

課題番号 : 2019A-E18  
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: メカノケミカル反応の実験的解明  
Program Title (English) : Surface reaction in non-equilibrium reaction field studied by real-time photoelectron spectroscopy: Experimental verification of mechanochemical reaction  
利用者名 (日本語) : 小川修一<sup>1)</sup>, 張氷若<sup>1)</sup>, 蒲田修久<sup>1)</sup>, 高桑雄二<sup>1)</sup>  
Username (English) : S. Ogawa<sup>1)</sup>, B. Zhang<sup>1)</sup>, N. Kamata<sup>1)</sup>, and Y. Takakuwa<sup>1)</sup>  
所属名 (日本語) : 1) 東北大学多元物質科学研究所  
Affiliation (English) : 1) IMRAM, Tohoku University  
キーワード : リアルタイム光電子分光、表面反応、金属酸化物、メカノケミカル反応

## 1. 概要 (Summary)

本研究では、Ni(111)基板を熱酸化して作製した NiO/Ni(111)基板において、急昇温による Ni 酸化物還元過程を調べた。NiOとNiは熱膨張係数が異なるため、急昇温により NiO 膜に大きな歪みが発生する。歪みは温度変化中のみ発生し、定温時には緩和してしまうと考えられるため、昇温時の膜厚変化を追跡することで Ni 酸化物還元過程での歪みの影響を追跡可能である。その結果、NiO 還元反応は酸素欠損空孔を経由した O<sup>2-</sup>イオンの拡散が律速であること、および熱歪みによってその拡散が促進されている可能性が示唆された。

## 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

実験は日本原子力研究開発機構専用ビームライン BL23SU に設置されている表面化学実験ステーションで行った。Ar<sup>+</sup>イオンスパッタリングと真空中アニールを繰り返して得た清浄 Ni(111)表面を O<sub>2</sub> ガスで酸化させた。エネルギー1100 eV の軟 X 線を用いて酸化反応中に Ni 2p と O 1s 光電子スペクトルを交互に連続的に測定し、反応中スペクトルの時間変化を得た。酸化実験終了後、O<sub>2</sub> ガスを排気して試料温度を増加させて Ni(111)表面上に形成された酸化膜の還元過程の観察を行った。このとき、真空中での還元と H<sub>2</sub> 雰囲気中での還元で比較を行い、温度上昇による熱歪みが酸化膜還元に与える影響について考察した。

## 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

酸素圧力 4.6×10 Pa、温度 350°Cにおける Ni(111)表面での NiO 膜厚は対数関数的に増加した。このことは、Ni 表面での酸化は Ni から O への電子遷移に律速されていることを示す。NiO 膜厚が 2 nm に達したところで反応槽内への O<sub>2</sub> ガス供給を止め、温度を約5分間で 700°Cまで増加させた。温度上昇直後に NiO 膜厚は急減し、700°C到達時点で膜厚は 1 nm となった。この後、700°Cでの真空中アニールを約 5 時間継続したが、NiO 膜厚の減少はほとんどみられず、定温条件では還元が進行しないと考えられる。NiO と Ni の熱膨張係数の差により、急昇温によって NiO には引張り歪みが生じる。この歪みによって O<sub>2</sub>-イオンの表面拡散が促進され、NiO の還元が進行すると考えられる。一方、温度差がなければ歪みが緩和し、定温条件では還元が停止したと示唆される。

## 4. その他・特記事項 (Others)

実験にご協力いただきました日本原子力研究開発機構の吉越章隆博士、下出直之氏に感謝いたします。本研究は科研費 17KK0125 および 19K05260 の支援を受けて行われました。