OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Atomic-Scale Structure of the Metal Surface in Gas under an Electric Field
Author(s)	玉岡, 武泰
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/73468
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　　名　（玉岡　武泰）	
論文題名	Atomic-Scale Structure of the Metal Surface in Gas under an Electric Field （気体中で電場を印加した金属表面の原子的構造）

論文内容の要旨

金属と気体の界面は日常のいたるところにあり、機能性材料やデバイスの特性を決定することもある。そのため、気体中の金属表面での反応プロセスは、触媒、ガスセンサ、ガス吸蔵などの研究分野でよく調べられている。近年ではナノテクノロジーの発展により、原子スケールで反応機構を議論することが可能となっている。しかしながら、気体中で電場を印加した金属表面での反応プロセスは原子スケールではほとんど理解されてはいない。

そこで本研究では、反応性の高い金属表面の典型であるPd表面について、気体中で電場を印加した状態を環境制御・透過電子顕微鏡（ETEM）法により原子スケールその場観察した。電場存在下、電場非存在下、気体存在下、気体非存在下において系統的にPd表面の観察を行い、反応プロセスの解析および新現象の探索をおこなった。

まず、電場非存在下、気体存在下のPd表面について、Pd表面を水素に曝しておく前処理によって、Pd表面の酸化が著しく抑制されることを見いだした。電子エネルギー損失分光法（EELS）により、水素前処理時にPdはバルクとしては水素化していないことを明らかにした。この結果から、表面直下（subsurface）に気体分子（あるいは構成原子）が吸着することでPd表面の酸化が抑制されるとの仮説を提案した。次に、電場存在下、気体存在下のPd表面においては、原子スケールでの新規な動的現象が誘起されることを見いだした。すなわち、酸素中および水素中では、Pd表面原子の電界蒸発が促進され、窒素中では、予期していなかった気相と固相の反応が誘起された。系統的で定量的なその場ETEM解析から、電界蒸発の促進は、酸素分子および水素分子の気体表面での吸着を素過程としており、気相と固相の反応は、負に帯電した窒素分子イオンがPd表面と反応することによって生じることが示唆された。以上の新奇現象は、原子スケールでのETEMその場観察法によってのみ発見し得るものであった。

本研究の結果により、気体中で電場を印加したPd表面での動的な現象が原子スケールで明らかにされ、気体存在下におけるさまざまな金属表面での反応プロセスの理解と制御のための新しい知見が得られた。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　玉　岡　武　泰　）

	（職）	氏　名
論文審査担当者		
主 査	教　授	藤本 愼司
副 査	教　授	藤原 康文
副 査	教　授	安田 弘行
副 査	特任教授	竹田 精治

論文審査の結果の要旨

本論文は，化学的に活性な典型金属であるパラジウムの表面について，環境制御その場透過電子顕微鏡法（ETEM）を適用して，各種気体（水素、酸素および窒素）中，および参照環境としての真空中にて系統的な原子スケール観察を行っており，以下の 6 章から構成されている．

第 1 章では，まず，気体中での金属表面における化学反応について，触媒化学，金属工学およびガスセンサーへの応用など，基礎から実用にいたるまで従来から膨大な研究がなされていることを述べている．さらに，最近のナノサイエンス・ナノテクノロジーの進展とともに，金属表面における化学反応の研究の多くは原子スケールでの観察をもとに進められるようになってきているが，気体中で電場が印加された金属表面については十分に研究されていないことを述べ，本研究の意義と目的を述べている．

第 2 章では，本研究で使用した ETEM 装置の構成の詳細を述べるとともに，主に検討した材料であるパラジウム試料の作成法，ならびに気体中で電場を印加する ETEM による観察の技術的特徴を述べている．

第 3 章では，まず，ETEM を用いた観察により，電場を印加しない場合にパラジウム表面における酸化が，あらかじめ水素雰囲気下で長時間の前処理をすることで著しく抑制されることを述べている．さらに，電子エネルギー損失分光（EELS）によっても，パラジウム表面は前処理中に酸化していないことを確認している．これらの実験結果を説明するためにパラジウム表面とその近傍における水素と酸素との反応に関して２つのモデルを提案して考察している．

第 4 章では，気体中で電場を印加したパラジウムの表面における原子スケールの新奇な動的挙動を検討している．まず，酸素中および水素中では，パラジウム原子の電界蒸発が著しく促進されることを見出している．一方，窒素中ではパラジウム表面上に窒化パラジウムが印加電場の大きさに応じて可逆的に生成および消滅することを明らかにしている．さらに，これら新奇な現象のメカニズムを解明するために， ETEM による系統的かつ定量的な観察を行い，著しい電界蒸発はパラジウム表面に酸素および水素が吸着することが原因であると結論づけている．また，可逆的な窒化パラジウムの生成と消滅は，窒素分子が表面近傍にある電子を付着することで負イオン化することに起因していると説明している．

第 5 章では，本研究で試みた，環境制御ならびに電場印加下での透過電子顕微鏡観察法の材料学研究へのさらなる展開について述べている．

第 6 章は，本研究を総括している．

以上のように，本論文で述べている，気体中で電場を印加したパラジウム表面における原子スケールの新奇な動的挙動は，環境制御その場透過電子顕微鏡法（ETEM）を適用することで初めて得られたものである．本論文は，各種金属表面の気体中での化学反応を原子スケールで理解し，さらに制御するための新しい道筋をつけたと考えられ，今後の材料学の発展に寄与する成果である．よって本論文は博士論文として価値あるものと認める．