

4Pp088 担持ナノクラスター上における窒素分子の低温直接酸化反応

(産業技術総合研究所中部・名古屋工業大学*) 村上純一、山口 渡、松重 諭*

【序】 これまでの金属酵素に関する研究から、その活性中心には原子数数個程度の大きさの遷移金属ナノクラスターが存在しており、それが常温・常圧で物質変換を行うという酵素機能において重要な役割を果たしていることが分かってきた。

一方、クラスター化学においては、ナノクラスターを化学反応の反応場として捉えるという立場から、金属ナノクラスター上における化学反応に大きな関心が持たれてきた。これまでに気相クラスターを対象として多くの研究が行われ、それにより吸着反応のサイズ依存性、反応性とナノクラスターの電子状態・構造との関係などが明らかにされてきた。しかしながら、気相クラスターの実験では主たる分析手段は質量分析であるため、吸着した分子の吸着状態、反応などに関して詳細な情報を得ることが容易ではなかった。

近年、ナノクラスターの作製・担持に関する技術が発展し、サイズ選別したナノクラスターを壊れないように基板上に担持して、その上での化学反応を調べるという実験が可能になってきた。担持したクラスターについては種々の表面分析手段が使えるため、分子の吸着状態、吸着種の同定などについて詳細な情報を得ることができる。また、クラスター上に吸着した原子・分子同士の反応などが容易に研究できるという利点もある。担持したナノクラスター上の化学反応を調べることにより、酵素で実現されているような触媒反応が見つかることも期待される。

我々のグループではこれまでナノクラスターの基板へのソフトランディング、基板上での固定などについて研究を行ってきたが、最近、担持されたナノクラスター上における触媒反応に関する研究を開始した。特に、上記のような金属酵素の代表格である、ニトロゲナーゼによる常温・常圧での窒素固定(アンモニア合成)に着目し、 N_2 の反応について研究を行っている。

本報告ではサイズ選別したタングステンナノクラスターをグラファイト基板上に固定し、その上での窒素分子吸着と反応をその場観察した最近の研究成果について報告する。

【実験】 実験は「単一サイズナノクラスター作製・担持・評価装置」を用いて作製したタングステンナノクラスター (W_n ; $n=3,5,7$) について行った。 Xe^+ イオンビーム (20KV, 10mA) で W ターゲットをスパッタすることにより、W クラスターイオンがターゲットから直接叩き出される。そのクラスター陽イオンを、四重極マスフィルターでサイズ選別し、He ガスとの衝突で冷却して、並進エネルギー広がり $\sim 0.3eV$ 、強度 nA 程度の単一サイズ W クラスターイオンビームを得た。それを電場で減速して、あらかじめ Ar^+ イオンビーム (50eV) で衝撃して欠陥を作製しておいたグラファイト基板に室温で 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種々の温度で N_2 、 H_2O 等のガスを吹きつけ、クラスター上で起きた反応を X 線光電子分光法 (XPS) や昇温脱離スペクトル法 (TDS) によって超高真空中でその場観察した。

【結果・考察】 図 1 に W_5 を担持した基板に 140K で N_2 だけを吹き付けた場合 (破線) と H_2O 存在下で N_2 を吹き付けた場合 (実線) の $N1s$ 領域の XP スペクトルを示した。 N_2 だけを吸着させた場合は、 $\sim 400eV$ に一本のピークを持つスペクトルが観測される。これは窒素分子が分子軸を横向きにクラスターに吸着したいわゆる $\alpha-N_2$ 吸着状態であり、 N_2 解離の前駆体である [1]。一方、 N_2 と H_2O を一緒に吸着させた場合、それとは全く異なる $\sim 402eV$ と $\sim 406eV$ に 2 本のピークを

