

FT-ICR による遷移金属クラスターと炭化水素の化学反応

FT-ICR study of reaction of transition metal clusters with hydrocarbons

吉松 大介 (東大院学) *小泉 耕平 (東大院学)
須山 直紀 (東大院学) 伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Daisuke YOSHIMATSU, Kohei KOIZUMI, Naoki SUYAMA, Shigeo MARUYAMA
Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo Tokyo 113-8654

Chemical reaction of transition metal cluster ions (Co) with ethylene and ethanol was investigated by using the FT-ICR mass spectrometer. Metal clusters with 9-21 atoms were generated by a pulsed laser-vaporization supersonic-expansion cluster beam source directly connected to FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) mass spectrometer. Observed reactions are mainly simple chemisorptions and dehydrogenated chemisorptions of ethanol and ethylene. Another reaction is dehydration between two molecules of ethanol. Dehydrogenation from ethylene is strongly occurred and two or three molecules of ethylene can't adsorb without dehydration. This experiment also shows the size-dependent characteristics of reaction products of Co ($n=9-21$) with ethylene.

Key Words: FT-ICR, transition metal, cluster, catalyst, cobalt

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素材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。特に本研究室で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) を開発した⁽¹⁾。しかし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。

これまで本研究室では FT-ICR 質量分析装置により、遷移金属クラスター (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。また、コバルト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個脱離する脱水素反応を観測、その反応機構を提案した。また、エタノール2分子との反応においては脱水反応が示唆され⁽⁴⁾、Co クラスター上でのエーテル結合の可能性も含め検証する必要があった。なお、これまでにエタノール以外の SWNT 合成 CVD に使われているガスとの反応については調べられていない。

そこで本研究では SWNT 生成触媒で中心的な役割を果たすと考えられるコバルトに注目し、FT-ICR 質量分析装置を用いてコバルトクラスターとエチレン、アルコールとの反応を探った。

2. 実験装置および方法

Fig.1 に FT-ICR 質量分析装置を示す。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る。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 $mv^2/r = qvB$ の関係よりイオンサイクロトロン運動の周波数 $f = qB/2\pi m$ 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小電流を計測し、得られた波形をフーリエ変換する。クラスターイオンは、コバルト 100% の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, 20-30mJ/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

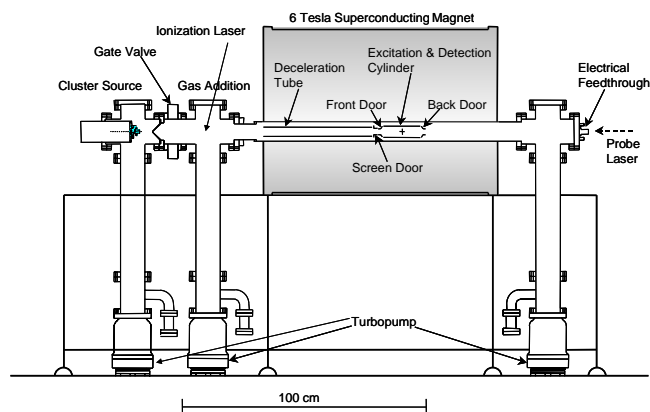


Fig.1 FT-ICR mass spectrometer directly connected with laser vaporization cluster beam source.

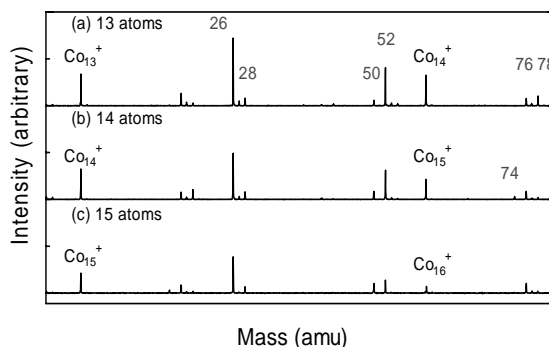


Fig.2 FT-ICR mass spectrum of cobalt clusters with ethylene.

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。その結果、質量範囲は ~10000amu, 0.1amu の精度で測定を可能とする。

3. 結果と考察

3.1 コバルトクラスターとエチレンの反応 コバルトとエチレンの反応性を調べるため ICR セル内に生成したクラスターが保持された状態で反応ガスバルブからエチレンを噴射し、1500 ~ 4000ms 間 1.0×10^{-8} torr のエチレンガス雰囲気中で混合後のクラスター質量を測定した。Fig.2 に本実験で得られた反応結果を示す。Fig.2 は 13-15 量体とエチレンを 4000 ms 混合した後に得られた質量スペクトルである。9-21 量体でこれと同様のスペクトルが得られた。なおコバルトクラスターは天然同位体が一つであるため、ピークの同定は 58.93amu の倍数であるか否かにより行う。9-21 量体においてコバルトのピークに対し 26amu の吸着を表すピークが観測された。エチレン分子の質量は 28amu であることから水素が 2 個脱離したことが分かった。この脱水素反応を示すピークは強く観測されたが、単純吸着を示すピークは弱いため、脱水素の反応速度が速いと考えられる。また、2 分子吸着する際の反応については水素が 4, 6 つ脱離する反応が観測され、3 分子吸着する際の反応については水素が 6-10 の偶数個脱離したことから、幾つかの反応のパスがあると考えられる。エチレン 1-3 分子の吸着に関して反応分岐率 $b = I_p / \sum I_p (I_p: \text{生成物スペクトル強度})$ を Fig.3 に示す。Fig.3(c) から 16 量体での 3 分子吸着率が最も高いと分かった。なお、コバルトとエタノールの反応で脱水素反応が強く見られるのも 16 量体である⁽³⁾。

