

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 19 日現在

機関番号：82704

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25871218

研究課題名(和文) 導電性ダイヤモンドマイクロ電極を用いたオゾン発生ユニットの作製と歯科医療への応用

研究課題名(英文) Application of Boron-doped Diamond Microelectrodes for Dental Treatment with Pinpoint Ozone-water Production

研究代表者

落合 剛 (Ochiai, Tsuyoshi)

公益財団法人神奈川科学技術アカデミー・実用化実証事業 光触媒グループ・サブリーダー

研究者番号：60514114

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：粒径500 nm未満の研磨用ダイヤモンド粉末にBDDコーティングしたBDD粉末を、高分子材料と混合し、BDD粉末含有塗料を創製した。これを基材に塗布し、乾燥させることで、どのような基材でもBDD電極となる。しかもフレキシブルで安価に作製できる。これを用いて作製した電解ユニットを、細菌のバイオフィルムを形成させた牛歯の根管中に挿入し、in vitroでの殺菌効果を評価した。その結果、この電解ユニットは、従来法である1%次亜塩素酸ナトリウム水溶液処理と同等の殺菌効果を示した。この電解ユニットは、従来法より局所的に高濃度の活性種を生成できるため、今後、より効果的な歯科医療の実現が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We devised a flexible pinpoint electrolysis unit employing a boron-doped diamond powder (BDDP)-based polymer composite for use in dental treatment. A metal wire surface (the anode) was coated by the BDDP-based polymer composite comprising BDDP and a 20% Nafion(R) dispersion at a mixing ratio of 2/1 (w/w). A Pt ribbon with an ion-exchange membrane was spirally wound around the metal wire's surface for use as the cathode. When a direct current voltage was applied between the anode and cathode in water, ozone and oxidative intermediates were generated. The unit showed almost the same sterilization ability as obtained by 1 wt% aqueous NaOCl in an in vitro assessment of the root canals of human teeth. Moreover, the BDDP-based polymer composite has excellent durability, hardly cracking or peeling, even with repeated bending during electrolysis. We believe that our work will enable the development of a practical unit for dental treatment.

研究分野：光電気化学

キーワード：導電性ダイヤモンド電極 電気化学材料 歯内治療学 電解機能水生成

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは、硬度や熱伝導率が非常に高く、機械的特性に優れた魅力的な材料である。しかも、不純物をドーピングすることで半導体の性質を示すようになる。とくに、ホウ素を高濃度にドーピングしたダイヤモンド (Boron-doped diamond = BDD) は金属様導電性を示し、電極として利用できる。BDD 電極の特長として、電位窓が広いことがあげられる。水溶液中で、電圧を印加しても酸素も水素も発生しない電位領域を電位窓と呼ぶ。BDD 電極は他の電極に比べ、この電位窓が極端に広い(図 1)。したがって、BDD 電極は、他の電極材料と異なる電気化学反応(電解によって、酸素のかわりにオゾンを生産させる、微小な電流応答を高感度に検出する、など)を起こすことができる。

一方、歯科における感染根管治療の成否は、根管内に存在する細菌・真菌や壊死組織をいかに確実に除去し得るかに依存しており、これが不十分であると歯根肉芽腫や歯根嚢胞、さらには顎炎等へと進展することも多い。感染根管内には *Enterococcus faecalis* や *Porphyromonas gingivalis* などの細菌や *Candida albicans* などの真菌の存在が確認されており、複雑な混合感染状態にあるものと考えられているが、これらの細菌はそれぞれ生物学的特性が多様であることから、より普遍的な物理化学的方法により殺菌または除菌することが望ましい。

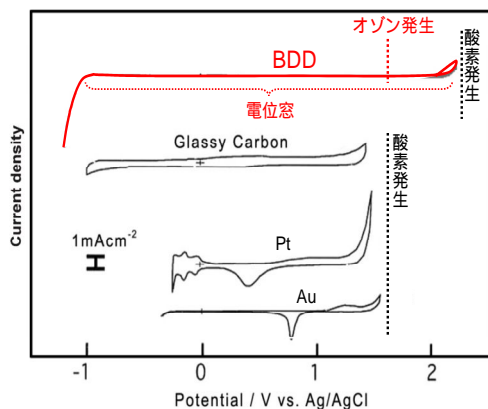


図 1 . BDD 電極と諸種の電極の電流-電位曲線の比較 (0.5 M H₂SO₄, 0.2 Vs⁻¹)

