

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 10 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 nanoparticles deposited on oxide film

研究代表者

大川 成剛（OKAWA SEIGO）

新潟大学・医歯学系・助教

研究者番号：80143791

研究成果の概要（和文）：生体親和性と骨誘導能を向上させるためのチタンの表面処理として、カルシウムとリンを含む酸性の電解液中でチタンを電極として極性を交互に反転させ電解した。極性反転により電解処理するとチタン表面にリンを含んだ酸化皮膜が生成し、その表面にはナノ粒子のリン酸カルシウムが析出した。酸化皮膜の特性とリン酸カルシウムの析出挙動を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The surface modification of titanium may also improve its biocompatibility and osteoconductive properties. Electrolysis was carried out in an acid electrolyte including calcium and phosphate ions. During the electrolysis, the electrode polarities were swapped every one minute. This process was called the polarity inversion electrolysis method. After this treatment, the surface titanium was covered with a thin oxide film including the phosphate ion. Moreover, calcium phosphate with nano in size was deposited on the titanium surface. I report the deposition behavior of calcium phosphate and the characterization of thin oxide film

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：生体材料，チタン，ナノ粒子，ハイドロキシアパタイト，リン酸カルシウム

1. 研究開始当初の背景

チタンインプラントなどの生体埋入材料は、その表面性状が生体との親和性のキーとなる。そこで生体親和性を向上させるために生体材料の表面を化学的または物理的に改質する処理が多くおこなわれている。

例えば、チタンをアノード電極として約 300 VDC の高電圧を印加し、陽極酸化後に水熱処理すると、電極に直径約 5 μm のリン酸カルシウム化合物の粒子が析出することが報告されている。さらにカルシウムイオンなどをチタン表面にスパッターし、表面を改

質すると骨組織との親和性が向上すると言われている。このような表面処理に関する基礎的研究は、多くの研究者らにより国内で先駆的におこなわれている。

これらの表面改質の方法では、大型装置を用いているので、簡便に安価に表面処理できる方法として、カルシウムとリンを含む溶液中でチタンを電極とし、電気化学的処理する方法も報告されている。ところが、析出するリン酸カルシウムの形状が大きくなり、厚いコーティング層となってしまう。そこで、極性を交互に反転させて電解する方法（極性交互反転電解法）に着目した。この電解方法では、陽極酸化とリン酸カルシウムの析出を同時におこなうことができる。そこで、陽極酸化によって生成する酸化皮膜がリン酸カルシウムの析出に寄与すると推測し、酸化皮膜の特性とリン酸カルシウムの析出機序を明らかにすることで、生体親和性における酸化皮膜の機能とその役割を提言することを検討した。

2. 研究の目的

極性交互反転電解法によってチタン表面に生成した機能性酸化皮膜と析出するリン酸カルシウムの形態を検討するために、

- (1) 極性交互反転電解法により生成した酸化皮膜の表面分析によりその特性を明らかにする。
- (2) リン酸カルシウム化合物の析出挙動と酸化皮膜の特性を明らかにする。
- (3) 極性交互反転電解法を用いて、チタンへの新しい表面創製について提言する。

3. 研究の方法

(1) 酸化皮膜の特性を明らかにする（実験 1）
試料の作製：CP-Ti（直径 16 mm、厚さ約 5 mm）を SiC 研磨紙を用いて研磨し、コロイダルシリカにて鏡面研磨した。これを試料とした。

高周波スパッター装置を用いて、Al3B 合金と Si ウエハーをターゲットとして試料にスパッターコーティングした。Al と B をコーティングした試料を TiAl3B、Si の場合を TiSi、鏡面研磨した試料を Ti とそれぞれ呼ぶ。

電解処理：各試料を電解処理するために、リン酸水溶液にハイドロキシアパタイト(HAp)を溶解した pH 3 の電解液を準備した。試料と白金板に研磨用バフ(厚さ 0.3 mm)をはさんだサンドイッチ構造の電極を電解液に入れ、電極間に 20 VDC を 10 分間印加した。この際、電極の極性を 1 分毎に反転させた。

