

ヒドロキシアパタイトと酸化チタンの環境浄化機能 — 活性ラジカルの生成 —

西川 治光^{*,**}

^{*} 名古屋工業大学先進セラミックス研究センター 客員教授

〒507-0033 岐阜県多治見市本町3丁目101-1 クリスタルプラザ 4F

^{**} シグマ環境工学研究所

〒503-2124 岐阜県不破郡垂井町宮代 411-1

Environmental Control Properties of Hydroxyapatite and Titanium Dioxide — Generation of Active Radical Species —

Harumitsu Nishikawa^{*,**}

^{*}Guest Professor of Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology

3-101-1, Hon-machi, Tajimi, Gifu 507-0033, JAPAN

^{**}Sigma Institute of Environmental Technology

411-1, Miyashiro, Tarui, Gifu 503-2124, JAPAN

Abstract

The photo-induced activity and the thermally-induced activity of hydroxyapatite(HAp) were reviewed. It was shown that the trapped electron was generated in oxygen vacancy by UV irradiation or heat treatment. The organic pollutants can be oxidatively decomposed by the reaction with these active radical species. The similar properties of titanium dioxide were also discussed.

1. はじめに

21世紀は地球温暖化対策、オゾン層保護など地球規模の環境対策が重要な課題となっている。このようなグローバルな課題も元々地域レベルの発生源や環境汚染が原因であり、「環境浄化」は身近な対策から始まる。環境浄化に寄与する材料、すなわち環境浄化材料には吸着材、ろ過材、触媒などの機能性材料がある。このうち、触媒については、これまで貴金属触媒が多く使用されてきたが、その希少性や電子機器への使用拡大等による将来の資源枯渇が危惧されており、代替材料の開発が急務である。安価で「ありふれた材料」の新しい機能を引き出すことができ、これらを環境浄化に利用できれば希少資源の保護と低コストな環境浄化の両方が可能になると考えられる。

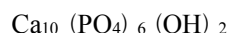
ヒドロキシアパタイト(HAp)は、人工骨、人工歯根などの生体材料やタンパク質等の分離用クロマトグラフィー充填剤などに利用されているが、過去にはフェノール合成触媒としても利用されていた。また、酸化チタンは白色顔料や光触媒などとして広く利用されている。筆者らは、これまで環境浄化の観点から複合型酸化チタンの光触媒効果とその実用化や、HApの光誘起活性についての基礎的研究等を並列的に実施

してきており、両材料の機能類似性を提示できつつある。

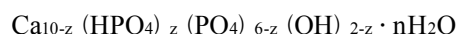
本報告では、HApと酸化チタンの2つの材料について、光誘起活性・光触媒機能および熱誘起活性ラジカルの生成およびこれらの材料の環境浄化機能について解説する。

2. HApの光誘起活性と悪臭物質の分解

2.1 化学量論型 HAp への紫外光照射による表面変化
水酸アパタイトには化学量論型 HAp とカルシウム欠損型(非化学量論型) HAp が存在する。一般に、化学量論型 HAp は



で表され、カルシウム欠損型 HAp は



(ただし、 $0 < z \leq 1$)

で表される。カルシウム欠損型 HAp は古くからアルコールの脱水・脱水素反応^{1),2)}、Raschig のフェノール合成³⁾、1-ブテンの異性化反応⁴⁾、シクロヘキサノンオキシムのベックマン転移反応⁵⁾などの触媒として用いられてきた。また、近年、分極させた HAp の興味深い特性が明らかになりつつある⁶⁾。筆者は化学量論型 HAp の光物性把握の第1歩と

して、紫外光照射による表面変化を検討した⁷⁾。

前処理として 200℃、1 時間加熱処理した化学量論型 HAp (以下、HAp200 と略す) を用いて、紫外光照射前後の X 線光電子スペクトル (XPS) を測定した。その結果を要約すると次のようになる。

