

## 原料 光触媒の合成（フッ素化アパタイト被覆二酸化チタン）

はじめに

光触媒原料は、古くからたくさんの研究者が材料の合成やその物性を調査してきました。その中でも二酸化チタンは、安定性、耐酸性及び価格の面でバランスの取れた材料であり工業的には現在もこの材料を使用するがベストであることは周知の事実です。しかしながら、この二酸化チタンが光触媒として注目されているにもかかわらず、普及していない最大の理由としては、例えば塗料化等の様に樹脂等の有機材料と混合すると有機材料を傷つける問題があることも判ってきたからです。そこで我々は、この二酸化チタンの表面に人体の歯の主成分であるアパタイトを不連続に被覆する材料を合成し、直接二酸化チタンが有機物と接触しない様工夫しました。さらにアパタイトの種類として針状結晶で且つ耐酸性が向上するフッ素化アパタイトも合成しました。ここでは、光触媒である二酸化チタンの総論とフッ素化アパタイト被覆二酸化チタンの物性についていままでの結果を基に報告します。

### 二酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) について

触媒とは半導体の一種ですが半導体と異なるのは触媒は変化せず、接触した材料に電子等を供給する材料を指しています。光触媒とは、同様の考え方で光が当たった（吸収波長の光）場合、上記の反応を行う材料です。この材料としては、酸化鉄や硫化鉄、酸化亜鉛等確認されていますが現在、最も光触媒の材料として使用されているのは二酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) です。

その理由としては、1) 化学的に安定、2) 効果が大きい（バンドギャップが大きい；図参照）、3) 比較的安価等が挙げられています。確かに、一般普及を考えると TiO<sub>2</sub> 以上の材料は現在見つからないと考えられます。

TiO<sub>2</sub> の光触媒効果について考えてみます。

この TiO<sub>2</sub> は、その結晶状態から3つに分けることができ、具体的には、

- 1) ルチル型
- 2) アナターゼ型
- 3) ブルッカイト型 　　です。

この中で光触媒に使用されているのは、一般的にアナターゼ型です。低温で安定な結晶としては1)と2)であります。なぜアナターゼ型光触媒として使用されているかは、非常に不明確です。文献を調べてみるとアナターゼ型の方がルチル型に比べて活性が高い（分解速度が速い）とか比表面積が大きいとか言われていますがその結晶の違いは僅かであることから現在のところ定かではありません。もう少し詳しく述べると、TiO<sub>2</sub>を焼成（焼く）すると、その結晶の変化は、焼成温度が650℃～700℃以下でアナターゼ型、その温度以上でルチル型を形成します。光触媒として使用されているTiO<sub>2</sub>は、一般的にアナターゼ型ですがこれは粒子が微細であることに起因しています。そのため、低温相であるアナターゼ型をとると考えると説明が付きまします。結晶相の吸収波長は、アナターゼ型が380～390nm、ルチル型は412nm付近と言われています。この違いは、バンドギャップエネルギーの大きさに起因しておりルチル型の方が、アナターゼ型より大きいためと考えられます。

ここでバンドギャップエネルギーと各種光触媒材料の関係を下図に示します。

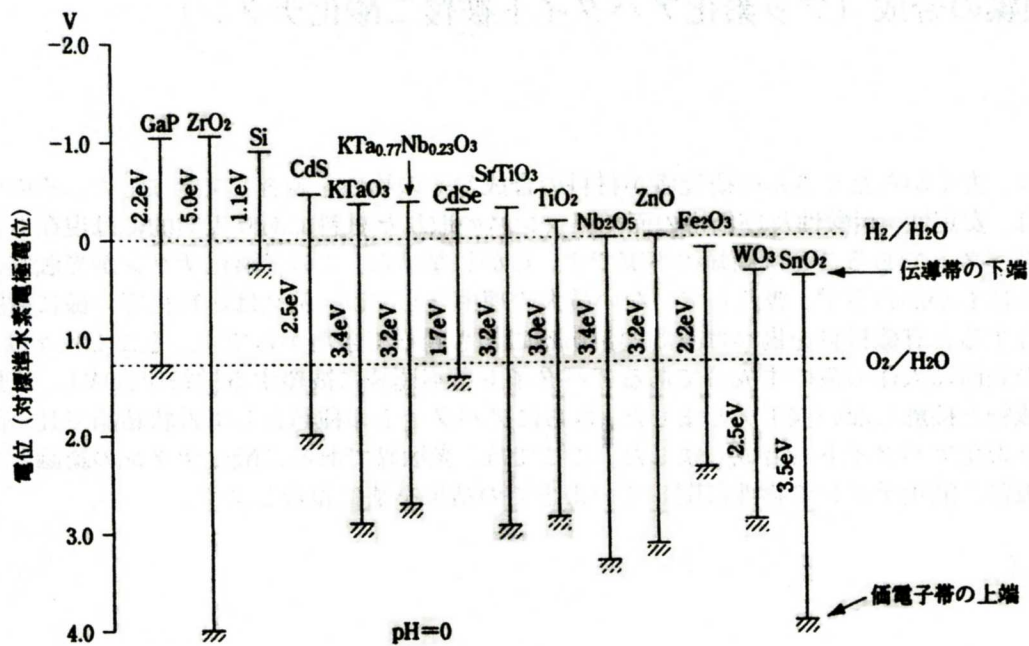


図2 代表的な半導体のエネルギーダイアグラム

図中、二酸化チタンは、右から6番目です。水の分解を示す2本の点線は、触媒としての酸化及び還元ができるエネルギーです。もうすこし詳しく述べると、水の分解を示す2本の点線より上 ( $H_2/H_2O$ ) で伝導帯の下端があればその材料は、近くにある材料を酸化することができると考えて良く、逆に  $O_2/H_2O$  線より下であれば近くにある材料を還元することができます。従って、この2本の点線にまたがっていると酸化と還元両方とも働くと考え、二酸化チタンの場合、2本の点線にまたがっていることから両方の働きをします。

