

酸素発生反応に対する触媒活性発現のメカニズムとその応用に関する研究

八木 俊 介*

1. はじめに

この度は、「電気化学的手法に基づく金属および金属酸化物の液相合成とエネルギー変換・貯蔵材料への応用」と題した筆者の研究に対して、第78回功績賞を授与くださり、心より感謝を申し上げますと同時に、身の引き締まる思いである。受賞対象となった研究は、筆者が京都大学大学院工学研究科材料工学専攻の松原英一郎教授の研究室に助教として在籍していた際に、松原教授、同研究室の市坪哲准教授(現・東北大金研教授)、そして優秀な学生らとの議論を通して進めてきた研究が発端となっている。紙面の都合上、関連するすべての研究を記載することはできないため、本稿では、現在取り組んでいるエネルギー変換・貯蔵材料の研究、特に酸素発生触媒の研究に焦点を当て、これまでに報告されてきた酸素発生触媒活性の記述子(descriptor)に関する研究を振り返るとともに、筆者が酸素発生触媒の研究に取り組むことになったきっかけと、最近の研究成果を紹介する。

なお、「まてりあ」に原稿を掲載いただけるのは、約16年ぶりのことである。前回の掲載は、当時京都大学の博士課程学生(指導教員: 栗倉泰弘教授)であった筆者が日本側の窓口となって企画・運営した、日韓合同学生シンポジウムの開催報告(はばたく)であった⁽¹⁾。寄稿を提案くださった乾晴行先生に初稿をお渡ししたところ、学生らしい希望に満ち溢れた内容への改訂を勧められたことを鮮明に覚えている。また当時、京都大学21世紀COEプログラム「学域統合による新材料科学の研究教育拠点」主催の、専攻を跨いだヨーロッパワークショップへの参加を推薦くださったのも乾先生であった⁽²⁾。表彰状に日本金属学会第68代会長、すなわち乾先生のお名前が印字されているのを拝見して当時を思い出し、感謝の念に堪えない。

2. 酸素発生触媒研究との出会い

筆者が酸素発生触媒の研究に取り組み始めたのは、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)科学技術振興調整費「若手研究者の自立的な研究環境整備促進」および科学技術人材育成費補助金「テニユアトラック普及・定着事業」の助成により、大阪府立大学でテニユアトラック講師として研究室を主宰していた頃である。2011年に京都大学から異動して着任した筆者は、JST ALCA(代表: 市坪哲准大准教授、現・東北大金研教授)のプロジェクトで、市坪哲准先生と土井貴之先生(当時同志社大准教授、現・同教授)とともに、マグネシウムイオンをキャリアとして用いる新しい蓄電池の研究を、主な研究テーマとして進めていた。そんな中、当時同僚であった山田幾也先生(現・大阪府立大准教授)に、高压で合成した少し変わった酸化物を電気化学触媒として評価できないかと相談された。正直なところ、当時、電気化学触媒研究の経験は全く無かったが、「電気化学の専門家」として相談を受けた以上、何もしないわけにはいかなかった。そこで、以前より回転電極を用いた電気化学測定に興味があったので、これを好機と捉えて測定に必要な装置をすぐさま揃え測定原理を学ぶとともに、測定条件や触媒インク調製法の調査と確立を進めた⁽³⁾⁻⁽⁹⁾。こうして最初に測定した試料が、4価の鉄イオンを含む四重ペロブスカイト型酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ であった⁽¹⁰⁾。運良くもこの物質は、酸素発生反応に対して特異的に高い活性を有していることが、その後行った他物質の活性との比較により明らかとなった。図1に単純ペロブスカイト型酸化物と四重ペロブスカイト型酸化物の構造の模式図を示す。八面体配位のBサイトにのみ遷移金属イオンを含む単純ペロブスカイト型酸化物(一般式 ABO_3)に対し、四重ペロブスカイト型酸化物(一般式 $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$)では、八面体配位

* 東京大学生産技術研究所; 准教授(〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1)
Study on the Mechanism of Catalytic Activity for Oxygen Evolution Reaction and Its Applications; Shunsuke Yagi (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Japan)
Keywords: oxygen evolution reaction, overpotential, catalyst, oxide, descriptor, energy conversion
2020年7月10日受理[doi:10.2320/materia.59.521]

