紫外光照射下での酸化チタン粒子からの活性酸素を制御する ナノ構造コーティングの開発

広島大学大学院先進理工系科学研究科

犬丸 啓

Coatings with a unique nanostructure was applied to the surfaces of titanium oxide (TiO_2) particles, and the reaction of active oxygen inside the nano channels was traced using methyleneblue (MB) dye molecules as a probe under UV irradiation. Titanium oxide particles were covered with mesoporous silica (MPS) and 6-O-palmitoyl-L-ascorbic acid (PAA, an active oxygen scavenger) molecules were retained inside the nano channels of MPS. Under UV irradiation active oxygen were generated by TiO_2 and the consumption of MB reflects the competitive reaction with PAA and MB. In this study we could intentionally retain the hydrophobic organic molecules in the nanostructured coatings and succeeded in detecting the reaction of active oxygen by using a small organic molecules as a reaction probe.

1. 緒 言

酸化チタンはエネルギーギャップが約3.0eVの半導体 であり紫外光を吸収するため、化粧品等において紫外光吸 収剤としてすでに多用されている。酸化チタンは、無毒で あり化学的にも安定である優れた紫外光吸収剤であるが、 高い光触媒活性をもつことが紫外光吸収剤としては欠点と なる。酸化チタンが紫外光を吸収すると、価電子帯から電 子が伝導帯へ励起されその電子が還元反応を、価電子帯に 生成した正孔(ホール)が酸化反応を表面で引き起こす。水 溶媒中では、溶存酸素が還元された超酸化物イオン(O₂)、 水酸化物イオン (OH⁻) が還元されたヒドロキシラジカル (·OH) などのいわゆる「活性酸素」が生成するといわれてい る。さらに過酸化水素(H₂O₂)のような酸化剤となる分子 の生成も報告されている¹⁾。このような化学種は、有機物 分子を酸化分解する作用をもつので、これを利用して例え ば水中有機物分子の分解除去・水の浄化への応用が研究 されている。一方、化粧品に関しては、基剤中の有機分子 を分解変質させてしまうため光触媒作用は逆に問題となる。 これを防止する対策の一つが、酸化チタン粒子表面をシリ カ(SiO₂)などの皮膜で被覆し表面を不活性化することであ る。しかし、表面をSiO₂で単純に被覆して「活性酸素」の 生成を完全に抑制することは必ずしも容易ではない。SiO2 被覆により、生成する化学種 (O₂⁻, ·OHとH₂O₂) の割合が 変化し、シリカ被覆によりむしろ反応性の高い・OHやO2-の生成量・生成速度が増加するという報告もある¹⁾。

我々は、表面の化学修飾による光触媒の機能制御という



Designing nanostructured coating of ${\rm TiO}_2$ particles for control of active oxygen release under ultraviolet irradiation

Kei Inumaru

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University



図1 MPS-TiO₂の構造の模式図

観点から長らく研究を行ってきた。酸化チタンの光触媒作 用に有機分子を選んで分解する分子選択性を付与すること に、粒子状の酸化チタンでは初めて成功した²⁻⁵⁾。我々の これらの研究をきっかけとして、この新しい研究分野が形 成されその後大きく発展した^{6,7)}。シリカによる表面被覆 においては、直径3nmの円筒状細孔(ここではナノ細孔と 呼ぶことにする)が規則的に(ハチの巣のように)並んだ多 孔質材料(メソポーラスシリカとして知られる)で酸化チタ ン粒子を包含した複合体(図1)を開発し、アルキルフェノ ール類の光触媒的分解に分子選択性を発現することを報告 した³⁻⁵⁾。

本研究では、コスメティック材料として貢献できる、メ ソポーラスシリカの特異な細孔構造を利用した新しい材料 開発の可能性を検討することを目的とする。一つのメルク マールとして、「活性酸素」の生成を制御するためのナノレ ベルで構造が設計されたコーティングの可能性を探るため、 抗酸化剤となる有機物を組み込んだナノ構造コーティング の合成を行いその構造を調べた。さらに、プローブ分子と してメチレンブルー (MB)を用い、「活性酸素」との反応 を観測することにより、ナノコーティングの作用機序に関 する考察を行った。これにより、コスメティック新材料開 発に貢献できる学理構築に資することを目的とした。

