

分光 BL の横断利用による構造歪が誘起する特異な電子状態の発見

東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター

二宮翔、西堀麻衣子

金属酸化物ナノ粒子におけるサイズ効果は、多くの興味深い現象を引き起こす。超臨界条件下で合成した酸化セリウムナノ粒子 ($\text{CeO}_2\text{-NPs}$) は、単分散であり、低温でも高い酸素吸蔵放出能を示す。加えて、粒径が小さくなるにつれて格子の膨張と歪みが大きくなり、粒径が 6 nm 以下になると 3 価のセリウム (Ce^{3+}) が粒子内部に存在することが報告されている¹⁾。一方で、6 nm より粒径が小さくなると、格子膨張や歪はどうなるのか、そもそも CeO_2 として存在しうるのかなど、興味は尽きない。我々は、この超臨界水熱法で合成した $\text{CeO}_2\text{-NPs}$ を対象として、化学状態が粒径によりどのように変化するかを、様々な放射光 X 線分光法を駆使して議論してきた (図 1)。

高エネルギー分解能蛍光検出 X 線吸収微細構造 (HERFD-XAFS) 測定による Ce L₃ 吸収端スペクトル解析では、粒径 6 nm 以下における Ce 平均価数はほぼ Ce^{4+} を保っており、さらにホタル石型構造を維持していることが示唆された。一方、光電子分光法により深さ分解で Ce 価数を評価したところ、粒径が 2 nm に近づくにつれ粒子内部に Ce^{3+} が増加することを示す結果となった。これらの結果は一見して矛盾している。そこで Ce 価数を正確に把握するため、

Ce M_{5,4} 吸収端 XAS 測定により 4f 軌道上の電子占有状態を直接評価したところ、粒径が小さくなるに従い電子が Ce 4f 軌道に局在化している様子を明確に確認した。さらに、酸素側から議論するために、O K 吸収端 XAS および O 1s 共鳴 X 線発光分光 (RXES) を行ったところ、O 2p 軌道と Ce 4f, 5d 軌道との混成が粒径の減少によって大きく変化することがわかった。特に、O 2p-Ce 5d 混成に起因するスペクトルは、粒径 3 nm 以下になると顕著にブロード化した。このことは、局所構造の乱れ、すなわち酸素原子の位置が不規則化していることを反映している。最後に、Ce 3d-4f 共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) 測定により、Ce-O 間の電荷移動遷移を詳細に検討したところ、粒径の減少により Ce 4f-O 2p 間の相互作用が弱まり、Ce 4f 軌道上への電子の局在化が進行することが明らかとなった。この結果は、酸素欠陥が存在しなくとも、構造歪みや局所的な対称性の低下により Ce^{3+} 状態が安定化する可能性を強く示している。

以上より、粒径 6 nm 以下の極微小な CeO_2 では、 Ce^{4+} 型の結晶構造を維持しつつも酸素原子位置が乱雑化し、構造歪が生じていることがわかった。これにより Ce 4f 電子と酸素の電子的相互作用が弱まり、電子が Ce 4f 軌道に局在するようになったと考えられる²⁾。この結果は、酸素欠陥がない状況でも、ナノ粒子内の電子状態が実際に Ce^{3+} になりうることを示唆しており、超微小な CeO_2 は、酸化還元能を超える新たな機能を有しえることを示す。

放射光 X 線測定は SPring-8 BL01B1 (2022A1029、2022B1061)、BL07LSU (2020A7479)、BL14B2 (2021B1859)、BL27SU (2020A1667、2021B1696、2022A1028、2022B1041)、および BL39XU (2023A1033) で実施した。本研究は JSPS 科学研究費助成事業 基盤研究 S「超臨界水熱合成によるハイエントロピー・ナノセラミクス創成」(grant numbers 21H05010) の支援を受けて行った。

参考文献

- 1) X. Hao, et al., *Small*, **14** (2018) 1802915.
- 2) A. Yoko, et al., *JACS*, **146**, 23 (2024) 16324.

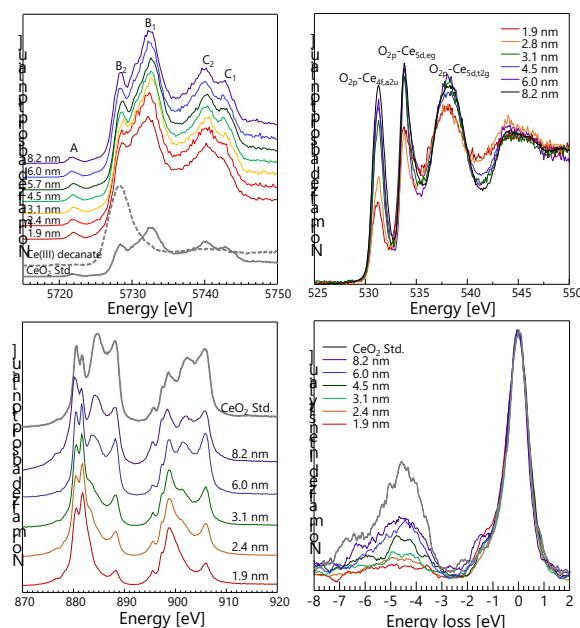


図 1. $\text{CeO}_2\text{-NPs}$ に対する種々の放射光分光測定結果²⁾