- 1) アパタイト構造中の表面の P に関与する結合が紫外光照射によって何らかの変化を起こした可能性が高いことが推定された。これは FTIR 測定において、HAp200 への紫外光照射によって PO_4 ($\nu_3, 1030\text{cm}^{-1}$) の吸光度がわずかに変化することに対応しているものと考えられる。なお、このとき OH 基 (3570cm^{-1}) の吸光度変化は認められていない。
- 2) 紫外光照射で HAp 表面が負電荷を持つこと、すなわち表面がわずかに導電性を帯びることが推察された。
- 3) 紫外光照射によって HAp 表面の各元素の帯電状態の均質化が起こっている可能性が高く、導電性表面の出現と密接に関連していると推察された。

以上のように HAp は紫外光によって表面導電性を帯び、これが次節のラジカル生成と何らかの関係があるのではと考えられる。

2.2 紫外光照射によるラジカル生成

Kanai らは前処理温度を変えた化学量論型 HAp への紫外光照射により、 $\text{O}^\cdot$ や $\text{O}_3^\cdot$ のようなラジカルが生成することを報告している⁸⁾。筆者らは化学量論型 HAp の加熱前処理温度と紫外光照射時の生成ラジカルとの関係について検討した^{7), 9)}。

化学量論型 HAp を 1150℃ で処理したサンプル (以下 HAp1150 と略記) は -196℃ での ESR 測定で、安定な酸素ラジカルをその構造中に持つことがわかっている。このサンプルに紫外光を照射しても新たなシグナルの生成はわずかで、もともと存在していた安定酸素ラジカルのシグナルが光照射によって強度が低下することが認められた。一方、HAp200 では紫外光照射によって $g=2.003$ の新たな ESR シグナルが出現し (Fig.1)、このシグナルは暗所放置で強度が低下することがわかった。このシグナルの帰属は Monma らによって報告されているように、格子欠陥に捕捉された電子 (捕捉電子) と推定される¹⁰⁾。スピントラッピング法 ESR で紫外光照射前後の HAp200 を測定すると、照射後に酸素ラジカル ($\text{O}_2^{\cdot-}$) の典型的なスピニアダクトピークパターンが確認された¹¹⁾。

すなわち、HAp200 では紫外光照射によってその表面に格子欠陥ができ、ここに捕捉電子が生成する。この捕捉電子が雰囲気酸素に移動して、活性な酸素ラジカル ($\text{O}_2^{\cdot-}$) が出現するものと推定される。

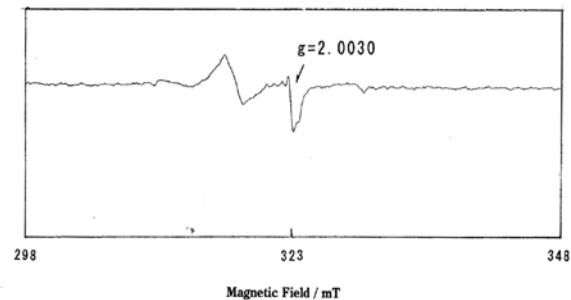


Fig.1 Differential spectrum of HAp200 before and after UV irradiation.

2.3 硫黄系悪臭物質の分解

悪臭問題は古くて新しい課題である。つまり、悪臭対策については、効果的な脱臭技術がなかなか確立していないのが現状である。その原因のひとつが「ニオイ」の特性である。「ニオイ」は人の感覚であり、その感覚量はニオイ物質の濃度の対数にほぼ比例している (ウェーバー・フィフナーの法則)。したがって、原因物質濃度を 90% 除去してもニオイの感覚量は約半分にしかない。しかも、ニオイの原因物質のうち、特に含硫黄化合物のメルカプタン類は極めて低濃度でも悪臭として人が感知する。たとえば、アンモニア濃度の 1/500 程度のメチルメルカプタン (CH_3SH) でも人は同等レベルのニオイの感覚と判断する。このようなニオイの特性が悪臭対策のネックとなっている。

