

# 水電解アノード触媒開発における第一原理計算の活用

Application of First-principle Calculation to Development of Water Electrolysis Anode Catalyst

日野上 麗子  
Reiko Hinogami

豊田 健治  
Kenji Toyoda

宮田 伸弘  
Nobuhiro Miyata

## 要 旨

水素社会の実現のため、安価で高活性な水電解アノード触媒が望まれている。筆者らは酸素発生触媒としてデラフォサイト酸化物 ( $ABO_2$ ; A=銅または銀, B=遷移金属) に着目し、第一原理計算を活用した材料探索を行った。銅デラフォサイト酸化物の検討より、電気化学的に評価した触媒活性 (反応開始電位) と、「バルク」の密度汎関数理論計算で求めたBサイトの電子状態 ( $e_g$ 電子占有数) との間に強い相関があることを確認した。またこの知見から、銀デラフォサイト酸化物の触媒活性を予測し、高活性な触媒組成を見つけることができた。反応機構に関する考察、「表面」の電子構造計算の検討事例やデバイス適用事例についても紹介する。

## Abstract

The design of a cost-effective and highly active anode catalyst for water electrolysis is a critical challenge to achieve a hydrogen economy. Delafossite oxides ( $ABO_2$ ; A=Cu or Ag, B = transition metal) were investigated for their potential as oxygen-evolution reaction catalysts using a first-principle calculation. From the investigation of copper delafossite oxides, it was confirmed that there is a strong correlation between the electrochemical catalytic activity (onset potential) and the electronic state at the B site ( $e_g$  electron occupancy) which was estimated using “bulk” density-functional theory calculations. From this finding, we predicted the catalytic activity of silver delafossite oxide and found a highly active catalyst composition. This paper also introduces an examination of the reaction mechanism, case study on the surface electronic structure calculation and device application examples.

## 1. はじめに

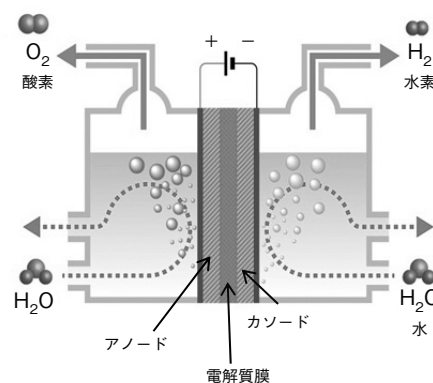
エネルギー安全保障の観点から、また地球温暖化対策の観点からも、国内における再生可能エネルギーの普及拡大が望まれている。風力や太陽光などの再生可能エネルギーは出力変動が大きく、使用量を上回る余剰電力は貯蔵して出力不足時に供給できることが望ましい。このような余剰電力の有効利用には、蓄電池などのエネルギー貯蔵技術が不可欠であり、長期間の貯蔵が必要とされる場合には、水電解で電力を水素に変換して貯蔵・利用することが有効である。

第1図に水電解装置 (電解質膜型) の概略図を示す。電解質膜を挟んだアノード (正極) とカソード (負極) 間に電圧をかけることで水を電気分解し、アノードでは酸素、カソードでは水素が発生する。水電解に必要な電圧は熱力学的には1.23 Vであるが、特にアノードの酸素発生反応 (Oxygen Evolution Reaction: OER) の過電圧が高いため、通常1.8 V以上の電圧が必要となり、過電圧の低い活性な触媒材料が望まれている。

水電解用アノード触媒としては食塩電解で用いられる酸化イリジウムが工業的に使用可能であるが、将来の普及には、安価な非貴金属で活性の高い材料が必要である。近年、酸化イリジウムに代わるOER触媒として、Ni, Coなどの非貴金属系の酸化物や水酸化物などの探索が広く行われている[1], [2]。

触媒材料探索においては、触媒活性の指標となる特性

に着目し探索を行うことが効率的である。筆者らは、触媒材料探索において、第一原理計算から求められるバルクの電子状態を指標とし、触媒活性を予測することを試みた。また、実験的に求めた触媒活性と電子状態との相関性について検証を行ったので、ここに報告する。



