研　究　課　題　名
X 線光電子分光法による光触媒 TiO2 の UV 照射反応の解析

研究代表者名
北見工業大学・機器分析センター・大津直史

１．はじめに

二酸化チタン（TiO_2）は、紫外線（UV）を照射するのみで、有害化学物質を酸化分解して最終的には二酸化炭素と水に出来ることから、脱臭、水処理、大気浄化、防汚、殺菌、および抗菌などを目的とした環境浄化材料として多くの分野で応用されている（Fig. 1）。Wang らは、この光触媒 TiO_2 コーティングに UV を照射すると、表面の濡れ性を示す接触角が著しく低下することを見出した（Fig. 2）[1]。この光誘起超親水化現象は、光触媒の酸化還元分解作用とは異なる新しい機能として注目されており、近年、医療器具、自動車用・浴室用ミラーなどに広く実用化されている。ところで、光誘起親水化が発現するメカニズム関しては、決定的なモデルがなく、現在も議論の只中にある。有力なモデルとしては、① 光触媒作用による吸着炭素の分解、② 光照射により生成される酸素空孔上への水酸基の吸着など挙げられるが、これらモデルの正当性を裏付ける決定的な実験証拠はまだ得られていない。

本研究では、X 線光電子分光法（XPS）を利用して光触媒 TiO_2 表面の UV 照射反応を精密解析することで、光誘起親水化現象発現のメカニズムに関する決定的証拠を得ることを目指した。

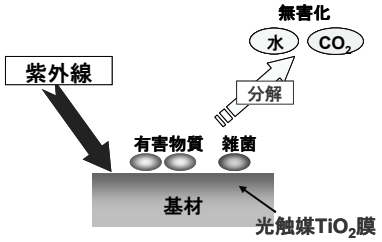

Fig.1. TiO_2 の環境浄化作用

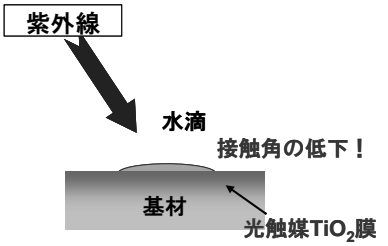

Fig.2. TiO_2 の光誘起親水化作用

２．研究経過

X 線光電子分光法（XPS）は固体の表面から数ナノメートルの深さ領域における元素の同定、定量および化学状態分析に広く使用されている分析方法であり、固体表面で引き起こされる反応現象の解析において非常に有効な手段である。XPS による表面反応分析では、一般に、反応前後の試料を測定し、そのスペクトルの変化を解析する。しかし、XPS の分析領域は極表面であるので、僅かな時間であっても大気に晒すと、反応後の試料が空気中成分と再び反応したり、空気中の炭素によって表面が汚染されたりするので、精確な解析結果が得られない。この因子を排除し、精密な分析をおこなうためには、反応させた試料を大気に晒すことなく XPS 測定するための工夫が必要となる。

本研究では、高真空装置中で試料処理および測定の全てをおこなうことで大気暴露のよる影響を排除し、表面反応を精密に解析することを試みた。Fig. 3 は、本研究のために構築した *in-situ* XPS 測定装置の概略図である。試料処理チャンバは、ターボ分子ポンプによって～10^{-6} Pa まで排気できる。酸素ガスは可変リークバルブより導入し、そのガス圧は圧力計で監視できる。紫外線は、サファイヤ製ビューポートから試料表面に照射する。照射した試料は、チャンバを減圧した後、トランスファーロッドで大気に晒すことなく XPS 測定チャンバまで搬送し、速やかに測定を開始できる。

