

金属クラスター上における 二酸化炭素の水素化によるメタノール生成

((株)コンポン研¹, 豊田工大²) ○平林慎一¹, 市橋正彦²

【序】近年、二酸化炭素の排出量を削減する方法として、二酸化炭素を水素と反応させてメタノールに変換し、再利用することが期待されている[1]。この触媒反応に関する研究は銅を中心として広く行われているが、反応機構や活性サイトなどについての統一的理解はまだ得られていない。本研究では、サイズ選別した銅およびコバルトクラスター正イオン M_n^+ ($M = \text{Cu}, \text{Co}; n = 3-7$) と二酸化炭素と重水素の混合気体 CO_2/D_2 との衝突反応実験を行い、 CO_2 と D_2 の共吸着およびメタノールの生成について調べたので、その結果を報告する。

【実験】イオンスパッタリング法により金属クラスターを生成し、冷却室内で室温のヘリウム原子と多数回衝突させることによりクラスターの内部温度を熱平衡に達させた。四重極質量分析器を用いて特定のサイズのクラスターイオンだけを選別し、反応室中で CO_2/D_2 と多数回衝突条件下において 0.2 eV 以下の衝突エネルギーで反応させた。混合気体の全圧は 6 mTorr に固定し、分圧比を $\text{CO}_2:\text{D}_2 = 1:20\sim 20:1$ の間で設定した。反応により生成したイオンをもう一つの四重極質量分析器を用いて質量分析し、帰属した。

【結果と考察】

Cu_n^+ と CO_2/D_2 との反応

この反応では、 $\text{Cu}_n^+(\text{CO}_2)$ と $\text{Cu}_n^+(\text{D}_2)$ の生成に加えて、 $\text{Cu}_n^+(\text{CO}_2)(\text{D}_2)$ の生成も観測された。図 1 に分圧比 $\text{CO}_2:\text{D}_2 = 5:1$ における反応生成物の相対強度のサイズ依存性を示す。 $\text{Cu}_n^+(\text{CO}_2)(\text{D}_2)$ の生成は 5 量体でのみ観測され、 $\text{Cu}_n^+(\text{D}_2)$ の生成もこのクラスタ

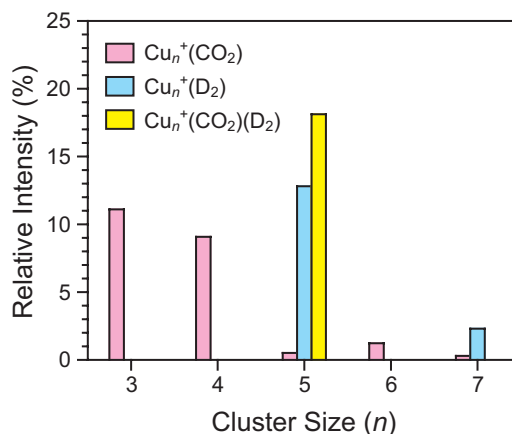


図 1. Cu_n^+ と CO_2/D_2 との衝突反応での全イオンに対する生成物の相対強度。 CO_2 の圧力は 5 mTorr、 D_2 の圧力は 1 mTorr。

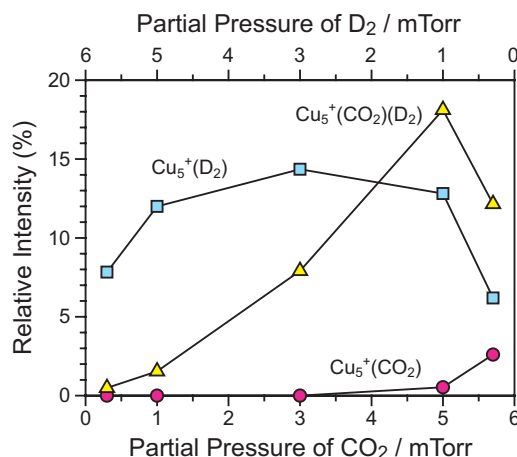
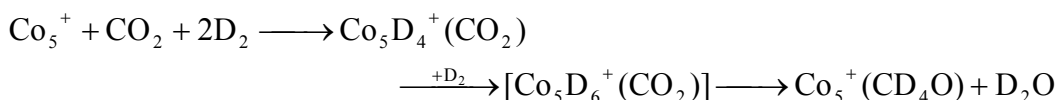


