

金属イオン修飾による二酸化チタン光触媒の 可視光応答性付与と歯科応用のための基礎研究

(Visible Light Responsibility of Titanium Dioxide Photocatalyst
by Metal Ion Decoration and Basic Research into Its Dental Application)

学位論文内容の要旨

緒 言

近年、二酸化チタン(TiO_2)光触媒に関する研究が盛んになり、応用もされている。光触媒作用を励起する TiO_2 は、アナターゼ型で、波長 380nm 以下の紫外光を吸収することにより、電子が価電子帯から伝導帯に移動して電子・正孔対が形成され、各種の活性酸素を生成し、これらが表面に吸着しているほとんどの有機物を酸化分解する触媒作用を示す。医療分野では、現在のところ手術室のタイル、病室の壁紙など直接患者には接触しない状態で主に抗菌作用を期待して用いられている。これらは、従来の紫外光による TiO_2 光触媒作用を利用したものであり、医学の分野では紫外光は人体に対して為害性を惹起するため、患者への臨床応用は困難であった。この問題を解決するために、本研究では TiO_2 表面を修飾し金属を析出させることで可視光応答性を付与し、メチレンブルー色素分解試験でその最適処理条件を調べた。さらに、*Streptococcus mutans* を使用した抗菌試験と、抜去歯を用いた漂白試験を行い、臨床応用への可能性を探索した。

実験方法

実験 1 色素分解実験

TiO_2 粉末として、粒径 $0.3\mu\text{m}$ および同 6nm のアナターゼ型 TiO_2 を使用し、粉末 1.0g に対して、原子吸光分析用金属標準液 (Cu, Ag, Au, Pd, Pt) を適宜希釈して加え、光析出法によりイオン修飾 TiO_2 試料を作製した。触媒能は色素分解能から評価した。各試料をメチレンブルー水溶液に加え、可視光を多目的重合器(波長 400~600nm)により照射した。色素分解能は、可視光照射開始から 15 分ごとに吸光度を測定し、吸光度変化率から評価した。

実験2 抗菌実験

細菌はS.mutansをBHI培地に接種して用いた。TiO₂コーティング液を作製し、ガラス板にTiO₂薄膜をディップコーティングした。実験1と同様にTiO₂の薄膜にイオン析出法により金属イオンを反応させた。S.mutansの生菌数を調整し、菌液を作製した。これを抗菌試験片のガラス板の上に滴下し、歯科用可視光線照射器(波長400～520nm)により、光照射を行った。光照射開始後15分ごとに試料上の菌液を採取しBHI寒天培地に接種、培養した後、コロニー数を計測し生残菌数の比率(%)を求めた。

実験3 歯牙漂白試験

可及的に付着物を除去したヒト抜去歯牙を用いた。歯牙を着色用水溶液中に浸漬し、着色モデルとした。実験1の方法により作製した粒径0.3 μm Ag修飾 TiO₂粉末、Ag/TiO₂量比30(μg/g)を使用し、歯科用可視光線照射器で光照射を20分行い漂白を完了とした。歯牙漂白前後の状態をデジタルカメラにて記録しAdobe Photoshop上でL*a*b*表色系によりL*,a*,b*値それぞれの平均値を求めた。この値から漂白前後の色差を算出し、漂白の評価を行った。

結 果

1. 光触媒能の最適化処理

メチレンブルー色素液を用いた色素分解試験から光触媒能を最適に発揮する条件を求めた、

1) 紫外光析出時間依存性

TiO₂表面に金属を光析出させる紫外光照射時間による触媒能の変化は、0.5 時間以上では光析出時間に依存しないことがわかった。

2) Ag/TiO₂ 量依存性

TiO₂粉末量に対してAg イオン溶液濃度が一定の場合は、Ag イオン溶液量に依存して触媒能が変化する。すなわち、光触媒能は処理溶液濃度ではなく、溶液中の全イオン量に依存することがわかった。光触媒能の処理条件依存性は、Ag/TiO₂ 量比(μg/g)で統一的に表すことができた。

3) 粒径と金属イオン量依存性 (最適量比)

粒径の違いによる触媒能を粒径 6nm と 0.3 μm で比較すると粒径の 6nm の方が約 2.5 倍優れた触媒能を示した。これは粒径が 6nm の方が表面積が大きくなるので吸着能が良くなるためであると考えられる。粒径 0.3 μm では TiO₂ 表面を修飾する際の金属イオン量は 30 μg Ag/0.3 μm TiO₂ が最も触媒能が優れていた。

