

(様式第5号)

ガラス上にコートした親水性膜の構造評価 XANES analysis of transition metal elements deposited on glass surfaces

正井博和¹、若間麻美²、若間洋輔²、山田治男²、中尾友則²、田中秀治²
Hirokazu MASAI¹, Mami WAKAMA², Yosuke WAKAMA², Haruo YAMADA²,
Tomonori NAKAO², Shuji TANAKA²

¹産業技術総合研究所・²株式会社 YOO コーポレーション

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ² 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）

SiO₂ ガラス上にアルコール性、および、水溶性の前駆体液を塗布して得られた膜試料について、蛍光 XANES 測定による、微量チタンの局所情報の組成依存性を検討した。その結果、塗布溶液の特性に依存した明瞭な変化は確認できなかった。一方、時間経過後の試料、および、130度の熱処理をおこなった試料においても XANES 測定をおこない、チタンがガラス表面でほぼ同じ状態で存在していることを明らかにした。

(English)

The composition dependence of local states of titanium in films coated on SiO₂ glass was investigated by Ti K-edge XANES measurements. The results shows that no distinct changes of Ti depending on the precursor solution is observed. On the other hand, XANES measurements were also performed on the samples after time elapsed and after heat treatment at 130 °C. It was found that titanium was present on the glass surface in almost the same state.

2. 背景と目的

ガラスなどの基板表面に前駆体液を塗布して得られる機能性膜材料は、工業的にも重要な位置を占めつつある。一方で、その機能の解明に向けて、科学的な知見に基づいた高機能化が必要である。特に、大きな研究所を持たない中小企業に関しては、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、量子ビーム施設を用いた解析は非常に重要である。

当グループでは、これまで、SAGA-LSにおいて、抗ウイルス性溶液をガラス表面に塗布した試料について、表面上に微量に存在するチタンの局所構造について蛍光 XAFS を用いて評価をおこなってきた。その結果、試料表面の布研磨工程に依存せず、試料表面に当該元素が存在していることを実証し、その機能化の起源について議論することができた。本研究においては、これまでの知見を元に実施条件を検討し、異なる化学組成を有し親水性を与える薄膜について、同様に膜中の Ti に関する検討をおこなった。また、前駆体溶液の種類に依存した局所構造変化、あるいは、局所構造の経時変化についても、併せて検討したので、その結果について報告する。

3. 実験内容

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Aとアルコール性液Bを用いた。塗布用の基板としてはSiO₂ガラスを選択し、専用ガンを用いて塗布をおこなった。塗布後6日間乾燥させた試料、塗布後1か月乾燥させた試料、及び、加速試験として130℃で5分加熱した試料を用いてTi K端XANES測定をおこなった。

表1：試料作製条件

塗布溶液	チタン、及び、リン等を含有した溶液（水溶性(A)、アルコール性(B))
基板	SiO ₂ ガラス（30 mm × 150 mm × 1 mm）
乾燥処理	室温（6日乾燥、1か月乾燥）、および、130℃-5分処理

実験は SAGA-LS BL15 にて実施した。参照物質（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

SiO₂ガラス表面に液A、および、液Bを塗布し6日間乾燥して得られた試料におけるTi K端XANESスペクトルを図1に示す。図1に示すように、アルコール性の前駆体溶液と水溶性の前駆体溶液を用いた場合で、XANESスペクトルに明瞭な差異は観察できなかった。なお、これまでの研究から異なる化学組成の前駆体水溶液を塗布した試料は、表面でTiが非晶質で存在していることが示唆されており、アルコール性前駆体を用いて作製された試料においても、同様に非晶質状態で表面に存在していることが推測される。

一方、1か月前に塗布作業を実施して調製した試料、および、経時変化の加速試験として、130℃で5分間熱処理を行った試料についても、同様にTi K-端XANES測定を実施したが、前駆体溶液の特性（アルコール性あるいは水溶性）に依存した変化は確認できなかった。よって、室温から130℃程度までの温度域においては、Tiの状態は、ほぼ安定してガラス表面に存在し、機能化に寄与していると推察される。

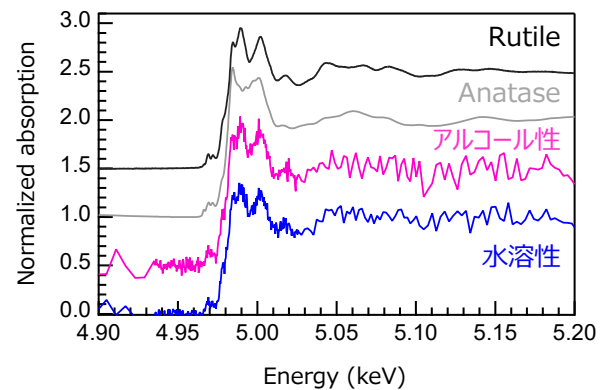


図1 水溶性、および、アルコール性の前駆体溶液をガラス表面に塗布した試料のTi K端XANESスペクトル

5. 今後の課題

今回得られた成果について、顕微鏡観察や他の評価手法と組み合わせて、親水性の起源とその高機能化を検討したい。

6. 参考文献

[1] "Photocatalytic Hydrogen Generation of Monolithic Porous Titanium Oxide-Based Glass-Ceramics" H. Masai, et al. *Scientific Reports*, 10, (2020) 11615.

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）

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。

② 論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 年 月）

② 研究成果公報の原稿提出

（提出時期： 2025年 3月）