

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：12602

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K20426

研究課題名(和文)空間蛍光X線分析及びX線吸収微細構造による生体試料・材料の二次元・三次元分析

研究課題名(英文) Analysis of Biomaterials by Spatially Resolved X-ray Fluorescence and X-ray Absorption Fine Structure

研究代表者

和田 敬広 (WADA, Takahiro)

東京医科歯科大学・大学院医歯学総合研究科・助教

研究者番号：10632317

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：歯科医療においては人工材料による歯牙の形態・機能回復が必須であり、そこにはか
ならず生体と歯科材料の界面が存在する。強固で耐久性のある結合を得るためやその理解には界面の情報が極め
て重要である。しかし、従来の手法では破壊が伴いつつ原子・分子レベルでの分析に至っていない。本研究で
は、非破壊で物質の元素分布が分かる放射光蛍光X線分析及び特定原子の電子状態、周辺原子の種類、配位数、
結合距離が分かるX線吸収微細構造法を用いて二次元・三次元分析の手法を開発し、生体材料への応用を試み、
既存の構造が分かるデバイスでの実験により、デバイスの失活原因が分かり、応用可能な生体材料の評価を行っ
た。

研究成果の概要(英文)：In dental care, it is essential to restore the shape and function of the
tooth by artificial materials. There always exists interfaces. For examples, dental adhesive is used
to connect the dental material and tooth. Information of dentin - adhesive interface is extremely
important to obtain good durability and adhesive strength and their understanding. However,
conventional methods have some limitations, such as destructive. In this study, we combined two
nondestructive analysis methods, X-ray fluorescence method which shows the element distribution of
sample and X-ray absorption fine structure method which can recognize the electronic state of
specific atoms, the surrounding atoms, the bond coordination number, and the bond distance and
developed a method of spatially resolved analysis using micro X-ray beam. We tested it using micro
sensor with known structure. As results, we found the cause of sensor deactivation. Then, we tried
to apply it to biomaterials.

研究分野：歯科理工学

キーワード：歯科理工学 X線吸収微細構造 蛍光X線分析 歯科材料 生体材料 表面 界面 触媒

1. 研究開始当初の背景

歯科医療においては人工材料による歯牙の形態・機能回復が必須であり、そこにはかならず生体と歯科材料の界面が存在する。歯科材料には金属、セラミックス、ポリマーおよびそれらの複合材料などの様々な材料が用いられており、生体も口腔内だけに限っても多様である。これらの界面は多種多様複雑にわたる。例えば、接着材は歯質と界面を形成し、インプラントは新生骨と界面を形成している。両例ともに強固で耐久性のある結合を得るため、その理解には、界面の構成元素と化学状態、周囲構造及び元素間の結合状態など界面の情報が必要不可欠であり、界面の化学組成分析、元素分布分析、化学状態分析、構造分析が非常に重要である。

生体/歯科材料界面の情報を得る一般的な分析手法としては、化学組成分析はエネルギー分散形 X 線分光器 (EDS)、電子線マイクロアナライザ (EPMA) や誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) 及び誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS)、化学状態分析は、X 線光電子分光法 (XPS)、構造解析は、電子顕微鏡などが用いられている。しかしながら、これらの手法で界面の情報を得るためには物理的な切断・研削や化学的な溶解など加工処理が必要である。特に接着材のようなソフトマテリアルではこのような加工処理により試料そのものの損傷が激しいことが問題となることがある。つまり、本来の状態とは異なった界面を測定している危険性がある。

2. 研究の目的

物質に含まれる微量元素の種類・量がわかる分析手法として放射光蛍光 X 線分析 (SR-XRF) がある。また、特定原子の電子状態、周辺原子の種類、配位数、結合距離が分かる分析手法として X 線微細構造 (XAFS) がある。これらの分析手法は X 線のダメージはあるものの他の手法に比べ影響は小さく、非破壊な手法になる。これらを組み合わせ、さらに使用する X 線をマイクロビームに集光することにより、非破壊で二次元分析を行うことができる。また、共焦点型光学系を用いることで三次元分析も行うことが可能である。不均一な生体と歯科材料の界面への応用が可能なこれらの分析手法の構築を目的とし、歯質や材料間の界面に観察のための加工や処理を加えることなく、界面の元素組成・化学状態・微細構造の調査を試みる。

