

博士論文

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

奥村 健司

主指導教員 本郷 研太

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術専攻

情報科学

令和6年3月

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。

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.1.1 再生可能エネルギーと電力貯蔵	1
1.1.2 輸送分野における電力貯蔵	4
1.1.3 エネルギー貯蔵デバイスの動作原理	5
1.1.4 擬キャパシタ	7
1.1.5 キャパシタの要求特性	10
1.1.6 CCH 電極の電気化学反応	12
1.2 本研究の目的	13
1.3 本論文の構成	13
第2章 計算科学的方法論	15
2.1 蓄電材料シミュレーション	15
2.2 第一原理計算	15
2.2.1 多体シュレーディンガー方程式	16
2.2.2 変分原理	16
2.2.3 ハートレー・フォック法	17
2.3 密度汎関数法	19
2.3.1 密度汎関数理論の概略	19
2.3.2 交換相関汎関数	21
2.3.3 自己相互作用とハバード補正	24
2.4 第一原理バンド計算	25
2.4.1 理論的背景と計算実務	25
2.4.2 擬ポテンシャル	29
2.4.3 第一原理構造最適化計算	32
2.5 結晶構造解析	33
2.5.1 結晶面指数付けと格子定数推定	34
2.5.2 反射強度抽出と空間群推定	35
2.5.3 構造モデル作成	35
2.5.4 構造パラメータ精密化	36
2.5.5 XRD ピークシミュレーション	37

2.5.6	中性子回折による原子空孔/水素原子位置の同定	38
第3章	方法	40
3.1	電気化学反応解析の背景と概要	40
3.2	還元体の構造モデリング	42
3.2.1	Co 空孔配置パターン	42
3.2.2	水素原子配置パターン	42
3.3	反応機構の仮説と電極電位関係	44
3.4	酸化体構造モデリングとプロトン脱離起電力算定	46
3.5	第一原理計算による構造緩和	46
3.6	XRD ピークパターン予測	48
3.7	各種計算手法の計算コストと利用計算機	48
第4章	結果	49
4.1	還元体構造の同定	49
4.2	酸化体構造の同定	52
第5章	考察	54
5.1	結晶成長方向と蓄電特性	54
5.2	異方的結晶成長を駆動する原子間相互作用	55
5.3	結晶成長方向による反応表面積制御	58
5.4	静電容量とサイクル安定性の両立	59
5.4.1	静電容量に対するモルフォロジー寄与	59
5.4.2	サイクル安定性に対するモルフォロジー寄与	60
5.4.3	結晶相制御による静電容量とサイクル安定性の両立	60
5.4.4	結晶成長に対する電解質効果	61
第6章	結論	62
付録A	計算科学に関する補足事項	64
A.1	ハートレー・フォック・ローターン方程式	64
付録B	反応起電力算定の詳細	67
B.1	安定スピン配置の決定	67
B.2	反応起電力に対する分散力/ハバード補正の影響	68
B.3	反応起電力に対する温度補正	69

第1章 序論

1.1 研究の背景

社会に供給される電気エネルギーは、火力/原子力/再生可能エネルギーといった発電源の一次エネルギー、それらを電力変換した二次エネルギー、家庭/製造業/輸送網などの最終消費エネルギーに分類される。脱炭素化社会の実現のため、これらの各階層においてクリーンなエネルギー供給システムの構築が求められている。当該システムの普及において、重要な役割を担うのがエネルギー貯蔵デバイスである。一次エネルギー階層においては化石燃料から再生可能エネルギーへの移行が求められており、再生可能エネルギー由来の二次エネルギーを安定供給するためのエネルギー貯蔵デバイス開発が求められている。さらに、最終エネルギー消費においては化石燃料の消費を抑制し、電気エネルギーを高効率に利用するため、エネルギー貯蔵デバイスの高性能化が求められている。次世代エネルギー貯蔵デバイスの開発は、エネルギー分野の環境問題における最重要課題の1つとなっている。以降では、各階層のエネルギー貯蔵デバイスの開発背景となっている環境問題と、当該デバイスの技術課題について取り上げる。

1.1.1 再生可能エネルギーと電力貯蔵

地球温暖化による界面水位や干ばつ被害が世界各地で起こっており、深刻な環境問題となっている。温暖化の主要因は温室効果ガスであると考えられており、排出量の削減が求められている。太陽から地球に放出された紫外線が地表から大気へと放出される際に、大気中の気体分子が赤外波長の電磁波を吸収し、大気温度が上昇する。このときに熱を多く蓄積する気体成分としてCO₂、メタン、N₂O、フロンなどがあり、これらを総称して温室効果ガスと呼ぶ [1]。世界の温室効果ガスの排出量の2/3以上がCO₂であり [2]、CO₂排出による地球温暖化を支持するシミュレーション結果 [3] が報告されている。ただし、近年の地球平均気温とCO₂濃度の相関をシミュレーションした結果であり、解析方法と解析結果の解釈には議論の余地がある。しかし、当該シミュレーション結果が世界のトレンドに大きな影響を与えたことは事実である。2019年に開催されたCOP25のサミットでは、125ヵ国が2050年までにCO₂を含む温室効果ガスの排出量をゼロとするカーボンニュートラルを目標とする声明を出している [4]。また、2016年に発行されたパリ協定では、大気温度上昇を+2℃に抑制することが努力目標となっている。世界の総CO₂排出量における主要な排出源は、2018年の国際再生エネルギー機関 (IRENA) の分析レポート [5] よ

り、発電 38 %、輸送 26 %、産業 19 %となっている。図 1.1 に示すように、IRENA の再生可能エネルギーロードマップ (REmap) から、+2 °C の抑制目標の実現には、発電、輸送分野における大幅な CO₂ 排出量の削減が求められている。

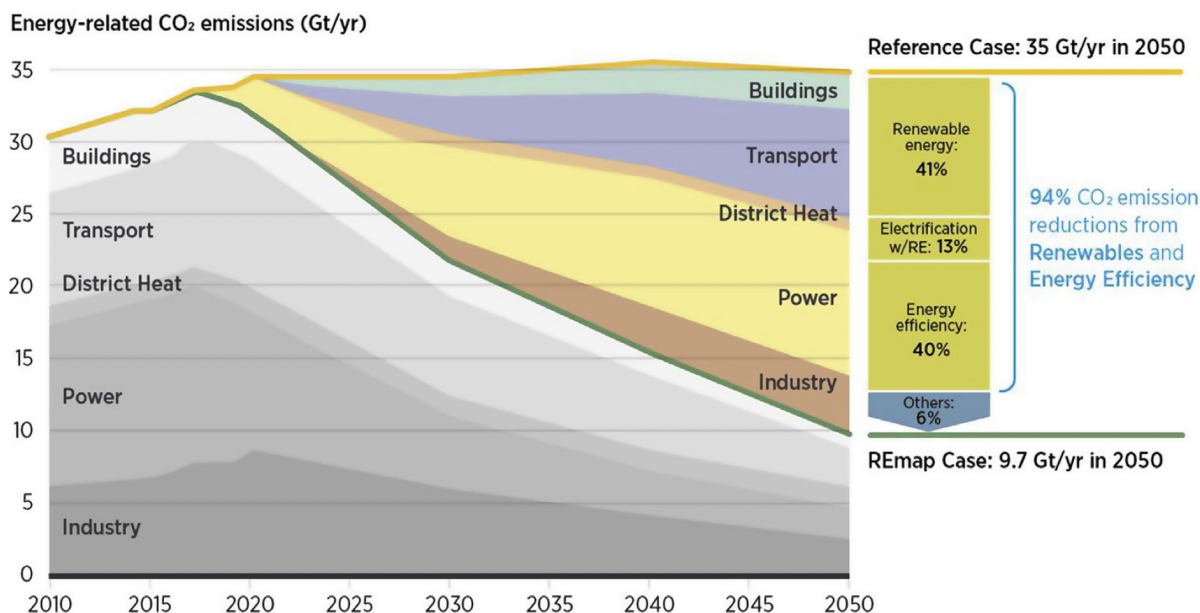


図 1.1: 2015 年から 2050 年の CO₂ 排出量と削減量の推移予測。文献 [5] から転載。大気温度上昇抑制 (+2 °C) 達成の実現に向けて REmap から予想される CO₂ 排出量の推移 (緑色線) と現在の各国の環境政策の施行から予想される CO₂ 排出量の推移 (黄色線)。右の棒グラフより、REmap を施行した場合には 2050 年の削減 CO₂ 排出量の 94 % が再生可能エネルギーの普及とエネルギー利用の効率化によるものと予想される。

発電分野における CO₂ 排出削減を進めるため、従来の石油/石炭/天然ガスを用いた火力発電から、太陽光/風力/バイオマスといった再生可能エネルギーの普及に向けた取り組みが世界中で推進されている。図 1.2 に示すように、再生可能エネルギー分野への投資額が近年大幅に増加している [6]。

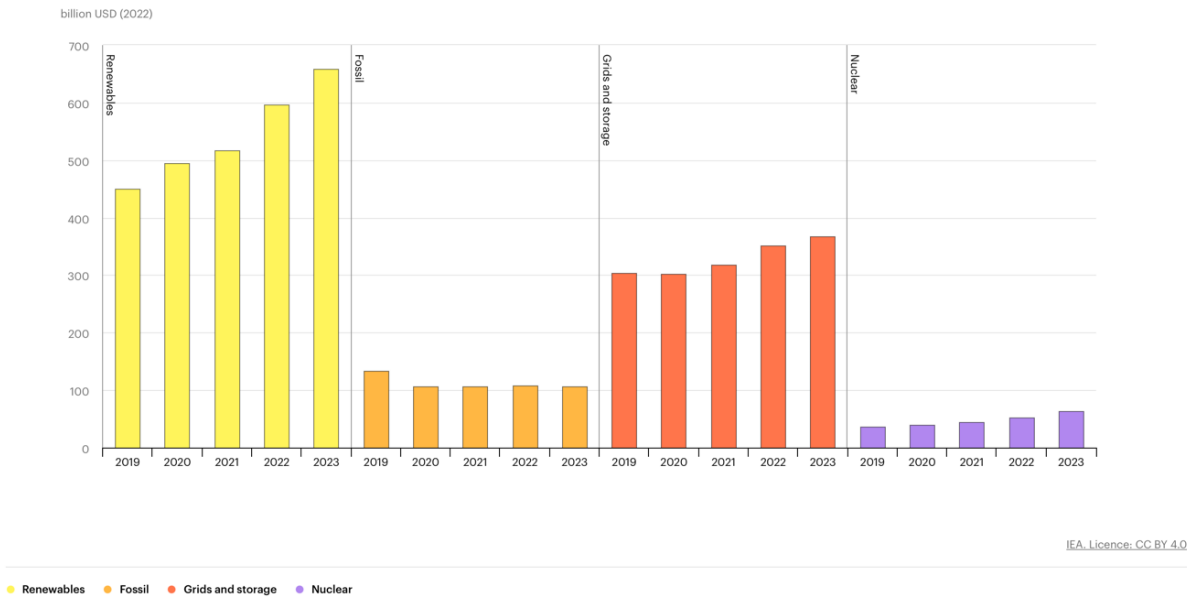


図 1.2: 直近5年間の各エネルギー分野に対する投資額の推移。文献 [6] から転載。各色の棒グラフは各エネルギー分野における投資額を示す。黄色は再生可能エネルギー、橙色は化石燃料、朱色はグリッドシステムとエネルギー貯蔵デバイス、紫色は原子力エネルギーをそれぞれ示す。

しかしながら、再生可能エネルギーを利用した発電は日照条件や風量といった気候条件が大きく影響する。また、火力/原子力発電と比較して発電量が低く、電力需要に対して十分な供給量を確保できないことが課題となっている。再生可能エネルギーによる電力供給の割合を増加させるには、電力の安定供給が課題である。そこで、再生可能エネルギーを有効活用するため、電力網をネットワークで管理するスマートグリッドシステム [7] が注目されている。当該システムは、火力発電源や再生可能エネルギー電源と電力平準化用エネルギー貯蔵デバイスを含む電力網をリアルタイムでネットワーク管理し、電力供給制御を行う。そのため、需要供給バランスに応じて再生可能エネルギー電源や家庭用太陽光発電源から電力供給を行ったり、エネルギー貯蔵デバイスへの電力貯蔵を行ったりすることができる。通信セキュリティ等の課題が残されているもの、再生エネルギーを従来よりも効率的に活用できる IT 技術として注目されている。スマートグリッドによる再生可能エネルギーの安定供給には通信技術に加え、エネルギー貯蔵デバイスの高性能化が重要な技術課題となっている。これを示唆するように、図 1.2 では再生可能エネルギーへの投資に対応して、エネルギー貯蔵デバイス分野に対する投資が年々増加している。また、後述するように、投資額の増加は輸送網におけるエネルギー貯蔵デバイスの需要増加にも対応すると考えられる。電力平準化用エネルギー貯蔵デバイスには大電流の充放電が求められる。貯蔵デバイスの1つであるキャパシタは高出力特性を示し、当該要求特性を満たす観点から、平準化用エネルギー貯蔵デバイスへの応用が期待されている。

1.1.2 輸送分野における電力貯蔵

発電分野と同規模の CO₂ 排出量を有する輸送分野においても、CO₂ 排出量削減を目指したデバイスの高性能化が求められている。輸送分野における CO₂ 削減の動きと、自動車産業におけるエネルギー貯蔵デバイスの開発背景について概説する。図 1.3 の米国エネルギー省によって見積もられた米国内の自動車の平均 CO₂ 排出量から、エネルギー貯蔵デバイスを搭載したハイブリッド自動車 (HEV)、電気自動車 (EV)、プラグインハイブリッド自動車 (PHEV) といった xEV は従来のガソリン自動車より大幅に CO₂ 排出量を削減できることを示している。

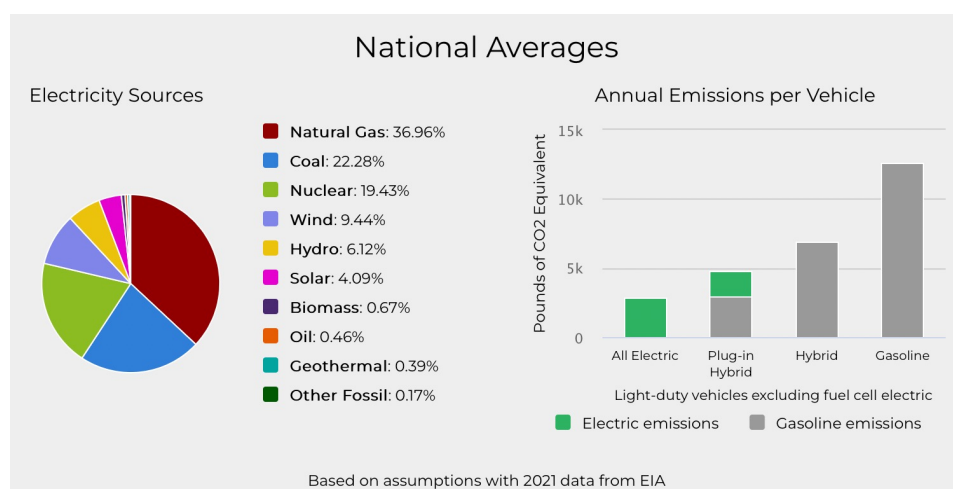


図 1.3: 米国内の各種自動車における平均 CO₂ 排出量。文献 [6] から転載。左の円グラフは電気エネルギーの発電源の内訳を示しており、これらから供給される電気エネルギーが、EV や PHEV に使用されている。右の棒グラフは 1 年間における各車種の CO₂ 排出量の比較を示す。棒グラフから電力生成時に放出される CO₂ 排出量は、ガソリン燃焼による CO₂ 排出量よりも少ないことを示している。

しかしながら、EV においては、バッテリーの充電時間が長いことや、走行距離に対する充電回数が多いといった課題が普及の障壁となっている。現在の EV に搭載されているバッテリーの多くはリチウムイオン電池 (LIB) である。LIB は充電速度が遅いという課題があり、バッテリーをキャパシタで代替することができれば、高速充電が可能となる。また、キャパシタの高速充放電は、既存の運動エネルギー回生におけるエネルギー変換効率を大幅に増加させることができる。運動エネルギー回生から、減速時の損失運動エネルギーの多くを電気エネルギーに変換して充電できれば、充電量に対する走行距離を拡大できる。しかしながら、既存の高容量キャパシタのエネルギー密度は LIB と比較して一桁以上低い値を示す。車載用キャパシタを用いた EV の実現には、高エネルギー密度化が求められている。一方で、ハイブリッド自動車に対しては、エネルギー密度が高いガソリンを併用するため、エネルギー貯蔵デバイスにキャパシタを採用した車種が販売されてい

る [8]。ハイブリッド車用蓄電キャパシタの高エネルギー密度化は、ハイブリッド車の電気エネルギー駆動の走行距離を拡大し、低燃費化を実現することができる。これらから、自動車産業における xEV 用大容量キャパシタの開発は重要課題となっている。

1.1.3 エネルギー貯蔵デバイスの動作原理

エネルギー貯蔵デバイスは大きく電池とキャパシタに分類される。前者は電極材料の化学エネルギーを電気エネルギーに、後者は静電エネルギーを電気エネルギーに変換して蓄えるデバイスである。近年は双方の原理を利用したキャパシタも報告されているため、両者の違いは後述する充放電特性の違いによって説明される。これらの貯蔵デバイスは、充放電特性によってアプリケーション用途が位置づけられる。この位置づけを決める充放電特性がエネルギー密度とパワー密度である。前者は単位重量/体積当たりから取り出せる電気エネルギーであり、後者は単位時間当たりの出力電力量として定義される。図 1.4 に示すように、左上の誘電体キャパシタは低エネルギーかつ高パワー密度を示し、右下の LIB は高エネルギー密度かつ低エネルギー密度を示す。これらに対し、電気二重層キャパシタ (EDLC) は両者の中間的特性を示す。以下では、代表的な電池である LIB とキャパシタに分類される誘電体キャパシタと電気二重層キャパシタについて取り上げ、デバイスの動作原理と充放電特性の関係性から、各デバイスのアプリケーションの位置付けについて説明する。

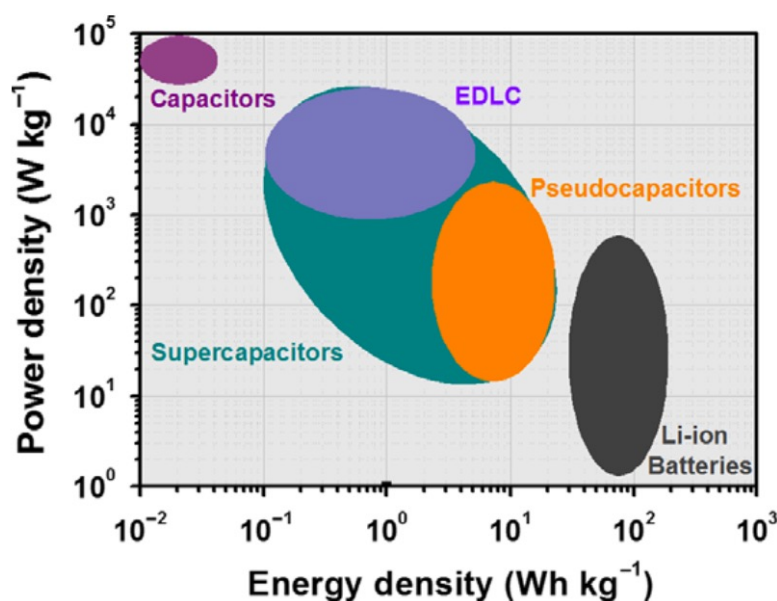


図 1.4: エネルギー貯蔵デバイスのエネルギー/パワー密度の性能比較図。文献 [9] から引用。

LIBの電極構成を図1.5に示す。電解液中に配置されたリチウム系正極材料(左)と黒鉛負極材料(右)が回路で接続された構造をとる。充電時には外部電源から電流を流して負極に電子が貯蔵される。その際に電気中性を満たすため、正極材料(右)内部のリチウムイオンが脱離し、負極材料(左)の層間に挿入される。これにより、外部電源の電位差に達するまで、負極に電子が貯蔵される。逆に放電時には負極と正極を接続することで、電位差が0となり、電気中性を満たすように負極のリチウムイオンが拡散し、正極材料の結晶中に挿入される。このようにLIBでは、充放電時に正極-負極間でリチウムイオンの脱挿入が起こる。電極材料表面だけでなく、結晶内部のリチウムイオンが拡散して充電に寄与するため、高容量を示す。しかし、正極-負極間の遅いリチウムイオン拡散速度から、充電に長時間を要するデメリットがある。そのため、入出力頻度が少ない、高出力特性を要しない、長時間放電を要するといった特徴を有するxEVや産業用ロボットなどのアプリケーション用途で用いられる。

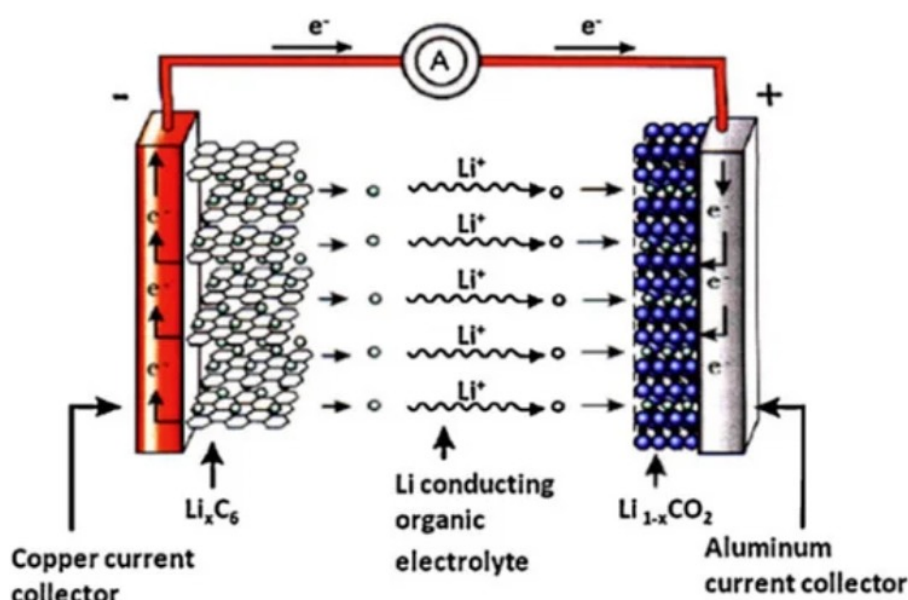


図1.5: LIBの電極構成。文献[10]から転載。充放電時にはグラファイト負極材料(左)とリチウム系正極材料(右)の間で化学反応を伴うリチウムイオン拡散が生じる。図は放電時における負極から正極へのリチウムイオン拡散と電子移動を示している。

誘電体キャパシタは図1.6(左)に示すように、外部電源から電圧を印加することで電極間電位差が生じ、外部電源の電位差に達するまで、高電位の負極表面に電子が蓄積されて充電を行う。パワー密度が高く、短時間で充放電で行えることから、電子回路中のコンデンサとして用いられる。EDLCは図1.6(右)に示すイオンの静電吸着による電気二重層の形成によって、誘電体キャパシタよりも高容量を示す。そのため、図1.6(左)のように、

誘電体キャパシタと LIB の中間のエネルギー密度とパワー密度の特性を有している。充電時はは電解質イオンが電極表面に物理吸着することで、アニオンが負極に、カチオンが正極に静電吸着する。これにより、電極表面に電気二重層が蓄えられ、正極の電極表面に電子が蓄えられることで充電を行う。

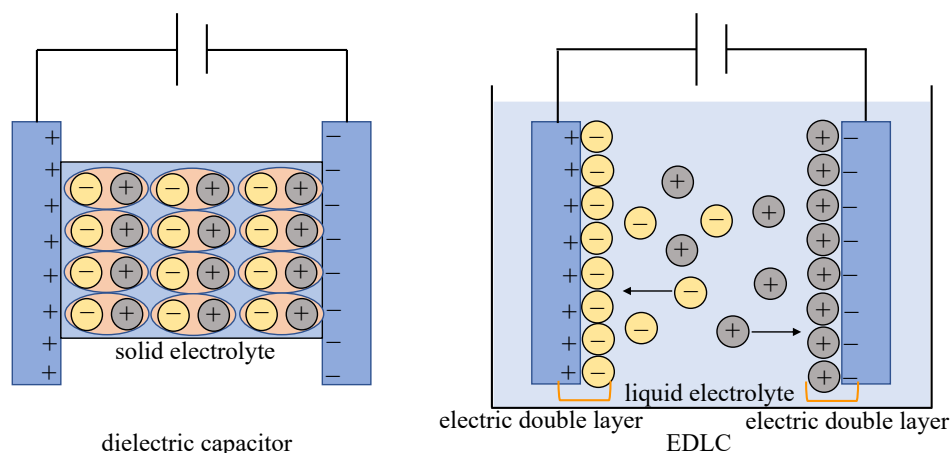


図 1.6: 誘電体キャパシタと EDLC の電極構成。誘電体キャパシタ (左) は、電場印加から誘電分極が起こり、両電極表面に電荷を蓄えることで充電を行う。EDLC(右) では電場印加によって、電解質中のイオンが両電極表面に静電吸着する。イオン吸着による電気二重層形成で電極表面に電荷を蓄えることで充電を行う。EDLC は高表面積の電極材料に対してイオン吸着による電荷貯蔵を行っているため、誘電体キャパシタよりも高容量を示す。

正極と負極には主に高表面積である活性炭が用いられ、電解液中のイオンが電極表面に吸着する機構であるため、誘電体キャパシタと比較して、高容量を示す。また、LIB の充放電機構と比較して、電極内部のイオン拡散でなく、電極表面へのイオン拡散による充電を用いるため、充放電時間が短い。また、充放電時における電解液や電極材料の劣化が少なく、LIB と比較して長サイクル寿命を示す。これらの利点からバックアップ電源や運動エネルギー回生システム用途で用いられている。しかしながら、EDLC においても、再生可能エネルギーの電力平準化電源や xEV の蓄電デバイス用途に用いるには、高エネルギー密度化が課題となっている。