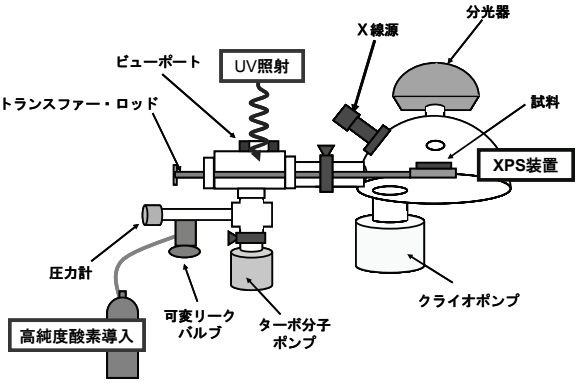

Fig. 3. *in-situ* XPS 分析装置の概念図

３．研究成果

本研究では、高濃度硫酸浴中にて陽極酸化をおこなうことでチタンの表面に光触媒 TiO_2 皮膜を作製した。我々は、陽極酸化における化成電圧を変化させることで、光誘起超親水性を発現する TiO_2 皮膜、および発現しない TiO_2 皮膜を作製できること報告している[2]。本研究ではこの作り分けの技術を利用して、“**Sample A :** UV 照射をしても接触角に変化がない TiO_2 皮膜”、“**Sample B :** UV 照射によって接触角が著しく低下する TiO_2 皮膜”の２種を作製し(Fig. 4)、これらに表面における UV 照射反応を *in-situ* XPS を用いてそれぞれ解析した。

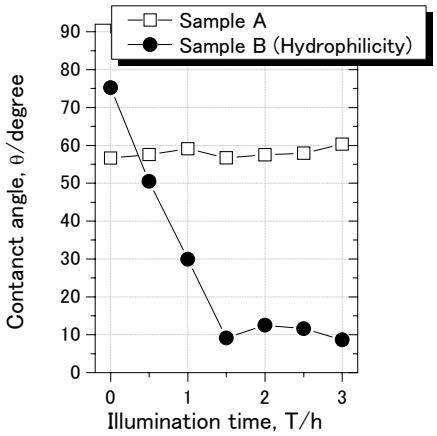

Fig. 4.UV 照射による接触角の変化 [2]

in-situ XPS を用いて測定した UV 照射による C 1s XPS スペクトルの変化を Fig. 5 に示す。UV 照射は真空中および分圧 10 kPa の高純度酸素雰囲気中にてそれぞれおこなった。真空中で紫外線照射をおこなった場合は、C 1s スペクトルの変化は観察されない。しかし、酸素雰囲気中の場合は、UV 照射による C 1s スペクトル 289eV 付近の増大が認められる。スペクトル中において、285eV 付近は表面汚染炭素に相当し、289eV 付近は、カルボキシ基等の化学状態に相当する。また、スペクトルの変化は、Sample B より、Sample A のほうが大きい。

Fig. 6 は、酸素雰囲気中 UV 照射による表面炭素量の変化を示す。親水性を示す Sample B は、酸素雰囲気下 UV 照射により吸着炭素が減少するが、親水化しない Sample A では減少しない。親水性を示す Sample B は、光触媒特性にも優れることから[2]、吸着炭素の減少は、光触媒による分解であると考えられる。また、O 1s XPS スペクトルにおいては、試料の親水性に関わらず、酸素雰囲気下 UV 照射により表面水酸基（OH^-）が増加した[3]。これらの結果は、親水性の発現には、光触媒作用による吸着炭素分解が必要不可欠であることを示唆するものである。

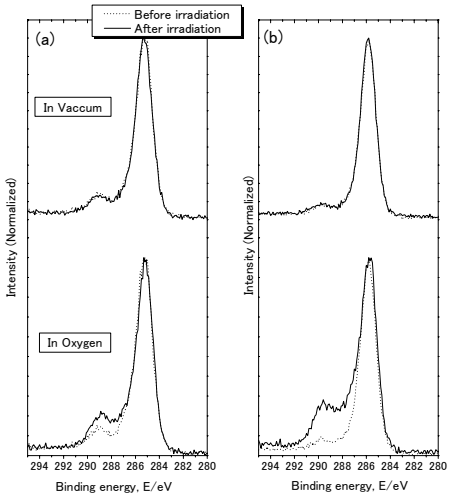

Fig.5. UV 照射による C 1s XPS スペクトルの変化：
(a) Sample A, (b)Sample B [3]

