

## 学 位 論 文 題 名

## ニッケルおよび銅表面上のアルカリ金属の吸着構造

## 学位論文内容の要旨

現代の化学工業において、ニッケル、銅などの金属は、水素化および脱水素化、塩素化および脱塩素化、縮合、重合、異性化、アルキル化、脱水、芳香族化、クラッキングなどの化学反応の触媒として原料の調製から生成物の処理までの多くの工程に使われている。触媒として金属を単独で用いるよりも、他の金属、なかでもアルカリ金属と混合して用いるほうが反応を促進することが経験的に知られている。アルカリ金属の添加による触媒の活性と選択性の変化について多くの研究がなされたにもかかわらず、アルカリを添加した金属の表面構造は正確に調べられていない。

一方、化学反応工程に使われる実用触媒は、いろいろな結晶面から成る微小結晶の混合体のため、表面解析が極めて困難である。金属単結晶表面の解析を通して、幾何学的および電子的構造と触媒の作用特性との関連性を明らかにし、そこから得られた知見を実用触媒の現象へ還元する方法が一般的に使われている。このような観点から、本研究では、アルカリ添加による金属表面の構造変化が触媒反応にどのような影響を与えるのかに関する研究の一環として、Ni(001)、Cu(113)表面へのリチウム、ナトリウムの吸着によって形成した表面構造と、その基板結晶温度依存性について研究し、構造を決定した。以下に各章の概要と主な成果について述べる。

第1章では、本研究の背景および目的、従来の関連する研究の概要と当面する課題、本論文の構成について述べた。

第2章では、実験の概要を述べる。おもに、本研究で用いた実験装置、LEEDパターンによる表面2次元周期構造の解析およびテンソルLEED法による表面構造の解析方法について述べた。

第3章では、高温(370 K)および低温(230 K)におけるNi(001)表面へのリチウムの吸着構造の被覆率による変化を調べた。370 Kの場合、リチウムの被覆率の増加に伴い、Ni(001)-Li系の表面構造が $c(2 \times 2) \rightarrow (4 \times 4) \rightarrow (5 \times 5) \rightarrow \text{disorder}$ のように変化した。一方、230 Kの場合、リチウムの被覆率の増加に伴い、Ni(001)-Li系の表面構造が $c(2 \times 2) \rightarrow c(5\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ \rightarrow \text{quasi-hexagonal}$ のように変化する。これらの構造をテンソルLEED解析法により決定した。230 Kで形成した構造は全て吸着構造であり、370 Kで形成した $(4 \times 4)$ 、 $(5 \times 5)$ 構造はリチウム原子と基板ニッケル原子とが置き換わった「表面合金」であることを明らかにした。

従来の研究では、ニッケル原子間の結合エネルギーが大きいため、Ni(001)表面上のアルカリ吸着では「表面合金」が形成しないと考えられていた。本研究では基板温度を上げることにより、リチウム原子と基板ニッケル原子とが置き換わった「表面合金」— $(4 \times 4)$ 、 $(5 \times 5)$ 構造を初めて見つけた。

第4章では、第3章の結果に基づき、基板温度を上げることによるNi(001)-Na系の「表面合金」の形成を調べた。ナトリウム原子はリチウム原子より大きいため、基板原子と置き換

わる「表面合金」は370Kではなく、450Kで形成することがわかった。450Kの場合に形成した $c(6 \times 2)$ 構造をテンソルLEED解析法により決定した。 $c(6 \times 2)$ 構造は基板原子が2列おきに1列なくなってできた溝に、ナトリウム原子が吸着する構造である。

第5章では、Cu(113)面へのリチウム吸着に注目し、リチウムの吸着による表面構造について低指数面の場合との差異を調べた。低指数面のCu(110)、Cu(001)、Cu(111)へのリチウム吸着では、基板原子と置き換わる「表面合金」が形成することが既に報告されている。本研究ではCu(113)-Li系でも、低指数面へのリチウム吸着と同じように、基板原子と置き換わる「表面合金」—基板原子が1列おきに1列なくなってできた溝に、リチウム原子が吸着する $(1 \times 2)$ 構造ができることを明らかにした。

