

コバルトクラスターとエタノールの反応*

井上 修平^{*1}, 丸山 茂夫^{*2}

Chemical Reaction of Cobalt Clusters with Ethanol by Using FT-ICR Mass Spectrometer

Shuhei Inoue^{*3} and Shigeo Maruyama^{*4}

^{*3} Dept. of Mech. Sys. Eng., Hiroshima Univ., 1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima, 739-8527, Japan

^{*4} Dept. of Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

Chemical reaction of cobalt clusters with ethanol ($^1\text{CH}_3^2\text{CH}_2\text{OH}$) has been investigated by using FT-ICR mass spectrometer. Dominant reaction is ethanol chemisorptions but about some size clusters (Co_n^+ : $12 \leq n \leq 19$) complex reactions (involving dehydrogenated chemisorptions) have been observed. By doing isotope experiment (ethanol, ethanol-*d*, ethanol-*d3*, ethanol-*d6*), dissociated two H atoms are specified. This reaction mechanism consists of two steps. At the first step, H atoms are dissociated from methyl ($^1\text{CH}_3$) and hydroxyl (OH). At the second step, two H atoms are dissociated from methylene ($^1\text{CH}_2$, $^2\text{CH}_2$). On these size clusters hydrogen – deuterium exchange has been observed. This H/D exchange takes place on hydroxyl in case of simple chemisorptions of ethanol, and on methyl in case of dehydrogenated chemisorptions.

Keyword: FT-ICR, Chemical Reaction, Cobalt, Cluster, Ethanol, Mass-Spectroscopy

1. はじめに

1991年に発見されたカーボンナノチューブ⁽¹⁾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⁽²⁾(SWNT: single-walled carbon nanotube)と、複数のチューブが入れ子状になった多層ナノチューブ⁽¹⁾(MWNT: multi-walled carbon nanotube)の2種類に分類される。直径は単層ナノチューブで0.7~2 nm程度、多層ナノチューブの場合4~100 nm程度で、長さは数 μm に及ぶ。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⁽³⁾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^(4,5)、平面型ディスプレイなどのための電界放出電子源^(6,7)、走査型プローブ顕微鏡の探針^(8,9)、熱伝導素子⁽¹⁰⁻¹²⁾、高強度材料⁽¹³⁾、導電性複合材料や水素吸蔵材^(14,15)として利用するための応用研究も活発に行われている^(16,17)。

しかしながら、工業的に利用するためには、高純度のナノチューブを大量に生成するとともに、構造によってナノチューブの物性が異なってくるため、ネットワーク構造や直径、長さ等を制御して生成を可能とすることが重要な課題となっている。この課題を克服するためには、カーボンナノチューブの生成機構の解明が極めて重要である。

SWNTを生成する方法としてアーク放電法⁽¹⁸⁻²⁰⁾やレーザーオープン法^(19,21)と呼ばれる方法では、黒鉛にごくわずかの触媒金属(Fe, Co, Ni, Rh, Pd)を単体もしくは数種混合したものから生成することができる。しかし最近ではコスト面や大量生産の可能性から触媒CVD(CCVD)法⁽²²⁻²⁵⁾やHiPco法⁽²⁶⁾などによる化学合成法に注目が集まっている。また最近著者の一人である丸山らによってエタノールを用いたACCVD法⁽²⁷⁾が発見された。これは従来のCVDでは欠点であった、ナノチューブの質的な面を改善しており、また600°Cという従来に比べ非常に低い温度で生成することのできる画期的な方法である。この方法では触媒金属として超微粒子状態で担持されたコバルトが使われており、生成機構を理解する上でコバルトクラスターとエタノールの素反応をみることは非常に重要なことであるといえる。

*原稿受付

^{*1} 正員, 広島大学大学院工学研究科 (〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1) .