この様な観点から水の分解を示す2本の点線にまたがっている材料は、 $SrTiO_3$  や  $CdS$ 、 $ZnO_2$  等があります。この  $SrTiO_3$  は、ペロブスカイト構造と言われており、例えば燃料電池の電極や触媒として使用されています。しかし、この材料は、天然に存在しないため合成する必要があり非常に高価となります。一方、酸化物以外でも  $CdS$  等がありますが非常に不安定であり、酸に溶け出す等の欠点があることから実用には向きません。以上の事柄を考えると  $TiO_2$  は実用むきであるといえます。

ここで現象を考えてみましょう。

酸化は、室内の有害化学物質の分解に寄与しています。一方、還元は、超親水性の現象に起因します。この現象は、 $TiO_2$  に光が当たると水から電子を奪うことから  $OH$  基がたくさん生成しこれが粒子表面と親水基 ( $OH$  基) が化学結合するため親水性が向上すると言われていています。ここで重要なことは、 $TiO_2$  は酸化により“汚れ”を分解し、還元により“親水性”になることから洗い流すことです。つまり、バンドギャップに伝導帯と価電子帯がまたがっていることが重要です。

### 有害化学物質の分解について

光触媒が有害化学物質 (有機物) を分解する機構としては、光が当たると電子と正孔ができその時空気中の水と反応し、活性酸素を生成します。その活性酸素が有機物にアタックし例えば、 $C-C$  の部分を切ると言われています。この分解に関して本当に切れるかをエネルギーの点から考えて見ました。活性酸素 ( $\cdot O$ ) のエネルギーは、 $120kcal/mol$  と言われおり、有機物の結合がそれ以下であれば  $C-C$  のが切れると考える事ができます。

一般的な酸化剤のエネルギーと活性酸素 ( $\cdot O$ ) のそれを比較してみました。

酸化剤	酸化電位 (Volt)	換算エネルギー (kcal/mol)
-----	-------------	--------------------

活性酸素	2. 8	1 2 0
酸素原子	2. 4	1 0 3
オゾン	2. 0	8 6
過酸化水素	1. 7 7	7 6
過酸化水素ラジカル	1. 7 0	7 3
次亜塩素	1. 5 0	6 4
塩素	1. 3 6	5 8

次に有機物の結合エネルギーを以下に示します。

	結合エネルギー (kcal/mol)
C-H	9 9
O-H	1 1 1
C-Cl	8 1
C-C	8 3

活性酸素は表の様に例えばオゾン等に比較しても酸化剤としてのエネルギーは非常に大きいことが判ります。一方、有機物の結合エネルギーは、一番大きい O-H で 1 1 1 kcal/mol もあります。この結果から、**有機物の結合エネルギーより大きいラジカルは、活性酸素のみであることが判り、従って有機リン酸の農薬や DDT なども分解することができると考えられます。また菌類に対しても分解させることができると考えられます。**

## 従来の TiO<sub>2</sub> の欠点

上記の様に理想状態では TiO<sub>2</sub> は夢のような材料ですが実際には以下の様な欠点があります。

- 1) 有害化学物質の吸着量が非常に少ない。  
一般に吸着とは物理吸着と化学吸着に分かれますが、TiO<sub>2</sub> 粒子表面はそのどちらの特性も有しないため、有害化学物質の吸着は殆ど期待できません。
- 2) 物質を捕獲できないため分解効率が非常に小さい。  
有害化学物質が TiO<sub>2</sub> 粒子表面に接触してから分解が開始されますが完全分解 (CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O) されるのに室内の光量で約数十秒、屋外のそれで数秒、計算上は必要であることからその間、有害化学物質を捕獲する必要があります。1) で述べた様に TiO<sub>2</sub> 粒子表面は吸着能が乏しいため、この捕獲する時間が確保できず分解できないことから分解効率が非常に小さいと考えられます。
- 3) 樹脂、繊維および有機塗料に混合できない。

TiO<sub>2</sub> 粒子表面に接触した有機物は反応し分解するために、例えば樹脂や塗料が分解してしまいます。従って、混合はできません。

## TiO<sub>2</sub> の欠点を克服する (アパタイト被覆二酸化チタンの合成)

### アパタイトとは

アパタイトとは、歯の主成分でありリン酸カルシウムの 1 種です。ここでアパタイトの化学式を書く以下の様になります。



一般にアパタイトは、ハイドロキシアパタイトを指します。このハイドロキシとは、上記の (OH)<sub>2</sub> を言っており、このアパタイトの生成は、水中であるため水酸基 (OH基) を伴うことが多いと言われています。この鉱物の安定性を評価する手段としては、結晶構造を把握する必要があります。一般に結晶構造は、14種類に分けることができ、その中で対称性が良い程、結晶が安定です。ハイドロキシアパタイトは、擬6方晶を取り比較的安定といえます。ここでアパタイトの密度と結晶中の各種イオンの配列を書きます。

$$\begin{aligned} \text{単位格子の体積 } V (\text{cm}^3) &= 1/2 (a \times \sqrt{3}/2a) \times 2 \times c \\ &= \sqrt{3}/2 (9.43 \times 10^{-8})^2 \times 6.88 \times 10^{-8} \\ &= 529.8 \times 10^{-24} \quad \text{となります。} \end{aligned}$$

