

令和 6 年 4 月 8 日現在

機関番号：25503

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05112

研究課題名（和文）不動態膜に覆われた金属チタン表面をアナターゼ型光触媒機能膜に変換する簡便法の開発

研究課題名（英文）Development of easy conversion process from titania-metal surface covered with thermodynamically stable passive film into anatase-TiO₂ photocatalytic layer

研究代表者

石川 敏弘 (Ishikawa, Toshihiro)

山陽小野田市立山口東京理科大学・工学研究科・教授

研究者番号：60756104

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：チタン金属は非常に安定で生体に対する親和性に優れている。これに関して、表面の平滑性や結晶構造は、効果的な特性を得るために重要な要素である。チタン金属は通常、温度上昇に伴って成長する熱力学的に安定なルチル型酸化チタンからなる表面不動態膜で覆われている。一方、金属表面に生体活性を有するアナターゼ型酸化チタン表面層を生成させるには、シリカ共存下で加熱処理を行うような特別な処理を施す必要がある。本研究では、チタン金属表面に生じた微細構造と親水性特性との関係を明らかにさせ、シリカ共存下で得られたアナターゼ型酸化チタン表面層が優れたアパタイト形成能を有する改良された生体適合性を示すことを明らかにさせた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの、金属チタン表面にアナターゼ型酸化被膜を形成させるには、強酸・強アルカリ処理と高圧条件の水熱合成法や、高電圧下で行われる陽極酸化法と言った比較的複雑な処理法が用いられており、簡便な大気中酸化のみで金属チタン表面の不動態膜をアナターゼ型酸化被膜に変換することを実現した報告は国内外で皆無である。したがって、本研究成果は、通常の大気中酸化では熱力学的に生成不可能な機能性酸化膜を、不動態化した金属表面に直接酸化により形成させる新しい技術基盤を構築するとともに、それをを用いた安全で耐久性に優れた水質浄化装置も開発できることから、人々の健康と環境改善に幅広く貢献できる。

研究成果の概要（英文）：Surface functionalization of titanium metal is very attractive for bio- and environmental applications. This is because titanium metal is very stable and has a good biocompatibility. In this case, surface roughness and crystalline structure are important factors for obtaining effective characteristics. Titanium metal is usually covered with a surface passive film of thermodynamically stable rutile-TiO₂ that grows as the heat treatment temperature in air increases. On the other hand, to obtain an anatase-TiO₂ surface layer on titanium metal, we must employ specific treatments such as our previous method, which uses a silica-coexisting heat-treatment process.

In this research, the relationship between the fine structure formed on the titanium metal and the surface hydrophilic property was clarified, and the potential for the bio-application was discussed. The formed anatase-TiO₂ coexisting with silica exhibited improved biocompatibility with good apatite formation.

研究分野：金属生産および資源生産関連

キーワード：金属チタン 表面 光触媒機能 アナターゼ型酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

通常の金属チタンの表面は全て熱力学的に安定なルチル型酸化膜で覆われることにより不動態化されており優れた耐食性を示す一方で、骨形成能や光触媒活性等の特別な機能は示さない。そこで、チタン表面への新たな機能性付与を目的として多くの処理法が開発されてきたが、いずれも水熱反応(強酸・強アルカリ処理+高圧条件)や陽極酸化(強酸処理+高電圧条件)と言った比較的複雑な手法が用いられており、簡便な空气中酸化法によりチタン表面に優れた光触媒活性を示すアナターゼ型酸化被膜を生成させる方法は皆無である。我々はこれまで「アナターゼと類似の四面体構造からなるシリカを共存させることにより室温~1200 °Cの大気中でもアナターゼが安定に存在し得ること」を報告している(T.Ishikawa, et al., *Nature*, 416 (2002) 64-67)。即ち、チタン表面が酸化される際に、最表面のチタン原子がシリカ構造の影響を受け続けるプロセスを構築すれば、簡便な空气中酸化によってもアナターゼ型酸化膜の形成が期待できる。本研究は、強酸・強アルカリ処理と高圧条件または高電圧条件を必要とした従来のアナターゼ型酸化膜への変換方法に対して、簡便な空气中酸化により表面ルチル層を優れた光触媒活性を有するアナターゼ型酸化被膜に変換する画期的なプロセスを提案するものである。これまでの化学処理法を基礎としたアナターゼ化に関する研究によれば、金属チタン表面の機能化に際して、不動態膜として表面に存在するルチル型酸化膜を強酸又は強アルカリで除去したのち、高温・高圧条件または高電圧条件で処理することが報告されている(K.G.Neoh, et al. *Biomaterials*, 33 (2012) 2813 など多数)。これは、通常の大気中酸化では、いずれの温度域においても熱力学的に安定なルチル型酸化膜が形成されることに起因する。一方、我々は、空气中での高温加熱条件でも、アナターゼ型二酸化チタンと同じ四面体構造からなるシリカ共存系では、1200 °Cでもアナターゼ型二酸化チタンが安定に生成することを報告している。この知見に基づき、チタン表面に水ガラス由来のシリカ膜を形成させた状態で、900 °Cの大気中で加熱するだけで、シリカの基本構造単位と同様の四面体構造からなるアナターゼが優位に生成していることが確認できた。比較データとして、普通にチタンを900 °Cの大気中で加熱した結果も載せてあるが、この場合は激しいルチルのみの生成が認められており、私たちの提案の妥当性を確信していた。本提案が実現すれば、単なる大気中酸化ではアナターゼ型酸化被膜の形成は不可能とされてきた常識を覆すのみならず、不動態化されたチタン表面を極めて容易に優れた光触媒機能膜に変換する基礎技術が確立されると考え本研究を開始した。

