

令和元年6月10日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K04616

研究課題名(和文)非長周期系の新奇ナノ粒子や薄膜の原子配列構造の解析

研究課題名(英文) Analysis of atomic arrangement structure of novel nanoparticles and thin films of a non-long periodic system

研究代表者

坂田 修身 (Sakata, Osami)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・技術開発・共用部門・ステーション長

研究者番号：40215629

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)：金属ナノ粒子、金属ナノ構造体や酸化物薄膜材料の機能と原子配列構造、電子構造との関係を調べた。水素吸蔵特性やCO酸化性能を有するナノメートルサイズの金属粒子(Ru, Rh, Pd-Pt, Rh-Cu)の平均構造、局所構造、電子構造をシンクロトロンX線の手法を用いて解析し、その特性との相関を調べた。また、金属ナノ構造体についても電子状態を調べた。さらに酸化物薄膜の秩序度や電子状態を調べ、光学特性との関係を調べた。活用した手法は、高エネルギーX線全散乱、リートベルト解析、2体分布関数、逆モンテカルロモデリング、X線吸収微細構造、硬X線光電子分光であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

調べたナノ粒子、ナノ構造体、酸化物薄膜は工学的、あるいは産業応用的に重要な材料である。本研究で得られた、原子配列構造や電子構造の知見を材料の作成にフィードバックすることで、それらの材料の機能を向上させることに役立つと期待している。

研究成果の概要(英文)：We investigated the relationship of the atomic arrangement and the electronic structure of metal nanoparticles, nanostructures and oxide thin film materials with the functions and properties. After analyzing the average structure, local structure and electronic structure of nanometer-sized metal particles (Ru, Rh, Pd-Pt, Rh-Cu) with hydrogen storage characteristics and CO oxidation performance using synchrotron X-ray techniques, we discussed the correlation with the characteristic properties. Moreover, the electronic state was investigated also about the metal nanostructural materials. Furthermore, the structural order and the electronic state of the oxide thin films were examined, and the relationship with the optical characteristics was discussed. The utilized synchrotron X-ray techniques were high energy X-ray total scattering, Rietveld analysis, pair distribution function, reverse Monte Carlo modeling, X-ray absorption fine structure, hard X-ray photoelectron spectroscopy.

研究分野：放射光ナノ構造科学

キーワード：金属ナノ粒子 酸化物薄膜 シンクロトロンX線 原子配列構造 電子構造 X線全散乱 X線分光 構造秩序

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

申請者は、Ag-Rh のナノ粒子の電子構造を除いて、ナノ粒子やナノ構造体の電子構造や原子配列を調べていなかった。また、半導体薄膜、金属有機構造体薄膜、酸化物薄膜の構造については調べていたが、電子構造を調べていなかった。

### 2. 研究の目的

ナノ粒子(NPs)、ナノ構造体や薄膜材料の原子配列構造と電子構造を調べ、その材料の機能との関係の解明を目指す。

### 3. 研究の方法

シンクロトロン X 線ベースの高エネルギー X 線全散乱(HEXRD)、リートベルト解析、2 体分布関数(PDF)、逆モンテカルロモデリング(RMC)、X 線吸収微細構造(XAFS)を用いて原子配列構造を、硬 X 線光電子分光(HAXPES)を用いて内殻スペクトルから酸化数、価電子帯スペクトルからフェルミエネルギー近傍の電子構造を調べた。

### 4. 研究成果

成果論文を最近のものから順番に 5. 主な発表論文等でリストした。

1)fcc-, hcp-Ru NPs の平均構造と局所構造と CO 酸化性能の相関[10, 11]

新規の fcc 構造を有する粒径 3.5 nm より大きい Ru NPs が、CO の酸化性能が優れていることを構造情報と関係づけることが研究の目的であった。調べたルテニウムナノ粒子は化学還元法で作製され、新規の fcc 構造の平均粒径 2.4、3.5、3.9、5.4 nm であり、hcp 構造の平均粒径 2.2、3.5、3.9、5 nm であった。

