

## 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<sup>1)</sup> 寺岡 有殿<sup>2)</sup> 吉越 章隆<sup>2)</sup> 出村 雅彦<sup>1)</sup> 櫻井 惇也<sup>1)</sup> 菊地 厚<sup>1)</sup>

Ya XU<sup>1)</sup> Yuden TERAOKA<sup>2)</sup> Akitaka YOSHIGOSHI<sup>2)</sup> Masahiko DEMURA<sup>1)</sup> Junya SAKURAI<sup>1)</sup> Atsushi KIKUSHI<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>物質・材料研究機構 <sup>2)</sup>原子力機構

### (概要)

本研究は水素製造触媒として有望なNi<sub>3</sub>Al金属間化合物に対し、放射光光電子分光測定により活性化処理(水蒸気処理と水素還元)前後の表面化学結合状態の変化を測定し、活性発現機構の解明を図る。水蒸気表面処理及び水素還元処理を施した前後のNi<sub>3</sub>Al板試料のNi, Alの化学結合状態を測定した結果、水蒸気処理によりNiおよびAlの酸化物の生成が確認された。さらに、水素還元処理により表面Ni酸化物が金属状態のNiに還元されたが、Al酸化物が還元されないことが分かった。これらの金属Niは触媒活性サイトとして、Al酸化物は担体としての役割を務め、高い触媒活性をもたらすことが考えられる。

**キーワード** : 放射光XPS, Ni基金属間化合物, 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。

提案者らは、優れた耐熱性を持つNi<sub>3</sub>Al、Ni<sub>3</sub>Fe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]。特に最近、水蒸気雰囲気中適切な温度で処理したNi<sub>3</sub>Al試料の触媒活性が著しく向上することを見出した。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<sub>3</sub>Al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、発現の鍵を握る水蒸気処理前後の表面構造、組成の変化は未だ解明されていない。

### 2. 方法

アーク溶解によりNi<sub>3</sub>Al (Ni-25at%Al) インゴットを作製し、真空中溶体化処理をした後、放電加工により7mmx7mmx1mmの板試料を切り出した。機械研磨により表面粗さ<0.5 μmまで表面仕上げした。水蒸気雰囲気中

600°Cで1時間保持した後、600°Cで水素雰囲気中還元処理した。ビームラインBL23SUに設置された表面化学実験ステーションの高分解能放射光XPSを用いて、水蒸気処理前後および水素還元処理後のNi<sub>3</sub>Al試料表面のNi, Al, O各元素のXPSスペクトル (Ni2p, Ni3p, Al2p, O1s, C1s) を測定した。

### 3. 研究成果

図1は水蒸気処理する前後および水素処理した後のNi<sub>3</sub>Al試料のNi2pスペクトルを示す。水蒸気処理前、表面主に金属Niが存在した。水蒸気処理により、Niの酸化物または水酸化物が多く生成された。水素還元処理によりこれらの酸化物または水酸化物の一部が還元され、金属状態Niが生成された。これらの金属Niは触媒活性サイトとして働くことが考えられる。図2はAl2p及びNi3pスペクトルの測定結果を示す。Ni3pスペクトルの結果はNi2pの結果と一致し、水蒸気処理過程でのNiの化学状態の変化を示唆した。一方、Al2pのスペクトルの結果から、水蒸気処理によりAlの酸化物（主にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）が生成された。これらのAl酸化物は水素処理で還元されず、酸化物状態で存在したことが分かった。これらのAl酸化物はNiの担体の役割を務めることが考えられる。

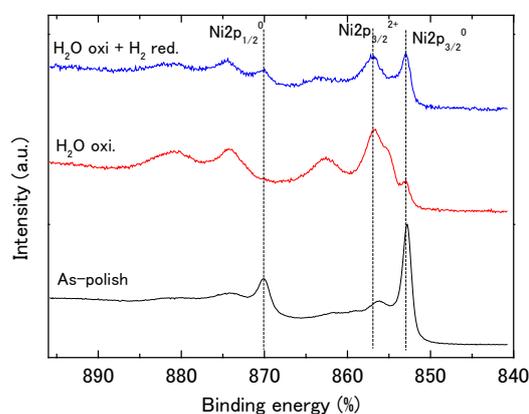


図1 Ni<sub>3</sub>Al 試料を水蒸気処理する前(as-polish)、水蒸気処理した後 (H<sub>2</sub>O oxi.)、及び水素還元した後 (H<sub>2</sub>O oxi. + H<sub>2</sub> red.) のNi2p スペクトル。

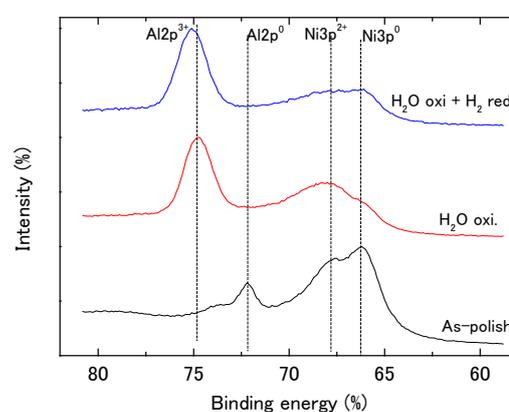


図2 Ni<sub>3</sub>Al 試料を水蒸気処理する前 (as-polish)、水蒸気処理した後 (H<sub>2</sub>O oxi.)、及び水素還元処理後 (H<sub>2</sub>O oxi. + H<sub>2</sub> red.) の Al2p 及び Ni3p スペクトル。

### 4. 結論・考察

放射光XPS測定により水蒸気処理前後及び水素還元処理後のNi<sub>3</sub>Al板の表面化学結合状態の変化を測定した。水蒸気及び水素還元処理により表面に金属Ni及びAl酸化物が生成されることを明らかにした。これらの金属Niは触媒活性サイトとして、Al酸化物は担体として務め、高い水素製造触媒活性をもたらすことが考えられる。今後SEM、TEMによる組織解析の結果と合わせて、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 Ni<sub>3</sub>Al 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 Ni<sub>3</sub>Al 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 Ni<sub>3</sub>Al 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 Ni<sub>3</sub>(Si,Ti) intermetallic foils for methanol decomposition, *Materials Transactions*, **51** (2010) 1002-1010.