

X線吸収分光により調べた酸化セリウムクラスターへの酸素付加 Oxygen Addition to Cerium Oxide Clusters Studied by X-ray Absorption Spectroscopy

早川鉄一郎^{1,*}, 荒川雅², 猿楽峻², 安東航太², 飛田健一郎², 清村侑矢², 河野知生², 寺寄亨^{1,2}

¹株式会社コンボン研究所, 〒272-0001市川市二俣717-86

²九州大学, 〒819-0395福岡市西区元岡744

Tetsuichiro Hayakawa^{1,*}, Masashi Arakawa², Shun Sarugaku², Kota Ando²,
Kenichiro Tobita², Yuya Kiyomura², Tomoki Kawano² and Akira Terasaki^{1,2}

¹Genesis Research Institute, Inc., 717-86 Futamata, Ichikawa, 272-0001, Japan

²Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

1 はじめに

酸化セリウムは酸素を貯蔵するという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重要な物質である。我々はこのような酸化セリウムのクラスターがどのような酸素貯蔵性、酸素貯蔵機構を示すかという観点から研究を行っている。酸化セリウムの酸素貯蔵性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おり、本課題ではサイズ選別した酸化セリウムクラスターを対象として、X線吸収分光測定によりセリウムおよび酸素原子の電子状態を調べた。

2 実験

酸素貯蔵性について議論するため、クラスター中のセリウムおよび酸素原子数を1個単位で精密に制御した実験を行う必要がある。すなわち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。そのために試料がきわめて希薄となり、X線吸収量は非常に小さくなる。そこでサイズ選別した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。こうした測定を行うため、既報[1]のように我々はクラスターXAS測定装置を製作し、PFに持ち込んで測定を行っている。

実験ステーションとして、これまでBL-7Aを用いてきたが、今回はBL-2Bのフリーポートにクラスター装置を接続して測定を実施した。アンジュレータを光源とするBL-2Bでは大強度かつ高分解能の軟X線が得られるため、スペクトルの質が大きく向上すると期待される。さらにクラスター装置の制御とSTARSによる光源の制御を同期して行うことにより、X線吸収スペクトル測定を大幅に自動化することが可能になった。

3 結果および考察

図1に標準試料として用いたCeF₃ (3価Ce) およびCeO₂ (4価Ce) 粉末のセリウムM_{5,4}吸収端領域でのX線吸収スペクトルを示す。図1(a)はBL-7A、(b)はBL-2Bで測定したものである。BL-2Bでは分解能が大きく向上しており、BL-7Aのスペクトルには見られなかった構造が明瞭に見られる。

酸化セリウムクラスターに対する測定はCe₃O_{4.7}⁺を対象として、セリウムM₄吸収端、酸素K吸収端領域で行った。図2に示す酸化セリウムクラスターの質量スペクトルから分かるようにCe₃O_{4.7}⁺はCe原子3個からなるクラスターにおける安定組成である。

