

【第93回生涯教育講座】

光触媒と医療

よし だ まさ と
吉 田 正 人

キーワード：光触媒反応，活性酸素，酸化・還元，超親水性

はじめに

ここ数年，テレビや雑誌で光触媒技術やその応用製品が頻繁に紹介されるようになり，光触媒という言葉は一般にも広く知られるようになってきた。「触媒」とはそのもの自身は反応の前後で変化しないが，反応の速度をコントロールする効果のある物質のことであり，「光触媒」とは光が当たったときにのみ触媒として働く物質として定義されている。光触媒の最も身近な例は植物の「光合成」である。光合成は化学反応式で書くと二酸化炭素と水から糖と酸素が生成する光反応として表わすことができるが，単に二酸化炭素と水の混合物に光をあててもこの反応は進行せず，葉緑素の存在下で光が当たる必要がある。すなわち，葉緑素が光を吸収し，その光エネルギーで反応が進行するが，この反応の前後で葉緑素は全く変化していないので，これは光触媒ということができる。

一方，本講座で紹介する「光触媒」は光合成とは逆に汚れや臭いの原因となる有害な有機物質を二酸化炭素と水にまで「光分解」することにより空気中や水から汚れや臭いを消し去ったり，ガラ

スや鏡の曇りや汚れを落としやすくしたりする働きをするものである。このような機能をもつ光触媒としては「酸化チタン」が最も有名であり，既に「空気浄化」，「水浄化」，「抗菌・殺菌」，「防曇・防汚」などの用途に広く使われているが，その作用原理が酸化チタン光触媒の「強い酸化分解力」と「超親水性能」に基づくものであるということにはあまり意識されてはいないのではないかと思う^{1,3)}。そこで，本生涯教育講座では著者等が酸化チタン光触媒の働きを一般の方々に実感して頂くために行ってきた演示実験を紙上で再現しながら，酸化チタン光触媒の酸化分解力と超親水性の作用原理を解説し，それらの働きが医療現場の環境改善や診療技術に光触媒技術としてどのように活かされているかを簡単に紹介する。

酸化チタン光触媒の酸化分解力

酸化チタンの組成式は TiO_2 であり，正式な表示は酸化チタン(IV)であるが，二酸化チタン，あるいはチタニアとも呼ばれる。白色の粉末で，人体に無害であり，塗料，絵の具，化粧品などに添加されて，古くから基本的な工業材料として使われてきた。酸化チタンが光触媒として広く注目されるようになったのは酸化チタン光電極による水の光分解反応が1972年に Nature 誌に報告され

Masato YOSHIDA

島根大学医学部生命科学講座 (分子科学)

連絡先：〒693-8501 出雲市塩冶町89-1

てからであろう⁴⁾。現在では、実用的な光触媒用酸化チタンとしては粉末状、ゲル状、あるいはコーティングしやすいような溶液状にしたもの(酸化チタンコーティング液)が市販されている。

酸化チタンが光触媒反応により有機物を分解することは、酸化チタンをコーティングしたコップとコーティングしていないコップに色素(メチレンブルー)を入れて、窓際の陽の当たる場所に置いておくと、酸化チタンをコーティングしたコップに入れた色素の方が早く分解するという簡単な演示実験により確認することができる。これは酸化チタン光触媒に溶存酸素が存在する状態で光が当たると、活性酸素という非常に酸化力の強い活性種が発生し、これが色素を酸化的に分解するためである。この反応は同じコップを使って何回でもくり返して行うことができることから、コップにコーティングされた酸化チタンは変化しておらず、光触媒として働いているといえる。このような、酸化チタン光触媒が有機化合物の分解を促進する力は水の中だけではなく、空気中に存在する有機物の分解にも効果がある。室内の壁や天井を酸化チタン光触媒でコーティングしておくと、タバコ臭の主成分であるアセトアルデヒド、シックハウス症候群の原因物質であるホルムアルデヒド等の揮発性有機化合物(VOC)を分解できることが知られており、既に居住空間の環境改善に用いられた多くの例がある^{2,3)}。活性酸素は有機物の分解だけでなく、殺菌・抗菌効果も示すので、酸化チタン光触媒を用いて殺菌性・抗菌性材料を作り出すこともでき、病院の壁、床、天井等への利用が進められている。また、酸化チタン光触媒は布地へコーティングすることもでき、光触媒付きのマスクが既に市販されており、病室のカーテンや布団、介護施設の職員のユニホーム等への用途も期

