

平成 30 年 4 月 28 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13624

研究課題名(和文) 二酸化ケイ素超薄膜に発現するリン酸カルシウム析出点の解明とその構築技術の確立

研究課題名(英文) Identifying and fabricating active sites for calcium phosphate nucleation on ultra-thin SiO₂ film on TiO₂ substrate

研究代表者

笹原 亮 (Sasahara, Akira)

神戸大学・理学研究科・学術研究員

研究者番号：40321905

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：TiO₂(110)単結晶基板を擬似体液に浸漬させ、リン酸カルシウム(CaP)の析出を精査した。超高真空中で作製したTiO₂(110)-(1×1)表面には、CaPは析出しなかった。吸着リン酸イオンの(2×1)周期配列とCaHPO₄結晶中のリン酸イオンの格子不整合が大きいためである。一方、大気中で加熱したTiO₂(110)表面は非晶質であり、さらにO₂中で加熱すると(1×1)構造になることを見出した。大気加熱表面ではCaPが生成したが、O₂中で加熱した表面ではCaPの生成が抑制された。結果は、TiO₂表面におけるCaPの析出が表面のナノ構造に依存し、加熱処理雰囲気で制御できることを示す。

研究成果の概要(英文)：The calcium phosphate (CP) formation on titanium dioxide (TiO₂) is the key process to control the performance of the Ti implants. The formation of CP in simulated body fluid (Hank's buffered salt solution, HBSS) was examined on the rutile TiO₂(110) surface. TiO₂(110)-(1×1) surfaces prepared in ultrahigh vacuum (UHV) was inert to the formation of CP. Phosphate ions are adsorbed on the (1×1) surface to form a monolayer with the (2×1) periodicity. The (2×1) periodicity does not match the arrangement of the phosphate ions in the dicalcium phosphate dihydrate (CaHPO₄·2H₂O). Whereas, CP was formed on TiO₂(110) surfaces annealed in air. When the air-annealed surface was subsequently annealed in O₂, the surface top layer transformed to amorphous to rutile structure. The O₂-annealed surface with the (1×1) structure was inert to the formation of the CP. The results demonstrated that the formation of CP on TiO₂ is sensitive to the surface nanostructures.

研究分野：表面科学

キーワード：リン酸カルシウム チタン インプラント 酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

Ti は、軽量で、高い耐食性、耐摩耗性、皮質骨に近いヤング率、生体骨との高い接合性（骨伝導性）を有する。そのため、人工関節のステム（柄）部や人工歯根の多くが Ti や Ti 合金等の Ti 材で製作されている¹。Ti 材は、二酸化チタン（TiO₂）自然酸化膜で被覆されている。Ti 材を体内に埋入すると TiO₂ 表面にアパタイト（水酸化リン酸カルシウム）が形成され、Ti 材はアパタイトを介して骨と接合する（図 1(a)）。

Ti インプラントの課題は、生体骨との接合速度を制御することである。Ti 材を人工関節や人工骨に用いる場合、生体骨と速やかに接合することが要求される。一般に、Ti インプラントと生体骨の接合には約 6 週間を要する。その間、患者はインプラントへの荷重を控える必要がある。この免荷期間には、患者は日常活動を制限される。そのため、免荷期間に筋力が低下し、長期リハビリが必要となる場合もある。一方、Ti 材を骨折部固定用のプレートに用いる場合には、プレートと生体骨の接合が抑制される必要がある。骨折部が治癒した後、ボルト留めをした固定プレートは生体骨から取り外すことが望ましい。固定プレートが生体骨に強く癒着すると、取り外す際に生体骨にダメージを与えてしまう。

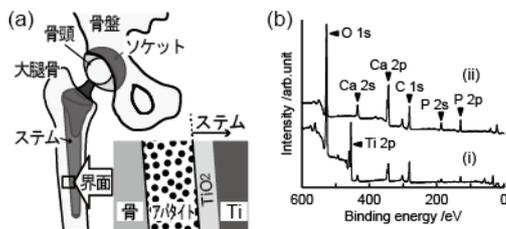


図 1 (a)Ti インプラント/生体骨接合部のモデル図。(b)擬似体液中に 24 時間浸漬させた (i)Ti 板と (ii)SiO₂ 堆積 Ti 板の XPS スペクトル。SiO₂ を堆積した Ti 板では Ti 2p ピークが消え、Ca と P のピーク強度が 2 倍以上に増大した。

