

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04720

研究課題名(和文)非水溶媒陽極酸化を用いた“感染症を防ぐ”可視応答光触媒被膜チタン手術器具の創製

研究課題名(英文) Fabrication of visible light responsive photocatalytic antibacterial titanium surgical implement through anodization in non-aqueous electrolyte

研究代表者

大津 直史(Ohtsu, Naofumi)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：10400409

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、チタン製手術器具を硝酸含有非水溶媒電解液で陽極酸化処理をすることで、可視応答生NドーブTiO₂光触媒被膜を形成し、細菌感染のリスクを飛躍的に低減できる常時抗菌性を付与する技術の開発を試みた。この目的を達成するために、まず、陽極酸化処理において材料表面/電解液の界面で起こる反応を解析し、次にこの知見を基に、難剥離性被膜の形成に最適な非水溶媒を選び出し、最後に、光触媒抗菌機能の観点から非水溶媒電解液における好適な硝酸濃度を決定した。以上により、1Mの硝酸塩を含むグリセロール電解液で陽極酸化処理することで、既存被膜の機能を凌駕する剥離性の可視応答性光触媒抗菌被膜を形成できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

チタン材料は、高強度および高耐食性を有する材料であり、ヒトの体に触れて繰り返し用いられる医療用手術器具や各種民生品の素材としてその需要が急激に高まっている。本研究は、こういったチタン製品の表面に、高耐久性の抗菌被膜を簡単に形成できる技術の開発に成功したものである。細菌感染症だけでなく、ウイルスの接触感染のリスク低減に大きく寄与できる研究成果であり、国民の安全・安心な生活に大きく寄与する成果である。

研究成果の概要(英文)：In this study, aiming to fabricate antibacterial titanium surgical instruments, titanium material was anodized using a nitrate electrolyte based on a non-aqueous solvent to form a visible-light responsive photocatalytic N-doped TiO₂ layer. For this purpose, the interfacial reaction occurring between the material surface and electrolyte was analyzed in detail, followed by choosing an adequate electrolyte to form a highly-adhesive layer based on the above analysis, and then, we determined an appropriate nitrate concentration in the electrolyte in the view from high-performance photocatalytic layer. As a result, we found out that the 1.0 M nitrate electrolyte based on glycerol solvent is the adequate electrolyte among the testing electrolyte, and the fabricated TiO₂ layer showed high performance antibacterial activity that exceeds a conventional TiO₂ coating.

研究分野：複合材料・表界面工学

キーワード：チタン材料 表面処理 抗菌被膜 可視応答性光触媒 陽極酸化処理 難剥離性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 外科手術に用いるピンセット、ハサミ、スパーテルなどのチタン製手術器具は、体内の手術部位に直接接触する器具であるので、厳密な滅菌が求められる。故に、チタン製手術器具表面に常時抗菌性を発揮する抗菌被膜を形成すれば、外科手術中の細菌感染のリスクが飛躍的に低減されることが考えられる。二酸化チタン (TiO_2) は微弱な紫外光を照射するだけでその光触媒機能により乾燥表面でも抗菌性を示す上、化学的に安定で生体安全性が高い物質である。加えて、 TiO_2 被膜に適量の窒素 (N) をドーピングすることで、可視光を主とする手術用光源下でも抗菌性を示すようになる。

(2) 陽極酸化処理は、チタン表面と溶液中の酸素を直接反応させることで、チタン表面を酸化物被膜に変える電気化学的プロセスである。陽極酸化処理で形成した酸化物被膜には、処理電解液に含まれるイオンが不純物として微量に取り込まれてしまう。我々はこの現象に着目した。硝酸イオン (NO_3^-) を含む電解液を用いてチタン材料を陽極酸化処理すれば、アナターゼ型に結晶化した N ドープ TiO_2 被膜を形成でき、さらにこの被膜は可視光照射下でも光触媒機能を示すことを見出した。

(3) 然るに、形成した被膜はなぜか凹凸が激しく不均一であり、さらに、手で触れただけで剥離してしまうほど密着強度が低いものであった。我々は、被膜が簡単に剥離してしまうのは、 NO_3^- 水溶液中では水とチタン表面の反応が激しく起こり、表面近傍で放電が生じて、被膜中に空隙を形成してしまうためだと考えた。そこで、陽極酸化処理に用いる電解液の溶媒を、水から非水溶媒 (エチレングリコール) に変えてみたところ、放電発生は抑制されて、チタン材料表面に、平滑で難剥離性の N ドープ TiO_2 被膜を形成できた。さらにこの被膜は、十分な抗菌性能を示すことがわかった (大津直史ら、特願 2014-27997)。

