

放射光 XPS による Ni 基金属間化合物触媒の表面解析

Surface Characterization of Ni-based intermetallic catalysts by
XPS using synchrotron radiation

許 亜¹⁾ 寺岡 有殿²⁾ 吉越 章隆²⁾ 出村 雅彦¹⁾ 櫻井 惇也¹⁾ 菊地 厚¹⁾

Ya XU Yuten TERAOKA Akitaka YOSHIGOSHI Masahiko DEMURA Junya SAKURAI Atsushi KIKUSHI

¹⁾物質・材料研究機構 ²⁾原子力機構

(概要)

優れた耐熱性を持つ Ni 基金属間化合物 (Ni₃Al, NiTi など) がメタン、メタノールから水素を発生させる反応に高い触媒活性と選択性を示し、新しい水素製造触媒材料として期待できる。本研究は、放射光 X 線光電子分光 (XPS) を利用して Ni 基金属間化合物の水素製造触媒活性発現の機構の解明を図る。今回の実験では、NiTi 金属間化合物の板試料表面に形成された自然酸化物膜の熱安定性を検討した。室温で空气中酸化された試料およびそれを超高真空チェンバ中で 573、773、973 及び 1173 K の各温度まで加熱した後の Ni2p, Ti2p, 01s の各スペクトルを測定した。NiTi 試料表面に形成された自然酸化物膜には主に Ti の酸化物を含むことが分かった。また、これらの Ti の酸化物は真空中 573 K 以上加熱すると不安定になり、773 K 以上の温度で金属状態の Ti に変化することが分かった。この自然酸化物膜の熱安定性は NiTi の初期水素製造触媒特性に対する影響を与えることが考えられるが、次期の実験結果と合わせて詳しく検討する予定している。

キーワード：放射光XPS, NiTi金属間化合物, 水素製造触媒

1. 目的

本研究は、貴金属フリーの金属間化合物を用いて、高効率、安価な新しい水素製造反応触媒を開発するために、放射光X線光電子分光を利用してNi基金属間化合物の水素製造触媒活性発現の機構を解明することを目的とする。

最近、燃料電池用燃料として水素が重視され、低コスト、高効率な水素製造プロセスが求められている。そのため、活性が高く、耐熱性に優れ、長寿命、低コストの触媒が必要である。**規則構造**を持つ金属間化合物は、純金属や合金では得られない多くの物性（例えば、耐熱性、形状記憶、超伝導、水素吸蔵など）を示すことが報告されているが、これまで金属間化合物の触媒特性に関する研究は極めて少なかった。最近提案者らは、優れた耐熱性を持つ Ni₃Al、NiTi、Ni₃(Si, Ti) などの金属間化合物がメタン、メタノールから水素を発生させる反応に高い触媒活性と選択性を示すことを見出した[1-4]。これらは**貴金属触媒を代替する新しい触媒材料として有望と考えられる**。これまで、走査電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM) 及び X 線光電子分光 (XPS) を用いて、Ni 基金属間化合物触媒のキャラクタリゼーションを行い、触媒特性の発現機構の解明を図ってきたが、発現の鍵を握る反応初期の表面構造、組成の変化は未だ解明されていない。

2. 方法

Ni 基金属間化合物の水素製造触媒活性発現の機構解明には、高輝度、高分解能 X 線放射光を用いて、① 反応前後の試料表面の化学結合状態を解明すること、② 反応雰囲気中にリアルタイムで試料表面の化学結合状態を解明すること、が重要である。今回の実験は第一段階として、NiTi 金属間化合物板 (Ni-50at% Ti) を用いて、触媒反応前後の試料表面に形成された自然酸化物膜が初期触媒特性に対する影響を検討した。

