



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	X-ray absorption spectroscopy studies on the structure and the catalytic activity of nickel phosphide catalysts [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Rashid, Md. Harun Al
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14677号
Issue Date	2021-09-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/83237
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Md_Harun_Al_Rashid_review.pdf, 審査の要旨



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	Md. Harun Al Rashid
審査担当者	主 査 教 授	朝倉 清高	
	副 査 准教授	高草木 達	
	副 査 教 授	柴山 環樹	
	副 査 教 授	加美山 隆	

学位論文題名

X-ray absorption spectroscopy studies on the structure and the catalytic activity of nickel phosphide catalysts

(X 線吸収分光法によるニッケルリン化合物触媒の構造と触媒特性の研究)

X 線吸収微細構造 (XAFS) は酸化物表面に担持した触媒の構造を原子レベルで決定する重要な手法である。XAFS は、長距離秩序がなくても、元素選択的に活性点構造や電子状態を特定することができる。XAFS は XANES と呼ばれる吸収端近傍構造と EXAFS と呼ばれる 50 から 1000eV に現れる拡張微細構造からなる。通常 EXAFS は局所構造に敏感で、カーブフィッティング法で周辺原子までの距離や配位数を決定できる。しかし、複雑な系になると Nyquist の定理により、決定できる構造情報の数が限られ、EXAFS だけでは、局所構造を決定することができなくなる欠点を有する。

SiO₂ 担持 Ni リン化合物は無酸素条件で、カップリング反応 (NOCM) を触媒し、石油に代わる代替炭素資源として注目を集めるメタンをエタンやエチレンになどの有用な有機物質に転換することが知られている。著者は、XAFS をこの NOCM 触媒である SiO₂ 担持 Ni リン化合物に対して、適用し、困難である複雑な Ni リン化合物触媒の構造特に Ni:P の組成比に対する構造変化を明らかにし、複雑な系に対しても有効な解析法を提案した。さらに、その方法を改良した新しい手法開発にも挑戦した。

第 1 章において、メタンの資源としての重要性と、その資源化に関する困難な点を議論し、担持 Ni リン化合物 NOCM 触媒についてその有効性について述べた。また、XAFS 法の特徴と分類さらには、カーブフィッティング法の複雑物質に対する問題点を明らかにした。

第 2 章において、XAFS の測定法、解析法を概観した。とくに通常のカーブフィッティング法、FEFF(球対称近似有効後方散乱因子多重散乱計算法)、FPMS(完全ポテンシャル後方散乱因子多重散乱計算法) について述べた。

第 3 章においては、組成の異なる 3 つの Ni リン化合物の EXAFS による通常のカーブフィッティング法による構造決定の結果を示した。3 種類のうち、実験的にモデル化合物が得られた Ni₂P について、Ni:P の組成比 1:1 の時に Ni₂P 構造が形成することを明らかにした。しかし、第 1 章で議論されたカーブフィッティング法における問題点のため、他の組成での構造決定が難しいことが明らかにされた。

第 4 章においては、第 3 章で上げた問題点を解決するために、著者が開発した FEFF に基づくモデル化合物理論 XAFS 法による解析結果を取り上げた。特に XANES において、FEFF 法は、

XANES のピークを正確に決定できることを示し、これにより、FEFF 法を用いたモデル化合物物理論 XAFS 法で、1:1 以外の組成の構造を導き出した。さらには、EXAFS 領域において、FEFF を用いたモデル化合物物理論 EXAFS の計算結果と実験スペクトルの比較から、それぞれの組成の構造決定に成功した。この構造に基づき、活性と構造との相関を議論し、明らかにした。

第 5 章においては、FEFF 法の問題点を議論した。すなわち問題点とは FEFF では、XANES のピーク位置を再現できるがスペクトル形状まで再現できないことである。それが FEFF における球対称近似 (Muffin Tin(MT)) 法にあると仮定し、それを超える新しい解析法である FPMS 法を Ni_2P の解析に応用する挑戦を行った。多大な計算コストが必要であったが、多くの工夫を取り入れて、 Ni_2P の FPMS 計算を実行することができた。今後の残されている課題を議論した。

第 6 章において以上のまとめを行った。筆者は、メタン活性触媒である酸化物リン化物触媒の構造を XAFS 法と新たに開発した計算手法で明らかにした。その結果 Ni_2P 構造が最も活性が高いことを発見した。

以上要するに、著者は、従来の手法では難しい複雑な酸化物担持 Ni リン化物触媒の構造に XAFS 法を適用し、FEFF に基づくモデル化合物物理論 XAFS 法という解析法を新たに開発して、酸化物担持 Ni リン化物触媒の構造解析に成功し、その構造と活性相関を明らかにした。また、FPMS 法という新しい手法開発にも挑戦し、問題点をあきらかにした。こうした成果は、XAFS による触媒解析を発展させ、触媒科学および量子理工学の発展に対する貢献が大なるものと認められ、よって著者は北海道大学大学院博士 (工学) の学位を授与される資格があると認める。