトグラフィー、光触媒特性、抗菌特性およびイオン電導度測定の実験方法について紹介している。

第 3 章では、 $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系での水熱反応による Ag のドーピングについて調査した。 $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系の水熱反応ではその生成物の結晶構造は、出発物質の比率、反応時間および温度を調整することによってパイロクロア型、ペロブスカイト型、および層状構造の化合物を合成でき、それぞれに銀をドーピングすることができた。フェノールの分解による光触媒活性を確認したところ、それぞれの光触媒活性は銀のドーピングによってペロブスカイト型およびパイロクロア型化合物では僅かに向上し、層状化合物では低下することが明らかになった。

第 4 章では、イオン交換法を用いてパイロクロア型タンタル酸銀および蛍石型ニオブ酸銀を合成し、その光触媒特性およびイオン伝導性を調査した。パイロクロア型化合物の K^+ イオンは溶融塩を用いたイオン交換法によって Ag^+ イオンとイオン交換しパイロクロア型タンタル酸銀および蛍石型ニオブ酸銀を合成できた。それらの結晶構造は放射光 X 線粉末回折を用いた Rietveld 法によって精密化され、パイロクロア型タンタル酸銀は、UV 照射下でのフェノール分解に対して光触媒活性を示した。さらに、銀を含んだこれらの化合物はイオン伝導性を示した。パイロクロア型タンタル酸銀とフルオライト型ニオブ酸銀の

イオン伝導度は、1 Hz～10 MHz の周波数範囲で AC インピーダンス測定によって評価した。240°C で、タンタル酸銀およびニオブ酸銀の導電率（イオン+電気）は、それぞれ 4.00×10^{13} と $9.03 \times 10^{14} \text{ S/cm}$ であった。

第 5 章では、パイロクロア型タンタル酸銀および蛍石型ニオブ酸銀の抗菌活性を評価した。これらのサンプルの抗菌効果をコロニーカウント法で調べ、阻害ゾーンの直径に基づいてその抗菌活性を比較した。Ag/Nb = 0.05 [KAN1]、0.44 [KAN2]、0.67 [KAN3] および Ag/Ta = 0.07 [KAT1]、0.44 [KAT2]、0.64 [KAT3] のモル比の試料を用いて調べた。*Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, gram-positive) および *Escherichia coli* (*E. coli*, gram-negative) に対して 100% の抗菌活性を示した。これらの中で、KAN1 と KAT1 は、トンネル構造中の Ag⁺ イオンの放出により、最も高い抗菌活性を示した。

第 7 章では、水熱反応を用いて合成したニオブ酸塩およびタンタル酸塩の結晶構造および諸特性を総括するとともに、応用面において重要な抗菌特性についてパイロクロア型化合物の有用性について述べている。

第 8 章では、本研究によって得られた知見を基に銀を含んだケイ酸塩を利用したシートを用いて湖水の簡易浄化装置を考案し、母国であるスリランカでの実用化の検討を行った。

学位論文審査および最終試験においては、生成物の化学分析法およびその精度、抗菌特性の他の物質との比較、光触媒活性評価法とその機構、イオン交換体の結晶構造およびイオン伝導機構等の質問がなされたが、いずれも明確に回答することができた。また、本論文の内容は *J. Ceram. Soc. Jpn.* に 3 編掲載されており、さらに新たな研究成果について 2 編を準備中である。以上より本論文は博士（工学）の学位論文として、十分に価値があるものと認められる。