

# FT-ICR による触媒金属クラスターとアルコールとの化学反応

## FT-ICR Study of Catalytic Metal Cluster Reaction with Alcohol

機正 \*井上 修平(東大院学) 伝正 丸山 茂夫(東大院)  
伝正 井上 満(東大院)

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

Chemical reaction of transition metal cluster ions (Fe, Co, Ni) with ethanol was investigated by using the FT-ICR 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 are 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 made clear through several isotope experiments using  $C_2H_5OD$ ,  $CD_3CH_2OH$ ,  $C_2D_5OD$  in addition to  $C_2H_5OH$ . Roughly, 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 were similar for 3 metals, but the cluster size with maximum reaction rate increased in the order of Fe, Co, Ni from smallest.

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

### 1. はじめに

1991年に発見されたカーボンナノチューブは炭素原子の6員環と5員環で編まれたネットワーク構造をもち、単層のナノチューブ(SWNT: single-walled carbon nanotube)と、複数のチューブが入り子状になった多層ナノチューブ(MWNT: multi-walled carbon nanotube)の2種類に分類される。カーボンナノチューブはその幾何学的構造に基づく、様々な物理・化学的性質から新しい材料としての応用が期待されており、ナノテクノロジーの代表的な新素材である。一例を挙げると、電子素子、平面型ディスプレイなどのための電界放出電子源、走査型プローブ顕微鏡の探針、熱伝導素子、高強度材料、導電性複合材料やガス吸蔵材として利用するための応用研究も活発に行われている。

一方、SWNTsの大量生成に関してはCVD法やHiPco法<sup>(1)</sup>による生成に期待が持たれており、本研究室でもアルコールを炭素供給源とした新合成法ACCVD法<sup>(2)</sup>を確立している。しかしながらそ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基礎的な研究が必要である。CVD法では触媒として遷移金属が広く用いられるが、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く進められている。しかしながらサイズの大きなクラスターは生成自体が困難であり、世界中で行われている研究の多くが10量体以下の小さなクラスターに関する研究である。そこで本研究では、既存の研究より一回り大きなサイズであり、またACCVD法での実際の触媒サイズを念頭に置いた遷移金属クラスターとエタノールとの素反応について実験をおこない、その反応機構を探った。

### 2. 実験装置・方法

FT-ICR質量分析装置を用いた実験については、既報で詳細に述べている<sup>(1,2)</sup>。クラスターイオンは、サンプルディスク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2mm)によって軸方向直直進成分のみが約6T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(室温、約 $1 \times 10^{-8}$  Torr)を数秒間反応させた。

### 3. 結果及び考察

鉄、コバルト、ニッケルは同じ3d族の遷移金属に属し、周期律表で並んでいることから推測されるが、非常に類似した性質を持つ。そのため様々な反応の分野で触媒として活躍している。しかしながら本研究の動機ともなっているSWNTsの生成に関しては興味深いことが確認されている。

確かに三つともSWNTsの生成に使用されているが、それぞれに得意分野とも言うべき生成法があり、触媒金属と生成法にある種の相性のようなものが存在している。レーザーアブレーションによる生成では、ニッケルが主役でありコバルトはその補佐的な役割を果たすにすぎないと考えられており、ニッケルだけを触媒として用いた場合SWNTsは生成されるが、コバルトだけを触媒として用いたときSWNTsは生成されないことが分かっている。またACCVD法においてはニッケルよりも鉄、コバルトを用いたほうが有利であるという結果が得られている。これらの決定的な原因が何であるかは未だ分かっておらず、それ故に遷移金属の難しさ、興味深さがうかがえる。図1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1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。

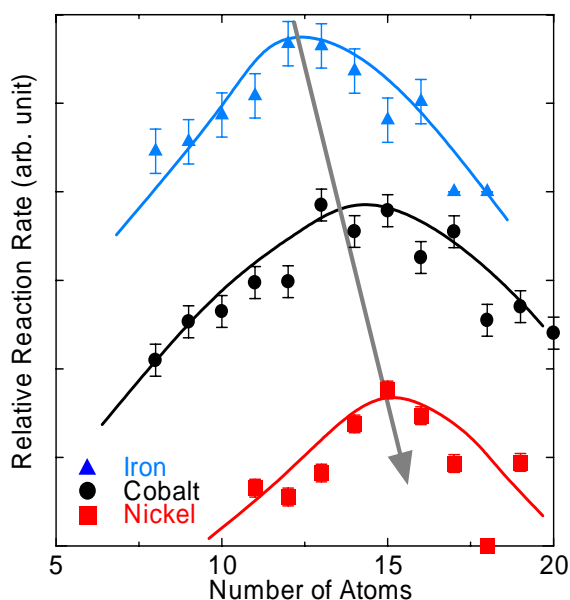


Fig. 1 Comparison of relative rate constant.

