

# FT-ICR による SWNTs 生成触媒 Co/Fe 混合クラスターの質量分析と初期反応

## FT-ICR Mass Spectroscopy and Initial Reaction of Co/Fe Mixed Clusters Used for CVD Nanotube Synthesis

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

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

Generation and chemical reaction of Iron - Cobalt mixed clusters were investigated by using the FT-ICR mass spectrometer. Metal clusters with 2-12 atoms were generated by a pulsed laser-vaporization supersonic-expansion cluster beam source directly connected to FT-ICR mass spectrometer. In case of small size clusters ( $n < 4$ ) cobalt atoms were more selective to form cluster. On the other hand, for large size clusters ( $n > 5$ ) mixing rate of atom species was proportional to the material mixing rate. According to ab initio result, for  $Fe_nCo_{N-n}^+$  ( $N < 4$ ) a bonding orbital might go down in energy level by a cobalt atom. That is why cobalt atoms were selected more preferably when small clusters were formed. But for a large cluster ( $N > 5$ ) it is predicted that clusters were formed by stoichiometric ratio, because there were a lot of stable and meta-stable structures.

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

### 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、最近では単一種の金属を用いるよりも混合金属を触媒として用いるほうが、より効果的な触媒作用を得ることが分かってきた。そこで本研究ではカーボンナノチューブに対して非常に効率的な鉄・コバルト混合金属の触媒機構を理解するため、混合クラスターの生成機構を主に調べ、アルコールとの反応についても調べた。

### 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。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 (室温, 約  $1 \times 10^{-8}$  Torr) を数秒間反応させた。

### 3. 結果及び考察

図1 (a) に鉄・コバルト混合クラスターの2量体のスペクトル、(b) にはサンプルディスク中の原子数の割合 ( $Fe : Co = 0.514 : 0.486$ ) からランダムに混合させたときのスペクトルの計算結果を示す。強い3本のピークが確認できるが左から  $Fe_2$ ,  $FeCo$ ,  $Co_2$  となる。この両方の結果から明らかなように混合試料よりレーザー蒸発法でクラスターを生成させるとランダムに混合されるのではないことが分かる。Corbett<sup>(3)</sup>らがアルカリ金属であるLiとNaの混合クラスターを生成した際も混合比は、原子の蒸気圧でほぼ決

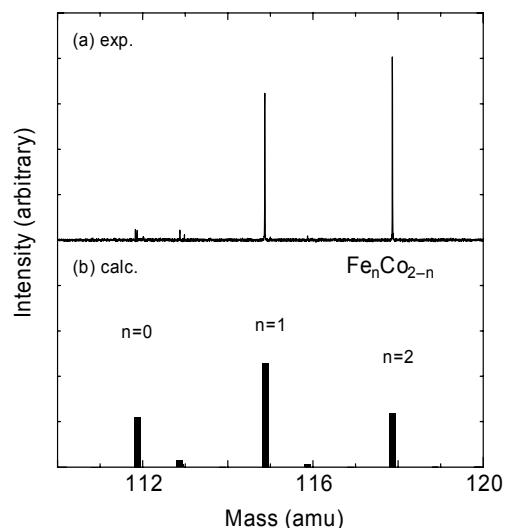


Fig. 1 FT-ICR spectrum of  $Fe_nCo_{2-n}^+$ .

まるが、若干結合エネルギーの利得により理論値からずれると説明しており、本結果も同様の原因が予想される。図1ではクラスターサイズが小さいこともあり原子間の結合力に強く影響され、鉄の2量体は実験ではほとんど観察されない結果となった。クラスターサイズの増加と共に混合クラスターの生成割合がどのように変化していくのかを調べるため、N量体の混合クラスター ( $\text{Fe}_n\text{Co}_{N-n}$ )の信号強度を  $I(n)$ とし以下のような式(1)で表される二乗誤差  $\sigma^2$ を 図2に示す。

$$I_{\text{calc}}(n) = {}_N C_n p^n (1-p)^{N-n} \quad p = 0.514$$

$$\sum_{n=0}^N I_{\text{exp}}(n) = \sum_{n=0}^N I_{\text{calc}}(n) = 1 \quad (1)$$

$$\sigma^2(N) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^N \left( \frac{I_{\text{calc}}(n) - I_{\text{exp}}(n)}{I_{\text{calc}}(n)} \right)^2$$

図2は横軸にクラスターサイズ、縦軸に二乗誤差をとっており Data1, Data2とも同じ実験を繰り返した結果である。いずれの結果も4量体までの大きさでは理論値からの偏差が大きくコバルトを多く取る方が安定な構造であり、5量体以上のサイズではほぼ原子の混合比によってクラスターが生成されていることが分かる。しかし4量体と5量体の間で大きな差が現れていることから、Corbettらが説明する結合エネルギー差による利得以外にも鉄・コバルト混合クラスターの場合は電子状態などに由来する大きな利得があると考えられる。

また7量体から10量体程度にかけて理論値との二乗誤差が増加する傾向があるが、これはエネルギーなどが原因ではなくスペクトルの数が増えることにより、S/N比が下がり結果として誤差が生じたものと考えられる。

