

銅デラフォサイト型酸化物の XANES 測定

 e_g occupancy estimation of Delafossite type oxide by means of XANES

宮田 伸弘^a, 日野上 麗子^a, 豊田 健治^a, 渡邊 稔樹^b, 片山 真祥^b, 稲田 康宏^b
Nobuhiro Miyata^a, Reiko Hinogami^a, Kenji Toyoda^a, Toshiki Watanabe^b, Misaki Katayama^b,
Yasuhiro Inada^b

^a パナソニック株式会社, ^b 立命館大学生命科学部
^aPanasonic Corporation, ^bCollege of Life Sciences, Ritsumeikan University

デラフォサイト型酸化物 ABO_2 は、水電解におけるアノード電極触媒として高い活性を示す。我々は DFT 計算により、触媒活性が B サイト原子の e_g 軌道占有数と Volcano 形の強い相関があることを報告した[1]。今回、デラフォサイト型酸化物 $CuMnO_2$ 、 $AgFeO_2$ 、 $CuCoO_2$ に対し、XANES 吸収端シフトを用いた価数評価を行った。求めた価数から、B サイト原子のスピン配置を考慮して e_g 軌道占有数を見積ったところ、DFT 計算により求めた値とよい一致を示した。

Delafossite type oxide ABO_2 shows high catalytic activity for an anode electrode in water electrolysis. DFT calculation has clarified that the catalytic activity shows volcano shape dependence with e_g occupancy of B-site cation. In the present study, the valence numbers of $CuMnO_2$, $AgFeO_2$, and $CuCoO_2$ were evaluated from the energy shift of XANES absorption edge. Taking spin configuration of B-site cation into account, the valence numbers were successfully converted into e_g occupancies, which were in good agreement with those obtained from DFT calculation.

Keywords: Delafossite type oxide, e_g occupancy, Mn K-XANES, Fe K-XANES, Co K-XANES

背景と研究目的: 水電解は、二酸化炭素を排出せずに水素を製造することができるため、次世代型の創エネルギー技術として、燃料電池自動車への水素供給や太陽電池の余剰エネルギー貯蔵への応用が期待されている。水電解の開発には長い歴史があるが、電極触媒に貴金属が用いられる点が問題とされ、特に、反応律速となるアノード電極側の開発が求められてきた。最近になって、我々は一般式 ABO_2 で表される層状の複合酸化物であるデラフォサイト型酸化物が、アノード電極触媒として高い活性を示すことを発見した。加えて、DFT 計算により、活性は B サイト原子の e_g 軌道占有数に対して volcano 形の強い相関があることを明らかにした[1]。

しかしながら、上記の DFT 計算結果はバルク構造のものであり、本来、触媒反応は最表面で起こっていることを考えると、なぜバルク構造の計算値が、最表面での反応である触媒活性の指標になりえているかについて、明確な答えは得られていない。この問題は、同

様の取り組みが行われているペロブスカイト型酸化物についての先行研究においても強く意識されてはいない[2]。この問題を追及するには、表面構造の DFT 計算は重要な手法である。しかし現行の DFT 計算の精度のみをもって再安定な表面構造を決定することは難しいため、実験的分析と併せた、理論・実験の両輪的な研究が有効である。そこでその一端として、デラフォサイト型酸化物の XANES 吸収端測定から価数評価を行い、 e_g 軌道占有数を実験的に見積ることを試みたので報告する。

実験: デラフォサイト型酸化物は通常の固相反応法もしくは水熱合成法を用いて作製した。合成の詳細は文献[1]を参照されたい。参照試料には、購入試薬を用いた。

XAFS 測定については、立命館大学 SR センター BL-3 にて、Mn、Fe、Co の K 吸収端 XANES 測定を調べた。分光結晶は Si(220) を使い、透過法および He 転換電子収量 (CEY) 測定にて測定を行った。

