

# サイズ選別した酸化セリウムクラスターに対する X線吸収分光測定 X-ray Absorption Spectroscopy of Size-selected Cerium Oxide Clusters

早川鉄一郎<sup>1,\*</sup>, 荒川雅<sup>2</sup>, 猿楽峻<sup>2</sup>, 安東航太<sup>2</sup>, 飛田健一朗<sup>2</sup>, 清村侑矢<sup>2</sup>, 寺寄亨<sup>2</sup>

<sup>1</sup>株式会社コンボン研究所, 〒272-0001 市川市二俣 717-86

<sup>2</sup>九州大学, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

Tetsuichiro Hayakawa<sup>1,\*</sup>, Masashi Arakawa<sup>2</sup>, Shun Sarugaku<sup>2</sup>, Kota Ando<sup>2</sup>,

Kenichiro Tobita<sup>2</sup>, Yuya Kiyomura<sup>2</sup> and Akira Terasaki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Genesis Research Institute, Inc., 717-86 Futamata, Ichikawa, 272-0001, Japan

<sup>2</sup>Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

## 1 はじめに

酸化セリウムは酸素吸蔵・放出特性を持つことから自動車排ガス浄化触媒の助触媒などに広く利用されている。この酸素吸蔵・放出はセリウムの荷電状態と深く関わっていることが知られている。我々は酸化セリウムの触媒作用の本質的な理解と物質設計の指針作成を目指しており、そのためには活性点近傍のセリウムおよび酸素原子の電子状態を調べる必要がある。こうした観点から我々は、活性点近傍のモデル系として酸化セリウムクラスターを測定対象として、X線吸収分光 (XAS) 測定により電子状態を調べる研究を行っている。

酸素吸蔵・放出をモデル化するため、クラスターはセリウムおよび酸素の原子数を 1 個単位で精密に制御して行う必要があり、クラスターをサイズ選別して真空中に孤立させた気相状態での測定が必須である。そのために試料密度がきわめて希薄になり、これまでは測定が困難だった。

本研究ではイオントラップを用いたクラスター XAS 測定装置を用い、サイズの小さい酸化セリウムクラスターに対して XAS 測定を行った。

## 2 実験

サイズ選別クラスターイオンは希薄であるため、X線吸収量は非常に小さくなる。そこでクラスターイオンをイオントラップに蓄積することにより、密度を増すと同時にクラスターイオンと X線との相互作用時間を長くして、X線吸収の確率を大きくした。また X線吸収後のクラスター解離により X線吸収を検知する解離イオン収量法を用いて検出感度を高めた。解離イオン収量法は孤立クラスターであること

を活かした検出法で、希薄試料における蛍光収量法と同様に、透過法と比較して著しく検出感度を高めることができる。なお X線と相互作用するクラスターは予めサイズ選別されており、質量分析により解離イオン(主に  $Ce^{2+}$ ,  $Ce^+$ ,  $CeO^+$ )との区別は容易である。X線吸収スペクトルは解離イオン収量の X線エネルギー依存性を取ることで得られる。

測定のエネルギー領域はセリウム  $M_{4,5}$  吸収端 (880, 900 eV) および酸素 K 吸収端 (530 eV) 近傍とし、光源として BL-7A を用いた。イオントラップ真空容器は  $10^{-3}Pa$  程度の低真空であるため、クラスター装置は差動排気チャンバーを介して BL-7A のポートへ接続した。

## 3 結果および考察

酸化セリウムクラスターの質量スペクトルを図 1 に示す。 $Ce_2O_{3,5}^+$  および  $Ce_3O_{4,7}^+$  が安定種として生成していることが分かる。これらのクラスターに対して X線吸収分光測定を行った。 $Ce_2O_{3,5}^+$  に対するセリウム  $M_{4,5}$  吸収端近傍における X線吸収スペクトルはすでに報告済[1]である。ここでは  $Ce_3O_{4,7}^+$  に対する測定について報告する。

なお  $Ce_3O_{4,7}^+$  に比べて  $Ce_3O_3^+$ 、 $Ce_3O_8^+$  が著しく不安定であることは多くの先行研究からも知られており、 $Ce_3O_{4,7}^+$  は  $Ce_3O_4^+$  に酸素原子が付加した構造であると考えられている。

セリウム  $M_{4,5}$  吸収端近傍における  $Ce_3O_{4,7}^+$  の X線吸収スペクトルを図 2 に示す。測定に必要な時間は 1 スペクトルあたり 10-20 時間程度であった。得られたスペクトルは十分な再現性を示し、長時間の測定でも安定した信号が得られることが確かめられている。スペクトルにはセリウム  $M_5$  および  $M_4$  吸収に対応する明瞭なピークが観測された。

酸素吸蔵のモデルとするため、酸素原子数による変化に注目する。スペクトルには組成によってピークエネルギーやピーク強度比が変化していく様子が見られた。 $M_5$  ピークのエネルギーは  $Ce_3O_4^+$  で 882.3 eV、 $Ce_3O_7^+$  で 883.6 eV となっており、酸素原子数の増加と共に高エネルギー側へとシフトしている。このピークエネルギーのシフトは、クラスター中のセリウム原子の価数が酸素数増加により 3 価から 4 価に変化することを示している。ピーク強度比の変化も、同様のセリウム価数の変化を示している。この