2. 研究の目的

金属チタンは、前述のように優れた耐食性を示し、生体適合性にも優れていることから歯科材料や骨補強材等にも多く用いられており、極めて安全性の高い材料である。また、金属チタンは水質浄化を始めとする環境関連分野においても更なる活躍が期待できる大きなポテンシャルを持っている材料である。そこで本提案では、不活性な不動態被膜に覆われている金属チタンの表面を、優れた機能を発現する表面に変換する簡便な方法を開発することを目的とした。具体的には、アナターゼ型二酸化チタンを高温まで安定化させる二酸化ケイ素(シリカ)の構造制御効果を、金属チタンの表面で効果的に発現させることにより、簡便な大気中加熱だけで優れた光触媒活性を有するアナターゼ型酸化被膜が生成する手法を確立させ、得られたアナターゼ型酸化被膜を有する金属チタンメッシュを用いて、光触媒浄水装置を開発して環境浄化性能について詳細な検討を実施することである。

3. 研究の方法

金属チタン(TP-340)をサンドペーパーを用いて研磨したのち0.1 Mのシュウ酸水溶液(富士フィルム和光純薬)に室温で24 h浸漬させ還元処理した。TBT(Alfa Aesar)とPDMS(富士フィルム和光純薬)からなる混合液(構成比 TBT : PDMS = 1 : 1)を調製し混合液に対して5倍量のトルエンに溶解させてトルエン溶液を調製した。トルエン溶液をスプレー容器(ダイヤスプレー Excellent No.3580, FURUPLA Co.,LTD.)に封入し、浸漬後水洗した金属チタン板を地面と垂直になるよう台座に固定しトルエン溶液を噴霧した。スプレー噴霧は1~5回同一条件下で行った。1~3回噴霧した試料は噴霧後即再噴霧を施し、4~5回噴霧では試料を十分に風乾させた後に再度トルエン溶液を試料に噴霧した。風乾させた試料を電気炉を用いて800 °C、1 h(昇温速度10 °C/min)の条件にて焼成した。焼成後、常温まで徐冷し得られた試料の物性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 結晶構造

各混合液の構成比におけるチタン試料の結晶構造を図1に示す。1回噴霧と2回噴霧のチタン試料ではルチルピークとチタンピークのピーク強度が同程度であり、アナターゼピークは2つのピークと比較して弱く検出された。一方、3回噴霧から5回噴霧のチタン試料の場合、ルチルピークがチタンピークよりも強く検出された。アナターゼピークについて着目すると、噴霧回数が増加するごとにアナターゼピークが強く検出されていることがみられた。噴霧回数が少

ない場合、トルエン溶液の付着量が少なく試料表面に形成されるコーティング膜が不十分であることからチタン試料表面でのアナターゼ型酸化チタンの形成が促進されなかったと示唆される。各噴霧回数におけるチタン試料とトルエン溶液に浸漬させたチタン試料の XRD パターンを比較したところ、トルエン溶液に浸漬させた場合ではルチルピークとチタンピークのみが検出されているのに対して噴霧を行った全てのチタン試料においてアナターゼピークが検出されていることがわかった。スプレー噴霧によってトルエン溶液が試料に満遍なく付着したことでシリカの酸素拡散抑制が機能しチタン試料表面のルチル化を抑制しアナターゼ型酸化チタンを形成したと示唆される。

