

論文審査の結果の要旨

氏名 塩澤 佑一朗

本論文は6章からなり、第1章は研究の背景、第2章は実験方法、第3章は実験方法の基本原理、第4章は Cu(111)表面におけるギ酸の吸着と解離反応の定量解析、第5章は亜鉛で修飾した Cu(111)および Cu(997)表面におけるギ酸の吸着と解離反応、第6章はまとめについて述べられている。

第1章では、研究背景として二酸化炭素からメタノールを合成する反応において使用される銅-亜鉛系触媒と、触媒表面での反応中間体としてギ酸分子やフォルメート種について述べられている。そして、よく規定された銅系モデル触媒におけるギ酸の吸着と分解反応の実験的研究を行い、メタノール合成反応に関わる素反応やメカニズムに関して知見を得ることを研究目的とすることを述べた。

第2章では、本研究で用いた実験装置と試料の調製方法について述べられている。モデル触媒における表面反応を観測する実験手段として、赤外反射吸収分光 (IRAS)、X 線光電子分光 (XPS)、昇温脱離質量分析 (TPD) を備えた超高真空システムについて記述されている。

第3章では、本研究で用いられた IRAS、XPS、TPD の測定原理と解析法について述べられている。

第4章では、85K の Cu(111)表面にギ酸を吸着させ、その吸着状態と加熱による反応過程を、主に TPD と IRAS により調べ、定量的に解析した結果について述べられている。まず、吸着量を変化させて TPD を測定した。脱離ピークの立ち上がり部分のアレニウスプロットから、脱離の活性化エネルギーは 75kJ/mol と見積もられた。また、脱離スペクトルの形状から、2次元的に凝集したギ酸の周辺部から脱離が起こると結論した。さらに、ギ酸の吸着状態と加熱変化の過程を IRAS で観測した。ギ酸分子は低温で水素結合を介して2次元ポリマー状に凝集している。加熱すると、ギ酸はモノデンテート・フォルメートに分解し、その後バイデンテート・フォルメートに変化することを見出した。吸着したギ酸からモノデンテート・フォルメートへの解離過程を時間分解 IRAS で観測し、解離のキネティクスを定量的に解析した。その結果、ギ酸からモノデンテート・フォルメートへの活性化エネルギーを 65kJ/mol と見積もった。これらの結果を、先行の理論研究と比較検討することにより、低温の Cu(111)表面ではギ酸分子が水素結合によるポリマー化で安定化していること、そのために脱離が抑制され、解離過程が誘起されることを議論した。

第5章では、4種類のよく規定された銅系モデル触媒を準備し、それらの表面におけるギ酸の吸着と熱反応を研究した結果について述べられている。モデル触媒は、Cu(111)、Zn-Cu(111)、Cu(997)、Zn-Cu(997)である。それぞれの表面において、ギ酸の初期吸着量の 13%、4%、17%、20%のフォルメートが約 300K での加熱後に生成した。Cu(997)表面では 83K でも初期吸着量のギ酸の 13%が解離し、モノデンテート・フォルメートになることを見出した。このことから、Cu 表面のステップサイトはギ酸の解離活性が高いことがわかった。さらに、加熱変化を XPS、IRAS および TPD で観測すると、Zn 修飾によりギ酸分子と Cu(111)表面との相互作用は弱くなるが、バイデンテート・フォルメートの安定性は高くなることがわかった。つまり、ステップ表面を Zn で修飾した Zn-Cu(997)では、より広い温度領域にわたりフォルメート種が存在することがわかった。これは、メタノール合成の中間体であるフォルメートの水素化にとって有利であると考えられる。

第6章では、本研究のまとめと、先行研究をふまえて本博士論文の位置付けを記述している。

なお、本論文の第4章と第5章は、吉信淳、吉本真也、向井孝三、小坂谷貴典との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。したがって、博士(科学)の学位を授与できると認める。

以上 1662 文字