

平成 21 年 5 月 11 日現在

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2005～2008

課題番号：17206070

研究課題名 (和文) 抗菌性に優れた超弾性生体材料の研究

研究課題名 (英文) Study of superelastic biomaterials with antimicrobial activities

研究代表者

正橋 直哉 (MASAHASHI NAOYA)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：20312639

研究成果の概要:本研究は生体適合性に優れた TiNbSn 合金表面に光触媒 TiO₂ を担持することで、抗菌性等の機能を兼備した生体材料の創製を目的とする。TiO₂ は陽極酸化法により成膜し、電気化学条件を制御することで光触媒性能と超親水性に優れ、紫外光および可視光下で高機能を発揮する膜創製に成功した。この膜を担持した合金は弾性率増加を抑制でき抗菌性を示すことから、生体適合性と光触媒機能を併せ持つ生体材料として期待できることを明らかとした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	23,500,000	7,050,000	30,550,000
2006年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2007年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
総計	36,800,000	11,040,000	47,840,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：光触媒、二酸化チタン、生体材料、抗菌、陽極酸化

1. 研究開始当初の背景

有害化学物質の分解・無害化が可能な光触媒は、将来の環境浄化材料として期待されている。その中でも二酸化チタンは、バンドギャップエネルギー相当の光の波長が約 400nm で、生活空間で利用できる光の波長に近く、物理的・化学的に安定で無害無毒であるため、多くの分野で実用され、更なる応用の拡大が期待されている。申請者グループは太陽光下でも光触媒機能を発現させるために、二酸化チタンの可視光応答性の改善研究に取り組み、平成 16 年に価電子平衡に基づく合金設計から、ボロンをイオンドーピ

ング法によりドーピングすることで、可視光下での超親水性発現を確認した。一方、申請者グループは人体に有害な Ni を含有しない生体材料として、TiNb 系合金の研究を世界に先駆けて着手し、学术界だけでなく産業界からも広く注目された。そこで本申請では、該合金の表層に可視光応答性に優れた酸化チタン光触媒を担持し、抗菌性に優れた超弾性生体材料を創製することで、光触媒機能を兼ね備えた生体材料を創製することを目指す。

2. 研究の目的

本申請研究の目的は、以下の三点に集約できる。まず第一は、紫外光ならびに可視光照射下においても優れた光触媒性能を有する二酸化チタン光触媒を創製することである。そして第二はこのような二酸化チタンを生体特性に優れたTiNb系合金に固定化(担持)させる技術を確立することである。そして第三はこのような二酸化チタン光触媒を担持したTiNb合金が低ヤング率を保持し生体金属材料としての本来の機能を併せ持つことである。

3. 研究の方法

(1) 材料設計コンセプト

光触媒の可視光領域での活性改善には、二酸化チタンのバンド構造を改質させる必要がある。そこで、二酸化チタンの02pバンドと混成化によるバンドギャップ狭窄によるバンドギャップエネルギー低減が期待できる、周期律表上のa族元素の1s軌道に着目し、これらのa族元素ドーピングが可能な創製技術の確立を探索した。その結果、従来行われてきたゾルゲル法などのウェットコーティングではドーピングには量的に限界があり十分な機能発現には至らなかったこと、イオンドーピング法では二酸化チタン中に再結合サイトになりうる欠陥を生成し、ドーピングは可能だが十分な光触媒性能の発現には至らないことが明らかとなった。そこで、チタンあるいはチタン合金上に熱力学的に平衡に膜生成し、基板との界面密着性が高い酸化膜の創製が期待できる、陽極酸化法を採用する。

(2) 成膜方法

陽極酸化法で作製した膜は、そのままでは構造欠陥を多量に含有するために、照射によって生成した励起電子と正孔の再結合による光触媒機能の劣化が懸念される。そこで構造欠陥の生成を抑制するために、膜形成時に欠陥形成を抑える程度の原子拡散の助長が期待できる、電解液組成、化成電圧、電流密度などの電気化学条件の制御を試みる。このようにして酸化膜の結晶性の改善(構造欠陥の低減)と、元素ドーピングを目指した。

