

(様式第5号)

## 超臨界法により合成した酸化物ナノ粒子のその場 XAFS 分析 In-situ XAFS analysis of oxide nanoparticles synthesized by the supercritical method

西堀麻衣子・二宮翔・横哲

Maiko Nishibori・Kakeru Ninomiya・Akira Yoko

東北大学

Tohoku University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

超臨界法により合成した  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子に対して、高温・ガス制御下での Ce-L<sub>3</sub> XAFS スペクトル測定を行い、OSD 能発現下での Ce の価数・局所構造変化の追跡を試みた。超臨界法で合成した  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子は、 $\text{Ce}^{3+}$  の割合が多く、粒径に応じて電子状態が変化することがわかった。また Ce-O および Ce-Ce 平均結合距離は粒径に依存しなかったことから、導入された化学機械歪みは格子定数が増加するような単純な歪みではないことが示唆された。

#### (English)

The chemical state and local structure of Ce into  $\text{CeO}_2$  nanoparticles were investigated by Ce-L<sub>3</sub> absorption edge in-situ Quick XAFS measurements under redox conditions. As a result, we found that the  $\text{CeO}_2$  nanoparticles synthesized by the supercritical method have a large amount of  $\text{Ce}^{3+}$ , and the average chemical state of Ce atoms changes depending on the particle size of  $\text{CeO}_2$ . On the other hands, the average bond distance of Ce-O and Ce-Ce hardly changes depend on the particle size.

### 2. 背景と目的

超臨界場では、有機分子、水、無機イオンが均一相を形成し、無触媒反応が進行するとともに、溶媒効果の大きな変化により、臨界点近傍で所謂「臨界異常」が生じる。この反応場では、有機分子が表面に結合し、最も不安定な面を露出した極微小無機ナノ粒子が生成する。さらに急速混合反応（非平衡）プロセスを適用すると、異常に大きなイオンのドーピングなど、平衡組成から大きく外れた非平衡系物質が生成することが見出されている。特に、酸素イオン伝導体においては、通常みられないほど大きな格子歪がナノ粒子全体に広がり、それが電子状態のみならずイオン移動にまで影響を与え、150℃という低温でも高い酸素吸放出（OSC）能を示すことが明らかになっている。しかしながら、化学機械歪と OSC 能の相関は十分には解明されておらず、超臨界法により合成されたナノ粒子の機能発現機構を理解するには機能（OSC）発現下での酸素イオン伝導性を評価する必要がある。

これまでの研究から、超臨界法で合成したナノ粒子は粒径に依存して化学機械歪みが広がる範囲が制御できることが明らかとなっている。本研究では、粒径の異なる超臨界法で合成したナノ粒子に対し、低温での酸素イオン伝導性の発現メカニズムを明らかにすることを目的として、OSC 発現下で Ce-L<sub>3</sub> XAFS スペクトル測定から OSC 能に関与する原子の化学状態に与える影響を明らかにすることを試みた。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

超臨界反応場で合成を行い、粒径の異なる CeO<sub>2</sub> ナノ粒子を得た。数 nm~10 nm の粒径の異なる CeO<sub>2</sub> 粒子に対し、温度・ガスを制御したその場 Quick XAFS 測定を実施した。測定に使用した加熱用実験セルおよびその配置を Fig. 1 に示す。空气中で 300 °C まで昇温し、20 分間保持した。さらに 400 °C まで昇温し、30 分間保持した後 He に置換し 30 分保持し室温まで炉冷した。なお、昇温速度は 10 °C/min とし、空気および He ガスは 100 sccm で流通させた。XAFS スペクトルは Ce-L<sub>3</sub> 吸収端を透過法により取得した。Quick XAFS 測定は 5 min 毎に実施した。