2. 研究の目的

(1) NO_3^- を含む非水溶媒電解液を用いた Ti の陽極酸化処理において、材料表面/電解液の界面で引き起こされる反応を解明する。

(2) 上記界面反応に関する知見を基に、難剥離性被膜に好適な溶媒を探索する。

(3) 上記好適溶媒による種々 NO_3^- 濃度の電解液で、陽極酸化した Ti 材料の抗菌活性を調べ、電解液濃度と抗菌活性の相関性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 【材料表面/電解液の界面反応の解明】 NO_3^- を含むエチレングリコールに水を 0.1~5% の範囲で添加した電解液でチタンを陽極酸化処理する。形成した被膜の表面形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) で、結晶構造を X 線回折装置 (XRD) で、さらに、形成被膜の断面構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察する。

(2) 【難剥離性被膜に好適な溶媒の探索】 NO_3^- を含むエチレングリコール (EG)、プロパノール (PL)、プロピレングリコール (PG) およびグリセロール (Gly) 電解液で Ti を陽極酸化処理する。形成被膜の表面および断面を SEM で、結晶構造を XRD で観察する。高密度被膜形成に好適な非水溶媒を選び出す。

(3) 【抗菌活性と濃度の相関性】 (2) で決定した非水溶媒を用いて、種々濃度の電解液を調整し Ti を陽極酸化処理する。形成したこれら被膜が有する光触媒抗菌性を大腸菌を用いて調べる。

4. 研究成果

(1) SEM を用いて、水分濃度の増加に伴う表面形態の変化を観察したところ (図 1)、水添加量が 1% 未満の場合、小さなへこみを含む比較的平坦な表面画像が得られた。その数は水分濃度に応じて増加し、2% を超えると、陽極酸化表面が急激に変化した。表面全体が崩壊したような部分で覆われ、比較的平坦な部分が完全に消失した。

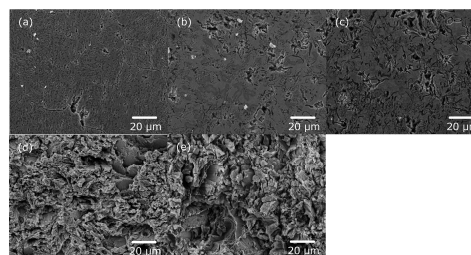


図 1 非水性硝酸塩電解質で陽極酸化した Ti 表面の SEM 像。(a)水添加なし、(b)水添加 0.5%、(c)1%、(d)2%、(e)3%

この崩壊したような構造で覆われた表面の発生メカニズムを解明するために、TEM を用いて初期の陽極酸化面の断面画像（5 分での陽極酸化層に相当）を観察した（図 2）。水を含まない非水電解質と 2%の水を添加した電解質を選択した。水を含まない電解液中で成長した陽極層は、厚さ約 30nm の均質な酸化物層であった。一方、2%の水を添加して電解質に形成された陽極層には、均一酸化物層の中央領域にナノメートルサイズの空洞が含まれていた。さらに、いくつかの空洞が破裂しているように見えた。この空洞の発生とその破裂により崩壊したような構造が形成されることを明らかにすることができた。

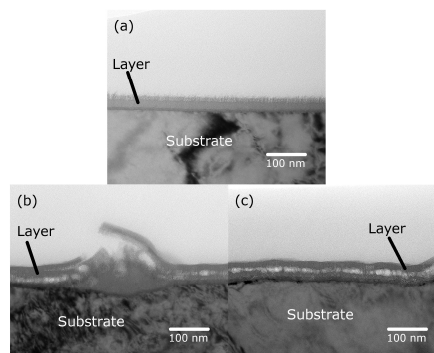


図 2 5 分陽極酸化した Ti 表面の断面 TEM 像：(a)水添加なし、(b)および(c) 2%の水添加

(2) さまざまなアルコール溶媒中で成長した陽極酸化層の表面形態を SEM で観察すると、1-プロパノールと 2-プロパノールではシート状になった。エチレングリコールとグリセロールの場合には比較的平滑な表面となった。他方、プロピレングリコールの皮膜表面は膨潤のような構造を示した。

