

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：12602

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K10049

研究課題名（和文）高次構造制御チタニアナノシートを用いた抗菌性歯科補綴装置の開発

研究課題名（英文）Development of Antibacterial Dental Restorations Using Nanostructured Titania Nanosheets

研究代表者

野崎 浩佑（Nozaki, Kosuke）

東京医科歯科大学・大学院医歯学総合研究科・講師

研究者番号：00507767

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）：本研究では、シングルナノメートルサイズのチタニアナノシートを安全・容易に作製する手法が明らかとなり、NS0.3が最も色素分解能が高いことがわかった。またそのメカニズムは、生成する活性酸素の量ではなく、サイズダウンによる比表面積の増加、吸着力の向上が主体であることを示唆している。また、TiO₂ナノシートを電気分極処理により異種元素を付与せず表面電荷を誘起することで、TiO₂ナノシートの光触媒活性を向上させることに成功した。そのメカニズムは、TiO₂ナノシートへの色素吸着の向上と色素分解の促進によることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シングルナノメートルサイズに改良したチタニアナノシートは、歯科診療領域内のような紫外線量に制限のある場所での汚染物の洗浄作用に有効な可能性が示唆された。また、表面電荷を誘起したTiO₂ナノシートを応用することで高い清潔観念が求められる歯科診療領域内の歯科環境材料において脱色、殺菌、および防汚の向上が期待された。本研究で得られた知見は材料学的に非常に重要な知見であり、今後の歯科診療内での環境浄化の発展に寄与するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we demonstrate a safe and facile method for fabricating single-nanometer-sized titania nanosheets (NSs) and reveal that NS0.3 exhibits the highest photocatalytic activity for dye degradation. Our findings suggest that the enhanced activity is primarily attributed to the increased surface area and improved adsorption capacity due to size reduction, rather than the amount of generated active oxygen species. Furthermore, we successfully enhance the photocatalytic activity of TiO₂ nanosheets by inducing surface charge without introducing dopants through electrochemical polarization treatment. This enhancement is ascribed to the improved adsorption and decomposition of dyes on the TiO₂ nanosheets.

研究分野：無機生体材料学

キーワード：チタニア 表面電荷 ナノ粒子 色素分解 光触媒活性

様式 C - 19 , F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

チタニアは、歯科領域において歯の漂白材料、抗菌性生体材料、または歯科用インプラント材料のコーティング材として利用されている。その有用性は、紫外線照射により励起された電子と正孔による、酸化還元反応が主たる要因とされている。しかしながら、励起された電子と正孔の再結合は非常に早く、光触媒活性を向上させる種々の検討が報告されている。中でも、結晶方位を制御したチタニアの合成方法が報告されており、{001}面と{101}面により形成されるヘテロジャンクションを有するチタニアナノシートが注目されている。

チタニアは、{001}面の表面自由エネルギーが高く、一般的な手法で合成を行うと、{001}面方向の結晶成長が促進され、結果的にチタニア結晶の表面は{101}が90%を占める(図1)。そこで、結晶成長を抑制する阻害剤とともに合成することにより、{001}面が有意に露出したチタニアナノシートの合成が可能で、阻害剤の濃度により{001}/{101}面の割合を厳密に制御することが可能である。このように形成されたヘテロジャンクションは、電子と正孔の再結合を阻害し、酸化還元反応の促進を引き起こすことが報告されている。そのため、光触媒活性を促進する適切な面割合の検討がなされており、水の分解では45%(Zheng et al., Chem Euro J, 2011)、メタンガスの分解では58%(Yu et al., J Am Chem Soc, 2014)、メチレンブルーなどの色素の分解では60%(Han et al., RSC Adv, 2012)、アセトンの分解では70%(Xiang et al., Appl Catal B, 2010)とされている。

粒子サイズは、光触媒材料としての性能に極めて重要な役割を果たす。先行研究で、F/Ti比を調整して29~550nmのサイズのTiO₂ナノシートを合成し、その結果、一辺が29nmのTiO₂ナノシートが最も優れた触媒活性を持つことを報告した。しかし、10nm以下のシングルナノメートルサイズ粒子の合成は困難であり、光触媒活性に及ぼすサイズ効果は不明である。そこで、本研究では、側長10nm以下のナノメートルサイズのTiO₂ナノシートを作製し、その色素分解活性を明らかにすることを目的とした。

