

新博士紹介

1. 氏名 足立精宏 (理化学研究所 創発物性科学研究センター 物質評価支援チーム)
2. 論文提出大学 東京大学
3. 学位種類 博士 (工学)
4. 取得年月日 2023年4月13日
5. 題目 Hybrid Structure Analysis: Precise Structure Determination of Metal Oxide Electrocatalysts by the Combination of X-ray Diffraction, Absorption, and Scattering (X線回折・吸収・散乱を統合した金属酸化物電極触媒のハイブリッド精密構造解析)
6. 使用施設 SPring-8 (BL14B2, BL44B2)
7. 要旨

【緒言】

水の電気分解の電極触媒を始めとした固体触媒から、特異な磁性・光学的性質等を示す無機材料に至るまで、あらゆる分野において日々新たな固体材料の研究・開発が行われている。合理的な新規材料の開発のためには、構造の解明と、それに立脚した反応機構や物性の発現機構の解明が不可欠である。しかし、一般に工業的プロセスや身の回りの製品に用いられる固体材料の多くは多結晶体や非晶質であり、実際に製品として用いられている状態での構造の解明が難しいものも多い。そのため、固体材料の開発は往々にして合成と性能評価の繰り返しにならざるを得ず、合理的な設計手法の確立が待たれている。

本研究では、このような固体材料のうち、特に水電解反応の電極触媒に着目し、その精密な構造解析に取り組んだ。一つの試料をX線回折・吸収・散乱という異なる分析手法を用いて異なる切り口から捉え、構造パラメータを共有しながらそれぞれの手法で交互に繰り返し精密化することで、パラメータの取りうる範囲を互いに絞り込みながら構造精密化を行う。この“ハイブリッド構造解析”により、複数の手法に対して矛盾のない、より“真の値”に近い解が得られるだけでなく、単独の手法のみでは解に至ることが困難であった物質の構造解析も可能になると期待される。

【X線回折と吸収を組み合わせたハイブリッド精密構造解析法の構築— Co_3O_4 および Co_2MnO_4 の構造解析】

スピネル構造を有する Co_2MnO_4 は強酸性条件下においても1,000時間以上も安定に働く非貴金属の水電解反応の酸素発生触媒である¹⁾。触媒の安定性の解明には、各原子の占有率も含めた精密な構造解析が必要である。しかし、 Co_2MnO_4 は同一サイトに原子番号の近い Co ($Z=27$) と Mn ($Z=25$) が存在し得るため、粉末X線回折 (PXRD) だけでは原子の種類やそれらの占有率を正しく決定するこ

とが困難であった。そこで本研究では、元素選択的であるという利点を有するX線吸収微細構造 (XAFS) を PXRD と組み合わせることにより、複数の元素が混在する金属酸化物の精密構造解析に取り組んだ²⁾。

二元系金属酸化物に先立ち、まず、一元系金属酸化物である Co_3O_4 粉末を題材とし、PXRD と XAFS の組み合わせによるハイブリッド精密構造解析の方法論を構築した。すなわち、特に最近接の距離情報に強く、かつ元素選択的である EXAFS から金属—酸素間の距離情報を得て、格子定数や重原子の情報に強い PXRD と組み合わせることによって両者の利点を活かした解析が可能であると考えた。

試料の PXRD および XAFS データはそれぞれ SPring-8 BL44B2, BL14B2 ビームラインで測定した。本物質のハイブリッド構造解析の流れを Fig. 1a に示す。まず、PXRD データを用いて Le Bail 解析により格子定数の精密化を行った。次に、格子定数を固定し、Co K 吸収端の EXAFS フィッティングにより金属—酸素の結合距離の精密化を行った。得られた結合距離の位置に原子を固定もしくは束縛し、その他の構造パラメータを Rietveld 解析で精密化した。徐々にパラメータの固定・束縛を緩めながら、Rietveld 解析と EXAFS フィッティングを交互に繰り返し精密化を行うことで、両解析法に矛盾しない、化学的・物理的により正確と考えられる解を求めた。最終的に得られた Co_3O_4 の構造から計算した PXRD パターンおよび動径構造関数はいずれも実測データとよく一致した (Fig. 1b, c)。得られた構造は文献値とも矛盾なく、組成は蛍光X線分析によって得られた値と一致した。さらに、ハイブリッド構造解析で得られた原子座標等の各構造パラメータの標準偏差は、EXAFS のみによる解析結果や文献値に比べ1~2桁程度小さく、精度の観点においても良好な解析結果が得られたと言える。以上より、PXRD と XAFS を相補的に組み合わせたハイブリッド精密構造解析の方法論を構築し、正確度・精度両方の観点から有用であることを示した。

次に本手法を実際の触媒である二元系金属酸化物 Co_2MnO_4 に展開した。まず、Co および Mn の K 吸収端の EXAFS の結果から、Co は四面体サイトと八面体サイトの両方に存在するのに対し、Mn は主に八面体サイトに存在することが分かった (Fig. 2a, c, d)。これを初期構造モデルとし、XANES から得た平均酸化状態および ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析) で求めた組成比を束縛条件として課しながらハイブリッド構造解析を行った (Fig. 2b, c, d)。