試料の分析：酸化皮膜の表面分析を X 線光電子分光法(XPS)にておこなった。分析領域は直径 100 μm とし、15 kV、25 W の Al K α 単色

光を用いた。得られた XPS スペクトルを装置付属のソフト MultiPak によって解析した。

電解終了後、試料の表面に析出した粉末を 40 kV、30 mA の条件で無反射 Si 板を用いて X 線回折(XRD)をおこなった。また、この粉末を高速フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) と XPS にて分析した。FTIR は KBr 錠剤法により、4,600~400 cm^{-1} 、分解能 4 cm^{-1} にて 500 回スキャンした。

形態観察：電解処理後の試料を蒸留水中で 300 s 超音波洗浄した後、原子間力顕微鏡 (AFM)を用い、AC モードにて AFM 像を観察した。

(2) リン酸カルシウムの析出挙動（実験 2）

試料：実験 1 と同様に調製した。

試料の前処理：電源装置の正極に試料を、負極に白金板を接続し印加電圧 20 VDC (A20V と呼ぶ)と 50 VDC (A50V と呼ぶ) にて、それぞれ 60 s 印加し陽極酸化した。電解液はリン酸水溶液に HAp を溶解した水溶液(pH 3)を用いた。なお、両電極間の距離は 1 mm とした。

また、鏡面研磨試料を CP0V と呼ぶ。

電解処理：前処理した試料を負極に、白金板を正極に接続し、同電解液中で 30, 60, 180, 300, 600 s 間それぞれ 20 VDC を印加した。

また、鏡面研磨した試料も同様に電解処理した。電解処理の際の電流値と電解液の温度を 10 s 毎に読み取った。

試料の分析：実験 1 と同様に XRD, FTIR, XPS, AFM を用いて分析した。

4. 研究成果

(1) 酸化皮膜の特性

TiAl3B では Al と B の酸化物が、TiSi には Si の酸化物が表面にコーティングされた。

電解後の析出物の XRD の結果を Fig. 1 に示す。Ti と TiAl3B に析出した粉末は、低結晶性の HAp と同定された。また、TiSi は HAp のほかに Brushite が析出した。

析出した粉末の FTIR のスペクトルを Fig. 2 に示す。すべての試料において、水酸基に帰属する吸収ピーク(3,500 cm^{-1} 付近)、リン酸基に帰属するピーク(1,050, 600 cm^{-1} 付近)が確認された。また、1,200 cm^{-1} 付近に CO_3^{2-} が、900 cm^{-1} 付近に HPO^{4-} に帰属するピークが認められた。

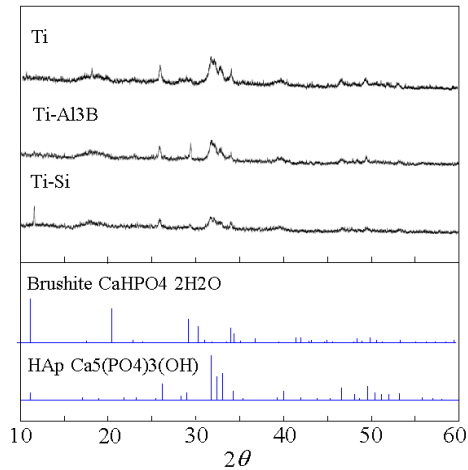


Fig. 1 XRD

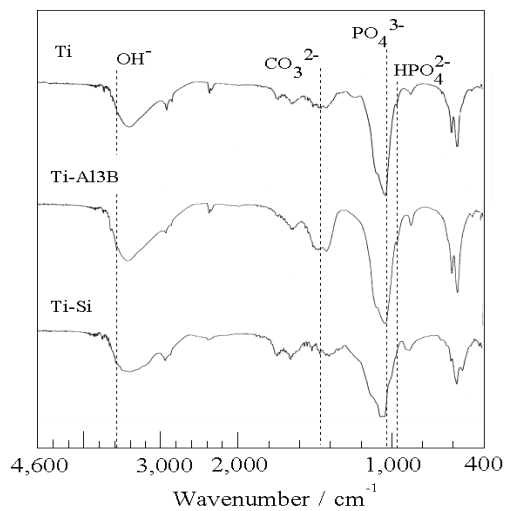


Fig. 2 FTIR

XPS の測定から求めた Ca/P 原子比は, Ti, TiAl3B と TiSi においてそれぞれ 1.2, 1.5 と 1.4 であった. この値は HAp の化学量論比 Ca/P = 1.67 より小さかった. 以上のことから, 析出したリン酸カルシウムは, 炭酸含有の Ca が不足した HAp と推測された.

