

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 22 日現在

機関番号：93903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390005

研究課題名(和文)酸化バリウムクラスター中のBa荷電状態とNOx吸着機構の解明・制御

研究課題名(英文) Charge-state measurement of atoms in barium oxide clusters - aiming to understand and improve NOx storage mechanism

研究代表者

早川 鉄一郎 (HAYAKAWA, Tetsuichiro)

株式会社コンポン研究所・研究部・研究員

研究者番号：90557745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：NOx貯蔵型還元触媒に用いられる酸化バリウムの特性向上を目指し、酸化バリウムクラスターを対象とした研究を行った。生成されたクラスターの質量スペクトルから、酸化バリウムクラスターはバルクと同じBa:O=1:1の組成が最安定である一方で、バルクでは取りえない組成でも安定に存在することが分かった。X線吸収分光測定からは、組成によってバリウム原子の荷電状態は変化せず酸素原子の状態が変化していることが分かった。こうした結果から、NOx貯蔵性を含め酸化バリウムの特性を制御するには、バリウムの荷電状態を制御するのではなく、クラスター化などにより酸素の状態を制御することが有望であるという指針が得られた。

研究成果の概要(英文)：We have studied barium oxide clusters aiming to understand and improve NOx storage mechanism of barium oxide. Mass spectrum of barium oxide clusters ($Ba_m O_n^+$) revealed the stable composition. The clusters are stable with $n=m-1$, m , $m+1$, in contrast to bulk barium oxide is stable only with $n=m$. X-ray absorption spectroscopy of $Ba_{2O_2}^+$ and $Ba_{2O_3}^+$ revealed that charge state of Ba atoms in the cluster did not change with composition while electronic state of O atom changed. From these results, it is suggested that the hopeful way to improve properties of barium oxide is changing the electronic state of oxygen atoms by micronizing barium oxide into nano-clusters.

研究分野：クラスター科学

キーワード：酸化バリウム クラスタ X線吸収分光

1. 研究開始当初の背景

有害なガスであるNOxの除害は、自動車排ガスの浄化をはじめとして極めて重要である。排ガス浄化触媒としては、NOx貯蔵性を持つ酸化バリウムを利用したNOx貯蔵型還元(NSR)触媒が多く使われている。環境負荷の低減が求められる現在、エネルギー効率が良いリーンバーンエンジンの普及が期待されているが、その際問題となるのがNOxの発生である。そこでNSR触媒の改善、すなわちNOx貯蔵能や還元性能の向上が必要とされている。

2. 研究の目的

本研究では酸化バリウムのNOx貯蔵能や還元性能の向上に向けた指針を得ることを目指す。酸化バリウムでは、バリウム原子や酸素原子の荷電状態、結合状態に応じて、その近傍におけるNOx吸着エネルギーや結合状態が変化すると期待される。このアイデアに基づいて、酸化バリウムの局所モデル系としての酸化バリウムクラスターを対象として、クラスター内原子の荷電状態を測定し、NOx吸着反応性を制御する指針を得ることを本研究の目的とする。

3. 研究の方法

NOx貯蔵材料における吸着サイトのモデル系としてサイズ選別した酸化バリウムクラスターを対象とし、クラスターにおけるバリウム原子の荷電状態(価数)および酸素原子の結合状態をクラスターのサイズや組成の関数として調べた。その結果をもとに、酸化バリウム中のバリウム価数の制御などによるNOx貯蔵の制御指針について検討した。

(1) クラスターの生成

クラスターの生成はマグネトロンスパッタ源を用いて行った。バリウムターゲットのスパッタにより生じたバリウム原子およびイオンを、冷却したヘリウム-酸素混合ガス中で凝集させて酸化バリウムクラスターイオンを生成した。マグネトロンを用いた酸化バリウムクラスター生成法は確立されておらず、本研究にて開発を行った。様々なサイズ・組成のクラスターイオンがビームとして生成されるが、四重極質量選別器を用いて単一のサイズ・組成のクラスターイオンだけを選び出して検出、測定した。