図3(a)に  $\text{Fe}_2\text{Co}_2^+$ , (b)に  $\text{FeCo}_3^+$ の DOS (Density of State)を示す。これらのDOSは Gaussian98<sup>(4)</sup> (B3LYP/6-311+G(d,p))によりクラスターの最安定構造を求め、その情報を元に DV-X $\alpha$ <sup>(5)</sup>で計算したものである。遷移金属のクラスターであるためスピンの多重度が様々存在するが、ここでは全てのスピンの向きがそろった状態を仮定している。DOSは各軌道(3d, 4a, 4p)での電子の存在確率を表し、結合軌道、反結合軌道においての関与の割合を示している。いずれのグラフも HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) を 0eVに示している。それぞれのグラフで実線が3d軌道、破

二乗誤差

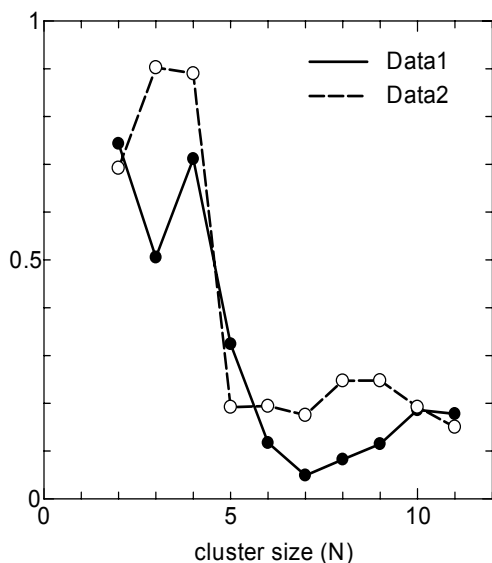


Fig. 2 A relative difference of cluster composition between experimental data and probability data.

線が 4s, 二点鎖線が 4p 軌道を表している。(a)の  $\text{Fe}_2\text{Co}_2^+$ では二つの鉄原子と二つのコバルト原子のそれぞれが同じ状態にあると計算されたが、(b)の  $\text{FeCo}_3^+$ では三つのコバルト原子のうち二つは同じ状態であるが一つは Mulliken Chargeの値が異なり、等しい状態ではないためコバルト原子に関しては二種類の値が存在している。

孤立原子状態では中性原子の場合 Fe (3d6, 4s2), Co (3d7, 4s2)となっているが、図3によるとクラスタリングすることで  $\text{Fe}_2\text{Co}_2^+$ では鉄の4s軌道、 $\text{FeCo}_3^+$ では鉄の3d軌道とコバルトの3d軌道が主に結合軌道を形成していることが分かる。さらに(b)  $\text{FeCo}_3^+$ ではコバルト3dの結合軌道の準位が大きく下がっておりより安定な構造をとっていることが予想される。また(a)ではコバルト原子が結合軌道にほとんど関与していないことが分かる。

5量体以上の計算結果がないため確定的なことは言えないが4量体以下では図3に示すようにCo原子を多く取った場合において結合軌道が下がり、より安定なエネルギー状態をとる。そのためクラスター形成の際ランダムに形成されるのではなく選択的にコバルト原子を含むかたちでクラスタリングすると考えられる。しかし5量体以上では構成原子が増えることによる自由度の増加、更には最安定構造と準安定構造のエネルギー差の減少によるエネルギー準位の離散化進み、原子種の影響が薄められていく。その結果選択的にコバルト原子を選ぶよりもランダムにクラスタリングする確率が高くなり、結果としてクラスターの構成原子の割合がほぼ存在する原子数の割合で決定されていくと考えられる。

最後に混合クラスターとアルコールの反応についてであるが、非常に反応速度が速く現在確認されているのは1量体及び2量体についてのみである。2量体においては各組み合わせ ( $\text{Fe}_2$ ,  $\text{FeCo}$ ,  $\text{Co}_2$ )で反応速度が異なることが予想され結果としては  $\text{Co}_2$ の結果しか得られていない。メタノールとの反応では Eiestad と Uggerud<sup>(6)</sup>の結果と一致するようなCo原子が一つ外れる反応が主であるとメタノール分子が吸着するという結果が得られている。

## 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) Corbett, J. D. et al., Chem. Rev., 85, 383 (1983).
- (4) Frisch, M. J., et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).
- (5) Adachi, Y. et al., J. Phys. Soc. Jpn., 45, 875.
- (6) Eiestad, A. M. L. & Uggerud, E., Chem. Phys. 262, 169 (2000).

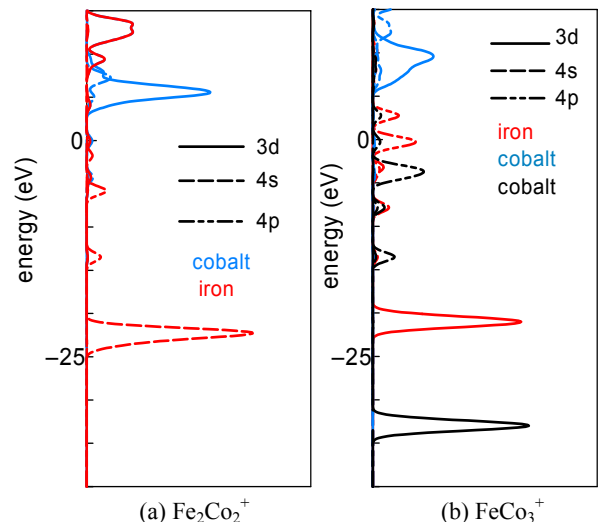


Fig. 3 DOS of  $\text{Fe}_2\text{Co}_2^+$  and  $\text{FeCo}_3^+$ .