

水溶液に浸漬したTiO₂(110)面の原子スケール構造：
FM-AFMによる原子分解能観察

神戸大院・理

○ShengKai Xue, 笹原 亮, 大西 洋

Atom-scale structure of TiO₂(110) surface immersed in
aqueous solution: FM-AFM imaging

○ShengKai Xue, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi

Graduate School of Science, Kobe University

【Abstract】

Metal oxides have various physical properties and are widely used in daily life such as pigments, ultraviolet absorbers, desiccants, and catalysts. Further, this class of materials which can transform light energy like photocatalysts, photoelectrodes, solar cells have been concerned. In these applications, metal oxides are usually used in liquids. However, it is still difficult to reveal the surface structure in liquids. Local changes in surface structure are involved in photocatalytic activity. In this study, we focus on the (110) surface of rutile titanium dioxide (TiO₂) in aqueous solutions. The topography of TiO₂(110) surface and the structure of solution at the interface are observed with a high-resolution frequency modulation atomic force microscope (FM-AFM).

【序】

金属酸化物はさまざまな物性をもち、顔料・紫外線吸収剤・乾燥剤・触媒などとして日常生活で広く利用されている。これに加えて、近年では光触媒・光電極・太陽電池など光エネルギー変換を可能にする材料としても注目されている。これらの用途において、金属酸化物は水溶液や有機溶媒中に浸漬して使われることが多い。しかし、液体中で構造計測する手段が乏しいために、反応条件下での表面構造を明らかにすることは依然として難しい。本研究では、光エネルギー変換材料である二酸化チタン(TiO₂)のルチル型結晶(110)面(図 1)を KCl 水溶液に浸漬して周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いて画像化した。

【実験方法】

10 mm 角(厚さ 0.5 mm)の TiO₂(110)単結晶を大気中加熱(1000°Cで 12 時間)・純水で水熱処理(200°Cで 24 時間)・KCl 中で熔融塩処理(1100°Cで 6 時間)した。これらのうち大気中加熱した結晶が最も平坦性の良い(110)表面を与えた。し

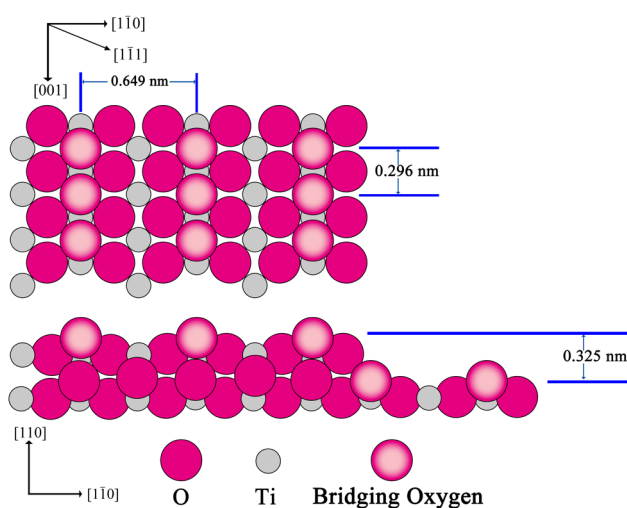


Fig1. Ball model of the rutile TiO₂(110)-(1×1) surface

かし依然として不規則構造に覆われていたため、加熱に用いたアルミナ坩堝を石英るつぼに交換したところ不規則構造を減らすことができた。さらに図 2 に示すように、観察液体がダイフロン製液体セルと接触しないように液体セルの形状を工夫し、カバーガラス表面に付着した有機物を分解除去するために紫外線(波長 250 nm ~ 380 nm)を 90 分照射した。このようにして準備した結晶と液体セルを島津製作所が製作した周波数変調原子間力顕微鏡 SPM-8000FM 試作機に装着し、電気二重層を低減するために KCl を加えた水溶液(濃度 0.1 mol/L)を滴下して室温で観察した。

