

Hydroxyapatite 表面の欠陥サイトにおける 活性酸素種生成過程及び有害物質の吸着に関する理論的研究

(材料設計) 濱田 紗矢果

1. 緒言

Hydroxyapatite (HAP) は化学式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ で表される無機材料であり、哺乳類の歯や骨のエナメル質の主成分となっている。HAP は Ca によって形成される triangle の面が交互に積み重なることでトンネル状となり、その中心に OH 基が存在するという特異な構造を持っている (Figure 1)。HAP への分子吸着や pH 変化に伴う元素置換が容易に起こるため、新たな機能を持たせた材料開発も多くの研究対象となっている。また、熱処理や UV 光の照射により、HAP 表面に活性酸素種が生成する[1][2]。活性酸素種は様々な触媒表面に多様な電子状態で存在している。HAP 表面に生成する活性酸素種は、Ca triangle 中に生成する点欠陥内における酸素分子の捕捉によるものとする報告、及びリン酸基欠陥サイトによる電子捕捉に続く酸素や水分子の活性化によるものとの報告があり、長らく議論されている。本研究では、Ca triangle 内での OH 縮合により生成する点欠陥サイトによる吸着酸素活性化、及びリン酸基欠陥サイトにおける酸素分子活性化について検討を行い、両メカニズムの可能性を示してきた。

本研究では欠陥サイトにおける酸素や水の単分子及び多分子吸着による活性酸素種生成過程の検討、また、格子欠陥の様々な分子吸着に注目し、酸素を含有する一酸化炭素、二酸化炭素やホルムアルデヒド等の有害物質の吸着の検討を行うことを目的とし、DFT 計算を行った。

2. 計算方法とモデル

本研究では欠陥などの局所的な電子状態の記述に対して有効であるクラスターモデルを用いた。モデルには Ca triangle 中の channel に存在するすべての OH 基が同じ方向を向いた monoclinic 構造を採用し、モデル終端は H 原子で CAP した。計算は全て Gaussian 03 program package で行い、交換相関関数として B3LYP を用いた。基底関数は、反応中心付近に 6-31G(d,p)、反応中心の周囲には 6-31G や LANL2DZ を用い、さらに遠い O や H には計算コスト削減のために 3-21G を用いた。HAP 表面の欠陥モデルとして Ca triangle 内の OH 縮合による H_2O 欠陥サイト、及び表面に存在するリン酸基に関する格子欠陥サイトを用いた。吸着安定化エネルギー ΔE は、 $E(\text{adsorbate/surface})$ を相互作用系の全エネルギー、 $E(\text{adsorbate})$ を吸着分子の全エネルギー、 $E(\text{surface})$ を HAP 表面の全エネルギーとし、以下の式で表される。

$$\Delta E = E(\text{adsorbate/surface}) - \{E(\text{adsorbate}) + E(\text{surface})\}$$

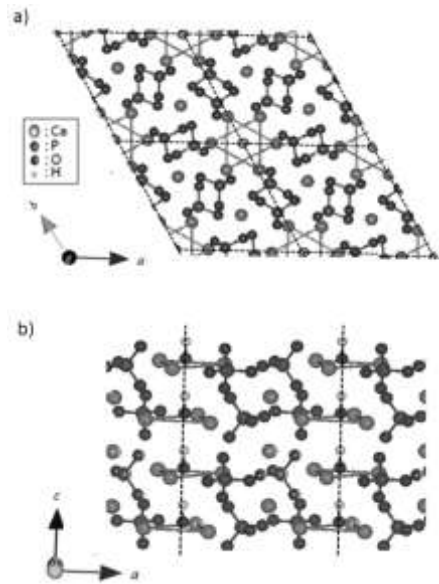


Figure 1. Crystal structure for the HAP.