Ti 材と生体骨の接合を制御するためには、TiO₂ 表面におけるアパタイトの生成を制御する必要がある。アパタイトの前駆体として、TiO₂ 表面にはリン酸カルシウムが形成される。リン酸カルシウムの生成機構を解明できれば、アパタイト生成の制御に繋がる。表面の OH 基、原子配列、原子欠陥、微結晶粒界等のナノ構造は、リン酸カルシウム析出点の有力な候補である。ナノ構造では、特異な原子配置や電子状態が発現するためである。過去には、Ca²⁺の吸着サイト²や H₂PO₄⁻の交換反応基として、表面 OH 基が提案された³。しかし、インプラント表面を被覆する TiO₂ 表面は複雑で不均一な原子配列を持つ。そのため、インプラント表面を直接解析してリン酸カルシウムの析出点を特定する試みは、成功しているとは言えない。

TiO₂ 基板上に自己制限的に作製した単原子厚さの SiO₂ 超薄膜は、高密度の表面 OH 基に由来する超親水性を持つ^{4,5}。OH 基がリン酸カルシウム析出点となるなら、SiO₂ 超薄膜表面でリン酸カルシウムが速やかに析出す

可能性がある。この仮説に基づき、Ti 板を Ti インプラントに見立てて SiO₂ 超薄膜で被覆すると、Ca 2p と P 2p の X 線光電子分光（XPS）ピークが TiO₂ 表面に比較して 2 倍以上に増大した（図 1(b)）。

SiO₂ 超薄膜表面では、OH 基に加えて、固有の酸/塩基点、SiO₂ - TiO₂ 粒界等もリン酸カルシウムの析出点となる可能性がある。原子配列を制御（構造を規定）した SiO₂ 超薄膜を TiO₂ 単結晶基板上に作製すれば、リン酸カルシウムの析出点を特定できる。

2. 研究の目的

構造を規定した TiO₂ 表面を活用してリン酸カルシウム析出点を特定し、インプラント材設計の基盤となる知見を得る。得られた知見を基に、金属 Ti 材の骨接合速度を制御する。

3. 研究の方法

ルチル型 TiO₂(110)単結晶基板を、原子配置を制御した（構造を規定した）Ti 材モデル表面とした。表面処理を施した TiO₂(110)単結晶基板を、ヒト血漿と同じ無機成分を持つハanks' 緩衝液（Hanks' buffered salt solution、HBSS）⁶ に浸漬させた。XPS を用いて表面の化学組成・化学状態を、接触型/非接触型原子間顕微鏡（AFM、NC-AFM）、走査トンネル顕微鏡（STM）、低速電子線回折（LEED）法を用いて表面の構造を解析した。

4. 研究成果

(1) SiO₂/TiO₂(110)-(1×2)表面でのリン酸カルシウム生成

SiO_x を気相堆積させた Ti 材表面におけるリン酸カルシウム析出点を特定するため、TiO₂(110)単結晶基板上に SiO_x を気相堆積して、SiO₂/TiO₂(110)表面⁴ を作製した。

図 2 は、SiO₂/TiO₂(110)表面と、大気中 1000 °C で加熱して平滑化した TiO₂(110)表面の XPS スペクトルである。TiO₂(110)表面では Ca や P のピークが観察されるが、SiO₂/TiO₂(110)-(1×2)表面では観察されないことがわかった。

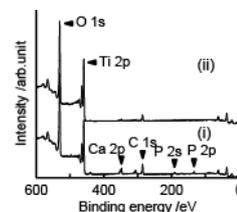


図 2 擬似体液中に 24 時間浸漬させた (i)TiO₂(110)表面と (ii)SiO₂ 堆積 TiO₂(110)表面の XPS スペクトル。Ti 板と異なり、SiO₂ を堆積しても TiO₂(110)表面では Ca と P のピーク強度は減少した。