^{*2} 正員, 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 文京区本郷7-3-1) .

e-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

また、コバルトは代表的な遷移金属であり古くから触媒として利用されているためコバルトクラスターの反応実験はいくつか報告されている^(28, 29)。しかしクラスターは生成自体が困難であること、サイズが大きくなると質量の分解解像度が悪くなり反応過程を観察することが難しくなることから従来の報告はほとんどが 10 量体以下の小さなクラスターに限られている。クラスターはサイズにより特性を大きく変化させることが知られており、また実際の触媒サイズに近いところの挙動をみることはナノチューブ生成だけに関わらず

そこで本研究では高分解能をもつ FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) 質量分析装置^(30, 31)を用い、過去に報告例のないコバルトクラスターとエタノールの反応実験を行い、初期段階での反応機構とサイズによる反応性を調べた。

2. 実験装置及び方法

Fig. 1 に示す FT-ICR 質量分析は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である。装置の詳細は既報^(30, 31)に述べているため概略のみ述べる。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たうえで、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。この質量分析装置は従来から良く用いられている二段加速⁽³²⁾やリフレクトロンを用いた飛行時間型質量分析装置⁽³³⁾よりはるかに高い分解能であるのに加え、クラスターイオンを数分のオーダーでトラップ出来ることが大きな特徴となっている。このため反応実験においては、反応ガスとの衝突回数を多く取ることができ、より複雑な反応過程まで追跡することが可能となっている。

3. 結果及び考察

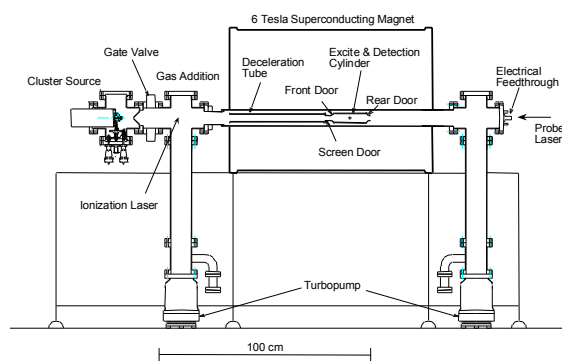


Fig.1 FT-ICR apparatus with direct injection cluster beam source.

3.1 正イオンクラスターの反応

Fig. 2 にコバルトクラスターとエタノールの反応実験の結果を示す。下側の横軸に原子質量単位、上側横軸にコバルト原子数で表している。Fig. 2(a) は FT-ICR により生成されたクラスター、(b), (c), (d) と反応時間を変化させ時間経過を追っている。反応ガスの濃度は非常に低く 1×10^{-8} Torr 前後に制御している。Co₈⁺以下及び Co₁₈⁺以上のサイズではコバルトクラスターのスペクトルの直前に大きなピークが一つたっていることが観察される。この信号は直前にあるコバルトクラスターから 46amu の位置にありエタノールの質量と一致することからもエタノール分子が一つ吸着したと思われる。Co₉⁺から Co₁₇⁺のサイズでは様々な位置にピークが現れているが、そのうちの 하나가直前のコバルトクラスターから 42amu の位置に必ず現れていることが確認できた。42amu の質量に当たるものを考えてみたとき、クラスターに様々な原子が反応し偶然 42amu になることも考えられなくはないが、エタノールより 4amu だけ小さいことからエタノールから何か脱離したと考えるのが適当であると思われる。次に何が脱離したかであるが、この実験で存在しうる原子は、Co (58.93amu), C (12.00amu), O (16.00amu), H (1.007amu) 及びごくわずかなその天然同位体しか存在しないことを考慮