コールドクルーシブ（浮湯溶解）法により高純度の Ti-50at%Ni のインゴットを作製した。インゴットを熱間圧延と冷間圧延により 1mm 厚さの板材を作製した。放電加工により 7X7 mm² の板試料を切り出し、表面研磨により表面粗さ < 0.5 μm まで表面仕上げした。これらの板試料を室温で空气中（乾燥器）2 週間放置した後、放射光科学研究施設（SPring-8）原子力機構専用ビームライン BL23SU の放射光光電子分光装置を利用して、Ni, Ti, O, C 各元素の化学結合状態を測定した。また、これらの試料を超高真空チェンバ中で 573、773、973 及び 1173 K の各温度まで加熱した後の Ni, Ti, O, C 各元素の化学結合状態を測定した。

3. 研究成果

図 1 は NiTi 試料を加熱する前および 573、773、973 及び 1173 K の各温度まで加熱した後の Ni2p スペクトルである。加熱前後大きな変化がなく、主に金属状態の Ni であることが分かった。図 2 は加熱する前および 573、773、973 及び 1173 K の各温度まで加熱した後の Ti2p スペクトルである。NiTi 試料表面に形成された自然酸化物膜は主に Ti の酸化物ことが分かった。また、これらの Ti の酸化物は真空中 573 K 以上加熱すると不安定になり、773 K 以上の温度で金属状態の Ti に変化することが分かった。

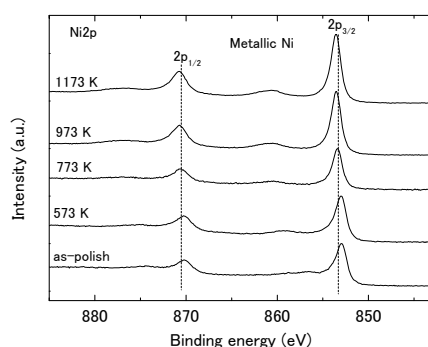


Fig.1 NiTi 試料を加熱する前(as-polish)および 573、773、973、1173 K の各温度まで加熱した後の Ni2p スペクトル。

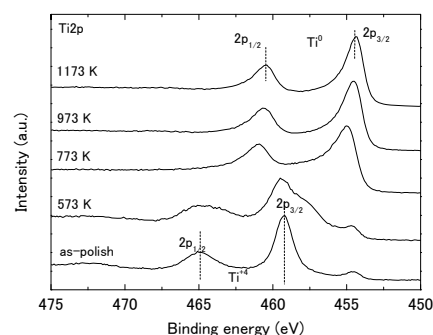


Fig.2 NiTi 試料を加熱する前(as-polish)および 573、773、973、1173 K の各温度まで加熱した後の Ti2p スペクトル。

4. 結論・考察

この自然酸化物膜の熱安定性は NiTi の初期水素製造触媒特性に対する影響を与えることが考えられる。今後触媒反応後の試料の表面化学状態を測定すると共に、詳細な解析を含めさらに検討していく予定である。

5. 引用(参照)文献等

- [1] Ya Xu, S. Kameoka, K. Kishida, M. Demura, A.P. Tsai, T. Hirano: Catalytic properties of alkali-leached Ni₃Al for hydrogen production from methanol, *Intermetallics* **13** (2005) 151-155.
- [2] D.H. Chun, Ya Xu, M. Demura, K. Kishida, M.H. Oh, T. Hirano, D.M. Wee: Spontaneous catalytic activation of Ni₃Al thin foils in methanol decomposition, *Journal of Catalysis* **243** (2006) 99-107.
- [3] Ya Xu, H. Yoshikawa, J.H. Jang, M. Demura, K. Kobayashi, S. Ueda, Y. Yamashita, D.M. Wee, T. Hirano:

Characterization of surface structure evolution in Ni₃Al foil catalysts by hard X-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 6047-6053.

- [4] Y. Kaneno, T. Kondo, Y. Fujimoto, H. Tsuda, **Ya Xu**, M. Demura, H. Iwai, T. Hirano, T. Takasugi, Catalytic properties of cold-rolled Ni₃(Si,Ti) intermetallic foils for methanol decomposition, *Materials Transactions*, **51** (2010) 1002-1010.