

令和 5 年 6 月 30 日現在

機関番号：93903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05252

研究課題名（和文）酸化セリウム助触媒のクラスター化による触媒金属の酸化抑制：仮説の検証と実触媒設計

研究課題名（英文）Oxidation suppression of metal catalyst by using cerium-oxide cluster co-catalyst

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

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：サイズ選別した銅/酸化セリウムクラスターに対するX線吸収分光測定を行い、クラスターに含まれる酸素原子数が増加しても銅の酸化が進行しない「酸化抑制」現象を発見・確認した。さらに類似した系との比較から、酸化抑制には酸化セリウムクラスターが重要な役割を担っていること、銅の原子数により酸化の振る舞いが変化することなどを見出した。こうした酸化状態の特異な振る舞いから、銅/酸化セリウムクラスターはバルクとは異なる特徴を持つ触媒となることが期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の意義は、銅/酸化セリウムクラスターにおける銅の酸化抑制の発見・確認により、白金族などを用いない新しい触媒の可能性を示したことにある。このためにクラスター化した酸化セリウムとの複合化が重要なポイントであり、銅以外の元素との複合化により興味深い系が発見される可能性がある。一方で、こうした複合系に対しては元素選択的な測定法であるX線吸収分光の重要性を示したという点でも意義がある。すなわち本研究は、金属酸化物複合化クラスターという物質系の可能性、X線吸収分光法という測定法の可能性の2つを示したと言える。

研究成果の概要（英文）：Oxidation suppression behavior of Cu atoms in Cu/cerium-oxide cluster composites were studied in the aim of catalyst improvement. X-ray absorption spectra of size-selected clusters were observed near Cu L-edge, Ce M-edge and O K-edge. The results show that oxidation suppression of Cu atoms is caused by cerium-oxide clusters, and oxidation behavior is dependent on the number of Cu atoms in the cluster. With this oxidation suppression of Cu, it will be possible to design a new catalyst with Cu/cerium-oxide instead of Pt/cerium-oxide.

研究分野：クラスター科学

キーワード：クラスター X線吸収分光 酸化セリウム 銅/酸化セリウム 酸化状態 酸化抑制

## 1. 研究開始当初の背景

触媒金属・白金を助触媒・酸化セリウム(セリア)に担持した白金/セリア触媒は、自動車排ガス浄化触媒として広く用いられている。この触媒は、酸素欠乏雰囲気でのCO酸化、酸素過剰雰囲気でのNO<sub>x</sub>還元という困難な反応を実現する必要があり、そのために酸化セリウム助触媒が重要な役割を持つと考えられている。一方で触媒である白金を卑金属で代替することは重要な課題であり、その候補の1つとして銅/セリアの研究が行われている。長井ら[1]は酸化セリウム上に銅微粒子を担持した系に対して、空燃比を変化させながら銅の酸化状態を調べ、銅/酸化セリウムによる白金/酸化セリウムの代替の可能性について検討している。その結果、酸素不足雰囲気においては銅が0価もしくは1価の状態を取り排ガス浄化の活性を示した一方で、酸素過剰雰囲気においては銅が完全に酸化された2価状態になり、活性が失われることが分かった。こうした振る舞いのため、銅/酸化セリウムは白金/酸化セリウム触媒を代替するには至っていないのが現状である。

このようなバルク触媒の研究に対して、我々はクラスター触媒に着目し、真空中に孤立した化学種の酸化状態を測定するX線吸収分光装置を開発して研究を展開してきた[2,3]。なかでも上述の観点から酸化セリウムとの複合系のクラスター、特に銅/酸化セリウムを対象として研究を行うことにした。本研究課題開始の時点で、我々はこの系に対して予備的な結果を得ていた。すなわち銅1原子を添加した酸化セリウムクラスターにおいて、クラスター中の酸素原子数によらず銅原子の酸化状態が1価に保たれるというものである。この結果から我々は、「酸化セリウムを助触媒とした触媒系において、酸化セリウムをクラスター化すると酸素過剰雰囲気における触媒金属の酸化が抑制され、触媒性能が向上する」との仮説を立て、その理解と実用への指針を得るために本研究を計画した。