1.1.4 擬キャパシタ

高容量キャパシタの開発において、近年注目されているのが擬キャパシタ (pseudo capacitor) である。図 1.4 に示すように LIB と EDLC の中間的な充放電特性を有し、EDLC よりも高エネルギー密度を示す。そのため、従来の LIB と EDLC のギャップを埋めるエネルギー貯蔵デバイスとして実用化が期待されている。擬キャパシタは図 1.7 に示すよう

に、擬キャパシタ電極(左)とカウンター電極(右)からなる電極構成を有している。充電時には擬キャパシタ電極表面における EDL 形成に加え、擬キャパシタ電極における酸化還元反応から電荷貯蔵を行うことができる。そのため、擬キャパシタはキャパシタ系エネルギー貯蔵デバイスにおいて特に高い高容量を示す。このように電池と同様に酸化還元反応による充放電を行うのにも関わらず、キャパシタ的な充放電特性を示すことが、擬キャパシタの由来となっている。

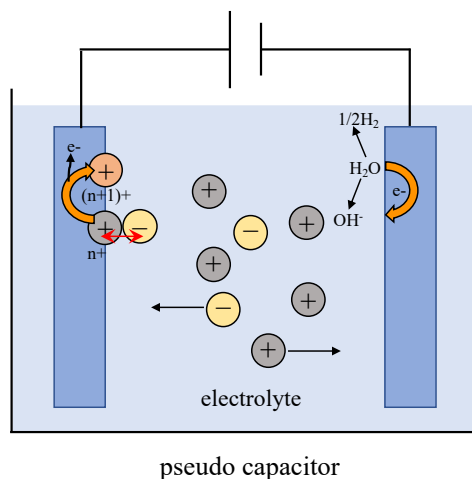


図 1.7: 擬キャパシタの電極構成。電解液を NaOH 溶液、カウンター電極を Pt 電極として、正極反応には充電時における電極表面上の水の分解反応を示している。

これまでに報告されている擬キャパシタの酸化還元反応機構は、(A) 電極表面層に対する単相化学吸着、(B) 結晶粒界における酸化還元反応、(C) 結晶内部へのイオン脱挿入の3つに分類される。代表的な充放電特性測定手法であるサイクリックボルタンメトリー(cyclic voltammetry; CV)¹から、各反応機構(A), (B), (C)に対応する図 1.8 の電流(I)-電位(V)プロファイルが得られる。初期の擬キャパシタとして報告された RuO₂ 系擬キャパシタは、図 1.8 C のように、電位窓においてフラットな電流量変化(EDL 形成に対応)と、ピーク形状の電流値変化(酸化還元反応に対応)が合わさった I-V カーブを示す。この四角形的 I-V カーブ形状は従来の EDLC と類似する。そのため、RuO₂ 系に代表されるキャパシタ的な充放電特性を示す擬キャパシタは、イントリンシック(intrinsic)型擬キャパシタと呼ばれる。

¹CV 測定は電流-電圧特性を解析する手法の1つである。測定時には、一定速度で負極方向への電位掃引(電位上昇)から充電を行う。任意の電位値に達した後、正極方向に電位掃引(電位減少)を行うことで放電を行う。充放電時の電流値を測定することで、充放電時における電流(I)-電圧(V)カーブが得られる。測定時の掃引電位幅は電位窓と呼ばれ、容量 C は $C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}$ から評価される。ここで、 I は電流密度、 Δt は放電時間、 m は活物質電極重量、 ΔV は電位窓を示す。

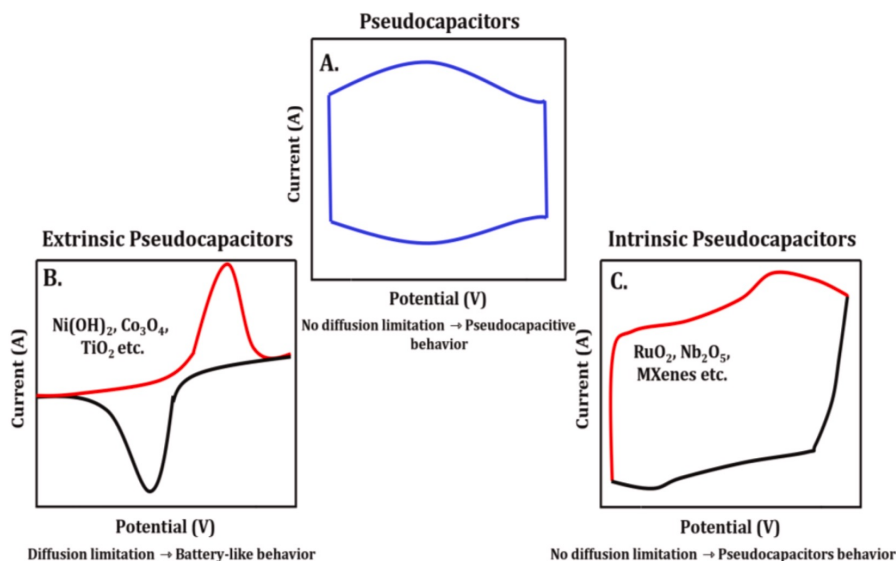


図 1.8: 擬キャパシタ材料の CV 特性。文献 [11] から引用。(A) は電極表面への化学吸着反応、(B) 結晶粒界の酸化還元反応、(C) は結晶層間へのインターカレーション反応の充放電機構を有する電極材料の I-V 特性である。(C) はイントリンシックキャパシタ、(B) はエキシトリンシックキャパシタの反応機構に分類される。

近年、イントリンシック型擬キャパシタと異なり、電池的 I-V 特性を示す高容量擬キャパシタ系の電極材料として CCH, Co(OH)_2 , Ni(OH)_2 が報告されている。これらはエクストリンシック (extrinsic) 型擬キャパシタと呼ばれている [11]。エクストリンシック型 (図 1.8B) とイントリンシック型 (図 1.8C) を比較すると、イントリンシック型とエキシトリンシック型を比較すると、後者の方が I-V ピーク面積が大きい。ピーク面積は容量に比例するため、エキシトリンシック型は酸化還元反応に基づく容量によって高容量になることを示している。また、エキシトリンシック型はイントリンシック型に匹敵する高速充放電レート、高いサイクル安定性が報告されている。これらのエキシトリンシック型擬キャパシタの優れた充放電特性から、再生可能エネルギー供給用の電力平準化用デバイスへの応用が期待される。

擬キャパシタの電極構成を変えることで、高容量化を実現するキャパシタとして期待されているのが、スーパーレドックスキャパシタである。擬キャパシタ電極とカウンター電極で構成される擬キャパシタと異なり、両極が擬キャパシタ電極で構成される。両極において酸化還元反応による電荷貯蔵を行うことができるため、高容量次世代型キャパシタとして注目されている。高容量擬キャパシタ電極材料の開発は、スーパーレドックスキャパシタの高容量化にも寄与する重要な課題となっている。

1.1.5 キャパシタの要求特性

キャパシタの製品化に要求されるキャパシタ特性について述べる。主要な要求特性として以下の4つが挙げられる。このうち、エネルギー密度とパワー密度がエネルギー貯蔵デバイスの応用範囲を担う重要な蓄電特性である。キャパシタ系はパワー密度、サイクル寿命、安全性において優れた特性を有するエネルギー貯蔵デバイスである。従って、キャパシタ設計ではこれらの特性を維持したままで、高エネルギー密度化を実現することが課題となっている。

エネルギー密度

一定時間に使用したときに単位体積/重量当たりから取り出せる電気エネルギー (Wh/kg, Wh/m³) がエネルギー密度である。車載用エネルギー貯蔵デバイスといった小型化キャパシタの開発には、エネルギー密度向上が求められる。

パワー密度

単位時間当たり単体体積/重量当たりからの出力量 (W/kg, W/m³) がパワー密度であり、この値が高いほど、瞬時に大電流の出力が可能となる。xEV に搭載される運動エネルギー回システムは短時間に、エネルギー損失が少ない入出力が求められる。高パワー密度の蓄電デバイスを用いることで、回生システムでより多くの損失運動エネルギーを電気エネルギーに変換して利用することができる。

充放電レート

充放電レートはエネルギー貯蔵デバイスの規格容量に対する放電流値の比である C レートで評価される。規格容量が 1 Ah の場合、完全充電したデバイスを 1 時間、0.5 時間完全放電した場合の C レートは 1C, 0.5C となる。これらの各 C レートを与える充放電時間を測定することによって、デバイスの充放電時間を評価できる。一般的な電気自動車のバッテリーは、完全放電状態から完全充電状態までに 5~10 時間の充電時間を要する。そのため、エネルギー貯蔵デバイスの充放電レートの向上による充電時間の短縮化が課題となっている。

サイクル寿命

サイクル寿命は容量が維持される充放電サイクル数で評価される。サイクル寿命が長いほど買い替え回数が少なくなるため、エネルギー貯蔵デバイスの運用コストを抑えられる利点がある。充放電サイクルに対する電極材料の劣化や電解質拡散の可逆性低下などが、サイクル寿命の減少化要因となっていることが報告されている。

安全性

エネルギー貯蔵デバイスの駆動電圧を増加させるため、高分子系電解液を電解質に用いた LIB やキャパシタが実用化されている。エステル系高分子電解質ではショートや漏電時の発熱によって電解質高分子の発火がリスクとなっている。

キャパシタのエネルギー密度向上の方策として、高耐電圧電解質、大電位窓電極材料を用いた電位窓の拡大、電極材料の高エネルギー密度向上、電極構成の改良による容量向上が挙げられる。電極反応を用いて高容量化を実現している擬キャパシタ系では、ポリマー系電極材料やコバルト/ニッケル/マンガン系遷移金属酸化物系に対するキャパシタ特性が報告されている。前者に比べて高容量を示す後者は、有望な擬キャパシタ電極材料として期待されているが、その容量は結晶構造のモルフォロジーと大きく相関していることが知られている。さらに、遷移金属酸化物系擬キャパシタ電極材料においては、結晶構造のモルフォロジーが容量と大きく相関する。擬キャパシタ電極材料の中でも優れた充放電特性から、モルフォロジー制御された二次元層状化合物及び一次元階層的化合物が注目されている。これらの電極材料のモルフォロジーと充放電特性について紹介する。

二次元層状電極材料

battery-type の充放電特性を示す擬キャパシタ電極材料の中でも、 β -Ni(OH)₂ や α/β -Co(OH)₂ といった二次元層状化合物は特に高い高容量とサイクル安定性を有する。 β -Co(OH)₂ に対しては、充放電反応に対する第一原理計算解析が報告されている [12]。図 1.9 に示す β -Co(OH)₂ の結晶内部のプロトンが、付加/脱離する充放電反応に対して、結晶構造変化が少ないことが示唆されている。解析結果が示す充放電に対する高い構造安定性が、 β -Co(OH)₂ の高いサイクル安定性に寄与していると考えられている [12]。また、反応表面積の増大化による高容量化から、二次元的シート構造にモルフォロジー制御を行った β -Co(OH)₂ は特に高い静電容量 (1197 F/g@1 A/g) が報告されている [13]。

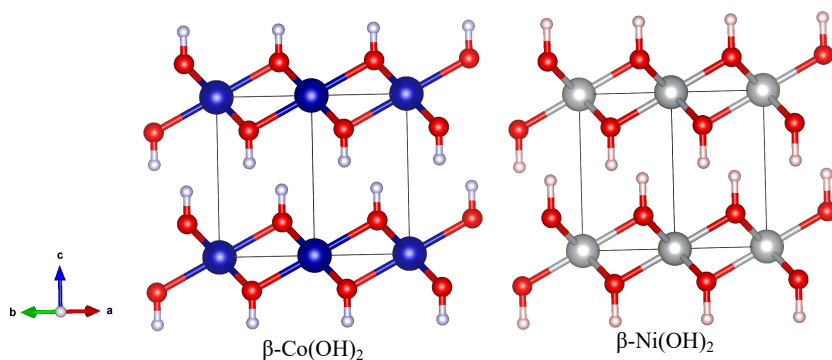


図 1.9: 擬キャパシタ電極材料として知られる二次元層状化合物の β -Co(OH)₂ と β -Ni(OH)₂ の結晶構造。層間のプロトンが脱離することで充電反応が進行することが示唆されている。

1 次元階層的電極材料

高容量化を目指した擬キャパシタ電極材料のモルフォロジー制御は、反応表面積を増大させる観点から、近年は二次元層状化合物より低次元の一次元階層的構造に注目が集まっている。階層的系電極材料である CCH 電極は、図 1.10 の三次元網状の Ni-foam(NF) 基板の上に、ワイヤー構造の電極材料を一次元的結晶成長させることで作製している。この結晶作製方法によって、ワイヤー同士が凝集せず、ワイヤー側面から高い反応表面積が提供される。このモルフォロジー制御によって $1381 \text{ F/g}@1 \text{ A/g}$ の高容量が報告されている [14]。また、高パワー密度 [15]、高サイクル安定性 [14, 16, 15] や高速充放電特性 [15] といった他のキャパシタ要求特性においても優れており、高容量蓄電キャパシタとしての応用化が期待されている。しかしながら、EV 用蓄電デバイスへの応用には、LIB に匹敵する 1 桁以上のエネルギー密度向上が要求される。CCH 電極材料のエネルギー密度を担う静電容量は、結晶成長方向の異方性制御に大きく依存し、低容量 [16] から高容量 [14, 17] までの CCH 電極材料が報告されている。さらなる高エネルギー密度化を目指した結晶構造設計指標の確立には、電気化学反応に対する結晶異方性制御の役割を、原子レベルから解明することが重要であると考えられる。

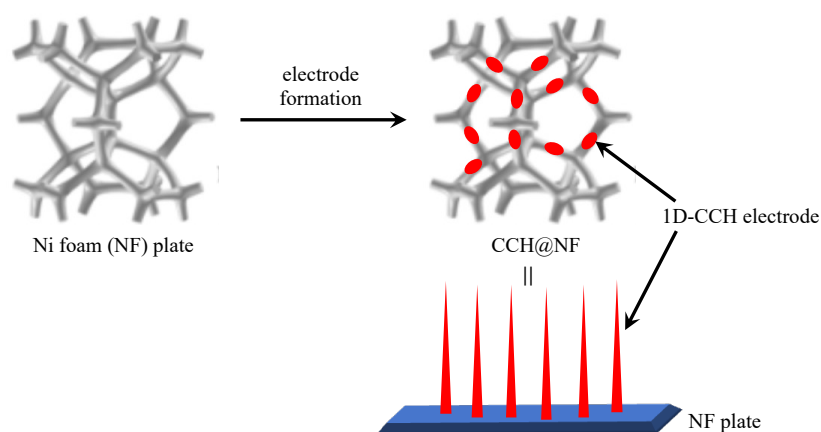


図 1.10: CCH@NF 擬キャパシタのモルフォロジー。文献 [18] を改訂。三次元的な網目状構造をとる NF 基板 (上図: 灰色、下図: 青色) に対して、一次元 CCH 電極材料 (赤色) を配向させた電極構造をとる。電解質が CCH 電極表面により拡散しやすいため、高表面積の電気化学反応サイトが提供される。

1.1.6 CCH 電極の電気化学反応

階層的構造を有する CCH 電極材料では、結晶異方性を介した反応サイト制御が重要であると考えられている [12]。しかしながら、原子レベルでの充放電機構には明らかにされず、CV 測定から反応機構に対する仮説が立てられている。CCH 電極材料は CCH 相と $\text{Co}(\text{OH})_2$ 相の混合物として得られることが報告されている [12]。また、CCH 系擬キャ

シタ電極系に対する CV 測定から、0.7 V の電位窓で二段階の酸化還元ピークが得られている。Co(OH)₂ 単相系擬キャパシタの CV 測定においても、同じ電位窓幅で二段階の酸化還元ピークが得られている。これらの充放電プロファイルの比較から、CCH 電極材料に対する電気化学反応機構は Co(OH)₂ 相に対する二段階の脱プロトン反応が提案されている [19, 14, 17, 16]。一方で CCH 相に対する電気化学反応についてはこれまで議論されていない。CV 測定といった電気化学解析からは、前述した反応機構に対する断片的な知見が得られるが、原子レベルでの詳細な反応機構を解析することは困難である。そこで、従来の擬キャパシタ電極材料に対しては第一原理反応解析から原子レベルの機構解明が試みられている。当該アプローチは CCH 電極材料に対しても有効であるが、シミュレーション解析に用いる CCH 結晶構造を用意するには、結晶構造中の未同定原子サイトの同定が必要となる。

1.2 本研究の目的

電力平準化/xEV 用デバイスへの応用を目指した高性能蓄電キャパシタの実現には、エネルギー密度向上が技術課題となっている。高エネルギー密度を示すことで注目されている CCH 擬キャパシタ電極材料は、モルフォロジー制御がキャパシタ性能を担うことが報告されている。しかしながら、その要因についてはほとんど明らかにされていない。実験による電気化学特性評価では、原子レベルの反応機構に基づくモルフォロジー効果の解析が困難であるためである。当該問題に対し、還元体と酸化体の結晶構造に基づく第一原理反応解析は、原子レベルの電気化学反応機構に対して知見を与えることができる有望な手法であると考えられる。しかし、第一原理解析に必要となる CCH の結晶構造は全原子位置が同定されていない。そこで、本研究では第一原理計算による CCH 還元体構造中の未同定サイトの安定配置予測を行う。さらに、予測された還元体構造を用いた第一原理反応解析から、原子レベルの電気化学反応に対する知見を与えることを試みる。電気化学反応として、CCH 結晶内部の脱プロトン反応を仮定し、第一原理反応起電力評価から当該反応の妥当性について検討する。起電力算定から推定される反応機構と電極モルフォロジー制御に対する先行研究から、CCH 系擬キャパシタ系の電気化学反応機構から、モルフォロジー制御の容量/サイクル安定性に対する役割について説明を試みる。これらの電気化学反応に洞察とモルフォロジー制御の先行研究から、CCH 電極材料の高容量化を目指した結晶構造設計に対して提案を行う。

1.3 本論文の構成

本論文は以下のように構成される。§ 1 ではエネルギー貯蔵デバイスの開発背景と動作原理から擬キャパシタ材料の位置づけと本研究の目的について概説する。§ 2 では、第一原理計算の方法論について説明する。§ 3 では、本研究で扱う計算科学的手法の概要につ

いて解説し、シミュレーション手順や計算条件について述べる。§ 4では、本研究で得られた結果を示す。§ 5では、§ 4で示した結果について考察を展開し、§ 6で本論文を総括する。

第2章 計算科学的方法論

2.1 蓄電材料シミュレーション

計算機性能の向上化とともに、大規模溶液系や化学結合形成を扱える計算科学シミュレーション手法が開発されている。電極/溶液界面間の相互作用や電極反応解析が行えるようになり、シミュレーションに基づく蓄電材料開発が実用化されている。シミュレーション解析はバルク/連続体/原子/電子レベルといった対象系の解析オーダーに応じて分類される。拡散方程式を用いたバルク蓄電材料のイオン拡散解析、分子集合体として連続体近似/分布関数理論/散逸粒子で扱う Polarizable Continuum Model (PCM) 法 [20]、three-dimensional reference interaction site model (3D-RISM) 法 [21]、散逸粒子動力学法 [22]、原子モデルで扱う古典分子動力学計算、量子力学的電子論に基づく第一原理計算(密度汎関数法、第一原理分子動力学法等) がシミュレーション手法の一例として挙げられる。

量子力学的手法に分類される密度関数法理論では、その他の階層の手法とは異なって電子状態の記述が可能であるため、電極材料と電解質間の化学反応を扱うことができる。一方で、電子数 N に応じて計算コストが N^3 に比例して増加する。そのため、溶液系を含む大規模な電極/溶液界面のシミュレーションを扱うことができない。研究対象である CCH 電極材料の固体内部における脱プロトン反応は化学結合状態の記述が必要があるため、第一原理計算を用いた電子スケールでの解析が必要である。また、密度汎関数法では水分子を含む溶媒系における電極反応解析は、計算コストが高い。結晶内部反応に対する溶媒効果は低いと考えられるため、本研究では、密度汎関数法を電極材料単体に適用し、電気化学反応機構を電子レベルで解析する。本章で密度汎関数法に代表される第一原理計算の原理と計算実務について概説し、次章で電気化学反応起電力の第一原理算定について詳述する。

2.2 第一原理計算

電子状態の支配方程式であるシュレーディンガー方程式に基づき、電子の波動関数である固有関数とエネルギー固有値を求める手法が第一原理計算である。入力情報として対象系の原子核座標と原子種を与える。出力情報として得られた固有関数とエネルギー固有値から様々な物理量を求めることができる。本研究では、第一原理計算による反応物と生成

物のエネルギー固有値から反応エネルギーを求め、さらに電気化学方程式から反応起電力算定を行っている。初めに第一原理計算の背景となる多電子系のシュレーディンガー方程式について取り上げる。当該多体系の電子状態方程式を、波動関数の一体近似の枠組みで解くハートリーフォック法と密度汎関数法について取り上げる。第一原理計算における対象系が、孤立系か周期系かによっても数値計算的側面から大きく2つの枠組みに分類される。固有関数として前者は局在基底系が用いられ、後者は平面波基底系が用いられる。本研究では周期系を対象とするため、後者に分類される第一原理バンド計算について取り上げ、計算実務上の要点について述べる。

2.2.1 多体シュレーディンガー方程式

第一原理計算は、電子状態の量子力学的支配方程式であるシュレーディンガー方程式を解くことで、実験を参照せずに電子物性を求める手法である。 \hat{H} はハミルトニアン演算子であり、方程式解として、 N 電子系における波動関数である固有関数 $\{\Psi_n(\mathbf{R})\}$ とエネルギー固有値 $\{E_n\}$ が得られ、当該値から様々な物理量を求めることができる。原子核は電子よりも非常に質量が大きいため、原子核の運動エネルギー寄与は小さく、電子系を考える上では無視できる。そこで、一般的な電子系に対する第一原理計算では断熱近似で両者を分離し、静止核座標をとる電子系のハミルトニアンを考える。

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{R}) \quad (\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}) \quad (2.1)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{d}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{d}_\alpha - \mathbf{d}_\beta|}. \quad (2.2)$$

2.2.2 変分原理

多体問題はハミルトニアンに多電子間相互作用を含んでいるため、厳密解である真の波動関数を得ることができない。第一原理計算では固有関数を試行関数とした変分最適化によって、試行関数を真値に近づける方針をとる。以下の変分原理から試行関数 Φ のエネルギー期待値は、基底状態の波動関数 Ψ のエネルギー期待値 E_0 以上となる。

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &\geq E_0 \\ \text{subject to } \langle \Phi | \Phi \rangle &= 1 \end{aligned} \quad (2.3)$$

変分方程式はシュレーディンガー方程式と等価であるため、変分最適化から試行関数 Φ を真の波動関数 Ψ に近づけることで、シュレーディンガー方程式の数値解を求めることができる。

$$\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} = 0 \quad (2.4)$$

第一原理計算はエネルギー期待値に対する変分形式によって分類される。波動関数理論に基づく試行関数 $\Phi(\mathbf{R})$ に関する変分形式 (分子軌道法)、電子密度関数 $n(\mathbf{r})$ に関する変分形式 (密度汎関数法) をとる手法などがある。第一原理手法で基本となる分子軌道法の1つが、ハートレー・フォック (HF) 法であり、密度汎関数法は post-HF 法に位置づけられる。当該手法について概説した後、交換相関汎関数の導入から HF 法における多体量子効果の記述を改善した密度汎関数法について説明する。

2.2.3 ハートレー・フォック法

多体波動関数を電子間相互作用を無視した一電子波動関数の積に変数分離する近似を導入する。一電子波動関数は、空間/スピン座標 \mathbf{x} の軌道関数の積である (2.5) 式のハートレー積で記述できる:

$$\Phi_{\text{H}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \phi_1(\mathbf{x}_1)\phi_2(\mathbf{x}_2)\cdots\phi_N(\mathbf{x}_N) \quad (2.5)$$

フェルミ粒子である電子の波動関数は、座標交換に対して波動関数の符号が反転する反対称性を有している。ハートレー積に反対称性を考慮するフォック近似を適用し、全電子波動関数は (2.6) 式のスレーター行列式で書き直すことができる。

$$\Phi_{\text{HF}}(\mathbf{X}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_1(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

試行関数としてスレーター行列式を用いて、(2.2) 式の電子系のハミルトニアンから、エネルギー期待値を求める:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_1 &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{d}_\alpha|} \\ E &= \langle \Phi_{\text{HF}} | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_{\text{HF}} \rangle \\ &= \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \hat{\mathcal{H}}_1 \phi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 + \sum_{i>j} \int \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &\quad - \sum_{i>j} \int \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_i(\mathbf{x}_2) \phi_j(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned}
\delta E &= \sum_i \int \delta\phi_k^*(\mathbf{x}_1) \hat{\mathcal{H}}_1 \phi_k(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 + \sum_{j \neq k} \int \delta\phi_k^*(\mathbf{x}_1) \phi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_k(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
&- \sum_{j \neq k} \int \delta\phi_k^*(\mathbf{x}_1) \phi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_j(\mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
&- \sum_j \epsilon_{kj} \int \delta\phi_k^*(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1
\end{aligned} \tag{2.8}$$

任意の $\delta\phi_k$ に対して (2.8) 式が成り立つには、停留条件 $\frac{\delta E}{\delta\phi_k^*} = 0$ から以下が成り立てばよい。

$$\begin{aligned}
&\hat{\mathcal{H}}_1 \phi_k(\mathbf{x}_1) + \sum_{j \neq k} \int \phi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_k(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \\
&- \sum_{j \neq k} \int \phi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_j(\mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 = \sum_j \epsilon_{kj} \phi_j(\mathbf{x}_1)
\end{aligned} \tag{2.9}$$

