

Fe<sub>2</sub>P(1010)の共鳴光電子分光Resonant photoemission spectroscopy study of Fe<sub>2</sub>P(1010)

本山寛大<sup>1</sup>, 杉崎裕一<sup>1</sup>, 枝元一之<sup>1,\*</sup>, 小澤健一<sup>2</sup>

<sup>1</sup>立教大学理学部、〒171-8501 東京都豊島区西池袋 3-34-1

<sup>2</sup>東京工業大学理学院化学系 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1  
 Hiroki Motoyama<sup>1</sup>, Yuichi Sugizaki<sup>1</sup>, Kazuyuki Edamoto<sup>1,\*</sup> and Kenichi Ozawa<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Rikkyo University, Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo, 171-8501, Japan  
<sup>2</sup>Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8550, Japan

## 1 はじめに

近年、燃料中に含まれる窒素、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がれている。これらの反応に対し、一連の遷移金属リン化合物(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、Ni<sub>2</sub>P はこれらの反応に対し高い触媒活性を示すのに対し、Fe<sub>2</sub>P は殆ど触媒活性を示さないことが報告されている[1]。Ni<sub>2</sub>P と Fe<sub>2</sub>P 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、これらの表面状態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。我々は、これまで PF での共同利用実験により、Ni<sub>2</sub>P(1010)の表面電子状態について研究を行い、表面の Ni サイトが偏析 P 原子との結合により安定化していることを見出した[2]。本研究は、Fe<sub>2</sub>P(1010)の電子状態を解明し、それを Ni<sub>2</sub>P 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

Fe<sub>2</sub>P(1010)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<sup>+</sup>イオン衝撃と加熱(500 – 800°C)を繰り返すことにより清浄化した。清浄化した表面は、c(2×2)LEED パターンを示した。

内殻 PES および NEXAFS 測定は、BL-13B において、アンジュレータ光源を用いて行った。PES 測定は、Gamma Data/Scienta SES200 電子エネルギー分析器を用いて行った。NEXAFS は、放出電子をマルチチャンネルプレートで検出することにより測定した。分析槽の基底圧は、 $3.8 \times 10^{-10}$  Torr であった。共鳴光電子分光測定は、BL-3B において角度分解光電子分光装置(ARPES2)を用いて行った。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 0.3 eV であった。実験中の測定槽の基底圧は、 $3.0 \times 10^{-10}$  Torr であった。

## 3 結果および考察

Fe<sub>2</sub>P(1010)の価電子帯について、入射光エネルギー( $h\nu$ )48 – 60 eV で測定した normal-emission スペクトルを図 1 に示す。フェルミ準位以下 4 eV までの領域にメインバンド、5 – 8 eV の領域にサテライトが観測される。これらの強度は、Fe 3p の光励起しきい値( $h\nu = 54$  eV)近傍で、それぞれ極小、および極大となる。以上の共鳴の考察より、それぞれは終状態が 2 正孔束縛状態、および非局在状態となる光電子放出に対応すると結論できる[3]。これにより、この入射光エネルギー範囲において、メインバンドは主として Fe 3d よりなることが分かる。スペクトルは入射光エネルギーによらず鋭いフェルミエッジを持ち、Fe 3d がフェルミ準位近傍に分布していることが示される。