(3) 評価方法

所望の元素ドーピングの可否と分布については、XPSやAES、TEM-EDSなどを用いる。また、結晶性の評価は薄膜X線回折による構造解析とXPSによるスペクトル解析、TEMによる電子線回折から明らかにする。さらに、光触媒機能を金属組織学的に考察するために、SEM、TEM、レーザー顕微鏡により組織学的検討を行った。触媒性能はJIS1703-2に準じたメチレンブルー色素の脱色試験、超親水性はJIS1703-1に準じた蒸留水の接触角測定、そして抗菌性能はJIS1702に準じた抗菌試験から評価する。このようにして創製した材料は、超音波振動法によるヤング率測定から、生体材料機能評価を行った。

4. 研究成果

(1) 陽極酸化膜の組織と構造

陽極酸化における電解液に硫酸水溶液を使用し、硫酸濃度・化成電圧・電流密度等を変えて創製した膜の組織と結晶性、ドーピング挙動を調査した。その結果、硫酸濃度を増加させると微細なポアが発生し(図1 a-b)、そのサイズは硫酸濃度増加と共に増加した。また断面TEM組織(図1 c)から、薄膜膜厚方向にもポアが観察でき膜厚方向でルチル構造を形成していることが明らかとなった(左隅は○で囲った領域の電子線回折図形)。

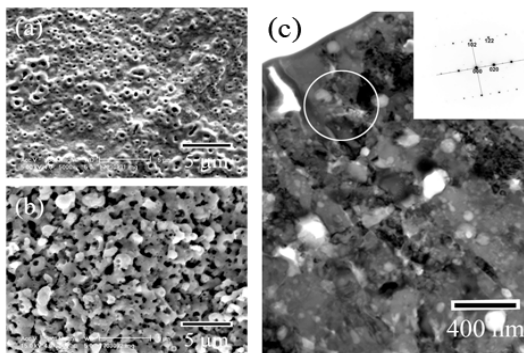


図1 FESEM表面組織(a-b)と断面TEM組織(c): 電解液硫酸組成0.1M(a)、1.2M(b-c)

硫酸濃度増加により、薄膜表面粗さや表面積は増加する。これは、硫酸濃度の増加により酸化膜形成と同時に酸化膜の溶解も起こり、両反応が同時に進行するためと考察した。さらに硫酸濃度の増加により、二酸化チタンはアナタースからルチル構造に変遷することが薄膜X線回折から明らかとなった(図2)。この時ルチル相は、硫酸濃度が低い時に101配向が、高い時には110配向が強くなり、硫酸濃度により優先方位に違いがあることがわかった。また、Hal1の方法による解析から、結晶子サイズは10~30nmで、不均一歪みは極めて低く結晶性が高いことが明らかとなった。

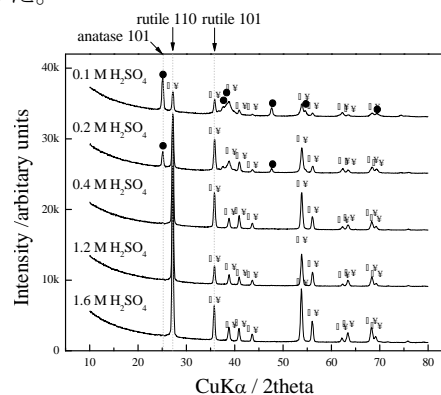


図2 陽極酸化膜の薄膜X線回折プロファイル(●アナタース、▼ルチル、○基板)

図3に硫酸濃度 1.2M 一定とし、化成電圧を 40V と 220V にて作製した薄膜 (as-anodized) の XPS を示す。化成電圧によらず Ti と O 以外に Sn と Nb の XPS が検出でき、標準試料の XPS との比較から陽極酸化膜は TiO_2 以外に Nb_2O_5 と SnO を形成していることが明らかとなった。

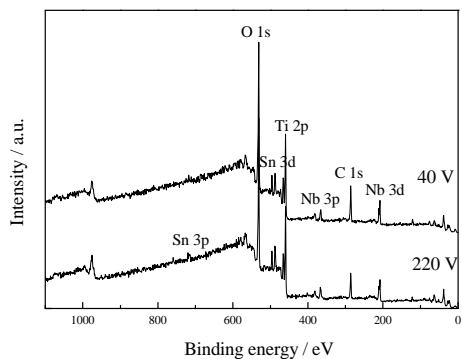


図3 硫酸濃度 1.2M、化成電圧 40V と 220V で成膜した陽極酸化膜の XPS

図4に硫酸濃度を 0.1M と 1.2M で成膜した酸化膜の AES 分析から得た、S (LVV) と Ti (KLL) のピーク強度比の深さ方向の変化を示す。この図から 1.2M で成膜した二酸化チタンは 0.1M で作製したものより S 強度が高く、膜厚方向に厚く分布していることがわかる。