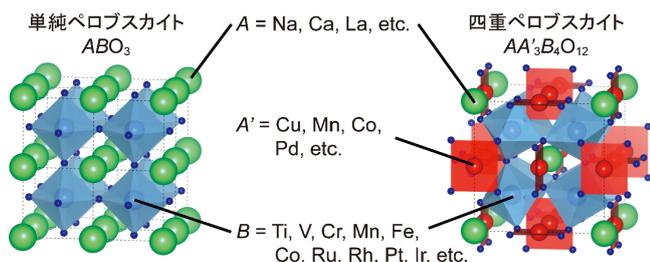


図1 単純ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 と四重ペロブスカイト型酸化物 $A_2B_2O_{12}$ の模式図. 単純ペロブスカイト型酸化物は単一の遷移金属イオンしか含まないのに対して, 四重ペロブスカイト型酸化物は, 複数種の遷移金属イオンが異なる結晶学的サイト (A' , B) を占有した構造を有する. 四重ペロブスカイト型酸化物の多くは高压安定相であり, 数万気圧以上・千°C程度の高圧高温条件下で得ることができる. (オンラインカラー)

の B サイトに加え, 平面4配位の A' サイトにも遷移金属が含まれる. 例えば, Cu^{2+} や Mn^{3+} などのヤーン・テラー活性イオンをはじめとするいくつかの種類の遷移金属イオンが, A' サイトを占有可能である. このような四重ペロブスカイト型酸化物の構造に起因した共有結合性の高い緻密な結合ネットワークおよび, 平面4配位の A' サイトと八面体配位の B サイトを架橋するように反応中間体が吸着する新たな反応経路が生じることで, 酸素発生反応に対する活性と安定性が大きく向上することがわかってきた. 山田先生より後に窺った話では, 彼が当時所属していた JST さきがけの領域会議にて, 当時東大教授であられた山口周先生(現・東大名誉教授)に, 酸素還元触媒としての評価を勧められたので声をかけた, とのことだった. 一連の研究により, $CaCu_3Fe_4O_{12}$ は酸素還元反応にはほとんど活性を示さないことがわかったが, 山口先生のアドバイスが無ければそもそも本研究に取り組むことは無く, $CaCu_3Fe_4O_{12}$ の酸素発生反応に対する特異的に高い活性も見つけられなかった, もしくは発見が大幅に遅れたことは間違いない. 測定条件や方法を確立した後は, 誰でも再現性よく測定が可能となり, 山田先生と同僚かつ大学時代の同期生でもある大阪府立大学の池野豪一准教授とのチームを基本として, 北見工業大学の平井慈人准教授, 慶應大学の神原陽一教授らをはじめとする国内の研究者とも協力して, 様々な物質の酸素発生触媒活性を測定していった⁽¹⁰⁾⁻⁽²¹⁾. 具体的には, 単純ペロブスカイト型酸化物⁽¹¹⁾⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾, 四重ペロブスカイト型酸化物⁽¹⁰⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾⁽²⁰⁾, 複合アニオン酸化物⁽¹⁷⁾, パイロクロア型酸化物⁽¹⁹⁾, スピネル型酸化物⁽²¹⁾, そして複合硫化物⁽²²⁾などである. 本稿で示す密度汎関数法(Density functional theory: DFT)に基づく第一原理計算の結果はすべて, 池野豪一准教授およびその指導学生によるものである.

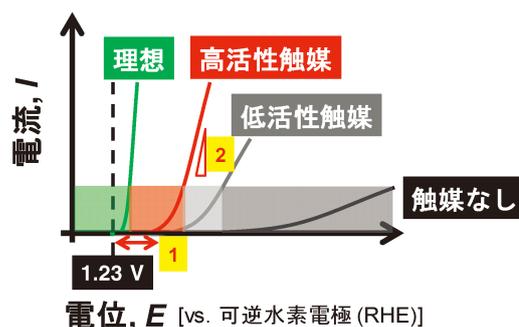


図2 酸素発生反応に対応する電流-電位曲線の模式図. (オンラインカラー)

