

FT-ICR による触媒金属クラスターとアルコールとの反応

Reaction of Catalytic Metal Clusters with Alcohol by FT-ICR

吉永 聡志 (東大院学) * 吉松 大介 (東大院学)
伝正 丸山 茂夫 (東大院) 伝正 井上 満 (東大院)

Satoshi YOSHINAGA, Daisuke YOSHIMATSU, Shigeo MARUYAMA and Mitsuru INOUE
Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

The chemical reaction of bimetallic clusters of transition metals, iron-cobalt, which are typically used for catalysts of single-walled carbon nanotube growth, was studied by FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) mass spectrometer. Metal clusters with 6-15 atoms were generated by a pulsed laser-vaporization supersonic-expansion cluster beam source directly connected to the FT-ICR mass spectrometer. As the result of chemical reaction of metal clusters with ethanol, simple adsorption and dehydrogenation were observed. In case of metal clusters with 6-9 atoms, simple adsorption reactions were observed. On the other hand, for metal clusters with 10-15 atoms, dehydrogenation reactions were observed, in addition to absorption. Another notable result was the increase of H₂O molecules after chemical reaction with ethanol.

Key Words: FT-ICR, Catalytic Metal, Cluster, Chemical Reaction, Ethanol, Carbon Nanotubes

1. 緒言

単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT) はその特異な物性からナノテクノロジーのキーマテリアルとして注目されている。その生成方法は大きく3つに分かれており、それぞれレーザー蒸発法、アーク放電法、触媒 CVD 法である。特に著者らはアルコールを炭素源として用いることで高純度な SWNT を生成するアルコール CVD 法 (ACCVD 法) を開発している⁽¹⁾。いずれの生成法においても SWNT の初期生成過程での炭素源と触媒金属の反応については未知な部分が多く、実験的に試行錯誤しながら最適な生成方法を模索しているのが現状である。

これまで著者らは FT-ICR 質量分析装置による、遷移金属単体クラスター (Fe, Co, Ni) とエタノールの反応を検討してきた^(2,3)。その結果、反応速度定数のクラスターサイズ依存性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が分かった⁽²⁾。また Co クラスターとエタノールの広範囲における反応実験からエタノール中の水素が2個ないし4個とれる脱水素反応を観測、その反応メカニズムを提案した⁽³⁾。ところが、ACCVD 法では単体遷移金属の触媒よりも Fe/Co や Co/Mo などの合金金属の触媒のほうが高性能であることがわかっている。

そこで本研究では FT-ICR 質量分析装置を用い、遷移金属合金クラスターと ACCVD 法での炭素源であるエタノールとの反応を

探った。

2. 実験装置・方法

FT-ICR 質量分析装置については概報に詳細を示す^(2,3)。クラスターイオンは、鉄・コバルト混合サンプルディスク (50% wt. each) 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した。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はスキマー (直径 2 mm) によって軸方向直直進成分のみが約 6 T の超伝導磁石方向に送られ、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 (約 1×10^{-8} Torr) を反応させることができる。

3. 結果及び考察

Fig.1 (a) は鉄・コバルト混合クラスターの 11 量体のスペクトルである。1つ1つのピークがそれぞれ鉄原子とコバルト原子を合

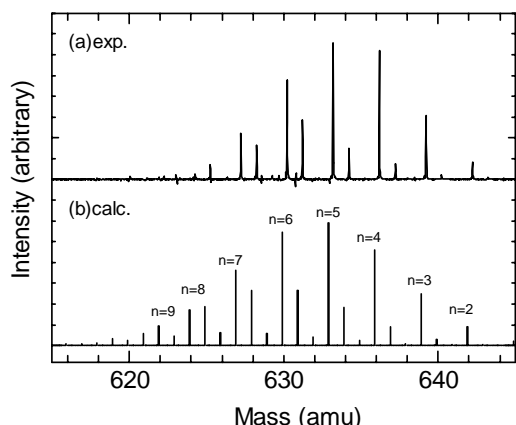


Fig. 1 FT-ICR spectrum of Fe-Co binary clusters with 11 atoms $Fe_nCo_{11-n}^+$.

