

分子状窒素と反応させた Fe クラスターの XAFS 観察

XAFS Analysis of Fe Clusters Treated with Nitrogen

阪東恭子*, 村上純一

ナノシステム研究部門, 産業技術総合研究所 〒305-8565 つくば市東 1-1-1

Kyoko K. Bando* and Junichi Murakami

NRI, AIST, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8565, Japan

1 はじめに

含窒素化合物は工業原料や医薬原料として重要な物質であるが、その合成は、毒性・腐食性を持つ含窒素化合物を用いた多段階で複雑な反応となることが多く、化学プロセスとして環境負荷の高いものにならざるを得ない。これに対して、空气中に多量に存在する分子状窒素を窒素源として利用する触媒反応が見出されれば、画期的な化学プロセスの創製となる。我々はすでに原子数数個からなる W クラスターで窒素分子が活性化され、 H_2O と反応して N_2O や NH_3 に変換されることを明らかにしてきた[1]。本研究では、更に実用に近い系での分子状窒素の活性化を検証するため、シリカ担持 Fe 触媒 (Fe/SiO_2) を調製し、酸化や還元処理を行って、金属粒子表面上にクラスターライクな構造が出現するような条件下で窒素を反応させ、その時の XAFS スペクトルを測定し表面構造に関して検討したので報告する。

2 実験

触媒は、担体として SiO_2 (Fuji Silysia CARIACT Q-6) を用い、硝酸鉄 9 水和物 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) を Fe の前駆体として、insipient wetness 法により含浸担持し、 $450^\circ C$ で焼成還元し調製した。参照試料として鉄粉末を用いた。測定試料は、ディスク用に成形し、ガス反応処理ができるガラス製 XAFS 測定用セルにセットし、化学試料準備室のガラスラインで所定の処理を行った後、ガラスセルごとビームラインまで持ち込んで、試料を大気にさらすことなく XAFS 測定を行った。XAFS 測定は Fe K-edge を Si(111) モノクロメーターを使った BL9C で透過法により行った。データの解析には REX2000 を用いた。

3 結果および考察

鉄粉末を BN と混合しペレット成形し、水素中 $500^\circ C$ で還元した後、 $400^\circ C$ で窒素を反応させると、XANES はホワイトラインの強度がわずかに増すことや、EXAFS の FT の Fe-Fe ピークの微小な減少等が見られ表面の Fe 原子が窒素と反応した可能性が示唆されたが、バルク全体としては Fe 金属状態が保たれていた。5wt% Fe/SiO_2 触媒では、触媒調製後は鉄は金属クラスター状態にあり (Fig.1 赤線)、 $500^\circ C$ で還元すると更に金属粒子の成長による FT の Fe-Fe ピークの増大が見られる (Fig.1 緑線)。この

状態で、室温下で窒素と反応させると、非常に微小な変化が XANES および EXAFS に観察され、Fe 粒子の最外表面での構造変化が示唆されるが、バルク全体では金属状態が保たれている。更に $400^\circ C$ で窒素と反応させると、Fe-Fe に帰属される 0.21 nm ピークがほぼ消失し、新たなピークが 0.29 nm に現れることが分かった (Fig.1 青線)。EXAFS 振動も窒素処理

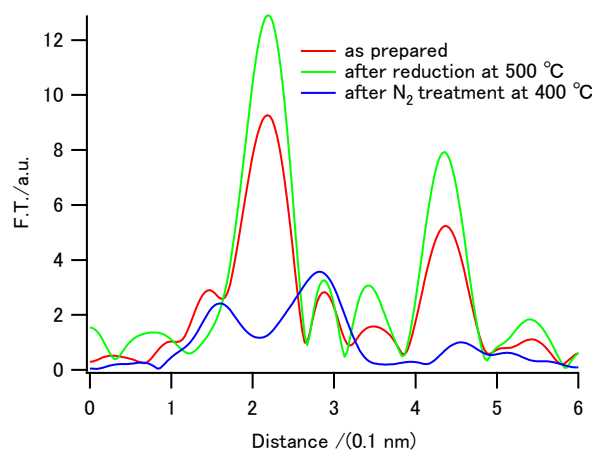


Fig.1 Fourier transform of Fe K-edge EXAFS ($k^3\chi(k)$) for 5wt% Fe/SiO_2 .

後は窒素処理前と比較して、全く異なる振動構造を示すことから、金属クラスターの Fe-Fe 以外の新たな結合が形成されていることが示唆された。同条件下で処理した鉄粉末ではこのようなドラスティックな変化は見られなかったことを考えると、Fe を SiO_2 上に担持することで、Fe 原子全体を窒素との反応性が高い状態で担持できたものと考えられる。

参考文献

[1] J. Murakami *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **129**, 6102 (2007).

* kk.bando@aist.go.jp