次に皮膜の断面を観察すると（図 3）、プロパノールの断面は粗い粒子で構成されており、被膜の密度は低かった。プロピレングリコール、エチレングリコールおよびグリセロールで形成された被膜膜厚は微細粒子で構成されており、その中でも特にグリセロールが最も緻密な構造を示した。以上の結果より、グリセロールが好適な溶媒であるという結論を得た。

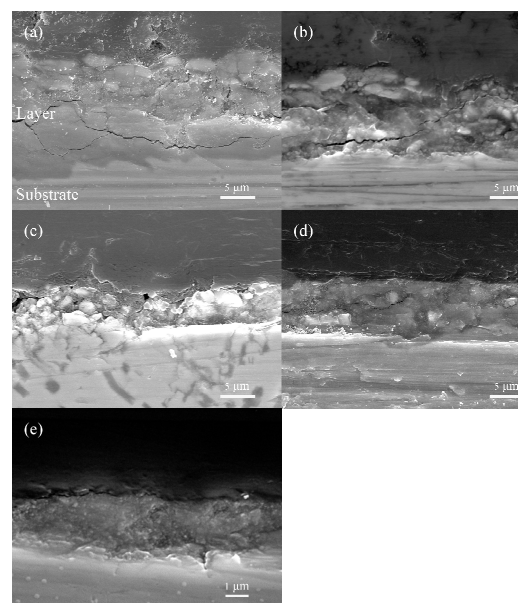


図 3 陽極酸化した Ti 基板の断面 SEM 像。(a) 1-PL、(b) 2-PL、(c) EG、(d) PG、(e) Gly.

(3) 種々 NO₃⁻濃度のグリセロール電解液で作製した陽極酸化被膜と市販 TiO₂ コーティングの抗菌活性値 (ΔR) を示す (図 4)。すべての陽極酸化被膜で ΔR の値は、UV 照射 (ブラックライト) と可視光照射 (Xe ランプ) の両方で正であり、皮膜が光触媒抗菌効果を持っていたことを示した。UV 光照射下では、濃度 0.1M の電解液では ΔR 値は 2.6 であったが、濃度上昇に伴い増大し、濃度 1.0M では 4.1 となった。すべての陽極酸化被膜は可視光照射下で抗菌活性を示したが、ΔR 値は UV 照射試験と比較して著しく低かった。然るに、陽極酸化被膜の ΔR 値は、市販の TiO₂ コーティングの ΔR 値よりも高く、さらに、市販の TiO₂ は可視光照射下で抗菌活性を示さなかったため、1M の NO₃⁻を含むグリセロール電解液で陽極酸化処理した Ti 材料は、既存の市販 TiO₂ コーティングよりも優れた実用的な抗菌性被膜であることがわかった。

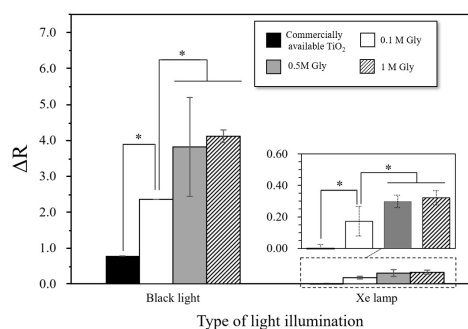


図 4 種々 NO₃⁻濃度の Gly 電解液で陽極酸化した Ti 材料上の大腸菌に対する抗菌活性値 (ΔR)。一般的なブラックライトと Xe ランプを光源として使用。比較のために、市販の TiO₂ コーティングの値を含む

<引用文献>

- ① N. Ohtsu, M. Bai, K. Yamaguchi, *Surface and Coatings Technology* 374 (2019) 65-71
- ② K. Yamaguchi, Y. Konaka, N. Ohtsu, *Surface and Coatings Technology* 386 (2020) 125424
- ③ K. Yamaguchi, Y. Funane, N. Ohtsu, *Surface and Coatings Technology* 387 (2020) 125469