4) 金属イオン種依存性

TiO₂ 表面を修飾する際の金属イオンの種類による触媒能の違いを調べた。Cu,Ag,Pd,Au,Pt の金属イオンにおいては、Ag イオンで修飾した場合が最も優れてお

り他の4種についてはほとんど変わらなかった。この場合、粒径 $0.3\mu\text{m}$ の TiO_2 粉末に対する本研究の最適処理条件は Ag/TiO_2 比 $30\mu\text{g/g}$ 、光析出時間 0.5 時間で得られた。さらに触媒を起こす際に効率をより良くする目的で、3%の過酸化水素水を添加した。過酸化水素水自体は分解して活性酸素種を生じるため、 Ag 修飾 TiO_2 の約 3 倍の触媒効率の相乗効果が認められた。

2. 抗菌試験

光を照射しない条件では Ag イオン修飾 TiO_2 コートガラス板は銀自体による若干の抗菌作用がみられた。可視光を照射すると生残菌率が 20%程度まで極端に低下した。

3. 歯牙漂白試験

L^* , a^* , b^* の各値から色差値を算出すると 16.3 となり数値的に十分な漂白効果が得られた。

考 察

TiO_2 光触媒は、T-24 細胞、HeLa 細胞などの悪性腫瘍細胞に有効との報告があるが、これらの報告では紫外光を使用しており、その為害性から臨床応用には適当ではない。可視光応答性の光触媒であれば生体に対して安全であり、臨床応用への可能性も考えられる。今回行った実験では、現在歯科臨床で実際に使用されている可視光照射器を用いて抗菌試験および漂白試験を行い、比較的短時間で十分な効果が得られることが示された。本研究で用いた Ag イオン修飾 TiO_2 は TiO_2 の励起した電子を利用して Ag イオンを TiO_2 表面に付着させたものであり、通常の条件では口腔内で使用が可能と考えられる。

結 論

1. 従来、紫外光が必須で臨床応用には不適當であった TiO_2 光触媒に対して表面を金属 (Cu , Ag)イオンで修飾することにより、可視光応答性を付与することができた。
2. イオン修飾のための光析出処理は0.5時間以内で完了し、光触媒能は金属イオン/ TiO_2 量比に依存した。 Ag イオンの場合、 $0.3\mu\text{m}$ の TiO_2 粉末に対して最適イオン量比(Ag/TiO_2)は $30(\mu\text{g/g})$ であった。
3. 金属イオン種(Ag , Cu , Pt , Au , Pd)の中では Ag が最も色素分解能および抗菌作用が優れており、その他の4種にはほとんど差がみられなかった。
4. ザルゲル法で作製した TiO_2 コーティングガラス板を用いた抗菌試験では、未修飾ではほぼ0%に対し80%以上の抗菌効果を示した。
5. 最適処理した TiO_2 粉末を用いた歯牙漂白試験で視覚的、数値的に十分な効果が確認できた。
6. 金属イオン修飾により TiO_2 への可視光応答性の付与と触媒効率の増大が確認され、抗菌作用、歯牙漂白等の歯科臨床への応用の可能性が示唆された。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 戸 塚 靖 則

副 査 教 授 亘 理 文 夫

副 査 教 授 佐 野 英 彦

学 位 論 文 題 名

金属イオン修飾による二酸化チタン光触媒の 可視光応答性付与と歯科応用のための基礎研究

(Visible Light Responsibility of Titanium Dioxide Photocatalyst
by Metal Ion Decoration and Basic Research into Its Dental Application)

審査は、審査員全員出席の下に、申請者に対して提出論文とそれに関連した学科目について口頭試問により行われた。審査論文の概要は、以下の通りである。

本研究は、二酸化チタン(TiO_2)光触媒作用の臨床応用への可能性を検索するため、 TiO_2 表面を修飾し、金属を析出させることで可視光応答性を付与し、抗菌試験と漂白試験を行ったものである。

