

4A16

## イオントラップに蓄積した酸化セリウムクラスターのX線吸収測定

(コンボン研究所<sup>1</sup>, 九大院理<sup>2</sup>, 豊田工大<sup>3</sup>)

○早川 鉄一郎<sup>1</sup>, 江頭 和宏<sup>1</sup>, 荒川 雅<sup>2</sup>, 伊藤 智慧<sup>2</sup>, 猿楽 峻<sup>2</sup>, 安東 航太<sup>2</sup>, 寺寄 亨<sup>2,3</sup>

### X-ray Absorption Measurement of Cerium Oxide Clusters in an Ion Trap

(Genesis Res. Inst., Inc.<sup>1</sup>, Kyushu Univ.<sup>2</sup>, Toyota Tech. Inst.<sup>3</sup>)

○T. Hayakawa<sup>1</sup>, K. Egashira<sup>1</sup>, M. Arakawa<sup>2</sup>, T. Ito<sup>2</sup>, S. Sarugaku<sup>2</sup>, K. Ando<sup>2</sup>, A. Terasaki<sup>2,3</sup>

酸化セリウムは酸素を吸蔵・放出する系として知られ、自動車用排ガス浄化触媒の担体などに利用されている。酸化セリウムの酸素貯蔵能や触媒担体としての性能最適化のためには、酸素吸蔵・放出と直接関係するセリウム価数を調べてパラメータとすることが有効と期待される。我々はサイズ選別酸化セリウムクラスターをモデル系としてセリウム価数と反応性などの関係を調べ、触媒開発につながる知見を得るべく研究を行っている。本研究ではサイズ選別酸化セリウムクラスターのX線吸収分光測定を行い、吸収端のエネルギーシフトからクラスターを構成する各元素の価数を調べる。今回我々はサイズ選別気相クラスターのX線吸収分光装置を製作し、測定を開始したので報告する。

試料密度が極めて希薄な気相クラスターに対して断面積の小さい内殻吸収を測定するため、信号強度は微弱である。そこで本実験では、

- ・ X線として高輝度のシンクロトロン放射光を用いる、
- ・ サイズ選別クラスターをイオントラップに蓄積し、長時間のX線照射を可能にする、
- ・ X線吸収の検出を解離イオン収量法により高感度に行う、

ことで測定を可能にした。装置の概略図を図1に示す。酸化セリウムクラスターイオンは、マグネトロンスパッタ・クラスターイオン源に少量の酸素を導入して生成した。四重極質量フィルタ

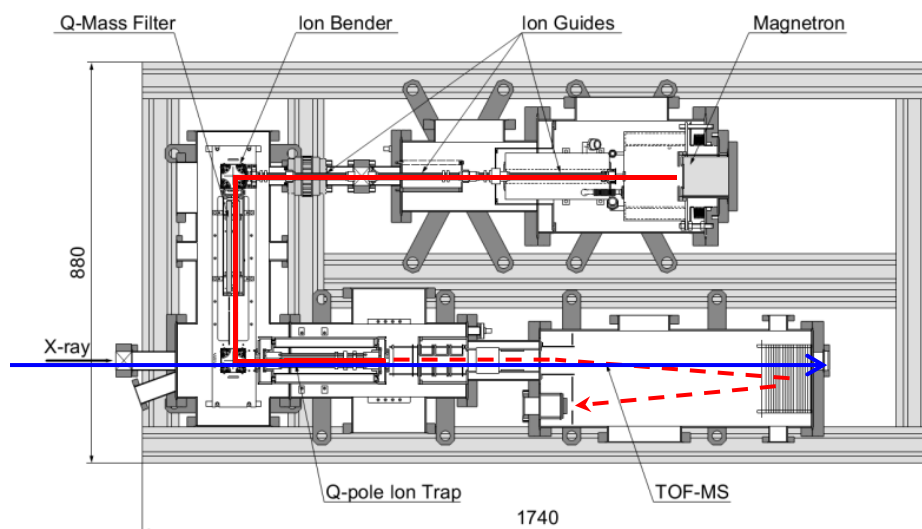


図1. X線吸収測定装置の概略図。赤はクラスターイオンの飛行経路、青はX線ビームを表す。

ーでサイズ選別した後、線形四重極RFイオントラップに蓄積し、X線を照射した。約1秒間の照射の後、トラップからイオンを引き出して、飛行時間型質量分析計でX線吸収による解離イオンを分析した。本実験ではこの装置をKEKにあるシンクロトロン放射光施設 Photon Factory に持ち込み、実験ステーション BL-7A に接続して測定を行った。

図2に酸化セリウムクラスター $\text{Ce}_m\text{O}_n^+$ の質量スペクトルを示す。 $(m, n) = (2, 3), (3, 4), (3, 6)$ などが安定であることがわかる。今回は $(m, n) = (3, 4), (3, 6)$  に対して、酸素 K 吸収端およびセリウム M 吸収端付近で測定したX線吸収分光の結果について報告する。

