

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Fe _{1-x} Oの水素還元反応過程における表面原子構造変化
Title(English)	Surface atomic structure changes in the hydrogen reduction reaction process of Fe _{1-x} O
著者(和文)	藤井貴浩
Author(English)	Takahiro Fujii
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9748号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:林 幸,西方 篤,矢野 哲司,沖本 洋一,多田 英司
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9748号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	藤井 貴浩		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	林 幸
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

鉄鋼製錬の高炉操業安定性に関わる反応であるウスタイト(Fe_{1-x}O)から鉄への還元反応機構の解明において、幅広い不定比性を持つ Fe_{1-x}O 相領域内の反応過程、特に Fe_{1-x}O の表面原子構造の変化についての理解が重要である。そのためには、過去に実験的な手法によって提案された Fe_{1-x}O の表面欠陥構造モデル(メッシュ構造モデル)やその他の可能な欠陥構造モデルのエネルギー的安定性及び表面欠陥構造が還元初期過程に与える影響について第一原理計算により明らかにする必要がある、また走査型トンネル顕微鏡(STM)及び低速電子線回折(LEED)によって鉄核生成前後の表面構造変化を動的に捉えることが重要である。

過去の $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(001)$ 表面の STM 観察において確認された大きな窪み(depression)は、 Fe_{1-x}O の表面欠陥構造モデルとして過去に提案されたメッシュ構造モデル、すなわち隣接した 2 つの Fe 原子空孔が露出するモデルでは説明できない。そこで、過去に得られた STM 像を詳しく観察した結果、正の試料バイアスで depression が確認される場所は負の試料バイアスでは連続した短い窪みが確認できることを明らかにした。この観察結果から depression が原子欠陥に起因する場合の構造モデルである場合、1 個の Fe 原子を挟んで 2 個の Fe 空孔が露出するモデルであると説明できる。一方で、depression が原子欠陥構造によるものではなく格子歪みに伴う電子状態密度差を反映している可能性もあり得る。

メッシュ構造モデル及び原子欠陥構造に起因する場合の depression モデルについて、それらのエネルギー的安定性を第一原理計算により検討した。NaCl 型構造をとる FeO スラブモデルの(001)表面に STM 像の表面欠陥濃度を再現するように Fe 原子空孔対を導入し、第一原理計算による構造最適化を行った。なお、STM 像中に結晶内部の欠陥配置に関する情報は存在しないため、表面の Fe 空孔のみに着目した。その結果、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(001)$ 表面において Fe 原子空孔の取る最も安定な欠陥構造はメッシュ構造であること、depression 構造モデルは今回の計算セルにおいて単独では不安定な構造であることを明らかにした。さらに、Fe 原子空孔により生じる表面構造緩和により、Fe 原子空孔が存在しない場合よりも Fe 原子は表面側へ、O 原子はバルク内部へ移動し、表面原子配列の凹凸が大きくなることも明らかにした。

メッシュ構造が $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(001)$ 表面に及ぼす影響を調べるため、メッシュ構造を持つ $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(001)$ 表面上方に還元ガス分子を 1 個配置するモデルを各表面原子について作成し、第一原理計算を行った。計算を簡便にするために還元ガス分子には H_2 分子を用いた。

その結果、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(001)$ 表面において H_2 分子の吸着サイトは Fe 空孔対周囲の O 原子である可能性が高いことを明らかにした。

さらに、鉄核生成に至るまでの $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(001)$ 表面構造変化を実際に STM 及び LEED を用いて観察

した。本論文では Fe_{1-x}O の還元ガスとして H_2 ガスを用いているが、これは CO ガスを用いた場合には固体炭素の析出及び生成鉄への浸炭が起こる可能性があり、観察結果が複雑化する可能性があるためである。また、超高真空内において気固反応は不活性であることが知られているため、 H_2 ガスをイオン化することにより反応の活性化を促した。観察の結果、鉄核生成前の STM 像において depression の増大を、LEED 像において (2×2) 長周期構造の出現を確認し、これらの構造変化は還元に伴う O 原子欠陥の生成によるものと推測した。還元が進行するとステップが高密度化し、高密度化したステップ上に鉄核が生成することを、さらに還元が進行するとテラス上にも鉄核が生成することを確認した。以上から、 H_2 ガスによる還元・鉄核生成は、テラス上の表面欠陥構造よりもステップ密度の影響を受けやすいと結論付けた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質科学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	藤井 貴浩		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	林 幸	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In blast furnace pig iron making, the process of iron oxide reduction is important, and to fully understand this process, the reduction mechanism of wüstite (Fe_{1-x}O), and particularly changes in the Fe_{1-x}O atomic structure at the surface is important. In previous research, the atomic structure at the surface of stabilized Fe_{1-x}O were experimentally observed, and it was seen that the surface contained a mesh structure of surface vacancies.

To gain understanding of how these surface vacancies affect the reduction of Fe_{1-x}O , further studies of the structure during reduction, and *ab initio* simulations of the surface energy need to be conducted.

In this thesis, Scanning Tunneling Microscope (STM) and Low-Energy Electron Diffraction (LEED) was used to observe the atomic surface structure of Fe_{1-x}O samples. The atomic structure of depressions observed in previous research were discussed, the stability of plausible atomic structures were elucidated using *ab initio* calculations. Further, the stabilities of the most stable atomic structure as H_2 molecules are added different positions were evaluated, and it was found that H_2 molecules are likely to adsorb to O atoms surrounding the Fe vacancy sites.

Finally, the atomic structure of Fe_{1-x}O at different stages of reduction was observed using STM and LEED. H_2 gas was used as the reduction agent due to the possibility of C atoms entering the Fe_{1-x}O lattice during CO gas reduction. To improve reaction activation, the H_2 gas was irradiated upon the Fe_{1-x}O sample as an ionized beam using a sputtering device. It was found that prior to Fe particle generation, an increase in depression was caused by an increased amount of O vacancies, and that the lattice step density increased as the reduction proceeded. Fe particles were predominantly generated at the lattice step sites. It was concluded that the density of lattice steps have a larger effect on reaction sites than the vacancy structure.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).