分子量は 1005 g であることから 1 個の重さは、 $1005/6 \times 10^{23}$  (g) となり

密度は、 $1005/6 \times 10^{23} / 529.8 \times 10^{-24} = 3.15 \text{ g/cm}^3$  になります。

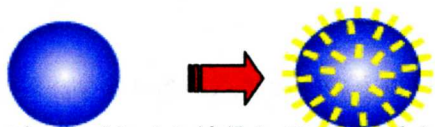
一方、その形状は、OH 基が C 軸に平行に並んでいることです。従って、C 軸方向に見ると OH の層が出来ている様で、これが他の鉱物と絶対的に異なることです。この OH の配列から親水性や、親和性を発現することが考えられます。

## 従来のアパタイトと TiO<sub>2</sub> の組み合わせ

従来から TiO<sub>2</sub> の欠点を克服する目的でアパタイトと TiO<sub>2</sub> を組み合わせる方法が提唱されています。以下に現在発売されている組み合わせる方法を記述します。

### 1) 本方法 (アパタイト被覆 TiO<sub>2</sub>)

TiO<sub>2</sub> 粒子表面にアパタイトを“いがぐり”状にアパタイトを不連続に固定化する方法です。これにより TiO<sub>2</sub> 粒子が直接有機材料に触れないことと、吸着材料であるアパタイトが TiO<sub>2</sub> 粒子表面に存在することから、反応効率が高くなります。そのため光量が少ない場所でも使用できます。



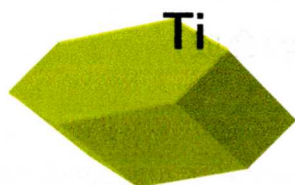
### 2) アパタイト結晶と TiO<sub>2</sub> 結晶を別々に混合する。

この方法は、アパタイト結晶と TiO<sub>2</sub> 結晶を例えば塗料に混合する方法です。全体としてはアパタイトが存在するために吸着能は向上しますがその吸着した物質が TiO<sub>2</sub> で分解できません。さらに TiO<sub>2</sub> が有機物を分解してしまいます。



### 3) アパタイト結晶に Ti 元素を注入する。

この方法は、アパタイトの Ca サイトに Ti 元素を置換した材料です。吸着能を有する材料ですが TiO<sub>2</sub> が有機物を分解してしまいます。



## アパタイトの被覆について (アパタイト被覆二酸化チタンの合成)

アパタイトが結晶にくっつく (被覆する) ことは、アパタイトの生体親和性を利用しています。どのようにアパタイトが被覆するかを考えてみます。

アパタイトの生成機構は、体内での挙動を模擬したものが大半です。アパタイト被覆二酸化チタンの合成を順に説明します。

### 1) 基質小胞の生成 (第1段階)

液中に Ca イオンと PO<sub>4</sub> イオンが存在すると基質小胞 (ごく微少な結晶) が生成します。ここで問題なのが初期の Ca イオンと PO<sub>4</sub> イオンの輸送であります。Ca イオン、PO<sub>4</sub> イオンと水分子の解離によって生じた OH イオンが出会うとアパタイトが生成します。ここで問題なのが水面で Ca イオンと PO<sub>4</sub> イオンが接しアパタイトが瞬時に生成してしまうと TiO<sub>2</sub> 粒子に被覆しません。つまり水面では反応せず TiO<sub>2</sub> 粒子表面でアパタイトが生成するよう調整する必要があります。一般には緩衝液 (反応が瞬時に起こらないようにする) を使用します。Ca イオンと PO<sub>4</sub> イオンが接しても瞬時に反応せず、少し時間が経ってから反応するようにします。

### 2) 結晶の成長 (第2段階)

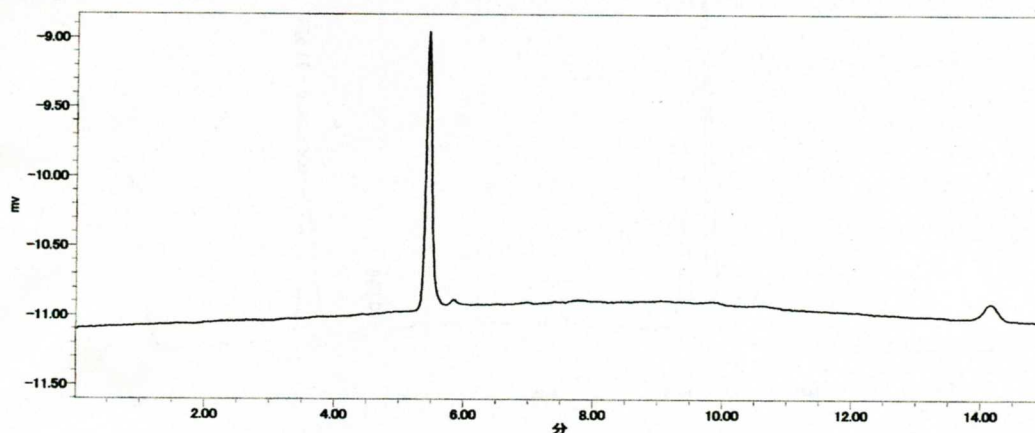
アパタイトの親和性を用いて TiO<sub>2</sub> 粒子の水酸基 (OH 基) の表面でアパタイトの核が生成します。その後、結晶が成長するとアパタイト被覆二酸化チタンができます。ここでは、結晶成長を支配する要因は合成の温度や pH に依存します。