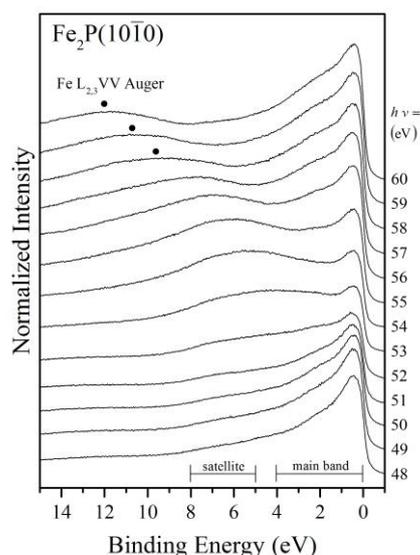


図 1. Fe<sub>2</sub>P(1010)の normal-emission スペクトル。

図 2 に、 $\text{Fe}_2\text{P}(10\bar{1}0)$  の  $\text{P } 2p$  スペクトルを示す。スペクトルは 4 成分に分解でき（低結合エネルギー側から  $\alpha \sim \delta$ ）、強度の入射光エネルギー依存性の解析より、 $\delta$  ピークがバルク成分、その他は表面成分と同定した[3]。バルク成分の結合エネルギーは、 $\text{Fe}_2\text{P}(0001)$  で観測されたものと一致した[4]。表面成分を与える  $\text{P}$  原子は、 $c(2 \times 2)$  構造の形成に関与していると考えられるが、詳細は今のところ不明である。一方、図 3(a) に示した  $\text{Fe } 2p$  スペクトルでは表面成分は分離できなかった。 $\text{P } 2p$  スペクトルの全成分がほぼ対称形の線形を持つのに対し、 $\text{Fe } 2p$  スペクトルおよび図 3(b) に示した  $\text{Fe L}$  端 NEXAFS スペクトルは非対称な線形を示す。これは多体効果により光励起過程が電子-正孔対生成を伴うためと考えられる。この結果は、 $\text{Fe}_2\text{P}$  において  $\text{Fe}$  が金属的な電子状態を持つことを示しており、またこのことよりフェルミ準位近傍の状態が主として  $\text{Fe } 3d$  より成ることが分かる。この結果は、共鳴光電子分光の解析結果と一致する。

#### 4 まとめ

以上の結果は、 $\text{Fe}_2\text{P}(10\bar{1}0)$  の場合表面  $\text{Fe}$  サイトの  $3d$  準位は  $\text{P}$  との結合により有効に安定化していないことを示している。同様の結果は  $\text{Fe}_2\text{P}(0001)$  においても得られており[4]、 $\text{Fe}_2\text{P}$  の場合表面の面方位によらず  $\text{Fe}$  サイトにおけるリガンド効果が有効でないことがうかがえる。 $\text{Ni}_2\text{P}$  の場合は、 $\text{P}$  との結合により表面  $\text{Ni}$  サイトが安定化することが示されており[2]、これが活性サイト上の  $\text{S}$  の蓄積による被毒を防いで触媒サイクルの維持につながっていると考えられる。以上により、 $\text{TMP}$  の  $\text{HDS}$  に対する高活性は、表面金属サイトの安定化が鍵となることが示唆される。

#### 謝辞

本研究を行うに当たり、お世話になった PF のスタッフの皆様、特に間瀬一彦先生に深く感謝いたします。本研究は、文部科学省私立大学戦略的基盤形成支援事業「設計に基づく分子自在制御の化学」（平成 25 年-29 年）の助成のもとに行った。

#### 参考文献

- [1] S. T. Oyama, *J. Catal.* **216**, 343 (2003).
- [2] K. Edamoto, *Appl. Surf. Sci.* **269**, 7 (2013), and references cited therein.
- [3] Y. Sugizaki et al. *Surf. Sci.* **664**, 50 (2017).
- [4] Y. Sugizaki et al. *Surf. Sci.* **624**, 21 (2014).

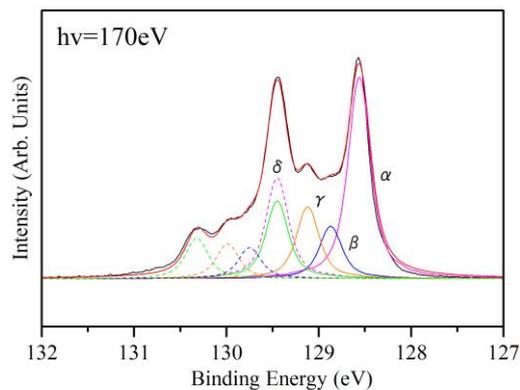


図 2.  $\text{Fe}_2\text{P}(10\bar{1}0)$  の  $\text{P } 2p$  スペクトル。

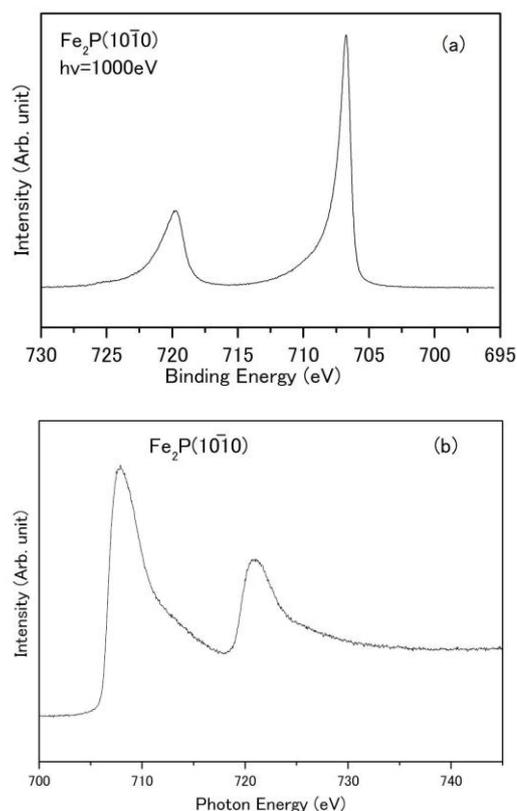


図 3.  $\text{Fe}_2\text{P}(10\bar{1}0)$  の  $\text{Fe } 2p$  スペクトル(a)、および  $\text{Fe L}$  端 NEXAFS スペクトル(b)。