右辺のエネルギー固有値行列 ϵ_{kj} を対角化するユニタリ行列を Φ に作用させることで、 N 個の電子数に対する N 本の一体形式のハートレー・フォック方程式が導かれる：

$$\begin{aligned}
&\hat{\mathcal{H}}_1 \phi_k(\mathbf{x}_1) + \sum_{j \neq k} \int \phi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_k(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \\
&- \sum_{j \neq k} \int \phi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_j(\mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 = \epsilon_k \phi_k(\mathbf{x}_1)
\end{aligned} \tag{2.10}$$

左辺の各項を演算子を用いて整理する。(2.10) 式の左辺の第一項はフォック演算子 $\hat{\mathcal{F}}$ の第一項と第二項の一体項に対応する。第3項はハートレー積分演算子 $\hat{\mathcal{J}}_j$ と交換積分演算子 $\hat{\mathcal{K}}_j$ の二体項に対応する。

$$\hat{\mathcal{F}} \phi_k(\mathbf{x}) = \epsilon_k \phi_k(\mathbf{x}) \tag{2.11}$$

$$\hat{\mathcal{F}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \sum_{j=1}^N (\hat{\mathcal{J}}_j - \hat{\mathcal{K}}_j) \tag{2.12}$$

$\hat{\mathcal{H}}_1$ は一体項、 $\hat{\mathcal{J}}_j$ は局所クーロン積分項、 $\hat{\mathcal{K}}_j$ 非局所交換積分項を記述している。局所項はハートレーポテンシャルと呼ばれる古典的な静電場における電子間ポテンシャルである。一方で非局所項は、パウリの排他律に起因する同種スピン間の量子的斥力相互作用を記述している。

HF 方程式を構成するフォック演算子 \hat{F} は解 $\{\phi_k(\mathbf{x})\}$ で構成されるため、方程式を解くには試行関数から $\{\phi_k(\mathbf{x})\}$ を推測し、 \hat{F} を計算する必要がある。構成した \hat{F} を基に HF 方程式を解くことで、解 $\{\phi_k(\mathbf{x})\}$ が得られる。同様の計算を \hat{F} を構成する $\{\phi_k(\mathbf{x})\}$ と HF 方程式の解である $\{\phi_k(\mathbf{x})\}$ が一致するまで繰り返すことでフォック演算子が構成するポテンシャル場が解 $\{\phi_k(\mathbf{x})\}$ から得られるポテンシャル場と矛盾しない、自己無償着場が得られる。そのため、当該数値的解法から収束解 $\{\phi_k(\mathbf{x})\}$ を求める方法は自己無償着場 (Self-Consistent-Field; SCF) 法と呼ばれる。

HF 法は同種スピン電子間の交換相互作用を完全に取り込むことで、一体平均場近似の下では厳密な解を与える。しかしながら、異種スピン電子間の量子多体相互作用が平均場近似では取り込むことができない。この相互作用は電子相関と呼ばれ、電子相関エネルギー E_{corr} は、真のエネルギー E_{exact} と HF 法によって得られるエネルギー E_{HF} の差分として定義される:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}}. \quad (2.13)$$

電子相関は電子間相互作用の違いによって動的相関と静的相関に分けられる。動的相関は異種スピン電子間で顕著となり、電子間を遠ざけてクーロン斥力を減少させる相互作用である。短距離電子間相互作用では、電子間の衝突散乱から、電子が非占有軌道を占める。そのため、励起電子配置を含めた電子配置間の相互作用の記述が、動的相関の取り込みに重要となる。一方で静的相関は、結合解離といった長距離で顕著になる電子間相互作用である。擬縮退した基底電子配置をとるイオン/ラジカルといった解離状態の記述は、HF 法では困難であることが知られている。これは単一のスレーター行列式では記述できない電子配置間の相互作用が HF 法で取り込まれないことに起因する。

2.3 密度汎関数法

2.3.1 密度汎関数理論の概略

密度汎関数法 (DFT) で導出されたコーンシャム (KS) 方程式は、密度試行関数に対する変分原理を示したホーヘンベルグ-コーン (H-K) 定理から導出される。H-K 定理について概説した後に KS 方程式を導出し、KS 方程式中の交換相関汎関数による電子物性評価について説明する。

H-K 定理の第一定理は系の電子密度と外場ポテンシャルが 1 対 1 で対応するというものである。厳密な系の電子密度を求めることができれば、系の電子間相互作用を厳密に記述できることを示している。ただし、基底状態の波動関数は縮退しておらず、波動関数と電子密度が 1 対 1 対応することを仮定としている。第二定理では、電子密度で記述される厳密なハミルトニアンに対して変分原理が成り立つことを示す。すなわち、電子密度試行

関数を用いた変分最適化から電子状態に関する固有値方程式を導くことができる。変分最適化に用いる試行関数を、多大な自由度を有する $3N$ 次元の多体波動関数から 3次元の電子密度に対する軌道関数の固有値問題に帰着させている。H-K 定理から変分原理を適用するには、電子密度に関するエネルギー汎関数 $E[\rho]$ の関数形を与える必要がある。そこで、外場ポテンシャル v_{ext} と古典静電場ポテンシャルを、非相互作用系の一体運動エネルギーと交換相関エネルギーと分離するエネルギー汎関数の記述が提案された:

$$E[\rho] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (2.14)$$

相互作用系と同じ電子密度を有する一体近似の非相互作用仮想系を導入する。電子間相互作用は一電子有効ポテンシャル v_{eff} で与えられるとする。

$$\begin{aligned} \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) &= \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \\ \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^{\text{occ.}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \quad (2.15)$$

有効ポテンシャル v_{eff} を用いて一体形式の仮想系における運動エネルギー汎関数 $T_s[\rho]$ を記述する:

$$\begin{aligned} T_s[\rho] &= \sum_{i=1} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{i=1} \epsilon_i - \int v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.16)$$

(2.16) 式の $T_s[\rho]$ を (2.14) 式に代入することで、一体形式の仮想系のエネルギー汎関数が得られる:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \sum_{i=1} \epsilon_i - \int v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{XC}}[\rho] \end{aligned} \quad (2.17)$$

電子数不変条件の下、変分原理によるエネルギー汎関数に対する密度変分の停留条件から以下の式が成り立つ:

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \\ v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \end{aligned} \quad (2.18)$$

(2.18) 式を (2.15) 式に代入することで密度汎関数法の基礎方程式であるコーンシャム方程式が得られる:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{XC}}(\mathbf{r})\right) \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{\text{KS}} \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

この方程式は、HF 方程式と類似した一体形式で与えられるため、SCF 計算の手続きによって数値解 $\{\phi_i^{\text{KS}}, \epsilon_i^{\text{KS}}\}$ を求めることができる。DFT における系の全エネルギーは、電荷密度のエネルギー汎関数 $E[n]$ として表現されており、(2.19) 式の解 $\{\phi_i^{\text{KS}}, \epsilon_i^{\text{KS}}\}$ を用いて、次式で与えられる:

$$E[n] = \sum_{i=1}^{\text{occ.}} \epsilon_i^{\text{KS}} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{XC}}[n] - \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{occ.}} |\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.21)$$

ここで、 $E_{\text{XC}}[n]$ は交換相関 (XC) 汎関数と呼ばれ、交換相関ポテンシャル $v_{\text{XC}}(\mathbf{r})$ との間には、 $v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \delta E_{\text{XC}}[n]/\delta n(\mathbf{r})$ の関係がある。DFT は基底状態に対する一体形式の厳密な多体理論だが、厳密な $v_{\text{XC}}(\mathbf{r})$ を理論の枠組みから知ることができない。実際の DFT 計算では $v_{\text{XC}}(\mathbf{r})$ の具体的な近似表式が必要となる。典型的な物質系で定量的にも十分な結果を与える標準的な $v_{\text{XC}}(\mathbf{r})$ が利用可能である。

2.3.2 交換相関汎関数

DFT 法の標準的な近似交換相関 (XC) 汎関数としては、局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA) 汎関数 [23]、一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA) 汎関数 [24] (その拡張として、メタ GGA 汎関数)、ハイブリッド汎関数 [25] が挙げられる。LDA/GGA は局所的/半局所的汎関数であり、ハイブリッド汎関数は GGA 交換汎関数に Hartree-Fock (HF) 理論の交換相互作用を (部分的に) 取り込んだ汎関数である。共有結合分子系を対象とする DFT 計算では、ハイブリッド汎関数 B3LYP [25] が標準的手法として利用されている。

LDA 汎関数

密度汎関数理論で導かれたコーンシャム方程式を対象物質系に対して解くには、量子多体効果を記述する交換相関汎関数の表式を与える必要がある。汎関数のプリミティブな設計方針は、一様電子ガス模型に対して、電子密度のみで交換相関項を記述する (2.22) 式の局所密度近似 (LDA) である。

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{XC}}^{\text{unif}}(\rho) \quad (2.22)$$

LDA 汎関数導出の第一近似として、(2.23) 式のエネルギー汎関数 $E[\rho]$ における交換相関汎関数 $E_{\text{XC}}[\rho]$ を、一体軌道の電子密度に対する運動エネルギー汎関数 $T[\rho]$ で記述する方法が考えられる。

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \sum_{i=1}^{\text{occ.}} \epsilon_i^{\text{KS}} - \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \\ \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{i=1}^{\text{occ.}} \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (2.23)$$

この方針で作成された式のトーマス-フェルミ運動エネルギー汎関数は短/長距離における原子間結合エネルギーや核近傍の電子密度といった物性の記述が困難であることが知られる。

$$\begin{aligned} E_{\text{TF}}[\rho] &= T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho] \\ &= C_{\text{F}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C_{\text{F}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \end{aligned} \quad (2.24)$$

運動エネルギー汎関数のみでは十分でない一様電子ガス模型の多体効果を取り込むため、ディラックによって LDA で厳密に成り立つ交換汎関数が提案された。以下では、一様電子ガス模型の交換エネルギー $K[\rho]$ に用いられる密度行列の近似形式、及びディラック交換汎関数の導出過程を示す。

一様電子ガス模型として、周期境界条件を課した箱中の自由電子ガス模型を考える。箱の周期 $L \rightarrow \infty$ の極限をとり、規格化条件を与えることで自由電子の波動関数が得られる:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left(V = L^3, \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \right) \quad (2.25)$$

占有関数が滑らかであるとすれば、密度行列は以下のように積分形式で記述される:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{V} \int e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{V} \int_0^{k_{\text{F}}} k^2 \int \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned} \quad (2.26)$$

導出を省略するが、(2.26) 式の展開から電子座標で記述できる密度行列 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の表式が求められる:

$$E_X[\rho] = -\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_\sigma(\mathbf{r})\rho_\sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.27)$$

密度行列 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を (2.27) 式の交換エネルギー $E_X[\rho]$ に代入することで、ディラックの交換汎関数 $E_D[\rho]$ が導かれる:

$$K_D[\rho] = C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.28)$$

一方で、LDA 相関汎関数に対しては厳密な表式が与えられていない。そこで、高精度多体手法である量子モンテカルロ法から得られた、一様電子ガス模型の相関エネルギー [26] を基に、相関汎関数表式をフィッティングさせた VWN 相関汎関数 [27]、PW92 相関汎関数 [23] が提案されている。

GGA 汎関数

LDA 汎関数では困難な密度勾配が大きい電子系の交換相関エネルギーの記述改善のため、(2.29) 式の一般化勾配近似 (GGA) 汎関数が提案された [24]。交換相関エネルギーに対する低/高スピン密度勾配の効果を GGA 汎関数で取り込むことで、金属酸化物の格子定数や分子系の化学結合エネルギーといった、物理量予見精度が大きく改善された。

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int d\mathbf{r} f(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla_\uparrow, \nabla_\downarrow) \quad (2.29)$$

スピン密度勾配がある系に対して、より高精度に交換項を記述することが示されている。原子/分子系に対して、ディラックの交換汎関数に対して HF 交換エネルギーにより近い値を示すことが報告されている。GGA 交換汎関数として、分子系には (2.30) 式の B88 交換汎関数が、固体系に対しては (2.31) 式の PBE 交換汎関数が汎用的に用いられる。

$$\begin{aligned} E_X^D &= C_X \sum_\sigma \int \rho_\sigma^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ E_X^{B88} &= E_X^D - \beta \sum_\sigma \int \rho_\sigma^{4/3} \frac{x_\sigma^2}{(1 + 6\beta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma)} d\mathbf{r} \\ x_\sigma &= \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}}, \quad \beta = 0.0042 \text{ a.u.} \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$E_X^{\text{PBE}} = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}$$

$$\kappa = 0.804, \mu = 0.21951 \quad (2.31)$$

両 GGA 汎関数はディラックの交換汎関数に密度勾配項を導入することで、スピン密度勾配がある系の交換孔の記述を向上させている。B88 交換汎関数のパラメーター β は期待系の交換エネルギーに一致するようにフィッティングから決定している。一方で、PBE 交換汎関数は一様電子ガスの線形応答からフィッティングパラメータ s, μ を決定している。

2.3.3 自己相互作用とハバード補正

遷移金属酸化物といった局在化軌道を含む強相関電子系では、局在軌道内の強い電子間相互作用の取り込みは一体バンド描像では困難となる。一体近似の HF 法では電子相関は取り込まないが、電子自身が形成するポテンシャル場との相互作用 (自己相互作用) はハートレー項と交換項から相殺される。一方で、同じく一体近似である密度汎関数法ではハートレー項以外の電子間相互作用は全て交換相関汎関数によって評価される。LDA や PBE といった交換相関汎関数では、交換相互作用の取り込みが十分でなく、軌道内のオンサイトクーロン反発の過大評価が生じる。そのため、軌道のエネルギー準位が浅く評価されバンドギャップの過小評価が生じる。また、交換相互作用は軌道間の重なりを大きくさせ、軌道を非局在化させる効果がある [28]。自己相互作用の問題は軌道間の結合状態予見に影響を与えるため、格子定数の予見誤差にもつながっている。密度汎関数法における交換相互作用の記述を改善する手法として、HF 交換エネルギーを一定割合で加えるハイブリッド汎関数が提案されている [25]。しかしながら、交換積分はクーロン積分の非局所項であるため計算コストが高く、大規模系への適用が困難である。そこで、より低コストでオンサイトクーロン相互作用の記述を改善する Hubbard U 補正が提案されている。LDA+ U による補正では、DFT のトータルエネルギー項に Hubbard 補正項が足し合わせられる。補正項の第一項はオンサイトクーロンポテンシャルの U 値である。 U 値は LDA 汎関数で評価されているクーロンポテンシャルを含んでいるため、補正項の第二項でこの double counting の差し引きを行っている [29]。

$$E_{\text{LDA}+U} = E_{\text{LDA}} + \sum_i \left[\frac{U^I}{2} \sum_{m, \sigma \neq m' \sigma'} n_m^{I\sigma} n_{m'}^{I\sigma'} - \frac{U^I}{2} n^I (n^I - 1) \right] \quad (2.32)$$

(2.32) 式に含まれる (2.33) 式の密度行列 $n_m^{i\sigma}$ は一体 KS(コーンシャム) 軌道 ψ_{kj}^σ を射影した原子基底 ϕ_m^i の積なり積分で表される。 σ, k, j はそれぞれスピン状態、 k 点、バンドインデックスを示し、 f_{kj}^σ はフェルミ-ディラック分布における電子占有数を示す。DFT 計算

で得られる電子状態 ψ_{kj}^σ が局在サイトとして記述する原子サイト I 、磁気量子数 m の局在原子軌道 ϕ_m^i へと射影することで、局在サイトの密度行列を構成する。

$$n_{mm'}^{i\sigma} = \sigma_{k,j} f_{kj}^\sigma \langle \psi_{kj}^\sigma | \phi_m^i \rangle \langle \phi_m | \psi_{kj}^\sigma \rangle \quad (2.33)$$

Hubbard 模型の局在サイト間の斥力 U は、サイトの電子占有数の積に比例し、斥力のオーダーパラメータ U は入力として与える必要がある。恣意性がより少ない U 値決定方法として、摂動に対する線形応答から、 U 値を自己無償着に求める方法が提案されている [29]。

2.4 第一原理バンド計算

2.4.1 理論的背景と計算実務

結晶中の一電子のシュレーディンガー方程式からブロッホの定理を導き、解として得られるエネルギーバンド構造の導出について述べた。多電子系の一体近似支配方程式に対する解の導出については、小節 2.2.3 と小節 2.3.1 で述べる。また、第一原理バンド算定における計算実務における主要箇所について取り上げる。

結晶中の一電子系に対するシュレーディンガー方程式を考える。電子が原子核から受けるポテンシャル $V(\mathbf{r})$ は、結晶の並進ベクトル \mathbf{R}_n の周期を有する。 \mathbf{a}_i は結晶の基本並進ベクトルを示す。

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(\mathbf{r}) &:= \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r}) \\ V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) &= V(\mathbf{r}) \\ \mathbf{R}_n &= n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \end{aligned} \quad (2.34)$$

$V(\mathbf{r})$ の並進対称性と (2.35) 式から得られる運動エネルギー項の並進対称性から、(2.34) 式のハミルトニアンは並進対称性を有する：

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial}{\partial (\mathbf{r} + \mathbf{R})}. \quad (2.35)$$

並進演算子 \hat{T} とハミルトニアン \hat{H} は可換であるため、 \hat{T} と \hat{H} が同時固有状態 ψ をとることができる。従って、次式を得る：

$$\hat{T}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \lambda(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

規格化条件 $|\lambda(\mathbf{R})|^2 = 1$ を満たす λ の関数形を $e^{i\theta(\mathbf{R})}$ とする。実空間と逆格子の正規直交性 $\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{R}_j = \delta_{ij}$ を満たし、実空間の並進操作を逆格子空間の並進操作で表現できる位相をとることで $\lambda = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$ が得られる。この結果から、 ψ に対する並進操作は位相が $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$ 変化させるブロッホの定理が得られる:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

シュレーディンガー方程式に逆格子空間 \mathbf{G} で平面波展開したポテンシャル $V(\mathbf{r})$ と波動関数 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を代入すると、ブロッホ波で展開した電子系のシュレーディンガー方程式が得られる。方程式の解から各 \mathbf{G}_m 点における固有関数とエネルギー固有値の組 $(\psi_{i\mathbf{k}}, E_i)$ が得られるため、エネルギーバンド構造を求めることができる。

逆格子空間

基本並進ベクトル \mathbf{a}_i による並進操作を行うと、操作前後で結晶格子が重なる時、その結晶格子はブラベー格子に分類される。結晶中の格子点 \mathbf{R}_n は基本並進ベクトル \mathbf{a}_i から以下のように表される:

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.38)$$

ブラベー格子の格子点 \mathbf{R}_n の周期を持つ平面波を考えたとき、その平面波の波数ベクトル \mathbf{G} の集合 \mathbf{G}_m は、ブラベー格子の逆格子となる。この逆格子の平面波は、以下のように格子点に対して並進操作を行っても不変となることが分かる。

$$e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.39)$$

ここで、以下の関係を用いている:

$$\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi I_{mn} \quad (2.40)$$

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad (2.41)$$

$$(2.42)$$

上式を満たす逆格子ベクトル \mathbf{G} は、基本並進ベクトル \mathbf{a}_i と以下の関係にある:

$$\mathbf{b}_j \cdot \mathbf{a}_i = \delta_{ji} \quad (2.43)$$

(2.43) 式を満たすとき、逆格子に対しても以下の基本並進ベクトル \mathbf{b}_j を定義される:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.44)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.45)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.46)$$

逆格子点の垂直二等分面で囲まれた最小の空間を第一ブリルアンゾーンといい、逆格子のウィグナー-サイツ胞に対応する。第一ブリルアンゾーン外の逆格子点は、第一ブリルアンゾーン内の波数の \mathbf{k} と逆格子ベクトル \mathbf{G} を用いて記述することができる。従って、第一ブリルアンゾーン内の \mathbf{k} を含む平面波基底を用いることで、周期系のエネルギーバンド構造を求めることができる。

カットオフエネルギー

ブロッホの定理から、各 \mathbf{k} 点に対する電子の波動関数 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は平面波とスーパーセルの周期関数の $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 積で表される:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.47)$$

周期関数 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は格子の周期を持つから、逆格子ベクトル \mathbf{G} でフーリエ展開できるが、数値計算では有限の \mathbf{G} を選択して、基底展開を行う必要がある。そこで、平面波展開に用いる高周波数成分の \mathbf{G} の上限値として、(2.48) 式のカットオフエネルギー E_{cut} を指定する。カットオフエネルギーは、 \mathbf{G} で取り込まれる電子の運動エネルギーの上限値に対応する。カットオフエネルギーを上げるほど、各 \mathbf{k} 点の波動関数に対する展開基底数が増え、計算コストが増加する。そのため、全エネルギーが収束するより少ないカットオフが計算条件に用いられる [30]。

$$\begin{aligned} u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_{|\mathbf{G}| < G_{\text{max}}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} C_{j,\mathbf{k}} \quad (\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3) \\ E_{\text{cut}} &= \frac{G_{\text{max}}^2}{2} \end{aligned} \quad (2.48)$$

k 点サンプリング

有限の計算資源によるバンド計算では、電子の波動関数 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を構成する波数ベクトル \mathbf{k} をどの程度とるかの指定が必要である。 \mathbf{k} の取り込みは、第一ブリルアンゾーンに対する \mathbf{k} 点サンプリングによって行われる。 \mathbf{k} 点メッシュを指定することで、有限の離散化された \mathbf{k} 点のサンプリングを行う。実空間のスーパーセルを大きくとるほど、逆格子空間の \mathbf{k} 点密度は増加する。そのため、 \mathbf{k} 点メッシュ数はスーパーセルで表現できる長波長成分の波動関数をどの程度まで取り込むかに対応する。一般的な \mathbf{k} 点サンプリング法として Monkhorst-Pack のサンプリング [31] が挙げられる。(2.49) 式に示すように、第一ブリルアンゾーンを各単位逆格子ベクトルの方向に N_i 点に分割し、任意の s_i の \mathbf{k} 点分だけサンプリング中心をシフトすることで離散 \mathbf{k} 点のサンプリングを行う。

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_i^3 \frac{n_i + s_i + \frac{1-N_i}{2}}{N_i} \mathbf{b}_i \quad (2.49)$$

スメアリング

バンド計算における電子密度の数値積分においては、電子状態の収束性が困難となることがある。物質の電子バンド構造におけるフェルミ準位近傍の電子占有関数は非連続的な階段関数となっている。金属やスモールギャップ半導体においてはこの占有関数の変化が急峻となる。スメアリングをかけない場合には、SCF 計算の各イテレーションで占有軌道が変化し、電子密度が大きく変化する。そのため、占有状態に起因して電子状態の収束が困難となる charge sloshing が起こる。そこで、占有関数を (2.50) 式のフェルミ関数や (2.51) 式のガウシアン関数といったスメアリング関数でフェルミ準位近傍における占有関数を滑らかな関数に置き換えるスメアリングを行う。

$$f\left(\frac{\epsilon - \mu}{\sigma}\right) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{\sigma}\right) + 1} \quad (2.50)$$

$$f\left(\frac{\epsilon - \mu}{\sigma}\right) = \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf}\left[\frac{\epsilon - \mu}{\sigma}\right]\right) \quad (2.51)$$

スメアリングは全エネルギーや算定物理量の収束に必要な \mathbf{k} 点数を減少させる点においてもメリットがある。本来のバンドエネルギー算定における状態密度を記述する電子の占有関数 Θ は、運動量 \mathbf{k} に対して連続関数である。実際のバンド計算においては (2.52) 式のように連続関数の積分を離散サンプリング \mathbf{k} 点に対する数値積分から状態密度を求める：

$$\sum_n \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\Omega_{\text{BZ}}} \epsilon_{n\mathbf{k}} \Theta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu) d\mathbf{k} \simeq \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \epsilon_{n\mathbf{k}} \Theta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu) \quad (2.52)$$

スメアリングによる占有関数の円滑化によって、積分値収束に必要なk点がより少なくなるため、計算コストを抑えることができる。ただし、有限温度でスメアリングした占有関数を用いているため、得られるバンドエネルギーは基底状態のものとは異なる。そのため、スメアリング幅を大きく取り過ぎると、基底状態のエネルギーから大きくずれることで誤った物理量算定が起こる可能性がある。目的算定値の収束に必要な計算コストと計算精度のバランスを考慮した適切なスメアリング幅の選択が必要となる。

2.4.2 擬ポテンシャル

内殻電子を含めた全電子に関する第一原理バンド計算は多大な計算コストを有する。核引力によって振動が大きい内殻電子の波動関数は、より滑らかな価電子の波動関数と比較して、電子状態の収束に多大な基底数を要する。そこで、基底数を減らすため、価電子のポテンシャルに対する内殻寄与を有効ポテンシャルで扱う擬ポテンシャル法が用いられる。核遮蔽を含めた内殻電子と価電子のクーロン相互作用、内殻電子の運動エネルギー寄与を擬ポテンシャルで扱う。擬ポテンシャル法では、内殻電子は波動関数を変化させない凍結コアとして扱われる。凍結コアと電子間のポテンシャルを記述する代表的な擬ポテンシャルには、ノルム保存型 [32]/ウルトラソフト型 [33] /射影補強波型 [34] の擬ポテンシャルがある。これらの擬ポテンシャルの特徴について以下で概説する。実際の擬ポテンシャルを用いたDFT計算には、対象物性に対する影響や対象系の計算コストに応じた擬ポテンシャルの選択が必要となる。

ノルム保存型擬ポテンシャル

対象化合物への移植性が高い擬ポテンシャルとして、初期に開発された擬ポテンシャルがノルム保存型擬ポテンシャル (NCPP) である [32]。NCPPでは以下の4つの指針を満たすように設計されている。