Ti 板の場合と異なり、TiO₂(110)表面では SiO_x を気相堆積するとリン酸カルシウムの生成量が減少した。これは、Ti 板を被覆する TiO₂ を基板とした SiO₂ 超薄膜（図 1(b)-(ii)）におけるリン酸カルシウムの析出点を、TiO₂(110)単結晶表面には再現できないこと

を示唆する。Ti 板を被覆する TiO₂ は、微粒子である。この微粒子を構成する(110)面以外のファセット(微小面)や TiO₂ 微粒子の粒界が、リン酸カルシウムの析出点となる可能性がある。

そこで、ルチル型 TiO₂(110)表面でリン酸カルシウムの析出機構を調べることとした。TiO₂(110)表面は、表面科学的知見が最も蓄積されている TiO₂ の結晶面である⁷。特に、還元的な超高真空(UHV)中で清浄化すると微量の O 原子欠陥が形成され n 型半導体となるため、電子分光法や STM 等の表面敏感な分析が可能となる。そのため、リン酸カルシウムの析出機構を TiO₂ の表面構造と関連付けて議論するために、最も適した TiO₂ 表面である。

(2) TiO₂(110)-(1×1)表面でのリン酸カルシウム析出

TiO₂(110)表面は超高真空(UHV)中でイオンスパッタと加熱を繰り返すと、原子配列が規定された(1×1)構造表面となる(図 3(a))。UHV 中で作製した(1×1)表面を真空槽から取り出して HBSS に浸漬させ、真空槽に再導入した。

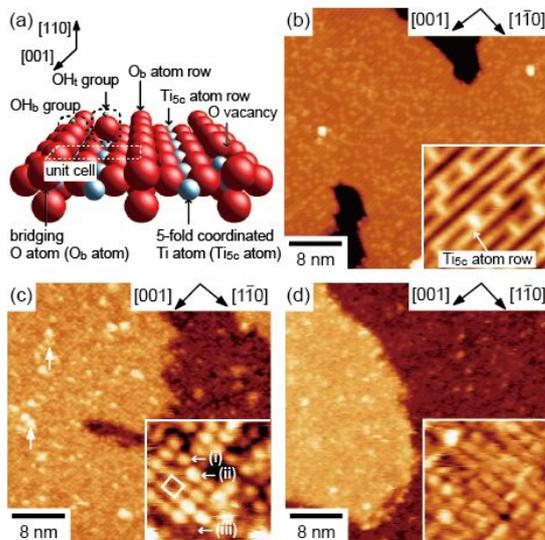


図 3 (a)TiO₂(110)-(1×1)表面のモデル。(b)TiO₂(110)-(1×1)表面の STM 像。試料バイアス (V_s): +1.4 V、トンネル電流 (I_t): 0.2 nA。(c)Milli-Q 水に 24 時間浸漬させた(1×1)表面の STM 像 (V_s: +1.6 V、I_t: 0.2 nA)。(d)HBSS に 1 時間浸漬させた(1×1)表面の STM 像 (V_s: +1.6 V、I_t: 0.2 nA)。STM 像サイズ 40 nm × 40 nm (挿入図: 5 nm × 5 nm)。

図 3(b)は、(1×1)表面の STM 像である。表面は、0.33 nm の高さのステップで区切られた、平滑なテラスで構成されていた。0.33 nm はルチル型 TiO₂ 結晶の[110]方向の単位格子長に等しく、ステップは単原子高さである。テラス内に観察される[001]方向に伸びる明るい列は、5 配位 Ti (Ti_{5c}) 原子の列である。列間の明るい点像は、ブリッジ酸素 (O_b) 原子を含む水酸基 (OH_t 基) または O_b 原子の欠陥である。

予備実験として、(1×1)表面を真空槽から取り出して純水に 24 時間浸漬させ、真空槽に

再導入した。STM では、図 3(c)に示すように面は高さ(明るさ)の異なる 3 種の点像が観察された。2 番目に高く点像の 68%を占める (i)は Ti_{5c}原子に配位した OH 基 (OH_t 基)、最も高い点像(ii)は構成原子が直線状に並んだ (up conformation) ヒドロパーオキシル基 (OOH 基)、最も低い点像(iii)は構成原子が折れ曲がった (transverse conformation) OOH 基である⁸。OH_t 基と OOH 基は基板の(1×1)構造に対して[001]方向に 2 倍の周期を持つ(2×1)構造に配列していた。図 3(c)の挿入図中に、(2×1)構造の単位格子を実線の長方形で示した。

