

X線吸収分光による酸化銅クラスターイオンの酸化状態の測定

Oxidation States of Copper Oxide Cluster Ions Studied by X-ray Absorption Spectroscopy

早川鉄一郎^{1,*}, 荒川雅², 河野聖², 林奈穂², 飯田岳史², 南川賢人², 堀尾琢哉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, Satoshi Kono², Naho Hayashi²,
Takefumi Handa², Kento Minamikawa², Takuya Horio² and Akira Terasaki^{1,2}

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

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

1 はじめに

銅は様々な用途に用いられる元素で、貴金属と比べて安価であることから触媒としても期待が持たれ、実用例もある。研究も多く行われており、銅の酸化状態（荷電状態）が触媒活性に大きく影響を及ぼすことが知られている。触媒のモデル系として銅や酸化銅クラスターの研究も行われ、 NH_3 との反応の場合は組成から見積もった銅の（形式的）酸化数が+1.0~1.5の範囲で反応性が高いことが報告されている[1]。このように応用的な面から注目される銅の酸化状態であるが、基礎的な研究でも注目されている。Wuらは光電子分光測定を行い、中性CuO分子の基底状態の電荷分布が Cu^+O^- であることを報告している[2]。この結果は、サイズの小さいクラスターでは、荷電状態（この場合+1）と形式的酸化数（+2）が必ずしも一致しないことを意味している。

本研究では、このような観点から小さい酸化銅クラスターイオンに対してX線吸収分光測定を行い、銅の酸化状態について調べた。

2 実験

クラスターイオンの作成はマグネトロンスパッタ源を用いて、銅ターゲットをArイオンでスパッタし、 O_2/He 混合ガス雰囲気中で凝集させることにより行った。これにより生成されたクラスターイオンから四重極質量選別器により目的のサイズ、組成を持つクラスターイオンを選別してX線吸収分光測定を実施した。真空中に孤立したサイズ選別クラスターイオンは極めて希薄な試料であり、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[3]のように我々はクラスターX線吸収分光装置を製作し、PFに持ち込んで測定を行っている。実験ステーションはBL-2Bを利用し、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。本研究のような希薄試料に対しては、BL-2Bのように大強度軟X線が得られるアンジュレータ光源を用いることは重要である。BL-2Bを利用することにより、今回示す結果は1スペクトル当たり約2時間の測定で得ることができた。

3 結果および考察

作成した酸化銅クラスターイオンの質量スペクトルを図1に示す。本研究ではバルクで最も安定な酸化物であるCuOと同じ組成の $(\text{CuO})_n^+$ を測定対象とした。 $n=1$ のクラスターでは CuO^+ は観測されず、Arの付加した CuOAr^+ のみが観測された。 $n=2$ では、 Cu_2O_2^+ が主に生成され、少量の $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{Ar}^+$ も生成されるという結果が得られた。この結果は CuO^+ とArの相互作用が非常に強いことを示唆している。

X線吸収分光測定は銅 L_3 吸収端領域で行った。図2に、参照試料として測定したCuIおよびCuOの粉末のスペクトルを示す。銅の酸化数が+1となるCuI粉末のスペクトルには936eV付近にピークが見られ、このピークは $2p^63d^{10} \rightarrow 2p^53d^{10}4s^1$ の内殻励起に対応している。一方で酸化数が+2となるCuO粉末では、931eVに鋭いピークが見られる。これは $2p \rightarrow 3d$ 励起に起因するピークであり、この場合は $2p^63d^9 \rightarrow 2p^53d^{10}$ に対応している。なお酸化数+3の粉末試料の測定はしていないが、 $2p \rightarrow 3d$ 励起に起因する鋭

