

論文内容の要旨

博士論文題目

Study of atomic structure and catalytic property of Ni₂P and related surfaces
by photoelectron diffraction spectroscopy
(光電子回折分光法による Ni₂P 表面上の種々の構造形態と触媒特性)

氏名 松井 公佑

(論文内容の要旨)

光電子回折は元素・サイト選択的に表面構造解析が可能であり、触媒解析法として理想的な特徴を持つ。

2章では、SiC上に成長させたグラフェンの形成過程をC 1s光電子回折により観察し、グラフェン、界面のバッファ層、及びグラフェン前駆体固有の光電子回折パターン(PIAD)をそれぞれ分離して求めることに成功した。さらに、光電子ホログラフィによりグラフェンやバッファ層の原子立体配座を再現し、成長初期の積層構造がAB stackingであることを明らかにした。

3章ではNi₂P単結晶について、オージェ電子回折パターン(AIAD)を測定しながらNi L₃ (Ni2p_{2/3}) edge X線吸収分光(XAS)を測定し、XASピークの左右において、Ni₂Pバルク中に局在する2種類のNiサイトからのAIADをそれぞれ観測し、原子構造と電子状態を直接対応付けて解析することに成功した。また、各AIADの強い領域からXASを抽出し、各Niサイトの伝導帯の状態密度の情報が得られた。

4章と5章では、Ni₂PをFeとWで修飾し、その表面構造と触媒活性を調べた。Wを修飾した表面では、Ni₂Pの構造を維持した状態で、WがNiサイトに20%置換した新規な結晶構造の合金表面を得たことが分かった。触媒特性を調べるため、水素化脱硫反応の触媒活性と関連のあるNOを曝露したところ、NO吸着能が合金表面で確認され、新規な高活性表面であることが期待された。

6章では、より実触媒の構造に近い多結晶体を用いて研究を行った。試料表面を200μmおきに走査してNi 3p PIADを得たところ、試料全域において元の六方晶系には存在しない立方晶型を反映した構造が確認され、新規なCaF₂構造のNi₂Pの形成が示唆された。

以上のように、グラフェンやNi₂Pに光電子ホログラフィや回折分光法を適用し、本手法が局所サイトの構造と電子状態の関連を明らかにでき、触媒解析法として理想的であることを実証した。また、実触媒で試みられている合金化による表面改質を単結晶上で行い、単結晶では見られないNO吸着能の発現及び、活性構造の同定に成功した。また、多結晶体表面の微小領域の構造解析に成功し、新規な構造形態が発見でき、光電子回折を主流な触媒解析法として確立する将来的展望を見いだした。

(論文審査結果の要旨)

本論文は、光電子回折・分光法を触媒のメカニズム解明に適用し、この手法が触媒解析に優れていることを示した研究である。光電子回折は、元素・サイト選択的に表面構造解析が可能であり、触媒解析法として理想的な特徴を持っている。本研究では、グラフェンや Ni_2P に光電子ホログラフィや回折分光法を適用し、局所サイトの構造と電子状態の関連を解析し、評価した。

2章では、 SiC 上に成長させたグラフェンの形成過程を $\text{C } 1s$ 光電子回折により観察し、グラフェン、界面のバッファ層、及びグラフェン前駆体固有の光電子回折パターン(PIAD)をそれぞれ分離して求めることに成功した。さらに、光電子ホログラフィによりグラフェンやバッファ層の原子立体配座を再現し、成長初期の積層構造が AB stacking であることを明らかにした。

3章では Ni_2P 単結晶について、オージェ電子回折パターン(AIAD)を測定しながら $\text{Ni } L_3$ ($\text{Ni}2p_{2/3}$) edge X線吸収分光(XAS)を測定し、XAS ピークの左右において、 Ni_2P バルク中に局在する2種類の Ni サイトからの AIAD をそれぞれ観測し、原子構造と電子状態を直接対応付けて解析することに成功した。また、各 AIAD の強い領域から XAS を抽出し、各 Ni サイトの伝導帯の状態密度の情報を得た。

4章と5章では、 Ni_2P を Fe と W で修飾し、その表面構造と触媒活性を調べた。W を修飾した表面では、 Ni_2P の構造を維持した状態で、W が Ni サイトに 20% 置換した新規な結晶構造の合金表面を得たことが分かった。触媒特性を調べるため、水素化脱硫反応の触媒活性と関連のある NO を曝露したところ、NO 吸着能が合金表面で確認され、新規な高活性表面であることが期待された。

6章では、より実触媒の構造に近い多結晶体を用いて研究を行った。試料表面を $200\mu\text{m}$ おきに走査して $\text{Ni } 3p$ PIAD を得たところ、試料全域において元の六方晶系には存在しない立方晶型を反映した構造が確認され、ま新規な CaF_2 構造の Ni_2P の形成が示唆された。

以上のように、本論文は、グラフェンや Ni_2P 、および、その合金化による改質表面、さらには、より実触媒に近い多結晶表面に光電子ホログラフィや回折分光法を適用し、NO 吸着能と活性構造の関係を明らかにしており、これらの手法が、局所サイトの構造と電子状態および触媒活性との関連を明らかにすることができ、触媒解析法として理想的であることを実証したものであり、学術的に意義深い。よって審査員一同は本論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。