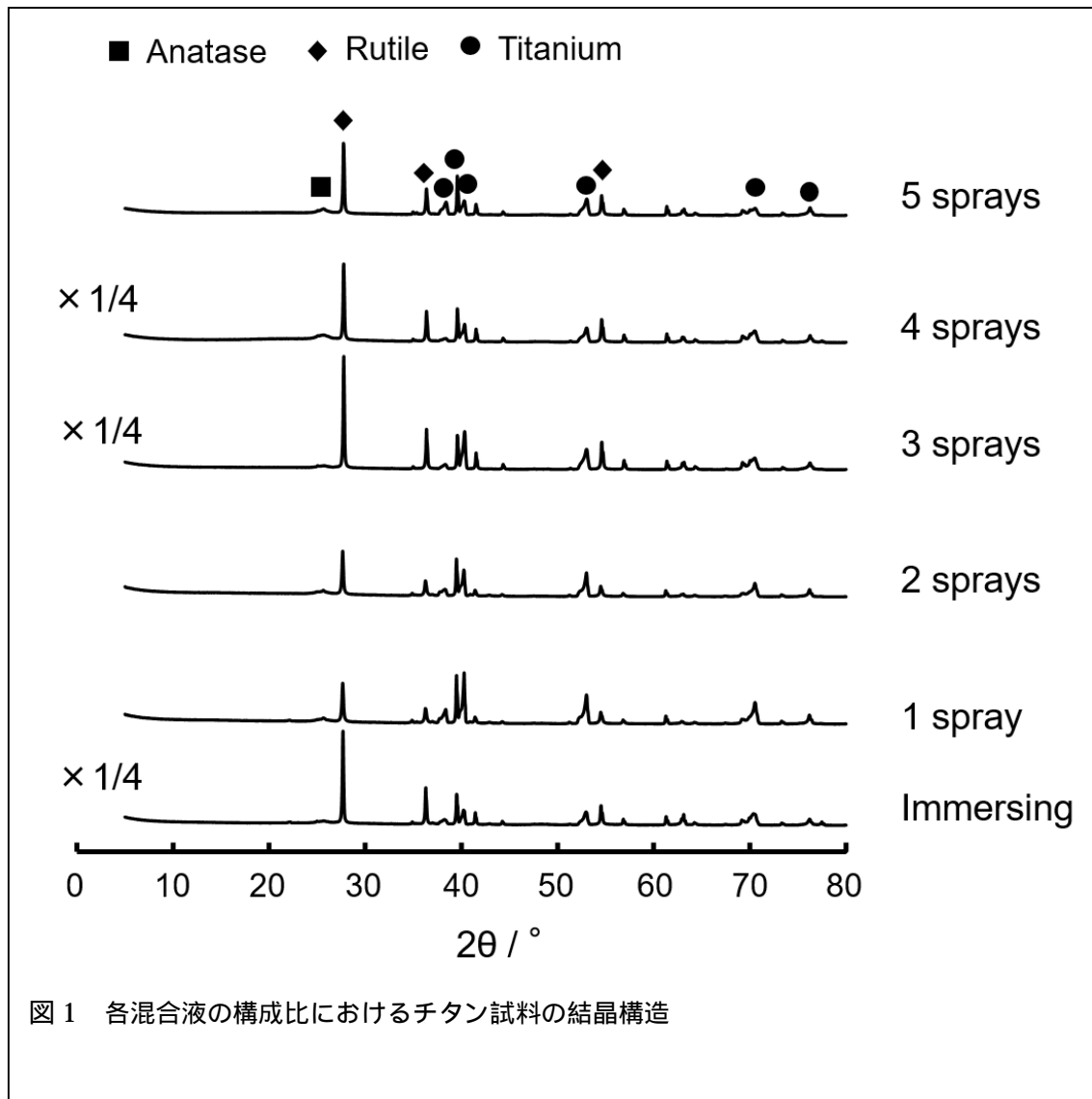


図1 各混合液の構成比におけるチタン試料の結晶構造

(2) 表面形態

各噴霧回数別にトルエン溶液をスプレー噴霧したチタン試料の表面形態の観察結果を図2に示す。全てのチタン試料表面に球状物質の生成が確認され、球状物質が凝集して存在していることが観測された。トルエン溶液に浸漬させたチタン試料の SEM 観察結果と比較するとスプレー噴霧したチタン試料表面に存在する球状物質の方がトルエン溶液に浸漬させたチタン試料表面中の球状物質よりも多く存在していることが見られた。また、トルエン溶液に浸漬させた試料表面にはルチル型酸化チタンと見られる柱晶状の粒子が観察されたのに対して、スプレー噴霧を施したチタン試料ではルチル型酸化チタンと見られる粒子は観察されなかった。スプレー噴霧によって薄く均一な厚さのコーティング膜が形成されたことでコーティング膜に剥離やクラックを生じさせることなくルチル型酸化チタンの析出を防ぐことができたことと示唆される。一方、スプレー噴霧したチタン試料の表面にはルチル型酸化チタンと思われる柱晶状の粒子の析出が見られないにもかかわらずルチルピークが強く検出されている。これは、スプレー噴霧によって形成されたコーティング膜がこれまでの試料よりも薄膜となり金属チタン板表面の単独酸化によるルチル生成が進行したことから XRD 測定ではルチルピークが強く検出されたこと