待できる。

光触媒は医療現場での環境改善だけでなく、医療器具にも使われている。その一つに酸化チタン光触媒を用いた抗菌性医療用チューブの開発がある。一般に医療用チューブは弾性の高い高分子材料からできており、このような材料への酸化チタン光触媒の密着性、耐久性にすぐれたコーティングは難しいが、この技術的問題が解決され、「酸化チタン光触媒を用いた抗菌・防汚機能を備えた医療用カテーテル」が横浜市大の窪田等のグループにより報告されている(詳しくは参考文献3)の3.2.2「窪田, 姚, 大古: 医学・医療への応用」を参照されたい)。このカテーテルは使用した後に太陽光あるいは紫外線を照射することによって、殺菌浄化され、繰り返し使用することが可能となる。

このような酸化チタンの光触媒反応の基本原理は図1のようにまとめることができる。酸化チタンは半導体であり、これはバンド構造と呼ばれるエネルギー構造をもっている。すなわち、半導体には価電子帯と呼ばれる電子が詰まったバンドと、よりエネルギー準位が高い伝導帯と呼ばれる電子が入っていないバンドが存在する。酸化チタンが光を吸収するという事は価電子帯にあった電子が光のエネルギーを吸収して伝導帯に励起されることである。価電子帯にあった電子が伝導帯に励起されると価電子帯には正孔と呼ばれる電子が抜けた穴が生じる。伝導帯に励起された電子(励起電子)と正孔は多くの場合すぐに再結合してしまうが、正孔と励起電子が再結合せずに半導体の表面に拡散することができれば(電荷分離)、半導体表面で励起電子を還元し、正孔を酸化に使うことができる。すなわち、水と酸素の存在下で酸化チタン光触媒に光が当たると、正孔で水が酸化さ

酸化チタン微粒子が光を吸収すると、伝導帯には励起電子(e⁻)が、価電子帯には正孔(h⁺)が生じる。

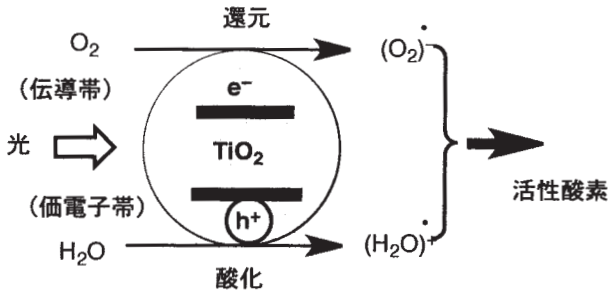


図1 酸化チタン光触媒反応の基本原理

れ、励起電子では酸素が還元されることにより、最終的に非常に酸化力の強い活性酸素種が発生する。この強い酸化力をもつさまざまな酸化活性種は有機化合物を連鎖的に酸化分解し、汚れの原因である有機物を最終的に二酸化炭素と水にまで分解してしまう。活性酸素種の関与する最も激しい反応は燃焼である。大量の有機物に火をつければ、有機物は燃えて二酸化炭素と水に酸化分解されるが、これは活性酸素が一度に大量に発生する燃焼という激しい化学反応によるものである。一方、酸化チタン光触媒反応は微量の活性酸素種を少しずつ発生させ、その活性酸素を使ってごく少量の有機物をゆっくり時間を掛けて燃やしているということができる。

光触媒により活性酸素種が生じる仕組みは一連の電子の受け渡しによるが、この電子の動きはもちろん目で見ることにはできない。しかし、メチルビオロゲンという酸化還元指示薬を使うことで、この過程を色の変化として観察することができる(図2)。メチルビオロゲンは無色であるがこれが還元されてラジカルカチオンになると青色を呈するようになるので、メチルビオロゲンが電子を受け取ったことを視覚的に確認できる。メチルビオ

ロゲンを水に溶かし、そこに光触媒用の酸化チタン粉末(石原産業 ST01)を分散させた後、さらにエタノールを加えたものが図2 a)のフラスコである。この状態では白色の酸化チタンがフラスコの中に分散している。このフラスコを窒素で充し(酸素をフラスコ内から除き)、陽の当たる窓際に置いておくと、フラスコの中は濃い青色に変化する(図2 b))。この色の変化は無色のメチルビオロゲンが励起電子を受け取り、青色のメチルビオロゲンのラジカルカチオンに還元されたことにより観察される現象である。青色に変化したフラスコ(図2 b))に空気(酸素)を入れると、フラスコ内は再び白色に変化する(図2 a))。これはメチルビオロゲンのラジカルカチオンが酸素に電子を与えることで元のメチルビオロゲンに戻ったことを意味する。この時、酸素は電子を受け取ってスーパーオキシドになる。すなわち、酸化チタンの励起電子がメチルビオロゲンを介して酸素に受け渡されたことを示している。再びフラス

a) メチルビオロゲンの水-エタノール溶液(無色)に、酸化チタン粉末を分散させる。
b) このフラスコを窒素で充し、陽のあたる窓際に置いておくとフラスコの中味は濃い青色に変化する。

