

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760542

研究課題名(和文)ルチル型二酸化チタン表面の超親水化反応に伴う表面構造変化の研究

研究課題名(英文) Study of surface structural change in the wettability change of rutile titanium dioxide surface

研究代表者

白澤 徹郎 (Shirasawa, Tetsuroh)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：80451889

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：ルチル型TiO₂(110)表面における紫外線誘起超親水化反応中に表面構造がどのように変化するか調べた。新しく開発した表面X線回折迅速測定法を用いることで、反応中にTiO₂表面自身の構造が変化するという直接的な証拠を初めて示すことができた。また、構造解析によって、疎水性表面では水分子が表面上に周期配列しているが、超親水性表面では表面に酸素欠陥ができて表面粗さが増大し、水分子の周期配列構造も解消されることが分かった。このことから、紫外線を照射した乱れのある表面では、表面格子からの束縛に強くとらわれずに水素結合ネットワークを作ることができ、親水性が達成されるというモデルを提案することができた。

研究成果の概要(英文)：I studied the structure of the rutile-titanium dioxide (110) surface during the ultraviolet-light-induced hydrophilic reaction. By using a newly developed high-speed surface x-ray diffraction measurement technique, I could show the direct evidence that the surface structure is changed during the hydrophilic reaction. Detailed structural analysis show that water molecules are regularly ordered on the hydrophobic surface, while on the hydrophilic surface the surface roughness is increased due to the oxygen vacancies created by the ultraviolet light, and the regular array of the water molecules are lifted on the rough surface. I could finally suggest that on the ultraviolet light irradiated surface the water molecules, which are not strongly restricted from the surface lattice potential, can make a hydrogen bond network with each other much easier than the well ordered hydrophobic surface.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：光誘起構造変化 表面X線回折 表面濡れ性

様式 C-19、F-19、Z-19 (共通)

科学研究費補助金研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

1970年代に報告された紫外線照射による二酸化チタン(TiO_2)表面における水の分解反応(本多-藤嶋効果)の発見に端を発して、 TiO_2 の光化学反応の研究は世界中で活発に行われるようになった。その後、光化学反応の研究を再加速させたのは、1990年代に発見された、紫外線照射による TiO_2 表面の濡れ性変化の発見である。この発見後に光化学関連の論文数は劇的に増加し、2008年時には2400報にも及び、そのうち約80%程が TiO_2 関連の報告である。

この光化学反応は、紫外線照射によって疎水性の TiO_2 表面が超親水性に変化するものであり、曇止めコーティングや、もともと知られていた光触媒反応による有機物の分解と組み合わせ、セルフクリーニング作用に応用されている、工業的にも大変重要な反応である。光触媒反応は他の酸化物においても発現するが、興味深いことに、超親水化反応は TiO_2 に特有の現象である。

しかし肝心のメカニズムについては、多様な研究が行われているにも関わらず、未だに解明されていない。発見当初は、 TiO_2 表面に付着していた疎水性の有機物質が通常の光触媒反応によって分解されて、親水性の TiO_2 表面が現れる効果であると考えられていた。しかしその後の研究によって、有機物の分解反応では説明できない様々な実験事実が明らかにされ、現在では TiO_2 表面自身の性質変化が原因であるという説が有力視されている。事実、濡れ性変において表面の形態変化(数10nmオーダー)が起こることが報告されているが、反応中の表面構造観察の報告は無く、表面構造変化の直接的証拠は得られていなかった。また、反応と直結する最表面の原子スケール構造変化については分かっていなかった。

2. 研究の目的

単結晶のルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面を研究対象とし(コーティング材料として応用されている TiO_2 は粉末や薄膜状であるが、ルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面は結晶多形の中で最も安定な表面で発生頻度が高く、重要性が高い)、超親水化反応において原子スケールの表面構造変化が生じるか検証し、変化があった場合に反応の前後でどのような変化であるか明らかにするのが研究目的であった。

3. 研究の方法

原子スケール表面構造観察には、表面X線回折法を用いた。大気中で TiO_2 表面に紫外線を照射し、紫外線照射前後の原子配列構造を従来の単色X線を用いた方法で解析し、紫外線照射中の構造変化は、申請者等が独自に開

発してきた波長分散集束X線を利用した迅速測定法によって観察した。図1に示すように、この方法は湾曲結晶ポリクロメーターを使って、白色放射光X線から波長分散集束X線ビームを作り出し、焦点に置いた試料からの散乱X線分布を2次元検出器で同時計測することで、広範囲の表面X線散乱プロファイルを一度に得ることができる。

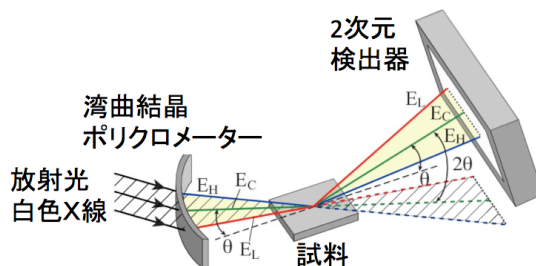


図1. 波長分散型表面X線回折法のレイアウト。

4. 研究成果

まず、波長分散型X線回折装置の測定精度を高めるために、サークル型回転ステージの設計製作を行った。これを既存のゴニオメーターに取り付けることで4軸回折計として用いることができ、より精密で高効率な表面X線回折実験を行うことが可能になった。また、本測定系を用いることで、入射角度とX線波長の分散を同時に利用できる配置をとることが可能になり、広い逆空間範囲におけるX線反射率の同時迅速測定が可能になることが分かったため、デモンストレーション実験としてAu薄膜とSi結晶表面の広範囲反射率測定を行い、新しい方法論として投稿論文にて報告した。