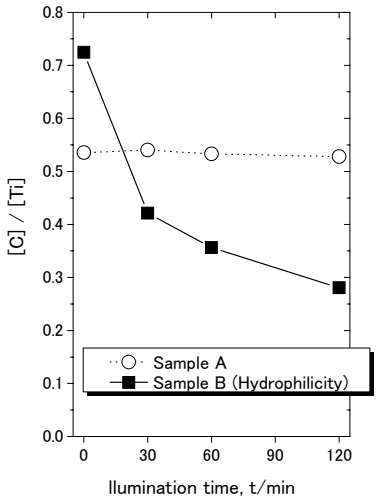

Fig. 6. 酸素雰囲気下 UV 照射時間の増加に伴う表面炭素量の変化 [3]

４．ま と め

in-situ XPS を利用して光触媒 TiO_2 表面の UV 照射反応を精密解析することで、親水性を示す TiO_2 表面では、酸素雰囲気下 UV 照射により吸着炭素が減少することを明らかにした。このような変化は、親水化を示さない TiO_2 表面では観察されないため、親水性の発現には、光触媒作用による吸着炭素分解が必要不可欠であることが示唆された。

[1] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe; ***Nature*** 388 (**1997**) 431
[2] N. Masahashi, S. Semboshi, N. Ohtsu, M. Oku; ***Thin Solid Films*** 516 (**2008**) 7351
[3] N. Ohtsu, N. Masahashi, Y. Mizukoshi, K. Wagatsuma; ***Langmuir*** 25 (**2009**) 11586

変調バイアス電流導入法を用いた高周波グロー放電発光分析法の高感度化

研究代表者
名古屋大学・エコトピア科学研究所　児玉　憲治
研究協力者
東北大学・金属材料研究所　我妻　和明

１．緒言

高周波グロー放電 (radio-frequency glow discharge, RF-GD) プラズマでは、プラズマ中の電子と正電荷粒子の大きな移動度の差により生起する電場により、自己バイアス電圧 (self-bias voltage) と呼ばれる直流電圧が試料電極と接地電極間に発生する。RF-GD 放電管に高周波フィルタおよび負荷抵抗器からなる電気回路を接続することにより、プラズマ本体を含む電気回路を通じて、この自己バイアス電圧を駆動力とする直流電流をプラズマ内に流すことができる。この電流をバイアス電流 (bias current) と呼ぶことにする [1]。バイアス電流により新たな電子流がプラズマ中に導入され、その電子衝突による試料原子の励起が起こり、RF-GD プラズマからの発光強度は増大することが期待される。実際、励起エネルギーが比較的小さい (3 - 5 eV) の中性原子線は、発光強度が 10-20 倍となることを既報にて報告している [2,3]。さらに、直流バイアス電流はスイッチング素子により容易にパルス電流とすることができる。パルスバイアス電流はプラズマからの発光信号に周期的に変動する成分を作り出し、すなわち RF-GD プラズマを変調することができる。この変動成分のみを変調測定法により選択的に検出することにより、結果として発光信号を低雑音レベルおよび低バックグラウンド強度で測光することが可能となる。我々は、変調発光信号を高速フーリエ変換器 (fast Fourier transform analyser, FFT) を使用して検出する、新しい計測方法を開発している [4]。本研究では、この測定法を鋼中のマンガンの定量分析に応用した例を報告する。

