

遷移金属クラスター (鉄, コバルト, ニッケル) とエタノールの反応とその傾向*

井上 修平^{*1}, 丸山 茂夫^{*2}

Chemical Reactivity and Tendency of Fe, Co and Ni 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, 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 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. The reaction of iron clusters show simple chemisorptions and the reaction of nickel clusters show dehydrogenated chemisorptions. However cobalt clusters show both reaction patterns. Thus the reaction patterns change according as periodic table. And the cluster sizes which show the maximum reaction rate also shifted according as periodic table.

Keyword: 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⁽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(SWNT: single-walled carbon nanotube)⁽²⁾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(MWNT: multi-walled carbon nanotube)⁽¹⁾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⁽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⁽⁹⁾やガス吸蔵材^(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。

一方、SWNTsの大量生成に関してはCVD法⁽¹⁶⁻¹⁹⁾やHiPco法⁽²⁰⁾による生成に期待が持たれており、我々のグループにおいてもアルコールを炭素供給源とした新合成法ACCVD法⁽²¹⁾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⁽²²⁾、コバルト^(23,24)、ニッケル⁽²⁵⁻²⁷⁾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。また、鉄、コバルト、ニッケルは同じ3d軌道を持つ原子でありd軌道に存在する電子の数が異なるだけである。それ故非常に似た性質が予想され実際SWNTsの生成においてもこれらの金属が触媒として利

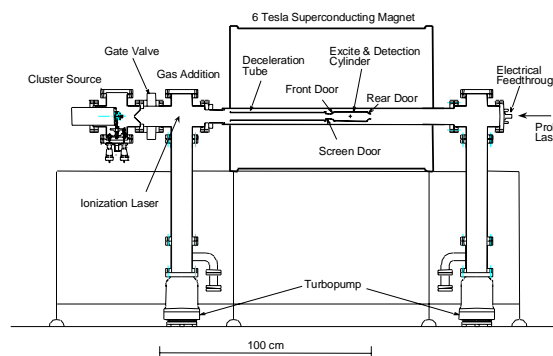


Fig 1 FT-ICR apparatus with direct injection cluster beam source.

*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.tu-tokyo.ac.jp

用されておりほぼ同様の効果を与えていると考えられる。しかし生成手法に応じて触媒効果に違いが現れており生成メカニズム, つまり CVD の初期反応において何らかの違いがあることが推測される。しかし世界的に見てもこれらのクラスターレベルの研究は単一種のクラスターの研究に留まっておりそれぞれを比較した研究がほとんど公表されていない。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。

記号

- I : クラスター信号強度
- I_0 : 反応前クラスター信号強度
- [C₂H₅OH] : エタノールガス濃度
- t : 反応時間
- k : 反応速度定数

2. 実験装置及び方法

Fig. 1 に FT-ICR 質量分析^(28,29)の概略図を示す。FT-ICR 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。装置の詳細については既報⁽²⁸⁾に述べているため概略のみ述べる。クラスタービームソース部で生成されたクラスターを電場をかけることにより ICR セル内にトラップする。質量スペクトルを得るためには, トラップされたクラスターイオン群に適当な変動電場を加え, サイクロトロン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ヤリフレクトロンを用いた飛行時間型質量分析装置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

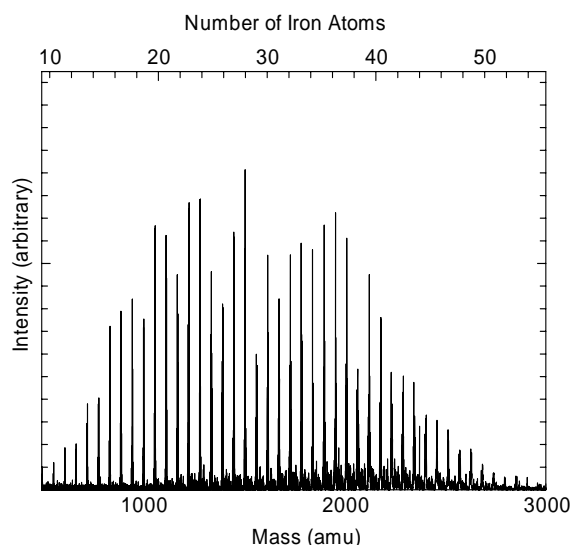


Fig 2 FT-ICR mass spectrum of Iron positive clusters.