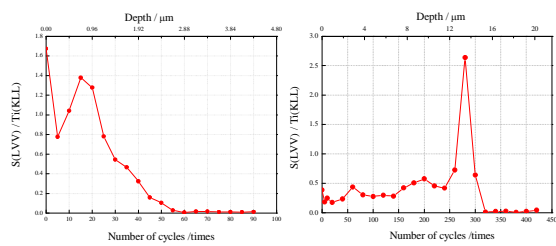


図4 0.1M(左)、1.2M(右)硫酸浴で成膜した酸化膜の AES 分析から得た S (LVV) / Ti (KLL) ピーク強度比の膜厚方向依存性

以上の結果から、陽極酸化電解液に硫酸水溶液を使用し、硫酸濃度を高めることで数百 nm のポアからなる、結晶性の高いルチル構造の酸化膜を作製できることが明らかとなった。また酸化膜は、 TiO_2 を主要相とするもののそれ以外に Nb_2O_5 と SnO を含むこと、さらに酸化膜中には硫黄を含有し、膜厚方向に広く分布していることが明らかとなった。

(2) 陽極酸化二酸化チタンの機能

TiNbSn 合金基板上に作製した酸化膜の光触媒性能をメチレンブルーの脱色試験から調査した。図5は脱色反応の速度定数の、電解液硫酸濃度依存性を示したもので、基板が純 Ti の場合のデータもあわせて掲載する。この図から、硫酸濃

度の増加により光触媒性能は向上し、また熱処理を施すことで性能はさらに向上することが分かる。しかし純 Ti が基板の場合に比べ性能は劣る傾向にあることが分かる。この原因として TiNbSn 合金上に成膜した酸化膜は TiO_2 以外の酸化膜を含むためと考察した。

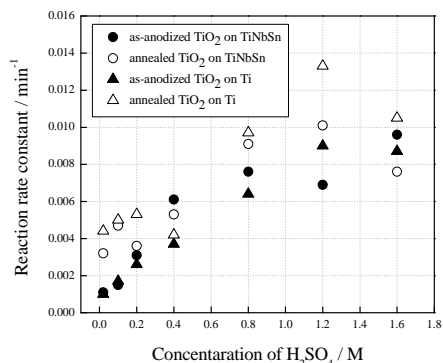


図5 メチレンブルー脱色反応における反応速度定数の電解液の硫酸濃度依存性

光触媒性能を評価するために、XPS を用いて表面に吸着した不純物炭素を紫外線照射により酸化分解できるかどうかを検討した。図6(a)に C 1s XPS の紫外線照射前と照射後の変化を、(b)に Ti 2p XPS と C 1s XPS の強度比を紫外線照射時間に対してプロットしたものである。(a)から、紫外線照射により CO_2 に帰属できる 288eV 近傍のピーク強度が増加していることが分かる。また(b)図から紫外線照射時間の増加により、C/Ti の強度比が低下していることが確認でき、紫外線照射により C は CO_2 に酸化していることがわかる。

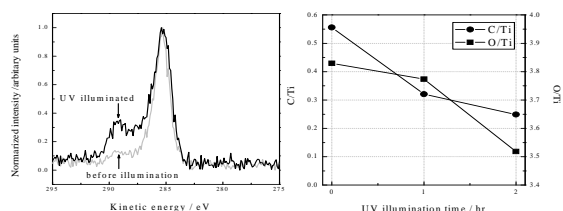


図6 1.2M 硫酸電解液で作製した陽極酸化膜の C 1s XPS (左) と Ti 2p と C 1s の XPS 強度比の紫外線照射時間依存性 (右)。

一方、バンドパスフィルターを用いて照射光の波長を制御して行ったメチレンブルーの脱色試験から可視光活性を調査した。図7はその結果であるが、この図から 1.2M 硫酸電解液で作製したルチル構造の酸化膜の方が、0.1M で作製したアナターズ構造の酸化膜や、市販のアナターズ構造の二酸化チタン薄膜よりも可視光での活性が優れていることが明らかとなった。

