

放射光 XPS による Ni_3Sn 金属間化合物触媒の表面解析Surface Characterization of Ni_3Sn intermetallic catalysts by XPS using synchrotron radiation許 亜¹⁾ 寺岡 有殿²⁾ 吉越 章隆²⁾ 櫻井 惇也¹⁾ 範 美強¹⁾ 白井 陽祐¹⁾

Ya XU Yuden TERAOKA Akitaka YOSHIGOSHI Junya SAKURAI Meiqiang FAN Yosuke SHIRAI

¹⁾物質・材料研究機構 ²⁾原子力機構

(概要)

本研究は水素製造触媒として有望な Ni_3Sn 金属間化合物に対し、放射光光電子分光測定により各所定温度 (440°C、520°C、600°C) で 1 時間メタノール分解反応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。その結果、各温度で 1 時間反応後の Ni_3Sn には、 $\text{Ni}2p$ 及び $\text{Sn}3d$ のスペクトルは反応前と同じ、主に金属状態であることが分かった。メタノール分解反応中 Ni 又は Sn は選択酸化されず、 Ni_3Sn が安定的に存在でき、触媒活性サイト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_3Sn 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_3Al 、 Ni_3Fe 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]。 Ni 基金属間化合物は水素製造触媒としての可能性を示唆した。さらに、新しい Ni 基金属間化合物触媒を探索するために、 Ni_3Sn の触媒特性を調べた結果、 Ni_3Sn はメタノール分解に対し極めて高い選択性を示すことがわかった。本研究では、反応中 Ni_3Sn 表面の化学状態の変化を測定し、そのメカニズムの解明を図る。

2. 方法

真空高周波溶解により Ni_3Sn (Ni -25at% Sn) インゴットを作製し、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 $<0.5\mu\text{m}$ まで表面仕上げした。固定床流通式反応装置を用いて、各所定温度 (440°C、520°C、600°C) でメタノール (50 $\mu\text{L}/\text{min}$) を 1 時間導入した。反応後 N_2 雰囲気中室温まで試料を冷却した。ビームライン BL23SU に設置された高分解能放射光 XPS を用いて、研磨状態及び各温度で反応後の Ni_3Sn 試料表面の Ni 、 Sn 、 O 、 C 各元素の XPS スペクトル ($\text{Ni}2p$ 、 $\text{Ni}3p$ 、 $\text{Sn}3d$ 、 $\text{O}1s$ 、 $\text{C}1s$) を測定した。

3. 結果及び考察

図 1 はメタノール分解反応前 (as-polish) 及び各温度で 1 時間反応後の試料の $\text{Ni}2p$ スペクトルを示す。

反応前後、Ni2p スペクトルは大きな変化がなく、表面主に金属Niが存在したことが分かった。図2はメタノール分解反応前 (as-polish) 及び各温度で1時間反応後の試料のSn3d スペクトルを示す。反応前、主に金属Snが存在した。そのほか、僅かなSnO₂の存在も確認できた。各温度で1時間反応した後、Sn3d スペクトルは大きな変化がなく、主に金属Snが存在し、SnO₂の顕著な増加が認めなかった。これらの結果は、Ni₃Snは、Ni₃Alと異なって、メタノール分解反応中Ni、Snの選択酸化が発生せず、安定的に存在することを示唆した。したがって、Ni₃Sn金属間化合物そのものは触媒活性サイトとして務め、高い選択性をもたらすことが考えられる。今後表面微細組織解析などの結果と合わせて、さらに検討する予定している。

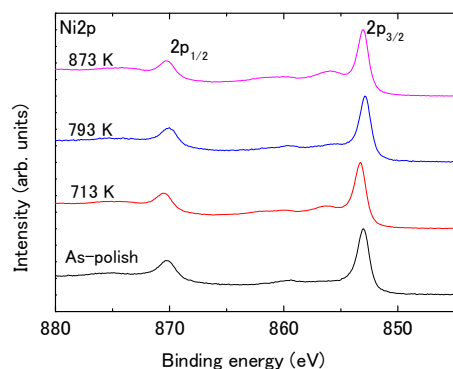


図1 反応前 (as-polish)、及び各温度で1時間メタノール分解後Ni₃Sn試料のNi2p スペクトル。

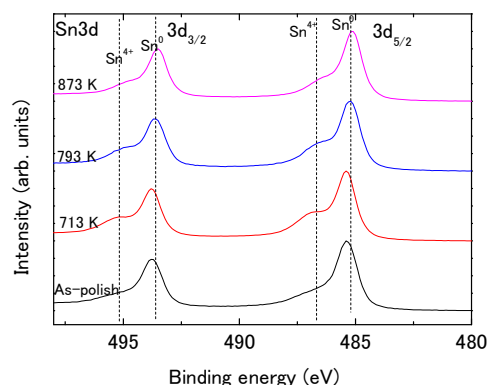


図2 反応前 (as-polish)、及び各温度で1時間メタノール分解後Ni₃Sn試料のSn3d スペクトル。

4. 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.