このような背景から、筆者らは紫外光照射下での HAp 上でのメチルメルカプタン (以下、MM) の分解可能性について検討した¹¹⁾。HAp サンプルとしては 2.2 節で活性ラジカル生成が認められた HAp200 を用いた。Fig.2 に示したガス流通系の反応装置を用いて、紫外光非照射・照射をおこなった場合の MM の低減実験結果を Fig.3 に示した。MM 濃度は紫外光照射による HAp200 上での反応で著しく低下することが認められた。ブランクテスト (紫外光照射のみ) では MM 濃度はほとんど変化しないことから、HAp が光触媒と類似した機能を有すると認められた。この反応において、MM の酸化・分解生成物である二硫化ジメチル ($\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$) や SO_2 などが検出されたことから、本反応が酸素ラジカルによる酸化分解反応と判断された。なお、紫外光照射による HAp200 上での同様な酸化分解は、MM 以外に硫化ジメチル ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$) でも起こることを確認した¹²⁾。この文献においては、酸化分解生成物の 1 つである CO_2 がほぼ理論量生成することを認めている。

なお、HAp1150 上ではこのような酸化分解反応が進行しないことを実験的に確認した。この理由は前節で述べたように、紫外光照射時の活性酸素ラジカル生成の差によると考えられる。

以上のように、HAp の加熱処理温度によって HAp の表面状態と光物性が大きく異なることが明らかとなり、これによりその光誘起活性に大きな差が生じることが認められた。

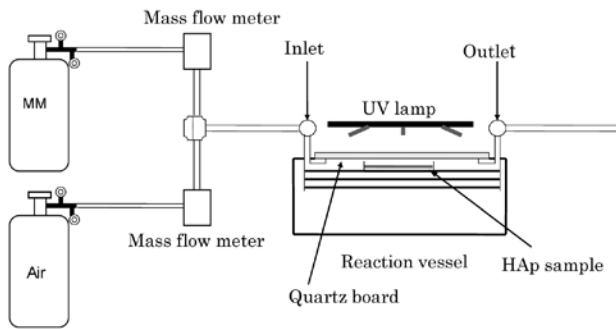


Fig.2 Evaluation system of photo-induced catalytic decomposition of odor compounds on HAp.

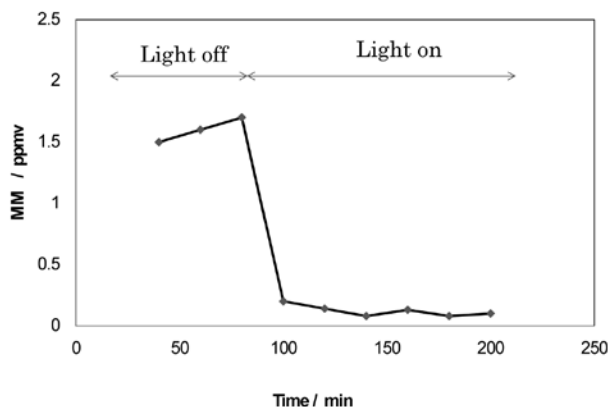


Fig.3 Photo-induced catalytic decomposition of methyl mercaptane (MM) on HAp under UV irradiation.

3. HApの加熱触媒機能

3.1 これまでのHAp加熱触媒特性の考え方

HApの加熱触媒特性については古くから研究されており、多くの報告例がある¹⁻⁵⁾。特にカルシウム欠損型HApについては、 HPO_4 およびOHサイトを占める H_2O 分子の分極に基づくBrønsted酸、OHサイトの空孔によるLewis酸などが触媒特性発現要因と考えられている¹³⁾。また、Bettらはイソプロパノールの脱水反応において、 HPO_4 基のプロトンが直接脱水に関与し、触媒作用を引き起こしていると推論している¹⁾。このように、HApの触媒特性については主としてHAp表面の「活性サイト」の寄与として捉えられてきた。一方、前述したようにMonmaらはカルシウム欠損型HApの加熱処理後のESR測定(測定温度: -196°C)により「捕捉電子」と考えられる活性ラジカルの生成を報告した¹⁰⁾。

筆者らは、化学量論HApおよびカルシウム欠損型HApの加熱特性を比較検討する中で、活性ラジカル生成の詳細な比較検討をおこなった。その結果、従来あまり検討されていなかった化学量論型HApの触媒特性とその要因について少しずつ明らかとなってきた。これについて次節で説明する。