- 擬波動関数と全電子波動関数のエネルギー固有値が一致
 $\epsilon_l^{\text{ps}} = \epsilon_l^{\text{ae}}$
- 擬波動関数 ϕ_l^{ps} は節を持たない
- カットオフ半径外部では擬波動関数と全電子波動関数が一致
 $\phi_l^{\text{ps}} = \phi_l^{\text{ae}}(r > r_c)$
- カットオフ半径内部では擬波動関数と全電子波動関数のノルムが一致

$$\int_{r < r_c} |\phi_l^{\text{ps}}|^2 r^2 dr = \int_{r < r_c} |\phi_l^{\text{ae}}|^2 r^2 dr$$

カットオフ内部でノルム保存条件を満たす要請から、擬波動関数は後述のウルトラソフト型と比較してよりシャープになっている。そのため、電子状態の収束には比較的多くのカットオフを要するハードなポテンシャルである。移植性とソフト性の双方において、バランスが取れた擬ポテンシャルである。NCPPは計算コストの観点から、動径成分の局所項と、角運動量成分の非局所項からなる分離型擬ポテンシャルが広く用いられている。

$$V = V_{\text{loc}} + \sum_{lm} \frac{|\chi_{lm\epsilon}\rangle \langle \chi_{lm\epsilon}|}{\langle \chi_{lm\epsilon} | \phi_{lm\epsilon}^{\text{ps}} \rangle}$$

$$|\chi_{lm\epsilon}\rangle = -(T + V_{\text{loc}} - \epsilon) \langle \phi_{lm\epsilon}^{\text{ps}} | \quad (2.53)$$

通常のNCPPでは外殻電子のスクリーニングポテンシャルから、外殻電子のHartreeポテンシャルと交換相関ポテンシャルの差分をとることで、擬ポテンシャルが得られる。そのため、SCF計算のイテレーション毎の外殻電子状態の変化を擬ポテンシャルに取り込んでいる。

$$V_{\text{ion},l}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) = V_{\text{scr},l}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) - V_{\text{H}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) - V_{\text{XC}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) \quad (2.54)$$

局所項の関数系は任意であるため、各角運動量成分 l の原子散乱を再現し、カットオフ半径外ではコアポテンシャルが0になるように局所項のパラメータ最適化が行われる。NCPPでは、円滑化された擬波動関数を有し、計算コストと精度のバランスが良いTroullier-Martins型 [35] が汎用的に用いられている。

ウルトラソフト型擬ポテンシャル

軽元素と比較して遷移金属系では、内殻軌道のポテンシャルは深くなっており、内殻の擬波動関数の平面波基底展開に要するカットオフエネルギーはより多くなる。ノルム保存条件を満たすNCPPでは擬ポテンシャルのソフト化が難しく、遷移金属への適用は計算コストから難しい。そこで、ノルム保存条件を外してカットオフを小さくする指針から、下記の条件を満たすウルトラソフト型擬ポテンシャル (USPP) [33] が提案された。

- 擬波動関数 ϕ_l^{ps} は節を持たない
- カットオフ半径外部では擬波動関数と全電子波動関数が一致
 $\phi_l^{\text{ps}} = \phi_l^{\text{ae}}(r > r_c)$

USPPはNCPPと比較して、電子状態の収束に必要なカットオフはより小さく、コア領域における擬波動関数はより滑らかになっている。そのため、ソフトな擬ポテンシャルに

分類される。USPPにおいても、計算コストの観点から、局所項と非局所項からなる分類型擬ポテンシャルが汎用的に用いられている。USPPでは、ノルム保存条件を外したことで、カットオフ半径内部で価電子の電荷不足が起こる。この問題を解消するため、カットオフ半径内部で擬波動関数の電子密度に、全電子波動関数の電子密度との差分を加える。これにより、コア領域の価電子の電荷補正を行っている。USPPのソフト化以外の利点として、孤立原子の複数の参照状態の電子配置に対して、擬波動関数の対数微分とそのエネルギー微分値が一致するように、設計可能である点が挙げられる。より高いエネルギー固有値を含めて当該微分値が一致するように最適化すれば、幅広いエネルギーレンジの対象系に対して擬ポテンシャルの精度を確保することができる [33]。

射影補強波型擬ポテンシャル

内殻ポテンシャルを高精度かつ低コストで計算するため、コア部分の擬波動関数を、変換演算子を用いて全電子波動関数に置き換える射影補強波 (Projector Augmented Wave; PAW) 型擬ポテンシャル [34] が提案された。全電子波動関数 Ψ_n を (節の無い滑らかな擬波動関数 $\tilde{\psi}_i$) - (原子中心球内部の擬波動関数 $\tilde{\phi}_i$) + (原子中心球内部の全電子波動関数 ϕ_i) で構成することによって、原子中心球内部の擬波動関数を全電子波動関数に置き換える。

PAW型ポテンシャルの構成について述べる。擬ヒルベルト空間にある全電子波動関数を、ヒルベルト空間に移す変換演算子 \mathcal{T} を考える。 $\hat{\mathcal{T}}_R$ は原子中心球内部における変換演算子を示している。

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_R \hat{\mathcal{T}}_R \quad (2.55)$$

原子中心球内部の全電子波動関数 $|\phi_i\rangle$ は \mathcal{T} の変換によって以下のように得られる:

$$|\phi_i\rangle = (1 + \hat{\mathcal{T}}_R) |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.56)$$

コア領域の擬波動関数 $\tilde{\phi}_i$ を変換演算子によって完全系であるコア領域の全電子波動関数 ψ^c に対応させる。そのため、 $\tilde{\phi}_i$ のベクトル空間もまた完全系でなければならない。従って、 $\tilde{\psi}^c$ は $\tilde{\phi}_i$ の線型結合で書ける:

$$|\tilde{\Psi}^c\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i \quad (2.57)$$

従って、コア領域における擬波動関数 $|\tilde{\Psi}^c\rangle$ に対する変換演算子の作用から、全電子波動関数 $|\Psi^c\rangle$ が得られる:

$$|\Psi^c\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Psi}^c\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad (2.58)$$

(2.57) 式と (2.58) 式から全電子波動関数と原子中心球内部の擬波動関数との関係式が得られる:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad (2.59)$$

(2.55) 式と (2.59) 式から変換演算子を射影演算子 $\langle \tilde{p}_i |$ を用いて書き直す:

$$\begin{aligned} \mathcal{T} &= 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \\ c_i &= \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_i \rangle \\ \langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_i \rangle &= \delta_{ij} \end{aligned} \quad (2.60)$$

(2.60) 式から、全電子波動関数は射影演算子 $\langle \tilde{p}_i |$ を用いてコア外部の平面波とコア内部の原子中心関数から以下のように記述できる:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.61)$$

2.4.3 第一原理構造最適化計算

与えられた原子核座標に対してエネルギー固有値と固有関数を求める方法について述べてきた。第一原理構造最適化計算では、各原子に働く静電力の値が小さくなるように、原子位置の更新を行うことによって構造最適化が行われる。量子系における原子変位によって原子に働く静電力は (2.62) 式のように、Hellmann-Feynman (H-F) 定理からエネルギー勾配の摂動として求めることができる。第一原理計算においては、3 列目の第一項は規格直交基底系を用いた場合には零になる。

$$\begin{aligned}
F_I &= -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \\
&= -\left\langle \frac{\Psi(\mathbf{R})}{\mathbf{R}_I} \left| \hat{H}(\mathbf{R}) \right| \Psi(\mathbf{R}) \right\rangle \\
&\quad - \left\langle \Psi(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \Psi(\mathbf{R}) \left| \hat{H}(\mathbf{R}) \right| \frac{\Psi(\mathbf{R})}{\mathbf{R}_I} \right\rangle \\
&= E \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \Psi(\mathbf{R}) | \Psi(\mathbf{R}) \rangle - \left\langle \Psi(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi(\mathbf{R}) \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi(\mathbf{R}) \right\rangle \tag{2.62}
\end{aligned}$$

密度汎関数法においては、H-F 定理の適用から原子が受けるフォースはエネルギー固有値から以下のように求められる:

$$F_I = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \left(\sum_I \int \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right) \tag{2.63}$$

指定した変位幅による原子位置更新で生じるフォースを算定し、フォースが閾値未満に達するまで原子位置の更新を行うことで、安定構造を求めることができる。構造最適化の原子位置更新に用いる代表的なアルゴリズムとして準ニュートン法 [36]、共役勾配法 [37] がある。

2.5 結晶構造解析

結晶構造に基づく電気化学反応の第一原理解析には、正しく同定された結晶構造が必要となる。すなわち、蓄電性能の理解には、構造・性能相関の観点から、結晶構造情報が重要な説明変数となる。本研究の解析対象となる CCH 結晶構造は、XRD 解析によって斜方晶系と同定されたのは 1992 年のことである [38]。CCH が電極材料として注目されるようになると、構造・性能相関解析に必要となる結晶構造は、この斜方晶系構造が参照され続けてきた。しかしながら、XRD 解析や CCH 試料の合成技術などの基礎研究の方面でも進展があり、CCH 結晶構造の再同定が行われるようになり、最近の実験から正しくは六方晶系であることが判明した [39]。本節では、CCH の結晶構造同定に用いられる粉末 XRD 解析法の原理を外観し、空間群の誤推定要因を議論しておく。

粉末 XRD 解析に用いる測定試料が既知物質である場合は、測定スペクトルを参照データと比較することで構造同定を行う。測定スペクトルが示す各ピークの相対強度と回折

角から得られる面間隔 d 値を既知物質と比較することで構造を同定する。参照データには、ICDD(JCPDS) データベースに登録されている化合物の粉末 XRD 解析データが用いられる。一方で粉末回折データによる未知構造同定 (structure determination by powder diffraction data; SDPD) を行う場合は参照データが無い場合、以下のプロセスから格子定数、空間群、原子座標からなる結晶構造パラメータの同定を行う:

- (1) 結晶面指数付けと格子定数決定 [2.5.1 節]
- (2) 反射強度抽出と空間群推定 [2.5.2 節]
- (3) 構造モデル作成 [2.5.3 節]
- (4) 構造パラメータの精密化 [2.5.4 節]

(1)~(3) は XRD 解析であり、(4) はリートベルト法による精密構造解析である。これら各プロセスの概説し、各プロセスで CCH 結晶構造の誤推定要因について取り上げる。

2.5.1 結晶面指数付けと格子定数推定

SDPD では参照データを用いずに測定回折ピークの指数付けと格子定数の決定が必要となる。そのため、二分法 [40] やモンテカルロ法 [41] を用いた探索プログラムから、仮定した候補晶系に対する指数付けと格子定数の決定が行われる。実験と探索で得られた回折角リスト同士の高一致率が高い晶系が候補晶系として選択される。粉末 XRD 解析では、単結晶 XRD 解析と比較してブロードピークが得られるため、各結晶面へのピーク分離は容易でない。また、結晶粒径が小さい場合や、不純物の混合などによって回折角が近いピーク同士が重なった場合には、ピークがよりブロード化し、ピーク分離が困難となる。その結果、ピークサーチにおいてピークの見落としや本来存在しない余剰ピークを考慮してしまうことがある。そのため、面間隔 d の算定が十分な精度で行われず、格子定数の測定に誤差が生じる。

誤って斜方晶系に同定された $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 48-0043) では、ブロード化した XRD ピークを与え、CCH 試料の結晶化度が低いことが言及されている [38]。一方で、正しく六方晶の $\text{Co}_6(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に同定された CCH 試料が与える XRD ピークは、よりシャープなピークが得られている。六方晶に同定された CCH 試料の結晶化度は、斜方晶に同定された CCH 試料より高いと推察される。このことから、斜方晶系に同定された CCH 試料の XRD 測定では、ピークサーチによる回折角の抽出が困難であり、誤った晶系に同定された可能性が予想される。

2.5.2 反射強度抽出と空間群推定

(1) で与えられた構造モデルに対する空間群の絞り込みは、結晶構造因子から与えられる消滅則によって行われる。結晶構造因子は指数付けされたピークの強度から与えられる。そのため、重ったピークの分離が適切にできない場合、不適當な結晶構造因子が得られるため、空間群の誤推定が生じる。そこで、ピークパターン分解による積分強度抽出が行われる。代表的な積分強度の抽出法には、(Pawley 法 [42]、Le Bail 法 [43]) があり、六方晶に正しく同定された CCH の結晶構造解析 [39] では Le Bail 法が用いられている。Le Bail 法では、最適化パラメーターを含むプロファイル関数を用いて全 2θ 域でスペクトルフィッティングを行う。全 2θ 域でフィッティングピーク強度が、測定ピーク強度に一致するように、パラメータが最適化される。このフィッティングによって、各回折ピークの再分配を行うことで、ピークの回折角と積分強度が精密化される。ただし、積分強度抽出が与えるピークは、用いる構造モデルに依存する。そのため、(1) で絞り込んだ晶系に誤りがある場合は、構造モデルを変えて再度、反射強度を抽出し、消滅則から空間群を推定する。この段階においても、前述した (1) と同様に、スペクトルのピーク分離の困難さは計算結果に影響を与える。ピーク分離が適切でない場合は、積分強度と回折角の算定値に影響し、空間群の誤推定要因となる。

2.5.3 構造モデル作成

前述した消滅則による空間群の絞りこみは、(2.64) 式の結晶構造因子 $F(\mathbf{h})$ の振幅 $|F(\mathbf{h})|$ を用いている：

$$\begin{aligned} F(\mathbf{h}) &= |F(\mathbf{h})| \exp(i\theta(\mathbf{h})) \\ &= \sum_{j=1}^N g_j(\mathbf{h}) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \end{aligned} \quad (2.64)$$

ここで、 j は原子サイト、 N は単位格子中の原子数、 (x_j, y_j, z_j) は原子座標、 \mathbf{h} は面指数 (h, k, l) 、 g_j は原子散乱因子を示す。ピーク強度 I は結晶構造因子の振幅 $|F(\mathbf{h})|$ の 2 乗に比例するため、スペクトルから振幅情報は得られるが、位相情報 $\theta(\mathbf{h})$ は消失している。そのため、測定スペクトルのみからでは、(2.65) 式に示す $F(\mathbf{h})$ のフーリエ変換から電子密度を求め、原子位置を同定することができない。

$$\rho(\mathbf{h}) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N F(\mathbf{h}) \exp[(-2\pi i(\theta(\mathbf{h})))] \quad (2.65)$$

そこで、位相情報が無いスペクトル解析から、原子位置を含む構造モデルを作成する手法として、(i) 逆空間法 [44] と (ii) 実空間法 [45] が用いられている。これらの手法の原理について概説する。

(i) 逆空間法は逆空間の位相推定から実空間の電子密度分布を求めることで、結晶構造モデルを作成する手法である。ここでは、逆空間法の1つである直接法 [46] について取り上げる。位相最適化は推定位相から計算された規格化振幅 $|E_{\text{calc}}(\mathbf{h})|$ が抽出強度から得られた構造因子の規格化振幅 $|E_{\text{exp}}(\mathbf{h})|$ に一致するように位相を更新することで行われる。ここで、 $|E_{\text{exp}}(\mathbf{h})|$ は測定スペクトルの全反射強度 $|F_{\text{exp}}(\mathbf{h})|^2$ の平均が1となるように規格化したものである。

(ii) 実空間法は位相推定を行わずに実空間においてシミュレーテッドアニーリング (SA) や遺伝的アルゴリズム (GA) を用いて構造モデルの最適化から結晶構造同定を行う方法である。実空間法における初期構造モデル (原子配置) は実験で同定された化学式情報や構造データベースの類似化合物の結晶構造などをもとに作成する必要がある。このように与えた構造モデルから回折プロファイルを計算し、測定回折パターン的一致度を判定する。一致度が悪い場合は、構造モデルを変更して同様の操作を繰り返すことで、測定回折パターンに近い構造モデルが決定される。

正しく六方晶に同定された CCH の結晶構造解析においては、SA を用いる実空間法の適用から、 CoO_6 八面体同士が CO_3 で結合された部分構造の存在が構造モデル作成から明らかにされた [39]。

2.5.4 構造パラメータ精密化

リートベルト解析は、(3) で作成した構造モデルを用いて格子定数、原子座標、原子占有率、熱振動による原子位置の変位 (温度因子に関するパラメーター) といった構造パラメーターを精密化できる。リートベルト解析の重要性は、(3) 構造モデル作成において、誤った構造同定が行われているかを検討できる点にある。後述する観測積分強度、観測回折強度へのフィッティングによる構造パラメーター最適化から、構造モデルの妥当性を検証できる。フィッティングが悪い場合には、(3) で同定した構造モデルを見直し、再びリートベルト解析からフィッティングを確認し、結晶構造の空間群と構造パラメーターの妥当性を確認する。構造精密化の入力値には、結晶構造因子 (2.64) から算定される計算回折強度 $f_i(\mathbf{x})$ が用いられる。 $f_i(\mathbf{x})$ は構造パラメーター \mathbf{x} の関数であるプロファイル関数、及びバックグラウンド関数、補正因子などを含む関数モデルを仮定し、その関数同定には重み付き最小二乗法を用いる。すなわち、ピーク回折強度の計算値 $f_i(\mathbf{x})$ と観測値 y_i の差の二乗に統計重み w_i を乗じた、次式で与えられる重み付き差分二乗和 $S(\mathbf{x})$ を目的関数として、 $f_i(\mathbf{x})$ 中のフィッティングパラメーターを最適化する。

$$S(\mathbf{x}) = \sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2 \quad (2.66)$$

$f_i(\mathbf{x})$ が更新されることで、構造パラメーター \mathbf{x} が精密化される。得られた構造パラメーターの妥当性は、統計的信頼性を示す R 因子から評価される。 R 因子としては、式 (2.67)

のように、観測回折強度 y_i と計算回折強度 f_i の残差に基づく R_{wp} や、式 (2.68) のように、観測積分強度 I_{obs} と計算積分強度 I_{calc} の残差に基づく R_B などが用いられる。

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2}{\sum w_i [y_i(\mathbf{x})]^2}} \quad (2.67)$$

$$R_B = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}} \quad (2.68)$$

また、フィッティング自体の当てはまりの良さに対する指標としては、データ点数を N 、フィッティングパラメーター数を P として、以下の S 値で評価する：

$$S = \sqrt{\frac{\sum w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2}{N - P}} \quad (2.69)$$

最適化によって更新される f_i は構造モデルに基づく結晶構造因子の振幅 $|F(\mathbf{h})|$ から計算される。そのため、精密化される構造パラメーター \mathbf{x} はリートベルト解析に用いる初期構造モデルに依存する。最適化の更新ステップ数を増加させても R 値と S 値が改善しない場合は、初期構造モデルを変えて再びリートベルト解析を行う。

2.5.5 XRD ピークシミュレーション

本研究では、結晶異方性を制御した CCH 結晶に対する XRD 解析において、回折ピーク強度から結晶異方性について議論しておく。

XRD 測定の回折強度 $I(\theta)$ 、結晶構造因子 $F(\mathbf{h})$ 、多重度因子 $P(\mathbf{h})$ 、ローレンツ偏光因子 $L(\theta)$ には以下の関係式が成り立つ。

$$\begin{aligned} I(\theta) &= |F(\mathbf{h})|^2 \cdot P(\mathbf{h}) \cdot L(\theta) \\ L(\theta) &= \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \end{aligned} \quad (2.70)$$

(2.70) 式中の回折強度 $I(\theta)$ の算定には、結晶構造因子 $F(\mathbf{h})$ 、及び結晶面の多重度 $P(\theta)$ の情報が必要である。 $F(\mathbf{h})$ は結晶構造の格子定数、空間群、原子座標から得られ、 $P(\mathbf{h})$ は空間群の対称性から等価な結晶面重複度から得られる。従って、格子定数、空間群、原子座標の結晶構造情報を入力として与えることで、 $F(\mathbf{h})$ と $P(\mathbf{h})$ が得られる。ローレンツ偏光因子 $L(\theta)$ は $I(\theta)$ の算定範囲の回折角 θ から得られる。これらの値を用いて (2.70) 式から、回折角 θ に対する回折強度 $I(\theta)$ のプロットが得られる。当該プロットをプロファイル関数でフィッティングすることで、XRD ピークのシミュレーションができる。

結晶成長に用いるアニオン種から結晶異方性を制御した CCH 結晶に対する XRD スペクトルが先行研究で報告されている [47]。しかし、誤って斜方晶に同定された CCH 結晶

構造同定は [38]、各回折ピークの面指数付けに誤りがあるため、異方性に寄与する結晶面を明らかにすることができない。そこで、本研究では六方晶に同定された CCH 結晶構造 [39] を入力として XRD ピークシミュレーションを行う。シミュレーション結果と先行研究で得られた XRD スペクトルを比較することで、先行研究のスペクトルに対して面指数の帰属を行う。

2.5.6 中性子回折による原子空孔/水素原子位置の同定

本研究の解析対象は、CCH 電極材料における原子レベルの脱プロトン電気化学反応機構である。その解析には、結晶中の水素位置、Co 空孔位置の同定が必要である。本研究は計算科学で同定しているが、その妥当性は最終的には実験的に検証されなければならないが、実験による同定はされていない。

本研究が対象とする原子空孔/水素原子サイトの同定は、中性子線回折 (NRD) による解析が必要となるが、実験への導入は容易でなく、CCH 結晶による NRD 解析結果は報告されていない。XRD 解析と NRD 解析の原理の対比関係を述べるとともに、NRD 解析における障壁について説明する。XRD 解析は照射 X 線が、結晶中の電子との相互作用で散乱されるときに回折スペクトルを測定している。原子番号に比例する原子形状因子が小さいほど、X 線の回折強度が小さくなるため、水素やリチウムのような軽元素系は回折強度が小さく、バックグラウンドとの分離が困難である。一方で、NRD 解析は照射中性子線と原子核/核スピンの相互作用で散乱する中性子線の回折スペクトルを測定する。XRD 解析とは異なり、中性子線散乱強度は原子番号に依存せず、散乱長に比例するため、軽元素に対しても高感度で回折ピーク測定を行える。この利点から、プロトン伝導性燃料電池やリチウムイオン電池の正極材料における水素原子位置の同定に用いられている。しかしながら、中性子回折を測定できる環境は少ないことに加え、熟練した測定技術を要する。このような点から、CCH 測定に対する結晶構造解析は行われていないのが現状である。そこで、本研究では第一原理計算による水素原子位置の同定を行う。

NRD 解析は水素位置同定を行える手法であるが、単体では、原子空孔や混晶サイト同定が困難である。そこで、実験の NRD スペクトルを再現するように、モンテカルロ法から原子位置を生成することで、混晶サイトの構造推定が行われている [48]。

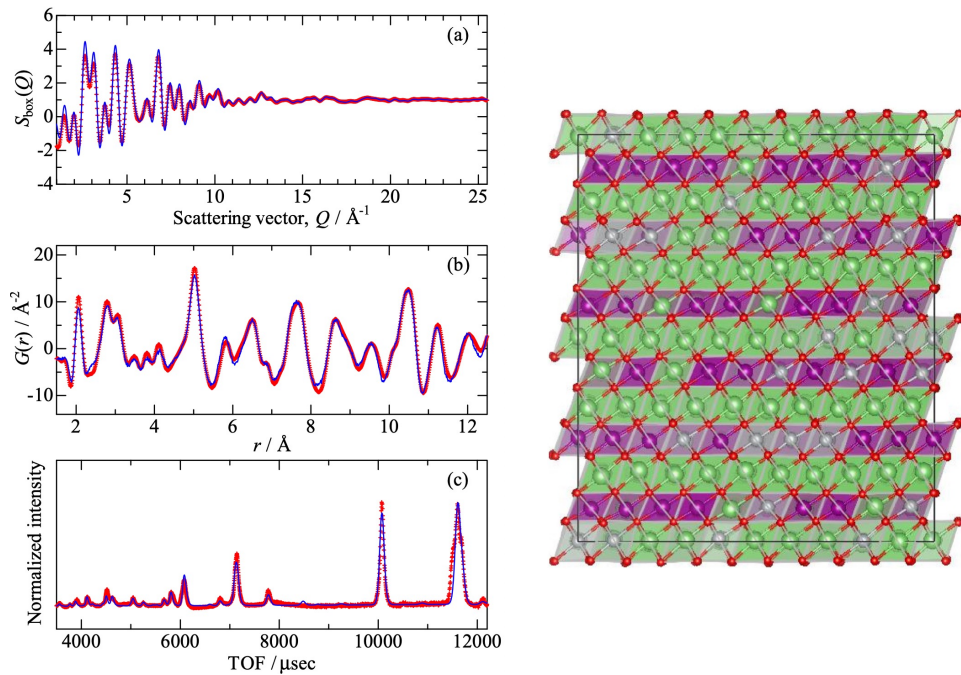


図 2.1: 逆モンテカルロによって再現された NRD ピーク (左) と予見された結晶中の原子位置 (右)。Mn が紫、Ni がグレー、O が赤、Li が緑で示されている。文献 [48] から引用。

構造推定の基準値には、図 2.1 に示す実験が与える NRD スペクトル (青線) が用いられ、入力原子配置から NRD シミュレーションが与える NRD スペクトル (赤波線) との比較を行う。両スペクトルがより一致するようにモンテカルロ法で原子配置更新を行うことで、図 2.1 (右) の推定混晶サイトが得られる。NRD 解析とモンテカルロシミュレーションの併用法は、CCH 結晶構造の Co 空孔配置同定に対しても応用できると考えられる。当該手法による Co 空孔配置の同定から、第一原理計算から予測された Co 空孔配置の妥当性検証が期待される。

第3章 方法

3.1 電気化学反応解析の背景と概要

遷移金属酸化物系に代表される擬キャパシタ材料においては、モルフォロジー制御がキャパシタ特性に大きく寄与することが報告されている。しかしながら擬キャパシタ系では、電解質と電極材料で構成される電気化学反応機構に対する理解が不足している。そのため、モルフォロジー制御への展開を目指した計算化学による原子レベルでの反応機構解析が行われている。これまでの擬キャパシタ系の第一原理反応解析の構造モデルは表面/バルク系であり、電解質と電極材料間の反応を解析対象としている。