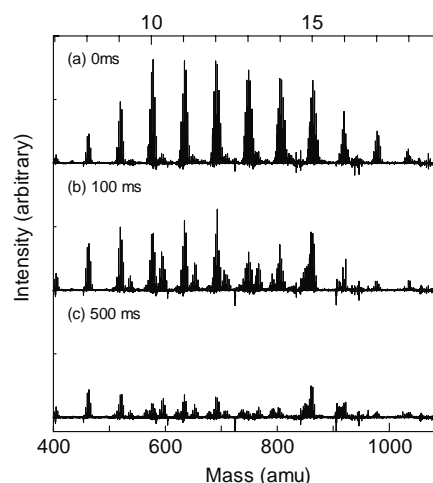


Fig. 2 Reaction of Fe-Co binary clusters with ethanol.

(Number of Fe atoms, Number of Co atoms)

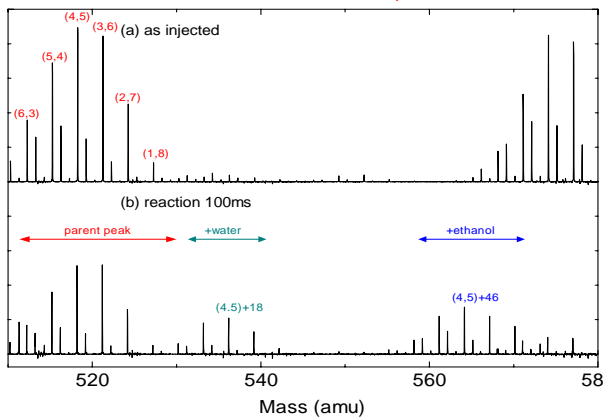


Fig. 3 Reaction of mixed catalysts with Alcohol.

計して 11 個からなり 様々な組み合わせのクラスターが存在することを示している。Fig. 1 (b) にはサンプルディスク中の原子数の割合 (Fe : Co = 0.514 : 0.486) と鉄・コバルトの同位体分布から計算されるスペクトルを示している。Fig. 1 より 13 本以上のピークが確認されるが、これは鉄の同位体は 4 種類あるためである。鉄の同位体分布ではその 91% が 55.9amu であることから強いピークを観察することで混合クラスターを構成する鉄とコバルトの原子数比がわかる。これにより Fig. 1 (b) では左から順に Fe_9Co_2 , Fe_8Co_3 , Fe_7Co_4 , ... となる。これらのスペクトルから明らかなように混合試料よりレーザー蒸発法で生成されるクラスターは、およそ試料の mol 比と同位体存在比に従うことが分かる。ただし、鉄の割合の多いクラスターは若干生成されにくい。

次に鉄・コバルト混合クラスターとエタノールの反応を調べるために、生成した混合クラスターを 100 ~ 500ms の間エタノール雰囲気下において測定した。その結果、Fig. 2 に示すように、6-8 量体と 9 量体以降では反応性に違いがあり、9-14 量体は他と比べ反応性が高いことがわかった。Fig. 3 は鉄・コバルトクラスター(11 量体)の反応スペクトルであるが反応ピークが親ピークと異なる形になっている。これまでの研究からエタノールからの -2H, -4H の水素脱離の可能性を考えた。Fig. 4 は 11 量体の反応ピークを拡大し、単純吸着(+46amu), -2H 脱離(+44amu), -4H 脱離(+42amu) に分けて同定したものである。3 つのピークがそれぞれ定性的に親ピークと一致することから、合金クラスターとエタノールの反応には鉄単体クラスターで見られる単純吸着とコバルト単体クラスターで確認される水素脱離反応が混在しているといえる。詳細としては 9 量体までは単純吸着で 10-15 量体は単純吸着と水素脱離反応であった。また、コバルト単体が水素脱離反応を起こすのは 12 量体以降であるのに対して、鉄・コバルトが水素脱離反応を起こす際にクラスターに含まれるコバルトの原子数は 6~8 個程度と興味深い結果が得られた。