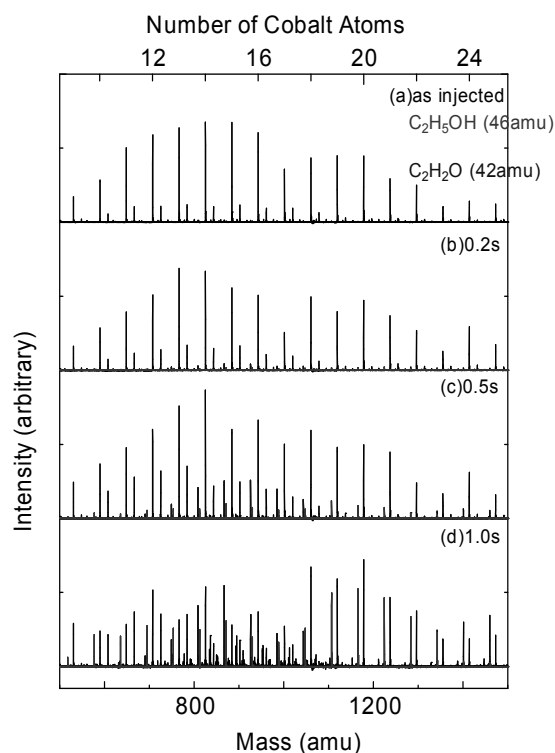


Fig. 2 Chemical reaction of cobalt clusters with ethanol.

すると、4amu 以下のものは水素しか存在しない。このような理由から、水素原子が4つはずれる脱水素反応であると決定した。実際にこのような脱水素反応は 12 量体以下のコバルトクラスターとメタノールとの反応実験⁽²⁹⁾で観察されており妥当な理解であると考える。

Fig.3 は Co クラスター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、Co₁₄ と Co₁₅ 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。Fig.3 (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。Fig.3 (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。Fig.3 (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、クラスター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、脱離する水素原子の位置により 42amu もしくは 43amu の質量になる。Fig.3 (b) では

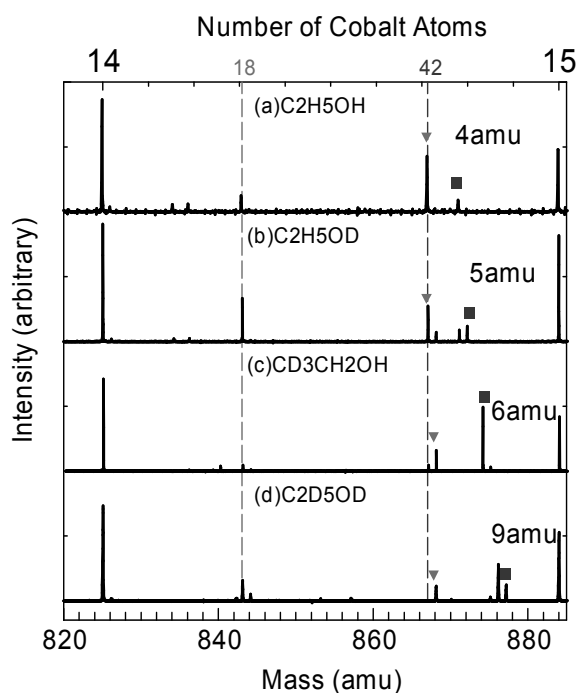


Fig. 3 Isotope experiment of cobalt clusters.

- simple chemisorptions
- ▼ dehydrogenation

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が支配的である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。

Fig.3 (c) を見ると 49amu の位置に強いピークが見られクラスター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 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ー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きており、この結合が最も切れやすいと考えられる。

Fig.3 (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

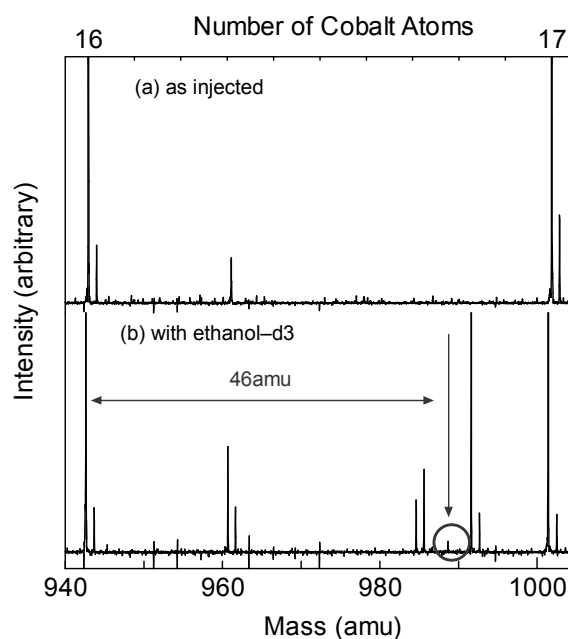


Fig. 4 First step of chemical reaction of cobalt clusters with ethanol-d3.

