

# 博士学位論文審査要旨

2020年1月28日

論文題目: Synthesis and physicochemical evaluation of metal oxide powders which reveal antibacterial activity under dark conditions

(暗所抗菌性を有する金属酸化物の合成と物理化学的特性評価)

学位申請者: NGUYEN PHUONG THI MINH

審査委員:

主査: 理工学研究科 教授 廣田 健

副査: 理工学研究科 教授 水谷 義

副査: 理工学研究科 教授 加藤 将樹

要 旨:

本論文第1章では、抗菌性を示す多くの物質の中で金属酸化物の酸化亜鉛 ZnO と酸化チタン TiO<sub>2</sub> の物理化学的特性や結晶構造、バンド構造等の観点から抗菌性発現の起因となる活性酸素 (Reactive Oxygen Species: ROS) の4種類、OH (Hydroxyl radical), <sup>1</sup>O<sub>2</sub> (Singlet oxygen), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Hydrogen peroxide), O<sub>2</sub><sup>-</sup> (Superoxide radical) を紹介している。第2章では遮光下で強力な抗菌性を示す ZnO 粉体の調製について、水熱処理と再酸化熱処理条件、ボールミル粉砕した粉体の特性評価および、抗菌特性および抗菌メカニズムについて詳細に検討し、水熱処理は、濃度 3 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液中で 170°C で 7 h、再酸化処理は、大気中 600°C 1 h、遊星ボールミルでは、直径 2.0 mm の ZrO<sub>2</sub> ボールを用い、60 min 粉砕した粉体が良い特性を与えることを示している。第3章では市販の ZnO 粉体と第2章で調製した抗菌性 ZnO の物理化学的特性と暗所抗菌特性を比較検討し、ZnO 粉体の結晶格子間に導入された Zn イオン量と ROS 生成量の関係を論じている。第4章では暗所抗菌性 ZnO 粉体の応用面を考えて、ZnO への Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, および Al<sup>3+</sup> の添加固溶体生成を試み、また ZnO を顆粒体にして水に対する溶解特性の改善を報告し、ROS を利用した遮光下でのアセトアルデヒドの分解を示している。第5章では、抗菌性を得るには光の照射が必要とされてきた酸化チタンにおいて、低温相であるアナターゼ TiO<sub>2</sub> に、Ti の価数(4+)とイオン半径 (0.0605 nm) が大幅に異なるカリウム K<sup>+</sup>(1+, 0.138 nm)とリン P<sup>5+</sup>(5+, 0.038 nm)を 1:3 および 1:4 の原子比で同時添加固溶させ、酸素中で熱処理すると従来の暗所抗菌性 ZnO の 100 倍以上の ROS を生成する TiO<sub>2</sub> の合成とその物理化学的特性を報告している。これらの内容は国際会議 (MS&T19) や国内会議 (粉体粉末冶金協会, セラミックス基礎科学討論会等) で講演発表され、また論文3件が採択され、また1報が投稿済みである。よって本論文は博士 (工学) (同志社大学) の学位として十分な価値を有するものである。

## 総合試験結果の要旨

2020年1月28日

論文題目： Synthesis and physicochemical evaluation of metal oxide powders which reveal antibacterial activity under dark conditions

(暗所抗菌性を有する金属酸化物の合成と物理化学的特性評価)

学位申請者： NGUYEN PHUONG THI MINH

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 廣田 健

副査： 理工学研究科 教授 水谷 義

副査： 理工学研究科 教授 加藤 将樹

要 旨：

本論文提出者は、理工学研究科博士課程（後期）に在学中である。本論文の主たる内容は、*Journal of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 65 [6] 316-324 (2018), *Journal of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 66 [9] 434-441 (2019), *The Harris Sci. Rev. Doshisha Univ.*, 60 [2] 63-71 (2019) に掲載され、また、*Materials Research Bulletin* に投稿され、十分高い評価を受けている。2020年1月25日午後2時から約1時間半にわたり学術講演会が開催され、種々の質疑・討論が行われたが、提出者の説明によって十分な理解が得られた。講演会終了後、審査委員により学位論文に関係した諸問題に関して口頭試問を実施した結果、十分な学力が確認された。本論文提出者は、英語による学会講演発表や論文発表を行っており、十分な語学能力を有すると認められ、よって、総合試験の結果は合格であると認める。

## 博士學位論文要旨

論文題目： Synthesis and physicochemical evaluation of metal oxide powders which reveal antibacterial activity under dark conditions  
(暗所抗菌性を有する金属酸化物の合成と物理化学的特性評価)

氏名： NGUYEN PHUONG THI MINH  
要旨：

There are many current antibacterial materials are somehow effective and powerful tools to prevent infections in which inorganic metal oxides are being increasingly used for antimicrobial applications. The main advantages of using inorganic oxides when compared with organic antimicrobial agents are their stability, robustness, and long shelf life. The antimicrobial activity of nanoparticles has been studied with different pathogenic and nonpathogenic bacteria such as *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. Some of the inorganic oxides that have been tested for their antimicrobial activity are TiO<sub>2</sub>, ZnO, MgO, CaO, CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>O, and CeO<sub>2</sub>.

Among those, the antibacterial activity of ZnO has been studied largely with different pathogenic and nonpathogenic bacteria such as *S. aureus* and *E. coli*. To make better use of ZnO nanoparticles in food products and to assist in the development of powerful, but nontoxic, antimicrobial derivatives, it is necessary to understand the mechanism of action of ZnO nanoparticles against bacteria, but to date, the process underlying their antibacterial effect is not clear. Recently, TiO<sub>2</sub> nanoparticles (TiO<sub>2</sub> NPS) also have been attracting much attention due to their functional and physicochemical properties, such as, a white pigment and a personal skin care product (due to its brightness and high refractive index with high safety margin), and bactericidal agents (photocatalytic properties and its induced antimicrobial activity under UV radiation or visible light). Up to now, many papers and reviews concerning about toxicity mechanism have been published from the viewpoints of reactive oxygen species (ROS), that is hydroxyl radical ·OH and superoxide anion O<sub>2</sub><sup>-</sup> which are generated by hole-electron pairs in the valence and conduction bands of TiO<sub>2</sub>, respectively. Their toxicity mechanism has been explained by bio-cell wall damage and lipid peroxidation of membrane, and TiO<sub>2</sub> NP adherence to intercellular organelles and biological macro molecules. However, there have been no reports on anatase TiO<sub>2</sub> having microbial activity under dark conditions.

Both ZnO and TiO<sub>2</sub> have high potential as antibacterial agents which are able to apply in various fields. Although there are already many studies about these materials focusing on their antibacterial activity, they are still getting more attention from researchers due to their unclear mechanism under dark. There have been very few reports mentioning clearly about this. Besides, the effects of the preparation methods and their physicochemical properties to the antibacterial property of ZnO, TiO<sub>2</sub> and doped TiO<sub>2</sub> under dark also have not been well-characterized.

In the present study, synthesis and physicochemical evaluation of metal oxides which reveal antibacterial activity even in the dark conditions have been performed.