

## 炭素、窒素、酸素添加による タングステンクラスターイオンのメタン活性化能の向上

<sup>1</sup>コンボン研, <sup>2</sup>豊田工大

○平林慎一<sup>1</sup>, 市橋正彦<sup>2</sup>

### Enhancement of Methane Activation Ability of Tungsten Cluster Ions by Carbon, Nitrogen and Oxygen Addition

○Shinichi Hirabayashi<sup>1</sup>, Masahiko Ichihashi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> East Tokyo Laboratory, Genesis Research Institute, Inc., Japan

<sup>2</sup> Cluster Research Laboratory, Toyota Technological Institute, Japan

**【Abstract】** Gas-phase reactions of tungsten carbide, nitride, and oxide cluster cations,  $W_nX_m^+$  ( $X = C, N, O; n = 2-5; m \leq 7$ ), with methane are studied under single collision conditions. Most of the  $W_nX_m^+$  clusters can dehydrogenate a  $CH_4$  molecule at near thermal energies whereas  $W_n^+$  are unreactive. This indicates that the reactivity of tungsten clusters can be greatly enhanced by the addition of carbon, nitrogen, and oxygen atoms. Particularly, the introduction of oxygen atoms is effective, probably due to high ionic characters of the W and O atoms in  $W_nO_m^+$ , which promotes the heterolysis of a  $CH_3-H$  bond and facilitates the H-atom abstraction from methane.

**【序】**メタンは天然ガスの主成分であり、燃料としてだけでなく化学品原料として注目されている。そのため、化学的に安定なメタンを直接的に化学変換可能な触媒の開発が盛んに行われている。タングステンをベースとした不均一触媒は、酸素非存在下でメタンをエタンと水素に直接転換できることが報告されている[1]。また、気相反応ではタングステンの正イオン  $W^+$ によるメタンの脱水素反応が室温で起こり、逐次反応において高級炭化水素の生成が示唆されている[2]。最近我々は、タングステンクラスター正イオン  $W_n^+$  ( $n=2-6$ )はメタンに対して不活性であるが、窒素を添加することでメタンの活性化能が劇的に向上することを明らかにした[3]。本研究では、タングステン炭化物および酸化物クラスターイオン  $W_nX_m^+$  ( $X = C, O$ )とメタンとの気相反応を調べ、炭素および酸素添加の効果を窒素添加の結果と比較し検討した。

**【方法 (実験)】**板状の WC ターゲット試料をイオンスパッタリングすることによりタングステン炭化物クラスターを生成した。酸化物クラスターの生成には W 板を用い、少量の酸素気体をターゲット室に導入した。生成したクラスターイオンを質量選別し、イオンビームガイドにより反応室へ導入してメタン分子と一回衝突させた。別の質量分析計により親イオンと生成イオンを検出し、その強度比から反応断面積を求めた。

**【結果・考察】**まず、 $W_nX_m^+$  ( $X = C, O; n = 2-5; m \leq 7$ )と  $CH_4$  との反応を衝突エネルギー ( $E_{col}$ ) 0.2 eV において調べたところ、いくつかの組成のクラスターで次のようなメタン脱水素反応が進行することがわかった。

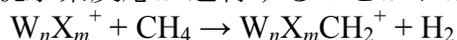


図1に様々な組成の  $W_nO_m^+$ によるメタン脱水素断面積を示す。この衝突エネルギーでは多くの  $W_nO_m^+$ が  $W_n^+$ に比べて大きな反応断面積を示しており、酸素付加によって反