3.2 加熱処理による化学量論型HApの特性変化

加熱処理による化学量論型HApの分光学的な特性変化

の詳細については別の解説¹⁴⁾を参照いただきたいが、ここではその概要を述べる。

筆者は、あらかじめ $100, 550, 900$ および 1150°C で空气中1時間処理した化学量論型HApのFTIR、X線回折、拡散反射法による可視紫外スペクトルおよびESRスペクトル(測定温度: -196°C)を測定した¹⁵⁾。また、HApサンプルのTG-DTAも測定した。その結果、化学量論型HApの基本的アパタイト構造は 1150°C まで維持され、結晶性はよくなるが、 900°C 以上では構造水の消失が確認された。可視紫外スペクトルからは、 900°C 以下の処理の場合と 1150°C 処理では光吸収特性が大きく変化し、 1150°C 処理では紫外領域の吸光度が格段に大きくなり、また、可視領域の 660nm 付近にも吸収が現れ、着色現象が観察された。これらの結果から、化学量論型HApは加熱処理によりその構造(表面を含め)が大きく変化することが推定された。

これらの処理サンプルのESRスペクトルをFig.4に示した。この図より 900 および 1150°C 処理サンプルでは大きなシグナルが認められ、ラジカルの生成が確認された。特に、 1150°C 処理サンプルは3ヶ月放置後もESRスペクトルにほとんど変化はなかった。すなわち、加熱処理によって生成したラジカルは熱処理過程で生成した電子と雰囲気酸素との反応によって生成した酸素ラジカル($\text{O}_2^{\cdot-}$)と推定され、このラジカルはg値などからマトリックスに保持された安定ラジカルと考えられた。また、この安定ラジカルは着色中心(カラーセンター)にも関与していると推定される。

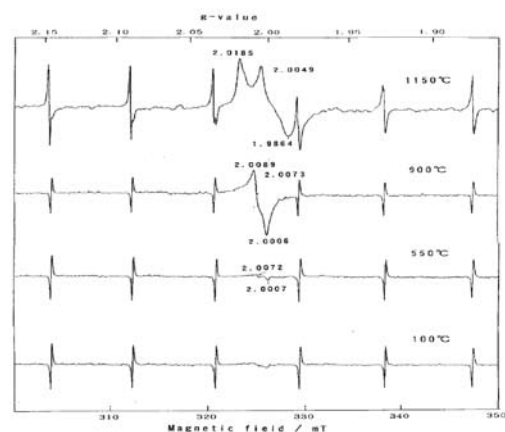


Fig.4 ESR spectra of HAp samples after pre-heating at 77K. (Internal standard: MnO)

3.3 HApの加熱下ESR測定

前節では加熱処理と化学量論型HApの特性変化を概説したが、従来のESRデータはあくまで加熱処理後のサンプルについて -196°C で測定したデータである。筆者らは、触媒反応が実際に起こる温度付近でのラジカル生成はどうなっているかを調べるため、HApの加熱下ESR測定をおこなった¹⁶⁾。

加熱ユニット(400°C まで加熱可能)を装着したESR測

定装置を用いて、化学量論型 HAp およびカルシウム欠損型 HAp の ESR スペクトルを測定した。その結果を Fig.5 に示した。化学量論型 HAp では 300 ～ 400℃ (573 ～ 673K) の加熱状態で大きなシグナル($g=2.003$) が出現した。このシグナルの帰属は前述したように「捕捉電子」と考えられる。一方、カルシウム欠損型 HAp では、 g 値はほぼ同じであるが、シグナル強度は極めて小さいことが判明した。次節で述べるように、両者の触媒活性が大きく異なる要因がこのラジカル生成量の差と推察される。つまり、加熱下において、特に化学量論型 HAp では表面に格子欠陥に基づく捕捉電子が生成し、これが活性酸素ラジカル生成の要因となっているものと考えられる。カルシウム欠損型 HAp では加熱下でラジカル生成が少ないものの、これまでの筆者らの触媒機能の研究などから、酸化触媒作用を有することがわかっており、3.1 節で述べたようにカルシウム欠損型 HAp では「活性サイト」の寄与が大きいものと思われる。