真空槽から取り出して HBSS に 60 秒間浸漬させた(1×1)表面では、一様な高さの点像が観察された(図 3(d))。点像の輪郭は、OH_t 基や OOH 基と比較して不鮮明だった。また、OH_t 基や OOH 基と同様に、点像は(2×1)周期に配列していた。XPS では、P、Ca の存在が確認された。P の密度は 3.8 nm⁻² で、Ti_{5c} 原子の密度 5.1 nm⁻² の約半分だった。リン酸イオンが(2×1)周期に配列したと仮定した場合の P 原子の密度に相当する。従って、図 3(c)の点像をリン酸イオンに帰属した。

図 4 は、HBSS に浸漬させた(1×1)表面の Ca、P の表面密度である。60 秒までは、浸漬時間に依りて Ca、P の密度は増大した。しかし、1 週間まで浸漬時間を延長しても P は 60 秒の浸漬と同じ 3.8 nm⁻² で増加しなかった。Ca は 60 秒間の浸漬で最大値 3.2 nm⁻² に到達し、浸漬時間を延長すると減少した。1 週間の浸漬では 0.83 nm⁻² まで、約 74%低下した。

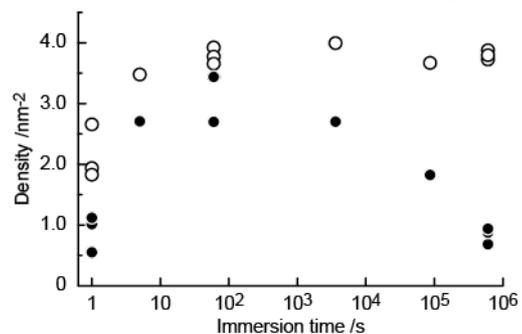
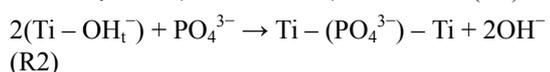
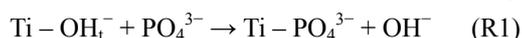


図 4 HBSS に浸漬させた TiO₂(110)-(1×1)表面の Ca、P の密度。密度は P 2p/Ti 2p3/2、Ca 2p/Ti 2p3/2 ピーク強度比から算出した。浸漬時間は 1 秒、5 秒、60 秒、1 時間、24 時間、1 週間。

図 4 の結果は、(1×1)表面ではリン酸カルシウムが析出しないことを示す。リン酸イオンは、OH_t 基と交換吸着する。1 つの Ti_{5c} 原子にキレート型に結合する (R1) か、または 2 つの Ti_{5c} 原子にブリッジ型に結合する (R2)。表面の負電荷はそれぞれで 2、1 増加する。



リン酸イオンの吸着により、表面の負電荷は増加する。表面の電気的中性を維持するため、Ca²⁺ が共吸着する。浸漬時間が 60 秒以下では、Ca と P の密度比は 3:4 だった。これは、キレ

ート型とブリッジ型の割合がほぼ 1:1 であると考えたと説明できる。浸漬時間が長くなり、熱力学的に安定なブリッジ型結合リン酸イオンが増加すると、表面の負電荷の増加量は減少する。従って、電気的中性を維持するための Ca の密度は低下する。

(1×1)表面でリン酸カルシウムが析出しないという結果は、「TiO₂は CaP 析出に活性である」という従来の理解と一致しない。(1×1)表面を HBSS に 60 秒以上浸漬させると、リン酸イオンは単分子膜を形成して(2×1)周期で配列する。アパタイトの前駆体と考えられているリン酸水素カルシウム 2 水和物 (CaHPO₄·2H₂O)⁹は、CaHPO₄層と H₂O 層が交互に積み重なる構造を持つ。CaHPO₄層では、リン酸水素イオンは長辺 0.62 nm、短辺 0.58 nm、広角 116.4°の菱形に周期配列する。一方、(1×1)表面で(2×1)構造に配列したリン酸イオンは、0.60 nm×0.65 nm の長方形格子を形成する。従って、(2×1)構造に配列したリン酸イオンでは、CaHPO₄層は形成できない。そのため、(1×1)表面にはリン酸カルシウムが析出しないと考えられる。即ち、TiO₂表面におけるリン酸カルシウム析出の初期過程は、CaHPO₄·2H₂O のエピタキシャル成長であると考えられる。