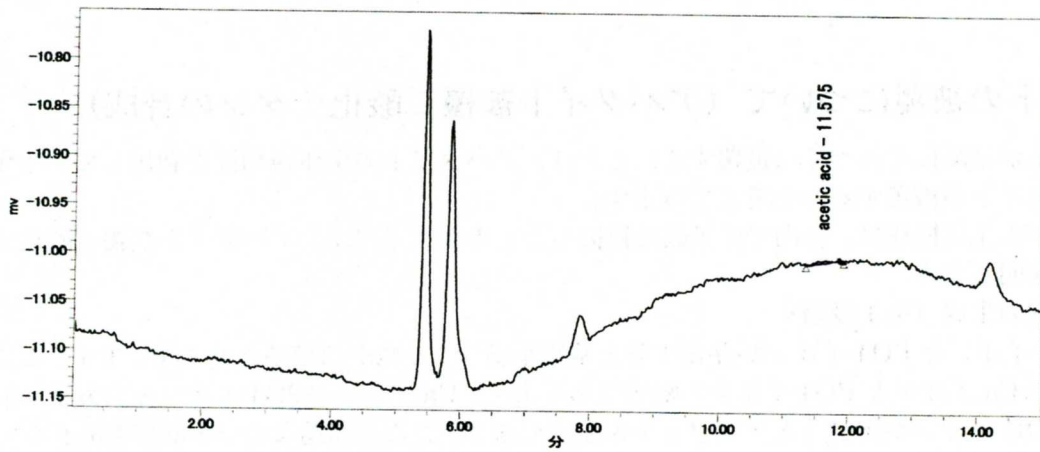
## アパタイト被覆二酸化チタンの中間生成物の検証

光触媒とは近傍の材料を分解することを実証する必要があります。ここで誤ってはならないことは、一般的なバック法での有害化学物質の減衰曲線を目にしますが有害化学物質が減少してもそれが吸着の因子であれば光触媒ではありません。そこでフッ素化アパタイト被覆 TiO<sub>2</sub> (以下 FAP-TiO<sub>2</sub>) の酢酸の分解を液体クロマトを用いて分解過程における生成物の検証を行いました。試験方法及び条件は、以下の様です。

酢酸水溶液	20ppm の水溶液
光触媒原料	FAP-TiO <sub>2</sub> 1 g / 100 ml
光量	2 mW / cm <sup>2</sup>

分析は、液体クロマトを使用し、酢酸のピークと分解生成物であるギ酸のピークを検証しました。使用した水 (光触媒は入っていない) のピークを測定しました。





上記上図は、光を照射する前の水（溶媒）のピーク、下図は、光を60min照射した後の水のピークです。また、酢酸（20ppm）及び水を含む液クロも測定しましたが、酢酸以外のピークは、確認できませんでした。

次に、この溶液中に FAP-TiO<sub>2</sub> を混合し、十分攪拌した後、酢酸ピークの変化を測定しました。

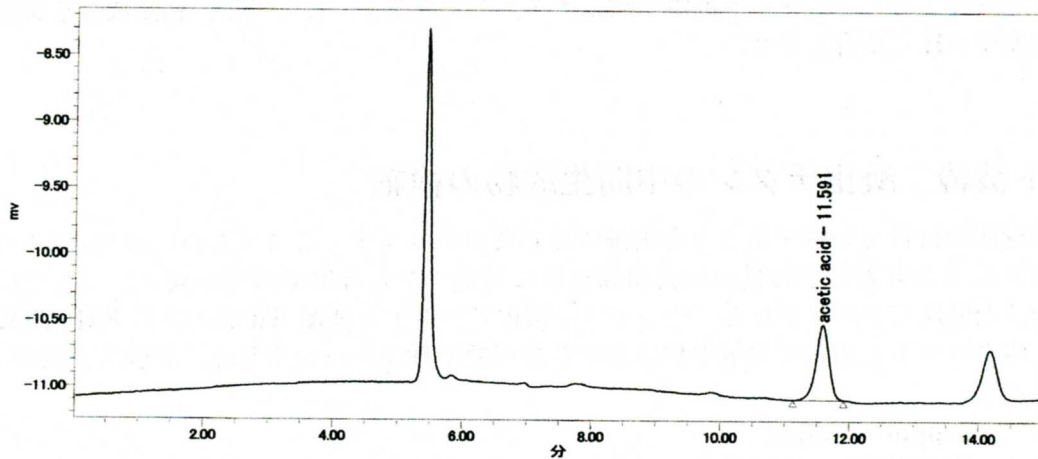


図1 FAP-TiO<sub>2</sub> 光照射前 (0 min)