2. 方法

市販の酸化チタン(TiO₂)粒子(P25)にゾルゲル法により シリカを被覆した試料SiO₂/TiO₂と、さらにそれをメソ ポーラスシリカ (MPS) により包含被覆した複合試料 MPS-SiO₂/TiO₂ (図 2) を調製した。さらに、この複合体に、抗 酸化剤として知られる 6-O-パルミトイル-L-アスコルビ ン酸 (PAA) 分子をナノ細孔内に保持させた試料の合成を 試みた。反応性を調べる対象有機分子として、シリカに対 する吸着性の高いメチレンブルー (MB) を用いた。空気を 十分バブリングした所定の濃度の 300 mLの MB もしくは フェノール水溶液に試料を酸化チタン成分が 10 mgになる 量を分散し、暗所で1h 攪拌し吸着平衡に到達させたのち、 ブラックライトにより波長 365 nm の光を照射し、有機物 の濃度の経時変化を上澄みの UV-Vis 測定により追跡した。

結果と考察

3.1. ナノ構造コーティング試料の合成

種々の粒子をMPSで包含する我々の技術を活用して、 従来、TiO₂粒子を直接MPSで包含したMPS-TiO₂(図1) を合成してきた。これに加えて、本研究ではさらに構造の 異なる3種類のナノ構造コーティングを施した試料を合成 した。

図2にそれらの構造模式図を示す。まず、ゾルゲル法に よりシリカコーティングしたTiO₂(SiO₂/TiO₂)を合成し た。次に、このSiO₂/TiO₂粒子の外側をMPSで被覆包含 した構造を構築した。この構造を以下、MPS-SiO₂/TiO₂

と称する。この場合、最下層のSiO。には多数のミクロ細 孔が開いており、TiO2の光触媒作用により生成する「活性 酸素」が通り抜けて、MPSのナノ空間細孔中に拡散してく る。そこで、本研究では、さらにこのナノ細孔壁に、疎水 性の抗酸化剤である PAA を吸着保持させた「複合ナノ構造 コーティング」を試みた。合成の目的は、MPS-SiO₂/TiO₂ の粒子外にはほとんどPAAの固体が析出することなく ナノ細孔内にPAA分子を均質に吸着保持させることにあ る。これにより、細孔内に保持したPAA分子の「活性酸素 補足」の効果を測定することができる。PAAの保持の方法 として、種々の溶媒にPAAを溶解させ、MPS-SiO₂/TiO₂ と混合し、その混合物を蒸発乾固またはろ過洗浄する方法 を試行錯誤した。蒸発乾固法では、種々の混合比を検討し たものの、どの試料でも粉末X線回折測定でPAAの結晶 の回折ピークが観測され、MPS-SiO₂/TiO₂粒子の外部に PAAの固体が析出していた。種々の溶媒、条件検討の結果、 アルコールと水の混合溶媒にPAAを溶解しMPS-SiO₂/ TiO₂と混合、洗浄した試料で、PAAの細孔内保持に成功 した。