## 2. 研究の目的

本研究課題の開始時点で、銅1原子を含む銅/酸化セリウムクラスターCu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>O<sub>5.7</sub><sup>+</sup>において、クラスター中の酸素原子数が増加しても銅の酸化状態が1価保たれることを示す予備的な結果を得ている。この結果に基づいて立てた「酸化セリウムを助触媒とした触媒系において、酸化セリウムをクラスター化すると酸素過剰雰囲気における触媒金属の酸化が抑制され、触媒性能が向上する」との仮説を検証し、こうした系の酸化状態の振る舞いや酸化抑制の発現機構を理解すること、さらにこの仮説に基づく新しい触媒設計の指針を得ることが本研究の目的である。

このためにサイズ、組成を選別したクラスターを気相に孤立させた系と表面に担持させた系の2つを対象として研究を進めることを目指した。気相孤立系を対象とした研究は、銅の酸化抑制の検証および発現機構の理解につなげる目的に対応している。本研究の基盤となっているのが、銅/酸化セリウムクラスターにおいて銅の酸化が抑制されるという我々の実験結果であり、この酸化抑制が発現する条件を調べることにより、発現機構の理解、さらには触媒としての利用範囲について知見が得られると期待される。表面担持系の研究では、実用に近い条件で測定することにより触媒設計の指針を得ることを目標とした。

## 3. 研究の方法

本研究で対象とする銅/酸化セリウム複合化クラスターにおける銅の酸化抑制現象の理解や実用化に向けた知見を得るにあたって、主に銅の酸化状態を調べることが重要である。そこで本研究の中心的な測定は、元素選択的な電子状態測定法であるX線吸収分光測定となる。

気相孤立系に対する測定では、クラスターを構成する銅原子とセリウム原子の原子数が等しく酸素原子数のみが異なるクラスターに対してX線吸収分光測定を行い、酸素原子数の増加とともに銅の酸化がどのように進行するのかを調べる。さらに酸化抑制現象の理解を進めるために、銅やセリウムを別元素に置き換えた系や、クラスター中の銅原子数、セリウム原子数を变化させた系についても測定を行い、それらを比較することで考察を加える。

表面担持系の測定では、気相孤立系の実験装置を利用して酸化物粉末の表面にクラスターを担持し、X線吸収分光測定を実施する。目標としては、放射光施設に設置したクラスター装置内でサイズ選別した銅/酸化セリウムクラスターを酸化物粉末に担持してX線吸収分光測定を行う、さらには反応ガスに曝してから測定を行うことを目指す。しかし表面担持系の測定は担持量や感度の点でかなり難しい測定になることから、前段階として事前にクラスターもしくは銅イオンを担持したのち、担持試料を超高真空に保って放射光施設に搬送して測定を行い、酸化状態についての知見を得るとともに測定感度についても見積もる実験を計画した。

以下に、実験の主要部分について概要を述べる。

#### (1) クラスターの生成とサイズ・組成選別

クラスターの生成は、マグネトロンスパッタ源を用い、金属ターゲットのスパッタにより生成した金属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ることで行った。複合化クラスターは、複数の金属ターゲットを適切に組み合わせ、同時にスパッタすることで生成した。これにより様々なサイズ・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測定した。

#### (2) 気相孤立クラスターに対する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。本研究では銅/酸化セリウムクラスターを中心とした金属酸化物複合化クラスターにおいて、銅とセリウムの酸化状態変化を調べるために、クラスター中のそれぞれの元素に対して荷電状態(電子状態)を独立に測定する必要があるが、X線吸収分光はそれが可能になる数少ない手法である。具体的には銅原子およびセリウム原子の荷電状態を調べるために銅L<sub>3</sub>吸収端領域およびセリウムM<sub>4</sub>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。

真空中で孤立させた状態のクラスターは密度が非常に小さいため、通常の透過法によりX線吸収を検出することが不可能である。そこで、サイズ選別したクラスターイオンを直線四重極型イオントラップに閉じ込めてX線を照射し、X線吸収したクラスターが解離する収量によりX線吸収量を測定する手法(解離イオン収量法)を用いた。X線エネルギーを変えながら解離イオン収量を測定することで、サイズ選別したクラスターのX線吸収スペクトルを得た。

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の大強度高分解能軟X線ステーションBL-2Bを用い、共同利用実験課題2020G120「酸化セリウムクラスターとの複合化による金属の酸化抑制の研究」および2022G135「サイズ選別した金属酸化物クラスターに対する酸化状態および幾何構造の測定」の一環として実施した。