高エネルギー X 線(入射エネルギー 61.46 keV)を用いて Ru ナノ粒子から回折・散乱データを収集した。データを PDF、RMC モデリング、リートベルト法を組み合わせで解析した。PDF や RMC の解析からナノ粒子内のすべての原子位置を推測できたので、原子の個数分布、配位数分布や原子間の結合角度の分布に関する近-中距離の局所構造の情報を得た。リートベルト法からは、格子歪や温度因子に関する平均的な構造情報を得た。最近接原子の個数分布や原子間の結合角度の分布を基にした局所的な近距離に関する構造秩序パラメータを定義した。それぞれの分布の幅が小さいほどそのパラメータの値は小さくなり、局所的に見ると構造秩序が良くなることを定量的に表す。粒子サイズが 3.5 nm 以上の場合、fcc タイプの構造のナノ粒子はより高い構造秩序を有していた。平均構造からは、fcc タイプのナノ粒子は hcp 構造のナノ粒子より約 1.3 倍大きな格子歪を示した。また、fcc タイプのナノ粒子の温度因子は hcp タイプ構造のナノ粒子の約 2 倍の大きさであった。温度因子が大きいことは、原子が平均位置からの位置の乱れが大きいことを意味する。以上から、fcc タイプの粒子サイズが 3.5 nm から 5 nm 付近では、局所的に見ると構造秩序が良くなる反面、ナノ粒子全体の格子歪と平均的な原子位置の乱れは大きくなることが分かった。このことが、fcc タイプの粒子サイズが 3.5 nm から 5 nm 付近で高い酸化触媒活性と関連している。

2)水素吸蔵特性を有する Pd-Pt 固溶体 NPs の原子配列構造と電子状態[6]

$Pd_{1-x}Pt_x$  の固溶体合金ナノ粒子の原子配列構造、電子状態と水素吸蔵特性との関連を調べた。HEXRD、PDF、RMC、XAFS、HAXPES を用いた。

i)  $Pd_{0.92}Pt_{0.08}$  に固溶体 NP における水素吸蔵特性が増大することは、cavity の体積と関連付けられた。

ii)  $Pd_{0.92}Pt_{0.08}$  に固溶体 NP の Pd-Pd の配位数が大きいことと、その水素吸蔵特性に関連がある。

iii)  $x > 0.15$  では x の増加とともに  $Pd_{1-x}Pt_x$  固溶体 NPs の水素吸蔵特性が減少するのは、伝導体のホルルの減少と関連する。

iv)  $Pd_{1-x}Pt_x$  固溶体 NP の水素化合物の安定性と価電子帯の d-band center を議論し、x の減少とともに d-band center はフェルミレベルに近づくという相関を得た。

3)Ni NPs 金属有機構造体(MOF)ハイブリッド材料(Ni-MOF-74)を熱分解処理して作製した試料の局所構造と電子状態[4]

異なった焼成温度や時間で Ni ナノ粒子(NPs)-MOF ハイブリッド材料(Ni-MOF-74)を熱分解処理して作製した試料の局所構造と電子状態を調べた。調べた試料は、Ni-MOF ハイブリッド材料(Ni-MOF-74)、バルク Ni(参照試料)さらに、Ni-MOF-74 を熱分解で作製した 623K for 12 h (Ni36)、673K for 12 h (Ni39)、673K for 24 h (Ni40)の 5 種類である。用いた手法は、HEXRD の 2 体分布関数解析、XAFS、HAXPES、高分解能走査型透過電子顕微鏡(HR-STEM)である。

HEXRD の結果は、Ni36 では Ni NPs と Ni-MOF-74 が 2 相混合していること、Ni39、Ni40 ではナノクラスターが形成されたことを示した。HR-STEM 観察からそのクラスターサイズは、4.3、4.5、5.0 nm であった。HAXPES の価電子帯スペクトルの解析から、Ni-MOF-74 → Ni36 → Ni39 → Ni40 と変化するにつれ、その電子状態は、 $Ni^{2+}$  から  $Ni^0$  に還元されたが、Ni40 においても完全に金属 Ni になっていなかった。試料加熱温度が上昇したとき、価電子帯が大幅に狭くなるこ

