

トピックス

チタンの優れた生体適合性の原理を 表面電子バンド構造から解明 —高耐食性と適度な反応性の両立—

チタンおよびチタン合金の生体組織適合性は、金属材料の中で特に優れていることが、多くの研究および臨床成績から明らかになっており、医療機器の素材として多用されている。通常環境でチタン表面に自然に生成する不動態皮膜は、その優れた耐食性を生み出すだけでなく生体反応に影響するため、その反応性を支配する生体環境での電子バンド構造とバンドギャップエネルギーを、XPSと光電気化学応答解析によって明らかにした。ハanks溶液の場合、バンドギャップエネルギーは外層で2.9 eV、生理食塩水では外層で2.7 eVであり、n型半導体のアナターゼアルチルよりも、またジルコニウム、タンタル、ニオブといった耐食性の高い金属の不動態皮膜よ

りも小さいことが明らかになった。このような比較的小さいバンドギャップエネルギーがチタンの反応性を誘起し、高耐食性と両立することで、良好な生体適合性を生み出していると考えられる。

医療分野で最も使用されているチタン材料の優れた生体適合性は、生体反応を調べる膨大な研究が行われてきたが、生体適合性を支配する因子は材料表面にあることは自明であるにも拘わらず、これまで材料表面の視点からの研究は行われていなかった。本研究はこの点に着目し、材料表面の電子状態密度の視点から、生体適合性の原理を考えるとという新たなアプローチの方法を提案したという点で斬新である。チタンに限らず、生体擬似環境での不動態皮膜の電子バンド構造はほとんど研究されておらず、本研究はこの点でも、新たな視点を提案したものである。固体表面の生体反応の起点は、材料表面と生体組織との電子の授受であるため、本研究の手法によって、材料の生体反応を電子の授受に基づいて説明する道を拓くとともに、生体適合性を表面電子状態から統一的に理解する道を拓いた

ものと考えられる。本研究の成果は、Science and Technology of Advanced Materials誌(S-C. Kim, T. Hanawa, T. Manaka et al. Sci Technol Adv Mater 23: 322-331 (2022).)に掲載されている。

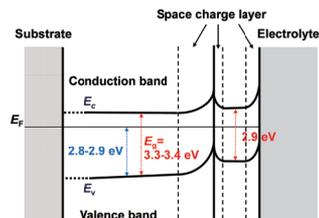


図 Hanks 溶液中でのチタン不動態皮膜のバンド構造 (上記掲載誌より転載) Open access

連絡先: 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 金属生体材料学分野
教授 堀 隆夫 E-mail: hanawa.met@tmd.ac.jp

[2022年6月27日]

鉄さびの主成分である α 型酸水酸化鉄(α -FeOOH)からなるCO₂還元固体触媒の開発

東京工業大学の前田和彦教授の研究グループは、鉄さびの主成分である α 型酸水酸化鉄(α -FeOOH)からなる固体触媒を開発し、CO₂からギ酸を高い選択率で得ることに成功した。

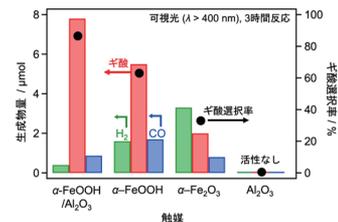
持続可能な社会の実現には、地球に無尽蔵に降り注ぐ光エネルギーを利用して、CO₂を有用な資源に変換する技術が重要である。資源的制約の観点から、地球上に豊富に存在する元素から構成され、再利用可能な固体の触媒が望ましい。それらを両立する材料の一つとして、鉄を含む固体触媒が注目されてきた。しかし、鉄をCO₂還元触媒の中核元素として利用する場合、主生成物として一酸化炭素を与える触媒が多く、水素ガスのキャリアとして注目されているギ酸を選択的に合成できるものは皆無であった。

本研究では、色素分子を可視光吸収中心として用い、Al₂O₃上に担持した α -FeOOH(α -FeOOH/Al₂O₃)を触媒として、CO₂の光還元反応を行った。図に示すように、比較

