

論文審査の結果の要旨

氏名

1

鈴木秀士

金属酸化物は広範な触媒作用を示すばかりでなく、センサー、電子材料、磁性材料、光学材料、環境材料、顔料などとして利用される機能性物質である。本論文では、金属酸化物表面における化学反応や触媒作用の本質を理解するために、典型的な金属酸化物である TiO_2 の(110)単結晶表面を用い、その反応サイトの原子レベル構造を特定しつつ、表面の原子・分子およびその化学過程を追跡することを目指して、走査トンネル顕微鏡(STM)によるその場観察を行った結果をまとめたものである。本論文は9章からなる。

第1章では、これまでの表面科学的手法による TiO_2 (110)表面の研究例および STM による動的化学過程の観察例を紹介し、本研究の背景と位置づけを述べている。

第2章では、STMの原理と実際に用いた装置、試料調製法を述べている。第3章—第8章では、大きく分けて、(1) 表面と塩基性プローブ分子との相互作用および動的挙動、(2) ピリジン分子のガス共存化で進行する新規凝縮反応、および (3) 表面に結合した水素原子像の観察・同定、の詳細が述べられている。

第9章では、結論と展望が述べられている。

以下に第3章—第8章を要約する。

(1) 表面と塩基性プローブ分子との相互作用および動的挙動

STM を用いて、プローブ分子として用いたピリジンが TiO_2 (110)表面の特定方位を持つステップにのみ選択的に吸着し、それは第2近接より遠い原子配列により強く影響されることを見いだした。酸化物表面では従来の酸—塩基性概念が成り立たないことを示したものとして注目される。さらに、分子の高さ、吸着サイト、表面移動度とから分子の吸着配向を決定できることを提案した。これにより、ピリジン環を表面平行にした吸着、環を平行にして酸素欠陥サイトへの吸着、および環を垂直に Ti-N 結合を形成した吸着の3種類が存在することを示した。また、ピリジン分子よりサイズの小さなアンモニア分子を用いて表面立体障害の寄与についての実験も行っている。その結果、表面に突出したブリッジ酸素列は吸着の立体障害ではなく、吸着にはむしろ Ti^{4+} 配位構造

自体の電子状態が直接関与していることを示した。

(2) ピリジン分子のガス共存化で進行する新規凝縮反応のその場観察

TiO₂(110)表面のテラス上ではピリジン分子は弱い物理吸着が主であり、化学活性化は生じないと予想される。しかし、気相ピリジン存在下、350-400 K では新規なピリジン凝縮反応が進行することを見いだした。ピリジンが吸着した表面を真空下で加熱しても凝縮反応は全く起こらず、また、気相ピリジン存在下でも物理吸着分子が脱離してしまう 400 K 以上では反応が見られない。つまり、新規凝縮反応の前駆状態はピリジン物理吸着であることを示した。

(3) 表面に結合した水素原子像の観察・同定

清浄 TiO₂(110)表面でしばしば STM 観察される輝点はこれまで酸素欠陥であるとされていた。本論文では、種々の条件で電子刺激した TiO₂(110)表面を STM により観察することにより、その輝点が水素原子によるものであることを示した。それら水素原子には、ブリッジ酸素原子に結合した水酸基型のものと酸素欠陥に存在する Ti³⁺に結合したヒドリド型のものとの 2 種類が存在することを明らかにした。

以上、本論文はプローブ分子を用いた STM その場観察によって、TiO₂(110)酸化物表面に混在する吸着サイト・反応サイトを識別し、その構造を原子レベルで明らかにした。また、ほとんど研究例が無い金属酸化物表面上の化学過程を画像化し動的挙動を追跡した。本論文はこれらの研究により新しい表面現象を捉えその解析に成功したもので、物理化学、特に触媒科学に貢献するところ大である。また、本論文の研究は、本著者が主体となって考え実験を行い解析したもので、本著者の寄与は極めて大きいと判断する。

従って、博士（理学）の学位を授与できるものと認める。