(2) 安定なクラスター組成の探索

マグネトロンで生成されたクラスターイオンビームに含まれるサイズ・組成の分布を調べることにより、クラスターの安定性について調べることができる。クラスターの安定組成がバルク(凝縮系)とどのように異なるかを調べることで、NOx貯蔵性を含む酸化バリウムの性質の制御に関する知見が得られる。

(3) クラスターのX線吸収分光測定

X線吸収分光は物質の電子状態を元素選択的に測定することができる強力な手法である。すなわち酸化バリウムクラスター中のバリウム原子の荷電状態、酸素原子の電子状態をそれぞれ独立に測定することができる。本研究ではバリウム原子の荷電状態を調べるためにバリウムM吸収端領域、酸素原子の電子状態を調べるために酸素K吸収端領域での測定を行った。なお、測定は高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設 Photon Factoryの実験ステーションBL-7Aを用いた。

4. 研究成果

(1) 酸化バリウムクラスター生成法の開発

金属バリウムは反応性が非常に高く大気中で容易に酸化が進むため、電気的な導通を保った状態で取り付けできず、直流駆動マグネトロンのターゲットとすることができない。そこで安定な酸化バリウムをターゲットとして交流駆動マグネトロンでクラスターを生成する計画であった。しかし交流駆動マグネトロンのスパッタ効率は非常に低く、酸化バリウムクラスターを観測することができなかったため、酸化バリウムクラスターの作成法の開発を行う必要が生じた。

ターゲットには金属バリウムを用いた。酸素ガス雰囲気中でバリウム表面の酸化層を除去し、スパッタ面裏側に酸化防止のコーティングを施した後、マグネトロンに取り付ける。取り付けの際にスパッタ面が酸化されるため、スパッタ開始時は交流スパッタ用電源(初年度に購入)を用いて放電させ、表面の酸化層を除去する。続いて直流スパッタ用電源に切り替えて放電させることでスパッタ効率を上げてクラスターを生成する。このようにターゲットの準備と交流、直流放電の組み合わせにより、安定に酸化バリウムクラスターを生成することに成功した。

(2) 安定なクラスター組成

生成した酸化バリウムクラスターの質量スペクトルを図1に示す。バリウム8原子程度を含むクラスターまで観測された。その組成としては $Ba_mO_m^+$ ($m=1-8$)が最も多く、 $Ba_mO_{m+1}^+$ も見られた。すなわちBa:O=1:1が最も安定で、酸素原子数が1つ異なる組成も許容されることがわかる。

バルクの酸化バリウムではBaOという組成のみが安定であり、組成変化は知られてい

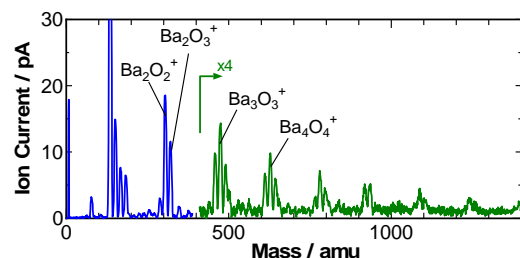


図1: 酸化バリウムクラスターの質量スペクトル

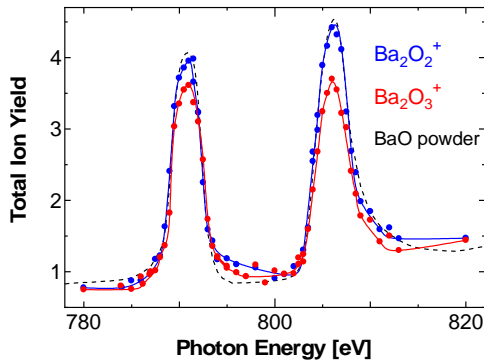


図2：酸化バリウムクラスターのバリウムM吸収端領域におけるX線吸収スペクトル

ない。本研究で得られた酸化バリウムクラスターの最安定組成Ba:O=1:1はバルクの組成に対応している。しかしクラスターにおいては最安定組成から酸素原子1つ異なる組成も安定であり、バルクとは異なった振る舞いであることが分かった。