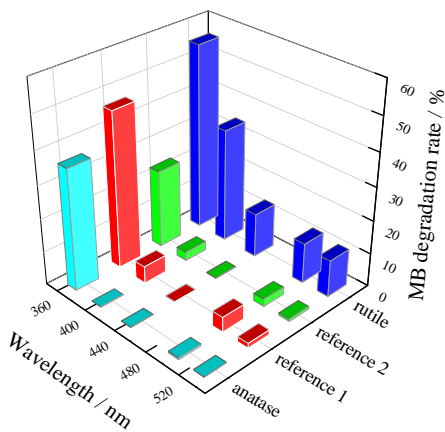


図7 陽極酸化膜と市販光触媒のメチレンブルー脱色率の可視光波長依存性

超親水性は接触角の測定により評価した。図8は、TiNbSn合金に陽極酸化により成膜した酸化膜について、接触角の紫外線(365nm)照射時間依存性をプロットしたものである。この図から、酸化膜の接触角の紫外線照射時間依存性は弱く、また電解浴の硫酸濃度が高く熱処理を施すほど接触角は低下することが分かる。さらに、高濃度硫酸で作製した酸化膜は紫外線照射前から極めて低い接触角を呈し、可視光下での超親水性を確認できる。

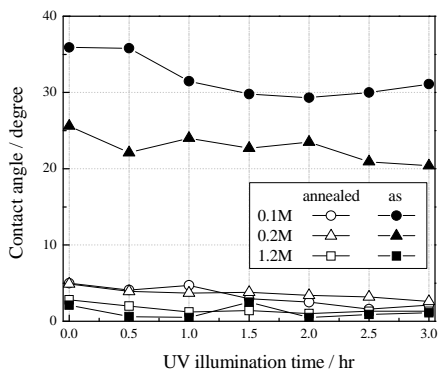


図8 TiNbSn合金上陽極酸化膜の接触角の紫外線(365nm)照射時間依存性

可視光下での親水性を把握するために、高速 CCD カメラを用いて水滴の濡れ挙動を調べた結果、図9にあるように、室内蛍光灯下において400pLの微小水滴が5msで酸化膜表面に完全に広がる高速濡れが確認できた。この水滴体積の酸化膜滴下後の経過時間依存性(図9(c))から、電解浴の硫酸濃度が1.2Mの場合は、0.1Mの場合に比べて高速濡れ性が優れていることが分かる。このことは、酸化分解した物質を、可視光下において簡単に水で洗い落とすセルフクリーニング性能に優れることを示唆する。

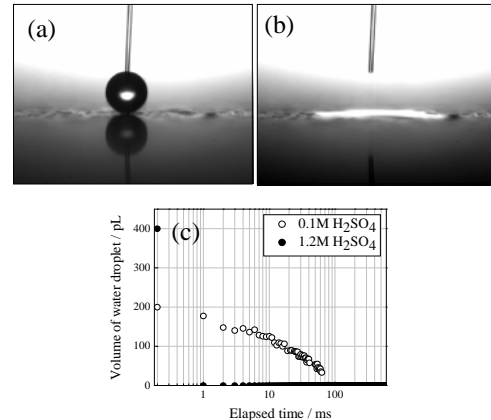


図9 室内蛍光灯下における微小水滴の酸化膜落下前(a)と落下5ms後(b)の写真と、水滴体積の滴下後の経時変化依存性

TiNbSn合金の生体材料としての特徴は、構成元素であるTi、Nb、Snが細胞毒性を有さないことである。陽極酸化により成膜した酸化膜には電解浴から混入した微量の硫黄を含有し、その量は1.2M硫酸電解浴にて210V化成電圧で成膜した膜では約110ppmである。硫黄そのものは一部の硫黄化合物を除いて、生体内で毒性を有さないことが知られている。また酸化膜中の硫黄は二酸化チタンに固溶すると予想し生体への安全性に問題ない。

図10にTiNbSn合金のヤング率の酸化膜担持前後の変化を示す。酸化膜担持前のヤング率はRD方向で約50~57GPa、TD方向で約73~75GPaである。酸化膜担持材はRD方向で50~58GPa、TD方向で74~76GPaとその変化は微量で、低ヤング率を保持していることが分かる。なお生体材料として実用に供されているTi-6Al-4Vは100~110GPaである。