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・考察

3.1. 鉄クラスター

Fig.2 に鉄クラスターの質量スペクトルを示す。横軸上部に鉄原子の数, 下部に原子質量単位でクラスターの質量を示している。このスペクトルでは鉄の 30 量体辺りにピークがくるようにトラップ条件を整えているため特に 30 量体付近が生成しやすい訳ではない。しかしこのように大きなクラスターを生成することは序論でも述べたように非常に困難である。鉄クラスターの大きなピークの間にはガスライン上に混入した水分と結合してしまい Fe_n(H₂O)⁺となってしまったクラスターが現れている。また, 鉄原子には Table1 に示すような天然同位体が存在するためあるサイズのクラスターのスペクトルは Fig.3 に示すような複数のピークから形成される形となり, そのため幅を持ったスペクトルとして観察される。

Fig.3(a)は天然同位体の存在比に基づき Fe₂₂ の同位体分布を計算したもので, Fig.3(b)は Fig.2 の Fe₂₂(1230amu) 付近を拡大したものである。これらのスペクトルの同位体分布を比較すると, 実験値が理論値に対して極めて良い一致を示しており, 実験の正確性が表れているといえる。

Fig.4 にエタノールとの反応実験の結果を示す。Fig.4(a)は FT-ICR により生成されたクラスターのスペクトル, Fig.4(b)は(a)の状態にあるクラスターに対してエタノール(室温, 1×10⁻⁸Torr)を 2 秒間反応させた後のスペクトルである。純粋な鉄クラスターの直前にほぼ重なる形で現れているのが反応物である。Fig.5 に Fig.4(b)の一部の拡大図を示す。この図では便宜上通常のエタノール

Table1 Natural existence of iron atom.

	質量	存在比(%)
Fe(54)	53.939612	5.9
Fe(56)	55.934939	91.72
Fe(57)	56.935396	2.1
Fe(58)	57.933277	0.28

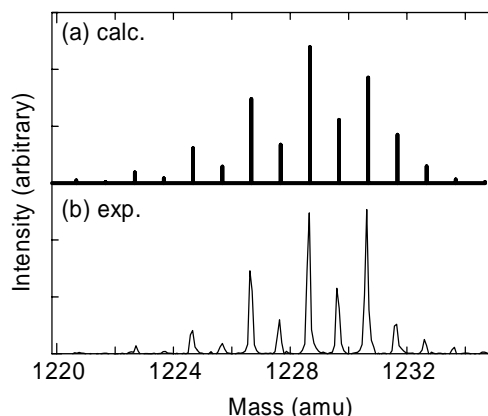


Fig 3 Isotope distribution of Fe₂₂⁺.

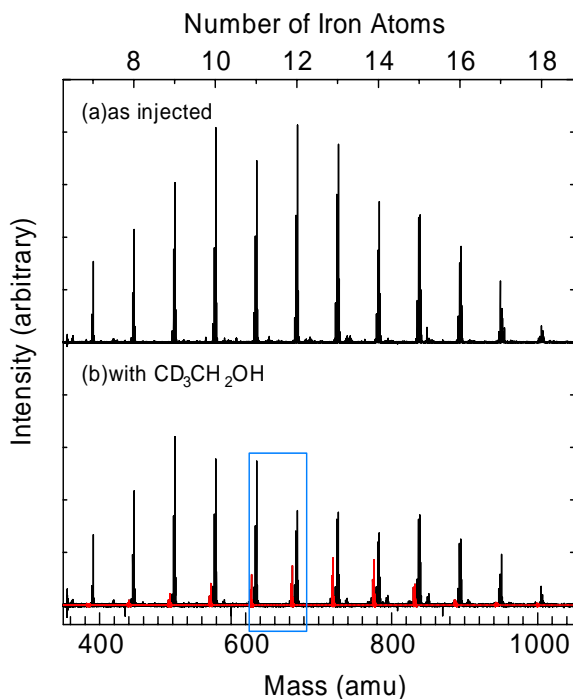


Fig 4 Chemical reaction of Fe clusters with ethanol ($\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