結果、および、考察： Figure 1(a)-(c)はそれぞれMn-K、Fe-K、Co-K端近傍のXANESを表している。図中にスペクトルの二階微分ゼロ値より求めた吸収端の位置を矢印で示した。各試料の吸収端位置を比べると、試料中の元素の価数に応じた吸収端のシフトを確認できる。一般に、吸収端シフトは価数だけではなく、配位構造にも影響される。しかしここでは、吸収端シフト量は価数のみに対して線形に従うと仮定し[3, 2]、価数が既知の単金属および単純金属酸化物を用いて検量線を作成した。この検量線を用いて各デラフォサイト型酸化物の価数を見積もったところ、CuMnO₂: 3.09 (2.99) 価、AgFeO₂: 3.40 (3.23) 価、CuCoO₂: 2.52 (2.44) 価となった（括弧内の値はCEY測定値を表す）。いずれの試料も形式価数の3価とは異なる価数となった。加えて、CEY測定では、透過法測定の場合より小さな価数となった。これは、CEY測定がより表面の情報を持っているためと考えられる。例えば、表面近傍では酸素欠陥が存在するため、表面上のBサイト原子（Mn、Fe、もしくはCo）はバルク中のそれと比べて還元状態にあり、価数は小さくなると思われる。ただし、CEY測定における分析深さは50 nm以上とかなり深いため、より表面敏感な情報を得るには、全反射XAFS、もしくはXPSなどの他の表面敏感な分析と併せた総合的な解析が必要である。上記の透過法測定で得られた価数から、d

電子のスピンの配置を考慮した上で[2]、eg 軌道占有数を見積もると、CuMnO₂: 0.91、AgFeO₂: 1.60、CuCoO₂: 0.48 となった。これらの値は、DFT 計算から求めた値とよく一致した。このことは、上記の検量線が非常に単純な仮定に基づいているにも関わらず、触媒活性予測の手法として有効であることを示している。

今後の課題： 今後は、バルク構造を超えて、表面構造の物性を実験・計算の両面からさらに進める予定である。

文 献

- [1] R. Hinogami, K. Toyoda, M. Aizawa, S. Yoshii, T. Kawasaki, and H. Gyoten, *Electrochem. Comm.* (2013) 142.
- [2] J. Suntivich H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn. *Nat. Chem.* (2011) 546; J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Science* (2011) 334.
- [3] A. N. Mansour, J. McBreen, and C. A. Melendres, *J. Electrochem. Soc.* (1999) 2799.

論文・学会等発表（予定）
準備中。

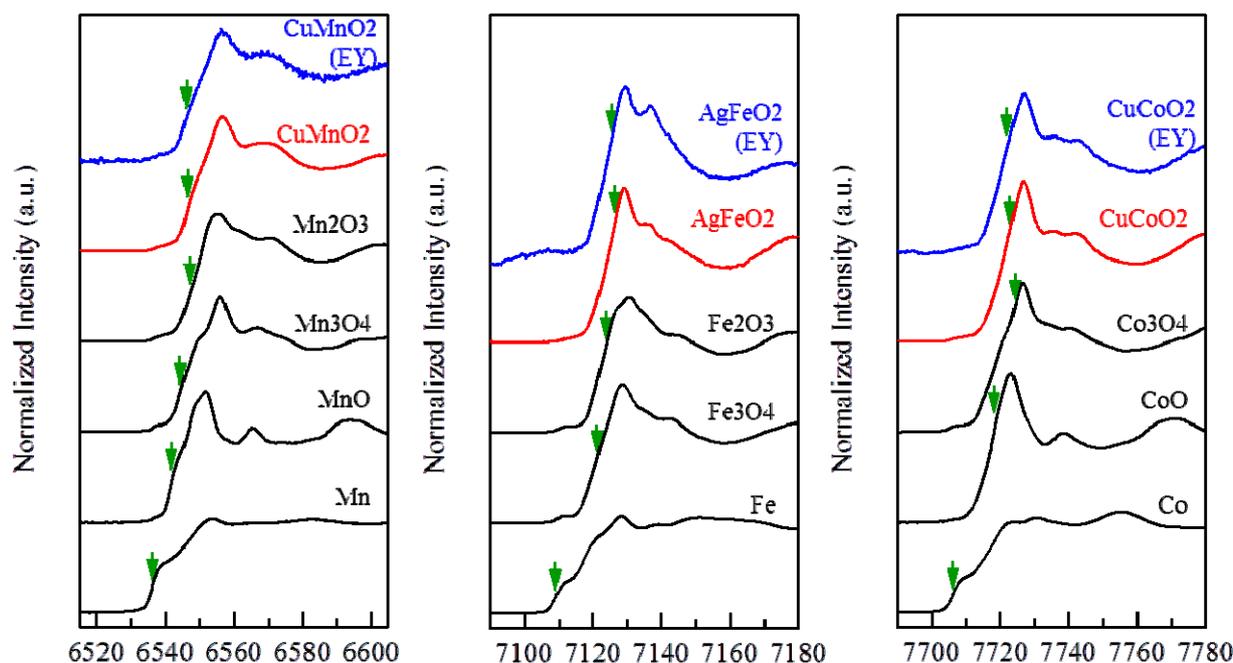


Fig. 1 Observed XANES spectra for (a) Mn K-edge, (b) Fe K-edge and (c) Co K-edge.