まず、メチレンブルー色素分解試験でその最適処理条件を調べた。 TiO_2 粉末として、粒径 $0.3\mu\text{m}$ および同 6nm のアナターゼ型 TiO_2 を使用し、粉末 1.0g に対して原子吸光分析用金属標準液($\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}, \text{Pt}$)を適宜希釈して加え、光析出法によりイオン修飾 TiO_2 試料を作製した。触媒能は色素分解能から評価した。各試料をメチレンブルー水溶液に加え、可視光を多目的重合器(波長 $400\sim 600\text{nm}$)により照射した。色素分解能は、可視光照射開始から15分ごとに吸光度を測定し、吸光度変化率から算出した。抗菌実験には $S. mutans$ をBHI培地に接種して用いた。 TiO_2 コーティング液を作製し、ガラス板に TiO_2 薄膜をディップコーティングした。実験1と同様に TiO_2 薄膜にイオン析出法により金属イオンを反応させた。 $S. mutans$ の生菌数を調整し、菌液を作製した。これを抗菌試験片のガラス板の上に滴下し、歯科用可視光線照射器(波長 $400\sim 520\text{nm}$)により、光照射を行った。光照射開始後15分ごとに試料上の菌液を採取しBHI寒天培地に接種、培養した後、コロニー数を計測し生残菌数の比率(%)を求めた。歯牙漂白試験には、可及的に付着物を除去したヒト抜去歯牙を用いた。歯牙を着色用水溶液中に浸漬し、着色モデルとした。実験1の方法により作製した粒径 $0.3\mu\text{m}$ Ag修飾 TiO_2 粉末、Ag/ TiO_2 量比 $30(\mu\text{g/g})$ を使用し、歯科用可視光線照射器で光照射を20分行い漂白を完了とした。歯牙漂白前後の状態をデジタルカメラにて記録しAdobe Photoshop上で $L^*a^*b^*$ 表色系により L^*, a^*, b^* 値それぞれの平均値を求めた。この値から漂白前後の色差を算出し、漂白の評価を行った。

TiO_2 表面に金属を光析出させる紫外光照射時間による触媒能の変化は、0.5時間以上では光析出時間に依存しなかった。Ag/ TiO_2 量依存性は、 TiO_2 粉末量に対してAgイオン溶液濃度が一定の場合は、Agイオン溶液量に依存して触媒能が変化した。すなわち、光触媒能は処理溶液濃度ではなく、溶液中の全イオン量に依存すること

が明らかとなった。光触媒能の処理条件依存性は、Ag/TiO₂量比($\mu\text{g/g}$)で統一的に表すことができた。粒径の違いによる触媒能を粒径6nmと0.3 μm と比較すると、粒径の6nmの方が約2.5倍優れた触媒能を示した。これは粒径が6nmの方が表面積が大きいことから吸着能が良くなるためであると考えられた。粒径0.3 μm では、TiO₂表面を修飾する際の金属イオン量は30 μg Ag/0.3 μm TiO₂が最も優れた触媒能を示した。TiO₂表面を修飾する際の金属イオンの種類による触媒能の違いをみると、Cu, Ag, Pd, Au, Ptの金属イオンの中では、Agイオンで修飾した場合が最も優れており、他の4種についてはほとんど差はなかった。粒径0.3 μm のTiO₂粉末に対する本研究の最適処理条件は、Ag/TiO₂比30 $\mu\text{g/g}$ 、光析出時間0.5時間で得られた。さらに触媒を起こす際の効率をより良くする目的で、3%の過酸化水素水の添加を試みた。過酸化水素水自体は分解して活性酸素種を生じるため、触媒効率でAg修飾TiO₂の約3倍の相乗効果が認められた。

ゾル-ゲル法で作製したTiO₂コーティングガラス板を用いた抗菌試験で、未修飾のものでは抗菌効果がほぼ0%であったのに対し、Agイオン修飾TiO₂コートガラス板に光を照射した場合には80%以上の抗菌効果が得られた。なお、光を照射しない条件でもAgイオン修飾TiO₂コートガラス板は銀自体による若干の抗菌作用を示した。歯牙漂白試験においては、L*、a*、b*の各値から色差値を算出すると16.3となり、数値的にみて十分な漂白効果が得られた。

これらの結果は、金属イオン修飾によりTiO₂に可視光応答性を付与しうること、ならびに付与されたTiO₂の光触媒は抗菌作用や漂白作用などを有しており、歯科臨床への応用が可能であることを示している。なお、本研究で用いたAgイオン修飾TiO₂はTiO₂の励起した電子を利用してAgイオンをTiO₂表面に付着させたものであり、通常の条件で口腔内での使用が可能である。

論文の審査にあたって、論文申請者による研究の要旨の説明後、本研究ならびに関連する研究について質問が行われた。いずれの質問についても、論文申請者から明快な回答が得られ、また将来の研究の方向性についても具体的に示された。本研究は、金属イオン修飾によりTiO₂に可視光応答性を付与しうることを確認し、歯科臨床に応用可能であることを明らかにした点が高く評価された。本研究の業績は、口腔外科の分野はもとより、関連領域にも寄与するところ大であり、博士(歯学)の学位授与に値するものと認められた。