

(様式第5号)

## ガラス表面に成膜した遷移金属元素の XANES 解析 XANES analysis of transition metal elements deposited on glass surfaces

正井博和<sup>1</sup>、若間麻美<sup>2</sup>、若間洋輔<sup>2</sup>、山田治男<sup>2</sup>、中尾友則<sup>2</sup>  
Hirokazu MASAI<sup>1</sup>, Mami WAKAMA<sup>2</sup>, Yosuke WAKAMA<sup>2</sup>, Haruo YAMADA<sup>2</sup>,  
Tomonori NAKAO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所・<sup>2</sup>株式会社 YOO コーポレーション

<sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <sup>2</sup> YOO Corporation.

- ※1 先端創生利用(長期タイプ)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です(トライアル利用を除く)。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

### 1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

ガラス基板表面上における微量元素の局所構造解析には、X線吸収微細構造(XAFS)が有力な解析手法の1つである。今回、蛍光XAFSを用いてガラス表面に堆積した微量成分中におけるチタンの局所構造を評価した。測定の結果、基板として用いたBK-7に含まれるTi濃度よりもガラス表面上における微量のTi種が低濃度であること、および、基板の選定が微量Ti種の更なる調査に必要なことが判った。

#### (English)

X-ray absorption fine structure (XAFS) is one of the most promising methods for local structural analysis of trace elements on glass surfaces. In this study, the local structure of titanium deposited on glass surfaces was evaluated using fluorescence XAFS. It is found that the concentration of Ti species on the glass surface was lower than that of BK-7, which was used as a substrate, indicating that substrate selection is necessary for further investigation of trace Ti species.

### 2. 背景と目的

昨今のコロナ禍によって、公共の場において、安全を担保するような防汚・抗菌システムの社会的整備が求められている。本提案における連携企業(株式会社 YOO コーポレーション)は、外部機関における抗菌活性の実証結果を基に、リン酸チタニア系化合物を含む製品を販売している。実際にこれまでに、阪急電鉄、帝国ホテル、あるいは、東京オリンピックの国立競技場など、非常に多くの著名な施設・輸送機関に対しての施工実績を有する。しかし、大きな研究所を持たない中小企業であるため、材料(実応用)が先行している一方で、実際の構造に関する知見はまだ十分とは言えず、将来的に材料科学的な知見に基づいた高機能化が必要である。我々のグループでは、以前、前駆溶液をBK-7ガラスに塗布した試料に関して、SPring-8 BL14B2にてTi K端XANES測定を実施した。この試料は、外部機関において抗菌等の活性が既に発現することが実証されている。しかし、測定時間が短くSN比が十分ではなかったため、XANESスペクトルを十分に議論することができなかった。ICP-AESより、前駆体溶液中におけるTiの濃度は低濃度(ppmオ

ーダー)であることが明らかになっており、このような低濃度の元素の局所構造解析を定量的、かつ、正確におこなうためには、SAGA-LSの高輝度のビームラインを用いたXANES測定が必要不可欠であった。

本研究においては、ガラス基板上に塗布した試料において、高輝度X線を用いてチタン化合物の局所構造を調査することを目的とした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本実験で用いた試料の調製条件を表1にまとめた。塗布溶液として、チタン、及び、リン等を含有した水溶液を用いた。塗布用の基板としてはBK-7ガラスを選択し、専用のガンを用いて噴霧塗布をおこなった。噴霧塗布回数を1回、5回、および、10回と変えた試料を調製した。塗布後の試料は、大気中、室温で4日以上乾燥させた。

表1: 試料作製条件

塗布溶液	チタン、及び、リン等を含有した水溶液 (SRW-30)
基板	BK-7ガラス (30 mm x 30 mm x 1 mm)
溶液塗布回数	0回 (塗布無し)、1回、5回、10回
乾燥処理	室温

Ti K 端 XANES 測定は、SAGA-LS BL15にて実施した。参照物質 (Ti ホイル、TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、アナターゼ、ルチル) のスペクトルは、透過法を用いて測定した。一方、塗布試料については、7素子 SDD を用いた蛍光法で測定をおこなった。全ての測定は、室温で実施した。

### 4. 実験結果と考察

BK-7 ガラス表面に塗布した試料における Ti K 端 XANES スペクトルを、種々の標準試料のスペクトルと共に図1に示す。図1に示すように、Ti のプレッジピークおよび、ホワイトラインの議論に十分な SN 比を有する XANES スペクトルを得ることに成功した。その結果、塗布試料におけるスペクトルは、基板 (BK-7) のスペクトル形状に非常に類似していることが明らかになった。また、得られたスペクトルは、塗布回数に依存せず同様のスペクトル形状を示したことから、塗布試料について得られた Ti K 端 XANES スペクトルは、主として、基板中の Ti の情報を反映していると結論付けることができる。しかし、図中に示すように、ホワイトラインの形状が塗布の有無により、わずかに異なることから、塗布された Ti も表面に存在していることが明らかになった。

今回、塗布前の前駆体液中に Ti 種が存在していることが ICP 分析より明らかになっているが、塗布後の基板上の Ti 濃度は、極めて低いことが判った。今後は、Ti を含有していない基板の選定を進めると同時に、試料の活性との相関を明らかにしたいと考えている。残念ながら、表面上における Ti の局所構造の同定には至らなかったが、本研究の進捗に向けて、大きな一歩であると考えている。

### 5. 今後の課題

本研究で評価対象としている溶液は、基板に塗布後だけでなく、塗布表面に対して布を用いて摩擦試験を実施した後も、抗菌活性が確認されている。つまり、50°C 以下の低温において、ガラス表面と塗布液との反応の可能性が考えられる。今後は、基板の選定を進めると同時に、塗布液の組成、塗布条件など、各種パラメータを変えて、XANES スペクトルを系統的に取得し、抗菌等の活性との相関を明らかにしたい。

### 6. 参考文献

[1] H. Masai, et al. Photocatalytic Hydrogen Generation of Monolithic Porous Titanium Oxide-Based Glass-

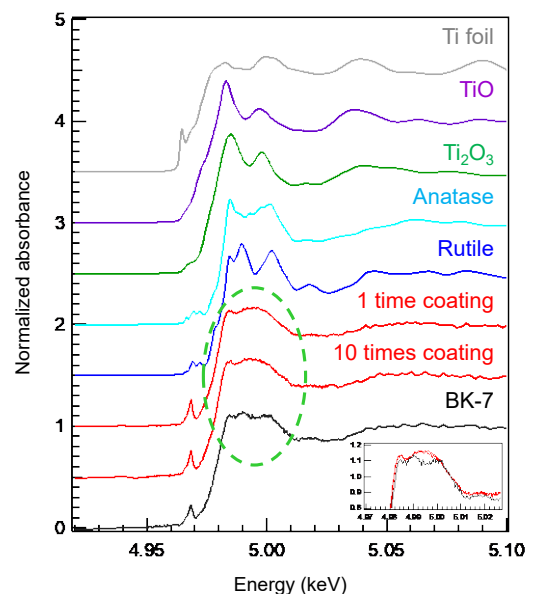


図1 BK-7 ガラス表面に塗布した試料の Ti K 端 XANES スペクトル

Ceramics. *Sci. Rep.* **10**, 11615 (2020).

**7. 論文発表・特許**（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）  
該当なし

**8. キーワード**（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）  
チタン、XAFS、XANES、

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告	（報告時期： 2023年 3月）
② 研究成果公報の原稿提出	（提出時期： 年 月）