なお、最近 Lintuluoto らは理論計算科学により、化学量論型 HAp における加熱時の生成ラジカル ($g=2.003$) が表面リン酸基由来の格子欠陥(酸素欠陥)に基づくラジカルであると報告しており¹⁷⁾、筆者らの推定メカニズムを支持する結果となっている。

これらのことから、化学量論型 HAp では「熱誘起」活性ともいえる活性酸素ラジカルの生成が触媒的機能の主たる要因ではないかと考えている。次節で揮発性有機化合物に対する酸化分解活性の違いを説明する。

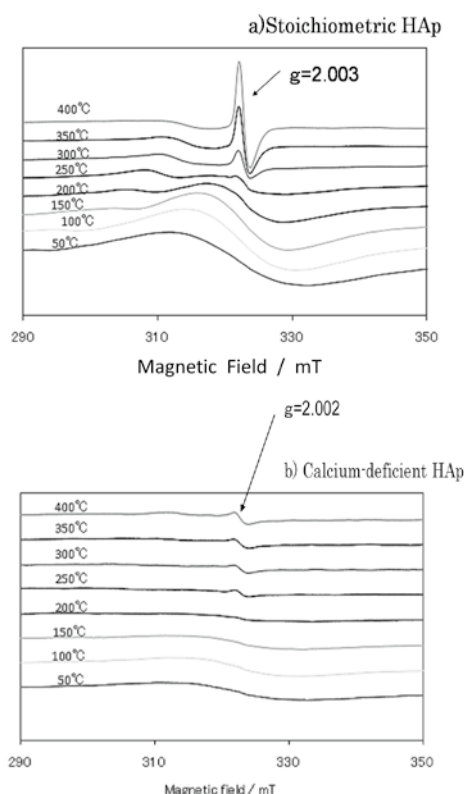


Fig.5 ESR spectra of stoichiometric and calcium-deficient HAp at various temperatures using heating unit.

3.4 揮発性有機化合物 (VOC) の酸化分解

大気中へ放出される揮発性有機化合物 (VOC) は光化学オキシダントや浮遊粒子状物質 (SPM (PM2.5 を含む)) などの大気汚染物質生成の原因物質のひとつである。VOC 成分はトルエン、酢酸エチル、イソプロパノール等であり、これらの VOC は印刷、塗装工程等で溶剤として大量に使用され、かなりの割合が大気中へ放出されていたが、2004 年に大気汚染防止法が改正され、VOC の排出規制が始まった。

筆者らは、高価で希少な貴金属触媒の一部代替触媒材料もしくは補助触媒材料としての HAp の可能性を検討した。つまり、従来 VOC の酸化分解触媒として白金やパラジウムが用いられているが、前節で述べた触媒機能要因の検討から、HAp の酸化分解触媒としての利用可能性について調べた¹⁶⁾。Fig.6 に示したような常圧ガス流通系反応システムを用いて、VOC 成分であるガス状酢酸エチルの HAp 上での加熱分解を検討し、その結果を Fig.7 に示した。カルシウム欠損型 HAp では酢酸エチルの ($\text{CO} + \text{CO}_2$) への変換率(無機化率)が 500℃ で 78%であったが、化学量論型 HAp では変換率は 450 ～ 500℃ で 90%以上となった。しかも、化学量論型 HAp ではこの温度領域で CO_2 まで完全酸化されるが、カルシウム欠損型 HAp では CO への変換率と CO_2 への変換率は同等であった。このように、化学量論型 HAp は分解率、 CO_2 への完全酸化率ともカルシウム欠損型 HAp よりはるかに優位であった。これは、前節で述べたように化学量論型 HAp では加熱状態で、捕捉電子を経由して活性酸素ラジカルが生成し、有機物の酸化分解に大きく寄与しているためと考えられる。

以上のように、有機物の酸化分解においては、化学量論型 HAp が優れており、貴金属触媒の一部代替材料または補助触媒材料として利用できる可能性がある。また、その分解メカニズムも化学量論型 HAp に関しては、従来の表面活性サイト起因の考え方が主因ではなく、「熱誘起」による活性ラジカル生成が主因と考える。