第1図 水電解装置の概略図

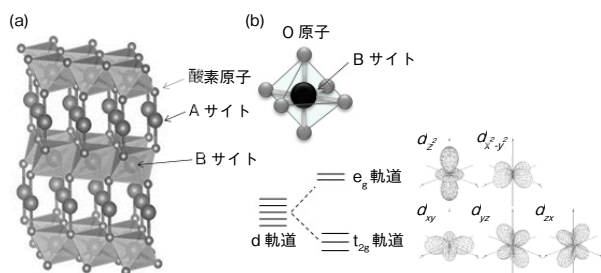
Fig. 1 Schematic figure of electrolyzer

## 2. 本研究のアプローチ

筆者らは水電解アノードに用いるOER触媒としてデラフォサイト酸化物に注目した。デラフォサイト酸化物はp型透明導電膜や熱電変換材料として近年幅広く研究が行われ、その製法や電子構造の解析が進んでいる。一方、OER触媒としては1980年にPtやPdなどの貴金属を有する

デラフォサイト酸化物で高い活性が報告されているが[3], それ以降の報告例はない. そこで, より安価な銅(Cu)や銀(Ag)などの遷移金属で構成されるデラフォサイト酸化物のOER活性を評価した.

デラフォサイト酸化物は $ABO_2$ の化学式で表される物質で, 第2図(a)に示すような層状構造を有する. Aサイトは1価, Bサイトは3価の価数となるのが特徴で, Bサイトは酸素六配位構造を有し, Bサイトのd軌道は結晶場分裂により結合性の $t_{2g}$ 軌道と反結合性の $e_g$ 軌道に分裂する(第2図(b)).



第2図 (a)デラフォサイト酸化物の構造と, (b)Bサイトの電子状態  
Fig. 2 (a) Structure of delafossite and (b) electronic structure of B site

OER反応については, 金属と酸素(または水酸基)の結合エネルギーが触媒活性の指標となり得ることが, 実験や第一原理計算で検証されている[4]-[6]. また最近では, ペロブスカイト酸化物の八面体構造の $e_g$ 電子占有数との関係性が報告されている[7]. 触媒活性を $e_g$ 電子占有数によって捉えるこの手法は, 遷移金属を含む他の酸化物材料に対しても適用できる可能性がある. デラフォサイト酸化物はペロブスカイト酸化物と同様, 酸素六配位構造を有しており, 筆者らは, 触媒活性の指標として, この $e_g$ 電子占有数に注目した. 先の報告では,  $e_g$ 電子占有数はX線吸収分光から実験的に求めていたが[7], 筆者らは, より簡便に指標を得るために, 第一原理計算によりバルクの $e_g$ 電子占有数を計算し, 触媒活性を予測することを試みた.

### 3. 検証方法

#### 3.1 材料合成

触媒となるデラフォサイト酸化物は, 以下に述べるとおり, 固相反応法, 水熱合成法, またはイオン交換法により合成した[8]-[13].

$CuAlO_2$ ,  $CuFeO_2$ ,  $CuCrO_2$ ,  $CuRhO_2$ は, 固相反応法, つまり $Cu_2O$ と元素Bの酸化物( $B_2O_3$ )を化学量論比で等量混合し1000℃付近で数時間高温焼成し合成した[8],

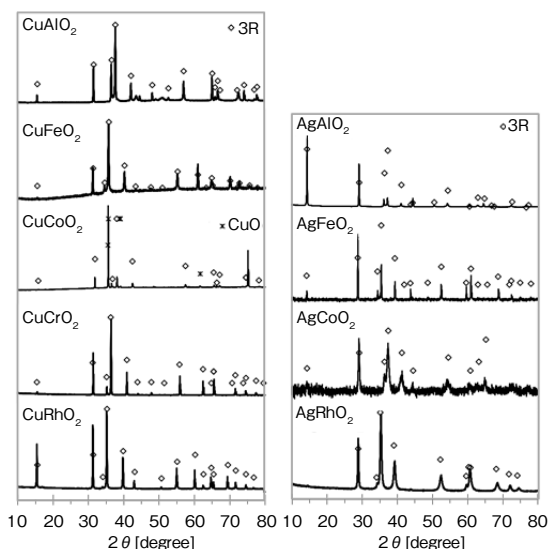
[11], [13].

