

X線吸収分光による酸化セリウムクラスターの電子状態分析

(コンボン研究所¹, 九大院理², 豊田工大³)

○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, 伊藤 智慧²,
江頭 和宏¹, 寺崎 亨^{2,3}

Electronic-Structure Analysis of Cerium Oxide Clusters by X-ray Absorption Spectroscopy

(Genesis Res. Inst., Inc.¹, Kyushu Univ.², Toyota Tech. Inst.³)

OT. Hayakawa¹, M. Arakawa², S. Sarugaku², K. Ando², K. Tobita², T. Ito², K. Egashira¹, A. Terasaki^{2,3}

酸化セリウムは酸素吸蔵・放出特性を持つことで知られ、自動車用排ガス浄化触媒の担体などに利用されている。バルク酸化セリウムの研究で、酸素の吸蔵・放出がセリウムの荷電状態変化を伴って起きることが明らかにされている。反応の微視的な研究に基づいてこの酸素貯蔵性能を理解・制御する目的で、我々は反応サイトのモデル系としてサイズ選別酸化セリウムクラスターに着目し、X線吸収分光測定を適用してクラスター内の各元素の荷電状態を計測する研究を進めている。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などからクラスターを構成する各元素の価数を調べた。

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。本実験では、(1)クラスター試料をイオントラップに蓄積してX線を長時間照射し、さらに(2)解離イオン収量法でX線吸収を高感度に検出することで測定を可能にした。実験装置を図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法で生成、四重極質量フィルターでサイズ選別し、線形四重極RFイオントラップに蓄積してX線を照射した。約1秒間の照射後、トラップからイオンを引き出して、X線吸収により発生した解離イオンを飛行時間型質量分析計により分析した。解離イオン収量のX線エネルギー依存性を測定し、スペクトルを得た。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。

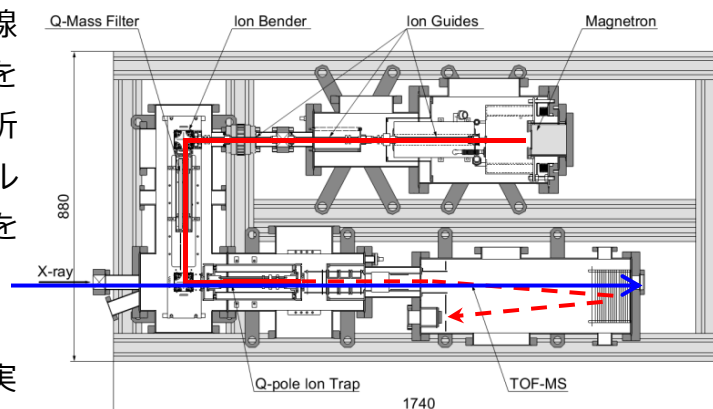


図1. X線吸収測定装置の概略図。赤はクラスターイオンの飛行経路、青はX線ビームを表す。

生成したクラスターの質量スペクトルから、 Ce_2O_3^+ および Ce_2O_5^+ が安定種として生成していることが分かり、これらのクラスターに対して、セリウム M 吸収端近傍で X 線吸収分光測定を行った。X 線吸収 (901 eV) による解離生成物の飛行時間スペクトルを図 2 に示す。解離イオンとして CeO^+ 、 Ce^+ 、 Ce^{2+} 、 Ce^{3+} などが観測された。なお Ar^+ はバックグラウンドガスのイオン化で生じたものである。これらの解離イオン収量の総和 (全イオン収量) を X 線エネルギーに対してプロットし、X 線吸収スペクトルを得た。

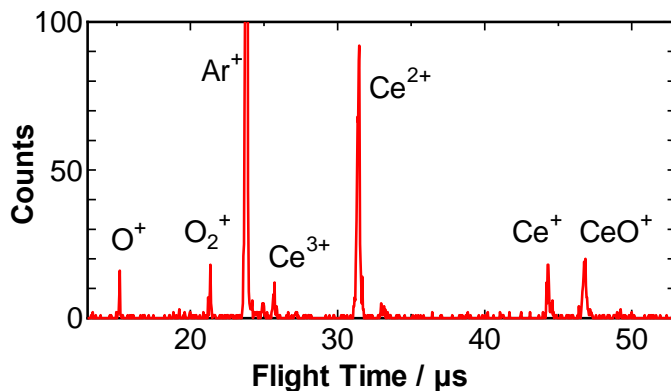


図 2. X 線(901 eV)吸収による Ce_2O_5^+ の解離スペクトル

図 3 に Ce_2O_3^+ および Ce_2O_5^+ のセリウム M 吸収端領域における X 線吸収スペクトルを示す。セリウム M_5 および M_4 に対応するピークが見られた。これらスペクトルについて、 Ce_2O_3^+ と Ce_2O_5^+ との間には次のような差異が見られる。

- ・ピークエネルギーのシフト (Ce_2O_5^+ が高エネルギーにシフト)
- ・ピーク強度比の変化 (Ce_2O_5^+ で M_4/M_5 が増大)
- ・サテライトピークの有無 (図中矢印のように Ce_2O_5^+ で出現)

このような差異がセリウムの荷電状態と対応していることはバルクの研究からよく知られている。すなわち、これら X 線吸収スペクトルから、 Ce_2O_3^+ 中のセリウム原子が Ce(III) に近い荷電状態であるのに対し、 Ce_2O_5^+ では Ce(IV) に近いことが結論できる。

講演では Ce_3O_n^+ の結果も示し、クラスターサイズ (組成) 依存性についても検討を加える。さらに酸素吸収端での測定結果も示して、セリウム原子、酸素原子双方の電子状態について考察する。

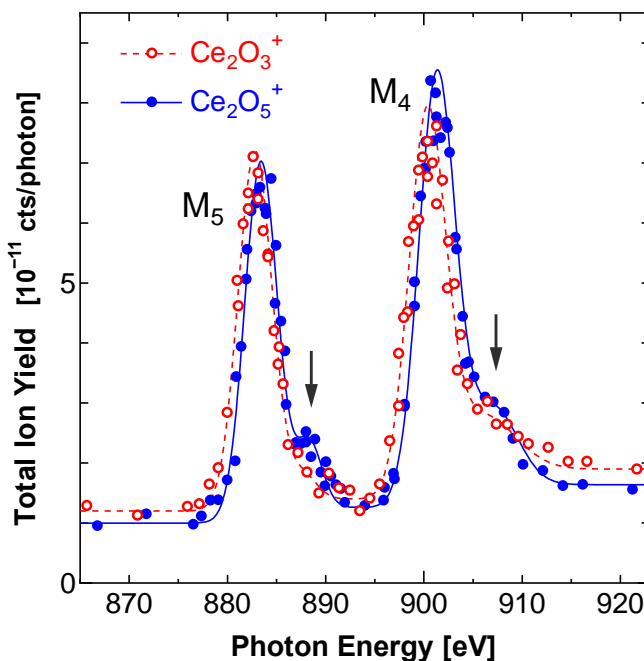


図 3. Ce_2O_3^+ 、 Ce_2O_5^+ の X 線吸収スペクトル