

# FT-ICR による SWNT 合成触媒金属の化学反応

(東大院工<sup>1)</sup>)

○まるやましげお丸山茂夫<sup>1</sup>・いのうえしゅうへい井上修平<sup>1</sup>・よしながさとし吉永聰志<sup>1</sup>

Reaction of Metal Catalysts of SWNTs with Alcohol by FT-ICR

(The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>)

S. Maruyama<sup>1</sup>, S. Inoue<sup>1</sup>, S. Yoshinaga<sup>1</sup>

**Abstract:** Chemical reaction of transition metal cluster ions (Fe, Co, Ni) with ethanol was investigated by using the FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) mass spectrometer. Metal clusters with 10-20 atoms were generated by a pulsed laser-vaporization supersonic-expansion cluster beam source directly connected to FT-ICR mass spectrometer. Observed reactions were simple chemisorptions of ethanol and dehydrogenated chemisorptions strongly depending on metal species and cluster size. In case of cobalt cluster, detailed dehydrogenation reaction steps were studied through several isotope experiments using C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OD, CD<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OD in addition to C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. The dehydrogenation tendency was strongly depending on metal species in the order of Ni, Co, Fe from strongest. The chemisorption rate dependence on metal cluster size was similar for 3 metals, but the cluster size with maximum reaction rate increased in the order of Fe, Co, Ni from smallest.

**Keywords:** FT-ICR, Chemical Reaction, Catalytic Metal, Alcohol, Cluster

## 1. はじめに

著者らは単層カーボンナノチューブ(SWNT)の新たな触媒 CVD 合成方法としてアルコールを炭素供給源とした ACCVD 法<sup>1)</sup>を開発している。SWNT の成長過程に関しては不明な点が多く、高品質な SWNTs を生成するためにはナノスケール触媒の反応の知見が必須である。ACCVD 法で用いられる鉄、コバルト、ニッケルなどの遷移金属は他の反応分野でも使われており、クラスターレベルでの研究も多いが、サイズの大きなクラスターは生成自体が困難であり、従来の研究の多くが 10 量体以下の小さなクラスターに関するものである。そこで本研究では、既存の研究より一回り大きなサイズの遷移金属クラスターとエタノールとの素反応について FT-ICR (フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴) 質量分析装置を用いてその反応機構を探った。

## 2. 実験装置・方法

装置の概要を図 1 に示す<sup>2)</sup>。クラスターイオンは、遷移金属を試料としたレーザー蒸発・超音速膨張クラスター源によって生成する。蒸発用パルスレーザー(Nd:YAG: 2 倍波 532nm, 10-30mJ/pulse)を固体試料上に 0.8mm-1mm に集光し、このレーザーと同期した高速パルスバルブからヘリウムガスを噴射する。ヘリウムガスと共にノズルに運ばれた試料蒸気はヘリウム原子と衝突することで冷却されクラスター化し、その後ノズルからヘリウムガスと共に超音速膨張することによってヘリウムに冷却されながら噴射される。こうして生成されたクラスターイオンが約 6 T の超伝導磁石内の ICR セルに直接導入される。ICR セル内にトラップされたクラスター群に、Gas Addition バルブよりエタノール (室温, 約 1×10<sup>-8</sup> Torr) を数秒間反応させた。

## 3. 結果・考察

図 2 はそれぞれのクラスターとエタノールとの相対反応性を表したものである。アルカリ

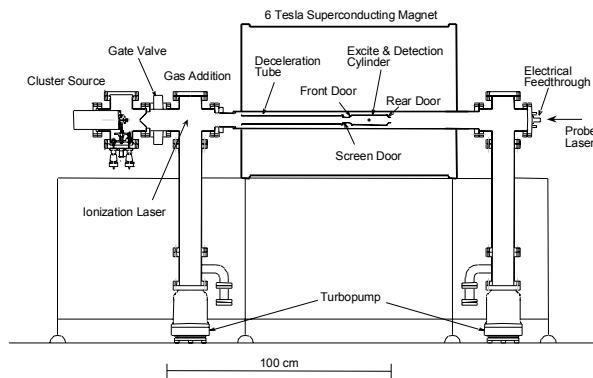


Fig 1. FT-ICR mass spectrometer with direct-injection cluster beam source

金属では super shell 理論に基づくマジック性があり、それと対応する反応性を示すと予想されるが、遷移金属のクラスターの質量スペクトルでマジック性は報告されていない。しかしながら図 2 を見ると反応性が定性的に全く同じ振る舞いを表しており、また原子番号の順にピークの位置がずれていることは非常に興味深い結果となっている。