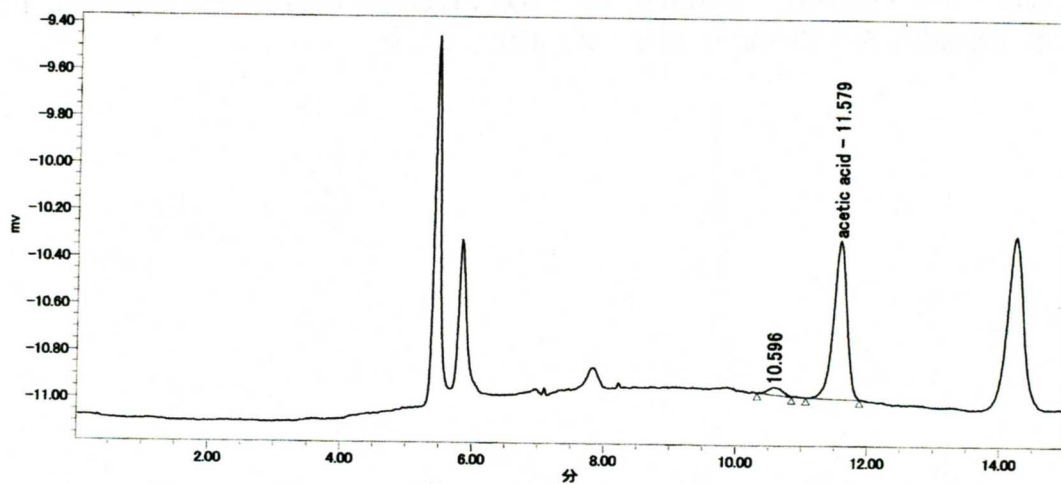


図2 FAP-TiO<sub>2</sub> (光照射 30min)

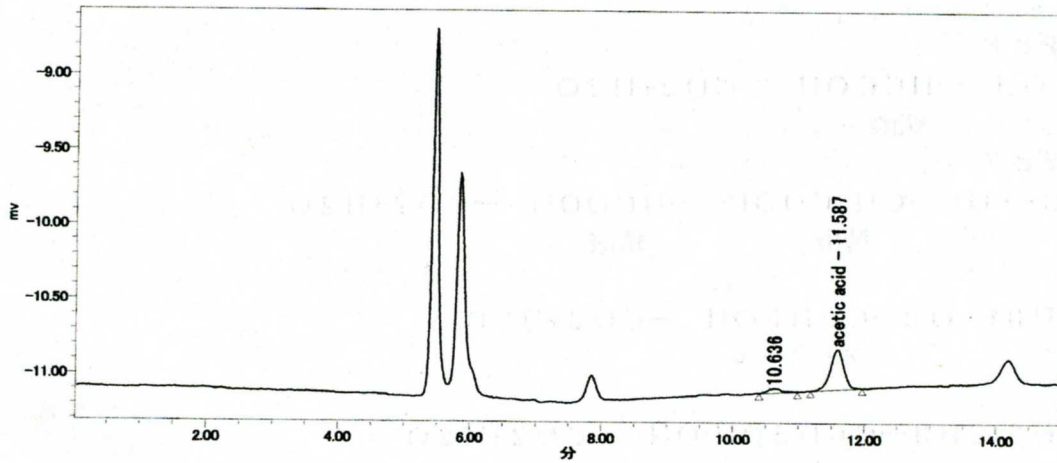


図3 FAP-TiO<sub>2</sub> (照射60 min)

同様に同量の二酸化チタンの60 min 照射も測定しました。

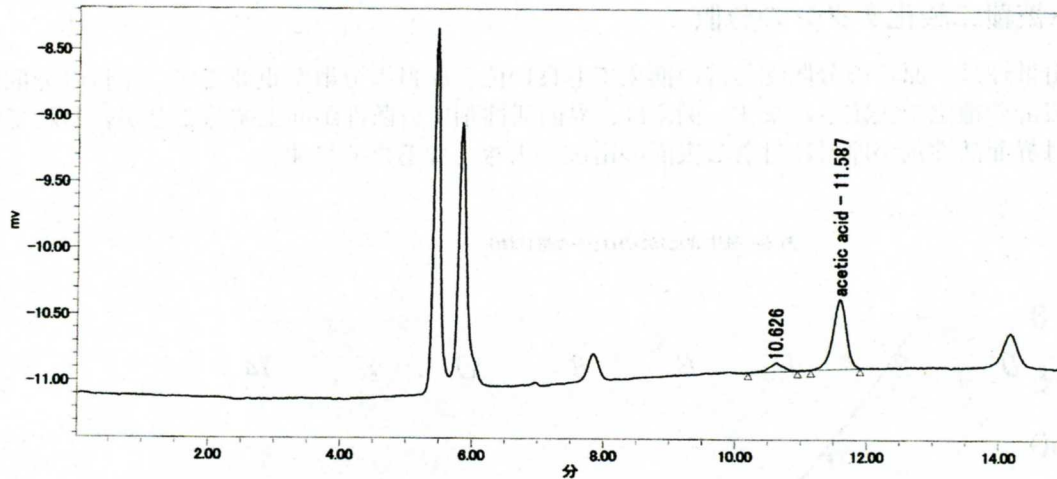


図4 二酸化チタンの照射60 min

この測定の結果、FAP-TiO<sub>2</sub> を含有した測定試料は、照射の時間が増加すると、酢酸のピークが減少し、ギ酸 (10.6分) のピークが増加することが判ります。これは、光触媒の分解を意味しておりこの条件では約15%位変化しました。上記、水のピークをひくと酢酸の分解生成物は、ギ酸のみでした。