２．測定原理と装置

Fig. 1 は、測定系のブロック図を示している。グロー放電発光源は研究室において自作したものであり、絶縁部以外は真鍮製である。その構造は Grimm により公開されたモデルに準じたものを採用した。中空陽極の内径は 8.0 mm、陽極／陰極（試料）間の距離は 0.2-0.4mm に調整された。高周波電源（SRF-02A 型、新電元工業 (株)）および整合器（SMB-02 型、新電元工業（株））がプラズマ生成のために用いられた。この電源は、13.56 MHz の周波数で 200W の最大電力を供給することができる。RF プラズマに誘起される自己バイアス電圧は、高耐圧のコンデンサとコイルを使用して自作したローパスローパスフィルタを用いて分離した [1]。 ローパスフィルタと直列接続した負荷抵抗を介して、GD プラズマを含む閉回路を構成し、バイアス電流を発生させた。バイアス電流の値は負荷抵抗の抵抗値を変えることによって調整した。バイアス電流は中空陽極から多数の電子をプラズマ中に導入する。これらの電子が様々な衝突過程により分析原子の励起に寄与して、結果として GD プラズマからの発光強度を増大させる [3]。バイアス電流値が一定の場合には発光強度も変動しないが、スイッチング回路をこの制御回路に直列に接続して一定の周波数で開閉を行うと、バイアス電流もその周波数で変動することになる。従って、発光信号もスイッチング周波数と同期変動する強度成分を持ち、言い換えれば変調を受けることになる。スイッチング回路には photoMOS リレーデバイス（AQY210EH、パナソニック（株）) を使用した。スイッチング回路に使用したパラメータ（波形、周波数、デューティ比等）は、デジタルファンクションジェネレータ（DF-1906 型、NF 回路ブロック（株））により設定を行った。フォト結合素子を用いたタイミングパルスは、高周波回路から制御系を完全に分離することができるため、高周波漏れによる外乱を抑えて精密な制御回路を構成することができる。

発光信号は走査型分光器（P-5200 型、日立）、および光電子増倍管（R955、浜松ホトニクス（株））を用いて分散・検出された。分光器は焦点距離 0.75m の Czerny-Turner 型モノクロメータであり、格子溝 3600 grooves/mm、ブレーズ波長 200 nm の回折格子を使用したものである。FFT 演算処理は高速フーリエ変換器（SR-760 型、Stanford Research Systems, USA) を用いて行った。分光器からの発光信号は高速フーリエ変換器に内蔵されたアナログ－デジタル変換回路によりデジタル信号としてサンプリングされ、その後高速フーリエ変換のアルゴリズムに従って、信号はその構成周波数毎の成分に分離して記録される。これをパワースペクトルと呼んでいる。パワースペクトルからバイアス電流により変調された成分のみをパソコン上で分離すると、変調周波数と異なる雑音成分等を完全に除去する

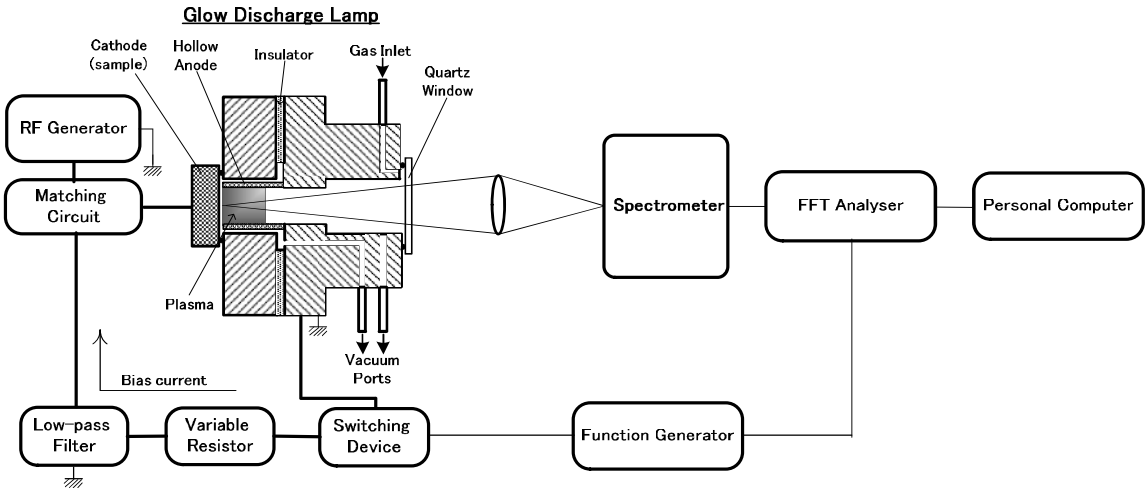

Fig. 1　　Block diagram of the measuring system.