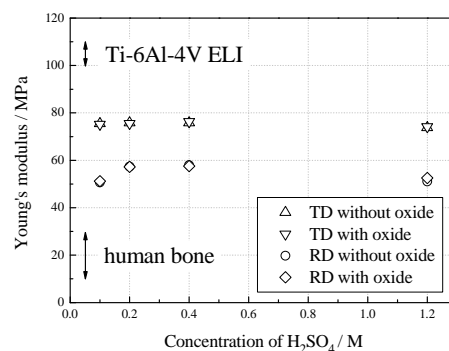


図10 TiNbSn合金のヤング率の酸化膜担持前後の変化

また大腸菌を用いた抗菌試験(20Wブラックライト、0.5mW/cm²、8時間照射)の結果、TiNbSn合金に二酸化チタンを担持することで、滅菌率を99.9%以上を得ることができた。

(3) まとめと今後の予定

TiNbSn 合金の表層に、光触媒活性および超親水性に優れた二酸化チタンを主相とした酸化膜を陽極酸化法で担持することに成功し、該合金の低ヤング率を損なうことなく抗菌性能を具備させることができた。また可視光下でも上記の機能が発現することから、その利用分野は水や雰囲気浄化など生体材料以外への応用展開も期待できる。なお本成果で得た、酸化膜担持 TiNbSn 合金は、メガネと歯科矯正歯列部材への適用を展開中である。

一方、本研究の学術的理解を深めるために以下の課題研究を既に進展させている。第一は可視光応答性を改善すべくバンド構造計算によるドーピング元素の効果の解明である。第二はドーピング元素の二酸化チタン結晶中での占有サイト解明を目的とした構造解析である。そして第三は、陽極酸化法による成膜と高濃度酸を使用することによる溶解の各反応による、組織形成の素過程を明らかにすることである。

本科学研究費補助金研究では、学術面と実用面の双方で予想以上の成果を得た。またこの研究を通して、新たなシーズも創出でき、今後の研究を進める上でも実り多かったと考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

① Y. Mizukoshi, N. Ohtsu, S. Semboshi and N. Masahashi

Visible light responses of sulfur-doped rutile titanium dioxide photocatalysts fabricated by anodic oxidation, Applied Catalysis B: Environmental, 2009, in press 査読有

② N. Masahashi, Y. Mizukoshi, S. Semboshi and N. Ohtsu

Enhanced photocatalytic activity of rutile TiO₂ prepared by anodic oxidation in a high concentration sulfuric acid electrolyte Applied Catalysis B: Environmental, 2009, in press 査読有

③ Y. Komai, Y. Mizukoshi, K. Okitsu, R. Nishimura and N. Masahashi

Effects of ultrasonic irradiation on preparation of titanium dioxide photocatalyst by anodic oxidation method Materials Transactions, 2009, in press 査読有

④ N. Masahashi, Y. Mizukoshi, S. Semboshi and N. Ohtsu

Superhydrophilicity of Rutile TiO₂ Prepared

by Anodic Oxidation in High Concentration Sulfuric Acid Electrolyte, Chemistry Letters, 37, 1126-1127, 2008, 査読有

⑤ N. Masahashi, S. Semboshi, N. Ohtsu and M. Oku

Microstructure and superhydrophilicity of anodic TiO₂ films on pure titanium Thin Solid Films, 516, 7488-7496, 2008, 査読有

⑥ N. Masahashi, and M. Oku

Superhydrophilicity and XPS study of boron-doped TiO₂, Applied Surface Science, 254, 7056-7060, 2008, 査読有

⑦ N. Masahashi

Fabrication of bulk anatase TiO₂ by the spark plasma sintering method Materials Science and Engineering A, 452, 721-726, 2007, 査読有

⑧ N. Masahashi, M. Oku, S. Watanabe and S. Hanada

Fabrication and corrosion properties of iron aluminum alloy/steel laminated composite prepared by clad rolling Materials Science Forum, 539-543, 866-872, 2007, 査読有

⑨ H. Matsumoto, S. Watanabe, N. Masahashi and S. Hanada

Composition dependence of Young's modulus in Ti-V, Ti-Nb, and Ti-V-Sn alloys Metallurgical and Materials Transactions A, 37A, 3239-3249, 2006, 査読有

[学会発表] (計 11 件)