$CuCoO_2$ および $AgAlO_2$ ,  $AgFeO_2$ ,  $AgCoO_2$ は, 固相反応法ではCuやCo, Agが所望の価数にならないため, 水熱合成法で作成した[9], [12], [13]. 具体的には,  $Cu_2O$ あるいは $Ag_2O$ と,  $B_2O_3$ あるいは $CoOOH$ を化学量論比で等量混合し, Teflon<sup>(注1)</sup>密閉容器でNaOH水溶液中150℃程度で数十時間加熱することによって合成物を得た. なお,  $AgAlO_2$ ,  $AgFeO_2$ ,  $AgCoO_2$ については原料の $Ag_2O$ が合成後に残留していたが, 10%アンモニウム溶液に浸漬することで原料を除去した. また,  $CuCoO_2$ については副反応物のCuOが残留していたが, 除去が困難であり, 残留した状態で触媒評価に用いた. なお, CuO単体の触媒活性は事前に評価し, 活性が低いことを確認した.

$AgRhO_2$ は固相反応法, 水熱合成法とも合成できなかったためイオン交換法で合成した. 具体的には $LiRhO_2$ と, 等量より過剰の $AgNO_3$ ,  $KNO_3$ の混合物をガラス中に封管し350℃で350時間焼成することにより合成した[10].

合成した粉体材料のX線回折(X Ray Diffraction: XRD)の結果を第3図に示す. 合成物は, ロンボヘドラル型(3R)のデラフォサイト酸化物結晶構造を有していることを確認した.

またこれら粒子の比表面積は,  $N_2$ 吸着等温線測定よりBrunauer, Emmett, Teller (BET) 法より求めた.



第3図 合成したデラフォサイト酸化物の粉末XRDスペクトル  
Fig. 3 Powder XRD patterns of synthesized delafossites

#### 3.2 触媒活性評価

OER触媒活性の評価は, 回転電極(RDE)を用いるサイクリックボルタンメトリー(CV)により行った. 得ら

(注1) The Chemours Company FC, LLC.の登録商標.

れた粒子をカーボン担体に担持後、Nafion<sup>(注2)</sup>で固着して作用電極とした。1 M KOH水溶液中、対極にPtリング、参照極に可逆水素電極（RHE）を用い回転数は2000 rpmとし、掃引速度は50 mV/sで測定した。

### 3.3 第一原理計算に基づく指標の算出

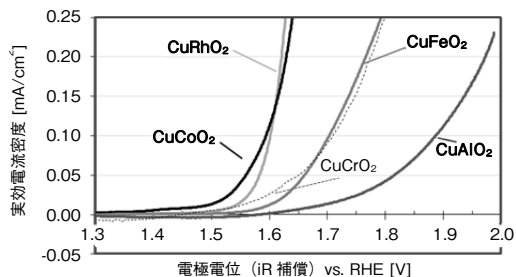
デラフォサイト酸化物の電子構造計算は、平面波基底および擬ポテンシャルに基づいた密度汎関数理論（Density Functional Theory：DFT）に基づくSTATEプログラムを用いた[14]。カットオフエネルギーは波動関数に対して25 Ry<sup>(注3)</sup>、補強電荷密度に対して225 Ryとした。交換相関汎関数はGGA-PBEを用いた。

デラフォサイト酸化物のB-O結合軸はc軸から傾いているため、結晶軸を回転させることで、Bサイトのd軌道を $e_g$ と $t_{2g}$ 軌道に分離した。Bサイトのd電子の部分状態密度（Partial Density of States：PDOS）の解析から $e_g$ 電子占有数を算出した。結晶データは合成物の結晶系である3R型構造のデータを用い、スピン分極の影響を考慮し計算を実施した[13]。

## 4. 結果と考察

### 4.1 銅をAサイトに有するデラフォサイト酸化物触媒

銅をAサイトに有するデラフォサイト酸化物（Cuデラフォサイト）のCV特性を第4図に示す。グラフにおける電極電位は、溶液抵抗の影響を補償（iR補償）した。また電流密度は、触媒粒子の実効表面積より実効電流密度を算出した。実効表面積は、担持した触媒粉体の担持量とBET比表面積値より算出した。特性は電位掃引正負の平均値でプロットしている。ここで、電流がより低い電極電位で立ち上がるCV特性は、より触媒活性が高いこと