3.2. ナノ構造コーティング試料の解析

図3に、MPS-SiO₂/TiO₂および、PAAを吸着保持した 試料(以下、PAA-MPS-SiO₂/TiO₂と称する)の77Kでの



窒素吸着等温線をBJH法で解析して得た細孔径分布を示 す。細孔直径10nm 以下を拡大して示してあるが、これ より大きな細孔径の位置には両試料ともに全く細孔がない。 MPS-SiO₂/TiO₂が細孔直径2.7nm の位置にシャープな ピークを与えていること、それに比べて、PAA-MPS-SiO₂/TiO₂は細孔容量が減少し、明らかに細孔径分布のピ ークが小さい方へシフトしている。細孔径の減少は、細孔 内へのPAA分子が吸着保持されたことを示している。αs プロットから求めた細孔容積は、MPS-SiO₂/TiO₂および PAA-MPS-SiO₂/TiO₂の細孔容積はそれぞれ0.352およ び0.312 cm³g⁻¹となり、PAAの導入により細孔容積が大 きく減少している。ここで問題になるのは、試料に導入 されたPAAのうち、どれくらいの割合が細孔内に保持さ れているか、である。PAAの添加により全重量が増えれ ば、見かけ上、試料重量あたりの細孔容積が減少する方向 に変化する。細孔内に入っているPAAのみを正確に定量 することには困難が伴うが、分析と考察の結果、試料に導 入されたPAAの大部分が細孔内に保持されているとの結 論に達した。すなわち、PAAの密度をパルミチン酸の値 0.85gcm⁻³と置けば、細孔内へのPAA吸着量と細孔外の PAA存在量の比と細孔容積の減少量の関係が導ける。こ れと細孔径の変化の大きさ、および外表面積が両試料で ほとんど同じである事実をすべて説明できることとして、 MPS-SiO₂/TiO₂に対して重量で約3%のPAAが試料に導 入され細孔内に吸着保持されていると考えられた。PAA-MPS-SiO₂/TiO₂の粉末X線回折測定ではPAAの結晶が観 測されないこともこの結論と矛盾しない。以上のことから、 図2に示したMPS-SiO₂/TiO₂およびPAA-MPS-SiO₂/ TiO₂のナノ構造コーティングを実現することができたこ とが分かった。

3. 3. MBをプローブ分子とした「活性酸素」との反応 の追跡

まず、MBの水溶液を用いて試料への吸着を調べた。MB

について、TiO₂, SiO₂/TiO₂およびMPS-TiO₂への吸着 等温線を測定した。TiO2にはMBはほとんど吸着しなか った。SiO₂/TiO₂には多量のMBが吸着し、吸着等温線 はLangmuir型吸着式でフィッティングできた。SiO₂の等 電点は約2であるので、中性に近い今回の反応条件では SiO₂は負に帯電していると考えられMBはカチオン性の色 素分子なので、静電的な相互作用によりSiO₂表面にMB が多量に吸着しLangmuir型の吸着等温線を示すことは理 解できる。一方、MPS-TiO₂は表面積がはるかに大きい にもかかわらずこの試料へのMBの吸着はSiO₂/TiO₂への 吸着より大幅に少なく、Langmuir型には従わないことが 分かった。このことから、MPSのナノ細孔内では、MB分 子は、細孔壁に強く捉えられることなくルーズに保持され ていると考えられる。そのため、MPS細孔内のMB分子 の反応速度を測定することは、ナノ細孔内での「活性酸素」 のプローブとして好適であると考えられる。

次に、実際に光照射下における MB分解反応速度の測 定を行った。図4がその結果である。コーティングし ていないTiO₂を含め、MPS-TiO₂、MPS-SiO₂/TiO₂、そ してPAA-MPS-SiO₂/TiO₂についての結果を示してあ る。図4(a)が濃度の経時変化、(b)がその一次プロットで ある。まず、時間0minにおけるMB濃度の差について考 察する。これは、試料をMB水溶液に投入後、吸着平衡に 到達させるよう時間をおいてから測定した値であり、従っ て、初期濃度1×10⁻⁵mol dm⁻³との差が吸着量の目安に なる。TiO2にはMBはほとんど吸着しない。実際、時間 0minにおいて、初期濃度の低下はTiO₂では見られない。 MPS-TiO₂、MPS-SiO₂/TiO₂では、ある程度の吸着が見ら れ、MB分子がMPSの細孔空間へ濃縮されていることが 分かる。前述の通り、この場合の濃縮は、MPS細孔内壁 への吸着というよりは、ナノ細孔空間にルーズに捉えられ ていると考えられる。ただし、細孔容積で吸着量を割り付 けると、この2つの試料においてもバルク溶液に比べて大 幅に濃縮されていることになる。