と、および  $d$  バンド中心がフェルミ準位へ移動することを示している。Ni<sub>39</sub> の XAFS の吸収端のエネルギー位置は、Ni<sub>36</sub> に比べて低エネルギーにシフトしていた。また、両方の吸収端近傍のスペクトル解析結果は、MOF 配位子と金属の間で電荷移動が生じていることを示唆していた。原子間距離の解析から、加熱温度の上昇とともに Ni 格子の大きさはバルク Ni に近づいたが、ナノサイズ粒子と表面配位子との界面応力の結果、Ni<sub>36</sub>、Ni<sub>39</sub> では Ni 格子がわずかに圧縮されていることが分かった。

#### 4) Pd ナノキューブ@MOF の界面電子状態の解析[3]

Pd のナノキューブと MOF (銅 (II) 1,3,5-ベンゼントリカルボキシレート: HKUST-1) のハイブリッド材料 (Pd@HKUST-1) の電子状態を HAXPES と電子状態計算を用いて解析した。フェルミ準位近傍の電子状態を反映している価電子帯スペクトルから、Pd ナノキューブと HKUST-1 との間の電荷移動について調べた。Pd ナノキューブ、HKUST-1 のスペクトル (それぞれ  $I_{Pd}$ ,  $I_H$ ) の和とハイブリッド材料のスペクトル  $I_{obs}$  を比較した。具体的には、スペクトルの和を作る際、3 ナノメートルの厚さの MOF と均一に分布した一辺が 10 ナノメートルの Pd ナノキューブからなる層状の構造 (Kerkhof-Moulijn) モデル (相互作用無し) から算出された強度比 0.66:0.34 を利用し、 $I_{obs} - (0.66 I_{Pd} + 0.34 I_H)$  の差分スペクトルをとった。有意な差が観察され、 $Cu^{2+}$  と  $Pd^0$  が減少し  $Cu^+$  が増加していることを示唆していた。つまり、界面において、Pd ナノキューブと MOF (特に、Cu) との間に電荷移動による相互作用の可能性はある。Pd<sup>0</sup> の減少部分と Pd スペクトルの面積比から、Pd  $4d$  の約 4% の電子に相当する電荷移動量 (約電子 0.4 個分) と見積もることができた。また密度汎関数理論に基づく Pd @ HKUST-1 複合体の計算状態密度 (DOS) から、Pd  $4d$  バンドから、HKUST-1 の Cu  $3d$  と O  $2p$  の混成バンドに電荷が移動したと解釈できた。これは、Pd ナノキューブ単体からの Pd 原子あたりの水素吸蔵特性の増分が 0.4 であることに相当し、実験的に得られた水素吸蔵特性の増分が 0.37 であることと矛盾しない。つまり、このわずかな電荷の移動によって、Pd の電子バンドに水素を吸蔵するための受け皿が 1.8 倍に増え、Pd ナノキューブ単体に比べ約 2 倍という大幅な水素吸蔵特性の向上したと説明できた。本論文は Communications Chemistry first year anniversary collection に選ばれた。

#### 5) Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O 酸化物薄膜の原子配列構造、電子状態[7]

シンクロトロン X 線を用いた薄膜回折、XAFS により構造を調べ、HAXPES、理論計算により、電子状態を調べた。得られた結果をリストする。

i) ドーパントの Mg は Ni 置換サイトに入る。Mg のドーパ量が増えると、NiO<sub>6</sub> 八面体は面内方向に大きくなった。

ii) 薄膜回折の結果から、薄膜の構造秩序パラメータを導入し、薄膜のデバイ温度と関係づけた。x=0, 0.32, 0.52 に対し、推定されたデバイ温度は 196±67, 182±50, 121±12 K、構造秩序パラメータ (高結晶性ほど 1 に近い) は 0.81±0.08, 0.75±0.11, 0.49±0.0 を得た。

iii) Zhang-Rice 2 重項束縛状態を含む配置間相互作用モデルを基にすると、Ni  $3d$  と Zhang-Rice double bound state 間で電子移動が生じ軌道混成が起きたと解釈できた。

