

ルチル型 TiO₂ 表面の光誘起超親水化転移における表面構造変化の研究 Study of Structural Change of the Rutile-TiO₂ Surface During the Photo-Induced Hydrophilic Transition

白澤徹郎^{1,2,*}, Voegeli Wolfgang³, 荒川悦雄³, 高橋敏男³, 松下正⁴

¹産業技術総合研究所, 〒305-8565 つくば市東 1-1-1

²科学技術振興機構, さきがけ, 〒332-0012 川口市本町 4-1-8

³東京学芸大学, 〒184-8501 小金井市貫井北町 4-1-1

⁴放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Tetsuroh Shirasawa^{1,2,*}, Wolfgang Voegeli³, Etsuo Arakawa³, Toshio Takahashi³,
and Tadashi Matsushita⁴

¹Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8565,

²Japan Science and Technology Agency, PRESTO, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, 332-0012, Japan

³Tokyo Gakugei University, 4-1-1 Nukuikita-machi, Koganei, 184-8501, Japan

⁴Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

二酸化チタン (TiO₂) は光触媒の典型物質として産業界で広く用いられている。さらに 1997 年に、紫外光照射によって疎水性の表面が親水性に転移することが発見され[1]、防曇コーティング、セルフクリーニングコーティングなどの応用へと広がっている。そのメカニズムについて様々な研究が行われているが、未だ一致する見解は得られていない。

親水性転移のメカニズムについては、大別すると 2 つのモデルが提案されている。1 つは、光触媒反応に基づくものであり、TiO₂ に吸着していた疎水性の汚染物質が光触媒効果で分解されるために、親水性の TiO₂ 表面が現れるという機構である[2]。もう 1 つは TiO₂ 自身の表面構造変化に基づくものであり、光照射することで酸素欠陥が生じ、そこで水分子の解離吸着が生じて親水性の表面 OH 基の密度が高くなるという機構や[3]、表面に吸着していた OH 基の吸着構造が変化して表面 OH 基の密度が大きくなるという機構が提案されている[4]。

表面構造変化の有無を詳細に調べるためには、紫外光照射中の表面構造をその場追跡することが重要である。本研究では、筆者等が開発した X 線 Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱プロファイルの時分割測定法[5]を用いて、紫外光照射中のルチル型 TiO₂(110) 表面構造の変化を調べた。ルチル型 TiO₂(110) 表面は TiO₂ 結晶多系の中で最も表面エネルギーが低い重要な表面である。

2 実験

時分割 CTR 散乱測定は、PF-AR NW2A において行った。この方法は彎曲結晶ポリクロメーターを用いて白色放射光 X 線ビームから波長分散集束 X 線ビームを作り出し、焦点に置いた試料からの CTR 散

乱プロファイルを 2 次元検出器で同時検出する方法である[5]。挿入光源にテーパー型アンジュレーターを用いて、滑らかなスペクトルの白色放射光 X 線を用いた。高調波除去用に 2 枚の Rh コート平板ミラーを用い、鉛直方向の集光に Rh コート彎曲平板ミラーを用いた。ポリクロメーターには Si 結晶ウェハー (厚さ 0.2 mm) を用い、Si 111 回折を透過配置で用いた。波長分散集束 X 線のエネルギー範囲は 16~23 keV であった。試料上での集光サイズは、鉛直方向と水平方向ともに全値半幅 0.15 mm であった。

試料には市販のルチル型 TiO₂(110) ウェハー (10 mm 角、厚さ 0.5 mm) を用いた。試料表面処理はフッ酸洗浄と酸素雰囲気中の熱処理によって行った。これによりテラスサイズ約 200 nm の原子レベルで平滑な表面が得られ、低速電子線回折法によって、明瞭な 1×1 回折パターンが観察された。X 線 CTR 散乱測定において、試料は、純水を通して湿潤化した He または N₂ ガス雰囲気中に置かれた。紫外光には水銀ランプを用い、バンドパスフィルター (FWHM 10 nm) を用いて 365 nm に単色化して試料表面に照射した。

