

Title	コバルト系擬キャパシタの蓄電特性に関する第一原理解析
Author(s)	奥村, 健司
Citation	
Issue Date	2024-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19063
Rights	
Description	Supervisor: 本郷 研太, 先端科学技術研究科, 博士

概要

高エネルギー密度と高パワー密度を両立するエネルギー貯蔵デバイスの開発はエネルギー分野における最重要課題の1つとなっている。当該デバイスとして注目されているのが、高容量蓄電キャパシタである。蓄電キャパシタは高パワー密度を有するため、再生可能エネルギー発電の電力平準化用蓄電デバイスや_xEVのエネルギー回生システムへの応用化が期待されている。そこで、注目されている高容量蓄電キャパシタとして注目されているのが、Cobalt Carbonate Hydroxide (CCH) 電極系擬キャパシタである。優れたパワー密度と充電速度を有するが、蓄電デバイスの小型化や放電時間の拡大のため、LIBに匹敵するエネルギー密度の向上が求められている。しかしながら、CCH電極系では、高/低容量、高/低サイクル安定性を示すCCH電極系が報告されており、充放電特性の制御因子が十分に明らかにされていない。実験でCCH結晶モルフォロジーの違いが、電極容量に影響することが報告されているが、原子レベルの電気化学反応機構に対する知見は得られていない。結晶モルフォロジーが反応制御を担う機構を実験の電気化学解析から十分に明らかにできていないのが現状である。高容量化を目指した電極材料の設計には、当該解析が重要であると考えられる。そこで、有望な反応解析手法として考えられるのが、原子レベルでの反応に関する知見を与える第一原理反応解析である。結晶構造に基づく原子レベルの反応機構からCCH結晶モルフォロジーと容量/サイクル安定性の関係性解明に寄与することが期待される。しかしながら、第一原理反応解析には、結晶中の全原子位置の同定が必要であるため、CCH還元体構造中の未同定サイトの同定が必要となる。そこで、第一原理計算による安定配置探索から、未同定サイトの予測を行った。

CCH還元体構造の全原子位置の情報が得られれば、CCH結晶のモルフォロジー制御に用いる異方的結晶制御の機構についても知見を与えることができる。先行研究では、水熱合成法に用いるアニオンの選択によって、CCHの結晶成長の異方性を制御されることが示されている。XRDスペクトルからアニオンの違いによって生成される結晶面の違いについて言及されているが、誤って斜方晶に同定された結晶構造に基づいて議論がなされている。先行研究の測定XRDスペクトル自体には問題は無いが、結晶面の帰属に誤りがあるため、異方成長に寄与する結晶面は解析できない。そこで、正しく六方晶に同定されたCCH還元体に対するXRDピークシミュレーションを行った。シミュレーション結果から異方的成長に寄与する結晶面を明らかにし、当該結晶面を形成する原子配列を調べた。アニオン選択で制御される異方的結晶成長を駆動する原子間相互作用の解析から、結晶合成の異方性制御に対する知見を与えることを試みる。

本論文では、反応機構解析に基づく結晶モルフォロジー制御に対する知見を与えるため、「1/第一原理計算による未同定Co空孔/構造水サイトの安定配置予測」「2/第一原理電気化学反応解析による結晶モルフォロジーの役割の解明」、「3/結晶構造に基づく異方的結晶成長のメカニズムの解明」の3課題に取り組んだ。

研究課題1,2: CCH還元体の未同定Co空孔/構造水サイトの配置パターン構造から最安定パターン構造として、還元体構造を同定した。第一原理反応解析では、結晶内部の脱ブ

ロトン反応を電気化学反応に仮定した。酸化体構造は、CCH還元体構造からモデリングした脱プロトン構造に対する第一原理最適化構造から用意した。第一原理計算反応起電力評価から脱プロトン反応に対する算定起電力と先行研究の電位窓を比較を行った。電位窓領域に算定起電力が収まるかを評価することで、当該反応の妥当性を評価した。第一原理評価の結果、算定起電力が電位窓よりも非常に大きい電位を示したため、当該反応が起こり得ないことを示した。結晶内部で水素結合の形成が予見されたため、結晶内部の脱プロトン反応は起こり得ないと推察される。従って、結晶内部の反応サイトは $\text{Co}(\text{OH})_2$ 相が提供し、CCH相は構造安定化に寄与すると推定される。さらに、モルフォロジー制御を行ったCCH電極系の充放電特性測定の先行研究と本研究の反応起電力評価結果の対応から、電気化学反応に対する結晶モルフォロジーの役割を議論した。先行研究では結晶異方性が一次的であるほど、高容量/低サイクル安定性を示し、三次元的であるほど、低容量/高サイクル安定性となることが示されている。高表面積の一次元CCH電極はCCH相と電解質の反応によって、電気化学反応を担う $\text{Co}(\text{OH})_2$ 相の生成がより進行し、高容量を示すと考えられる。一方で、電極中の構造安定化を担うCCH相の割合が減少するため、サイクル安定性が低下すると考えられる。低表面積の三次元CCH電極に対しても同様の議論が行える。これらから、モルフォロジー制御による電極材料中のCCH相と $\text{Co}(\text{OH})_2$ 相の割合制御が容量とサイクル安定性の両立に寄与していると結論付けられる。

研究課題3：CCHの異方的結晶成長を駆動する原子間相互作用に対するアニオン効果について議論を行った。結晶合成に用いる Co^{2+} のカウンターイオンが NO_3^- アニオンであるNA-CCHは一次的結晶成長を示し、 Cl^- アニオンであるCA-CCHは、三次元的結晶成長を示すことが報告されている。予測されたCCH還元体構造に対するXRDピークシミュレーション結果と先行研究のNA/CA-CCHのXRDスペクトルの比較から、両者の異方性に寄与するCCH結晶の結晶面を調べた。比較結果から、NA-CCHはNA-CCHは c 軸に近い方向に、CA-CCHは ab 面内方向に水素結合を形成することを示した。これらから、結晶成長における水素結合の形成方向の異方性がアニオンで制御され、結晶成長方向に差異を与えると推察される。