

パラジウム表面における窒素還元反応

¹ 埼大院・理工, ² 産業技術総合研究所

○村上 純一¹, 阪東 恭子², 下位幸弘², 二又 政之¹

Reduction of Nitrogen Species on Palladium Surfaces

○Junichi Murakami¹, Kyoko Bando², Yukihiro Shimoi², Masayuki Futamata¹

¹ Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Japan

² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

【Abstract】 Commercially available Pd substrates, contaminated with C, O and N, were subjected to heat treatments in the ambience of N₂, H₂ or N₂+H₂ at 100°C for 1 hour. Resultant changes in the amounts of nitrogen species on the surfaces, NH₃, NH and N₂, were observed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was found that the amount of each species drastically changes depending on the ambience used for the heat treatments. The analysis of the results suggests N₂ is activated at 100°C by the surface and is converted to NH₃ at the low temperature by the reaction with H atoms from H₂.

【序】 我々は一昨年の本討論会で, C, O, N などの吸着したPd表面上でN₂が100°C程度の低温で活性化され, H₂が解離して生じたHと反応してNHに変換されることを報告した[1][2]. 今回はPd表面上のNH₃に注目し, NH₃生成の観点からN₂の活性化について検討したので報告する.

【方法】 試料として市販のPd板を用い, それをガラス製の反応容器中でN₂(660Torr), H₂(100Torr), N₂(660Torr)+H₂(60Torr)の雰囲気中100°C, 1時間の加熱処理を行った. 処理した試料を超高真空装置に移し, X線光電子分光法(XPS)を用いてN1s領域のスペクトルを測定した.

【結果・考察】 市販のPd板表面は通常C, N, Oなどが吸着しており, XPSでN1s領域を観測するとFig. 1aに点線で示したようなスペクトルが観測される. スペクトルの半値幅は3eVより大きく, これはこのスペクトルが複数の窒素化合物によるものであることを示している. 電子束縛エネルギー(BE)400eV前後に存在するのは窒素の水素化物, N₂などであることがこれまでの研究から分かっている. 表面に存在する化学種としてはN, NH, NH₃, N₂が考えられ, これらのBEがそれぞれ397.6eV, 398.3eV, 400.3eV, 399.4eVであることは前回報告した. 図の実線で示したものはスペクトルを各成分に分解した計算結果であり, スペクトルはNH, NH₃, N₂および~402eVのBEを有する化学種のスペクトルの重ね合わせで説明

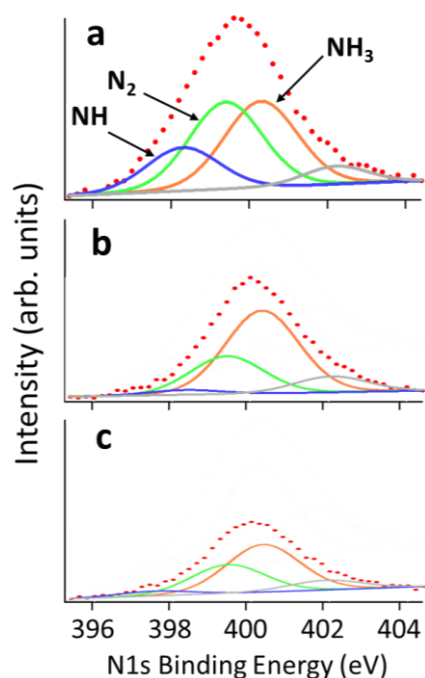


Fig.1. XPS spectra in the N1s region

(a) an as-received Pd substrate, (b) after heat treatment of the substrate at 100°C for 1hr in H₂ and (c) after the same heat treatment of the H₂-treated substrate in N₂. The dotted lines denote the observed spectra and the solid lines, the results of factor analysis of them. The spectra in (b) and (c) give relative intensities to that of the spectrum in (a).