3. 酸素発生反応

酸素発生反応は, 水電解水素製造や亜鉛の電解製錬プロセスなどにおける陽極反応として, 工業的に広く用いられている. また金属空気二次電池の充電時における陽極反応でもある⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾. 酸素発生反応を進行させるためには, O_2/H_2O 酸化還元対の平衡電位 (1.23 V vs. RHE: 可逆水素電極基準) よりも高い値に電極の電位を設定する必要があるが, 実際の系では, 活性化エネルギーに相当する過電圧分の電圧を余分に印加しなければ反応は進行せず, 著しく大きい過電圧は, 莫大なエネルギー損失の原因となる. また, 同じだけ電流を流すために電位を高く設定せねばならず, 強い酸化雰囲気中で反応を進行させることになり, 副反応誘起の原因にもなる. 等核二原子分子である O_2 が生成する酸素発生反応は単純な反応のようであるが, 実は反応物である H_2O や OH^- イオンの吸着, 電極との電子授受, 酸素-水素結合の開裂や酸素-酸素結合の形成などをともなう非常に複雑な反応であり, 過電圧が大きくなる傾向がある. したがって, 過電圧の低減は酸素発生反応を工業的に利用する上で極めて重要であり, 酸素発生反応に対して高活性が発現する普遍的な条件を探索する研究は, 後述するように古くから行われてきた. 図2は酸素発生反応に対応する電流-電位曲線の模式図である. 酸素発生反応の電流-電位曲線は基本的に Butler-Volmer 式⁽⁵⁾に従い, 同じ電位では, 交換電流密度に比例して電流密度が大きくなるため, 活性の向上には過電圧の低減に加えて交換電流密度の増大も必要である. 本稿では特に過電圧に注目し, 高活性, すなわち低い過電圧の発現条件に関する酸素発生触媒研究について述べる.

4. 高活性発現の条件

1980年に Trasatti は, 低価数の酸化物から高価数の酸化物(活性を考えている対象酸化物)へ遷移する際の標準エンタルピー変化に対して過電圧をプロットすると, 火山型となることを報告した(図3)⁽²³⁾. 標準エンタルピー変化が負に大きいほど, 活性中心となる金属原子と酸素の結合が強いと考えられるため, 適度な強さの金属-酸素結合を有する酸化物

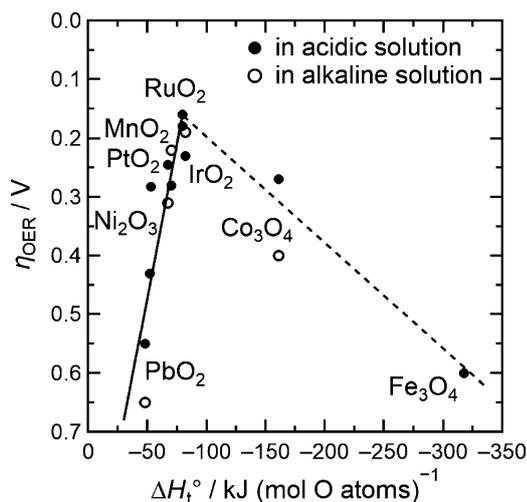


図3 O₂分子が1/2モル反応して、低価数の酸化物から高価数の酸化物(活性を考えている対象酸化物)へ遷移する際の標準エンタルピー変化 ΔH_t^0 と酸素発生反応に対する過電圧 η_{OER} の関係. Trasattiの報告⁽²³⁾をもとに筆者らが描画.