XPS によるデプスプロファイルから, 陽極酸化の際に生成する酸化皮膜にはリンが検出された(Fig. 3). 結合エネルギーから酸化皮膜中に P⁴⁺または P³⁺がドーピングされたと思われる. したがって, チタンの酸化皮膜中にリンがドーピングされ, 酸化皮膜は N 型半導体的な特性を持つことが推測された.

また, TiAl3B と TiSi のデプスプロファイルからは, 酸化皮膜中には Al と Si の存在が認められなかった. B に関しては, B1s の結合エネルギー値と P(2s)のそれがほぼ同じであるために B と P の両者を区別することができなかった. そのため, 酸化皮膜中に B が存在するかどうかは不明であった.

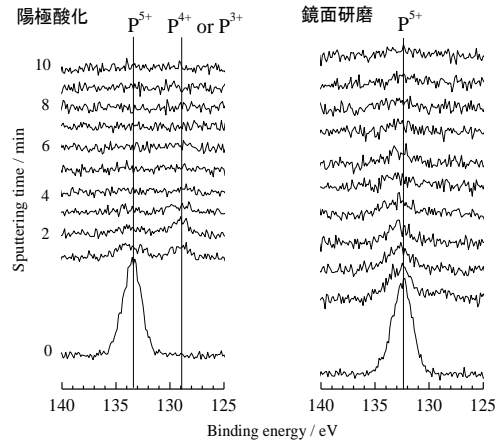


Fig. 3 陽極酸化した試料と鏡面研磨試料の電解処理後の XPS デプスプロファイル

AFM 像を Fig. 4 に示す. Ti 試料の析出物の大きさは, 0.5~0.8 μm のレンガ形状であった. TiAl3B と TiSi のそれは約 0.1 μm の米粒状粒子が密集した形状で, 約 0.5 μm のブロックを成していた.

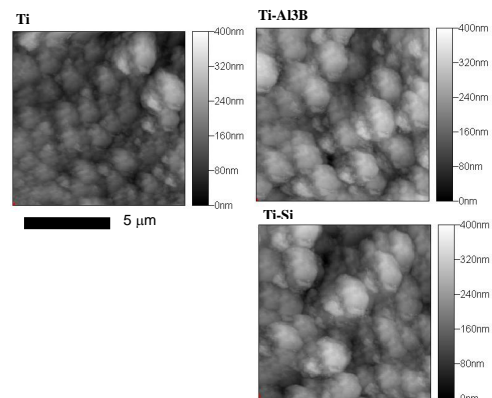


Fig. 4 スパッター表面に析出したリン酸カルシウムの AFM 像

(2) リン酸カルシウムの析出

前処理によって試料表面は陽極酸化され, A20V では青紫色 A50V では緑黄色となり, 酸化皮膜の厚さはそれぞれ約 22, 54 nm と推測した.

XRD の結果を Fig. 5 に示す. CP0V と A20V において, 電解時間 30, 60 s では Brushite が, 180 s 以上では HAp の結晶相が同定された. A50V では, 電解時間 30 s で Brushite が, 60 s で非晶質のリン酸カルシウム, 180 s 以上では HAp と Portlandite (Ca(OH)₂)の結晶相が同定された.