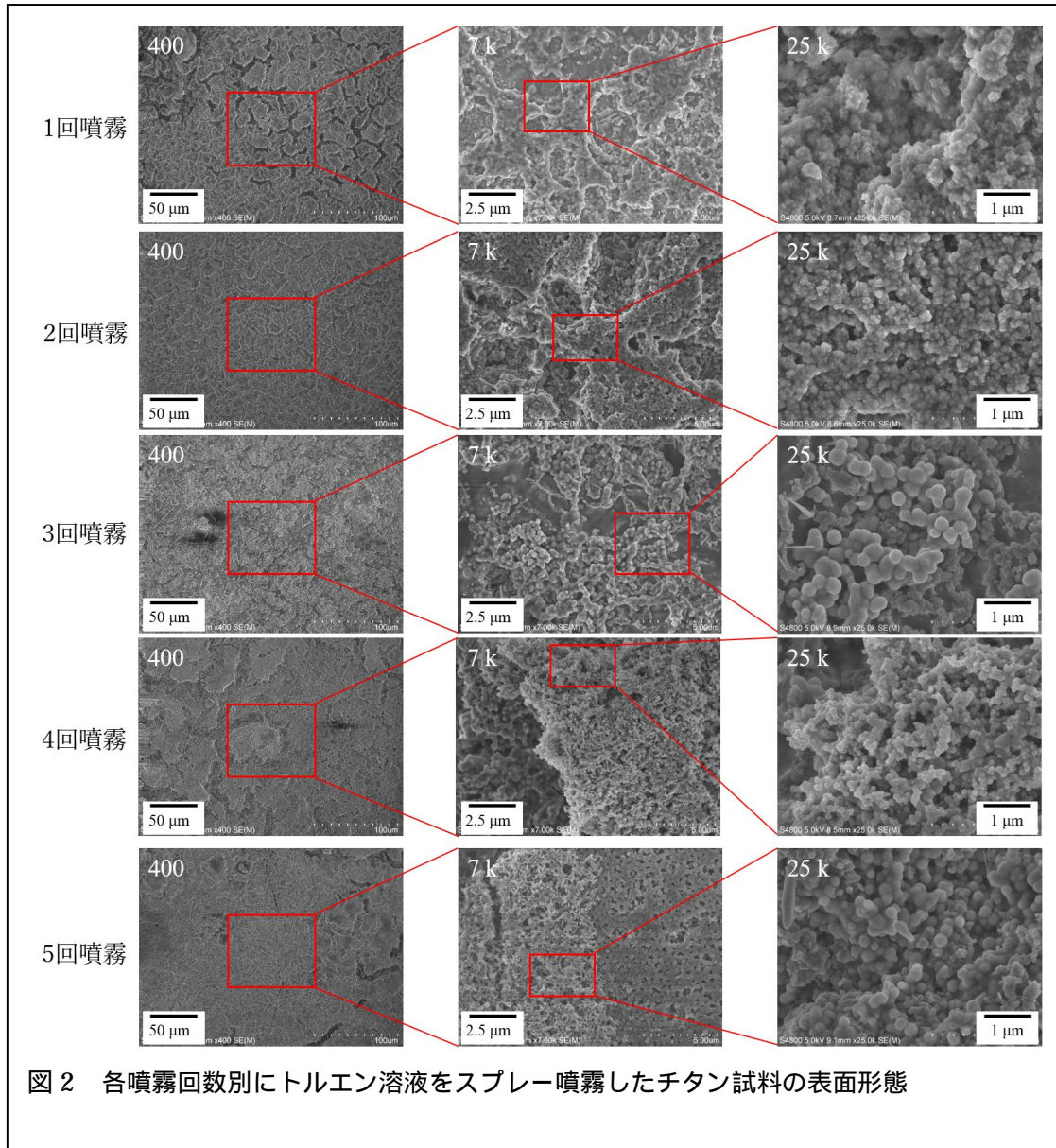


図2 各噴霧回数別にトルエン溶液をスプレー噴霧したチタン試料の表面形態

示唆される。球状物質について着目すると、1回噴霧から5回噴霧を行った試料表面に観測される球状物質の個数に大きな差は見られず、球状物質の球径もほぼ等しい大きさであった。各噴霧回数別の超音波処理前後におけるチタン試料の表面形態の観察結果、図3に示す4回噴霧が最も良好な結果を与えた。