一方、PAA-MPS-SiO₂/TiO₂の0minのMB濃度を見る と、ここで調べた試料の中で、一番濃度変化が大きい。つ まり、MBの吸着性としては、

 $TiO_2 << MPS-TiO_2$, $MPS-SiO_2/TiO_2$, $< PAA-MPS-SiO_2/TiO_2$

の序列となる。PAAのナノ細孔への吸着保持により、MB の吸着が促進される効果があることが分かる。すなわち、 MB分子はPAA-MPS-SiO₂/TiO₂のナノ細孔空間におい て、PAA分子と共存しながら高い濃度まで濃縮されてい ることになる。吸着量の比較から、細孔内でのMB分子濃 度は、MPS-SiO₂/TiO₂と比べてPAA-MPS-SiO₂/TiO₂ の場合かなり高くなっていることになる点に注目しておく 必要がある。

さて、このような状態において、光の照射を開始した場 合、TiO₂から放出される「活性酸素」がナノ細孔空間に拡 散してきたとき、TiO₂粒子近傍にあるPAA分子とMB分 子とで「活性酸素」との反応における競争反応になると考え られる。すなわち、MBが細孔内で「活性酸素」と反応すれ ば、そこで消費されたMBに相当する量のMBが細孔外か ら吸着平衡により供給され、外部の溶液のMB濃度減少と して観測される。PAAが「活性酸素」と反応すればその分 「活性酸素」が消費されMBの反応速度が低下するので、こ のMBの反応速度は、細孔内PAAと「活性酸素」の反応速 度を反映するプローブとなる(もちろんMB分子の存在の 影響を受けたうえでの速度、という意味である)。

MBの反応速度について、初速度とその後の経時変化を 区別して考えることが重要である。MBが光触媒から放出 された「活性酸素」と反応すると完全に無機化(CO₂と水ま で完全に分解されること)するまでに中間生成物を経るこ とになり、その中間生成物の酸化分解にも「活性酸素」が使 われる。反応初速度は中間生成物が存在しないため「PPA vs MB」の「活性酸素」との競争反応の速度を正確に反映す る。一方、その後の反応速度の経時変化は、ナノ細孔空間 の中での反応場としての状況に関する別の情報を与えると 考えるのが良い。

図4(a)の経時変化のうち、初速度を比較すると、MPS-TiO₂とMPS-SiO₂/TiO₂の初期速度は同等であった。これ は、下層のSiO₂層の有無でMBの分解初速度が変化して いない、ということになり、今回合成した下層のSiO₂下 層の有無は「活性酸素」の生成速度にはほとんど影響して いないことを示唆する。SiO₂下層がミクロ細孔を有しそ こを通って「活性酸素」が拡散してくるものと考えられる。 さて、PAAをナノ細孔内に吸着保持した試料すなわち PAA-MPS-SiO₂/TiO₂のMB反応初速度は、MPS-TiO₂ とMPS-SiO₂/TiO₂の5分の1程度まで低下した。

MPS-SiO₂/TiO₂とSiO₂下層がミクロ細孔を有しそこを 通って「活性酸素」が拡散してくるものと考えられる。この 場合、MB分子がその細孔に入っているかは不明であるが、 PAA分子はそのミクロ細孔に入れない大きさであること は明らかである。従って、この点は、両者の競争反応にお いてMB分子にどちらかというと有利に働くであろう。こ のことを考慮すると、この競争反応において細孔内に吸着 保持したPAAが「活性酸素」のスカベンジャーとしての大 きな効果を発揮していると解釈することができる。

