

一酸化炭素による鉄族元素クラスターと水素分子との反応の促進

九大院理

○荒川雅, 岡田大知, 藤本周平, 寺寄亨

Carbon monoxide-induced reaction of iron-group-metal cluster cations with hydrogen

○Masashi Arakawa, Daichi Okada, Shuhei Fujimoto, Akira Terasaki
Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

【Abstract】 We present coadsorption of CO and H₂ molecules on size-selected free iron-group-metal cluster cations, i.e., Fe_n⁺, Co_n⁺, and Ni_n⁺, to investigate formation of organic molecules on the cluster. A H₂ molecule was adsorbed on bare Co_n⁺ and Ni_n⁺, whereas Fe_n⁺ is inert. We further examined coadsorption of a H₂ molecule on Co_nCO⁺, and revealed that the reactivity of H₂ adsorption was enhanced by the pre-adsorption of a CO molecule on Co_n⁺ for 8 ≤ n ≤ 10, whereas adsorption of H₂ on Fe_nCO⁺ and Ni_nCO⁺ was always accompanied by dissociation of CO. The increase in reactivity was inferred to be due to donation of electron density from CO to the cluster. Furthermore, we performed collision induced dissociation (CID) experiments of Co_n(CO)_mH₂⁺ with Ar atoms to identify the products formed on the cluster.

【序】 Fischer-Tropsch 反応は鉄やコバルトによる触媒反応であり、一酸化炭素と水素を原料とした長鎖炭化水素の生成法として知られる。この触媒反応は工業的に重要である一方、宇宙での有機分子生成にも関与していると考えられている。惑星形成の初期段階である原始惑星系円盤には、炭化水素、アルコールやアルデヒドなど、様々な有機分子が存在することが知られており、宇宙空間に存在する金属や鉱物の微粒子、クラスターを触媒とした Fischer-Tropsch 反応は、有機分子生成の有力な説の一つである。しかしながら、その反応のメカニズムは明らかにされていない。この問題に対し、気相クラスターの研究手法で反応に関与する原子・分子数を制御し、反応を一段階ずつ追跡することに着目した[1,2]。これまでに、Fe, Mg, Si, O から成る鉱物組成のクラスターと一酸化炭素、水分子との反応を観測して、反応サイトや反応のメカニズムを報告してきた[3,4]。特に、クラスターへの一酸化炭素分子の吸着は有機分子生成の第一段階となり得る[3]。そこで、反応の次のステップ、つまりクラスター上での有機分子生成を観測するために、クラスターへの一酸化炭素と水素分子の共吸着反応を調べた。本研究では Fischer-Tropsch 反応の触媒として知られる鉄族元素(鉄、ニッケル、コバルト)が宇宙空間に豊富に存在することに着目し、鉄族元素クラスター正イオンと一酸化炭素および水素分子との反応実験を行った。

【方法】 マグネトロンスパッタ型クラスターイオン源で鉄族元素クラスター正イオン (M_n⁺; M = Fe, Co, Ni) を生成し、下流に位置する衝突セルで一酸化炭素分子を吸着させた。生成した M_n(CO)_m⁺を四重極質量フィルターでサイズ選別した後、水素分子を定常的に導入した反応セルに導いた。反応セルを通過する間に H₂ 分子との反応で生じたイオン種を第 2 の四重極質量分析計で同定し、その収量を測定した。さらに、得られた反応生成物の構造情報を得るために、これら生成物に対して Ar ガスによる

衝突誘起解離実験を行い、解離イオン種を分析した。

【結果・考察】 一酸化炭素を吸着していない Co_n^+ と H_2 との反応は、 $n \leq 9$ では不活性だったのに対し、 $n \geq 10$ で H_2 の吸着が観測され、過去に報告された結果と概ね一致した[5]。次いで、予め一酸化炭素分子を吸着した $\text{Co}_n(\text{CO})_m^+$ と H_2 との反応を調べた。図1に Co_9^+ および Co_9CO^+ と H_2 との反応で生成したイオン種の質量スペクトルを示す。横軸は反応物 Co_n^+ との質量数の差 (ΔM) を示している。図1aには反応物のピークのみが見られるが、図1bには $\Delta M = +2$ に H_2 吸着物に由来するピークが観測された。このように、予め吸着した CO によって H_2 吸着反応が誘起されることが分かった。ここで、 $n = 3-11$, $m = 0-2$ の範囲で行った実験結果に基づき、擬一次反応を仮定して求めた吸着反応の速度定数を図2に示す。予め CO を吸着することにより、 $8 \leq n \leq 10$ の範囲で H_2 吸着反応が促進することが分かった。また、一酸化炭素分子を二分子以上吸着しても、更なる反応性の増大は起こらなかった。