超音波処理によってコーティング膜が削られた痕跡が確認された。コーティング膜上の球状物質に関しては超音波処理によっても形状に変化は見られなかったが個数の減少が観測された。低倍率で確認するとコーティング膜には無数のクラックが生じていることがわかった。コーティング膜が剥離し減少しているにもかかわらず球状物質への影響はあまりみられなかった。

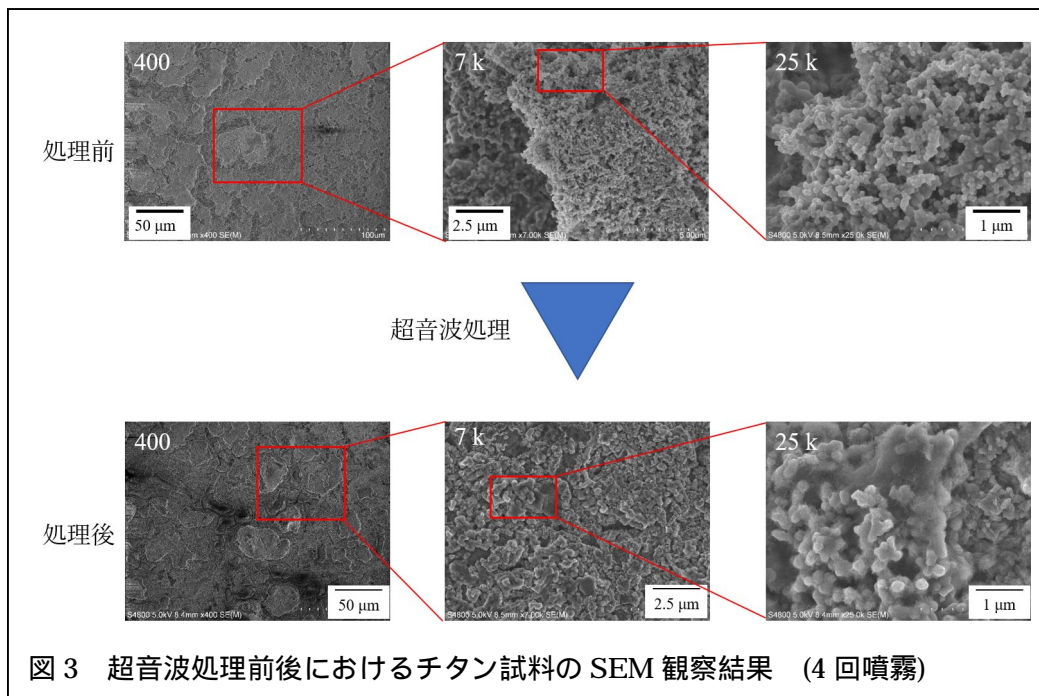


図3 超音波処理前後におけるチタン試料のSEM観察結果 (4回噴霧)

