

リン偏析による遷移金属リン化物表面の電子状態変化 Change in the surface electronic structures of transition metal phosphides induced by P segregation

石田周平¹、杉崎裕一¹、枝元一之^{1,*}、小澤健一²

¹立教大学, 〒171-8501 東京都豊島区西池袋 3-34-1

²東京工業大学, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Shuhei Ishida¹, Yuichi Sugizaki¹, Kazuyuki Edamoto^{1,*} and Kenichi Ozawa²

¹Rikkyo University, 3-34-1 Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171-8501, Japan

²Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

1 はじめに

近年、燃料オイル中に含まれる窒素、イオウ分に対する法的規制が強まる中、原油の精製時の水素化脱窒素反応(HDN)、水素化脱硫反応(HDS)に対する高活性触媒の開発が急務となっている。これらの反応に対し、一連の遷移金属リン化物(TMP)が高い触媒活性を有することが Oyama らにより見出され[1]、次世代の触媒として注目を集めている。これまでに研究された TMP の中で、Ni₂P は HDN、HDS に対し極めて高い触媒活性を示すのに対し、Fe₂P は殆ど触媒活性を示さないことが示されている[1]。Ni₂P と Fe₂P は同じ結晶構造を持ち、どちらも金属的化合物であるにもかかわらず、触媒活性に大差がある理由は、表面の電子状態の相違にあると考えられる。また、これらの表面の相違を解明することにより、TMP の触媒活性の本質を解明することができると考えられる。最近、Ni₂P 表面を加熱すると P が偏析し、これにより表面 Ni サイトの活性が緩和されて触媒サイクルが維持されている(リガンド効果)可能性が高いことが示唆された[2]。したがって活性の相違は P の偏析過程の相違に基づく可能性が高い。本研究は、Fe₂P 表面の電子状態およびそれに対する P 偏析の効果を解明し、それらを Ni₂P と比較することにより、TMP の HDN、HDS に対する触媒活性の本質を解明することを目的とするものである。

2 実験

Fe₂P(0001)表面は、ダイヤモンドペーストで鏡面になるまで研磨した後、Ar⁺イオン衝撃と加熱(600°C)を繰り返すことにより清浄化した。光電子分光(PES)測定は、PF、BL-3B において角度分解光電子分光装置(ARPES2)を用いて、VSW HAS4 電子エネルギー分析器(受容角±1°)により行った。フェルミエッジの測定より見積もった全分解能は、 $h\nu = 48$ eV において 150 meV であった。実験中の測定槽の基底圧は、 1.5×10^{-10} Torr であった。

3 結果および考察

図 1 は、Fe₂P(0001)の垂直放出スペクトル、および角度分解測定より得られた表面電子状態の二次元

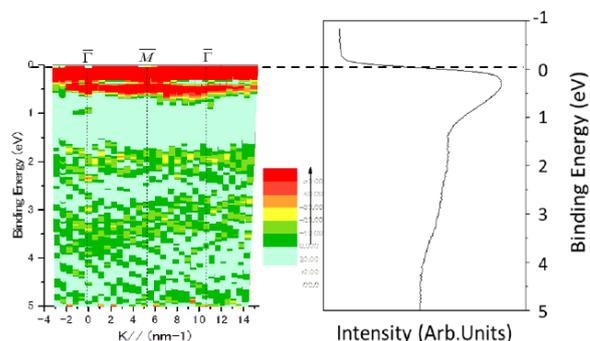


図 1. Fe₂P(0001)の垂直放出スペクトルと二次元バンドマップ。

マップを示したものである。共鳴光電子分光等の解析より、フェルミ準位直下のピークは主として Fe 3d よりなる価電子バンド、2-4 eV のなだらかなピークは表面に偏析した P の 3P バンドに帰属される。スパッタリングした表面の PES の加熱温度依存性測定より、P の偏析は 300°C 以上で起こることが分かった。偏析した P の 3p バンドは明瞭な分散を示さず、よって P は周期性のない構造をしていると考えられる。これは、P 偏析の結果(1×1)周期の再配列がおこる Ni₂P(0001)と対照的な結果である。Ni₂P の場合と異なり、P の偏析後もフェルミ準位直下の Fe 3d バンドの形状に変化が見られず、表面 Fe サイトの安定化は起こっていないことが分かった。したがって、Fe₂P の場合は活性サイトが S あるいは N と強く結合して被毒され、これが触媒活性の低下につながっていると考えられる。

謝辞

本研究を行うに当たり、Fe₂P(0001)試料をご提供いただいた大谷茂樹博士(物材機構)に深く感謝いたします。また、ご支援いただいた PF のスタッフの皆様にも深く感謝いたします。

参考文献

- [1] S. T. Oyama, *J. Catal.* **216**, 343 (2003).
[2] K. Edamoto, *Appl. Surf. Sci.* **269**, 7 (2013).

*edamoto@rikkyo.ac.jp