

## 4B14

### 担持タングステンナノクラスターによる窒素分子の室温還元

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

村上純一<sup>1)</sup>、山口 渡<sup>2)</sup>

(序)ほとんど不活性な窒素分子をアンモニアに変換する「窒素固定」は難しい反応であり、工業的には 500 、 300 気圧といった過酷な条件を必要とす Haber-Bosch 法を用いて行われている。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」が窒素固定を行っており、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。その結果、いくつかの金属錯体の系によって比較的マイルドな条件下でアンモニアが生成するということが報告されているが、この問題は今なお化学者にとってチャレンジングな課題となっている。ニトロゲナーゼによる窒素固定では酵素活性中心に鉄、モリブデンを含む FeMo クラスタが存在しており、これが窒素分子の活性化・還元において高機能触媒として働いていると考えられる。FeMo クラスタは酵素中に存在して機能しているが、FeMo 自身が触媒であるならばこれは生体内でなくとも、例えば適当な基板の上でも同様の機能を発揮するのではないかと考えられる。もしこれが可能であるならば、よく規定された条件下でナノクラスターによる窒素分子の活性化・還元の機構について調べることができるようになり、不明な点の多いこのプロセスに関して新しい知見が得られるものと期待される。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。前回の討論会では窒素分子から室温においてアンモニアが生成している可能性を指摘したが、今回はその後の実験の進展、特にヒドラジンからのアンモニア生成との関連性について議論する。

(実験)産総研つくばセンターのクラスター作製・担持・分析装置“MADACSS”を用いて実験を行った。Xe<sup>+</sup>ビーム(23.7kV, 12mA)でWターゲットをスパッタして得られたW<sub>n</sub><sup>+</sup>(n=2-6)を、サイズ選別・冷却して、あらかじめAr<sup>+</sup>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N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、また比較のためのNH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O等のガスを吹きつけ、クラスターへの吸着、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五量体(W<sub>5</sub>)に室温で窒素と水素1:1の混合ガスを吹き付けたときのN1s XPSスペクトルを図1aに示す。図からわかるようにスペクトルは400.6eVにピークを持っており、398.4eV付近にもピークがある。このスペクトルは、窒素だけを噴きつけた場合のスペクトルと大きく形状が異なっており、このことは室温で窒素分子の還元が起こっていることを示している。観測された398.4eVのBEは文献値との比較から、おそらくNH<sub>2</sub>によるものと考えられる。400.6eVの束縛エネルギー(BE)はW<sub>5</sub>に吸着させたアンモニアのBE400.4eVと非常に近くアンモニアによるものとも考えられる。しかしこれまでの研究から金属表面に吸着したヒドラジンのN1s BEの値はアンモニアのそれと近いことが分かっている[1]。そこで今回は窒素分子の還元によるヒドラジン生成の可能性を調べるためにW<sub>5</sub>にヒドラジン・水和物を吸着させてXPS測定を行い比較した。得られたスペクトルを図2aに示す。図からわかるようにスペクトルは400.8eVと398.0eVにピーク

クを持っている。すなわち図 1a のスペクトルとほぼ同じ BE の位置にピークを持っており、その点に関して両者が良く似ていることが分かる。さらに、図 1b と図 2b にはそれぞれ図 1a と図 2a のスペクトルを測定後、試料を 380K までアニールし、もう一度 XPS 測定した結果を示した。図からわかるように両者とも 400eV より高 BE 側の強度が大きく減少して（すなわち昇温によって脱離し）低 BE 側の部分だけが残っている。この点に関して両者は良く似ている。これら  $W_5$  に窒素と水素を吹き付けた場合に得られるスペクトルとヒドラジンを吸着させた場合のスペクトルの類似は、窒素分子は  $W_5$  上で還元され、ヒドラジン（類似の化学種）が生成しているということを強く示唆している。このことは  $W_5$  上で  $N_2$  は解離せずに分子状のまま吸着され[2]、活性化される[3]という実験結果とも一致する。