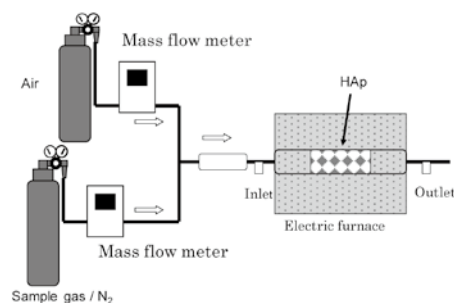


Fig.6 Flow reaction system of VOC on HAp using electric furnace.

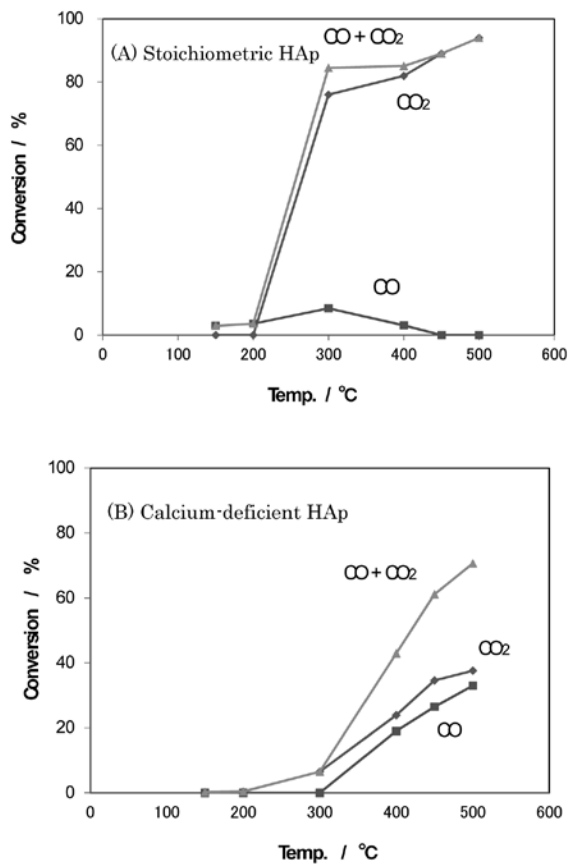


Fig.7 Conversion of ethyl acetate in air over HAp samples.

4. 酸化チタンの複合化による光触媒分解性能の向上

酸化チタン (TiO_2) の光触媒特性に関する基礎研究や応用研究は幅広く実施されている。空気清浄器用光触媒フィルターやセルフクリーニング性能を利用した外壁材やテント表面のコーティングなど実用化された事例は多い¹⁸⁾。しかし、光触媒は汚染物質が表面近傍に極めて接近しないと分解効果が弱いことや、光（紫外光）が効率よく照射されることが必要であり、限定された用途となる場合が少なくない。

筆者らは共同研究により、酸化チタン光触媒のこれらの欠点を補うため、複合化による汚染物質分解性能の向上について検討してきた。その1つが3次元網目状アルミナ担体に酸化チタンと HAp をコーティング処理した複合体である¹⁹⁾。この光触媒複合体の外観を Fig.8 に示す。本複合体の表面には酸化チタンと HAp の両方が存在し、悪臭物質であるガス状アセトアルデヒドの分解効率を、酸化チタン単独コーティングの場合より向上させることができた (Fig.9)。しかも、この複合体を用いればガス状アセトアルデヒドを極めて瞬時に、かつほとんど完全に CO_2 にまで分解できることを認めた。これは、HAp のアルデヒド吸着性と光誘起活性の両方が寄与し、酸化チタン光触媒との相乗効果が発現したためと考えられる。