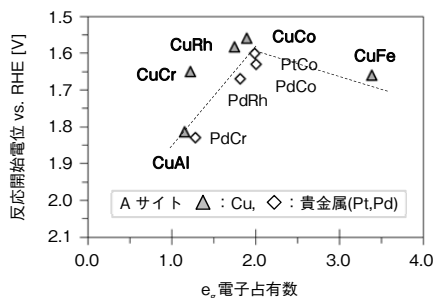


第4図 CuデラフォサイトのCV特性  
Fig. 4 Cyclic Voltammetry (CV) characteristics of Cu delafossites

を示している。CV特性はBサイトの種類によって大きく変化しCuCoO<sub>2</sub>、CuRhO<sub>2</sub>で高いOER活性が確認された。

次に触媒活性とDFT計算から求めたバルクの電子状態（ $e_g$ 電子占有数）の相関性を評価した。触媒活性の指標は実効電流密度が50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電位を”反応開始電位”と定義し、 $e_g$ 電子占有数との関係性を評価した。ここで反応開始電位の値は小さいほど触媒活性は高い。

第5図に今回評価したCuデラフォサイトと、文献の貴金属系デラフォサイト酸化物（貴金属デラフォサイト）の結果[3]を併せて示す。なお、図中の化合物名はABO<sub>2</sub>をABと略記している。Cuデラフォサイト、貴金属デラフォサイトとも $e_g$ 電子占有数と反応開始電位には $e_g=2.0$ を頂点とする火山型（Volcano型）の相関が確認された。この結果から、デラフォサイト酸化物においては、Aサイトの種類に関わらず、Bサイトのバルクの $e_g$ 電子占有数とOER触媒活性が強い相関を有することが示唆された[11], [13]。



第5図 銅および貴金属デラフォサイトのOER触媒活性と $e_g$ 電子占有数との相関性  
Fig. 5 Correlation of OER catalytic activity and  $e_g$  electron occupancy of Cu and precious metal delafossites

### 4.2 銀をAサイトに有するデラフォサイト酸化物触媒

4.1節より、Aサイトの元素が変わっても、バルクの $e_g$ 電子占有数が2.0付近にあるデラフォサイト酸化物は、OER触媒活性が高いと予測される。したがって、これを検証するために、AサイトにAgを有するデラフォサイト酸化物（Agデラフォサイト）の評価を行った。

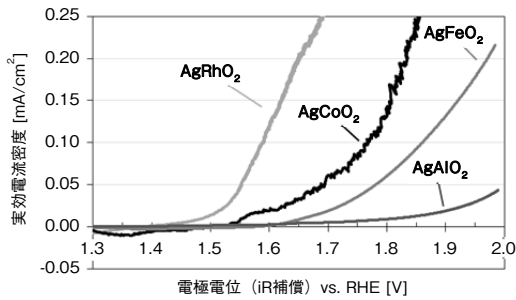
まずDFT計算により $e_g$ 電子占有数を計算した。結果を第1表に示す。 $e_g=2.0$ に近い値を有するのはAgCoO<sub>2</sub>、AgRhO<sub>2</sub>であることを確認した。

第1表 AgをAサイトに有するデラフォサイトの $e_g$ 軌道電子占有数  
Table 1  $e_g$  electron occupancy of Ag delafossites

化合物	AgAlO <sub>2</sub>	AgRhO <sub>2</sub>	AgCoO <sub>2</sub>	AgFeO <sub>2</sub>
$e_g$ 軌道占有数	1.16	1.69	1.87	3.40

(注2) The Chemours Company FC, LLC.の登録商標。  
(注3) 水素原子の基底状態の電子軌道がもつ固有エネルギー。  
1Ry=13.6eV

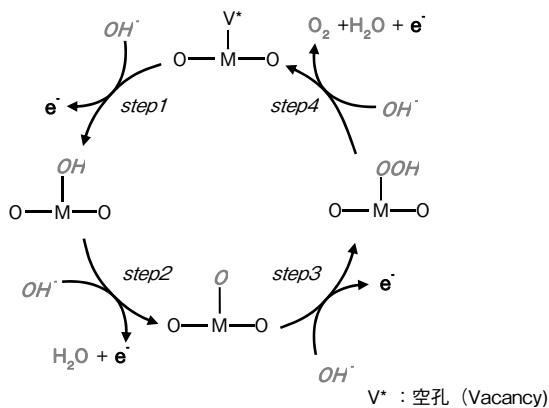
次に、Agデラフォサイトを合成しOER触媒活性の評価を行った。CV特性の測定結果を第6図に示す。DFT計算から予測されたとおり、AgCoO<sub>2</sub>とAgRhO<sub>2</sub>で高い触媒活性が確認できた。この結果より、簡便なバルクの電子構造(e<sub>g</sub>電子占有数)のDFT計算により、OER触媒活性を予測できることを検証できた[12]。