紫外線照射によるルチル型二酸化チタン($\text{TiO}_2(110)$)表面の濡れ性変化における、①紫外線照射前(疎水性表面)の表面構造解析、②紫外線照射後(超親水性表面)の表面構造解析、③紫外線照射中におけるX線結晶トランケーションロッドの時分割測定を行った。①と②は単色X線を用いた従来法を用い、③は申請者等が開発した波長分散X線ビームによる迅速測定法を用いた。構造解析の結果、疎水性表面においては、再表面に水分子層(1分子層)が周期配列していることが分かった。この構造は水中において提案されている構造と一致しており、大気中においても、水分子が1層だけ化学吸着していることが分かった。一方、超親水性表面においては表面粗さが増加し、水分子層の周期配列が解消されていることが分かった。時分割測定によってこの変化が100秒程度の時間スケールで起こることが

分かった。この時間スケールは二酸化チタン表面が超親水化する時間スケールと同じであり、濡れ性変化によって表面構造が原子スケールで変化する様子を初めて観測することができた。これにより、今まで議論のあったこの構造変化は雰囲気中に活性酸素があるときには起こらなかった。上記の結果から、図2に示すモデルを提案した。紫外線照射によって表面に酸素欠陥ができ、それを埋めるように水分子が化学吸着する。疎水性表面においては、水分子は二酸化チタン表面と整合するように周期的に吸着するため、水分子間で水素結合を作ることができないが、超親水性表面では酸素欠陥があるため、水素結合ネットワークをつくりながら不規則に吸着することができる。これにより水分子の密度が大きくなり表面が親水化する。現在、この結果を論文にまとめている。

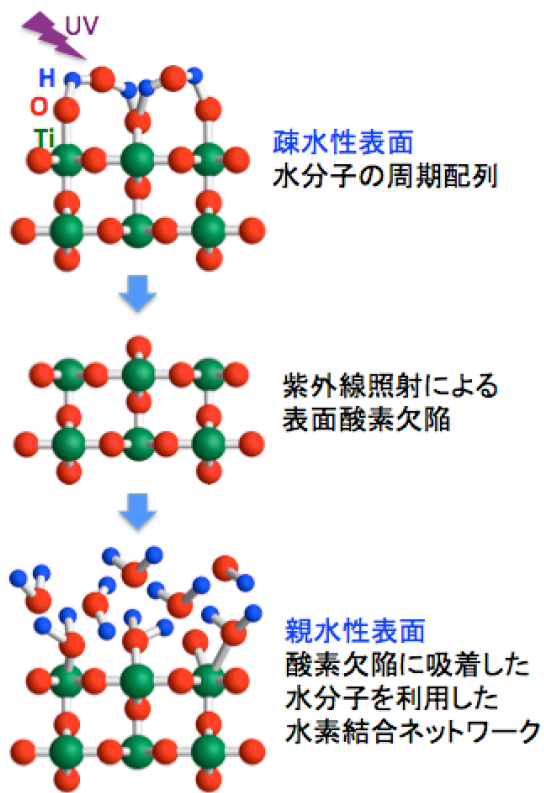


図 2. 紫外線誘起超親水化反応中の表面構造変化モデル。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

W. Voegeli, T. Matsushita, E. Arakawa T.

Shirasawa, T. Takahashi, and Y. F. Yano, *Jour. of Phys.: Conference series*, 査読有, vol. 424, 2013, pp. 092003-1-4. DOI: 10.1088/1742-6596/425/9/092003

[学会発表] (計 5 件)

1. 白澤徹郎, Voegeli Wolfgang, 荒川悦雄, 高橋敏男, 松下正: 「X線 CTR 散乱法による TiO₂(110) 表面超親水化反応における表面構造変化の研究」、第 27 回日本放射光学会年次会・放射光科学合同シンポジウム、2014 年 1 月 11~13 日、広島国際会議場 (広島県)

2. T. Shirasawa, W. Voegeli, E. Arakawa, T. Takahashi, T. Matsushita: “High-speed surface x-ray diffraction measurement in a multi-wavelength dispersive mode”, 12th international conference on atomically controlled surfaces, interfaces and nanostructures”, 2013年11月4~8日, つくば国際会議場エポカル (茨城県)

3. T. Shirasawa, W. Voegeli, E. Arakawa, T. Takahashi, T. Matsushita: “Structural change of TiO₂(110) surface during the hydrophilic reaction studied with time-resolved x-ray CTR scattering”, *Light and Particle Beams in Material Science 2013*, 2013年8月29~31日, つくば国際会議場エポカル (茨城県)

4. 白澤徹郎, Voegeli Wolfgang, 荒川悦雄, 高橋敏男, 松下正: 「波長分散型X線CTR散乱法を用いたルチル型TiO₂(110)表面超親水化反応のその場観察」、物構研サイエンスフェスタ、2013年3月14~15日、つくば国際会議場エポカル (茨城県)

5. 白澤徹郎, Voegeli Wolfgang, 荒川悦雄, 高橋敏男, 松下正: 「波長分散型X線CTR散乱法を用いたルチル型TiO₂(110)表面超親水化反応の時分割測定」、日本物理学会2012年秋季

大会、2012年9月11～14日、横浜国立大学（神奈川県）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白澤 徹郎 (SHIRASAWA, Tetsuro)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：80451889