① 水越克彰 「陽極酸化法により作製した硫黄ドーブ・ルチル型二酸化チタン光触媒の可視光応答性」日本金属学会、平成21年3月29日、東京工業大学

② 駒井陽介 「陽極酸化法による二酸化チタン光触媒作製における超音波照射効果」日本金属学会、平成21年3月28日、東京工業大学

③ 正橋直哉 「陽極酸化法により作製した二酸化チタンの光触媒活性と超親水性の研究」日本金属学会関西支部講演会、平成21年2月2日、大阪たかつガーデン

④ 大津直史 「X線光電子分光法によるTiO₂表面吸着炭素および水酸基のUV照射反応の解析」表面科学学術講演会、平成20年11月15日、早稲田大学

⑤ 正橋直哉「陽極酸化法により作製したルチル型二酸化チタン光触媒の性能」日本金属学会、平成20年9月24日、熊本大学

⑥ 水越克彰「高濃度硫酸水溶液中での陽極酸化によるルチル相を主体とした二酸化チタン光触媒の調製」触媒学会、平成20年9月23日、名古屋大学

⑦ 正橋直哉「陽極酸化により作製した二酸化チタンの光触媒特性」日本金属学会、平成20年3月27日、武蔵工業大学

⑧ 大津直史「陽極酸化TiO₂表面におけるUV照射反応のXPS分析」日本金属学会、平成20年3月27日、武蔵工業大学

⑨ 正橋直哉「陽極酸化により作製した二酸化チタンの性能」日本金属学会、平成19年3月28日、千葉工業大学

⑩ 正橋直哉「ボロン添加二酸化チタンのXPS分析」日本金属学会、平成18年9月16日、新潟大学

⑪ 正橋直哉「ゾルゲル法により作製したボロン添加二酸化チタンの光触媒特性」日本金属学会、平成18年3月21日

〔産業財産権〕

○出願状況(計 3 件)

①名称：陽極酸化法により製造した二酸化チタン

発明者：正橋直哉、水越克彰、大津直史

権利者：東北大学

種類：特許

番号：特願 2008-061776

出願年月日：H20年3月11日

国内外の別：国内

②名称：超音波印加陽極酸化法による光触媒二酸化チタンの製造

発明者：正橋直哉、水越克彰、大津直史、千星聡

権利者：東北大学、大阪府立大学

種類：特許

番号：特願 2008-168141

出願年月日：H20年6月28日

国内外の別：国内

③名称：ルチル型二酸化チタン光触媒

発明者：正橋直哉、水越克彰、大津直史、松田優、千星聡

権利者：東北大学、大阪府立大学

種類：特許

番号：特願 2008-327669

出願年月日：H20年12月24日

国内外の別：国内

〔その他〕

① 報道関連情報

自然総研 TOYRO BUSINESS(平成19年11月5日付)

日経産業新聞(平成20年7月1日付)

河北新報(平成20年7月27日付)

鉄鋼新聞(平成20年8月5日付)

日刊工業新聞(平成20年8月26日付)

産経新聞(平成21年3月8日付)

日刊工業新聞(平成21年4月2日付)

② アウトリーチ活動情報

東北大学金属材料研究所附属研究施設大阪センターとして、本科学研究費補助金研究成果を企業に紹介する。その結果、2件の共同研究契約、2件のMTA契約、2件のオプション契約が成立。その他、該研究成果をベースとし企業からの技術相談15件に対応する。

③ 特許出願支援制度採択

科学技術振興機構の特許出願支援制度に採択され、本科学研究費補助金研究成果の国内出願特許「ルチル型二酸化チタン光触媒」(特願2008-327669)のPCT出願費用が助成される。

④ ホームページ等

<http://www.osakacenter.imr.tohoku.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

正橋 直哉 (MASAHASHI NAOYA)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：20312639

(2) 研究分担者

奥 正興 (OKU MASAYOSHI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：90005938

松本 洋明 (MATSUMOTO HIROAKI)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：40372312

花田 修治 (HANADA SHUJI)

東北大学・金属材料研究所・名誉教授

研究者番号：10005960

(3) 連携研究者

千星 聡 (SEMBOSHI SATOSHI)

大阪府立大学・工学研究科・助教

研究者番号：00364026

水越 克輝 (MIZUKOSHI YOSHITERU)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：60342523

大津 直史 (OHTSU NAOFUMI)

北見工業大学・工学研究科・講師

研究者番号：10400409