

4B06 機能性コンビケムによる水素解離吸着能を有する合金クラスターの探索

(東大院総合) ○宮島 謙, 福島 直弥, 真船 文隆

【序】

気相中でのレーザー蒸発によってさまざまな多元素クラスターを生成・分析することができる。多成分・多元素で構成される物質群の構成原理を探索するにあたり、クラスターの実験から多くの知見が得られるものと期待できる。しかしながら、これまで多元素クラスターの反応性を体系的に調べた研究例は数例しかない。今回は水素分子の解離吸着を起こす能力がある合金クラスターを探索した。総原子数 20 個程度までのクラスターを対象としているが、2 元素の場合であってもどの元素の組み合わせと組成がどのような反応性を示すか調べるのは実験的にも理論的にも容易なことではない。そこでコンビケムによるアプローチを用いて、さまざまなサイズ・組成のクラスターが含まれた混合物を水素ガスと反応させ、個々のクラスター組成について未反応のまま残る割合を質量分析法によって一度に分析する方法で評価を行った。同族元素の合金である場合と、そうでない場合において、水素との反応性の定性的な傾向を組成の観点から見渡して議論する。

【実験方法】

合金クラスターの生成は、高真空チャンバー中に設置したクラスター成長管中で行った。直径 5 mm の各試料棒に、2 台の Nd³⁺:YAG レーザーからレーザーパルス (532 nm, ~10 mJ/pulse) を集光して蒸発させ、混合蒸気をパルスバルブからのヘリウムガス (背圧 9 気圧) で冷却することでクラスターを生成した。水素との反応実験を行う際には、下流にある別のパルスバルブから水素ガスを導入した。クラスターを含んだヘリウムガスはクラスター成長管の出口から真空チャンバーへ放出された。チャンバーの真空度はガス導入時で $\sim 8 \times 10^{-4}$ Torr であった。クラスターはスキマーを通して差動排気された隣のチャンバーに入り、これをリフレクトロン型質量分析計で検出することで質量スペクトルを得た。質量分解能 $m/\Delta m$ は ~ 1000 であり、水素の吸着によるスペクトル変化は十分観測可能であった。

【結果および考察】

(i) 第 5 族元素 2 成分合金クラスター

同じ第 5 族の V, Nb, Ta の 3 元素について V-Nb, Nb-Ta, Ta-V の 2 成分合金クラスターを生成させた。図 1 に Nb と V クラスターの質量スペクトルを示した。(a) は水素との反応前、(b) は反応後のスペクトルである。水素との反応によってクラスターのピークの減少および水素が付着したクラスターのピークの出現が見られた。ここで $Nb_nV_mH_k$ を (n, m, k) で略記している。今回の実験条件では水素付着数 k が奇数個のクラスターは観測されなかった。図 1 において太字で表した $(4, 1)$ 等のクラスターは水素との反応によって大きく減少がみられたが、 $(1, 6)$ 等のクラスターは変化が小さかった。こうしたイオン量の変化率を反応前後のイオン強度から各組成について求め、マップとして図 2 に示した。水素との反応の程度が大きかった場合は赤、変化がない場合は白、逆に増え

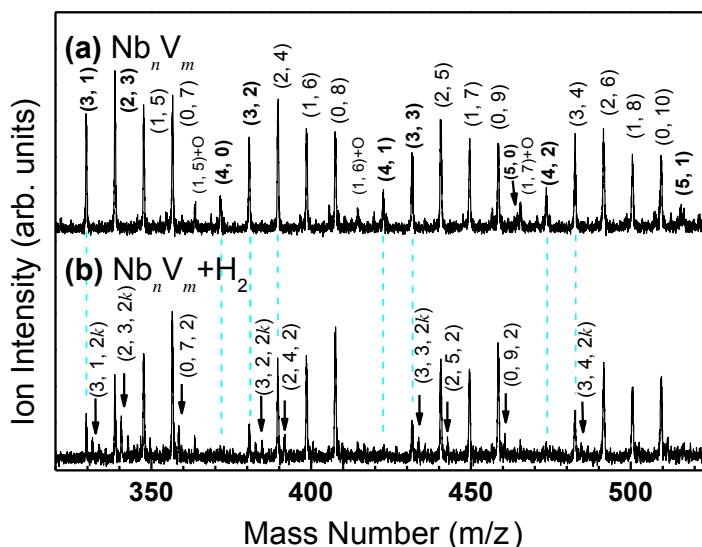


図 1 $Nb_nV_m^+$ クラスターの質量スペクトル (a) H_2 導入なし (b) H_2 導入あり. $Nb_nV_mH_k$ を (n, m, k) と略記

