

アルミニウムクラスターの反応性と安定性: エッチング反応による Al_7^+ の生成

(九州大学) 荒川雅, 小原佳, 伊藤智憲, 寺寄亨

Reactivity and stability of aluminum clusters: Production of Al_7^+ by etching reaction

(Kyushu University) Masashi Arakawa, Kei Kohara, Tomonori Ito, Akira Terasaki

【序】 化石燃料に置き換わる新たなエネルギー源として、水素が注目されている。水素からは高効率でエネルギーが得られ[1]、実用化に向けた研究が盛んに行われている。しかしながら、効率的な水素生成法の確立が依然として課題となっている。近年、アルミニウムやアルミニウム化合物と水との反応による水素生成が効率の観点から注目され[2,3]、アルミニウム原子やアルミニウムクラスターと水との反応に関する研究が行われている。例えばアルミニウムクラスター負イオン (Al_N^-) は $N = 16, 17, 18$ に於いて水 2 分子と反応して $Al_M(OH)_2^-$ とともに H_2 を生成することが見出され、 Al_N^- 上の電子密度の低いサイトに水分子中の酸素原子が付加することが引き金となって反応が起こることが報告されている[4]。本研究では、アルミニウムクラスター正イオン (Al_N^+) と水との反応に着目し、 Al_N^- に比べて電子密度の低い Al_N^+ において、さらに高い反応性を予測して実験を行った。

【実験】 マグネトロンスパッタ法を用いて真空槽中に Al_N^+ ($N = 3-19$) を生成し、四重極質量分析計でサイズ選別した後、反応セルに導いた。反応セルには H_2O を含む He ガス (それぞれの分圧 P_{H_2O}, P_{He}) を連続的に導入し、室温から 100 K の間で温度 (T_{cell}) を調節した。 Al_N^+ は約 100 μs で反応セルを通過する。水分子との反応で生成されたイオン種を第 2 の四重極質量分析計で同定し、サイズ毎に反応生成物とその収量を測定した。

【結果と考察】 着目すべき反応として、水素生成反応と Al_N^+ のエッチング反応が観測された。それぞれの反応について報告する。

● Al_N^+ の生成に伴う水素生成反応

反応生成物の質量スペクトル ($P_{He} = 2 \times 10^{-1}$ Pa, $P_{H_2O} = 5 \times 10^{-3}$ Pa, $T_{cell} = 300$ K: Al_N^+ と H_2O が約 1 回衝突) を図 1 に示す。横軸は反応物 Al_N^+ からの質量数の変位量 (Δm) を示している。主な生成物として、 $\Delta m = +18$ の $Al_M(H_2O)^+$ と $+16$ の Al_MO^+ が観測された。 Al_MO^+ の生成は、式(1)の反応が進行して H_2 が生成したことを示唆している。 Al_N^- と比べて多くのサイズで H_2 生成が観測され、高い反応性を示した。



サイズ依存性に注目すると、 $6 \leq N \leq 13$ では $Al_M(H_2O)^+$ もしくは Al_MO^+ が選択的に生成され、 $N = 7, 9, 13$ では $Al_M(H_2O)^+$ が、 $N = 6, 8, 10, 11, 12$ では Al_MO^+ が観測された。この実験結果を既報の理論計算[5]と比較したところ、 Al_N^+ の最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) のエネルギー差 (HOMO-LUMO gap: ΔE_{HL}) と反応性との間に相関が見出された。つまり、 ΔE_{HL} が大きな時には水分子の物理吸着が起こり、小さな時に

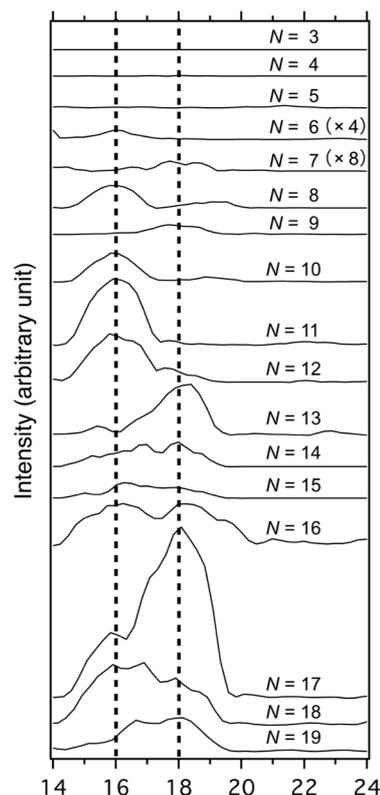


図 1. Al_N^+ と水との反応による生成物の質量スペクトル.

は酸化反応が進行する傾向が見出された。

ΔE_{HL} が小さい時に酸化反応が進行する原因には、次のことが考えられる。つまり、 ΔE_{HL} が小さいほど分極率が大きくなるため、水分子の結合エネルギーが大きくなり、錯合体 $[Al_N(H_2O)]^+$ の内部エネルギーが十分に高くなって酸化反応が進行する。この考えを裏付けるため、 $N=11$ について、 P_{He} を増加、 P_{H_2O} を減少させた条件で反応生成物を観測した (図 2)。すると $Al_{11}O^+$ のピークが減少し、 $Al_{11}(H_2O)^+$ が出現した。He ガスとの衝突頻度の増加により錯合体の内部エネルギーが低下し、酸化反応が抑制されたと考えられる。