他の事例が水熱合成法で調製された酸化チタン/HAp 複合体である²⁰⁾。この場合もガス状アセトアルデヒドの分解率

(ブラックライト照射下) を酸化チタン単独の場合より大幅に向上させることができた。

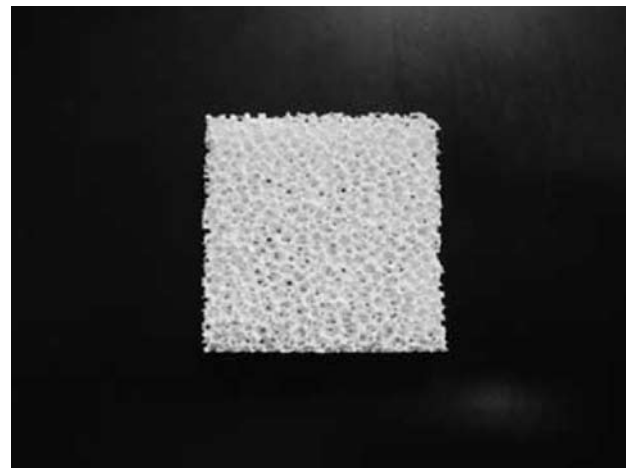


Fig.8 Outward appearance of TiO_2 /HAp/alumina composite filter.

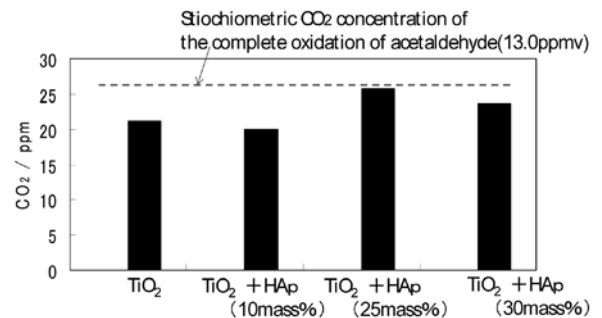


Fig.9 Comparison of CO_2 generation in the decomposition of acetaldehyde on each filter under UV irradiation. (UV 254nm)

5. 酸化チタンの熱誘起活性と VOC の酸化分解

水口らは酸化チタンの 500°C 以下の加熱下での熱励起により、光触媒と類似のメカニズムにより活性ラジカルが生成し、プラスチックやガス状有機物を分解できると報告している²¹⁻²³⁾。このメカニズムについては異論もあり、さらに詳細な基礎的研究が必要と考えられるが、筆者らは酸化チタンの加熱下での ESR 測定により、ラジカル生成を実験的に確認した。さらに、ガス状トルエンを用いた常圧流通系の反応実験により、加熱 ($250\text{--}400^\circ\text{C}$) されたビーズ状酸化チタン上で、代表的な VOC 成分であるトルエンが分解することを認めた²⁴⁾。したがって、酸化チタン (アナターゼ) が熱誘起により、活性なラジカルを生成する材料であることが確認できた。

さらに、多孔質シリカに酸化チタンを担持した複合体ではガス状トルエンの分解率が 400°C で 95% 以上であることを認めた (Fig.10)。これは孔径が数十 nm サイズの細孔内に担持された酸化チタンのナノサイズ効果ではないかと考えられるが、詳細はさらに検討する必要がある。

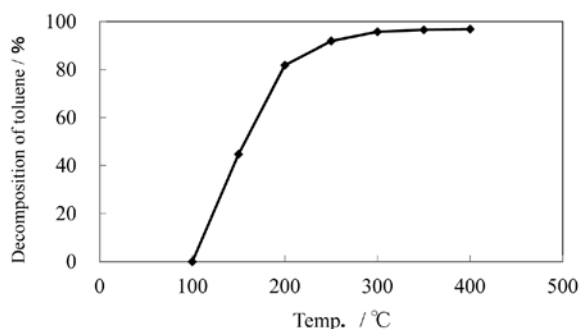


Fig.10 Decomposition of toluene on $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite material.