他の成果を簡単に記す。ナノ粒子に関しては、Pd-Ru NPs の局所構造、電子状態と CO 酸化特性の相関[2] (ジャーナルの表紙の cover picture)、Rh NPs の電子状態、平均構造、局所構造のサイズとの関係[5]、fcc-Ru NPs の欠陥密度などの局所構造の定量的な評価[8]、Rh-Cu NPs の電子状態[9]も報告した。酸化物薄膜に関しては、NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の構造と光学特性の関係[1]を調べた。Li<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O 薄膜のデバイ温度の見積もりと構造秩序度パラメータを新たに提案[12]した。そのパラメータを[7]で利用した。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

[1] O. Seo, A. Tayal, J. Kim, C. Song, Y. Chen, S. Hiroi, Y. Katsuya, T. Ina, O. Sakata, Y. Ikeya, S. Takano, A. Matsuda, and M. Yoshimoto, Tuning of structural, optical band gap, and electrical properties of room-temperature-grown epitaxial thin films through the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:NiO ratio, Sci. Rep., 査読有, **9**, 2019, 4304-1 ~ 9. DOI:10.1038/s41598-019-41049-9

[2] C. Song, A. Tayal, O. Seo, J. Kim, Y. Chen, S. Hiroi, L. S. R. Kumara, K. Kusada, H. Kobayashi, H. Kitagawa, and O. Sakata, Correlation between the electronic/local structure and CO-oxidation activity of Pd<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub> alloy nanoparticles, Nanoscale Adv., 査読有, **1**, 2019, 546-553. DOI: 10.1039/c8na00305j

[3] Y. Chen, O. Sakata, Y. Nanba, L.S.R. Kumara, A. Yang, C. Song, M. Koyama, G. Li, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Electronic origin of hydrogen storage in MOF-covered palladium nanocubes investigated by synchrotron X-rays, Comm. Chem., 査読有, **1**, 2018, 61-1 ~ 8. DOI: 10.1038/s42004-018-0058-3

[4] A. Tayal, Y. Chen, C. Song, S. Hiroi, L. S. R. Kumara, N. Palina, O. Seo, M. Mukoyoshi, H. Kobayashi, Kitagawa, and O. Sakata, Local geometry and electronic properties of nickel nanoparticles prepared via thermal decomposition of Ni-MOF-74, Inorg. Chem, 査読有, **57**, 2018, 10072-10080. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01230

[5] C. Song, A. Yang, O. Sakata, L. S. R. Kumara, S. Hiroi, Y.-T. Cui, K. Kusada, H. Kobayashi, and H. Kitagawa, Size effects on rhodium nanoparticles related to hydrogen-storage capability, Phys. Chem.

Chem. Phys., 査読有, **20** 2018, 15183-15191. DOI: 10.1039/c8cp01678j

[6]L. S. R. Kumara, O. Sakata, H. Kobayashi, C. Song, S. Kohara, T. Ina, T. Yoshimoto, S. Yoshioka, S. Matsumura, and H. Kitagawa, Hydrogen storage and stability properties of Pd-Pt solid-solution nanoparticles revealed via atomic and electronic structure, Sci. Rep., 査読有, **7**, 2017, 14606-1~11. DOI: 10.1038/s41598-017-14494-7

[7]Y. Chen, O. Sakata, R. Yamauchi, A. Yang, L. S. R. Kumara, C. Song, N. Palina, M. Taguchi, T. Ina, Y. Katsuya, H. Daimon, A. Matsuda, and M. Yoshimoto, Lattice distortion and electronic structure of magnesium-doped nickel oxide epitaxial thin films, Phys. Rev. B, 査読有, **95**, 2017, 245301-1~10. DOI: 10.1103/physrevb.95.245301

