

## セリウムを含む複合金属酸化物クラスターのX線吸収分光

<sup>1</sup>コンポン研究所, <sup>2</sup>九大院理○早川 鉄一郎<sup>1</sup>, 荒川 雅<sup>2</sup>, 藤本 周平<sup>2</sup>, 南川 賢人<sup>2</sup>, 河野 聖<sup>2</sup>, 安東 航太<sup>2</sup>, 寺崎 亨<sup>1,2</sup>

## X-ray absorption spectroscopy of composite metal oxide clusters involving cerium

<sup>1</sup>Genesis Res. Inst., Inc., Japan, <sup>2</sup>Dept. Chemistry, Kyushu Univ., Japan○T. Hayakawa<sup>1</sup>, M. Arakawa<sup>2</sup>, S. Fujimoto<sup>2</sup>, K. Minamikawa<sup>2</sup>, S. Kono<sup>2</sup>, K. Ando<sup>2</sup>, A. Terasaki<sup>1,2</sup>

**【Abstract】** X-ray absorption spectroscopy of size-selected cerium oxide clusters and Cu-attached cerium oxide clusters has been carried out. X-ray absorption spectra measured in the Ce M<sub>4</sub>-edge, the O K-edge and Cu L<sub>3</sub>-edge regions provided novel experimental data for chemical analysis of the constituent atoms and for discussion of geometric structures. Composition dependence of the spectra of Ce<sub>3</sub>O<sub>4-7</sub><sup>+</sup> near the Ce M<sub>4</sub>-edge indicated that the oxidation state of Ce atoms evolves from +3 to +4 as an O atom is introduced one by one. The spectra near the O K-edge suggested that the geometric structures of Ce<sub>3</sub>O<sub>5-7</sub><sup>+</sup> retain the “framework” of Ce<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> with “peripheral” O atoms bound on-top to the Ce atoms. For Cu-attached clusters, Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>O<sub>5-7</sub><sup>+</sup>, the oxidation state of Ce atoms increased with the number of oxygen atoms as well as for Ce<sub>3</sub>O<sub>4-7</sub><sup>+</sup>. The oxidation state of Cu atom, however, was revealed to be constant at +1, likely because Cu was attached onto the cerium oxide cluster.

**【序】**酸化セリウムは酸素吸蔵・放出特性を持つことで知られ、貴金属などを担持することで自動車用排ガス浄化触媒として利用されている。触媒性能が担持した金属の酸化状態に依存するだけでなく、酸化セリウムの酸素吸蔵・放出がセリウムの荷電状態変化を伴って起きることから、こうした複合金属酸化物における金属原子の荷電状態測定は重要である。酸化セリウム上に貴金属でなく銅を担持した系も触媒として期待されており、触媒機構として銅の荷電状態が重要であろうという議論がなされている[1]。このような触媒を微視的な見地から理解・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した酸化セリウムクラスターに着目し、X線吸収分光を中心とした測定を行っている。本講演では、酸素貯蔵材料である酸化セリウムのクラスターおよび触媒を担持したモデル系として銅添加した酸化セリウムクラスターを対象として、クラスター内の各元素の荷電状態を計

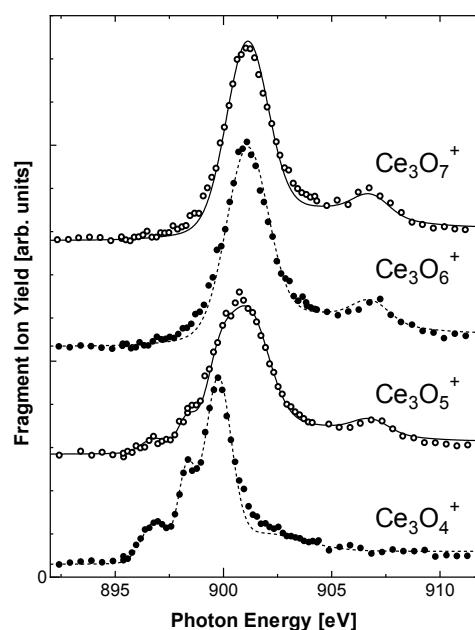


Fig.1. X-ray absorption spectra of Ce<sub>3</sub>O<sub>4-7</sub><sup>+</sup> near the cerium M<sub>4</sub>-edge.

