

## HAP 表面における活性酸素種の生成メカニズムに関する理論的研究

(材料設計) 仲谷 俊之

## 1. 緒言

HAP (Hydroxyapatite)は一般式  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  で表わされ、哺乳類の骨や歯のエナメル質の主成分である。その構造は、Ca によって形成される triangle の層が交互に積み重なって形成される六方晶構造である (Fig.1)。塩素含有有機化合物の分解における有効な触媒であるなど<sup>1)</sup>、機能性有機触媒としての可能性を秘めた環境に負荷を与えない無機材料として注目されている。

HAP 表面上に生成する活性酸素は、alkane, alkene, benzene などの部分酸化反応における活性点として働くと考えられている。その活性酸素は熱的、光化学的に生成する 2 種が存在することが報告されており、それぞれの安定性や触媒反応に対する活性が異なることが ESR 研究よりわかっている<sup>2)</sup>。どちらの生成においても、まず HAP 表面に酸素空孔が生じ、その後、酸素処理を行うことにより活性酸素種が生成する。この酸素空孔が生じるサイトが Ca triangle 中の OH 基、 $\text{PO}_4$  基、いずれが関与するかによって、生成する活性酸素の特性が異なるという報告がある<sup>3)</sup>。しかし、熱的、光化学的に生成する活性酸素の生成メカニズムやその電子的特性は解明されていない。

本研究では、量子化学計算を用いて、HAP における活性酸素生成メカニズム、部分酸化メカニズムを解明する。さらに部分酸化に作用する反応空間、反応場を評価することで、より有用な機能性触媒の分子設計を目標とする。まず、HAP のモデル化、および活性酸素の熱的生成メカニズムの解明、反応活性点の電子的特性の検討を行った。

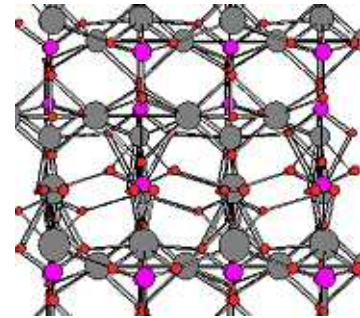


Fig.1. Structure of hydroxyapatite  
Viewed onto b-c plane.

## 2. 計算方法

Table 1 Basis set of each atoms	
Atom	Basis set
Ca	LANL2DZ
P	LANL2DZdp
O / $\text{PO}_4$ group	6-31G
O / surface	6-31G(d)
O / OH group	6-31G(d)
H / OH group	6-31G(d,p)
H / capped $\text{PO}_4$ group	3-21G

本研究において、各原子には Table1 に示す基底関数を用い、B3LYP 法により計算を行った。結晶格子の座標には X-ray data<sup>4)</sup>を用い、data として表れない水素を付加し、クラスターモデルの末端に存在するリン酸基の酸素は水素で cap した。水素で cap した O-H 間距離、Ca triangle 中の O-H 間距離に対してそれぞれ最適化を行った (0.9921、1.111)。また、反応中には結晶格子の骨格および cap した水素は固定したが、反応活性点付近、例えば Ca triangle 中の酸素および水素の座標の最適化を行った。

## 3. 結果と考察

## 3-1. 熱的生成メカニズム

HAP 上の活性酸素における ESR 研究により<sup>2)</sup>、熱的生成における酸素空孔の形成は、HAP の Ca triangle 中に存在する OH 基に起因していると仮定した。加熱により上下に位置する 2 つの OH 基が反応して脱水することで酸素空孔が形成すると仮定し、2 通りの反応経路を考えた (Fig.2)。Path.1 は、形成される酸素空孔が Ca triangle 面よりも少し上に出ているもの、path.2 は、表面の OH 基が欠損している状態からスタートし形成される酸素空孔が表面よりも少し下にあるものである。

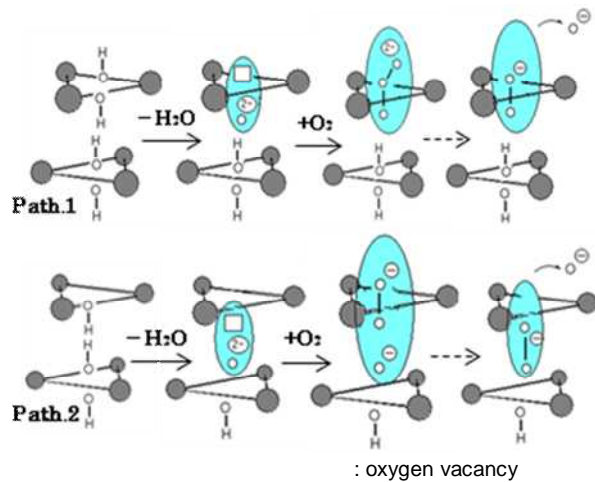


Fig.2. Pathes supposed as reaction mechanism to form the active oxygen species by heat treatment.

### 3-2. モデル化

HAP の結晶構造が Fig.1 に示すように非常に複雑であることから、過去の計算では周期的境界条件を用いたモデルを用いた MD、MC 計算が行われているが、クラスターモデルを用いた計算は行われていない。本研究では局所的な欠陥や励起状態を扱うため、反応活性点である Ca triangle を中心とし、その Ca に結合する PO<sub>4</sub> 基までを考慮し、末端を水素で capped クラスターモデルを採用した (Fig.3)。ただし、表面の酸素は反応活性点や反応場を提供する可能性を考慮し、capped していない。HAP 表面上における Ca triangle 中の OH 基が反応活性点として重要であることから、最低 2 層をモデル中に含む必要がある。

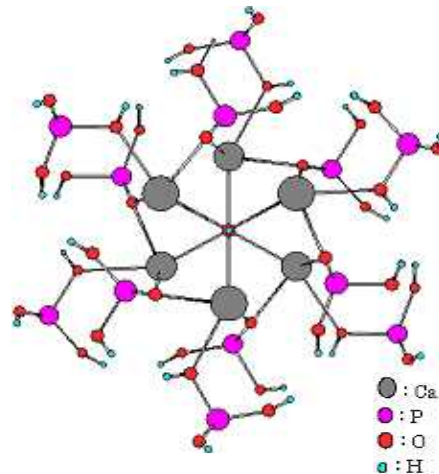


Fig. 3. Cluster model after capped-H, viewed onto a-b plane.

この 2 層のモデルを model-S とし、下層の影響を考慮するために、model-M (3 層)、model-L (4 層) を作成し、検討することにした。最も小さい model-S で最適化など計算コストの高い計算を行い、その座標を用いた大きなモデルで下層の影響の評価を行う。

### 3-3. 生成熱の比較

model-S を用いて、path. 1 と path.2 について、脱水反応による酸素空孔の生成熱を比較した結果について発表する予定である。

## 4. 参考文献

- 1) H.Nishikawa, H.Monma, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **67**(1997)2454-2456
- 2) H.Kanai, M.lintuluoto, Y.Matsumura, J.B.Moffat, *J.Mol.Catl.A:Chem.*, **252** (2006) 181-185
- 3) K.Meguro, M.Ikeya, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **31** (1992) 1353-1357
- 4) Sh.Gerbish, D.Toebbens, D.Sangaa, G.Batdemberel, *BENSC EXPERIMENTAL PEPOR* 2001, **E9**, 173-174