

Hydroxyapatite 表面における格子欠陥および活性酸素種に関する理論的研究

(材料設計) 加藤 駿一

1. 諸言

Hydroxyapatite (HAP)は機械的性質にすぐれており、医学的、生物学的利用のみならず、有害物質の分解に有効な機能性触媒やエレクトロニクス材料など、多様な可能性を秘めた無機材料である。HAPは様々な金属を添加することで、光学的性質の改質や磁性を持たせるなどの高機能性材料の開発が可能である。また、分子の吸着や pH 変化、表面の熱処理、UV 照射などにより、点欠陥が生じる。この点欠陥は様々な触媒の活性点や電子トラップサイトとして働くと考えられ、高機能触媒やエレクトロニクス材料の開発を考える上で非常に重要である。

HAP を真空中 973K で熱し、室温下で酸素処理することにより活性酸素種が生成する。DFT 計算を用いた先行研究で、まず H_2O が脱離して表面に酸素格子欠陥が生じ、生成した欠陥に酸素が吸着して活性酸素種が生成する機構を解明した。この活性酸素種は部分酸化触媒の活性サイトとして有効であると考えられる。また、熱処理の過程の最初の段階で生じる酸素格子欠陥サイトには空軌道(LUMO)が局在する(Fig. 1)ことがわかった。このサイトは電子トラップサイトとして働くことが予想される。

本研究では、HAP 表面での酸素格子欠陥生成および活性酸素種の生成における格子緩和効果、および HAP への種々の金属の添加や格子緩和による格子欠陥サイトの電子状態変化について調べる。これらの知見は金属添加による活性酸素種の反応活性や選択性の制御、新規の部分酸化触媒の開発の指針になるものと期待される。

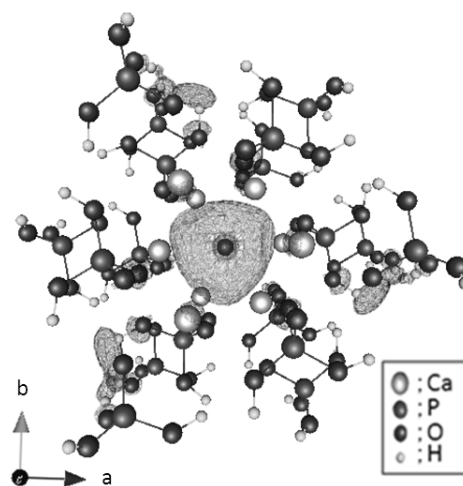


Fig.1. LUMO for the H_2O defect HAP surface.

2. 計算方法

HAP 表面のモデル化においては OH 基を中心とした 3つの Ca 原子 (Ca triangle)、その周りの PO_4 基 6つを一層とし、3層目までを切り出し、 PO_4 基末端を H で cap したモデル (完全表面モデルとする) を用いた。先行研究で得られた知見をもとに格子欠陥サイトは Ca triangle 中の c 軸に沿って上下に配列した 1層目、2層目の OH 基の熱縮合による H_2O 生成、脱離により生成するとし、酸素分子が格子欠陥を埋める形で吸着安定化して活性酸素種が生成するものとし、それぞれ格子欠陥や活性酸素種生成過程で生じる状態に対するモデルとして H_2O 欠陥モデル、酸素吸着モデルを採用した。金属を添加した表面モデルとしては第 1層の Ca 原子を Mg や Sr に置換したモデルを採用した。

交換相関項には B3LYP、基底関数には反応過程に直接関与する HAP 中の OH 基や吸着分子に 6-31G(d,p)、Ca、P 原子に LANL2DZ、 PO_4 基の O 原子に 6-31G、cap として用いた H 原子に 3-21G を用いた。

3. 結果と考察

3-1. HAP 表面での酸素格子欠陥生成および活性酸素種生成過程における格子緩和効果

HAP 表面での格子欠陥および活性酸素種生成過程における格子緩和効果について調べるために完全表面モデル、 H_2O 欠陥モデル、酸素吸着モデルに対して、反応に直接関与している 1 層目と 2 層目の Ca 原子 9 個の最適化を行った。構造緩和前の完全表面、すなわち結晶構造では同じ層内の Ca-Ca 原子間距離は 4.08 \AA 、隣り合う層に存在する最近接 Ca-Ca 原子間距離は 4.16 \AA であった。