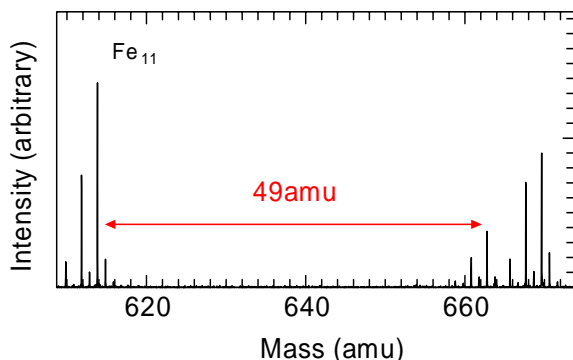


Fig 5 Expansion view of Fig.4(b).

ではなく水素原子の一部を重水素で置換した Ethanol-d3($\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$)を使用しているため,エタノールの質量は 49amu となる.過去の研究例や我々の研究からも同位体による反応速度定数や反応機構の影響は生じない.反応後のスペクトルをよく観察すると同位体の分布の形状から鉄クラスターから 49amu の位置に反応物が現れていることが分かる.これはサイズによらず同様の結果を示しており,鉄クラスターとエタノールの反応ではエタノール分子がクラスターに吸着したのち原子をクラスターから解離させることなく留めているということが明らかになった.

3.2. コバルトクラスター

コバルトクラスターとエタノールの反応についての詳細は別報⁽³⁰⁾に詳しく述べている. Fig.6 に示す図はコバルトクラスターとエタノール(室温, 1×10^{-8} Torr)の反応経過を示したものである.コバルト原子には安定同位体が存在しないため,各サイズのピークが非常に鋭いもの

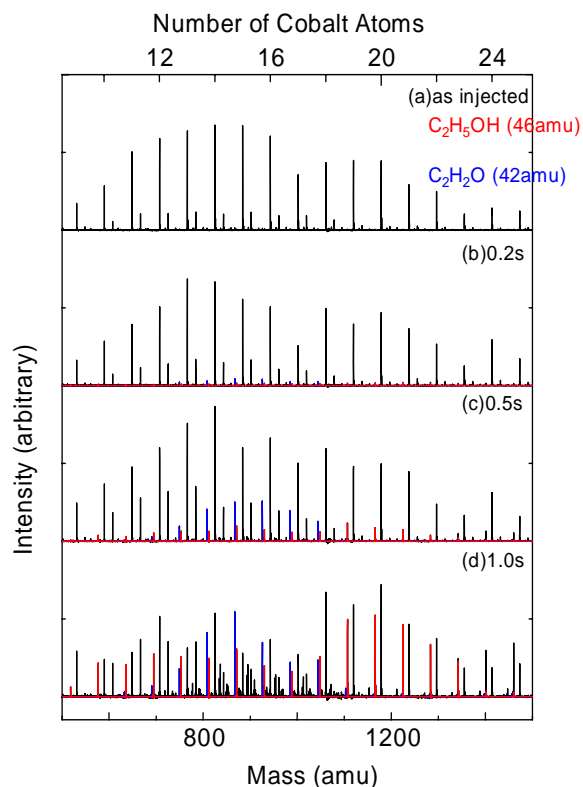


Fig 6 Chemical reaction of cobalt clusters with ethanol.

