

研究課題名 金属化合物クラスターにおける触媒機能開発
所属研究機関名 独立行政法人 産業技術総合研究所
研究者氏名 山口 渡

研究計画の概要

研究の趣旨・目的

環境にやさしく省エネ効果の高い化学工業プロセスを実現するため、画期的な機能をもつ化学工業用の不均一系触媒を開発すること、また、そのための新しい方法論を見出すことを目的とする。構成原子数十個以下の小さな微粒子(ナノクラスター)は、バルク材料とは全く異なる物性を示すだけでなく、その物性が原子1個ごとのサイズ変化とともに質的に変化する。この特異な性質に着目し、サイズ・組成の揃った金属化合物クラスターを固定化した固体表面で従来にない触媒機能が発現する可能性とその制御性について、基礎的な観点から検討を行う。構成原子数が数百個程度の大きさの微粒子についてはすでに不均一系触媒が作られ、一部で実用化もされているが、ナノクラスターに関する研究例は世界的にみてもまだ非常に少ない。特に本研究では、世界初の試みとして、化合物クラスターをターゲットにする。現在、ナノテクノロジーの重点化は世界的な潮流であり、諸外国に先んじて当該分における我が国の優位性を確保することを狙う。

研究計画の概要

サイズ・組成を原子1個単位で厳密に規定した遷移金属化合物ナノクラスターを、固体基板の表面に安定に担持させる。これを触媒モデルとして、種々の気体分子を吸着させ、その吸着状態や吸着分子間の反応、またそれらのクラスターサイズ・組成に対する依存性などについて詳細に調べる。試料の作製には独自に開発したクラスター作製・堆積装置を、分析にはX線光電子分光法、走査トンネル顕微分光法、昇温脱離法などの表面分析手法を用いる。得られたデータをもとに、ナノクラスターにおける触媒機能制御の機構について計算機シミュレーションなどの助けを借りて検討を行い、新規触媒設計の方法論を見出し、最終的に革新的機能を有する不均一系触媒のプロトタイプを作製する。

平成13年度は、遷移金属およびその化合物クラスターの作製条件を最適化する。また、ナノクラスターを固体表面上に堆積し、表面上における電子状態や拡散・凝集などの動的挙動について明らかにするとともに、ナノクラスターをそのサイズを変えることなく表面に固定する技術確立する。

平成14年度は、固体表面に固定した遷移金属ナノクラスターに小分子を吸着させ、吸着状態とそのクラスターサイズ・組成に対する依存性について、X線光電子分光法やオージェ電子分光法をなど用いて明らかにする。

平成15年度は、異なる2種以上の分子を担持ナノクラスター上に共吸着させ、それらの分子間に起こる化学反応について調べる。分析には、昇温脱離法および今年度新たに導入する「温度可変型微量ガス分析装置」を用い、反応のメカニズムを原子論的な立場から明らかにする

平成16年度は、前年度の研究を継続しながら、ナノクラスターの触媒機能制御の指導原理を明らかにし、革新的機能を有する不均一系触媒のプロトタイプを作製する。

研究計画の詳細報告

(単位:百万円)

研究項目	所要経費				
	13年度	14年度	15年度	16年度	合計
1. 金属化合物クラスターの固定化	17.1	5.0			22.1
(1) クラスター作製条件の最適化	← 7.0 →	← 5.0 →			12.0
(2) クラスター固定技術の確立	← 10.1 →				10.1
2. クラスター上における分子間反応の分析		12.3	11.8		24.1
(1) 分子吸着状態の評価		← 12.3 →			12.3
(2) 分子間反応の評価			← 11.8 →		11.8
3. クラスター上における分子間反応に関する理論計算	0.9	0.9	0.9		2.7
(1) クラスター動的挙動の計算	← 0.9 →				0.9
(2) 分子吸着と反応の計算		← 0.9 →	← 0.9 →		1.8
所要経費(合計) (間接経費を含む)	18.0	18.2	12.7		48.9

研究成果の概要

研究成果の概要

平成 13 年度は、遷移金属化合物ナノクラスターの作製条件の最適化と、ナノクラスターの固体表面への固定技術の確立を目標として研究を行った。その結果、Ni、Mo、W などの遷移金属と MoS_2 、 WS_2 などの化合物のバルク材料から構成原子数が数個程度の範囲で種々のサイズ・組成を持つナノクラスターを作製することに成功した。また、それらをシリコン清浄表面や欠陥を導入したグラファイト表面へ 0.4 eV 以下のエネルギーでソフトランディングさせ、その大きさを変えずに固定することに成功した。

平成 14 年度は、化学的に不活性な窒素分子から穏和な条件下で窒素化合物を合成する触媒反応の実現を視野に入れ、まずその前段階として、固体表面に固定された遷移金属ナノクラスター上への窒素の吸着と活性化について研究を行った。その結果、高配向熱分解グラファイト(HOPG)表面に固定されたタングステン 5 量体上で、タングステンの多結晶バルク体表面には見られない吸着状態が見出された。この吸着状態は、窒素が 2 原子分子の構造を保ちながら化学的に活性化され、穏和な条件下での反応に適した状態となったものであることがわかった。

波及効果、発展方向、改善点等

化学工業において触媒は不可欠な存在であるが、革新的な機能を有する工業用触媒が開発され、従来よりも穏和な条件下での(=低消費エネルギーの)反応プロセスが実現すれば、種々の化学工業製品を生産する上で、エネルギー資源の節約や CO_2 排出量削減のために大きな効果が期待できる。特に、アンモニアは現代の農業を支える人工肥料の原料として重要な化学工業製品であるが、その生産プロセスには 500 ° 300 気圧という高温・高圧条件が必要であり、そのために消費されるエネルギーは実に人類の全エネルギー消費量の 1%にのぼるといのが現状である。このため、もし常温・常圧に近い条件で大気中の窒素分子からアンモニアなど窒素化合物を生産する触媒技術が開発されれば、エネルギー・環境問題に絶大なインパクトを与えるものと考えられる。本研究では、これまでに、室温以下の低温で大気中の窒素を活性化し反応性に富む状態をつくることに成功しており、今後具体的に水素や水、酸素など他の分子との反応について研究を進展させることにより、エネルギー・環境問題の解消に資する工業用触媒への応用が期待できる。

研究成果発表等の状況

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	0件	0件	7件	7件
国際	1件	0件	2件	3件
合計	1件	0件	9件	10件

(2) 特許等出願件数

合計 0件 (うち国内0件、国外0件)

(3) 受賞等

0件 (うち国内0件、国外0件)

(4) 主な原著論文による発表の内訳

国外誌

1. 山口渡、大橋晴彦、村上純一: 「Direct observation of size-selected Ni nanoclusters soft-landed on a Si(111)-7x7 surface」, Chemical Physics Letters, 364, 1-7, (2002)

(5) 主要雑誌への研究成果発表

Journal	Impact Factor	合計
Chemical Physics Letters	2.526	2.526

金属化合物クラスターにおける触媒機能開発