が高活性を示すということになる. とはいふものの, この火山型プロットは非対称で, ほとんどの単純酸化物において, 金属原子と酸素の結合が強くなるほど(標準エンタルピー変化が負に大きくなるほど)過電圧が小さくなることから, 反応物であるH₂OやOH⁻イオンから生じる反応中間体が活性サイトへと吸着する割合が, 金属原子と酸素の結合が強くなるほど増大していくと考えられている. 例外的に, より強い金属-酸素結合を有するFe₃O₄やCo₃O₄の過電圧が大きいのは, これらの酸化物自体が容易に酸化されるため, 多くの活性サイトが反応中間生成物で常に埋まっている状態となるからだとされている. 以上を言い換えれば, 強すぎる金属-酸素結合は, 吸着した反応中間体を放出しにくく, 一方で弱すぎる金属-酸素結合は, 反応中間体がそもそも活性サイトに吸着しにくいということである. 火山型プロットの頂点に位置するRuO₂やIrO₂などの貴金属酸化物は, 現在においても酸素発生反応に対して高い活性を示す酸化物として, 工業的にも用いられている⁽²⁶⁾⁻⁽²⁹⁾. これらの貴金属酸化物は, 酸性~塩基性の幅広いpH領域で触媒活性を示し, 特に, 多くの遷移金属が溶解する酸性領域においても安定して活性を示すことが知られている⁽³⁰⁾.

貴金属を含有しない安価な触媒の研究開発も盛んに行われている. 2011年にSuntivichらはペロブスカイト型酸化物を対象に研究を行い, Bサイト(8面体サイト)に存在する金属イオンのe_g軌道電子数がおよそ1のときに, 金属活性サイトと吸着反応中間体との間で電子の授受が促進され, 高活性が発現すると報告している⁽²⁴⁾. しかしながら, 酸素欠損, 中間スピン状態, 複数の金属イオン間の電荷不均化などの寄与を, 無視あるいは簡略化して決定したe_g軌道電子数を使用して導き出された記述子であるため, 必ずしも活性が見えるわけではないことを確認している. それでも, 金属活

性サイトと吸着反応中間体との電子の授受に注目したこの研究は, その後の研究の進展に大きな役割を果たした.

2013年にGrimaudらは二重ペロブスカイト型酸化物について, 酸化物中の酸素の2pバンド中心(正確には重心)がフェルミ準位に近いほど, 活性が高くなると報告している⁽³¹⁾. すなわち, 酸素のpバンドの非局在性が高まれば, 金属活性サイトと吸着反応中間体間での電子の授受が促進されるという考えである. 酸素の2pバンド中心は, 第一原理計算によって求められており, 計算科学の発展により可能となったアプローチでもある. さらに, 触媒に吸着した反応中間体から直接酸素が発生する反応(AEM: Adsorbate evolving mechanism)と, 触媒の格子酸素からの酸素発生が先に進行する反応(LOM: Lattice oxygen-participation mechanism)のどちらが優勢かといったことも, 各素過程の自由エネルギー変化を第一原理計算によって求め, それらの値を比較することで議論できるまでに至っている⁽³²⁾.

5. 酸素発生触媒活性の新たな記述子

筆者らが測定した数多くの四重ペロブスカイト型酸化物と単純ペロブスカイト型酸化物の酸素発生反応に対する過電圧 η_{OER} を, 第一原理計算により求めた酸化物中の酸素2pバンド中心 ε_{2p} に対してプロットしたものが図4である⁽¹⁶⁾. 先に述べた通り, Grimaudらは ε_{2p} がフェルミ準位 E_F に近いほど, 活性が高くなると報告している⁽³¹⁾. しかしながら, 今回検討した系においては, 過電圧 η_{OER} と ε_{2p} の間に明確な関連性は見られなかった. そこで図5の模式図に示すように, 金属の非占有3dバンド中心 $\varepsilon_{3d-\text{un}}$ と酸素2pバンド中心 ε_{2p} の差を電荷移動エネルギー Δ ⁽¹⁵⁾⁽³³⁾⁽³⁴⁾として, 過電圧を Δ に対してプロットしたものが図6である⁽¹⁶⁾. 四重ペロブスカイト型酸化物と単純ペロブスカイト型酸化物はそれぞれ別の直線に沿って分布しており, 同種の遷移金属イオンを含