(3) 大気加熱 TiO₂(110)表面のナノ構造

大気中での高温加熱は、酸化物単結晶を平滑化・均一化するための、最も単純で一般的な手法である。大気中で加熱した TiO₂(110)表面は、(1×1)LEED 像を示す。これを根拠に、大気加熱 TiO₂(110)表面も UHV 中で得られる(1×1)構造(図 3(a))を持つという仮定の下、触媒機構や電極過程を探るモデル表面として用いられてきた。TiO₂触媒や電極の多くが、大気中など酸化雰囲気中で焼成されて作製されるためである。

大気加熱 TiO₂(110)表面の微細な構造を解析した報告はこれまでにない。UHV 中で作製される(1×1)表面と異なり、大気加熱表面は絶縁体である。そのため、イオンや電子など荷電粒子をプローブとする表面分析手法を適用し辛い。そもそも、「大気に曝露された表面は汚染されており、精密解析で得られる情報が表面そのものの情報かどうかは疑わしい」というのが表面科学の常識だった。一方で、前述した「HBSS に浸漬させた(1×1)表面」のように、試料の作製や解析を適切に行えばナノスケールの情報を獲得できることがわかった。そこで、大気加熱 TiO₂(110)表面のナノ構造を、絶縁体表面の高分解能観察が可能な NC-AFM を用いて解析した。

図 5(a)は大気中で 1273 K で加熱した TiO₂(110)表面の NC-AFM 像である。(1×1)表面と同様に、大気加熱表面も単原子ステップで区切られたテラスで構成されていた。しかし、(1×1)表面とは異なり、テラス内には原子スケールの周期構造は観察されなかった。不定形の凹凸が観察され、最表面の原子は周期

配列していないと結論した。テラス内には(1×1)構造がないにも関わらず、LEED 像は(1×1)構造を示すシャープな回折点が観察された(図 5(b))。いくつかの表面では、図 5(b)で矢印で示した、[001]方向の 2 倍周期を示す弱い回折点が観察された。

120 eV 程度の電子の脱出深さは約 0.6 nm であるため、(1×1)LEED 像は、表面第 1 層あるいは第 2 層の原子配列を反映している。NC-AFM は、第 1 層の原子が周期配列せず、非晶質であることを示した。従って、表面第 2 層までルチル型構造が形成されていることになる。単原子ステップが現れることは、第 2 層までルチル型構造が形成されていることを支持する。

図 5(c)は、O₂ 流中で 773 K で 1 時間加熱した大気加熱 TiO₂(110)表面の NC-AFM 像である。この O₂ 加熱表面は、大気加熱表面と同様に単原子高さのステップで区切られたテラスで構成されていた。テラス内には不定形で大きさ数 10 nm、深さ 0.33 nm のピットが出現した。テラス内の一部には、[001]方向に配列した分子サイズの点像が観察された。図 5(d)に示すように、LEED 像は(1×1)回折点に加えて、弱い(2×1)回折点(矢印)が観察された。