さて、上で述べたようにアンモニアとヒドラジンの  $N1s$  BE は近いと考えられるので、XPS スペクトルそのものからだけでは図 1a の 400.6eV のピークがどちらによるものなのかは判断が難しい。そこでまずヒドラジンを吸着させた場合のスペクトル（図 2a）のコンポーネント解析を行った。その結果、スペクトルの 400eV よりも高 BE の部分の形状は 401.2eV の BE と 400.4eV の BE を持つ 2 種類の化学種の存在を仮定するとよく再現されることが分かった。このうち低エネルギー側の成分はアンモニアと考えられ、したがってもう一方がヒドラジンではないかと思われる。この系については TDS を行い、実際にアンモニアが脱離してくることが確認された。次にこれらの化学種によって窒素と水素を  $W_5$  に吹き付けた場合のスペクトル（図 1a）の 400eV 以上の部分もよく再現できることが分かった。以上のことから  $W_5$  上では窒素分子が室温で還元されることが分かり、それはヒドラジン（類似の化学種）を経由するアンモニア生成過程であると結論される。

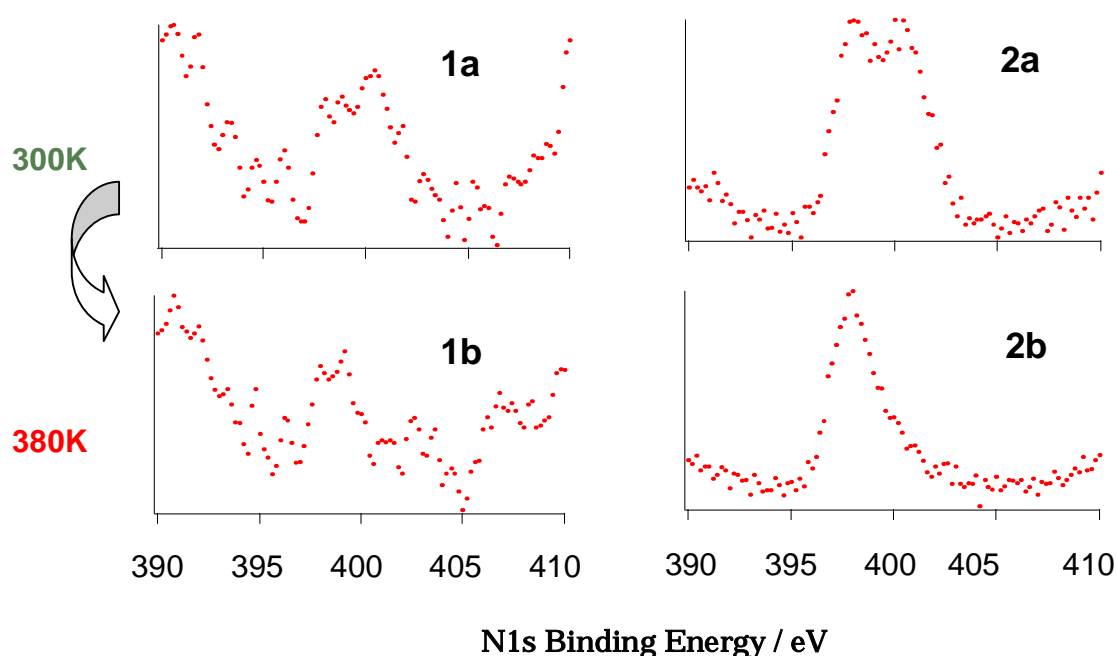


図 1  $(N_2 + H_2) / W_5 / HOPG$

図 2  $N_2H_4 / W_5 / HOPG$

#### 参考文献

- [1] D. J. Alberas et al., *Surf. Sci.*, **278**, 51(1992).  
 [2] W. Yamaguchi and J. Murakami, *Chem. Phys. Lett.*, **378**, 521(2003).  
 [3] W. Yamaguchi and J. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6102(2007).