3.2 コバルトクラスターとエタノールとの反応 遷移金属クラスターとエタノール 2 分子が反応する際、分子間で脱水反応をすとの報告⁽⁴⁾を検証するため、エタノールとの反応とジエチルエーテルとの反応を比較した。本実験では約 $1.0 \sim 2.0 \times 10^{-8}$ torr のガス雰囲気と混合後、得られたスペクトルを Fig.4 に示す。Fig.4(a)はコバルト 13 量体とエタノールとの反応スペクトルで Fig.4(b)はジエチルエーテルと反応させた時の結果である。Fig.4(b)のジエチルエーテル(74amu)との反応において 68amu のスペクトルが得られている事から水素が 6 つ脱離したことが分かった。一方 Fig.4(a)のエタノール(46amu)の 2 分子吸着を示すピークとして、脱水反応と脱水素反応を示す 68amu($46 \times 2 - 18 - 6$)のスペクトルが確認できた。この化学反応式は以下の通りとなる。

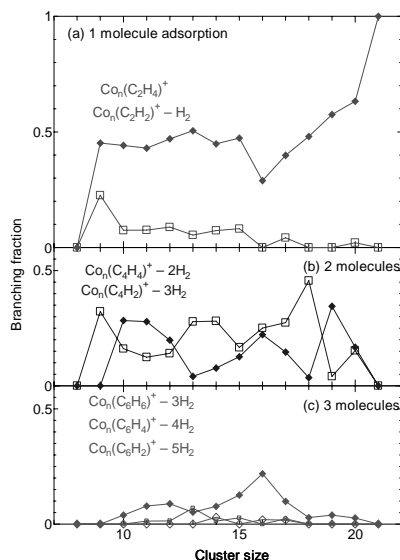
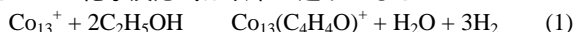


Fig.3 Branching fraction of $\text{Co}_n^+ + \text{C}_2\text{H}_4$.

また、Fig.4(a)から 70amu のピークが確認できた。エーテルとの反応からは見られないピークでありエーテル構造をとっていない可能性が考えられる。脱水反応は 12-16 量体において観測され、13 量体で最も強い。このサイズ(12-16)は、脱水素反応を起こすサイズとほぼ一致する。また、Fig.4(b)の 42amu のピークからエーテルが分解される反応も確認できた。

3.3 コバルトクラスターの反応性とクラスターサイズ コバルトとエチレン、エタノール、メタノール、水素⁽⁵⁾との反応性についてまとめた結果を Fig.5 に示す。横軸にクラスターサイズ、縦軸に反応レート $r = \sum I_p / (I_r + \sum I_p)$ (I_r : Co スペクトル強度)として評価した。Fig.5 は相対比較であることに注意したい。エチレンは 10-20 量体において反応性に大きな差は表れなかったが、Fig.3 にあるように反応の進行度には違いがあった。3 分子吸着は主に 13-17 量体で見えた。一方エタノールとメタノールの反応性は相似的な変化をしておりコバルトとアルコールの反応特性の量体による傾向がわかった。

4. 結論

Co クラスターとエチレンの反応では脱水素反応速度が大きいことがわかった。また、反応生成物がサイズ依存することを確認した。また、 Co クラスターとエタノールの反応において脱水反応を確認した。アルコールの脱水反応と脱水素反応は、ほぼ同じ量体で起こることがわかった。但し、クラスター上でエーテル結合が生じているか否かについては、今後検討すべき課題である。

参考文献

- (1) Maruyama, S. et al., Chem. Phys. Lett., 360(2002), 229.
- (2) 井上修平, 丸山茂夫, 機論 (B), 71-707(2005), 1909.
- (3) 井上修平, 丸山茂夫, 機論 (B), 71-707(2005), 1915.
- (4) 吉永聰志, 他 3 名, 第 42 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2005), 251.
- (5) Conceicao, J., et al. J. Phys. Rev. B, 51-7(1995), 4668.

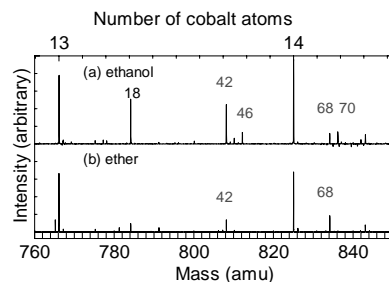


Fig.4 Comparison of reactions of Co_{13}^+ with (a) ethanol and (b) ether.

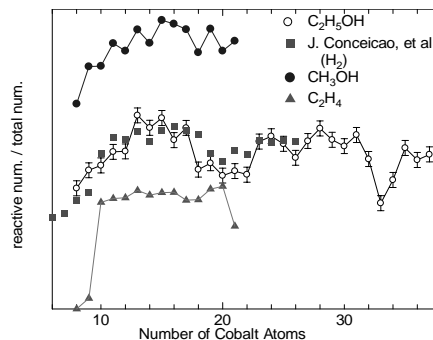


Fig.5 Comparison of reaction rates by cluster sizes.