FAP-TiO<sub>2</sub> の分解能力を把握する目的で二酸化チタンを同時間照射する (図4) とほぼ同量のギ酸を生成することが判り、フッ素化アパタイトを二酸化チタンに被覆しても、分解能力の低下は認められないことが判りました。

同様にこの試験で、ギ酸からの分解は、H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> を確認しました。従って、光触媒による酢酸の分解は、直接 H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> に分解されず、中間生成物としてギ酸を生成し、その後 H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> になると考えられます。

### 光反応による中間生成物について

光触媒の酸化力 (約3万℃に相当すると言われていす) は、非常に強くこれが有機物の分解に寄与すると考えることができます。その中で分解は瞬時に起こると言われていますが、有機物は中間生成物ができることも報告されています。ここでは、一般的に言われている反応 (中間生成物) を列挙します。

ホルムアルデヒド



蟻酸

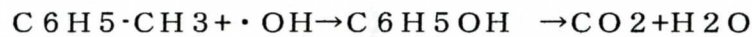
アセトアルデヒド



酢酸

蟻酸

トルエン



フェノール

キシレン

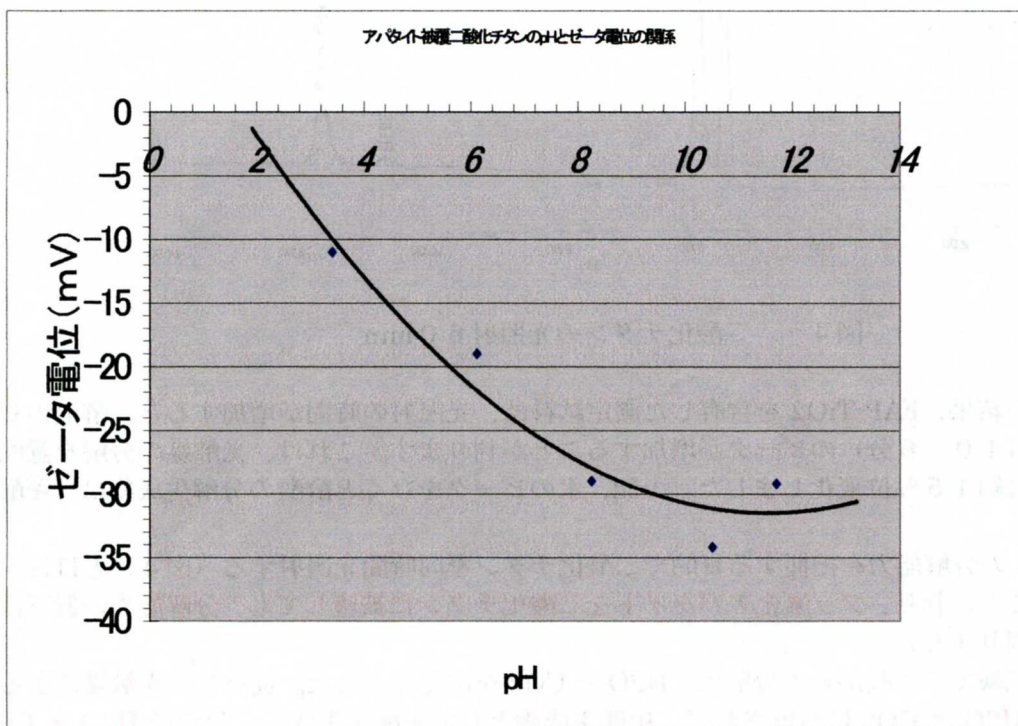


ジフェノール

この様な中間生成物を經由して最終的には、二酸化炭素と水になると考えることができます。

### アパタイト被覆二酸化チタンの分散

塗料中の分散性は、原料の分散性と言い換えても良い位、原料の分散が重要です。原料の分散は、一般には原料表面の電位で決定されます。例えば、界面活性剤で分散性が向上することが言われていますが原理的には界面活性剤が原料に付着し表面の電位が大きくなるためです。



原料表面の電位は、ゼータ電位の大小で評価されます。このゼータ電位が一の意味は、原料表面が負に帯電し、上図の  $\text{pH} = 8$  付近の電位が  $-30\text{mV}$  は、この  $\text{pH}$  で原料表面が  $-30\text{mV}$  の電荷を帯びていると読みとれます。上図は、 $\text{FAP-TiO}_2$  の  $\text{pH}$  に対する電荷の挙動を表しています。ここで、二酸化チタンの電位は、 $\text{pH}$  の変化に係わらず  $+5\text{mV} \sim -5\text{mV}$  の範囲と非常に小さい値を取ります。そのため、粒子-粒子間の反発が小さいため凝集します。一方、 $\text{FAP-TiO}_2$  は、 $\text{pH}$  がアルカリ側になると負の電荷が大きくなり、粒子-粒子間の反発が大きくなるため分散が向上します。この挙動は、アパタイトのそれに非常に近いものです。一般には自主分散（粒子が沈殿しない状態）の電位は、およそ  $\pm 40\text{mV}$