となっている. Fig.6(a)は生成されたコバルトクラスターの質量スペクトルであり Fig.6(b-d)がそれぞれ反応時間を変化させ経過を追ったものである.0.5 秒経過した辺りからコバルトの 12 量体から 18 量体付近で顕著に反応物が表れ始めている.反応物の質量をみると 12 量体以下及び 18 量体以上のサイズにおいては,クラスターに反応ガスであるエタノールの分子量が吸着したものしか現れなかったのに対して,13-17 量体においてはエタノールの分子量 46 より 4 小さい 42amu の物質が吸着しているスペクトルも現れている.4amu の質量差となるには

1. 酸素原子と炭素原子が置換すること(3.995amu)
 2. 水素原子が 4 つ解離(脱離)すること(4.031amu)
- が考えられるが,FT-ICR の質量分解能により水素原子が脱離しているということが分かる.またそれ以外にも 13-17 量体では反応物が現れているが別報で詳しく述べているため省略する.しかしながらコバルトクラスターではサイズによってエタノールの分子量そのままの吸着と水素原子が 4 つ解離する解離吸着が起きることが明らかになった.

3.3. ニッケルクラスター

ニッケルには Table2 に示すように天然同位体が数多く存在するため各サイズのクラスターは存在比に依存した分布を持つことになる. Fig.7 に示す図はニッケルクラスターとエタノール(室温, 1×10^{-8} Torr)の反応の経過を同じく追ったものである.ここでも 0.5 秒経過した辺りから反応物がニッケルの強いピークの間に見られてい

る .Fig.8 に Ni_9 とその反応物の拡大図を示す .反応物の間に若干の信号が確認できるが ,これはガスライン中に存在する水分子が吸着しているものである .

ニッケルは単純な吸着反応がコバルトとの反応で現れたような水素原子の解離を伴うものであるかは ,天然同位体が多いため同定が若干困難であるが ,同位体の分布から判断すると Fig.8 に示すようにニッケルのピークから 42amu の位置に現れていることから水素原子の解離を伴うものであると考えられる .その他のサイズについても確認したところニッケルクラスターでの反応は全て水素原子の解離を伴うものであった .

Fig.9 は同じくニッケルクラスターとエタノール (ethanol-d3)の反応結果を Ni_{12} に関して拡大した図であるが ,反応物は Ni_{12} のピークから 43amu に位置に現れておりこれは重水素原子が一つだけクラスターサイドに残っていることになる .これは別報のコバルトクラスターとの反応実験において ,水素原子の解離を伴う結果と同じであることからおそらくこの反応においてクラスターから解離する水素原子の位置は Fig.10 に示す水

Table2 Natural existence of nickel atom.

	質量	存在比(%)
Ni(58)	57.935346	68.077
Ni(60)	59.930788	26.223
Ni(61)	60.931058	1.14
Ni(62)	61.928346	3.634
Ni(64)	63.927968	0.926

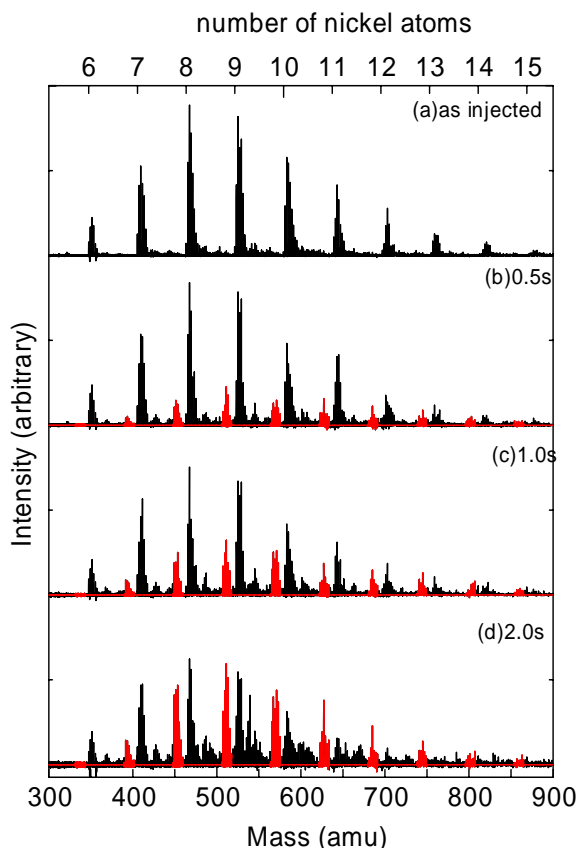


Fig 7 Chemical reaction of nickel clusters with ethanol.