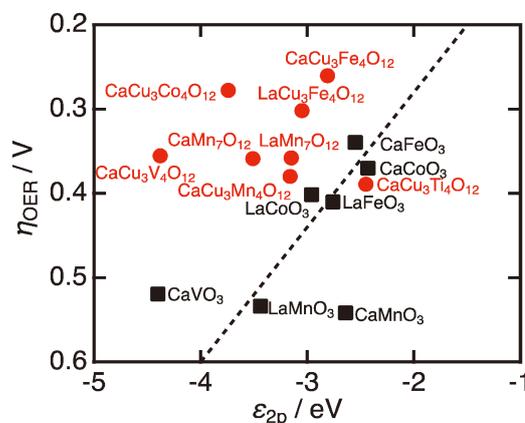


図4 酸素2pバンド中心 ε_{2p} に対してプロットした四重ペロブスカイト型酸化物(●)と単純ペロブスカイト型酸化物(■)の過電圧 η_{OER} . データはすべて常温常圧, 0.1 M KOH水溶液(pH~13)中で測定したものである. (オンラインカラー)

む四重ペロブスカイト型酸化物の方が、単純ペロブスカイト型酸化物よりも低い過電圧(高い活性)を示す傾向があることが明らかとなった。また同じ構造で比較した場合、 Δ が小さいほど過電圧が小さくなる傾向がみとれる⁽¹⁵⁾。以上より電荷移動エネルギー Δ は、酸素発生反応に対する過電圧と強い相関があるといえる。水電解による酸素発生反応は、活性サイトに吸着した OH^- あるいは H_2O から電子を奪う反応であるため、厳密には、酸化物中の酸素の2pバンド中心 ϵ_{2p} ではなく、吸着酸素の2pバンド中心 $\epsilon_{2p'}$ を用いなければならない。しかしながら、 ϵ_{2p} と $\epsilon_{2p'}$ は遷移金属イオンの置換などにより同様の变化を示し、定性的に議論する限りは、計算が単純化できる ϵ_{2p} を用いて議論してもそれほど結果は変わらないことを明らかにしている⁽¹⁵⁾。Leeらはこの考え方を応用し、金属の占有3dバンド中心 ϵ_{3d} が酸素2pバンド中心 ϵ_{2p} よりも低い単位にくるCo系酸化物 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ に酸素欠損を導入して、 Δ の低減と ϵ_{3d} のフェルミ準位への

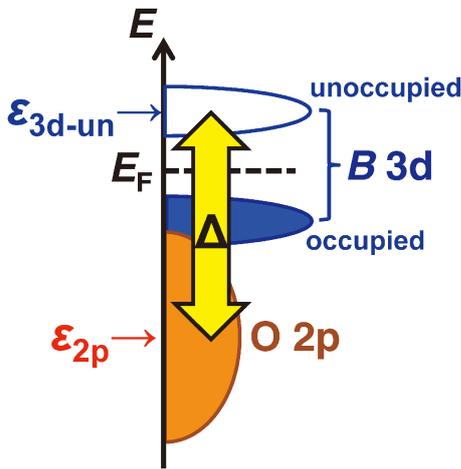


図5 電荷移動エネルギー($\Delta = \epsilon_{3d-un} - \epsilon_{2p}$)の模式図。(オンラインカラー)

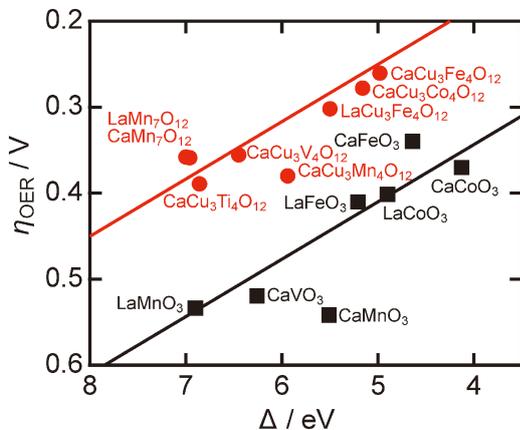


図6 電荷移動エネルギー Δ に対してプロットした四重ペロブスカイト型酸化物(●)と単純ペロブスカイト型酸化物(■)の過電圧 η_{OER} 。データはすべて常温常圧、0.1 M KOH 水溶液(pH~13)中で測定したものである。(オンラインカラー)