6. HApと酸化チタンの機能類似性について

本稿で述べてきたように、化学量論型 HAp と酸化チタンはいずれも紫外光照射または加熱により、活性なラジカルを生成する機能性材料と言える。光および熱による活性化という類似性は極めて興味深い。ただし、それぞれの生成メカニズムは恐らく異なるものと推定される。酸化チタン光触媒ではバンドギャップ理論で説明されているように正孔と電子の荷電分離が活性ラジカル生成の要因であるとされているが、HAp の場合は 2.2 節で示したように光誘起による格子欠陥生成と捕捉電子生成が要因と推定される。加熱活性に関しては、酸化チタンでは荷電分離説の検証が待たれるが、化学量論型 HAp については現段階では表面リン酸基関与の格子欠陥生成と捕捉電子が主因と考えられる。

7. おわりに

HAp、酸化チタンともいわば「ありふれた材料」であるが、さらにそれらの新しい機能を引き出すことができれば安価で多用途な材料となることが見込まれる。今後、HAp および酸化チタン材料について、さらなる活性化メカニズムの解明と、それぞれの材料特性を活かした応用研究・実用化研究が進展することを期待したい。

8. 参考文献

- 1) J.A.S.Bett, L.G.Christner, W.K.Hall, J.Am.Chem.Soc., 89, 5535-5541 (1967) .
- 2) H.Monma, J.Catal., 75,200-203 (1982) .
- 3) W.T.Reiche, J.Catal., 17, 297-305 (1970) .
- 4) Y.Izumi, M.Kadoya,Y.Abe, H.Ito, A.Tada, Chem.Lett., 415-417 (1982) .
- 5) Y.Izumi, S.Sato, K.Urabe, Chem. Lett., 1649-1651 (1983) .
- 6) N.Horiuchi, M.Nakamura, A.Nagai,K. Katayama, K.Yamashita, J.Appl.Phys.,112, 074901 (2012) .
- 7) H.Nishikawa, J.Mol.Catal.A:Chem., 206, 331-338 (2003) .
- 8) Y.Matsumura, H.Kanai, J.B.Moffat, J.Chem.Soc., Faraday Trans., 93, 4383-4388 (1997) .

- 9) H.Nishikawa, Mater.Lett., 58, 14-16 (2003) .
- 10) H.Monma, S.Ueno, T.Kanazawa, J.Chem.Technol.Biotechnol., 31, 15-17 (1981) .
- 11) H.Nishikawa, K.Omamiuda, J.Mol.Catal.A:Chem.,179,193-200 (2002) .
- 12) H.Nishikawa, J.Mol.Catal.A:Chem.,207,149-153 (2004) .
- 13) 門間英毅, 触媒, 27, 237-243 (1985) .
- 14) 西川治光, Phosphorus Letter, No.50, 18-23 (2004) .
- 15) H.Nishikawa, Mater.Lett., 50, 364-370 (2001) .
- 16) H.Nishikawa, T.Oka, N.Asai, H.Simomichi, T.Shirai, M.Fuji, Appl.Surf.Sci., 258, 5370-5374 (2012) .
- 17) リントウルオト正美, 濱田紗矢果, 加藤駿一, 無機マテリアル学会第 129 回学術講演会講演要旨集, 92-93 (2014) .
- 18) 藤島昭, 橋本和仁, 渡部俊也, 光触媒のしくみ (日本実業出版社) .
- 19) H.Nishikawa, S.Kato, T.Ando, J.Mol.Catal.A:Chem., 236, 145-148 (2005) .
- 20) M.Kamitakahara, S.Murakami, N.Watanabe, S.Ji, J. H.Nishikawa, K.Ioku, J.Ceramic Soc.Jpn., 117, 1172-1174 (2009) .
- 21) J.Mizuguchi, T.Shinbara, J.Appl.Phys.,96, 3514-3520 (2004) .
- 22) T.Shinbara, T.Makino, K.Matsumoto, J.Mizuguchi, J.Appl.Phys., 98,044909-044916 (2005) .
- 23) T.Makino, K.Matsumoto, T.Ebara, T.Ohtsuka, J.Mizuguchi, Jpn.J.Appl.Phys.,46,6037-6041 (2007) .
- 24) H.Nishikawa, Appl.Surf.Sci., 255, 7468-7470 (2009) .
- 25) H.Nishikawa,T.Ihara, Mater.Chem.Phys.,125, 319-321 (2011) .