本研究で決定された「表面合金」は、アルカリ原子と基板原子とが置き換わることによって形成する構造である。このような「表面合金」形成は基板原子の移動を伴う。第6章では、基板原子が「表面合金」の形成にどのような影響を与えるのかを調べるために、Ni(001)上に蒸着した銅原子層の上へのリチウムの吸着挙動を調べた。その結果、基板原子が1列おきに1列なくなっている $(1 \times 2)$ のような「表面合金」の形成は、主に表面第一層の原子に依存すること、一方、 $(4 \times 4)$ のような「表面合金」の形成は表面第一層の原子だけではなく、表面第二層の原子の影響も受けることを明らかにした。

本研究では、Ni(001)、Cu(113)表面へのリチウム、ナトリウムの吸着によって形成した表面構造を決定した。アルカリ金属は単なる吸着構造を作っているのではなく、基板原子と置き換わった「表面合金」を形成していることがわかった。このような「表面合金」の特徴は、基板第一層の一部の原子が吸着原子と置き換わり、表面は基板原子とアルカリ吸着原子とが混在した表面になっている。このような「表面合金」の形成は反応種の吸着状態や中間種の生成に著しい影響を与えることが予想でき、触媒反応におけるアルカリ添加効果との関連の点からも大変興味深い。本研究で「表面合金」の構造を詳細に解明し、その形成条件に関する知見を得ることができたので、今後このような「表面合金」の形成を利用した新しい金属触媒を設計し、触媒の活性・選択性の向上へと役立てる研究を展開することが可能と期待できる。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 早 川 和 延  
副 査 教 授 澤 村 貞 史  
副 査 教 授 山 科 俊 郎  
副 査 教 授 栃 原 浩

(九州大学大学院工学研究科)

学 位 論 文 題 名

## ニッケルおよび銅表面上のアルカリ金属の吸着構造

ニッケル、銅などの金属を触媒として用いる場合、他の金属、なかでもアルカリ金属と混合して用いたほうが反応を促進することが経験的に知られている。しかし、アルカリを添加したニッケル、銅の表面結晶構造は正確には調べられておらず、その表面結晶構造の解明が待たれている状況にある。

本論文は、このような背景のもと、Ni(001)、Cu(113)表面へのリチウム、ナトリウム吸着によって形成された表面結晶構造について、低速電子回折(LEED)による観察およびテンソルLEED法による構造決定を行った。その主要な成果は次の点に要約される。

1. 低温(230 K)および高温(370 K)におけるNi(001)表面へのリチウムの吸着構造を調べた。230 Kで形成した構造は全て表面への単純吸着構造であった。一方、370 Kで形成した(4x4)、(5x5)構造はリチウム原子と基板ニッケル原子とが置き換わった構造—「表面合金」であることを明らかにした。さらに、その「表面合金」の形成条件を経験則としてまとめた。
2. Ni(001)表面へのナトリウムの吸着構造を調べた。ナトリウム原子はリチウム原子より大きいため、基板原子と置き換わる「表面合金」は370 Kではなく、450 Kで形成することを明らかにした。450 Kで形成する $\alpha(6 \times 2)$ 構造は基板原子が2列おきに1列なくなってできた溝に、ナトリウム原子が置換吸着する構造であることを明らかにした。
3. Cu(113)面へのリチウム吸着に注目し、リチウムの吸着による表面構造について低指数表面の場合との相違点を調べた。Cu(113)-Li系でも、低指数表面へのリチウム吸着と同じように、基板原子と置き換わる「表面合金」—基板原子が1列おきに1列なくなってできた溝にリチウム原子が置換吸着する(1x2)構造ができることを見出した。
4. Ni(001)上に蒸着した銅原子層の上へのリチウムの吸着挙動を調べた。「表面合金」の形成は表面第一層の原子だけではなく、表面第二層の原子の影響も受けることを確認した。

以上のように、著者は、「表面合金」の構造を詳細に解明し、その形成条件に関する多くの有用な新知見を得ており、表面工学の進歩に寄与するところ大なるものがある。よって、著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。