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ohtsu Naofumi, Yamasaki Kako, Taniho Hiroki, Konaka Yusuke, Tate Kasumi	4. 巻 412
2. 論文標題 Pulsed anodization of NiTi alloy to form a biofunctional Ni-free oxide layer for corrosion protection and hydrophilicity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Surface and Coatings Technology	6. 最初と最後の頁 127039 ~ 127039
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.surfcoat.2021.127039	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamasaki Kako, Taniho Hiroki, Tate Kasumi, Ohtsu Naofumi	4. 巻 417
2. 論文標題 Electrolyte effect in pulsed anodization of NiTi alloy to form a Ni-free oxide layer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Surface and Coatings Technology	6. 最初と最後の頁 127221 ~ 127221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.surfcoat.2021.127221	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamaguchi Kaho, Konaka Yusuke, Ohtsu Naofumi	4. 巻 386
2. 論文標題 Enhanced hardness and photocatalytic performance in anodic N-doped TiO ₂ layer on titanium using a non-aqueous nitrate electrolyte	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Surface and Coatings Technology	6. 最初と最後の頁 125424 ~ 125424
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.surfcoat.2020.125424	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamaguchi Kaho, Funane Yoshihiro, Ohtsu Naofumi	4. 巻 387
2. 論文標題 Effects of alcoholic solvents on the structure of anodized TiO ₂ layer grown in nitrate electrolyte	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Surface and Coatings Technology	6. 最初と最後の頁 125469 ~ 125469
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.surfcoat.2020.125469	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mingxue Bai, Shunya Nakazono, Kaho Yamaguchi, Naofumi Ohtsu	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Photocatalytic Performance of an Anodic TiO ₂ Layer Fabricated in a NH ₄ NO ₃ /Ethylene Glycol Electrolyte with Various Crystallographic Phases	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.ME201915	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 舟根 啓宏, 四辻 聖, 大津直史
2. 発表標題 電解液温度制御による硝酸塩/非水溶媒陽極酸化TiO ₂ 皮膜の高機能化
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 舟根 啓宏, 四辻 聖, 大津直史
2. 発表標題 電解液温度制御による硝酸塩/非水電解液陽極酸化チタン材料の機能向上
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会両支部合同冬季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 舟根啓宏, 四辻聖, 大津直史
2. 発表標題 温度制御非水電解液による陽極酸化チタン皮膜の性能調査
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 舟根 啓宏, 山口 花帆, 大津 直史
2. 発表標題 硝酸塩/アルコール溶媒電解液温度の陽極酸化の皮膜形成への影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会両支部合同サマーセッション
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口 花帆, 舟根 啓宏, 大津 直史
2. 発表標題 硝酸塩/アルコール溶媒を用いたチタン陽極酸化 における溶媒種の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会両支部合同サマーセッション
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 舟根啓宏, 山口花帆, 大津直史
2. 発表標題 高温硝酸塩/エチレングリコール電解液陽極酸化を用いた光触媒抗菌チタンの高性能化
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2020年冬季研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Yamaguchi, Y. Konaka, N. Ohtsu
2. 発表標題 Fabrication of a photocatalytic antibacterial layer on a Ti material through anodization with nitrate/glycerol electrolyte
3. 学会等名 Anodizing Science Technology, AST 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Yamaguchi, Y. Funane, N. Ohtsu
2. 発表標題 Comparison of anodized layer on titanium using nitrate electrolyte in various alcohol solvents for investigating layer growth mechanism
3. 学会等名 International Symposium for Advanced Materials Research, ISAMR 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Yamaguchi, Y. Funane, Y. Konaka, N. Ohtsu
2. 発表標題 Characteristics of anodic oxide layer on titanium substrate using nitrate electrolyte in various alcohols as solvent
3. 学会等名 European Conference on Application of Surface and Interface Analysis, ECASIA 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口花帆, 古仲雄亮, 大津直史
2. 発表標題 グリセリン溶媒陽極酸化により作製した可視応答性NドーブTiO ₂ 皮膜の抗菌機能
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口花帆, 古仲雄亮, 大津直史
2. 発表標題 グリセリン溶媒陽極酸化による抗菌性NドーブTiO ₂ 被膜の作製
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋季講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口花帆, 古仲雄亮, 山根美佐雄, 大津直史
2. 発表標題 グリセリン溶媒陽極酸化によるNドーブTiO2被膜の作製とその光触媒機能評価
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2018年夏季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口花帆, 古仲雄亮, 山根美佐雄, 大津直史
2. 発表標題 有機溶媒陽極酸化により作製したNドーブTiO2光触媒被膜の環境浄化性能
3. 学会等名 第34回分析化学緑陰セミナー
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

北見工業大学 大津研究室 ホームページ http://www.mtrl.kitami-it.ac.jp/~ohtsu/index.html
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------