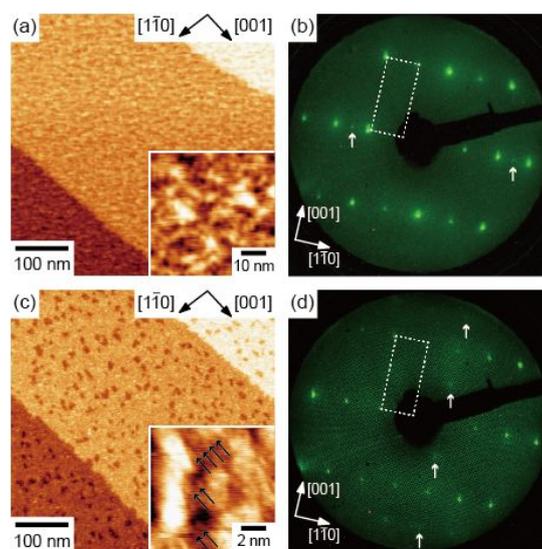


図 5 大気中で加熱した TiO₂(110)表面の(a)NC-AFM 像(周波数シフト(Δf): -10 Hz、カンチレバー振幅(A_{pp}): 2.1 nm)と(b)LEED 像(入射電子エネルギー: 120 eV)、大気中で加熱した後に O₂ 中で加熱した TiO₂(110)表面の(c)NC-AFM 像(周波数シフト(Δf): -28 Hz、カンチレバー振幅(A_{pp}): 3.0 nm)と(d)LEED 像(入射電子エネルギー: 120 eV)。NC-AFM 像サイズ 500 nm×500 nm(挿入図 (a) 50 nm×50 nm、(b) 10 nm×10 nm)。

図 5(d)の(2×1)LEED スポットの出現は、(1×1)構造の領域が表面で形成されたことを示す。図 3(c)で示したように、(1×1)表面を大気に曝露した後に真空槽に導入すると、表面は(2×1)周期で配列した OH₂基と OOH 基で被覆されている。即ち、(2×1)回折点の出現は、O₂ 中で加熱することで大気加熱表面に(1×1)構造の領域が形成されたことを意味する。

非晶質からルチル型構造への相転移では、

密度は 11%増加する¹⁰。大気加熱表面の第 1 層でこの相転移が起こると仮定すると、第 1 層の体積は 10%減少する。O₂加熱表面でのピットの総体積は、NC-AFM 像から表面の約 12%と見積もられた。表面第 1 層の厚さが変わらないとすると、ピットの総面積は体積の減少とよく一致する。以上から、大気加熱表面の第 1 層はアモルファス構造であり、O₂中で加熱することでルチル型構造に相転移する。その結果、O₂加熱表面では(1×1)構造が出現する。大気加熱表面の第 1 層がルチル型構造よりも熱力学的に不利なアモルファス構造になるのは、TiO₆がヒドロキシル化されて安定化するためと考えられる。水蒸気を含まない O₂中で加熱・冷却することで、表面第 1 層まで熱力学的に安定なルチル型構造になる。

(4) 大気加熱 TiO₂(110)表面でのリン酸カルシウム析出

図 6(a)は、HBSS に 1 時間浸漬させた大気加熱 TiO₂(110)表面の接触型 AFM である。高さ 0.2-0.3 nm、径 20-30 nm の微粒子が観察された。XPS スペクトルには、Ca と P に帰属されるピークが現れた。そこで、AFM で観察された粒子を、リン酸カルシウムに帰属した。HBSS に 1 週間浸漬させると、表面は径 20-50 nm の微粒子に完全に覆われ(図 6(b))、XPS では TiO₂基板からの Ti のピークが消失した。Ti 2p 光電子の脱出深さが数 nm であると予想されるため、1 週間でリン酸カルシウムの層が数 nm の厚さまで成長したことを示す。

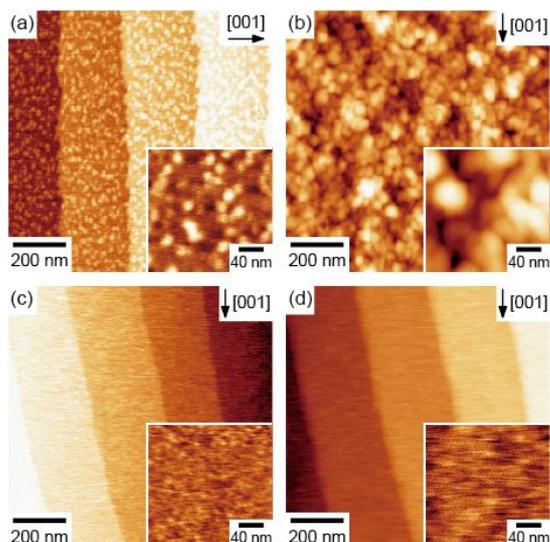


図 6 HBSS に(a) 1 時間、(b) 1 週間浸漬させた大気加熱 TiO₂(110)表面の AFM 像。画像サイズ 1000 nm × 1000 nm (挿入図 200 nm × 200 nm)。HBSS に(a) 1 時間、(b) 1 週間浸漬させた O₂加熱 TiO₂(110)表面の AFM 像。画像サイズ 1000 nm × 1000 nm (挿入図 200 nm × 200 nm)。