触媒反応後の試料についても同様に解析を行い、触媒反応前後での構造パラメータの比較を行った。その結果、反応後では格子定数の減少とともに四面体サイトの Co の占有率が減少しており、四面体サイトからの Co の溶出が触媒の劣化の主要因であることを明らかにした。XANES か

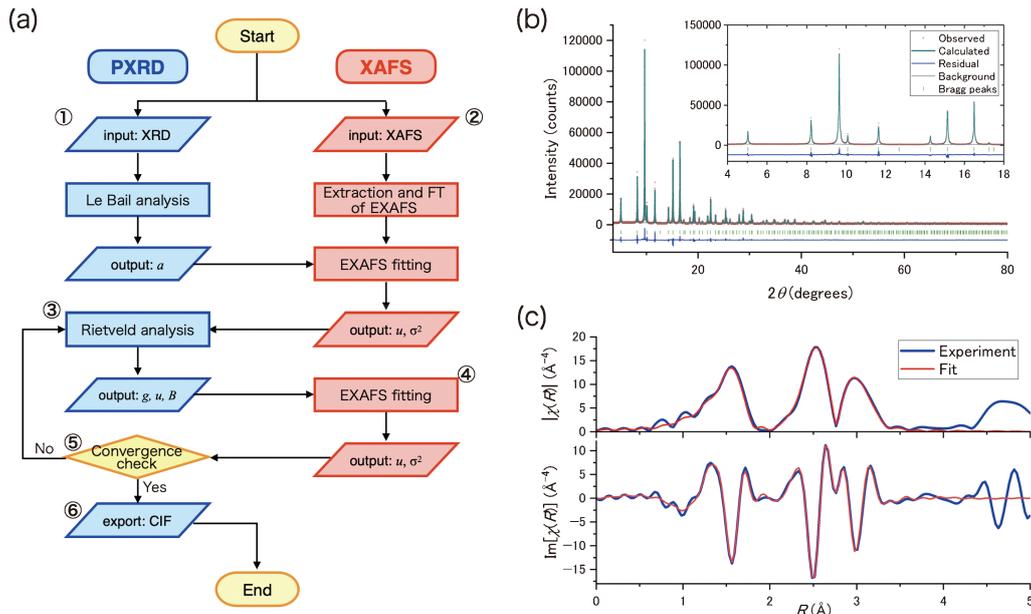


Fig. 1 (Color online) (a) Strategy of hybrid analysis of Co_3O_4 . Results of hybrid structure analysis: (b) Rietveld analysis and (c) EXAFS analysis at the final step for each analysis (upper panel: magnitude; lower panel: imaginary part).

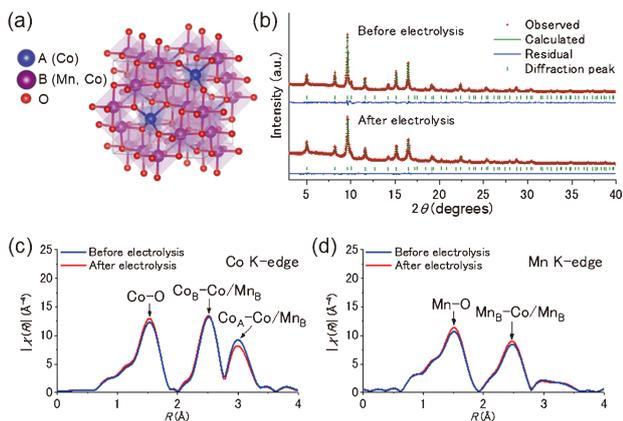


Fig. 2 (Color online) (a) Structure of Co_2MnO_4 (Plotted by VESTA³⁾). (b) PXR patterns, (c) Co K-edge and (d) Mn K-edge FT-EXAFS spectra of Co_2MnO_4 before and after the electrolysis.

らは Co および Mn の酸化が確認されており、Co の溶出と同時に Co と Mn の酸化が起きていると考えられる。得られた構造をモデルとして密度汎関数法 (DFT) による計算を行い、溶出反応の活性化エネルギーによって安定性を評価したところ、 Co_2MnO_4 が他のマンガン・コバルト酸化物に比べて酸素上の電子密度が高く、Mn-O 結合が強固なため、熱力学的に安定であり溶出しにくいことが分かった。以上により、ハイブリッド精密構造解析法を通して、触媒の安定性の機構が明らかになった。

【X 線吸収と全散乱の組み合わせによる非周期的構造を持つ固体への展開— $\gamma\text{-MnO}_2$ の構造解析】

ここまでのハイブリッド構造解析は、そもそも Rietveld 解析ができないような非周期性の物質には適用できないという制約があった。そこで、次の展開として、非周期性の物質にも適用できる XAFS と X 線全散乱法を組み合わせた構造解析に取り組んだ。