擬キャパシタ電極材料のうちイントリンシック型電極材料の RuO_2 [49, 50], TiO_2 , MnO_2 [51, 52] に対しては、DFT 計算を用いた表面系/固体内部のカチオンの付加反応/拡散解析を行っている。当該反応の算定電位と実験電位との比較から反応妥当性を検討することで、原子レベルでの洞察を与えている。 RuO_2 擬キャパシタの電気化学反応解析では、表面系/バルク系構造モデルに対して電気化学反応解析を行っている [49, 50]。算定反応起電力からは、固体内部のプロトンインターカレーションによる RuOOH の生成は起こりうることを示した。しかしながら、結晶内部に吸着したプロトンの移動エネルギーが高く、動力学的には進行しないことが予見されている。一方で表面系では算定電位が実験の電位域で反応が進行し、起こりうることを予見している。従って、 RuO_2 系のプロトン拡散に基づく酸化還元反応は粒界や最表面層に限られると結論づけている。

エクストリック型電極材料においては、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ の高いサイクル安定性の要因について、DFT 計算で予見された反応エネルギーと構造変化の関係性から議論を行っている。本研究では、エクストリック型の CCH 擬キャパシタ電極材料に対し、固体内部の脱プロトン反応に対する第一原理解析を行う。本研究における反応解析と先行研究の実験によるモルフォロジー制御から、反応機構とモルフォロジーの双方から、キャパシタ反応に対する洞察を与えることを試みる。反応解析には入力構造として、全原子位置の情報を含む結晶構造のモデリングが必要となる。CCH 結晶は未同定原子サイトを含むため、還元体と酸化体の双方に対して原子位置に対する構造同定が必要となる。そこで、第一原理計算による (1) 還元体の安定構造予測を行う。さらに予測還元体を用いた (2) 第一原理起電力評価から、電気化学反応機構を解析する。起電力算定結果から予見される反応機構と CCH 電極の結晶モルフォロジー制御に対する先行研究から、(3) 電極反応へのモルフォロジー効果を議論する。(1)-(3) の手順について以下から概説する。

(1) 還元体の安定構造予測

粉末 XRD 解析とリートベルト法による精密構造解析から CCH 結晶構造は六方晶の $\text{Co}_6(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_8\text{H}_2\text{O}$ 構造 [39] と同定されている。当該構造に含まれる水素原子サイトとコバルト欠陥位置サイトは実験によって同定されていない。前者は中性子回折の測定が必要であり、リートベルト法では後者のコバルト欠陥サイトの充填率に関するデータしか得られないためである。そこで、第一原理計算による当該2サイトの安定位置を予測した。結晶中でとり得る Co 欠陥サイトと水素原子配置は多数の配置をとり得る。このような不規則配置からの安定配置予測には第一原理計算が有効である。配置パターン構造を生成し、第一原理計算構造最適化計算から最安定パターン構造として還元体構造が得られる (3.2 節)。

(2) 第一原理起電力評価

計算コストから動的反応過程を考慮した第一原理分子動力学計算による反応起電力評価は困難である。そこで、充電反応の反応物である還元体と生成物である酸化体のエネルギー差から反応起電力を評価する。酸化体は予測還元体の脱プロトン構造の第一構造最適化から用意した。反応エネルギーと Nernst 式から反応起電力を算定し、実験の電位窓と比較することで、当該反応機構の妥当性を検討する (3.4 節)。

(3) 電極反応へのモルフォロジー効果

CCH 擬キャパシタのキャパシタ性能は CCH 電極材料のモルフォロジーに強く依存する。そこで、電気化学反応機構を介したモルフォロジーの効果について議論する。実験の先行研究では、モルフォロジー制御を行った各電極系の容量とサイクル安定性の比較を行っている [14]。本研究における電気化学反応解析から得られた反応機構に対する洞察と当該モルフォロジーの比較結果を用いることで、モルフォロジーがキャパシタ性能を支配する機構について議論を行う。

結晶成長の一次元的異方性を制御するモルフォロジー形成が、キャパシタの容量とサイクル安定性の双方に対して、大きく影響することが報告されている [14]。異方的結晶成長は特定の結晶面の形成速度が支配的であることによって生じる。そこで、本研究は結晶面形成の駆動力となる結晶面間の原子間相互作用を明らかにする。先行研究 [47] では、XRD ピーク測定から異方的成長に寄与する結晶面が明らかにされている。しかしながら、誤った斜方晶として同定された結晶構造では、異方的結晶成長に寄与する結晶面が誤って議論されている。そこで、当該結晶面を同定するため、実験で正しく六方晶として同定された結晶構造を用いて、XRD ピークシミュレーションを行う。また、還元体構造における未同定サイトの安定配置予測から結晶中の全原子配置が求まる。原子配置から、XRD ピークシミュレーションで予見された異方成長結晶面を駆動する原子間相互作用について議論する (5.2 節)。

3.2 還元体の構造モデリング

CCH 電極反応の還元体は、CCH 還元体に対する XRD 及びリートベルト解析による結晶構造解析、及び熱分析と元素分析から、 $\text{Co}_6(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_8\text{H}_2\text{O}$ の組成を有する六方晶構造として同定されている。しかしながら、結晶構造には充填率 0.5 の Co サイトと、水素原子サイトが存在し、全原子配置が得られていない。そこで、結晶中の Co 空孔配置 (3.2.1 節) / 水素原子配置 (3.2.2 節) のモデリングから網羅的なパターン構造を生成し、第一原理計算による安定パターン構造予測を行う。当該モデリング方法について説明する。

3.2.1 Co 空孔配置パターン

図 3.1 は c 軸方向から見た CCH の結晶構造であり、9 つの Co 原子サイトのうち 3 サイト (青色) は充填率 1.0 であり、残りの 6 サイト (水色) の充填率は 0.5 である。これら 6 サイトから 3 つの Co 空孔サイトを選択した配置パターン構造の生成を行った。結晶対称性から、Co 空孔配置パターンは 4 パターンに絞りこむことができる。このうち、 $V_{\text{Co}}(2/3/5)$ 、 $V_{\text{Co}}(1/2/3)$ は局在パターン構造であり、 $V_{\text{Co}}(2/3/4)$ 、 $V_{\text{Co}}(3/5/6)$ は非局在パターン構造である。括弧内の数字は、図 3.1 における空孔となる Co サイト (水色) のインデックスを示している。

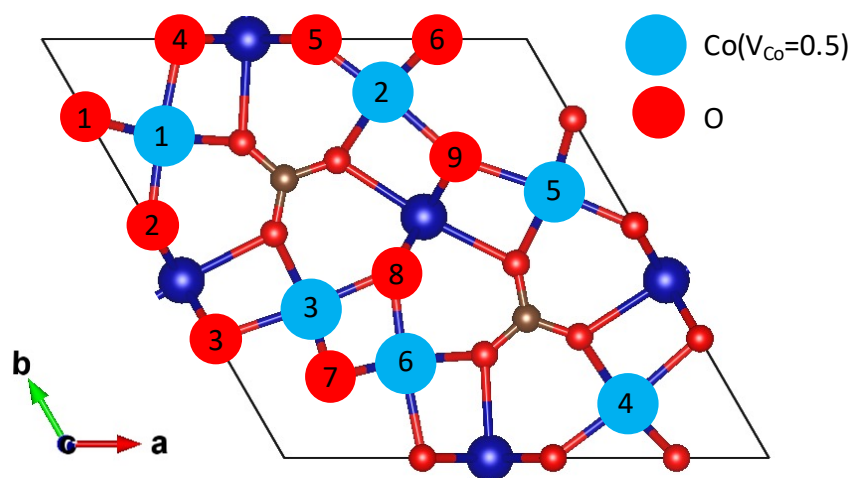


図 3.1: c 軸方向から ab 面の単位胞。文献 [53] から転載。充填率 0.5 の 6 個の Co 空孔サイト (水色) と水素原子と結合する 9 個の O 原子サイト (赤色) が存在する。これらの Co 空孔サイトの内 3 つが空孔となり、O 原子サイトの内 1 つが水分子として存在する。

3.2.2 水素原子配置パターン

上記で生成した Co 空孔パターン構造に対して、さらに水素配置のパターン構造を生成した。同定された化学式 $\text{Co}_6(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_8\text{H}_2\text{O}$ より、CCH 結晶には 1 つの構造水サイト

が含まれる。当該サイトを予測するには、図 3.1 の赤色の構造水となり得る酸素原子 9 サイトから 1 サイトの安定配置を予測する必要がある。当該サイトが決定されれば、残りの 8 つの酸素原子サイトは化学式より自動的に OH サイトになる。従って、水素原子配置の予測は簡単には構造水サイト配置の予測に置き換えられる。ただし OH 結合の配向自由度の膨大さから、安定 OH 配向を求めることは困難である。本研究では、立体障害が少ない水素原子初期配置を与えることで、第一原理構造最適化計算 (3.5 節) から、安定な OH 配向を同定した。構造水サイトのモデリングに当たり、本研究では結晶中に孤立した OH⁻ アニオンは存在しないと仮定する束縛条件を設けた。当該束縛条件と構造水となる酸素原子サイトの対称性から、Co 空孔配置と構造水配置からなるパターン構造数は減少する。4 つの Co 空孔配置パターンのうち、V_{Co}(2/3/5) は対称性と束縛条件による構造パターンの絞り込みはできない。残りの 3 つの Co 空孔配置パターンについては、パターン構造数の減少が生じるため、これらの絞り込み方法について説明する。

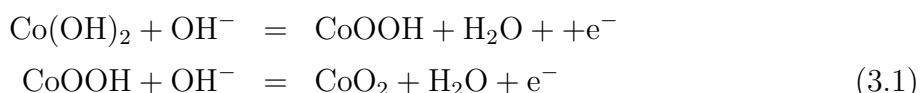
- V_{Co}(1/2/3) : 構造水サイト 3 パターン
構造水サイトは 3 回対称性を有するため、{W_O(1), W_O(6), W_O(7)}, {W_O(2), W_O(5), W_O(8)}, {W_O(3), W_O(4), W_O(9)} は対称性的に等価なサイトとして分類される。そのため、構造水サイトパターン数は 9 から 3 に減少し、対称性的に非等価である W_O(1), W_O(2), W_O(3) を候補構造として絞り込んだ。
- V_{Co}(2/3/4) : 構造水サイト 1 パターン
Co₂ 空孔と Co₄ 空孔がある場合には、構造水サイトは最近接の O6 酸素原子サイトに一意に決まる。O6 サイトと最近接 Co サイトの原子間距離は、4.4 Å となる。この値は、一般的な Co(II)-O 原子間距離の約 2 Å より遥かに長距離である。そのため、O6 サイトを非構造水である OH サイトとすると Co 原子とは結合を形成せず、結晶中に孤立 OH⁻ サイトが形成されると考えられる。束縛条件からこのような孤立アニオンが存在するパターン構造を除外した。そのため V_{Co}(2/3/4) のパターン構造では、一意に O6 サイトが構造水サイトに決定される。
- V_{Co}(3/5/6) : 構造水サイト 1 パターン
Co₃ 空孔と Co₅ 空孔がある場合には、構造水サイトは最近接の O6 酸素原子サイトに一意に決まる。O6 サイトと最近接 Co サイトの原子間距離は、3.8 Å となる。V_{Co}(2/3/4) と同様の議論から、O7 サイトが孤立アニオンとなる。束縛条件から当該パターンは候補構造から除外した。そのため、V_{Co}(3/5/6) の空孔配置では、一意に O6 サイトが構造水として決定される。

構造水の酸素原子 9 サイトから 1 サイトを決定すると、残りの 8 サイトは化学式より自動的に OH サイトとなる。第一原理構造最適化による OH 配向予見には、水素原子の初期配置依存性がある。不安定 OH 配置を初期配置として与えた場合に、OH 結合が開裂する場合がある。立体障害が小さくなるように、構造水 H₂O の水素原子は *ab* 面内に、残りの

OH 基は c 軸と平行に配向させる初期配置を設定した。これらのモデリングから、Co 空孔と水素原子位置を与えた 14 パターン構造がパターン候補として得られた。これらのパターン構造に対する第一原理構造最適化から安定パターン構造を絞り込む。

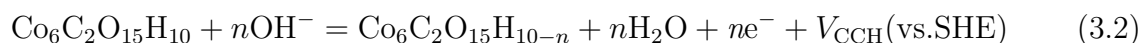
3.3 反応機構の仮説と電極電位関係

先行研究の CV 測定に用いられる CCH 電極系擬キャパシタ [14] は、KOH 水溶液 (電解質)、CCH 電極 (擬キャパシタ電極)、Pt 電極 (カウンター電極) から構成される。このうち、CCH 電極は CCH 相と $\text{Co}(\text{OH})_2$ 相の混合物であることが報告されている [14]。CCH 電極系擬キャパシタの CV 測定から、 $-0.1 \text{ V} < V_{\text{exp}} < 0.6 \text{ V}$ (vs. SCE) の電位窓で酸化還元ピークが確認されている。当該電位域における電気化学反応として、CCH 電極中の $\text{Co}(\text{OH})_2$ 相と電解質 OH^- が関与する以下の二段階反応が提案されている:



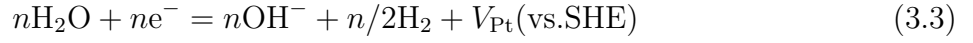
一方で、CCH 電極系中の CCH 相に対する電気化学反応は議論されていない。そこで、CCH 相に対しても電解質 OH^- による脱プロトン反応を仮定し、(3.1) 式の 1 段階目に対応する充電反応が起こりうるかについて検証する。脱プロトン反応起電力の第一原理算定値と実験の電位窓の比較から、反応妥当性について調べる。第一原理計算で算定された脱プロトン反応起電力 V_{CCH} が、 $V_{\text{CCH}} > -0.7 \text{ V}$ (vs. SCE) の実験窓範囲に入る場合には当該反応が起こり、逆に入らない場合は起こり得ない。半反応に仮定する CCH 電極の脱プロトン反応は、 OH^- イオンを含んでいるが、問題を簡略化するため、イオンの効果を考慮せずに反応起電力を評価する方策をとる。すなわち、本研究では、イオンを含まない全反応の起電力を以って、半反応起電力を間接的に第一原理評価する。全反応式を求めるため、CCH アノード電極と Pt カソード電極の半反応式を仮定する。

アノード反応には、CCH 結晶と OH^- イオンとの脱プロトン反応を仮定した。こうして、次の反応式が得られる:

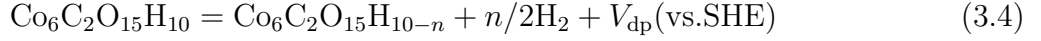


(vs. SHE) は反応起電力 V の基準電極電位を水素電極電位にとることを示す。本研究では $n = 1$ の結晶中のプロトンが 1 つ脱離する反応のみを考慮した。この反応は CCH 結晶中の全 6 個のうち 1 つの Co 原子の価数が 2 価から 3 価になる酸化反応に対応する。

Pt カソード反応には以下のアルカリ溶液中の Pt 電極表面の水の分解反応を仮定し、反応起電力には実験値の標準酸化還元電位を用いた:



(3.2) 式と (3.3) 式の半反応式からイオンを含まない全反応式が得られる:



アノード反応起電力 V_{CCH} 、カソード反応起電力 V_{Pt} と全反応起電力 V_{dp} には以下の関係式が成り立つ:

$$\begin{aligned} V_{\text{dp}} &= (V_{\text{CCH}} + V_{\text{Pt}}) (\text{vs.SHE}) \\ &= (V_{\text{CCH}} - 0.8277 \text{ V}) (\text{vs.SHE}) \end{aligned} \quad (3.5)$$

カソード反応起電力は、 $V_{\text{Pt}} = -0.8277$ (vs.SHE) [54] の実験値を用いた。反応式中の還元体 (CCH) と n 個の水素が脱離した酸化体 (CCH- n H) の各全エネルギー E_{CCH} , $E_{\text{CCH-}n\text{H}}$ 及び水素原子の化学ポテンシャル $\frac{n}{2}E_{\text{H}_2}$ を第一原理算定することで、 n 個の水素脱離に対する全反応エネルギーが得られる:

$$\Delta E_{\text{dp}} = \left(E_{\text{CCH-}n\text{H}} + \frac{n}{2}E_{\text{H}_2} \right) - E_{\text{CCH}} \quad (3.6)$$

全反応に対する反応起電力は、反応エネルギーに対する温度/圧力寄与を考慮した自由エネルギー ΔG から求められる。 ΔG は電気化学反応における反応物と生成物の自由エネルギー変化として評価される:

$$\Delta G_{\text{dp}} = (G_{\text{CCH-}n\text{H}} + n/2G_{\text{H}_2}) - G_{\text{CCH}} \quad (3.7)$$

第一原理計算によって算定された (3.7) 式の水素のギブズエネルギー G_{H_2} に対する温度寄与の影響は、無視できるほど小さいことが報告されている [49]。また、付録の B.3 節に示すように、還元体と酸化体の有限温度における振動寄与の差は無視できるほど小さい。従って、反応ギブズエネルギー ΔG_{dp} を ΔE_{dp} で近似できる:

$$\Delta G_{\text{dp}} \sim \Delta E_{\text{dp}} \quad (3.8)$$

反応起電力 V_{dp} の第一原理算定値は、反応ギブズエネルギー算定値 ΔG_{dp} をネルンスト式で変換することで得られる。すなわち、反応電子数 n 、ファラデー定数 F として次式で変換される:

$$V_{\text{dp}} = -\frac{\Delta G_{\text{dp}}}{nF} \quad (3.9)$$

CCH 電極ポテンシャル V_{CCH} を実験値と比較するため、以下の換算式から基準電極電位をカロメル電極電位とする。ここで、(vs. SCE) は反応起電力の基準電極電位をカロメル電極電位にとることを示す。

$$V_{\text{CCH}} (\text{vs.SCE}) = V_{\text{CCH}} (\text{vs.SHE}) - 0.2681 \text{ V} \quad (3.10)$$

(3.10) 式に (3.5) 式を代入することで、 V_{dp} (vs.SHE) の第一原理算定値と (3.11) 式の変換式から実験値と比較可能なアノード反応起電力 $V_{\text{CCH}}(\text{vs.SCE})$ が得られる:

$$\begin{aligned} V_{\text{CCH}} (\text{vs.SCE}) &= (V_{\text{CCH}} - 0.2681 \text{ V}) (\text{vs.SHE}) \\ &= (V_{\text{dp}} + 0.8277 \text{ V} + 0.2681 \text{ V}) (\text{vs.SHE}) \\ &= (V_{\text{dp}} + 1.0958 \text{ V}) (\text{vs.SHE}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

$V_{\text{CCH}}(\text{vs.SCE})$ が実験の電位窓 $-0.7 \text{ V} < V_{\text{exp}} (\text{vs. SCE})$ の範囲内に入れば、(3.2) 式の CCH 電極における脱プロトン反応がエネルギー的に起こりうることを示し、範囲内に無い場合は当該反応がエネルギー的に起こりえないことを示す。当該反応起電力の比較から、CCH 電極における脱プロトン反応の妥当性について評価した。

3.4 酸化体構造モデリングとプロトン脱離起電力算定

脱プロトン反応起電力の算定による結晶内部の脱プロトン反応の妥当性評価には、式による還元体構造と酸化体構造(脱プロトン構造)のエネルギー差の算定が必要となる。還元体構造には、安定 Co 空孔/水素原子配置予測から最安定構造と予見された $V_{\text{Co}}(2/3/5)$ の結晶構造を用いた。一方で酸化体構造は、(3.2) 式の $n = 1$ に対応する還元体構造から酸素が1つ脱離した構造とモデリングを行った。還元体構造における水素原子サイトは図 3.2 に示す 10 サイト存在する。これら 10 サイトのうち1つが脱離した 10 個のプロトン脱離構造を酸化体構造としてモデリングした。

3.5 第一原理計算による構造緩和

CCH 還元体においては、Co 空孔と水素原子位置以外を除く原子配置や格子定数については実験によって同定されている。そこで、還元体の格子定数を固定して原子配置のみに対する構造最適化計算を行った。また、初期構造の水素原子配置に依存して立体障害の高さによって、原子間結合の開裂が生じることが考えられる。不安定初期構造のモデリングを防ぐため、構造水の水素結合は ab 面内方向に付加し、残りの OH 基の水素原子は c 軸方向に付加した。また、OH 結合の開裂を防ぐため、水素付加体に対して水素原子位置のみに対する構造最適化を行った後に、全原子位置とセルに対する構造最適化を行った。

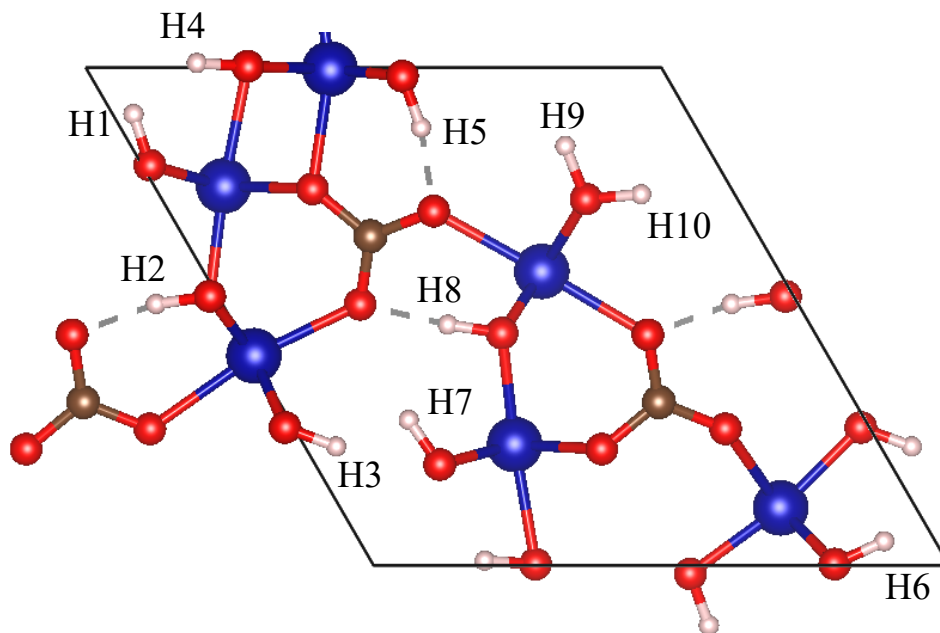


図 3.2: プロトン脱離サイト (H1–H10)。文献 [53] から転載。 ab 面方向から見たユニットセルを示している。Co 原子が青色、O 原子が赤色、C 原子が茶色、H 原子が白色で示されている。

第一原理構造最適化計算には、平面波基底系の密度汎関数 (DFT) 計算パッケージ Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [55, 56] を適用した。対象系は磁性 Co 原子を含むため、スピン分極 DFT 計算を行った。で最安定に予見された強磁性スピン配置 (付録の B.1 節を参照) を Co 原子の磁気モーメントの初期推定に用いた。コア-電子間ポテンシャルは PAW 型擬ポテンシャル [57] で記述した。CCH 結晶中の各原子の価電子には、以下の電子配置を用いた。(Co: $3s^7 4s^2$ 、O: $2s^2 2p^4$ 、C: $2s^2 2p^2$ 、H: $1s^1$) DFT 計算の交換相関汎関数には GGA 型の PBE 汎関数 [58] を用いた。本研究の対象系である CCH の Co-3d 電子に対しては、PBE+ U によるハバード補正を適用した。 U 値には同じく八面体 Co 酸化物である CoO_6 の $U = 6.1\text{eV}$ (PBE+ U) [59] の値を採用した。CCH 結晶中には OH 末端が存在するため、末端の水素原子と近接酸素原子間の水素結合における分散力評価が反応起電力算定値に影響すると考えられる。Beck-Johnson 型ダンピング関数 [60] の D3 補正スキーム [61] を適用することで、分散力補正を行った。ブリルアンゾーン内の k 点積分には Monkhorst-Pack の k 点サンプリング法 [62] を用いて、 $2 \times 2 \times 6$ 点の k 点サンプリングを行った。平面波基底展開には 700 eV のカットオフエネルギーを用いた。カットオフエネルギーと k 点メッシュ数に対するトータルエネルギーは、 1 meV/atom の範囲で収束することを確認した。フォースの収束条件は、 0.01 eV/\AA とした。

3.6 XRD ピークパターン予測

水熱法による CCH 合成では、結晶成長反応に用いるアニオン種の選択によって異なる結晶異方性の CCH が生成することが報告されている [47]。Co²⁺ のカウンターイオンに NO₃⁻ を用いた場合には、一次元異方性を示し、Cl⁻ を用いた場合にはより三次元的に結晶成長が起こる [47]。前者の一次元 CCH 電極系は高容量 [14, 17] を示し、後者の三次元 CCH 電極系は低容量 [16] を示すことが報告されている。異方的結晶成長が生じる結晶面指数を求めることができれば、CCH 還元体の結晶構造から、異方的成長を駆動する結晶面間の原子間相互作用を議論できる。先行研究では、XRD スペクトルに帰属された結晶面から、一次元系と三次元系の結晶成長方向の違いを議論している。しかしながら、CCH 結晶構造が誤って斜方晶に同定されているため、帰属された結晶面指数に誤りがある。そこで、正しく六方晶として同定された CCH 結晶構造 [39] を用いて、VESTA [63] による XRD ピークシミュレーションから結晶面を帰属し直した。得られた帰属情報から、CCH 還元体構造中の異方的結晶成長が起こる結晶面を VESTA [63] で可視化した。当該結果から、異方的結晶成長に寄与する結晶面間の原子間相互作用について議論する。

3.7 各種計算手法の計算コストと利用計算機

XRD シミュレーションには、ラップトップ PC を用いた。種々の第一原理計算は大型並列計算機を利用した：VASP 5.4.4 を用いる DFT 計算は本学の KAGAYAKI [64] を利用した。これらの計算機スペックを表 3.1 に示す。また、本研究の各計算対象に対して当該計算機を用いた際に要したコア時間を表 3.2 に示す。

