



Title	Advanced XAFS analysis for local structure of functional materials[an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Sirisit, Natee
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第13392号
Issue Date	2018-12-25
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/72370">http://hdl.handle.net/2115/72370</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/</a>
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Sirisit_Natee_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

## 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 Sirisit Natee

審査担当者 主査教授 朝倉 清高  
副査教授 渡辺 精一  
副査教授 柴山 環樹  
副査准教授 高草木 達

### 学位論文題名

Advanced XAFS analysis for local structure of functional materials

(先端 XAFS 解析の開発と機能性物質の局所構造)

X 線吸収微細構造 (XAFS) は、X 線吸収原子の周りの結合距離、原子の種類、配位数を与える。特に、結晶性を必要とせず、触媒やアモルファス材料をキャラクタリゼーションする為に、最適な手法である。しかし、材料の正確な XAFS 分析を妨げる 3 つの問題がまだ残っている。すなわち、1. 一次元構造解析であること 2. フィッティングパラメータの数の制限で複雑系が扱えないこと 3. 軽元素オペランド解析が困難なことである。本研究では、興味深い物性を示すが、上記の 3 つの困難なため、XAFS 法が適用できなかったシステムの局所構造を調べた。この論文は、XAFS 技術の新しい発展への筆者の貢献を記述した 6 つの章で構成されている。

第 1 章は研究の概要と背景である。3 つの問題- 1. 一次元構造解析であること 2. フィッティングパラメータの数の制限で複雑系が扱えないこと 3. 軽元素オペランド解析の困難であることを述べた。

第 2 章では、一般的な実験手順と解析法を説明した。とくに、従来の解析法とその問題点について述べた。

第 3 章では、担持金属触媒の三次元構造を決定する方法について述べた。酸化物担持金属は、触媒、センサー、エレクトロニクス、磁気デバイスで重要な働きをし、その機能を発現するためには金属微粒子の大きさ・構造および電子状態を制御することが重要である。なかでも金属 - 酸化物の相互作用を調べることは特に重要である。これを知るためには、表面種の 3 次元構造情報を提供できる XAFS 法が必要である。筆者が取り上げた偏光全反射蛍光 XAFS (PTRF-XAFS) 分析は、単結晶表面上に高分散した金属種の周りの 3 次元構造を与えるものである。この研究では、オルト - メルカプト安息香酸 (o-MBA) で  $\text{TiO}_2(110)$  表面を修飾し、そこに Ni と Pt を堆積させて、PTRF-XAFS を測定した。その結果、Ni が S-Ni-O 結合を形成することによって  $\text{TiO}_2(110)$  表面上に原子状に分散することを示した。このとき屈曲 S-Ni-O 構造が形成され、その角度は  $156^\circ$  と推定された。反対に、Pt では凝集して小さなクラスターを形成した。筆者は単原子分散かクラスター構造かを決定する指標を提案し、PTRF-XAFS 法により 3 次元解析法が可能であることを示した。

第 4 章は、金 (I) 錯体は機械的処理によって、アモルファス化すると青色から黄色に変化するメカノクロミズム現象の要因を探ったものである (JACS, 2008 130 100044)。Au の局所構造を得て、メカノクロミズムの要因を調べるために XAFS を適用した。この系は、構造が複雑で、XAFS の解析が難しかった系である。筆者は、Au-Au の結合距離が 0.287nm にあることを見いだした。こ

の相互作用は真に存在するのかどうかを調べるために、F 検定を行い 99.5 % の確率で存在しないとは言えないという結果を得た。複雑な系に対しても XAFS 法により解析ができることを示した。また、メカノクロミズムの要因の解明に貢献した。

第 5 章では、まったく新しい MARX-Raman 分光法の可能性を示し、軽元素のオペランド解析に新しい方法論を提案した。X 線は大きな透過力を有するので、XAFS は反応条件下で触媒や電極のオペランド測定を行うことが可能である。しかしながら、軟 X 線領域に X 線吸収端を有する軽元素に適用した場合、反応ガスの軟 X 線の吸収力が大きいので、反応条件下で XAFS オペランド観察することは非常に困難である。一方、X 線ラマンは硬 X 線を使用するため、X 線ラマン散乱 (XRS) は軽元素のオペランド XAFS 測定ができる。しかし、X 線ラマン強度は非常に弱い。一方、軽原子が結合する金属の吸収端に共鳴させ、隣にある軽元素に励起エネルギーが移動することで、軽元素のラマンスペクトルが強調され、XAFS を測定できる可能性がある。本研究では、TaN および  $\text{Er}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  の Ta  $L_3$  edge と Er  $L_1$  edge を共鳴励起し、N と C のラマン発光を検出しようと試みた。その結果多原子共鳴ラマン (MARX-Raman) 信号を測定することに成功した。結合特異的 XAFS 分光法につながる MARX-Raman 現象の可能性を示した。

第 6 章では、本研究で得られた結果をまとめた。筆者は、XAFS 解析に存在する 3 つの問題を 3 つの対象への研究を通して解決した。その 3 つの問題とは 1. 次元構造解析であること 2. フィッティングパラメータの数の制限で複雑系が扱えないこと 3. 軽元素オペランド解析の困難なことである。最初の問題は、PTRF-XAFS を用い、表面改質  $\text{TiO}_2(110)$  上の金属の構造を明らかにした。第 2 の問題点として、F-test を適用して Au-Au 相互作用を導出し、Au 錯体の局所構造を明らかにした。3 番目の問題では、物質のオペランド XAFS 分析を可能にする MARX-Raman と呼ばれる新しい技術を作った。

以上を要約すると、筆者は新しい XAFS 分光手法を開発し、構造研究が困難であった触媒、アモルファス物質などの機能性物質研究に適用し、局所構造解析を行った。こうした研究は XAFS 分光学および量子理工学に対する貢献は大なるものである。

よって、著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。