

可視光応答型光触媒 TiO_2 による 抗菌歯科インプラント表面の創製

[1] 組織

代表者：古泉 隆佑

(東北大学大学院工学研究科)

対応者：小笠原 康悦

(東北大学加齢医学研究所)

分担者：

成島 尚之 (東北大学大学院工学研究科)

上田 恭介 (東北大学大学院工学研究科)

研究費：物件費 13 万円，旅費 0 円

[2] 研究経過

チタン製歯科用インプラントの感染症であるインプラント周囲炎は、インプラント表面への細菌付着が原因で発症する。感染症の予防・治療のためにはインプラント表面の抗菌機能化が必要となる。

酸化チタン (TiO_2) は紫外光 (UV) 照射下において光触媒活性を示し、水や酸素との反応によりラジカルを生成する。このラジカルは高い酸化力を有することから、細菌を酸化分解し、不活化させることが知られている。したがって、インプラント表面への TiO_2 コーティングは感染症予防・治療に有効であると考えられる。しかし、UV は生体為害性を有していることから、人体に無害な可視光で光触媒活性を発現させる必要がある。 TiO_2 の可視光応答化手法として、 TiO_2 中への軽元素 (炭素、窒素) の導入が知られている。

我々はこれまで、窒素ガスを用いた二段階熱酸化プロセスにより、チタン表面への炭素・窒素含有 TiO_2 コーティングの作製に成功した。さらに、この TiO_2 が 15 分の可視光照射下において、90%以上の大腸菌を死滅させることを明らかにしてきた。しかし、JIS R 1752 においては抗菌性発現の定義として 99%以上の細菌死滅が要求されていることから、より高い光触媒活性 (抗菌性) を示す TiO_2 膜を作製する必要がある。一方、インプラント応用の観点から口腔内環境を模擬した抗菌性評価が必要となる。さらに患者負担軽減の観点から、短時間照射下における抗菌性発現が必要である。短時間での抗菌性発現には TiO_2 への照射強度を上げる必要があるが、従来の試験系では菌液の乾燥

が生じる。そこで、菌液が乾燥しないように温度制御の着想に至った。

本研究では、二段階熱酸化条件制御およびスパッタによる高い抗菌性を示す TiO_2 膜の探索に加え、可視光照射条件 (試料温度、時間、照射強度) が抗菌性に及ぼす影響の調査を目的として研究を遂行した。

古泉を中心として、成島、上田は TiO_2 コーティング膜作製プロセスの検討を行った。抗菌性試験方法確立に向けた可視光照射条件の設定および抗菌性評価は古泉が加齢医学研究所小笠原教授の指導のもと、1週間に2回程度の実験を遂行した。これに加えて、2週間に1回程度打ち合わせを行った。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

TiO_2 膜の作製においては、二段階熱酸化プロセスに用いる窒素ガスの分圧を変えることで、チタン基板上に炭素・窒素含有 TiO_2 を作製できた。いずれの試料でも、可視光照射下において抗菌性を発現することを確認した。しかし、作製した試料間での抗菌性に違いが見られなかったために、 TiO_2 中の炭素および窒素の存在状態の詳細な制御が必要であることが示唆された。そこで、組成制御性に優れる反応性スパッタ法を用いて SiO_2 基板上に窒素含有 TiO_2 膜を作製した。成膜条件と膜厚や相の関係を明らかにできた。加えて、 TiO_2 中の窒素の存在状態を変化させることに成功した。今後は、窒素の存在状態と光触媒活性の関係を明らかにし、光触媒活性に優れる TiO_2 膜作製プロセスを確立する。

高強度可視光照射による抗菌性評価方法の確立にあたって、図1に示す温度調整器を用いた試験法を考案した。照射強度の上昇に伴う菌液の乾燥が懸念される。そこでまずは純水を用いて、照射強度および試料温度と純水乾燥までの時間の関係を調査した。可視光照射強度の増加および試料温度の上昇により、純水が乾燥するまでの時間が短くなった。照射強度の増加によっても試料表面温度が上昇することも分かった。これらの知見をもとに、菌液が乾燥しない照射条件を設定し、抗菌性を評価した。試料温度の上昇または照射時間の増加とともに抗菌性は増加した。抗菌性に影響