表 3.1: 本研究で利用した計算機資源の諸元。

計算機	CPU[コア数]	ノード数	総コア数	総メモリ [TB]
KAGAYAKI	AMD EPYC 7H12 [64 コア × 2]	280	35,840	143.3

表 3.2: 本研究の計算対象に要した計算時間

計算対象	コア時間
最安定スピン配置の探索	1280
還元体構造スクリーニング	43,000
酸化体構造最適化	3840
還元体/酸化体のフォノン計算	49,920

第4章 結果

4.1 還元体構造の同定

CCH還元体構造には3章の図3.1で示した未同定Co空孔、構造水酸素原子サイトの候補配置パターンが存在する。3章の小節3.2.1と小節3.2.2で示したように、Co空孔と構造水の酸素原子の配置パターンの対称性から、表4.1のように、4つのカテゴリーに分類される(表4.1)。カテゴリ1-1と1-2はCo空孔がより非局在化しているが、カテゴリ2-1と2-2はCo空孔がより局在化した配置をとる。

各構造パターンに対して、第一原理構造最適化(小節2.4.3)を実施して、得られた最適化構造の全エネルギーを各配置パターンで比較し、最安定構造を同定した。これらの候補サイト配置から生じるパターン構造算定結果から、各Co空孔配置のカテゴリーにおいて、最安定と予見された構造水酸素原子配置をとる4構造パターンの相対エネルギーを表4.1に示す。

表4.1: Co空孔配置パターン $V_{Co}(i/j/k)$ による4つのカテゴリー分類に対して、それぞれの最安定エネルギーを与える構造水配置パターン $W_O(l)$ の対応と、それらの相対エネルギー。ここで、 $i/j/k$ はCo空孔位置番号、 l は構造水の酸素位置番号で、相対エネルギーは、最安定構造($V_{Co}(2/3/5)-W_O(9)$)とのエネルギー差 ΔE である。(図4.1を参照)

Category	$V_{Co}(i/j/k)$	$W_O(l)$	$\Delta E/eV$
1-1	2/3/5	9	+0.00
1-2	1/2/3	1	+0.47
2-1	3/5/6	7	+0.89
2-2	2/3/4	6	+5.42

構造安定性の序列は、表4.1の ΔE より、安定な順に以下の通りとなる：

$$V_{Co}(2/3/5) - W_O(9) < V_{Co}(1/2/3) - W_O(1) < V_{Co}(3/5/6) - W_O(7) < V_{Co}(2/3/4) - W_O(6)$$

この安定構造の序列は、Co空孔同士の非局在性の序列に呼応している。すなわち、Co空孔間の静電反発を避けるように結晶中でCoが非局在化した方が、静電エネルギー的に安定であることを示唆している。

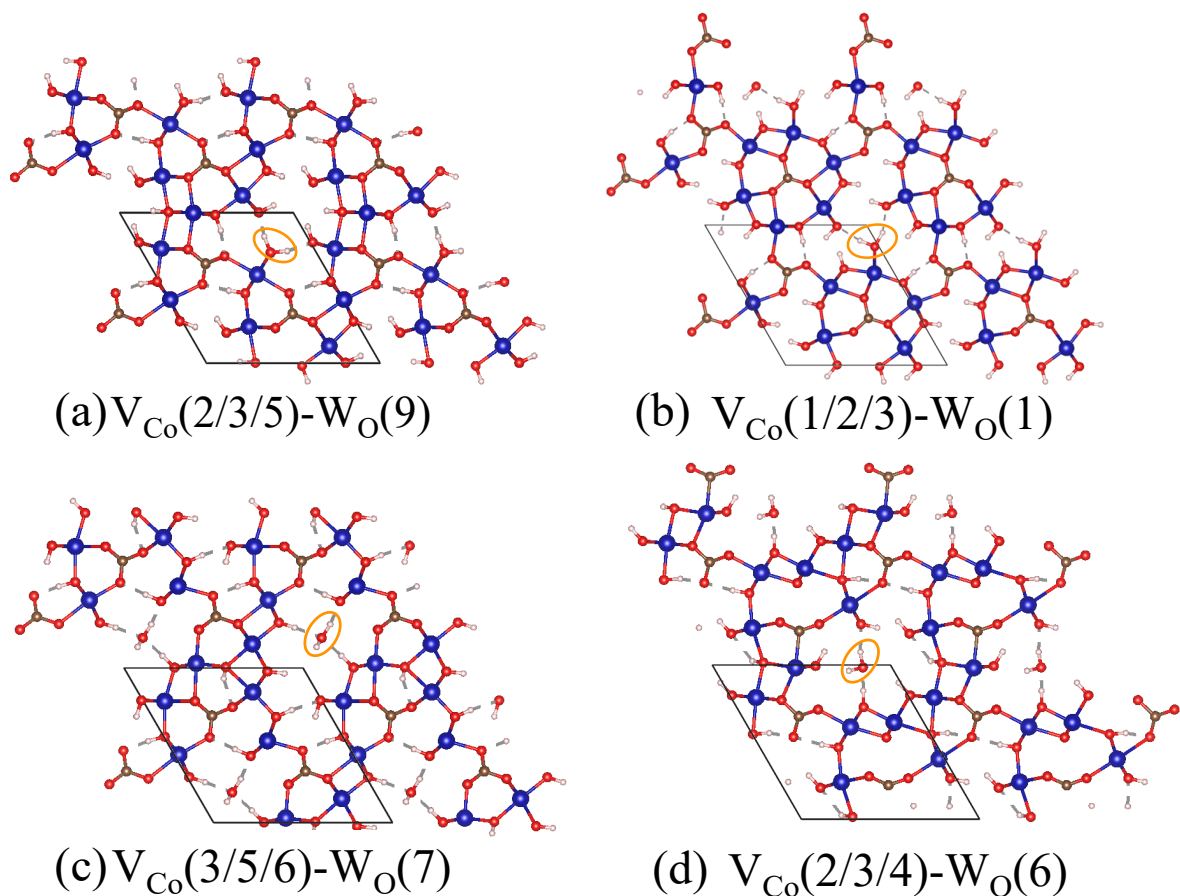


図 4.1: Co 空孔が非局在化している配置カテゴリー (1-1/1-2) に属する還元体構造。(a) $V_{Co}(2/3/5)-W_O(9)$ 、(b) $V_{Co}(1/2/3)-W_O(1)$ 。Co 空孔が局在化している配置カテゴリー (2-1/2-2) に属する還元体構造。(c) $V_{Co}(3/5/6)-W_O(7)$ 、(d) $V_{Co}(2/3/4)-W_O(6)$ 。文献 [53] から転載。

さらに、カテゴリ 1-1 の最安定 Co 空孔配置 ($V_{Co}(2/3/5)$) における構造水配置パターン ($W_O(l)$) から、安定構造水配置について議論を行う。表 4.2 に各構造水配置パターンにおける相対エネルギーを示す。最安定構造水配置パターンとして予見された $W_O(9)$ と第 2 位、第 3 位の安定配置として予見された $W_O(6)$ 、 $W_O(1)$ を比較する。 $W_O(9)$ に対して $W_O(6)$ 、 $W_O(1)$ はそれぞれ $+0.15$ 、 $+0.32$ eV $\simeq +1700$ 、 $+3700$ K とはるかに不安定である。370 K の合成条件からして、 $W_O(6)$ 、 $W_O(1)$ の構造水酸素原子配置は熱力学的にとり得ないと考えられる。この構造水配置による安定性の違いは前述と同様に、構造水サイトの酸素原子と近接 OH サイト間の水素結合で説明できる。 $W_O(9)$ は当該サイトにおける水素結合を 2 つ形成しているのに対し、 $W_O(6)$ 、 $W_O(1)$ は 1 つのみ形成している。水素結合形成による静電的安定性の違いによって、 $W_O(9)$ が最安定として予見されたと考えられる。また、 $W_O(2)$ 、 $W_O(4)$ 、 $W_O(8)$ の構造水配置は、 $+0.96$ 、 $+1.37$ 、 $+5.47$ eV と水素結合を形成

して安定化する $W_O(1)$, $W_O(6)$, $W_O(9)$ の構造水配置と比較して、相対的に非常に不安定である。 $W_O(2)$, $W_O(4)$, $W_O(8)$ の配置では構造水サイトと近接原子間がかなり接近するため、立体障害的に不安定であると考えられる。

表 4.2: 非局在空孔パターン $V_{Co}(2/3/5)$ おいて構造水配置 $W_O(l)$ が異なるパターン構造の相対的安定性。 ΔE は最安定構造水配置 $W_O(9)$ をとるパターン構造とのエネルギー差を示す。

Category	$V_{Co}(i/j/k)$	$W_O(l)$	$\Delta E/eV$
1-1	2/3/5	9	+0.00
1-1	2/3/5	6	+0.15
1-1	2/3/5	1	+0.32
1-1	2/3/5	5	+0.42
1-1	2/3/5	3	+0.51
1-1	2/3/5	7	+0.68
1-1	2/3/5	8	+0.96
1-1	2/3/5	2	+1.37
1-1	2/3/5	4	+5.47

以上のことから、CCH 還元体としては、熱力学的に安定な構造は、 $V_{Co}(2/3/5)-W_O(9)$ だけであることが結論付けられる。この還元体構造から酸化体構造を構築することで、両結晶構造に基づく CCH の電気化学反応性を議論する。

4.2 酸化体構造の同定

表 4.3: 各プロトン脱離サイトの脱離反応に要する起電力。H_{dp} は脱離水素原子の index (図 3.2 を参照) を示す。

H _{dp}	V _{dp} (vs. SCE)/V
7	-3.05
10	-3.08
3	-3.08
2	-3.26
1	-3.27
8	-3.30
6	-3.34
9	-3.52
4	-4.06
5	-4.89

電気化学反応として、結晶内部のプロトンが電解質 OH⁻ によって脱離する反応を仮定した。最安定還元体構造として予測された V_{Co}(2/3/5)-W_O(9) から水素原子を 1 つ除いた構造をモデリングし構造最適化計算から、酸化体構造のエネルギー値を算定した。構造最適化後の還元体と酸化体の算定エネルギー値から得られた反応起電力 V_{dp}((3.9) 式参照) を表 4.3 に示す。脱プロトンの水素原子サイトインデックス H_{dp} は、図 3.2 で示す水素原子サイトに対応する。表 4.3 から、CCH 結晶内部の脱プロトンに要する起電力はどの水素原子が脱離する場合においても、-3 V より負値を示した。一方で、CCH 電極系キャパシタに対する CV 測定から、脱プロトンが起こる電位窓は $V > -0.7$ V と報告されている [14]。従って、CCH 結晶内部での脱プロトンは充放電反応が報告されている電位窓の範囲では起こらないと考えられる。

本研究では、反応前後の還元体と酸化体のエネルギー差のみから、反応起電力を算定している。対して、実験で測定された起電力は、電気化学反応における活性化エネルギーであると考えられる。活性化エネルギー反応の算定には、脱プロトン反応のダイナミクスにおける反応経路探索 (第一原理遷移状態計算) が必要となる。1 つの脱プロトン反応に対して、多大なコストを要するため、CCH 結晶のような複数の水素原子サイトがある場合には、網羅的な第一原理遷移状態計算が必要である。そのため、計算コストの観点から困難であると考えられる。活性化エネルギーを考慮しない還元体と酸化体のエネルギー差は、脱プロトン反応に要するエネルギーの下限値に対応する。脱プロトン反応が起こり得ないことを立証するには、下限値による評価で十分であると考えられる。

上述の結果から、CCHは電気化学反応に対する安定性は高く、反応性は低いと考えられる。図 3.2 に示したように、還元体構造では、ユニットセル中の水素原子は、近接酸素原子と水素結合を形成している。脱プロトンには O-H 化学結合の切断に加え、水素結合の開裂のため大きなエネルギーを要すると考えられる。そのため、実験で報告されている電位窓の電圧域では結晶内部での脱プロトンが起こらないと考えられる。従って、CCH 単相の結晶内部には脱プロトン反応サイトが無く、ファラデー反応に寄与しない、すなわち高容量化に寄与しないという結論が導かれる。

この結論から、CCH 単相の静電容量は低いと考えられる。そのため、CCH 相ではなく、水酸化物相が電気化学反応を担っていると推測される。コバルト水酸化物は 2 種類の多形 $\alpha/\beta\text{-Co(OH)}_2$ が知られているが、 α 相は準安定相であり、 β 相に容易に相転移することが報告されている [65]。そのため、CCH を前駆体として生成するコバルト水酸化物は $\beta\text{-Co(OH)}_2$ であると考えられる。 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ は層状の空隙を有する層状化合物であり、空隙内部の水素原子が脱離する脱プロトン反応が電気化学反応として提案されている [12]。この水酸化物相は脱炭酸によって形成されるため、脱プロトン反応サイトの形成には、前駆体となる CCH 結晶のモルフォロジーが大きく影響すると考えられる。脱炭酸反応が起こりやすい CCH 相の結晶面形成が、反応相である水酸化物相の生成を促進し、静電容量に寄与していると考えられる。そこで、CCH ワイヤの結晶成長方向から、水酸化物相の電気化学反応について考察する。

第5章 考察

本章は、本研究で得られた CCH 還元体の結晶構造 (結晶内の結合情報) とその XRD シミュレーション結果を基に、実際の CCH 電極材料の結晶成長方向を同定し、その結果に基づき、材料形状 (モルフォロジー) の次元性、さらには、モルフォロジーとキャパシタ特性の関係を解明する。CCH 系電極のキャパシタ特性は、本章での考察を通じて初めて、原子スケールでの理解が可能となる。

5.1 結晶成長方向と蓄電特性

CCH 相の静電容量に対する結晶構造モルフォロジーが寄与するメカニズムについて議論を行う。起電力評価の結果から CCH 電極材料中の CCH 相は電気化学反応には寄与しないと考えられる。そのため、CCH 相は前駆体として、電気化学反応の反応相となる β -Co(OH)₂ 相の異方的モルフォロジー形成に寄与すると推定される。このモルフォロジーが、生成する β -Co(OH)₂ 相の静電容量の増大に寄与している可能性が考えられる。そこで、 β -Co(OH)₂ 単相電極系と、CCH 相を前駆体として生成した β -Co(OH)₂ 相と CCH 相の混合相で構成される CCH 電極系の静電容量とモルフォロジーの比較を行う。比較結果を基に、CCH 電極系におけるモルフォロジー形成が高容量化に寄与しているメカニズムについて議論する。

まず、 β -Co(OH)₂ 単相電極系の電気化学反応 [12] に対するモルフォロジーの影響について述べる。CCH を前駆体としない β -Co(OH)₂ 単相は、厚みのあるプレート構造が凝集したバルク構造をとる [12]。このバルク構造中において、図 5.1 に示すように、層間とプレート面が接触する凝集構造が TEM 画像で観察されている [12]。第一原理計算による、 β -Co(OH)₂ 単相電極系の電気化学反応解析からは、充放電反応として β -Co(OH)₂ の層間のプロトン脱吸着反応が起こりうることが予見されている [12]。当該先行研究における TEM 画像及び第一原理反応解析から、 β -Co(OH)₂ 単相電極系では層間とプレート面の接触が、脱プロトンサイトを有する層間への OH⁻ 侵入を妨げていると推察される。そのため、脱プロトン反応サイトの損失が生じ、CCH 電極系と比較して低容量を示すと考えられる。

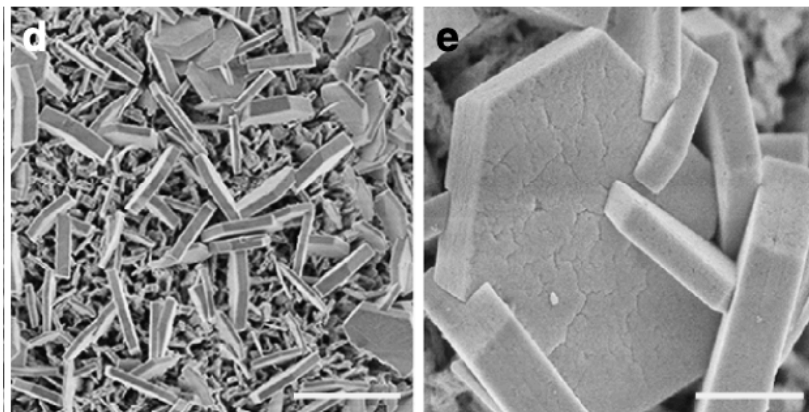


図 5.1: $\beta\text{-Co(OH)}_2$ に対する TEM 画像。文献 [12] から転載。2 μm (左)、400 nm(右)のスケールバーで示されている。結晶ドメインのプレート構造が厚み方向の結晶面を塞ぎ合うように配向している [12]。

一方で、CCH 前駆体からの $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 相生成が考えられる CCH 電極系では、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 電極系よりも 2 倍程度高い静電容量を示す。CCH 電極系においては、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 単相電極系と比較して電気化学反応サイトが多いことが示唆される。この反応サイトの違いは、両電極系の電極モルフォロジーの違いから説明付けられる。CCH の結晶構造解析結果から CCH の結晶成長方向は c 軸方向である [39]。 c 軸異方性を有する CCH を前駆体として $\beta\text{-Co(OH)}_2$ が生成する場合、 c 軸方向に $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 層がスタックすると予想される。この一軸異方性を有する $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 相の層間が電解液側に配向することで、層間内の脱プロトンサイトへ容易に OH^- 侵入すると推察される。そのため、CCH 電極系では脱プロトン反応サイトが単相 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 電極系よりも多いため、より高い静電容量を示すと考えられる。

5.2 異方的結晶成長を駆動する原子間相互作用

$\beta\text{-Co(OH)}_2$ 相における静電容量の向上には、層間を電解液側により配向させた $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 相の生成が重要であると考えられる。 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 相は CCH 相と電解質 OH^- が反応することで生成することが示唆されている [15]。そのため、前駆体 CCH 相を電解質 OH^- にどのように露出させるかが、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 相の生成に大きく影響すると考えられる。この CCH 相のモルフォロジー制御が、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 相の生成量を介してキャパシタ特性に大きく寄与すると推察される。そこで、先行研究 [17, 14, 16] における各 CCH 電極系のキャパシタ性能とモルフォロジーの比較を行い、電気化学反応に対する CCH 相のモルフォロジー制御の役割について議論を行う。

表 5.1: Co 系擬キャパシタのモルフォロジー、及び静電容量とサイクル安定性。

electrode	morphology	capacity		cycle life /[cycles]
		@[electron density] /Fg ⁻¹ @Ag ⁻¹	@[charge density] /%@Ag ⁻¹	
NA-CCH [17]	umbrella-like NWA	1227[@2.25]	93.7[@4.0]	(10000)
NA-CCH [14]	umbrella-like NWA	1381[@2.0]	93.5[@40.0]	(5000)
CA-CCH [16]	nanorod-assembled	165.6[@0.1]	~100.0[@0.5]	(1000)
α -Co(OH) ₂ [66]	porous film	1473[@2.0]	88.0[@6]	(1000)
β -Co(OH) ₂ [12]	nano plate	800[@2.0]	95.7[@2]	(8000)

表 5.1 から、CCH 系電極の静電容量は低い結果 [16] とともに、CCH 系電極系の中でも、特に高い静電容量を与える結果 [14, 17] が報告されている。コバルト源に CoCl₂ を用いて合成された CCH(CA-CCH) 電極系は低容量 [16] を、コバルト源に Co(NO₃)₂ を用いて合成された CCH(NA-CCH) は高容量 [14, 17] を示す。CA-CCH と NA-CCH の大きく異なるキャパシタ特性は、結晶成長方向の違い、結晶化度の違いで解釈することができる。今回、第一原理計算で結晶内部の水素を含む原子位置が得られたことで、結晶成長方向への原子配置の情報を得ることができる。当該解析結果から、CCH の異方的結晶成長に寄与する原子間相互作用について議論する。

NA-CCH と CA-CCH の結晶成長方向の違いから、異方的結晶成長に寄与する結晶内部の原子間相互作用について議論する。今回水素位置を含めて得られた CCH の最適化構造と先行研究で得られた XRD ピークパターンから、両者の結晶面形成に寄与する原子間相互作用の違いについて調べる。キャパシタ電極材料として知られる Co₃O₄ の結晶異方性制御のため、前駆体 CCH である NA/CA-CCH のモルフォロジー制御に関する研究が報告されている [47]。高容量の NA-CCH では炭酸イオンの充填率が高く、この炭酸イオンが二次元方向の結晶成長を阻害することで、一次元的結晶成長を示すことが示唆されている [47]。しかし、結晶中の全原子位置が分かっていないため、面方向で炭酸イオンとどの原子間の相互作用が一次元的結晶成長に寄与するかについては未解明である。そこで、NA-CCH の最強ピークの結晶面から、結晶成長に寄与する原子間相互作用について考察する。NA-CCH の最強 XRD ピークの面指数は、誤って斜方晶格子として同定された結晶構造に対して帰属されている。そのため、六方晶格子として同定した結晶構造に対して当該最強ピークの面指数帰属を行うことができれば、結晶成長方向を解析できる。そこで、六方晶格子の CCH 結晶構造に対する XRD シミュレーションを行い、面指数の帰属を行った。図 5.2 の XRD シミュレーション結果に基づいて NA-CCH の結晶成長方向に寄与する原子間相互作用について考察する。

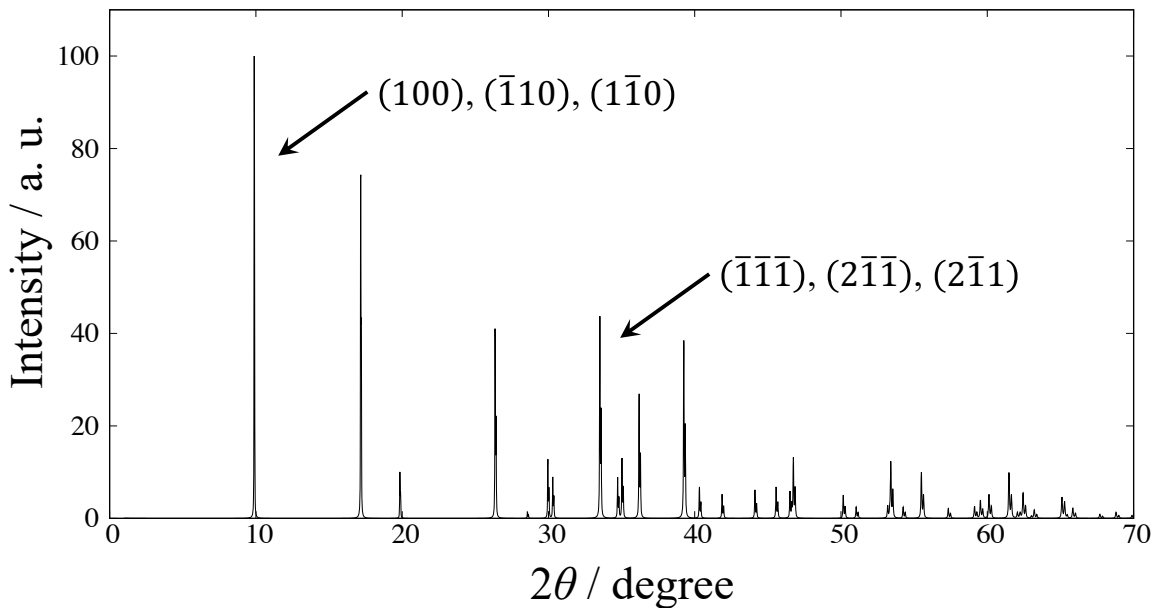


図 5.2: 原子位置同定がなされた六方晶 CCH の結晶構造に対する XRD ピークシミュレーション結果。文献 [53] から転載。

六方晶格子の CCH 結晶構造に対する XRD ピークシミュレーション結果から、 $2\theta = 9.885$ は (100)、 $(\bar{1}10)$ 、 $(1\bar{1}0)$ 面に、 $2\theta = 33.515$ は $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 、 $(2\bar{1}\bar{1})$ 、 $(2\bar{1}1)$ 面に対応することを示した。XRD 測定から NA-CCH ではこのうち $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面が最強ピークとして示されている [14, 47]。また、元素分析から CA-CCH と比較して結晶中に炭酸イオンと構造水がより多く充填されていることが示されている [47]。予測された CCH 最適化構造の $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面間には、ユニットセルの全 2 つの炭酸イオンと構造水が含まれている。 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面間ではこれらの化学種がそれぞれ化学結合、水素結合で結合された構造をとる。短い c 軸を持つ CCH の $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面は、 ab 面に対して並行に近い面を有する。そのため、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面間に存在する炭酸イオンと構造水が化学結合と水素結合を介して CCH 相を c 軸方向にスタックさせていると考えられる。この原子間相互作用によって NA-CCH は一次元的結晶成長を示すと考えられる。

一方で、CA-CCH では (100) 面が最強ピークとなり、ピーク強度が $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面より相対的にかなり高いことが示されている [47]。他の結晶面方向の相対ピーク強度が増大していることから、CA-CCH の結晶構造はより二次元的になっていると考えられる。 c 軸方向に一次元成長させる $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面の形成がより少なく、 ab 面内方向の二次元成長させる (100) 面の形成がより多いため、CA-CCH は結晶異方性が低いと考えられる。