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。実際に H/D の置換反応が大きく現れているスペクトルでは、水との吸着の信号も強く現れており、このことよりセル内部に混入した水分が原因であると考えることができる。

Fig. 4 は ethanol-*d*3 との反応により生じたスペクトルを Co₁₆–Co₁₇ 間で拡大したものであるが、反応前 [Fig. 4(a)] に比べてわずかではあるが反応後 [Fig. 4(b)] には、Co₁₆ から 46amu 離れた位置にスペクトルが現れている。スペクトル強度が非常に低いため一見ノイズのようでもあるが、理論値通りの位置に現れていること、またノイズは上下に現れるのが通常であることを考慮すると信号であると思われる。Ethanol-*d*3 の質量数は 49amu であり、これより水素分子が H-D(3amu) の形で抜けていることが分かる。

以上の反応をまとめると Fig.5 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 が金属クラスターと結合する。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ーと 2 重結合する。

3.2 負イオンクラスターの反応

FT-ICR により生成されるクラスターは中性、正、負のクラスターが存在し、ICR 内の極板、電極などの極性を変えるだけで正、負を選択できるようになっている。一般的に電荷は飛び出しやすいため特に電子を余分に持つ負イオンは生成されにくいものとされている。Fig. 6 にコバルトの負イオンクラスターとその反応の結果を示す。Fig. 6(a) は生成されたクラスター、(b)–(d) は反応時間を変化させたものである。(c) では徐々にコバルトクラスターの信号の左側に反応物が現れてくる様子が観察される。(d) の赤枠で囲まれたところではエタノールが吸着している様子が明らかに見ることができる。Fig. 7 に Co₂₀ から Co₂₁ の間を拡大した図を示す。Fig.7(a) は ethanol (CH₃CH₂OH)、(b) は ethanol-*d* (CH₃CH₂OD)、(c) は ethanol-*d*3 (CD₃CH₂OH) とそれぞれ反応させた結果である。この図より分かるとおり、負イオンとの反

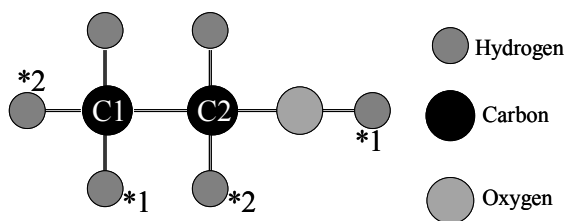


Fig. 5 Dehydrogenation Reaction.

応は正イオンの時と様子が異なる反応を示している。第一に正イオンよりも非常に反応性が低く、正イオンに対し反応ガスの濃度を 10 倍にしているが正イオンに比べるとごくわずかしら反応していない。

次に反応の様子であるが、正イオンでは 4 つの水素原子が外れる脱水素反応もしくは単純吸着であり、脱水素の領域では二つ目のエタノールと脱水結合などによる反応が見られたが、負イオンでは Fig.

