

## パラジウム表面への窒素吸着と還元

(埼玉大学大学院・理工<sup>1</sup>,産業技術総合研究所<sup>2</sup>)○村上 純一<sup>1</sup>,二又 政之<sup>1</sup>,阪東 恭子<sup>2</sup>  
吉村和記<sup>2</sup>,

**N<sub>2</sub> adsorption and reduction on palladium surfaces**

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University<sup>1</sup>,  
National Institute of Advanced Science and Technology<sup>2</sup>)

○Junichi Murakami<sup>1</sup>, Masayuki Futamata<sup>1</sup>, Kyoko Bando<sup>2</sup>, Kazuki Yoshimura<sup>2</sup>

【序】 清浄パラジウム (Pd) 表面には窒素分子 (N<sub>2</sub>) は吸着しない。しかし、窒素原子の吸着した表面には常温以上で N<sub>2</sub> が吸着するようになることが、30 年前に報告されている[1]。その後、吸着した N<sub>2</sub> の振動分光も行われているが[2]、これまで、吸着した N<sub>2</sub> の反応についての報告はない。今回我々は、窒素の吸着した Pd 表面上における N<sub>2</sub> と水素 (H<sub>2</sub>) の反応について調べたので報告する。

【実験】 Pd 試料として、鉄の基板上に 0.5～2 モノレイヤー (ML) の Pd をアルゴンスパッタで蒸着した薄膜と市販の多結晶 Pd 基板を用いた。それらを N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、またその混合気体の雰囲気中で加熱し、X 線光電子分光法 (XPS) で表面の窒素吸着状態の変化を調べた。また多結晶試料については超高真空下でイオン衝撃により表面をクリーニングした後、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> また、アンモニア (NH<sub>3</sub>) を吸着させ、XPS で表面の窒素吸着状態を調べる実験も行った。

【結果と考察】 図 1 は鉄の基板上に Pd を 1 ML 蒸着した試料を H<sub>2</sub> (10 Torr) の雰囲気中に室温で 2 日間放置した時の O1s、Pd3d 領域 XPS スペクトルの変化を示している。まず O1s 領域では、H<sub>2</sub> に曝露することにより O<sup>2-</sup> のピーク強度が小さくなり、代わりに H<sub>2</sub>O に由来する O ピークの強度が増加している(1a→1b)。これまでの研究から、酸化された Pd 表面においても室温で H<sub>2</sub> は解離し、それに由来する H と表面の O が反応して H<sub>2</sub>O が生成することが知られており、図 1 の結果はそれで説明することができる。また、

Pd3d 領域において、H<sub>2</sub> 曝露により、PdO に由来するケミカルシフトした Pd のピーク (Pd<sup>2+</sup>) の強度が減少し、代わりに Pd<sup>0</sup> のピーク強度が増していること(1c→1d)も同様に説明できる。以上のことは、薄膜表面で H<sub>2</sub> が解離していることを示している。さらに、この薄膜について N1s 領域にスペクトルが観測された。下地の鉄基板単独でも N1s 領域にスペクトルが観測されるが、Pd の堆積量を増やすとスペクトルの強度が増大することが分かった。このことは Pd

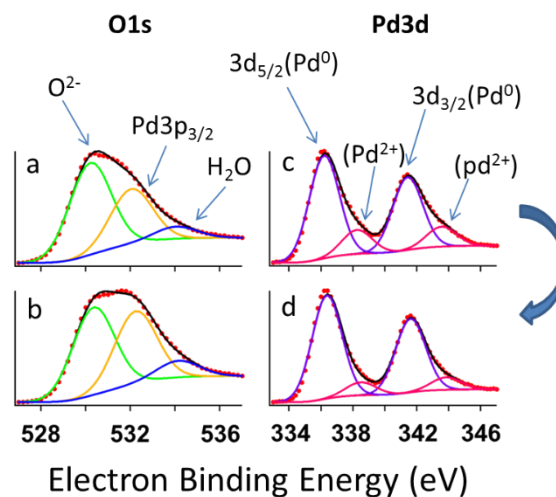


図1 H<sub>2</sub>曝露によるPd表面のO1s、Pd3d領域 XPSスペクトルの変化

上に窒素化合物が吸着していることを示している。

次に、市販の Pd 基板を用いて実験を行った。Pd 薄膜と同様、Pd 基板についても窒素化合物が確認された。図 2a、2c はそれを示す、異なった試料の XPS スペクトルである。図 2a の XPS スペクトルを与える Pd 基板を H<sub>2</sub> (50