3. 研究の方法

(1) 既知の構造を持つデバイスでの二次元・三次元状態分析

二次元・三次元状態分析手法の構築において、すでに構造がわかったデバイス (図 2) での評価を行った。用いたデバイスは、都市ガス警報器用のセンサである。本センサは、電池

駆動式ガス警報器のために開発されたものであり、MEMS 技術により半導体式ガスセンサ (SnO_2) と触媒層 (Pt-SnO_2 , PdAl_2O_3 触媒) を積層させ、マイクロ化し、低消費電力で動く。 $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ 層の触媒の構造をマイクロビームで二次元分析及び三次元分析で元素分布・状態分析を行った。SR-XRF、XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構 (KEK)・フロンファクトリー (PF) にて行った。

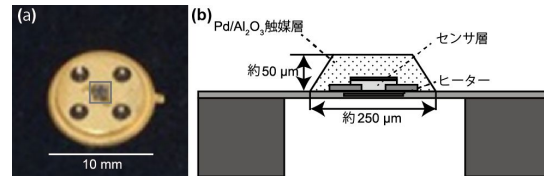


図 1 センサ写真(a)と拡大図(b)

(2) 充填用ガラスイオノマーセメント (GIC) の硬化機構

充填用に用いられる歯科材料のガラスイオノマーセメント (GIC) の硬化機構を陽イオン側から実験的に確かめるために塩化カルシウム溶液に浸漬させ、GIC に取り込まれた Ca の化学状態を XAFS 法で分析した。

(3) 繊維強化熱可塑性樹脂の衝撃試験結果及び分析

歯科治療領域でも製作される顔面用防具であるフェイスガード (FG) 用に繊維強化熱可塑性樹脂を FG のコア材として用いた場合の衝撃試験を行った。繊維強化熱可塑性樹脂は繊維と樹脂との界面の結合が非常に重要な材料の一つである。衝撃試験は重りを自由落下させ、その時の衝撃をロードセルセンサ、感圧フィルムで評価した (図 2)。

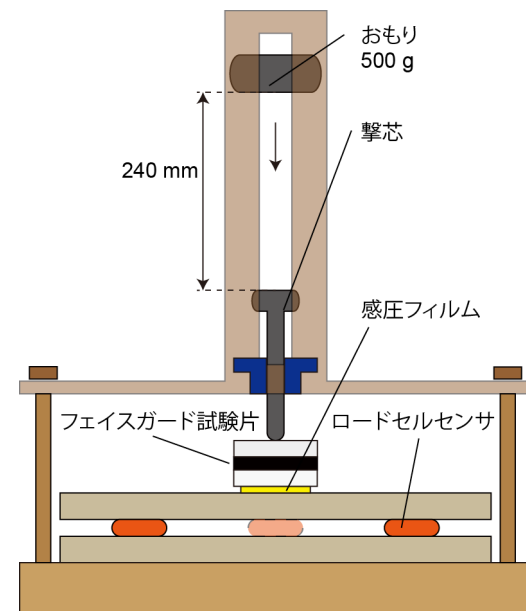


図 2 衝撃試験セットアップ

4. 研究成果

(1) 既知の構造を持つデバイスでの二次元・三次元状態分析

SR-XRF 及び XAFS の二次元、三次元分析の分析手法開発のため、形状が分かっているガスセンサで分析を行なった。そのための装置を図3に示す。ポリキャピラリーレンズ(図3(a))により、X線を半値幅 25 μm まで集光できることを確認した(図3(b))。集光したX線ビームを試料に照射し、試料を移動させることにより、二次元分析を行うことが可能である。また、検出器側にもポリキャピラリーを設置し、X線ビームの集光点とフォーカス点を一致させることで三次元分析が可能である。

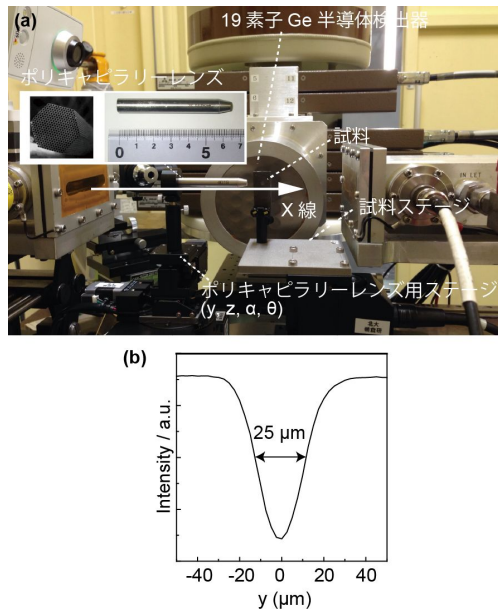


図3 実験セットアップの写真とポリキャピラリーレンズによる集光後のビーム半値幅

使用したガスセンサにはパラジウム酸化物触媒使用されているが、過酷な環境下では還元されて(図4)失活し、都市ガス(主成分:メタン)へのセンサ感度が低下することがわかった。また、還元状況には一つの触媒内でも分布が生じており、分布の原因はヒーターからの距離(温度分布)やガスとの接触と考えられた(図5)。

