

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04614

研究課題名(和文)原子対相関関数を用いたナノ材料の構造解析：形体および欠陥の影響

研究課題名(英文)Structural analysis of nanomaterials using pair distribution functions: effect of morphology and defects

研究代表者

富中 悟史(Tominaka, Satoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：90468869

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではナノ材料の詳細な構造解析を目的として、二体分布関数を用いて、材料の形体や構造に含まれる欠陥が、材料の歪みへ与える影響を詳細に解析を行った。期間の前半では基礎的な分析を繰り返しつつ、どの程度の定量的な議論が行えるかの調査を行った。後半ではナノ粒子やナノポーラス材料の構造解析を詳細に行い、構造の歪みと物性の関係を詳細に調べた。また高分解能XRDと組み合わせて、結晶の欠陥の定量的な議論を検討した。また、これらを円滑に行うために解析プログラム(MaterialsPDF)の開発を行った。本研究によりナノ材料の詳細な構造解析の重要性が明らかとなり、また手法の普及へと繋がる大きな一歩と言える。

研究成果の概要(英文)：Regarding nanomaterials, effects of morphology and defects were investigated through the detailed structural analysis using pair distribution functions (PDFs). For the detailed structural analysis, diffractometry is the most commonly used technique but it can not be used for nanomaterials due to peak broadening based on limited size of crystallites. PDFs can be used for the analysis of crystals as well as nanocrystalline/amorphous materials. In this research, first, feasibility and quality of data were investigated in order to know the limitation of current PDF technique. Then, analysis program for obtaining high quality of PDFs was developed (MaterialsPDF program). Finally, structures of several kinds of different nanomaterials were analyzed in detail. Through the term, the importance of detailed structural analysis of nanomaterials was clarified.

研究分野：材料科学

キーワード：構造解析 二体分布関数 ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

ナノ材料では表面原子の割合（比表面積）の増加や表面吸着種の影響で融点低下や結合軟化が起こる[1,2]。その詳細は触媒反応中の安定性や活性の理解に重要であるが、結晶格子レベルの知見はほとんどない。ピリンジらは二体分布関数（PDF）を用いた結晶構造解析から、炭素担持 Pt ナノ粒子（燃料電池用触媒）の Pt-Pt 結合の軟化を発見した[3]。また、エラムらは Pt ナノ粒子の粒子径や表面吸着物質による格子歪みについて明らかにした[4]。このように、PDF はナノ材料の原子レベルでの理解には必要不可欠な手法である。

PDF は原子間距離と原子ペア密度の関数であり（図 1）X 線や中性子線の全散乱データから得られる。局所構造と結晶構造の同時解析が可能であり、X 線回折法では困難なアモルファス材料やナノ材料の構造解析への利用が米・英・豪で増えており、本申請者はチタン酸化物ナノ構造体の結晶構造解析に用いてきた[5]。

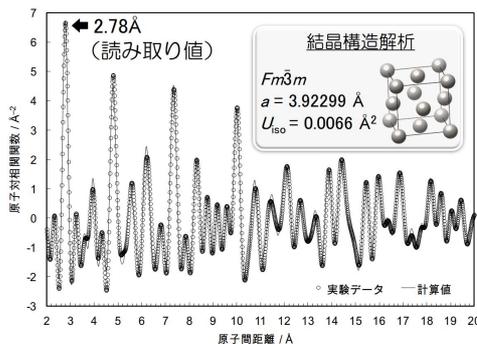


図 1 市販 Pt 粉末の PDF 解析例（予備実験）。最近接原子間距離から結晶レベルの情報まで得られる。

【参考文献】

- [1] J. Mater. Res., 9, 1307 (1994)
- [2] J. Am. Chem. Soc., 135, 13062 (2013).
- [3] J. Phys. Chem. C, 117, 7226 (2013).
- [4] J. Am. Chem. Soc., 136, 9320 (2014).
- [5] 申請者の成果: Mater. Horiz. 1, 1, 106 (2014).

