

学位論文の要約

題目 水蒸気圧力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

氏名 白井 健次

(第1章 序論)

緒言として光触媒が再生可能エネルギーとして期待されている一方で、反応性向上のための研究が進んでいない点について述べ、現在の研究手法に問題点があることを提唱した。それは、光触媒物性評価はよく規定された表面を真空下で評価しているのに対して、現実の反応環境ではナノ粒子を高水蒸気圧または水中で使用するという両者の乖離である。よく規定された表面を持つナノ粒子と球形粒子を比較対象とすること、ナノ粒子の置かれた環境として高真空から飽和水蒸気圧までの環境を制御した実験をすることによって、これらの乖離に埋めるという本研究の立場を明確にした。

(第2章 背景)

本論文の研究対象とする TiO_2 光触媒について以下の3点について総括した。

①電荷ダイナミクス

TiO_2 における過渡吸収で観測できるキャリアーは波長によって選択することができ、赤外の過渡吸収は浅いトラップ準位に対応する。また、バンドギャップと同等のエネルギーを持つ励起光で励起した場合、欠陥由来の励起を行うことができることも示した。

②表面構造と反応性の関係

アナターゼ型の TiO_2 として典型的な10面体構造を持つ粒子では、(001)面を多く持つナノシート構造が有利であるが、実際の光触媒の構造は10面体構造でない不規則な形状のものも存在し、反応性と表面の構造の関係については、面方位のみで単純に理解することはできないことを示した。

③表面への水分子の吸着への理解

(101)および(001)清浄表面において、水の吸着はそれぞれ分子状吸着、解離吸着することが知られている。しかし、この考えはナノ粒子に拡張することはできず、実際の系ではより複雑であることを示した。

そして、これまでの研究においては電荷ダイナミクスが吸着水をはじめとする周囲の環境を考慮していない点や、高水蒸気圧環境下での多層吸着水への理解が乏しいことを示し、本論文の研究対象の必要性を明確にした。

(第3章 実験原理)

本研究を理解する上で特に重要な実験原理として拡散反射分光の評価方法と分子の吸着モデルについて記述した。

拡散反射分光については、まず Kubelka-Munk の理論の基礎的な概要を記述した。さらに、粉体試料への吸着種の拡散反射スペクトル測定における注意点として、①非白色試料での測定におけるリファレンスの扱い、②散乱係数の波長依存性、③高吸収強度下での測定について解説し、吸収強度が吸着種量に比例した評価ができるための Kubelka-Munk の式の提要範囲について記述した。

吸着モデルについては Langmuir や BET の等温吸着式を基とした、不均一吸着系に発展させた理論を記述した。単一吸着状態密度分布を仮定した Langmuir の等温吸着式を発展させ、エネルギーに対して連続的な吸着状態密度分布を持つ不均一系に対して等温吸着式を展開した。この際、吸着状態密度分布と気相の圧力の関係を Fermi-Dirac の理論における電子の状態密度と Fermi 準位の関係ように扱うことができることを示した。また、BET の式から各層ごとの等温吸着式に分離し、1 層目の吸着について Langmuir の式と比較し、その違いを明確にした。

(第4章 実験)

本研究で用いた実験方法として、ナノ粒子の基礎評価方法、水蒸気圧力制御、赤外吸収測定、過渡吸収測定の方法について概説した。特に、赤外吸収スペクトル分解方法については、ガウス関数分解のような単純なモデルでは記述できない複雑な形状を持つスペクトルに対する、スペクトル分解解析方法について示した。また、過渡吸収測定に関しては、ノイズを除去する手法に関して実測値を用いながら詳細に記述した。

(第5章 TiO₂ ナノ粒子の表面吸着水による電荷ダイナミクスへの影響の研究)

本論文の主なテーマである表面吸着水による電荷ダイナミクスへの影響についての実験結果およびその考察を示した。まず、本研究で使用した4種類の TiO₂ 試料(Nacalai, ST-01, DAP: dodecahedral anatase particle, OAP: octahedral anatase particle)の結晶構造、形状などの測定結果を示した。Nacalai、ST-01 はよく規定された表面を持たない球形粒子であるのに対して、DAP は 10 面体構造、OAP は 8 面体構造を持つアナターゼ型 TiO₂

である。また、平均粒径は ST-01(4.6 nm)では小さく、Nacalai(130 nm)では大きい。

このような形状を持つ4つの TiO₂ 試料について、400 nm 励起を用いた 4000 nm の過渡吸収測定を行った。アナターゼ型 TiO₂ に対して 400 nm はバンド吸収端に相当し、欠陥準位を介する励起であるため電子を表面近傍に生成することができる。一方、4000 nm の過渡吸収は浅いトラップ準位の電子の吸収を示す。過渡吸収の時間推移は数 ps および数 10 ps の2つの減衰成分を示し、遅い減衰成分の強度は水蒸気圧力に依存した。遅い減衰成分の強度は、Nacalai では水蒸気圧力に対して単調に増加し、ST-01 では 100 Pa で極大を持ち、DAP, OAP では圧力変化が見られなかった。この遅い減衰成分の増減を励起直後における正孔のトラップによる電子正孔対再結合の抑制によるものと考え、球形粒子である Nacalai と ST-01 では水の吸着誘起の正孔トラップが存在すると結論付けた。