一方で、解釈が複雑な実験事実が2点ある。それは、(1) 前述のPAAの効果があるにもかかわらずPAA-MPS-SiO₂/TiO₂のMB反応初速度は、TiO₂単味のそれとほと んど差がないこと、さらに、(2) PAA-MPS-SiO₂/TiO₂の 経時変化の特徴もTiO₂と似ていること、である。(1) につ いては、理由を定量的な証拠と共に明示することは現段 階のデータだけでは困難であるが、今回用いたMB分子が PAA-MPS-SiO₂/TiO₂のナノ細孔空間の深くまで侵入可 能な程度の大きさの分子であることから、粒子外に放出さ れる「活性酸素」量という観点ではTiO₂との直接の比較を すべきではなく、その検討をするためには細孔に侵入でき ないくらい大きな分子径をもつプローブ分子で比較するの が良いことに注意すべきである。つまり、細孔内部を反応 場とした場合においてもPAAの効果が大きく表れている という図4(a)の解釈は成り立つと考えられる。一方、(2) については、さらに複雑である。図4(b)は、図4(a)のデー タを対数軸とした、いわゆる1次プロットである。MPS で包含被覆したナノ構造をもつ2つの試料 MPS-TiO₂、 MPS-SiO₂/TiO₂は1次プロットが、反応初期には直線に 乗るが、反応が進むにつれ下に凸に湾曲してくる。これは、 従来の我々の解釈は、MBが酸化された中間生成物のナノ 細孔内での濃度が上昇してくると、「活性酸素」がその中間 生成物の更なる酸化分解にも使われるので、MBの反応速 度が1次反応から外れて減速する、TiO2の場合は中間生 成物がバルク溶液中へ拡散希釈されるのでその影響が少な い、というものであった。実際、MBの分解反応が進むに つれ、反応液のUV吸収スペクトルの吸収の形が変化し短 波長側にシフトする変化が観測されている。今回、PAA-MPS-SiO₂/TiO₂とTiO₂の1次プロットが、反応率が高い 領域でも直線性を保つという両者の類似性は、我々の従来 の解釈の改訂を迫る結果かもしれない。すなわち、MBの 分解の中間生成物の蓄積が、MPS-SiO₂/TiO₂などでは起 こるが、PAA-MPS-SiO₂/TiO₂では起こらない、といっ たことがない限り従来の考えの延長で説明することは難し い。この点に関しては、今後の検討を要する。

4. 総括

酸化チタン (TiO₂) 粒子の表面に、特異なナノ構造を有 するコーティングを施し、色素分子 (MB) をプローブ分子 とした活性酸素との反応の追跡を行った。特異なナノ構造

とは、酸化チタン粒子をメソポーラスシリカ (MPS) で包 含被覆し、そのナノ細孔空間に活性酸素スカベンジャー(あ るいは抗酸化剤)の役割が期待される6-O-パルミトイル -L-アスコルビン酸(PAA)分子を吸着保持させた構造であ る。種々の方法を系統的に検討した結果、PAA分子をナ ノ空間に導入保持させることに成功した。この試料を用い、 光照射下で生成する「活性酸素」とMBの反応を、MB濃度 の経時変化を追跡することによりモニターした。MBは、 PAAを保持した試料においてもナノ細孔に侵入可能であ り、MB濃度変化は、ナノ細孔空間の内部におけるPAA とMBの「活性酸素」との競争反応の結果、すなわち、ナノ 細孔空間の奥深くで起こっている反応の状況を反映してい る。本研究により、ナノ細孔空間に意図的に疎水性の有機 分子を保持し、酸化チタンから生成する活性酸素と反応さ せることができ、その効果を他の有機小分子をプローブと して用いて検出することができることを実証した。小分子 が侵入しない構造の合成・構築まで至らなかったことから、 当初の目標として掲げた粒子外部において「活性酸素の放 出を完全に抑制する」ことができているか、を検証するま でには、それを可能とする大分子径のプローブ分子の設定

ができなかったため至らなかった。しかし、本研究で得ら れた知見は、ナノ構造を設計したコーティングによる活性 酸素種の反応制御とそのモニターの実証例として、コスメ ティック材料の設計開発に資するものであると信じている。 本研究は広島大学大学院生であった定森早紀氏、同じ研究 室の同僚の片桐清文教授との共同研究である。

(引用文献)

- J. Oguma, Y. Kakuma, S. Murayama, Y. Nosaka, *Appl. Catal. B*, **129**, 282–286 (2013).
- 2) K. Inumaru et al., Appl. Catal. B, 52, 275-280 (2004).
- 3) 笠原, 犬丸, 山中, 第42回セラミックス基礎科学討 論会1F-04 (2004);特許第5194249号.
- 4) K. Inumaru et al., Chem. Commun., 2131-2133 (2005).
- 5) K. Inumaru *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21**, 12117-12125 (2011).
- M. A. Lazar and W. A. Daoud, RSC Adv., 3, 4130-4140 (2013).
- 7) J. Kou et al., Chem. Rev., 117, 1445-1514 (2017).