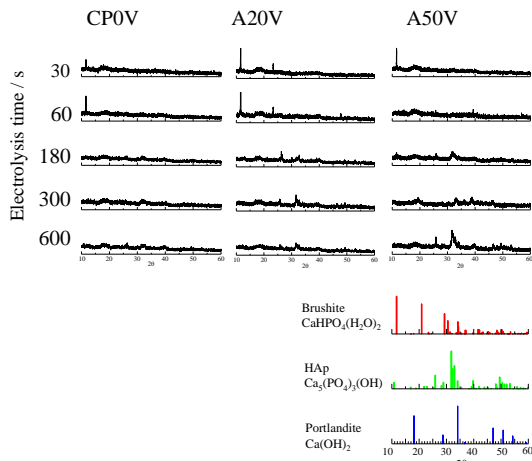


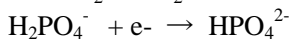
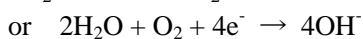
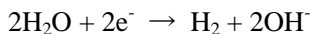
Fig. 5 XRD

電解時の電流変化と電解液の温度変化によれば、電流値は、CP0V と A20V では 120 s 付近で、A50V では 180 s 付近でそれぞれ最大となり、その後減少する傾向にあった。電解液の温度変化は電流値の変化にほぼ対応していた。

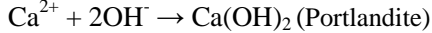
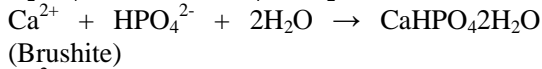
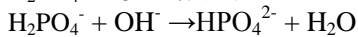
電解初期に析出した Brushite は、電解液の温度上昇と加水分解反応により HAp に転化したと推測された。とくに A50V では加水分解の際、HAp の他に Portlandite も生成した。電解時間が HAp への転化に寄与すると思われる。

HAp が析出する反応機構を次のように考察した。

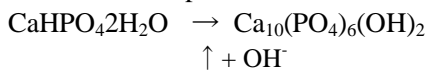
チタンが負極の際には還元反応がおり、 OH^- と HPO_4^{2-} が生成する。



電極近傍の pH は pH 3 からアルカリ側になり、たとえば pH 4.5-7.5 の電解液中では H_2PO_4^- が多く存在する。



Brushite の HAp への転化反応



電解時間 600 s における CP0V, A20V と A50V の AFM 像の一例を Fig. 6 に示す。析出粒子の形態は、図の左から順に短柱状、扁平状、等粒状であった。その平均大きさは、500, 200, 80 nm であった。

試料 A50V では、析出した結晶の大きさはナノメートルオーダーであった。これは酸化皮膜が厚いので電解時の電流が小さいことと関係する。したがって、極性交互反転電解

では酸化皮膜が電解電流を抑制し、ナノ粒子の析出に寄与すると考えられる。

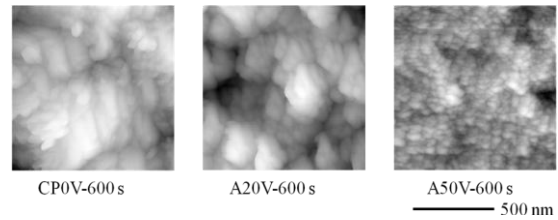


Fig. 6 AFM 像

(3) 新しい表面創製

極性交互反転による電解処理では、ナノオーダーのリン酸カルシウムの粒子が析出した。電解作用により N 型半導体特性を持つ酸化皮膜が生成し、その皮膜がリン酸カルシウムの Brushite から HAp の転化反応に寄与していると考えられる。

このように極性交互反転電解法を用いることで、新しい表面創製が可能となった。

(4) 今後の展望

チタンなどの金属表面にリン酸カルシウムをコーティングする方法として、極性交互反転による電解処理による新しい表面創製の可能性が示唆された。チタンの他にバルブメタルと称されるジルコニウム、タンタル、ニオブに本方法による電解をおこなったところ、同様な結果が得られた。

生体内吸収合金として最近話題になっているマグネシウム合金に極性交互反転電解法を適用し、リン酸カルシウムをコーティングすることを検討している。生体との親和性が良く短期に機能回復する生体材料として応用されると思われる。さらに、導電性有機材料とリン酸カルシウムとのハイブリッド構造を持つ薄膜の創製に展開できる可能性がある。

