

学位論文審査の要旨

学位申請者	高張 真美 理学専攻2021年度生		論文題目	含窒素有機分子がTiO ₂ (110)単結晶表面に及ぼす影響に関する研究
審査委員	主査:	近藤 敏啓 教授	インターネット公表	学位論文の全文公表の可否 : 否
	副査:	近松 彰 准教授		「否」の場合の理由
	副査:	伊村 くらら 准教授		<input type="checkbox"/> ア. 当該論文に立体形状による表現を含む
	審査委員:	森 義仁 教授		<input type="checkbox"/> イ. 著作権や個人情報に係る制約がある
	審査委員:	宮崎 充彦 准教授		<input type="checkbox"/> ウ. 出版刊行されている、もしくは予定されている
学位名称 (英語名)	博士 (理学) (Ph. D. in Chemistry)			<input checked="" type="checkbox"/> エ. 学術ジャーナルへ掲載されている、もしくは予定されている
				<input type="checkbox"/> オ. 特許の申請がある、もしくは予定されている
※本学学位規則に基づく学位論文全文のインターネット公表について				

学位論文審査・内容の要旨

<p>本論文は、光触媒としてすでに実用化が進んでいる「二酸化チタン(TiO₂)」に着目し、光触媒反応のモデル表面として用いられているTiO₂(110)単結晶表面に含窒素有機分子が大気中で及ぼす影響について研究したものである。</p> <p>本論文は6つの章により構成されている。第1章「序論」では、TiO₂の光触媒反応、結晶構造、表面原子配列、表面処理という観点から、これまでの研究例について概説し、TiO₂の光触媒反応の高度化や新たな機能の付与のための、大気中におけるステップ方向の制御や機能性分子の修飾の重要性を述べ、最後に本論文の目的が記された。第2章「実験の原理」では、本研究に用いられた走査型プローブ顕微鏡の一種である原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy; AFM)、X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)、接触角測定(Contact Angle Measurement; CAM)について、その測定原理からデータの解析法までが詳細に記された。第3章「アニリンによるTiO₂(110)表面のエッチング」では、含窒素有機分子としてアニリン(Aniline; AN)を選択し、条件を選ぶと、真空中とは異なって密で均一な単分子層を形成せず、ステップエッジに吸着してチタンと錯体を作って抜け出し、TiO₂(110)表面を異方的にエッチングすることを見出した。さらに、このエッチングメカニズムを原子レベルで解き明かしたモデルをたてることに成功した。この成果は、将来のTiO₂(110)表面のステップ方向制御につながる重要な所見である。第4章「含窒素有機分子のエッチング効果の比較」では、含窒素有機分子としてANの窒素にメチル基が付いたメチルアニリン(Methyl Aniline; MAN)と、窒素がベンゼン環の1つの炭素と置き換わったピリジン(Pyridine; PY)を選択し、ANも含めてそれらが真空中とは異なり、TiO₂(110)表面のチタンではなく酸素に化学吸着した単分子層修飾されることを新たに見出した。さらに異方的エッチング能の序列がAN > MAN > PYであり、その理由がステップエッジのチタン周りのサイズと、各分子の窒素周りのサイズとの立体障害であることも立証した。また、購入したばかりのTiO₂(110)基板の前処理によっては、アイランドや突起物が形成し、それらが3つの含窒素有機分子でエッチングされることも見出した。第5章「TiO₂(110)表面上への含窒素有機分子による分子修飾」では、大気中でもチタンに化学吸着して分子修飾されることがわかっているカルボキシ基を、AN及びMANに導入した、アミノベンゼンカルボン酸(Amino benzoic acid; ABA)とメチルアミノベンゼンカルボン酸(Methyl amino benzoic acid; MABA)が、アミノ基、メチルアミノ基のエッチング効果に加えて、チタン上に化学吸着した分子層を形成すること、及び単純なベンゼンカルボン酸(Benzoic acid; BA)が単分子層で飽和するところABAやMABAは単分子層にとどまらず多分子層を形成することを明らかにした。また、それぞれの分子層の詳細な修飾様式も明らかにした。最後に第6章「結論」で本論文を総括した。</p> <p>2023年12月27日に行われた第1回審査会では、主査より本論文の概要の説明があり、本論文が審査に値することが審査員全員に認められた。2024年1月12日に行われた第2回審査会では、申請者本人が本論文の内容の詳細について45分程度で口頭発表し、その後1時間程度の質疑応答が行われた。そこでの審査員からの質問・コメントについて、2月5日に行われた第3回審査会で申請者から40分程度での詳細な説明があり、1時間ほどの質疑応答をしてさらに議論を深めた。以上の審査会での議論を反映させた、学位論文の改訂版が審査員に提出され、本論文の審査が2月20日に行われる公聴会を兼ねた最終審査に進むことが認められた。2月20日に行われた、公聴会を兼ねた第4回審査会(最終試験)において、本審査会は本論文を合格と判定した。</p>
--