[8]O. Seo, O. Sakata, J. Kim, S. Hiroi, C. Song, L. S. R. Kumara, K. Ohara, S. Dekura, K. Kusada, H. Kobayashi, and H. Kitagawa, Stacking fault density and bond orientational order of fcc ruthenium nanoparticles, Appl. Phys. Lett., 査読有, **111**, 2017, 253101-1~5. DOI: 10.1063/1.5006830

[9]N. Palina, O. Sakata, L. S. R. Kumara, C. Song, K. Sato, K. Nagaoka, T. Komatsu, H. Kobayashi, K. Kusada and H. Kitagawa, Electronic structure evolution with composition alteration of Rh<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub> alloy nanoparticles, Sci. Rep., 査読有, **7**, 2017, 41264-1~9. DOI: 10.1038/srep41264

[10]L. S. R. Kumara, O. Sakata, S. Kohara, A. Yang, C. Song, K. Kusada, H. Kobayashi and H. Kitagawa, Origin of the catalytic activity of face-centered-cubic ruthenium nanoparticles determined from an atomic-scale structure, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, **18**, 2016 30622-30629. DOI: 10.1039/c6cp04088h

[11]C. Song, O. Sakata, L. S. R. Kumara, S. Kohara, A. Yang, K. Kusada, H. Kobayashi, and H. Kitagawa, Size dependence of structural parameters in fcc and hcp Ru nanoparticles, revealed by Rietveld refinement analysis of high-energy X-ray diffraction data, Sci. Rep., 査読有, **6**, 2016, 31400-1~7. DOI: 10.1038/srep31400

[12]A. Yang, O. Sakata, R. Yamauchi, L. S. R. Kumara, C. Song, Y. Katsuya, A. Matsuda, and M. Yoshimoto, Atomic disorder of Li<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O thin films caused by Li doping: estimation from x-ray Debye-Waller factors, J. Appl. Cryst., 査読有, **48**, 1896, 2015, 1896-1900. DOI: 10.1107/S1600576715020002

#### [学会発表](計5件)

O. Sakata, Electronic discovery of Rh based alloy nanoparticle catalysts, The fourteenth International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, ShanghaiTech University, Shanghai, China. Oct. 8, 2018. 招待講演

O. Sakata, Synchrotron x-ray studies of nanomaterials of ultra-thin films and metal nanoparticles, The 13th National Conference on x-ray Diffraction and ICDD works. 2018, Lanzhou, China. July 30, 2018. 招待講演

O. Sakata, Information we obtained as to electronic states and atomic arrangements of functional nanoparticles using synchrotron-based x-ray techniques, OIST Mini Symposium "Nanoclusters in Action", 2017. 招待講演

O. Sakata, Synchrotron x-ray studies of electronic states and atomic structures of functional nanoparticles, AsCA2016 The 14th Conference of Asian Crystallographic Association, Hanoi University of Science & Technology, Hanoi, Vietnam, Dec. 4, 2016. 招待講演

O. Sakata, Synchrotron x-ray studies of newly synthesized nanoparticles using diffraction and spectroscopy, Korean Physical Society Meeting 韓国物理学会 2016年春の学術論文発表会、2016. 招待講演

#### [その他]

ホームページ等

坂田修身 | 研究者総覧 SAMURAI

[https://samurai.nims.go.jp/profiles/sakata\\_osami](https://samurai.nims.go.jp/profiles/sakata_osami)

<https://publons.com/researcher/2767533/osami-sakata/>

## 6 . 研究組織

### (2)研究協力者

□ーマ字氏名 : Song Chulho

□ーマ字氏名 : Loku Singgappulige Rosantha Kumara

□ーマ字氏名 : Chen Yanna

□ーマ字氏名 : Yang Anli

□ーマ字氏名 : Seo Okkyun

研究協力者氏名 : 廣井 慧

□ーマ字氏名 : Hiroi Satoshi

ローマ字氏名：Kim Jaemyung

ローマ字氏名：Tayal Akhil

ローマ字氏名：Palina Natalia

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。