

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)	
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, 学位の種類: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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	藤井 貴浩		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	林 幸	准教授		多田 英司	准教授
	審査員	西方 篤	教授	審査員		
		矢野 哲司	教授			
沖本 洋一		准教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「 $Fe_{1-x}O$ の水素還元反応過程における表面原子構造変化」と題し、6 章から構成されている。

第 1 章「緒言」では、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、特に反応過程中的 $Fe_{1-x}O$ の表面原子構造の変化について、過去の研究を概観した上でさらに研究を行うことが重要であることを指摘している。そのためには、過去に実験的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こと、また走査型トンネル顕微鏡 (STM) 及び低速電子線回折 (LEED) によって鉄核生成に至るまでの表面構造の変化を捉えることが重要であることを指摘し、本研究の意義と目的について述べている。

第 2 章「 $Fe_{1-x}O$ の (001) 表面における depression の表面原子構造」では、過去の $Fe_{1-x}O(001)$ 表面の STM 観察において報告されている大きなくぼみ (depression) の形成原因について考察している。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 像を詳しく解析し直すことにより、印加バイアスが正の場合に観察された depression が、負バイアスでは短くくぼみが連続して存在するように観察されることを見出し、その結果から depression が原子欠陥に起因する場合の構造モデルとして、1 つの Fe 原子を挟んで 2 つの Fe 空孔が露出するモデルを提案している。一方で、depression が原子欠陥によるのではなく格子歪みによる電子状態密度差を反映している可能性もあり得るとも指摘している。

第 3 章「第一原理計算による $Fe_{1-x}O(001)$ 表面原子構造のシミュレーション」では、過去に提案されたメッシュ構造モデル及び第 2 章で提案した原子欠陥に起因する場合の 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ている。NaCl 型構造を取る FeO のスラブモデルの (001) 表面に 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ている。その結果、 $Fe_{1-x}O(001)$ 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、第 2 章で提案した depression 構造モデルは単独では不安定な構造であることを明らかにしている。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ている。

第 4 章「第一原理計算による $Fe_{1-x}O(001)$ 表面への H_2 分子吸着サイトの推定」では、第 3 章で得られたメッシュ構造を持つ $Fe_{1-x}O(001)$ 表面上に還元ガス分子を 1 つ配置するモデルを作成し、第一原理計算を行うことによりエネルギー的に安定な還元ガス吸着サイトを推定している。本論文では還元ガスとして H_2 ガスを用いているが、これは本章の計算を簡略化する以外にも、第 5 章における原子構造観察において CO ガスを用いた場合に生じうる固体炭素の析出による観察結果の複雑化を回避するためである。計算の結果、 $Fe_{1-x}O(001)$ 表面において H_2 分子の最も安定な吸着サイトは 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ている。

第 5 章「水素イオン照射による単結晶 $Fe_{1-x}O(001)$ 表面還元反応初期の構造変化」では、鉄核生成に至るまでの $Fe_{1-x}O(001)$ 表面構造変化を STM 及び LEED を用いて観察している。還元ガスとして H_2 ガスを用いているが、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ている。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ており、これらの構造変化は還元にとまなう O 原子欠陥の生成によるものであると推測している。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見出している。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している。

第6章「結論」では本論文で得られた結果を総括している。

以上を要するに、本論文は鉄鋼製錬の高炉操業において重要なウスタイト($Fe_{1-x}O$)の還元反応において、幅広い不定比性を持つ $Fe_{1-x}O$ 相領域内反応に及ぼす表面欠陥構造の影響を第一原理計算及び STM・LEED により調べ、 $Fe_{1-x}O(001)$ 表面はエネルギー的に安定な Fe 原子欠陥構造を持ち、それが H_2 分子の吸着に影響を及ぼし得ること、一方、実際の $Fe_{1-x}O$ 表面には多数のステップがあり、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ることを明らかにしたものであり、工学上及び工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。