逆に、 ΔE_{HL} が大きい時には錯合体の内部エネルギーが低く、反応が進行しにくい。 $N=13$ に於いて P_{H_2O} を増加して実験を行うと、 $Al_{13}(H_2O)^+$ に加えて $Al_{13}O^+$ の生成が観測された (図 3)。つまり、 Al_N^+ が He ガスで十分に冷却される前に H_2O と衝突することで、酸化反応が進行したと考えられる。以上の結果から、反応性が錯合体 $[Al_N(H_2O)]^+$ の内部エネルギーの大きさに依存し、特にこれらのサイズでは、錯合体の内部エネルギーが Al_N^+ の HOMO-LUMO gap の大きさにも依存することが明らかになった。

平面状の幾何構造を取る $3 \leq N \leq 5$ では、 Al_NO^+ 及び $Al_N(H_2O)^+$ のどちらも生成しなかった。その一方で、 $N \geq 14$ では Al_NO^+ と $Al_N(H_2O)^+$ の両方が観測され、異なる生成物に至る複数の反応サイトがクラスター表面上に存在することが考えられる。

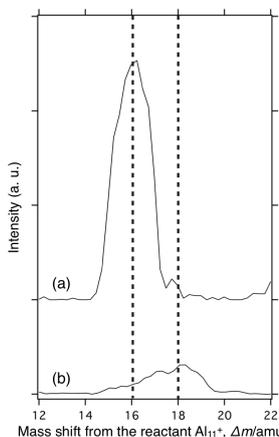


図 2. Al_{11}^+ と水との反応生成物の質量スペクトル. (a) $P_{He} = 2 \times 10^{-1}$ Pa, $P_{H_2O} = 5 \times 10^{-3}$ Pa, (b) $P_{He} = 4 \times 10^{-1}$ Pa, $P_{H_2O} = 2 \times 10^{-3}$ Pa.

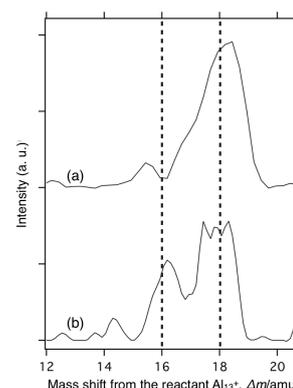


図 3. Al_{13}^+ と水との反応生成物の質量スペクトル. (a) $P_{He} = 2 \times 10^{-1}$ Pa, $P_{H_2O} = 5 \times 10^{-3}$ Pa, (b) $P_{He} = 2 \times 10^{-1}$ Pa, $P_{H_2O} = 2 \times 10^{-2}$ Pa.

● Al_N^+ のエッチング反応

P_{H_2O} が低い条件 ($P_{H_2O} = 10^{-5}$ – 10^{-6} Pa, $P_{He} = 10^{-1}$ Pa, $T_{cell} = 300$ K) では、 $N \geq 8$ の Al_N^+ がエッチングされ、 Al_7^+ が唯一の生成物として観測された。この条件では、 Al_N^+ のうちの $1/10^3$ が H_2O と衝突する。 $N=12$ では、この反応は低温で顕著になり、 $P_{H_2O} = 10^{-7}$ Pa, $T_{cell} = 110$ K では 80% 以上の Al_{12}^+ が Al_7^+ に変化した (図 4)。金属クラスター中で非局在化した価電子が電子殻を占有すると考えるジェリウムモデルによると、 Al_7^+ は 20 個の価電子を持ち、電子殻の閉殻構造を満たす。そのため、 Al_7^+ は非常に安定である。

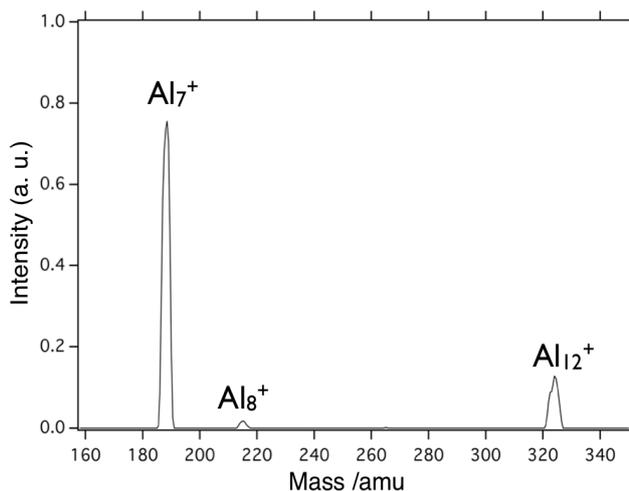


図 4. Al_{12}^+ と水との反応生成物の質量スペクトル ($P_{He} = 4 \times 10^{-1}$ Pa, $P_{H_2O} = 6 \times 10^{-7}$ Pa, $T_{cell} = 110$ K).

以上のように、 Al_N^+ の電子構造がその反応性と安定性を支配することを示す実験結果を水との反応に於いて見出した。

References:

- [1] M. Ball and M. Wietschel, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 615 (2009).
- [2] L. Soler, A. M. Candela, J. Macanás, M. Muñoz, and J. Casado, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 8511 (2009).
- [3] H. Z. Wang, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, and M. Ni, *Renew Sustain Energy Rev.* **13**, 845 (2009).
- [4] P. J. Roach, W. H. Woodward, A. W. Castleman, Jr., A. C. Reber, S. N. Khanna, *Science* **323**, 491 (2009).
- [5] B. K. Rao and P. Jena, *J. Chem. Phys.* **111**, 1890 (1999).