(3) バリウムM吸収端におけるX線吸収分光組成に伴うバリウム原子の荷電状態を調べるために、 $Ba_2O_2^+$ および $Ba_2O_3^+$ に対してバリウムM吸収端領域でX線吸収分光を行った。得られたスペクトルを図2に示す。791eVおよび806eVに明確なピークが見られる。これらのピークはそれぞれ M_5 ($3d_{5/2}$ 電子の励起)および M_4 ($3d_{3/2}$ 電子の励起)の吸収に対応している。図中に点線で示したバルク酸化バリウムのスペクトルともピークエネルギーやピーク幅がほぼ一致していることが分かる。

比較のため、酸化セリウムクラスター $Ce_2O_3^+$ および $Ce_2O_5^+$ のスペクトルを図3に示す[参考文献]。組成変化と共にセリウムの荷電状態が変化することを反映して、ピークエネルギーがシフトしていることが分かる。このようなシフトはバルクにおいても起きることがよく知られており、ピークエネルギーの変化から荷電状態の変化を知ることができる。

一方、酸化バリウムクラスターでは酸素原子数が変化してもバリウム M_5 、 M_4 ピークエネルギーは変化していない。この結果は酸素

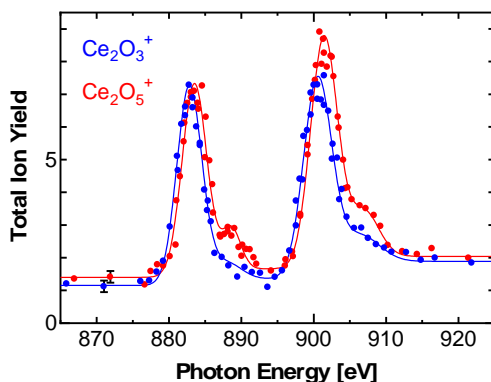


図3：酸化セリウムクラスターのセリウムM吸収端領域におけるX線吸収スペクトル

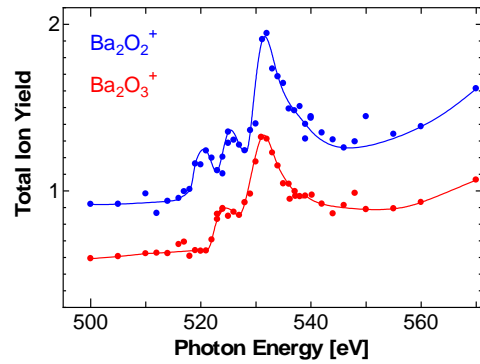


図4：酸化バリウムクラスターの酸素K吸収端領域におけるX線吸収スペクトル

原子数によってバリウム原子の荷電状態が変化しないことを示している。さらにバルク酸化バリウムとも一致していることから、クラスターにすることによってもバリウム原子の荷電状態は影響を受けず、常に Ba^{2+} の状態であると考えられる。

(4) 酸素K吸収端におけるX線吸収分光酸素原子の状態を調べるために、酸素K吸収端領域でのX線吸収分光を行った。 $Ba_2O_2^+$ および $Ba_2O_3^+$ のスペクトルを図4に示す。どちらのスペクトルにも531eV付近の主要なピークと、その515-525eVの小さな構造が見られる。こうしたスペクトルは、我々のグループで測定した酸化セリウムクラスターでも見られ、酸素原子の結合状態の変化が515-525eVの構造に反映されることを示唆する結果を得ている。

$Ba_2O_2^+$ と $Ba_2O_3^+$ のスペクトルでは515-525eVの領域に変化が見られており、酸素原子数によって結合状態が変化しているものと考えられる。それぞれどのような結合状態に対応しているのかについては現在考察中である。