2. 研究の目的

本研究では、上記の BDD 電極の特性に着目し、微小な BDD 電極を用いて超小型電解ユニットを作製し、歯科治療に応用することを目的とした。感染根管内にこの電解ユニットを挿入し、局所的に高濃度の酸化剤(オゾンなど)を生産させることで、細菌の殺滅や感染組織の除去が促され、より効果的な根管治療が可能になると期待できる(図 2)。本研究では、BDD 電極の製造コストの高さと剛直性を克服し、歯科治療という特殊な用途での実用性を実証することを目標とする。

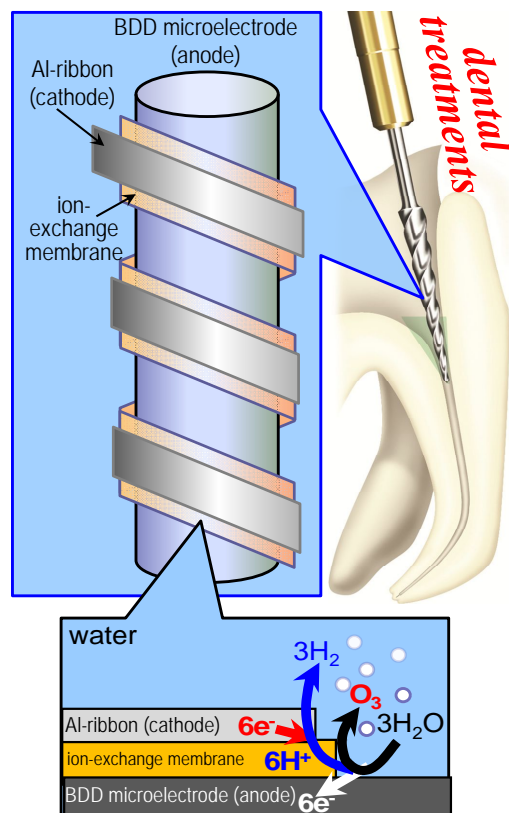


図 2 . BDD マイクロ電極を組み込んだ超小型電解ユニットの歯科治療への応用の概念図

3. 研究の方法

(1) マイクロ BDD 電極での電解ユニット作製
化学的気相合成法で、直径 0.5 mm のタングステンワイヤに BDD 薄膜を形成させ、マイクロ BDD 電極を作製した。これにイオン交換膜を介して Al リボンを巻きつけた。この構造にすることで、純水中でも、イオン交換膜を介した電気分解が起こり、ユニットの近傍にのみオゾンなどの活性酸素種が生成する(図 3)。

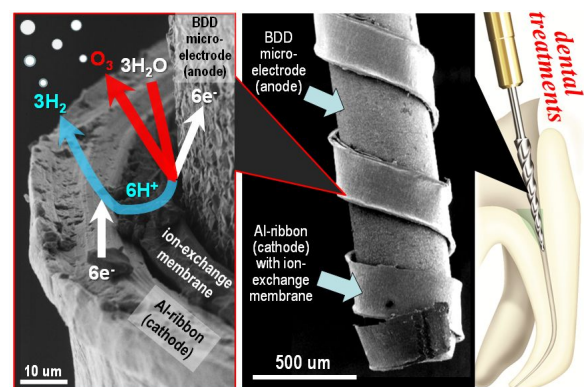


図 3 . マイクロ BDD 電極を用いた超小型電解ユニットの SEM 像、電解機構、使用イメージ

(2) BDD 粉末含有塗料での電解ユニット作製
上記(1)の手法では、屈曲した根管内で BDD 薄膜の剥離が起きてしまう。そのうえ、電極作製コストが 1 本あたり約 5 万円と非常に高くなってしまい、実用にたえない。そこ

で、粒径 500 nm 未満の研磨用ダイヤモンド粉末に BDD コーティングした BDD 粉末を、樹脂やゴムなどの高分子材料と混合し、BDD 粉末含有塗料を創製した。これを基材に塗布し、乾燥させることで、どのような基材でも BDD 電極とすることができる (図 4)。既存の歯科治療ユニットに、この BDD 粉末含有塗料を塗布し、イオン交換膜を介して対極の白金リボン巻を巻きつけることで、図 2 に示した構造を形成させた (図 5 中)。このユニットはフレキシブルで安価に作製でき、メチレンブルー水溶液中で屈伸させながら電解試験を実施しても、破断することなくメチレンブルーを脱色する様子が確認できた (図 5 右)。