また、チタニアの光触媒活性は、酸素空孔の位置により制御されていることが、シミュレーションモデルにより明らかとなっている(Nam et al., J Phys Chem Lett., 2019)。酸素空孔の結晶内での位置により、励起した電子およびホールが再結合する際の経路が異なり、結晶のファセットや先端にある場合と比較して、結晶内部に存在する場合、その再結合時間が約10倍~100倍遅延し、効果的に酸化還元反応が利用できる可能性が示唆されている。

2. 研究の目的

本研究では、抗菌性生体材料の開発のため、チタニアナノシートの高次構造制御とその最適化、チタニアの酸素空孔制御とその最適化を目的とする。

3. 研究の方法

3.1. シングルナノメートルサイズチタニアナノシートの作製

(NH₄)₂TiF₆を塩酸に溶解し、Ti(OBu)₄を滴下、混合した。作製した前駆体溶液で、180℃、6時間の水熱反応を行った。合成後の粉体を超音波洗浄した後に凍結乾燥し試料を得た。前駆体中のF/Ti比を0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0として混合し、各TiO₂ナノシートを作製した(NS0.3, NS0.5, NS0.8, NS1.0, NS1.5, NS2.0)。得られた粉末の特性をX線回折、紫外可視分光光度計、透過電子顕微鏡を用いて評価した。さらに、格子定数の解析を、解析ソフトウェアを用いて全粉末パターン解析法(WPPD法)により測定した。TEM像から、測定されたチタニアの長さおよび厚さに基づきチタニア表面に露出した{001}面の比率を以下の式で計算した。

$$S_{001} = \left[\frac{2(L-d)}{\tan \theta} \right]^2$$

$$S_{101} = \frac{2d}{\sin \theta} \left(\frac{2L-d}{\tan \theta} \right)$$

$$P_{001} = \frac{S_{001}}{S_{001} + S_{101}}$$

ここで、LはTiO₂ナノシートの平均長さ、dは平均厚さである。S₀₀₁は単結晶中に露出した全ての{001}面、S₁₀₁は{101}面を表す。 $\theta = 68.3^\circ$ はアナターゼの{001}面と{101}面の間の角度の理論値である。

バンドギャップエネルギー(E_g)の算出のため、紫外可視分光スペクトルより以下の式を用いて、Taucプロットを作成した。

$$\left[(h\nu) \right]^{1/n} = k(h\nu - E_g)$$

ここで、hはプランク定数、 ν は周波数、 α は吸収係数、kは比例定数、E_gはバンドギャップ、nは半導体材料の遷移の種類に依存し、n=1/2とする。また、使用する波長域で散乱が一定であると仮定し、チタニアの吸収係数の代わりに Kubelka-Munk 関数を使用した。次式の Kubelka-Munk 変換を適用し、拡散反射率の測定値を代入して吸収係数を算出した。

$$K = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

作成したTaucプロットをもとに、グラフの変曲点を通る直線のx切片をバンドギャップとした。

TiO₂ナノシートの色素分解能を評価するために、MBの溶液を用いた脱色試験を実施した。チタニア試料とMB溶液を混合し、紫外線を照射した。対照群として同じ試料を遮光し、紫外線を

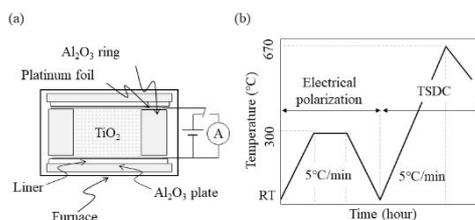
照射した。所定時間紫外線を照射した後、吸光度をマイクロプレートリーダーで測定した。

TiO₂ から放出される活性酸素と紫外線照射下での反応を評価するため、20mM テレフタル酸二ナトリウム (DTA) および 1mM ニトロブルーテトラゾリウム (NBT) の溶液を調製した。4mg/mL になるように TiO₂ を添加した NBT 溶液および DTA 溶液を 2 時間照射した。照射後遠心分離し、上清を回収し、NBT 溶液にはジメチルスルホキシドを加え攪拌し吸光度を測定し、DTA 溶液は蛍光強度を蛍光マイクロプレートリーダーにより測定した。先行研究を参考にしスーパーオキシドとヒドロキシルラジカルの生成量を算出した。