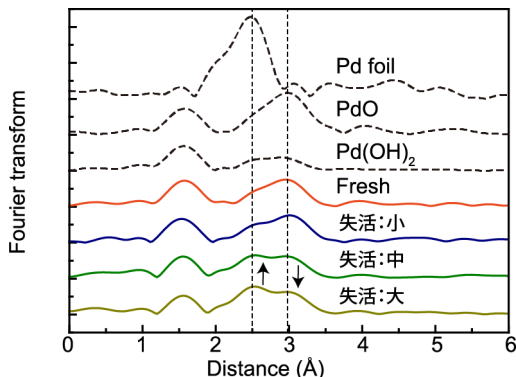


図4 失活によるスペクトルの変化

今後、本実験装置での測定で生体試料にも応用を増やしていく予定である。

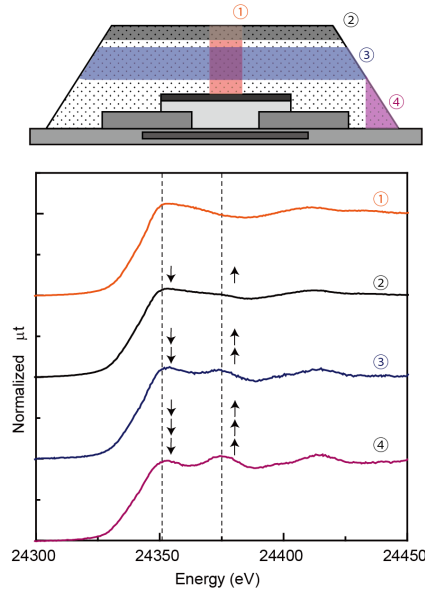


図5 場所によるスペクトルの変化

(2) 充填用グラスアイオノマーセメント(GIC)の硬化機構

XAFS法で塩化カルシウム溶液に浸漬させたGICのCa-K吸収端を測定したところ、ポリアクリル酸カルシウムと似たスペクトルが得られた。そのため、Ca-COO-ができていていると考えられる。この結果は赤外分光法の結果とも整合性がある。今後、二次元分布、作用させる塩化カルシウムの濃度による違い等多角的に分析する予定である。

(3) 繊維強化熱可塑性樹脂の衝撃試験結果及び分析

ガラス、カーボン繊維強化熱可塑性樹脂をFGのコア材として使用した場合(図6(a),(b))、臨床的に広く使用されている熱可塑性樹脂をコア材として用いた場合(図6(c),(d))よりも衝撃分散性が良くなることが分かった。一方、目視で熱可塑性樹脂表面に圧痕が見られたため、何度も同じ場所に衝撃が加わると衝撃分散能低下が懸念される。今後、繊維と樹脂のはがれ等を分析する予定である。

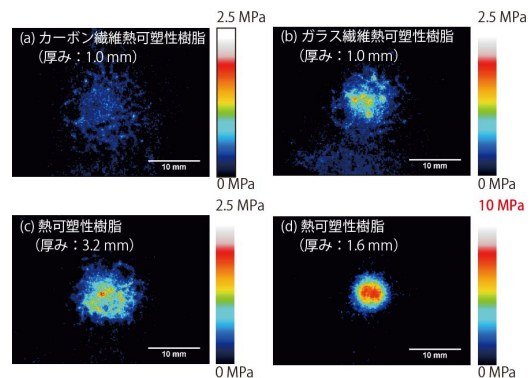


図6 衝撃試験による衝撃圧力分布の違い

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)

村田尚義, 和田敬広, 鈴木卓弥, 向井慎吾, 上原広充, 仁谷浩明, 丹羽尉博, 朝倉清高, In-situ 蛍光 XAFS を可能にする高温セルとガスセンサに用いる Pt-SnO₂ 薄膜触媒のその場観察, 査読有, 放射光, 30 (1) 巻, 2017, 21-26