として用いた α -FeOOHと α -Fe₂O₃(α 型酸水酸化鉄)でも、ギ酸、一酸化炭素、水素の生成が確認されたが、ギ酸生成量及び選択率は共に α -FeOOH/Al₂O₃が最も優れていた。 α -FeOOHは、 α -Fe₂O₃と比べてCO₂吸着量が多く、高いCO₂交換選択率を与える要因であることがわかった。 α -FeOOHをAl₂O₃微粒子上に担持することで、CO₂吸着能力が増強されることも明らかになった。ギ酸生成反応に最適化されたこの触媒は、可視光エネルギーを利用して、常温常圧下で繰り返し使用することが可能で、80~90%の高い選択率でギ酸を得ることができた。

今回の研究成果は、地殻中の埋蔵量が豊富な鉄及びアルミニウムを適切に組み合わせることで、有用な資源物質を得る化学反応系の構築が可能になることを示した。今後は、異なる結晶構造をもつ鉄化合物の適用や異元素との複合化、触媒担体の最適化によって、触媒性能の飛躍的な向上が見込まれる。本成果は、ドイツ化学会誌「Angewandte Chemie International Edition」に掲載された

(D. An, S. Nishioka, S. Yasuda, T. Kanazawa, Y. Kamakura, T. Yokoi, S. Nozawa, K. Maeda, Angew. Chem., Int. Ed. 2022, 61 (26), e202204948. doi: 10.1002/anie.202204948).



東京工業大学 理学院 化学系
特任助教 西岡 駿太
Email: nishiokas.aa@m.titech.ac.jp
教授 前田 和彦
Email: maedak@chem.titech.ac.jp
〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1-NE-2

[2022年7月2日]

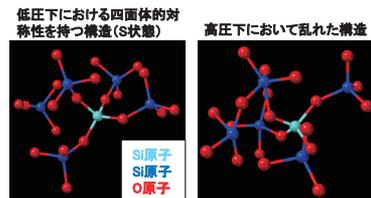
シリカガラスの圧力下における構造変化の その場放射光 X 線測定

シリカ(SiO₂)は地球に最もありふれた物質の一つです。我々の日常で利用するガラス材料から、地球内部におけるマグマなど、様々な科学・技術分野においてシリカ液体・シリカガラスの構造と特性の理解は重要視されています。特に、シリカ液体・シリカガラスは圧力下において異常な密度変化や圧縮率変化をすることが知られています。そのようなシリカの特異な物性のメカニズムを理解することは、物理学、地球科学、材料科学などの幅広い学術分野における重要課題です。これまでの理論研究により、シリカ液体中の四面体構造の存在と、圧力・温度によるその割合の変化がシリカの異常特性の構造的起源であることが提唱されてきました。しかし、その実験的な証拠は確認されていませんでした。

本研究では、大型放射光施設SPRING8のBL05XU、BL37XUビームラインにおいて、高強度の高エネルギー X 線を活用することに

より、高圧その場環境下において正確にシリカガラスの構造を測定する手法を開発しました。そして、実験結果を、逆モンテカルロ解析、分子動力学シミュレーションと組み合わせることで、高圧下におけるシリカガラスの構造情報を得ることに成功しました。1気圧から低圧下のシリカガラスの構造は、近接の4つのSi原子が四面体構造を成す構造をしており、5つ目に近いSi原子は第一層の4つのSi原子とは大きく離れた位置に存在しています(図)。この構造はシリカ液体の理論研究により報告されているS状態の構造と同じ構造です。一方、高圧下では、5つ目のSi原子が第一層の4つのSi原子と同じ位置まで接近し、四面体性が失われた乱れた構造をしています。シリカガラスは1気圧から低圧下では四面体性の高いS状態構造から主に成る一方、高圧下では四面体性が崩れ、S状態構造の割合が大きく低下することが、高圧下におけるシリカガラスの異常特性の構造的起源となっていると考えられます。

本研究成果は、Nature Communications誌(Kono et al., 2022, Nature Communications, 13, 2292. https://www.nature.com/articles/s41467-022-30028-w)に掲載されています。



愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター
河野義生
〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5
E-mail: kono.yoshio.rj@ehime-u.ac.jp

[2022年7月4日]