

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⁾ 櫻井 惇也¹⁾ 菊地 厚¹⁾ 白井 陽祐¹⁾

Ya XU Yuden TERAOKA Akitaka YOSHIGOE Junya SAKURAI Atsushi KIKUCHI 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_3Al 金属間化合物に対し、超音速酸素分子線を Ni_3Al 単結晶清浄表面に照射しながら、表面の化学状態の変化を測定し、表面の酸化初期挙動の解明を図る。その結果、酸素照射時間の増加に伴い、 $01s$ 光電子スペクトルは強くなり、低結合エネルギー側にシフトすることが分かった。 $\text{Al}2p$, $\text{Ni}3p$, 及び $\text{Ni}2p$ 光電子スペクトルの解析結果から、酸素分子線の照射により Al と Ni とともに酸化されたことが分かった。

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_3Al 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。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。本研究では、超音速酸素分子線を Ni_3Al 単結晶清浄表面に照射しながら、表面の化学状態の変化を測定し、 Ni_3Al 表面の酸化初期挙動のメカニズムの解明を図る。

2. 方法

Ni_3Al (210) 単結晶試料を作製し、放電加工により $7\text{mm} \times 7\text{mm} \times 1\text{mm}$ 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。ビームライン BL23SU に設置された表面反応分析装置 (SUREAC2000) において、Ar スパッタリングにより試料表面のクリーニング、酸素分子線（酸素分子の並進運動エネルギー (E_T) = 2.3 eV ）を試料表面に照射しながらリアルタイムで試料表面の化学結合状態の測定を行った。放射光エネルギーを 1486.6 eV に設定した。具体的には、

- 1) Ni_3Al (210) 単結晶試料に対し、超高真空チェンバ中で加熱し、Ar スパッタリングすることにより

表面をクリーニングし、LEEDにより清浄表面になることを確認した。

- 2) 反応室で清浄試料に対して、高分解能放射光 XPS を用いて、ワイドスペクトル及び Ni2p、Ni3p、Al2p、O1s、C1s などの内殻準位測定を行い、XPS 測定条件の最適化を行った。
- 3) 超音速酸素分子線を清浄表面に照射しながらリアルタイムの Ni, Al, O 各元素の化学結合状態を測定した。

3. 結果及び考察

図1は超音速酸素分子線を Ni₃Al 清浄表面に照射する時間を 5210 秒までに増やす過程、O1s 光電子スペクトルの変化を示す。酸素分子線の照射により、O1s スペクトルは強くなり、低結合エネルギー側にシフトすることが分かった、図2は超音速酸素分子線の照射時間の増加に伴い、Al2p、Ni3p スペクトルの変化を示す。酸素分子線を照射する前、主に金属状態の Al と Ni が存在した。酸素分子線照射時間の増加に伴い、Al と Ni の酸化物 (AlO_x、NiO_x) に反映するスペクトルの変化が観察された。この結果から、酸素分子線の照射により Al と Ni とともに酸化されたことが分かった。今後酸素分子線の照射エネルギー及び照射時間の変化の影響を調べ、表面酸化の初期挙動をさらに詳しく検討する予定している。

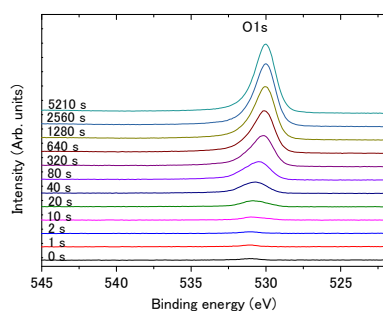


図1 超音速酸素分子線の照射時間の増加に伴い(0～5210 秒)、O1s 光電子スペクトルの変化を示す。

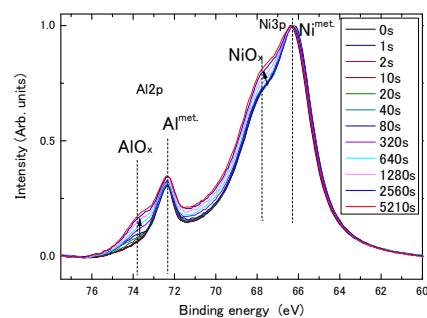


図2 超音速酸素分子線の照射時間の増加に伴い、Al2p、Ni3p スペクトルの変化を示す。

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.