を与える因子として、光触媒の温度依存性および細菌感受性の温度依存性が示唆された。今後は光触媒の温度依存性のみを評価できる試験系を確立し、抗菌性の温度依存性について調査・検討する。

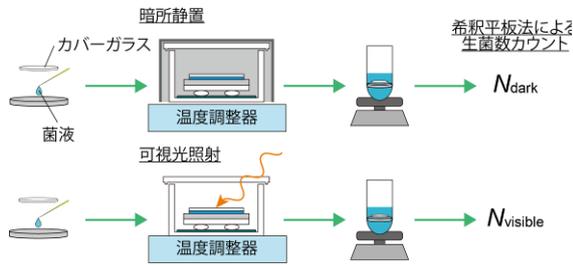


図1 可視光照射条件を制御した抗菌性試験法

(3-2) 波及効果と発展性など

本共同研究により、高い抗菌性を示す可視光応答型光触媒活性 TiO₂ 膜の開発が促進した。TiO₂ の光触媒活性は、細菌だけでなくウイルスを死滅させる能力を有することが知られている。本年度は本共同研究に加え、コロナウイルスの不活化評価法の確立（採択番号 71）も並行して研究を進めた。本研究は、抗菌・抗ウイルス表面の確立により人々が感染症の不安を抱くことのない社会へ貢献するものである。

次年度はコロナウイルス不活化評価法の確立に注力し、研究をさらに促進する。

[4] 成果資料

学術雑誌等に発表した論文

(1) **R. Koizumi**, K. Ueda, K. Ito, K. Ogasawara, H. Kanetaka, T. Mokudai, T. Narushima: “Visible-light-induced antibacterial activity of carbon and nitrogen co-doped rutile TiO₂ films,” *Thin Solid Films* (IF: 2.358) ～投稿中

(2) T. Ueda, **R. Koizumi**, K. Ueda, K. Ito, K. Ogasawara, H. Kanetaka, T. Narushima: “Antibacterial properties of TiO₂ layers formed by Au-sputtering and thermal oxidation of titanium under visible light,” *Mater. Trans.*, 64 (2023) 155–164. (IF: 1.389)

国際会議における発表

(3) K. Ueda, **R. Koizumi**, T. Ueda, N. Sato, K. Ito, K. Ogasawara, T. Narushima: “Formation of visible-light-responsive TiO₂ layers on practical dental titanium alloys by two-step thermal oxidation and their antibacterial properties,” 2022 Hawaii - Joint symposium - The Society for Biomaterials (US

and the Japanese Society for Biomaterials, Hawaii, Jan. 8-10, 2022 (口頭発表)

(4) **R. Koizumi**, K. Ueda, K. Ito, K. Ogasawara, T. Narushima: “Fabrication of carbon-doped TiO₂ layers via Ti oxidation and evaluation of their antibacterial activity,” *World Titanium Conference 2023, Edinburgh, June 12-16, 2023* (Accepted, ポスター発表予定)

国内会議における発表

(5) **古泉隆佑**, 上田恭介, 伊藤甲雄, 小笠原康悦, 成島尚之: “二段階法により作製した TiO₂ 膜の構造および光触媒活性に及ぼす酸化処理条件の影響,” 日本金属学会 2022 年春期第 170 回講演大会, 講演番号 357, オンライン開催, 2022 年 3 月 15-17 日 (発表 15 日) . (口頭発表)

(6) **古泉隆佑**, 上田恭介, 伊藤甲雄, 小笠原康悦, 成島尚之: “光触媒活性 TiO₂ 膜の抗菌性に及ぼす可視光照射条件の影響,” 日本金属学会 2022 年秋期第 171 回講演大会, 講演番号 377, 福岡工業大学, 2022 年 9 月 20-23 日 (発表 21 日) .