

固液界面における酸化還元反応の第一原理的研究

First-principles study on redox reaction process at solid/liquid interfaces

大谷 実

筑波大学 計算化学研究センター

1. 研究目的

燃料電池および二次電池開発は、カーボンニュートラルな社会の実現に必要な不可欠な課題である。これらの性能・安全性の向上ため、電極触媒材料や正負極材料の探索が精力的に行われている。材料探索の指針を示す上で、充放電時に起こる酸化還元反応の微視的メカニズムを信頼のある手法で解明することが大切である。

本研究では、第一原理計算手法による燃料電池および二次電池の固液界面で起こる酸化還元反応の微視的機構を明らかにすることを目的とする。固液界面酸化還元反応は申請者らが開発した有効遮蔽媒質法と古典溶液論を組み合わせた ESM-RISM 法を用いて調べる。

ESM-RISM 法は電場印加により形成される電気二重層を精度良く記述できる信頼性の高い手法である。これにより電解液/触媒(電極)界面の酸化還元反応の素過程をそのバイアス電位依存性と共に調べる。二次電池として有名なリチウムイオン電池では、充放電過程で脱離した酸化物正極の酸素が周囲の物質と反応することにより、電池内部でのガス発生や異常発熱が起こる。これは充電時の Li 脱離が正極で進むにつれて正極材料の結晶構造が不安定化することで生じる構造転移と関係する。したがって、リチウムイオン電池の設計にとって充放電時の構造変化過程を理解・制御することは重要である。このためには、第一原理計算による充放電過程に対応した正極材料の構造変化予測に基づいた客観的指針が必要となる。しかし、Li 脱離とそれに伴う酸素脱離過程の理解には膨大な数の構造を検討する必要があるため、その解析は容易ではない。このような問題にアプローチするためには、計算データに基づく効率の良い構造物性の予測モデル設計が鍵となる。特に原子配置の組み合わせ問題には、クラスター展開法が良いモデルを与えることが知られている。しかし、酸素脱離に伴う格子歪や原子変位が大きくなると従来のクラスター展開法が破綻する可能性がある。そのため、申請者らはガウス過程回帰に基づくベイズ最適化などの機械学習法を取り入れた手法をクラスター展開法と組み合わせることによりこの問題を解決し、充放電過程における正極物質構造変化がその特性に与える影響を調べることで、実用的なリチウムイオン電池の正極材料の提案を行う。

2. 研究成果の内容

そこで本研究では、正極物質 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2\text{y}$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1/2$) の安定な構造を、密度汎関数法(DFT)により探索した。構造探索にはクラスター展開(CE)とベイズ最適化(BO)を組み合わせた複合的手法(CE+BO)を用いた。この手法により、局所歪みが大きい CE による安定構造予測が難しい系においても、効率的な安定構造探索が可能となった。さらに、形成エネルギー Convex hull からの距離である Hull distance を目的変数として設定することで、広い組成域での安定構造を効率的に探索することができるようになった。そして、この DFT と CE+BO により、充放電過程に対応した正極材料の構造変化について議論することが可能となった。

3. 学際共同利用プログラムが果たした役割と意義

Cygnus 始めとする最新のスーパーコンピュータを利用することにより、充放電時に起こる酸化還元反応の微視的メカニズムの解明につながるシミュレーション法の開発を進めることができた。

4. 今後の展望

さらに、第一原理計算手法による燃料電池および二次電池の固液界面で起こる酸化還元反応の微視的機構を明らかにすることを目的とした、新奇シミュレーション法の開発を行なっていく。

5. 成果発表

- (1) 学術論文
- (2) 学会発表

黒田 文彬, 萩原 聡, 大谷 実, “Li イオン電池正極材料 LiCoO_2 の充放電過程における構造変化解析：クラスター展開法とベイズ最適化による複合アプローチ”, 日本物理学会, 2022 年秋季大会, 口頭発表.

- (3) その他

使用計算機	使用計算機に ○	配分リソース※	
		当初配分	追加配分
Cygnus	○	20000	
Wisteria/BDEC-01	○	250000	
※配分リソースについてはノード時間積をご記入ください。			

= 記入上の注意 =

※5.成果発表の項目をのぞいて、A4 二枚程度を目安にご記入ください。

筑波大学計算科学研究センター 2022 年度学際共同プログラム利用報告書

※図表を含めて構いません。(他の文献から図版等を引用する際には、著作権法を遵守してください)

※1. から 5. の項目については、変更していただいても構いません。

※PDF でご提出ください (赤字を消して PDF 化してください)

※課題名 (和文) は 14pt、課題名 (英文) および代表者氏名・所属は 12pt、その他の文字は 10.5pt で作成してください。

※提出いただいた PDF は、Web ページにて公開させていただきます。