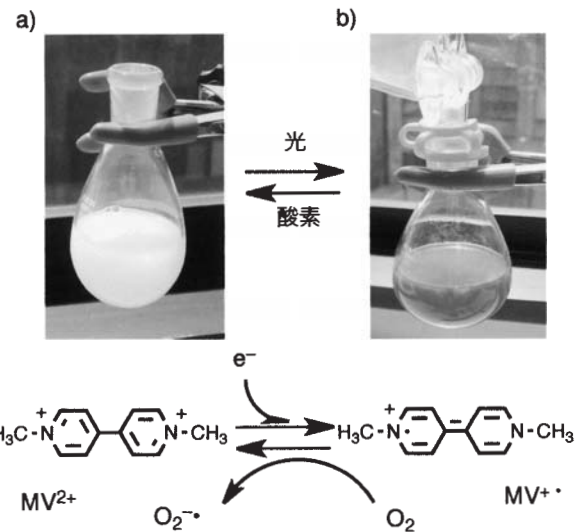


図2 メチルビオロゲンの酸化-還元

コを窒素で充して同様に陽に当てるとメチルビオロゲンのラジカルカチオンの青色が復活する。

メチルビオロゲンはパラコートという名称でかつて農薬や除草剤として使われていた。その除草剤としての作用機序はパラコートが細胞内において NADPH などの補酵素で還元されることにより開始されるもので、これはまさに図 2 に示した酸化チタンとメチルビオロゲンとの反応そのものである。すなわち、パラコートが細胞内で NADPH から電子を受け取り（還元されて）ラジカルカチオンになり、それが今度は酸素に電子を与えて活性酸素（スーパーオキシド）を発生させ、この活性酸素の作用により植物が枯死するというものである。この時、パラコートのラジカルカチオンは元のパラコートに戻り、何度でもこの反応が繰り返されるので、パラコートは少量でも強い毒性を示す。この NADPH 補酵素に相当するものが、酸化チタン光触媒であり、植物を枯れ死させるのに使われた活性酸素が光触媒反応では殺菌に使われている。

酸化チタン光触媒の超親水性効果

酸化チタン光触媒で右半分だけがコーティングされたアルミの板に光（太陽光）を照射した後、このアルミ板に霧を吹き付けると、図 3 に示すように光触媒をコーティングしていない面では水が水滴となってアルミ板の表面に付くが、光触媒をコーティングした面では水滴は付着せず、薄く広がるのが観察される。このような効果が酸化チタン光触媒の超親水性能で説明されており⁵⁾、「曇り止め」、「水滴付着防止」や「油污れの洗浄効果（セルフクリーニング効果）」に利用されている。

水と馴染みやすい性質（親水性）や逆に水をはじく性質（撥水性）は水分子にたいする接触面の

右半分を光触媒でコーティングしたアルミ板：
このアルミ板に霧を吹き付けると、
光触媒をコーティングしていない
左半面では水が水滴となってアルミ板の表面に付くが、
光触媒をコーティングした右半面では水滴にはならず、
薄い膜となって広がるのが観察される。

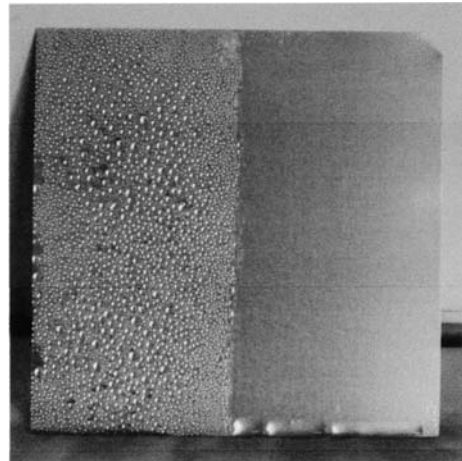


図 3 酸化チタン光触媒の超親水化現象

接触角度の違いで表わすことができる（図 4）。接触角が大きければ撥水性を示し、接触角が小さければ親水性を示す。親水性といわれる場合は接触角が30度以下であるが、特にこれが5度以下になるような場合に超親水性といわれるような特徴を示すようになる。これは酸化チタン表面は通常疎水性の O-Ti-O 結合で覆われているのにたいし、水が存在する状態で光が当たるとこの表面は親水性の Ti-OH 結合で覆われるようになるためと考えられている。すなわち、表面が疎水性結合で覆われていれば水はできるだけ表面との接触面積を