構造最適化を行った酸素吸着モデルでは格子緩和によって、第 1 層中の Ca-Ca 原子間距離は 3.76 \AA 、第 2 層中の Ca-Ca 原子間距離は 3.79 \AA とどちらも約 0.3 \AA 短くなった。また、第 1 層の Ca 原子と第 2 層の Ca 原子の最近接距離は 3.95 \AA と 0.21 \AA 短くなった。これに対し、第 2 層の Ca 原子と第 3 層の Ca 原子の最近接距離は 4.16 \AA で変化しなかった。酸素吸着モデルでは第 1 層の酸素分子は欠陥を埋める形で存在し、第 2 層には配位不飽和な酸素原子(Ocus)が存在している。酸素吸着モデルの活性酸素種の電荷に着目すると、酸素原子の電荷は -0.93 と非常に大きな負電荷となっている。この大きな負電荷によって正の電荷 1.73 を有する Ca 原子は Ca triangle 中央に存在する活性酸素種の方へと移動したと考えられる。同様に第 2 層に存在する Ocus もまた -1.67 と大きな負電荷を有する。水素を失った第 2 層の OH 基が Ocus となって大きな負電荷をもったことによって、第 2 層の正電荷 1.67 を持つ Ca 原子が Ca triangle 中央に存在する Ocus の方へと移動したと考えられる。

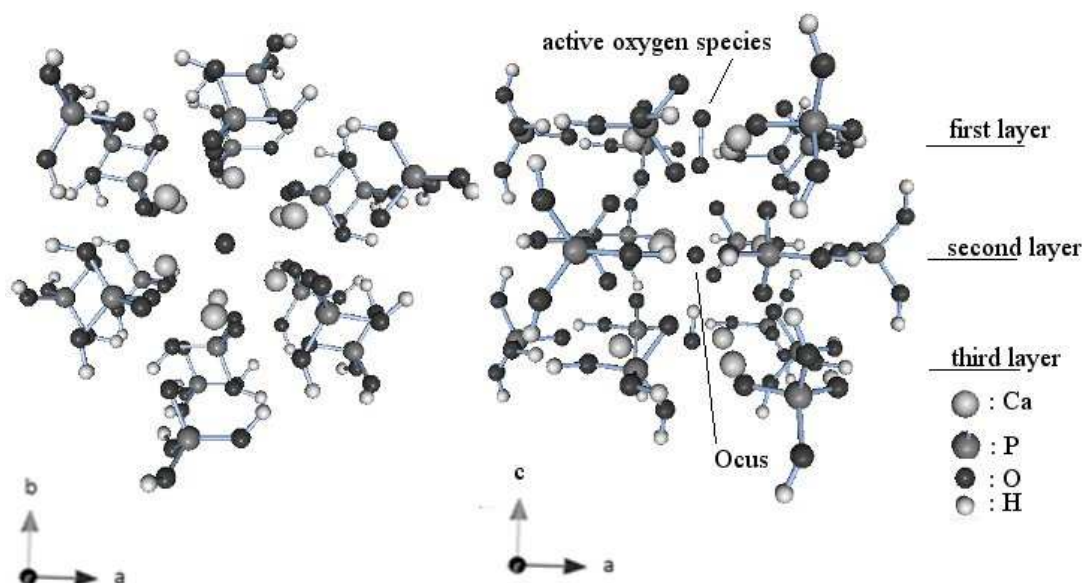


Fig.2 Adsorbed O_2 on HAP surface.

完全表面モデル、 H_2O 欠陥モデルにおける格子緩和効果については現在計算中であるが、計算経過から表面に近い層の Ca ほど Ca triangle の中心から外側へ向けて、 PO_4 基に向かって移動する傾向が見られている。特に H_2O 欠陥モデルではその傾向が強い。第 1, 2 層目の Ca triangle 中央に存在する活性酸素種や Ocus、OH 基の c 軸に沿った緩和効果についても検討する予定である。

3-2. HAP への種々の金属の添加や格子緩和による格子欠陥サイトの電子状態変化

金属添加モデルに対する格子緩和効果および欠陥サイトに局在する電子トラップサイトの電子状態変化について検討中である。