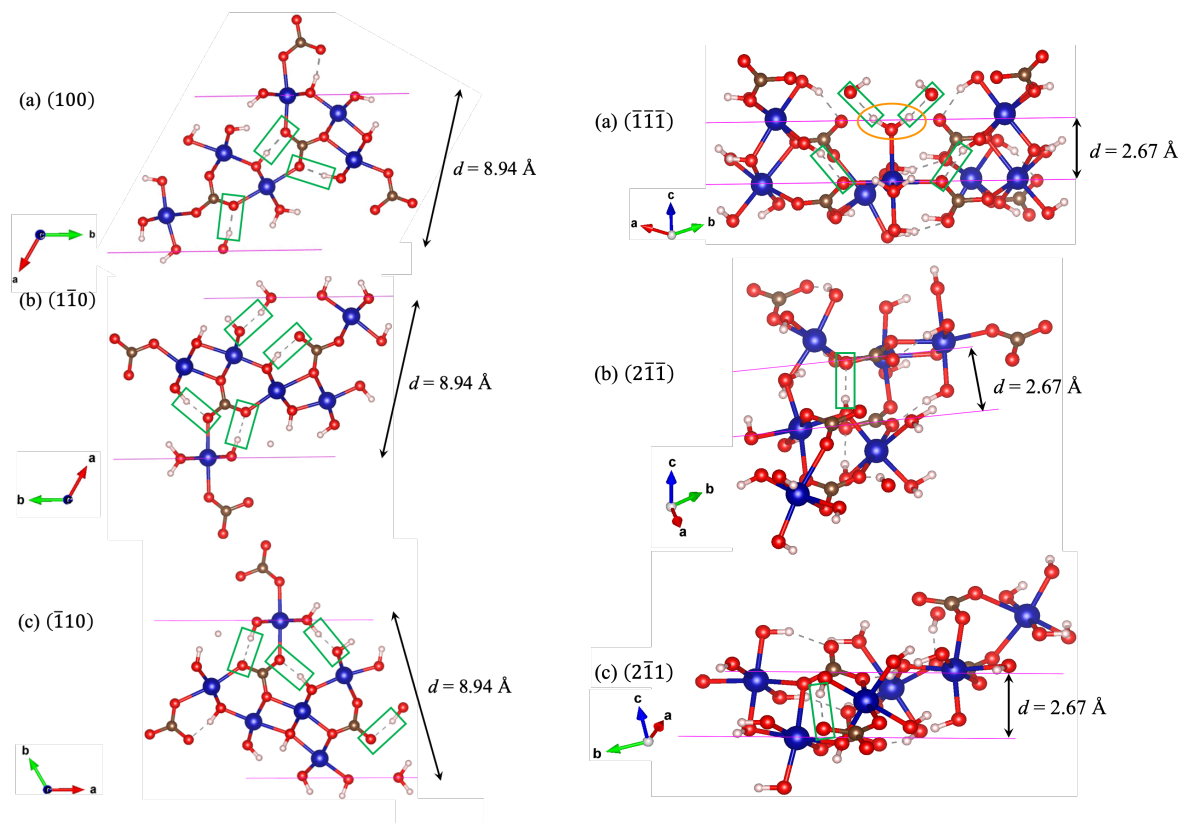


図 5.3: ab 面内方向 (左) と c 軸方向に形成される水素結合。文献 [53] から転載。

5.3 結晶成長方向による反応表面積制御

前述の議論から水素結合が寄与する結晶成長の異方性の違いによって、一次元 NA-CCH 結晶と三次元 CA-CCH 結晶では結晶表面積が大きく異なると考えられる。その結果、CCH 前駆体と電解質 OH^- との反応によって生成する $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 相量に差が生じると推察される。そのため、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 相と電解質 OH^- との脱プロトン反応表面積に差異が生じ、静電容量が大きく異なると考えられる。このメカニズムから、CA-CCH 電極系は脱プロトン反応表面積が小さいため、低容量が得られていると考えられる。

結晶成長方向の違いだけでなく、結晶化度の違いも CA-CCH と NA-CCH の反応表面積の違いに大きく影響していると考えられる。当該結晶化度と静電容量の関係性について議論する。CA-CCH の XRD パターンでは全体的にシャープなピークが得られており、より単結晶に近い結晶構造が得られていることを示す。そのため、低反応表面積に加えて欠陥構造が少なく、結晶内部への OH^- 拡散が困難であると推察される。電解質拡散がほぼ結晶表面層に限られ、結晶内部での水酸化物相がほとんど生成されないと考えられる。これらから CA-CCH は電解質の接触表面積が少ないモルフォロジーを有するため、200 F/g

未満という低容量が得られていると考えられる。

高容量が得られている NA-CCH では全体的にブロードピークが得られている [47]。ピークブロード化要因としては、結晶粒径が小さいこと、欠陥構造が含まれていることが考えられる。前者は CCH 結晶表面での電解質拡散の増大に寄与し、水酸化物相生成に寄与すると考えられる。そのため、CA-CCH では低容量が得られている一方で、NA-CCH では高容量が得られていると推察される。また、結晶粒界や面欠陥といった欠陥構造の形成は結晶表面積を増大させ、電解質拡散を促進させているのではないかと考えられる。その結果、NA-CCH 電極系では結晶内部で脱プロトンサイトを有する水酸化物生成が起こり、高容量が得られていると考えられる。

5.4 静電容量とサイクル安定性の両立

CCH 電極系におけるモルフォロジー制御が静電容量に寄与するメカニズムについて議論を行ってきた。さらに高容量を示す NA-CCH 電極系において、トレードオフの関係にある静電容量とサイクル安定性両立に対して、モルフォロジー制御がどのようなメカニズムに寄与するかについて議論を行う。

5.4.1 静電容量に対するモルフォロジー寄与

結晶成長時間によってモルフォロジー制御を行った NA-CCH 電極系における静電容量とサイクル安定性の比較結果について報告されている [14]。各モルフォロジーが両キャパシタ性能に寄与するメカニズムについて先行研究結果を基に考察する。Nickel form(NF) 基板上における NA-CCH ワイヤの配向性を結晶成長時間で制御したときのキャパシタ性能の比較が報告されている [14]。先行研究における成長時間 6 時間と 10 時間の CCH@NF をそれぞれ、NA-CCH-6h/NA-CCH-10h とする。両 NA-CCH ワイヤ電極系では、CA-CCH ワイヤ電極系と比較してワイヤ側面の表面積が大きい構造をとるが、基板に対する結晶配向性が異なる。この配向性の違いが、両者のサ静電容量とサイクル安定性に大きな違いを与える要因について結晶モルフォロジーから考察する。

NA-CCH-6h/NA-CCH-10h の結晶モルフォロジーの比較から、両者の静電容量の差異の要因について議論する。TEM 画像解析から、NA-CCH-6h は NF 基板に対して垂直配向するナノニードルの結晶構造をとり、NA-CCH-10h は umbrella-like ナノワイヤ構造をとる。そのため、NA-CCH-6h は NA-CCH-10h よりも一軸異方性が高い結晶構造を有し、電解質への露出表面積がより大きくなるモルフォロジーを有する [14]。一方で、欠陥構造については差異はあまり無い可能性が考えられる。結晶化度の低さを示す XRD ピークのブロード性に関して、両者はほとんど違いが無いためである。そのため、両 NA-CCH 電極系における静電容量の差はワイヤ側面の表面積の違いに起因すると考えられる。NA-CCH-6h の方が初期サイクルにおける静電容量が高いという実験結果は、電解液への

露出表面からの結晶内部へのイオン拡散がより多いことに起因すると考えられる。これにより、結晶内部における電気化学反応を担う水酸化物相がより多く生成されていると考えられる。

5.4.2 サイクル安定性に対するモルフォロジー寄与

NA-CCH-6hとNA-CCH-10hのサイクル安定性の違いに対して、結晶モルフォロジーの比較から議論を行う。NA-CCH-6hでは高容量を有する一方で、充放電サイクル数に対する静電容量の著しい低下が報告されている。これはCCH前駆体から生成した $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 相の結晶構造変化によって説明できると考えられる。前述の議論から電解液への露出表面積がより大きいNA-CCH-10hではNA-CCH-6hより多くの $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 相が生成すると考えられる。そのため、NA-CCH-6hの方が、電極物質を構成する結晶相のうち、充放電反応によって結晶構造変化が生じる反応相の割合がより大きいと考えられる。その結果、充放電反応に対するNA-CCH-6hの構造安定性はNA-CCH-10hより低いと考えられる。このNA-CCH-6hの充放電反応に対する低い構造安定性は、充放電時におけるCCHの構造安定化を担うサイト消失が多いことに起因すると考えられる。予測されたCCH還元体の最適化構造では、*ab*面と平行に近い面内で水素結合がと炭酸イオンによる化学結合が形成されている。*c*軸異方性が高いNA-CCH-6hではこれらの*ab*面内方向の結合サイトが少ないと考えられる。構造安定化を担う結合サイト数がより少ないため、脱炭酸に対する構造安定性がNA-CCH-10hより低いと考えられる。

NA-CCH-6hとNA-CCH-10hのサイクル安定性に関する議論は $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 相の結晶構造変化に基づいている。しかしながら、純粋な $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 電極系キャパシタではサイクル安定性が高く、結晶構造変化がかなり小さいことが示唆されている。そのため、NA-CCH-6hで生成する $\beta\text{-Co(OH)}_2$ の構造変化が大きいという推察は、一見矛盾しているように考えられる。これは、NA-CCH-6h電極系と $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 電極系における $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 相の結晶構造モルフォロジーが異なるためであると考えられる。CCH前駆体から生成した $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 相の電解液への露出結晶面が純粋な $\beta\text{-Co(OH)}_2$ とは異なる可能性が考えられる。当該仮説の検証には、実験による純粋な $\beta\text{-Co(OH)}_2$ とCCH前駆体から生成した $\beta\text{-Co(OH)}_2$ の安定結晶面の比較が必要であると考えられる。

5.4.3 結晶相制御による静電容量とサイクル安定性の両立

CCH電極系キャパシタではCCH相が電気化学反応に対する結晶構造安定化を、前駆体CCH相から生成する $\beta\text{-Co(OH)}_2$ が電気化学反応を担うと考えられる結論がこれまでの議論から得られた。従って、サイクル安定性と静電容量の両立は、CCH相と $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 相の結晶相の割合制御によって可能であると考えられる。当該制御はCCH電極材料の電解液への露出表面積の制御によって可能であると考えられる。そのため、適度な露出表

面積の umbrella-like ナノワイヤー構造にモルフォロジー制御した CCH 電極系キャパシタ [14, 17] は、高い静電容量/サイクル安定性を両立させていると考えられる。

サイクル安定性に関しては良好な値を示しているが、静電容量についてはさらなる向上が期待される。設計指針として、CCH 電極材料合成時の塩の最適化による結晶成長方向の制御が有効であると考えられる。CA/NA-CCH では合成時の塩の違い (Cl^- , NO_3^-) によって異なる結晶成長方向を示した。塩によって安定化される結晶面が異なることが、成長方向に差異が生じた要因の1つであると推察される。これらから、充放電の電解質拡散に有利な露出結晶面を有する $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 相を適度な量で生成する合成条件を、塩種/塩濃度から最適化できるのではないかと考えられる。塩種の選定に関しては、第一原理分子動力学計算を用いた、代表的結晶面で切り出した CCH 結晶と塩との相互作用解析が有効であると考えられる。

5.4.4 結晶成長に対する電解質効果

CCH 合成に用いる電解質のアニオン種の違い (Cl^- , NO_3^-) で生じる、CA-CCH/NA-CCH の結晶成長方向の違いは、アニオン種の電子親和力の違いで説明できると予想される。 $\text{Cl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$, $\text{NO}_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ の各電子親和力の実験測定値 [67] は、59.2 kcal/mol、76.5 kcal/mol と報告されている。電子親和力が相対的に小さい Cl^- を用いた場合には $\text{Co}(\text{OH})_x\text{Cl}_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_x\text{Cl}_y(\text{CO}_3)_{0.5(2-x-y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ といった Cl^- が結晶内部に組み込まれた副化合物の生成が実験で示唆されている [68]。そのため、反応相の $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前駆体の CCH 相生成を阻害していると推察される。一方で、電子親和力が相対的に大きい NO_3^- を用いた場合には、 NO_3^- が結晶内部に組み込まれる副生成物の生成が示唆されていない。アニオンの電子親和力の大きさは、アニオン状態の安定性を示す。そのため、電子親和力が大きいほど、結晶内部にアニオンがより組み込まれにくく、溶液中でアニオン状態をとる方が安定化する可能性が考えられる。そのため、NA-CCH では NO_3^- が関与する副生成物が生成しにくく、一次元的結晶成長を示す CCH 生成が優勢になると推察される。電子親和力が大きいアニオン種を用いた CCH 合成は電極反応表面積を増大させ、高容量化に寄与する可能性を示唆する。

第6章 結論

Cobalt Carbonate hydroxide(CCH) 系擬キャパシタは高容量かつ高サイクル安定性を示すが、キャパシタ特性は CCH 結晶のモルフォロジーに強く依存する。しかしながら、CCH 電極における電気化学反応機構が明らかにされておらず、モルフォロジーが充放電に寄与するメカニズムは十分に理解されていない。先行研究のサイクリックボルタメトリー測定から、CCH の一部が脱炭酸し、生成した β -Co(OH)₂ 相に対する脱プロトン反応が反応機構と示唆されているが、原子レベルでは明らかにされていない。一方で CCH 相自身に対する電気化学反応については議論がなされていない。本研究では、第一原理計算を用いた反応解析から、原子レベルでの CCH 結晶の電気化学反応機構の理解を試みた。

CCH 結晶の結晶系は長年誤って斜方晶と同定されていたが、近年六方晶と正しく同定された。しかし、六方晶の CCH 結晶中の未同定原子サイトの存在が計算化学による反応機構解析の障害となっていた。そこで、第一原理スクリーニング計算による結晶中の未同定 Co 空孔/水素原子サイトの安定配置探索から CCH 還元体構造予測を行った。予測された還元体構造に基づき、第一原理計算による電気化学反応解析を行った。CCH 結晶内部の脱プロトン反応を仮定し、算定反応起電力と実験の CCH 電極の電位窓を比較することで、当該反応の妥当性について評価した。実験の電位窓 -0.7 V よりも遥かに負電圧の -3 V 以上の反応起電力が予見されたことから、CCH 結晶内部の脱プロトン反応は起こり得ないと考えられる。予見された結晶内部の水素結合形成による安定化が反応が進行しない要因であると推察される。結晶内部の電気化学反応は電極中の β -Co(OH)₂ 相が担い、CCH 相は構造安定化によって高サイクル安定性に寄与していると考えられる。当該反応機構に関する知見から CCH 電極のモルフォロジーと静電容量の関係性に対する推察が得られる。モルフォロジー制御を行った一次元 CCH 電極系擬キャパシタは三次元 CCH 電極系と比較して高容量が報告されている。異方的結晶成長で β -Co(OH)₂ 相生成を担う CCH 相が高表面積化することで、 β -Co(OH)₂ 相の生成量が増大化すると考えられる。この機構によって一次元的モルフォロジー制御が高容量化を担っていると推察される。

CCH の一次元的結晶成長メカニズムの解明が CCH 系擬キャパシタのさらなる容量向上に重要であると考えられる。そこで、予測された還元体構造と XRD ピークシミュレーションから異方的結晶成長メカニズムを議論した。異方的成長を担う結晶面の形成は、結晶面間の原子間相互作用によって駆動される。しかしながら、正しく六方晶格子に同定された CCH 結晶の全原子位置が同定されていないため、当該原子間相互作用は明らかになっていない。先行研究の誤って斜方晶に同定された CCH 結晶の XRD 解析は、プロファ

イル自体には問題はないが、結晶面指数の帰属に誤りがある。一次元成長に寄与する回折角は得られるが、対応する結晶面を求めることができない。そこで、六方晶かつ全原子位置を予測した CCH 還元体構造から、XRD プロファイルの予測を行った。予測プロファイルと先行研究のプロファイルの比較から、一次元的成長に寄与する六方晶の結晶面を明らかにした。比較結果から、六方格子の結晶面の成長方向は c 軸と平行に近い $[111]$ 方向であることが予見された。 $[111]$ 方向の結晶面間では構造水の酸素原子と Co-OH の水素原子間において水素結合の形成を示した。これらから、構造水の水素結合が CCH の一次元的結晶成長の駆動力になっていると推察される。

CCH 電極系擬キャパシタの他の擬キャパシタ系に対する優位性は静電容量とサイクル安定性の両立である。本研究で得られた CCH 擬キャパシタの電気化学反応に関する知見から、当該キャパシタ性能に対するモルフォロジー効果について議論を行った。モルフォロジー制御によって両特性が最もバランス化された CCH 擬キャパシタは、umbrella-like モルフォロジーを有する。このモルフォロジーは、CCH 相の電解質との接触表面積が適度に制御するため、構造安定化を担う CCH 相から電気化学反応を担う Co(OH)_2 相の過剰な生成を防いでいると考えられる。サイクル安定性に寄与する CCH 相と高容量化に寄与する Co(OH)_2 相の割合がモルフォロジーで制御されるため、CCH 擬キャパシタは高サイクル安定性と高容量の両立を実現していると考えられる。

本研究では、CCH 擬キャパシタ電極材料の結晶異方性制御がキャパシタ性能に寄与する要因を、第一原理電気化学反応解析から議論した。さらに異方的結晶成長過程における原子間相互作用と電解質効果を議論した。当該電気化学反応/結晶成長機構に関する知見が、 Co 系擬キャパシタのモルフォロジー制御指針に繋がることが期待される。

付録 A 計算科学に関する補足事項

A.1 ハートレー・フォック・ローターン方程式

ハートレー・フォック (HF) 方程式は微積分方程式であるため、数値的に解を求めることが困難である。当該問題に対して、線形基底展開の試行関数を扱える代数方程式に拡張したハートレー・フォックローターン (HFR) 方程式が提案されている [69]。ローターン方程式による解法は、HF 法だけでなく、密度汎関数理論においてもコーン・シャム・ローターン方程式として用いられ、既存の電子状態計算の基本方程式となっている。以下では、HFR 方程式の導出と SCF 計算による解法について概説する。HFR 方程式の導出については文献 [70] を参照している。

HF 方程式と等価である (A.1) 式のブリルアンの定理から、基底状態の占有軌道 ϕ_i と一電子励起の仮想軌道 ϕ_a のハミルトニアン $\hat{\mathcal{F}}$ の行列要素は零となる。これは、HF 方程式から得られる基底状態は、一電子励起状態と混合しないことを示す。以下ではブリルアンの定理に基づき、HFR 方程式の導出を行う。

$$\langle \phi_i | \hat{\mathcal{F}} | \phi_a \rangle = 0 \quad (\text{A.1})$$

方程式の導出に用いる試行関数 $\phi(\mathbf{x})$ として、原子基底 $\chi_\mu(\mathbf{x})$ の線型結合である展開基底系 (LCAO 近似) を用いる。

$$\phi_i(\mathbf{x}) = \sum_{\mu=1} C_{\mu i} \chi_\mu(\mathbf{x}) \quad (\text{A.2})$$

(A.1) 式のブリルアンの定理から、基底状態 $|\phi_i\rangle$ と一電子励起状態 $|\phi_a\rangle$ は直交し、混合しない。そのため、 $|\phi_a\rangle$ は原子基底 $|\chi_\mu(\mathbf{r})\rangle$ を直交状態に射影する演算で記述できる:

$$\phi_a = \sum_{\mu} \left(1 - \sum_{j=1} |\phi_j\rangle \langle \phi_j| \right) |\chi_\mu\rangle \quad (\text{A.3})$$

上記をブリルアンの定理に代入することで、展開係数行列 C_i を求める RHF 方程式が導かれる:

$$\langle \phi_i | \hat{\mathcal{F}} | \phi_a \rangle = \langle \phi_i | \hat{\mathcal{F}} | \chi_\mu \rangle - \epsilon_i \langle \phi_i | \chi_\mu \rangle = 0 \quad (\text{A.4})$$

行列演算子とベクトルを用いて整理することで、簡潔な形式で記述される。ここで、 C_i は展開係数行列、 S は重なり積分行列、 F はフォック行列を示す。また、 $h_{\nu\mu}$ は一体ハミ

ルトニアン行列 \mathbf{h} 、 $D_{\rho\lambda}$ は密度行列 \mathbf{D} 、 $S_{\nu\mu}$ は重なり行列 \mathbf{S} 、 $F_{\nu\mu}$ はフォック行列 \mathbf{F} の各行列要素を示す。

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}\mathbf{C}_i &= \epsilon_i \mathbf{S}\mathbf{C}_i \\
S_{\nu\mu} &= \int \phi_\nu^*(\mathbf{x}) \phi_\mu(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\
F_{\nu\mu} &= \int \phi_\nu^*(\mathbf{x}) \hat{\mathcal{F}} \phi_\mu(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\
&= h_{\nu\mu} + \sum_i^N \sum_{\lambda\rho} C_{\lambda\rho} C_{\rho i}^* \int \int \chi_\nu^*(\mathbf{x}_1) \chi_\lambda^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_\mu(\mathbf{x}_1) \chi_\rho(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
&\quad - \int \int \chi_\nu^*(\mathbf{x}_1) \chi_\lambda^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_\rho(\mathbf{x}_1) \chi_\mu(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
&= h_{\nu\mu} + \sum_{\lambda\rho} D_{\rho\lambda} [\langle \chi_\nu \chi_\lambda | \chi_\mu \chi_\rho \rangle - \langle \chi_\nu \chi_\lambda | \chi_\rho \chi_\mu \rangle] \tag{A.5}
\end{aligned}$$

(A.5) 式は両辺に \mathbf{C}_i があるため、方程式解 \mathbf{C}_i が仮定解 \mathbf{C}_i に依存する自己無償着方程式の形をとる。この形式の方程式は自己無償着場 (SCF) 計算によって数値的に解くことができ、HFR 方程式では収束解として展開係数 \mathbf{C}_i とエネルギー固有値 ϵ_i が得られる。SCF 計算では1イテレーション目の仮定解を与えるために、初期推定として展開基底 $\{\phi_\mu\}$ を与える必要がある。この $\{\phi_\mu\}$ から密度行列 \mathbf{D} を求め、 \mathbf{D} を入力として与えた HFR 方程式を解き、出力として密度行列 \mathbf{D}' を得る。入力密度行列 \mathbf{D} と出力密度行列 \mathbf{D}' の差分が収束閾値に達するまで、図 A.1 のように方程式を解く工程を繰り返す。これにより、仮定した密度行列と矛盾しない自己無償着な密度行列が出力として得られる。(A.5) 式を見ると、密度行列のみが展開係数に依存する項となっている。従って、HFR 方程式では密度行列を介して展開係数の自己無償着解を求めている。

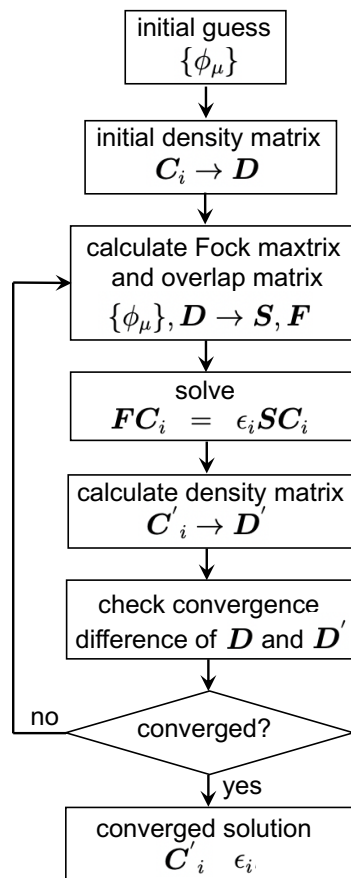


図 A.1: HF 計算に用いられる SCF 計算の概略図。

付録B 反応起電力算定の詳細

B.1 安定スピン配置の決定

Co 空孔/水素原子の最安定配置パターンである $V_{Co}(2/3/5)-W_O(9)$ に対して、第一原理構造最適化計算から Co-3d 電子の最安定スピン配置の予測を行った。計算条件の詳細は本文の 3.5 節に示す。初期のスピン配置として FM(強磁性)、AFM(反強磁性)、NM(非磁性) を考慮した。各スピン配置における Co サイトの初期磁気モーメントはいずれも $1 \mu_B$ とした。表 B.3 に示すように、各スピン配置の全エネルギー比較結果は、 $FM < AFM < NM$ であり、FM が最安定スピン配置に予見された。そのため、FM のスピン配置をとる還元体構造と酸化体構造のエネルギーを用いて反応起電力算定を行った。

表 B.1: 各スピン配置 (FM/AFM/NM) における最安定構造に対する相対エネルギー差。

spin config	$\Delta E/\text{meV}$
FM	+0.0
AFM	
↓↓↑↓↑↑	+1.3
↑↓↓↑↓↑	+3.8
↓↑↑↓↓↑	+12.0
↑↓↑↑↓↓	+12.9
↑↓↑↓↑↓	+16.4
↓↓↑↑↑↓	+17.8
↑↑↓↓↑↓	+30.3
↑↑↑↓↓↓	+119.0
↓↑↑↑↓↓	+124.5
↓↑↓↑↑↓	+230.2
NM	+14636.6

B.2 反応起電力に対する分散力/ハバード補正の影響

本研究の対象系である Cobalt Carbonate Hydroxide (CCH) は、水素結合を含む遷移金属水酸化物である。標準的汎関数では水素結合における分散力の記述、遷移金属の局在電子間のオンサイトクーロン相互作用が記述が困難であることが知られている。

LDA/GGA 汎関数では、前者のオンサイトクーロン相互作用の記述に対しては、自己相互作用によるオンサイト間のクーロン斥力の過大評価が問題の1つとなっている。そこで、交換相関エネルギーの一部を HF 交換エネルギーに置き換えるハイブリッド汎関数や、ハバード補正からオンサイトクーロン相互作用を記述する GGA+ U による物性評価が行われている。前者のハイブリッド汎関数は SCF 計算で評価される交換積分に要する計算コストの高さから、系のサイズが比較的大きい場合に適用が困難である。一方で、後者のハバード補正は、複数回の SCF サイクルを行う構造最適化を低コストで行える。本研究では計算コストを抑えるため、還元体と酸化体(脱プロトン構造)の構造最適化に PBE+ U を採用している。対象系の CCH と同様の局在化 d 電子が存在する遷移金属水酸化物系においても、PBE+ U による β -NiOOH 上の表面反応自由エネルギー [71]、 β -NiOOH の水素欠陥形成エネルギー [72]、や β -Co(OH)₂ の表面反応自由エネルギー [73] の評価が行われている。本研究では、PBE+ U -D3 の算定起電力と、実験のサイクリックボルタンメトリの電位窓との比較から CCH 結晶内部で脱プロトンが起こらない予見結果を得ている。そこで、反応起電力に対する U 補正が、当該予見に影響を与えるかを調べた。