(3)まとめ

噴霧回数が少ないとコーティング膜が容易に剥離する一方、噴霧回数が多くなるとコーティング膜が強固となり剥離しづらくなることがわかった。コーティング膜の剥離に関しては金属チタン板のシュウ酸処理と傾斜表面層中のチタン含有量が影響すると示唆される。これまでの検討の結果、シュウ酸水溶液による還元処理の効果はコーティング膜の形成には作用せず、金属チタン板とコーティング膜との界面で強固な結合を形成することが考えられる。また、金属チタン板を有機酸であるシュウ酸に浸漬させることでチタンを還元し水素化チタン(TiH_2)が金属チタン板表面に形成され、水素化チタンにはシュウ酸基が修飾された状態となる。この際にスプレー噴霧によってトルエン溶液を噴霧することでシュウ酸基によって溶液中のTBTと金属チタンが縮合反応し強固な結合を形成していると示唆される。

噴霧したトルエン溶液は焼成により傾斜表面層を形成している。傾斜表面層を形成する際にブリードアウト現象によって前駆体高分子であるPDMSから低分子添加物のTBTが外に押し出されることで層内ではTBTが試料表面に近づくにつれて濃度が濃くなり、バルクに近づくにつれて濃度が薄くなる。濃度が薄いことでTBTとシュウ酸基との結合が少なくコーティング膜の剥離が生じると示唆される。噴霧回数が少ない場合、バルク内のTBTの絶対濃度が低くシュウ酸基との結合が少ないことで超音波処理によって容易に剥離したと示唆される。一方、噴霧回数が多い場合バルク内に残留するTBTの絶対濃度が高まることでシュウ酸基との結合が増加しコーティング膜の剥離が抑制できたと示唆される。これらの検討結果より、超音波処理を施したチタン試料においてコーティング膜の強度が確保でき、超音波処理を施した後もアナターゼピークが検出された5回噴霧のチタン試料が最も適切な条件と考えられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Toshihiro Ishikawa, Katsuya Niidome	4. 巻 20
2. 論文標題 Easy formation process of anatase-TiO ₂ coating layer strongly bonded to titanium metal surface	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Applied Ceramic Technology	6. 最初と最後の頁 1010-1016
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/ijac.14104 (2022)	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 Toshihiro Ishikawa	4. 巻 19(2)
2. 論文標題 Hydrophilic property of titanium oxide aiming for bio-applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Applied Ceramic Technology	6. 最初と最後の頁 876-881
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/ijac.13812	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 該当する
1. 著者名 Toshihiro Ishikawa, Ryutaro Usukawa	4. 巻 17
2. 論文標題 Development of precursor ceramics using organic silicon polymer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Applied Ceramic Technology	6. 最初と最後の頁 2062-2073
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/ijac.13572	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 T. Ishikawa, K. Tsujikura, M. Deguchi, and A. Aoki	4. 巻 16
2. 論文標題 Easy conversion process of titanium surface covered with passive film into functional surface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Applied Ceramic Technology	6. 最初と最後の頁 1708-1714
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/ijac.1330	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7件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Toshihiro Ishikawa, Katsuya Niidome
2. 発表標題 Functional ceramic materials with unique surface layers synthesized by in-situ bleed-out processes
3. 学会等名 11th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Toshihiro Ishikawa, Keiko Tsujikura
2. 発表標題 Simple conversion of titanium surface covered with passive film into functional surface
3. 学会等名 The 8th International Congress on Ceramics (ICC8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toshihiro Ishikawa, Katsuya Niidome
2. 発表標題 Hydrophilic property of titanium oxide aiming for bio-applications
3. 学会等名 The 46th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Toshihiro Ishikawa, et al.
2. 発表標題 Simple Conversion of Titanium Surface Covered with Passive Film into Functional Surface
3. 学会等名 8th International Congress on Ceramics (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toshihiro Ishikawa, and Keiko Tsujikura
2. 発表標題 Direct formation of photocatalytic anatase-TiO ₂ on titanium-metal and its application
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Society (PACRIM 13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshihiro Ishikawa, and Keiko Tsujikura
2. 発表標題 Easy conversion process of titanium surface covered with passive film into functional surface
3. 学会等名 44th International Conference on Advanced Ceramics and Composite (ICACC2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Toshihiro Ishikawa, and Keiko Tsujikura
2. 発表標題 Simple Conversion of Titanium Surface Covered with Passive Film into Functional Surface
3. 学会等名 8th International Congress on Ceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------