持つスペクトルが観測された。これらの束縛エネルギーは文献値との比較から一酸化二窒素 (N_2O) に対応するピークであると考えられる。これを確認するために、この吸着状態について TD スペクトルの測定を行った。 H^{16}O 存在下で $^{15}\text{N}_2$ を吹き付けた場合、図 2 に見られるように $m/e=46$ の TDS を調べると $T\sim 147\text{K}$ に脱離ピークが観測され、XPS で観測された 2 本のピークを持つスペクトルは確かに N_2O によるものであることが分った。次に、観測された N_2O が N_2 と H_2O との反応によるものであることを確かめるために、 $^{15}\text{N}_2$ と H_2^{18}O を吹き付けて TDS の実験を行った。その結果、確かに $m/e=48$ に脱離ピークが観測され、観測された N_2O は N_2 と H_2O の反応によるものであることが確かめられた。同様な結果は、 $^{14}\text{N}_2$ と H_2^{16}O あるいは H_2^{18}O を用いた実験でも確認された。

N_2 は 3 重結合を持つ不活性な分子であり、工業的にアンモニアを合成する場合は 800K 程度の高温中で N_2 が解離した N 原子を H と反応させる。 N_2 が 140K という低温で反応するという本実験の結果は N_2 が解離せずに分子のまま反応していることを示唆しているが、それを確かめるために $^{14}\text{N}_2$ と $^{15}\text{N}_2$ を混合し、同時に H_2O とともに W_5 に吹き付けるという実験を行った。実験の結果、このような混合ガスによる実験でも $^{14}\text{N}_2\text{O}$ 、 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ しか生成せず、 $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ という化学種は生成しなかった。この結果は N_2 が解離せず分子のまま低温で活性化され、 H_2O からの O と反応して N_2O が生成していることを示している。低温で N_2 が活性化される機構は明らかでないが、図 1 に示したような、 $\alpha\text{-N}_2$ 吸着状態 (解離の前駆体) は一種の活性化状態であり、この吸着状態の存在が活性化・反応に大きく寄与しているのではないかと考えられる。

アンモニア合成を常温・常圧で行う酵素ニトロゲナーゼでは、 N_2 が解離せずに活性化されプロトンと反応していると考えられており、それにはその活性中心にある FeMo クラスタが重要な役割を果たしていると考えられている。今回発見された反応は担持ナノクラスタ上での反応であり、低温で N_2 が活性化され、化学反応を起こしている。その意味で、この反応はニトロゲナーゼ FeMo クラスタ上での N_2 の反応と類似の反応であると考えられる。

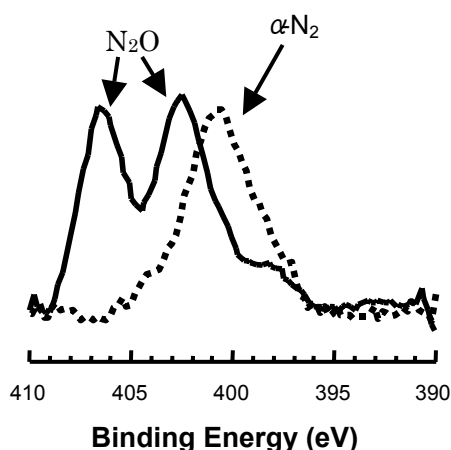


図 1 $\text{N}1\text{s}$ 領域の XP スペクトル

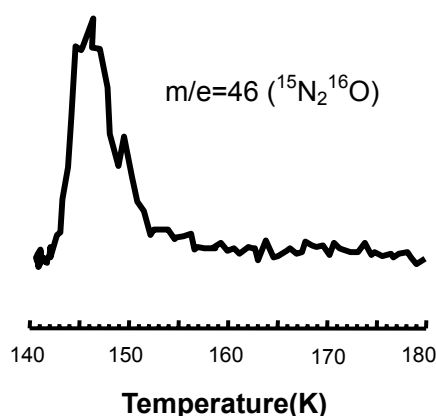


図 2 TD スペクトル