

(様式第5号)

抗菌性コーティング膜の前駆液に含まれる金属の構造解析 Structural Analysis of Metals in Precursor Liquids for Coating Films with Antimicrobial Activity

正井博和¹、山田治男²、中尾友則²

Hirokazu MASAI¹, Haruo YAMADA², Tomonori NAKAO²

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）

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、XANES測定を実施することにより、抗菌性堆積物の前駆体液、出発原料、及び、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。TEMPAXガラス表面における微量のTi種に関しては、基板の影響を無視することができず試料由来のデータを得ることができなかった。一方、原料液に含まれるTiについては、Ti種の配位状態が作製工程に応じて変化していることを明らかにした。

(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, XANES measurements were performed to evaluate the local structure of titanium in the precursor solutions of antimicrobial deposits, starting materials, and trace deposits on glass surfaces. For trace amounts of Ti species on the TEMPAX glass surface, sample-derived data could not be obtained because the influence of the substrate could not be ignored. On the other hand, it was found that the coordination state of Ti species in the raw material solution changed depending on the fabrication process.

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、前駆溶液を BK-7 ガラスに塗布した試料に関して、2021 年 12 月に SAGA-LS BL 15 にて実施した XANES 測定を実施した（課題番号 2106086F）。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 のプレエッジピークおよび、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。しかしながら、得られたデータは僅かには異なるものの、BK-7 ガラス基板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ため、主として、基板中の Ti の情報を反映していると結論付けた。

今回、基板ガラスを BK-7 から TEMPAX に変更し、同様に Ti K 端 XANES スペクトルを測定した。また、原料についても、同様に測定を行い、行程に依存した Ti の配位状態の変化を検討した。

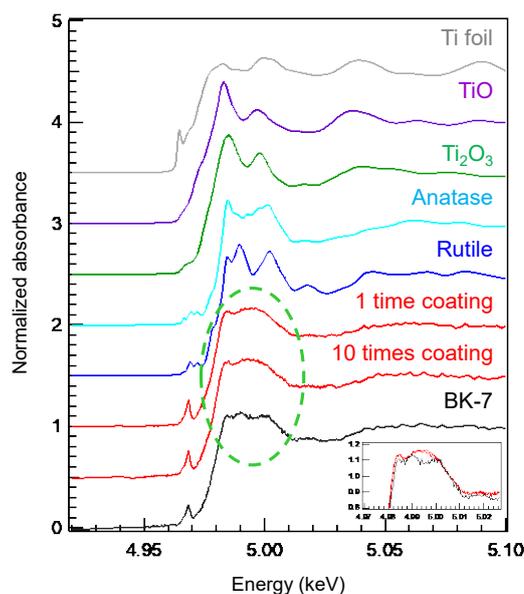


図 1 BK-7 ガラス表面に塗布した試料の Ti K 端 XANES スペクトル

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 を用いた。塗布用の基板としては TEMPAX 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。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 (液 A)
基板	TEMPAX ガラス (30 mm × 30 mm × 1 mm)
乾燥処理	室温

一方、比較のため、24% 四塩化チタン水溶液、および、液 A の前駆体液 (液 B) についても Ti K 端 XANES 測定をおこなった。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

前回の成果を受けて、まず塗布前の溶液に関して Ti XAFS 測定をおこなった。出発原料の 1 つである四塩化チタンについては、市販されている複数の 24% 四塩化チタン水溶液を購入し XAFS 測定を実施した。その結果、これらは作製会社に依存せず同一のスペクトルを与えることを確認した。しかし、文献 [1] で報告されている四塩化チタンの XANES スペクトル (図 3) と比較すると、チタンが加水分解し、チタン—塩素の化学結合がほとんど存在しないことが判った。また、塗布液 A 液の前駆溶液 B においては、更に、チタン—塩素の結合に由来すると考えられるプレエッジピークが変化しており、チタン

に結合している元素は大部分が酸素であると考えられる。一方で、前駆溶液中のチタンが明瞭に確認されたが、TEMPAX ガラス基板に液 A を塗布した試料においては、BK-7 ガラスにおける結果と同様に、TEMPAX ガラス基板に微量含まれる Ti がスペクトルに反映されたため、試料自体における Ti の結合状態は確認できなかった。

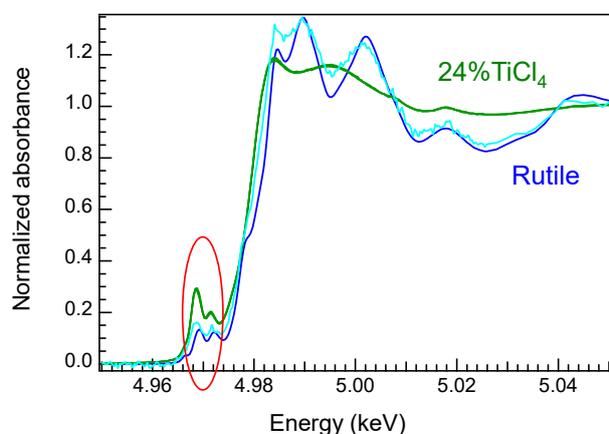


図 2 液 B、及び、市販 24%四塩化チタン水溶液の Ti K 端 XANES スペクトル

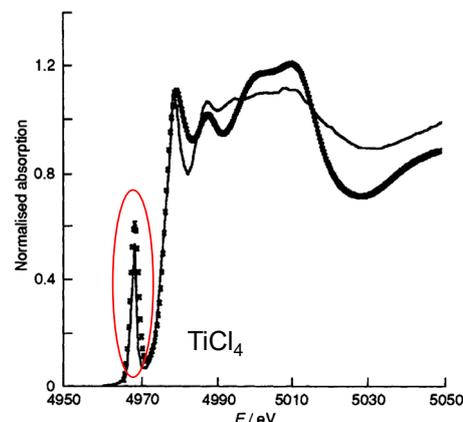


図 3 四塩化チタンの Ti K 端 XANES スペクトル [1]

5. 今後の課題

基板ガラスに微量含まれる Ti の影響が無視できなかったため、SiO₂ ガラスを用いて Ti K 端 XANES 測定を行うことを検討したい。一方、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。次回は、布研磨後のスペクトルの評価も併せて検討したい。

6. 参考文献

[1] X. Assfeld, et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2165 (1994).

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：) | 年 | 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期：) | 2024 | 年 3 月) |