(5) 結論

カルシウムとリンを含む酸性の電解液中でチタンを電極として極性を交互に反転させ電解処理した。電解処理の際に極性交互反転することで、陽極酸化とリン酸カルシウムの析出がおきた。チタン表面に生成される酸化皮膜は、皮膜中にリンを含み、N 型半導体的性質を示した。この皮膜の特性は電解電流を抑制し、ナノ粒子の析出に寄与した。電極が負極の際にリン酸カルシウムの析出がおきた。電解の初期では Brushite が析出し、3 分以上の電解では HAp へと転化することが X 線回折と赤外線分光法により確認された。HAp への転化は、電解作用と Brushite の加水分解によっておこると考えられた。

極性交互反転電解によってチタン表面に生成する酸化皮膜がリン酸カルシウムの析

出および転化に重要な役割を演じている。

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 1 件)

- ① Okawa S, Honmma K, Kanatani M, 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 11 件)

- ① 大川成剛, 渡辺孝一, 伊藤恭輔, 金子広美, 山鹿義郎, 金谷 貢: 極性交互反転電解によるチタンへのリン酸カルシウムの析出—電解液の pH と析出するリン酸カルシウムの結晶相—, 第 25 回歯科チタン学術講演会, 2012 年 2 月 19 日, 名古屋 愛知学院大学楠元学舎歯学・薬学図書館情報センター
- ② 大川成剛, 伊藤恭輔, 金子広美, 山鹿義郎, 渡辺孝一, 金谷 貢: 極性交互反転電解によって生成するチタン酸化皮膜の厚さとリン酸カルシウムの析出, 第 58 回日本歯科理工学会学術講演会, 2011 年 10 月 23 日, 郡山 奥羽大学歯学部
- ③ Okawa S, Ito K, Kaneko H, Yamaga Y, Watanabe K, Kanatani M: Deposit behavior of calcium phosphate on titanium plate under anodic and cathodic electrolysis, IDMC2011, May 28, 2011, Eun-Myung Auditorium Yonsei University Severance Hospital, Soul, Korea
- ④ 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—, 第 56 回日本歯科理工学会学術講演会, 2010 年 10 月 9 日, 岐阜 長良川国際会議場
- ⑤ S. OKAWA, K. WATANABE, and M. KANATANI: #1388 Hybrid coatings deposited electrochemically on titanium surface. 88th IADR, July 15, 2010, CCIB Barcelona Spain
- ⑥ 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, 第 55 回日本歯科理工学会学術講演会, 2010 年 4 月 17 日, 東京 タワーホール船堀
- ⑦ 大川成剛, 渡辺孝一, 金谷 貢: B および Si をスパッタコーティングしたチタン板へのリン酸カルシウムの析出, 第 23 回歯科チタン学術講演会, 2010 年 2 月 14 日, 東京 東京医科歯科大学歯学部特

別講堂

- ⑧ 大川成剛, 本間喜久男, 金谷 貢, 渡辺孝一: イオン液体の電解—チタン表面に生成する有機薄膜—, 第 54 回日本歯科理工学会学術講演会, 2009 年 10 月 2 日, 鹿児島 かがしま県民交流センター
- ⑨ 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—, 第 53 回日本歯科理工学会学術講演会, 2009 年 4 月 11 日, 東京 タワーホール船堀.
- ⑩ 大川成剛, 金谷 貢, 渡辺孝一: 電解重合法による有機薄膜のチタン表面へのコーティング—陽極酸化と有機薄膜の特性—. 第 22 回歯科チタン学会学術講演会, 東京 日本歯科大学理工学部駿河台校舎 1 号館, 2009 年 2 月 15 日.
- ⑪ 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およぼす影響—. 第 52 回日本歯科理工学会学術講演会, 大阪, 2008 年 9 月 21 日, 大阪 千里ライフェンセンタービル

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大川 成剛 (OKAWA SEIGO)
新潟大学・医歯学系・助教
研究者番号: 80143791