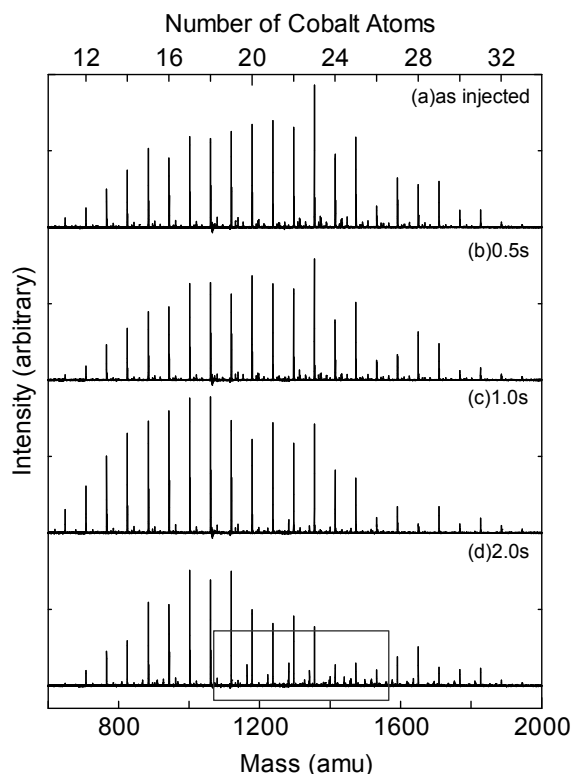


Fig. 6 Chemical reaction of negative cobalt clusters with ethanol.

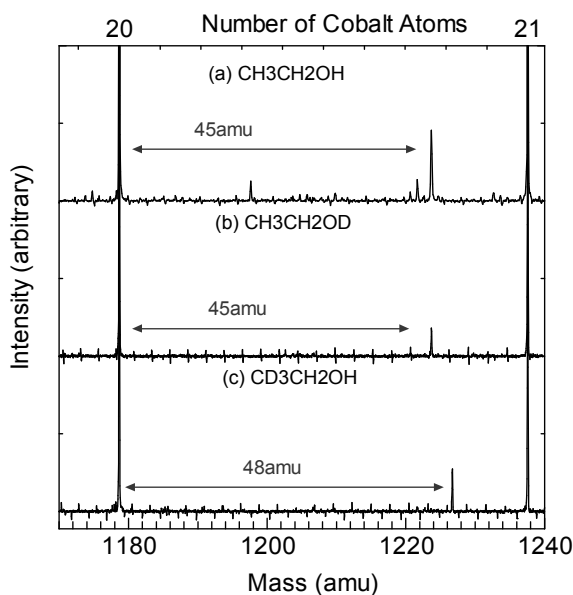


Fig. 7 Chemical reaction of Co₂₀- with ethanol.

5.14(a)に示すようにコバルトクラスターから 45amu の位置に信号が出ており, ethanol (46amu)であることを考慮すると, 水素原子が一つだけ外れていることになる. Fig. 5.14(b)をみると, ここでも反応物がコバルトから 45amu の位置に出ておりこれは ethanol-*d*の重水素が外れていることを意味する. Fig. 5.14(c)では 48amu の位置に出ているが ethanol-*d3* は最初の炭素原子と結合する水素が全て重水素であるためこれが全て残ると 3amu だけ質量が重くなり, 前二つの結果を裏付ける結果となっている. 正イオンの場合と比較したとき, 反応機構は異なるものの, アルコールの持つ水酸基が最も解離しやすいという事実は一致している.

3.3 正イオンクラスターの二次反応

Fig.8 に示す図は二次反応が見られたコバルトクラスターとエタノールの反応結果である. Fig.8(a)は Co_{13} と Co_{14} の拡大図, Fig.8(b)は Co_{14} と Co_{15} の拡大図そして Fig.8(c)は Co_{15} と Co_{16} の拡大図である. 図中の数字はそれぞれ左のコバルトクラスターからのおおよその距離を amu で示したものである. 42 及び 46 は先ほど説明したとおりエタノールの吸着と脱水素吸着であり, 18 はクラスターに水が吸着した信号である. Fig.9(a)は Fig.8(c)の一部を拡大したものである. Fig.9(b)は Co_{15} に原子が吸着したと仮定した時のスペクトルを示し, Fig.9(c)は Co_{14} に二つのエタノールが反応したと仮定したときのスペクトルである. Fig.10 は Fig.9 をさらに拡大したものを示すが, Fig.10(b)のスペクトルに位置がわずかに実験値よりずれていることが分かる. 本実験で用いた FT-ICR は非常に高解像度であり, この辺りの質量に関しては, およそ 0.1amu 以下の解像度を示す. これより 9, 11 は直前のコバルトクラスターに何らかの原子が吸着したのではなく, 一つ後ろのサイズの

クラスターにエタノールが二つ反応する二次反応であることが分かる.