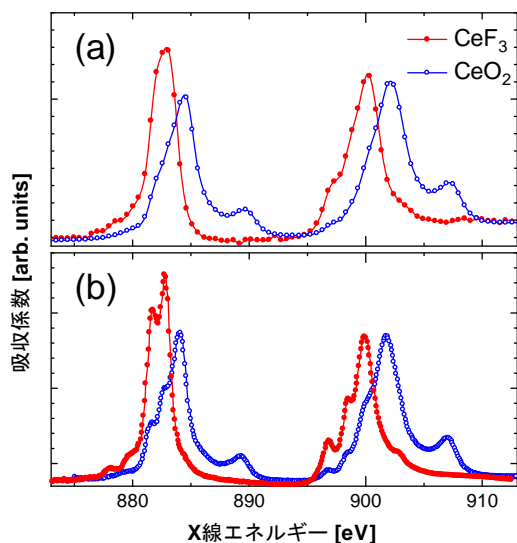


図1 : (a)BL-7Aおよび(b)BL-2Bで測定したCeF₃およびCeO₂粉末のX線吸収スペクトル

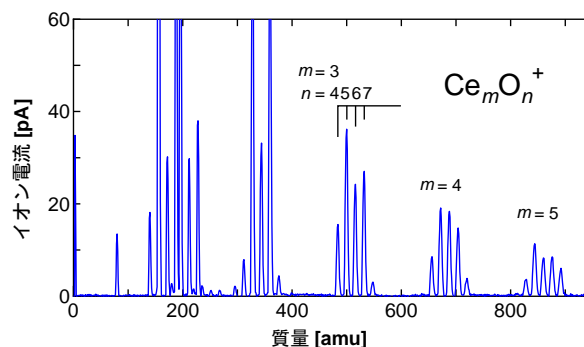


図2 : 酸化セリウムクラスターの質量スペクトル

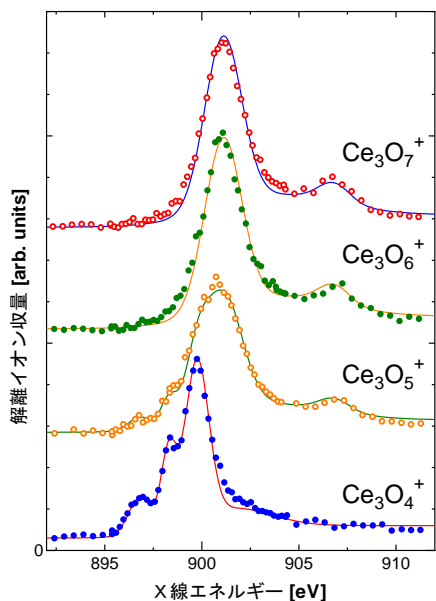


図3：セリウムM₄吸収端近傍でのCe₃O_{4.7}⁺のX線吸収スペクトル

セリウムM₄吸収端近傍におけるCe₃O_{4.7}⁺のX線吸収スペクトルを図3に示す。クラスターに対してもBL-7Aでの測定[2]に比べて高分解能のスペクトルが得られている。酸素貯蔵について議論するために酸素原子数による変化に注目すると、M₄ピークの形状が酸素数増加と共に変化していることが分かる。このピーク形状の変化を図1の標準試料のピーク形状と比較することで、Ce₃O₄⁺ではクラスター中のCe原子3個が全て3価、Ce₃O₅⁺では1原子が3価2原子が4価、Ce₃O₆⁺およびCe₃O₇⁺では全て4価となっていると結論した。この結果は、酸素貯蔵と共に3価のCe原子が4価に変化していき、全て4価になったCe₃O₆⁺からは変化しなくなることを示している。バルク酸化セリウムではCeが4価になると酸素を貯蔵できないため、クラスターの酸素貯蔵機構はバルクとは異なっていると考えられる。

クラスター特有の酸素貯蔵機構について考察するため、同じCe₃O_{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4)を測定した。533–534 eV付近のメインピークはCe₃O_{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鋭いピーク(図中A, B)が現れている。これらのピークはCe₃O₄⁺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。ピークAのエネルギーは酸素の数によって変化せず、強度はCe₃O₅⁺からCe₃O₇⁺にかけて大きくなっている。これに対してピークBはCe₃O₆⁺でのみ見られ、ピークAより低エネルギーに位置する。

量子化学計算[3]によって予想されたCe₃O_{4.7}⁺の幾何構造を図5に示す。3-5a、3-6a、3-7は酸素がクラスター周囲に原子状に付加した構造になっている。我々の観測したピークAはこのような原子状酸素に対応していると考えられる。一方ピークBはCe₃O₆⁺

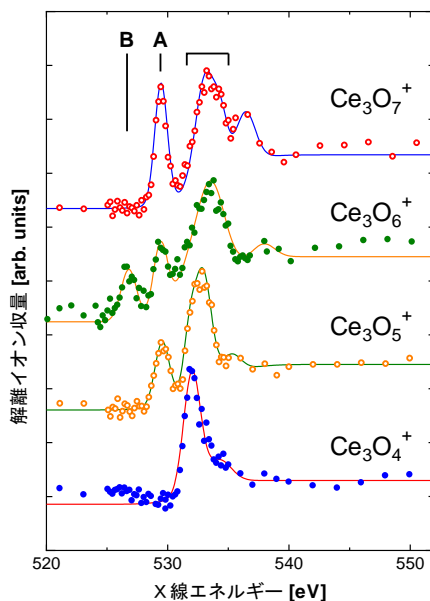


図4：酸素K吸収端近傍でのCe₃O_{4.7}⁺のX線吸収スペクトル

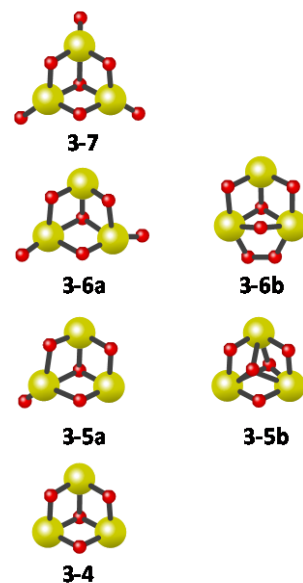


図5：計算から予想されているクラスターの幾何構造

で予想されている構造異性体(3-6b)における分子状酸素に対応していると結論した。このように酸化セリウムクラスターでは周囲に付加する形で酸素を貯蔵することが分かった[4]。

4 まとめ

酸素貯蔵特性をもつ酸化セリウムのクラスターCe₃O_{4.7}⁺を対象として、セリウム吸収端、酸素吸収端領域でのX線吸収分光測定を行った。BL-2Bを利用することにより、高分解能のX線吸収スペクトルが得られた。その結果、酸素貯蔵に伴うセリウムの価数変化や酸素の状態変化について、これまでより具体的な考察が可能となり、クラスター特有の酸素貯蔵機構についての知見を得ることができた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、PFの組頭教授、堀場准教授、葦原助教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).
- [2] T. Hayakawa *et al.*, PF Activity Report 2015 #33, No.317 (2016).
- [3] S. Hirabayashi *et al.*, JPC **A119**, 9005 (2013); A.M. Burow *et al.*, PCCP **13**, 19393 (2011); Z.X. Zhou *et al.*, JPC **A120**, 3843 (2016); X. Wu *et al.*, JPC **C115**, 13329 (2011); M. Ichihashi, private communication.
- [4] T. Hayakawa *et al.*, Top. Catal. **61**, 119 (2018).

* tetsu1@clusterlab.jp