

課題番号 :2018A-E19
利用課題名 (日本語) :リアルタイム光電子分光を用いた非平衡反応場における表面反応:水素による触媒表面活性化
Program Title (English) :Surface reaction investigation using real-time photoelectron spectroscopy in non-equilibrium reaction field
利用者名(日本語) :小川修一¹⁾, 張氷若¹⁾, 堰端勇樹¹⁾, 吉越章隆²⁾, 石塚眞治³⁾, 高桑雄二¹⁾
Username (English) :S. Ogawa¹⁾, B. Zhang¹⁾, Y. Sekihata¹⁾, A. Yoshioe²⁾, S. Ishidzuka³⁾, Y. Takakuwa¹⁾
所属名(日本語) :1) 東北大多元研, 2) 日本原子力機構, 3) 秋田高専
Affiliation (English) :1) IMRAM, Tohoku University, 2) JAEA, 3) Nat. Inst. Tech. Akita Coll.
キーワード:リアルタイム光電子分光、不均一触媒、酸化・還元反応、表面化学

1. 概要 (Summary)

NiはH₂生成やNO分解触媒として利用が期待されているが、大気中で容易に酸化されて触媒能が失活してしまうという問題点があった。その一方で、H₂雰囲気では酸化Ni表面を還元し、触媒活性をもつ金属Niに再生できる。我々は、急昇温によるSi高速酸化の知見を元に、圧力・温度を変化させることによって効率的な酸化Niの還元ができると考えた。リアルタイム光電子分光による反応速度測定の結果、真空中ではNi(111)表面の完全な清浄化は難しかったが、H₂雰囲気中では清浄化できることがわかった。またH₂雰囲気中での還元過程では2つの律速反応があることが明らかとなった。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

本研究では高輝度放射光を用いた光電子分光により、水素供給中の酸化金属表面の酸化状態、膜厚をリアルタイムに測定し、温度および水素分圧反応速度とこれらの変化の相関から、水素を用いた酸化触媒表面還元過程の微視的モデルを構築することを目的とした。本研究はSPring-8のBL23SUに設置されている表面化学実験ステーションを用いて行った。Ni(111)基板を測定槽に導入後、Ar⁺イオンスパッタリングとH₂アニーリングによって清浄表面を得た。その後、O₂を4.0×10⁻⁶ Paまで導入し、Ni(111)表面を100°Cで30分間酸化させた。酸化終了後O₂を排気し、H₂を2.0×10⁻⁶ Pa導入した。還元温度を200–600°Cまで変化させて実験を行い、Ni 2pとO 1s光電子スペクトルを測定した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

Ni 2p スペクトルの解析から、酸化反応停止時の酸化膜厚は約1.5 nmであることがわかった。酸化Ni表面の真空中加熱により、O 1s光電子強度が急減し、真空中加熱においても還元が進行していることが分かった。しかし、加熱によりO 1s光電子強度は減少するが完全には消失せず、真空中では完全な還元は難しいことがわかる。一方、H₂中では、加熱直後は真空中と似た変化を示すものの、還元が進行すると急激な減少を示し、清浄Ni表面が得られた。また、還元速度の温度依存から、H₂雰囲気中の還元律速反応の温度依存性を発見した。

今後は還元速度を詳細に解析して還元過程のアレニウスプロットを作成し、活性化エネルギーから還元律速反応の具体的解明を目指す。また還元中の酸化状態も合わせて考察する予定である。

4. その他・特記事項 (Others)

本研究はJSPS 科研費 JP16H05969 およびJP17KK0125の助成を受けた。