共吸着で生じた化合物を同定するため、 CO , H_2 が吸着した Co_n^+ と Ar 原子との衝突誘起解離実験を行った。図3に $\text{Co}_8\text{COH}_2^+$ についての結果を示す。衝突エネルギー (E_{col}) を 1.0, 1.6, 2.0, 2.3 eV と変化させたいずれの場合でも、 $\Delta M = -2$ および -30 にピークが観測された。 $\Delta M = -2$ のピークは H_2 脱離を示す。一方、 $\Delta M = -30$ のピークからは、

(1) H_2 と CO が同時に脱離、もしくは (2) クラスター上で生じた H_2CO 分子の脱離の2通りが考えられる。 $E_{\text{col}} = 1.0$ eV では観測されない $\Delta M = -28$ のピークが $E_{\text{col}} \geq 1.6$ eV で現れることから、 $\text{Co}_n(\text{H}_2\text{CO})^+$ と $\text{Co}_n\text{H}_2(\text{CO})^+$ の両方が共存していると推測した。以上のように、 Co_n^+ 上で CO と H_2 が反応し、有機分子が生成した可能性が示された。

鉄、ニッケルについても同様の実験を行った。 Fe_n^+ は H_2 に対して不活性だったのに対し、 Ni_n^+ には H_2 が吸着した。予め CO を吸着した Fe_nCO^+ および Ni_nCO^+ と H_2 との反応では H_2 吸着が観測されたが、 H_2 吸着には必ず CO の脱離を伴い、 Fe_nH_2^+ , Ni_nH_2^+ が生成して CO と H_2 は共吸着しなかった。

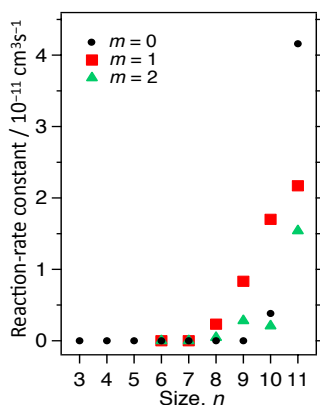


Fig. 2. Reaction rate constant of $\text{Co}_n(\text{CO})_m^+$ with H_2 .

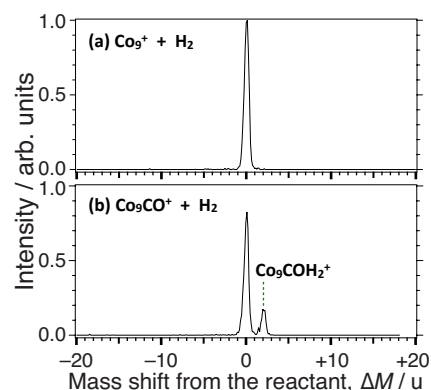


Fig. 1. Mass spectra of product ions upon reaction of (a) Co_9^+ and (b) Co_9CO^+ with a H_2 molecule.

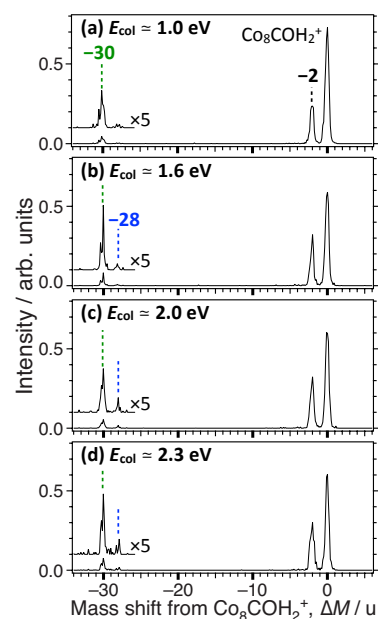


Fig. 3. Mass spectra of CID product ions from Co_8COH_2 .

【参考文献】

- [1] M. Arakawa, K. Kohara, and A. Terasaki, *J. Phys. Chem. C* **119**, 10981 (2015).
- [2] M. Arakawa, K. Ando, S. Fujimoto, S. Mishra, G. Naresh Patwari, and A. Terasaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 13974 (2018).
- [3] M. Arakawa, R. Yamane, and A. Terasaki, *J. Phys. Chem. A* **120**, 139 (2016).
- [4] M. Arakawa, T. Omoda, and A. Terasaki, *J. Phys. Chem. C* **121**, 10790 (2017).
- [5] A. Nakajima, T. Kishi, Y. Sone, S. Nonose, and K. Kaya, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **19**, 385 (1991).