接近を同時に達成し、酸素発生反応と酸素還元反応の両方に活性を示す二機能性触媒設計の指針を提案している⁽³⁵⁾。また筆者らも、1つのサイトに2種類の異なる遷移金属イオンを混合させた場合に、それぞれのイオンのみを含むときよりも酸素発生反応に対する活性が向上する現象を、Special Quasirandom Structure (SQS)モデルを利用して、混合させたイオンごとに計算した電荷移動エネルギー Δ の比較により説明が可能であることを示した⁽³⁶⁾。

6. 四重ペロブスカイト型酸化物が有する構造的優位性

酸素発生触媒に関する一連の研究により、触媒活性の新しい記述子を提案するまでに至った。しかしながら、前節で示したように、同種の遷移金属イオンを含む四重ペロブスカイト型酸化物の方が、単純ペロブスカイト型酸化物よりも高い活性を示す理由については説明できていなかった。そこで筆者らは、構造が触媒活性に与える影響についても別途検討を行った。

四重ペロブスカイト型構造の優位性の一つは、構造内において緻密に張り巡らされた共有結合性の高い3次元結合ネットワークの存在(図7)である⁽¹⁰⁾⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾。Bサイトに加え、A'サイトも遷移金属が占有する構造が鍵となっている。この緻密な共有結合性の高いネットワークにより、四重ペロブスカイト型酸化物の構造は安定化され、本来有する活性が長期間にわたって発現する。この点について、既報⁽¹⁰⁾⁽³⁸⁾で詳細を述べているので、ご参照願いたい。またもう一つの優位性は、反応の促進に効果的な、別の吸着サイトが生じることである。現在提唱されている酸素発生反応機構の1つは、ペロブスカイト型酸化物中の八面体型 BO_6 ユニットのうち、酸素が1つ欠損したピラミッド型のサイトに対して吸着した中間体が、 HO^* 、 O^* 、 HOO^* などを経て酸素分子 O_2 となるというものである(*は吸着サイトを表す)⁽³⁹⁾。一方で

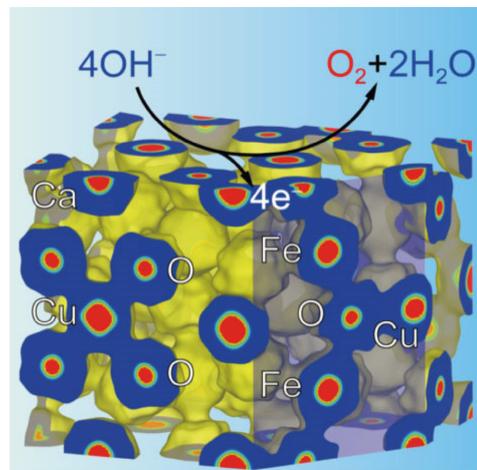


図7 放射光粉末X線回折データを用いてリートベルト法・最大エントロピー法による解析で得た、四重ペロブスカイト型酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の電子密度分布。(オンラインカラー)

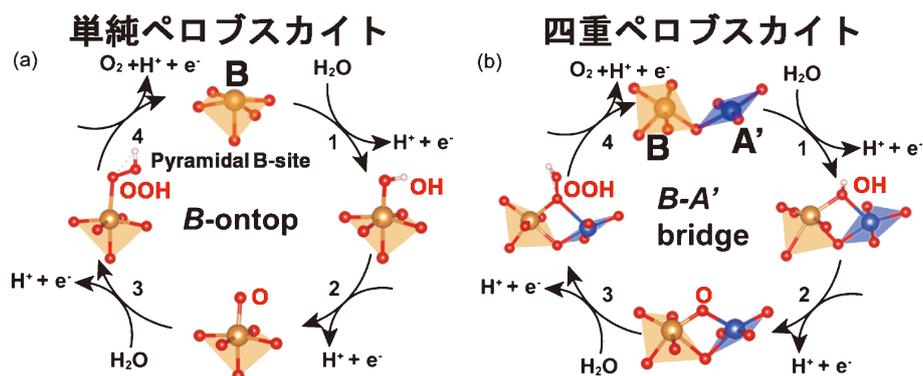


図8 DFTに基づく第一原理計算によって得られた4つの反応ステップにおける表面吸着エネルギーから推定された、(a)単純ペロブスカイト型酸化物と(b)四重ペロブスカイト型酸化物の表面で進行する酸素発生反応サイクルの模式図。(オンラインカラー)