測した結果について報告する。

**【実験方法】** 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[2]。測定は高エネルギー加速器研究機構にあるシンクロトロン放射光施設 Photon Factoryの実験ステーションBL-2Bに装置を持ち込んで実施した。

**【結果・考察】** 酸化セリウムクラスター $\text{Ce}_3\text{O}_{4-7}^+$ のセリウム $M_4$ 吸収端領域におけるX線吸収スペクトルをFig.1に、酸素 $K$ 吸収端領域におけるスペクトルをFig.2に示す。セリウム吸収端でのスペクトルから $\text{Ce}_3\text{O}_4^+$ 中のCeは3価に相当する荷電状態にあることが分かる。 $\text{Ce}_3\text{O}_5^+$ では2つのCe原子が4価、そして $\text{Ce}_3\text{O}_6^+$ および $\text{Ce}_3\text{O}_7^+$ では全てのCe原子が4価となっていることが分かった。すなわち酸素数の増加と共にCe原子の価数が3価から4価へ変化している。ただし、全てのCe原子が4価であるにもかかわらず、 $\text{Ce}_3\text{O}_6^+$ がさらに酸素原子を付加できるのはバルクにはないクラスター特有の性質である。一方の酸素のスペクトルでは、 $\text{Ce}_3\text{O}_4^+$ から酸素原子数が増加していくのに伴って、528eV付近にピークが成長していく様子が見られる。量子化学計算の結果と比較したところ、 $\text{Ce}_3\text{O}_4^+$ の周囲に原子状酸素が付加していくと結論付けた。このように $\text{Ce}_3\text{O}_{4-7}^+$ では、バルクの酸化セリウムとは異なる機構で酸素が貯蔵されるという結果が得られた[3]。

さらに我々はCu原子を添加したクラスター $\text{Cu}_1\text{Ce}_3\text{O}_{5-7}^+$ に対して、銅 $L$ 吸収端、セリウム $M$ 吸収端、酸素 $K$ 吸収端領域でのX線吸収スペクトルを測定し、その荷電状態について検討した。その結果、酸化セリウムクラスターの場合と同様に、酸素原子数の増加と共にCe原子の価数が3価から4価に変化すること、酸素はクラスター周囲に付加することが分かった。一方でCu原子の価数は、酸素数の増加にも関わらず1価に保たれていることを示す結果が得られた。通常Cu原子は2価を取りうることから、酸素貯蔵性に優れた酸化セリウムクラスターと複合化したことにより、Cu原子の荷電状態が影響を受けたものと考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] Y. Nagai et al., *PCCP* **15**, 8461 (2013).
- [2] T. Hayakawa et al., *J. Phys. B* **49**, 075101 (2016).
- [3] T. Hayakawa et al., *Top. Catal.* **61**, 119 (2018).

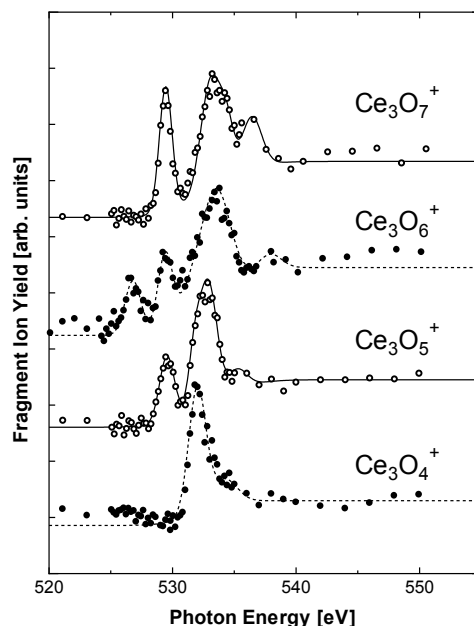


Fig.2. X-ray absorption spectra of  $\text{Ce}_3\text{O}_{4-7}^+$  near the oxygen  $K$ -edge.