

論文内容の要旨

博士論文題目 共鳴光電子回折分光による

Ni/Pt 触媒・TiO₂光触媒表面の反応活性サイトの研究

氏名 太田紘志

(論文内容の要旨)

金属触媒や光触媒の性能は、固体表面に存在する特異な電子・原子構造を持つ反応活性サイトの影響を強く受けるため、反応活性サイトの原子レベルでの解明が重要となる。本研究では、光電子回折法と X 線吸収分光法を組み合わせたサイト選択的な共鳴光電子回折法を開発し、Ni/Pt 触媒・TiO₂光触媒の表面反応活性サイトの電子・原子構造解析を行った。

まず第 1 章にて触媒や光触媒表面での反応活性と原子・電子構造の研究手法や先行研究について説明し、本論文の目的を記述した。第 2 章では、従来の光電子回折や X 線吸収端近傍構造(XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure)測定などの原理、共鳴光電子回折分光法の着想と開発について説明した。

第 3 章では、Ni/Pt(111)触媒表面における反応活性サイトの電子・原子構造解析について説明した。Pt は固体高分子形燃料電池の空気極に使用されており、Pt 表面に Ni を添加すると触媒活性が向上することが報告されているが、Ni 原子と反応活性との因果関係は明らかにされていない。そこで Ni L 吸収端の共鳴 Auger 電子回折を用いて Ni 周辺の原子・電子構造を明らかにし、触媒反応活性の発現機構について研究した。添加した Ni 原子は主に表面第 2 層に偏析し、Ni 原子が表面第 2 層に偏析した個所では第 1 層と第 2 層の層間距離が短くなり、表面構造が局所的に変化することを明らかにした。Ni L 吸収端角度分解 XANES 分光の解析から、表面付近にある Ni 原子は結晶内部の Ni 原子より内殻準位が 170 meV 深いことが分かった。また、Ni/Pt(111)表面に酸素分子を吸着させたところ、Ni 3d 電子が吸着した酸素に供与される様子を確認した。表面第 2 層の Ni 原子が酸素吸着サイトとしての役割を果たし、触媒反応活性が上昇することを明らかにした。

第 4 章では TiO₂表面における共鳴 Auger 電子・光電子回折分光による光触媒活性サイトの原子・電子構造解析について説明した。TiO₂光触媒表面には欠陥が存在し、励起電子の電荷再結合サイトとなり、性能向上の障壁となっている。pyrrolidinedithiocarbamate (PDTC)による表面処理を施すことで光電変換効率が向上することを見出した。そこで処理を施した TiO₂-rutile(110)表面の Ti L 吸収端

における角度分解 XANES スペクトルを、逆行列法により電子状態ごとのスペクトルに分離した。PDTC によって欠陥の抑制された領域とバルク領域の電子状態に分かれており、最表面の O 欠陥に由来する成分を抑制できることを示した[H. Ota *et al.*, *J. Phys. Soc. Japan*, **87** (2018) 013601.]。

また、Rutile(110)表面では、Ti 3d 電子が局在化した表面サイトが光触媒活性に影響を与えると考えられているが、この Ti 3d 電子を実験的に評価した研究例は少ない。そこで本研究では、共鳴光電子の放出角度分布の円二色性による原子軌道の解析法を適応し、Ti L 吸収端において放出される Ti の共鳴光電子が形成する前方収束ピークを解析し Ti 3d 軌道の始状態の情報を持つことを明らかにした。この結果から共鳴光電子回折分光が反応活性サイトの原子軌道解析が有効であることを明らかにした。

最後に TiO₂-anatase(001)表面の共鳴光電子回折分光による Ti 3d 電子の検出を行った。Ti 3d 共鳴光電子の放出角度分布から、内殻電子と同様に Ti 原子周辺に局在化していることが判明した。また、[201]方位の FFP において始状態固定-XANES スペクトルを測定し、Ti 3d の電子状態を調べたところ、e_g軌道にて遷移強度が大きく落ちていることが判明した。これは先行研究にて報告されている Ti⁴⁺ 3d¹L (L: 結合した O 原子のホール)の電子状態が局在化していることを実験的に示したことになる [R. Ruus *et al.*, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **93** (1998) 193.]。

共鳴光電子回折分光法は特定の原子軌道や反応活性サイトの原子・電子構造を選択的に解析することができる新たな測定手法である。第 3、4 章では、本手法にてサイト選択的な原子・電子構造を解析した結果、既存の手法では明らかにできなかった Ni/Pt 触媒・TiO₂ 光触媒表面の反応活性サイトの性質を明らかにすることができた。最後の第 5 章では総括として前述の結果をまとめると共に、反応活性サイトの原子・電子構造解析に利用した共鳴光電子回折分光の有用性と今後の展開について記述した。

氏名	太田紘志
----	------

(論文審査結果の要旨)

金属触媒や光触媒の性能は、固体表面に存在する特異な電子・原子構造を持つ反応活性サイトの影響を強く受けるため、反応活性サイトの原子レベルでの解明が重要となる。本研究では、光電子回折法と X 線吸収分光法を組み合わせたサイト選択的な共鳴光電子回折法を開発し、Ni/Pt 触媒・TiO₂光触媒の表面反応活性サイトの電子・原子構造解析を行った。

本研究ではまず Ni/Pt(111)触媒表面における反応活性サイトの電子・原子構造解析を行った。Pt は固体高分子形燃料電池の空気極に使用されており、Pt 表面に Ni を添加すると触媒活性が向上することが報告されているが、Ni 原子と反応活性との因果関係は不明である。そこで Ni L 吸収端の共鳴 Auger 電子回折を用いて Ni 周辺の原子・電子構造を明らかにし、表面第 2 層の Ni 原子が酸素吸着サイトとしての役割を果たし、触媒反応活性が上昇することを明らかにした。

次に、TiO₂表面における共鳴 Auger 電子・光電子回折分光による光触媒活性サイトの原子・電子構造解析について研究した。TiO₂光触媒表面には欠陥が存在し、励起電子の電荷再結合サイトとなり、性能向上の障壁となっている。pyrrolidinedithiocarbamate (PDTC)による表面処理を施すことで光電変換効率が向上することを見出した。角度分解 XANES スペクトルの解析から PDTC によって欠陥の抑制された領域とバルク領域の電子状態に分かれており、最表面の O 欠陥に由来する成分を抑制できることを示した[H. Ota et al., J. Phys. Soc. Japan, **87** (2018) 013601.]。

また、共鳴光電子の放出角度分布の円二色性による原子軌道の解析法を Rutile(110)表面の局所電子状態解析に適応し、Ti L 吸収端において放出される Ti の共鳴光電子が形成する前方収束ピークを解析し、光触媒活性に影響を与える表面サイトの局在化した Ti 3d 電子の検出に成功した。最後に共鳴光電子回折分光にて TiO₂-anatase(001)表面の Ti 3d 電子の放出角度分布を測定し、Ti 原子周辺に局在化していることを明らかにした。

共鳴光電子回折分光法は特定の原子軌道や反応活性サイトの原子・電子構造を選択的に解析することができる新たな測定手法である。円二色性について調べることで特定サイトの原子軌道の情報が得られる。本手法にてサイト選択的な原子・電子構造を解析した結果、既存の手法では明らかにできなかった Ni/Pt 触媒・TiO₂光触媒表面の反応活性サイトの性質を明らかにすることができた。この研究で得られた結果は、内殻電子分光の基礎過程を理解し、表面科学に適応する新たな手法開発する上で有効であり、学術的にも応用科学的にも重要である。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。