(5) 組成による電子状態の変化

(2) - (4)の結果は、以下のように理解できる。すなわち酸化バリウムでは、バルクでもクラスターでもバリウム原子の荷電状態は Ba^{2+} から変化しない。その結果、酸化バリウムはバルクではBaO組成のみを取り、クラスターでもBa:O=1:1が最安定組成となる。しかしクラスターではバルクと異なり、 $Ba_mO_{m\pm 1}^+$ の組成も安定となることがわかった。この際、酸化セリウムが組成によってセリウム原子の荷電状態を変化させるのは異なり、酸化バリウムクラスター中のバリウム原子の荷電状態は変化せず、酸素原子の状態が変化することがX線吸収分光により分かった。これらの結果について、現在論文を準備している。

(6) NO_x貯蔵性向上のための指針

本研究の結果は、酸化バリウム中のバリウム原子の荷電状態は Ba^{2+} から変化しないことを示している。一方で酸化バリウムクラスターの組成と酸素原子の状態について、興味深

い結果が得られている。すなわち、酸化バリウムはクラスターにするとバルクとは異なりBa:O=1:1以外の組成も安定になり得るが、これは酸素原子の状態が変化するためである。

したがって酸化バリウムのNO_x貯蔵機能を改善するためには、元素添加等によりバリウム原子の荷電状態を制御するのではなく、クラスター化や微粒子化などによって酸素原子の状態や組成がバルクと異なる系を作成する方針が有望と考えられる。このように酸化バリウムのNO_x貯蔵性を向上させるための手掛かりが得られたと言える。

<参考文献>

T. Hayakawa, K. Egashira, M. Arakawa, T. Ito, S. Sarugaku, K. Ando and A. Terasaki, "X-ray absorption spectroscopy of Ce₂O₃⁺ and Ce₂O₅⁺ near Ce M-edge", J. Phys. B 49 (2016) 075101.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

論文準備中

〔学会発表〕(計 5件)

早川鉄一郎、荒川雅、猿楽峻、安東航太、飛田健一郎、伊藤智恵、江頭和宏、寺寄亨「X線吸収分光による酸化セリウムクラスター(Ce₃O₄₋₇⁺)の電子状態分析」、日本物理学会 第70回年次大会、2015年3月24日、早稲田大学(東京都新宿区)

早川鉄一郎、荒川雅、猿楽峻、安東航太、飛田健一郎、寺寄亨 "X-ray Absorption Spectroscopy of Cerium Oxide Clusters (Ce₃O₄₋₇⁺) in an Ion Trap"、第15回分子分光研究会、2015年5月22日、九州大学(福岡市東区)

早川鉄一郎 「モデル触媒としての気相酸化物クラスターに対するX線吸収分光」、触媒キャラクタリゼーション講習会、2015年11月13日、名古屋工業大学(愛知県名古屋市)

早川鉄一郎、荒川雅、猿楽峻、安東航太、飛田健一郎、清村侑矢、中川原豪、寺寄亨「X線吸収分光による酸化セリウムクラスター中の酸素原子の電子状態観測」、日本放射光学会年会、2016年1月11日、東京大学(千葉県柏市)

早川鉄一郎 「サイズ選別した気相クラスターのX線吸収分光」、PF研究会「先進的放射光利用による原子分子科学」、2016年1月12日、高エネルギー加速器研究機構(茨城県つくば市)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.clusterlab.jp/2012/](http://www.clusterlab.jp/2012/barium_oxide_clusters.html)

[barium_oxide_clusters.html](http://www.clusterlab.jp/2012/barium_oxide_clusters.html)

6. 研究組織

(1)研究代表者

早川 鉄一郎 (HAYAKAWA, Tetsuichiro)
株式会社コンボン研究所・研究部・研究員
研究者番号: 90557745

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

寺寄 亨 (TERASAKI, Akira)
九州大学・理学研究院・教授
研究者番号: 6022147

江頭 和宏 (EGASHIRA, Kazuhiro)
株式会社コンボン研究所・研究部・研究員
研究者番号: 10557747

荒川 雅 (ARAKAWA, Masashi)
九州大学・理学研究院・助教
研究者番号: 10610264

(4)研究協力者

なし