

## 自己評価報告書

平成 23年 4月 14 日現在

機関番号：13101  
研究種目：基盤研究 (C)  
研究期間：2008 ~ 2011  
課題番号：20592298  
研究課題名 (和文) 極性交互反転電解法によって生成した機能性酸化皮膜と析出するナノ粒子の化学的性状  
研究課題名 (英文) Functional oxide film formed by applying polarity inversion electrolysis and chemical properties of nano-particles deposited on it  
研究代表者 大川 成剛  
新潟大学・医歯学系・助教  
研究者番号：80143791

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・歯科医用工学・再生歯学

キーワード：チタン, リン酸カルシウム, ナノ粒子, 電解, 極性交互反転, 機能性酸化皮膜

## 1. 研究計画の概要

チタンを電極として、カルシウムとリンを含む酸性溶液中で、極性を交互に反転しながら低電圧で電解する新しい極性交互反転電解法を採用することで、ナノメートルオーダーのリン酸カルシウム(CAP)化合物がチタン表面に析出する。この電解処理によって生成した機能性酸化皮膜の構造とナノ粒子の CAP 化合物の析出機構を解明することを目的に研究を計画し遂行した。極性交互反転電解法によって生成した酸化皮膜の特性と CAP 化合物およびその析出機構から、生体親和性により優れる新しい表面創製を提言する。

## 2. 研究の進捗状況

電解液としてリン酸やヨウ素酸ナトリウムの水溶液を使用すると、リンとヨウ素がチタンの酸化皮膜中にドーピングされた。ドーピングされたこれらの元素は、酸化皮膜の表面では 3 価イオンであり、皮膜最表面から内部に向かうほど 3 価のイオンが減少し、代わりにそれらの 5 価のイオンが出現した。イオン価数が変わることから、電解の際にドーピングされた元素が酸化されたと思われる。

析出した CAP は、ハイドロキシアパタイト

(HAp)やブルシャイト(DCPD)と同定された。

つぎに酸化皮膜の性状と CAP の析出について検討するために、Al と B および Si の酸化物をコーティングした試料を電解処理した。FTIR から、析出した CAP には水とリン酸基に帰属するピークが認められた。XPS による分析から、Al と Si の酸化皮膜へのドーピングは確認されなかった。B の結合エネルギー値は P(P2s)のそれとほぼ同じであるため、B の酸化皮膜中へのドーピングは不明であった。これらの結果から、チタン表面に Al と B および Si の酸化物が存在すると、低結晶性でしかも Ca 欠損型の HAp が析出した。チタンの酸化皮膜へ P がドーピングされる特性と酸化皮膜の半導体的特性が CAP の析出に寄与することが推測された。

そこで、CAP を含む種々の電解液中でチタンを極性交互反転電解する際に生成される酸化皮膜の化学的特性と CAP の析出挙動について検討した。極性交互反転電解法でチタンの極性が正極の場合、陽極酸化によりチタン上に酸化皮膜が生成するが、CAP の析出は観察されなかった。一方、負極の場合では、CAP の析出が認められ、電解の初期では

DCPD またはモネタイト(DCPA)が析出した。電解時間が長いと HAp が析出した。負極の場合、電解液中の還元により生成した水酸化物イオンと電解液中のリン酸イオンとが反応し、リン酸イオンの化学種が変わり、これとカルシウムイオンとが反応し HAp が析出するとともに、DCPD または DCPA が HAp に転化すると推測した。チタン酸化皮膜の半導体的性質とチタン表面での還元反応が CAP の析出に大きな役割を演じていると推測された。この電解法によって生体材料への新しい表面創製が期待できる。

### 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

試料作製のための素材が早く入手できたので、実験を早く開始できたため。また、試料調製の装置や分析機器は、実験途中で修理および定期検査をせざるを得なくなったが、修理や検査が短期間でできたので研究遂行に大きな影響がなかったため。さらに、国際学会での成果発表によりレフェリーを受けることができたため。

### 4. 今後の研究の推進方策

- (1) チタンと同様な生体親和性をもつバルブメタル(Ta, Nb, Zr)の酸化皮膜の特性と CAP 化合物の析出挙動について検討し、生体親和性により優れる新しい表面創製を提言する。
- (2) 導電性高分子材料と CAP のハイブリット材の創製。

### 5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 1 件)

1) Okawa S, Homma K, Kanatani K, Watanabe K  
Characterization of calcium phosphate deposited on valve metal by anodic oxidation with polarity

inversion, Dent Mater J, 査読有, 28, 2009, 513-518.

[学会発表] (計 6 件)

(1) 大川成剛, 伊藤恭輔, 金子広美, 渡辺孝一, 金谷 貢: 有機薄膜をコーティングしたチタン表面に析出するリン酸カルシウムの特性—有機薄膜がリン酸カルシウムの析出におよぼす影響—, 日本歯科理工学会, 2010 年 10 月 9 日, 岐阜 長良川国際会議場

(2) S.OKAWA, K.WATANABE, and M.KANATANI: 1388 Hybrid coating deposited electrochemically on titanium surface. 88<sup>th</sup> IADR, July 15, CCIB Barcelona, Spain

(3) 大川成剛, 金谷 貢, 渡辺孝一: 有機薄膜をコーティングしたチタン表面に析出するリン酸カルシウムの特性. 日本歯科理工学会, 2010 年 4 月 17 日, 東京 タワーホール船堀

(4) 大川成剛, 本間喜久男, 金谷 貢, 渡辺孝一: 極性反転によるチタンの陽極酸化—アルカリ性電解液の場合—. 日本歯科理工学会, 2009 年 4 月 11 日, 東京 タワーホール船堀

(5) 大川成剛, 本間喜久男, 金谷 貢, 渡辺孝一: リン酸カルシウム水溶液中での極性反転によるチタンの陽極酸化—陽極酸化時の電流密度が析出する結晶相とその大きさに及およぼす影響—. 日本歯科理工学会, 2008 年 9 月 21 日, 大阪 千里ライフセンタービル

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○ 出願状況 (計 0 件)

[その他]

なし