これまで得られたスペクトルでは親ピークから +18amu に水吸着を示すシグナルが現れる。この水の由来は実験装置中に取り除ききれない水分子から来ているが、エタノールとの反応後のスペクトルでは水ピークと親ピークとの比が明らかに増加している。そこでエタノール由来の水分子が吸着している可能性を考えた。そこでエタノール中の水素をすべて重水素に置換し、さらに脱水剤をいれたエタノールを用意しクラスターと反応させることで +18amu のピークの同定を試みた。なお合金クラスターを用いた場合、ピークが多すぎるために同定が困難であることから、同位体が 1 つしかないコバルト試料を採用した。実験から +18amu の

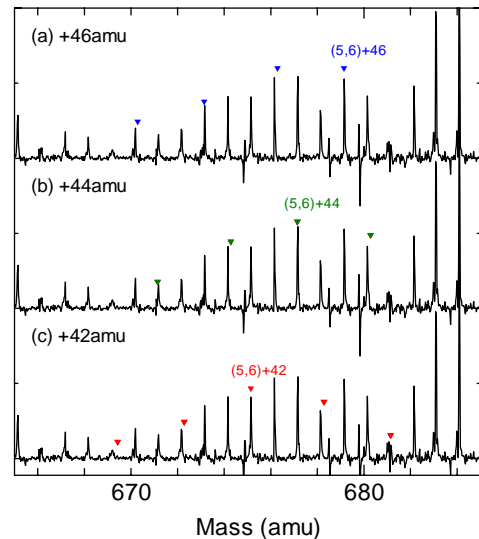


Fig. 4 Assignment of reaction pattern of $Fe_nCo_{11-n}^+$.

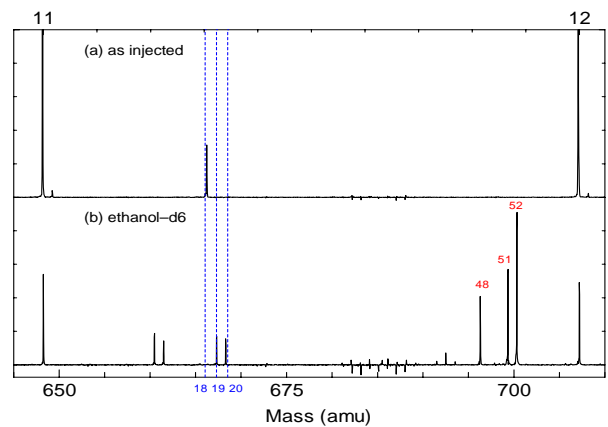


Fig. 5 Reaction of Co_{11} atoms with ethanol-d6.

ピークが消え +19, +20amu のピークを確認できた(Fig. 5)。これはクラスターに D_2O (20amu) が吸着、+19amu のピークは装置内にある水由来の H と D_2O の D が交換したピークであると考えられる。このことからコバルトクラスターとエタノールの反応ではエタノール吸着から水の組成をクラスターに残すか、反応中に水分子を生成するような反応機構があると考えられる。

4. 結論

FT-ICR 質量分析装置を用いて遷移金属クラスターとエタノールとの反応の観測の結果は以下のとおりである。

- 鉄・コバルト混合試料をレーザー蒸発させて得られるクラスターはおよそ試料の mol 比同位体存在比に従う分布となる。
- Fe/Co クラスターとエタノールの反応ではサイズによる反応性の違いがあり、特に 10 量体以降では水素脱離反応を起こし、単体とは異なる合金の特性が存在する。
- 遷移金属クラスターとエタノールの反応ではエタノール中の原子由来の水分子がクラスターに吸着する。

5. 参考文献

- (1) Maruyama, S., et al., Chem. Phys. Lett., 360, 229 (2002).
- (2) 井上・丸山, 遷移金属クラスター(鉄, コバルト, ニッケル)とエタノールの反応とその傾向, 機論 B, (2005), 印刷中.
- (3) 井上・丸山, コバルトクラスターとエタノールの反応, 機論 B, (2005), 印刷中.