このような二次反応は実験を通して毎回観察されるものではなかったが, その理由として二つ考えられる. 一つは気相中のごく低濃度の実験であり, また二次反応の活性化エネルギーが高いため非常に起こりにくい反応であること. 二つ目として, バルクではエタノールからジエチルエーテルを生成する場合 140°C 前後の熱が必要であるが, ちょうどその熱エネルギーに相当するものをクラスターから受け取ったとき, セル内部にジエチルエーテルが生成され, それがクラスターと反応するということが考えられる. つまり前者はエタノールが順番にクラスターに反応し, 後者はエタノール同士が反応した後, クラスターと反応することになる.

セル内部に存在するクラスターとエタノールの濃度を考慮するとエタノールの濃度が十分大きく後者である可能性が高いと考えられる. また, この反応が起こりにくい理由として, ジエチルエーテルになるためのエネルギーが非常に狭い範囲に限られるた

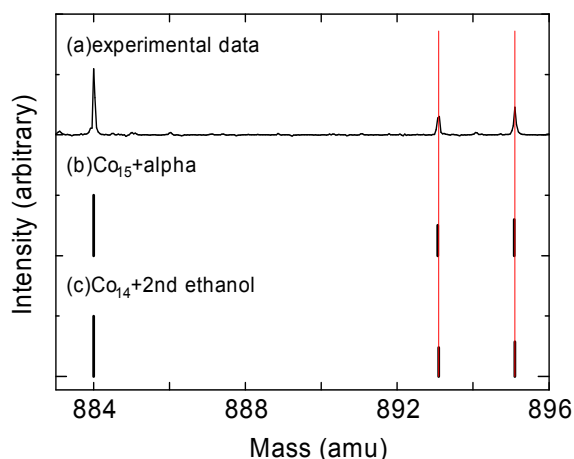


Fig. 9 Comparison of reaction mechanisms in sub-atomic resolution.

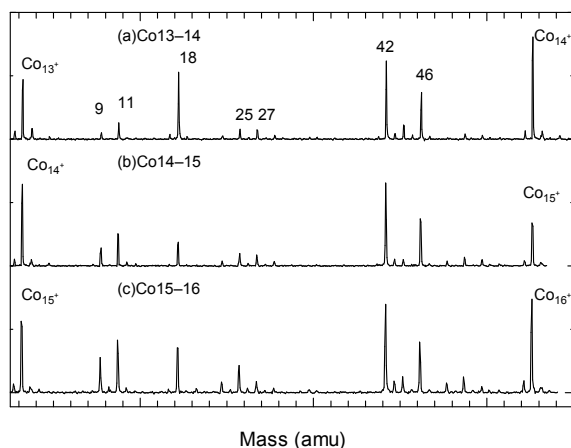


Fig. 8 The same reaction pattern.

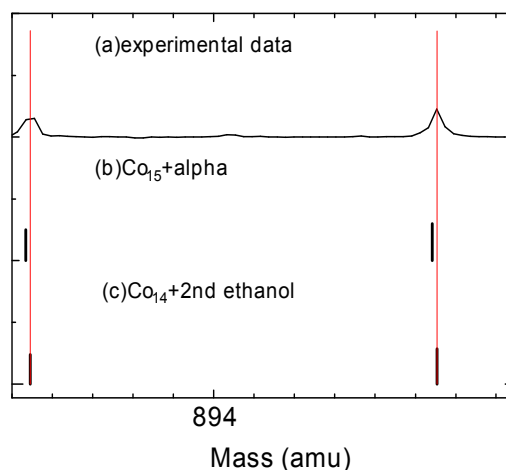


Fig. 10 Expansion view of fig. 9.