3. 結果と考察

3.1 リン酸基の OH 欠陥における水の解離吸着による活性酸素種生成について

UV 照射下の HAP は水の存在下において $\cdot\text{OH}$ と $\cdot\text{H}$ を生成すると考えられている[3]。この条件下ではリン酸基に生成した欠陥上で水分子を解離吸着すると仮定できる。我々は欠陥上における水分子の活性化にも着目した。リン酸基の OH 欠陥における水の解離吸着状態として、P(I) 上に OH 基、O(I) 上に H が解離していく構造を仮定して構造最適化を行ったところ、安定化構造が得られた (Figure 2)。P(I)-OH、O(I)-H 距離は 1.715 Å、1.002 Å となり、吸着安定化エネルギーは 13.14 kcal/mol となった。この解離吸着モデルをもとに、リン酸基欠陥における水分子の解離吸着の生成メカニズムを検討した。吸着する水と HAP 表面との距離を変数とし各点での安定化エネルギーを計算したポテンシャルグラフを Figure 3 に示す。3.0 Å の位置でエネルギーが最大となったことから、3.0 Å 付近が遷移状態であると推測できる。現在、遷移状態の探索を行っている。

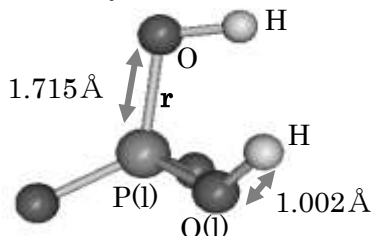


Figure 2. Dissociative adsorption of water on phosphate group.

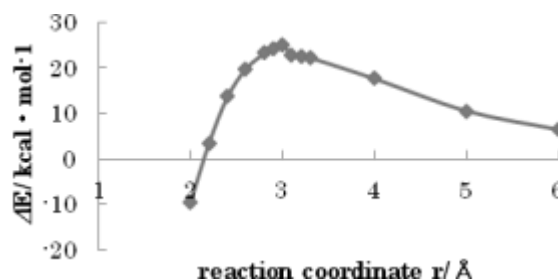


Figure 3. Potential curves for the water molecule adsorption.

3.2 Ca triangle 内の点欠陥サイトにおける酸素の多分子吸着 について

本研究室の先行研究において、Ca triangle 欠陥サイトに酸素分子が吸着することで活性酸素種が生成したと報告している。本研究では HAP 表面の Ca triangle 欠陥サイトに 1 つ、Ca の上に 1 つの計 2 つの酸素分子を吸着させたところ、7.3 kcal/mol の安定化エネルギーが得られた。酸素分子全体の電荷は Ca triangle 欠陥に入り込んだ酸素分子が -1.03、Ca 上に吸着した酸素分子が -0.48 であり、活性酸素種の生成が確認された。3 分子目以降は安定化は得られず、また、格子内の酸素吸着によって 2 分子目の吸着は促進されることが分かった。

3.3 Ca triangle 内の点欠陥サイトにおける分子吸着 について

本研究では格子欠陥における分子吸着に着目し、Ca triangle 内の点欠陥サイトに一酸化炭素、エチレン、二酸化炭素を吸着させ吸着安定化エネルギーを計算した。二酸化炭素は吸着安定化が見られず、エチレンは HAP 表面上約 3 Å の位置で物理吸着した。一酸化炭素は酸素原子を下にし、end-on の状態で Ca triangle 上 0.09 Å の位置に吸着した。この時の吸着安定化エネルギーは 19.6 kcal/mol であった。一酸化炭素全体の電荷は -0.66 であり、HAP に吸着することで活性化が見られた。現在は「シックハウス症候群」の原因物質の 1 つとして知られているホルムアルデヒドの吸着について計算中である。

[参考文献]

- [1] H. Kanai, M. Lintuluoto, Y. Matsumura, J. B. Moffat, *J. Mol. Catal. A*, 252, 181, 2006
- [2] H. Nishikawa, T. Oka, N. Asai, H. Simomichi, T. Shirai, M. Fuji, *Appl. Surf. Sci.*, 258, 5370, 2012
- [3] H. Nishikawa, *Mater. Lett.* 58, 14, 2003