

タンタルおよびタングステン窒化物クラスター 正イオンによるメタンの活性化

¹コンボン研, ²豊田工大

○平林慎一¹, 市橋正彦²

Methane activation by tantalum and tungsten nitride cluster cations

○Shinichi Hirabayashi¹, Masahiko Ichihashi²

¹East Tokyo Laboratory, Genesis Research Institute, Inc., Japan

²Cluster Research Laboratory, Toyota Technological Institute, Japan

【Abstract】 Gas-phase reactions of tantalum and tungsten cluster cations and their nitrides, $M_nN_m^+$ ($M = \text{Ta}, \text{W}; n \leq 6, m \leq 5$), with methane were investigated at near-thermal energies. Specific $M_nN_m^+$ clusters react with CH_4 to form $M_nN_m\text{CH}_2^+$ efficiently even under single collision conditions. The reactivity of the bare Ta and W clusters decreases rapidly with the cluster size, and $\text{Ta}_nN_m^+$ are almost inert. However, most of $\text{W}_nN_m^+$ ($m \geq 1$) are active for the CH_4 dehydrogenation. These results indicate that the presence of nitrogen atoms improves the reactivity of the bare W_n^+ clusters. In addition, we examined the reactions of some highly reactive clusters such as W_3N_3^+ and W_4N^+ under multiple collision conditions and observed the production of $\text{W}_nN_m\text{C}_2\text{H}_4^+$ and $\text{W}_4\text{NC}_3\text{H}_6^+$ via the dehydrogenation of CH_4 molecules.

【序】 気相金属イオンによるメタンの活性化は広く研究されており、特定の 5d 遷移金属イオン (Ta^+ , W^+ , Os^+ , Ir^+ , Pt^+) によってメタンの脱水素反応が効率よく進行することが知られている[1]。また、近年の研究では TaN^+ のような金属窒化物イオンによってもメタンを活性化できることがわかってきた[2]。一方で、金属クラスターやその窒化物によるメタン活性化の報告例は少なく、幅広いサイズ領域で高い反応性を示すクラスターとしては白金が報告されているのみである[3]。そこで本研究では、金属イオンで高活性なタンタルとタングステンのクラスター正イオンおよびその窒化物とメタンとの気相反応を調べ、クラスターサイズによる反応性変化や窒素添加の効果を明らかにした。

【方法 (実験)】 加速したキセノンイオンで 4 枚の金属 (Ta または W) ターゲットを同時にスパッタリングすることにより金属クラスターを生成し、冷却室内でヘリウムと多数回衝突させて室温程度に冷却した。金属窒化物クラスターを生成する場合は、ターゲット室または冷却室に窒素気体を導入した。このようにして生成したクラスター正イオンを四重極質量分析器でサイズ・組成を選別し、反応室中でメタン分子と衝突させた。別の四重極質量分析器により未反応のクラスターイオンと生成イオンの量を一回衝突条件において測定し、反応断面積を求めた。また、多数回衝突条件での生成イオンを調べた。

【結果・考察】 まず、 $M_nN_m^+$ ($M = \text{Ta}, \text{W}$) と CH_4 との一回衝突反応を熱エネルギー領域に比較的近い条件 (衝突エネルギー 0.2 eV) で調べた。その結果、主に $M_nN_m\text{CH}_2^+$ が生成イオンとして観測され、 Ta_2N^+ や Ta_3N_2^+ などのクラスターでは $M_nN_m\text{C}^+$ の生成もわずかにみられた。これらの生成イオンの観測は、以下のようなメタン脱水素反応が起きていることを示唆している。