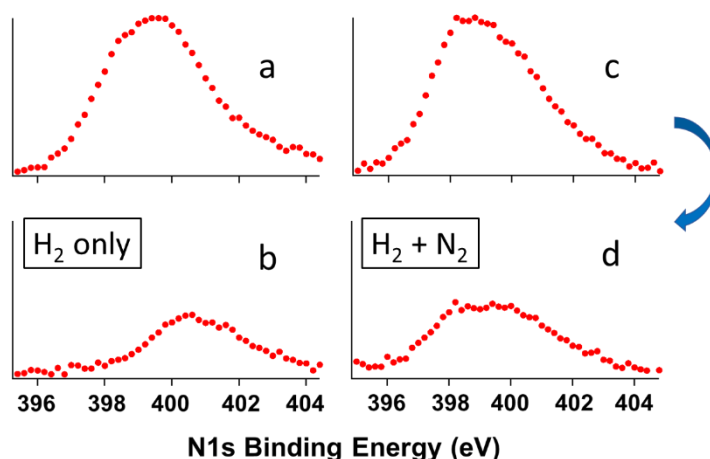


図2 加熱処理(100°C、1hr)によるPd基板表面窒素化合物の変化  
a、c: 加熱処理前、b: H<sub>2</sub>雰囲気、d: (H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>)雰囲気

Torr) の雰囲気中で 100°C、1 時間の加熱を行った後に測定した XPS スペクトルが図 2b である。

図から分かるように、スペクトル全体の強度が大きく減少している。このような強度の大きな減少はアルゴンガス雰囲気中での同様の加熱処理では観測されず、従って、図 2a→2b の変化は、H<sub>2</sub> から生じた H の働きによるものと考えられる。図で示した N1s 領域には、N、NH、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> などの化学種が存在すると考えられるが、水素化物の中で表面から脱離できるのは NH<sub>3</sub> である。従って、観測されたスペクトル強度の大きな減少は N、NH などの化学種が H と反応し NH<sub>3</sub> となって脱離したことによるものと考えられる。Pd 表面の N、NH が H と反応して容易に NH<sub>3</sub> に変換されることはすでに報告されている[4][5]。次に、図 2c→2d は H<sub>2</sub> (50 Torr) に N<sub>2</sub> (650 Torr) を加え、100°C で 1 時間加熱した時の N1s 領域の XPS スペクトルの変化を示している。H<sub>2</sub> のみの雰囲気中での加熱処理と同様にスペクトル全体の強度が減少しているが、特徴的なのは H<sub>2</sub> だけの場合に強度がほとんど消失している電子束縛エネルギー (BE) ~398 eV 付近の強度が、N<sub>2</sub> が雰囲気に存在する場合はかなり残っていることである。超高真空下での実験から、N、NH、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> の BE はそれぞれ、~397.4 eV、398.3 eV、399.2 eV、400.3 eV であることが分かった。よって、BE~398 eV に存在する化学種は NH と考えられる。この化学種が従来の報告通り H との反応で容易に NH<sub>3</sub> に変換されることも確認された。従って、H<sub>2</sub> だけの雰囲気における BE~398 eV 付近の強度の大きな減少は、NH が NH<sub>3</sub> に変換される反応で消費され尽くしたためであり、一方、雰囲気に H<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> が共存する時にその減少が小さいのは、NH が新たに供給されているためである、と考えることができる。このことは、N<sub>2</sub> が Pd 表面で H と反応し NH に変換されていることを示唆している[6]。

#### 【参考文献】

- [1] E. Miyazaki, I. Kojima, S. Kojima, *Langmuir* **1**, 264 (1985).
- [2] Y. Kuwahara *et al.*, *Surf. Sci.* **188**, 490 (1987).
- [3] C. Hakanoglu, J. M. Hawkins, A. Asthagiri, J. F. Weaver, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 11485 (2010).
- [4] A. Obuchi, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, *Surf. Sci.* **122**, 235 (1982).
- [5] I. Matsuo *et al.*, *J. Phys. Chem.* **93**, 7747 (1989).
- [6] J. Murakami *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **618**, 1 (2015).