第6図 AgデラフォサイトのCV特性  
Fig. 6 Cyclic Voltammetry (CV) characteristics of Ag delafossites

4.3 OER触媒反応機構とe<sub>g</sub>電子占有数

ここでデラフォサイト酸化物のOER反応機構とe<sub>g</sub>電子占有数との関係性について考察を行う。金属酸化物におけるOER反応は第7図に示すように触媒表面のOHと電子が関与する反応である[7]。反応の律速段階はstep2 (H<sup>+</sup>の脱離) またはstep3 (OH<sup>-</sup>の吸着) であることがDFT計算により検証されている[6], [15]。step2, step3の反応は、金属酸化物のO原子へ別分子(H<sup>+</sup>またはOH<sup>-</sup>)が吸/脱着する反応であるが、これらの反応はM-O結合に少なからず影響を受ける。厳密にはDFT計算などにより検証する必要があるが、次のように理解できる。M-O結合が強い場合は、O原子と他分子(OH<sup>-</sup>)の結合形成は難しくなり吸着が起こりにくくなる、つまりstep3が律速になると考えられる。M-O結合が弱い場合はその逆でstep2が律速



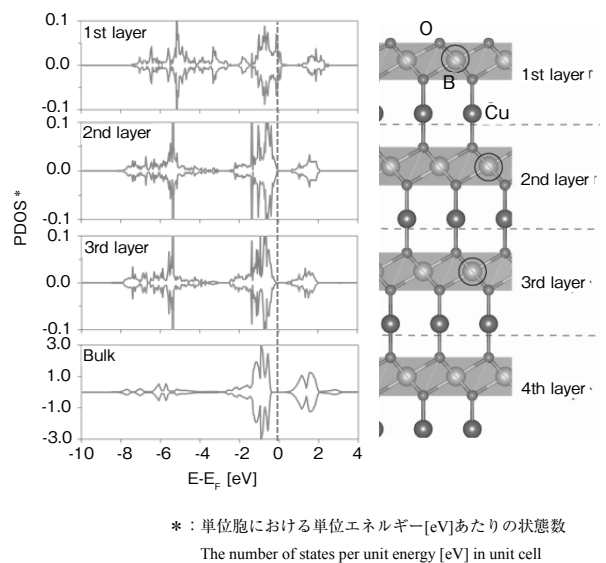
第7図 遷移金属酸化物触媒で提案されているOER反応機構  
Fig. 7 Proposed OER mechanism on transition-metal oxide catalysts

になると考えられる。

ここで、M-O結合のe<sub>g</sub>軌道は反結合性の軌道であるので、e<sub>g</sub>電子占有数が大きくなるほどM-O結合力は弱くなる。つまり、e<sub>g</sub>電子数が小さい場合はM-O結合力が強くstep3の吸着過程が律速、電子数が大きくなるとM-O結合力は弱まり、step2が律速となる。総合的な触媒活性は各反応ステップの吸脱着のバランスで決定されるが、e<sub>g</sub>電子数の総数は4であり、その半分であるe<sub>g</sub>=2.0付近で触媒活性が高くなった第5図の相関性は、この吸脱着のバランスが均衡した点と考えられる。

