

論文の内容の要旨

論文題目 Mechanism for the Generation of Super-Hydrophilic TiO₂ Surfaces
(和訳 酸化チタン表面の超親水化現象の発現機構に関する研究)

氏名 坂井 伸行

1. 緒言

酸化チタン(TiO₂)は半導体光触媒として良く知られており、そのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を吸収すると価電子帯に正孔、伝導帯に電子が生じる。TiO₂の価電子帯は深いエネルギー位置(+3V vs. NHE, pH 0)にあるため、生じた正孔は強い酸化力を持つ。このような強い酸化力を持つ TiO₂粉末は、水処理や空気浄化を目的とした環境浄化材料として盛んに研究されてきた。1990年代になり、材料自体に抗菌やセルフクリーニング機能を持たせるため、様々な材料に薄膜として担持させた光触媒の研究が行われるようになった。このような状況において、TiO₂表面が紫外光照射によって非常に高い親水性(超親水性)を示すことが発見された。

親水性は一般に水に対する接触角により評価される。接触角は Young の式により表面自由エネルギーの関数になっており、固体の表面自由エネルギーの増大により親水性は向上する。TiO₂表面はもともとあまり親水性が高くないが、紫外光照射により接触角ゼロ度という超親水性になる。光照射をやめると徐々に接触角は増大し元の状態に戻るが、光照射を行うと再び超親水性が得られるため、断続的な光照射により超親水性を維持することができる。超親水性の発見は、防曇性や雨水によるセルフクリーニング効果といった新しい機能を TiO₂コーティング材料に付与した。しかし、現在実用化されている親水化材料は太陽光に含まれる紫外線(~1mW/cm²)を利用できる屋外用途に限られている。蛍光灯に含まれる微弱な紫外線(~1μW/cm²)に応答する親水化材料が得られれば屋内用途へ展開できるため、親水化材料の高感度化が図られている。

一方、TiO₂表面の超親水性が紫外光照射によってどのように発現するのかはたいへん興味深く、これを明らかにすることで高感度材料の設計指針が得られると考えられる。TiO₂の光触媒作用による吸着有機物の分解除去といった超親水性発現モデルが容易に推測されるが、TiO₂と同等な酸化力を持つ SrTiO₃表面では超親水性が得られないことやアルカリ処理により表面有機物を除去しても超親水性にならないことなどから、吸着有機物の除去は超親水性発現の本質ではないと結論される。一方、光照射によって無数の親水性ドメインが TiO₂単結晶表面上に形成されること

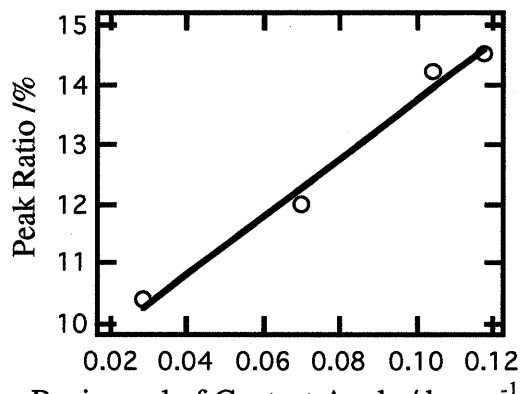


Fig.1 XPS から見積もった表面水酸基量と接触角の逆数の関係

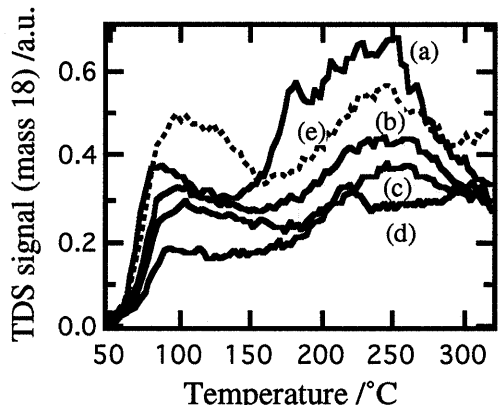


Fig.2 TiO₂ 表面の昇温脱離スペクトル (M/z=18). UV 照射時間: (a) 0 分、(b) 10 分、(c) 30 分、(d) 120 分。(e) (c)後、暗所保存 16 時間。

水の脱離を調べたところ、100°C 近傍と 230°C 近傍での脱離が観察された。超高真空中での照射後、水蒸気に曝露した試料では高温側での脱離が増大したが、大気中での照射では逆に減少した。また、大気中で照射を行った後、暗所で保存した試料では高温側での脱離が増大した (Fig.2)。超高真空中での照射によって酸素欠陥が生成し、その後の水蒸気曝露により水酸基が形成されることが XPS により確かめられている。超高真空中での照射により増大した高温側での脱離は酸素欠陥に配位した水酸基に帰属されると考えられる。したがって、大気中での照射により酸素欠陥に配位した水酸基が減少すると考えられる。また、その水酸基量と接触角の逆数には強い相関が見られた。

酸素欠陥に配位した水酸基は他の水酸基から孤立しているため、その OH 伸縮振動バンドは高波数側に現れる。実際に、赤外吸収分光 (IR) によって酸素欠陥に配位した水酸基に相当する

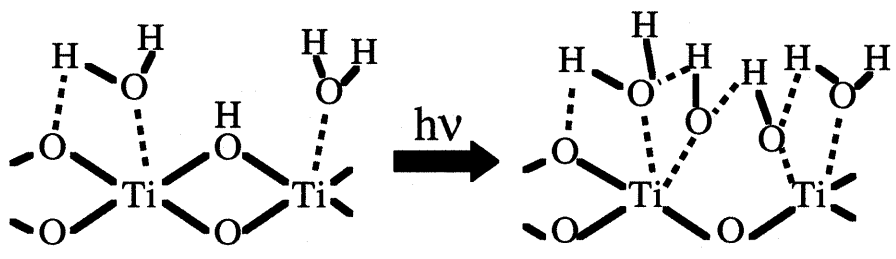


Fig.3 照射による TiO₂ 表面水酸基の再配列モデル

が原子間力顕微鏡により観察されることから、超親水性の発現は TiO₂ 表面の光誘起構造変化に起因するものと考えられる。本研究では、高感度材料の設計指針を得るためにさまざまな手法により TiO₂ 表面の超親水化現象を観察し、その発現機構を明らかにすることを目的とした。

2. 紫外光照射による表面構造変化の検討

アナターゼ多結晶薄膜を用いてその表面を X 線光電子分光 (XPS) により検討したところ、Ti 2p の XPS スペクトルは照射前後で変化しなかったが、O 1s の XPS スペクトルは主ピークよりも高エネルギー側の肩が照射により増大した。この肩は表面水酸基に帰属され、その増加量と接触角の逆数との間には強い正の相関が見られた (Fig.1)。この光生成した水酸基は暗所において徐々に脱離することから、熱力学的に準安定な状態にあると考えられる。実際に純水中での超音波処理により接触角の増大と表面水酸基の減少が見られる。超親水性状態の TiO₂ 表面に純水中で超音波処理を行うと接触角は 0°から 11°に増加し、これに紫外光照射を行うと再び接触角 0°の高い親水性が得られた。このとき表面水酸基が超音波処理により減少し、照射に伴って再び増加することが XPS により確認された。したがって、TiO₂ 表面の超親水化現象は表面水酸基の増加を伴っていると考えられる。

表面水酸基についてさらに詳しく検討するために昇温脱離ガス分析 (TDS) を行った。TiO₂ 表面からの

3694cm⁻¹ の ν_{OH} が照射により減少し、暗所において回復することが報告されており、TDS の結果と一致する。一方、照射により 3270cm⁻¹ の ν_{OH} が増加す

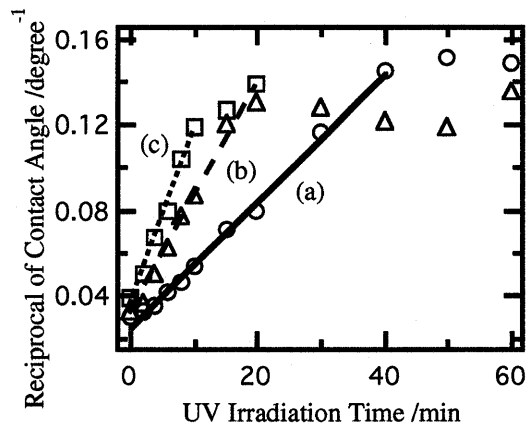


Fig.4 光照射による接触角の逆数の変化
(a) 0.2、(b) 0.7、(c) 1.0 mW cm^{-2} 。

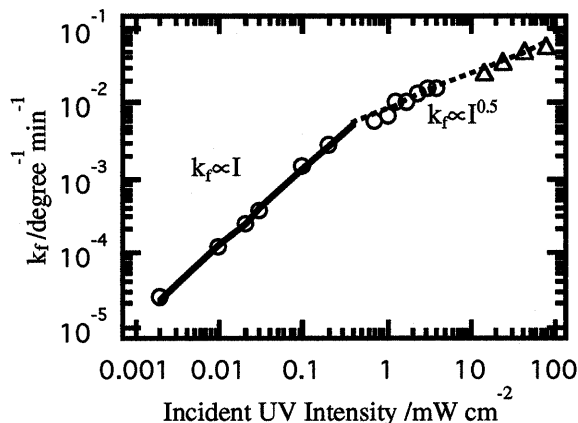


Fig.5 親水化速度の光強度依存性

ることが別の研究グループにより報告されている。このバンドは水酸基が互いに水素結合を形成するとき現れる。以上の結果を合わせると、光照射により表面水酸基の再配列が起きていると考えられる。すなわち、Ti 原子に 2 配位の水酸基から Ti 原子に 1 配位の二つの水酸基への置換が光照射により誘起される(Fig.3)。また、この水酸基の再配列が起きるサイト数は接触角の逆数と強い相関があることが示された。

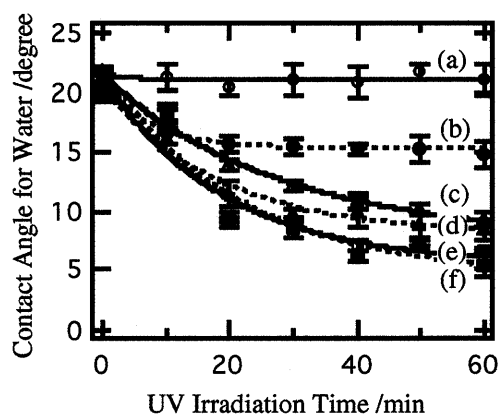


Fig.6 各電極電位における接触角変化。
(a) -0.8、(b) -0.5、(c) -0.2、(d) +0.2、
(e) +0.5、(f) +0.8 V。

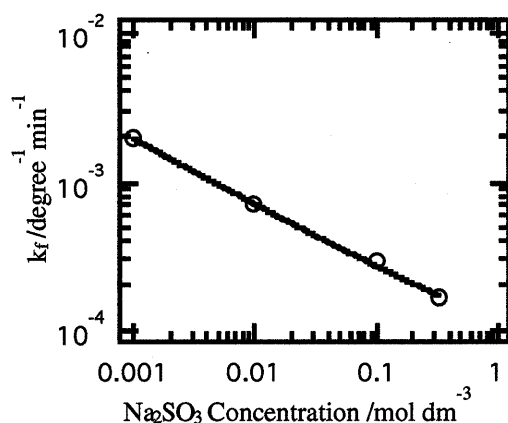


Fig.7 正孔捕捉剤による親水化の抑制

3. 表面水酸基の再配列過程の検討

光照射による表面水酸基の再配列過程を接触角測定により検討した。TiO₂ 薄膜の光照射下での接触角変化を調べたところ、接触角の逆数を時間に対してプロットすると直線が得られ(Fig.4)、表面水酸基の再配列が光照射に対して線形的に進行することが示された。この直線の傾きを親水化速度(k_f)と捉えることができ、これを用いて光強度依存性について詳しく検討したところ、光強度(I)の低い領域では光量律速($k_f \propto I$)に、高い領域では再結合支配的($k_f \propto I^{0.5}$)になっていることが示された(Fig.5)。したがって、光生成した電子・正孔対が表面水酸基の再配列過程に関与していると考えられる。

次に、TiO₂ 薄膜電極を用いて電位により空間電荷層におけるバンドの曲がりを制御し、光誘起親水化に及ぼす光生成キャリアーについて検討を行った。-0.8V(vs. Ag/AgCl, pH 6.86)より負の電位では全く親水化しなかったが、これより正の電位では光誘起親水化が進行し、分極の増大に伴って親水化速度の増大が見られた(Fig.6)。光誘起親水化のための閾値は、TiO₂ 電極のフラットバンド電位とほぼ一致した。つまり、アノード分極下においてのみ光誘起親水化が進行すると考えられる。

