

論文審査の結果の要旨

氏名 有賀寛子

金属酸化物は多様な触媒作用を示し、基礎・応用の両面で多くの研究が行われてきたが、金属や Si 半導体などに比べ、それらの表面構造や反応性に対する原子・分子レベルの表面科学的研究は極めて少ない。代表的な金属酸化物である二酸化チタン(TiO_2)は、光触媒として既に多くの分野で実用化されているが、触媒表面構造や反応の活性点など依然として未解明であり、可視光による光触媒作用創出への障害となっている。本論文は、 TiO_2 単結晶を用いて、可視光反応と原子レベルで配列した構造の相関と、その表面反応機構を明らかにすることを目的にして、走査トンネル顕微鏡 (STM) を始め、種々の分光法による検討を行ったものであり、6 章から成っている。

第 1 章では、本研究の目的と意義について述べている。

第 2 章では、本研究の実験及び試料調製を述べている。

第 3 章では、ルチル型 TiO_2 (001) 表面の原子レベル構造を検討し、新たな構造モデルを提案した。これまでの STM 像から、 Ti_7O_7 という組成の酸素欠損がある還元構造モデルと、 Ti_3O_{11} という組成を持つ酸素過多の酸化構造モデルが示唆されていた。しかし、XPS 及び NEXAFS 測定によりそれらモデルとは異なることが分かったので、STM により詳細な解析を行い、XPS や NEXAFS の結果を合わせ、新たな階段状格子構造モデルを提案した。

第 4 章では、 TiO_2 (001) 表面が可視光による光反応性を示すことを見出し、その原理とメカニズムを明らかにしている。ギ酸を吸着するとフォルメートが生成する。その表面に酸素共存下、可視光 (2.1-2.8 eV) を照射して STM 観察するとギ酸分解反応が進行することを見出した。そして、反応に必要な光エネルギーには閾値が存在し、その値は 2.1-2.3 eV にあることも分かった。電子エネルギー損失分光法及び第一原理 DFT 計算を用い可視光による反応の励起メカニズムを検討し、可視光応答ギ酸分解反応が表面に局在するユニークな表面状態を介した電子励起によるものであると結論した。さらに、紫外光電子分光測定と 2 光子光電子分光測定から、表面に吸着した酸素とギ酸の準位がそれぞれ伝導帯下端、価電子帯上端に存在していることも明らかにした。つまり、見出されたギ酸光分解反応は特異な階段状格子構造に起因する表面状態での電子ホール対生成及びそれらの吸着種への

流入により進行することを述べている。

第5章では、可視光応答型光触媒として最も注目されているが可視光応答性を発現する因子が未だ分かっていない窒素ドーパ型 TiO_2 の窒素位置について検討した。ルチル型 TiO_2 (110) 表面、アナターズ型 TiO_2 (101) 表面を用い、イオンスパッター法と、 NH_3 雰囲気下でのアニールによって試料を窒化し、各表面の STM 観察、及び、電子状態の XPS 測定、及び可視光反応の追跡を行った。いずれの表面においても低圧アンモニア雰囲気下 (5.0×10^{-5} Pa) でのアニーリングでは窒素はドーパされない。 NH_3 / Ar スパッターでは窒素はドーパされるものの、可視光 (2.3 eV) 照射下では活性を示さないことが分かった。一方、比較的高圧の NH_3 雰囲気下 (20 Pa) でルチル型 (110) 表面をアニールすることで、よく配列した単一の窒素種をドーパすることに成功し、この N/TiO_2 上では、可視光 (2.3 eV) 照射でトリメチル酢酸が分解することを STM 観察により見出した。XPS, NEXAFS 測定により、interstitial site にドーパされている窒素種が可視光応答性を発現させるものと結論した。

第6章では、本研究で得られた結果を総括している。

以上、本論文では、 TiO_2 (001) 単結晶表面の階段状格子構造を STM により決定し、その表面ナノ構造が可視光での酸化反応活性を示すことを初めて見出し、その励起メカニズムを解明した。本研究は新たな表面ナノ構造の可視光反応性を提示するものである。また、interstitial site にドーパされた窒素種が、可視光反応性を発現させている明確な事実を示した。これらの成果は物理化学、特に表面化学に貢献するところ大である。また、本論文の研究は、本論文提出者が主体となって考え実験と計算を行い解析したもので、本論文提出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。