4.4 デラフォサイト酸化物の表面電子状態

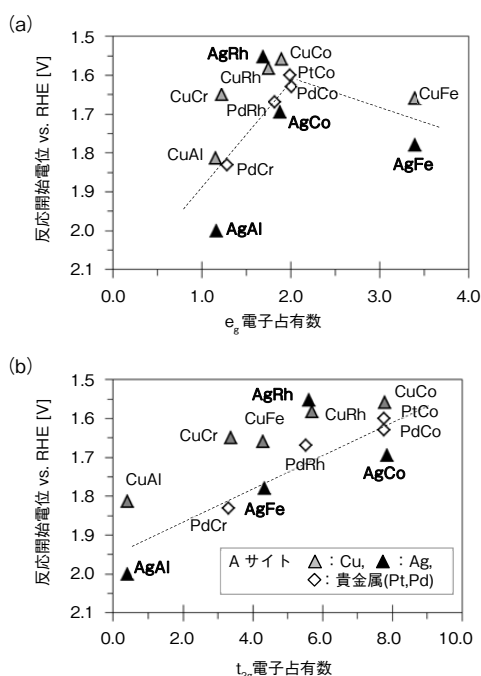
ここまで、筆者らはバルクのe<sub>g</sub>電子占有数を反応指標としてきたが、触媒反応は表面で起こるため、実際に反応に関与する電子は異なる可能性がある。これを調べるために、デラフォサイト酸化物の表面の電子状態についてDFT計算を実施した。第8図に酸素で終端されたCuCoO<sub>2</sub>清浄表面構造におけるBサイトのPDOS計算結果を示す。最表面(1st layer)の電子構造はバルクと大きく異なっており、フェルミ準位(E<sub>F</sub>)近傍にd電子が存在した。またこのd電子は、t<sub>2g</sub>軌道由来であることを確認した。デラフォサイト酸化物においては酸素六配位構造が[001]結晶軸から傾いており、(001)最表面はt<sub>2g</sub>軌道が表出する。このため、E<sub>F</sub>近傍の電子はt<sub>2g</sub>由来と考えられる。E<sub>F</sub>近傍の電子は電子移動反応が起こりやすいため、実際に反応に関与している電子はt<sub>2g</sub>由来である可能性が示唆された[13]。



第8図 CuCoO<sub>2</sub>のCo-d軌道のPDOS分布  
Fig. 8 PDOS of Co-d states in the CuCoO<sub>2</sub>

#### 4.5 デラフォサイト酸化物のOER触媒反応の活性指標

前節から、デラフォサイト酸化物の触媒活性指標は $e_g$ ではなく $t_{2g}$ 電子占有数が適切である可能性があり、これについて検証を行った。第9図にバルクの (a)  $e_g$ および (b)  $t_{2g}$ 電子占有数とOER触媒活性(反応開始電位)との関係性を示す。触媒活性は、 $e_g$ 電子占有数とはvolcano型、 $t_{2g}$ 電子占有数とは直線の関係性を示し、その相関程度は同程度であった。つまり、デラフォサイト酸化物においてはどちらの電子占有数も同程度の精度で触媒活性の簡易指標として利用し得る。OER反応機構との直感的な理解のしやすさや、volcano型の相関性を示すことを鑑みると、 $e_g$ 電子占有数の方が、より利用しやすい指標と言えるであろう。



第9図 各種デラフォサイトのOER触媒活性と電子状態との相関性 (a)  $e_g$ 電子占有数, (b)  $t_{2g}$ 電子占有数  
Fig. 9 Correlation of OER catalytic activity and electronic state of delafossites; (a)  $e_g$  electron occupancy, (b)  $t_{2g}$  electron occupancy

#### 4.6 デラフォサイト酸化物触媒の水電解デバイスへの適用

デラフォサイト酸化物触媒を用い、小型の水電解セルを作製して特性を評価した。電解質膜としては、アルカリ性で特性の高い膜がないために、燃料電池でも使用実績のある酸性のnafion膜を用いた。デラフォサイト酸化物触媒は耐酸性のある $AgCoO_2$ を用い評価を行った。セルの電流電位特性は $IrO_2$ の特性には及ばなかったが、実際の水電解デバイスへ適用することを確認できた。今後、粉体の微粒化などによる抵抗低減でより特性向上可能と考えている[16]。

### 5. まとめ

本検討では、デラフォサイト酸化物のOER触媒活性について、実験とDFT計算の双方からの検討を行った。

DFT計算から求めた「バルク」の $e_g$ 電子占有数と、実験から求めた触媒活性は高い相関を示し、組成の異なる材料系の触媒活性予測に活用できた。「表面」のDFT計算より $t_{2g}$ 電子の反応への寄与も示唆されたが、今回のデラフォサイト酸化物の検討においては、 $e_g$ 、 $t_{2g}$ 電子数とも触媒活性との相関程度は同等程度であった。反応機構を考慮すると $e_g$ 電子の寄与は直感的に理解しやすく、volcano型の相関性を示すことから、 $e_g$ 電子占有数が触媒活性の簡易指標としては利用しやすいことを示すことができた。