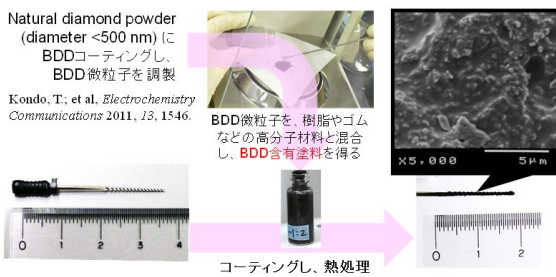


図 4. BDD 粉末含有塗料の調製法と、それを針状基材に塗布して作製した BDD 電極表面の SEM 像

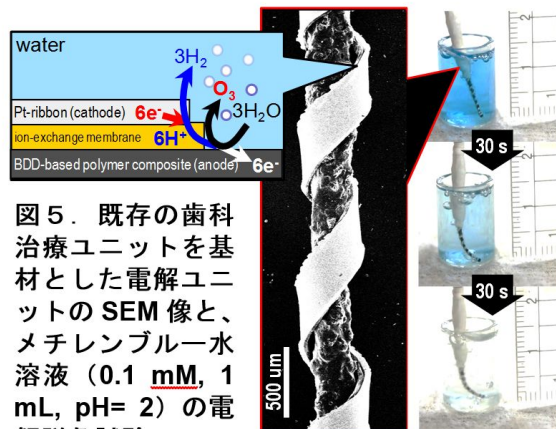


図 5. 既存の歯科治療ユニットを基材とした電解ユニットの SEM 像と、メチレンブルー水溶液 (0.1 mM, 1 mL, pH= 2) の電解脱色試験

(3) 歯科治療への応用可能性試験

歯周病菌 *Porphyromonas gingivalis* (*P. gingivalis*) を培養した牛歯根管を用意し、このユニットの殺菌性能を以下のように評価した。根管を洗浄後、0.05 - 0.1 mL のリン酸緩衝生理食塩水 (Phosphate buffered saline, PBS) を注入した。電解ユニットを挿入して所定時間電解後、*P. gingivalis* の生存率を、培養法と走査電子顕微鏡 (SEM) 観察から評価した。比較として、1% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液処理 (従来法) および PBS 洗浄のみ (blank) の場合も評価した。また、根管細菌 *Enterococcus faecalis* (*E. faecalis*) を培養した人歯根管を用意し、同様の試験を実施した。

4. 研究成果

(1) 牛歯での性能評価試験

培養法による評価結果を図 6 に、SEM 像を図 7 に、それぞれ示す。図 6 に示した通り、120 秒の PBS 洗浄のみではほとんどの細菌が生存していたが、1% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液処理 (従来法) と電解ユニットによる処理は、どちらも 120 秒で生存率が 1% 程度まで下がっていた。図 7 に示した SEM 像においても、象牙細管を覆いつくすように付着していた *P. gingivalis* が、1% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液処理と電解ユニットによる処理によって、短時間で分解あるいは除去されていく様子が見られた。

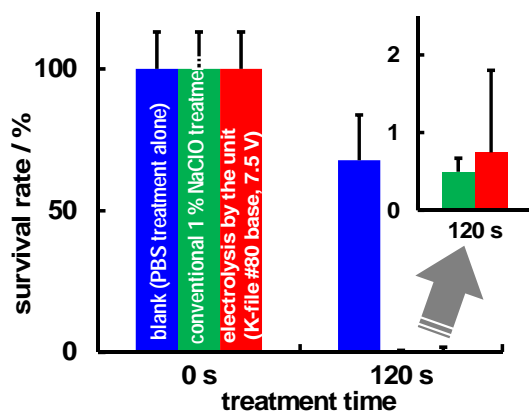


図 6. 牛歯根管中の *P. gingivalis* の処理前後の生存率の変化

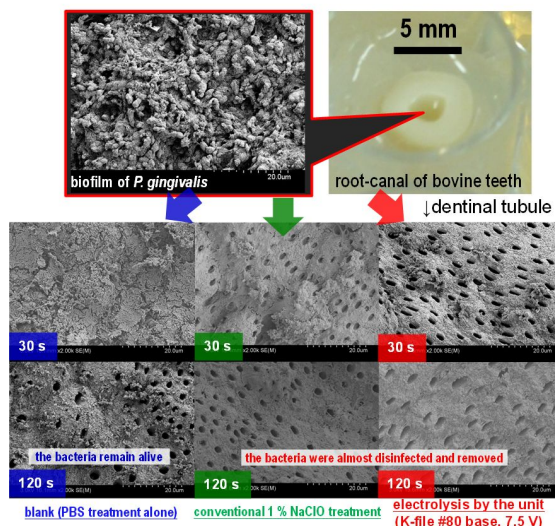


図 7. 牛歯根管中の *P. gingivalis* の処理前後の SEM 像の変化

(2) 人歯での性能評価試験

SEM 像を図 8 に示す。牛歯の場合と同様、象牙細管を覆いつくすように付着していた *E. faecalis* は、1% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液処理と電解ユニットによる処理によって、短時間で分解あるいは除去された。ただ、興味深いことに、従来法である 1% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液処理の場合、象牙質が脱灰し、コラーゲン組織が露出してしまっているのに対し、電解ユニットによる処理では、