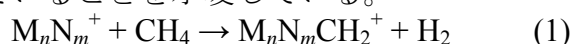




図1に Ta_n^+ 、 $Ta_n N^+$ 、 W_n^+ および $W_n N^+$ のメタン脱水素反応断面積のクラスターサイズ依存性を示す。 Ta_n^+ の場合は $n \leq 4$ でメタンの脱水素反応が観測されたが、その反応性はクラスターサイズとともに単調に減少した。また、 $Ta_n N^+$ の反応断面積は $n = 1-3$ のサイズ領域で Ta_n^+ に比べて少し大きくなる一方で、 $Ta_n N_m^+$ ($m \geq 2$) では $Ta_3 N_2^+$ を除いてメタンに対して不活性であった (図2)。 W_n^+ ($n = 1-6$) と CH_4 との反応では、 W^+ でのみ脱水素反応がみられ、クラスターになるとこの反応が抑制されることがわかった。一方、 $W_n N^+$ は $n = 2$ を除いて比較的大きな反応断面積を示し、特に $n = 3-5$ において窒素1原子付加により反応性は W_n^+ に比べて劇的に向上した (図1)。メタン脱水素断面積の衝突エネルギー依存性を調べたところ、 $W_n N^+$ ($n = 1, 3-5$) では衝突エネルギーの増加とともに反応断面積が減少することがわかった。これはこの反応が発熱的で、エネルギー障壁が無いことを示している。さらに、 $W_n N_m^+$ ($m \geq 2$) でもメタンの脱水素は容易に進行しており (図2)、窒素の存在によって $W-C$ や $W-H$ の結合が強まることや安定な $N-H$ 結合の生成が推測される。これらの結果から、タングステンクラスターのほうがタンタルクラスターよりも窒化の効果は大きく、幅広い組成の窒化物クラスターによってメタンを活性化できることが判明した。

次に、特に大きなメタン脱水素断面積を示した4つのタングステン窒化物クラスター ($W_2 N_2^+$ 、 $W_3 N^+$ 、 $W_3 N_3^+$ 、 $W_4 N^+$) について、反応室内の CH_4 圧力を増加させることにより多数回衝突反応を調べた。すべてのクラスターで $W_n N_m C_2 H_4^+$ の生成が観測され、 $W_4 N^+$ ではさらに $W_4 N C_3 H_6^+$ が生成した。これらのイオンの生成量は CH_4 の圧力の2乗および3乗に比例することから、それぞれ2分子および3分子のメタンが脱水素反応に関与しており、複数の反応活性サイトがあるものと推測される。この結果は、タングステン窒化物クラスターを触媒として複数のメタン分子から C_2 以上の炭化水素への転換反応が進行する可能性を示唆している。今後、衝突誘起解離法などを用いて、吸着種の構造を明らかにする予定である。

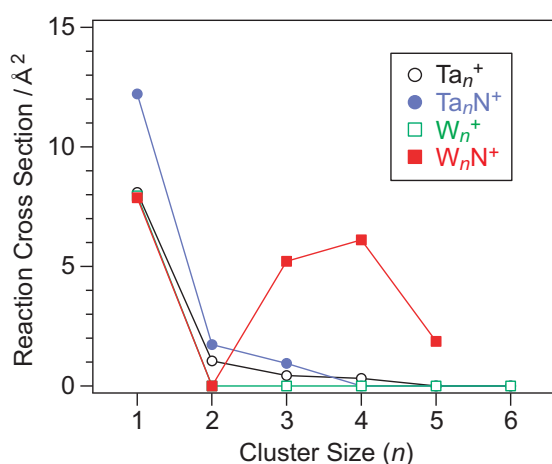


Fig. 1. CH_4 dehydrogenation cross section of Ta_n^+ , $Ta_n N^+$, W_n^+ , and $W_n N^+$ at the collision energy of 0.2 eV.

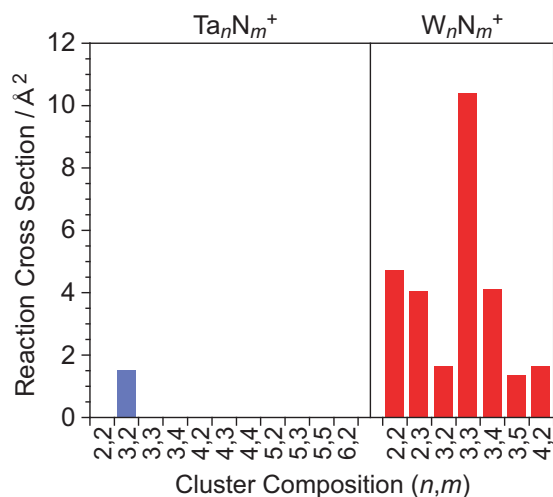


Fig. 2. CH_4 dehydrogenation cross section of $Ta_n N_m^+$ and $W_n N_m^+$ ($m \geq 2$) at the collision energy of 0.2 eV.

【参考文献】

- [1] K. K. Irikura and J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2769 (1991).
- [2] S. Zhou, J. Li, M. Schlagen, and H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 11678 (2016).
- [3] U. Achatz, C. Berg, S. Joos, B. S. Fox, M. K. Beyer, G. Niedner-Schatteburg, and V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 53 (2000).