3 結果および考察

紫外光照射中において、明瞭な CTR 散乱プロファイルの変化が観察された。図 1(a)に、紫外光照射中の(0 0)ロッドの散乱強度プロファイルを示す。紫外光照射後 100 秒において、anti-Bragg 点近傍の強度減少が見られた。これは表面ラフネスの増加を示している。図 1(b)に、異なる紫外光強度で測定した anti-Bragg 点近傍の強度変化を示す。強度減少速度は紫外光強度とともに大きくなっており、表面構造変化が紫外光誘起であることを示している。CTR 散乱測定後に水の接触角測定を行い、明瞭な強度変化

を示した試料においては、接触角 $\sim 0^\circ$ が観察され、超親水状態であることを確認した。一方、紫外光強度 20 mW/cm^2 以下においては明瞭な強度変化が見られなかった。この閾値は、先行報告での水の接触角測定における閾値と一致する[3]。また、強度変化の時間スケールは 100 秒オーダーであり、これも接触角測定の結果と一致する。

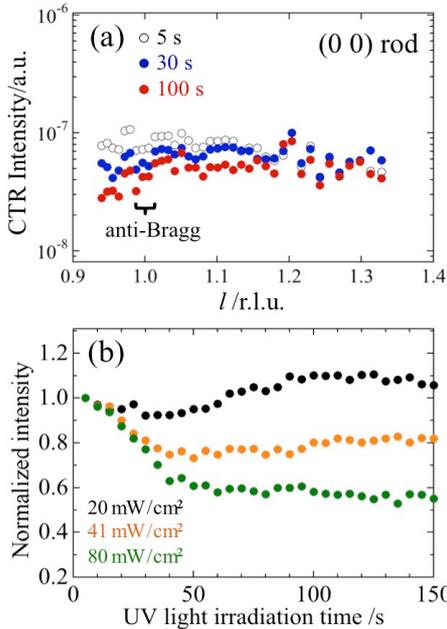


図 1 : (a) 紫外光照射中 (365 nm , 80 mW/cm^2) における (0 0) rod 強度プロファイルの変化。(b) anti-Bragg 点における CTR 散乱強度の時間変化。

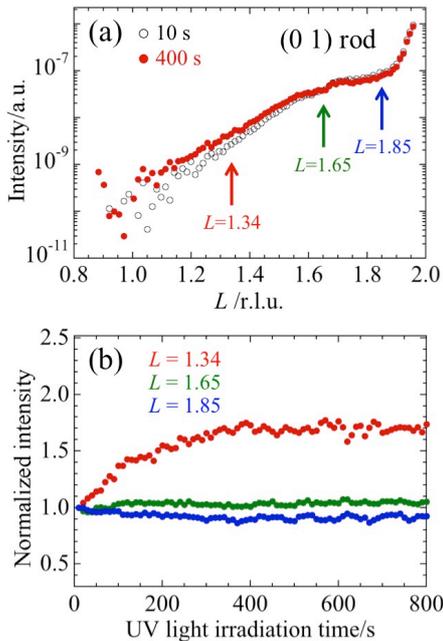


図 2 : (a) 紫外光照射中 (365 nm , 87 mW/cm^2) における (0 1) rod 強度プロファイルの変化。(b) (a)に示す 3 点における CTR 散乱強度の時間変化。

(0 1) ロッドの測定においては、原子レベルの表面構造変化の直接的な証拠が得られた。(0 1) ロッドにはバルク内部の Ti 原子からの散乱の寄与がなく、表面構造に敏感なロッドであることが知られている。図 2(a)は、紫外光照射 10 秒後と 400 秒後の(0 1)ロッドの散乱強度プロファイルであり、400 秒後における明瞭な変化が見られた。図 2(b)は、(a)中に矢印で示す点における散乱強度の時間変化である。 $L = 1.34$ においては強度が増加するのに対して、 $L = 1.85$ においては強度減少が見られ、 $L = 1.65$ ではほとんど変化していない。このような非一様なプロファイル変化は表面ラフネスの増加では説明できず、表面に原子レベルの構造変化が生じたことを示している。

