

## 銅デラフォサイト酸化物を用いた水電解の触媒性能

## Trend in Catalyst Performance of Copper Delafossite Oxides for Water Electrolysis

パナソニック株式会社 先端技術研究所 <sup>○</sup>豊田健治, 日野上麗子, 宮田伸弘, 相澤将徒ATRL, Panasonic Corporation, <sup>○</sup>Kenji Toyoda, Reiko Hinogami, Nobuhiro Miyata, Masato Aizawa

E-mail: toyoda.kenji@jp.panasonic.com

## ■背景

再生可能エネルギーを利用した水電解が、CO<sub>2</sub>を排出しない水素製造として、再び注目されている[1]。しかし、陽極側の酸素発生反応(OER)の過電圧が高く、触媒材料がイリジウム等の貴金属により高コストであることが課題である。

我々は、二種類の金属元素を有する銅デラフォサイト酸化物(CuBO<sub>2</sub>; B=金属元素)に着目し、e<sub>g</sub>軌道の電子占有数を指標として、酸化コバルト(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)と同等の CuRhO<sub>2</sub>を見出した[2]。本研究では、より性能の高い触媒材料を探索するために、CuBO<sub>2</sub>の電子状態を系統的に計算し、触媒性能との相関を調べた。

## ■計算方法

密度汎関数理論に基づいたプログラム STATE[3]を用いて計算を実行した。図 1 に、CuBO<sub>2</sub>の結晶構造を示す。デラフォサイト型酸化物には、2H と 3R の二種類の構造が存在する[4]。B サイトの元素は、Al, Fe, Co, Ga, Y, Rh とした。

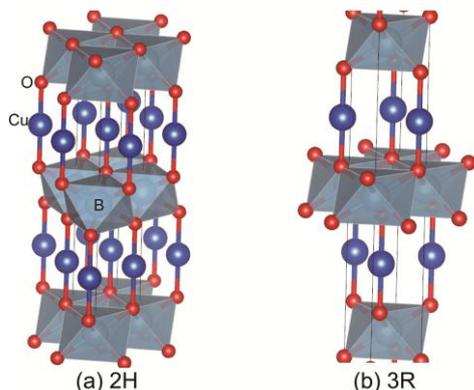


Fig. 1: (a) 2H and (b) 3R type crystal structures of Cu delafossite oxides (CuBO<sub>2</sub>).

結晶軸を回転させることで、B サイトの d 軌道を e<sub>g</sub> と t<sub>2g</sub> 軌道に分離し e<sub>g</sub> 軌道の電子占有数を見積もった。

## ■結果・考察

B サイトの d 電子の部分状態密度(PDOS)の解析により、e<sub>g</sub> と t<sub>2g</sub> 軌道を分離できたことを確認した。PDOS から見積もった 2H と 3R 構造での e<sub>g</sub> 軌道の電子占有数の結果を図 2 に示す。

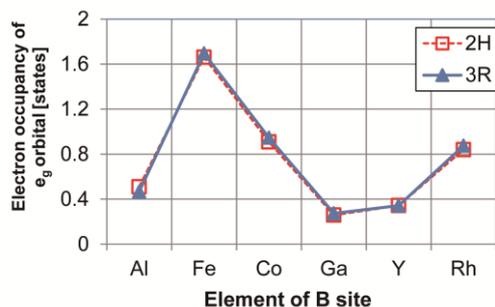


Fig. 2: Electron occupancy of e<sub>g</sub> orbital at B site in 2H and 3R type CuBO<sub>2</sub> structures.

e<sub>g</sub> 軌道の電子占有数は、結晶構造によらず B サイトの元素の種類のみ依存することが分かる。

次に、CuBO<sub>2</sub>のサイクリックボルタンメトリー(CV)特性を評価した[2]。CV 特性における開始電圧と 3R 構造での e<sub>g</sub> 軌道の電子占有数との関係を図 3 に示す。

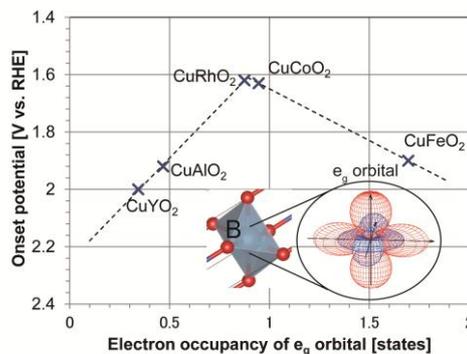


Fig. 3: Relationship between onset potential and the electron occupancy of e<sub>g</sub> orbital in 3R type structure.

e<sub>g</sub> 軌道の電子占有数が 0.9 付近の CuRhO<sub>2</sub> や CuCoO<sub>2</sub> で、触媒性能が最高となるボルケーノ型依存を示すことを見出した。これは OER の活性サイトが B サイトであることを示唆しており、B サイトの e<sub>g</sub> 軌道の電子占有数は OER の触媒材料を選択する際の指針を与える。

[1] D. Pletcher et al, Int. J. Hydrogen Energy **36** (2011) 15089.

[2] R. Hinogami et al, Electrochem. Comm. **35** (2013) 142.

[3] Y. Morikawa et al, Phys. Rev. B **69** (2004) 041403.

[4] M. A. Marquart et al, Thin Solid Films **496** (2006) 146.