

( 続紙 1 )

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                        |    |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 博士 (エネルギー科学)                                                                                                                                                           | 氏名 | 李 宣烘 |
| 論文題目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <u>Photocatalysis and surface doping states of N-doped TiO<sub>x</sub> films prepared by reactive sputtering</u><br>(反応スパッタリングによる窒素ドーピング型酸化チタン光触媒薄膜の表面ドーピング特性と光触媒能の評価) |    |      |
| (論文内容の要旨)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                        |    |      |
| <p>本論文は、反応スパッタリングによる窒素ドーピング型酸化チタン光触媒薄膜の作製とその表面ドーピング特性および光触媒能特性を論じた結果をまとめたもので、7章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、酸化チタン光触媒の研究発展について紹介した後、窒素ドーピング型酸化チタンの研究状況について詳細に記述した後、本研究の目的である窒素ドーピング型酸化チタン光触媒の表面ドーピング状況と光触媒特性との関係について研究することの重要性について述べている。</p> <p>第2章は本研究で用いられた実験手法について紹介している。試料作製には反応スパッタリング法を用い、光触媒特性の評価にはNOガスの分解特性を用い、表面状態はX線光電子分光法 (XPS)、走査型電子顕微鏡法 (SEM)、X線回折分光法 (XRD) などを用いて評価している。</p> <p>第3章はスパッタリングガスに乾燥空気を用いた窒素ドーピング型TiO<sub>2</sub>薄膜の製造とその評価について述べている。まず、今回用いた条件下では極低濃度の空気を用いた場合を除いてアナターゼ型の酸化チタン薄膜が得られた。さらに、スパッタリング時の乾燥空気の量により、薄膜の色に違いがみられ、それに応じて触媒能も大きく変化することを見出している。また、XPSの結果を合せて考察すると、触媒能は窒素ドーピングの影響だけでなく酸素濃度に大きく依存していることが示唆された。</p> <p>第4章は3章で得られた窒素ドーピング型酸化チタン光触媒の触媒能を表面のドーピング状態との関連について、詳細な実験および理論計算を行った結果について述べている。XPSの結果を詳細に分析した結果、チタンと窒素と酸素の間の種々の結合が観測された。また、密度汎関数理論 (DFT) により、種々の窒素、窒素酸化物がアナターゼ型酸化チタン格子に導入された場合における電子帯を計算している。その結果、酸素欠損と同時に侵入型位置に窒素原子が導入された場合、価電子帯と導電帯の間に単一の間接帯が現れ、可視光応答する可能性が示され、得られた結果を矛盾なく説明出来ることを示している。</p> <p>第5章は基板の表面粗さと、スパッタリング圧力の変化による触媒特性の変化について述べている。基本的な構造は基板の粗さやスパッタリング圧力に対して変化はないが、光触媒能は大きく変化した。特に基板を粗くした場合、スパッタリング圧力を大きくした場合に光触媒能が大きく、これは主に表面の反応サイトの増加や電子-ホール再結合サイトの減少等により説明出来るとしている。</p> |                                                                                                                                                                        |    |      |

第6章は窒素ドーピング型酸化チタンにおける酸素欠損の役割について論じている。第5章までの結果に基づき、さらに酸素、窒素の比を固定せず広い範囲でスパッタリング薄膜の作製を試みた。その結果、乾燥空気を用いた場合における最適条件の周辺でのみ高い触媒能を有することが分かった。また、密度汎関数理論により酸化チタン格子中における種々の窒素、酸素に関わる格子欠陥の形成エネルギーを計算したところ、実験条件の範囲内では侵入型窒素原子の導入と酸素欠損が最も形成エネルギーが小さく、第4章で推測した構造がもっともよく実験結果を説明していることを改めて裏付けている

第7章は全体のまとめと結論である。第3章から第6章までを通じて論文全体をまとめた結果を述べた後、金属等に担持した場合、 $\text{NO}_x$ ガス以外の分解反応、広範囲のスパッタリング条件、さらに詳細な電子状態の計算等、この方面の今後の研究課題について抽出している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は可視光に応答する光触媒としてエネルギー環境分野で注目されている窒素ドーピング型酸化チタン光触媒膜を反応スパッタリングにより作製し、その表面ドーピング特性と光触媒能との関係について論じたものであり、得られた主な結果は以下の通りである。

- 1) 従来報告されている、窒素、酸素ガス濃度よりも広範囲で薄膜を作製し、その特性を調査し、特に、窒素共存下において報告のない低い酸素濃度でアナターゼ型酸化チタンが作製できる事を示した。また、薄膜の光触媒能(NOの酸化分解)に関して、特定の窒素、酸素ガス濃度範囲で高い触媒能を有する薄膜が得られることを示した。さらに、弱いながらも可視光に対して触媒能を有することを確認した。
- 2) 得られた薄膜の原子結合状態や電子状態を詳細に調査したところ、最表面原子層における原子の結合状態や電子状態が光触媒能に大きく影響すること、またその反応機構が単一でない事を実験的に明らかにした。
- 3) ドーピングされた種々の状態の窒素原子(N、NOなど)と酸素欠損を含む酸化チタンに対して第一原理に基づくバンド計算を行い、バンドギャップ内に窒素原子の状態により種々の不純物準位が形成することを明らかにした。また、酸素欠損が生じている条件では侵入型窒素原子との共存は、置換型窒素原子に比べて光触媒に効果的に働くことを明らかにした。さらに酸化チタン格子中における種々の窒素、酸素に関わる格子欠陥形成エネルギーの計算結果ともよい一致を示し、実験結果を矛盾なく説明できることを示した。
- 4) アナターゼ型酸化チタンの形成にはスパッタリング圧力、特に酸素ガス濃度が重要であり、一定量以上の窒素濃度は光触媒能に対して逆効果であることを明らかにした。また窒素ドーピング型酸化チタン薄膜作製においては、基板の表面粗さは薄膜生成機構に大きな影響を及ぼさない事を明らかにした。

これらの結果は、窒素ドーピング型酸化チタン光触媒が可視光応答を持つ原因について十年来、窒素の導入状況に関して議論されていたが、酸素欠損の役割を考慮することにより多くを説明出来ることを示しており、この分野の研究開発に多大な示唆を与える研究であり、今後の光触媒研究に一つの指針を与えるものである。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成21年12月25日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日：平成22年3月1日以降