めであると考えられる．実際にバルクでは 130°C-140°C の熱が必要であるが，160°C を超えてしまうとエチレンが生成されることが分かっている．

以上のことより，おそらく二次反応が起きるのは，ちょうど良いエネルギーをクラスターから受け取った場合に限り，ジエチルエーテルが生成されその後水素を外シクラスターと結合することになる．

4. 結 論

コバルトクラスター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．また，二次反応が起こりうる条件について理論的に考察を加え明らかにした．

謝 辞

本研究の遂行に当たり，文部科学省科学研究費基盤研究 12450082 を受けた．

文 献

- (1) Iijima, S., *Nature*, **354** (1991), 56-58.
- (2) Iijima, S. & Ichihashi, T., *Nature*, **363** (1993), 603-605.
- (3) Saito, R., ほか 2 名, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- (4) Tans, S. J., ほか 6 名, *Nature*, **386** (1997), 474-477.
- (5) Bockrath, M., ほか 6 名, *Science*, **275** (1997), 1922-1925.
- (6) de Heer, W. A., ほか 2 名, *Science*, **270** (1995), 1179-1180.
- (7) Saito, Y., ほか 2 名, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998), 346-348.
- (8) Dai, H. J., ほか 4 名, *Nature*, **384** (1996), 147-150.
- (9) Nishijima, H., ほか 6 名, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999), 4061-4063.
- (10) Berber, S., ほか 2 名, *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000), 4613-4616.
- (11) Kim, P., ほか 3 名, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (2001), 215502-1-215502-4.
- (12) Maruyama, S., *Micro. Thermophys. Eng.*, (2002), submitted.
- (13) Yokobson, B. I., ほか 3 名, *Comp. Mat. Sci.*, **8** (1997), 341-348.
- (14) Dillon, A. C., ほか 5 名, *Nature*, **386** (1997), 377-379.
- (15) 丸山茂夫, 応用物理, **71-3**, (2002), 323-326.
- (16) 田中一義 (編), *カーボンナノチューブ-ナノデバイスへの挑戦*, 化学同人 (2001).
- (17) Osawa, E. (Ed.), *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002).
- (18) Krätschmer, W., ほか 3 名, *Nature*, **347** (1990), 354-358.
- (19) Hauffler, R. E., ほか 7 名, *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.*, **206** (1991), 627-638.
- (20) Journet, C., ほか 8 名, *Nature*, **388** (1997), 756-758.
- (21) Thess, A., ほか 14 名, *Science*, **273** (1996), 483-487.
- (22) Dai, H., ほか 5 名, *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996), 471-475.
- (23) Colomer, J.-F., ほか 5 名, *Chem. Phys. Lett.*, **345** (2001), 11-17.
- (24) Tang, S., ほか 7 名, *Chem. Phys. Lett.*, **350** (2001), 19-26.
- (25) Maruyama, S., ほか 4 名, *Chem. Phys. Lett.*, (2002) in press.
- (26) Nikolaev, P., ほか 6 名, *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999), 91-97.
- (27) Maruyama, S., ほか 4 名, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, (2002), 229-234.
- (28) Conceicao, J., ほか 5 名, *Phys. Rev. B*, **51-7**, (1995), 4668-4671.
- (29) Øiestad, Å. M. L. and Uggerud, E., *Chem. Phys.*, **262**, (2000), 169-177.
- (30) Maruyama, S., ほか 2 名, *Rev. Sci. Instrum.*, **61-12** (1990), 3686-3693.
- (31) 丸山茂夫, ほか 2 名, *機論 (B 編)*, **65-639** (1999), 253-260.
- (32) Wiley, W. C. & McLaren, I. H., *Rev. Sci. Instrum.*, **26** (1955), 1150-1157.
- (33) Mamyurin, B. A., ほか 3 名, *Sov. Phys. JETP*, **37** (1973) 45-48.