2. 研究の目的

本研究ではナノ材料の詳細な構造解析に二体分布関数を用いて、材料の形体や構造に含まれる欠陥が、材料へどのような影響を及ぼすか、特に歪みの影響を詳細に解析することを目的として研究を行った。具体的には環境・エネルギー技術にとって重要な 2 つのテーマに取り組んだ。

(1) ナノ構造体の形体が、結晶構造や格子振動へ及ぼす影響の解明を目指し、金属や化合物のナノ構造体の PDF 解析を詳細に行った。Pt などの燃料電池触媒として、ナノ粒子以外にもナノ多孔体やナノワイヤーなどが検討されているが、形体が格子へ与える影響を結晶レベルで詳細に測定した例はない。本検討では Pt を中心に PDF 結晶構造解析により、形体や表面状態が結晶格子へ与える影響の理解を通じて、安定性や物性の本質的な理解を目指した。

(2) ミクロ多孔体として知られるプルシアンブルーの局所構造とセシウム吸着特性の関係について PDF を用いて詳細に解析した。セシウム吸着材量として検討されているプルシアンブルーおよびその誘導体は、その結晶に多くの格子欠陥を有しているが、シンクロトロン X 線回折による解析を用いても平均的な欠陥構造の推定までが限界であった。プルシアンブルーはナノ結晶化し易く、X 線回折法が苦手とする材料でもある。優れたセシウム吸着材料の開発には、どこにどうセシウムが入っているかを明らかにすることが重要であり、局所構造解析とナノ材料の結晶構造解析を同時に行える PDF を用いて検討を行う。ナノ材料は共同研究者からの提供を考慮しており、測定および解析に専念した。

3. 研究の方法

- (1) PDF 装置の調整とサンプルの測定：
PDF 解析には X 線全散乱データの精密な補正（吸収、非弾性散乱、蛍光の影響など）が必

須であるため、良質な結晶粉末（以下、標準サンプル）の測定から Pt とプルシアンブルー測定の補正条件を詰めた。Pt 標準サンプルは、高純度の Pt 粉末を加熱して欠陥除去や歪みの緩和を行い、まず X 線回折結果のリートベルト解析で詳細を確認しながらサンプル調製を行った。プルシアンブルーに関しては良質な粉末が得にくい（ナノ粒子の方が得やすい）結晶化の条件を探索し、標準材料として使える良質な結晶の合成を行った。

PDF 測定は長時間測定（ラボでは 1 日以上 / 測定）が必要であり、1 試料当たり 1 か月程度は測定・解析に要すると考えられる。そのため、大型放射光施設 SPring-8 にて X 線全散乱データの測定を行った。格子歪みの影響と熱振動の影響を分離するために冷却測定も行った。プルシアンブルーのマイクロ細孔へのセシウムイオンを吸着させ、その前後での測定を行った。

得られた全散乱データは PDFgetX2 プログラムを用いて実測したブランクデータを基にキャピラリと空気の影響の除去、吸収・コンプトン散乱・蛍光 X 線・X 線分極率の補正を行い、フーリエ変換により PDF を求めたが、多くのデータの解析を高精度に行うには限界のあるソフトウェアであったため、python で新たなプログラム（MaterialsPDF）の開発を行った。それにより、より高精度なデータが高速に得られるようになった。得られた PDF は PDFGui プログラムを用いて、結晶構造モデルを用いて解析し、構造パラメータの精密化を行った（図 1）。得られた結果からナノ粒子と標準サンプルとの構造の比較を行った。

（2）電気化学その場測定および解析（その場測定セットアップの構築、表面状態の影響評価）:

Pt ナノ材料は燃料電池などの電気化学デバイスへ応用され、プルシアンブルーは電気

化学的にカチオンの吸脱着が行えるため、電気化学雰囲気下での『その場測定』に挑戦した。この測定はバックグラウンドの補正が非常に難しくなるため、如何にその影響の少ない電極層を形成できるかが鍵である。また長時間（1 日程度）に渡り測定系が維持される必要があるため、電極電位を制御した状態で平衡状態を維持可能な Pt の表面酸化や水素原子吸着についての測定を第一の目標とする。測定セットアップを構築し（図 2）、ラボで基本的な測定をした後に SPring-8 で実験を行った。