HBSS に 1 時間浸漬させた表面では、XPS のピーク強度から求めた Ca/P 原子比は 0.9 だった。この比は、アパタイト前駆体の候補と考えられるリン酸カルシウム種¹¹の内、CaHPO₄·2H₂O における Ca/P 原子比 1.0 と同等である。初期に析出するリン酸カルシウム

は、CaHPO₄·2H₂O であると考えられる。これは、(1×1)表面を用いた研究で得られた「CaHPO₄·2H₂O のエピタキシャル成長が必要である」という結論と矛盾しない。一方、1 週間浸漬させた表面では Ca/P 原子比は 1.2 に増加した。この比は、リン酸八カルシウム (Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄·5H₂O) の 1.3 に最も近い¹¹。TiO₂(110)表面に析出したリン酸カルシウムは、CaHPO₄·2H₂O から Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄·5H₂O に相転移したと考えられる。

一方、O₂加熱表面を HBSS に浸漬させても微粒子は観察されなかった(図 6(c,d))。図 5(c)で観察されたピットは見えないのは、接触型 AFM を用いたためである。接触型 AFM は先端極率半径が数 10 nm の探針を、試料表面に押し付けながらなぞる。そのため、数 10 nm の大きさのピットを解像することはできない。XPS による組成分析では、P は検出されたが、Ca は検出限界以下だった。

O₂加熱表面でリン酸カルシウムの析出が抑制されたことは、リン酸カルシウムの形成に不活性である(1×1)構造(図 3、4)の領域が増加した(図 5)ためと解釈できる。TiO₂表面におけるリン酸カルシウムの成長は、表面のナノ構造に敏感であることが明らかとなった。

以上の結果から、TiO₂表面におけるリン酸カルシウムの析出が表面のナノ構造に依存すること、常圧の加熱雰囲気を選択することで TiO₂表面のナノ構造を容易に制御できることを明らかにした。これらの成果は、Ti 材表面のナノ構造を制御するという視点を Ti インプラントの設計に提供する。高価で取り扱いが煩雑な UHV 装置を用いることなく、常圧雰囲気でもナノ構造を制御できる可能性も開けた。酸化物のナノスケール表面科学を応用化学デバイスの作製に展開する契機となる。

本研究での成果を基に、純 Ti 板のリン酸カルシウム成長速度の制御に着手している。ナノスケール表面科学に立脚した、高品質なインプラント材の開発に繋げることを目指す。

<引用文献>

- (1) D.M. Brunette, P. Tengvall, Marcus Textor, P. Thomsen, Titanium in Medicine, 2001
- (2) T. Kokubo, H.-M. Kim, M. Kawashita, T. Nakamura, Bioactive metals: Preparation and properties, J. Mater. Sci.: Mater. Med. Vol. 15, 2004, pp. 99-107
- (3) K.E. Healy, P.D. Ducheyne, Hydration and preferential molecular adsorption on titanium in vitro, Biomaterials Vol. 13, 1992, pp. 553-561
- (4) T.T.U. Le, A. Sasahara, M. Tomitori, Water wettability of an ultra-thin layer of silicon oxide epitaxially grown on a rutile titanium dioxide (110) surface, J. Phys. Chem. C Vol. 117, 2013, pp. 23621-23625