できる. これら化学種の存在する表面を H_2 雰囲気中 100°C で 1 時間処理した後に測定したスペクトルが Fig. 1b である. 図から分かるように, NH_3 の強度はほとんど変わらない (あるいは若干増加する) が, N_2 と NH の強度が大きく減少している. 次に, この H_2 雰囲気中で処理した Pd 表面をさらに N_2 雰囲気中 100°C で 1 時間加熱処理した (Fig. 1c). この処理により, 今度は NH_3 の強度が N_2 , NH のそれよりも大きく減少した. N_2 雰囲気での吸着量の減少は熱脱離によるものと考えられ, 従って, 吸着 NH_3 は熱脱離によって約 40% 程度減少することが分かった. このことから, Fig. 1a \rightarrow 1b で NH_3 の強度があまり変化しなかったのは, H_2 の解離から生じる H と NH あるいは N_2 との反応で新たに NH_3 が生成したためだと考えられる. Pd 表面上の NH は H と反応して容易に NH_3 となることが知られている [3] [4]. また, 上記の結果は N_2 が H と反応して NH_3 となっている可能性も示しているが, もともと表面に存在していた NH の量が多いため $\text{NH}\rightarrow\text{NH}_3$ 反応だけでも NH_3 の強度を説明できる. N_2 と H の反応が起こっているかどうかは定かでない.

そこでそれを明らかにするために, あらかじめ H_2 雰囲気中で加熱処理をして NH 吸着量を少なくした Pd 基板を用意し, それを N_2+H_2 雰囲気中 100°C で 1 時間加熱処理した. その結果を Fig. 2a, b に示す. 図から明らかなように, この場合は NH_3 , NH , N_2 いずれの強度も大きくは減少しない. NH_3 の強度があまり変化しないことは, Fig. 1 の H_2 雰囲気中での加熱処理の場合と同様に, 脱離して減少した吸着 NH_3 が新たに生成した NH_3 によって補われていることを意味する. NH について考えると, $\text{N}_2\rightarrow\text{NH}$ 変換がないとした場合は, NH の減少量 (その分 NH_3 に変化) だけでは補われた NH_3 強度を説明できない. 従って, $\text{N}_2\rightarrow\text{NH}_3$ 変換が起こっていないなければならないことになる. 一方, もし $\text{N}_2\rightarrow\text{NH}$ 変換が起こっているのであれば, 生成した NH は結局は NH_3 に変換されるであろう. 従って, いずれにしても $\text{N}_2\rightarrow\text{NH}_3$ 変換が起こっていると結論せざるを得ない. さらに, 吸着 N_2 の減少量が少ないことから (Fig. 2a \rightarrow 2b), 雰囲気中の N_2 も反応に関与していると結論される. N_2 が H との反応で NH_3 に変換されるということは 100°C の低温で N_2 が Pd 表面で活性化されていることを意味している. 100°C 程度の温度で N_2 が Pd 表面で解離することは考えにくく, N_2 は分子のまま活性化され反応していると思われる. これは W クラスタ上で見出された N_2 の活性化と反応 [5] に類似したものであり, このことから, N_2 の活性化には Pd 表面上のクラスター的な構造が重要な働きをしていることが示唆される.

【参考文献】

- [1] 村上, 二又, 阪東, 吉村, 第9回分子科学討論会, 3P049 (2015).
- [2] J. Murami *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **123**, 456 (2017).
- [3] A. Obuchi, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, *Surf. Sci.* **122**, 235 (1982).
- [4] I. Matsuo *et al.*, *J. Phys. Chem.* **93**, 7747 (1989).
- [5] J. Murakami, W. Yamaguchi, *Sci. Rep.* **2**, 407 (2014).

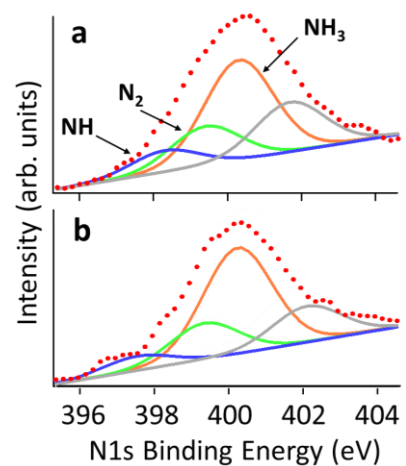


Fig.2. XPS spectra in the N1s region (a) a Pd substrate obtained by heat treatment of an as-received substrate at 100°C for 1hr in H_2 and (b) after the same heat treatment of the H_2 -treated substrate in N_2 . The spectrum in (b) gives a relative intensity to that of the spectrum in (a).