FT-ICR study of reaction of Pt, Co cluster ion with carbon containing gas molecules

 小泉
 耕平
 (東大院学)
 \*佐々木
 洋介
 (東大院学)

 伝正
 丸山
 茂夫
 (東大院)
 \*佐々木
 洋介
 (東大院学)

Kohei KOIZUMI, Yosuke SASAKI, Shigeo MARUYAMA

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

The chemical reaction of transition metal cluster ions (Pt, Co) with carbon hydride was investigated by using FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) mass spectrometer. Metal clusters were generated by a pulsed laser-vaporization supersonic-expansion cluster beam source directly connected to FT-ICR mass spectrometer. Observed reactions are mainly simple chemisorptions and dehydrogenated chemisorptions of methanol and ethylene. We found the size-dependent characteristics of reaction of Pt and Co clusters with methanol and ethylene. This experiment also shows the reaction products of Co clusters with dimethyl ether.

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

## 1. 緒言

本実験で扱う Pt, Co は触媒金属として有炭素ガスが関わる 反応を活性化させることで知られている. Pt は自動車排気の 浄化触媒や燃料電池など, Co は SWNTs (Single-Walled Carbon Nanotubes) の生成などで着目されている.

SWNTsの合成においては直径1mmほどのCo触媒粒子が 使用されている.また燃料電池においてナノサイズのPt,Ni 触媒を使用する試みがある.これらのナノ触媒金属と有炭素 ガスの反応機構については未知の部分が多い.

クラスターとは、原子が数個から数万個集まった粒子をいい、孤立原子とバルクの中間的性質をもつことが知られている。クラスターの特徴はマジックナンバーと呼ばれる特定の 原子・分子からなる安定構造を持つことおよびサイズによって特性が異なることである<sup>(1)</sup>.

金属クラスターイオンの化学反応について代表的な実験 手法としてイオン質量分析法が挙げられる.例えば Hanmura<sup>(2)</sup>らは四重極型質量分析装置を用いて Pt クラスター イオン(1-5 量体)とメタン,エタン,エチレンなどの単純炭化 水素との反応を調べた.その結果,Pt と単純炭化水素の反応 は脱水素を伴う反応となり,メタンガスにおいては Pt<sub>2</sub><sup>+</sup>が最 も衝突断面積が大きく,それ以外のガスにおいてはクラスタ ーイオンの量体数の増加に従い衝突断面積が増加すること が報告されている.

本実験ではFT-ICR 質量分析法によって Co クラスターイオン, Pt クラスターイオンのメタノール,ジメチルエーテルなどとの反応を調べることによりこれらの金属クラスターの 触媒特性を明らかにすることを目的とした.

## 2. 実験装置および方法

Fig.1 に FT-ICR 質量分析装置を示した. 強磁場中でのイオ ンサイクロトロン共鳴に着目した質量分析法であり, 一様な 磁束密度 B の磁場中に置かれた電荷 q, 質量 m のクラスター イオンは, ローレンツ力を求心力としたイオンサイクロトロ ン運動を行なう. イオンの速度を v, 円運動の半径を r とす ると mv<sup>2</sup>/r = qvB の関係よりイオンサイクロトロン運動の周 波数 f = qB/2mn となり, クラスターの質量 m に反比例する. 質量スペクトルを得るためには, クラスターイオン群に適当 な変動電場を加え円運動の半径を十分大きくし, 検出電極間 に誘導される微少電流を計測し, 得られた波形をフーリエ変 換する. クラスターイオンは, Pt あるいは Co の各ディスク

第44回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (2007-5)

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 532 nm, 20-30mJ/pulse)を固体試料上に 0.8 mm-1 mm 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 テスラ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.その結果, 質量範囲は~10000 amu (atomic mass unit), 0.1 amu の精度で の測定を可能としている. ICR セル内にクラスターを保持し た状態で反応ガスバルブから有炭素ガスを噴射し反応させ る. ガスの圧力および時間を調節することで反応の推移を観 測することができる.



Fig. 1 FT-ICR mass spectrometer directly connected with laser vaporization cluster beam source.

# 3. 結果と考察

3.1 Pt クラスターイオンとメタノールとの反応 Fig. 2 に 0~2.0 s の間 1.0×10<sup>8</sup> Torr のメタノールガスと Pt クラス ター(4 量体)を反応させた結果を示した.最下段は Pt 天然 同位体の存在比から求めた分布である.この分布形状と生成 クラスターの質量分布形状を比較することによって質量変 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.

 $Pt_n + mCH_3OH \rightarrow Pt_n(CO)_m + 2mH_2$  (1) Fig. 3 にメタノール圧力を約 1.0×10<sup>-7</sup>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<sup>(3)</sup>、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<sub>3</sub>OH] 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量体が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<sub>2</sub> 脱離を伴う吸着反応が起こることがわかっている<sup>(4)</sup>. 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 Σ f<sub>p</sub> (f<sub>p</sub>: 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  $5 \times 10^{-7}$  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<sup>(4)</sup>. Fig. 6 に Co<sub>15</sub><sup>+</sup>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<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>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<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.



**Fig.6** FT-ICR mass spectrum of Co<sub>15</sub><sup>+</sup> reaction with CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>.



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<sub>2</sub> 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.