ことが可能となる。FFT 演算は非常に高速であるため、計算機は一つのパワースペクトル演算に使用されたデジタルデータの一部を、次のスペクトル演算に重複して使用することができる。このようなデータの重複利用により、短い測定時間で多数回のパワースペクトルを得ることができるため、それらを平均化してパワースペクトルのノイズ成分や他の周波数成分の除去に加えて、高い測定精度で発光強度を評価することができる。

３．結果および考察

Fe-Mn 系標準物質 (0.49、0.20 mass% Mn)、および純鉄試料 (<0.001 mass % Mn) を用いて、Mn I 403.305 nm の FFT スペクトルの振幅を測定したところ、基本周波数として設定した 77 Hz の振幅は試料中のマンガン含有量と明快な相関を示し、Fig. 2 に示すように、FFT スペクトルの振幅値とマンガン濃度の間に直線検量線が得られた。純鉄試料においてもバックグラウンドレベルの変動は極めて小さく、FFT の信号強度を精度良く決めることができる。これらの検量線の傾きから、3sigma 検出限界を算出したところ、1.6 x 10^{-5} mass % Mn(Mn I 403.305 nm)、2.6 x 10^{-5} mass % Mn(Mn I 403.076 nm) となった。この結果は、提案した測定方法が鉄鋼中のマンガン分析に関して十分な検出感度を有し、優れた分析特性を持つことを示している。本法は、発光分析法の検出感度を改善する方法として極めて有効である。

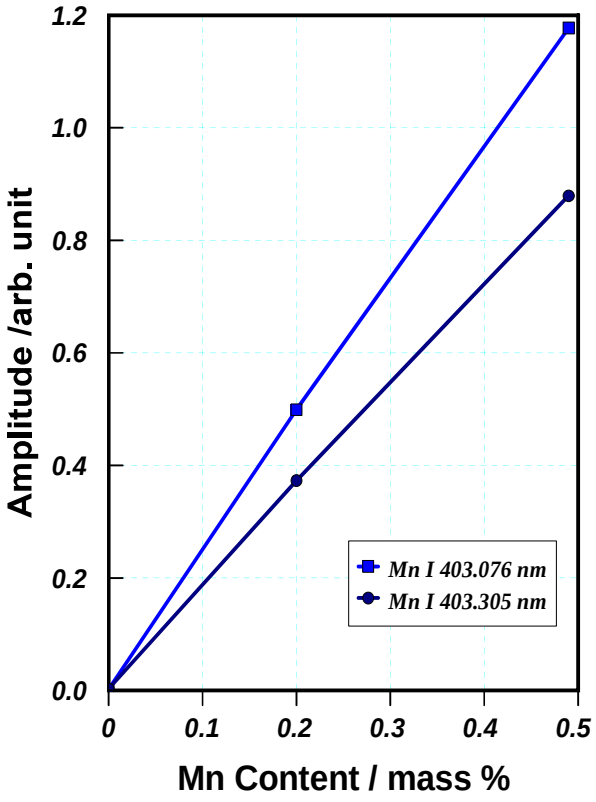

Fig. 2　　Calibration curves using the amplitude of the FFT fundamental components for Mn I 403.076 nm and Mn I 403.305nm. Samples: Fe-based alloys containing 0.49, 0.20, and less than 0.001 mass % Mn; rf forward power: 120 W; modulation frequency: 77 Hz (duty ratio of 50%); bias current: 22.8 mA (effective value).

参考文献

[1] K. Wagatsuma, H. Matsuta: Spectrochim. Acta; 1999; 54B; 527-535.

[2] K. Wagatsuma: Spectrochim. Acta; 2000, 55B, 833-838.

[3] K. Kodama, K. Wagatsuma: Spectrochim. Acta; 2004; 59B; 429-434.

[4] K. Wagatsuma, S. Urushibata: Microchem. J.; 2010; 95; 107-112.