#### (3) 金属酸化物粉末上へのクラスター担持とX線吸収分光測定

気相孤立クラスターのX線吸収分光測定装置を用いてクラスター担持とX線吸収分光測定を実施する。四重極質量選別器を用いて選別したクラスターイオンを、導電性のステージに付着させた金属酸化物粉末状に入射して担持する。担持したクラスターのX線吸収分光は、気相孤立系の測定と同じ施設(Photon FactoryのBL-2B)を用い、試料電流法により測定した。

## 4. 研究成果

#### (1) クラスターの生成

本研究では、銅/酸化セリウムクラスターイオンをはじめとする金属酸化物複合化クラスターを測定対象としている。図1に銅1原子、セリウム3原子を含む銅/酸化セリウムクラスターの質量スペクトルを示す。Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup>、Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup>、Cu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>O<sub>7</sub><sup>+</sup>と酸素原子数の異なるクラスターが生成されている。比較のために測定した銅1原子、マグネシウム3原子を含む銅/酸化マグネシウムクラスターでは、Cu<sub>1</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>、Cu<sub>1</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>が生成された。銅/酸化セリウムクラスターと比較して酸素原子数の分布が狭いのは、酸化セリウムで見られる酸素貯蔵性が酸化マグネシウムには存在しないことを反映しているものと考えられる。これらのクラスター以外に、マンガン1原子を含むマンガン/酸化セリウムクラスターや銅2原子を含む銅/酸化セリウムクラスターなども対象として、X線吸収分光測定を実施した。

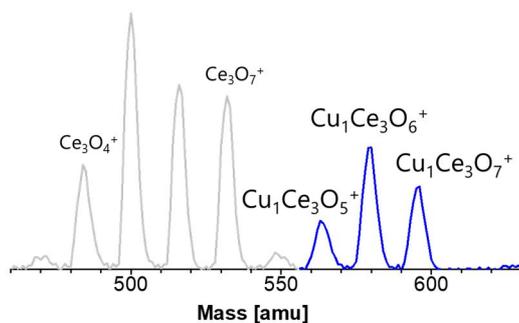


図1: 銅/酸化セリウムクラスターの質量スペクトル

#### (2) 参照試料のX線吸収スペクトルと酸化状態

X線吸収分光により気相孤立系および表面担持系のクラスター中の銅原子の酸化状態を評価することが、本研究の主眼である。酸化状態の評価は、参照試料として酸化状態の分かっている粉末試料のX線吸収スペクトルを測定し、クラスターのスペクトルと比較することによって行う。粉末試料のスペクトル測定は試料電流法によって行った。

参照試料として、CuI（銅1価）、CuO（銅2価）の銅L<sub>3</sub>吸収端領域でのX線吸収スペクトルを図2に示す。スペクトル形状の著しい違いは、銅1価と銅2価の価電子状態の違いに起因している。CuOで銅は2価であり、3d軌道に空孔が存在するため2p-3d励起に対応した吸収ピークが931eV付近に現れる。一方CuIでは銅が1価で3d軌道に空孔が存在しないため、2p-3d励起がなく、吸収ピークは2p-4s励起に対応したものになっている。ここから分かるように、銅のX線吸収分光測定では931eV付近に2p-3d励起に対応したが見られるかどうかで銅1価と2価を区別することができる。

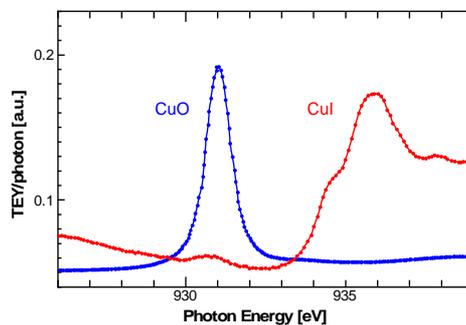


図2：CuI、CuO粉末のX線吸収スペクトル

### (3) 気相孤立系クラスターの組成と酸化状態

#### (3-1) 銅1原子を含む銅/酸化セリウムクラスター

銅1原子を含む銅/酸化セリウムクラスターCu<sub>1</sub>Ce<sub>3</sub>O<sub>5-7</sub><sup>+</sup>に対して、銅L<sub>3</sub>吸収端領域で測定したX線吸収スペクトルを図3に示す。本研究開始前に得られていた予備的なスペクトルと比較して、形状に本質的な違いはないが測定点が増え、S/N比も大きく向上した。いずれのスペクトルにも931eV付近にはピークが見られず、934.0-934.5eV付近に幅の広いピークが観測されている。この結果は、銅1原子を含む銅/酸化セリウムクラスターにおいて、酸素原子数が増加しても銅が1価に保たれることを示している。すなわち本研究の主眼である銅/酸化セリウムクラスターにおける銅の酸化抑制現象が、測定の再現性も含めて高い信頼性で確認されたと言える。