- (5) A. Sasahara, C.L. Pang, M. Tomitori, Atomic scale analysis of ultra thin SiO₂ films prepared on TiO₂(100) surfaces, *J. Phys. Chem. C* Vol. 114, 2010, pp. 20189–20194
- (6) J. H. Hanks, R. E. Wallace, Relation of oxygen and temperature in the preservation of tissues by refrigeration, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* Vol. 71, 1949, pp. 196–200
- (7) U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* Vol. 48, 2003, pp. 53–229
- (8) A. Sasahara, M. Tomitori, An atomic-scale study of TiO₂(110) surfaces exposed to humid environments, *J. Phys. Chem. C* Vol. 120, 2016, pp. 21427–21435
- (9) C.C. Chusuei, D.W. Goodman, M.J. Van Stipdonk, D.R. Justes, K.H. Loh, E.A. Schweikert, Solid-liquid adsorption of calcium phosphate on TiO₂, *Langmuir* Vol. 15, 1999, pp. 7355–7360.
- (10) B. Prasai, B. Cai, M.K. Underwood, J.P. Lewis, D.A. Drabold, Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles, *J. Mater. Sci.* Vol. 47, 2012, pp. 7515–7521
- (11) S.V. Dorozhkin, M. Epple, Biological and medical significance of calcium phosphates, *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 41, 2002, pp. 3130–3146

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

笹原 亮、村上 達也、富取 正彦、XPS and STM Study of TiO₂(110)-(1×1) Surfaces Immersed in Simulated Body Fluid、査読有、*Surface Science*、Vol. 668、2018、pp. 61–67
doi.org/10.1016/j.susc.2017.10.022

笹原 亮、村上 達也、Le Tran Uyen Tu、富取 正彦、Nanoscale Characterization of TiO₂(110) Annealed in Air、査読有、*Applied Surface Science*、Vol. 428、2018、pp. 1000–1005
doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.249

笹原 亮、富取 正彦、An Atomic-Scale Study of TiO₂(110) Surfaces Exposed to Humid Environments、査読有、*Journal of Physical Chemistry C*、Vol. 120、2016、pp. 21427–21435
doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05661

〔学会発表〕(計8件)

笹原 亮、小椋 拓哉、粉川 良平、森口 志穂、辻本 鉄平、大西 洋、周波数変調原子間力顕微鏡を用いた Fe₂O₃(0001)表面の溶媒中解析、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年 3 月 19 日、早稲田大学西早稲田キャンパス(東京・新宿区)

笹原 亮、小椋 拓哉、粉川 良平、森口 志穂、辻本 鉄平、大西 洋、FM-AFM Analysis of Fe₂O₃(0001) Surface in Water and Oil、The 8th

International Symposium on Surface Science (ISSS-8)、2017 年 10 月 25 日、Tsukuba International Congress Center(茨城・つくば)

笹原 亮、小椋 拓哉、粉川 良平、森口 志穂、辻本 鉄平、大西 洋、酸化鉄単結晶表面と水及びポリ α-オレフィン界面の周波数変調原子間力顕微鏡解析、第 68 回コロイドおよび界面化学討論会、2017 年 9 月 6 日、神戸大学鶴甲第 1 キャンパス(兵庫・神戸市)

笹原 亮、村上 達也、富取 正彦、擬似体液中に浸漬させた構造規定酸化チタン表面のナノスケール解析、日本セラミックス協会 2017 年年会、2017 年 3 月 17 日、日本大学駿河台キャンパス(東京・千代田区)

笹原 亮、小椋 拓哉、粉川 良平、森口 志穂、辻本 鉄平、大西 洋、Hematite Surfaces in Water and Organic Solvents、20th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM2017)、2017 年 9 月 28 日、Garden Hotel Suzhou、(Suzhou・China)

笹原 亮、村上 達也、富取 正彦、Ex-situ STM and XPS Analysis of TiO₂(110) Surfaces Exposed to Humid Environments、Symposium on Surface Science and Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai- (SSSN-KANSAI)、2017 年 1 月 25 日、Kyoto International Community House(京都・京都市)

笹原 亮、富取 正彦、純水及び擬似体液中に浸漬させた TiO₂(110)-(1×1)表面の ex-situ 解析、2016 年 12 月 1 日、名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)

笹原 亮、富取 正彦、高湿度環境に暴露した TiO₂(110)-(1×1)表面の UHV-STM/XPS 解析、2016 年 9 月 14 日、朱鷺メッセ(新潟県・新潟市)

〔図書〕(計1件)

笹原 亮 他、技術情報協会、全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発、2017、464(452–458)

6. 研究組織

(1)研究代表者

笹原 亮(SASAHARA, Akira)

神戸大学・理学研究科・特命准教授

研究者番号：40321905