ターゲットには水電解反応の酸素発生触媒である $\gamma\text{-MnO}_2$ を用いた⁴⁾。 $\gamma\text{-MnO}_2$ は、 $[\text{MnO}_6]$ の八面体ユニットが 1×1 列に並んだ構造の $\beta\text{-MnO}_2$ と、 $[\text{MnO}_6]$ ユニットが 1×2 列に並んだ R- MnO_2 がランダムに交互積層した相の総称であり、PXR での構造解析が不可能である (Fig. 3a)。 $\gamma\text{-MnO}_2$ の性質は、従来 $\beta\text{-MnO}_2$ と R- MnO_2 の比率 (Pr 比) によって特徴づけられてきた⁵⁾。しかし、Pr 比は、経験式によって大雑把に推定される巨視的なパラメータであり、触媒反応の理解のためには微視的なパラメータによる物質の記述が必要になる。そこで、本研究では微視的なパラメータとして、1つの頂点のみを共有する $[\text{MnO}_6]$ ユニット (Corner-shared) と1つの辺を共有するユニット (Edge-shared) の比を Cr 比と新たに定義した。Cr 比は EXAFS と二体分布関数 (PDF) 解析から独立に求めることができるため、Cr 比を両者の橋渡しに用いてハイブリッド構造解析を行い、従来の巨視的な Pr 比のみならず微視的な Cr 比や格子定数・原子の座標等の各構造パラメータを精密化した。

$\gamma\text{-MnO}_2$ の EXAFS のフィッティングの結果を Fig. 3b に、PDF 解析の結果を Fig. 3c に示す。合成時の熱処理条件の異なる $\gamma\text{-MnO}_2$ 触媒の構造解析を行った結果、熱処

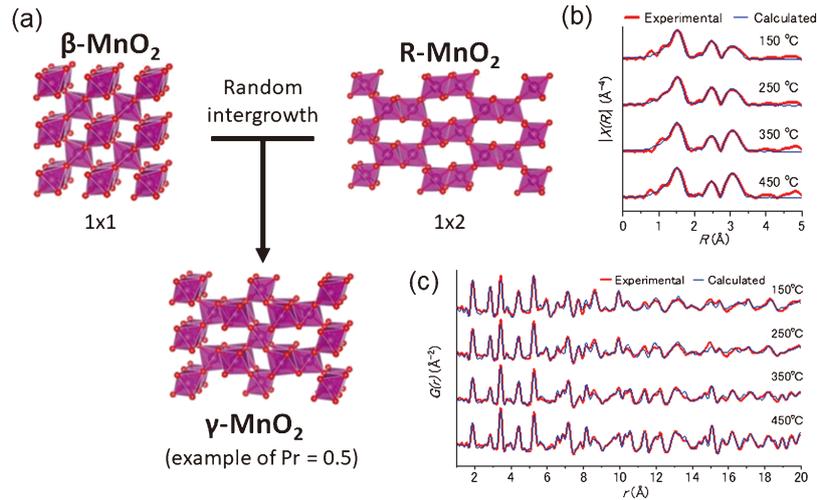


Fig. 3 (Color online) (a) Structure of γ - MnO_2 . (b) Mn K-edge radial structure functions and (c) reduced pair distribution functions of γ - MnO_2 catalysts with different annealing temperature.

理時の温度が高くなるほど、Cr 比が上昇し、Mn-O 結合の距離が短くなることが明らかになった。熱処理温度が高いものほど触媒の安定性が高く、この原因は Mn-O 結合の距離の縮小に伴い結合が強くなったためであると考えられ、この結果は DFT 計算からも支持された。

【結論】

本研究では、複数の解析法の間で構造パラメータを共有し、互いに繰り返し精密化をするというハイブリッド構造解析法を提唱し、その有用性を立証した。本手法は、単独の手法のみでは構造精密化が難しい、同一サイトに複数原子を含む系や周期性の低い系にも適用可能である。モデルケースに留まらず、実際の固体触媒の解析にも展開し、触媒の機構の解明に貢献した。

今後、本手法の自動化を行うことで、より簡便な複数の

手法の統合解析を目指す。X 線回折・吸収・散乱に限らず、放射光を利用した種々の手法を統合した多角的な解析は究極的な目標であり、精密構造解析を基盤とした新規固体材料探索・開発に大きく寄与すると期待される。

参考文献

- 1) A. Li, S. Kong, C. Guo, H. Ooka, K. Adachi, D. Hashizume, H. Han, J. Xiao and R. Nakamura: *Nat. Catal.* **5**, 109 (2022).
- 2) K. Adachi, A. Li, S. Kong, R. Nakamura and D. Hashizume: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **96**, 359 (2023).
- 3) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- 4) S. Kong, A. Li, J. Long, K. Adachi, D. Hashizume, Q. Jiang, K. Fushimi, H. Ooka, J. Xiao and R. Nakamura: Submitted.
- 5) Y. Chabre and J. Parmentier: *Prog. Solid St. Chem.* **23**, 1 (1995).