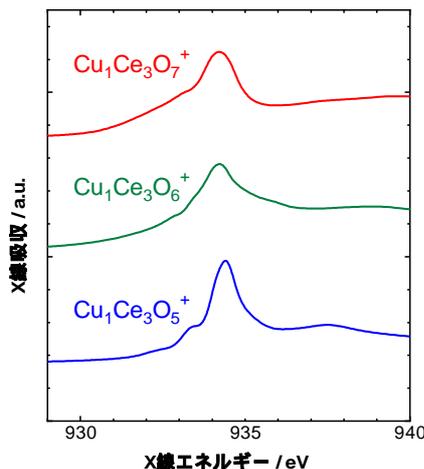


図3：銅/酸化セリウムクラスターの銅L<sub>3</sub>吸収端領域でのX線吸収スペクトル

#### (3-2) 銅/酸化マグネシウムクラスター

銅/酸化マグネシウムクラスターCu<sub>1</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>3-4</sub><sup>+</sup>に対して、銅L<sub>3</sub>吸収端領域で測定したX線吸収スペクトルを図4に示す。Cu<sub>1</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>のスペクトルには934.5eV付近に小さなピークが見られるが931eV付近にはピークが見られず、銅が1価に近いことを示している。一方でCu<sub>1</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>のスペクトルには931.5eV付近に明瞭で鋭いピークが見られ、銅が2価であることを示している。この結果は、酸化マグネシウムクラスターと複合化した系では、クラスターに含まれる酸素原子数が増加すると、銅が1価から2価へと変化する、すなわち酸化が進むことを意味している。銅/酸化マグネシウムクラスターと銅/酸化セリウムクラスターの結果を比較すると、銅の酸化抑制は酸化セリウムクラスターとの複合化によって発現する効果であると結論することができる。

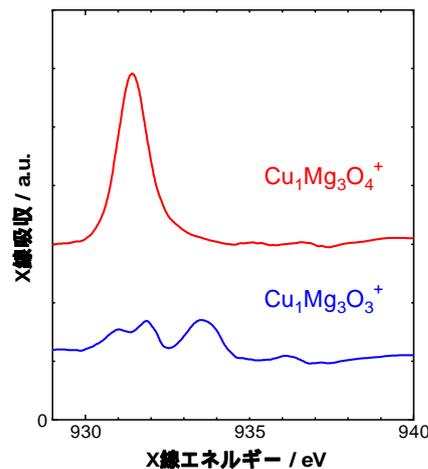


図4：銅/酸化マグネシウムクラスターの銅L<sub>3</sub>吸収端領域でのX線吸収スペクトル

#### (3-3) 銅2原子を含む銅/酸化セリウムクラスター

銅1原子を含む銅/酸化セリウムクラスターで銅の酸化抑制が見られたことから、クラスターではバルクの銅/酸化セリウム系とは異なるクラスター特有の触媒性能が期待される。しかし触媒としての性能は銅がクラスターである方が優れている可能性（平林ら[4]など）があり、複数の銅原子を含むクラスターの振る舞いを調べることは重要である。

我々は銅2原子を含む銅/酸化セリウムクラスターCu<sub>2</sub>Ce<sub>4</sub>O<sub>9-11</sub><sup>+</sup>、Cu<sub>2</sub>Ce<sub>5</sub>O<sub>11-12</sub><sup>+</sup>、Cu<sub>2</sub>Ce<sub>6</sub>O<sub>13-14</sub><sup>+</sup>に対して、銅L<sub>3</sub>吸収端におけるX線吸収スペクトルを測定した。その結果、クラスター中の酸素原子が少ない場合には銅2価に対応するピークが見られ、酸素原子数が増加すると銅2価のピ

