

化を同定した。本結果より Pt クラスターイオンに 28 amu の整数倍の質量が付加したクラスターが生成されたことがわかった。28 amu の物質として考えられるのは CO 分子であり、以下の反応が起きていると考えられる。

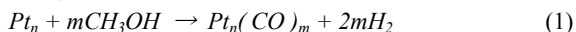


Fig. 3 にメタノール圧力を約 1.0×10^{-7} torr にした場合の結果を示した。圧力を高くすることにより、クラスターとメタノール分子の衝突頻度が増加するため、本実験の反応は前述実験の反応を時間的に進行させたものと等価と考える。本実験より Pt 各量体において反応可能なメタノール分子の最大個数が明らかとなった。Pt クラスターイオンに一酸化炭素を反応させた場合に吸着する CO 分子の最大個数は本実験で吸着した CO 分子の個数よりも大きいという報告があり⁽³⁾、本実験から求められた個数の CO 分子吸着によって触媒失活が生じると考えられる。

3.2 Pt クラスターイオンの反応性とサイズ依存性 Fig.4 に Pt クラスターのメタノール、エチレンとの反応性のクラスターサイズ依存性を示す。横軸にクラスターサイズ、縦軸に相対反応速度定数 k を示した。 k は $\ln(I_r/I_0) = -k[CH_3OH]t$ (I_r : Pt イオン強度, I_0 : 生成物イオン強度の総和)より求めた。メタノールとの反応については Pt 量体数の増加にしたがって反応性も緩やかに増加する傾向が見られた。エチレンとの反応については 5 量体をもっとも反応性が高いことがわかった。

3.3 Co クラスターイオンのメタノール、エチレンとの反応性と脱水素反応 Co クラスターとメタノール、エチレンを反応させると単純吸着および H_2 脱離を伴う吸着反応が起こることがわかっている⁽⁴⁾。Fig.5 に Co のメタノール、エチレンとの反応速度定数 k と脱水素反応の速度定数 k' を示した。ここで、 $k' = k \Sigma f_p$ (f_p : 脱水素反応による生成クラスター強度/生成クラスター強度総和)とした。メタノールについては 15 量体において、エチレンについては 13, 17 量体において最も高い反応性を示すことがわかった。また脱水素反応はメタノールに比べ、エチレンの方が高い確率で起こることがわかった。このことよりエチレンの C-H 結合はメタノールの O-H, C-H に比べ Co によって活性化されやすいと考えられる。

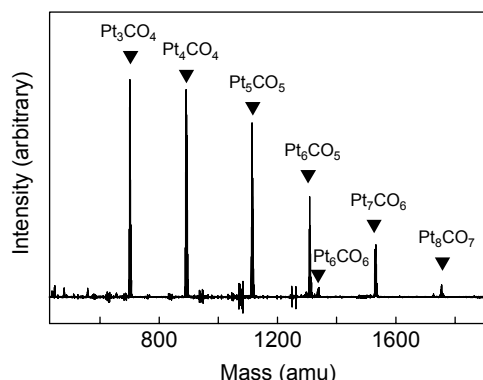


Fig.3 Number of CO adsorbed in Pt_n^+ (pressure 5×10^{-7} Torr).

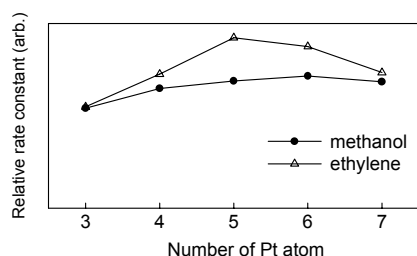


Fig.4 Rate constants of Pt_n^+ reaction with methanol and ethylene.

なお実験条件より両分子の並進エネルギーはほぼ等しい。

3.4 Co クラスターイオンとジメチルエーテルの反応

Co クラスターとジメチルエーテルを反応させると単純吸着、脱水素、脱メタンを伴う吸着反応が起こることがわかっている⁽⁴⁾。Fig. 6 に Co_{15}^+ とジメチルエーテル 2 分子の反応結果を示した。92, 86, 80 amu にスペクトルが見られた。92 amu のピークはジメチルエーテル 2 分子の単純吸着である。86, 80 amu のピークはこれから水素がそれぞれ $3H_2$, $6H_2$ 脱離したものだと考えられる。吸着時に 2 分子間の炭素結合の生成が推測でき、これらの結果から考えた吸着モデルを Fig. 7 に示した。

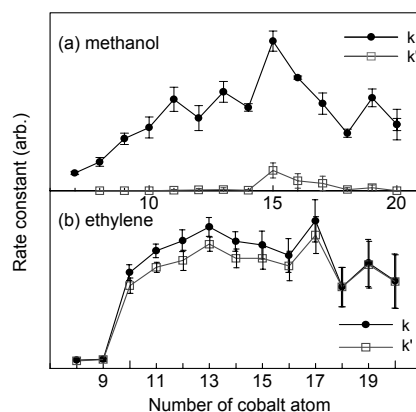


Fig.5 Rate constants of Pt_n^+ reaction with CH_3OH , C_2H_4 .

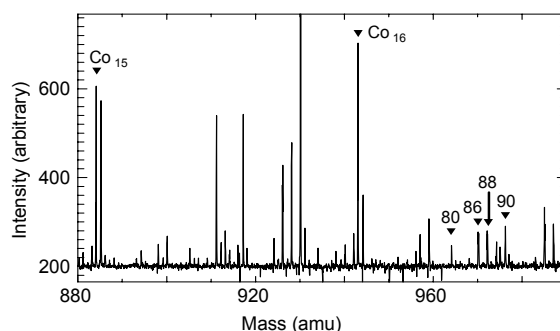


Fig.6 FT-ICR mass spectrum of Co_{15}^+ reaction with CH_3OCH_3 .

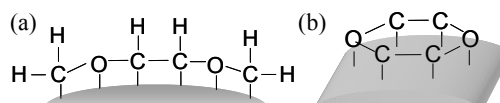


Fig.7 Chemisorption model of Co cluster with CH_3OCH_3 .
(a) $Co_n^+ + 86$ amu (b) $Co_n^+ + 80$ amu.

4. 結論

- 以上のことから以下の所見が得られた。
 - Pt クラスターはメタノールと $2H_2$ 脱離を伴う吸着反応をする。一定個数の CO 付加によって反応は不活性化する。
 - Pt, Co クラスターの反応性のサイズ依存性が見られた。
 - Co クラスターとジメチルエーテルの反応では 2 分子間の炭素結合が推測できる。

参考文献

- (1) Conceicao, J. et al., J. Phys. Rev. B, 51-7(1995).
- (2) Hanmura, T. et al., J. Phys. Chem. A, 106(2002).
- (3) Balaj, P. O. et al., Angew. Chem. Int. Ed., 43(2004).
- (4) 吉松大介, 東京大学修士論文, 2005.