

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	白井 健次
論文題目	水蒸気圧制御を用いた光触媒電荷ダイナミクスにおける ナノ粒子表面吸着水効果に関する研究		
(論文内容の要旨)			
<p>TiO<sub>2</sub> (酸化チタン) は最も基本的な光触媒の一つである。産業応用においては、直径がナノメートル領域のTiO<sub>2</sub>微粒子を溶液中や濡れた環境下において利用する機会が多いため、TiO<sub>2</sub>の物性や反応の研究を清浄固体表面や超高真空下で行うだけでは研究として不十分である。このような観点から、申請者は、様々な粒子形状を持つTiO<sub>2</sub>ナノ粒子について、その光励起キャリア動力学を水蒸気圧のもとで分光学的に検討した。その結果、ある特殊な形状を持つナノ粒子だけが、環境の水蒸気圧と共にキャリア動力学を変化させることを見出すと共に、その原因を考察した。</p> <p>申請者は4種類の異なるアナターゼTiO<sub>2</sub>試料(Nacalai, ST-01, DAP, OAP)を入手し、電子顕微鏡を用いて粒子形状を検討した結果、NacalaiとST-01の二種は表面が良く規定されない球形粒子であり、DAPは10面体構造、OAPは8面体構造であることを確認した。その上で、波長400 nmにおける光励起によってアナターゼTiO<sub>2</sub>の表面近傍の局在電子を伝導帯に励起し、その後の電子数変化を波長4 μmの過渡吸収分光で追跡した。全ての粒子において電子数変化は数psと数十psの二重指数減衰で記述されたが、NacalaiとST-01の二種においてのみ、遅い成分の強度が環境の水蒸気と共に変化した。具体的には、Nacalaiでは圧力と共に単調に増加し、ST-01では100 Paで極大を示した。こうした試料によって異なるキャリア動力学の水蒸気圧依存性の原因を、申請者は粒子表面ならびに表面への水分子の吸着構造の違いによると推測した。</p> <p>この推論を確認するために水蒸気圧を変化させながら試料の赤外吸収スペクトルの測定を行ったところ、1640, 3100 cm<sup>-1</sup>付近に顕著なバンドを観測し、表面に吸着した水分子の変角振動、OH伸縮振動にそれぞれ帰属した。また、固体表面のOH基または強く吸着した水分子の水素結合していないOH基の振動を3680 cm<sup>-1</sup>に観測した。OH伸縮バンドは水蒸気圧と共に大きな変化を示したため、そのスペクトル分解を行い3種の異なる化学種を同定した。さらに、OH伸縮振動の解析結果を参考にしながら、比較的バンド幅の狭い変角振動のスペクトル分解を試み、3種の化学種の濃度変化を水蒸気圧の関数として求めた。その結果、キャリアダイナミクスの水蒸気圧依存性は、最も低いOH伸縮振動数を示す化学種の濃度と良い相関を示し、表面と強く水素結合した水分子が正孔を捕獲するために、電子-正孔再結合が抑制されて電子が</p>			

長寿命になることを示唆した。また、ST-01では水蒸気圧に対して電子の寿命が極大を示し、高圧では低下することが実験的に確認されたことから、ナノ粒子表面と水分子との結合状態は第二層以上の水分子層が積層することによって変化し、その結果正孔の捕獲効率が変化していると解釈された。このような特別な吸着水分子を有するNacalaiとST-01の2種は、球形を示すことから、粒子形状にその原因があると推測された。密度汎関数法による第一原理計算の結果、正孔が捕獲されるのは低配位のTiイオンサイトにあるOH基の部分であると推測された。

(論文審査の結果の要旨)

光触媒ナノ粒子に関しては、太陽エネルギー変換への応用の観点から可視光を駆動力とした触媒に社会的な関心が高まっているが、TiO<sub>2</sub>は最も基本的な紫外光駆動の光触媒として学術的に重要である。本研究では、現実的な光触媒の動作環境である湿った条件でのキャリア動力学を、固体表面吸着水分子との相互作用の観点から分光学的に考察したものである。申請者は、波長400 nm光励起によって伝導帯に発生した電子の緩和過程を過渡吸収分光法によって追跡した結果、その動力学が水蒸気圧によって変化することを見出した。ただし、これは申請者が検討した四種類のナノ粒子の中で二種類のみについて確認され、この二種は電子顕微鏡で球形の粒子形状であることが判明した。さらに、赤外吸収分光によるスペクトル解析を行い、吸着分子種の同定や水素結合状態の解析を行った。OH伸縮振動は、その赤方偏移の大きさから固体表面と水分子の間の水素結合の強さを表し、変角振動は吸着絶対量にバンド強度がほぼ比例すると推定されることから、分子種の絶対量の評価に有効であった。これらのスペクトル解析から、圧力依存性はナノ粒子に強く吸着する水分子の個数変化と相関していることが明らかとなった。そして、圧力依存性の起源は、低配位数のTiイオンのサイトに水分子が強く吸着される結果、正孔が捕獲され、電子-正孔再結合が抑制されることが原因であると結論された。

さらに、申請者は水素結合していないOH伸縮振動バンドがナノ粒子の種類によって大きく変化することや、結合音の振動数が殆ど変化しないことなどの新しい知見を得ている。

以上のように、申請者は、TiO<sub>2</sub>ナノ粒子という広く産業応用されている物質が、粒子形状に応じて多様な物性を持つことや、同一の粒子であっても吸着水の積層構造によってキャリア動力学を変化させることを初めて明確にした。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年1月17日に論文内容とこれに関連した口頭試問を行い、その結果合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降