用いたアナターゼ型 TiO₂ 試料において、電荷ダイナミクスの水蒸気圧依存性が異なるのを、試料ごとに異なる表面構造に基づく水分子の吸着構造の違いであると推測し、赤外吸収スペクトルによって詳細な吸着構造の違いを調べた。各試料における吸着水の赤外吸収スペクトルの圧力変化の結果を水の絶対吸着量の結果と比較し、吸着水層ごとの吸収スペクトル形状を抽出した。その結果、電荷ダイナミクスに水蒸気圧依存性のある Nacalai と ST-01 においては OH 伸縮振動が大きく低波数シフトした、表面第一層目の吸着水が存在し、その水蒸気圧依存性は電荷ダイナミクスの変化とよい相関を示した。そこで、OH 伸縮振動が大きく低波数シフトした特殊な吸着水が、表面において正孔のトラップを促進させていると結論付けた。

このような特殊な吸着水は球形粒子である Nacalai と ST-01 にのみ存在する。第一原理計算結果を踏まえて、この吸着水の存在の表面構造要因は低配位の Ti イオンのサイトであると推測した。また、同じ球形粒子である ST-01 は Nacalai よりも粒子サイズが小さいために表面の曲率が大きく、低配位の Ti イオンサイトおよびそれが要因となる特殊な吸着水の表面密度が大きい。このことは正孔のトラップを促進させるためには有利であると思われるが、高すぎる表面曲率は水の多層吸着時に吸着構造の再構成が起こり、吸着水誘起の正孔のトラップの効率を低下させてしまう。そのため、実際には効果が最大になる適切な曲率があることが推測された。

(第6章 水吸着構造の解析)

第5章で示した吸着水の赤外吸収スペクトルのさらなる詳細な解析を行った。その対象として、①Free OH の伸縮振動、②Libration Band、③Combination Band について詳しく扱った。

①Free OH の伸縮振動

3600- 3750 cm^{-1} 付近に吸収バンドが観測される Free OH バンドはその吸収バンドがシャープでありかつ多様であることから、水の吸着状態を解釈するためのツールとして用いられている。本研究で使用した4つの TiO_2 において、Free OH は(i) 表面第一層目の吸着水、(ii) 多層吸着水最上面の水、(iii) 表面水酸基の主要成分、(iv) 高波数の表面水酸基に分類された。そのうち、(iii)表面水酸基の主要成分は 3670-3680 cm^{-1} に現れ、これらは最も強く吸着する水の吸着サイトを提供する。この吸着水は5章に示すようにホールトラップを誘起する可能性を持つことになる。しかし、表面水酸基の元々の Free OH の波数自体は、ホールトラップ誘起の有無に対して依存性を示さない。そのため、水素結合後の表面水酸基の構造がホールトラップ誘起にとって重要である。

②Libration Band

4種類の TiO_2 の赤外吸収スペクトルにおいて、1100-1300 cm^{-1} に低圧で特徴的にみられる Libration band に帰属される吸収バンドが存在する。そこで、このバンドを 1200 cm^{-1} を境に表面水酸基と吸着水に帰属した。

③Combination Band

4500-5400 cm^{-1} 付近に現れる OH 伸縮振動と HOH の変角振動による Combination band は水分子と表面水酸基を分離することができるため、表面吸着水を調べるための重要な指標となる。Combination band は1つのブロードな吸収バンドと3つのシャープな吸収バンドに分類され、前者は水素結合した水に、後者は Free OH に帰属した。その中でも 4500-5200 cm^{-1} に広がる水素結合した水について、それに対応する OH 伸縮振動の基本音のスペクトルと比較した。OH 伸縮振動の基本音では吸着状態に対して中心波数や振動子強度が劇的に変化するのに対し、それに対応する Combination band ではスペクトル変化がほとんどないという結果が得られた。バルクの水、氷および水蒸気のスペクトルについても同様の結果が得られ、Combination band のスペクトルは水分子が水素結合しているかどうかのみ依存し、その状態にはほとんど依存しないという結果を得た。

(第7章 まとめ)

本研究では TiO_2 を例にとり、ナノ粒子表面形成される吸着水の構造解析およびそれが電荷ダイナミクスに与える効果について調べた。ナノ粒子表面上の吸着水の吸着構造は、同じアナターゼ型 TiO_2 において粒子の表面の形状に大きく依存する。特に、球形粒子においては表面第一層の吸着層形成時に大きく低波数シフトした OH 伸縮振動を示す吸着水が存在し、それは光励起から数 ps で起きる正孔のトラップを促進させていることがわかった。このように、光触媒ナノ粒子における電荷ダイナミクスや反応性を

理解する上で、ナノ粒子表面の構造および、それが要因となる水の吸着構造の違いを考慮することの重要性を示すことができた。また、本研究では吸着構造を調べるために、広圧力範囲におよぶ水蒸気圧力制御による吸着層形成下の赤外スペクトルを測定し、OH 伸縮振動、HOH の変角振動、Free OH の伸縮振動、Libration Band、および Combination Band を包括的に解析した。この解析を通じて、ナノ粒子表面における複雑な水の吸着構造を紐解くための赤外吸収分光およびその解析手法について十分に示すことができた。