また、今回の一連の実験からエタノールとの反応が鉄 ( $_{26}\text{Fe}$ ) の場合エタノールが単純に吸着するだけであり、ニッケル ( $_{28}\text{Ni}$ ) では水素分子が二つ抜ける脱水素反応が確認されている。そしてその中間に位置するコバルト ( $_{27}\text{Co}$ ) では、脱水素の領域と単純吸着の領域が存在しており、ここでも原子番号に従い反応メカニズムが推移している。

図 3 は Co クラスタとエタノールの同位体 (ethanol-d, ethanol-d3, ethanol-d6) との反応実験を行ったもので、 $\text{Co}_{14}$  と  $\text{Co}_{15}$  の間を拡大して示している。図中の四角はエタノールの単純吸着を示し三角は脱水素吸着したものを示し、図中の数字は両者の質量の差を示している。この結果図 4 に示すように、\*1 の水素原子が水素分子として最初に脱離し、おそらく酸素と炭素 C2 が金属クラスターと結合する。その後、\*2 の水素原子が水素分子として脱離し、おそらく両方の炭素原子が金属クラスターと 2 重結合するということが予想される。

#### 4. 結論

遷移金属クラスター (Fe, Co, Ni) とエタノールの反応では、反応速度定数が定性的に同じ様相を示し、更に原子番号の順にシフトすることから価電子による影響が考えられる。コバルトクラスターとエタノールの同位体実験に成功し、脱水素反応で脱離する水素原子を特定できた。

#### 参考文献

- 1) S. Maruyama *et al.*, Chem. Phys. Lett., **360** (2002) 229-234. 2) S. Maruyama *et al.*, Rev. Sci. Instrum., **61** (1990) 3686-3693.

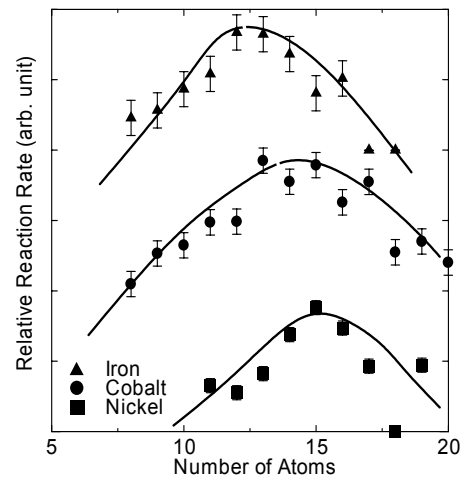


Fig. 2 Comparison of relative rate constant.

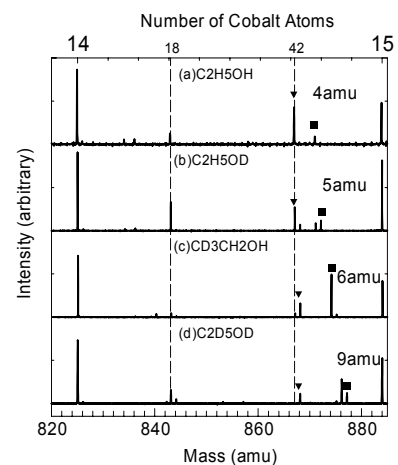


Fig. 3 Isotope experiment.

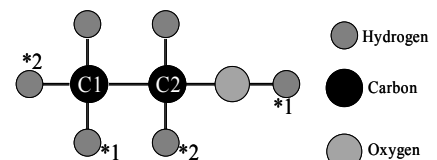


Fig. 4 Dehydrogenation Reaction.