ークが減少することが分かった。これは、クラスター中の酸素原子数が増加すると銅が還元されるように振る舞うことを示しており、通常の酸化過程「酸素の組成が増加すると酸化が進行する」とは逆行している。すなわち銅2原子を含むクラスターでも銅の酸化が抑制されていると言える。この振る舞いはセリウム原子数が異なる $\text{Cu}_2\text{Ce}_4\text{O}_{9-11}^+$ 、 $\text{Cu}_2\text{Ce}_5\text{O}_{11-12}^+$ 、 $\text{Cu}_2\text{Ce}_6\text{O}_{13-14}^+$ で共通している一方、銅1原子を含むクラスターにおける銅の酸化抑制とは異なっている。したがって、銅/酸化セリウムクラスターにおける酸化の振る舞いはセリウム原子数よりも銅原子数に依存していると考えられる。こうした結果を踏まえ、銅3原子以上を含むクラスターにおける酸化の振る舞いにも興味を持たれる。

#### (3-4) 金属酸化物粉末に担持した銅原子、クラスターに対するX線吸収分光測定

酸化セリウム粉末に銅イオン $\text{Cu}^+$ を約 $1.5 \times 10^{14}$ 個照射した試料に対して、銅 $L_3$ 吸収端領域で測定したX線吸収スペクトルを図5に示す。933-934eV付近に銅2価に相当すると見られるピークが観測される。この結果は試料電流法で担持クラスターのX線吸収分光が可能であることを示しているが、銅の酸化状態変化を議論するには十分なスペクトルとは言えない。

ただし銅に起因するピークは検出され、銅の担持量もわかっていることから、酸化状態変化を議論するための測定が原理的には可能であり、必要な感度向上についての知見が得られたと言える。

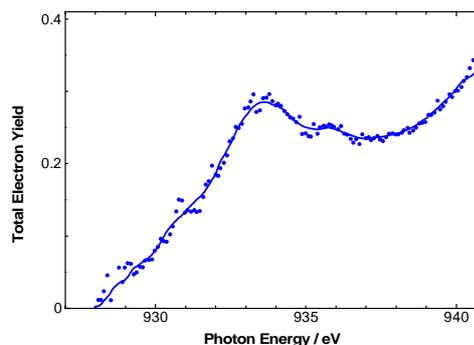


図5:  $\text{CeO}_2$ 粉末に担持したCuのX線吸収スペクトル

#### 研究成果のまとめ

本研究では、銅1原子を含む銅/酸化セリウムクラスターにおける銅の酸化抑制現象について高い信頼性で確認するとともに、銅/酸化マグネシウムクラスターやマンガン/酸化セリウムクラスターと比較することによって酸化抑制現象が発現する要因について理解を進めることができた。さらに銅2原子を含む銅/酸化セリウムクラスターについて測定を実施し、銅1原子の場合とは振る舞いが異なる酸化抑制現象を見出した。こうした結果を踏まえ、銅/酸化セリウムをクラスター化することで、バルクと異なる触媒が得られる可能性を示した。これらの成果は量子化学計算なども含めた検討を加え、論文として公表する予定である。

一方で触媒としての設計指針を得るべく実施した表面担持系のクラスターを対象としたX線吸収分光測定では、信号強度が十分でなく銅の酸化状態を議論することはできなかったものの、担持した銅に起因する信号を検出することができた。測定感度もしくはクラスター担持量が改善されれば表面担持したサンズ選別クラスターについても酸化状態を調べることが可能になると期待され、実用に向けた研究につながる可能性を示したと言える。

本研究では銅/酸化セリウムクラスターにおける銅の酸化抑制現象を対象として、クラスター特有の酸化現象についての知見を得た。このように金属酸化物複合化クラスターは、クラスターならではの新しい現象が発現する可能性が高い系であることを示した。また元素選択的な測定であるX線吸収分光が複合化クラスター研究の有力な手法であることも本研究で確認された。

#### 謝辞

本研究において、X線吸収分光測定は九州大学の寺寄亨教授、荒川雅助教をはじめとした寺寄研究室の方々の協力によって実施しました。放射光施設の使用にあたってはKEKの北村未歩助教をはじめとする皆様にサポートいただきました。ここに感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] Y. Nagai *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (2013) 8461.
- [2] T. Hayakawa *et al.*, J. Phys. B **49** (2016) 075101.
- [3] T. Hayakawa *et al.*, Top. Catal. **61** (2018) 119.
- [4] S. Hirabayashi *et al.*, J. Phys. Chem. A (2014) 114, 1761-1768.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------