それが見られなかった。これは、処理中に象牙質に接触している活性種の濃度の差によるものと考えられた。つまり、この電解ユニットは、従来法に比較して、より局所的に高濃度の活性種を生成できるため、今後、より効果的な歯科医療の実現にむけた応用展開が期待できる。

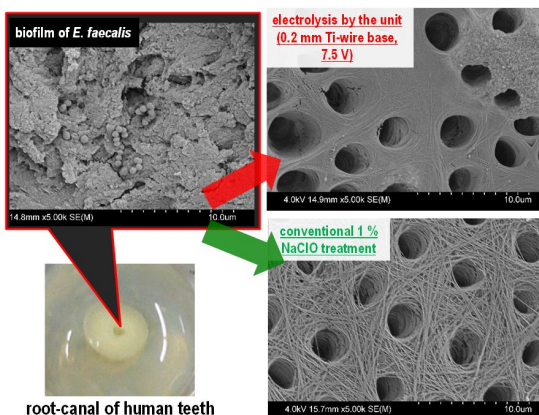


図8 . 人歯根管中の *E. faecalis* の処理前後のSEM像の変化

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4件)

Ochiai, T.; Tago, S.; Hayashi, M.; Hirota, K.; Kondo, T.; Satomura, K.; Fujishima, A., Boron-doped diamond powder (BDDP)-based polymer composites for dental treatment using flexible pinpoint electrolysis unit. *Electrochemistry Communications* **2016**, *68*, 49-53, 査読有, オープンアクセス
DOI: 10.1016/j.elecom.2016.04.011
落合剛; 藤嶋昭, ダイヤモンド電極の歯科治療への応用, *NEW DIAMOND* **2015**, *31*, 26-28, 査読有
<http://www.jndf.org/katsudo/kaishi/backnumber/317-kaishi-117.html>

Ochiai, T., Environmental and Medical Applications of TiO₂ Photocatalysts and Boron-doped Diamond Electrodes. *Electrochemistry* **2014**, *82*, 720-725, 査読有, オープンアクセス
DOI: 10.5796/electrochemistry.82.720

[学会発表](計11件)

“Effective Design for Environmental and Medical Application of TiO₂ Photocatalysts and Boron-doped Diamond Electrodes” T. Ochiai, A. Fujishima, 2016 the International Symposium on Energy and Environmental Photocatalytic Materials (EPEM 2), 2016.04.03, Wuhan, P.R. China

“Conductive Diamond-powder/Polymer Composites for Electrochemical Disinfection

of Root-canal” T. Ochiai, M. Hayashi, S. Tago, K. Hirota, T. Kondo, K. Satomura, A. Fujishima, 2016 AADR/CADR Annual Meeting, 2016.03.18, Convention center, Los Angeles, USA

“Flexible Pinpoint Electrolysis Unit by Using of Boron-doped Diamond Powder (BDDP) Based Polymer Composites for Dental Treatments” T. Ochiai, M. Hayashi, S. Tago, K. Hirota, T. Kondo, K. Satomura, A. Fujishima, 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2015.10.06, Taipei International Convention Center, Taipei, Taiwan

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計2件)

名称: Coating material for use in electrode formation which contains electrically conductive diamond powder, electrode, and dental therapy tool

発明者: Fujishima, A.; Ochiai, T.; Tago, S.; Kondo, T.; Satomura, K.; Hirota, K

権利者: 同上

種類: 特許

番号: WO2016/017694 A1

出願年月日: 2015.07.29

国内外の別: 国外

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

ResearchGate

https://www.researchgate.net/profile/Tsuyoshi_Ochiai

KAST「光触媒」グループ紹介ページ

http://www.newkast.or.jp/innovation/labo/fujishima_project.html

6 . 研究組織

(1)研究代表者

落合 剛 (OCHIAI, Tsuyoshi)

公益財団法人神奈川科学技術アカデミー・実用化実証事業光触媒グループ・サブリーダー

研究者番号: 60514114