

## 論文審査の結果の要旨

氏名 手老龍吾

典型的な遷移金属酸化物である二酸化チタンは触媒担体としての広い用途に加えて光触媒材料としての特性などにより近年注目を集め、研究数も飛躍的に増大している。しかしながら、表面科学的アプローチによる研究例のほとんどは最安定(110)表面を用いたものに偏っているのが現状である。本論文は、高い化学反応活性が期待されながら表面構造が依然不明で反応性との対応がなされていないTiO<sub>2</sub>(001)表面について、走査トンネル顕微鏡(STM)及び昇温脱離法(TPD)を用い表面構造、反応性因子、ナノ構造作製等に関する研究をまとめたものである。本論文は7章よりなる。

第1章では本論文の目的と背景を、第2章ではSTMとTPDの原理と具体的実験法が述べられている。

第3章および第4章では、TiO<sub>2</sub>(001)表面の原子分解像をSTMにより観察することに成功し表面構造モデルを提出した。[110], [10]方向に伸びる列構造が3次的に組み上がった格子状の構造が観察され、それぞれの列の斜面は階段状になっており、階段の一段の高さは0.30 nm、交差する列との段の高さの差は0.15 nmであった。また、原子分解能STM像では段の上には3つの輝点が0.65 nm間隔で並んでおり、階段状の格子構造が0.651.30 nm<sup>2</sup>の単位格子により形成されていることが分かった。それぞれの列構造の平均の斜面は(114)面に相当する。また、中央の輝点が両側のものとは立体的あるいは化学的に異なる配位環境にいることも分かった。こうした高分解能STM像は過去に提案されているバルク終端構造モデルとは合致しないため、STM像を説明できる新たな表面構造モデルが必要となる。その結果、バルク終端(114)表面上にTi<sub>7</sub>O<sub>12</sub>の組成を持つ suboxide 列構造が完全にSTM像と一致することを示した。

第5章では、階段状格子構造の化学特性を調べるために、酢酸とメタノールの吸着と反応についてSTMとTPDにより検討した。TiO<sub>2</sub>(001)表面からの酢酸の昇温脱離においては脱水反応によるケテン(CH<sub>2</sub>CO)、分解反応によるCH<sub>4</sub>、COの生成が確認された。5配位のTi原子のみが露出するTiO<sub>2</sub>(110)-(1x1)表面についても酢酸のTPDを測定したところ主生成物としてCH<sub>2</sub>COが生成した。このことから、TiO<sub>2</sub>(001)表面では TiO<sub>2</sub>(110)の5配位Tiと同様の性質を

示す反応活性サイト上でケテン生成が、4配位Ti上で分解反応が起こるとした。 $\text{TiO}_2(001)$ 表面を室温でメタノールに露出すると、メトキシと考えられる新たな輝点が中央の4配位Ti上に選択的に観察された。2種類のTi原子の化学特性の違いはメタノール昇温反応においても顕著に現れ、4配位Ti上では分解反応による $\text{CH}_4$ が選択的に生成し、5配位Ti上では再結合脱離のみが起きることを結論した。

第6章では、ピラミッド型構造や、平行なsuboxide rowからなる平坦なテラス状の構造などナノ構造作製について述べている。原子分解能STM像より、これらの構造は階段状格子構造と等しい単位格子によって形成されていること示し、さらに、還元が進んだ $\text{TiO}_2(001)$ 表面上に形成した階段状格子構造を用いると、低い390–660 Kでの再加熱により直径0.9–6 nmのナノ粒子が成長する現象を見出した。

第7章では、本論文全体の結論を述べている。

以上、本論文では $\text{TiO}_2(001)$ 表面に平坦で活性サイトが配列した階段状格子構造を作製し、表面原子構造を高分解能STM観察することに初めて成功し、 $\text{TiO}_2(001)$ 表面構造モデルを提出し、また階段状格子構造の化学反応特性と4配位Ti原子との対応に成功した。これらの成果は物理化学、特に表面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。