

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 陳 孫 維

本論文は“A study on *in-situ* observation of oxidation reaction at a low temperature by Field Ion Microscopy and Atom Probe”（低温における酸化反応の電界イオン顕微鏡とアトムプローブによるその場観察に関する研究）と題し、金属表面上での触媒反応を原子レベル分解能で観察する手法の開発に関して述べており、全 8 章からなる。

第 1 章は序論であり、開発しようとしている手法の基本構成である電界イオン顕微鏡（FIM）とアトムプローブ（AP）の原理およびこれらの関係性を述べるとともに、これら電界イオン放射を用いた表面化学反応に関する既往の研究を紹介している。そのうえで、気相分子がかかわる表面化学反応のその場観察に成功した例はないとし、本研究の目的を、FIM と AP を用いた低温における表面反応の原子レベル分解能その場観察を行うこととした。

第 2 章は実験に関する詳細な記述である。試料の作製方法として、FIM/AP で一般的に用いられている方法の中で、タングステンについては電解研磨法、白金と白金/パラジウム合金については電解研磨法と集束イオンビーム（FIB）微細加工法の併用により、先端直径 50 nm 以下の針状試料を作製した。装置は研究室で独自に開発されたものであるため、装置の各構成要素についての詳細が記述されている。

第 3 章では、FIM/AP 測定に特有な、試料先端における強い表面電界が測定結果にもたらす影響が、計算と実測の両面から検討されている。試料先端が球面に近い場合についての計算から、先端中央で電界が最も強く、周辺に広がるにつれて弱くなっていくことが確認された。一方、ヘリウムを結像ガスとして得られる FIM 像の強度分布から表面電界強度を見積もる独自に開発された手法によると、試料作製当初は中央から周辺に向けて電界強度が弱くなっていくが、試料の先端整形を十分に行ったあとでは、中央から 50° 程度までの広い範囲で電界強度がほぼ一定となることが確認された。これにより、反応活性点を探すうえで、電界強度分布が悪影響を与えることはない結論付けている。

第 4 章では、白金表面での水素の酸化反応の観察を行うに先立ち、超高真空

中の白金表面での水素の挙動を観察している。 $10^{-8}$  Pa 台の超高真空中で白金試料の FIM/AP 測定を行うと  $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2^+$ 、 $\text{H}_3^+$  のイオンが観察されることに対して、 $\text{D}_2$  を用いた同位体ラベル法で水素が気相由来であることを明らかにするとともに、表面電界が弱いと  $\text{H}_2^+$  が、強いと  $\text{H}^+$  がより多く観測されることを明らかにした。

第 5 章では白金表面での酸素による水素の酸化反応を解析している。FIM 観察によりあらかじめ表面原子配列を明らかにした白金試料に対し、 $\text{O}_2$  を  $10^{-5}$  Pa 曝露すると、60 K ではほぼすべてのイオンが  $\text{O}_2^+$  であるのに対して、125 K 以上の温度では白金表面に吸着した水素との反応で生じた  $\text{H}_2\text{O}$  由来のイオンが観測された。また、 $\text{H}_2\text{O}$  由来のイオンは白金の{240}面から最も強く放出されたことから、原子レベルでの表面凹凸が激しい{240}面の酸化反応活性が高いと結論付けられた。

第 6 章では試料としてタングステンおよび白金/パラジウム合金を用いた残留水素の酸素による酸化反応の比較実験がなされている。タングステンでは 135 K 以上で、白金/パラジウム合金では 106 K 以上で酸化反応生成物が観測されている。このことから、水素の酸素による酸化反応触媒活性は 白金/パラジウム合金 > 白金 > タングステン の順であることが示された。また、 $\text{H}_2\text{O}$  由来のイオンが観察された表面領域と金属原子-酸素複合イオンが検出された領域がほぼ一致することから、金属-酸素複合体が触媒作用を持っていることが示唆された。

第 7 章では白金上での一酸化炭素の挙動を解析した。60 K で一酸化炭素を十分に吸着させた白金表面からは一酸化炭素由来のイオン以外はほとんど検出されなかったが、昇温するにつれてわずかな水由来のイオンと、 $\text{Pt}(\text{CO})_2^{3+}$  イオンが検出されるようになった。水由来のイオンは表面の広範囲から検出されたが、一酸化炭素由来および  $\text{Pt}(\text{CO})_2^{3+}$  イオンは表面の特定の場所から強く検出された。この結果から、白金と一酸化炭素は非常に強い結合を形成することが示唆された。

第 8 章は結論で、第 3 章から第 7 章までの内容を総括したうえで、FIM と AP の組み合わせにより表面触媒反応をその場観察することに初めて成功し、新たな原子スケールでの反応分析手法を実現したとしている。

以上のように、本論文は極限的倍率を有する電界イオン顕微鏡 FIM とその倍率を維持して質量分析を行うアトムプローブ AP の組み合わせが材料の静的分析のみならず化学反応の動的分析に応用次元を拡大したことを述べている。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。