本研究が対象とする脱プロトン反応は、水素結合の開裂と Co-O-H サイトの O-H 共有結合の開裂を伴う。そのため、局在電子間相互作用に加え、結晶内部の水素結合の記述が重要であると予想される。そこで、水素結合の記述に対する分散力補正法として知られる D3 補正を適用し、脱プロトン反応起電力に対する D3 補正の影響を検討した。これにより、CCH 結晶内部で脱プロトンが起こらない予見に対する D3 補正の影響を調べた。各算定法による反応起電力算定値の比較結果を表 B.2 に示す。

表 B.2: 各補正法を付与した PBE 汎関数による反応起電力算定結果。還元体構造 $V_{Co}(2/3/5)-W_O(9)$ から最安定脱プロトン構造が生成する脱プロトン反応起電力を示す。

method	V_{CCH}/V
PBE	-1.38
PBE-D3	-1.40
PBE+ U	-3.03
PBE+ U -D3	-3.05

反応起電力に対する D3 補正の影響を調べるため、PBE vs PBE-D3、PBE+ U vs PBE+ U -D3 の算定結果を比較する。各反応起電力の差は 0.02 eV であり、D3 補正の寄与は非常に

小さいことが分かる。一方で、PBE vs PBE+ U 、PBE-D3 vs PBE+ U -D3 の比較から、反応起電力に対する U 補正の寄与は 1.6 V 以上と大きな値を示した。しかしながら、 U 補正の有無に関わらず、実験の電位窓 -0.7 V より負に大きい反応起電力を示す。そのため、CCH 結晶内部で脱プロトン反応が起こらない予見結果に U 補正は影響しないことを示した。

B.3 反応起電力に対する温度補正

ギブズエネルギーの算定式

脱プロトン反応に要するギブズエネルギー ΔG は CCH 還元体と脱プロトン後に生成する CCH 酸化体と水素分子のギブズエネルギー差から得られる：

$$\Delta G = \left(G_{\text{CCH-nH,solid}} + \frac{n}{2} G_{\text{H}_2,\text{gas}} \right) - G_{\text{CCH,solid}} \quad (\text{B.1})$$

還元体と酸化体は固体であり、拘束を受けているため、ギブズエネルギーに対する並進/回転運動の寄与は無視できる。一方で、調和近似の下では $3N$ の調和振動子からなる振動自由度を有し、ギブズエネルギーに対する振動寄与を考慮する必要がある。従って、固体系に対するギブズエネルギー G_{solid} は DFT で算定された基底状態の全エネルギー E_0 と振動ヘルムホルツエネルギー F_{vib} で近似できる：

$$G_{\text{solid}} \sim E_0 + F_{\text{vib}} \quad (\text{B.2})$$

還元体からの脱プロトンで生成する気体分子は振動に加えて並進/回転自由度を有する。回転ヘルムホルツエネルギーと並進ギブズエネルギーを考慮することで、以下のように気体分子のギブズエネルギー G_{gas} を評価できる。ただし、先行研究の水素分子ギブズエネルギー算定法 [49] を参照した。エネルギー項に対する補正は、振動エネルギーに対するゼロ点補正 E_{ZPE} 及び、理想気体近似による並進/回転/振動エネルギーに対する温度補正 $\frac{3}{2}k_{\text{B}}T + \frac{2}{2}k_{\text{B}}T + k_{\text{B}}T = \frac{7}{2}k_{\text{B}}T$ を用いた。また、並進/回転/振動エントロピー項に対する温度寄与は、実験の標準エントロピー測定値を用いた TS_{exp} 項で置き換える近似方法をとった。

$$\begin{aligned} G_{\text{gas}} &\sim E_0 + F_{\text{vib}} + F_{\text{rot}} + G_{\text{trans}} \\ &\sim E_0 + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}} - TS_{\text{exp}} \\ &\sim E_0 + E_{\text{ZPE}} + \frac{7}{2}k_{\text{B}}T - TS_{\text{H}_2} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

先行研究では水素分子のギブズエネルギー G_{gas} に対するゼロ点振動補正項 E_{ZPE} と温度補正項 $\frac{7}{2}k_{\text{B}}T - TS_{\text{H}_2}$ の寄与は互いに打ち消し合い、 -0.02 eV と無視できるほど小さいこ

とが示されている [49]。そのため、本研究では以下のように水素分子のギブズエネルギーを DFT 算定の全エネルギーで近似した:

$$G_{\text{gas}} \sim E_0 \quad (\text{B.4})$$

還元体の酸化体に対しては、(B.2) 式に含まれる振動ヘルムホルツエネルギー F_{vib} を調和フォノン計算から算定した。フォノン計算から、基底状態と有限温度における振動寄与を含む振動ヘルムホルツエネルギー F_{vib} が算定される。ここで、 q_{vib} は振動寄与の分配関数を示す。

$$\begin{aligned} F_{\text{vib}} &= E_{\text{vib}} - TS_{\text{vib}} \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_i + \frac{1}{e^{\hbar \omega_i / k_B T} - 1} \right) - k_B T \left(\ln q_{\text{vib}} + T \left(\frac{\partial \ln q_{\text{vib}}}{\partial T} \right) \right) \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_i + \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i / k_B T} - 1} \right) - k_B T \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar \omega_i / k_B T}{e^{\hbar \omega_i / k_B T} - 1} - \ln(1 - e^{-\hbar \omega_i / k_B T}) \right) \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega_i + k_B T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right) \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

(B.3) 式の回転ヘルムホルツエネルギー F_{rot} は気体分子を剛体かつ理想気体のモデルで近似することで、回転運動寄与の分配関数 q_{rot} から算定される。算定対象系は水素分子であるため、 q_{rot} は直線型分子に対する表式を用いている。 σ は回転対称性に関するパラメーターで、水素分子のような等核二原子分子の場合には $\sigma = 2$ となる。また、 I は分子の原子座標から算定できる慣性モーメントを示す。

$$\begin{aligned} F_{\text{rot}} &= E_{\text{rot}} - TS_{\text{rot}} \\ &= k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{rot}}}{\partial T} \right)_V - k_B T \left\{ \ln q_{\text{rot}} + T \left(\frac{\partial \ln q_{\text{rot}}}{\partial T} \right)_V \right\} \\ &= k_B T^2 \frac{1}{T} - k_B T \ln q_{\text{rot}} \\ &= k_B T - k_B T \ln q_{\text{rot}} \\ &\quad \left(q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

(B.3) 式の並進ギブズエネルギー G_{trans} は気体分子を理想気体のモデル近似から得られる。下式の q_{trans} は並進運動寄与の分配関数を示す。 q_{trans} は $V = \frac{k_B T}{P}$ の項を含んでおり、並進運動に対する圧力 P の寄与をエントロピー項で取り込んでいる。

$$\begin{aligned}
G_{\text{trans}} &= E_{\text{trans}} - TS_{\text{trans}} \\
&= k_{\text{B}}T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{trans}}}{\partial T} \right)_V - k_{\text{B}}T \left(\ln(q_{\text{trans}}e) + T \left(\frac{3}{2T} \right) \right) \\
&= k_{\text{B}}T^2 \frac{3}{2T} - k_{\text{B}}T \left(\ln q_{\text{trans}} + 1 + \frac{3}{2} \right) \\
&= \frac{3}{2}k_{\text{B}}T - k_{\text{B}}T \left(\ln q_{\text{trans}} + \frac{5}{2} \right) \\
&\quad \left(q_{\text{trans}} = \left(\frac{mk_{\text{B}}T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{k_{\text{B}}T}{P} \right)
\end{aligned} \tag{B.7}$$

計算条件

還元体/酸化体の振動ヘルムホルツエネルギー算定のため、Phonopy v.2.20.0 [74, 75] パッケージを用いた凍結法による調和フォノン計算を行った。フォノン計算には高精度なフォース算定が必要であるため、0.005 eV/Å のフォース収束条件で還元体と酸化体に対して VASP 5.4.4 [55, 56] による第一原理構造最適化計算を行った。構造最適化に用いたその他の計算条件については本文の 3.5 節に示す。還元体と酸化体の構造最適化後のユニットセルから作成した $1 \times 1 \times 3$ のスーパーセルに対して、Phonopy による変位生成を行った。各変位パターンに対して、VASP による一点計算からフォース算定を行い、フォース算定結果から Phonopy によるダイナミカルマトリクスを生成した。マトリクス生成から得られる各基準振動の周波数から振動ヘルムホルツエネルギーを算定した。

計算結果

表 B.3: CCH 還元体と CCH 酸化体の振動ヘルムホルツエネルギー算定値。酸化体は最安定脱プロトンパターン構造を示す。

対象系	$F_{\text{vib}}(298\text{K})/\text{eV}$
CCH 還元体	4.22
CCH 酸化体	4.20

還元体と酸化体の温度補正で生じる振動項の差は、 $\Delta F_{\text{vib}} = 0.02$ eV と非常に小さい。そのため、本研究では以下のように還元体と酸化体のギブズエネルギーを DFT 算定の全エネルギーで近似した:

$$G_{\text{solid}} \sim E_0 \quad (\text{B.8})$$

(B.4) 式と (B.8) 式から、CCH の脱プロトン反応ギブズエネルギー ΔG を反応エネルギー ΔE で近似した:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \left(G_{\text{CCH-nH,solid}} + \frac{n}{2} G_{\text{H}_2,\text{gas}} \right) - G_{\text{CCH,solid}} \\ &\sim \left(E_{0 \text{ CCH-nH,solid}} + \frac{n}{2} E_{0 \text{ H}_2,\text{gas}} \right) - E_{0 \text{ CCH,solid}} \\ &= \Delta E \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

(B.9) 式で得られた ΔG を用いて、反応電子数 n 、ファラデー定数 F を含む以下のネルンスト式から、反応起電力 V の算定値が得られる:

$$V = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (\text{B.10})$$

謝辞

主指導教員の本郷研太先生には、主テーマ研究から幅広い共同研究や論文執筆に関して多くの助言を頂きました。また、研究における物事の捉え方やプロジェクト管理といった重要なご助言を何度も頂きました。感謝申し上げます。副指導教員の前園涼先生には、研究における指導に加え、論理構成や協働におけるコミュニケーションに対し、何度もご指導を頂きました。感謝申し上げます。学位審査を担当して頂いた本郷研太先生、前園涼先生、小口多美夫先生、大島義文先生、岡田将吾先生には、論文内容に関する貴重なコメントを頂きました。感謝申し上げます。助教の中野晃佑先生には、研究内容やプロジェクトの進め方に関する相談にのって頂きました。感謝申しあげます。本研究は、本学情報社会基盤研究センターの全学共用計算機を活用して行われたものであり、安定稼働を日々確保頂いている同センターの技術職員の方々にも謝意を表します。

研究室の先輩である市場友宏さん、内村慶舟さん、Genki Prayogoさん、Adie Tri Hanindriyoさん、Qin Kenさん、Sinaga Gewinnerさんには、第一原理計算の実務から、サーバ管理など、研究を進めていく上で必要な様々なことを教えて頂きました。研究補助員の木田紀子様、北川麻希様、藤田みつみ様、明神和美様には、お手数をお掛け致しましたが、研究生活を送るに当たり、何度もご支援・ご助力頂きました。

最後になりましたが、私がこの3年間、何不自由なく大学院に通い、研究に専念できたのは両親の支えがあったからです。心から感謝します。

参考文献

- [1] IPCC. Climate change 2014: Mitigation of climate change. working group iii contribution to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, 2014.
- [2] Pachauri, Rajendra K. and Allen, Myles R. and Barros, Vicente R. and John Broome and Wolfgang Cramer and Renate Christ and Church, John A. and Leon Clarke and Dahe, Qin Dahe and Purnamita Dasgupta and Dubash, Navroz K. and Ottmar Edenhofer and Ismail Elgizouli and Field, Christopher B. and Piers Forster and Pierre Friedlingstein and Jan Fuglestvedt and Luis Gomez-Echeverri and Stephane Hallegatte and Gabriele Hegerl and Mark Howden and Kejun Jiang and Jimenez Cisneros, Blanca and Vladimir Kattsov and Hoesung Lee and Mach, Katharine J. and Jochem Marotzke and Mastrandrea, Michael D. and Leo Meyer and Jan Minx and Yacob Mulugetta and Karan O'Brien and Michael Oppenheimer and Pereira, Joy J. and Ramón Pichs-Madruga and Gian-Kasper Plattner and Hans-Otto Pörtner and Power, Scott B. and Benjamin Preston and N.H. Ravindranath and Andy Reisinger and Keywan Riahi and Matilde Rusticucci and Robert Scholes and Kristin Seyboth and Youba Sokona and Robert Stavins and Stocker, Thomas F. and Petra Tschakert and van Vuuren, Detlef and van Ypersele, Jean-Pascal. *Climate change 2014 synthesis report. contribution of working groups I, II, and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC, 2014.
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change, editor. *Climate Change 2013 – The Physical Science Basis*. Cambridge University Press, mar 2014.
- [4] R. Mechler, C. Singh, K. Ebi, R. Djalante, A. Thomas, R. James, P. Tschakert, M. Wewerinke-Singh, T. Schinko, D. Ley, J. Nalau, L. M. Bouwer, C. Huggel, S. Huq, J. Linnerooth-Bayer, S. Surminski, P. Pinho, R. Jones, E. Boyd, and A. Revi. Loss and damage and limits to adaptation: recent IPCC insights and implications for climate science and policy. *Sustain Sci*, 15(4):1245–1251, may 2020.
- [5] Dolf Gielen. Global energy transformation - a roadmap to 2050, 04 2018.
- [6] IEA. World energy investment 2023, 2023.

- [7] Daniel E. Olivares, Ali Mehrizi-Sani, Amir H. Etemadi, Claudio A. Canizares, Reza Iravani, Mehrdad Kazerani, Amir H. Hajimiragha, Oriol Gomis-Bellmunt, Maryam Saeedifard, Rodrigo Palma-Behnke, Guillermo A. Jimenez-Estevez, and Nikos D. Hatziargyriou. Trends in microgrid control. *IEEE Trans. Smart Grid*, 5(4):1905–1919, jul 2014.
- [8] Lingcong Guo, Pan Hu, and Hong Wei. Development of supercapacitor hybrid electric vehicle. *J. Energy Storage*, 65:107269, aug 2023.
- [9] Yuqi Jiang and Jinping Liu. Definitions of pseudocapacitive materials: A brief review. *Energy Environ. Mater.*, 2(1):30–37, mar 2019.
- [10] Rinaldo Raccichini, Marco Amores, and Gareth Hinds. Critical review of the use of reference electrodes in li-ion batteries: A diagnostic perspective. *Batteries*, 5(1):12, jan 2019.
- [11] Prateek Bhojane. Recent advances and fundamentals of pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding. *J. Energy Storage*, 45:103654, jan 2022.
- [12] Ting Deng, Wei Zhang, Oier Arcelus, Jin-Gyu Kim, Javier Carrasco, Seung Jo Yoo, Weitao Zheng, Jiafu Wang, Hongwei Tian, Hengbin Zhang, Xiaoqiang Cui, and Teófilo Rojo. Atomic-level energy storage mechanism of cobalt hydroxide electrode for pseudocapacitors. *Nat. Commun*, 8(1), May 2017.
- [13] Lei Wang, Chong Lin, Fengxing Zhang, and Jian Jin. Phase transformation guided single-layer β -co(OH)₂nanosheets for pseudocapacitive electrodes. *ACS Nano*, 8(4):3724–3734, mar 2014.
- [14] Xuehao Lin, Hui Li, Farayi Musharavati, Erfan Zalnezhad, Sungchul Bae, Bum-Yean Cho, and Oscar K. S. Hui. Synthesis and characterization of cobalt hydroxide carbonate nanostructures. *RSC Adv.*, 7(74):46925–46931, 2017.
- [15] Prateek Bhojane and Parasharam M. Shirage. Impact of post-synthesis heat treatment avoidance on cobalt carbonate hydroxide as a battery-type electrode material. *Appl. Surf. Sci.*, 615:156352, April 2023.
- [16] Chuankang Shu, Ying Liang, Zhen Zhang, and Bin Fang. Synthesis and electrochemical properties of hierarchical porous (nickel/cobalt)-carbonate-hydroxide structures. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2021(17):1659–1669, April 2021.
- [17] Qiao Liu, Yuedi Chen, Jun Ma, Xin bo Xiong, Xie rong Zeng, and Haixia Qian. Novel electrochemical deposition of Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O nano-needles with folded

- umbrella-like architecture onto nickel foam for supercapacitors. *Surf. Coat. Technol.*, 421:127452, 2021.
- [18] Miaomiao Zhang, Haishun Du, Zhen Wei, Xinyu Zhang, and Ruigang Wang. Facile electrodeposition of mn-CoP nanosheets on ni foam as high-rate and ultrastable electrodes for supercapacitors. *ACS Appl. Energy Mater.*, 5(1):186–195, dec 2021.
- [19] Debasis Ghosh, Manas Mandal, and Chapal Kumar Das. Solid state flexible asymmetric supercapacitor based on carbon fiber supported hierarchical co(OH)_xCO₃ and ni(OH)₂. *Langmuir*, 31(28):7835–7843, July 2015.
- [20] S. Miertu, E. Scrocco, and J. Tomasi. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilizaion of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chem. Phys.*, 55(1):117129, February 1981.
- [21] Dmitrii Beglov and Benot Roux. An integral equation to describe the solvation of polar molecules in liquid water. *J. Phys. Chem. B*, 101(39):78217826, September 1997.
- [22] P. J Hoogerbrugge and J. M. V. A Koelman. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *Europhys. Lett.*, 19(3):155–160, jun 1992.
- [23] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45(23):1324413249, June 1992.
- [24] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, Sep 1988.
- [25] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98(7):5648–5652, apr 1993.
- [26] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, Aug 1980.
- [27] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8):12001211, August 1980.
- [28] 常田貴夫. **密度汎関数法の基礎**. Fundamentals of density functional theory. 講談社, 東京, Japan, 2012 2012.

- [29] Matteo Cococcioni and Stefano de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method. *Phys. Rev. B*, 71:035105, Jan 2005.
- [30] ショール D S and ステッケル J A. 密度汎関数理論入門: 理論とその応用. 吉岡書店, 2014.
- [31] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.
- [32] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, Nov 1979.
- [33] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11):7892–7895, apr 1990.
- [34] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994.
- [35] N. Troullier and José Luriaas Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43(3):1993–2006, jan 1991.
- [36] William C. Davidon. Variable metric method for minimization. *SIAM J. Optim.*, 1(1):1–17, 1991.
- [37] M.R. Hestenes and E. Stiefel. Methods of conjugate gradients for solving linear systems. *J. res. Natl. Bur. Stand*, 49(6):409, dec 1952.
- [38] Piero Porta, Roberto Dragone, Giuseppe Fierro, Marcello Inversi, Mariano Lo Jacono, and Giuliano Moretti. Preparation and characterisation of cobalt–copper hydroxysalts and their oxide products of decomposition. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88(3):311–319, 1992.
- [39] Prateek Bhojane, Armel Le Bail, and Parasharam M. Shirage. A quarter of a century after its synthesis and with > 200 papers based on its use, 'Co(CO₃)_{0.5}(OH) · 0.11H₂O' proves to be Co₆(CO₃)₂(OH)₈ · H₂O from synchrotron powder diffraction data. *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.*, 75(1):61–64, January 2019.
- [40] Ali Boulouf and Daniel Louër. Powder pattern indexing with the dichotomy method. *J. Appl. Crystallogr.*, 37(5):724–731, Oct 2004.
- [41] A. Le Bail. Monte Carlo indexing with McMaille. *Powder Diffr.*, 19(3):249254, 2004.

- [42] G. S. Pawley. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *J. Appl. Crystallogr.*, 14(6):357–361, Dec 1981.
- [43] Armel Le Bail. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffr.*, 20(4):316326, 2005.
- [44] H. Hauptman. On the identity and estimation of those cosine invariants, $\cos(\phi_l + \phi_m + \phi_n + \phi_p)$, which are probably negative. *Acta Crystallogr. A*, 30(4):472–476, Jul 1974.
- [45] Kenneth D. M. Harris, Maryjane Tremayne, Philip Lightfoot, and Peter G. Bruce. Crystal structure determination from powder diffraction data by monte carlo methods. *J. Am. Chem. Soc.*, 116(8):35433547, April 1994.
- [46] Herbert Hauptman. The direct methods of x-ray crystallography. *Science*, 233(4760):178183, July 1986.
- [47] Rong Xu and Hua Chun Zeng. Dimensional control of cobalt-hydroxide-carbonate nanorods and their thermal conversion to one-dimensional arrays of Co_3O_4 nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 107(46):12643–12649, October 2003.
- [48] Naoto KITAMURA, Naoya ISHIDA, and Yasushi IDEMOTO. Atomic-configuration analysis on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ by reverse monte carlo simulation. *Electrochem.*, 84(10):789–792, 2016.
- [49] Yongduo Liu, Fei Zhou, and Vidvuds Ozolins. Ab initio study of the charge-storage mechanisms in ruo_2 -based electrochemical ultracapacitors. *J. Phys. Chem. C*, 116(1):1450–1457, dec 2011.
- [50] Vidvuds Ozoliņš, Fei Zhou, and Mark Asta. Ruthenia-based electrochemical supercapacitors: Insights from first-principles calculations. *Acc. Chem. Res.*, 46(5):1084–1093, apr 2013.
- [51] Lufeng Yang, Shuang Cheng, Jenghan Wang, Xu Ji, Yu Jiang, Minghai Yao, Peng Wu, Mengkun Wang, Jun Zhou, and Meilin Liu. Investigation into the origin of high stability of δ - MnO_2 pseudo-capacitive electrode using operando raman spectroscopy. *Nano Energy*, 30:293–302, dec 2016.
- [52] Y. Liu, S.P. Jiang, and Z. Shao. Intercalation pseudocapacitance in electrochemical energy storage: recent advances in fundamental understanding and materials development. *Mater. Today Adv.*, 7:100072, sep 2020.

- [53] Kenji Oqmhula, Takahiro Toma, Ryo Maezono, and Kenta Hongo. First-principles-based insight into electrochemical reactivity in a cobalt-carbonate-hydroxide pseudocapacitor. *ACS Omega*, 8(7):67436752, February 2023.
- [54] CRC Handbook. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition*. CRC Press, 88 edition, 2007.
- [55] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, Oct 1996.
- [56] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, Jan 1999.
- [57] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994.
- [58] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, October 1996.
- [59] U. D. Wdowik and K. Parlinski. Lattice dynamics of coo from first principles. *Phys. Rev. B*, 75:104306, Mar 2007.
- [60] Erin R. Johnson and Axel D. Becke. A post-hartree-fock model of intermolecular interactions: Inclusion of higher-order corrections. *J. Chem. Phys.*, 124(17):174104, May 2006.
- [61] Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-d) for the 94 elements h-pu. *J. Chem. Phys.*, 132(15):154104, April 2010.
- [62] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.
- [63] Koichi Momma and Fujio Izumi. *VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, 44(6):1272–1276, Dec 2011.
- [64] Japan Advanced Institute of Science and Technology. 計算サーバ, 2023. <https://www.jaist.ac.jp/iscenter/mpc/kagayaki/>.
- [65] A Gaunand and W.L Lim. From amorphous precipitates to sub-micronic crystalline platelets of $\text{Co}(\text{OH})_2$: a kinetic study of the transformation process. *Powder Technol.*, 128(2-3):332–337, dec 2002.

- [66] Ling-Bin Kong, Mao-Cheng Liu, Jun-Wei Lang, Min Liu, Yong-Chun Luo, and Long Kang. Porous cobalt hydroxide film electrodeposited on nickel foam with excellent electrochemical capacitive behavior. *J SOLID STATE ELECTR*, 15(3):571–577, June 2010.
- [67] H. O. Pritchard. The determination of electron affinities. *Chem. Rev.*, 52(3):529563, June 1953.
- [68] Rong Xu and Hua Chun Zeng. Dimensional control of cobalt-hydroxide-carbonate nanorods and their thermal conversion to one-dimensional arrays of Co_3O_4 nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 107(46):1264312649, October 2003.
- [69] C. C. J. Roothaan. Self-consistent field theory for open shells of electronic systems. *Rev. Mod. Phys.*, 32:179–185, Apr 1960.
- [70] 小林正人. Hatree-Fock(-Roothaan) 法のエッセンス. *フロンティア*, 2:2–50, 2019.
- [71] Ananth Govind Rajan, John Mark P. Martirez, and Emily A. Carter. Facet-independent oxygen evolution activity of pure β -niooh: Different chemistries leading to similar overpotentials. *J. Am. Chem. Soc.*, 142(7):36003612, January 2020.
- [72] Vicky Fidelsky, David Furman, Yuri Khodorkovsky, Yuval Elbaz, Yehuda Zeiri, and Maytal Caspary Toroker. Electronic structure of β -niooh with hydrogen vacancies and implications for energy conversion applications. *MRS Commun.*, 7(2):206213, June 2017.
- [73] Sihong Wang, Qu Jiang, Shenghong Ju, Chia-Shuo Hsu, Hao Ming Chen, Di Zhang, and Fang Song. Identifying the geometric catalytic active sites of crystalline cobalt oxyhydroxides for oxygen evolution reaction. *Nat. Commun*, 13(1), November 2022.
- [74] Atsushi Togo, Laurent Chaput, Terumasa Tadano, and Isao Tanaka. Implementation strategies in phonopy and phono3py. *J. Condens. Matter Phys.*, 35(35):353001, June 2023.
- [75] Atsushi Togo. First-principles phonon calculations with phonopy and phono3py. *J. Phys. Soc. Japan*, 92(1), January 2023.