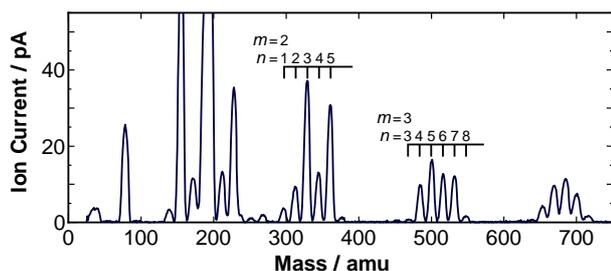


図 1: 酸化セリウムクラスターの質量スペクトル

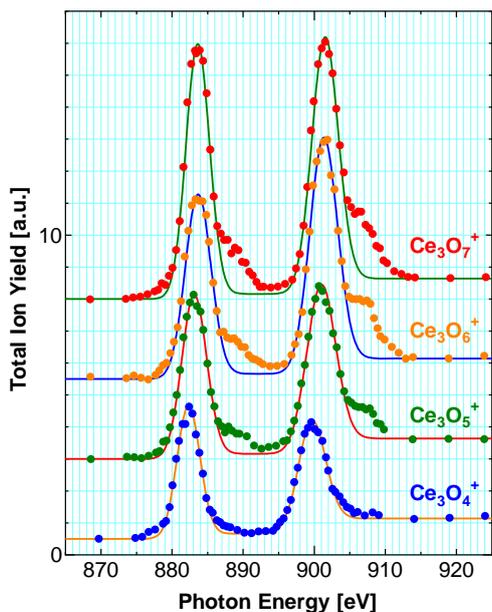


図 2 : セリウム  $M_{4,5}$  吸収端近傍での  $Ce_3O_{4.7}^+$  の X 線吸収スペクトル

結果はバルク酸化セリウムにおけるセリウム価数の振る舞いと対応しており、 $Ce_3O_{4.7}^+$  が酸素吸蔵・放出における活性点近傍のモデル系として適切であることを示している。

次に吸蔵される酸素に注目して、同じ  $Ce_3O_{4.7}^+$  に対して酸素 K 吸収端近傍で X 線吸収スペクトル (図 3) を測定した。533–534 eV 付近のメインピークは  $Ce_3O_{4.7}^+$  すべてのスペクトルで見られる。一方で酸素原子数 5 以上のクラスターでは、メインピークの低エネルギー側にもう一つピークが現れている。このピークは  $Ce_3O_4^+$  に酸素が付加していくことにより生じる余剰酸素に対応していると考えられる。すなわち、このピークを調べることで、酸化セリウムに吸蔵される酸素原子の挙動についての知見が得られる。 $Ce_3O_7^+$  では  $Ce_3O_5^+$  とほぼ同じエネルギーに低エネルギー側のピークが存在し、強度は大きくなっている。このことは酸素原子数の増加と共に余剰酸素が増えていることを示している。 $Ce_3O_6^+$  ではこのピークの形状が変化していることから、余剰酸素の吸着状態に変化があることが考えられる。

#### 4 まとめ

イオントラップを用いたクラスター XAS 測定装置を用いて、解離イオン収量法によりサイズ選別した気相酸化セリウムクラスターの X 線吸収分光測定を行った。酸素吸蔵・放出特性をもつ酸化セリウムの活性点のモデル系として  $Ce_3O_{4.7}^+$  クラスターを対象とした。セリウム吸収端、酸素吸収端での X 線吸収スペクトルを測定することで、酸素原子数に応じたセリウム原子の荷電状態、酸素原子の結合状態の変化についての知見を得ることができた。

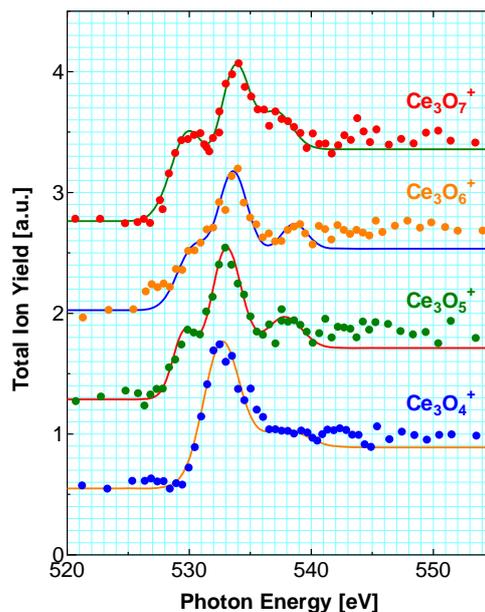


図 3 : 酸素 K 吸収端近傍での  $Ce_3O_{4.7}^+$  の X 線吸収スペクトル

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、PF の雨宮健太教授には様々な面でお世話になりました。ここに感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] T. Hayakawa *et al.*, J. Phys. B **49**, 075101 (2016); T. Hayakawa *et al.*, PF Activity Report 2014 #32, No.270 (2015).

\* tetsul@clusterlab.jp