素原子であると考えられる .

3.4. Fe, Co, Ni クラスターの比較

鉄 ,コバルト ,ニッケルクラスターとエタノールとの反応機構を整理すると

Fe:サイズによらず単純吸着

Co:サイズにより単純吸着と脱水素吸着

Ni:サイズによらず脱水素吸着

となる .尚いづれの場合もクラスター上でエタノールが分子状態での構造をほぼ保つかどうかは質量スペクトルから決定することは難しい .しかしながら Hanmura ら⁽²⁵⁾や Vann ら⁽²⁶⁾の実験からもクラスターのサイズ ,反応ガスは異なるものの分子状態での結合ではなく反応ガス側が結合を組み替えるとされており ,おそらく本研究の場合も分子間力のような弱い結合ではなくクラスターサイドの不飽和な結合手と化学結合していると考えられる .特に水素原子の解離を伴う場合においては分子の組み替えが起きることが考えられる .またこれらの金属はこの順に周期表で並んでおり ,原子番号の順に反応機構が移り変わっていることが分かる .

また ,Fig.11 に示す図は式(1)により求められる各クラ

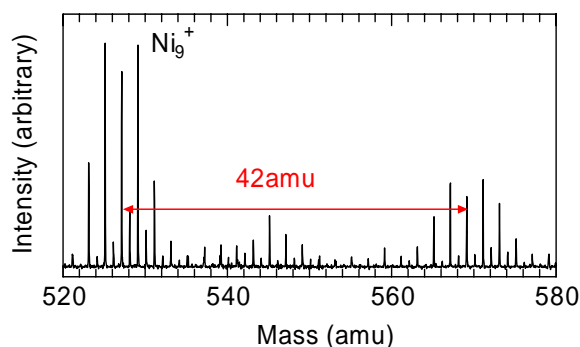


Fig 8 Expansion view of Fig.7(d).

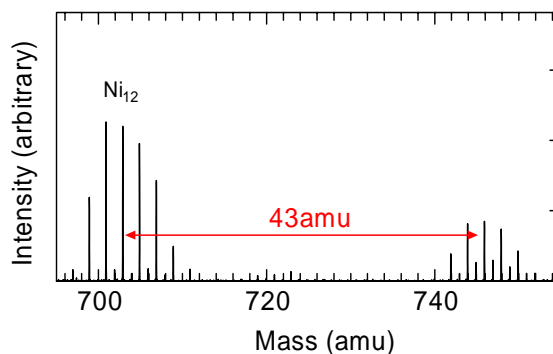
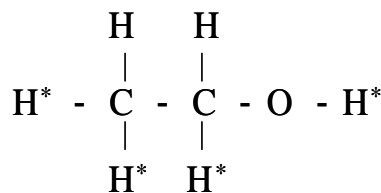


Fig 9 Chemical reaction of Ni12 with ethanol-d3.



H^* : dissociated hydrogen atoms

Fig 10 Ethanol reaction scheme.

