



Title	Study of Construction of Au-Nanostructures and CO Oxidation Mechanism on Rutile TiO ₂ (110) Surface by Atomic Force Microscopy
Author(s)	安達, 有輝
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/85372
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 (安達 有輝)	
論文題名	Study of Construction of Au-Nanostructures and CO Oxidation Mechanism on Rutile TiO₂(110) Surface by Atomic Force Microscopy (原子間力顕微鏡による二酸化チタン表面上への金ナノ構造体の構築とCO酸化反応機構に関する研究)
論文内容の要旨 【研究背景】 第1章では、研究背景についてまとめた。酸化チタンなどの金属酸化物表面上の触媒反応は、空気浄化、水浄化、防汚、 抗菌など多くの工業プロセスの応用に対して極めて重要である。金属酸化物の触媒反応について、これまで多くの研究が行われ、特に、局所的に帯電した金原子に、反応ガスが吸着し、CO酸化触媒反応の障壁エネルギーが下がる効果が期待されている。そのため、金属酸化物上の金原子とCO酸化反応を根本的に解明するためには、金原子と反応ガスを含めた局所電荷状態や吸着状態を原子スケールで明らかにする必要がある。今回、そのメカニズム解明のために、二酸化チタン表面上に吸着した酸素分子、CO、または、金原子の局所電荷状態や吸着状態の解明を原子スケールで試みた。 【実験方法】 これまで、金属酸化物表面上の触媒反応の特性解明には、昇温脱離法や光励起脱離分析が用いられてきた。しかし、これらの方法は、マクロな領域の特性を平均化したものであり、原子スケールでの理解は困難である。走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、原子分解能で表面を測定できるが、電流を検出に利用するために、画像化の際に、電子励起による化学反応を引き起こしてしまう可能性がある。従って、本研究では、力学的に表面を観察する非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) を用いた。第2章と第3章では、NC-AFMとSTMについてまとめた。特に、電流励起を防ぐため、画像化には全て0Vを用いた。また、反応ガスの局所電荷状態解明には、力学的原理に基づいた静電気力分光法を用いた。第4章と第5章では、静電気力分光法についてまとめた。静電気力分光法は、局所接触電位差を測定するため、高感度な電荷状態の識別と制御が可能である。また、従来の電圧パルスを用いた手法では測定困難とされる、電荷操作に必要なエネルギー障壁を直接測定することができる。試料にはルチル型TiO₂(110)を用いた。酸素の暴露を室温、COの暴露を低温(～78K)、金の担持は室温と低温(～100K)両方で行った。第6章と第7章、第8章では、本研究で用いた試料とNC-AFMについてまとめた。 【主な結果】 - 第9章では、ルチル型TiO₂(110)表面上に吸着した酸素原子についてまとめた。ルチル型TiO₂(110)表面上に吸着した酸素原子に対して、静電気力分光法による電荷操作を行った。本研究結果から、酸素原子の電荷操作に必要なエネルギー障壁は、探針試料間距離に強く依存することがわかった。これらの結果から、酸素原子は、バンドギャップ中に局所準位をもつことがわかった。 - 第9章と第10章では、ルチル型TiO₂(110)表面上に吸着した酸素分子についてまとめた。特にルチル型TiO₂(110)表面上に吸着した酸素分子に対して、静電気力分光法を用いて電荷操作（電子の注入および引き抜き）を行った。本研究結果から、酸素分子に対して2個の電子を操作することによって解離結合制御が可能であり、1個の電子を操作することによって個々の酸素原子の電荷状態を制御できるということが初めてわかった。これらの結果から、酸素原子は、ルチル型TiO₂(110)表面上に化学吸着していることがわかった。 - 第11章では、ルチル型TiO₂(110)表面上に吸着したCO分子についてまとめた。特にルチル型TiO₂(110)表面上に吸着したCO分子に対して、フォース分光法を用いて力学的特性を調べた。その結果、探針をCOに接近させることでCOの吸着状態が変化することがわかった。 - 第12章では、ルチル型TiO₂(110)表面上に担持させたAuについてまとめた。酸素リッチなルチル型TiO₂(110)表面上に吸着した金原子に対して、静電気力分光法を用いて電荷操作を行った。本研究結果から、金原子は三つの異なる電荷状態(正、負、中性)をもつことが初めてわかった。さらに、正と負に帯電した金原子のみ、COの吸着に対して活性であることもわかった。これらの結果から、金原子は正と負どちらに対しても、CO酸化反応に対して活性であることがわかった。 以上の結果から、課題となっていた金と反応ガスを含めた局所電荷状態や吸着状態を原子スケールで明らかにすることができた。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 （ 安達 有輝 ）			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	准教授	李 艶君
	副 査	教授	菅原 康弘
	副 査	教授	関谷 毅
	副 査	教授	坂本 一之
	副 査	准教授	Wilson Agerico Diño
	副 査	教授	阿部 真之 （大学院基礎工学研究科）

論文審査の結果の要旨

本学位申請論文（Study of Construction of Au-Nanostructures and CO Oxidation Mechanism on Rutile TiO₂(110) Surface by Atomic Force Microscopy）は表明形状計測手法である周波数変調原子間力顕微鏡（FM-AFM）と表面電位計測手法であるケルビンプローブフォース顕微鏡（KPFM）を組み合わせた複合計測手法を用いて、二酸化チタン表面上に吸着した酸素分子、CO、金原子の局所電荷状態の制御・操作や及び CO 酸化反応機構に関する研究をまとめたものである。本論文における主な成果を要約すると以下の通りである。

1. 酸化チタンなどの金属酸化物の触媒反応について、これまで多くの研究が行われた。特に、局所的に帯電した金原子に、反応ガスが吸着し、CO 酸化触媒反応の障壁エネルギーが下がる効果が期待されている。そのため、金属酸化物上の金原子と CO 酸化反応を根本的に解明するためには、金原子と反応ガスを含めた局所電荷状態や吸着状態を原子スケールで明らかにする必要がある。そこで本論文では、二酸化チタン表面上に吸着した酸素分子、CO、または、金原子の局所電荷状態や吸着状態の解明を原子スケールで試みた。ルチル型 TiO₂(110)表面上に吸着した酸素分子に対して、静電気力分光法を用いて電荷操作（電子の注入および引き抜き）を行った。結果として、酸素分子に対して 2 個の電子を操作することによって解離結合制御が可能であり、1 個の電子を操作することによって個々の酸素原子の電荷状態を制御できるということに成功している。また、酸素原子は、ルチル型 TiO₂(110)表面上に化学吸着していることが初めてわかった。
2. ルチル型 TiO₂(110)表面上に吸着した酸素原子に対して、静電気力分光法による電荷操作を行った。酸素原子の電荷操作に必要なエネルギー障壁は、探針試料間距離に強く依存することがわかった。また、バンドギャップ中に局所準位をもつことがわかった。
3. 酸素リッチなルチル型 TiO₂(110)表面上に吸着した金原子に対して、静電気力分光法を用いて電荷操作を行った。金原子は三つの異なる電荷状態(正、負、中性)をもつことが初めてわかった。また、正と負に帯電した金原子のみ、CO の吸着に対して活性であることもわかった。さらに、金原子は正と負どちらに対しても、CO 酸化反応に対して活性であることがわかった。

以上のように、本研究では、原子間力顕微鏡（AFM）ならびにケルビンプローブフォース顕微鏡（KPFM）を用いて二酸化チタン表面上への金ナノ構造体の構築と CO 酸化反応機構に関する研究したものであり、基礎的な面のみならず、応用の面でも有益な知見が得られており、応用物理学、特に表面物理学の分野に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。