

4B04

担持タングステンナノクラスターによる分子状窒素の活性化と還元

産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門¹⁾、サステナブルマテリアル研究部門²⁾

村上純一¹⁾、山口 渡²⁾

(序)「窒素固定」はほとんど不活性な窒素分子を生物が利用できる形であるアンモニアに変換する難しい、しかし重要な反応である。工業的にはこの反応は約1世紀前に開発された Haber-Bosch 法を用いて行われているが、この方法では 500 、 300 気圧といったような過酷な条件を必要とする。一方、自然界では主にマメ科植物の根に共生する根粒細菌が持つ金属酵素「ニトロゲナーゼ」がこの反応を行っており、反応は常温、0.8 気圧のマイルドな条件下で進行する。このようなマイルドな条件下での窒素固定を人工的な系で行うという夢を実現するために、これまで数十年の間にわたり数多くの実験的研究がなされてきた。ニトロゲナーゼによる窒素固定では酵素活性中心に存在する FeMo クラスタ (MoFe₆S₉) [1]が窒素分子の活性化・還元重要な役割を果たしていると考えられており、これに関する理論的研究も最近数多くなされている。FeMo クラスタは酵素中に存在して機能しているわけであるが、もしその窒素分子の活性化・還元の機能がこのクラスタが本来持っているものであれば、クラスタは生体内になくとも、例えば適当な基板に担持してやっても同様の機能を発揮するのではないかと想像される。さらには他の適当な遷移金属を選んでそのクラスタによって同等の機能が実現できるのではないかと考えられる。しかしながら、このようなことを検証しようとした実験的研究はこれまでに行われていない。我々はこれまでタングステンナノクラスターに着目してこれをグラファイト基板に担持し、それによる窒素分子の吸着と反応について調べてきた。そして最近、窒素分子はタングステンナノクラスターに “side-on” 型に吸着して活性化され、140K という低温においても水分子と反応して亜酸化窒素 (N₂O) を生成することなどを明らかにした[2]。今回は窒素分子からのアンモニア生成の可能性を明らかにするために、タングステンクラスタ上での窒素分子と水素との反応について調べた。

(実験)産総研つくばセンターのクラスタ作製・担持・分析装置「MADACSS」を用いて実験を行った。Xe⁺ビーム(23kV, 12mA)でWターゲットをスパッタして得られたW_n⁺(n=2-6)を、サイズ選別・冷却して、あらかじめAr⁺ビーム衝撃で欠陥を作っておいたグラファイト(HOPG)基板に室温で0.1ML程度ソフトランディングさせた。ナノクラスターを担持した基板に室温でN₂、H₂等のガスを吹きつけ、クラスタ上で起きた反応をX線光電子分光法(XPS)や昇温脱離法(TDS)によって超高真空中でその場観察した。

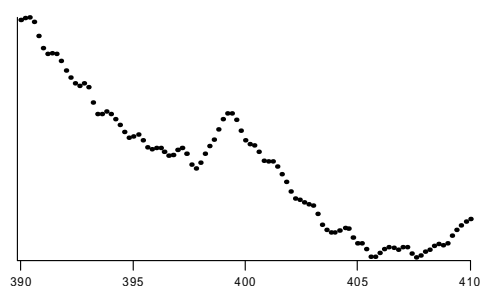
(結果と考察)タングステンナノクラスターに吸着した窒素分子が確かに活性化された分子であることを確かめるためにバルクタングステン表面およびタングステン5量体(W₅)に吸着したN₂に水素ラジカルを照射し、N1s領域のXPSスペクトルの変化を調べた。バルク表面にはN₂は原子状(-N₂)、また、140Kで分子状(-N₂)という形で吸着されるが、これらを水素ラジカルにさらしてもXPSスペクトルの形状に変化は見られなかった。一方、W₅に吸着させたN₂(-N₂)を室温で水素ラジカルにさらすと、スペクトルの形が大きく変化するのが観測された。このスペクトルでは、低束縛エネルギー側の成分の強度が増大しており、これは文献値との比較からおそらくNH₂の生成によるものと考えられる。この結果は-N₂が(-あるいは-N₂に比べて)活性化された吸着種であることを示している。