スターとエタノールとの相対反応定数であるが、反応速度のピークの位置がここでも原子番号の順に右にシフトしており非常に興味深い結果となっている。

$$\ln(I/I_0) = -k[C_2H_5OH]t \quad (1)$$

アルカリ金属のクラスターに関しては、価電子全てを集め軌道に振り分けていくという super atom model⁽³¹⁾で説明できるマジックナンバーが質量スペクトルにおいて確認されている。反応性についてもジェリウムモデルで説明できると思われるが、遷移金属に関しては質量スペクトルにおいてさえマジックナンバー的なものが報告されておらず、現在のところ反応性、反応機構が原子番号順にシフトする理由を十分説明することはできないが、おそらく価電子の違いが影響していると考えられる。

4. 結論

鉄, コバルト, ニッケルクラスターとエタノールの反応を行い比較を行い以下の結論を得た。

クラスターとエタノールの反応は鉄の場合が単純吸着であり、ニッケルの場合が脱水素吸着反応、そして周期表においてその間に位置するコバルトでは両方の反応がサイズによって現れるというように原子番号に従い反応機構が推移していく様子が確認できた。

相対反応速度定数のピークを示すクラスターサイズがこれも原子番号の順に高質量側にシフトしていくことが分かった。

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., 7-1, (2002), 41-50.
 (13) Yokobson, B. I., ほか 3 名, Comp. Mat. Sci., 8 (1997),

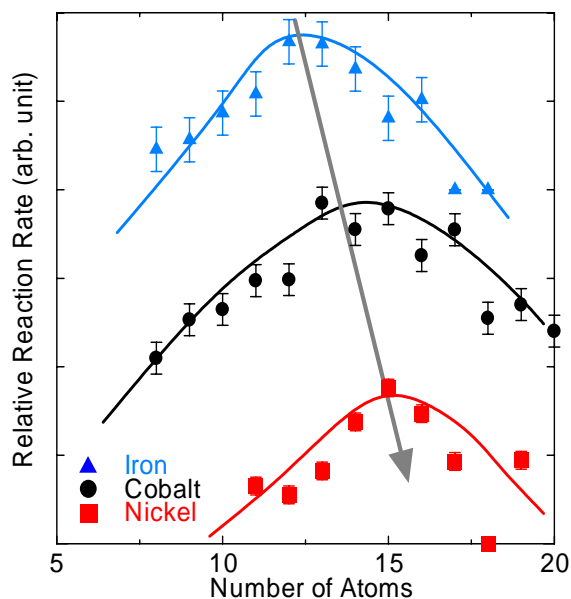


Fig 11 Comparison of relative rate constant.

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) Dai, H., ほか 5 名, Chem. Phys. Lett., 260 (1996), 471-475.
 (17) Colomer, J.-F., ほか 5 名, Chem. Phys. Lett., 345 (2001), 11-17.
 (18) Tang, S., ほか 7 名, Chem. Phys. Lett., 350 (2001), 19-26.
 (19) Maruyama, S., ほか 4 名, Chem. Phys. Lett., (2002) in press.
 (20) Nikolaev, P., ほか 6 名, Chem. Phys. Lett., 313 (1999), 91-97.
 (21) Maruyama, S., ほか 4 名, Chem. Phys. Lett., 360, (2002), 229-234.
 (22) Poisson, L., ほか 7 名, Int. J. Mass Spectro., 220, (2002), 111-126.
 (23) Conceicao, J., ほか 5 名, Phys. Rev. B, 51-7, (1995), 4668-4671.
 (24) Oiestad, A. M. L. and Uggerud, E., Chem. Phys., 262, (2000), 169-177.
 (25) Hanmura, T., ほか 2 名, J. Phys. Chem. A, 106, (2002), 4525-4528.
 (26) Vann, W. D., ほか 2 名, J. Phys. Chem. A, 103, (1999), 10846-10850.
 (27) Manfred, P. I. & Adian, S., Ber. Bun. Phys. Chem., 93, (1989), 1408-1412.
 (28) Maruyama, S., ほか 2 名, Rev. Sci. Instrum., 61-12 (1990), 3686-3693.
 (29) 丸山茂夫, ほか 2 名, 機論 (B 編), 65-639 (1999), 253-260.
 (30) 井上修平 & 丸山茂夫, 機論 (B 編), 投稿中.
 (31) 菅野 暁, 近藤 保, 茅 幸二 / 編, 新しいクラスターの科学, 講談社 (2002).