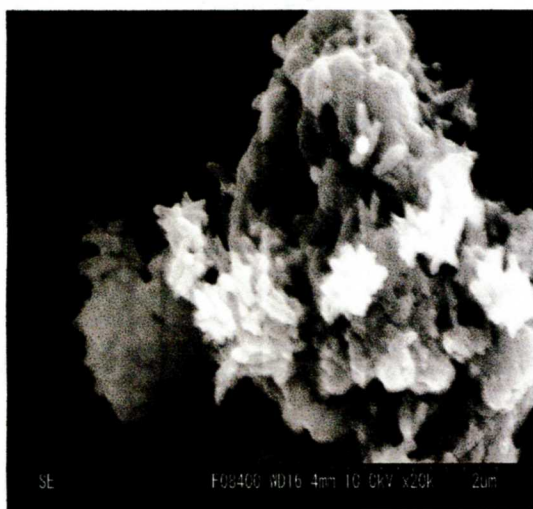


とされていることからこの FAP-TiO<sub>2</sub> をアルカリ側で調整するとほぼ自主分散に近い状態となります（静置状態では沈殿しますが振ることにより分散します）。

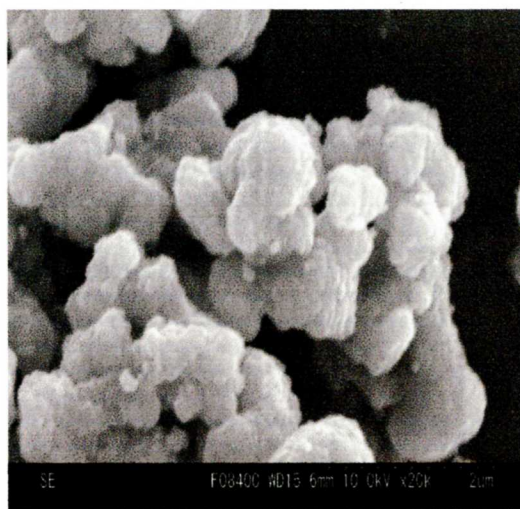
二酸化チタンの表面にフッ素化アパタイトを被覆することにより水中の分散挙動に対しても有利であることが判りました。

## フッ素化アパタイト被覆二酸化チタンの同定

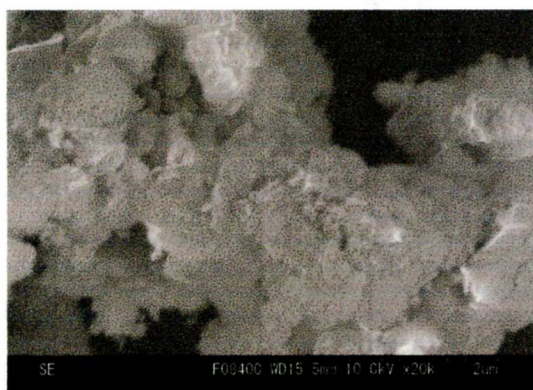
一般的なアパタイトは、上記の様にヒドロキシアパタイト（以下 HAP）を言いますが、その粒子形状は板状です。二酸化チタン（以下 TiO<sub>2</sub>）に不連続に被覆した材料を考える場合、板状では、TiO<sub>2</sub> 粒子表面を全面被覆する可能性がありこの状態では TiO<sub>2</sub> に光が届かず光触媒機能を発揮しません。アパタイトの粒子形状の中で針状の結晶は、HAP の (OH) 部分が一部 F イオンで置き換えたフッ素化アパタイト（以下 FAP）があります。この粒子形状であれば HAP より効率的に光触媒能を発揮することが可能であると考えられます。合成方法は、HAP-TiO<sub>2</sub> を合成する時同時に CaF<sub>2</sub> 及び NaF を添加することにより作成できます。作成した FAP-TiO<sub>2</sub> の粒子形状を HAP-TiO<sub>2</sub> 及び TiO<sub>2</sub> の SEM 観察を以下に示します。



FAP-TiO<sub>2</sub>



TiO<sub>2</sub>



HAP-TiO<sub>2</sub>

SEM 観察の結果からも F イオンを添加するとその粒子形状が“針状”になることが判ります。

ここでこの FAP-TiO<sub>2</sub> 粒子の格子の大きさ、いわゆる格子定数を X 線回折から計算し HAP と比較しました。

	a 軸方向の格子定数	
	HAP	FAP
本試験	9.452	9.391
他の文献	9.447~9.452	9.398~9.402

この結果からも判る様にFイオンを添加すると、a軸の長さが短くなりC軸が長くなることが判ります。つまり、下図に示す様にFイオンの添加量が増えるとa軸の格子が小さくなりアパタイトの結晶内にFイオンが取り込まれていることが判ります。