次に、まずH₂をW₅に吹き付けて水素原子の吸着したW₅を作製し、次に室温でN₂を吹き

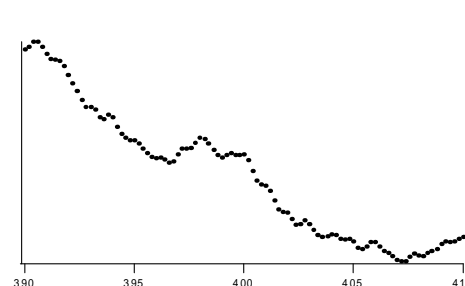
付けて XPS スペクトルを測定した。これを図 1 に示す。このスペクトルは $-N_2$ 単独の場合のスペクトルとほとんど同じであり、この条件では水素化反応はほとんど起きていないことを示している。しかし、この H と N_2 を共吸着させたクラスターを 380K まで昇温したところスペクトルの形が大きく変化するのが観測された (図 2)。室温で W_5 に吸着させたアンモニアの XPS スペクトルとの比較から、新たに観測された 2 本のピークは NH_3 (400.4eV) と NH_2 (398.4eV) によるものと考えられる。一方、 $-N_2$ だけが吸着した W_5 を同じように 380K まで昇温してもスペクトルの形はほとんど変わらず、また、N 原子の束縛エネルギー (~397.6eV) の位置には強度の増大が観測されなかった。このことは $-N_2$ は 380K までの昇温では解離しないことを示している。以上の結果から、担持 W_5 上では、活性化された分子状窒素がクラスター上の水素原子と反応し、アンモニアが生成すると結論される。

タングステンや鉄等の遷移金属表面では窒素分子は室温で容易に解離することが知られており、“解離することによって活性化した窒素(原子)”を還元しアンモニアを合成するのがハーバーボッシュ法の原理である。一方、自然界における窒素固定では窒素分子は FeMo クラスタ上で解離せず分子状のまま活性化され、その“活性化された分子状窒素”が直接水素化されてアンモニアが生成すると考えられている。上記のように担持タングステンクラスター上でも窒素分子が分子状のまま活性化されて水素と反応しアンモニアが生成することが分ったが、酵素および基板に担持されたナノクラスターのどちらでも窒素固定が同じような様式で起こることは興味深い。

さて、上記の水素化反応は系を 100 程度まで昇温することによって起こったものであり、自然界で見られるような常温での反応ではない。そのようなマイルドな条件下での反応が可能かどうかを明らかにするために、次に、 N_2 と H_2 を 1:3 の割合で混合した気体を担持した W_5 に室温で吹き付け、XPS 観察を行った。その結果、 $-N_2$ とは明らかに異なったエネルギー位置 (~400.6eV) にピークを持つ XPS スペクトルが観測された。このピークのエネルギー位置は W_5 に吸着させたアンモニアのそれと非常に近く、従って、用いた実験条件下では窒素分子が常温でアンモニアに変換される反応が起こっていることが強く示唆される。この生成種は昇温によって容易に脱離することも分り、質量分析により分子種の特が可能である。この実験結果、および観測された反応のクラスターサイズ依存性については当日報告する予定である。



N1s Binding energy / eV
 図 1 $N_2/H_2/W_5/HOPG$ at RT



N1s Binding Energy / eV
 図 2 $N_2/H_2/W_5/HOPG$ annealed to 380K

参考文献

[1]O.Einsle et al., *Science*, **297**, 1696(2002).

[2]W. Yamaguchi and J. Murakami, *J.Am.Chem.Soc.(Commun)*, **129**, 6102(2007).