<http://www.jsrr.jp/journal/30-1.html>

和田敬広, 中禮宏, 上野俊明, 宇尾基弘, FRP とエラストマーを用いた高衝撃吸収性フェイスガード, 査読有, 日歯理工誌, 35 (6) 巻, 2016, 325-328

http://www.kokuhoken.or.jp/publication/de_29.shtml

Takahiro Wada, Naoyoshi Murata, Hiromitsu Uehara, Takuya Suzuki, Hiroaki Nitani, Yasuhiro Niwa, Motohiro Uo, Kiyotaka Asakura, Degradation mechanism of a high-performance real micro gas sensor, as determined by spatially resolved XAFS, 査読有, Physical Chemistry Chemical Physics, 18, 2016, 7374 - 7380

DOI: 10.1039/c6cp00065g

和田敬広, 村田尚義, 上原広充, 鈴木卓弥, 仁谷浩明, 丹羽尉博, 宇尾基弘, 朝倉清高, 世界初電池駆動式ガス警報器に搭載された Pt-SnO₂, Pd/Al₂O₃ 触媒の XAFS 分析, 査読有, PF News, 33 (4), 2016, 13 - 19

http://pfwww.kek.jp/publications/pfnews/33_4/33_4.html

〔学会発表〕(計7件)

Takahiro Wada, Hiroshi Churei, Shintaro Fukasawa, Takahiro Shirako, Toshio Hongo, Toshiaki Ueno, Motohiro Uo, Analysis of shock absorption ability of a faceguard by incorporating a glass-fiber reinforced thermoplastic and space, International Dental Materials Congress 2016, 2016年11月4-6日

Takahiro Wada, Hiroshi Churei, Haruka Takayanagi, Mako Yokose, Shintaro Fukasawa, Takahiro Shirako, Naohiko Iwasaki, Toshiaki Ueno, Hidekazu Takahashi, Motohiro Uo, Development of a faceguard using a glass-fiber reinforced thermoplastic (GF RTP) and shock escape space, Symposium and poster session on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM), 2016年10

月17-18日

和田敬広, 中禮宏, 深沢慎太郎, 白子高大, 上野俊明, 宇尾基弘, 衝撃吸収構造をガラス繊維強化樹脂で強化したフェイスガードの衝撃吸収能評価, 第27回日本スポーツ歯科医学会 総会・学術大会, 2016年6月11-12日

Takahiro Wada, Naoyoshi Murata, Hiromitsu Uehara, Takuya Suzuki, Yasuhiro Niwa, Hiroaki Nitani, Motohiro Uo, Kiyotaka Asakura, Multi-points XAFS Analysis of the Pd/Al₂O₃ Catalyst Overlay in an Actual Degraded Micro Gas Sensor, PACIFICHEM2015, 2015年12月15-20日

Takahiro Wada, Naoyoshi Murata, Takuya Suzuki, Hiromitsu Uehara, Hiroaki Nitani, Yasuhiro Niwa, Motohiro Uo, Kiyotaka Asakura, μ -X-ray Absorption Fine Structure Analysis of Changes of Pd/Al₂O₃ catalyst in a Degradation Real μ -Gas Sensor, 1st International Symposium of Institute for Catalysis, 2015年10月13日-15日

和田敬広, 宇尾基弘, 微小部 XRF・XAFS の生物試料分析への応用と BL-15 への期待, PF 研究会, 2015年10月2日

Takahiro Wada, Naoyoshi Murata, Hiromitsu Uehara, Takuya Suzuki, Yasuhiro Niwa, Hiroaki Nitani, Motohiro Uo, Kiyotaka Asakura, μ -XAFS Investigation of a Real μ -Gas Sensor to Reveal the Origin of Methane Selectivity Degradation, XAFS16, 2015年8月23日-8月28日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 トピックス

PFでのXAFS測定による触媒開発が世界初の電池式ガス警報器の商品化へ

<http://www2.kek.jp/imss/news/2015/topics/0605gas-sens/index.html>

北海道大学 触媒化学研究センター (現: 触媒科学研究所) プレスリリース

バッテリー駆動ガスセンサーの開発に貢献
<http://www.cat.hokudai.ac.jp/achievements/achievements20150605.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

和田 敬広 (WADA, Takahiro)
東京医科歯科大学・大学院医歯学総合研究
科・助教
研究者番号：10632317

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし