

偏光変調外部反射赤外分光法による 酸化チタン単結晶表面水酸基の大気中分光分析

(東理大院理)○高橋慶太、由井宏治

【緒言】

光触媒反応の解明には触媒表面の化学構造を知る必要があり、その観察手段として赤外分光法が有効である。例えば、代表的な光触媒である酸化チタンの表面水酸基は、光触媒反応や光誘起超親水化現象の発現に重要な役割を担うとされている。このような光誘起超親水化現象の機構として、紫外光照射による表面水酸基の数の増加が提案されている。¹ 現在までに、高感度反射赤外分光法(IRRAS)や表面増強赤外分光法(SEIRAS)などの手法により水蒸気存在下における酸化チタン表面の観測が行われてきたが^{2,3} 水蒸気や吸着水分子成分の妨害により表面水酸基の選択的観測が困難であり、分光学的な確証を得るにはいたっていないのが現状である。一方、偏光変調外部反射赤外分光法(PM-IER)は入射光を測定面に対して平行と垂直の直線偏光に高速で切り替え、その差分を測定するため、水蒸気や吸着水分子などの三次元等方成分を除去でき、表面に配向する極少量の置換基を選択的に観測可能であると期待できる。⁴ そこで今回、大気中の酸化チタン単結晶の表面水酸基を選択的に捉え、その結合位置を決定すること、また紫外光照射時における表面水酸基の数の増減や化学状態の変化について明らかにすることを目的として、大気中のルチル型酸化チタン単結晶表面の PM-IER 測定を試みた。

【実験】

酸化チタンは非金属であるため、表面選択律が金属と異なる。そこで初めに、外部反射法(IER)により平行・垂直偏光をそれぞれ測定し、酸化チタン単結晶表面における表面選択律を確認した。この測定では、水蒸気の強い吸収による妨害を避けるため、大気中の水蒸気を十分に除去した環境下で測定した。次に、大気中におけるルチル型酸化チタン(110)、(100)、(001)単結晶表面の PM-IER 測定を行い、最後に紫外光照射前、照射時、照射停止後におけるルチル型酸化チタン(110)、(100)、(001)単結晶表面の PM-IER 測定を行った。図 2(b)に見られる 3300cm^{-1} を中心とした上に凸な曲線は平行偏光と垂直偏光の変調効率が波長に依存するために生じる PM-IER スペクトルのベースラインである。

【結果と考察】

(110)面における平行・垂直偏光の IER スペクトルを図 1 に示す。酸化チタン単結晶表面では金属と異なり、垂直偏光成分が 0 でなく、微弱な正の値を示した。通常、非金属表面における垂直偏光の信号は負の値を示すのに対し、酸化チタン(110)単結晶表面では微弱ながらも正の値を示したことから表面選択律は非金属よりも金属に近いといえる。PM-IER 測定では平行偏光と垂直偏光の差分を検出するため、酸化チタン単結晶表面では平行偏光成分の寄与を過小評価してしまう可能性があるが、表面の垂直方向に配向していると予想される表面水酸基の選択

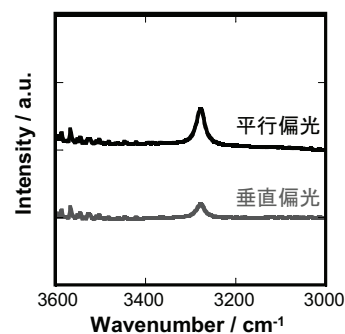


図1 平行偏光、垂直偏光による酸化チタン表面のIERスペクトル

的観測には問題ないことがわかった。

次に大気中の酸化チタン(110)単結晶表面における平行・垂直偏光の IER 差スペクトルと PM-IER スペクトルの比較を図 2 に示す。PM-IER 測定では IER 測定と比べ水蒸気成分を効率的にキャンセルすることができ、表面水酸基のピーク(3279 cm^{-1})を選択的に捉えることに成功した。水分子が配向して存在している場合、対称・非対称伸縮振動に由来する 2 つのピークが観測されるはずであるが、今回の結果では 1 つのピークしか観測されなかった。この結果から、表面水酸基はチタンもしくは架橋酸素に OH の形で結合していると推測できる。さらに表面水酸基の結合位置を明らかにするため、面方位を(110)、(100)、(001)と変化させて測定した結果、架橋酸素が表面に露出している(110)、(100)面でピークが観測されたが、架橋酸素の存在しない(001)表面ではピークは観測されなかった。(図 3) この結果から、表面水酸基は架橋酸素部位に結合していることを明らかにした。

次に、光照射による表面水酸基の増減を観測するため、光照射・非照射時における(110)表面の PM-IER スペクトルを図 4 に示す。紫外光照射により酸化チタン表面の親水性は向上したが、表面水酸基のピーク強度は変化せず、2 cm^{-1} の低波数シフトのみが観測された。この低波数シフトは光照射を停止すると非照射時の波数に可逆的に戻ることから、光照射時特有の表面状態に関連していると考えられる。しかし、予想された表面水酸基のピーク強度変化増加は観測されず、さらに表面水酸基の存在しない(001)表面でも親水性の向上が観測されたことから、従来提案されていた表面水酸基の数の増加に依らない別の超親水化機構の存在が実験的に示されたといえる。

以上の測定により、大気中における酸化チタン単結晶表面の表面水酸基の選択的観測に成功し、その結合位置が架橋酸素部位であることを初めて明らかにした。さらに、従来提言されていた表面水酸基の増加によらない別の光誘起超親水化現象の機構の存在が示された。

【参考文献】

- (1) Hashimoto, K. et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2005**, 44, 8269.
- (2) Wang, R. et al. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 135.
- (3) Nakamura, R. et al. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19086.
- (4) Frey, B. L. et al. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Chalmers, J. M., Griffith, P. R., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, **2001**, Vol.2, 982.

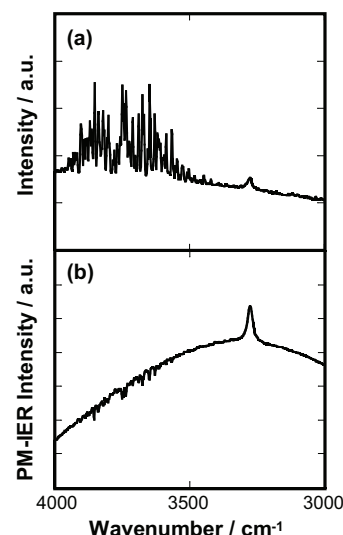


図2 (a) IERと(b) PM-IERスペクトル

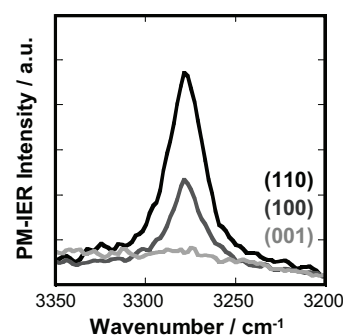


図3 酸化チタン単結晶(110)、(100)、(001)面のPM-IERスペクトル

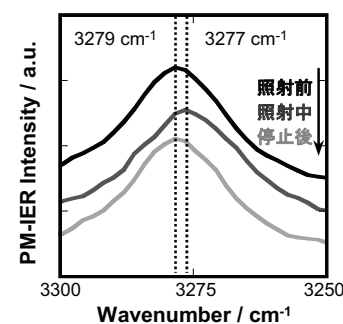


図4 UV照射前、照射中、照射停止後の表面水酸基のピーク変化