3. 2. 双極子モーメント制御によるチタニアナノシートの高機能化

(NH₄)₂TiF₆ を塩酸に溶解し、出発原料中の F/Ti 比が 0.3 になるように Ti(OBu)₄ を滴下・混合した。作製した前駆体溶液は、180 °C、6 時間の水熱合成を行った。得られた粉体をメタノール及び蒸留水にて洗浄し、凍結乾燥により実験用試料を得た。対象群として市販の TiO₂ ナノ粒子 (NP) (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corp.) を使用した。

得られた粉体 (NS および NP) をアルミナリングに充填し、白金箔にて挟み、300 V/mm の直流電界を付加し、300 °C、1 時間加熱、直流電界を付加したまま室温まで徐冷した (分極試料: P-NS, P-NP) (右図)。なお、直流電界は付加せず、加熱した試料を対照群として供した (加熱試料: H-NS, H-NP)。



得られた粉体の結晶構造を X 線回折法 (XRD) にて解析し、微細構造を透過型電子顕

微鏡 (TEM) で観察した。表面電荷の評価するために熱刺激脱分極電流 (TSDC) 測定を行った。電気分極処理と同様に白金箔に挟まれた粉体を、670 °C まで加熱し、双極子モーメントの緩和に伴う脱分極電流を測定した。また、分極試料および加熱試料の光学的特性を紫外可視分光光度計で測定し、光学的バンドギャップを Tauc プロットにより算出した。

紫外線照射下で TiO₂ から生成される活性酸素生成を評価するため、20 mM テレフタル酸二ナトリウム (DTA) および 1 mM ニトロブルーテトラゾリウム (NBT) の溶液を調製した。4 mg/mL になるように分極および加熱試料を添加した NBT 溶液および DTA 溶液を 2 時間照射した。照射後遠心分離し、上清を回収し、NBT 溶液にはジメチルスルホキシドを加え攪拌し 570 nm における吸光度を測定し、DTA 溶液は励起波長 340 nm、蛍光波長 460 nm における蛍光強度を蛍光マイクロプレートリーダーにより測定した。先行研究を参考にしスーパーオキシドとヒドロキシルラジカルの生成量を算出した。

分極および加熱試料の色素分解能を評価するために、MB の溶液を用いた脱色試験を実施した。チタニア試料と MB 溶液を混合し、紫外線を照射した。対照群として同じ試料を遮光し、紫外線を照射した。所定時間紫外線を照射した後、630 nm における吸光度をマイクロプレートリーダーで測定した。

4. 研究成果

4. 1. シングルナノメートルサイズチタニアナノシートの作製

XRD を用いた結晶構造解析により、調製したすべて TiO₂ 粉末はアナターゼ型チタニア (PDF#21-1272) であった。TiO₂ ナノシートの格子定数を WPPD 法で解析した結果、F/Ti 比は a 軸と c 軸の格子定数に影響を与えなかった。TEM 画像から TiO₂ ナノシートの平均長さおよび厚さは、それぞれ 6.3 および 4.9 nm (NS0.3)、14 および 8.3 nm (NS0.5)、21 および 9.5 nm (NS0.8)、34 および 13 nm (NS1.0)、69 および 15 nm (NS1.5)、445 および 64 nm (NS2.0) であった。{001} 面の割合は F/Ti 比の増加にともない増加し、結晶サイズの減少に伴いバンドギャップは減少した。

UV 照射時間の増加とともに各 MB 溶液の吸光度が低下し、MB の脱色が促進した。紫外線を照射した試料と遮光した試料を比較すると、紫外線を照射した溶液は強く脱色されていた。480 分後、NS0.3 が最も脱色し、次いで NS0.5、NS1.0、NS0.8、NS1.5、NS2.0、チタニア NPs と続き、この順に脱色効率は減少した。また、吸光度より求めた速度定数は、F/Ti 比の減少とともに増加した。一方、ナノシートおよびナノ粒子を添加した MB 溶液は、紫外線非照射下においても吸光度が低下し、NS0.3 は高い脱色能力を示した。

各 TiO₂ ナノシートの中では、NS1.0、1.5、0.8 が最も多くのヒドロキシルラジカルを生成し、次いで NS2.0、NS0.8、NS0.3 となった。さらに、NS1.0 および NS1.5 は最も多くのスーパーオキシドを生成し、次いで NS0.5、NS0.8、NS2.0、NS0.3 となった。