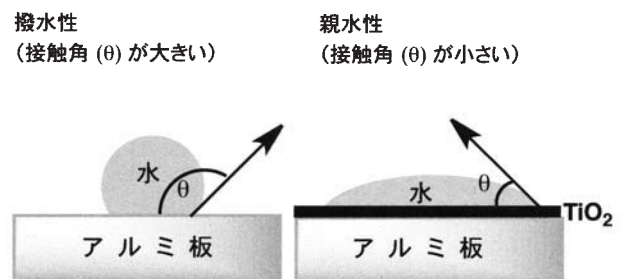


図 4 撥水性と親水性

減らそうとして水滴になるが、親水性基で覆われていれば接触面積を増やそうとするため水は表面全体に広がることになる。

このような光誘起親水化反応により親水性効果が大きくなった材料表面では水は水滴にならず薄く広がることから、「曇り止め」、「水滴付着防止」の効果が期待でき、車のドアミラーや道路のカーブミラーにこれらの効果が利用されている。医療器具の分野では歯科用の鏡（例えば参考文献3）の6.1 船越邦夫，野浪 享「デンタルミラーの防曇効果」や外科手術用の腹腔鏡のレンズ（例えば参考文献3）の6.2 大平，永井，橋本，砂田「鏡視下手術における酸化チタン防曇デバイスによる視野確保の有用性」が報告されている。酸化チタン表面が親水性になるということは当然油汚れが付着し難くなるということであり、もし付着したとしてもそこに水を流してやれば水は汚れと酸化チタン表面との間に入り込み易いので、油汚れが物理的に洗浄される（セルフクリーニング効果）ことも期待できる。このことは内視鏡の油膜による視野障害の問題解決にも繋がると思われる。

高機能酸化チタン光触媒の開発

ここまで述べてきたように、酸化チタンを用いた光触媒技術はさまざまな分野への応用が期待できることから注目されている技術であるが、これは低濃度、少量の有機物やガスをゆっくり分解するものであり、高濃度の特定の物質のみを選択的に素早く分解・浄化するものではなかった。そこで、従来の酸化チタンでは実現できなかった特定の目的に特化した機能を最大限に引き出すための光触媒が期待され、医療・医学分野への応用に資する高機能光触媒の開発も近年活発に行われている。

ここではこれらの例を網羅することはできないが高機能光触媒を設計する際の基本的な考え方を紹介する。

可視光応答型酸化チタン：酸化チタンは紫外光しか吸収しない。太陽光は紫外光を含んではいるが、酸化チタンが吸収できる波長の光は太陽光の中のほんのわずかな領域にしかすぎない。そこで、可視光も吸収することができる酸化チタン光触媒が実現できれば、太陽光はもとより、紫外光を含まない蛍光灯やLED照明の下でも充分威力を発揮できるようになり、病院や介護施設等、屋内での環境浄化、感染対策などへの応用が大きく広がることが期待できる。可視光を吸収させるためには原理的には価電子帯と伝導帯のエネルギー差を小さくすれば良いが、伝導帯のエネルギー準位を下げれば還元力が弱くなってしまふ。そこで、伝導帯をさげないようにして、可視光に応答する光触媒の開発が必要になる。このような可視光応答型の酸化チタン光触媒は不純物として窒素をドーブした酸化チタン ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$) において実現できることが豊田中央研究所のグループにより Science 誌に報告された⁹⁾。その後、イオウや炭素ドーブなどの一連の研究が今日に至るまで活発に行われている。

金属／酸化チタン複合系光触媒：酸化チタン光触媒が光を吸収することにより生成した正孔と励起電子を効率よく酸化・還元反応に利用するためには正孔と励起電子が再結合により失活しないようこれらを素早く分離させる（電荷分離）ことが必要である。そのための手法の一つとして、他の金属や半導体を組み合わせた複合型光触媒の研究が活発に行われている。例えば、硝酸銀の水溶液に酸化チタンを分散させ窒素雰囲気下で光照射すると、水に溶けていた銀イオンが酸化チタンの表面

で励起電子を受け取り、水に不溶な金属の銀となって酸化チタン表面に析出してくる。この操作により元々白色だった酸化チタンは茶色の粉末として回収される (図5 a))。この茶色の粉末を暗所で空気中に置いておくと白色に変化するが (図5 b))、これは酸化チタン表面上の銀が酸素を還元し、自身は銀イオンに酸化されるためと考えられる。すなわち、光がない状態でもしばらくは還元力が維持できることを示している。