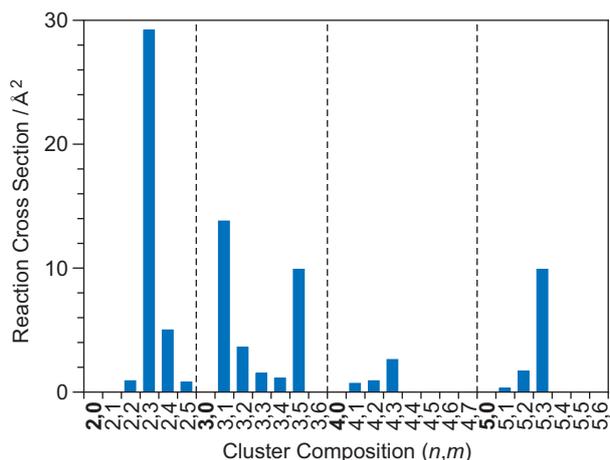


Fig. 1. CH<sub>4</sub> dehydrogenation cross sections of W<sub>n</sub><sup>+</sup> and W<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>+</sup> at E<sub>col</sub> = 0.2 eV.

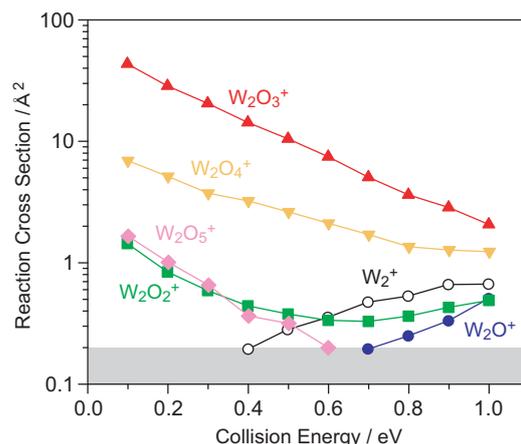


Fig. 2. CH<sub>4</sub> dehydrogenation cross sections of W<sub>2</sub>O<sub>m</sub><sup>+</sup> as a function of collision energy.

応性が大きく向上し得ることがわかった。この反応性の向上はクラスター内の電荷分布の変化によって理解することができる。電気陰性度の違いから W<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>+</sup>ではタングステンから酸素への電子移動が生じ、より正電荷を帯びたタングステンはメタン分子の C-H 結合を分極させて不均一開裂 (CH<sub>4</sub> → CH<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup>) を促進しているものと推測される。また、この H<sup>+</sup>がクラスター内の酸素と結合することによって反応中間体が安定化され、これにより脱水素反応が容易に進行するものと考えられる。

次に、熱力学的な情報を得るために、W<sub>2</sub>O<sub>m</sub><sup>+</sup>についてメタン脱水素断面の衝突エネルギー依存性を測定した。図2にみられるように、m = 0と1では、反応断面は衝突エネルギーの増加とともに増加しており、これは活性化障壁の存在を示唆している。一方、m = 2-5では断面が徐々に減少しており、メタン脱水素反応は発熱的に進行することがわかった。

図3に W<sub>n</sub>X<sub>m</sub><sup>+</sup> (X = C, N, O)の反応断面の比較を示す。ほとんどの組成で W<sub>n</sub>N<sub>m</sub><sup>+</sup>が W<sub>n</sub>C<sub>m</sub><sup>+</sup>よりも反応性が高いことが判明した。さらに、いくつかの組成 (n,m = 2,3, 3,1 など) では W<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>+</sup>が W<sub>n</sub>N<sub>m</sub><sup>+</sup>を上回る反応断面を示した。これらの反応性変化も親クラスター内の電荷分布の違いによって説明できる。電気陰性度は炭素<窒素<酸素の順に大きくなるので、酸素添加の場合にクラスター内での電荷分極が最も大きくなり、メタン分子の不均一開裂と水素原子の引き抜きを容易にしているものと考えられる。一方で、W<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>+</sup>のほうが W<sub>n</sub>N<sub>m</sub><sup>+</sup>よりも低い反応性を示す組成 (n,m = 2,2, 3,3 など) もみられた。この場合、2番目以降の C-H 結合の活性化が反応の律速段階となり、吸着した OH や NH などの電子吸引性の違いが W 上の電荷に反映され、反応性の違いとして現れているものと推測される。