TEM 像から、F/Ti 比が大きくなると {001} 面方向の結晶成長が抑制され、{101} 面の方向が促進されることが明らかになった。この結果は、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムに含まれるフッ素がチタニアの結晶成長に重要な役割を果たすことを示している。また、先行研究では、TiO₂ ナノシートのバンドギャップは、側面の長さが 256 nm から 6.7 nm に減少すると、3.29 eV から 3.20 eV に減少することが明らかになっている。本研究の結果は、先行研究の報告と一致しており、バンドギャップはイオンのエネルギー状態だけでなく、結晶のサイズや形状によっても決定されることが示された。

MB の脱色試験の結果、NS0.3 は紫外線照射下および暗所下で最も高い脱色能力を持つことがわかった。これは、脱色プロセスには、チタニア表面への色素の吸着と、その後の光触媒反応に

よる分解の2つのステップがあるためと考えられる。紫外線照射下においては、サイズ減少に伴う比表面積の増加に伴い、光触媒反応が促進したと考えられる。また、暗所では反応時間に対するMBの $\ln(A_0/A)$ の変化が120分まで継続しており、色素吸着が促進していると考えられる。

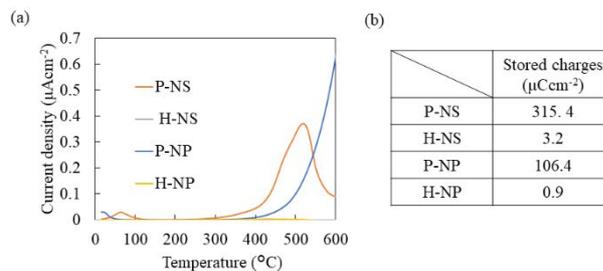
ヒドロキシルラジカルとスーパーオキシドの活性酸素種は、水中における酸化還元反応の主体となることから、色素分解に重要な役割を果たすと考えられる。本研究では、NS1.0の面割合が活性酸素種生成に最適であるにもかかわらず、MB脱色ではNS0.3が最も優れた性能を示した。これは、NS0.3の{001}面割合が減少し光触媒活性は低下するが、サイズの減少に伴い色素の吸着量が増加するためであると考えられる。この結果は、チタニアのサイズダウンによる比表面積の増加が脱色性能の向上に大きく影響することを示している。

本研究では、シングルナノメートルサイズのTiO₂ナノシートを安全かつ容易に作製することが可能であり、NS0.3が最も色素分解能が高いことが明らかになった。そのメカニズムは、生成する活性酸素の量ではなく、サイズダウンによる比表面積の増加、吸着力の向上が主体であることが示唆された。

4. 2. 双極子モーメント制御によるチタニアナノシートの高機能化

XRDによる結晶構造解析により、得られたNSはアナターゼ型であり、対象群として使用したNPはアナターゼ型とルチル型の混相であった。TEM画像からP-NSおよびH-NSは幅6.3 nm、厚さ4.9 nmのナノシート構造を示していた。また、P-NPおよびH-NPは、不定形で約80~450 nmの大きさであった。いずれも分極試料および加熱試料で微細構造の違いは認められなかった。

TSDC測定により、P-NSおよびP-NPでは脱分極電流が測定され、H-NSおよびH-NPではわずかに計測された。得られた脱分極電流より蓄積電荷量を計算したところ、P-NSは315.4 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、P-NPは106.4 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、H-NSは3.2 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、H-NPは0.9 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった(右図)。また、 T_{auc} プロットより光学的バンドギャップを求めたところ、P-NSは3.14 eV、H-NSは3.13 eV、P-NPは3.31 eV、H-NPは3.31 eVであった。



活性酸素種であるスーパーオキシドおよびヒドロキシルラジカルを算出したところ、P-NPが最も活性酸素種を発生させ、次いでP-NSとなった。また、NPおよび分極試料は、NSおよび加熱試料よりもそれぞれ活性酸素種を多く生産した。

UV照射下におけるメチレンブルー溶液の色素分解能を評価したところ、P-NSが最も高い分解効率を示し、時間経過とともに脱色が促進した。UV非照射下においては、P-NSにおいて、初期の30分まで吸光度が減少しその後定値に達した。