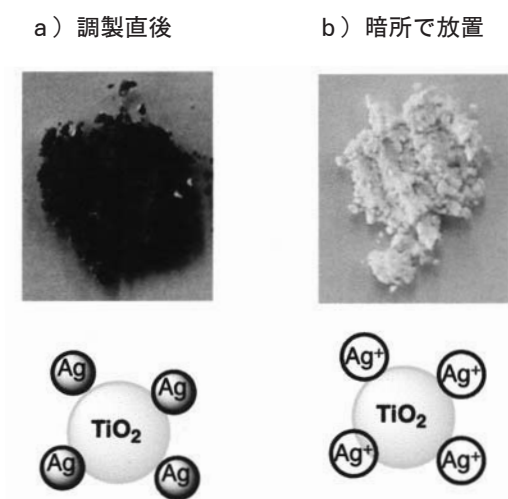


図5 銀担持酸化チタン

酸化チタン光触媒をコーティングした医療用カテーテルについては既に述べたが、酸化チタン-銀付きのカテーテルも報告されており、光を直接使用しなくても抗菌性を保つことができるようになる (参考文献3)の3.2.2「窪田, 姚, 大古: 医学・医療への応用」。

有機化合物/酸化チタン複合系光触媒: 酸化チタンの末端は Ti-OH 結合を有しており、これを利用して酸化チタン表面にカルボキシル基を有する有機化合物を共有結合で繋げることができる。特筆すべき例として血管内投与可能な酸化チタンの開発がある (参考文献2)「窪田吉信: 光触媒の

医療への展開」)。すなわち、中性な水溶液中で均一な微粒子となるよう親水性基をもつポリアクリル酸やポリエチレンイミンで表面修飾した酸化チタンが合成されている。酸化チタン-ポリアクリル酸は表面が負電荷に、酸化チタン-ポリエチレンイミンは正電荷に帯電しており、静電的な相互作用により、特定の場所への高い付着性能が出せることが期待できる。また、酸化チタン-ポリアクリル酸のカルボキシル基を利用して、そこにさまざまな薬剤を結合させることも検討されている。

おわりに

平成13年度から平成18年度まで、文部科学省科学研究費補助金により「光機能界面の学理と技術」に関する特定領域研究が藤島昭先生 (神奈川科学技術アカデミー理事長 (当時)) を領域代表者として実施された。

著者も平成15, 16年度に研究班員として、17, 18年度は研究協力班員としてこのプロジェクトに参加させて頂き、主に「光触媒」が関与する活性酸素やフリーラジカルの化学反応の研究を行ってきた。この間、「酸化チタン光触媒」を中心に基礎研究はもとより、光触媒技術への展開研究、応用研究についても多くのことを学ぶことができた。理工学の分野のみならず、医学・医療の分野でも既に多くの利用例があり、今後も多くのことが期待できることを知った。やや、古い話になって恐縮だが今回本生涯教育講座において、その一端を紹介させて頂いた。本誌の読者の多くは光触媒の学理よりは技術に関心をお持ちではないかと推察するが、最近の光触媒技術の医学・医療への応用を網羅して紹介することは、化学が専門の著者には力不足であった。しかし、光触媒をその基本原理から知って頂くことは「光触媒で何ができるの

か、光触媒に何を期待するのか」を考え、医学・医療の分野からの要求を光触媒の研究者、技術者に提案して頂く際に少なからず役立つのではないかと考え、このような内容で執筆させて頂いた。参考文献としては膨大な数の図書や総説、原著論文があるが、ここでは本稿を執筆するにあたり特に参考にした図書3編と、一連の研究の原典とい

うべき論文3報のみを挙げるに留めさせて頂いた。本講座が今まで「光触媒」にあまり関心がなかった読者の方に少しでも興味をもって頂ける機会になれば幸いである。

本原稿を執筆するにあたり、演示実験等で数々の御協力を頂いた島根大学医学部の飯塚真理氏に深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) 日本化学会 編, 藤島 昭 責任編集, 実力養成化学スクール「光触媒」丸善 (2005).
- 2) 高木克彦, 他 編「光と界面がおりなす新しい化学の世界」クバプロ (2008): 平成18年度文部科学省科学研究費補助金「研究成果公開発表(A)」特定領域研究「光機能界面の学理と技術」.
- 3) 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦 編著「光触媒—基礎・材料開発・応用—」エヌ・ティー・エス (2005).
- 4) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 5) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M Chikuni, E, Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigashi, T. Watanabe, *Nature*, **388**, 431 (1997).
- 6) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).