光誘起親水化は TiO₂ 電極のバンドの曲がりと密接な関係を持っていると考えられる。フラットバンド電位では励起電子・正孔対はほとんど再結合する

が、アノード分極下では TiO_2 電極の空間電荷層における電位勾配により光電荷分離が生じ、光生成した電子、正孔はそれぞれ対極および TiO_2 電極表面に移動する。分極の増大により電位勾配が急峻になると光電荷分離効率が増大し、電極表面での正孔濃度が増加する。その結果、光誘起親水化が促進されると考えられる。正孔捕捉剤(Na_2SO_3)を電解液に添加してアノード分極下(+0.5V)で光照射を行ったところ、その濃度の増加に伴って光誘起親水化が抑制された(Fig.7)。したがって、表面水酸基の再配列には光生成した正孔が関与していると考えられる。

4. 超親水性の発現機構

表面水酸基が光照射によって増加し、超音波処理による接触角の上昇に伴って減少することが XPS により示される一方、酸素欠陥に配位した水酸基が光照射により減少し、暗所保存により回復することが TDS により観察された。また、酸素欠陥に配位した水酸基に帰属される OH 伸縮振動バンドが光照射により減少し、 3270cm^{-1} の OH 伸縮振動バンドが増加することが IR によって報告されている。これらの結果から表面水酸基の再配列を含む表面構造変化が光照射により誘起されると考えられる。

このような表面水酸基の再配列には光生成した正孔が関与していることが光強度依存性や電極電位依存性の結果から考えられる。通常の光触媒反応において、光生成した正孔は表面に拡散して格子酸素にトラップされ OH ラジカルを生成するか、直接吸着物を酸化すると考えられている。正孔が格子酸素にトラップされたとき Ti—O 間の結合距離は長くなり、酸素欠陥に配位した水酸基と TiO_2 との相互作用が光照射によって弱まると考えられる。その際に吸着水が Ti に配位して新たな表面水酸基が形成され、その結果、 TiO_2 表面の水酸基密度は増加すると考えられる。

酸素欠陥に配位した水酸基は脱離温度が高いことから光照射前の TiO_2 表面は安定化しており、その表面自由エネルギーは比較的低いと考えられる。一方、光照射により形成された表面水酸基は脱離温度が比較的 low、光照射後の TiO_2 表面は準安定化しており、その表面自由エネルギーは光照射前のそれに比べて高いと考えられる。このような表面水酸基が核となって、単結晶表面で見られた数十 nm サイズの親水性ドメインが形成されると推測される。表面自由エネルギーの異なるドメインの存在により表面方向への毛管力が働く。親水性ドメインの密度が増加するに従って表面方向への毛管力が強まり、その結果、水滴が表面に広がりやすくなり、すなわち超親水性が発現すると考えられる。

5. 結論

本研究では、 TiO_2 表面が紫外光照射により超親水性を発現する機構について実験的に検討した。その結果、ミクロな領域での表面水酸基の光誘起再配列によりもとの表面とは異なる表面自由エネルギーを持つドメインが形成され、マクロな表面物性に顕著な影響を与えることが示された。

表面水酸基の再配列は、光生成した正孔が酸素欠陥に配位した水酸基のサイトでトラップされて進行すると考えられる。本研究結果を基にすると、超親水性材料の高感度化の手法として、(1) 光生成した正孔の効率的な利用、(2) 酸素欠陥の多い最表面の選択的露出が考えられる。

【発表論文】

- [1] T.N. Rao, Y. Komoda, N. Sakai, and A. Fujishima, *Chem. Lett.*, **1997**, 307.
- [2] N. Sakai, Y. Komoda, T.N. Rao, D.A. Tryk, and A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.*, **445**, 1 (1998).
- [3] Y. Komoda, N. Sakai, T.N. Rao, D.A. Tryk, and A. Fujishima, *Langmuir*, **14**, 1081 (1998).
- [4] N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *Langmuir*, **14**, 5918 (1998).
- [5] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2188 (1999).
- [6] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3023 (2001).
- [7] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, E395 (2001).
- [8] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, in preparation.