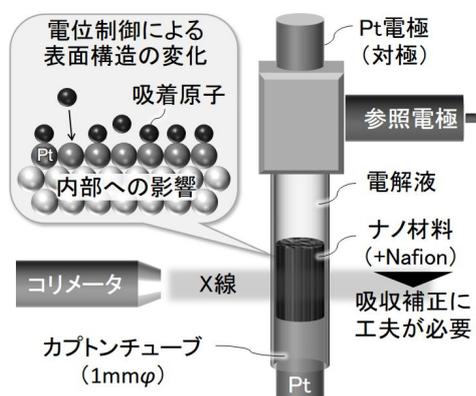


図 2 電気化学その場 PDF 測定セルの模式図

4. 研究成果

本検討の基礎検討で検討した PDF 測定や解析に基づき、その効率的な測定や解析のために新たに日本初の X 線データの解析プログラムを開発したことが 1 つの大きな成果と言える。Orochi と名付けた python ベースのプログラム群を構築し、2 次元検出器の X 線散乱データの高度な解析プログラム (PIXIA)、PDF 導出プログラム (MaterialsPDF) は既に国内外の共同研究者に 版として配布して普及に努めている。他にも構造解析プログラムなどの開発も行っており、この分野で日本が世界にリードするための核になると期待できる。

ナノ材料の解析においては、想定していた以上に相の純度が悪いということが一般的

な知見として示唆されることが分かった。ナノ材料は多くの場合、熱的に非平衡な状態で合成しているため、熱力学的に最安定な状態ではなく、非晶質など、ブラッグピークを示さない相が混ざることが非常に多かった。この事実は一般的に見落とされてきたものであり、多くのナノ材料の機能や物性の正しい理解には相の純度の議論が必要不可欠であると強く示す結果となった。この事実は研究会などで発表を行った。

Pt 材料では、これまで説明できなかった材料ごとの触媒活性の違いを説明可能な未発見の因子を突き止めるに至った。このことは産業で使われているナノ触媒材料の活性の起源に迫る重要な発見であり、現在、論文執筆とともに物性の最終的な評価中であり、今後の論文発表に詳細は記述する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 6 件)

- [1] Tominaka, S.; Kawakami, K.; Fukushima, M.; Miyazaki, A., Physical Stabilization of Pharmaceutical Glasses Based on Hydrogen Bond Reorganization under Sub- T_g Temperature. *Mol Pharmaceut* 2017, 14 (1), 264-273. 【査読有り】
- [2] Sakaushi, K.; Lyalin, A.; Tominaka, S.; Taketsugu, T.; Uosaki, K., Two-Dimensional Corrugated Porous Carbon-, Nitrogen-Framework/Metal Heterojunction for Efficient Multielectron Transfer Processes with Controlled Kinetics. *ACS Nano* 2017, 11 (2), 1770-1779. 【査読有り】
- [3] Saito, K.; Tominaka, S.; Yoshihara, S.; Ohara, K.; Sugahara, Y.; Ide, Y., Room-Temperature Rutile TiO_2 Nanoparticle Formation on Protonated Layered Titanate for High-Performance Heterojunction Creation. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, 9 (29), 24538-24544. 【査読有り】
- [4] Tominaka, S.; Ishihara, A.; Nagai, T.; Ota, K.-i., Noncrystalline Titanium Oxide Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction Reactions. *ACS Omega* 2017, 2 (8), 5209-5214. 【査読有り】
- [5] Malgras, V.; Tominaka, S.; Ryan, J.

W.; Henzie, J.; Takei, T.; Ohara, K.; Yamauchi, Y., Observation of Quantum Confinement in Monodisperse Methylammonium Lead Halide Perovskite Nanocrystals Embedded in Mesoporous Silica. *J Am Chem Soc* 2016, 138 (42), 13874-13881. 【査読有り】

- [6] Pramanik, M.; Lee, J.; Tominaka, S.; Ide, Y.; Kim, J. H.; Yamauchi, Y., Unique nanocrystalline frameworks in mesoporous tin phosphate prepared through a hydrofluoric acid assisted chemical reaction. *J Mater Chem A* 2016, 4 (46), 18091-18099. 【査読有り】

〔その他〕

ホームページ

https://samurai.nims.go.jp/profiles/TOMINAKA_Satoshi?locale=en

ソフトウェア

Orochi (MaterialsPDF と PIXIA) がホームページにて無料公開。2018 年 5 月現在、 版。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富中 悟史 (Satoshi TOMINAKA)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：90468869