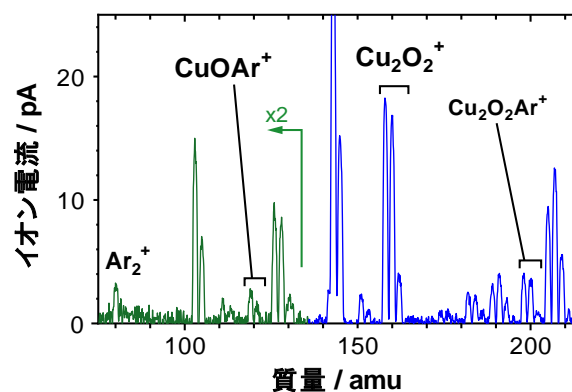


図1：酸化銅クラスターの質量スペクトル

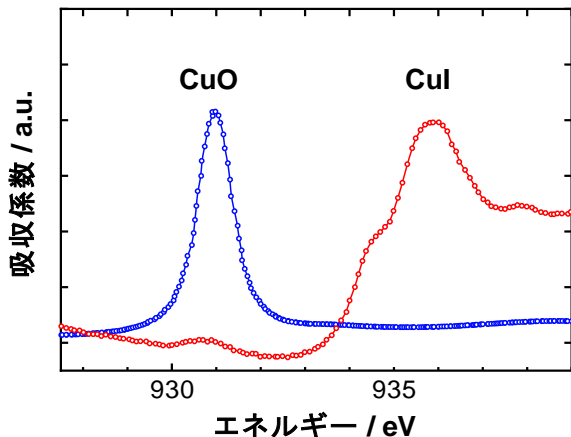


図 2 : CuI および CuO 粉末の X 線吸収スペクトル

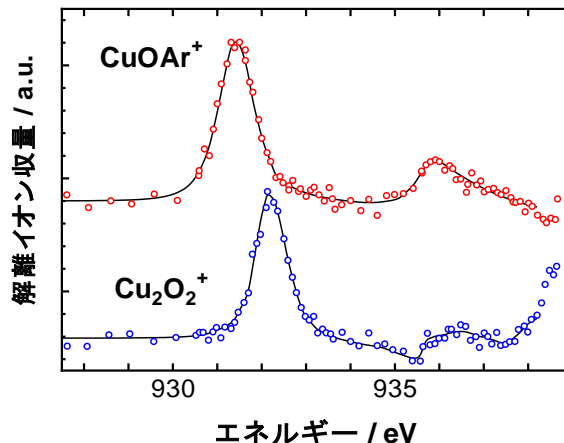


図 3 : CuOAr⁺ および Cu₂O₂⁺ の X 線吸収スペクトル

いピークが、酸化数+2のピークより+4eVシフトしたスペクトルであることが報告されている[4]。

CuOAr⁺ および Cu₂O₂⁺ の X 線吸収スペクトルを図 3 に示す。どちらのスペクトルにも 2p → 3d 励起に対応したピークが見られ、銅の酸化数が+2以上であることが分かる。より詳細な酸化数の値はピークエネルギーに注目して見積もることができる。2p → 3d 励起ピークのエネルギーは CuOAr⁺ のスペクトルでは 931.4eV、Cu₂O₂⁺ では 932.2eV である。酸化数+2以上ではピークエネルギーと酸化数が比例関係にあると仮定して、CuO 粉末 (酸化数+2) で測定したピークエネルギーと酸化数+3のピークエネルギーの文献値から CuOAr⁺ および Cu₂O₂⁺ の酸化数を見積もると、それぞれ+2.1 および+2.3 になった。

Cu₂O₂⁺ における銅の形式的酸化数は+2.5 であり、X 線吸収分光の結果から見積もった+2.3 に近い値となっている。一方で、CuO⁺ の形式的酸化数は+3.0 であり、測定結果から見積もった CuOAr⁺ の酸化数である+2.1 とは大きく異なっている。この結果は CuOAr⁺ では CuO から Ar へ電荷移動が起きていることを示唆している。

ここで CuOAr⁺ と Cu₂O₂Ar⁺ に対して量子化学計算によって得られた最安定構造と電荷分布、Ar の結合エネルギーを図 4 に示す。CuOAr⁺ では Ar への電荷

移動は+0.57e で、Cu₂O₂Ar⁺ での+0.12e と比べて大きくなっており、それに伴って Ar の結合エネルギーも CuOAr⁺ で 0.99eV と大きくなっている。この計算結果は、質量分析で得られた結果 (CuO⁺ではなく CuOAr⁺が生成される) や X 線吸収分光で得られた結果 (測定結果から見積もった銅の酸化数が、形式的酸化数より小さい) とよく一致している。

4 まとめ

小さい酸化銅クラスターイオンの酸化状態を調べるため、質量分析と X 線吸収分光測定を行った。CuOAr⁺ と Cu₂O₂⁺ に対して銅 L₃ 吸収端領域での X 線吸収スペクトルから銅の酸化数を+2.1、+2.3 と見積もることができた。さらに測定した酸化数と形式的酸化数を比較して、Ar とクラスターイオンとの相互作用についても知見を得た[5]。

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、北村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] S. Hirabayashi *et al.*, J. Phys. Chem. A **122**, 4801 (2018).
- [2] H. Wu *et al.*, J. Phys. Chem. A **101**, 2103 (1997).
- [3] T. Hayakawa *et al.*, J. Phys. B **49**, 075101 (2016); T. Hayakawa *et al.*, PF Activity Report 2014 #32, No.270 (2015).
- [4] D. Choudhury *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 201108 (2015).
- [5] T. Hayakawa *et al.*, Z. Phys. Chem. (2020) in press. DOI: 10.1515/zpc-2020-1668.

* tetsu1@clusterlab.jp

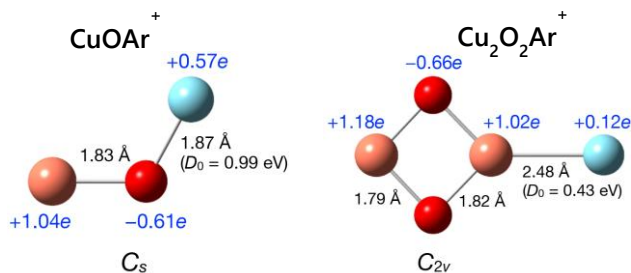


図 4 : CuOAr⁺、Cu₂O₂Ar⁺ の最安定構造。茶色が銅、赤が酸素、青がアルゴン原子を表す。