以上の X 線 CTR 散乱プロファイルの時分割測定によって、紫外光照射による超親水化反応において $\text{TiO}_2(110)$ 表面に原子レベルの構造変化が起きていることが明らかになった。さらに、紫外光照射前後において静的に測定した X 線 CTR 散乱プロファイルの解析により、表面構造変化を定量化することができた[7]。これらの結果と先行報告[6]を合わせて、図 3 に示す以下の反応過程を提案した[7]。(a) 紫外光照射前の表面では、 TiO_2 表面は TO サイトに吸着した水分子と BO サイトの酸素原子によって終端されており、2 層目の水分子は TO および BO の両方と水素結合することで表面に吸着する。(b) 紫外光照射によって TiO_2 の価電子帯に生成した正孔と TO サイトの水分子が反応し、水素原子が解離して OH が生成する。さらに、解離した水素は隣の BO サイトの酸素と反応して OH を生成する[6]。(c) 超親水状態においては、TO サイト及び BO サイトの OH がそれぞれ水分子吸着の活性サイトとなり、吸着水分子の密度が増加して親水化する。

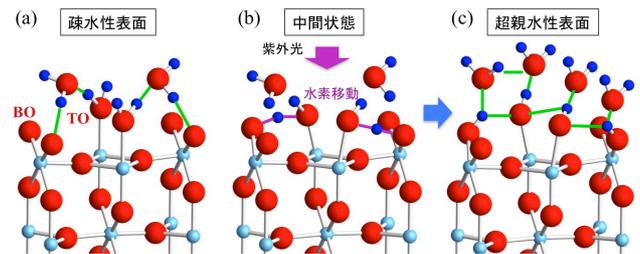


図 3 : 光誘起超親水化反応における表面構造変化モデル。(a) 紫外光照射前。(b) 中間状態。(c) 超親水性表面。(a)と(c)における緑色の線は水素結合を表す。(b)において紫色の線は、TO サイトの水分子から BO サイトの酸素への水素移動を示す。(b)において、簡単のために水素結合を省略した。

4 まとめ

筆者等が PF-AR において開発してきた X 線 CTR 散乱プロファイル時分割測定法を用いて、ルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面における紫外光誘起超親水化転移中の

CTR 散乱プロファイル変化を観察し、表面構造変化が関与している直接的な証拠が得られた。静的測定による定量構造解析の結果を考察し、反応機構として、紫外光照射により表面吸着 OH 種の密度が増加し、超親水性転移するモデルを提案した。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP24760542, JP26105008 及び、JS, PRESTO の助成を受け行われた。

参考文献

- [1] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Nature 388, 431 (1997).
- [2] J. M. White, J. Szanyi, M. A. Henderson, J. Phys. Chem. B 107, 9029 (2003).
- [3] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. B 103, 2188 (1999).
- [4] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. B 107, 1029 (2003).
- [5] T. Matsushita, T. Takahashi, T. Shirasawa, E. Arakawa, H. Toyokawa, H. Tajiri, J. Appl. Phys. 110, 102209 (2011).
- [6] S. Tan, H. Feng, Y. Ji, Y. Wang, J. Zhao, A. Zhao, B. Wang, Y. Luo, J. Yang, J. G. Hou, J. Am. Chem. Soc. 134, 9978 (2012).
- [7] T. Shirasawa, W. Voegeli, E. Arakara, T. Takahashi, and T. Matsushita, J. Phys. Chem. C 120, 29107 (2016).

* t.shirasawa@aist.go.jp