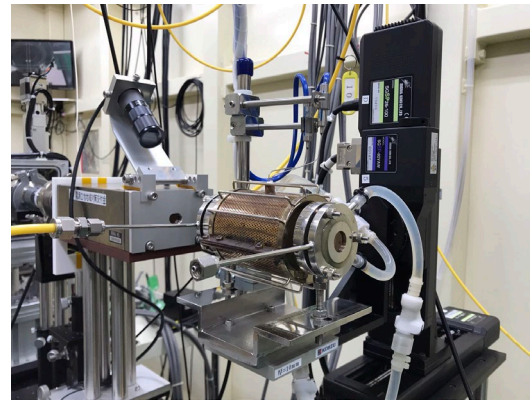


Fig. 1 加熱用実験セルおよびその配置

### 4. 実験結果と考察

超臨界法により合成した粒径 2.7~8.0 nm の CeO<sub>2</sub> 粒子に対し Ce-L<sub>3</sub> XAFS スペクトルを測定したところ、ホワイトラインピーク A, B の強度比が粒径に依存して変化することがわかった (Fig. 2)。また、リファレンスの CeO<sub>2</sub> と比較すると、吸収端位置が低エネルギー側に位置していた。このことから、超臨界法で合成した CeO<sub>2</sub> ナノ粒子は Ce<sup>3+</sup> の割合がリファレンスと比べて多く、さらにその割合は粒径に依存して変化することがわかった。さらに、EXAFS スペクトルからは、粒径が小さくなるにつれて動径構造関数の強度が増加するものの、Ce-O や Ce-Ce 結合距離は変化しないことが明らかとなった (Fig. 3)。これらの結果から、導入された化学機械歪みは格子定数が増加するような単純な歪みではないことを示唆している。

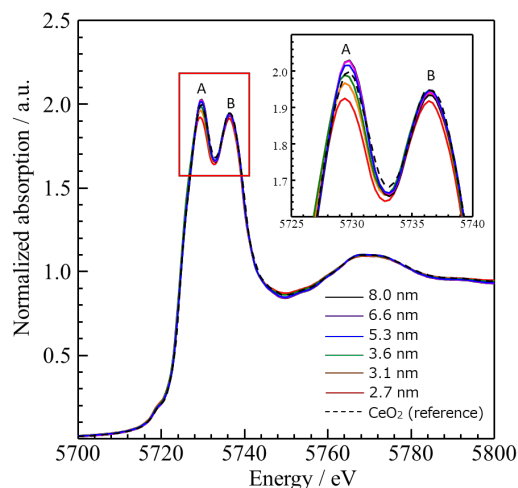


Fig. 2 粒径の異なる CeO<sub>2</sub> ナノ粒子の Ce-L<sub>3</sub> 吸収端 XAFS スペクトル測定結果

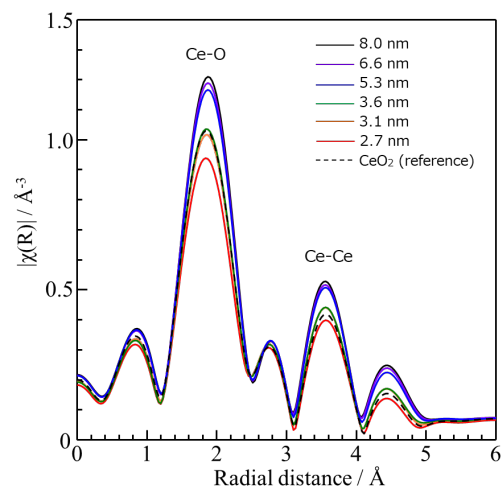


Fig. 3 粒径の異なる CeO<sub>2</sub> ナノ粒子の動径構造関数 (フーリエ変換範囲: 3.0-7.57 Å<sup>-1</sup>)

### 5. 今後の課題

温度・ガスを制御したその場 Quick XAFS 測定結果の解析を進め、OSC 発現化での Ce の化学状態・局所構造変化について議論する。また、H<sub>2</sub> ガスによる還元雰囲気下での Ce 化学状態変化についても

検討を進めたい。

## 6. 参考文献

## 7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

本テーマと関連する放射光実験は今回が初である。本課題の結果を基に学会発表および論文投稿を行う予定である。

## 8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

X線吸収分光、超臨界、酸化セリウム

## 9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告                      （報告時期：2023年3月）