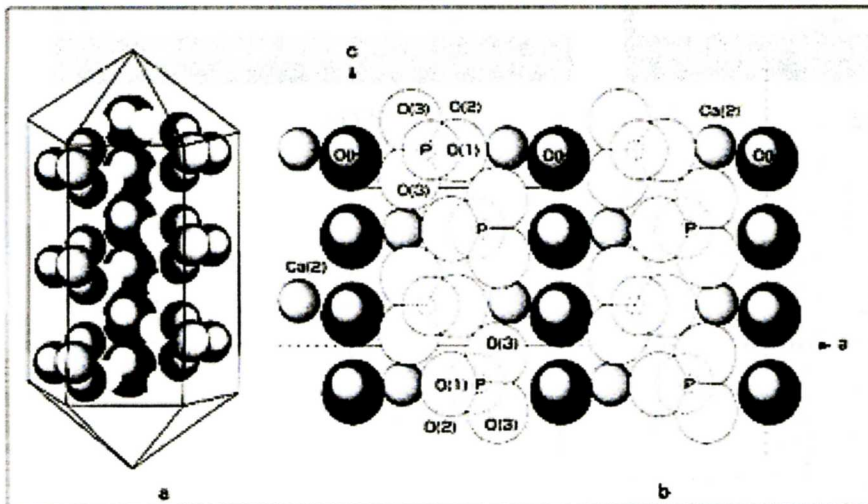
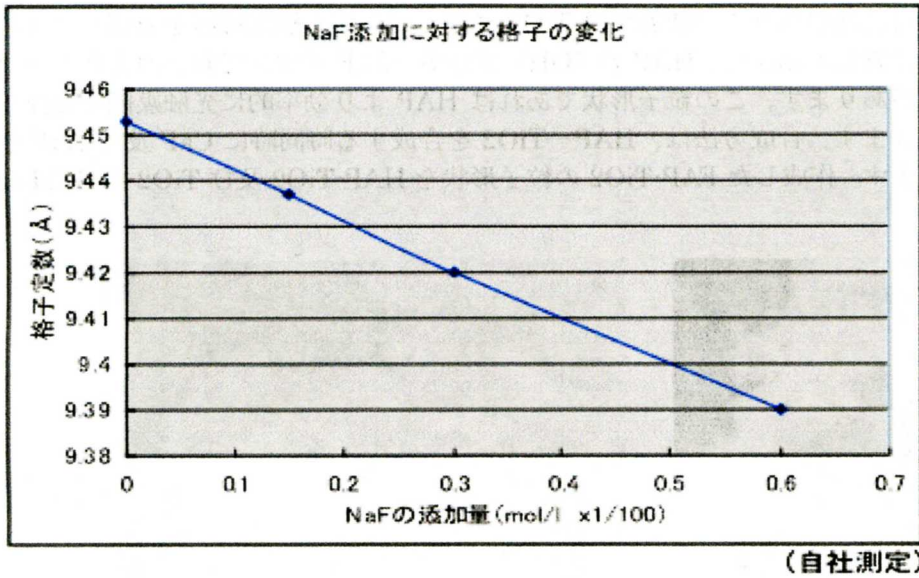


図 5-4 アパタイトの外観と構造  
a: 外観 b: 横から見た a 面 (100 面) の原子配列

アパタイトのイメージを上図に示します。黒丸が水酸基 (OH基) の場所を表しておりFイオン添加によりa軸が小さくなり逆にc軸が長くなりことからこの図ではFイオンと置換すると縦方向に伸びる感じとなり針状結晶となることが判ります。

F イオン量を定量的に評価する目的で蛍光 X 線回折を用いて実際の F イオン量を調査しました。

P2O5/TiO2	0.048~0.058
F (w t %)	0.3~0.4

上表に示す様に F イオンが結晶内部に部分的に取り込まれていることを確認し“フッ素化アパタイト被覆二酸化チタン”であることが判りました。

### フッ素化アパタイト被覆二酸化チタンの耐酸性

フッ素化アパタイト被覆二酸化チタン（以下 FAP-TiO<sub>2</sub>）のもう 1 つの特長は、F イオンと置換することにより結晶が安定するために耐酸性が向上する点です。ハイドロキシアパタイト（以下 HAP-TiO<sub>2</sub>）の欠点としては酸性で溶解してしまうことです。例えば、歯の主成分は HAP-TiO<sub>2</sub> ですので、あまいものを食べるとその酸により虫歯となり溶解することを体験しています。そこで以下の試験方法により酸性の耐久性を評価しました。

試験方法 0.1mM 硫酸（pH=3.3）水溶液に、それぞれのアパタイト量が 1.0w t %になるように調整し暗室で十分攪拌しました。この溶液に溶け出すアパタイトの構成成分をイオンクロマトグラフを用いて定量しました。結果を以下に示します。

	HAP-TiO <sub>2</sub>	FAP-TiO <sub>2</sub>	(mM)
PO <sub>4</sub> イオン	1.082	0.026	
Ca イオン	0.208	0.028	

この様に溶質イオン量は、PO<sub>4</sub> イオンで約 50 倍、Ca イオンで約 10 倍であり HAP-TiO<sub>2</sub> に比べて FAP-TiO<sub>2</sub> は、格段に耐酸性が向上することを確認しました。

### FAP-TiO<sub>2</sub> の有利性

- 1) TiO<sub>2</sub> を直接塗料に混合すると塗膜破壊を起こすことは周知の事実とされていますが TiO<sub>2</sub> 粒子表面にアパタイトを不連続に被覆する原料を作成することが可能となりました。
- 2) 光触媒能としてはほぼ TiO<sub>2</sub> と同等の能力を有することが判りました。
- 3) 一般にアパタイトはハイドロキシアパタイトですが今回開発したフッ素化アパタイト（FAP）は、その結晶形が針状であり且つ耐酸性を向上させることが判りました。