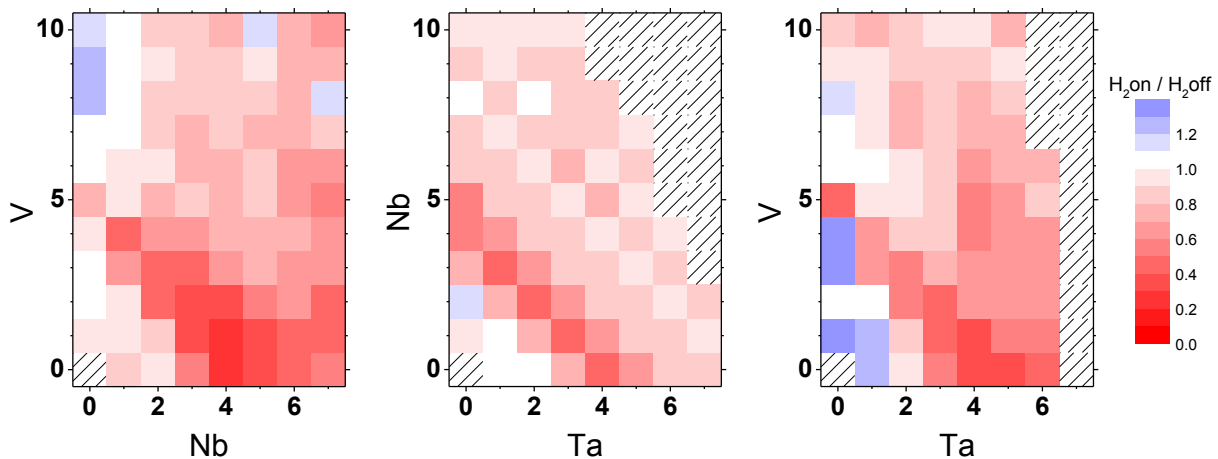


図2 V-Nb, Nb-Ta, Ta-V の各 2 成分合金クラスターの H_2 ガスとの反応による変化率マップ

た場合は青で示している. V, Nb の単一元素の正イオンの水素反応性については, Zakinらが報告した傾向と一致し, Nb_4^+ , Nb_5^+ および V_5^+ で水素反応性が高かった[1, 2].

同様に, Nb-Ta, Ta-V の 2 成分合金クラスターについてマップを作成したところ, 図2に示したようにいずれの組み合わせにおいても総原子数 $n+m = 4$ から 5 の場合に, 水素との反応性が高くなっていた. さらに Nb-Ta 合金クラスターでは総原子数 $n+m = 8$ で水素との反応性が低いことがわかった. この結果は V, Nb, Ta の金属結合半径が 131, 143, 143 pm, 電気陰性度が 1.63, 1.60, 1.50 であることを考慮に入れると, 原子同士が置換されてもクラスターの構造・電子構造に大きな変化がないことを示唆している.

(ii) 異なる族の 2 成分合金クラスター

異なる族の組み合わせとして, Co-Nb, Nb-Au 合金クラスターを生成させた. 図 3・4 に Co-Nb 合金クラスターの質量スペクトルと水素との反応により得た変化率マップを示す. 質量スペクトルから例えば(5, 0), (4, 1), (3, 2)の順で水素との反応による変化が小さくなっていることが分かる. また水素付着数 k が奇数個のクラスターは観測されなかった. Co_5 及び Co_{10} が含まれた部分では, Nb_3O と質量数が重なっていることを考慮する必要がある. 第 5 族元素同士の場合とは異なり, 合計原子数に沿った傾向は見られなかった. Nb が多く含まれたクラスターの反応性が高いことがわかった.

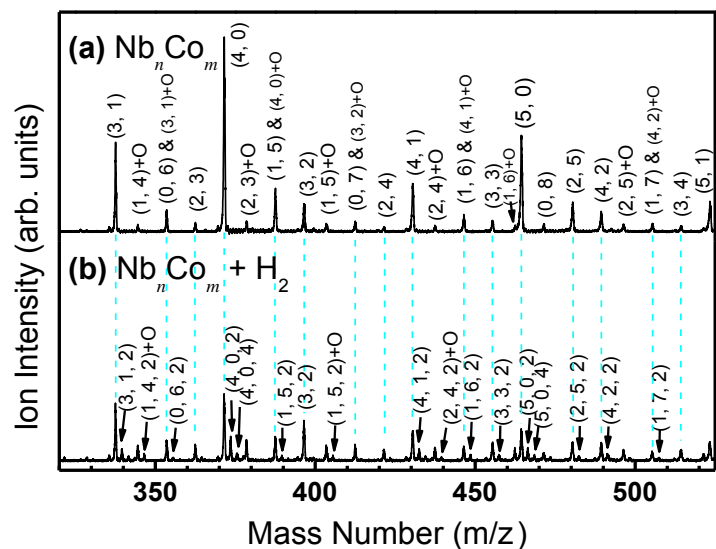


図3 $Nb_n Co_m^+$ クラスターの質量スペクトル (a) H_2 導入なし (b) H_2 導入あり. $Nb_n Co_m H_k$ を (n, m, k) と略記

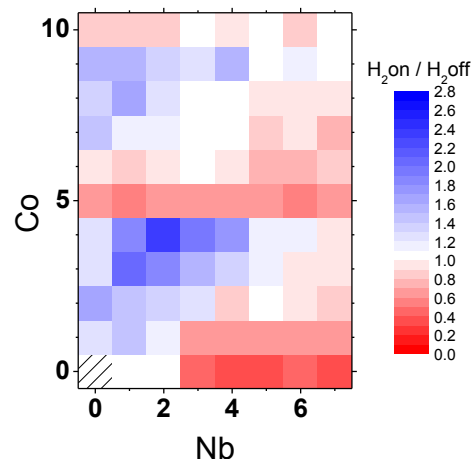


図4 Co-Nb 合金クラスターの H_2 ガスとの反応による変化率マップ

[1] M. R. Zakin, R. O. Brickman, D. M. Cox, A. Kaldor *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 3555.

[2] M. R. Zakin, D. M. Cox, R. O. Brickman, A. Kaldor *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6823.