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 2 は  $\text{Co}$  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。図 2 (a) より水素原子が 4 つ脱離していることは明らかである。図 2 (b) の Ethanol-d は通常のエタノールが持つ水酸基の水素原子が重水素に置換されたものである。そのため 47amu の質量を持つことになる。図 2 (b) では、46amu の位置にもスペクトルが現れており、通常のエタノールとの反応では水素原子が一つ脱離するような反応は確認されておらず、非常に特徴ある結果となっている。これについては何らかによりセル内部に存在する水素原子(H)が、クラスタに物理吸着している ethanol-d が持つ重水素原子(D)と置換したと考えられる。次に、脱水素反応により水素原子が 4 つ脱離すると、脱離する水素原子により 42amu もしくは 43amu の質量になる。図 2 (b) では 42amu, 43amu のいずれの位置にもスペクトルが確認されているが、42amu の位置にあるスペクトルの強度の方が非常に強いことからこの位置にあるスペクトルが脱水素反応のスペクトルであり、43amu の位置に現れているスペクトルは同じく H/D の置換により生成されたと考える。以上の考えに従うと、脱水素反応では重水素が外れることになりエタノールの水酸基間の酸素原子と水素原子の結合は切れることが分かる。

図 2 (c) によると 49amu の位置に強いピークが見られクラスタに単純に吸着している様子が確認できる。その横 50amu の位置にも先ほどと同様に H/D の置換により生成されたスペクトルが確認できる。50amu の位置に現れるということから H 原子が D 原子に置換したことになり、初期段階ではセル内部に D 原子が存在しないことから、この置換反応はアルコールから生成された D 原子によるものと考えられる。

また、先ほどの ethanol-d での置換反応で 47amu→46amu

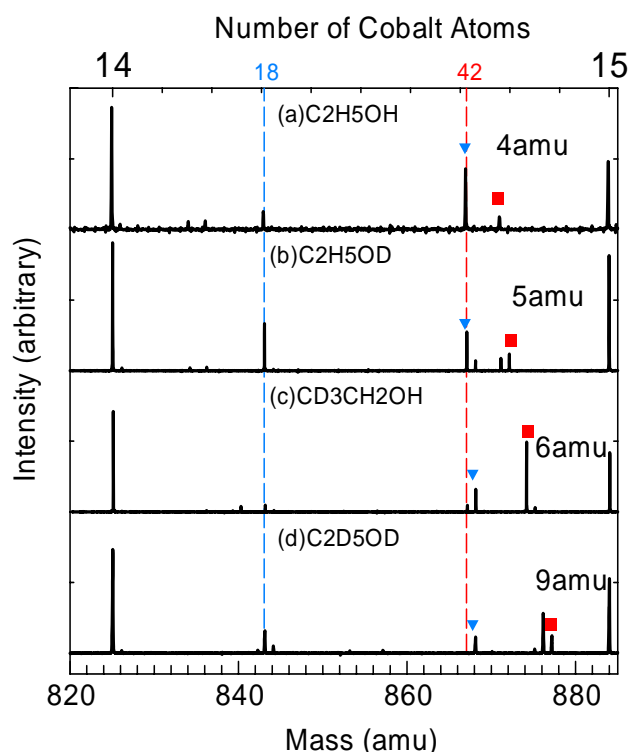


Fig. 2 Isotope experiment of cobalt clusters.

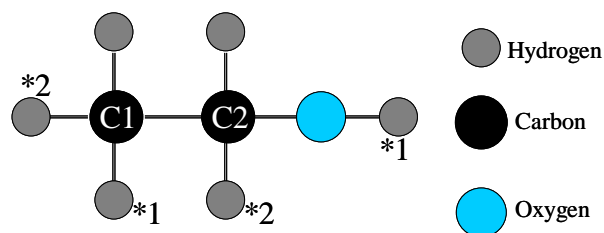


Fig. 3 Dehydrogenation Reaction.

になったこと、今回の ethanol-d3 での置換反応で 49amu→50amu になったこと、D 原子の位置を合わせて考察するとエタノールがクラスタに単純吸着している状態で起こる H/D の置換反応は、アルコールの持つ水酸基で起こることが明らかである。

図 2 (d) は全ての H 原子を D 原子で置換したエタノールを用いているが、単純吸着した場合より 9amu 離れた位置にスペクトルが見られる。これはセル内部に混入した水により H/D の置換が進んだことが原因と考えている。

以上の反応をまとめると図 3 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、おそらくは酸素と炭素 C2 が金属クラスタと結合する。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と 2 重結合する。

#### 4. 結論

遷移金属クラスタ ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) 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。

#### 5. 参考文献

- (1) Nikolaev, P., et al., Chem. Phys. Lett., 313, 91 (1999).
- (2) Maruyama, S., et al., Chem. Phys. Lett., 360, 229 (2002).
- (3) 丸山ら, 機論, 65, 639 (1999)
- (4) 井上ら, 機論, 投稿中.