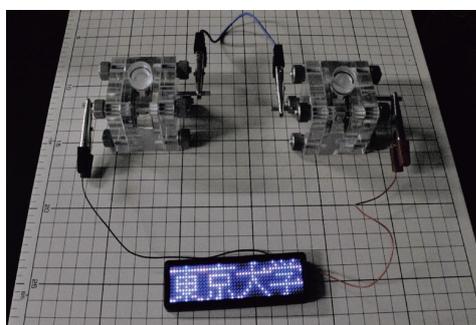


図9 酸素発生反応と酸素還元反応の両方に活性を有するコバルトとニッケルの複合硫化物 $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8$ を触媒として用いて試作した亜鉛空気二次電池。(オンラインカラー)

図1に示すように、四重ペロブスカイト型酸化物では、 A' サイトを占有する遷移金属イオンに対して4つの酸素が平面的に配位する特徴的な平面型 $A'O_4$ ユニットが存在する。これら中間体の表面吸着エネルギーを第一原理計算によって求めたところ、四重ペロブスカイト型酸化物では、 A' サイトと B サイトを架橋するように反応中間体が吸着するときに、表面吸着エネルギーは最小となった。以上の結果より、単純ペロブスカイト型酸化物と四重ペロブスカイト型酸化物の表面で進行する酸素発生反応サイクルは、図8のようになると考えられる。配位飽和した A' サイトにも、反応中間体が弱く架橋することにより、酸素発生反応に対して丁度良い結合強度が実現されるのだと考えている。

筆者らは以上の知見を利用して、もともと酸素還元反応に対して高い活性を有するマンガン酸化物の構造を四重ペロブスカイト型構造とすることにより、酸素発生反応と酸素還元反応の両方に活性を有する二機能性触媒 ($\text{AMn}_7\text{O}_{12}$, $A = \text{Ca}$ or La)の開発にも成功している⁽²⁰⁾⁽³⁹⁾。現在は、酸化物以外の物質も対象として研究を進めており、例えば、コバルトとニッケルの複合硫化物 $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8$ を触媒として用いて、図9に示すような金属空気二次電池の試作と評価を行っている⁽⁴⁰⁾。

7. 最後 に

本稿では、酸素発生反応に対する触媒活性の記述子や、構造が活性に与える影響について述べた。しかしながら、触媒の活性は、触媒が有する本質的な活性に加えて、触媒粒子の大きさや分散状態、結晶性、安定性などによっても変化するため、活性を最大化するためには、あらゆる影響を考慮した総合的な取り組みが必要である⁽⁴¹⁾。また本稿では、塩基性水溶液中で触媒を評価した結果を主に示したが、亜鉛の電解製錬プロセスなどのように、酸性～中性水溶液に浸漬した陽極で、酸素発生反応が進行する工業電解プロセスも存在する。強酸性水溶液中では多くの酸化物が溶解するため、系統的な検討が非常に困難であるが、貴金属を含有するいくつかの酸化物で安定した評価が行えることがわかってきた。以上のように、取り組むべき課題は山積しており、今後も基礎・応用研究を問わず、電気化学触媒および高効率なエネルギー変換・貯蔵を実現できる材料やデバイスの開発を目指して、鋭意研究に取り組んでいく所存である。

一連の成果は、多くの研究者および学生と電気化学触媒の研究を進める中で得られたものであり、関わってくださったすべての方に御礼を申し上げる。特に、大阪府立大学の山田幾也准教授、池野豪一准教授、当研究室の河野航大君には原稿のチェックもしていただいた。本研究は、JSPS 科研費 (15H04169, 17K18973, 18H03835, 20H05180) および東京大学生産技術研究所選定研究・展開研究、東京大学卓越研究員制度の支援の下で実施された。

文 献

- (1) 八木俊介: まてりあ, **12**(2004), 1046.
- (2) 八木俊介: 資源と素材, **122**(2006), 462-463.
- (3) 電気化学会: Q&A で理解する電気化学の測定法, みみずく社, 医学評論社, (2009).
- (4) A. J. Bard and L. R. Faulkner: *Electrochemical Methods: Fun-*