本研究は、TiO₂ナノ微粒子(NSおよびNP)の表面電荷を、電気分極処理により制御した初めての報告であり、分極NSの優れた色素分解能を示した。TiO₂のNS化は、{101}/{001}面の割合が制御されヘテロジャンクションを形成することにより、一般的な合成手法で得られるナノ粒子と比較して、高機能化が達成される。合成時のF/Ti比を制御することにより、NSの大きさも制御することが可能で、6.3 nmから445 nmのNSの合成に成功している。本研究では、これらの中で最も光触媒活性が高い6.3 nmのNSを分極用材料として供した。

電気分極処理による表面電荷は、直流電界によりセラミックスの双極子モーメントの再配列が生じることにより誘起されると考えられている。P-NSおよびP-NPいずれもTSDC測定により脱分極電流が測定できたが、P-NSがより多くの蓄積電荷量を有していた。NPは通常、酸素欠陥を約1%有しており、酸素欠陥が双極子モーメントの形成に寄与していると考えられる。一方、NSは、出発原料に含まれるフッ素イオンが表面及び内部に固溶されており、酸素イオンとの置換反応が生じていると考えられる。そのため、P-NSの表面電荷の形成は、酸素欠陥とフッ素イオンがキャリアとして双極子モーメントを形成しているためと考えられる。

P-NSは色素分解において優れた光触媒活性を示した。色素分解は、色素のTiO₂表面への吸着と酸化還元反応による分解のプロセスに依存することが報告されている。表面電荷を制御したNSはより多くの色素を吸着したと考えられ、UV非照射におけるP-NSの脱色能が優れていたことが根拠となりえる。また、液相中での色素分解は、光触媒活性により生成した活性酸素種によるもの以外に、吸着した色素のTiO₂による直接的な酸化還元反応が考えられる。本研究では、生成した活性酸素種の量に依存せず色素分解が促進した。これは、P-NSの優れた色素吸着能とUV照射による直接的な酸化還元反応による効果と考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Mihara Tomoyuki, Nozaki Kosuke, Kowaka Yasuyuki, Jiang Mengtian, Yamashita Kimihiro, Miura Hiroyuki, Ohara Satoshi	4. 巻 14
2. 論文標題 Enhanced Photocatalysis of Electrically Polarized Titania Nanosheets	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 171 ~ 171
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano14020171	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kowaka Yasuyuki, Nozaki Kosuke, Mihara Tomoyuki, Yamashita Kimihiro, Miura Hiroyuki, Tan Zhenquan, Ohara Satoshi	4. 巻 16
2. 論文標題 Development of TiO ₂ Nanosheets with High Dye Degradation Performance by Regulating Crystal Growth	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 1229 ~ 1229
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma16031229	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 SHIMABUKURO Masaya, TSUTSUMI Yusuke, NOZAKI Kosuke, CHEN Peng, YAMADA Risa, ASHIDA Maki, DOI Hisashi, NAGAI Akiko, HANAWA Takao	4. 巻 39
2. 論文標題 Investigation of antibacterial effect of copper introduced titanium surface by electrochemical treatment against facultative anaerobic bacteria	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dental Materials Journal	6. 最初と最後の頁 639 ~ 647
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4012/dmj.2019-178	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4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 野崎浩佑, 小若泰之, 三原朋之, 三浦宏之, 山下仁大, 笛木賢二, 大原智
2. 発表標題 チタニアの高機能化と歯科材料への応用
3. 学会等名 第43回日本バイオマテリアル学会大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三原朋之,野崎浩佑,小若泰之,山下仁大,三浦宏之
2. 発表標題 双極子モーメント制御による高次構造制御チタニアナノシートの高機能化
3. 学会等名 第78回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小若泰之,野崎浩佑, 三原朋之, 山下仁大, 三浦宏之
2. 発表標題 結晶成長制御によるチタニアナノシートの開発と光触媒活性の向上
3. 学会等名 第78回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野崎浩佑,小若泰之,三原朋之,林建一郎,三浦宏之,大原智.
2. 発表標題 電気分極処理による高次構造制御チタニアの光触媒活性の促進
3. 学会等名 日本補綴歯科学会第129回学術大会
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
研究 分担者	陳 鵬 (Chen Peng) (70708388)	東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・助教 (12602)	

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			
中国	Dalian University of Technology			