図 2. Cu_5^+ と CO_2/D_2 との衝突反応による生成物の相対強度の分圧依存性。

一で顕著に起こることがわかった。また、図 2 に見られるように、 $\text{Cu}_5^+(\text{CO}_2)(\text{D}_2)$ の相対強度は CO_2 の分圧が高くなるとともに増加し、5 mTorr で極大となっている。 $\text{Cu}_5^+(\text{D}_2)$ は D_2 の分圧が低い場合でも生成しており、過剰の CO_2 が存在することによって共吸着種 $\text{Cu}_5^+(\text{CO}_2)(\text{D}_2)$ が生成しやすくなっていることがわかる。また、この測定においては CO_2 からのメタノール生成に必要な 2 分子以上の D_2 の吸着は観測されなかった。

Co_n^+ と CO_2/D_2 との反応

4 量体と 5 量体でのみ、 CO_2 と D_2 とが共吸着したクラスターが反応生成物として検出された。特に 5 量体では、 $\text{Co}_5\text{D}_2^+(\text{CO}_2)$ に加えて、 $\text{Co}_5\text{D}_4^+(\text{CO}_2)$ および $\text{Co}_5^+(\text{CD}_4\text{O})$ の生成が顕著に観測された。図 3 に様々な $\text{CO}_2:\text{D}_2$ 分圧比 (1:20~20:1) において得られた Co_5^+ と CO_2/D_2 との衝突反応による生成物の質量スペクトルを示す。 Cu_5^+ の場合と同様に、共吸着種および $\text{Co}_5^+(\text{CD}_4\text{O})$ の強度は CO_2 の分圧比が高くなるとともに増加することがわかった。このほかに Co_5D_2^+ 、 Co_5D_4^+ や $\text{Co}_5^+(\text{CO}_2)$ などが観測されたが、 $\text{Co}_5^+(\text{CO})$ や $\text{Co}_5^+(\text{CD}_2\text{O})$ に相当するピークは見られなかった。このことから、 $\text{Co}_5^+(\text{CD}_4\text{O})$ は $\text{Co}_5^+(\text{CO})$ へ D_2 が付加して生成したものではなく、次のように $\text{Co}_5\text{D}_4^+(\text{CO}_2)$ を経由し、反応中間体 $\text{Co}_5\text{D}_6^+(\text{CO}_2)$ から D_2O が脱離することによって生成したものと推測される。



また、 $\text{Co}_5^+(\text{CD}_4\text{O})$ の生成は CD_4O が安定な組成として存在していることを示唆しており、これはメタノール分子の組成と一致している。今後、 CD_4O の構造や生成経路を衝突誘起解離法などを用いて解明していく予定である。

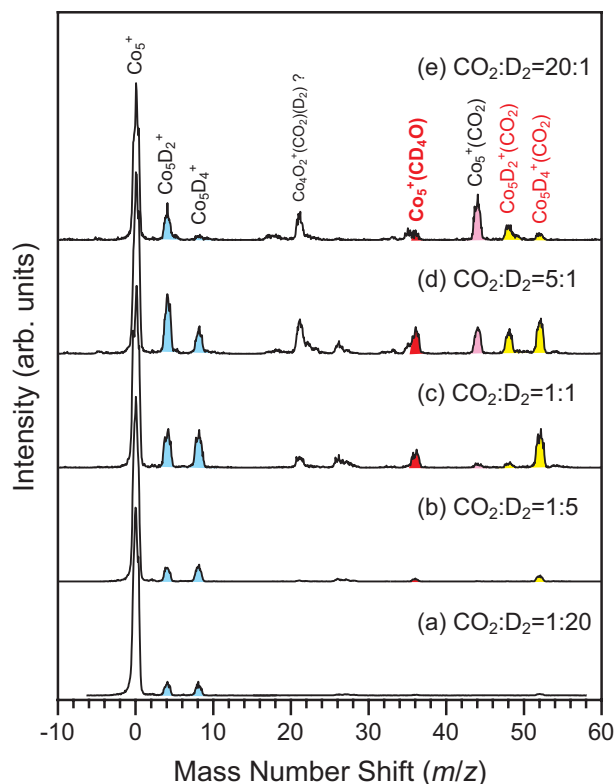


図 3. Co_5^+ と CO_2/D_2 との衝突反応の質量スペクトルの $\text{CO}_2:\text{D}_2$ 分圧比依存性。

[1] X.-M. Liu, G. Q. Lu, Z.-F. Yan, and J. Beltramini, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 6518 (2003).