今回得られた知見より、デラフォサイト酸化物に限らず、酸素六配位構造を有する材料について、バルクの $e_g$ 電子占有数計算=2.0付近の材料を優先的に評価することで、触媒探索の時間を大きく低減できることが期待できる。

このように第一原理計算は、基礎研究にとどまらず、材料開発における探索期間と費用の低減にも大きく寄与でき、産業上の利用としても有効である。

第一原理計算プログラムSTATEは、大阪大学 森川教授、物質・材料研究機構 濱田博士より提供いただきました。ここに感謝申し上げます。

#### 参考文献

- [1] D. Pletcher et al., "Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 36, issue 23, pp. 15089-15104, 2011.
- [2] M. Carmo et al., "A comprehensive review on PEM water electrolysis," International J. Hydrogen Energy, vol. 38, issue 12, pp. 4901-4934, 2013.
- [3] P. F. Carcia et al., "O<sub>2</sub> electrocatalysis on thin film metallic oxide electrodes with the delafossite structure," J. Electrochem. Soc., vol. 127, issue 9, pp.1974-1978, 1980.
- [4] S. Trasatti, "Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine," Electrochim. Acta, vol. 29, issue 11, pp.1503-1512, 1984.
- [5] J.O. Bockris et al., "The electrocatalysis of oxygen evolution on perovskites," J. Electrochem. Soc. vol. 131, issue 2, pp.290-302, 1984.
- [6] I. C. Man et al., "Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces," ChemCatChem, vol. 3, issue 7, pp.1159-1165, 2011.
- [7] J. Suntivich et al., "A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles," Science,

vol. 334, issue 6061, pp. 1383-1385, 2011.

- [8] M. Marquardt et al., "Crystal Chemistry and Electrical Properties of the Delafossite Structure," *Thin Solid Films*, vol. 496, issue 1, pp.146-156, 2006.
- [9] W. C. Sheets et al., "Hydrothermal synthesis of delafossite-type oxides," *Chem. Mater.*, vol. 18, issue 1, pp.7-20, 2016.
- [10] V. Todorova et al., "On  $\text{AgRhO}_2$ , and the new quaternary delafossites  $\text{AgLi}_{1/3}\text{M}_{2/3}\text{O}_2$ , syntheses and analyses of real structures," *J. Solid State Chemistry*, vol. 184, issue 5, pp. 1112-1119, 2011.
- [11] R. Hinogami et al., "Active copper delafossite anode for oxygen evolution reaction," *Electrochemistry Communications*, vol. 35, pp.142-145, Oct. 2013.
- [12] 日野上麗子 他, "銀デラフォサイトアノードを用いた水電解," 2014年電気化学秋季大会, 講演番号1E07, 札幌, Sep. 2014.
- [13] K. Toyoda et al., "Calculated descriptors of catalytic activity for water electrolysis anode: Application to delafossite oxides," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, issue 12, pp.6495-6501, 2015.
- [14] Y. Morikawa et al., "Density-Functional Analysis of Hydrogen on Pt(111): Electric Field, Solvent, and Coverage Effects," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, issue 29, pp.10889-10898, 2008.
- [15] J. Rossmeisl et al., "Electrolysis of water on oxide surfaces," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 607, issue 1-2, pp. 83-89, 2007.
- [16] 宮田伸弘 他, "AgCoO<sub>2</sub>触媒を用いた水電解セル特性の評価," 2015年電気化学秋季大会, 講演番号2G08, 深谷, Sep. 2015.

## 執筆者紹介



日野上 麗子 Reiko Hinogami  
先端研究本部  
水素・エネルギープロジェクト室  
Hydrogen And Energy Research Lab.,  
Advanced Research Div.  
博士 (工学)



豊田 健治 Kenji Toyoda  
先端研究本部  
水素・エネルギープロジェクト室  
Hydrogen And Energy Research Lab.,  
Advanced Research Div.  
博士 (理学)



宮田 伸弘 Nobuhiro Miyata  
先端研究本部  
水素・エネルギープロジェクト室  
Hydrogen And Energy Research Lab.,  
Advanced Research Div.  
博士 (理学)