【結果・考察】

図 3(a)は、KCl 水溶液中で取得した TiO₂(110)表面の凹凸像である。[001]方向に伸びた明るい列が観察され、列の一部は連なった点像に解像された。像中の AB に沿った断面図(図 3(b))に示すように、明るい列間の距離は 0.67 nm だった。また、CD に沿った断面図(図 3(c))に示すように、列内の点像の間隔は 0.28 nm だった。明るい列間の距離は(1×1)表面(図 1)の O 原子列間の距離に、列内の点像間の距離はブリッジ O 原子間の距離にそれぞれよく一致した。以上より、我々は凹凸像中の明るい列を(110)面内で立体的に高い O 原子列に帰属した。図 3(d)は、表面に垂直な面内で画像化した、周波数シフト(Δf)の分布図である。図の水平方向は表面の[1 $\bar{1}$ 0]方向であり、矢印より下部の単色の部分が TiO₂ 基板である。TiO₂ 表面近傍の KCl 液中には、 Δf が正(色の白い)部分と負(色の黒い)部分が交互に並んだチェス盤状のパターンが観察された。 Δf の正負は探針にかかる力の向き(正で斥力・負で引力)をあらわしており、液体水を構成する H₂O 分子の局所密度が TiO₂ 結晶との界面で均一でないことをあらわしている。チェス盤状コントラストは、H₂O 分子が規則的に配列した水和構造によるものと考えられる。

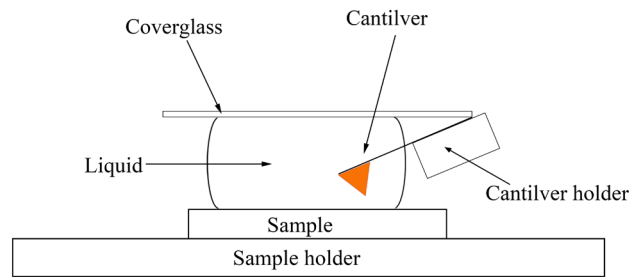


Fig2. Schematic drawing of a sample holder.

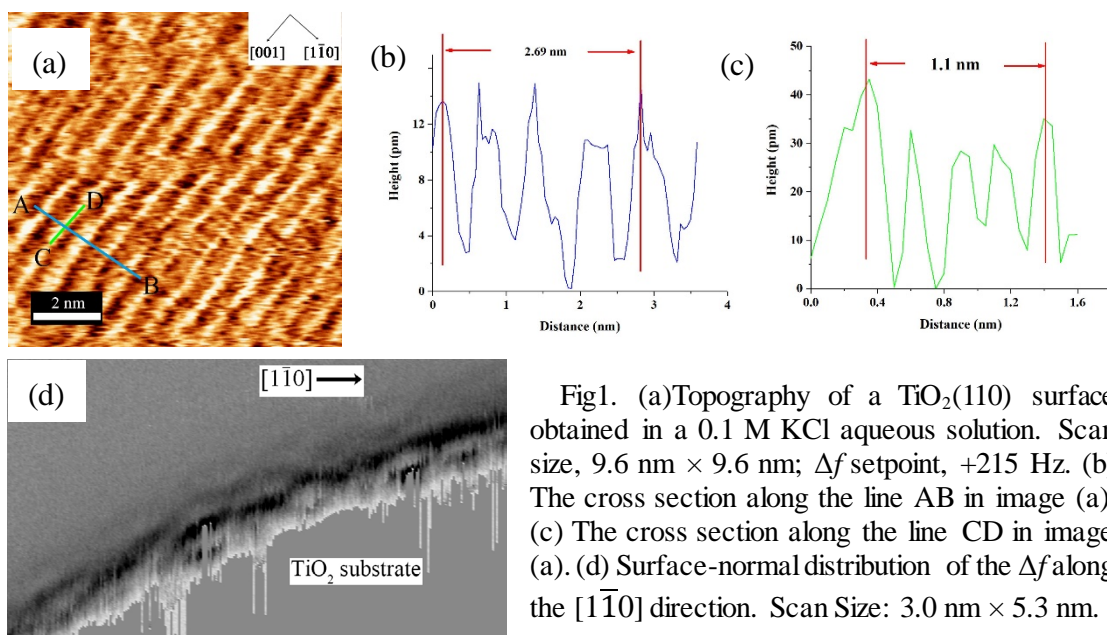


Fig1. (a) Topography of a TiO₂(110) surface obtained in a 0.1 M KCl aqueous solution. Scan size, 9.6 nm × 9.6 nm; Δf setpoint, +215 Hz. (b) The cross section along the line AB in image (a). (c) The cross section along the line CD in image (a). (d) Surface-normal distribution of the Δf along the [1 $\bar{1}$ 0] direction. Scan Size: 3.0 nm × 5.3 nm.