図3に $\text{Ce}_3\text{O}_6^+$ にX線を照射した際の解離生成物の飛行時間スペクトルを示す。X線エネルギーは、(a)では酸素 K 吸収端より低い523 eV、(b)では酸素 K 吸収端付近の533 eVである。図中に示すように解離イオンとして $\text{Ce}^+$ 、 $\text{CeO}^+$ など(20-30  $\mu\text{s}$ に見られるのは主にバックグラウンドガス由来のイオン)が見られる。533 eVにおける解離イオンのピーク強度は523 eVと比較して大きくなっており、酸素 K 吸収端のエネルギーでX線吸収断面積が増大していることを示している。

解離イオンの収量を積算し、そのX線エネルギー依存性を測定してX線吸収スペクトルを描いた。図4に $\text{Ce}_3\text{O}_6^+$ の酸素 K 吸収端領域でのスペクトルを示す。ピークのエネルギー値や形状が $\text{Ce}_3\text{O}_6^+$ 中の酸素の状態を反映しており、532 eV付近にピークがあることから、クラスター中に価数の小さい(中性に近い)酸素が存在すると考えられる。講演ではセリウム M 吸収端領域でのスペクトルについても示し、 $\text{Ce}_3\text{O}_4^+$ と $\text{Ce}_3\text{O}_6^+$ の比較などを通じてクラスターの状態について考察する。

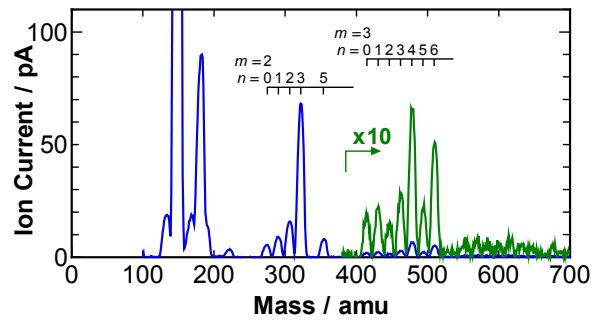


図2. 酸化セリウムクラスター $\text{Ce}_m\text{O}_n^+$ の質量スペクトル

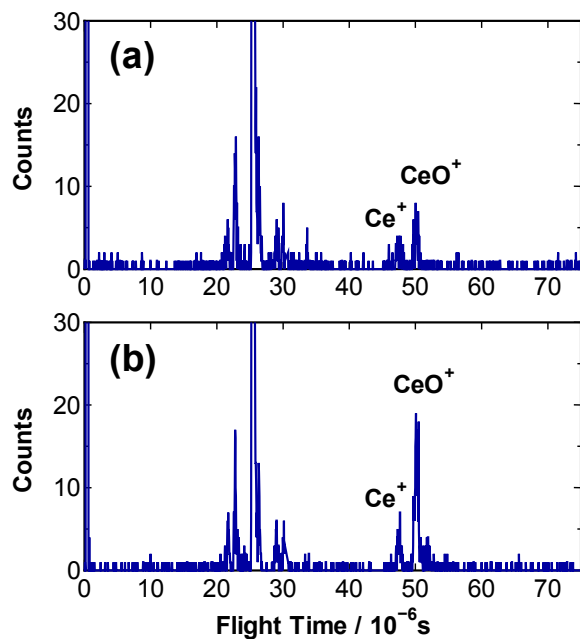


図3. X線吸収による $\text{Ce}_3\text{O}_6^+$ の解離生成物 X線エネルギーは(a)523 eV、(b)533 eV

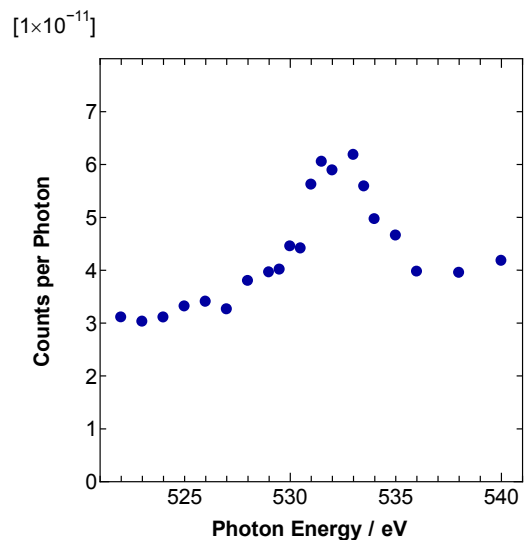


図4. 酸素 K 吸収端領域における $\text{Ce}_3\text{O}_6^+$ の X線吸収スペクトル